#### 中華民國第57屆中小學科學展覽會

#### 作品說明書

高級中等學校組 化學科

#### 050201

千「銅」難除,「藻」知道

學校名稱:新北市立板橋高級中學

| 作者:    | 指導老師: |
|--------|-------|
| 高二 沈子龢 | 鄭伯俊   |
| 高二 張維靖 |       |
|        |       |

關鍵詞:小球藻、重金屬、吸附作用

#### 摘要

本實驗探討小球藻在不同變因下吸附 Cu<sup>2+</sup>的能力,並比較活藻與死藻的吸附能力,控制 變因包含接觸時間、Cu<sup>2+</sup>濃度及吸附劑(藻類)的克數。再將不同接觸時間代入動力學模型分 析吸附行為。

結果發現,活藻與死藻吸附的最初5分鐘,吸附能力高達85%,而吸附能力甚至隨時間 拉長而增加;金屬濃度及藻類克數變化也與吸附量呈正相關。在動力學模型方面,活藻在擬 二級方程式有良好的線性關係,以擬二級動力學模型能解釋活藻的吸附行為;另外死藻在三 種動力學方程式皆有良好的線性關係,適合解釋死藻對銅離子的吸附行為。而在等溫吸附模 式,活藻與死藻在Langmuir、Freundlichz 方程式皆有良好的線性關係,皆能解釋其吸附行 為。

#### 壹、研究動機

在基礎化學(二)第四章化學與化工的延續中提及到:隨著工業化之成長,人類對水的 需求量逐日增加,工業廢水所帶來的衝擊尤其更大,若不加以處理,廢水問題會間接對土壤 等造成影響。其中以重金屬汙染問題為最。電鍍、電池、印刷電路板及金屬表面加工處理等 工業製造所產生之廢水皆是重金屬汙染的主要來源,對環境會造成嚴重影響。

治理水體污染, 傳統的方法主要以物理和化學方法居多,輔以生物降解法。比如像重 金屬處理利用沉澱法、膜技術、離子交換法等。這些方法具有淨化效率高、週期較短等優 點, 但工作流程大多過長、操作繁瑣、處理費用也昂貴,尤其對於大流域、低濃度的有害 重金屬污染,要大規模應用,人力、物力、財力都難以能及。生物法利用藻類處理廢水具有 效果好、投資少及運作費用低、易於管理和操作、不產生二次污染等優點,既能保護環境, 又能節約能源、資源,具有良好的生態效益和社會經濟效益,因而成為世界各國努力的方向 之一。

在網路曾經看到一部小短片,影片中敘述國外高速公路上有座天橋,將綠藻流通管架設 在上面,利用藻類生物吸附的功能,既能吸收汽車排放出來的廢氣(NO2、CO2…),又能將綠 藻轉換成生質燃料,一體兩面達到綠色化學的吸附汙染物方法。基於這個想法,想更深入了 解藻類吸附過程,並將藻類吸附應用到台灣目前工業所造成的廢水汙染,吸附汙水中的重金 靥, 達到淨化水質的效果。

#### **貳、**研究目的

一、探討在不同接觸時間,活藻與死藻對銅離子的吸附量

二、探討在不同銅離子濃度下,活藻與死藻對銅離子的吸附量

三、探討在不同吸附劑(小球藻)量下,活藻與死藻對銅離子的吸附量

四、以吸附動力學模型分析活藻與死藻的吸附行為

五、以等溫吸附模式分析活藻與死藻的吸附行為

六、利用電極分離小球藻與殘餘重金屬水溶液

#### 參、研究設備及器材

一、研究材料

(一) 小球藻 Chlorella vulgaris

小球藻(Chlorella vulgaris)屬綠藻植物綱(Chlorophyta)、四胞藻綱 (Trebouxiophyceae) 、小球藻目(Chlorellales)、小球藻科(Chlorellaceae)、小球藻屬 (Chlorella)[15]。無鞭毛,直徑為2~8µm。小球藻主要棲息地帶為陽光充裕且有機質 豐富的水域,有時在潮濕土壤、岩石、樹幹上也能發現它的蹤跡。最適溫度為25~31 ℃, pH值範圍為6~8之水域內為最佳[16]。(圖一)



圖一、小球藻

(二) 重金屬溶液

以帶水硫酸銅(CuSO4·5H2O)與去離子水配置仿照重金屬汙染溶液

#### (三) 培養基組成

#### 本實驗以Walne's medium培養微藻,成分如下表:

| 成分   | 含量/100mL |
|--|----------|
| 硝酸鈣 (Ca(NO3)2·4H2O)                                  | 15mg     |
| 硝酸鉀 (KNO3)   | 10mg     |
| $\beta$ -甘油磷酸二鈉 ( $\beta$ -Na2glycerophosphate·5H2O) | 5mg      |
| 硫酸鎂 (MgSO4)  | 4mg      |
| Vitamin B12  | 0.01 µ g |
| 生物素  | 0.01 µ g |
| 維生素B1 (Thiamine HCl)                                 | 1 µ g    |
| 三羥甲基胺甲基甲烷 (Tris (hydroxymethyl) aminomethane)        | 50mg     |
| 蒸餾水  | 99.7mL   |
| PIV metals 〈註二〉                                      | 0.3mL    |

〈註一〉:由生物資源保存及研究中心(BCRC)提供

〈註二〉: PIV metals成分

| 成分                 | 含量/100mL |  |  |  |  |
|--------------------|----------|--|--|--|--|
| Na2EDTA·2H2O       | 100mg    |  |  |  |  |
| 氯化鐵 (FeCL3·6H2O)   | 19.6mg   |  |  |  |  |
| 氯化猛 (MnCl2·4H2O)   | 3.6mg    |  |  |  |  |
| 氯化鋅 (ZnCl2)        | 1.04mg   |  |  |  |  |
| 氯化鈷 (CoCl26H2O)    | 3.6mg    |  |  |  |  |
| 鉬酸鈉 (Na2MoO4·2H2O) | 0.25mg   |  |  |  |  |

#### 二、研究器材

(一) 儀器



#### 肆、研究過程或方式

一、研究過程

#### (一) 文獻回顧

1.藻類吸附法

藻類對重金屬的吸收主要表現為對重金屬的吸附和對重金屬的累積兩個方面。 自然條件下藻類對一些重金屬需求量極低,因此體內重金屬的累積也較低。因此在 藻類對重金屬整個吸收過程中, 生物累積重金屬的量只占總吸收量的10%-20%,而 生物吸附的量則占80%-90%,因此生物吸附為吸收的主要途徑[1][2]。

藻類很強的重金屬吸收能力和藻類細胞壁的結構、生理特點有關。藻類細胞壁 分內、外層,外層主要由纖維素、果膠質、藻酸銨岩藻多醣和聚半乳醣硫酸酯等多 層微纖絲組成的多孔結構,內層主要成分是纖維素。此外,細胞外壁還富含藻細胞 釋放的多肽、多醣(藻酸鹽、鹽藻衣聚醣等)為主的胞外產物。這些多聚複合體給 藻類提供了大量可以與金屬離子結合的官能團(如羧基、氨基、醛基、羥基、巰 基、磷酰基及羰基等)[3],且細胞壁表面多褶皺,可供吸附表面積很大。現有研究表 明,死的藻細胞比活的藻細胞具有更強的吸附能力。死藻細胞壁破碎較多,有較多 的羧基、氨基、醛基、羥基、巰基、磷醯基及羰基等內部功能團暴露而與金屬離子 結合,細胞膜失去選擇性功能後更容易讓離子通過[4]。死藻雖喪失了主動運輸等富 集途徑,但是蛋白質與多醣可藉由生物吸附來富集重金屬,故吸附能力顯著提高。 2.動力學模型&等溫吸附模式

隨著藻類對重金屬吸附的研究不斷深入,各具特點的吸附模式不斷為人們所建 立,以此來描述藻類與重金屬之間的反應與平衡行為,其結果也與土樣的結構量測 資料相符。在土壤化學中,為瞭解吸附系統之機制需透過兩個主要的物化觀點來評 估:(1)平衡吸附觀點;以及(2)動力吸附觀點來探討。用來探討的動力方程式種類相 當多,其各有所代表的機制。本研究以類似土壤結構的細胞壁特性為重點,藉由(1) 擬一級方程式(Pseudo-first order kinetic model)(2)擬二級方程式(Pseudo-second order kinetic model)(3)Elovich方程式(The Elovich rate equation)四組動力學模型解析其對重 金屬(Cu<sup>2+</sup>)之吸附行為;而在熱力學中的等溫吸附模式,Langmuir和Freundlich等溫吸 附模型也一直是人們廣為用以描述藻類的吸附行為的兩個著名模型。

- 二、研究方法
  - (一) 藻類培養與製作

1.活藻培養

小球藻由食品研究所提供。將小球藻群落加入已配置好的培養基(參見研究材料), 再將配置在培養基中的藻類群落置入錐形瓶中,在溫度25℃、光度250 Lux下培養。 2.死藻製作

將小球藻活體經離心機4500rpm,離心十分鐘後,將分層液體置入熱風乾燥機,以 110℃烘乾24小時。(圖二)

5



圖二、死藻

(二) 吸附效能計算

1.吸附劑吸附百分率由下列公式計算:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

式中,R為吸附劑對銅離子的吸附百分率; $C_0$ 為(未加藻類)銅離子初濃度(mg L<sup>-1</sup>); $C_t$ 為在時間t測量出的銅離子濃度(mg L<sup>-1</sup>)。

2.吸附劑吸附量由下列公式計算:

$$q = \frac{v(C_0 - C_t)}{w}$$

式中, q為達平衡時, 每克吸附劑吸附銅離子的量(mg g<sup>-1</sup>); v為水溶液體積(L);  $C_0$ 為 (未加藻類)銅離子初濃度(mg L<sup>-1</sup>);  $C_t$ 為在時間t測量出的銅離子濃度(mg L<sup>-1</sup>); w為吸 附劑重量(g)。

- (三) 批次吸附試驗
  - 1.探討在不同接觸時間,活藻與死藻對重金屬的吸附量
    - (1) 以帶水硫酸銅(CuSO4·5H2O)配置濃度1000 mg L<sup>-1</sup>的重金屬(Cu<sup>2+</sup>)水溶液200mL,分別 加入淨重皆1000mg的活藻和死藻至裝有銅離子水溶液的錐形瓶中。
    - (2) 置入恆溫震盪箱(溫度25℃、震盪速率100rpm),震盪五分鐘。
    - (3) 抽取約15mL溶液置入離心機以4500rpm離心十分鐘,以分光光度儀測量其吸光值, 測量波長為810nm。
    - (4)每五分鐘重複步驟二、三,至第15分鐘後,每15分鐘重複步驟二、三,直到吸附 量達平衡。
  - 2.探討在不同銅離子濃度下,活藻與死藻對銅離子的吸附量
    - (1) 以帶水硫酸銅(CuSO4·5H2O)分別配置濃度100 mg L<sup>-1</sup>、500 mg L<sup>-1</sup>、1000 mg L<sup>-1</sup>、1500

mg L<sup>-1</sup>、2000 mg L<sup>-1</sup>的重金屬(Cu<sup>2+</sup>)水溶液200mL,分別加入淨重皆1000mg的活藻以 及死藻至裝有銅離子水溶液的錐形瓶中。

- (2) 置入恆溫震盪箱(溫度25℃、震盪速率100rpm),震盪直到吸附量達平衡。
- (3) 抽取約15mL溶液置入離心機,以4500rpm離心十分鐘,以分光光度儀測量其吸光值,測量波長為810nm。
- 3.探討在不同吸附劑(小球藻)量下,活藻與死藻對銅離子的吸附量
  - 以帶水硫酸銅(CuSO4·5H2O)配置1000mg L<sup>-1</sup>的重金屬(Cu<sup>2+</sup>)水溶液200mL,分別將淨 重為10mg、100mg、1000mg的小球藻(活藻和死藻)加入至銅離子水溶液中。
  - (2) 置入恆溫震盪箱(溫度25℃、震盪速率100rpm),震盪直到吸附量達平衡。
  - (3) 抽取約15mL溶液置入離心機,以4500rpm離心十分鐘,以分光光度儀測量其吸光 值,測量波長為810nm。
- (四) 動力學模型
  - 1.吸附實驗
    - (1) 配置初濃度為1000mgL<sup>-1</sup>金屬水溶液(Cu<sup>2+</sup>)200mL於錐形瓶中,再將淨重1000mg吸附 劑加入銅離子水溶液中。
    - (2) 在溫度25℃、震盪速率100rpm的條件下,置入恆溫震盪相中進行吸附實驗。
    - (3)分別在5、10、15、30、45、60,依序直到第150分鐘。取離心過後(4500rpm)的清液, 對樣品在不同時刻的吸附量進行分析,採用擬一級、擬二級、Elovich方程式。
  - 2. 擬一級方程式(Pseudo-first order kinetic model) [19]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

式中, $k_1$ :吸附速率常數(min<sup>-1</sup>); $q_e$ :平衡吸附量(mg g<sup>-1</sup>); $q_t$ :時間t 時之吸附量(mg g<sup>-1</sup>)。積分時,當t = 0時, $q_t = 0$ ;當t = t時, $q_t = q_t$ ,因此

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

以 $\ln(q_e - q_t)$ 對t作圖,可獲得斜率 $k_1$ 值。

3. 擬二級方程式(Pseudo-second order kinetic model) [19]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

式中, $k_2$ :吸附速率常數(min<sup>-1</sup>); $q_e$ :平衡吸附量(mg g<sup>-1</sup>); $q_t$ :時間t 時之吸附量(mg g<sup>-1</sup>)。經積分後,獲得

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t$$

以 $\frac{t}{q_t}$ 對t作圖,可獲得斜率為 $\frac{1}{q_e}$ ,截距為 $\frac{1}{(k_2q_e)^2}$ ,可分別求得速率常數 $k_2$ 及平衡吸附量 $q_e$ 值。

4. Elovich方程式(The Elovich rate equation) [19]

$$\frac{\mathrm{d}q_t}{\mathrm{d}t} = ae^{-bq_t}$$

積分時,當t = 0時,q = 0;當t = t時, $q = q_t$ ,因此

$$q_t = \frac{1}{b} \times \ln(ab) + \frac{1}{b} \times \ln(t)$$

將 $q_t$ 對ln(t)作圖,可分別求出a、b 值。一般而言,a 值可視為瞬間(初始)快速的反應速率(rate of instantaneous rapid reaction),a 值愈大,初始反應速率愈快;b 值表一級的反應速率(rate of exponential first-order reaction),包含整個時間週期內同時發生的反應,b 值愈小,反應速率愈快。

#### (一) 等溫吸附模式

1. 吸附實驗

- (1) 配置初濃度為100、500、1000、1500、2000mg L<sup>-1</sup>金屬水溶液(Cu<sup>2+</sup>)200mL於錐形瓶 中,再將淨重1000mg吸附劑分別加入濃度不同的銅離子水溶液。
- (2) 在溫度25℃、震盪速率100rpm的條件下,置入恆溫震盪相中進行吸附實驗。
- (3) 達吸附平衡後,置入離心機(4500rpm),取離心過後的清液,對樣品在不同時刻的 吸附量進行分析,採用擬一級、擬二級、Elovich方程式。
- 2. Langmuir方程式(Langmuir isotherm model) [19]

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

式中, $q_e$ :吸附劑平衡吸附量(mg/g); $C_e$ :重金屬離子平衡濃度(mg/L); $q_m$ :吸附劑最大吸附量(mg/g), $K_L$ :Langmuir 吸附常數(L/mg)。將上式整理後得到下列方程式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

以 $\frac{C_e}{q_e}$ 對 $C_e$ 作圖,可得到線性方程式,利用此方程式之斜率及截距可分別求得最大吸附量 $q_m$ 及Langmuir常數 $K_L$ 值。由Langmuir 模式之基本性質可推導出分離因子或平衡參數 $(R_L)$ ,其表示如下[18]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

 $C_0$ 為 $Cu^2$ (無藻類)初始濃度。由 $R_L$ 可作為有利性吸附之判定,其分類方式如(表一)所示。

| $R_L$ value   | Type of Isotherm               |
|---------------|--------------------------------|
| $R_L > 1$     | 不利吸附(Unfavorable adsorption)   |
| $R_L = 1$     | 線性吸附(Linear adsorption)        |
| $0 < R_L < 1$ | 有利吸附(Favorable adsorption)     |
| $R_L = 0$     | 不可逆吸附(Irreversible adsorption) |

表一、平衡參數(R<sub>L</sub>)與有利性吸附判定類型之關係[18]

3. Freundlich方程式(Freundlich isotherm model) [19]

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

式中, $q_e$ :吸附劑平衡吸附量(mg/g); $C_e$ :重金屬離子平衡濃度(mg/L); $K_f$ :實驗 常數( $Lmg^{n-1}/g^n$ );1/n:吸附指數。將上式取自然對數後得到下式:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

利用lnqe對lnCe作圖,可得到線性方程式,從所得直線斜率及截距可分別求出等溫吸附曲線之經驗常數Kf及n,並可由R<sup>2</sup>值判斷本實驗數據是否符合該模式之背景假設,以說明吸附劑具有非均質的吸附表面位置。Kf越大,吸附效果越佳。若吸附指數1/n其值在0.1-0.5之間,表示吸附反應容易進行,其值為2以上則難以進行吸附。

#### 伍、研究結果

一、探討不同接觸時間內,藻類對銅離子的吸附能力

(一) 觀察活藻達吸附反應平衡的過程中,對固定濃度銅離子的吸附百分率由(表二)、(圖三)可知:

1.活藻在起初5分鐘時,吸附百分率急速上升至88.4%。

2.接觸時間在105和120分鐘期間,吸附百分率劇烈的上升,由90.1%升至91.4%。

3.在接觸時間 120 分鐘以後,吸附反應達平衡狀況。

(二) 觀察死藻達吸附反應平衡的過程中,對固定濃度銅離子的吸附百分率

由(表三)、(圖四)可知:

1.死藻在起初5分鐘時,吸附百分率急速上升至90.8%。

2.在接觸時間90分鐘以後,吸附反映達平衡狀況。

表二、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子 200mL+不同時間下活藻的吸收百分率

| 接觸時間(min) | 5    | 10   | 15   | 30   | 45   | 60   | 75   | 90   | 105  | 120  | 135  | 150  |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 吸附百分率(%)  | 88.4 | 89.3 | 89.8 | 90.1 | 89.7 | 90.2 | 90.5 | 90.1 | 90.1 | 91.4 | 91.3 | 91.4 |

表三、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子 200mL+不同時間下死藻的吸收百分率

| 接觸時間(min) | 5    | 10   | 15   | 30   | 45   | 60   | 75   | 90   | 105  | 120  | 135  | 150  |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 吸附百分率(%)  | 90.9 | 91.3 | 91.4 | 91.5 | 91.8 | 92.1 | 92.6 | 93.3 | 93.3 | 93.3 | 93.4 | 93.3 |





圖四、1000mg L<sup>1</sup>銅離子 200mL+不同時間

(三) 觀察活藻達吸附反應平衡的過程中,對固定濃度銅離子的吸附量

由(表四) 、(圖五)可知:

- 1.活藻在起初5分鐘時,吸附量急速上升至176.8mg g<sup>-1</sup>。
- 2.接觸時間在105和120分鐘期間,吸附百分率急遽上升,由180.28mg g<sup>-1</sup>升至182.78mg g<sup>-1</sup>。

3.在接觸時間120分鐘以後,吸附反映達平衡狀況。

(四) 觀察死藻吸附反應達平衡的過程中,對固定濃度銅離子的吸附量

由(表五)、(圖六)可知:

1.藻在起初5分鐘時,吸附百分率急速上升至90.8%。

2. 在接觸時間 90 分鐘以後,吸附反映達平衡狀況。

表四、1000mg L<sup>1</sup>銅離子 200mL+不同時間下活藻的吸附量

| 接觸時間(min)  | 5     | 10    | 15    | 30    | 45    | 60    | 75    | 90    | 105   | 120   | 135   | 150   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸附能力(mg/g) | 176.8 | 178.6 | 179.6 | 180.2 | 179.5 | 180.3 | 180.9 | 180.3 | 180.2 | 182.7 | 182.6 | 182.7 |

表五、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子200mL+不同時間下死藻的吸附量

| 接觸時間(min)  | 5     | 10    | 15    | 30    | 45    | 60    | 75    | 90    | 105   | 120   | 135   | 150   |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸附能力(mg/g) | 181.7 | 182.6 | 182.8 | 183.0 | 183.6 | 184.3 | 185.1 | 186.5 | 186.6 | 186.5 | 186.9 | 186.6 |



活藻的吸附量

#### 死藻的吸附量

- 二、不同銅離子濃度下,藻類吸附銅離子的吸附能力
  - (一) 觀察活藻達吸附反應平衡的過程中,對不同濃度銅離子的吸附百分率由(圖七)、(表六)可知:
    - 1. 隨著銅離子濃度由 100~2000mg L<sup>-1</sup>逐漸,活藻的吸附百分率也隨之上升。
    - 2. 在銅離子濃度 100mg L<sup>-1</sup>下,吸附百分相較低;濃度 500~2000mg L<sup>-1</sup>相較高,但變化 幅度並不大。
  - (二) 觀察死藻達吸附反應平衡的過程中,對不同濃度銅離子的吸附百分率由(圖八)、(表七)可知:
    - 1. 隨著銅離子濃度由 100~2000mg L<sup>-1</sup>逐漸升高,死藻的吸附百分率也隨之上升。
    - 2. 在銅離子濃度 100mg L<sup>-1</sup>下,吸附百分率相較低;濃度 500~2000mg L<sup>-1</sup>相較較高,但變 化幅度並不大。

表六、1000mg 活藻+不同濃度銅離子的吸附百分率

| 銅離子濃度(mg/L) | 100  | 500  | 1000 | 1500 | 2000 |
|-------------|------|------|------|------|------|
| 吸附百分率(%)    | 72.7 | 86.6 | 90.8 | 90.0 | 91.4 |



表七、1000mg 死藻+不同濃度銅離子的吸附百分率

圖七、1000mg 活藻+不同濃度銅離子的吸附

附

百分率

#### 百分率

- (三) 觀察活藻達吸附反應平衡的過程中,對不同濃度銅離子的吸附量由(圖九)、(表八)可知:
  - 1. 隨著銅離子濃度由 100~2000mg L<sup>-1</sup>逐漸增加,活藻的吸附量也隨之上升。
- (四) 觀察死藻達吸附反應平衡的過程中,對不同濃度銅離子的吸附量

由(圖十)、(表九)可知:

1. 隨著銅離子濃度由 100~2000mg L<sup>1</sup>逐漸增加, 死藻的吸附量也隨之上升。

表八、1000mg 活藻+不同濃度銅離子的吸附量

| 銅離子濃度(mg/L) | 100  | 500  | 1000  | 1500  | 2000  |
|-------------|------|------|-------|-------|-------|
| 吸附量(mg/g)   | 18.0 | 83.8 | 152.7 | 199.0 | 216.2 |

表九、1000mg 死藻+不同濃度銅離子的吸附量

| 銅離子濃度(mg/L) | 100  | 500  | 1000  | 1500  | 2000  |
|-------------|------|------|-------|-------|-------|
| 吸附量(mg/g)   | 18.5 | 89.4 | 178.1 | 249.9 | 290.0 |



三、不同吸附劑(小球藻)量下,活藻與死藻對銅離子的吸附能力

(一) 觀察不同克數活藻達吸附反應平衡的過程中,對銅離子的吸附百分率

由(圖十一)、(表十)可知:

1. 隨著活藻質量由 0.01~1g 逐漸增加,其吸附百分率也隨之上升。

(二) 觀察不同克數死藻達吸附反應平衡的過程中,對銅離子的吸附百分率由(圖十二)、(表十一)可知:

1. 隨著死藻質量由 0.01~1g 逐漸增加,其吸附百分率也隨之上升。

表十、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子 200mL+不同克數活藻的吸附百分率

| 吸附劑質量(g) | 0.01 | 0.1  | 1    |
|----------|------|------|------|
| 吸附百分率(%) | 76.6 | 81.5 | 90.5 |

表十一、1000mg L<sup>1</sup> 銅離子 200mL+不同克數死藻的吸附百分率



活藻的吸附百分率

+二、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子 200mL+不同克 死藻的吸附百分率

(三) 觀察不同克數活藻達吸附反應平衡的過程中,對銅離子的吸附量

由(圖十三)、(表十二)可知:

1. 隨著活藻質量由 0.01~1g 逐漸增加,其吸附量隨之下降。

- 2.在活藻質量為 0.01g 時,其吸附量值起 0.1g 和 1g 的活藻高出許多,其值為 1531mg g<sup>-1</sup>。
- (四) 觀察不同克數活藻達吸附反應平衡的過程中,對銅離子的吸附量

由(圖十四)、(表十三)可知:

- 1. 隨著死藻質量由 0.01~1g 逐漸增加,其吸附量隨之下降。
- 2.在死藻質量為 0.01g 時,其吸附量比起 0.1g 和 1g 的死藻高出許多,其值為 1782mg g<sup>-1</sup>。

表十二、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子 200mL+不同克數活藻的吸附量

| 吸附劑質量(g)  | 0.01   | 0.1   | 1     |
|-----------|--------|-------|-------|
| 吸附量(mg/g) | 1531.0 | 211.7 | 181.0 |

表十三、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子 200mL+不同克數死藻的吸附量

| 吸附劑質量(g)  | 0.01   | 0.1   | 1     |
|-----------|--------|-------|-------|
| 吸附量(mg/g) | 1782.0 | 233.8 | 186.3 |



- 四、活藻與死藻的吸附數據分析不同吸附動力學模型
  - (一) 擬一級動力學模型(Pseudo-first order kinetic model)
    - 將 ln(qe-qi)對 t 作圖,如(圖十五)、(圖十六)所示。(圖十五)顯示活藻與銅離子間的線 性關係較差,其相關係數 r<sup>2</sup>在 0.53 以上,斜率 ki 值為 0.0071;(圖十五)顯示死藻與 銅離子間有良好的線性關係,其相關係數 r<sup>2</sup>在 0.92 以上,斜率 ki 值為 0.0144。



(二) 擬二級動力學模型(Pseudo-second order kinetic model)

 將(t/q<sub>i</sub>)對t作圖,如(圖十七)、(圖十八)所示。(圖十七)顯示活藻與銅離子間有線性 關係,其相關係數r<sup>2</sup>在0.97以上,斜率為kı值為0.0002;(圖十八)顯示死藻與銅離 子間有良好的線性關係,其相關係數r<sup>2</sup>在0.95以上,斜率kı值為0.0002。



(三) Elovich 方程式(The Elovich rate equation)

將 q·對 ln(t)作圖,如(圖十九)、(圖二十)所示。(圖十九)顯示活藻與銅離子間有線性關係,其相關係數 r<sup>2</sup>在 0.78 以上,斜率為 6.97;(圖二十)顯示死藻與銅離子間有良好的線性關係,其相關係數 r<sup>2</sup>在 0.88 以上,斜率為 8.078。



三、活藻與死藻的吸附數據分析不同等溫吸附模式

(一) Langmuir 方程式 (Langmuir isotherm model)

由實驗結果顯示,隨著銅離子濃度增加,吸附量達到飽和,由於在藻類細胞壁上的吸附位置有限,且吸附速率緩慢,過多的重金屬離子無法有效吸附到樣品表面(圖二十一)。比對結果顯示,本實驗活藻、死藻數據與Langmuir方程式相符,其相關係數皆在0.99以上(表十四),表示重金屬銅離子水溶液在此濃度範圍條件下,以單分子層形式於藻類細胞壁與細胞內部有(無)聚合物發生吸附。由Langmuir模式之基本性質推導出一分離因子或平衡參數(*R*<sub>L</sub>)所示(表十四),活藻、死藻吸附銅離子之*R*<sub>L</sub>分別為0.598和0.5385,皆屬於有利吸附範圍之內。

| 藻類 — | Langmuir isotherm model |              |        |         |  |  |  |  |  |  |
|------|-------------------------|--------------|--------|---------|--|--|--|--|--|--|
|      | q <sub>m</sub> (mg/g)   | $K_L$ (1/mg) | $R_L$  | $R^2$   |  |  |  |  |  |  |
| 活藻   | 250.0                   | 0.0069       | 0.5895 | 0.99850 |  |  |  |  |  |  |
| 死藻   | 312.5                   | 0.0085       | 0.5385 | 0.9915  |  |  |  |  |  |  |

表十四、活藻與死藻之 Langmuir 參數



(二) Freundlich 方程式(Freundlich isotherm model)

(表十五)為各項 Freundlich 常數。有表中指出,活藻與死藻吸附重金屬之相關係數R<sup>2</sup> 分別為 0.9645 和 0.9566(表十五),故表示本實驗活藻、死藻數據與 Freundlich 方程式 相符,適合以此模式解釋吸附行為。比對結果顯示,死藻的K<sub>f</sub>值(6.7985)大於活藻的 K<sub>f</sub>值(5.7991),表示死藻擁有較佳的吸附效果。而活藻與死藻的吸附常數 1/n 皆介於 0 到 1 之間,表示活藻與死藻吸附銅離子皆容易進行。

| 藻類 | Freundlich i                       | sotherm model |                |
|----|------------------------------------|---------------|----------------|
|    | $K_f$ ((mg/g)(mg/g) <sup>n</sup> ) | 1/n           | R <sup>2</sup> |
| 活藻 | 5.7991                             | 0.5646        | 0.9645         |
| 死藻 | 6.7985                             | 0.6665        | 0.9566         |

表十五、活藻與死藻之 Freundlich 參數

#### 陸、討論

一、比較活藻與死藻在不同接觸時間內,對銅離子的吸附能力

 (一) (圖二十二)和(圖二十三)在中,接觸時間為5~90分鐘時,活藻與死藻接隨著時間的 增加,吸附量也隨之增加,顯示藻類吸附量與接觸時間之間以正相關存在。但在當 105~120分鐘時,活藻吸附百分率急遽的上升,其原因可能為在吸/脫附過程中,細 胞壁中的纖維質孔隙大小不一,造成遲滯現象 [12]。

表十六、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子200mL+不同時間下活、死藻的吸收百分率

| 接觸時間(min) | 5    | 10   | 15   | 30   | 45   | 60   | 75   | 90   | 105  | 120  | 135  | 150  |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 活藻吸附百分率   | 88.4 | 89.3 | 89.8 | 90.1 | 89.7 | 90.2 | 90.5 | 90.1 | 90.1 | 91.4 | 91.3 | 91.4 |
| 死藻吸附百分率   | 90.9 | 91.3 | 91.4 | 91.5 | 91.8 | 92.1 | 92.6 | 93.3 | 93.3 | 93.3 | 93.4 | 93.3 |



圖二十二、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子200mL+不同時間下活、死藻的吸收百分率

| 接觸時間(min)    | 5     | 10    | 15    | 30    | 45    | 60    | 75    | 90    | 105   | 120   | 135   | 150   |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 活藻吸附能力(mg/g) | 176.8 | 178.6 | 179.6 | 180.2 | 179.5 | 180.3 | 180.9 | 180.3 | 180.2 | 182.7 | 182.6 | 182.7 |
| 死藻吸附能力(mg/g) | 181.7 | 182.6 | 182.8 | 183.0 | 183.6 | 184.3 | 185.1 | 186.5 | 186.6 | 186.5 | 186.9 | 186.6 |



圖二十三、1000mg L<sup>1</sup>銅離子200mL+不同時間下活、死藻的吸附量

二、比較活藻與死藻在不同濃度的銅離子下,對銅離子的吸附能力

81.1

死藻吸附百分率(%)

(一) (圖二十四)和(圖二十五)在中,活藻與死藻隨著銅離子濃度增加,吸附量也隨之增加,顯示藻類吸附量與銅離子濃度呈現正相關。由於死藻失去細胞膜選擇能力,倒致死藻的吸附百分率明顯比活藻高;在吸附量中,隨銅離子濃度增加,活藻與死藻之間差距也增加。

銅離子濃度(mg/L) 100 500 1000 1500 2000 活藻吸附百分率(%) 72.7 86.6 90.8 90.0 91.4

89.7

93.4

93.5

94.7

表十八、1000mg活、死藻+不同濃度銅離子的吸附百分率



圖二十四、1000mg活、死藻+不同濃度銅離子的吸附百分率

| 銅離子濃度(mg/L) | 100  | 500  | 1000  | 1500  | 2000  |
|-------------|------|------|-------|-------|-------|
| 活藻吸附量(mg/g) | 18.0 | 83.8 | 152.7 | 199.0 | 216.2 |
| 死藻吸附量(mg/g) | 18.5 | 89.4 | 178.1 | 249.9 | 290.0 |

表十九、1000mg活、死藻+不同濃度銅離子的吸附量



圖二十五、1000mg活、死藻+不同濃度銅離子的吸附量

三、比較活藻與死藻在不同劑量下,對銅離子的吸附能力

- (一) (圖二十六)和(圖二十七)中,活藻與死藻隨著劑量增加,吸附量也隨之增加,顯示 藻類吸附量與藻類劑量呈現正相關。活藻吸附銅離子的吸附百分率,隨著吸附劑質 量有明顯增加;但死藻卻無明顯的變化。
- (二) (圖二十七)中,活藻與死藻的吸附量,跟吸附劑劑量趨勢卻呈現負相關,原因為在 同樣體積同濃度銅離子的溶液中,隨吸附劑劑量增加,單位量的藻類所能吸附的量 則隨之減少。

| 吸附劑質量(g)   | 0.01 | 0.1  | 1    |
|------------|------|------|------|
| 活藻吸附百分率(%) | 76.6 | 81.5 | 90.5 |
| 死藻吸附百分率(%) | 89.1 | 90.0 | 93.2 |

表二十、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子200mL+不同克數活、死藻的吸附百分率



圖二十六、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子200mL+不同克數活、死藻的吸附百分率

表二十一、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子200mL+不同克數活、死藻的吸附量

| 吸附劑質量(g)    | 0.01   | 0.1   | 1     |
|-------------|--------|-------|-------|
| 活藻吸附量(mg/g) | 1531.0 | 211.7 | 181.0 |
| 死藻吸附量(mg/g) | 1782.0 | 233.8 | 186.3 |



圖二十七、1000mg L<sup>-1</sup>銅離子200mL+不同克數活、死藻的吸附量

#### 柒、結論

一、活、死小球藻在極短時間內有極佳的吸附能力,且接觸時間變化與吸附量呈正相關。

二、活藻在吸脫附過程中,似乎已達平衡,但吸附曲線在105~120分鐘又出現極大的差距,

猜測是因為細胞壁的纖維質孔隙造成遲滯現象,其真正原因值得進一步研究。

三、活藻與死藻吸附百分率和效能皆與銅離子濃度呈正相關。

四、活藻與死藻吸附百分率與吸附劑質量呈正相關,而吸附量與吸附劑質量呈負相關。

- 五、死藻在各種變因下吸附CuSO4aa)的能力皆大於活藻。
- 六、四種動力學模型中,由活小球藻吸附銅離子之三種不同動力學的相關係數顯示,擬二級 方程式有良好的線性關係,由此可知活藻的吸附行為是以擬二級動力學模型進行吸附; 由死小球藻吸附銅離子之三種不同動力學的相關係數顯示,三種方程式都有良好的線性 關係,由此可知活藻的吸附行為皆能以三種動力學模型解析。
- 七、小球藻在Langmuir模式中,雖隨著銅離子濃度增加,其吸附量也增加,但當吸附量接近 飽和時,由於在藻類細胞壁上的吸附位置有限,導致過多的重金屬離子無法有效吸附到 樣品表面;活藻與死藻相關係數皆高於0.99以上,以及其分離因子或平衡參數(R<sub>L</sub>)皆在 有效吸附之範圍內,由此可知活藻與死藻皆符合Langmuir模式
- 八、小球藻在Freundlichz模式中,由K<sub>f</sub>值顯示,死藻擁有較佳的吸附效果;其吸附常數1/n顯示,活藻與死藻吸附銅離子皆容易進行;而活藻與死藻吸附重金屬之相關係數皆相當接近1,表示本實驗活藻、死藻數據與Freundlich方程式相符,適合以此模式解釋吸附行為。

#### 未來展望

目前傳統採收微藻的方法主要以化學沉澱法,但其後續卻會產生鋁離子的二次汙染;而 其他的採收方法,如離心法、過濾法等,雖採收效率高,但成本高且有濾膜堵塞等問題。近 年來生物沉澱法以及靜電採收法漸漸成為最具有前景的採收方法,也使得本實驗有極大延續 性,若能將吸附完銅離子的小球藻從水溶液中分離,以利做回收或二次利用,則更具綠色化 學之意義。

23

#### 捌、參考資料及其他

 Hang Thi Tran, Ngo Dinh Vu, Masahito Matsukawa, Maiko Okajima, Tatsuo Kaneko, Kaori Ohki, Shinya Yoshikawa. (2015) Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice paddies in Vietnam

Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 2529 - 2535

 [2] Mehta S K , Tropathi B N , Gaur J P. (2000) Bioremediation of a Complex Industrial Effluent by Biosorbents Derived from Freshwater Macroalgae.

PLOS ONE. June 11 , 2014

[3] Amin Keyvan Zeraatkar, Hossein Ahmadzadeh, Ahmad Farhad Talebi, Navid R. Moheimani, Mark P. McHenry. (2016) Review : Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review

Journal of Environmental Management 181 (2016) 817e831

[4] Mohamed Zakaria A. (2001) Removal of cadmium and manganese by a non-toxic strain of the freshwater cyannobacterium Gloeothece Magna

Wat. Res. Vol. 35, No.18, p.p. 4405-4409, 2001.

[5] Omran Abdia , Mosstafa Kazemia. (2014) A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents

J. Mater. Environ. Sci. 6 (5) (2015) 1386<sup>1</sup>399

- [6] Anamika Kushwah, JK Srivastav. (2015) Biosorption of Copper Ions by Green Algae Spirogyra International Journal of Chemical Studies 2015; 3(3): 36-38
- [7] V. K. Gupta , A. K. Shrivastava , Neeraj Jain. (1999) BIOSORPTION OF CHROMIUM(VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY GREEN ALGAE SPIROGYRA SPECIES
  *Wat. Res. Vol. 35* , *No. 17* , *pp. 4079 4085* , *2001*
- [8] Parker DL, Hai LC, Mallick N, et al. (1998) Effect of cellular metabolism and viability in metal ion accumulation by cultured biomass from a bloom of the cyanobacterium Microcytsis aeruginosa. *Appl Environ Microbiol. 1998*, 64: 1545 – 1547

- [9] 張偉(2000)。銅抑制單細胞綠藻生長的毒性效應。中國環境科學,21,1。
- [10] 張敏雲 (2016)。幾丁聚醣和活性白土之複合圓珠吸附腐植酸和反應性染料之等溫平衡和動力 學。國立聯合技術學院第七屆生化工程研討會論文集
- [11] 李明霖 (2007)。無機聚合物吸附重金屬之特性研究。中華民國環境工程學會 2007 廢棄物處 理技術研討會(計畫編號:NSC95-2221-E027-057-MY2)
- [12] 黃富昌 (2011)。以吸脫附動力曲線探討土壤吸附特性。南亞技術學院土木與環境工程會議論文
- [13] 湯竣爲(民國 102 年)。以銅改質分子篩吸附水中之苯甲酸及對苯二甲酸 ADSORPTION OF BENZOIC ACID AND TEREPHTHALIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTION BYCOPPER-MODIFIED ZEOLITE。大同大學化學工程研究所碩士論文。
- [14] 李有儀(2015)。又「吸」又「溶」一探討甲殼素的吸附與溶解。中華民國第54 屆中小學科 學展覽會高中組化學科作品說明書
- [15] 王建平(無日期)。台灣物種名錄。中央研究院。民國 105 年 6 月 13 日,取自: http://taibnet.sinica.edu.tw/chi/taibnet\_species\_detail.php?name\_code=122069&tree=y
- [16] 水產資訊漁業問答(無日期)。行政院農業委員會水產試驗所。民國 105 年 6 月 13 日,取自: http://www.tfrin.gov.tw/ct.asp?xItem=258576&ctNode=1225&mp=1
- [17] H 1998 Chlorella vulgaris var. vulgaris f. minuscula. Image gallery of CAUP strains. Retrieved June 24, 2016 from

http://www.mokkka.hu/drupal/en/node/4201

[18] Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. and Namasivayam, C(2001). "Adsorption ofnickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith"

Separation and Purification Technology , Vol.24 , pp. 497-505

[19] Laidler, K. J., Meiser, J. H. and Sanctuary, B. C. (2003)Physical Chemistry, Houghton Mifflin Company Publisher, New York, pp. 929-944

#### 【評語】050201

有系統探討比較活藻與死藻對銅離子的吸附及機制,建議以一 不吸附物質作為空白對照,可排除其他基質所吸附的貢獻,並延伸 探討其他重金屬干擾吸附問題。雖然動力學探討頗具研究深度,但 可能應用或延伸則缺乏敘述(例如理論模式的參數建立),以實用 而言,缺乏對效率的仔細討論,最終要如何丟棄而不產生二度汙染 也必須列入考慮。

#### 作品海報

摘要

本實驗主要探討小球藻與銅離子的吸附作用,在不同變因小球藻吸附Cu2+的能力,並比較活藻與死藻吸附能力,控 制變因為接觸時間、Cu2+濃度以及吸附劑(藻類)的克數。接著再將不接觸間的數據,帶入動力學模型當中,分析藻類吸附 的行為。

實驗結果發現,小球藻吸附重金屬的最初5分鐘時,有良好的吸附能力,高達85%以上,而隨著吸附時間拉長,其吸 附的能力也增加;在金屬濃度以及藻類克數變化上,也與吸附量極具有正相關。在動力學模型方面,活藻在擬二級方程式 有良好的線性關係,以擬二級動力學模型能解釋活藻的吸附行為;另外死藻則在三種方程式皆有良好的線性關係,以擬一 級、擬二級、Elovich動力學模型解釋死藻吸附行為。而在等溫吸附模式方面,活藻與死藻在Langmuir、Freundlichz方程式 皆有良好的線性關係,皆能解釋其吸附行為。

在藻水分離實驗中,小球藻與銅離子混合下,其膠羽形成比明礬所形成的要較佳。但當銅離子濃度低於250mg/L時, 將不再有明顯的膠羽,因此以明礬作輔助,結果出來其能有效將藻類從水溶液分離,未來在面對類似河川受重金屬銅汙染 的狀況下,可將此實驗應用於解決污染之問題,並且能將藻類再做回收或二次利用,更能具綠色化學之意義。

# 壹、研究動機

在基礎化學(二)第四章化學與化工的延續中提及到:隨著工業化之成長,人類對水的需求量逐日增加,工業廢水 所帶來的衝擊尤其更大,若不加以處理,廢水問題會間接對土壤等造成影響。其中以重金屬汙染問題為最。工業製造所產 生之廢水皆是重金屬汙染的主要來源,對環境會造成嚴重影響。

治理水體污染,傳統的方法主要以物理和化學方法居多,輔以生物降解法。雖然具有淨化效率高、週期較短等優點,但 工作流程大多過長、操作繁瑣、處理費用也昂貴,尤其對於大流域、低濃度的有害重金屬污染,要大規模應用,人力、物 力、財力都難以能及。生物法利用藻類處理廢水具有效果好、投資少及運作費用低、易於管理和操作、不產生二次污染等 優點,既能保護環境,又能節約能源、資源,具有良好的生態效益和社會經濟效益,因而成為世界各國努力的方向之一。

在網路曾經看到一部小短片,影片中敘述國外有座天橋架設在高速公路上,將綠藻流通管架設在上面,利用藻類生 物吸附的功能,既能吸收汽車排放出來的廢氣(NO2、CO2...),又能將綠藻轉換成生質燃料,一體兩面達到綠色化學的吸 附汙染物方法。基於這個想法,想更深入了解藻類吸附過程,並將藻類吸附應用到台灣目前工業所造成的廢水汙染,吸附

貳、研究目的

一、探討在不同接觸時間,活藻與死藻對銅離子的吸 附量

- 二、探討在不同銅離子濃度下,活藻與死藻對銅離子 的吸附量
- 三、探討在不同吸附劑(小球藻)量下,活藻與死藻對 銅離子的吸附量
- 四、以吸附動力學模型分析活藻與死藻的吸附行為
- 五、以等溫吸附模式分析活藻與死藻的吸附行為
- 六、瞭解銅離子與明礬在藻水環境中的藻類膠羽形成
- 七、探討銅離子與明礬在不同的比例混和下,藻類與 水的分離程度

参、研究設備及器材

研究材料:

肆、研究過程及方式



本研究採用小球藻(由生物資源及研究中心BCRC提供)為 吸附劑,以帶水硫酸銅(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)與去離子水配置仿造重 金屬水溶液。

研究主要分成三個部份進行實驗:第一部分為進行不同實 驗變數:不同接觸時間、銅離子濃度(100、500、1000、1500、 2000mg/L)以及小球藻量(0.01、0.1、1g),探討活藻與死藻的吸 附能力。第二部分則是針對在不同接觸時間與銅離子濃度的吸 附後之數據,分別進行動力學模型與等溫吸附模式的分析。其 中,動力學模型採用擬一級、擬二級、Elovich方程式;等溫吸 附模式則採用Langmuir、Freundlichz方程式。各別分析活藻與 死藻的吸附銅離子之行為。第三部分則是將小球藻從水溶液中 分離,分別瞭解銅離子與明礬在藻水環境中的藻類膠羽形成, 再來將銅離子與明礬以不同的比例混和,探討藻類與水的分離 率, 達到藻類再回收或二次利用, 有效解決水汙然之問題。

1. 小球藻 Chlorella vulgaris

(由生物資源保存及研究中心BCRC)提供)

2.重金屬水溶液:

以带水硫酸銅(CuSO4 · 5H2O)與去離子水 配置仿造重金屬汙染溶液

研究器材:

- 分光光度計 5. 熱風乾燥機 1.
- 2. 無菌操作台 6. 恆溫震盪箱
- 3. 離心機 磁石加熱攪拌器 7.
- 4. 滅菌鍋

# 伍、研究結果及討論

## 一、比較活藻與死藻在不同接觸時間內,對銅離子的吸附能力

表一、1000mg L<sup>-1</sup>硫酸銅200mL+不同時間下活、死藻的吸收百分率

| 接觸時間(min) | 5    | 10   | 15   | 30   | 45   | 60   | 75   | 90   | 105  | 120  | 135  | 150  |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 活藻吸附百分率   | 88.4 | 89.3 | 89.8 | 90.1 | 89.7 | 90.2 | 90.5 | 90.1 | 90.1 | 91.4 | 91.3 | 91.4 |
| 死藻吸附百分率   | 90.9 | 91.3 | 91.4 | 91.5 | 91.8 | 92.1 | 92.6 | 93.3 | 93.3 | 93.3 | 93.4 | 93.3 |

表二、1000mg L<sup>-1</sup>硫酸銅200mL+不同時間下活、死藻的吸收效能

| 接觸時間(min)    | 5     | 10    | 15    | 30    | 45    | 60    | 75    | 90    | 105   | 120   | 135   | 150   |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 活藻吸附能力(mg/g) | 176.8 | 178.6 | 179.6 | 180.2 | 179.5 | 180.3 | 180.9 | 180.3 | 180.2 | 182.7 | 182.6 | 182.7 |
|              |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |





吸收百分率

收效能

二、比較活藻與死藻在不同濃度的重銅離子下,對銅離子的吸附能力

表三、1000mg活、死藻+不同濃度硫酸銅的吸附百分率

| 銅離子濃度(mg/L) | 100  | 500  | 1000 | 1500 | 2000 |
|-------------|------|------|------|------|------|
| 活藻吸附百分率(%)  | 72.7 | 86.6 | 90.8 | 90.0 | 91.4 |
| 死藻吸附百分率(%)  | 81.1 | 89.7 | 93.4 | 93.5 | 94.7 |

表四、1000mg活、死藻+不同濃度硫酸銅的吸附效能

| 銅離子濃度(mg/L)  | 100 | 500  | 1000 | 1500  | 2000  |
|--------------|-----|------|------|-------|-------|
| 活藻吸附效能(mg/g) | 7.2 | 33.5 | 61.1 | 79.6  | 86.5  |
| 死藻吸附效能(mg/g) | 7.4 | 35.8 | 71.2 | 100.0 | 116.0 |





圖四、1000mg活、死藻+不同濃度硫酸銅的吸附效能

## 三、比較活藻與死藻在不同劑量下,對銅離子的吸附能力

表五、1000mg L<sup>-1</sup>硫酸銅200mL+不同克數活、死藻的吸附百分率

| 吸附劑質量(g)   | 0.01 | 0.1  | 1    |
|------------|------|------|------|
| 活藻吸附百分率(%) | 76.6 | 81.5 | 90.5 |
| 死藻吸附百分率(%) | 89.1 | 90.0 | 93.2 |



| 吸附劑質量(g)     | 0.01 0.1 |      | 1    |  |
|--------------|----------|------|------|--|
| 活藻吸附效能(mg/g) | 612.4    | 84.6 | 72.4 |  |
| 死藻吸附效能(mg/g) | 712.8    | 83.5 | 74.5 |  |





圖六、1000mg L<sup>-1</sup>硫酸銅200mL+不同克數活、死藻的吸附效能

### 四、動力學模型

公式如下式:

$$\ln(q_{e} - q_{t}) = \ln q_{e} - k_{1}t$$
$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{(k_{2}q_{e})^{2}} + \frac{1}{q_{e}}t$$
$$q_{t} = \frac{1}{h} \times \ln(ab) + \frac{1}{h} \times \ln(t)$$

式中, $q_e$ :平衡吸附量(mg g<sup>-1</sup>); $q_t$ :時間t時之吸附量(mg g<sup>-1</sup>); $k_1 \cdot k_2$ 分別為擬一級、擬二級吸附速率常數(min<sup>-1</sup>); $a \cdot b$ 為Elovich方程式之吸附速率常數。

擬一級方程式中,以ln $(q_e - q_t)$ 對t作圖,可獲得斜率 $k_1$ 值(圖七);擬二級方程式中,以 $\frac{t}{q_t}$ 對t作圖,可獲得斜率為 $\frac{1}{q_e}$ ,截距為 $\frac{1}{(k_2q_e)^2}$ ,可分別求得速率常數 $k_2$ 及平衡吸附量 $q_e$ 值(圖八); Elovich方程式中,將 $q_t$ 對ln(t)作圖,可分別求出a、b值(圖九)。



圖七、擬一級動力曲線(上至下為活藻與死藻)

圖八、擬二級動力曲線(上至下為活藻與死藻)

圖九、Elovich動力曲線(上至下為活藻與死藻)

### 五、等溫吸附模式

Langmuir及Freundlich方程式如下式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$
  
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

式中, $q_e$ :吸附劑平衡吸附量(mg/g); $C_e$ :重金屬離子平 衡濃度(mg/L);  $q_m$ :吸附劑最大吸附量(mg/g),  $K_L$ : Langmuir 吸附常數(L/mg);  $K_f$ : 實驗常數(Lmg<sup>n-1</sup>/g<sup>n</sup>); 1/n: 吸附指數。 Langmuir方程式中,以 $\frac{C_e}{\sigma}$ 對 $C_e$ 作圖,可得到線性方程式,利用 此方程式之斜率及截距可分别求得最大吸附量 $q_m$ 及Langmuir 常數K<sub>L</sub>值。由Langmuir 模式之基本性質可推導出分離因子或 平衡參數 $(R_L)$ ,其表示如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

 $C_0$ 為 $Cu^{2+}$ (無藻類)初始濃度。由 $R_L$ 可作為有利性吸附之判定, 其分類方式如(表七)所示。

| $R_L$ value   | Type of Isotherm           |
|---------------|----------------------------|
| $R_L > 1$     | 不利吸附                       |
|               | (Unfavorable adsorption)   |
| $R_L = 1$     | 線性吸附(Linear adsorption)    |
| $0 < R_L < 1$ | 有利吸附(Favorable adsorption) |
| $R_L = 0$     | 不可逆吸附                      |
|               | (Irreversible adsorption)  |

六、藻水分離實驗

(一)觀察銅離子與明礬在藻水環境中膠羽的形成





圖十、 (A)未加入明礬與銅離子的小 球藻水溶液 (B)加入銅離子的小球藻水溶 液

(C)加入明礬的小球藻水溶液



表七、平衡參數(R<sub>1</sub>)與有利性吸附判定類型之關係 Freundlich方程式中,以 $\ln q_e$ 對 $\ln C_e$ 作圖,可得到線性方 程式,從所得直線斜率及截距可分別求出等溫吸附曲線之經驗 常數 $K_f$ 及n。

### Langmuir模型

|    | Langmuir isotherm model |              |        |        |  |  |  |
|----|-------------------------|--------------|--------|--------|--|--|--|
| 藻類 | q <sub>m</sub> (mg/g)   | $K_L (1/mg)$ | $R_L$  | $R^2$  |  |  |  |
| 活藻 | 250.0                   | 0.0069       | 0.5895 | 0.9985 |  |  |  |
| 死藻 | 312.5                   | 0.0085       | 0.5385 | 0.9915 |  |  |  |
|    |                         |              |        |        |  |  |  |

表八、活藻與死藻之Langmuir參數

### Freundlich模型

|                       | Freundlich isotherm model             |        |        |  |  |  |
|-----------------------|---------------------------------------|--------|--------|--|--|--|
| 藻類                    | $K_f$<br>((mg/g)(mg/g) <sup>n</sup> ) | 1/n    | $R^2$  |  |  |  |
| 活藻                    | 5.7991                                | 0.5646 | 0.9645 |  |  |  |
| 死藻                    | 6.7985                                | 0.6665 | 0.9566 |  |  |  |
| 表九、活藻與死藻之Freundlich參數 |                                       |        |        |  |  |  |

石床好儿床之Inculturell多数

### 圖十一、不同濃度銅離子在不同時間下的透光度(T%)

| 銅離子濃度<br>(mg/L) | 300   | 290   | 280   | 270  | 260  | 250  | 240   | 230   |
|-----------------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| 分離率(%)          | 95.62 | 94.49 | 93.63 | 92.3 | 90.4 | 71.6 | 39.93 | 30.49 |
| SD              | 0.37  | 0.53  | 1.92  | 3.24 | 5.19 | 7.48 | 4.12  | 3.83  |
|                 |       |       |       |      |      |      |       |       |

表十、不同時間下分離率

(三)銅離子與明礬在不同的比例混合下,藻類與水溶液的分離率



圖十二、不同濃度銅離子在不同明礬質量下的分離率

### 陸、結論

- 一、活、死小球藻在極短時間內有極佳的吸附能力,並接觸時間變化與吸附量呈正關係,以及活藻在吸脫附過程中,似乎已達 平衡,但吸附曲線在105~120分鐘又出現極大的差距,由文獻中其原因是細胞壁的纖維質孔隙大小的不同,造成遲滯現象。
- 二、活、死小球藻吸附百分率和效能皆與銅離子濃度呈正關係。活、死小球藻吸附百分率與吸附劑質量呈正關係,而吸附效能 與吸附劑質量呈負關係。在各種變因下,吸附CuSO4(aq)的能力皆為:死小球藻>活小球藻。
- 三、四種動力學模型中,由活小球藻吸附銅離子之三種不同動力學的相關係數顯示,擬二級方程式有良好的線性關係,由此可 知活藻的吸附行為是以擬二級動力學模型進行吸附;由死小球藻吸附銅離子之三種不同動力學的相關係數顯示,三種方 程式都有良好的線性關係,由此可知活藻的吸附行為皆能以三種動力學模型解析。

四、小球藻在Langmuir模式中,活藻與死藻相關係數皆高於0.99以上,以及其平衡參數(R<sub>L</sub>)皆在有效吸附之範圍內。而在

- Freundlichz模式中,由 $K_f$ 值顯示,死藻擁有較佳的吸附效果;其吸附常數1/n顯示,活藻與死藻吸附銅離子皆容易進行; 而活藻與死藻吸附重金屬之相關係數皆相當接近1,表示本實驗活藻、死藻數據與Freundlich方程式相符,適合以此模式 解釋吸附行為。
- 五、小球藻與銅離子混合下,能形成膠羽並沉澱,且其膠羽形成比明礬所形成的要較佳。但是當銅離子濃度低於250mg/L時, 將不再有明顯的膠羽與沉澱,其吸光度與分離率分別低於78.0%、71.8%。
- 六、濃度低於250mg/L的銅離子水溶液,以明礬作輔助,能有效分離藻水,但由於最終溶液中殘餘藻類濃度不足以使藻類發生 碰撞、凝聚,以至分離率無法達到100%。
- 七、明礬的輔助增強藻類從水溶液分離,未來在面對類似河川受重金屬銅汙染的狀況下,可將此實驗應用於解決污染之問題, 並且將藻類能再做回收或二次利用,更能具綠色化學之意義。