

國立交通大學應用化學研究所

博士論文

含幾丁聚醣吸附劑的製備與特性研究：

重金屬移除



Preparation and Property of Chitosan Containing Adsorbents:

Heavy Metal Removal

研究生：張煜欣

指導老師：張豐志教授

中華民國九十七年十一月

Preparation and Property of Chitosan Containing Adsorbents: Heavy Metal Removal

A dissertation submitted to the Institute of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in partial fulfillment of the requirements for the degree of DOCTOR of PHILOSOPHY

by

Yu-Hsin Chang 2008

Hsinchu, Taiwan



中文摘要

銅和汞這二種重金屬被認為是有毒的。銅雖是一種人體必需的元素，但過量或急速給予銅卻會對人體造成傷害，甚至死亡。汞無法被生物分解而且會累積在生物體內，造成各種疾病和不適。近年來大家對於這類議題普遍的關注引發了廣泛的相關研究，以便開發出從水溶液中移除這類潛在毒害物質的新技術。一種令人信賴的方法是利用生物高分子作為累積金屬的吸附劑，花費可負擔的成本即可降低重金屬離子濃度至環境可接受的範圍。幾丁聚醣 (chitosan) 是由存在於真菌、昆蟲及甲殼類體內的幾丁質 (chitin) 經過 N-去乙酰化 (N-deacetylation) 反應而成的天然陽離子型生物高分子。幾丁聚醣以它多功能的特性及多方面的應用著稱。並且，幾丁聚醣已被證實可有效的從水溶液中移除多種金屬。由於幾丁聚醣有生物可分解性、親水性、具有官能基、天然來源等特性，因此和其他傳統物質比較起來是非常有潛力開發作為吸附劑的物質。

本研究的目的是探討含幾丁聚醣材料於移除水溶液中重金屬的應用，並探討其吸附金屬的行為。本論文中實驗工作分成三個章節：

- (1) 為了同時符合實用性及成本性，我們成功製備出部分去乙酰化蟹殼(幾丁聚醣)。藉由批次式吸附實驗，我們得以比較部分去乙酰化幾丁聚醣及市售螯合性樹脂對於二價銅離子的吸附效果。並且由批

次式吸附實驗，我們得以比較此二種吸附劑的導電度移除效果。

(2) 將經過戊二醛交聯處理的幾丁聚醣包埋固定於藻酸鈣膠球內，我們製備出含幾丁聚醣藻酸膠球 (AGCC: alginate gel containing chitosan)，並可應用於移除水溶液中之二價汞離子。實驗顯示 AGCC 膠球兼具高吸附能力 (667 mg / g) 及快速達到吸附平衡 (60 min) 的二個優點。

(3) 我們以活性碳及幾丁聚醣成功製備出一種複合碳吸附劑：含幾丁聚醣及活性碳藻酸膠球 (GCA: alginate gel containing chitosan and activated carbon)。二種材料的組合使得 GCA 膠球具備：對於二價汞離子的更高吸附能力 (576 mg / g)、且可快速達到吸附平衡 (70 min)。因為含有活性碳顆粒，GCA 膠球並可廣泛的應用於各種水處理(例如：飲用水處理)。

Abstract

Heavy metals, such as copper and mercury, may be regarded as toxic. Although copper is an essential element for human, large and acute doses can be harmful, even fatal, effects. Mercury is not biodegradable and tends to accumulate in living organisms, causing various diseases and disorders. In recent years, widespread concern over these issues has led to extensive research in developing effective alternative technologies for the removal of these potentially damaging substances from solutions. One promising technique for accumulating metals is using biopolymers as adsorbents, which can reduce heavy metal concentrations to environmentally acceptable levels at affordable costs. Chitosan is a natural cationic biopolymer formed by the N-deacetylation of chitin, which is present in fungi, insects, and crustaceans. Besides its versatile properties and numerous applications, chitosan has been shown to effectively remove several metals from aqueous solutions. Chitosan is a very promising material as adsorbent when compared with other conventional ones because of its advantages such as biodegradability, hydrophilicity, presence of functional groups, and natural origin.

The objective of this study is to investigate the application of chitosan containing material for the heavy metal removal from solutions, and its

metal adsorption behavior. The experimental work in this dissertation was divided into three chapters:

(1) The partially deacetylated crab shell (chitosan) was successfully prepared to meet the requirement of both feasibility and cost. By carrying out the batch type adsorption experiments and the breakthrough experiments, we compare the Cu^{2+} adsorption of partially deacetylated chitosan and a commercial chelating resin. We also compare the conductivity removal of these two adsorbents by using the batch type adsorption experiments.

(2) Alginate gel containing chitosan (abbreviated as AGCC) was prepared by immobilizing glutaraldehyde-crosslinked chitosan into calcium alginate gel bead via entrapment, and used for the removal of Hg^{2+} ions from aqueous solutions. Both high uptake capacity (667 mg / g) and fast time (60 min) to equilibrium were demonstrated as the excellent characteristics of AGCC.

(3) A composite carbon adsorbent, alginate gel containing chitosan and activated carbon (abbreviated as GCA), was successfully prepared. The combination of these two materials, activated carbon and chitosan, resulted in high adsorption capacity (576 mg / g) and fast time (70 min) to reach adsorption equilibrium for Hg^{2+} . GCA could be applied to a

great variety of water treatment (e.g. drinking water) due to the contained activated carbon.



誌 謝

首先感謝恩師張豐志老師的悉心指導與諄諄教誨，讓此論文得以順利完成。並要感謝口試委員清華大學馬振基教授、臺灣科技大學邱顯堂教授及陳建光教授、萬能科技大學黃介民院長、交通大學李耀坤教授對本論文給予學生重要的指導。尤其是李耀坤教授，在學生研究期間提供許多寶貴的指導及協助。再者，要感謝凱得生科技公司的顧明秦經理，您在學生工作上給予的大力協助，使學生能專心的從事在職進修。求學期間，承蒙和玫、薇如、紹偉、志峰、憲偉、振隆、一哲、定儒、居樺、智嘉、英傑、成偉等實驗室夥伴的指導、協助及照顧，在此致上最深的謝意。文中未能一一詳載關心及支持我的好友，在此呈上最真誠的謝意。

最後要特別感謝最親愛的家人，在求學過程中一直給予我生活上和精神上最大的支持與鼓勵，讓我得以順利的完成研究工作。其中要深深的感謝我的父母，沒有您們就沒有今天的我，養育之恩永難報答。這幾年來，要特別感謝內人的包容與分憂解勞，沒有妳的付出與犧牲，我就很難完成這本論文，辛苦妳了！

再次誠摯的感謝張豐志老師的栽培與提攜，尤其是張老師對學生的耐心、愛心、鼓勵、有教無類，使我有機會、勇氣及毅力走完全程。並祝所有曾經幫助與關心過我的人永遠健康、快樂!!

目 錄

中文摘要	III
英文摘要	V
誌謝	VIII
目錄	IX
表目錄	XII
圖目錄	XIII
符號說明	XV
第一章、	緒論.....	1
1-1	幾丁質與幾丁聚醣簡介.....	1
1-2	幾丁聚醣的理化特性.....	2
1-3	幾丁聚醣的重金屬吸附特性.....	4
1-3-1	幾丁聚醣與重金屬的螯合作用.....	6
1-3-2	幾丁聚醣與重金屬的靜電吸引作用.....	6
1-4	幾丁聚醣的應用.....	7
1-5	參考文獻.....	9
第二章、	幾丁聚醣的製備與分析.....	16
2-1	幾丁聚醣的製備.....	16
2-2	幾丁聚醣的分析.....	18
2-2-1	幾丁聚醣的去乙醯度分析.....	18
2-2-2	幾丁聚醣的分子量分析.....	19
2-2-3	幾丁聚醣的紅外線光譜分析.....	20
2-3	參考文獻.....	21
第三章、	部份去乙醯化幾丁聚醣對於水溶液中二價銅離子 及導電度的移除作用.....	24
3-1	前言.....	26
3-2	實驗材料與方法.....	30
3-2-1	實驗材料.....	30
3-2-2	蟹殼內幾丁質的部分去乙醯化反應.....	31
3-2-3	部份去乙醯化幾丁聚醣的去乙醯度量測.....	31
3-2-4	部份去乙醯化幾丁聚醣的流體測試.....	32
3-2-5	L-Chitosan-20 的吸附平衡實驗.....	33
3-2-6	L-Chitosan-20 的脫附實驗.....	34
3-2-7	L-Chitosan-20 的導電度移除實驗.....	34

3-2-8	L-Chitosan-20 的貫穿實驗	35
3-3	結果與討論	36
3-3-1	部份去乙酰化幾丁聚醣的特性	36
3-3-2	部份去乙酰化幾丁聚醣的流體性質	36
3-3-3	L-Chitosan-20 對二價銅離子的吸附平衡	38
3-3-4	L-Chitosan-20 對二價銅離子的脫附	40
3-3-5	L-Chitosan-20 對硫酸銅水溶液的導電度移除	41
3-3-6	L-Chitosan-20 於管柱內對二價銅離子的吸附	42
3-4	結論	43
3-5	參考文獻	45
第四章、	應用含幾丁聚醣的藻酸膠球移除水溶液中的二價汞離子	56
4-1	前言	58
4-2	實驗材料與方法	61
4-2-1	實驗材料	61
4-2-2	幾丁聚醣的交聯反應	62
4-2-3	交聯後幾丁聚醣的溶解性測試	63
4-2-4	製備含幾丁聚醣藻酸膠球(AGCC)	63
4-2-5	電子顯微鏡(SEM)觀察	64
4-2-6	AGCC 膠球的特性測試	64
4-2-7	AGCC 膠球的吸附平衡實驗	64
4-2-8	AGCC 膠球內汞金屬分佈的 SEM 及 EDS 分析	66
4-2-9	AGCC 膠球的吸附動力學實驗	66
4-2-10	AGCC 膠球的脫附實驗	67
4-3	結果與討論	67
4-3-1	幾丁聚醣及交聯後幾丁聚醣的溶解度	67
4-3-2	AGCC 膠球的性質	68
4-3-3	AGCC 膠球的吸附平衡	69
4-3-4	AGCC 膠球的吸附動力學	73
4-3-5	AGCC 膠球的脫附和再生	75
4-4	結論	75
4-5	參考文獻	77
第五章、	應用複合碳吸附劑移除水溶液中的二價汞離子	93
5-1	前言	95
5-2	實驗材料與方法	100

5-2-1	實驗材料.....	100
5-2-2	幾丁聚醣的交聯反應.....	100
5-2-3	交聯後幾丁聚醣的溶解性測試	101
5-2-4	製備複合碳吸附劑	101
5-2-5	電子顯微鏡(SEM)觀察	102
5-2-6	GCA 膠球的特性測試	102
5-2-7	膨潤度試驗	103
5-2-8	吸附平衡實驗	103
5-2-9	SEM 及 EDS 分析.....	105
5-2-10	吸附動力學實驗	105
5-2-11	貫穿實驗	106
5-2-12	脫附實驗	107
5-3	結果與討論	107
5-3-1	幾丁聚醣及交聯後幾丁聚醣的溶解度	107
5-3-2	複合碳吸附劑的性質	108
5-3-3	GCA 膠球的吸附平衡	109
5-3-4	pH 值對於吸附的影響.....	112
5-3-5	SEM/EDS 分析	113
5-3-6	GCA 膠球的吸附動力學	113
5-3-7	固定化床管柱的吸附貫穿曲線	114
5-3-8	GCA 膠球的脫附和再生	115
5-4	結論	116
5-5	參考文獻	117
第六章、	結論	131
著作目錄	134
作者簡介	138

表 目 錄

表 1-1	幾丁質與幾丁聚醣的溶解特性.....	13
表 2-1	GPC 標準品的分子量	22
表 3-1	L-chitosan-20 及 CR20 對於二價銅離子的蘭牟爾 (Langmuir) 吸附等溫線之常數及相關係數	47
表 3-2	各種幾丁聚醣對於二價銅離子的最大吸附能力.....	48
表 4-1	AGCC 膠球對於二價汞離子的蘭牟爾(Langmuir) 吸附等溫 線之常數及相關係數.....	80
表 4-2	各種含幾丁聚醣吸附劑對於二價汞離子之最大吸附能力 及吸附平衡時間.....	81
表 5-1	GCA 膠球對於二價汞離子的蘭牟爾(Langmuir) 吸附等溫線 之常數及相關係數.....	119
表 5-2	各種吸附劑對於二價汞離子之最大吸附能力及吸附平衡 時間	120
表 5-3	直徑 3.8 mm 的 GCA(10:12:6) 對於二價汞離子之床吸附能 力	121



圖 目 錄

圖 1-1	多醣類的化學結構：(a)幾丁質(chitin)、(b)幾丁聚醣(chitosan)、(c)纖維素(cellulose).....	14
圖 1-2	銅離子與幾丁聚醣的吸附模式	15
圖 2-1	幾丁聚醣的製備流程圖	23
圖 3-1	蟹殼於 90°C 的 50% NaOH 分別反應 0、20、40、60 分鐘後之去乙醯化程度.....	49
圖 3-2	部份去乙醯化蟹殼的顆粒尺寸對於管柱吸附操作時液體通透性(流速)之影響	50
圖 3-3	L-Chitosan-20(■)及 CR20(○)對於二價銅離子的吸附等溫曲線.....	51
圖 3-4	L-Chitosan-20(a)及 CR20(b)對於二價銅離子的蘭牟爾(Langmuir)吸附等溫線.....	52
圖 3-5	L-Chitosan-20(■)及 CR20(○)對硫酸銅水溶液導電度移除之時間推移圖.....	54
圖 3-6	L-Chitosan-20(■)及 CR20(○)對於硫酸銅水溶液之二價銅離子吸附的貫穿曲線.....	55
圖 4-1	直徑 2.7mm 的 AGCC(5:10)膠球之 SEM 照片：表面(×200)	82
圖 4-2	直徑 2.7mm 的吸附劑對於二價汞離子的吸附等溫曲線：藻酸膠球(◇)、AGCC(5:2)膠球(×)、AGCC(5:10)膠球(△)	83
圖 4-3	直徑 1.8mm(□)及 2.7mm(△)的 AGCC(5:10)膠球對於二價汞離子的吸附等溫曲線	84
圖 4-4	直徑 2.7mm 的吸附劑對於二價汞離子的 Langmuir 吸附等溫線：藻酸膠球(◇)、AGCC(5:2)膠球(×)、AGCC(5:10)膠球(△)	85
圖 4-5	直徑 1.8mm(□)及 2.7mm(△)的 AGCC(5:10)膠球對於二價汞離子的 Langmuir 吸附等溫線.....	86
圖 4-6	二價汞離子在 AGCC 膠球中的分佈之 SEM/EDS 分析圖.....	87
圖 4-7	直徑 2.7mm 吸附劑的幾丁聚醣含量對於(a)10ppm 及(b)50ppm 的硝酸汞水溶液之二價汞離子吸附的影響：藻酸膠球(◇)、AGCC(5:2)膠球(×)、AGCC(5:10)膠球(△).....	88
圖 4-8	AGCC(5:10)膠球顆粒尺寸對於(a)10ppm 及(b)50ppm 的硝	

	酸汞水溶液之二價汞離子吸附的影響：3.6 mm(●)、1.8 mm (□).....	90
圖 4-9	AGCC(5:10)膠球的吸附脫附循環	92
圖 5-1	直徑 3.8mm 的 GCA(10:12:6)膠球之外觀形狀： (a) GCA(10:12:6)膠球之照片(b)GCA(10:12:6)膠球之 SEM 表面影像	122
圖 5-2	濕的吸附劑(直徑 3.8mm)在去離子水中的澎潤情形：純藻酸膠球(▲)、GCA(10:12:6)膠球(◇)、GCA(10:11:7)膠球(□)。每個數據源自於三次實驗的(平均值±標準差)...	124
圖 5-3	由實驗求得吸附劑對於二價汞離子的吸附等溫曲線： 活性炭(●)、直徑 3.8 mm 之 GCA(10:12:6)膠球(◇)、直徑 3.8 mm 之 GCA(10:11:7)膠球(□)、直徑 3.8 mm 之 GCA(10:0:18)膠球(△)	125
圖 5-4	由實驗求得吸附劑對於二價汞離子的吸附等溫曲線： 直徑 3.8 mm 之 GCA(10:12:6)膠球(◇)、直徑 2.7 mm 之 GCA(10:12:6)膠球(+)	126
圖 5-5	吸附劑對於二價汞離子的Langmuir吸附等溫線： 活性炭(●)、直徑2.7mm的GCA(10:12:6)膠球(+)、直徑3.8 mm的GCA(10:12:6)膠球(◇)、直徑3.8 mm的 GCA(10:11:7)膠球(□)、直徑3.8 mm的 GCA(10:0:18)膠球(△)	127
圖 5-6	pH值對於3.8 mm的GCA (10:12:6)膠球之二價汞離子吸附的影響	128
圖 5-7	複合碳吸附劑對於二價汞離子之吸附動力學：直徑3.8 mm 的GCA(10:12:6)膠球(◇)、直徑3.8 mm的GCA(10:11:7)膠球(□)、直徑2.7mm的GCA(10:12:6)膠球(+) (pH = 7；攪拌速率 = 200 rpm；溫度 = 25°C)	129
圖 5-8	由實驗求得直徑 3.8 mm 的 GCA(10:12:6)膠球對於濃度 700mg/L(◆) 及 300 mg/L(◇)硝酸汞水溶液之二價汞離子的吸附貫穿曲線(流速= 15mL/min)	130

符 號 說 明

符號	說明
L-Chitosan-20	Large scaled chitosan made by the deacetylation reaction of 20min
AGCC	Alginate gel containing chitosan
GCA	Alginate gel containing chitosan and activated carbon

