

東海大學畜產與生物科技學系

Department of Animal Science and Biotechnology  
Tunghai University

碩士論文  
Master Thesis

指導教授：周繼發博士  
Advisor: Chi-Fa Chow, Ph. D.

廢棄蛋殼與鍛燒蛋殼對水溶液中銀與鎳  
之吸附能力

Adsorption of Silver and Nickel Ions by Waste  
Egg Shell and Calcined Egg Shell

研究生：張凱婷 撰  
Graduate Student: Kai-Ting Chang

中華民國一零四年六月  
June, 2015

廢棄蛋殼與鍛燒蛋殼對水溶液中銀與鎳  
之吸附能力

Adsorption of Silver and Nickel Ions by Waste  
Egg Shell and Calcined Egg Shell

碩士論文  
Master Thesis

張凱婷  
Kai-Ting Chang

東海大學畜產與生物科技學系  
Department of Animal Science and Biotechnology  
Tunghai University

中華民國一零四年六月  
June, 2015

## 誌謝

本論文的完成，首先由衷感謝指導教授周繼發博士的悉心教導，令學生更深一層的豐富專業領域知識與技術，周老師細心切不厭其煩的指導下，讓學生學習到如何尋找問題的根本與報告演講的能力，而老師對於學術教學的嚴謹與專注，更為學生之目標，在此至上最深的敬意與感謝。文稿初成，復蒙口試委員蘇和平博士與陳盈豪博士撥冗審閱，並於口試期間提供精闢之見解與寶貴建議，使論文更加充實並完備，特此謹致謝忱。

在學期間感謝系上所有師長在學業領域上之教導。感謝研究室的丹昂學長、依凝學姐、慧雯學姐、宜婷學姐、姿穎學姐、明學學長、笙合、昱韶及承甫於課業上與實驗上的幫助，因為有你們的陪伴，使我的研究生生活快樂充實且充滿歡笑。

特別感謝我敬愛的父母，哥哥嫂嫂，你們的支持、關懷與付出，讓我得以順利完成碩士學位，凱婷永遠銘記於心。

張凱婷 謹誌

東海大學畜產與生物科技學系

中華民國一零四年六月

# 目次

I. 中文摘要 .....	1
II. 前言 .....	3
III. 文獻探討 .....	6
一、重金屬之汙染 .....	6
二、銀 .....	7
三、鎳 .....	8
四、蛋之形成 .....	10
(一) 卵巢 .....	10
(二) 輸卵管 .....	12
五、蛋之構造與性狀 .....	13
六、蛋殼 .....	16
七、鍛燒蛋殼 .....	20
八、蛋殼膜 .....	22
九、蛋殼之功能 .....	23
十、吸附劑之簡介 .....	25
(一) 蛋殼 .....	26
(二) 其他吸附劑 .....	27
IV. 材料方法 .....	31

一、實驗材料	31
二、儀器設備	32
三、實驗方法	32
(一) 吸附劑之處理	32
(二) 銀離子濃度試驗	33
(三) 鎳離子濃度試驗	36
四、統計分析	38
V. 結果與討論	40
一、以不同溫度鍛燒之蛋殼	40
二、反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒 蛋殼吸附銀子之影響	45
三、銀離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛 燒蛋殼吸附鎳離子之影響	48
四、吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛 燒蛋殼吸附銀離子之影響	50
五、溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼 吸附銀離子之影響	53
六、反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒	

蛋殼吸附鎳離子之影響·····	55
七、鎳離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛	
燒蛋殼吸附鎳離子之影響·····	59
八、吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛	
燒蛋殼吸附鎳離子之影響·····	61
九、溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼	
吸附鎳離子之影響·····	64
VI. 結論·····	67
VII. 參考文獻·····	68
VIII. 英文摘要·····	82
IX. 作者小傳·····	84
X. 附錄·····	85

# 表次

表 1 雞蛋可食部100g 中之化學組成分 ····· 17



## 圖次

圖 1	雌雞之生殖系統	11
圖 2	蛋殼形成過程中之化學變化	14
圖 3	雞蛋之構造	15
圖 4	蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖	19
圖 5	乾蛋殼與鍛燒蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖	21
圖 6	蛋殼膜之掃描式電子顯微鏡圖	24
圖 7	以600 °C鍛燒4小時之蛋殼	41
圖 8	以700 °C鍛燒6小時之蛋殼	42
圖 9	以800 °C鍛燒4小時之蛋殼	43
圖 10	以900 °C鍛燒4小時之蛋殼	44
圖 11	反應時間對不同吸附劑吸附銀離子之影響	46
圖 12	銀離子濃度對吸附劑吸附銀離子之影響	49
圖 13	吸附劑劑量對吸附劑吸附銀離子之影響	52
圖 14	溫度對吸附劑吸附銀離子之影響	54
圖 15	反應時間對吸附劑吸附鎳離子之影響	57
圖 16	鎳離子濃度對吸附劑吸附鎳離子之影響	60
圖 17	吸附劑劑量對吸附劑吸附鎳離子之影響	63
圖 18	溫度對吸附劑吸附鎳離子之影響	65

## I. 摘要

工業廢水中重金屬之排放對環境中生物造成損害，並喪失對貴重金屬之回收利用機會。蛋殼與蛋殼膜為價格低廉、且容易大量獲得之畜產廢棄物，因而啟迪吾人探討時間、銀與鎳離子濃度、吸附劑劑量及溫度對含膜蛋殼 (eggshell with membrane, ESWM)、蛋殼膜 (eggshell membrane, ESM)、去膜蛋殼 (eggshell without membrane, ES) 及鍛燒蛋殼 (calcined eggshell, CES) 吸附水溶液中銀與鎳離子之構想，期能將此廉價廢棄物再利用，作為生物吸附劑，以回收汙水中之貴重金屬。依不同組別條件調整後，震盪吸附、離心及過濾，再予分光光度計測溶液中剩餘之銀與鎳離子濃度。結果顯示，未鍛燒蛋殼之吸附劑對銀之吸附率皆隨著吸附劑劑量之增加而增加。蛋殼膜吸附能力為未鍛燒蛋殼之吸附劑中最佳者，當反應時間 24 小時與溫度 25 °C 其對銀之吸附率 100 % (蛋殼膜劑量 0.2 g 及銀離子濃度 25 m/L)。含膜蛋殼與去膜蛋殼於各處理間兩者差異並不顯著，含膜蛋殼於反應時間 24 小時、吸附劑劑量 0.2 g 及離子濃度 100 m/L 對銀離子之吸附率可達 58.0 % (45 °C)，去膜蛋殼則為 59.8 % (25 °C)。鍛燒蛋殼

對銀之吸附因色差干擾而無法測定。未鍛燒蛋殼之吸附劑對鎳吸附率隨著吸附劑劑量增加而增加。蛋殼膜吸附能力為未鍛燒之吸附劑中最佳者，當反應時間 24 小時與溫度 25 °C 其對鎳離子之吸附率可達 90.91 % (蛋殼膜劑量 0.8 g、鎳離子濃度 100 m/L)。含膜蛋殼與去膜蛋殼於各處理間之差異不顯著，含膜蛋殼於反應時間 24 小時、吸附劑劑量 0.2 g 及離子濃度 100 m/L 對鎳離子之吸附率達 79.1 % (45 °C)，去膜蛋殼則為 73.1 % (45 °C)。800 及 900 °C 之鍛燒蛋殼對鎳離子之吸附率皆達 92 % 以上，且於溫度 25 °C 下反應時間 3 小時吸附率即可達 100 % (吸附劑量 0.2 g、鎳離子濃度 100 m/L)。綜上所述，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼均可有效吸附鎳離子，並可於污水處理過程中做為吸附貴重金屬吸附劑。

## II. 前言

台灣地區一零二年雞蛋產量為 6,770,183 千個（行政院農業委員會，2013），如以蛋殼重量為全蛋重（60 g/顆）之 11% 換算，約為四萬多公噸，而其中蛋殼膜則約為兩千公噸。現今對蛋殼之處理方法多數為未經處理直接掩埋，少部分磨碎、乾燥後作為動物與飼料添加物，失去副產品 (by-product) 再利用之機會，且蛋殼廢棄物所產生之臭味亦對環境造成負擔 (Wei *et al.*, 2009)。隨著工業發展興盛，如電鍍工業、電子工業及其他工業，產生大量廢水，其廢水中所含之化學性物質或重金屬，如未經處理勢必對環境造成累積性之破壞。含重金屬之廢水會使水中生物死亡，而當廢水污染地下水、海洋及土壤，經由植物吸收與食物鏈之循環，產生生物累積，更可能引發人類中毒的危機；此外，工業廢水中含有大量貴重金屬，如能將其回收也可創造更多經濟邊際效益。

台灣每年工業廢水排放量約為兩百四十億噸，如未善加處理，必對環境、經濟及與人類產生衝擊與傷害。目前工業重金屬廢水處理方式具有化學混凝沉澱法、電解法、氧化還原法、離子交換法、溶劑萃取法及吸附法等不同之

處理方法，雖各有其優缺點 (Hernández *et al.*, 2012)，但多數處理方式皆會產生重金屬汙泥而有二次汙染之問題，且處理方法費用昂貴，提高工業生產過程中成本之消耗，並且難以回收再利用。於重金屬離子濃度較低時，除吸附之處理，多數廢水處理方式皆無法有效的清除水溶液中之重金屬 (Huang *et al.*, 1996; Jai *et al.*, 2007)。使用天然吸附劑具備價格低廉、天然、無毒、可回收再利用及能於自然環境中分解等各種優點 (Wei *et al.*, 2009)。蛋殼主要成分為碳酸鈣，具有與活性碳相似之孔洞 (Hernández *et al.*, 2012)，故以蛋殼吸附工業廢水中之貴重金屬並回收利用，應為一廢棄物再利用之有效廢水處理方法。

我的實驗室曾以蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼作為吸附劑吸附水溶液中重金屬 (銅、鉛、汞、鎘)，試驗結果顯示蛋殼對銅離子及鉛離子具最佳吸附效果；蛋殼膜對鉛離子及汞離子具最佳吸附效果；去膜蛋殼則對銅離子具最佳吸附效果(郭，2009)。

本論文旨在以含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼作為天然吸附劑，探討以不同吸附時間、吸附劑劑量、金屬離子濃度及溫度處理下，吸附劑對貴重金屬銀與鎳之

吸附效果，以期能以達到防止環境汙染，且可同時達到將廉價副產品再次利用減少能源浪費之目的。



### III. 文獻檢討

#### 一、重金屬之汙染

重金屬之定義為密度大於  $5.0 \text{ g/cm}^3$  或原子序大於 26 鐵(Fe)之金屬，如鉛(Pb)、鎘(Cd)、銅(Cu)、銀(Ag)、鎳(Ni)、鋅(Zn)及汞(Hg)等。重金屬廢水汙染之問題隨著工業發達而日益嚴重，各式工業如電鍍業、化學業、印刷業、皮革業、染料業、電力工業、電池製造業、石化業…等均有大量廢水排放 (Srivastava *et al.*, 2009)，其中多數會產生大量含有重金屬之廢水，由於其高度蓄積與不易分解之特性，致使當重金屬濃度累積過高超過環境所能負荷之程度，如積聚於土壤或地下水中，即其對水質、土壤及空氣會逐漸皆帶來相當程度並長期之危害，並嚴重傷害周圍生物體之生理機能 (王，2000；Kobya *et al.*, 2005)。含重金屬之廢水其毒性不僅使河川中魚蝦死亡，也可透過食物鏈而產生生物累積，亦使重金屬濃度不斷提升，更可能引發人體中毒之危機 (Jai *et al.*, 2007)，又如不慎引用受金屬汙染之水灌溉，則農田將無法使用，需要過數年更生後才可耕種。重金屬汙染所帶來之危害不僅止於生物體，甚至於經濟與環境皆會遭受極大之損失 (Naseem and Tahir, 2001；

Dahiya *et al.*, 2008)。

## 二、銀

銀為銀白色金屬，對可見光之反射率為 91 %，高反射率顯示其高亮度，故銀之光澤十分引人注目。銀為所有金屬中具最佳導電性與導熱性之金屬，熔點為 961.78 °C，原子序 47，密度 10,490 kg/m<sup>3</sup> 相對原子質量 107.87，屬周期表中第I族副族元素，次外層和外層電子構型為 4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup> (董，2006)。銀有較高之化學穩定性，常溫下不與氧發生化學作用，不易受化學藥品腐蝕，同時有良好的導電性、延展性及熱傳導，許多工業皆需要以銀為其原料，故銀在醫藥、能源技術、電鍍業、化學工程、電子業及材料業皆有其獨特應用性 (Huo *et al.*, 2009)。銀中毒 (argyria)，人長期食入或吸入銀化合物，會使某些部位之皮膚及其他體組織永久性的呈現灰色或藍灰色 (US Public Health Service (PHS), 1990)。且銀會透過食物鏈於累積增高濃度。硝酸銀會抑制淡水生物之 Na<sup>+</sup>-ATPase 與 K<sup>+</sup>-ATPase 之作用而使其離子調節的生理機轉遭到破壞 (Morgan *et al.*, 1997；Huo *et al.*, 2009)。空氣中若含有較

高量之銀化合物如硝酸銀或氧化銀，可能會導致呼吸困難，肺部和喉嚨發炎和胃痛。一些人皮膚接觸到銀化合物會引起輕度過敏反應，如皮疹，腫脹和發炎 (US Public Health Service (PHS), 1990)。

我國環保署對流放水與飲用水中銀離子含量之管制標準分別為 0.5 與 0.05 mg/L 以下 (環保署, 2014)，故為避免環境汙染與達到資源再利用之目的，銀離子回收為重要技術。目前應用於銀回收技術主要有四種，包括電解回收、金屬置換、化學沉澱及離子交換法等，其添加之化學藥劑成本昂貴，耗費亦較大。以電解法可直接獲得金屬銀，但其設備選擇與電解條件之控制影響銀回收品質與回收率甚巨。以離子交換法可於低濃度溶液中回收銀，但其耗費成本甚大，經濟效益較低 (Raju *et al.*, 2009)。

### 三、鎳

鎳為銀白略帶黃色具光澤感之金屬，二價鎳離子呈綠色。鎳之原子序 28，密度 8,908 kg/m<sup>3</sup>，熔點 2,913 °C，沸點 2,913 °C，相對原子質量 58.69，屬周期表中第 10 族，第 4 周期元素之第一過渡系金屬。鎳在地殼組成中佔有

3%，是一種可以以各種礦物形式存在的天然元素（董，2006；Cempel and Nikel, 2006）。鎳具優良的物理、化學及機械特性，如硬度佳(4.0)、可防止腐蝕、耐磨、具良好之可塑性及磁性等，且於空氣中不被氧化並可耐強鹼。故鎳在工程與工業上應用性佳，鎳鍍層亦常被應用於食品、石油、化學及飲料工業上防止腐蝕，防止產品污染。鎳為工業常見之重金屬，各式工業如電鍍業、礦業、精煉業、電池製造業、材料業及寶石業等，皆會使用鎳，並產生含鎳之廢水。但因為鎳具有不被生物降解之特性，易產生生物累積之問題，其化合物會對動物體之肺臟產生嚴重傷害，皮膚長期碰觸會形成慢性皮膚炎 (Yang *et al.*, 2009)。鎳是常見的一種增敏劑會提高過敏性接觸性皮膚炎的患病率。鎳皮膚炎會生成紅斑，濕疹以及手與接觸到鎳的其他區域皮膚的苔癬化 (Cempel and Nikel, 2006; Yang *et al.*, 2009)。傳統移除廢水中鎳之方法有離子交換法、化學沉澱法及逆滲透，惟其效果不佳或成本過高而難符合經濟效應 (Srivastava *et al.*, 2009)。故近來多傾向應用廉價農工業副產物作為吸附劑之吸附法以去除水溶液中之鎳較為可行之方法 (Yang *et al.*, 2009)。

#### 四、蛋之形成

雞蛋之形成 (egg formation) 至產出之機轉，始於腦垂腺前葉所分泌激性腺素之一的排卵素 (luteinizing hormone, LH) 所產生之誘發排卵作用，可分為蛋之形成與產蛋兩階段，前者為卵巢 (ovary) 之濾泡成長，排卵以至在輸卵管 (oviduct) 形成蛋；後者則在控制輸卵管末端形成之蛋的產出及雞隻產蛋習性等 (張，1986)。雌雞生殖器官之構造分為卵巢與輸卵管兩大部分；卵巢排出之蛋黃 (yolk)，由漏斗部 (infundibulum) 前端運動進入輸卵管。輸卵管係依續經由漏斗部、卵白分泌部 (膨大部) (magnum)、狹部 (isthmus)、子宮 (蛋殼腺部) (uterus) 及陰道 (vagina) 所構成，其構造如圖 1 所示(林，1983)。

##### (一) 卵巢

產蛋雞之卵巢於雛雞時為左右相對稱者，因孵化末期右側卵巢發育停止而退化消失，故僅左側卵巢發達而具有正常機能。開始產蛋之雞卵巢具有各種發育階段且直徑為 35 mm 至 1 mm 程度之大小濾泡，此時卵巢之重量達 40 至 60 g。濾泡之成長主要由腦垂腺前葉分泌激性腺素，使卵黃蓄積濾泡成長，於排卵前黃色濾泡之直徑約 3.0 ~ 3.5

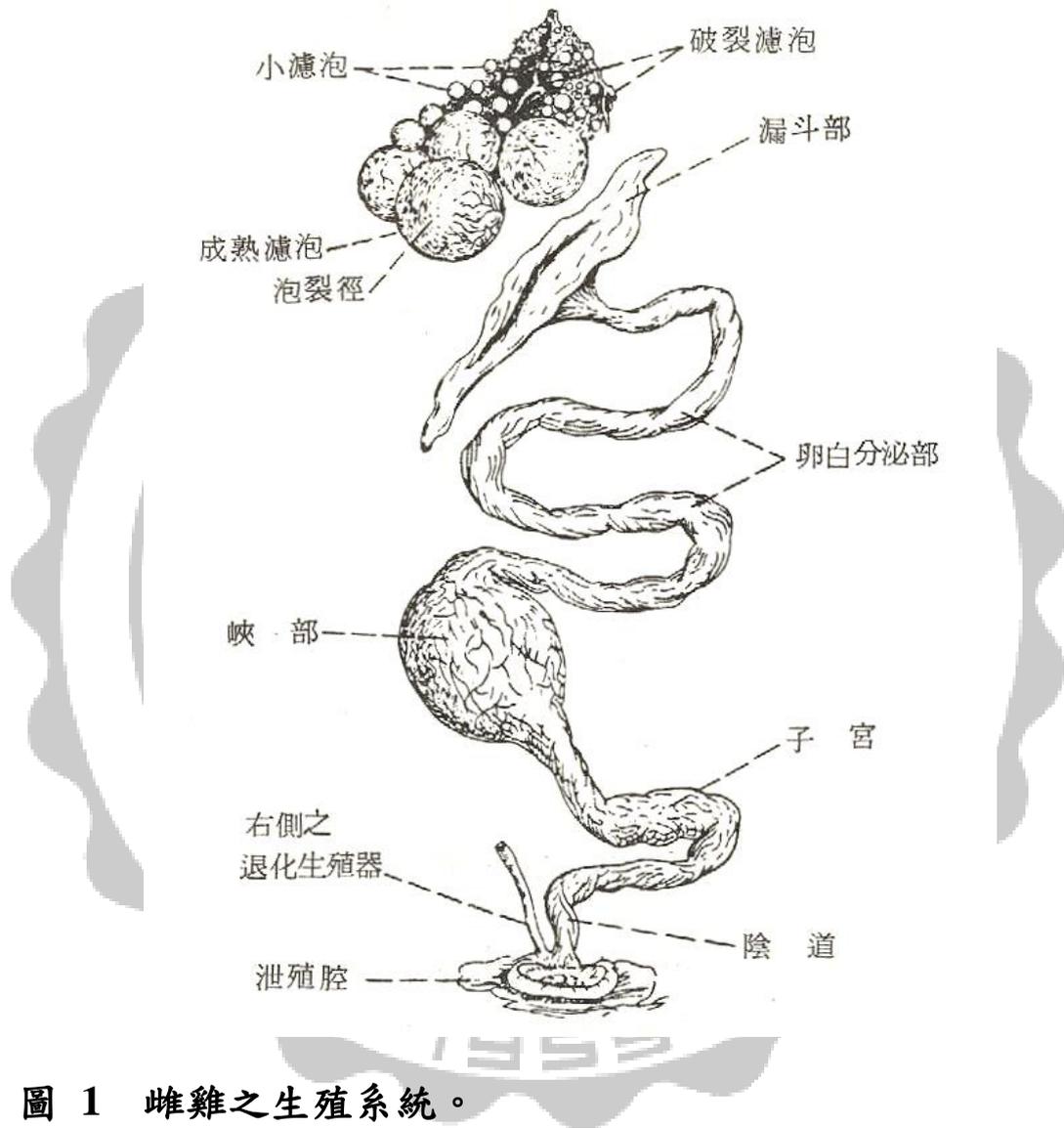


圖 1 雌雞之生殖系統。

Figure 1 The breeding system of hen.

(林，1983)

cm，重量 17~23 g (林，1983；張，1986)。

## (二) 輸卵管

輸卵管全長 70~75 cm，其管壁由外而內依次為漿膜、肌層及黏膜，肌層由縱行肌與環狀肌構成，可行收縮運動而使卵於輸卵管內移動。自卵巢起依構造與機能其分為漏斗部、膨大部、峽部、子宮及陰道等五部分 (林，1983；Kupittayanant *et al.*, 2009)。漏斗部又稱為喇叭管 (funnel)，長度 7~10 cm 係輸卵管最前部，於近卵巢處呈薄之漏斗狀開口，其主要機能為接受由卵巢排出之卵黃並於其外形成膜，卵黃通過漏斗部所需時間約 15~25 分鐘。膨大部為連接喇叭管之部分，長 30~35 cm (張，1986; Mann *et al.*, 2003)。管壁厚，主要機能為使卵黃之周圍附著濃厚蛋白，故又稱為蛋白分泌部。滯留時間約為 3~3.5 小時。峽部與膨大部可以肉眼分出界限，長 9~11 cm，於此處形成內外兩層殼膜。卵入峽部後蛋殼膜自前端開始蓄積，於管狀腺分泌角蛋白狀之顆粒物質，而吸收水分脹成黏液狀纖維。卵完全進入峽部時隨即生成內殼膜 (inner shell membrane)，於此停留期間在內殼膜上覆蓋外殼膜 (outer shell membrane)，此外膜之構造較內膜粗糙，內外殼膜均

係由峽部所分泌之網狀角質蛋白 (keratin) 組成 (張, 1986; Mann *et al.*, 2003)。卵移入峽部約 1.25 ~ 1.5 小時後到達子宮。子宮或稱蛋殼腺部, 係短而具特徵性之膨大外型, 縱狀肌發達故管壁厚、伸張性佳。當形成中之蛋到達此時, 在最初數小時主要附加水分與某些無機鹽類, 後來始形成蛋殼。雞血液中之鈣在蛋殼腺部以碳酸鈣之形式沉積形成蛋殼, 在蛋殼腺部含有多量與鈣沉積有關之碳酸酐酶 (carbonic anhydrase) (張, 1986; Ha *et al.*, 2007)。鈣由血液至形成蛋殼之機制如圖 2 所示 (Nesheim *et al.*, 1979)。卵黃排入輸卵管以至產出時間約需 24 ~ 28 小時。

##### 五、蛋之構造與性狀

蛋之構造由外而內依次為蛋殼、外及內蛋殼膜、蛋白、蛋黃。雞蛋之構造如圖 3 所示 (林, 1983; Nys *et al.*, 2004)。其中蛋白係由黏度高之濃厚蛋白 (firm egg white) 與濃度低之稀薄蛋白 (thin egg white) 所組成, 濃厚蛋白之構造呈一袋狀包圍著蛋黃, 兩端與蛋殼膜黏合, 且濃厚蛋白兩端之索狀組織繫帶 (chalazae) 與蛋黃膜黏合, 使其保持於中央位置 (林, 1983; 張, 1986)。雞蛋之重量通常為

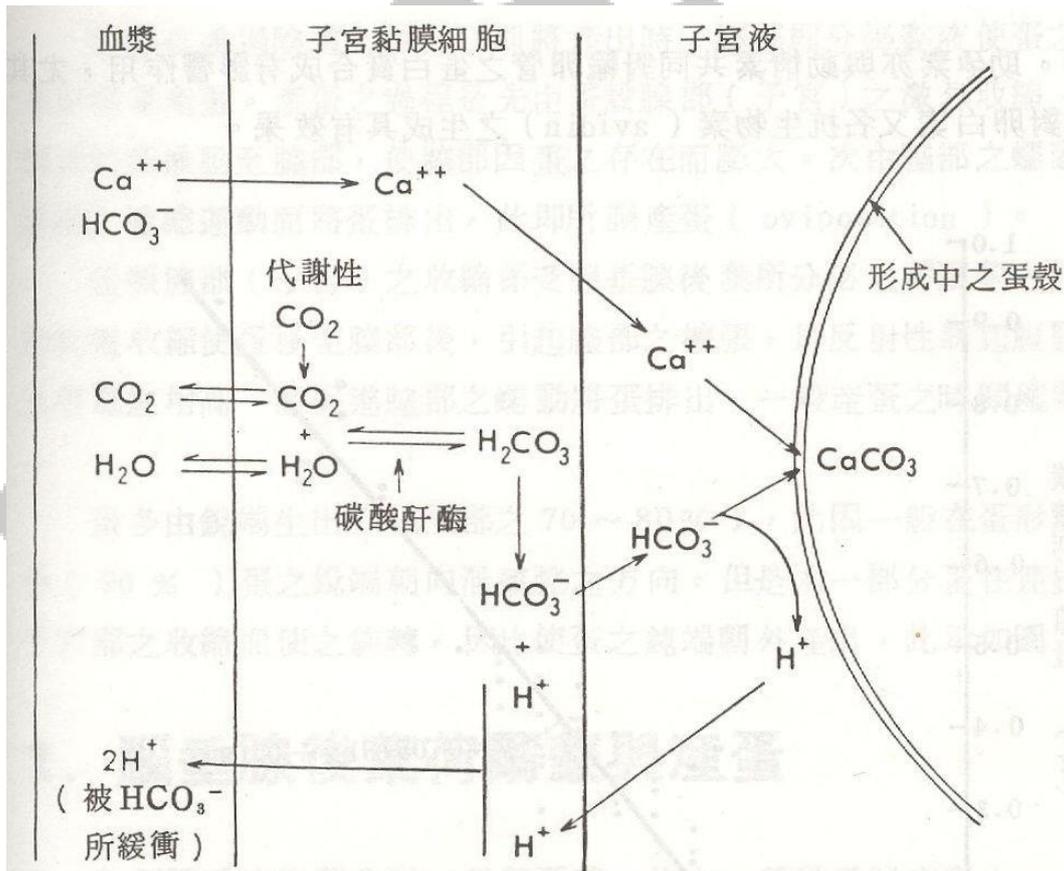


圖 2 蛋殼形成過程中之化學變化。

Figure 2 The chemical changes in egg shell formatting.

(Nesheim *et al.*, 1979)

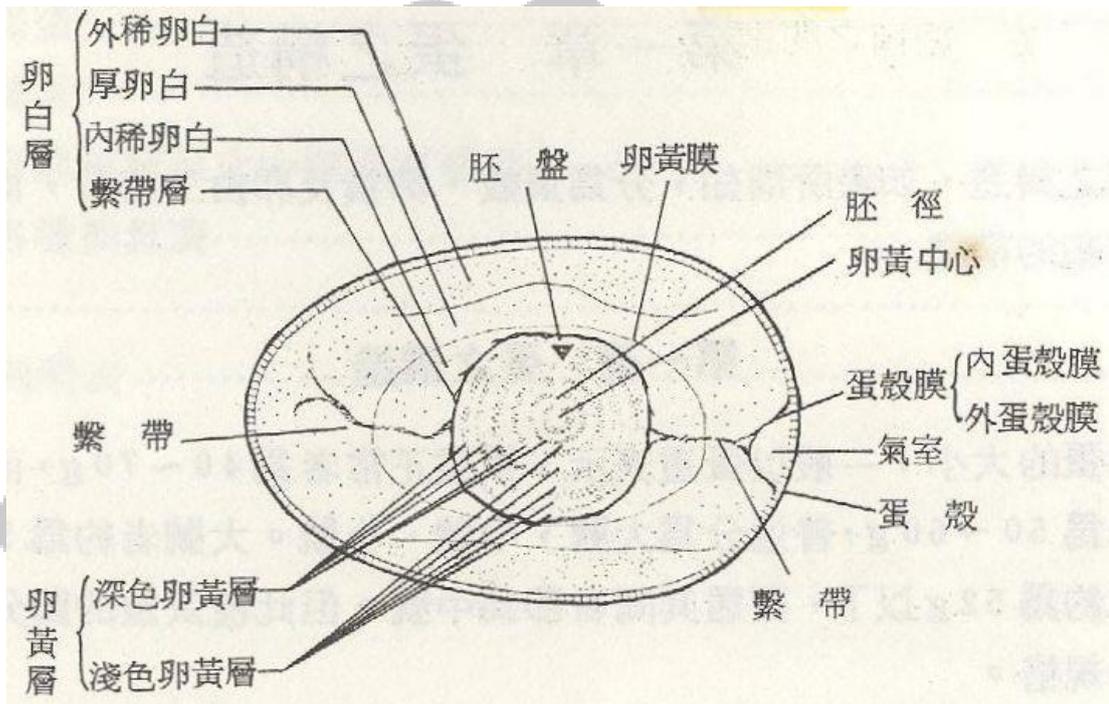


圖 3 雞蛋之構造

Figure 3 The structures of egg.

(林, 1983)

45 ~ 75 g，其中以 55 ~ 65 g 者最多(林，1983)，而每 100 g 雞蛋其可食部份之組成如表 1 (張，1968)。

## 六、蛋殼

蛋殼約佔全蛋重之 10 ~11 %，於子宮內形成，分三層(Rivera *et al.*,1999)。鄰接蛋殼膜之最內層為乳頭凸起層(mammillary layer)，係方解石狀結晶物，呈垂直於蛋殼表面之瘤狀構造，乳頭層具有乳頭節(mammillary knob)與乳頭核(mammillary core)，乳頭節嵌入蛋殼膜內約 20  $\mu\text{m}$ ，其中心由下部呈凹狀而有乳頭核存在其中(Tsai *et al.*, 2008)。乳頭核系由多醣類、鈣及蛋白質所組成；中層為最厚之海綿層(spongy layer)，約佔蛋殼厚度之 3/4，亦為方解石狀結晶物；最外層為角質層(cuticle layer)，主要成分為黏液蛋白(mucin)樣醣蛋白質(林，1983；張，1986；Tsai *et al.*, 2006)。其厚度約為 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ ，類似於蛋殼膜之薄層，乃被覆於剛生下之蛋殼表面，為由輸卵管分泌之黏液物，可迅速乾燥並附於蛋殼表面，使其具粗糙感並防止細菌或黴菌之入，若經水洗且擦拭則易剝離或隨儲存時間增加使其磨損而變光滑(林，1983)。角質層雖包

表 1 雞蛋可食部 100g 中之化學組成分

Table 1 The chemical components of edible portion  
for each 100 g egg

成份	全蛋	蛋白	蛋黃
廢棄率 (%)	13	0	0
熱量 (kcal)	158	49	351
水份 (g)	74.7	88.0	51.0
蛋白質 (g)	12.3	10.4	15.3
脂質 (g)	11.2	微量	31.2
糖類 (g)	0.9	0.9	0.8
灰分 (g)	0.9	0.7	1.7
鈣 (mg)	55	9	140
磷 (mg)	200	11	520
鐵 (mg)	1.8	0.1	4.6
鈉 (mg)	130	180	40

(張, 1986)

住整個蛋殼表面，但具通氣性，因此不會妨礙呼吸作用或水分調節作用。蛋殼係以無機物質為主之多孔質，主要組成為碳酸鈣，平均佔蛋殼重之 94 %，其餘無機物為 1 % 之碳酸鎂，0.45 ~ 1.37 % 鹼土元素之磷酸鹽 (林，1983; Tsai *et al.*, 2006)，另尚有微量之硫與鐵。除無機物外，亦包含 4 % 之醣蛋白質及多醣類等有機物 (Tsai *et al.*, 2006)，其厚度約為 0.26 ~ 0.36 mm。蛋殼蛋白質無羥脯胺酸 (hydroxyproline)，只含少量之芳香族胺基酸與含硫胺基酸，且酸性胺基酸為鹽基性胺基酸之兩倍，但膠原蛋白質則以具多量羥脯胺酸為其特徵，由於蛋殼之蛋白質不含羥脯胺酸，因而只能算是類膠原蛋白(collagen-like) (張，1986)。蛋殼表面有許多細孔，通過海綿層並經乳頭突起層間，向蛋殼外側呈漏斗狀開口，其上為角質層所覆蓋，稱為氣孔或呼吸孔 (pore)，氣孔大小為  $9 \times 10 \sim 22 \times 29 \mu\text{m}$ ，蛋殼之掃描試電子顯微鏡圖片如圖 4 所示(林，1983；張，1986; Tsai *et al.*, 2006)。胚呼吸所需之氧可經由氣孔供給，並為排出內部所發生之二氧化碳以及調節水分之孔道。氣孔總數約 6000 ~ 8000 個，分布於蛋殼表面並非均一，尖端部最少約  $16 \sim 90 / \text{cm}^2$ ，而鈍端部最多約

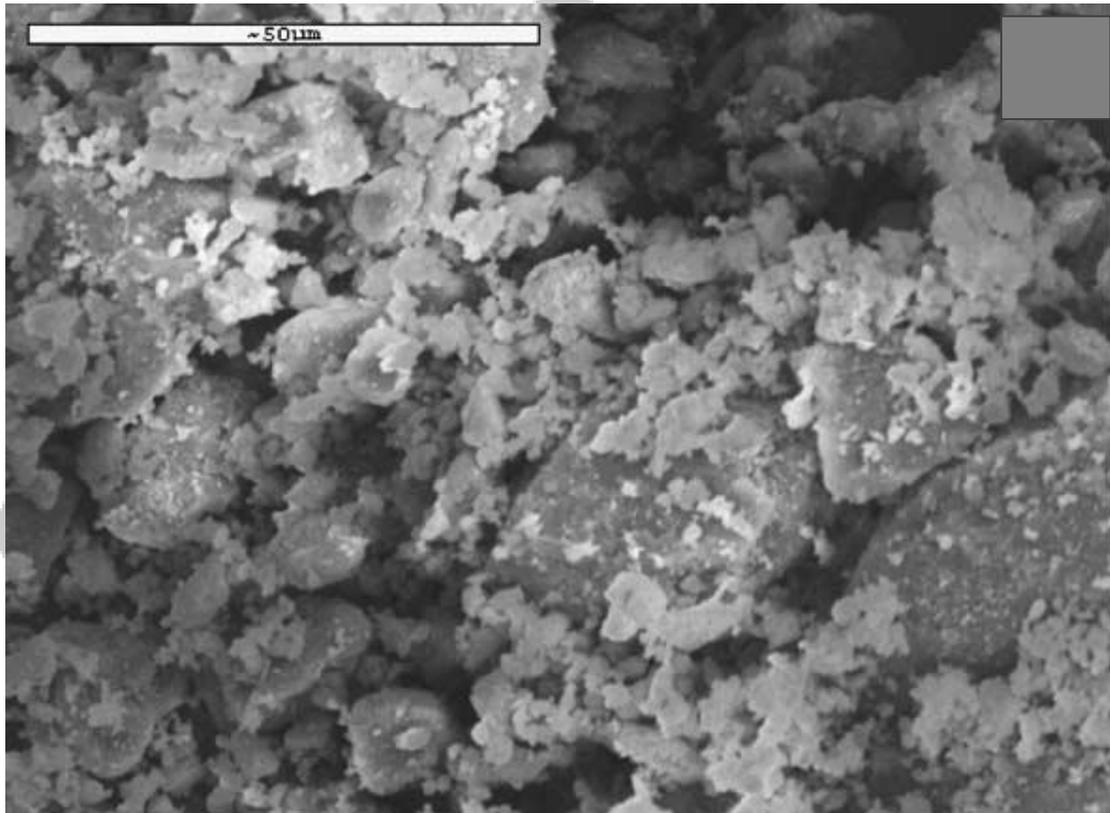


圖 4 蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖

Figure 4 SEM (scanning electron microscope) photograph of eggshell ( $\times 1000$ ).

(Tsai *et al.*, 2006)

78 ~ 149 / cm<sup>2</sup> (張, 1986)。

### 七、鍛燒蛋殼 (calcined eggshell)

蛋殼未鍛燒前，主要成分為 CaCO<sub>3</sub> (94%, W/W)，於 600°C 時鍛燒反應開始，溫度到達 800°C 時鍛燒完成，此時蛋殼中主要成分為 CaO (95.91%)，MgO (1.5%) 與 C (2.5%) 為次要成分 (Köse and Kivanç, 2011)。乾燥蛋殼與鍛燒蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖片如圖 5 所示。鍛燒前之蛋殼結構為一般不規則晶體結構極細微氣孔，鍛燒後之結構因 CO<sub>2</sub> 的去除而產生較小之孔隙，小晶粒燒結形成大晶粒，大晶粒聚集成為相互連結的骨架結構而造成大孔隙產生。鍛燒所形成 CO<sub>2</sub> 與 CaO 反應為可逆反應描述如下 (Jai *et al.*, 2007; Witoon, 2011)。



鍛燒蛋殼吸附水中磷酸鹽的最佳劑量為 0.1 g/50 mL，加入其他離子並不會影響磷酸鹽的吸附量 (Köse and Kivanç, 2011)。藉由將鍛燒蛋殼加入至含有磷酸之溶液加熱、乾燥，可得到分子式為 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> 之羥磷灰石 (hydroxylapatite, HAP)，為人體牙齒、骨骼組織中的無

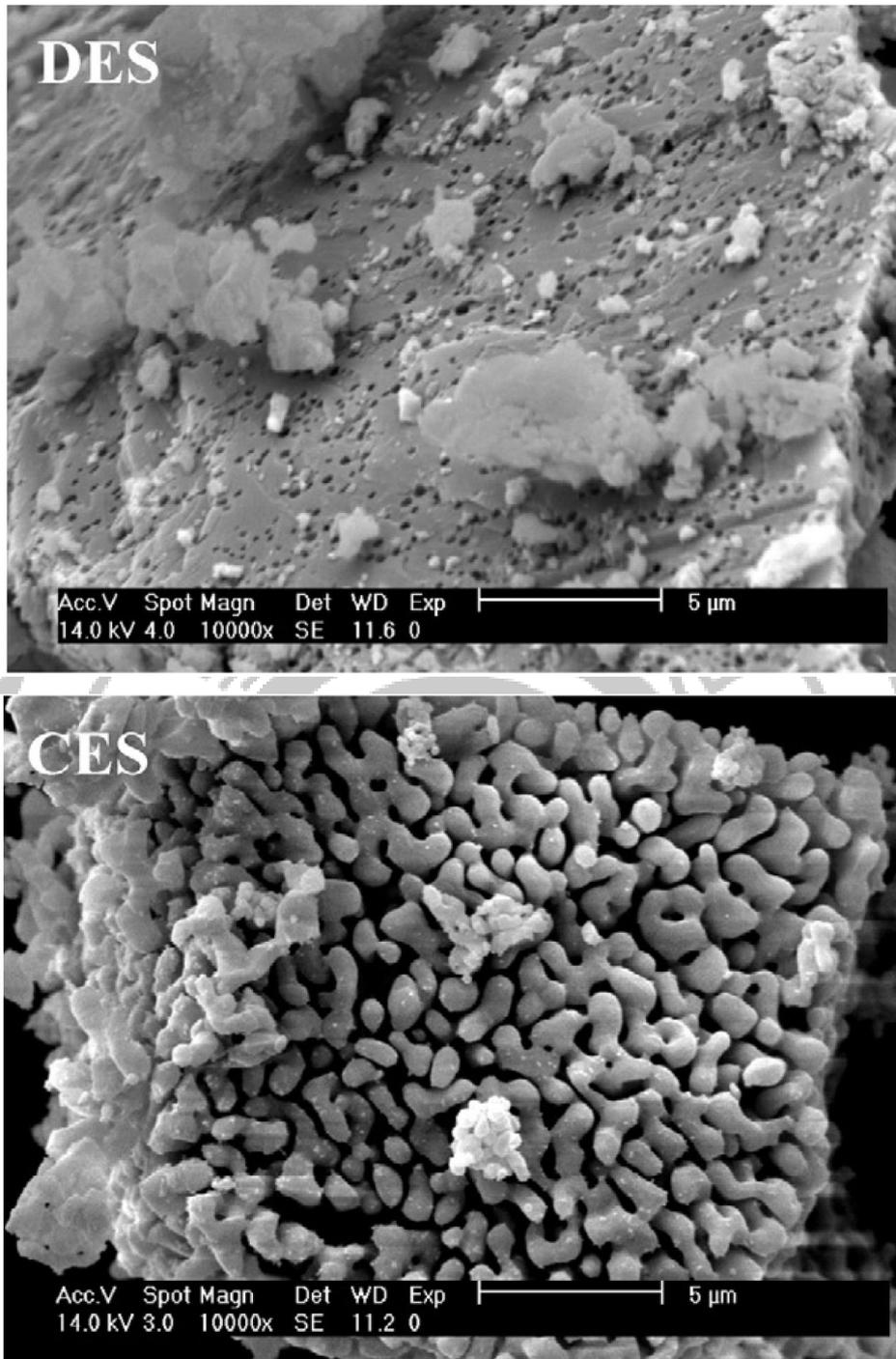


圖 5 乾燥蛋殼與鍛燒蛋殼之掃描式電子顯微鏡圖

Figure 5 SEM images for dried eggshell (DES) and calcined eggshell (CES).

(Witton, 2011)

機成分，且具有良好的生物相容性、生物活性以及與人體骨骼優異結合的性能，在臨床上，以多種物理型式被使用，如可作為骨骼缺損修復、填充劑、作為假體成分、吸附劑或燒結形成陶瓷（孫和董，2010; Prabakaran and Rajeswari, 2009; Rivera *et al.*, 1999）。

#### 八、蛋殼膜

蛋殼膜 (eggshell membrane) 約佔蛋殼 4~5%，由兩層薄膜所形成，分別為外殼膜 (outer shell membrane) 與內殼膜 (inner shell membrane)，以數層纖維呈直角交錯成與蛋殼平行排列之網狀格子網目，格子之大小由上層之 10  $\mu\text{m}$  向下層漸緻密為 1  $\mu\text{m}$ ，外殼膜之外層與蛋殼緊密連接主要由角蛋白 (keratin) 組成，其內層由兩層類似黏蛋白 (mucin) 之物質所組成；而內殼膜包圍著蛋白，由角蛋白與黏蛋白所組成 (林，1983；張，1986)。角蛋白分子鏈間和鏈內含較高密度之二硫鍵，使分子架構緊密，在自然條件下性質十分穩定，不溶於水和多種溶劑。角蛋白與蛋殼之間也具有強力結合，所以殼與膜不易分離。故蛋殼膜有一定彈性，色澤潔白，質地均勻 (張，2006)。蛋

殼膜之厚度一般為 50 ~ 70  $\mu\text{m}$ 。外殼膜纖維具較大直徑，厚度約為 50  $\mu\text{m}$ ，向外與蛋殼膜乳突瘤相接，向內與內殼膜相接，內殼膜厚度較外殼膜薄，約 20 ~ 22  $\mu\text{m}$ ，纖維直徑亦較小。此兩種纖維交織成複雜之網狀纖維，與蛋表面平行重疊，每層纖維之間不重疊且纖維任意方向延伸長度至少 25  $\mu\text{m}$  (林，1983；張，1986；郭，2009)。圖 6 為蛋殼膜之掃描式電子顯微圖 (Rivera *et al.*, 1999; Tsai *et al.*, 2006)。

#### 九、蛋殼之功能

蛋殼含無機物甚多，其中碳酸鈣佔 91%，鈉 480 mg%，鉀 33 mg%，鎂 38 mg%，磷 32 mg%。蛋殼通常經水洗、粗碎及爐燒後再碎為細粉，以供作為飼料礦物質強化劑(張，1986)。現今亦有使用蛋殼作為印表機中墨水填充物，用以增加墨水濃度與色澤度 (Yoo *et al.*, 2009)。蛋殼粉可作為牙膏添加劑、去汙劑以及造紙工業中鈣劑之添加 (張，1986)。以蛋殼作為吸附劑可吸附水中之重金屬與染劑，蛋殼對鐵之吸附隨溫度增加而減少(20-50°C)，而於 pH 6、吸附劑 2.5 g/L 與鐵濃度 7 mg/L 反應 40 min 內達到吸附平衡，其吸附率可達 96.43% (Yeddou and

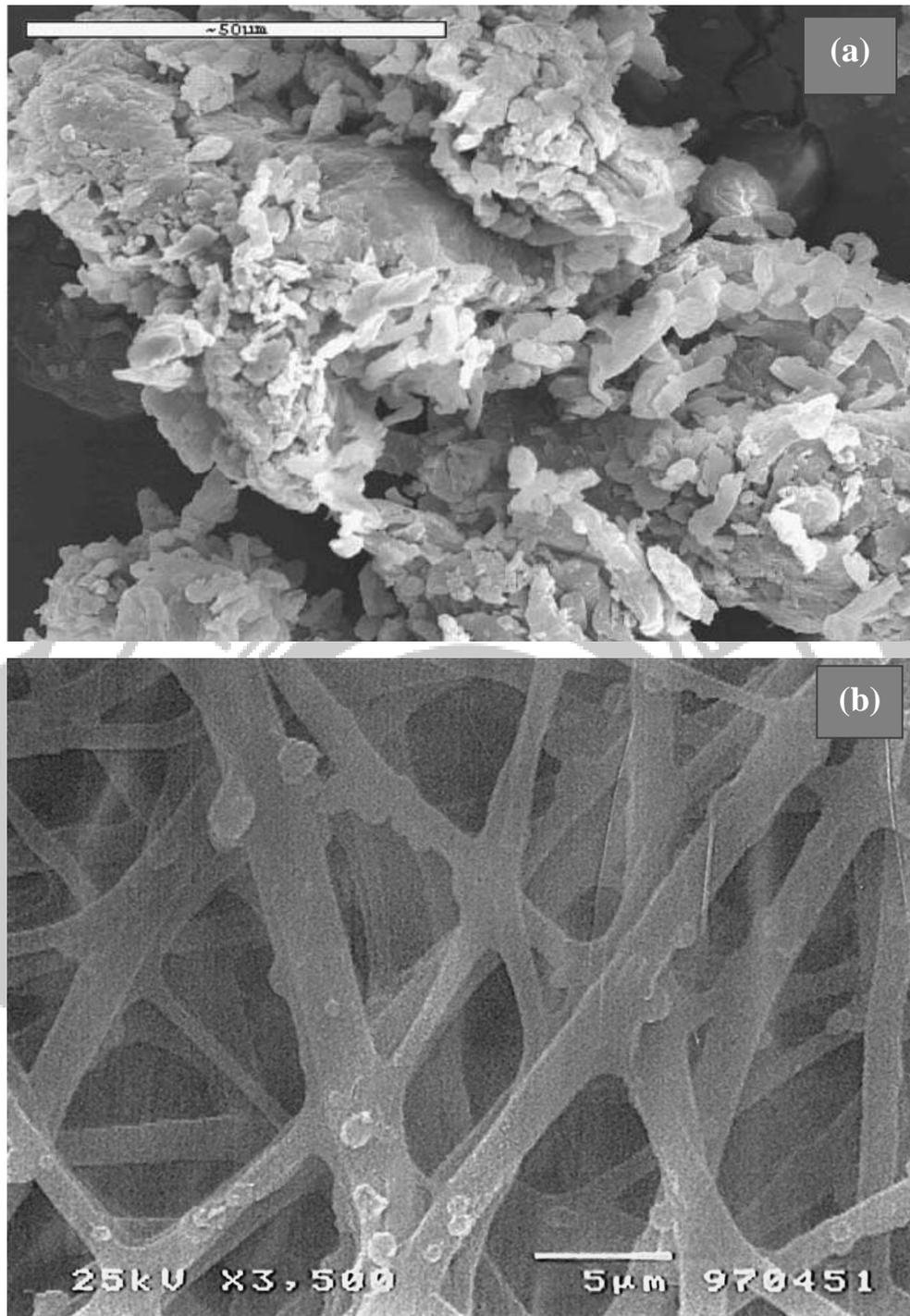


圖 6 蛋殼膜之掃描式電子顯微鏡圖

Figure 6 SEM photographs of eggshell membrane.

(ax1000)

(Tsai *et al.*, 2006; Rivera *et al.*, 1999)

Bensmaili, 2007)。吸附鐵離子後之氫氧化鐵蛋殼，續用以吸附磷酸鹽，其吸附量隨溫度上升 (20-45°C) 及吸附劑用量增加而提高，且於 10 g/L 之吸附劑濃度達到飽和，並於 pH 7、吸附劑用量 7.5 g/L 及磷酸鹽濃度為 2.8 mg/L 時可達 95 % 之吸附率 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。

#### 十、吸附劑

於各種產業生產過程中，廢棄污水及氣體之產生為一必然現象，伴隨生產過程剩餘之重金屬往往造成環境災害 (Matheickal and Yu, 1997)。傳統上常以離子交換及化學沉澱法作為吸附水溶液中重金屬之方法 (Halttunen *et al.*, 2007; Zheng *et al.*, 2007)。離子交換法利用離子交換劑來分離廢水溶液中金屬離子，此方法脫除率高，且可以再生利用，但再生不易，費用亦昂貴。化學沉澱法乃利用氫氧化鈉或氫氧化鈣，將離子轉為不溶性鹽類與無機顆粒一起沉澱，因而產生沉澱污泥，惟此污泥如處理不當，反造成二次污染 (李等, 2004; 程等, 2005)。這些傳統方法顯然尚存在許多問題有待處理改善，如濃度微量之金屬無法去

除、無法選擇性回收、需耗費大量能源及成本、產生有毒性污泥等等(Ishikawa *et al.*, 1999; An *et al.*, 2001)，因此更高效率與經濟之處理方式仍有待開發。

為解決上述所提及之各項不良之因素與缺失，科學家將焦點放在以各種產業之廢棄物，包含農業副產物及生物物質等，作為吸附劑 (楊，2003; Ishikawa *et al.*, 1999; Ishikawa *et al.*, 2002)。此種經生物物質從水溶液中收集金屬之過程稱為生化吸附 (biosorption)，而工業上則稱具此功能之生物物質為生物吸附劑 (biosorbents)(An *et al.*, 2001)。良好吸附劑需有以下特色:1.吸附劑可大量並快速取得，成本低廉。2.吸附劑對酸及鹼等具有一定抗性，以防因環境酸鹼值而失去吸附能力。吸附劑不溶於水，可由水溶液中分離。3.含多種金屬之水溶液中對特定金屬有選擇性吸附能力。4.吸附劑可回收再利用。5.屬天然物質，可於環境中分解，不會造成二次污染 (Volesky, 1990; Suyama *et al.*, 1994; Xie *et al.*, 1996; An *et al.*, 2001)。

#### (一) 以蛋殼作為吸附劑

過去研究 (Ma, 1996)指出羥磷灰石(hydroxylapatite，HAP)為一有效吸附劑，其合成碳羥磷灰石(carbonate

hydroxylapatite, CHAP)對水溶液中重金屬鉛、鎘、銅及汞回收效果尤佳 (Roy, 1969; Takeuchi and Arai, 1990; Elena *et al.*, 2002)。Zheng (2007)亦由蛋殼合成 CHAP 作為食品業之副產物，並研究其特性，証實 CHAP 對水溶液中鎘及銅離子具良好吸附能力。因而以蛋殼作為吸附劑吸附水溶液中重金屬，應為可行之道。Jai (2007)比較鍛燒蛋殼與未鍛燒蛋殼對於鎘、鉻、鉛之吸附能力，於處理 10 分鐘後鍛燒蛋殼可完全去除鎘，且可去除鉻 99 % 以上，未鍛燒之蛋殼則僅分別去除約 24% 與 30%。未鍛燒之蛋殼對鉛有較佳之吸附能力，於處理 10 分鐘後可去除 86% ，而處理 40 分鐘後可完全去除，鍛燒蛋殼在處理一小時後僅去除約 70%。當添加鍛燒蛋殼時，20 秒內溶液 pH 由 6.55 上升至 12.0；而添加未鍛燒之蛋殼，溶液 pH 為 10 以下。鍛燒蛋殼去除鉛之效果取決於溶液 pH 值及鉛溶解的形態，未鍛燒之蛋殼則藉由沉澱去除鉛。而鎘與鉻需在高鹼性的環境下去除。

## (二) 其他吸附劑

由於經濟因素考量，除了蛋殼之外，近年來有許多物質可作為金屬污染物之吸附劑取代傳統高成本處理重金

屬方式，分別敘述如後。

### 1. 活性碳

活性碳對水溶液中二價鉛離子吸附能力良好，去除率高，且吸附劑易於再生利用，可作為去除水溶液中二價鉛離子之優良吸附劑，但對於其他金屬，如銅及鎳等吸附效果不佳 (李等，2004; An *et al.*, 2001)。

### 2. 飛灰

飛灰是火力發電廠廢棄物，含有碳、氧化矽、鐵及鋁等物質，其表面積為 1 - 6 m<sup>2</sup>/g，可吸附水溶液中鉻離子 (Bailey *et al.*, 1999; Kapoor and Viraraghavan, 1996)。隨 pH 提高，飛灰吸附金屬離子效果增加。當 pH 值為 8 以上時，大多數之金屬離子可去除 95%，乃因溶液中 pH 值增加，使飛灰表面帶較多之負電，金屬陽離子會較容易吸附至帶負電飛灰上 (Cho *et al.*, 2005)。

### 3. 幾丁聚醣

幾丁質，其在自然界中含量僅次於纖維素，主要存在於真菌之細胞壁、甲殼類動物之外骨骼、動物之上角皮層組織及昆蟲外殼，其中以甲殼類之蝦蟹幾丁質含量最高，故幾丁質之來源多為水產廢棄物之蟹殼 (Berkeley, 1979;

Rorrer *et al.*, 1993)。幾丁聚醣(chitosan)為幾丁質經去乙醯化作用，除去部分或全部之乙醯基所得產物，為白色略帶淡黃色之粉末，對重金屬吸附能力較幾丁質高出五、六倍，原因在於去乙醯化後自由胺基暴露之故(Yang and Zal, 1984)。以幾丁聚醣作為吸附劑，可於 pH 5 環境下，30 分鐘內分別吸附 75 % 鉻離子與 77 % 鎘離子，並發現其吸附力亦隨 pH 之上升而上升，於 pH 8-9 時吸附力可接近 100 % (Cervera *et al.*, 2003)。並對汞與鉛之吸附分別可達 815 與 796 mg/g (Bailey *et al.*, 1999; Babel and Kurniawan, 2003)。藉由控制 pH，對於水溶液中不同金屬具有選擇性吸附能力 (Masri *et al.*, 1974; An *et al.*, 2001; 程等，2005)。

#### 4. 木質素

木質素是地球上來源廣泛的可再生資源之一，大量存在於木材、竹材、秸稈及草類中，也是木材水解工業和製漿造紙工業的主要副產物，若不充分利用，將成為大量污染源(Xinjian *et al.*, 2009)。為一高分子量、不溶性的聚合體，因帶有大量多元酚類 (polyhydric phenol) 而具吸附能力 (王，2013; Randall *et al.*, 1974)。木質素對金屬離子

吸附效果依序為鉛>銅>鎘>鋅>鎳，並隨 pH 之提升而增加，於達 pH 6 時對每種金屬離子吸附可達 80 % 以上 (Guo *et al.*, 2007)。另在 2003 年 Babel and Kurniawan 報告指出木質素對鉛之吸附可達 1865 mg/g，顯示木質素對鉛之吸附能力甚佳，適合用於吸附重金屬鉛之吸附劑。

## 5. 沸石

沸石為天然結晶之鋁矽酸鹽礦物，為四面體架構，其三度空間結構有許多帶負電的孔道，於是鈉、鉀及鈣等陽離子佔據結構內通道，重金屬可與這些陽離子進行離子交換 (王，2013; Leppert, 1990; Ok *et al.*, 2007)。

本研究擬針對鍛燒蛋殼對水溶液中銀、鎳等陽離子之吸附能力作探討，並進一步與前期蛋殼與蛋殼膜對水溶液中鎳與銀之吸附能力(王，2013)做比較。

## IV. 材料與方法

### 一、試驗材料

1. 二氯化鎳 (nickel(II) chloride ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ): 自片山試藥株式會社購得，日本。
2. 氫氧化鈉(sodium hydroxide ;  $\text{NaOH}$ ) : 自島久藥品株式會社購得，日本。
3. 過硫酸銨 (ammonium persulfate ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) : 自和光純藥工業株式會社購得，日本。
4. 丁二酮肟 (dimethyglyoxine ;  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ) : 自 Panreac Química S.A.U 購得，西班牙。
5. 硝酸銀 (silver nitrate ;  $\text{AgNO}_3$ ) : 自片山試藥株式會社購得，日本。
6. 抗壞血酸 (L-ascorbic acid ;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) : 自 Panreac Química S.A.U 購得，西班牙。
7. 檸檬酸 (citric acid ;  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4(\text{COOH})_3$ ) : 自 PanreacQuímica S.A.U 購得，西班牙。
8. 磷酸氫二鉀 (potassium dihydrogenphosphate ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) : 自 Panreac Química S.A.U 購得，西班牙。
9. 偶氮砷 III (Arsenazo-III ;  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{As}_2\text{N}_4\text{NaO}_{14}\text{S}_2$ ) : 自

化成工業株式會社購得，東京。

## 二、儀器設備

1. 離心機：Kubota，KN-70，日本。
2. 恆溫振盪水浴槽：Firstek，B602D，台灣。
3. 高壓粉碎均質機：Ystral Drive，X1020，西德。
4. 分光光度儀：Beckman coulter，DU730，美國。
5. 高溫灰化爐：NEY2-525，CHK-9350-115，美國。
6. 精密天秤：Precisa，XS125A-SCS，瑞士。

## 三、試驗方法

本試驗主要係以含膜蛋殼 (ESWM)、蛋殼膜 (ESM)、去膜蛋殼 (ES)及鍛燒蛋殼 (CES) 作為吸附劑，探討其對水溶液中銀與鎳之吸附率。

### (一) 吸附劑之處理

蛋殼廢棄物取自東海大學校內男生餐廳。

1. 含膜蛋殼 (ESWM)：全蛋殼於去離子水中清洗並清除內部之蛋白，置於烘箱以 55°C 烘乾，再以高壓粉碎均質機粉碎 10 秒至粉狀，使用 200 號篩網過濾後，置入乾燥

皿備用。

2. 蛋殼膜 (ESM)：全蛋殼於去離子水中清洗並清除內部之蛋白，粉碎蛋殼與蛋殼膜，並以清水沖洗攪拌再以篩網過濾，利用比重差異之方式分離出蛋殼膜，置於烘箱以 55°C 烘乾，再以高壓粉碎均質機粉碎 10 秒至粉狀，使用 200 號篩網過濾後，置入乾燥皿備用。

3. 去膜蛋殼 (ES)：全蛋殼於去離子水中清洗並清除內部之蛋白，以手剝方式分離蛋殼與蛋殼膜後，取蛋殼部分置於烘箱以 55°C 烘乾，再以高壓粉碎均質機粉碎 10 秒至粉狀，使用 200 號篩網過濾後，置入乾燥皿備用。

4. 鍛燒蛋殼 (CES)：將清洗後的全蛋殼以高壓粉碎均質機粉碎 10 秒至粉狀，再於灰化爐中分別以 600 (4 小時)、700 (6 小時)、800 (4 小時) 或 900 °C (4 小時) 進行鍛燒。鍛燒完使用 200 號篩網過濾後，置入乾燥皿備用。

## (二) 銀離子濃度試驗

### 1. 標準曲線之制定

(1) 以硝酸銀配製 6.25、12.5、25、50 及 100 ppm 之標準溶液。

(2) 使用分光光度計以波長 540 nm 製作標準液離子濃度

之標準曲線。

## 2. 吸附反應時間試驗

- (1) 以硝酸銀配製銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH 5.2)。
- (2) 取 0.2 克吸附劑試樣，加入銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。
- (3) 混勻吸附劑與含銀離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25 °C 與 100 rpm 不同組別震盪 0、1、2、3、24、48 及 72 小時。
- (4) 以一號濾紙過濾後，以 3,500 rpm 離心 15 分鐘。
- (5) 離心後取上清液 5 mL 使用 0.22 μm 小飛碟 (Syringe Filter) 過濾。
- (6) 加入 5 mL 去離子水、2 mL 檸檬酸-磷酸氫二鉀緩衝溶液 (檸檬酸 0.1 M, 磷酸氫二鉀 0.2 M, pH3)、1 mL 偶氮砷Ⅲ ( $5 \times 10^{-4} \text{M}$ ) 及 1.2 mL 抗壞血酸 (0.2 M)。
- (7) 混勻後，以 90 °C 隔水加熱 4.5 分鐘，冷卻至室溫。
- (8) 使用分光光度計以波長 540 nm 測定吸光值，內插入標準曲線即可測得溶液中銀之剩餘濃度。
- (9) 吸附率計算公式：

$(\text{初始濃度} - \text{剩餘濃度}) \div \text{初始濃度} \times 100 = \text{吸附率} (\%)$

### 3. 銀離子濃度吸附試驗

(1) 以硝酸銀配製銀離子濃度 25、50、100、200 mg/L 之水溶液 (pH 5.2)。

(2) 取 0.2 克吸附劑試樣，加入不同銀離子濃度組別之水溶液 20 mL。

(3) 混勻吸附劑與含銀之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25 °C 與 100 rpm 震盪 24 小時。

(4) 重複吸附時間試驗之步驟(4)至步驟(9)。

### 4. 吸附劑量之試驗

(1) 硝酸銀配製銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH 5.2)。

(2) 根據不同組別加入 0.1、0.2、0.4 及 0.8 克吸附劑試樣，加入銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3) 重複銀離子濃度測定之步驟(3)至步驟(9)。

### 5. 環境溫度試驗

(1) 以硝酸銀配製銀離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH 5.2)。

(2) 取 0.2 克吸附劑試樣，加入銀離子濃度 100 mg/L 之

水溶液 20 mL。

(3)混勻吸附劑與含銀離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定不同組別溫度 15、25、35 及 45 °C 與 100 rpm 震盪 24 小時。

(4)重複銀離子濃度測定之步驟(4)至步驟(9)。

### (三) 鎳離子濃度試驗

#### 1. 標準曲線之製定

(1)以二氯化鎳配製 3.125、6.25、12.5、25、50 及 100 ppm 之標準溶液。

(2)使用分光光度計以波長 465 nm 製作標準液離子濃度之標準曲線。

#### 2. 吸附時間試驗

(1)以二氯化鎳配製鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH 5.76)。

(2)取 0.2 克吸附劑試樣，加入鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3)混勻吸附劑與含鎳離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25 °C 與 100 rpm 不同組別震盪 0、0.5、1、2、3、24、48 及 72 小時。

- (4)以一號濾紙過濾後，以 3,500 rpm 離心 15 分鐘。
- (5)離心後取上清液 2.5 mL 使用 0.22  $\mu\text{m}$  小飛碟過濾。
- (6)加入 12.5 mL 去離子水、4 mL 氫氧化鈉 (2 N)，5 mL 過硫酸銨 (1.5 %)，2 mL 丁二酮肟 (0.03 %)。
- (7)俟呈色 30 分鐘後，以分光光度計於波長 465 nm 測定吸附後溶液中之剩餘鎳離子濃度。

(8)吸附率 (adsorption) 運算公式：

$$(\text{初始濃度} - \text{剩餘濃度}) \div \text{初始濃度} \times 100 = \text{吸附率} (\%)。$$

### 3. 鎳離子濃度吸附試驗

- (1)以二氯化鎳配製鎳離子濃度 25、50、100、200 mg/L 之標準溶液 (pH 5.76)。
- (2)取 0.2 克吸附劑試樣，加入不同鎳離子濃度組別之水溶液 20 mL。
- (3)混勻吸附劑與含鎳離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定室溫 25  $^{\circ}\text{C}$  經 100 rpm 震盪 24 小時。
- (4)重複吸附時間試驗之步驟(4)至步驟(8)。

### 4. 吸附劑劑量試驗

- (1)以二氯化鎳配製鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH 5.76)。

(2)根據不同組別加入 0.1、0.2、0.4 及 0.8 克吸附劑試樣，

加入鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3)重複離子濃度測定之步驟(3)至步驟(8)

#### 5. 環境溫度試驗

(1)以二氯化鎳配製鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 (pH 5.76)。

(2)取 0.2 克吸附劑試樣，加入鎳離子濃度 100 mg/L 之水溶液 20 mL。

(3)混勻吸附劑與含鎳離子之水溶液後，以恆溫震盪水浴設定不同組別溫度 15、25、35 及 45 °C 與 100 rpm 震盪 24 小時。

(4)重複鎳離子濃度測定之步驟(4)至步驟(8)。

#### 四、統計分析

每一種樣品重複試驗 10 次，每次分析再採 2 重複，並以 Statistical analysis system (SAS, 1999) 統計套裝軟體分析。本次試驗設計為完全逢機試驗 (Completely randomized design; CRD)，將試驗數據以一般線性模式 (GLM procedure) 進行變方分析與鄧肯氏新多變域分析法 (Duncan's new multiple range test)，比較各種吸附劑

對溶液中金屬離子吸附能力。



## V. 結果與討論

重金屬對環境危害極大，且會造成人體之損害，銀與鎳為高價值之貴重金屬，回收再利用可降低貴重金屬之流失。蛋殼與蛋殼膜為一價廉且取得方便之吸附劑，研究係以取材自東海大學校內早餐店之廢棄蛋殼，以去離子水清洗後分別製得含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼作為吸附劑，以不同反應時間、金屬離子濃度、吸附劑劑量、溫度之環境下，經分組震盪反應後，測其水溶液中剩餘之金屬離子濃度，並計算統計各樣品之吸附率，以期能利用液蛋工廠所產出之大量蛋殼副產物將水溶液中之重金屬含量降至最低，達到降低處理重金屬廢液之成本並回收工業流程中之貴重金屬。

### 一、以不同溫度鍛燒之蛋殼

為探討鍛燒蛋殼的最適溫度，故以 600、700、800 或 900 °C 進行鍛燒測試。圖 7、8、9、10 分別為以 600、700、800 或 900 °C 鍛燒蛋殼之結果。結果顯示，以 600 及 700 °C 進行鍛燒可產生灰白色之蛋殼粉末，而以 800 及 900 °C 溫度鍛燒蛋殼則可生成白色之蛋殼粉末。由於本研究係



圖 7 以 600 °C 鍛燒 4 小時之蛋殼。

Figure 7 The calcined eggshell at 600°C for 4 hours.



圖 8 以 700 °C 鍛燒 6 小時之蛋殼。

Figure 8 The calcined eggshell at 700°C for 6 hours.



圖 9 以 800 °C 鍛燒 4 小時之蛋殼。

Figure 9 The calcined eggshell at 800°C for 4 hours.



圖 10 以 900 °C 鍛燒 4 小時之蛋殼。

Figure 10 The calcined eggshell at 900°C for 4 hours.

以分光光度計進行偵測溶液中銀及鎳離子之濃度，當以波長 540 及 465nm 分別對水溶液中 0.2 g/20 mL 上述四樣品進行掃描時發現以 800 及 900 °C 鍛燒之白色蛋殼粉無吸光值呈現。顯示此兩種樣品於該波長下對溶液中銀及鎳離子之偵測影響最小，故決定以 800 及 900 °C 鍛燒之蛋殼進行後續之試驗。

## 二、反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼吸附銀離子之影響

為探討不同反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，設計於銀離子濃度為 100 mg/L 之 20 mL 含銀之水溶液中，加入四種吸附劑各 0.2 克，以 100 rpm 與 25 °C 水浴分別震盪 1、2、3、24、48 及 72 小時後過濾，以分光光度計偵測剩餘銀離子濃度，並計算各吸附劑之吸附率。圖 11 為反應時間 1-72 小時範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，於反應時間 3-72 小時，皆為蛋殼膜(ESM-Ag)優於含膜蛋殼(ESWM-Ag)，去膜蛋殼(ES-Ag)吸附率為三者中最差，

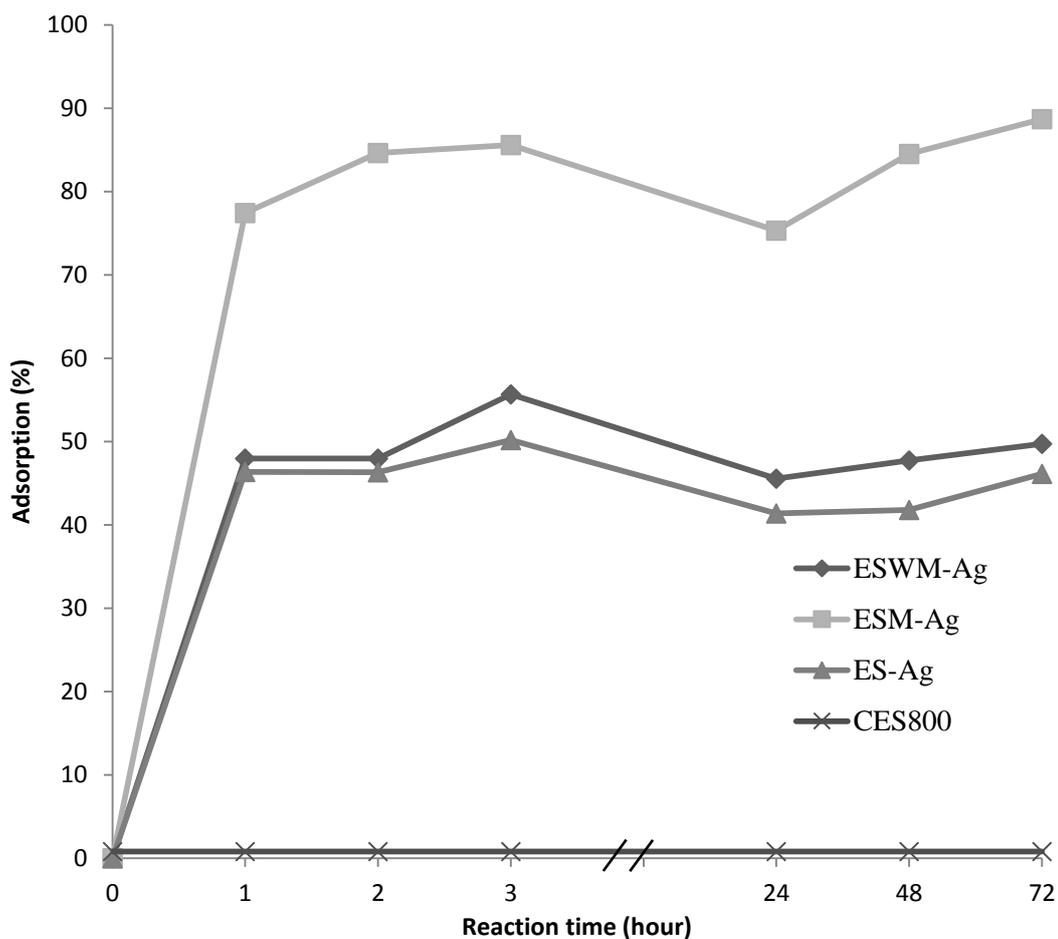


圖 11 反應時間對各種吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 11 Effect of reaction time on the adsorption of silver ion for adsorbents.

\*Silver concentration: 100 mg/L, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.2.

\*\*ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C.

且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。然於反應時間 1-2 小時處理下，含膜蛋殼與去膜蛋殼差異不顯著。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼分別於反應時間 3、72 及 3 小時具最佳之吸附率(55.7、88.7 及 50.2 %)，且達差異顯著( $P < 0.05$ )。以 800 °C 鍛燒蛋殼 (CES800) 為吸附劑之試液添加呈色劑後皆呈藍紫色，而含膜蛋殼，蛋殼膜及去膜蛋殼為吸附劑之試液均為淡粉紅色，因此以鍛燒蛋殼為吸附劑之結果無法測量，此應該係鍛燒蛋殼之化學成分已由碳酸鈣轉變為氧化鈣之故。以木質素吸附水溶液中鉛、銅、鎘、鋅及鎳，其結果同樣為吸附初期快速而後逐漸趨緩(Guo *et al.*, 2007)。Arami *et al.*(2008)於文獻中亦指出，以蛋殼膜吸附水溶液中染料 Acid Red 14 與 Acid blue 92，結果於 60 分鐘即達到吸附動態平衡，其吸附率未隨時間之增加而增加。本試驗結果指出，於吸附 1 小時含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼即可達到 48.0、77.4 及 46.3 %代表其初期亦為吸附快速，並緩慢上升而後逐漸達到吸附之動態平衡。Ishikawa *et al.* (2002)使用蛋殼膜吸附鈾與鈷離子，結果亦顯示吸附於 24 小時後吸附率上升趨緩。Huo *et al.* (2009)使用青黴菌屬用以吸附銀離子，結果顯示其吸附率隨反應

時間上升，而至兩小時後逐漸趨緩，與先前其他的研究一致。Jai *et al.* (2007)使用鍛燒蛋殼吸附鎘離子與鉻離子於 10 分鐘內可去除 99%以上。以鍛燒蛋殼於 25、35 或 45 °C時吸附磷酸鹽，皆於接觸初期快速吸附約 99%，而後一小時達到平衡(Köse and Kıvanç, 2011)。

將 800 °C 鍛燒蛋殼與銀之水溶液於 0 小時及其他 6 組不同反應時間作用後，置於分光光度計以 200 至 700 nm 波長下作全圖譜掃描，其反應前後之吸光值均未有顯著變異，顯示此方法無法應用於鍛燒蛋殼對含銀水溶液之吸附測定。

### 三、銀離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼吸附銀離子之影響

為探討銀離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，以不同濃度之含銀之水溶液 20 mL，加入 0.2 克吸附劑，銀離子濃度分為 25、50、100 及 200 mg/L 組別，以 100 rpm 與 25°C 水浴震盪，以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 12 為銀離子濃度

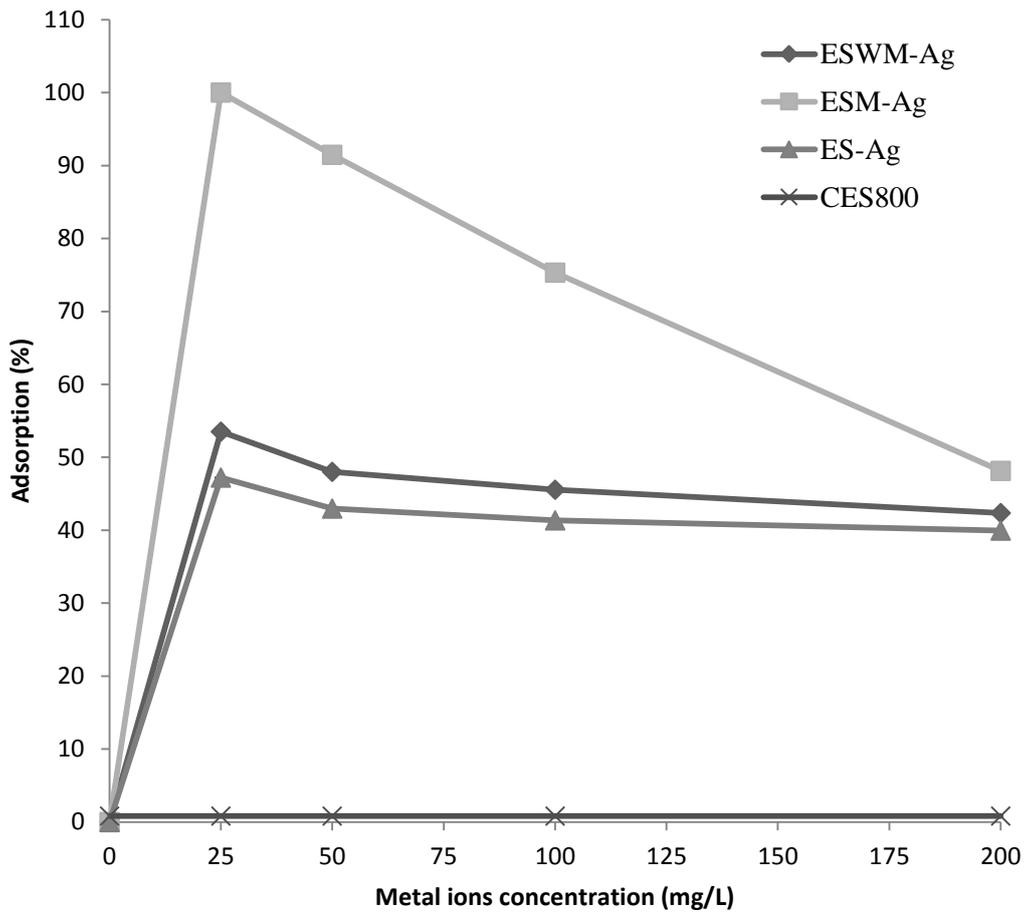


圖 12 銀離子濃度對各種吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 12 Effect of the different silver ion levels on the adsorption of silver ion for adsorbent.

\*Reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.2.

\*\*ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C.

25 - 200 mg/L 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，於任何濃度下，800 °C 鍛燒蛋殼皆無法測量，而蛋殼膜之吸附率皆為大於含膜蛋殼，去膜蛋殼之吸附效果最差，且達差異顯著( $P < 0.05$ )。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼於銀離子濃度 200 mg/L 環境下，吸附率分別為 42.4、48.2 及 40.0，而於銀離子濃度 25 mg/L 時，吸附率分別為 53.5 %、100.0 % 及 47.2 %。Arami *et al.*(2008)以蛋殼膜吸附水溶液中染料 Acid Red 14 與 Acid blue 92，其吸附能力隨染料濃度之增加而下降，其可能原因為蛋殼膜劑量固定，其有效吸附位亦為固定數量，故吸附能力隨濃度增加而下降。

#### 四、吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼吸附銀離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，銀離子濃度為 100 mg/L 之 20 mL 含銀之水溶液，加入不同劑量之吸附劑，分別為 0.1、0.2、0.4

及 0.8 g 組別，以 100 rpm 與 25°C 水浴震盪 24 小時，以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 13 為吸附劑劑量 0.1 - 0.8 g 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，於任何劑量下，蛋殼膜之吸附率皆為吸附劑中最佳者，於吸附劑劑量 0.1 與 0.2 g，含膜蛋殼吸附率優於去膜蛋殼，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。然於吸附劑劑量 0.4 與 0.8 g 環境下含膜蛋殼與去膜蛋殼吸附率差異不顯著。含膜蛋殼劑量 0.1 g 時吸附率為 31.0 %，於劑量 0.2 g 時，具最佳之吸附率 45.6 %，其後吸附率並未隨吸附劑量之增加而增加。蛋殼膜於 0.1 g 劑量時吸附率為 55.5 %，並於 0.4 g 劑量下具有 88.1 % 之吸附率，而於 0.8 g 劑量下之吸附效果不升反降。去膜蛋殼之吸附率於 0.1 g 為 27.4 %，其吸附能力隨劑量之上升而些許上升，但於劑量 0.4 - 0.8 g 之間差異不顯著。有關蛋殼吸附鐵離子之文獻指出，蛋殼添加量從 0.5 g/L 增加至 5 g/L，其吸附率於 2.5 g/L 前隨吸附劑劑量之增加而增加，2.5 g/L 時具有最大移除率 96.43 %，此後移除率隨著吸附劑劑量之增加而有些微的減少，高吸附劑量可能產生凝集，重疊與過

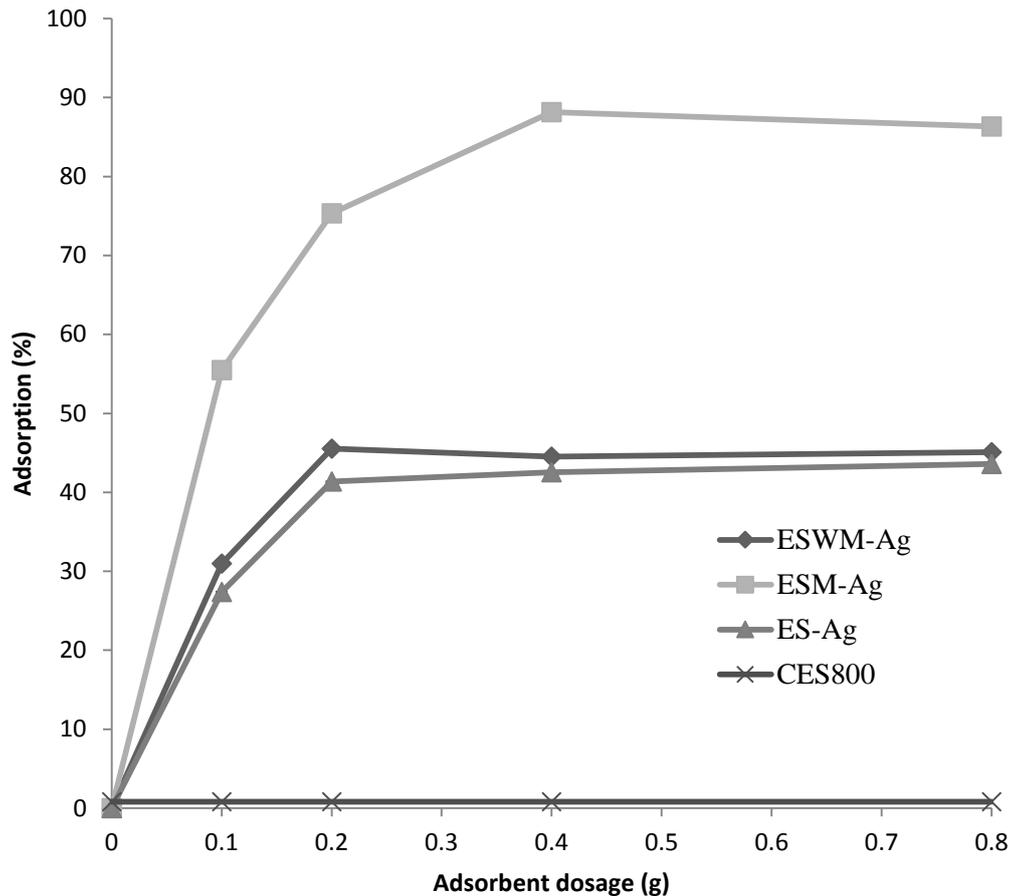


圖 13 吸附劑劑量對各種吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 13 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of silver ion for adsorbents.

\*Silver concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.2.

\*\*ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C.

壅擠之現象，使接觸表面積減少，以至於吸附力下降 (Yeddou and Bensmaili, 2007)。以氫氧化鐵結合後之蛋殼吸附磷酸鹽，移除率隨著吸附劑劑量之增加而增加同時在高劑量時達到飽和，吸附劑劑量高過 10 g/L 後吸附率開始下降。因此可能為過高劑量吸附劑引起總粒子數過多而在結合點產生干擾或相斥力，所以減少磷酸鹽離子與吸附劑作用的總表面積 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。

#### 五、溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼吸附銀離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼吸附水溶液中銀離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，銀離子濃度為 100 mg/L 之含銀之水溶液 20 mL，加入 0.2 g 之吸附劑，以 100 rpm，在不同溫度，分別於 15、25、35 及 45°C 之環境下水浴震盪，最後以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 14 為溫度 15 - 45°C 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及 800 °C 鍛燒蛋殼對水溶液中銀離子之吸附能力。結果顯示，每一溫度下皆為蛋殼膜之吸附率最佳，且達差異顯著 ( $P <$

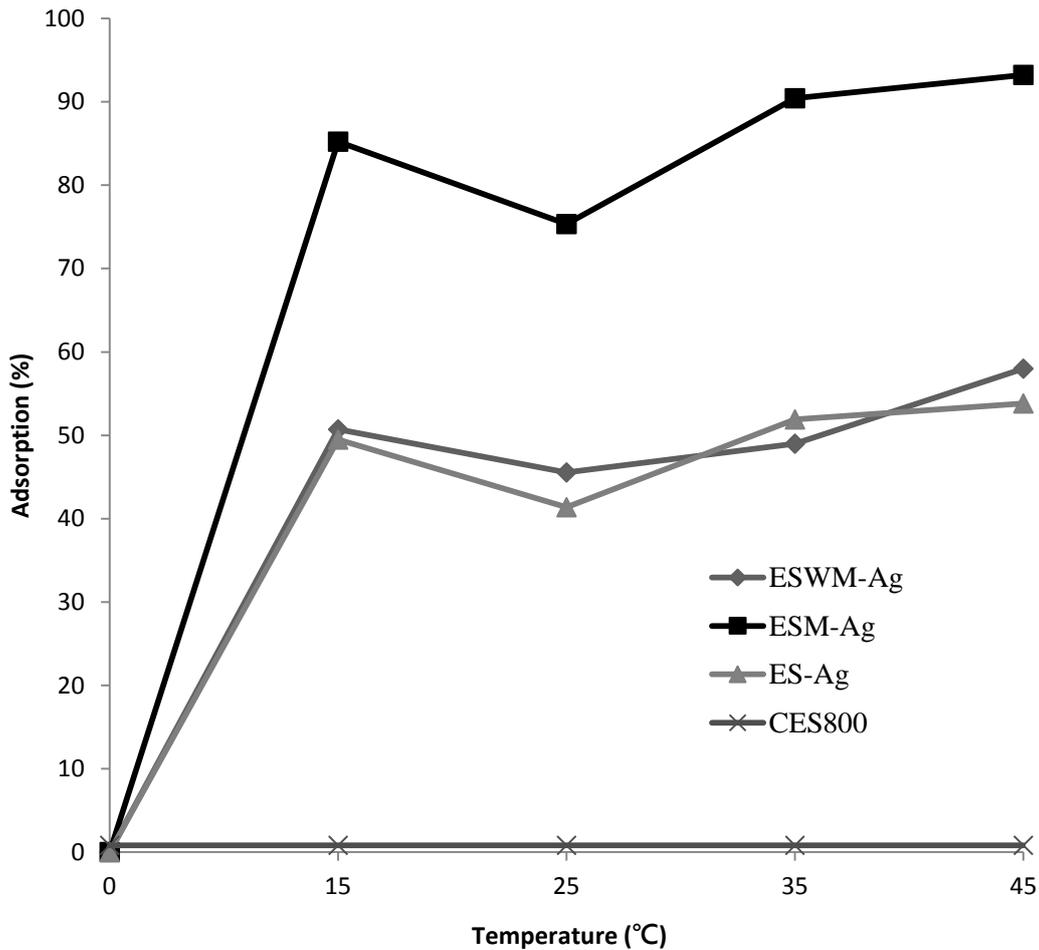


圖 14 溫度對各種吸附劑吸附銀離子之影響。

Figure 14 Effect of temperature on the adsorption of silver ion for adsorbent.

\*Silver concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.2.

\*\*ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C.

0.05)。於 15、25 及 45°C 範圍內吸附率為含膜蛋殼優於去膜蛋殼，然於 35°C 環境下，以去膜蛋殼之吸附率優於含膜蛋殼，並皆達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼於 25°C 處理下對鎳離子之吸附率最差，分別為 45.6 %、75.3 % 及 41.4 %。含膜蛋殼、蛋殼膜及去膜蛋殼以 45°C 環境下分別具最佳之吸附率 58.0 %、93.2 % 與 53.8 %，並皆達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。Ishikawa *et al.*(2002)以蛋殼膜吸附金離子其吸附能力隨處理組之溫度上升而上升。Shu *et al.* (2006)以氨基磷酸樹脂吸附銀離子，結果顯示其吸附能力隨著溫度之增加而增加，而在 45°C 時具有最佳之吸附率。文中表示增加溫度可能增加吸附之反應速率，表示其吸附反應可能為一吸熱反應，故其吸附能力隨溫度之增加而增加。

#### 六、反應時間對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討不同反應時間對含膜蛋殼 (ESWM)、蛋殼膜 (ESM)、去膜蛋殼 (ES) 及兩種鍛燒蛋殼 (CES) 吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗係取 20 mL 含鎳之水溶液 (100 mg / L)，加入 0.2 克吸附劑，分別以為 0、0.5、1、2、

3、24、48 及 72 小時經 100 rpm 與 25°C 水浴震盪處理後過濾，濾液以分光光度計測定剩餘鎳濃度，依公式計算吸附率。圖 15 為反應時間 1-72 小時範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，每個反應時間中，鍛燒蛋殼對鎳離子之吸附能力均優於未經高溫鍛燒之蛋殼吸附劑，未鍛燒之蛋殼吸附劑中蛋殼膜對鎳離子之吸附能力優於含膜蛋殼與去膜蛋殼並達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，含膜蛋殼與去膜蛋殼兩吸附劑則於每個反應時間皆差異不顯著。800 及 900 °C 之鍛燒蛋殼對鎳離子之吸附率皆達 95% 以上，且兩種不同溫度鍛燒之蛋殼於反應時間 3 小時吸附率即可達 100%。含膜蛋殼於反應時間 1 小時吸附率為 17.6 %，於 72 小時對鎳離子具最佳之吸附能力其吸附率達 23.0 %，且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。蛋殼膜於反應時間 1 小時具 28.4 % 之吸附率，而至反應時間 48 小時對鎳離子達最佳之吸附能力吸附率 (34.9 %)，且與 3 小時內吸附能力達差異顯著。去膜蛋殼於反應時間 1 小時具 16.3 % 之吸附率，至反應時間 2 小時對鎳離子吸附率達 20.4 %，但於其他任何反應時間之吸附率皆差異不顯著。綜合以上結果，鍛

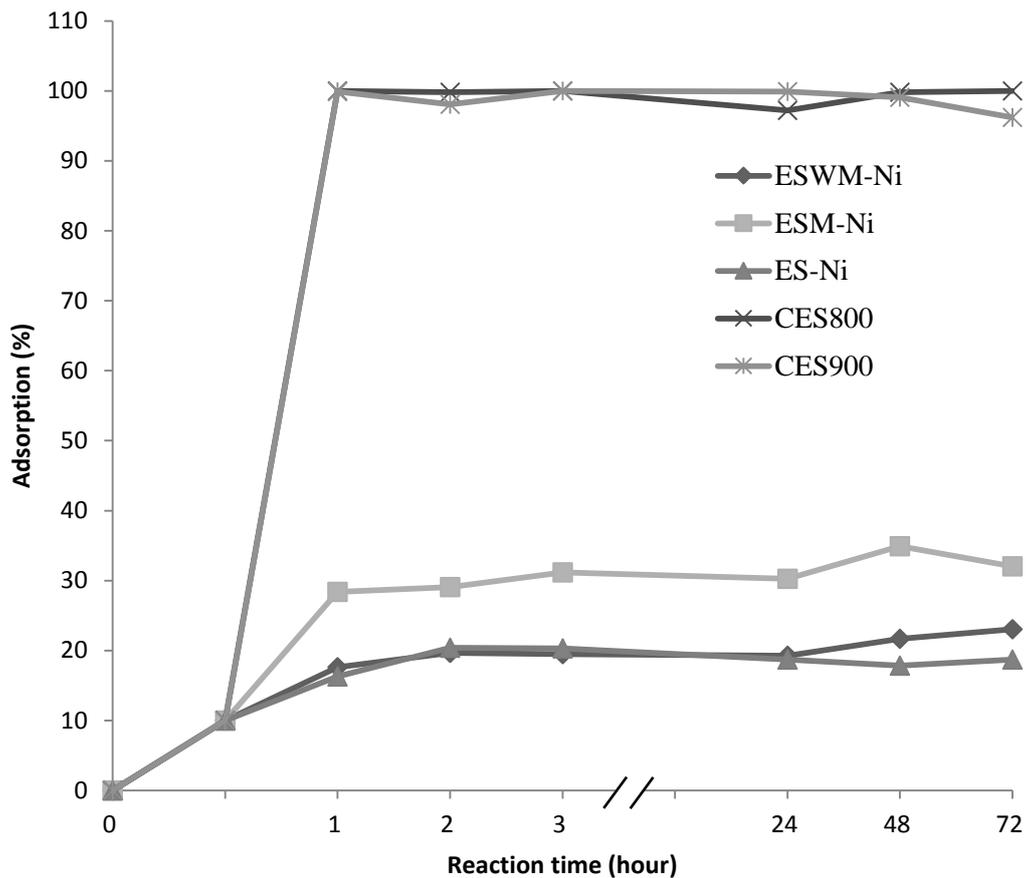


圖 15 反應時間對各種吸附劑吸附鎳離子之影響。

Figure15 Effect of reaction time on the adsorption of nickel ion for adsorbents.

\*Nickel concentration: 100 mg/L, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.76.

\* \* ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C; CES900: egg shell calcined at 900 °C.

燒蛋殼之吸附率皆優於未鍛燒之蛋殼吸附劑且於反應時間 3 小時可達 100%，而未鍛燒之蛋殼吸附率與處理時間之增加似並不一致，並隨著時間增長而趨緩。

Ewecharoen *et al.* (2009) 指出，使用活性碳與經放射線照射後之活性碳吸附水溶液中之鎳離子，經反應 2 小時後，其吸附量為每克活性碳分別可吸附 44.1 mg 與 55.7 mg 之鎳離子，經換算後其吸附率為 30.7 % 與 38.4 %。另一文獻中指出，以氫氧化鐵結合後之蛋殼吸附磷酸鹽，試驗初期吸附速率迅速，而後逐漸趨緩。磷酸鹽初始濃度高吸附量較大，可能的原因為吸附初始吸附劑表面之可吸附位為空的，且濃度梯度差大。隨著時間的增加，吸附劑表面之可吸附位減少，且因為表面之相斥力，吸附劑表面剩餘空的吸附座難以再快速吸附 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。通常吸附作用涉及表面反應步驟，吸附初期為迅速的；接著隨著可吸附座減少，吸附趨緩 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。另一文獻指出以木質素吸附水溶液中鉛、銅、鎘、鋅及鎳離子，其結果亦為初期吸附快速，而後趨緩，其對於各重金屬之吸附能力為鉛>銅>鎘>鋅>鎳，對鎳之吸附能力較差 (Guo *et al.*, 2007)。Misra *et al.* (2011) 以

活性碳吸附鎳之研究結果亦為如此。Arami *et al.*(2008)於文獻中指出，以蛋殼膜吸附水溶液中染料易有吸附初期迅速後期隨可吸附位置之減少，吸附速率趨緩之現象。

### 七、鎳離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討鎳離子濃度對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及兩種鍛燒蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗係以不同濃度之含鎳之水溶液 20 mL，加入 0.2 克吸附劑，鎳離子濃度分別為 25、50、100 及 200 mg/L，經 100 rpm 與 25°C 水浴震盪 24 小時，以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 16 為鎳離子濃度 25 - 200 mg/L 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，於各濃度下，鍛燒蛋殼對鎳離子之吸附能力最佳且吸附率可達 90% 以上，未鍛燒之蛋殼吸附劑以蛋殼膜對鎳離子之吸附能力為三吸附劑中最佳者且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。於鎳離子濃度 25 - 50 mg/L 範圍內，含膜蛋殼之吸附能力優於去膜蛋殼且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，然而鎳離子濃度超過 100 mg/L 時，含

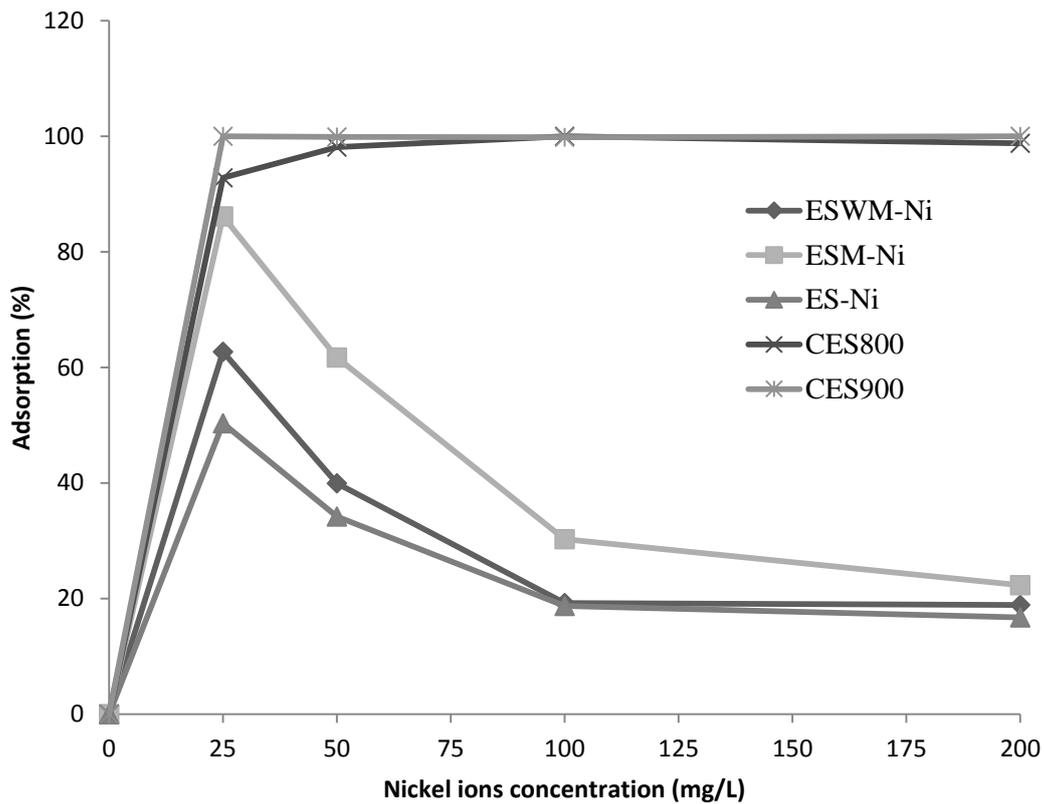


圖 16 鎳離子濃度對各種吸附劑吸附力之影響。

Figure 16 Effect of nickel concentration ions on the adsorption of adsorbents.

\*Reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.76.

\*\*ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C; CES900: egg shell calcined at 900 °C.

膜蛋殼與去膜蛋殼之吸附能力差異不顯著。蛋殼膜、去膜蛋殼與含膜蛋殼在 25 mg/L 鎳離子濃度時，吸附率分別達 86.1、53.5 及 50.3 %。而於濃度 200 mg/L 時，分別為 18.9、22.0 及 16.8 %。Mezenner and Bensmaili (2009) 於文獻中指出，以氫氧化鐵結合後之蛋殼吸附磷酸鹽，吸附率隨著初始濃度之增加而下降，磷酸鹽濃度從 2.8 mg/L 上升至 110 mg/L 其吸附率從 95% 下降至 64%。高濃度磷酸鹽時吸附率較低，其推測原因為於一定吸附劑劑量下，總可利用吸附位相等，初始濃度增加則吸附劑對磷酸鹽的移除率隨之下降。Dahiya *et al.* (2008) 以微生物吸附水中之鉛、銅、鎳及鈷，結果亦然。Kalmykova *et al.* (2008) 以泥煤灰吸附水溶液中鎘、銅、鎳、鉛及鋅之研究中亦提出過高的離子密度，會造成可吸附位之飽和，更多之金屬離子無法與可吸附位結合，造成吸附率隨之下降。

#### 八、吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及兩種鍛燒蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗反應時

間為 24 小時，鎳離子濃度為 100 mg/L 之 20 mL 含鎳之水溶液，加入不同劑量之吸附劑，分別為 0.1、0.2、0.4 及 0.8 g，以 100 rpm 與 25°C 水浴震盪，應用以分光光度計測定剩餘濃度，並計算其吸附率。圖 17 為吸附劑劑量 0.1 - 0.8 g 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，於吸附劑劑量 0.1 g 時，未鍛燒蛋殼之吸附率差異不顯著，但鍛燒蛋殼之吸附率達 95% 以上，而未鍛燒之蛋殼吸附劑於 0.2 - 0.8 g 之吸附劑劑量範圍內，吸附率皆以蛋殼為最佳，含膜蛋殼次之，去膜蛋殼最差。含膜蛋殼、蛋殼膜與去膜蛋殼於吸附劑劑量 0.8 g 時，吸附率分別可達 58.2、90.9 與 54.4 %，其吸附率隨吸附劑劑量之增加而增加且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。以蛋殼所製成之碳脛磷灰石吸附水溶液中銅與鎳離子，其吸附能力亦隨吸附劑劑量之增加而上升。Jai *et al.* (2007) 以鍛燒蛋殼吸附綜合性廢水中鉻離子與鎳離子，其吸附能力隨吸附劑劑量之增加而增加。另一文獻指出，以蛋殼填充管柱用以吸附銅離子，其吸附能力隨著蛋殼劑量之增加而增加，作者探討其原因可能為增加吸附劑劑量使總可吸附位增加，致使吸附能力提高

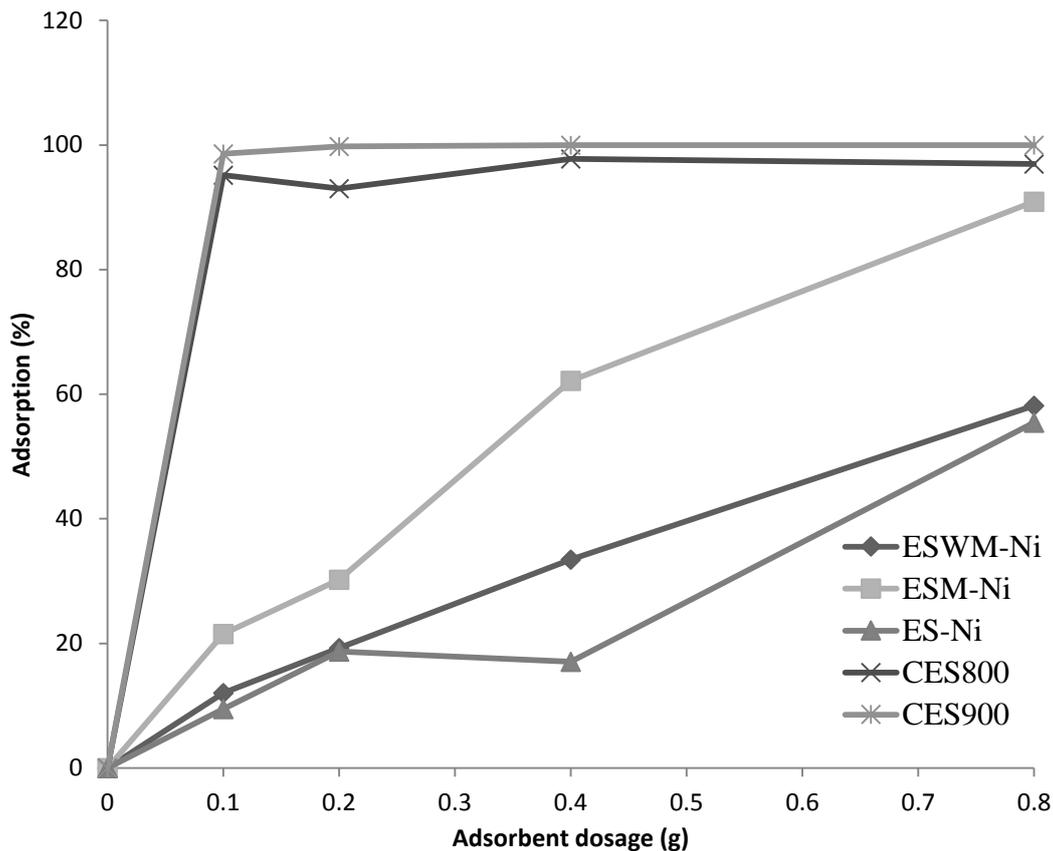


圖 17 吸附劑劑量對各種吸附劑吸附鎳離子之影響。

Figure 17 Effect of adsorbent dosage on the adsorption of nickel ion.

\*Nickel concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours, temperature: 25 °C, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.76.

\*\* ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C; CES900: egg shell calcined at 900 °C.

(Vijayaraghavan *et al.*, 2005)。*Zheng et al.* (2007)以碳羥磷灰石吸附水溶液中銅與鎳離子，研究亦顯示其吸附能力隨吸附劑劑量上升而上升，於劑量 5 g/L 時達到吸附最大值。

#### 九、溫度對含膜蛋殼、蛋殼膜去膜蛋殼及鍛燒蛋殼吸附鎳離子之影響

為探討吸附劑劑量對含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及兩種鍛燒蛋殼吸附水溶液中鎳離子之影響，本試驗反應時間為 24 小時，鎳離子濃度為 100 mg/L 之含鎳之水溶液 20 mL，加入 0.2 g 之吸附劑，以 100 rpm，在不同溫度，分別於 15、25、35 及 45 °C 之環境下水浴震盪，最後以分光光度計測驗剩餘濃度，並計算出吸附率。圖 18 為溫度 15–45 °C 範圍內，含膜蛋殼、蛋殼膜、去膜蛋殼及鍛燒蛋殼對水溶液中鎳離子之吸附能力。結果顯示，鍛燒蛋殼於 15、35 與 45 °C 環境下，皆有 100% 之吸附率，於 25 °C 環境下吸附率皆達 97%。未鍛燒之蛋殼吸附劑於 15 與 25 °C 環境下，以蛋殼膜表現最佳，去膜蛋殼最差且達差異顯著，隨溫度上升含膜蛋殼與去膜蛋殼之吸附率隨之

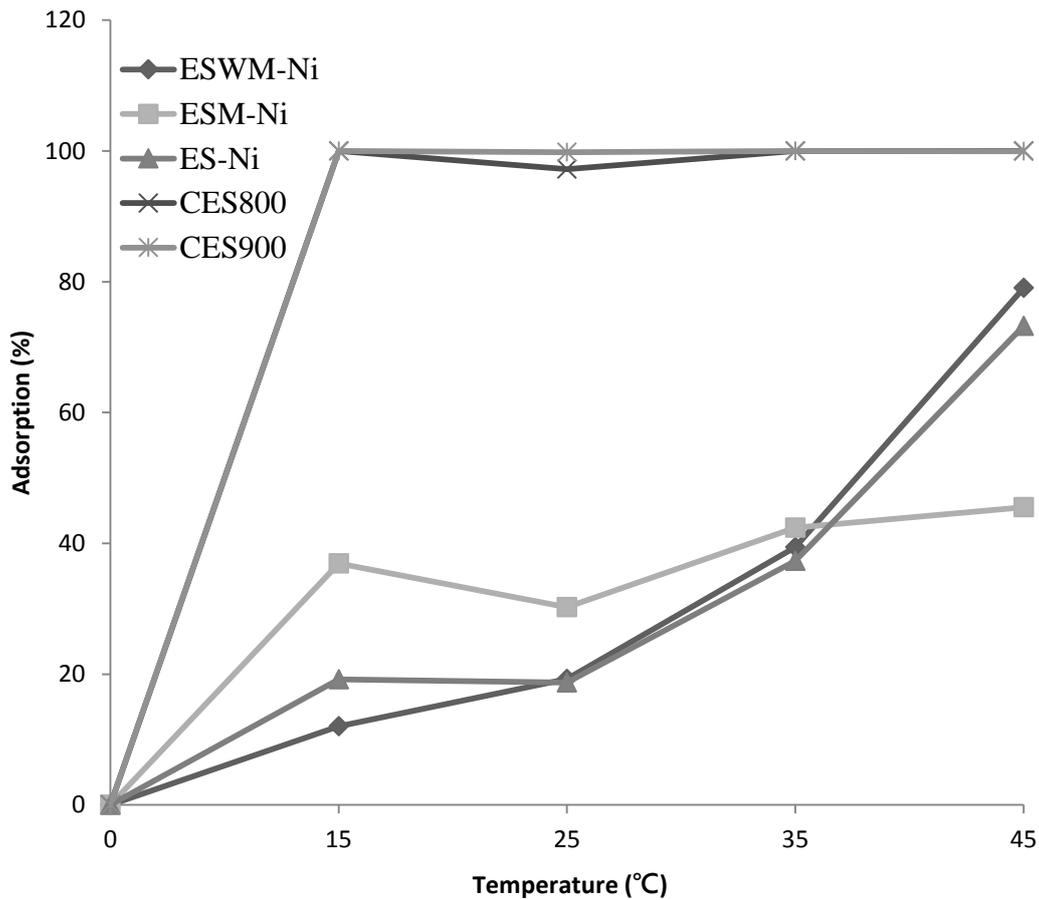


圖 18 溫度對各種吸附劑吸附鎳離子之影響。

Figure 18 Effect of temperature on the adsorption of nickel ion for adsorbents.

\*Nickel concentration: 100 mg/L, reaction time: 24 hours, adsorbent dosage: 0.2 g, and particle size < 0.74 mm (mesh 200), pH 5.76.

\*\*ESWM: egg shell with membrane; ESM: egg shell membrane; ES: egg shell without membrane; CES800: egg shell calcined at 800 °C; CES900: egg shell calcined at 900 °C.

上升，惟蛋殼膜之上升程度不若含膜蛋殼與去膜蛋殼明顯。於 35°C 時，三吸附劑差異不顯著，而在 45°C 時吸附率為含膜蛋殼最佳，蛋殼膜可能係因溫度過高而有變性之虞而顯現最差。含膜蛋殼於 15°C 環境下吸附率為 12.0 %，其吸附率隨溫度上升而上升至 45°C 環境下具最佳吸附率為 79.1 % 且達差異顯著 ( $P < 0.05$ )。溫度對蛋殼膜吸附鎳離子之影響並不大，於 25°C 環境下具最差之吸附率其為 30.3 %，而於 45°C 環境下吸附率最佳，達 45.5 %，但與 35°C 環境下之吸附率無顯著差異。去膜蛋殼吸附率隨溫度上升而上升並達差異顯著 ( $P < 0.05$ )，於 45°C 環境下具最佳吸附率 73.2 %，然 15°C 與 25°C 間吸附率差異不顯著。以氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽其吸附較果隨著溫度之增加而增加，作者表示氫氧化鐵蛋殼吸附磷酸鹽可能為吸熱反應，故其吸附能力隨著溫度之增加而增加，此外文中提及改變溫度亦可能造成磷酸鹽產生沉澱現象 (Mezenner and Bensmaili, 2009)。另一文獻以小麥桿吸附鋅與鎳，結果亦為其吸附能力亦隨溫度之上升而增加 (Doan *et al.*, 2008)。

## VI. 結論

一、於不同時間處理下，未鍛燒之吸附劑對於銀與鎳之吸附率隨吸附時間之增加而增加，但其增加幅度並不大，故反應時間宜選擇三小時以內。

二、未鍛燒之吸附劑對鎳之吸附率皆隨著吸附劑劑量之增加而增加。蛋殼膜吸附能力為未鍛燒之吸附劑中最佳者，當反應時間 24 小時與溫度 25°C 與對鎳之最佳吸附率可達 90.91 % (吸附劑量 0.8 g、鎳離子濃度 100 m/L)。含膜蛋殼於反應時間 24 小時、吸附劑劑量 0.2 g 及離子濃度 100 m/L 對鎳離子吸附率可達 79.1 % (45 °C)，去膜蛋殼則為 73.1 % (45 °C)，含膜蛋殼與去膜蛋殼於多數處理下兩者間差異不顯著。

三、以 800 °C 鍛燒蛋殼為銀離子之水溶液吸附劑之試液添加呈色劑後皆呈藍紫色，與未鍛燒之吸附劑試液之淡粉紅色不同，應該係鍛燒蛋殼之化學成分已由碳酸鈣轉變為氧化鈣之故以鍛燒蛋殼為吸附劑之結果無法測量。

四、以 800 °C 及 900 °C 鍛燒之蛋殼對水溶液中之鎳離子吸附能力優於未鍛燒之吸附劑之鎳離子吸附能力。

## VII. 參考文獻

王明光。2000。環境土壤化學。第 5-6，12頁。五南圖書  
出版股份有限公司。台北市。

王慧雯，2013，蛋殼與蛋殼膜對水溶液中鎳與銀之吸附能  
力。碩士論文。東海大學。

行政院農委會。2013。臺閩地區畜禽及其副產品生產量值。  
畜牧類公務統計報表。

<http://www.coa.gov.tw/view.php?catid=2445605>

行政院環境保護署。2014。地下水污染管制標準。行政院  
環境保護署環署發布法規。

<http://ivy5.epa.gov.tw/docfile/060060.pdf>

李秋瑜、胡中华、蔡巧巧。2004。活性碳纖維吸附水溶液  
中的二價鈣離子。高科技纖維与应用，29(5):6-10。

林慶文。1983。蛋之化學與利用，第1-4，9-17頁。香園  
出版社，台北市。

孙国太、董衍林。2010。蛋壳合成羟基磷灰石。

[http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/  
201008-318.](http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201008-318)

張勝善。1986。蛋品加工學，第21-25，68-78頁。華香園

出版社，台北市。

郭思吟，2009，蛋殼廢棄物吸附水溶液中重金屬之能力。

碩士論文。東海大學。

程永华、闫永胜、王智博、徐婉珍。2005。壳聚糖高效吸附处理含镉废水的研究。华中科技大学学报，22(4):51-53。

楊竹茂、張藍文、藍毓鈞。2003。蛋殼膜粉與其他吸附劑對巴拉刈吸附移除之體外研究。嘉南學報，29:77-86。

董守安。2006。現代貴金屬分析，第3，13，16，90頁。  
化學工業出版社，北京。

An, H. K., B. Y. Park, and D.S. Kim. 2001. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. Wat. Res. 35:3551-3556.

Arami, M., N. Y. Limaee, and N. M. Mahmoodi. 2008. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. Chem. Eng. J., 139:2-10.

Babel, S., and T. A. Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a

review. *J. Hazard. Mater.* B97:219-243.

Bailey, S. E., T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian.

1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33:2469-2479.

Berkeley, R. C. W. 1979. Chitin, chitosan and their

degradative enzymes. In *Microbial Polysaccharides*, eds.

R. C.W. Berkeley, C. W. Gooday and D. C. Elwood,

Academic Press. New York. 205-236.

Cempel, M., and G. Nickel. 2006. Nickel: a review of its

sources and environmental toxicology. *Pol. J. Environ.*

*Stud.* 15(3):375-382.

Cervera, M. L., M. C. Arnal, and M.D.L. Guardia.

2003. Removal of heavy metals by using adsorption on

alumina or chitosan. *Anal. Bioanalytical*

*Chem.* 375:820-825.

Cho, H., D. Oh, and K. Kim. 2005. A study on removal

characteristics of heavy metals from aqueous solution

by fly ash. *J. Hazard. Mater.* B127:187-195.

Dahiya, S., R.M. Tripathi, and A.G. Hegde. 2008.

Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass. *J. Hazard. Mater.* 150(2):376-386.

Doan, H.D. A., Lohi, V.B.H. Dang, and T. Dang-Vu. 2008. Removal of  $Zn^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  by adsorption in a fixed bed of wheat straw. *Process Saf. Environ.* 86: 259-267.

Elena, M., M. R. Alexandre, and M. C. Andea. 2002. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 36:1625-1629.

Ewecharoen, A., P. Thiravetyan, E. Wendel, and H. Bertagnolli. 2009. Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 17:335-339.

Guo, X., S. Zhang, and X. Shan. 2007. Adsorption of metal ions on lignin. *J. Hazard. Mater.* 1-9.

Ha, Y. W., M. J. Son, K. S. Yun, and Yeong Shik Kim. 2007. Relationship between eggshell strength and keratansulfate of eggshell membranes. *Comp. Biochem. Physiol. A: Physiol.* 147:1109-1115.

- Halttunen, T., S. Salminen, and R. Tahvonen. 2007. Rapid removal of lead and cadmium from water by specific lactic acid bacteria. *Int. J. Food Microbiol.* 114:30-35.
- Hernández -Montoya, V., L. A. Ramirez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, and M.A. Montes-Moran. 2012. Optimizing the removal of fluoride from water using new carbons obtained by modification of nut shell with a calcium solution from egg shell. *Biochem. Eng. J.* 62:1-7.
- Huang, C., Y. C. Chung, and M. R. Liou. 1996. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer. *J. Hazard. Mater.* 45:265-277.
- Huo, H., H. Su, and T. Tan. 2009. Adsorption of Ag<sup>+</sup> by a surface molecular-imprinted biosorbent. *Biochem. Eng. J.* 150:139-144.
- Ishikawa, S., K. Suyama, and I. Satoh. 1999. Biosorption of actinides from dilute waste actinide solution by egg-shell membrane. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 77-79:521-533.

- Ishikawa, S. I., K. Sutma, K. Arihara, and M. Itoh. 2002.  
Selective recovery of uranium and thorium ions from dilute aqueous solutions by animal biopolymers. *Biol. Trace Elem. Res.* 86:227-236.
- Ishikawa, S. I., K. Suyama, K. Arihara, and M. Itoh. 2002.  
Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane. *Biores. Technol.* 81:201-206.
- Jai, P. H., J. S. Wook, Y. J. Kyu, K. B. Gil, and L. S. Mok. 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell. *J. Environment Sci.* 19:1436-1441.
- Kalmykova, Y., A. M. Stromvall, and B. M. Steenari. 2008.  
Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. *J Hazard Mater.* 152(2):885-891.
- Kapoor, A., and T. Viraraghavan. 1996. Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. *J. Environ. Eng.* 122(3):243–244.
- Kobyas, M., E. Demirbas, E. Senturk, and M. Ince. 2005.

Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions  
by activated carbon prepared from apricot stone.

Bioresour. Technol. 96 :1518-1521.

Köse, T. E., and B. Kıvanç. 2011. Adsorption of phosphate  
from aqueous solutions using calcined waste eggshell.

Chem. Eng. J. 178: 34-39.

Kupittayanant, S., P. Kupittayanant, and C. Suwannachat.

2009. Mechanisms of uterine contractility in laying hens.

Anim. Reprod. Sci.115:215-224.

Leppert, D. 1990. Heavy metal sorption with clinoptilolite  
zeolite: alternatives for treating contaminated soil and  
water. Mining Eng. 42(6):604-608.

Ma, L. Q. 1996. Factors influencing the effectiveness and  
stability of aqueous lead immobilization by

hydroxylapatite. J. Environ. Qual. 25:1420-1429.

Mann, K., J. Gautron, Y. Nys, M. D. McKee, T. Bajari, W. J.

Schneider, and M. T. Hincke. 2003. Disulfide-linked

heterodimeric clusterin is a component of the

chickeneggshell matrix and egg white. Matrix Biol.

22:397-407.

Masri, M. S., F. W. Reuter, and M. Friedman. 1974. Binding of metal cations by natural substances. *J. Appl. Polymer Sci.* 18:675-681.

Matheickal, J. T., and Q. Yu. 1997. Biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*. *Miner. Eng.* 10(9):947-957.

Mezenner, N. Y., and A. Bensmaili. 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem. Eng. J.* 147:81-96.

Misra, R. K., S.K. Jain, and P. K. Khatri. 2011. Iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for adsorptive removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from their aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 185:1508-1512.

Morgan, I. J., R. P. Henryb, and C. M. Wood. 1997. The mechanism of acute silver nitrate toxicity in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) is inhibition of gill Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> transport. *Aquat. Toxicol.* 38:145-163.

- Naseem, R., and S.S. Tahir. 2001. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.* 35:3982-3986.
- Nesheim, M. C., R. E. Austic and L. E. Card. 1979. Poultry production. 12th ed., pp. 275-284. Lea and Febiger, Pennsylvania.
- Nys, Y., J. Gautron, J. M. Garcia-Ruiz, and M. T. Hincke. 2004. Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins. *Comptes Rendus Palevol.* 3:549-562.
- Ok, Y.S., J.E. Yang, Y.S. Zhang, S.J. Kim, and D.Y. Chung. 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *J. Hazard Mater.* 147:91-96.
- Prabakaran, K., and S. Rajeswari. 2009. Spectroscopic investigations on the synthesis of nano-hydroxyapatite from calcined eggshell by hydrothermal method using cationic surfactant as template. *Spectrochimica Acta Part A.* 74.5: 1127-1134.
- Raju, T., S. J. Chung, and I. S. Moon. 2009. Electrochemical

recovery of silver from waste aqueous Ag(I)/Ag(II)  
redox mediatorsolution used in mediated electro  
oxidation process. Korean J. Chem. Eng. 26:  
1053-1057.

Randall, J. M., R. L. Bermann, V. Garrett, and A.C. Jr. Waiss.  
1974. Use of bark to remove heavy metal ions waste  
solution. Forest Prod. J. 24(9):80-84.

Rivera, E. M., M. Araiza, W. Brostow, V. M. Castano, J. R.  
Dias-Estrada, R. Hernandez, and J. R. Rodriguez. 1999.  
Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. Mater. Lett.  
41:128-134.

Rorrer, G. L., T. Y. Hsien, and J. D. Way. 1993. Synthesis of  
porous-magnetic chitosan beads for removal of  
cad-mium ions from waste water. Ind. Eng. Chem. Res.  
32:2170-2178.

Roy, D. M, and J. C. Elliot. 1969. Synthesis and  
characterization of carbonate hydroxyapatite. Calcified  
Tissue Int. 3:293-298.

Shu, Z.N., C. H. Xlong, and X. Wang. 2006. Adsorption

behavior and mechanism of amino methylene  
phosphonic acid resin for Ag(I).T. Nonferr. Metal. Soc.  
16:700-704.

Srivastava, V. I., D. Mall, and I. M. Mishra. 2009.

Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II)  
metal ions from aqueous solution onto rice husk ash.  
Chem. Eng. Process. 48:370-379.

Suyama, K., Y. Fukazawa, and Y. Umetsu. 1994. A new  
biomaterial, hen egg shell membrane, to eliminate heavy  
metal ion from their dilute waste solution. Appl.  
Biochem. and Biotechnol. 45-46:871-879.

Takeuchi, Y., and H. Arai. 1990. Removal of coexisting  $Pb^{2+}$ ,  
 $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from water by addition of  
hydroxyl-apatite powder. Chem. Eng. Jpn. 23:75-80.

Tsai, W. T., J. M. Yang, C. W. Lai, Y. H. Cheng, C. C. Lin,  
and C. W. Yeh. 2006. Characterization and adsorption  
properties of eggshells and eggshell membrane.  
Bioresour. Technol. 97:488-493.

Tsai, W.T., K. J. Hsien, H. C. Hsu, C. M. Lin, K. Y. Lin, and

- C. H. Chiu. 2008. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 99:1623-1629.
- U.S. Public Health Service (PHS), 1990. Toxicological profile for silver. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. pp.3
- Vijayaraghavan, K., J. Jegan, K. Palanivelu, and M. Velan. 2005. Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Miner. Eng.* 18:545-547.
- Volesky, B. 1990. *Biosorption of Heavy Metals*, 1st ed., pp.7-43. CRC Press, Boston.
- Wei, Z., C. Xu, and B. Li. 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 100:2883-2885.
- Witoon, T. 2011. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO<sub>2</sub> sorbent. *Ceram. Int.* 37(8): 3291-3298.
- Xie, J. Z., C. Hsiao-Lung, and J. J. Kilbane. 1996. Removal

and recovery of metal ions from wastewater using biosorbents and chemically modified biosorbents.

Bioresour. Rechnol. 57(2):127-136.

Xinjian, H., X. Jianjun, L. Zuo, W. Yu, C. Qing, H. Kai, H.

Xinqiang, and Z. Huiying. 2009. Progress of Adsorption Properties of Heavy Metals for Lignin and its Derivatives J. Guangdong Chemical Industry. 10:81-83.

Yang, S., J. Li, D. Shao, J. Hu, and X. Wang. 2009.

Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. J. Hazard. Mater. 166:109-116.

Yang, T. C., and R. R. Zall. 1984. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23:168:172.

Yeddou, N., and A. Bensmaili. 2007. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. Desalination 206:127-134.

Yoo, S., J. S. Hsieh, P. Zou, and J. Kokoszka. 2009.

Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper.

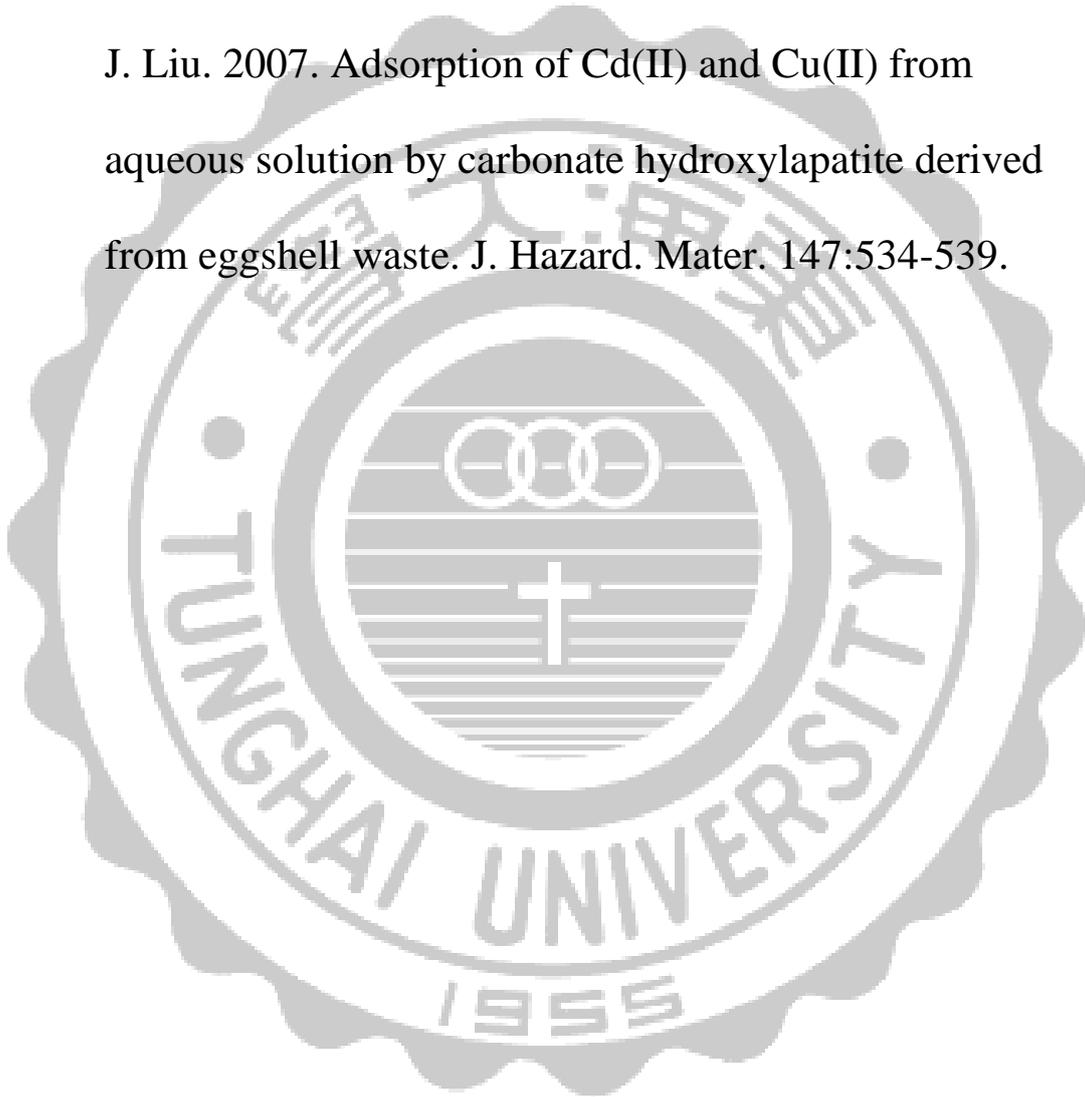
Bioresour. Technol. 100:6416-6421.

Zheng, W., X. Li, Q. Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang, and

J. Liu. 2007. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from

aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived

from eggshell waste. J. Hazard. Mater. 147:534-539.



## VIII. ABSTRACT

Industrial wastewater containing heavy metals can become a serious environmental pollutant if not treated appropriately. Conventional treatment to remove toxic heavy metals can be expensive and may generate large amounts of toxic sludge. Regenerated natural wastes such as eggshells and eggshell membrane which are easily available, inexpensive, biodegradable, and have high adsorbability, can act as promising 'green' alternatives to remove heavy metal pollutants from wastewater. Here, we studied the adsorption capacity of eggshells with membrane (ESWM), eggshell membrane (ESM), eggshells (ES) and 800 or 900°C calcined shell egg (CES) for the removal of silver and nickel ions in synthetic wastewater. Reaction time (0 to 72 hr), metal ion concentration (25 to 200 mg/L), adsorbent dosage (0.1 to 0.8 g/20 mL), and temperature (15°C to 45°C) were evaluated. Post-treatment silver and nickel concentrations were later analyzed using a spectrophotometer. Our results indicated increased removal of silver and nickel ions with increased

adsorbent (all three ESWM, ESM, and ES) dosage, whereas the removal of silver and nickel ion decreased with increasing initial metal concentration. Among ESWM, ESM, and ES, ESM has the highest removal capacity and was the best adsorbent. Approximately 100% of silver ions (25 mg/L) could be removed by 0.2 g of ESM at 25°C and 24 hr. On the other hand, 0.8 g of ESM could remove 90.91% , 0.1 g of CES800 and CES900 could remove approximately 100% of nickel ions (100 mg/L) at 25°C and 3 hr. There was no difference in the adsorbability of ES and ESWM on silver and nickel ions. Calcined egg shell could not be determined by this method cause of color interference. In summary, all adsorbents, ESWM, ES, ESM and CES, can remove heavy metal ions from aqueous solution, with ESM on silver and nickel ions and CES on nickel ions having the highest efficiency. Hence, eggshell and its derivatives can be promising ‘green’ adsorbent materials for treating wastewater containing silver and nickel ions.

## IX. 作者小傳

作者張凱婷，台灣省台中市人，於民國 78 年 3 月 24 日出生，先後畢業於台中市篤行國小，光明國中，私立僑泰中學高中部，台中市東海大學畜產與生物科技系，於民國 100 年畢業同年考上東海大學畜產與生物科技系研究所。追隨恩師 周繼發博士，研習畜產品化學、乳品、蛋品加工及儀器分析等專業學科。學習如何利用基礎理論實際應用於畜產品加工上，以冀提升畜產副產品產值，增加經濟效應。在學期間不斷接受嚴謹邏輯思考及表達能力之訓練，學習到對事物之組織能力與人際關係拓展。承蒙恩師之悉心指導與栽培，順利於民國 104 年，6 月完成此論文。

## X. 附錄

張凱婷、周繼發。2014。鍛燒廢棄蛋殼之製備與其應用。中國畜牧學會會誌，43(增):348。

