臺灣二 OO 四年國際科學展覽會

科　　別：環境科學科

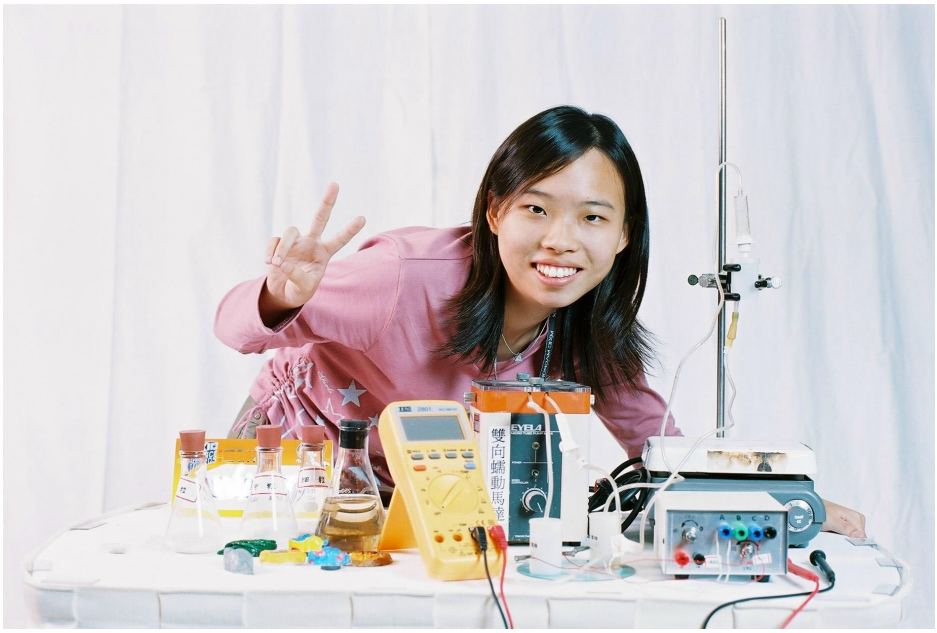
作品名稱：終結保麗龍污染！
---利用保麗龍廢棄物處理重金屬廢水之研究

得獎獎項：環境科學科第一名
美國第五十五屆國際科技展覽會正選代表
英特爾環境健康與安全獎第一名

學　　校：國立高雄師範大學附屬高級中學

作　　者：鄭玉辰

作 者 簡 介



我的名字叫鄭玉辰，高師大附中高二的學生。科學真是一件有趣的事，或許是因爲我不喜歡背東西，在科學的世界裡，我不用死記，靠著一雙手從實驗裡驗證道理，也從科學實驗裡窺探自然現象的奧秘；也或許是因爲爸爸媽媽都是化學老師的關係，從小耳濡目染，使我對科學充滿興趣！科學，就像一種挑戰。不諱言的，認真做好實驗不是一件輕鬆且容易的事，往往實驗結果不如預期，卻苦思不出原因；或是實驗操作中遇到瓶頸，卻不知如何克服……，甚至因遇到困難而沮喪，但也會因得到漂亮的結果而欣喜！仔細回想所做過的種種，雖然辛苦，但從實驗中，真的學到好多東西，不僅是科學上的，還有電腦甚至英語能力，真是收穫良多！

終結保麗龍污染！

---利用保麗龍廢棄物處理重金屬廢水之研究

壹、 摘要

中文摘要

保麗龍(EPS)由於無法分解一直是環境保護的嚴重困擾。本研究是將保麗龍改質爲陽離子交換樹脂(我們稱爲"保麗龍膠(EPSR)")，藉以吸附重金屬廢水中的銅離子。研究內容包括：保麗龍膠之特性、吸附銅離子之最佳條件、保麗龍膠之再利用及最終產物之固化，企圖提供一個解決保麗龍汙染之整套方案。

我們採用五種日常生活中常見的保麗龍廢棄物進行測試。首先將它們依下列程序處理：丙酮溶解→硬化→打碎→與濃硫酸共煮三小時→浸於 50%硫酸溶液中→沖洗→以水浸泡，將廢棄保麗龍磺酸化爲保麗龍膠。在這五種保麗龍膠之中，5 號膠(由一般家電之保麗龍襯墊所製成)具有最佳之磺酸化比例(莫耳分率)、吸附量及吸附速率。經檢測保麗龍膠的特性之後，發現保麗龍膠爲多孔物質，具有－SO_3H 的官能基，吸附的模式是先進行化學吸附，高濃度時兼具物理吸附。

保麗龍膠對銅離子的吸附研究是以一個自動化之差動電壓檢測器進行監測，同時用電腦精確的擷取數據。保麗龍膠達到吸附銅離子的最佳條件依次爲：使用細粒的 5 號保麗龍膠、銅離子溶液的濃度爲 50 ppm、操作溫度爲 10 ^oC、廢水的流速爲每分鐘爲 5 c.c.、以及 pH 值約爲 4.30。多次吸附確可將金屬離子幾乎完全去除。在一次初步測試中，我們成功地將三個自製的微型保麗龍膠儲存槽串聯，進行管柱式的多次吸附，使得高吸附率時間可以維持 3.5 小時以上。

保麗龍膠達到飽和吸收後，我們再將保麗龍廢膠與由硫酸廢液和碳酸鈣製得的硫酸鈣混合，製成黏土，可以製作造型磁鐵、分子模型等物品，達成最終產物之廢物利用，完成廢棄保麗龍再利用之完整方案。

Abstract

EPS waste is a severe problem for environment due to its non-dissolvability. This research proposed a method to transfer the EPS waste to cation exchange resin, designate as EPS rubber (EPSR), which could absorb Cu-ion in wastewater. The study included the character of the EPSR, the optimal conditions for Cu-ion absorption, the reusability of the EPSR and the solidification of the final production, trying to terminate the pollution of EPS waste.

Five different EPS wastes were tested. They were processed as following: solved with acetone => hardening => smashing => boiling with sulfuric acid for three hours => soaking in 50% sulfuric acid solution => rinsing => soaking with water. Then the EPS were sulfonic acidified as EPSR. Among these five EPSR, EPSR-e, which was obtained from the EPS usually used for the pad of electric appliances, exhibited the best sulfonated ratio (in mole), adsorption quantity and adsorption rate. EPSR has a porous structure with a $-SO_3H$ functional group. The mechanism of adsorption is the chemical adsorption with a physical adsorption at high concentration.

The Cu-ion saturating adsorption was investigated with a automatical differential-voltage detector, enabling the data to be precisely acquired by a computer. The optimal conditions for Cu-ion adsorption were employing fine EPSR-e particles, a Cu-ionic solution of 50 ppm in concentration, a flow rate of 5 c.c. per minute and a pH of about 4.30 at 10 ^{o}C. Multiple adsorptions could remove Cu-ions almost completely. In a preliminary test, three EPSR-e absorption cells were seriated as a column, achieving a high-absorption condition to be maintained for more than three and a half hours.

After the adsorption was saturated, the final production were mixed with calcium sulfate obtained form the earlier sulfuric acid waste solution to become the clay, acomplishing a total solution for EPS waste reuse.

貳、簡介

保麗龍(EPS)給我們的印象是所謂的『萬年垃圾』，對環境的污染不僅嚴重且時間久遠，因此我想有沒有方法可以讓保麗龍搖身一變成爲有用的東西。在與老師討論後，得知保麗龍的成分與濾水器中陽離子交換樹脂的成分接近，再加上實驗室張阿姨對學長學姊們實驗用完的重金屬離子廢水的處理，十分頭疼，於是我們希望能將保麗龍轉變成類似陽離子交換樹脂的東西，用來吸附水中有害的金屬離子。

幾年前，高雄縣二仁溪曾爆發過「綠牡蠣事件」，近年來分別在 90 年 9 月屏東的銅木瓜事件與 91 年 2 月的台灣新聞報與中國時報均報導有關銅毒害與實驗室廢水難處理的問題，可見金屬廢水污染問題的嚴重性。但是之前利用碘滴定測定吸附能力的方法，非常繁瑣及枯燥，讓我對這個研究裹足不前，因此積極尋找另一個便利且有效的方法，結合電路利用相對電位的變化來檢測保麗龍膠對銅離子廢水的處理效果，目前我們更藉由數位電表連結電腦，直接擷取數據，將整個系統更加自動化。

傳統的離子交換樹脂都是球狀顆粒，沒有從保麗龍再造來製得，四年來，我們成功地將回收的保麗龍再製成可以吸附銅離子的保麗龍膠(EPSR)，它的形狀類似半透明、不規則形狀的「仙草蜜」，與市售的離子交換樹脂在外觀上非常的不一樣，但卻一樣可以吸附金屬離子，尤其在微量濃度下，吸附效果更是不錯；本年度我將廢保麗龍的種類擴大爲 5 種，以尋找有最佳吸附銅離子效果的保麗龍膠。同時將「相對電位檢測」方法利用數位電錶與電腦連結，採取自動擷取數據的方法進行實驗，除了較精準外，操作也更方便。今年，我們利用自製的微型保麗龍膠儲存槽串聯成管柱狀的分次吸附效果更是驚人！

本研究分爲三大部分，探討不同來源的廢保麗龍製成離子交換樹脂後之特性，及對重金屬離子吸附的最佳條件，最後還能有效地終結廢保麗龍膠：

1-1 保麗龍膠特性的探討—

1. 以偏光顯微鏡拍攝磺酸化前後之保麗龍其外表結構。
2. 以紅外線光譜儀測分子結構，以確定能將保麗龍改質，形成吸附的活性端－SO_3H。
3. 以酸鹼滴定法檢測保麗龍膠磺酸化比例(莫耳分率)，發現不同種類的保麗龍，磺酸化比例也不同，其中以 5 號膠的磺酸化莫耳分率最高。
4. 做吸附等溫線以決定保麗龍膠吸附銅離子的類型。
5. 這一部分我們發現，磺酸化比例的高低與對銅離子的吸附量及吸附速率息息相關。

1-2 保麗龍膠最佳的吸附條件—

由於第一部分的實驗確定保麗龍可以磺酸化爲陽離子交換樹脂，也分析出最佳磺酸化比例的保麗龍膠試樣，因此這單元進一步尋找保麗龍膠最佳的吸附條件。

1. 比較不同種類的保麗龍膠其吸附效果，與其磺酸化結果作對照。
2. 保麗龍膠顆粒大小對吸附效能的比較：以「碘滴定法(浸泡式)」、「相對電位檢測法(流動式)」檢測其吸附能力，並做對照。
3. 不同濃度的銅離子廢水處理效能的比較：我們發現，相對電位檢測法，不僅可知保麗龍膠何時吸附達飽和，且今年藉數位電錶與電腦連結後，既精準又方便，所以以下實驗我們主要都以自動化的相對電位檢測法來操作。
4. 銅離子廢水的流速對廢水處理效能之比較。
5. 廢水的 pH 值對保麗龍膠吸附效能的影響。
6. 溫度對保麗龍膠吸附效能的影響。
7. 保麗龍膠分次吸附溶液中銅離子的測定：以自製的微型保麗龍膠放置槽數個串聯，比較其吸附銅離子的效果。我們驚訝地發現，管柱式的串聯吸附，不僅有分次吸附的效果，且只要一點點的乾膠即有十分驚人的長時間高效能吸附。

1-3　保麗龍膠的再處理

由於在第二部分的實驗產生了許多吸附達飽和的廢棄保麗龍膠，因此我們進行了保麗龍膠的再處理。

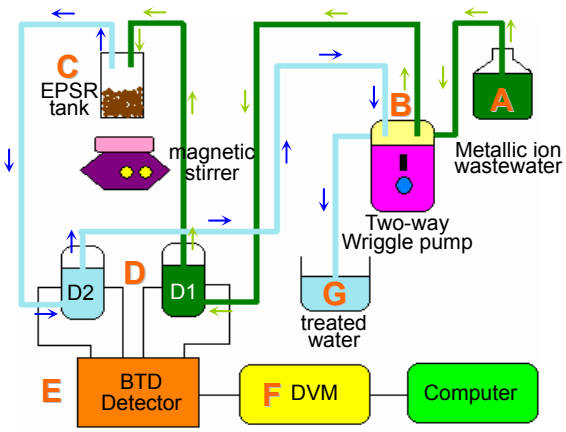
1. 保麗龍膠再生能力的探討：氫型的保麗龍膠用 5%鹽酸溶液浸泡，以「碘滴定法」比較一次再生與二次再生的吸附力。並以「相對電位檢測法」比較再生次數對銅離子吸附的能力的差異。
2. 廢保麗龍膠做成塑土的試驗：參考紙黏土的做法，將廢保麗龍膠結合利用硫酸廢液與碳酸鈣製得的硫酸鈣做成可愛的「造型磁鐵」與分子模型，一併終結保麗龍與硫酸廢液再污染的問題。

叁、實驗系統及方法

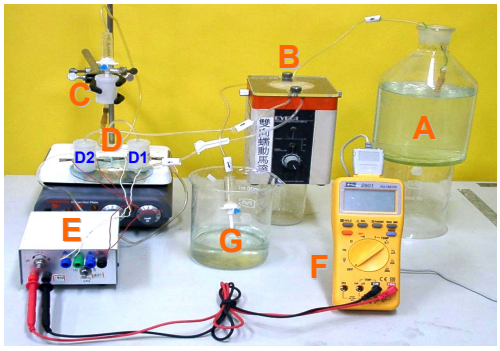
在這一章中我們分四個小節，分別介紹我們實驗系統、實驗原理、實驗器材與藥品及實驗步驟。

3-1　實驗系統

圖 3-1 爲我們所用的實驗系統示意圖，和過去的碘滴定法比起來有兩個特點：第一個是操作簡便；其次是藉由兩微型電解槽的相對電位降到 0，可知保麗龍膠的吸附已達飽和，必須再換入新膠。



(1a) 示意圖

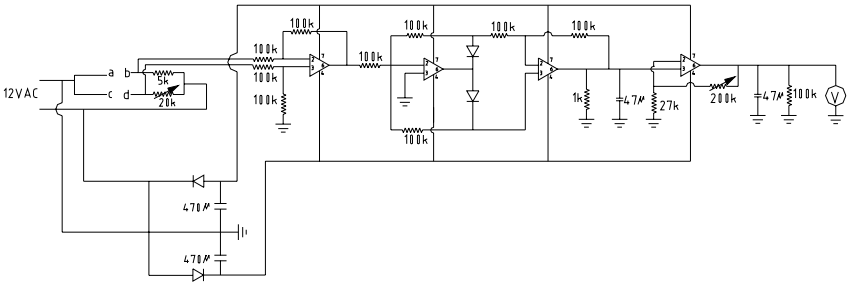


(1b) 實驗裝置
A: 廢水入口, B: 雙向蠕動馬達,
C: EPSR 儲存槽,
D: 電解槽 (D1, D2), E: BTD 指示器, F: 數位化電位計 (DVM), G: 處理過的水

圖 3-1　「相對電位檢測法」系統裝置圖

我們的實驗系統可分爲相對電位檢測器與濃度檢測器兩部分。

1. 相對電位檢測器：包含一個『指示器』電路板、兩個微型電解槽、一個保麗龍膠(吸附劑)儲存槽及一個雙向蠕動幫浦。
2. 『指示器』電路板：電路圖如下----



(1) 利用兩微型電解槽 A 及 B，以檢驗金屬廢水進水口與出水口的導電度。如上圖 a、b 及 c、d。

(2) 以電阻、可變電阻、二極體、電容器、變壓器、IC741 等零件，組成可放大訊號、消除輸入電極信號雜訊的電位指示器。

3. 運算放大器：主要由四個 IC 晶片(741)組成，利用晶片比較兩電流之電壓值，讀出放大後的電壓，再經比較、放大、比較、放大，直到通過四晶片後的放大值，可利用 15V 的伏特計，讀出正值的電壓數。(電路通電後須保持單向，以方便讀取正值。)
4. 當微型電解槽 A 中裝滿標準液時，伏特計讀數標定爲 14；而當微型電解槽 A 與 B 都裝滿標準液時，伏特計讀數標定爲 0(此過程我們稱爲「校正」)。相對地，在實驗過程中，伏特計讀數愈大，表示 A、B 兩微型電解槽內的離子濃度差愈大，保麗龍膠的吸附效果愈好。
5. 雙向蠕動幫浦：有 10 個刻度的轉速調整，最大流速爲 10ml/分，幫浦馬達一轉動，溶液可同時一進一出。我們因爲馬達流速不大，所以本實驗只控制在刻度 6(流速 5ml/分)及刻度 10(流速 10ml/分)上操作。
6. 保麗龍膠(吸附劑)儲存槽：以底片盒改裝，上爲廢水入口，下爲吸附後廢水出口，內襯絲襪以防止保麗龍膠被抽出(見下附圖)。





金屬廢水由上滴入後，累積約至底片盒的八分滿時即由襯有絲襪的細管導出(上圖左)，再由底片盒的下方流出(上圖中)，這樣的儲存槽也可以串連起來進行「分次吸附」(如上圖右)，十分方便。

7. 濃度檢測器：這是 SP-870 的光度比色計，可以選取有顏色的金屬離子，如在 Cu^{2+}溶液中加入過量氨水形成銅氨錯離子(深藍色)以加深色度，先選取好金屬離子的吸收波長(Cu^{2+}：581nm)，利用標準液與溶劑設定好儀器，再利用待測液與標準溶液之色差比較出待測液之濃度。

3-2 碘滴定法之原理

以「碘滴定法」檢測硫酸銅溶液中銅離子的含量，其原理如下：

在微酸性溶液中，如有過量 I^-存在，會與 Cu^{2+}反應：　$2Cu^{2+}+4I^-\rightarrow 2CuI+I_2$

產生的碘(I_2)用澱粉爲指示劑，以 0.1M 硫代硫酸鈉($Na_2S_2O_3$)滴定：

$$I_2+2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI+Na_2S_4O_6$$

由 $Na_2S_2O_3$ 的消耗量算出參與反應的 $Na_2S_2O_3$ 莫耳數，繼而分別求出 I_2 及 Cu^{2+}的莫耳數。

3-3 印證保麗龍是否磺酸化之原理

磺酸化後的保麗龍爲 $-(C_8H_7SO_3H)_n-$ (單體式量爲184)，其中 $-SO_3H$爲強酸基。五種樣品均取等質量的乾膠，浸泡以等體積的去離子水，完全泡開後，以酚酞爲指示劑，用標定過的$NaOH_{(aq)}$進行滴定。

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$\because\ OH^-\ mol = H^+\ mol = C_8H_7SO_3H\ mol$$

1. 0.01M 氫氧化鈉標準液濃度標定：
   (1) 粗秤 1.0～2.0 g 左右對苯二甲酸氫鉀(potassium acid phthalate，KHP，$KC_6H_4COOCOOH$)，於 105℃乾燥 3 hr，置乾燥器中冷卻。
   (2) 精稱 0.3～0.4 g KHP 三份，分別置 250 mL 錐形瓶中，各加 50 mL 蒸餾水，微熱，使其完全溶解，冷卻之。
   (3) 滴入 1%酚酞(phenolphthalein，PP)指示劑 2 滴。
   (4) 用 0.01N 氫氧化鈉(NaOH)標準溶液滴定至呈淡粉紅色爲止。

➔ NaOH 標準溶液之實際濃度(M)=(1000 X KHP g 量)/(NaOH 標準溶液滴定 mL 量 x204.2)

2. 保麗龍磺酸化比例(莫耳分率)的計算：
   取 0.08g 乾膠[含磺酸化聚苯乙烯($C_8H_7SO_3H$，M＝184)及未磺酸化聚苯乙烯(C_8H_8，M＝104)]，經處理後以 0.00978M(標定過)的 $NaOH_{(aq)}$滴定，設使用 $NaOH_{(aq)}$ V ml，則

$$NaOH\ mol = 0.00978 \times V \times 10^{-3} = \text{磺酸化聚苯乙烯 mol} = \frac{0.08x}{80x+104}$$

   【註】(1) x 爲保麗龍磺酸化的莫耳分率
   (2)80x+104 爲保麗龍乾膠的平均分子量
   平均分子量＝184x+104(1－x)＝80x+104

3-4 實驗藥品及器材

【藥品】

保麗龍	丙酮	乙酸乙酯	濃硫酸	蒸餾水	溴化鉀	氫氧化鈉
硫酸銅	碘化鉀	硫代硫酸鈉	硫氰化鉀	澱粉	去離子水	酚酞

【器材】

A .保麗龍膠的製備部分：

研磨機(台中榮聰鐵工廠)	三頸燒瓶(500ml)
離心機(KUBOTA 2010)	磁攪拌器
電子天平	濾網(孔隙分別爲 2×2mm 與 1×1mm)

B .指示器部分：

麵包板	二極體	電阻(1K，5.1K，27K，100K)	微型電解槽(自製)
蠕動馬達(雙向)	接地線	可變電阻(20K，200K)	伏特計
變壓器(12V)	IC741	電容器(16V 47 μ 、470 μ)	

C .保麗龍膠吸附部分：

pH 儀	SP-870 分光光度計	電腦	熱熔槍
紅外線光譜儀(Nicolet)	偏光顯微鏡(Nikon)	底片盒	
恆溫槽(Wlsoom BC-2)	數位電表(TES-2801)	點滴線	

3-5 實驗步驟

1. 保麗龍磺酸化：
   於一三頸燒瓶中，先插入一溫度計及冷凝管，再倒入 150mL 的濃硫酸，加熱至約 80~90℃時，倒入 20g 保麗龍碎粒，此時溫度會急速上升，維持 100℃，持續加熱三小時。
   待冷後，取一燒杯內裝入 50%的硫酸溶液約 500mL，將三頸燒瓶中之產物放入，冷卻後，以蒸餾水充分洗淨並浸泡，直至產物完全分散於水中爲止。
2. 印證碘滴定法可以檢測溶液中銅離子的含量：

(1) 配製 0.08M 的硫酸銅溶液待用，此爲標準液。
(2) 取 25mL 標準液，加入 10mL 6M 醋酸及 3g KI。
(3) 以離心機先將產生的沉澱與上層溶液分離。
(4) 取上層溶液以 0.1M 的硫代硫酸鈉溶液滴定至碘的顏色剛要消失時，加入 1.5mL 澱粉液及 2g KSCN，繼續滴定至藍色消失至少 15 秒鐘，紀錄硫代硫酸鈉的體積。

3. 印證「指示器」可以作爲檢測保麗龍膠有否吸附金屬離子效能的工具：
將指示器電路裝配妥當，藉兩個微型電解槽，比較入水口及出水口因離子濃度的差異顯示出的相對電位差。

4. 保麗龍碎粒磺酸化的印證：
(1) 依偏光顯微鏡的操作方法，分別拍攝保麗龍各樣品磺酸化前的碎粒、磺酸化後的乾膠與濕膠之顯爲照片，比較磺酸化前後之差異。
(2) 以 IR 測其分子結構：
①先將 $KBr_{(s)}$利用瑪瑙研缽磨至 5 μm 的粉末，加壓打成薄片；再取保麗龍碎粒與 $KBr_{(s)}$ 以質量比 1：50 混合，利用瑪瑙研缽磨至 5 μm 的粉末，也加壓打成薄片，將這兩個薄片均置入 IR 光譜儀中測定，消去 $KBr_{(s)}$的背景值，即得樣品之 IR 圖譜。
②將烘乾的保麗龍乾膠取出最薄的部分，製成薄片，置入 IR 光譜儀中測定，即得保麗龍膠的 IR 圖譜。
(3) 以酸鹼滴定法測保麗龍磺酸化的比例(莫耳分率)：取保麗龍濕膠充分以去離子水沖洗爲中性，將五種樣品取約等質量，用相同溫度、相同時間烘乾，盡可能讓乾燥程度相同；然後各種乾膠均取 0.08g，以 50ml 的去離子水完全泡開後，用標定過的 $NaOH_{(aq)}$ 滴定，用酚酞爲指示劑，直到溶液變爲粉紅色 30 秒不褪色爲止，記下 $NaOH_{(aq)}$消耗的體積。
(4) 吸附等溫線：分別將 100ppm、200ppm、300ppm、400ppm、500ppm、1000ppm、1500ppm、2000ppm、2500ppm、3000ppm、3500ppm、4000ppm、5000ppm 的硫酸銅溶液各 100ml 置於 250ml 的燒杯中，每一燒杯均置入 10g 的保麗龍膠。將燒杯置於 30℃的恆溫槽中 12 小時。以 SP-870 先校正標準液的濃度(C)，再測每一燒杯中溶液的濃度。計算保麗龍膠的吸附量(Q，mgCu^{2+}/g 保麗龍膠)，求 C v.s Q 及 C v.s C/Q 的關係。

5. 尋找保麗龍膠(吸附劑)最佳吸附條件：
分別以碘滴定法與相對電位檢測法作檢測。

● 碘滴定法—
(1) 取處理過的保麗龍膠 100 克，加入 350mL 0.08M 的硫酸銅溶液。
(2) 每隔 10 分鐘，取 25mL 待測液，加入 10mL 6M 醋酸及 3g KI。
(3) 以離心機先將產生的沉澱與上層溶液分離。
(4) 取上層溶液以 0.1M 的硫代硫酸鈉溶液滴定至碘的顏色剛要消失時，加入 1.5mL 澱粉液及 2g KSCN，繼續滴定至藍色消失至少 15 秒鐘，紀錄硫代硫酸鈉的體積。
(5) 紀錄數據，作圖，。
【註】步驟(1)中的保麗龍膠依次操作粗、中、細不同顆粒大小與不同質量對銅離子吸附能力的比較；硫酸銅溶液濃度則分別有：0.08M、0.04M、0.02M、0.01M。

● 相對電位檢測法—
(1) 將指示器與廢水槽、蠕動馬達、保麗龍膠放置槽、數位電表及電腦如圖 3-1 連接妥當，同時校正指示器。
(2) 將蠕動馬達轉速轉至刻度 10 處(即流速爲 10mL/分)。
(3) 保麗龍膠放置槽依次置入已用等量水完全泡開的 0.08g 五種保麗龍乾膠，廢水槽置入濃度爲 200ppm 的硫酸銅溶液，準備妥當後，打開蠕動馬達開關。
(4) 當「處理後廢水收集處」一有液體滴下，開始計時，每分鐘由電腦紀錄一次兩電解

槽之相對電位。

(5) 將每分鐘所得之電壓利用 Excel 作圖。

【註】保麗龍膠放置槽中依次置入等質量的粗粒、中粒及細粒的保麗龍膠、細粒保麗龍膠，改變銅離子溶液的濃度、流速、pH 值、溫度，依上述步驟重複操作。

6. 分次吸附：
   (1) 取 100 克保麗龍膠加入 350mL 硫酸銅溶液，浸泡 10 分鐘後，將膠完全取出，再取 25mL 溶液，依碘滴定法檢測。
   (2) 剩餘溶液再加入 100 克新的保麗龍膠，浸泡 10 分鐘後，將膠完全取出，再取 25mL 溶液，依碘滴定法檢測；如此重複至膠完全用完為止。
   (3) 將自製之保麗龍膠儲存槽串聯 1~3 個，槽中均放入已經以 pH＝4.3 的水完全泡開的 0.08g 乾膠，重複本節 5.中相對電位檢測法步驟操作實驗。
7. 保麗龍膠的再生：
   (1) 取 100 克已吸附過的「殘膠」共 6 份，均倒入 200mL 的 5%鹽酸溶液中，分別浸泡 10 分~60 分，取出經水沖洗後，浸泡於純水中，隔天將膠取出瀝乾備用。
   (2) 取(1)中製好的再生膠 20 克，加入 70mL 0.0025M 的硫酸銅溶液，浸泡 10 分鐘，各採 2 個 25mL 的試樣依碘滴定法檢測。
   (3) 找出再生效果最好的再生膠後，依照此膠相同的再生步驟，檢測二次再生的效果如何。
   (4) 將原膠、1 次再生膠、2 次再生膠一次置入保麗龍膠儲存槽，廢水槽中置入 200ppm 的硫酸銅水溶液，依本節中 5.中之相對電位檢測法重複操作。
8. 廢保麗龍膠作成塑土：
   (1) 我們上網查到一些紙黏土的配方：石粉、紙漿、樹脂；由於保麗龍膠就是樹脂的一種，我們檢驗過市售的紙黏土呈弱酸性，所以石粉我們挑選石膏(容易在文具行買到，同時較石灰(呈強鹼性安全)，紙漿則是將衛生紙打碎再瀝乾備用。

   我們利用本實驗將保麗龍磺酸化過程中 50%的硫酸廢液，在抽風櫃中，逐次加入碳酸鈣粉末，並微微加熱，直到不產生氣泡為止，即可得固體狀的硫酸鈣，經烘乾後，即可作為此步驟中製作紙黏土的原料，這樣的處理同時終結了硫酸廢液與保麗龍再污染的問題，一舉兩得！

   (2) 由於保麗龍膠也呈酸性，為避免太酸，我們添加些微的石灰粉(CaO)調成弱酸性，以廣用試紙試驗呈黃色。

   將吸附過金屬離子的保麗龍廢膠與硫酸鈣、紙漿及些許的石灰，質量依序為 13 克、13 克、7 克、0.04 克混合，壓入模型或捏出自己喜歡的造型後取出風乾，塗上無色指甲亮光油，背面黏上磁鐵，就是一塊可愛的「造型磁鐵」啦！這次我還嘗試用這樣的配方，做出我最近上課時學到的 C_{60}(巴克球或富勒烯球)模型，讓我十分得意呢！

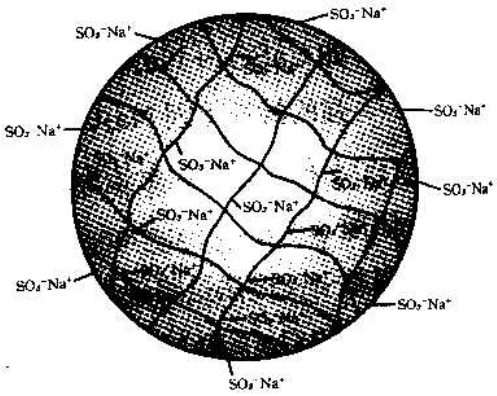
肆、實驗結果及討論

我們想要將令人頭疼的環境殺手——保麗龍廢料，再造成有用的離子交換樹脂，同時協助實驗室的張阿姨減輕重金屬廢水的問題；本節將詳細討論這個實驗三個部分的結果。

4-1 磺酸化保麗龍膠之特性

4-1.1 以濃硫酸進行磺酸化

作為陽離子交換劑的合成樹脂有很多種，其中有一種叫做「磺酸化聚苯乙烯鈉」，而保麗龍的成分是「聚苯乙烯」，所以我們試著查書，希望能找到方法將保麗龍變成「磺酸化聚苯乙烯」或是「磺酸化聚苯乙烯鈉」。



▲磺酸化聚苯乙烯鈉樹脂示意圖

1. 保麗龍一遇到丙酮立刻被溶蝕，體積縮小許多，起先像一團膠狀物，在未硬化前，我們就先把這膠狀物拉成小塊，待乾硬後，用研磨機便可輕易打碎了(這部分我們在抽氣櫃中操作)。甚至可以控制研磨的時間來操控磨碎後的顆粒大小。
2. 以濃硫酸磺酸化保麗龍，當濃硫酸加熱至 80℃~90℃時，倒入保麗龍，此時反應非常劇烈，縱使不加熱，溫度仍會急速上升，反應過程溫度的控制不太容易，且十分濃稠，攪動不易。
3. 再造後的保麗龍色澤黑褐，濃稠，味道不好聞，倒入 50%的硫酸溶液冷卻後變成一塊，用大量水沖洗後，表面仍然呈現強酸反應，我們決定用水加以浸泡二天，期間頻頻換水。
4. 浸泡過水的保麗龍膠，從一大塊又再散成小小一塊一塊的，顏色不再黑褐色，而呈金棕色，所以我們稱它爲「保麗龍膠」。
5. 將水盡量瀝乾，所得的保麗龍膠放於燒杯內作爲吸附劑用(圖 4-1)。

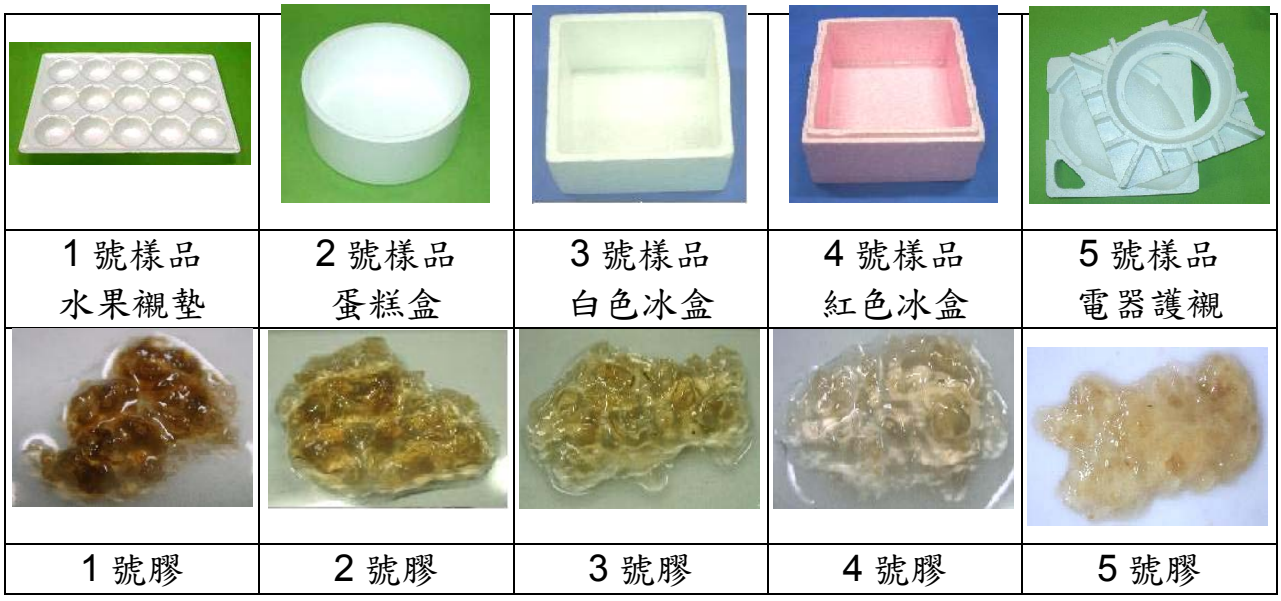


圖 4-1　保麗龍樣品種類及其磺酸化後之保麗龍膠

4-1.2　印證保麗龍可以吸附金屬離子的方法

1. 用碘滴定法可以較客觀且準確的檢測出硫酸銅溶液中銅離子的含量。
2. 由圖 4-3 中看出，最初的 10 分鐘吸附最快，其後吸附速率減緩，到 30 分鐘後吸附量不再增加，似乎保麗龍膠的吸附已達到飽和。
3. 由圖 4-3 中，我們確定經由磺酸化的過程，可將保麗龍改質，從無法吸附銅離子變成可以吸附銅離子。

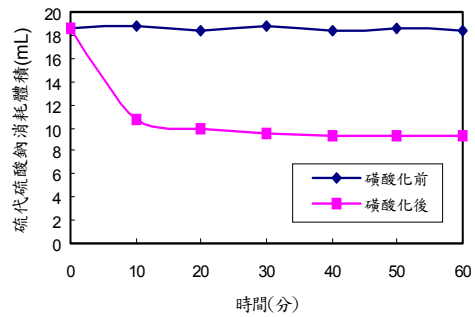


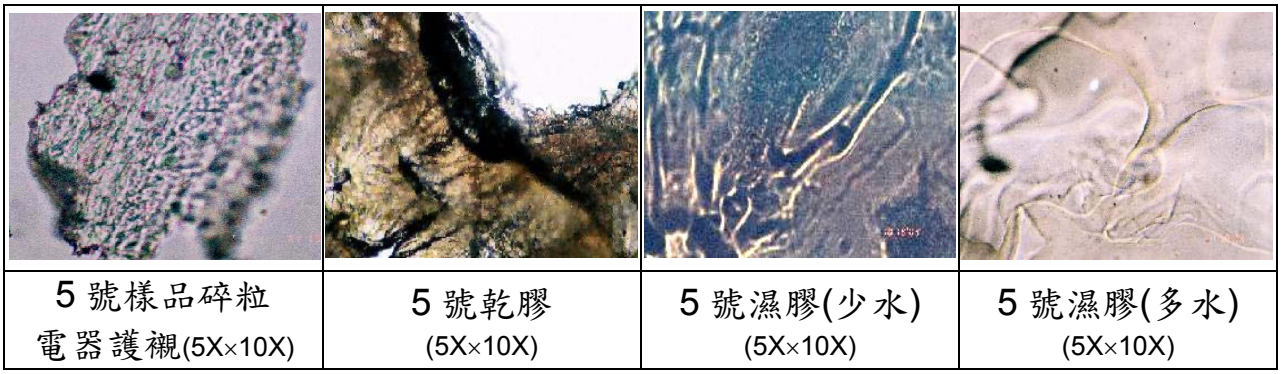
圖 4-3　磺酸化前後保麗龍吸附能力印證

4. 指示器裝置可以達到我們的要求：當微型電解槽 A 中裝滿標準液時，伏特計讀數標定爲 14；而當微型電解槽 A 與 B 都裝滿標準液時，伏特計讀數標定爲 0。

4-1.3 保麗龍碎粒磺酸化的印證

◆ **以偏光顯微鏡拍攝外觀**

分別將磺酸化前的保麗龍碎粒及磺酸化後的乾膠與濕膠拍攝出顯微照片比較，發現磺酸化前的保麗龍碎粒爲一「隧道式」的多孔物質，煮成「保麗龍膠」以後，由圖 4-4 可以看出，最右邊一行吸飽水脹大的保麗龍膠有明顯的「膨潤」現象，在乾膠部份，5 號膠明顯與其他樣品不同，有許多的縐褶；至於水分較少的濕膠部份，則五種樣品都可見孔洞的痕跡。由於之前，我們比較過乾膠與濕膠對銅離子的吸附效果，以濕膠較好，所以下面的實驗我們都是先將乾膠充分泡開後再進行反應。



5 號樣品碎粒 電器護襯(5X×10X)	5 號乾膠 (5X×10X)	5 號濕膠(少水) (5X×10X)	5 號濕膠(多水) (5X×10X)

圖 4-4 保麗龍碎粒、乾膠及濕膠的偏光顯微照片

◆ **以紅外線光譜儀(IR spectrophotometer)測分子結構**

由圖 4-5.1 中，我們發現未磺酸化前五種樣品的保麗龍碎粒都有類似的光譜，分別在 700~800cm^{-1} 附近及 1500cm^{-1}、1600cm^{-1} 附近有苯環的強吸收帶，在 2900cm^{-1} 附近有－C－H 的緊張帶，在 1465cm^{-1} 附近則是－C－H 的剪刀式（scissoring）振動。

－SO_3H 在 1200cm^{-1} 附近有強的吸收帶，再 1050cm^{-1} 及 3300cm^{-1} 附近則有中度的吸收帶，我們由圖 4-5 中發現，五種磺酸化後的保麗龍膠在 1200cm^{-1} 及 1050cm^{-1} 附近都有類似的吸收帶，光譜在此處與磺酸化前有明顯的不同，顯示將保麗龍與濃硫酸共煮的過程中，可以將保麗龍磺酸化爲「磺酸化聚苯乙烯」。

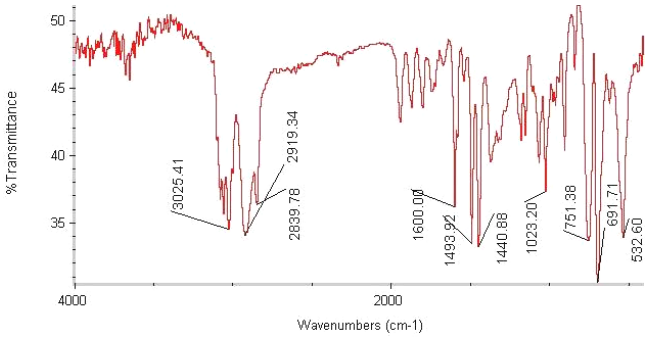


圖 4-5.1 EPSR 未磺酸化前之 IR 光譜

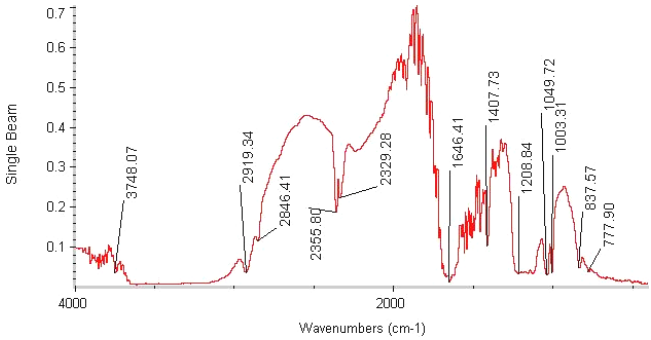


圖 4-5.2 EPSR 磺酸化後之 IR 光譜

◆ **以酸鹼滴定法檢測保麗龍膠磺酸化比例**

由表 4-1 所得數據，五種保麗龍膠磺酸化莫耳分率的計算如下：

1 號膠：$\frac{0.08x}{80x+104} = 0.00978 \times 24.05 \times 10^{-3}$

$0.08x = 0.000235(80x+104)$

$0.0612x = 0.02444$ ， $x = 0.399$

2 號膠：$\frac{0.08x}{80x+104}=0.00978\times21.7\times10^{-3}$

$0.08x=0.00021(80x+104)$

$0.06312x=0.021944$ ， $x=0.348$

3 號膠：$\frac{0.08x}{80x+104}=0.00978\times18.05\times10^{-3}$

$0.08x=0.000177(80x+104)$

$0.06584x=0.018408$ ， $x=0.280$

4 號膠：$\frac{0.08x}{80x+104}=0.00978\times22.6\times10^{-3}$

$0.08x=0.000221(80x+104)$

$0.06232x=0.022984$ ， $x=0.369$

5 號膠：$\frac{0.08x}{80x+104}=0.00978\times26.7\times10^{-3}$

$0.08x=0.000261(80x+104)$

$0.05912x=0.027144$ ， $x=0.459$

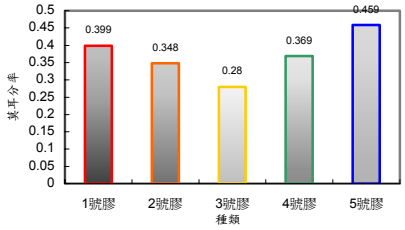


圖4-6 各種保麗龍膠磺酸化的莫耳分率

由圖 4-6 可知，五種膠磺酸化的比例由大到小依次爲：5 號膠＞1 號膠＞4 號膠＞2 號膠＞3 號膠，由於我們不會由 IR 光譜中利用積分來得知這五種膠實際磺酸化比例的高低，因此我們決定藉由下一單元：吸附等溫線的測量，來檢驗是否與我們這一部分的結果相吻合。

◆ 做吸附等溫線以決定保麗龍膠吸附銅離子的類型

由圖 4-7 我們發現，以 5 號膠的吸附效能最快吸附量也最多，五種樣品吸附的能力由優至劣依次爲 5 號膠＞1 號膠＞4 號膠＞2 號膠＞3 號膠，這樣的結果與 4-3.3 中所定量出來的磺酸化莫耳分率的大小順序相吻合，加上從偏光顯微鏡所拍攝出來的乾膠照片又與眾不同，所以我認爲這五種樣品在吸附銅離子的效能上，5 號膠是最佳選擇，因此，我決定再用相對電位檢測法對這五種膠進行吸附銅離子的比較，如果 5 號膠還是最好的話，那麼，之後的實驗就將以 5 號膠爲主角。

將這五種樣品之吸附等溫線取 C/Q 對 C 依 Langmuir 式作圖，其線性結果如圖 4-8 所示，R^2 值均高達 0.9 以上；在 1000ppm~5000ppm 的高濃度範圍，取 logQ 對 logC 依 Freundlich 式作圖，其線性結果如圖 4-9 所示，R^2 值也有 0.7 左右。所以，我認爲保麗龍膠由其多孔的結構進行多層的吸附，先進行化學吸附，在高濃度部份除有化學吸附，還兼具有物理吸附。

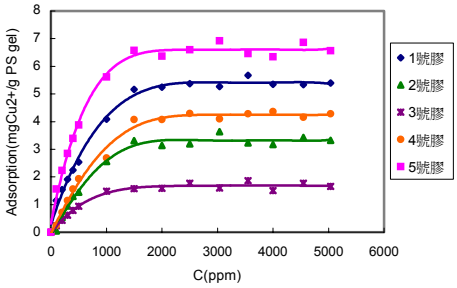


圖4-7 不同種類的保麗龍膠對銅離子的吸附等溫線
顆粒:細粒

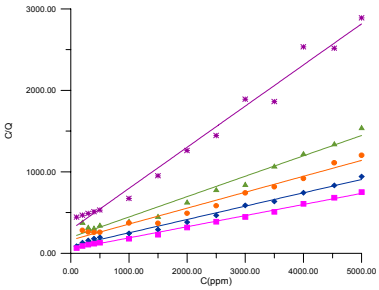


圖 4-8 各式保麗龍膠吸附銅離子之吸附等溫線，依 Langmuir 式之線性結果

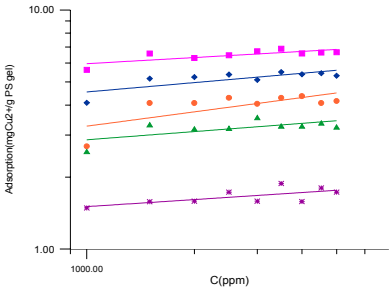


圖 4-9 各式保麗龍膠吸附銅離子之吸附等溫線，依 Freundlich 式之線性結果(1000~5000ppm)

4-2 尋找保麗龍膠(吸附劑)最佳的吸附條件

4-2.1 不同種類的保麗龍膠其吸附效果，與其磺酸化結果作對照

由圖 4-10 可知，以高電壓維持時間的長短來表示吸附效果的優劣，這五種膠吸附銅離子效果由優至劣也是 5 號膠＞1 號膠＞4 號膠＞2 號膠＞3 號膠(吸附效能好壞的比較，請見 4-2.2 的第 8 點的說明)，這樣的結果，讓我們覺得興奮，因爲由磺酸化的莫耳分率、吸附等溫線中

所測得的吸附量，再到現在利用的相對電位檢測法所測結果，5 號膠的表現都一枝獨秀，所以我們認爲來自電器護襯的保麗龍廢料，是改質爲陽離子交換樹脂的最佳來源，因此，以後我們均以 5 號膠來進行實驗。

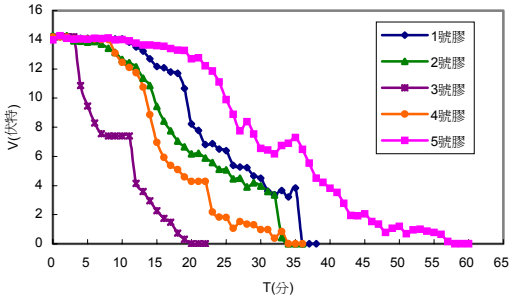


圖4-10 不同來源的保麗龍膠吸附能力比較
[Cu2+]=200ppm
流速：10ml/分

在這部份實驗裡面，我們還有一個新發現：這五種樣品在吸附銅離子時，都有「兩段吸附」的現象，其中以 3 號膠最明顯；且前段的電壓下降斜率也都有較後段大的趨勢，因此我推測：由於保麗龍膠的吸附一開始是化學吸附的模式，吸附力較強，所以銅離子濃度的變化明顯，當所有可以產生鍵結的位置都與銅離子作用後，即進行物理吸附，這時吸附力較弱，所以濃度變化趨於緩和。

4-2.2 保麗龍膠顆粒大小對吸附能力的比較

1. 在等質量的物質中，顆粒愈小接觸面積愈大，應可提供最大的吸附面積，吸附銅離子的效果應愈好，但由圖 4-11 可知，這三者吸附銅離子的程度卻呈現粗粒吸附＞中粒吸附＞細粒吸附，經過一番討論，我們推測是否因爲細粒的接觸面積最大，所以在相同時間裡會吸收最多的水分，使得同樣 100 克的保麗龍膠中，實際上含有膠的部分最少，爲了印證這個推論，我們取三個已知質量的小燒杯，各放入 20 克的細、中、粗的保麗龍膠，然後置於烘箱中(相同時間)烘乾，再秤質量，得到結果如圖 4-12。

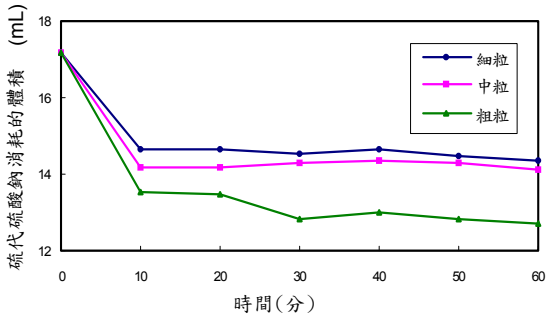


圖 4-11 保麗龍膠顆粒大小對銅離子吸附能力的比較

2. 由圖 4-12 可知，我們的推測不是沒有道理，所以如果要比較保麗龍膠顆粒大小對銅離子吸附程度的比較，則應讓三種不同顆粒的保麗龍乾膠浸泡等量的水後，再來檢測。
3. 如改用相對電位檢測法，保麗龍膠吸附銅離子廢水一段時間後，逐漸飽和，而漸有銅離子從出水口漏出，伏特計指針漸漸下降，當伏特計電壓降爲 0 時，表示保麗龍膠吸附的效果完全消失，亦即保麗龍膠的吸附已達飽和，必須再生。

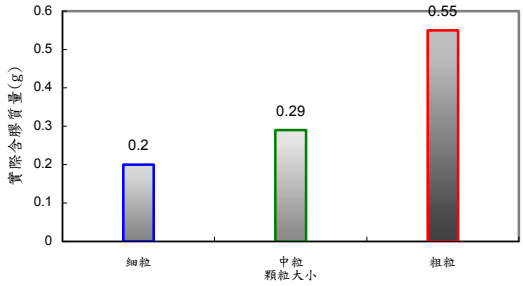


圖4-12 20克保麗龍膠中實際含膠量比較

4. 由圖 4-13 可知，保麗龍膠吸附銅離子必須再生的時間，依顆粒大小由粗粒、中粒、細粒依次爲 21 分、50 分及 94 分。
5. 雖然 SP-870 比色計無法準確讀出濃度在 20ppm 以下的銅離子濃度，但由此卻讓我們可以確知：當不規則性振盪情形出現時，銅離子濃度都是相當稀薄的。
6. 在濃度變化上，由圖 4-14 中可知，粗粒保麗龍膠在吸附達 15 分鐘時，濃度開始明顯上升，表示膠的吸附力在下降，到 16 分鐘時，幾乎已喪失吸附的能力了；中粒保麗龍膠在 35 分鐘時濃度明顯上升，到 39 分鐘時幾乎達飽和；細粒保麗龍膠則在 69 分鐘時濃度明顯上升，到 80 分鐘時

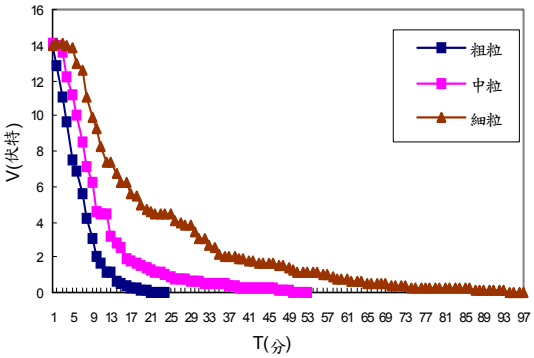
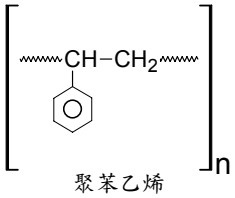


圖4-13 保麗龍顆粒大小對吸附銅離子之影響
銅離子溶液濃度：100ppm
銅離子溶液流速：10ml/分

接近飽和。

7. 以粗粒爲例，若以 16~24 分鐘畫一水平線，由 24 分鐘處畫一鉛垂線，剪下此一矩形(面積即代表處理的銅離子總克數)，再沿 15 分鐘及 16 分鐘的濃度曲線往下延伸畫一斜線，左側面積代表被吸附的離子克數，右側面積則代表未被吸附存留在液中的銅離子克數；由於面積較難計算(不見得爲規則形狀)，所以我們改採測質量來做比較；粗、中、細粒所測得數據如表 4-2。
8. 由圖 4-13、圖 4-14 及表 4-2、圖 4-15 可知，在吸附能力及吸附持久性的考量上，細粒優於中粒，最差的是粗粒；這樣的結果與我們去年的測定結果不同，卻也與我們當時的預測相符，關於這一點，我們進一步尋找資料，根據書上[4]說保麗龍的成分爲聚苯乙烯(如下頁左圖)，當我們以濃硫酸煮保麗龍時，會先產生如下頁圖 4-16 的結構，然後會與原來的聚苯乙烯產生「交架連結」作用，生成如下頁圖 4-17 的結構，我們從結構上去判斷，認爲交架連結後的結構已失去可提供離子交換的－SO_3H 活性端，因此無法發揮吸附的能力，吸附效果便會降低；而細粒的保麗龍在用濃硫酸煮時，因接觸面積大，所以大部分的聚苯乙烯很快便生成圖 4-16 的結構，減少產生交架連結的機會，加上細粒的保麗龍膠與廢水接觸面積也較大，自然吸附能力與能吸附的時間就會優於中粒與粗粒了。



聚苯乙烯

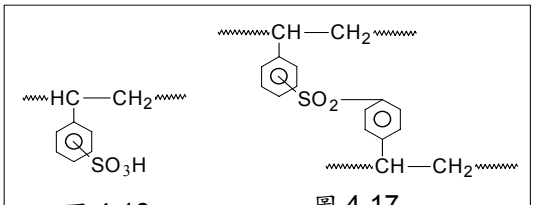


圖 4-16　　圖 4-17

9. 三種顆粒大小不同的保麗龍膠，其吸附趨勢仍和前面相似，在前 10 分鐘有最快的吸附力，這樣相似的情況，讓我們想到是否是銅離子的濃度太大，一下子就讓保麗龍膠的吸附達到飽和，所以下面我們考慮不同濃度的硫酸銅溶液對保麗龍膠吸附的影響。

4-2.3　不同濃度的硫酸銅溶液對保麗龍膠吸附能力的比較

1. 由圖 4-18，我們歸納出一個傾向，濃度愈稀，保麗龍膠吸附達飽和的時間就愈晚，例如：銅離子在吸附呈現定值的時間依次爲：0.08M 30 分鐘、0.04M 約 30~40 分鐘、0.02M 則爲 40~50 分鐘，而 0.01M 達 60 分鐘時仍未呈現定值，換句話說，此時的保麗龍膠吸附未達飽和，爲了一探 0.01M 的銅離子究竟會在何時吸附達飽和，我們決定針對 0.01M 的濃度繼續實驗下去，結果如圖 4-19，在吸附達 60 分鐘後亦呈現定值。
2. 如果我們取吸附力最強的前 10 分鐘，來比較各個濃度之下的吸附百分率，可得圖 4-20：濃度愈稀吸收率愈高。而一般重金屬廢水，重金屬的含量是以「ppm」(mg/L)來計算的，突顯如果拿保麗龍膠來吸附廢水中的重金屬，實有其重要的意義！所以我們決定用相對電位檢測法來檢測保麗龍膠對銅離子的吸附能力。
3. 由圖 4-21 可知，保麗龍膠吸附銅離子必須再生的時間，依濃度大小由 200ppm、100ppm、50ppm 依次爲 90 分、110 分及 180 分。
4. 愈低濃度的銅離子廢水，在吸附效果上愈明顯，也就是說相同時間吸附相同量的離子，但在濃度愈稀薄的溶液中，其吸附比例就愈大，所以處於高電壓、低濃度的時間就愈長。
5. 用上一實驗求吸附率的方法，200ppm、100ppm、50ppm 的吸附率依次爲 44.44%、44.86%、83.62%。
6. 由以上可知，愈稀薄的銅離子廢水，通過細粒的保麗龍膠時，吸附達飽和的時間愈長，吸附

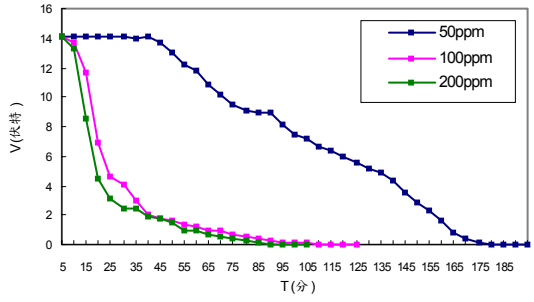


圖 4-21　不同硫酸銅濃度對吸附效能的比較
保麗龍膠顆粒：細粒
銅離子溶液流速：10ml/分

力相較愈強；這樣的結果讓我們想利用這個研究來處理金屬廢水，信心更堅強了!

7. 在得知保麗龍膠對不同硫酸銅溶液濃度吸附程度的影響後，我們想更進一步了解，保麗龍膠與硫酸銅溶液接觸的時間，是否也會影響吸附效果，於是我們改變流速來進行實驗。

4-2.4 不同流速的硫酸銅溶液對保麗龍膠吸附能力的比較

1. 我們的蠕動馬達最快轉速爲 10ml/分，轉速不大，爲產生流速的明顯差異，故僅選用 5ml/分及 10ml/分兩種流速。
2. 由圖 4-22 明顯可知，流速較低(5ml/分)者在高電壓、低濃度維持的時間(52 分，圖中綠色點)較長，流速較高(10ml/分)者在高電壓低濃度維持的時間(21 分，圖中橘色點)較短，顯示低流速者保麗龍膠有較好的吸附效能。
3. 流速 10mL/分及 5mL/分的吸附率依次爲 70.00%及 74.23%。
4. 我們認爲會有這樣的結果，是因爲流速低者，硫酸銅溶液在保麗龍膠放置槽有較充裕的時間，與膠進行離子交換，所以吸附效果較好；流速高者，硫酸銅溶液在保麗龍膠放置槽的時間較短暫，與保麗龍膠進行離子交換比例較低。
5. 因爲低流速、低濃度的離子廢水對細粒保麗龍膠而言有較好的吸附效能，因此讓我們又想進一步了解溶液的 pH 值及溫度也會影響保麗龍膠的吸附效能嗎?

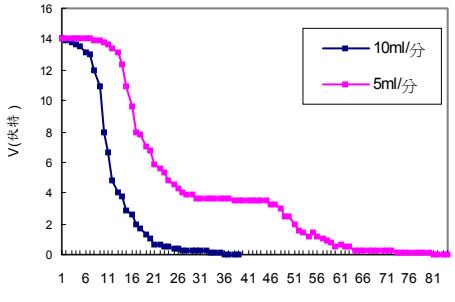


圖 4-22 不同流速之電位大小對操作時間之關係
保麗龍膠顆粒：細粒
銅離子溶液濃度：100ppm

4-2.5 不同 pH 值的硫酸銅溶液對保麗龍膠吸附能力的比較

1. 由圖 4-23 在 pH＝2.26 的環境下，保麗龍膠僅維持 2 分鐘，相對電壓即降到 0，而且第 1 分鐘出水口的相對電壓及廢水濃度分別爲 0.6V 及 95.51ppm，處理效果非常差。
2. 在 pH＝3.55 的環境下，保麗龍膠也僅維持 18 分鐘，相對電壓即降到 0，較 pH＝2.26 時情況有改善，但第 1 分鐘出水口的相對電壓及廢水濃度分別爲 7.5V 及 50.34ppm，處理效果仍舊不理想；在 pH＝4.30 保麗龍膠就有亮眼的效果。
3. pH 值爲 2.26、3.55、4.30 及 5.42 的吸附率依次爲 11.32%、23.64%、48.56%及 29.91%。
4. pH＝5.42的溶液雖然相對電壓較晚降到0，不過，Cu^{2+}濃度卻較早升至高濃度；我們覺得當離子濃度高時，保麗龍膠處理廢水的效果就算不好了；而在吸附率上pH＝4.30也大於pH＝5.42，，因此，我們認爲在pH＝4.30的溶液中保麗龍膠吸附銅離子的效能略優於pH＝5.42的溶液。
5. 會有這樣的情形，我們認爲保麗龍膠爲「氫型」的離子交換樹脂，在pH值愈小的環境中，H^{+}濃度愈大，愈不利銅離子的交換；至於愈鹼的情形則因在鹼中銅離子易生氫氧化銅的沉澱而沒有進一步實驗。

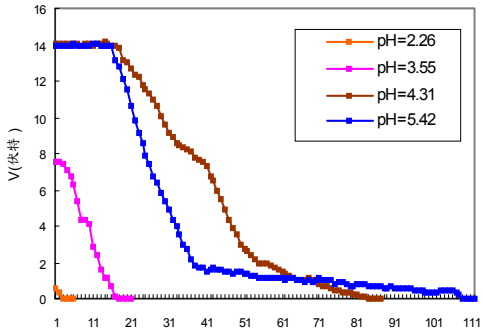


圖 4-23 不同 pH 值之電位大小對操作時間之關係
保麗龍膠顆粒：細粒
銅離子溶液流速：5ml/分

4-2.6 在不同溫度下的硫酸銅溶液對保麗龍膠吸附能力的比較

1. 由圖4-24發現：在10℃時，維持在高電壓(約爲14V，此時出水口廢水中Cu^{2+}濃度檢測爲0ppm)的時間有18分鐘，隨後電壓即快速下降，至33分時保麗龍膠吸附達飽和，電壓降爲0。
2. 30℃時，維持在高電壓的時間有 22 分鐘，與 10℃時差不多，但隨後電壓的變化較緩，直到 87 分時保麗龍膠吸附才達飽和，電壓降爲 0。

3. 50℃時，維持在高電壓的時間有 36 分鐘之久，但電壓的變化起伏不定，到 131 分時電壓與濃度的變化呈現停滯現象，直到 190 分鐘時，電壓仍然沒有降爲 0 的趨勢，所以我們就停止實驗了。
4. 溫度爲 10℃、30℃、50℃的吸附率依次爲 56.45%及 51.66%、40.55%。
5. 綜合上面的觀察，我們認爲：溫度愈高，粒子的動能愈大，受到保麗龍膠的吸引力愈小，金屬離子即使受保麗龍膠吸附，也呈現不穩定狀態，隨時可能脫離，故出水口處出來的溶液尚有部分金屬離子，故電壓與濃度呈現停滯現象，因爲保麗龍膠吸附未達飽和，仍有交換能力，因此達飽和時間遲遲未到，相對電位差也在 2.5V 上下震盪，降不下去。

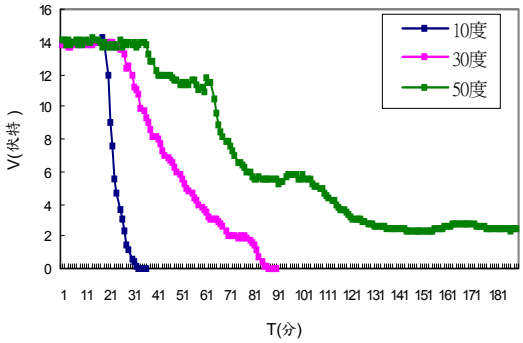


圖 4-24　不同溫度的硫酸銅溶液對吸附的影響
保麗龍膠顆粒：細粒
銅離子溶液濃度：100ppm
銅離子溶液流速：5ml/分

6. 爲了印證我們的說法，我們取三杯裝有 100mL、100ppm 的硫酸銅溶液及 10mL 保麗龍膠的燒杯，分別置入 10℃、30℃、50℃的恆溫槽中，每 5 分鐘各取 4mL 用 SP-870 檢測濃度，得圖 4-25。我們發現溫度愈低的情形下，保麗龍膠單位時間吸附金屬離子的能力愈強，濃度下降愈快，所以在 10℃時，保麗龍膠很快就達到飽和。
7. 由此實驗我們認爲：從相對電位開始下降到 0 的時間愈短，亦即圖中曲線愈陡的話，對廢水的處理效果最好；若是電位緩緩下降，即曲線愈緩，時間拉得愈長，就會有一段不算短的時間在出水口出來的廢水中，夾帶有高濃度的金屬離子，因而降低了廢水處理的效能。

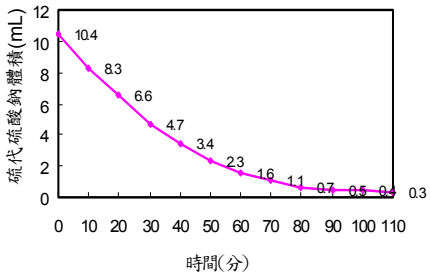


圖 4-26　保麗龍膠分次吸附溶液中銅離子的測定

4-2.7　保麗龍膠分次吸附溶液中銅離子的測定

1. 將保麗龍膠放入硫酸銅溶液中，10 分鐘左右即可達很好的效果，但是繼續浸泡，效果則不明顯。若將保麗龍膠濾出，再以等量的新保麗龍膠加入原硫酸銅溶液中(已吸附過的，我們姑且稱爲「殘液」)，新保麗龍膠對剩餘的銅離子吸附效果又非常明顯(圖 4-26)，可見以每 10 分鐘換新保麗龍膠來吸附殘液中之銅離子的吸附方式，對於銅離子的去除效果是非常好的。
2. 因我們實驗室中所有保麗龍膠都以用完，所以只能做到第 11 次，可是依照圖 4-26 的趨勢來看，我們只要再重複 4~5 次左右的操作，銅離子幾乎就可以完全被吸附出。
3. 我們串聯1~3個保麗龍膠儲存槽(如p.7最右圖)，這樣的裝置既像管柱吸附也像分次吸附，由圖4-27可知，0.08g的乾膠充份泡開的保麗龍膠能維持高電壓(11V以上)的時間依次爲：1個是29分，串聯2個是70分，串聯三個是209分鐘，我們由圖4-28所得儲存槽串聯個數與高吸附率時間的數學關係式：y=90x-77.333 可知，保麗龍膠的吸附有所謂的「閥值(threshold value)」，而且如果我們要維持高吸附率的時間長達8小時的話，只要串聯6個左右的儲存槽就可以辦到了；讓我們感到最棒的地方是，儲存槽不論1個、2個或3個，過了高電壓區後，

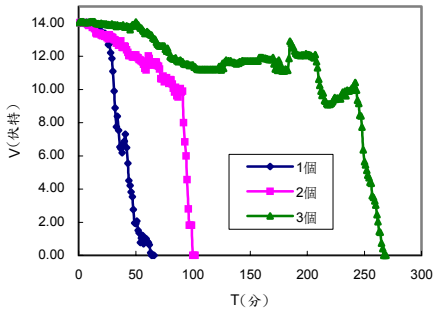


圖4-27　保麗龍膠分次吸附效果比較
[Cu2+]=200ppm
流速：10ml/分

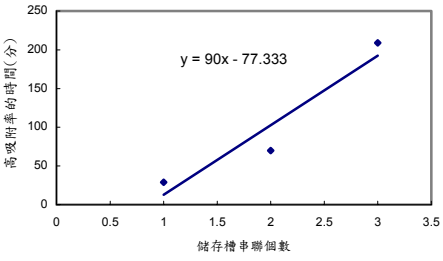


圖4-28　管柱式分次吸附高吸附率時間與儲存槽串聯個數關係圖

曲線都是以很陡的斜率快速下降，直到電壓爲0，這樣對於重金屬廢水的處理是最有效率的，因此我認爲將保麗龍膠儲存槽串聯起來進行實驗是一個對吸附銅離子具有高效率的裝置。可惜的是，因爲蠕動馬達的馬力不足，所以只能串連三個儲存槽，若能增加蠕動馬達的馬力，這將是極具價值的方式。

4-3 保麗龍膠的再處理

4-3.1 保麗龍膠再生能力的探討

1. 在 4-2.6 中面臨膠不夠用(製取一份保麗龍膠大約需 5 天左右，十分耗時)，而廢棄的膠卻很多，使我們興起一個念頭：如果保麗龍膠可以再生，不僅省卻耗時的製膠過程，且可免去保麗龍膠所造成的「二次污染」，真是一舉兩得！
2. 圖 4-29 是在不同硫酸銅濃度下吸附後之保麗龍膠的顯微照片，明顯可以看出，高濃度下，在保麗龍膠的孔隙內均有明顯的銅離子藍綠色的「遺蹟」，且表面明顯較低濃度吸附後要來得皺。我推測這是因爲－SO_3H 爲極性官能基，周圍被許多極性的水分子包圍，當磺酸基吸附了銅離子之後，銅離子對周圍的水分子產生排擠作用，所以保麗龍膠有「脫水」的現象。
3. 由圖 4-30 可知，未浸泡 5%鹽酸的保麗龍膠(0 分)，吸附力很小，隨著浸泡 5%鹽酸的時間增加，我們發現吸附力也增加，至 60 分時，吸附力已達 36%，與以新膠分次吸附的最高吸附力(第 8 次；36%)差不多，可見保麗龍膠再生效果不錯。
4. 由圖 4-31 可知，浸泡 60 分鐘的保麗龍膠經過吸附後，二次再生膠的前 10 分鐘的吸附能力居然還是與一次再生膠的一樣，可見這樣的再生過程的確可以延長保麗龍膠的使用期限，大大降低了我們處理保麗龍廢膠的困擾。
5. 因爲圖 4-31 中我們只對前 10 分鐘的吸附效能做比較，爲了印證再生後的保麗龍膠的確具有吸附效能，我們將未曾吸附過銅離子的「原膠」與再生 1 次及 2 次的膠再去進行實驗，由圖 4-32 可知，原膠與再生 1 次的保麗龍膠對銅離子吸附的效能可以說差不多，再生 2 次的膠雖然不像原膠效能那麼好，但仍舊是有不錯效果的。
6. 在再生的過程中，銅離子雖然又再釋放於水中，但我們認爲這樣的處理過程可以將未能掌握(或未定域)的水質污染，變成實驗室中所能掌握(或能定域)的情況，同時，這樣的處理過程，也將銅離子的濃度加以濃縮了，所以保麗龍膠的再生是可行的。
7. 但由於再生膠的吸附能力會隨再生次數降低，且若考量銅離子再釋出的問題，我決定嘗試將吸附金屬離子之後的廢保麗龍膠終結，做成類似紙黏土的「塑土」，做出可愛的造型，挺好玩的，以下是我們的嘗試。

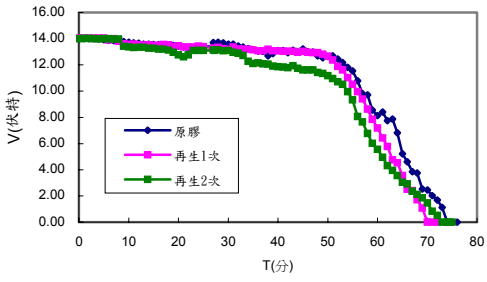


圖4-32 保麗龍膠再生效能比較
顆粒 ： 細粒

4-3.2 廢保麗龍膠作成塑土的試驗

1. 我們上網查到一些紙黏土的配方：石粉、紙漿、樹脂；由於保麗龍膠就是樹脂的一種，我們檢驗過市售的紙黏土呈弱酸性，所以石粉我們挑選石膏，紙漿則是將衛生紙打碎再瀝乾備用。
2. 由於保麗龍膠也呈酸性，爲避免太酸，我們添加些微的石灰粉(CaO)調成弱酸性，以廣用試紙試驗呈黃色。
3. 將吸附過金屬離子的保麗龍廢膠與硫酸鈣、紙漿及些許的石灰，質量依序爲 13 克、13 克、7 克、0.04 克混合，壓入模型後取出風乾，塗上無色指甲亮光油，背面黏上磁鐵，就是一塊可愛的「造型磁鐵」啦(見圖 4-33、4-34)。
4. 值得一提的是，在煮膠(將保麗龍磺酸化)後，用來處理膠的 50%硫酸廢液，我們並沒有將

它放流，而是先集中，再加入 $CaCO_{3(s)}$，使之產生 $CaSO_{4(s)}$，再將此沉澱烘乾後摻入廢膠中製成紙黏土，如此方式，一舉終結了保麗龍與硫酸廢液汙染的問題，真是一舉兩得！

5. 圖 4-33 的圖左加有紙漿總質量爲 9.98 克，圖右沒有紙漿總質量 13.02 克；本來不知道紙黏土裡面爲何要加紙漿，現在我們了解，可以減輕許多質量。

圖 4-35 是我利用廢保麗龍膠做的「紙黏土」完成的碳四面體結構模型，未來在比賽現場我將呈現 C-60(巴克球；富勒烯球)的分子模型，並將它送給學校作爲教學模型用，這是當初我在決定作這個研究時，從未想到廢膠有此利用價值。

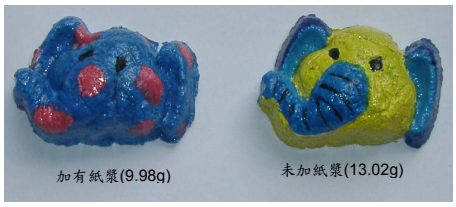
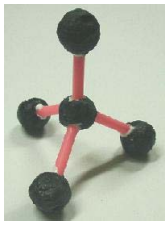


圖 4-33　利用廢膠自製之造型磁鐵-1





圖 4-34　利用廢膠自製之造型磁鐵-2



4-35　利用廢膠自製之碳原子四面體結構

伍、結論

我們成功地將保麗龍改質爲陽離子交換樹脂，並找出作爲電器護襯的保麗龍廢料有最佳的吸附效果，且利用指示器結合數位電表，完成自動化的相對電位數據擷取，能有效且正確地提供銅離子廢水再處理過程中即時的訊息，同時可以準確地告訴我們保麗龍膠在何時吸附達飽和。

本實驗將保麗龍依：丙酮溶解→硬化→打碎→與濃硫酸共煮三小時→浸於 50%硫酸溶液中→沖洗→以水浸泡的流程，即可達改質的目的；我們初步驗證此種再造方法，可將五種樣品得磺酸化比例(莫耳分率)依次爲 39.9%、34.8%、28.0%、36.9%、45.9%，其中以 5 號膠磺酸化比例最高，平均約在 100 個單體中有 45.9 個單體被磺酸化，其次爲 1 號膠、4 號膠、2 號膠、3 號膠。

在檢測保麗龍膠對銅離子有否吸附能力的方法上，「碘滴定法」，能獲得客觀有用的數據，至於「相對電壓檢測法」最大的好處是知道保麗龍膠何時吸附達飽和，必須再生。

由偏光顯微照片觀察，保麗龍膠爲多孔性物質，泡水之後有非常明顯的膨潤現象；經由紅外線光譜儀所測結果發現，未磺酸化前的五種保麗龍樣品，結構類似，磺酸化後的五種保麗龍膠樣品也有類似的吸收帶，前後兩者最大的差別在波數爲 $1200cm^{-1}$ 及 $1050cm^{-1}$ 附近，此處即爲－SO_3H 的吸收帶，可見我們所選用的磺酸化方法，是可行的。

這五種膠的吸附等溫現在吸附量及吸附速率的表現上，由優至劣依次爲：5 號膠＞1 號膠＞4 號膠＞2 號膠＞3 號膠，這樣的順序與磺酸化比例(莫耳分率)高低順序相吻合，顯見－SO_3H 是一吸附的活性端位置，保麗龍對此官能基改質的比例直接影響其吸附量。這樣的結果也同樣出現在以相對電位檢測法對五種保麗龍將樣品的吸附檢測上。實驗至此，已有明顯證據顯示，來自電器護襯的保麗龍廢料(5 號膠)，是本實驗的最佳材料。

同時，因爲保麗龍膠的吸附模式並非只有一種，依 Langmuir 式及 Freundlich 式作圖，發現保麗龍膠應先在－SO_3H 上與銅離子形成化學吸附，之後兼具有物理吸附，屬於多層吸附方式；所以在相對電位檢測法上，這五種膠的曲線都出現「兩段吸附」的情形，我推測應與保麗龍膠吸附的模式有關。

在保麗龍膠的顆粒大小對銅離子吸附效能的比較上，經改良採用相對電位測量法，我們有以下心得：

①保麗龍膠放置槽利用底片盒及硬塑膠管幾經改良，好用又方便，可以由單獨 1 個操作，進而串聯 2 個、3 個.....進行管柱式的「分次吸附」，吸附效果奇佳，如果要保持長達 8 小時高吸附率的效果，只要串聯 6 個儲存槽即可辦到。

②不同顆粒大小的保麗龍膠對銅離子廢水的吸附有不同的效能，吸附率由優至劣依次是細粒(75.68%)→中粒(65.96%)→粗粒(53.19%)，這樣的結果恰與去年相反，但也應驗了去年的預測，我們想原因大概有二：(1)今年以定量水泡膠且可以將膠中的水分盡量甩乾；(2)粗粒的保麗龍膠產生交架連結的機會比細粒保麗龍膠要來得大，而失去離子交換的活性端；至於細粒因接觸面積大，所以大部分的聚苯乙烯在反應初期就已經反應爲圖 4-16 的結構而少有交架結構。

以碘滴定法檢測，硫酸銅溶液濃度愈稀，保麗龍膠吸附達飽和的時間就愈延後，吸附比例也較大，也就是說保麗龍膠的持久性就愈好，而日常中一般廢水所含的重金屬都是低含量的，所以我們所製作的保麗龍膠，如果用來處理廢水，是有其效用。

以相對電位檢測低濃度的銅離子廢水，保麗龍膠吸附效能的強弱依次是：50ppm＞100ppm＞200ppm，即銅離子廢水的濃度愈低，吸附效能愈顯著；我們認爲同樣吸附 1ppm，在 200ppm 溶液

中是$\frac{1}{200}$(0.5 %)，在 100ppm 溶液中是$\frac{1}{100}$(1 %)，在 50ppm 溶液中是$\frac{1}{50}$(2 %)，所以愈低濃度就愈顯出吸附的效能來。

在銅離子廢水的流速比較上，廢水流速較慢的有較明顯的吸附作用；我們認爲：流速慢，提供廢水與保麗龍膠有較長的接觸時間，因此就有較多的離子交換機會，吸附效能自然就會比較好。

保麗龍膠在不同 pH 值的銅離子溶液中，以 pH＝4.30 的銅離子溶液有最佳的吸附效能；在 pH＝2.26 時，保麗龍膠幾乎如同存於再生條件下，所以無法吸附銅離子。

保麗龍膠在不同溫度的銅離子溶液中，溫度愈高愈無法有效吸附銅離子，低溫時，保麗龍膠單位時間吸附金屬離子的能力愈強；吸附效能爲 10℃優於 30℃；50℃的吸附效能最差，甚至無法達吸附飽和。

在前面利用碘滴定法的實驗中，我們均發現，在最初的 10 分鐘內，保麗龍膠有最佳的吸附速率，之後即呈現極爲緩慢的吸附能力，所以如果要廣泛、有效的利用保麗龍膠來吸附陽離子，可善用浸泡開始的前 10 分鐘。

分次吸附以每 10 分鐘換新保麗龍膠來吸附殘液中之銅離子的吸附方式，對於銅離子的去除效果是非常好的，只要多做幾次即可將銅離子完全去除。今年，我們自創的管柱式分次吸附，呈現出驚人的效果。

保麗龍膠在再生的過程中，有將銅離子大量釋出，使得吸附力與分次吸附情形的最高吸附力差不多，且二次再生的吸附能力與一次再生的吸附能力在前 10 分鐘相同，而全程的吸附

效果原膠與 1 次再生膠差不多，2 次再生膠則持久性較差，不過依然可以延長保麗龍膠的使用期限，這樣的結果，讓我們這個研究在『環保』意念上更向前邁進了一大步！意義叫人振奮。

將吸附過金屬離子的保麗龍廢膠可以與硫酸廢液和碳酸鈣製得的硫酸鈣、紙漿及些許的石灰，質量依序爲 13 克、13 克、7 克、0.04 克混合，置入模型中取出風乾，背面黏上磁鐵，就是一塊可愛的「造型磁鐵」，有趣好用；另外也可以用來製作化學分子模型，增加廢膠的利用價值。這樣不僅終結了保麗龍廢膠也終結了硫酸廢液，真是一舉兩得！

陸、致謝

研究暫且告一段落，可算鬆了一口氣，很幸運地，在這漫長四年的研究生活裡，得到了好多人的幫助，我想若沒有他們，我無法堅持到最後。首先要感謝在研究過程中給予指導的教授：成大的陳教授，教導我如何呈現和表達一份完整的報告及借我們儀器使用，並在每每遇到瓶頸時，給予協助。感謝高師大的楊教授，和我們討論並給予建議；感謝高師大的郭教授，教導我如何使用 IR；感謝高師大的鄭教授，借給我 SP-20，使我的實驗有辦法繼續下去！

另外，要感謝我的指導老師兼父母，總陪在我身旁，提建議、一同商量解決問題的方法；也要感謝我前兩年的實驗夥伴，楊同學，荊溪同學，林同學和弟弟，一同分工、討論，在那段時間裡，我們一起奮鬥，一起分享喜怒哀樂，爲實驗，創造了許多難忘回憶！當然，更要感謝學校及實驗室的張阿姨，在這段時間裡，給予全力的支持，甚至提供一個專屬小型實驗室，讓我們專心研究。還有，謝謝原聖化工及志友實業免費提供我們保麗龍原料。

最後，要感謝我的家人，他們的支持，是我努力堅持下去的動力。要感謝的人實在太多，爲此獻上十二萬分的謝意，沒有他們，實驗無法圓滿完成！

柒、參考資料

1. 中華民國第四十一屆中小學科學展覽會“你抓不住我，我抓得住你”國中組 化學科作品說明書。
2. http://www.ptepb.gov.tw/unit91/polilone/life.htm
3. 閻路、楊寶旺、梁家鳳編譯 MORRISON＆BOYD 原著 有機化學第二冊 二版 台北 台灣東華書局 p.436~p.437 民 67。
4. 莊和達、李明哲編譯 George Odian 聚合反應原理(下) 初版 台南 復文書局 p.872~p.873 民 78。
5. http://www.njut.edu.cn/clxy/download/clkxjc/5/508.doc 偏光顯微鏡的構造及調節。
6. 賴昭正(1970) 分子構造與紅外光光譜 科學月刊 第 8 期。
7. 黃定加、陳慧英(1996) 吸附與離子交換 化工 第 43 卷 第 5 期 p.19~p.52
8. http://w3.ev.ncu.edu.tw/w3backup/Accomplishment/paper/six/6.htm
9. http://www.ev.nchu.edu.tw/L610/TLHUANG/ling_master/chap2.htm
10. 曹簡禹、黃定加 物理化學實驗學 十八版 台北 國立編譯館 p.329~p.338 民 70。
11. 高文弘、周賢孟譯著 Lloyd I. Osipow 原著 界面化學 初版 新竹市 黎明書局 p.51~p.56 民 69。
12. 楊木火(1997) 離子交換指示儀應用於銅離子廢水之測試研究 高苑學報 第六卷 第一期 p.165~p.172。
13. 陽思廉 工業定量分析 修訂板 台北 五洲出版社 p.98~p.99 民 68。

14. 謝素琴 揮發性鹽基態氮測定方法 水產試驗所水產加工系 http://www.tfrin.gov.tw/D-FT/lab.fisc/service/vbn.html。
15. 染化資訊網 染色處理用-水與媒 http://www.dfmg.com.tw/dasp/ dfaux-1/wa04-2.htm。
16. 一般水處理方法與原理 http://www.biocozy.com.tw/watertre.htm。
17. 高文弘、魏玉麟合譯 儀器分析原理 初版 台北 大學圖書出版社 p.122~p.165 民 70。

A process for making used expandable polystyrene to remove copper ions for wastewater treatment

Yu-Chen Cheng
The Affiliated Senior High School of National Kaohsiung Normal University

Abstract

Due to the non-biodegradable properties of expandable polystyrene (EPS) wastes, it had become a severe problem for the environment. A novel method was developed to efficiently convert EPS into a cation exchange resin as EPSR (EPS rubber) for the removal of copper ion.

Five EPS wastes were selected and converted to EPSR by a standard sulfonated processing. The microstructure of the EPS and EPSR was observed with a polarized microscope revealing a porous and uniform structure. The mode of action was examined with measuring adsorption of copper ions at a fixed temperature indicating that the Langmuir adsorption isotherm was obeyed 50 to 5000 ppm concentration. To explore the mechanism involved in the adsorption of copper ions, an infrared spectrometer was used. The data demonstrate that the $-SO_3H$ groups play a crucial role in adsorption. A homemade differential-potential detection device for measuring the copper ion was therefore invented.

One of the EPSRs, EPSR-5, with higher content (0.49 mole ratio) of $-SO_3H$ groups demonstrated better copper adsorption capacity. More importantly, it showed a good adsorption performance after regenerating with 5% hydrochloric acid. Following the optimization for removing copper ion from waste water, a device containing three sequentially connected EPSR-5 absorption cells was developed. It was able to effectively remove copper with 95% efficiency (50 meq/g) within 200 min. Moreover, the resulted brownish EPSR wastes can be solidified as a remarkably attractive decorative-material following the blending with calcium carbonate.

Key Words: Styrofoam, Ions exchange, Adsorption

Introduction

Styrofoam (Expandable PolyStyrene, EPS) is used extensively in our daily lives. Since it is non-biodegradable, the waste EPS must be recycled and reprocessed. However, large amounts of EPS are burnt in incinerators, producing toxic gases, or are just left in the environment, causing severe problems for nature and for waste management.

On the other hand, the molecular structure of polystyrene is very similar to that of a cation-exchange resin, sulfonated polystyrene. In this study, the used EPS waste were transformed into expandable polystyrene rubber (EPSR). The molecular structure of polystyrene and sulfonated polystyrene were depicted in Fig.1. (a) and (b). The structures of the samples, EPS, EPSR and the adsorption models as well as the interaction of copper adsorbed on the EPSR were investigated.

The cation exchange resins were hence used to remove copper ions from waste water. The metallic-ion-adsorbed resins were later rtansformed into decorative material. The recovered copper can be reused in industry.

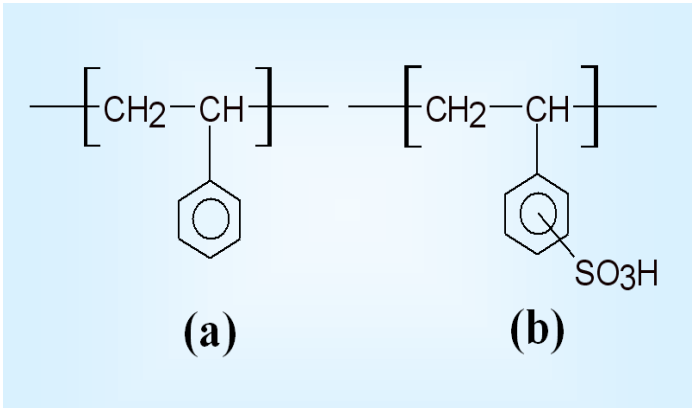


Fig. 1. Molecular structure of
(a) polystyrene
(b) sulfonated polystyrene

Material and Methods

Sample preparation

The EPS samples were transfomed into the sulfonated polystyrene with the standard sulfonated processing. The sulfonated processing procedure from the EPS into EPSR was shown in Fig. 2 Five samples were used(S1: Fruit lining, S2: Cake box, S3: White ice box, S4: Red ice box, S5: Electric appliance insulator). First, the EPS was dissolved in acetone. When it was solidified, it became a big solid. When it was pulverized, it became many small particles. And then, boiled with sulfuric acid for three hours, during this procedure, the temperature must last 100℃. Follow by soaking in 50% sulfuric acid; follow by rinsing; finally, it was soaked in water. The product that we called 'EPSR.'

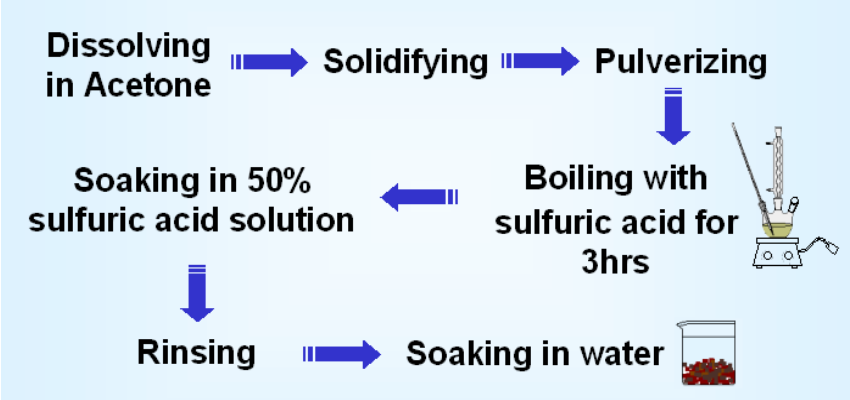
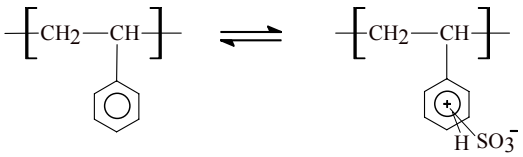
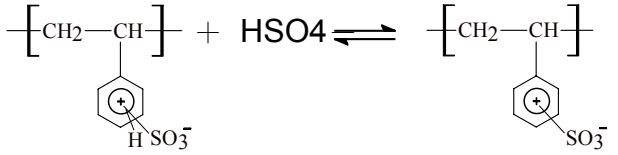


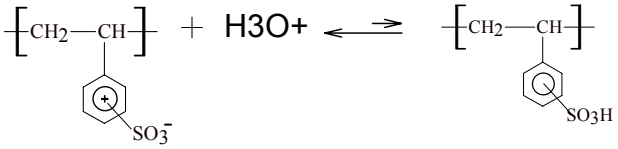
Fig. 2. Sulfonated processing procedure of the EPSR

The mechanism of sulfonation of the EPS are as follows

(1) $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$

(2) SO_3 +  slow

(3)  $+ HSO_4 \rightleftharpoons$ $+ H_2SO_4$ fast

(4)  $+ H_3O^+ \rightleftharpoons$ $+ H_2O$ the balance moved to left

Experimental methods

Iodine titration and Wheatstone's bridge (WB) were used for the determination of EPSR adsorption capability. The former method is able to calculate the concentration of cupric ion effectively, however the procedures are quite complicate. The advantage of the Wheatstone's bridge (WB) detection methods was easily to know when the EPSR was saturated and must be regenerated.

Iodine titration

The reaction was as follows:

$$2Cu^{2+} + 4I^{-} \rightarrow 2CuI + I_2 ,$$

in which I_2 was titrated by 0.1M $Na_2S_2O_3$ solution and was indicated by starch:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$$

In this reaction, the consumption of the $Na_2S_4O_6$ expressed the amounts of the copper ions in the wastewater.

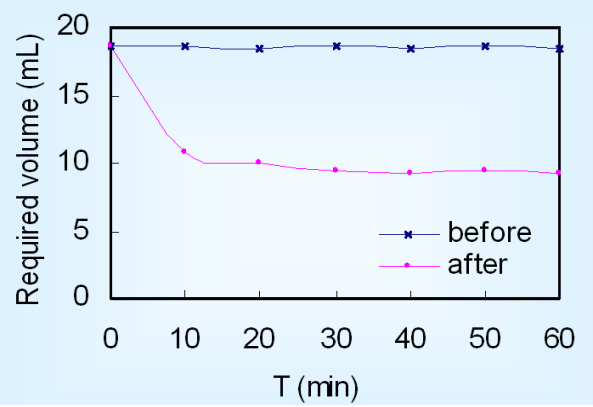


Fig. 3 Consumed volume of $Na_2S_2O_3$ for the analyzed samples

The consumed trend curve of the required volume of NaS_2O_3 for the EPSR and sulfonated EPSR samples in represented in Fig.3. It was clearly found that the sulfonated EPSR indeed adsorb more amounts of Cu^{2+}, leading to less dosage of $Na_2S_2O_3$. In addition, the adsorption of EPSR was saturated after 10 min.

Wheatstone′s bridge (WB) detection method

Fig. 4 shows the experimental method for the test of copper contaminated wastewater treatment of EPSR. To adjust the Cu^{2+} concentration, 200 ppm $CuSO_4$ solution was used to prepare the artificial copper wastewater. The solution was circulated through the EPSR tank by a peristaltic pump. Two electrolysis cells and a Wheatstone′s bridge (WB) detection circuit were employed to examine the Cu^{2+} adsorption of the EPSR. The voltage of the tiny electrolysis cell A was 14 with full standard solution. When both cells (A and B) were with full standard solution, the voltage reading was 0. So, a high-level WB detector output, about 14 V, indicated a strong adsorption, while an output near 0 V showed that the adsorption of EPSR was saturated and must be regenerated.

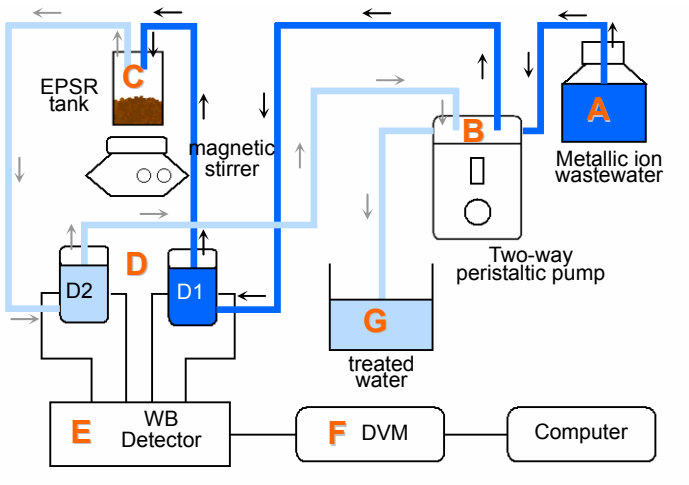


Fig. 4a. Block diagram of experimental setup

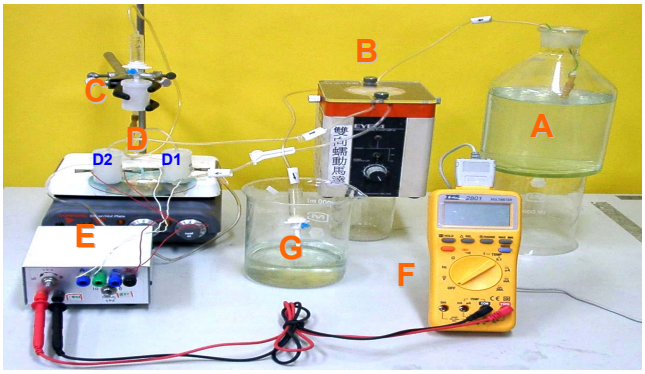


Fig. 4b. Experimental apparatus
A: wastewater inlet, B: two-way peristaltic pump, C: EPSR tank,
D: electrolysis cell (D1, D2), E: WB detector,
F: digital voltmeter (DVM), G: treated water.

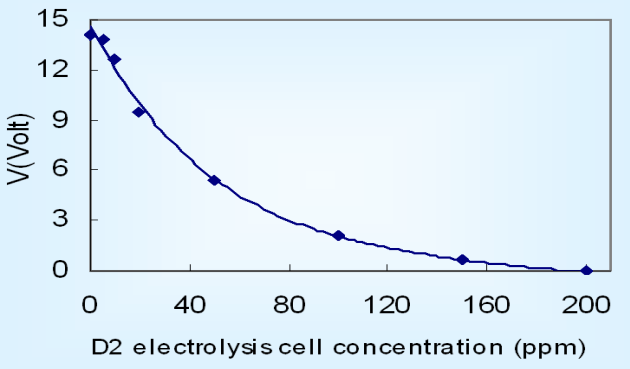


Fig. 5. Calibration curve of the WB detection voltage versus electrolyte concentration. The fitting curve is displayed

A calibration curve of evolution of the WB detector output with respect to Cu^{2+} concentration is depicted in Fig. 5, which was obtained from an EPSR adsorption experiment.

Results and Discussion

A. Characterization of Samples

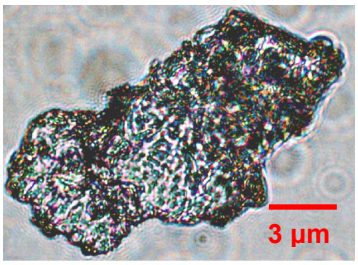
Polarized optical microscope

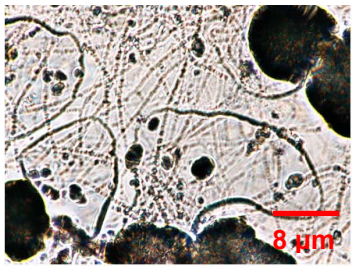
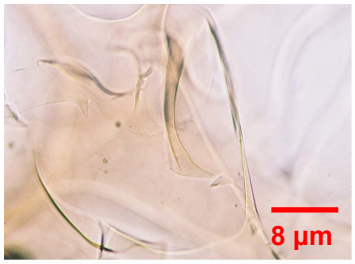
Polarized light device is placed between the sample and light source and the polariscope is between sample and eyes. Using the polarized light equipment passed through the samples and the object lens, we rolled the second polariscope to eliminate the most of light and see clearly the twin refraction part of the samples. The polarized optical microscope was used in mineral, chemistry, biology and botany.

1. Structure observation and analysis

The surface structure morphology was observed with a polarized optical microscope. Five samples were used (S1: Fruit packaging, S2: Cake box, S3: White ice box, S4: Red ice box, S5: Electric appliance insulation)

S1	S2	S3	S4	S5
				
Fruit packaging	Cake box	White ice box	Red ice box	Electric appliance insulation

These were all S5.	
	(a) EPS particles had the obvious porous structure with many long tunnels.
	(b) The dry EPSR's porous structure was clearly observed on the surface. When wet EPSR

	(c) Wet EPSR had less water, the fibers of the EPSR expanded gradually and the chain structure could be clearly seen. But when wet EPSR
	(d) Wet EPSR had full of water, the tunnels turned out to be transparent.

Infrared spectroscopy

The wavelength of the infrared is between 2.5×10^{-4} cm and 25×10^{-4} cm corresponding to the frequency between 1.2×10^{14} and 0.12×10^{14}.

The molecule is not quiet, motioning relatively. Even in a molecule, the atomic nucleuses also change its opposite site. The relative motion of the atomic nucleuses is result in vibration and rotation. Because vibration has relations with infrared absorption, all the organic compounds and inorganic compounds can absorption infrared rays.

The basic vibrate frequency of most the molecule (especially organic compounds) is just in infrared rays range. Base on classical mechanic, a vibration system can acquire the energy from the same frequency vibration system. This is called resonance. Using infrared rays to pass through the molecule, if the infrared rays contain the basic vibrate frequency of the molecule, the molecule can absorb this part of the infrared rays. The transmittance data was used instead of absorbance. The lowest transmittance expressed the highest absorption. Therefore, we analyzed the peaks with lowest transmittance.

2. Absorption spectra analysis—qualitative

Fig. 7 shows two spectra before (a) and after sulfonation (b). Before sulfonation, the spectrum was compared to the standard polystyrene spectrum. They were very similar; therefore, it was proved that it was polystyrene. After sulfonation, the spectrum was very different. The most interesting area was near 1050 cm^{-1} and 1200 cm^{-1}, which showed characteristic peaks of $-SO_3H$ group, so, we know, after sulfonation, the EPS was

successfully transformed into EPSR.

Before sulfonation

The major peaks were marked with a value and are illustrated in Fig.7. The peaks were identified as follows:

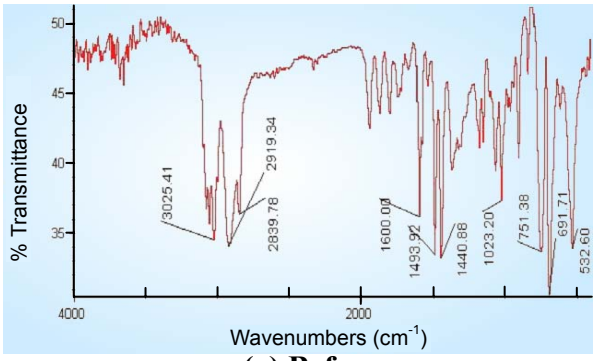
-Benzene → Neared 700~800 cm^{-1} and 1500~1600 cm^{-1};

-C-H stretched vibration → neared 2900 cm^{-1};

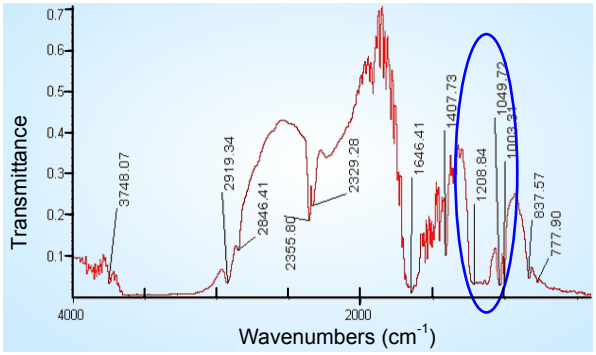
-C-H scissoring vibration → neared 1465 cm^{-1}

After sulfonation

All samples exhibited characteristic peaks of -SO_3H group. Strong absorption neared 1050 cm^{-1} and 1200 cm^{-1} (as marked with circle), but were absent in the spectrum before sulfonation. Accordingly, the waste EPS was successfully transformed into sulfonated polystyrene.



(a) Before



(b) After

Fig. 7. Absorption spectra measured with an IR spectrometer

3. Acid-base titration analysis---quantitative

The formula of sulfonated EPSR is $(C_8H_7SO_3H)_n$ (M.Wt. of monomer: 184), $-SO_3H$ is a strong acid group. First, the sulfonated EPSR were rinsed with demonized water to natural then placed in a heater for drying. The temperature and drying period were controlled to ensure all samples were dried under the same conditions. The equal quantity of five dry EPSR was soaked in the equal volume demonized water, when soaked completely, phenolphthalein was an indicator, titrated with $NaOH_{(aq)}$ which was already demarcated.

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$\because\ OH^-\ mol = H^+\ mol = C_8H_7SO_3H\ mol$$

Demarcate the concentration of the 0.01M NaOH solutions:

(1) Got near 1.0～2.0g potassium acid phthalate, KHP, $KC_6H_4COOCOOH$, heated at 105℃ 3 hr, and cooled in drying machine.

(2) Got three portions of 0.3～0.4 g KHP, and put in 250 mL taper. Join 50 mL distilled water separately, heat, dissolve completely and cool it.

(3) Join 1% phenolphthalein, PP 2 drops.

(4) Titration by 0.01N NaOH solution until pink appeared.

The calculation of sulfonated mole ratio:

Got 0.08g dry EPSR which contained $C_8H_7SO_3H$, M＝184 and C_8H_8, M＝104, titration by 0.00978M (already demarcated) $NaOH_{(aq)}$, suppose $NaOH_{(aq)}$ V ml that we used:

$$\text{NaOH mol} = 0.00978 \times V \times 10^{-3}$$

$$= C_8H_7SO_3H \text{ mol}$$

$$= \frac{0.08x}{80x + 104}$$

x express the sulfonated mole ratio.

80x+104 means the average molecular weight of the dry EPSR.

the average molecular weight＝184x+104(1－x)

＝80x+104

The calculation of five samples (sulfonated mole ratio):

S1: $\frac{0.08x}{80x+104} = 0.00978 \times 24.05 \times 10^{-3}$

$0.08x = 0.000235(80x+104)$

$0.0612x = 0.02444$, $x = 0.399$

S2: $\frac{0.08x}{80x+104} = 0.00978 \times 21.7 \times 10^{-3}$

$0.08x = 0.00021(80x+104)$

$0.06312x = 0.021944$, $x = 0.348$

S3: $\frac{0.08x}{80x+104} = 0.00978 \times 18.05 \times 10^{-3}$

$0.08x = 0.000177(80x+104)$

$0.06584x = 0.018408$, $x = 0.280$

$$S4: \frac{0.08x}{80x+104} = 0.00978 \times 22.6 \times 10^{-3}$$

$$0.08x = 0.000221(80x+104)$$

$$0.06232x = 0.022984, \quad x = 0.369$$

$$S5: \frac{0.08x}{80x+104} = 0.00978 \times 26.7 \times 10^{-3}$$

$$0.08x = 0.000261(80x+104)$$

$$0.05912x = 0.027144, \; x = 0.459$$

Sample 5 had the best-sulfonated mole ratio r_m. the $r_m$value is calculated from the formula,

$$0.08\ r_m/(80\ r_m+104) = 0.00978 \times V \times 10^{-3}.$$

Since most of the sulfonated mole ratios were greater than 0.3, the EPSR was good enough for the wastewater treatment.

Table 1. Measured sulfonated mole ratio r_m in samples

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5
r_m	0.399	0.348	0.280	0.369	0.459

Isothermal adsorption

About adsorption force and its balance condition, many scholars bring up many force modes and isothermal adsorption modes to simulate.

In regular temperature, the curve of adsorption and concentration, which was called Isothermal adsorption. The experiment form, Freundlich fitted in with experimental curves, and the form was:

$$Q = AC^n$$

$$\text{or} \quad \log(Q) = \log A + n \log C$$

In this form, C means the solution concentration in balance condition, and Q means the adsorbents (1g), which adsorbed the amounts of solute (mg). n and A mean the constant which depend on temperature, adsorbents and different kinds of solutes. n usually is between 1 and 0.1.

In addition, the theory form, Langmuir:

$$Q = \frac{mKC}{1+KC}$$

$$\text{or} \quad \frac{C}{Q} = \frac{1}{mK} + \frac{1}{m}C$$

In this form, K means the constant about adsorbed energy; m means amounts of saturated adsorption.

Because the chemical adsorption combine with chemical bounds, its adsorptivity is limited and its adsorption is simplex stratum. Physical adsorption doesn't have saturated adsorptivity and its adsorption is multi-storey. Freundlich is used in physics and Langmuit is used in chemistry. But sometimes, Langmuit is not only used in chemistry but also in physics because the surface natures of the adsorbents are different.

Table 2. Chemical adsorption and physical adsorption

	Physical adsorption	Chemical adsorption
(1) Adsorption capability	Same with Agglomerate condition	Same with valence
(2) Adsorption heat	Under 10 Kcal/mole	10~100 Kcal/mole
(3) Selectivity	No (in any low temperature)	Yes
(4) Adsorption velocity	Quick; unable determine	Usually not quick (can determine)
(5) Adsorption storey	Multi-storey	simplex stratum
(6) Constant temperature adsorptivity	Decreased in high temperature	Increased in high temperature
(7) Reversibility	Escape easily	Escape difficulty

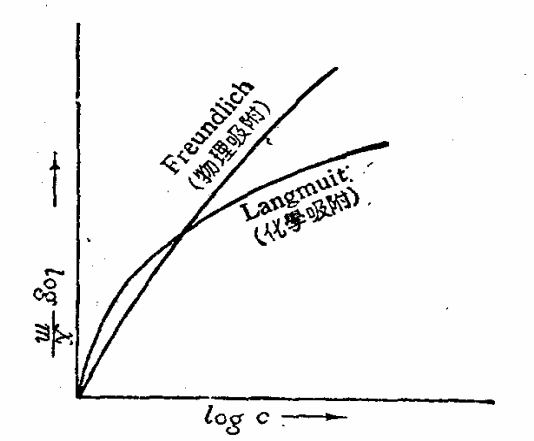


Fig. 8. Chemical adsorption and physical adsorption

In this figure, $\frac{x}{m}$ means the adsorbents (1g), which adsorbed the amounts of solute (mg).

4. Isothermal adsorption model

The results of the isothermal adsorption experiments are shown in Fig. 9 The Cu^{2+} adsorptivities for S1, S2, S3, S4, and S5 samples were 16.9, 10.6, 5.4, 13.4 and 20.8 meq/g, respectively. It was found that the adsorptivities were S5＞S1＞S4＞S2＞S3 in sequence, which were consistent with the sequence of the sulfonated mole ratios. As shown in Fig. 10, linear relationships could be obtained between C/Q and C (R^2＞0.9). The Langmuir model was followed which supports the chemical adsorption behavior. (Fig.11) In the log-log plots, the R^2 of the isotherm straight lines were around 0.7, indicating that, according to the Freundlich model, the physical adsorption was not significant.

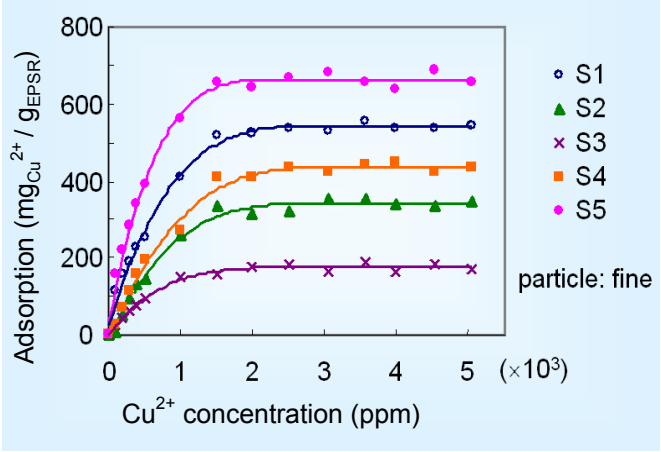


Fig. 9. Adsorptivity with respect to Cu^{2+} concentration

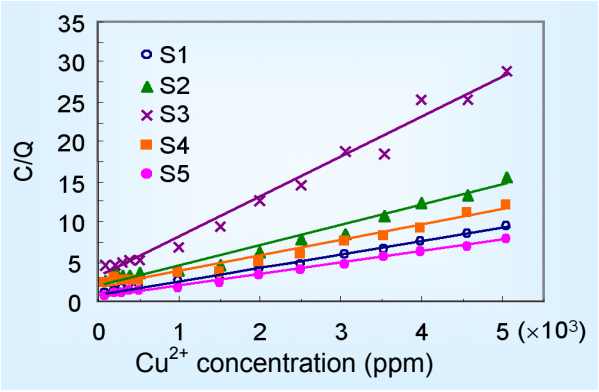


Fig. 9. Linear plot of the C/Q versus C

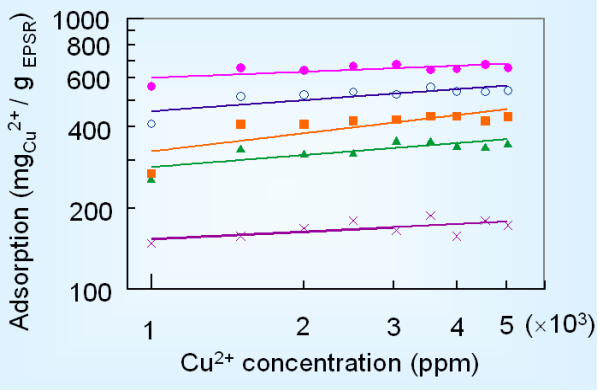


Fig. 10. Linear plot of the log Q versus log C

B. Optimization of Adsorption Operation

The operating parameters and conditions of the Cu^{2+} adsorption on the EPSR were studied and optimized. The results of Cu^{2+} adsorption in various types of EPSR are shown in Fig. 12. The results demonstrated that the adsorption capability of Cu^{2+} in S5 was better than the others as shown in Fig. 12.

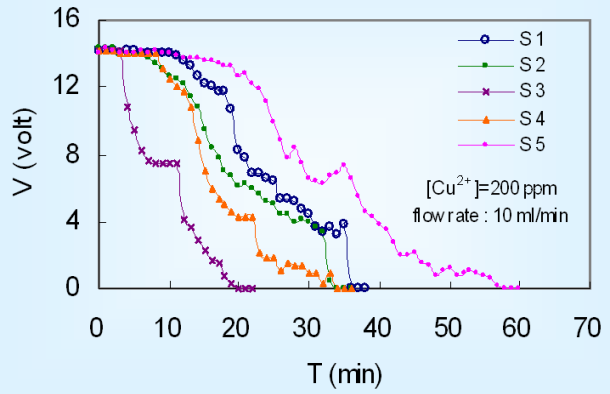


Fig. 11. Cu^{2+} adsorption capability with respect to processing time in five samples.

The operating parameter-dependent adsorption experiments regarding particle size, concentration, flow rate, pH value, and temperature were carried out. The higher WB detector output (V) in the time trend response curve showed a better Cu^{2+} adsorptivity.

EPS's particle size

In equal quality objects, because that smaller particle had bigger area to contact, I supposed it had the biggest area to adsorb. But in Iodine Titration, the result was coarse ＞medium＞fine. After discussion, because the contacted area of fine was the biggest, in equal 100g EPSR, in fact, it had the less EPSR in it. So, the different size of EPSR should put in the amount of water.

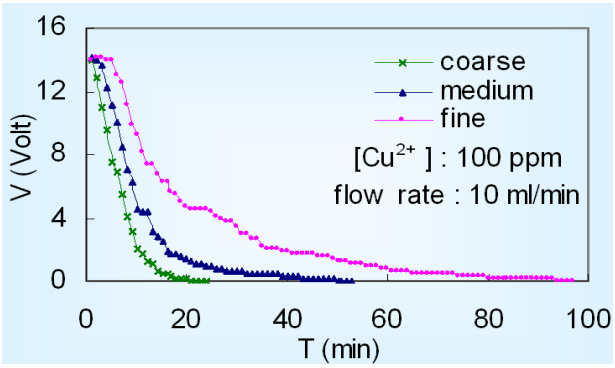


Fig.13. The effects of particle sizes.

During correction and using Wheatstone's bridge (WB) detection method, the result was fine＞medium＞coarse (Fig. 13). It proved that our supposition was right. We also researched some reference, when we reamed EPS, it became the structure like Fig.14 (a) and it may cross-linking (Fig.14(b)) with radical EPSR. We judged from structure, cross-linking couldn't adsorb ions. Because that fine has the biggest area to adsorb, when remade, most of the EPSR didn't cross-linking. Therefore, its effect of adsorption was the best.

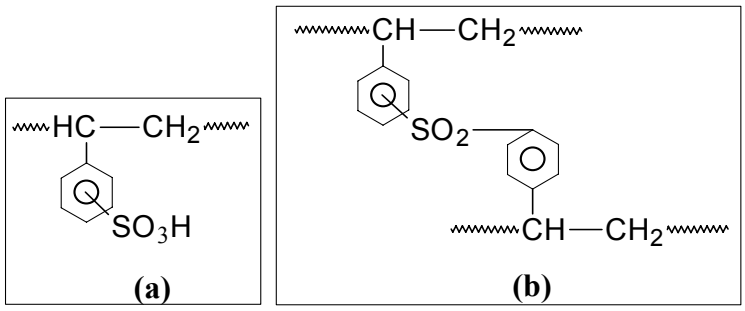


Fig. 14. (a) The structure of EPSR
(b) The structure of cross-linking

Concentration, flow rate, pH value, and temperature

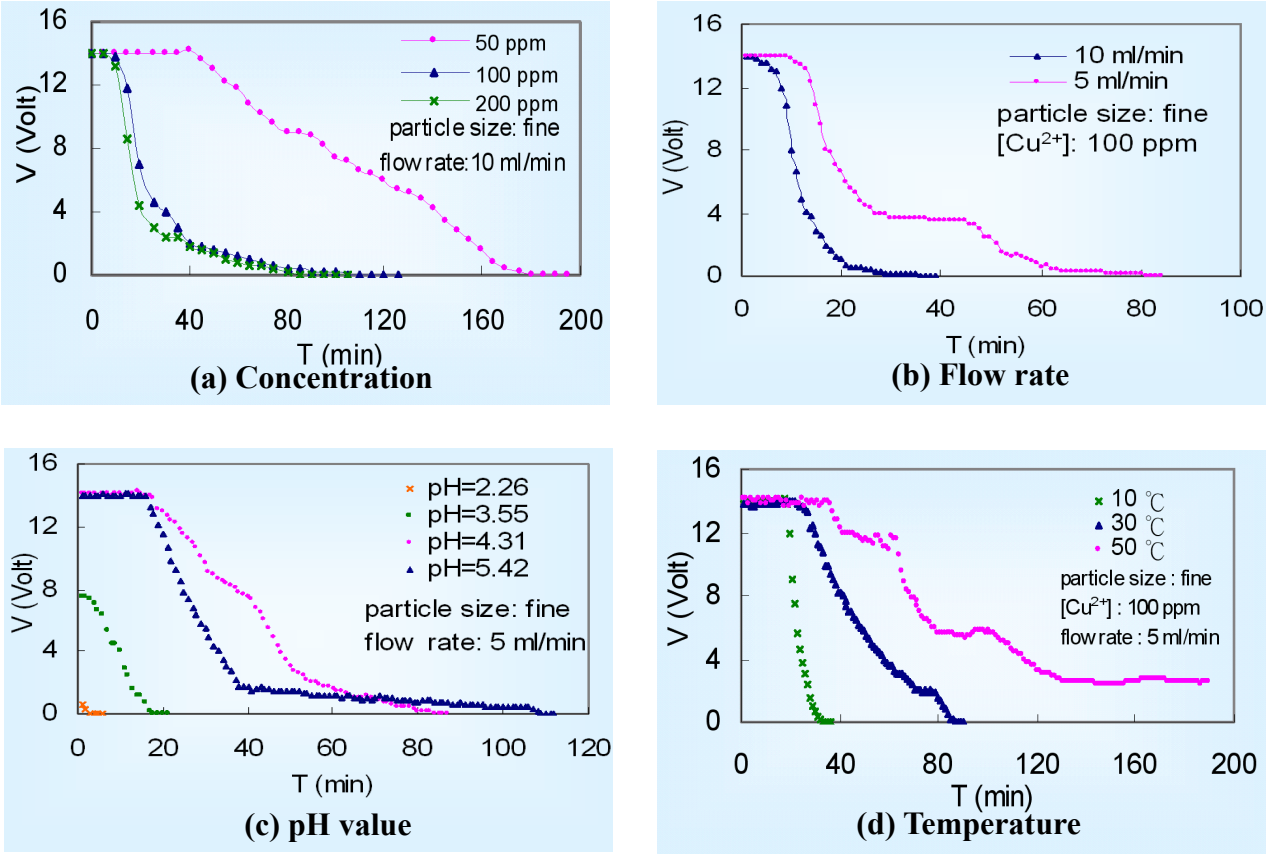


Fig. 15. Parameter-dependent adsorption experiments
(b) concentration (c) flow rate (d) pH value (e) temperature

The results presents in Fig. 15 (a) (b) (c) (d), and the better adsorption was low concentration, slow flow rate, pH value between 4~5 and low temperature.

Multi-tank

The results of the multi-tank adsorption showed that multi-stage operation could enhance and promote the performance of the EPSR treatment and are presented in Fig. 16.

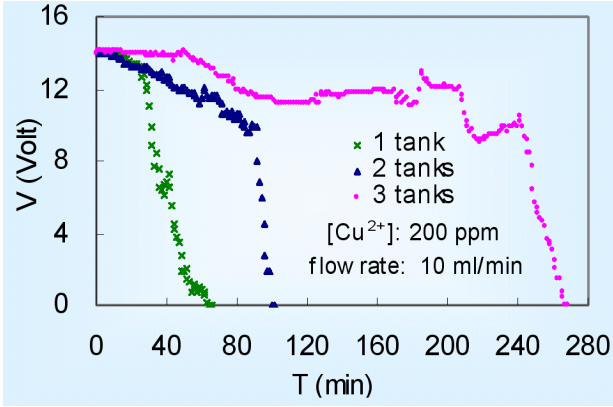


Fig. 16. The performance evolution of the adsorptivity in multiple-tank Configurations

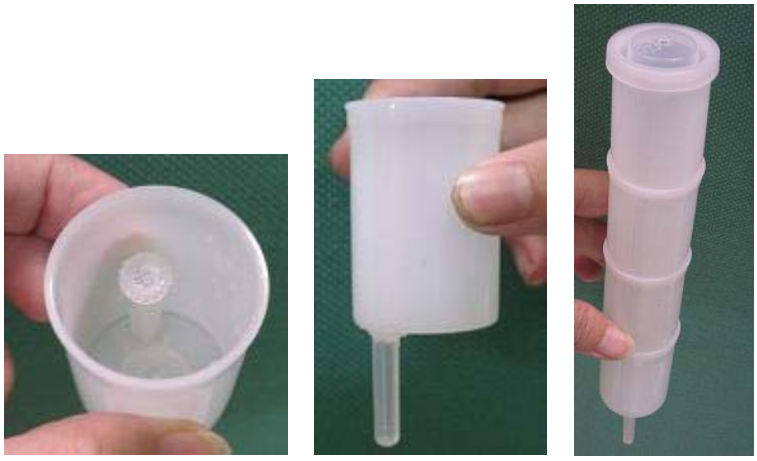


Fig. 17. Photograph of the multi-tanks

C. Retreatment of waste EPSR

1. Regeneration of waste EPSR

The regeneration of the waste EPSR was also investigated. We soaked the waste EPSR in 5% hydrochloric acid. The comparison of the first three generations of EPSR is represented in Fig.18. They demonstrated good reusability with a little degradation in the third generation.

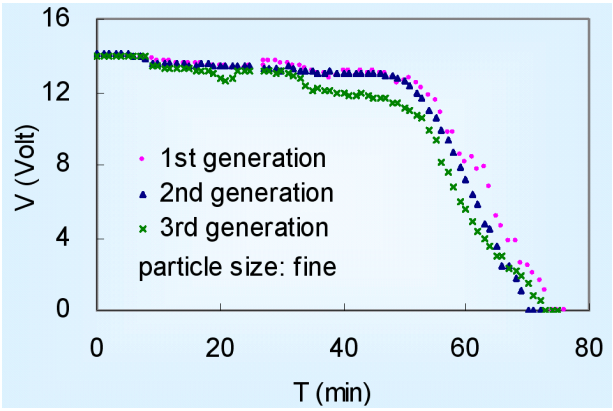
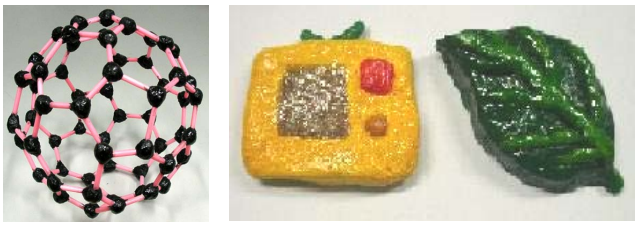


Fig. 18. First three generations of EPSR

2. End result of waste EPSR

The Cu^{2+} adsorbed EPSR wastes were blended with clay and made into decorative products as displayed in Fig. 19 by using a mixture of calcium sulfate, paper pulp and a little lime.



(a) **(b)**

Fig. 19. (a) Molecule model (b) Decorative products

Conclusion

The waste EPS was successfully transformed into EPSR, a cation-exchange resin. The isothermal adsorption studies revealed that the interaction was a chemical adsorption by $–SO_3H$ functional groups; the highest adsorptivity of EPSR was almost 50 meq/g within 200 min. The sulfonated mole ratio was greater than 0.3. The metallic-ion-adsorbed resins were also made into decorative materials. Accordingly, our results provide a total solution, from up stream to down stream, reducing two pollutants with a single treatment of the waste EPS.

Acknowledgments

Luckily, in the experiment life, we got much help from many people, if without them; we could not keep up to now! First, I would thank the professors who helped me in the experiment: professor Chen (Cheng Kung University), she taught me how to express a complete study and lent me equipment. Professor Yang (National Kaohsiung Normal University), discussing with us and offered some opinion. Professor Cheng (National Kaohsiung Normal University), lending us SP-870. Professor Guo (National Kaohsiung Normal University), he taught me how to use IR. Professor Luo (National Taiwan University), teaching me a lot of acknowledge about EPS and many skills about preparation. Professor Jan (National taiwan University) and professor Yen (National Sun Yat-sen University), teaching me how to write a good English study.

In addition, I also thanked my teacher (also parents), they always were around with me, solving problems together; I thanked my school and Miss. Zheng in the laboratory, supporting me and provided me an individual laboratory. Besides, thanked Yuan Sheng chemical industry and Zhi You industry that provided me many free materials.

Finally, I would thank my family and friends, they supported me, so, I could keep up to now. Put on my thankfulness, if without them, the experiment would not finish!

References

1. Huang, D.-J. and Chen, H.-I., (1996) Adsorption and Ionic Exchange, Chemical Engineering, Vol. 43, No. 1, 19-52.
2. Mi, F.-L., Li, S.-T., and Shen, Y.-R. (1999) The Adsorption of Copper(II) Ion on Chitosan-tripolyphosphate Chelating, Chemistry, Vol. 57, No. 1, 11-24.
3. Yen, L., Yang, B.-W. and Liang, J.-F., *Organic Chemistry 2*, Taipei, Dung Hua Co., 436-437. (1978)

評語及建議事項

此研究從寶麗龍材料之磺酸化程序最佳化，分析方法之建立以及吸收機制之探討再到吸收能與操作條件之相關性進行一個相當廣泛之研究。因此無論在深度、創意以及實用性皆屬上乘。