

几丁聚醣特性及对废水中常見含氯有机物吸附之研究

摘要

本研究探讨几丁聚醣的特性，并以其为吸附剂吸附4-氯酚与四氯乙烯等废水中常見含氯有机物，实验进行几丁聚醣的批次吸附与吸附动力学分析，控制因子有目标污染物的浓度及pH值。结果显示，pH值会影响几丁聚醣之比表面积及孔隙结构，随着pH值愈小，比表面积愈大（原始几丁聚醣与pH 4之几丁聚醣其比表面积为 10.3 与 $19.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ）；此外，依FTIR光谱得知，不同pH值对几丁聚醣官能基之物种并无明显影响； ^{13}C NMR分析结果得知，随着pH增高，脂肪族与芳香族分别由96.3与2.4%（pH 4）降低为94.9%与1.9%（pH 9），应为酸性环境下胺基与OH⁻减少，导致碳在整体比例中增加。由吸附实验显示，几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯可以Langmuir等温吸附模式描述其吸附情形（R²值分别为0.898~0.907与0.898~0.940）；4-氯酚与四氯乙烯在不同pH值条件下，Langmuir之b值分别为0.00003~0.00012与0.00001~0.00007，由于b值是与吸附键能有关的常数，此说明几丁聚醣对4-氯酚与四氯乙烯之吸附机制不同，其吸附容量分别为pH 6 > pH 4 > pH 7 > pH 9与pH 4 > pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9。在吸附动力试验中，不同pH下几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯之反应级次分别为二阶（k为 1.01×10^{-6} ~ 3.69×10^{-5} ）与一阶反应（k为0.044~0.066）；4-氯酚与四氯乙烯之外部质量传递系数分别为0.081~0.755与0.009~0.249；4-氯酚之孔隙内部扩散速率约比四氯乙烯快2.5倍。此外，在连续流固定床实验中，4-氯酚之贯穿曲线斜率大小依序为pH 9 > pH 7 > pH 4 > pH 5 > pH 6，pH 4与pH 6吸附区达饱和时间相同；而四氯乙烯之曲线斜率大小依序为pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 5 > pH 4，与吸附区饱和时间一致。

关键词：几丁聚醣（chitosan）、吸附（adsorption）、含氯有机物（chlorinated organics）、传利葉转换红外线光谱仪（FTIR）、固态 ^{13}C 横偏极化魔角自旋核磁共振光谱仪（CPMAS ^{13}C NMR）

一、前言

废水中常見含氯有机化合物包括4-氯酚、三氯乙烯与四氯乙烯等。4-氯酚为工业上极重要之有机化合物，其广泛的使用在殺虫剂、殺菌剂、木材防腐及2,4-D、2,4,5-T等农药之制造用途上[1]。而三氯乙烯及四氯乙烯，具有高溶解力、低可燃或可爆性、化学安定性、低沸点及高蒸气压等特殊性质，广泛地应用于许多工业。典型的用途包括干洗（dry-cleaning）、脱脂（degreasing）、金属零件与电子组件清洗（cleaning metal parts and electronic components）、冷洗（cold cleaning）、喷雾剂（fumigants）、漆料剥除剂（stripper）等，以及做为医药、纺织等制程的产品原料或中间原料[2,3]。含氯有机化合物的不当处理、不完善的处置技术或意外的渗漏等，皆会导致承受水体受此類污染物所污染，因此妥善处理含氯有机化合物废水是必要且急迫的。

吸附机制在环境工程与分析上有许多应用，举凡废水处理或空气污染处理程序

即常利用吸附原理进行污染物的分离，因此大量的吸附剂被使用。近年来，针对不同的目的及效率，新的吸附剂不断地被开发与应用，例如：几丁聚糖、飞灰、活性白土及农业废弃物（稻壳、椰子壳）等。但除了高吸附性的条件之外，吸附剂对环境的兼容性也应是未来吸附材料的开发重点之一。

几丁质（chitin）是仅次于纤维素，为地球上含量第二丰富的天然聚合物，其广泛存在于甲壳类及昆虫类的外壳中，几丁质经去乙酰化（deacetylated）反应之产物称为几丁聚糖（chitosan）[4]，是一种天然的高分子聚合物，其特性为含量丰富、无毒性、生物兼容性、生物可分解性等性质，且孔隙多、韧性佳，同时具有羟基（-OH）和胺基（-NH₂）其结构式如图1所示，因此可做为废水处理程序之吸附剂[5]。几丁聚糖在环境工程领域上，已用于去除废水之重金属[6]及染料，许多研究报告指出几丁聚糖对染料之去除有极高的潜力[7,8,9,10]，其对酸性阴离子染料的吸附量为1,940~1,945 g kg⁻¹，色度去除效果可达99% [11]，并以假二阶动力模式来描述其吸附动力机制[12,13]，惟对含氮有机污染物较少有深入探讨，因此本研究即进行几丁聚糖对含氮有机污染物之吸附实验。

本研究选用的吸附剂为商业用几丁聚糖（诚丽有限公司），探究其特性并进行一系列4-氯酚及四氯乙烯之等温吸附平衡与吸附动力实验，进而寻求其吸附平衡与吸附动力学之相关参数。

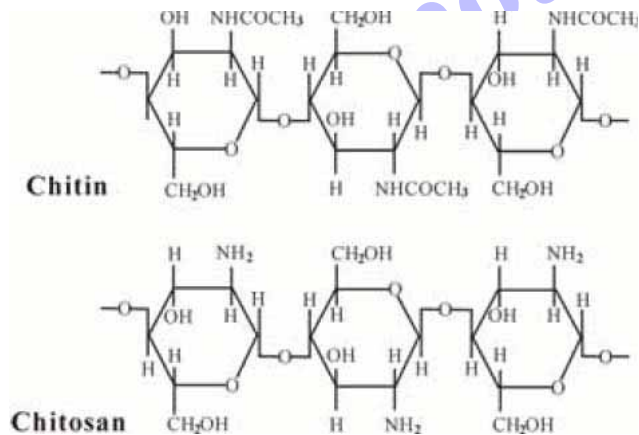


图1 几丁质与几丁聚糖结构式

二、材料与方方法

本研究使用的吸附剂为商业用几丁聚糖（诚丽有限公司），其萃取自虾壳，比表面积与去乙酰化分别为10.3 mg L⁻¹与90%，筛取粒径100~120mesh的粉末作为吸附剂，目标污染物为4-氯酚（Fluka，纯度≥98%）和四氯乙烯（J.T Baker，纯度≥99%），使用0.05 M硫酸（PEF，纯度97%）及0.5M氢氧化钠（RDH，纯度98%）调整水溶液之pH值，以正己烷（J.T Baker，纯度95%）作为萃取剂。

2.1 几丁聚糖特性分析

本研究对几丁聚糖之比表面积、表面形貌、表面官能基之定性及定量进行探讨，

在吸附方面，比表面积为影响吸附成效之主要因子，SEM、FTIR与¹³C NMR等，为观察吸附剂表面常用之仪器。几丁聚醣受环境pH影响甚巨，可能造成官能基的特性改变，因此为详细了解其官能基之变化，本试验针对几丁聚醣在不同pH情况下量测其特性之变化。

2.1.1 比表面积之测定

以Micromeritics Instrument Corporation之ASAP 2020分析仪，在77K (-196°C)下利用氮气当吸附和脱附之气体，测定不同pH值下几丁聚醣之比表面积及孔隙大小。

2.1.2 扫描式电子显微镜；SEM

扫描式电子显微镜是利用加热灯丝所发射出来的电子束，经聚焦形成一个约10 mm的点光源，在加速电压的作用下，点光源会经过电磁透镜所组成的电子光学系统，形成约数个nm之电子束，利用电子束在几丁聚醣之表面进行扫描而产生讯号，随着侦测器所接收讯号之不同（强弱），经由放大器放大，即可建构几丁聚醣的表面形貌以利观察。

2.1.3 傅利葉转换红外线光谱分析；FTIR

傅利葉转换红外线光谱分析仪（Bio-Rad FTS-7）可用來鉴定几丁聚醣表面组成之官能基种类。其利用红外光将分子激发，并转换成分子振动能或转动能，经由快速傅利葉转换，可区分每一种分子之吸收带以达到定性之应用，而若与核磁共振光谱法之定量数据共同配合则能更充分获得不同pH值下几丁聚醣之官能基变化情形。样品之前处理须称取1 mg几丁聚醣与300 mg KBr以玛瑙研钵磨细混合，再以油压机（9,000 ~ 10,000 kg/m²）打锭，利用FTIR（Nicolet 3000 NEXUS ESP）分析不同pH值下几丁聚醣之表面官能基，本仪器之吸收波长范围由400 cm⁻¹ ~ 4,000 cm⁻¹。

2.1.4 固态¹³C横偏极化魔角自旋核磁共振光谱分析；CPMAS¹³C NMR

将约0.5~1.0g几丁聚醣粉末装入内径10mm高4cm的玻璃管中，然后置于固态核磁共振光谱仪（Bruker MSL-2000 NMR）超导磁场中测定不同pH值几丁聚醣之官能基种类及含量。仪器之光谱频率为50.33MHz，迟滞时间为1ms，循环时间为1 s，魔角自旋速率约3.5kHz。

2.2 等温吸附平衡试验

试验因子包括浓度与pH值，4-氯酚浓度分别为0.04 Cs、0.06 Cs、0.08 Cs、0.1 Cs、0.2 Cs、0.3 Cs、0.4 Cs、0.5 Cs，其中Cs为4-氯酚在水溶液中饱和溶解度（Cs=27,000mg L⁻¹），四氯乙烯分别0.05 Cs、0.1 Cs、0.2 Cs、0.3 Cs、0.4 Cs、0.5 Cs、0.6 Cs、0.7 Cs、0.8 Cs其中Cs为四氯乙烯在水溶液中饱和溶解度（Cs=150mg L⁻¹），溶液之pH值，以添加氢氧化钠及硫酸分别控制在4、5、6、7、9。

实验以批次方式进行，将几丁聚醣与目标污染物溶液加入10 ml玻璃试管中，以

振荡机 (Deng Yug)，在175rpm下，混合振荡24小时，再以离心机 (Hettich Zentrifugen EBA 12) 每分钟3,000转 (2.78g)，离心20分钟，离心后取上澄液1ml并与正己烷9 ml，一同加入10 ml玻璃试管，振荡混合10分钟后，静置待其稳定，取上层正己烷萃取液，利用气相层析仪/电子侦检器 (GC/ECD；Varian CP3800)，分析目标污染物的浓度，并进行等温吸附平衡曲线的分析。

2.3 吸附动力试验

在本研究中，利用完全混合搅拌槽与连续流固定床等设备进行几丁聚醣之吸附动力试验，试验因子包括不同目标污染物种类及pH值，4-氯酚与四氯乙烯浓度分别约为 500 mg L^{-1} 与 80 mg L^{-1} ，溶液之pH值，以添加氢氧化钠及硫酸分别控制在4、5、6、7、9等条件下。

2.3.1 批次接触时间试验

完全混合搅拌槽内径为15cm、高15cm，搅拌葉輪为铁氟龍材质，直径为8cm，在槽体内部以平均间隔装有8片档板分别设置于四周 (如图2)，实验进行时，将50g几丁聚醣与配置一定浓度2.7L的目标污染物溶液倒入搅拌槽内，由可变速马达 (Ika-Werke) 來驱动葉輪，搅拌速度为300rpm，搅拌槽外围有夹层，由恒温装置 (Julabo F30-C) 控制搅拌槽内溶液温度维持在 30°C 。同时间取样5ml为初始浓度，依设定时间取样5ml，以正己烷萃取，由GC/ECD分析其浓度。

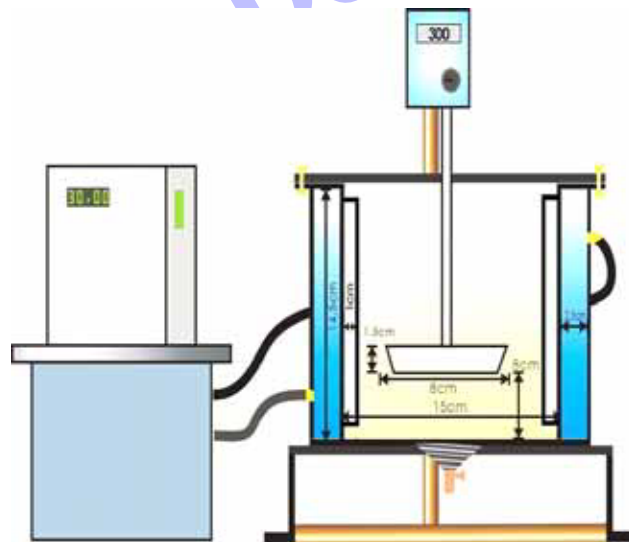


图2 含氯有机污染物吸附动力装置

2.3.2 连续流动固定床

固定床为内径2cm之玻璃管柱 (如图3)，管柱下方以硅酸棉构成支撑板，可防止几丁聚醣下沉。将14g几丁聚醣倒入管柱中 (床高为13.5cm) 使其呈现均匀分布后，启动定量马达 (Cole-Parmer 7524-40) 以每分钟2ml之进流量，使目标污染物溶液由管柱下方往上流动，同时间取样5ml为初始浓度，依设定时间取样5ml，以正己烷萃取，由GC/ECD分析其浓度。

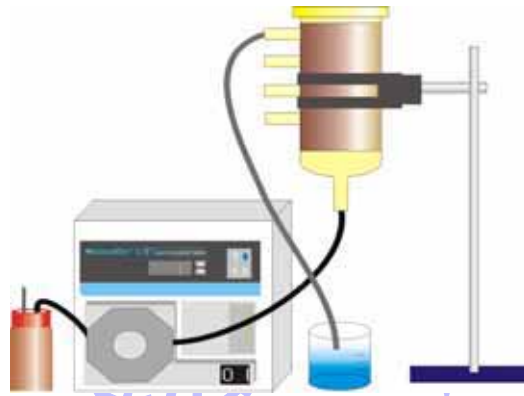


图3 含氮有机污染物吸附动力装置

三、结果与讨论

3.1 几丁聚糖之特性

几丁聚糖受环境pH影响甚巨，可能造成特性改变，本研究进而使用比表面积、扫描式电子显微镜、傅利葉转换红外线光谱及¹³C横偏极化魔角自旋核磁共振光谱仪，由特性分析探讨吸附平衡与动力之变化。

3.1.1 比表面积分析

表1为不同pH值溶液处理下的几丁聚糖之比表面积与平均孔径分布，其中pH 4的比表面积及平均孔径最大，分别为 $19.7\text{ m}^2/\text{g}$ 与 69.1 \AA ，pH 9的比表面积及平均孔径最小，分别仅 $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 与 69.1 \AA ，由表中得知几丁聚糖随着pH值愈低，比表面积愈大，推测可能因几丁聚糖低于pH 5.5时，会逐渐溶解形成胶体[13]，导致几丁聚糖的表面被溶解且形成更多数量的小孔隙，而增加了比表面积。

表1 不同pH值之几丁聚糖比表面积与孔径分布

	比表面积 (m^2/g)	平均孔 径 (\AA)
pH 4	19.7	69.1
pH 5	15.6	68.3
pH 6	10.8	67.8
pH 7	10.3	67.5
pH 9	10.5	69.1

3.1.2 扫描式电子显微镜之表面形貌分析

扫描式电子显微镜适用于观察物体之表面形貌，其具有呈现三度空间的立体影像与景深 (depth of focus) 之功能，本研究藉此功能观察不同pH值下几丁聚醣孔径之变化。图4至图7为pH 4下几丁聚醣于放大10,000倍之图谱，可发现在pH 4的情况下，几丁聚醣出现了新的孔隙，pH 7和pH 9的几丁聚醣，其颗粒表面无明显孔隙存在，而pH 6的几丁聚醣孔隙则明显少于pH 4。由扫描式电子显微镜观测可以印证前项比表面积随pH降低而增加之数据。

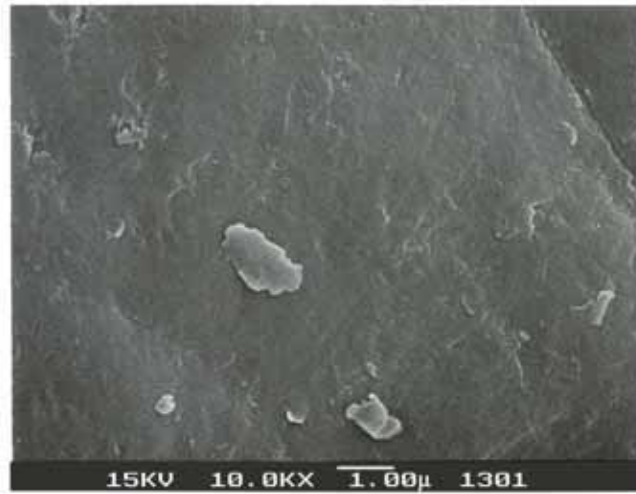


图4 未调整pH值 (pH 7) 几丁聚醣之表面形貌

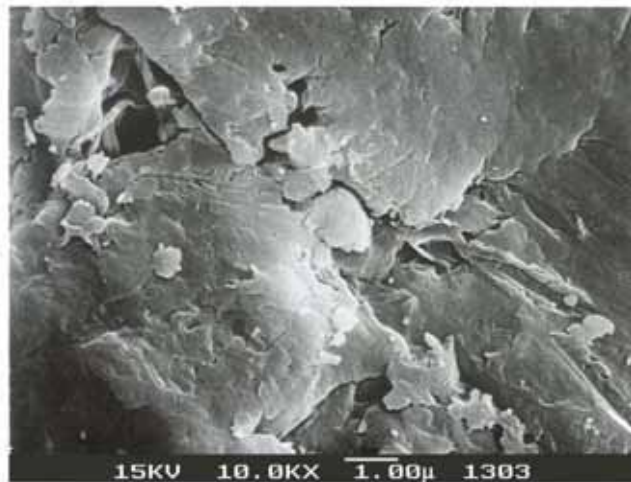


图5 pH 4下几丁聚醣之表面形貌

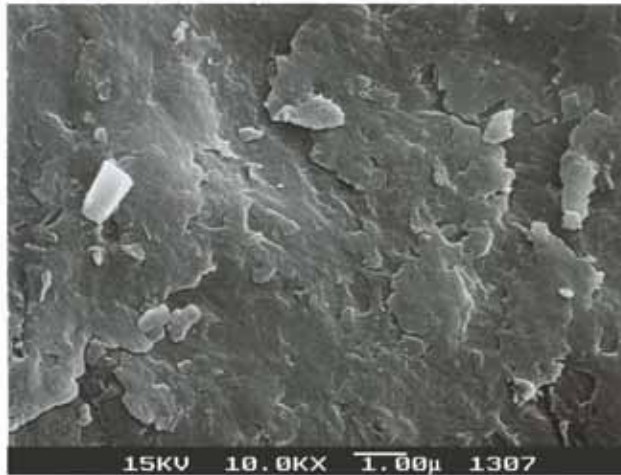


图6 pH 6下几丁聚醣之表面形貌

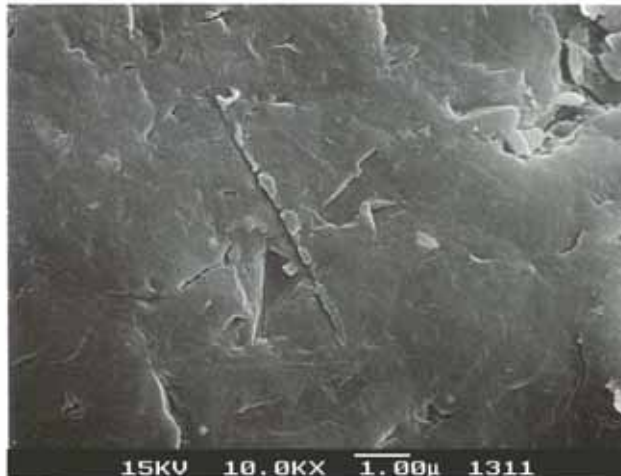


图7 pH 9下几丁聚醣之表面形貌

3.1.3 傅利葉轉換紅外線光譜分析

本研究為探討pH值對几丁聚醣之影響，利用FTIR對不同pH值之几丁聚醣分析其官能基變化情形，如圖8所示，A、B、C、D、E分別代表原始、pH 4、pH 5、pH 7及pH 9等几丁聚醣之光譜，由圖中得知几丁聚醣具有OH或N-H (3430 與 3433cm^{-1} 處)、芳香環含有 CH 、 CH_2 、 CH_3 支鏈 (2923 與 2924cm^{-1} 處)、芳香族化合物之 $\text{C}=\text{C}$ (1659 與 1596cm^{-1} 處)、脂肪族 (1424 與 1382cm^{-1} 處)、醇類與碳氫化合物 (1154 與 1083cm^{-1} 處) 等官能基，由FTIR分析結果與文獻所提及之几丁聚醣官能基互相比較後，發現本研究之几丁聚醣其結構與文獻相類似，皆含有OH、 NH_2 、醇類與碳氫化合物。此外，由圖8可見几丁聚醣各吸收帶強弱不隨pH值改變而有明顯變化，由此可知，pH對几丁聚醣並無化學結構的改變。若配合固態 ^{13}C 橫偏極化魔角自旋核磁共振光譜可進一步觀察几丁聚醣表面官能基更細微的變化。

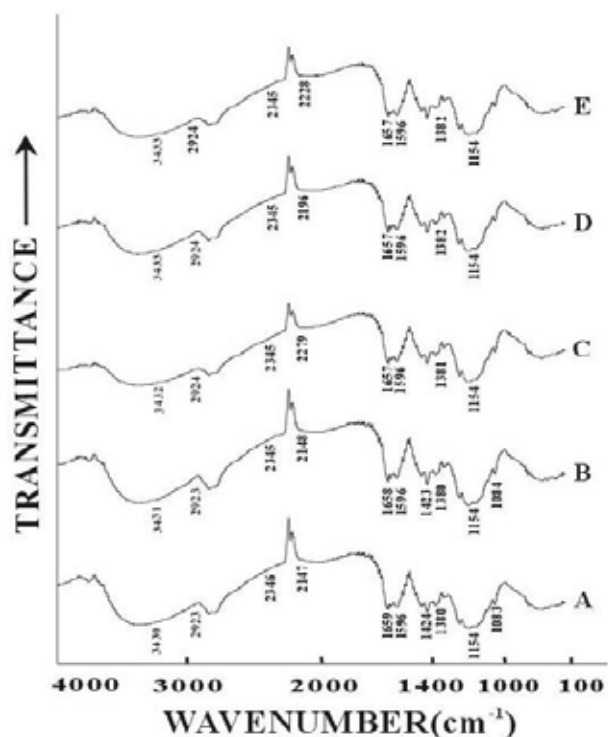


图8 不同pH值几丁聚醣之红外线光谱

3.1.3 固态 ¹³C 横偏极化魔角自旋核磁共振光谱分析

图9为不同pH值之几丁聚醣其固态 ¹³C核磁共振光谱，其中，A、B、C、D、E、F 分别代表原始、pH 4、pH 5、pH 6、pH 7及pH 9等几丁聚醣之光谱。其化学位移是依据Perminova等学者提出的模式來分割[18]，其分割范围如表2所示，化学位移依序分割为0~50（烷基碳）、50~90（醇類、醚類或脂類等碳水化合物）、90~110（醛類碳）、110~160（芳香族碳）及160~190（羧酸基碳）ppm等5个区域。以计算机将图9分割后的5个光谱区域分别进行积分，可换算出各种碳在整体中所占的百分比含量，如表2所示。由表2得知，脂肪族与芳香族碳含量分别随pH值升高而仅有些许的减少，数据显示，脂肪族与芳香族分别由96.3与2.4（pH 4）降低为94.9与1.9（pH 9）；因此可推测pH值对几丁聚醣之官能基含量仅有些微影响。

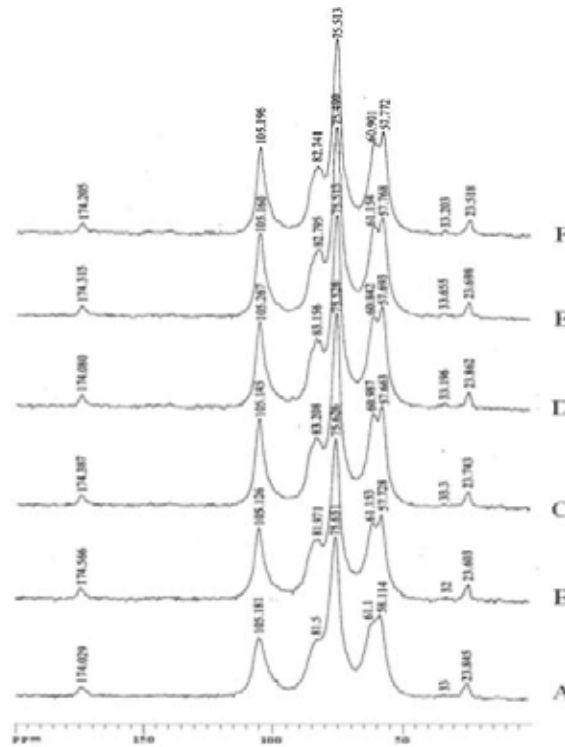


图9利用NMR对不同pH值之几丁聚醮官能基分析

表2 几丁聚醮之CPMAS ¹³C NMR光谱中碳之分配百分比

化学位移 ppm	原始	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 9
	%					
0~50	5.3	4.0	4.5	4.7	5.1	4.3
50~90	74.2	75.3	73.9	73.9	73.8	73.9
90~110	15.9	17.0	17.0	16.5	16.2	16.7
110~160	2.2	1.9	2.3	2.4	2.3	2.4
160~190	2.4	1.8	2.3	2.5	2.6	2.7
脂肪族 ^a	95.4	96.3	95.4	95.1	95.1	94.9
芳香族 ^b	2.2	2.4	2.3	2.2	2.1	1.9
(a/b)	43.3	50.7	41.5	39.6	41.3	39.5
芳香度	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

^a 脂肪族为0~50、50~90与90~110ppm之化学位移总和

^b 110~160ppm为芳香族碳的化学位移范围

3.2 等温吸附平衡

几丁聚醮于目标污染物溶液中，经24小时的振荡使其达到平衡后，分析溶液中目标污染物溶液之平衡浓度 C_e (mg/l) 并计算其吸附容量 q_e (mg/kg)，如方程式1所

示。

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W} \quad (1)$$

q_e : 平衡时之吸附量 (mg/kg)

C_o : 目标污染物溶液之初始浓度 (mg/l)

C_e : 目标污染物溶液之平衡浓度 (mg/l)

V : 目标污染物溶液之体积 (l)

W : 几丁聚醣之重量 (kg)

图10与图11分别为4-氯酚及四氯乙烯在不同pH值下的等温平衡吸附曲线，由图中所示，几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯的行为，似可以Langmuir等温平衡吸附模式来描述 (R^2 值分别为0.898~0.907与0.898~0.940)。

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

其中， q_e : 单位几丁聚醣之吸附量 (mg/kg)， Q : 单位几丁聚醣之最大吸附量 (mg/kg)，

C_e : 目标污染物溶液平衡浓度 (mg/l)， b : Langmuir常数。

由图10吸附曲线得知，吸附容量会随平衡浓度增加而增加，4-氯酚量的吸附量依序为pH 6 > pH 4 > pH 7 > pH 9；若以4-氯酚之解离常数 ($pK_a = 9.2$) 而言，由于pH值愈低，4-氯酚以分子型态存在愈多，而几丁聚醣表面多为正电荷，因此，几丁聚醣对其吸附量依序应为pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 4，此外文献亦提到，不同pH值可能会改变几丁聚醣的官能基，在较低pH值情况下，胺基 ($-NH_2$) 可能会获得更多氢离子，形成带正电的氨基 ($-NH_3^+$) [13]，因此在pH 4情况下，几丁聚醣带有较多的正电荷，可吸引更多负电荷的4-氯酚，因此，吸附强弱应为pH 4 > pH 6 > pH 7 > pH 9，由上述可见，当pH 9时4-氯酚虽带有较多的负电荷，然而几丁聚醣只带有少量的正电荷，因此在不同pH条件下，几丁聚醣与4-氯酚正负电荷间之静电吸引力，各取得某种平衡，因而形成吸附量不随pH变化有一致的大小顺序。

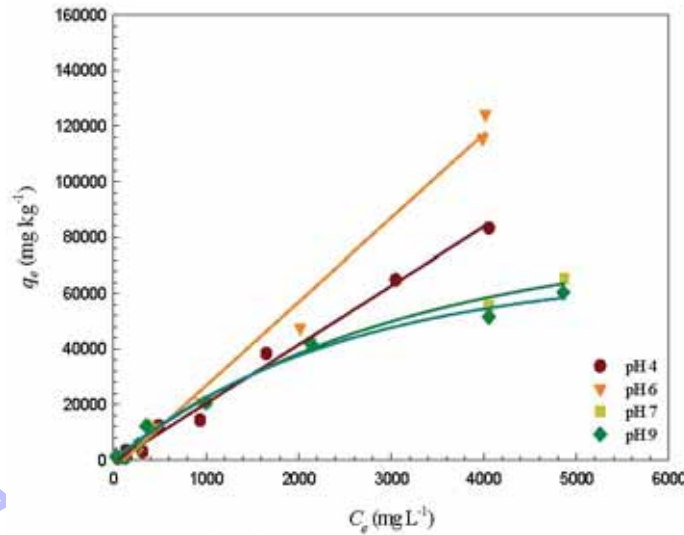


图10 不同pH值下几丁聚糖对4-氯酚之等温吸附

图11为四氯乙烯在不同pH值下的等温吸附平衡曲线，由吸附曲线得知，吸附容量随平衡浓度增加而渐趋至一固定值，其吸附四氯乙烯量依序为pH 4 > pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9，推测其原因可能为几丁聚糖在pH 4有较大的孔径，容易进入孔隙中，故可得到较高的吸附量。几丁聚糖吸附四氯乙烯的行为，亦可以Langmuir等温平衡吸附模式来描述。

几丁聚糖吸附4-氯酚及四氯乙烯的模拟参数分别列于表3。Langmuir模拟4-氯酚与四氯乙烯实验数据之 b 值分别介于0.00003~0.00012与0.00001~0.00007之间，由于 b 值是与吸附键能有关的常数，此说明在不同pH值下，几丁聚糖吸附4-氯酚与四氯乙烯的键能强弱不同。

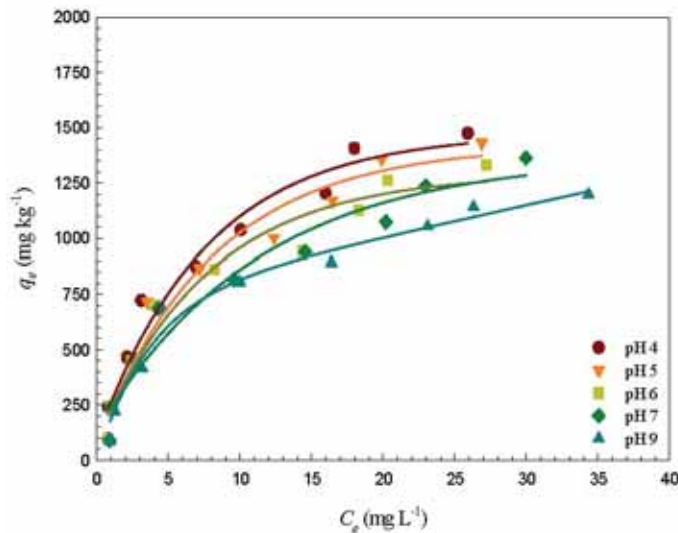


图11 不同pH值下几丁聚醣对四氯乙烯之等温吸附

表3 不同pH值几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯之Langmuir参数

adsorbate	Langmuir		
	Q (mg/kg)	b	R ²
4-氯酚			
pH 4	79,855	0.00007	0.898
pH 6	999,997	0.00012	0.902
pH 7	333,333	0.00004	0.907
pH 9	328,591	0.00003	0.899
四氯乙烯			
pH 4	2,700	0.00007	0.898
pH 5	2,500	0.00003	0.905
pH 6	2,000	0.00001	0.902
pH 7	1,666	0.00006	0.907
pH 9	1,428	0.00007	0.940

3.3 吸附动力

依据吸附动力试验结果探讨几丁聚醣吸附4-氯酚及四氯乙烯之动力现象，包括：吸附反应级次、外部表面质量传系数和孔隙内部扩散速率参数。

3.3.1 反应级次

1. 一阶反应 (First-order reaction)

反应速率与溶液中污染物之浓度成正比。

$$\ln C_t = \ln C_o - kt \quad (3)$$

C_t 为单位时间之污染物浓度 (mg L^{-1})， C_o 为污染物初始浓度 (mg L^{-1})， k 为反应速率常数 (min^{-1})， t 为时间 (min)，若吸附试验之数据依循一阶反应，则 $\ln C_t$ 对 t 作图可得一回归直线，可由斜率求出一阶反应速率常数 k 值。

2. 二阶反应 (Second-order reaction)

反应速率与溶液中污染物之浓度平方成正比。

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + kt \quad (4)$$

若吸附试验之数据依循二阶反应，则 $1/C_t$ 对 t 作图可得一回归直线，可由斜率求出二阶反应速率常数 k 值。

搅拌槽中4-氯酚与四氯乙烯溶液浓度变化与接触时间之关系分别表示于图12与图13中，图中 C_t/C_o 浓度降低之速度在起始时间最高，随着时间之增加渐趋缓和，吸附4-氯酚与四氯乙烯分别约在90及20分钟达到饱和，因此本研究主要为探讨达吸附平衡（饱和）前之速率常数，由其关系图可得一回归曲线，将其回归所得速率常数 k 与 R^2 值整理如表4不同pH值下几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯之动力参数，由表中得知，吸附4-氯酚似为二阶反应，且pH 6的 k 值（ 3.699×10^{-5} ）比pH 9的 k 值（ 1.011×10^{-6} ）大，由此可说明pH 6的反应较为快速；此外，吸附四氯乙烯为一阶反应，其 k 值大小依序为pH 4 = pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9，由上述得知，pH 4反应速率最快。

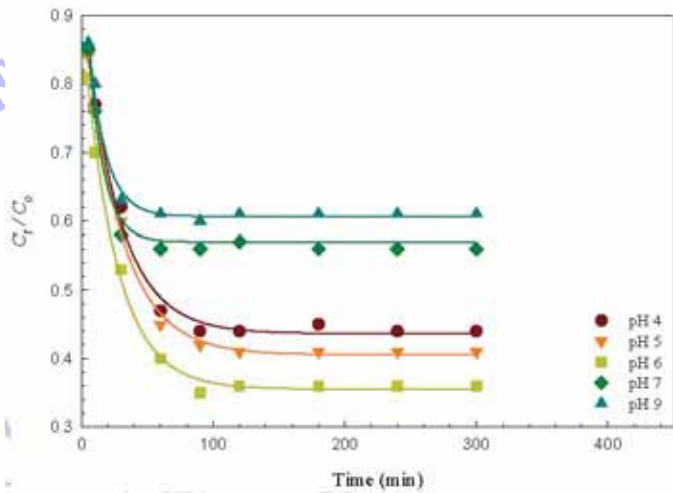


图12 不同pH值下几丁聚醣吸附4-氯酚与接触时间关系图

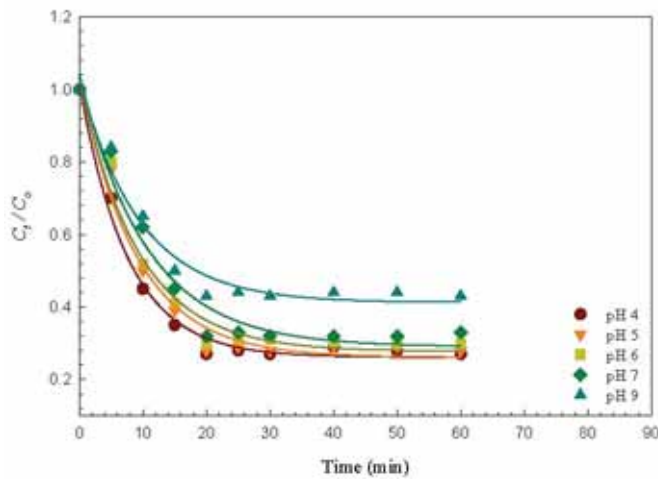


图13 不同pH值下几丁聚醣吸附四氯乙烯与接触时间关系图

表4 不同pH值下几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯之动力参数

Parameters	First-order Kinetic		Second-order Kinetic	
	k	R ²	k	R ²
4-氯酚				
pH 4	0.0078	0.930	2.567E-5	0.982
pH 5	0.0083	0.928	2.882E-5	0.969
pH 6	0.0050	0.899	3.699E-5	0.963
pH 7	0.0046	0.831	5.546E-6	0.901
pH 9	0.0047	0.801	1.011E-6	0.909
四氯乙烯				
pH 4	0.066	0.986	0.002	0.979
pH 5	0.065	0.993	0.002	0.981
pH 6	0.061	0.991	0.002	0.967
pH 7	0.058	0.989	0.002	0.987
pH 9	0.044	0.991	0.001	0.983

3.3.2 外部质量传递系数

吸附质在吸附剂外部表面的质量传递如方程式5所示[14]：

$$\left[\frac{d(c_t/c_0)}{dt} \right]_{t=0} = -k_s S_m \quad (5)$$

C_t 为单位时间之溶液浓度 (mg L^{-1})， C_0 为单位时间之初始浓度 (mg L^{-1})， k_s 为

外部表面质量传递系数(m s^{-1}), S_m 为单位溶液体积中吸附剂之颗粒外部表面积(m^{-1})。将 C_t/C_o 对 t (时间) 作图, 由线性回归曲线上读取各时间之 C_t/C_o 值, 利用前向差分法计算 $t=0$ 之一次导数值, 可求得 $k_s S_m$ 值; 由方程式6可求出 S_m (溶液中吸附剂之颗粒外部表面积), 将其 S_m 值带入2-4式, 即可计算出 k_s (外部表面质量传递系数)。

$$S_m = \frac{6M_m}{d_p \rho_p} \quad (6)$$

M_m 为单位溶液中吸附剂之质量 (kg m^{-3}), d_p 为平均粒径 (μm), 为 ρ_p 吸附剂之体密度 (kg m^{-3})。

在 C_t/C_o 对 t 作图之图12与图13中, 其外部表面质量传递系数列于表5。此结果与几丁聚糖吸附染料之文献[14]比较, 发现本试验之外部表面质量传递系数 k_s 值远大于文献值 ($1.374 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$), 推测原因可能为本试验使用之4-氯酚与四氯乙烯, 其分子量分别为128.56与165.9 g mol^{-1} , 相较于染料之分子量而言, 含氯有机物之分子量明显比染料之分子量小 ($350.3 \sim 622.6 \text{ g mol}^{-1}$) [19], 以致于本试验所得之外部表面质量传递系数 k_s 值大于文献值。

由上述得知, 含氯有机物之分子量比染料小且轻, 因此其外部质量传递速度会比染料快, 相较于4-氯酚与四氯乙烯, 因4-氯酚之分子量比四氯乙烯小, 因此外部质量传递速度较四氯乙烯快。

表5 不同pH值下几丁聚糖吸附4-氯酚与四氯乙烯之外部质量传递系数

pH	4-chlorophenol	tetrachloroethylene
	k_s (m/s)	k_s (m/s)
pH 4	0.579	0.009
pH 5	0.755	0.249
pH 6	0.196	0.285
pH 7	0.559	0.018
pH 9	0.081	0.081

3.3.3 孔隙内部扩散速率参数

当浓度梯度仅依循x轴单一方向扩散时，可依费克第二扩散定律的基本微分方程式（Fick's second law）设定个别边界条件，來解析此扩散方程式，然而其过程相当复杂，因此有学者采用时间取 $\frac{1}{2}$ 次方（ $t^{1/2}$ ）來描述颗粒内部孔隙扩散行为并求出速率参数 k_p ，可依据 k_p 值來判断其扩散行为[16]，如方程式7所示：

$$q_t = k_a t^{1/2} \quad (7)$$

为 q_t 单位时间之吸附量（ mg kg^{-1} ）， k_a 为颗粒内部扩散系数（ $\text{mg/kg min}^{1/2}$ ）， t 为时间（min）。以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图可得一回归直线，可由斜率求出颗粒内部扩散系数，可依据 k_a 值判断吸附质在吸附剂内部扩散之行为。

如图14与图15所示，图中分为三个阶段，第一个阶段称为瞬间吸附阶段，此阶段的吸附主要来自吸附剂外部表面及部份的巨孔（Macropore）表面，因为此阶段扩散速率非常快速，所以无法准确计算其扩散速率，基于上述原因，本研究未探讨第一阶段之扩散速率；第二阶段（ $k_p, 2$ ）称为逐渐吸附阶段，在此阶段以吸附质在吸附剂的巨孔中进行内部扩散为主。第三个阶段（ $k_p, 3$ ）称为最后平衡阶段，则以在微孔（Micropore）中进行内部扩散为主。

4-氯酚其第一阶段发生在5分钟（即 $t^{1/2}$ 为2.24）以内；第二阶段由5分至60分钟（ $t^{1/2}$ 为2.24至7.75），第三阶段由60分至300分钟（ $t^{1/2}$ 为7.75至17.32）；四氯乙烯其第一阶段发生在5分钟（即 $t^{1/2}$ 为2.24）以内；第二阶段由5分至20分钟（ $t^{1/2}$ 为2.24至4.47），第三阶段由20分至60分钟（ $t^{1/2}$ 为4.47至7.75），在此阶段吸附量与时间之关系列于表6，其为不同pH值下几丁聚糖对4-氯酚与四氯乙烯之孔隙内部扩散速率参数，由表中得知，在第二阶段中（ $k_p, 2$ ）4-氯酚的扩散速率约比四氯乙烯快2.5倍，究其原因为4-氯酚之分子量较四氯乙烯小，其进入孔隙内的机会与速度也较快。

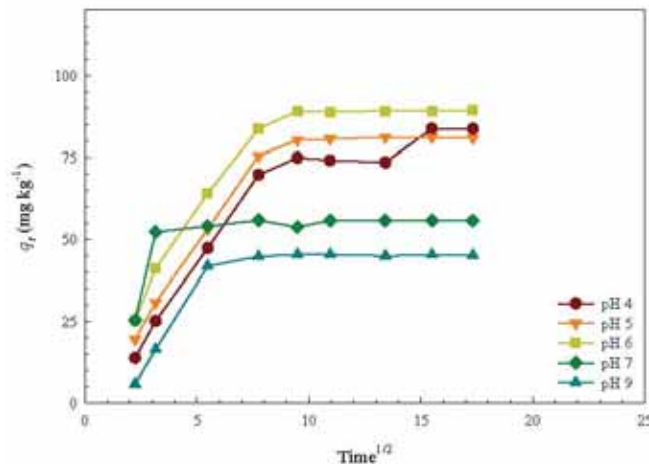


图14 不同pH值几丁聚糖吸附4-氯酚

之孔隙内部扩散速率与时间关系

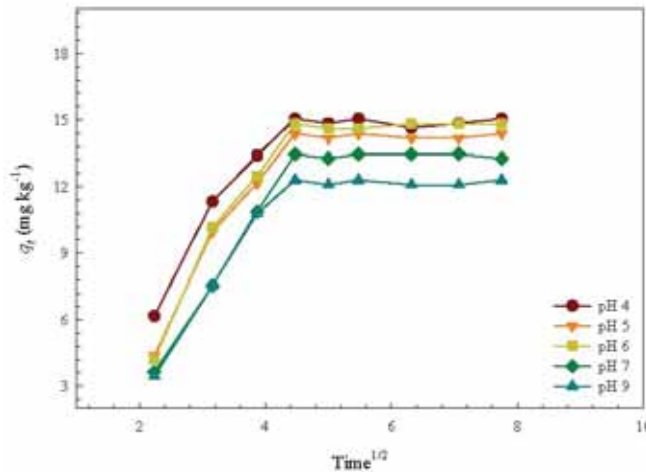


图15 不同pH值下几丁聚醚吸附四氯乙烯之孔隙内部扩散速率与时间关系

表6 不同pH值下几丁聚醚对4-氯酚与四氯乙烯之孔隙内部扩散速率参数

pH	4-chlorophenol		tetrachloroethylene	
	$k_{p,2}$	$k_{p,3}$	$k_{p,2}$	$k_{p,3}$
	(mg/kg min ^{1/2})		(mg/kg min ^{1/2})	
pH 4	10.0129	1.568	3.942	1.4100
pH 5	10.0377	1.777	4.406	0.4149
pH 6	10.3245	1.909	4.672	0.3968
pH 7	4.2210	1.747	4.427	0.0816
pH 9	7.3140	1.573	4.406	0.0094

4 连续流固定床

图16与图17分别显示4-氯酚与四氯乙烯其浓度变化与时间之关系。由图16与图17可知，4-氯酚的贯穿曲线达饱和时间约在100分钟；而四氯乙烯之饱和时间比4-氯酚短，约30分钟，且曲线斜率随着pH值变化而有所不同，图16之曲线斜率大小依序为pH 9 > pH 7 > pH 4 > pH 5 > pH 6；而图17之曲线斜率大小依序为pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 5 > pH 4，就平衡吸附之观点分析pH 9之几丁聚醚其平衡吸附量比pH 7、pH 6、pH 5及pH 4低，亦指pH 9之几丁聚醚每单位克重所能吸附4-氯酚与四氯乙烯的量比其它pH值还少，因此在相同床高下造成4-氯酚与四氯乙烯之贯穿曲线斜率增加；斜率愈大，可能原因为pH值愈高，几丁聚醚的孔径愈小，4-氯酚在孔隙中较无法获得充分的吸附，而快速达到饱和，因而造成贯穿曲线上上升部份随着pH值愈高而变陡。

Michaels提出固定床吸附量方程式，来计算固定床的吸附容量，方程式表示如

3-21所示[20]：

$$S_{\max} = C_o(V_E - V_B)$$

S_{\max} ：固定床最大吸附量 (mg g^{-1})， C_o ：吸附质初始浓度 (mg L^{-1})， $V_E - V_B$ ：贯穿及饱和之间所处理之废水体积 (ml)

表7为不同pH值下几丁聚糖固定床对4-氯酚与四氯乙烯的吸附量，由表中得知，4-氯酚在pH 6时吸附量最高 ($1,415 \text{ mg kg}^{-1}$)，推测原因可能为几丁聚糖在pH 6时，胺基与氯离子的正负电荷间取得平衡，导致吸附量优于其它不同pH值；四氯乙烯在pH 4时吸附量最佳 (524 mg kg^{-1})，究其原因可能为几丁聚糖在pH 4时有较高的比表面积，导致吸附量有明显的增加。

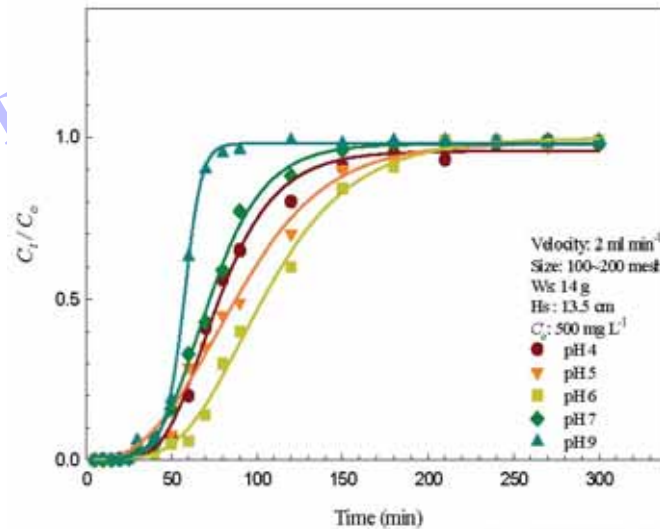


图16 不同pH值下几丁聚糖对4-氯酚之贯穿曲线

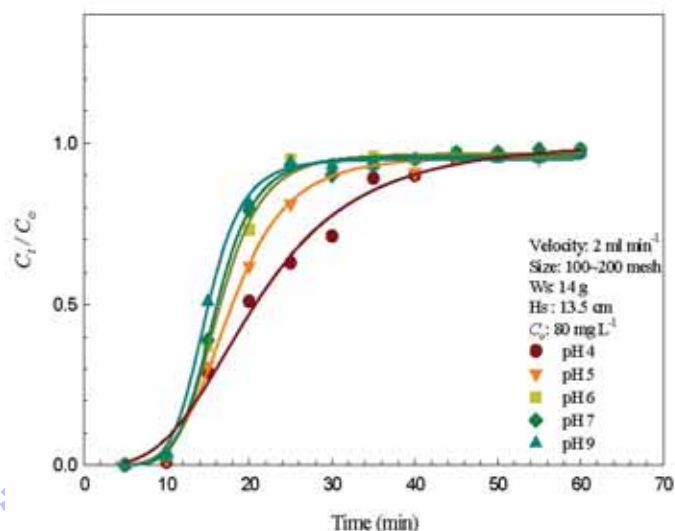


图17 不同pH值下几丁聚醣对四氯乙烯之贯穿曲线

表7 不同pH值下几丁聚醣固定床吸附量

pH	4-chlorophenol	tetrachloroethylene
	S_{\max} (mg kg ⁻¹)	S_{\max} (mg kg ⁻¹)
pH 4	1,415	524
pH 5	1,229	502
pH 6	1,481	457
pH 7	1,088	436
pH 9	1,073	414

四、結論

本文主要是探讨几丁聚醣在不同pH值溶液处理下，对其特性与吸附之研究，得到以下四点結論：

1. 对于几丁聚醣在不同pH值之特性而言，pH值会影响几丁聚醣比表面积及孔隙结构，当pH值愈小其比表面积愈大。此外，经由FTIR与¹³C NMR分析后，不同pH值对几丁聚醣之官能基并无明显改变。
2. 在不同pH值情况下，几丁聚醣吸附4-氯酚量多寡依序为pH 6 > pH 4 > pH 7 > pH 9，推测原因可能为几丁聚醣在pH 4与pH 9条件之下，其正负电荷间之静电吸引力不如pH 6。
3. 在不同pH值情况下，吸附四氯乙烯量多寡依序为pH 4 > pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9，推测原因可能为几丁聚醣在pH 4有较大比表面积，进而提高了吸附量。

4. 几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯似可以Langmuir等温吸附模式來描述。4-氯酚与四氯乙烯之Langmuir常數 b 值在不同pH值条件下，分别为0.00003~0.00012和0.00001~0.00007，意谓几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯的键能强弱不同。
5. 在完全混合搅拌槽试验中，几丁聚醣吸附4-氯酚与四氯乙烯之反应级次分别为二阶（ R^2 值0.901~0.982）与一阶（ R^2 值0.811~0.944）反应；4-氯酚与四氯乙烯之外部质量传递系数分别为0.081~0.755与0.009~0.249，推测原因为4-氯酚分子量较小，导致其外部质传递较快；4-氯酚之孔隙内部扩散速率约比四氯乙烯快2.5倍。
6. 在连续流固定床实验中，4-氯酚之贯穿曲线斜率大小依序为pH 9 > pH 7 > pH 4 > pH 5 > pH 6；四氯乙烯之曲线斜率大小依序为pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 5 > pH 4。；与吸附区饱和时间一致。

五、志谢

本研究承蒙国科会专题研究经费之补助，特此致谢。

六、参考文献

1. 王一雄，土壤环境污染与农药，明文书局，第177-199页（1997）。
2. 蔡文田“含氯有机溶剂之毒性及新陈代谢机制”，工业污染防治，第十一卷，第三期，第175-187页（1992）。
3. Cookson, J. T., Bioremediation Engineering: Design and Application, McGraw-Hill, Inc., New York (1995) .
4. Yoshida, H., A. Okamoto, T. Kataoka, “Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: equilibria.” Chem. Eng. Sci., pp. 2267 – 2272 (1993) .
5. 蔡秋华、郭锦洛“台湾北部地区地下水氯化烃化合物污染调查”，地下水资源研讨会论文集（1988）。
6. Kumar, R. and N.V. Majeti, “A review of chitin and chitosan applications,” Reactive & Functional Polymers, 46, pp. 1-27 (2000) .
7. Juang, R. S., F. C. Wu, and R. L. Tseng, “Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes,” J. Hazard. Mater., 73, pp.63-75 (2000)
8. McKay, G., H. S., Blair, and J. Gardner, “Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin,” J. Colloid Interface Sci., 95, pp.108-119 (1983)
9. Juang, R. S., R. L. Tseng, and F. C. Wu, “Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan,” Water Research , 35, pp. 613-618 (2000) .
10. Li, H. Y. and M. S. Chiou, “Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads,” Chemosphere, 50, pp. 1095-1105 (2003) .
11. Chiou, M. S., P. Y. Ho, and H. Y. Li, “Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads,” Dyes pigm., 60, pp. 69-84 (2004)
12. Annadurai, G. and M. R. V. Krishnan, “Adsorption of acid dye from aqueous solution by

- chitin: Batch kinetic studies,” *Indian J. Chem. Technol.*, 4, pp.213-222 (1997)
13. Li, H. Y. and M. S. Chiou, “Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads,” *Journal of Hazardous Materials* , 93, pp. 233-248 (2002) .
 14. 吴丰智、张敏云、曾如玲, 「几丁聚醣吸附染料溶液-等温平衡、动力学和固定床吸附」, 技术学刊, 第十一卷, 第四期, 第501-511页 (1996)
 15. McKay, G. and Y.S. Ho, “The sorption of lead (II) on peat,” *Water Res.*, 33, pp. 578 – 584 (1999)
 16. Juang, R. S., F. C. Wu, and R. L. Tseng, “Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan,” *Water Res.*, 35, pp. 613-618 (2000)
 17. Juang, R. S., R. L. Tseng, and F. C. Wu, “Comparative adsorption of metal and dye on flake-and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes,” *Journal of Hazardous Materials* , 73, pp. 63-75 (2000)
 18. Perminova, I. V., N. Y., Grechishcheva, and V. S., Petrosyam. “Relationships between structure and binding affinity of humic substance for polycyclic aromatic hydrocarbons : relevance of molecular descriptors,” *Environmental Science and Technology*, 33, pp.3781-3787 (1999)
 19. McKay, G., Y. C., Wong, Y. S., Szeto, and W. H. Cheung, “Adsorption of acid dyes on chitosan – equilibrium isotherm analyses,” *Water Res.*, 39, pp. 695-704 (2004)