

幾丁聚醣特性及對廢水中常見含氯有機物吸附之研究

摘要

本研究探討幾丁聚醣的特性，並以其為吸附劑吸附 4-氯酚與四氯乙烯等廢水中常見含氯有機物，實驗進行幾丁聚醣的批次吸附與吸附動力學分析，控制因子有目標污染物的濃度及 pH 值。結果顯示，pH 值會影響幾丁聚醣之比表面積及孔隙結構，隨著 pH 值愈小，比表面積愈大（原始幾丁聚醣與 pH 4 之幾丁聚醣其比表面積為 10.3 與 19.7 m²/g）；此外，依 FTIR 光譜得知，不同 pH 值對幾丁聚醣官能基之物種並無明顯影響；¹³C NMR 分析結果得知，隨著 pH 增高，脂肪族與芳香族分別由 96.3 與 2.4%（pH 4）降低為 94.9% 與 1.9%（pH 9），應為酸性環境下胺基與 OH⁻ 減少，導致碳在整體比例中增加。由吸附實驗顯示，幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯可以 Langmuir 等溫吸附模式描述其吸附情形（R² 值分別為 0.898~0.907 與 0.898~0.940）；4-氯酚與四氯乙烯在不同 pH 值條件下，Langmuir 之 b 值分別為 0.00003~0.00012 與 0.00001~0.00007，由於 b 值是與吸附鍵能有關的常數，此說明幾丁聚醣對 4-氯酚與四氯乙烯之吸附機制不同，其吸附容量分別為 pH 6 > pH 4 > pH 7 > pH 9 與 pH 4 > pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9。在吸附動力試驗中，不同 pH 下幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯之反應級次分別為二階（k 為 1.01×10⁻⁶ ~ 3.69×10⁻⁵）與一階反應（k 為 0.044~0.066）；4-氯酚與四氯乙烯之外部質量傳送係數分別為 0.081~0.755 與 0.009~0.249；4-氯酚之孔隙內部擴散速率約比四氯乙烯快 2.5 倍。此外，在連續流固定床實驗中，4-氯酚之貫穿曲線斜率大小依序為 pH 9 > pH 7 > pH 4 > pH 5 > pH 6，pH 4 與 pH 6 吸附區達飽和時間相同；而四氯乙烯之曲線斜率大小依序為 pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 5 > pH 4，與吸附區飽和時間一致。

關鍵詞：幾丁聚醣（chitosan）、吸附（adsorption）、含氯有機物（chlorinated organics）、傅利葉轉換紅外線光譜儀（FTIR）、固態¹³C 橫偏極化魔角自旋核磁共振光譜儀（CPMAS ¹³C NMR）

一、前言

廢水中常見含氯有機化合物包括 4-氯酚、三氯乙烯與四氯乙烯等。4-氯酚為工業上極重要之

木材防腐及 2,4-D、2,4,5-T 等農藥之製造用途上 [1]。而三氯乙烯及四氯乙烯，具有高溶解力、低可燃或可爆性、化學安定性、低沸點及高蒸氣壓等特殊性質，廣泛地應用於許多工業。典型的用途包括乾洗（dry-cleaning）、脫脂（degreasing）、金屬零件與電子元件清洗（cleaning metal parts and electronic components）、冷洗（cold cleaning）、

中興大學環境工程與管理研究所碩士班研究生
有機化合物，其廣泛的使用在殺蟲劑、殺菌劑、

噴霧劑 (fumigants)、漆料剝除劑 (stripper) 等，以及做為醫藥、紡織等製程的產品原料或中間原料[2,3]。含氯有機化合物的不當處理、不完善的處置技術或意外的滲漏等，皆會導致承受水體受此類污染物所污染，因此妥善處理含氯有機化合物廢水是必要且急迫的。

吸附機制在環境工程與分析上有許多應用，舉凡廢水處理或空氣污染處理程序即常利用吸附原理進行污染物的分離，因此大量的吸附劑被使用。近年來，針對不同的目的及效率，新的吸附劑不斷地被開發與應用，例如：幾丁聚醣、飛灰、活性白土及農業廢棄物（稻殼、椰子殼）等。但除了高吸附性的條件之外，吸附劑對環境的相容性也應是未來吸附材料的開發重點之一。

幾丁質 (chitin) 是僅次於纖維素，為地球上含量第二豐富的自然聚合物，其廣泛存在於甲殼類及昆蟲類的外殼中，幾丁質經去乙酰化 (deacetylated) 反應之產物稱為幾丁聚醣 (chitosan) [4]，是一種天然的高分子聚合物，其特性為含量豐富、無毒性、生物相容性、生物可分解性等性質，且孔隙多、韌性佳，同時具有羥基 (-OH) 和胺基 (-NH₂) 其結構式如圖 1 所示，因此可做為廢水處理程序之吸附劑[5]。幾丁聚醣在環境工程領域上，已用於去除廢水之重金屬[6]及染料，許多研究報告指出幾丁聚醣對染料之去除有極高的潛力[7,8,9,10]，其對酸性陰離子染料的吸附量為 1,940~1,945 g kg⁻¹，色度去除效果可達 99% [11]，並以假二階動力模式來描述其吸附動力機制[12,13]，惟獨對含氯有機污染物較少有深入探討，因此本研究即進行幾丁聚醣對含氯有機污染物之吸附實驗。

本研究選用的吸附劑為商業用幾丁聚醣 (誠麗有限公司)，探究其特性並進行一系列 4-氯酚及四氯乙烯之等溫吸附平衡與吸附動力實驗，進而尋求其吸附平衡與吸附動力學之相關參數。

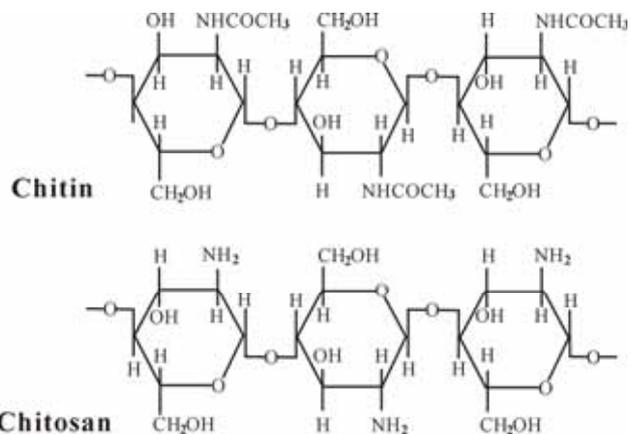


圖 1 幾丁質與幾丁聚醣結構式

二、材料與方法

本研究使用的吸附劑為商業用幾丁聚醣 (誠麗有限公司)，其萃取自蝦殼，比表面積與去乙酰化分別為 10.3 mg L⁻¹與 90%，篩取粒徑 100~120mesh 的粉末作為吸附劑，目標污染物為 4-氯酚 (Fluka, 純度 ≥ 98%) 和四氯乙烯 (J.T Baker, 純度 ≥ 99%)，使用 0.05 M 硫酸 (PEF, 純度 97%) 及 0.5M 氫氧化鈉 (RDH, 純度 98%) 調整水溶液之 pH 值，以正己烷 (J.T Baker, 純度 95%) 作為萃取劑。

2.1 幾丁聚醣特性分析

本研究對幾丁聚醣之比表面積、表面形貌、表面官能基之定性及定量進行探討，在吸附方面，比表面積為影響吸附成效之主要因子，SEM、FTIR 與 ¹³C NMR 等，為觀察吸附劑表面常用之儀器。幾丁聚醣受環境 pH 影響甚巨，可能造成官能基的特性改變，因此為詳細了解其官能基之變化，本試驗針對幾丁聚醣在不同 pH 情況下量測其特性之變化。

2.1.1 比表面積之測定

以 Micromeritics Instrument Corporation 之 ASAP 2020 分析儀，在 77K (-196°C) 下利用氮氣當吸附和脫附之氣體，測定不同 pH 值下幾丁聚醣之比表面積及孔隙大小。

2.1.2 掃瞄式電子顯微鏡；SEM

掃瞄式電子顯微鏡是利用加熱燈絲所發射出來的電子束，經聚焦形成一個約 10 mm 的點光

源，在加速電壓的作用下，點光源會經過電磁透鏡所組成的電子光學系統，形成約數個 nm 之電子束，利用電子束在幾丁聚醣之表面進行掃描而產生訊號，隨著偵測器所接收訊號之不同（強弱），經由放大器放大，即可建構幾丁聚醣的表面形貌以利觀察。

2.1.3 傅利葉轉換紅外線光譜分析；FTIR

傅利葉轉換紅外線光譜分析儀（Bio-Rad FTS-7）可用來鑑定幾丁聚醣表面組成之官能基種類。其利用紅外光將分子激發，並轉換成分子振動能或轉動能，經由快速傅利葉轉換，可區分每一種分子之吸收帶以達到定性之應用，而若與核磁共振光譜法之定量數據共同配合則能更充分獲得不同 pH 值下幾丁聚醣之官能基變化情形。樣品之前處理須稱取 1 mg 幾丁聚醣與 300 mg KBr 以瑪瑙研鉢磨細混合，再以油壓機（9,000 ~ 10,000 kg/m²）打錠，利用 FTIR (Nicolet 3000 NEXUS ESP) 分析不同 pH 值下幾丁聚醣之表面官能基，本儀器之吸收波長範圍由 400 cm⁻¹ ~ 4,000 cm⁻¹。

2.1.4 固態 ¹³C 橫偏極化魔角自旋核磁共振光譜分析；CPMAS ¹³C NMR

將約 0.5~1.0g 幾丁聚醣粉末裝入內徑 10mm 高 4cm 的玻璃管中，然後置於固態核磁共振光譜儀（Bruker MSL-2000 NMR）超導磁場中測定不同 pH 值幾丁聚醣之官能基種類及含量。儀器之光譜頻率為 50.33MHz，遲滯時間為 1ms，循環時間為 1 s，魔角自旋速率約 3.5kHz。

2.2 等溫吸附平衡試驗

試驗因子包括濃度與 pH 值，4-氯酚濃度分別為 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 為 4-氯酚在水溶液中飽和溶解度（Cs=27,000mg L⁻¹），四氯乙烯分別 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 為四氯乙烯在水溶液中飽和溶解度（Cs=150mg L⁻¹），溶液之 pH 值，以添加氫氧化鈉及硫酸分別控制在 4、5、6、7、9。

實驗以批次方式進行，將幾丁聚醣與目標污染物溶液加入 10 ml 玻璃試管中，以振盪機（Deng

Yug），在 175rpm 下，混合振盪 24 小時，再以離心機（Hettich Zentrifugen EBA 12）每分鐘 3,000 轉（2.78g），離心 20 分鐘，離心後取上澄液 1ml 並與正己烷 9 ml，一同加入 10 ml 玻璃試管，振盪混合 10 分鐘後，靜置待其穩定，取上層正己烷萃取液，利用氣相層析儀/電子偵檢器（GC/ECD；Varian CP3800），分析目標污染物的濃度，並進行等溫吸附平衡曲線的分析。

2.3 吸附動力試驗

在本研究中，利用完全混合攪拌槽與連續流固定床等設備進行幾丁聚醣之吸附動力試驗，試驗因子包括不同目標污染物種類及 pH 值，4-氯酚與四氯乙烯濃度分別約為 500 mg L⁻¹ 與 80 mg L⁻¹，溶液之 pH 值，以添加氫氧化鈉及硫酸分別控制在 4、5、6、7、9 等條件下。

2.3.1 批次接觸時間試驗

完全混合攪拌槽內徑為 15 cm、高 15 cm，攪拌葉輪為鐵氟龍材質，直徑為 8 cm，在槽體內部以平均間隔裝有 8 片檔板分別設置於四周（如圖 2），實驗進行時，將 50g 幾丁聚醣與配置一定濃度 2.7L 的目標污染物溶液倒入攪拌槽內，由可變速馬達（Ika-Werke）來驅動葉輪，攪拌速度為 300rpm，攪拌槽外圍有夾層，由恆溫裝置（Julabo F30-C）控制攪拌槽內溶液溫度維持在 30°C。同時取樣 5ml 為初始濃度，依設定時間取樣 5ml，以正己烷萃取，由 GC/ECD 分析其濃度。

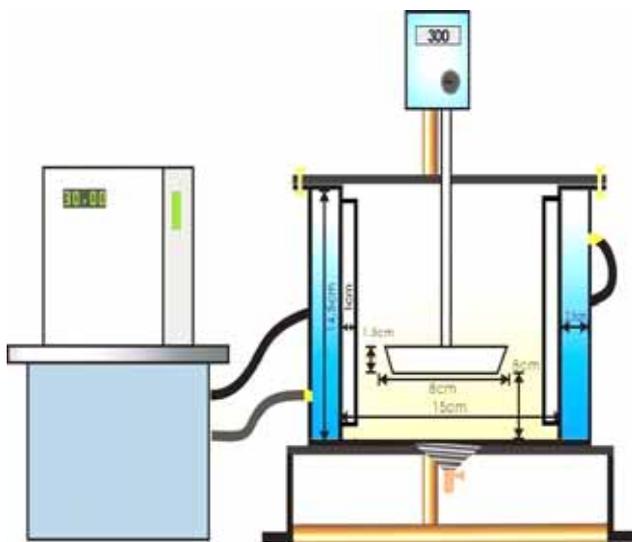


圖 2 含氯有機污染物吸附動力裝置

2.3.2 連續流動固定床

固定床為內徑 2 cm 之玻璃管柱 (如圖 3)，管柱下方以矽酸棉構成支撐板，可防止幾丁聚醣下沉。將 14g 幾丁聚醣倒入管柱中 (床高為 13.5 cm) 使其呈現均勻分佈後，啟動定量馬達 (Cole-Parmer 7524-40) 以每分鐘 2ml 之進流量，使目標污染物溶液由管柱下方往上流動，同時間取樣 5ml 為初始濃度，依設定時間取樣 5ml，以正己烷萃取，由 GC/ECD 分析其濃度。

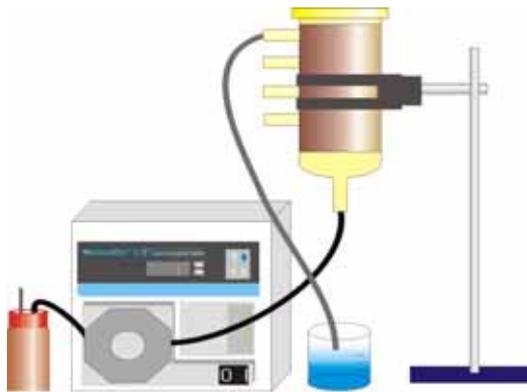


圖 3 含氯有機污染物吸附動力裝置

三、結果與討論

3.1 幾丁聚醣之特性

幾丁聚醣受環境 pH 影響甚巨，可能造成特性改變，本研究進而使用比表面積、掃描式電子顯微鏡、傅利葉轉換紅外線光譜及 ^{13}C 橫偏極化魔角自旋核磁共振光譜儀，由特性分析探討吸附平衡與動力之變化。

3.1.1 比表面積分析

表 1 為不同 pH 值溶液處理下的幾丁聚醣之比表面積與平均孔徑分佈，其中 pH 4 的比表面積及平均孔徑最大，分別為 $19.7\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 與 69.1\AA ，pH 9 的比表面積及平均孔徑最小，分別僅 $10.5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 與 69.1\AA ，由表中得知幾丁聚醣隨著 pH 值愈低，比表面積愈大，推測可能因幾丁聚醣低於 pH 5.5 時，會逐漸溶解形成膠體 [13]，導致幾丁聚醣的表面被溶解且形成更多數量的小孔隙，而增加了比表面積。

表 1 不同 pH 值之幾丁聚醣比表面積與孔徑分佈

	比表面積 (m^2/g)	平均孔徑 (\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 掃描式電子顯微鏡之表面形貌分析

掃描式電子顯微鏡適用於觀察物體之表面形貌，其具有呈現三度空間的立體影像與景深 (depth of focus) 之功能，本研究藉此功能觀察不同 pH 值下幾丁聚醣孔徑之變化。圖 4 至圖 7 為 pH 4 下幾丁聚醣於放大 10,000 倍之圖譜，可發現在 pH 4 的情況下，幾丁聚醣出現了新的孔隙，pH 7 和 pH 9 的幾丁聚醣，其顆粒表面無明顯孔隙存在，而 pH 6 的幾丁聚醣孔隙則明顯少於 pH 4。由掃描式電子顯微鏡觀測可以印証前項比表面積隨 pH 降低而增加之數據。

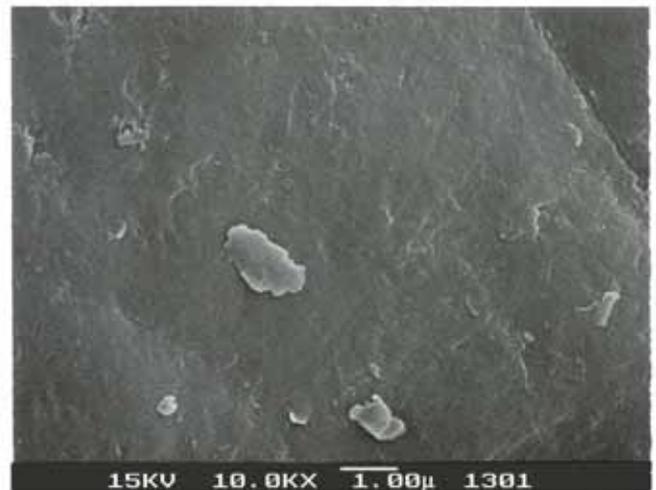


圖 4 未調整 pH 值 (pH 7) 幾丁聚醣之表面形貌

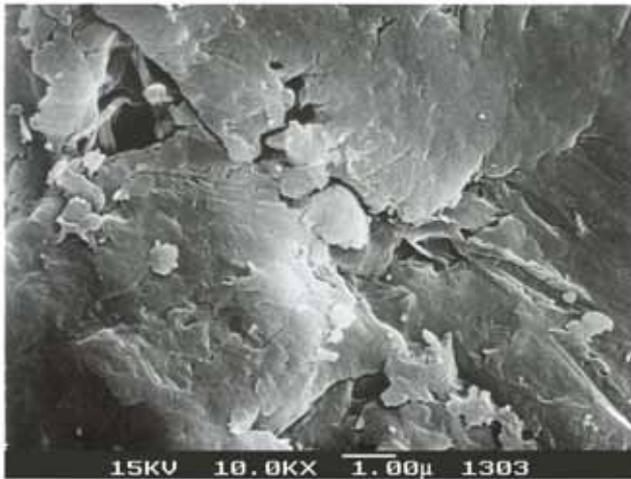


圖 5 pH 4 下幾丁聚醣之表面形貌

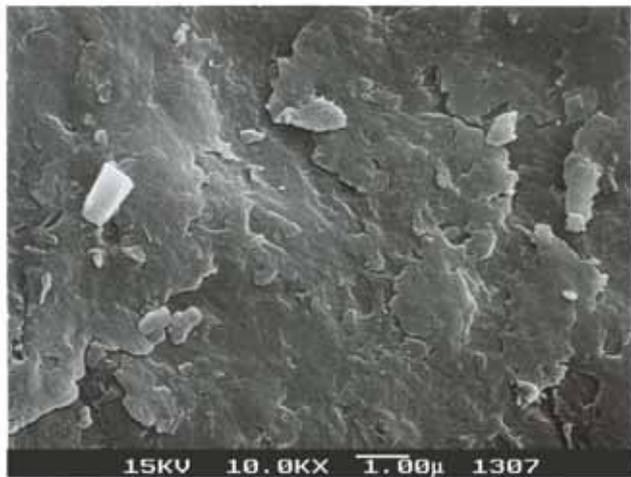


圖 6 pH 6 下幾丁聚醣之表面形貌

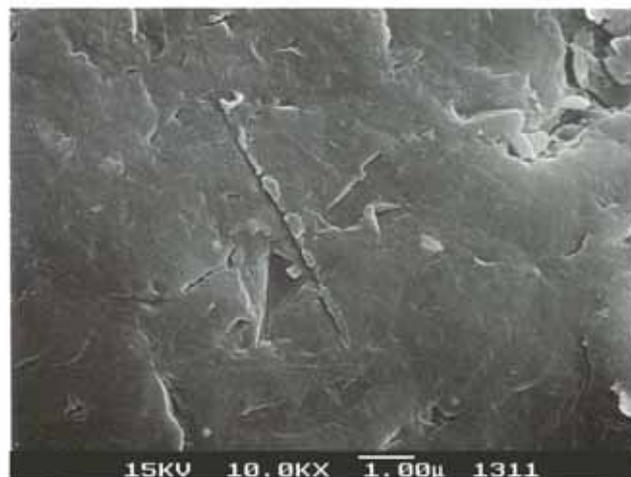


圖 7 pH 9 下幾丁聚醣之表面形貌

3.1.3 傅利葉轉換紅外線光譜分析

本研究為探討pH值對幾丁聚醣之影響，利用FTIR對不同pH值之幾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 等幾丁聚醣之光譜，由圖中得知幾丁聚醣具有OH或N-H (3430 與 3433 cm^{-1} 處)、芳香環含有 $\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3$ 支鏈 (2923 與 2924 cm^{-1} 處)、芳香族化合物之 $\text{C}=\text{C}$ (1659 與 1596 cm^{-1} 處)、脂肪族 (1424 與 1382 cm^{-1} 處)、醇類與碳氫化合物 (1154 與 1083 cm^{-1} 處) 等官能基，由FTIR分析結果與文獻所提及之幾丁聚醣官能基互相比較後，發現本研究之幾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 可見幾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對幾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幾丁聚醣表面官能基更細微的變化。

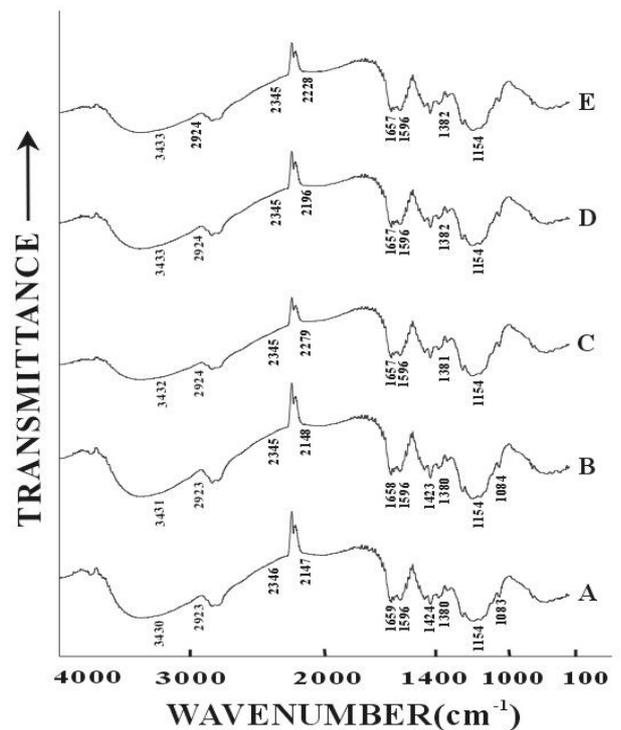


圖 8 不同 pH 值幾丁聚醣之紅外線光譜

3.1.3 固態 ^{13}C 橫偏極化魔角自旋核磁共振光譜分析

圖 9 為不同 pH 值之幾丁聚醣其固態 ^{13}C 核磁共振光譜，其中，A、B、C、D、E、F 分別代表原始、pH 4、pH 5、pH 6、pH 7 及 pH 9 等幾丁聚醣之光譜。其化學位移是依據 Perminova 等學者提出的模式來分割 [18]，其分割範圍如表 2 所示，化學位移依序分割為 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 個區域。以電腦將圖 9 分割後的 5 個光譜區域分別進行積分，可換算出各種碳在整體中所佔的百分比含量，如表 2 所示。由表 2 得知，脂肪族與芳香族碳含量分別隨 pH 值升高而僅有些許的減少，數據顯示，脂肪族與芳香族分別由 96.3 與 2.4 (pH 4) 降低為 94.9 與 1.9 (pH 9)；因此可推測 pH 值對幾丁聚醣之官能基含量僅有些微影響。

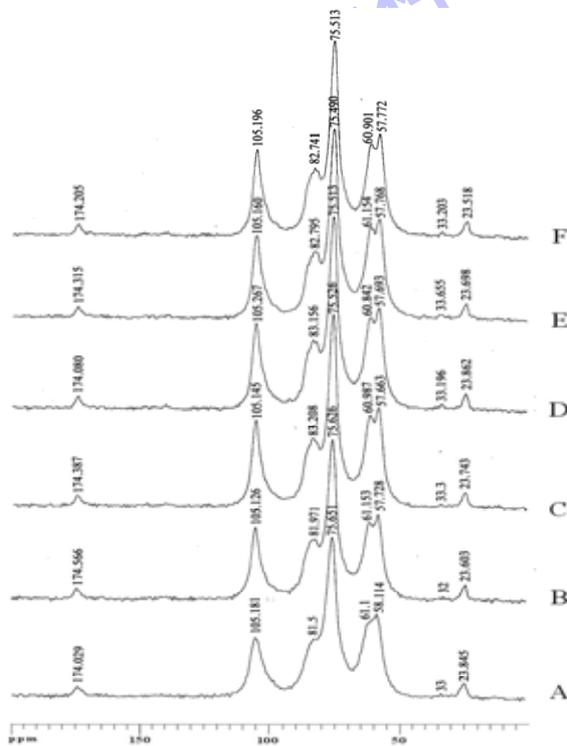


圖 9 利用 NMR 對不同 pH 值之幾丁聚醣官能基分析

表 2 幾丁聚醣之 CPMAS ^{13}C NMR 光譜中碳之分配百分比

化學位移 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脂肪族為 0~50、50~90 與 90~110ppm 之化學位移總和

^b110~160ppm 為芳香族碳的化學位移範圍

3.2 等溫吸附平衡

幾丁聚醣於目標污染物溶液中，經 24 小時的振盪使其達到平衡後，分析溶液中目標污染物溶液之平衡濃度 C_e (mg/l) 並計算其吸附容量 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 ：平衡時之吸附量 (mg/kg)

C_o ：目標污染物溶液之初始濃度 (mg/l)

C_e ：目標污染物溶液之平衡濃度 (mg/l)

V ：目標污染物溶液之體積 (l)

W ：幾丁聚醣之重量 (kg)

圖 10 與圖 11 分別為 4-氯酚及四氯乙烯在不同 pH 值下的等溫平衡吸附曲線，由圖中所示，幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯的行為，似可以 Langmuir 等溫平衡吸附模式來描述 (R^2 值分別為 0.898~0.907 與 0.898~0.940)。

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

其中， q_e ：單位幾丁聚醣之吸附量 (mg/kg)， Q ：單位幾丁聚醣之最大吸附量 (mg/kg)， C_e ：目標污染物溶液平衡濃度 (mg/l)， b ：Langmuir 常數。

由圖 10 吸附曲線得知，吸附容量會隨平衡濃度增加而增加，4-氯酚量的吸附量依序為 pH 6 > pH 4 > pH 7 > pH 9；若以 4-氯酚之解離常數 ($\text{p}K_a=9.2$) 而言，由於 pH 值愈低，4-氯酚以分子型態存在愈多，而幾丁聚醣表面多為正電荷，因此，幾丁聚醣對其吸附量依序應為 pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 4，此外文獻亦提到，不同 pH 值可能會改變幾丁聚醣的官能基，在較低 pH 值情況下，胺基 ($-\text{NH}_2$) 可能會獲得更多氫離子，形成帶正電的氨基 ($-\text{NH}_3^+$) [13]，因此在 pH 4 情況下，幾丁

聚醣帶有較多的正電荷，可吸引更多負電荷的 4-氯酚，因此，吸附強弱應為pH 4 > pH 6 > pH 7 > pH 9，由上述可見，當pH 9 時 4-氯酚雖帶有較多的負電荷，然而幾丁聚醣只帶有少量的正電荷，因此在不同pH條件下，幾丁聚醣與 4-氯酚正負電荷間之靜電吸引力，各取得某種平衡，因而形成吸附量不隨pH變化有一致的大小順序。

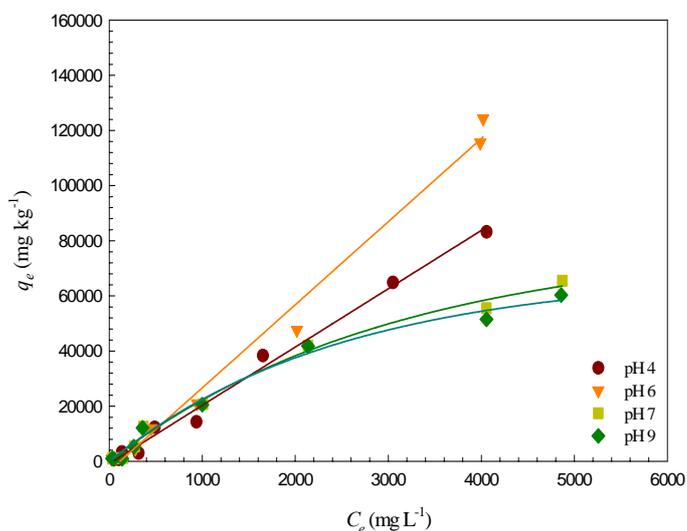


圖 10 不同 pH 值下幾丁聚醣對 4-氯酚之等溫吸附

圖 11 為四氯乙烯在不同 pH 值下的等溫吸附平衡曲線，由吸附曲線得知，吸附容量隨平衡濃度增加而漸趨至一固定值，其吸附四氯乙烯量依序為 pH 4 > pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9，推測其原因可能為幾丁聚醣在 pH 4 有較大的孔徑，容易進入孔隙中，故可得到較高的吸附量。幾丁聚醣吸附四氯乙烯的行為，亦可以 Langmuir 等溫平衡吸附模式來描述。

幾丁聚醣吸附 4-氯酚及四氯乙烯的模擬參數分別列於表 3。Langmuir 模擬 4-氯酚與四氯乙烯實驗數據之 b 值分別介於 0.00003~0.00012 與 0.00001~0.00007 之間，由於 b 值是與吸附鍵能有關的常數，此說明在不同 pH 值下，幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯的鍵能強弱不同。

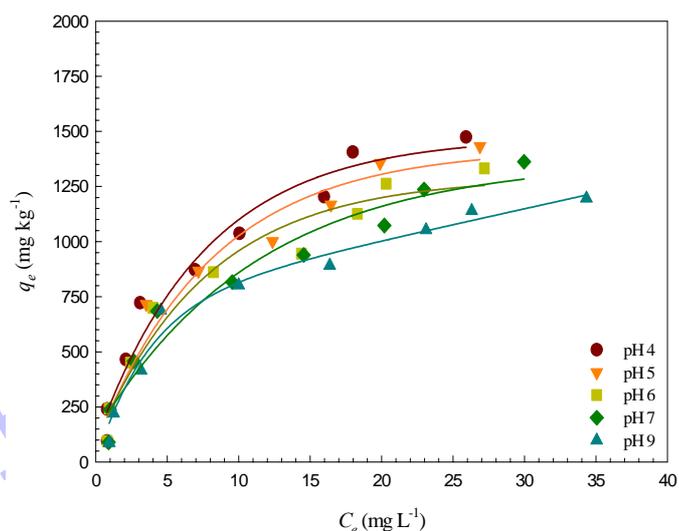


圖 11 不同 pH 值下幾丁聚醣對四氯乙烯之等溫吸附

表 3 不同 pH 值幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯之 Langmuir 參數

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 吸附動力

依據吸附動力試驗結果探討幾丁聚醣吸附 4-氯酚及四氯乙烯之動力現象，包括：吸附反應級次、外部表面質量傳送係數和孔隙內部擴散速率參數。

3.3.1 反應級次

1. 一階反應 (First-order reaction)

反應速率與溶液中污染物之濃度成正比。

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

C_t 為單位時間之污染物濃度 (mg L^{-1})， C_o 為污染物初始濃度 (mg L^{-1})， k 為反應速率常數 (min^{-1})， t 為時間 (min)，若吸附試驗之數據依循一階反應，則 $\ln C_t$ 對 t 作圖可得一迴歸直線，可由斜率求出一階反應速率常數 k 值。

2. 二階反應 (Second-order reaction)

反應速率與溶液中污染物之濃度平方成正比。

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

若吸附試驗之數據依循二階反應，則 $1/C_t$ 對 t 作圖可得一迴歸直線，可由斜率求出二階反應速率常數 k 值。

攪拌槽中 4-氯酚與四氯乙烯溶液濃度變化與接觸時間之關係分別表示於圖 12 與圖 13 中，圖中 C_t/C_o 濃度降低之速度在起始時間最高，隨著時間之增加漸趨緩和，吸附 4-氯酚與四氯乙烯分別約在 90 及 20 分鐘達到飽和，因此本研究主要為探討達吸附平衡（飽和）前之速率常數，由其關係圖可得一迴歸曲線，將其迴歸所得速率常數 k 與 R^2 值整理如表 4 不同 pH 值下幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯之動力參數，由表中得知，吸附 4-氯酚似為二階反應，且 pH 6 的 k 值 (3.699×10^{-5}) 比 pH 9 的 k 值 (1.011×10^{-6}) 大，由此可說明 pH 6 的反應較為快速；此外，吸附四氯乙烯為一階反應，其 k 值大小依序為 pH 4 = pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9，由上述得知，pH 4 反應速率最快。

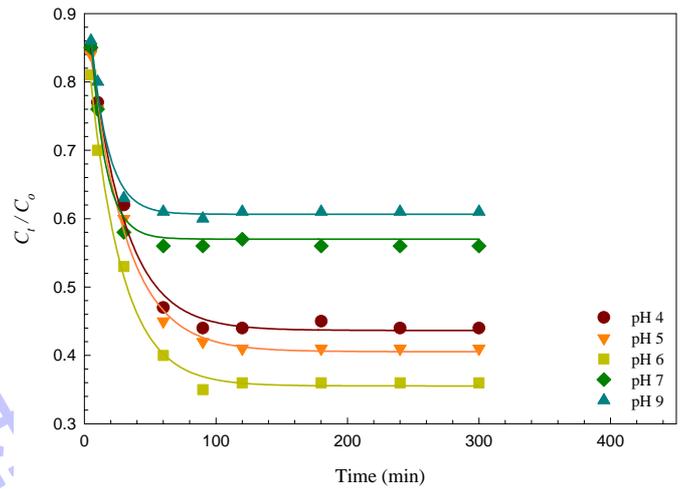


圖 12 不同 pH 值下幾丁聚醣吸附 4-氯酚與接觸時間關係圖

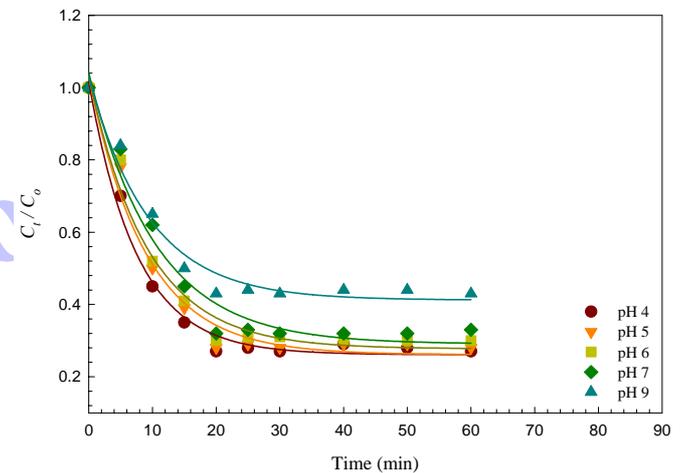


圖 13 不同 pH 值下幾丁聚醣吸附四氯乙烯與接觸時間關係圖

表 4 不同 pH 值下幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯之動力參數

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

四氯乙烷

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

表 5 不同 pH 值下幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烷之外部質量傳送係數

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

3.3.2 外部質量傳送係數

吸附質在吸附劑外部表面的質量傳送如方程式 5 所示[14]：

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

C_i 為單位時間之溶液濃度 (mg L^{-1})， C_o 為單位時間之初始濃度 (mg L^{-1})， k_s 為外部表面質量傳送係數 (m s^{-1})， S_m 為單位溶液體積中吸附劑之顆粒外部表面積 (m^{-1})。將 C_i/C_o 對 t (時間)作圖，由線性迴歸曲線上讀取各時間之 C_i/C_o 值，利用前向差分法計算 $t=0$ 之一次導數值，可求得 $k_s S_m$ 值；由方程式 6 可求出 S_m (溶液中吸附劑之顆粒外部表面積)，將其 S_m 值帶入 2-4 式，即可計算出 k_s (外部表面質量傳送係數)。

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

M_m 為單位溶液中吸附劑之質量 (kg m^{-3})， d_p 為平均粒徑 (μm)，為 ρ_p 吸附劑之體密度 (kg m^{-3})。

在 C_i/C_o 對 t 作圖之圖 12 與圖 13 中，其外部表面質量傳送係數列於表 5。此結果與幾丁聚醣吸附染料之文獻[14]比較，發現本試驗之外部表面質量傳送係數 k_s 值遠大於文獻值 ($1.374 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$)，推測原因可能為本試驗使用之 4-氯酚與四氯乙烷，其分子量分別為 128.56 與 165.9 g mol^{-1} ，相較於染料之分子量而言，含氯有機物之分子量明顯比染料之分子量小 ($350.3 \sim 622.6 \text{ g mol}^{-1}$) [19]，以致於本試驗所得之外部表面質量傳送係數 k_s 值大於文獻值。

由上述得知，含氯有機物之分子量比染料小且輕，因此其外部質量傳送速度會比染料快，相較於 4-氯酚與四氯乙烷，因 4-氯酚之分子量比四氯乙烷小，因此外部質量傳送速度較四氯乙烷快。

3.3.3 孔隙內部擴散速率參數

當濃度梯度僅依循x軸單一方向擴散時，可依費克第二擴散定律的基本微分方程式 (Fick's second law) 設定個別邊界條件，來解析此擴散方程式，然而其過程相當複雜，因此有學者採用時間取 $\frac{1}{2}$ 次方 ($t^{1/2}$) 來描述顆粒內部孔隙擴散行為並求出速率參數 k_p ，可依據 k_p 值來判斷其擴散行為 [16]，如方程式 7 所示：

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

為 q_e 單位時間之吸附量 (mg kg^{-1})， k_d 為顆粒內部擴散係數 ($\text{mg/kg min}^{1/2}$)， t 為時間 (min)。以 q_t 對 $t^{1/2}$ 作圖可得一迴歸直線，可由斜率求出顆粒內部擴散係數 k_d ，可依據 k_d 值判斷吸附質在吸附劑內部擴散之行為。

如圖 14 與圖 15 所示，圖中分為三個階段，第一個階段稱為瞬間吸附階段，此階段的吸附主要來自吸附劑外部表面及部份的巨孔 (Macropore) 表面，因為此階段擴散速率非常快速，所以無法準確計算其擴散速率，基於上述原因，本研究未探討第一階段之擴散速率；第二階段 ($k_p, 2$) 稱為逐漸吸附階段，在此階段以吸附質在吸附劑的巨孔中進行內部擴散為主。第三個階段 ($k_p, 3$) 稱為最後平衡階段，則以在微孔 (Micropore) 中進行內部擴散為主。

4-氯酚其第一階段發生在 5 分鐘 (即 $t^{1/2}$ 為 2.24) 以內；第二階段由 5 分至 60 分鐘 ($t^{1/2}$ 為 2.24 至 7.75)，第三階段由 60 分至 300 分鐘 ($t^{1/2}$ 為 7.75 至 17.32)；四氯乙烷其第一階段發生在 5 分鐘 (即 $t^{1/2}$ 為 2.24) 以內；第二階段由 5 分至 20 分鐘 ($t^{1/2}$ 為 2.24 至 4.47)，第三階段由 20 分至 60

分鐘 ($t^{1/2}$ 為 4.47 至 7.75)，在此階段吸附量與時間之關係列於表 6，其為不同 pH 值下幾丁聚醣對 4-氯酚與四氯乙烯之孔隙內部擴散速率參數，由表中得知，在第二階段中 ($k_{p,2}$) 4-氯酚的擴散速率約比四氯乙烯快 2.5 倍，究其原因為 4-氯酚之分子量較四氯乙烯小，其進入孔隙內的機會與速度也較快。

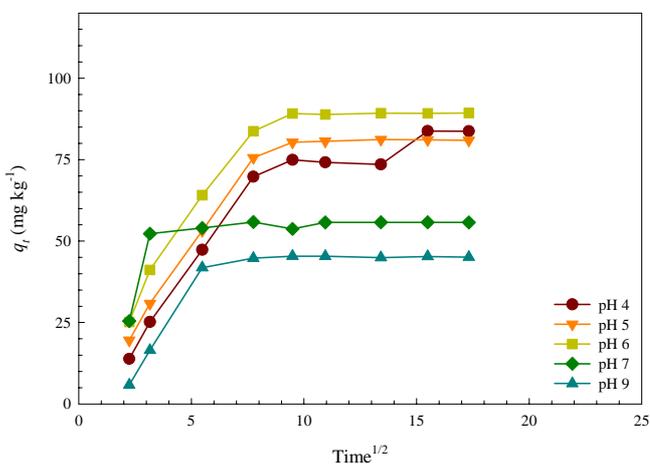


圖 14 不同 pH 值幾丁聚醣吸附 4-氯酚之孔隙內部擴散速率與時間關係

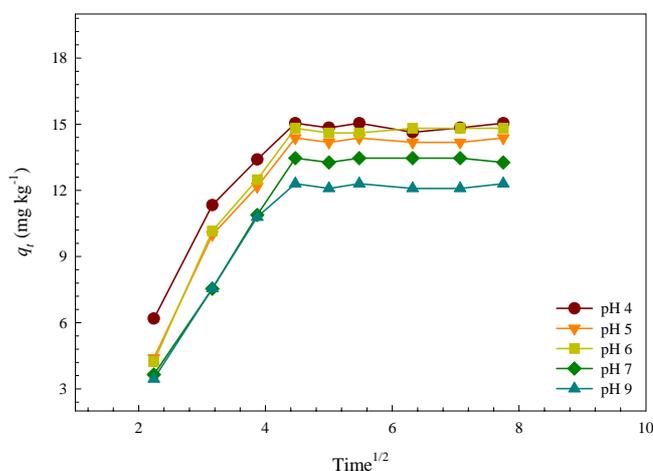


圖 15 不同 pH 值下幾丁聚醣吸附四氯乙烯之孔隙內部擴散速率與時間關係

表 6 不同 pH 值下幾丁聚醣對 4-氯酚與四氯乙烯之孔隙內部擴散速率參數

pH	4-chlorophenol		tetrachloroethylene	
	$k_{p,2}$ (mg/kg min ^{1/2})	$k_{p,3}$ (mg/kg min ^{1/2})	$k_{p,2}$ (mg/kg min ^{1/2})	$k_{p,3}$ (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 連續流固定床

圖 16 與圖 17 分別顯示 4-氯酚與四氯乙烯其濃度變化與時間之關係。由圖 16 與圖 17 可知，4-氯酚的貫穿曲線達飽和時間約在 100 分鐘；而四氯乙烯之飽和時間比 4-氯酚短，約 30 分鐘，且曲線斜率隨著 pH 值變化而有所不同，圖 16 之曲線斜率大小依序為 pH 9 > pH 7 > pH 4 > pH 5 > pH 6；而圖 17 之曲線斜率大小依序為 pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 5 > pH 4，就平衡吸附之觀點分析 pH 9 之幾丁聚醣其平衡吸附量比 pH 7、pH 6、pH 5 及 pH 4 低，亦指 pH 9 之幾丁聚醣每單位克重所能吸附 4-氯酚與四氯乙烯的量比其他 pH 值還少，因此在相同床高下造成 4-氯酚與四氯乙烯之貫穿曲線斜率增加；斜率愈大，可能原因為 pH 值愈高，幾丁聚醣的孔徑愈小，4-氯酚在孔隙中較無法獲得充份的吸附，而快速達到飽和，因而造成貫穿曲線上升部份隨著 pH 值愈高而變陡。

Michaels 提出固定床吸附量方程式，來計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 ：吸附質初始濃度 (mg L^{-1})， $V_E - V_B$ ：貫穿及飽和之間所處理之廢水體積 (ml)

表 7 為不同 pH 值下幾丁聚醣固定床對 4-氯酚與四氯乙烯的吸附量，由表中得知，4-氯酚在 pH 6 時吸附量最高 ($1,415 \text{ mg kg}^{-1}$)，推測原因可能為幾丁聚醣在 pH 6 時，胺基與氯離子的正負電荷間取得平衡，導致吸附量優於其他不同 pH 值；四氯乙烯在 pH 4 時吸附量最佳 (524 mg kg^{-1})，究其原因可能為幾丁聚醣在 pH 4 時有較高的比表面積，導致吸附量有明顯的增加。

四、結論

本文主要是探討幾丁聚醣在不同 pH 值溶液處理下，對其特性與吸附之研究，得到以下四點結論：

1. 對於幾丁聚醣在不同 pH 值之特性而言，pH 值會影響幾丁聚醣比表積及孔隙結構，當 pH 值愈小其比表面積愈大。此外，經由 FTIR 與 ^{13}C NMR 分析後，不同 pH 值對幾丁聚醣之官能基並無明顯改變。
2. 在不同 pH 值情況下，幾丁聚醣吸附 4-氯酚量多寡依序為 pH 6 > pH 4 > pH 7 > pH 9，推測原因可能為幾丁聚醣在 pH 4 與 pH 9 條件之下，其正負電荷間之靜電吸引力不如 pH 6。
3. 在不同 pH 值情況下，吸附四氯乙烯量多寡依序為 pH 4 > pH 5 > pH 6 > pH 7 > pH 9，推測原因可能為幾丁聚醣在 pH 4 有較大比表面積，進而提高了吸附量。
4. 幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯似可以 Langmuir 等溫吸附模式來描述。4-氯酚與四氯乙烯之 Langmuir 常數 b 值在不同 pH 值條件下，分別為 0.00003~0.00012 和 0.00001~0.00007，意謂幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯的鍵能強弱不同。
5. 在完全混合攪拌槽試驗中，幾丁聚醣吸附 4-氯酚與四氯乙烯之反應級次分別為二階 (R^2 值 0.901~0.982) 與一階 (R^2 值 0.811~0.944) 反應；4-氯酚與四氯乙烯之外部質量傳送係數分別為 0.081~0.755 與 0.009~0.249，推測原因為 4-氯酚分子量較小，導致其外部質傳較快；4-氯酚之孔隙內部擴散速率約比四氯乙烯快 2.5 倍。
6. 在連續流固定床實驗中，4-氯酚之貫穿曲線斜率大小依序為 pH 9 > pH 7 > pH 4 > pH 5 > pH 6；四氯乙烯之曲線斜率大小依序為 pH 9 > pH 7 > pH 6 > pH 5 > pH 4。；與吸附區飽和時間一致。

五、誌謝

本研究承蒙國科會專題研究經費之補助，特此致謝。

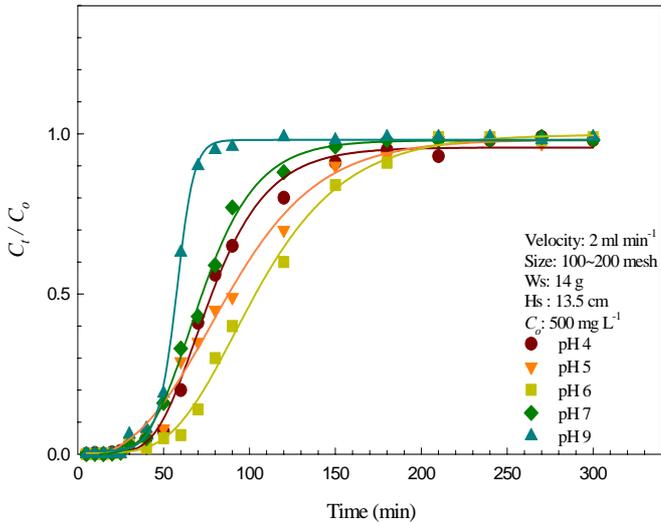


圖 16 不同 pH 值下幾丁聚醣對 4-氯酚之貫穿曲線

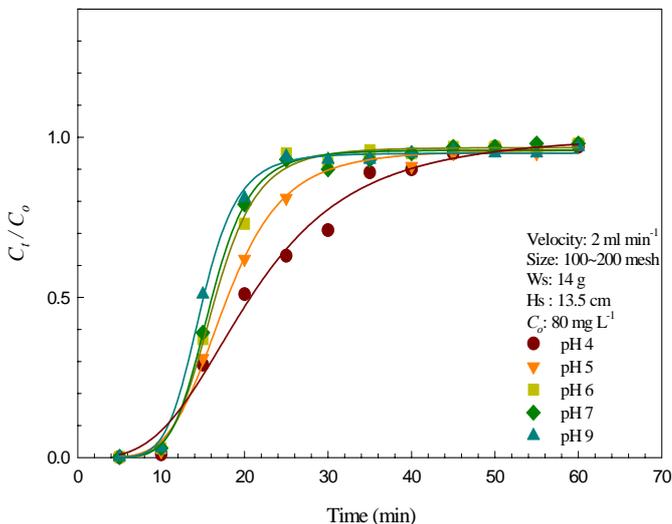


圖 17 不同 pH 值下幾丁聚醣對四氯乙烯之貫穿曲線

表 7 不同 pH 值下幾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

六、參考文獻

1. 王一雄，土壤環境污染與農藥，明文書局，第 177-199 頁 (1997)。
2. 蔡文田“含氯有機溶劑之毒性及新陳代謝機制”，工業污染防治，第十一卷，第三期，第 175-187 頁 (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. 蔡秋華、郭錦洛“台灣北部地區地下水氯化烴化合物污染調查”，地下水資源研討會論文集 (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. 吳豐智、張敏雲、曾如玲，「幾丁聚醣吸附染料溶液-等溫平衡、動力學和固定床吸附」，技術學刊，第十一卷，第四期，第 501-511 頁 (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)