

幾丁聚醣和活性白土之複合圓珠吸附腐植酸和反應性染料之等溫平衡和動力學

張敏雲¹、曾如玲²、吳豐智¹、顏健泰¹、黃佳萍¹、吳育瑜¹
國立聯合技術學院 1.化學工程系 2.環境與安全衛生工程系

Humic Acid and Reaction Dyes of Adsorption Equilibrium and kinetic on Complex Beads Prepared from Activated Clay and Chitosan

Min- Yun Chang¹, Ru-Ling Tseng², Feng-Chin Wu¹

¹Department of Chemical Engineering, Lien-Ho Institute of Technology

²Department of Safety, Healthy and Environmental Engineering, Lien-Ho Institute of Technology

摘要

複合圓珠製備於魷魚軟骨幾丁聚醣活性白土，在 30°C 水中對腐植酸和反應性染料(RR222)探討吸附等溫平衡和動力學。以 Langmiur 和 Freundlich 等溫平衡式解析活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附等溫平衡數據，顯示吸附腐植酸和 RR222 皆以 Freundlich 等溫式較佳。以三種簡單動力學模式：擬一階、擬二階和顆粒內部擴散模式解析實驗數據。顯示三種吸附劑腐植酸以擬一階動力學模式和顆粒內部擴散模式描述比較適宜，吸附 RR222 則以擬一階動力學模式較佳。

關鍵詞：腐植酸、反應性染料、等溫平衡吸附、吸附動力學、複合圓珠

ABSTRACT

The complex beads prepared from activated clay and cuttlefish chitosan. The equilibrium and kinetics of adsorption of humic acid and reaction dyes (RR222) from water on complex beads were studied at 30°C. Two- equilibrium equation including Langmiur and Freundlich isothermal equation were tested. It was shown that activated clay, chitosan bead and complex bead adsorption of humic acid and RR222 could be fitted to the Freundlich isothermal equation. Three simplified kinetic models including a pseudo-first order, a pseudo-second order and intraparticle diffusion model were tested. It was shown that the adsorption of humic acid could be fitted to the pseudo-first order and intraparticle diffusion model, and that of RR222 could be fitted to a pseudo-first order model.

Keywords: humic acid, reaction dyes, equilibrium of adsorption, kinetics of adsorption, complex bead

1. 前言

腐植質為不易被微生物分解之有機物總稱，其結構複雜、種類繁多。其中可溶於稀鹼而不溶於稀酸者稱為腐植質(humic acid)，目前對其化學結構尚未完全清楚，但可確定主要官能基為羧酸、酚酸、醇酸、醛酸和甲氧基等〔1〕，腐植酸於自來水淨水消毒過程中，與氯反應生成之含氯有機物為致癌物質，對人體造成嚴重危害〔3, 4〕。另外，調查顯示，在台灣西南沿海地區發生的烏腳病，當地井水中的腐植酸含量高於其他地區；大陸地區的大骨節病(Kasschin-Beck)及克山病(心肌病)，當地飲水中的腐植酸含量亦較其他地區高〔5〕。因此近年來去除腐植酸之研究成為熱門題目，其技術不斷被發與更新，用薄膜超過濾和微過濾〔6〕，能有效防止腐植酸透過，但薄膜容易阻塞；利用臭氧對腐植酸進行初部氧化，破壞結構，再進一步生物分解者〔7〕，但未獲有效的去除；以鐵鹽混凝劑對腐植酸混凝〔8〕，無法有效去除原水中腐植酸，並且容易生成大量的污泥；腐植酸能與陽離子混凝劑形成膠體顆粒，但無法得到有效之沉降效果〔9〕。

幾丁聚醣為反應性染料之良好吸附劑，吾人等先前研究已證實〔10〕；並了解製成圓珠會展現立體空間又有最佳的吸附能力〔11〕。腐植酸成分複雜為難處理物質，幾丁聚醣對其有良好的吸附能力〔12〕，活性碳吸附亦能去除水中腐植酸〔4〕。本研究以活性白土和魷魚軟骨製備之幾丁聚醣為原料，合併兩者製備成複合圓珠 (complex beads)，進行對腐植酸和反應性染料之吸附等溫平衡和動力學之探討。

2. 材料與方法

2.1 材料

2.1.1 幾丁聚醣

幾丁聚醣用 UV 分光光度計測定去乙醯度為 95.87%，另外以膠體滴定法測定去乙醯度為 97.23%，已達商業產品之水準（去乙醯度 75% 以上）。利用內生黏度法，分子量為 1.85×10^6 dalton。

2.1.2 包埋活性白土之幾丁聚醣複合圓珠製備

在 100ml 的 1N 醋酸溶液中，加入幾丁聚醣與活性白土各 1g，強烈攪拌使完全溶解成為膠體溶液。以 15g 的 NaOH 溶解於 100ml 蒸餾水中，在加入 25ml 的 95% 酒精配製成中和溶液。膠體溶液置

於針孔 0.8mm 之針筒中擠壓滴入中和溶液，靜置過夜，清洗圓珠至中性，即得複合圓珠。

2.2.3 吸附質及分析方法

兩種物質分別為色度指數 (C.I.) Reactive Red222(簡稱 RR 222)；RR 222 為日本住友公司 (Sumitomo Chemical Co, LTD.) 的反應性染料，腐植酸為 Sigma 公司之產品。利用 Spectrophotometer U-2000 (Hitachi) 測 RR 222 和 Humic acid 之吸收光譜，選擇最大吸光度之波長為偵測波長，其偵測波長分別為 502 和 210nm。在符合 Lambert-Beer Law 範圍繪製檢量線並檢測溶液濃度

2.2.4 等溫平衡實驗

以複合圓珠為吸附劑，在溶液濃度範圍配製十等分濃度，各 100ml 共十瓶，加入相當 0.1g 幾丁聚醣乾基之複合圓珠為吸附劑，於恆溫震盪機中進行吸附實驗。

2.2.5 吸附動力學

取相當 1.7g dry chitosan 之複合圓珠置於 1700ml 溶液之完全混合攪拌槽中，依設定時間取樣分析。

3. 結果與討論

3.1 幾丁聚醣和複合圓珠之特性

魷魚軟骨製備幾丁質和幾丁聚醣之產率分析，產量係以 100kg 原料為基準，在幾丁質部份，產量為 33.07kg。經去乙醯反應製成幾丁聚醣，可獲 24.66kg。幾丁質完全轉換為幾丁聚醣之去乙醯度反應，理論上 chitosan/chitin 比值應為 79.3%，而實驗結果為 74.55%。利用內生黏度法，測定溶液黏度，推算內生黏度 $[\eta]$ ，依據 Roberts and Domszy 提供分子量計算公式

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (1)$$

本研究準備三組吸附劑中，複合圓珠和幾丁聚醣圓珠為膠體壯膨潤體，其比重分別為 1.005 和 1.0197。雖然差值頗小，但在工程操作上，史托克定律之沉降速度是正比於流體與粒子之密度差，若以操作流體為水(比重為 1.0)，則複合圓珠之終端速度將為幾丁聚醣圓珠之 3.58 倍。增加與水之密度差，易與產物分離，以適用於工程上。

活性白土加入幾丁聚醣膠體溶液中，溶液之黏稠度增大，致使幾丁聚醣凝聚為膠質圓珠之作用力增加，使圓珠更為堅硬。

3.2 等溫平衡吸附

通常吸附等溫平衡常以 Langmuir eq. 或 Freundlich eq. 描述，分別如下：

$$q_e = K_L C_e / (1 + a_L C_e) \quad (2)$$

其中 K_L , a_L 為 Langmuir 常數。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

其中 K_F 和 $1/n$ 皆為 Freundlich 常數。

表一為 Langmuir 和 Freundlich 等溫式解析活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸和反應性染料 RR222 之常數和標準偏差。以吸附腐植酸而言 Langmuir 等溫式解析之標準偏差為 3.28 ~ 7.29%，稍高於 Freundlich 等溫式解析之 2.51 ~ 4.16%。吸附 RR222 則 Freundlich 等溫式解析之標準偏差為 1.43 ~ 4.47%，遠低於 Langmuir 等溫式解析之 4.69 ~ 16.17%。

腐植酸 (humic acid) 為地下水中常見之不良成分，已有多數文獻指出飲用水含此物質會造成多種疾病 (1~5)。本研究以三種吸附劑對腐植酸之等溫平衡吸附，在表一中顯示 Freundlich 等溫式具有較佳之適宜性。

圖一為 Freundlich 等溫式解析之雙對數座標，其線性迴歸之相關係數 r^2 在 0.9669 ~ 0.9958 之間，表示具有良好的線性關係。

圖二符號部分為吸附腐植酸之等溫平衡數據，實線部份為以 Freundlich 等溫式計算值，圖中顯示，在研究之濃度範圍內，皆能有良好的適宜性。而活性白土對腐植酸吸附能力較弱，最大吸附值僅達 22 g / kg，而幾丁聚醣圓珠對腐植酸則有較強的吸附能力，最大吸附值可達 149 g / kg。而複合圓珠吸附能力稍低於幾丁聚醣圓珠，此現象是因為兩活性物質結合時，減少部份吸附活性基座所致。由複合圓珠最大吸附值為 143 g / kg 比較，得知其損失吸附活性基座之量並不顯著。

反應性染料 RR222 常於幾丁聚醣吸附中，用來表示幾丁聚醣或幾丁聚醣圓珠之吸附能力的指標 [10,11]。在表二中顯示三種吸附劑皆以 Freundlich 等溫式解析有較佳之適宜性。

圖三為 Freundlich 雙對數解析，線性迴歸係數為 0.9894~0.9956，其線性關係極為良好。

活性白土對 RR222 之最大吸附量 36.4 g/kg，遠小於其他兩種。而幾丁聚醣圓珠之最大值可高達 1937g / kg，複合圓珠也可達 1889 g/kg，兩者皆有極高吸附量，而複合圓珠仍稍低於幾丁聚

醣圓珠。

3.3 吸附動力學

吸附劑與吸附質充分攪拌接觸後，依設定時間取樣和分析，獲得時間-濃度曲線圖，經由各組動力學模式解析，將動力模式之計算值與實驗值用 Standard deviation (S.D.) 判斷動力學模式之適宜性。S.D. 定義如下：

$$S.D.\% = (100/N) \sum_{i=1}^n \{ q_{ti,exp} - q_{ti,calc} / q_{ti,exp} \} \quad (4)$$

此處 $q_{ti,exp}$ 為吸附容量實驗值， $q_{ti,calc}$ 為動力學模式計算之理論值。

pseudo-first order kinetic model，表示為：

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

式中 k_1 (min^{-1}) 為 pseudo - first order 吸附的速率常數， q_e 為擬平衡吸附量；積分時，當 $t=0$ ，當 $t = t$ 時， $q_t = q_t$ ，因此

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

以 $\ln(q_e - q_t)$ 對 t 作圖，其斜率為 ($-k_1$)。

pseudo-second order kinetic model 推演如下：

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

上式積分後，獲得

$$t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (8)$$

以 t/q_t 對 t 作圖。獲得斜率為 $1/q_e$ ，截距為 $1/(k_2 \cdot q_e^2)$ ，可求出 k_2 和 q_e 。

Intraparticle diffusion model 係由費克第二擴散定律導出來，其吸附容量與時間關係，可表示為：

$$q_t = k_t \cdot t^{0.5} \quad (9)$$

式中 k_t ($\text{g}/\text{k} \cdot \text{min}^{0.5}$) 為 intraparticle diffusion 吸附速度參數，由 q_t 對 $t^{0.5}$ 作圖求得。

表二為三種動力學模式解析，就吸附腐植酸而言，以擬二階動力學模式解析偏差值較大，而擬一階動力學模式和顆粒內部擴散模式解析偏差值相近。另外，吸附反應性染料 RR222 則以擬一階動力學模式適宜性最佳，顆粒內部擴散模式次之，而擬二階動力學模式較差。

圖五 吸附腐植酸以擬一階動力學模式解析，以 $\ln (q_e - q_t)$ 對 t 作圖，其線性迴歸之相關係數 r^2 在 0.9824 ~ 0.9946，具有良好線性關係，

表示擬一階動力學模式對活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸解析，皆有良好的適宜性。

顆粒內部擴散模式解析吸附腐植酸之結果，表示於圖六，圖中線性迴歸之相關係數 r^2 在 0.9760 至 0.9914 之間，為線性關係良好，即利用顆粒內部擴散模式解析具頗之適宜性。

擴散速率常數 k_i 在複合圓珠為 3.105 稍低幾丁聚醣圓珠之 3.558。表示吸附腐植酸時顆粒內部擴散阻力複合圓珠稍大於幾丁聚醣圓珠。

實驗值與計算值比較示於圖七，圖中實線部分是利用顆粒擴散模式解析之計算值，能夠充分描述實驗值之行爲。在吸附過程中複合圓珠在較短時間內 ($< 100 \text{ min}$) 因結合活性白土及幾丁聚醣吸附腐植酸能力，吸附值較高於幾丁聚醣圓珠。然而在 100 min 以後幾丁聚醣圓珠則吸附速率稍有提昇。

幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附反應性染料 RR222 以擬一階動力學模式解析，表示於圖八，其線性迴歸之相關係數 r^2 分別為 0.9863 和 0.9667，線性關係尚佳。另外，活性白土對 RR222 則無法吸附。

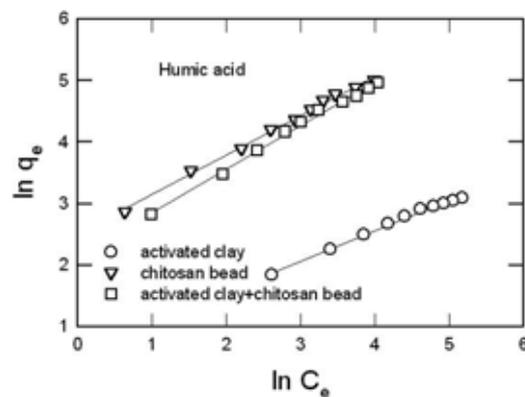
圖九為顆粒內部擴散模式解析，幾丁聚醣圓珠和複合圓珠之相關係數分別為 0.9583 和 0.9574，線性關係尚可。複合圓珠擴散速率常數 k_i 為 21.7，稍低於幾丁聚醣圓珠之 23.06。即在吸附 RR222 過程中，在複合圓珠中擴散有稍大的擴散阻力，此與吸附腐植酸相同。

以擬一階動力學模式解析之計算值，劃於圖十實線部分，能與實驗值充分符合。此處複合圓珠吸附量稍低於幾丁聚醣圓珠，是因為有部份幾丁聚醣活性基座與活性白土複合時減少所致。

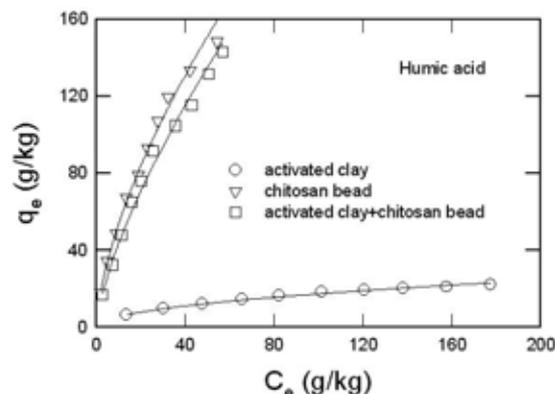
4. 結論

本文以活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸和 RR222，兩種吸附質之等溫平衡吸附以 Freundlich 之標準偏差較低，兩種吸附質吸附量大小依序，最高為幾丁聚醣圓珠，其次為複合圓珠，最低者為活性白土。複合圓珠吸附量為幾丁聚醣圓珠之 0.960 倍以上。吸附動力學描述吸附腐植酸以擬一階動力學模式和顆粒內部擴散模式適宜性較佳，吸附 RR222 則以擬一階動力學模式適宜性最佳，依顆粒內部擴散係數顯示，兩種吸附質之吸附複合圓珠擴散係數阻力高出幾丁聚

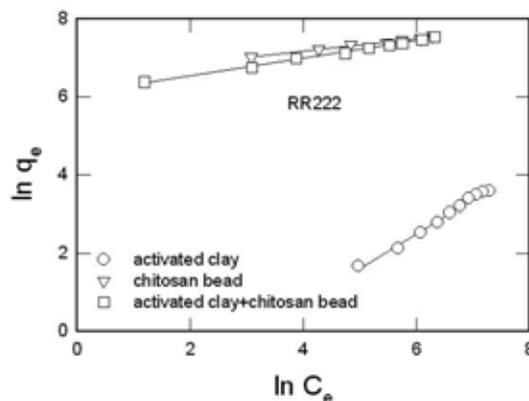
醣圓珠 1.15 倍以內。雖然，活性白土和幾丁聚醣製成之複合圓珠，在等溫平衡吸附容量和動力學，擴散速率皆有些微低於幾丁聚醣圓珠，然其大幅增加圓珠強度、硬度和比重等機械性能，在酵素固定化上應用，能增加重複使用之耐久性，此特性不容忽視。



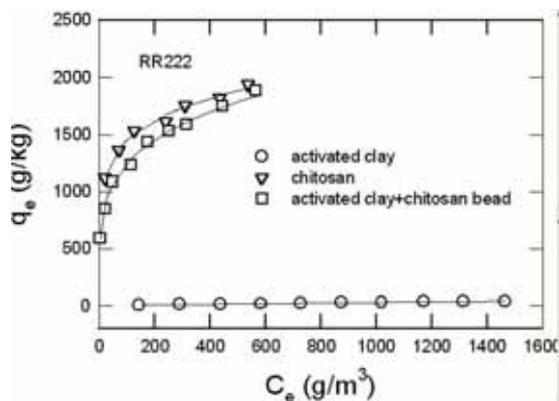
圖一 活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸以 Freundlich 等溫式解析



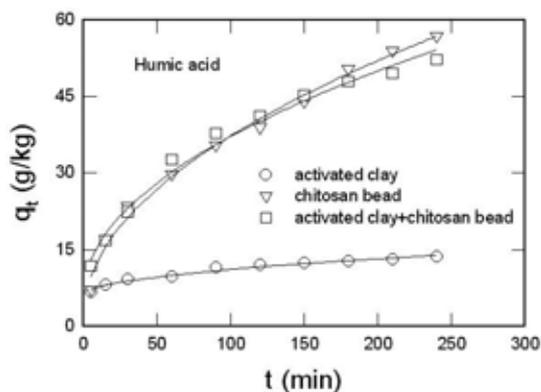
圖二 活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸和 Freundlich 等溫式之計算值



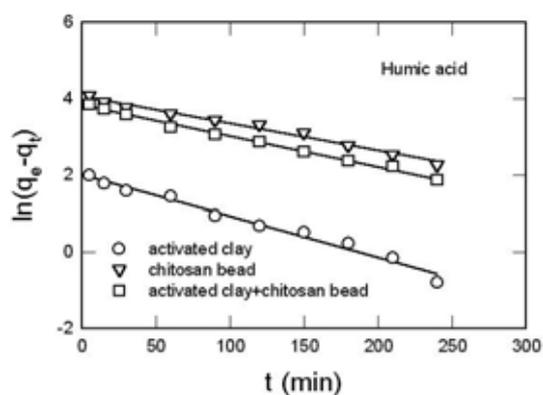
圖三 以 Freundlich 等溫式解析活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附 RR222



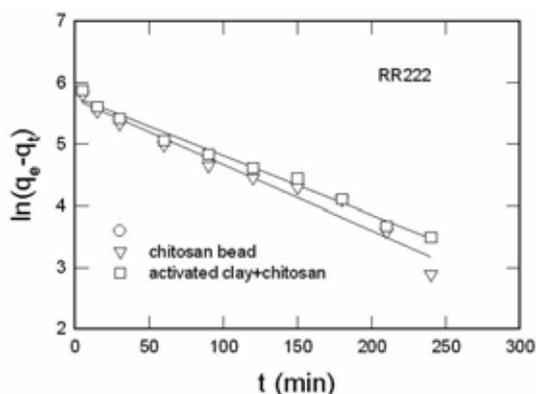
圖四 活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠 RR222 之等溫平衡和 Freundlich 等溫式之計算值



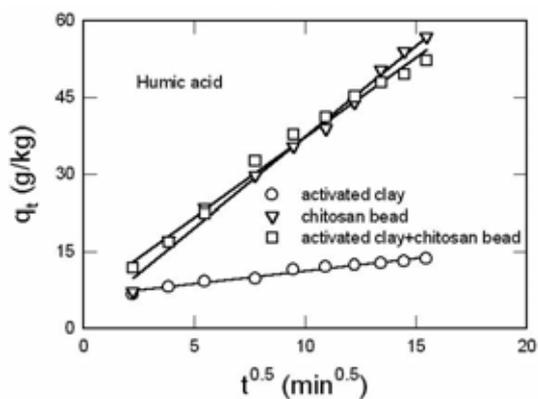
圖七 活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸時間變化之實驗值和計算值



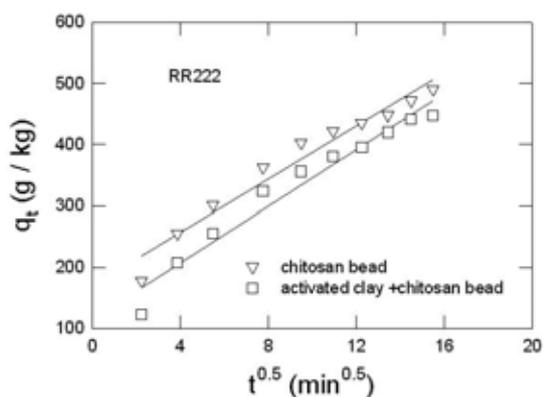
圖五 活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸以 pseudo-second order kinetic model 解析



圖八 幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附 RR222 以 pseudo - first order kinetic model 解析



圖六 活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附 Humic acid 以 intraparticle diffusion model 解析



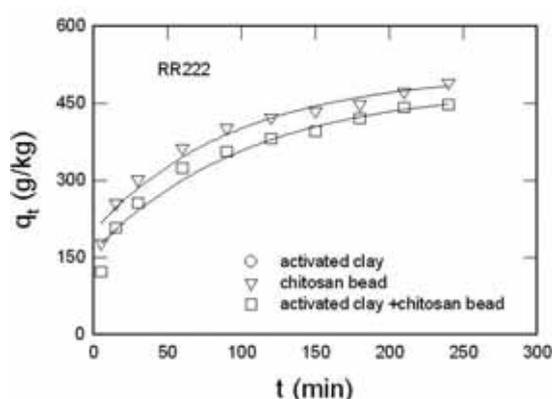
圖九 幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附 RR222 以 intraparticle diffusion model 解析

表一 活性白土、幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸和 RR222 以 Lanmuir 和 Freundlich 等溫式解析之常數和標準偏差

Solute	Activated clay : chitosan	Langmuir			Freundlich		
		a_L	K_L	S.D.%	$1/n$	K_F	S.D.%
humic acid	1 : 0	0.0167	0.4805	3.28	0.4932	1.638	2.51
	0 : 1	0.0358	7.819	7.29	0.6430	1.902	3.73
	1 : 1	0.0231	5.583	4.38	0.7053	2.024	4.16
RR222	1 : 0	0.000185	0.0327	4.69	0.8843	0.0607	4.47
	0 : 1	0.02858	56.95	13.11	0.1648	1.0177	1.43
	1 : 1	0.02389	45.87	16.17	0.2247	1.022	2.16

表二 活性白土，幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附腐植酸和反應性染料以三種動力學模式解析之速率常數和偏差值

Solution	Matter	first order		second order		Intraparticle diffusion	
		k_1	S.D.%	k_2	S.D.%	k_i	S.D.%
Humic acid	Activated clay	0.01072	2.70	4.56×10^{-3}	9.23	0.5065	2.85
	Chitosan bead	0.00716	9.85	2.5×10^{-4}	11.6	3.558	6.61
	Complex bead	0.00804	4.44	4.2×10^{-4}	9.06	3.105	4.71
RR222	Chitosan bead	0.00956	6.58	8.4×10^{-5}	7.64	23.06	7.06
	Complex bead	0.01059	4.59	1.03×10^{-4}	8.10	21.7	5.30



圖十 幾丁聚醣圓珠和複合圓珠吸附 RR222 時間變化之實驗值與計算

參考文獻

- [1] J.Q. Jiang, N.J.D. Graham, and C.Harward., (Edited by R. Klute and H.H. Hahn), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 189-220, (1994).
- [2] C.W. Carter, I.H. Suffet, Binding of DDT to Dissolved Humic Materials., J. ES&T Vol,16, No 11, P.735, (1982).
- [3] M.R. Jekel, Particle Stability in the Presence of Pre-ozonated Humic Acid, J. Water SRT- Aqua, Vol.40, No.1, p.18, (1991).
- [4] G. Zimmer, et al., Activated-carbon Adsorption of Organic Pollutants, Aquatic Humic Substances, American Chemical Society, Washington, p.79, (1989).
- [5] 呂峰州, 腐植酸雨金屬錯合物對末血管之影響 國科會結案報告, 1995。
- [6] 陳世雄、許菁珊、劉瑞美、陳添信, 陽離子錯合作用對薄膜超過濾法去除腐植酸之影響, 第二十五屆廢水處理研討會論文集 1048-1052, (2000)。
- [7] 陳昌佑、謝瑜芬、李宜坪、盧至人, 臭氧對腐植酸在砂濾床中生物分解效應之研究, 第 25 屆廢水處理研討會論文集, 1053-1057 (2000)。
- [8] 鄭文柏、陳秋金、張至蕙、黃富美, 多光性單核性鐵鹽凝劑對腐植酸凝反應機構之比較, 第 25 屆廢水處理研討會論文集, 1074-1080 (2000)。
- [9] N.Tambo, Evaluation of Extent of Humic-Substance Removal by Coagulation, Aquatic Humic substances. American Chemical Society, Washington, p.453, (1989).
- [10] F.C. Wu, R.L. Tseng, and R.S. Juang, Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan, Water Research, 35(3), 613-618 (2001).
- [11] F.C. Wu, R.L. Tseng, and R.S. Juang, Enhanced Abilities of Highly Swollen Chitosan Beads for color Removal and Tyrosinase Immobilization, J. of Hazardous Materials B81, 167-177 (2001).
- [12] J.K. Chen, C.L. Lin, C.N. Liao, T.L. Huang, Chitosan as Adsorbent of Humic Acid in Gastrointestinal Tract, Proceedings of the Chitin Chitosan Symposium 114-117 (2001)

