

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※

※

※

廢活性白土資源再生為黏土-碳吸附劑及

※

※

其應用於農藥和染料之吸(II)

※

※

※

※

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 90-2211-E-041-010

執行期間：90年08月01日至91年07月31日

計畫主持人：蔡文田

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

中華民國 91年 10月 31日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

廢活性白土資源再生為黏土-碳吸附劑及其應用於農藥和染料之吸附(II)

計畫編號：NSC 90-2211-E-041-010

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：蔡文田 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫參與人員：謝國鎔、賴智濰、李明欣、陳弘彬
嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

一、中文摘要

由於巴拉刈為國內所製造除草劑中最重要的一種，且具有高毒性特徵及已造成地面水及地下水污染之案例，故利用表面具有負電荷性之黏土以吸附去除此種陽離子性化合物，將可視為一種有效且具成本效應方法。本研究主要係研究在不同水溶液條件下，巴拉刈之吸附動力情形，並據以利用一合適的二階反應速率式加以驗證，以預測其吸附速率、平衡吸附容量等重要實驗數據。動力學模擬結果顯示，此數學模式之模擬通用性相當良好，且研究結論中也可利用競爭吸附理論於此離子交換性之吸附系統，並予合理解釋。更甚者，本研究基於完全混合批次反應器(CMBR)、質量平衡及均質相基本反應之原理，以發展出一吸附反應機制模式合理地描述上述反應速率式之通用性。

關鍵詞：再生廢白土、巴拉刈、吸附、動力學模擬

Abstract

Because paraquat is the most important manufacturing herbicide in Taiwan and is also characteristic of high toxicity which may cause water pollution in surface water and groundwater, the adsorption removal of cationic paraquat from water using the negatively charged clay (i.e., activated bleaching earth and regenerated spent bleaching earths) by ion-exchange adsorption may be a cost-effective method and can be considered as one of the most available control technologies. In the present study, the rate of adsorption has been investigated under the controlled process parameters like initial paraquat concentration, initial pH, temperature and salinity. A pseudo-second order model has been tested to predict the rate constant of adsorption, and equilibrium adsorption capacity by the fittings of the experimental data. The results showed that the adsorption process could be well described with the reaction model. Also, the results were reasonable to be explained by competitive adsorption in the ion exchange process. Further, the process kinetics was reasonably

described by the proposed mechanism, which was based on the concepts of completely mixed batch reactor, mass conservation, and homogeneous elementary reaction.

Keywords: Regenerated spent bleaching earth, Paraquat, Adsorption, Kinetics modeling

二、緣由與目的

白土為一種黏土性礦物質，具有中孔特性結構，且表面具有負電荷性，已廣泛地使用於食用油工業之精煉程序，因而所產生的廢棄物廢白土已於第一年計畫中予以有效熱活化再生，並利用此種有用的礦物資源性吸附劑產品，應用於有機污染物之去除。除草劑巴拉刈(paraquat)為國內最大宗農藥原體合成物，由於使用廣泛且毒性強，而造成各種水體源之污染，是近年來環保署於飲用水中農藥管制的重點項目之一。就目前常用的控制技術而言，因巴拉刈具水溶性，於水中為帶有正電荷性，故利用離子交換性質之吸附程序已被認為是具有成本效益的可行方法之一。

本年度研究重點包括：

- 進行對白土及/或再生廢白土之動態等溫吸附，探討不同起始巴拉刈濃度、溫度、起始pH、鹽度等參數對吸附平衡及動力之影響。
- 依上述實驗數據，以 pseudo-second order model 方程式加以迴歸，並求得這些方程式之參數與溶液條件之相關性。
- 探討所得各方程式參數與吸附劑特性之相關性。

三、實驗方法與步驟

本研究所使用的吸附實驗系統主要部分為

- (1) 冷凍循環水槽及振盪恆溫槽，以冷凍循環水槽之外循環方式控制恆溫吸附水槽之溫度
- (2) 設計一套批次吸附反應裝置，包括一個三孔玻璃批式吸附反應器(約3公升)、恆溫水槽、溫度/pH 偵測顯示器、可調式攪拌器等，並利用附加過濾設計之注射針筒定時定點地從吸附反應槽液中抽取約15 cm³量。在實驗過程中所取樣液總量因只佔樣液量(約2公升)的7.5%(假設取樣十

次), 隨即依 AOAC 方法分析(UV)之。

實驗過程中, 除選擇具有中孔性白土吸附劑外, 另選擇兩種具有中孔性之再生廢白土吸附劑, 作基本比較性研究。表 1 所示為其基本物性數據。

四、結果與討論

1. 吸附方程式

(1) 等溫吸附方程式

$$\text{Langmuir: } C_e/Q_e = 1/(K_L q_m) + (1/q_m)C_e$$
$$\text{Freundlich: } Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

(2) 動力吸附方程式

pseudo-second order adsorption model:

$$dq_t/dt = k(q_e - q_t)^2$$

積分此式及加以整理, 可分別得到

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + kt$$

$$t/q_t = 1/(k \cdot q_e^2) + (1/q_e)$$

2. 結果與討論

表 2-5 及圖 1-3 所示為各溶液條件下, 吸附之實驗結果。依據這些數據可得以下主要論點:

- (1) 等溫吸附研究上可發現, Freundlich 模式比 Langmuir 模式更適合描述此吸附系統, 且呈現一典型的高親合性曲線 (Type-H isotherms)。
- (2) 等溫吸附容量隨溶液溫度、pH 及鹽度增加而下降, 且在相同離子強度下, $Li > Na > K$ (Table 3)。此些結果與一般土壤吸附之結果相仿, 並可據以競爭吸附及離子交換(靜電吸引)吸附之現點加以解釋。
- (3) 吸附動力學實驗數據可藉 pseudo-second order 模式, 予合理且吻合的迴歸; 據此所得到的動力學參數值及等溫吸附量與上述結果一致, 且與吸附劑之物性具有正相關性。
- (4) 在較小粒徑吸附劑之動力學數據上反映出粒徑對外部吸附動力具有顯著影響, 即吸附動力速率常數較大, 但吸附劑物性(如比表面積)乃是影響吸附平衡容量之最重要因子。然而本研究發現, 此等吸附劑反而具有較小的孔洞特性, 此值得進一步了解其原因。
- (5) 溶液溫度越高越不利於巴拉刈之吸收, 即於動態吸附上脫附會越明顯, 故吸附量隨時間增加, 達一最高值後再行減少, 但值得注意的是, 在 BE 黏土吸附劑上, 更高溫($>50^\circ\text{C}$)時, 於後段吸附過程中, 吸附量反而再行緩慢增加, 其原因或機制值得探討, 以尋求一合理模式, 加以解釋及迴歸。

五、計畫成果自評

由本計畫成果報告中之圖表得知, 與原計畫目標達成率大致吻合, 目前部分成果已刊載於國外期刊共兩篇(Ref. 20 and 21), 且已將其他實驗結果據以整理成三篇論文, 分別計畫或已投稿

於國外期刊 Adsorption, Colloids and Surfaces (A), Journal of colloid and Interface Science。

六、參考文獻

1. Khan, S.U. *Pesticides in the Soil Environment*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1980; 29-68.
2. Bewick, D.W. The Mobility of Pesticides in Soil- Studies to Prevent Groundwater Contamination. In *Pesticides in Ground and Surface Water*; Borner, H., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 1994; 59-63.
3. Pignatello, J.J.; Xing, B.S., Environ. Sci. Technol. **1996**, *30*, 1-11.
4. Luthy, R.G.; Aiken, G.R.; Brusseau, M.L.; Cunningham, S.D.; Gschwend, P.M.; Pignatello, J.J.; Reinhard, M.; Traina, S.J.; Weber, W.J.; Westall, J.C., Environ. Sci. Technol. **1997**, *31*, 3341-3347.
5. Noll, K.E.; Gounaris, V.; Hou, W.S. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*; Lewis: Chelsea, U.S.A., 1992; 34-45.
6. Al Duri, B. Adsorption Modeling and Mass Transfer. In *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*; McKay, G., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Fla., U.S.A., 1996; 133-155.
7. Sparks, D.L. *Environmental Soil Chemistry*; Academic Press: San Diego, Calif., U.S.A., 1995; 99-134.
8. Deutsch, W.J. *Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination*; CRC Press: Boca Raton, Fla., U.S.A., 1997; 47-61.
9. Ritter, L.; Solomon, K.; Sibley, P.; Hall, K.; Keen, P.; Mattu, G.; Linton, B., J. Toxicol. Environ. Health(A) **2002**, *65*, 1-142.
10. World Health Organization (WHO), *Paraquat and diquat*; World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1984; 74-92.
11. Chen, C.M.; Lua, A.C., J. Toxicol. Environ. Health(A) **2000**, *59*, 477-487.
12. de Keizer, A., Progr. Colloid Polym.Sci. **1990**, *83*, 118-126.
13. Draoui K.; Denoyel R.; Chgoura M.; Rouquerol J., J. Therm. Anal. Cal. **1999**, *58*, 597-606.
14. Juo, A.S.R.; Oginni, O.O., J. Environ. Qual. **1978**, *7*, 9-12.
15. Rheinlander, T.; Klumpp, E.; Roszbach, M.; Schwuger, M.J., Progr. Colloid Polym.Sci. **1990**, *89*, 190-193.
16. Rytwo, G.; Nir, S.; Margulies, L., Soil Sci. Soc. Am. J. **1996**, *60*, 601-610.
17. Tarasevich, Y.I.; Zhukova, A.I.; Bondarenko, S.V., Colloid J. **1996**, *58*, 546-552.
18. Gonzalez-Pradas, E.; Villafranca-Sanchez, M.; Gallego-Campo, A.; Urena-Amate, D.; Socias-Viciano, M., J. Chem. Tech. Biotech. **1997**, *69*, 173-178.
19. Gonzalez-Pradas, E.; Villafranca-Sanchez, M.;

- Del Rey-Bueno, F.; Urena-Amate, M.D.; Fernandez-Perez, M., *Pest Manag. Sci.* **2000**, *56*, 565-570.
20. Tsai, W.T.; Hsieh, M.F.; Sun, H.F.; Chien, S.F.; Chen, H.P., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2002**, *69*, 189-194.
21. Tsai, W.T.; Chen, H.P.; Yang, J.M., *J. Environ. Sci. Health(B)* **2002**, *37*, 453-463.
22. Association of Official Analytical Chemists (AOAC) Official Method 969.09: Paraquat in Pesticide Formulations (Spectrophotometric Method), *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 17 th ed., AOAC International: Arlington, Va., U.S.A., 2000.
23. Ho, Y.S.; McKay, G., *Wat. Res.* **2000**, *34*, 735-742.
24. Ho, Y.S.; Chiang, C.C.; Hsu, Y.C., *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36*, 2473-2488.
25. Ho, Y.S.; Chiang, C.C., *Adsorption* **2001**, *7*, 139-147.
26. Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S., *Wat. Res.* **2001**, *35*, 613-618.
27. Undabeytia, T.; Nir, S.; Polubesova, T.; Rytwo, G.; Morillo, E.; Maqueda, C., *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 864-869.
28. Tanada, S.; Kyotani, S.; Nakamura, T.; Nishioka, Y., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1994**, *52*, 432-437.
29. Weber, W.J.; DiGiano, F.A. *Process Dynamics in Environmental Systems*; John Wiley & Sons: New York, NY, U.S.A., 1996; 425-427.

Table 1. Main physical properties of clay adsorbents (BE: activated bleaching earth; RBE: regenerated BE) used in the present study.

Sample ID	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _t ^b (cm ³ /g)	D _{ave} ^c (nm)	ρ _s ^d (g/cm ³)	ρ _p ^e (g/cm ³)	ρ _p ^f (-)
BE	268	0.359	5.35	2.305	1.262	0.452
RBE-1	83.2	0.169	8.11	1.885	1.430	0.241
RBE-2	101.5	0.204	8.04	1.825	1.330	0.271

^a BET surface area.

^b Total pore volume.

^c Pore diameter, estimated by $4 V_t / S_{BET}$.

^d True density.

^e Particle density, calculated below: $\rho_p = 1 / [V_t + (1 / \rho_s)]$

^f Particle porosity, computed below: $\varepsilon_p = 1 - (\rho_p / \rho_s)$

Table 2. Kinetic parameters for paraquat adsorption onto activated clay (BE) at different particle sizes^a

Particle size (μm)	BET surface area (m ² /g)	K (g/mg-min)	q _e (mg/g)	R ²
53 - 74	266.90	0.0092	57.804	0.9988
37 - 53	266.71	0.0166	55.556	0.9991
< 37	229.40	0.0820	45.455	1.0000

^a Adsorption conditions: initial concentration = 30 mg/L, adsorbent dosage = 0.5 g/2 L, agitation speed = 400 rpm, and temperature = 25 °C.

Table 3. Kinetic parameters for paraquat adsorption onto Clay adsorbents at various conditions

sorbent	Initial PH	Salt (conc)	k (g/mg-min)	q _e (mg/g)	R ²
BE	3.0	NaCl (0.00M)	0.0497	23.6407	0.9999
	7.0	NaCl (0.00M)	0.0288	33.3333	0.9998
	11.0	NaCl (0.00M)	0.0446	56.1798	1.0000
	11.0	NaCl (0.05M)	0.0461	50.5050	1.0000
	11.0	NaCl (0.50M)	0.0800	31.2500	1.0000
	11.0	NaCl (2.50M)	0.0588	23.3100	0.9996
	11.0	LiCl (0.50M)	0.0689	32.7869	1.0000
	11.0	KCl (0.50M)	0.1046	24.7525	0.9995
RBE-1	3.0	NaCl (0.00M)	0.1243	4.0800	0.9973
	7.0	NaCl (0.00M)	0.0603	10.5152	0.9985
	11.0	NaCl (0.00M)	0.0281	18.9394	0.9992
	11.0	NaCl (0.05M)	0.0356	12.0337	0.9978
	11.0	NaCl (0.50M)	0.0379	8.5911	0.9974
	11.0	NaCl (2.50M)	0.0364	4.9975	0.9893
	11.0	LiCl (0.50M)	0.0500	8.9767	0.9984
	11.0	KCl (0.50M)	0.0397	6.3898	0.9920
RBE-2	3.0	NaCl (0.00M)	0.2909	5.5804	0.9999
	7.0	NaCl (0.00M)	0.0386	11.1607	0.9978
	11.0	NaCl (0.00M)	0.0491	18.8324	0.9997
	11.0	NaCl (0.05M)	0.0478	11.1857	0.9986
	11.0	NaCl (0.50M)	0.0503	8.5034	0.9985
	11.0	NaCl (2.50M)	0.0191	5.0327	0.9773
	11.0	LiCl (0.50M)	0.0476	8.4531	0.9985
	11.0	KCl (0.50M)	0.0473	8.0064	0.9983

Table 4. Kinetic parameters for paraquat adsorption (25 °C) on clay adsorbent (BE) at various initial concentrations, dosages and agitation speeds.

Initial conc. (mg/L)	Dosage (g/L)	Agitation (rpm)	k (g/mg.min)	q _e (mg/g)	R ²
70	2	400	0.3295	34.8432	1.0000
100	2	400	0.0482	39.0625	0.9997
115	2	400	0.1230	40.3226	1.0000
30	0.125	400	0.0223	21.3220	0.9988
30	0.250	400	0.04778	31.6456	1.0000
30	0.375	400	0.0453	35.8423	1.0000
30	0.500	400	0.0395	39.0625	0.9999
30	0.125	200	0.0437	33.8983	0.9999
30	0.125	400	0.1184	34.2460	1.0000
30	0.125	600	0.0660	34.9650	1.0000

Table 5. Parameters in Langmuir and Freundlich ion isotherm models of paraquat onto clay adsorbents (BE) at 25 °C.

Particle size (μm)	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L/mg)	R ²	K _F	1/n (-)	R ²
53-74	57.803	57.7	0.7702	53.506	0.033 3	0.9920
37-53	58.480	244.3	0.7598	55.108	0.027 6	0.9807
< 37	53.476	4.0	0.8271	47.073	0.037 0	0.9683

^a Batch adsorption conditions: initial concentration = 100 ~ 150 mg/L, adsorbent dosage = 0.1 g/ 0.05 L, agitation speed = 110 rpm, and temperature = 25 °C.

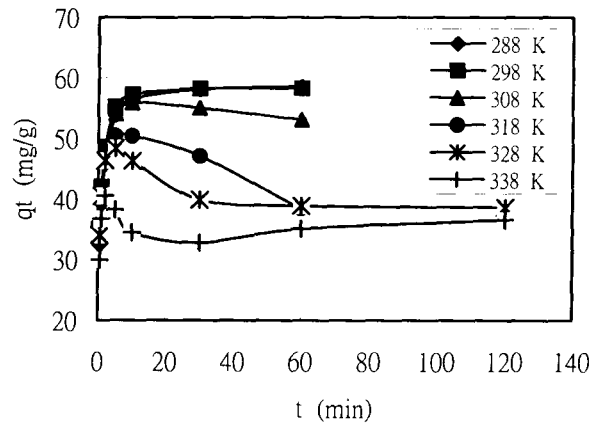


Fig. 1. Plots of q_t vs. t for adsorption of paraquat on clay adsorbent (BE) at various temperatures.

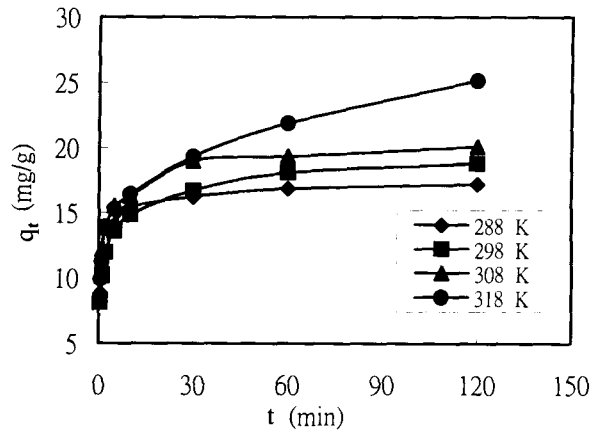


Fig. 2. Plots of q_t vs. t for adsorption of paraquat on clay adsorbent (RBE-1) at various temperatures.

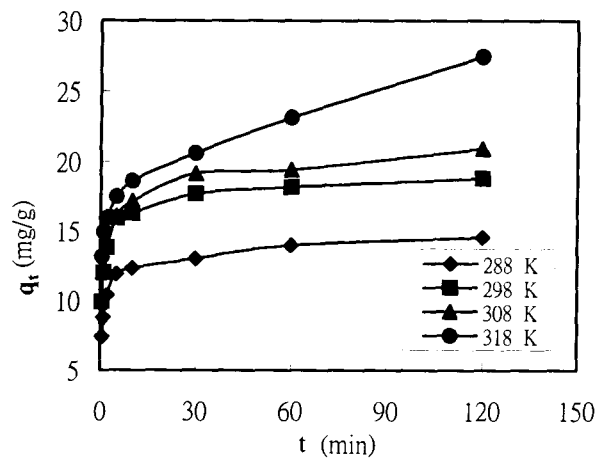


Fig. 3. Plots of q_t vs. t for adsorption of paraquat on clay adsorbent (RBE-2) at various temperatures.