

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

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(III)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2211-E-041-005

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

計畫主持人：蔡文田

共同主持人：

計畫參與人員：謝國鎔、賴智濶、羅錦忠

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：(無)

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

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列
管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國 92 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(III)

計畫編號：NSC 91-2211-E-041-005

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：蔡文田 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

計畫參與人員：謝國鎔、賴智濶、羅錦忠

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

一、中文摘要

具有顏色的廢水或廢液（一般含有染料）排放於承受水體中，往往造成對環境的傷害，因為它們對水中生物具有毒性，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，染料之吸附動力情形，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，且利用所得平衡濃度與平衡吸附容量，據以常用等溫平衡方程式模擬。動力學模擬結果顯示，此數學模式之模擬通用性相當良好，且研究中也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；等溫平衡吸附迴歸結果顯示，Langmuir 與 Freundlich 模式皆適合描述此系統，其中前者相關性較高。最後，將再生廢白土實際應用於脫膠後粗大豆油之脫色再生，依 Lovibond Tintometer 測試顯示與其物理特性具有相當的一致性。

關鍵詞：再生廢白土、染料、吸附、動力學模擬、脫色

Abstract

The discharge or effluent of wastewaters containing dyes into receiving waters may cause damage to the environment, because they are toxic to aquatic life. The adsorption removal of dissolved dyes 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 dye concentration, dosage, initial pH, and temperature. 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. These results were reasonable to be explained by competitive adsorption in the ion exchange process. Also, based on the isotherm data obtained from the fittings of the adsorption kinetics, Langmuir

model appears to slightly fit the adsorption better than Freundlich model. Further, the regeneration efficiencies of regenerated bleaching earths for crude (de-gummed) soybean oil were comparable to their physical characteristics by using Lovibond Tintometer.

Keywords: Regenerated spent bleaching earth, Dye, Adsorption, Kinetics modeling, Bleaching

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，探討不同起始染料濃度、溫度、起始 pH、劑量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。
- 利用所得平衡濃度與平衡吸附容量，據以常用等溫平衡方程式模擬，探討這些方程式參數與吸附劑特性之相關性。
- 利用 Lovibond Tintometer 探討對粗大豆油之脫色再生效率，並探討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刺吸附反應器（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), 隨即使用 UV 方法分析之。

在脫色再生效率實驗上, 係將再生廢白土及新鮮的活性白土, 利用脫膠後粗大豆油進行脫色試驗 (依美國油脂化學學會方法測定, 即 AOCS Cc 13b-45), 並且使用 Lovibond Tintometer 測定脫色後大豆油的顏色, (即), 脫色實驗條件基本為在真空度 500 mmHg 下, 攪動加熱至 120°C, 然後維持 5 min, 旋即以濾紙固液分離後測濾液之色值。根據降低的紅色值來評估活化再生白土之再生效率 (regeneration efficiency, RE), 其數學式為

$$RE = 100 \times (R_i - R_T) / (R_i - R_{AC})$$

式中 R_i 為大豆油未脫色前的紅色值, R_T 為大豆油經再生白土脫色後的紅色值, R_{AC} 為大豆油經活性白土脫色後的紅色值。

實驗過程中, 除選擇具有中孔性新鮮的活性白土吸附劑外, 另選擇兩種具有物理及化學再生廢白土吸附劑, 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

$$\text{Langmuir: } 1/Q_e = [1/(K_L q_m)] / C_e + (1/q_m)$$

$$\text{Freundlich: } Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

(2) 動力吸附方程式

pseudo-second order adsorption model:

$$dq_i/dt = k(q_e - q_i)^2$$

積分此式及加以整理, 可分別得到

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

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

2. 結果與討論

一、活性白土與酸性染料之吸附

首先針對三種分子大小不同的酸性染料進行長時間動態吸附實驗, 發現其吸附去除效率並不高, 且相對性為 acid orange 51 (~25%) > acid blue 9 (~3%) > acid orange 10 (~2%), 與其分子大小順序一致。表 2 所示為起始不同染料溶液條件下, 活性白土對 acid orange 51 吸附之實驗結果; 表 3 所示為所得等溫吸附容量與其平衡吸附濃度所迴歸之等溫吸附方程式結果。依據這些數據可得以下主要論點:

- (1) 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。
- (2) 等溫吸附研究上可發現, Langmuir 模式比 Freundlich 模式更適合描述此吸附系統。
- (3) 依 film-pore 模式及 pseudo-second order 模式可預測此吸附的外質傳係數介於 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, 此數值相當吻合文獻所報導。

二、再生白土與鹼性染料之吸附

表 4-7 所示為各溶液條件下, 再生白土吸附鹼性

染料之實驗結果。依據這些數據可得以下主要論點:

- (1) 首先針對三種分子大小不同的鹼性染料進行動態吸附實驗, 發現其吸附去除相對性為 Ethyl Violet (Basic violet 4) > Basic Fuchsin (Basic red 9) > Crystal Violet (Basic violet 3)。
- (2) 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。
- (3) 在不同溶液 pH 值下之吸附動力學數據上, 呈現出其影響並不顯著, 大致於較大及較小 pH 值下吸附平衡容量較大。
- (4) 溶液溫度越高越利於鹼性染料 Ethyl Violet 之吸收, 顯示不論是物理活化再生或化學活化再生之白土在此種吸附系統下應為化學吸附機制, 或者吸附劑與吸附質間存有強烈的作用力。
- (5) 等溫吸附研究上可發現, Langmuir 模式比 Freundlich 模式更適合描述此吸附系統。

三、再生白土脫色效率

首先以物理活化再生之白土 RBE-1 針對其不同劑量進行吸附脫色實驗, 發現其脫色效率並不低。表 8 所示為起始不同劑量條件下, 再生白土對粗大豆油之實驗結果; 表中尚示對照某一化學活化再生白土之脫色效率結果。依據這些數據可得以下主要論點:

- (1) 劑量於 0.25wt% 時呈現較佳的脫色效能, 且對照表 1 之吸附劑物理特性具相當的一致性。
- (2) 化學活化再生白土之脫色效率於劑量 0.125wt% 時呈現較佳的脫色效能, 但隨劑量增加其脫色效能隨即迅速減少。比較表中兩種不同再生方法之脫色效能, 初步以物理活化再生為較佳方式。

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, 目前部分成果已投載於 J. Colloid Interface Sci., 且繼續將研究成果投稿於國外期刊。

六、參考文獻

- 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.
- El-Geundi, M.S., Ismail, H.M. and Attyia, K.M.E., *Adsorption Sci. & Technol.*, **1995**, 12, 109-117.
- Ho, Y.S., Chiang, C.C. and Hsu, Y.C., *Sep. Sci. Technol.*, **2001**, 36, 2473-2488.
- Ho, Y.S.; Chiang, C.C., *Adsorption* **2001**, 7, 139-147.
- Ho, Y.S.; Chiang, C.C.; Hsu, Y.C., *Sep. Sci. Technol.* **2001**, 36, 2473-2488.
- Ho, Y.S.; McKay, G., *Wat. Res.* **2000**, 34, 735-742.
- Hou, S. C., Lin, C. I. and Hsu, J. S., **2000**, 33, 239-244.
- Low, K. S., Lee, C. K. and Wong, A. M., *J. Environ. Sci. Health*, **1996**, A31, 673-685.
- Noll, K.E.; Gounaris, V.; Hou, W.S. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*; Lewis: Chelsea, U.S.A., 1992; 34-45.
- Reife, A. and Freeman, H. S., "*Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*", John Wiley & Sons, New York, 1996.

Table 1. Main physical properties of clay adsorbents (BE: activated clay; RBE: regenerated BE) used in the 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) | ϵ_p^f (-) |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| BE | 268 | 0.359 | 5.35 | 2.305 | 1.262 | 0.452 |
| RBE-1 ^g | 83 | 0.169 | 8.11 | 1.885 | 1.430 | 0.241 |
| RBE-2 ^h | 117 | 0.220 | 7.56 | 2.164 | 1.465 | 0.323 |
| RBE-3 ^h | 109 | 0.194 | 7.14 | 2.153 | 1.519 | 0.295 |

^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 : $\epsilon_p = 1 - (\rho_p/\rho_s)$

^g Physical regenerated clay by CO₂ gas.

^h Chemically regenerated clays by KCl and NaCl, respectively

Table 2. Kinetic parameters for acid orange 51 adsorption onto activated clay at various solution conditions

| C_0 (mg dm ⁻³) | k (g mg ⁻¹ hr ⁻¹) | q_e (mg g ⁻¹) | Correlation coefficient | C_e (mg dm ⁻³) |
|------------------------------|--|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|
| 14.85 | 2.562 | 2.386 | 0.9997 | 7.124 |
| 26.47 | 1.032 | 3.636 | 0.9997 | 14.692 |
| 41.70 | 0.329 | 5.023 | 0.9995 | 25.443 |
| 63.56 | 0.313 | 6.120 | 0.9988 | 43.738 |
| 91.81 | 0.142 | 6.649 | 0.9941 | 70.275 |

^a Adsorption conditions: adsorbent dosage = 12 g 3.7 dm⁻³, agitation speed = 800 rpm, and temperature = 25 °C.

Table 3. Isotherm parameters for adsorption of acid orange 51 onto activated clay in water solutions at 25 °C.

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|-----------------------------|--------------|--------|------------|---------|--------|
| q_m (mg g ⁻¹) | K_L (L/mg) | R^2 | K_F | 1/n (-) | R^2 |
| 8.453 | 0.0552 | 0.9979 | 1.034 | 0.4596 | 0.9660 |

Table 4. Kinetic parameters for adsorption of basic dyes onto regenerated clay (RBE-1) at various conditions^a.

| Dye | Initial con. (mg/L) | k (g/mg-min) | q_e (mg/g) | R^2 |
|----------------|---------------------|--------------|--------------|--------|
| Ethyl violet | 5 | 0.1260 | 19.305 | 1.000 |
| | 10 | 0.0132 | 35.842 | 0.9988 |
| | 15 | 0.0085 | 46.948 | 0.9984 |
| | 20 | 0.0065 | 54.645 | 0.9969 |
| Basic fuchsin | 5 | 0.0545 | 13.661 | 0.9998 |
| | 10 | 0.0293 | 26.455 | 0.9998 |
| | 15 | 0.0216 | 40.984 | 0.9997 |
| | 20 | 0.0242 | 51.814 | 0.9997 |
| Crystal violet | 5 | 0.0216 | 15.570 | 0.9993 |
| | 10 | 0.0099 | 32.051 | 0.9979 |
| | 15 | 0.0066 | 39.370 | 0.9961 |
| | 20 | 0.0069 | 43.478 | 0.9954 |

^a Adsorption conditions: adsorbent dosage = 0.5 g 2.0 L⁻¹, agitation rate = 400 rpm, pH= 7.0, and temperature = 25 °C.

Table 5. Kinetic parameters for adsorption of ethyl violet on regenerated adsorbents at various solution conditions^a.

| Sorbent | Initial conc. (mg/L) | Temp. (K) | k (g/mg.min) | q_e (mg/g) | R^2 |
|---------|----------------------|-----------|--------------|--------------|--------|
| RBE-1 | 5 | 298 | 0.1260 | 19.305 | 1.0000 |
| | 10 | 298 | 0.0132 | 35.842 | 0.9988 |
| | 15 | 298 | 0.0085 | 46.948 | 0.9984 |
| | 20 | 298 | 0.0065 | 54.645 | 0.9969 |
| | 20 | 288 | 0.0069 | 54.054 | 0.9967 |
| RBE-2 | 20 | 308 | 0.0064 | 58.824 | 0.9974 |
| | 20 | 318 | 0.0048 | 65.360 | 0.9956 |
| | 5 | 298 | 0.0381 | 19.724 | 0.9998 |
| | 10 | 298 | 0.0090 | 35.587 | 0.9967 |
| | 15 | 298 | 0.0073 | 37.879 | 0.9962 |
| RBE-1 | 20 | 298 | 0.0063 | 46.512 | 0.9958 |
| | 20 | 288 | 0.0045 | 36.101 | 0.9955 |
| | 20 | 308 | 0.0054 | 48.781 | 0.9959 |
| | 20 | 318 | 0.0038 | 56.497 | 0.9912 |

^a Adsorption conditions: adsorbent dosage = 0.5 g 2.0 L⁻¹ agitation rate = 400 rpm, and pH= 7.0.

Table 6. Kinetic parameters for adsorption of ethyl violet on regenerated adsorbents at various pH conditions^a.

| Sorbent | Initial pH | k (g/mg.min) | q_e (mg/g) | R^2 | |
|---------|------------|--------------|--------------|--------|--------|
| RBE-1 | 3.0 | 0.0077 | 63.291 | 0.9975 | |
| | 4.0 | 0.0115 | 59.880 | 0.9989 | |
| | 5.0 | 0.0079 | 59.524 | 0.9983 | |
| | 6.0 | 0.0073 | 57.471 | 0.9980 | |
| | 7.0 | 0.0065 | 54.645 | 0.9969 | |
| | 8.0 | 0.0069 | 52.356 | 0.9968 | |
| | 9.0 | 0.0073 | 57.804 | 0.9973 | |
| | 10.0 | 0.0058 | 69.966 | 0.9973 | |
| | RBE-2 | 3.0 | 0.0051 | 63.694 | 0.9933 |
| | | 4.0 | 0.0072 | 51.282 | 0.9970 |
| 5.0 | | 0.0066 | 46.948 | 0.9950 | |
| 6.0 | | 0.0057 | 41.668 | 0.9924 | |
| 7.0 | | 0.0063 | 46.512 | 0.9958 | |
| 8.0 | | 0.0057 | 46.296 | 0.9938 | |
| 9.0 | | 0.0061 | 44.053 | 0.9947 | |
| 10.0 | | 0.0071 | 54.645 | 0.9979 | |

^a Adsorption conditions: dosage=0.5 g 2.0 L⁻¹, initial conc. =20 mg/L, agitation rate=400 rpm, and temp. = 25 °C.

Table 7. Parameters in Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models of basic dyes onto regenerated adsorbents at 25 °C.

| Sorbent | Dye | Langmuir | | Freundlich | | | |
|---------|----------------|---------------------------------|----------------------------|------------|--------|--------------|-------|
| | | q_m (mg g^{-1}) | K_L (L/mg) | R^2 | K_F | $1/n$ (-) | R^2 |
| RBE-1 | Ethyl violet | 50.761 | 3.456 | 0.981 | 33.175 | 0.29 | 0.989 |
| RBE-1 | Basic fuchsin | 344.83 | 0.026 | 0.996 | 8.968 | 0.92 | 0.990 |
| RBE-1 | Crystal violet | 69.930 | 0.281 | 0.907 | 18.212 | 0.44 | 0.810 |
| RBE-2 | Ethyl violet | 40.650 | 13.667 | 0.967 | 31.665 | 0.16 | 0.944 |

^a Batch adsorption conditions: initial concentration = 5 ~ 20 mg/L, adsorbent dosage = 0.5 g 2 L⁻¹, agitation speed = 400 rpm, and pH = 7.0.

Table 8. Bleaching efficiencies of the regenerated clay adsorbents at various dosages for crude soybean oil.

| Sorbent | 0.125 % | 0.25 % | 0.50 % | 1.0 % | 1.5 % | 2.0 % |
|---------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|
| RBE-1 | 25 % | 54 % | 23 % | 27 % | 31 % | 32 % |
| RBE -3 | 25 % | 23 % | 3 % | 2 % | 0 % | 0 % |

^a Chemically regenerated clay adsorbent.