

## 酸化土在染整廢液之應用

林素霞  
化學工程系

## 摘要

本論文使用具有高膨潤度且高表面積之蒙脫土與二氧化鈦粉，以及酸化後之蒙脫土。分別以不同的奈米微粒進行吸附，探討在不同的實驗變數，尋求蒙脫土與二氧化鈦粉對胺基染料（Amido black 10B）染料進行吸附的最佳吸附條件。

實驗內容分為平衡吸附、動力吸附、二部份。首先平衡吸附利用蒙脫土與二氧化鈦粉以及酸化成3N、6N、8N之蒙脫土五種進行吸附，而染料濃度分為0.0001M、0.0002M、0.0004M、0.0005M，改變pH值分別為3、5、9、11，在平衡吸附中尋找對Amido black 10B染料吸附效果最好的吸附劑，動力吸附方面再對所有的吸附劑進行動力吸附實驗，並測試動力吸附速率，然後以這兩種吸附劑進行連續貫穿吸附，貫穿實驗則探討在不同之amido black 10B染料濃度下在流速為2.5ml/min、3.0 ml/min、3.5 ml/min之情形。

這二部份實驗為尋找蒙脫土與二氧化鈦粉和酸化之蒙脫土進行吸附時之差別和特性，由實驗中得到其吸附去除能力與溶液之pH有關，在低pH時以二氧化鈦粉去除效率最高，在中性溶液中則以8N之蒙脫土為最好。

## Abstract

The removal of an acid dye (Amido black 10B) from water onto  $\text{TiO}_2$ , raw montmorillonite and HCl-activated montmorillonites in fixed beds was investigated. The experiments of batch equilibrium and adsorption kinetics were conducted with 3N, 6N and 8N acidified clay and  $\text{TiO}_2$ . Operation variables were a function of liquid flow rate (2.5 ml/min, 3.0 ml/min, 3.5 ml/min), feed dye concentration (0.0001M, 0.0002M, 0.0004M, 0.0005M), and solution pH (3, 5, 9, 11). The adsorption capacity of acid dye onto raw clay could be largely improved when the clay was activated by HCl. The increase of adsorption capacity was due to the  $\text{Al}^{3+}$  or  $\text{Fe}^{2+}$  ions of montmorillonite replaced by  $\text{H}^+$  ion after HCl acidification, which was indicated by surface area (BET) and X-ray diffraction analysis.

According to the experimental data, the removal efficiency is strongly dependent on the solution pH. At low solution pH, the adsorbent of  $\text{TiO}_2$  has the greatest adsorption capacity. However, at middle pH, 8N acidified clay was the best adsorbent of removal Amido black 10B.

## 壹、緒論

## 一、研究動機

近年來，為解決各種廢水污染等問題，國內外學者皆致力於各種處理污水的方法與製程，其中以物理-化學處理技術佔有重要的地位，這種技術既可作為獨立的處理技術，又可與物理法、化學法和生物法組合，基於這些優點，它在處理技術中所佔之比例已日漸重要。而屬於此項技術的包括有過濾、混凝、氣浮、吸附、萃取、離子交換、逆滲透、

電滲析、蒸發及結晶等等去除水中污染物之方法[Kannan and Sundaram, 2001; Davies et al., 1973; Kulkarni et al., 1986; McKay and Allen, 1980]。然而，每種方法各有不同之適用條件與其處理效果，因此實際上常將不同方法合併使用，以達最佳的排放標準。

自廢液中去除溶解性有機物的高級處理技術中，吸附是最有效的方法之一。常用於製漿造紙、化工、石油化工、紡織及其他工業企業的廢水或廢氣處理。吸附法可以作為獨立的廢液處理方法，也可以作為預處理技術或高級處理單元與生物處理技術相組合。這種方法的優點是通過吸附能夠去除廢液中多組分的污染物，而且效果高，特別是對低濃度廢水的處理。吸附處理能夠效地用於從廢水中提取可用的溶解性物質和回用於工業企業循環給水系統中的廢液處理。

一般使用吸附法常使用各種人工及天然的多孔材料作為吸附劑[Nassar et al., 1995; Yavuz and Aydin, 2002]，而其中最有效的吸附劑便為各種規格之活性炭[Meshko et al., 2001]，因此在工業上，活性炭吸附法已行之多年。但活性炭價格偏高，回收不便，近年來的應用趨勢已漸改為在活性炭處理有機廢水前，先行利用其他方法或其他吸附質處理，以降低活性炭損耗以及再生的費用。而工業上已有採用有機黏粒前處理的例子出現，由於有機黏粒亦為多孔性且價格便宜之天然物質，可有效節省活性炭約50%的經費，因此有機黏粒是目前工業上減廢方法中頗值得注意及研究的方向。

目前於這方面較為熱門的材料為蒙脫土，由於其膨潤性質，使得它具有不小的表面積[Zhu et al., 1998; Breen, 1991; Naseem and Tahir, 2001]。不過，天然黏粒的層間表面通常為親水性，易被極性的水分子所佔據，無法有效地吸持有機分子。因此近年來便有學者利用界面活性劑將黏粒改質，使層間表面具親有機性，增加對有機物的吸附。在這方面之研究，首推由一位美國學者Boyd. (1988)投入有機黏粒吸附的領域。他使用了當地各種不同性質之黏土礦物，並以不同表面活性劑改質，吸附各個有機污染物，以探討其吸附之差異性、效果；此後，國內外學者亦相繼投入研究的行列。而二氧化鈦粉方面大多運用在光觸媒、橡膠、染料、油漆等染色的用途，因二氧化鈦粉比表面積大吸附能力強，因此，若能夠了解土壤黏粒的吸附現象，不僅可利用此材料有效去除有機污染物，亦可探討有機物於黏粒內之傳輸現象，提供一解決土壤及水污染之問題。

## 貳、吸附理論

### 2.1 吸附現象

吸附為單一或多種溶質分子於液相(或氣相)流經固相時，於多孔性固相表面之交界面處累積的現象，因此可視為一基本的界面化學現象。在一般流-固界面上，固體表面原子會有向內拉的趨勢，於是造成不平衡力，流體中某些物質為了滿足表面平衡，以降低固體表面張力及自由能(Free energy)，因此向固體表面移動，並附著在固體表面上，造成了吸附現象。通常被界面所吸附的物質稱為吸附質(Adsorbate)，而具有表面吸附能力之物質則稱之為吸附劑(Adsorbent)。

然而有機污染物流經一多孔性介質(如黏土、活性炭)，吸附作用則在此兩相之間扮演著一重要的機制，因此在本章節便對吸附作一概略的介紹。

一般來說，吸附行為依吸附劑與吸附質之間作用力之大小及種類，可分為物理吸附(Physical adsorption)、化學吸附(Chemical adsorption)、離子吸附(Ionic adsorption)等三種。

## 一、物理吸附

此種吸附為吸附劑表面與吸附質間產生凡得瓦爾力(Van der waals force)所發生的吸附現象，吸附劑表面並無電子團移或共用行為，藉由靜電吸引力吸附至固體表面。此吸附作用相當容易脫附，為一可逆程序。

凡得瓦爾力的主要來源如下：

London's擴散力(Dispersion force) Keesom's方位效應(Orientation effect) Debye's極化作用(Polarization)其中方位效應與極化作用在不具有永久性偶極(Permanent-dipole)之分子中並無顯著影響，故London's擴散力應為凡得瓦爾力的主要來源。

## 二、化學吸附

化學吸附為吸附質與吸附劑表面之間，因親和力造成了分子軌域之重疊，進而產生了類似化學鍵結的作用力，使得兩者在化性與電性上均改變之吸附行為。由於化學吸附所放出的熱量相當於生成離子鍵所需之熱量，因此吸附後較難脫附以再生利用。

一般化學吸附可分為活性(Activated)和非活性(Non-activated)兩種，活性化學吸附有一相當大的活性能，其反應速率隨溫度而變；而非活性化學吸附的活化能則接近於零，因反應速率比較快。通常氣體與固體間的化學吸附為非活性的，但其後段為吸附速率較慢，且隨溫度變化的活性吸附。

## 三、離子吸附

通常由靜電吸引力所引起之吸附行為便稱為離子吸附。此作用力較具專一性，特別在偶極分子與離子固體間更為顯著，此吸附行為一般亦歸類於物理吸附內。

表2.1、物理吸附與化學吸附之差異

	物理吸附	化學吸附
吸附熱	低於 10 kcal/mol	20~100 kcal/mol
選擇性	無	有選擇性
吸附速率	快速	緩慢
吸附層	單分子層或多分子層吸附	單分子層吸附
發生溫度	在較低溫度發生	低溫到高溫均會發生
可逆性	非活性可逆反應	不可逆活性反應
表面吸附量	吸附質的影響較吸附劑的影響大	吸附質與吸附劑間相互作用之影響大

### 2.2.2 影響吸附之因素

吸附現象發生時，須經三個明顯步驟分別為膜擴散、孔擴散與吸附。當然有眾多因素可以影響吸附反應之速率，但我們在這兒則針對幾個重要因子作一說明：

#### 1、吸附劑

### (1) 比表面積：

因吸附皆發生於表面，所以當表面積愈大，所能提供的吸附位置也愈多，其吸附能力也就愈強。

### (2) 孔隙大小及分布：

當在低濃度狀態時，通常會產生單層分子吸附的方式，較有利於具有微小孔隙之吸附劑；反之，若在較大濃度狀態下時，則會引起多層分子的吸附，此時具有孔隙度大的吸附劑便較有空間可容納。

## 2.2 吸附質

### 分子大小：

此因素可從兩不同觀點來說明，若分子愈大，可能無法擴散進入孔隙中，且速率也較慢；另一方面，與吸附劑之間的凡得瓦爾力也較強，吸附能力也就愈強。

### 沸點：

吸附主要為孔隙表面吸附質凝結現象，因此沸點愈高凝結愈容易，被吸附的潛能也就愈大。

### 攪拌：

吸附速率由膜擴散或孔擴散控制，而膜擴散或孔擴散視受到之攪拌速率而定。

### pH值：

吸附進行時之pH值對吸附程度有很大的影響。一部份原因為氫離子本身被吸附的能力極強；另一部份原因則是pH值會影響電離的程度。

### 溫度：

溫度同時可影響吸附速率與吸附發生的程序。一般來說，溫度提高會增加吸附速率，但由於吸附大部份為放熱反應，所以吸附程度反而會下降。

## 2.3 等溫吸附模式

許多學者曾嘗試利用假設之吸附機構發展出一套可解釋試驗所得之等溫吸附曲線之數學式，主要是以經驗模式為主，可適當的表示兩相間的恆溫吸附平衡關係。吸附模式最早是由Freundlich (1907)根據實驗結果提出等溫吸附模式；隨後Langmuir (1916)提出了單分子層吸附理論；於1938年，Brunauer、Emmett、Teller則根據Langmuir的假設與理論推導出多分子層吸附模式又簡稱B.E.T.吸附方程式，此三種模式為目前解析吸附現象時最常用之模式。

### Freundlich 吸附理論

就物理吸附來說，我們可以假設定量吸附劑所吸附的吸附質與其平衡分壓成正比。然而，當吸附濃度愈高時，吸附量會造成偏差。此現象與亨利定律的偏差所造成的彎曲是相同的。

1907年，Freundlich 根據等溫實驗平衡結果而推導出了一經驗式，即為 Freundlich 等溫方程式，此模式之基本假設為固相表面具有不同的吸附位置，需要不同的吸附能量，表示式如下：

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2-1)$$

其中  $q_e$ ：吸附劑單位平衡吸附量(mmol/g)

$C_e$ ：吸附質濃度(mmol/L)

$K_F$ ：實驗常數

$n$ ：實驗常數， $1/n$ 為吸附指數

可將上式化為：

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2-2)$$

當以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  作圖時，若等溫吸附曲線符合 Freundlich 等溫式，則可得到一截距  $\ln K_F$  以及斜率為  $1/n$  的直線，並可進一步求得實驗常數值  $K_F$  及  $n$ 。

此式甚具實用價值，但不適用於高濃度的吸附情形，濃度極大時，上式所計算出之平衡吸附量將增至無限大，與實際之實驗結果不符合。

### Langmuir 吸附理論

此等溫式為 Langmuir 於 1916 年由理論導出之理論等溫平衡式，其等溫吸附理論假設要點如下：

1. 固體表面具有分佈均勻的無數吸附位置，每一吸附位置只能接受一個分子。
2. 各吸附位置對吸附質的親和力相同。
3. 固體表面分子層吸附容量為單層之飽和吸附量。
4. 吸附質分子間無交互影響作用。

Langmuir 之表示式如下：

$$q_e = \frac{q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-3)$$

若系統為多成份物質，其吸附行為變得具有競爭性，則可將上式發展成Langmuir競爭性模式(Langmuir competitive model, LCM) [Huh et al., 2000]，其表示式如下：

$$q_{e,i} = \frac{q_{o,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (2-4)$$

其中  $q_e$ ：吸附劑之平衡吸附量(mmol/g)

$C_e$ ：吸附質之平衡濃度(mmol/L)

$q_o$ ：吸附劑之最大吸附量(mmol/g)

$K_L$ ：吸附質之平衡吸附常數

亦可將上式Langmuir表示式整理如下：

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{q_o K_L C_e} \quad (2-5)$$

當以 $1/q_e$ 對 $1/C_e$ 作圖，若等溫吸附曲線符合Langmuir模式，則可得到一截距 $1/K$ 及斜率 $1/q_o K_L$ 的直線，而進一步求得參數 $q_o$ 以及 $K_L$ 。

#### BET吸附理論

此吸附理論為1938年Brunauer、Emmett和Teller假設了多分子吸附層的存在並延伸了Langmuir的理論基礎而提出的理論，簡稱B.E.T吸附理論。可用於計算在非孔性固體表面之多層吸附現象。其基本假設如下：

- (1) 第一層之假設與Langmuir吸附理論相同
- (2) 第一層以上，任一吸附層其吸附熱與汽化熱相同
- (3) 各層之水平方向無分子間相互影響作用
- (4) 壓力增加到吸附質的飽和蒸汽壓時，吸附量將增加至無限大。

B.E.T之吸附方程式經由理論推導後，表示如下：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P} \quad (2-6)$$

其中  $V$ ：吸附劑之平衡吸附量

$V_m$ ：吸附有效表面之單層吸附量

$c$ ：實驗常數， $c \approx \exp[(\Delta H_L - \Delta H_I)/RT]$

P：吸附質之平衡分壓

P0：吸附質之飽和壓力

當我們以 $P/V(P_0-P)$ 對 $P/P_0$ 作圖時，可得到一截距為 $1/Vmc$ 及斜率 $(c-1)/Vmc$ 的直線，因此可由已知截距及斜率進一步求得 $V_m$ 及 $c$ 值。

## 2.4 吸附動力學模式

一般來說，為了解一吸附系統之機制，必須從兩個重要的物化觀點來評估，第一個即在前章所述的平衡吸附觀點，第二個則為動力吸附的觀點來探討。若欲設計一有效程序來去除水中有機物，知道其吸附速率是相當重要的一項。因此，若了解其吸附動力過程，不僅可進一步洞悉吸附過程，亦可為設計程序提供一個參考的指標。

用來探討的動力方程式種類相當多，其各有所代表的機制。在這邊我們介紹三種簡單而常用的方程式：

### 零階反應(Zero-order reaction)

零階反應之反應速率與濃度無關，其反應速率是獨立的。

$$-r_a = -\frac{dc_A}{dt} = k \quad (2-7)$$

### 一階動力模式(First-order reaction)

它又稱為Lagergren rate equation，通常用固/液系統的吸附反應。多年來已被應用液相溶質的吸附系統，其質量平衡式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-8)$$

將上式積分，並帶入邊界條件 $t = 0, q_t = 0$ 和 $t = t, q_t = q_t$ 。經過整理則得下列一線性方程式：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2-9)$$

其中 $q_e$ 為平衡之吸附量(mmol/g)， $k_1$ 則為一階速率常數(1/min)。然而在大部多的文獻上，此方程式並無法擬合地非常好。理由是通常 $q_e$ 是個未知數，因此為求得此數值須以Trial & error的方法求出。

### 二階動力模式(Pseudo-second order reaction)

一般此方程式被假設屬於決定步驟控制於化學吸附的反應。若吸附速率屬於二階反應，那麼其質量平衡式則為

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (2-10)$$

其邊界條件為 $t = 0, q_t = 0$ 和 $t = t, q_t = q_t$ ，將上式積分並代入邊界條件，經整理後得下式：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2-11)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2-12)$$

上式 $q_e$ 為平衡之吸附量(mmole/L)， $k_2$ 則為二階速率常數(g/mmole\*min)， $h$ 則為初始吸附速率(mmole/g\*min)。若吸附反應符合二階反應方程式，以 $t/q_e$ 對時間 $t$ 作圖將得到一線性關係，因此我們可已知的斜率及截距求得 $q_e$ 及 $k_2$ 。

### 孔洞擴散模式(Pore diffusion)

此模式為Weber和Morris所提出，當其吸附之速率步驟為孔洞內擴散所決定，則所得之實驗結果即符合此模式，方程式表示如下：

$$q_t = k_d t^{1/2} \quad (2-13)$$

若符合此模式，以 $q_t$ 對 $t^{1/2}$ 作圖，將可得一通過原點之直線。我們可藉由其斜率求得孔洞擴散係數 $k_d$  (mmole/g\*min<sup>0.5</sup>)。

## 參、實驗步驟

### 3.1 蒙脫土之酸化

取100 g蒙脫土置於1000ml燒杯中,配置三種濃度3M、6M、8M酸液，加入鹽酸500ml靜置90天。90天後以去離子水將酸化過的土洗淨，利用凍乾機將水分去除。

### 3.2 酸土比表面測定

實驗用酸化膨潤土之比表面積分析委託元智大學化工所研究室以表面積分析儀 (Accelerated Surface Area Porisimeter, ASAP2000) 進行測定。

### 3.3 染料配製

實驗之染料配置1000ml，利用(所要的濃度)與(染料分子量)計算出所要濃度的染料重量。例：

$$\text{濃度 } 0.0001\text{M} = \frac{X / 616.5\text{mole}}{1\text{L}} \quad X = 0.06165\text{g}$$

染料溶液 pH 方面改變，為 pH3、pH6、pH9、pH11 以及原始 pH 五種。

### 3.4 檢量線配製

#### 標準溶液

稱取染料0.1g置於100ml定量瓶加入蒸餾水至刻線，而這濃度= 100ppm。

取5ml、10ml、15ml、20ml、25ml，各別置於100ml定量瓶，加入蒸餾水稀釋至刻線，即為5ppm、10ppm、15ppm、20ppm、25ppm

#### 檢量線

使用UV測定標準溶液，測出最大吸收波長619。

依測出之最大吸收波長619，對標準溶液進行測定將所得之結果繪製出檢量線。

### 3.5 批式平衡吸附

1. 平衡吸附方面使用蒙脫土與二氧化鈦粉以及酸化蒙脫土進行吸附，染料濃度分別為0.0001M、0.0002M、0.0004M、0.0005M每一濃度溶液再改變pH值3、6、9、11以及原始pH五種各100ml。
2. 取1g所要平衡吸附土置於100ml血清瓶中，再各加入染料溶液固定一濃度但不同pH值25ml到各瓶中，所以每一種吸附土需要做20瓶。

備註：二氧化鈦粉取0.5g，因鈦粉比表面積較大。

3. 配製好後放入震盪器，震盪24小時後之以離心機讓溶液內的土快速沉澱,取上層澄清液體0.2ml置20ml血清瓶中，再稀釋100倍後以UV紫外光吸收譜對染料吸收最大波長619偵測其吸收度。

### 3.6 動力吸附

動力吸附實驗主要為再一次證明平衡實驗中吸附速率最好的兩種土，任選擇一染料濃度及pH進行吸附。

確定染料濃度及pH值後配置5杯500ml，每一杯置入不同試樣土1g，將燒杯放在平板攪拌器上加入磁石進行攪拌。

攪拌開始時利用針筒每5分鐘取樣一次，經過一小時後10分鐘取一次，再經過一小時30分鐘取一次，再經過一小時60分鐘取一次。

取出溶液再將針筒裝上飛碟頭過濾膜，將溶液中殘留試樣土去除。(過濾膜不可重複使用，如重複使用取得數據將不準確)

經過濾溶液取0.2ml置20ml血清瓶中，再稀釋100倍以UV紫外光吸收譜對染料吸收最大波長619偵測其吸收度。

### 3.7 貫穿吸附

以批式平衡吸附實驗與動力吸附實驗結果之吸附效果最佳的兩種試樣土，及吸附效果最佳之濃度與pH，而貫穿實驗蠕動馬達流速分別2.5ml/min、 3.0 ml/min、3.5 ml/min進行實驗。

1. 在內徑 1.8cm 玻璃管柱底部填入適當高度(約 1cm)之玻璃纖維,加入蒸餾水以蠕動馬達抽出水份使玻璃纖維能在管柱底部定型.
2. 取 1g 試樣土先放入燒杯中，加入蒸餾水攪拌後倒入管柱中，啟動蠕動馬達使試樣土能在玻璃纖維上層堆積成相當緻密的一層吸附層。
3. 滴入試液於管柱中,調整蠕動馬達流速後注意管柱出口之試液,待試液穿透吸附層後以每 5 分鐘為單位取樣 1 分鐘，取 0.2ml 置 20ml 血清瓶中，再稀釋 100 倍以 UV 紫外光吸收譜對染料吸收最大波長 619 偵測其吸收度，直到染料入口濃度與出口濃度相同時則實驗完畢。

## 肆、結果與探討

### 4-1 平衡

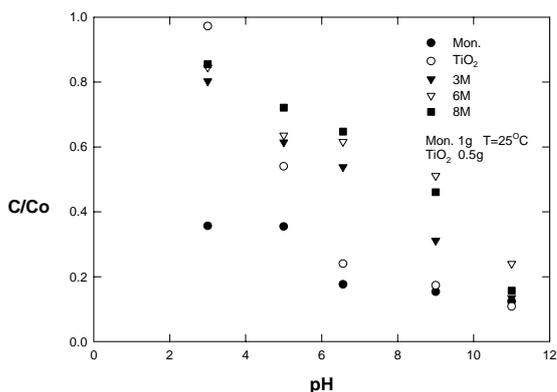


Fig. 4-1 在不同 pH 值下的染料去除率(0.0001M)

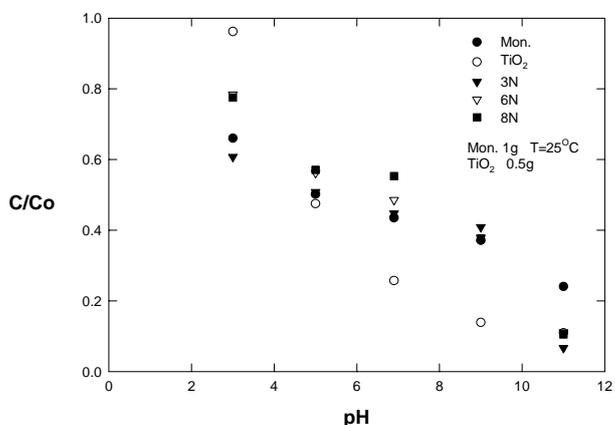


Fig. 4-2 在不同 pH 值下的染料去除率(0.0002M)

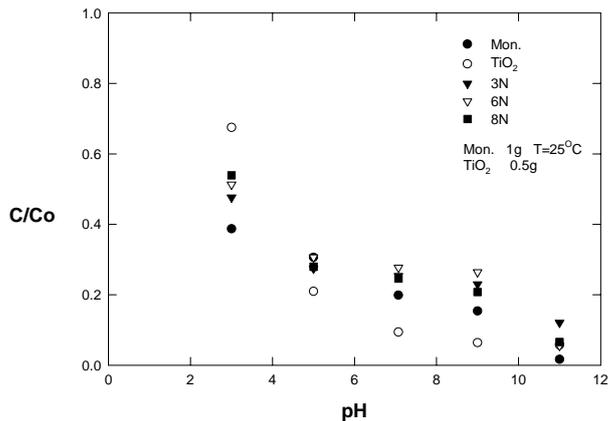


Fig. 4-3 在不同 pH 值下的染料去除率(0.0004M)

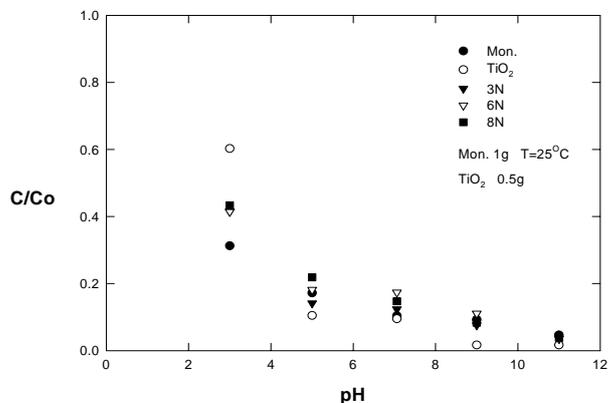


Fig. 4-4 在不同 pH 值下的染料去除率(0.0005M)

Amido black 10B 為一酸性染劑，因帶有負電荷，由上圖4-1.1~4.1.4中可以得知所有的吸附劑在低pH值時，有較佳的吸附效果。在pH 3-4吸附效果為TiO<sub>2</sub>最好，在pH 5-8吸附效果為8N蒙脫土較好，在pH 9-11為6N蒙脫土較好。

由上圖4-1、4-2、4-3、4-4可知在低pH值時，吸附染料會比在高pH值時的吸附力較好。是因為我們所選用的染料是屬於酸性染料，因此染料由文獻中可知是帶有負電荷。在較低pH值時會與吸附劑中所帶的正電荷結合，由此可知吸附劑在染料低pH值時會有較好的脫色能力。

TiO<sub>2</sub>等電點值為pH 6.15，當溶液的pH值低於此pH值時，則TiO<sub>2</sub> 帶正電荷，所以在較低的pH值時的脫色能力會比在較高pH值時的脫色能力來的好。

蒙脫土在相同時間( 90天)下酸化，而蒙脫土的脫色能力會因酸化的濃度增加而增加。從文獻中得知，如酸性的濃度繼續增加達一定範圍時，蒙脫土的脫色能力將不再改變。

比表面積與酸度的關係，同樣酸化時間內不同酸度製取的蒙脫土比表面積與酸度之間也有一定的規律，在一定酸度範圍內，隨酸度加大而比表面積也跟著增大主要因為HCl會將蒙脫土之Si及Al溶解出來造成許多孔洞，而超出一定酸度範圍時，隨酸度加大而比表面積變小，比表面積隨酸度變化的關係與脫色力隨酸度的變化關係相對應。獲得最大比表面積的酸化用酸量，也是獲得最高脫色力的酸量。因此脫色力與比表面積成正相關係。所以由此可知8N酸土的脫色能力會比溶液在6N酸土和3N酸土中的脫色能力來的好。

由以上實驗部份可知8N酸土和TiO<sub>2</sub>中的脫色能力會比起在3N酸土、6N酸土和未酸化的蒙脫土中來的好。所以在實驗第二部份(貫穿)我們選用脫色能力較佳的8N酸土和TiO<sub>2</sub>作為第二實驗部份所選用的吸附劑。

但在實驗過程中因奈米TiO<sub>2</sub>土粒徑太小，在使用蠕動馬達抽取時會直接由玻璃纖維中流出，無法填滿玻璃管柱而未達實驗效果。所以我們改選用3N酸土取代奈米TiO<sub>2</sub>土。

### 4-2 動力

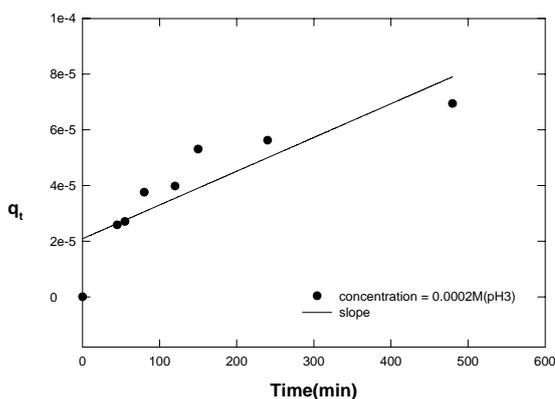


Fig.4-5 零級反應

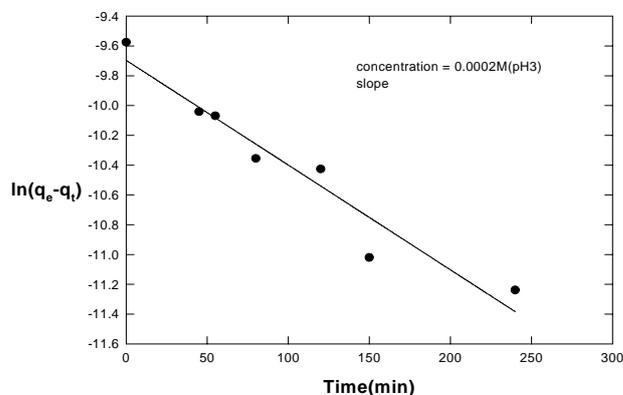


Fig.4-6 一級反應

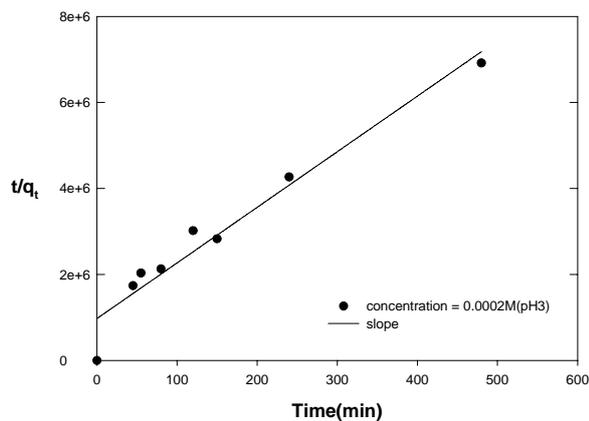


Fig.4-7 二級反應

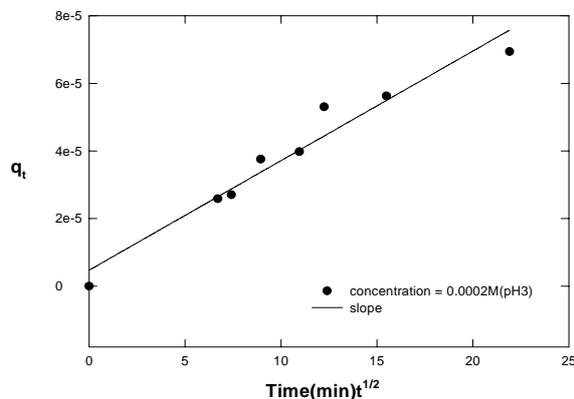


Fig.4-8 擴散

由實驗所得之數據作圖，繪出以上四圖，從圖中可以看出本實驗的吸附動力實驗，如果為零級反應，反應式為Eq.(2-7)所示，將時間 $T(\text{min})$ 對 $q_t$ 作圖應為一直線其截距與斜率可以得到反應式之參數( $k$ )，由Fig.4-1模擬實驗數據得知 $R^2=0.86$ 、如為一級反應式為Eq.(2-9)所示，將時間 $T(\text{min})$ 對 $\ln(q_e - q_t)$ 作圖應為一直線其截距與斜率可以得到反應式之參數( $k$ )，由Fig.4-6模擬實驗數據得知 $R^2=0.96$ 、如為二級反應式為Eq.(2-10)所示，將時間 $T(\text{min})$ 對 $t/q_t$ 作圖應為一直線其截距與斜率可以得到反應式之參數( $k$ )，由Fig.4-7模擬實驗數據得知 $R^2=0.97$ 、如為擴散作用反應式為Eq.(2-13)所示，將 $t^{1/2}(\text{min})$ 對 $q_t$ 作圖應為一直線其截距與斜率可以得到反應式之參數( $k$ )，由Fig.4-8模擬實驗數據得知 $R^2=0.98$ ，由以上數據之 $R$ 值表示可得知，整個吸附系統中的瓶頸為擴散作用。

### 五、結論：

本論文使用具有高膨潤度且高表面積之蒙脫土與二氧化鈦粉，以及酸化後之蒙脫土。分別以不同的奈米微粒進行吸附，探討在不同的實驗變數，尋求蒙脫土與二氧化鈦粉對胺基染料 (amido black 10B) 進行吸附的最佳吸附條件。

實驗內容分為平衡吸附、動力吸附、貫穿吸附三部份。首先平衡吸附利用蒙脫土與二氧化鈦粉以及酸化成3N、6N、8N之蒙脫土五種進行吸附，而染料濃度分為0.0001M、0.0002M、0.0004M、0.0005M，改變pH值分別為3、5、9、11，在平衡吸附中尋找對Amido black 10B染料吸附效果最好的吸附劑，動力吸附方面再對所有的吸附劑進行動力吸附實驗，並測試動力吸附速率，動力吸附再一次證明平衡實驗中吸附速率最好的兩種吸附劑，然後以這兩種吸附劑進行連續貫穿吸附，貫穿實驗則探討在不同之amido black 10B染料濃度下在流速為2.5ml/min、3.0 ml/min、3.5 ml/min之情形。

由實驗可獲得結論如下：

A. 平衡部份：8N酸土和TiO<sub>2</sub>中的脫色能力會比起在3N酸土、6N酸土和未酸化的蒙脫土中來的好。

在pH 3-4之條件吸附效果為TiO<sub>2</sub>最好，在pH 5-8之條件吸附效果為8N蒙脫土較好，在pH 9-11之條件為6N蒙脫土較好。

B. 動力部份：在整個吸附系統中由實驗R值得知在本實驗得的瓶頸為擴散作用。

C. 貫穿部分由以上(4-3)結論得知：

1. 在3N土時吸附最好的條件下是在0.0004M 流速3.0ml/min。
2. 在8N土時吸附最好的條件下是在0.0001M 流速3.5ml/min。

### 參考文獻

- Kannan,N. Sundaram,M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons. A comparative study, Dyes Pigm. **51**, 25-40.
- Davies, R.A. Kaempf, H.J. Clemens, M.M. (1973). Granular carbon for the treatment of textile effluents, Chem. Ind. **9**, 827-831.
- Kulkarni, P.B. Bal,A.S. Bhole,A.G. Bhoi, A.V. (1986). Color removal by granular activated carbon, J. AWWA **18**, 273-244.
- Mckay, G. and Allen, S. J. (1980).Single resistance mass transfer models for adsorption of dyes on peat, J. Separ. Process. Technol. **4**, 1-7.
- Nassar, M. M. Hamoda,M. F. Radwan,G. H. (1995). Adsorption equilibria of basic dyestuff onto Plm-fruit buncle particle. Water Sci. Technol. **32**, 27-32.
- Meshko,V. L. Markovska, M. Mincheva M., Rodrigues, A. E. (2001). Adsorption of basic dyes on granular carbon and natural zeolite, Water Res. **35**, 3357-3366.
- Yavuz, O. and Aydin,A. H. (2002). The removal of acid dye from aqueous solution by different adsorbents. Fresenius Envir. Boll **11**, 377-383.
- Zhu, L. Ren, X. Yu, S. (1998).Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water, Environ. Sci. Technol. **32**, 3374-3378.
- Breen,C. (1991). Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from and acid-treated Wyoming bentonite, Clay Minerals **26**, 473-486.
- Naseem R., Tahir, S.S. (2001).Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions using bentonite as an adsorbent, Water Res. **35**, 3982-3986.