

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

多孔矽藻土製備及應用於生活污水回收處理之初步研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM93-02

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫主持人：蔡文田

共同主持人：

計畫參與人員：賴智濰、蘇庭毅、葉青偉、林鈺忠

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 94 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

整合型計畫：生活污水回收再利用技術與管理 子計畫(2)：多孔矽藻土製備及應用於生活污水回收處理之初步研究

計畫編號：CNEM 93-02

執行期限：93年1月1日至93年12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：賴智濰、蘇庭毅、葉青偉、林鋹忠

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

一、中文摘要

矽藻土為一種礦物性黏土，為多孔洞特性結構，被廣泛使用於工業製程之過濾程序，作為去除雜質的吸附劑。本研究主要係探討在不同氫氟酸(HF)化學活化條件(包括氫氟酸濃度、活化溫度、停留時間及固液比)下，對此一黏土材料孔洞特性之影響。研究結果顯示，矽藻土的孔洞特性確會受到氫氟酸蝕刻作用而有較大的孔洞性質，惟此一效應並不如預期。另一方面，利用五種過濾吸附介質評估其初步處理校園廢水之效能，結果發現吸附方式幾乎無任何效能。在過濾處理上似乎黏土性材質(即麥飯石及活性白土)則有近五成去除效能，但矽藻土則幾乎無任何效能。

關鍵詞：矽藻土、氫氟酸活化、校園廢水、處理

Abstract

Diatomaceous earth or diatomite, a clay mineral and characteristic of pore structure, is used extensively as filter and/or filter aid for the removal of all impurities in the industrial processes. The main objective of this work was to study the effects of chemical activation parameters (temperature, HF concentration, solid/liquid ratio and holding time) on pore properties of the

activated clay material. It was found that the chemical activation method by HF under the controlled conditions slightly etched to proceed inwardly into the interior of the existing pore structure in the clay minerals, leaving a framework possessing. In comparison with removal efficiency by filtration approach, the clay materials (e.g., activated bleaching earth) are superior to non-clay materials (e.g., activated carbon). Diatomaceous earth, however, seemed to have no treatment efficiency on campus wastewater.

Keywords: Diatomaceous earth, HF activation, Campus wastewater, Treatment

二、緣由與目的

矽藻土 (diatomaceous earth or diatomite) 是一種是由天然的單細胞矽藻類生物遺骸的沉澱物，經過開採、加工、分篩、煅燒後製成。其化學成分主要是 SiO₂ 和其他物質如表 1。通常矽藻土質軟而輕，內部有很多微孔，鬆散密度為 0.3~0.5 g/cm³，莫式硬度為 1~1.5，孔隙率達 80~90%，能吸收其本身重量 1.5~4 倍的水，是電、熱、聲的不良導體，其一般的孔徑約 3~16 μm，其化學穩定性高，因此它具有好的吸附能力。因矽藻土具有

質輕、多孔、吸水、吸附、篩分、阻留等特點，並有特殊的結構構造使它具有許多於微孔，影響水相中流體的傳遞特性。特別是善於吸附或截留溶液中的懸浮微粒，於過濾後可得較清澈的濾液。工業級矽藻土，最普遍的應用技術是採用它作為工業用的助濾劑。

本研究重點乃利用化學蝕刻法製備此一多孔性吸附材料，即藉由氫氟酸可與二氧化矽反應之特性($6\text{ HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + 2\text{ H}_3\text{O}^+$)，探討各蝕刻活化條件(氫氟酸濃度、溫度、液固比、蝕刻時間)對矽藻土物理特性之影響，包括 BET 表面積、孔洞體積等。此外，本研究利用各種常用的過濾吸附介質，包括活性碳(二種，前驅原料分別為椰子殼及煤)、麥飯石、矽藻土及活性白土，探討他們對校園廢水之淨化成效。

三、實驗方法

(一) 矽藻土氫氟酸(HF)化學活化

(1) 實驗材料與試藥

1. 矽藻土：台灣菸酒股份有限公司善化啤酒廠所提供，矽藻土取回後以 105°C 烘箱烘乾 24 小時，冷卻至室溫後儲存備用。
2. 氫氟酸(HF)：MERCK 出品，試藥級濃度 48%，為本研究之化學活化劑。

(2) 實驗設備

1. 球型冷凝管：新竹慶發玻璃製，長度 300mm。
2. 加熱攪拌器：CORNING 製，新安星儀器行提供。
3. 高速離心機：HSIANGTAI 製，型號 CN-2060，欣翔科技儀器公司提供。

(3) 化學活化實驗步驟

1. 配製不同濃度氫氟酸作為矽藻土活化劑。
2. 將上述不同的濃度之活化劑於室溫含浸定量的矽藻土，並置入加熱回流裝置中搖晃振盪。
3. 改變不同活化劑濃度、矽藻土克數、含浸時間、活化溫度等參數，對矽藻土進行活化。

4. 於不同化學活化參數條件進行活化後，立即使用離心機將改質後之矽藻土與活化劑進行固液分離。
5. 以與化學活化劑等量之 RO 水進行水洗再行過濾，反覆進行 5 次，目的為去除殘留之活化劑及雜質。
6. 將水洗過後之產物，置於 105°C 之烘箱中予以乾燥 24hr 後儲存備用，再進行各項物理、化學特性分析及吸附試驗。

(二) 校園廢水吸附過濾淨化成效評估

(1) 校園廢水採樣

本研究校園廢水係採自本校新建學生宿舍旁污水處理場之混合廢水。此校園廢水來源包括學生住宿區及附設餐廳之混合廢水，此綜合污水已經過初步簡易篩離處理，而其化學需氧量(chemical oxygen demand, COD)值為 68 mg/L。

(3) 實驗設備

- 消化管：規格為 25 x 10mm
- 平板加熱器：台灣欣翔科技公司
- 天平：德國 Sartorius 微量天平，可精稱至 0.1mg
- 恆溫振盪水槽：台灣欣翔科技公司
- 過濾膜器具
- 濾紙：美國 ADVANTEC 濾紙，70mm

(4) 步驟

1. 吸附

- 用定量瓶(50ml)次取混合校園廢水 50ml 分別倒入三角瓶中。
- 精稱五種過濾吸附介質各 5.0g，分別倒入上述三角瓶中，其主要物理參見表 2。
- 將三角瓶放入恆溫振盪水槽中，以 25°C 、100 rpm 振盪 20 個小時。
- 20 小時後取出三角瓶，用過濾針筒去除過濾吸附介質，收集其水樣為樣液，再將此樣液暫時冷藏。
- 完成水樣之 COD 分析。

2. 重力過濾

- 用定量瓶(50ml)取混合校園廢水 50ml 分別倒入 10 瓶三角瓶中。
- 精稱五種過濾吸附介質各 5.0g，分別倒入 U 型瓶中，底部使用 70mm 直徑之濾紙，再將水樣依序倒入 U 型瓶，借由重

力方式讓水樣緩緩通過長吸附過濾層，然後收集水樣為過濾樣液，再將此樣液暫時冷藏。

- 完成過濾樣液之 COD 分析。

四、結果與討論

1. 矽藻土氫氟酸(HF)化學活化

結果參見表 3-12 及圖 1-4，顯示矽藻土的孔洞特性確會受到氫氟酸蝕刻作用而有較大的孔洞性質，惟此一效應並不如預期。

2. 校園廢水吸附過濾淨化成效評估

結果參見表 13，發現吸附方式幾乎無任何效能，與表 2 所列之吸附過濾介質特性並無關聯性。在過濾處理上似乎黏土性材質(即麥飯石及活性白土)則有近五成去除效能，但矽藻土則幾乎無任何效能。

五、參考文獻

- Al-Ghouti, M. A.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. The Removal of Dyes from Textile Wastewater: A Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth. *J. Environ. Manag.*, **2003**, 69, 229.
- Engh, K. R. Diatomite. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition; Howe-Grant M., Ed.; John Wiley & Sons: New York, **1993**; Vol. 8, 108.
- Korunic, Z. Review: Diatomaceous Earths, a Group of Natural Insecticides. *J. Stored Prod. Res.*, **1998**, 34, 87.
- Lemonas, J. F. Diatomite. *Am. Ceramic Soc. Bull.* **1997**, 76(6), 92.
- Miller, F. M. *Chemistry: Structure and Dynamics*; McGraw-Hill: New York; **1984**.
- Shawabkeh, R. A.; Tutunji, M. F. Experimental Study and Modeling of Basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay. *Appl. Clay Sci.*, **2003**, 24, 111.
- Tsai, W. T., Hsien, K.J. and Lai, C.W., Chemical Activation of Spent Diatomaceous Earth by Alkaline Etching in the Preparation of Mesoporous Adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry & Research*, **2004**, 43(23), 7513-7520
- Tsai, W. T., Hsien, K.J., Chang, Y.M. and Lo, C.C., Removal of Herbicide Paraquat from Aqueous Solution by Adsorption onto Spent and Treated Diatomaceous Earths, *Bioresource Technology*, **2005**, 96(6), 657-663
- Tsai, W.T., Hsien, K.J. and Yang, J. M., "Silica Adsorbent Prepared from Spent Diatomaceous Earth and its Application for Removal of Dye from Aqueous Solution", *J. of Colloid and Interface Science*, **2004**, 275, 428-433.

表 1 本研究所使用矽藻土之典型性質^a

Constituent	Grade 577
Color	Pink
Median particle size	14.6 μm
SiO ₂ (%)	91.5
Al ₂ O ₃ (%)	4.0
Fe ₂ O ₃ (%)	1.1
CaO (%)	0.6
P ₂ O ₅ (%)	0.2
MgO (%)	0.6
K ₂ O+Na ₂ O (%)	1.2
TiO ₂ (%)	0.2
Ignition loss (%)	0.5

^a美國 Celite Co.之產品特性資料

表 2 矽藻土於沸騰條件下不同 HF 濃度活化後物理分析

過濾吸附 介質	S _{BET} ^a (m ² /g)	S _L ^b (m ² /g)	V _t ^c (cm ³ /g)
活性碳(PCB)	1012	-	0.60
活性碳(BPL)	1028	--	0.41
麥飯石	2.67	17.1	0.0098
矽藻土	4.10	5.71	0.0067
活性白土	263	--	0.37

^a Denoted as BET surface area.

^b Denoted as Langmuir surface area.

^c Denoted as total pore volume.

表 3 矽藻土於沸騰條件下不同 HF 濃度活化後物理分析

活化劑 濃度(N)	S _{BET} (m ² /g)	S _L (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
0.5	5.88	32.80	0.0195
1.0	6.13	34.15	0.0199
1.5	6.50	36.79	0.0214
2.0	6.71	40.05	0.0223
2.5	7.04	42.77	0.0271

表 4 矽藻土於 80°C 條件下不同 HF 濃度活化後物理分析

活化劑 濃度(N)	S _{BET} (m ² /g)	S _L (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
0.5	5.45	30.60	0.0193
1.0	6.15	35.39	0.0211
1.5	6.55	39.82	0.0221

2.0	7.19	41.70	0.0247
2.5	7.89	46.74	0.0311

表 5 矽藻土於 25°C 條件下不同 HF 濃度活化後物理分析

活化劑 濃度(N)	S_{BET} (m^2/g)	S_L (m^2/g)	V_t (cm^3/g)
0.5	4.11	22.67	0.0156
1.0	5.55	49.34	0.0289
1.5	6.28	56.48	0.0368
2.0	7.73	61.01	0.0500
2.5	8.23	64.13	0.0572

表 6 矽藻土於沸騰、HF1.0N 濃度條件下不同活化時間後物理分析

活化時間 (hr)	S_{BET} (m^2/g)	S_L (m^2/g)	V_t (cm^3/g)
0.5	6.13	34.15	0.0199
1	6.86	36.43	0.0213
2	6.02	33.16	0.0199
4	6.12	33.67	0.0199
8	5.92	31.11	0.0194

表 7 矽藻土於 80°C、HF1.0N 濃度條件下不同活化時間後物理分析

活化時間 (hr)	S_{BET} (m^2/g)	S_L (m^2/g)	V_t (cm^3/g)
0.5	6.15	35.39	0.0211
1	6.62	36.01	0.0213
2	6.31	34.13	0.0204
4	6.45	33.94	0.0201
8	5.97	32.33	0.0191

表 8 矽藻土於沸騰條件下不同固液比活化後物理分析

固液比 (g/ml)	S_{BET} (m^2/g)	S_L (m^2/g)	V_t (cm^3/g)
2.5/100	6.15	35.39	0.0211
5.0/100	6.62	36.01	0.0213
7.5/100	6.31	34.13	0.0204
10.0/100	6.45	33.94	0.0201
12.5/100	5.97	32.33	0.0191

表 9 矽藻土於 80°C 條件下不同固液比活化後物理分析

固液比 (g/ml)	S_{BET} (m^2/g)	S_L (m^2/g)	V_t (cm^3/g)
2.5/100	6.15	35.39	0.0211
5.0/100	6.62	36.01	0.0213
7.5/100	6.31	34.13	0.0204
10.0/100	6.45	33.94	0.0201

12.5/100	5.97	32.33	0.0191
----------	------	-------	--------

表 10 矽藻土於 60°C 條件下不同固液比活化後物理分析

固液比 (g/ml)	S _{BET} (m ² /g)	S _L (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
2.5/100	6.15	35.39	0.0211
5.0/100	6.62	36.01	0.0213
7.5/100	6.31	34.13	0.0204
10.0/100	6.45	33.94	0.0201
12.5/100	5.97	32.33	0.0191

表 11 矽藻土於 25°C 條件下不同固液比活化後物理分析

固液比 (g/ml)	S _{BET} (m ² /g)	S _L (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
2.5/100	6.15	35.39	0.0211
5.0/100	6.62	36.01	0.0213
7.5/100	6.31	34.13	0.0204
10.0/100	6.45	33.94	0.0201
12.5/100	5.97	32.33	0.0191

表 12 矽藻土於 1.0 N HF 濃度不同溫度條件下活化後物理分析

活化溫度 (°C)	S _{BET} (m ² /g)	S _L (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)
25	6.15	35.39	0.0211
40	6.62	36.01	0.0213
60	6.31	34.13	0.0204
80	6.45	33.94	0.0201
沸騰	5.97	32.33	0.0191

表 13. 校園廢水之初步過濾吸附處理成效^a

處理方式	過濾吸附介質	平均去除效率(%)
吸附	活性碳(PCB)	0.0
	活性碳(BPL)	0.0
	麥飯石	0.0
	矽藻土	0.0
	活性白土	0.0
過濾	活性碳(PCB)	0.0
	活性碳(BPL)	0.0
	麥飯石	57.7
	矽藻土	0.0
	活性白土	30.8

^a 校園廢水之 COD 值為 67.8 mg/L

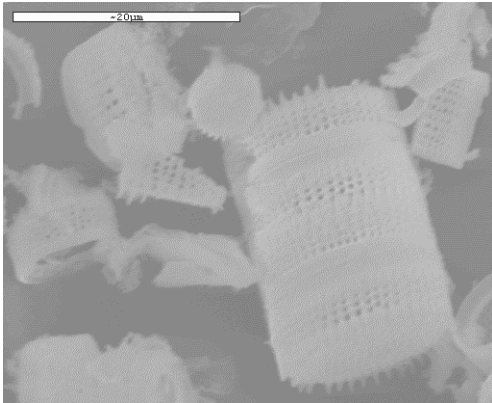


圖 1 純矽藻土之 SEM 圖

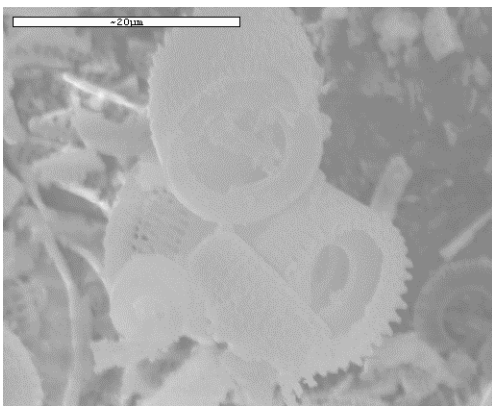


圖 2. HF 活化(沸騰、HF 濃度 1N)矽藻土之 SEM 圖

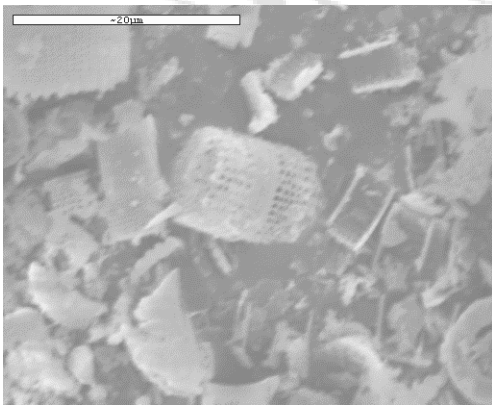


圖 3. HF 活化(80°C、HF 濃度 1N)矽藻土之 SEM 圖



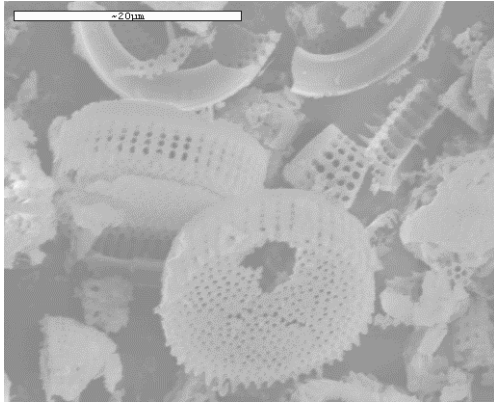


圖 4. HF 活化(25°C、HF 濃度 1N)矽藻土之 SEM 圖

