

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

pH 值和鹽度對矽藻土界達電位 (ξ -potential)
及陽離子交換容量 (CEC) 之影響

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：**CNEV 92-15**

執行期間：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 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、賴智濼

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 93 年 2 月 27 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

pH 質和鹽度對矽藻土界達電位 (ξ -potential) 及陽離子交換容量 (CEC) 之影響

計畫編號：CNEV 92-15

執行期限：92 年 1 月 1 日至 92 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：謝國鎔、賴智濶

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，表面具有負電荷，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水溶液條件(酸鹼度及鹽度)下，對此一黏土材料表面界達電位 (ξ -potential) 之影響。研究結果顯示，矽藻土的界達電位均帶負電荷，且隨著 pH 值及鹽度的升高所具的電位也越大，離零電荷點越遠，此乃因在高 pH 下，矽藻土表面上的 H^+ 將分別被 OH^- 及 Cl^- 所電荷交換吸引，致其表面將帶更多負電荷。此種離子交換吸引機制可合理的推衍溶液 pH 質和鹽度對矽藻土陽離子交換容量 (CEC) 之影響，將與上述的現象呈相反趨勢，即溶液 pH 質和鹽度越大，則矽藻土陽離子交換容量將隨之增加。

關鍵詞：矽藻土、酸鹼度、鹽度、界達電位

Abstract

Diatomaceous earth or diatomite, a clay mineral and characteristic of pore structure and negatively polar nature in the surface, is used extensively as filter and/or filter aid for the removal of all impurities in the industrial processes. The objective of this work is to study the effects of solution parameters (initial pH and salinity) on ξ -potential of the clay material. The results showed that the ξ -potential decreased as the pH increased in response to the increasing number of negatively charged sites that are available due to the loss of H^+ from the surface. Thus, the surface of the clay at the experimental conditions (i.e., $pH > 3.0$)

exhibits negative charges mainly due to the variable charge from pH dependent surface hydroxyl sites. According to the ion-exchange mechanism, it was also demonstrated that the ξ -potential thus decreased as the salinity of NaCl increased. On the other hand, it can be further expected that the cation exchange capacity thus increased as the pH and salinity of NaCl increased.

Keywords: Diatomaceous earth, pH, Salinity, ξ -potential

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 SiO_2 和其他物質如表 1。通常 SiO_2 占 80% 以上，最高可達 94%。優質矽藻土的氧化鐵含量一般為 1~1.5%。矽藻土所含的礦物成分主要為蛋白石，其次為黏土礦物例水雲母、高嶺石、石英、長石、黑雲母及有機質。矽藻土中的矽藻有許多不同形狀，如圓盤形、針狀、筒狀、羽狀等。矽藻土按生產工廠的製程不同，分為乾燥品、培燒品、助熔培燒品三大類，一般皆經過 700—1200 $^{\circ}C$ 的高溫煅燒，而有呈現桔黃色、粉紅色、紅褐色及白色。一般高標準的矽藻土為白色，經過煅燒的矽藻土產品中所含的有機物一般低於 2%。

矽藻土質軟而輕，內部有很多微孔，鬆散密度為 0.3~0.5 g/cm^3 ，莫式硬度為 1~1.5，孔隙率達 80~90%，熔點 1650~1750 $^{\circ}C$ ，原土的孔體積為 0.4~0.9 ml/g、真密度為 2~2.5 g/ml、體密度為 0.3~0.5 g/ml 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，因此它具有有良好的吸附能力。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，也用於食品、醫藥、石油、造紙等方面。此外；矽藻土也被廣泛地使用在動物飼料中用來防止飼料結塊。

矽藻土為一種特殊的黏土，其顆粒表面和溶液中電解質離子之間通常僅存在有靜電吸引力。當有與黏土粒體帶相反電荷之電解質加入粒體溶液中時，則在擴散層(diffuse layer)中需保持與粒體表面電中性之體積相對減少，離子因靜電吸引力而吸附於粒體表面上，而粒體本身所具界達電位大小對吸附的好壞也具相當影響力。本研究基於水溶液中常存在不同的酸鹼度及鹽類，故探討這些溶液參數對此黏土顆粒表面之界達電位 (ξ -potential) 之影響。

本研究重點包括：

- 進行對矽藻土化學表面之量測，包括傅立葉紅外光譜分析(FTIR)。
- 進行 pH 質和鹽度對矽藻土界達電位 (ξ -potential) 之影響。
- 依上述實驗數據，推衍 pH 質和鹽度對矽藻土陽離子交換容量 (CEC) 之影響。

三、實驗方法

1. 矽藻土為本研究之實驗材料，皆為台灣菸酒公司善化啤酒廠所提供。研究中共使用兩種規格(Grade 577 及 Grade Hyflo Super-Cel)，前者為粉紅色，後者為白色；表 1 為原廠美國 Celite Co.所提供的相關特性。純矽藻土採回後於 105°C 下烘乾 2 小時，冷卻至室溫後儲存備用。
2. 傅立葉轉換紅外線光譜分析法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 為紅外線吸收光譜的一種，分析儀器為加拿大公司 Bomem 製，型號為 DA8.3。其基本原理為量測活化後物質特定波長之吸收程度，以判斷測定的官能基為何，並可測定分子中各鍵結原子震動時之能量

變化。一般的有機物中所含的原子團稱之為官能基，而此類官能基在特定之紅外光波長產生強烈吸收，而用以判斷樣品物質中可能所含官能基的種類。FTIR 分析乃委託清華大學貴重儀器使用中心完成。

3. 矽藻土之界達電位 (ξ -potential) 係利用美國 ZETER-METER Inc.、型號 Zeta-Meter System 3.0 Zeta Meter 量測。該儀器具有數字顯示幕，可量測項目為比導電度、電泳值及界達電位。其基本原理是利用左右兩邊通以直流電的電泳室，一端帶正電另一端帶負電，當待測水樣放入電泳室後，其帶電膠體因電場作用，開始往具相反電性的電極端移動，此時操作者經顯微鏡觀察並測量帶電顆粒在通過固定距離內所需的時間，再將此讀值經由儀器換算後，直接在數字顯示幕上顯示出其界達電位值，經 5~10 次重覆量測後求其平均值。研究中所討論的溶液特性為 pH 值 (3-11) 及鹽度(以 NaCl 濃度為代表)。

四、結果與討論

1. 圖 1 為矽藻土(Grade 577)表面之 FTIR 圖譜，由此圖可觀察出下列結果：

- (1) 波數(Wavenumber)在 750-850 cm^{-1} 範圍內所具之波峰應歸因於所含 Si-O-Si 官能基所造成的彎曲(bending)運動。
 - (2) 波數在 900-1200 cm^{-1} 範圍內主要為層狀矽酸鹽的矽四面體層鍵結的 Siloxane 表面(Si-O-Si) 非對稱性伸展(asymmetric stretching)所造成，此波峰為此 FTIR 圖譜中最明顯者，顯示此黏土材料表面官能基以此 Si-O-Si 形式存在，此也間接證實矽藻土主要成分為 SiO_2 。圖 2 為矽藻土表面官能基之示意，同時也可說明此黏土材料表面應帶有負電荷。
2. 由於黏土顆粒表面之零電荷點(point of zero charge) 關乎於粒體所帶電荷為正或為負，對所欲吸附之物質具重要關聯，一般黏土因具低於零電荷點的關係，表面大部份均帶負電荷，故對於重金屬或陽離子型有機化合物具有強烈的吸附潛勢和能力。由圖 3 兩種矽藻土之零電荷點皆於 pH 2 以下，故此物質於大部分的 pH 狀態下，顆粒表面皆帶負電荷，故於一般 pH 值狀態下對帶正電荷之物質應較具吸附能力。同時由

圖中亦發現矽藻土的界達電位均帶負電荷，且隨著pH值的升高所具的電位也越大，離零電荷點越遠，此乃因在高pH下，矽藻土表面上的H⁺將被OH⁻所中和，致其表面將帶更多負電荷，同時也表示所具之電位離零電荷點越遠，溶液中粒體的分散效果也越好，粒體本身具高度穩定性易懸浮於溶液中，此乃因粒體表面帶相同電荷而相斥。故欲將此種物質運用於吸附方面，理論上其吸附環境控制於鹼性條件下將會有較佳的吸附效果。

3. 上述的現象也反應於溶液鹽度對矽藻土界達電位 (ξ -potential) 之影響。圖4所示為兩種矽藻土之顆粒表面皆帶負電荷。同時由圖中亦發現矽藻土的界達電位均帶負電荷，且隨著溶液鹽度的升高所具的電位也越大，離零電荷點越遠，此乃因在高NaCl濃度下，矽藻土表面上的H⁺將被Cl⁻所吸引，致其表面將帶更多負電荷。
4. 此種離子交換吸引機制可合理的推衍溶液pH質和鹽度對矽藻土陽離子交換容量 (CEC) 之影響，將與上述的現象呈相反趨勢，即溶液pH質和鹽度越大，則矽藻土陽離子交換容量將隨之增加。此一相關性未來將以實驗進一步驗證。

五、參考文獻

- (1) 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.
- (2) Manning, D. A. C. *Introduction to Industrial Minerals*; Chapman & Hall: London; 1995.
- (3) Lemonas, J. F. Diatomite. *Am. Ceramic Soc. Bull.* **1997**, 76(6), 92.
- (4) Korunic, Z. Review: Diatomaceous Earths, a Group of Natural Insecticides. *J. Stored Prod. Res.* **1998**, 34, 87.
- (5) Agdi, K.; Bouaid, A.; Martin Esteban, A.; Fernandez Hernando, P.; Azmani, A.; Camara, C. Removal of Atrazine and four Organophosphorus Pesticides from Environmental Waters by Diatomaceous Earth-Remediation Method. *J. Environ.*

Monit. **2000**, 2, 420.

- (6) Shawabkeh, R. A.; Tutunji, M. F. Experimental Study and Modeling of Basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay. *Appl. Clay Sci.* **2003**, 24, 111.
- (7) 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.
- (8) Tsai, W. T.; Lai, C. W.; Hsien, K. The Effects of pH and Salinity on Kinetics of Paraquat Sorption onto Activated Clay J. *Colloids Surf. (A)* **2003**, 224, 99.
- (9) Evangelou, V. P. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons: New York; 1998.
- (10) Sparks, D. L. *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press: San Diego; 1995.

表 1. 本研究所使用矽藻土之典型性質^a

Constituent	Grade 577	Grade Hyflo Super-Cel
Color	Pink	White
Median particle size	14.6 μ m	22.3 μ m
SiO ₂ (%)	91.5	89.6
Al ₂ O ₃ (%)	4.0	4.0
Fe ₂ O ₃ (%)	1.1	1.5
CaO (%)	0.6	0.5
P ₂ O ₅ (%)	0.2	0.2
MgO (%)	0.6	0.6
K ₂ O+Na ₂ O (%)	1.2	3.3
TiO ₂ (%)	0.2	0.2
Ignition loss (%)	0.5	0.2

^a 美國 Celite Co. 之產品特性資料

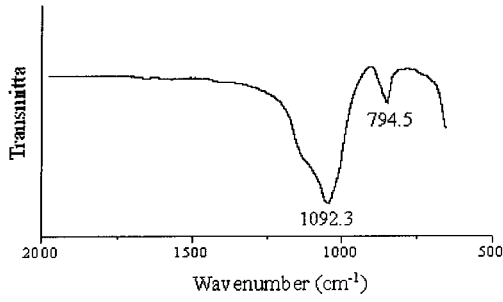


圖 1. 矽藻土(Grade 577)之傅立葉紅外光譜分析(FTIR)

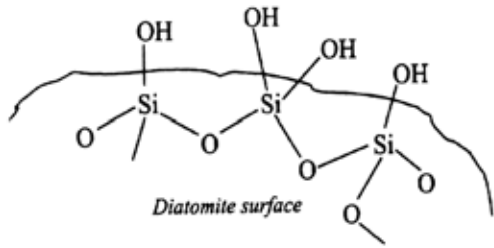
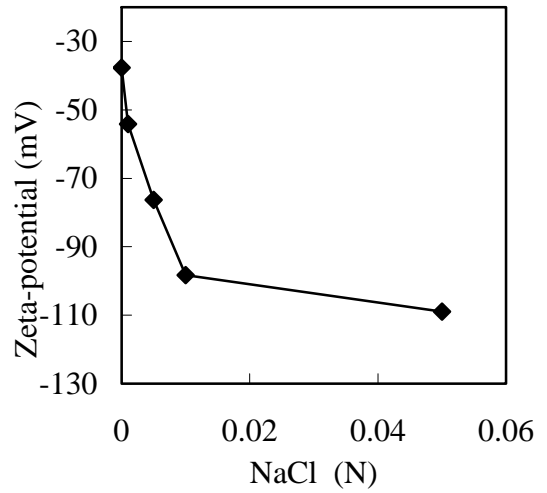


圖 2. 矽藻土(Grade 577)之表面官能基示意圖 (Ref. 7)

(a) Grade 577



(b) Grade Hyflo Super-Cel

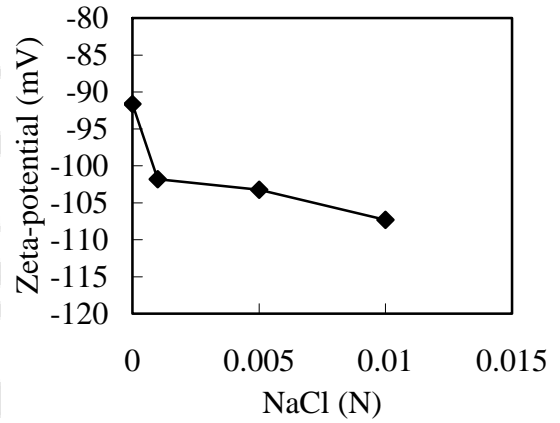
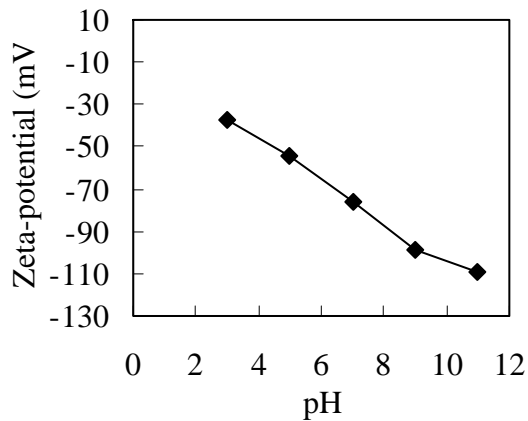


圖 4. 矽藻土(Grade 577 及 Grade Hyflo Super-Cel) 之界達電位與鹽度之關係圖

(a) Grade 577



(b) Grade Hyflo Super-Cel

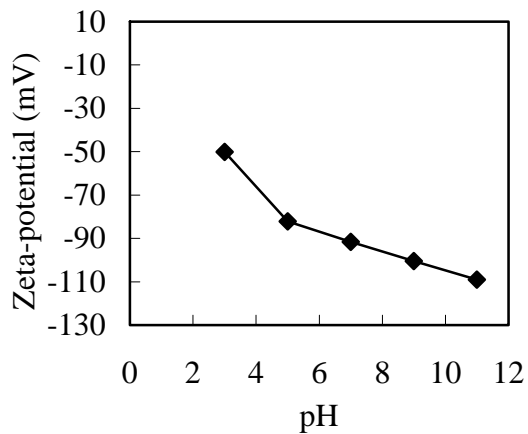


圖 3. 矽藻土(Grade 577 及 Grade Hyflo Super-Cel) 之界達電位與 pH 之關係圖