

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

水不溶性兩性澱粉與鉛(II)離子的動態吸附行為研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-216-005-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：中華大學土木工程學系

計畫主持人：詹武忠

計畫參與人員：游輝正、游宏源、林淵昇

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 27 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

## 水不溶性兩性澱粉與鉛(II)離子的動態吸附行為研究 (Studies on the dynamic adsorption behaviors between Pb(II) ion and water-insoluble amphoteric starch in aqueous solution)

計劃編號: NSC 93-2211-E-216-005

執行期限: 93年8月1日至94年7月31日

主持人: 詹武忠 教授 中華大學土木工程學系

計畫參與人員: 游輝正、游宏源、林淵昇

中華大學土木系碩士班

E-mail: wcchan@chu.edu.tw

### 一、中英文摘要

本研究是探討經交連、胺化與磷酸化反應製成帶陽電性胺基和陰電性磷酸基的水不溶性兩性澱粉與水溶液中  $Pb^{+2}$  的動態吸附行為。一般吸附過程包括發生於吸附程序初期的膜擴散和吸附程序後期的粒子內擴散。實驗結果顯示  $Pb^{+2}$  的短、長時間擴散係數 ( $D_1$ ,  $D_2$ ) 隨起始濃度由  $1 \times 10^{-3} M$  增加至  $1 \times 10^{-2} M$ , 分別降低了 0.357 0.503 和 0.408 0.574 倍。 $D_1$  和  $D_2$  值隨吸附溫度由 30 增加至 60 , 分別增加 2.050 2.485 和 1.672 2.352 倍。 $Pb^{+2}$  的短、長時間擴散活化能隨起始濃度由  $1 \times 10^{-3} M$  增加至  $1 \times 10^{-2} M$ , 分別為由 25.14 降至 19.52 kJ/mol (降低了 0.777 倍) 和由 23.46 降至 14.34 kJ/mol (降低了 0.617 倍)。 $Pb^{+2}$  在膜擴散和粒子內擴散的程序均為吸熱。

### ABSTRACT

Dynamic adsorption behavior between  $Pb^{+2}$  ion and water-insoluble amphoteric starch was investigated. The sorption process occurs in two stages: film diffusion occurs in the early stage and intraparticle diffusion occurs in the long-term stage. In the film and intraparticle diffusion processes, two diffusion coefficients decreased with increasing initial concentration,  $D_1$  decreased about 0.357 0.503 and  $D_2$  decreased about 0.408 0.574. Two diffusion coefficients increased with increasing adsorption temperature,  $D_1$  increased about 2.050 2.485 and  $D_2$  increased about 1.672 2.352. The activation energy of film diffusion process decreased from 25.14 to 19.52 kJ/mol and that of intraparticle diffusion

process decreased from 23.46 to 14.34 kJ/mol as the initial concentration increased from  $1 \times 10^{-3} M$  to  $1 \times 10^{-2} M$ . Two diffusion processes were endothermic process.

Keywords: dynamic adsorption behaviors, metal ion, water-insoluble, amphoteric starch, diffusion,

### 二、計劃緣由與目地

近年來重金屬污染日趨嚴重, 電鍍、印刷電路板、金屬表面處理、電池和農藥等工業廢水, 大多含有銅、鉛、鎳、鋅、鎘等致癌有害重金屬, 若處理不當而隨意傾倒, 則不僅是對生態環境會造成重大影響且對於人體更會造成無法彌補的傷害。工業廢水重金屬的處理方法有: 化學混凝沉降過濾法, 薄膜逆滲透法, 溶劑萃取法, 生物處理法, 離子交換法和吸附法等, 在這些處理方法中, 以離子交換法和吸附法最常用於高級廢水處理。目前常使用於處理廢水重金屬的有活性炭、活性礬土和生物吸附劑及離子交換樹脂等吸附劑。本實驗室自行合成以玉米粒經交連、胺化與磷酸化反應製成帶陽電性胺基和陰電性磷酸基的水不溶性兩性玉米粒做為吸附劑, 進行與水溶液中有毒重金屬、酚和 BTX 等物質的吸附研究<sup>(1~3)</sup>, 實驗結果顯示此吸附劑對於金屬離子的吸附率高達 90 100%。然而, 目前有關被吸附物與吸附劑的動態吸附行為之研究不多。<sup>(4-9)</sup> 因此本研究擬探討此吸附劑與  $Pb^{2+}$  的動態吸附行為受吸附液起始濃度和吸附

溫度等因素的影響。

### 三、研究方法

本吸附劑的合成和動態吸附步驟詳述於吾人已發表文獻。<sup>(1-3,9)</sup> 吸附液是濃度為  $10^{-3}$   $10^{-2}$ M 之  $PbNO_3$  水溶液，且用 0.1N  $HNO_3$  和 0.1N  $NaOH$  水溶液調整至起始 pH=4。吸附液中金屬離子濃度的測定是利用原子吸收光譜儀。吸附劑吸附金屬離子的量是由吸附前後吸附液的金屬離子濃度差求得。

### 四、結果與討論

一般吸附過程包含膜擴散和粒子內擴散兩種擴散機制。今考慮物質在一球狀體內擴散，球體半徑為  $r$ ，擴散係數為  $D$ ，以  $M_t$  表時間  $t$  時吸附劑吸附被吸附物的量， $M$  表達平衡時吸附劑吸附被吸附物的量，若球體表面濃度一定且剛開始時球體內無被吸附物，則短時間內之擴散方程式為<sup>(10)</sup>：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\left(\frac{Dt}{r^2}\right)^{1/2} \left[ \pi^{1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} ierfc \frac{nr}{\sqrt{Dt}} \right] - 3 \frac{Dt}{r^2} \quad (1)$$

當  $t$  很小時，則上式可化簡為

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 6\left(\frac{Dt}{r^2\pi}\right)^{1/2} \quad (2)$$

由(2)式知，以  $M_t/M_\infty$  v.s.  $t^{1/2}$  作圖可得一直線關係，由斜率為  $6(D/\pi)^{1/2}/r$  可求出短時間的擴散係數( $D_1$ )值。對於長時間的吸附擴散方程式可以下式表示

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2t/r^2) \quad (3)$$

當  $t$  很大時，則上式可化簡整理為

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln\frac{6}{\pi^2} + (-D\pi^2/r^2)t \quad (4)$$

由(4)式知，以  $\ln(1-M_t/M_\infty)$  v.s.  $t$  作圖可得一直線關係，且由直線斜率為  $-D\pi^2/r^2$  可求出長時間的擴散係數( $D_2$ )值。

#### 4.1 起始濃度的影響

吸附溫度 30℃， $Pb^{+2}$  起始濃度  $10^{-3}$   $10^{-2}$ M，吸附液中  $Pb^{+2}$  瞬時濃度與時間關係如圖 1 所示。由圖 1 知，吸附液中  $Pb^{+2}$  的瞬時濃度在吸附初期(1 分鐘內)為直線下降，爾後緩慢下降至趨近於平衡(吸附達平衡的時間為約 120 分鐘)。現將圖 1 數據(以濃度  $10^{-2}$ M 為例)轉換為  $M_t/M_\infty$  v.s.  $t^{1/2}$  關係(如圖 2 所示)和  $\ln(1-M_t/M_\infty)$  v.s.  $t$  關係(如圖 3 所示)，由圖 2 與式(2)及圖 3 與

式(4)可分別計算出  $Pb^{+2}$  的短時間和長時間擴散係數( $D_1$  和  $D_2$ )值，吸附溫度為 40、50 與 60℃ 之  $D_1$  和  $D_2$  值同上述步驟計算。現將各種吸附溫度和起始濃度之  $D_1$  和  $D_2$  值列於表 1。由表 1 知， $D_1$  值界於 0.625  $3.084\text{cm}^2/\text{s}$  範圍和  $D_2$  值界於 0.598  $2.451\text{cm}^2/\text{s}$  範圍。

在四個吸附溫度， $D_1$  與  $D_2$  值和起始濃度關係如圖 4 和圖 5 所示。由圖 4 和 5 知，在同一吸附溫度，短、長時間擴散係數值( $D_1$ 、 $D_2$ )皆隨起始濃度增加而降低。當起始濃度由  $1 \times 10^{-3}$ M 增加至  $1 \times 10^{-2}$ M， $D_1$  於吸附溫度為 30、40、50 和 60℃ 分別降低了 0.503、0.381、0.357 和 0.415 倍； $D_2$  於吸附溫度為 30、40、50 和 60℃ 分別降低了 0.574、0.428、0.409 和 0.408 倍。這結果顯示於吸附溫度為 30℃， $D_1$  和  $D_2$  受起始濃度的影響皆較其他吸附溫度的大。

#### 4.2 吸附溫度的影響

一般擴散係數與吸附溫度的關係，以 Arrhenius 形式表示為

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (5)$$

$D_0$  和  $E_d$  為常數，其中  $D_0$  受活化熵和跳躍距離兩項因素影響，擴散活化能  $E_d$  包括分子間之作用能和內部分子能兩種。(5)式可化為

$$\ln D = \ln D_0 - E_d/RT \quad (6)$$

由(6)式知，以  $\ln D$  v.s.  $1/T$  作圖可得一直線關係，且由斜率( $-E_d$ )和截距( $\ln D_0$ )可分別求得  $E_d$  和  $D_0$  值。

在同一起始濃度的  $D_1$  與  $D_2$  值和吸附溫度的關係如圖 6 和圖 7 所示。由圖 6 和圖 7 知，在同一起始濃度，短、長時間擴散係數( $D_1$ 、 $D_2$ )值皆隨吸附溫度增加而增加。這結果顯示吸附溫度愈高，離子的擴散移動速率愈快。現依式(8)求得之短、長時間擴散活化能和  $D_0$  值列於表 2。由表 2 知，短、長時間的擴散活化能均為正值，且隨著起始濃度增加而降低。當起始濃度由  $1 \times 10^{-3}$ M 增加至  $1 \times 10^{-2}$ M 時， $E_{d1}$  由 25.14 降為 19.52 kJ/mol，約降低 0.223 倍； $E_{d2}$  由 23.46 降為 14.34 kJ/mol，約降低 0.389 倍。這些結果顯示  $Pb^{+2}$  在膜擴散和粒子內擴散的程序均為吸熱，且長時間的擴散受起始濃度的影響較短時間的大。在同一起始濃度，短時間的  $D_0$  值均較長時間的  $D_0$  值大，這結果顯示膜擴散的跳躍距離較粒子內擴散的大。

#### 4.3 結論

本研究探討此吸附劑與  $Pb^{2+}$  的動態吸附行為受吸附液起始濃度和吸附溫度等因素的影響，獲得結論如下：

1. 在四個吸附溫度， $D_1$  和  $D_2$  皆隨起始濃度增加而分別降低了 0.357 0.503 和 0.408 0.574 倍，且以吸附溫度為 30 時，受起始濃度的影響最大。
2.  $D_1$  和  $D_2$  值隨吸附溫度由 30 增加至 60，分別增加 2.050 2.485 和 1.672 2.352 倍，即吸附溫度愈高，離子的擴散移動速率愈快。
3. 短、長時間擴散活化能分別為 25.14 19.52 和 23.46 14.34 kJ/mol，且隨起始濃度增加分別降低 0.223 倍和 0.389 倍，即  $Pb^{2+}$  在膜擴散和粒子內擴散的程序均為吸熱。
4. 在同一起始濃度，短時間的  $D_0$  值均較長時間的  $D_0$  值大，即膜擴散的跳躍距離較粒子內擴散的大。

## 五、計畫成果自評

本計畫研究內容與原計畫完全相符，且達成探討吸附劑與  $Pb^{2+}$  在不同吸附液起始濃度和吸附溫度的動態吸附行為差異之預期目標。成果將發表在國內外學術期刊及應用在水處理上。

## 六、參考文獻

1. Wu-Chung Chan, "Removal and Recovery of Gallium Ion from Solution by Insoluble Amphoteric Starches", J. Applied Polymer Science, 50, 1733 (1993).
2. Wu-Chung Chan, "Removal of Heavy Metal Ions with Water-insoluble Amphoteric Sodium Tertiary Amine Sulfonate Starches", J. Polymer Research, 1, 221 (1993).
3. Wu-Chung Chan, "Using a Water-insoluble Amphoteric Starch to Simultaneously Adsorb Heavy Metal Ions/Phenol from Solutions", Polymer International, 38, 319 (1995).
4. Itaya, A., Fujita, Y., Kato, N., and Okamoto, K. I., "Surface Diffusion Coefficient in Aqueous Phases Adsorption on Macromolecular Adsorbents", J. Chem. Eng. Japan., 20, 638 (1987).
5. Nassar, M. M., "Equilibrium Studies on the Adsorption of Glycine on Resin", Adsorp. Sci. Technol., 8, 86 (1991).
6. McKay, G., Otterburn, M. S., and Sweeney, A. G., "The Removal of Colour From Effluent Using Various Adsorbents- .

Silica:Rate Process", Water Research, 14, 15 (1980).

7. Urano, K., and Tachikawa, H., "Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 2. Sorption Rates and Breakthrough Curves", Ind. Eng. Chem. Res. 30,1897 (1991).
8. El-Geundi, M. S., "External Mass Transport Processes during the Adsorption of Basic Dyes onto Maize Cob", Adsorp. Sci. Technol., 8, 124 (1991).
9. Wu-Chung Chan and Jyh-Chi Ferng, "Mass Transport Process for the Adsorption of Cr(VI) onto Water-insoluble Cationic Starch synthetic Polymers in Aqueous System", J. Appl. Polym. Sci. 71, 2409, (1999).
10. Crank J., The Mathematics of Diffusion, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon: Oxford, U. K., 91, (1975)

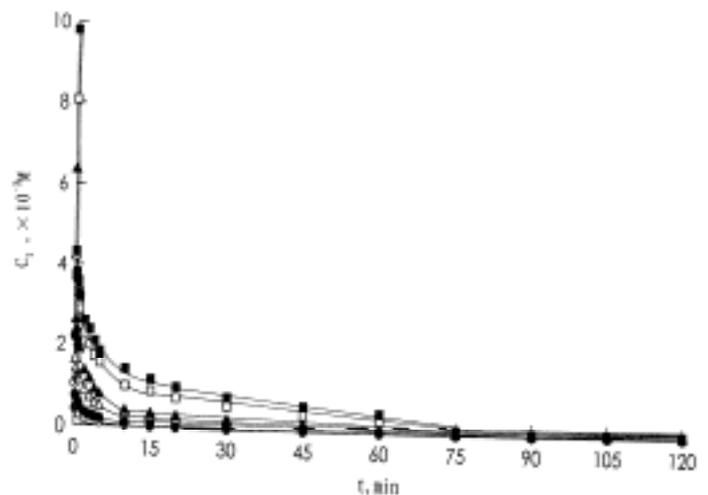


圖 1 吸附溫度 30， $Pb^{2+}$  起始濃度  $10^{-2}M$ ，吸附液中  $Pb^{2+}$  瞬時濃度與時間關係：( ) $10^{-3}M$ ，( ) $2 \times 10^{-3}M$ ，( ) $4 \times 10^{-3}M$ ，( ) $6 \times 10^{-3}M$ ，( ) $8 \times 10^{-3}M$ ，( ) $10^{-2}M$

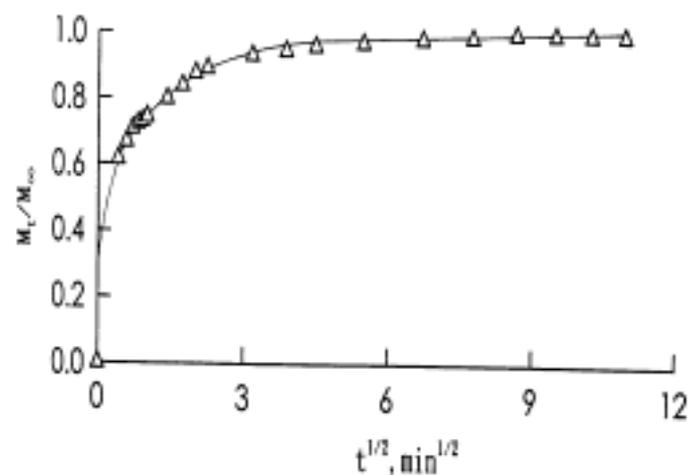


圖 2  $M_t/M_0$  v.s.  $t^{1/2}$  關係圖(以濃度  $10^{-2}M$  為例)

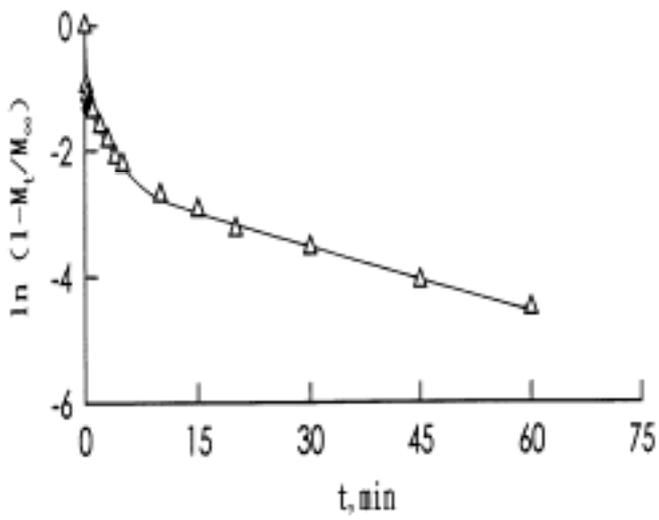


圖 3  $\ln(1 - M_t/M_\infty)$  v.s.  $t$  關係圖 (以濃度  $10^{-2}M$  為例)

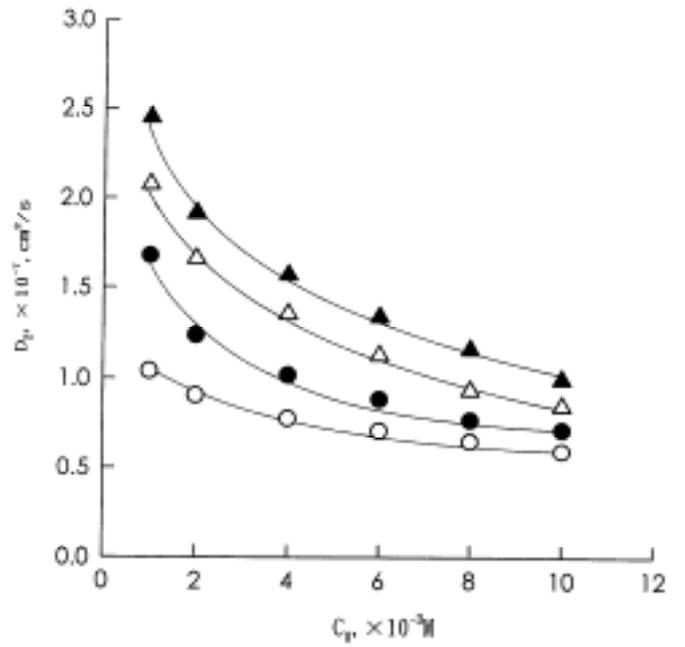


圖 5 各吸附溫度,  $D_2$  與起始濃度關係圖:  
( ) 30 , ( ) 40 , ( ) 50 , ( ) 60

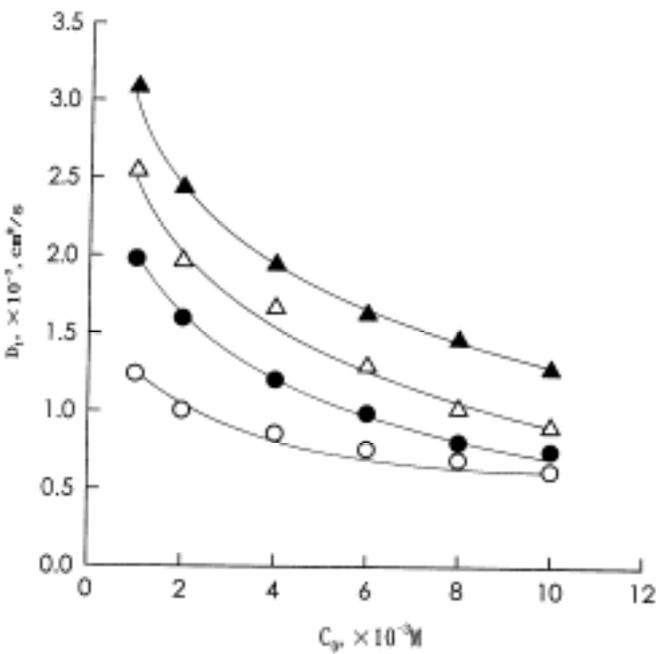


圖 4 各吸附溫度,  $D_1$  與起始濃度關係圖:  
( ) 30 , ( ) 40 , ( ) 50 , ( ) 60

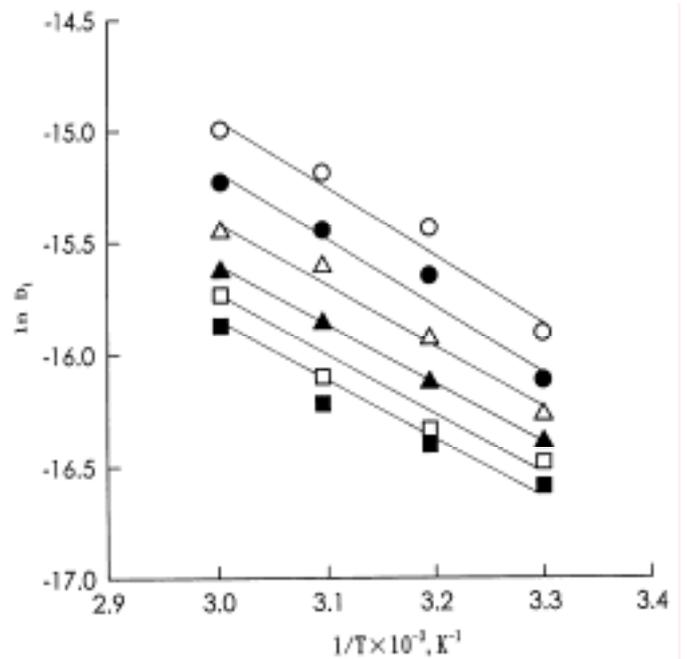


圖 6 各起始濃度,  $\ln D_1$  與  $1/T$  關係圖:  
( )  $10^{-3}M$ , ( )  $2 \times 10^{-3}M$ , ( )  $4 \times 10^{-3}M$ ,  
( )  $6 \times 10^{-3}M$ , ( )  $8 \times 10^{-3}M$ , ( )  $10^{-2}M$

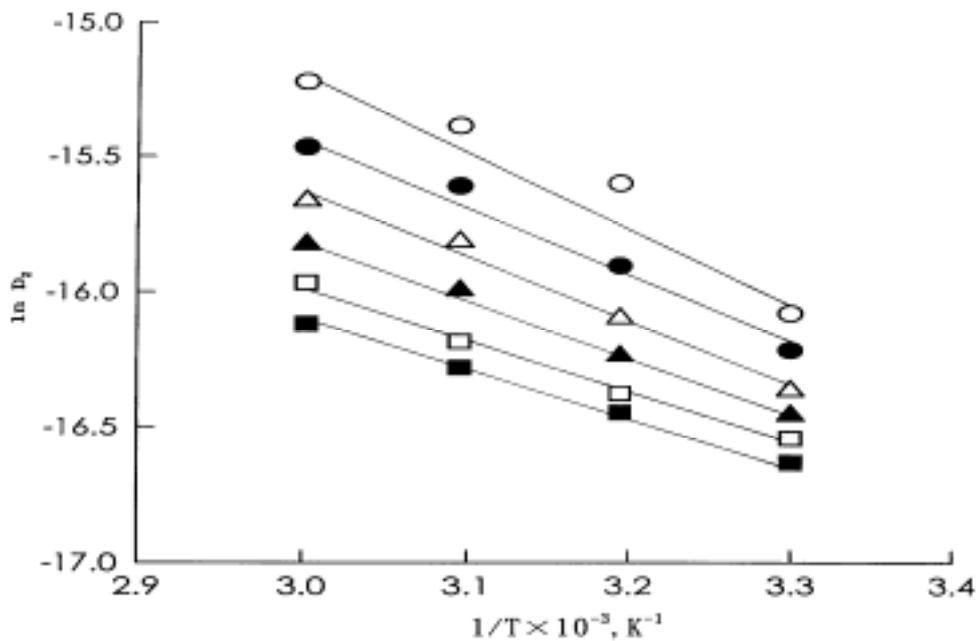


圖 7 各起始濃度， $\ln D_2$  與  $1/T$  關係圖： $(\quad)10^{-3}M$ ， $(\quad)2 \times 10^{-3}M$ ， $(\quad)4 \times 10^{-3}M$ ， $(\quad)6 \times 10^{-3}M$ ， $(\quad)8 \times 10^{-3}M$ ， $(\quad)10^{-2}M$

表 1. 在各種吸附溫度和起始濃度之  $D_1$  和  $D_2$  值.

	起始濃度， $\times 10^{-3} M$	吸附溫度			
		30	40	50	60
$D_1, \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	1	1.241	1.979	2.542	3.084
	2	1.008	1.600	1.964	2.435
	4	0.862	1.206	1.666	1.946
	6	0.762	0.993	1.296	1.630
	8	0.696	0.809	1.022	1.469
	10	0.625	0.754	0.907	1.281
$D_2, \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	1	1.042	1.681	2.077	2.451
	2	0.908	1.241	1.663	1.919
	4	0.781	1.022	1.355	1.574
	6	0.713	0.889	1.131	1.340
	8	0.654	1.773	0.937	1.164
	10	0.598	0.720	0.850	1.000

表 2. 短、長時間擴散在各種起始濃度之  $E_d$  和  $D_0$  值.

	起始濃度， $\times 10^{-3} M$	$E_d, \text{ kJ/mol}$	$D_0, \text{ cm}^2/\text{s}$
短時間	1	25.14	$2.85 \times 10^{-3}$
	2	24.04	$1.50 \times 10^{-3}$
	4	23.30	$9.19 \times 10^{-4}$
	6	21.37	$3.68 \times 10^{-4}$
	8	20.62	$2.36 \times 10^{-4}$
	10	19.52	$1.40 \times 10^{-4}$
長時間	1	23.46	$1.25 \times 10^{-3}$
	2	21.36	$4.49 \times 10^{-4}$
	4	20.03	$2.25 \times 10^{-4}$
	6	17.91	$8.72 \times 10^{-5}$
	8	16.08	$3.80 \times 10^{-5}$
	10	14.34	$1.77 \times 10^{-5}$