

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

用過無機吸附劑處理技術研究

Study on the treatment of spent inorganic sorbents

計畫編號：1032001INER046

受委託機關(構)：元智大學

計畫主持人：廖建勛

聯絡人員：張雅雯

核研所聯絡人員：莊禮璟

報告日期：103 年 11 月 25 日

目錄

中文摘要.....	1
Abstract.....	2
壹、計畫起緣與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	6
一、實驗材料.....	6
二、實驗設備.....	7
三、實驗流程.....	8
四、預定進度表.....	14
參、主要發現與結論.....	15
一、發現.....	15
(一) TEOS/奈米無機層材複合材料之結構與性質分析.....	15
1.紅外線光譜分析圖(FT-IR).....	15
2.X光繞射光譜分析圖(XRD).....	18
3.掃描式電子顯微鏡分析圖(SEM).....	20
(二) TEOS/奈米無機層材複合材料之膠體化吸附劑浸出測試.....	23
(三) 矽酸膠/奈米無機層複合材料之結構與性質分析.....	27
1.掃描式電子顯微鏡分析圖(SEM).....	27
2.氮氣等溫吸附曲線(ASAP).....	28
(四) 矽酸膠/奈米無機層複合材料之膠體化吸附劑浸出測試.....	31
(五) 不同 pH 環境之影響.....	35
(六) Zeta 電位圖分析.....	37
二、結論.....	38
肆、參考文獻.....	40
伍、附註.....	42
成果發表論文.....	42

中文摘要

本研究選用天然蒙脫土(montmorillonite)、人工合成皂土(synthetic saponite)、人工合成氟化雲母(synthetic fluoro mica)，等三種不同表面特性奈米無機層材，將無機層材與吸附飽和不同模擬核種離子(Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+})的無機吸附劑，進行膠體化無機聚合反應，藉由奈米無機層材的高表面覆蓋特性，使飽和吸附劑達到孔隙封膠的效果，防止重金屬離子滲出，並探討無機吸附劑在不同天數下的吸附離子浸出量變化趨勢。由 ICP-OES 和 AA 分析結果證實，處理過後的飽和吸附劑，比未處理吸附劑有明顯阻止重金屬離子滲出的能力，其中以人工合成氟化雲母具有較好的封膠效果。隨著水體環境 pH 值的增加，重金屬離子的浸出量越高。此技術未來若能應用在低放射性廢水處理上，具有相當的應用價值。

Abstract

In this study, we prepared three different inorganic nanosheets, including montmorillonite, synthetic saponite and synthetic fluoro mica. The inorganic nanosheets have high covering area, along with surface vitrification by sol-gel polymerization, which seals pore and absorbent surfaces so as to prevent infiltration of heavy metal ions (Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+}). Furthermore, we observe the differences in ion concentration leaching out from the absorbents for various duration times. The results were confirmed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry analysis. It was found that the treated absorbents had a greater capability to prevent heavy metal ions leakage than untreated absorbents. Synthetic fluoro mica, especially, has the greatest effect. The desorption capacity of the heavy metal ions increased with increasing pH value. We presume that this technique can greatly reduce the radiation leakage of spent inorganic sorbents from low-level radiation waste treatment.

壹、計畫起緣與目的

經由核能工業中所產生的放射性廢料，流放至大氣或水體中，會造成環境的汙染及危害人類的健康，所以核廢料的處理或處置越來越受到關注[1]。在放射性廢料中，放射性元素 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 是經過核衰變的核裂產物，其半衰期分別長達 5.27 年、28.80 年和 30.17 年[2]。放射性廢水常見的處理方式，有離子交換法、膜分離法、化學沉澱法、光催化法等，其不同的優缺點比較如表 1-1 所示。但以上這些方法的技術成本高、耗能大、操作麻煩、適用範圍小及產生二次汙染無法有效再利用等缺點[3]。以吸附劑處理放射性廢水是目前常見的技術，相較於有機吸附劑的離子交換樹脂，無機吸附劑具有高強度、耐高溫、耐輻射等優點[4]。當使用過的無機吸附劑或離子交換樹脂達到飽和交換容量或不能繼續使用時，需要更進一步的固化處理，主要的固化方式有：水泥固化法、瀝青固化法、玻璃固化法等等，表 1-2 為不同固化方法之優劣比較。水泥固化法應用較廣泛，其固化工藝較簡單、原料易取得、價格低廉，技術發展穩定，但缺點是固化體積大，而且水泥的多孔性結構會造成放射性浸出率高[5]，為解決水泥固化用過無機吸附劑的技術缺點，本研究利用三種不同高比表面

積無機層材與用過無機吸附劑進行膠體化無機聚合反應，將無機吸附劑封孔，以阻止重金屬離子浸出，且與膠結性質的水泥基材有好的相容性，讓使用過的無機吸附劑在固化處理前多一層阻擋，以降低重金屬離子浸出量，期能在低放射性廢水處理上拓展其應用。

表 1-1 移除廢水中重金屬方法之比較

處理方法	優點	缺點	文獻
化學沉澱法	費用低廉，處理設備和技術成熟	二次廢物量較大，固液分離困難	[6]
離子交換法	去除效率高，無廢棄污泥問題	離子交換的再生和處置較困難	[7]
膜分離法	耗能低，設備簡單，操作方便	膜表面去污困難，需要預處理，宜與其他方法聯用	[6]
光催化法	可同時移除重金屬與有機物質	耗時，技術受到限制	[8]

表 1-2 固化技術優缺點之比較

固化方法	優點	缺點
水泥固化法	工藝和設備簡單、處理費用低、無燃燒爆炸危險	固化體積大、放射性浸出率較高
瀝青固化法	固化體放射性浸出率比水泥固化小	工藝和設備複雜、固化體容易爆炸
玻璃固化法	固化體穩定性好、工藝簡單	可能析出晶體、改變玻璃性質

貳、 研究方法與過程

一、 實驗材料

本研究主要之實驗藥品整理如表 2-1 所示。

表 2-1 實驗藥品材料理化特性表

藥品名稱	容量	化學式	廠商
蒙托土 (montmorillonite, Kuipia-F)	-	-	Kunimine
人工合成皂土 (synthetic saponite, SA)	-	-	Kunimine
人工合成氟化雲母 (synthetic fluoro mica, ME-100)	-	-	Co-op
無機吸附劑 AC-GA Tetraethyl orthosilicate	- 1L	- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	核能研究所 SIGMA
Hydrochloric acid, $\geq 37\%$	2.5L	HCl	SIGMA
Sodium silicate solution	1L	$\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}$	SIGMA
Sodium meta-silicate·9 Hydrate	500g	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	J.T.Baker
Colloidal silica LUDOX® HS-40	1L	SiO_2	SIGMA
Strontium nitrate, ACS, $\geq 99\%$	250g	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	SIGMA
Cobalt nitrate, 6-Hydrate	500g	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J.T.Baker
Cesium nitrate	50g	CsNO_3	SIGMA
鋇標準品, 1000ppm	50mL	Sr	MERCK
鈷標準品, 1000ppm	50mL	Co	MERCK
銫標準品, 1000ppm	50mL	Cs	MERCK

二、實驗設備

本研究所使用之儀器設備及用途如表 2-2 所示:

表 2-2 實驗設備

儀器名稱	儀器規格及型號	用途
X 光繞射分析儀	Bruker D2 Phaser	測定樣品結晶相
氮氣吸附孔隙儀	ASAP 2020	測定比表面積
紅外線光譜儀	Perkim Elmer spectrum 100	測量分子結構與種類
感應耦合電漿光譜儀	ICAP 6300	溶液中多元素分析
原子吸收光譜儀	ICE 3000	測定樣品元素濃度
掃描式電子顯微鏡	OXFORD ISIS 310	觀察樣品表面樣貌
界面電位分析儀	Zetasizer Nano ZS	測量 zeta 電位

三、實驗流程

(一) TEOS/奈米無機層材複合材料膠體化之脫附實驗

本實驗步驟為解決水泥固化技術因多孔性結構浸出率高的缺點，我們以表面膠體化改質的剝離分散奈米無機層材與無機吸附劑進行溶膠無機聚合反應，藉由奈米無機層材的高表面覆蓋，可有效將無機吸附劑的孔隙封孔與玻璃化。

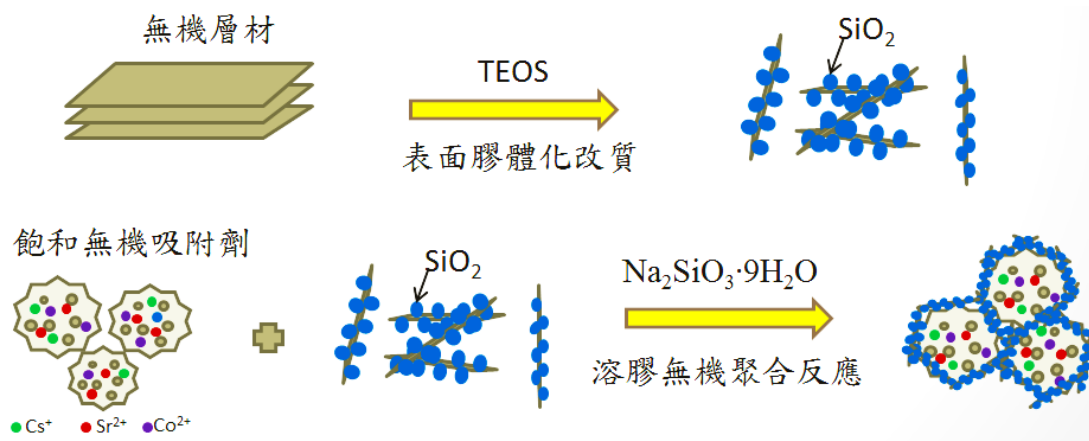


圖 2-1 使用 TEOS 改質後無機層材進行封膠示意圖

1. 奈米無機層材表面矽膠體改質

- (1) 取 5g 蒙脫土(Kunipia-F)或人工合成皂土(SA)或人工合成氟化雲母(ME100)，加入 500mL 去離子水攪拌過夜 (溶液 A)。
- (2) 取 41.6g TEOS (tetraethyl orthosilicate)，依序加入 10mL 2M HCl、12ml 乙醇，室溫攪拌 3 小時 (溶液 B)。
- (3) 將溶液 B 滴入攪拌中的溶液 A，完全加入後繼續攪拌 6 小時。
- (4) 離心，利用去離子水水洗五次，收集下層液，下層液再置於冷凍乾燥機乾燥 3 天。

2. 模擬用過無機吸附劑之膠體化無機聚合製備

- (1) 以核能所提供之無機吸附劑 2g 分別浸置於 300 mL 濃度為 2000 ppm 的 Sr^{2+} ， Cs^{+} ， Co^{2+} 水溶液中，均勻緩慢搖晃 24 小時，直到水溶液中各金屬陽離子濃度不再變化，製備得吸附飽和的模擬用過無機吸附劑。
- (2) 將 11.4g 矽酸鈉 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 依序加入 100mL 去離子水、2M 2mL HCl (aq.)，室溫攪拌溶解，取 10mL 配置好的溶液，再分別加入 0.1g 的表面矽膠體改質奈米無機層材(人工合成氟化雲母 ME100、人工合成皂土 SA、蒙脫土 Kuipia-F)共 3 組+1 組空白組，攪拌均勻。

- (3) 分別加入 1g 吸附飽和無機吸附劑，在 50°C 下加熱 3 小時，去離子水水洗 50mLx5 次，120°C 烘箱乾燥 24 小時。經由 TEOS 改質後人工合成氟化雲母、人工合成皂土、蒙脫土，空白組與吸附劑進行膠體化反應後之樣品將命名為 TEOS-ME100、TEOS-SA、TEOS-Kuipia F、Blank。

3. 脫附實驗

- (1) 分別加入去離子水 200mL(另加一組未處理飽和吸附劑，樣品命名為 untreated)，分別在 7、10、17、30、60 天取樣，測水溶液中析出的離子濃度。

(二) 矽酸膠/奈米無機層材膠體化之脫附實驗

本實驗步驟為考慮到有 TEOS 有機物的殘留，我們先利用矽酸膠將飽和無機吸附劑填滿表面孔洞，最後在與無機層材經由溶膠無機聚合反應進行最後的孔隙封孔與玻璃化。

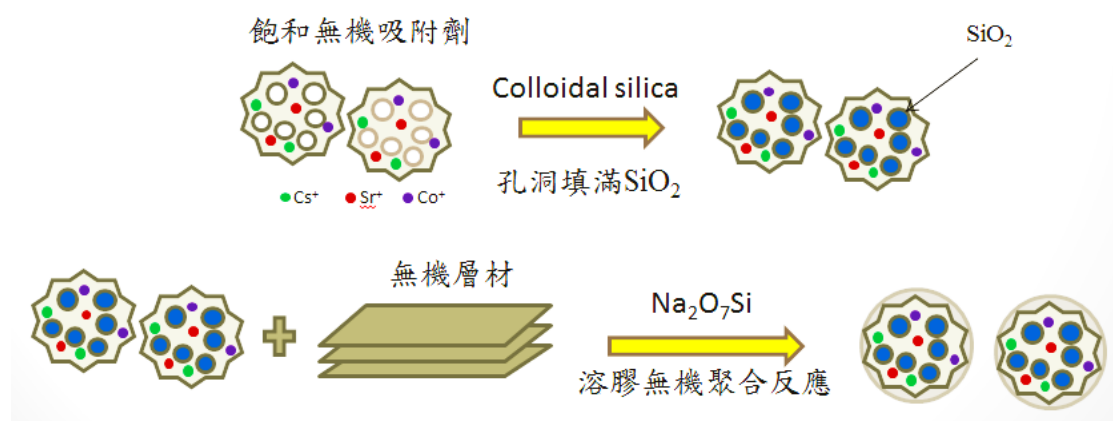


圖 2-2 矽酸膠填孔後與無機層材進行封膠示意圖

1. 模擬用過無機吸附劑之膠體化無機聚合製備

- (1) 以核能所提供之無機吸附劑 2g 分別浸置於 300 mL 濃度為 2000 ppm 的 Sr^{2+} ， Cs^{+} ， Co^{2+} 水溶液中，均勻緩慢搖晃 24 小時，直到水溶液中各金屬陽離子濃度不再變化，製備得吸附飽和的模擬用過無機吸附劑。
- (2) 將 10g 用過無機吸附劑浸泡在矽酸膠 (colloidal silica LUDOX® HS-40) 一天，用去離子水清洗三次後，放入烘箱在 100°C 下乾燥 24 小時。
- (3) 取 2.5 mL 矽酸鈉 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 依序加入 0.5 mL 2 M HCl (aq.)、50 mL 去離子水，攪拌至溶解。再各分別加入 1g 奈米無機層材(人工合成氟化雲母 ME100、人工合成皂土 SA、蒙脫土 Kuipia-F + 一組空白組 Blank)，攪拌均勻。
- (4) 分別加入 2.5g 飽和無機吸附劑，在 50°C 下反應 3 小時，去離子水清洗後再放入 120°C 真空烘箱乾燥 12 小時。經由人工合成氟化雲母、人工合成皂土、蒙脫土，空白組與吸附劑進行膠體化反應後之樣品將命名為 HS-ME100、HS-SA、HS-Kunipia F、HS-Blank。

2.脫附實驗

- (1) 將 2g 膠體化無機吸附劑加入 400 mL 去離子水(另加一組未處理飽和吸附劑，樣品命名為 untreated)，於在 5、10、20、30 天取樣，測水溶液中析出的離子濃度。。

3.不同 pH 值脫附實驗

- (1) 將 2g 膠體化無機吸附劑(HS-ME100) 加入 pH 值為 3、5、7、11 去離子水 400 mL 的水中，分析浸出的陽離子濃度。

四、預定進度表

預定進度：													
年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
奈米無機層材表面矽膠體改質製程	■												
無機吸附劑表面膠體化製程			■										
無機吸附劑表面膠體化之形態與孔隙變化研究					■								
表面膠體化無機吸附劑之浸出影響							■						
工作進度估計百分比 (累積數)	% 5	% 15	% 20	% 30	% 40	% 50	% 60	% 70	% 75	% 80	% 90	% 100	

※預定進度查核點：

第1季：完成3種奈米無機層材表面矽膠體改質。

第2季：完成3種模擬離子飽和吸附的無機吸附劑與3種奈米無機層材的表面膠體化製程。完成期中報告與查訪。

第3季：完成無機吸附劑表面膠體化之形態與孔隙變化的量測與分析。

第4季：完成無機吸附劑之離子浸出量的量測與分析。膠體化吸附劑的離子浸出量減少50%以上。完成期末結案技術報告與查訪。

參、 主要發現與結論

一、發現

(一) TEOS/奈米無機層材複合材料之結構與性質分析

1. 紅外線光譜分析圖(FT-IR)

本研究利用蒙脫土(Kuipia F)、人工合成氟化雲母(ME100)、人工合成皂土(SA)三種無機層材，藉由 TEOS 進行表面矽膠體改質。在 FT-IR 的分析中，可從各種官能基的特徵峰消長及其強度改變，判斷表面矽膠體改質反應變化。蒙脫土經由 TEOS 矽膠體改質前後之 FT-IR 光譜圖，如圖 3-1 所示，由 FT-IR 圖可發現蒙脫土於 3432 cm^{-1} 的峰值為 O-H 的伸縮振動， 1645 cm^{-1} 為層間水的彎曲振動，在 1083 cm^{-1} 形成較強吸收帶為 Si-O-Si 的伸縮振動，這些都是矽酸鹽的典型譜帶。經由膠體化改質後在波長 800 cm^{-1} 出現 Si-O-Si 的伸縮振動，為二氧化矽主要的特徵峰。

圖 3-2 和圖 3-3 分別為人工合成氟化雲母、人工合成皂土矽膠體改質前後 FT-IR 光譜圖，均可發現 O-H 伸縮振動(3461 cm^{-1} 、 3482 cm^{-1})、水 $\nu_{\text{H-O-H}}$ 的彎曲振動(1643 cm^{-1} 、 1639 cm^{-1}) 以及 Si-O-Si 伸縮

振動(1086 cm^{-1})，均為矽酸鹽的吸收峰。同樣地，人工合成氟化雲母和人工合成皂土改質後可發現在 800 cm^{-1} 出現 Si-O-Si 的伸縮振動，由 FTIR 光譜結果證實三種奈米無機層材已經被 TEOS 改質，成功達到表面奈米 SiO_2 改質的目的，而且沒有 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰，顯示 TEOS 反應生成奈米 SiO_2 的表面改質，沒有有機物的殘留。

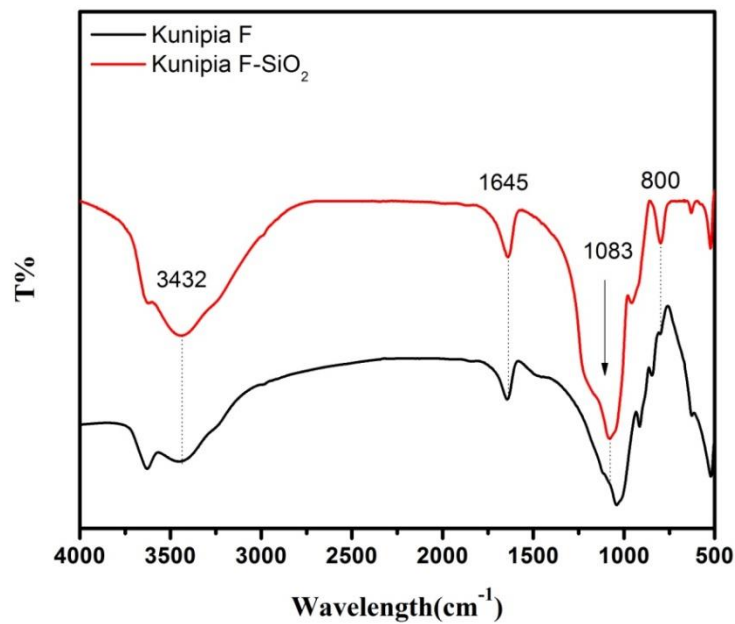


圖 3-1 蒙脫土改質前後 FT-IR 圖

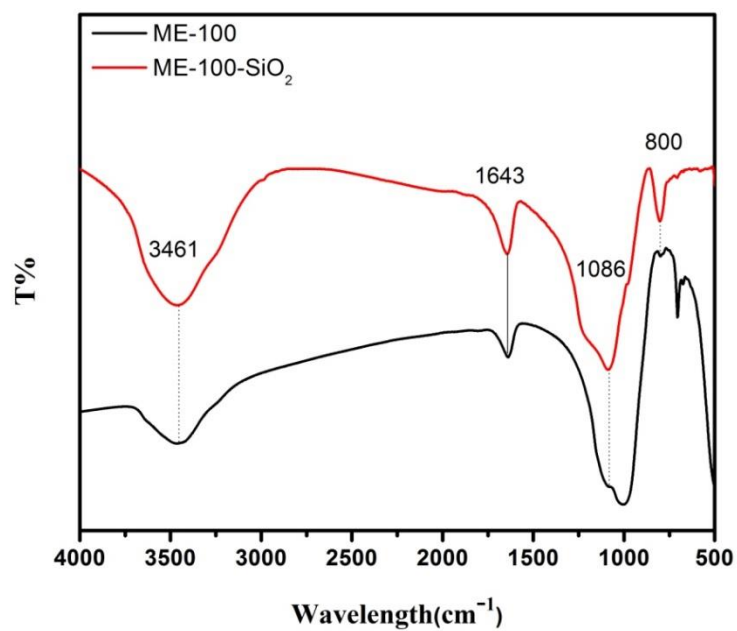


圖 3-2 人工合成氟化雲母改質前後 FT-IR 圖

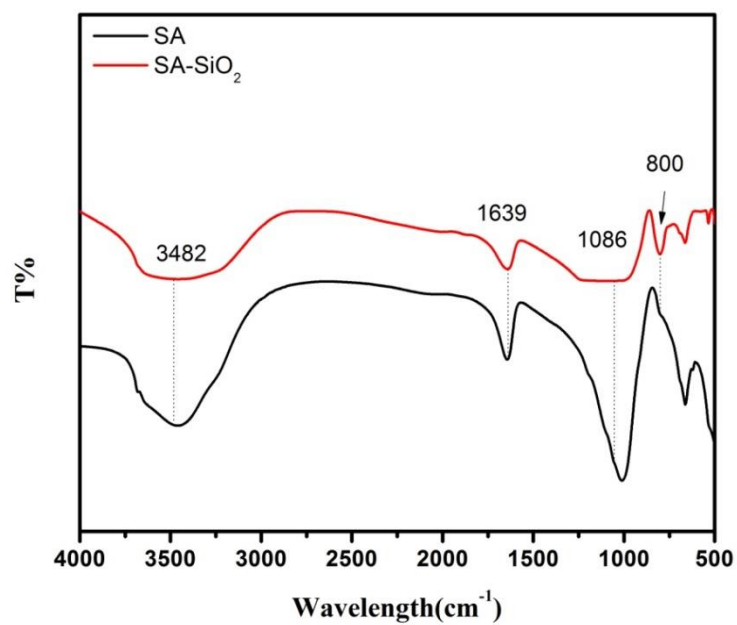


圖 3-3 人工合成皂土改質前後 FT-IR 圖

2. X 光繞射光譜分析圖(XRD)

為更進一步探討奈米無機層材改質前後之結構差異，進行 XRD 繞射測定。圖 3-4、圖 3-5 和圖 3-6 分別為蒙脫土、人工合成雲母和人工合成皂土改質前後的 XRD 分析圖，由圖結果可知三種奈米無機層材改質前，均為矽鋁酸鹽材料結晶相之無機層材堆疊結構，經由 TEOS 改質後，結晶特徵繞射峰減少，在繞射角度 $2\theta=23^\circ$ 的位置出現非晶態的特徵寬廣繞射峰，由此結果，可證實二氧化矽被成功地插層到無機層狀物質的層間，並使奈米層材呈現不規則的剝離分散。

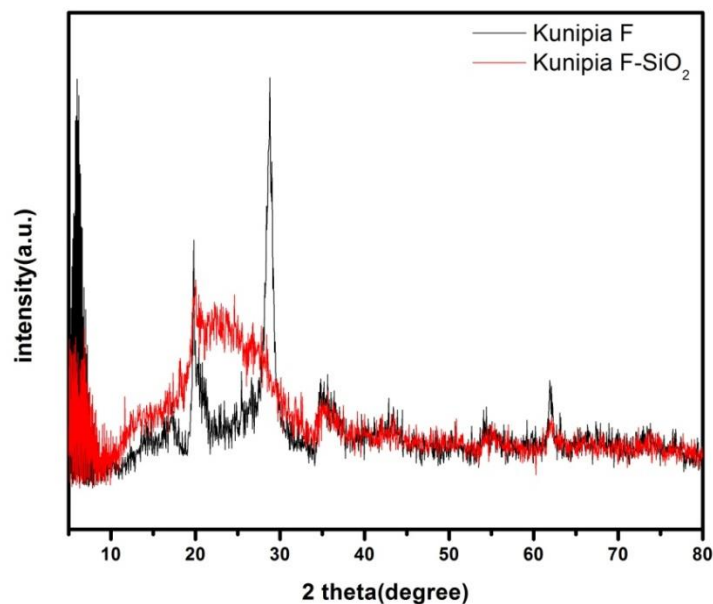


圖 3-4 蒙脫土改質前後 XRD 圖

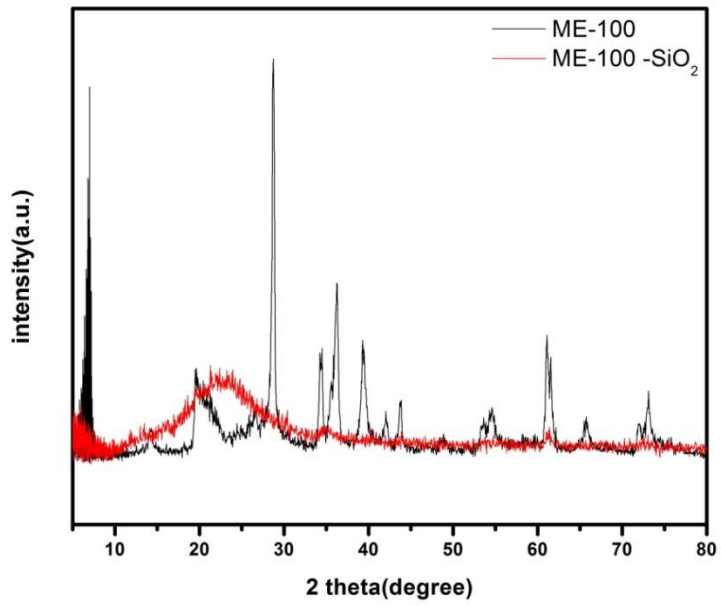


圖 3-5 人工合成氟化雲母改質前後 XRD 圖

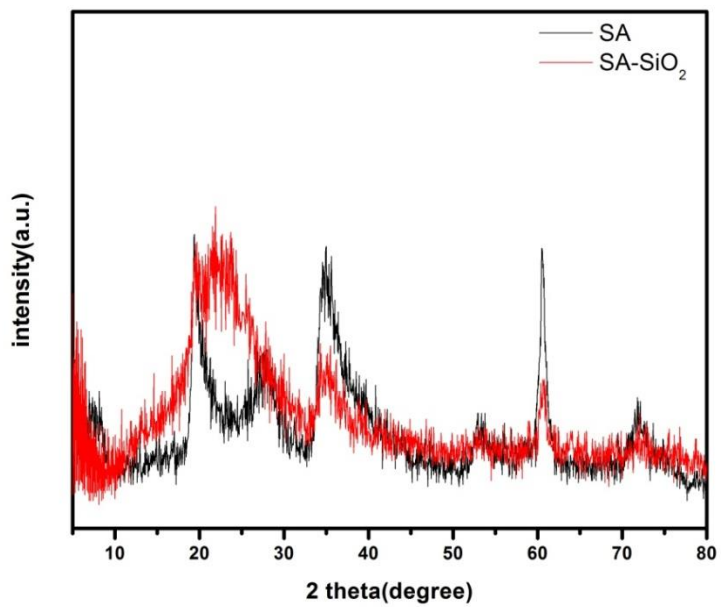


圖 3-6 人工合成皂土改質前後 XRD 圖

3. 掃描式電子顯微鏡分析圖(SEM)

圖 3-7 與圖 3-8 分別為未經改質與改質後之蒙脫土，在放大倍率為 5K 和 10K 的 SEM 影像圖。從圖 3-7 可以觀察到蒙脫土本身為片狀結構堆疊排列在一起，層與層之間靠著離子鍵結力緊密結合，經由 TEOS 改質後，如圖 3-8 所示，二氧化矽插入其夾層之間使層間距被撐開，造成層狀剝離的現象。

圖 3-9 與圖 3-10 為未經改質和改質後之人工合成氟化雲母 SEM 圖。由圖 3-9 可以發現人工合成氟化雲母比蒙脫土有較大的片狀結構，在 TEOS 改質後，如圖 3-10 所示，其結構從原本的層狀堆疊，剝離分散後變為分布均勻的鬆散鱗片狀型態。

圖 3-11 與圖 3-12 為未經改質與改質後之人工合成皂土 SEM 圖。人工合成皂土晶體外型為不規則片狀結構排列，如圖 3-11 所示。由圖 3-12 可發現到人工合成皂土經過 TEOS 改質後，因層材剝離造成層間距變大。

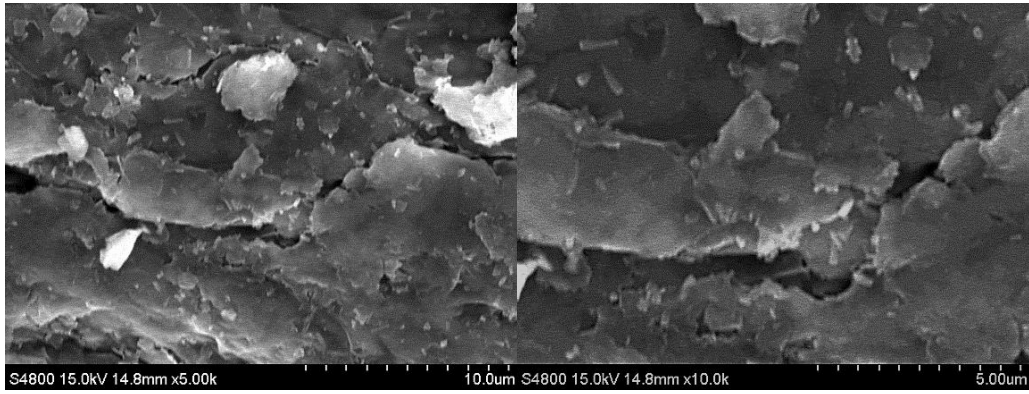


圖 3-7 未經改質的蒙脫土(a) 5.0K (b) 10K 之 SEM 圖

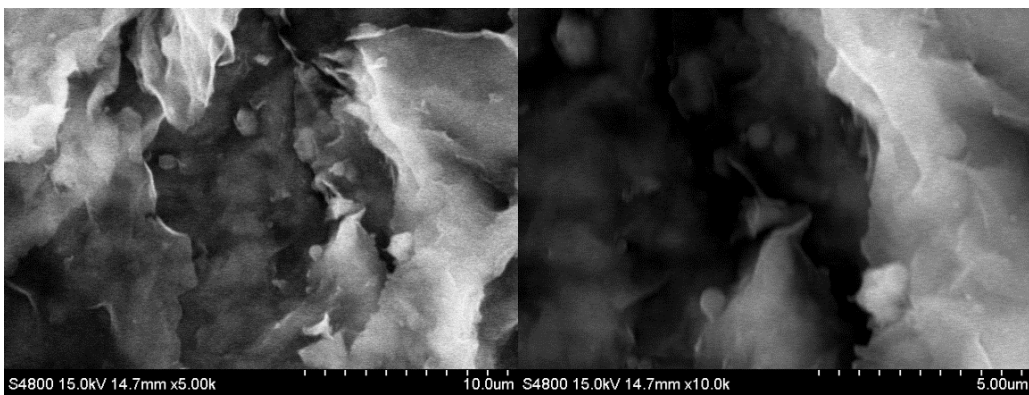


圖 3-8 改質後的蒙脫土(a) 5.0K (b) 10K 之 SEM 圖

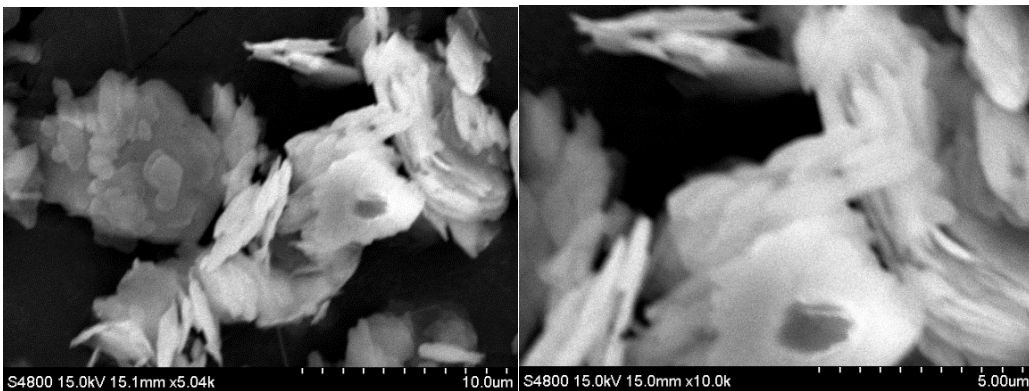


圖 3-9 未經改質的人工合成氟化雲母(a)5.0K (b)10K 之 SEM 圖

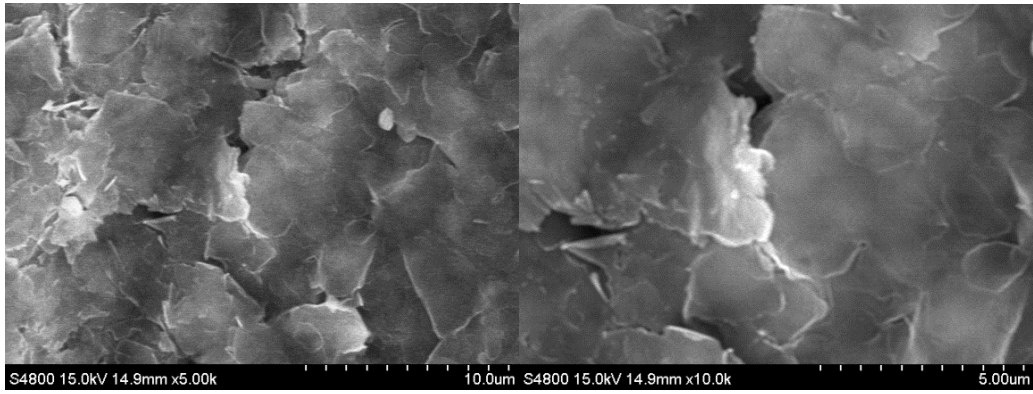


圖 3-10 改質後的人工合成氟化雲母(a)5.0K (b)10K 之 SEM 圖

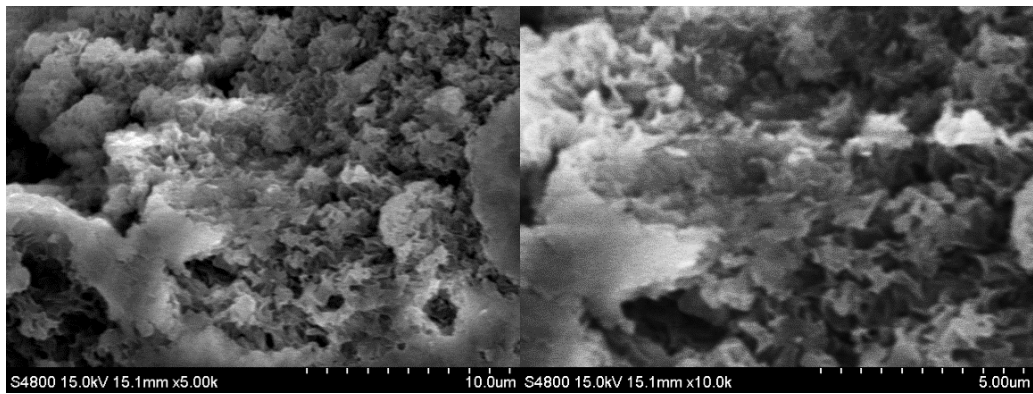


圖 3-11 未經改質的人工合成皂土 (a) 5.0K (b) 10K 之 SEM 圖

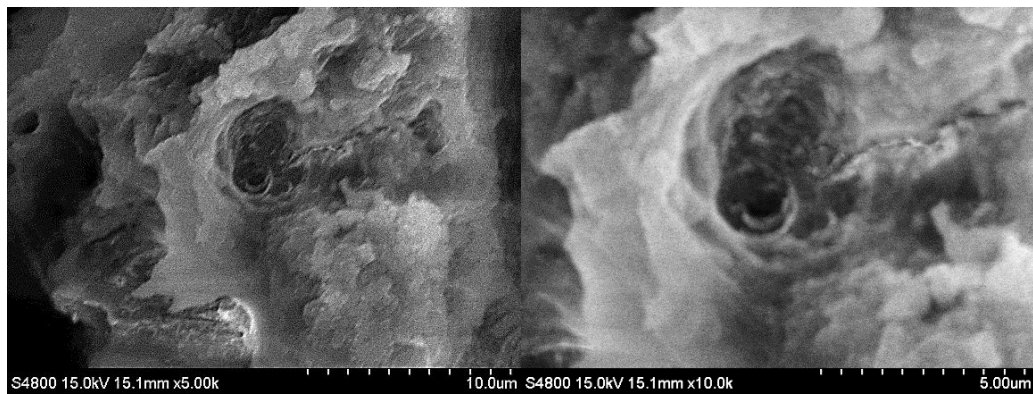


圖 3-12 改質後的人工合成皂土 (a) 5.0K (b) 10K 之 SEM 圖

(二) TEOS/奈米無機層材複合材料之膠體化吸附劑浸出測試

圖 3-13 為不同矽膠體改質無機層材對 Cs^+ 浸出之影響圖。從圖中可發現，未處理無機吸附劑之浸出離子濃度的上升趨勢最明顯，在第 60 天時浸出量為最大，達到 12.30 ppm。而不同矽膠體改質後之無機層材，其 Cs^+ 的浸出量雖然會隨著天數的增加而上升，但其中以改質後人工合成氟化雲母阻止 Cs^+ 浸出效果為最佳，在第 60 天時浸出量為最低，其浸出量為 4.29 ppm，較未處理吸附劑的浸出量減少 65%。 Cs^+ 離子在不同改質無機層材處理後不同天數浸出量數據如表 3-1 所示。

圖 3-14 為不同矽膠體改質無機層材對 Sr^{2+} 浸出之影響圖。結果顯示在第 7 天時未處理無機吸附劑有最高浸出量為 751.90 ppb，而由 TEOS 改質人工合成雲母處理的吸附劑浸出量為最低，其浸出量為 166.50 ppb，較未處理吸附劑的浸出量減少 78%。當溶液中溶質和吸附劑的吸引力大於溶質與溶劑的吸引力時，溶質將會吸附至吸附劑上，吸附過程中物質不改變原來的性質，若吸附能小（小於 10 Kcal/mole），被吸附的物質很容易再脫離，為一種可逆反應[9]，因此使脫附在水溶液中的 Sr^{2+} 離子又吸附回吸附劑中，造成在不同天數下浸出量有高低的變化。 Sr^{2+} 離子在不同改質無機層材處理後不同天數

浸出量數據如表 3-2 所示。

圖 3-15 為不同矽膠體改質後無機層材對 Co^{2+} 浸出之影響圖。由圖結果，沒有添加改質無機層材，只利用矽酸鈉進行吸附劑封膠，也能有效阻止 Co^{2+} 的浸出，在第 60 天其浸出量為 23.38 ppb。 Sr^{2+} ， Cs^+ ， Co^{2+} 離子在不同改質無機層材處理後不同天數浸出量數據如表 3-3 所示。

表 3-1 Cs^+ 離子不同天數浸出量之比較

Sample day	TEOS-Kunipia F (ppm)	TEOS-ME100 (ppm)	TEOS-SA (ppm)	Blank (ppm)	untreated (ppm)
7	1.61	0.64	1.37	0.69	0.19
10	4.11	2.22	2.97	2.48	3.69
17	5.56	3.10	3.99	3.25	6.17
30	6.69	3.67	5.41	4.00	8.52
60	8.79	4.29	6.42	5.42	12.30

表 3-2 Sr²⁺離子不同天數浸出量之比較

Sample day	TEOS-Kunipia F (ppb)	TEOS-ME100 (ppb)	TEOS-SA (ppb)	Blank (ppb)	untreated (ppb)
7	294.30	166.50	331.70	372.20	751.90
10	175.70	57.65	136.30	180.30	80.66
17	280.40	118.70	299.00	222.40	504.60
30	265.20	169.10	168.50	268.00	212.80
60	266.30	155.20	249.60	275.00	144.40

表 3-3 Co²⁺離子不同天數浸出量之比較

Sample day	TEOS-Kunipia F (ppb)	TEOS-ME100 (ppb)	TEOS-SA (ppb)	Blank (ppb)	untreated (ppb)
7	9.34	8.30	66.29	5.68	81.48
10	24.68	11.85	65.02	5.59	29.20
17	23.88	10.21	86.92	11.99	82.74
30	26.76	17.81	115.90	21.76	85.35
60	47.49	51.69	181.20	23.38	92.74

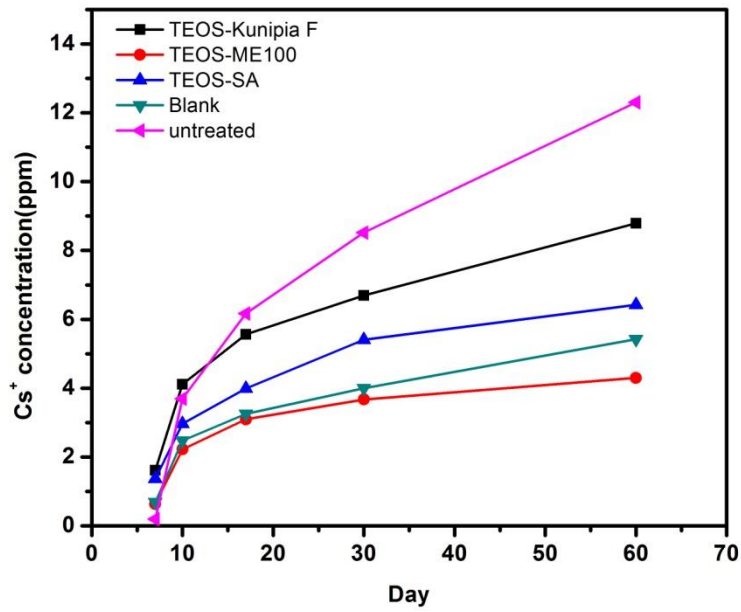


圖 3-13 不同矽膠體改質後無機層材對 Cs⁺ 浸出之影響圖

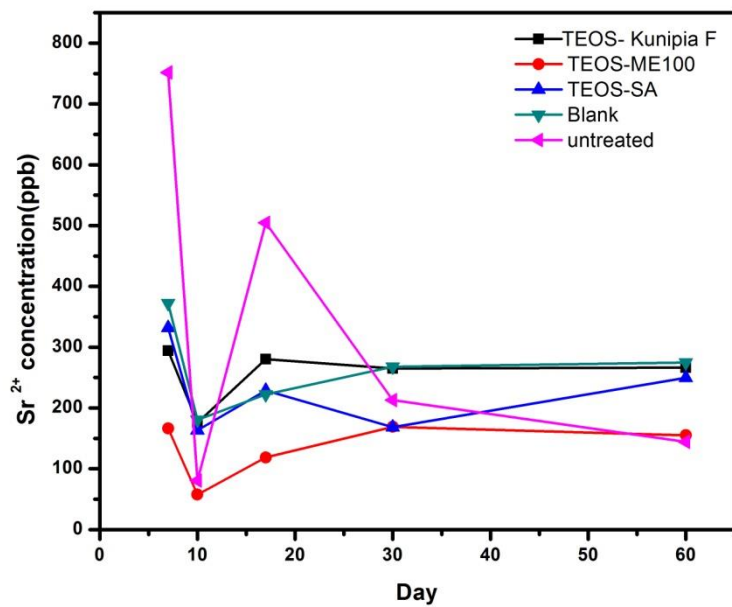


圖 3-14 不同矽膠體改質後無機層材對 Sr²⁺ 浸出之影響圖

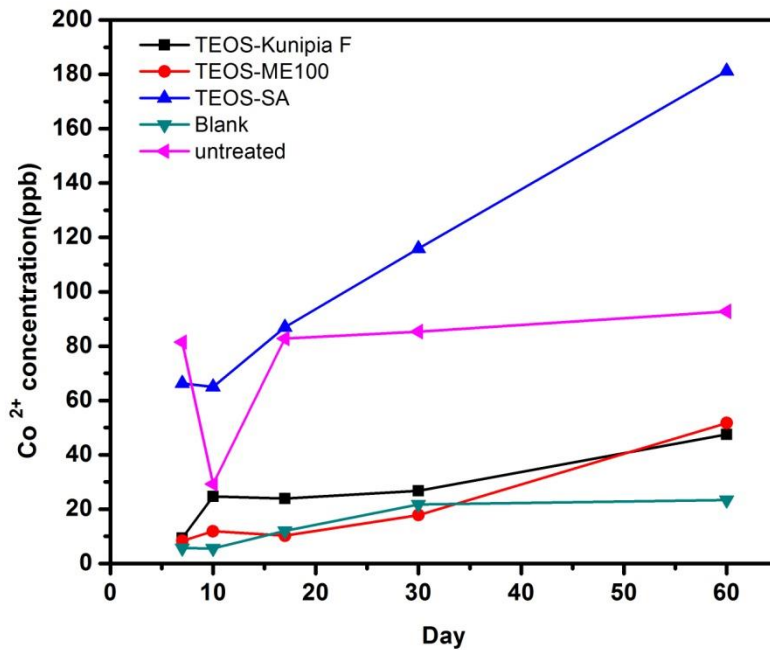


圖 3-15 不同矽膠體改質後無機層材對 Co^{2+} 浸出之影響圖

(三) 矽酸膠/奈米無機層複合材料之結構與性質分析

1. 掃描式電子顯微鏡分析圖(SEM)

圖 3-16 為蒙脫土、人工合成皂土、人工合成氟化雲母，三種不同比表面積無機層材與飽和吸附劑進行溶膠反應後，在放大倍率 5K 下利用 SEM 觀察之結構與表面形態。

從圖 3-16 (a) 和圖 3-16 (b) 中可明顯發現吸附劑表面形成微孔的二氧化矽包覆層，但吸附劑仍具有未完整包覆的表面。

圖 3-16 (c) 和圖 3-16 (d) 可觀察到由人工合成氟化雲母或無添加

無機層材進行膠體化處理後，其飽和吸附劑表面的二氧化矽溶膠包覆性較完整且無龜裂的現象，可進一步的推測 HS-ME100 和 HS-Blank 會有較好阻止模擬核種離子滲出的能力。

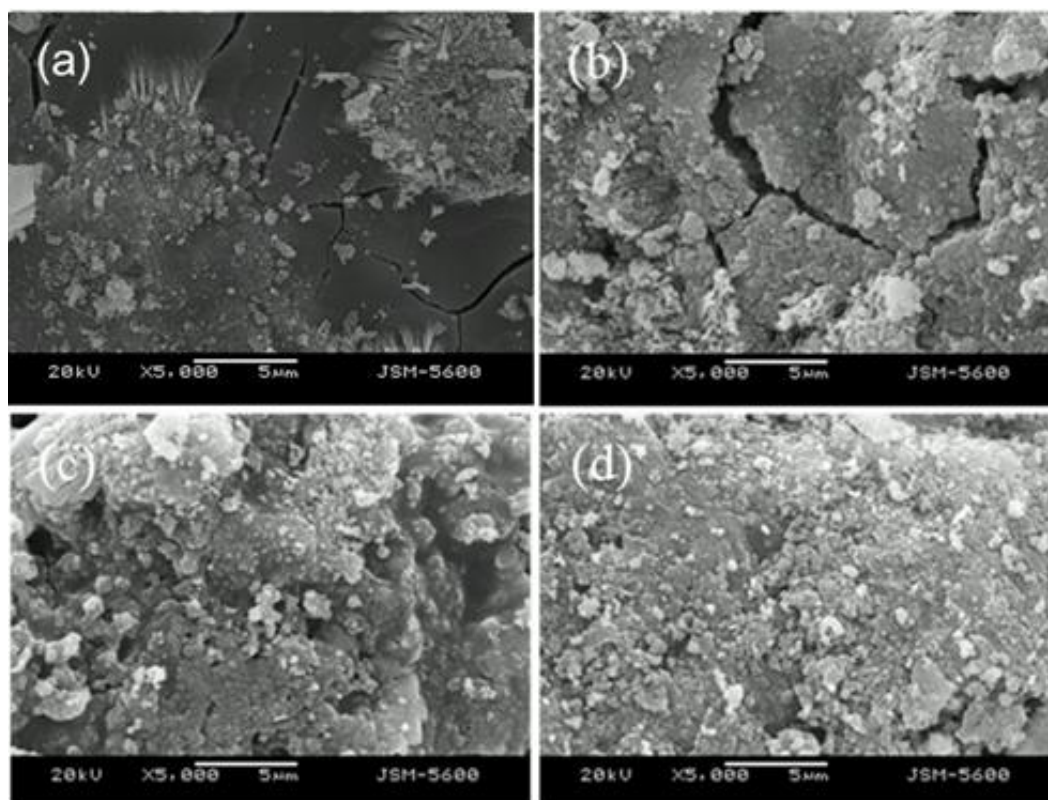


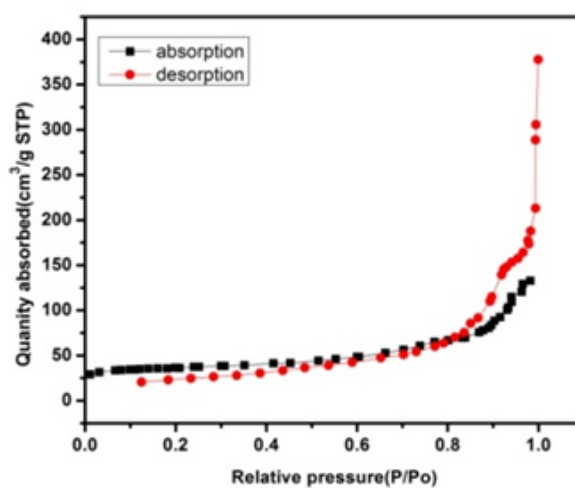
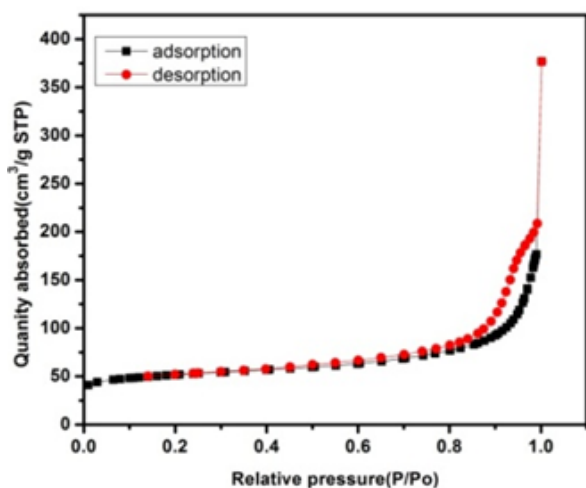
圖 3-16 (a) HS-SA、(b) HS-KF、(c) HS-ME100、(d) HS-Blank

SEM 影像圖

2. 氮氣等溫吸附曲線(ASAP)

圖 3-17 為 untreated、HS-SA、HS-ME100、HS-KF、HS-Blank 不同等氮氣等溫吸/脫附曲線圖。由圖可知皆屬於典型吸附曲線分類中

之第 II 型曲線。此型曲線之特徵在於吸附劑之孔隙大多分佈於中孔隙範圍，或比表面積為中、微孔隙之整體貢獻。其吸附行為在相對低壓 ($P/P_0 < 0.01$) 時於吸附劑表面先形成單層吸附層，因此吸附量較低，伴隨壓力漸升 ($0.1 < P/P_0 < 0.5$) 吸附質與吸附質間作用力之牽引將導致更多吸附層之堆疊，形成多層吸附並將較小孔洞逐漸填滿，當 $P/P_0 > 0.5 \sim 0.8$ 時，於大孔洞內出現毛細冷凝作用，使吸附量急遽驟增。由表 3-4 得知可看出處理過後飽和吸附劑因二氧化矽溶膠封孔之後比表面積減少，但較大孔的結構依然存在因此孔體積和平均半徑增加。



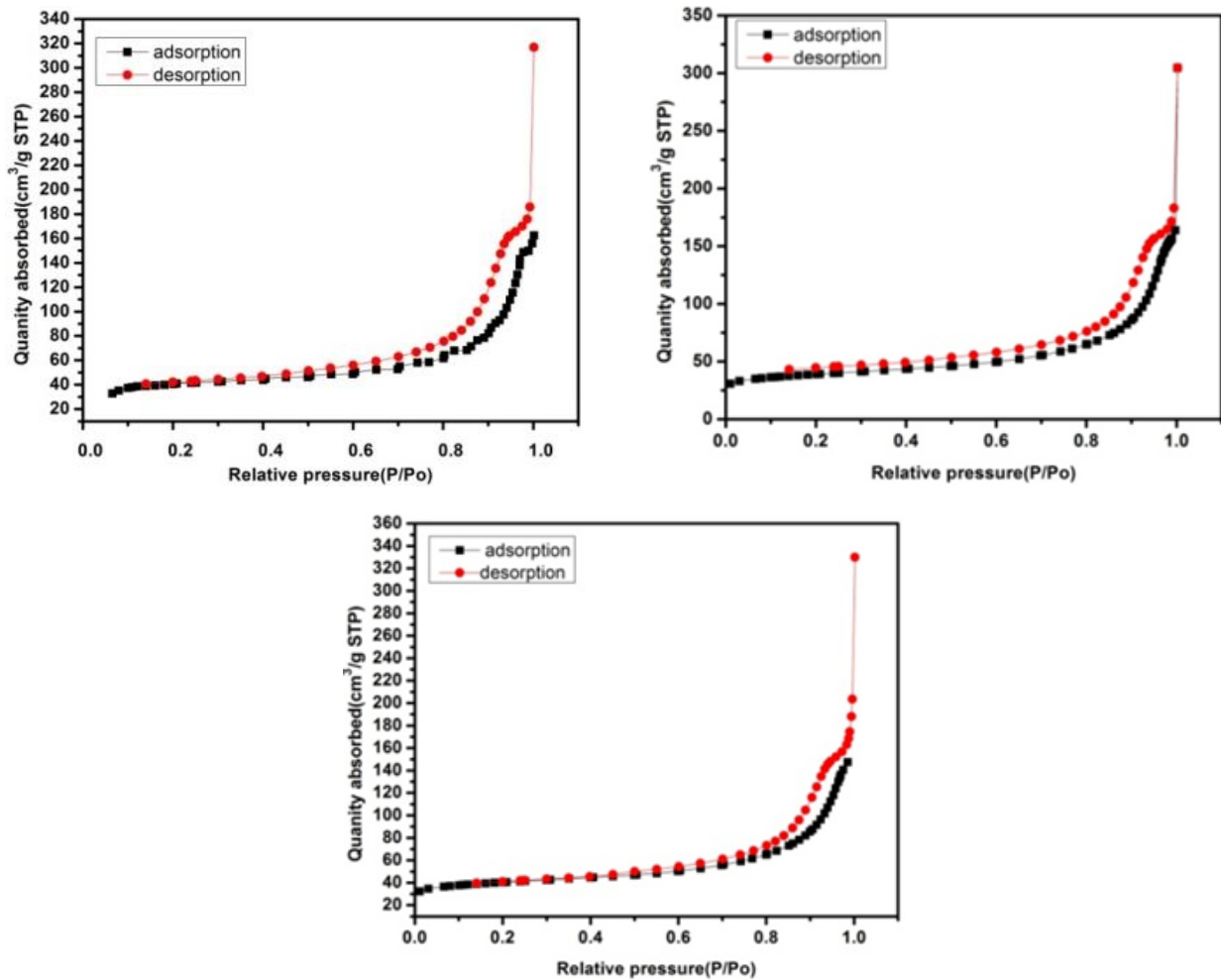


圖 3-17 (a) untreated, (b) HS-SA, (c) HS-ME100, (d) HS-Kunipia F, (e) HS-Blank 等溫吸/脫附曲線圖

表 3-4 不同無機層材進行溶膠反應後之比表面積、孔體積、平均孔徑

樣品	BET 比表面積 (m^2/g)	孔體積 (cm^3/g)	平均孔徑 (nm)
Untreated	179.7179	129.256	12.9256
HS-KF	133.8447	141.759	14.1759
HS-SA	123.6945	133.601	13.3601
HS-ME100	142.0936	142.868	14.2868
HS-Blank	138.0179	136.915	13.6915

(四) 矽酸膠/奈米無機層複合材料之膠體化吸附劑浸出測試

不同無機層材對 Cs^+ 離子浸出量之影響如圖 3-18 所示，由此圖可發現未經過處理的飽和吸附劑 Cs^+ 離子浸出量會隨著天數的增加而上升，在第 30 天達到 3.57 ppm，而由無機層材膠體化反應後的飽和吸附劑其 Cs^+ 浸出量在不同天數下似乎並無太大的變化趨勢，仍維持在 1~2 ppm 之間，其中以人工合成氟化雲母阻止 Cs^+ 離子滲出的效果為最佳，其浸出量約在 1 ppm 上下，較未處理吸附劑的浸出量減少 72%。 Cs^+ 離子在不同無機層材處理後不同天數浸出量數據如表 3-5 所示。

圖 3-19 為不同無機層材對其 Sr^{2+} 離子浸出量之影響圖。結果顯示飽和吸附劑經由膠體化反應後，均有阻止 Sr^{2+} 離子浸出的能力，當溶液中溶質和吸附劑的吸引力大於溶質與溶劑的吸引力時，溶質將會吸附至吸附劑上，吸附過程中物質不改變原來的性質，因此吸附能小(小於 10 Kcal/mole)，被吸附的物質很容易再脫離，為一種可逆反應[9]，因此造成脫附在水溶液中的 Sr^{2+} 離子又吸附回吸附劑中，脫附量隨著天數的增加而減少。 Sr^{2+} 離子在不同無機層材處理後不同天數浸出量數據如表 3-6 所示。

圖 3-20 為不同無機層材對其 Co^{2+} 離子浸出率的影響圖。由圖可知，吸附劑進行膠體化反應後對於阻止 Co^{2+} 離子的脫附量有明顯的效果，尤其是在第 10 天可觀察到未處理飽和吸附劑其脫附量高於處理後飽和吸附劑 90%，圖中可發現無添加層材的封膠效果最佳，在第 30 天的浸出量為 10.74 ppb，由此可知，只利用矽酸鈉溶膠反應也能有效的阻止重金屬離子脫附。 Co^{2+} 離子在不同無機層材處理後不同天數浸出量數據如表 3-7 所示。

表 3-5 Cs^+ 離子不同天數浸出量之比較

Sample day	HS-Kunipia F (ppm)	HS-ME100 (ppm)	HS-SA (ppm)	HS-Blank (ppm)	untreated (ppm)
5	1.73	0.94	1.78	1.66	1.70
10	1.86	0.93	1.95	1.78	2.67
15	2.00	1.01	2.06	1.93	3.37
30	1.99	1.05	2.00	1.97	3.57

表 3-6 Sr²⁺離子不同天數浸出量之比較

Sample day	HS-Kunipia F (ppb)	HS-ME100 (ppb)	HS-SA (ppb)	HS-Blank (ppb)	untreated (ppb)
5	18.27	31.66	22.21	25.31	24.57
10	47.56	9.07	12.88	3.42	75.00
15	6.86	4.08	3.44	3.16	28.88
30	4.72	2.39	2.32	1.54	28.24

表 3-7 Co²⁺離子不同天數浸出量之比較

Sample day	HS-Kunipia F (ppb)	HS-ME100 (ppb)	HS-SA (ppb)	HS-Blank (ppb)	untreated (ppb)
5	14.90	6.19	20.34	3.92	100.30
10	43.33	8.49	28.08	12.24	1841.00
15	38.03	17.93	43.59	10.36	844.40
30	65.12	38.14	62.41	10.74	1046.00

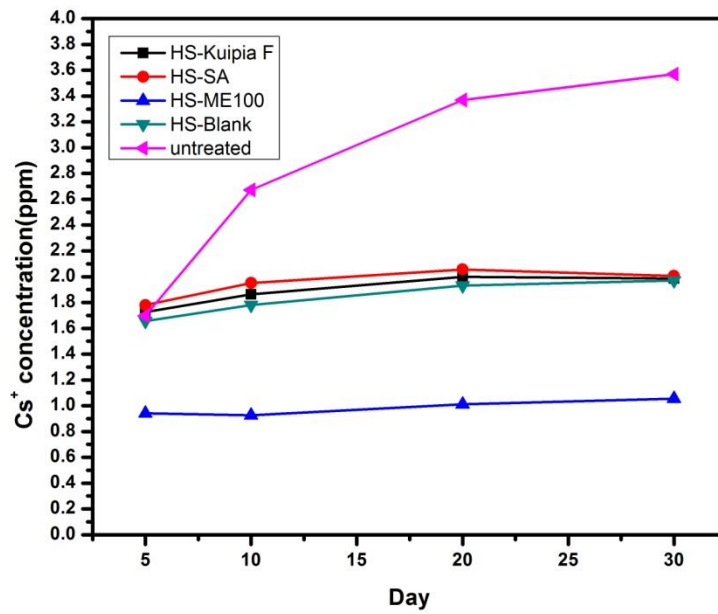


圖 3-18 不同無機層材對 Cs⁺ 離子浸出之影響圖

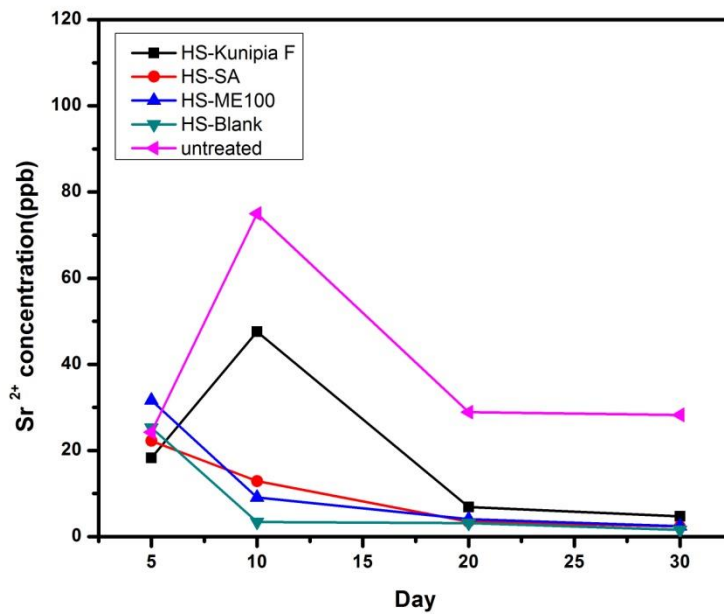


圖 3-19 不同無機層材對 Sr²⁺ 離子浸出之影響圖

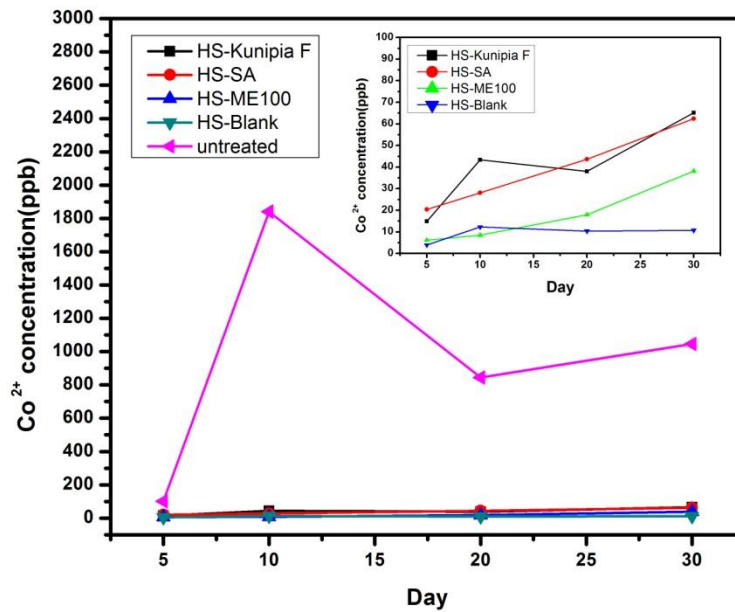


圖 3-20 不同無機層材對 Co^{2+} 離子浸出之影響圖

(五) 不同 pH 環境之影響

在不同模擬核種離子的浸出實驗中，以人工合成氟化雲母具有最好的表面覆蓋性，而使重金屬離子達到最少的浸出量，因此我們以樣品 HS-ME100，來測試不同 pH 環境下其浸出量之影響。

從圖 3-21、圖 3-22 和圖 3-23 可觀察到當 pH 值越大時，溶液中氫氧基離子(OH⁻)濃度增加，與金屬陽離子的庫倫吸引力增加，將吸附劑中的金屬離子吸引釋出，造成浸出量逐漸增加，相反地，pH 值越小時，溶液中氫離子(H⁺)濃度增加，抑制吸附劑中的金屬陽離子脫附浸出。

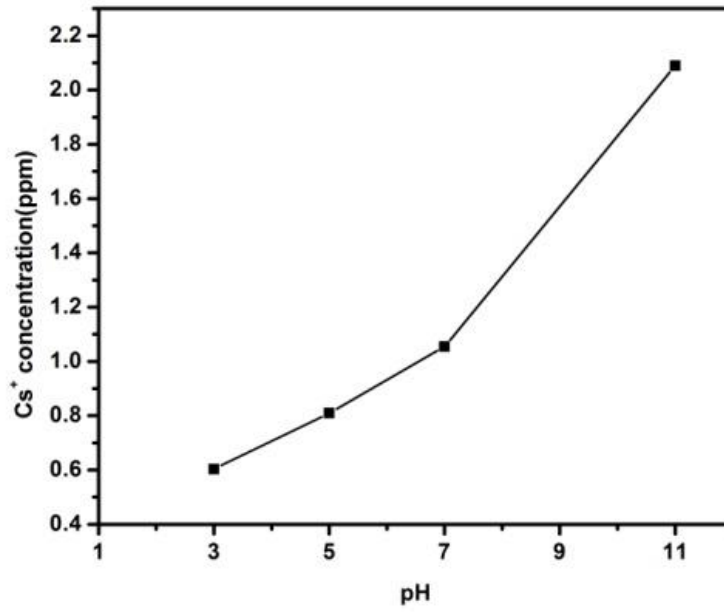


圖 3-21 HS-ME100 在不同 pH 環境下對 Cs⁺ 浸出之影響圖

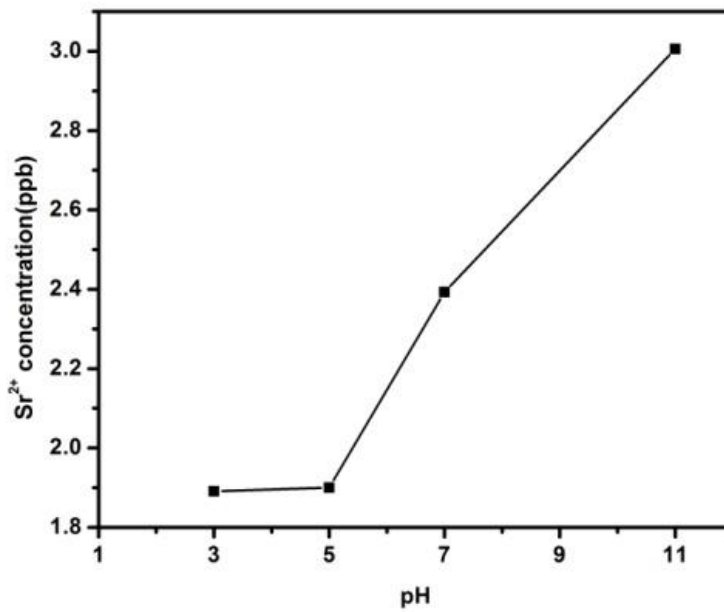


圖 3-22 HS-ME100 在不同 pH 環境下對 Sr²⁺ 浸出之影響圖

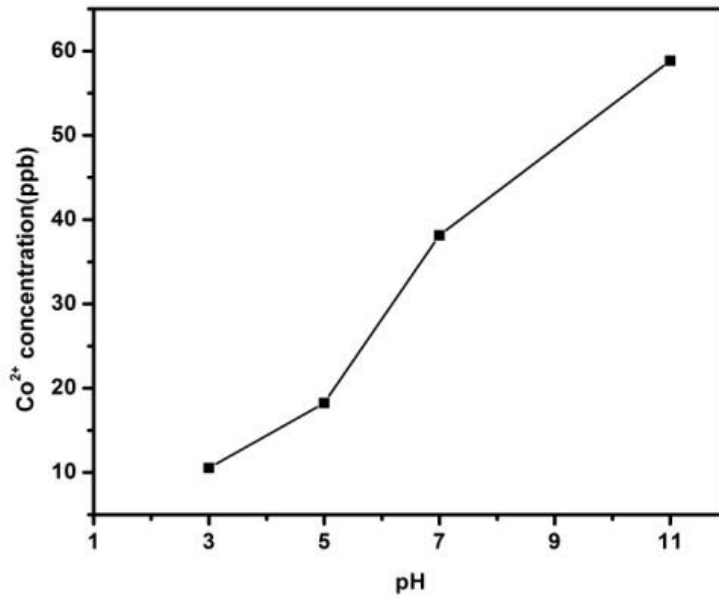


圖 3-23 HS-ME100 在不同 pH 環境下對 Co^{2+} 浸出之影響圖

(六) Zeta 電位圖分析

圖 3-24 為不同 pH 值下 HS-ME100 界面電位點分布圖，從圖可以發現在不同溶液 pH 值環境下，其表面會呈現出不同的帶電特性，結果顯示 HS-ME100 於 pH 3 至 11 時表面均為帶負電，隨著 pH 值增加，負電位越高，易將飽和吸附劑被封存的金屬陽離子吸引釋出，使得金屬陽離子越容易被脫附出來。

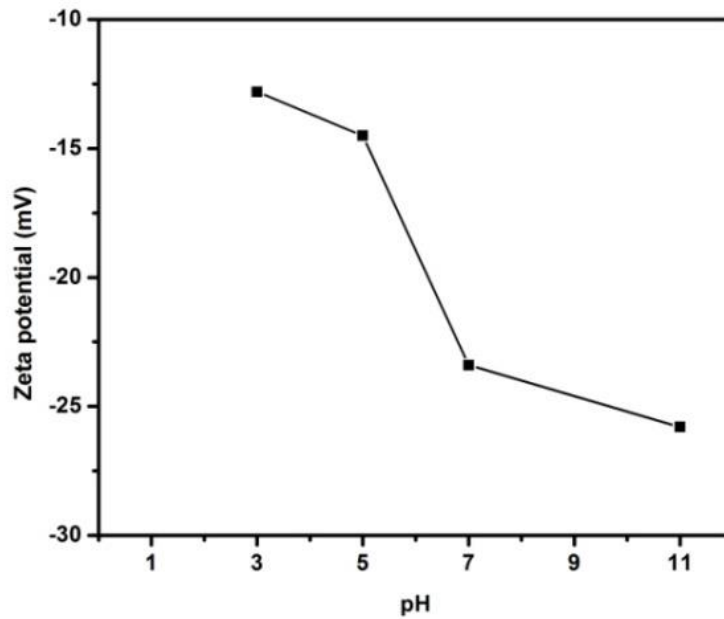


圖 3-24 HS-ME100 在不同 pH 環境下之界面電位分布圖

二、結論

總結以上實驗結果，我們可在 FTIR、XRD、SEM 分析結果中證實蒙脫土、人工合成皂土、人工合成氟化雲母成功改質成二氧化矽奈米無機層材複合材料。在浸出測試實驗中，飽和無機吸附劑藉由奈米無機層材高比表面積的特性，經由膠體化無機聚合封膠後，有效減少 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 的浸出量，離子浸出量均可較未處理者減少達 50% 以上，此研究構想具有實驗預期的成效。經由 SEM 分析，發現人工合成氟化雲母和空白組進行溶膠反應後，其吸附劑表面二氧化矽包覆性

較完整。吸附劑封膠對不同離子浸出量的減低效果，對 Cs^+ 而言，以人工合成氟化雲母封膠具有最好的阻擋效果。對 Sr^{2+} 和 Co^{2+} ，則以人工合成氟化雲母或僅矽酸鈉進行溶膠聚合反應，有較佳的阻擋離子浸出效果。由於無機吸附劑本身為鹼性物質，在水溶液中會釋放出 OH^- ，容易和 Co^{2+} 產生 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉澱，因此其浸出量無法與 Cs^+ 、 Sr^{2+} 進行比較，但從 Cs^+ 、 Sr^{2+} 單一離子比較，可發現其浸出量與離子半徑有關，浸出量大小為 $\text{Cs}^+ \gg \text{Sr}^{2+}$ ，參照離子半徑 ($\text{Cs}^+ = 1.67\text{\AA}$ ， $\text{Sr}^{2+} = 1.18\text{\AA}$)，浸出量隨離子半徑之增加而增加[10]。在不同 pH 環境下的測試中，發現當 pH 值升高時，封膠阻擋模擬核種離子脫附能力越差，亦即在鹼性條件下，不利於離子浸出的封膠效果。此一新穎的奈米無機層材封膠法工藝簡單、成本低，具有連續式原位封膠製程的可行性，亦可使無機吸附劑表面進一步緻密玻璃化，提升阻擋放射性離子滲出的能力。

肆、參考文獻

- [1] E. Erdem , N. Karapinar , R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314
- [2] Hossein Faghihian , Mozghan Iravani , Mohammad Moayed , Mohammad Ghannadi-Maragheh, Preparation of a novel PAN–zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 222 (2013) 41–48
- [3] Priyabrata Pal, Fawzi Banat, Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 18 (2014) 227-236
- [4] A.M. El-Kamash, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 432–445
- [5] 赖振宇，钱觉时，梁攀，环境科学学报，磷酸盐水泥对 ⁹⁰Sr 固化性能的研究
- [6] Tonni Agustiono Kurniawan, Gilbert Y.S. Chan, Wai-Hung Lo, Sandhya Babel, Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83-98
- [7] Bilge Alyüz, Sevil Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 482-488
- [8] M.A. Barakat, Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂–solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (2005) 345-352
- [9] 林澤敏，2012，生物活性碳濾床去除民生放流水有機物，國立中山大學環境

工程研究所碩士論文

[10] 陳弘梅，2010，合成方沸石對 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Sr^{2+} 之吸附研究，國立成功大學資源工程學系碩士論文

伍、附註

成果發表論文

主辦單位	中國礦冶工程學會 103 年年會
日期、地點	103 年 10 月 15 日，國立台北科技大學
論文題目	無機層材/二氧化矽奈米複合材料處理無機吸附劑之探討
作者	張雅雯, 廖建勛
摘要內容	<p>本研究將選用天然蒙脫土(montmorillonite)、人工合成皂土(synthetic saponite)、人工合成氟化雲母(synthetic fluoromica)，三種不同高比表面積奈米無機層材，探討利用溶膠-凝膠法(sol-gel)將二氧化矽合成在不同表面特性奈米無機層材表面改質製程，且比較其基本性質與改質後之間差異，以及其分析鑑定。經由矽膠體改質的奈米無機層材與吸附飽和不同金屬離子(Cs^+、Sr^{2+}、Co^{2+})的無機吸附劑利用矽酸鈉溶液進行膠體化無機聚合反應，使吸附飽和吸附劑達到孔隙封膠的效果，防止重金屬離子滲出，並探討在不同天數下，無機吸附劑吸附離子浸出量的變化趨勢。由 ICP-AES 和 AA 分析結果證實，處理過後飽和吸附劑比未處理吸附劑有明顯阻止重金屬離子滲出的能力，其中以改質後人工合成氟化雲母具有較好的封膠效果，此技術未來若能應用在低放射廢水處理上，應有相當的應用價值。</p> <p>關鍵詞: 無機吸附劑、重金屬離子、蒙脫土、溶膠凝膠法</p>

主辦單位	台灣化學工程學會 2014 化工年會
日期、地點	103 年 12 月 13 日，私立元智大學
論文題目	奈米無機層材對無機吸附劑重金屬脫附之研究
作者	張雅雯, 廖建勛
摘要內容	<p>本研究將選用天然蒙脫土(montmorillonite)、人工合成皂土(synthetic fluoro mica)，人工合成氟化雲母(synthetic saponite)，三種不同高比表面積奈米無機層材，將不同表面特性無機層材與吸附飽和不同重金屬離子(Cs^+、Sr^{2+}、Co^{2+})的無機吸附劑進行膠體化無機聚合反應，藉由奈米無機層材的高表面覆蓋使吸附飽和吸附劑達到孔隙封膠與表面玻璃化的效果，防止重金屬離子滲出，並探討在不同天數下，無機吸附劑吸附離子浸出量的變化趨勢。由 ICP-OES 和 AA 分析結果證實，處理過後飽和吸附劑比未處理吸附劑有明顯阻止重金屬離子滲出的能力，其中以人工合成氟化雲母具有較好的封膠效果，此技術未來若能應用在低放射廢水處理上，應有相當的應用價值。</p> <p>關鍵字：無機吸附劑、重金屬離子、人工合成氟化雲母</p>

SiO₂/clay composites for treatment of spent inorganic sorbents

Chang Ya-Wen, Liao Chien-Shiun, Chuang Li Ching
Department of Chemical Engineering & Materials Science, Yuan-Ze University

Abstract

In this study, we prepared three different inorganic nanosheets, including montmorillonite, synthetic saponite and synthetic fluoro mica. The inorganic nanosheets have high covering area, along with surface vitrification by sol-gel polymerization, which seals pore and absorbent surfaces so as to prevent infiltration of heavy metal ions (Cs⁺, Sr²⁺, Co²⁺). Furthermore, we observe the differences in ion concentration leaching out from the absorbents for various duration times. The results were confirmed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry analysis. It was found that the treated absorbents had a greater capability to prevent heavy metal ions leakage than untreated absorbents. Synthetic fluoro mica, especially, has the greatest effect. The desorption capacity of the heavy metal ions increased with increasing of pH value. We presume that this technique can greatly reduce the leakage of radiation from low-level waste and benefit to the treatment of radiation waste.