

行政院原子能委員會核能研究所

委託研究計畫研究報告

放射性離子吸附動力及操作程序最佳化之研究

Designing Optimal Adsorption Kinetics and Processes for Radioactive Ion

計畫編號：1012001INER064

受委託機構(關)：財團法人成大研究發展基金會

計畫主持人：黃耀輝

連絡電話：06-2757575-62681-214

E-mail address：yhuang@mail.ncku.edu.tw

核研所聯絡人員：黃君平

報告日期：101年12月05日

## 目 錄

中文摘要.....	1
ABSTRACT .....	2
壹、 計畫緣起與目的.....	3
一、 活性碳.....	3
二、 天然礦物.....	4
三、 沸石.....	5
四、 鈦酸系列.....	6
五、 氰化亞鐵系列.....	7
六、 金屬氧化物.....	8
貳、 研究方法與過程.....	10
一、 實驗方法.....	10
(一) 批次吸附實驗.....	10
(二) 連續式填充管柱吸附實驗.....	11
二、 詳細實驗步驟.....	12
(一) 批次吸附實驗.....	12
(二) 脫附實驗.....	13
(三) 等溫吸附曲線.....	13
(四) 不同溫度、密閉系統下的等溫吸附曲線.....	13
(五) 連續式固定床實驗(BT1).....	14

(六) 連續式固定床實驗(GT-Z <sub>B</sub> 、GT-Z <sub>W</sub> ).....	14
參、 主要發現與結論.....	15
一、 發現.....	15
(一) 吸附材的篩選.....	15
(二) 吸附曲線-(S <sub>r</sub> ).....	16
(三) 粒徑及 pH 對 BT1 吸附的影響.....	18
(四) 吸脫附實驗.....	22
(五) BT1 的吸附動力學.....	23
(六) BT1 吸附鋁的熱力學參數.....	25
(七) 吸附曲線-(C <sub>s</sub> ).....	28
(八) 等溫吸附曲線.....	29
(九) 連續式填充管柱實驗.....	33
二、 結論.....	36
肆、 參考文獻.....	39

## 中文摘要

本研究選用吸附技術來處理水中的鋇及銻，使用的吸附材有鐵氧化物 BT1、沸石 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>，及 AC-5BZ。經過批次吸附測試，發現初始濃度為 10 ppm 時，GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 對鋇和銻皆有卓越的效果，而 AC-5BZ 僅對銻有吸附能力，在鹼性環境下鐵氧化物 BT1 僅能吸附鋇。除了求出 BT1 吸附材的動學及熱力學參數外，也利用 Langmuir model 求出 BT1、GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 對鋇的最大吸附量為 20.98、30.49、35.34 mg/g；AC-5BZ、GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 對銻的最大吸附量為 51.28、32.05、45.66 mg/g。而在固定床吸附鋇的實驗中，當流速為 9.5 cm/min，進料鋇濃度為 8.5 ppm 時，BT1、GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 吸附床分別經過 1400、1550、1668 個床後達到進料濃度十分之一的突破點。

## **Abstract**

This work investigated the adsorptive removal of strontium and cesium ions from aqueous solutions using iron oxide BT1, zeolite GT-Z<sub>B</sub>, GT-Z<sub>W</sub>, and AC-5BZ. The experimental results showed that GT-Z<sub>B</sub> and GT-Z<sub>W</sub> could yield high adsorption efficiency on both Sr and Cs, AC-5BZ could only adsorb Cs, and BT1 could only adsorb Sr in the alkaline condition. Kinetic and thermodynamic parameters of BT1 were investigated. Equilibrium data were fitted by Langmuir model, and hence the maximum adsorption capacities of BT1, GT-Z<sub>B</sub> and GT-Z<sub>W</sub> for Sr ion were found to be 20.98, 30.49 and 35.34 mg/g, respectively. On the other hand, the maximum adsorption capacities of AC-5BZ, GT-Z<sub>B</sub> and GT-Z<sub>W</sub> for Cs were 51.28, 32.05 and 45.66 mg/g, respectively. Fixed bed adsorption experiment using BT1, GT-Z<sub>B</sub> and GT-Z<sub>W</sub> to adsorb Sr were also tested at 9.5 cm/min. The break points for BT1, GT-Z<sub>B</sub> and GT-Z<sub>W</sub> were about 1400, 1550 and 1668 bed volumes, respectively.

## 壹、計畫緣起與目的

於核能工業中，核反應後產生的<sup>90</sup>Sr及<sup>137</sup>Cs是最被關注的放射性核種，此二放射性核種是由核能反應中，核裂變(nuclear fission)後所產生的產物，在中壽命核分裂原料(Medium-lived fission products)中，<sup>137</sup>Cs及<sup>90</sup>Sr的產率分別以6.337%、4.505%高居1、2名。<sup>90</sup>Sr經歷β衰變，放出54.6萬電子伏特(eV)的能量後，產生核衰變後的產物-<sup>90</sup>Y;其半衰期約28.9年。<sup>137</sup>Cs則會產生β和γ衰變，其半衰期亦長達30.17年，經過衰變後會產生不穩定的<sup>137m</sup>Ba。

在既有的文獻中顯示，以吸附處理放射性污染的廢水是一項常見的技術，且已有許多吸附材被研究對銻、銻有一定的處理效果。相較於有機吸附材，無機類的吸附材或離子交換樹脂具有高耐熱性、高輻射抗性、且性質穩定不易分解。以吸附材的角度來分類，常用於吸附銻、銻的無機吸附材大致分為活性碳、天然礦物、沸石、鈦酸系列(titanate)、氰化亞鐵系列(Ferrocyanide)、金屬氧化物(metal oxide)。

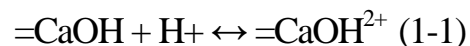
### 一、 活性碳

S. Chegrouche 等人[1]對Merck所販售的活性碳進行測試，銻的起始濃度10、100、200 ppm，針對粒徑、pH、溫度等變因進行研究，並求得此系統之熱力學常數及動力參數；活性碳吸附較符合一階反應力式，且最大吸附量可達44 mg/g，但吸附速率會隨溫度上升而下降。

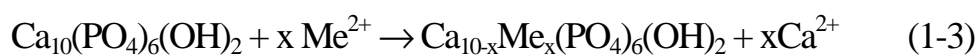
## 二、天然礦物

以天然礦物作為吸附材的研究中，G. R. Bochkarev 和 G. I. Pushkareva [2]使用天然及改質後的水鎂石 (brucite) 來吸附鋇，透過 IR 及 X-ray phase analysis 發現吸附在水鎂石表面的鋇，是以碳酸鋇 ( $\text{SrCO}_3$ ) 的型態被吸附在水鎂石的表面，且於  $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  加熱改質後的水鎂石可增進 2 倍以上的鋇交換容量。

O. Roskopfova 等人[3]自行合成羥基磷灰石(Hydroxyapatite, HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )對鋇進行吸附，且探討不同的方式合成出來的羥基磷灰石的吸附效果，並整理了吸附的機制:在低 pH 溶液狀態下羥基磷灰石的表面以  $\equiv\text{CaOH}_2^+$  及  $\equiv\text{POH}$  為主，因此表面帶正電；反之若是在高 pH 溶液狀態下羥基磷灰石的表面會以  $\equiv\text{CaOH}$  及  $\equiv\text{PO}^-$  為主，使得表面帶負電荷，有利帶正電的鋇離子吸附。



而在  $\text{pH} > 9.3$  時，空氣中的二氧化碳亦會溶入溶液並使得羥基磷灰石的表面產生  $\equiv\text{CaCO}_3^-$  及  $\equiv\text{HPO}_4\text{CaCO}_3^-$ ，二氧化碳的溶入仍使表面帶負電荷，所以鋇離子在較高 pH 的溶液中，可以有效地被羥基磷灰石所吸附。此外，除了表面電荷外，被吸附在表面的二價離子可經由擴散和鈣離子交換，所以羥基磷灰石的良好去除率是離子交換和吸附一同貢獻的。



C. A. Papachristodoulou [4]等人使用蒙脫石(montmorillonite)對鋇進行吸附，發現若將蒙脫石以有機酸改質，可以蒙脫石增加對鋇的交換容量；使用草酸改質的蒙脫石，增加的交換容量大於馬來酸、檸檬酸、醋酸改質的蒙脫石。

### 三、沸石

A.M. El-Kamash [5]將 zeolite A 吸附鋇、銻的系統，進行一系列的熱力學參數、動力學模式的批次研究，zeolite A 於常溫下對鋇、銻的最大吸附量分別為 303 mg/g、207.47 mg/g。除此之外，作者亦進行連續式的實驗，探討床高、流速、初始濃度對突破曲線的影響。

同樣使用 zeolite A 做吸附材，K. M. Abd El-Rahman 等人 [6] 分別研究 zeolite A 對  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cs^{+}$  的吸附能力。研究發現在 pH 8 下會有最好的吸附效果，且若以最大吸附量來看， $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cs^{+}$ 。

而 P. K. Sinha 等人[7]研究 4 種不同沸石 13X、4A、AR-1、ZSM-5 對銻的吸附能力，並實際使用核電廠產生的汗水加以測試。若以分配係數為吸附能力的指標，13X 及 4A 在批次實驗中展現較佳的吸附容量，但於實廠的應用中 AR-1 的表現相對亮眼。然而，作者也在實廠汗水的實驗中發現，4 種沸石對銻的吸附能力和汗水中的溶解固體(dissolved solids)有很大的相關，若廢水中含有過多的溶解固體，會大大降低吸附的效果。



#### 四、 鈦酸系列

鈦酸鹽處理放射性核種有許多優勢，可運用於廣泛的 pH 值，而且在有競爭離子下也有不錯的選擇性。R. Harjula 等人[8]使用被鈦酸鹽披覆的沸石進行銫的吸附研究；而 Shabana[9]則使用水合二氧化鈦( $\text{TiO}_2 \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ )進行銥、銫的吸附，且發現水合二氧化鈦吸附銫，隨 pH 的表現出 bifunctional 陽離子交換的特性。

L. N. Oji 等人[10]為了解決一般鈦酸鹽用於填充床上產生的熱輻解和填充體積被堵塞的問題，所以將鈦酸鹽成膜於 PE、PTFE 和 cellulose 上來改善。以 cellulose-based CST(crystalline silicotitanate)去除  $^{133}\text{Cs}$  可達到超過 90% 的去除率；以 cellulose-based MST(monosodium titanate)去除  $^{88}\text{Sr}$  可達至 95%，但在鹽度高的溶液中去除效率相對較差。

用 PE-based CST-MST 去除  $^{88}\text{Sr}$  和  $^{133}\text{Cs}$  可超過 99%，而其 DF(decontamination factor)分別為 41333、4865。在含鹽溶液中用 PE-based CST-MST， $^{88}\text{Sr}$  仍然有 97% 的去除率、DF=34， $^{133}\text{Cs}$  有 88%、DF=8.33。

在含鹽溶液中 MST-PTFE 親和力比 MST-PE 高，但 MST 對  $^{133}\text{Cs}$  沒有親和力，顯現 MST 具高選擇性。在含鹽溶液中，CST-PTFE 比 CST-PE 有較高的親和力，但 CST 對  $^{133}\text{Cs}$  和  $^{88}\text{Sr}$  都有親和力，由此可知 CST 較無選擇性。

R. Harjula 等人[10]使用主成分為 hexacyanoferrate 的 CsTreat<sup>®</sup> 及以二氧化鈦製造的 SrTreat<sup>®</sup> 分別吸附銫及銥。於實驗室中配置的模擬廢水進行實

驗，結果顯示 SrTreat<sup>®</sup> 去除效果(DF)會隨 pH 上升而增加，而 CsTreat<sup>®</sup> 在 pH 1~13 間都有良好效果；但在實廠的測試中，兩者在 pH9~10 附近會有最佳的去除效果。此外，此研究發現，吸附床連續操作(24hr /天)的效果沒有間歇式操作(3~5hr/天)來得好。

R. Yavari 等人[11]自製不同比例的鈦鉬酸鹽(TMP)，發現對鋇、銫皆有吸附效果，且吸附的  $K_d$  值會隨著氫離子及鈉離子的濃度下降而上升。而無論在批次或固定床實驗，吸附銫、鋇時分別以 TMP-21、TMP-11 最具吸附能力。

## 五、 氰化亞鐵系列

V. V. Milyutin 等人[12]於 KNiFC (nickel potassium ferrocyanide)對 <sup>137</sup>Cs 的吸附實驗中發現，純的 KNiFC 吸附材雖然對 <sup>137</sup>Cs 有效，但若在礦物表面披覆一層 KNiFC 其  $K_d$  值可增加數倍至數十倍；而直接拿礦物擔體做測試顯示礦物擔體的  $K_d$  遠小於有披覆 KNiFC 的擔體。

Ali Mardan 等人[13]利用 KCoFC (potassium cobalt hexacyanoferrate)進行吸附銫的測試也發現在披覆在多孔 SiO<sub>2</sub> 上的 KCoFC 其  $K_d$  值較純的 KCoFC 要高上 1.6 倍。且在和陽離子競爭的研究顯示，微量的 K<sup>+</sup> (0.001~0.01M)可使吸附銫有最佳的效果，但當 K<sup>+</sup>濃度大於 0.01M、Na<sup>+</sup>濃度>1M，都會使  $K_d$  明顯下降。

Kamenik, J. 和 F. Šebesta[14] 將市售的 CsTreat<sup>®</sup>、CST、ZrP (Zirconiumphosphate) 及自製的一系列氰化亞鐵和鎳、鈷的鈉、鉀鹽 (NaNiFC、NaCoFC、KNiFC、KCoFC) 做比較。若以對銫的分配係數來看，在模擬的含鹽廢水中，氰化亞鐵鹽有顯著的吸附效果，其中又以鉀鹽效果最好。在連續式的實驗中，由 KNiFC 和 PAN 製成的 KNiFC-PAN 顆粒有最大交換容量。

## 六、 金屬氧化物

Armin D. Ebner 等人[15] 自製磁鐵礦、磁鐵礦和 SiO<sub>2</sub> 的複合材料作為吸附銻、銫、鈷的磁性吸附材。磁鐵礦和 SiO<sub>2</sub> 的吸附容量普遍較純的磁鐵礦要大，且鈷、銻、銫皆會隨 pH 上升而提升吸附容量，但無論是哪一種吸附材，相同條件下，吸附容量鈷>銻>銫。

T.P. Valsala 等人[16] 研究在 PMMA 上披覆二氧化錳 (hydrous manganese dioxide) 作為除銻的吸附材，此吸附材目標在去除銻濃度約 20 ppm 的低放射性的輻射污水 (low-level radioactive liquid waste ; LLW)，研究顯示，在 pH4~10 的區間內都有很高的銻去除率，且作者建議可在吸附後的吸附材可加入一些 methyl methacrylate 單體，在低輻射作用下會形成具機械強度又不易洩漏的 monolithic polymer form。

台灣研究用反應器 (Taiwan Research Reactor, TRR) 燃料池共約 926 m<sup>3</sup> 的池水，遭 <sup>90</sup>Sr、<sup>137</sup>Cs 等放射性核種污染 (如圖 1.1 所示)，為有效去除水

中的  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  等放射性核種。本計畫透過無活度之模擬廢水，利用各種不同種類吸附材，包括沸石、鐵氧化物、磷酸氫鈣、磷酸氫鉍，探討去除 Sr、Cs 的效率；並以篩選之吸附材進行連續式填充管柱吸附實驗，取得固定床的吸附動力學與平衡參數，以期可將此研究成果應用到 TRR 池水之處理。

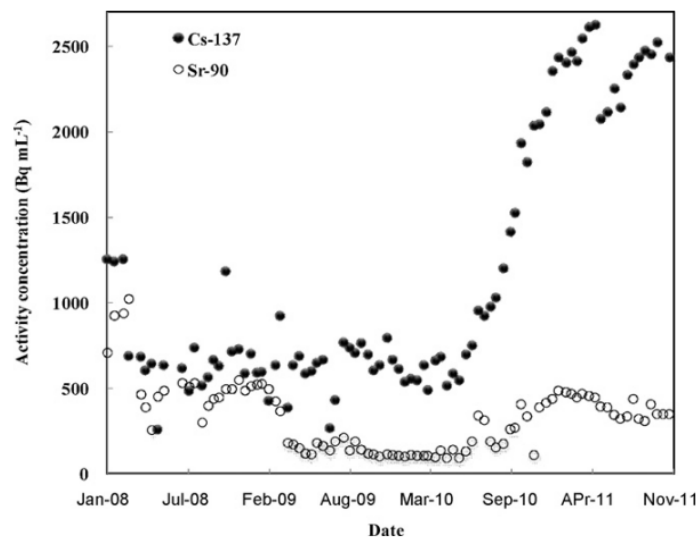


圖 2-1 於 2008~2011 年間，TRR 燃料池中  $^{137}\text{Cs}$  及  $^{90}\text{Sr}$  的活度濃度變化[17]

## 貳、 研究方法與過程

### 一、 實驗方法

實驗的規劃及流程圖如圖 2.1 所示，選用的吸附材包括鐵氧化物 BT1、 $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{BaHPO}_4$ 、沸石 GT-Z<sub>w</sub>、GT-Z<sub>B</sub>，及 AC-5BZ、AC-5B。簡單將實驗分為批次吸附及連續式填充管柱兩部分，以期從批次實驗中獲得吸附材的基本性質，作為連續式操作的重要依據。

#### (一) 批次吸附實驗

批次吸附實驗將以銻離子( $\text{Sr}^{2+}$ )及銫離子( $\text{Cs}^+$ )作為研究對象。在固定 5 克的吸附材下(5 g/L)，用燒杯裝載 1 L、10 ppm 的模擬 Sr、Cs 溶液，在 100 rpm 轉速下進行吸附實驗。本實驗就溶液 pH 及吸附材粒徑等變因做研究，探討不同吸附材對銻、銫的吸附曲線，並以此作為篩選吸附材的參考依據。實驗的數據將用一階及二階動力學模式趨近，藉此求得吸附的速率常數。

除了動力學參數外，亦進行等溫吸附曲線(adsorption isotherm)的實驗以了解吸附材於不同的平衡濃度下，銻、銫的固、液分配狀態，並求得每種吸附材的最大吸附量。

溫度對吸附反應的影響也會在實驗中驗證，藉由改變不同的溫度所求得的速率常數及平衡常數，可分別求得吸附反應的活化能( $E_a$ )及熱力學參數( $\Delta G$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta H$ )。

## (二) 連續式填充管柱吸附實驗

本部分實驗，根據吸附材的粒徑大小選擇適合管柱，以進料濃度的 1/10 當作突破點(break point)，將吸附材填充後開始連續進料，獲得不同操作條件下的突破點及突破曲線，並用 LUB (length of unused bed)的概念來表示吸附材的使用率。

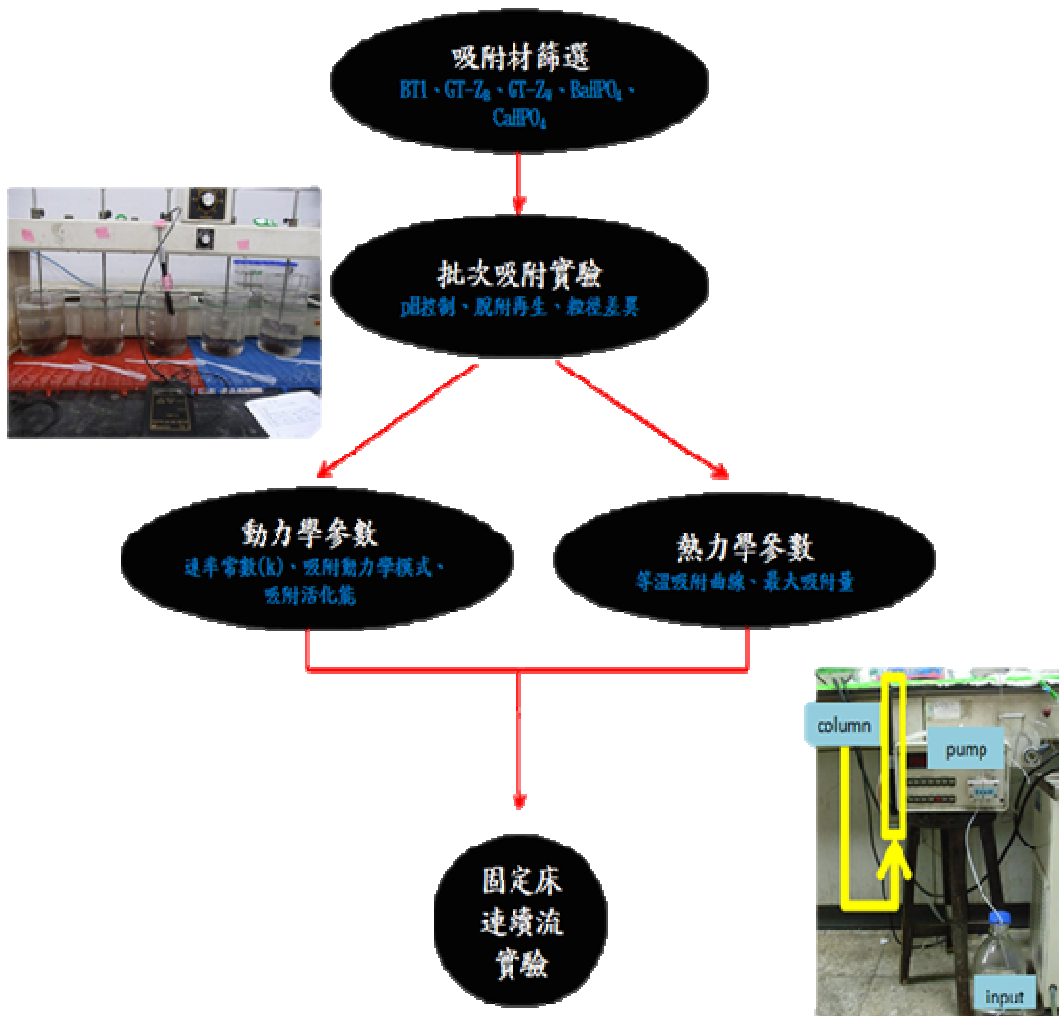


圖 2-1 吸附實驗流程圖

## 二、 詳細實驗步驟

### (一) 批次吸附實驗

1. 用氯化鋇 ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氯化銫 ( $\text{CsCl}$ )，分別配置 10 ppm、1 L 的鋇、銫溶液置入燒杯中。
2. 將燒杯放置於瓶杯試驗機 (Jar test，圖 2-2(a)) 中，調整 pH，並以 100 rpm 攪拌。



圖 2-2(a) Jar test 吸附反應裝置 (b) 不同溫度下的恆溫水槽裝置

3. 將吸附材置入燒杯中，開始計時，隨時間取約 4 ml 樣品，樣品經 ICP-OES 的分析後，可推得吸附曲線。
4. 選擇 3 種不同的溫度，於恆溫水槽(圖 2-2 (b))中進行並重複 1~3 步驟求得不同溫度下的吸附曲線。

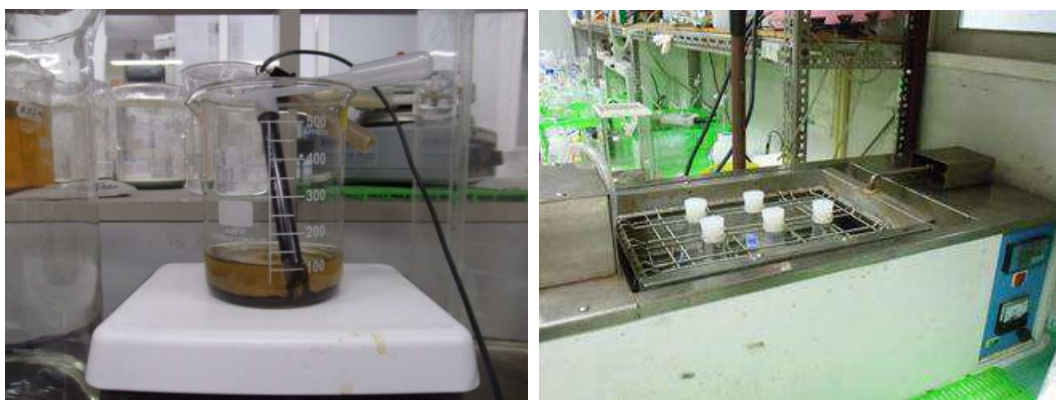


圖 2-3(a) 濃縮脫附實驗裝置 (b) 密閉系統之等溫吸附曲線裝置

## (二) 脫附實驗

1. 將吸附後的吸附材從溶液中取出，並加入 100 ml 的純水。
2. 維持 pH 在脫附條件，並用磁攪拌子攪拌溶液(圖 2-3(a))。
3. 隨時間取樣測得溶液中釋放的鋁濃度。

## (三) 等溫吸附曲線

1. 配置不同濃度的 1 L 鋁、鉍溶液置於瓶杯試驗機中。(圖 2-1(a))
2. 置入吸附材反應 24 小時後取樣進行檢測。
3. 將吸附量對平衡濃度作圖即可求得等溫吸附曲線。

## (四) 不同溫度、密閉系統下的等溫吸附曲線

1. 配置不同濃度的 200 ml 鋁溶液置於錐形瓶內。
2. 將錐形瓶放置於恆溫震盪槽中(圖 2-3(b))，設定溫度並以 150 rpm 震盪 2 小時，以使溶液達到設定的溫度。
3. 置入 1 g 吸附材，反應 24 小時後取樣檢測，期間監控 pH 於設定範圍內。
4. 將吸附量對平衡濃度作圖即可求得等溫吸附曲線。



圖 2-4 (a) 使用 0.46x25 cm 管柱的連續流裝置 (b) 使用 2x40 cm 管柱的連續流裝置



#### (五)連續式固定床實驗(BT1)

1. 配置鋇溶液於血清瓶中當作進料，並調整 pH 至 10.6~10.7 間，並於溶液中曝氮氣防止二氧化碳的干擾(圖 2-4(a))。
2. 在直徑 0.46 cm，高 25 cm 的管柱中填入 5g 的吸附材(BT1)。
3. 隨不同床數取樣，每次約取 3 ml 出流水，經由 ICP-OES 偵測鋇的濃度，並以此畫出突破曲線。

#### (六)連續式固定床實驗(GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>)

1. 配置含有鋇、銻的雙成分溶液做為進料，進料處不控制 pH 值。
2. 在直徑 2 cm 的管柱中填入 80 g 的吸附材，此時 GT-Z<sub>B</sub> 及 GT-Z<sub>W</sub> 的床高分別為 38.5、40 cm(圖 2-4(b))。
3. 從上方出流處取約 10 ml 出流水，用 ICP-OES 偵測鋇的濃度。

## 參、 主要發現與結論

### 一、 發現

#### (一) 吸附材的篩選

鐵氧化物在吸附陰、陽離子有很好的功效，而本實驗室選用 Fenton-FBC 實廠產生的副產物 BT1(主成分為  $\alpha$ -FeOOH 的鐵氧化物)當作吸附材進行測試。除此之外，亦有研究指出[3]，羥基磷灰石(hydroxyapatite,HA)對鋇吸附亦有一定的效果，因此，本實驗室從光電廠排放的磷酸廢液，經由流體化床反應器自製磷酸氫鈣( $\text{CaHPO}_4$ )及磷酸氫鋇( $\text{BaHPO}_4$ )顆粒作為吸附材，分別測試其吸附效果。

除了本實驗室擁有的吸附材外，核能所亦準備了三種主成分為鋁矽酸鈉的吸附材供我們做相關的研究，分別為 GT-Z<sub>B</sub> 及 GT-Z<sub>W</sub> 及 AC-5BZ(圖 3-1)。

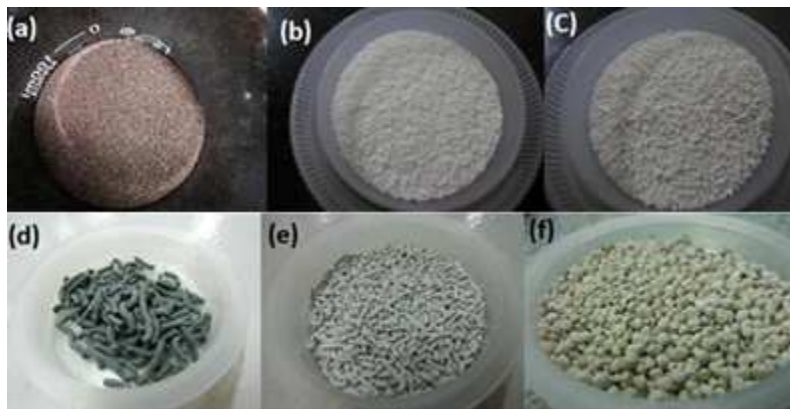


圖 3-1 本實驗所用的不同吸附材外觀 (a) BT1 (b)  $\text{BaHPO}_4$  (c)  $\text{CaHPO}_4$  (d) GT-Z<sub>B</sub> (e) GT-Z<sub>W</sub> (f) AC-5BZ

## (二) 吸附曲線-(Sr)

在鋇的吸附實驗中，將配好的 1L、10 ppm 鋇溶液置入燒杯中，BT1、 $\text{BaHPO}_4$ 、 $\text{CaHPO}_4$  皆控制在 pH 11.4 的環境下進行鋇吸附，而 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>、AC-5B、AC-5BZ 皆不控制 pH，僅觀察溶液的 pH 變化。吸附反應間溶液中鋇濃度隨時間的變化如圖 3-2 所示。

### 1. $\text{CaHPO}_4$ 、 $\text{BaHPO}_4$

從吸附曲線中(圖 3-2)可以得知， $\text{BaHPO}_4$  和  $\text{CaHPO}_4$  有一定的吸附效果，且  $\text{CaHPO}_4$  的吸附效果比  $\text{BaHPO}_4$  好。此一現象可從  $\text{BaHPO}_4$ 、 $\text{SrHPO}_4$ 、 $\text{CaHPO}_4$  的  $K_{sp}$  找到關聯。

如表 3.1[18]所示，2A 族元素的磷酸系列化合物，若金屬的原子量越大，其  $K_{sp}$  有越小的趨勢；而  $K_{sp}$  越小，其溶解度越低，因此當有其他 2A 金屬離子存在時，具較高溶解度的金屬離子會存在於溶液中，而溶解度較低的金屬離子會沉澱使在溶液中的量維持  $K_{sp}$  的乘積，此一現象相當於低溶解度的金屬離子和高溶解度的離子進行離子交換。所以當吸附材為  $\text{BaHPO}_4$  時，僅僅進行吸附反應，而  $\text{CaHPO}_4$  為吸附材時，除了吸附外，還有離子交換的反應，因為相較於鋇，鈣的磷酸鹽  $K_{sp}$  較高，吸附和離子交換的加乘效果使  $\text{CaHPO}_4$  的除鋇效果比  $\text{BaHPO}_4$  好。

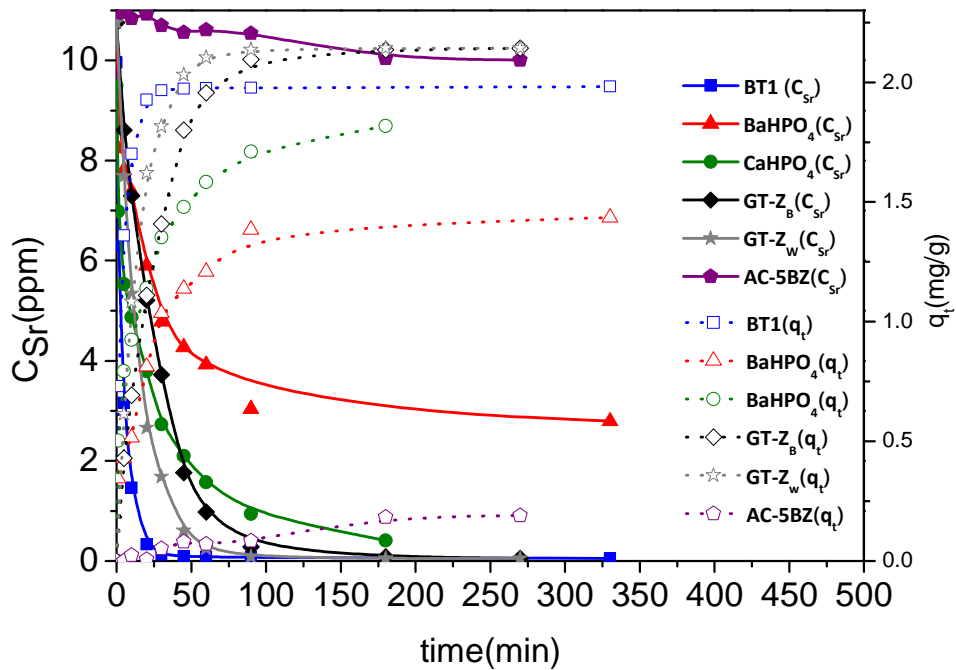


圖 3-2 不同吸附材在 Sr=10 ppm 的吸附動力曲線

表 3.1 2A 族磷酸鹽的溶解度積( $K_{sp}$ )[18]

	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrHPO}_4$	$\text{BaHPO}_4$
$K_{sp}(\text{M}^2)$	$2.63 \times 10^{-7}$	$1.07 \times 10^{-7}$	$3.47 \times 10^{-8}$

## 2. GT-Z<sub>W</sub>、GT-Z<sub>B</sub>、AC-5BZ

而 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 在吸附鋇皆有顯著的效果。GT-Z<sub>W</sub> 及 GT-Z<sub>B</sub> 分別在 90 分和 180 分時達到 99 % 以上的鋇去除率；相較下，AC-5BZ 卻無法有效將鋇從溶液中去除，即使吸附 1 天，去除率也不到 10 %。

GT 系列吸附材在除鋇方面有不錯的效果，但也有其不足之處，GT-Z<sub>B</sub> 及 GT-Z<sub>W</sub> 在反應時，溶液會逐漸變濁(如圖 3-3)；為預防於實廠發生此狀況，造成後續處理不便，用於吸附的 GT 系列吸附材，應先連續進清水洗去夾帶於吸附材內的微小粉粒，再進行吸附的實驗。



圖 3-3 吸附鋁實驗進行一天後，溶液的濁度改變，由左至右分別為 GT-Z<sub>w</sub>、AC-5BZ 及 GT-Z<sub>B</sub>

### 3. BT1

當溶液 pH 控制在 11.4，BT1 即可於開始反應後 45 分，達到 99% 以上的鋁去除率。雖然 BT1 對鋁的吸附動力曲線是所有吸附材中最快的，但此結果建立在溶液的 pH 維持在高鹼度環境下。因此，了解溶液在不同 pH 下，會如何影響 BT1 對鋁的吸附，是接下來的實驗目標。

#### (三) 粒徑及 pH 對 BT1 吸附的影響

我們對 BT1 吸附材的粒徑大小是否對吸附造成影響做了些探討，結果如圖 3-4 所示，粒徑範圍在 0.125 ~ 0.25 mm 的 BT 相對於範圍在 1 ~ 1.4 mm 的 BT1 有著更快的吸附速率。雖然吸附速率雖有差異，但只要操作在相同條件下(觸媒量、pH、轉速)，達到最後的熱力學平衡狀態時，即便粒徑不同，亦有相同的去除率。

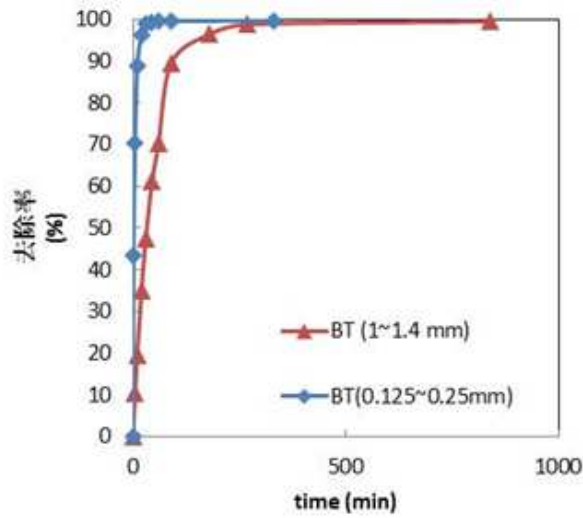


圖 3-4 在 1L、10ppm 鋇溶液中，測試不同粒徑範圍的 BT1 對去除效果的影響

pH 對鐵氧化物吸附行為有很直接的影響，因此，針對不同的 pH 做吸附實驗，可如圖 3-5 得到去除率和時間的關係。此結果顯示 BT1 對鋇的吸附速率和 pH 有很大的相關，溶液的 pH 越高，鋇的吸附就會越快。

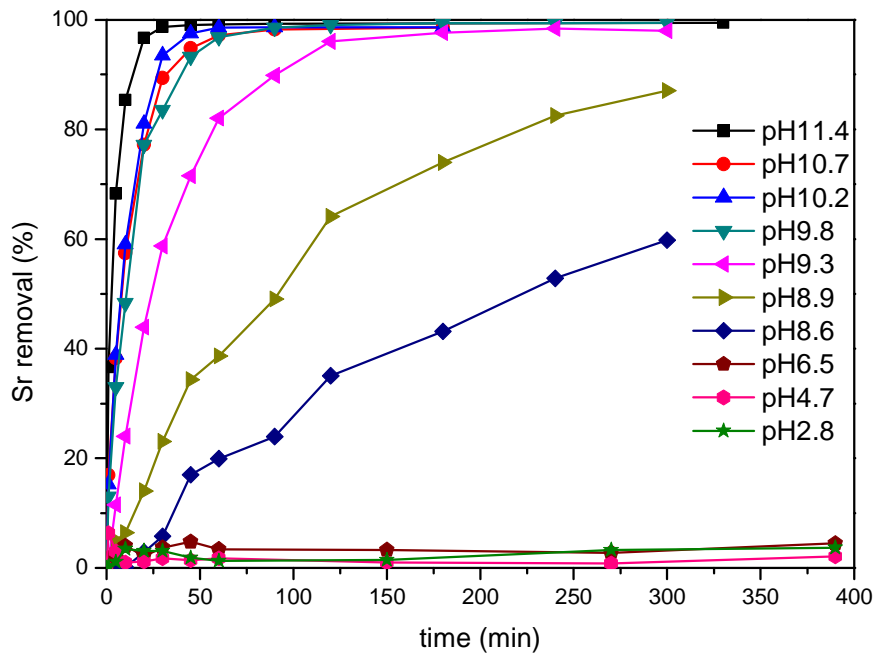


圖 3-5 5g BT1 於不同 pH 下的鋇去除率隨時關係圖

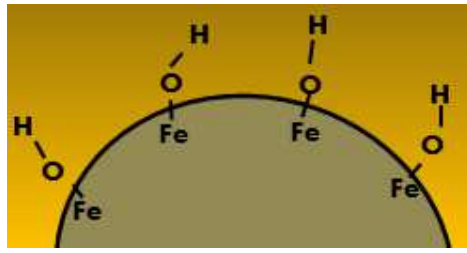


圖 3-6 當溶液 pH = pH<sub>pzc</sub> 時，鐵氧化物表面的狀態

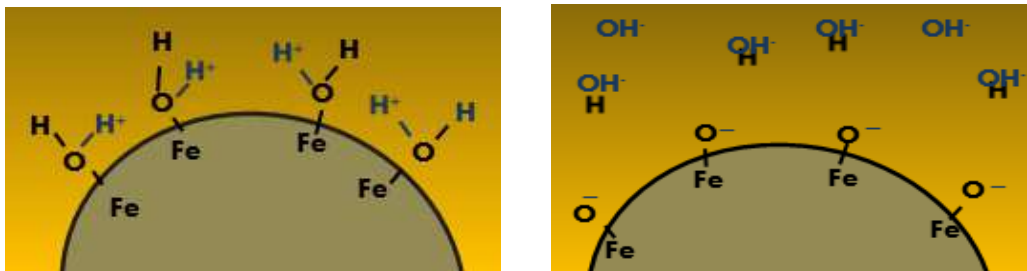
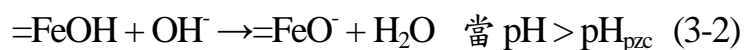
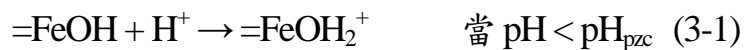


圖 3-7 不同 pH 下鐵氧化物表面的狀態 (a)當溶液 pH < pH<sub>pzc</sub> (b)當溶液 pH > pH<sub>pzc</sub>

在探討鐵氧化物吸附金屬離子的效應時，表面電荷是不可忽略的重要因素。若以圖 3-6 表示鐵氧化物處於 pH<sub>pzc</sub> (point of zero charge) 時的表面狀態，因處於 pH<sub>pzc</sub> 的環境下，鐵氧化物的表面呈現不帶電的狀態；但若在 pH 低於 pH<sub>pzc</sub> 的溶液條件下，溶液中的氫離子會提供給鐵氧化物的表面，造成帶正電荷的表面 (圖 3-7(a)；式 3-1)；反之，溶液的 pH 若高於 pH<sub>pzc</sub>，會使得鐵氧化物表面的氫離子被溶液中的氫氧根離子反應成水而使表面帶負電。(圖 3-7(b)；式 3-2)



帶負電的表面對帶正電的鋇離子有很好的吸附能力，若在不同 pH 的溶液下，做吸附的測試，並於 24 小時後，偵測鋇在溶液中的殘留濃度，以

此對 pH 作圖即可得到圖 3-8。由此圖可得知 BT1 在溶液 pH > 9.8 時，在 24 小時的反應後，皆可達到 99% 以上的去除率。而在酸性條件下(pH 3 左右)，鋇幾乎不會被吸附，因此溶液 pH 的條件對吸附行為的影響，即可作為吸附或脫附的操作變因，改變 pH 即可使系統進行吸附或脫附。

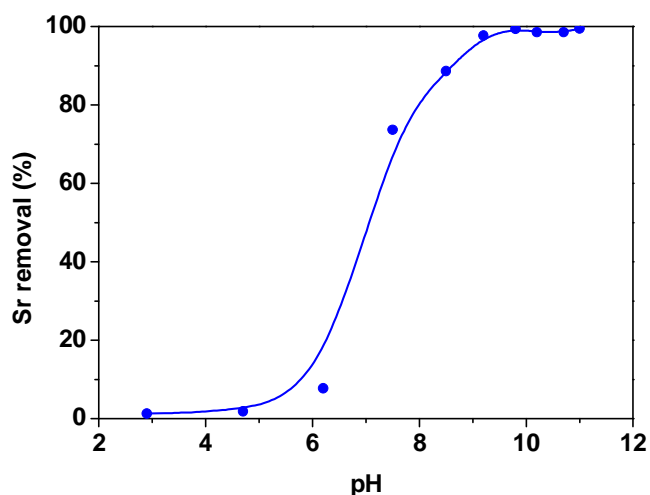


圖 3-8 平衡時 BT1 吸附材鋇去除率和 pH 的關係圖

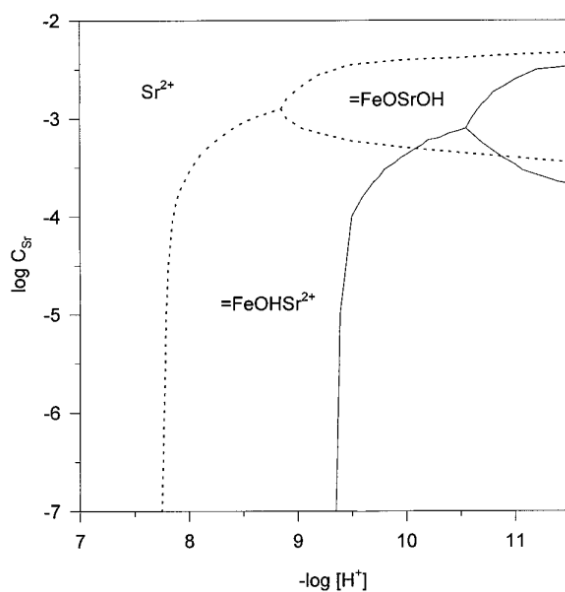


圖 3-9 溶液中的鋇在含有鐵氧化物時的物種分布，實線及虛線分別代表 25℃、75℃ 下的狀態[19]



而 Karasyova, O.N. 等人[19]的研究更進一步的顯示，鋇在鐵氧化物的表面會有不同的錯合狀態如圖 3-9 所示。在較鹼性的環境下鐵氧化物會以  $=\text{FeOHSr}^{2+}$ 、 $=\text{FeOSrOH}$  的形式將鋇錯合在鐵氧化物的表面。

#### (四)吸脫附實驗

此實驗使用同一批 BT1 作為吸附材，設定其吸附 pH 為 11，而脫附在 pH =3 的條件下進行，反覆進行 3 次吸脫附的測試。而在脫附實驗中，加入的水僅 100 ml，因此有濃縮脫附的效果。由圖 3-10 的吸附曲線來看，同一批 BT1 在 pH 11 下的吸附，並不因重複吸附而降低 BT1 的吸附速率。但在 pH=3 下的濃縮脫附約大約在 180 分鐘內可將 75%左右的鋇脫附；就速率而言，pH 3 下的脫附速率較 pH 11 下的吸附慢，然而，就吸附材再生的角度而言，BT1 僅需控制溶液的 pH 值即可達到吸脫附的需求，且經脫附再生後並不太會對吸附行為造成明顯的影響。

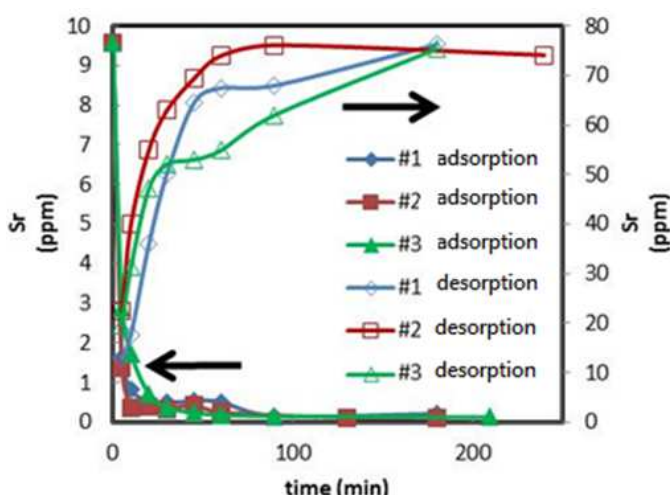


圖 3-10 三次的吸脫附實驗，吸附時 pH=11，脫附時 pH=3

### (五) BT1 的吸附動力學

將吸附曲線的實驗放置於恆溫水槽中，以溫度為變因，分別讓實驗在 15°C、30°C、45°C 下進行，並於反應時控制 pH 維持在 11。結果顯示於圖 3-11，15°C 下吸附鋇的速率較其他兩個溫度慢；而在 30°C 及 45°C 下的吸附實驗，其吸附速率並無太大的差異。

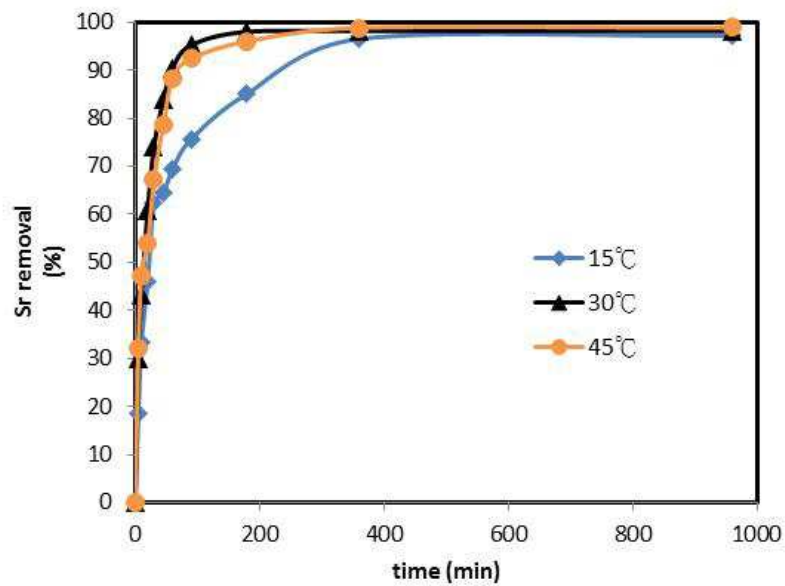


圖 3-11 5g BT1 於初始濃度為 10 ppm, pH=11 的鋇溶液中，於不同溫度下隨時間的 Sr 去除率

$$\ln \left( \frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = k_1 t \quad (3-3)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2 t} \quad (3-4)$$

將此數據利用一階 Lagergren's 方程式(式 3-3)及二階方程式(式 3-4)作圖趨近，以  $\ln(q_e/q_e - q_t)$  對時間作圖，即可得圖 3-12(a)；以  $1/q_t$  對  $1/t$  作圖即可得圖 3-12(b)。由圖 3-12(a)所得到的斜率即為速率常數  $k_1$ ，而圖 3-12(b)

可得到二階速率常數  $k_2$ 。此處  $q_e$  為平衡時 BT1 的吸附量(mg/g)， $q_t$  為某時間下 BT1 的吸附量(mg/g)。

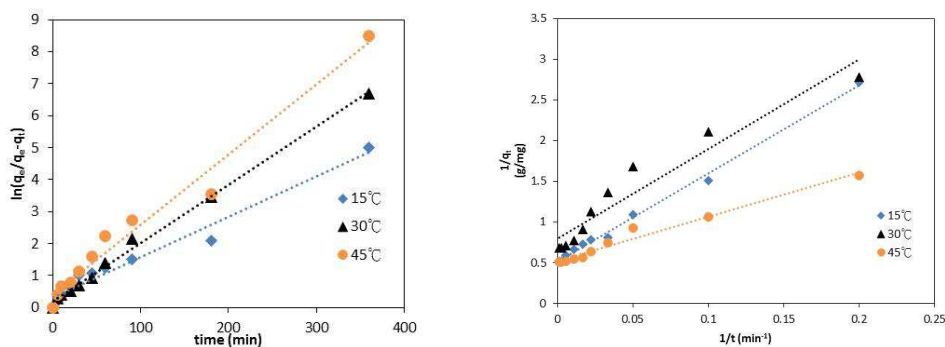


圖 3-12 不同溫度下動力數據以 (a)一階動力線性趨近 (b)二階動力式線性趨近

使用一階及二階動力式趨近的結果呈現在表 3.2 中，若以  $R^2$  為標準，BT1 吸附總在 3 種溫度下，用二階動力式描述時的  $R^2$  值均比一階高，所以此系統較符合二階動力式。除此之外， $k_2$  值隨著溫度的上升而增加，代表在此條件下，較高的溫度會有較快的吸附速率。

表 3.2 不同溫度下 BT1 吸附總的一階、二階速率常數及線性迴歸值

	First order			$R^2$	Second order		
	15°C	30°C	45 °C		15°C	30°C	45°C
$R^2$	0.9683	0.9064	0.9769	$R^2$	0.9956	0.9928	0.9941
$k_1$	0.0126	0.0216	0.022	$k_2$	0.025	0.041	0.047

將從二階動力式所得到的速率常數  $k_2$ ，使用 Arrhenius 方程式(式 3-4)，將其取自然對數得到式 3-5。根據式 3-5，將  $\ln k_2$  對  $1/T$  作圖(圖 3-13)，即可由斜率求得活化能  $E_a$ (kJ/mol)。而此系統活化能約為 16.63 kJ/mol，文獻顯示[20]，活化能若介於 5~40 kJ/mol 間，偏向認定其為物理吸附。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3-5)$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (3-6)$$

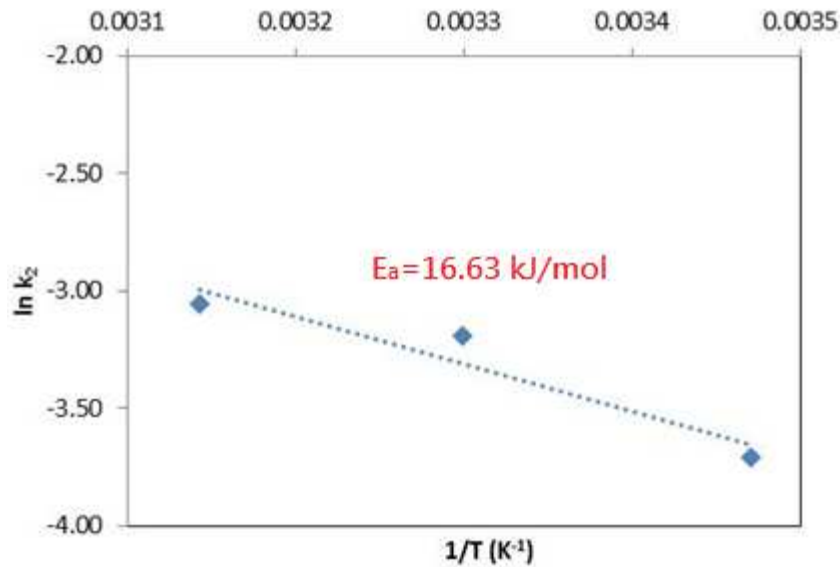


圖 3-13 不同溫度下，BT1 於 pH11 吸附 10 ppm 鋁之 Arrhenius plot

#### (六) BT1 吸附鋁的熱力學參數

此部分的實驗是要找尋 BT1 於 pH 11.4 下對鋁進行吸附熱力學參數 ( $\Delta G$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta H$ )，因此在不同溫度、不同的鋁初始濃度下，反應 24 小時即可得到不同溫度下，的等溫吸附曲線。但 BT1 必須在鹼性下才有良好的吸附效果，因此若持續使用開放系統的瓶杯試驗機(Jar test)進行實驗，24 小時的反應時間，加上鹼性的溶液條件，使得空氣中的二氧化碳不斷地溶入形成碳酸根。若足夠的二氧化碳溶入，形成的碳酸根就會和鋁沉澱產生碳酸鋁。圖 3-14 即顯示此一現象，於瓶杯試驗機中做完實驗後，會發現咖啡色的 BT1 吸附材上披覆一層白白的粉末，此即為碳酸鋁的沉澱，而碳酸鋁的沉澱會使得我們誤判並高估吸附的效果。

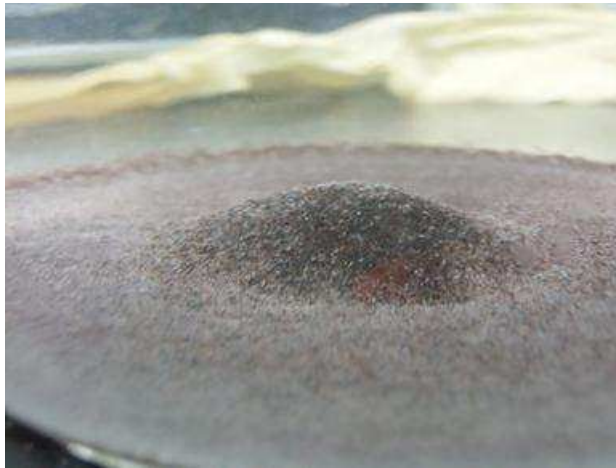


圖 3-14 此為高濃度的鋇溶液(>200 ppm)於 pH10.6 反應 24 小時，沉降後的狀態；咖啡色的 BT1 上會因為大量二氧化碳溶入而披覆一層白色的碳酸鋇粉末

為了使實驗免於二氧化碳的干擾，因此使用密閉系統下做等溫吸附的實驗，溶液的 pH 控制在 11.4，選擇 20°C、30°C、44°C 三個溫度。做出的等溫吸附曲線如圖 3.14。由此圖可看出 BT1 對鋇的吸附量，會隨著溫度的上升而增加，於此處可初步推測此系統為吸熱反應。

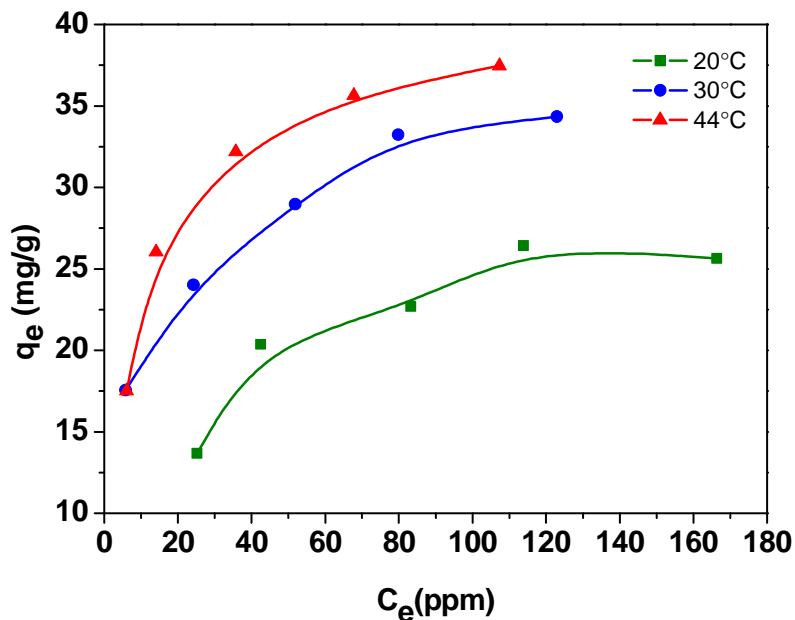


圖 3-15 於密閉系統中，不同溫度下的 BT1 於 pH11.4 時，吸附鋇之等溫吸附曲線

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (3-7)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3-8)$$

根據式 3-7 可求得不同溫度下的  $\Delta G$ ，而  $\Delta S$  及  $\Delta H$  則可利用式 3-8，用  $\ln K_0$  對  $1/T$  作圖(圖 3.15(b))求其斜率及截距，再乘上理想氣體常數  $R$  (8.314 J/K·mol)求得。此處  $K_0$  採用 Khan and Singh[21]於 1986 年所使用的作法，將  $\ln(q_e/C_e)$  對  $q_e$  作圖(圖 3.16(a))，並將趨近線外插至  $q_e=0$  時，與縱軸的交點即  $K_0$ 。而不同溫度下的  $K_0$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta H$  值列於表 3.3。

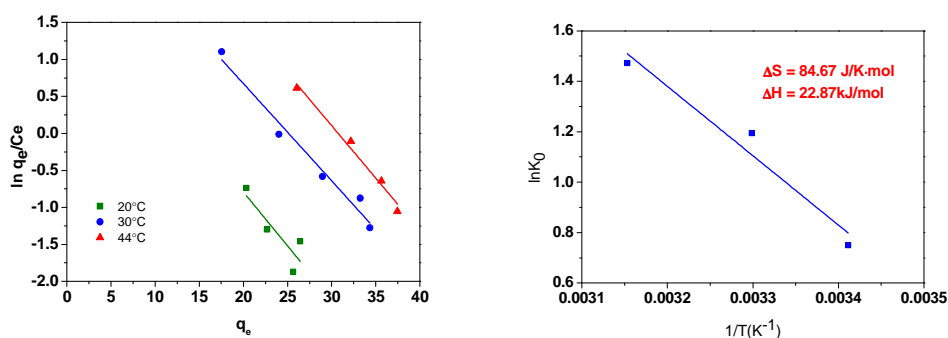


圖 3-16 (a)不同溫度下， $\ln(q_e/C_e)$ 對  $q_e$  作出的 Khan and Singh 圖 (b)  $\ln K_0$  對  $1/T$  作圖

表 3.3 BT1 於不同溫度下，pH11.4 時吸附鋁的熱力學參數

	$K_0$	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol·K)	$\Delta H$ (kJ/mol)
20°C	2.1179	-1.83		
30°C	3.3012	-3.01	84.67	22.87
44°C	4.3564	-3.88		

表 3.3 顯示， $\Delta G$  在不同溫度下皆為負值，此代表 BT1 在這三個溫度下，吸附鋁皆為自發性的反應；而  $\Delta H$  為正值反映了此系統為吸熱反應。

### (七) 吸附曲線-(Cs)

在進行鈯的吸附實驗前，先對BT1及GT系列的吸附材進行吸附測試，10 ppm 的鈯溶液中，BT1 控制在 8、9、11 三個 pH 下，而 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 不控制 pH，反應 48 小時後的鈯去除率如圖 3-17 所示。無論在哪一個 pH 下，BT1 幾乎對鈯都不具吸附能力，這表示 BT1 在高鹼度的環境下，是個對鋇具選擇性的吸附材，因此可將鋇、鈯分離。

而 GT 系列的吸附材卻能夠有效將鈯吸附，因此之後的吸附曲線及等溫吸附曲線即以 GT 系列和核能所提供僅對鈯有吸附效果的 AC-5BZ 為主要實驗目標。

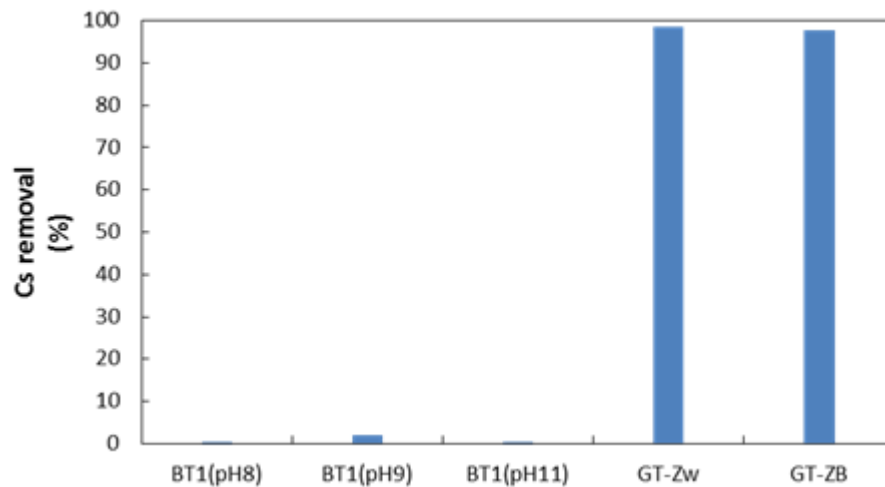


圖 3-17 10 ppm 的鈯於不同吸附材中反應 24 小時的 Cs 去除率

圖 3-18 顯示 10 ppm 的鈯，溶液中鈯濃度和吸附材之吸附量隨時間的變化。此圖可看出，相較於 AC-5BZ，GT-Z<sub>B</sub> 及 GT-Z<sub>W</sub> 對鈯有較快的吸附效果，且可於 180 分內達到 95% 以上的鈯去除率。

AC-5BZ 對鉍的吸附速率沒有 GT 系列來得快，但若和圖 3-2 比較則發現，AC-5BZ 對鋅幾乎不具吸附能力，此結果顯示 AC-5BZ 是個對鉍具有選擇性的吸附材。

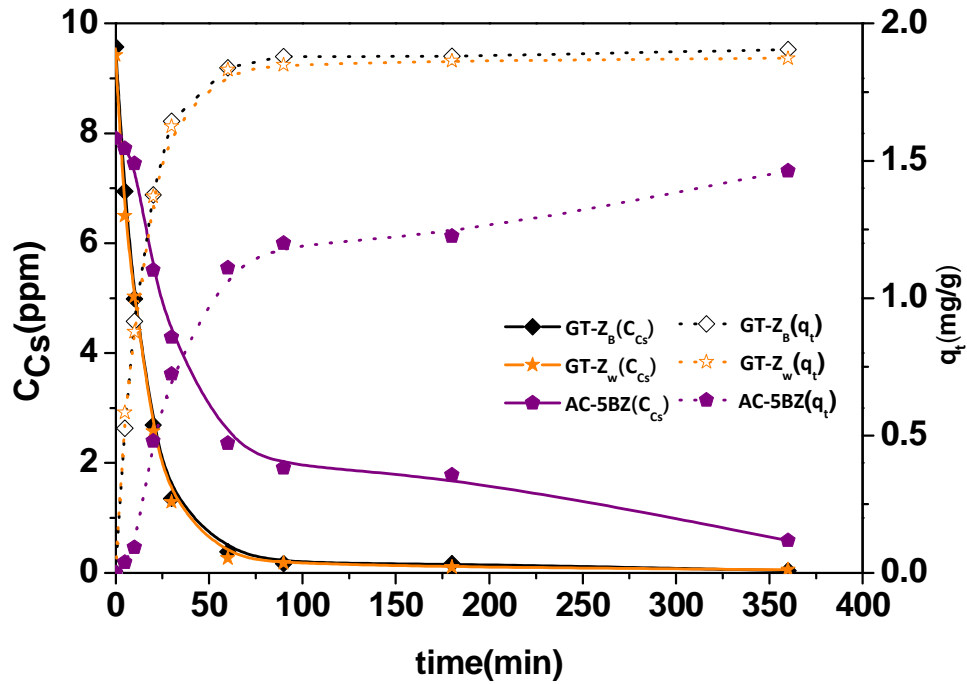


圖 3-18 不同吸附材在  $C_s=10$  ppm 的吸附動力曲線

#### (八) 等溫吸附曲線

由等溫吸附曲線可得知吸附材在某個固定的溫度下，達平衡時吸附量及平衡濃度間的關係。在鋅的等溫吸附曲線中，除了 BT1 控制在 pH 10.6 左右，其他吸附材皆不控制溶液的 pH。

圖 3-19 為 BT1、GT-Z<sub>w</sub>、GT-Z<sub>b</sub> 對鋅的等溫吸附曲線，由此圖的比較可得知三種吸附材的吸附能力差異，三條等溫吸附曲線都有急速上升後再



趨緩的現象，但在相同的平衡濃度下，GT-Z<sub>W</sub> 的鋇吸附量大於 GT-Z<sub>B</sub> 及 pH 10.6 時的 BT1。

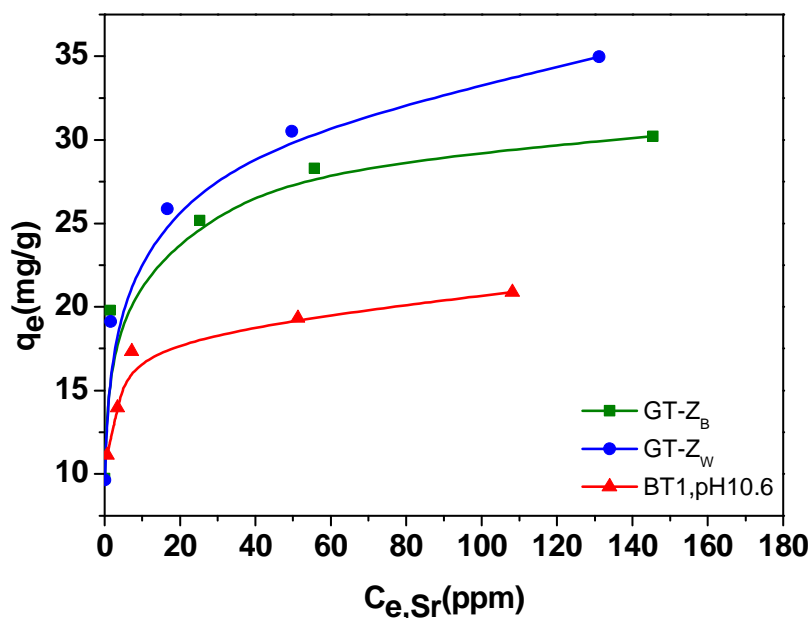


圖 3-19 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 及 BT1(控制於 pH10.6) 吸附鋇之等溫吸附曲線

在此我們用 Langmuir(式 3-9)及 Freundlich(式 3-11)的等溫吸附線公式套入我們的實驗的數據中。將式 3-9 整理成式 3-10，並以 C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> 對 C<sub>e</sub> 作圖，其斜率可算出最大吸附量。如圖 3-20(a)所顯示，三種吸附材中，GT-Z<sub>W</sub> 的最大吸附量為 35.34 mg/g，比 GT-Z<sub>B</sub> 的 30.49 mg/g 及 BT1 的 20.98 mg/g 還要多。

$$q_e = q_{max} \left( \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right) \quad (3-9)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (3-10)$$

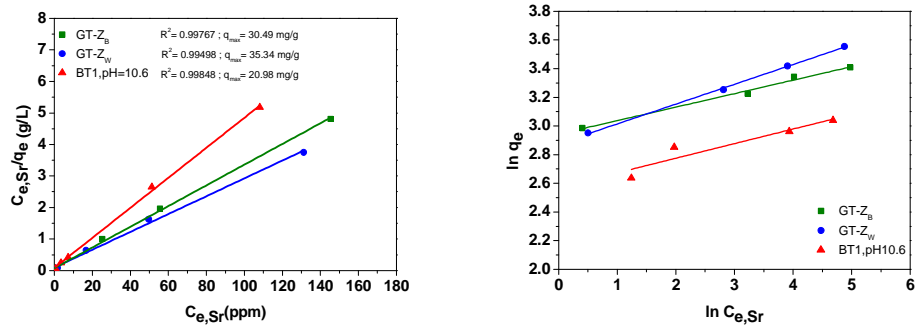


圖 3-20 不同吸附材吸附鋇之等溫吸附曲線趨近 (a)Langmuir model(b)Freundlich model

Freundlich 等溫吸附公式(式 3-11)，經取自然對數後改寫成式 3-12，而  $n$  與  $K_F$  為常數，分別和吸附材的吸附量及吸附強度相關。圖 3-20(b)為  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  作圖的結果。而表 3.4 將三種吸附材吸附鋇的相關數據列舉出來，以線性相關係數而言，BT1 及 GT-Z<sub>B</sub> 的結果較接近 Langmuir 公式，僅 GT-Z<sub>W</sub> 較適合用 Freundlich 的公式來描述。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3-11)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (3-12)$$

表 3.4 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 及 BT1(控制於 pH10.6)吸附鋇利用 Langmuir 及 Freundlich 所求得之參數及線性回歸值

	Langmuir			Freundlich			
	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg Sr/g)	q <sub>max</sub> (meq/g)	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	
GT-Z <sub>B</sub>	0.9979	30.49	0.696	GT-Z <sub>B</sub>	0.9867	0.0941	18.98
GT-Z <sub>W</sub>	0.9950	35.34	0.807	GT-Z <sub>W</sub>	0.9986	0.1381	17.75
BT1	0.9985	20.98	0.479	BT1	0.8321	0.1018	13.08

同樣地將 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>、AC-5BZ 吸附鉍的實驗結果繪製成圖 3-21 的等溫吸附曲線圖，並根據式 3-10 及式 3-12 做 Langmuir 及 Freundlich 的模擬而分別得到圖 3-22(a)及圖 3-22(b)，而相關數據整理如表 3.5 所示。

根據表 3.5 的 R<sup>2</sup> 來推斷，除了 GT-Z<sub>W</sub> 外，GT-Z<sub>B</sub> 及 AC-5BZ 皆較符合 Langmuir model。且用 Langmuir 的公式可求得 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>、AC-5BZ 於吸附鉍的最大吸附量分別為 32.05 mg/g、45.66 mg/g、51.28 mg/g。

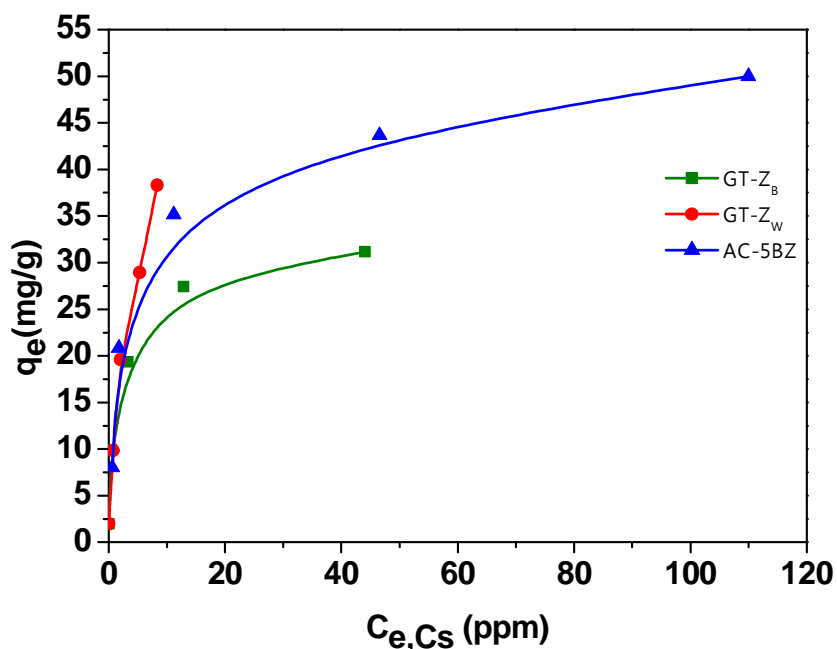


圖 3-21 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 及 AC-5BZ 吸附鉍之等溫吸附曲線

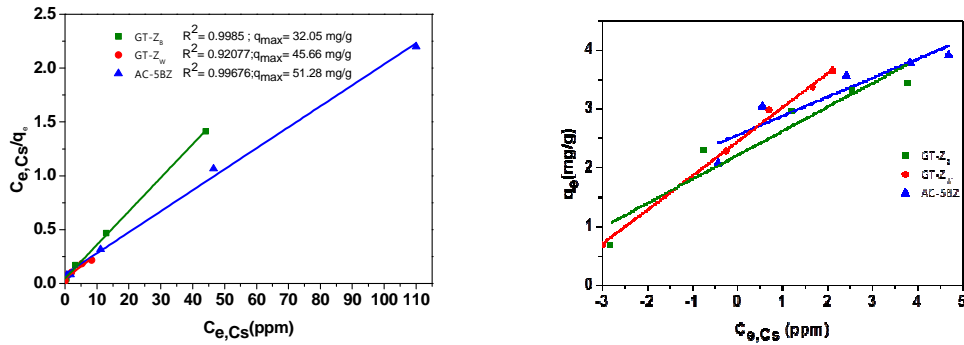


圖 3-22 不同吸附材吸附鉍之等溫吸附曲線趨近 (a)Langmuir model(b)Freundlich model

表 3.5 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>及 AC-5BZ 吸附鉍利用 Langmuir 及 Freundlich 所求得之參數及線性回歸值

	Langmuir			Freundlich		
	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mg Cs/g)	q <sub>max</sub> (meq/g)	R <sup>2</sup>	N	K <sub>F</sub>
GT-Z <sub>B</sub>	0.9985	32.05	0.241	GT-Z <sub>B</sub>	0.8781	0.4085
GT-Z <sub>W</sub>	0.9208	45.66	0.343	GT-Z <sub>W</sub>	0.9955	0.1381
AC-5BZ	0.9968	51.28	0.386	AC-5BZ	0.8334	0.3229

### (九) 連續式填充管柱實驗

連續式填充管柱的實驗以 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>及 BT1 為主。由於 BT1 及 GT 系列吸附材的粒徑大小差異頗大，因此於實驗中，BT1 將填充於直徑為 0.46 公分的管柱中進行實驗，而 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub>則填充於直徑 2 公分管柱中。BT1 吸附鉍必須維持在鹼性環境下，因此 8.5 ppm 的鉍進料需先調至 pH 10.6 左右，並於進料瓶中曝氮氣以防止空氣中二氧化碳的溶入。

此實驗選擇在固定的流速 9.6 cm/min 下做比較，並以進料濃度 1/10 處作為突破點。各吸附床的規格如表 3.6 所示。

表 3.6 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 及 BT1 吸附床吸附鋇之規格

	床高(cm)	床體積(cm <sup>3</sup> )	高寬比	體積流速(cm <sup>3</sup> /min)
GT-Z <sub>B</sub>	38.5	120.9	19.3	30
GT-Z <sub>W</sub>	40	125.6	20	30
BT1	9	1.5	19.6	1.6

GT-Z<sub>W</sub>、GT-Z<sub>B</sub>、BT1 固定床，在流速 9.6 cm/min，相近的高寬比下吸附鋇的突破曲線於圖 3-23 所示。橫座標為床數，縱座標為出流水的鋇濃度。三種吸附材於 1000 個床以下皆可使出流水的鋇濃度低於 50 ppb，即 99% 以上的鋇去除。當以 1/10 進料濃度作為突破點時(圖中紅色虛線)，可發現 GT-Z<sub>W</sub> 需經過較 BT1 及 GT-Z<sub>B</sub> 多的床數才會達到突破點，意即可以處理相對多量的鋇。

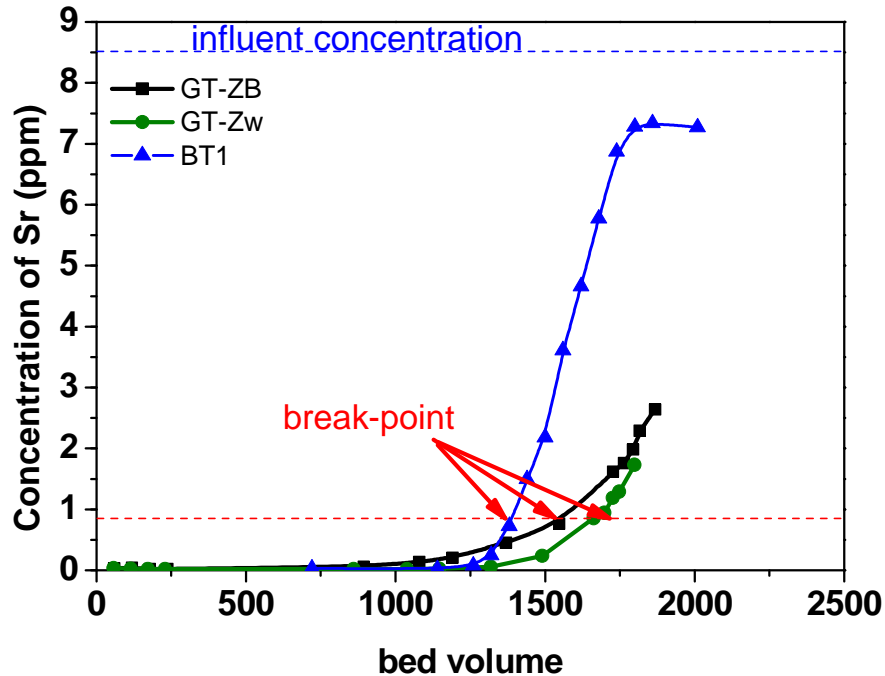


圖 3-23 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 及 BT1 吸附床，於流速 9.6 cm/min，進料鋇濃度 8.5 ppm 的突破曲線圖，藍色虛線為

進料濃度，紅色虛線為 1/10 進料濃度處

圖 3-23 的三條曲線中，BT1 床的突破曲線明顯較 GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 來得陡峭，而 BT1 吸附床從出流濃度開始上升至達到突破點僅經過 150 個床，而 GT-Z<sub>W</sub> 約經過 400 個床，GT-Z<sub>B</sub> 經過近 500 個床。代表雖然 GT 系列的吸附床可以吸附較多床數的鋁進料，但在達到突破點前，GT 系列都會有較長時間的洩漏，換言之，在達到突破點時，GT 床的吸附材利用率沒有 BT1 床來得高。

利用 LUB (length of unused bed ; cm)的概念，代表當吸附床達到突破點時，吸附床中可使用卻未使用的交換容量相當於多少吸附床的長度，配合式 3-13 即可求得此狀態下 BT1、GT-Z<sub>B</sub>、GT-Z<sub>W</sub> 吸附床對吸附鋁的 LUB。L 為床長度(cm)，t<sub>b</sub> 為達到突破點的時間(min)，t\* 為達到進料濃度一半所需的時間(min)。

$$LUB = L(1 - \frac{t_b}{t^*}) \quad (3-13)$$

表 3.7 連續式填充實驗之結果數據

	Bed volume (cm <sup>3</sup> )	Break-point (個)	t <sub>b</sub> (min)	t* (min)	L (cm)	LUB (cm)	Unused length Percentage
BT1	1.5	1400	1313	1500	9	1.12	12.5%
GT-Z <sub>W</sub>	125.6	1670	6983	8373	40	6.64	16.6%
GT-Z <sub>B</sub>	120.9	1550	6246	8060	38.5	8.66	22.5%

表 3-7 整理出三種吸附床的 LUB，而由各個 LUB 占床長的百分比來代表吸附床的利用率。BT1、GT-Z<sub>W</sub>、GT-Z<sub>B</sub> 吸附床 LUB 佔的百分比分別為 12.5%、16.6%、22.5%，BT1 床的利用率明顯較 GT 系列來得高。因此

若在相同的操作條件下要使用 GT 系列的吸附床，建議以串聯方式提升床長以降低 LUB 所佔的百分比，或將高寬比提升。

## 二、 結論

1. 若以鋁為吸附目標，初步結果顯示，在高濃度(10 ppm)的實驗中，BT1、GT-Z<sub>W</sub>及 GT-Z<sub>B</sub> 具有較好的吸附能力，皆可達到 99 % 以上的除率，而 AC-5BZ 對鋁幾乎沒有效果。
2. BT1、GT-Z<sub>B</sub> 及 GT-Z<sub>W</sub> 在吸附上皆有優缺點，BT1 的優點在於實廠應用時只要溶液 pH 控制得當，即可有效吸附鋁，但需要調控 pH 亦為 BT1 的缺點；相較下，GT-Z<sub>W</sub> 及 GT-Z<sub>B</sub> 無須調控 pH 即可達到預期的吸附效果，但在長時間攪拌下，會造成微小粉粒導致溶液混濁，因此建議在進行吸附前先連續進清水洗去吸附材上的微小粉粒。
3. BT1 的吸附效果直接受 pH 影響，溶液 pH 若控制在 9.8 以上會有良好的去除率。
4. 於批次實驗中，BT1 吸附鋁可經由將溶液 pH 調到 3 左右，使系統進行脫附，約在 180 分鐘可脫附 75 % 的鋁，且重複吸脫附三次仍不減對鋁的吸附效果。
5. BT1 粒徑的大小會影響吸附的速率，但卻不影響最後熱力學平衡時的吸附量。在相同重量下的 BT1，粒徑愈小，吸附的速率越快。

6. BT1 吸附鋇可用二階動力式描述，而速率常數亦會隨著溫度上升而增加，並求得活化能約為 16.63 kJ/mol。且在 20°C ~44°C 的範圍中  $\Delta G$  皆為負值，代表吸附為自發反應， $\Delta S = 84.67 \text{ J/mol K}$ 、 $\Delta H = 22.87 \text{ kJ/mol}$ 。
7. 銻的吸附實驗顯示 BT1 對銻沒有吸附效果，但 GT-Z<sub>W</sub>、GT-Z<sub>B</sub> 及 AC-5BZ 可以有效吸附銻。
8. 在鋇、銻的系統中，AC-5BZ 對鋇沒有吸附效果，但可以吸附銻；在鹼性環境下 BT1 可以吸附鋇，但卻不會吸附銻。
9. 在鋇的吸附系統中，BT1、GT-Z<sub>W</sub>、GT-Z<sub>B</sub> 的最大吸附量分別為 20.98 mg/g，35.34 mg/g，30.49 mg/g。
10. 於銻的吸附系統中，AC-5BZ、GT-Z<sub>W</sub>、GT-Z<sub>B</sub> 的最大吸附量分別為 51.28 mg/g，45.66 mg/g，32.05 mg/g。
11. 除了 GT-Z<sub>W</sub> 的等溫吸附曲線用 Freundlich 公式去趨近會有較好的線性關係，GT-Z<sub>B</sub> 吸附鋇、銻，BT1 吸附鋇、AC-5BZ 吸附銻的等溫吸附曲線用 Langmuir 公式會有較佳的線性關係。
12. 於連續式填充管柱吸附實驗中，以 8.5 ppm 的鋇作為進料(僅 BT1 的進料 pH 控制在 10.6)，進料流速為 9.6 cm/min 時，GT-Z<sub>W</sub>、GT-Z<sub>B</sub> 及 BT1 床分別在 1670、1550、1400 床後達到 1/10 進料濃度的突破點。



13. BT1 吸附床有較低的 LUB 比，相較下  $GT-Z_w$  及  $GT-Z_B$  有相對大的 LUB，因此建議最好增加高寬比或串聯吸附床以降低 LUB 所佔的比例。

#### 肆、 参考文献

1. Chegrouche, S., A. Mellah, and M. Barkat, *Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies*. Desalination, 2009. **235**(1-3): p. 306-318.
2. Bochkarev, G.R. and G.I. Pushkareva, *Strontium removal from aqueous media by natural and modified sorbents*. Journal of Mining Science, 2009. **45**(3): p. 290-294.
3. Roskopfová, O., M. Galamboš, and P. Rajec, *Study of sorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010. **287**(3): p. 715-722.
4. Papachristodoulou, C.A., P.A. Assimakopoulos, and N.H. Gangas, *Strontium adsorption properties of an aluminum-pillared montmorillonite carrying carboxylate functional groups*. J Colloid Interface Sci, 2002. **245**(1): p. 32-9.
5. El-Kamash, A., *Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations*. Journal of hazardous materials, 2008. **151**(2): p. 432-445.
6. El-Rahman, K.M.A., et al., *Thermodynamic modeling for the removal of Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and M<sup>2+</sup> ions from aqueous waste solutions using zeolite A*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2006. **268**(2): p. 221-230.
7. Osmanlioglu, A.E., *Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey*. Journal of hazardous materials, 2006. **137**(1): p. 332-335.
8. Hassan, N., *Adsorption of cesium from spent nuclear fuel basin water*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005. **266**(1): p. 57-59.
9. Shabana, E. and M. El-Dessouky, *Sorption of cesium and strontium ions on hydrous titanium dioxide from chloride medium*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2002. **253**(2): p. 281-284.

10. Harjula, R., et al., *Development of a selective cesium and strontium removal system for the JAERI Tokai-Mura site-laboratory tests*. Proceedings of Waste Management'00, Tucson, Arizona, 2000.
11. Yavari, R., et al., *Uptake behavior of titanium molybdophosphate for cesium and strontium*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010. **286**(1): p. 223-229.
12. Milyutin, V.V., et al., *Sorption of cesium on finely dispersed composite ferrocyanide sorbents*. Radiochemistry, 2010. **52**(3): p. 281-283.
13. Mardan, A., et al., *Preparation of silica potassium cobalt hexacyanoferrate composite ion exchanger and its uptake behavior for cesium*. Separation and purification technology, 1999. **16**(2): p. 147-158.
14. Kamenik, J. and F. Šebesta, *Comparison of some commercial and laboratory prepared caesium ion-exchangers*. Czechoslovak Journal of Physics, 2003. **53**: p. 571-576.
15. Ebner, A.D., J.A. Ritter, and J.D. Navratil, *Adsorption of cesium, strontium, and cobalt ions on magnetite and a magnetite-silica composite*. Industrial & engineering chemistry research, 2001. **40**(7): p. 1615-1623.
16. Valsala, T.P., et al., *Separation of strontium from low level radioactive waste solutions using hydrous manganese dioxide composite materials*. Journal of Nuclear Materials, 2010. **404**(2): p. 138-143.
17. Huang, C.P., et al., *Characterization of radioactive contaminants and water treatment trials for the Taiwan Research Reactor's spent fuel pool*. J Hazard Mater, 2012. **233-234**: p. 140-7.
18. Markich, S.J., P.L. Brown, and R.A. Jeffree, *Divalent metal accumulation in freshwater bivalves: an inverse relationship with metal phosphate solubility*. Science of The Total Environment, 2001. **275**(1-3): p. 27-41.
19. Karasyova, O.N., et al., *Strontium sorption on hematite at elevated temperatures*. Journal of colloid and interface science, 1999. **220**(2): p. 419-428.

20. Nollet, H., et al., *Removal of PCBs from wastewater using fly ash*. Chemosphere, 2003. **53**(6): p. 655-665.
21. Khan, A.A. and R. Singh, *Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in  $H^+$ ,  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  forms*. Colloids and surfaces, 1987. **24**(1): p. 33-42.