

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

離子交換樹脂氧化與尾渣處理整合技術開發

Integration of Chemical Oxidation and Residue Treatment for Ion  
Exchange Resin

計畫編號：1062001INER017

受委託機關(構)：國立成功大學

計畫主持人：黃耀輝 教授

聯絡電話：(06) 2757575 # 62636

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

協同主持人：

研究期程：中華民國 106 年 3 月至 106 年 12 月

研究經費：新臺幣 80.9 萬元

核研所聯絡人員：鍾東益 先生

報告日期：106 年 11 月 24 日

## 目 錄

目 錄.....	i
中文摘要.....	1
Abstract.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、計畫緣起.....	3
二、研究目標.....	4
貳、研究方法與過程.....	5
一、文獻回顧.....	5
(一) 離子交換樹脂基本性質.....	5
(二)我國具放射性廢離子交換樹脂處理現況.....	8
(三)廢離子交換樹脂相關處理技術.....	12
(四) Fenton 相關技術處理離子交換樹脂.....	21
二、研究過程.....	31
(一) 初期瓶杯測試實驗.....	31
(二) 流體化床反應器實驗.....	32
(三) 實驗藥品.....	34
(四) 公式定義.....	35

<b>參、主要發現與結論</b> .....	<b>35</b>
一、初期瓶杯測試實驗 .....	35
二、流體化床反應器實驗—陽離子交換樹脂 .....	37
(一) 過氧化氫用量變因探討 .....	37
(二) 亞鐵離子濃度變因探討 .....	39
(三) 硫酸根離子濃度變因探討 .....	44
(四) 過氧化氫進料速度變因探討 .....	46
(五) 離子交換樹脂負載量測試 .....	47
三、流體化床反應器實驗—陰離子交換樹脂 .....	48
四、尾渣處理及產物分析鑑定 .....	49
(一) 廢液中硫酸根中和去除實驗 .....	50
(二) 廢液成分鑑定 .....	51
(三) 廢氣排氣量測試 .....	52
(四) 廢氣成分鑑定 .....	54
(五) 離子交換樹脂殘渣分析鑑定 .....	56
五、結論 .....	58
<b>肆、參考文獻</b> .....	<b>59</b>

## 中文摘要

離子交換樹脂經常被用在核能電廠中的冷卻水與廢水除礦器，但用過的廢離子交換樹脂需經過安定化處理方能進行最終處置。水泥固化法是過去常用的方法，因其具有操作簡單、成本低廉的特性，是鑒於長期貯存後水泥固化體有產生膨脹龜裂之虞，台灣自 1987 年 7 月以後，全面停止粒狀廢離子交換樹脂的水泥固化，改採脫水後暫存，因此，尋求一適當樹脂減容處理技術乃為當務之急。

在本研究中結合流體化床技術以及高級氧化技術中的 Fenton 法來對離子交換樹脂進行處理，結果發現在最佳條件下可將單次負載量為 117.6 g/L 的陽離子交換樹脂於一小時內達到 91 % 之樹脂去除率，條件如下在 50 wt%  $H_2O_2$  進料速度 = 1 mL/min (25 min)，水浴溫度 = 75 °C，硫酸濃度 = 0.1 M，亞鐵溶液添加量 = 400 mL (10 mM)，上流速度 = 48 mL/min。但本研究仍有許多改善空間，像是陰離子交換樹脂處理效果不佳的問題可能要搭配陰、陽離子交換樹脂的分離技術。而反應過程中所產生出來的有害廢氣，則建議要搭配相關的防護措施，如此一來方能使本技術更加完善。

## **Abstract**

The ion-exchange resin (IER) is commonly used in nuclear power plant to purify the cooling water and remove radioactive elements. Cementation was a conventional process to treat the spent resins in Taiwan. But the swelling of resins by ion-exchanging with calcium ions in the concrete destroyed the container after a long-term storage. Therefore, it is urgent to develop proper techniques to treat spent IER.

This study combined fluidized bed reactor and Fenton process to treat ion-exchange resins. Experimental results demonstrated that the process was effective in decomposing cation IERs: under conditions of 50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage = 1.0 mL/min (25 min), water bath temperature = 75 °C,  $\text{FeSO}_4$  (aq) volume = 400 mL (10 mM),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. = 0.1 M, upflow rate = 48 cm/min, the removal ratio could attain 91 % in 1 hour when an initial loading of 117.6 g/L cation IERs was used. However, this process could not enhance the loading and had no effect on treating anion IERs. However, there is still room for improvement in this study. Problems such as poor anion exchange resin treatment may be accompanied by cation and anion IERs separation techniques. And it is recommended to use protective measures for the hazardous gases such as CO,  $\text{H}_2\text{S}$ . In this way could make the process more perfect.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、計畫緣起

近幾十年來，能源議題一直是全球性的議題，再加上日趨嚴重的溫室效應，發展乾淨的再生能源是必然的趨勢。但是顯然地，目前人類仍無法完全依靠再生能源來供應日常生活所需，而核能因其具有不會造成空氣汙染也不會加重溫室效應的優點，因此被許多國家用來當作主要電力來源之一。但是核能發電也有其問題所在，其發電後產生的具放射性廢棄物的處置方式一直是全世界都頭疼的一個問題，再加上我國地狹人稠，放射性廢棄物的處置更是一大難題。

在眾多放射性廢棄物中，產生於核電廠冷卻水與廢水處理系統之廢離子交換樹脂(ion-exchange resins, IERs)佔有相當的比例[1]，而這些廢樹脂需經過安定化處理方能進行最終處置，這也是全世界核電廠皆會碰到的問題。在過去我國曾以水泥固化法進行處理，因為水泥固化法具有操作簡單及成本低廉等優點，但是鑒於水泥固化體在長期貯存後有產生膨脹龜裂之虞，因此我國自 1987 年 7 月以後，全面停止粒狀廢離子交換樹脂的水泥固化[2]，其他像是具有體積小及抗壓強度佳之特性高分子固化法[3][4]，由於操作成本昂貴，故無法商業化[5]；柏油固化法則是雖具備滲率性低及體積小之特性，但其操作複雜且不耐火，在 1997 年在日本東海村就曾發生過火災，造成部分放射性物質逸散至空氣中的意外[6]。因此關於廢離子交換樹脂的處置最終改採脫水後暫存。

為解決各核電廠積貯廢樹脂的困擾，廢樹脂的減容處理是

有其發展必要的，而現今關於廢樹脂減容處理的研究主要以氧化分解法為主，本研究即是以當中的芬頓法(Fenton)進行研究，其原理為利用過氧化氫和觸媒進行反應產生具有強烈氧化性的氫氧自由基，並利用該自由基對樹脂進行分解破壞。選用此法的原因一方面是因為 Fenton 法相較於其他氧化分解法反應最為溫和，另一方面，此法的設備需求不高，不需使用高溫高壓的反應器即可進行操作也是其優勢之一，不過此法在處理樹脂過後會產生遠比樹脂體積還要多出許多的廢液，這是其問題所在。為此，本研究將嘗試對此法進行改善，並希望能以此為基礎發展出一套可有效對樹脂進行減容的處理流程。

## 二、研究目標

本研究之目的在於解決各核電廠積貯之廢樹脂的困擾，希望能利用 Fenton 法來有效對樹脂進行減容處理。由於現行之 Fenton 法有處理後會產生大量廢水之弊端，為此，本研究的其中一個重點便是發展出一套能在不影響處理效果的前提下，可有效減少處理後廢水的 Fenton 法處理流程，同時盡可能地使處理流程得以進行連續化操作。

另外針對樹脂處理後產生的廢氣、廢液及殘餘固體，本研究也將試著對這些物質進行分析鑑定，探討其反應機制，並藉以釐清在反應中是否會有有害物質生成，同時也會嘗試對這些尾渣進行處理測試，找出合適的處理方法。最終，本研究將對整套離子交換樹脂的氧化與尾渣處理技術進行一個完整的可行性評估。

## 貳、研究方法與過程

### 一、文獻回顧

#### (一) 離子交換樹脂基本性質

本研究所要處理的離子交換樹脂主要是由聚苯乙烯 (polystyrene) 和二乙烯苯 (divinyl benzene, DVB) 聚合而成。由於聚苯乙烯在置入離子交換基位時易溶於水，故需加入交聯劑 DVB，交織成一緊密堅硬的三度空間網，使得整個結構穩固不溶於水，以陽離子交換樹脂為例，如圖 2-1 所示[1]。

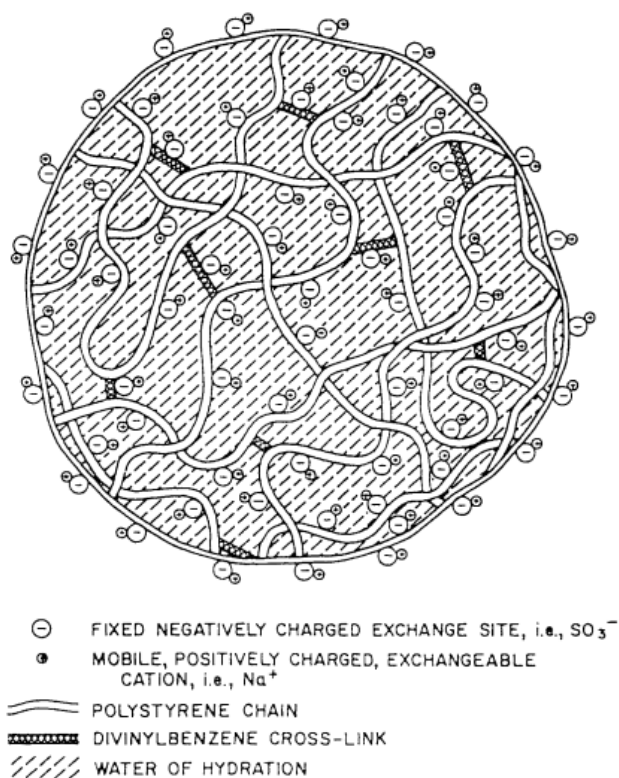


圖 2-1 樹脂之架構[1]

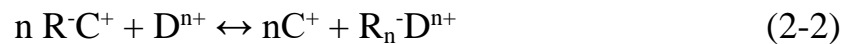
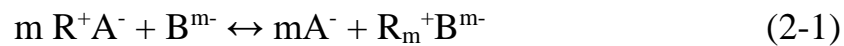
樹脂的外型可分為粉末狀或顆粒狀，粉末狀樹脂是為了增加比表面積，提高樹脂之交換能力，通常用於被覆過濾濾心，除了離子交換的功能外，尚可用以去除水中懸浮之固體



微粒，但使用後會摻雜大量固體雜質，故不做再生使用。核電廠一般多使用顆粒狀樹脂，而粒狀樹脂會於再生數次後成為低放射性廢棄物。

一般核能級離子交換樹脂所含之可滲出性有機雜質較低，形狀較均勻，所需離子交換程度較高，除礦效果較好，再生率高(陽離子交換樹脂> 99%，陰離子交換樹脂> 90%)，否則不僅會導致腐蝕性機組增加，亦會產生活化產物使機組放射性劑量增高，並會因中子捕獲反應失控而降低中子經濟。

陰離子及陽離子交換樹脂之反應式分別如式(2-1)及(2-2)所示：



$$K = \frac{[R_m^+ - B^{m-}][A^-]^m}{[R^+ - A^-]^m[B^{m-}]} = \frac{[R_n^- - D^{n+}][C^+]^n}{[R^- - C^+]^n[D^{n+}]} \quad (2-3)$$

$R^+$ 為陰離子交換樹脂帶正電官能基， $B^{m-}$ 為溶液中之陰離子可將陰離子交換樹脂上之  $A^-$  置換出， $R^-$ 為陽離子交換樹脂帶負電官能基， $D^{n+}$ 為溶液中陽離子可將陽離子交換樹脂上之  $C^+$  置換出。式(2-3)之  $K$  值稱為選擇係數(Selectivity Coefficient)表示離子交換樹脂對離子的選擇能力，以選擇係數為基準，則可以量化觀點來評估各離子對離子交換樹脂之親和力。離子交換對樹脂之親和力(Affinity)可由下列原則判斷：

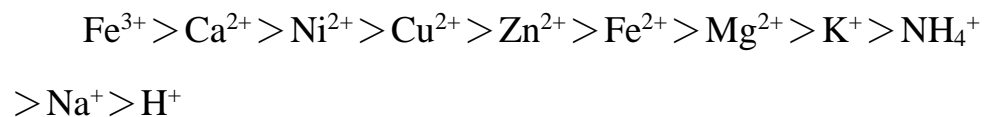
(1) 通常離子價數越高者，交換反應之程度亦增加 ( $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Na^+$  ;  $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^-$ )，此種傾向並隨溶液中總濃度減少而增加。

(2) 同價離子之交換反應程度隨著水合半徑(hydrated radius)之減少或原子序之增加( $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}; \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ )而增加。此原因來自樹脂之膨脹壓力，離子具較大之水合半徑時，使樹脂內之膨脹壓力增加，遂減少此離子之親和力。

(3) 在高離子濃度之溶液，其交換反應程度無通則可循，甚至有相反之結果，此反應為再生可逆性之基礎。

(4) 交聯(cross-linking)程度與水合離子大小之關係，亦會影響交換反應之程度。若離子交換樹脂交聯程度較大，則離子可能難以進入樹脂結構中。

陽離子交換樹脂對於交換能力主要可區分為強酸性(適用任意 pH)和弱酸性(適用  $\text{pH} > 4$ )，陰離子交換樹脂亦可區分為強鹼性(適用任意 pH)和弱鹼性(適用  $\text{pH} < 9$ )；強酸性陽離子大多以氫型為主，強鹼性陰離子交換樹脂以氫氧型為主，樹脂上之官能基及核電廠需求如表 2-1 所示。根據上述親和性之判別，強酸性陽離子交換樹脂之選擇性如下[7]：



強鹼性陰離子交換樹脂之選擇性如下：

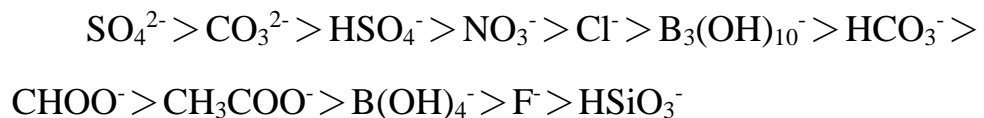


表 2-1 離子交換樹脂之官能基 [7]

酸鹼性	官能基
陽離子交換樹脂	
強酸性	$R-SO_3^-H^+$
中酸性	$R-PO_3H_2^-H^+$
弱酸性	$R-COOH$
陰離子交換樹脂	
強鹼性	$R-N^+(CH_3)_3OH^-$ (Type I)
	$R-N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)OH^-$ (Type II)
弱鹼性	$R-N^+-2R' OH^-$
	$R-N^+HR' OH^-$
	$R-N^+H_2 OH^-$

(二)我國具放射性廢離子交換樹脂處理現況

我國核電廠所產生低放射性廢棄物分為不同型態及種類如表 2-2 所示，大致分為液體與固體兩類，固體又分為濕性、乾性可燃、乾性可壓、與乾性不可燃不可壓等。通常液體與濕性固體廢棄物可以直接進行固化(除了粒狀廢離子交換樹脂脫水暫存)；可燃固體大多先以減容中心及核三廠之焚化設備進行處理，再將焚化後之灰渣固化，或將灰渣以高溫熔融成大塊的固體；不可燃者再細分為可壓及不可壓，以直接進

行固化或以高溫熔融法處理，後者可獲得較佳之減容效果 [3]。

表 2-2 運轉中核電廠所產生之低放射性廢棄物[3]

核電廠	機組型式	液體	固體		
			濕性	乾性	
				不可燃	可燃
核一廠 核二廠	沸水式 (BWR)	硫酸鈉 廢液	粉狀廢離子交換樹脂、粒狀廢離子交換樹脂、汙泥	金屬管件、工具、濾芯、廢設備、保溫材、廢土、灰渣...等	塑膠、橡膠、纖維、紙、木材...等
核三廠	壓水式 (PWR)	硼酸鈉 廢液	粒狀廢離子交換樹脂、汙泥		

在近年來的統計中，每年廢離子交換樹脂皆約以 500 至 800 桶的速度增長(每桶 55 加侖)，如圖 2-2 所示；而至 2016 年為止廢離子交換樹脂在我國核電廠中累計之貯存量已逾 17,000 桶，如圖 2-3 所示。再由表 2-3 可知截至 2017 年 1 月為止，在各核電廠中貯存的廢脫水樹脂，約佔所有低放射性廢棄物中的 16 % [2]，顯示出了廢離子交換樹脂的貯存壓力。此外，核能研究所在執行台灣研究用反應器期間，產生一批約 13 m<sup>3</sup> 具高活度之廢樹脂，因此亦面臨發展較溫和處理條件之技術來進行安定化之需求。

為解決各核電廠積貯廢樹脂的困擾，核二廠曾於 2001 年 12 月與核能研究所合作進行『粒狀廢離子交換樹脂濕式氧化先導系統建立研究』計畫，建置每小時處理粒狀廢離子交換樹脂 3-5 公升之濕式氧化先導系統。以 Fenton 氧化法改良

成功之濕式氧化與高效率固化技術(Wet Oxidation and High-Efficiency Solidification Technology, 簡稱 WOHEST)專利製程, 於常壓下以過氧化氫與觸媒在溶液中分解與氧化粒狀廢樹脂, 將其中的有機物質在水相中分解氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。為增加其安定性, WOHEST 法添加  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  於反應後之溶液中, 使其中之  $\text{SO}_4^{2-}$  形成高密度、高安定性的  $\text{BaSO}_4$  沉澱, 藉此抑制硫酸濃度的增加, 提高反應液之 pH 值以降低其腐蝕性, 且使其中之  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  之銨根( $\text{NH}_4^+$ )轉化為氨氣釋出, 然而此技術需外加鎳基觸媒將釋出之氨氣於高溫下約  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  分解為  $\text{N}_2$  與  $\text{H}_2$ [8,9]。另一方面, 核能研究所內貯放之廢離子交換樹脂其放射性污染型態不同於國內核電廠之冷卻水與除礦水系統, 其主要放射性核種為半衰期較長的  $^{137}\text{Cs}$  且活度及輻射劑量率高, 因此, 發展較溫和的化學氧化技術來處理這批樹脂有其需求。本研究即是以此為目標, 嘗試利用 Fenton 高級氧化技術作為技術核心來對樹脂進行減容處理, 並探討其可行性。

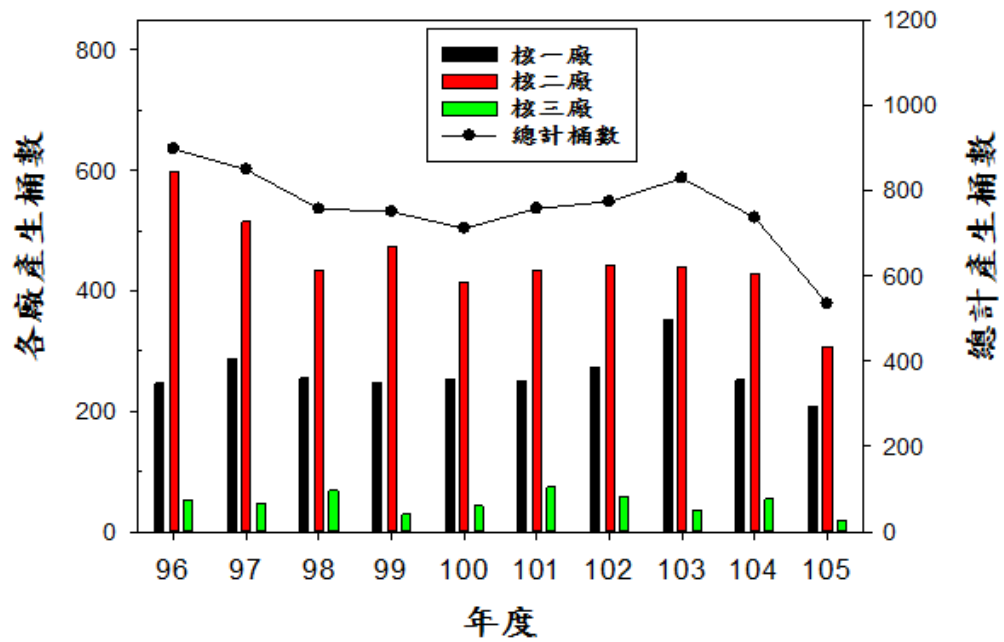


圖 2-2 近年來各核電廠之脫水廢樹脂年產生量，單位：桶(55加侖) [2]

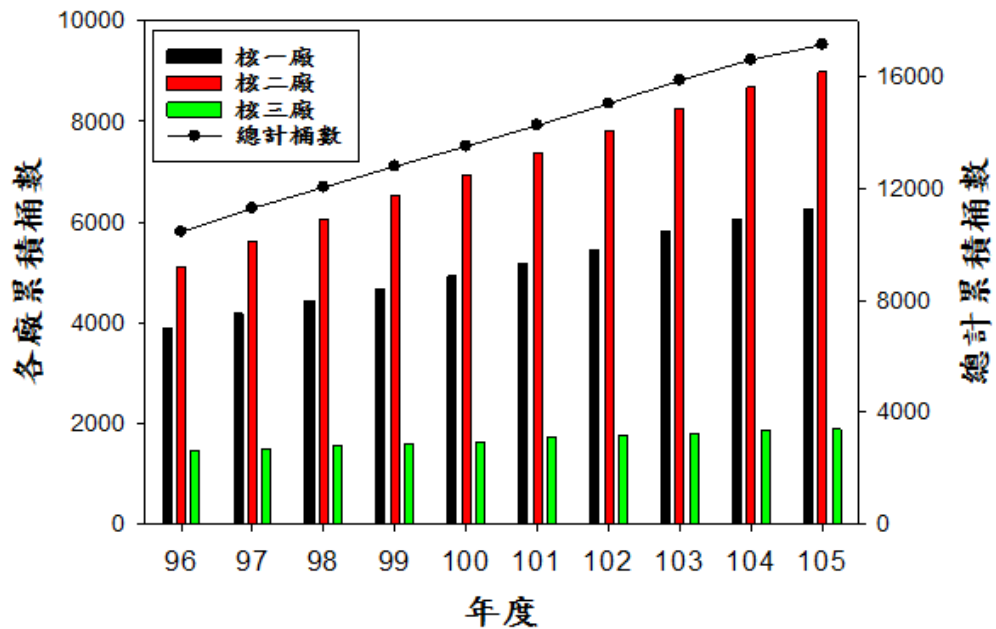


圖 2-3 核電廠近年來之脫水廢樹脂貯存現況，單位：桶(55加侖) [2]

表 2-3 2017 年 1 月核能電廠低放射性廢棄物貯存現況表[2]

廠別/種類	核一廠	核二廠	核三廠	合計
固化廢棄物	8758	26516	2759	38033
脫水樹脂	6268	9037	1910	17235
可燃性	8736	1867	1324	11927
可壓性	11229	1110	1563	13902
其他	9478	15854	1152	26484
合計	44489	54384	8708	107581

### (三)廢離子交換樹脂相關處理技術

現今被研究過的廢離子交換樹脂處理技術有直接固化法(Solidification)、氧化分解法(Oxidative decomposition)、盛裝於高完整性容器(High integrity container)、超級壓實法(Super-compaction)、生物處理法(Microbial conversion treatment)和洗脫法(Elution processing)這幾種，不過在這些方法當中，直接固化法和氧化分解法是最常使用的方法，其中氧化分解法又可分為乾式氧化法以及濕式氧化法[6]。接下來將針對直接固化法、乾式氧化法和濕式氧化法做較為詳細的介紹。

#### 1. 直接固化法

直接固化法的發展早、技術成熟，一般核電廠多使用此方法處理廢樹脂，如法國、日本、德國和中國大陸等國家皆使用直接固化法。依其固化劑材料可分類為水泥固化

法、柏油固化法及高分子固化法。

水泥固化法具有操作簡單、成本低廉等優點，過去我國將此技術應用於廢樹脂安定化之處理，然而水泥固化體久置後廢樹脂會與內部之鈣離子進行離子交換，降低強度，並且樹脂會吸收或釋放水分，使固化體膨脹收縮，甚至導致固化體膨脹龜裂。此外，水泥固化法的體積增加率也相對較高，像是中國大亞灣核電廠在 1994 到 2002 年間以水泥固化法對  $62.6 \text{ m}^3$  廢樹脂進行固化，固化後體積為  $378 \text{ m}^3$ ，總體積約增為 6 倍[6]。故我國自 1987 年 7 月以後，全面停止粒狀廢離子交換樹脂的水泥固化，改採脫水後暫存。

因上述之虞慮，許多關於水泥固化法之研究方向皆轉向為水泥固化之改質，如 Pan 等人提出以 24 wt% 爐渣、24 wt% 飛灰和 8 wt% 普通波特蘭水泥(Ordinary Portland Cement, OPC)混合 24 wt% 樹脂和 20 wt% 水可增加樹脂負載量和抗壓強度[10]；Junfeng 等人在 ASC(新型水泥)中加入 20% 沸石，增加其抗壓強度和樹脂負載量，以及降低滲濾率[11]；Sun 等人則發現硫鋁酸鹽水泥(sulfoaluminate cement, SAC)混合沸石適用於硼酸鹽樹脂[12]。Li 等人整理水泥添加物對水泥固化法的影響如表 2-4[13]。



表 2-4 水泥固化法添加物對水泥固化法之影響[13]

Material	Intended purpose	Unfavor effect	Reference
<b>Fly ash</b>	Decrease permeability, increase mix fluidity, lower initial heat evolution	Excess blend, reduce strength	[14,15]
<b>Blast furnace slag</b>	As above and lower initial Eh	As above	[15,16]
<b>Natural pozzolan (zeolite)</b>	Increase sorption	Excess blend, reduce strength	[11,17]
<b>Clay minerals</b>	Increase sorption	Reduce strength	[18,19]
<b>Silica fume</b>	Decrease permeability, increase sorption	Difficulty to mix homogeneously	[15,19,20]
<b>Superplasticizers</b>	Reduce water content and permeability	Unclear long-term effect on cement properties	[21-23]
<b>Sodium silicate, calcium hydroxide, sodium hydroxide</b>	Precipitate heavy metals, decrease permeability	Rapid set	[24]
<b>Micellaneous getters</b>	Reduce solubility of special radwaste species (e.g. Ag <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , for I <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Unstable persistence of salts (e.g. AgI, BaI <sub>2</sub> ) in cement	[25,26]

除了水泥固化法，Ghattas 等人提出使用 Poly(methyl Methacrylate) 高分子固化樹脂後抗壓强度高[27]，然而其操作成本昂貴，無法應用於實廠中。柏油固化法具滲率性低及體積小之特性，但是其操作複雜且不耐火，在 1997 年日本東海村就曾經發生過火災，造成部分放射性物質逸

散至空氣中。因此 Kim 等人提出柏油混合 40 wt% 樹脂和 10 wt% 聚乙烯(Poly Ethylene, PE)增加其安定性[28]，研究方向亦轉向柏油固化之改質。

## 2. 乾式氧化法

乾式氧化法自 1950 年開始發展至今，可分為焚化法(incineration)以及熱裂解法(pyrolysis)兩種，兩者差別在於反應過程中有無氧氣之參與。焚化法一般會將廢樹脂與可燃廢棄物混合焚燒，1979 年美國加州一家公司 Aerojet energy conversion company (AECC)即做過焚化相關研究並計算其操作成本，其焚化設備如圖 2-4 所示[29,30]；另外，2000 年比利時一家 Belgoprocess 研究混合其餘易燃固體焚燒，並在芬蘭的 Loviisa plant 及 Olkiluoto plant 試驗焚化法之成效，結果焚化後減容效果極佳，沸水式反應爐(BWR)中廢樹脂體積剩 1/14，壓水式反應爐(PWR)中廢樹脂體積剩原本的 1/100[31]。而在我國，其實核電廠粉狀的樹脂也有與其餘可燃性低放射性固體廢棄物一起進行焚化處理。

熱裂解法為無氧氣參與下，在高溫下分解廢樹脂，Dubois 等人提出在 600°C 下處理廢樹脂，陰離子交換樹脂之去除率為 87%，陽離子交換樹脂之去除率僅 62%，且陽離子交換樹脂生成之硫化物性質穩定，難以分解[32]。此外德國的 NUKEM 公司在 2012 年時曾提出報告說利用該公司的熱裂解流程已可連續化操作並達到每小時 50 公斤廢樹脂(含水分)的處理量，而處理後體積視陰陽離子交換樹脂的比例不同落於原本體積的 1/3 至 1/10 左右，重量則

大約只剩原本脫水樹脂重量的 25 至 30%[33]。

焚化及熱裂解法雖可達到減容之效果，然而其燃燒過程中會生成  $SO_x$ 、 $NO_x$ 、CO 和致癌物等有害物質，再加上某些具揮發性的放射性核種如 C-14 和 Cs-137 等亦會逸散，因此除非能在焚化前進行核種脫除之處理，降低其放射性，否則可能會使危害範圍更加擴大。

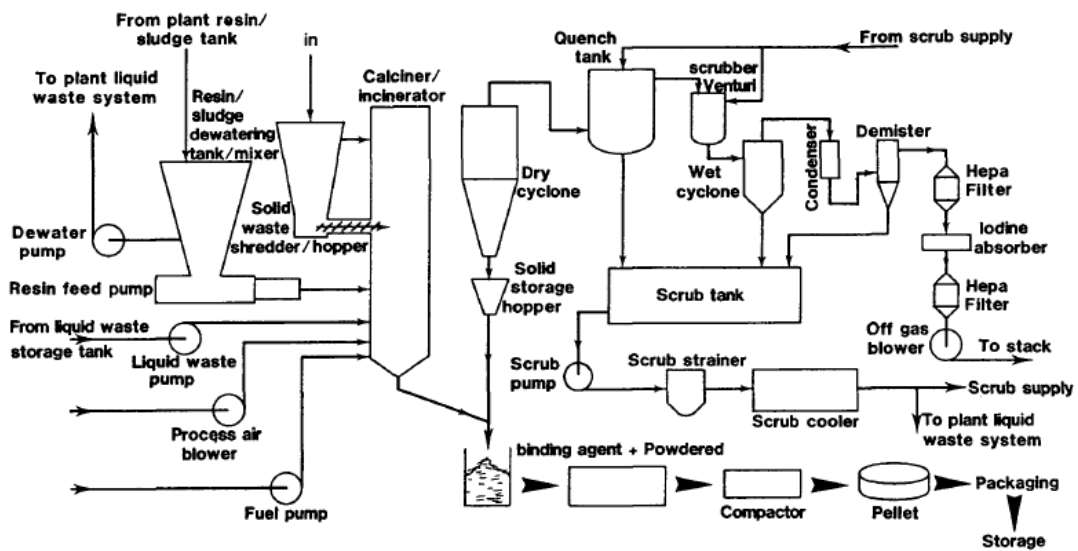


圖 2-4 Aerojet 焚化設備圖[30]

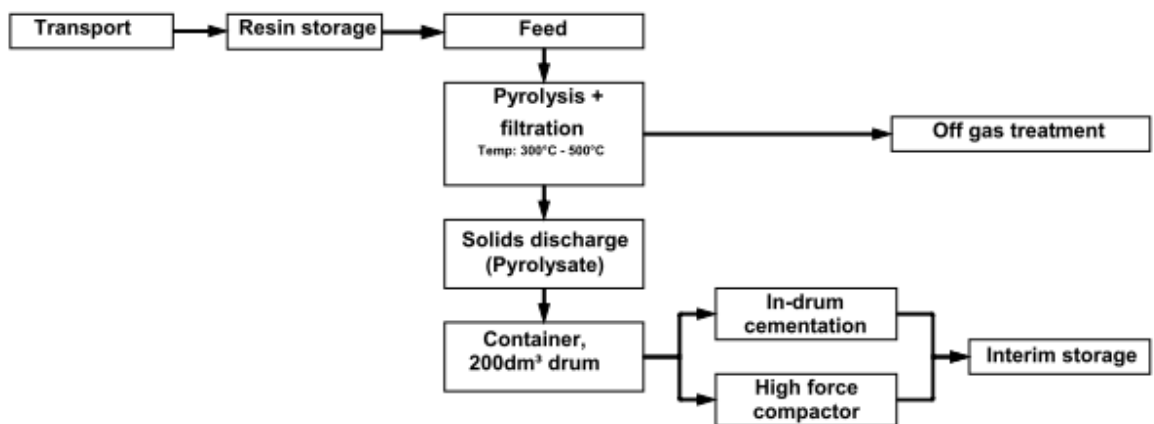
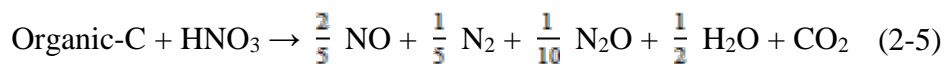
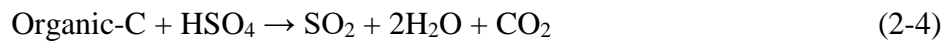


圖 2-5 NUKEN 廢樹脂熱裂解流程圖[33]

### 3. 濕式氧化法

濕式氧化法可分為酸分解法 (acid boiling degradation)、芬頓法 (Fenton)、超臨界水氧化法 (Super-critical water oxidation, SCWO) 以及電漿法 (plasma)，此法的好處是除了可有效分解樹脂之外，還能將放射性核種幾乎保留在溶液中，避免逸散置大氣中[6]。然而此法設備需求較高是其缺點，基本上皆需要抗腐蝕設備，而超臨界水氧化法甚至還需要高溫高壓設備才能進行反應。

**酸分解法**為廢樹脂與沸騰之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  或是沸騰之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合於  $200\text{-}260^\circ\text{C}$  下進行反應，其反應式如式(2-4)至(2-6)。



Matsuzuru 等人提出  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  系統在  $260^\circ\text{C}$  下，陽離子交換樹脂之去除率為 100%，陰離子交換樹脂之去除率 95%， $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  系統在較低溫  $240^\circ\text{C}$  下，陽離子交換樹脂去除效果 100%[34]。因為後續廢液具腐蝕性處理困難。

**超臨界水氧化法**為利用水在高於之臨界溫度( $374^\circ\text{C}$ )及臨界壓力( $22.1 \text{ MPa}$ )時具有高溶解度的特性，使水、有

機物、氧氣或氧化劑完全溶為一相，此時質傳熱傳速率快，反應時間短，可大幅提升處理效率。Kim 等人分解 350 g 混合型樹脂操作在溫度 358°C 及壓力 24.8 MPa 之下，外加 60% 氧氣及 0.615 wt% 氫氧化鈉，僅 22.5 分鐘處理時間，最終溶液剩 80-185 ppm 之 COD，腐蝕產物(Ni、Fe、Cr、Mo) < 1 ppm，釋放 SO<sub>x</sub> 及 NO<sub>x</sub> 等氣體 < 3 ppm[35]；Huang 等人分解陽離子樹脂操作在溫度 500°C 及壓力 23.8 MPa 之下，外加 30 % 過氧化氫，減容比率約 99%，95%Co 殘存在熔渣中[36]。Leybros 整理出超臨界水氧化法降解陽離子交換樹脂機制如圖 2-5，先溶解釋出官能基，接著除甲酸生成酚，再氧化成醋酸、CO<sub>2</sub>[37]。然而其高溫高壓操作具有一定困難度，且具腐蝕性，設備及材料需求高。

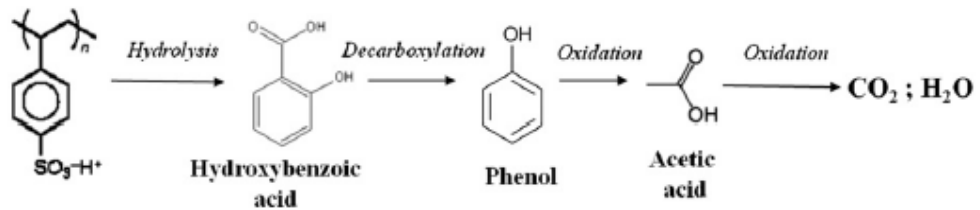
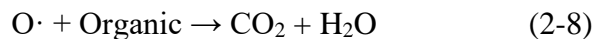


圖 2-6 超臨界水氧化法降解陽離子交換樹脂機制[37]

**電漿法**為透過直流放電、微波放電等技術產生電漿，電漿為電子、離子以及中性分子組成之部分離子化氣體，在常壓下熔化的過程中利用電弧放電產生高溫來分解廢樹脂，如式(2-7)及(2-8)氧氣轉換為自由基型態降解有機物。



王智正研究以直流式電漿技術，在 850°C 操作一個小時下，最終廢樹脂體積僅剩 35 %，重量剩 50 % [38]。日本富士電機公司開發 Low pressure Oxygen Plasma (LPOP)，在低壓操作下產生電漿，其電漿在低溫 (<1000°C) 之組成為中性分子及激活之物質 (activates)，稱為低溫電漿，在 400-700 °C 及 1.3-5.3 kPa 條件下，使廢樹脂熱分解生成氣體再產生氧氣電漿反應，使 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 有效氧化分解，最終廢樹脂體積僅剩原來 10 %，重量剩 5 % [39]。

**Fenton 法** 係利用觸媒 (Fe<sup>2+</sup> 或 Cu<sup>2+</sup>) 催化過氧化氫生成氫氧自由基，利用氫氧自由基的強氧化性對樹脂進行分解破壞。此法相較於其他濕式氧化法，操作條件簡單許多，在低於 100°C 及常壓的條件下即可進行操作，因此反應溫和許多，設備需求也較低，也正因為這些優點，本研究選擇此法來對離子交換樹脂進行處理。關於 Fenton 法的介紹會在下一個章節中做詳細說明。

最後，將直接固化法、乾式氧化法以及濕式氧化法之優缺點進行整理比較，結果如表 2-5 所示。

表 2-5 廢樹脂處理技術之優缺點比較表[5,6]

分類	技術	優點	缺點
直接 固 化 法	水泥固化法	1.操作簡單 2.成本低	1.固化後體積增為原本六倍 2.水泥中鈣會與樹脂反應，造成膨脹破裂
	柏油固化法	1.瀝濾性佳 2.體積相對小	1.不耐火 2.抗壓強度低
	高分子固化法	1.抗壓強度高 2.體積相對小	1.成本高 2.抗輻射性低
乾 式 氧 化 法	焚化法	1.開發早，已有實廠應用 2.可大量處理	1.需進行核種脫除處理，降低放射性 2.二次廢氣污染
	熱裂解法	1.可大量處理	1.汙泥易腐蝕設備 2.二次廢氣污染
濕 式 氧 化 法	酸分解法	1.操作簡單 2.無汙泥	1.設備易腐蝕 2.設備需求高
	芬頓法(Fenton)	1.催化劑可循環使用 2.常壓操作 3.可在 100°C 以下操作 4.設備體積小	1.溶液中殘留硫酸及鹽類 2.產生廢液較多
	超臨界水氧化法(SCWO)	1.均相反應 2.反應速率快 3.設備簡單	1.設備易腐蝕 2.設備需求高
	電漿法	1.分解率高	1.成本高 2.二次廢氣污染

(四) Fenton 相關技術處理離子交換樹脂

Fenton 技術是高級氧化技術的一種，而所謂的高級氧化技術(Advanced Oxidation Processes, AOPs)指的是可以產生高氧化力之氫氧自由基(hydroxyl radical, HO•)的技術，氫氧自由基之氧化電位為 2.80 V，是僅次於氟(F<sub>2</sub>)的強氧化劑，如表 2-6 所示[40-43]。此法為 1894 年法國科學家 Fenton 等人在處理酒石酸時，發現加入亞鐵離子可加強過氧化氫之氧化力，故將 Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合試劑命名為 Fenton 試劑，但其應用於破壞有機物質是直到 1960 年才被廣泛討論。

表 2-6 各種氧化劑之反應式及標準氧化還原電位[40-43]

Oxidant		Equation	Reduction reaction	E <sup>0</sup> (Volts)
Fluorine	(F <sub>2</sub> )	(2-9)	F <sub>2(g)</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2HF	3.05
		(2-10)	F <sub>2(g)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2F	2.87
Hydroxyl radical	(HO•)	(2-11)	HO• + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	2.80
Sulfate radical	(SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> •)	(2-12)	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> • + e <sup>-</sup> → SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.60
Chlorine radical	(Cl•)	(2-13)	Cl• + e <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup>	2.41
Dichlorine anion radical	(Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup> •)	(2-14)	Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup> • + e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	2.09
Ozone	(O <sub>3</sub> )	(2-15)	O <sub>3(g)</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.07
Persulfate anion	(S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	(2-16)	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2 e <sup>-</sup> → 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.01
Hydrogen peroxide	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	(2-17)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1.76
Permanganate	(MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	(2-18)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → MnO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O	1.67
		(2-19)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1.51



<b>Hydrogenperoxyl</b>	(HO <sub>2</sub> •)	(2-20)	HO <sub>2</sub> • + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1.65
		(2-21)	HO <sub>2</sub> • + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.44
<b>Hypochlorous acid</b>	(HOCl)	(2-22)	HOCl + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1.60
<b>Chlorine</b>	(Cl <sub>2</sub> )	(2-23)	Cl <sub>2(aq)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	1.39
		(2-24)	Cl <sub>2(g)</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	1.36
<b>Oxygen</b>	(O <sub>2</sub> )	(2-25)	O <sub>2(aq)</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1.27
		(2-26)	O <sub>2(g)</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	1.23
<b>Manganese dioxide</b>	(MnO <sub>2</sub> )	(2-27)	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1.23

Fenton 試劑可能發生之反應式及其速率常數如表 2-7 所示，式(2-28)為一般用來表示 Fenton 反應的反應式，式(2-29)為三價鐵與過氧化氫生成 FeOOH<sup>2+</sup>的平衡式，式(2-30)至(2-34)由於可協助將反應後的三價鐵還原成亞鐵離子，因此可協助 Fenton 反應持續進行；不過相對的，式(2-35)至(2-39)則為抑制 Fenton 反應的相關反應式。整個 Fenton 反應即是在這些相關反應的互相作用之下進行。

表 2-7 Fenton 可能之反應和其速率常速及平衡常數[40]

Equation	Reaction	k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )/equilibrium constant (K)
(2-28)	Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → Fe <sup>3+</sup> + OH <sup>-</sup> + HO•	k <sub>1</sub> = 63
(2-29)	Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ H <sup>+</sup> + FeOOH <sup>2+</sup>	K <sub>1</sub> = 3.1 × 10 <sup>-3</sup>
(2-30)	H <sup>+</sup> + FeOOH <sup>2+</sup> → H <sup>+</sup> + Fe <sup>2+</sup> + HO <sub>2</sub> •	k <sub>2</sub> = 2.7 × 10 <sup>-3</sup>
(2-31)	Fe <sup>3+</sup> + HO <sub>2</sub> • → Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	k <sub>3</sub> = 2 × 10 <sup>3</sup>
(2-32)	Fe <sup>3+</sup> + O <sub>2</sub> • → Fe <sup>2+</sup> + O <sub>2</sub>	k <sub>4</sub> = 5 × 10 <sup>7</sup>
(2-33)	HO• + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> •	k <sub>5</sub> = 2.7 × 10 <sup>7</sup>

(2-34)	$\text{HO}_2 \cdot \leftrightarrow \text{O}_2 \cdot + \text{H}^+$	$K_2 = 6.3 \times 10^4$
(2-35)	$\text{HO}_2 \cdot + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_6 = 8.3 \times 10^5$
(2-36)	$\text{HO}_2 \cdot + \text{O}_2 \cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_7 = 7.1 \times 10^9$
(2-37)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$k_8 = 3.2 \times 10^8$
(2-38)	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2 \cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9 = 1.2 \times 10^6$
(2-39)	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \cdot + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10} = 1.0 \times 10^7$

除了以亞鐵離子作為催化劑進行的 Fenton 反應之外，另外也可以利用其他觸媒催化過氧化氫產生氫氧自由基，稱之為 Fenton-like 反應，一般最常見的例子是銅離子，其反應式如式(2-40)及(2-41)所示[44]：

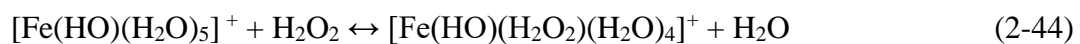
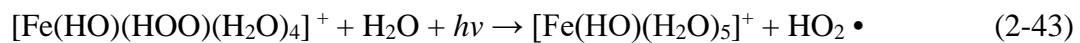
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{HO}_2 \cdot + \text{H}^+$	$k = 4.6 \times 10^2 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	(2-40)
$\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{HO} \cdot + \text{OH}^-$	$k = 1.0 \times 10^4 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	(2-41)

再來講到 Fenton 相關技術處理離子交換樹脂之相關文獻，在這些文獻中所有的 Fenton 技術皆需輔以加熱才能進行，張清志提出當溫度加熱至 85°C 左右，過氧化氫加入會產生放熱反應，使反應溫度驟升 99°C，這一現象會使熱能增加，提高分子動能，減少能障，進而提高反應速率，然而 65°C 下之效果不顯著[5]，可見以 Fenton 法來處理離子交換樹脂需要提供足夠的能量才能順利進行，否則會因為無法越過活化能的障礙而使處理效果低下。Wu 等人以  $\text{FeSO}_4$  及  $\text{CuSO}_4$  各 50 mM 之混合觸媒催化過氧化氫反應生

成氫氧自由基，在 97-102°C 下進行操作，可使陽離子交換樹脂達到 TOC 去除率及樹脂去除率 >99 %，陰離子交換樹脂則是在 37 mM CuSO<sub>4</sub> 觸媒催化，及使用 3 mM 醋酸去除發泡現象的條件下，達到 TOC 去除率 >85 % 樹脂去除率 >99 % 的效果[45]。Zahorodna 等人則提出交聯劑比例越高，越會抑制陽離子交換樹脂之降解效果，樹脂之粒徑大小與樹脂溶解速率成正比的觀點[46]。

由於 Fenton 反應需操作在酸性條件下( pH = 2 ~ 4)，否則一旦累積過多之三價鐵，將會生成氫氧化鐵污泥沉澱，此時不但不利於進行 Fenton 反應，同時還會產生額外的固體廢棄物[47]。此外，有時因為會在有機物降解的過程中產生難以降解之中間產物，其毒性甚至有機會比原本之污染物來的高[48]，故 Fenton 法有時會搭配光、電或超聲波來提高反應速率與增加氧化力。

photo-Fenton 法一般以紫外光或可見光激發 Fenton 反應如式(2-42)及(2-43)，其主要是透過三價鐵之光化學特性，將三價鐵之錯合物激發解離成二價鐵錯合物，進而與過氧化氫反應產生氫氧自由基如式(2-44)及(2-45) [49]。



Zahorodna 等人提出苯環系統氧化降解主要生成草

酸，脂肪族系統氧化降解(樹脂骨幹破壞)主要生成甲酸。與相同條件之 Fenton 反應比較，photo-Fenton 僅微量草酸生成，因為光催化解離三價鐵錯合物如式(2-46)。在 20 mM FeSO<sub>4</sub> 觸媒及 UV 光催化下，於 45 分鐘即完全溶解樹脂，硫酸根產生之最大值與樹脂溶解時間吻合，而生成之草酸在完全溶解樹脂前即達最大值，故脫磺酸官能基(desulfonation)為主要反應如圖 2-6。綜上所述，由於 photo-Fenton 可增加觸媒濃度，使反應速率增加並讓草酸及甲酸快速消耗，最終可於 210 分鐘將樹脂完全氧化分解 [49]。

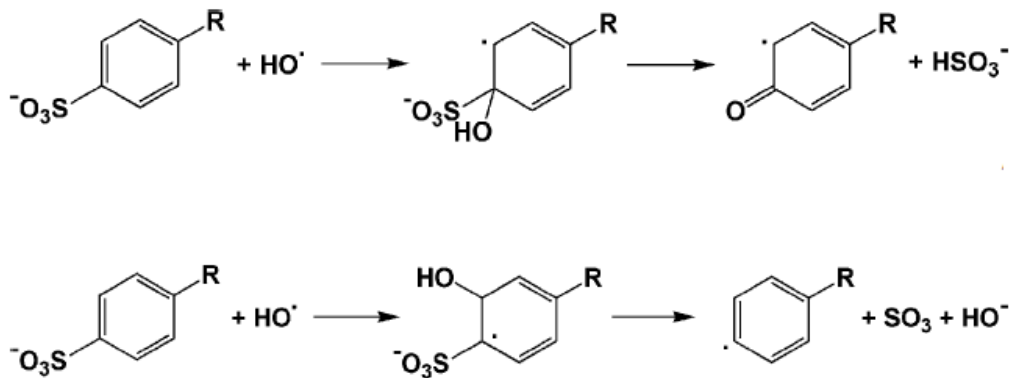
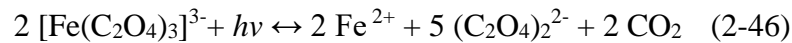
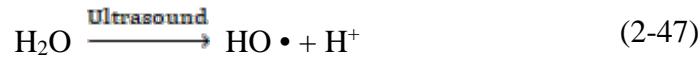


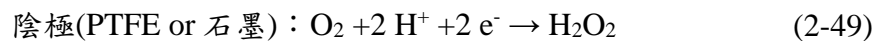
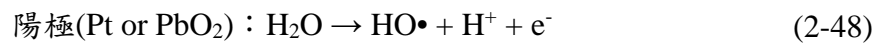
圖 2-7 氫氧自由基與陽離子交換樹脂之反應[49]

Sono-Fenton 法為透過超聲波輻射產生空蝕現象(瞬間局部高溫 5000K，高壓 50 MPa)，使水和溶氧產生裂解反應生成大量的 HO•、O•和 HOO•等高活性的自由基團如式(2-47)，與 Fenton 反應發生協同效應，快速生成大量氫氧

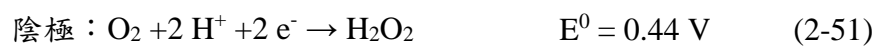
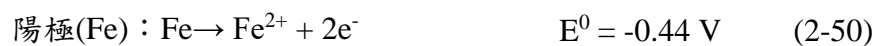
自由基，加速有機污染物的降解。王煒仁提出以超聲波 Fenton 法外加 Co-60 輻射源及光觸媒處理 1 g 陽離子交換樹脂，於鹼性條件下，2.5 小時可完全溶解樹脂，6 小時可完全礦化[50]。



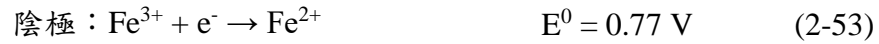
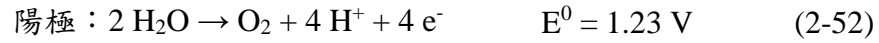
Electro-Fenton 法一般分為三大類。第一類是採用特殊材料作陰極，如 carbon-polytetra-fluoroethylene(PTFE)，其原理為將注入系統中的空氣或純氧，經由電解形成兩個電子的還原反應，產生過氧化氫，再與加入之亞鐵離子進行反應，通常陽極是採用 Pt 等貴重金屬進行水的電解，直接產生氫氧自由基攻擊有機物，其電極反應式如下式(2-48)和(2-49) [51]。不過此法在酸性條件下，電流效率不高，其電流效率依極板之選擇而不同。



第二類是以鐵為犧牲性陽極氧化產生亞鐵離子，再與陰極曝氣產生之過氧化氫或外加之過氧化氫進行反應 [52,53]，但此法仍有化學污泥的問題，反應式如下：



第三類則是在陰極還原反應過程中生成之三價鐵離子，產生亞鐵離子循環使用，再與外加之過氧化氫進行反應[54]，反應式如下：



綜上所述，由於 Fenton 法可藉由搭配各種技術來提升其處理效果，因此其處理技術非常多樣，也有不少關於處理樹脂的研究，整理後如表 2-8 所示。不過從這些文獻中可以看出一個問題，即為了處理少量樹脂，皆須利用遠大於樹脂原本體積之反應溶液來進行處理(大多為原本樹脂體積的 20 倍以上)，這會導致產生大量廢液。為此本研究才會嘗試對 Fenton 法的處理流程進行改善，希望能在不降低處理效果的情況之下，將反應溶液之體積降至最低，同時希望藉由反應體積的減少來使反應效率得以提升。

表 2-8 Fenton 相關技術處理離子交換樹脂之文獻

Paper	Method	Dried IER (loading)	Conditions	Add	Final	Ref.
張清志, 2000	Fenton	4.7 g cationic + 1.8 g anionic (31.5 g L <sup>-1</sup> )	Temp = 93~100°C pH <sub>i</sub> = 4.85	50 mL (50 mM FeSO <sub>4</sub> ) 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1 mL /min (120 mL)	IER <sub>r</sub> >99% TOC <sub>r</sub> >85%	[5]
Wu, 2003	Fenton	5 g cationic (47.6 g L <sup>-1</sup> )	Temp = 97~102°C pH <sub>f</sub> = 0.4	25 mL (50 mM FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 50 mM CuSO <sub>4</sub> ) 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1 mL /min	Time = 80 min IER <sub>r</sub> >99% TOC <sub>r</sub> >99%	[45]
		5 g anionic (34.5 g L <sup>-1</sup> )	Temp = 97~102°C pH <sub>f</sub> = 2	25 mL 37 mM CuSO <sub>4</sub> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1 mL /min 3 mM Acetic acid	Time = 120 min IER <sub>r</sub> >99% TOC <sub>r</sub> >85%	
王煒仁, 2005	Sono-Fenton + Radiation + Photo	1 g cationic (10.5 g L <sup>-1</sup> )	Co-60 pH = 9 Ultrasound 1 g Photo catalyst	80 mL 2 mM Fe <sup>3+</sup> 15 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Time = 360 min IER <sub>r</sub> >99% TOC <sub>r</sub> >99%	[50]

	catalyst		(TiO <sub>2</sub> + BaF <sub>2</sub> )			
Zahorodna, 2007	Fenton	0.732 g cationic (4.9 g L <sup>-1</sup> )	Temp = 50°C pH <sub>i</sub> = 2 Air rate = 45 mL/min	100 mL 16.2 mM FeSO <sub>4</sub> 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 2 mL /min (48 mL)	Time = 24 min IER <sub>r</sub> >99% TOC <sub>r</sub> >11%	[46]
Kim, 2007	Electro-Fenton	2.5 g cationic + 2.5 g anionic (15.4 g L <sup>-1</sup> )	Temp <sub>i</sub> = 80°C pH <sub>i</sub> = 2 Cathode = Pt plate Anode = Pt wire V = -0.771 V	200 mL (5 mM FeSO <sub>4</sub> + 5 mM CuCl) 28% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1.67 mL /min (125 mL)	Time = 210 min TOC <sub>r</sub> >95%	[55]
Zahorodna, 2008	Photo-Fenton	0.732 g cationic (3.1 g L <sup>-1</sup> )	Temp = 50°C pH <sub>i</sub> = 3 Air rate = 45 mL/min Medium pressure Hg-lamp (125W)	150 mL 20 mM FeSO <sub>4</sub> 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 2 mL /min (90 mL)	Time = 210 min IER <sub>r</sub> >99% TOC <sub>r</sub> >99%	[49]
Gunale, 2009	Fenton + Wet oxidation	22.5 g cationic After dissolution, waste was diluted to	Fenton : Temp <sub>i</sub> = 95°C pH <sub>i</sub> = 2	Fenton : 150 mL 20 mM CuSO <sub>4</sub> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton : Time = 180 min IER <sub>r</sub> >99%	[56]



		COD = 500 ppm (150 g L <sup>-1</sup> )	Wet oxidation Temp= 220°C pH = 6.5	Wet oxidation : P <sub>O2</sub> = 0.69 MPa	Wet oxidation : COD <sub>r</sub> >99%	
鄭梓涵, 2015	Electro-Fenton	8 g cationic + 12 g anionic (27.0 g L <sup>-1</sup> )	Temp = 85°C pH <sub>i</sub> = 2 Cathode = IrO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> (Ti-DSA)	500 mL 20 mM FeSO <sub>4</sub> 50 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1.2 mL/min (240 mL)	Time = 210 min IER <sub>r</sub> = 96.1% TOC <sub>r</sub> = 94.9%	[57]
Zhong Wan, 2016	Fenton-like	20 g wet anionic (87.0 g L <sup>-1</sup> )	Temp = 95 °C pH = 3	30 mL catalyst solution (0.5 M CuSO <sub>4</sub> + 0.34 M citric acid ) 200 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	COD <sub>r</sub> = 97% volume reduction = 75%	[58]

## 二、研究過程

根據前面文獻回顧可得知 Fenton 系列的方法用來處理離子交換樹脂確實有其效果存在，但是現階段文獻中所提到的方法均有反應後產生大量廢液及無法連續化操作之問題，為此本研究嘗試以流體化床反應器來對離子交換樹脂進行更高效率的 Fenton 反應，一方面提高處理量，另一方面則是嘗試能否進行連續化之操作。

首先本研究會先以瓶杯實驗來評估可能適合於流體化床中的操作條件，然後再深入對流體化床反應器的各項操作變因進行探討，同時也會嘗試處理反應後溶液中之硫酸根以及各項產物的分析鑑定。以下是本研究操作上的詳細說明。

### (一) 初期瓶杯測試實驗

在進行流體化床反應器的實驗之前，為了先找出適合於流體化床操作的條件以縮短後續研究流程，本研究先以小型的瓶杯實驗進行測試，找出合適的亞鐵離子反應濃度，後續再以此濃度為基準進行流體化床反應器之實驗。反應裝置示意圖如圖 3-1 所示，反應器本身是由 125 mL 錐形瓶修改而得。另本研究所使用之脫水樹脂(包含後面流體化床實驗)皆常置在 60°C 烘箱中以保持乾燥，直至實驗時才會取出所需用量。實驗步驟如下：

- 取 4 g 之脫水離子交換樹脂置於反應器中
- 加入 5 mL 選定濃度之觸媒溶液
- 加入 3 滴消泡劑
- 將反應器置於選定溫度之水浴中

- 加入選定用量之過氧化氫，反應時間 40 ~ 60 分鐘
- 將反應後之溶液拿去進行抽氣過濾以分離殘餘固體
- 將殘餘固體烘乾後進行秤重以計算去除率  
(60°C 烘箱中進行 24 小時以上的乾燥)

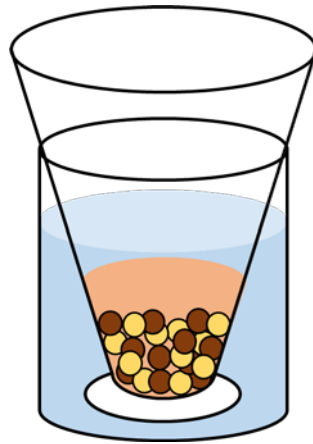


圖 3-1 瓶杯測試實驗反應裝置示意圖

## (二) 流體化床反應器實驗

本研究所使用之流體化床反應裝置如圖 3-2 所示，為一支附有包覆管的流體化床反應器，可藉由恆溫循環水槽進行控溫，反應器以突擴口為分界可分為上管和下管，上管長 20 公分，內徑 4 公分，上端有一出口，下端則有一迴流口；下管長 80 公分，內徑 2 公分；包覆下管的包覆管內徑為 4 公分，底部有三個進料口，可外接三台蠕動幫浦，分別可用來進行氧化劑、觸媒溶液的加藥以及反應溶液的迴流。實驗步驟如下：

架設好流體化床裝置

- 開啟恆溫水槽填充包覆管並控制至預設溫度 75°C
- 調配反應所需之觸媒溶液

(配法為將所需重量之觸媒粉末溶於稀硫酸溶液中)

→ 開啟過氧化氫進料蠕動幫浦

(尚未進料，目的是為了防止觸媒溶液流進去)

→ 將 400 mL 觸媒溶液倒入反應器中

→ 待反應器內溶液溫度上升至 70°C 左右時將離子交換樹脂加入至反應器中

(反應溶液溫度和恆溫水槽預設溫度大約會相差 5°C)

→ 讓蠕動幫浦開始進料過氧化氫，當過氧化氫填充完管路並接觸到反應器內觸媒溶液時反應開始，並於預定時間時將過氧化氫的幫浦停止

→ 反應結束後將反應後之溶液拿去進行抽氣過濾以分離殘餘固體

→ 將殘餘固體烘乾後進行稱重以計算去除率  
(60°C 烘箱中進行 24 小時以上的乾燥)

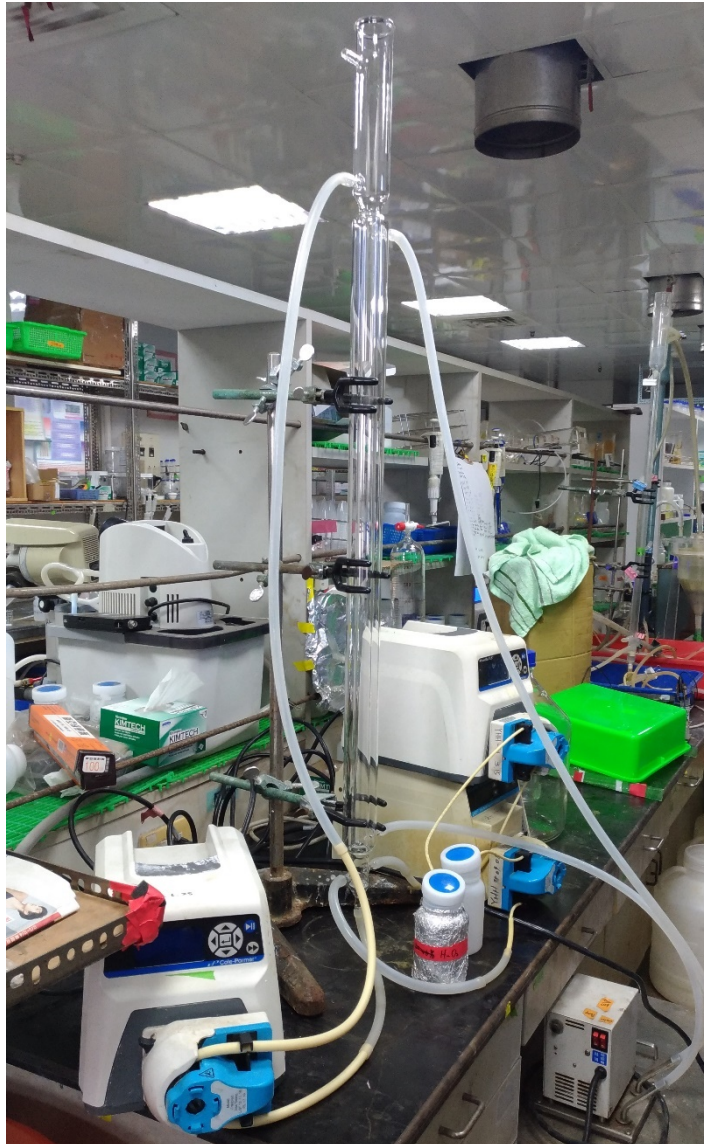


圖 3-2 流體化床反應裝置

### (三) 實驗藥品

本研究所使用之藥品詳列如下：

1. 陽離子交換樹脂，廠牌型號：Purolite® NRW100
2. 陰離子交換樹脂，廠牌型號：Purolite® NRW400
3. 過氧化氫(Hydrogen peroxide)，分子式： $\text{H}_2\text{O}_2$ ，純度：  
50wt%，製造商：長春石化
4. 硫酸亞鐵(Ferrous sulfate)，分子式： $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ，純度：

≥ 99.5 %，製造商：MERCK

5. 硫酸銅(Copper(II) sulfate)，分子式： $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ，純度：≥ 99 %，製造商：SIGMA-ALDRICH
6. 乳液型有機矽消泡劑(Antifoam B® Silicone Emulsion)，型號：B531-05，製造商：J.T. Baker
7. 硫酸(Sulfuric acid)，分子式： $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，純度：98.7 wt%，製造商：CHONEYE
8. 氫氧化鋇(Barium hydroxide)，分子式： $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ，純度：97 %，製造商：Panreac

#### (四) 公式定義

離子交換樹脂去除率：

$$\frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$

$W_0$ ：反應前脫水樹脂重量

$W_1$ ：反應後脫水殘餘物重量

### 參、主要發現與結論

#### 一、初期瓶杯測試實驗

為了縮短後續研究流程，本研究先以瓶杯實驗進行測試，評估可能適合於流體化床中操作的亞鐵離子條件，實驗結果如圖 4-1 所示，由圖可知當陽離子交換樹脂在先行吸收濃度 20 mM 以上的亞鐵溶液後，會與後續加入的 50 wt% 過氧化氫產生良好的反應效果，可在一小時內讓樹脂的去除率達到 90 % 以上。另外在 20 mM 到 30 mM 的範圍內，雖說去除率差不多，

但是在反應速率上確實是有所差異，基本上是濃度越高反應越快也越劇烈，樹脂的分解也越快，因此在綜合考量下後續會於流體化床的實驗中先以 25 mM 作為起始的測試濃度。

除了亞鐵濃度的變因之外，本研究也同時對此系統的固液比極限進行實驗，結果如圖 4-2 所示，由圖可以看出在此系統下僅需以 9 mL 反應溶液便可有效處理 4 g 的陽離子交換樹脂並達到 91.3 % 之去除率，此實驗之樹脂負載量換算成固液比大約是 444 g/L，相較文獻結果已有不少提升。不過雖然此系統具有提高樹脂處理量的優勢，但是本系統較不易進行控制且無法連續化操作是其缺點。為此，後續仍會以流體化床反應器來進行離子交換樹脂的處理。

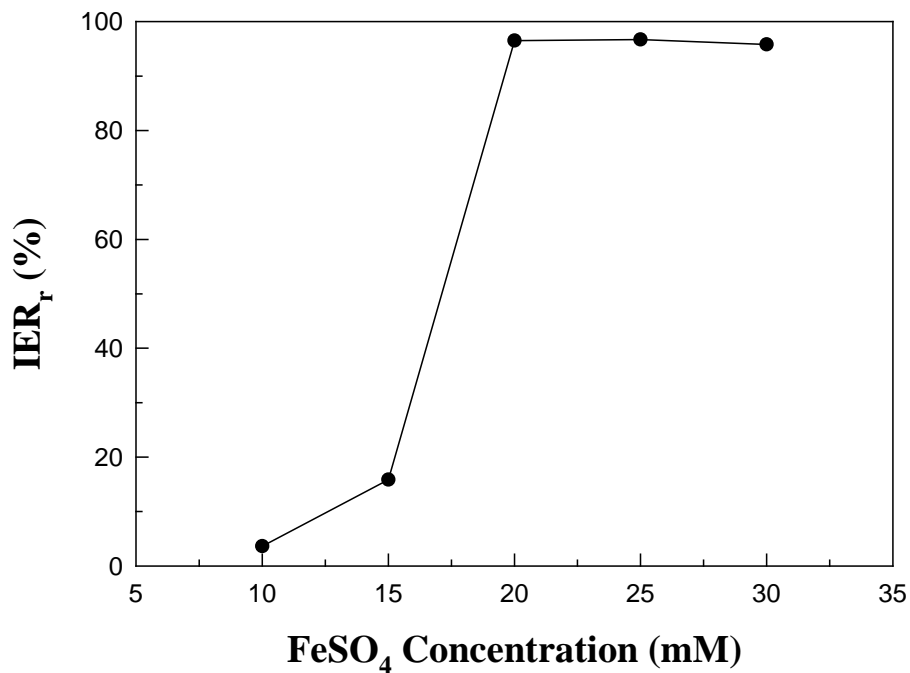


圖 4-1 瓶杯測試實驗—樹脂去除率對亞鐵用量之關係圖

陽離子樹脂重量 = 4 g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 = 15 mL (50 wt%), 水浴溫度 = 70 °C ,  
亞鐵溶液體積 = 5 mL, 消泡劑 = 3 滴, 反應時間 = 60 min

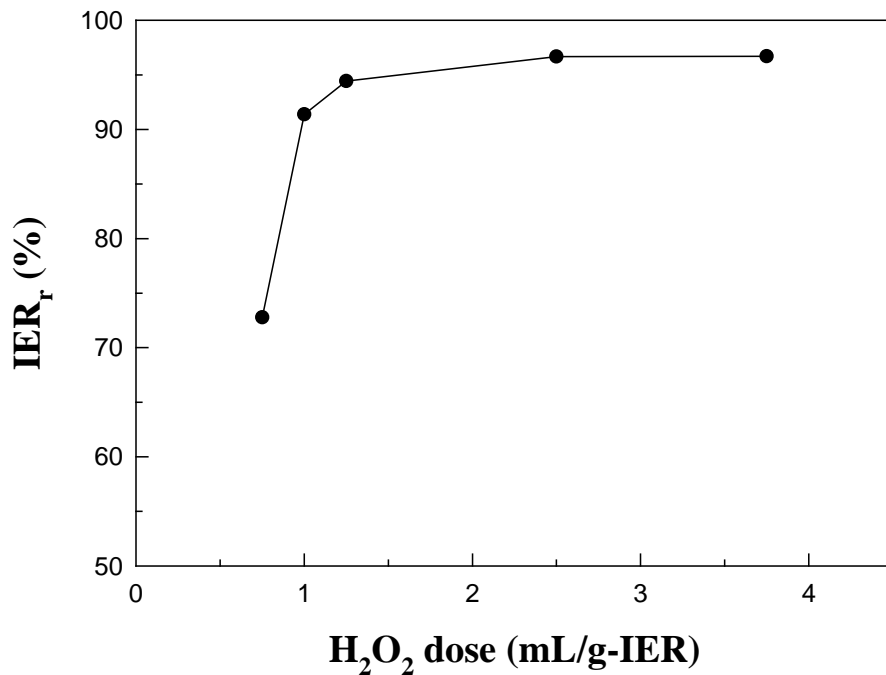


圖 4-2 瓶杯測試實驗－樹脂去除率對氧化劑用量之關係圖

陽離子樹脂重量 = 4 g，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 = 50 wt%，水浴溫度 = 70°C，  
亞鐵添加量 = 5 mL (25 mM)，消泡劑 = 3 滴，反應時間 = 40 min

## 二、流體化床反應器實驗－陽離子交換樹脂

經由瓶杯測試實驗找到初步的流體化床反應器操作條件之後，接來就開始正式進行流體化床反應器的各項變因實驗，以期望找出最適操作條件。

### (一) 過氧化氫用量變因探討

由於和先前的反應器不同，所以操作的條件也會不大一樣，因此仍然需要另外測試最佳的亞鐵濃度，但是在此之前有必要先評估一下適合的氧化劑添加量，否則若是氧化劑過多，很可能會導致後續亞鐵濃度變因實驗的處理效果差異性變小，導致不易判斷最佳之亞鐵濃度。因此流體化床之實驗先由處理低負載的 10 g 陽離子樹脂及亞鐵濃度為 25 mM 的



條件下開始進行氧化劑用量的變因探討。

實驗結果如圖 4-3 所示，由圖可以清楚得知當  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量在 15 mL 以下時，樹脂之去除率會開始明顯下降，使去除率降至低於 90 %，因此接下來便是利用 15 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量的條件去做亞鐵濃度變因的探討，以盼找出更佳的亞鐵濃度可使去除再次提升到超過 90 %。另外由圖 4-3 還可得知當  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量增加至一定程度之後，樹脂去除率的增加程度並不顯著，這是因為  $\text{H}_2\text{O}_2$  從一開始主要在分解樹脂轉變成主要在處理溶液中之樹脂分解後產物，證據就是雖然樹脂去除率僅些微增加，但是反應結束後溶液的 TOC 卻是明顯下降，表示  $\text{H}_2\text{O}_2$  已經轉換主要的處理目標為溶液中之樹脂分解後產物。

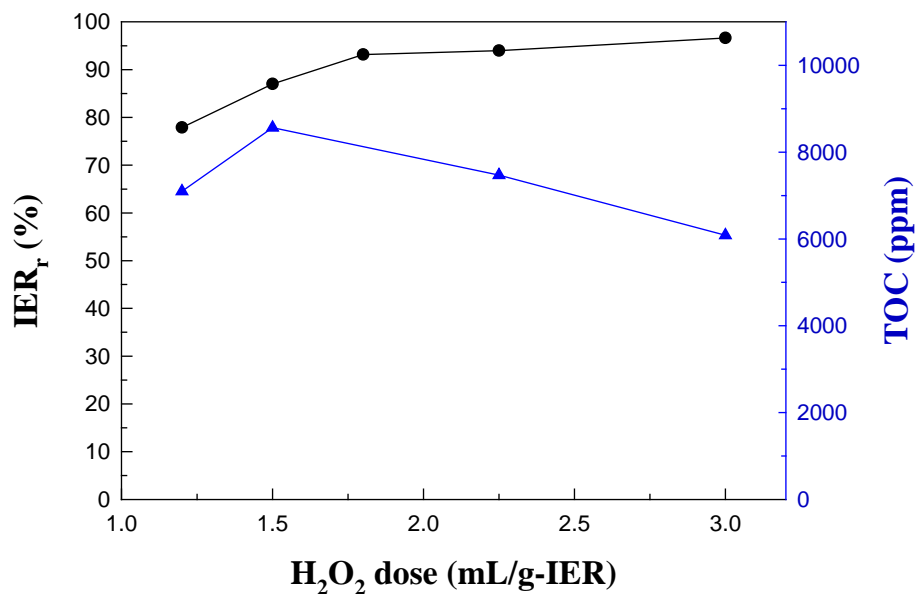


圖 4-3 流體化床實驗—過氧化氫用量變因

陽離子樹脂重量 = 10 g，50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速度 = 1.5 mL/min，  
水浴溫度 = 75 °C，硫酸濃度 = 0.1 M，亞鐵添加量 = 400 mL (25 mM)，  
上流速度 = 48 mL/min，反應時間 = 60 min

## (二) 亞鐵離子濃度變因探討

根據先前  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量變因探討實驗的結果，接下來的亞鐵濃度變因實驗將固定以 15 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量來進行，實驗結果如圖 4-4 所示，由圖可知在 15 mL 之  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量下，當亞鐵濃度在 2.5 ~ 15 mM 之間時，樹脂去除率皆可在 1 小時內超過 95 %，不過反應速率上會有差異，濃度越高反應越快也越劇烈，像是當亞鐵濃度為 2.5 mM 需要大約 40 分鐘的時間才能讓反應器內的溶液顏色整管由透明無色變成深棕色，但是當亞鐵濃度為 15 mM 時僅需不到 20 分鐘的時間便能達到相同狀態。還有就是反應的劇烈程度也有所差異，2.5 mM 亞鐵濃度時反應溶液的最高溫僅上升  $2^\circ\text{C}$ ，但在 15 mM 的亞鐵濃度下最高溫卻會上升  $11^\circ\text{C}$ ，可見其樹脂的分解反應是於短時間內集中發生。另外從圖 4-4 中還可以看出反應後溶液的 TOC 值基本上就和樹脂去除率的變化趨勢相同，這說明了當  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量固定且並未過量太多時，比較沒有多餘的  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以去和溶液中樹脂分解後的產物進行反應，主要都還是作用在分解樹脂上，因此反應後溶液的 TOC 濃度才會和樹脂去除率呈現正相關的關聯。

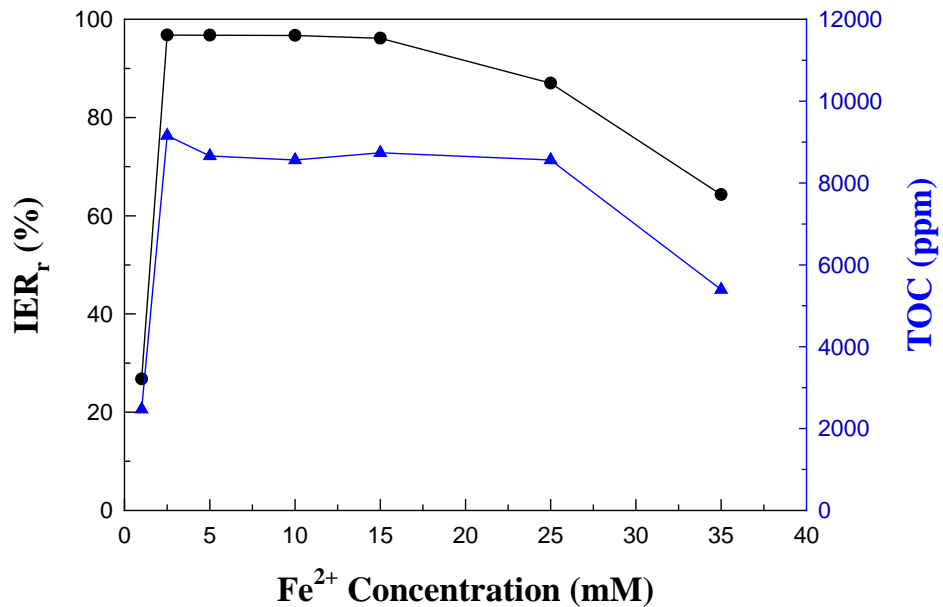


圖 4-4 流體化床實驗－亞鐵離子濃度變因(10 g 樹脂負載)

陽離子樹脂重量 = 10 g，50 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進料速度 = 1.5 mL/min (10 min)，  
 水浴溫度 = 75 °C，硫酸濃度 = 0.1 M，亞鐵溶液添加量 = 400 mL，  
 上流速度 = 48 mL/min，反應時間 = 60 min

從上圖的結果中可以得知，當亞鐵濃度在 2.5 ~ 15 mM 之間時皆能有 95 % 以上的樹脂去除率，但是這是在反應器中僅有 10 g 陽離子樹脂負載的情況下，在較高樹脂負載量的狀況下結果就未必是如此，況且處理 10 g 樹脂就需要用掉 15 mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表示說此方法無減容的可能性(因為加入的溶液體積比處理掉的樹脂還多)，因此接下來本研究將嘗試從原本的 10 g 樹脂(24.1 g/L)提高到 30 g (72.3 g/L)樹脂的負載甚至是 50 g 樹脂(117.6 g/L)，同時也將原本每克樹脂搭配 1.5 mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降低至 0.5 mL，如此一來才能有機會在增加樹脂負載的同時進一步達到減容的目的。

首先是 30 g (72.3 g/L)樹脂負載的亞鐵離子濃度變因實

驗，其結果如圖 4-5 所示，由圖可知，基本上當亞鐵濃度在 5 ~ 15 mM 之間時，其樹脂去除率都能超過 93 %，都算是具有不錯的去除率，但是在圖 4-5 中同時也指出在不同亞鐵濃度下時有非常明顯的反應速度差異，圖 4-5 中的反應時間指的是反應過程中由樹脂分解出的產物產生的泡沫在反應器頂端消失的時間，在此變因實驗中，本研究以此作為反應結束的時間，並依此來判斷反應速率的快慢，因為這表示系統中已經無太多的產氣反應在進行，不論是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解產生氧氣或是樹脂被分解產生 CO<sub>2</sub> 等，其變化如圖 4-6 所示。而從圖 4-5 中可以看出，當亞鐵濃度越高時，反應所需時間越短，但同時樹脂去除率也會些微下降，這表示可能因為反應較劇烈的緣故，導致會有較多的副反應發生，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作用在樹脂分解反應上的比例也因此降低，但是若是要提高 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的利用效率則又會讓反應時間大幅拉長，因此其實可以根據需求來調整亞鐵濃度。不過雖然就樹脂去除率的結果來看只差了 3 % 左右的結果，但從產物的外觀來看卻有很大的差異，從圖 4-7 可以明顯看出兩者的差異，也就是在去除率僅 93 % 的情況下，樹脂的分解反應並不完全，因為仍有許多樹脂保持著接近原本的顏色。所以本研究中最終選擇以可以在一小時內完成反應同時又能讓樹脂達到 95 % 去除率的 10 mM 亞鐵濃度來當作最適條件，後續有許多實驗皆會以此亞鐵濃度進行。

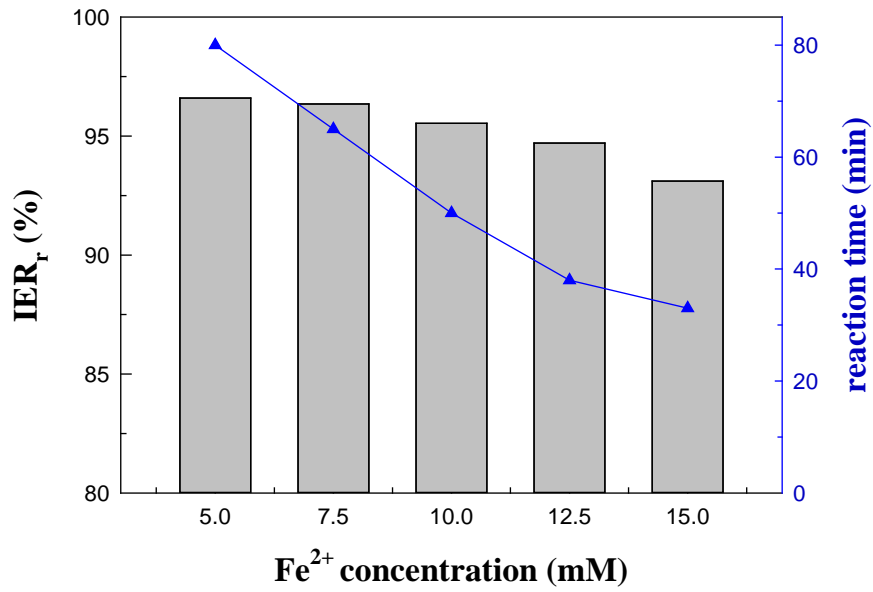


圖 4-5 流體化床實驗—亞鐵離子濃度變因(30 g 樹脂負載)  
 陽離子樹脂重量 = 30 g，50 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進料速度 = 1 mL/min (15 min)，  
 水浴溫度 = 75 °C，硫酸濃度 = 0.1 M，亞鐵溶液添加量 = 400 mL，  
 上流速度 = 48 mL/min

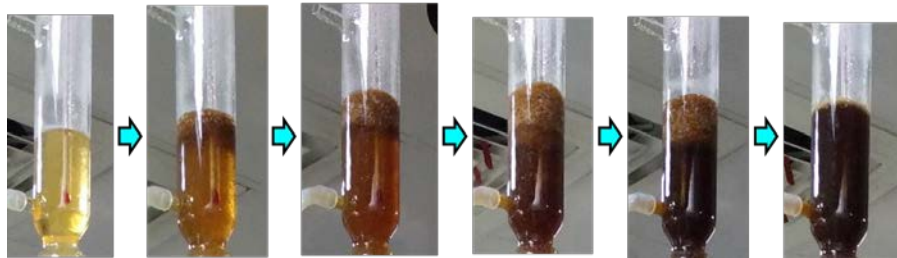


圖 4-6 流體化床實驗過程中頂端之泡沫變化



圖 4-7 反應後樹脂之外觀(左：去除率 93%，右：去除率 96%)

再來本研究將樹脂的負載提高至 50 g 樹脂(117.6 g/L)進行一樣的亞鐵離子濃度變因實驗，結果如圖 4-8 所示。由圖可知此實驗在反應時間上和圖 4-5 有一樣的趨勢，都是當亞鐵濃度越高時，反應所需時間越短，只不過由於需要處理的樹脂量變多了，所以反應時間皆較 30 g 樹脂負載實驗的長。但是比較奇怪的是樹脂去除率的部分，先前都可以做到超過 95 %，但是在這組實驗中卻只能做到 91 % 左右，其原因出在使用的陽離子交換樹脂身上。事實上，圖 4-5 和圖 4-8 所使用的樹脂雖然都是由核研所所提供的 Purolite® NRW100，但卻是不同的批，而這兩批樹脂外觀上的差異很明顯，如圖 4-9 所示，也許是廠商在成份上做了調整也說不定，所以導致兩者在處理的結果尚有這麼大的差異。實際上在 10 mM 亞鐵濃度條件下使用不同批樹脂的結果的確也是這樣，舊一批的樹脂可以達到 96 %，但新一批的樹脂卻只有 91 %，可見的確是樹脂本身的問題。不過即便如此，也只是樹脂去除率的差異性下降，10 mM 亞鐵濃度仍不失為是一個合適的反應條件，因此後續實驗仍會以此條件去進行。

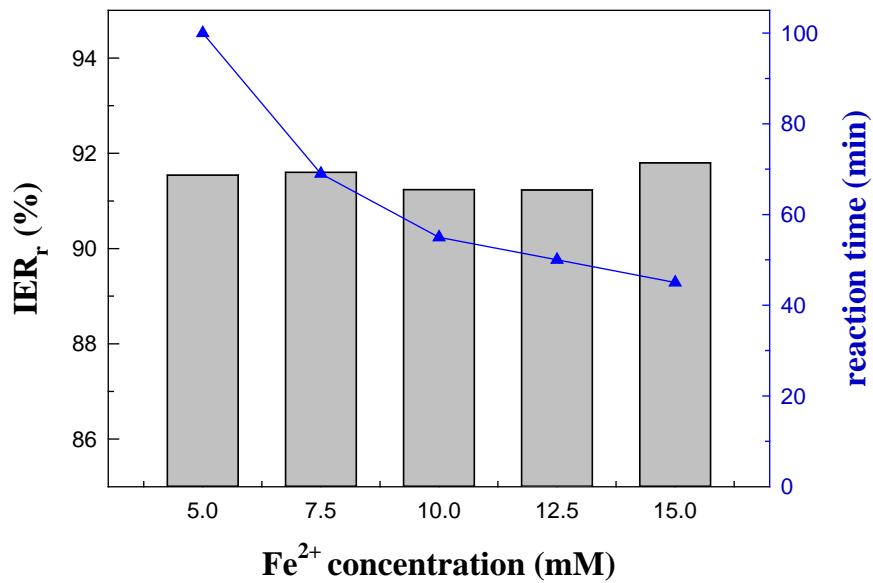


圖 4-8 流體化床實驗—亞鐵離子濃度變因(50 g 樹脂負載)  
 陽離子樹脂重量 = 50 g, 50 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進料速度 = 1 mL/min (25 min),  
 水浴溫度 = 75°C, 硫酸濃度 = 0.1 M, 亞鐵溶液添加量 = 400 mL,  
 上流速度 = 48 mL/min



圖 4-9 不同批的陽離子樹脂外觀差異(左：舊一批，右：新一批)

### (三) 硫酸根離子濃度變因探討

從前面的亞鐵離子濃度變因實驗中可以得知在流體化床反應器中以 10 mM 亞鐵濃度條件進行操作是一個較好的條件，不過由於亞鐵溶液的配製需要在酸性條件下，否則亞鐵

離子會容易氧化成三價鐵離子而產生沉澱，因此本研究在配製亞鐵溶液時採用和硫酸亞鐵同樣具有硫酸根離子的稀硫酸來配製酸性溶液，以便將影響降至最低，不過因為硫酸的濃度會影響到溶液的 pH 值，而 pH 值其實也是影響 Fenton 反應的其中一個因素，因此接下來本研究將針對硫酸的濃度來進行變因的探討。結果如圖 4-10 所示，由圖可知當硫酸濃度僅 1 mM 時仍可到達 90 % 的樹脂去除率，但是其反應速率卻會慢上許多，而且實際上其樹脂去除率也會相對較低，就結果來看可以看出當硫酸濃度越高的時候，反應速率會越快，樹脂去除率也較高，但是由於反應後須對溶液中的硫酸根離子進行處理以及濃度太高時其反應的正向效益增加幅度也越不明顯，所以硫酸濃度也不適宜太高，因此本研究最後決定以硫酸濃度 100 mM 作為最佳條件。

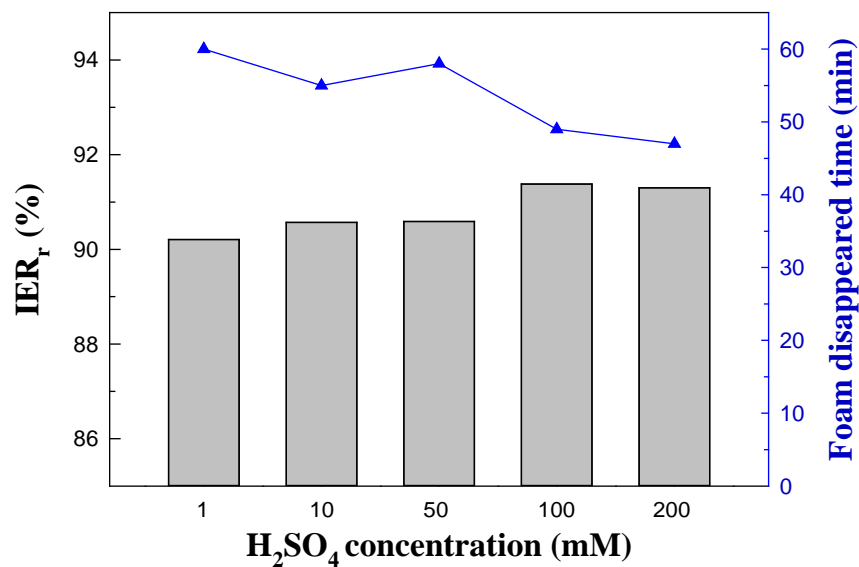


圖 4-10 流體化床實驗－硫酸濃度變因

陽離子樹脂重量 = 30 g，50 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進料速度 = 1 mL/min (15 min)，

水浴溫度 = 75 °C，亞鐵溶液添加量 = 400 mL (10 mM)，

上流速度 = 48 mL/min



#### (四) 過氧化氫進料速度變因探討

再來看到  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速度變因的影響，結果從圖 4-11 中可以得知在 10 mM 亞鐵濃度， $\text{H}_2\text{O}_2$  總加藥量為 15 mL 的條件下處理 30 g 陽離子樹脂時， $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速率在 1 到 10 mL/min 的範圍內時，這項變因其實對樹脂去除率並無太大影響，而且三組的反應狀況也大致相同，所以可知會影響樹脂去除率的主要還是亞鐵濃度和  $\text{H}_2\text{O}_2$  加藥量，而  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速率影響不大的原因推測是因為這只會影響到前面加藥時間內的  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度，加藥時間結束之後便無太大差異，加上當亞鐵濃度不夠高時實驗初期的反應狀況並不明顯，這使得  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速率的影響更不顯著，因此比起  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速率， $\text{H}_2\text{O}_2$  總量的影響會更大。

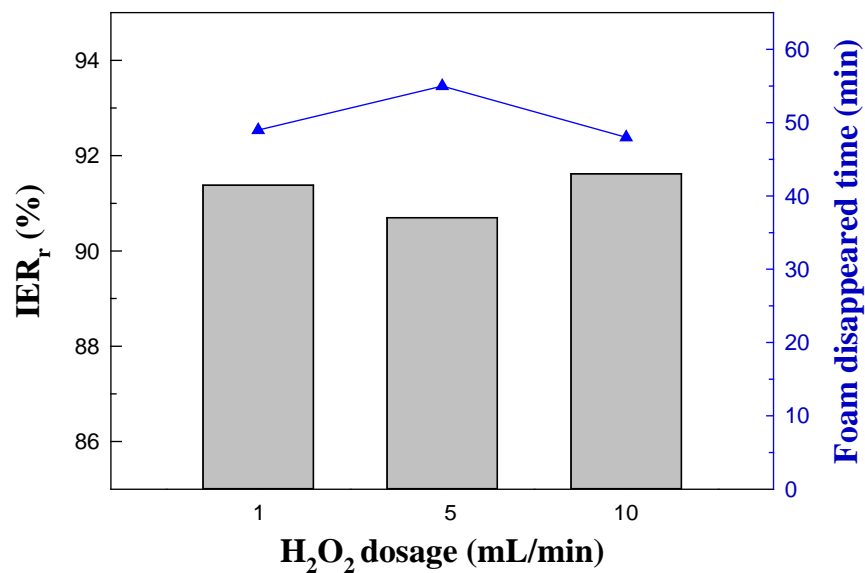


圖 4-11 流體化床實驗— $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速度變因

陽離子樹脂重量 = 30 g，50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料量 = 15 mL，  
水浴溫度 = 75°C，亞鐵溶液添加量 = 400 mL (10 mM)，  
硫酸濃度 = 0.1 M，上流速度 = 48 mL/min

#### (五) 離子交換樹脂負載量測試

在大致找出以流體化床處理陽離子交換樹脂的最適操作條件後，接下來本研究便嘗試提升負載量，測試本系統可承受的附載量。實驗方式為將原本 30 g 的樹脂反應一小時後就結束的操作改成每隔一小時後再次加入 30 g 的樹脂及相對應的硫酸亞鐵粉末和  $H_2O_2$ (和第一次的加藥量相同)，結果如圖 4-12 所示，由圖可知隨著每多一次樹脂負載量的增加，其樹脂去除率便會下降，而且下降數度越來越快，原本一次負載時還有 91 % 的去除率，二次負載時便只剩 85%，到第三次時甚至只剩 70 %，若是將每批樹脂個別的去除率作分開計算則更可以清楚的看到這個事實，第一批樹脂有高達 91 % 的去除率，但第二批樹脂只有 82 % 左右，第三批則是僅剩 38 % 左右，差異相當之大，也就是在分三批加藥的實驗中最後殘留下來的樹脂其實主要都是第三批樹脂的。這就表示在此系統下不適合使用多次加藥的方式去提高負載，原因應該是因為除了第一批的樹脂可以比較有效的被分解處理之外，第二批之後加入的樹脂都要跟先前殘留在反應溶液中的樹脂分解後產物競爭， $H_2O_2$  無法只針對新加入的樹脂去進行分解反應，所以去除率變越來越低。

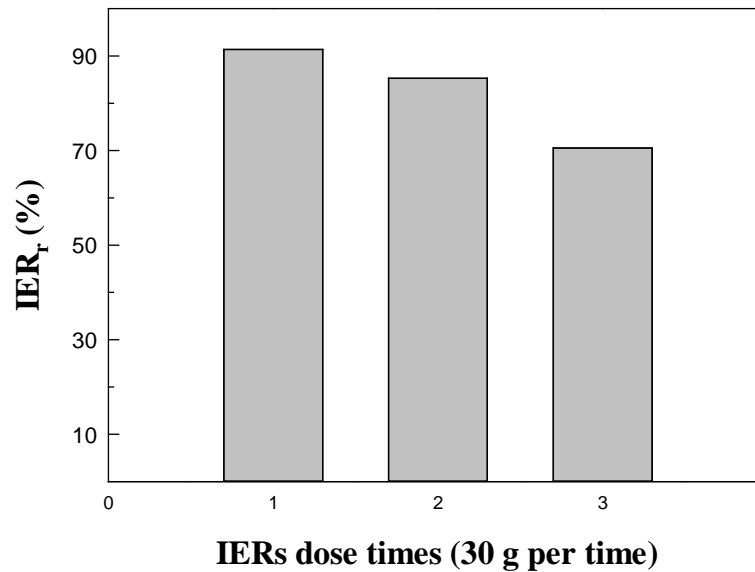


圖 4-12 流體化床實驗—陽離子樹脂負載量測試

初始亞鐵溶液體積 = 400 mL，硫酸濃度 = 0.1 M，

水浴溫度 = 75°C，上流速度 = 48 mL/min，

以下條件每小時加一次：

陽離子樹脂重量 = 30 g，硫酸亞鐵粉末添加量 = 1.112 g，

50 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進料速度 = 1 mL/min (15 min)，

### 三、流體化床反應器實驗—陰離子交換樹脂

在探討完陽離子交換樹脂的各項操作變因之後，接下來本研究也嘗試針對陰離子交換樹脂的部分進行探討。根據許多文獻指出陰離子交換樹脂跟陽離子交換樹脂不同，比較適合適用 Fenton-like 技術來進行處理，因此本研究也和文獻相同，將亞鐵離子改成銅離子來進行實驗，首先就是先找出合適的銅離子條件，實驗結果如圖 4-13 所示，然後由圖可知此系統對於陰離子交換樹脂的處理效果很差，去除率都相當的低，連 15% 都不到。然後在此系列實驗中可以觀察到一些可能導致去除率不高

的現象，首先是在此系統中當銅離子溶液接觸到陰離子樹脂的時候便會出現明顯的藍綠色物質懸浮物，使溶液變得混濁，可見已有某些反應發生；然後是當  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料接觸到銅離子溶液後便會馬上開始大量產氣，濃度越高此狀況越明顯，也越難控制，即便將銅離子濃度降低到 1 mM，這種情況仍會發生，只是反應強度較低。除此之外，這個明顯的產氣反應都會隨著  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料結束後幾分鐘馬上消失，這表示說這反應會快速地消耗  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，而且是主要是消耗在無用的副反應上，這大概也就是去除率不高的主因。因此陰離子樹脂的有效處理方法仍然尚待開發。

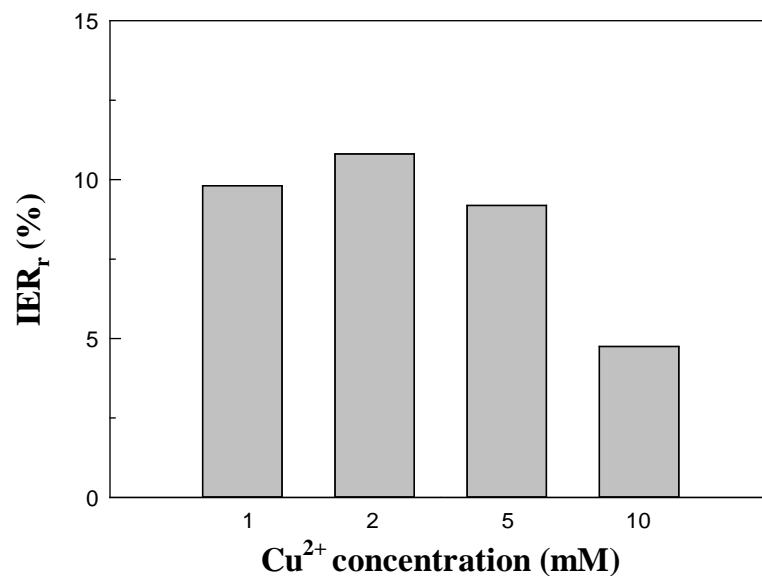


圖 4-13 流體化床實驗－銅離子濃度變因

陰離子樹脂重量 = 10 g，50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速度 = 1 mL/min (20 min)，  
水浴溫度 = 75 °C，硫酸銅溶液添加量 = 400 mL，上流速度 = 48 mL/min

#### 四、尾渣處理及產物分析鑑定

在探討完離子交換樹脂氧化分解的各項變因後，本研究也針對其尾渣進行處理的測試以及成分的分析鑑定。期望能藉此了解其反應狀況。

#### (一) 廢液中硫酸根中和去除實驗

首先是反應後廢液中的硫酸根處理，由於硫酸根的大量存在會對後續樹脂的處理流程造成影響，所以本研究利用添加氫氧化鋇的方式來使廢液中的硫酸根發生沉澱反應，同時進行溶液的酸鹼中和反應，反應式如式 4-1 所示：



實驗方式為利用添加不同重量的氫氧化鋇來和在最佳條件下(30 g 陽離子樹脂 + 15 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0.1 M 稀硫酸溶液 + 10 mM 亞鐵溶液)產生的廢液 25 mL 進行反應，實驗步驟為將廢液裝在 50 mL 離心管中，然後加入氫氧化鋇並在室溫下置於恆溫震盪槽中以 150 rpm 之速度震盪 30 分鐘，結果如圖 4-14 所示，由圖可知此結果具有相當好的線性，同時根據其回歸線所得的理論用量為 1.042 g，這和單純用反應式質量平衡計算所得的理論值 1.098 g 相當接近，可見此沉澱反應轉化率實際上相當接近 100 %，基本上大概可以直接以 100 % 的轉化率來計算所需用量，而反應後的沉澱物也經由 XRD 證實為硫酸鋇，如圖 4-15 所示，表示反應確實如式 4-1 一樣進行。

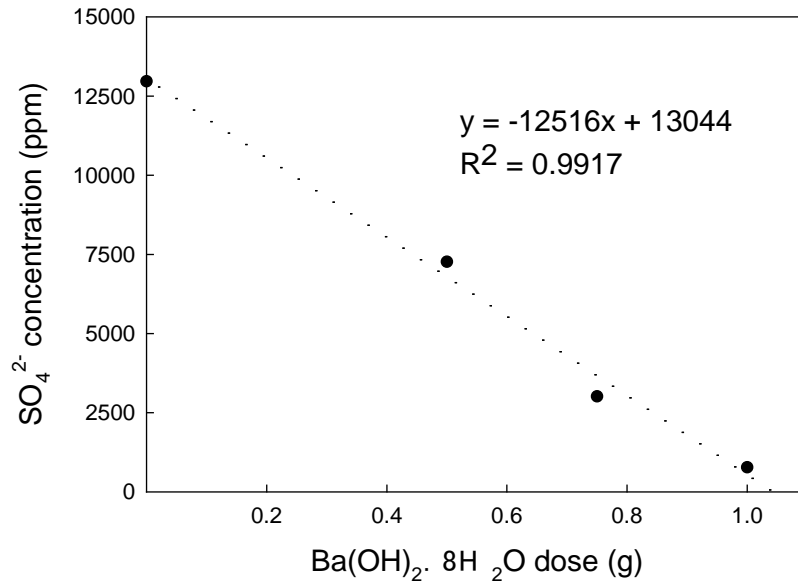


圖 4-14 硫酸根濃度對氫氧化鋇用量之關係圖

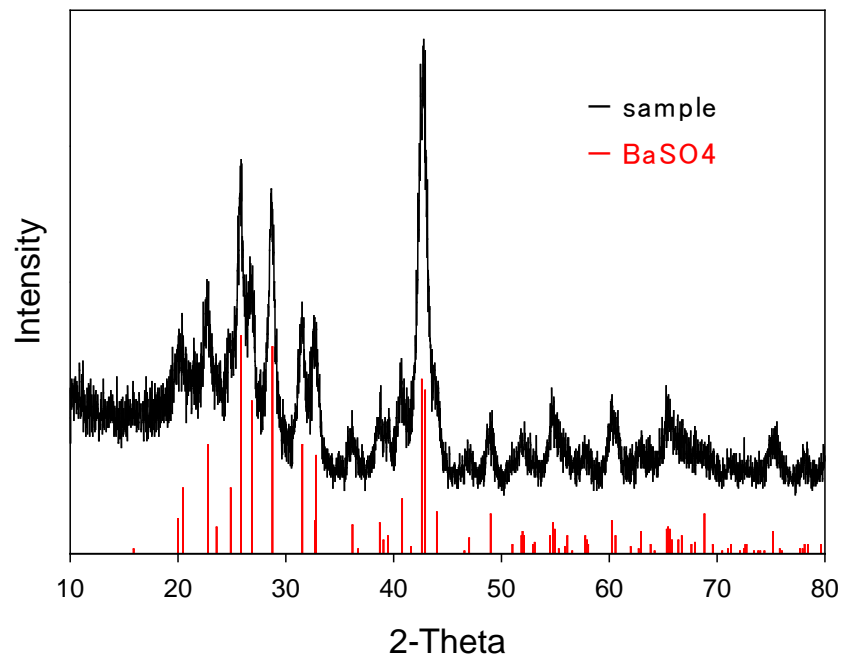


圖 4-15 廢液中和反應後之固體產物 XRD 圖譜

## (二) 廢液成分鑑定

關於廢液中那些樹脂分解後的產物鑑定，本研究利用乙

醚、乙酸乙酯、正庚烷和苯酚來對反應後廢液進行萃取，再將萃取後之有機相以 GC-MS 分析，分析結果如圖 4-16 所示，由圖可知在廢液中的成分相當複雜，種類相當多樣，有烷類、醚類、醛類、酮類、五碳環狀物和芳香族等。推測正是因為這些物質存在才會導致實驗過程中總是會有異味飄出，而這會在後續的廢氣成分鑑定中將進一步證實。

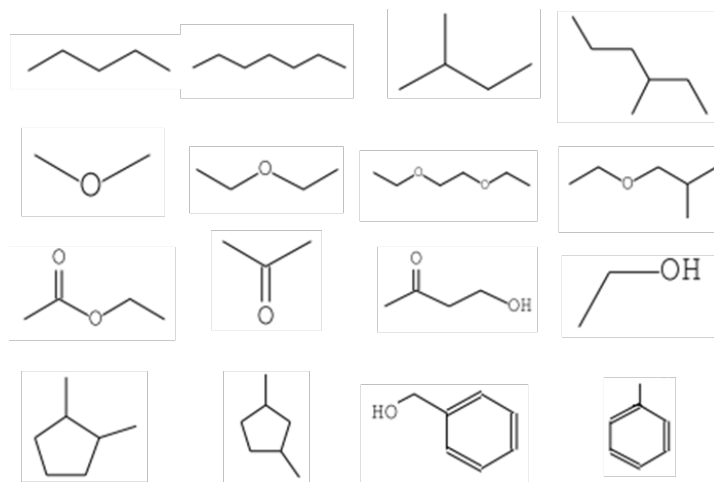


圖 4-16 廢液經由 GC-MS 分析所測得的物質

### (三) 廢氣排氣量測試

由於反應過程中所產生的廢氣是本研究的其中一個重點，為此本研究先針對其在反應過程中會產生多少廢氣進行量測，結果如圖 4-17 和圖 4-18 所示，由這兩張圖可以得知在反應過程中都會有一段快速產氣的時期，經過這段時間後不久便幾乎沒有氣體產出。然後不論是 10 g 還是 30 g 負載的實驗，其產氣量均遠低於理論  $H_2O_2$  的產氣量，這表示  $H_2O_2$  在過程中分解所產生的氧氣有很大一部份都在參與反應後留在溶液中。然後從 30 g 負載實驗的實驗產氣量不到 10 g 負載實驗的三倍可以得知其  $H_2O_2$  的利用效率較高。

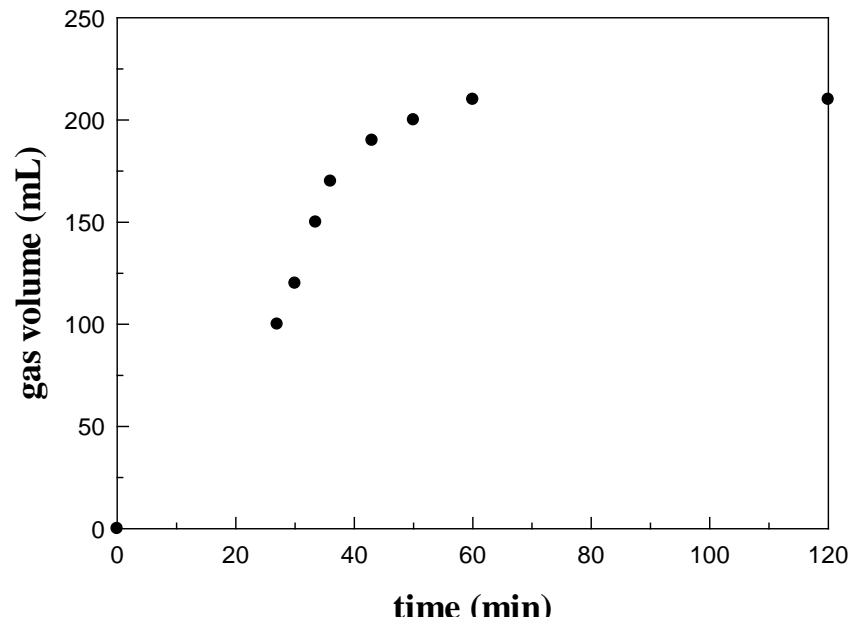


圖 4-17 流體化床實驗—排氣量測試(10 g 陽離子樹脂負載)  
 陽離子樹脂重量 = 10 g，50 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進料速度 = 1 mL/min (5 min)，  
 水浴溫度 = 75 °C，亞鐵溶液添加量 = 400 mL (10 mM)，  
 硫酸濃度 = 0.1 M，上流速度 = 48 mL/min

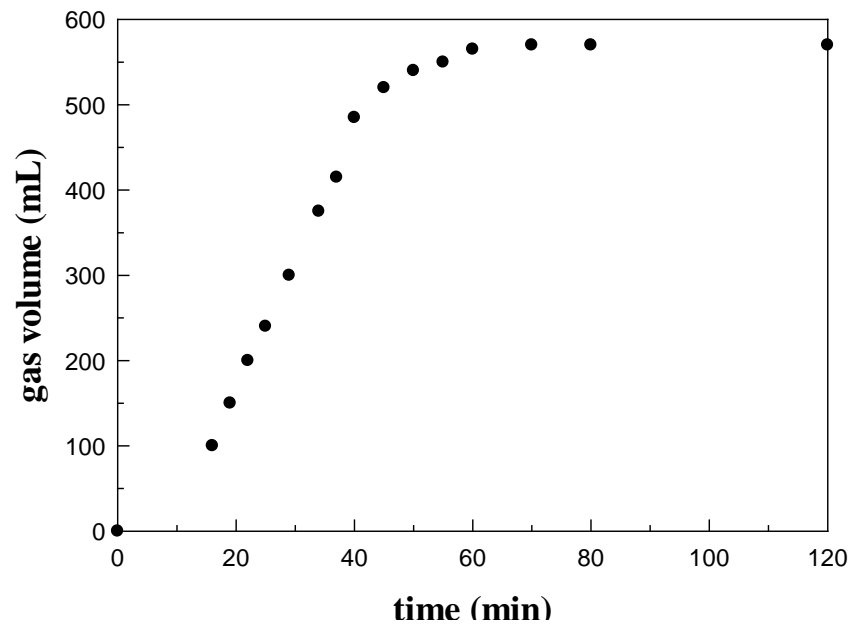


圖 4-18 廢液 GC-MS 分析所測得的物質(30 g 陽離子樹脂負載)  
 陽離子樹脂重量 = 30 g，50 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進料速度 = 1 mL/min (15 min)，  
 水浴溫度 = 75 °C，亞鐵溶液添加量 = 400 mL (10 mM)，  
 硫酸濃度 = 0.1 M，上流速度 = 48 mL/min



#### (四) 廢氣成分鑑定

再來這部分要來探討反應過程中所產生的氣體組成，在這部分本研究使用氣體收集袋將反應過程中所產生的氣體進行收集，之後再利用氣體偵測器進行直接測定或是利用微固相萃取針頭進行吸附後再送測 GC-MS。而本研究所使用的氣體偵測器有兩台，分別是 BW GasAlertMicro 5 PID 攜帶型五用氣體偵測器以及 Geotech G100 的 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 濃度偵測器。檢測結果圖表 4-1。由五用氣體偵測器測定的結果發現廢氣中 CO 的濃度竟超過 1000 ppm，還有 H<sub>2</sub>S 也超過 500 ppm，這兩者均超過氣體偵測器的偵測極限，此外這些廢氣同時也達到 70 % 的爆炸下限(簡稱 LEL, Lower Explosion Limited)，也是達到會響起警報的程度，所以實際上這些廢氣具有相當的危險性。然後藉由 Geotech G100 可測得廢氣中的 O<sub>2</sub> 大約占 20 ~ 30 %，而 CO<sub>2</sub> 則超過 20 % (也是超過偵測極限)，根據這個結果可以得知在此系統中還是有一定程度的礦化作用，可將樹脂分解至 CO<sub>2</sub> 的狀態，然後原先認為反應過程中產生的氣泡主要應該為 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解出來的 O<sub>2</sub>，但實際並非如此，可見 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解所產生的 O<sub>2</sub> 大部分都還是有參與反應，直接釋放到大氣中的並不多，這應該是因為此系統的反應屬於劇烈的氧化反應，所以會需要很多 O<sub>2</sub> 參與反應。

再來看到微固相萃取的結果，關於這部分本研究使用兩種不同的氣體來源進行檢測，一個是實驗過程中產生的廢氣，另一個則是將萃取針頭置於廢液容器中萃取廢液揮發氣體而得的，結果如圖 4-19 和圖 4-20 所示，從結果可以看到

不論哪個都有測到許多有機物成分，尤其是長碳鏈的碳氫化合物更是佔了多數，推測是因為這些都是屬於水溶性較差的反應中間產物，因此會在反應過程中或是反應後逐漸從溶液中逸散出來，而這同時也大概就在反應過程中會有異味的的原因，還有反應後的廢液若不密封好也一樣會有異味飄出也是一樣的道理。

表 4-1 氣體偵測器檢測結果

gas type	conc.
VOCs	14 ~ 21 ppm
*H <sub>2</sub> S	> 500 ppm
*CO	> 1000 ppm
O <sub>2</sub>	21 ~ 26 %
LEL	65 ~ 77 %
*CO <sub>2</sub>	> 20 %

(\*表示為超過偵測上限的物質)

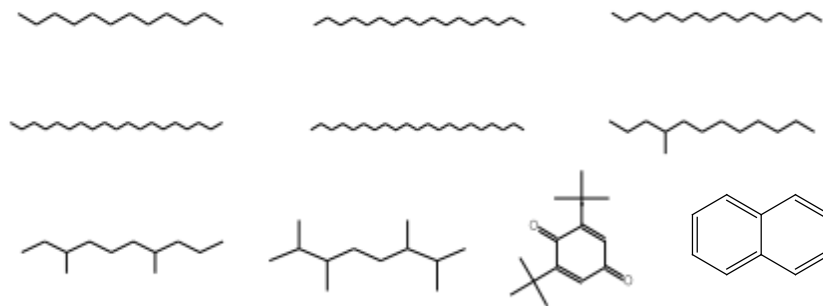


圖 4-19 微固相萃取 GC-MS 分析結果(廢氣樣品)

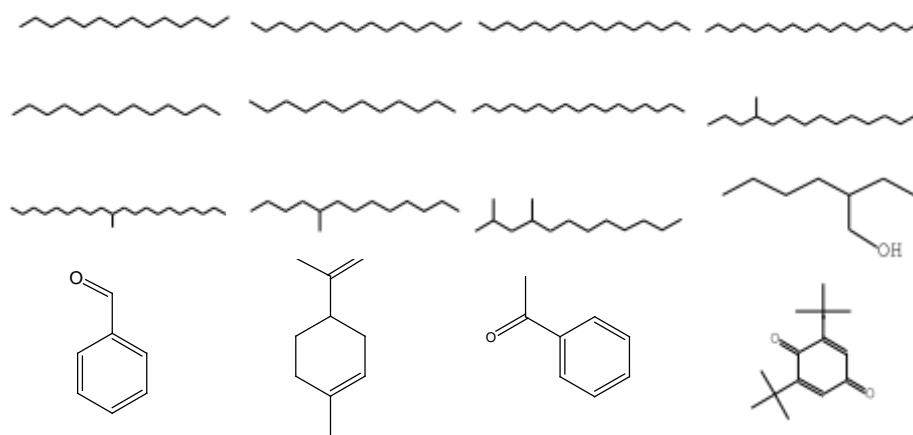


圖 4-20 微固相萃取 GC-MS 分析結果(廢液揮發氣體樣品)

#### (五) 離子交換樹脂殘渣分析鑑定

最後來看到反應後樹脂殘渣的部分，首先是反應前後陽離子交換樹脂外觀上的差異，從圖 4-21 的 SEM 照片中可明顯看出兩者的差異相當明顯，不但粒徑縮小許多，同時表面也變得坑坑洞洞的，看起來像是從外部逐漸鑿進去的樣子。然後表 4-2、圖 4-22 和圖 4-23 是 EDS 的檢測結果及其圖譜，可以發現在反應前後含量變化最大的元素就是硫元素和氧元素，這就表示在反應過程中陽離子樹脂的磺酸根官能基是優先被攻擊破壞的對象，所以其含量減少的幅度最大。但是從反應後仍可測得硫元素就可以知道樹脂中的磺酸根官能基並未被完全破壞，因此推測這些樹脂殘渣應該還具有離子交換的能力，只是交換能力大幅下降而已。

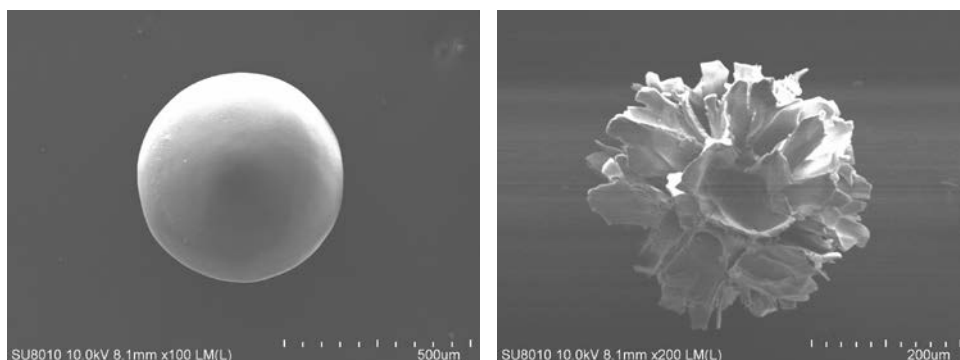


圖 4-21 陽離子交換樹脂之 SEM 照片(左：反應前，右：反應後)

表 4-2 陽離子交換樹脂 EDS 檢測結果

元素	反應前		反應後	
	weight%	atomic%	weight%	atomic%
C	55.93 ± 0.08	66.11 ± 0.05	83.29 ± 0.62	88.34 ± 0.56
O	32.32 ± 0.35	28.68 ± 0.25	12.59 ± 0.75	10.03 ± 0.61
S	11.76 ± 0.44	5.21 ± 0.20	4.12 ± 0.13	1.64 ± 0.05

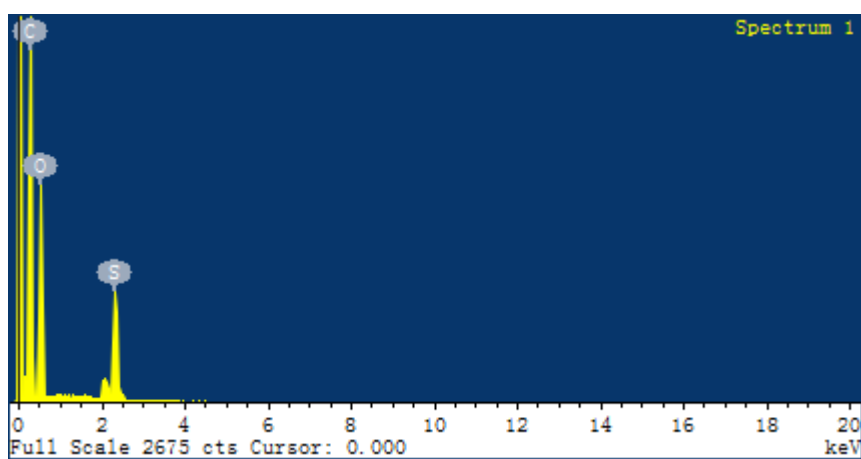


圖 4-22 反應前陽離子交換樹脂之 EDS 分析圖譜

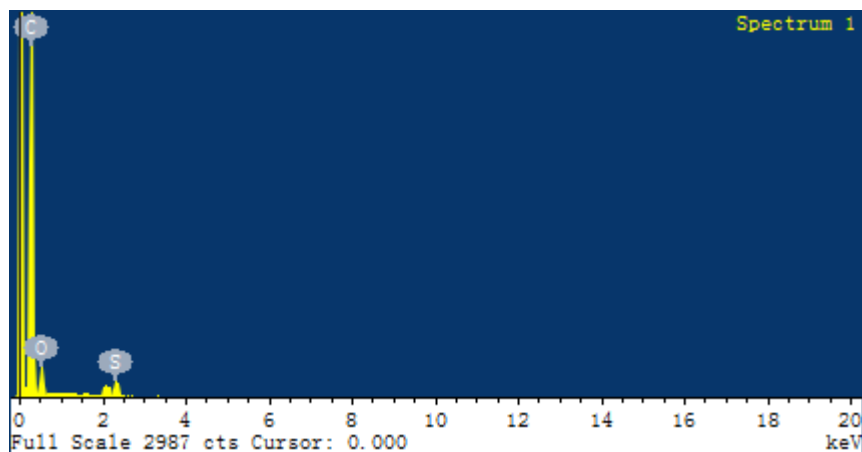


圖 4-23 反應後陽離子交換樹脂之 EDS 分析圖譜

## 五、結論

根據本研究的結果可以得知，使用流體化床反應器的陽離子樹脂處理系統，在單次負載量為 117.6 g/L 的情況下，可於最佳條件下(50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  進料速度 = 1 mL/min (25 min)，水浴溫度 =  $75^\circ\text{C}$ ，硫酸濃度 = 0.1 M，亞鐵溶液添加量 = 400 mL (10 mM)，上流速度 = 48 mL/min)，於一小時內達到 91 % 之樹脂去除率，但是一旦增加樹脂的進料次數，則系統便會無法有效集中分解樹脂， $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化效果會被先前殘留在反應溶液中的樹脂中間產物給稀釋掉，因此無法持續維持高去除率。至於尾渣的硫酸根處理部分，只要以理論用量去添加氫氧化鋇基本上就幾乎能將其完全去除。

不過總的來說，本研究仍有許多改善空間，像是目前本研究實驗參數還無法處理陰離子交換樹脂，所以在混合樹脂的處理部分建議可以搭配分離陰、陽離子交換樹脂的前處理。至於反應過程中所產生出來的有害廢氣，則建議要搭配相關的防護措施，如此一來方能使本技術更加完善。

#### 肆、參考文獻

1. J. Rideaux, "The role of ion exchange resins in long-term spent fuel storage," Westinghouse Savannah River Company 1999.
2. 行政院原子能委員會放射性物料管理局, "核電廠放射性廢棄物管制"。
3. 黃慶村, "放射性廢棄物固化技術", 核能環保人, vol. 122, 2005。
4. N. K. Ghattas, N. E. Ikladios, and S. B. Eskander, "Poly(methyl methacrylate) as incorporation medium for spent ion-exchange resin," Journal of Applied Polymer Science, vol. 28, pp. 1779-1786, 1983.
5. 張清志, "離子交換樹脂濕式氧化分解之研究", 碩士論文, 應用化學研究所, 中國文化大學, 2000。
6. J. Wang and Z. Wan, "Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry," Progress in Nuclear Energy, vol. 78, pp. 47-55, 2015.
7. 黃仁川, "圖表解析 ASTM D2187 顆粒狀離子", 台電核能月刊, vol. 353, pp. 16-40, 2012。
8. 李忠正, 李慶瑞和陳孟仁, "2011 年兩岸核電廢物管理研討會", 2011。
9. C. Huang, T. Liu, and J. Tyen, "Method for processing spent ion-exchange resins," Taiwan Patent US 7,482,387 B2, 2009.
10. L. K. Pan, B. D. Chang, and D. S. Chou, "Optimization for solidification of low-level-radioactive resin using Taguchi analysis," Waste Management, vol. 21, pp. 767-772, 2001.
11. L. Junfeng, Z. Gang, and W. Jianlong, "Solidification of low-level-radioactive resins in ASC-zeolite blends," Nuclear

- Engineering and Design, vol. 235, pp. 817-820, 2005.
12. Q. Sun, J. Li, and J. Wang, "Solidification of borate radioactive resins using sulfoaluminate cement blending with zeolite," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 241, pp. 5308-5315, 2011.
  13. J. Li and J. Wang, "Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: a review," *Journal of Hazard Materials*, vol. 135, pp. 443-448, 2006.
  14. A. Katz, A. R. Brough, R. J. Kirkpatrick, L. J. Struble, G. K. Sun, and J. F. Young, "Cement solidification of simulated off-gas condensates from vitrification of low-level nuclear waste solutions," *Waste Management*, vol. 21, pp. 543-553, 2001.
  15. W. S. Chuang and C. P. Wang, "Solidification of liquid radwaste by cement containing fly ash ground blast-furnace slag and silica fume," *Nuclear Science Journal*, vol. 33, pp. 417-427, 1996.
  16. C. Shi and X. Shen, "Immobilization of radioactive wastes with Portland and alkali-slag cement pastes," *II Cemento*, vol. 91, pp. 97-108, 1994.
  17. S. Bagosi and L. J. Csetenyi, "Immobilization of caesium-loaded ion exchange in zeolite-cement blends," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 479-485, 1999.
  18. A. E. Osmanlioglu, "Immobilization of radioactive waste by cementation with purified kaolin clay," *Waste Management*, vol. 22, pp. 481-483, 2002.
  19. W. Huang, "Properties of cement-fly ash grout admixed with bentonite, silica fume, or organic fiber," *Cement Concrete Research*, vol. 27, pp. 395-406, 1997.
  20. A. M. El-Kamash, A. M. El-Dakroury, and H. F. Aly, "Leaching kinetics of Cs-137 and Co-60 radionuclides fixed in cement and

- cement-based materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 1797-1803, 2002.
21. W. Huang, "Improving the properties of cement–fly ash grout using fibler and superplasticizer," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1033-1041, 2001.
  22. K. Yoshioka, E.-i. Tazawa, K. Kawai, and T. Enohata, "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 1507-1513, 2002.
  23. S. K. Agarwal, I. Masood, and S. K. Malhotra, "Compatibility of superplasticizers with different cements," *Construction and Building Materials* vol. 14, pp. 253-259, 2000.
  24. A. K. Minocha, N. Jain, and C. L. Verma, "Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp. 1695-1701, 2003.
  25. M. L. D. Gougar, B. E. Scheetz, and D. M. Roy, "Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: a review," *Waste Management*, vol. 16, pp. 295-303, 1996.
  26. M. Yousuf, A. Mollah, J. Liang, and D. L. Cocke, "Speciation of silver in cementitious environment," *Journal of Hazardous Materials* vol. 63, pp. 163-177, 1998.
  27. N. K. Ghattas, N. E. Ikladious, and S. B. Eskander, "Poly(methyl methacrylate) as incorporation medium for spent ion-excange resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, pp. 1779-1786, 1983.
  28. K. T. Kook, S. J. Sik, and P. H. Kwon, "A study on leaching characteristics of bituminized solid form of radioactive waste resin by addition of poly ethylene," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, vol. 26, pp. 35-39, 2004.



29. D. L. Michlink, R. W. Marshall, V. L. Turner, K. R. Smith, and E. M. VanderWall, "The feasibility of spent resins incineration at nuclear power plants," 1979.
30. IAEA, "Treatment of spent ion-exchange resins for storage and disposal," International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA, Vienna 1985.
31. K. Korpiola, J. Järvinen, K. Penttilä, and P. Kotiluoto, "Modeling of incineration of spent ion exchange resins of boiling water and pressurized water nuclear reactors," Nuclear Technology, vol. 172, pp. 230-236, 2010.
32. M. A. Dubois, J. F. Dozol, C. Nicotra, J. Serosé, and C. Massiani, "Pyrolysis and incineration of cationic and anionic ion-exchange resins — Identification of volatile degradation compounds," Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 31, pp. 129-140, 1995.
33. G. Brähler, R. Slametschka, "Pyrolysis of Spent Ion Exchange Resins – 12210," WM 2012 Conference, 2012
34. H. Matsuzuru, Y. Kobayashi, S. Dojiri, J. Akatsu, and N. Moriyama, "A comparison of the acid digestion of spent ion exchange resins using  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ," NUCLEAR AND CHEMICAL WASTE MANAGEMENT, vol. 4, pp. 307-312, 1983.
35. K. Kim, S. H. Son, K. Kim, J. H. Han, K. D. Han, and S. H. Do, "Treatment of radioactive ionic exchange resins by super- and sub-critical water oxidation (SCWO)," Nuclear Engineering and Design, vol. 240, pp. 3654-3659, 2010.
36. Y. J. Huang, H. P. Wang, C. T. Li, and Y. C. Chien, "Minimization of cobalt nuclide emissions in supercritical water oxidation of spent resin," Chemosphere, vol. 40, pp. 347-349, 2000.
37. A. Leybros, A. Roubaud, P. Guichardon, and O. Boutin,

- "Supercritical water oxidation of Ion Exchange Resins in a stirred reactor: Numerical modelling," *Chemical Engineering Science*, vol. 69, pp. 170-180, 2012.
38. 王智正，"運用高溫電漿技術模擬核電廠低放射性廢棄物之研究"，碩士論文，材料工程系，國立台灣海洋大學，2003。
39. K. Ferris, G. i. Katagiri, K. Sano, and N. Higashiura, "Radwaste reduction technology for spent resins," 2003.
40. E. Brillas, I. Sires, and M. A. Oturan, "Electro-Fenton Process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 109, pp. 6570-6631, 2009.
41. V. L. Snoeyink, D. Jenkins, and 李敏華，*水質化學 (Water chemistry)*，復漢出版社
42. P. Wardman, "Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 18, pp. 1637-1755, 1989.
43. J. D. Laat, G. T. Le, and B. Legube, "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of  $H_2O_2$  and organic compounds by  $Fe(II)/H_2O_2$  and  $Fe(III)/H_2O_2$ ," *Chemosphere*, vol. 55, pp. 715-723, 2004.
44. A. D. Bokare and W. Choi, "Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 275, pp. 121-135, 2014.
45. H. Wu and T. Wu, "Degradation of radioactive ion-exchange resin using  $H_2O_2$ ," *Journal of the Chinese Institute Chemical Engineers*, vol. 34, pp. 263-274, 2003.
46. M. Zahorodna, R. Bogoczek, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Application of the Fenton process to the dissolution and

- mineralization of ion exchange resins," *Catalysis Today*, vol. 129, pp. 200-206, 2007.
47. M. Fukushima and K. Tatsumi, "Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton systems in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide," *Environmental Science Technology*, vol. 35, pp. 1771-1778, 2001.
  48. M. Panizza and G. Cerisola, "Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine," *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 1515-1519, 2003.
  49. M. Zahorodna, E. Oliveros, M. Wörner, R. Bogoczek, and A. M. Braun, "Dissolution and mineralization of ion exchange resins: differentiation between heterogeneous and homogeneous (photo-)Fenton processes," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 7, pp. 1480, 2008.
  50. 王煒仁, "新型光觸媒複合材料降解有機樹脂之研究", 碩士論文, 原子科學系, 清華大學, 2005。
  51. E. Brillas, J. C. Calpe, and J. Casado, "Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes," *Water Research*, vol. 34, pp. 2253-2262, 2000.
  52. Q. Wang and A. T. Lemley, "Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment," *Water Research*, vol. 36, pp. 3237-3244, 2002.
  53. Y. H. Huang, S. S. Chou, M. G. Peng, G. H. Huang, and S. S. Cheng, "Case study on the effluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method," *Water Science Technology*, vol. 39, pp. 17-24, 1999.
  54. Y. H. Huang, Y. F. Huang, P. S. Chang, and C. Y. Chen, "Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by

- different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton," *J Hazard Mater*, vol. 154, pp. 655-662, Jun 15 2008.
55. H. Kim, I. Kim, G. Kim, J. Kim, and D. Kang, "Wet oxidation of mixed resins by a modified Fenton's reaction with an electrochemical potential," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 13, pp. 665-668, 2007.
56. T. L. Gunale, V. V. Mahajani, P.K.Wattal, and C. Srinivas, "Studies in liquid phase mineralization of cation exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by wet oxidation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, pp. 371-377, 2009.
57. 鄭梓涵，"以電芬頓法氧化分解樹脂模擬廢水，碩士論文，化學工程系，成功大學，2015。
58. Z. Wan, L. Xu, J. Wang, "Treatment of spent radioactive anionic exchange resins using Fenton-like oxidation process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 284, pp. 733-740, 2016.