

行政院原子能委員會核能研究所

委託研究計畫研究報告

除濕輪於塑膠及農作物乾燥過程對於揮發性有機氣味吸附特性研究

分析

**Study on the adsorption characteristics of desiccant wheels for
volatile organic gases from the drying process of plastic and crop**

計畫編號：109B001

受委託機關(構)：虎尾科技大學生物科技系

計畫主持人：林家驊

聯絡電話：05-6315558

E-mail address：vicchlin@nfu.edu.tw

核研所聯絡人員：陳俊良

報告日期： 109 年 11 月 30 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
壹、計畫緣起與目的.....	1
貳、研究方法.....	4
一、吸附現象簡介.....	4
二、吸附動力及貫穿曲線操作參數.....	7
參、結果與討論.....	9
一、吸附研究試驗流程.....	9
二、除濕輪吸附模型設計.....	9
三、除濕輪吸附試驗.....	11
肆、結論與建議.....	21
參考文獻.....	22

中文摘要

本計畫乃採用鋁渣純化後之環保再生材質高溫燒結陶瓷化之除濕輪進行揮發性有機氣體吸附特性試驗，期使擴展資源化的除濕輪的實際應用面。吸附試驗以設計建構可串聯使用之試驗模組進行吸附特性研究，使用不同孔徑的除濕輪通過三種有機氣體分別進行吸附測試，以獲得吸附動力及貫穿曲線之操作參數。由吸附試驗獲得之實驗數據，分析不同孔徑除濕輪之吸附特性下的數學模型。除濕輪對於甲苯、乙醇及丙酮之平均單位吸附量分別為 1.54、1.19 及 0.81 $\mu\text{g/g}$ 。本研究是除濕輪對於有機氣體吸附的前驅研究，未來可對除濕輪進行改質增加吸附能力。

Abstract

This project focuses on analysis of the adsorption characteristics of the desiccant wheels which were made by aluminum dross for the wider application. Adsorption tests of the desiccant wheels which have different PPIs (pores per inch) are conducted to pass through three volatile organic gases to obtain the operation parameters of adsorption kinetics and breakthrough curves. Based on the results of adsorption tests, mathematical models of the desiccant wheels with different PPIs will be developed. The adsorption capacity of desiccant wheels for toluene , ethanol, and acetone were 1.54, 1.19, and 0.81 $\mu\text{g/g}$, respectively. This study is a pioneering study for VOCs adsorption by using the desiccant wheels. In a further study, adsorption capacity can be improved by modifying the surface of the desiccant wheels.

壹、計畫緣起與目的

金屬鋁的高活性特質，因在高溫冶煉時極易氧化，所以會藉由添加鹽類混合物，如：氯化物或氟化物等鹽類混合物，使低熔點鹽類形成熔渣保護層，阻絕鋁金屬進一步氧化。在冶煉程序結束後，耙除熔爐中的表層液態金屬及浮渣，以及熔爐內熔液溫後形成所謂的鋁渣 (Zhang, 2006)。一般而言，鋁渣含有 5-7% 金屬鋁、15-30% 氧化鋁、30-55% 氯化鈉及 15-30% 氯化鉀，因添加物不同還有可能含有其他的碳化物、氮化物、硫化物及磷化物 (Hwang et al., 2006; Jody et al., 1992) 等。

鋁渣屬於一般事業廢棄物，然而其遇水容易產生化學變化的特性，鋁渣若經不當處置，除有害金屬離子可能會透過地表水釋出而污染環境外 (Das et al., 2007)。核能研究所於 2019 年開發建置「公斤級煉鋁爐渣純化提取氫氧反應系統技術」，將鋁渣以多孔陶瓷技術高溫燒結製成不同孔徑除濕輪。除濕輪可經由加熱來達成水氣的吸脫附，達成對農產品乾燥的效果 (Patel and Kar, 2012)。本計畫乃利用除濕輪多孔特性，進一步測試對揮發性有機氣體 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 的吸附特性。

揮發性有機廢氣主要來源為各類工業在生產過程使用的有機溶劑生成，如：電子半導體產業、合成皮產業、乾洗業、印刷業、製藥

業、農藥產業、塗料油漆產業、合成橡膠製造業(表 1)。有機廢氣如果不經處理排放到大氣中形成空氣汙染，造成人體直接危害，或是成為光化反應的前驅物生成衍生性污染物等間接危害。常見 VOCs 有苯、甲苯、丙酮...等。

表 1、各種產業別主要使用 VOCs (黃振家，1997)

產業別	主要使用 VOCs
電子、半導體	甲苯、二甲苯、異丙醇(IPA)、丙酮、乙二醇醚、乙酸正丁酯、氯仿、三氯乙烯
合成皮	甲苯、丁酮(MEK)、二甲基甲醯胺(DMF)
乾洗業	四氯乙烯
印刷業	正己烷、甲苯、甲醇、異丙醇、丁酮、甲基異丁基酮(MIBK)、乙酸乙酯
製藥、農藥	甲苯、乙醇、異丙醇、丙酮、甲基異丁基酮、乙酸丁酯、二氯甲烷
塗料油漆	甲苯、二甲苯、甲苯、甲醇、異丙醇、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、二氯甲烷
合成橡膠製造	苯、環己烷、正庚烷

本計畫採用核研所提供之環保再生材質除濕輪進行吸附試驗，除濕輪是以鋁渣純化再生的氫氧化鋁或氧化鋁作為陶瓷漿體原料，其粒徑分佈分別為 $D_{10} = 22.4 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 40 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 63.5 \mu\text{m}$ ，再以 $1000-1300^\circ\text{C}$ 燒結而成的陶瓷化多孔材質輪體。多孔陶瓷乃以發泡技

術製作的聚合泡棉作為陶瓷漿料之載體，陶瓷孔徑由發泡材料的孔洞尺寸主導。環保再生材質除濕輪的孔徑大小在 10-60 PPI (pores per inch)之間。多孔材質的特性可增加吸附劑對 VOCs 的吸附能力(Zhang et al., 2012)，相關研究亦指出可應用添加劑的方式增加處理 VOCs 的能力(Cordi and Falconer, 1996)。



圖 1、多孔陶瓷試體除濕輪

貳、研究方法

一、吸附現象簡介

吸附為一溶質之濃縮現象，利用此現象，以使用內部比表面積較大的多孔性固體粒子（吸附劑）來分離氣體或液體混合物之操作，稱之為吸附操作。吸附為一放熱反應，且其效能隨溫度之升高而降低，故操作前應預先冷卻廢氣溫度以提高吸附效率。吸附法為一常見處理控制技術，在物理吸附作用方面，主要作用力為凡得瓦力，當 VOCs 與吸附劑接近時，原子或分子所帶電子連續震盪，產生偶極矩，造成吸附質與吸附劑產生吸引力；在化學吸附作用方面，吸附質與吸附劑因親和力產生分子軌域的重疊作用，形成離子鍵(強吸附)或是共價鍵(弱吸附)。當吸附劑呈吸附飽和狀態即為吸附平衡，在此狀態下可推算出每單位質量吸附劑所能吸附的氣體的質量。

有機氣體在吸附模型(圖 2)之流動為理想柱塞流(ideal plug flow)，吸附層可略區分為飽和帶(saturated zone)及部份飽和帶(partially saturated zone)或稱質量傳輸帶(mass-transfer zone)。在飽和帶，活性碳內吸附之溶劑量與進氣中溶劑蒸氣濃度呈平衡狀態，即吸附層已無吸附能力。如流出氣中溶劑濃度達初始濃度(C_0)的 10%，則已達突破時間(break-through time, t_B)，吸附層應即更換或再生；一般認為在排氣濃度達 90% C_0 時，吸附層已完全無吸附能力。

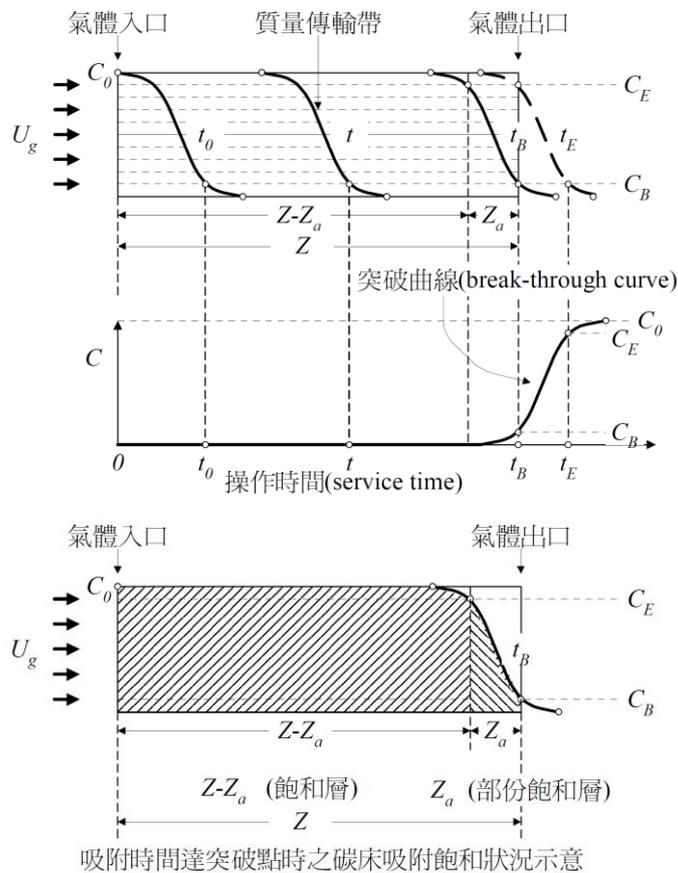


圖 2、吸附模型之質量傳輸示意圖(周明顯，2007)

目前已有發展成熟的工業揮發性有機廢氣處理技術：(1)吸附法、(2)冷凝法、(3)蓄熱式焚化法、(4)生物濾床法、(5)生物滴濾塔法及(6)生物洗滌法[6](周明顯，2007)。在吸附法方面，目前 VOCs 吸附劑主要包括以下幾大類：活性炭、沸石、黏土、金屬有機骨架材料(廖泓洲，2017)：

(1) 活性炭：應用最廣泛的吸附劑，多孔疏鬆的性質，具有高比表面積和容積，對 VOCs 的吸附能力強。活性炭表面官能基結構對吸

附能力有重要影響，屬疏水性的吸附劑，具有對非極性物質有選擇性吸附的特性。

- (2) 沸石：一種含有水架狀結構的鋁矽酸鹽礦物，孔隙可藉由結構中所含 Al 與 Si 的比例調整至 0.3 nm 至 1.0 nm 的範圍，吸附有害物質能力極佳，可用在各種領域中。沸石因為可以篩分不同大小的分子，所以又被稱為「分子篩」(Molecular sieve) 的概念。
- (3) 氣凝膠(Aerogel)：以金屬烷氧化物為前驅物，水解縮合後形成濕凝膠，再經超臨界乾燥或常壓乾燥，得到奈米級網狀多孔結構。藉由操作參數控制比表面積和孔徑尺寸，孔徑尺寸範圍界於 1~100 nm、比表面積可達 500~1000 m²/g，孔隙率可達 99% 以上。
- (4) 黏土：黏土因比表面積大、多孔結構和成本低廉獲致廣泛應用。例如：海泡石、坡縷石等的黏土礦物可應用於氣體吸附。膨潤土是一種以蒙脫石為主的黏土礦物，經不同表面活性劑改性的有機膨潤土可對吸附質具有選擇性吸附特性。
- (5) 金屬有機框架(Metal Organic Frameworks, MOF)：一種新興高結晶性有機或無機複合錯合物多孔性材料，基本上主要由金屬離子（或金屬離子簇）和有機分子作為連接的配位基。研究較多吸附 VOCs 的材料包括 MOF-5、MIL-101 和 MOF-177 等。

二、吸附動力及貫穿曲線操作參數

Yoon-Nelson Model (Yoon and Nelson, 1984)是廣泛使用的吸附動力模式，從防毒面具的活性碳填充濾毒罐設計與測試(SEA, 1997)，到工業廢氣的吸附床設計 (Kim and Kang, 2004; Tsai et al., 1999)，在實場操作都有實際應用。Yoon-Nelson Model 為假定氣流通過吸附床中的吸附劑時，部分氣體分子被吸附而部分氣體分子通過，吸附分率的衰減率正比於貫穿分率(P)與吸附分率(Q)的相乘。

$$-\frac{dQ}{dt} \propto QP \quad (1)$$

上式可再一步積分後，可得

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \frac{c}{c_i - c} \quad (2)$$

Q ：貫穿分率

P ：吸附分率

t ：時間(min)

τ ：貫穿濃度發生時間(min)

k ：反應速率常數(1/min)

c_i ：VOCs 進流濃度(ppmv)

c ：VOCs 經吸附床吸附後之出流濃度(ppmv)

此外，針對不同有機氣體分別通過吸附模組，由(3)式計算，由

已知之氣體濃度 C_0 ，在固定流量 Q_g 下，由貫穿濃度可推算吸附層之質量傳輸帶厚度 Z_a 以及吸附層所需填充厚度 Z ，並可獲得單位吸附材質之平衡吸附量 Y_0 。經由上述參數可帶入(4)式中求出吸附層最少材質總量 W ，以作為後續處理有機氣體之依據。

$$Q_g \times C_0 \times t_b = [Y_0 \times S \times Z - Z_a \times \rho_b] + [Y_0 \times S \times Z_a \times \rho_b] \times \left(\int_0^{Z_a} C dZ \right) / (C_0 Z_a) \quad (3)$$

$$W = S \times Z \times \rho_b \quad (4)$$

W ：吸附層最少材質總量(kg)

Q_g ：進流有機氣體流量(m^3/min)

S ：吸附層之截面積(m^2)

C_0 ：進流有機氣體中溶劑濃度(kg/m^3)

C ：有機氣體中溶劑濃度(kg/m^3)

Y_0 ：吸附層在溶劑濃度為 C_0 時之平衡吸附量(kg solvent/kg solvent gas)

Z ：吸附層所需填充厚度(m)

Z_a ：吸附層之質量傳輸帶厚度(m)

ρ_b ：吸附輪體之填充密度(kg/m^3)

參、結果與討論

一、吸附研究試驗流程

本計畫乃運用 10-60 PPI 同孔徑除濕輪體進行吸附試驗，其中通過三種不同揮發性有機氣體進行低濃度(0-50 ppm)、中濃度(51-100 ppm)及高濃度(101-150 ppm)等 3 個不同濃度區間的吸附試驗。將吸附試驗所得之數據加以分析，以獲得除濕輪體在吸附揮發性有機氣體之吸附動力及貫穿曲線之操作參數(圖 3)。

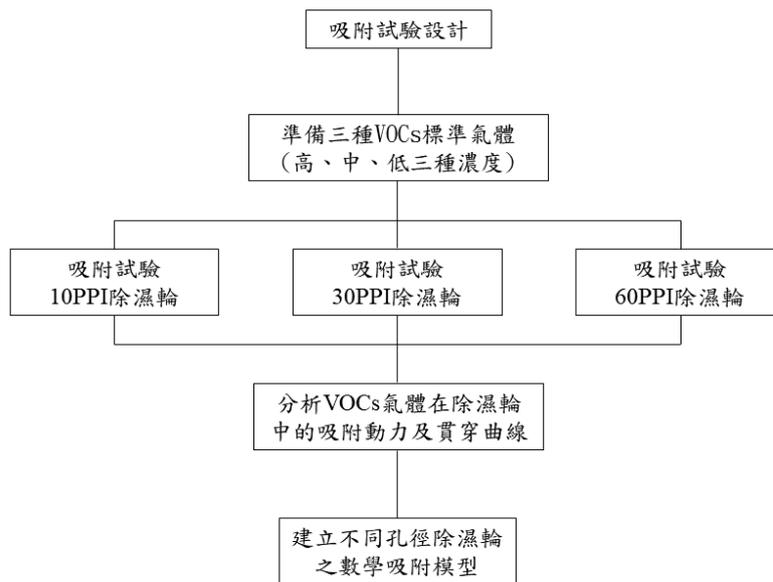


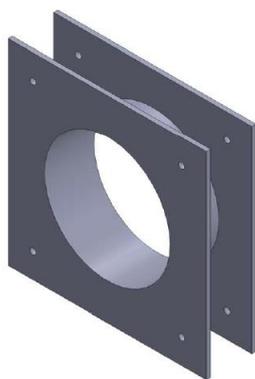
圖 3、不同孔徑除濕輪吸附 VOCs 實驗流程圖

二、除濕輪吸附模型設計

除濕輪吸附試驗模組乃利用 AutoCAD 程式建構 3D 試驗模型之

定量模組化設置，並使用 3D 列印方法印出接近設計模式之實體模型
產出(圖 4)。為配合除濕輪之大小、計算吸附動力模型及了解貫穿曲
線，設計一可串聯除濕輪並通入 VOCs 氣體之吸附裝置，串聯連接處
結合墊片達到密合不外漏氣體。在吸附裝置前後兩端留置氣體艙室提
供氣體感測器進入的空間(圖 5)。揮發性有機氣體由模型一端導入，
另一端由定量幫浦進行氣體導流。氣體感測器在氣流尾端監測氣體濃
度變化情形，由導入開始至貫穿濃度為止，完成一個批次實驗。

(a)



(b)



圖 4、(a)吸附輪體承載艙 3D 成形圖，以及 (b)串聯式吸附模型

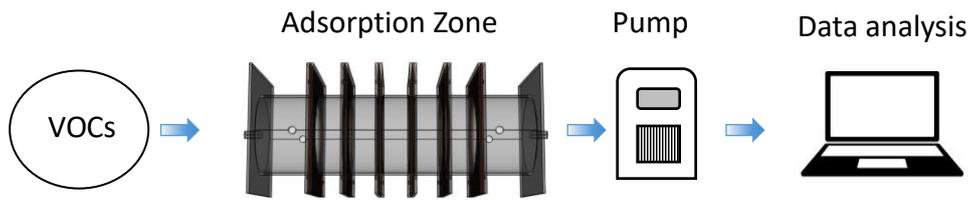


圖 5、批次式吸附試驗概要圖

三、除濕輪吸附試驗

本計畫以化學計量方式製作吸附試驗之有機氣體，氣體共包含乙醇(ethanol)、丙酮(acetone)以及甲苯(toluene)，分為高濃度(101-150 ppm)、中濃度(51-100 ppm)與低濃度(1-50 ppm)，製備於具化學惰性之 PVF 聚氟乙烯樹脂採氣袋中(Tedlar[®]，DuPont[™]，USA)。採氣袋連接在吸附輪體承載艙一端，另一外以定流量之採氣泵進行吸附試驗(圖 6)。每批次試驗開始，重新校正比對採氣泵流量，採氣泵流量設定在 0.5 ± 0.25 l/min 左右，以皂泡式流量校正計進行流量測定與校正(圖 7)。每一批次之流量測定，皆經 10 次量測比對，待最終平均流量與額定流量誤差在 5% 以內，始得開始進行吸附試驗。另外，為避免試驗氣體累積與工作場域安全，吸附試驗模組已架設在分析實驗室之化學排煙櫃內，以維護操作人員安全。

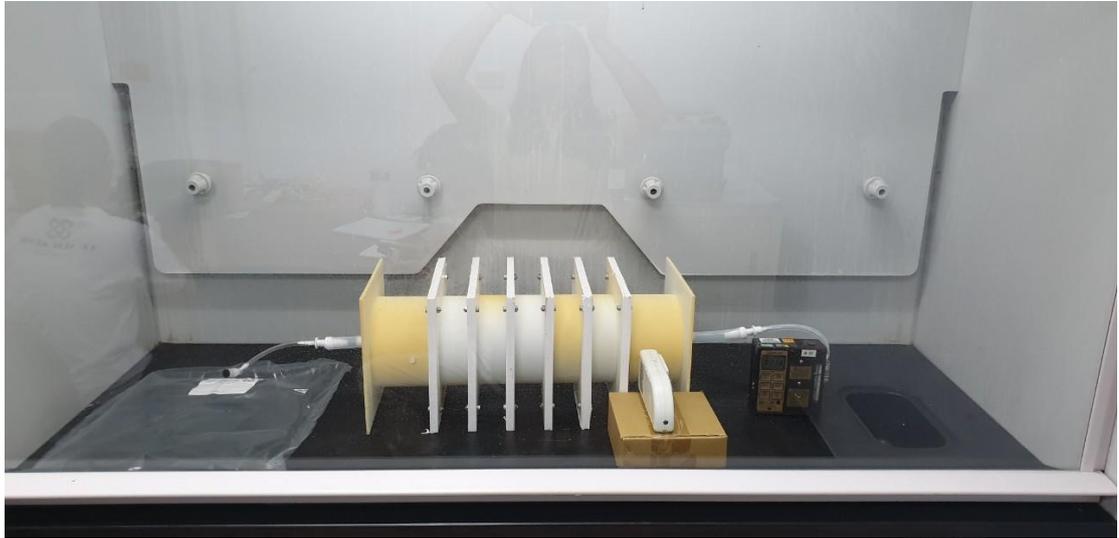


圖 6 除濕輪吸附試驗

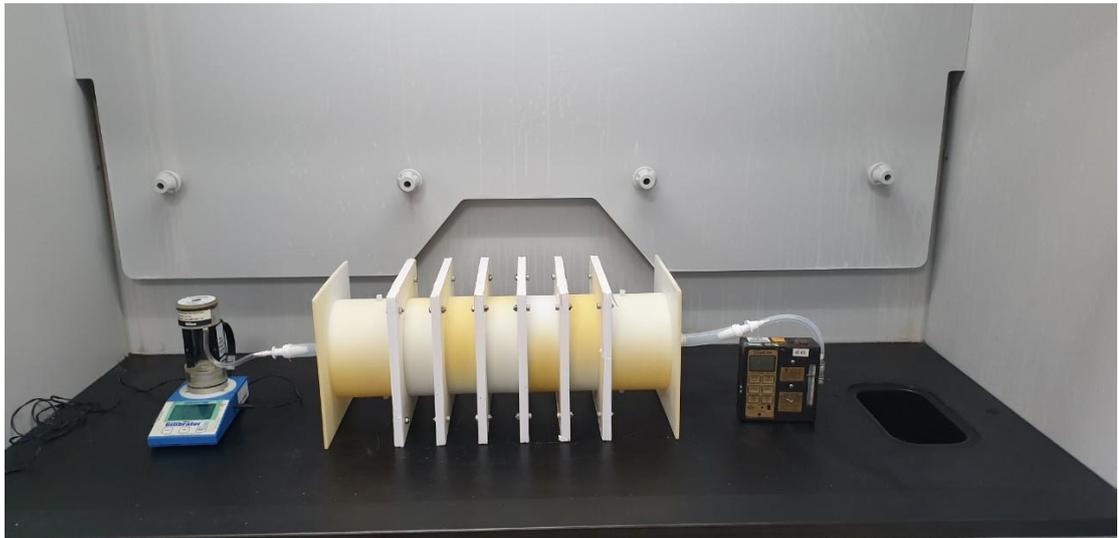


圖 7 皂泡式流量校正計測定吸附系統流量試驗

由 3 種氣體、3 種濃度以及 3 種孔隙率的吸附試驗結果(圖 8~圖 10), 建構相對應之突破曲線 Yoon-Nelson Model 吸附動力模型(圖 11~圖 13)。吸附動力模型所得之各項參數如表 2 所示, 動力模式之 R^2 皆在 0.9 以上, 平均標準誤差(Mean absolute error, MAE)在 0.01-0.04, 理論 50% 貫穿時間(τ_{50_theor})也與實驗 50% 貫穿時間(τ_{50_exp})近似。由吸附動力模式之參數中, 除濕輪對於乙醇氣體的平均反應速率常數(k)為 0.110 1/min, 對於丙酮氣體為 0.294 1/min, 對於甲苯氣體為 0.159 1/min。除濕輪之平均單位吸附量於乙醇氣體為 0.81 $\mu\text{g/g}$, 於丙酮氣體為 1.19 $\mu\text{g/g}$, 於甲苯氣體為 1.54 $\mu\text{g/g}$ 。平均質量傳輸帶厚度(Za)於乙醇為 24.5 cm, 於丙酮為 8.3 cm, 於甲苯為 14.7 cm。

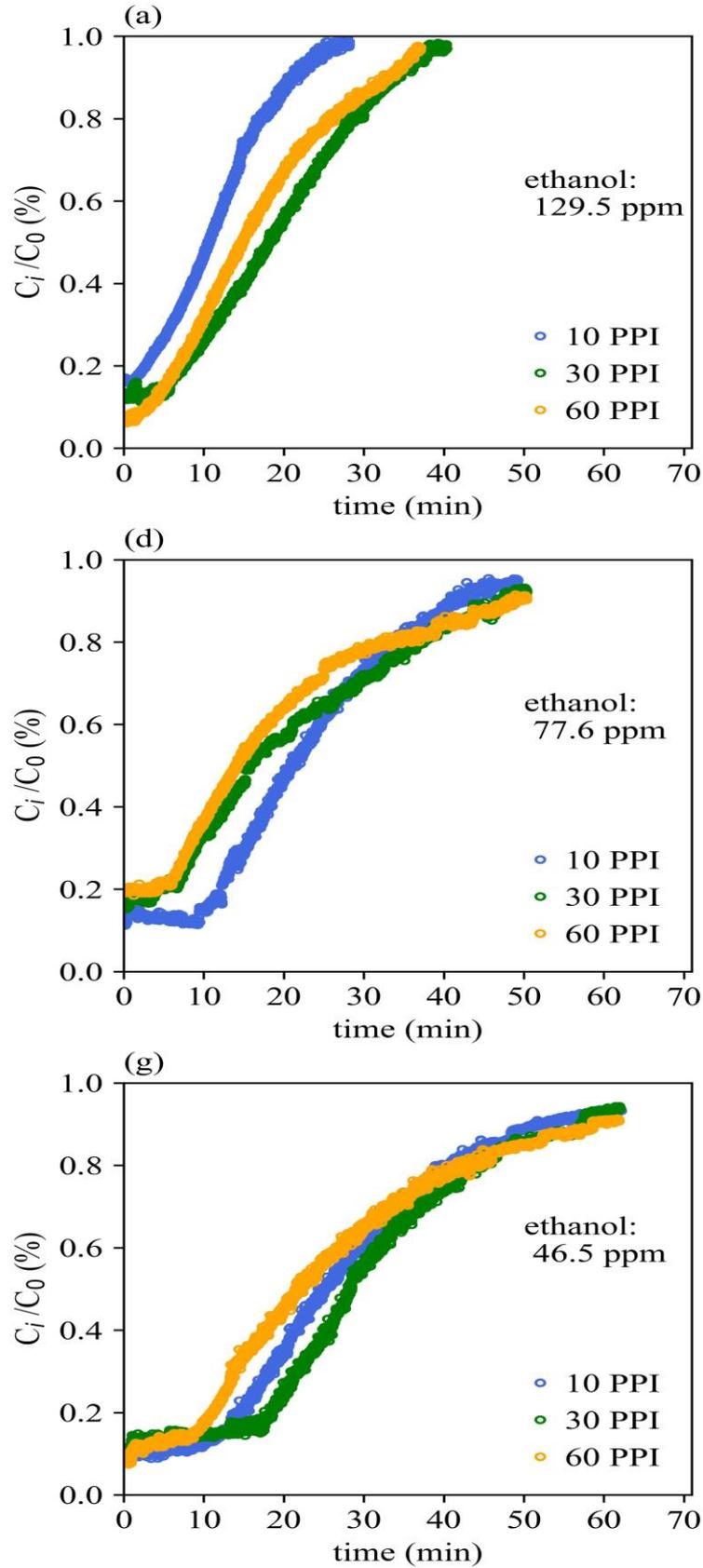


圖 8 不同濃度的甲苯通入不同 PPI 輪體之吸附曲線

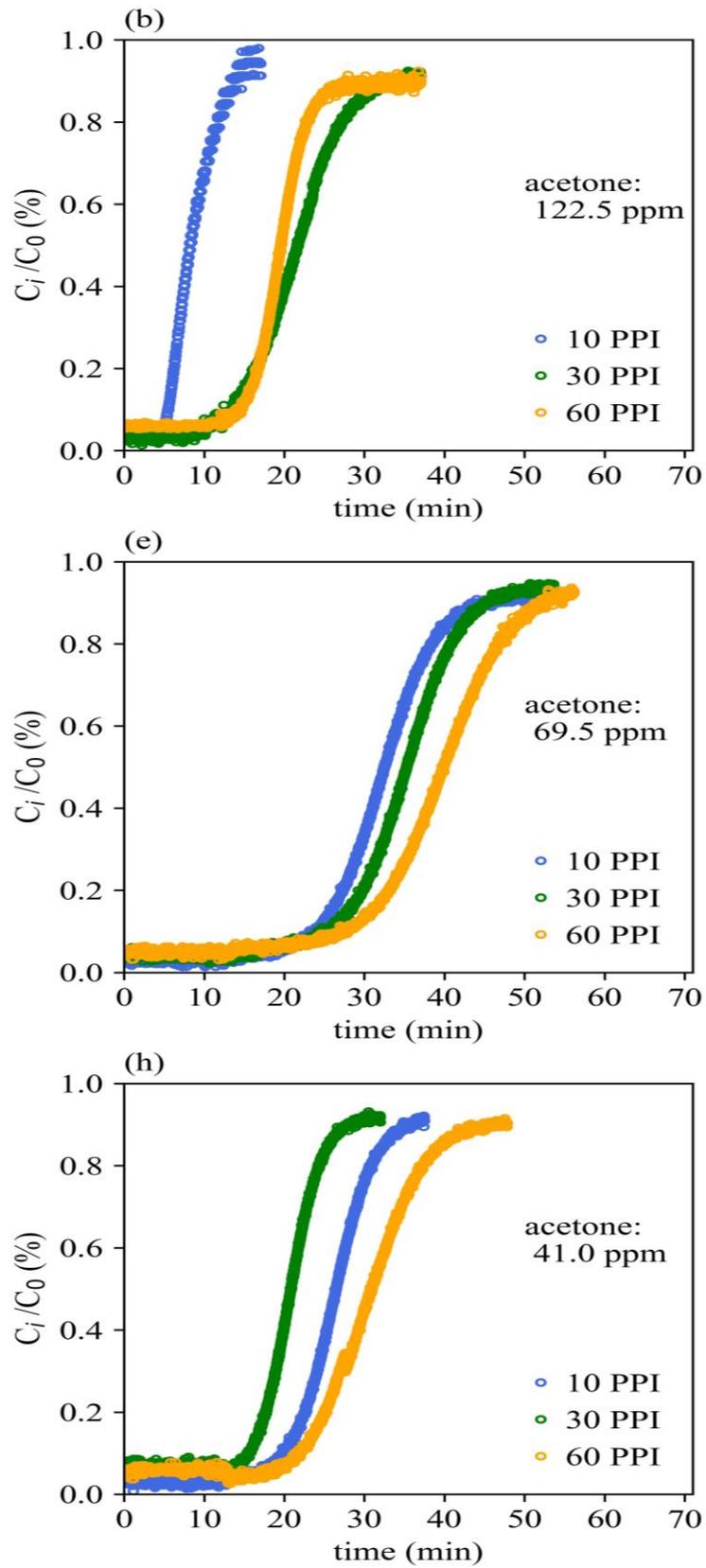


圖 9 不同濃度的乙醇通入不同 PPI 輪體之吸附曲線

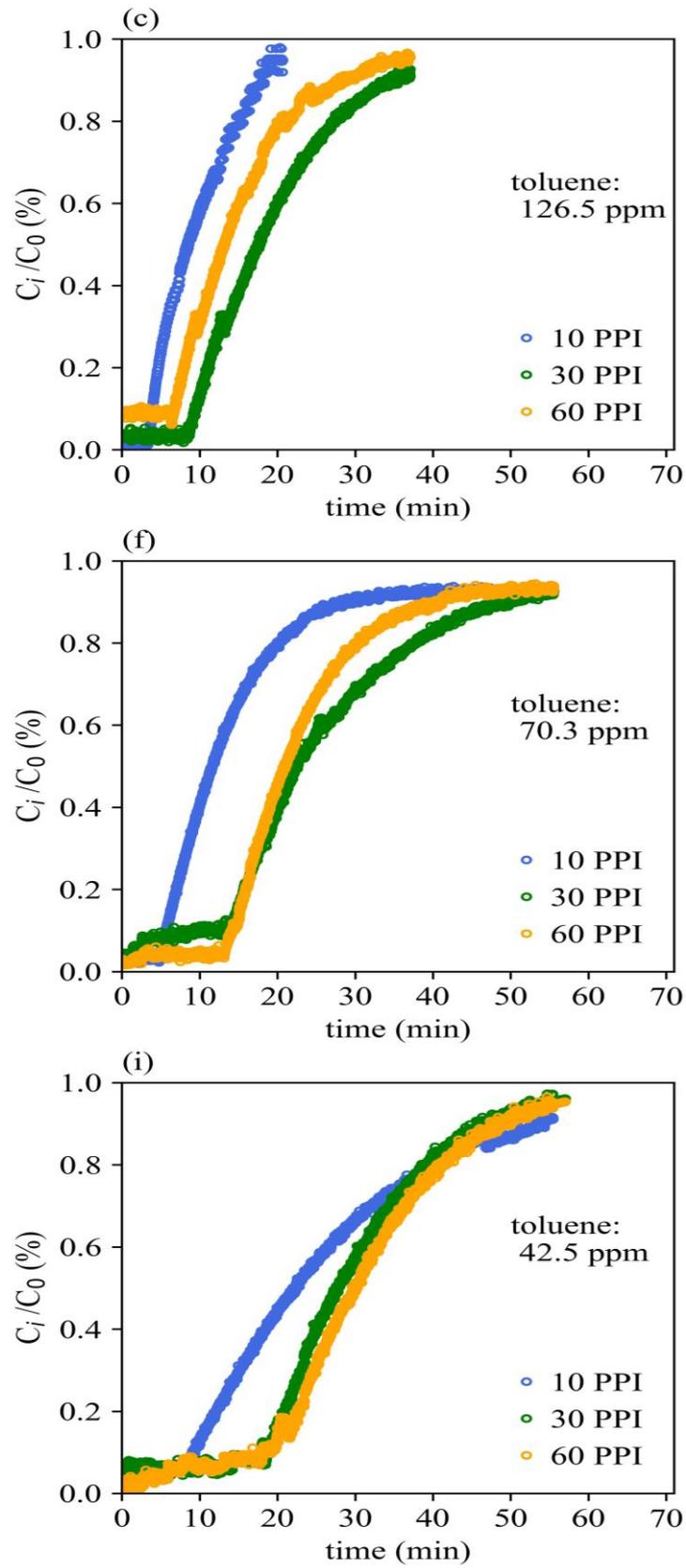


圖 10 不同濃度的丙酮通入不同 PPI 輪體之吸附曲線

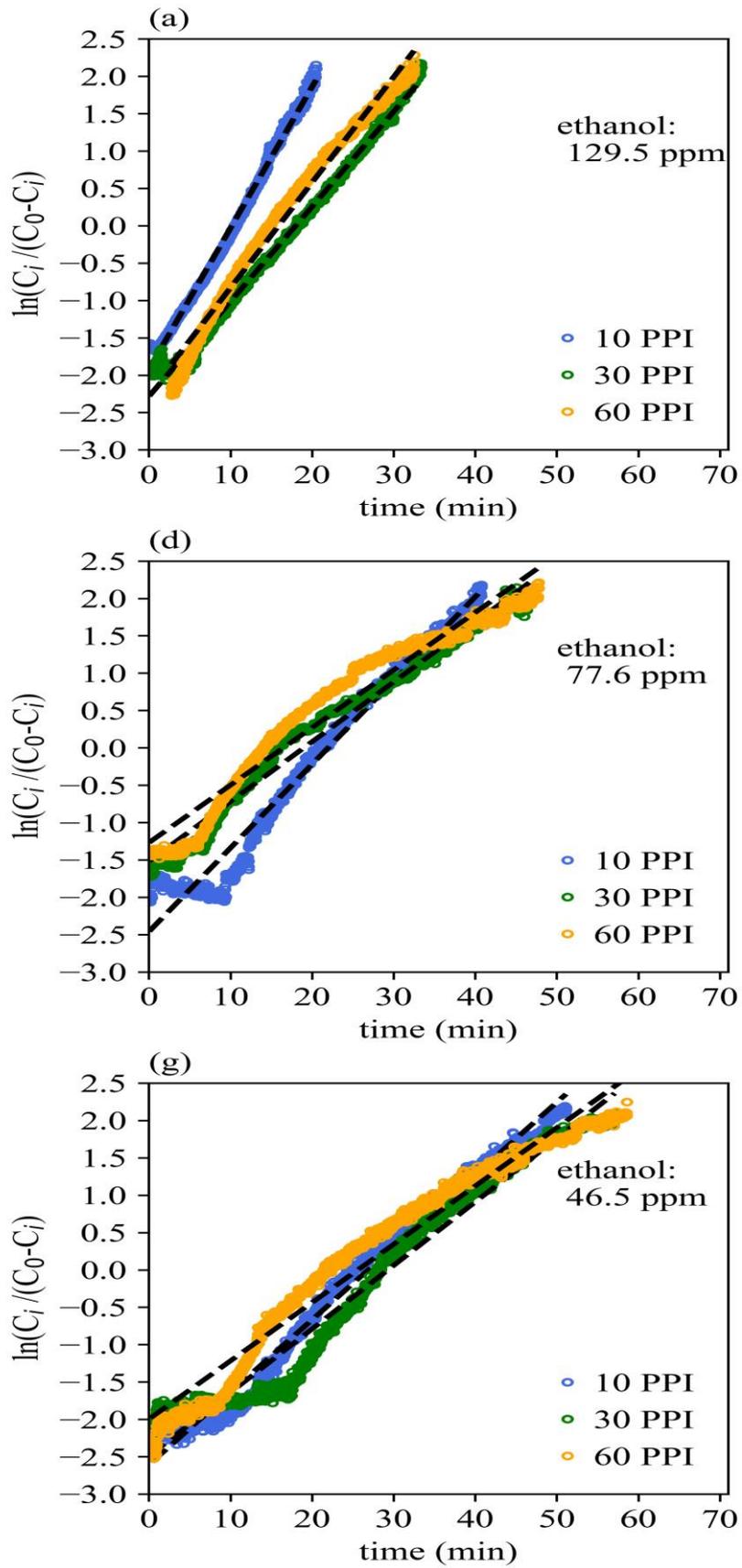


圖 11 不同濃度的甲苯通入不同 PPI 吸附輪體之 Yoon-Nelson model 吸附動力模型模擬結果

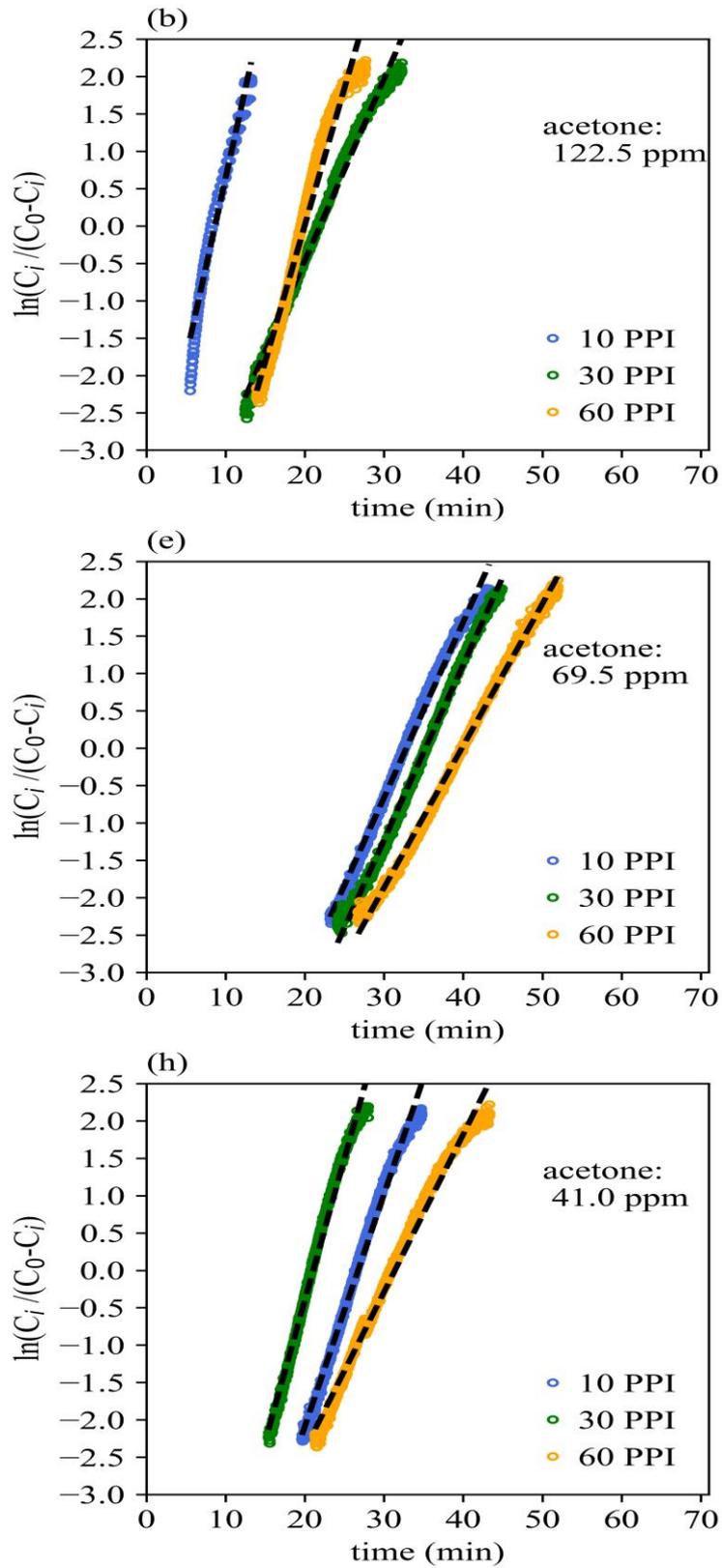


圖 12 不同濃度的乙醇通入不同 PPI 吸附輪體之 Yoon-Nelson model

吸附動力模型模擬結果

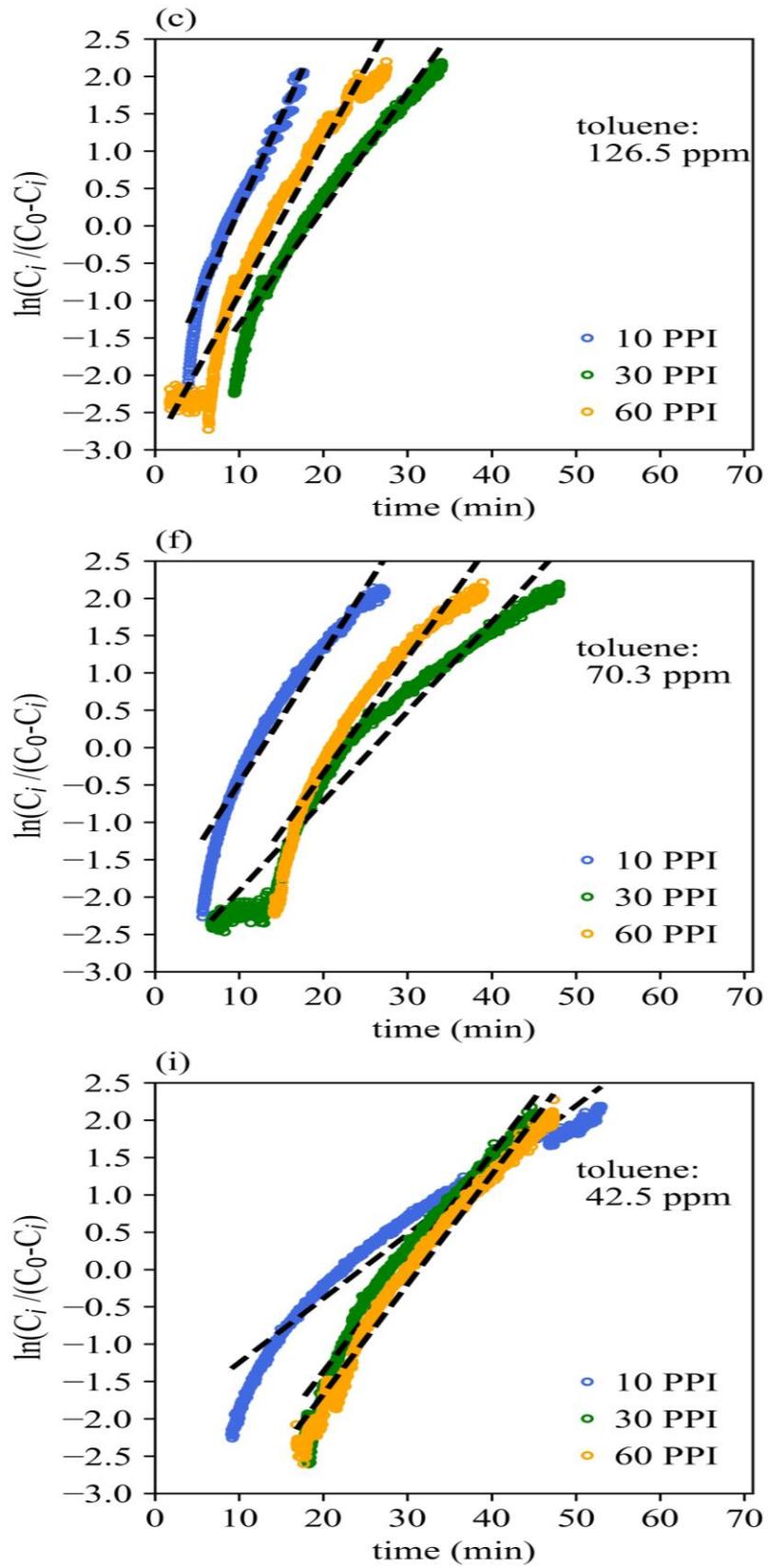


圖 13 不同濃度的丙酮通入不同 PPI 吸附輪體之 Yoon-Nelson model

吸附動力模型模擬結果

表 2 吸附動力模型參數

pore	gas	conc. (ppm)	weight (g)	k (1/min)	R ²	τ_{50_exp} (min)	τ_{50_theor} (min)	MAE	adsorption capacity ($\mu\text{g/g}$)	Za (cm)
10PPI		129.5	1806.35	0.189	0.995	10.5	10.2	0.01	0.69	25.0
		77.6	1800.44	0.112	0.973	20.9	22	0.02	0.87	25.0
		46.5	1806.55	0.097	0.986	24.3	26.9	0.02	0.64	24.7
30PPI	ethanol	129.5	1884.51	0.127	0.994	18.1	18	0.01	1.17	25.0
		77.6	1882.05	0.08	0.98	15.4	19	0.02	0.77	25.0
		46.5	1860.75	0.085	0.971	28	29.3	0.03	0.69	25.0
60PPI		129.5	1820.51	0.141	0.984	14.7	15.9	0.02	1.08	21.0
		77.6	1760.1	0.077	0.946	14	16.5	0.04	0.75	25.0
		46.5	1730.56	0.078	0.963	21.4	25.6	0.04	0.65	24.8
10PPI		122.5	1814.74	0.479	0.969	8.2	8.7	0.03	0.69	9.6
		69.5	1744.6	0.235	0.993	32.4	32.8	0.01	1.51	7.6
		41	1801.78	0.311	0.992	26.5	26.7	0.02	0.72	6.8
30PPI	acetone	122.5	1919.55	0.243	0.991	21.6	21.9	0.02	1.62	11.0
		69.5	1892.1	0.235	0.996	35.3	35.2	0.01	1.45	8.1
		41	1849.83	0.379	0.988	20.8	21.1	0.02	0.53	7.1
60PPI		122.5	1828.13	0.366	0.967	19.6	20	0.04	1.55	7.9
		69.5	1744.05	0.19	0.997	39.7	39.8	0.01	1.81	8.5
		41	1733.59	0.211	0.988	30.8	31.4	0.02	0.85	8.3
10PPI		126.5	1824.94	0.25	0.975	8.4	9.2	0.02	1.27	14.8
		70.3	1798.97	0.174	0.948	11.6	12.7	0.04	0.98	14.8
		42.5	1829.76	0.086	0.957	22	24.5	0.03	1.11	16.6
30PPI	toluene	126.5	1843.79	0.155	0.973	17.5	18.5	0.02	2.39	13.0
		70.3	1650.05	0.12	0.954	22.4	26	0.05	2.01	18.8
		42.5	1863.45	0.146	0.963	27.5	29.4	0.03	1.22	10.4
60PPI		126.5	1832.04	0.202	0.964	13.1	14.6	0.04	1.82	22.1
		70.3	1708.84	0.155	0.934	20.9	22.2	0.04	1.71	10.0
		42.5	1803.86	0.147	0.979	29.6	31.4	0.03	1.36	11.9

肆、結論與建議

本研究以除濕輪為吸附材建構吸附模型，模型考量氣體動力進行設計，並進行相關的氣密與流量設定調校。吸附試驗進行過程，考慮有機氣體爆炸濃度下限，避免實驗過程有安全顧慮，所有試驗過程皆在化學排風櫃中進行。吸附試驗選擇三種不同極性的有機氣體進行單一氣體吸附，每一批次吸附皆使用新的陶瓷化多孔除濕輪體進行試驗，試驗過程不進行脫附。

由三種有機氣體之吸附試驗結果來看，除濕輪之平均單位吸附量於乙醇氣體為 $0.81 \mu\text{g/g}$ ，於丙酮氣體為 $1.19 \mu\text{g/g}$ ，於甲苯氣體為 $1.54 \mu\text{g/g}$ 。吸附結果低於目前常見使用活性碳或是沸石之吸附材。建議後續對除濕輪進行改質，搭配除濕輪之多孔特性，增加吸附能力。

本研究是以 5 個除濕輪為一組進行批次吸附試驗，以串聯方式增加有機氣體在除濕輪體的移動距離，俾便觀測質量傳輸厚度。在吸附試驗結果中得知，平均質量傳輸帶厚度(Z_a)於乙醇為 24.5 cm，於丙酮為 8.3 cm，於甲苯為 14.7 cm。在進行吸附試驗之批次秤重結果發現，除濕輪並非均質，建議在除濕輪製作過程須考慮輪體均質程度，以利後續研究。

參考文獻

- [1] Cordi, E.M., Falconer, J.L., 1996. Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3 , and PdO/ Al_2O_3 Catalysts. *Journal of Catalysis* 162, 104-117.
- [2] Das, B.R., Dash, B., Tripathy, B.C., Bhattacharya, I.N., Das, S.C., 2007. Production of η -alumina from Waste Aluminum Dross. *Minerals Engineering* 20, 252–258.
- [3] Hwang, J.Y., Huang, X., and Xu, Z., 2006. Recovery of Metals from Aluminum Dross and Salt Cake. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 5, 47-62.
- [4] Jody, B.J., Daniels, E.J., Bonsignore, P.V., Karvelas, D.E., 1992. Recycling of Aluminum Salt Cake, *Journal of Resource Management and Technology* 20, 38-49.
- [5] Kim, B.H. Kang, M., 2004. Characteristics of Chlorobenzene Adsorption on Oxidative Treated Activated Carbon. *Journal Korea of Waste Management* 21, 319-327.
- [6] Patel, K.K., & Kar, A., 2012. Heat pump assisted drying of agricultural produce-an overview. *Journal of food science and technology*, 49(2), 142–160.
<https://doi.org/10.1007/s13197-011-0334-z>
- [7] Tsai, W.T., Chang, C.Y., Ho, C.Y., Chen, L.Y., 1999. Adsorption Properties and Breakthrough Model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on Activated Carbons. *Journal of Hazardous Materials* 69, 53-66.
- [8] SEA (Safety Equipment Australia Pty Ltd.), 1997. *The Practical Use*

of Some Existing Models for Estimating Service Life of Gas Filters – Calculations of Adsorption Capacity and Breakthrough Times.

- [9] Yoon, Y.H., Nelson, J.H., 1984. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. American Industrial Hygiene Association Journal 45, 509-516.
- [10]Zhang, L., 2006. State of the Art in Aluminum Recycling from Aluminum dross, in: Light Metals, Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, San Antonio, TX, 931-936.
- [11]Zhang, W., Qu, Z., Li., X., Wang, Y., Ma, D., Wu, J., 2012. Comparison of Dynamic Adsorption/Desorption Characteristics of Toluene on Different Porous Materials. J. Environ. Sci. 24, 520–528.
- [12]黃振家，1997。「揮發性有機廢氣處理技術：活性碳吸附」，化工，第44卷，第3期，49-59頁。
- [13]周明顯，2007。臭味及揮發性有機物控制。
- [14]廖泓洲，2017。多孔材料應用於 VOCs 吸附。工業材料雜誌，365期，63-69頁。