

出國報告（出國類別：研究）

## 赴美國德拉瓦大學環境奈米材料及 奈米科技研究中心進行學術交流

服務機關：雲林科技大學環安系

姓名職稱：謝祝欽 教授

派赴國家：美國德拉瓦州紐約克

報告日期：2016/10/12

出國時間：2016/07/07~08/04

## 摘要

學術交流期間主要是在德拉瓦大學環境奈米材料及奈米科技研究中心 (NNC)，主持人是 Professor C.P. Huang, 他是國際知名環境工程與科學學者，NNC 是德拉瓦大學土木與環境工程系下的中心。德拉瓦大學設有跨領域科學與工程實驗室(ISE Lab)，ISE Lab 類似國內大學的產學研究中心。由於參與 ISE 計畫的師生都要實體進駐實驗室，研究者如有數學或科學上的問題均可立即尋求協助與指導，其模式值得借鏡。環境中氟化物會危害自然生態，氟化物的毒性極強，在低濃度下即有危害。氟化物也是重要的化工產業原料，廣泛被各種工業製程使用。本次學術交流主要探討電廠含氟廢水處理，以改質奈米材料吸附水中氟化物，並討論吸附之反應機制及其影響因子。吸附法相對於其他氟化物去除方法的成本低，且具有良好的去除能力，操作簡單，適用在廢水量大的環境，是一種可行性高的處理方式。其中探討四種不同吸附劑及奈米材料對於水中氟吸附的特性與反應機制，吸附性能的因子包括 pH 值、吸附能力、吸附時間、水中其他陰離子等條件的影響。每種吸附劑的吸附條件及再生能力亦加以了解。本結果可作為未來研究廢水中處理氟化物之參考。

## 目次

一、	目的.....	1
二、	過程.....	1
三、	心得.....	8
四、	建議事項.....	8
五、	(附錄).....	9

## 一、 目的

個人研究領域中 "沸石" 屬於奈米材料，應用在環境的污染控制已有一些具體成果，為進一步探討其應用，茲選擇到美國德拉瓦大學環境奈米材料及奈米科技研究中心進行研究，研究之目的為探討運用奈米材料吸附水中氟化物。

玻璃纖維是半導體製程中重要原料，雲林縣某玻璃纖維廠製程中排放氟化物造成糾紛民眾圍廠，經多次協調人仍無法解決。如在糾紛中：香蕉葉片在氟達到一定累積量時，葉緣即出現乾枯、壞疽之現象 (李貽華等, 1996)。由於環境中氟化物會危害自然生態，氟化物的毒性極強，在低濃度下即有危害。氟化物是重要的化工產業原料，廣泛被各種工業製程使用，因此由工業所產生的氟化物污染量非常嚴重，人為污染源包括著名的半導體產業、煉煤業、電廠、鋼鐵製造業、農藥合磷肥製造業、生活用品牙膏、介面活性劑等。由於雲林縣某玻璃纖維廠的糾紛引起後學的注意，進一步了解後發覺電廠及鋼鐵製造業中的氟化物排放也值得關注。

去除水中氟化物有混凝法、薄膜過濾法、電化學法、與吸附法等方法。除針對前述三種方法做基本了解外，進一步探討吸附法之反應機制及其影響因子，再釐清吸附性能的條件與影響。並了解每種吸附劑的最佳吸附條件及再生能力。同時對於改質奈米材料作為吸附劑鍍在基材上也能探討，希望可強化未來研究廢水中處理氟化物之參考。

## 二、 過程

全程 28 天，其中有四天是自費行程，扣除前後兩天的飛航時間，實際的研究時間是 22 天。研究期間主要在德拉瓦大學 (University of Delaware, UD) 環境奈米材料及奈米科技研究中心 (Nanomaterial and Nanotechnology Center, NNC) 主持人是 Professor C.P. Huang (一般稱呼 CP)，他是國際知名環境工程與科學學者，師承 Professor Werner Stumm，研究期間與他的討論與學習時間最多，受益也最多，過程中主要是針對所蒐集的文獻資料進行討論，研擬含氟廢水處理的方法及可行性評估。

NNC 是 UD 土木與環境工程系下的中心，位於 DuPont Hall (杜邦樓)。另外為了解微結構材料分析，接觸比較多的是材料特性實驗室 (Materials Characterization Lab, MCL)，MCL 屬於 Delaware Environmental Institute，它位於跨領域科學與工程實驗室 (Interdisciplinary Science and Engineering Laboratory, ISE Lab)，ISE Lab 於 2013 年完成，跨領域包括其工程學院七個學系，承接的研究經費佔學校 40%。ISE Lab 類似台灣的大學中之產學研究中心，但參與的師生都要實體進駐，老師有單獨的研究室，而各領域的研究生都混在一起。它兼顧教學與研究，研究是為教學，四個主要教學研究單位，包括影像顯微分析 (Center for Advanced Microscopy and Microanalysis)，能源研究所 (Energy Institute)，環境研究所 (Environmental Institute)，新能源觸媒中心 (Catalysis Center for Energy Innovation)。在這樣的研究環境之下在如有數學或科學上的問題隨時都可以馬上找到老師或助教協助與指導。除了在 NNC 外，自費行程也到 Boston 參觀 MIT。

## ➤ 文獻資料彙整及討論

### ● 氟的去除方法

去除水中氟化物之處理方法包含混凝法、薄膜過濾法、電化學法、與吸附法等方法。首先針對前三種方法作簡要的背景說明，再進一步深入探討吸附法。

#### (一) 混凝法

化學混凝主要以混凝劑中的重金屬離子水解生成細微的凝膠與絮凝體，再以凝膠與絮凝體吸附氟離子產生沉澱去除的機制，化學混凝為有效處理含氟廢水的方法之一，主要原理為 (1) 電性中和:將帶正電混凝劑與帶負電的氟離子形成電性中和，(2) 絮凝體及污染物混入無定型的金屬氧化物化學沉澱當中 (張洪濱, 2011)。

操作過程中影響因子有 pH 值、操作溫度。適當的操作環境有助於提升混凝劑的效能，如鐵鹽混凝劑需 pH > 9 才能有效的除氟，而硫酸鋁混凝劑 pH 6.4-7.2 範圍區間內有較佳的除氟效果 (WHO, 2004)，隨著科技發展新型混凝劑具有天然高分子化合物能改性陰、陽離子絮凝劑，與人工合成相比，處理成本便宜、處理速度快、占地面積少等優勢 (He et al, 2016)。

混凝沉澱法是利用混凝劑與水中溶解性離子作用產生不可溶之沉澱物，目前對於高濃度之氟系廢水方式主要是加入鈣鹽與氟離子形成氟化鈣，反應如式 (1-1)，常見之鈣鹽包含 Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub> 等。



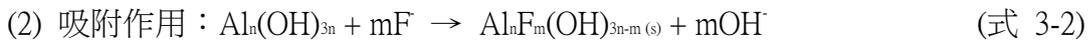
黃淑芬 (2006) 以氯化鈣為混凝劑去除水中之氟離子，研究結果顯示在 pH 為 6-8 時，氟離子的去除率較佳，可達放水標準 (15 mg/L)。而水中的各種干擾物或複合物的存在會影響處理效率，需增加鈣離子以提高氟離子的去除效率，而結果顯示當 Ca 與 F 比值為 1 時為較佳的操作條件。Zheng et al. (2009) 亦發表以氫氧化鈣 (Ca(OH)<sub>2</sub>) 及硫酸鋁 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 處理電廠含氟廢水，其最佳 Ca/F 及 Al/F 比值分別是 0.67:1 及 1.5:1。反應過程中填加了聚丙烯醯胺 (polyacrylamide, PAM) 助凝劑，最佳助凝劑添加量是每升廢水 0.4g PAM。處理後可將水中含氟濃度由 140-200 mg/L 降至 10 mg/L 以下，可符合放流水標準。討論結果本方法雖可以將水中含氟的濃度降至符合放流水標準，但應該考量的是產生的污泥處置問題。

#### (二) 薄膜法

薄膜過濾為現今飲用水過濾提升水質的重要方法，比一般傳統的方法更能有效的隔離污染物質。薄膜過濾種類可分為奈米過濾膜 (Nanofiltration, NF)、逆滲透膜逆滲透 (reverse osmosis, RO)。由於奈米過濾具有較高選擇性及高效率，奈米過濾可以有效分別去除水中 99 % 以上鈉、鈣、鎂等金屬離子或有機小分子 (Lu et al. 2015)。RO 在半透膜二側不同濃度溶液中未達平衡時，倘在濃度較高的一方施予壓力，則濃度較低一側水分子滲透移動的速度，將因壓力增加而減緩。當該壓力達到某一程度時，溶液滲透現象則會停止，此時的壓力可稱為該薄膜的滲透壓力 (Osmotic pressure)。如果再持續增加該側壓力，則水分子流動方向會與一般滲透方向相反，自高濃度一側流向低濃度一側，這種現象稱為「逆滲透」。討論結果奈米過濾法比逆滲透法有較多的明顯改善機制與較高的可行性，但材料成本相對比其他方法高。

### (三) 電化學法

以電化學混凝過程中以適當的鋁鹽加入含氟廢水會有以下兩種反應：



電混凝的主要原理是在電解過程產生凝聚劑，藉著凝聚劑與將去除的離子發生反應。當中鋁與鐵是最常用的消耗性電解質。在整個系統中持續產生  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等，消耗電極分別會使溶解度降低與鈍化對陽極和陰極並進行保護。當電流通過鋁電極，陽電極時反應釋放出  $\text{Al}_n$ ，接著  $\text{Al}^{3+}$  會和陽極成  $\text{OH}^-$  與溶液中的氟離子發生反應。在操作過程中可能易受溫度和 pH 值影響，在 pH 值方面 5-7.5 時除氟效率可達 100% (張洪濱, 2011)。討論結果電混凝雖然除氟效果佳，但須定期更換陰、陽級材料，且操作過程中耗能大，不利於大規模使用。

### (四) 吸附法 (Adsorption)

吸附法廣泛應用於氟化物的去除，其具有良好的去除能力且成本較低、容易操作，是一種具有吸引力的處理方式 (Miretzky and Cirelli, 2011; Mohapatra et al., 2009)，而常見的吸附劑大致可分為鋁系吸附劑、鈣基吸附劑、鐵基吸附劑與碳基吸附劑。吸附劑與氟離子的反應機制主要有：(1)外部的轉移，離子從吸附劑粒子附近的介面移動或者擴散到吸附劑的表面，(2)氟離子在粒子表面被吸附，(3)吸附的離子與吸附劑內部的結構元素進行交換或轉移到多孔材料表面 (張洪濱, 2011)。

一般常見的吸附材料活性鋁、活性鋁改質、鈣基質、鐵基質、金屬氧化物、自然礦物質、生物、農業廢棄物、工業廢棄物吸附劑等。在操作過程中主要受溶液吸附劑量、pH 值影響、接觸時間等參數影響。在此探討四種不同吸附劑對於水中氟吸附的特性與反應機制，所討論吸附劑的種類有 Alumina·HCl (AHCl)、zeolite modified with Fe(III) (ZMF)、殼聚醣珠 (protonated chitosan beads, PCB)、四方硫酸纖鐵礦球粒集合體 (schwertmannite, SWM) 等四種吸附劑。吸附性能的比較包括 pH (亦稱氫離子濃度指數、酸鹼值)、吸附能力、吸附時間、水中其他陰離子、吸附動力學等條件的影響。

#### 1. 吸附之反應機制

##### (1) PCB

在殼聚醣珠 (protonated chitosan beads, PCB) 吸附劑中的銨官能基 (amino groups) 與 HCl 反應形成帶有氫鍵的 protonate amine ( $\text{NH}_3^+$ ) 成為 PCB 吸附劑。PCB 吸附劑主要的吸附機制為氫鍵表面上帶有正電荷  $\text{H}^+$  離子以靜電吸附方式將水中  $\text{F}^-$  吸附，吸附機制屬於表面吸附 (Eskandarpour et al, 2008)。再生時可以用採用 NaOH 中的 Na 與  $\text{F}^-$  反應成為 NaF 或 HCl 使  $\text{H}^+$  離子以靜電吸附方式將吸附劑中  $\text{F}^-$  吸附。

##### (2) ZMF

天然沸石的改質是在其溶液中加入  $\text{FeOH}$  進行，改質方式是讓  $\text{Fe}^{3+}$  離子進入沸石活性位置 (activated site) 形成羥基氧化物 (oxyhydroxides)。改質後的沸石主要吸附機制是透過吸附劑中  $\text{OH}^-$  離子與水中  $\text{F}^-$  離子進行離子交換的方式達成吸附。

##### (3) AHCl

先由三氯化二鋁( $Al_2Cl_3$ )與 HCl 進行反應形成酸性氫氧化鋁 (Alumina·HCl) 水溶液。再以 Alumina·HCl 與水溶液中的 NaF 進行吸附，吸附的機制為水溶液中的氟離子因電負度大可與吸附劑表面上的  $Cl^-$  進行離子交換，最後吸附劑形成 Alumina HF 而達吸附的成效 (Goswami et al., 2012)

## 2. 吸附特性探討

### (1) pH 的影響

#### (a) PCB

PCB 在 pH 為 7 時有最大的吸附能力，代表在進行氟離子吸附過程中水溶液須維持在中性條件。當水溶液中的 pH 偏向鹼性或酸性時，雖然吸附量會減少，但減少量不明顯，所以 pH 變化對 PCB 吸附劑的影響有限 (Eskandarpour et al., 2008)。

#### (b) ZMF

pH 條件變化對於改質後沸石吸附氟離子能力有比較大的影響。當 pH 6.9 時，吸附能力最大達到 0.54 mg/g，若 pH 升高或降低時吸附能力會隨之下降。探討其原因推測當 pH 越偏向鹼性時水溶液中  $OH^-$  離子濃度增加，造成  $OH^-$  與  $F^-$  離子彼此競爭吸附劑表面吸附位置，以致使  $F^-$  離子被吸附明顯減少。而當水中溶液向酸性時，使吸附劑表面活性吸附位置消失，而導致影響氟離子的吸附能力 (San et al., 2011)。

#### (c) Schwertmannite

pH 條件變化對於 Schwertmannite 吸附劑也有明顯的影響。得知 pH 約在 4.0 時氟吸附能力最佳為 8 mg/g，說明當水中溶液為酸性時 Schwertmannite 有較佳的吸附能力。當 pH 由 4.0 升高至 6.5 氟離子攝取能力則明顯下降，推測原因為  $OH^-$  濃度提高與  $F^-$  競爭吸附劑表面吸附位置，還有  $SO_4^{2-}$  離子游離增加使排斥力提升造成除氟能力下降，倘 pH 由 4.0 下降至 3 時氟攝取量也減少，推測原因為  $F^-$  不易游離到溶液中造成吸附劑不易吸附使除氟能力下降。(Viswanathan et al., 2007)

#### (d) Alumina·HCl

pH 對於 Alumina·HCl 吸附水體中的氟離子有很大的關係，其結果得知當 pH 4.4 升至 9 過程中溶液雖然偏向鹼性但  $OH^-$  游離出的濃度對氟離子並沒有明顯的影響，所以其除氟能力大致一樣，但當 pH 大於 9 時溶液中  $OH^-$  離子增加濃度會明顯的影響氟離子，被吸附的能力則明顯下降。另 pH 由 4.4 降至 2.2 過程中因水中氟離子游離的濃度減少，所以吸附劑吸附氟的能力也會降低 (Goswami et al., 2012)。

### (2) 吸附劑劑量的影響

添加適當的吸附劑可兼顧放流水排放標準與成本。結果得知 Alumina·HCl、Schwertmannite、zeolite modified with Fe(III)、PCB 等吸附劑之劑量影響趨勢一致。任何吸附劑當吸附劑量增加都有助於吸附量提升的特性，原因為吸附劑劑量增加代表當中的表面吸附活性位置增加，有助於氟離子可被吸附的量也相對增加。

### (3) 其它陰離子的影響

由於廢水中含有各種不同的陰離子，而其陰離子有可能與氟離子競爭吸附劑表面吸附的位

置。為了進一步了解陰離子對除氟的影響力，可探討不同的陰離子濃度和水中氟離子反應，探討彼此競爭的關係，而大部分吸附劑會因水中所含陰離子濃度的增加，而造成吸附劑吸附的量減少，但有少部吸附劑會因其它陰離子的存在而稍為提升氟的去除率。

#### (a) PCB 與其它陰離子的影響

PCB 在四種不同陰離子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  依不同濃度 100 ~500 mg/L 分別與固定濃度的氟離子進行吸附。其結果得知影響吸附劑的陰離子依序為  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ，且得知當離子濃度越大，影響氟去除效果越明顯。其中  $\text{SO}_4^{2-}$  影響較顯著的原因為陰離子電荷數越高與氟的競爭越激烈 (Viswanathan et al., 2007)。

#### (b) Zeolite modified with Fe(III)與其它陰離子的影響

同樣的 Zeolite modified with Fe(III) 分別與四種陰離子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  在不同濃度 100 ~500 mg/L 之下在固定濃度的氟離子進行吸附。由結果得知在低濃度的陰離子對改質沸石吸附劑吸附 F-干擾較為小，但陰離子在高濃度時影響較顯著 (San et al., 2011)。

#### (c) Schwertmannite 與其它陰離子的影響

Schwertmannite 分別與四種陰離子  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ，在濃度分別為 0 ~80 mg/L 之間與固定濃度的氟離子進行吸附。由結果得知影響吸附劑的陰離子依序為  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ ，並且得知當  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  離子濃度越大，影響氟去除效果越明顯，但  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  離子隨著濃度增加有助於提升氟離子的吸附能力。其中因  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  離子有較高親和力所以對吸附劑吸附氟時有較顯著的干擾。相對於  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  親和力較低，所以對吸附劑干擾小 (Eskandarpour et al., 2008)。

#### (d) Alumina:HCl 與其它陰離子的影響

Alumina:HCl 分別與五種陰離子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ，濃度在 100 ~500 mg/L 之間，與固定濃度的氟離子進行吸附。得知影響吸附劑的陰離子依序為  $\text{HCO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ ，並且得知當  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  離子濃度越大，影響氟去除效果越明顯，原因為  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  離子的存在會使水中 pH 增加，造成除氟率下降。而其它陰離子在任何濃度下對除氟的影響都很有有限 (Goswami et al., 2012)。

### (4) 吸附能力與其它參數除氟比較

每種吸附劑的最佳吸附條件如表 1，其中 Schwertmannite 吸附劑吸附能力最高為 55.3 mg/g，但 Schwertmannite 吸附劑所需要的吸附時間相較其它吸附劑時間長，所以每種吸附劑各有其優、缺點，得依現況選擇適當的吸附劑。

### (5) 再吸附能力測試

本次探討均有再吸附的能力，而大部吸附劑脫附氟離子的過程是以酸洗的方式進行脫附。由表 2 所示各種吸附劑循環再吸附的能力，其中以 ZMF、AHCl 吸附劑表現較佳，這兩種吸附劑均為鋁鹽類的吸附劑。

表 1 吸附劑條件與性能

吸附劑	pH	吸附能力 (mg/g)	吸附時間	溫度 (°C)	參考文獻
PCB	7	7.32	2 h	30-50	Eskandarpour et al. (2008)
Zeolite modified with Fe(III)	6.94	2.31	2 h	70-80	San et al. (2011)
Schwertmannite	3.8	55.3	24 h	22-50	Viswanathan et al. (2007)
Alumina·HCl	4.4	8.4	1.5 h	55	Goswami et al. (2012)

表 2 吸附劑再生性能

吸附劑	除氟能力(%)	脫附能力(%)	再吸附氟能力 (%)	參考文獻
PCB	90	94.5	—	Eskandarpour et al. (2008)
zeolite modified with Fe(III)	90	—	85	San et al. (2011)
Schwertmannite	79	91	62	Viswanathan et al. (2007)
Alumina·HCl	94	85	85	Goswami et al. (2012)

### 3. 小結

- (1) PCB 吸附劑較佳操作條件為 pH 7、吸附時間 2 hrs、吸附溫度為 30 ~ 50 °C 時，最佳吸附能力為 7.32 mg/g。當 PCB 吸附劑吸附氟離子時，易受水體中的  $\text{SO}_4^{2-}$  離子干擾。PCB 吸附劑有良好吸附 94%與脫附 91%能力。
- (2) ZMF 吸附劑較佳操作條件為 pH 6.9、吸附時間 2 hrs、吸附溫度為 70 ~ 80 °C 時，最佳吸附能力為 2.31 mg/g。當改質沸石吸附劑吸附氟離子時，不易受其它低濃度陰離子影響。改質沸石吸附劑有吸附 90 % 與再吸附 85 % 能力。
- (3) Schwertmannite 吸附劑較佳操作條件為 pH 3.8、吸附時間 24 hrs、吸附溫度為 20-50 °C 時，最佳吸附能力為 55.3 mg/g。當 Schwertmannite 吸附劑吸附氟離子時，易受水體中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  離子干擾。Schwertmannite 吸附劑有良好吸附 79 % 與脫附 91 %、再吸附 62 % 之能力。
- (4) Alumina:HCl 吸附劑較佳操作條件為 pH 4.4、吸附時間 1.5 hrs、吸附溫度為 55 °C 時，最佳吸附能力為 8.4 mg/g。當 Alumina:HCl 吸附劑吸附氟離子時，易受水體中的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  離子干擾。Alumina:HCl 吸附劑有良好吸附 94 % 與脫附 85 %、再吸附 85 % 能力。

綜合上述之文獻資料建議可以吸附法進行含氟廢水的處理，其原因為吸附法相對於其他氟化物去除方法的成本低，且具有良好的去除能力，操作簡單，是一種可行性高的處理方式。

#### ● 改質奈米材料作為吸附材之應用

以 CNT 為載體含浸三氧化二鋁已有研究成果 (Li et al., 2001)，CNT 含浸三氧化二鋁吸附能力為單獨三氧化二鋁的 13.5 倍，當 pH 值為 6.0 時可達 28.7 mg/g 的吸附能力。當 pH 值為 7.0 時改質的 CNT 為載體含浸三氧化二鋁的鋁在氟化物平衡濃度 15 mg/L 之吸附能力僅有 4.5 mg/g (Li et al., 2003)。

奈米級的無機氧化物如四氧化三鐵 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、三氧化二鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ ) 沉積在活性碳也可以吸附低濃度氟化物，但其吸附能力只有 0.01-0.02 mg/L。Patel et al. (2009) 以溶膠法製備氧化鈣奈米顆粒 (CaO nanoparticles) 在氟化物起始濃度 100 mg/L 時可有效去除 89 % 至 98 %。Langmuir 最大吸附能力高達 163 mg/g。在水中氧化鈣轉化為氫氧化鈣 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )，進一步鈣中的氫氧基會與氟離子置換行成氟化鈣 ( $\text{CaF}_2$ ) 而達到除氟的目的。在 pH 值為 2-8 時其吸附能力相當接近，但 pH 值高於 8 時氟離子會與表面的負電靜電產生的排斥力，導致吸附能力降低。但硫化物與酸鹽(nitrate)不會影響吸附效果。Chang et al. 於文中提到奈米級 bayerite/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  吸附劑，其形成有三大步驟，以化學沉積法製備四氧化三鐵 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，再以酸化法 (acidifying method) 將二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 鍍至四氧化三鐵 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，最後再以溶膠法將三羥鋁石 (人工製備的氫氧化鋁晶體) 鍍至  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  上，其吸附能力僅有 38 mg/g，主要是靠官能基的吸附機制。

Zhao et al. (2010) 發展磁性奈米吸附材料 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}(\text{OH})_3$  NPs)，在 pH 6.5 時 Langmuir 吸附能力約為 88.5 mg/g，且增加陰離子可提升氟化物的去除，陰離子的增強排序為  $\text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Br}^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^-$ 。另外以氧化鎂 ( $\text{MgO}$ ) 製作奈米吸附材料也可達 Langmuir 最大吸附能力 267.8 mg/g (Maliyekkal et al. 2010)。

## ➤ MIT 博物館參觀 (自費)

MIT 將主要研究過程的成果展示在博物館(如附錄)，具有記錄歷史及教育功能，值得參考。

## 三、心得

1. 在美國德拉瓦大學環境奈米材料及奈米科技研究中心進行短期研究，暫時放下行政，專心再學習充電，對未來的研究有很大的幫助。本實驗室現有研究奈米沸石應用在改善室內空氣品質，未來可以將研究延伸至具有吸附功能之奈米載體含浸奈米顆粒去除氟化物。影響吸附性能的因子包括 pH 值、吸附能力、吸附時間、水中其他陰離子、吸附動力學等條件。
2. 德拉瓦大學跨領域科學與工程實驗室類似國內大學中之產學研究中心，可將相關跨領域的研究群組師生集合在一起，達到有問題隨時都可以馬上協助與討論之目的。
3. 奈米材料如石墨稀或奈米碳管之成本逐漸降低，在各領域的研究已相當普遍，在環保材料應用如能善用其產品之廢棄物回收再利用，應可降低其成本。
4. 國內基礎研究資源有限，可善用國外的研究成果如奈米材料制備條件及控制參數持續發展為應用技術，可進一步掌握其關鍵技術。
5. 各種吸附劑各有其優、缺點，得依現況使用選擇適當的吸附劑，製備成本是設置時須考量的主要因素，操作成本更是技術推廣的重點。

## 四、建議事項

1. 台灣的火力電廠含氟廢水倘以濕式法處理硫氧化物產生的廢水中是否含有氟化物，與使用的煤炭成分有關，宜進一步調查其氟化物之濃度，以評估其處理管制的必要性。
2. 電廠含氟廢水以濕式法處理硫氧化物產生的廢水量大，國外之濃度大概在 50-200 mg/L，未能符合放流水標準 (15 mg/L)，其處理的成本是首要考量，如能善用廢水處理流程之砂濾單元，在濾材改質吸附水中氟化物，應是值得進一步探討的技術之一。
3. 濾材之一的石英砂孔洞屬於中孔洞 (mesopore 2-50 nm)的二氧化矽，未來研究方向可考量將氯化鋁含浸在二氧化矽上作為去除氟化物的吸附材。
4. 電廠的集塵灰含有高成分的二氧化矽可回收作為載體，達到集塵灰廢棄物再利用之目的。

## 五、(附錄)



圖 1 德拉瓦大學環境奈米材料及奈米科技研究中心杜邦樓



圖 2 拉瓦大學跨領域科學與工程實驗室 (Interdisciplinary Science and Engineering Laboratory, ISE Lab)

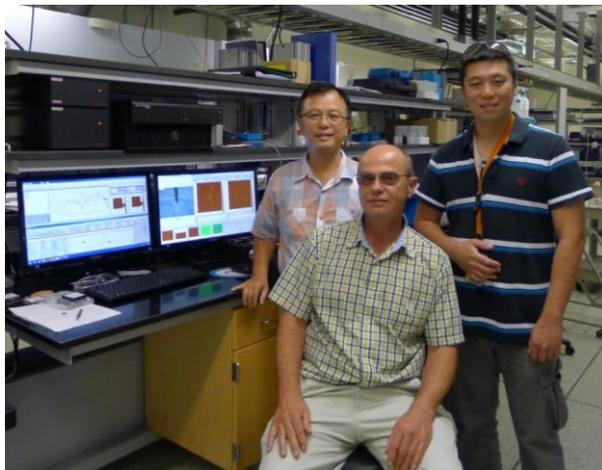


圖 3 德拉瓦大學跨領域科學與工程實驗室的材料特性實驗室(Materials Characterization Lab, MCL)



圖 4 德拉瓦大學令人羨慕的手套箱



圖 5 MIT 博物館

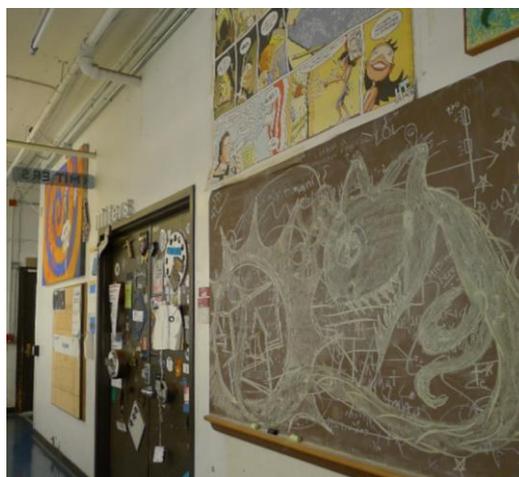


圖 6 MIT 博物館 MIT 人(MITERS)

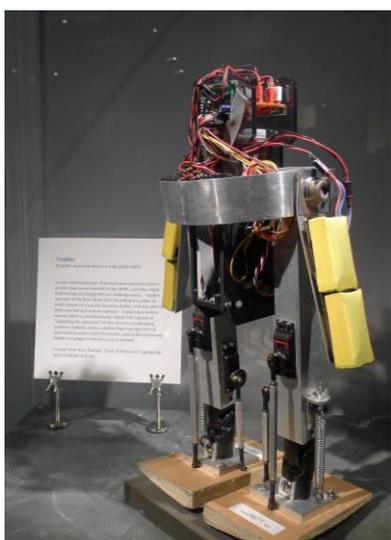


圖 7 MIT 博物館的早期機器人

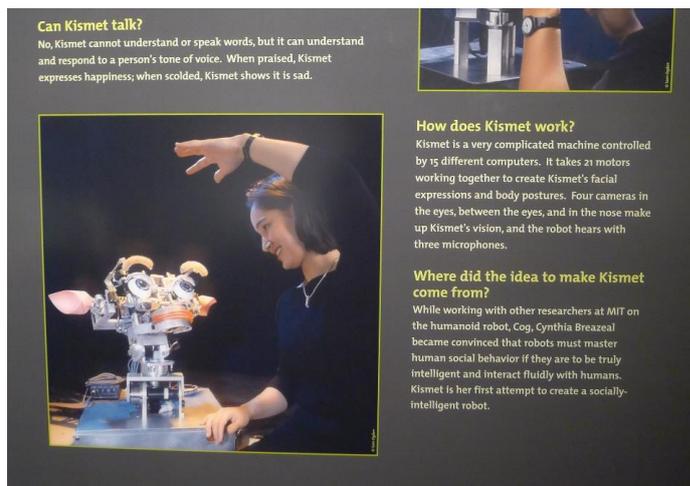


圖 8 MIT 博物館的 Kismet 海報

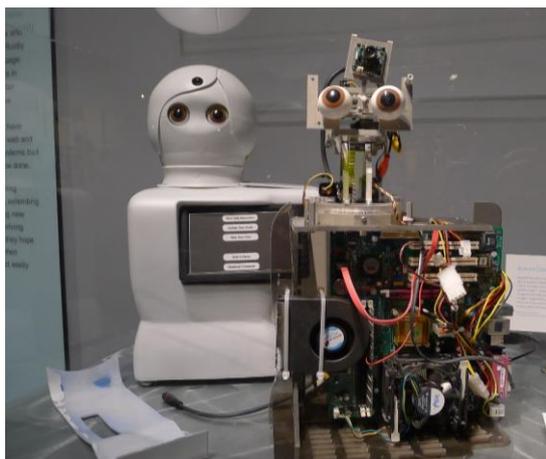


圖 9 MIT 博物館的 Kismet



圖 10 MIT 博物館的早期機器手臂