

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

負載型奈米貴金屬對含氯有機物的脫氯反應(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-002-026-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：駱尚廉

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

(期中報告)

計畫編號：NSC 92-2211-E-002-006

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

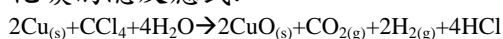
主持人：駱尚廉

執行機構及單位名稱：台大環工所

計畫參與人員：林進榮 歐信宏 呂信傑

一. 中文摘要

本研究利用離子交換樹脂承載奈米粒徑的零價金屬，開發出兼具破壞與吸附能力的複合材料，且載體本身可以強酸離子交換反應產物-金屬離子，可避免出流水金屬濃度高於法規標準，同時降低反應系統 pH 值。本年度研究的內容包括材料的製備與含氯有機物的破壞機制與動力學研究，第一年選擇銅為零價金屬，目標污染物為四氯化碳，其中材料製備以 TPR 與 XPS 發現還原溫度約 290-310°C，利用等溫吸附實驗、EDX 與 TGA 確定載體在還原過程的熱穩定度。銅負載量對還原後零價銅的粒徑影響很大且當零價銅粒徑小於 10nm 時，一階的比表面積反應速率常數遽增為粉末狀銅元素的 160-180 倍。利用正戊烷萃取水樣與載體成功辨別載體吸附與金屬破壞導致四氯化碳消失的個別貢獻量，其中破壞的反應階數為 0.988 接近一階反應，反應速率常數 0.467hr^{-1} ，僅有反應末期目標污染物濃度極低時才有明顯的擴散限制現象。中間產物的分析發現 45-50% 碳回收率的 CO_2 濃度而無低含氯甲烷類中間生成物與烷、烯類產物，XPS 分析反應後複合材料發現主要為 CuO 與些微 CuCO_3 ，因此推論零價銅破壞水中四氯化碳的總反應式：



二. 研究動機與目的

Sweeney 和 Fischer(1972)首先發現零價金屬可在室溫條件下破壞含氯有機物，使含氯有機污染物大部分降解為無毒性的碳氫化合物(Gillham et al, 1994)，接著，渥太華大學的 Reynolds 和 Gillham(1990)將零價金屬填充於反應性滲透牆(Permeable Reactive Barriers, PRBs)，運用於受含氯有機物污染之地下水整治工作。基於操作、管理與成本的考量，此技術以被動方式降低風險的整治觀念相較於現地常用的抽取處理系統(Pump and Treat Systems)具有以下所列優點而受到廣泛的研究與關注：(1) 成本相對低廉，尤其是對於需長處理時程的含氯有機污染物。(2) 污染土地面積可維持原貌使用。(3) 低操作技術。考量經濟性與環境無毒性，實場操作的零價金屬絕大多選用顆粒狀或是粉末狀鐵元素，且研究指出鐵元素有能力對複雜結構的含氯農藥與染料進行脫氯分解反應(Sayles et al., 1997; Kim and Carraway, 2000; Nam and Tratnyek, 2000)，但是氧化電位偏高的鐵元素在現地運用仍然面臨幾項不可避免的挑戰：(1) 地下水系統中存有相當多物種與低濃度含氯有機物競爭鐵元素釋放出的電子如 O_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} ，甚至 H_2O (Siantar et al., 1996)，鐵元素在自然環境中容易腐鏽，減少反應活性位置而降

低反應速率或是反應的中間產物容易穿透失活的鐵元素反應牆，且有些含氯有機物污染如三氯乙烯的中間產物：順式-二氯乙烯、逆式-二氯乙烯或是氯烯都比原反應物三氯乙烯毒性強(Wang and Zhang, 1997)。(2)反應過程會提高地下水 pH 值致使溶解性的金屬離子如鐵、錳、鈣等形成氫氧化物或是碳酸鹽類沉澱阻塞滲透性反應牆(Matheson and Tratnyek, 1994)。(3)鐵顆粒質量重且有些工程深度高達 30 公尺以上，使得鐵粉更新施工困難。

Vogel 等人(1987)與 Dolfing 等人(1992)分別估算常見的含氯脂肪族與芳香族以單電子脫氯分解的半反應還原電位(如 Ar-Cl/Ar-H)，發現含氯脂肪族還原電位約 350 至 1500 mV；含氯芳香族約 270-480 mV，因此含氯有機物的脫氯反應是熱力學可行的反應，同時還原電位小於鐵元素的常見金屬元素如 Co, Ni, Sn, Pb, Cu 均可扮演脫氯反應中的電子供給者，而部分具有更高還原電位的半反應如六氯乙烷還原脫氯為四氯乙烯(HCE/PCE, 1.14 V)，可以更穩定的貴金屬為還原劑。除了鐵元素，鋅(Zn)與錫(Sn)是較有文獻討論的零價金屬，Boronina 等人(1995)研究鎂、鋅與錫元素對四氯化碳破壞反應時，發現了有別於鐵元素對含氯有機物的還原性脫氯反應機制，其研究指出鋅與鐵系統均可得到最終產物烷類，但錫的系統最終產物為二氧化碳。相同地，Su 等人(1999)分析常溫時 Sn 破壞 TCE 的反應產物只有氯離子與極少數的順式或逆式-二氯乙烯，亦無發現烷類，表示錫有別於鐵或鋅對含氯有機物的脫氯分解反應且不易產生毒性較高的中間產物。

影響零價金屬與含氯有機物反應速率的主要因素為目標污染物的活性與金屬可參予反應的表面積(Gillham et al, 1994; Su et al.,1999)粒徑介於 1-100 nm 的奈米物質，其比表面積、表面活性與不均勻性皆遠高於塊材物質故可加速此表面反應的活性(Klabunde, 2001)。Zhang 等人(1998)利用 NaBH_4 直接還原三氯化鐵製備懸浮奈米鐵元素，研究發現其標準化後的

一階反應常數(K_{SA} , surface-area-normalized rate coefficient($\text{Lm}^{-2}\text{hr}^{-1}$))高於商業用鐵粉約 10-100 倍且目標污染物完全分解後其最終的烷類產率也較高，建議可利用於地面上的反應器或是直接注入至高濃度的含氯有機物污染區塊，然而真正限制這種懸浮奈米鐵元素的實用性的是(1)奈米化的鐵元素一接觸空氣隨即氧化不易儲存與現地使用。(2)奈米顆粒表面能高在水中易凝聚成團。(3)懸浮態的微小顆粒反應後不易固液分離。

本研究利用高分子材料—強酸型離子交換樹脂為載體，侷限離子態金屬成核結晶為零價金屬的粒徑成長，同時提供反應過程中奈米顆粒的穩定阻止凝聚作用，強酸型陽離子交換樹脂可快速將反應產物—金屬離子以離子交換方式吸附於官能基上且同時放出強酸離子維持反應區水質為酸性，除此之外，強酸型陽離子交換樹脂可視為固體有機體從水溶液中分配(partition)含氯有機物至有機體內，兼具吸附與破壞功能可減少 PRBs 的設計厚度。此複合材料將零價金屬奈米化，減少金屬的使用量，提高經濟競爭力，且材料可回收金屬離子再生零價金屬，使得金屬材料的選擇更為廣泛。

本研究第一年度研究內容包括材料的製備與含氯有機物的破壞機制與動力學研究，利用 TPR, TGA, XPS, TEM/EDX 與等溫吸附模式探討最佳還原條件與材料特性，同時以 GC/EDC, GC/TCD, GC/MS, XPS 分析在密閉的無氧反應系統中零價金屬破壞與吸附目標污染物的動力學以及中間生成物與產物，用以推論反應機制。

三. 實驗設計與分析 藥品

高純度含氯有機物四氯化碳三氯化碳二氯化碳(L.C. grade)均購自 Aldrich，甲烷標準氣體購自 Supelco，甲醇(P.A. grade, ACROS)為高濃度含氯有機物貯存溶液的溶劑，配製樣品所採用稀釋水為 Milli-Q reagent water (18.5 M Ω)，陽離子交換樹脂為 Dowex 50WX2，銅粉粒徑約 0.04mm 購自

Riedel-de Haen。

複合材料的製備

利用離子交換樹脂為載體吸附固定的金屬離子濃度後，進行烘乾去水(105°C, 24hr)，石英舟承裝進入通有 10% 氫氮混合氣的高溫管狀爐進行還原階段，回溫至 100°C 以下即可取出，可貯存於乾燥且充滿氮氣的瓶中。

材料特性分析

1. 載體的熱重分析(Thermogravimetric Analysis, TGA)

量測載體在還原溫度下的熱穩定情況，本實驗以氮氣流量 30mL/min，由室溫加熱到 105 度停留 1 小時再由加熱速率溫度 3 度/min，加熱至 400 度，由氣密的微量天秤量測載體重量變化，儀器機型：TAG-51, SHIMADZU。

2. 等溫吸附模式

探討受熱處理後的離子交換樹脂的交換容量變化，分別取 300 度還原 3 小時與真空冷凍乾燥 48 小時的空白樹脂 0.2 克，分別加入不同濃度 Cu^{2+} 的溶液 100mL，震盪 50rpm、2 小時進行平行實驗，利用 AA 量測水樣殘餘銅濃度，以 Langmuir 模式計算吸附能力。

3. 程式升溫還原 (Temperature Programmed Reduction, TPR)

利用還原態的氣體於可程式控制溫度的系統中還原固體，同時尾端的氣體分析儀器偵測還原氣體的濃度變化用以說明固體的化學特性。本研究利用 TPR 探討氫氮還原金屬的最佳溫度與樹脂載體上的金屬表面積、分散度與平均粒徑，主要還原氣體為 9:1 的 Ar/H_2 混合氣體，氧化氣體為 N_2O ，冷卻與清洗的惰性氣體為 He，氣體分析儀為 TCD(中國層析)。本研究改良 Grift et al. (1991) 量測負載型銅元素表面積的方式，用兩次 TPR 分別求出整體與表面的銅元素量，第一次 TPR 係利用 H_2 還原吸附於載體的離子態金屬求得 H_2 消耗量的面積 Y。第二次 TPR 係利用 N_2O 快速氧化表面元素銅後再 H_2 還原求得 H_2 消耗量的面積 X。由此可知，分散度

$$D = \frac{2X}{Y} \times 100\%$$
，由經驗公式 $d_{av} = 0.5X/Y$ 可推出平均粒徑。表面積的推算可以依據吸附氣體原子的投影面積或是依據

金屬結晶構造推算單位面積的原子數，如負載型銅元素的表面積計算，Grift et al. (1991) 假設銅為面心立方結構(fcc)，其(100)、(110)、(111)三個面的面積分別為 0.065、0.092、0.0563 nm^2 ，其平均值為 0.0711 nm^2 ，相當於 $1.4 \times 10^{19} \text{Cu-atoms}/\text{m}^2\text{-Cu}$ ，因此銅表

$$\text{面積 } S_{Cu} = \frac{2DN_{av}}{M_{Cu} \times 1.4 \times 10^{19}} (\text{m}^2\text{-Cu/g-Cu}),$$

D: 分散度， N_{av} : 亞佛加厥常數， M_{Cu} : 分子量。本研究載體為高分子，因此需先用 He 加熱至 250°C 持續 30 分鐘去除易揮發的氣體，同時需進行空白實驗以進行基線矯正。

4. 穿透式電子顯微鏡/能量分散光譜儀(TEM/EDX)

電子束在高度真空下穿過樣品表面以表現載體上金屬顆粒的粒徑與型態，本實驗使用機型為 Hitachi H-7100 TEM 附 Kevex Delta class 80000 EDX。

5. 化學分析電子能譜儀(ESCA)

ESCA 一般稱為 X 射線光電子光譜技術(XPS)，係利用單射光的 X 射線提供一定的能量($h\nu$)激發離表面約 10 nm 深的電子層，被激發出的光電子依據其脫離表面所需的束縛能(E_b)不同，而具有不同動能(E_k)，藉此可得知被偵測到的光電子其束縛能大小，進而判斷該分析元素的原子序、氧化電位與原子帶電密度。本實驗所使用的 ESCA 機型為 VG MICROTECH MT-500, X-ray 源: $\text{MgK}\alpha(1253.6 \text{ eV})$ 本實驗 XPS 圖譜均以碳 1s 軌域電子能量 284.6 eV 為標準校正。

四氯化碳分析

本研究對目標污染物的採樣方式係以正戊烷萃取水溶液態與吸附態的四氯化碳，首先利用氣密針抽取 5 mL 的水樣利用正戊烷萃取，同時注入 Ar 氣隨即再取出 9 mL 棄置，利用硝針注入 5 mL 正戊烷萃取剩餘的水樣與載體上的四氯化碳，兩者皆用選轉器 60 rpm 萃取 30 分鐘，分別取出 1mL 萃取液利用 GC/ECD 分析，分析條件注射器溫度: 180°C，管柱溫度: 40°C，偵測器溫度: 300°C，管柱流量: 4.5 mL/min，載流氣體氮氣，管柱為 DB-624 毛細管。

中間生成物與產物分析

直接抽取水樣 1 μ L 注入 GC/FID，注射器溫度:180 $^{\circ}$ C，管柱溫度:50 $^{\circ}$ C，偵測器溫度 :300 $^{\circ}$ C，管柱流量 3.8 mL/min，載流氣體氮氣，管柱為 DB-624 毛細管，另外抽取上部空氣 100 μ L 注入 GC/MS，注射器溫度 180 $^{\circ}$ C，管柱溫度 50 $^{\circ}$ C，偵測器溫度 300 $^{\circ}$ C 管柱流量 2.8 mL/min，載流氣體氮氣，管柱為，產物分析抽取上部空氣 1mL 注入 GC/TCD，注射器溫度 120 $^{\circ}$ C，管柱溫度 40 $^{\circ}$ C 停留 4 分鐘，升溫速率 25/min，最終溫度 160 $^{\circ}$ C 停留 20 分鐘，偵測器溫度 300 $^{\circ}$ C，管柱為。

四. 結果與討論

生成溫度

利用 TPR 觀察二價銅離子在 10% 氫氣混合氣升溫還原過程的氫氣消耗量 v.s 溫度關係，以推估此複合材料最佳還原溫度，由圖 1 發現二價銅離子的還原分成兩階段，第一階段在 230-250 $^{\circ}$ C 開始反應 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ ，接續在 290-310 $^{\circ}$ C 開始進行 $\text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ，XPS 分析發現設定溫度 300 $^{\circ}$ C，時間 3 小時的還原條件已經達到完全還原為零價銅(如圖 2)，另外考量載體的熱穩定性質 TGA 分析發現樹脂在 380-400 $^{\circ}$ C 才開始出現裂解反應(如圖 3)，且等溫吸附實驗所計算的交換能力也無明顯改變(如圖 4)，因此還原溫度 300 $^{\circ}$ C，3 小時對載體的離子交換能力尚無太大減弱作用，且由 EDX 圖譜(圖 5)發現複合材料的表面仍有強烈的離子作用基存在。

金屬負載量對顆粒粒徑與反應速率的影響

利用不同的銅負載量探討離子態銅在高溫還原態氣體中的成核結晶行為，圖 6(a)表示不同負載銅離子的完全還原 TPR 圖，其面積利用 1mL 氫氣訊號面積標準化，再利用 N_2O 快速氧化表面銅為氧化亞銅，接著再經過一次還原過程，圖 6(b)表示第二階段還原面積，利用 Griff 等人(1991)的推估公式可計算銅元素在載體上的表面積、分散度百分比以及平均粒徑，因為載體為高分子基材因此皆須利用空白實驗校正，其

結果如表 1，再以此複合材料破壞四氯化碳分析水溶液濃度的變化，計算一階反應速率常數並將其標準化，隨著負載量的增加高溫還原過程的銅越容易堆疊成團以致粒徑成長，以 5mg-Cu/g-resin 為基準，當負載量增加時載體上的銅表面積高度正相關地增加，但是當負載量超過 30mg-Cu/g-resin 時表面積不隨負載量增加而增加，表示此時銅在還原過程開始大量堆疊，以致於所增加的負載導致粒徑增大，表面積不再增加，同時比較商業銅粉與複合材料對四氯化碳破壞速率，據此值即可利用還原過程消耗的氣體量推估表面的金屬原子量，若將此表面金屬原子量除以總金屬原子量即可得分散度(D)，可以發現當金屬粒徑接近 10nm 以下時開始出現反應速率遽增的現象，且反應一開始即會出現劇烈氣泡產生，其 K_{SA} 值為粉末態銅元素的 160-180 倍，而粒徑 30nm 附近的複合材料其 K_{SA} 值為粉末態銅元素的 20-30 倍。

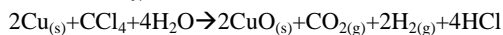
四氯化碳的破壞與吸附動力模式

本研究的複合材料同時具備吸附與破壞四氯化碳的能力，首先利用 Langmuir 模式分析高分子載體對四氯化碳的吸附能力如圖 7，本實驗 30mg/g-resin 的複合材料進行實驗破壞四氯化碳實驗，利用 Burris 等人(1995)發展的模式將水中污染物濃度變化(dCa/dt)歸因於吸附與破壞的作用，而系統的四氯化碳總變化量(淨變化量，dCt/dt)歸因於零價金屬的破壞，而載體的吸脫附可分別假設與水樣濃度(Ca)與吸附濃度(Cs)有關的一階反應，由計算結果可得知破壞反應階數(Na)為 0.988($r^2=0.969$)，因此幾乎可以假設破壞反應為一階反應而反應常數 λ_a 為 0.467(hr^{-1})，接著利用 Ct($\mu\text{g}/\text{vial}$)與時間的數據推估吸脫附速率常數 k_{ad} 和 k_{de} ，由圖 8 發現無明顯擴散限制的現象，因此假設吸脫附速率常數 k_{ad} 和 k_{de} 為無窮大估算 Ca(μg in water/vial)，結果發現時間初期有較佳的密合程度，但是反應末期濃度極低時出現略為明顯的擴散限制現象。

分析水中殘餘銅濃度與 pH，發現反應終了殘餘銅濃度可低於 0.5mg/L 相較於粉末態的銅粉反應後約有 1.5-2.0mg/L 的殘餘銅濃度，且 pH 於開始反應後主要由於離子交換樹脂以 H⁺ 交換水中 Cu²⁺ 而導致 pH 迅速往下，而粉末態的銅粉反應後 pH 約 5.5-6.0。

反應機制推論

文獻推估鐵元素與四氯化碳的反應主要作用機制為 β- 削減作用與氫解作用，中間反應物與產物主要為三氯化碳、二氯化碳、乙烷、甲烷，但是本研究以 GC/FID 與 GC/MS 均無發現低含氯甲烷類的反應中間物或是烷類產物，且以 GC/TCD 發現回收率約 45-50%(以 C 為基準)的二氧化碳濃度，此外 XPS 分析反應後的複合材料發現零價銅主要轉變為氧化銅與少許碳酸銅，Boronina(1995)利用錫破壞四氯化碳時也發現主要產物是二氧化碳氣離子，並且觀察到 SnO₂ 與系統 pH 略為下降，推論作用機制為四氯化碳先解離吸附於零價錫表面，隨即與水反應形成不穩的的中間產物 Cl₂CO(phosgene)，最後降解為 CO₂ 與 HCl，以熱力學觀點而言，本研究的銅與 Boronina 等人所選用的錫均屬於氧化物生成熱低於氯化物，此與 Mg、Zn、Fe、Ni、Pb、Cd 等元素相反，因此銅與四氯化碳與水的反應活性與選擇性與錫相似，同時本研究以 GC/MS 發現 Cl₂CO 的存在，因此可以推測以銅為零價金屬破壞四氯化碳的總反應式：



所以利用銅或錫為破壞四氯化碳的反應物，可以減少有毒中間反應物的生成且避免反應系統 pH 升高所導致的缺點。

五. 結論

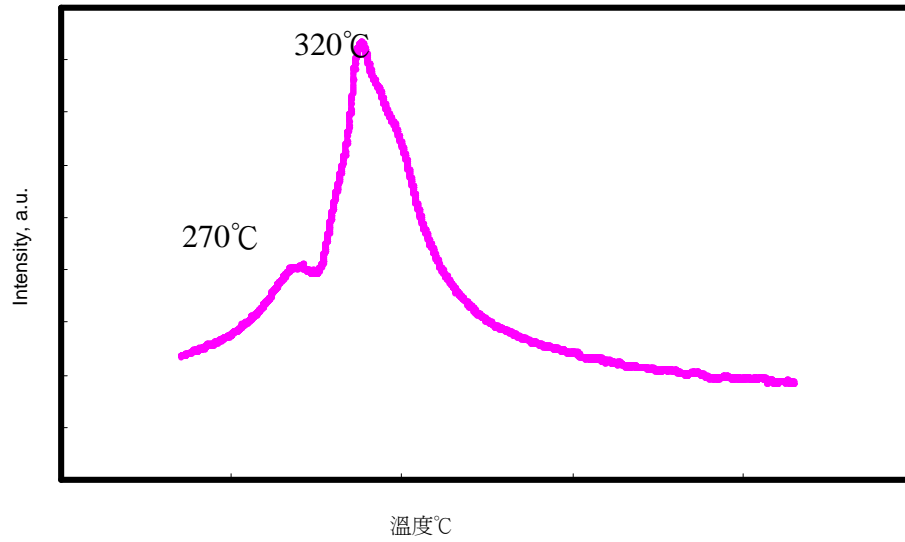
本研究所開發的材料可達到奈米級粒徑，提高反應速率同時回收水中金屬離子與降低 pH，且由產物分析發現 CO₂、CuO、CuCO₃ 可以確定反應機制迥異於零價鐵的還原脫氯，因此可減少毒性中間產物的形成。下一年度將進行雙金屬複合材料的製備與管柱動力實驗用以評估複合材料的現地使用可

行性。

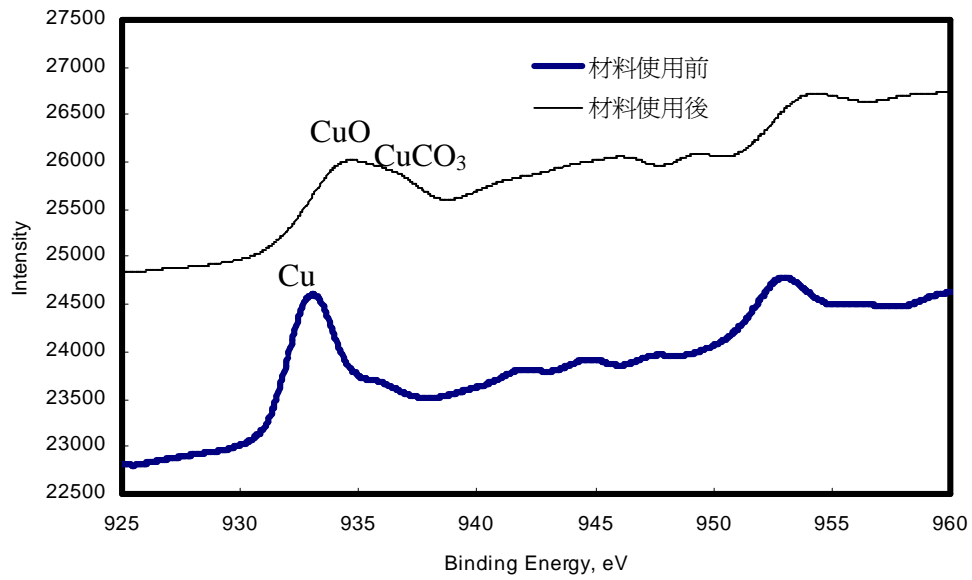
六. 參考文獻

- (1) Boronina, T.; Klabunde, K. J.; Sergeev, G. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1511-1517.
- (2) Burris, D. R.; Campbell, D. J.; Monoranjan, V. S. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2850-2855.
- (3) Dolfling, J.; Harrlson, B. K. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 2213-2218.
- (4) Gillham, R. W.; O'Hannesin, S. F. *Ground Water* **1994**, 32, 958-967.
- (5) Grift, V. D.; Wielers, A. F. H.; Joghi, B. P. J.; Beijnum, J. V.; Boer, M. D.; Helder, M. V.; Gues, J. W. *J. of Cata.* **1991**, 131, 178-189.
- (6) Johnson, T. L.; Scherer, M. M.; Tratnyek, P. G. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 2634-2640.
- (7) Kim, Y. H.; Carraway, E. R. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2014-2017.
- (8) Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry* John Wiley and Sons, New York, 2001.
- (9) Nam, S.; Tratnyek, P. G. *Wat. Res.* **2000**, 34, 1837-1845.
- (10) Noronha, F. B.; Primet, M.; Frety, R.; Schmal, M. *Appl. Catal.* **1991**, 78, 125.
- (11) Matheson, L. J.; Tratnyek, P. G. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 2045-2053.
- (12) Matheson, L. J.; Tratnyek, P. G. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 2045-2053.
- (13) Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science* **1992**, 257, 219-222.
- (14) Reynolds, G. W.; Hoff, J. T.; Gillham, R. W. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 135-142.
- (15) Sayles, G. D.; You, G.; Wang, M.; Kupferle, M. J. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 3448-3454.
- (16) Siantar, D. P.; Schreier, C. G.; Chou, C. S.; Reinhard, M. *Wat. Res.* **1996**, 30, 2315-2322.
- (17) Su, C.; Puls, R. W. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 163-168.
- (18) Vogel, T. M.; Criddle C. S.; McCarty, P. L. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 722-736.

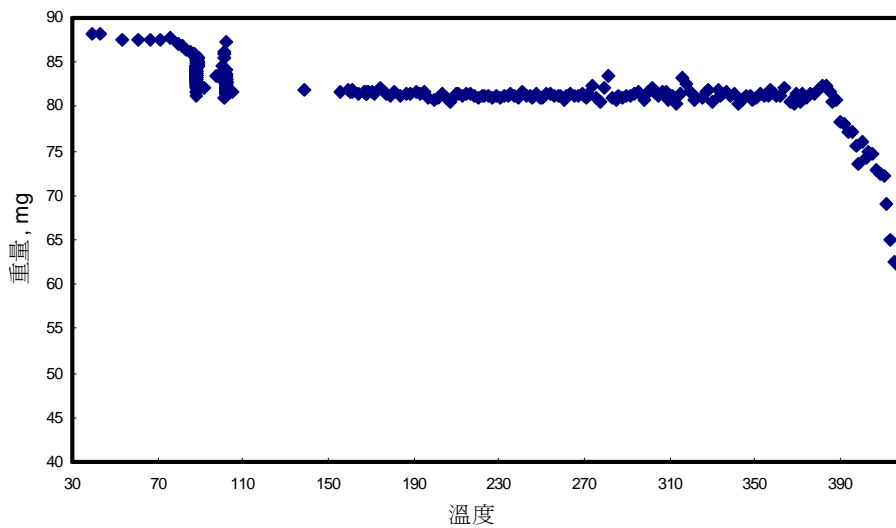
- (19) Wang, C. B.; Zhang, W. X.
*Environ. Sci. Technol.***1997**,
31,2154-2156 .
- (20) Zhang, W. X., Wang, C. B., and
Lien, H. L. *Catalysis Today*, **1998**,
40, 387-395.
- (21) Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.;
Weinstein, B. A.; O'Horo, M. P.;
Ganguly, B. N.;



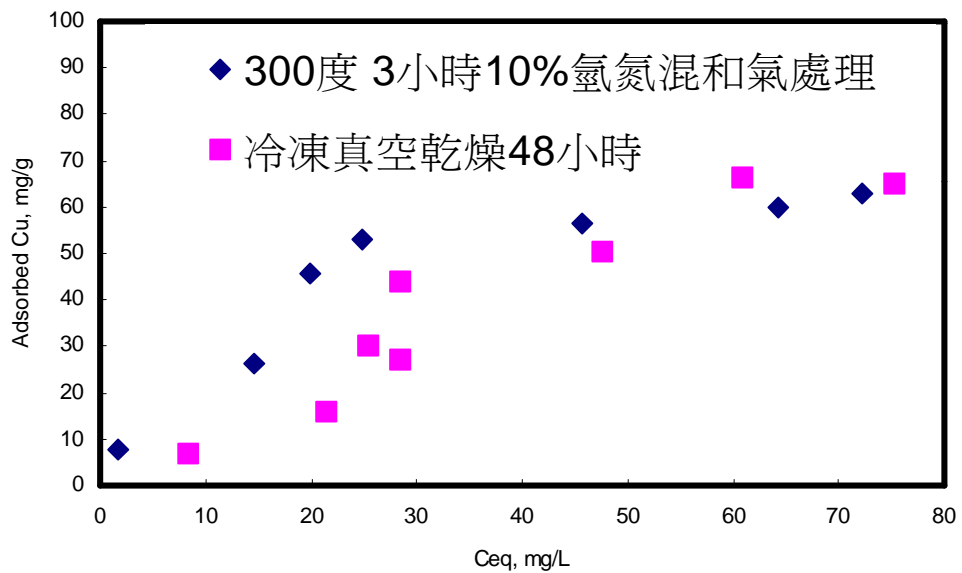
圖一 銅離子的 TPR 圖，加熱速率 10°C/min，由 25→350°C，持續 1 小時 氣體流量 60ml/min(10%, H₂/Ar)



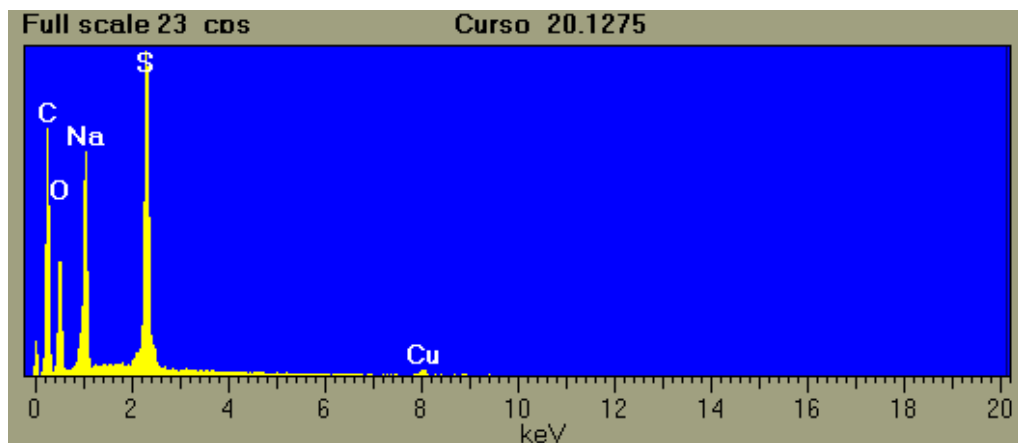
圖二 複合材料使用前後的 XPS 圖譜，其中 Cu⁰: 932.7eV，CuO: 935.0eV，CuCO₃:935.5eV



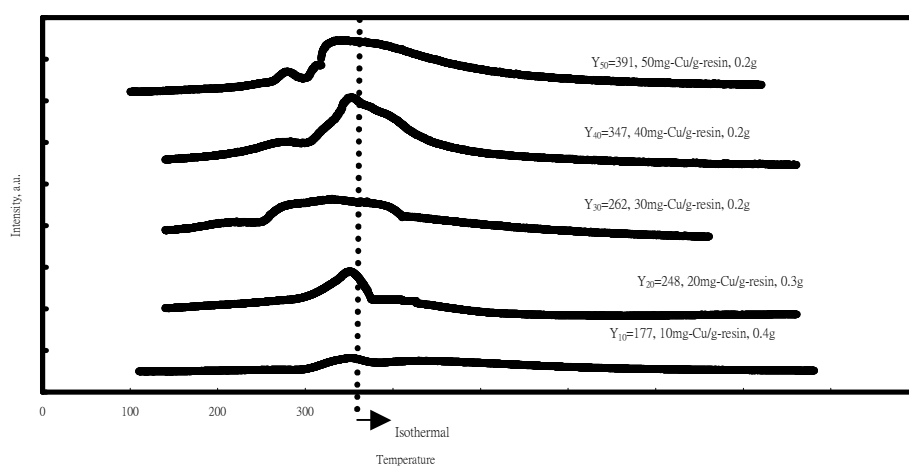
圖三 離子交換樹脂的 TGA 圖譜，由 25°C → 105°C, hold 60min, 升溫速率：3 °C/min，加熱到 400°C



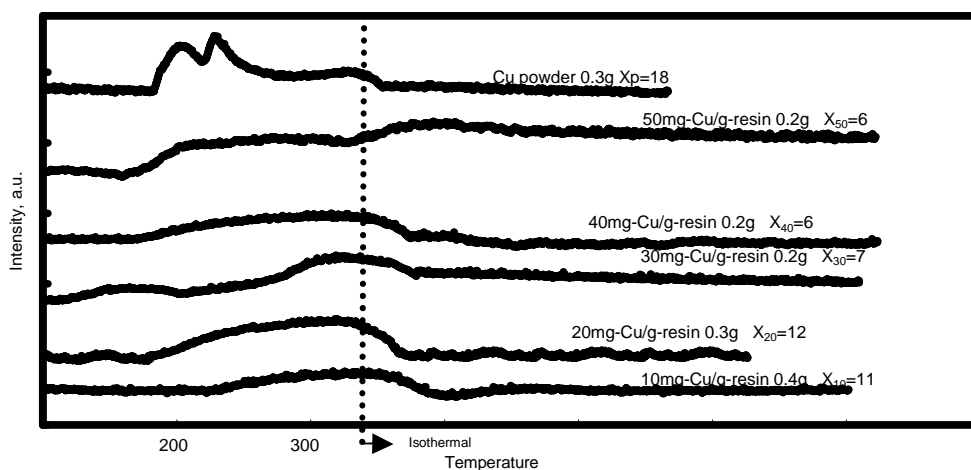
圖四 離子交換樹脂經過高溫處理與真空乾燥後對銅離子的等溫吸附反應



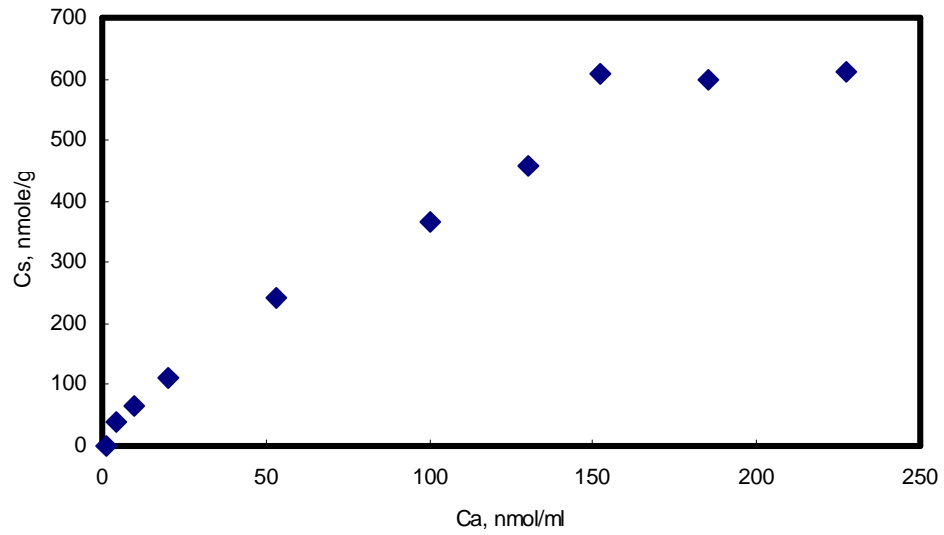
圖五 複合材料的表面電子能譜分析，離子交換官能基為 $-\text{SO}_3\text{Na}$



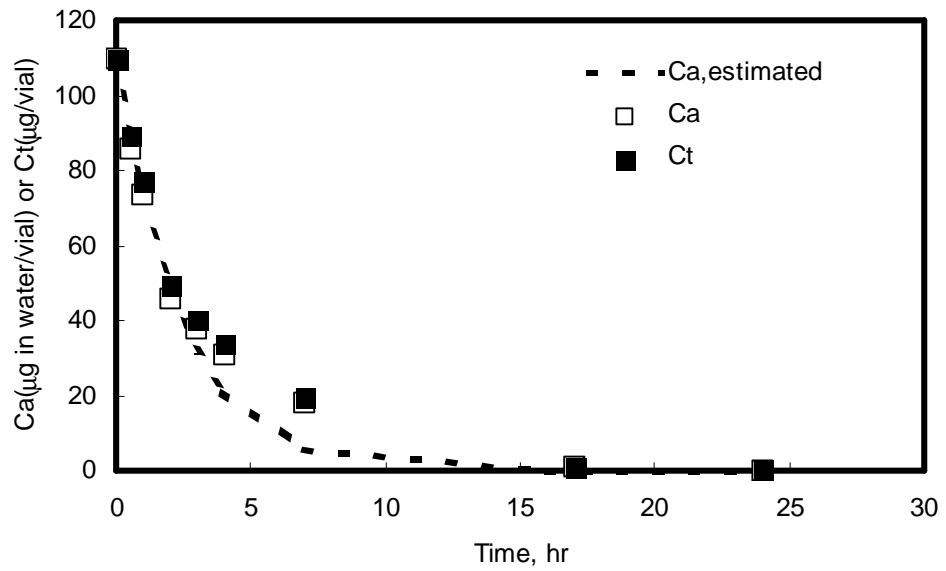
圖六(a) 銅離子還原成零價銅的 TPR 圖



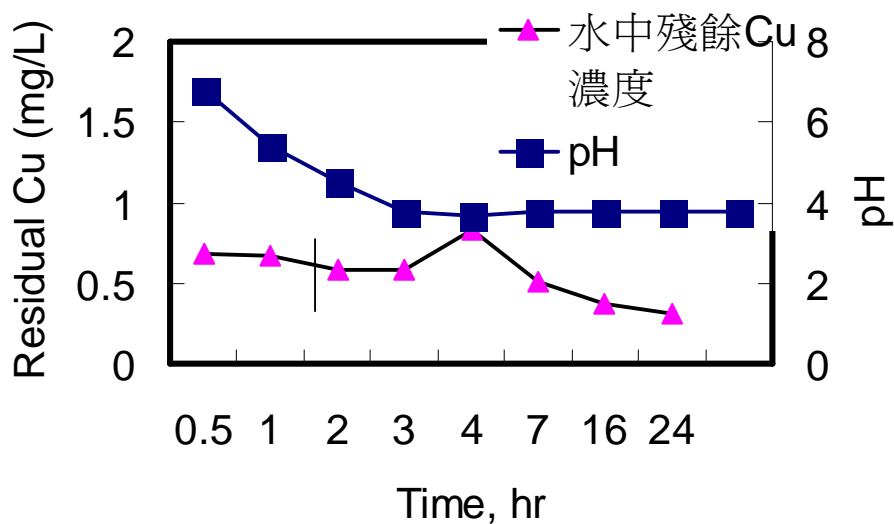
圖六(b) 氧化亞銅還原成零價銅的 TPR 圖



圖七 經過 300°C 熱處理後的離子交換樹脂對目標污染物四氯化碳的吸附行為



圖八 複合材料對四氯化碳的吸附與破壞速率



圖九 反應過程系統的 pH 與水中銅離子濃度

表一 載體負擔量對金屬粒徑、分散度、反應速率常數影響

Sample	Cu area (m ² /g-resin)	Dispersion (%)	d _{av} (nm)	k _{obs} (hr ⁻¹)	K _{SA} (Lm ⁻² hr ⁻¹)	k _{n,SA} /k _{p,SA}
Cu,powder	1.44*		0.04mm	0.028	0.001	
50mg-Cu/g-resin	0.77	3.2	31	0.264	0.026	26
40mg-Cu/g-resin	0.85	4.0	25	0.209	0.019	19
30mg-Cu/g-resin	0.94	6.2	16	0.342	0.027	27
20mg-Cu/g-resin	0.96	8.9	11	2.046	0.161	161
10mg-Cu/g-resin	0.69	12.7	8	1.644	0.178	178

*代表 1g 銅粉的表面積其餘均為單位重量的複合材料其負載的銅表面積

k_{p,SA} 代表粉末態銅粉標準化後的一階反應速率常數

k_{n,SA} 代表複合材料標準化後的一階反應速率常數