

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

碳含量對燃煤飛灰吸附去除水中腐植酸之影響

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV-91-22

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：林健榮

共同主持人：

計畫參與人員：黃皓謙、駱怡君

執行單位：環境工程衛生系

中華民國 92 年 02 月 26 日

碳含量對燃煤飛灰吸附去除水中腐植酸之影響

一、中英文摘要

燃煤飛灰可再利用作為廢水廢氣處理過程中之吸附劑。燃煤飛灰顆粒細小但其表面積較大，許多研究以燃煤飛灰作為吸附劑去除水中之污染物的探討。燃煤飛灰的來源不同也有會產生不同的物理化學特性。如燃燒條件、飛灰集塵設備及飛灰的產源等都會造成差異。本研究採取燃煤飛灰再以高溫爐鍛燒於 550°C 脫碳製成不同含碳量飛灰作為吸附劑，以腐植酸作為吸附質，進行回分式吸附實驗，分別探討不同含碳量、不同時間及不同吸附劑添加量對腐植酸吸附去除之影響。研究發現飛灰之比表面積隨著含碳量增加而增加，且在不同腐植酸濃度、吸附反應時間、吸附劑量等條件下，不同燃煤飛灰對腐植酸之去除率皆隨著飛灰中所含碳量的增加而遞增。本研究結果可提供燃煤飛灰再利用為吸附參考。

關鍵字：燃煤飛灰、含碳量、吸附、腐植酸

Abstract

Fly ash generated from coal burn power plant caused a disposal problem. Fly ashes are now used to partially replace cement in construction. Some investigations have reported that fly ashes can also serve as adsorbents for wastewater treatment or air pollutant control.

The feasibility of regenerating fly ash as an adsorbent has been discussed previously, and qualitative information on pollutant removal and the chemical

constituents of fly ashes obtained from various power plants has been reported. However, the removal efficiencies of organic pollutants using fly ashes as adsorbents varied, according to the characteristics of the fly ash and the status of adsorption experiments.

In this study, fly ashes with different quantities of carbon and minerals prepared by a thermal process in the laboratory were used as adsorbents to investigate the effect of carbon content in the fly ash on the removal of humic acid. Batch adsorption experiments are also conducted to evaluate how carbon and mineral fraction of fly ashes contributes to surface adsorption. Experimental results showed that the specific surface area of fly ash increased linearly with the quantity of carbon. The specific surface areas of the carbon and mineral fraction determined by linear regression were 60 m²/g and 0.68 m²/g, respectively. Meanwhile, the specific adsorption capacities of carbon ranged from 5.20~11.06mg/g carbon, while those for mineral were only about 1.98 to 3.09 mg/g mineral. It was found the carbon fraction of the fly ash is a very significant parameter for the removal of humic acid. This variable influenced the specific surface area of the fly ash, and thus determined the removal efficiency of humic acid.

Keywords: Fly ash, carbon fraction, adsorption, humic acid

二、緣由與目的

電廠飛灰因產量大而處置不易，因此，有關飛灰之回收再利用遂為一重要的課題。近來大量的飛灰被用來在建築材料上部分取代水泥。其次許多研究結證實驗性的飛灰可作為有害/有機廢棄物中重金屬及肥效成分之穩定或鍵結劑。(Vincini et al., 1994; Sheude et al., 1994; Parsa et al., 1996)。此外，電廠飛灰可再利用作為廢水/廢氣處理過程中之吸附劑。(Sell et al., 1994; Gupta et al., 1998)。而為了增加電廠飛灰之陽離子交換容量(cation exchange capacity)及比表面積，部分學者以水熱成合法成功地將灰轉換為沸石或類似沸石(zeolite like)之材料。

有關電廠飛灰再利用為吸附劑之可行性研究，過去學者已充分討論(Viraraghavan and Rao, 1991; Sell et al., 1994; Lin and Hsin, 1996; Dasmahapatra et al., 1996; Gupta et al., 1998)，而且利用不同來源之電廠飛灰進行污染物去除及飛灰組成之關係亦已被定性地報導。(Mott and Weber, 1992; Banerjee et al., 1995)。然而，受電廠飛灰之物化組成及吸附實驗條件等因子之影響，利用電廠飛灰吸附水中污染物之去除效率差異頗大。例如不同電廠飛灰對鎘之單位吸附量範圍可介於 0.05 至 8.0 mg/g-飛灰，差異達 160 倍(Weng and Huang, 1994; Ayala et al., 1998)。因此，有關飛灰組成特性對水中污染物去除行為之影響，尚待進一步釐清。本研究探討飛灰中碳含量對其吸附水中腐植酸之影響，提供飛灰再利用作為廢水處

理吸附劑之參考

三、結果與討論

2.1 吸附劑

1. 燃煤飛灰採集與特性分析

研究使用燃煤飛灰係採自中國鋼鐵公司。飛灰於採集後於實驗室進行乾燥脫水後進行基本物理化學特性分析。化學組成特性分析是將飛灰酸化後以微波消化器消化後，再以感應偶合電漿原子發射光譜儀進行所含金屬定量。由先前研究結果發現，飛灰中主要成份為矽、鐵、鋁、鎂及鈣氧化物。其中又以氧化矽及氧化鐵之含量最高，兩者合計達 50% 以上。飛灰中含碳量分析是以元素分析儀進行。物理組成分析包括測定飛灰之粒徑分布〈篩分法測定〉及比表面積。研究發現顆粒大小小於 0.149mm 〈100 號篩〉之重量百分比達 63%，較大顆粒之飛灰具有較大之比表面積及碳含量，其中粒徑大於 0.295mm 飛灰所含碳量高達 54% 其比表面積達 11.0m²/g。

2. 不同含碳量飛灰之製備及特性分析

為製備不同含碳量燃煤飛灰，將原採得飛灰置於實驗室高溫爐中以 550 °C 溫度分別鍛燒 1、4、12、16 及 24 小時。由先前研究結果發現隨著鍛燒時間的增加，飛灰中之碳含量逐漸降低，加熱時間 1、4、12、16 及 24 小時後，飛灰碳含量分別為 23.503%、16.086%、2.950%、0.3165% 及 0.1263%，而由目視觀察可發現隨著鍛燒時間之增加，飛灰之顏色逐漸由黑色轉換成淡棕色。另一方面，飛灰之比表面積亦隨鍛燒時間之增加而由 1 小時之 15.0 m²/g 逐漸降低至 4 小時之 10.2 m²/g、12 小時之 8.0 m²/g、16 小

時之 3.6 m²/g 及 24 小時之 0.13 m²/g。

2.2 吸附質

本研究使用腐植酸(Aldrich humic acid, Sodium salt)為吸附質，起始吸附濃度為 100 mg/L。吸附完成後，殘餘腐植酸濃度之定量以分光光度計於波長 254nm 條件下進行。

2.3 恆溫吸附實驗

本研究以不同含碳量燃煤飛灰為吸附劑，以腐植酸為吸附質，進行恆溫吸附實驗，吸附反應後以 0.45μm 濾紙進行固液分離並分析濾液中腐植酸殘留濃度，藉由腐植酸去除效果分別探討包括吸附反應平衡時間、吸附劑添加量，對吸附反應結果之影響等。研究過程將同時探討於控制條件下，飛灰中碳含量及礦物組成對腐植酸吸附成效之貢獻及影響。

三、計畫成果自評

3.1 反應平衡時間

如圖 1 所示，不同碳含量燃燒飛灰吸附腐植酸所需平衡時間約為 180 分鐘，且平衡時間不因碳含量之不同而有所差異，由圖 1 中亦可發現經過 4 小時吸附反應後，濾紙中之腐植酸平衡濃度隨飛灰中碳含量之增加而降低，添加 23.5%、16.086%、2.95%、0.3165% 及 0.1263% 含碳量飛灰吸附反應後之腐植酸平衡濃度分別為 50.87mg/L、53.86 mg/L、61.07 mg/L、62.75 mg/L 及 66.42 mg/L。概因飛灰之表面積隨其碳含量增加而增加，而較大之表面積可提供較多之吸附位置參與腐植酸之吸附反應所致，此外為使吸附反應確實達到反應平衡，以下各節探討不同碳含量飛灰添加劑量對腐植酸吸附反應之影響等之吸附反應時

間皆採用 3 小時。

3.2 吸附劑添加量與腐植酸平衡濃度之關係

如圖 2 所示，以不同吸附劑添加量添加不同含碳量飛灰吸附水中腐植酸後，發現濾液中腐植酸之殘留濃度隨吸附劑添加量之增加而降低，且於同一添加劑量條件下，較高含碳量飛灰吸附水中腐植酸之效果優於較低含碳量飛灰。將本小節吸附實驗數據帶入常用之 Freundlich 吸附方程式並加以回歸結果如表 1 所示。發現不同含碳量飛灰吸附水中腐植酸之行為可以前述方程式加以描述。

3.3 碳含量與礦物組成吸附腐植酸之比較探討

為比較碳含量與礦物組成對腐植酸吸附去除效果之貢獻，本研究特於實驗室製備不同碳含量飛灰，藉恆溫吸附實驗探討不同碳含量飛灰吸附水中腐植酸單位吸附量之差異。由先前之研究(Lin and Chang, 2000)得知，經過 550°C 鍛燒後，飛灰中礦物組成之 X-ray 繞射圖譜並未發生改變，推測飛灰於加熱過程僅發生脫碳作用。因此，不同碳含量飛灰吸附腐植酸效果之差異可歸因於碳含量之改變而非礦物組成晶相之變異。

由於飛灰主要由碳及金屬氧化物所組成，故可將飛灰視為一種二成分吸附劑(dual adsorbent)，而飛灰吸附去除腐植酸之單位吸附量亦可假設為碳吸附及礦物吸附所貢獻。亦即

$$X/M = \alpha \times Q_c + \beta \times Q_m \quad (1)$$

其中

X/M: 飛灰對腐植酸之單位吸附量 (mg/g)

Q_c: 碳對腐植酸之單位吸附量 (mg/g)

Q_m : 礦物對腐質酸之單位吸附量(mg/g)

α : 飛灰中碳之含量

β : 飛灰中礦物之含量

因為 $\alpha + \beta = 1$,故(1)式可整理如下:

$$X/M = \alpha \times (Q_c - Q_m) + Q_m \quad (2)$$

將不同含碳量飛灰於不同添加劑量條件下吸附腐質酸之結果帶入(2)式中加以線性迴歸可得到不同碳含量飛灰於同一吸附劑添加量條件下之迴歸直線，進而求得該直線之斜率($Q_c - Q_m$)與截距(Q_m)如表 2。

由表 2 發現 Q_m 介於 1.98~3.09 (mg/g)，而 Q_c 介於 5.20~11.06 (mg/g)， Q_c/Q_m 約為 1.8~5.6，顯示碳含量對腐植酸之吸附去除能力大於礦物組成，此與飛灰吸附中銅離子、2-氯酚之研究結果相同(Lin and Chang,

2000；林健榮等人，2000)。

3.4、結語

本研究以不同含碳量燃煤飛灰吸附腐質酸，重要發現如下：

1. 不同含碳量燃煤飛灰吸附腐質酸所需平衡時間約為 180 分鐘，且平衡時間不因碳含量之不同而有所差異。
2. 濾液中之腐質酸平衡濃度隨飛灰中碳含量之增加而降低。
3. 腐質酸之平衡濃度隨吸附劑添加量之增加而降低，且於同一添加劑量條件下，較高含碳量飛灰吸附水中腐質酸之效果優於較低碳量飛灰。
4. 碳含量對腐植酸之吸附去除能力為礦物組成之 1.8~5.6 倍。

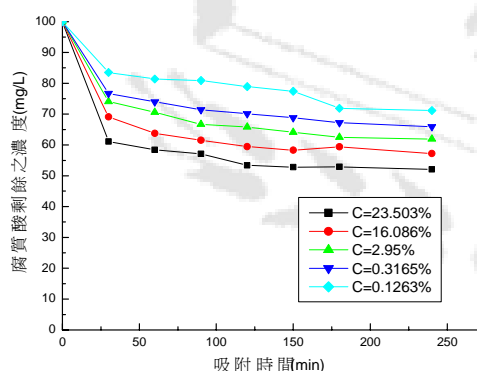


圖 1 飛灰吸附腐質酸平衡時間

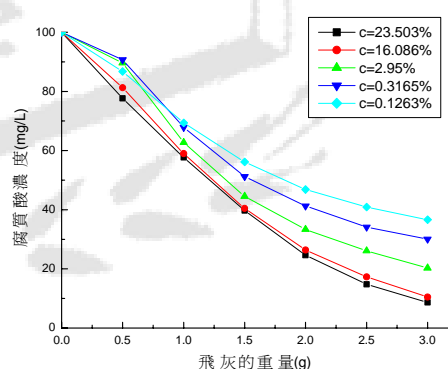


圖 2 吸附劑量與腐質酸平衡濃度關係

表 1 Freundlich 式模擬飛灰吸附腐質酸

碳	1/n	logK	R ²	n	K
23.503	0.173	0.295	0.995	5.77	1.973
16.086	0.195	0.259	0.993	5.13	1.815
2.95	0.315	0.008	0.955	3.17	1.019
0.3165	0.3930	-0.203	0.911	2.54	0.626
0.1263	0.577	-0.572	0.096	1.73	0.267

表 2 碳及礦物之腐質酸單位吸附量

Dose (g/100 mL)	($Q_c - Q_m$) (mg/g)	Q_m (mg/g)	Q_c (mg/g)	Q_c / Q_m	R ²
0.5	9.08	1.978	11.06	5.6	0.949
1	3.94	3.094	7.03	2.3	0.882
1.5	3.25	3.059	6.31	2.1	0.802
2	3.48	2.763	6.24	2.3	0.86
2.5	3.29	2.460	5.78	1.8	0.879
3	3.00	2.197	5.20	1.7	0.872