

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫■成果報告
□期中進度報告

礦物組成對燃煤飛灰去除水中銅離子之影響

Effects of Fly Ash Mineral Composition on the Removal of Copper Ions
from Aqueous Solution

計畫類別：■個別型計畫 □整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2211-E-041-007

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：林健榮 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

共同主持人：

計畫參與人員：王怡敦

成果報告類型：(依經費核定清單規定繳交)：■精簡報告□完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提昇產業技術及人才佩玉研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權，一年二年後可公開查詢

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國九十二年九月二十五日

一、中文摘要(關鍵詞：燃煤飛灰；礦物組成；吸附；多元線性迴歸)

本研究以經 550°C 脫碳處理後之燃煤飛灰，探討飛灰中所含 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO 及其它項等礦物組成對其吸附去除水中銅離子之影響。研究過程將溫吸附實驗結果藉由多元線性迴歸統計分析，探討各礦物組成對吸附水中銅離子之貢獻，並建立不同礦物組成飛灰吸附水中銅離子之單位吸附量預測模式。

研究結果發現，吸附實驗過程中 CaO 及 MgO 有少量被溶出之現象，而飛灰中所含各礦物組成對吸附水中銅離子之影響以 Fe₂O₃ 及 SiO₂ 最為顯著。此外，藉多元線性迴歸討論並建立以 40 種不同礦物組成飛灰樣品於特定吸附條件下吸附水中銅離子所獲得之單位吸附量與不同礦物組成含量之關係，發現不同礦物組成飛灰吸附水中銅離子單位吸附量之預測模式為： $Y(\text{mg-Cu}^{2+}/\text{g-fly ash}) = 9.994 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.673 \times \text{SiO}_2$ ，其複判定係數 $R^2 = 0.908$ 。此外，將飛灰各礦物組成含量經開方變數轉換後，其所建立之預測模式為： $Y(\text{mg-Cu}^{2+}/\text{g-fly ash}) = (4.854 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.857 \times \text{SiO}_2 + 0.989 \times \text{Other} + 0.818 \times \text{CaO})^2$ ，複判定係數 $R^2 = 0.969$ ，顯示上述二模式對由飛中礦物組成含量預測其對水中銅離子單位吸附量有極高之解釋能力，本研究建立之預測模式可提供選擇燃煤飛灰做為吸附劑之參考。

二、英文摘要：Abstract (Keywords: Coal fly ash; adsorption; mineral

composition; multiple linear regression)

The fly ashes from coal-fired power plants were baked at 550°C for 24 hours to remove the carbon residue. The adsorption isotherm experiments were conducted to evaluate the specific adsorption capacity (SAC) of copper ions (mg-Cu²⁺/g-fly ash). Finally, the SAC prediction models of Cu²⁺ for the fly ashes with various minerals composition were developed by multiple liner regression, (MLR).

Research results demonstrate Fe₂O₃ and SiO₂ adsorb more copper ion from aqueous solution than others. Besides, the prediction model of specific adsorption capacity of copper ion is $Y(\text{mg-Cu}^{2+}/\text{g-fly ash}) = 9.994 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.673 \times \text{SiO}_2$, with coefficient of determination $R^2 = 0.908$. Another prediction model obtained through evolution transformation is: $Y(\text{mg-Cu}^{2+}/\text{g-fly ash}) = (4.854 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.857 \times \text{SiO}_2 + 0.989 \times \text{other} + 0.818 \times \text{CaO})^2$, with coefficient of determination $R^2 = 0.969$. The prediction models developed in this study can be helpful for the selection of coal fly ash as the adsorbent of heavy metals from aqueous solution.

三、報告內容

3.1 前言

燃煤飛灰是燃煤火力發電廠之主要副產物。隨著國人用電須求急速攀升，燃煤飛灰之產生量勢必逐年增

加，以往將飛灰應用為混凝土摻料、路基鋪築、築堤填地及農業利用等再利用方式，必將無法有效紓解飛灰處理處置之問題，而灰塘填海或將之視為廢棄物予以棄置亦不符資源再利用之精神。因此，將顆粒細緻而具有較大比表面積特性之燃煤飛灰應用作為廢水處理吸附材，不僅可以廢減廢，更可有效解決燃煤飛灰處理處置的問題。

3.2 研究目的

本研究利用經脫碳處理後之飛灰為吸附劑，於特定條件下與水中銅離子進行恒溫吸附反應，藉由多元線性迴歸分析釐清飛灰中各礦物組成對水中銅離子單位吸附量之貢獻，並建立以飛灰之礦物組成預測其對水中銅離子單位吸附量之預測模式。

3.3 文獻探討

燃煤飛灰應用於環境污染物之管制上，可有效吸附去除廢水、廢氣中各種有機及無機污染物。然因其燃煤飛灰之物理化學特性受煤碳種類、燃燒條件及集塵方式之影響甚大，致應用飛灰吸附／去除水中污染物之效果差異頗大。

申請人過去針對燃煤飛灰未燃碳含量對有關飛灰吸附去除水中 2-氯酚及 Cu(II) 之行為進行一系列相關研究，研究成果已發表於 Chemosphere 等期刊，研究發現飛灰中碳含量影響飛灰之比表面積大小甚鉅，碳含量每增加 1%，比表面積增加 0.6 m²；故碳含量多寡為影響飛灰吸附水中 Cu(II) 及之 2-氯酚重要影響因子。然而，飛灰中礦物組成特性受煤源種

類影響而不同，且不同金屬氧化物具不同之水化表面特性，對水中有機/無機污染物可能具不同之吸附能力，有關飛灰中礦物組成特性對其去除水中有機/無機污染物之影響，尚待進一步討論。

3.4 研究方法

1. 吸附劑製備：

燃煤飛灰經 550°C 高溫鍛燒 24 小時以去除飛灰中之未燃碳，並經球磨機混拌均勻。實驗過程所使用作為吸附劑之燃煤飛灰共 40 種，茲分類說明如下：

- (1) 實驗室製備飛灰：為分別取不同煤碳樣品共 13 種，於實驗室中經破碎、鍛燒、再經球磨混勻製備而成。
- (2) 實廠飛灰：赴實廠取回之不同飛灰樣品共 18 種，經鍛燒後再經球磨積混合均勻。
- (3) 攙配飛灰：係取不同實廠飛灰依 1:1 比例，以配製成不同礦物組成含量為原則進行攙配，經球磨積混勻而製成。

2. 吸附反應之平衡時間：

於 150mL PE 瓶中加入 1.0g 飛灰，再分別加入 0.2M 硝酸鈉溶液 50mL 及 127mg/L 之 Cu(II) 50mL，於 25°C 條件下恒溫振盪，進行已飛灰吸附銅離子之恒溫吸附實驗。實驗過程中每 15 分鐘以硝酸控制調整溶液之 pH=5 ± 0.1，以避免因飛灰中鹼性成分釋出形成 Cu(OH)₂ 沉澱，再於特定時間(30、60、90、120、150 及 180 分鐘)將吸附反應溶液取下，經 0.45μm 濾紙過濾進行固液分離，所得濾液以原子吸收光譜儀分析殘留 Cu²⁺ 濃度，最後由濾液

中 Cu^{2+} 濃度與吸附反應時間之關係，評估吸附反應所需平衡時間。

3. 吸附劑添加量對吸附反應的影響

分別添加 0.5、1.0、1.5、2.0 及 2.5g 不同礦物組成之飛灰於由 0.2M 50mL 硝酸鈉溶液及 127 mg/L 50mL 硝酸銅溶液所混合之溶液中，參照前節實驗步驟調整 pH，吸附反應時間採用三小時，吸附反應完成後以 $0.45\mu\text{m}$ 濾紙進行固液分離，所得濾液以原子吸收光譜儀分析濾液中殘留 Cu^{2+} 濃度。

上述實驗中，原子吸收光譜儀之分析之檢量線相關係數須大於 0.995，每一吸附反應皆進行重覆分析，實驗過程設定之最大容許偏差為 5%，當任一實驗結果超出前述設定之管制標準時，則放棄該組實驗數據，並重新進行另一組實驗，直至實驗結果符合品管要求

3.5、結論與討論

1. 飛灰中之礦物組成以二氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鐵 (Fe_2O_3) 為主要成份。
2. 於 $\text{pH}=5.0 \pm 0.1$ ， 25°C 恆溫條件下進行飛灰吸附水中銅離子吸附平衡時間實驗，發現在放入吸附質 30 分鐘內吸附反應即漸趨於平衡穩定(詳如圖 1 及圖 2)。
3. 吸附反應後溶液中殘留之 Cu^{2+} 濃度隨著不同礦物組成燃煤飛灰添加量增加而逐漸降低(詳如圖 3 及圖 4)，而實驗條件下不同礦物組成飛灰對水中銅離子之單位吸附量為 $0.12\sim 1.87 \text{ mg Cu}^{2+} / \text{g fly ash}$ ，平均單位吸附量為 $1.07 \text{ mg Cu}^{2+} / \text{g fly ash}$ 。

4. 吸附反應過程發現 CaO 及 MgO 皆發現有溶出之現象，且溶出量與飛灰中含量略呈正比之關係(詳如圖 5 及圖 6)。另外， CaO 及 MgO 平均溶出率分別為 43.0% 及 10.3%
5. 以飛灰之礦物組成為自變數，飛灰對水中銅離子之單位吸附量為因變數，藉由多元線性迴歸分析建立飛灰礦物組成對水中銅離子單位吸附量之預測模式為 $Y(\text{mg-Cu}^{2+}/\text{g-fly ash})=9.994\times\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.673\times\text{SiO}_2$ ，複判定係數 $R^2=0.908$ 。此外，將飛灰對水中銅離子之單位吸附量進行開方轉換後，再進行多元線性迴歸分析可獲致較佳之預測模式如下： $Y(\text{mg-Cu}^{2+}/\text{g-fly ash}) = (4.854\times\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.857\times\text{SiO}_2 + 0.989\times\text{Other} + 0.818\times\text{CaO})^2$ ，其複判定係數 $R^2=0.969$ ，且驗證之最大百分差異為 129.66%。
6. 由迴歸分析結果發現， Fe_2O_3 及 SiO_2 含量對吸附水中銅離子之影響最為顯著，其中 Fe_2O_3 之前置係數遠大於其它礦物組成之前置係數，推測可能原因為 Fe_2O_3 具較大表面積而能提供較多吸附位址所致。

3.6、參考文獻

REFERENCES

1. Mark R. Schure., Pat. Soltys., David F.S. Natusch., and Thad Mauney., "Surface Area and Porosity of Coal Fly Ash", Fuel, 78, pp.215~223, 1999.
2. Henry A. Foner., Thomas L. Robl., James C. Hower., and Uschi M.

- Graham., "Characterization of fly ash from Israel with reference to its possible utilization", *Fuel*, 78, pp.215~223, 1999.
3. Oktay Bayat., "Characterization of Turkish fly ashes", *Fuel*, Vol. 77, No.9/10, pp. 1056~1066, 1998.
 4. M. Frías and M.I. Sánchez de Rojas, "Microstructural in Fly Ash Mortars: Study on Phenomena Affecting Particle and Pore Size", *Cement and Concrete Research*, Vol.27, No.4, pp.619~628, 1997.
 5. 林健榮, 張祖恩, "碳含量對燃煤飛灰吸附去除水中二氯酚之影響", 第25屆廢水處理研討會論文集, pp.779~783, 2000。
 6. Chien-Jung Lin., and Juu-En Chang., "Effect of fly ash characteristics on the removal of Cu(II) from aqueous solution", *Chemosphere*, 44, pp.1185~1192, 2001.
 7. Julia Ayala., Francisco Blanco., Purificaciòn Garcia., Penelope Rodriguez., and José Sancho., "Asturian fly ash as a heavy metals removal material", *Fuel*, Vol.77, No.11, pp.1147~1154, 1998.
 8. V. Héquet., P. Ricou., I. Lecuyer., and P. Le Cloriec., "Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash", *Fuel*, 80, pp.851~856, 2001.
 9. K. G. Karthikeyan., Herschel A. Elliott., and Jon Chorover., "Role of Surface Precipitation in Copper Sorption by the Hydrous Oxides of Iron and Aluminum", *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, pp.72~79, 1999.
 10. Jimmy C. Yu., Zi-Tao Jiang., Ho-Yan Liu., and Jiaguo Yu., "Influence of solvation interactions on the zeta potential of titania powders", *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, pp.97~100, 2003.
 11. Schindler. P.W., *Surface Complexes at Oxide Water Interfaces*. In "adsorption of Inorganics at Solid Liquid Interfaces", Ann Arbor Science., Ann Arbor, Mich., pp.1~49, 1981。
 12. S. Mustafa., B. Dilara., A. Naeem., and P. Shahida., "Surface properties of the mixed oxides of iron and silica", *Colloids and Surfaces*, 205, pp.273~282, 2002.
 13. Para. Trivedi., and Lisa. Axe., "A Comparison Strontium Sorption to Hydrous Aluminum, Iron and Manganese Oxides", *Colloids and Surfaces Science*, 218, pp.554~563, 1999.
 14. Kathleen C. Swallow., David N. Hume., and Francoi M. Morel., "Sorption of copper and Lead by Hdrous Ferric Oxide", *Environmental Science & Technology*, Vol.14, No.11, pp.1326~1331, 1980.
 15. Hiroki Tamura., Kenya Mita., Akio Tanaka., and Makoto Ito., "Mechanism of Hydroxylation of Metal Oxide Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 243, pp.202~207, 2001.

3.7、附件 (附圖 1~附圖 6)

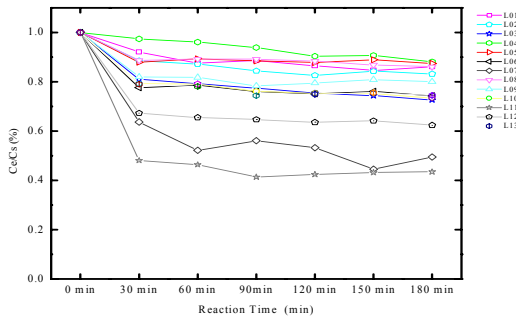


圖 1 實驗室製備飛灰吸附水中 Cu^{II} 所需平衡時間

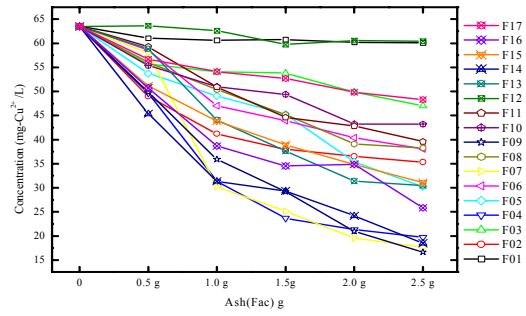


圖 4 實廠飛灰添加量對吸附質濃度 ($\text{mg-Cu}^{2+}/\text{L}$) 變化之情形

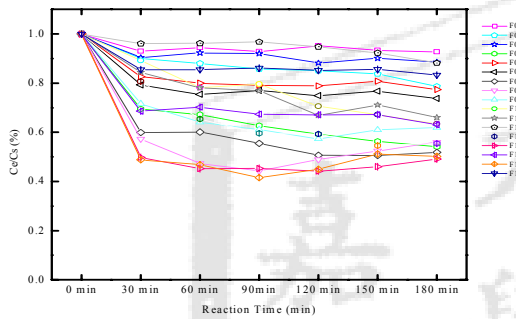


圖 2 實廠飛灰吸附水中 Cu^{II} 所需平衡時間

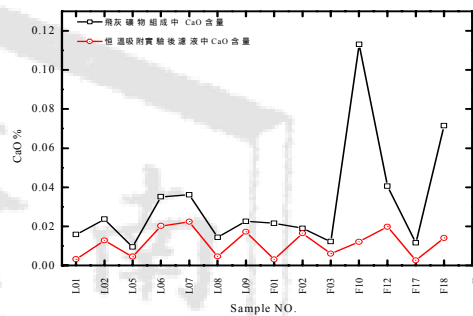


圖 5 飛灰及濾液中溶出 CaO 含量比較

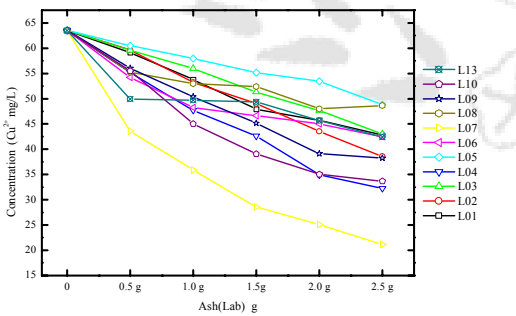


圖 3 實驗室製備飛灰添加量對吸附質濃度 ($\text{mg-Cu}^{2+}/\text{L}$) 變化之情形

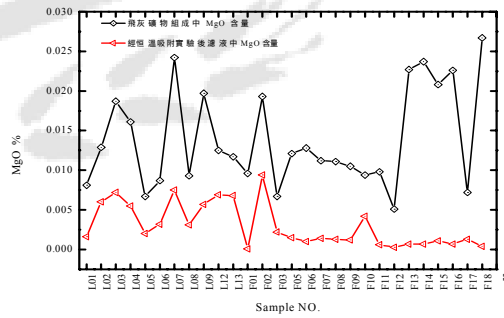


圖 6 飛灰及濾液中溶出 MgO 含量比較

計畫成果自評

本計畫共完成下列成果：

1. 建立飛灰之物、化特性分析。
2. 了解飛灰吸附水中銅離子之恆溫吸附實驗所需反應平衡時間。
3. 進行恆溫吸附實驗時發現飛灰中部份之 CaO 及 MgO 有溶出之現象。

4. 飛灰中不同礦物組成將影響其對水中銅離子 Cu^{2+} 之單位吸附量。
5. 建立飛灰吸附 Cu^{2+} 之單位吸附量與飛灰礦物組成預測 Cu^{2+} 單位吸附量之模式。
6. 將飛灰吸附 Cu^{2+} 之單位吸附量經開方轉換後，獲致最佳多元線性迴歸預測模式。
7. 藉由多元線性迴歸分析釐清飛灰中各礦物組成對吸附水中銅離子之影響。

本研究內容與原計畫完全相符，除已達成計畫目標外，另外並發現飛灰中所含鈣及鎂等金屬氧化物於吸附過程之溶出現象與測定其溶出比率，進行相關多元線性迴歸時，其自變數中之矽鋁鈣鎂鐵等金屬氧化物之礦物組成含量應依測定結果進行扣除修正，方可獲致較佳之迴歸結果。本研究成果可作為篩選較佳吸附效果（含鐵、矽較高）之飛灰應用作為廢水處理吸附劑之依據；另外，本研究所發展之銅離子單位吸附量預測模式可應用作為後續相關工程設計及操作管理之參考。本研究之主要成果預定於整理投稿於 *Chemosphere* 期刊，另外，本研究重要發現將結合申請人近年進行之應用燃煤飛灰吸附去除水中污染物之研究結果有關未燃碳之影響，整體探討未燃碳、不同金屬氧化物之貢獻，並將成果發表於國際學術期刊。