

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

銅離子於燃煤飛灰表面之鍵結型態與再溶出行為之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-041-017-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：林健榮

共同主持人：錢紀銘

計畫參與人員：陳盈中、胡奕斌、陳亮宇

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 1 日

銅離子吸附於燃煤飛灰表面之鍵結型態與溶出特性

國科會研究計畫編號：NSC92-2211-E041-017

主持人：林健榮

計畫參與人員：陳盈中、胡奕斌、陳亮宇

摘要

本研究所用燃煤飛灰係採取對水中銅離子具較佳去除效果之台灣電力公司興達、大林等火力發電廠具代表性之燃煤飛灰，去除未燃碳之吸附效應後作為研究用灰渣，深入探討礦物組成、比表面積、陽離子交換容量等因子對燃煤飛灰吸附水中銅離子之吸附能力。銅離子吸附於表面之鍵結型態與毒性萃取溶出特性。實驗結果顯示煤灰對水中銅離子之吸附能力與氧化鐵的含量呈現正相關。高氧化鈣含量的 C 和 D 煤灰在不控酸時，進行毒性萃取試驗，因氧化鈣不斷釋出鹼，最終反應 $\text{pH} > 12$ ，其吸附後煤灰銅離子毒性萃取濃度可達低於 15mg/L 的標準。而當飛灰中氧化矽含量高時，其銅離子鍵結於飛灰表面的型態有較高之交換鍵結型態，故其銅離子溶出率亦較高。另外，當煤灰添加量增加，碳酸鹽鍵結型的銅離子比例逐漸降低，其主要鍵結型為鐵錳氧化物鍵結型。吸附反應控制於 $\text{pH}=5.0$ 時，銅離子在煤灰表面的鍵結強度將降低，使銅離子的溶出率增加。

關鍵詞：燃煤飛灰、礦物組成、吸附、鍵結型態、溶出毒性

一.前言

燃煤飛灰係燃煤火力發電廠發電後之副產物，隨著工商業之進步發展與用電量之增加，全球飛灰產量日益增加，而衍生處理/處置之問題。在邁入廿一世紀之際，環境保護及輻射廢料管制已成為地球村人民共同關心的焦點議題，包括台灣在內的許多國家新建核能電廠之計畫皆遭受重大阻力，致轉而改採火力發電方式，因而燃煤飛灰之產生量在可預見的將來仍將持續增加且燃煤飛灰之物理化學特性受煤炭來源、燃燒條件、集塵方式等不同而差異甚鉅，傳統的水泥生料、混凝土熟料添加等利用方式尚無法完全滿足燃煤飛灰資源化之需求。因此，燃煤飛灰資源化技術之研發仍需持續進行，方可紓解燃煤飛灰處理處置問題。

文獻指出，燃煤飛灰在環境污染物之管制上，具有相當良好之成效⁽¹⁻¹⁰⁾。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；其中尤以燃燒條件對燃煤飛灰未燃碳含量之影響最大，致應用飛灰吸附/去除水中污染物之效果差異頗大。有關燃煤飛灰中碳含量及其礦物組成對水中有機/無機污染物吸附/去除之影響，已獲得初步釐清^(1-2,10)；相關研究發現碳含量多寡為影響飛灰吸附水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 及之 2-氯酚重要影響因子；另外，學者研究藉多元回歸分析建立飛灰中氧化矽、氧化鋁、氧化鈣、氧化鐵及氧化鎂等主要礦物組成與單位吸附量之關係式，探討燃煤飛灰中主要礦物組成對其去除水中污染物之貢獻與影響。研究成果發現，飛灰中不同礦物組成影響其對水中銅離子 Cu^{2+} 之單位吸附量，其中以氧化鐵及氧化矽之含量影響最顯著，且由模式中之前置係數可判定氧化鐵對吸附之影

響為氧化矽之 16 倍⁽¹⁰⁾。另外，應用燃煤飛灰吸附水中重金屬後，含重金屬飛灰可能溶出而造成二次污染。因此，決定吸附於飛灰表面重金屬再溶出可能性之重金屬與飛灰表面產生之化學鍵結特性與溶出行為尚待進一步探討。

本研究以逐步萃取法⁽¹¹⁾配合事業廢棄物毒性特性溶出程序，觀察吸附於不同物理化學特性飛灰表面重金屬之溶出脫附現象，並探討銅離子與飛灰表面之鍵結種類及其與溶出潛力之關係，提供作為已吸附銅離子燃煤飛灰後續重金屬穩定化或分離回收再利用等管理之參考。

二. 研究方法與步驟

2.1 飛灰之採取與前處理

本研究所用燃煤飛灰係採取對水中銅離子具較佳去除效果之台灣電力公司興達、大林等火力發電廠具代表性之燃煤飛灰作為研究用灰渣。而為去除未燃碳之吸附效應，並深入探討礦物組成對水中銅離子吸附於飛灰表面鍵結型態之影響，特於採樣後將樣品經球磨機研磨後置於溫度 550 高溫爐中鍛燒 24 小時以去除飛灰中之未燃碳。然後將不含碳及具備不同金屬氧化物組成之 A、B、C、D 四種飛灰經水洗烘乾後置於乾燥器中備用，作為研究所用吸附劑。

2.2 飛灰基本物理化學特性分析

為進行飛灰之基本特性分析，特將樣品酸化後以微波消化器 (MLS-1200, Milestone, Italy) 消化後，再以感應偶合電漿原子發射發譜儀 (ICP-AES, JY2300, Jobin-Yron, France) 進行 Si、Al、Fe、Ca、Mg 等金屬成分分析。另外，飛灰之比表面積大小則以比表面積分析儀 (Gemini 2360, Micromeritics, USA) 測定。飛灰中未燃碳測定係以元素分析儀進行分析 (Elementar Analyzer, Vario EL III, Germany)。此外，研究過程並測定不同飛灰之比表面積及陽離子交換容量，一併探討二者對吸附反應之影響。

2.3 吸附反應及反應後銅離子濃度分析

2.3.1 銅離子濃度、離子強度及飛灰添加劑量

吸附反應係於 50mL PE 離心管中添加濃度 63.5mg/L 之 Cu (II) 40mL，以硝酸鈉調整離子強度為 0.1M 並分別加入各種不同含碳量及不同礦物組成飛灰 0.6、0.8、1.0g，分別於溫度 25 之

條件下，控制反應溶液 pH= 5 及不控制但僅監測反應 pH 進行恆溫吸附反應。

2.3.2 吸附反應後濾液中銅離子濃度分析

吸附反應進行過程中，將裝有反應溶液之 PE 離心管置於垂直式懸轉振盪器上以每分鐘 30-32 轉速率振盪，反應三小時後取下吸附反應溶液以高速離心分離機進行固液分析，所得濾液以感應偶合電漿原子發射發譜儀分析殘留 Cu(II)濃度，最後由濾液中 Cu(II)濃度，評估反應 pH 值、礦物組成對水中 Cu(II)吸附去除之差異性。

2.4 逐步萃取法實驗步驟

不同礦物組成燃煤飛灰於控制及不控制 pH 條件下吸附去除水中銅離子後，以逐步萃取法 (Sequential extraction procedure)⁽¹¹⁾ 萃取後，分析萃取液中銅離子濃度，並將各銅離子與不同含碳量及礦物組成燃煤飛灰之鍵結型態，區分為交換鍵結型、與碳酸鹽鍵結型、與鐵錳氧化物鍵結型、與有機物鍵結型及殘餘鍵結型等。

2.5 毒性萃取程序

控制及不控制 pH 條件下燃煤飛灰吸附去除水中銅離子後之不同含碳量及礦物組成燃煤飛灰之毒性萃取程序係依據行政院環境保護署中華民國九十二年十一月七日公告之事業廢棄物毒性特性溶出程序 (NIEA R201.13C)⁽¹²⁾ 進行。

其中因燃煤飛灰可能因鹼性成分溶出而導致 pH 上升，萃取液將採用事業廢棄物毒性特性溶出程序建議之 A、B 二種萃取液 (pH 分別為 4.93 及 2.88) 同時進行。

三、結果與討論

3.1 不同礦物組成燃煤飛灰基本物理化學特性

表 1 為 A、B、C、D 四種燃煤飛灰物理化學特性分析結果，發現在化學組成方面，A、C、D 燃煤飛灰之氧化鐵含量遠高於 B 煤灰，而 B 煤灰之二氧化系含量高達 60.7%，遠高於其他三種飛灰；而在氧化鈣組成上，C、D 燃煤飛灰之氧化鐵鈣含量達 36~38%，遠高於 A、B 煤灰之 1.2~1.9%。此外，四種煤灰之碳含量約為 0.1~0.2%，其對水中銅離子之吸附效果應可忽略不計。而在比

表面積方面，A、B、C、D 四種不同礦物組成燃煤飛灰之比表面積依次為 A (28.3 m²/g) B (16.4 m²/g) D (13.6 m²/g) C (11.8 m²/g); 另外，陽離子交換容量以 A 煤灰達 0.53 meq/100g 最高，其餘皆在 0.13 meq/100g 以下。

表 1 飛灰基本物理、化學特性分析結果

編號	礦物組成					物理特性		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CEC	碳	BET
A	44.5	20.8	8.9	1.9	1.9	0.53	0.1	28.3
B	60.7	19.6	2.7	1.2	0.7	0.04	0.2	16.4
C	20.2	9.8	10.4	36.5	1.2	0.13	0.2	11.8
D	28.5	10.3	12.8	38.3	1.1	0.06	0.2	13.6

單位：除 CEC 為 meq/100g、BET 為 m²/g 外，其餘為%

3.2 吸附反應

圖 1 為 A、B、C 和 D 不同物理化學組成煤灰在不控制酸的條件下，吸附水中銅離子之結果。表 2 為吸附反應後最終的 pH 值，分別為 6.44、4.61、12.51 和 12.50，Ricou 氏[6]指出銅離子在 pH=5.6 時產生沉澱，故 A、C 和 D 樣品去除水中銅離子之反應機制應包括吸附及化學沉澱兩作用，其對於銅離子的去除率接高達 95%，而在 B 煤灰方面，由於是在酸性的條件下，其吸附反應僅以吸附作用為主而無沉澱作用，所以樣品 B 的銅離子吸附量僅為其他 3 種煤灰對水中銅離子吸附量之 25%。圖 2 為 pH=5.0 控酸條件下不同礦物組成煤灰添加量與銅離子濃度之關係，配合表 1 可發現在控制 pH=5.0 時，煤灰對水中銅離子之吸附能力與氧化鐵的含量呈現正相關。在比較煤灰 C 和 D 之化學組成，可以發現兩者的氧化鐵含量相差不大，但是氧化鐵含量略低的 C 煤灰其吸附量較 D 煤灰高出 14.8mg/L，推測在酸性和低氧化矽的條件下，較高的 CEC 有助於煤灰對銅離子吸的附量。在煤灰 A 和 B 的吸附量較少主要是因為其組成中的氧化鐵含量較低的關係，此與部分學者研究結果相似⁽¹⁰⁾。

表 2 不控酸條件下不同礦物組成煤灰添加量與 pH 值之關係 (吸附反應時間 3 小時，溫度：室溫)

編號	飛灰添加劑量		
	0.6	0.8	1.0
A	6.14	6.27	6.44
B	4.60	4.61	4.61
C	12.50	12.50	12.51
D	12.50	12.50	12.50

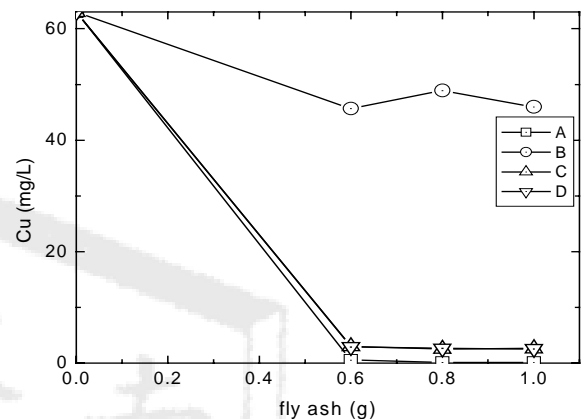


圖 1 不控酸條件下不同礦物組成煤灰添加量與銅離子濃度之關係 (吸附反應時間 3 小時，溫度：室溫)

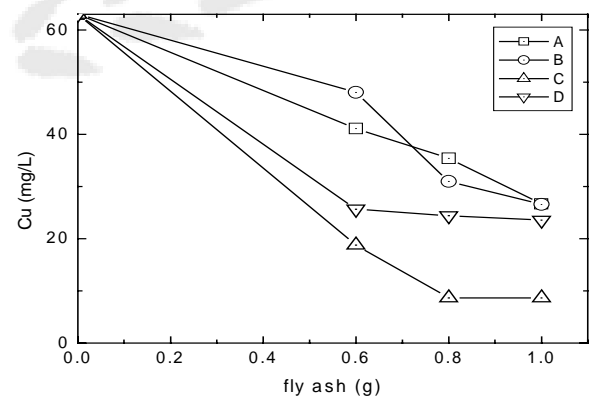


圖 2 pH=5.0 控酸條件下不同礦物組成煤灰添加量與銅離子濃度之關係 (吸附反應時間 3 小時，溫度：室溫)

3.2 表面銅離子之鍵結型態

圖 3~圖 6 為不控酸條件下，銅離子吸附於不同礦物組成煤灰表面之鍵結型態分布情形。發現當飛灰中氧化矽含量高時，其銅離子鍵結於飛灰

表面的型態有較高之交換鍵結型態。另外，銅離子於 A 煤灰的鍵結形主要以碳酸鹽鍵結型為主、鐵錳氧化物鍵結形態次之。在 B 煤灰的鍵結型態以交換鍵結型為主，此鍵結行應屬物理吸附，亦即 B 煤灰對同離子之吸附主要是以物理吸附為主，其銅離子之再溶出潛勢較高。由圖 5 和圖 6 發現當煤灰添加量增加，碳酸鹽鍵結型的銅離子比例逐漸降低，其主要鍵結型為鐵錳氧化物鍵結型，而當鐵錳氧化物鍵結型飽和時，則鍵結轉換至碳酸鹽鍵結型上。

圖 7~圖 10 為控制吸附反應為 pH=5.0 時，在煤灰表面銅離子的鍵結型態。比較圖 3 和圖 7 之差異可發現因吸附反應 pH 值降低導致 A 煤灰對其銅離子鍵結形態分配之影響不大，僅交換鍵結型和有機物鍵結型有些微的增加。比較圖 4 和圖 8 發現於控酸及不控酸條件下吸附於 B 煤灰銅離子鍵結形態極為相近，其原因可能是因為當 B 煤灰在不控酸吸附實驗中其最終 pH=4.6 與控酸實驗中的 pH=5.0 甚為接近所致。而在較高氧化鐵含量的煤灰方面，因為氧化鐵的零電位點在 8.3~9.2，當吸附反應 pH=5.0 時，氧化鐵表面趨向於帶正電，不利於對銅離子的吸附；以 C 煤灰為例，銅離子鐵錳鍵結型由不控酸條件之 90% 降低至控酸條件下之 30%，而碳酸鹽鍵結型由 3% 增加至 60%，碳酸鹽鍵結型約增加 2~20 倍。與不控酸條件相比較，D 煤灰於控酸條件下，亦發現鐵錳鍵結型減少，而減少部分轉由碳酸鹽鍵結型和殘餘鍵結型取代。

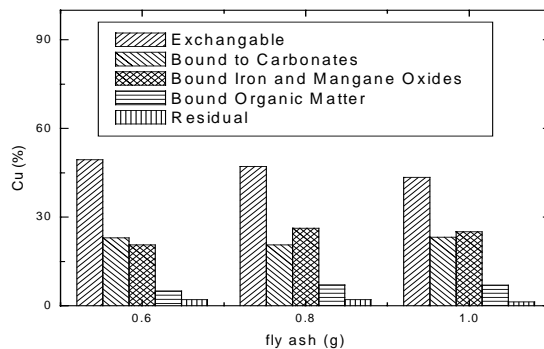


圖 4 B 煤灰不控酸下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

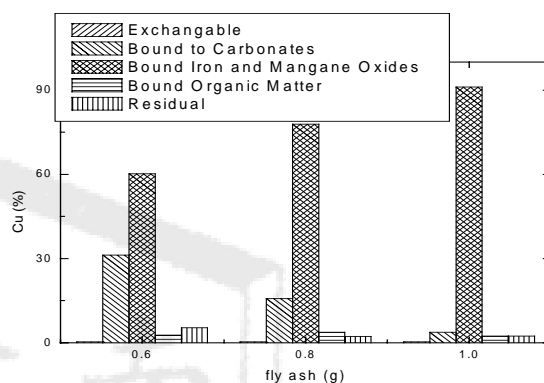


圖 5 C 煤灰不控酸下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

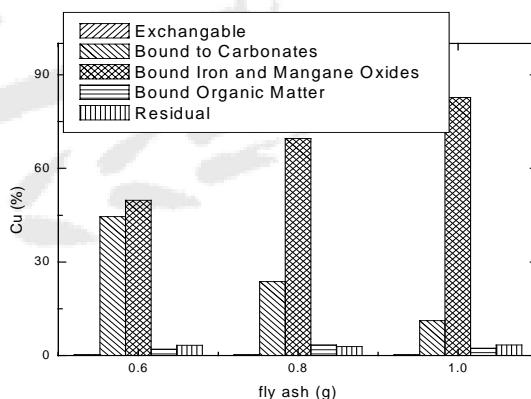


圖 6 D 煤灰不控酸下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

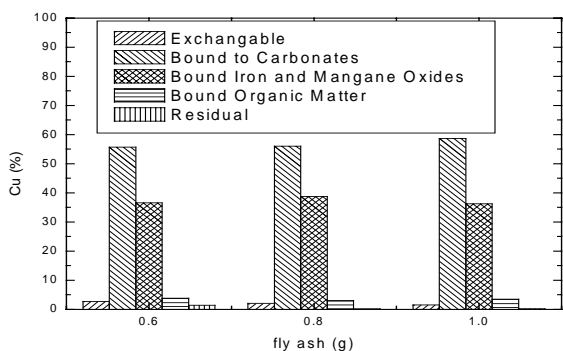


圖 3 A 煤灰不控酸下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

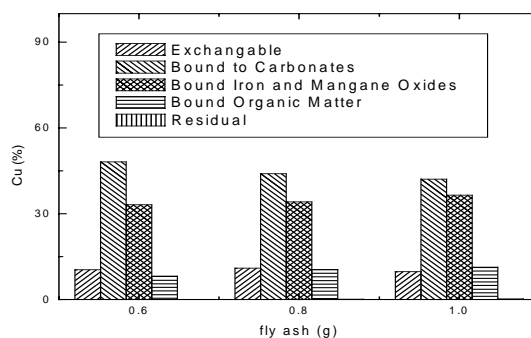


圖 7 A 煤灰於 pH=5.0 下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

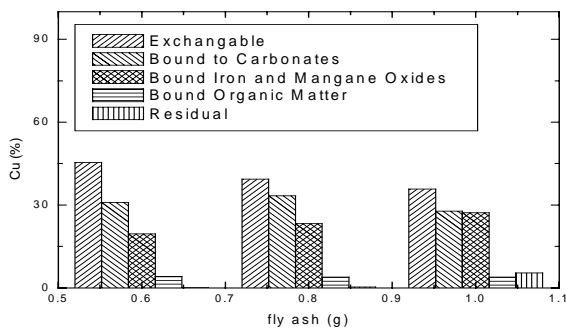


圖 8 B 煤灰於 pH=5.0 下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

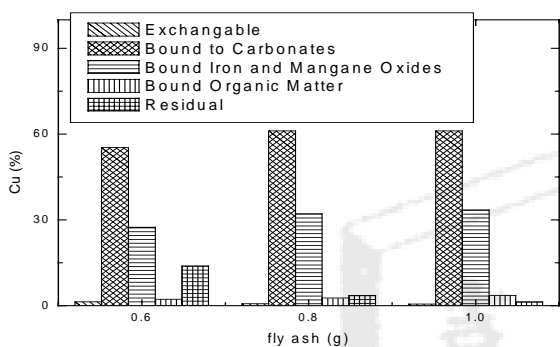


圖 9 C 煤灰於 pH=5.0 下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

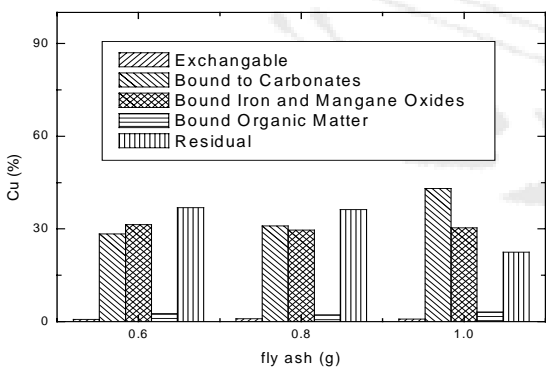


圖 10 D 煤灰於 pH=5.0 下吸附 Cu 的鍵結型態分佈

3.3 溶出試驗結果

本節依據行政院環境保護署中華民國九十一年三月五日公告之事業廢棄物毒性特性溶出程序 (NIEA R201.12C) 進行吸附銅離子後煤灰之毒性特性溶出試驗。污泥等廢棄物之銅離子溶出量不可超過 15mg/L。表 1 和表 3 對照下在於不控酸吸附 C 與 D 飛灰的明顯高出萃取液的判定標準所以決定使用 B 萃取液，在 A 與 B 飛灰方面萃取液判定為 A 萃取液，由表 1 和表 2 可以發現 A 與 B 飛

灰的氧化鈣與氧化鎂的含量非常低，推測在溶出試驗中鹼性氧化物在與酸性萃取液反應後已消耗殆盡。

表 4、表 7、和表 8 分別為控酸及不控酸條件下，吸附於煤灰表面銅離子之溶出濃度與溶出率。表 5 發現在高氧化鈣含量的 C 和 D 煤灰在不控酸時，進行毒性萃取試驗，因氧化鈣不斷釋出鹼，最終反應 pH > 12，故銅離子較不易溶出，溶出率僅約 3%，其銅離子毒性萃取濃度可達到低於 15mg/L 的標準。對照圖 3 和表 4 可發現於不控酸條件下，A 煤灰的鍵結型態為以碳酸鹽為主，溶出率為 71%~79%，推測碳酸鹽鍵結型的鍵結型態屬較易斷鍵之鍵結形態，故銅離子可大量溶出。在 B 煤灰方面，由於此飛灰的主要鍵結為較易斷鍵的交換鍵結型，其吸附於煤灰表面銅離子之溶出率高達 90~96%。

綜合表 7、表 8、表 9 和圖 3~圖 10，可以發現在控制 pH 值條件下，銅離子於煤灰表面之鐵錳氧化型態的鍵結有降低之現象，且此時煤灰中之鈣、鎂等鹼性氧化物與酸反應而消耗殆盡，而造成銅離子的溶出。在萃取液 A 方面，由於公告方法所使用的萃取液為醋酸，其萃取液 A 的 pH 值和性質與逐步萃取法中的碳酸鹽鍵結型的萃取液相似，所以可以推論在使用萃液 A 時，所溶出的銅離子為交換鍵結型和碳酸鹽鍵結型的銅離子，在萃取液 B 方面，有學著提出當醋酸萃取液 pH 值太低時會破壞鐵錳鍵結態，萃取液 B 的 pH 值 = 2.88，當使用萃取液 B 時，溶出的銅離子為交換鍵結型、碳酸鹽鍵結型和鐵錳鍵結型的銅離子，使煤灰中銅離子的溶出量高達 100%，超過法規現值。

表 3 飛灰不控酸吸附 TCLP 重金屬萃取液判定

	萃取液判定之 pH 值			決定之萃取液		
	0.6g	0.8g	1.0g	0.6g	0.8g	1.0g
A	3.08	2.68	3.33	A		
B	1.98	1.82	2.15	A		
C	12.26	12.03	12.20	B		
D	12.30	12.32	12.35	B		

註：當萃取液判定之 pH < 5.0 時，用 A 萃取液，pH > 5.0 時，用萃取液 B

表 4 飛灰不控酸吸附 TCLP 重金屬溶出濃度

	溶出試驗結果(mg/L)			溶出率(%)		
	0.6g	0.8g	1.0g	0.6g	0.8g	1.0g
A	165.90	112.70	95.6	79.75	71.67	75.99
B	51.80	33.70	30.90	89.76	95.60	90.72
C	6.26	4.82	4.24	3.13	3.19	3.51
D	6.13	5.10	3.90	3.06	3.38	3.23

表 5 不控酸吸附銅離子後飛灰 TCLP 萃取液 pH 值
(吸附反應時間 18 小時, 溫度: 室溫)

編號	飛灰添加劑量		
	0.6	0.8	1.0
A	4.78	4.83	4.86
B	4.85	4.84	4.88
C	12.14	12.25	12.30
D	12.10	12.26	12.17

表 6 飛灰控酸吸附 TCLP 重金屬萃取液判定

	萃取液判定之 pH 值			決定之萃取液		
	0.6g	0.8g	1.0g	0.6g	0.8g	1.0g
A	2.48	2.54	3.45	A		
B	1.68	2.18	1.95	A		
C	2.08	3.06	2.91	A		
D	2.42	2.30	3.93	A		

註: 當萃取液判定之 pH < 5.0 時, 用 A 萃取液, pH > 5.0 時, 用萃取液 B

表 7 飛灰控酸吸附 TCLP A 萃取液溶出濃度

	溶出試驗結果(mg/L)			溶出率(%)		
	0.6g	0.8g	1.0g	0.6g	0.8g	1.0g
A	25.10	24.80	21.60	34.42	35.92	29.71
B	36.00	31.50	30.50	72.22	39.30	41.88
C	53.50	46.00	42.40	36.32	33.87	39.03
D	31.80	51.30	49.30	25.57	53.20	62.50

表 8 飛灰控酸吸附 TCLP B 萃取液溶出濃度

	溶出試驗結果(mg/L)			溶出率(%)		
	0.6g	0.8g	1.0g	0.6g	0.8g	1.0g
A	70.80	63.00	70.70	97.08	91.24	97.25
B	49.85	46.50	37.70	100	58.02	51.77
C	78.20	86.40	51.00	53.08	63.62	46.94
D	104.70	68.20	48.10	84.20	70.73	60.98

表 9 控酸吸附銅離子後飛灰 TCLP 萃取液 pH 值
(吸附反應時間 18 小時, 溫度: 室溫)

	A 萃取液			B 萃取液		
	0.6g	0.8g	1.0g	0.6g	0.8g	1.0g
A	4.88	4.86	4.88	3.66	3.72	3.70
B	4.70	4.82	4.80	3.42	3.70	4.13
C	5.16	5.44	5.24	4.18	4.22	4.21
D	5.15	5.23	5.29	4.08	4.12	3.90

四、結論與建議

1. 煤灰對水中銅離子之吸附能力與氧化鐵的含量呈現正相關。
2. 高氧化鈣含量的 C 和 D 煤灰在不控酸時, 進行毒性萃取試驗, 因氧化鈣不斷釋出鹼, 最終反應 pH > 12, 其銅離子毒性萃取濃度可達到低於 15mg/L 的標準。
3. 當飛灰中氧化矽含量高時, 其銅離子鍵結於飛灰表面的型態有較高之交換鍵結型態。
4. 當煤灰添加量增加, 碳酸鹽鍵結型的銅離子比例逐漸降低, 其主要鍵結型為鐵錳氧化物鍵結型。
5. 控制於 pH=5.0 時, 銅離子在煤灰表面的鍵結強度將降低, 使銅離子的溶出率增加。

五、參考文獻

1. 林健榮, 張祖恩, “碳含量對燃煤飛灰吸附去除水中 2-氯酚之影響”, 第 25 屆廢水處理研討會論文集, pp.779~783, (2000)。

2. 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) .
3. Julia Ayala, Francisco Blanco, Purificaciòn García, Penelope Rodriguez, and José Sancho,” Asturian fly ash as a heavy metals removal material”, *Fuel*, Vol.77, No.11, pp.1147~1154, (1998) .
4. V. Héquet, P. Ricou, I. Lecuyer, and P. Le Cloric, “Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash”, *Fuel*, 80, pp.851~856, (2001) .
5. Weng, C.H., Huang, C.P., Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. *J. Enviro. Eng.* 120(6), 1470-1487 (1994) .
6. Gian Gupta,Norca Torres,”Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent”*Journal of Hazardous Materials*,57,pp.243-248,1998.
7. V. Hequet , P. Ricou , I. Lecuyer , P. Le Cloirec ,”Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash”,*Fuel*,80,pp.851-856,2001.
8. Sharma, R. k., kumar, S., De, A. K., and Ray, P. K., “Use of Fly Ash as an Ion Exchanger in water” *Filtration Studies for the Removal of Heavy Metals*, *J. Environ Sci Health* , A25(6) , PP.637~651,1990.
9. P.Ricou., I.Lécuyer., P.Le Cloirec., “Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} BY Adsorption onto Fly Ash and Fly Ash/Lime Mixing ” , *Wat.sci. Tech*, 39, pp.239~247, 1999.
10. Chien-Jung Lin, I. D. Wang, Y. F. Chang, H. C. Huang, I. C. Lo, J. E. Chang, Effects of mineral composition in coal-burn fly ash on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution, Asia Pacific Regional Conference on Practical environmental technologies, Tainan, Taiwan, December 18~20, 2003.
11. Tessier A.,Campbell P.G.C. and Bisson M.”Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals”,*Analytical chemistry*,51,844-851,1979.
12. 行政院環境保護署中華民國九十二年十一月七日公告之事業廢棄物毒性特性溶出程序 (NIEA R201.13C)