

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

電磁場分選燃煤飛灰鐵氧化物作為廢水處理吸附材之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-041-014-

執行期間：94年08月01日至95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

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 95 年 10 月 1 日

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

電磁場分選燃煤飛灰鐵氧化物作為廢水處理吸附材之研究

Separation of iron oxide from coal-burn fly ashes for the removal of aqueous iron oxide

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-041-014

執行期限：94年8月1日至95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：

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培育研究計畫、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

中華民國九十五年九月二十八日

電磁場分選燃煤飛灰鐵氧化物作為廢水處理吸附材之研究

計畫主持人：林健榮

國科會研究計畫編號：NSC94-2211-E-041-014

摘要

燃煤飛灰(Coal Fly Ash)是燃煤發電廠之主要副產物，每年因發電所產生之大量飛灰，往往在處理上常造成極大之困擾，亟待尋求有效解決方案。文獻中發現，不同礦物組成含量之燃煤飛灰對水中銅離子之單位吸附量約為 0.12~1.87(mg Cu²⁺/g fly ash)，煤灰中礦物組成將影響其對水中銅離子之單位吸附量，不同礦物組成含量之燃煤飛灰對水中銅離子吸附量之單位吸附量最大差距可達 16 倍；其中以氧化鐵及氧化矽之含量對吸附水中銅離子吸附量之影響最為顯著。本研究擬在外加電磁場環境下，改變並調整燃煤飛灰溶液之 pH 值，控制燃煤飛灰中特定金屬氧化物之帶電特性，使燃煤飛灰顆粒隨帶電粒子移動方向及磁場方向構成平面之垂直方向而移動，達到分選金屬氧化物之成效。最後，藉著產物氧化鐵含量、基本物理化學特性及其吸附水中銅離子之相關特性，評估以電磁場分選燃煤飛灰中金屬氧化物作為廢水吸附劑之可行性。研究結果發現，將煤灰靜置在不同 pH 條件下，因鈣、鎂氧化物溶出可增加產物中 Al₂O₃ 及 SiO₂ 之含量，而經由磁場分選後之產物，其比表面積由 1.05(m²/g)增加到 2.65(m²/g)。而在分選產物吸附水中銅離子方面，單位吸附量可達到 2.11(mg-Cu²⁺/g-fly ash)。

關鍵字：燃煤飛灰、礦物組成、鐵氧化物、分選

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，全球煤灰產量日益增加，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，而傳統的水泥生料、混凝土熟料添加等利用方式必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[1-8]。

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。其中尤以燃燒條件對燃煤飛灰未燃碳含量之影響最顯著，致應用煤灰吸附／去除水中污染物之效果差異頗大。相關研究發現碳含量多寡為影響煤灰吸附水中 2-氯酚重要影響因子[1]；而煤灰已被證實可用以去除水中重金屬，且推論重金屬去除之機制應包括吸附及化學沉澱兩作用。另外，學者研究藉多元迴歸分析建立煤灰中氧化矽、氧化鋁、氧化鈣、氧化鐵及氧化鎂等主要無機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。研究發現，氧化鐵及氧化矽之含量影響最為顯著，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[3,7]。然而，煤灰中所含礦物組成特性受煤源種類影響而不同，且不同 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO 等金屬氧化物具不同之等電點及水化表面特性，而對水中有機／無機污染物可能具不同之吸附能力。例如，當吸附反應溶液 pH 高於燃煤飛灰所含某一金屬氧化物之 PZC(point of zero charge, PZC)時，此時燃煤飛灰表面帶負電荷，可與溶液中帶正電陽離子（污染物）產生吸附作用；而當溶液 pH 低於 PZC 時，燃煤飛灰表面帶正電荷，可與溶液中帶陰電性離子（污染物）產生鍵結。

因此如能將影響吸附效果之主要成分包括未燃碳、氧化鐵及其他金屬氧化物，應用包括靜電、磁

選、超音波、電解及浮選等分選技術予以單離，作為水中污染物之吸附劑，理論上應可提高吸附劑之單位吸附量，獲致較佳之吸附效果。

本研究以電磁場分選燃煤飛灰中金屬氧化物並探討經分選回收單離後之各項產物之物理化學特性及其對水中重金屬之吸附效率等，其結果可作為分選煤灰廢水處理在應用作為吸附劑之參考。

二、實驗材料與方法

1. 燃煤飛灰

主要採取台灣電力公司興達、大林等火力發電廠燃煤飛灰，以作為分選燃煤飛灰中鐵氧化物之材料。採樣後之燃煤飛灰於實驗室中進行乾燥、鍛燒脫碳及球磨至 $1\mu\text{m}$ 後備用。球磨之目的在於盡量使煤灰中所含各種金屬氧化物顆粒單離並藉由縮小顆粒粒徑降低於電磁場分選作業中重力之影響，另外亦可增加其比表面積與表面帶電量，以利進行後續電磁場分選作業。

2. 實驗藥劑與材料

研究使用藥品皆為分析試藥級（含）以上。吸附質為硝酸銅（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，Merck），用以調整吸附反應溶液離子強度之藥劑為硝酸鈉，而用以調整吸附反應 pH 值之藥品為硝酸。

3. 電磁場分選設備

電磁場分選設備主要由電磁鐵、攪拌器、蠕動 pump、煤灰溶液以及電磁場反應分選槽所組成詳如圖 1。而在電磁場反應分選槽中又以隔版分成三區，以各別收集流向三區之燃煤飛灰產物。實驗步驟為經由蠕動 pump 將煤灰溶液抽出並打入電磁場反應分選槽中，經 3 小時後，依序收集三區煤灰分選產物並乾燥備用。

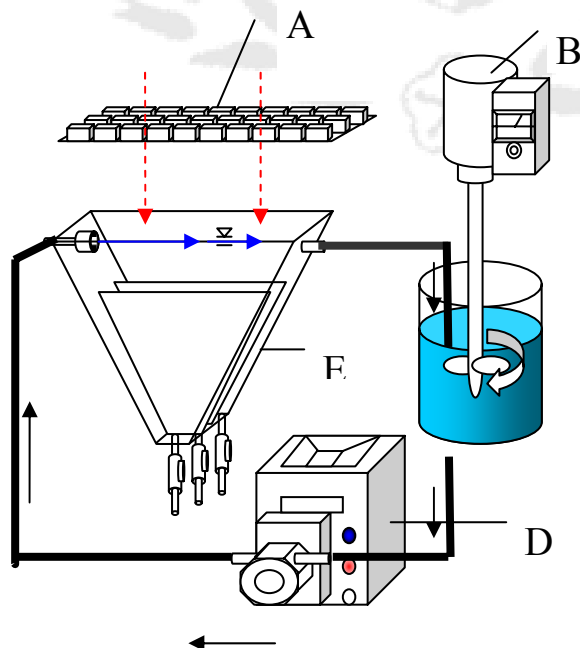


圖 1 磁性分選系統

A: magnet, B: stirrer, C: working solution storage tank,
D: peristaltic pump, E: separation tank

4. 電磁場分選系統控制參數

經由控制不同的參數條件，來進行電磁場分選燃煤飛灰，以利後續的物理化學特性分析並加以比較，而本研究電磁場分選系統之控制參數如表 1。

表 1 電磁場分選控制參數表

控制值 參數	永久磁場	電磁場	電磁場
磁場強度(T)及 通過電流(A)	0.5T(0A)	0.8T(2A)	1.0T(2.5A)
流量(ml/min)	100	100	100
磁場分選回收區	A、B、C	A、B、C	A、B、C
pH 控制	4、7、10	4、7、10	4、7、10

三、結果與討論

1. 燃煤飛灰之顯微外觀

以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察燃煤飛灰之顯微結構，發現煤灰外觀多仍為圓球狀。煤灰顆粒的形成係由煤灰氣化被熱氣攜帶上昇，由於空氣摩擦冷卻接著凝縮而形成空心圓球狀，中空球之形成有一定之最佳溫度，溫度必足以將煤灰熔融並使黏度降低，且形成之中空球內部壓力不可太高，而部份因碰撞擠壓常使空心圓球中塞入其它小空心圓球，而一般較細緻粒徑之煤灰乃經由蒸發作用、結核作用與凝聚作用而形成，如圖 2。

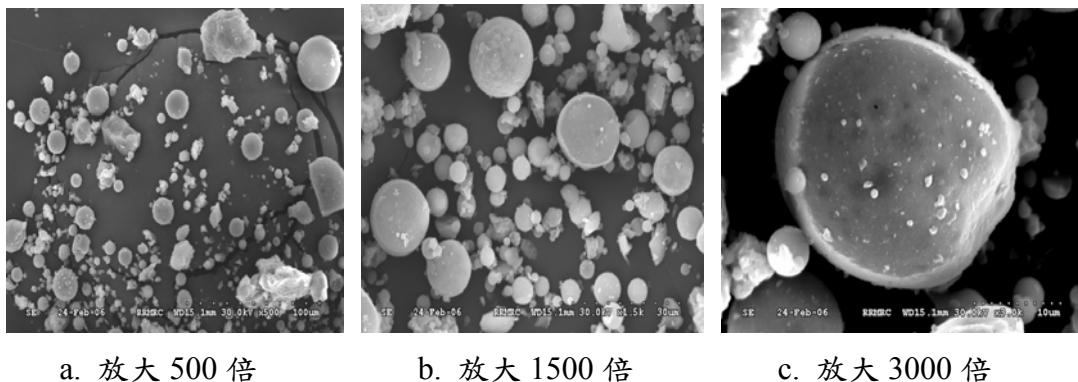


圖 2 原煤灰之顯微外觀

2. 不同 pH 下永久磁場分選燃煤飛灰產物回收率之比較

燃煤飛灰在不同 pH 的條件下，受 Ca、Mg 等氧化物溶出之影響，水中燃煤飛灰重量小於最初添加量。故計算整體電磁場分選系統對煤灰之回收率時可分成相對回收率與絕對回收率。控制在 pH=4、pH=7、pH=10 下之相對回收率與絕對回收率，定義為：

(1).平均相對回收率=(三區回收煤灰總重/不同 pH 下煤灰溶解後乾重)。

(2).平均絕對回收率=(三區回收煤灰總重/實際投入反應槽之煤灰重)。

而在 A、B、C 三區產物之相對回收率與絕對回收率則定義為：

(3).分選區相對回收率=(各區回收煤灰重/三區回收後煤灰總重)。

(4).分選區絕對回收率=(各區回收煤灰重/實際投入反應槽之煤灰重)。

研究發現經分選後，在不同分選收集區中之煤灰，其回收率也各為不同，除了在 3 種不同 pH 的情況下，其回收率不同外，另外，在 B 收集區之煤灰回收率也比 A、C 二區之回收率較為低。(上述 A、B、C 三個收集區分別定義為水進流方向的左側為 A 區，中間為 B 區，水進流方向的右側為 C 區)。電磁場分選實驗進行 3 次重覆操作，實驗過程設定之最大容許誤差偏差為 5%，以達到數據之可靠性，結果如表 2。

Solution pH	Recovery (%)								
	absolute				Relative				
	collection zone				collection zone				
	a	b	c	total	a	b	C	total	
4	23.6	13.7	29.1	66.4	35	23	42	100	
7	26	14.3	31.6	71.9	36.2	19.9	43.9	100	
10	34.9	17.3	23.7	75.9	46	22.8	31.2	100	

3. 分選產物之金屬氧化物組成

當燃煤飛灰靜置在 pH=4 的情況下，產物中 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ ，屬 F 級飛灰，而原煤灰之 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$ ，屬 C 級飛灰。不同 pH 條件分選後產物中氧化矽含量介於 37.41%~42.72%，氧化鋁則是介於 17.88%~21.14%。因 Ca、Mg 氧化物溶出，故在 pH=4、pH=7、pH=10 三種不同 pH 下，其 A、B、C 三個收集區產物中之氧化鈣含量範圍分別降低為 4.33%~4.59%、4.75%~4.83%、6.45%~6.86%，相對增加分選產物中其他氧化物含量，其中以氧化矽的增加最為明顯，由原先的 38.64%，最高增加到 42.71%。另外，產物氧化鋁之含量由 17.99%增加到 21.14%，結果如表 3 所示。

4. 比表面積分析

將煤灰於 550°C 高溫鍛燒 24 小時進行脫碳處理後，再以球磨機 (400rpm、5min) 進行混拌及破碎，增加煤灰之均質性及比表面積。表 4 為控制在不同 pH 條件下，A、B、C 收集區之產物之比表面積，發現產物比表面積明顯大於原煤灰及控制 pH 且不經過磁場分選之煤灰。而控制在 pH=4 與 pH=7 時，三個收集區之煤灰以 C 收集區之煤灰比表面積最大，而控制在 pH=10 時，則以 A 收集區為最大。控制在 pH=4 時，比表面積由 1.46 m²/g 增加到 1.68 m²/g；控制在 pH=7 時，比表面積

積由 1.51 m²/g 增加到 1.96 m²/g，而控制在 pH=10 時，比表面積則由 1.65 m²/g 增加到 2.66 m²/g。推測在不同 pH 條件下，煤灰表面某些組成會溶出，致球狀外觀係產生變化，因而增加空隙並改變原有之表面積。

表 3 燃煤飛灰及電磁場分選產物之化學組成

樣品名稱	煤灰中之化學組成(%)						分類
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	other	
不控制 pH 且不經磁場分選之煤灰	19.31	9.94	9.96	3.00	38.64	19.15	C
將煤灰控制在 pH4 但不經過磁場分選	17.99	4.59	8.83	2.94	42.71	22.94	C
pH4 之 A 收集區煤灰	21.70	4.51	8.94	2.80	42.61	19.45	F
pH4 之 B 收集區煤灰	20.87	4.59	8.93	2.81	42.7	20.09	F
pH4 之 C 收集區煤灰	21.14	4.33	9.29	2.70	40.64	21.9	F
將煤灰控制在 pH7 但不經過磁場分選	18.82	4.83	8.40	3.56	41.33	23.05	C
pH7 之 A 收集區煤灰	18.02	4.80	9.60	3.50	42.07	22.01	C
pH7 之 B 收集區煤灰	17.32	4.75	9.31	3.46	42.37	22.79	C
pH7 之 C 收集區煤灰	19.11	4.75	11.12	3.55	42.72	17.75	F
將煤灰控制在 pH10 但不經過磁場分選	18.67	6.58	8.03	3.44	39.89	23.51	C
pH10 之 A 收集區煤灰	20.52	6.52	8.59	2.91	37.41	24.03	C
pH10 之 B 收集區煤灰	19.69	6.86	8.29	3.02	39.02	23.04	C
pH10 之 C 收集區煤灰	20.21	6.45	8.26	2.68	41.95	20.47	F

表 4 經永久磁場分選後燃煤飛灰之比表面積(BET)

樣品名稱	BET(m ² /g)
不控制 pH 且不經磁場分選之煤灰	1.05
將煤灰控制在 pH4 但不經過磁場分選	1.46
pH4 之 A 收集區煤灰	1.63
pH4 之 B 收集區煤灰	1.68
pH4 之 C 收集區煤灰	1.69
將煤灰控制在 pH7 但不經過磁場分選	1.51
pH7 之 A 收集區煤灰	1.1
pH7 之 B 收集區煤灰	1.25
pH7 之 C 收集區煤灰	1.93
將煤灰控制在 pH10 但不經過磁場分選	1.65
pH10 之 A 收集區煤灰	2.66
pH10 之 B 收集區煤灰	2.45
pH10 之 C 收集區煤灰	2.15

5. 燃煤飛灰產物吸附銅離子反應之平衡時間

為決定吸附劑與吸附質反應之平衡時間，將燃煤飛灰與分選產物於 25°C 下進行吸附平衡時間測試，吸附反應時間為 180 分鐘。每 30 分鐘抽取 10ml 反應溶液測定 Cu^{2+} 濃度。實驗結果發現，最終平衡濃度雖有不同，但大部分之吸附反應，在加入 Cu^{2+} 後 60 分鐘內吸附反應即趨於平衡穩定，如圖 3。

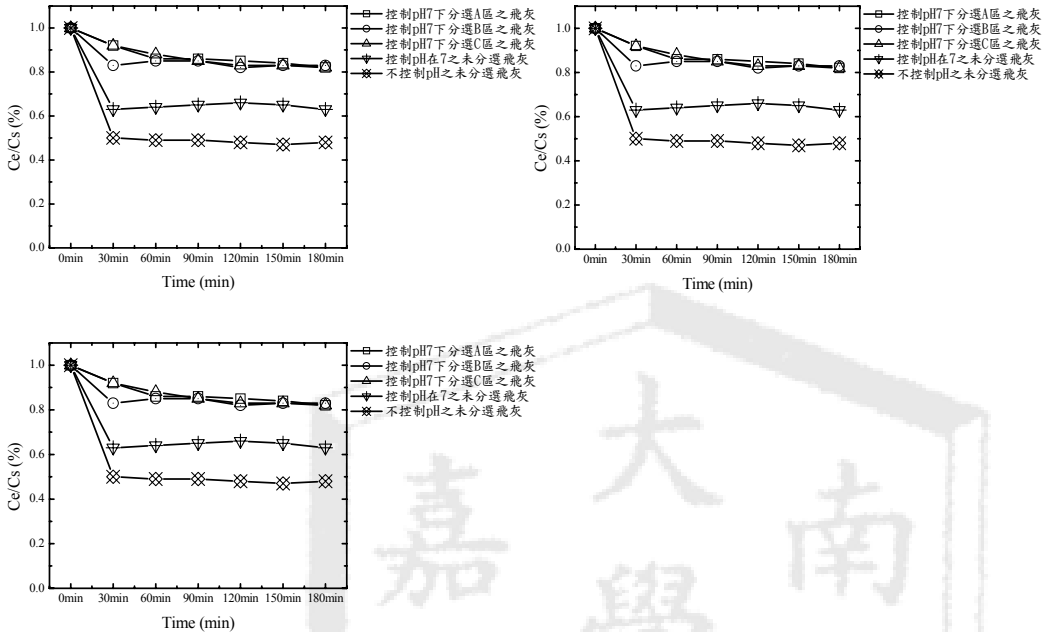


圖 3 經磁場分選後各收集區之飛灰吸附水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 所需平衡時間

6. 永久磁場分選煤灰產物添加量對吸附銅離子之影響

將不同磁場分選收集區產物，進行吸附反應，設定吸附反應時間為 180 分鐘，並分別添加不同分選產物 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5g 於 100ml 含 $\text{Cu}(\text{II})$ 63.5 mg/L 溶液中，進行恆溫吸附實驗。溫度為 25°C，並以不同濃度硝酸將溶液 pH 調整至 5 ± 0.1 ，以避免因煤灰中鹼性物質溶出促使溶液之 pH 上升造成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉澱而影響吸附效果之判斷。實驗結果發現反應溶液中 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；另外，同一劑量條件下不同礦物組成煤灰進行吸附反應後，對水中銅離子產生不同的吸附效果。比較控制在 pH=4 條件下，經過與不經過磁場分選之煤灰發現 C 收集區的分選產物吸附效果較佳，整個銅離子去除率達到 64.47%。而控制在 pH=7 條件下，A、B、C 三區之產物仍以 C 區之產物對水中銅離子去除的效果達 66.55% 最佳。而控制在 pH=10 條件下，由於控制條件與原始煤灰之性質一樣皆屬鹼性範圍，但原始煤灰 pH 為 11.18，故仍有少許物質溶出，但產物具最佳銅離子吸附效果，如圖 4。

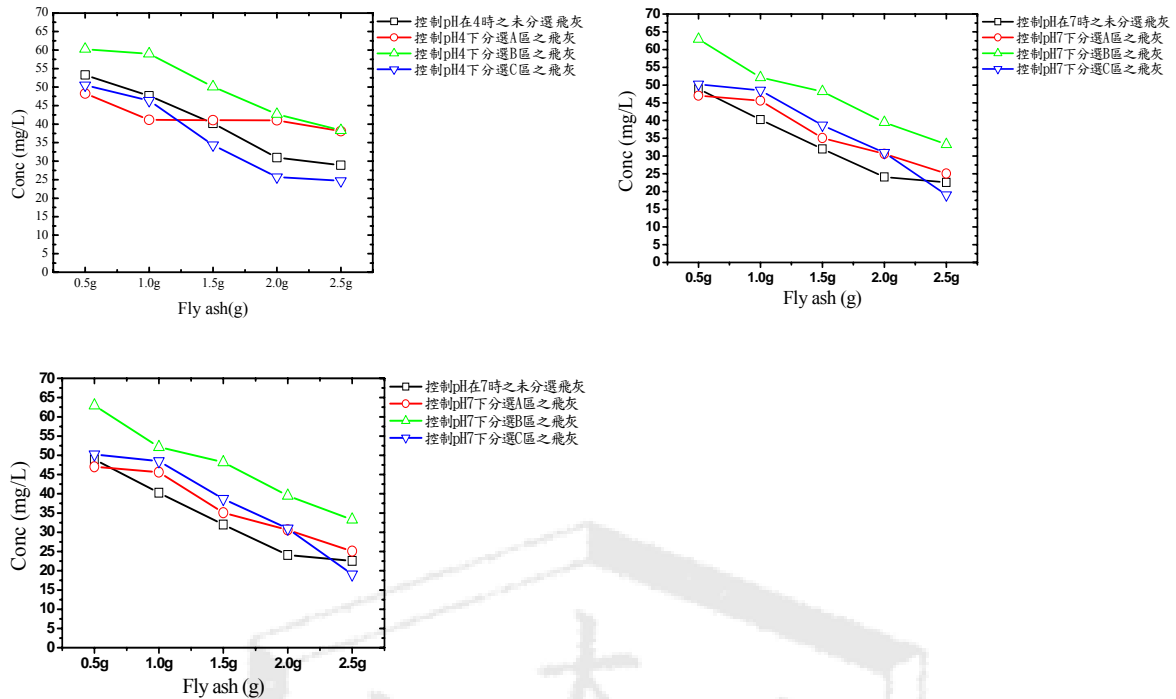


圖 4 不同磁場分選後產物添加量對水中銅離子殘留濃度(mg-Cu²⁺/L)之影響

四、結論

本研究以外加電磁場分選燃煤飛灰並探討經分選後產物之物理化學特性及其對水中銅離子之吸附效率。實驗結果整理如下：

1. 在不同 pH 條件下，燃煤飛灰中的鈣、鎂離子溶解量也不同，當控制 pH=4 時，燃煤飛灰溶解量為 38.12%。控制 pH=7 時，燃煤飛灰溶解量為 21.87%。而控制 pH=10 時，燃煤飛灰溶解量為 9.63%。
2. 以電磁場分選燃煤飛灰產物吸附水中銅離子之反應非常迅速，約 60 分鐘反應即達到平衡。
3. pH 值越高所回收的燃煤飛灰產物其絕對回收率也較高，而當磁場強度增加時，其回收率也會增加。
4. 不同磁場強度分選燃煤飛灰，當磁場強度增加時其產物比表面積也有增加的趨勢。而經由永久磁場分選燃煤飛灰其 A 收集區產物之 BET 最高達 2.66m²/g。

五、參考文獻

1. Chien-Jung Lin., and Juu-En Chang., "Effect of carbon content on the removal of 2-CP from aqueous solution", proceeding of 25th conference on technology of waste treatment, taiwan, pp.779 ~783, (2000) .
2. Julia Ayala, Francisco Blanco, Purificaciòn Garcia, Penelope Rodriguez, and José Sancho," Asturian CFA as a heavy metals removal material", Fuel, Vol.77, No.11, pp.1147~1154, (1998) .
3. Mark R. Schure., Pat. Soltys., David F.S. Natusch., and Thad Mauney., "Surface Area and Porosity of CFA", Fuel, 78, pp.215~223, (1999) .
4. Henry A. Foner., Thomas L. Robl., James C. Hower., and Uschi M. Graham., "Characterization of CFA from Israel with reference to its possible utilization", Fuel, 78, pp.215~223, (1999) .
5. Oktay Bayat., "Characterization of Turkish CFAes", Fuel, Vol. 77, No.9/10, pp. 1056~1066, (1998) .

6. M. Frías and M.I. Sánchez de Rojas, “Microstructural in CFA Mortars: Study on Phenomena Affecting Particle and Pore Size”, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.4, pp.619~628, (1997) .
7. V. Héquet, P. Ricou, I. Lecuyer, and P. Le Cloriec, “Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed CFA”, Fuel, 80, pp.851~856, (2001) .
8. Weng, C.H., Huang, C.P., Treatment of metal industrial wastewater by CFA and cement fixation. J. Enviro. Eng. 120(6), 1470-1487 (1994) .

