

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫編號：CNEE94-07

計畫名稱：電磁場分選燃煤飛灰中鐵氧化物作為重金屬廢水處理吸附材可行性之研究

執行期間：94年1月1日至94年12月31日

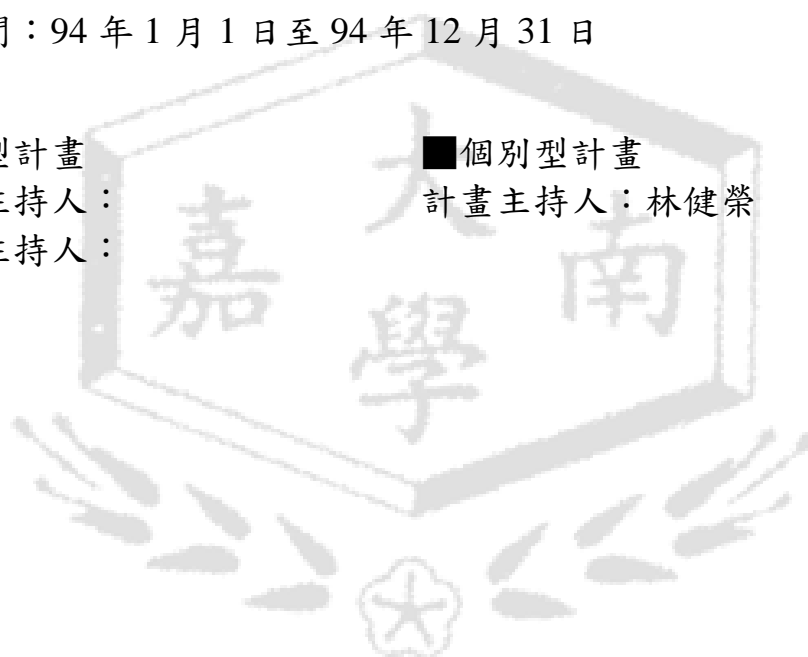
整合型計畫

計畫總主持人：

子計畫主持人：

個別型計畫

計畫主持人：林健榮



中華民國 95 年 2 月 22 日

一、中英文摘要

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，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。

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。然因燃煤飛灰之物理化學特性受煤種種類，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顯著，致應用飛灰吸附/去除水中污染物之效果差異頗大。

研究發現具有不同金屬氧化物之燃煤飛灰對水中銅離子單位吸附量之差距可達16倍；且發現其中以氧化鐵及氧化矽之含量對吸附水中銅離子之影響最為顯著。

本研究擬於外加電磁場環境下，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，使燃煤飛灰顆粒依電性分別往磁力方向移動，而達到分選鐵氧化物之成效。電磁場分選過程之主要控制參數包括電磁場強度、溶液pH值，反應系統進流量及流速等，由各操作條件分選所得產物氧化鐵含量、基本物理化學及其吸附水中銅離子相關特性，評估以電磁場分選燃煤飛灰中鐵氧化物之可行性。

二、緣由與目的

現代燃煤火力發電廠發電過程需將煤炭研磨成80%通過200篩之細粉，再以熱風吹送方式進入鍋爐（高溫可達1300~1600°C）內燃燒，產生的

熱將鍋爐水變成蒸氣，並藉由蒸氣推動汽滑輪機與

發電機後產生電力；細緻的煤粉燃燒後重質或不燃燒的顆粒沉降於鍋爐底部形成底灰（bottom ash），而煤燃燒後的大部份輕質不燃物及少量未燃碳，隨著燃燒時產生的廢氣流動，經爐膛、過熱器、省煤器、空氣預熱器降溫至35°C左右，再以靜電集塵器，攔截捕捉，此部份煤灰稱為飛灰（fly ash）。一般而言，飛灰佔煤灰總量之五分之四，底灰僅佔五分之一。

飛灰由於燃煤種類不同，所生產之飛灰等級亦不同；若為無煙煤（anthracite）或煙煤（bituminous）將可獲得含鈣質較低之F級飛灰，具有波索蘭性質。若燃燒褐煤（lignite）或次煙煤（subbituminous）則可獲得含鈣質較高之C級飛灰。目前台電燃煤火力電廠使用的煤源有澳洲煤、美國煤、南非煤、加拿大煤及少量省產煤與阿拉斯加煤，所生產的飛灰除了阿拉斯加煤為C級飛灰外，其餘皆屬於F級飛灰。

為了解煤灰是否為具有潛在危害性之有害物質，台電公司亦對各燃煤電廠之煤灰進行毒性特性溶出程序（TCLP）測試，結果發現飛灰萃取液中重金屬濃度皆低於我國之毒性事業廢棄物溶出試驗標準之法定值，證實燃煤飛灰為不具毒性之一般事業廢棄物。

由於燃煤飛灰為由不同金屬氧化物及未燃碳（LOI）所組成，顆粒細小及較大比表面積且價廉，許多學者進行應用燃煤飛灰於廢污水處理程序之相關研究。

文獻中指出，燃煤飛灰對水中mercury(II)具良好吸附能力，吸附行為符合Freundlich吸附方程式。最大吸附量發生時間為3小時。另外，反應pH影響Hg(II)之去除效果，最佳pH為3.5~4.5。而當Hg(II)起始濃度低於10mg/L，其去除率幾乎100%。另外，在稀釋工業廢水中，飛灰可有效

去除Zn(II)及Cd(II)，其比去除量分別為0.27mg/g及0.05mg/g。而飛灰對水中金屬離子也有很高之吸附能力，對Cu、Pb及Cd三種毒性金屬之吸附能力依序為Cu>Pb>Cd，吸附行為近似Langmuir等溫吸附模式。飛灰還可用做污泥脫水之助劑，污水處理廠之混凝／沉澱劑及吸附溶解性有機物之吸附劑。

本研究擬於外加電磁場環境下，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，使燃煤飛灰顆粒依電性分別往磁力方向移動，而達到分選鐵氧化物之成效。電磁場分選過程之主要控制參數包括電磁場強度、溶液pH值，反應系統進流量及流速等，由各操作條件分選所得產物氧化鐵含量，基本物理化學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鐵氧化物之可行性。

三、實驗方法及步驟

3.1 研究材料

1. 燃煤飛灰來源

研究所使用的飛灰是採取足量之台灣電力公司興達、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 μ m後備用。球磨之目的在於盡量使飛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，進行後續電磁場分選作業。

2. 燃煤飛灰之基本物理化學特性分析

為進行燃煤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，再以感應耦合電漿原子發射發譜 (ICP-AES, Optima 2000DV, Perkin Elmer) 進行Si、Al、Fe、Ca、Mg等金屬成分分析。燃煤飛灰及其電磁場分選產物之比表面積大小則以比表面積分析儀 (Micrometric, Micromeritics, USA) 測定。燃煤飛灰及其電磁場分選產物中未燃碳測定係以元素分析儀進行分析 (Elementar

Instrument Corporation ASAP)。燃煤飛灰及其電磁場分選產物之微細外 (micromorphology) 則以配有能量分散X光光譜儀之電子顯微鏡 (HITACHI S3000 Scanning Electron Microscope) 進行觀察。

3.2 研究方法與步驟

飛灰放入於105 \pm 5 $^{\circ}$ C烘箱中乾燥2小時後，置於乾燥箱中冷卻備用，使用時稱取經烘乾後飛灰之電磁鐵分選所需適當量 (10g)，以分析天平精稱其重 (至0.001 g)。

將精稱10g飛灰置入1000ml一段水中攪拌，並控制pH=4 \pm 0.1，採連續監控pH值，(當pH升至4.3立即控回4 \pm 0.1)，持續控制直到pH穩定後，以封口膜密閉靜置24小時 (此時不攪拌)、(紀錄每一次pH變化)。實驗前再控制一次pH=4 \pm 0.1，並抽取底層飛灰20ml烘乾秤重，分析金屬成份。磁場分選槽置入48.74L一段水，並控制pH在4 \pm 0.1。

利用蠕動pump(流量設定110ml/min)，抽取飛灰溶液打入磁場分選槽內，循環2小時後，將磁場分選槽內飛灰溶液靜置1小時，使飛灰沉積至磁場分選槽底部。

靜置後利用隔板將磁場分選槽區分為A、B、C區，依序將3區飛灰分別取出，並以500ml一段水沖洗底部飛灰。(水流方向的左邊為A，中間為B，右邊為C)。利用過濾法，使固液分離並烘乾秤重。

反應溶液之pH，控制在4、7、10三種不同條件下，並重覆上述步驟。

3.3 回分式恆溫吸附反應

1. 平衡時間

飛灰吸附反應是以燃煤飛灰及其電磁場分選系統分選產物作為吸附劑，硝酸銅為吸附質 (Cu(II) 50mL)，於100mL PE瓶內控制反應溶液pH=5 \pm 0.1，離子強度0.1M，溫度25 $^{\circ}$ C。再於100mL PE瓶中分別添加燃煤飛灰及其電磁場分選系統分選產物1g，以硝酸溶液調整反應pH=5 \pm 0.1以避免因吸附劑中鹼性成分釋出形成Cu(OH)₂沉澱，而干擾吸附反應結果之判斷。隨後將裝有反應溶液之PE瓶置於水浴式恆溫振盪器上以每分鐘100轉

速率振盪，再於特定時間(30、60、90、120、150及180分鐘)時取下吸附反應溶液以0.45 μ m濾紙進行固液分析，所得澄清液以原子吸收光譜儀(PerkinElmer5100)分析殘留Cu(II)濃度，最後由Cu(II)濃度與吸附反應時間之關係，評估吸附反應所需平衡時間。

2. 吸附劑添加量對吸附反應之影響

為進一步了解燃煤飛灰及其電磁場分選系統分選產物添加量對水中Cu(II)去除效果之影響，另以0.5~2.5g不同礦物組成飛灰加入50mL濃度127mg/L Cu(II)中，進行恆溫吸附反應。每隔15分鐘以0.054N HNO₃測定並控制反應pH=5 \pm 0.1；為使反應充分達平衡狀態，特參考前述反應時間測定結果，設定吸附反應時間。於吸附反應完成後，以0.45 μ m 濾紙分別將反應溶液進行固液分離，濾液中之Cu(II)濃度則以原子吸收光譜儀進行定。前述實驗進行過程中，每一吸附條件反應皆進行重覆分析，研究過程設定之最大容許偏差為5%，當實驗結果大於前述設定標準時則廢棄該組實驗數據，另外再進行另一組實驗，直至結果符合預設要求。

本研究採取發電廠之燃煤飛灰在實驗室中進行脫碳、球磨及液相電磁場分選後，分別將燃煤飛灰及其電磁場分選系統分選產物做為吸附劑進行恆溫吸附實驗，嚐試藉由比較燃煤飛灰及其電磁場分選系統分選產物之比表面積、金屬氧化物含量等物理化學特性及其對水中銅離子單位吸附量之差異，綜合判斷後擬定電磁場分選燃煤飛灰中鐵氧化物之可行分選條件，提供後續電磁場分選系統最適化設計之參考。

四、結果討論

4.1 pH對燃煤飛灰經磁場分選後之絕對回收率與相對回收率之影響

(絕對回收率：A區回收重量/原使總重，B區回收重量/原使總重，C區回收重量/原使總重)

(相對回收率：A區回收重量/溶解後回收總重，B區回收重量/溶解後回收總重，C區回收重量/溶解後回收總重)

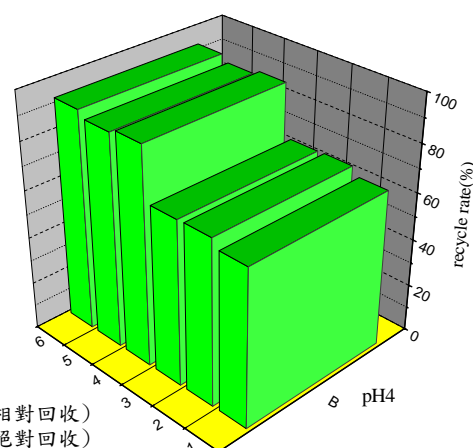


圖1 10g飛灰控制在pH4的情況下其絕對回收率與相對回收率之比較。

由圖1得知，控制在pH4的條件下，燃煤飛灰中

的鈣、鎂相繼會被溶解出，所以整個絕對回收率約佔68.36%。而在相對回收率中，因溶解後回收總重比初始重量少，所以整個相對回收率會比絕對回收率高，其相對回收率約91.3%。

由圖2得知，因燃煤飛灰本身呈鹼性，而pH控制在7的情況下，燃煤飛灰中的鈣、鎂相繼會被溶解出，不過溶解出的量會比在pH4的情況下少，所以其絕對回收率也比在pH4的情況下來的高，為72%。而在相對回收率中，因溶解後回收的重量跟

初始重量差不多，所以其相對回收率為79.36%，跟絕對回收率差不多。

由圖3得知，控制pH在10的情況下，燃煤飛灰中的鈣、鎂所能溶出的量更少，所以在整個絕對回收率與相對回收率中，也遠比控制在pH4、pH7下的絕對回收率與相對回收率來的高，所以控制pH在10的情況下，其絕對回收率為75.86%，相對回收率為81.5%。

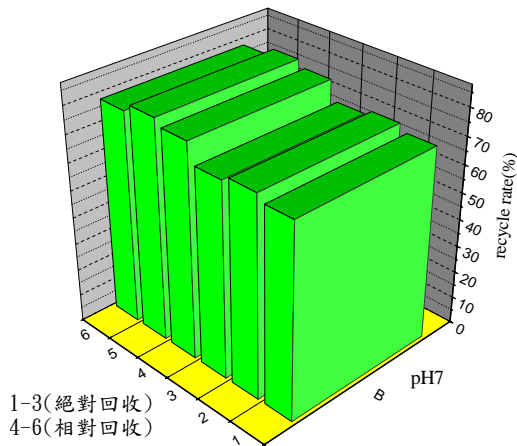


圖2 10g飛灰控制在pH7的情況下其絕對回收率與相對回收率之比較。

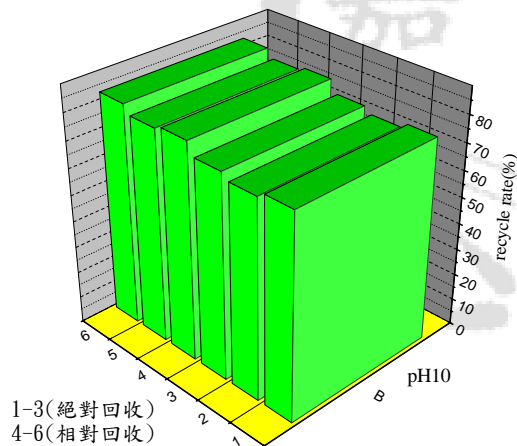


圖3 10g飛灰控制在pH10的情況下其絕對回收率與相對回收率之比較。

4.2 pH對磁場分選回收A、B、C三區，其各別回收率之比較

由圖4得知，控制在3種不同pH的條件下，在磁場分選回收A區中可以發現在pH=10的時候，其整個回收率比在pH7跟pH4時來的高，pH10時其回收率為37.76%，pH7時其回收率為28.66%，pH4時其回收率為31.36%。

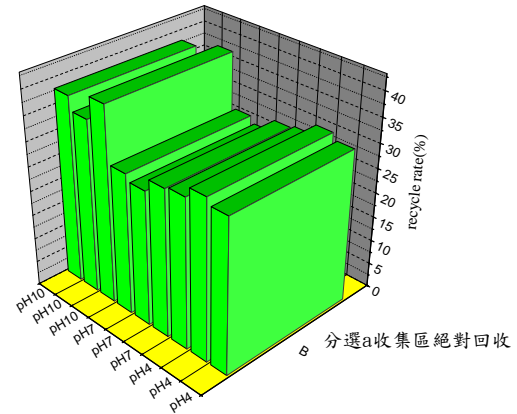


圖4 10g飛灰在不同pH的條件下，其磁場分選A收集區回收率之比較

由圖5得知，在3種不同pH的條件下，其整個回收率也不同，而在磁場分選B收集區中，因實驗過程中需完全迴流，所以在磁場B收集區中所回收的量也比較少，而其回收率也是在3區中最少的，分別為在pH4時，回收率為20.96。在pH7時，回收率為15.8。在pH10時，回收率為18.73。

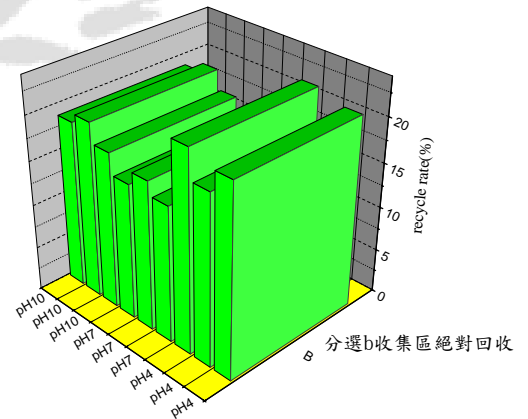


圖5 10g飛灰在不同pH的條件下，其磁場分選B收集區回收率之比較

由圖6得知，在磁場分選C收集區中，以在pH4時其回收率比較高，pH7時其回收率次之，在pH10時其回收率最少，則其磁場分選C收集區中，pH4之回收率為38.83%，pH7之回收率為34.9，pH10之回收率為25.66%。

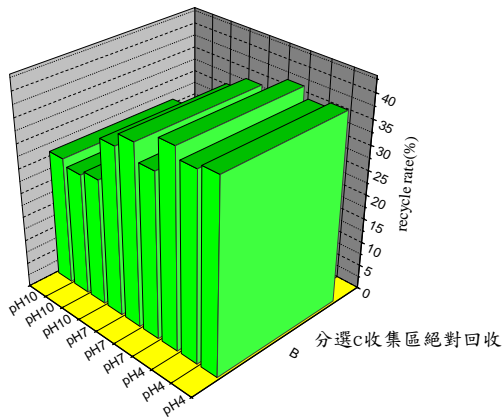


圖6 10g飛灰在不同pH的條件下，其磁場分選c收集區回收率之比較

圖8 原始飛灰與控制在不同pH條件下之飛灰其煤灰分選b區之比較。

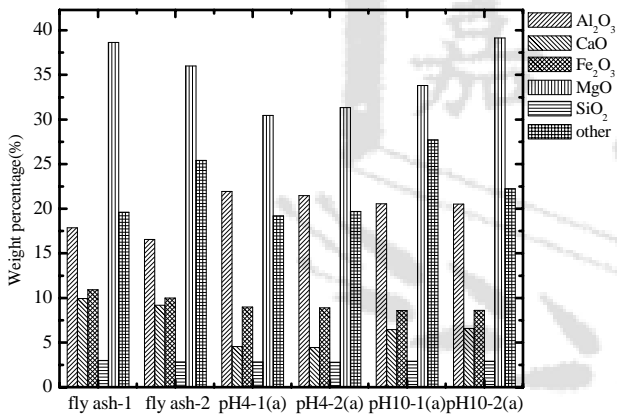
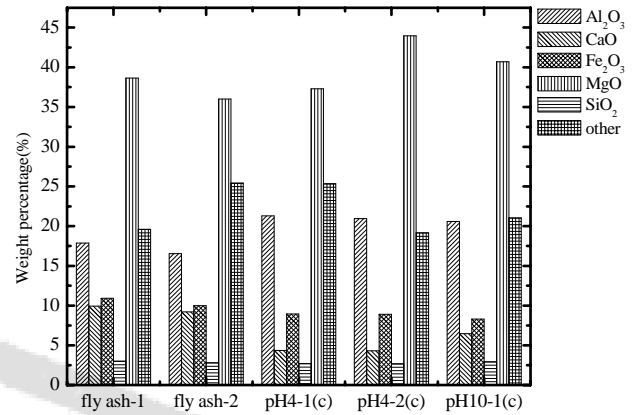


圖9 原始飛灰與控制在不同pH條件下之飛灰其煤灰分選c區之比較。

由圖7、圖8、圖9得知飛灰之金屬氧化物在不同之pH的條件下，其各個金屬氧化物的重量百分比也有所不同，在pH4時，因燃煤飛灰的鈣，鎂溶出，所以其氧化鈣及氧化鎂的重量百分比也會因溶出而減少。而其他成份如二氧化矽也會因氧化鈣、氧化鎂的減少而增加，而在 Al_2O_3 中也是有增加的趨勢。

圖7 原始飛灰與控制在不同pH條件下之飛灰其煤灰分選A區之比較

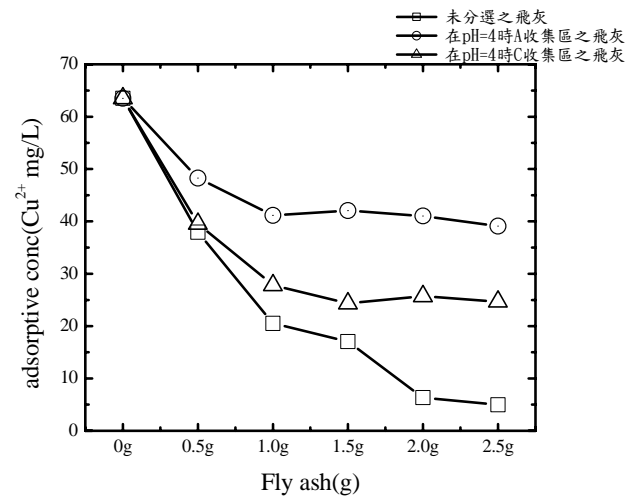
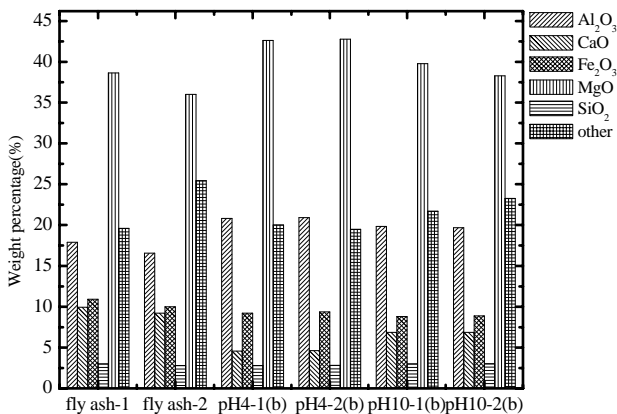


圖10 控制pH=4時其飛灰添加量對吸附質濃度(mg-Cu²⁺/L)變化之情形

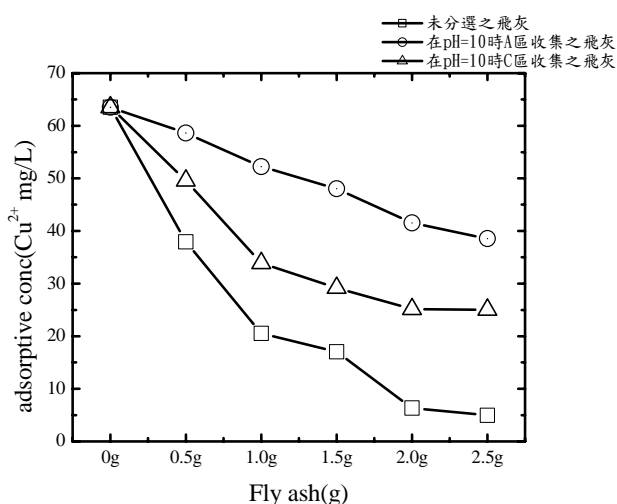


圖11 控制pH=10時其飛灰添加量對吸附質濃度 (mg-Cu²⁺/L)變化之情形

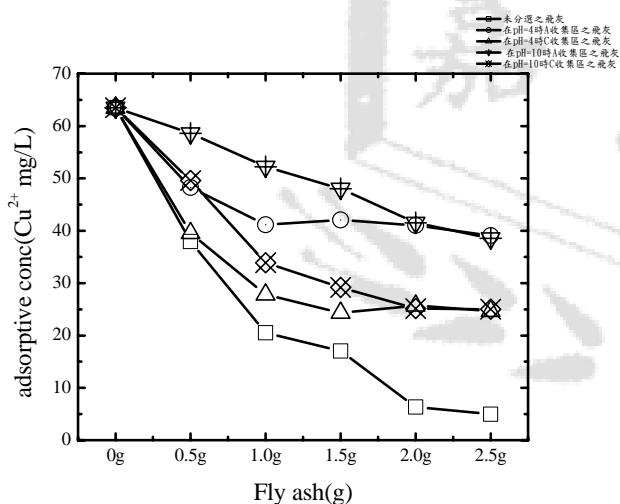


圖12 在不同pH條件下分選回收後其飛灰添加量對吸附質濃度(mg-Cu²⁺/L)變化之情形

圖11與圖12是10g飛灰在不同pH的條件下，分選回收後，分別取0.5g、1g、1.5g、2.0g、2.5g飛灰做吸附實驗，以了解吸附劑添加量對吸附質的影響。圖12為吸附實驗之總比較，可以發現在pH=4的情況下，對Cu(II)吸附效果較好。

五、結論與建議

由上述結果發現現階段分選操作條件所得產物尚無法增加其對水中污染物之去除效果。建議在未來的實驗步驟上，加長球磨時間，以期能破

壞飛灰之表面結構，使飛灰中各金屬氧化物儘可能單離，另外亦可嘗試加大電磁場使飛灰運動偏移更為明顯。

六、參考文獻

1. Corapcioglu, M.O., Adsorption characteristic of Cu(II), Pb(II), Ni(II), and Zn(II) onto activated carbon surface in dilute aqueous solution: The effect of complex formation, Ph.D. Thesis, University of Delaware, 1982.
2. en, A.K. De, A.K., 1987. Adsorption of mercury(II) by coal fly ash. Water Res. 21(8), 885888.
3. Nelson, M. D. and Guarinio C.F., The use of fly ash in municipal water treatment, J. Water Pollution Control Federation, 41, 1905, 1969.
4. 台灣電力公司煤灰的利用與處理，台灣電力公司，81年4月。林平全，飛灰混凝土，84年12月4版。
5. 高思懷、李昌煥，1994，都市垃圾焚化灰渣掩埋過過程重金屬之釋出趨勢以及氣鹽對其溶出之影響，第九屆廢棄物處理技術研討會論文集，pp.203~214。
6. Gangoli, N., Markey, D. C., Thodos G., 1975. Removal of heavy metal ions from aqueous solution with fly ash. Proc., 2nd Nat. Conf. Complete Water Reuse, Chiago, IL., 270275.
7. Gangoli, N., Markey, D. C., and Thodos G., 1975. Removal of heavy metal ions from aqueous solution with fly ash. Proc., 2nd National. Conf. Complete Water Reuse, Chiago, Illinois
8. Mathur A. and Rpainwar D.C., Removal of lead from polluted waters by adsorption on fly ash, Asian Environment, 10, 19, 1988.
9. Pandey, K. K., Prasad, G., Singh, V. N., 1985. Cu(II) removal from aqueous solution by fly

ash.

Water Res., 19(7), 869873.

10. Rovatti, M., Peloso, A., Ferraiolo, G., 1988.
Susceptibility to regeneration of fly ash as an adsorbent material. *Resour. Conserv. Recov.* 1, 137143.
11. 駱尚廉、鄭宏德、林正芳、李達源，1991，
氧化鐵覆膜濾料應用於重金屬之吸附，第十六屆
廢水處理技術研討會論文集，pp.633645
12. 王鯤生、張旭彰，1993，都市垃圾焚化飛灰
渣熔融處理特性之研究，焚化灰渣處理技術
研討
會論文集，pp.41~423。
13. Nasr, M.S. , R.G.Gillies , N.N. Bakshi and D.G. ,
Macdonald, 1975 , Color Remove of Pulp Mill
Effluent with Fly Ash , *Proc. 2nd Nat.*
14. Mathur A. and Rrainwar D.C., Removal of lead
from polluted waters by adsorption on fly ash,
Asian Environment, 10, 19, 1988.
15. Lorenz, K., Secondary treatment of power plant
phenol waste with fly ash and cinders, *Gesundh.*
Ing., 75, 189,1954.
16. James, R.O. and Healy, T.W., Adsorption of
hydrolyzable metal ions at the oxidewater
interface,*J. Colloid and Interface Sci.*,
40,65,1972.
17. Huang, C.P. and Hao, J. Oliver, Removal of
some heavy metals by mordenite, *Environmenal*
Technology Letters, 10,863,1989.