

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

生活污水回收再利用技術與管理

以多元線性迴歸法探討燃煤飛灰中礦物組成對其吸附水中有機物之影響

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM9302

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

總計畫主持人：廖志祥

子計畫主持人：林健榮

計畫參與人員：許豐億、劉僑育、張簡懿德、劉興瑄、陳奕臺、吳家慶

執行單位：環境工程與科學系

中華民國九十四年二月二十八日

嘉南藥理科技大學補助教師專題研究計畫成果報告

以多元線性迴歸法探討燃煤飛灰中礦物組成對其吸附水中有機物之影響

計畫編號：CNEM93-02

執行期限：93年1月1日至93年12月31日

計畫主持人：林健榮

關鍵詞：燃煤飛灰、礦物組成、吸附、多元線性迴歸、腐植酸、苯胺、2,4-二硝基酚

一、中英文摘要

本研究採取台灣電力公司興達、大林等火力發電廠具代表性之燃煤飛灰作為研究用之吸附劑，進行水中腐植酸、2,4-二硝基酚、苯胺之恆溫吸附實驗，將恆溫吸附實驗結果所得單位吸附量作為因變數，以飛灰礦物組成分析結果作為自變數，藉多元線性迴歸探討飛灰礦物組成對水中有機物吸附之影響。研究結果發現， Fe_2O_3 及 SiO_2 對飛灰吸附水中腐植酸之影響最為顯著，藉多元線性迴歸所建立之以礦物組成預測飛灰對腐植酸之單位吸附量模式為 $Y (\text{mg-Humic acid/ g-fly ash}) = 2.444 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.952 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ，其複判定係數 $R^2=0.949$ ；在苯胺吸附實驗方面，藉多元線性迴歸所建立之以礦物組成預測飛灰對苯胺之單位吸附量模式為 $Y (\text{mg-Aniline/ g-fly ash}) = 4.248 \times 10^{-6} \times \text{SiO}_2$ ，其複判定係數 $R^2=0.830$ ；在 2,4 二硝基酚吸附實驗方面，藉多元線性迴歸所建立之以礦物組成預測飛灰對 2,4 二硝基酚之單位吸附量模式為 $Y (\text{mg-2,4-dinitrophenol/ g-fly ash}) = 4.320 \times 10^{-6} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.042 \times 10^{-6} \times \text{Other}$ ，其複判定係數 $R^2=0.848$ ；本研究所建立之燃煤飛灰於特定條件下對水中腐植酸、2,4-二硝基酚、苯胺單位吸附量預測模式可提供做為選擇燃煤飛灰作為水中有機物吸附劑之參考。

二、緣由與目的

依據台灣電力公司 2004 年 6 月份統計資料，燃煤火力發電方式佔總發電量 44.3%[1]，而燃煤產生之灰渣量約達一百八十萬噸/年，其中 80% 為飛灰(coal fly Ash)，亟待加以處理處置或再利用。受燃煤來源及其化學組成、火力發電廠之燃燒條件、設備及空氣污染防制設備等因素之影響，飛灰礦物組成差異甚大。然而，一般而言，飛灰所含成份仍以二氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鐵 (Fe_2O_3)，氯化鈣(CaO)為主。

燃煤飛灰因顆粒細緻，具較大的比表面積，應可作為水中污染物之吸附劑，許多學者已經證實應用燃煤飛灰做為吸附劑之可行性，但因飛灰產生條件及吸附實驗條件等因子等參數，導致吸附水中污染物之去除效率差異頗大。學者發現飛灰可有效去除水中磷污染物，去除率達 99%，且實驗過程發現 pH 對吸附效率有顯著影響[2]。另一學者進行以酚、甲酚及兩者之混合物與飛灰進行等溫吸附實驗，發現吸附特性符合 Freundlich isotherm，且吸附成效非常顯著[3]，另外利用酸化後之飛灰可有效處理紙漿廠放流水中色度及 PCB，且利用 F 級飛灰對低分子量有機物具有相當大之吸附容量，吸附量與飛灰之碳含量等特性有關[4]。又一學者研究發現飛灰可吸附水中 2-氯酚，其中飛灰碳含量對吸附 2-氯酚約為礦物組

成 21 至 34 倍[5-6]。另外一學者藉多元線性迴歸建立以礦物組成預測單位銅離子吸附量之模式，能快速有效預測飛灰吸附銅離子之吸附量[7]。然而文獻中尚無相關論著針對飛灰礦物組成對水中有機物吸附關係進行整體性探討，為充分釐清飛灰之礦物組成對其去除水中有機污染物之影響，本研究特以多元線性迴歸法建置燃煤飛灰礦物組成對其吸附水中有機物預測模式。

三、實驗方法及步驟

3.1 吸附劑

以台灣電力公司興達、大林等火力發電廠具代表性之燃煤飛灰作為研究用之吸附劑，其樣品數為 28 種，茲將吸附劑細分為第一次採樣共 13 種樣品代碼 L 接續流水號(如 L01~L13)，第二次採樣共 15 種，樣品代碼 F 接續流水號(如 F01~F17)。燃煤電廠飛灰採樣後於實驗室以 550°C 高溫進行 24 小時脫碳，以去除飛灰中碳組成對吸附之影響，

3.2 吸附質基本特性及其他藥品

本研究使用藥品皆為分析試藥級(含)以上。吸附質為腐植酸、2,4-二硝基硝酚、苯胺，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 值之藥品為硝酸及氫氧化鈉。

3.3 實驗步驟

吸附反應係分別於 150mL 玻璃瓶中單獨添加 50mg/L 之腐植酸及濃度同為 $2.68 \times 10^{-4}M$ 的 2,4-二硝基硝酚及苯胺，以硝酸鈉調整離子強度為 0.1M 並分別加入各種不同礦物組成飛灰 1g，分別於溫度 25°C 之條件下，控制反應溶液 pH=3 及不控制但僅監測反應 pH 進行恆溫吸附反應。於控制 pH 實驗進行中，每隔 15 分鐘以 5N HNO₃ 調整測定並控制反應 pH=3 ± 0.1。反應三小時並每隔 30 分鐘取樣一次進行分析，所得樣品經 0.45μm 濾紙過濾，濾液以分光光度計(UV-120/shimadzu)定量。最後由濾液中有機物濃度，評估礦物組成對水中有機物吸附去除之影響。

3.4 吸附質檢量線配製

配置 0~50mg/L 腐植酸、0~ $2.68 \times 10^{-4}M$ 之苯胺及 2,4 二硝基硝酚標準溶液，分別以波長 254nm、280nm 及 260nm 進行定量。

3.5 實驗數據品質管制與保證

為減少樣品之變異影響實驗數據與研究品質，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 10%，當實驗結果偏差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。

3.6 以多元線性迴歸方程式建立不同礦物組成飛灰對水中有機物之單位吸附量預測模式

本研究利用多元線性迴歸模式之統計方法推導飛灰中礦物組成含量與其對有機污染物之單位吸附量之間的關係式，模式中應變數為燃煤飛灰脫碳後對水中有機污染物量 (mg organic / g fly ash)，自變數則為飛灰中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO 等礦物的組成含量。自變數之決定乃是考慮燃煤飛灰於脫碳後，所剩餘之礦物(金屬氧化物)為吸附水中污染物之主要吸附成份。關係式可以下式表示：

$$Q = (A \times a + B \times b + C \times c + D \times d + E \times e + F \times f)$$

式中 Q 為脫碳後燃煤飛灰的單位吸附量 (mg organic / g fly ash)，A 為 SiO₂ 之比例 (%)；B 為 Al₂O₃ 之比例 (%)；C 為 Fe₂O₃ 之比例 (%)；D 為 CaO 之比例 (%)；E 為 MgO 之比例 (%)；F 為其它項之比例 (%)；A~F 表示飛灰脫碳後各礦物之組成比例。a,b,c,d,e,f 分別代表本研究所推估之各組成份比例之迴歸係數值。

3.7 設定參數選定

本研究所應用的統計分析軟體為 SPSS for windows 10.07 版，利用其計算各個自變數之敘述統計量 (descriptive statistics) 及自變數與應變數之相關性分析，並建立單位吸附量 (mg organic pollutant / g-fly ash) 與燃煤飛灰於脫碳後剩餘之主要礦物組成含量間之多元線性迴歸方程式。六種自變數之代表參數接著配合應變數之轉換進行多元線性迴歸分析。模式中最佳自變數之組合，可利用順向選擇 (forward)、反向淘汰 (backward)、逐步迴歸 (stepwise) 或是綜合判斷等方式進行統計分析。各種自變數之組合所計算所得之迴歸方程式，需檢驗其物理意義是否符合，並配合各項統計檢定，如 R-square (複判定係數)、F-test (模式適合度檢定)、t-test (係數檢定) 及坦賓-華生 Durbin-Watson 殘差檢定等，模式必須需過各項統計檢定之後，迴歸方程式始被接受。最後將具不同礦物組成燃煤飛灰對研究所用有機物之吸附結果，以單位吸附量為應變數，

以飛灰中氧化矽、鐵、鋁、鈣、鎂等為自變數進行迴歸分析，建立最佳之飛灰吸附多元線性迴歸模式，其結果藉以釐清物理化學組成對飛灰吸附水中有機物之影響程度。

四、結果討論

4.1 飛灰物理化學特性分析

經以 550°C 高溫爐鍛燒 24 小時後脫碳經球磨混勻，再以元素分析儀測定，發現所有飛灰樣品經鍛燒後其含碳量介於 0.084~0.281% (如表 1 所示)，因碳含量甚低，故其對吸附之影響應可忽略不計；另外以微波消化配合感應耦合電漿原子發射光譜儀進行 Si、Al、Fe、Ca、Mg 等金屬氧化物成分之分析，發現煤灰之礦物組成略有不同詳表 1。由表中可看出各種燃煤飛灰之礦物組成仍以二氧化矽 (SiO₂)、氧化鋁 (Al₂O₃)、氧化鐵 (Fe₂O₃) 為主，分析結果顯示，其中 19 種樣品屬 F 級飛灰 (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃>70%)，而氧化鈣 (CaO) 含量大部分遠低於 10%，所以故亦屬低鈣飛灰。研究發現第一次採樣飛灰(L01~L13)礦物組成 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Other 平均含量分別為 39.48%、23.67%、6.42%、4.52%、3.18%及 22.72%；第二次採樣飛灰(F01~F17)之礦物組成 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Other 平均含量分別為 42.12%、20.26%、7.80%、14.21%、1.44%及 14.17%。

表 1 煤灰物理、化學特性分析結果

分析項目	L01~L13 飛灰中之礦物組成(%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Other
最小值	12.72	14.60	2.99	0.95	0.67	5.06
最大值	55.89	29.73	15.80	13.47	14.55	39.67
平均值	39.48	23.67	6.42	4.52	3.18	22.72
析項目	F01~F17 飛灰中之礦物組成(%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Other
最小值	20.23	9.52	2.73	1.15	0.51	6.6
最大值	60.69	40.54	12.51	37.44	2.67	21.91
平均值	42.12	20.26	7.80	14.21	1.44	14.17
分析項目	L01~L13 飛灰之物理特性					
	CEC meq/100g	碳含量 %	BET m ² /g			
最小值	0.285	0.109	9.012			
最大值	0.625	0.281	38.689			

平均值	0.456	0.166	19.558
分析項目	F01~F17 飛灰之物理特性		
	CEC meq/100g	碳含量 %	BET m ² /g
最小值	0.023	0.084	0.534
最大值	0.639	0.169	57.627
平均值	0.150	0.132	10.943

4.2 檢量線測定結果

腐植酸，苯胺，2,4 二硝基酚分別利用波長 254nm、280nm、及 260nm 測定三種物質於不同 pH 條件下之濃度與吸光值之關係，發現除苯胺於 pH=2 之條件外，其餘 R² 介於 0.9651~0.999 (如表 2)，顯示吸附質濃度與吸光值呈線性關係。

表 2 有機污染物檢量線複相關係數 R²

	腐植酸	苯胺	2,4 二硝基酚
pH	R ²	R ²	R ²
2	0.9993	0.8301	0.9999
3	0.9999	0.9893	0.9999
4	0.9987	0.9659	0.9996
6	0.9987	0.9987	0.9999
8	0.9907	0.9981	0.9999
10	0.9998	0.9999	0.9999
12	0.9998	0.9999	0.9999

4.3 不同礦物組成吸附恆溫吸附試驗

4.3.1 吸附腐植酸反應平衡時間

如圖 1~2 所示，於飛灰添加量 1g/100mL、腐植酸起始濃度 50mg/L 及 pH=3 條件下，不同礦物組成飛灰吸附腐植酸過程中，發現殘留液中腐植酸濃度隨反應時間之增加而降低，且第一次採樣飛灰約在 30 分鐘即可反應平衡；吸附三小時後，腐植酸之去除率介於 66.87~84.67% 之間，其去除率平均值為 77.73%。第二次採樣飛灰對腐植酸之去除率則為 11.96%~94.49%，平均值為 74.84%。另外，發現第一次及第二次採樣飛灰在酸性條件下(pH=3)平均單位吸附量分別為 45.03(mg/g-ash) 及 41.71(mg/g-ash)，略高於不控制 pH 值之吸附量 36.04 (mg/g-ash) 及 33.97 (mg/g-ash)。

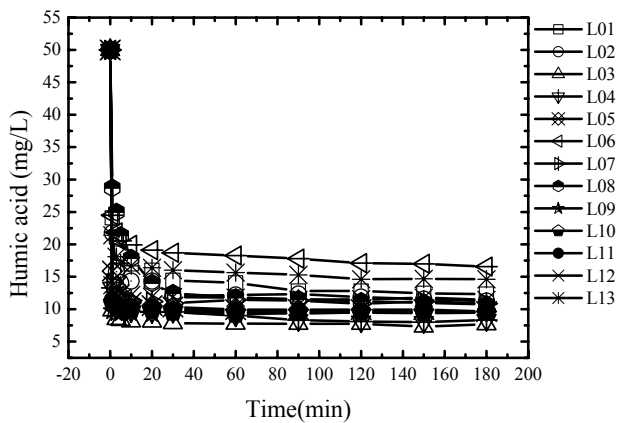


圖 1 第一次採樣不同礦物組成飛灰吸附腐植酸吸附時間與腐植酸殘餘濃度之關係

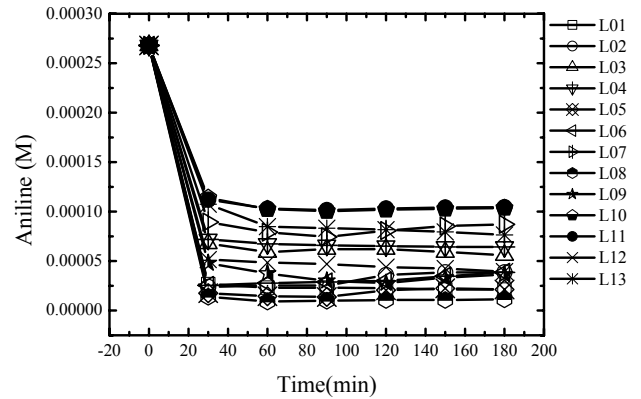


圖 3 第一次採樣採樣不同礦物組成飛灰吸附苯胺吸附時間與苯胺殘餘濃度之關係

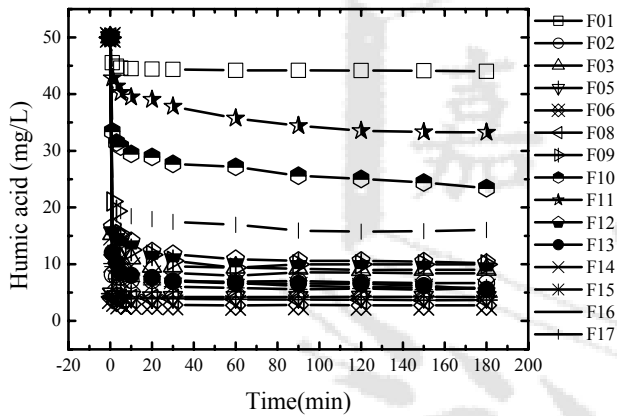


圖 2 第二次採樣不同礦物組成飛灰吸附腐植酸吸附時間與腐植酸殘餘濃度之關係

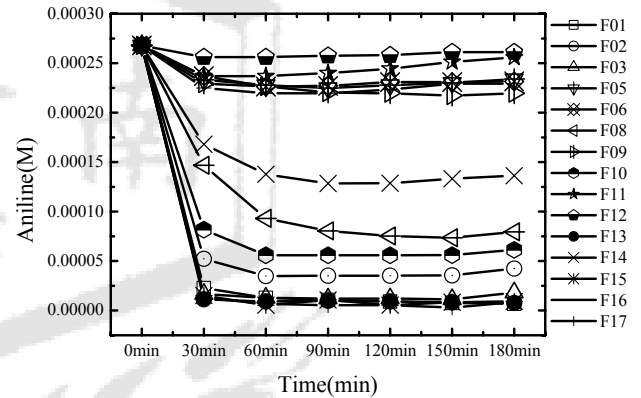


圖 4 第二次採樣採樣不同礦物組成飛灰吸附苯胺吸附時間與苯胺殘餘濃度之關係

4.3.2 吸附苯胺反應平衡時間

如圖 3~4 所示，於飛灰添加量 1g/100mL、苯胺起始濃度 $2.68 \times 10^{-4} \text{M}$ 、溫度 25°C 及 $\text{pH}=3$ 條件下，發現不同礦物組成飛灰吸附苯胺過程，溶液中殘留苯胺濃度隨時間增加而降低，且第一次採樣飛灰約在 30 分鐘即可達平衡，吸附三小時後苯胺之去除率介於 61.02~92.09%之間，平均值為 80.10%；而第二次採樣飛灰對苯胺之去除率為 2.55%~97.47%，平均值為 55.20%。此外，第一次採樣飛灰在酸性條件下 ($\text{pH}=3$) 平均單位吸附量為 $2.15 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ ，略高於不控制 pH 值吸附量之 $1.41 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 。

4.3.3 吸附 2,4-二硝基酚反應平衡時間

如圖 5~6 所示，於飛灰添加量 1g/100mL、2,4-二硝基酚起始濃度 $2.68 \times 10^{-4} \text{M}$ 、溫度 25°C $\text{pH}=3$ 條件下，不同礦物組成飛灰吸附 2,4-二硝基酚後，溶液中殘留之 2,4 二硝基酚濃度隨時間增加而降低；且第一次採樣飛灰約在 30 分鐘即達反應平衡。吸附三小時後，整體去除率介於 1.77~54.20%之間；在第二次採樣飛灰對 2,4-二硝基酚之去除率為 5.44%~56.49%，平均值為 25.18%。此外，第一次採樣飛灰在酸性條件下 ($\text{pH}=3$) 平均單位吸附量，較不控制 pH 值吸附量為高。

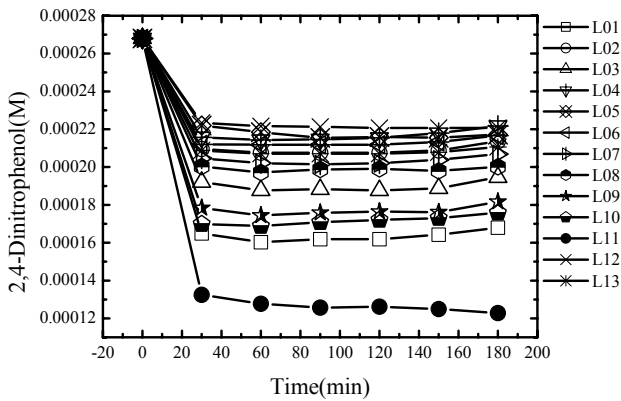


圖 5 第一次採樣採樣不同礦物組成飛灰吸附 2,4-二硝基酚吸附時間與 2,4-二硝基酚殘餘濃度之關係

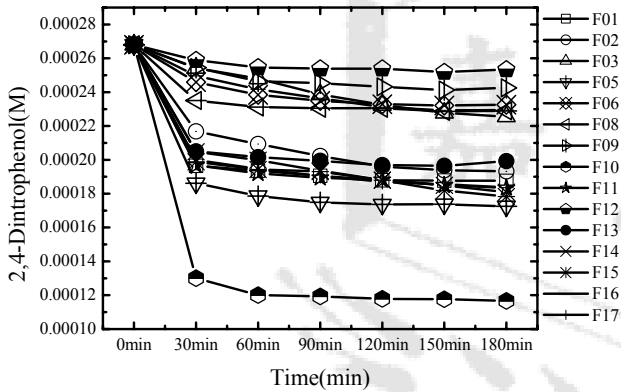


圖 6 第二次採樣採樣不同礦物組成飛灰吸附 2,4-二硝基酚吸附時間與 2,4-二硝基酚殘餘濃度之關係

4.4 應用多元線性迴歸方程式建立飛灰對水中有機物之單位吸附量與金屬氧化物之關係預測模式

本研究利用多元線性迴歸模式之統計方法推導飛灰中礦物組成含量與其對有機污染物之單位吸附量之間的關係式，模式中應變數為燃煤飛灰脫碳後對水中有機污染量，自變數則為飛灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等礦物的組成含量。研究結果顯示腐植酸、2,4-二硝基酚、苯胺等三種有機污染物恆溫吸附實驗結果經迴歸分析可發現其中以 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 及 Other 等項相關係數較高，藉多元線性迴歸之向前法選取方式進行參數篩選，並檢驗其物理意義是否符合，並配合各項統計檢定，如 R-square (複判定係數)、F-test (模式適合度檢定) t、t-test (係

數檢定) 及坦賓-華生 Durbin-Watson 殘差檢定等，模式必須需過各項統計檢定之後，迴歸方程式始被接受。

研究結果如表 6~表 8，發現 Fe_2O_3 及 SiO_2 對吸附水中腐植酸之影響最顯著，藉多元線性迴歸所建立之以礦物組成預測單位腐植酸之吸附量模式為 $Y(\text{mg-Humic acid/g-fly ash}) = 1.222 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.462 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ，其複判定係數 $R^2 = 0.949$ ；以礦物組成預測苯胺之單位吸附量模式為 $Y(\text{mg-Aniline/g-fly ash}) = 4.248 \times 10^{-6} \times \text{SiO}_2$ ，其複判定係數 $R^2 = 0.830$ ；以礦物組成預測單位 2,4-二硝基酚之單位吸附量模式為 $Y(\text{mg 2,4-Dinitrophenol/g-fly ash}) = 4.320 \times 10^{-6} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.042 \times 10^{-6} \times \text{Other}$ ，其複判定係數 $R^2 = 0.848$ 。

五 結論

1. 由吸附反應平衡時間實驗結果顯示，以飛灰吸附水中有機污染物之反應非常迅速，約 30 分鐘反應即達到平衡。但是礦物組成對腐植酸、苯胺及 2,4 二硝基酚有不同的吸附能力。
2. 飛灰中不同礦物組成將影響其對水中有機物吸附能力其中以氧化鐵、氧化矽及氧化鋁之含量對吸附水中有機物之影響最顯著。
3. Fe_2O_3 及 SiO_2 對吸附水中腐植酸之吸附最顯著，預測單位腐植酸之吸附量模式為 $Y = 1.222 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.462 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ，其複判定係數 $R^2 = 0.949$ ；苯胺單位吸附量模式為 $Y = 4.248 \times 10^{-6} \times \text{SiO}_2$ ，其複判定係數 $R^2 = 0.830$ ；2,4 二硝基酚單位吸附實驗 $Y = 4.320 \times 10^{-6} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.042 \times 10^{-6} \times \text{Other}$ ，其複判定係數 $R^2 = 0.848$ ；本研究所建立之預測模式可提供做為選擇燃煤飛灰作為水中有機物屬吸附劑之參考。

表 6 不同礦物組成飛灰對水中有機物單位吸附量與其礦物組成之相關係數

自變數	氧化矽	氧化鋁	氧化鐵	氧化鈣	氧化鎂	其它項
腐植酸 單位吸附量	0.916	0.933	0.925	0.735	0.585	0.879
苯胺 單位吸附量	0.911	0.883	0.765	0.462	0.504	0.864
2,4 二硝基酚 單位吸附量	0.865	0.836	0.850	0.630	0.666	0.873

表 7 多元線性迴歸預測公式

預測模式 應變數	公式
腐植酸 單位吸附量	$Y=2.444 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.952 \times \text{Al}_2\text{O}_3$
苯胺單位吸附量	$Y=4.248 \times 10^{-6} \times \text{SiO}_2$
2,4 二硝基酚 單位吸附量	$Y=4.320 \times 10^{-6} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.042 \times 10^{-6} \times \text{Other}$

表 8 相關係數檢定結果

檢定項目 應變數	選入 變數	複判斷 係數 R ²	Durbin- Watson 殘差 檢定	變異數 分析 顯著性	係數 分析 顯著性
腐植酸 單位吸附量	氧化鋁 氧化鐵	0.949	1.296	0.000	0.000
苯胺單位吸附量	氧化矽 氧化鋁	0.830	2.214	0.00	0.000
2,4 二硝基酚 單位吸附量	氧化鐵 其他	0.848	1.952	0.000	0.000

六 參考文獻

1. 台灣電力公司，網址 http://www.taipower.com.tw/home_2.htm
2. Ugurlu., B.Salman., “Phosphorus Removal by Fly Ash”, Environment International, Vol.24, No.8, pp.911~918, 1998.
3. Satendra Kumar., S.N.Upadhyay., Y.D.Upadhyay., “Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Crystallization Using Coal Fly Ash”, Chem. Tech. Biotechnol, 37, pp.281~290, 1987.
4. Sell, N.J.Sell, Norman J.C.Norman and Vandembasch, M.B.(1994)Removing Color and Chlorinated Ouhanics from pulp Mill Bleach Plant Effluent By Use Of Fly ash,Resourec,Consvration and Recycling, 10, 279-299
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. 林健榮，“燃煤飛灰去除水中污染物之行為”，國立成功大學環境工程學系博士論文，2001。
7. 王怡敦，“礦物組成對燃煤飛灰去除水中”銅銅離子之影響”，嘉南藥理科技大