

# 燃煤火力發電廠飛灰池廢水特性 與利用金屬氧化物處理之可行性

駱 尚 廉\*

## 摘要

因煤炭中含有砷、矽、硼及鉻等物質，因此燃煤火力發電廠飛灰池廢水中亦含有此類無機微量元素，由於其濃度不高，若與國內放流水標準比較之，常被忽視而未採取適宜之處理步驟，但其含量濃度仍明顯地較一般水體高出很多，而一般常用之化學沉降法亦無法在此濃度範圍產生功效。金屬氧化物造成之氧化物／水界面已被證實為水體及土壤中控制微量金屬最重要的無機礦物質相，此導源於這類氧化物具非常大的比表面積，存在於自然界水體與土壤中之量豐，而許多研究結果亦顯示金屬氧化物對水中微量金屬離子之吸附／共沉功效甚佳，本文將比較國內外燃煤火力發電廠飛灰池廢水特性與利用金屬氧化物處理飛灰池廢水之技術與經濟可行性。

## 一、前 言

燃煤火力發電廠依煤源之不同，煤炭之灰份約為15~25%，產灰量相當龐大，以臺電民國73年之統計資料<sup>(1)</sup>為例，興達、大林、深澳、林口及南部五座燃煤電廠年產灰總量已達900,000噸/年，而預估民國78年更將達2,500,000噸/年<sup>(2)</sup>以上。燃煤火力發電廠之燃煤鍋爐因採微粉煤燃燒方式，煤炭先經研磨成細粉再噴入鍋爐內，以1,200°C以上之高溫燃燒，此時在鍋爐底部可收集到鍋渣，鍋渣經壓碎後再以海水沖出，俗稱「底灰」；另外，隨燃燒廢氣而至煙道之微細灰粒，可以機械除塵或靜電集塵方式收集之，即稱為「飛灰」，一般而言，底灰約佔全部煤灰之1/5，而飛灰則佔約4/5。以一般發電容量600MW的燃煤電廠為例，每日產生之煤灰將達1,000噸/日（視煤炭之灰份含量而異），而飛灰約有800噸/日，餘200噸/日為底灰。

飛灰的顆粒微細，粒徑在0.005~0.2mm之間，能通過No. 325篩目的約佔80%以上；底灰粒徑在0.1~20.0mm之間，兩者之化學成分以氧化矽、氧化鋁及氧化鐵為主，並含少量其他各種金屬氧化物和Mn、B、Zn、Se、V、Pb、Ni、Cu、Cr、As及Cd等微量元素<sup>(3)(4)</sup>，煤灰可供水泥、混凝土、骨材、建材及各類土木工程上應用，但國內目前利用率低

\* 國立臺灣大學環境工程學研究所副教授

於10%，而絕大部份煤灰採行拋棄處理<sup>(1)(3)</sup>，例如興達電廠產生之底灰以海水沖放到海邊灰塘內，飛灰則於高雄燕巢鄉之低窪地作陸上填埋，大林電廠則將煤灰拋棄於外海。

飛灰池廢水所含無機微量元素濃度不高，若與國內放流水標準比較之，常被忽視而未採取適宜之處理步驟，但其含量濃度仍明顯地較一般水體環境之背景濃度高出很多，故仍應加以處理除去之後再排放。本文將比較國內外燃煤火力發電廠飛灰池廢水之特性處理方法，由於微量金屬濃度之含量低，利用金屬氧化物吸附處理飛灰池廢水之技術與經濟可行性將為探討之對象與重點。

## 二、飛灰池廢水特性

飛灰之主要化學成分包括： $\text{SiO}_2$ （約 60%）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （約 20%）、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （3~10%）及  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  及  $\text{Na}_2\text{O}$  等氧化物（共約 3~8%），而  $\text{Ti}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{P}$  及  $\text{C}$  亦為其重要成份（含量各約 0.1~1.8%），微量元素中以  $\text{B}$  (280~860 mg/kg)、 $\text{Mn}$  (483~766 mg/kg)、 $\text{Zn}$  (80~413 mg/kg)、 $\text{Cr}$  (83~156 mg/kg)、 $\text{Ni}$  (47~166 mg/kg) 及  $\text{Cu}$  (27~144 mg/kg) 含量較高，其次依序為  $\text{Se}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cd}$  等<sup>(3)</sup>。

排灰廢水之質與量依下列各因素而定：燃煤來源、發電容量、煤灰中之燃煤含量、燃燒形式、燃燒室設計、飛灰與底灰產量比例、空氣污染控制、除塵設備之型式與效率、排灰水使用量及供存放或處理用之土地大小等。表 1 所示為美國五燃煤電廠飛灰池廢水主要及次要成份<sup>(5)</sup>統計，包括總濃度與溶解性濃度，美國三燃煤電廠飛灰利用脫離子水 (1:10) 溶出量<sup>(4)</sup>及興達電廠飛灰以美國 EPA 之 EP 試驗溶出之濃度<sup>(6)</sup>。雖然表 1 所列主要及次要成份與一般所關心之毒性問題無直接關連性，但因其所含若干頗高濃度之項目（例如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等），除降低水之品質外，亦將對微量元素存在之性質產生影響，而各項離子濃度所造廢水之離子強度 (I) 則在 4.2~22.6 mM 間<sup>(5)</sup>，此外，該廢水偏向鹼性，pH 甚有達 10.6 或 12.4 者。

表 2 所示為一般關心之溶解性微量元素濃度，所列為總溶解濃度，並未詳列微量元素之化學型式或種類(Speciation)，例如  $\text{As}$ 、 $\text{Cr}$  及  $\text{Se}$  各有數種氧化型態，故將有不同之種類存在於飛灰池廢水中，例如  $\text{Se}$  (IV) 約 67~83%， $\text{Se}$  (VI) 約 17~33%<sup>(7)</sup>，而各種類之性質與作用亦不同。美國五燃煤電廠飛灰池廢水中微量元素以  $\text{B}$  含量最高，達 540~3,800  $\mu\text{g/l}$ ，平均 1880  $\mu\text{g/l}$ ，比一般自然水體中之含量 70~1,000  $\mu\text{g/l}$  (表 3) 要高，亦超出我國現有之放流水標準 1,000  $\mu\text{g/l}$ ，可惜，我國若干文獻資料並沒有分析  $\text{B}$  之含量或溶出量。

其次， $\text{Ni}$ 、 $\text{Se}$  及  $\text{As}$  之平均濃度亦都超過 60  $\mu\text{g/l}$ ，國內深澳電廠飛灰於海水中 (1:3)  $\text{Ni}$  之溶出量亦達 121.5  $\mu\text{g/l}$ <sup>(8)</sup>，雖都比現行放流水標準 1,000  $\mu\text{g/l}$  為低，亦較美、加海洋放流標準<sup>(9)(10)</sup> (表 3) 為低，但比一般自然水體中  $\text{Ni}$  之含量 10  $\mu\text{g/l}$  仍要高出許多。美國三燃煤電廠飛灰於脫離子水中 (1:10)  $\text{Se}$  之溶出量亦高達 390~511  $\mu\text{g/l}$ ，國內則完全沒有分析  $\text{Se}$  之含量或溶出量，與表 3 比較，雖可於放流水標準，但比美國淡水或海域水體標準及自然水體中之含量均要高出。 $\text{As}$  之濃度在興達底灰塘廢水並不低 (2.4  $\mu\text{g/l}$ )<sup>(8)</sup>，但 1:10 之脫離子水亦溶出達 57  $\mu\text{g/l}$ ，飛灰池廢水達 5~140  $\mu\text{g/l}$ ，比美國放流水標準 500  $\mu\text{g/l}$

表 1 飛灰池廢水之主要及次要成份<sup>a</sup>

項 目	美國五燃煤電廠飛灰池廢水			美國三燃煤電廠飛灰之溶出量			興達電廠飛 灰E P試驗 溶出量
	Total 範 圍	平均值	Dissolved 範 圍	平均值	範 圍	平均值	
Ca	31~170	92	26~170	90	34.6~262	132	166
Mg	0.05~26	15	0.01~23	13	0.1~14.5	5.1	34
Na	11~240	100	- b	-	5.3~9.3	7.9	-
K	4.8~22	12	-	-	1.4~16.2	10.9	-
SO <sub>4</sub> (asSO <sub>4</sub> )	151~860	372	163~860	365	-	-	-
F	0.3~1.4	0.8	0.4~1.2	0.7	-	-	-
Cl	3.5~296	72	-	-	1.9~3.1	2.5	-
Total-Alk. (as CaDO <sub>3</sub> )	26~120	75	26~112	69	22.8~878	325	-
HCO <sub>3</sub> -Alk (asCaCO <sub>3</sub> )	30~82	62	26~85	55	-	-	-
NH <sub>3</sub> -N(asN)	0.03~0.12	0.08	-	-	-	-	-
Total-N(asN)	0.05~2.8	1.42	0.01~0.77	0.39	-	-	-
COD	5~44	17	5~16	11	-	-	-
TOC	3~6	4.5	3~6	4.5	-	-	-
Total-P (asP)	0.01~0.16	0.08	0.01~0.10	0.06	-	-	-
Si(asSiO <sub>2</sub> )	4.7~22	9.2	2.5~21	8.2	-	-	-
DS	-	-	293~1,320	743	-	-	-
SS	0.8~20	5.9	-	-	-	-	-
pH	7.3~10.6	8.8	-	-	8.9~12.4	10.9	-
Al	-	-	-	-	-	-	7.2
Fe	-	-	-	-	-	-	0.17
文獻出處	(5)	(5)	(5)	(5)	(4)	(4)	(6)

a.除pH外，單位均為mg/l

b.未進行分析

c.飛灰100g置於1l脫離子水中，振盪4天，再靜置沉澱2天，取上澄液分析<sup>(4)</sup>

表 2 飛灰池廢水之溶解性微量元素濃度<sup>a</sup>

項目	美國五燃煤電廠飛 灰池廢水		美國三燃煤電廠飛 灰之溶出量 c		興達電 廠飛灰 E P 試 驗溶出 量	興達底灰 塘廢水	國內飛灰在 純水中之溶 出量 e		國內飛灰在 海水中之溶 出量 f	
	範 圍	平均值	範 圍	平均值			深澳	興達	深澳	興達
Sb	10~34	14.4	-b	-	-	-	-	-	-	-
As	55~140	60	0.1~57	35.4	-	2.4	-	-	-	-
Be	<0.2	<0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
B	540~3,800	1,880	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.07~0.36	0.19	nd~0.24	0.08	12	0.21	0.04	-	17.3	1.7
Cr	1.8~92.1	40.9	119~512	287	70	12.1	46.2	2,947	762.6	2,228
Cu	0.38~15.8	5.76	0.4~4.6	2.2	100	0.9~2.5	0	2.3	2.3	4.7
Pb	0.5~9.6	3.5	nd <sup>d</sup>	nd	400	1.4~2.5	4.0	12.1	0.3	1.0
Ni	40.4~109.7	65.3	2~5	3.7	-	0.5~2.5	7.0	6.5	121.5	9.6
Se	24.1~175	61.8	390~511	450	-	-	-	-	-	-
Tl	1.9~9.0	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-
V	4.5~63	18.7	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	4.5~23.2	10.9	2.0~2,870	970	160	6.0~15.3	0.7	0	44.0	132.5
文獻出處	(5)	(5)	(4)	(4)	(6)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)

a.單位均為 $\mu\text{g}/\ell$ 

b.未進行分析

c.飛灰 100g 置於 1L 脫離子水中，振盪 4 天，再靜置沉澱 2 天，取上澄分析<sup>(4)</sup>

d.not detectable

e.200g 飛灰置於 600mL 脫離子水中，以磁攪拌子攪拌八星期，每二星期更換脫離子水一次<sup>(5)</sup>f.同 e 法，但改用天然海水為溶液<sup>(5)</sup>表 3 自然水體中之含量、若干水質標準與放流水標準<sup>a</sup>

項目	自然水體 中之含量	加州海洋放流標準		加拿大英 屬哥倫比 亞海洋放 流標準	我國甲～ 丁類河川 湖澤庫之 水質標準	我國甲～ 丙類海城 水體標準	國我放流 水標準
		50%間時	10%時間				
Sb	-b	-	-	-	-	-	-
As	0~1,000	10	20	50	50	50	500
Be	0.001~1	-	-	-	-	-	-
B	70~1,000	-	-	-	-	-	1,000
Cd	ND~10	20	30	5	10	10	100
Cr	0.43~5.8	5	10	100	50	50	2,000
Ca	10	200	300	200	30	20	3,000
Pb	1~10	100	200	50	100	100	1,000
Ni	10	100	200	300	-	-	1,000
Se	0.2	-	-	-	50	50	500
Tl	-	-	-	-	-	-	-
V	<70	-	-	-	-	-	-
Zn	10	300	500	500	500	-	5,000
Hg	ND <10	1	2	0.6	2	2	5
文獻出處	(8)	(9)	(9)	(10)	(11)	(11)	(12)

a.單位均為 $\mu\text{g}/\ell$ 

b.未有資料或未定標準

要低，但仍超過我國淡水或海域水體標準及美、加海洋放流之標準。

Cr 為相當特殊的一項，各飛灰池廢水與底灰塘廢水濃度在  $1.8 \sim 92.1 \mu\text{g/l}$ ，平均約  $40 \mu\text{g/l}$ ，但美國與我國飛灰 Cr 之各種溶出試驗或 EP 試驗之溶出濃度都相高，甚至達  $2,947 \mu\text{g/l}$ ，而其濃度視各地飛灰性質與所採試驗方法而異，與表 3 比較，除有可能超出我國放流水標準之  $2,000 \mu\text{g/l}$  外，比各水體標準、海洋放流標準或自然水體中之含量 ( $0.43 \sim 5.8 \mu\text{g/l}$ ) 要高出很多。

Zn、Pb 與 Cu 之情況類似，在飛灰池或底灰塘之廢水濃度遠低於我國放流水標準，也與自然水體中之含量接近，但在進行溶出試驗或 EP 試驗時，溶出濃度常有偏高之現象，例如美國三燃煤電廠飛灰在脫離子水 (1:10) 之 Zn 溶出濃度曾高達  $2,870 \mu\text{g/l}$ ；Pb 在興達飛灰 EP 試驗之溶出量亦曾達  $400 \mu\text{g/l}$ ，Cu 亦溶出  $100 \mu\text{g/l}$ ，雖仍低於我國放流水標準，但也超過我國所有水體之標準限值，唯其他溶出試驗並未顯示 Pb 與 Cu 之高溶出濃度之結果，故這兩項應做進一步查證。

Cd 在飛灰池或底灰塘廢水中之濃度亦很低，與表 3 對照，應無問題；但 Cd 為土壤污染或其他水體中相當被關切之污染物，故表 3 中，我國水體標準幾以自然水體中之含量作為限值，而加拿大海洋放流更嚴至  $5 \mu\text{g/l}$ ，查證表 2 中，興達電廠飛灰之 EP 試驗與深澳電廠飛灰於海水中 (1:3) 之溶出量均超過  $10 \mu\text{g/l}$ ，仍應重視之。Hg 也是特別被關切的一項，表 3 中所列舉標準都非常嚴格，但相關文獻均未分析此項，宜再補充之。

綜合以上之討論，表 4 列出飛灰池廢水或溶出量可能超過限價、標準或自然水體之項目，其中 B 與 Cr 將超過我國放流水標準，而其他微量元素含量雖低於放流水標準，但大部份較我國河川湖潭庫或海域水體標準，或自然水體含量為高，故仍應作適當之處理以確保對環境不致造成不良之影響。

表 4 飛灰池廢水或溶出量可能超過限價、標準或自然水體之項目

項 目	我國放流水標準	我國甲~丁類 河川湖潭庫之水質標準	我國甲~丙類 海域水體標準	自然水體 之含 量
B	X	— <sup>a</sup>	—	X
Ni	O	—	—	X
Se	O	X	X	X
As	O	X	X	b
Cr	X	X	X	X
Zn	O	X	—	X
Pb	O	? <sup>c</sup>	?	?
Cu	O	?	?	?
Cd	O	X	X	X

a.沒有此項標準

b.自然水體中之含量範圍甚廣，從 0 至  $1000 \mu\text{g/l}$

c.有可能超過標準，但分析資料有限，尚待進一步查證。

### 三、利用金屬氧化物處理之可行性

由於各種化學沉降法處理後之殘餘金屬濃度常在  $200 \sim 1,000 \mu\text{g/l}$  間<sup>(18)-(15)</sup>，故無法利用化學混凝沉降法於飛灰池廢水之低濃度範圍。因金屬氧化物造成之氧化物 / 水界面已被證實為水體及土壤中控制微量金屬離子濃度量重要的無機礦物質相，此導源於這類氧化物具非常大的比表面積，而且存在於自然界水體與土壤中之量豐<sup>(16)-(18)</sup>，經衆多研究人力、財力長期之投入研究，終能從早期探討重金屬於自然水體中吸附在金屬氧化物之氧化物 / 水界面現象之成果，逐漸推展到低濃度重金屬廢水之處理。

解釋氧化物 / 水界面吸附陰、陽離子及其影響因素之模式相當多<sup>(19)(20)</sup>，其中以美國史丹福大學逐步發展出的三層模式 (Triple-Layer Model, TLM) 為最成功解釋此類氧化物 / 水界面性質者<sup>(21)-(38)</sup>，其為表面複合模式 (Surface Complexation Model) 之一<sup>(19)</sup>，因其能兼顧被吸附物化學種類，吸附劑物理化學特性，及吸附反應化學計量，故為一適用範圍廣且佳之模式，亦被稱之為史丹福吸附通式模式 (Stanford General Model for Adsorption, 或 SGMA)。

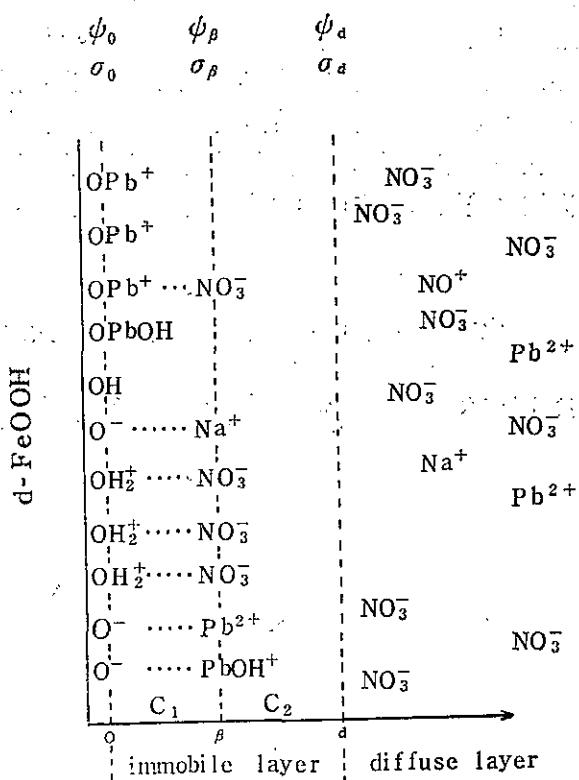
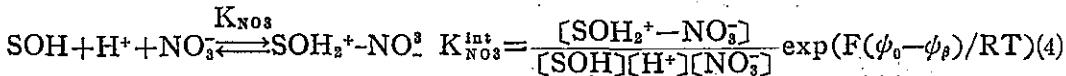
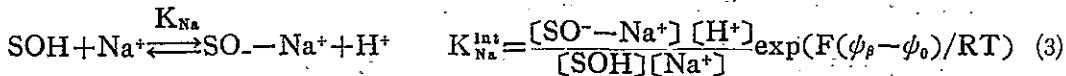
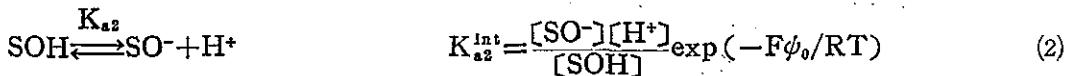
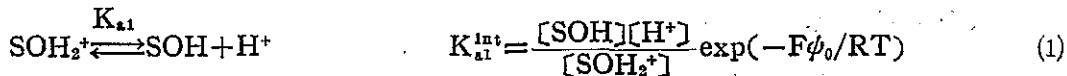


圖 1 Hayes 及 Leckie 最新 TLM 示意圖<sup>(38)(35)</sup>

圖 1 所示為 Hayes 及 Leckie<sup>(34)(35)</sup>最新提出的 TLM 示意圖，考慮及計算  $0$ 、 $\beta$  及  $d$  三個平面上的電荷 (charge) 與電位 (Potential)，界面上之電荷導源於帶電荷之溶質吸附

於氧化物表面之表面複合反應，電荷量之大小與符號依吸附離子於該平面上之濃度與離子電荷而定，而該平面上之濃度與電荷則依化學反應常數與反應化學計量而定。氧化物表面之吸附位置可視為兩性性質，並可依表面氫氧基之質子解離反應 (protolysis reactions) 模擬之，而溶液中背景之電解質離子（例如  $\text{Na}^+$  及  $\text{NO}_3^-$ ）則假定可與表面帶質子或脫質子之氫氧基位置成離子對 (ion-pairs) <sup>(22)</sup>，故各反應可以表示成：



式中， $K_{a1}^{int}$  及  $K_{a2}^{int}$  為金屬氧化物之酸度常數 (acidity constants)， $K_{Na}^{int}$  及  $K_{\text{NO}_3}^{int}$  為  $\text{Na}^+$  及  $\text{NO}_3^-$  之束縛常數 (binding constant)， $\phi_0$ ， $\phi_\beta$  及  $\phi_d$  分別表示 0， $\beta$  及  $d$  三個平面上之電位， $F$  為 Faraday 常數。而由各平面之電荷平衡式可得：

$$\sigma_0 = 10^6 F ([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- - \text{Na}^+]) / A \quad (5)$$

$$\sigma_\beta = 10^6 F ([\text{SO}^- - \text{Na}^+] - [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-]) / A \quad (6)$$

式中， $A$  為懸浮液中之金屬氧化物表面積 ( $\text{cm}^2/\ell$ )， $\sigma_0$ 、 $\sigma_\beta$  及  $\sigma_d$  分別為 0， $\beta$  及  $d$  平面之表面電荷密度 ( $\mu\text{coulombs}/\text{cm}^2$ )。由電中性條件：

$$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \quad (7)$$

而擴散層平面之荷電 ( $\sigma_d$ )，依 Gouy-Chapman-Stern-Grahame 原理，對 1 : 1 且濃度為  $C_s$  之電解質可由下式求得：

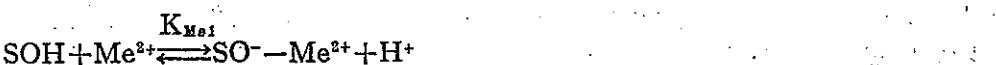
$$\sigma_d = -11.74 C_s^{1/2} \sinh\left(\frac{Ze\phi_d}{2kT}\right) \quad (8)$$

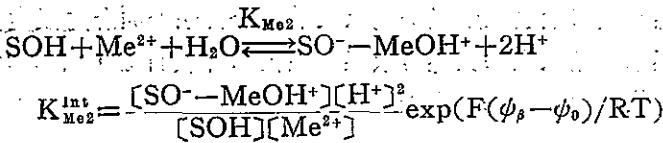
式中， $e$  為基本電荷， $z$  為電解質電荷大小， $k$  為 Boltzmann 常數。而電荷密度與電位之關係可依兩平行板電容器串聯之原理，表成：

$$\sigma_0 = C_1 (\phi_0 - \phi_\beta) \quad (9)$$

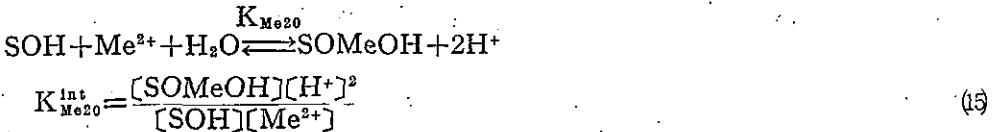
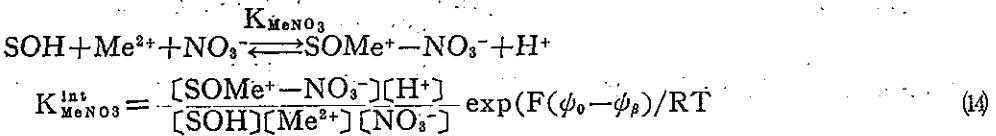
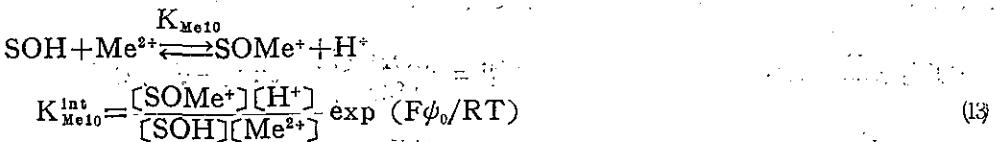
$$-\sigma_d = C_2 (\phi_\beta - \phi_0) \quad (10)$$

若水溶液中有金屬陽離子或陰離子，Hayes<sup>(37)</sup> 假定其可吸附於 0 或  $\beta$  平面（如圖 1）對二價金屬陽子在外層（ $\beta$  平面）表面反應包括：





在內層 (0 平面) 表面反應包括：



此時 0 及  $\beta$  平面之表面電荷密度為：

$$\sigma_0 = 10^6 F ([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] + [\text{SOMe}^+] + [\text{SOMe}^+ - \text{NO}_3^-] - [\text{SO}^-] \\ - [\text{SO}^- - \text{Na}^+] - [\text{SO}^- - \text{Me}^{2+}] - [\text{SO}^- - \text{MeOH}^+]) / A \quad (16)$$

$$\sigma_\beta = 10^6 F ([\text{SO}^- - \text{Na}^+] + 2[\text{SO}^- - \text{Me}^{2+}] + [\text{SO}^- - \text{MeOH}^+] - [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] \\ - [\text{SOMe}^+ - \text{NO}_3^-]) / A \quad (17)$$

而總表面吸附位置可以表為：

$$N_s = 10^6 F ([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SOH}_2^+ - \text{NO}_3^-] + [\text{SO}^- - \text{Na}^+] \\ + [\text{SO}^- - \text{Me}^{2+}] + [\text{SO}^- - \text{MeOH}^+] + [\text{SOMe}^+] + [\text{SOMe}^+ - \text{NO}_3^-]) / A \quad (18)$$

若  $N_s$ 、 $C_1$ 、 $C_2$  及有關之反應常數經實驗求得或選擇，則可藉由 S GMA 電腦程式求出最能吻合實驗資料之各參數值<sup>(38)(39)</sup>。由於氧化物/水界面吸附陰、陽離子之效率視氧化物種類，pH 值，吸附劑濃度、競爭吸附質 (competing adsorbates)、離子強度及配合基等因素影響<sup>(4)-(26)-(30)</sup>，因此考慮利用金屬氧化物處理飛灰池廢水之可行性亦應包括這些重要因素之考慮。表 5 為一般常用金屬氧化物之性質比較，所列各重要性質均為研究者在所實驗之背景電解質與離子強度下所求得者，不同背景下，加上所用吸附劑之是否經「前處理」以洗淨之，所得結果會有一範圍差距，而各重要參數之實驗或求得方法亦在許多文獻已有討論<sup>(19)-(21)-(24)-(37)-(40)</sup>，本處不予贅述。

由過去許多實驗結果顯示，氧化物 / 水界面之吸附效果會從某一 pH 值吸附率為 0，升至另一 pH 值時吸附率幾達 100%，而且此影響吸附率之 pH 變化範圍「頗窄」，故一般常稱之為「pH-吸附邊緣」 (The pH-adsorption edge)，圖 2 為一典型之陽離子 pH- 吸附邊緣示意圖，由於 pH- 吸附邊緣曲線依吸附劑量濃度而定，故處理效率也受所加氧化物固體濃度而定<sup>(4)(5)</sup>。Hayes<sup>(37)</sup>並將金屬離子之第一水解常數 (first hydrolysis constant)

表5 金屬氧化物吸附劑之性質

項目 ↓	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	am-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-FeOOH}$	am-Fe(OH) <sub>3</sub>	$\delta\text{-MnO}_2$	am-SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> Anatase	TiO <sub>2</sub> Rutile
比表面積 Asp (m <sup>2</sup> /g)	117~129	118.9	18~35	32~51.8	182~600	74	170~180	125	19.8~43
N <sub>s</sub> (sites/nm <sup>2</sup> )	6.3~9.1	8	55~22	2.56~16.8	11	320	4.5~5	12.2	12~13
pHPzc	8.5	8.8	8.5	7.5~7.9	8.0	1.5	2.0~4.0	5.9	5.8~5.9
Temp.(°C)	25	25	20	20~25	25	25	20	25	25
Log(K <sub>Me1</sub> <sup>int</sup> )	-5.2~-5.7	-6.60	-6.7	-4.2~-5.8	-5.1~-5.4	--	--	-3.2	-2.6~-2.8
log(K <sub>Me2</sub> <sup>int</sup> )	-11.5~-11.8	-11.10	-10.3	-9.5~-11.1	-10.3~-10.7	-4.2	-6.4~7.2	-8.7	-9.0~-9.1
C <sup>i</sup> ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	100~120	110	90	110~140	125~140	ND	125	250	100~250
Salt	NaCl	NaCl	KCl	KNO <sub>3</sub> , NaCl	NaNO <sub>3</sub>	NaCl	KCl, NaCl	NaCl, NaClO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , LiNO <sub>3</sub>	
I(M)	0.001~0.1	0.001~0.1	0.001~1.0	0.001~0.7	0.001~0.1	0.015~1.0	0.001~4	0.001~0.1	0.001~1.0
log(K <sub>cat</sub> <sup>int</sup> )	-9.2	-9.75	-9.5	-8.4~9.6	-8.3~-9.0	-3.3	-6.7~-7.1	-7.1	-7.1~-7.2
log(K <sub>an</sub> <sup>int</sup> )	7.9	8.09	7.5	5.5~7.7	6.9~7.5	--	--	4.6	4.0~4.5
文獻出處	(40)	(41)	(25)	(21)~(25)	(21)	(42)	(25),(39)	(25)	(25)

## CATION ADSORPTION

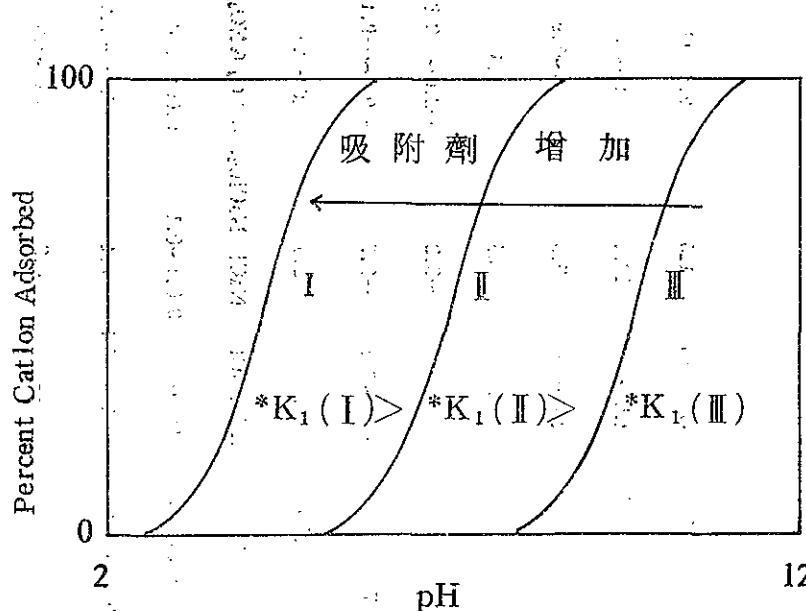


圖 2 典型之陽離子 pH- 吸附邊緣圖

與 pH- 吸附邊緣曲線關係列出，其反應式為：

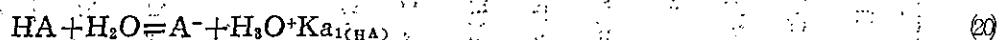


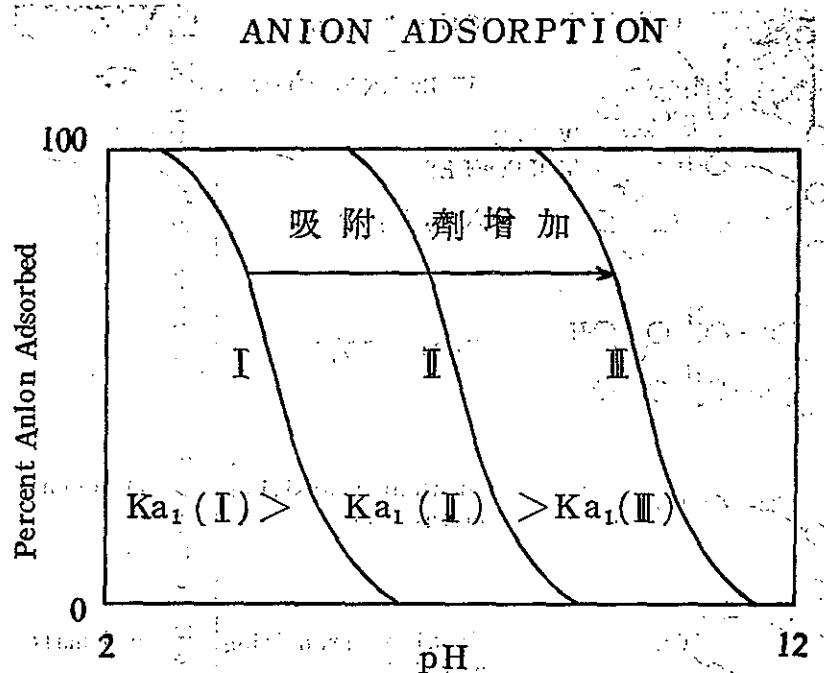
\*K<sub>1</sub>(MeOH) 值愈大者（或 p\*K<sub>1</sub> 愈小者）在比較低的 pH 值就發生 pH- 吸附邊緣曲線，意即其與氧化物表面之結合親和力（bonding affinity）愈強，表 6 所示為依據 p\*K<sub>1</sub> 值劃分結合親和力之範圍與各類之離子種類。

表 6 根據第一水解常數金屬離子吸附於氧化物上之結合親和力<sup>(37)</sup>

p*K <sub>1</sub>	結合親和力	金屬離子類別
≥14	非常弱之結合（“惰性”金屬離子）	單價鹼金屬離子 N <sub>a</sub> <sup>+</sup> K <sup>+</sup> 等
12~14	中度結合（離子對）	二價鹼土金屬離子 Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> 等
5~10	強結合	單價及二價金屬離子
<5	非常強之結合（配位的）	高價金屬離子 Cr <sup>6+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> 等

陰離子吸附之情況恰為陽離子吸附現象之「鏡像」（mirrorimage），典型之陰離子 pH- 吸附邊緣曲線如圖 3 所示。Hayes<sup>(37)</sup>，將各類酸之第一酸度常數（first acidity constant）與 pH- 吸附邊緣曲線關係列出，其反應式為：



圖 3 經典型之陰離子  $\text{pH}$ - $\text{A}$  吸附邊緣圖

$\text{Ka}_{1(\text{HA})}$  值愈小 (或  $\text{PKa}_1$  愈大)， $\text{pH}^-$  吸附邊緣曲線發生在比較較高的  $\text{pH}$  值範圍，意即其與氧化物表面之結合親和力愈強，表 7 所示為依據  $\text{PKa}_1$  值劃分結合親和力之範圍與酸之類別。由此，Hayes<sup>(37)</sup> 提出無機之陰、陽離子與氧化物表面之表面複合情況示意圖如圖 4 所示，可以清楚看出那些離子會在內層面發生結合，那些會在外層面發生結合。

有關競爭吸附質、離子強度及配合基等因素影響，在其他許多文獻亦有廣泛之研究與討論<sup>(4)-(16)-(19)-(26)-(42)</sup>，本文不再予以贅述。表 8 所示為利用  $\text{am}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸附飛灰池廢水之結果。

表 7 根據第一酸度常數陰離子吸附於氧化物上之結合親和力<sup>(37)</sup>

$\text{pK}_{\text{a1}}$	結合親和力	酸
(-8)	非常弱之結合 (離子對)	$\text{HClO}_4$
(-8)	弱結合 (離子對)	$\text{HMnO}_4$
-1.4	弱結合 (離子對)	$\text{HNO}_3$
-2	中度結合	$\text{H}_2\text{SeO}_4$
-3	中度結合	$\text{H}_2\text{SO}_4$
0.74	中度結合	$\text{H}_2\text{CrO}_4$
-2.1	非常強之結合 (配合基交換)	$\text{H}_3\text{PO}_4$
-2.5	非常強之結合 (配合基交換)	$\text{H}_2\text{SeO}_4$
2.3	強結合	$\text{H}_3\text{AsO}_4$
3.5	強結合	$\text{HF}$

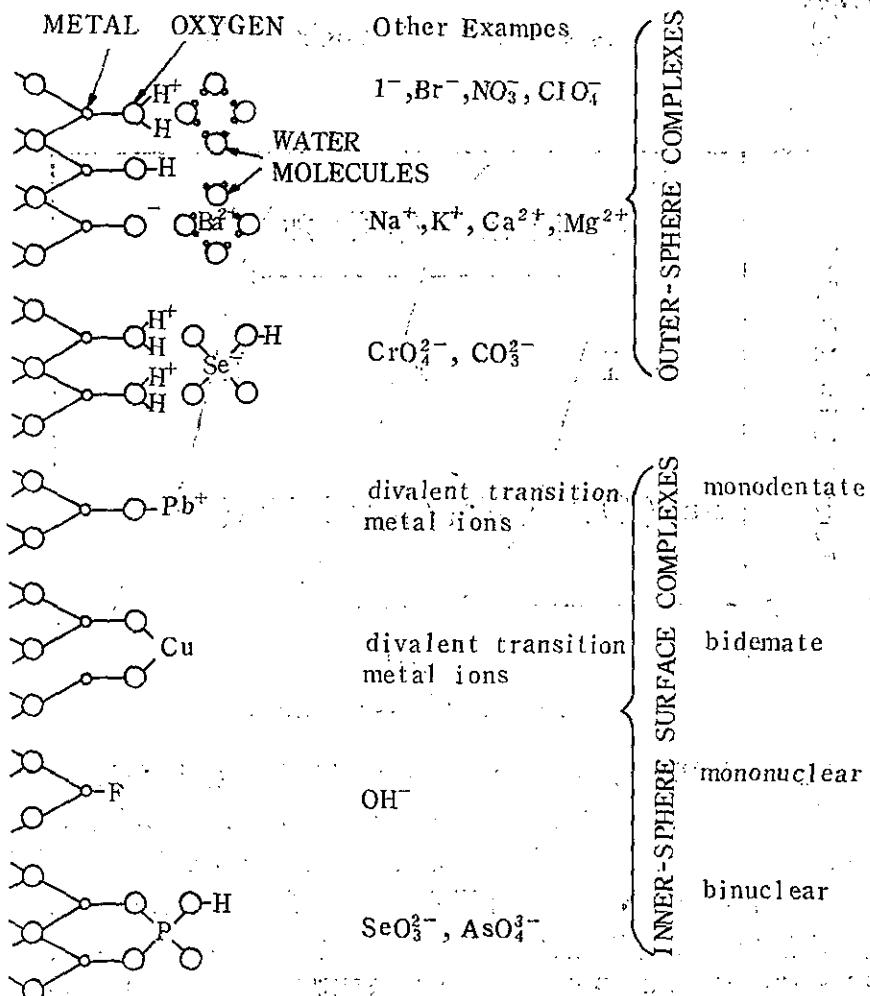


圖 4 陰、陽離子與氧化物表面之結合

表 8 利用 am-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附飛灰池廢水——陽離子之效果<sup>a</sup>

項 目	飛灰池廢水			合成廢水	
	原濃度(μg/l)	pH-吸附邊緣	去除效率%	pH-吸附邊緣	去除效率(%)
Cr <sup>3+</sup>	20.2±7.0	3.1~5.0	46~100	3.4~5.9	0~97
Pb <sup>2+</sup>	4.7±1.3	3.4~5.1	80~100	4.0~6.1	0~98
Zn <sup>2+</sup>	7.4±1.4	4.8~7.6	25~100	5.6~7.5	0~99
Cd <sup>2+</sup>	0.22±0.04	5.0~7.6	10~100	5.6~8.5	0~100
Ni <sup>2+</sup>	44.8±7.5	4.8~9.1	3~95	6.0~8.5	0~100

a. 從 Leckie<sup>(5)</sup> 等人之原始資料整理而得，am-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量均為 Fe:10<sup>-3</sup>Mb. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量 176mg/l, Cl<sup>-</sup>含量 3.5mg/l, 離子強度 7.8mM, 25°Cc. Me:5×10<sup>-5</sup>M, 離子強度 0.1M NaNO<sub>3</sub>, 25°C

果<sup>(5)</sup>，合成廢水僅以相關金屬離子之硝酸鹽配成，而背景之電解質亦單純為  $0.1\text{MNaNO}_3$ ，但飛灰池廢水則含較複雜之電解質組成(例如含  $\text{SO}_4^{2-}=176\text{ mg/l}$ )，故 pH- 吸附邊緣與合成廢水略有差異，但重要的是利用 am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸附含低濃度重金屬之飛灰池廢水得到相當好的結果，去除效率幾達 95~100%，而速率試驗也顯示達到反應平衡所需之時間不到一小時。

表 9 所示為利用 am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸附飛灰池廢水之陰離子去除效果，同理受到飛灰池廢水較複雜電解質之影響，pH- 吸附邊緣曲線位置與效率與合成廢水結果發生差異，尤其  $\text{SeO}_4^{2-}$  之吸附效率大幅降低， $\text{CrO}_4^{2-}$  之曲線呈現在 pH 6.0 時效率最好 (77%)，往兩邊 pH 方向均效率降低。若將各燃煤電廠之飛灰池廢水按其所含  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度高低排列，則可發現 Cr(VI) 之吸附受到  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度之影響， $\text{SO}_4^{2-}$  濃度愈高，Cr(VI) 吸附效率下降，表示  $\text{SO}_4^{2-}$  對 Cr(VI) 具有競爭性；而 Se(IV) 之吸附則幾乎不受  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度之影響，表示 Se(IV) 結合於 am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面之傾向強過  $\text{SO}_4^{2-}$ 。而此亦可由表 7 得到佐證， $\text{H}_2\text{SeO}_3$  之第一酸度常數為 2.5，屬於非常強之結合親和力，但  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  則較與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  靠近，屬於中度或弱之結合親和力，故  $\text{SO}_4^{2-}$  可影響到 Cr(VI)，但無法影響到 Se(IV)。

表 9 利用 am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸附飛灰池廢水——陰離子之效果<sup>a</sup>

項 目	飛灰池廢水 <sup>b</sup>			合成廢水 <sup>c</sup>	
	原濃度( $\mu\text{g/l}$ )	pH-吸附邊緣	去除效率(%)	pH-吸附邊緣	去除效率(%)
$\text{Se}_4^{2-}$	38.2	8.0~4.2	6~16	7.1~4.4	10~90
$\text{CrO}_4^{2-}$	20.2	8.1~6.0~4.2	16~77~38	8.1~4.7	5~98
$\text{SeO}_3^{2-}$	185.2	9.3~5.0	40~96	10.1~5.1	0~92
$\text{AsO}_4^{3-}$	5	10.0~7.0	95~100	11.3~8.5	23~100

a. 從 Leckie<sup>(5)</sup> 等人之原始資料整理而得，am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  用量均為  $\text{Fe}10^{-3}\text{M}$

b.  $\text{SO}_4^{2-}$  含量  $176\text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}^-$  含量  $3.5\text{ mg/l}$ , 離子強度  $7.8\text{ mM}$ ,  $25^\circ\text{C}$

c. 為各單獨含量下之實驗所得，Cr(VI)<sub>r</sub>, Se(VI)<sub>r</sub>, Se(IV)<sub>r</sub>, As(V)<sub>r</sub> 均為  $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ ，離子強度各為  $0.1\text{M NaNO}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$

表 10  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度對 Cr(VI) 與 Se(IV) 之吸附於 am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  效果之影響<sup>a</sup>

燃 煤 發 電 廠	$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/l})$	Cr(VI)			Se(IV)		
		原濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )	pH-吸附邊緣	去 除 效 率 (%)	原濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )	pH-吸附邊緣	去 除 效 率 (%)
1	860	67.3	8.0~6.0~4.5	12~48~30	58.4	11.5~6.0	26~95
2	369	77.7	8.8~5.9~5.2	12~59~43	40.2	11.6~6.0	22~95
3	270	2.0	8.8~6.7~5.6	62~99~90	51.3	11.5~6.0	19~95
4	164	20.7	8.0~6.0~4.0	20~77~40	134.1	10.0~5.0	30~95
5	163	3.8	8.5~6.2~4.0	30~79~40	23.7	11.6~6.0	19~95

a. 從 Leckie<sup>(5)</sup> 等人之原始資料整理而得，am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  用量均為  $\text{Fe}10^{-3}\text{M}$

Leckie<sup>(5)</sup>等人並對處理成本做對照分析，發現在 As(V) 含量  $120 \mu\text{g/l}$  情況下，若要去除率達 90%，利用 am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  所需之成本為 380 美元/百萬加侖廢水，利用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所需之成本為 500 美元/百萬加侖廢水，利用離子交換法成本為 1,120 美元/百萬加侖廢水，而反透析或電析法則要 2,600 美元/百萬加侖廢水，亦顯示利用金屬氧化物處理之經濟可行性為最佳。

#### 四、結論

飛灰池廢水所含無機微量元素濃度大高，若與國內放流水標準比較，常易被忽視而不採取任何處理，本文整理比較國內外燃煤火力發電廠飛灰池廢水特性，發現 B 與 Cr 濃度超過我國放流水標準之可能，而其他微量元素含量雖低於放流水標準，但大部份較我國各水體標準，或自然水體含量高，故仍應作適當之處理以確保對環境不致造成不良之影響。

由於一般常用之化學沉降法無法在飛灰池廢水低濃度範圍產生功效，本文廣泛地探討利用金屬氧化物處理之技術可行性，及解釋氧化物 / 水界面含吸附陰、陽離子及其影響因素之模式，而以最新理論之三層模式 TLM 為主體，討論金屬氧化物吸附劑之性質、陽、陰離子之 pH- 吸附邊緣曲線與結合親和力等，文末再以 Leckie 等人研究利用 am- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸附飛灰池廢水之實例，整理其對微量元素之附吸去除效果與  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度之影響，而高去除率與相對之低成本，更突出其技術與經濟之雙重可行性。

#### 五、誌謝

本文之完成，作者首應感謝教育部提供獎學金至美國史丹福大學進行博士後研究兩年，得以接觸與進行金屬氧化物之研究工作，當然，也對 James O. Leckie 教授之指導，Kim F. Hayes 博士及其他研究伙伴之協助，深表由衷之謝意。又，本文曾於電力與環境研討會發表，特附記。

#### 六、參考文獻

1. 臺灣電力公司「環境保護工作概況」，臺灣電力公司環境保護委員會編，民國74年4月。
2. 郭淑德等，「飛灰利用於建築用磚之研究」，飛灰利用之研究（壹），臺灣電力公司綜合研究所，民國76年1月 PP.51~61。
3. 郭淑德等，「煤灰利用或棄置處理可能對環境之衝擊調查研究」，臺電工程月刊，第444期，民國74年8月 PP. 44~51。
4. Benjamin; M. M., K. F. Hayes, J. O. Leckie, "Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation", Journal WPCF, vol. 54, No. 11, 1982, pp. 1472-1481.
5. Leckie, J. O., D. T. Merrill, W. Chow, "Trace element removal from

- power plant wastestreams by adsorption/coprecipitation with amorphous iron oxyhydroxide"; AIChE Symposium Series, 1985, pp. 28-42;
- 6. 李公哲，「飛灰與廢電石土應用於含汞污泥之固化及其再利用研究」，臺大環境工程研究報告 No. 125，民國75年7月。
  - 7. Honeyman, B. D., K. F. Hayes, and J. O. Leckie, "Aqueous chemistry of As, B, Cr, Se, and V with particular reference to fly-ash transport waters", EPRI, 1983.
  - 8. Montgomery, J. M., "Water Treatment Principles and Design", John Wiley & Sons, 1985.
  - 9. "Water Quality Control Plan for Ocean Waters of California", State of California, State Water Resources Control Board, Resolution No. 72-45, 1972.
  - 10. "Pollution Control Objectives for Municipal Type Water Discharges in British Columbia", Province British Columbia, Dept. of Lands, Forests, and Water Resources Service, Victoria, B. C., Canada, 1975.
  - 11. 「水體分類及水質標準」，民國74年9月29日行政院發布，環境保護法規彙編，行政院環保局，民國76年6月。
  - 12. 「放流水標準」，民國76年5月5日行政院發布，環境保護法規彙編，行政院環保局，民國76年6月。
  - 13. Patterson, J. W., et al., "Carbonate Precipitation for Heavy Metals Pollutants", JWPCF, 49(12), pp. 2397-2410, 1977.
  - 14. Lanouette, K. H., and E. G. Paulson, "Treatment of Heavy Metals in Wastewater", Pollution Eng., Oct., 1976.
  - 15. 曾迪華，「電鍍廢水化學沉降處理法之比較」，工業污染防治，第六卷，第四期，PP. 71~84，民國76年10月。
  - 16. Jenne, E. A., "Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentration in soils and water: the significant role of hydrous Fe oxides", in Trace Inorganic in Water, Advance. Chem. Series, 73, pp. 337-387, 1967.
  - 17. Shuman, L. M., "Zinc adsorption isotherms for soil clay with and without iron oxides removed", Soil Sci. Soc. Am. J., 40, pp. 349-352, 1976.
  - 18. Traina, S. J. and H. E. Doner, "Co, Cu, Ni, and Ca sorption by a mixed suspension of smectite and hydrous manganese dioxide", Clays and Clay Minerals, 33, pp. 118-122, 1985.
  - 19. Huang, C. P., et al., "Chemical interactions between heavy metal ions and hydrous slids", Proceedings of International Symposium on Metal Speciation, Separation and Recovery, July 27-Aug. 1, 1986, Chicago, Illinois, pp. V-1-V-30.
  - 20. 駱尚廉，"The development of adsorption models for the oxide/water

- interface", 臺大環境工程專題討論, 1988.
21. Davis, J.A. and J. O. Leckie, "Surface ionization and complexzxtion at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions", *J. Coll. Interf. Sci.*, 67, 90-107 1978.
  22. Davis, J. A. and J. O. Leckie, "Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides," *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1309-1315, 1978.
  23. Davis, J. A. and J. O. Leckie, "Speciation of adsorbed ions at the oxide/aqueous interface," in *Chemical Modeling in Aqueous*, E. A. Jenne, Ed., ACS Symposium Series 93, 299-317, American Chemical Society, Washington, D. C., 1979.
  24. Davis, J. A. and J. O. Leckie, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorpiion of anions," *J. Coll. Interf. Sci.*, 74, 32-43, 1980.
  25. James, R. O. and G. A. Parks, "Characterization of aqueous colloids by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties," *Surface and Colloid Science*, 12 119-216, 1982.
  26. Benjamin, M. M. and J. O. Leckie, "Adsorption of metals at oxide interfaces: Effects of the concentration of adsorbate and competing metals," in *Contaminants and Sediments*, R. A. Baker, Ed., 305-322, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1980.
  27. Benjamin, M. M. and J. O. Leckie, "Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide," *J. Coll. Interf. Sci.*, 83, 410-419, 1981.
  28. Benjamin, M. M. and J. O. Leckie, "Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide," *J. Coll. Interf. Sci.*, 83, 410-419, 1981.
  29. Benjamin, M. M. and J. O. Leckie, "Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption," *Environ. Sci. & Technol.*, 15, 1050-1057, 1981.
  30. Benjamin, M. M. and J. O. Leckie, "Effects of complexation by Cl, SO<sub>4</sub>, and S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the adsorption behavior of cadmium on oxide surfaces," *Environ. Sci. & Technol.*, 16, 162-170, 1982.
  31. Leckie, J. O., et al., "Adsorption/copecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide," Final Report, Project 910-1, EPRI CS-1513, Electrical Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1980.
  32. Leckie, J. O., et al., "Adsorptive removal of elements from fly-ash pond

- effluents onto iron oxyhydroxide," Final Report, EPRI RP-910-10, Electrical Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1984.
33. Leckie, J. O. and V. S. Tripathi, "Effect of geochemical parameters on the distribution coefficient  $K_d$ ," in Proc., 5th Intern. Conf. on heavy metals in the Environment, 2, 369-371, Athens, Greece, 1985.
34. Hayes, K. F. and J. O. Leckie, "Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces," J. Coll. Interf. Sci., 115, 564-572, 1986.
35. Hayes, K. F. and J. O. Leckie, "Mechanism of lead ion adsorption at the goethite/water interface," in Geochemical at Mineral Surfaces, J. A. Davis and K. F. Hayes, Eds., ACS Symposium Series No. 323, Chapter 7, American Chemical Society, Washington, D. C., 1986.
36. Hayes, K. F., et al., "Modeling ionic strength effects of anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces," J. Coll. Interf. Sci., submitted for publication, 1987.
37. Hayes, K. F., "Equilibrium, spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface," Ph. D. Dissertation, Stanford University, June, 1987.
38. James, R. O., et al., "Computer simulation of conductometric and potentiometric determination of the surface groups on ionizable latexes," J. Coll. Intef. Sci., 65, pp. 331-344, 1978.
39. Kent, D. B., et al., "Surface-complexation modeling of radionuclide adsorption in sub-surface environment," Environ. Engr. & Science, Dept. of Civil Engr., Stanford University, Technical Report No. 294, 1986.
40. Huang, C. P., and W. Stumm, "Specific adsorption of cations on hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," J. Colloid Interface Sci., 43, pp. 409-420, 1973.
41. Lo, K. S. L., and J. O. Leckie, "physical-chemical characterization of porous amorphous aluminum oxide," in preparation.
42. Balistrieri, L. S. and J. W. Murray, "The surface chemistry of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> in major ion sea water," Geochim Cosmochim. Acta, 46, pp. 1041-1052, 1982.