

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 鋁系淨水污泥燒結資源化為氧化鋁吸附劑研究

計畫編號：NSC 90-2211-E002-038

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：林正芳教授 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：陳俐婷 國立台灣大學環境工程學研究所

郭學文 國立台灣大學環境工程學研究所

蔡兆原 國立台灣大學環境工程學研究所

### 一、摘要

淨水污泥產量日益大，將減少最終處置場所之使用年限，故本研究將淨水污泥經燒結程序再利用，本研究之研究內容為以電子顯微照相、X 光繞射分析、比表面積測定及表面酸鹼滴定法來探討淨水污泥在高溫下燒結之晶表面特性；並以  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$  等離子進行平衡吸附實驗及競爭吸附實驗，輔以表面錯合模式模擬，以探討燒結產物與離子間之界面反應。

實驗結果顯示淨水污泥中以  $\text{SiO}_2$  含量最高佔 54%，其次為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其餘成分均低。燒結產物經由電子顯微照相、X 光繞射分析及比表面積測定，發現淨水污泥中主要的結晶相為  $\text{SiO}_2$ ，且隨溫度增加而有減少之趨勢。淨水污泥經燒結後結構更為緻密，在 1000~1100°C 燒結溫度、成型壓力 1~3 噸、延時 0.5~1.5 小時之操作條件下，比表面積為 2~5  $\text{m}^2/\text{g}$ 。因燒結物之  $\text{SiO}_2$  含量大於 50%，表面位址多屬帶負電之位址，不利於吸附陰離子。

而以溫度 1000°C、成型壓力 2 噸、延時 1.5 小時之燒結粉末進行平衡吸附實驗，結果顯示燒結物對陰離子  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$  之吸附效果皆低，陽離子之吸附率隨 pH 值上升而增大，於 pH = 4.8 時對  $\text{Cr}(\text{III})$  之吸附容量為 1.40  $\text{mg}/\text{g}$  燒結

物， $\text{Cr}(\text{III})$  之吸附不受背景電解質影響，為內層吸附離子；於 pH = 6.0 時對  $\text{Hg}(\text{II})$  之吸附容量為 0.43  $\text{mg}/\text{g}$  燒結物， $\text{Hg}(\text{II})$  受背景電解質影響，為外層吸附離子。 $\text{Cr}(\text{III})$  與燒結物之吸附競爭力大於  $\text{Hg}(\text{II})$ 。基於平衡吸附實驗結果，以三層模式模擬結果發現  $\text{Cr}(\text{III})$  以  $\text{Cr}^{3+}$  內層雙鉤及  $\text{CrOH}^+$  內層單鉤吸附於燒結物表面，反應之固有平衡常數  $\text{pK}^{\text{int}}$  分別為 3.5 及 7.7； $\text{Hg}(\text{II})$  以  $\text{HgOH}^+$  外層雙鉤吸附於燒結物表面，固有平衡常數  $\text{pK}^{\text{int}}$  為 -3.75。

關鍵字：淨水污泥、燒結、吸附、三層模式

### Abstract

Daily generation of water industry sludge account is increasing yearly. The final disposal of the waste water sludge becomes a severe burden for both the administration and the environment. Therefore, the study applies sintering technology to convert water sludge to a useful and stable adsorption material. The properties of the sintered materials were characterized using SEM, XRD, BET and acid-base titration. In addition, adsorption experiments in conjunction with TLM simulation were employed for  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$  and  $\text{Hg}(\text{II})$  interactions at the

water/sintered materials interface.

The elemental analysis of original water sludge shows the major constituents as  $\text{SiO}_2$  (54%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (21%) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6.6%). The SEM and XRD analyses on sintered materials also reveal that  $\text{SiO}_2$  is the principle compound of the matrix. The crystallized  $\text{SiO}_2$  decreases as sintering temperature increases. BET measurements gave the specific surface of 2 ~ 5  $\text{m}^2$  per gram sintered materials. As composition of  $\text{SiO}_2$  is more than 50%, surface of the sintered materials become negatively charged.

The adsorption effect of  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$  is not significant. Adsorption of Cr(III) and Hg(II) on the sintered materials show that sorption is dependent on system's pH. The sorption densities are 1.40 mg Cr/g at pH 4.8 and 0.43 mg Hg/g at pH 6.0. Sorption of Cr(III) is unaffected by solution electrolyte. However, sorption of Hg(II) is significantly affected by solution electrolyte. Affinity of Cr(III) for the surface reacting sites seem to out-compete Hg(II). Simulation of the experimental results by TLM has revealed that  $\text{Cr}^{3+}$  forms inner-sphere bidentate complexes and  $\text{CrOH}^{2+}$  forms monodentate complexes. The intrinsic adsorption constants ( $\text{pK}^{\text{int}}$ ) for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{CrOH}^{2+}$  are 3.5 and 7.7, respectively; and for Hg(II) as out-sphere complex is -3.75.

Key words: water sludge, sinter, adsorption, TLM.

## 二、計畫緣由與目的

台灣地區每日所產生之淨水污泥體積可達 24,500~293,500  $\text{m}^3$  [1]，過去般多以充當垃圾掩埋場填土的方式處理，但自水處理過程中使用的含鋁混凝劑，使淨水污泥中鋁含量大增達 1.66%。如將上述物質視為廢棄物將使最終處置場所使用年限減少。

淨水污泥的主要成分為氧化矽在氫氧化鋁，經燒結後所含之主要物種為金屬氧化物。在過去許多相關研究中[2][3][4]顯示鐵、鋁氧化物對於自然界中之重金屬（包含重金屬之陰離子）之流佈與傳輸甚鉅。且淨水污泥在燒結的過程中由於高壓高溫的影響，造成污泥顆粒晶相改變[5]，而淨水污泥所含之黏土物質經燒結變成金屬之氧化物，也將影響吸附之效用。故本研究目的在改變燒結溫度、燒結延時、壓力等條件之燒結物，探討燒結物與各種常見陰、陽離子間之界面反應，評做資源化再利用產品之環境安全與穩定性。

## 三、結果與討論

### 3.1 淨水泥性質分析

自淨水廠採得之污泥，經台電實驗室以 ICP 分析之其化學組成，如表 1 所示。其中以  $\text{SiO}_2$  含量最高佔 54%，其次為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其餘成分均低。

表 1、淨水污泥之化學組成（氧化態表示）

化合物	重量百分比 (%)	化合物	重量百分比 (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.93	$\text{CuO}$	0.04
$\text{CaO}$	0.30	$\text{MgO}$	1.85
$\text{CdO}$	0.02	$\text{PbO}_2$	0.15
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.03	$\text{SiO}_2$	53.58
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6.63	$\text{ZnO}$	0.04

### 3.2 淨水污泥燒結體之表面特性

燒結產物經由電子顯微照相、X 光繞射分析，發現淨水污泥在 1 小時燒結延時、成型壓力 2 噸及不同燒結溫度（950~1,150 $^{\circ}\text{C}$ ）之操作條件下，主要的結晶相為  $\text{SiO}_2$ ，且隨溫度增加而有減少之趨勢。

淨水污泥經燒結後結構更為緻密，在 1,000~1,100°C 燒結溫度、成型壓力 1~3 噸、延時 0.5~1.5 小時之操作條件下，比表面積為 2~5 m<sup>2</sup>/g。因燒結物之 SiO<sub>2</sub> 含量大於 50%，表面位址多屬帶負電之位址，不利於吸附陰離子。

### 3.3 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Hg(II)、Cr(III)

在燒結粉末表面之固液界面反應

燒結粉末對 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之吸附曲線顯示，燒結粉末對 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 三種陰離子之吸附效果不佳，如圖 1 所示，以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 之吸附率在 pH 約 3 時最高可達近 30%。

燒結粉末於 pH = 4.8 ± 0.2 時，對 Cr(III) 之吸附容量為 1.40 mg/g，如圖 2 所示；於 6.0 ± 0.2 時，對 Hg(II) 之吸附容量為 0.43 mg/g，如圖 3，兩者皆符合 Langmuir 模式之模擬。

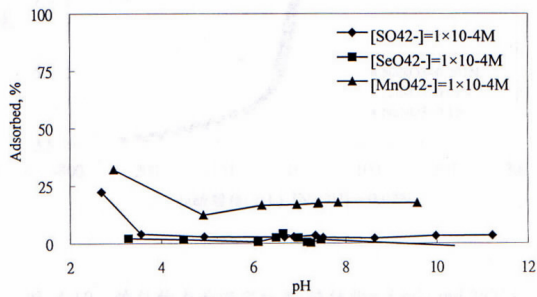


圖 1 陰離子/燒結物平衡吸附反應，燒結物 = 5 g/L，25°C。

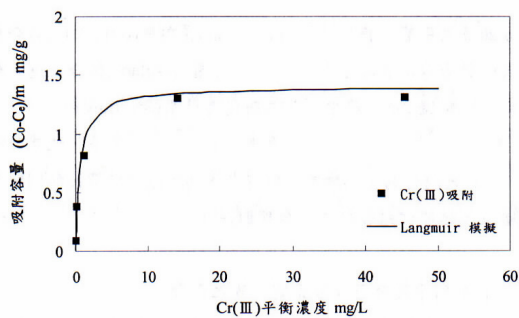


圖 2 Langmuir 模擬 Cr(III) 吸附容量曲線，燒結物 = 5 g/L，25°C。

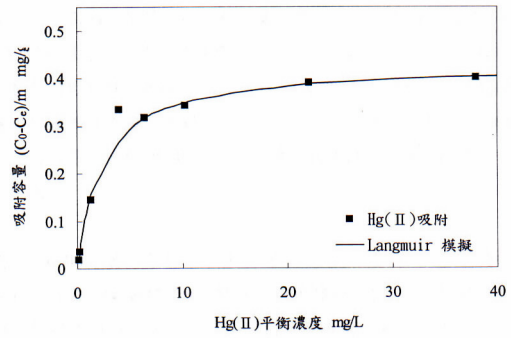


圖 3 Langmuir 模擬 Hg(II) 吸附容量曲線，燒結物 = 5 g/L，25°C。

以 0.001 N、0.01 N、0.1 N 之 NaCl 為背景電解質研吸附之影響，如圖 4 和圖 5 則可知：Cr(III) 不受背景電解質影響，為內層吸附離子，吸附範圍為 pH = 3~5；Hg(II) 受背景電解質影響為外層吸附離子，吸附範圍為 pH = 5~7，Cr(III) 及 Hg(II) 之吸附率皆隨 pH 上升而增大。

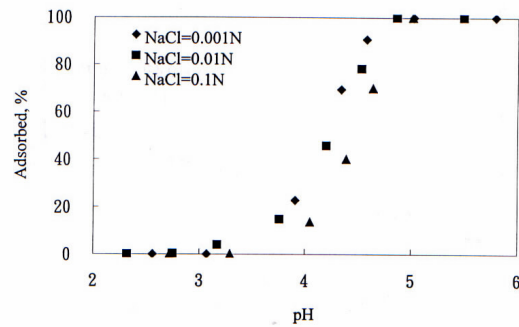


圖 4 背景電解質對 Cr(III) 之吸附影響，[Cr(III)]<sub>T</sub> = 4× 10<sup>-5</sup>M，燒結物=5 g/L，25°C。

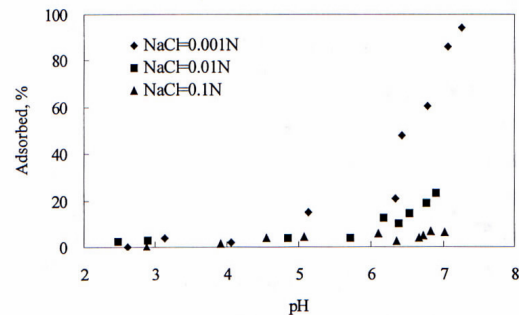


圖 5 背景電解質對 Hg(II) 之吸附影響，

$[\text{Hg}(\text{II})]_{\text{T}} = 4 \times 10^{-5} \text{M}$ ，燒結物 = 5 g/L，25°C。

### 3.4 競爭吸附

控制 Cr(III) 之濃度為  $4 \times 10^{-5} \text{M}$ 、 $1 \times 10^{-4} \text{M}$  及  $4 \times 10^{-4} \text{M}$ ，而 Hg(II) 之濃度則固定在  $2 \times 10^{-6} \text{M}$ 。實驗結果顯示 Cr(III) 於濃度大於  $4 \times 10^{-4} \text{M}$  時，明顯抑制 Hg(II) 之吸附，Cr(III) 對表面位址之競爭力大於 Hg(II)。

### 3.5 TLM 模式之模擬

以 TLM 模式模擬結果，Cr(III) 以  $\text{Cr}^{3+}$  內層雙鈎及  $\text{CrOH}^+$  內層單鈎吸附於燒結物表面，形成表面  $(\text{SO})_2\text{Cr}^+$  及  $(\text{SO})\text{CrOH}^+$  型態，模擬結果如圖 6 與圖 7 所示，反應之固有平衡常數  $\text{pK}^{\text{int}}$  分別為 3.5 及 7.7；而 Hg(II) 以  $\text{HgOH}^+$  外層雙鈎吸附於燒結物表面，形成  $(\text{SO}^-)_2\text{HgOH}^+$  型態，反應之固有平衡常數  $\text{pK}^{\text{int}}$  為 -3.75。

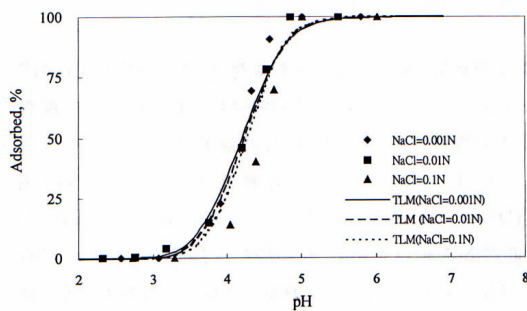


圖 6 TLM 模擬  $\text{CrOH}^{2+}$ /燒結內層單鈎吸附之結果  $[\text{Cr}(\text{III})]_{\text{T}} = 4 \times 10^{-5} \text{M}$ ，燒結物 = 5 g/L，25°C。

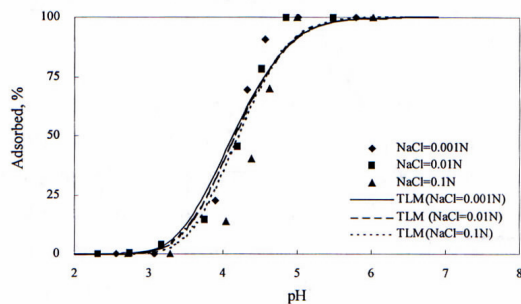


圖 7 TLM 模擬  $\text{Cr}^{3+}$ /燒結內層雙鈎吸附之

結果  $[\text{Cr}(\text{III})]_{\text{T}} = 4 \times 10^{-5} \text{M}$ ，燒結物 = 5 g/L，25°C。

## 四、計畫成果自評

本計畫研究目的為改變燒結溫度、燒結延時、壓力等條件之燒結物，探討燒結物與各種常見陰、陽離子間之界面反應，評做資源化再利用產品之環境安全與穩定性。結果顯示燒結粉末對  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$  三種陰離子之吸附效果不佳，但對 Hg(II) 與 Cr(III) 吸附效果較好，且以 TLM 模式可良好模擬之。

## 五、參考文獻

- [1] 張廣智，節水季刊，第 16 期，經濟部水資源局 (1999)
- [2] Kummert, R. and Stumm, W. (1980), *The surface complexation of organic acid on hydrous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$* , J. Colloid Interface Sci., 75, 373-385.
- [3] Benjamin, M. M. and Leckie J. O. (1981) *Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxides*, J. Colloid Interface Sci., 5, 209-221.
- [4] Hayes, K. F. and Leckie, J. O. (1987), *Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxides/solution interfaces*, J. Colloid Interface Sci., 115, 564-572.
- [5] Nowok, J. W., Benson, S. A., Jones, M. L. and Kalmanovitch, D. P. (1990), *Sintering behavior and strength development in various coal ashes*, Fuel, 69, 1020-1028.