

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

焚化灰渣水淬熔渣製成重金屬吸附劑之研究

Synthesis of Heavy Metal Adsorbents Using Incinerator Ash Based Slag

計畫編號：992001INER024

受委託機關(構)：國立台北科技大學資源工程研究所

計畫主持人：鄭大偉

核研所聯絡人員：楊昇府

聯絡電話：02-27712171 轉 2730

E-mail address：twcheng@ntut.edu.tw

報告日期：99 年 12 月

## 摘要

本研究係以水淬熔渣為主要原料，利用二階段法製備合成沸石，探討其應用於重金屬吸附之可行性。二階段法係水淬熔渣經氫氧化鈉溶出後所得之殘餘熔渣及溶出液，分別添加礦化劑及氫氧化鈉溶液，以水熱法合成沸石產物，並探討最佳配比之合成沸石，作為後續吸附試驗所用。

利用二階段法合成沸石，可生產晶相單一及晶型良好之沸石，而殘餘熔渣部分，再經水熱處理，可得到方沸石產物，當礦化劑含矽量為 16.38%，2 小時即可合成出方沸石產物。實驗結果顯示，合成時間對陽離子交換能力影響不大，故選用合成時間為 2 小時之產物，進行吸附試驗。

吸附試驗係探討合成沸石在重金屬溶液及實廠廢水中之吸附行為。實驗結果顯示，在重金屬溶液方面，以吸附  $Pb^{2+}$  為最佳，而實廠廢水中吸附  $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  之部分皆有不錯之趨勢。以水淬熔渣製備合成沸石作為吸附劑使用，係可為焚化灰渣開拓一資源化途徑，達到廢棄物資源再利用之目的。

## ABSTRACT

This study proposes using thermal plasma technology to treat incinerator ashes. Zeolite was synthesized using quenched vitrified slag by two-stage process in order to adsorb heavy metals in waste water. The experimental results showed that the major crystalline phases developed in the tests were unnamed zeolite, zeolite P1, cancrinite, and analcime-C. The adsorption efficiency of zeolite for different heavy metals (i.e.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Cd}^{2+}$ ) in aqueous solutions was examined under various experimental parameters. The data fit both the pseudo-first and second-order equations. It may facilitate the development of optimized procedure for wastewater treatment, thus providing an alternative solution to environmental pollutions.

# 目錄

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第一章 計畫緣起與目的 .....            | 1  |
| 第二章 文獻回顧 .....               | 2  |
| 2.1 焚化灰渣處理及資源化技術 .....       | 2  |
| 2.2 灰渣熔融處理之介紹 .....          | 3  |
| 2.2.1 電漿熔融技術之原理 .....        | 3  |
| 2.2.2 熔渣資源化利用 .....          | 5  |
| 2.3 合成沸石 .....               | 6  |
| 2.2.1 合成沸石之矽鋁來源 .....        | 6  |
| 2.2.2 沸石生成機制 .....           | 7  |
| 2.2.3 影響沸石合成之因素 .....        | 9  |
| 2.2.4 方沸石簡介 .....            | 14 |
| 2.4 吸附機制 .....               | 14 |
| 第三章 研究方法及步驟 .....            | 17 |
| 3.1 實驗材料 .....               | 17 |
| 3.1.1 水淬熔渣 .....             | 17 |
| 3.1.2 其他藥劑 .....             | 17 |
| 3.2 實驗設備 .....               | 18 |
| 3.3 實驗流程 .....               | 19 |
| 3.3.1 二階段法製備之合成沸石 .....      | 19 |
| 3.3.2 合成沸石之批次吸附試驗 .....      | 20 |
| 第四章 結果與討論 .....              | 21 |
| 4.1 水淬熔渣基本性質分析 .....         | 21 |
| 4.1.1 物理性質分析 .....           | 21 |
| 4.1.2 化學成分分析 .....           | 21 |
| 4.1.3 X光繞射分析 .....           | 22 |
| 4.1.4 表面形態觀察 .....           | 23 |
| 4.1.5 毒物特性溶出試驗 (TCLP) .....  | 23 |
| 4.2 二階段法製備合成沸石之探討 .....      | 24 |
| 4.2.1 以溶出液進行水熱合成 .....       | 24 |
| 4.2.2 以殘餘熔渣進行水熱合成 .....      | 28 |
| 4.2.2.1 殘餘熔渣基本性質分析 .....     | 28 |
| 4.2.2.1.1 物理性質分析 .....       | 28 |
| 4.2.2.1.2 化學成分分析 .....       | 28 |
| 4.2.2.1.3 X光繞射分析 .....       | 29 |
| 4.2.2.1.4 表面型態觀察 .....       | 30 |
| 4.2.2.2 礦化劑對合成沸石產物之影響 .....  | 30 |
| 4.2.2.3 不同合成時間對沸石產物之影響 ..... | 33 |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 4.3 合成沸石批次吸附試驗 .....            | 37 |
| 4.3.1 二階段法製備合成沸石之選擇 .....       | 37 |
| 4.3.2 重金屬溶液之吸附試驗 .....          | 38 |
| 4.3.2.1 重金屬溶液之吸附動力學 .....       | 39 |
| 4.3.3 實廠廢水之吸附試驗 .....           | 41 |
| 4.3.3.1 A廠鎳系廢水之吸附行為.....        | 42 |
| 4.3.3.1.1 A廠鎳系廢水之吸附動力學.....     | 43 |
| 4.3.3.2 A廠銅系廢水之吸附行為.....        | 45 |
| 4.3.3.2.1 A廠銅系廢水之吸附動力學.....     | 46 |
| 4.3.4 合成沸石吸附試驗比較 .....          | 48 |
| 4.3.5 市售沸石吸附實廠廢水試驗 .....        | 49 |
| 4.3.5.1 市售沸石A廠鎳系廢水之吸附行為.....    | 49 |
| 4.3.5.1.1 市售沸石A廠鎳系廢水之吸附動力學..... | 50 |
| 4.3.5.2 市售沸石A廠銅系廢水之吸附行為.....    | 52 |
| 4.3.5.2.1 市售沸石A廠銅系廢水之吸附動力學..... | 53 |
| 4.3.6 合成沸石與市售沸石之吸附效果比較 .....    | 55 |
| 第五章 結論與建議.....                  | 56 |
| 5.1 結論 .....                    | 56 |
| 5.1.1 水淬熔渣 .....                | 56 |
| 5.1.2 以二階段法製備合成沸石 .....         | 56 |
| 5.1.3 合成沸石批次吸附試驗 .....          | 57 |
| 5.2 建議 .....                    | 57 |
| 參考文獻.....                       | 58 |

## 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| 圖 2.1 (a) 高溫電漿處理後之非晶質Si-O結構 (b) 無機玻璃可將重金屬包覆在結構中 .....        | 5  |
| 圖 2.2 熔渣資源化處理之其他用途 .....                                     | 6  |
| 圖 2.3 沸石之合成-固相轉變過程 .....                                     | 8  |
| 圖 2.4 沸石之合成-液相轉變過程 .....                                     | 9  |
| 圖 2.5 pH 對合成絲光沸石(mordenite)結晶速率的影響 .....                     | 10 |
| 圖 2.6 合成Gel 4A中時間與成分之關係圖 .....                               | 11 |
| 圖 2.7 合成中固含量與時間的關係圖 .....                                    | 12 |
| 圖 2.8 合成反應圖 .....  | 12 |
| 圖 2.9 平均粒徑與合成時間之關係圖 13圖 3-1 二階段法製備合成沸石之流程圖 .....             | 19 |
| 圖 3.2 批次吸附試驗流程圖 .....  | 20 |
| 圖 4.1 水淬熔渣粉末 (-200mesh) 之粒徑分佈圖 .....                         | 21 |
| 圖 4.2 水淬熔渣之 XRD 圖譜 .....                                     | 22 |
| 圖 4.3 水淬熔渣之表面形態 .....  | 23 |
| 圖 4.4 不同條件下溶液矽鋁比為 50 合成產物之表面形貌 .....                         | 25 |
| 圖 4.5 不同條件下溶液矽鋁比為 100 合成產物之表面形貌 .....                        | 26 |
| 圖 4.6 不同條件下溶液矽鋁比為 150 合成產物之表面形貌 .....                        | 27 |
| 圖 4.7 殘餘溶渣之粒徑分佈 .....  | 28 |
| 圖 4.8 殘餘溶渣之X光繞射分析 .....                                      | 29 |
| 圖 4.9 殘餘溶渣之SEM圖 .....  | 30 |
| 圖 4.10 添加不同礦化劑合成方沸石之X光繞射分析 .....                             | 31 |
| 圖 4.11 添加不同礦化劑合成沸石之SEM圖 .....                                | 32 |
| 圖 4.12 添加不同礦化劑合成沸石之陽離子交換能力 .....                             | 33 |
| 圖 4.13 不同合成時間合成沸石產物之X光繞射分析 .....                             | 34 |
| 圖 4.14 不同合成時間所得沸石產物之SEM圖 .....                               | 35 |
| 圖 4.15 不同合成時間沸石產物之陽離子交換能力 .....                              | 36 |
| 圖 4.16 合成沸石吸附重金屬溶液之吸附能力 .....                                | 39 |
| 圖 4.17 重金屬溶液之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式 .....  | 40 |
| 圖 4.18 合成沸石吸附A廠鎳系廢水之吸附能力 .....                               | 42 |
| 圖 4.19 A廠鎳系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式 ..... | 44 |
| 圖 4.20 合成沸石吸附A廠銅系廢水之吸附能力 .....                               | 45 |

|   |    |
|---|----|
| 圖 4. 21 A廠銅系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式 ..... | 47 |
| 圖 4. 22 市售沸石吸附A廠鎳系廢水之吸附能力 .....                               | 49 |
| 圖 4. 23 A廠鎳系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式 ..... | 51 |
| 圖 4. 24 市售沸石吸附A廠銅系廢水之吸附能力 .....                               | 52 |
| 圖 4. 25 A廠銅系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式 ..... | 54 |

## 表目錄

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 表 2.1 焚化灰渣之中間處理技術 .....       | 2  |
| 表 2.2 電漿熔融技術應用之特性 .....       | 4  |
| 表 3.1 實驗設備 .....              | 18 |
| 表 4.1 水淬熔渣之化學成分 .....         | 22 |
| 表 4.2 水淬熔渣之毒性溶出特性試驗實驗結果 ..... | 24 |
| 表 4.3 殘餘溶渣之化學成分 .....         | 29 |
| 表 4.4 二階段製備合成沸石之比較 .....      | 37 |
| 表 4.5 重金屬溶液之吸附動力學參數 .....     | 39 |
| 表 4.6 A廠鎳系廢水之重金屬分布 .....      | 41 |
| 表 4.7 A廠銅系廢水之重金屬分布 .....      | 41 |
| 表 4.8 A廠鎳系廢水之吸附動力學參數 .....    | 43 |
| 表 4.9 A廠銅系廢水之吸附動力學參數 .....    | 46 |
| 表 4.10 合成沸石吸附試驗之比較 .....      | 48 |
| 表 4.11 A廠鎳系廢水之吸附動力學參數 .....   | 50 |
| 表 4.12 A廠銅系廢水之吸附動力學參數 .....   | 53 |
| 表 4.13 合成沸石與市售沸石之吸附效果比較 ..... | 55 |



## 第一章 計畫緣起與目的

為配合原子能委員會持續精進與發展“環境電漿技術”之施政目標，將整合電漿焚化熔融與其他相關之周邊技術，建立本土化電漿資源化技術，開創國內廢棄物處理及資源化應用之環保科技新興產業。本案係為垃圾焚化灰渣電漿熔岩資源化技術之開發及應用。

台灣地區隨著科技發展、國民生活品質與消費型態改變，垃圾處理一直係政府極待解決之問題。在人民環保意識抬頭下，垃圾處理方式從早期的衛生掩埋法已轉化為焚化法。一般都市垃圾經焚化燃燒後可有效減少體積達 90%，垃圾因含有不可燃物質，經高溫燃燒後仍會殘留約 10-30%wt.%之灰渣，估計每年仍將產生 150 萬噸之焚化灰渣【1】。雖然垃圾量逐漸減少，但仍有焚化後之灰渣產生。由於焚化灰渣中含有戴奧辛、重金屬、及部分有機物質。若未加以妥善處理，可能有滲入土壤及地下水之虞慮，勢必對生態環境造成二次嚴重汙染。若直接進行再利用，易造成有害物之溶出。因此，行政院原子能委員會核能研究所引進電漿熔融處技術用以處理廢棄物【2、3】，以高溫電漿火炬將灰渣加熱至熔點，使具毒性之有機物受到高溫破壞而分解，無機物熔化，形成穩定之玻璃熔渣，且可將熔渣回收再利用，達到垃圾減量、提升經濟價值等效益。

目前熔渣大多應用於道路基底層級配料及瀝青混凝土等。為了提升利用價值，本研究目的係以熔渣合成沸石，期待可拓展焚化灰渣資源化之途徑，已達資源再利用之目的。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 焚化灰渣處理及資源化技術

對於都市垃圾焚化灰渣之處理模式，大致上可以歸納成為三大類，分別為物理或化學方式分離、固化/穩定化及熱處理。表 2.1 為焚化灰渣之中間處理技術評估。由於焚化灰渣中的飛灰及洗滌灰多為有害事業廢棄物，故應採取適當之中間處理步驟，使灰渣達安定化及無害化。本研究使用之原料係採用熱處理中的熔融處理法作為焚化灰渣資材化之前處理。

表 2.1 焚化灰渣之中間處理技術 【4】

| Treatment principle                 | Examples of processes and unit operations         | Bottom ash | Fly ash | Acid gas cleaning residues (with or without fly ash) |
|-------------------------------------|---|------------|---------|--|
| Separation                          | Washing and extraction, e.g. at various pH values | a          | a/b     | a/b  |
|                                     | Chemical precipitation                            |            | a/b     | a/b  |
|                                     | Crystallization/evaporation                       |            |         | b  |
|                                     | Ion exchange                                      |            |         | b  |
|                                     | Density and particle size based separation        | a          | b       | b  |
|                                     | Distillation                                      |            | b       | b  |
|                                     | Elektrolysis                                      |            |         | c  |
|                                     | Elektrokinetic separation                         |            |         | c  |
|                                     | Magnetic separation                               | a          |         |  |
|                                     | Eddy current separation                           | a          |         |  |
| Stabilization and/or solidification | Addition of hydraulic binders                     | a          | a/c     | a/c  |
|                                     | Addition of pore-filling additives                | a/b        | a       |  |
|                                     | Chemical stabilization                            | a          | a       | b  |
| Thermal treatment                   | Sintering   | a          | a/c     | c  |
|                                     | Melting/vitrification                             | a/c        | a/c     | c  |

<sup>a</sup> a, Part of existing and proven treatment technology; b, have shown promising results, may be expected to be included in future treatment systems; c, currently under investigation or have been investigated and not found technically and/or economically feasible.

## 2.2 灰渣熔融處理之介紹

### 2.2.1 電漿熔融技術之原理

電漿被認為是物質的第四態，為含有自由電子、離子及分子的電中性氣體。電漿離子化程度為加熱過程中氣體分子損失或獲得之電子，主要為溫度控制，當電漿之離子與電子濃度為定值，則形成平衡狀態之電漿【5】。

目前工業上通常係利用直流電弧電漿作為熱源，其由電漿火炬所產生。直流電漿火炬以自我維持弧光放電 (self-sustained arcdischage) 之方式，將工作氣體如空氣、氮氣或氫氣等分子或原子部分離子化 (約 1 %)，電能轉換成工作氣體的熱能，形成熱平衡態之高溫電漿，並且產生高強度的輻射熱，電漿中心溫度可達到10,000°C以上。電漿火炬分為傳輸式與非傳輸式兩類，前者火炬中只有一個電極，另一個為被處理物，故電漿的生成是從火炬中的電極一直延伸至被處理物。非傳輸式電漿火炬則是兩個電極皆置於火炬內，因此，電漿產生只在火炬中，但為了處理被處理物，火炬中必須有高壓氣體將電漿吹出之外，電漿的起始與終點皆在火炬內的兩極之上。

一般電漿熔融系統之重要設備包括六大部分：進料系統、電漿處理主體室、電漿火炬系統 (包括電源供應系統、火炬傳動系統、儀表控制系統等)、二次燃燒室、廢氣處理與排放系統、熔渣排出系統。此外，包括氣體流量控制、氣體供應系統、冷卻系統、溫度、爐內外壓差及廢氣監控系統等次要附屬設備。

通常廢棄物電漿熔融處理體系亦須搭配類似焚化爐之污染防治設備，以提升其處理能力及適用性。為了避免高溫電漿熔融爐內的氣體外逸，爐內氣壓必須保持負壓狀態。廢棄物進入電漿處理一次爐，爐內高溫能使廢棄物進行後續物理化學變化。從一次爐排出的氣體則被導入二次燃燒室，滯留時間約 2 秒以上，使有機物能完全轉換成 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O。最後經空氣汙染防制設備處理後排放至大氣，而廢棄物熔融後之爐渣為無害化以及安定化，可作為資源再利用【6】。電漿

熔融技術應用之特性如表 2.2 所示。

表 2.2 電漿熔融技術應用之特性【7】

| 優點   | 缺點  |
|--|---|
| 廢熱產生時並不需供氧                                     | 揮發性重金屬隨廢氣排放需進一步處理   |
| 廢氣量非常少   | 鹵素化合物亦會隨廢氣排放至大氣中  |
| 廢氣處理成本低  | 建造材質必須考慮其耐熱性質加以考量   |
| 可回收重金屬   | 產生電弧之石墨電極及爐體內襯本身會隨熔融操作時間之增加而逐漸消蝕進行操作維修保養時務必注意保護措施，以防止受到傷害，而有放射性危害時需特別注意 |
| 電漿處理單元所產生之玻璃化部分有助於增加待處理物種之穩定度                  | 生成之廢氣由單元內外洩至大氣中，必須在單元之內外交界處進行密封補強                                       |
| 處理不同廢棄物所產生之玻璃化熔渣，符合 TCLP 溶出規範值，適合作為骨材、卜作嵐材料等建材 |   |

利用電漿所產生之熱能，將焚化灰渣加熱至熔融溫度，使有機物產生熱分解，重金屬和鹽類在高溫中揮發。灰渣中含有  $\text{SiO}_2$ ，經熔融後，形成 Si-O 網狀結構，其結構能將未揮發之重金屬包封其中，如圖 2-1 所示，形成低溶出、高緻密之熔渣。焚化灰渣經由電漿熔融處理後之熔渣，可將其進行資材化再利用。

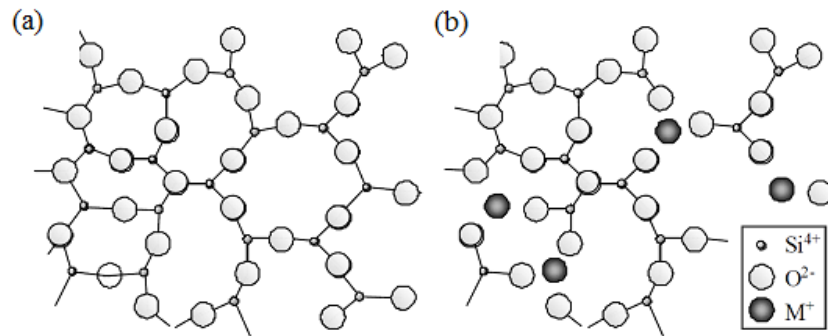


圖 2.1 (a) 高溫電漿處理後之非晶質 Si-O 結構 (b) 無機玻璃可將重金屬包覆在結構中【8】

### 2.2.2 熔渣資源化利用

不同冷卻方式之熔渣具有不同之特性，可分為氣冷熔渣、水淬熔渣及結晶化熔渣。經空氣自然冷卻之氣冷熔渣，具表面光滑之玻璃質特性，適用於負荷較輕之下層路基材使用；若配合其他石材，則可作為上層路盤材使用。急速冷卻形成不規則細粒狀玻璃質之水淬熔渣，可應用於下層路盤材料、混凝土、互鎖磚之細骨材。水淬熔渣作為細粒料或空冷熔渣作為粗粒料使用為混凝土材時，因熔渣具光滑之玻璃質表面，所以作為碎石及河砂使用時，其壓縮強度約減低 15%。使用熱處理後之結晶化熔渣，機械性質及化學穩定性佳，可應用於裝飾品、玻璃陶瓷及磁磚等【8】。除了建設材料外，熔渣資源化處理方面還具有其他用途，如圖 2-2 所示。期待可開發高價值之產品，以平衡電漿熔融處理之費用。近年來，國內核能研究所利用以水淬熔渣作為原料製作熔岩纖維【9】。

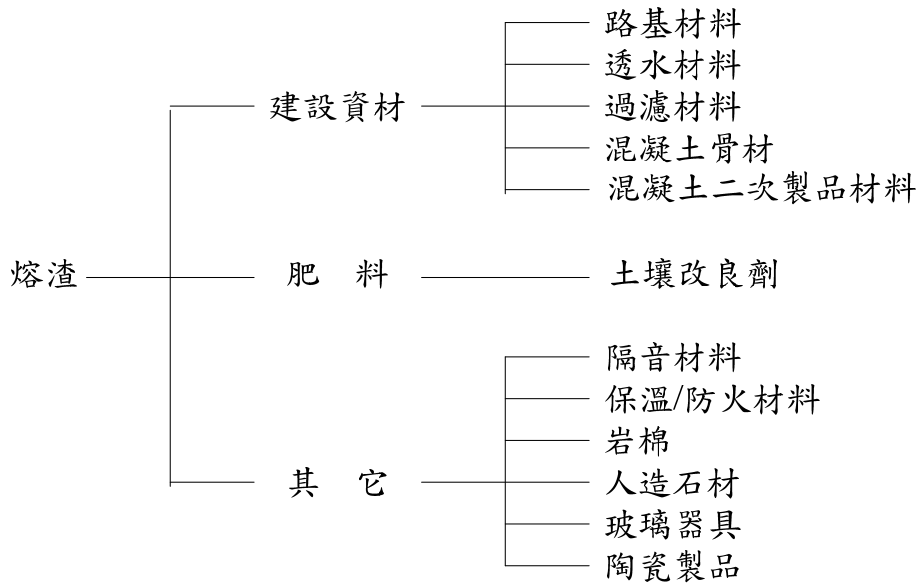


圖 2.2 熔渣資源化處理之其他用途【10】

## 2.3 合成沸石

沸石為一種含水鋁矽酸鹽，其結構為  $TO_4$  四面體共用氧原子，形成的三維架狀結構，T 通常為 Si、Al 原子。由  $SiO_4$  和  $AlO_4$  四面體構成的結構，需要額外的陽離子進行電荷平衡，如 Na、K 等。矽鋁酸鹽沸石的化學通式為： $A_{x/n} (SiO_2)_n (AlO_2)_x \cdot mH_2O$  (A 為陽離子，n 為價態)【11】。

合成沸石源自 1945 年，至今包括矽鋁及矽磷系統中有 191 種架構被分類。大部分沸石是藉由類似真實生成環境的水熱法合成，可藉由不同的原料及實驗參數控制生成沸石產物。依據沸石之矽鋁比及其主要應用可分為兩大類【12】。

- (1) 高矽鋁比 ( $Si/Al > 10$ ) 其結構較大，主要應用於催化，如 ZSM-5。
- (2) 低矽鋁比 ( $Si/Al < 10$ ) 其結構較小，主要應用於吸附劑及離子交換，如：八面沸石及 A 型沸石。

### 2.2.1 合成沸石之矽鋁來源

水熱反應作用中可提供矽離子與鋁離子之原料皆可使用。以純物質合成沸石的系統中，常見的矽源有矽酸鈉、矽酸膠及矽灰等，鋁源則有鋁酸鈉、氫氧化鋁

及三水鋁石等。由於廢棄物資源化逐年受到重視，許多研究利用廢棄物合成沸石，又以燃煤飛灰最為常見，少有以焚化灰渣或熔渣為原料之研究。

Yang (1998) 以垃圾焚化飛灰為原料，藉由水熱作用合成沸石產物。雖然產物含有鈣霞石、水鈣沸石、方沸石等晶相，但其沸石轉換率低且陽離子交換能力遠不及市售沸石【13】。Penilla *et al.* 以 1 N 氫氧化鈉作為礦化劑，於 50°C 至 200°C 的條件下，將垃圾焚化底渣進行水熱合成，產物中僅含極少量沸石相【14】。

Sallam (2006) 利用鹼熔法及水熱合成法，將垃圾焚化飛灰合成沸石產物。於水熱作用之前進行鹼熔法，可改善飛灰中具結晶性之石英及方解石的矽離子溶出量，而增加產物之陽離子交換能力，但沸石轉換率仍有待改善【15】。

由以上研究可得知由於垃圾焚化灰渣成分較複雜，故將其合成沸石較為困難，但仍可藉由調整製程獲得改善。

### 2.2.2 沸石生成機制

沸石合成原理係模擬地質水熱溶液成礦行為，指存在地殼之岩石，在水、氣體、礦化劑、溫度及壓力等條件交互作用，進行地質化學反應。一般熱液礦床之形成有三大步驟【16】：

- (1) 溶液與圍岩之反應生成
- (2) 成礦溶液遷移而改變熱力學狀態，而發生結晶行為
- (3) 溶液中各成分之化學反應，形成不溶性化合物。

沸石的生成反應機制非常複雜，故目前沸石的生成及晶化機制的研究尚未有統一的理論，而主要有兩個觀點分別為：

- (1) 固相轉變過程 (solid hydrogel transformation mechanism) 矽酸根與鋁酸根聚合成矽鋁凝膠後，在結晶化條件下，凝膠固相中的矽鋁酸跟骨架重新結晶成沸石晶體骨架，如圖 2.3 所示。
- (2) 液相轉變過程 (solution-mediated transformation mechanism) 為在結晶化條件下，矽鋁凝膠固相經溶解，溶液中的矽酸根與鋁酸根離子重新結晶

形成沸石，如圖 2.4 所示。

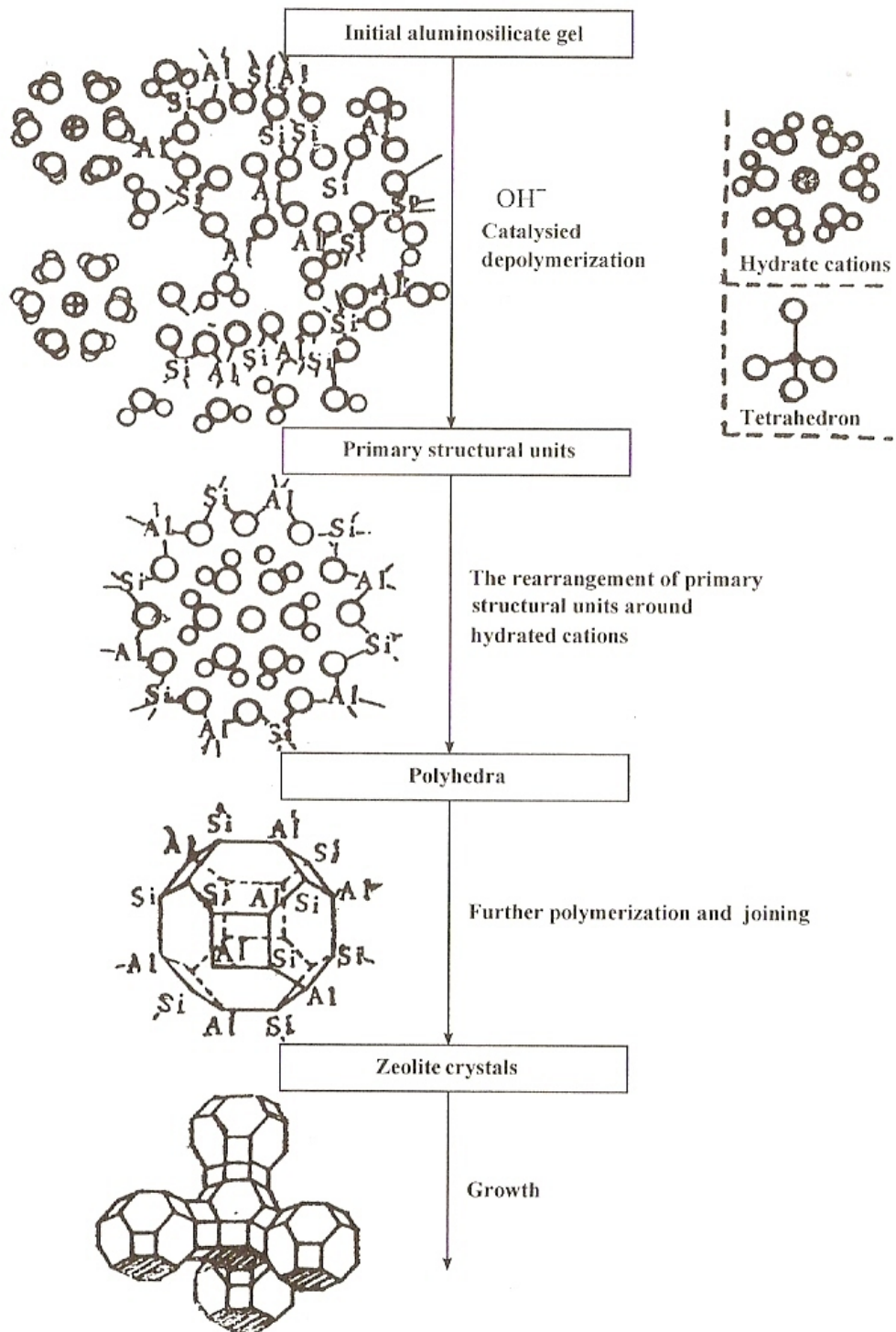


圖 2.3 沸石之合成-固相轉變過程【16】



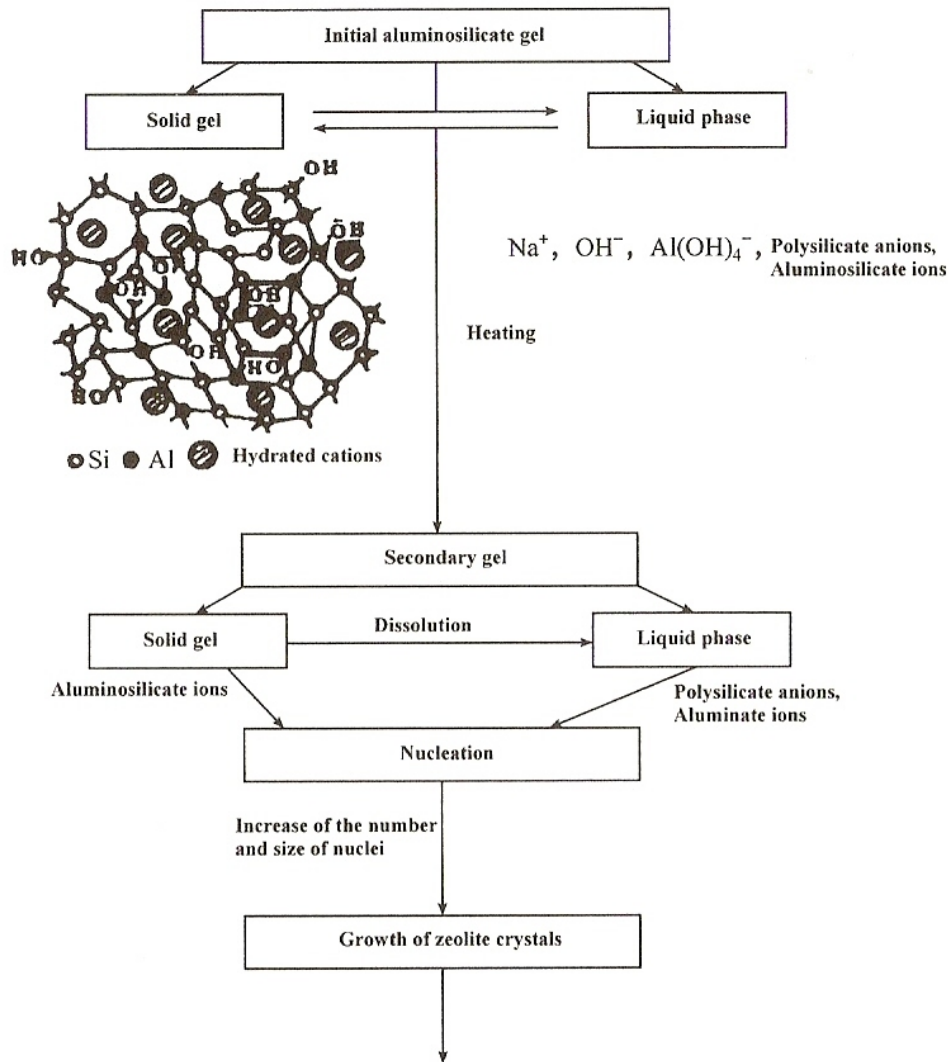


圖 2.4 沸石之合成-液相轉變過程【16】

### 2.2.3 影響沸石合成之因素

不論原料、方法或產物之沸石種類，以下有數個重要因素影響沸石的合成【17】：

#### 1. 矽鋁比

矽鋁比為一重要的因素，其可決定最終產物的結構與組成。雖然產物與材料的矽鋁比間無相對量之關係，但可依照產物矽鋁比的高低進行原料矽鋁比的調控。A 型沸石及氫氧方鈉石等皆屬於矽鋁比低的沸石，絲光沸石及 beta 沸石為高矽鋁比沸石。

## 2. pH 值

通常合成沸石是在弱鹼或強鹼的環境中進行合成。許多合成沸石屬於  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系統。以此系統為例，鹼度定義為  $\text{OH}^- / \text{Si}$  比或鹼濃度 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ )。基本上，增加  $\text{OH}^- / \text{Si}$  值，將會增加原料之矽鋁溶解度，而影響聚合及擴散作用。然而，增加鹼度會導致聚合程度降低，並加速矽鋁的聚合作用。如圖 2.5 所示，其 pH 值由 10.2 增加至 12.85，其縮短誘導期並加速絲光沸石的結晶化【18】。

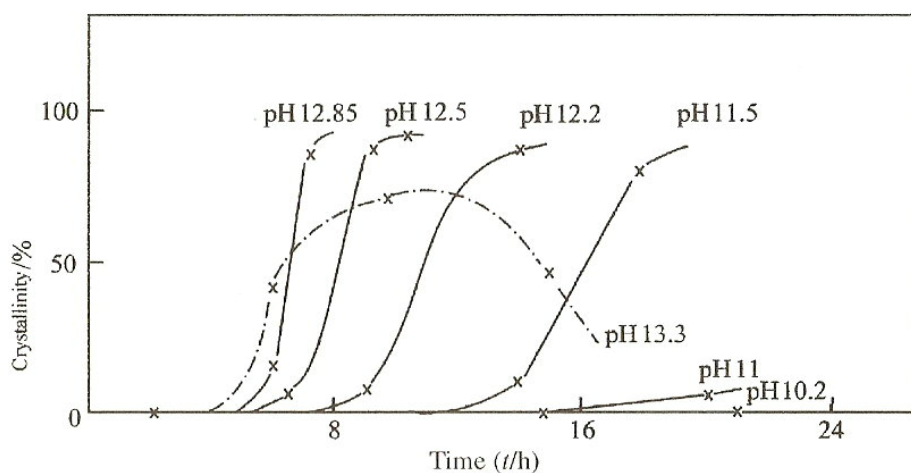


圖 2.5 pH 對合成絲光沸石(mordenite)結晶速率的影響【18】

## 3. 陳化 (aging)

陳化是指非晶質膠體的形成至開始進行結晶化的期間。矽鋁膠體組成和結構屬介穩態且其隨時間改變。成核作用在此階段發生且受膠體的組成和結構影響。在陳化期間中，可藉由控制合成溫度及時間等參數，促進矽鋁膠體轉換沸石以及加速成核作用。

Angell *et al.* (1977) 針對 A 型沸石在結晶化之前的作用進行研究【19】。

### i. 初級矽鋁膠體的形成

合成 A 型沸石的成分為  $1.98 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.96 \text{ SiO}_2 \cdot 33 \text{ H}_2\text{O}$ 。當反

應物混合後，即快速生成矽鋁膠體。於初始一小時內，系統組分穩定。如圖 2.6 至圖 2.8 所示。

ii. 次級矽鋁膠體的形成

圖 2.6 和圖 2.8 表示固相及液相化合物組成之改變，圖 2.6 為固相化合物之百分比，圖 2.9 則是平均粒徑。由圖 2.6 至圖 2.8 得知，在加熱期間，初級膠體的組成和結構發生改變。液相中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  與矽酸根離子縮聚，形成結構較緊密的次級凝膠，此時固相含量增加，平均粒度變小。初級凝膠中部分結構的矽酸根離子進入液相，雖然加熱使凝膠的組成和結構發生變化，並不存在直接由凝膠固相轉化成沸石的過程，液相組成的變化說明以初級凝膠到次級凝膠是通過一個全部或局部溶解至凝膠形成的過程。

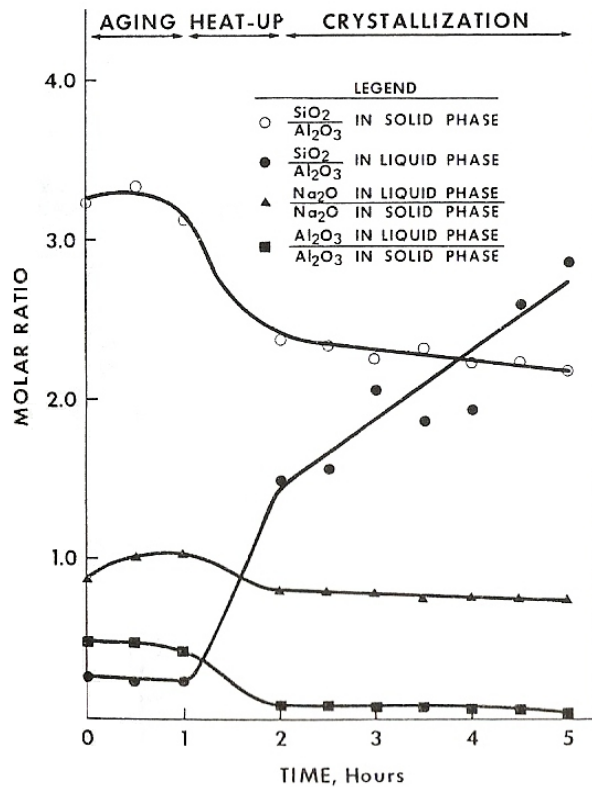


圖 2.6 合成 Gel 4A 中時間與成分之關係圖【19】

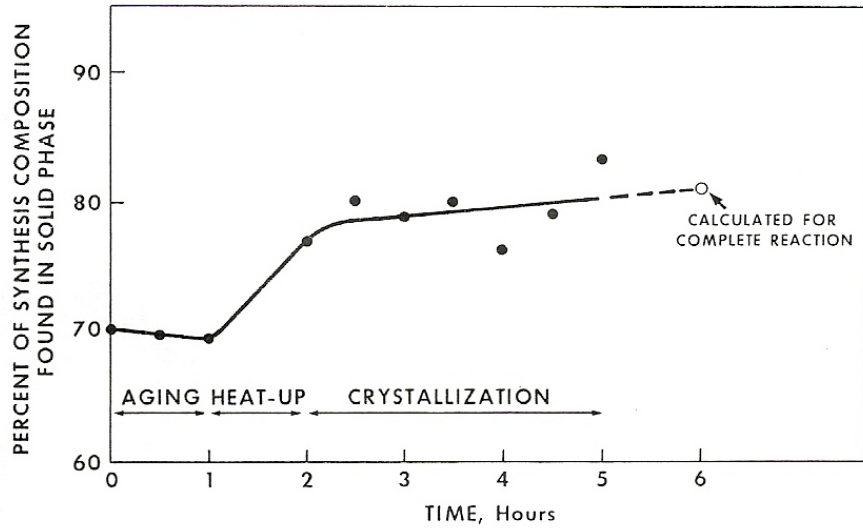


圖 2.7 合成中固含量與時間的關係圖【19】

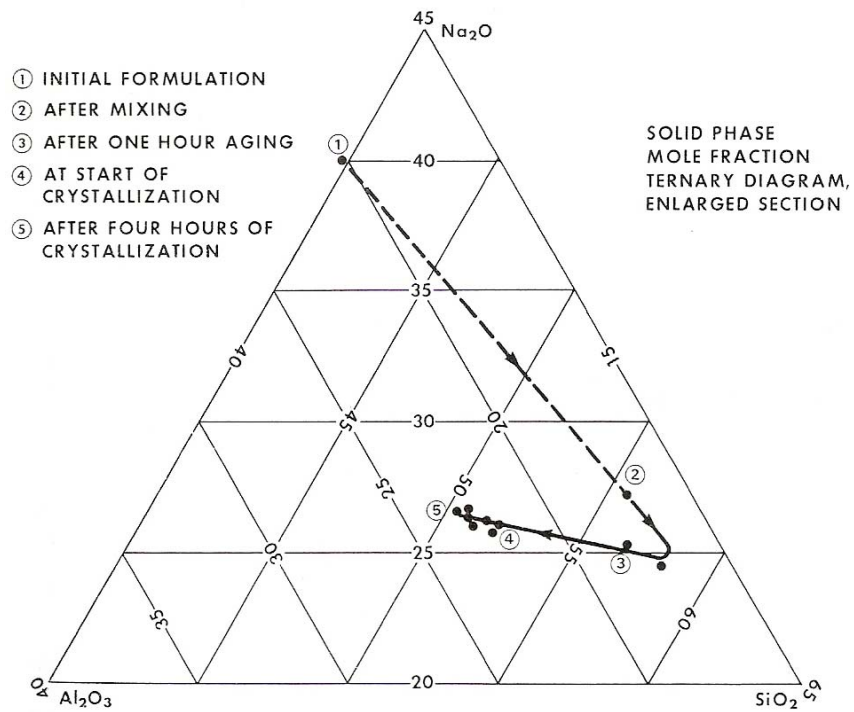


圖 2.8 合成反應圖【19】

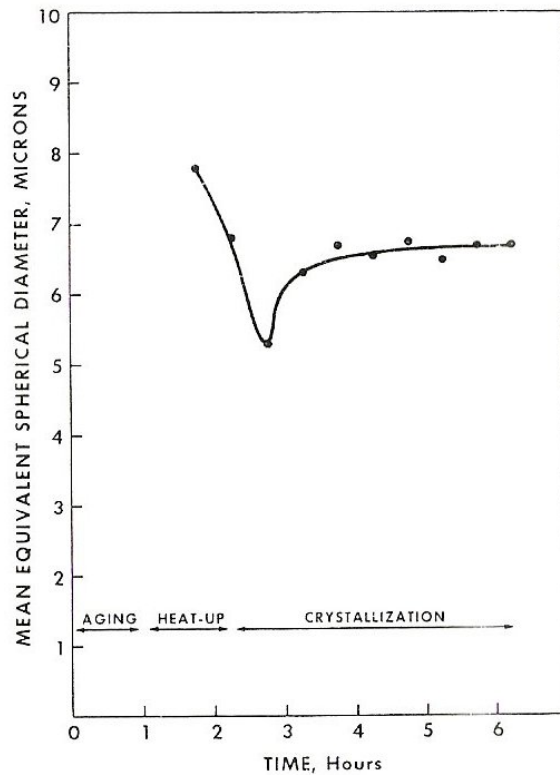


圖 2.9 平均粒徑與合成時間之關係圖【19】

#### 4. 陳化溫度

溫度變化影響高壓釜中的自生壓力，進而影響沸石結晶化過程及產物生成。水熱結晶化之反應溫度變化，使凝膠間液相之矽酸根離子與鋁酸根離子的聚合狀態及發生聚合反應。凝膠生成、溶解、轉變、成核、晶體生長以及介穩態間的相變發生變化，則會在同一系統中得到不同結構之沸石產物。

#### 5. 系統中鹼金屬類型

一般矽鋁酸鹽沸石中，陽離子在矽鋁酸根的縮聚作用具有重要的作用。陽離子對矽酸根的聚合和分布，以及對沸石骨架結構的形成也具有重要影響。含鈉之矽鋁酸鹽結晶化系統中，通常合成方沸石、鈣霞石、八面沸石等。含鉀之矽酸鹽結晶化系統中，通常 F 型沸石。

A 型沸石中的陽離子可用  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  平衡電荷，分別稱為 NaA 型、KA 型和 CaA 型。NaA 型的八元環窗口約為  $4\text{\AA}$ ，稱為 4A 沸石。由於  $\text{K}^+$  比  $\text{Na}^+$  大，窗口只有  $3\text{\AA}$ ，故 KA 型稱為 3A 沸石。對於 CaA 型，一個  $\text{Ca}^{2+}$  能起兩個  $\text{Na}^+$  的作用，窗口比 NaA 型要大，約為  $5\text{\AA}$ ，所以稱為 5A 沸石。

#### 2.2.4 方沸石簡介

方沸石 (analcime) 為某些火成岩之主要礦物，亦為填充在玄武岩孔隙內熱液作用之產物。方沸石為方沸石玄武岩之基本組成，也常見於鹼性岩，如霓石-方沸石-霞石-正長石內；在火成岩之孔洞內產生而與葡萄石、方解石等共生。

方沸石之化學式為  $\text{Na}(\text{AlSiO}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，無規則結構單元，骨架由四元環、六元環以及八元環所組成，四元環在不同平面上，為兩高兩低，八元環孔徑比六元環小且排列不整齊，故以六元環為主要孔道，其為一維通道。

目前方沸石應用於農牧業、環境保護、建材工業等領域。相關研究顯示，方沸石經加工或改性後可做為離子篩、填充於橡膠作為膠助劑、土壤改良劑、生產矽鋁化合物、殺菌劑、飼料添加劑等【20】。

## 2.4 吸附機制

吸附作用係利用固體與液體分子接觸時，將其中某些物質集中於固體表面之現象，主要係藉由吸附劑表面與吸附質分子之親合作用力，將其限制於吸附劑上。

*K.S. Hui et al.* 指出利用多孔性吸附劑進行吸附作用，其過程主要可分為三步驟【21】：

1. 吸附質自液體與吸附劑之薄膜擴散轉移至吸附劑表面外層。
2. 吸附質自吸附劑表面轉移至顆粒內部。
3. 吸附質於吸附劑介面產生相互作用以達吸附作用。

以上三步驟都可能影響吸吸附量多寡及吸附速率。因此，可藉由在不同反應時間進行分析，通常是藉由擬一階及擬二階動力學方程式 (pseudo-first-order and

pseudo-second-order equations)，說明其吸附動力學。

Lagergren (1898) 所提出的擬一階方程式是用來表示固體於液固系統中的吸附能力，廣泛運用於討論液相吸附之速率。 $q_e$  及  $q_t$  為在平衡狀態下及時間  $t$  下金屬離子吸附到吸附劑上之吸附量 (mg/g)， $k_1$  為第一階之吸附速率常數 ( $\text{min}^{-1}$ )，將  $\log(q_e - q_t)$  與  $t$  繪製成圖，可由斜率及截距判斷  $k_1$  及  $q_e$ 。

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t$$

Ho and McKay (1999) 根據吸附劑之吸附量發展出擬二階方程式來表示化學吸附動力速率方程式，(2.4)式為擬二階方程式。

錯誤! 尚未定義書籤。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

當  $t = 0$  時，則吸附量  $q_t = 0$ ；當  $t = t$  時，則吸附量  $q_t = q_t$ ，將上式積分成式：

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2t$$

進一步將上式重新整理成一線性方程式

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

以  $t/q_t$  與  $t$  作圖，可由斜率及截距判斷  $k_2$  及  $q_e$ 。

Ball *et al.* (1991) 提出 Intraparticle diffusion model，其基本假設為所有吸附反應均在顆粒內部發生，吸附質瞬間被吸收於顆粒內部孔隙壁。吸附質快速與顆粒表面吸附之後，緩慢擴散至顆粒的孔隙中。擴散速率隨著顆粒孔隙的多寡、孔隙徑的大小、擴散的路徑長短與彎曲度，及吸附質分子的大小與形狀等因子的影響而不同【22】。由 Fick's second diffusion model 導行出來，其吸附容量與時間關係，可表示為

$$q_t = k_p t^{1/2}$$

以  $q_t$  對  $t^{1/2}$  作圖，可獲得斜率  $k_p$  值， $k_p$  值為顆粒內部擴散速率常數 ( $\text{g/kg} \cdot \text{min}^{1/2}$ )；前半段曲線部分屬於界限層擴散 (boundary layer diffusion)，後半段

直線部分為顆粒內部擴散(intraparticle diffusion)。



## 第三章 研究方法及步驟

### 3.1 實驗材料

#### 3.1.1 水淬熔渣

本研究所使用之水淬熔渣係行政院原子能委員會核能研究所提供，作為合成沸石之主要固相原料。水淬熔渣係飛灰:底灰=1:1 之比例均勻混合後，以電漿焚化熔爐進行高溫處理，而後經由水淬處理冷卻所得之。

將水淬熔渣經旋錘碎礦機破碎，取 200 mesh (約 74  $\mu\text{m}$ ) 以下之粉末，作為本研究之起始原料。其外觀呈深灰色且無光澤之粉末狀。熔渣粉末易吸收水氣而產生團聚現象，故應於乾燥環境下妥善封存。

#### 3.1.2 其他藥劑

氫氧化鈉(Sodium hydroxide) :  $\text{NaOH}$ ，純度為 99.3%，製造商為第一化工。

矽酸鈉溶液(Sodium silicate)：俗稱水玻璃，外觀黏稠無色。化學成分中  $\text{SiO}_2$  占 29%， $\text{Na}_2\text{O}$  占 9.5%。製造商為榮祥工業股份有限公司。

鋁酸鈉(Sodium aluminate)：化學成分中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  占 20.3%， $\text{Na}_2\text{O}$  占 20.6%。製造商為榮祥工業股份有限公司。

硝酸鉛(Lead(II) nitrate)： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，濃度為 1000mg/L，AAS 標準液，製造商為 MERCK。

硝酸銅(Copper(II) nitrate)： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，濃度為 1000mg/L，AAS 標準液，製造商為 MERCK。

硝酸鎘(Cadmium(II) nitrate)： $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ，濃度為 1000mg/L，AAS 標準液，製造商為 MERCK。

### 3.2 實驗設備

本研究所使用之儀器設備及用途如表 3-1 所示:

表 3-1 實驗設備

| 儀器名稱               | 儀器規格及型號                            | 用途       |
|--------------------|------------------------------------|----------|
| X 光繞射分析儀           | Rigaku , DMX-2200                  | 測定樣品結晶相  |
| 掃描式電子顯微鏡           | Hitachi , S4700                    | 觀測樣品表面形貌 |
| 雷射粒度分析儀            | Honeywell , Microtrac X100         | 測定樣品粒度   |
| 比表面積分析儀            | Micromeritics , ASAP2020           | 測定樣品比表面積 |
| 感應耦合電漿<br>原子發射光譜儀  | Seiko Instruments Inc. SPS<br>7800 | 溶液成分分析   |
| pH 測定儀             | Kotsao , KO-6000                   | 測定溶液 pH  |
| 毒性特性溶出試驗<br>專用旋轉裝置 | 台製                                 | 溶出試驗     |
| 轉輪碎礦機              | Model ARDF                         | 破碎樣品     |
| 震動篩                | 台製                                 | 過篩樣品     |
| 動態恆溫震盪機            | Firstek , B602D                    | 吸附試驗     |
| 熱風循環式烘箱            | Yeong Shin                         | 水熱法加熱器   |
| 不鏽鋼壓力罐             | 台製                                 | 合成沸石     |

### 3.3 實驗流程

#### 3.3.1 二階段法製備之合成沸石

本研究使用之熔渣來源為都市焚化灰渣，熔渣成分複雜因此會對水熱過程中之溶出及鍵結作用造成阻礙，使其不易生成沸石或產出非沸石之產物，故使用二階段法合成沸石，可得較單一之沸石產物。

以水淬熔渣作為合成沸石之矽、鋁來源，以二階段法進行合成。第一階段係以氫氧化鈉溶液溶出矽、鋁離子；第二階段則係調整溶出液之矽鋁比例，以及使用第一階段之殘餘熔渣，分別進行水熱法合成沸石。二階段法則可獲得結晶相單一且晶粒完整之沸石產物。合成參數分別為合成溫度、矽鋁比以及合成時間。實驗流程如圖 3-1 所示。

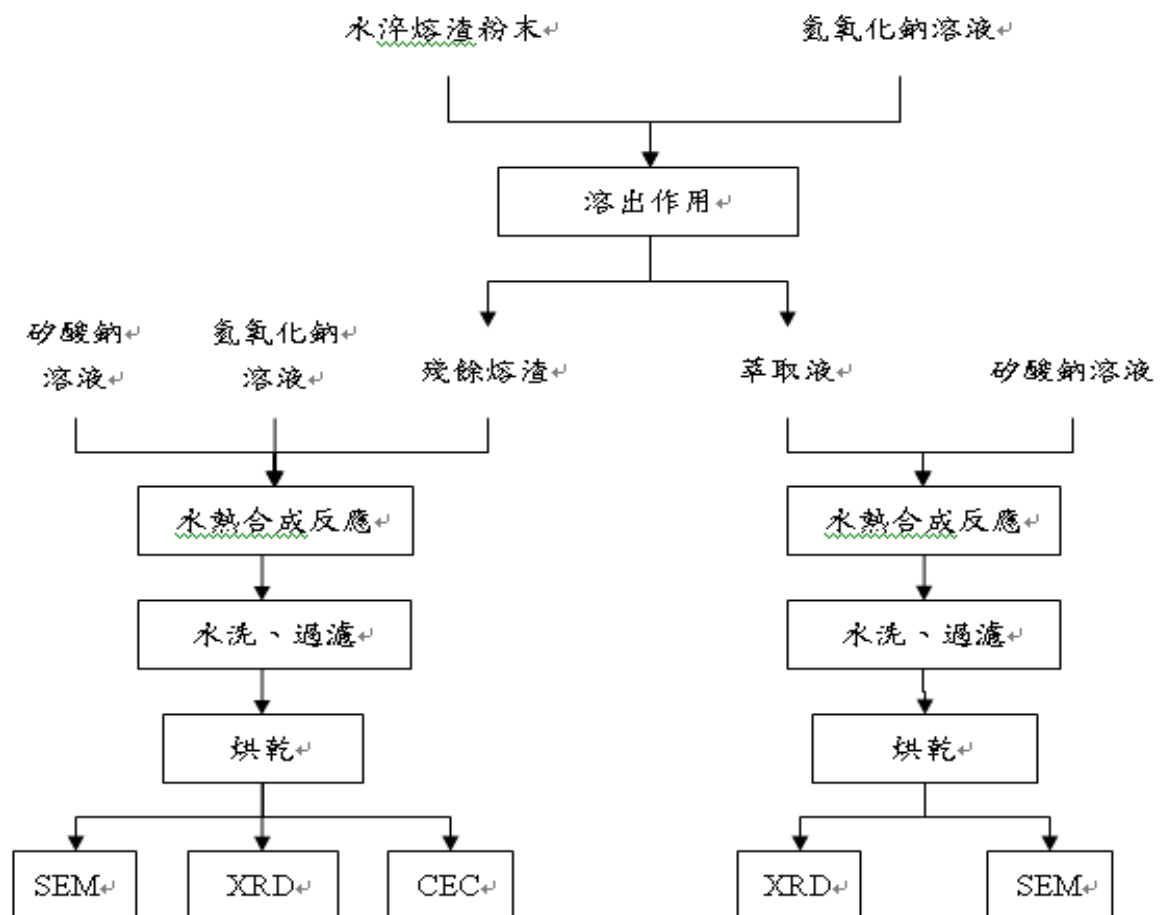


圖 3-1 二階段法製備合成沸石之流程圖

### 3.3.2 合成沸石之批次吸附試驗

此部分係以上述實驗探討最佳配比之合成沸石，進行批次吸附試驗，其係將 0.05 g 吸附劑 (合成沸石) 分別與 100 mg/L 重金屬溶液 ( $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ ) 以及實廠廢水(A 場電鍍廢液、B 場銅系、鎳系廢水)中混合，在 100 rpm、30°C之條件下進行吸附實驗。經過一定之吸附時間，過濾後以 ICP-AES 測定殘餘濃度，並利用 3-1 式計算吸附劑對重金屬吸附量。實驗流程如圖 3-2 所示。

$$\text{吸附量} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (3-1)$$

$C_0$ : 重金屬溶液之初始濃度 (mg/L)

$C_e$ : 吸附後重金屬之濃度 (mg/L)

V: 溶液體積 (L)

M: 吸附劑重量 (g)

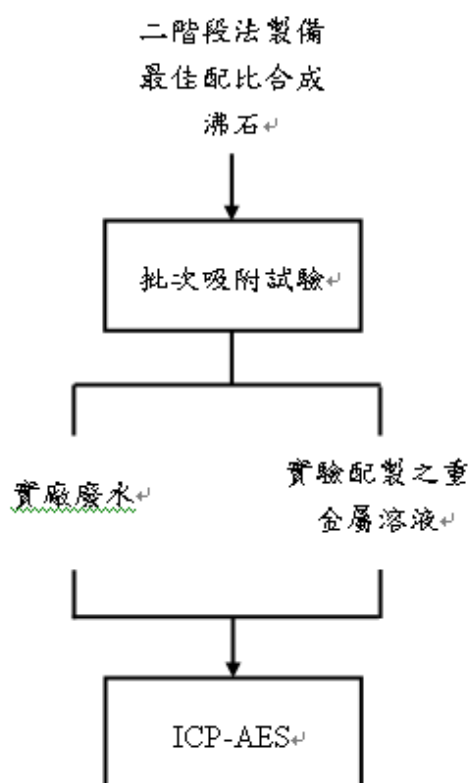


圖 3.2 批次吸附試驗流程圖

## 第四章 結果與討論

### 4.1 水淬熔渣基本性質分析

#### 4.1.1 物理性質分析

研磨至 200 mesh 以下熔渣粉末之粒徑分佈在 0.3  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$  之間， $D_{50}$  為 24.15  $\mu\text{m}$ ， $D_{80}$  為 52.79  $\mu\text{m}$ ，其粒徑分佈如圖 4.1 所示。

實驗分析得知水淬熔渣之真比重為 2.85。比表面積為 0.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ，其 pH 為 8.84，陽離子交換能力（CEC）為 1.74 meq/100 g。

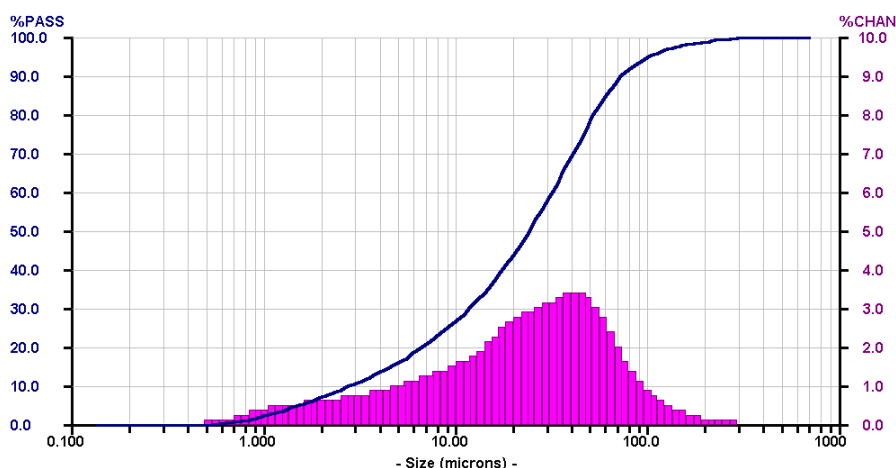


圖 4.1 水淬熔渣粉末 (-200mesh) 之粒徑分佈圖

#### 4.1.2 化學成分分析

將水淬熔渣粉末以二分法進行取樣後，將其置於白金坩鍋中，並以鹼性助熔劑 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) 覆蓋粉末，經高溫爐熱處理後，取出冷卻至室溫，使用氯化氫溶液將產物溶解，經過濾後之澄清溶液，以感應耦合原子發射光譜儀進行化學成分之分析。表 4.1 可知水淬熔渣主要成分為  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

表 4.1 水淬熔渣之化學成分

| 化學成分                           | Wt.%  | 化學成分             | Wt.% |
|--------------------------------|-------|------------------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 32.61 | ZnO              | 0.61 |
| CaO                            | 24.94 | PbO              | 0.44 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.02 | CuO              | 0.32 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9.89  | MnO <sub>2</sub> | 0.10 |
| Na <sub>2</sub> O              | 5.66  | BaO              | 0.07 |
| Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.65  | SrO              | 0.02 |
| MgO                            | 2.67  | CoO              | N.D. |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.85  | CdO              | N.D. |
| K <sub>2</sub> O               | 1.14  | 註：ND 表示未測出       |      |

#### 4.1.3 X 光繞射分析

水淬熔渣之 X 光繞射分析圖譜，如圖 4.2 所示。結果顯示其屬於非晶質相，其為經高溫熔融處理後急速冷卻之玻璃化所造成。

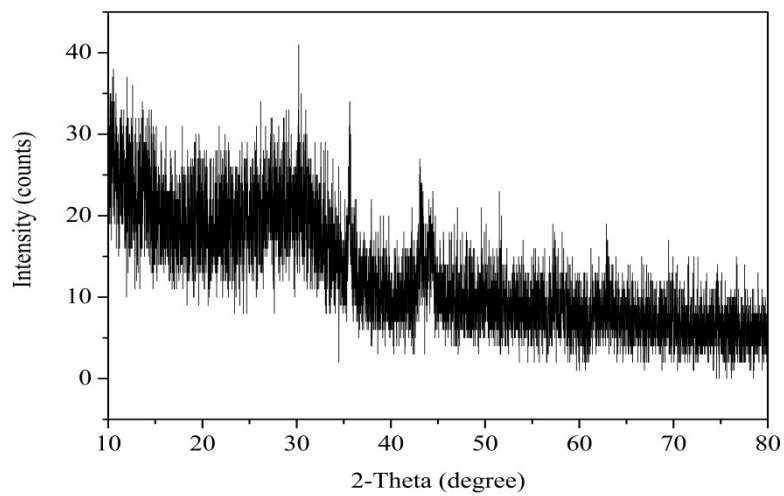


圖 4.2 水淬熔渣之 XRD 圖譜

#### 4.1.1 表面形態觀察

水淬熔渣粉末藉由掃描式電子顯微鏡觀察，其表面形態分析結果如圖 4.3 所示。由 SEM 照片可得知水淬熔渣之顯微結構表面平滑，無明顯孔隙存在，亦可證實其低孔隙率、低比表面積之物理特性。

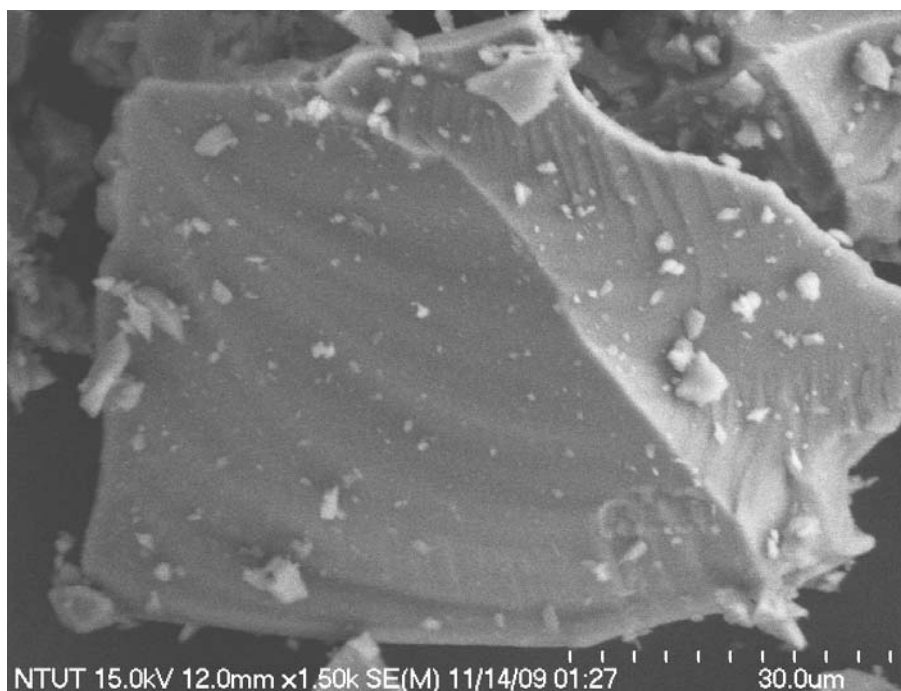


圖 4.3 水淬熔渣之表面形態

#### 4.1.5 毒物特性溶出試驗 (TCLP)

水淬熔渣為焚化灰渣進行熔融後之產物，而焚化灰渣含有重金屬成分存在，目前台灣係以毒物特性溶出試驗做為有害廢棄物與一般廢棄物之判定方法。表 4.2 為水淬熔渣之毒性特性溶出試驗實驗結果，其重金屬溶出量皆符合於法規標準範圍內。水淬熔渣於高溫熔融處理中，重金屬離子逸散至排氣中或是固化於熔渣網狀結構中，故不易被溶出。

表 4.2 水淬熔渣之毒性溶出特性試驗實驗結果

|      | Ba  | Cd  | Cr  | Cu   | Pb  | Zn  |
|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| 法規標準 | 100 | 1.0 | 5.0 | 15.0 | 5.0 | --  |
| 水淬熔渣 | 1.4 | N.D | 3.2 | 9.3  | 0.5 | 8.8 |

## 4.2 二階段法製備合成沸石之探討

### 4.2.1 以溶出液進行水熱合成

在不同條件下所合成之產物會有所不同，影響沸石生成的因素有矽鋁比、合成溫度、合成時間、鹼金屬種類等。因此，在本節則會調控溶液矽鋁比、合成溫度及時間，加以探討其生成產物種類。

首先，透過隔水加熱至 80°C，以氫氧化鈉溶液（3N）進行水淬熔渣矽鋁成分溶出，溶出液的矽離子濃度為 2280.8 mg/L、鋁離子濃度為 1300.95 mg/L，矽鋁比為 1.75。其次，調整溶液矽鋁比分別為 50、100 及 150，再進行水熱處理。合成參數分別為合成溫度（100°C、150°C、200°C）以及合成時間（6、12 小時）。

藉由 SEM 觀察其表面結構，圖 4.4、圖 4.5 及圖 4.6 分別為矽鋁比 50、100 及 150，在不同合成溫度及時間進行反應之產物，主要為方沸石、P1 沸石、方鈉石、鈣霞石及未命名之沸石。由圖可知，合成時間越長以及矽鋁比越高，會得到晶型完整之合成沸石產物。相同的矽鋁比下，不同的溫度及時間會產生不同種類及形貌之沸石。不同的矽鋁比，亦會改變產物類型，但某些參數下，會產生兩種不同種類的產物。由於主要溶液成分為矽鋁離子，其他干擾合成物質較低，故可得到晶相單一且晶形完整的沸石產物。藉由調控矽鋁比、時間及溫度等參數，控制沸石產物的種類與形貌，可為廣泛應用。



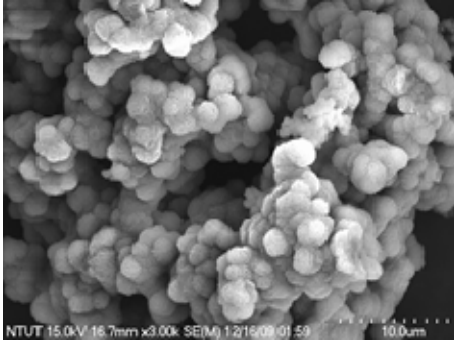
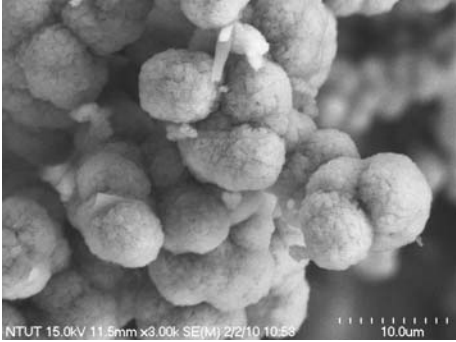
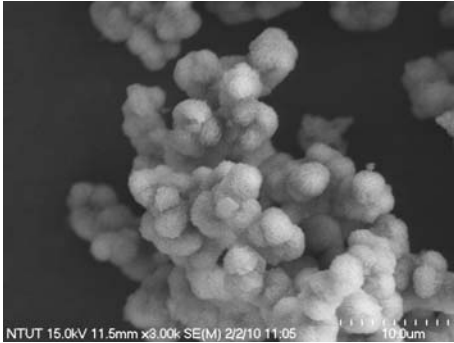
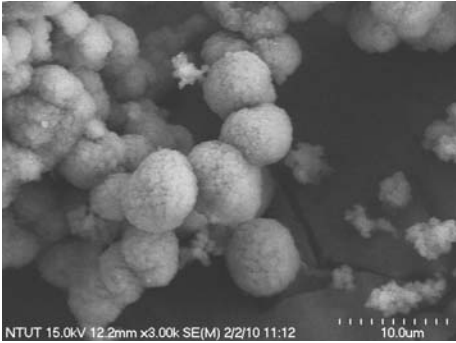
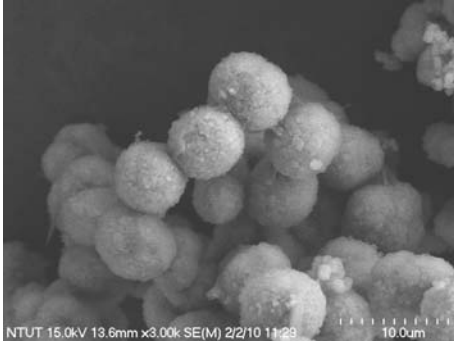
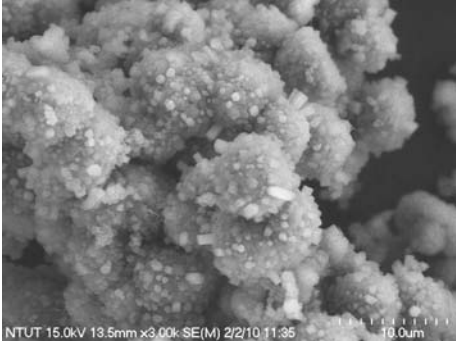
| Time<br>Temp. | 6h  | 12h  |
|---------------|---|--|
| 100°C         |  <p data-bbox="603 734 759 763">未命名的沸石</p>             |  <p data-bbox="1091 734 1248 763">未命名的沸石</p>             |
| 150°C         |  <p data-bbox="603 1171 759 1200">未命名的沸石</p>          |  <p data-bbox="1091 1171 1248 1200">未命名的沸石</p>          |
| 200°C         |  <p data-bbox="576 1603 786 1632">鈣霞石 Cancrinite</p> |  <p data-bbox="1061 1603 1272 1632">鈣霞石 Cancrinite</p> |

圖 4.4 不同條件下溶液矽鋁比為 50 合成產物之表面形貌

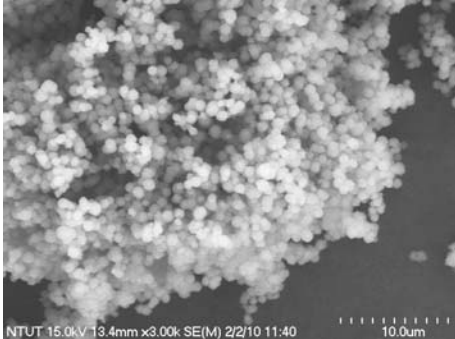
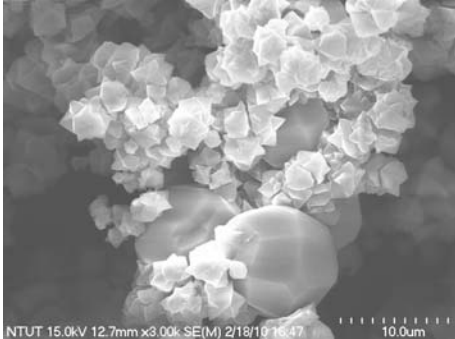
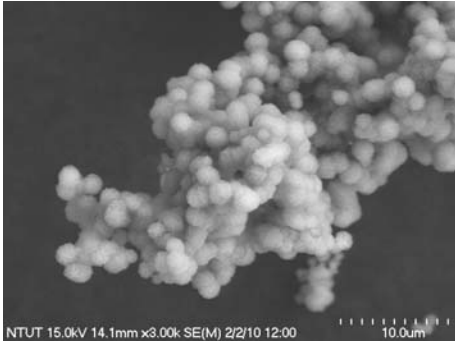
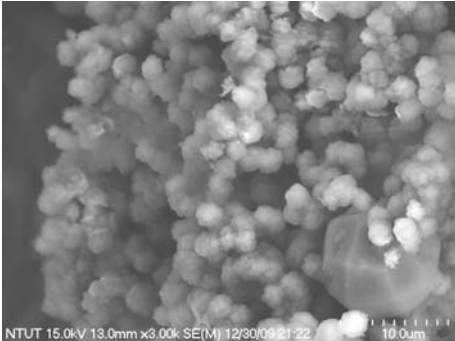
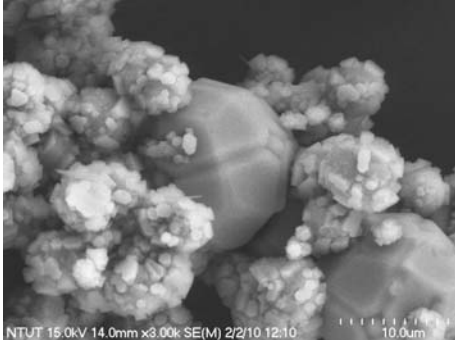
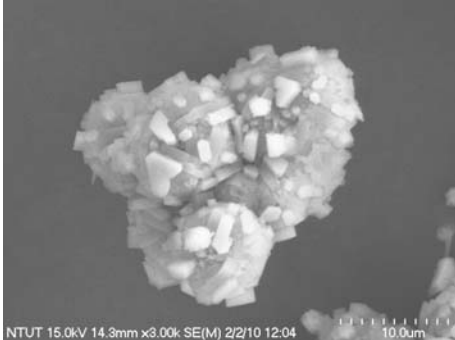
| Time<br>Temp. | 6h   | 12h  |
|---------------|--|--|
| 100°C         |  <p>未命名的沸石</p>                  |  <p>P1 沸石</p>                    |
| 150°C         |  <p>方鈉石 Sodalite</p>           |  <p>未命名的沸石及方沸石 Analcime-C</p>   |
| 200°C         |  <p>未命名的沸石及方沸石 Analcime-C</p> |  <p>水合方沸石 Hydroxycanalcime</p> |

圖 4.5 不同條件下溶液矽鋁比為 100 合成產物之表面形貌

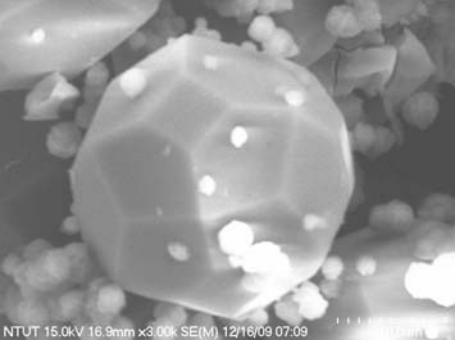
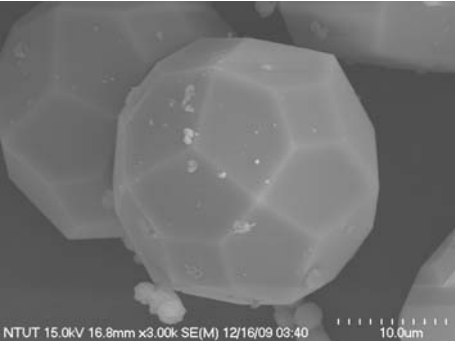
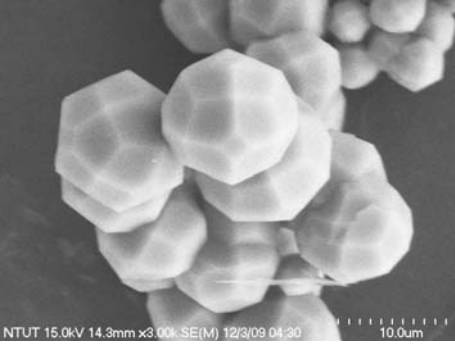
| Time<br>Temp. | 12h   |
|---------------|---|
| 100°C         |  <p data-bbox="751 734 1098 768">P1 沸石及方沸石 Analcime-C</p> |
| 150°C         |  <p data-bbox="815 1171 1038 1205">方沸石 Analcime-C</p>    |
| 200°C         |  <p data-bbox="815 1603 1038 1637">方沸石 Analcime-C</p>   |

圖 4.6 不同條件下溶液矽鋁比為 150 合成產物之表面形貌

## 4.2.2 以殘餘熔渣進行水熱合成

本小節係二階段法之溶出作用後所剩之殘餘熔渣為主要材料，液固比為 100，以氫氧化鈉溶液及矽酸鈉溶液作為礦化劑，進行水熱合成。並和以溶出液進行水熱合成之合成沸石作比較，選出較佳產物進行後續之批次吸附試驗。

### 4.2.2.1 殘餘熔渣基本性質分析

#### 4.2.2.1.1 物理性質分析

殘餘熔渣之粒徑分布在  $0.9\mu\text{m}$ - $180\mu\text{m}$  之間， $D_{50}$  為  $23\mu\text{m}$ ， $D_{80}$  為  $53.7\mu\text{m}$ 。粒徑分佈如圖 4.7 所示，其分佈有雙峰現象之產生，係由於小顆粒之表面積較大，在溶出過程中會使顆粒體積減小；反之，大顆粒溶出效果有限，固體間變化較小。殘餘溶渣之真比重為 2.73，較原始水淬熔渣低，係因溶渣表面經溶出作用後，產出許多孔隙所致（如圖 4.9 所示）。

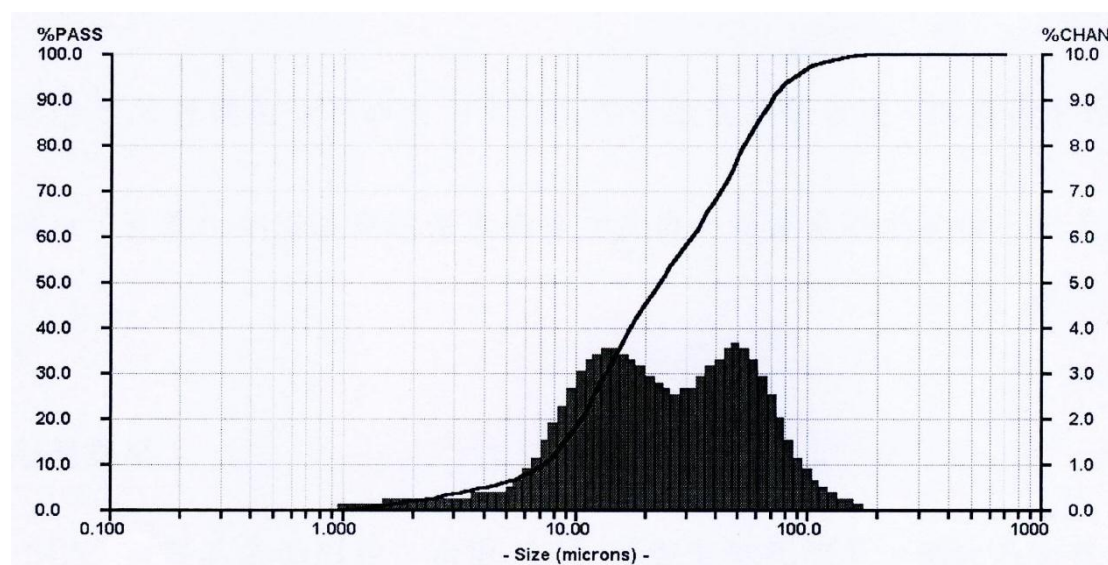


圖 4.7 殘餘溶渣之粒徑分佈

#### 4.2.2.1.2 化學成分分析

由於溶出作用僅溶出部分矽、鋁離子，故殘餘溶渣仍含有矽鋁成分。表 4.3 為殘餘溶渣之化學成分，其百分比與原始水淬熔渣有若干差異，主要成分為  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

表 4.3 殘餘溶渣之化學成分

| Composition                    | Wt.%  | Composition      | Wt.% |
|--------------------------------|-------|------------------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 33.2  | ZnO              | 0.94 |
| CaO                            | 23.75 | PbO              | 0.22 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.72 | CuO              | 0.09 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.8   | MnO <sub>2</sub> | N.D  |
| Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.74  | BaO              | N.D  |
| MgO                            | 4.67  | SrO              | N.D  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.28  | CoO              | N.D  |
| K <sub>2</sub> O               | 2.66  | CdO              | N.D  |

N.D : Not Detected

#### 4.2.2.1.3 X 光繞射分析

圖 4.8 係殘餘溶渣之 X 光繞射分析，有部分微弱之繞射峰，但無特定晶相產生，係為溶出作用中，氫氧化鈉溶液與溶渣表面產生反應所致，其主要為非晶質之成分。

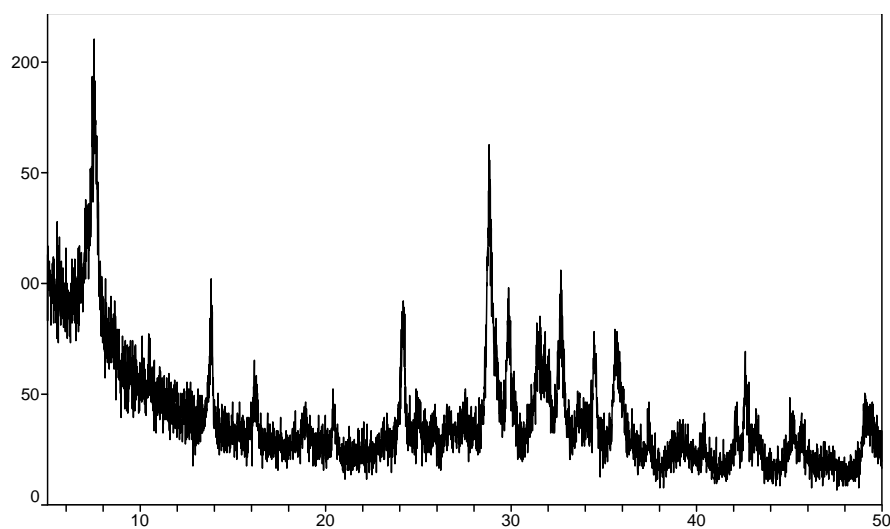


圖 4.8 殘餘溶渣之 X 光繞射分析

#### 4.2.2.1.4 表面型態觀察

圖4.9為殘餘溶渣之SEM分析，由圖可知，水淬熔渣經溶出作用後，會形成表面粗糙且具多孔構造之殘餘溶渣，係能在合成過程中提供較大之反應面積，有助於殘餘溶渣合成沸石之過程。

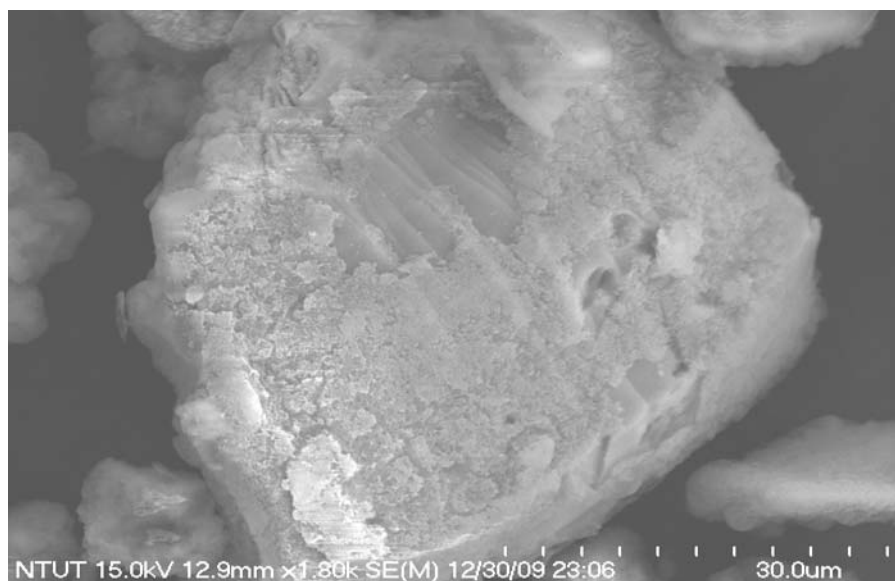


圖 4.9 殘餘溶渣之 SEM 圖

#### 4.2.2.2 礦化劑對合成沸石產物之影響

本節係探討以殘餘溶渣進行水熱合成時，添加不同礦化劑對於沸石產物之影響，並探討礦物相之變化。礦化劑係氫氧化鈉溶液與矽酸鈉溶液以不同比例混合而成，係固定矽酸鈉溶液，調整氫氧化鈉溶液比例(7：1、3：1、1：1) 表示方法前後需一致。

圖4.10係以X光繞射分析添加礦化劑合成沸石之晶相變化，以二氧化矽百分比表示不同配比之礦化劑組成，添加不同配比之礦化劑，方沸石之峰值強度亦有所不同，而由圖中可知，若礦化劑含矽量愈高，其方沸石之晶相峰值有愈高之趨勢，其中當礦化劑含矽量為16.38%時，峰值最為顯著。

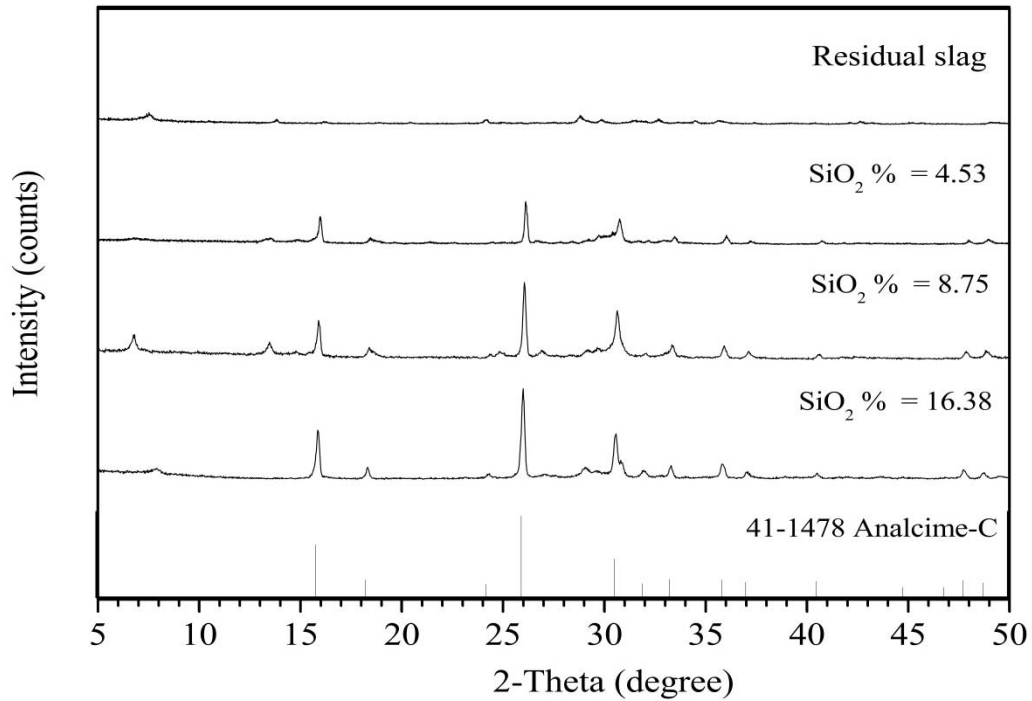


圖 4.10 添加不同礦化劑合成方沸石之 X 光繞射分析

透過SEM觀察合成沸石產物之表面型態，圖4.11係以SEM觀察合成沸石產物之表面型態，以探討礦化劑配比對其之影響。由圖可知，礦化劑含矽量為4.53%時，具有方沸石之晶形，但其晶面粗糙。而礦化劑含矽量為16.38%時，其合成沸石產物較為完整，且晶面生長情形良好，係因有足夠之矽離子可與鋁離子相互作用，但矽、鋁離子亦可和鈣離子結合，所以在X光繞射分析中亦有些許雜訊。而由SEM分析可知，礦化劑含矽量愈高，沸石產物表面型態愈趨完整，其結果與X光繞射分析相吻合，得以驗證此結果。

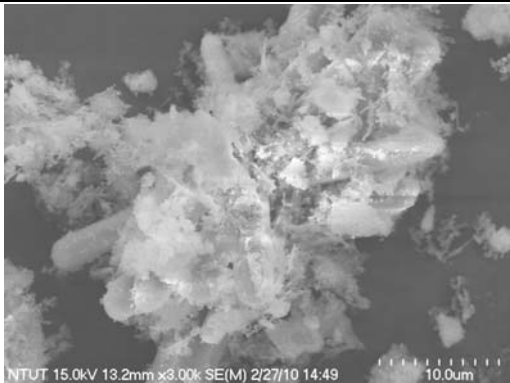

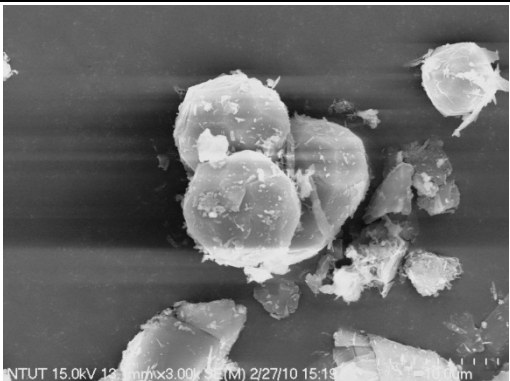
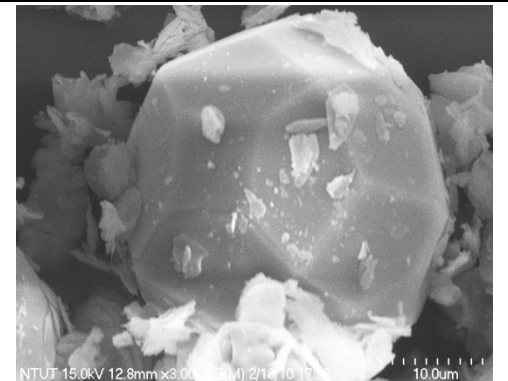
|   |  |   |
|---|--|---|
| SiO <sub>2</sub> content in mineralizer | 0%   | 4.53%   |
| SEM micrographs                         |   |   |
| SiO <sub>2</sub> content in mineralizer | 8.75%  | 16.38%  |
| SEM micrographs                         |  |  |

圖 4.11 添加不同礦化劑合成沸石之 SEM 圖

圖4.12係表礦化劑含矽量對其陽離子交換能力之影響。礦化劑含矽量為4.53%時，其陽離子交換能力(CEC)為172.7 meq/100g，當含矽量為8.75%時，陽離子交換能力(CEC)為145.9 meq/100g，而含矽量為16.38%時，陽離子交換能力(CEC)為182.1 meq/100g，因此當礦化劑含矽量為16.38%時，擁有最佳之陽離子交換能力。



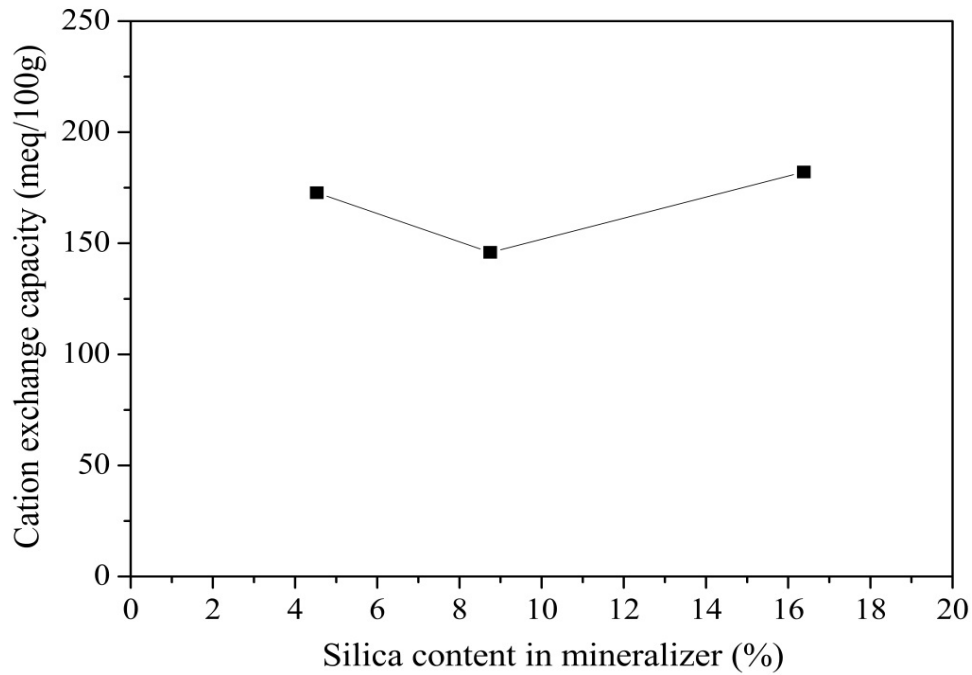


圖 4.12 添加不同礦化劑合成沸石之陽離子交換能力

#### 4.2.2.3 不同合成時間對沸石產物之影響

在 4.2.2.2 節之結果討論中，由 X 光繞射分析、SEM 分析、以及陽離子交換能力等結果驗證，礦化劑含矽量為 16.38% 時，其合成沸石之效果最佳。而本節係探討以最佳礦化劑配比合成沸石之時，時間對沸石產物之影響，實驗條件皆與 4.2.2 節同。

圖 4.13 係由 X 光繞射分析合成沸石在不同時間下之晶相變化，由圖可知，當合成時間愈長，沸石產物之晶相峰值愈高，而合成時間為 24h 時，其 X 光繞射峰之峰值最為顯著。

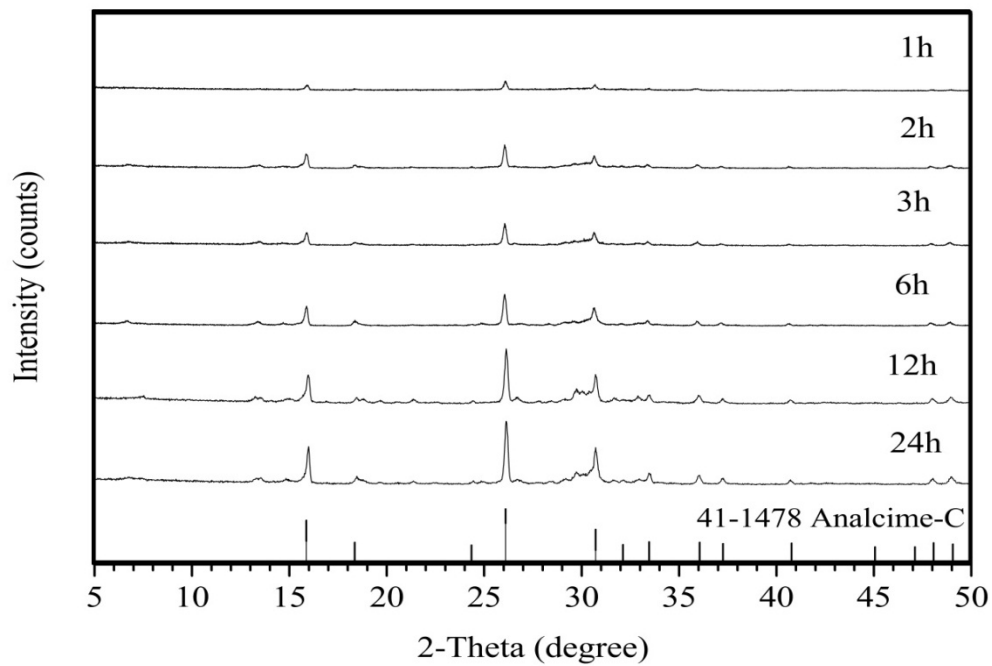


圖 4.13 不同合成時間合成沸石產物之 X 光繞射分析

圖 4.14 係以 SEM 觀察合成沸石之表面型態，進而探討合成時間對其之影響。合成時間為 1h 時，合成產物有部分係小晶粒產生，2h 時可看出有圓球狀之晶粒，雖無明顯之稜線及晶面，但由 X 光繞射分析可知其為方沸石，當合成時間為 3h 時，其合成產物為具有稜線之晶粒。由此可知，隨著合成時間增加，其產物之結構發展趨近完全，具有明顯之稜線且晶面完整，SEM 分析與 X 光繞射分析相對應下可驗證此結果。

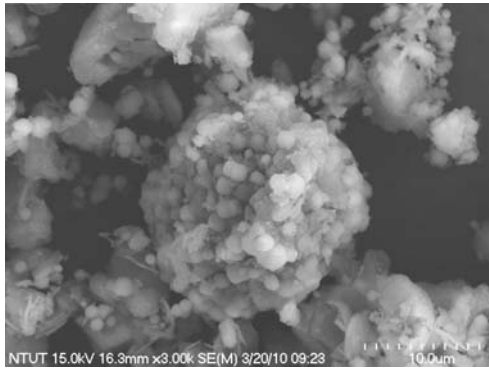
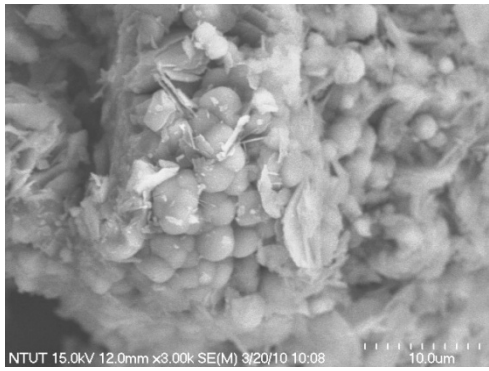
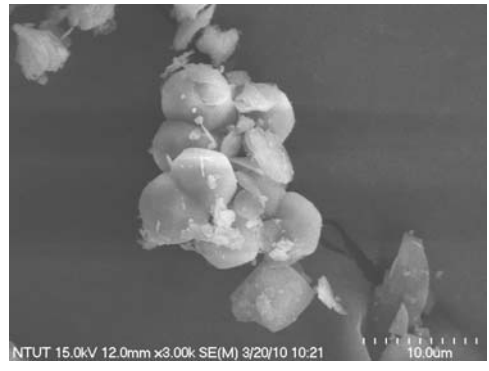
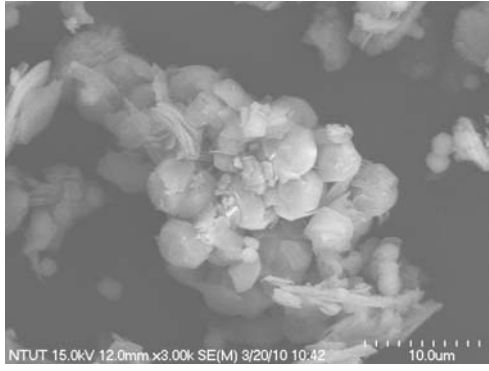
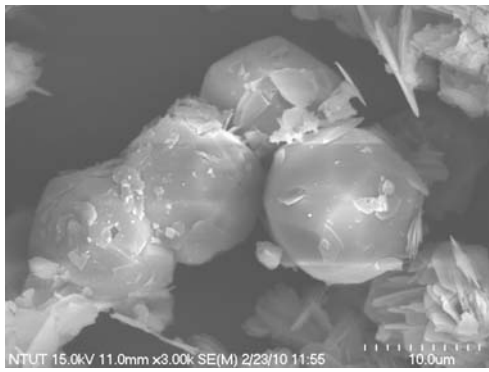
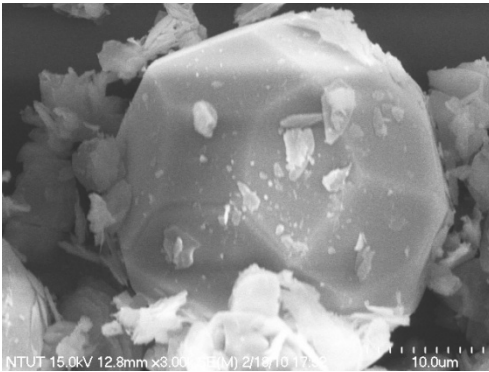
|                 |   |  |
|-----------------|---|--|
| Synthetic time  | 1h  | 2h   |
| SEM micrographs |    |    |
| Synthetic time  | 3h  | 6h   |
| SEM micrographs |   |   |
| Synthetic time  | 12h   | 24h  |
| SEM micrographs |  |  |

圖 4. 14 不同合成時間所得沸石產物之 SEM 圖

圖 4.15 係表合成沸石在不同合成時間下，其陽離子交換能力之變化。合成時間為 2h 時，陽離子交換能力(CEC)為 160.2 meq/100g，為 6h 時，其陽離子交換能力(CEC)為 159.5 meq/100g，而在 12h 時，陽離子交換能力(CEC)為 152.3 meq/100g，最後當合成時間為 24h 時，陽離子交換能力係為 182.07 meq/100g，合成時間為 2h、6h、12h 時，其差異並不大。而合成時間為 24h 有最佳之陽離子交換能力。

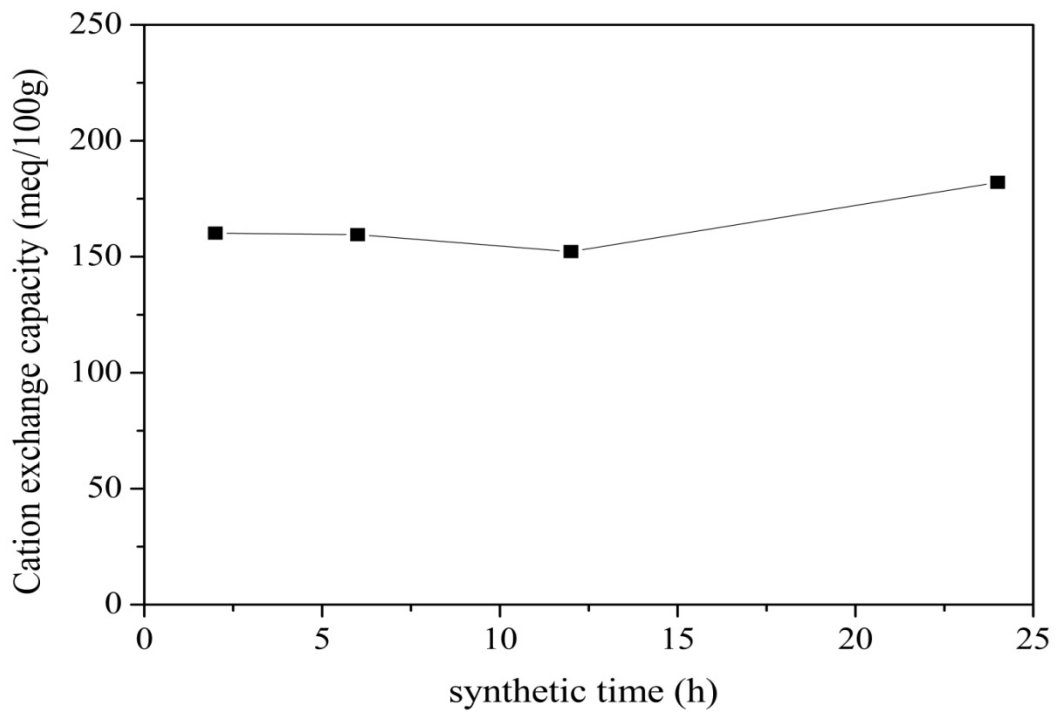


圖 4.15 不同合成時間沸石產物之陽離子交換能力

### 4.3 合成沸石批次吸附試驗

#### 4.3.1 二階段法製備合成沸石之選擇

二階段法製備合成沸石係分為：(1)以溶出液進行水熱合成；(2)以殘餘熔渣進行水熱合成。其特點比較如表 4.4 所示：

表 4.4 二階段製備合成沸石之比較

| 方法          | 特點   |
|-------------|--|
| 以溶出液進行水熱合成  | <ol style="list-style-type: none"><li>1. 可合成出形貌良好且晶相單一之沸石產物。</li><li>2. 藉由控制溶液之矽鋁比、合成溫度及時間，調控產物晶相及晶型。</li><li>3. 產率部分有待改善。</li></ol>             |
| 以殘餘熔渣進行水熱合成 | <ol style="list-style-type: none"><li>1. 藉由添加矽酸鈉溶液彌補系統中溶出矽離子之不足。</li><li>2. 礦化劑含矽量為 16.38%，2 小時即可合成出沸石產物。</li><li>3. 合成時間對陽離子交換能力影響不大。</li></ol> |

綜合上述結果與討論，及相互比較，批次吸附實驗所用之沸石係選用以殘餘熔渣進行水熱合成之產物，係因其產率較高，且合成速度較快。

### 4.3.2 重金屬溶液之吸附試驗

本節係探討合成沸石吸附重金屬溶液之行為，重金屬溶液係 3.1.2 節所使用之硝酸銅、硝酸鉛、硝酸鎘 AAS 標準液配製而成，初始溶液濃度皆為 100 mg/L，合成沸石使用量為 0.05g，反應溫度為 30°C，吸附時間為 0.2h、0.5h、1h、3h、6h、12h，實驗流程如 3.3.2 節所述。

圖 4.16 係探討吸附時間與合成沸石吸附能力之關係，由圖可知，吸附量係隨反應時間上升而增加，吸附量係每單位吸附劑所能吸附之量，反應時間為 0.2h 時，合成沸石對  $Pb^{2+}$  之吸附量為 169 mg/g， $Cd^{2+}$  之吸附量為 36 mg/g， $Cu^{2+}$  之吸附量為 34 mg/g，而反應時間持續至 12h 時，合成沸石對  $Pb^{2+}$  之吸附量為 200mg/g， $Cd^{2+}$  之吸附量為 89 mg/g， $Cu^{2+}$  之吸附量為 68 mg/g。在合成沸石吸附  $Pb^{2+}$  之部分，反應時間 3h 即達反應平衡，亦即達吸附量飽和狀態，而吸附  $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  之方面，其吸附能力係隨時間而逐漸達到飽和。

綜合上述結果可知，合成沸石吸附  $Pb^{2+}$  之效果為最佳，其次是吸附  $Cd^{2+}$ ，最後則是吸附  $Cu^{2+}$ ，係因合成沸石對  $Pb^{2+}$  之離子親和力高於  $Cd^{2+}$  及  $Cu^{2+}$  所致。

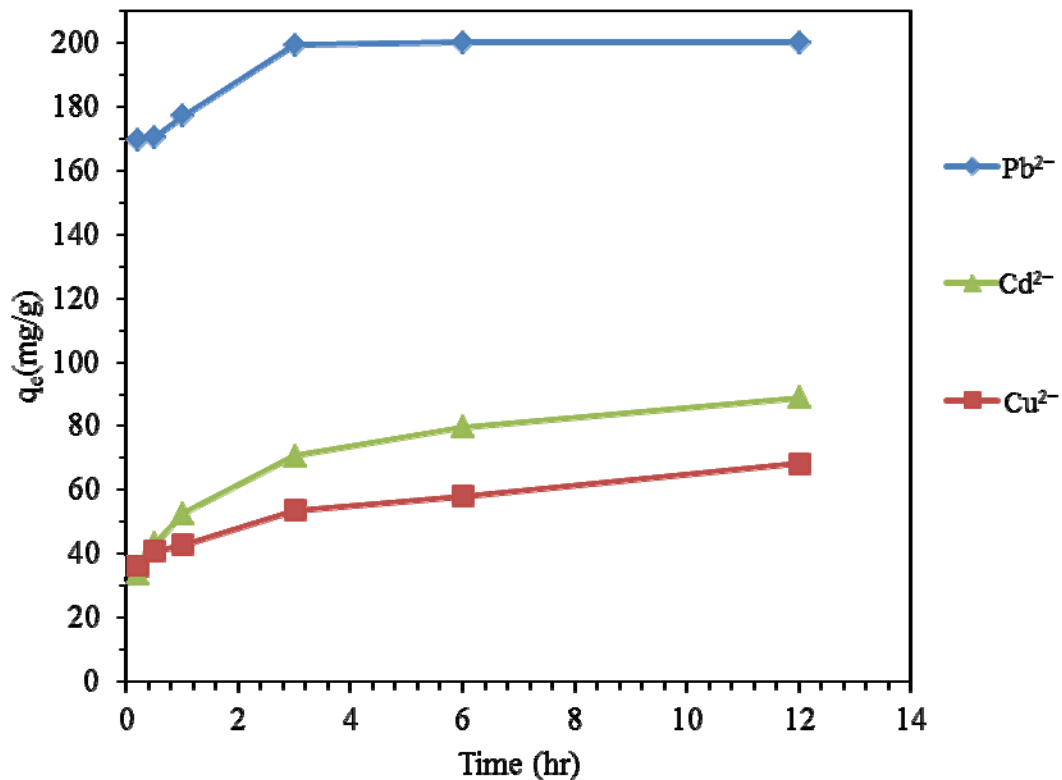


圖 4.16 合成沸石吸附重金屬溶液之吸附能力

#### 4.3.2.1 重金屬溶液之吸附動力學

表 4.5 係重金屬溶液之三種動力學模式之相關係數及速率常數，由表可知，擬一階方程式對  $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、及  $Cd^{2+}$  之吸附作用之相關係數較高，具有良好之線性關係，適合用以說明合成沸石吸附重金屬之動力學行為。

圖 4.17 係合成沸石吸附重金屬溶液之不同動力學模式，由圖可知，擬一階方程式較適合作為探討合成沸石吸附重金屬溶液之動力學模式。

表 4.5 重金屬溶液之吸附動力學參數

| Heavy Metals | Pseudo-first order    |        | Pseudo-second order   |        | Intraparticle diffusion |        |
|--------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-------------------------|--------|
|              | $k_1$                 | $R^2$  | $k_2$                 | $R^2$  | $K_p$                   | $R^2$  |
| $Pb^{2+}$    | $5.66 \times 10^{-3}$ | 0.9925 | $2.81 \times 10^{-5}$ | 0.987  | 10.5409                 | 0.9865 |
| $Cu^{2+}$    | $9.13 \times 10^{-4}$ | 0.9971 | $6.81 \times 10^{-5}$ | 0.9927 | 2.5444                  | 0.9631 |
| $Cd^{2+}$    | $1.13 \times 10^{-3}$ | 0.9999 | $4.39 \times 10^{-5}$ | 0.9202 | 3.3123                  | 0.7848 |

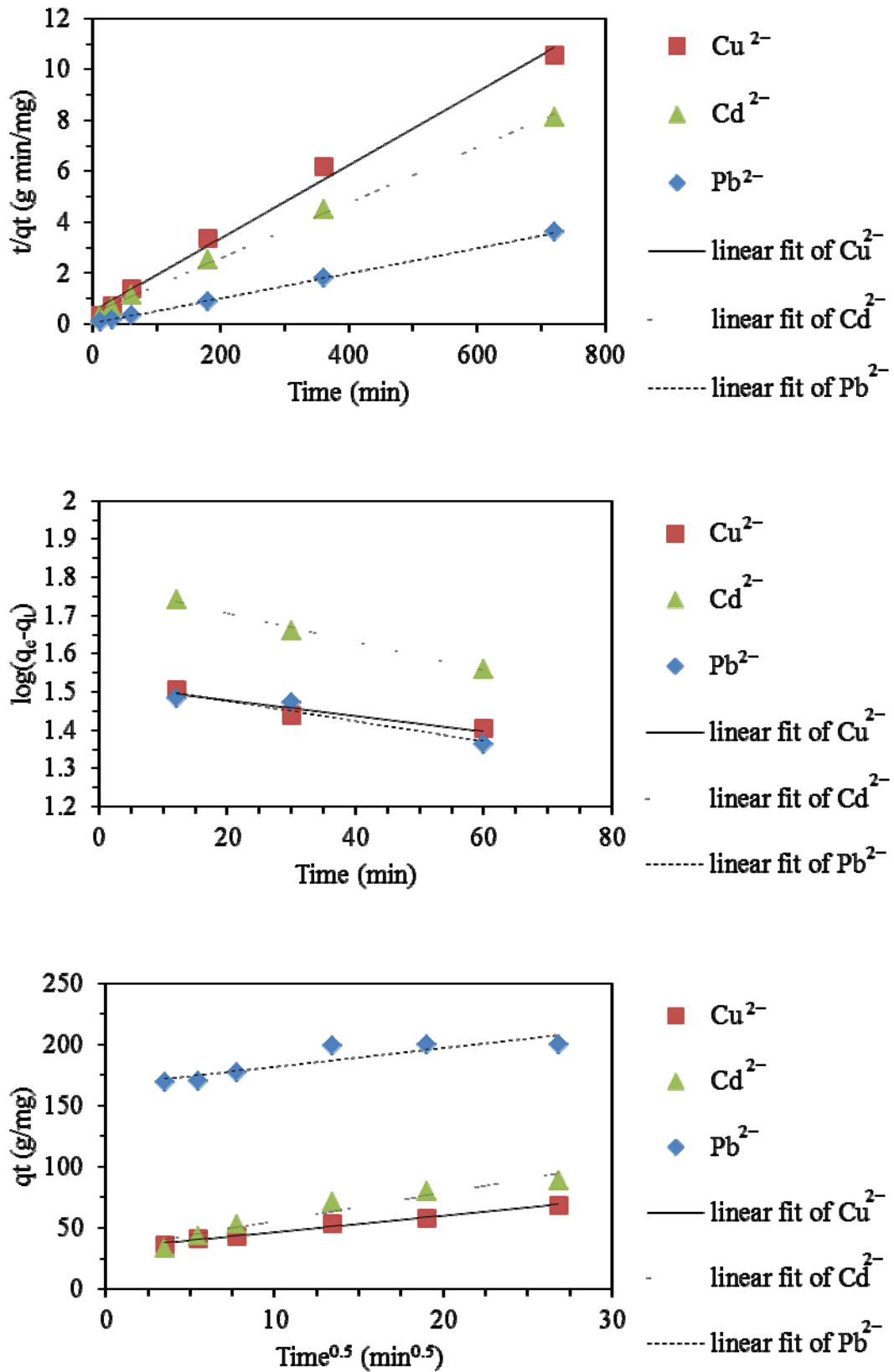


圖 4.17 重金屬溶液之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式



### 4.3.3 實廠廢水之吸附試驗

本研究為探討合成沸石吸附之實用性，故除了配製重金屬溶液供吸附試驗所用，也探討合成沸石對實廠廢水吸附之行為，以便確認合成沸石之價值。而本節之實驗流程如 3.2.2 節所示，其吸附時間為 0.5h、2h、4h、8h、16h、24h，反應溫度為 30°C，液固比為 2000(吸附劑添加 0.05g，溶液為 100ml)。

實廠廢水係採用台北某 A 廠之銅系、鎳系廢水，表 4.6 至表 4.7 為實廠廢水之重金屬濃度分布，係以 ICP-AES 分析其原始廢液濃度。

表 4.6 A 廠鎳系廢水之重金屬分布

| Heavy metal | Pb                 | Ni          | Cu          | Zn  | Cd  | B            | Cr  | Ag  |
|-------------|--------------------|-------------|-------------|-----|-----|--------------|-----|-----|
| mg/L (ppm)  | <b>1.02</b>        | <b>50.4</b> | <b>17.6</b> | N.D | N.D | <b>10.52</b> | N.D | N.D |
| pH=4.8      | N.D : Not Detected |             |             |     |     |              |     |     |

表 4.7 A 廠銅系廢水之重金屬分布

| Heavy metal | Pb                 | Ni  | Cu          | Zn  | Cd  | B   | Cr  | Ag  |
|-------------|--------------------|-----|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| mg/L (ppm)  | N.D                | N.D | <b>2.52</b> | N.D | N.D | N.D | N.D | N.D |
| pH=6.9      | N.D : Not Detected |     |             |     |     |     |     |     |

#### 4.3.3.1 A 廠鎳系廢水之吸附行為

圖 4.18 係探討合成沸石吸附 A 廠鎳系廢水之吸附能力，由圖可知，吸附能力係隨時間增加而上升，其中以吸附  $\text{Ni}^{2+}$  之部分最為顯著，反應初始時，其各重金屬之吸附量皆在  $5\text{mg/g}$  之下，反應時間為  $12\text{h}$  時，各吸附反應漸緩，係逐漸達到反應平衡(吸附飽和狀態)，而反應時間為  $24\text{h}$  時，合成沸石對  $\text{Ni}^{2+}$  之吸附量為  $36.8\text{mg/g}$ ， $\text{Cu}^{2+}$  之吸附量為  $9.37\text{mg/g}$ ， $\text{B}^{3+}$  之吸附量為  $8.49\text{mg/g}$ ， $\text{Pb}^{2+}$  之吸附量則為  $1.48\text{mg/g}$ 。

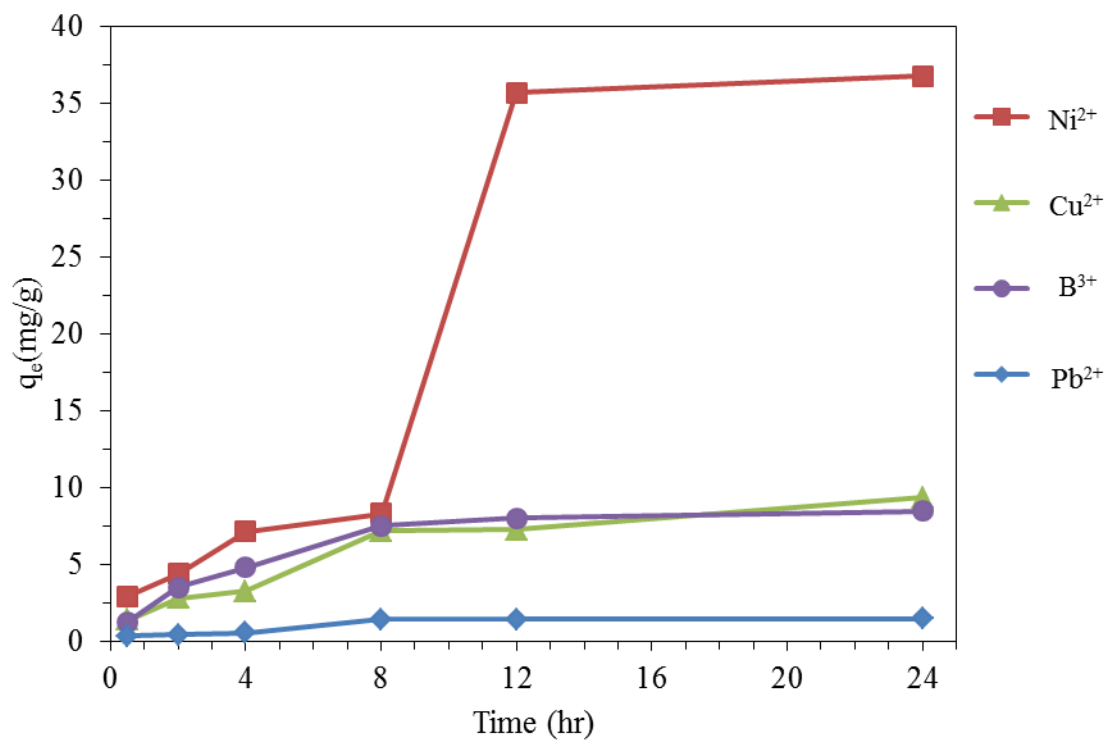


圖 4.18 合成沸石吸附 A 廠鎳系廢水之吸附能力

#### 4.3.3.1.1 A 廠鎳系廢水之吸附動力學

表 4.8 係合成沸石吸附 A 廠鎳系廢水之三種動力學模式之相關參數，由表可知，擬二階方程式對 A 廠鎳系廢水重金屬離子之吸附作用之相關係數較高，具有良好線性關係，適合說明合成沸石吸附 A 廠鎳系廢水之動力學行為。

圖 4.19 係合成沸石吸附 A 廠鎳系廢水之不同動力學模式，由圖可知，以擬二階方程式探討合成沸石吸附重金屬溶液之動力學模式較為適當。

表 4.8A 廠鎳系廢水之吸附動力學參數

| Heavy Metals     | Pseudo-first order    |        | Pseudo-second order   |        | Intraparticle diffusion |        |
|------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-------------------------|--------|
|                  | $k_1$                 | $R^2$  | $k_2$                 | $R^2$  | $K_p$                   | $R^2$  |
| Pb <sup>2+</sup> | $1.12 \times 10^{-3}$ | 0.9087 | $9.78 \times 10^{-4}$ | 0.9178 | 0.039                   | 0.8001 |
| Cu <sup>2+</sup> | $3.25 \times 10^{-4}$ | 0.9374 | $3.47 \times 10^{-4}$ | 0.8827 | 0.2468                  | 0.9364 |
| Ni <sup>2+</sup> | $9.12 \times 10^{-4}$ | 0.1255 | $4.14 \times 10^{-5}$ | 0.9859 | 0.9685                  | 0.7909 |
| B <sup>3+</sup>  | $7.5 \times 10^{-4}$  | 0.9944 | $1.94 \times 10^{-4}$ | 0.9816 | 0.2236                  | 0.8684 |

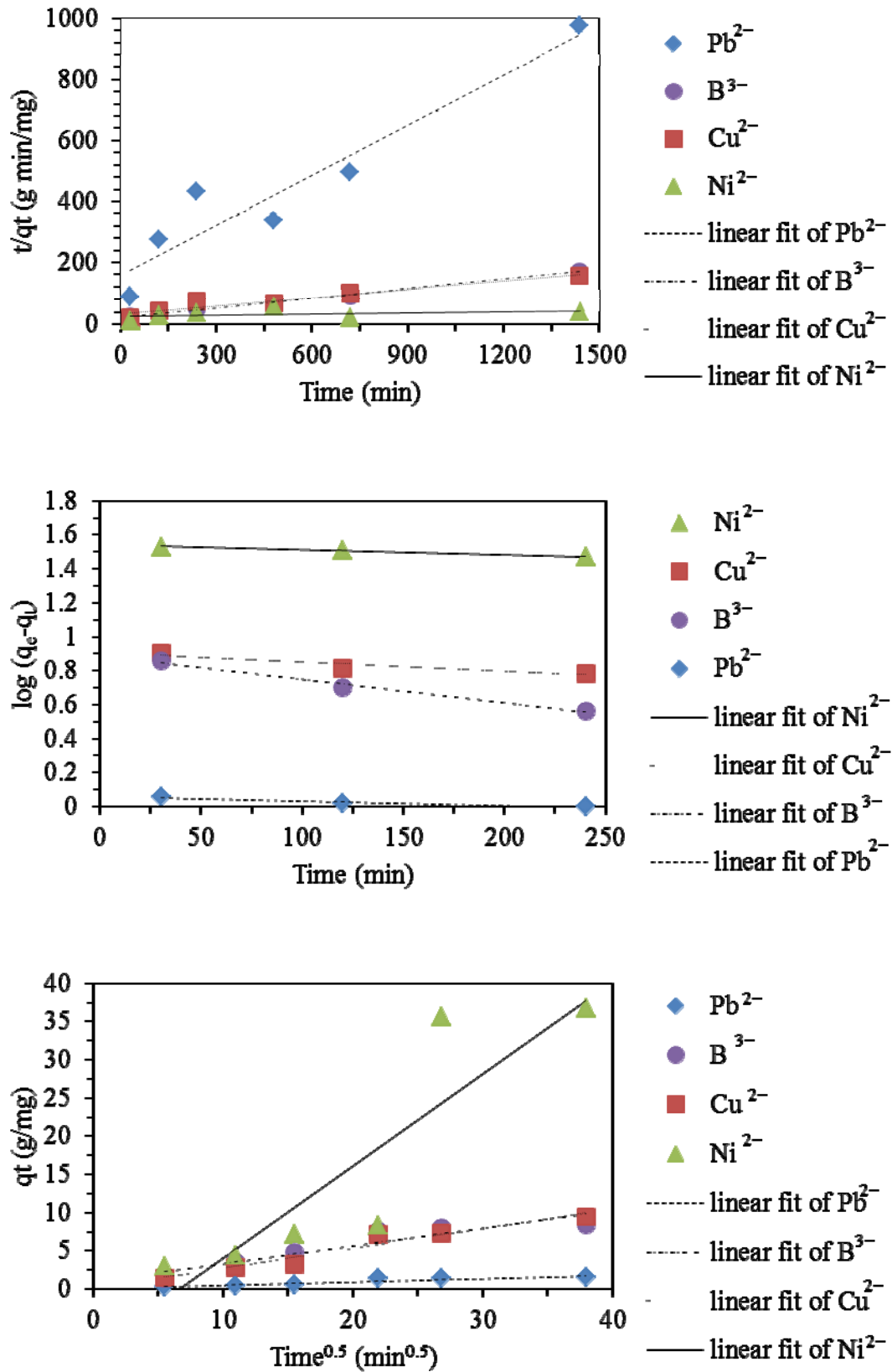


圖 4.19 A 廠鎳系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式

#### 4.3.3.2 A 廠銅系廢水之吸附行為

圖 4.20 係探討合成沸石吸附 A 廠銅系廢水之吸附能力，由圖可知，其吸附能力變化不大，反應初始時，合成沸石對  $\text{Cu}^{2+}$  之吸附量為 1.86 mg/g，持續 24h 後，其吸附量為 1.89 mg/g，平衡時間(吸附飽和)為 12h。

綜合上述可知，在合成沸石吸附 A 廠銅系廢水之行為中，時間對於吸附量影響不大，其在反應 0.5h 與 24h 間僅有 3% 之差異。

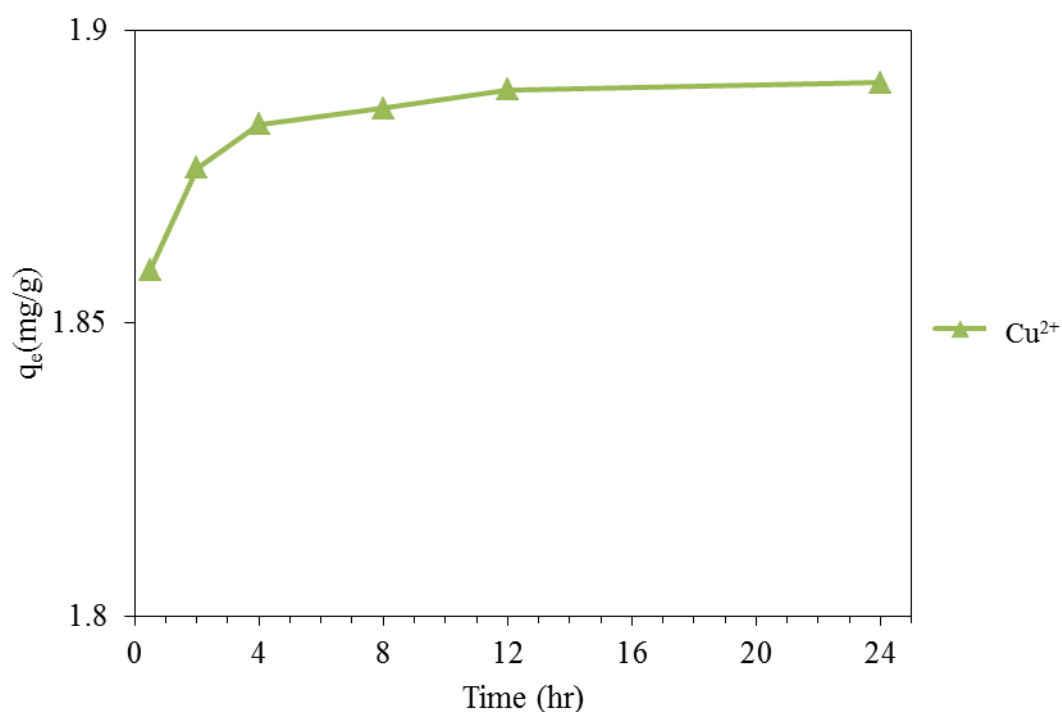


圖 4.20 合成沸石吸附 A 廠銅系廢水之吸附能力

#### 4.3.3.2.1 A 廠銅系廢水之吸附動力學

表 4.9 係合成沸石吸附 A 廠銅系廢水之三種動力學模式之相關參數，由表可知，擬一階方程式對  $\text{Cu}^{2+}$  吸附作用之相關係數較高，係有良好之線性關係，其  $R^2$  為 0.9999。而孔隙擴散模式對  $\text{Cu}^{2+}$  吸附作用之相關度最低， $R^2$  只有 0.7228。

圖 4.21 係合成沸石吸附 A 廠銅系廢水之不同動力學模式，由圖可知，以擬一階方程式探討合成沸石吸附重金屬溶液之動力學模式為佳。

表 4.9A 廠銅系廢水之吸附動力學參數

| Heavy Metals     | Pseudo-first order    |        | Pseudo-second order   |        | Intraparticle diffusion |        |
|------------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-------------------------|--------|
|                  | $k_1$                 | $R^2$  | $k_2$                 | $R^2$  | $K_p$                   | $R^2$  |
| $\text{Cu}^{2+}$ | $1.92 \times 10^{-3}$ | 0.9999 | $7.36 \times 10^{-4}$ | 0.9597 | 0.04983                 | 0.7228 |

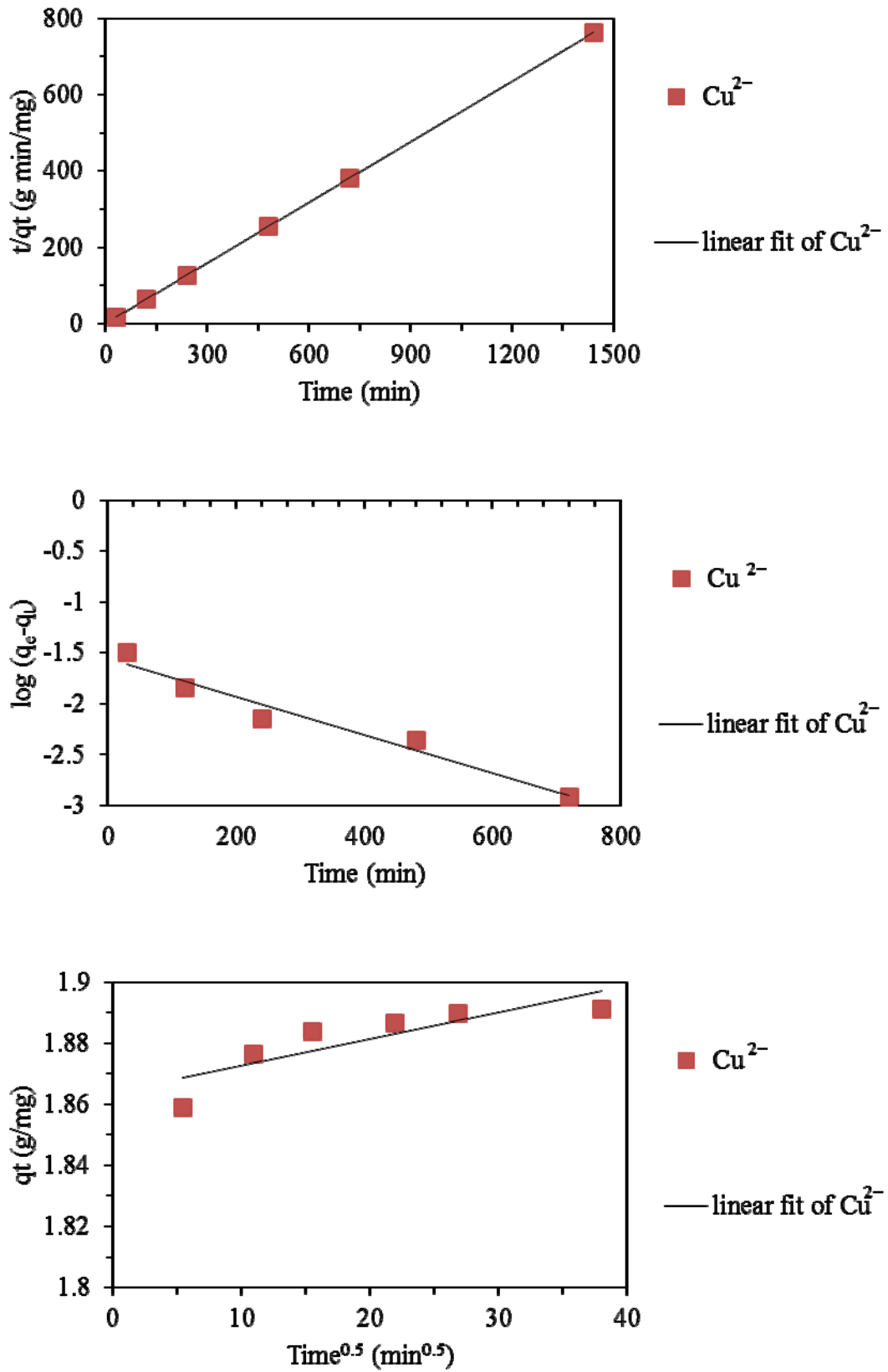


圖 4.21 A 廠銅系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式

#### 4.3.4 合成沸石吸附試驗比較

本節係探討合成沸石吸附試驗之比較(實廠廢水與實驗配製重金屬溶液)，比較結果如表 4.10 所示：

表 4.10 合成沸石吸附試驗之比較

| 廢水種類   | 實驗配製之重金屬溶液                  | A 廠鎳系廢水                      | A 廠銅系廢水                     |
|--------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 吸附平衡時間 | Pb <sup>2+</sup> : 3h       | Ni <sup>2+</sup> : 12h       |                             |
|        | Cu <sup>2+</sup> : 12h      | Cu <sup>2+</sup> : 12h       | Cu <sup>2+</sup> : 12h      |
|        | Cd <sup>2+</sup> : 12h      | B <sup>3+</sup> : 12h        |                             |
|        |                             | Pb <sup>2+</sup> : 12h       |                             |
| 最大吸附量  | Pb <sup>2+</sup> : 200 mg/g | Ni <sup>2+</sup> : 36.7 mg/g |                             |
|        | Cu <sup>2+</sup> : 89 mg/g  | Cu <sup>2+</sup> : 9.4 mg/g  | Cu <sup>2+</sup> : 1.9 mg/g |
|        | Cd <sup>2+</sup> : 68 mg/g  | B <sup>3+</sup> : 8.5 mg/g   |                             |
|        |                             | Pb <sup>2+</sup> : 1.5 mg/g  |                             |

由上表可看出合成沸石吸附不同廢水之效果，實驗配製重金屬溶液之吸附效果最佳，係因反應環境單純，且只針對單一重金屬離子做吸附反應，故其效果最佳，實廠廢水吸附之部分，反應平衡時間大多都在 12h，其中以 A 廠鎳系廢水之吸附效果最佳，係表使用合成沸石做為此廢水之吸附劑有不錯之成效。



### 4.3.5 市售沸石吸附實廠廢水試驗

本節係市售沸石，第一化工所販售之沸石粉用於實廠廢水吸附試驗，與本研究合成沸石吸附廢水之效果做比較，其實驗條件皆與 4.3.2 節相同。經 XRD 鑑定結果第一化工所販售之沸石為絲光沸石(mordenite)，價格為每公斤 NT\$ 240 元。

#### 4.3.5.1 市售沸石 A 廠鎳系廢水之吸附行為

圖 4.22 係探討市售沸石吸附 A 廠鎳系廢水之吸附行為，由圖可知，市售沸石吸附  $\text{Ni}^{2+}$  之效果最為顯著，反應初始時，市售沸石吸附  $\text{Ni}^{2+}$  之吸附量為 14.6 mg/g，而其他重金屬離子吸附量皆小於 5 mg/g，當反應時間增加，吸附量有上升之趨勢，反應時間為 24h 時， $\text{Ni}^{2+}$  之吸附量為 20.5 mg/g， $\text{Cu}^{2+}$  之吸附量為 9.5 mg/g， $\text{B}^{3+}$  之吸附量為 5.9 mg/g， $\text{Pb}^{2+}$  之吸附量則為 2.2 mg/g。不過市售沸石其 24 小時後之吸附量仍有上升的趨勢。

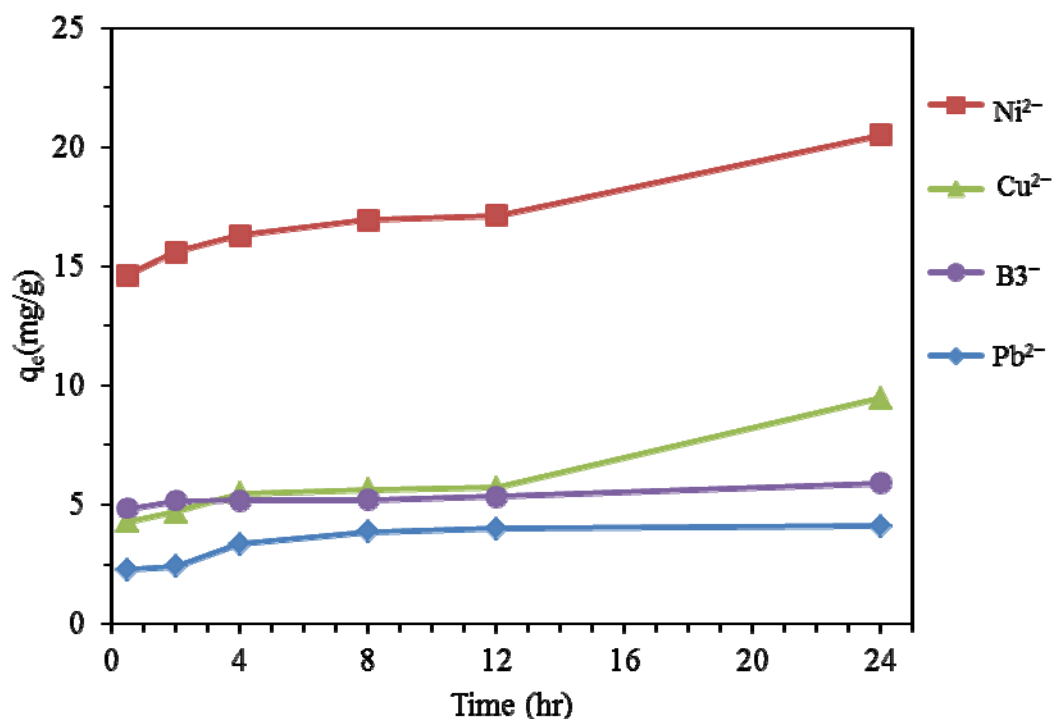


圖 4.22 市售沸石吸附 A 廠鎳系廢水之吸附能力

#### 4.3.5.1.1 市售沸石 A 廠鎳系廢水之吸附動力學

表 4.11 係市售沸石吸附 A 廠鎳系廢水之三種動力學模式之相關參數，由表可知，擬一階方程式對其相關係數較高，係有良好之線性關係，適合說明市售沸石吸附 A 廠鎳系廢水之動力學行為。

圖 4.23 係合成沸石吸附 A 廠銅系廢水之不同動力學模式，由圖可知，以擬一階方程式探討合成沸石吸附重金屬溶液之動力學模式為佳。

表 4.11 市售沸石 A 廠鎳系廢水之吸附動力學參數

| Heavy Metals | Pseudo-first order    |        | Pseudo-second order  |        | Intraparticle diffusion |        |
|--------------|-----------------------|--------|----------------------|--------|-------------------------|--------|
|              | $k_1$                 | $R^2$  | $k_2$                | $R^2$  | $K_p$                   | $R^2$  |
| $Pb^{2+}$    | $9.1 \times 10^{-4}$  | 0.9966 | $3.7 \times 10^{-4}$ | 0.9178 | 0.1080                  | 0.8969 |
| $Cu^{2+}$    | $1.1 \times 10^{-4}$  | 0.8908 | $1.2 \times 10^{-3}$ | 0.9831 | 0.2493                  | 0.8274 |
| $Ni^{2+}$    | $4.26 \times 10^{-4}$ | 0.9892 | $1.2 \times 10^{-4}$ | 0.8727 | 0.5406                  | 0.9334 |
| $B^{3+}$     | $5.88 \times 10^{-4}$ | 0.9965 | $3.2 \times 10^{-4}$ | 0.7199 | 0.1553                  | 0.8983 |

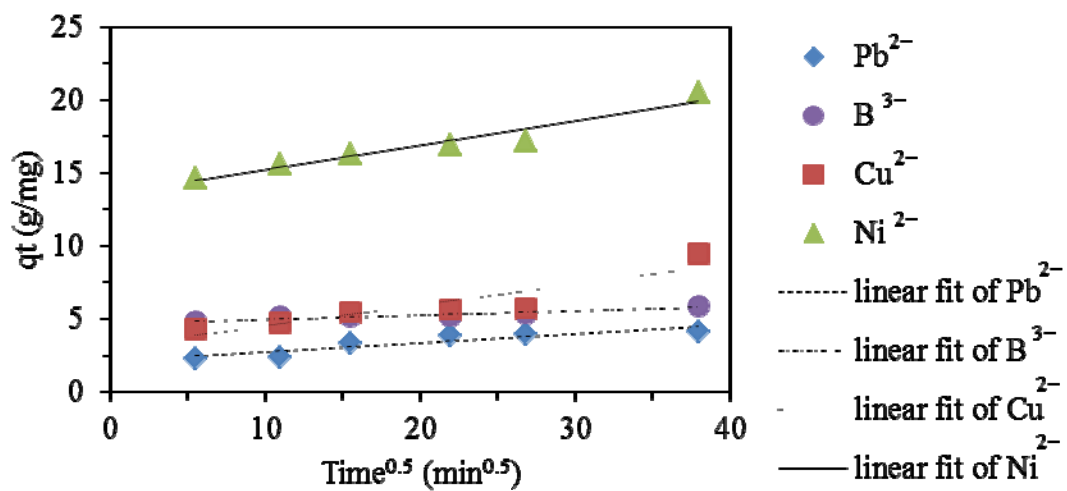
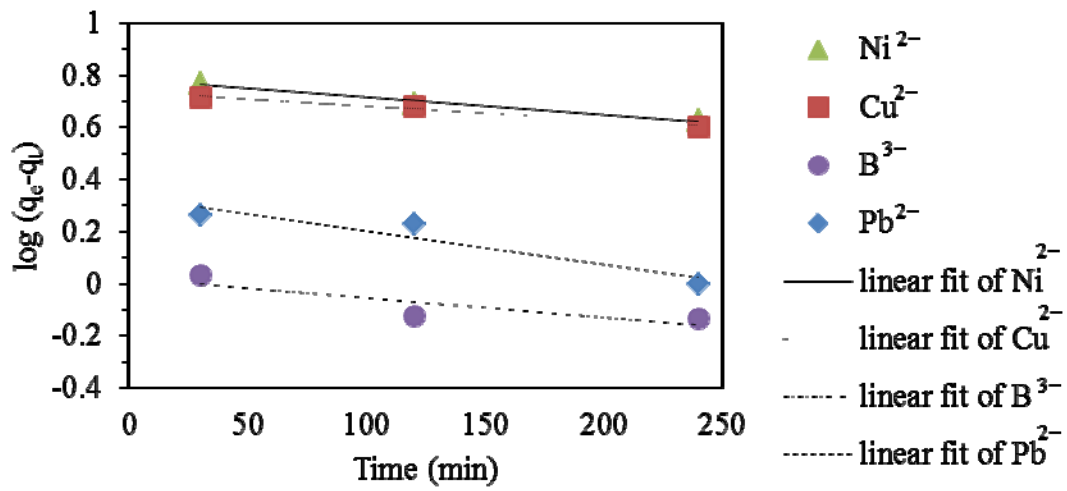
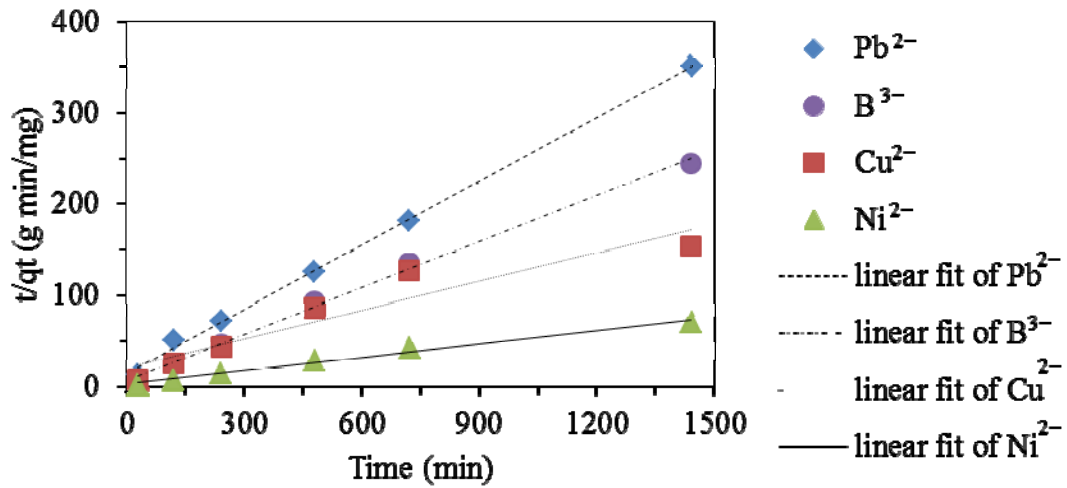


圖 4.23 市售沸石 A 廠鎳系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式

#### 4.3.5.2 市售沸石 A 廠銅系廢水之吸附行為

圖 4.24 係探討市售沸石吸附 A 廠銅系廢水之吸附能力，由圖可知，其吸附量變化不大，反應初始時，合成沸石對  $\text{Cu}^{2+}$  之吸附量為 1.05 mg/g，持續 24h 後，其吸附量為 1.15 mg/g。

綜合上述可知，在市售沸石吸附 A 廠銅系廢水之行為中，隨著反應時間增加，吸附量並無顯著上升之趨勢，而吸附量在反應 0.5h 與 24h 間僅有 8.7% 之差異。

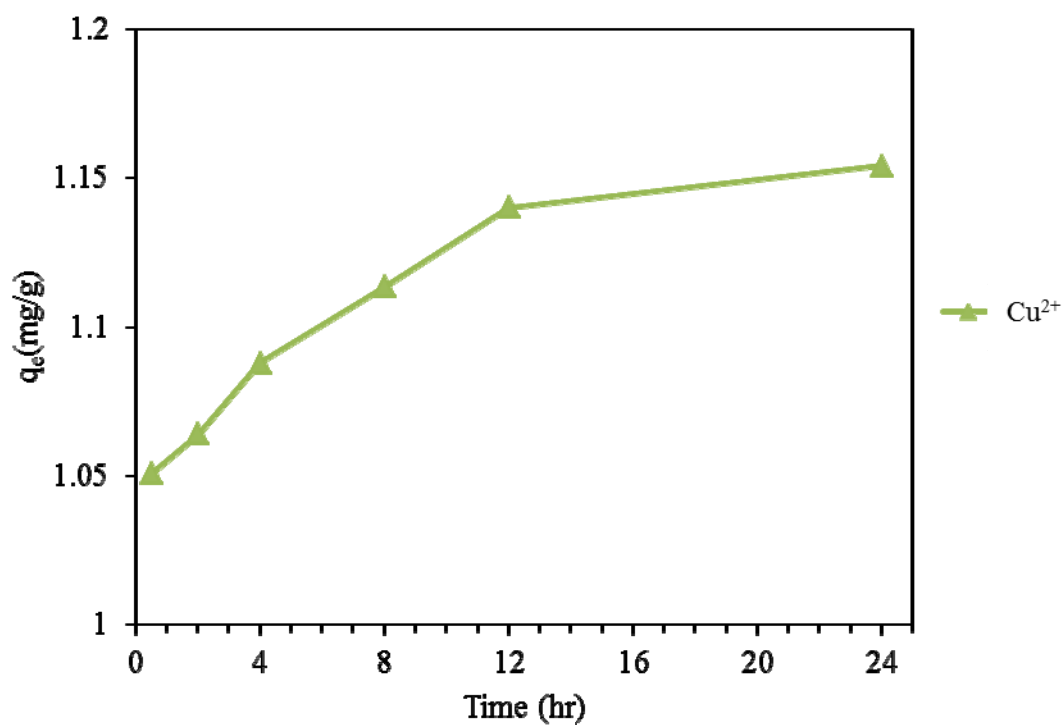


圖 4.24 市售沸石吸附 A 廠銅系廢水之吸附能力

#### 4.3.5.2.1 市售沸石 A 廠銅系廢水之吸附動力學

表 4.12 係市售沸石吸附 A 廠銅系廢水之三種動力學模式之相關參數，由表可知，擬一階方程式對銅之吸附能力相關係數最高，係有良好之線性關係，適合說明市售沸石吸附 A 廠銅系廢水之動力學行為。而孔隙擴散模式對  $\text{Cu}^{2+}$  吸附作用之相關度最低， $R^2$  為 0.9557。

圖 4.23 係合成沸石吸附 A 廠銅系廢水之不同動力學模式，由圖可知，以擬一階方程式探討合成沸石吸附重金屬溶液之動力學模式為佳。

表 4.12 市售沸石 A 廠銅系廢水之吸附動力學參數

| Heavy Metals     | Pseudo-first order   |        | Pseudo-second order  |        | Intraparticle diffusion |        |
|------------------|----------------------|--------|----------------------|--------|-------------------------|--------|
|                  | $k_1$                | $R^2$  | $k_2$                | $R^2$  | $K_p$                   | $R^2$  |
| $\text{Cu}^{2+}$ | $1.1 \times 10^{-3}$ | 0.9999 | $1.2 \times 10^{-3}$ | 0.9657 | 0.03041                 | 0.9557 |

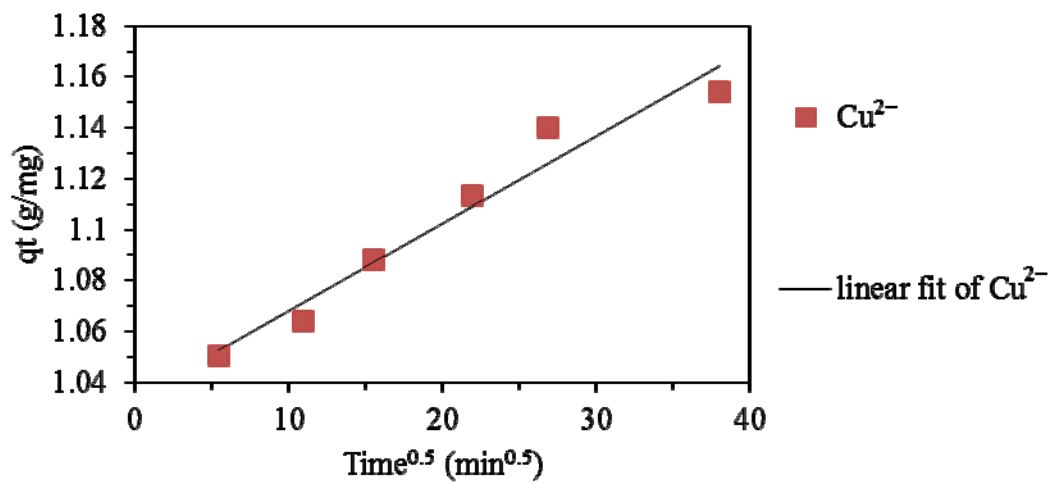
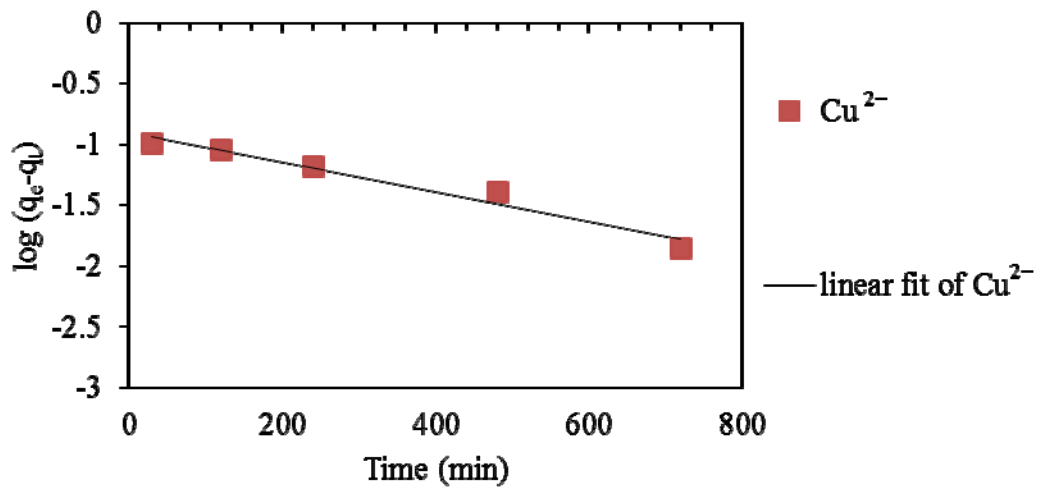
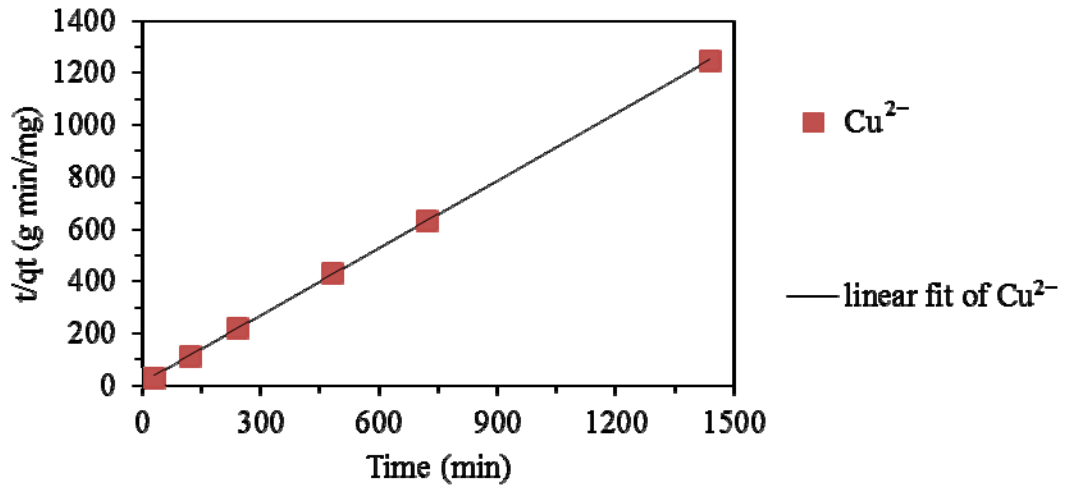


圖 4.25 市售沸石 A 廠銅系廢水之吸附動力學(a)擬一階動力學方程式；(b)擬二階動力學方程式；(c)孔隙擴散模式

#### 4.3.6 合成沸石與市售沸石之吸附效果比較

本節係探討市售沸石與本研究之合成沸石，其作為吸附劑之結果比較，如表 4.13 所示：

表 4.13 合成沸石與市售沸石之 24 小時吸附效果比較

|      |       | 廢水種類 | A 廠鎳系廢水                      | A 廠銅系廢水                      |
|------|-------|------|------------------------------|------------------------------|
| 合成沸石 | 最大吸附量 |      | Ni <sup>2+</sup> : 36.7 mg/g |                              |
|      |       |      | Cu <sup>2+</sup> : 9.4 mg/g  | Cu <sup>2+</sup> : 1.9 mg/g  |
|      |       |      | B <sup>3+</sup> : 8.5 mg/g   |                              |
|      |       |      | Pb <sup>2+</sup> : 1.5 mg/g  |                              |
|      |       | 廢水種類 | A 廠鎳系廢水                      | A 廠銅系廢水                      |
| 市售沸石 | 最大吸附量 |      | Ni <sup>2+</sup> : 20.5 mg/g |                              |
|      |       |      | Cu <sup>2+</sup> : 9.5 mg/g  | Cu <sup>2+</sup> : 1.15 mg/g |
|      |       |      | B <sup>3+</sup> : 5.9 mg/g   |                              |
|      |       |      | Pb <sup>2+</sup> : 4.4 mg/g  |                              |

由上表可知，合成沸石對重金屬離子 24 小時之吸附能力大部分皆較市售沸石較為佳。

## 第五章 結論與建議

本研究係焚化灰渣水淬熔渣以二階段法製備合成沸石，選出最佳之合成產物，並置入廢水中探究其吸附應用之可行性，期望可達灰渣資源化再利用之目的，而本研究之結論係分成下列幾部分探討：

### 5.1 結論

#### 5.1.1 水淬熔渣

1. 實驗分析得知水淬熔渣之真比重為 2.85。比表面積為  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其 pH 為 8.84，陽離子交換能力（CEC）為  $1.74 \text{ meq}/100 \text{ g}$ 。
2. 以感應耦合電漿原子發射光譜儀進行化學成分之分析，可知水淬熔渣主要成分為  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。
3. 水淬熔渣經 X 光繞射分析顯示其屬於非晶質相，係經高溫熔融處理後急速冷卻之玻璃化所造成。
4. 毒性特性溶出試驗顯示，其重金屬溶出量皆在法規標準內。水淬熔渣於高溫熔融處理中，重金屬離子逸散至空氣中或是固化於熔渣網狀結構中，故不易被溶出。

#### 5.1.2 以二階段法製備合成沸石

1. 以二階段法進行合成沸石，可得晶相單一及晶型良好之沸石。殘餘熔渣部分，經過再次進行水熱處理，可得到方沸石產物。
2. 溶出液部份，藉由調整溶液之矽鋁比、合成溫度及時間，可產生不同晶相之沸石，此法能得到晶相單一且晶型完整之產物，但是其產率部分仍有待改善。
3. 殘餘熔渣方面，添加矽酸鈉溶液增加系統中矽離子，可合成出方沸石。雖然產物中含有些許副產物，但其具有良好之陽離子交換能力，當礦化劑含矽量為 16.38%，2 小時即可合成出沸石產物，而陽離子交換能力方面，以添加



礦化劑含矽量為 16.38%，合成時間 24 小時，有較佳之效果。合成時間對陽離子交換能力影響不大，故選用合成時間為 2 小時之產物，進行吸附試驗。

### 5.1.3 合成沸石批次吸附試驗

1. 合成沸石吸附試驗係吸附實驗配製重金屬溶液為最佳，對  $Pb^{2+}$  之吸附量為 200 mg/g， $Cd^{2+}$  之吸附量為 89 mg/g， $Cu^{2+}$  之吸附量為 68 mg/g，合成沸石吸附  $Pb^{2+}$  之趨勢最佳。
2. 合成沸石吸附實廠廢水係 A 廠鎳系廢水為最佳，其對  $Ni^{2+}$  最終之吸附量為 36.8 mg/g， $Cu^{2+}$  之吸附量為 9.37 mg/g， $B^{3+}$  之吸附量為 8.49 mg/g， $Pb^{2+}$  之吸附量則為 1.48 mg/g。
3. 合成沸石吸附實廠廢水係 A 廠銅系廢水為次佳， $Cu^{2+}$  之最終吸附量為 1.89 mg/g，反應 0.5h 及 24h 之吸附量差異僅 1.7%，顯示時間對其吸附量並無顯著影響。
4. 合成沸石與市售沸石作為吸附劑之結果比較，顯示合成沸石 24 小時之吸附能力優於市售沸石。

## 5.2 建議

合成沸石應用於 A 廠鎳系廢水之吸附效果良好，與實驗配製重金屬溶液相比其結果相近，本研究之實廠廢水吸附實例較少，往後若欲以此發展，期望能有更多實廠案例，以便分析及確立灰渣資源化之方向。

## 參考文獻

1. 行政院環保署網站，<http://www.epa.gov.tw/> (2009)。
2. 邱太銘，電漿焚化熔融技術於廢棄物處理之應用，核研季刊，第 27 期，第 23-33 頁 (1998)。
3. 曾錦清，焚化爐飛灰電漿熔融處理技術，93 年度垃圾焚化飛灰資源化處理在利用技術論壇，第 4-1-4-15 頁 (2004)。
4. Van Der Sloot H. A., Kosson D. S., Hjelmar O., "Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration.," Waste Management 21(8): 753-765, (2001).
5. Gomez E., Rani D. A., Cheeseman C.R., "Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review." Journal of Hazardous Materials 161(2-3): 614-626, (2009).
6. 何春松，「電漿熔融技術處理焚化爐灰渣之實例探討」，台灣環保產業雙月刊，第十九期，第 5-9 頁，(2003)。
7. 林凱隆，「電漿熔融處理事業廢棄物技術」，事業廢棄物處理技術研討會論文集，經濟部工業局，台北，(2004)。
8. 林凱隆，都市垃圾焚化熔渣粉體調製環保水泥之卜作嵐反應特性研究，博士論文，國立中央大學環境工程研究所，(2002)。
9. 楊昇府，王多美，李文成，"以電漿熔融水淬熔岩為原料製作熔岩纖維之研究-轉輪離心法製程案例"，產業綠色技術研討會，pp. 269-280，(2008)。
10. 陳永翔，焚化灰渣熔融及資源化處理之研究，碩士論文，國立台北科技大學材料及資源工程系碩士班，(2001)。
11. Wakihara T., Okubo T., "Hydrothermal synthesis and characterization of zeolites." Chemistry Letters 34(3): 276-281, (2005).
12. Yang G. C. C., Yang T. Y., "Synthesis of zeolites from municipal incinerator fly ash." Journal of Hazardous Materials 62(1): 75-89, (1998).
13. Penilla R. P., Bustos A. G., Elizabel S.G., "Zeolite synthesized by alkaline hydrothermal treatment of bottom ash from combustion of municipal solid wastes." Journal of the American Ceramic Society 86(9): 1527-1533, (2003).
14. Sallam M., Zeolite Synthesis from Municipal Solid Waste Ash Using Fusion and Hydrothermal Treatment, Ph. D. Thesis, University of South Florida, U.S.
15. Barrer R. M. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites." Hydrothermal Chemistry of Zeolites, (1982).
16. Xu R., Pang W., Yu J., Chemistry of zeolites and related porous materials, Hoboken, N.J., John Wiley & Sons (Asia), pp.128 , (2007).

17. Domine D., Quobex J., *Molecular Sieves 78*, Society of Chemistry Industry, London, (1968).
18. Angell C. L., Flank W.H., *Molecular Sieve II. ACS Symp. Ser.*, 40, 194-201, (1977).
19. 吳雅雯，水熱合成方沸石之離子吸附研究，碩士論文，國立成功大學，資源工程學系碩博士班，(2008)。
20. J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York, (1970).
21. Hui K. S., Chao C. Y. H., Kot S.C. "Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash." *Journal of Hazardous Materials* 127(1-3): 89-101 , (2005).
22. Ball W. P., Roberts P. V. "Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion." *Environmental Science and Technology* 25(7): 1237-1249 , (1991).