

利用有機螯合劑進行飛灰安定之研究

何玉雪*,林建琛,王逸萍

台灣中油公司煉製研究所

*Email: 077488@cpc.com.tw

摘要

台灣地狹人稠，環保署為妥善解決垃圾處理問題，積極設立大型垃圾焚化爐，以致產生大量的灰渣及飛灰。每天產生的飛灰量就約為1100~1800噸。飛灰是含有鉛、銅、鉻、鎘、鋅及鎳等重金屬的有害廢棄物，若未將其安定化就任意將飛灰掩埋，重金屬經由酸性雨水溶出後，即對環境造成嚴重之二次污染。本研究進行無機螯合劑與有機螯合劑對飛灰安定的比較，發現無機螯合劑比有機螯合劑對飛灰中，重金屬的反應速率快一點，但經過一段時間之後，無機螯合劑與重金屬的鍵結很容易斷裂而釋出重金屬，但是使用有機螯合劑，則沒有再溶出的問題，而且持久穩定，顯示有機螯合劑優於無機螯合劑。

Keywords: 飛灰，螯合劑，有害廢棄物，安定劑。

1 前言

環保署為妥善解決垃圾處理之問題，陸續積極設立大型垃圾焚化爐，隨著各垃圾焚化爐之正式運轉，其必產生大量之灰渣及飛灰。然而期間產生的飛灰屬重金屬之有害事業廢棄物，依法令規定須予以妥善中間處理，再行運至合法掩埋場進行最終處置。現垃圾焚化爐儲存之飛灰皆以太空包包裝並集中妥善貯存，其成分主要為鉛、汞等重金屬，屬於有害廢棄物，依照法規須予以固化中間處理。至民國 100 年完成總計 26 座的焚化爐，其中有兩個焚化爐因故無法啟動。24 座焚化爐每天處理之垃圾量約為 18000 公噸，而飛灰產生量約佔垃圾產生量之 5~8%，因此，台灣地區每天產生的飛灰量約為 900~1500 公噸之間，這些為數龐大的有害事業廢棄物必須經過固化／安定化處理，而且毒性溶出(Toxicity

characteristic leaching procedure, 以下簡稱 TCLP) 及固化體單軸抗壓強度試驗均須符合標準（重金屬溶出低於環保標準且強度要大於 10 kgf/cm²）才能進入掩埋場予以掩埋，否則將對環境造成嚴重的二次污染。焚化灰渣的固化處理成效與灰渣本身的物化特性有絕對的關係。酸性灰渣需加入更高量的固化劑，方可使固化體的強度達到法規的要求。固化體強度之發展情形亦與灰渣試樣中氧化鈣、氧化鎂和鹽類等含量有關。因此，欲有效地固化處理各種有害焚化灰渣之前，必須對灰渣試樣的物化特性有充份的瞭解。由於垃圾在焚化過程會有酸性氣體伴隨產生，因此需加入鹼性物質（如 Ca(OH)₂ 等物質）予以中和而形成反應物，並使得重金屬的溶出行為受到影響，鉛的溶出濃度較鋅、鎘為高。另外以水泥為固化劑進行固化處理時，常由於此酸鹼中和產物（如 CaCl₂）容易潮解，不僅使固化體表面及內部潮解，造成體積膨脹，導致反應物固化體產生緩凝、抗壓強度低甚至崩裂等現象，另外鉛的溶出濃度超過溶出標準亦為一嚴重問題，顯然以水泥固化技術處理反應物較處理飛灰來得複雜；因此在進行反應物固化試驗時，除了探討反應物與水泥固化劑之配比外，並需加入適量之安定劑以降低重金屬之溶出濃度。以水泥固化劑單獨處理飛灰時，添加量至少需在 10% 以上飛灰固化體之重金屬溶出濃度才能符合毒性溶出標準；而且固化體之抗壓強度隨水泥添加量之增加而提高，達到固化物陸地掩埋標準（10 kgf/cm²）所需時間也愈短，但固化體至少需養護七天，才能達到陸掩埋的標準；這對於現今人口增加、土地難取得的台灣地區而言，是一項不利的因素。藉由安定劑的添加，可顯著提高飛灰固化體的抗壓強度，並可將反應物處理達到重金屬溶出濃度低於環保限值且強度能夠大於 10 kgf/cm²，不但如此，藉由安定劑的添加不但可提高固化體的抗壓強度且可縮短強度達到 10 kgf/cm² 的時間，並可與反應物中的 CaCl₂ 產生作用，防止固化體潮解、崩裂等現象。

研究重點即在探究如何將飛灰及反應物予以固化／安定化處理後，使其重金屬溶出量低於環保值且強度能夠大於 10 kgf/cm^2 ，以達成減容及避免與反應物造成二次公害的目標。一般垃圾焚化爐之飛灰及反應物之組成，主要有 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 及 Al_2O_3 所佔的比例較高，而且飛灰中的鎘、鉛、鋅及反應物的鉛均超過環保法規中的毒性溶出標準。環保署規定垃圾焚化灰渣之固化後的重金屬溶出限制標準：美國聯邦有害廢棄物陸地掩埋禁令的實施，造成每年三千多萬噸有害廢棄物之貯存，清除，處理，處置等問題。環保署依聯邦法規之要求，已建立和提供標準處理技術，即所謂的「最佳示範可行技術」。如下簡述：**固定化法**：以固化劑將有害廢棄物固定化或穩定化。**鹼性氯化法**：於溫度 $500\sim 3560^\circ\text{C}$ 及壓力 1000 Psig 以上，氯氣所含氯有機廢棄物進行減毒化反應。**化學沈澱法**：在適當的劑量及 pH 下，將重金屬離子轉化為不溶解性氫氧化物或硫化物固體。**焚化法**：由於具有最大減積及減毒效果，已成為最標準的處理技術。**濕式空氣氧化法**：於 $177\sim 3315^\circ\text{C}$ 及 $300\sim 33000 \text{ Psig}$ 下，將高濃度有機廢液氧化為 CO_2 及水等無毒產物。**溶劑萃取**：從液相中，將有害或有價成分轉移至溶劑相中。**活性碳吸附**：同溶劑萃取法為一種分離技術，使用粒狀活性碳將有機物從液相中去除或回收。**生物復育法**：利用有用微生物，將現場受污染的土壤及地下水復育之。**氧化法**：經由紫外輻射線及強氧化劑之結合，將有機汙染物去毒化。上述 BDAT 之選擇，隨有害廢棄物之特性，濃度，數量等因素而異。由上述有害廢棄物處理技術比較起來，穩定化／固化技術較簡單也較經濟，所以易推廣為大家使用，因此穩定化／固化為有害廢棄物中間處理的常用方法。為能將固化完善之處理物另闢其他出路，而儘可不必進入衛生或其他掩埋場，把有限掩埋空間騰出留給有機廢棄物掩埋使用，或許污染防治問題還可有一狹小迴旋空間以資運作。如此才能保有美麗山河。此時安定劑的效果就非常重要，然而市面上的安定劑其效果實有如天壤之別，因此事前的評估，實不可或缺。如果以實際飛灰去評量雖較真實，然飛灰本身之重金屬含量變化很大，很難掌握重金屬含量之高低是因飛灰本身的緣故亦或安定劑的效果，因此本研究建議以標準溶液進行評估。

2 結果與討論

如果飛灰穩定化時，不加水泥而純粹靠螯合劑

的功用來使飛灰的鉛含量不溶出，則螯合劑的性能更顯重要。螯合劑必須有效阻止鉛之溶出，以符合 TCLP 要求；不但如此，這個效能必須在大地之溫度、壓力及濕度等之自然變化下持久保持，以至百年以上。目前很多焚化爐為了經濟考量，多採無機的螯合劑，但其性能並不夠理想而達不到本研究要求，所以本研究堅持採用有機螯合劑。我們的堅持是根據以下的實驗數據；為比較有機與無機螯合劑的螯合性能，配製 91.7 ppm 的鉛標準液 8 瓶各 2 瓶分別加入 2、4、8 及 16 ppm 的螯合劑；1 瓶在配製完成後，馬上過濾後將澄清液送化驗，另 1 瓶則留著 5 天後同樣過濾後將澄清液送化驗，其結果如表一所示，第一天無機螯合劑溶液中的鉛含量僅剩 0.074 ppm 而有機的卻還有 14.47 ppm ，代表無機的螯合速度較有機的快，因大部分溶液中的鉛離子均被螯合成固化物沈澱下來；但另一瓶放置五天後再行過濾，其結果則完全改觀；有機螯合劑溶液中的鉛含量僅剩 9.2 ppm 而無機的卻增為 37.61 ppm ，這個結果表示無機的螯合一開始雖然非常快速見效，但經過五天的時間後，卻有大部分的螯合固化物又溶回溶液中，所以無機螯合劑剛開始的時候，看似效果非常好，但很容易再溶出。因此，穩定化如果採用無機螯合劑，在短期間內很容易再溶出鉛，造成環境的污染。這正是本研究為什麼不惜重資，堅持採用有機螯合劑的原因。為確定本研究研發出之螯合劑是否能經得起時間的考驗，進行溫度及濕度循環測試實驗，以試其耐候效果，來確認本研究螯合劑經過時間的考驗仍不會造成重金屬廢棄物的二次污染。

溫度、濕度重複循環實驗：(1) 利用溫度變化關係模擬實際氣候環境，以研判固化體經長期季節循環後所受之影響，(2) 溫、溼度測試範圍：溫度 -10°C ；溫度 $20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ，溼度 $60\%\sim 80\%$ ；溫度 $50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ ，溼度 $85\%\sim 95\%$ ，循環測試；測試流程如圖二所示，試驗起始溫度以室溫為準，每一循環時間為六小時，測試次數為三十次，紀錄項目包括使用之儀器，試驗過程，固化體變化情形，其他異常狀況，在本模擬實驗中，每一循環所代表的時間為十年；此次共進行三十二次，所以結果就是模擬樣品經歷三百二十年風吹雨打後的狀態，然後進行毒性溶性實驗。其實驗條件為利用 E 灰 (Pb 之總含量為 4014 ppm ，TCLP 之鉛含量為 82 ppm) 100 g 加 25 g 水泥、 40 g 水及 3 g 的 T 螯合劑後，經過三十二次溫度及濕度循環。風化過與未經溫度及濕度循環之普通樣品之毒性溶性實驗測試結果比較如下：固化後七天馬上 TCLP 鉛

4.18 ppm，經溫度及濕度循環三十二次後TCLP鉛0.749 ppm，利用本研究之有機螯合劑螯合固化Pb之總含量為4014ppm，TCLP之鉛含量為82ppm之灰，歷經三十二次溫度、溼度重複循環實驗，即大約三百二十年之後，再將其TCLP之後，鉛僅溶出0.749ppm，連續十二次TCLP之後，鉛溶出更是測不到，顯見本研究之螯合劑效果不但好，且持久不受時間及環境惡劣的影響。因為毒性溶性實驗測試中僅溶出0.749 ppm，遠低於環保署規範之要求，實在太神奇，令人懷疑此結果。為此將樣品進行毒性溶性實驗測試十二次，也就是連續萃取十二次，但是十二次萃取也僅溶出1.54 ppm，仍然低於環保署規範之要求。

3 結論

1. 本研究有機螯合劑非常持久有效：處理過之樣品經三百二十年之持久模擬實驗後，有機螯合劑仍然牢牢固定住所含之鉛。毒性溶性實驗測試中僅溶出0.749 ppm，遠低於環保署規範之要求。

2. 有機螯合劑之螯合反應速度較慢。形成萃取不出來的鉛及其他重金屬螯合物需要一點時間。一般樣品送檢是處理後三天。據本研究結果，顯然此時螯合反應尚未完全。為顯示有機螯合劑之真正效能，樣品送檢應儘量延後，最好是七天以後。

References

- [1] 廖錦聰，『垃圾焚化飛灰的固化』，一般廢棄物焚化灰渣資源化技術與實務研討會，工研院化工所，pp255～263，1996年。
- [2] 廖錦聰，『含重金屬污泥的再資源化技術』，污泥處理與處置技術研討會，工研院化工所，pp5-1～5-23，1990年。
- [3] 徐登科，『有害廢棄物穩定化／固化處理之特性探討』，污泥處理與處置技術研討會，pp6-1～6-21，1990年。
- [4] 黃世欽，『有害廢棄物穩定化／固化處理測試方法探討』，污泥處理與處置技術研討會，pp7-1～7-23，1990年。
- [5] 關家倫，『穩定化／固化技術示範污染場走實例介紹』，污泥處理與處置技術研討會，pp8-1～8-30，1990年。

[6] 廖錦聰，『電鍍污泥固化處理實例介紹與合作研究論』，污泥處理與處置技術研討會，工研院化工所，pp9-1～9-10，1990年。

[7] “Treating Land Ban Waste”，Min, M. ;Barbour, R. ;Hwangc, J., Pollution Engineering 23(8), Aug. 1991, pp. 64-70

[8] “Further Study on Properties of a Solidified Electroplating Sludge Using aMixture of an Electroplating Sludge and a Calcium Carbonate Sludge as Binder”，Yang, G. C. C. ;Kao, K. L., Journal of Hazardous Materials 1994(39), Dec. 1994, pp. 301-315

[9] 行政院環保署環境檢驗所，環境檢測方法彙編，中華民國八十三年十二月，P04-005-01～P04-005-16。

表 1：無機與有機螯合劑之性能比較.

鉛濃度 ^o	0.2ppm ^o	4ppm ^o	8ppm ^o	16ppm ^o	
有機(1天) ^o	91.7	14.47	9.55	5.13	0.38
有機(5天) ^o	91.7	9.2	2.26	0.12	0.08
^o					
無機(1天) ^o	91.7	0.074	0.08	0.07	0.03
無機(5天) ^o	91.7	37.61	35.34	35.87	0.04

圖 1：無機與有機螯合劑之性能比較.

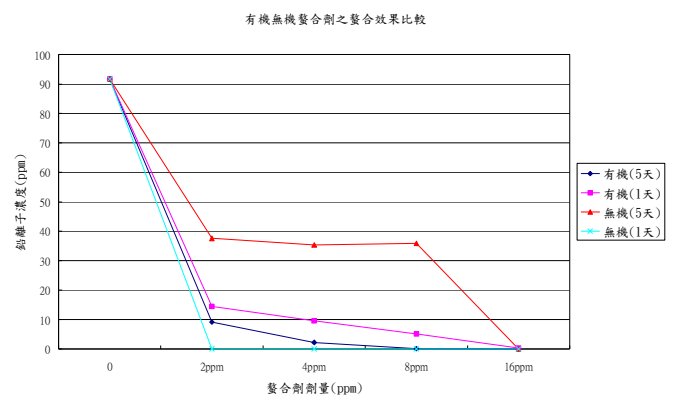


表 2: 風化過與未經溫度及濕度循環之普通樣品之毒性溶性實驗測試結果比較如下：

φ	鉛(ppm)φ
固化後七天馬上 TCLPφ	4.18φ
經溫度及濕度循環三十二次後 TCLPφ	0.749φ

表 3: 利用本研究之有機螯合劑螯合固化Pb之總含量為4014ppm，TCLP之鉛含量為82ppm之灰，歷經三十二次溫度、溼度重複循環實驗。

溶出次數	溶出後 pH 值φ	溶出試驗(ppm)φ					
		<u>Pb</u> φ	Cuφ	Crφ	<u>Cd</u> φ	Znφ	Niφ
1φ	12.12φ	0.749φ	N.D.φ	0.031φ	N.D.φ	0.049φ	0.013φ
2φ	12.18φ	0.396φ	N.D.φ	0.012φ	N.D.φ	0.061φ	N.D.φ
3φ	12.17φ	0.202φ	N.D.φ	0.003φ	N.D.φ	0.111φ	0.005φ
4φ	11.97φ	0.010φ	N.D.φ	0.011φ	N.D.φ	0.004φ	N.D.φ
5φ	11.82φ	0.012φ	N.D.φ	0.013φ	N.D.φ	N.D.φ	0.006φ
6φ	11.65φ	0.050φ	N.D.φ	0.023φ	0.004φ	0.024φ	0.006φ
7φ	11.54φ	0.048φ	N.D.φ	0.020φ	0.005φ	0.033φ	0.004φ
8φ	11.45φ	0.013φ	N.D.φ	0.014φ	N.D.φ	0.019φ	N.D.φ
9φ	11.41φ	0.042φ	N.D.φ	0.017φ	0.017φ	0.017φ	0.005φ
10φ	11.31φ	0.006φ	N.D.φ	0.020φ	N.D.φ	0.025φ	N.D.φ
11φ	11.25φ	0.012φ	N.D.φ	0.021φ	N.D.φ	0.034φ	N.D.φ
12φ	11.16φ	N.D.φ	N.D.φ	0.022φ	N.D.φ	0.044φ	N.D.φ
總計溶出	φ	1.54φ	0φ	0.207φ	0.026φ	0.421φ	0.039φ

圖 2:溫度、溼度重複循環實驗

