

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

垃圾焚化飛灰萃取無害化與其二次污染控制之研究 A Study of the Extraction Detoxification of incinerator fly ash and the Control of its Secondary Pollution

計畫編號：NSC 90-2211-E-032-006

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：高思懷，淡江大學水資源及環境工程學系

共同主持人：周錦東，萬能技術學院環境工程系

一、摘要

因台灣地區焚化飛灰中多數重金屬均較歐美等國家為高，飛灰中含大量氯鹽，鉛、鎘及鋅易隨氯鹽溶出。本研究朝著飛灰無害化，降低環境之污染，並期達到資源化之目標。研究中以磷酸為萃取液，萃取後之萃取液以電聚浮除法處理。主要的操作參數為電壓、停留時間、導電度等參數。

飛灰樣本中以鉛、鋅、鎘的溶出比例最高，大多超過標準。以磷酸萃取約 5 min，pH 值調整至 3，液固比為 20 時可得到最經濟且萃取效果較佳的結果，萃取率鉛 40%、鋅 13%、鎘 1%，而氯鹽可萃出約 60% 以上，與其他酸類比較，磷酸的萃取效率亦佳。萃取後殘留之飛灰，再做 TCLP 試驗，大多可符合標準。飛灰萃取後之廢液利電聚浮除法處理，當操作電壓在 60 V 以上，停留時間大於 30 sec，出流水中重金屬鉛、鋅、鎘、正磷酸鹽濃度皆可低於法規標準，且去除率最高可達 90% 以上。

關鍵詞：飛灰、重金屬、電聚浮除法、穩定、磷酸

Abstract

Since fly ash contains much chloride, heavy metals leach easily. In view of this reason, this study is toward fly ash detoxification, expects to reduce secondary pollution, and hopes to reach the goal of reuse. In this study, it takes phosphoric acid

as the extractant. The factors discussed include liquid-to-solid ratio, pH and extraction time. After extraction, Electro-aggregation Method treats the extract.

Most of the leaching of Pb, Cd and Zn exceed TCLP standards. When extracted 5 min, adjust pH to 3 and liquid-to-solid ratio 20, we can obtain most economic and better result, it is Pb 40%, Zn 13%, Cd 1%. Most of the residual of fly ash after extraction can match with the TCLP standards. The extract after extraction treated by Electro-aggregation Method, the effects are good. When operating-voltage is > 60 V and hydraulic retention time is above 30 sec, the concentration of heavy metals and PO_4^{3-} in effluent would be under effluent standard, and the removal rate would over than 90%.

Keywords: electro-aggregation, fly ash, heavy metals, stabilization, phosphoric acid

二、緣由與目的

垃圾經高溫燃燒後，重金屬等無機成分因濃縮作用而散佈於飛灰及底灰中，焚化飛灰中因含大量鹽類，因此重金屬鉛、鎘及鋅易隨氯鹽溶出，TCLP 有超過法規標準之虞。

若先將飛灰以水或酸萃取，因氯鹽、

硫酸鹽萃出與重金屬被洗除，將可使飛灰無害化，有利於後續之掩埋或再利用。本研究採用磷酸調整 pH 值作為萃取液，配合電聚浮除法對水中磷酸鹽有高去除率之特性，期使萃取後之二次污染減至最低。再者亦有許多飛灰固化研究，以磷酸鹽作固化劑，對重金屬溶出之抑制有相當的效果，因此預期飛灰經磷酸萃取後，不僅可使其中之重金屬因萃出而減少，而且可使殘留於飛灰內之重金屬不易再溶出。

三、研究方法

研究中以磷酸為萃取液，並以蒸餾水、硫酸、鹽酸為對照，探討飛灰萃取之適當 pH 值、時間、液固比。萃取後之殘灰以 TCLP 試驗分析其效率。萃取後之萃取液以電聚浮除法處理，主要的操作參數為電壓、停留時間、導電度等參數。分析項目包括鉛、鋅、鎘等重金屬及磷酸鹽。

四、結果與討論

(1) 本實驗所用飛灰的基本性質

飛灰中重金屬的總量測定，發現鉛最高可達到 6,060 mg/kg，鋅平均含量亦高達約 10,000 mg/kg 左右。Cu、Cd 含量居中 Hg、Cr 的含量較低，這和 Mckinley et al.、Clapp et al. 相關研究結果相似（表 1）。飛灰之 TCLP 試驗鉛、鎘的溶出量高出標準許多。而鋅雖然沒有溶出規範，但是溶出液濃度高達 200 mg/l 左右，遠超過放流水標準。重金屬溶出結果和國內許多文獻結果相近，不過鉛的平均溶出量 54.1 mg/l 卻高於許多文獻（表 2）。

(2) 磷酸萃取試驗

萃取時間 5 min 萃取液中 Pb 的濃度明顯比其它時間的濃度高，平均為 2,030 mg/kg，萃取率約在 40%，而五分鐘之後，就隨之下降。約在 30 分鐘之後，就沒有變化。鋅以磷酸萃取效率不高，最佳效率約為 13%，時間在 30 min。鎘以磷酸在 4 小

時內萃取效率甚低，皆在 1% 上下，TCLP 之結果及文獻發現可能需要較長的時間，及較低之萃取 pH 值（Tan et al., 1997）。

鉛部分液固比 40 較 20 萃取效率略高，但差異不大，而鋅及鎘卻是在液固比 20 時略高，但是液固比 10 時三種金屬萃取率明顯較低。文獻顯示，液固比越高，萃取效率越好（Fytianos, 1998）。

在 pH 為 1 時，鉛的單位萃取量都在 5,000 mg/kg 以上，萃取率約在 90% 左右，而鋅的萃取率亦提升至 20% 左右，連短時間最難萃取的鎘亦可在 5 min 之間達到 15% 之萃取率，而在 pH 2 的萃取效果則最差，各金屬平均萃取率皆在 2% 以下，而 pH 3 和 4 對鉛之萃取效果則差不多，約在 45% 左右，pH 5 對三種重金屬的萃取效果則較 pH 3 和 pH 4 差。而經五分鐘萃取之後各萃取液的最終 pH 值，pH 1 的萃取液經 5min 萃取後最終 pH 值在 2.44 左右。而 pH 2 的最終 pH 值平均為 10.11，pH 3、4、5 經萃取後，最終 pH 值都落在 12 左右。配合鉛及鋅的 pH 值趨勢圖，pH 2 會比其他 pH 效果差主要是因為當酸與飛灰中的鹼中和之後，其最終 pH 值在 9-10 左右剛好落在易於形成不溶性金屬氫氧化物範圍之中。

就鉛、鋅、鎘三種金屬，和磷酸及蒸餾水比較萃取效果，鉛的部分以磷酸和硫酸的萃取效果最佳，結果如圖 1 所示，平均萃取量皆在 2,500mg/kg 以上，而鹽酸萃取效果和蒸餾水單位萃取量約在 1,800 mg/kg 左右。

在鋅的萃取部分以硫酸的萃取效果最佳，單位萃取量約在 800-900 mg/kg 之間，而鹽酸及磷酸效果次之，單位萃取量約在 600 mg/kg 左右，蒸餾水的單位萃取量皆在 100 mg/kg 以下。而這 4 種萃取液對鎘的萃取效果都不好。

(3) 經磷酸萃取後飛灰 TCLP 試驗

飛灰經 pH 3、4 之磷酸萃取後 (L/S = 20、5 min)，殘餘飛灰再經 TCLP 試驗。重複 5 次試驗，鉛平均溶出濃度大多在標準之內，但在 pH 3 萃取後有 2 次試驗數據高於標準，而經 pH 4 萃取後，重複 5 次實驗皆在標準內。而鋅雖然並無溶出標準，重複 5 次溶出濃度皆很低，只有一次高於放流水標準。而鎘經 pH 4 萃取後有多次溶出濃度高出標準。

不論是經磷酸或蒸餾水萃取，萃取四次後飛灰中之氯鹽溶出率就降低許多，而將萃取所得之數據累加後，可了解本實驗所用之飛灰中氯鹽總含量大約在 300,000-450,000 mg/kg 左右，而第一次萃取萃出之氯鹽佔飛灰總重量的 26%。

(4) 萃液經電聚浮除法處理

萃取後廢液含 Pb 73.21 mg/l、Zn 38.4 mg/l、Cd 0.22 mg/l，經電聚浮除法處理，由圖 2 發現當水力停留時間 20、30 sec 時，除電壓 50 V 之外，鉛的去除率皆可達到 98% 以上，皆在法規標準以下。對鋅的去除效率亦佳，除了電壓 50 V，其餘條件皆在 99%。而鎘皆在 80% 以上，最高可達 93%，大部分符合法規標準。萃液中正磷酸根已在萃取時消耗了大部分，而萃液中殘留之正磷酸鹽約只有 0.25 mg/l，已合乎放流水標準，60 sec 125 V 時，有最高去除效率 90%。

由圖 3 可見鉛、鋅的部分會隨著電壓增高而增加其去除率，而且去除率皆在 90% 以上，而重金屬鎘的部分，反而在電壓低時會有較佳之去除率，不過和電壓高時差異並不大，處理效果最差時也有 82% 之去除率。至於正磷酸鹽的去除效果在相同停留時間下，將電壓升至 125 V 去除效率較佳。

水樣中之鉛、鋅在較高之電壓時大多被膠羽絆除而形成污泥，一部分份殘留於系統中，而在較低電壓時有反而較高的比

例殘留於電聚浮除系統內，而鎘的部分經處理後殘留系統之比例會高於被污泥所絆除之比例。

五、結論與建議

1. 萃取時間在 5min 時，平均萃取出之 Pb 為 2,030 mg/kg，萃取率約 40%。Zn 的萃取趨勢也相似，但最高萃取效率在 30 min 左右。萃取液 pH 1，鉛萃取率 90%，而鋅亦提升至 20%，鎘亦可達到 15%；在 pH 2 的萃取效果則最差，各金屬平均萃取率皆在 2% 以下，而 pH 3 和 4 對鉛之萃取效果在 40-45%，pH 5 則略差。
2. 鉛以磷酸和硫酸的萃取效果最佳，而蒸餾水及鹽酸萃取效果略差。鋅以硫酸的萃取效果最佳，而鹽酸及磷酸效果次之。
3. 萃出液利用電聚浮除法做後續處理，鉛、鋅的去除率皆可達到 98%，停留時間越長處理效果會增加，而鎘的部分去除率最高可達 93%。當停留時間 60 sec 電壓 125 V 時，正磷酸鹽去除率 90%。

六、參考文獻

1. Clapp, T. L., Magee, J. F., Ahlert, R. C., Kosson, D. S., "Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incinerator ashes", *Environmental Progress*, 7(1), p22~29, 1988.
2. Fytianos, K., Tsanikidi, B., Voudrias, E., "Leachability of heavy metals in Greek fly ash from coal combustion", *Environment International* V.24 pp.477-486, 1998.
3. Mckinley, M. D., Warren, G. W., Lahoti, S. M., Kandipati, S., "Stabilization and hydrometallurgical treatment of fly ash from a municipal incinerator", *J. Hazardous Materials*, 29, pp. 255~273, 1992.
4. Tan, L. C., Choa, V., Tay, J. H., "The influence of pH on mobility of heavy

metals from municipal solid waste incinerator fly ash”, Environmental Monitoring and Assessment v 44 n 1-3, pp. 275-284,1997.

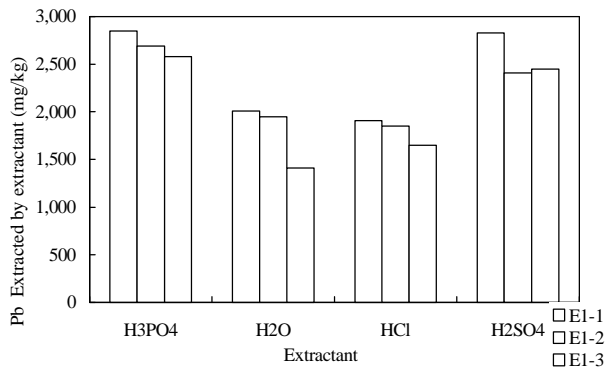


圖 1 比較不同萃取液萃取 Pb 之能力

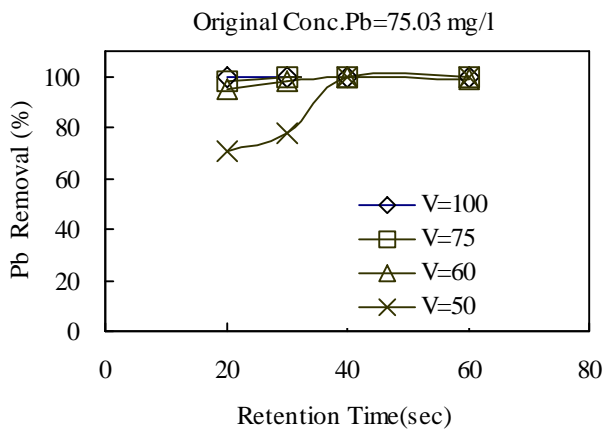


圖 2 電聚浮除停留時間與去除率

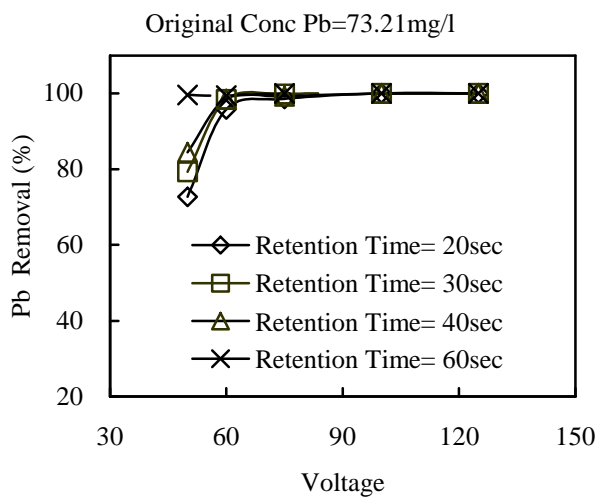


圖 3 操作電壓與去除率之關係

表 1 試驗飛灰重金屬全含量

Sample No.	Element (mg/kg)					
	Pb	Cr	Zn	Cu	Cd	Hg
T1-1	6,060	92.2	9,750	698	230	16
T1-2	5,550	59.7	11,800	708	235	130
T1-3	5,720	73.5	22,400	716	256	49
T1-4	4,600	98.0	4,800	623	476	142
T1-5	4,380	100.5	4,380	567	357	33
T1-6	4,920	77.0	5,750	850	359	41
Ave	5,200	83.5	9,810	693	319	69

表 2 試驗飛灰 TCLP 重金屬溶出情形

Sample No.	Element (mg/kg)					
	Pb	Cr	Zn	Cu	Cd	Hg
TL1	79.2	0.23	169	3.30	14.20	0.05
TL2	38.7	0.24	239	4.50	17.00	0.08
TL3	77.1	0.24	308	2.31	10.20	0.12
TL4	19.8	0.10	105	9.28	13.48	0.31
TL5	55.7	0.22	123	10.06	11.62	0.73
TL6	53.9	0.47	146	4.45	13.12	0.18
Ave	54.1	0.25	187	5.65	13.27	0.25
Leach ratio (%)	20.8	6.0	57.4	16.3	83.2	7.10
TCLP standard	5.0	5.0	--	--	1.0	0.2
Eff. Stand.	1.0	2.0	5.0	3.0	0.03	0.01

七、計畫成果自評

本研究成果與原計畫內容相符，預期執行之工作均已完成。研究成果具有學術與應用價值，適合在學術期刊發表並申請專利。研究結果顯示，由於

垃圾焚化飛灰中含有高量重金屬及氯鹽，於環境中易溶出造成毒害。本技術利用磷酸鹽萃取穩定處理，可將易溶解之氯鹽與重金屬溶出，殘餘灰渣達到無害化；萃取後之廢液利用電聚浮除法可將重金屬有效沉降，不受高濃度氯鹽之干擾。實為目前最為經濟有效，且達成完全處理飛灰之技術，並符合再利用資源之目標。

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

垃圾焚化飛灰萃取無害化與其二次污染控制之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC90-2211-E-032-006

執行期間：90年8月1日至91年7月31日

計畫主持人：高思懷，淡江大學水資源及環境工程學系教授

共同主持人：周錦東，萬能技術學院環境工程學系副教授

計畫參與人員：林家禾、何鴻哲、呂冠霖、蘇許文、鐘元璋、李明國

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學

中華民國九十一年十月三十一日

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：92 年 1 月 20 日

<p>國科會補助計畫</p>	<p>計畫名稱：垃圾焚化飛灰萃取無害化與其二次污染控制之研究</p> <p>計畫主持人：高思懷</p> <p>計畫編號：NSC 90-2211-E-032-006 學門領域：環境工程</p>
<p>技術/創作名稱</p>	<p>垃圾焚化飛灰萃取無害化與其二次污染控制之技術</p>
<p>發明人/創作人</p>	<p>高思懷、蘇許文、鍾元璋</p>
<p>技術說明</p>	<p>中文：因台灣地區焚化飛灰中多數重金屬均較歐美等國家為高，飛灰中含大量氯鹽，鉛、鎘及鋅易隨氯鹽溶出。本技術朝著飛灰無害化，降低環境之污染，並期達到資源化之目標。本技術以磷酸為萃取液，萃取後之萃取液以電聚浮除法處理。主要的操作參數為電壓、停留時間、導電度等參數。</p> <p>飛灰樣本中以鉛、鋅、鎘的溶出比例最高，大多超過標準。以磷酸萃取約 5 min，pH 值調整至 3，液固比為 20 時可得到最經濟且萃取效果較佳的結果，萃取率鉛 40%、鋅 13%、鎘 1%，而氯鹽可萃出約 60% 以上，與其他酸類比較，磷酸的萃取效率亦佳。萃取後殘留之飛灰，再做 TCLP 試驗，可符合標準。飛灰萃取後之廢液利電聚浮除法處理，當操作電壓在 60 V 以上，停留時間大於 30 sec，出流水中重金屬鉛、鋅、鎘、正磷酸鹽濃度皆可低於法規標準，去除率可達 90% 以上。</p> <p>英文：Since fly ash contains much chloride, heavy metals leach easily. In view of this reason, this process is toward fly ash detoxification, expects to reduce secondary pollution, and hopes to reach the goal of reuse. In this process, it takes phosphoric acid as the extractant. The factors discussed include liquid-to-solid ratio, pH and extraction time. After extraction, Electro- aggregation Method treats the extract.</p> <p>Most of the leaching of Pb, Cd and Zn exceed TCLP standards. When extracted 5 min, adjust pH to 3 and liquid-to-solid ratio 20, we can obtain most economic and better result, it is Pb 40%, Zn 13%, Cd 1%. Most of the residual of fly ash after extraction can match with the TCLP standards. The extract after extraction treated by Electro-aggregation Method, the effects are good. When operating-voltage is > 60 V and hydraulic retention time is above 30 sec, the concentration of heavy metals and PO_4^{3-} in effluent would be under effluent standard, and the removal rate would over than 90%.</p>
<p>可利用之產業 及 可開發之產品</p>	<p>本技術可應用於垃圾或事業廢棄物焚化爐產生之飛灰(含鍋爐灰、集塵灰、反應生成灰等)之無害化處理。處理後殘餘之飛灰可用於磚瓦陶瓷業之添加材料，亦可經熔融處理產生溶渣，破碎後供給營建業當作骨材或級配料之用。</p>

<p>技術特點</p>	<p>垃圾焚化飛灰中含有高量重金屬及氯鹽，於環境中易溶出造成毒害。本技術利用磷酸鹽萃取穩定處理，可將易溶解之氯鹽與重金屬溶出，殘餘灰渣達到無害化；萃取後之廢液利用電聚浮除法可將重金屬有效沉降，不受高濃度氯鹽之干擾。實為目前最為經濟有效，且達成完全處理飛灰之技術，並符合再利用資源之目標。</p>
<p>推廣及運用的價值</p>	<p>目前國內外處理焚化飛灰不外水泥固化與熔融之方法。前者因受飛灰中大量之氯化鈣易於溶解之影響，其長期固化體有崩解之虞，受到學術界之質疑；後者無法單獨處理飛灰，仍需添加大量底灰調質，耗費能源頗多，實非良好之選擇。本技術為完全處理飛灰之方法，可達經濟有效與資源化之目標，具有工程上之實用價值，值得推廣應用，故已著手研提申請專利。</p>

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。