

# 含重金屬廢水污泥之無害化處理

陳俊德\* 邱世良\*\* 蔡明谷\*\*\* 陳炳燕\*\*\*\* 李惠隆\*\*\*\*\*

## 摘要

廢水污泥中所含有害重金屬必須經處理至無害狀態，合乎排放標準後予以掩埋。方不致污染環境。本公司前曾對含有害重金屬之河川污泥及碱氯廠之汞汚泥發表無害化之處理報告，本研究則對某電子公司廢水處理廠產生之以鉻為主之污泥，利用本公司開發之污泥處理劑處理至無害標準之試驗經過。研究結果顯示：本公司產製之污泥處理劑確能將有害之鉻污泥處理至無害狀態，並獲得政府認定之檢驗機構、檢驗及格之證明，且處理後之固化物堅固硬實，尚有可再利用之可能。

## 一、前言

產業廢棄物種類繁多，所含成份複雜，但大約可粗分為有害廢棄物與無害廢棄物兩種。有害廢棄物如未善加處理至無害標準，而逕予丟棄或掩埋，將危害國民健康至鉅，近年來社會各界對此關心日切，在環保局積極輔導下，各有關廠商雖有意配合政府環保政策處理各自產生之含有害重金屬污染，但未知如何使之無害化，終日惶恐不知所措。本公司有鑒於此，特配合政策針對含有害重金屬污泥之無害化處理，研究開發「污泥處理劑」，用於有害產業廢棄物之固化處理，期以貢獻社會作為防治工業污染之有效利器。

## 二、實驗目的

處理有害產業廢棄物時，首先須要知道含有何種重金屬，每一種重金屬都具有它的特性。一般而言產業廢棄物中之有害重金屬以化合物狀態存在，依其化合物之構成元素、結合狀態、電子排列、電離子情形不同而影響其毒性及溶解性。因此須要將有害之型態變成無害之型態，且須將之變成不溶性之化合物，俾能在掩埋處理後不致再溶出而造成二次公害。經妥善無害化處理後之固化物，不但不致造成二次公害且能將此廢物利用於填埋低窪地區造就新

\* 臺灣水泥公司副總經理

\*\* 臺灣水泥公司研究室主任

\*\*\* 臺灣水泥公司研究室專門委員

\*\*\*\* 臺灣水泥公司研究室主辦研究員

\*\*\*\*\* 臺灣水泥公司研究員

生地，此可謂一舉兩得之佳舉。

### 三、污泥中有害重金屬之毒性及其處理

因受篇幅限制之故，本文以鉻為例，說明其特性及使之轉變為無害化合物之化學處理方法。

#### 1. 鉻之毒性：

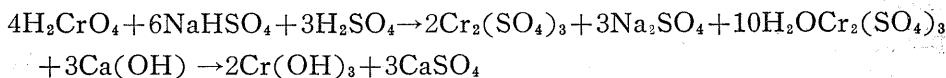
鉻經由各種農工業大量使用後，如果未經適當處理即丟棄於河川或掩埋，將直接或間接污染水源，且在河川或海中，鉻可經由「生物濃縮」作用與「食物鏈鎖」途徑進入人體。

六價之鉻毒性甚劇， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 較  $\text{CrO}_4^{2-}$  毒性強，重鉻酸鹽則會刺激皮膚及黏膜，甚至造成腐蝕使之潰瘍。長期吸入鉻酸鹽之微細塵埃時會罹肺癌。

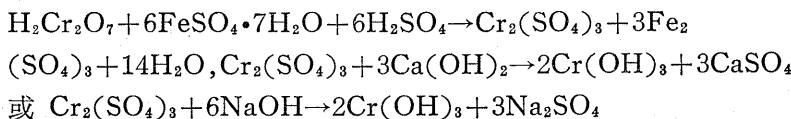
#### 2. 毒性鉻之轉變：

為避免很毒之六價鉻未經轉變為無毒之型態，即丟棄於河川或掩埋，而直接或間接的影響國民健康，因此需將六價之毒性鉻還原變成毒性較弱之三價鉻。在廢水處理廠處理廢水之過程必須注意到此點而採取如下之反應措施：

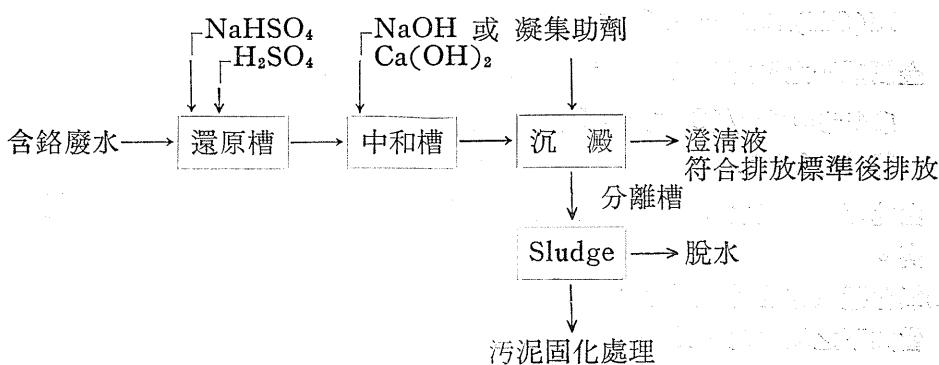
##### (1) 使用 $\text{NaHSO}_4$ 還原



##### (2) 使用 $\text{FeSO}_4$ 、 $7\text{H}_2\text{O}$ 還原



##### (3) 含鉻廢水處理流程圖及控制要點：



#### 控制要點：

- 六價之鉻在還原處理時 pH 應調整在 3 以下，並使用氧化還原電位指示劑控制藥劑之添加量。
- $\text{Cr}^{+3}$  之中和處理及沉澱過程中 pH 應調整為 8 ~ 9。

### 3.有害重金屬化合物之溶解度：

毒性強之鉻轉變為毒性輕微後尚須使之變成難溶於水之型態，因此吾人首須研悉影響其溶解度之因素：

影響化合物溶解度之因素有：化合物之構成元素及結合狀態、電子排列、電離子等內在因素及溫度、壓力、pH、共存元素、氧化還原電位、日光能源等影響化學平衡之外在因素。

#### (1)溫度對溶解度之影響：

固體溶於液體之平衡關係，一般而言乃依據下列 Clapeyron-Clausius 方程式而定：

$$\ell_{nA_s} = \ell_{nX} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)$$

式中：  
a<sub>s</sub>：飽和溶液中溶質之活性

X：溶質之莫耳分率

ΔH：溶解熱

T<sub>m</sub>：溶點

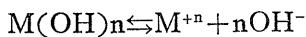
由上式可知溫度愈高溶解度愈大，溶解熱愈高則由溫度變化所致溶解度之變動幅度亦愈大。

#### (2) pH 對溶解度之影響：

一般而言酸性愈強，污泥中所含重金屬愈易溶出。因此將有害物質處理成難溶性化合物之後，掩埋處理時掩埋場之環境條件如是否較能耐酸雨等因素亦須加以考慮（加速試驗時美國 EPA 規定 pH=5，日本環境廳則規定 pH=5.8~6.3）

#### (3)氫氧化物對溶解度之影響：

設 n 值之金屬離子 M<sup>+n</sup> 之氫氧化合物為 M(OH)<sub>n</sub>，其溶解度積為 K<sub>sp</sub>，在水中成立如下之平衡式：



金屬離子之溶解度以 [M<sup>+n</sup>]，水之溶解度積以 K<sub>w</sub> 表示時：

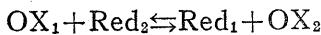
$$[M^{+n}] = K_{sp}/(OH^-)^n = K_{sp}[H^+]^n/K_w^n$$

$$\text{即 } \log[M^{+n}] = \log K_{sp} - n \log K_w - n \log[H^+]$$

由此可知溶液之 pH 愈高溶質之溶解度愈低，反之溶液之 pH 值愈低溶質之溶解度愈高。

#### (4)氧化還原電位對溶解度之影響：

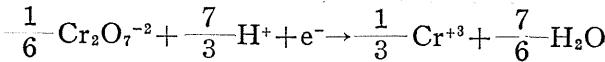
當如下之氧化還原反應達成平衡時



在溶液中插入電極時相當於氧化還原電位 E 之電位差會產生。E<sub>o</sub> 較大之系統會使 E<sub>o</sub> 小之系統氧化而自身還原，且有如下之關係

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ell n \frac{[OX]}{[Red]}$$

以  $\text{Cr}^{+6}$  之氧化還原反應為例：



此一場合下標準半電池電位  $E^\circ = 1.10\text{V}$

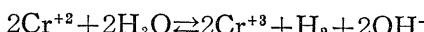
$$\begin{aligned} \therefore E &= 1.10 + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^{+}]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]^2} \\ &= 1.10 - \frac{14 \times 0.0592}{6} \text{pH} + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{+3}]^2} \end{aligned}$$

由此可知pH值高且E值低時  $\text{Cr}^{+6}$  較易還原成  $\text{Cr}^{+3}$  亦即  $\text{Cr}^{+6}$  較不易溶出。

#### 4. 鉻在各種 pH 及氧化還原電位圖中之型態

在不含錯化劑之水溶液中，如圖 1，在氧化側即氧化還原電位  $E_n$  高之領域以氧化性強之六價  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  之型態存在， $E_n$  中等程度時以三價之  $\text{Cr}^{+3}$  或以  $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$  之型態存在， $E_n$  低之領域以  $\text{Cr}^{+2}$  之型態存在， $E_n$  更低時以金屬  $\text{Cr}$  之型態存在。

又  $\text{Cr}^{+2}$  具還原性能將水慢慢分解，自身被氧化變成  $\text{Cr}^{+3}$



於鹼性液中時



生成難溶性之  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉澱

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在高鹼性領域時變成六價之  $\text{CrO}_4^{2-}$  但在  $E_n$  值低時將以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  之型態沉澱故有害重金屬無害化處理要點之一為須設定生成難溶性化合物之  $E_n$  及 pH 領域。

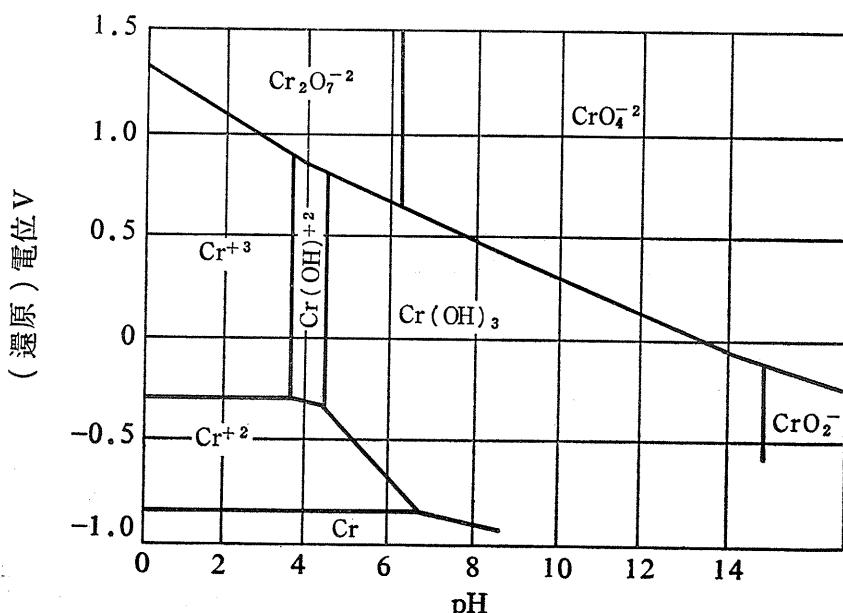


圖 1. 水溶液中 Cr 之化合型態與 pH 及氧化還原電位間之關係

## 四、有害重金屬之固化處理

1.如前述無害化處理之初步措施應先將有害重金屬之化合型態，改變成無害型態之化合物且將其轉化成難溶性之化合物。但僅作上述之轉化處理仍不夠理想，必須再進一步予以固化處理，也就是須將其固化於具有規定強度以上之固化物中，以免掩埋或拋海處理時受外力作用而破壞。

本公司研究開發之污泥處理劑可針對各種不同重金屬配料，能使各種有害重金屬變成無害之型態。且處理劑中之特殊成分能與廢水處理廠產生之沉澱污泥中之水份化合成化合物之結晶水，而使固化物之密度提高。又品牌污泥處理劑具有甚強之固結力，能將污泥中之重金屬固結於固化物中。且處理劑水合後生成微細化合物能填塞於污泥粒子之空隙間，隨養生期齡之增長緻密度更加提高，使固化物之抗壓強度與日俱長。基於此一特性，故污泥處理劑可適用於土木工程方面，以改善土壤之承載力，或應用於工業廢棄物之無害化處理。又由於固化物具相當強度，可再利用於填土或建材之製作。

### 2. 品牌污泥處理劑之種類：

本公司出品之污泥處理劑目前共分三類：

第一型：適用於一般污泥之脫臭、固化、達到淨化環境之目的。

第二型：適用於處理含重金屬污泥使之固化。（視各種重金屬之特性，添加不同化學藥品）。

第三型：適用於高含水量、高有機物含量污泥之固化或污泥快速固化，使達淨化環境，防治污染。

## 五、實 驗 概 要

### 1. 試驗儀器及設備：

#### (1) 試體恒溫恒濕養生櫃：

依 ASTM D1632 溫度控制在  $23 \pm 1.1^{\circ}\text{C}$   
濕度控制在 R.H. > 96%

#### (2) 單軸耐壓試驗機

Soil test U160 1000lb Capacity  
Unconfined uniaxial Compression Apparatus.

#### (3) 可謂頻率振動機：

振動頻率：200 cycles/min  
振幅：4~5 cm

#### (4) 原子吸收光譜儀：

Perkin Elmer: Model 2380 Atomic Absorption Spectrophotometer Graphite Furnace HGA-300, Mercury Hydride System MHS-10

### 2. 固化試驗

首先將樣品以原子吸收光譜儀、化學分析及X光繞射分析儀等分析其化學成份及黏土礦物，判定其污泥特性分別配料，經多次試配實驗探討最適當配料後，將配妥之污泥處理劑，以各種百分比加入污泥樣品中，在 Hobart Mixer 充分攪拌後灌入直徑5公分高10公分之模型放置於100%濕度櫃分別養生3.7.28天，脫模後，以無圍壓縮試驗儀測其單軸壓縮強度，求出污泥處理劑之用量與無害化程度及固化物耐壓強度之關係。

### 3.溶出試驗方法

目前國內尚無重金屬溶出試驗之標準試驗方法，本試驗參考日本環境廳第十三號方法（1973年2月17日公告）

方法：使用重量體積比為試體十倍之純水加鹽酸調整pH值至5.8~6.3之間為溶劑，以接近地下水之酸鹼度，模擬實際掩埋狀況，於 20°C 一大氣壓下，振幅4~5 cm，頻率200 rpm 振盪六小時，溶出液以 1 μm 孔徑之濾紙過濾後，以原子吸收光譜儀測定其重金屬含量。

## 六、實 驗 例

### 1.某甲電子公司廢水污泥之無害化處理

#### (1)原污泥重金屬含量 (Dry Basis) :

項 目	Pb	Cd	Cr	水 份
含 量	7.724%	0.050%	0.0148%	61.0%

#### (2)污泥固化及固化物溶出試驗結果：

二A型 S T A 摻量 (wt%)	單軸壓縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )			重金屬溶出量 (ppm)		
	三 天	七 天	廿八天	Pb	Cd	Cr
50	6.606	14.393	37.867	1.91	0.010	0.015
100	44.563	69.840	135.860	1.46	0.010	0.014
150	94.729	137.387	168.744	1.36	0.009	0.012
200	151.410	202.492	255.604	1.03	0.008	0.011
250	170.537	220.114	263.159	0.93	0.007	0.010
300	202.996	253.602	283.557	0.74	0.003	0.010

註：①污泥固化物振盪溶出試驗方法採日本環境廳陸上掩埋之標準試驗法。

②固化後28天施行溶出試驗。

### 2.某乙電子公司廢水污泥之無害化處理

#### (1)原污泥重金屬含量 (Dry Basis)

項 目	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd	氯 化 物
含量 (ppm)	33400	3450	4920	240	30	75000

## (2) 汚泥固化及固化物溶出試驗結果

二B型 S T A 摻量(wt%)	單軸壓縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )			重 金 屬 溶 出 量 (ppm)					
	三 天	七 天	卅 天	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd	氟化物
100	2.077	3.067	23.380	1.628	0.364	0.033	0.166	ND	3.03
150	4.815	10.016	51.055	0.638	0.126	0.025	0.163	ND	2.27
200	8.832	36.876	87.075	0.230	0.073	0.021	0.156	ND	1.75
300	17.362	98.685	120.118	0.205	0.053	ND	ND	ND	1.18
400	137.216	151.725	170.231	0.083	ND	ND	ND	ND	0.82
500	174.909	219.907	297.055	0.083	ND	ND	ND	ND	0.71

註：① ND 表儀器無法測出，對 Zn,Cr,Cd,ND 表<0.02ppm，對 Pb,ND 表<0.1ppm。

② 固化後十天施行溶出試驗。

## 七、結 語

1. 我國隨工業發展之同時，廢棄物亦應運而生，而其處理問題邇來成為社會甚為關切之問題。但由於衛生署環保局及經濟部工業局輔導之下，各公司對廢棄物之處理亦日益熱心。有的工廠雖設置了廢水處理之設備，但對於所產生之污泥則茫然失措。

本公司一向以「貢獻社會不後於人之精神「研究開發了」「污泥處理劑」此污泥處理劑不但解決了上述各種污泥之間問題，同時也解決了中油鑽井污泥、某家電用電子公司、某液晶體製造廠、某色料公司產生之污泥中各種有害重金屬問題，均能以不同配料及不同用量之污泥處理劑固化，達成可再利用之耐壓強度，並且使之無害化。

2. 至於無毒性污泥，如竹東區某化工廠、新竹某公營公司、宜蘭區某石粉加工廠等等其廢水處理場所產生之污泥含水比甚高。每天產生之爛污泥，如果不妥善處理至不溶性固化物，隨便排放或堆置，一旦遇雨則四處流散，造成環境污染，面臨環保單位之取締。但經使用本公司之污泥處理劑，已將上述各公司之污泥加以固化具有強度，使之便於搬運及供於廢物利用。

3. 苗栗縣某石化工廠產生之活性污泥，其臭氣甚重，如未加處理其臭氣不但使廠內員工受不了，且使附近居民頗有怨言。因此洽本公司替之解決，經研究實驗結果，使用本公司之污泥處理劑，令其變成完全無臭之固化物，並能利用於填低窪地區或做其他用途上。

4. 經上述各種實驗及實績證明本公司之污泥處理劑能處理各種具有毒性或無毒性污泥，使之無害化及再予利用使廢棄物成為具有附加價值之材料。