

有害廢棄物之固化及安定化

陳 宏 仁* 殷 國 棟**

一、前 言

以往處理廢棄物的主要方式，就是棄置於土地上或加以掩埋，不僅經濟而且方便；然而近年來發現一些有毒的物質經掩埋後，反而引起環境上更大的問題，而使有害廢棄物的處理頓受重視。以美國為例，1976年宣布「毒性物質管制法」(TSCA) 和「環境保育及資源回收法」(RCRA)，大大降低了使用土地來處置有害廢棄物的可行性；於1985年11月，美國國會通過了 RCRA 之修訂條款（稱為“RCRA II”），又加入如下之規定，因而造成其他處理技術的開發⁽⁷⁾。

1. 禁止對某些特定固態物質使用土地處置。
2. 禁止用土地掩埋法處置散裝或未桶裝之液態有害廢棄物以及含可流動液體之有害廢棄物。

然而，許有處理有害廢棄物的方法，最終仍會產生殘渣，必須另外處置，在許多情形下，土地處置仍是惟一用來解決這些含有高濃度毒性物質的方法。除非有其他替代技術，否則土地處置仍是目前可使用的惟一方法，這些禁止土地處置的廢棄物須加以前處理，使其適合於土地處置後，纔能利用土地來處置。

固化／安定化 (Solidification/Stabilization，簡稱 S/S)，早期用來處理具放射性之廢料，因其可使有害物質形成無害性產物，而被用來處理這些被禁用土地處置的廢棄物及其他處理方法所留下來之殘渣。S/S 技術在處理工業廢棄物上已有20年的歷史，主要乃是在掩埋前添加一些物質，以改變廢棄物之物理及化學性質，使其適合於掩埋。

二、定 義⁽¹⁾

1. 固化 (Solidification) :

添加物質於廢棄物中，以形成固體的過程，而不管廢棄物與添加物間是否產生化學結合。

* 國立交通大學土木工程研究所研究生

** 工業技術研究院化學工業研究所正研究員

2. 安定化 (Stabilization) :

將廢棄物改變成化學性更穩定之形式，其中包括固化在內，也包含利用化學反應將具毒性的成分，改變成爲不具毒性之化合物。

3. 匣限化⁽³⁾ (Encapsulation) :

指毒性物質或廢棄物顆粒，與其他新加入物質（如S/S添加劑）凝聚而被包匣或覆蓋的過程，其中又分爲：

(1) 微匣限 (Microencapsulation) : 係指物質單顆粒被包裹而密封。

(2) 粗匣限 (Macroencapsulation) : 指由許多廢棄物顆粒或已被微匣限之顆粒聚集，而整個加以包裹密封之形式。

三、固化／安定化之目的

S/S之目的爲將廢棄物包容，以避免與環境接觸，或進入環境中。其中包含以下特性：

- 產生固體。
- 改進廢棄物的處理性質。
- 降低會發生轉移之污染物的表面積。
- 當污染物暴露在滲透之液體中時，能限制其溶解度。

最理想的情況下，S/S之目的是把有毒的污染物完全轉成無毒性的型態，其中包括鈍化 (passivation) 或鎧裝反應 (armoring reaction)（指在外表化學性地覆蓋一層物質，以避免進一步之化學接觸），元素置換 (elemental substitution)，及化學吸附等反應，或產生新的不溶性化合物。

四、固化／安定化之分類

S/S可由所用之添加劑種類而加以分類：

1. 添加劑種類

添加劑之種類可分成兩大類：⁽¹⁾

- 無機物系統：包含水泥、石灰、火山灰、石膏、矽酸鹽等之組合。
- 有機物系統：如環氧樹脂 (epoxy)、多元酯 (polyester)、瀝青 (asphalt/bitumen)、聚烯烴 (polyolefins) [初級聚乙烯 (primarily polyethylene) 及聚乙烯—聚丁二烯 (polyethylene-polybutadiene)]，和脲甲醛樹脂 (urea formaldehyde)。

在應用上，也可以混合無機及有機物來使用，如水泥矽藻土及聚苯乙烯 (Poly styrene)；聚脲樹脂 (polyurethane) 及水泥；矽酸鹽聚合膠與石灰水泥等。

2.以添加劑種類為主的 S/S 技術分類^(2,3)

(1)矽酸鹽和水泥為主 (Silicate and Cement-based)

通常加入一般水泥和其他如飛灰 (fly ash) 類的物質，而形成塊狀成品。

如美國Chemfix公司提出的方法，是將溶解性矽酸鹽及矽酸鹽沉降劑 (Silicate settling agent) (如水沙、石灰、石膏) 在控制狀況下與廢棄物產生反應，而生成具高穩定性，且易成粉末之結構。又如 Stablex 公司使用飛灰及水泥，其成品類似於合成岩石，且不滲透性有如黏土，不透水性十倍於混凝土，而金屬離子則以化學性固定在鋁矽酸鹽結構物之內。

(2)添加石灰為主 (Lime-based)

此法利用含矽酸物質 (siliceous material)、石灰與水反應生成火山岩混凝土之硬物質，其中常用兩種添加劑——飛灰及水泥窯灰 (cement-kiln dust)，或用其他物質 (通常有專利) 來加強其強度及不滲透性，固化過程中也遭遇與水泥為主固化法之問題，亦即凝固及養護期較長，且產品可能需壓實，石灰固化法適於穩定的無機性廢棄物，因有機物若分解，將降低剪力，增加滲透性。

美國 I. U. Conversion System 公司即應用此方法，將廢棄物、飛灰和含石灰之物質精確混合，可使產品符合要求，且經其填平的土地，可承受重型結構物，其他用途如做成路基、人造砂洲，或填築礦坑，做為不滲水襯底等。

(3)熱塑型為主 (Thermoplastic-based)

此方法所用之添加劑如瀝青 (bitumen)、石蠟 (paraffin) 或聚乙烯 (polyethylene)，過程為將廢棄物與熔融的添加物混合，因此溫度通常高於 100°C，再冷卻使之固化，最後裝入鋼桶或以熱塑型劑加以覆被 (coating)，此即為粗匣限過程，例如可形成 55 加侖 (208 公升) 之圓桶形固體再行處置。

在此過程中，對固體或液體之廢棄物而言，是屬於物理性的包覆而通常用此方法固化廢棄物需要特殊的設備來加熱及攪拌廢棄物與添加劑，因此價格較貴。對於一些能溶解瀝青或其他之熱塑型劑之有機溶劑，以及高濃度的強氧化劑，如硝酸鹽、氯酸鹽，及過氯酸鹽等均不能利用此方法進行固化。

如美國 Werner and Pfleiderer 公司利用此熱塑型法結合而處理核能廢料，主要過程乃是將廢棄物與加熱過的氧化瀝青結合劑 (Oxidized asphalt binder) 置於特製的雙螺旋推進器中加以混合，所含水分也可被蒸發掉，而大量減少體積。

(4)有機聚合物為主 (Organic polymer-based)

此系統乃是應用處理核能廢料之尿素甲醛法 (Urea-formaldehyde process) 方法發展而來，係將單體物 (monomer) 與廢棄物充分混合，然後加入觸媒 (catalyst)，一直混合至觸媒分散，再移入另一容器內，使其硬化。產品與熱塑型處理一樣均為非化學性的結合，目前並可用聚酯類 (polyester) 及聚乙烯樹脂 (polyvinyl) 當作添加劑。

(5)匣限化技術 (Encapsulation technique) 為主

匣限化通常用來描述廢棄物被結合劑 (binder) 覆裹而達安定化的程序，現今發展的方法有先以少量聚丁二烯 (polybutadiene) 將棄廢物形成立方體，再於此立方體之表面包上

一層高強度的聚乙烯，再行處置。特別可以防止污染，且抵抗外壓，但價格相當高，可是對少量而高毒性的廢棄物，應用此方法處理仍然適宜。

(6) 其他技術

目前許多已被提出或經研究的S/S方法，不是正在實驗階段，就是價格昂貴，或技術有困難，例如玻璃化及吸附法：

(i) 玻璃化：由於玻璃狀物質十分穩定，故可考慮用以固化有害廢棄物，目前以法國AVM法之硼矽酸玻璃固化放射性高階廢料，發展得最先進成熟，主要過程乃使廢棄物與玻璃狀物質融合、凝固、再行處置。

(ii) 吸附法：特別對於一些含有液體的廢棄物，以吸附劑如活性碳、無水矽酸鈉、沸石等進行吸附，這類程序只是將液體吸入固體表面，並不降低被吸入物質之滲透能力，因此吸附過之吸附劑需再處理。如加其他固化劑（如水泥等），或可經燒結製成陶瓷固化體，再行處置。

3. 添加劑與廢棄物進行的反應機轉⁽¹⁾

在上述各種方法中，共含有五種反應機轉：

(1) 吸附：液體經由吸附劑吸附，可與污染物緊密結合於水泥結構中，而勝於直接將液體封入水泥中。

(2) 石灰一火山灰反應：在此反應中，使用火山飛灰中細小且非晶體的矽與石灰中之鈣反應產生低強度之結合。而含在此固體中之污染物的物理性質仍與原來一樣，只是在結合過程中水被去除而已。

(3) 火山灰一波特蘭水泥反應：其中波特蘭水泥與飛灰或其他火山灰結合生成強度較高之結構物，在此反應中，波特蘭水泥行水合作用而除去水分，也可用石膏或鋁質水泥代替波特蘭水泥，在此反應中，亦可加入溶解性矽酸鹽以促進反應。

(4) 熱塑型微匣限化 (Thermoplastic microencapsulation)：即使廢棄物顆粒被熔融之瀝青類物質包裹而密封。

(5) 粗匣限化 (Macroencapsulation)：將大體積之廢棄物或已經微匣限之顆粒整個予以包裹密封。

五、各種固化／安定化方法之優、缺點^(2,3)

S/S方法之優、缺點因過程、添加劑之種類、廢棄物本身性質、所在位置之條件及其他因素不同而異，例如使用火山灰來固化，其價錢較便宜且易於操作。但卻使必須處置之最終固化物體積及重量增加，使得搬運困難，但若以聚合物加以包匣密封，則體積增加量很少（也有例外），然而其價錢較高且較難操作，各種S/S方法主要優、缺點如下：

1. 添加水泥為主

優點：(1) 添加劑價格較合理。

- (2)水泥之混合及操作技術已發展完全。
- (3)設備上可使用現有之混凝土設備。
- (4)可容忍不同化學性質的污泥。
- (5)其強度及滲透性可以水泥添加量加以控制。

缺點：(1)低強度之水泥——廢棄物結構易受酸性滲出水之影響，情況嚴重時，會使結構分解，而溶出廢棄物。
(2)當廢棄物含干擾物時，需添加較貴的水泥或藥劑以改良水泥之凝固及養護。
(3)增加廢棄物之體積及重量。

2. 添加石灰為主

優點：(1)添加劑便宜且容易得到。
(2)設備操作簡單且被廣泛使用。
缺點：(1)會增加廢棄物之體積及重量。
(2)廢棄物中若含無機物易使結構物受酸性溶液影響，並引起凝固及養護之問題。

3. 熱塑型為主

優點：(1)內容物之滲出率遠低於其他方法。
(2)固化後產物對大部分溶液具抵抗性。
(3)熱塑性物質易與廢棄物形成良好之結合。
缺點：(1)需要較貴之設備及較高技術。
(2)廢棄物中若含易揮發之物質需特別小心。
(3)通常熱塑性物質為可燃性。
(4)廢棄物需先乾燥後，才能與熱塑性物質混合。

4. 添加有機聚合物為主

優點：(1)只需極少劑量即可使混合物凝固。
(2)可應用於乾或濕污泥。
(3)與其他固定技術比較，產物之密度較小。
缺點：(1)污染物僅形成鬆散之結構。
(2)在尿素—甲醯方法中所用之觸媒為強酸，而大部分金屬均溶於酸中而隨水流並非包於固化物中。
(3)有些有機聚合物會被生物所分解。
(4)最終固化產物需置於容器內再處置。

5. 匣限化技術

優點：(1)使污泥因被包裹而與環境完全隔絕，即使易溶解之污染物也能被包裹。
(2)由於所包裹的物質非常穩定，而不需要另裝於容器內。

缺點：(1)所用以匣限化之物質昂貴。

(2)通常需要特殊設備及熱處理。

(3)處理前，污泥需先乾燥。

(4)用以匣限化之材料是可燃的。

各種廢棄物種類，在各方法中之適用情形如表 1。⁽¹⁾

表 1 廢棄物種類與 S/S 方法之比較

廢棄物成分		S/S 處理方法			
		水泥為主	石灰為主	熱塑型	有機聚合物
有機物	有機溶劑及油	妨礙凝固，從蒸氣散出	許多會妨礙凝固，從蒸氣散發	加熱時有機物會蒸散	阻礙凝固
	固體有機物 (塑膠、樹脂)	良好——常能增加耐久度	良好——常能增加耐久度	可用作結合劑	會阻礙聚合物凝固
無機物	酸性廢棄物	水泥會被酸破壞	適合	結合前可能被酸破壞	適合
	氧化劑	適合	適合	引起結構崩潰，起火	引起結構崩潰
	硫酸鹽	阻礙凝固，並引起分解	適合	因脫水、吸水而裂開	適合
	鹵化物	易於滲出，且阻礙凝固	大部分易滲出，且阻礙凝固	會脫水	適合
	重金屬	適合	適合	適合	低 pH，會溶解
	放射性物質	適合	適合	適合	適合

六、固化／安定化廢棄物之操作方法⁽¹⁾

將廢棄物固化及安定化，可以下列方式進行：

1. 圓桶法 (In drum processing)：即將添加劑及廢棄物放入圓桶或其他容器中攪拌、混合，及凝固後，可與圓桶一起處置。
2. 工廠法 (In plant processing)：使用特別為 S/S 之用途而設計的工廠或製程來處理廢棄物，以此方法可以用來處理工廠本身產生的廢棄物，也可以作為專門處理外來之廢棄物。
3. 移動式工廠法 (Mobile plant processing)：為一專為 S/S 而設計之設備，可到處移動或運送，以處理各地之廢棄物，且易於裝設。
4. 所在位置法 (In-situ processing)：將添加劑加入小池塘，或噴射至土地表面之廢棄物，以促使其凝固。

七、固化產物之試驗標準

至今尚未有針對非放射性 S/S 產物之試驗標準或法規，在 RCRA 中之試驗方法——

EP (the Extraction Procedure) 及EP的修正，MEP (Multiple Extraction Procedure)，是分類用的試驗方法，即判定廢棄物是有害或無害，若通過 MEP，就可判定 S/S 產物不在列表管制範圍內，否則就仍被視為有害，而必須加以處理。

因此，以 MEP 來評估處置後造成影響並不太恰當，有許多人反對以 MEP 來評估 S/S 產物，因為評驗時必須把樣品粉碎，而粉碎後表面積增加，與原來固化之目的相反，且與處置後狀態不同（為塊狀而非粉狀）。另外，因 MEP 所使用之酸有限，而一般固化劑之 pH 較高，會使許多不合格之 S/S 產物通過試驗，因此 EP 及 MEP 目前已進行修正，國內研究亦常使用EP方法，其他新的方法如TCLP (the Toxicity Characteristics Leaching Procedure) 則是專為測試含有機物之 S/S 產物。

另外，用來測驗 S/S 產物之物理性質的方法，包括標準混凝土試驗，例如圍束與無圍束抗壓試驗 (confined and unconfined compressive strength tests)，乾濕、冷熱耐久度試驗 (wet-dry, freeze-thaw durability test) 及其他類似方法，來決定組織之完整性與耐久性。

八、目前研究趨勢

在美國，由於在法規中，評估 S/S 產物是否可被接受的數據尚未建立，因此，雖然可於不同程序及添加劑中作比較，仍難由試驗結果評估 S/S 預期產物之完美。因此，目前正進行的研究就是在嘗試為 S/S 作更明確之試驗開發與評估調查。

一個新研究計畫⁽¹⁾，由 EPA 協助 Environment Canada 進行，定名為「固化廢棄物特性試驗方法之研究——合作計畫」，主要進行固化／安定化五種不同廢棄物，並以機械及化學方法做試驗及評估，所包含之機械與化學試驗有：

- 漿比重 (bulk density)
- 無圍束抗壓強度 (unconfined compressive strength)
- 含水量 (water content)
- 真比重 (solids specific gravity)
- 滲透平衡能力 (equilibrium leach test)
- 酸中和能力 (acid neutralization capacity)
- 系列化學萃取 (sequential chemical extraction)
- U. S. EPA 毒物滲透過程 (toxicity characteristics leaching procedure)
- 滲透動力實驗 (dynamic leach test)
- 冷熱風化實驗 (freeze/thaw weathering test)
- 乾濕風化實驗 (wet/dry weathering test)
- 變水頭滲透實驗 (falling-head permeability test)

另外在 Louisiana State University 研究廢棄物在結合物中之結合機構，利用顯微鏡技術可預測試驗結果，因許多以顯微鏡觀察與機械試驗的結果，二者之關係已被提出。其他計畫中，也利用簡單之儀器，如圓錐貫入儀 (Cone penetrometer) 於不同之養護期測其強

度，以探討是否存在某些關係而可預測極限強度，假如存在，則圓錐貫入儀可用以作簡單又快速之品質管制。

也有研究關於干擾劑引起效果，而不利於 S/S 產物之性能。在此計畫中，一已知特性之合成污泥與石灰一飛灰，水泥一飛灰或石膏進行固化及安定化，並加入已知量之干擾物，以機械及化學方法，試驗其性能。

在國內之研究，由於對有害廢棄物之管制不如美國嚴，因此尚在探討固化之可行性，如臺泥公司對含重金屬污泥進行水泥固化之研究，^(4,5,6)，此外，如國科會計畫之「重金屬污泥之減量化、改良式自然脫水、無害化及其再利用研究」^(8,9,10) 之三年計畫，由以添加水泥之固化方式，進而至以飛灰、廢電石土為主對含汞污泥進行固化，不僅解決重金屬之污染，也利用飛灰、廢電石土等廢棄物，一舉而使三者皆被處理。其他非水泥類研究，有利用沸石吸附高階放射廢液之研究，再經燒結成穩定之陶瓷結構⁽¹¹⁾。

九、影響 S/S 方法之選擇及結果的因素

會影響 S/S 方法之選擇、設計、操作與結果的因素如下：

1. 廢棄物特性

通常廢棄物本身之特性是最重要的因素，往往少量化合物就能大大降低結構之強度及包容力，如雜質對波特蘭水泥及瀝青混合物，在強度、耐久性，及滲透性均有影響。某些有機物，在飛灰一石灰反應中，影響無圍束強度及滲透特性，如 Adypic Acid 不利於無圍束抗壓強度，而甲醇會延遲凝固時間，又如溫度、濕度、攪拌等均影響凝固。以目前 S/S 技術，處理無機物較處理有機物易於成功，且無機物也容易於前處理時調節其硬度。大部分情況下，有機性廢棄物難以發生化學反應，產生新的有機一無機複合物而可以拉住污染成分。

2. 程序型態及要求

S/S 之操作方法（如圓桶法、工廠法）及要求是評選 S/S 之重要因素。對混合結構物而言，在圓桶中或工廠內，比在所在位置，如水塘，較易控制且適於攪拌，若為了避免干擾，可用熱塑性添加物。

3. S/S 產物處置

處置時如運送需考慮到重量及體積，若以土地掩埋，須考慮掩埋場之規定，而使用那種方法，其他如堆在倉庫或地下礦坑，或注入礦坑中所要求的標準不同選擇也不同。

4. 法律

技術的開發常因法律的要求，而以固化而言，在無明確的規定時，為了經濟及相關原因（如體積增加而減少可利用之掩埋空間），只要製造的 S/S 產物能達到最低之要求，如去除液體製成固體，其結構性足以符合其特殊程序，運送及堆置等。

以理論觀點，幾乎全部廢棄物均能固化及安定化，因可添加大量添加劑以克服廢棄物難以固化之問題，但卻不經濟，因此，重要的是程序的改變，使其合於標準。

5. 經濟性

一般而言，固化方式因使用便宜之水泥等物而花費少，但往往因添加劑的加入而使價格提高，影響其經濟性的因素有：

(1) 廢棄物特性：固化／安定化廢棄物為物理或化學型態，均影響其價格，若前處理需移除過多液體，或須去除及改變干擾成分，其價格也升高。

(2) 運輸：不管是運送原料或產物，均構成一項重要的花費。

(3) 方法：S/S 方法之不同影響其價格，如水泥、飛灰之價錢較聚合物便宜，但後者產品較優良。且因水泥之體積、重量增加而須增加運費等，也影響經濟性。

(4) 其他因素：如 QA/QC 之分析費用，及法律愈訂愈嚴，而使處理費用更提高等。

十、結論

S/S 技術在有害廢棄物之處理上所扮演的角色，端視法律之修訂及符合已開發之標準的能力而定，當掩埋的限制愈來愈嚴格，廢棄物禁止土地處置，則 S/S 將於使廢棄物再適於土地處置扮演極重要的角色。再於其低滲透性、低滲出率及其他類似特性，使廢棄物經安定化後，再適於土地掩埋，或其他用途，在處理有害廢棄物上將有重要的貢獻。

十一、參考資料

1. Carlton C. Wiles, "A Review of Solidification/Stabilization Technology," Journal of Hazardous Materials, 14, 1987, p. 5.
2. Robert B. Projasek, "Toxic and Hazardous Waste Disposal," Vol. 1 and 2, Ann Arbor Science Publishing Inc., An Arbor, Mich 1979.
3. 李公哲, 「工業廢水處理技術(八)污泥固化法」, 工業污染防治, 8, 1983, p. 75.
4. 陳俊德等, 「廢水污泥固化處理實績報告」, 工業污泥防治, 21, 1987, p. 157.
5. 陳俊德等, 「廢水處理廠產生之污泥處理方法」, 第十屆廢水處理技術研討會論文集, p. 117. 1985.
6. 陳俊德等, 「重金屬污泥之固化處理」, 第十一屆廢水處理技術研討會, p. 597. 1986.
7. 阮國棟等, 「有害廢棄物之管理及處理技術」, 化學工業資訊月刊, 16期, 1986。
8. 李公哲等, 「重金屬污泥之減量化、改良式自然脫水法、無害化及其利用研究(1)——重金屬污泥之水泥固化及其再利用」, 73年度環境工程研究計畫年終綜合研討會, 1984。
9. 李公哲等, 「重金屬污泥之減量化、改良式自然脫水法、無害化及其再利用研究(2)：飛灰應用於重金屬污泥固化之研究」, 74年度環境工程研究計畫成果發表綜合研討會

, 1985。

10. 李公哲等，「重金屬污泥之減量化、改良式自然脫水法、無害化及其再利用研究(3)：飛灰與廢電石土應用含汞污泥之固化及其再利用研究」，75年度環境工程研究計畫成果發表綜合研討會，1986。
11. 許俊男、楊泰然，「沸石對高階放射廢液各核種的吸附及固化時微細結構之研究」，75年度環境工程研究計畫成果發表綜合研討會，1986。