

開發有害事業廢棄物焚化飛灰轉化為有價玻璃之研究

張坤森，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系教授
邱孔濱，國立聯合大學材料與化學工程博士學位學程博士生
黃孝綸，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士生
黃琦雯，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士生
黃清珊，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系碩士生
張晴晴，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系大學生

計畫編號: MOST 110-2221-E-239-010

一、前言

焚化雖可將事業廢棄物或一般廢棄物大幅減量，然而產生之飛灰常係有害焚化飛灰(hazardous incineration fly ash, HIFA)；目前國內絕大多數將 HIFA 進行固化中間處理及掩埋最終處置。唯現今國內不論公有或私有之固化物掩埋場，均已趨飽和，不僅收受價格高漲，且亦有掩埋衍生滲出水及可能污染土壤/地下水之風險。國內相關 HIFA 之研究，包括鋁屑及電弧爐集塵灰衍生熔融劑處理垃圾焚化飛灰(楊敏鑫，2006)、廢鉛蓄電池處理廠集塵灰製成水晶玻璃(邱孔濱等人，2018)、垃圾焚化飛灰再利用作為水泥材料(林秀美，2009)等。由上述研究可知，各類焚化飛灰有其物化特性、化學組成亦不同，故宜以飛灰特性開發較佳之再利用方式。

國內尚無以有害事業廢棄物焚化飛灰製成玻璃之研究，故本研究以某一有害事業廢棄物焚化衍生之 HIFA 為對象，開發將 HIFA 轉化為有價玻璃之方法。首先以 FPXRF 進行 HIFA 組成元素分析，因氯、硫高居所有組成之首，故亦進行水洗 HIFA；其後，將 HIFA 或水洗 HIFA，摻配廢玻璃及添加適量助熔劑，進行燒製玻璃實驗；最後，為改善飛灰含高硫成分導致燒製玻璃呈現分相(不熔融)，故再調整原料組成分配比及添加活性碳粉等，進行精進實驗，期能燒製透亮具經濟價值之玻璃。

二、材料方法

1. HIFA 之組成分析與水洗

本研究 HIFA 取自某有害事業廢棄物處理廠之焚化集塵灰；將 HIFA 攜回實驗室經充分混合並烘乾等前處理，其後依環保署標準方法進行 pH、戴奧辛、TCLP-重金屬檢測及 FPXRF 元素分析。

2. HIFA 或水洗 HIFA 燒製玻璃之實驗

HIFA 經物化性質分析後，得知氯、硫含量高居所有元素之首，由於氯、硫易溶於水，故以 L/S = 2、600 rpm 進行 15 分鐘水洗，其後烘乾、破碎、過篩成為水洗 HIFA。本研究分別以 HIFA 或水洗 HIFA，摻配廢玻璃粉、試藥級 Na_2CO_3 (助熔劑)，作為燒製玻璃之原料。第一階段規劃玻璃原料之組成比例為 HIFA 或水洗 HIFA：廢玻璃粉：助熔劑 = 30–50%：30–50%：20%，其後以 5 °C/min 升溫速率進行 1,300 °C/持溫 2 hr 燒製玻璃實驗，觀察燒成玻璃之黏度、成色狀況

等。其後，因部分燒成玻璃具殘留硫成分，故添加適量活性碳粉，以利燒製玻璃過程將硫揮發至氣相。最後，探討活性碳粉及助熔劑之添加對燒成玻璃之硫殘留影響及較適之添加量。本研究之流程詳見圖 1。

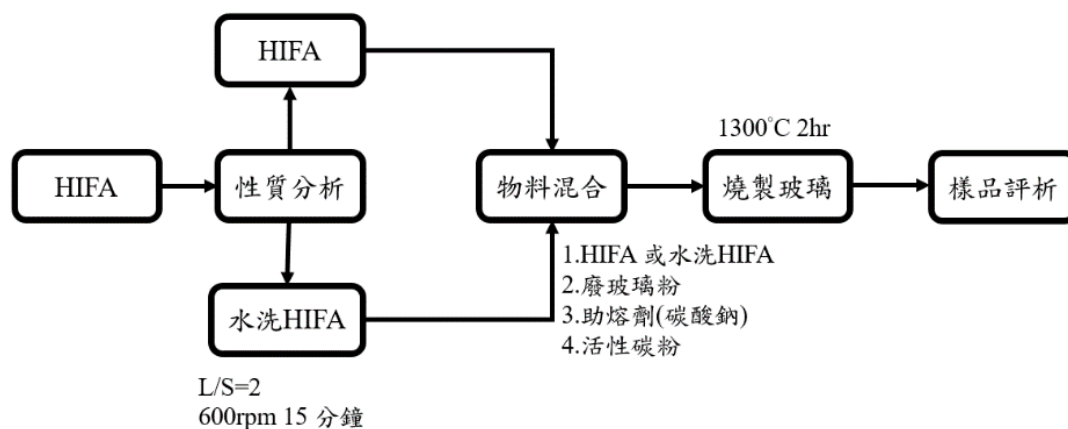


圖 1 以 HIFA 或水洗 HIFA 燒製玻璃之研究流程圖

三、結果與討論

1. HIFA 之物化性質分析及水洗 HIFA 組成分析

本研究 HIFA 之 pH、戴奧辛及 TCLP-重金屬分析結果詳見表 1。由表 1 可知 HIFA 之 pH 值(4.1)為弱酸性；戴奧辛為 0.326 ng I-TEQ/g，低於法規限值(1.0 ng I-TEQ/g)；TCLP-Cu 為 58.4 mg/L，超過法規限值(15.0 mg/L)，故為有害事業廢棄物。

表 1 HIFA 之 pH、戴奧辛及 TCLP-重金屬分析結果

	pH	Dioxins (ng I-TEQ/g)	TCLP-metal (mg/L)								
			As	Ba	Cd	Cr	Cr(VI)	Cu	Hg	Pb	Se
HIFA	4.1	0.326	0.721	<0.1	0.42	0.554	ND	58.4	ND	1.14	0.162
Regulatory limit	2.0–12.5	< 1.0	< 5.0	< 100	< 1.0	< 5.0	< 2.5	< 15.0	< 0.2	< 5.0	< 1.0

HIFA 及水洗 HIFA 之 FPXRF 元素組成分析詳見表 2。由表 2 可知 HIFA 含氯為 23.92%、硫為 12.91%，高居所有元素之首，而其餘元素含量均小於 4%。氯、硫可作為玻璃澄清劑(唯一般玻璃澄清劑僅需數%)，Ca、Zn 等可作為玻璃成分，故適合燒製玻璃。此外，經水洗後之 HIFA 元素組成顯示氯與硫分別降至 7.82%與 9.23%，而其餘元素(Ca、Zn 等)則有明顯上升之趨勢，推測應係可溶性之氯、硫溶出，其餘元素多仍保留於飛灰，故所占百分比提升之故。另由表中水洗 HIFA 元素組成比例，包括<10%之氯、硫含量(如前所述，澄清劑僅需數%)、其他適量之 Ca、Zn 等元素，顯示水洗 HIFA 更適合作為燒製玻璃之原料。

表 2 HIFA 及水洗 HIFA 之 FPXRF 元素組成分析結果

	Cl	S	Ca	Zn	Sn	Mg	Al	Ti	Cu	Si	Fe	Others	LE*	Total
HIFA Wt (%)	23.92	12.91	3.67	1.45	1.05	1.00	0.69	0.47	0.38	0.34	0.31	1.05	52.81	100
水洗 HIFA Wt (%)	7.82	9.23	8.53	1.83	2.84	1.60	1.02	1.19	0.39	1.55	0.87	1.8	61.33	100







* LE: Light Elements (輕元素), FFPXRF 無法分析原子序低於 12 (Mg)之元素。

2. HIFA 及水洗 HIFA 燒製玻璃之實驗

本研究第一階段以 30–50%之 HIFA 或水洗 HIFA 摻配 30–50%廢玻璃粉與 20%助熔劑燒製玻璃，各配比及玻璃成品外觀詳見表 3。由表 3 中 No.1–3 樣品可見隨著 HIFA 添加量增加玻璃開始出現黃色固體物，由經驗初步推測及以 FPXRF 分析結果得知黃色固體物含大量硫成分；另在持溫 2 小時燒成玻璃後倒出玻璃液體，可發現上層為密度較低之黃色含硫液體、下層為密度較高之黑色玻璃液體，兩者有不混溶之分層現象，因此倒出之玻璃呈現黃色硫化物在下、黑色玻璃在上之型態。

另由表 3 中 No.4–6 樣品可見水洗 HIFA 燒成玻璃其成色已有明顯改變，30、40%水洗 HIFA 燒成之 No.4、5 玻璃，黃色固體物已消失，且呈現透亮之綠色外觀；唯若提升水洗 HIFA 比例至 50%，則不僅又有殘留硫化物，且玻璃顏色已呈不透明之咖啡色。

表 3 以 HIFA 或水洗 HIFA 摻配廢玻璃粉與助熔劑燒製玻璃之結果

	HIFA			水洗 HIFA		
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
HIFA 或 水洗 HIFA (%)	30	40	50	30	40	50
廢玻璃粉 (%)	50	40	30	50	40	30
Na ₂ CO ₃ (%)	20	20	20	20	20	20
玻璃外觀						

為改善前述 HIFA 燒成玻璃之成色狀況，本研究進一步將 HIFA 添加活性碳粉，並試圖調整原料組成比例，進行精進實驗，結果詳見表 4。No.7、8 為 HIFA 額外添加 20、40%活性碳粉燒成之玻璃，由成品外觀可知添加活性碳粉增加能降低玻璃之殘留硫化物，唯仍可見到硫化物。另外，No.9、10 即便均提高 HIFA 比例至 60%，唯兩者之廢玻璃粉、助熔劑比例不相同；由燒成玻璃成品外觀可見廢玻璃粉含量提高及降低助熔劑之比例，即可明顯減少硫化物之形成(如 No.10 成品)；故本研究推測可能原因為當玻璃中富含大量二氧化矽時，助熔劑(Na₂CO₃)能與矽形成非架橋氧降低玻璃熔點；但二氧化矽含量少或助熔劑添加過量時，助熔劑 Na₂CO₃ 會與硫反應產生 Na₂S，反而抑制硫揮發而在高溫熔融玻璃時形成與玻璃液相不同之含硫化物液相。

表 4 HIFA 添加活性碳粉及調整玻璃組成比例燒製玻璃之結果

	No.7	No.8	No.9	No.10
HIFA(%)	50	50	60	60
廢玻璃 (%)	35	35	30	35
Na ₂ CO ₃ (%)	15	15	10	5
活性碳粉(%)	20	40	20	20




成品外觀



3. 玻璃樣品之元素組成分析

本研究最後選擇 30%水洗 HIFA 製成外觀透亮之玻璃樣品 No.4, 及同為 60% HIFA 製成但外觀具明顯變化之玻璃樣品 No.9、10, 進行元素組成分析, 詳見表 5。從表 5 可知 No.4 玻璃元素組成 Cl、S 已分別降至 ND、0.12%, 驗證經由水洗 HIFA 及高溫燒成, Cl 已完全去除, 僅剩極少量之 S。另 No.9 玻璃之 Cl、S 仍分別為 0.91、11.01%, 故可知黃色固體物為殘留之硫化物; 至於 No.10 玻璃之 Cl、S 分別僅為 0.62、1.89%, 影響玻璃有限, 故成品呈現均勻色澤。

表 5 玻璃樣品之元素組成分析

	Cl	S	Ca	Zn	Sn	Mg	Al	Ti	Cu	Si	Fe	Others	LE*	Total	
No.4 Wt (%)	-	0.12	3.158	0.65	1.10	0.89	2.88	0.45	0.04	27.84	0.46	0.562	61.85	100	
No.9 Wt (%)	0.91	11.01	2.75	0.75	0.20	-	1.05	0.33	0.14	14.21	0.35	2.73	65.57	100	
No.10 Wt (%)	0.62	1.89	4.32	0.53	0.11	1.05	1.75	0.54	0.33	31.02	0.50	0.5	56.84	100	

四、結論與建議

1. 本研究之 HIFA 主要組成 Cl (約 24%)、S (約 13%) 及 Ca (約 4%), 其餘為 Zn、Mg、Cu、Fe 等微量金屬。經由水洗, 可有效去除 HIFA 可溶性 Cl、S, 使燒製之玻璃成品更加透亮, 較具市場應用價值。
2. 使用 HIFA 易燒成含硫化物且分層之玻璃, 可藉添加活性碳粉在高溫熔製玻璃過程將 S、Cl 揮發至氣相; 唯過量 Na_2CO_3 助熔劑會與 S 反應形成 Na_2S , 反而殘留硫化物。故降低 Na_2CO_3 添加、使用適量活性碳粉, 有助於燒成玻璃。
3. 本研究開發將 HIFA 轉化為有價玻璃之創新方法, 可使 HIFA 不再固化及掩埋, 且可邁向循環經濟大道。

五、參考文獻

1. 楊敏鑫, “廢棄物衍生 Thermite 熔融劑處理焚化飛灰-反應機制及重金屬移行之研究”, 碩士論文, 國立中央大學環境工程研究所, 中壢市(2006)。
2. 林秀美, “垃圾焚化飛灰摻入混凝土之研究”, 明新學報, 第三十五卷, 第一期, 第 89-103 頁(2009)。
3. 邱孔濱、張坤森、徐誠隆、鄔能欣、彭茜玫、姚歲洋, “廢鉛蓄電池處理廠集塵灰製成高附加價值水晶玻璃之研究”, 2018 廢棄物處理技術研討會, 台南市(2018)。