

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

博士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

doctoral dissertation

酸萃取後含銅污泥之微波安定化研究

Studies of Microwave Stabilization Processes for The  
Copper-contaminated Sludge after Acid Extraction



陳慶隆

Chen, Ching-Lung

指導教授：駱尚廉 博士

Advisor: Lo, Shang-Lien, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

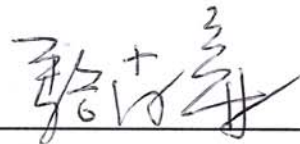
July, 2008

國立臺灣大學博士學位論文  
口試委員會審定書

酸萃取後含銅污泥之微波安定化研究  
Studies of Microwave Stabilization Processes for The  
Copper-contaminated Sludge after Acid Extraction

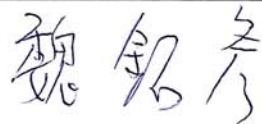
本論文係陳慶隆君 (D91541002) 在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之博士學位論文，於民國 97 年 06 月 16 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：



(簽名)

(指導教授)

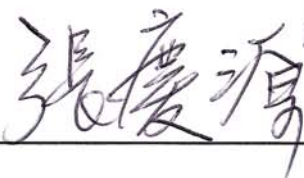








系主任、所長



(簽名)

## 誌 謝

感謝恩師 駱尚廉教授於我這段求學時間內在學業與生活上的提攜與教誨。感謝官文惠學姐於研究方面的指導與建議。感謝口試委員楊萬發 教授、曾迪華 教授、張祖恩 教授與魏銘彥教授不遠千里前來並不吝指教，給予許多寶貴意見，促使我的論文更趨於完整。

感謝李嘉宜學姊、邱求三學長、曾如玲學姊、沈志修學長、李建賢學長、何承嶧學長、陳沼舟學長、林燦銘學長與陳起鳳於課業上與生活上的協助。感謝實驗室的助理、學長姐與學弟妹們於學業上的幫忙。感謝好友謝慶弘、張家驥與葉奕宏組成之敗家運動團，讓我於學業緊張之際得以適時的調劑。感謝老友陳滄欽與盧幸成於研究技術方面的建議與協助。由於有各位的幫忙，讓我得以持續精進與努力，並克服學業上的各項困難。

於這段求學期間中，我尤其感謝我的家人以及女友，給予我全力地支持與協助，使我能心無旁騖地致力於學業。

最後僅將本論文獻給我的家人、曾幫助與關心我的所有人，請一起分享我的成果與喜悅。

## 摘要

含銅污泥為台灣產量甚大之有害事業廢棄物之一，這些污泥經由酸萃取等再利用技術回收其中大部分的銅離子後，殘餘固體經過毒性特性溶出程序後其銅溶出量仍可能超過法規標準，因此仍有危害環境的風險存在。對於有害事業廢棄物，在台灣固化法是最常被採用的安定技術，由於固化法是使重金屬穩定地存在於他種物質如水泥中，因此固化後污泥的體積會增加，故當以掩埋最為最終處置時，會因此而減少掩埋場的壽命。因此本研究應用微波能量之特性來做為酸萃取後含銅污泥的新技術，避免水泥固化法增加污泥體積的缺點。

微波安定技術為一系列以微波程序為核心的安定技術之總稱，這些技術包含直接微波安定技術、安定劑之微波安定技術、微波混成技術、鐵粉之微波安定技術與微波燒結技術。藉由微波功率、反應時間、添加劑的使用、反應氣氛之改變與操作流程等方面之控制參數來增加污泥安定之效果。另外，更進一步地使用微波程序進行污泥之燒結使其成為塊狀資材，使含銅污泥安定之同時，能產生塊狀之燒結體以做為公共工程之基材或骨材。

結果顯示，以微波安定技術處理含銅污泥具有快速去除污泥中的水分，同時能去除污泥中的有機物，達成污泥礦化的能力。於污泥安定方面，直接微波安定技術安定污泥的效果受到污泥性質的影響很大，僅部分批次污泥直接進行微波安定技術即可達成安定化。當污泥進行安定劑之微波安定技術時，於短時間內即可被安定，且所使用之安定劑量少於僅使用安定劑來安定含銅污泥的。不過安定劑之微波安定技術在反應時間較長時會有銅再溶出的情形發生，而這個現象可由安定劑-惰性氣體之微波混成技術來消除，且當使用硫化鈉-氮氣之微波混成技術進行污泥安定時，硫化鈉的使用量比安定劑之微波安定技術

中使用的更少。鐵粉之微波安定技術亦能有效地安定酸萃取後含銅污泥，所需之反應時間略長，不過即使無惰性氣體之導入亦不會有再溶出的現象發生。

污泥微波燒結技術的結果顯示，當以改良式微波燒結技術來處理高濃度之含銅合成污泥時，可得到紮實的燒結體。不論污泥是添加鐵粉或是氧化鐵，經改良式微波燒結技術後所得燒結體之 XRD 分析結果皆顯示有含銅鐵氧磁體  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的生成，且添加鐵粉之合成污泥所製成的燒結體經毒性特性溶出程序之後其銅溶出量可以通過法規標準。

關鍵字：含銅污泥、污泥安定、微波程序、微波燒結、鐵粉、氧化鐵、硫化鈉



## Abstract

Copper-contaminated sludge is hazardous industrial waste yielded in huge quantities in Taiwan. After the copper-contaminated sludge passed through an acid-extraction process to reclaim most of the copper ions in it, the residue, called the low copper-contaminated sludge, may still need to be treated by stabilization technologies. The common method for stabilization of the hazardous waste in Taiwan is by cement solidification. However, this method has the disadvantage of an increase in waste volume, which will shorten the service life of a landfill. In this study, the characteristics of microwave energy were used to offer a new method that can avoid this disadvantage of the cement solidification.

Microwave stabilization processes used in this study include the direct microwave process, the microwave process with stabilizers, the stabilizer-inertia gas-hybrid microwave process, the microwave process with iron powder, and the microwave sintering process. The stabilization effects of these processes were promoted by changing the microwave power and reaction time, adding some agents, leading inert gas, and altering operating procedures. Furthermore, the microwave sintering process was used to transform copper-contaminated sludge into a sinter, thus stabilizing it and producing a material for public construction at the same time.

From the results, it was found that the moisture in sludge was removed quickly and that organic matter was burned by a microwave heating. At the point of stabilization of the low copper-contaminated sludge, the direct microwave process could stabilize only some batches of sludge. When the microwave process with stabilizers was performed for sludge stabilization, it was effective and a short reaction time was required. In addition, the stabilizer amount used in this method was less than that without any assisting process. However, when the reaction time was longer, the

leaching concentration of copper ions from the treated sludge increased suddenly. The stabilizer-inertia gas-hybrid microwave process could overcome the disadvantage of the microwave process with stabilizers at the long reaction time. Moreover, the dosage of sodium sulfide as a stabilizer required in the former was smaller than that in the latter. The microwave process with iron powder was also effective in the stabilization of the low copper-contaminated sludge and the reaction time required in this method was little more than those in the later methods. However, re-leaching of copper ions from the sludge treated by the microwave process with iron powder did not occur, even when the reaction time was long and inertia gas was not used.

The results of the microwave sintering process show that a hard sinter could be acquired after synthetic sludge of high copper concentration passed through the improved microwave sintering process. No matter whether ferric oxide or iron powder was used in this method, the XRD results showed that cuprospinel ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) was formed in sinters. Besides, the leaching concentration of copper ions from the sinter transformed from synthetic sludge with iron powder by the improved microwave sintering process was lower than the limit value specified in the Toxicity Characteristic Leaching Procedure.

Keywords: copper-contaminated sludge, sludge stabilization, microwave process, microwave sintering, iron powder, ferric oxide, sodium sulfide

## 目錄

口試委員會審定書 .....	i
誌謝 .....	ii
中文摘要 .....	iii
英文摘要 .....	v
表目錄 .....	x
圖目錄 .....	x
第一章 前言 .....	1
1-1 研究背景 .....	1
1-2 研究目的 .....	1
1-3 研究內容 .....	1
第二章 文獻回顧 .....	3
2-1 水泥固化法長期溶出之研究 .....	3
2-2 微波技術 .....	4
2-2-1 微波理論 .....	4
2-2-2 微波加熱之特性 .....	7
2-2-3 微波之應用 .....	9
2-3 燒結技術 .....	13
2-3-1 燒結理論概述 .....	13
2-3-2 燒結技術於廢棄物處理之應用 .....	14
2-3-3 相關微波燒結之研究 .....	16
第三章 材料與方法 .....	18
3-1 研究架構 .....	18
3-2 儀器設備與器材 .....	18
3-2-1 實驗設備 .....	18

3-2-2 分析儀器 .....	20
3-2-3 藥品與器材 .....	20
3-3 樣品的種類、準備與基本分析 .....	21
3-3-1 污泥的來源與前處理 .....	21
3-3-2 合成污泥 .....	22
3-3-3 污泥的元素分析 .....	22
3-4 微波安定技術之研究 .....	24
3-4-1 微波設備 .....	24
3-4-2 直接微波安定技術 .....	24
3-4-3 鐵粉之微波安定技術 .....	27
3-4-4 安定劑之微波安定技術 .....	27
3-5 微波燒結技術 .....	29
3-6 毒性特性溶出程序 .....	30
第四章 結果與討論 .....	34
4-1 污泥的基本性質 .....	34
4-2 直接微波安定技術 .....	34
4-2-1 污泥含水率與重量之變化 .....	34
4-2-2 直接微波安定技術之安定效果 .....	38
4-3 鐵粉之微波安定技術 .....	41
4-4 安定劑之微波安定技術 .....	51
4-4-1 酸萃取後含銅污泥添加安定劑之研究 .....	52
4-4-2 安定劑之微波安定技術 .....	56
4-4-3 微波混成技術 .....	59
4-5 微波燒結技術 .....	65
4-5-1 微波燒結技術 .....	65

4-5-2 改良式微波燒結技術.....	75
第五章 結論與建議.....	83
參考文獻.....	86
附錄 實驗數據.....	94



## 表目錄

表 3.1 低銅濃度合成污泥 S01 系列之配方 .....	23
表 3.2 高銅濃度合成污泥 S02 之配方 .....	23
表 3.3 微波安定技術之操作參數 .....	32
表 3.4 微波燒結技術之操作參數.....	33
表 4.1 各污泥的元素分析.....	35
表 4.2 合成污泥 S02 之元素分析 .....	73

## 圖目錄

圖 2.1 常見物質吸收微波之能力與其介電損失因子之關係圖 .....	6
圖 3.1 研究架構圖.....	19
圖 3.2 微波設備圖.....	25
圖 3.3 微波設備三視圖 .....	26
圖 3.4 進行微波燒結技術之裝置構造圖 .....	31
圖 4.1 污泥水分去除率與反應時間關係圖 .....	36
圖 4.2 污泥乾重減少率與反應時間關係圖 .....	36
圖 4.3 各污泥進行直接微波安定技術的銅溶出情形 .....	39
圖 4.4 污泥 A01 之 XRD 結果 .....	39
圖 4.5 污泥 A01 經直接微波安定技術後之 XRD 結果 .....	40
圖 4.6 污泥 A01 進行鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形 .....	43
圖 4.7 污泥 A02 經鐵粉之微波安定技術後的銅濃出情形.....	43
圖 4.8 污泥 A03 與 A04 經鐵粉之微波安定技術後的銅濃出情形 .....	44
圖 4.9 合成污泥 S01A 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形 .....	46
圖 4.10 合成污泥 S01B 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形 .....	46
圖 4.11 合成污泥 S01C 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形.....	47
圖 4.12 合成污泥 SO1C 之 XRD 結果 .....	47

圖 4.13	合成污泥 SO1C 經直接微波安定技術後之 XRD 結果 .....	48
圖 4.14	合成污泥 SO1C 經鐵粉之微波安定技術後之 XRD 結果 .....	48
圖 4.15	合成污泥 S01C 添加適量硫酸銅與鐵粉後於 800°C 下反應 4 小時後之 XRD 結果 .....	51
圖 4.16	室溫下安定劑添加量與污泥 A03 之銅溶出情形 .....	54
圖 4.17	室溫下靜置時間對磷酸鈉與硫化鈉之安定效果之影響 .....	54
圖 4.18	溫度對安定劑安定效果之影響 .....	55
圖 4.19	污泥 A03 經磷酸鈉之微波安定技術後的銅溶出情形 .....	58
圖 4.20	污泥 A03 經硫化鈉之微波安定技術後的銅溶出情形 .....	58
圖 4.21	污泥 A03 進行磷酸鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形 .....	61
圖 4.22	污泥 A03 進行磷酸鈉-二氧化碳之微波混成技術後之銅溶出情形 .....	61
圖 4.23	污泥 A03 進行硫化鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形 .....	62
圖 4.24	污泥 A03 進行硫化鈉-二氧化碳之微波混成技術後之銅溶出情形 .....	62
圖 4.25	污泥 A05 進行硫化鈉之微波安定技術與硫化鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形 .....	64
圖 4.26	污泥 A05+進行氮氣之微波安定技術之結果 .....	64
圖 4.27	經微波燒結技術後之污泥燒結情形 .....	68
圖 4.28	添加鐵粉之合成污泥 S02 經 30 分鐘燒結後之燒結體的斷面圖 .....	68
圖 4.29	合成污泥 S02 與其添加氧化鐵或鐵粉經微波燒結技術後過篩部分之燒結體的銅溶出情形 .....	69

圖 4.30 合成污泥 S02 之 XRD 結果.....	71
圖 4.31 合成污泥 S02 經微波燒結技術後之 XRD 結果.....	71
圖 4.32 添加氧化鐵之合成污泥 S02 經微波燒結技術後之 XRD 結果.....	72
圖 4.33 添加鐵粉之合成污泥 S02 經微波燒結技術後之 XRD 結果 .....	72
圖 4.34 pH 值範圍於 4.6 至 5.5 時之最大理論銅溶出量 .....	74
圖 4.35 添加氧化鐵之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之 銅溶出情形 .....	77
圖 4.36 添加鐵粉之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之 銅溶出情形 .....	77
圖 4.37 為添加鐵粉之合成污泥 S02 經 30 分鐘改良式微波燒結技 術後之燒結體的斷面圖 .....	79
圖 4.38 合成污泥 S02 經高溫爐處理與改良式燒結技術後之燒結 情形 .....	79
圖 4.39 添加氧化鐵之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後 之 XRD 結果.....	81
圖 4.40 添加鐵粉之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之 XRD 結果.....	81

# 第一章 前言

## 1-1 研究背景

含銅污泥為台灣地區產量甚大的有害事業廢棄物，主要來源為印刷電路板業、電鍍業與金屬工業之表面處理業。這些污泥經由酸萃取等再利用技術回收其中大部分的銅離子後，殘餘固體(之後以酸萃取後含銅污泥稱之)經過毒性特性溶出程序後其銅溶出量仍可能超過法規標準，因此仍有危害環境的風險。在現有的處理技術如固化法、燒結法及高溫熔融法等中，台灣最普遍使用的技術為固化法。由於固化法是使銅離子穩定地存在於他種物質如水泥中，因此固化後污泥的體積會增加，故當以掩埋為最終處置時，會因此而減少掩埋場的壽命。所以，本研究希望能提供新的安定化技術，以避免固化法具有的缺點。

## 1-2 研究目的

本研究之目的為應用微波之特性，開發新的安定化技術來處理酸萃取後含銅污泥，避免水泥固化法增加污泥體積的缺點。藉由改變微波功率與反應時間、使用添加劑、改變反應氣氛與操作流程之改變等方面之控制參數來增加污泥安定之效果。更進一步地考慮使用微波程序進行污泥之燒結使其成為塊狀資材，以期於安定污泥之同時，能產生塊狀之燒結體以做為公共工程之基材或骨材。

## 1-3 研究內容

本文之研究對象主要為酸萃取後含銅污泥，以不同的操作參數進行微波程序，以求得污泥安定化與污泥燒結之最佳條件。現階段考慮的操作參數為：

- (1) 改變微波功率；
- (2) 改變反應時間；

- (3) 添加鐵粉或安定劑如硫化鈉、磷酸鈉；
- (4) 改變微波爐內之氣氛，
- (5) 改良盛裝樣品之容器。

由於污泥中的組成複雜，於研究中亦會自行製備合成污泥以協助探討安定機制，進而使得微波安定化技術能更有效地運用。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 水泥固化法長期溶出之研究

林(1993)以波特蘭水泥中的主要成分矽酸三鈣、矽酸二鈣、鋁酸三鈣進行氧化銅之固化，並以固化體與 1.0 N 的醋酸進行半動態溶出之研究。結果顯示，當液固比為 400/1(20/1 的條件下更新萃取液 20 次)時，矽酸三鈣、矽酸二鈣形成之固化體的萃取溶液 pH 值已由 12 以上減少至 4 到 5 之間，而此時累積的銅溶出量皆達初始固化體中氧化銅量的 40%以上。而當液固比為 1600/1(20/1 的條件下更新萃取液 80 次)時，矽酸三鈣與矽酸二鈣固化體之累積銅溶出量分別達初始量的 90%與 80%以上。以鋁酸三鈣形成之固化體，萃取溶液之 pH 值在液固比為 280/1(20/1 的條件下更新萃取液 14 次)時由 12 減少至 7.2 左右，此時的累積銅溶出量達初始量的 50%左右，同時固化體的抗壓強度幾乎為 0，表示固化體已差不多破壞殆盡。而當液固比為 1400/1(20/1 的條件下更新萃取液 70 次)時，累積銅溶出量達初始量的 95%以上。

Poon 等人(2001)以波特蘭水泥進行燃料飛灰的固化後，再以去離子水進行長期的溶出實驗。結果顯示固化後之飛灰中的鉛有 61%被溶出，而鉻亦有 24%被溶出。Salihoglu 等人(2006)的研究指出，以波特蘭水泥進行電弧爐煉鋼廠的集塵灰之固化，固化體確實能通過毒性特性溶出程序的測試，然而由於固化體所含有之鹼度不高，且長期掩埋之時固化體中的鹼度會逐漸減少。因而當固化體中的鹼度耗盡時，其中的重金屬即可能溶出。Qiao 等人(2006)對飛灰水泥固化體進行了動態溶出試驗與輪狀切片溶出試驗，研究指出固化體中重金屬溶出的過程為：1.酸性萃取液擴散至固化體中並與氫氧化鈣及其他鹼性物質發生反應；2.重金屬會因不同之重金屬化合物與殘餘的鹼度而有不同程度的溶出；3.溶解的重金屬離子會擴散至固化體外側並累積於固化體表面；4.

累積於外側的重金屬會再溶解並擴散於萃取溶液中。被萃取的表面區域會逐漸向固化體內部延伸，同時這些區域會形成一層殼，而這層殼與剩餘的固化體之連結十分薄弱，因而容易剝落。

由上述的研究可知，水泥固化法除了有使廢棄物體積增加的缺點之外，長時間於掩埋場中或經風化腐蝕時，固化體中的鹼度有被耗盡之可能，因而造成固化體之崩解，此時其中之重金屬即可能溶出。

## 2-2 微波技術

### 2-2-1 微波理論

微波為電磁波的一部分，波長介於 1 mm 至 1 m 之間，相對應之頻率介於 300 MHz 至 300 GHz，其中最常被使用的頻率為 0.19 與 2.45 GHz。因為微波為電磁波的一部分，因此考慮物質之應用時，與該物質應用於電磁波時相同，必須考慮其介電特性。而量化物質之介電特性時，其介電常數(dielectric constant,  $\epsilon'$ )與其介電損失因子(dielectric loss factor,  $\epsilon''$ )為相當重要的要素。這些要素通常以複合介電常數(complex dielectric constant,  $\epsilon^*$ )表示

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

，另一項常用來表示這些要素的方式為損失正切(loss tangent)

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

。Thostenson 與 Chou (1999)的研究顯示，物質於微波場中是否受微波之影響與該物質之介電損失因子有較大之關連性。當物質於微波場中時，其單位體積吸收之微波能量(P)可表示為

$$P = 2\pi f\epsilon'' E^2$$

，同時這方程式是建立在電場能均勻地貫穿物質的假設上。這方程式表示該物質吸收微波之能量與微波之頻率、該物質之介電損失因子以

及電場強度之平方成正比，其中電場強度是由微波功率來決定。不過，電場強度又會隨著微波能量深入物質之距離而衰減。微波能深入物質之深度可由下列之方程式表示

$$d = \frac{c\varepsilon_0}{2\pi f\varepsilon''}$$

，由方程式可發現，在假設自由空間之介電常數為  $\varepsilon_0$  的狀況下，微波能深入物質之深度與微波之頻率以及該物質之介電損失因子成反比。由物質單位體積吸收之微波能量之方程式可發現，當相同電場強度下(即輸入之微波功率相同)，微波頻率越高、物質之介電損失因子越大時，理論上被微波照射之物質所吸收之能量會越大，然而微波深入物質深度之方程式卻顯示於相同狀況下，微波能深入該物質的程度就越小，因此適當的微波頻率就顯得格外重要。由於家用微波爐主要目的為烹飪食物，為了使微波能深入食材之中且同時能將能量有效地傳入，因此烹調用之家用微波爐的頻率選用 2.45 GHz。

另外，對於大部分的微波設備而言，微波頻率為固定不變的，因此物質吸收微波之能量大小取決於其介電損失因子與微波功率，而微波深入該物質之程度則僅由其介電損失因子決定。而一個物質之介電損失因子則由該物質的傳導性與電流容量來決定。舉例來說，金屬物質具有高的傳導性與低的電流容量，因此金屬物質具有高的介電損失因子。當介電損失因子很大時，由微波深入物質深度之方程式可知微波能穿透的深度接近於零，這種情形之下的物質被認為是反射物。當物質具有較低的介電損失因子時，由微波深入物質深度之方程式知其具有很大大之微波穿透深度，但是由物質單位體積吸收微波能量之方程式可知這物質能吸收的微波能量非常小，綜合這兩個性質可知微波能輕易地穿過該物質而幾乎不會有能量損失，因此該物質非常適合用來傳輸微波能量。圖 2.1 顯示常見的物質吸收微波之能力與其介電損失因

子之關係。

Lidström 等人(2001)的研究指出，微波加熱方式的主要機制為偶極極化機制與傳導機制。偶極極化機制為當一個物質要藉由微波加熱時，該物質需具備帶有偶極距之分子，例如水溶液中的水分子。帶有偶極距之分子對於外加電場十分的敏感，當電場變換時帶有偶極之分子會因企圖自行排列而轉動。在低頻率電場下，分子會隨著電場的變化而旋轉；在高頻率的電場下，由於電場變化太快，分子會因為跟不上變化而停止旋轉。而微波場的頻率正處於這兩種極端的情形之間，因此分子有足夠的時間來旋轉，但是又不太能精確地跟上電場的變化。因此當帶有偶極距之分子隨著電場重新排列好時，電場已經改變，故分子又需重新排列。在這個過程中，分子間會互相摩擦與碰撞，因而能快速地提升物質的溫度。傳導機制為在電場影響之下，溶液中的離子將會移動並穿越溶液，增加了碰撞的機率。又因為微波場內會交互變化，因此溶液中的離子會不停地來回穿梭，使得溶液的溫度快速

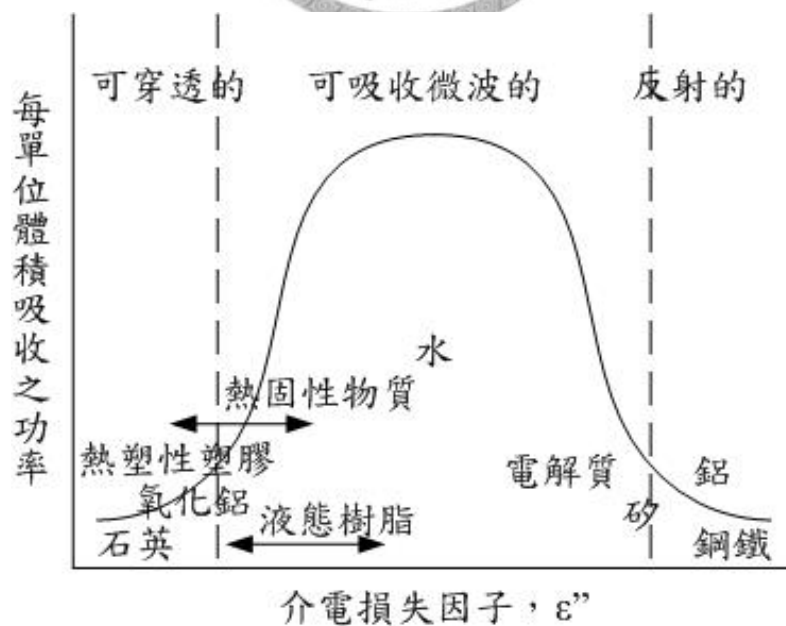


圖 2.1 常見物質吸收微波之能力與其介電損失因子之關係圖  
(Thostenson and Chou, 1999)

上升。

### 2-2-2 微波加熱之特性

Haque(1999)的研究顯示，使用微波加熱時，除了考慮該物質是微波反射物質、微波吸收物質或微波傳導物質之外，物質之尺寸大小亦為一項重要因素。以金屬來說，一般狀態下的金屬為微波反射物質，但是當金屬之尺寸被縮小成金屬粉末時，此時金屬粉末會因微弧程序(microarcing process)而可以被微波所加熱。

Ku 等人(2002)提出物質在微波場中，微波能量會穿透這些物質。有些能量被這些物質吸收並轉換成熱能，這個吸收微波能並轉換成熱能的動作一再地重複，使得物質的溫度上升。但由於物質表面會因熱傳機制之關係而將熱能由表面傳至環境中，因此物質內部的溫度會高於物質表面的，這個現象可能使得物質內外會受熱不均勻。由於傳統加熱方式是將熱能由外部往內部傳送，因此會造成物質外部的溫度比內部的高。微波加熱與傳統加熱顛倒的加熱效果提供了一些優點，例如快速地加熱物質卻不會使得物質的表面過份加熱；當使用微波來乾燥含水物質中的水分時，由於表面的溫度不會過高，因此可以減少表面的破壞；以微波加熱去除多孔性物質內部之氣體時，由於微波加熱是直接由物質內部加熱，故不需要將物質破碎以增加受熱面積；由於微波加熱具有快速加熱且物質受熱均勻度較傳統加熱好的優勢，因此產品品質與產量皆可以改善，且能促使新物質與化合物的合成。

然而微波加熱並非完全沒有缺點，由於微波加熱的機制為物質吸收微波後轉換成熱能，因此不均質之物質內部於微波加熱之過程中可能有熱點(hot spot)的產生。另外由於微波加熱的速度太快，且是由物質內部加熱，所以可能造成物質的破裂。

由於微波具有透過介質傳輸卻不會造成太多能量損失的特性，因此反應器可以遠離能源供應處，故有許多形式的微波裝置可對應不同的情形。例如使用單一模式(single model)的反應器，這裝置可以將微波聚焦於一個選定之部位來進行加熱，因此當兩物質的交界面置於此特定部位時，微波加熱即可對這兩物質進行焊接。

有些物質在其溫度到達某個程度以上時，其介電損失因子會成指數增加。當該物質處於微波場中且亦達介電損失因子會成指數增加的溫度時，物質會因而快速且猛烈的加熱，使得反應時間明顯減少。不過若是將這類物質與其他物質混合或使用絕緣體之時則可以控制可能的急速加熱。另外，這個特性可以運用在低介電損失因子的陶器的處理，因為陶瓷處理需要高的處理溫度與快速加熱。

在微波場中，藉由混合不同耦合特性(coupling characteristic)之物質可以達成選擇性加熱(selective heating)。原本不會被微波加熱之微波可穿透物質，在其內部或表面添加有可吸收微波之物質後可使其被間接加熱。當一個由多數物種組成之混和物被置於微波場中，由於其組成複雜，每一個組成都有其加熱情形，因此混和物會有廣泛差異的加熱情形發生，並決定該混和物的處理情形。另外，選擇性加熱會在某些反應程序完成後停止。以碳化矽(SiC)與二氧化鋯( $ZrO_2$ )之混合物為例，室溫下碳化矽為具有吸收微波能量之物質，而此溫度下的二氧化鋯對微波的耦合特性則是非常差。即使溫度為  $500^{\circ}C$ ，碳化矽與二氧化鋯的情形仍是前者吸收微波並轉化成熱能以提高混合物之溫度。但當混合物溫度高於某個程度時，二氧化鋯的介電損失因子開始會隨著溫度增加而增加，並且取代碳化矽之角色並吸收大部分的微波能量。這現象目前普遍應用於從室溫開始加熱之含低介電損失因子物質的混合物。

Nüchter 等人(2003)的研究顯示，當進行微波加熱但樣品卻不具有

極性時，其加熱機制則會是由容器吸收微波能量並轉成熱能後，再由容器傳導至樣品。研究中將具極性的 2-丙醇與不具極性的正己烷依不同的比例混合後置於微波場內加熱。結果顯示，在微波場下，純正己烷的加熱效率僅有 8%，且這些熱能是由玻璃容器傳導而來的；當 2-丙醇與正己烷的比例為 1:9 時，加熱效率由先前的 8% 提升至 50%；當 2-丙醇與正己烷的比例為 2:8 或 2-丙醇的比率更高時，加熱效率則皆高於 90% 以上。顯示決定微波加熱的效果好壞，樣品或部分樣品具有極性是十分重要的關鍵。

研究亦指出，溫度上升、微波功率與加熱時間並不是簡單的函數關係，這可能是因為不同的熱傳機制所造成的。這些機制包含：一、將微波能轉換成熱能之效率，而這取決於介質的介電損失因子；反應物質的介電常數、介電損失因子與熱容量會隨著溫度增加而改變；熱能會由微波爐壁傳出而造成損失；微波功率會因為微波能量被微波爐壁與樣品空洞壁吸收而減少。

### 2-2-3 微波之應用

微波應用於輔助樣品消化已經十分頻繁，如 Sures 等人(1995)、McGrath (1998)以微波消化配合原子吸收光譜儀來分析飛灰或土壤中的重金屬含量。Mester 等人(1999)的研究指出，對飛灰而言微波消化的效果較傳統酸消化的效果佳。而環檢所亦陸續於民國 83、89 與 91 年公告了魚介類酸性消化總則—微波消化元素分析(NIEA C303.01T)、水中金屬元素萃取消化法—微波輔助酸消化法(NIEA W312.50C)、沈積物、污泥及油脂中金屬元素總量之檢測方法—微波消化原子光譜法(NIEA R355.00C)與事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法—微波輔助酸消化法(NIEA R317.10C)。

Goodgame等人(2000)、Lidström等人(2001)、Ingham等人(2002)與Lentz等人(2002)的研究顯示微波用來輔助化學物質之合成已十分成熟。Lidström等人(2001)的研究更指出，微波加熱是瞬間的、明確的且能源與反應器皿不需要接觸的加熱方式，十分適用於輔助有機化合物的合成。微波輔助有機合成是種能快速探測化學空間與增加化合物多樣性的技術，甚至可以完成所有以往傳統加熱方式的反應。

由於微波加熱具有快速且均勻之特性，且陶瓷與材料工業方面之原料多具有常溫下為低介電損失因子、高溫下具微波吸收能力之特性，故微波技術亦被運用於陶瓷與材料工業之相關製程上。Sharma等人(2001)使用常壓電漿的微波程序來進行氧化鋁與二氧化鈦之陶瓷複合塗料的塗裝。結果顯示微波能量能有效地應用於陶瓷複合塗料，以微波噴塗上釉之處十分均勻光滑。這是由於急速加熱至高溫以及緩慢地冷卻，使得陶瓷物質的核心有延伸的發展。另外微波加熱會給予表面物質邊緣壓縮應力，因而使其更具硬度。綜合來看，微波造成的立體加熱方式能導致核心至表面有多變化的微構造。

Vileno等人(1998)利用微波加熱來進行鈣錳礦的合成。鈣錳礦為含有鎂、鈉等陽離子之錳氧化物，可做為八面體分子的分子篩。使用微波加熱進行鈣錳礦的熟化能將所需之反應時間由傳統加熱法的3-7天減少至20小時以內，在縮短反應時間的同時尚能增加鈣錳礦的結晶度。

除了快速且均勻之加熱特性之外，微波加熱還因為具有由內而外以及可能造成物質內部熱點之特性而廣泛地運用於礦物處理與環境相關之處理。Kingman與Rowson (1998)、Haque (1999)的研究顯示，微波可被用來輔助研磨、煤的脫硫、金屬氧化物的還原、礦物的溶出、黃金濃縮物的前處理等。Jones等人(2002)的研究指出微波可用於受污染土壤的整治、廢棄物處理、礦化程序與活性碳再生等。

使用微波來處理土壤、污泥等廢棄物時，有著快速去除廢棄物中的水分、將廢棄物中的有機物礦化、減少廢棄物體積與達成廢棄物安定化等優點。Menéndez 等人(2002)以微波熱解污水污泥，結果顯示以微波爐處理污水污泥 5 分鐘，可使得污泥的含水率由原來的 78.1 % 減少至 2.9 %，這結果與污泥於 200°C 的傳統電熱爐內乾燥 10 小時的結果(含水率減為 2.2 %)相近。另外，微波爐加熱十分快速，在不到 90 秒的時間內即可使得污泥溫度達到約 200°C。

Gan (2000)以熱風加熱、微波加熱以及結合熱風與微波加熱來進行 PCB 廠污泥之乾燥，結果顯示以結合熱風與微波加熱的乾燥效果最好，單獨微波加熱的方式次之，而單獨熱對流的方式最差。這是由於傳統加熱方式是將熱能緩慢地由物質表面傳至內部，而微波加熱是整體、深入且有效率地加熱，因此在乾燥污泥的效果方面使用微波加熱會比熱風方式的好。但是由於微波加熱過於快速，在一些情形下可能會造成表面物質燒焦，導致內部的蒸氣無法完全地散逸出來。因此在這樣的情形下，結合熱風對流與低能量的微波能改善污泥乾燥程序的效率與經濟性。以熱對流去除在表面附近的自由水，而內部的自由水與結合水則由能深入物質的微波去除。

Bohlmann 等人(1999)對污水污泥進行微波高壓熱化學處理，處理前的污泥中有機物質佔了污泥重之 15.1 %，而在處理後這些有機物質的百分比減為 0 %，全部轉變為水與油等其他物質，顯示微波熱處理具有轉化污泥中有機物的能力。Menéndez 等人(2002)的研究顯示，污水污泥中的揮發性有機物在 200°C 的電熱爐中需經過 10 小時才能由 60.7 % 減為 48.9 %，而以微波處理僅需 5 分鐘即可減少至 53.9 %；污泥在 1000°C 的電熱爐內 60 分鐘內可使得其中之揮發性有機物減少至 0.5 %。而在污泥中添加 5% 的焦炭做為微波吸收質的情形下，微波加熱僅

需 2 分鐘即可讓污泥溫度達到 900°C，另外在 5 分鐘內即能使其中之揮發性有機物減少至 0.2 %。

Tai 與 Jou(1999)以微波進行受鎘污染土壤的安定化，結果顯示於土壤表面放置顆粒狀活性碳或插入鐵線並經過微波處理後，部分受鎘污染之土壤會形成玻璃狀物質時，即使初始鎘濃度為 260 mg/L 的情形下，玻璃狀物質經毒性特性溶出程序後濾液中的鎘溶出量仍小於 1.0 mg/L。而非玻璃狀的部分之濾液的鎘溶出量雖並非皆能低於 5.0 mg/L(USEPA 管理限制)，但在反應時間小於 60 分鐘時則能使得的安定化效率大於 90 %。這顯示應用顆粒狀活性碳與鐵線配合微波能量來安定受鎘污染之土壤中是應是可行的方法。

Gan(2000)於液固比為 10/1、萃取時間為 10 星期的條件下進行去離子水萃取微波乾燥處理前後之 PCB 廠污泥之研究，結果顯示經由微波乾燥後之污泥所萃得的銅與鉛溶出量分別為  $0.0\pm 0.2$  與  $0.0\pm 0.0$  mg/L，而由未經處理的則分別為 37 與 2.8 mg/L，並且兩金屬的溶出量不會隨著萃取時間增加而增加。另外，就銅的情形而言，原污泥的溶出量最大，經熱風對流乾燥處理的次之，經微波乾燥處理的最低，且前兩者的銅溶出量皆有隨著萃取時間增加而增加的趨勢；而鉛的情形則是以熱風對流乾燥處理之污泥的溶出量最高，原污泥次之，以微波乾燥處理之污泥的最低。而前兩者的溶出亦皆隨著萃取時間增加而增加。

Menéndez 等人(2005)進行微波程序的改良，對污水污泥進行二段式微波熱裂解：先在微波功率 1000 W 的條件下將 15 g 的污水污泥(含水率為 71%)加熱至 1000°C 後，再將功率調降至 600 W 為持污泥溫度。結果顯示，污泥經二段式微波熱裂解後，其中之有機物大部分被轉換成一氧化碳與氫氣，少部分轉換成多環芳香烴。除此之外，二段式微波程序尚能將殘餘固體部分玻璃化，使得有機物與重金屬的溶出量較

傳統熱裂解的少。

## 2-3 燒結技術

### 2-3-1 燒結理論概述

燒結是指粉末因受熱(或同時受到壓力)在主要成分的熔點以下緊密黏結在一起的現象。簡單來說，就是兩顆粉末在高溫時由於原子之移動，使得粉末間之距離改變、表面積減少、形狀產生變化的一種現象。燒結有幾個特色：1.燒結溫度低於主要成分的熔點；2.較一般的熔煉及鑄造方法節省能源；3.對部分極高熔點的材料如鎢、鉬或陶瓷材料等，燒結往往是唯一能製造產品的方法(黃，2003)。

燒結之驅動力為物體或系統之總表面積。當一個物體表面凹凸不平，或是一由兩個圓形顆粒接觸而成的系統，其總表面積非最小值，亦即表面能量並非最低值，因此不是處在熱力學上的平衡狀態。而物體或系統為達成平衡狀態，則物體上凸處的原子會移動到凹處，或兩個顆粒會黏結在一起，以達成物體或系統的表面積最小的狀態。

為了達成表面積最小的狀態，物體或顆粒的原子會移動，其移動的主要路徑為 1.表面擴散；2.蒸發與凝結，3.體擴散；4.晶界擴散；5.黏性流動。而控制原子移動的變數有 1.溫度；2.時間；3.粉末顆粒大小；4.化學組成；5.外加壓力；6.氣氛。

當燒結溫度超過成分中一種元素的熔點，或已超過元素間之共晶或包晶點時，液態將產生，此時的燒結情形稱之為液相燒結。由於液體之毛細力可凝聚粉末顆粒且原子在液體中之擴散速率較在固體中快，故液相燒結之燒結速率相當快，因此液相燒結法為有效促進燒結速率的方法之一。而液相燒結會因過程中液態是否一直存在而可區分為永續型液相燒結及暫時型液相燒結。

### 2-3-2 燒結技術於廢棄物處理之應用

在處理固體廢棄物研究中，相關灰渣進行燒結技術之研究相當多，其中又以飛灰為研究對象者居多。Jung 與 Schobert (1991)的煤灰燒結研究的結果顯示，顆粒愈小的煤灰其所需的燒結溫度愈低；燒結體的強度會隨著燒結溫度增加或煤灰顆粒減小而增強；另外，相對煤灰中其他物質而言，較低熔點之鋁矽酸鈣於燒結的過程中會扮演著“膠”的角色，並且協助煤灰形成堅固的燒結體。

Wainwright 與 Cresswell (2001)以焚化污水污泥飛灰、都市廢棄物焚化底渣以及燃料飛灰做為原料進行燒結，且將燒結體做為混凝土試體中的骨材。結果顯示，摻有這些合成骨材之試體的抗壓強度達 33-51 MPa，為摻有一般骨材的混凝土試體之抗壓強度的 73-112%。

Karamanov 等人(2003)針對都市廢棄物焚化飛灰與長石工業廢棄物進行陶瓷玻璃燒結之研究。結果顯示，由 70%之飛灰與 30%之長石工業廢棄物組成的混合樣品在不同升溫速率之燒結過程中，產生的結果不同。當升溫速率為 20°C/min 時，表面結晶為主要現象，同時附帶直立纖維狀的結晶產生於表面；當升溫速率為 2°C/min 時，則是發生整體結晶現象，且燒結情形是受到結晶程序所限制；當以升溫速率為 30°C/min 升溫至 1120°C 後並維持溫度燒結 40 分鐘，則可得到無孔隙的燒結體。

Aloisi 等人(2004)以都市廢棄物焚化飛灰進行燒結成玻璃陶瓷之研究。結果顯示，在燒結的過程中燒結體中會先有輝石形成，接著會鈣長石與鈣鋁黃長石會陸續形成。而玻璃顆粒的燒結會被結晶形成的過程所抑制，且於 10%的結晶形成後停止。另外，這篇研究與 Karamanov 等人(2005)的研究皆顯示較高的升溫速率(20k/min)能得到較高硬度的燒結體，同時能改善燒結體的機械特性。

Aloisi 等人(2006)亦進行了都市廢棄物焚化底渣添加氧化鋁廢棄物之燒結研究。結果顯示，氧化鋁的添加會影響燒結結果，且燒結過程會受到結晶相的沈澱而被抑制。而較高的升溫速率與氧化鋁粉末的添加能改善燒結體的機械強度，於升溫速率 20°C/min 的條件下，有添加氧化鋁的燒結體之鍵結強度比未添加的增加了 20-30%。

Lu 等人(2008)以含銅污泥添加氧化鐵為原料進行含銅鐵氧磁體  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  的燒結研究。結果顯示，當三價鐵離子與二價陽離子之比例為 2/1 進行燒結即可安定含銅污泥。而由 X 光射線繞射儀(X-ray Diffraction, XRD)與毒性特性溶出程序之結果來看，當三價鐵離子與二價陽離子之比例為 3.5/1、燒結溫度 800°C 與燒結時間為 10 小時之條件下所得到的燒結體狀態最好。

近幾年相關污泥燒結之研究開始增多，且在研究的同時亦兼顧燒結體再利用之可能。Kawaguchi 等人(2003)以一座向下流式燒結爐進行污水污泥之燒結研究。結果顯示，當燒結溫度為達 900°C 時，燒結體的硬度才與商業上可應用之人工骨材相近。但當溫度高達 1100°C 時，分散的且成丸狀的燒結原料則會燒結在一起。當燒結溫度為理想的 1000°C 時，完成之燒結體與商用人工骨材有相同之成果。

Wu 等人(2004)與 Wu 等人(2004)以水處理產生之污泥進行燒結，將燒結體研磨後做為吸附銅離子、鉛離子、三價鉻離子與二價汞離子之吸附材質。

Chiou 等人(2006)以焚化污水污泥飛灰與膨脹黏土為原料，添加少量之污水污泥進行輕骨材的燒結研究。結果顯示，若燒結體要成為一般骨材，則未添加污水污泥之焚化污水污泥飛灰混合物是較佳的選擇。當混合物中污水污泥的比例佔了 20-30%，則有利於輕骨材的生成。添加污水污泥能增加氧化還原反應的發生、降低燒結體的密度以及降

低燒結時的溫度。對以焚化污水污泥製成的輕骨材的特性而言，燒結溫度的影響比燒結滯留時間的影響大。燒結滯留時間的延長能改善燒結體的膨脹效果。

### 2-3-3 相關微波燒結之研究

Plucknett 與 Wilkinson (1995)、Cherradi 等人(1996)、Mayo (1996)、Lee 等人(1999)、Ra 等人(1999)、Timms 等人(2001)、Lin 等人(2001)、Minay 等人(2005)將微波燒結法運用於陶瓷燒結方面。Bossert 與 Ludwig (1997)、Binner 等人(1999)、Makino 等人(1999)、Roy 等人(1999)、Ueno 等人(1999)、Xu 等人(2002)、Gupta 與 Wong (2005)、Jin 與 Zhang(2006)則將微波燒結法運用於合金與特殊材料之燒結。這些研究結果皆顯示微波燒結法能有效地運用於材料方面的燒結。

Chang 等人(1995)以傳統燒結法與微波燒結法進行  $\text{SrTiO}_3$  材料的燒結。結果顯示，以微波燒結法進行燒結時，所需之燒結溫度比傳統燒結法的低了約  $200^\circ\text{C}$ 。在  $1220^\circ\text{C}$  下以微波燒結 10 分鐘，即可得到良好的顆粒微結構。而  $\text{SrTiO}_3$  顆粒的成長則於  $1250^\circ\text{C}$  以上才會發生。

Rödiger 等人(1998)以微波做為硬質合金燒結的熱源。與傳統燒結方法相比較，微波硬質合金燒結所需的溫度較低且時間較短，因此可以得到較好的微細結構。並且微波硬質合金燒結具有簡化與縮短硬質合金生產步驟的潛力。

Lee 等人(2001)以微波燒結法與傳統燒結法進行壓電陶瓷  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  之燒結研究。結果顯示，傳統燒結法需在  $1300^\circ\text{C}$  下燒結 60 分鐘，而微波燒結法在  $1250^\circ\text{C}$  下燒結 10 分鐘即可完成，故微波燒結法降低燒結溫度與反應時間。

Tsakaloudi 等人(2004)比較傳統焙燒法與微波焙燒法對錳鋅鐵氧磁

體的影響。在相同的條件下，微波焙燒可以得到較高的密度與粗糙的微細構造。在傳統焙燒法下的錳鋅鐵氧磁體之初始導磁性約為5000，而使用微波焙燒法的可達6000左右。使用微波焙燒法時，預熱溫度增加可使得最終密度增加，這是傳統焙燒法所沒有的特性。由研究的結果可知，以微波焙燒製作高導磁性物質是大有可為的。

Gupta與Wong(2005)使用雙方向性的微波來進行鋁粉、鎂粉以及無鉛合金之快速燒結。與傳統燒結法相比較，雙方向性的微波法所需的燒結時間較短，且燒結出來的成品進行拉力測試也是以微波燒結的優於傳統燒結法的。

Breval等人(2005)以微波燒結法與傳統燒結法進行WC/Co複合材料的燒結。結果顯示，在以微波燒結法完成的複合材料中的WC顆粒較小、較好且較均勻，而這樣的結果能使得複合材料得到較好的抗腐蝕能力。微波燒結法製成的產品為三維均勻收縮，而傳統燒結法的產品則為縱向收縮較劇烈。此外微波燒結法所需的表面溫度與反應時間皆低於傳統燒結法所需要的。

由文獻可發現，相關以微波程序處理含重金屬污泥之研究仍處於起步之階段，而以微波燒結處理廢棄物之研究更是少之又少。因此以微波程序處理含重金屬污泥應是值得研究與發展之方向。

## 第三章 材料與方法

### 3-1 研究架構

本研究之架構如圖 3.1，由於燒結技術亦為安定有害廢棄物的一種方法，且同時具有將粉狀物質轉換成塊狀物質之功能，因此本研究亦將燒結技術列為微波安定技術的研究重點。不過由於微波燒結技術之操作條件與微波安定技術有相當大的差異，故本研究仍將微波燒結技術獨立於微波安定技術之外，因此本研究包含了兩大部分，分別為微波安定技術群組與微波燒結技術群組。前者包含了直接微波安定技術、鐵粉之微波安定技術、安定劑之微波安定技術與微波混成技術，後者則有微波燒結技術與改良式微波燒結技術。當含銅污泥經微波安定技術或微波燒結技術處理之後，以毒性特性溶出程序做為其是否安定之依據，同時以 X 光繞射光譜分析來瞭解其組成，進而瞭解微波安定技術與微波燒結技術安定含銅污泥之機制。

### 3-2 儀器設備與器材

#### 3-2-1 實驗設備

1. 工業用微波爐：委託工研院能資所製作，用以進行微波安定化研究。
2. 烘箱：Risen，用以乾燥污泥。
3. 高溫爐：委託章嘉企業有限公司製作，實驗時提供不同溫度之環境用。
4. 商業研磨機：榮聰鐵工廠製作，用以研磨乾燥過之污泥塊。
5. 旋轉萃取裝置：委託章嘉企業有限公司製作，用以進行毒性特性溶出程序。
6. 微波消化裝置：Milestone，用以進行污泥消化。
7. 簡易壓錠裝置：委託偉吉達有限公司製作，用以進行燒結樣品壓錠

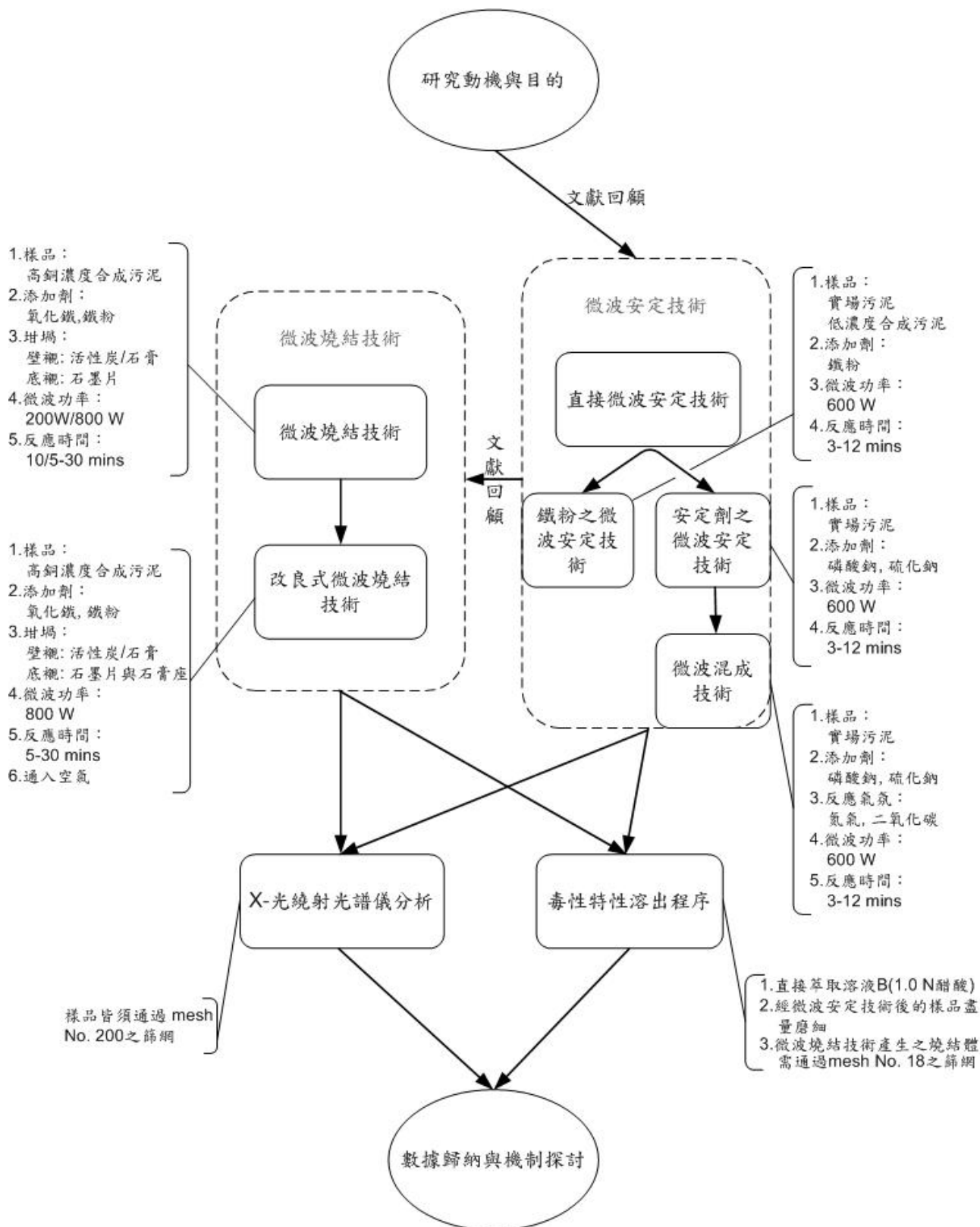


圖 3.1 研究架構圖

### 3-2-2 分析儀器

- 1.感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP)：Jobin Yvon，用以分析毒性特性溶出程序之濾液中的重金屬含量。
- 2.天平：Mettler Toledo，可精秤至 0.0001 g。
- 3.pH meter：Mettler Toledo，量測 pH 值。
- 4.熱電偶溫度計：委託鑫明化工儀器有限公司製作，量測污泥之溫度。

### 3-2-3 藥品與器材

1. ICP 用複合標準液：Merck，用以配製 ICP 使用時之檢量線標準品。
- 2.冰醋酸：Nacalai Tesque，配製毒性特性溶出程序之萃取溶液用。
- 3.濃鹽酸：Nacalai Tesque，用以配製 1.0 M 之鹽酸溶液。
- 4.濃硝酸：Nacalai Tesque，配製稀釋水，調整樣品之 pH 值用。
- 5.氫氧化鈉：Nacalai Tesque，調整樣品之 pH 值用。
- 6.磷酸鈉：Merck，安定劑相關實驗之添加劑。
- 7.硫化鈉：Acros Organics，安定劑相關實驗之添加劑。
- 8.鐵粉：Nacalai Tesque，微波程序相關實驗之添加劑。
- 9.氧化鐵：Nacalai Tesque，微波程序相關實驗之添加劑。
- 10.硫酸鋁：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 11.氯化鋁：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 12.氯化鈣：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 13.硫酸銅：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 14.氯化銅：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 15.硫酸鐵：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 16.氯化鐵：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 17.氯化鎳：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。

- 18.氯化鉛：Nacalai Tesque，用以配製合成污泥。
- 19.粉狀活性炭：購自鑫明化工儀器有限公司，做為微波吸收質與器皿內襯。
- 20.硫酸鈣(石膏)：Nacalai Tesque，用於製作器皿內襯
- 21.氮氣：購自進行微波混成技術時，用以改變微波爐內氣氛。
- 22.二氧化碳：進行微波混成技術時，用以改變微波爐內氣氛。
- 23.平底蒸發皿：MT，進行微波安定化實驗時，用以盛裝污泥。
- 24.陶瓷坩鍋：購自鑫明化工儀器有限公司，進行微波燒結技術之器皿。
- 25.石墨片：購自大進理化儀器有限公司，做為污泥與承載器皿間的墊片。
- 26.篩網：Bunsekifurui，mesh No. 18 與 200。用以將磨碎樣品分級。

### 3-3 樣品的種類、準備與基本分析

#### 3-3-1 污泥的來源與前處理

甲級處理業者收集工業區的含銅重金屬污泥後，先以硫酸浸漬，接著固液分離。溶液部分以低溫結晶法將其中的銅離子以硫酸銅的形式回收。固體部分則以水洗去殘餘的酸度並脫水，而脫水後的殘渣即為實驗中污泥的來源。A01、A02、A03、A04 與 A05 分別為不同採樣時間之污泥，由於甲級處理業者於不同時間所收集之污泥有來源與濃度等差異，故不同時間所採集的污泥可視為不同性質。採集回來之污泥含水率約為 70%，各批次間有些的差異。由於水分吸收微波之能力極佳，且污泥含水量不一致時所需的試劑添加劑量即無一定之標準。為避免污泥中的水分含量影響實驗，因此考慮將使用之污泥先乾燥後再加入固定量的水分。污泥取回後皆先以 105°C 之烘箱乾燥至恆重，取出冷卻後以商業研磨機粉碎，之後將粉碎之污泥置於 20 L 之塑膠桶

內，充分攪拌後保存備用。

### 3-3-2 合成污泥

由於實場污泥的組成複雜，為了協助瞭解經微波安定技術的安定機制，因此自行配製合成污泥。合成污泥的主要元素之選擇是根據實場污泥的元素分析結果，以其中含量較大的元素為主。配製的合成污泥分為兩種，第一種為接近實場污泥的低濃度配方，以鈣、鋁、鐵、鎳、鉛、鋅與銅之氯鹽或硫酸鹽類以及矽酸鈉配製，配方如表 3.1；第二種提高銅離子的比例，同時再將物種減少，僅以鈣、鋁、鐵、與銅之氯鹽及矽酸鈉來配製，其配方如表 3.2。配製第一種合成污泥時，由於鈣離子、鉛離子與硫酸根離子會形成沈澱，而矽酸鈉在中低 pH 值時亦會沈澱，因此在配製時，先將氯鹽、硫酸鹽與矽酸鈉分別以水溶於不同容器中，接著一邊攪拌含氯鹽之溶液，一邊緩緩地倒入含硫酸鹽之溶液，然後充分攪拌。之後再緩慢地將矽酸鈉溶液倒入先前的混和溶液並同時攪拌，結束後仍持續攪拌一陣子使其混合均勻。最終的混合溶液再以濃硝酸調整其 pH 值至 7.0 附近。第二類合成污泥由於均為氯鹽，故配製時僅需將氯鹽溶液與矽酸鈉溶液分別先配製好，之後將後者倒入前者並充分攪拌，最後再調整混合溶液之 pH。調整過 pH 之污泥於加入陰離子型聚合物(劑量為總藥品重的千分之五)並充分攪拌之後靜置一夜，使污泥自然沈澱。接著將沈澱污泥經過脫水、清洗等步驟三次，最後再進行脫水。脫水完的合成污泥經烘箱乾燥、研磨機粉碎後貯存備用。

### 3-3-3 污泥的元素分析

為了推測微波安定技術的原理，瞭解實場污泥的組成是必要的，因此使用微波消化法來進行污泥之消化。先秤取約 0.2 g 之乾污泥並記

表 3.1 低銅濃度合成污泥 S01 系列之配方

名稱	藥品量(g)		
	S01A (鐵系)	S01B (鋁系)	S01C (混合)
硫酸鋁 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13 \sim 14\text{H}_2\text{O}$	0.00	37.38	11.10
氯化鈣 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.10	36.47	43.91
硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2.29	1.74	2.09
硫酸鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	17.40	0.00	14.0
氯化鎳 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.66	1.26	1.51
氯化鉛 $\text{PbCl}_2$	0.55	0.42	0.50
矽酸鈉 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	29.99	22.74	27.38
合計	100.00	100.00	100.50

表 3.2 高銅濃度合成污泥 S02 之配方

名稱	藥品量(g)
	9.31
氯化鋁 $\text{Al}_2\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	42.18
氯化鈣 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8.62
氯化銅 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.57
氯化鐵 $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	26.31
矽酸鈉 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	9.31
合計	99.99

錄其重量，倒入鐵弗龍製的消化瓶中。接著加入濃鹽酸、濃硫酸與氫氟酸各 3 mL 後靜置 30 分鐘。之後將消化瓶鎖上並移至微波消化爐內，並設定消化之條件：一、微波功率 600 W、溫度 180°C 下 10 分鐘；二、微波功率 800 W、溫度 200°C 下 15 分鐘。消化完後先冷卻至室溫，接著加入 25 mL 的硼酸飽和溶液並靜置 30 分鐘。之後將消化液移至 50 mL 之定量瓶中，以去離子水定量至 50 mL 後，再以 0.5  $\mu\text{m}$  之濾紙過濾，濾液於一星期內以 ICP 分析之。

### 3-4 微波安定技術之研究

#### 3-4-1 微波設備

實驗使用的微波設備如圖 3.2 與 3.3 (專利證書號 M261506)。白色金屬箱部分為控制組件，包含了總開關、微波啟動開關、功率、時間設定裝置以及熱風加熱裝置之開關與溫度設定裝置。金屬箱上面為微波爐體，能輸出的最大微波功率為 1600 W。微波爐體後方連接一熱風加熱裝置，可將熱風傳送至微波爐體內，最高溫度可達 300°C。微波爐體的左側連接一個真空幫浦，用以抽除微波爐體內的空氣。爐體右側連接一氣體混合槽，混合槽的下端連接三個浮子流量計。這部分的設計可使得外加氣體進入微波爐體內，以改變反應時爐體內的氣氛。

#### 3-4-2 直接微波安定技術

使用微波技術處理含銅污泥的直覺方式即直接將污泥置於微波爐內後進行微波程序，這種最簡單的方式稱之為直接微波安定技術。步驟為先取 40.0 g 之乾燥污泥置於蒸發皿中，接著加入 50 mL 之去離子水並充分攪拌，之後將準備好的污泥樣品連同蒸發皿置於微波爐底盤上，關上爐門後啟動冷卻系統與微波開關，同時打開微波爐上方的抽



圖 3.2 微波設備圖

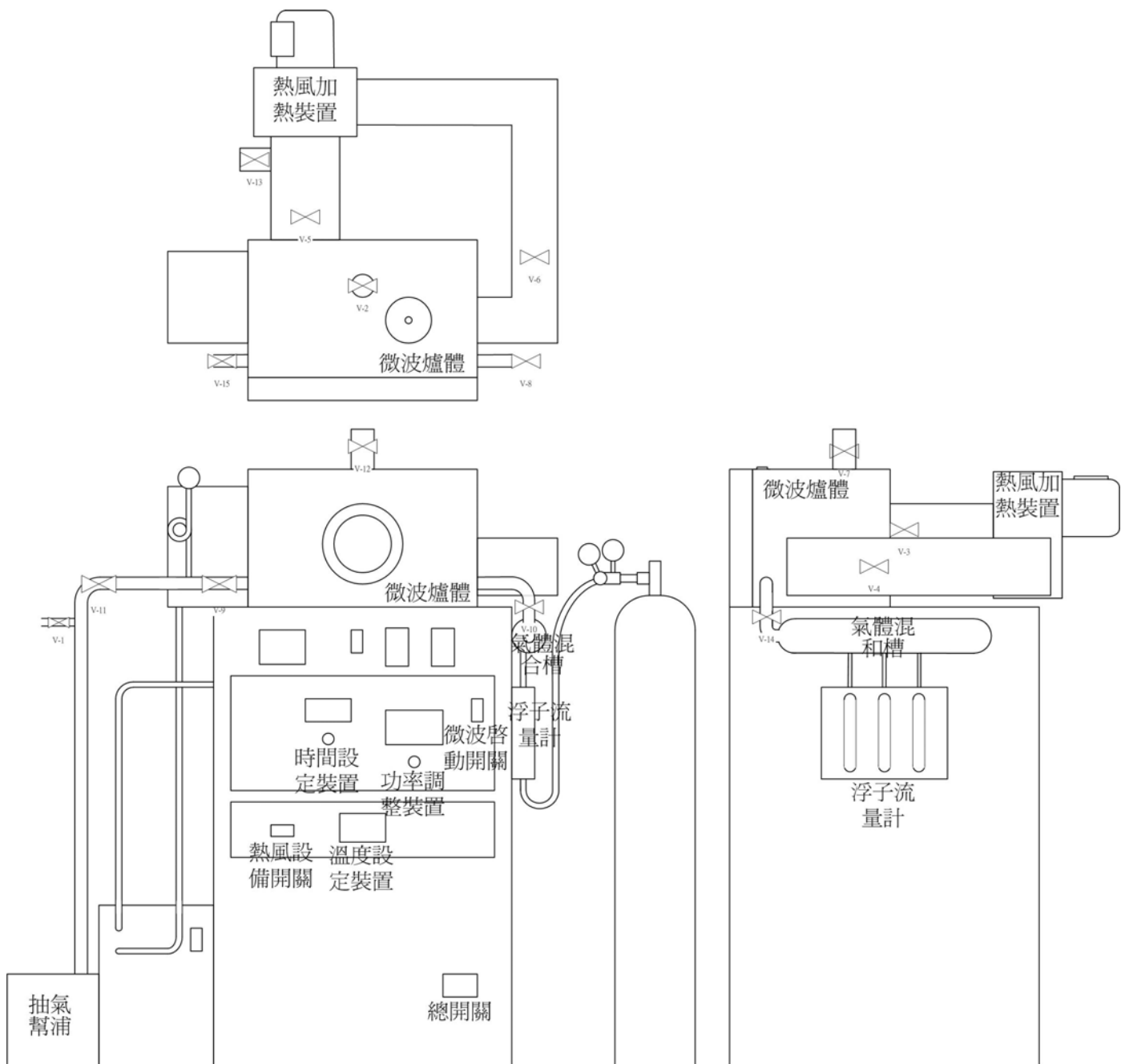


圖 3.3 微波設備三視圖

氣裝置。接著設定微波功率與反應時間。反應結束後先以熱電偶溫度計量測污泥之溫度，待污泥冷卻至室溫後再紀錄其重量。

### 3-4-3 鐵粉之微波安定技術

分別秤取 0.4 g、0.8 g、2.0 g 之鐵粉添加至已盛有 40.0 g 乾燥污泥之蒸發皿中，之後再分別加入 50 mL 之去離子水。充分攪拌之後將蒸發皿移至微波爐中。設定好微波功率與反應時間後即進行微波程序。結束後先量測污泥溫度，待冷卻後再記錄其重量。

### 3-4-4 安定劑之微波安定技術

安定劑之微波安定技術的研究主要分為三大部分，第一部分為以安定劑搭配高溫爐進行的對照實驗，第二部分為以安定劑配合微波程序進行污泥安定化研究，稱之為安定劑之微波安定技術，第三部分為改良安定劑之微波安定技術後之方法，稱之為安定劑-惰性氣體之微波混成技術。詳細之方法如下：

#### 1. 對照實驗

這部分的實驗細分為三個部分：(1) 僅添加安定劑如硫化鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 或磷酸鈉 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 來安定污泥時所需的劑量；(2) 污泥添加安定劑後長時間靜置之結果；(3) 污泥添加安定劑後溫度對其安定效果之影響。

#### (1) 僅添加安定劑來安定污泥時所需的劑量

準備數個盛有 40.0 g 乾燥污泥之蒸發皿，分別加入 2.74g、6.08 g、12.2 g、15.2 g 的磷酸鈉與 0.86 g、1.73 g、2.78 g、3.46 g 的硫化鈉，接著再分別加入 50 mL 之去離子水。充分攪拌後取 5.0 g 之樣品進行毒性特性溶出程序。

## (2) 污泥添加安定劑後長時間靜置之結果

分別添加 2.74 g 的磷酸鈉與 1.73 g 的硫化鈉於不同之 40.0 g 污泥中，加入 50 mL 之去離子水並充分攪拌。在 10 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時、4 小時、12 小時、1 天、2 天與 4 天時各取 5 g 樣品進行毒性特性溶出程序。

## (3) 污泥添加安定劑後溫度對其安定效果之影響

分別添加 2.74 g 的磷酸鈉與 1.73 g 的硫化鈉於不同之 40.0 g 污泥中，之後再加入 50 mL 之去離子水。充分攪拌之後將蒸發皿移至高溫爐中。反應結束後記錄其重量。在將蒸發皿置入高溫爐前，先設定好高溫爐之溫度：反應時間為 9 分鐘時，設定的溫度為 100°C、150°C、200°C、250°C、300°C 與 350°C；反應時間為 20 分鐘時，設定的溫度為 100°C、200°C 與 400°C。並待溫度到達預設值後再將蒸發皿置入。

## 2. 安定劑之微波安定技術

準備數個盛有 40.0 g 乾燥污泥之蒸發皿，分別加入 0.91 g、1.82 g、2.74 g 的磷酸鈉與 0.58 g、1.15 g、1.73 g 的硫化鈉，之後再分別加入 50 mL 之去離子水。充分攪拌之後將蒸發皿移至微波爐中。設定好微波功率與反應時間後即進行微波程序。結束後先量測污泥溫度，待冷卻後再記錄其重量。

## 3. 安定劑-惰性氣體之微波混成技術

於添加安定劑之污泥進行微波程序的過程中，導入氮氣、二氧化碳等惰性氣體以增進污泥安定效率之技術稱之為微波混成技術。這部分之研究分成兩部分，一部分為安定劑-惰性氣體之微波混成技術，另一部分為則是為了瞭解氣體影響污泥安定情形的惰性氣體之微波安定技術。細節分述如下：

### 1. 安定劑-惰性氣體之微波混成技術

分別取 1.82 g、2.74 g 的磷酸鈉與 1.15 g、1.73 g 的硫化鈉添加至已盛有 40.0 g 之乾燥污泥的蒸發皿中，接著加入取 50 mL 之去離子水並充分攪拌，之後將準備好的污泥樣品置於微波爐底盤上，關上爐門後啟動真空幫浦將爐體內之空氣抽除。當爐體內之壓力接近真空狀態時，關閉真空幫浦並通入惰性氣體。待爐體內的壓力恢復至常壓後，打開微波爐上方的抽氣裝置，並調整氣體流量為 5 公升/分鐘(LPM)，接著設定好微波功率與反應時間並進行微波程序。反應結束後仍繼續通入氣體 10 分鐘以冷卻污泥，之後再紀錄其重量。

### 2. 惰性氣體之微波安定技術

取 40.0 g 之乾燥污泥置於蒸發皿中後，加入 50 mL 之去離子水並充分攪拌，之後將準備好的污泥樣品置於微波爐底盤上，關上爐門並啟動真空幫浦抽除爐體內之空氣，使其接近真空狀態之後，關閉真空幫浦並通入惰性氣體。待爐體內的壓力恢復至常壓後，打開微波爐上方的抽氣裝置並調整氣體流量為 5 LPM，設定好微波功率與反應時間後即進行微波程序。反應結束後繼續通入氣體 10 分鐘以冷卻污泥，之後再紀錄其重量。

## 3-5 微波燒結技術

進行微波燒結技術時需先進行器皿的準備，研究時進行了兩種實驗流程，且對應的器皿不盡相同。第一種實驗流程中的器皿準備步驟為先剪裁出一片略大於陶瓷坩堝底部的圓形石墨片，將之鋪設於坩堝底部。接著將活性炭與石膏以 3/1 的比例混合，並加入適量之去離子水後均勻地塗佈於 50 cc 之陶瓷坩堝的壁上，使其形成一層活性炭內襯，

接著再將坩堝置於 105°C 烘箱中乾燥數小時。第二種實驗流程的器皿準備與第一種十分接近，差別在於在圓形石墨片上再墊上一層石膏基座，活性炭內襯的活性炭與石膏比例改成 2/1。

進行第一種實驗流程時，先取 7.0 g 之乾燥污泥置於一器皿中，加入 8 mL 之去離子水並充分攪拌後，將污泥轉移至準備好的陶瓷坩堝中。當添加鐵粉或氧化鐵時，則先取 7.0 g 之乾燥污泥置於一器皿，再加入 1.00 g 之鐵粉或 1.43 g 氧化鐵。充分混後取出 7.0 g 置於另一器皿內，接著加入 8 mL 之去離子水並充分攪拌，之後將污泥轉移至陶瓷坩堝中。進行微波燒結技術時，將盛有污泥的坩堝置於微波爐底盤上，於坩堝外側架設保溫用的石棉，整個架構圖如圖 3.4。接著關閉爐門並進行微波程序，微波程序分為兩階段：第一階段微波功率為 200W，反應時間為 10 分鐘；第二階段微波功率為 800W，反應時間為 5 至 30 分鐘。反應後待坩堝冷卻至較低之溫度後，再移至通風廚內冷卻。

進行第二種實驗流程時，以一簡易之壓錠裝置將 7.0 g 之乾燥污泥壓成一直徑約 1 cm、高度約 4 cm 的圓柱體後，接著將壓錠污泥轉移至準備好的陶瓷坩堝中。當添加鐵粉或氧化鐵時，則先取 7.0 g 之乾燥污泥置於一器皿，再加入 1.00 g 之鐵粉或 1.43 g 氧化鐵。充分混後取出 7.0 g 製作成一圓柱體，之後將壓錠污泥轉移至陶瓷坩堝中。進行微波燒結技術時，將盛有壓錠污泥的坩堝置於微波爐底盤上，於坩堝外側架設保溫用的石棉。接著關閉爐門並以空壓機將空氣通入爐體中，接著啟動微波裝置，微波功率設定為 800W，反應時間為 5 至 30 分鐘。反應後待坩堝冷卻至較低之溫度後，再移至通風廚內冷卻。所有實驗所使用的參數列於表 3.3 與 3.4。

### 3-6 毒性特性溶出程序

在進行毒性特性溶出程序前，需先測試污泥之 pH 值以決定所需之萃取溶液種類，由於各污泥之 pH 值在添加 1.0M 之鹽酸溶液 3.5 mL 之後約在 4.8-5.2，因此會造成不同污泥得使用不同之萃取溶液。為了避免萃取溶液的不同而造成反應後溶液之最終 pH 差異過大而影響結果，同時為了提供一個較嚴格之標準，因此皆使用萃取溶液 B (pH 為  $2.88 \pm 0.05$  之 0.1M 醋酸溶液)。進行毒性特性溶出程序時，先秤取反應後之污泥  $5.00 \pm 0.01$  g 置於 100 mL 之 PE 瓶內，之後加入 100 mL 之萃取溶液 B，接著將 PE 瓶置入萃取容器內，再將萃取容器架在旋轉萃取裝置上，以轉速  $30 \pm 2$  rpm 連續翻轉  $18 \pm 2$  小時。將進行毒性特性溶出程序後之萃取溶液以  $0.45 \mu\text{m}$  之濾紙過濾，所取得之濾液以濃硝酸酸化至 pH 值小於 2.0，並於一星期內以 ICP 分析其重金屬濃度。反應時間為零的毒性特性溶出程序試驗則以最初乾燥後的污泥進行。另外，由於經微波燒結技術後之燒結體較為堅硬，故進行毒性特性溶出程序試驗前會將燒結體以瑪瑙研鉢研磨並通過 mesh No. 18 之篩網(孔徑為 1 mm)，之後取  $1.00 \pm 0.01$  g 之燒結粉末進行毒性特性溶出程序。

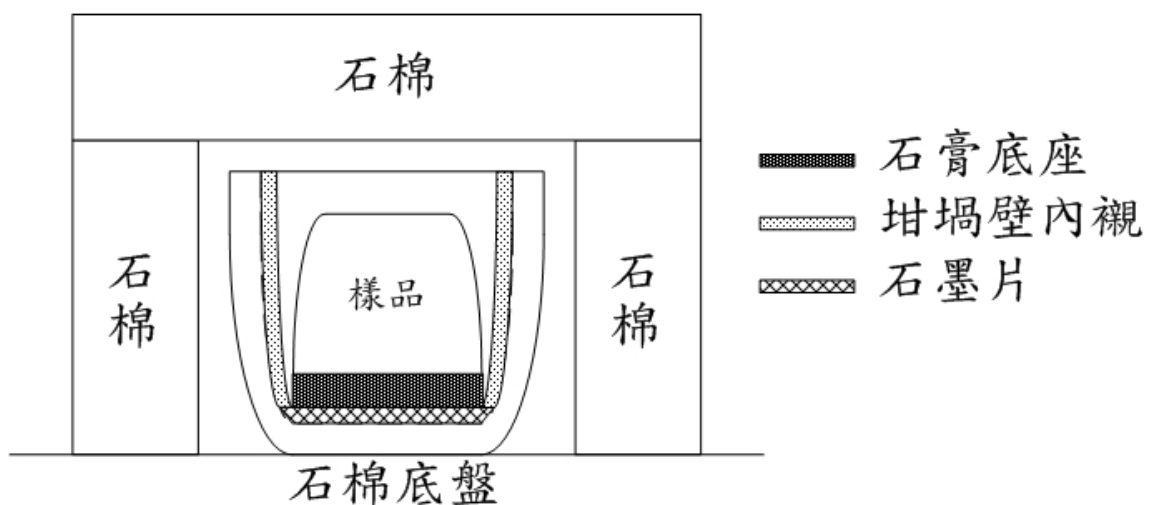


圖 3.4 進行微波燒結技術之裝置構造圖  
(石膏底座僅用於改量式微波燒結技術)

表 3.3 微波安定技術之操作參數

處理方法	污泥批次	污泥重(g) /水分(mL)	安定劑/氣氛	劑量(g/100g 污泥) /流量(LPM)	功率(W)/ 溫度(°C)	時間(min)
直接微波安定技術	ALL, A05+	40/50			600 W	3, 6, 9, 12, 15, 18
鐵粉之 微波安定技術	A01, A02, A03, A04, S01A, S01B, S01C	40/50	鐵粉	0.4, 0.8, 2.0	600 W	3, 6, 9, 12
僅添加安定劑	A03	40/50	磷酸鈉	2.74, 6.08, 12.2, 15.2		
			硫化鈉	0.86, 1.73, 2.78, 3.46		
添加安定劑並靜置	A03	40/50	磷酸鈉	2.74		min: 10, 30 hr: 1, 2, 4, 12, day: 1, 2, 4
			硫化鈉	1.73		
添加安定劑並 配合不同溫度	A03	40/50	磷酸鈉	2.74	100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 (°C)	9, 20
			硫化鈉	1.73		
安定劑之 微波安定技術	A03, A05	40/50	磷酸鈉	0.91, 1.82, 2.74	600	3, 6, 9, 12
			硫化鈉	0.58, 1.15, 1.73		
微波混成技術	A03, A05	40/50	磷酸鈉/氮氣, 二氧化碳	1.82, 2.74/5	600	3, 6, 9, 12
			硫化鈉/氮氣, 二氧化碳	1.15, 1.73/5		
惰性氣體之 微波安定技術	A05+	40/50	粉狀活性炭/氮氣	1/5	600	15, 18, 21, 24

表 3.4 微波燒結技術之操作參數

處理方法	坩堝前處理		樣品				微波程序		
	坩堝底襯	坩堝壁內襯	污泥批次	添加劑	污泥量/劑量	樣品成形	微波功率(W)	反應時間(min)	導入空氣
微波燒結技術	石墨片	活性炭/石膏=3/1	S02	無 氧化鐵 鐵粉	8 7/1.43 7/1	加入 8 mL 去離子水揉成丸狀	200 800	10 5, 10, 15, 20, 25, 30	無
改良式微波燒結技術	石墨片, 石膏座	活性炭/石膏=2/1	S02	氧化鐵 鐵粉	7/1.43 7/1	以簡易之壓錠裝置壓成直徑 1 cm、高度約 4 cm 之圓柱體	800	5, 10, 15, 20, 25, 30	有



## 第四章 結果與討論

### 4-1 污泥的基本性質

表 4.1 為各批次實場污泥的元素分析結果。在重金屬方面，銅的含量最高，即使經過硫酸萃取出大部分的銅之後，含量仍在 9.08-21.4 mg/g-乾污泥 之間。另一個含量較高的重金屬為鉛，含量在 6.65-12.3 mg/g-乾污泥 之間，其原因可能為以硫酸進行酸萃取時會提供大量的硫酸根離子，硫酸根離子會與鉛離子形成溶解度較差的硫酸鉛而存在於污泥之中。由於每批次的污泥來源不同，部分批次污泥的來源可能沒有或少量的鉛存在於其中，因此元素分析中的含量極低。在 1A、2A 族方面，除了鈣之外其他的元素含量很少，這是由於在酸萃取的過程中，大部分的 1A、2A 族元素被除去，而鈣離子亦會與硫酸根離子形成溶解度略低的硫酸鈣，因此含量較高。

各污泥的 pH 值在 7-8，以萃取溶液 B 進行毒性特性溶出程序後，各污泥萃取液的 pH 值在 4.6-4.9。而各萃取液中的銅含量皆高於 15 mg/L，範圍在 28.6-179.4 mg/L。元素分析的結果雖顯示污泥 A01、A02 與 A03 的有鉛存在於其中，不過經毒性特性溶出程序後並無鉛離子的溶出，因此污泥安定化之研究仍以銅離子為主要探討之對象。

### 4-2 直接微波安定技術

#### 4-2-1 污泥含水率與重量之變化

實場污泥 A01、A02、A03 與 A04 經直接微波安定技術後，其含水率與重量減少的變化如圖 4.1 與 4.2。結果顯示，在反應時間為 3 分鐘時，除了污泥 A03 之外，其他污泥之含水率已去除了約 50% 以上，其中污泥 A01 更幾近完全去除；反應時間為 6 分鐘時，除了污泥 A03 之含水率只去除了約 80% 之外，其他污泥中的水分幾乎都已經去除。另外，在污泥

表 4.1 各污泥的元素分析

元素	污泥中的含量(mg/g)				
	A01	A02	A03	A04	A05
Ag	1.99	2.20	-	-	-
Al	7.58	6.93	17.1	10.4	3.30
Ba	1.74	1.58	0.71	1.38	-
Ca	79.9	61.4	134.9	78.5	70.8
Cd	<sup>a</sup>	-	-	-	-
Co	-	-	0.25	-	-
Cr	-	-	0.24	-	1.37
Cu	13.2	21.4	13.0	20.9	9.08
Fe	22.2	23.6	44.9	30.7	10.4
K	-	-	1.78	0.32	1.22
Li	-	-	-	-	-
Mg	0.42	-	1.01	3.71	1.13
Mn	-	-	0.25	-	-
Na	5.78	3.26	11.5	3.65	2.17
Ni	-	-	4.89	-	-
Pb	11.6	12.3	6.65	-	0.01
Si	61.9	24.4	89.3	74.4	未分析
Zn	-	-	0.72	-	0.73

a：表示濃度低於 0.01 mg/L

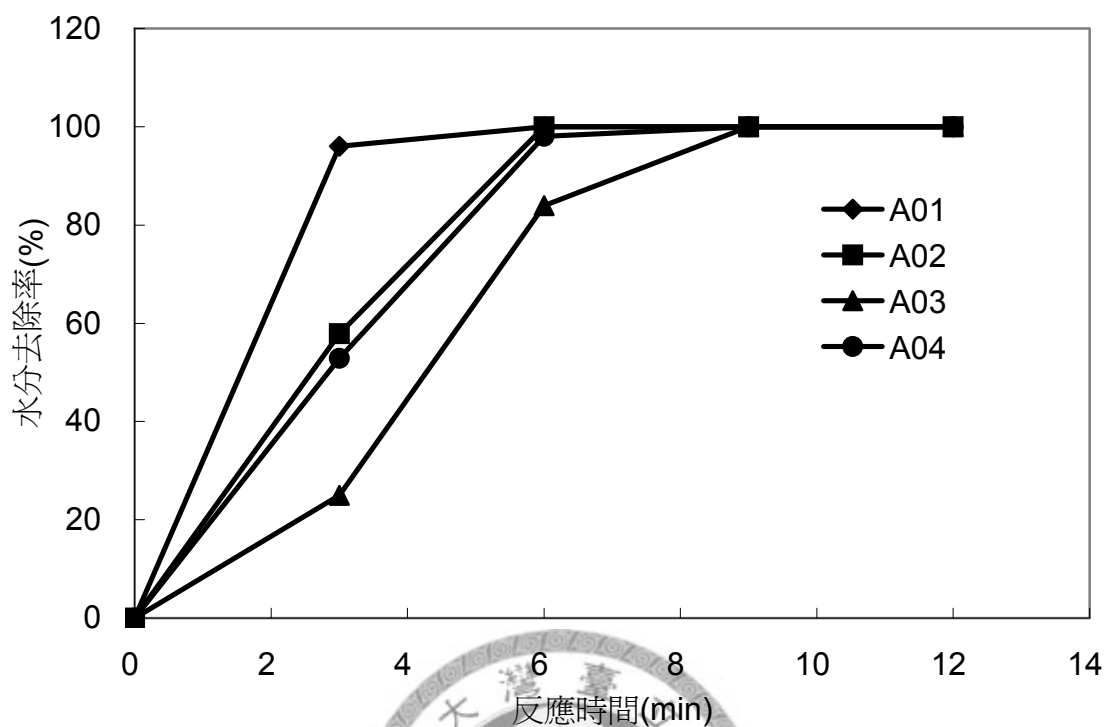


圖 4.1 污泥水分去除率與反應時間關係圖(微波功率：600 W)

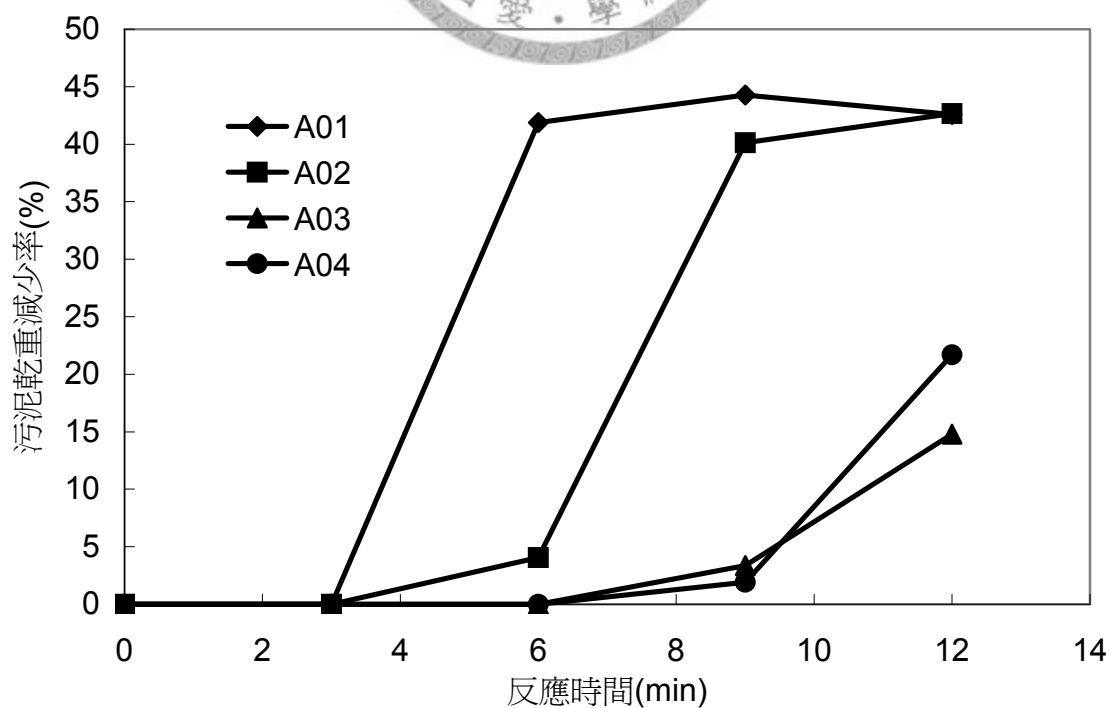


圖 4.2 污泥乾重減少率與反應時間關係圖(微波功率：600 W)

中的水分快完全去除的同時，污泥乾重亦開始減少，其中污泥A01與A02乾污泥重減少率約為40%，而污泥A03與A04約為15-20%。

由於以紅外線量測反應中的污泥溫度受到微波場的影響極大，因此改以熱電偶式之溫度測定儀進行反應後污泥溫度之量測。除了在水分剛去除前同一樣品之污泥溫度較為一致外，其他反應後同一樣品之污泥溫度則無一致。結果顯示，於反應時間為三分鐘時，污泥A01之溫度接近100°C；污泥A02與A04之溫度約為80°C；污泥A03之溫度則約為60°C。反應時間為6分鐘時，污泥A01之溫度在200-300°C；污泥A02與A04之溫度在115°C上下；污泥A03之溫度則在90°C上下。反應時間為9分鐘時，污泥A01之溫度在400-500°C；污泥A02與A04之溫度在250-350°C；污泥A03之溫度則約在150°C。反應時間為12分鐘時，污泥A01之溫度在600°C；污泥A02與A04之溫度在450-550°C；污泥A03之溫度則在250-400°C。Nüchter等人(2003)的研究指出，溫度變化對微波加熱時間的比值正比於電場強度的平方。換句話說，實驗中的污泥重量，水分以及微波強度都是固定的，故理論上污泥溫度變化的時間應該相同，但因為各污泥中的鹽類種類與含量不盡相同，因而影響水的沸點及轉化微波能成熱能之能力，因此在相同反應時間下污泥水分的去除會有所差異。另外，由於水分吸收微波之能力遠大於污泥中的固體部分，故當污泥放置於微波場中，污泥中的水分會比固體部分優先獲得能量並被去除。

由於污泥的水分被去除後，污泥中優先吸收微波能量之物質為會因高溫而燃燒或被熱裂解的有機物，又此時污泥的溫度不再侷限於水的沸點100°C，因此由有機物吸收並轉換而成的熱能使得污泥溫度快速上升，使得污泥中之有機物燃燒或熱裂解、部分無機物質脫去結晶水以及部分之氫氧化物轉化成氧化物，而這些現象反映出來的結果即是

乾污泥重的減少。

小結：微波程序能快速地去除污泥中的水分，同時可去除污泥中部分有機物，達成污泥減重與礦化的目的。

#### 4-2-2 直接微波安定技術之安定效果

在微波功率 600 W 下，各批次污泥進行直接微波安定技術後之銅溶出結果如圖 4.3。結果顯示，直接微波安定技術對各污泥的影響不盡相同。污泥 A01 之銅溶出量隨著反應時間增加而減少；污泥 A03 於反應時間 6 分鐘前其銅溶出量有些微減少，而之後銅溶出量則是持平；污泥 A02、A04 與 A05 的銅溶出量於反應時間增加之初期皆有些微地減少，然而當反應時間繼續增加時，污泥之銅溶出量皆有增加之趨勢，不過污泥 A02 於反應時間為 12 分鐘時其銅溶出量卻又減少。由於污泥 A01 為唯一經過微波程序就能直接安定之污泥，故優先以污泥 A01 經微波程序前後之樣品進行 XRD 分析，圖 4.4 與 4.5 分別為污泥 A01 與其經過微波功率 600 W、反應時間 12 分鐘之微波程序後之 XRD 分析結果。搭配元素分析之結果來推測，乾燥之污泥 A01 中應該含有半水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )與鈉鐵礬( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )等物質於其中。在污泥 A01 經過 12 分鐘之微波程序後，尖峰有顯著的變化，其中最明顯且能判定出來的物種為無水石膏( $\text{CaSO}_4$ )。由於 XRD 結果僅知微波程序確實改變了污泥 A01 中部分物質的組成，而這結果仍無法瞭解污泥經微波程序後究竟是產生了什麼變化。故再回歸由污泥之元素分析結果、經微波程序後之溫度變化與污泥乾重之減少情形以及銅溶出量的變化來推測，可能的原因為未處理之污泥中銅離子是被吸附於有機物上或與有機物形成鍵結，當污泥的溫度達一定溫度以上時有機物逐漸被熱裂解或燃燒，導致鍵結之銅離子被釋放出來，或銅離子因溫度上

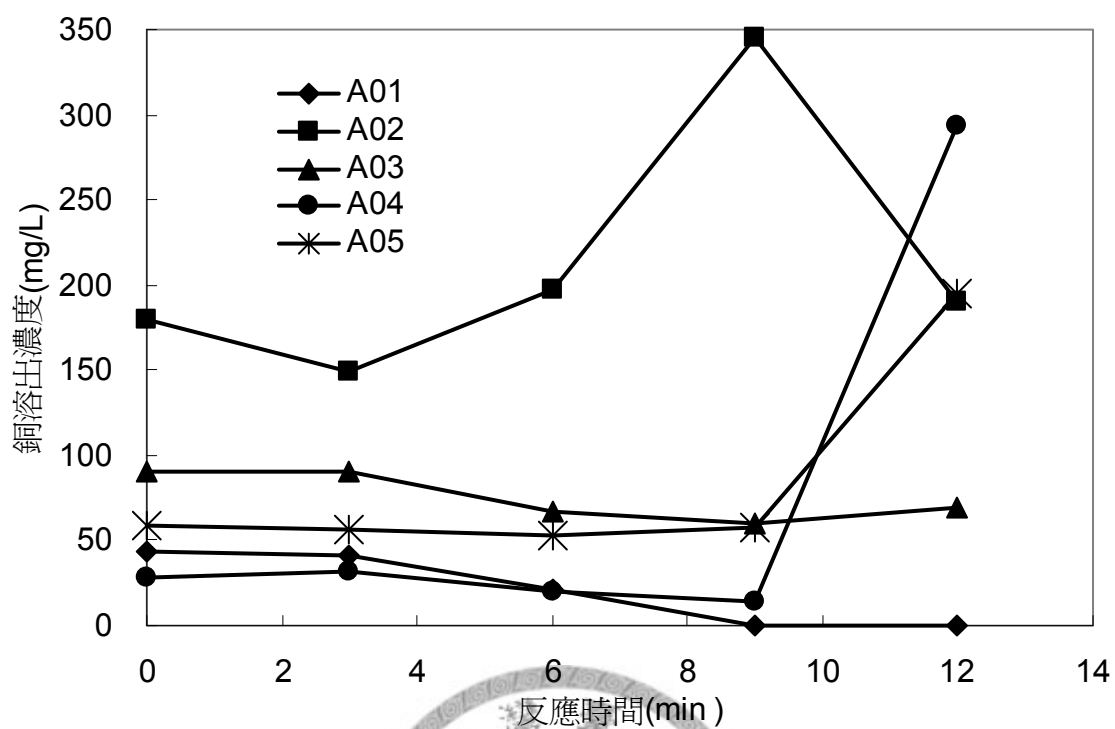


圖 4.3 各污泥進行直接微波安定技術的銅溶出情形(微波功率：600 W)

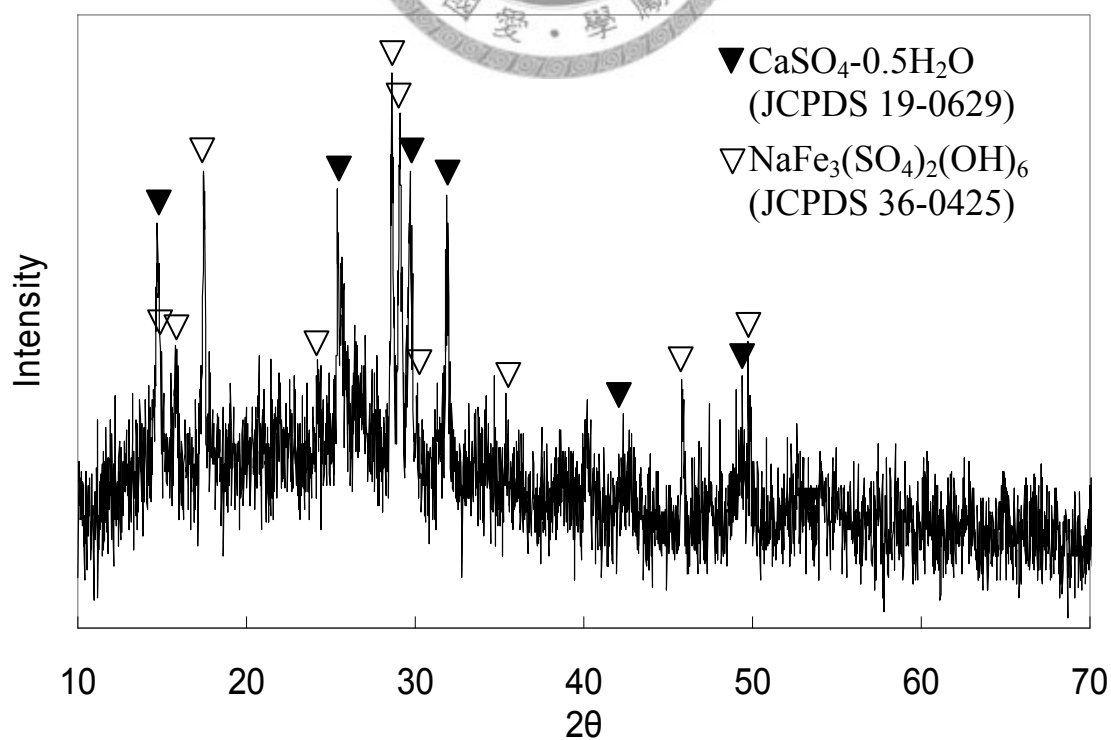


圖 4.4 污泥 A01 之 XRD 結果

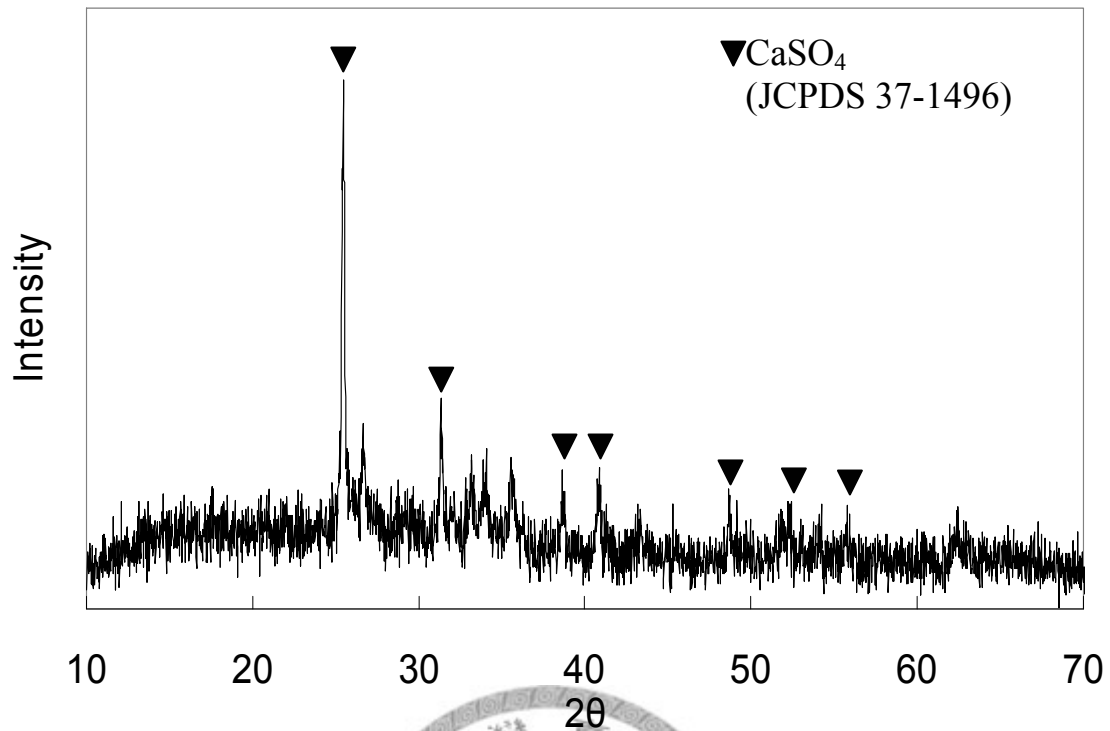
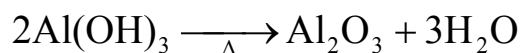
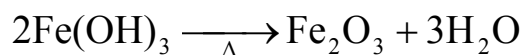


圖 4.5 污泥 A01 經直接微波安定技術後之 XRD 結果  
(微波功率：600 W，反應時間：12min)

升而被從有機物上脫附出來，因此於此狀態下之污泥經毒性特性溶出程序時，其銅溶出量會增加。當溫度更高時，鐵與鋁之氫氧化物逐漸轉換成氧化鐵與氧化鋁，反應式分別如下



此時之污泥進行毒性特性溶出程序時，銅離子會被吸附於污泥中的氧化鐵與氧化鋁上(Mckenzie, 1980; Pavlova 與 Sigg, 1988)，因此萃取溶液中的銅濃度減少。由元素分析的結果來換算各污泥中銅/鐵與鋁的莫爾數比分別為 A01:0.31、A02:0.50、A03:0.14、A04:0.35 與 A05:0.46，可發現污泥 A03 的比值最小、A01 與 A04 的次之、A02 與 A05 的最高。污泥 A03 的銅/鐵與鋁的比值最低，然而其污泥轉化微波能成

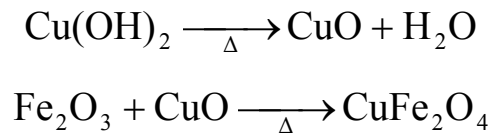
熱能的效果較低，於反應 12 分鐘時污泥溫度最高只達 400°C，因此污泥中鐵與鋁的氫氧化物轉換成氧化物的比例較低，且有機物被破壞的比例亦較低，因此銅的溶出量沒有明顯增加或減少；污泥 A01 的銅/鐵與鋁的比值略高於 A03，不過其吸收微波能並轉化為熱能之能力較好，於反應時間為 9 分鐘時污泥溫度即達 400-500°C，此時已有氧化鐵與氧化鋁的形成，又銅含量相對較少，因此於毒性特性溶出程序的過程中銅離子被完全吸附，因此銅溶出量明顯減少。而銅/鐵與鋁比值與 A01 相近的 A04，則亦因為污泥溫度不夠高，導致處於銅離子從有機物中釋放出來卻又無鐵與鋁之氧化物吸附之，因此反應時間為 12 分鐘時銅溶出量劇增；銅/鐵與鋁比值最高之 A02，其吸收微波能並轉化成熱能的效果僅次於 A01，然其銅/鐵與鋁比值過高且反應時間為 9 分鐘時污泥溫度最高只達 350°C，此時自有機物釋放之銅離子量遠大於氧化鐵與氧化鋁形成量，因此污泥之銅溶出量最高。而於反應時間為 12 分鐘時，有更多的氧化鐵與氧化鋁形成，因此被吸附之銅離子量亦增加，故萃取溶液中的銅濃度減少。

小結：直接微波安定技術對於不同污泥有不同的安定效果，而部分污泥經直接微波安定技術後即可被安定，其可能之安定機制為污泥中的鐵與鋁之氫氧化物受熱轉換成氧化鐵與氧化鋁，並將銅離子吸附於其上，因而使得銅溶出量減少。

### 4-3 鐵粉之微波安定技術

4-2-2 小節的研究結果可知，直接微波安定技術僅對少部分的酸萃取後含銅污泥有安定效果，對大部分之污泥而言有增加銅溶出量的可能。因此，如何運用微波特性並增加污泥安定效率為改善微波安定技術的重要課題。

由於金屬粉末會因微弧程序而能吸收微波能量，因此在氧化鐵為原料的一些材料之微波燒結程序中，鐵粉則常常會被考慮用來當作微波吸收材質。於本研究中，由於氧化鐵與氧化銅於 637°C 以上時(Stewart 等人，1997)能生成金屬安定之立方結構之含銅鐵氧磁體  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ，其反應式如下



，因此選擇鐵粉做為添加劑來進行微波安定化之研究，希望藉由鐵粉之添加來增加污泥吸收微波之能力以提高污泥之溫度，使得污泥中之鐵、鋁與銅的氫氧化物完全轉換成氧化鐵、氧化鋁與氧化銅外，更進一步地將氧化鐵與氧化銅轉換成含銅鐵氧磁體。污泥 A01 添加 2.0 g 之鐵粉並進行微波安定技術之結果如圖 4.6。結果顯示，污泥 A01 添加鐵粉之前，銅溶出濃度要達成低於 15 mg/L 所需之反應時間為 9 分鐘；當添加鐵粉之後，所需之反應時間減少為 3 分鐘。這結果顯示，污泥 A01 添加鐵粉並經過微波程序後確實能提升污泥安定之效果。

為了瞭解這方法否能用於其他酸萃取後之含銅污泥，還是會如同直接微波安定技術僅能使污泥 A01 安定，故以不同批次之污泥 A02、A03 與 A04 進行鐵粉之微波安定技術以替代污泥 A01 之重複實驗。圖 4.7 與 4.8 為污泥 A02、A03 與 A04 進行鐵粉之微波安定技術的結果。結果顯示，污泥 A02 添加 0.4 g 之鐵粉並經過微波程序時，於反應時間為 6 分鐘時可使得銅溶出量由 179.4 mg/L 減少至 15 mg/L 以下，但是於反應時間為 9 分鐘時則有銅再溶出之情形發生；當添加 0.8 g 之鐵粉時，於反應時間 3 分鐘以上即可使得銅溶出量減少至 15 mg/L 以下。

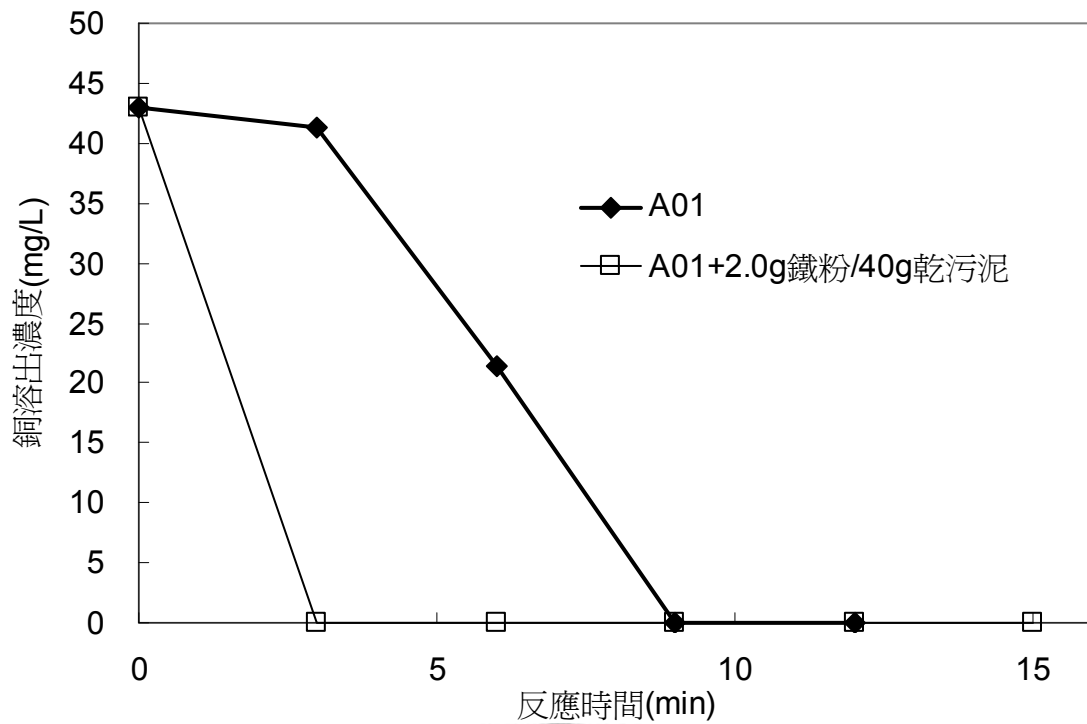


圖 4.6 污泥 A01 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形  
(微波功率：600 W)

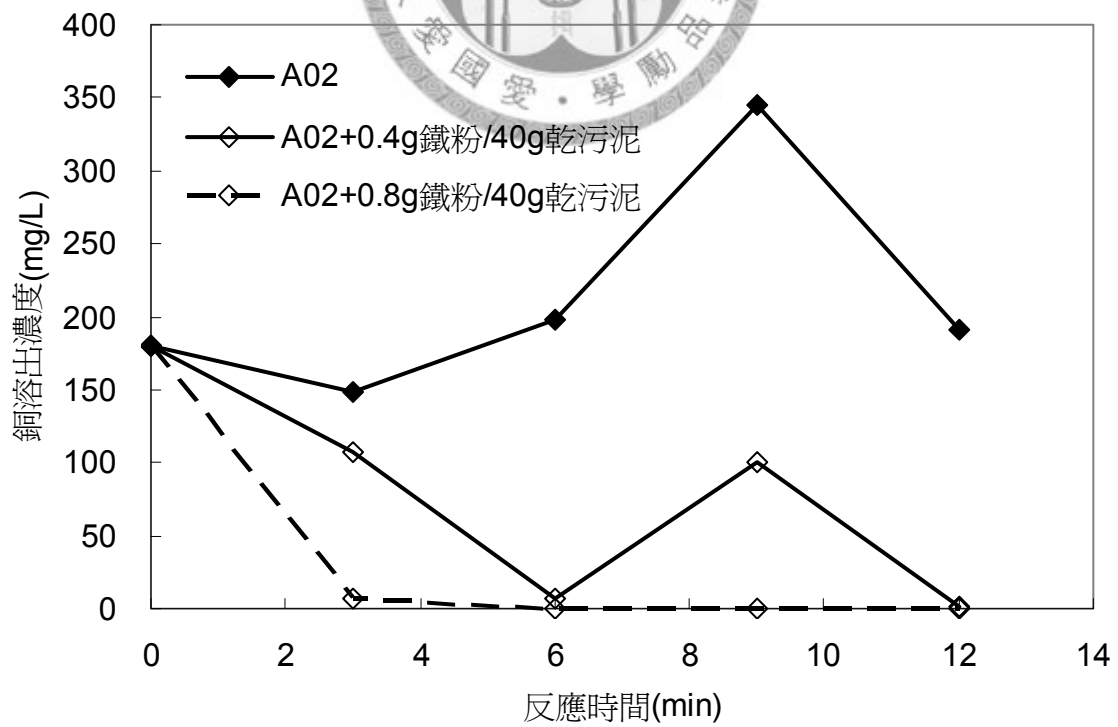


圖 4.7 污泥 A02 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形  
(微波功率：600 W)

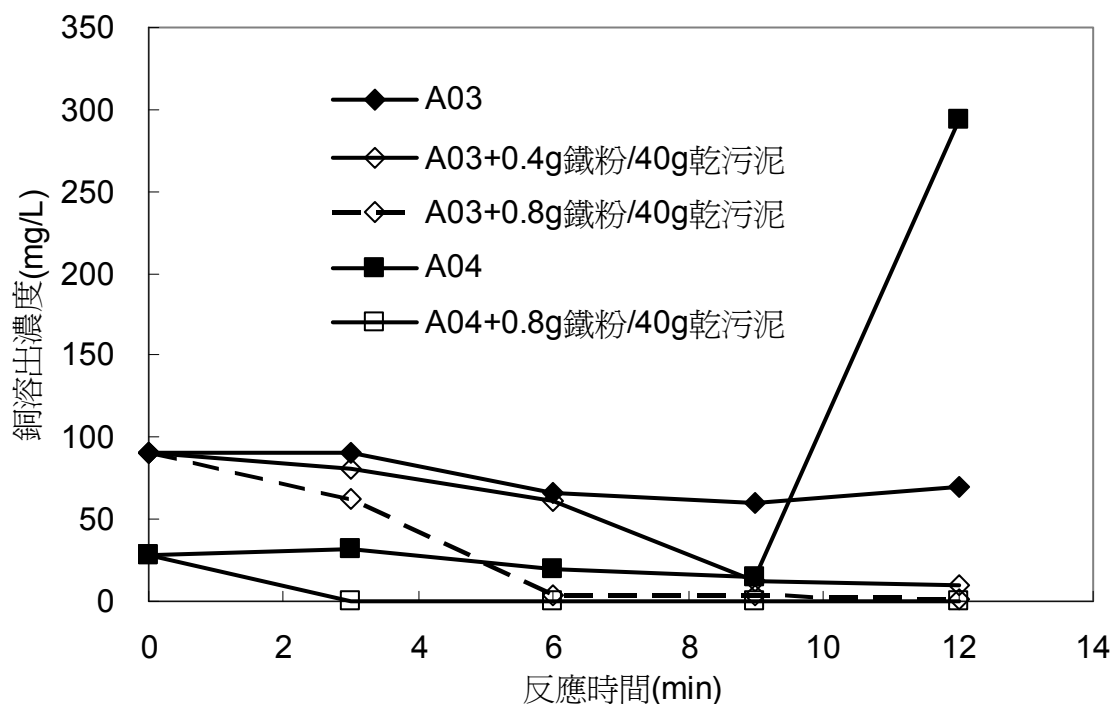


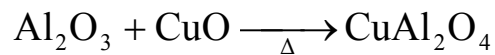
圖 4.8 污泥 A03 與 A04 經鐵粉之微波安定技術後的銅濃出情形  
(微波功率：600 W)

污泥 A03 添加 0.4 g 之鐵粉並經過微波程序時，於反應時間為 9 分鐘時可使得銅溶出量由 115.6 mg/L 減少至 15 mg/L 以下；當添加 0.8 g 之鐵粉時，銅溶出量減少至 15 mg/L 以下所需的反應時間提前至 6 分鐘。由結果可知，鐵粉之微波安定技術安定污泥之效果隨著鐵粉之添加量增加而提升，且達成污泥安定之所需時間會因污泥的不同而有差異。而當污泥 A02 添加 0.4 g 之鐵粉，於反應時間為 9 分鐘時所發生之再溶出現象，可能的原因為污泥添加鐵粉後攪拌的不夠均勻，導致進行微波程序時因為鐵粉而產生的安定反應無法佈及整個污泥樣品，因此仍有部分銅離子沒有被安定，故經毒性特性溶出程序後這些銅離子被萃取至萃取溶液中。

為了減少攪拌不均勻的情形發生，污泥 A04 進行鐵分之微波安定技術時，直接以 0.8 g 之鐵粉添加量進行實驗。結果顯示，當污泥 A04 添加鐵粉並進行微波程序後，銅溶出量於反應時間為 3 分鐘以上即通

過法規標準。由污泥 A01、A02、A03 與 A04 經鐵粉之微波安定技術後之結果來看，鐵粉之微波安定技術確實能有效地安定酸萃取後之含銅污泥。

由於實場污泥組成複雜，因此參考實場之污泥元素分析結果，配製了三種合成污泥，分別為鐵系合成污泥 S01A、鋁系合成污泥 S01B 與同時含鐵與鋁的混合合成污泥 S01C。由於氧化鋁與氧化銅亦會形成金屬安定之銅鋁尖晶石  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ，其反應式為



。為了瞭解鐵粉之微波安定技術之安定機制為何，因此配製鐵系與鋁系合成污泥來進行研究與探討。圖 4.9、4.10 與 4.11 分別為合成污泥 S01A、S01B 與 S01C 經鐵粉之微波安定技術後之結果。結果顯示，當鐵粉的添加量為 0.4 g/40 g 污泥時，僅污泥 S01A 的銅溶出量有較明顯的減少趨勢，而 S01B 與 S01C 之銅溶出量與其經直接微波安定技術後之結果相近；當鐵粉的添加量為 0.8 g/40 g 污泥時，污泥 S01A 與 S01C 之銅溶出量分別於反應時間為 9 分鐘與 6 分鐘時通過法規標準。而 S01B 之銅溶出量雖然於反應時間為 12 分鐘時仍未通過法規標準，但與其未添加以及添加 0.4 g 鐵粉之結果相比較，添加 0.8 g 鐵粉時的銅溶出量有明顯減少的趨勢。這樣的結果顯示，污泥中的鐵離子是鐵粉之微波安定技術的一項重要參數，另外含銅鐵氧磁體的生成應是可能的安定機制，而銅鋁尖晶石的生成應該不是主要反應。

污泥 S01C 經過 12 分鐘之微波程序與其經過 12 分鐘之鐵粉之微波安定技術後之樣品的 XRD 分析結果如圖 4.12、4.13 與 4.14。比較未添加鐵粉情況下的結果，可發現主要物質皆為半水石膏，且污泥 S01C 經

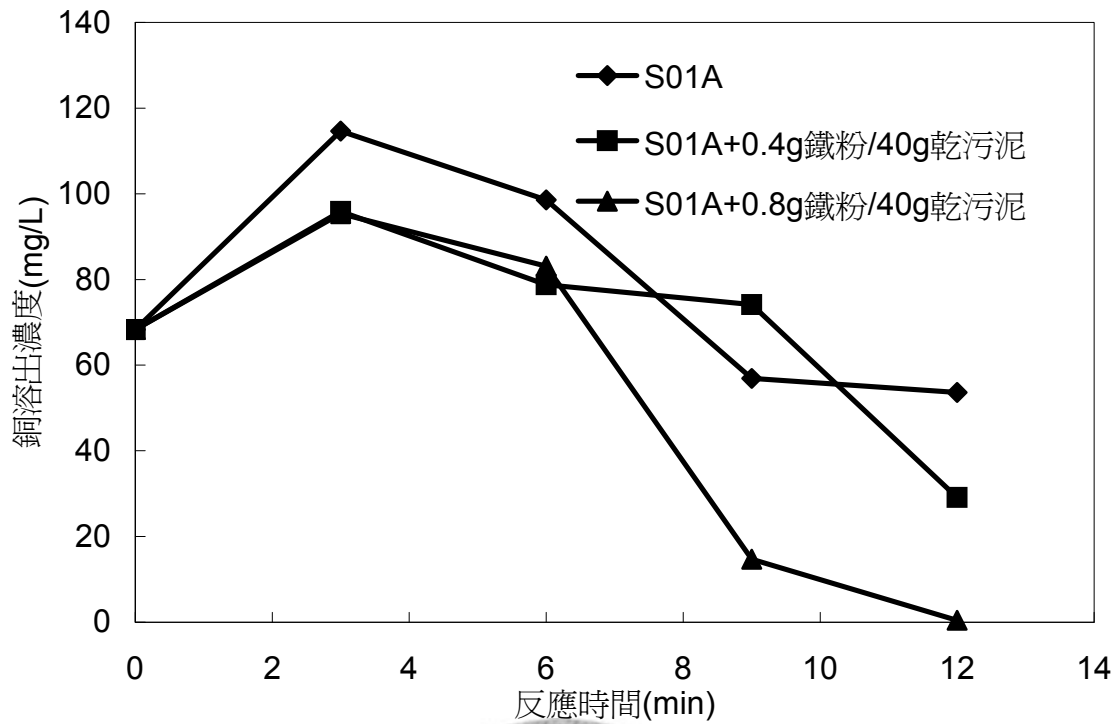


圖 4.9 合成污泥 S01A 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形  
(微波功率：600 W)

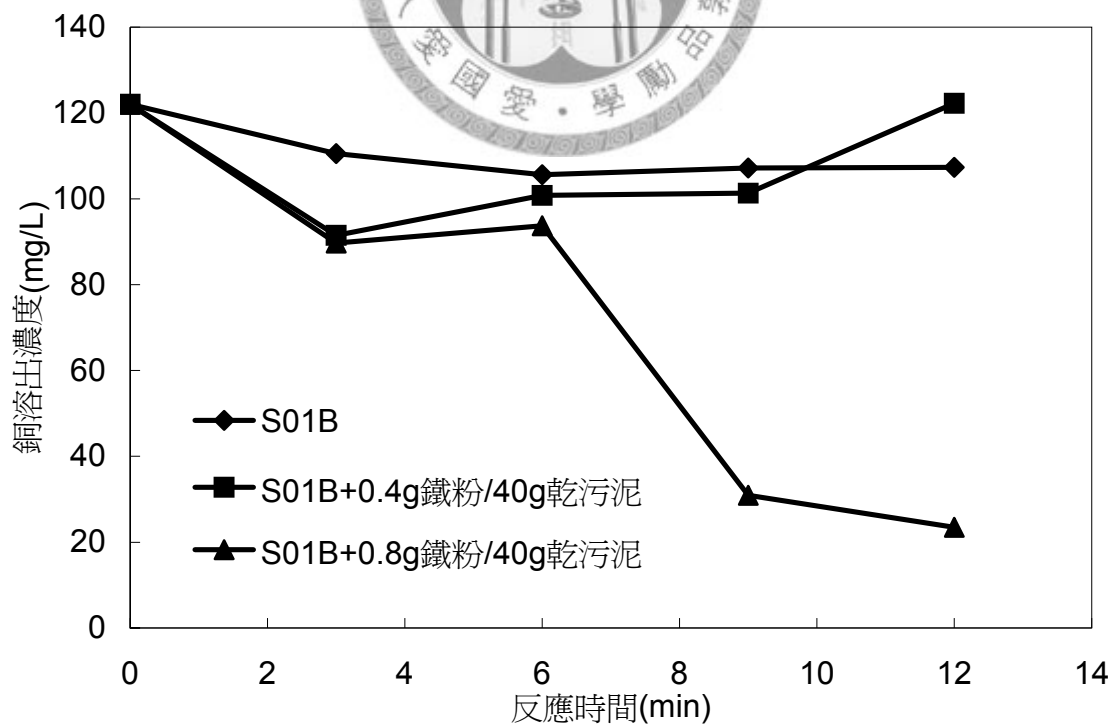


圖 4.10 合成污泥 S01B 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形  
(微波功率：600 W)

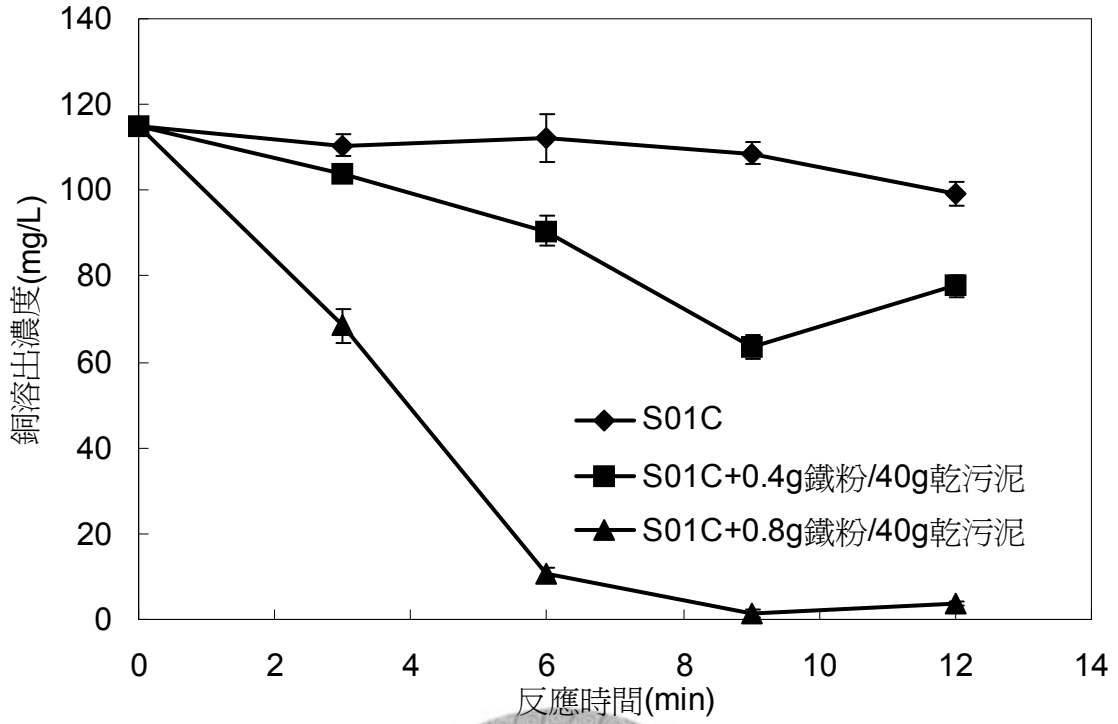


圖 4.11 合成污泥 S01C 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形  
(微波功率：600 W)

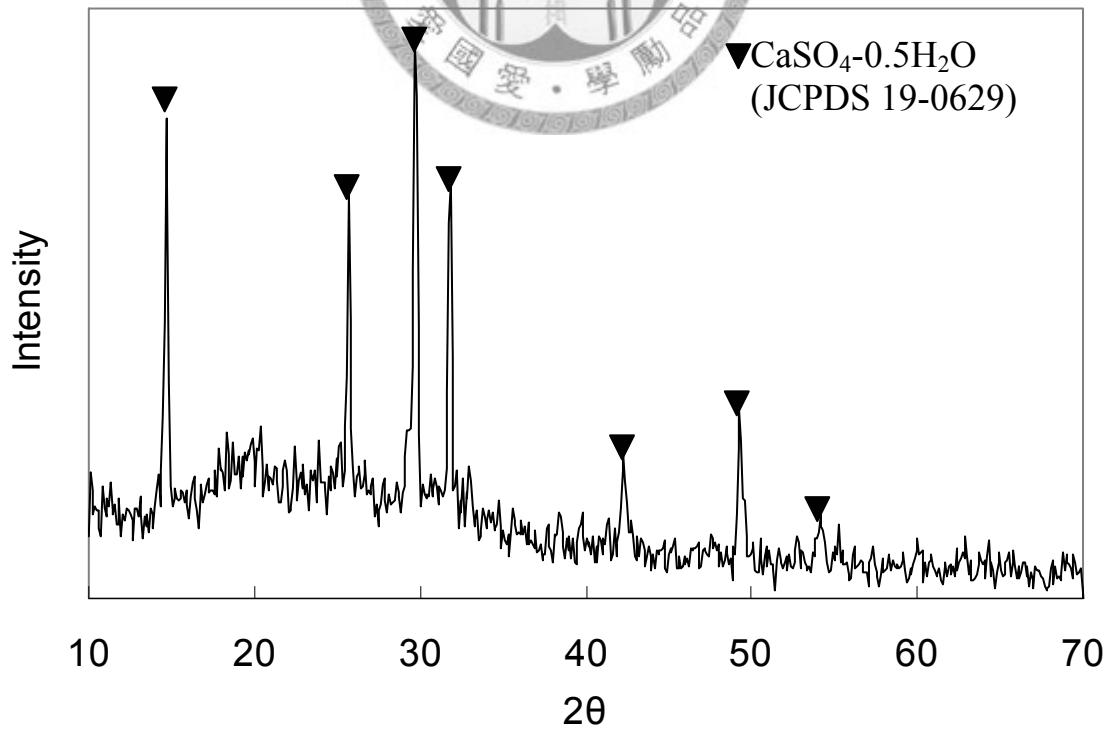


圖 4.12 合成污泥 S01C 之 XRD 結果

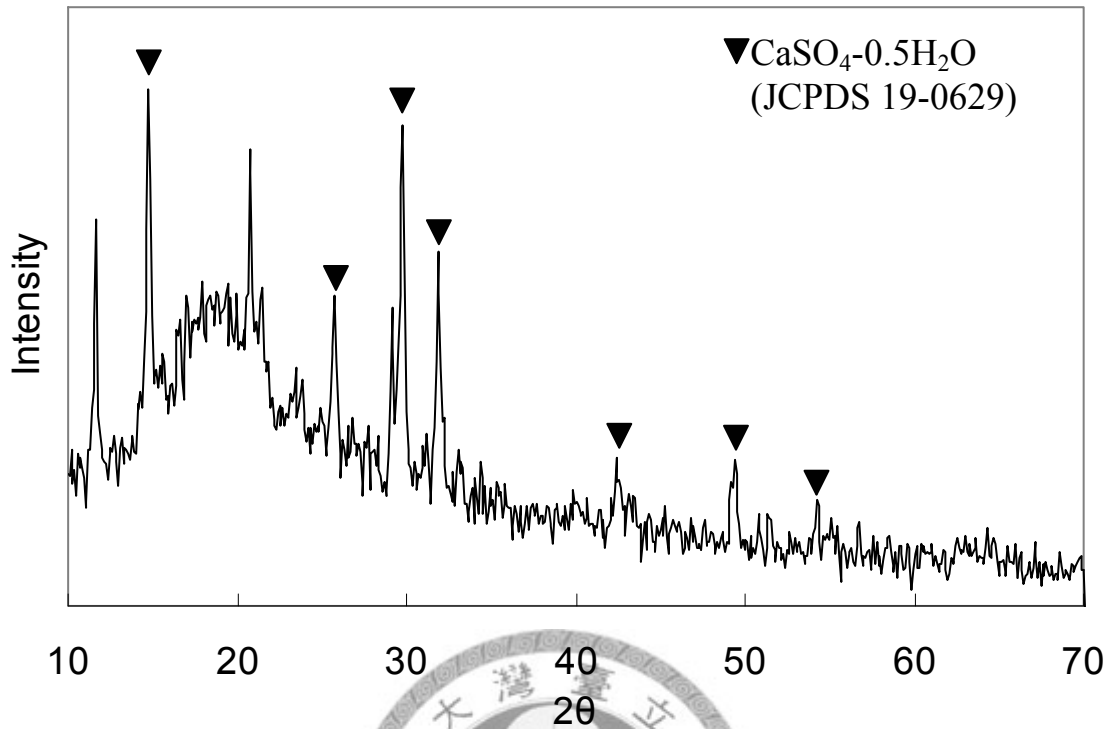


圖 4.13 合成污泥 SO1C 經直接微波安定技術後之 XRD 結果  
(微波功率：600 W，反應時間：12min)

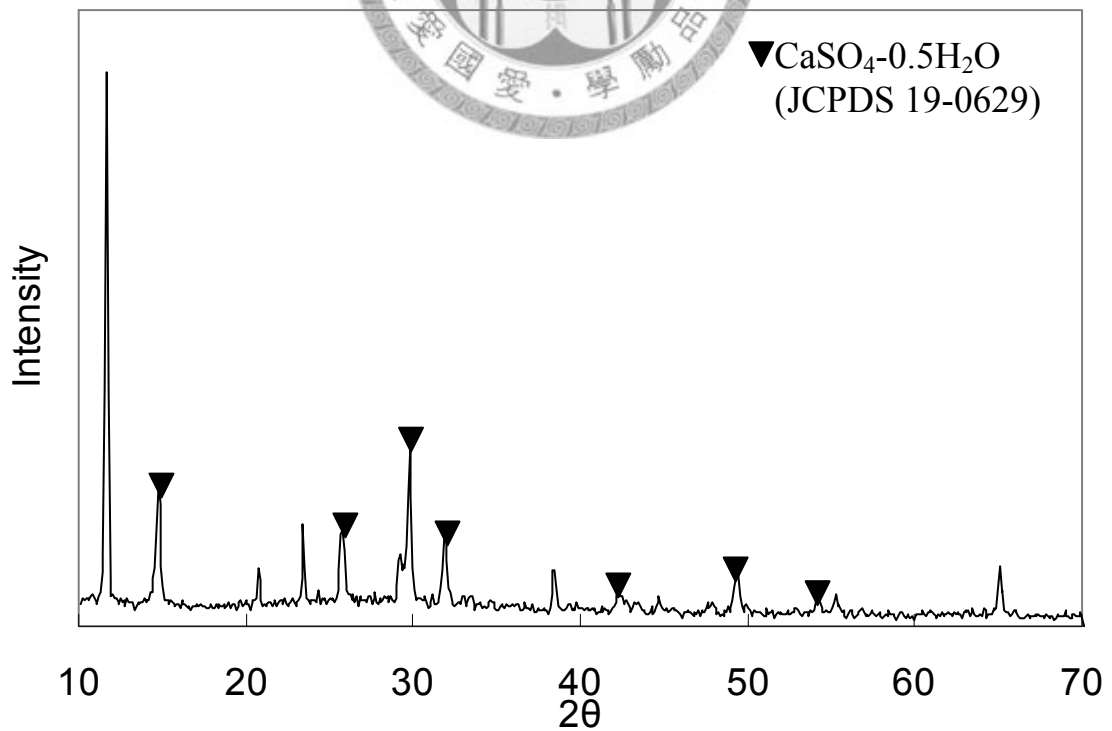
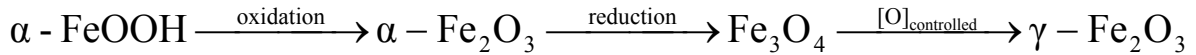


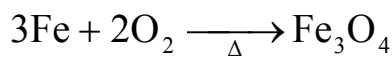
圖 4.14 合成污泥 SO1C 經鐵粉之微波安定技術後之 XRD 結果  
(微波功率：600 W，反應時間：12min)

微波程序之後半水石膏的尖峰強度開始減弱，但並不像污泥 A01 於微波程序之後轉為無水石膏。可能的原因為污泥 A01 所含的有機物比較多，當經過反應時間為 12 分鐘之微波程序後，部分有機物因受熱而轉變成焦炭，因而增強了污泥吸收微波之能力，因此污泥溫度較高，而使得半水石膏轉換成無水石膏。而污泥 S01C 經鐵粉之微波安定技術後的 XRD 分析結果顯示，除了有半水石膏之外，並無所預期的含銅鐵氧磁體存在於其中，因此無法直接證實含銅鐵氧磁體之生成為鐵粉之微波安定技術之安定機制。

由於合成污泥 S01C 的 XRD 分析結果皆無法提供有力之證據來說明經過鐵粉之微波安定技術後污泥會安定之原因，而合成污泥 S01C 之組成是已知的，因此由污泥 S01C 來推測經過鐵粉之微波安定技術之可能機制。在經過鐵粉之微波安定技術處理後，合成污泥 S01C 中會產生具有磁性之物質，再考慮鐵粉之微波安定技術進行時微波爐內的環境，因此可能的物質有：1. 含銅鐵氧磁體。由於鐵粉於微波場下所發生之微弧程序能使得鐵粉吸收微波能並轉化成熱能，而這熱能可使得鐵粉達到其發出紅光之高溫，因此鐵粉周遭區域之污泥中之氧化鐵與氧化銅應能生成具有短暫磁性之含銅鐵氧磁體；2. 水合氧化鐵( $\text{FeOOH}$ )與  $\gamma$  態氧化鐵( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )。考慮實場污泥與合成污泥的形成過程，推測污泥中的含鐵化合物除了氫氧化鐵之外，可能尚有水合氧化鐵的存在，其中又以  $\alpha$  態水合氧化鐵( $\alpha\text{-FeOOH}$ )與  $\gamma$  態水合氧化鐵( $\gamma\text{-FeOOH}$ )形式存在的可能性較高，而這兩者皆為弱磁性之物質。而當污泥溫度升高時， $\gamma$  態水合氧化鐵即可能轉變為具磁性之  $\gamma$  態氧化鐵(王，2000；Tianshu 等人，1996)。而  $\alpha$  態水合氧化鐵亦可經由一多階段程序而轉換成  $\gamma$  態氧化鐵(Rane 等人，1999)，此多階段程序為



；3.四氧化三鐵(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)。γ 態水合氧化鐵受熱除了形成 γ 態氧化鐵外，亦有可能形成具強磁性之四氧化三鐵。α 態水合氧化於多階段程序的途中亦有四氧化三鐵的生成。此外，鐵粉於高溫環境下亦能直接形成四氧化三鐵，其反應式如下



。這些鐵磁性物質中除了含銅鐵氧磁體是直接將銅離子鍵結於其結構中之外，其餘如水合氧化鐵、γ 態氧化鐵與四氧化三鐵等則於污泥在進行毒性特性溶出程序的過程中將銅離子吸附於其上。雖然這些鐵磁性物質的等電位點都在 pH 值 7 以上，而合成污泥 S01C 經毒性特性溶出程序後之萃取溶液之 pH 約為 5.0，理論上此時鐵磁性物質的表面應是帶正電荷，故這些物質應不會吸附相同電性之銅離子。不過 Mckenzie (1980)、Katsumata 等人(2003)與 Hu 等人(2006)的研究皆顯示這些鐵磁性物質於 pH 值約為 5.0 之溶液中仍能吸附相當程度的銅離子。因此，鐵粉之微波安定技術的可能安定機制為污泥經鐵粉之微波安定技術處理後，污泥中會有鐵磁性物質產生，而這些鐵磁性物質會將銅離子鍵結於其中或吸附於其表面上，因而使得污泥的銅溶出量減少。

由於合成污泥 S01C 之 XRD 分析結果僅有半水石膏的晶相存在，推測是因為目標物質的含量不足所致，因此於合成污泥 S01C 中添加適量之硫酸銅與鐵粉，並加水充分攪拌後，置入 800°C 的高溫爐中加熱 4 小時，處理後的樣品之 XRD 分析結果如圖 4.15。結果顯示，合成污泥 S01C 於添加適量之硫酸銅與鐵粉並經高溫處理之後，XRD 分析結果中即有含銅鐵氧磁體的晶相存在，這說明了前述的實場污泥與合成污泥

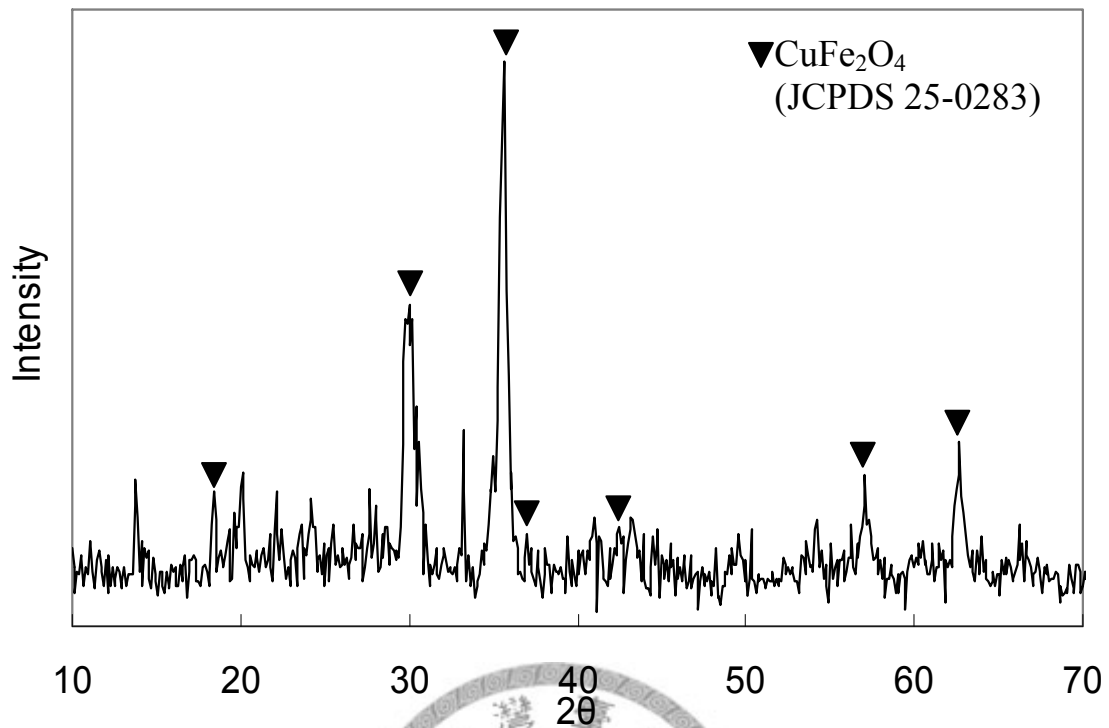


圖 4.15 合成污泥 S01C 添加適量硫酸銅與鐵粉後於 800°C 下反應 4 小時後之 XRD 結果

之 XRD 分析結果皆無含銅化合物之晶相存在的可能原因之一為污泥中形成之含銅化合物的含量過少，以致於這些物質的晶相無法顯示於 XRD 分析結果中。此外，由於這添加適量之硫酸銅與鐵粉之合成污泥 S01C 之準備方式與原來實驗之樣品相同，僅加熱方式由微波程序改為傳統加熱法，因此推測污泥經鐵粉之微波安定技術處理後，其中應該亦有含銅鐵氧磁體之生成。

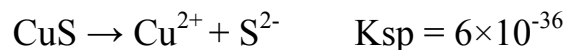
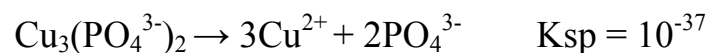
小結：鐵粉之微波安定技術確實能有效地安定酸萃取後含銅污泥，而可能之機制為 1. 含銅鐵氧磁體的生成並將銅離子鍵結於其中；2. 鐵磁性物質如水合氧化鐵、 $\gamma$  態氧化鐵與四氧化三鐵之生成並將銅離子吸附於其上。

#### 4-4 安定劑之微波安定技術

在水泥固化法中，常會添加安定劑使其中之重金屬離子先形成安定物質以確保重金屬離子不易自固化體中溶出。因此本研究亦進行安定劑之微波安定技術的相關研究，希望亦能成為一項可行的含銅污泥處理技術。為了瞭解微波安定技術搭配安定劑的效果，因此除了進行微波實驗之外，也進行了常溫下的添加劑量、反應時間與配合高溫爐等相關之對照實驗。

#### 4-4-1 酸萃取後含銅污泥添加安定劑之研究

Lin 等人(1995)、Derie (1996)、Katsuura 等人(1996)、Eighmy 等人(1998)、Nzihou 與 Sharrock(2002)以及 Bournonville 等人(2004)的研究中，硫化鈉、磷酸鹽、磷酸或硫化氫鈉等安定劑被直接用來安定廢棄物中的重金屬離子，或是於廢棄物處理過程中的一個步驟添加加入安定劑以協助安定廢棄物中的重金屬離子。故於本研究中，考慮使用磷酸鈉與硫化鈉來進行安定劑之微波安定技術之相關研究。磷酸鈉的磷酸根離子與硫化鈉的硫離子可與污泥中的銅離子形成溶解度極低的化合物，其溶解度積常數(Ksp)如下：



。若考慮磷酸根離子、硫離子僅與污泥中的銅離子形成安定化合物的狀況下，則使欲污泥 A03 之銅溶出量低於 15 mg/L 時所需的劑量為每 40 g 乾污泥 A03 需添加 2.02 g 的磷酸鈉或 1.93 g 的硫化鈉。圖 4.16 為污泥 A03 於室溫下添加不同劑量後經毒性特性溶出程序之結果。根據實際添加劑量與銅溶出量的回歸方程式來計算，則每 40 g 乾污泥 A03 需添加 17.2 g 的磷酸鈉方能通過法規標準，硫化鈉的需要量則為 2.18

g，兩者的實際添加量皆大於由化學反應式推估的劑量。其原因為污泥 A03 中的其他物質會與銅離子競爭磷酸根離子與硫離子，因而需要更多的磷酸根離子與硫離子才能與銅離子充分反應。

為了解磷酸鈉與硫化鈉是否需要經過較長的反應時間後才能充分地發揮效果，因此在污泥 A03 分別添加磷酸鈉與硫化鈉後進行長時間的靜置，並每隔一段時間後取出 5 g 之污泥進行毒性特性溶出程序。實驗的結果如圖 4.17，添加 2.74 g 磷酸鈉之污泥 A03 的銅溶出濃度始終在 90 mg/L 附近；而添加 1.73 g 硫化鈉之污泥 A03 的銅溶出濃度則在 40 mg/L 附近。結果顯示，污泥 A03 添加磷酸鈉或硫化鈉後，靜置時間從 10 分鐘至 4 天的銅溶出量皆無明顯變化，因此污泥 A03 添加磷酸鈉或硫化鈉並充分攪拌後的 10 分鐘內其反應即達平衡。在這長期靜置的實驗中，所使用的磷酸鈉劑量 2.74 g 與硫化鈉劑量 1.73 g 皆能提供 0.0072 mole 之磷酸根離子與硫離子。另外，根據化學方程式可知相同的陰離子濃度下，磷酸根離子捕捉銅離子的能力為硫離子的 1.5 倍，但實際上卻是污泥 A03 添加硫化鈉時的銅溶出濃度較低，又先前根據實際添加劑量與銅溶出量的回歸方程式來計算的磷酸根離子莫耳數約為硫離子的 5 倍，這些結果皆顯示對污泥 A03 而言，磷酸鈉之安定效果較硫化鈉的差。由 4-1 小節中各實場污泥的元素分析結果可知，實場污泥中含量最多的是鈣離子，而鈣離子亦會與磷酸根離子產生磷酸鈣沈澱，其溶解度積常數為



。雖然磷酸銅的溶解度積常數較磷酸鈣的小，但是由元素分析結果可知，污泥 A03 的鈣離子含量為銅離子的 10 倍，因此磷酸根離子與前者發生反應的機率高於與後者的。故當添加磷酸鈉污泥 A03 中時，部分

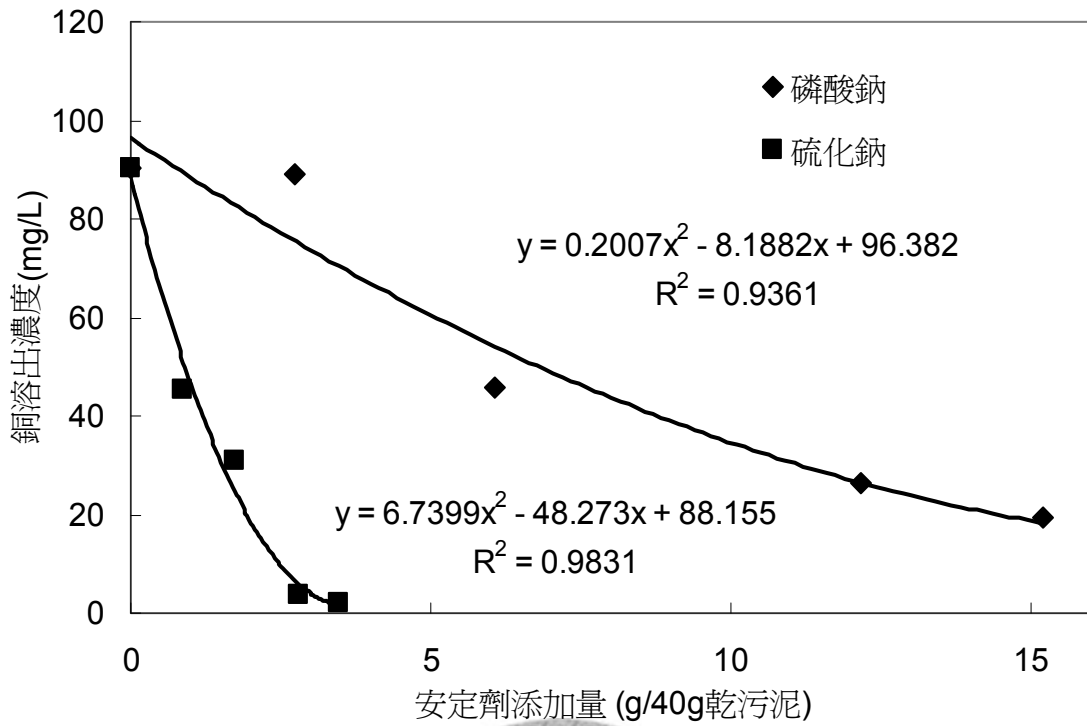


圖 4.16 室溫下安定劑添加量與污泥 A03 之銅溶出情形

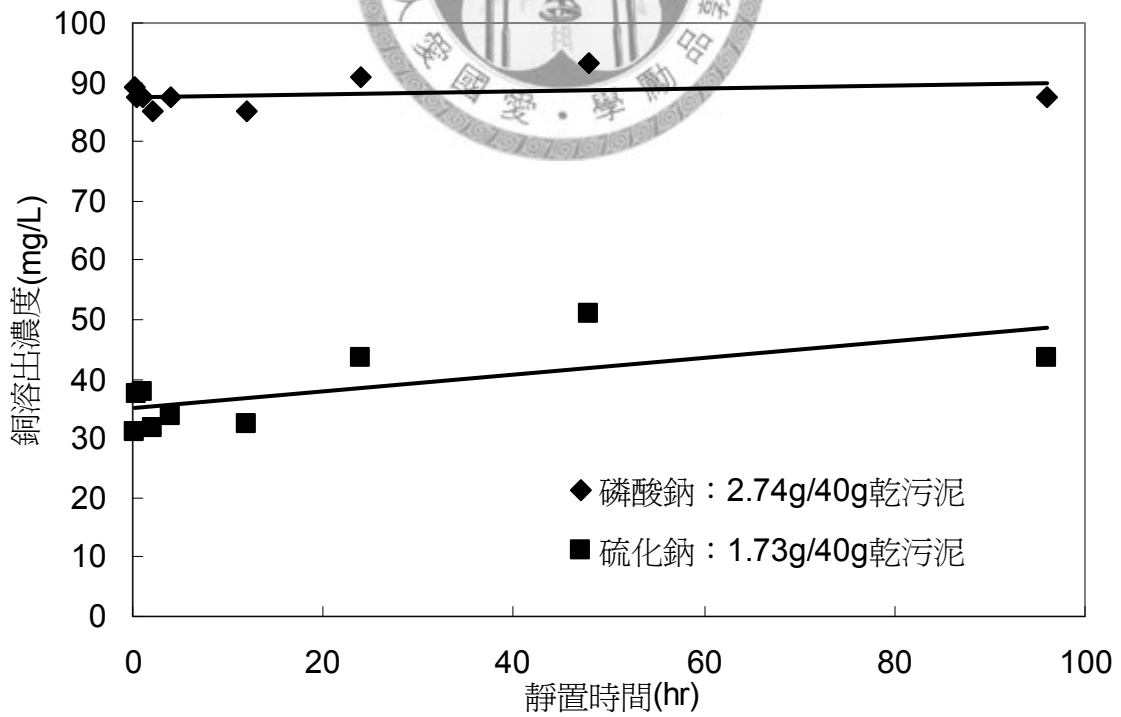


圖 4.17 室溫下靜置時間對磷酸鈉與硫化鈉之安定效果之影響

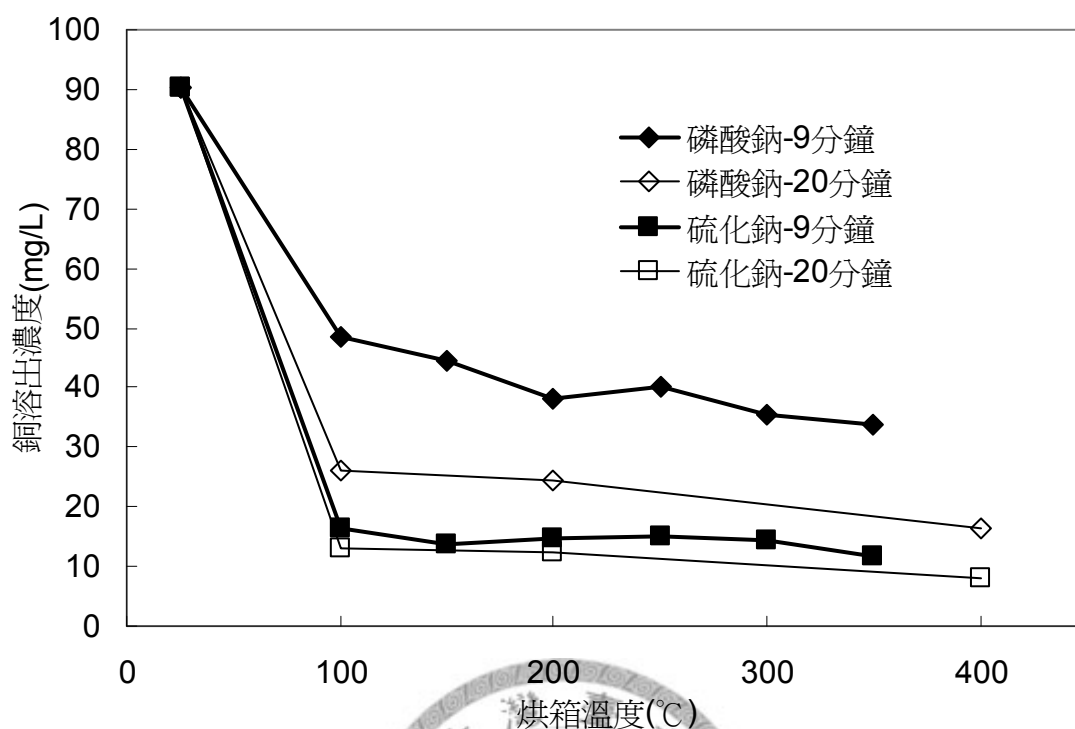


圖 4.18 溫度對安定劑安定效果之影響  
(磷酸鈉：2.74 g；硫化鈉：1.73 g；乾污泥：40 g)

之磷酸根離子被鈣離子所消耗掉，也因此當添加相同陰離子莫耳濃度的磷酸鈉與硫化鈉於污泥 A03 時，硫化鈉的安定效果會比磷酸鈉的好。

由於微波程序亦為加熱方式的一種，且溫度為影響化學反應速率的重要因素之一，因此進行了不同溫度下污泥 A03 添加磷酸鈉或硫化鈉後的安定效果之研究，污泥 A03 添加磷酸鈉或硫化鈉經傳統熱處理後再經毒性特性溶出程序之結果如圖 4.18。結果顯示，當將添加安定劑的污泥 A03 置入 100°C 之高溫爐內，其銅溶出濃度即大幅度的減少。在反應時間為 9 分鐘的條件下，污泥 A03 添加 2.74 g 磷酸鈉的銅溶出濃度可由室溫下的 90 mg/L 附近減少至 48.6 mg/L；添加 1.73 g 硫化鈉的銅溶出濃度可由室溫下的 90 mg/L 附近減少至 16.4 mg/L。不過當溫度從 100°C 升高至 350°C，這兩種安定劑安定污泥之效果的增加幅度不大。添加 2.74 g 磷酸鈉之污泥 A03 的銅溶出量由在 100°C 的 48.6 mg/L

減少至 33.9 mg/L；添加 1.73 g 硫化鈉之污泥 A03 的銅溶出濃度則由 16.4 mg/L 附近減少至 11.6 mg/L。當反應時間由 9 分鐘延長為 20 分鐘時，污泥 A03 添加磷酸鈉之銅溶出量則再一次大幅度地減少，在 100°C 的條件下銅溶出量由 9 分鐘的 48.6 mg/L 減少至 20 分鐘的 26.0 mg/L。在溫度為 400°C 時，反應時間為 20 分鐘時則由 33.9 mg/L 減少至 16.3 mg/L，已十分接近法規標準的 15 mg/L。反應時間的延長對添加硫化鈉的污泥 A03 影響較小，不過反應時間為 20 分鐘時的銅溶出濃度皆低於法規標準，反應時間為 9 分鐘時則有超出 15 mg/L 的可能。

由不同溫度對污泥添加磷酸鈉的研究可發現，磷酸銅的形成受溫度的影響似乎較磷酸鈣來的大。推測其原因為當污泥溫度增加時，銅離子與磷酸根離子形成磷酸銅的反應速率會高於鈣離子與磷酸根離子形成磷酸鈣的，因此污泥溫度增加時有利於磷酸銅的生成，故污泥之銅溶出量明顯減少。

小結：直接使用磷酸鈉或硫化鈉安定酸萃取後含銅污泥時所需之反應時間即短。污泥中的鈣離子會與銅離子競爭磷酸根離子，因此用以安定酸萃取後含銅污泥時，磷酸鈉的所需劑量遠大於硫化鈉的。熱處理能提升磷酸鈉或硫化鈉的安定效果，使得所需劑量減少，其中以使用磷酸鈉時的情形更為明顯。

#### 4-4-2 安定劑之微波安定技術

污泥 A03 進行磷酸鈉或硫化鈉之微波安定技術之結果如圖 4.19 與 4.20。結果顯示，在反應時間為 9 分鐘以前，隨著安定劑添加劑量或反應時間的增加，污泥 A03 之銅溶出量皆有減少的趨勢。當反應時間為 9 分鐘時，污泥 A03 於添加劑量 2.74 g 磷酸鈉(0.0072 mole 磷酸根離子)/40 g 乾污泥時之銅溶出濃度為 12.0 mg/L，而於添加 1.73 g 硫化鈉

(0.0072 mole 硫離子)/40 g 乾污泥時之銅溶出濃度為 4.35 mg/L，皆已通過法規標準。此時安定劑的使用量與 4-4-1 小節中提及的污泥 A03 於常溫下僅添加安定劑時所需的劑量(每 40 g 乾污泥 A01 需添加 17.2 g 的磷酸鈉；硫化鈉的需要量則為 2.18 g)相比較則有大幅度的減少。當使用磷酸鈉時，劑量減少了 84%。使用硫化鈉則減少了 21%。

比較添加安定劑之微波安定技術(以污泥 A03 添加硫化鈉為例，微波功率 600 W、反應時間為 9 分鐘時之銅溶出量為 4.35 mg/L)與 4-4-1 小節中添加安定劑並配合溫度改變的實驗(高溫爐溫度 400°C、反應時間為 20 分鐘時銅溶出量為 8.09 mg/L)的結果，可以發現前者的效果較後者的好，且前者所需的反應時間較後者的短。微波安定技術能有較好的結果可能有以下三個原因：1.微波程序的加熱效率較高。於反應時間 9 分鐘時污泥的溫度已高於 400°C；2.微波程序之熱傳效率較好。由於微波加熱是微波能量直接由污泥吸收後再轉換成熱能，因此幾乎無熱傳問題，但以高溫爐加熱時則需透過輻射、對流與傳導等熱傳機制後才能使污泥的全體溫度皆達目標溫度，而置於高溫爐中 20 分鐘可能仍不足以全面提升污泥溫度至 400°C。3.微波會使具有偶極距分子轉動與正負離子移動，增加分子與離子間的碰撞頻率。微波加熱的機制就是因為目標物中的分子與離子於微波場中會有前述的現象發生，而這些分子與離子間的摩擦碰撞即會產生熱量。因此以微波程序來處理添加磷酸鈉或硫化鈉的污泥時，在污泥溫度快速上升的同時，污泥中的銅離子與磷酸根離子或硫離子的碰撞頻率也增加了，因而增加污泥中磷酸銅、硫化銅的形成機會。由於微波程序比傳統加熱法多了這三項優勢，因此能提升安定劑的安定效果與縮短所需的反應時間，減少安定劑的使用量。

此外，不論是以高溫爐加熱處理(以反應時間為 20 分鐘的處理為

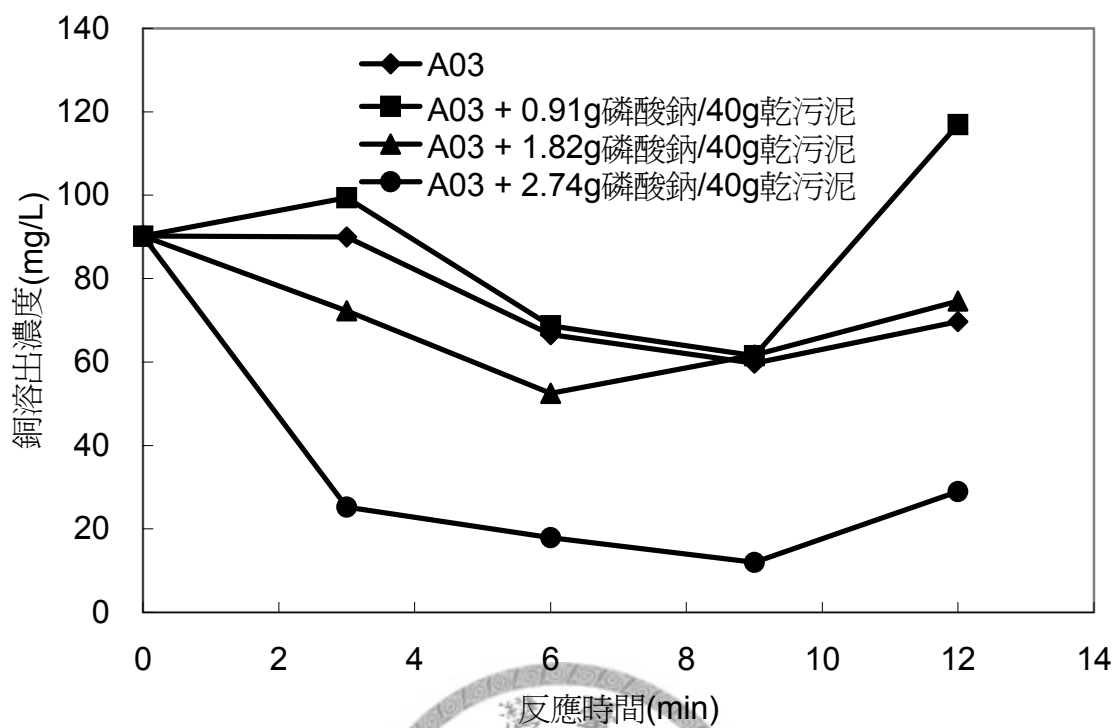


圖 4.19 污泥 A03 經磷酸鈉之微波安定技術後的銅溶出情形 (微波功率：600 W)

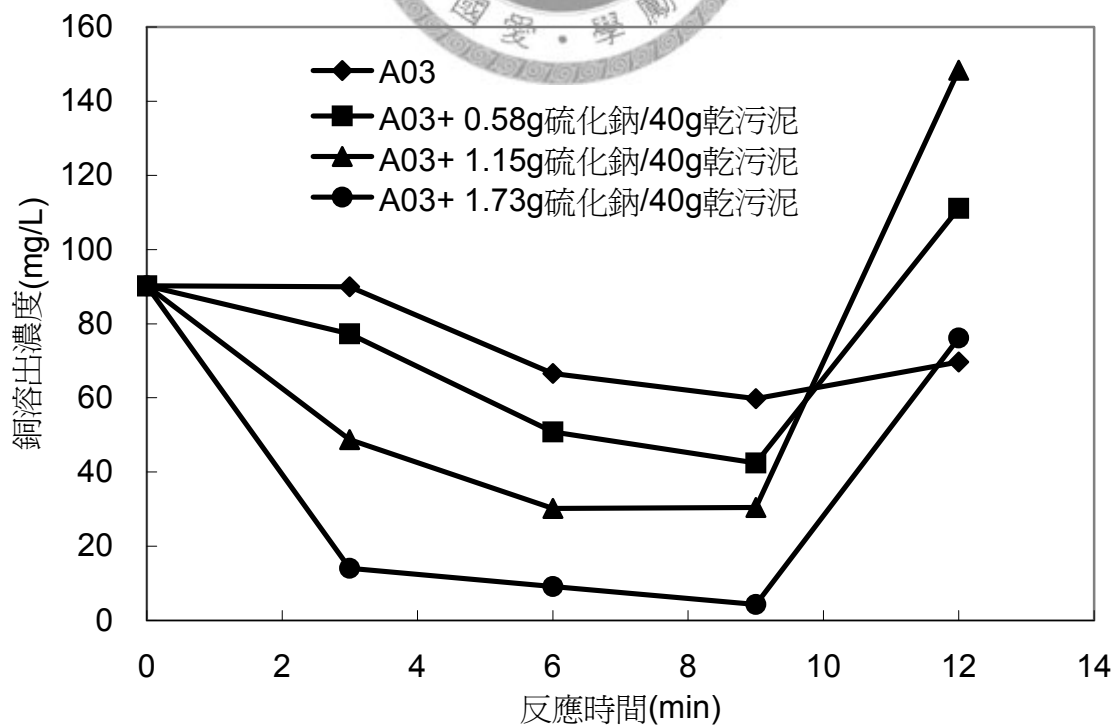


圖 4.20 污泥 A03 經硫化鈉之微波安定技術後的銅溶出情形 (微波功率：600 W)

主)或是以微波程序處理添加 1.73 g 之硫化鈉的污泥 A03 時，其銅溶出量皆能低於法規標準，而依照化學式所求得的最少理論劑量則為 1.93 g。可能的原因是污泥 A03 經熱處理後有部分之銅離子即被安定，而這原因亦可由污泥 A03 僅經微波程序之後銅溶出量有些微減少來證實。

然而當反應時間增加至 12 分鐘時，不論是添加磷酸鈉或硫化鈉，污泥經毒性特性溶出程序後之銅溶出量都有劇增的情形產生。由於微波具有快速且均勻加熱的特性，且於本研究中並無使用溫度回饋與控制系統來控制污泥之溫度，因此當反應時間達 12 分鐘以上時，污泥 A03 的各處溫度幾乎都在 500°C 以上。以添加硫化鈉的污泥為例，當溫度過高時，安定的硫化銅會開始變質。Dunn 與 Muzenda (2001) 的研究指出，當溫度高於 422°C 時，硫化亞銅(Cu<sub>2</sub>S)、氧化亞銅(Cu<sub>2</sub>O)與硫酸銅(CuSO<sub>4</sub>)等溶解度較高的銅化合物會逐漸取代原來的硫化銅。因此在進行毒性特性溶出程序時，這些化合物被溶解，同時使得銅離子被釋放出來，因而使得銅溶出量大增。而添加磷酸鈉在反應時間為 12 分鐘時也有相似的情形發生，其原因應該與添加硫化鈉時相同，高溫下安定的磷酸銅會變質成其他不安定的銅化合物。

小結：處理酸萃取後含銅污泥時，磷酸鈉或硫化鈉之微波安定技術的安定效果較磷酸鈉或硫化鈉搭配傳統加熱法的好，然而當微波程序無配合溫度回饋與控制系統時，在較長之反應時間下會使得污泥之溫度過高，因而導致安定之磷酸銅或硫化銅轉變為易溶出之含銅化合物。

#### 4-4-3 微波混成技術

由 4-4-2 小節可知，當反應時間過長時會導致污泥的溫度過高，使得安定的硫化銅與磷酸銅因熱而轉換為其他較不安定的化合物。為了

克服這個問題，因而嘗試在微波程序進行的期間，於微波爐內通入惰性氣體如氮氣或二氧化碳以改變其中的反應氣氛。選用氮氣或二氧化碳而不使用空氣的原因是空氣中的氧氣會使得污泥中的有機物完全燃燒，除了會提高污泥之溫度，更會促使磷酸銅與硫化銅氧化成氧化銅，導致污泥之銅溶出量增加。污泥 A03 進行氮氣或二氧化碳之微波混成技術的結果如圖 4.21、4.22、4.23 與 4.24。結果顯示，污泥 A03 添加 1.82g 或 2.74g 的磷酸鈉在有惰性氣體通入的情形下進行微波程序後，銅溶出量亦是隨著反應時間的增加而減少。在反應時間為 12 分鐘時大部分的銅溶出量雖仍高於法規標準，但是於安定劑之微波安定技術中發生的再溶出情形已經被消除了。另外，於反應時間 9 分鐘以內、磷酸鈉添加劑量為 1.82 g 與 2.74 g 的條件下，污泥 A03 進行磷酸鈉-惰性氣體之微波混成技術後之銅溶出量幾乎都介於污泥 A03 進行磷酸鈉之微波安定技術後的銅溶出量之間。由 4-4-1 小節的結果中可知，磷酸銅的形成受到溫度的影響甚大，而微波混成技術中的惰性氣體會抑制污泥之溫度。由這結果來看，對於污泥 A03 而言這兩種技術造成之溫度差異的影響大於本研究中添加劑量之差異的影響。

污泥 A03 進行硫化鈉之微波混成技術的結果與進行磷酸鈉之微波混成技術時的相似，不過污泥 A03 添加 1.15 g 之硫化鈉於反應時間 12 分鐘時的銅溶出量低於法規標準的 15 mg/L，而添加劑量為 1.73 g 時於反應時間為 6 分鐘以上時即可通過法規標準。於 4-4-2 小節中提及，污泥 A03 添加硫化鈉進行微波安定技術時硫化鈉的使用量比污泥 A03 僅添加硫化鈉時的劑量少了 21%；而當污泥 A03 進行硫化鈉之微波混成技術時，硫化鈉的使用量則是減少了 47%。

由於以磷酸鈉來進行酸萃取後含銅污泥之安定時，皆會面臨污泥中的鈣離子與銅離子競爭磷酸根離子的問題。因此以 A05 進行微波混

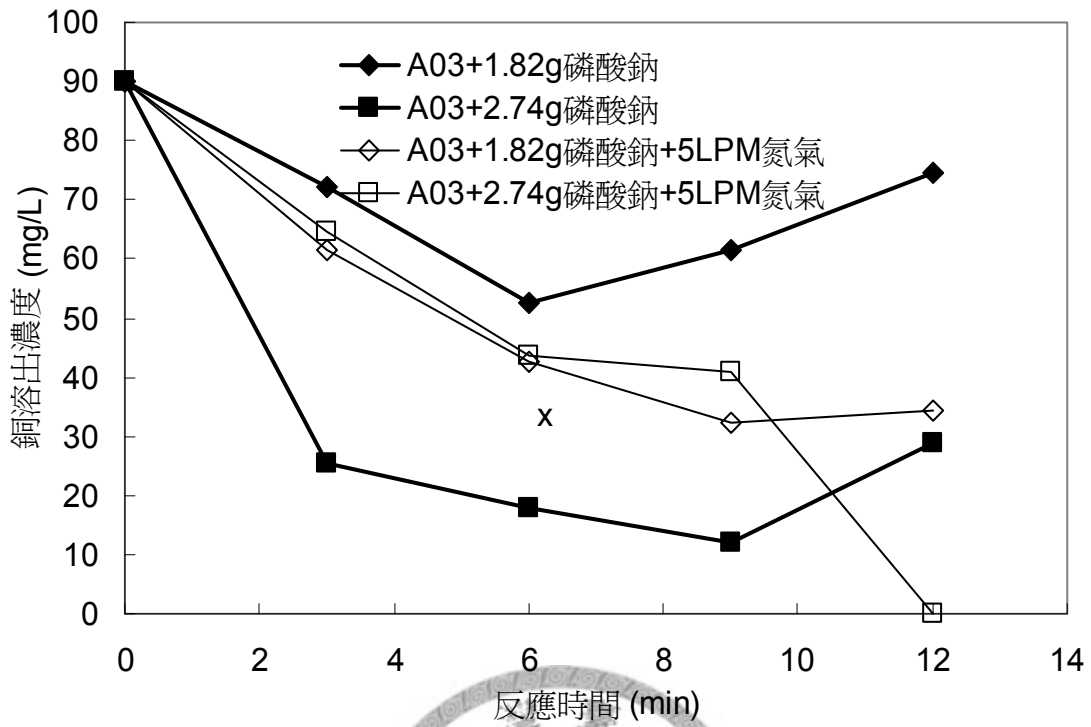


圖 4.21 污泥 A03 進行磷酸鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形 (微波功率：600 W，A03 量：40 g)

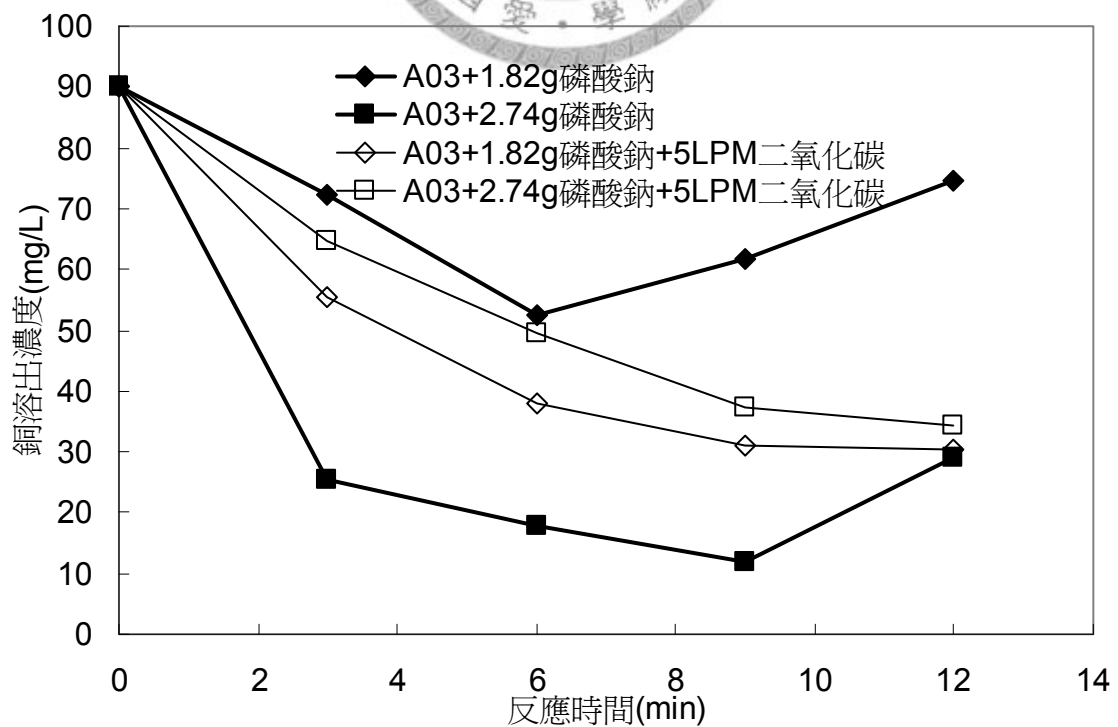


圖 4.22 污泥 A03 進行磷酸鈉-二氧化碳之微波混成技術後之銅溶出情形 (微波功率：600 W，A03 量：40 g)

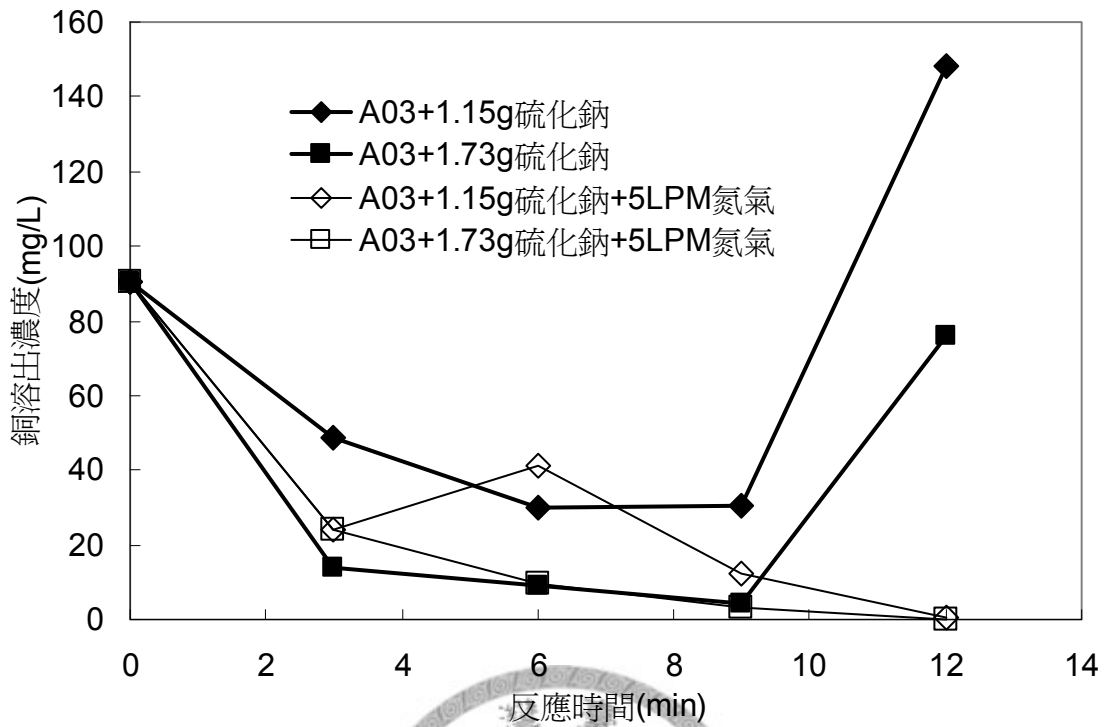


圖 4.23 污泥 A03 進行硫化鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形 (微波功率：600 W，A03 量：40 g)

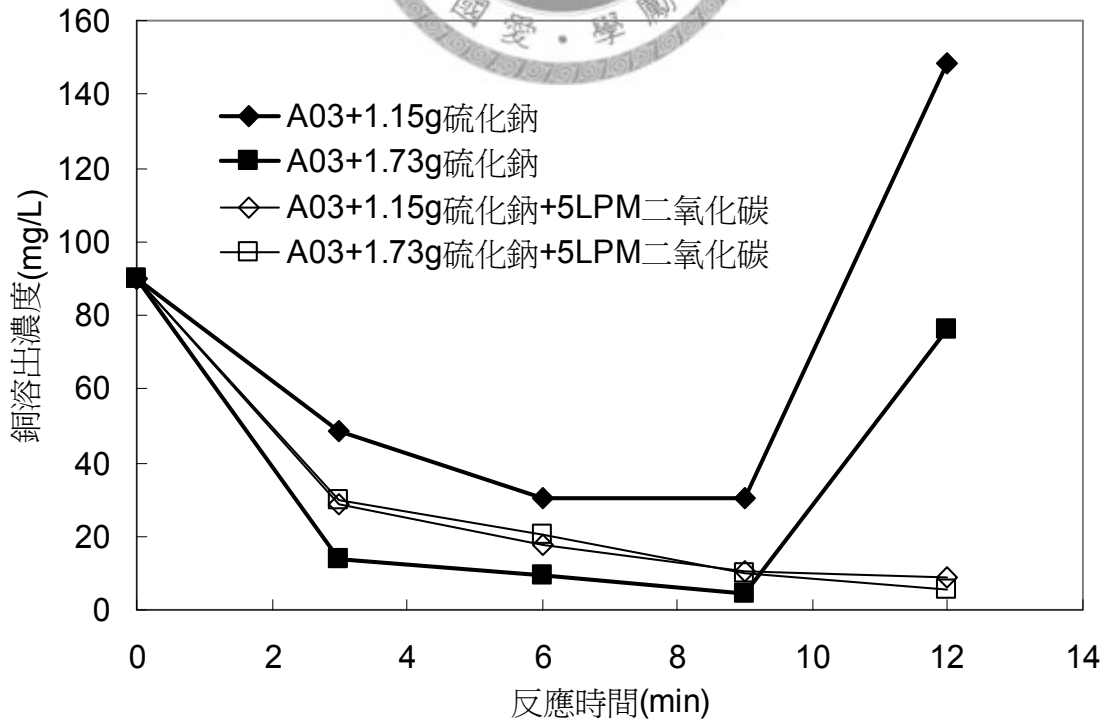


圖 4.24 污泥 A03 進行硫化鈉-二氧化碳之微波混成技術後之銅溶出情形 (微波功率：600 W，A03 量：40 g)

成技術的再次驗證時，磷酸鈉即不納入考慮。圖 4.25 為 A05 進行硫化鈉之微波安定技術與硫化鈉-氮氣之微波混成技術之結果。由結果可之，以硫化鈉之微波安定技術來處理污泥 A05 時，反應時間為 9 分鐘時即發生再溶出的現象。當改以硫化鈉-氮氣之微波混成技術來處理且硫化鈉的添加量為 1.15 g 時，於反應時間 6 分鐘以上時即可通過法規標準。同時實驗結果顯示，硫化鈉應該有提升污泥吸收微波能力的傾向，故再溶出的發生時間較早於污泥 A05 僅經微波程序時溶出量劇增發生的時間。另外，再溶出時的濃度應該是與污泥性質有關，因此污泥 A05 經硫化鈉之微波安定技術之銅溶出量未高於污泥 A05 僅經微波程序的，而污泥 A03 的情形則是經反應時間為 12 分鐘的硫化鈉之微波安定技術後的銅再溶出量高於經微波程序的。

由實驗結果來看，微波混成技術確實能有效地安定含銅污泥。而微波混成技術中惰性氣體的效果除了抑制污泥溫度過高之外，同時似乎有增加污泥安定之能力。為了瞭解惰性氣體在微波混成技術中扮演的角色，因此單獨使用氮氣配合微波程序進行污泥 A05 之安定實驗。圖 4.26 為污泥 A05 進行氮氣之微波安定技術之結果。值得注意的是，經過放置一段時間的污泥 A05(稱之為 A05+)的溶出情形與剛採集回來時的有明顯差異，不論是未經處理或是僅經微波程序污泥之 A05+的銅溶出量皆較新鮮狀態時之污泥 A05 低。此外，即使反應時間長達 18 分鐘，污泥 A05+之銅溶出量仍未及污泥 A05 於反應時間 12 分鐘時的一半，因此推測污泥 A05+吸收微波之能力亦較污泥 A05 的差。當以氮氣之微波安定技術處理污泥 A05+時，於反應時間 15、18、21 與 24 分鐘時的銅溶出量皆與未處理時的相近，由此可知氮氣確實具有抑制污泥溫度與銅溶出量增加之能力。另外，為了增加污泥 A05+吸收微波之能力，故於 40.0 g 污泥 A05+中添加 1.0 g 之粉狀活性炭做為微波吸收質。

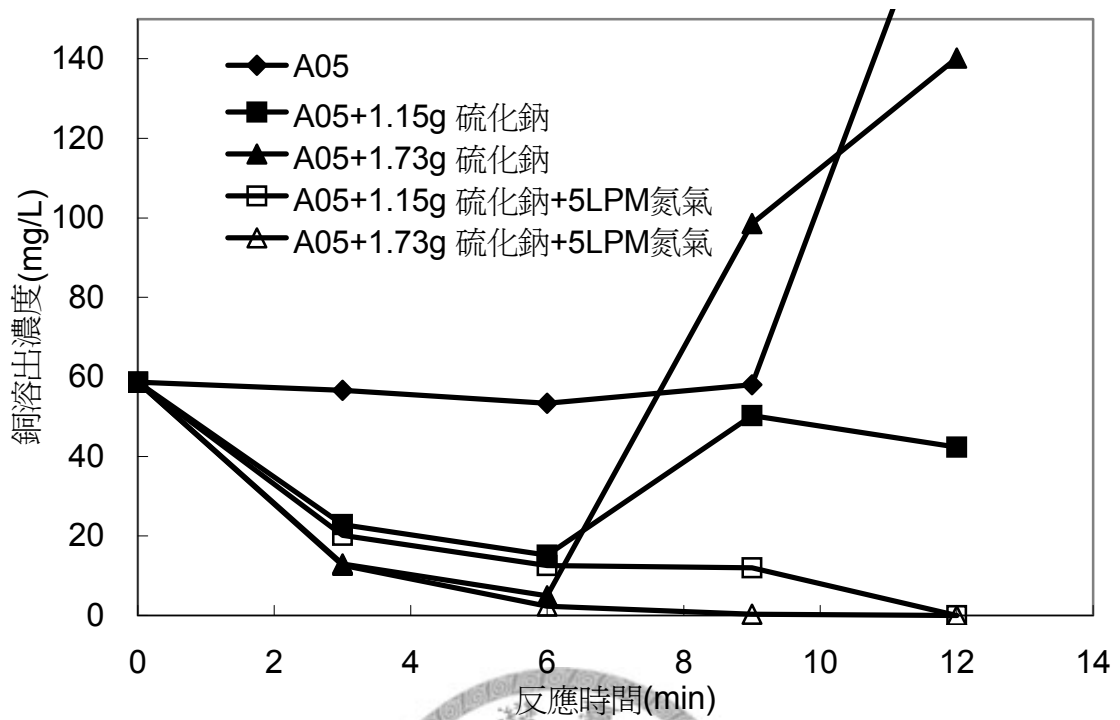


圖 4.25 污泥 A05 進行硫化鈉之微波安定技術與硫化鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形(微波功率：600 W，A05 量：40 g)

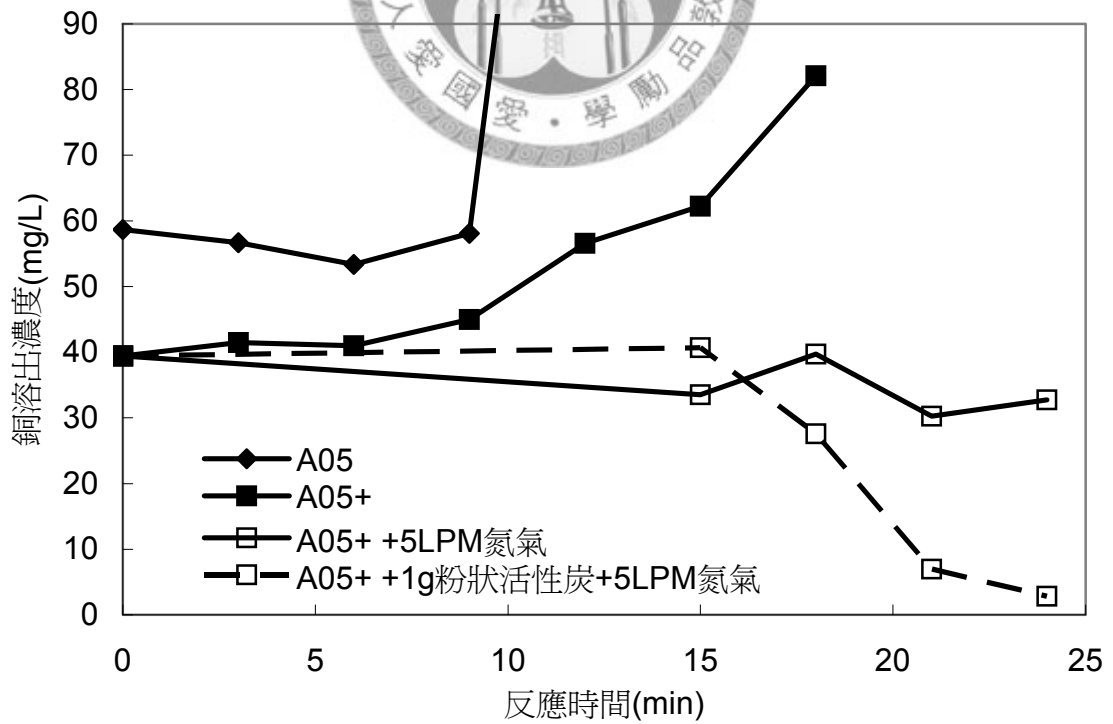


圖 4.26 污泥 A05+進行氮氣之微波安定技術之結果(微波功率：600 W，A05, A05+量：40 g)

添加粉狀活性炭之污泥 A05+進行氮氣之微波安定技術時，於反應時間 18 分鐘以上時銅溶出量開始有減少之趨勢。當反應時間 21 分鐘以上時，添加粉狀活性炭之污泥 A05+之銅溶出量皆通過法規標準。這樣的結果顯示，粉狀活性炭對於惰性氣體之微波安定技術處理污泥 A05+是有實質效益的。綜觀安定劑-惰性氣體之微波混成技術與氮氣之微波安定技術之結果來看，惰性氣體是否兼具抑制污泥溫度與協助污泥安定的主要原因為污泥本身之性質。當水分由污泥中去除之後，優先吸收微波能量之物質為污泥中的有機物，而氮氣之微波安定技術顯示污泥添加粉狀活性炭有助於污泥之安定，因此推測污泥中的有機物含量與種類會影響惰性氣體於微波混成技術中的效果。

小結：安定劑-惰性氣體之微波混成技術能有效地解決安定劑之微波安定技術中發生的再溶出現象。而惰性氣體於微波混成技術中，除了能抑制污泥之溫度外，有時尚能增加污泥安定之效果。

#### 4-5 微波燒結技術

##### 4-5-1 微波燒結技術

由 4-3 至 4-4 節的研究結果可知，經微波安定技術處理後之酸萃取後含銅污泥，其銅溶出量已大幅度地減少並且能通過法規標準。且於 Hsieh 等人(2006)的研究結果顯示，經過微波安定技術後之安定污泥具有吸附含銅廢液中銅離子的能力，而這些吸附銅離子的安定污泥則可以再進行酸萃取技術以回收銅。不過由於安定後之污泥仍是粉末狀，於再利用與運輸時極為不便，因此如何增加微波安定技術產物的再利用是一大課題。通常粉末廢棄物於再利用時，是以固化、燒結或熔融等方式使其集結成塊狀之資材，故本研究中則選擇以微波程序進行含銅污泥之燒結，如此可以同時避免固化後的體積增加(即表示同單位塊

狀成品中，實質處理的污泥較少)與熔融技術的高耗能。

由於實場污泥與對應其濃度的合成污泥 S01C 的 XRD 分析結果皆只能判斷出含量最大的鈣離子化合物，為了瞭解污泥經微波燒結後燒結體中銅離子相關的化合物組成，因此配製銅離子含量較高的合成污泥 S02。但由於合成污泥 S02 中幾乎無有機物，因此常溫下吸收微波之能力極差，故進行微波燒結必須先提高污泥之溫度，使其達到可以吸收微波能量的狀態，而相同之情形亦發生於以微波燒結法進行材料合成時。早期的材料合成之微波燒結研究是將原料先以高溫爐加熱至一定溫度以上後，再移至微波爐內進行微波燒結。近年來的研究大多於反應設備內或於樣品外圍填充或包圍微波吸收質如碳化矽等以先提高燒結原料的溫度(Ra 等人, 1999; Timms 等人, 2001; Minay 等人, 2005)。由於使用高溫爐預熱污泥後再移至微波爐內進行微波燒結，操作較繁瑣且所消耗之能量較高，因此進行污泥燒結時，考慮以微波吸收質轉化微波能為熱能來提高污泥溫度。而進行污泥微波燒結時，污泥所需的溫度相當高，因此維持污泥的溫度極為重要，然而微波能量是直接對污泥進行加熱，污泥周遭之微波爐空間並未因微波能而提高其溫度，因此污泥獲得之熱能會經由輻射與對流的方式而被消耗，導致污泥燒結延後發生，甚至無法燒結。因此使用之器皿由微波安定技術中使用之寬口平底蒸發皿改為窄口之陶瓷坩堝，且於微波程序進行時，坩堝開口上方約 0.5 公分處會設置一塊石棉厚片，以減少污泥因熱傳機制而消耗之熱量。此外，於微波燒結的過程中，污泥有與緊鄰之微波吸收材質因高溫而燒結的可能，因此以碳化矽做為預熱裝置可能不符經濟效益，故以活性炭來替代。如此即便污泥與其燒結時，亦不會造成嚴重的損失。

於 4-4-3 小節中的氮氣之微波安定技術曾添加活性炭於污泥中以

增加污泥吸收微波之能力，於此不考慮使用這方式的原因為在高溫的環境下，活性炭有可能形成極具還原能力的一氧化碳，且就近將污泥中的銅離子還原成元素銅，故直接添加活性炭於污泥中反而會阻礙銅離子形成安定之化合物如含銅鐵氧磁體。另外，不論活性炭是被氧化而成為一氧化碳或是直接被燃燒掉，皆會導致污泥中有空隙產生，因而提高污泥燒結的難度。因此以微波燒結技術來處理污泥時，則是將活性炭做為坩堝內襯，由於坩堝內空間有限，故活性炭內襯仍能發揮預熱材質之功效，提高污泥之溫度，同時這層內襯能保護坩堝，避免污泥與將坩堝燒結在一起。

在進行燒結之前，通常樣品會進行壓錠。由於考慮實場污泥含有水分，因此實驗時採用乾污泥添加水分後充分攪拌，接著揉成丸狀的方式來替代。進行微波燒結之研究時，將氧化鐵亦列入添加劑的行列的原因是以高溫燒結含銅鐵氧磁體  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  時，常以氧化銅與氧化鐵做為原料。於微波程序方面，微波燒結技術的操作參數與用於微波安定技術的不同，改成先以微波功率 200 W 進行污泥的乾燥。待污泥乾燥之後，再將功率提升至 800 W 進行微波燒結。高微波功率的乾燥效率雖然較快，但是由於過於快速的加熱會導致污泥間隙較大，有時後甚至會因局部能量過高導致污泥噴濺的情形發生，因而增加污泥燒結的難度，因此於污泥乾燥的過程選擇以低微波功率來完成。

當功率調整為 800 W 開始進行微波燒結後約 5 分鐘時，由微波爐門上的觀察窗口可見到坩堝因高溫而發出的紅光，故可推測此時坩堝已達一定的高溫。觀察反應結束後之結果，反應時間為 5 分鐘時污泥部分燒結；當反應時間為 15 分鐘以上時，所有樣品皆完全燒結，圖 4.27 為反應 30 分鐘時的燒結體情形。

粉碎燒結體的過程中，發現無論是僅使用合成污泥 S02 或是合成



圖 4.27 經微波燒結技術後之污泥燒結情形(以 800W-30min 為例)  
左上：SC；右上：SC+氧化鐵；中下：SC+鐵粉



圖 4.28 添加鐵粉之合成污泥 S02 經 30 分鐘燒結後之燒結體的斷面圖

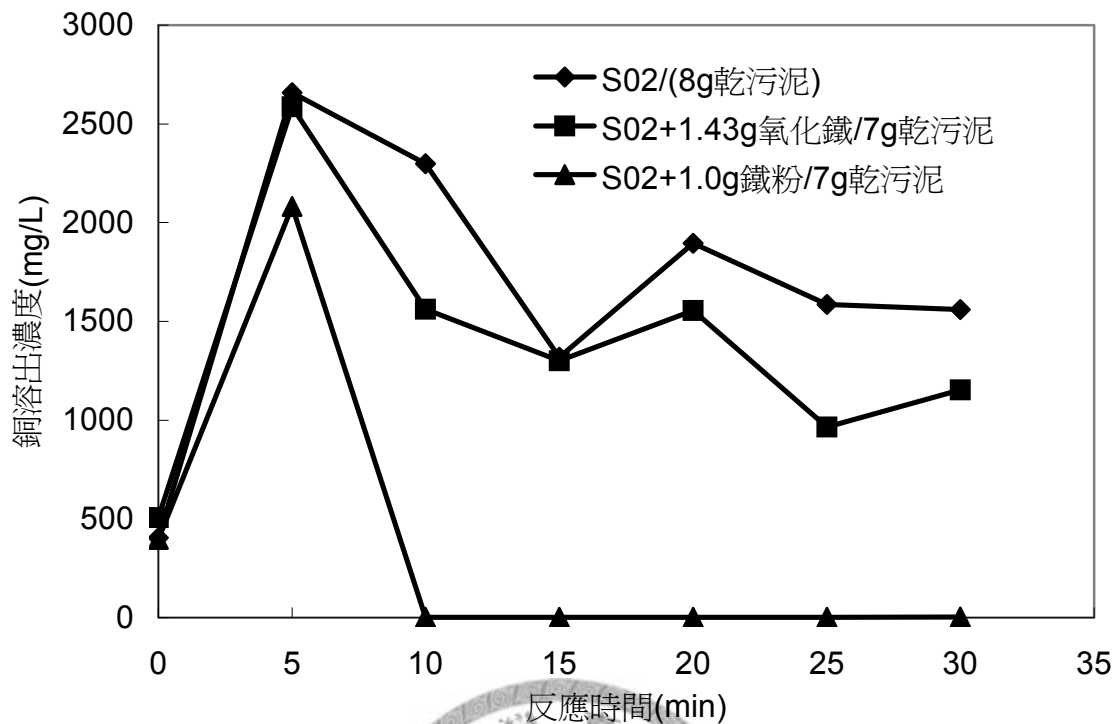


圖 4.29 合成污泥 S02 與其添加氧化鐵或鐵粉經微波燒結技術後過篩部分之燒結體的銅溶出情形(燒結之微波功率：800W)

污泥添加氧化鐵或添加鐵粉所形成之燒結體中，皆有銅離子被還原的情形發生。導致這現象發生之可能原因有 1.內襯中的活性炭被氧化成一氧化碳，又因為樣品是以污泥和水後揉團而成的，故水分去除之後樣品內部充滿孔隙，因此一氧化碳能深入樣品之中並將部分銅離子還原成元素銅；2.當部分污泥已經進燒結的狀態時，坩堝底部的石墨片與燒結中的樣品接觸並藉由電子傳遞將電子由石墨片傳至燒結中的污泥，進而還原其中的銅離子；3.添加鐵粉之合成污泥 S02 的樣品進入燒結狀態後，鐵粉直接置換銅離子使其還原成元素銅。而當這些元素銅於燒結體中形成之後即成為微波反射物質，因此就不再吸收微波能量。且元素銅的熔點極高，微波燒結之溫度並無法將其融化，因此元素銅會散佈於燒結體中並形成金屬支架，導致燒結體內有孔隙產生(圖 4.28)。當將粉碎之燒結體以瑪瑙研鉢研磨時，這些元素銅僅會被研輓

成銅箔而不會被研磨成粉體，因此過篩時被留於篩網上。故進行毒性特性溶出程序的燒結體試料中，僅含有部分之銅離子。

圖 4.29 為合成污泥 S02 與其添加氧化鐵或鐵粉經微波燒結技術後過篩部分之燒結體的銅溶出情形。結果顯示合成污泥 S02 進行微波燒結技術後之銅溶出量於反應時間為 5 分鐘時由原來的 405 mg/L 增加至 2658 mg/L，之後隨著反應時間增加而減少，反應時間為 30 分鐘時之銅溶出量為 1560 mg/L；合成污泥 S02 添加氧化鐵進行微波燒結技術後之銅溶出量與未添加時的有相同的趨勢，整體銅溶出量略低於未添加時的。反應時間為 5 分鐘時之銅溶出量為 2587 mg/L，反應時間為 30 分鐘時的則為 1153 mg/L，；以 S02 與鐵粉進行燒結之銅溶出濃度於反應 5 分鐘時劇增至 2082 mg/L 後，但反應時間十分鐘以上的結果則減至 15 mg/L 以下。

合成污泥 S02 燒結前後與其添加氧化鐵或鐵粉並經微波燒結之 XRD 結果分別如圖 4.30、4.31、4.32 與 4.33。乾燥後之合成污泥 S02 的 XRD 結果顯示其中有氯化鈉與銅、氯離子以及氫氧根離子共同形成之  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。氯化鈉的來源應是由於配製合成污泥 S02 時使用氯鹽當原料，同時使用水玻璃  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  來提供合成污泥 S02 中的矽，而在調整污泥混合液之 pH 時，水玻璃中的鈉離子即被釋放出來。又因為有添加聚合物協助沈降，因此即使合成污泥 S02 經過水洗之後，仍留有大量的鈉離子與氯離子於其中，故合成污泥 S02 乾燥後即以氯化鈉的形式存在於其中。合成污泥 S02 之元素分析如表 4.2，與實場污泥相比較時，每克合成污泥 S02 中之銅含量為前者的 3 倍以上，這樣的濃度差異也實質反映於 XRD 結果上。

合成污泥 S02 經微波燒結技術之 XRD 結果顯示，燒結體中有氧化亞銅、 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 、元素銅與水合氯化銅( $\text{CuCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ )。水合氯化銅中之

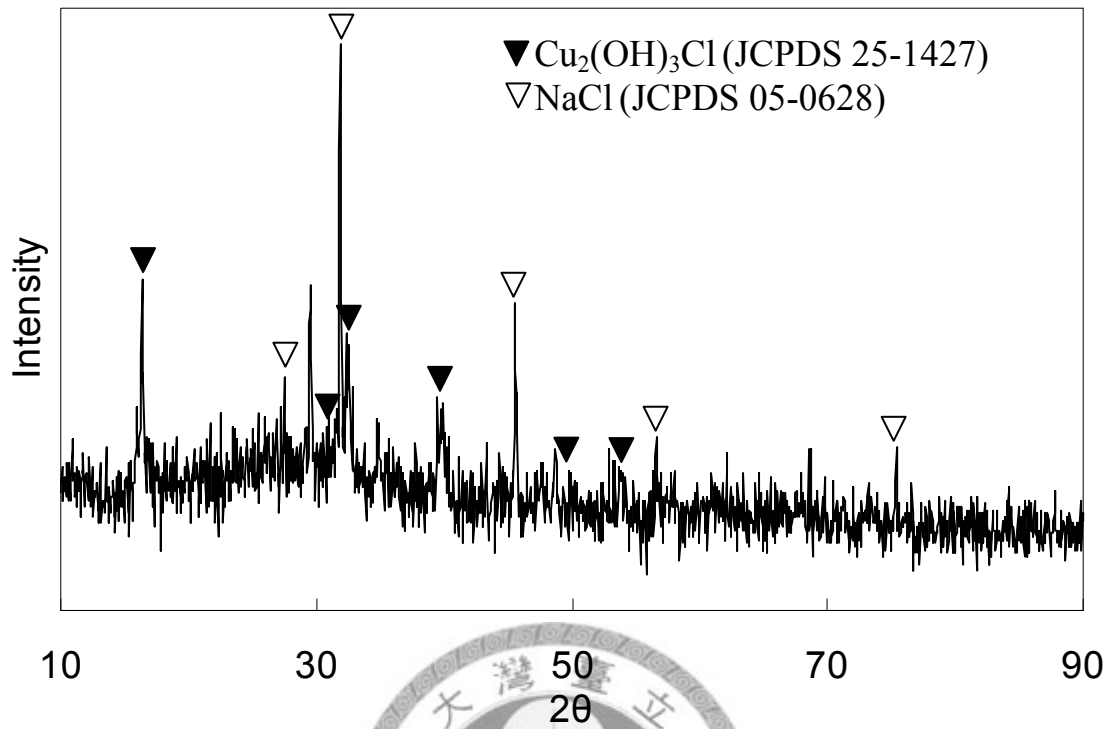


圖 4.30 合成污泥 S02 之 XRD 結果

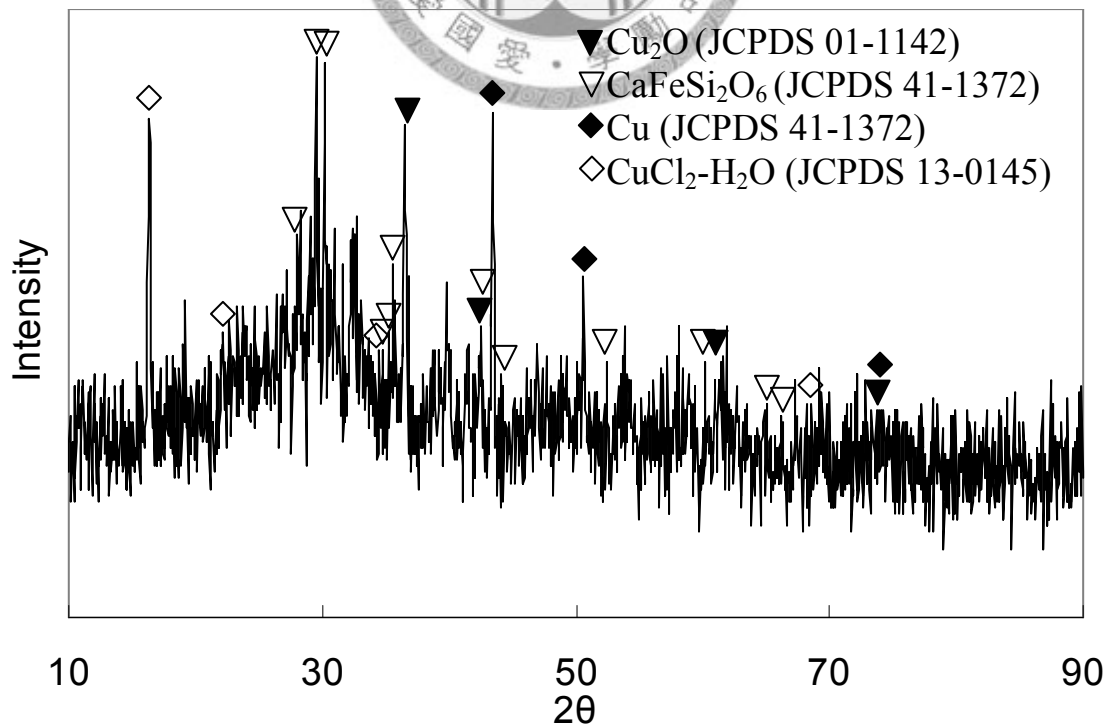


圖 4.31 合成污泥 S02 經微波燒結技術後之 XRD 結果  
 (微波功率：800 W，反應時間：30min)

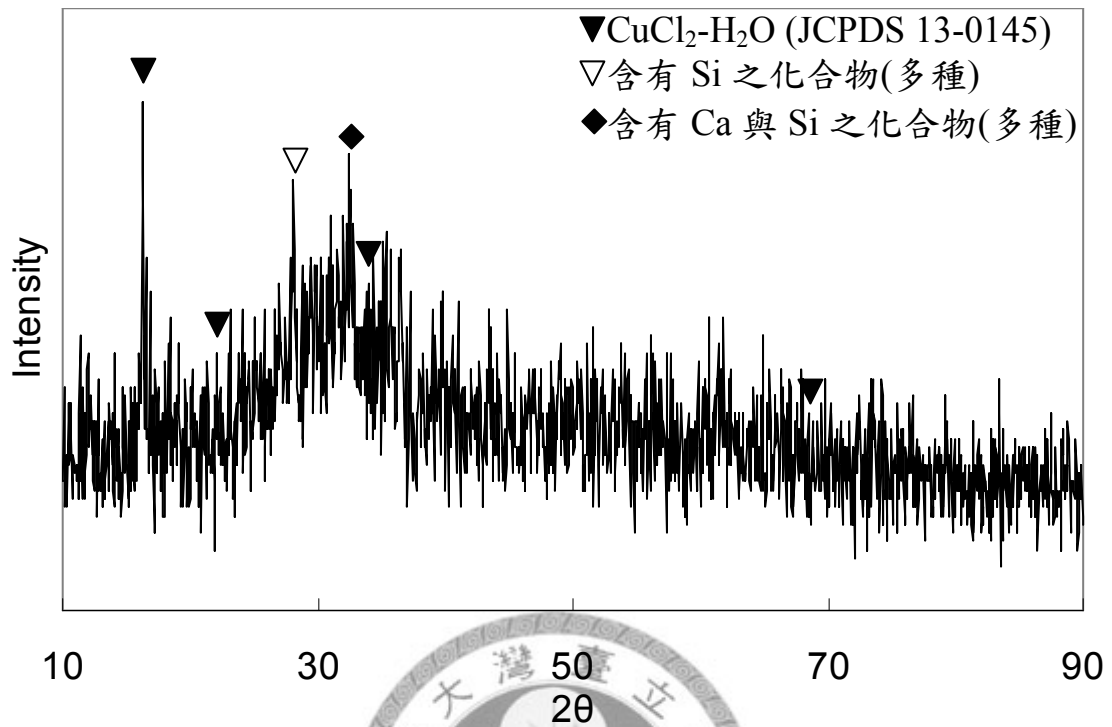


圖 4.32 添加氧化鐵之合成污泥 S02 經微波燒結技術後之 XRD 結果  
(微波功率：800 W，反應時間：30min)

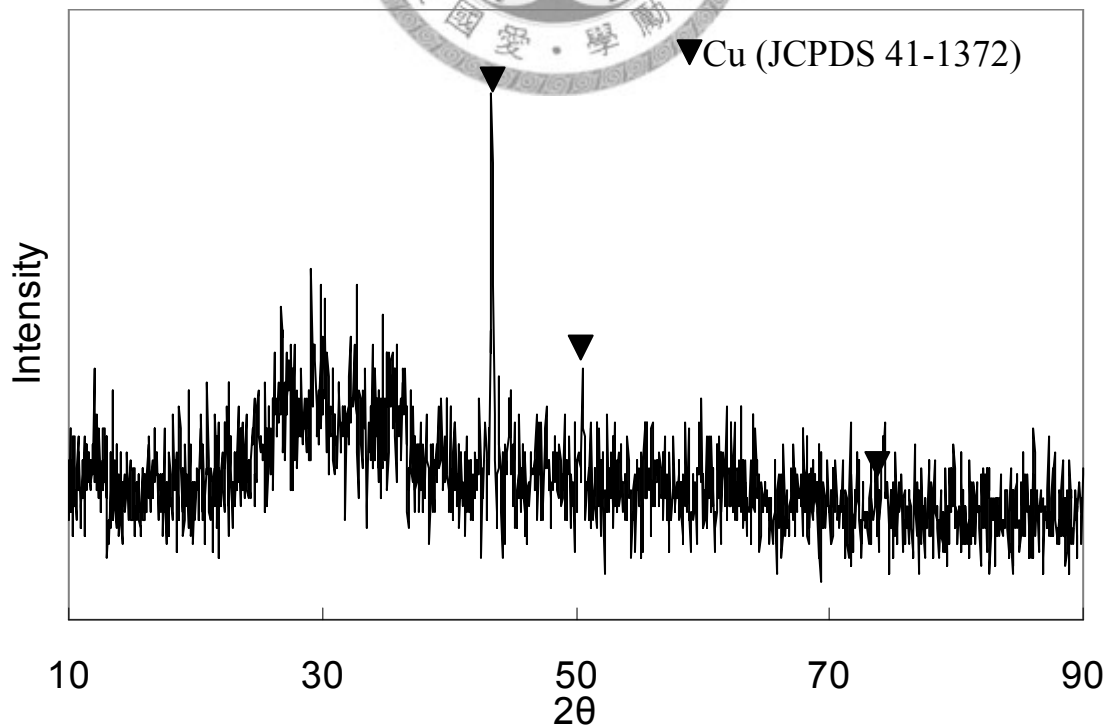


圖 4.33 添加鐵粉之合成污泥 S02 經微波燒結技術後之 XRD 結果  
(微波功率：800 W，反應時間：30min)

表 4.2 合成污泥 S02 之元素分析

污泥中之含量	元素				
	Al	Ca	Cu	Fe	Si
單位： mg/g	27.0	62.3	73.4	64.7	未分析
單位： mmol/g	1.002	1.555	1.155	1.158	未分析

結晶水應是燒結體研磨成粉狀後從空氣中吸收水分而得到的。元素銅與氧化亞銅的存在則再一次證實燒結用的坩堝會提供一個還原之環境，因此會將污泥中的銅離子還原成元素銅與氧化亞銅。添加氧化鐵之合成污泥 S02 燒結體之 XRD 結果中，明顯能判斷出來之物種只有水合氯化銅，另外兩個較明顯的尖峰分別為含有矽之物種與同時含有鈣、矽之物種所擁有，由於無其他明顯之尖峰可供比對，因此無法更進一步地瞭解是哪些物種。而添加鐵粉之合成污泥 S02 燒結體之 XRD 結果亦不易判斷出除了元素銅之外還有哪些物種於其中。另外，由於元素銅的相對尖峰強度特別高，於另外三個燒結體中的結果則無此現象，因此可推測添加鐵粉之合成污泥 S02 進行微波燒結技術時，除了來自於器皿造成的還原環境外，添加的鐵粉亦會還原銅離子，因此元素銅還原的比例較高。

由 XRD 的結果可發現不論是未處理前之合成污泥 S02 或是經各種條件後之合成污泥 S02 燒結體皆有於酸性環境下被萃取出銅離子的銅化合物如氧化亞銅、水合氯化銅與元素銅等，因此若這些銅離子全部被萃取出到醋酸溶液時，則銅溶出量不會隨著反應時間增加而減少。又進行 XRD 分析時樣品必須通過 mesh No. 200 之篩網(孔徑為 0.074 mm)，遠比毒性特性溶出程序時用的 mesh No. 14 之篩網(孔徑為 1

mm)，故可推測經微波燒結後含銅物質會被侷限於燒結體的基質中。但若當燒結體崩解時，被侷限之含銅物質可能與環境接觸而使得銅離子被釋放至環境中，且當崩解後的燒結體顆粒越小時，造成環境污泥就越嚴重。因此污泥進行微波燒結時，仍必須考慮使燒結體中的銅離子形成安定物質，如此才能避免因燒結體崩解而造成的銅離子溶出。

另外，不論是否有添加氧化鐵或鐵粉，合成污泥 S02 經微波燒結後之銅溶出量於反應時間為 5 分鐘時銅溶出量皆由 500 mg/L 上下劇增至 2000 mg/L 以上。經毒性特性溶出程序之後，未處理之合成污泥 S02 之濾液 pH 值為 5.3，而經微波燒結技術處理的各樣品 pH 值皆在 4.9 以下。由於合成污泥 S02 中除了氯離子之外無其他陰離子，故考慮各測試樣品中的銅離子僅會與氫氧根離子離子形成氫氧化銅沈澱，因此以氫氧化銅之溶解度積常數與 pH 值範圍 4.6 至 5.5 為條件，得到之萃取溶液中銅離子最大理論濃度如圖 4.34。結果顯示，當 pH 值在 5.3 時，

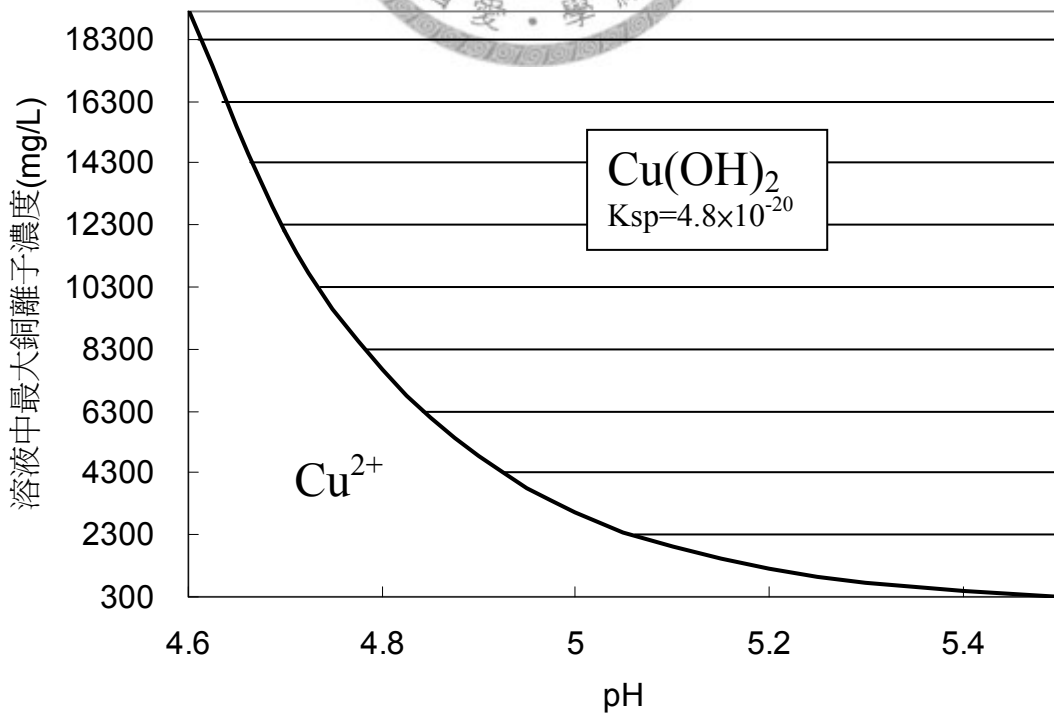


圖 4.34 pH 值範圍於 4.6 至 5.5 時之最大理論銅溶出量

溶液中銅離子能存在的最大理論濃度為 766 mg/L，當 pH 值為 4.9 時則為 4835 mg/L，故經毒性特性溶出程序得到之萃取溶液中，未處理之合成污泥 S02 的濾液所測得之銅離子濃度會遠小於萃取各燒結體樣品後之濾液的。

#### 4-5-2 改良式微波燒結技術

由於坩堝於進行微波燒結的過程中會產生還原環境，使得污泥中的銅離子還原成元素銅，除了造成燒結體經毒性特性溶出程序後有大量之銅離子溶出之外，尚會使得燒結體內產生許多孔洞，因而影響燒結體於結構上的強度。為了解決銅離子在燒結過程中被還原成元素銅之現象，因此進行坩堝與樣品之準備程序改善。於 4-5-1 小節中提及，在合成污泥 S02 未添加鐵粉的情形下，造成銅離子還原之可能原因為坩堝內襯之活性炭轉換成一氧化碳與石墨片於燒結過程中發生的電子傳遞現象。石墨片於燒結的過程中導致污泥中銅離子還原的情形可藉由於是石墨片上墊上一塊石膏座來避免，而一氧化碳進入樣品的情形則首先由樣品成形的方向改善。原來的樣品成形方式是以乾污泥添加去離子水後以手揉成丸狀，現在則改成使用一簡易之壓錠裝置：將樣品倒入裝置內後徒手進行壓錠，壓錠後可得一直徑為 1 cm、高度約 4 cm 之圓柱體。由於欲使燒結體中的銅離子轉換成含銅鐵氧磁體，所以於改良微波燒結技術的過程中，樣品皆是使用添加氧化鐵的合成污泥 S02。經過幾次的測試發現，新方式做成的樣品進行微波燒結後，銅離子還原的情形確實減輕了，但是仍然有少量之還原銅出現於燒結體中。

因為樣品成形方式的改善仍無法完全解決添加氧化鐵之合成污泥 S02 的燒結體中銅離子還原的情形，因此接著從內襯中活性炭比例的改變來著手。使用之活性炭與石膏的比例有 3/1、2.5/1、2/1、1.5/1 與 1/1(相

關資料未呈現)，結果顯示在反應時間為 15 分鐘時，活性炭與石膏的比例為 2/1 以上時添加氧化鐵之合成污泥 S02 的燒結體中仍有極少的還原銅存在於其中，但比例為 1.5/1 以下時則樣品會燒結不完全。為了確保污泥能被確實地燒結，因此內襯使用之活性炭與石膏比例決定為 2/1，同時於微波程序期間將空氣導入，促使內襯之活性炭完全燃燒成二氧化碳，以避免一氧化碳的生成。

微波燒結技術進行了一連串的改善，包含了樣品壓錠成形，坩堝底部鋪設石墨片與石膏座，坩堝壁內襯之活性炭與石膏比例為 2/1，以及於微波程序期間將空氣導入，而這改良過的程序稱之為改良式微波燒結技術，以與原先之微波燒結技術做區別。添加氧化鐵之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之如圖 4.35。結果顯示，銅溶出量於反應時間為 5 分鐘時由初始的 508 mg/L 劇增至 2253 mg/L，接著逐漸減少，於反應時間為 30 分鐘時減少至 491 mg/L。反應時間為 10 與 15 分鐘時，以改良式微波燒結技術處理之銅溶出量比以原先之微波燒結技術處理的高，但是考慮前者處理後的燒結體中無還原銅的存在而後者有的情形下，可推測不論那個反應時間下，以原先之微波燒結技術處理的燒結體之實質銅溶出量應皆高於以改良式微波燒結處理的。雖然添加氧化鐵之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術處理後之銅溶出量已大幅度地減少，但仍高出法規標準許多。

圖 4.36 為添加鐵粉之合成污泥 S02 進行改良式微波燒結技術後之結果，其銅溶出量於反應時間為 5 分鐘時由初始的 397 mg/L 增加至 2959 mg/L，接著於反應時間為 15 分鐘時減少至 329 mg/L，再於反應時間為 30 分鐘時減少至 4.21 mg/L。圖中的 y 軸誤差顯示著添加鐵粉之合成污泥 S02 於各反應時間下重複試驗的結果。結果顯示同一反應時間下，燒結體之銅溶出量的變化甚大，且部分燒結體有著極微量的

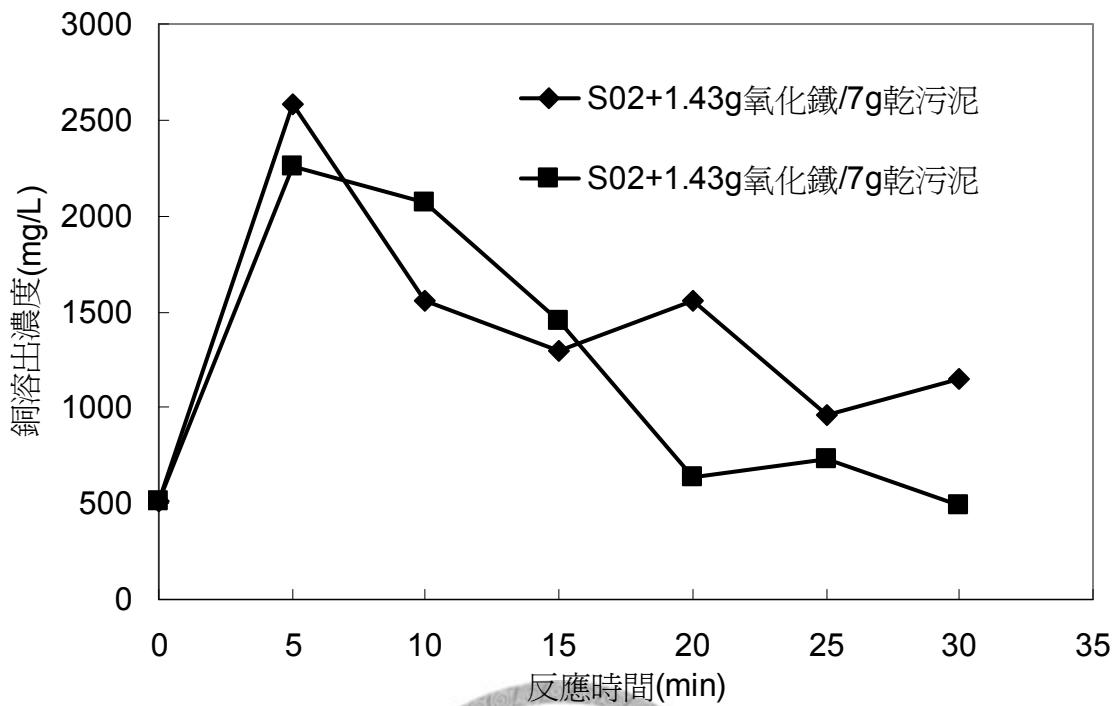


圖 4.35 添加氧化鐵之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之銅溶出情形(微波功率：800 W，◆：使用微波燒結技術處理，■：以改良式之微波燒結技術處理)

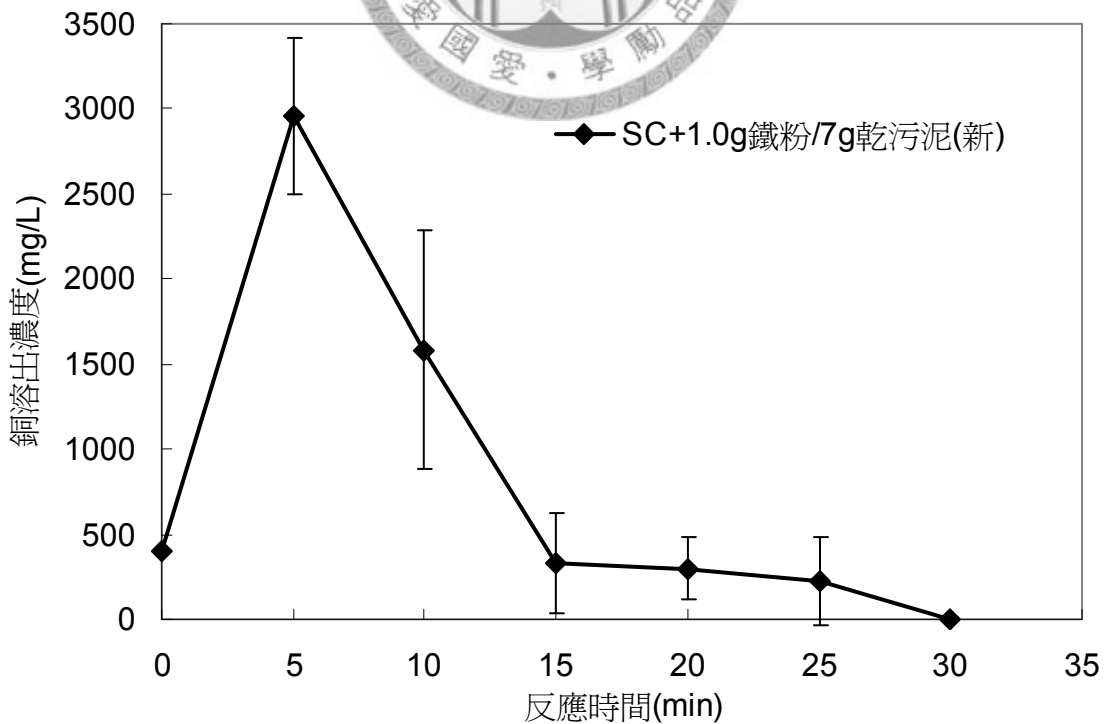


圖 4.36 添加鐵粉之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之銅溶出情形(微波功率：800 W)

銅微粒散佈於燒結體中，故推測其原因為樣品中的鐵粉分佈不夠均勻，鐵粉量稍多的區域造成銅離子還原成元素銅。又因為這些銅微粒並沒有如同舊技術產生之燒結體內的元素銅會黏結在一起，故仍可以研磨與過篩，因而毒性特性溶出程序之結果完全反映添加鐵粉之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術所產生之燒結體於崩解為粒徑小於 1 mm 之顆粒時的銅溶出情形。雖然添加鐵粉之合成污泥 S02 於實驗前會裝瓶並以旋轉萃取裝置翻轉一天以上，然而仍無法有效地使鐵粉分佈於合成污泥 S02 中。不過結果亦顯示各反應時間點的銅溶出量變化區間有隨著反應時間的增加而逐漸縮小的趨勢，且於反應時間為 30 分鐘時，除了平均濃度低於法規標準外，整個銅溶出之變化區間亦低於 15 mg/L。這樣之結果顯示，添加鐵粉合成污泥 S02 所生成之燒結體中少量銅離子被還原之情形可以藉由延長反應時間來解決。

圖 4.37 為添加鐵粉之合成污泥 S02 經 30 分鐘改良式微波燒結技術後之燒結體的斷面圖。與圖 4.28 相比較，可明顯發現經 30 分鐘改良式微波燒結技術後之燒結體已無明顯之還原銅存在，以及無諸多孔洞的產生，因此改良式微波燒結技術後確實改善了舊技術的缺失。圖 4.38 為添加鐵粉或氧化鐵之合成污泥 S02 之壓錠樣品於 800°C 下燒結 4 小時後之結果，結果顯示壓錠樣品於 800°C 燒結 4 小時後外觀並無明顯之燒結現象，而內部卻因添加劑的不同而有所差異：添加鐵粉之樣品中心部分有燒結的情形發生，而添加氧化鐵的則無此情形發生。另外，由樣品燒結之情形可得知，於相同之樣品前處理下，以改良式微波燒結技術法來進行燒結之效果優於使用高溫爐於 800°C 下的，且前者可以大幅度地減少燒結所需時間。

圖 4.39 與 4.40 分別為添加氧化鐵與鐵粉之合成污泥 S02 經 30 分鐘之改良式微波燒結技術後的 XRD 結果。結果顯示兩個燒結體中皆有



圖 4.37 為添加鐵粉之合成污泥 S02 經 30 分鐘改良式微波燒結技術後之燒結體的斷面圖

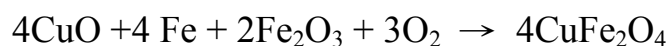


圖 4.38 合成污泥 S02 經高溫爐處理與改良式燒結技術後之燒結情形  
 (左上：S02+1.43 g 氧化鐵於 800°C 下燒結 4 小時，  
 右上：S02+1.0 g 氧化鐵於 800°C 下燒結 4 小時，  
 下：左上：S02+1.0 g 於 30 分鐘之改良式燒結技術)

含銅鐵氧磁體的存在，且由於無其他含銅物質之明顯晶相於圖譜中，因此推測大部分之銅離子形成含銅鐵氧磁體，不過由毒性特性溶出程序之結果可知添加氧化鐵之合成污泥 S02 的燒結體中仍有其他含銅物質存在。由元素分析之結果可知，合成污泥中之銅離子與鐵離子含量各 73.4 mg/g (1.155 mmol/g)與 64.7 mg/L (1.158 mmol/g)，當 7.0 g 合成污泥 S02 添加 1.43 g 氧化鐵時其中之銅離子與鐵離子之莫耳數比為 1/3.2，同時添加氧化鐵之合成污泥 S02 的燒結體的圖譜中亦有氧化鐵晶相的存在，顯示 30 分鐘之改良式微波燒結技術下所提供之溫度或時間不足以促成添加氧化鐵之合成污泥 S02 中之銅離子完全轉換成含銅鐵氧磁體。而於相同之莫耳數比下，添加鐵粉之合成污泥 S02 之銅溶出量卻是通過法規標準，其原因可能是因為鐵粉是微波吸收質，可以使微波燒結中的樣品溫度較高，因而提供了適合銅鐵氧磁體生成的環境。再者由高溫爐進行試體燒結的實驗中也顯示，合成污泥 S02 添加鐵粉時對熱燒結的反應較優於添加氧化鐵的，因此即使微波燒結中添加氧化鐵或鐵粉之合成污泥 S02 的溫度相同，後者的效果也應該會較前者的好。此外，Cross 等人(1999)的研究指出，在有添加鐵粉的情形下，會有自我增殖之高溫合成反應發生：



。由於進行改良式微波燒結技術時樣品並無添加過氯酸鈉，但於燒結過程中有持續通入空氣，因此於本研究中氧的提供應是來自於空氣中的氧氣，故本研究中有添加鐵粉的情形下的反應方程式應為



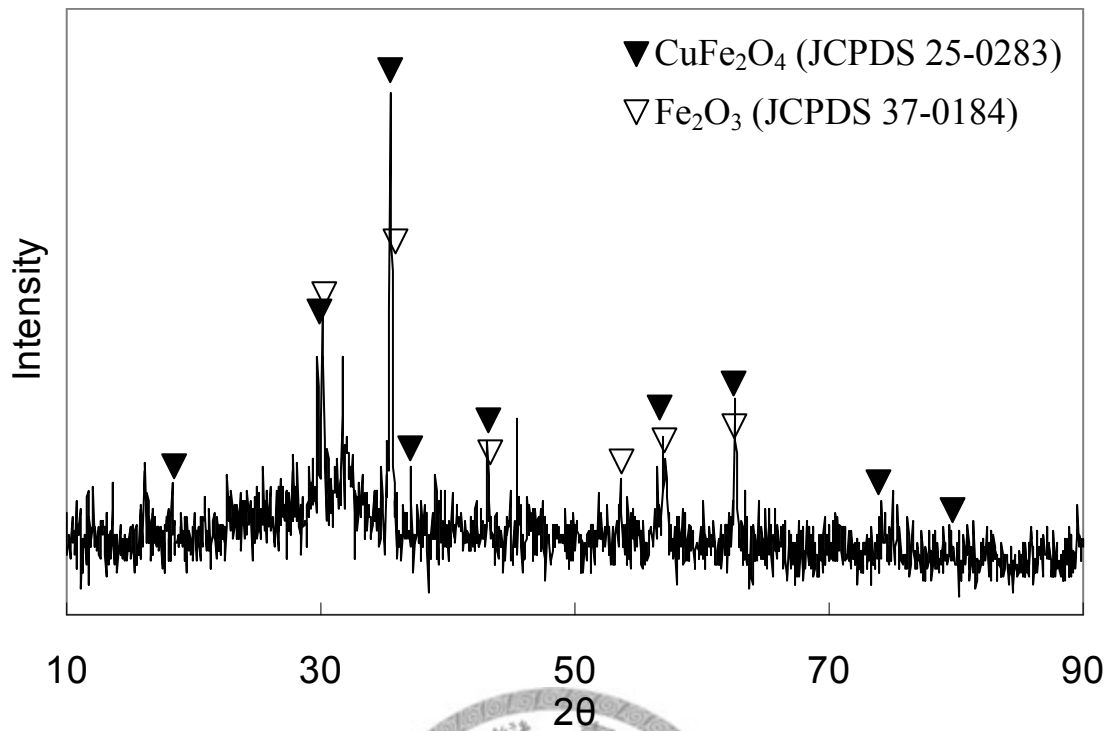


圖 4.39 添加氧化鐵之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之 XRD 結果(微波功率：800 W，反應時間：30min)

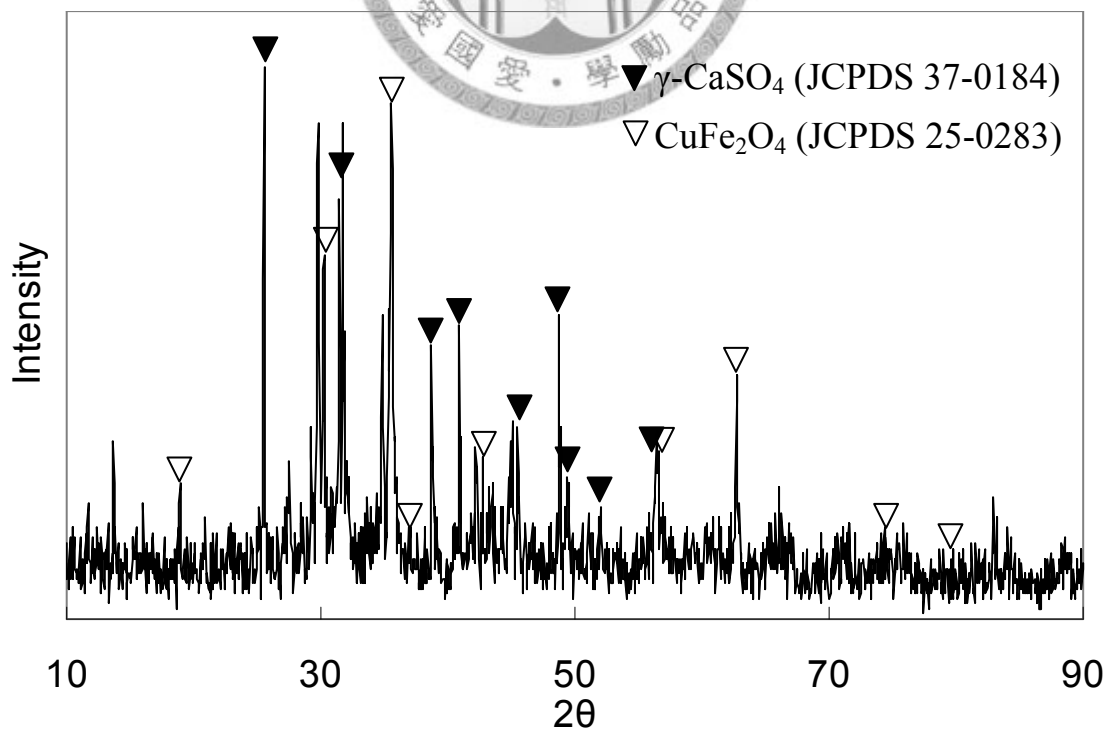


圖 4.40 添加鐵粉之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之 XRD 結果(微波功率：800 W，反應時間：30min)

，其與 4-3 小節中提及的以氧化銅與氧化鐵合成含銅鐵氧磁體的反應方程式不同，而這不同之反應途徑亦可能是促進添加鐵粉之燒結體中含銅鐵氧磁體生成的原因之一。

由目前的研究成果來看，欲使高濃度含銅污泥成為對環境無害之塊狀資材，以添加鐵粉並採用反應時間 30 分鐘以上之改良式微波燒結技術來處理應是可行的。除了使污泥成為可再利用之資材外，所需之燒結時間亦比使用傳統高溫燒結法處理時的短，因此同時也減少能量的消耗。



## 第五章 結論與建議

由第四章的各項結果可知，以微波安定技術處理含銅污泥具有快速去除污泥中的水分，同時能去除污泥中的有機物，達成污泥礦化的能力。當污泥經過的適當微波安定技術之後，銅的溶出濃度會大幅度的減低。其中較為重要之結論整理如下

1. 直接微波安定技術之安定污泥效果受到酸萃取後含銅污泥之性質的影響很大，初步推測與污泥中的銅/鐵與鋁之莫耳比以及污泥溫度有關。
2. 鐵粉之微波安定技術能有效地安定低濃度含銅污泥。可能的安定機制有 1. 將銅離子鍵結於其中的含銅鐵氧磁體生成；2. 能吸附銅離子之鐵磁性物質如水和氧化鐵、 $\gamma$  態氧化鐵與四氧化三鐵等的生成。
3. 當使用安定劑處理酸萃取後含銅污泥時，提高污泥溫度能有效地增加污泥安定效果，且當使用磷酸鈉為安定劑時污泥溫度之影響更為顯著。
4. 以安定劑之微波安定技術處理萃取後含銅污泥時，於短時間內即能得到極佳的安定效果。然而當反應時間過長時，安定之磷酸鈉與硫化鈉等會因污泥溫度過高而轉變為較不安定之含銅化合物。
5. 污泥微波燒結技術的研究顯示，還原環境會使得高銅濃度合成污泥之燒結體中有銅金屬還原，導致燒結體經毒性特性溶出程序後會有大量之銅離子溶出。另外燒結體中有許多孔洞分佈，因而可能影響燒結體之強度。
6. 進行高銅濃度合成污泥之燒結時，改良式微波燒結技術能改善原先之微波燒結技術所發生的問題。不論是以鐵粉或是氧化鐵做為添加劑，產生之燒結體中皆有含銅鐵氧磁體的生成。且合成污泥添加鐵粉於微波功率為 800 W、反應時間為 30 分鐘之條件下所生成之燒結

體其銅溶出量皆低於法規標準的 15 mg/L。

由於鐵粉之微波安定技術與安定劑之微波安定技術係直接以實場污泥進行研究，因此結果雖然有不足之處，但依下列之建議進行改善後應可進行模廠規模之測試：

- 1.對於鐵粉之微波安定技術：雖然研究結果顯示僅需 2.0 g 鐵粉/100 g 乾污泥之劑量即可使酸萃取後含銅污泥安定，然而為了提高金屬安定之含銅鐵氧磁體的生成率，建議提高鐵粉之添加量。同時採用溫度回饋與控制系統來進行微波程序之操作，使污泥之溫度能於 700°C 以上維持一段時間，以提供較佳之含銅鐵氧磁體之生成環境。
- 2.對於安定劑之微波安定技術：研究結果顯示微波程序對於磷酸鈉與硫化鈉皆有增進其安定污泥之效果，在考慮安定劑之使用量減少的情形後，磷酸鈉之微波安定技術為較值得實行的處理方法。而在進行磷酸鈉之微波安定技術時，溫度回饋與控制系統為必要的操作裝置，同時將污泥溫度控制於 300°C 以下，以確保酸萃取含銅污泥之水分與部分有機物被去除、銅離子被安定於污泥中之外，亦可避免磷酸銅因高溫而轉換成較不安定之含銅化合物。

若考慮污泥處理後再利用之可能性，則以微波燒結技術較為適宜。由於本文中在微波燒結技術方面之研究是以高濃度之合成含銅污泥進行的，因此當對象改回實場之酸萃取含銅污泥，一些細節上會有差異。相關建議如下：

- 1.樣品燒結前以壓錠機進行壓錠。由於實場污泥中含有 10-40%之乾污泥重之有機物，因此於燒結的過程中有有機物受熱燃燒而造成樣品內有孔隙產生是無法避免的情形，因此若壓錠時之壓力不足，經微波燒結技術後之樣品可能會有燒結體部分剝落，樣品不完全燒結或甚至無燒結反應發生。

2.調整坩堝壁內襯之活性炭與石膏比例。由於燒結的主要對象為污泥中的無機物質，而這些無機物質在溫度未達一定程度前其吸收微波能之能力十分微弱，而坩堝壁內襯存在的目的即是為了提升污泥中無機物質之溫度。當處理對象為實場污泥時，其中的有機物會於燒結初期燃燒，因而亦有提高污泥中無機物質溫度之效果，故坩堝壁內襯之活性炭與石膏比例應該可以再減少。

3.添加劑以氧化鐵為主。本文中的研究結果是以添加鐵粉之合成污泥 S02 所製成之燒結體之銅溶出量能通過法規標準，而添加氧化鐵的尚有 491 mg/L。不過由於實場污泥是低濃度的含銅污泥，且樣品又經壓錠機壓錠，因此實場污泥添加氧化鐵並進行改良式微波燒結技應該已經足以使其安定。比較值得注意的是氧化鐵添加比例要增加，這是因為實場污泥中的矽含量較合成污泥高，而實場污泥中之矽化合物以二氧化矽為主。由圖 2.1 可知二氧化矽(石英)為微波可穿透材質，因此當污泥溫度升高至其他無機物質能夠吸收微波能之程度時，二氧化矽仍必須靠這些無機物質轉化而來的熱能來參與燒結反應，因此當污泥中其他無機物質之比例較少時，所需的微波程序時間必須延長方有可能使污泥燒結。故欲使實場污泥於較短的反應時間內達成燒結，添加較多量的氧化鐵是必要的，這也是本文建議添加劑以氧化鐵為主的另一個原因。

由於酸萃取後含銅污泥為事業廢棄物，因此建構微波燒結技術時即是以這個觀點出發，故捨棄使用碳化矽等高價之微波吸收質來做為污泥預熱之裝置。另外，改良式微波燒結技術中所使用的活性炭、石膏與氧化鐵皆可以以其他產業之副產品來替代，如使用燃煤電廠產生之飛灰與石膏以及煉銅製成產生之鐵渣，以達成廢棄物充分利用之目標。

## 參考文獻

- Aloisi, M., Karamanov, A. and Pelino, M. (2004) “Sintered Glass–ceramic from Municipal Solid Waste Incinerator Ashes”, *J. non-cryst. solids*, 345-346, 192-196.
- Aloisi, M., Karamanov, A., Taglieri, G., Ferrante, F. and Pelino, M. (2006) “Sintered Glass Ceramic Composites from Vitrified Municipal Solid Waste Bottom Ashes”, *J. Hazard. Mater.*, 137, 138-143.
- Binner, J. G. P., Caro, I. and Firkins, J. (1999) “Microwave Sintering of Nanometer And Micrometer Ferrite Powders”, *J. Microwave Power EE.*, 34(3), 131-136.
- Bohlmann, J. T., Lorth, C. M., Drews, A. and Buchholz, R. (1999) “Microwave High Pressure Thermo-chemical Conversion of Sewage Sludge as An Alternative to Incineration”, *Chem. Eng. Technol.*, 21, 404-409.
- Bossert, J. and Ludwig, C. (1997) “Sintering of Titania under Microwave-conditions”, *Materialwiss Werkst.*, 28(5), 241-245.
- Bournonville, B., Nzihou, A., Sharrock, P. and Depelsenaire, G. (2004) “Stabilisation of Heavy Metal Containing Dusts by Reaction with Phosphoric Acid: Study of The Reactivity of Fly Ash”, *J. Hazard. Mater.*, 116(1-2), 65-74.
- Breval, E., Cheng, J. P., Agrawal, D. K., Gigl, P., Dennis, A., Roy, R. and Papworth, A. J. (2005) “Comparison between Microwave And Conventional Aintering of WC/Co Composites”, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 391(1-2), 285-295.
- Chang, H. Y., Liu, K. S. and Lin, I. N. (1995) “Conventional And Microwave Sintering Studies of  $\text{SrTiO}_3$ ”, *J. Mater. Res.*, 10(8), 2052-2059.
- Cherradi, A., Desgardin, G., Provost, J. and Raveau, B. (1996) “New Frontiers of The Use of Microwave to Sinter Ceramics”, *Ann. Chim.-sci.*

- Mat.*, 21(2-3), 103-121 1996.
- Chiou, I.-J., Wang, K.-S., Chen, C.-H. and Lin, Y.-T. (2006) "Lightweight Aggregate Made from Sewage Sludge and Incinerated Ash", *Waste Manag.*, 26, 1453-1461.
- Cross, W. B., Affleck, L., Kuznetsov, M. V., Parkin, I. P. and Pankhurst, Q. A. (1999) "Self-propagating High-temperature Synthesis of Ferrites  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Ba, Co, Ni, Cu, Zn$ ); Reactions in an External Magnetic Field" *J. Mater. Chem.*, 9, 254-2552.
- Derie, R. (1996) "A New Way to Stabilize Fly Ash from Municipal Incinerators" *Waste Manag.*, 16 (8), 711-716.
- Dunn, J. G. and Muzenda, C. (2001) "Thermal Oxidation of Covellite (CuS)", *Thermochim. Acta*, 369(1-2), 117-123.
- Eighmy, T. T., Crannell, B. S., Krzanowski, J. E., Butler, L. G., Cartledge, F. K., Emery, E. F., Eusden Jr, J. D., Shaw, E. L. and Francis C. A. (1998) "Characterization And Phosphate Stabilization of Dusts from The Vitrification of MSW Combustion Residues" *Waste Manag.*, 18, 513-524.
- Gan, Q. (2000) "A Case Study of Microwave Processing of Metal Hydroxide Sediment Sludge from Printed Circuit Board Manufacturing Wash Water", *Waste Manage.*, 20, 695-701.
- Goodgame, D. M. L., Goodgame, M., Grachvogel, D. A., Hussain, I. and Williams, D. J. (2000) "Chain Polymeric Complexes of Some First-Series Transition-Metal Ions with  $N,N,N',N'$ -Tetra-Acetyl-1,4-Diaminobutane", *J. Organomet. Chem.*, 596, 16-21.
- Gupta, M. and Wong, W. L. E. (2005) "Enhancing Overall Mechanical Performance of Metallic Materials Using Two-directional Microwave Assisted Rapid Sintering" *Scripta Materialia*, 52, 479-483.
- Haque, K. E. (1999) "Microwave Energy for Mineral Treatment Processes – A Brief Review", *Int. J. Miner. Process.*, 57, 1-24.

- Hu, J., Chen, G. and Lo, I. M. C. (2006) "Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms", *J. environ. eng.*, 132(7), 709-715.
- Hsieh, C.-H., Lo, S.-L., Kuan, W.-H. and Chen, C.-L. (2006) "Adsorption of Copper Ions onto Microwave Stabilized Heavy Metal Sludge", *J. Hazard. Mater.*, 136(2), 338-344.
- Ingham, A., Rodopoulos, M., Coulter, K., Rodopoulos, T., Subramanian, S. and McAuley, A. (2002) "Synthesis, Characterization and Reactivity of Some Macrobicyclic and Macrotricyclic Hetero-Clathrochelate Complexes", *Coord. Chem. Rev.*, 233-234, 225-/271.
- Jin, Y. and Zhang, J. (2006) "Microwave Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-TiN-Mo-Ni Composite Cermet", *Kovove Mater.*, 44(2), 107-111.
- Jones, D.A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W. and Miles, N. J. (2002) "Microwave Heating Applications in Environmental Engineering - A Review", *Resour. Conserv. Recycl.*, 34, 75-90.
- Jung, B. J. and Schobert, H. H. (1991) "Viscous Sintering of Coal Ashes .1. Relationships of Sinter Point And Sinter Strength to Particle-size and Composition", *Energ. Fuel*, 5(4), 555-561.
- Karamanov, A., Pelino, M., and Hreglich, A. (2003) "Sintered Glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator Fly Ashes—part I: The Influence of The Heating Rate on The Sinter-crystallisation", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 827-832
- Karamanov, A., Aloisi, M. and Pelino, M. (2005) "Sintering Behaviour of A Glass Obtained from MSWI Ash", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 1531-1540.
- Katsumata, H., Kaneco, S., Inomata, K., Itoh, K., Funasaka, K., Masuyama, K., Suzuki, T. Ohta and K. (2003) "Removal of Heavy Metals in Rinsing Wastewater from Plating Factory by Adsorption with Economical Viable

- Materials”, *J. environ. manage.*, 69, 187-191.
- Katsuura, H, Inoue, T, Hiraoka, M. and Sakai, S. (1996) “Full-Scale Plant Study on Fly Ash Treatment by The Acid Extraction Process”, *Waste Manage.*, 16(5-6), 491-499.
- Kawaguchi, M., Ishikawa, T. and Horio, M. (2003) “Manufacture of Artificial Aggregates from Construction Sludge by Sintering”, *Kagaku Kogaku Ronbun.*, 29(1), 47-53.
- Kingman, S. W. and Rowson, N. A. (1998) “Microwave Treatment of Minerals – A Review”, *Minerals Engineering*, 11(11), 1081-1087.
- Ku, H. S., Siores, E., Taube, A. and Ball, J. A. R. (2002) “Productivity Improvement through The Use of Industrial Microwave Technologies”, *Comput. Ind. Eng.*, 42, 281-290.
- Lee, K. Y., Dearhouse, P. H. and Case, E. D. (1999) “Microwave Sintering of Alumina Using Four Aingle-cavity Modes”, *J. Mater. Synth. Proces.*, 7(3), 159-166.
- Lee, W. C., Liu, K. S. and Lin, I. N. (2001) “Microwave Sintering Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics” *Ferroelectrics*, 262(1-4), 1267-1272.
- Lentz, D., Nickelt, N. and Willemsen, S. (2002) “Organometallic Chemistry of Fluorinated Allenes”, *Chem. Eur. J.*, 8(5), 1205-1217.
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman, J. (2001) “Microwave Assisted Organic Synthesis – A Review”, *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- Lin, S.- L., Lai, J. S. and Chian, E. S .K. (1995) “Modificatios of Sulfur Polymer Cement (SPC) Stabilization and Solidification (S/S) Process” *Waste Manag.*, 15(5/6), 441-447.
- Lin, I.-N., Lee, W.-C., Liu, K.-S., Cheng, H.-F. and Wu, M.-W. (2001) “On The Microwave Sintering Technology for Improving The Properties of Semiconducting Electronic Ceramics” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2085–2088.

- Lu, H.-C., Chang, J.-E., Shih, P.-H. and Chiang, L.-C. (2008) "Stabilization of Copper Sludge by High-temperature  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Synthesis Process", *J. Hazard. Mater.*, 150, 504-509.
- Makino, Y., Ohmae, T., Setsuhara, Y., Miyake, S. and Sano, S. (1999) "Sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Composites Using Millimeter-wave Radiation", *Key Eng. Mat.*, 2, 41-44.
- Mayo, M. J. (1996) "Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles", *Int. Mater. Rev.*, 41(3), 85-115.
- McGrath, D. (1998) "Use of Microwave Digestion for Estimation of Heavy Metal Content of Soils in A Geochemical Survey", *Talanta*, 46, 439-448.
- McKenzie, R. M. (1980) "The Adsorption of Lead and Other Heavy Metals on Oxides of Manganese and Iron", *Aust. J. Soil Res.*, 18, 61-73.
- Menéndez, J. A., Inguanzo, M. and Pis, J. J. (2002) "Microwave- Induced Pyrolysis of Sewage Sludge", *Water Res.*, 36, 3261-3264.
- Menéndez, J. A., Domínguez, M., Inguanzo, M. and Pis, J. J. (2005) "Microwave-induced Drying, Pyrolysis and Gasification (MWDPG) of Sewage Sludge: Vitrification of The Solid Residue" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 406-412.
- Mester, Z., Angelone, M., Brunori, C., Cremisini, C., Muntau, H. and Morabito, R. (1999) "Digestion Methods for Analysis of Fly Ash Samples by Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 395, 157-163.
- Minay, E. J., Boccaccini, A. R., Veronesi, P., Cannillo, V. and Leonelli, C. (2005) "Sintering of Metal Fibre Reinforced Glass Matrix Composites Using Microwave Radiation", *Adv. Appl. Ceram.*, 104(2), 49-54.
- Nüchter, M., Müller, U., Ondruschka, B., Tied, A., and Lautenschläger, W. (2003) "Microwave-Assisted Chemical Reactions", *Chem. Eng. Technol.*, 26(12), 1207-1216.
- Nzihou, A. and Sharrock, P. (2002) "Calcium Phosphate Stabilization of

- Fly Ash with Chloride Extraction”, *Waste Manage.*, 22, 235-239.
- Pavlova, V. and Sigg, L. (1988) “Adsorption of Trace Metals on Aluminium Oxide: A Simulation of Processes in Freshwater System by Close Approximation to Natural Conditions”, *Wat. Res.*, 22(12), 1571-1575.
- Plucknett, K. P. and Wilkinson, D. S. (1995) “Microstructural Characterization of A Microwave-sintered Silicon-Nitride Based Ceramic”, *J. Mater. Res.*, 10(6), 1387-1396.
- Poon, C. S., Chen, Z. Q. and Wai, O. W. H. (2001) “The Effect of Flow-through Leaching on The Diffusivity of Heavy Metals in Stabilized/solidified Wastes”, *J. Hazard. Mater.*, 81(1-2), 179-192.
- Qiao, X.C., Poon C. S. and Cheeseman, C. R. (2006) “Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified wastes”, *J. Hazard. Mater.*, 129(1-3), 290-296.
- Ra, P. D., Brandon, D. and Schachter, L. (1999) “Use of Partially Oxidized SiC Particle Bed for Microwave Sintering of Low Loss Ceramics”, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 266(1-2), 211-220.
- Rane, K. S., Verenkar, V. M. S., Pednekar, R. M. and Sawant, P. Y. (1999) “Hydrazine Method of Synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Useful in Ferrites Preparation. Part III - Study of Hydrogen Iron Oxide Phase in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, 10, 121-132.
- Rödiger, K., Dreyer, K., Gerdes, T. and Willert-Porada, M. (1998) “Microwave Sintering of Hardmetals”, *Int. J. Refrac. Metals Hard Mate.*, 16, 4009-416.
- Roy, R., Agarwal, D., Chen, J. P. and Gedevisanishvili, S. (1999) “Full Sintering of Powdered-metal Bodies in A Microwave Field”, *Nature*, 399, 668-670.
- Salihoglu, G., Pinarli, V., Salihoglu, N. K. and Karaca, G. (2006) “Properties of Steel Foundry Electric Arc Furnace Dust

- Solidified/stabilized with Portland Cement”, *J. Environ. Manage.*, 85(1), 190-197.
- Sharma, A. K., Aravindhan, S. and Krishnamurthy, R. (2001) “Microwave Glazing of Alumina–titania Ceramic Composite Coatings”, *Mate. Lett.*, 50, 295–301.
- Stewart, S. J., Goya, G. F., Punte, G. and Mercader, R. C. (1997) “Phase Transformations in Fe-doped Cupric Oxide”, *J. Phys. Chem. Solids*, 58(1), 73-77.
- Sures, B., Taraschewski, H. and Haug, C. (1995) “Determination of Trace Metals (Cd, Pb) in Fly Ash by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Microwave Digestion”, *Anal. Chim. Acta*, 311, 135-139.
- Tai, H.-S. and Jou, C.-J. G. (1999) “Immobilization of Chromium-Contaminated Soil by Means of Microwave Energy”, *J. Hazard. Mater.*, 65, 267-275.
- Thostenson, E. T. and Chou, T.-W. (1999) “Microwave Processing: Fundamentals and Applications”, *Composites: Part A*, 30, 1055-1071.
- Tianshu, Z., Hongmei, L., Huanxing, Z., Ruifang, Z. and Yusheng, S. (1996) “Synthesis and Gas-sensing Characteristics of High Thermostability  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder”, *Sensors and Actuators B*, 32, 181-184.
- Timms, L. A., Westby, W., Prentice, C., Jaglin, D., Shatwell, R. A. and Binner, J. G. P. (2001) “Reducing Chemical Vapour Infiltration Time for Ceramic Matrix Composites”, *J. Microsc.-oxford.*, 201, 316-323.
- Tsakaloudi, V., Papazoglou, E. and Zaspalis, V. T. (2004) “Microwave Firing of MnZn-Ferrites”, *Materials Science and Engineering B*, 106, 289–294.
- Ueno, T., Kinoshita, S., Setsuhara, Y., Makino, Y., Miyake, S., Sano, S. and Saito, H. (1999) “Millimeter-wave Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Key Eng. Mat.*, 2,

45-48.

Vileno, E., Ma, Y. Zhou, H. and Suib, S. L. (1998) “Facile Synthesis of Synthetic Todorokite (OMS-1), Co-Precipitation Reactions in The Presence of A Microwave Field”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 20, 3-15.

Wainwright, P. J. and Cresswell, D. J. F. (2001) “Synthetic Aggregates from Combustion Ashes Using An Innovative rotary Kiln” *Waste Manage.*, 21(3), 241-246.

Wu, C.-H., Lin, C.-F. and Horng, P.-Y. (2004) “Adsorption of Copper and Lead Ions onto Regenerated Sludge from a Water Treatment Plant”, *J. Environ. Sci. Heal. A*, 39(1), 237-252.

Wu, C.-H., Lin, C.-F. and Horng, P.-Y. (2004) “Regeneration and Reuse of Water Treatment Plant Sludge: Adsorbent for Cations”, *J. Environ. Sci. Heal. A*, 39(3), 717-728.

Xu, G. F., Olorunyolemi, T., Wilson, O. C., Lloyd, I. K. and Carmel, Y. (2002) “Microwave Sintering of High-density, High Thermal Conductivity AIN”, *J. Mater. Res.*, 17(11), 2837-2845.

林宗曾(1993)“水泥固化/穩定化氧化銅之反應機制與溶出行為”博士論文，台灣大學環境工程學研究所。

王明光(2000)“土壤環境礦物學”，藝軒圖書出版社，93-140。

黃坤祥(2003)“粉末冶金學”，中華民國粉末冶金協會，137-166。

附錄 實驗數據

表 1 污泥水分去除率與反應時間之關係(圖 4.1)

反應時間 (min)	污泥水分去除率(%)				
	0	3	6	9	12
A01	0	96.0	100	100	100
A02	0	57.9	100	100	100
A03	0	25.0	83.9	100	100
A04	0	52.8	98.0	100	100



表 2 污泥乾重減少率與反應時間之關係(圖 4.2)

反應時間 (min)	污泥乾重減少率(%)				
	0	3	6	9	12
A01	0	0	41.9	44.3	42.6
A02	0	0	4.10	40.1	42.7
A03	0	0	0	3.40	14.8
A04	0	0	0	1.90	21.7

表 3 各污泥進行直接微波安定技術的銅溶出情形(圖 4.3)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
A01	43.0	41.3	21.4	-	-
A02	179	149	198	346	191
A03	90.2	90.0	66.6	59.8	69.7
A04	28.6	31.3	20.1	14.3	294
A05	58.7	56.7	53.4	58.1	195

表 4 污泥 A01 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.6)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
A01	43.0	41.3	21.4	- <sup>a</sup>	-
A01 +2.0g 鐵粉	43.0	-	-	-	-

a: 表示銅溶出濃度低於 0.1 mg/L

表 5 污泥 A02 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.7)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
A02	179	149	198	346	191
A02 +0.4g 鐵粉	179	108	7.10	101	0.8
A02 +0.8g 鐵粉	179	6.5	-	-	-

a: 表示銅溶出濃度低於 0.1 mg/L

表 6 污泥 A03 與 A04 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.8)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
A03	90.2	90.0	66.6	59.8	69.7
A03 +0.4g 鐵粉	90.2	80.5	61.1	11.7	9.76
A03 +0.8g 鐵粉	90.2	62.8	4.15	3.09	1.63
A04	28.6	31.3	20.1	14.3	294
A04 +0.8g 鐵粉	28.6	0.5	- <sup>a</sup>	-	0.2

a:表示銅溶出濃度低於 0.1 mg/L



表 7 合成污泥 S01A 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.9)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
S01A	68.3	115	98.6	56.9	53.6
S01A +0.4g 鐵粉	68.3	95.9	78.8	74.2	29.1
S01A +0.8g 鐵粉	68.3	95.4	83.1	14.7	0.48

a:表示銅溶出濃度低於 0.1 mg/L

表 8 合成污泥 S01B 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.10)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
S01B	122	111	106	107	107
S01B +0.4g 鐵粉	122	91.5	101	101	122
S01B +0.8g 鐵粉	122	89.7	93.7	30.9	23.5

表 9 合成污泥 S01C 經鐵粉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.11)

反應時間(min)		銅溶出濃度(mg/L)				
		0	3	6	9	12
S01C	#1		109	113	111	96.8
	#2	115	114	106	110	102
	#3		110	117	106	99.1
	Average		111	112	109	99.3
	sd		2.65	5.57	2.65	2.61
S01C +0.4g 鐵粉	#1		102	92.2	62.2	75.3
	#2	115	105	93.1	66.7	80.4
	#3		105	86.5	61.6	77.7
	Average		104	90.6	63.5	77.8
	sd		1.73	3.58	2.79	2.55
S01C +0.4g 鐵粉	#1		66.3	11.1	2.33	3.26
	#2	115	65.8	9.77	1.12	4.01
	#3		73.1	11.8	0.75	4.19
	Average		68.4	10.9	1.40	3.82
	sd		4.08	1.04	0.83	0.49

表 10 室溫下安定劑添加量與污泥 A03 之銅溶出情形(圖 4.16)

磷酸鈉	添加劑量 (g/40g-乾污泥)	0	2.74	6.08	12.2	15.2
	銅溶出濃度 (mg/L)	90.2	89.1	45.8	26.3	19.3
硫化鈉	添加劑量 (g/40g-乾污泥)	0	0.86	1.73	2.78	3.46
	銅溶出濃度 (mg/L)	90.2	45.2	31.1	3.52	2.27

表 11 室溫下靜置時間對磷酸鈉與硫化鈉之安定效果之影響(圖 4.17)

時間(hr)	銅溶出濃度(mg/L)								
	0.17	0.5	1	2	4	12	24	48	98
磷酸鈉	89.1	87.4	87.4	85.0	87.5	85.2	90.8	93.1	87.6
硫化鈉	31.1	37.5	37.7	31.8	33.7	32.3	43.6	50.9	43.5

磷酸鈉：2.74 g，硫化鈉：1.73 g

表 12 溫度對安定劑安定效果之影響(圖 4.18)

	溫度 (°C)	銅溶出濃度(mg/L)							
		25	100	150	200	250	300	350	400
磷酸鈉	9 分鐘	90.2	48.6	44.4	38.1	40.1	35.6	33.9	- <sup>a</sup>
	20 分鐘	90.2	25.97	-	24.42	-	-	-	16.3
硫化鈉	9 分鐘	90.2	16.4	13.9	14.8	15.2	14.4	11.6	-
	20 分鐘	90.2	13.0	-	12.3	-	-	-	8.09

a:表示此溫度沒有進行實驗

表 13 污泥 A03 經磷酸鈉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.19)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
A03	90.2	90.0	66.6	59.8	69.7
A03 +0.91g 磷酸鈉	90.2	99.4	68.7	61.5	117
A03 +1.82g 磷酸鈉	90.2	72.3	52.5	61.7	74.6
A03 +2.74g 磷酸鈉	90.2	25.3	17.9	12.0	29.0



表 14 污泥 A03 經硫化鈉之微波安定技術後的銅溶出情形(圖 4.20)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
	0	3	6	9	12
A03	90.2	90.0	66.6	59.8	69.7
A03 +0.58g 硫化鈉	90.2	77.2	50.8	42.4	111
A03 +1.15g 硫化鈉	90.2	48.7	30.2	30.5	148
A03 +1.73g 硫化鈉	90.2	14.0	9.17	4.35	76.1

表 15 污泥 A03 進行磷酸鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形  
(圖 4.21)

	反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
		0	3	6	9	12
無改變 氮氣	A03 +1.82g 磷酸鈉	90.2	72.3	52.5	61.7	74.6
	A03 +2.74g 磷酸鈉	90.2	25.3	17.9	12.0	29.0
氮氣 (5LPM)	A03 +1.82g 磷酸鈉	90.2	61.6	42.7	32.3	34.4
	A03 +2.74g 磷酸鈉	90.2	64.8	43.7	41.0	- <sup>a</sup>

a:表示銅溶出濃度低於 0.1 mg/L



表 16 污泥 A03 進行磷酸鈉-二氧化碳之微波混成技術後之銅溶出情形  
(圖 4.22)

	反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
		0	3	6	9	12
無改變 氮氣	A03 +1.82g 磷酸鈉	90.2	72.3	52.5	61.7	74.6
	A03 +2.74g 磷酸鈉	90.2	25.3	17.9	12.0	29.0
二氧化 化碳 (5LPM)	A03 +1.82g 磷酸鈉	90.2	55.3	38.0	31.2	30.4
	A03 +2.74g 磷酸鈉	90.2	64.6	49.6	37.2	34.4

表 17 污泥 A03 進行硫化鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形  
(圖 4.23)

	反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
		0	3	6	9	12
無改變 氮氣	A03 +1.15g 硫化鈉	90.2	48.7	30.2	30.5	148
	A03 +1.73g 硫化鈉	90.2	14.0	9.17	4.35	76.1
氮氣 (5LPM)	A03 +1.15g 硫化鈉	90.2	24.0	41.3	12.6	0.68
	A03 +1.73g 硫化鈉	90.2	24.2	9.69	3.18	- <sup>a</sup>

a:表示銅溶出濃度低於 0.1 mg/L



表 18 污泥 A03 進行硫化鈉-二氧化碳之微波混成技術後之銅溶出情形  
(圖 4.24)

	反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
		0	3	6	9	12
無改變 氮氣	A03 +1.15g 硫化鈉	90.2	48.7	30.2	30.5	148
	A03 +1.73g 硫化鈉	90.2	14.0	9.17	4.35	76.1
二氧化碳 (5LPM)	A03 +1.15g 硫化鈉	90.2	28.6	17.9	10.6	8.70
	A03 +1.73g 硫化鈉	90.2	29.8	20.6	10.1	5.26

表 19 污泥 A05 進行硫化鈉之微波安定技術與硫化鈉-氮氣之微波混成技術後之銅溶出情形(圖 4.25)

	反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)				
		0	3	6	9	12
無改變 氮氣	A05	58.7	56.7	53.4	58.1	195
	A05 +1.15g 硫化鈉	58.7	22.9	15.2	50.3	42.4
	A03 +1.73g 硫化鈉	58.7	13.0	4.97	98.6	140
氮氣 (5LPM)	A05 +1.15g 硫化鈉	58.7	20.2	12.6	12.0	- <sup>a</sup>
	A03 +1.73g 硫化鈉	58.7	12.7	2.37	0.36	-

a:表示銅溶出濃度低於 0.1 mg/L

表 20 污泥 A05+進行氮氣之微波安定技術之結果(圖 4.26)

	反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)									
		0	3	6	9	12	15	18	21	24	
無改變 氮氣	A05	58.7	56.7	53.4	58.1	195	- <sup>a</sup>	-	-	-	
	A05+	39.4	41.5	41.0	45.0	56.6	62.2	82.1	-	-	
氮氣 (5LPM)	A05+	39.4	-	-	-	-	33.54	39.7	30.3	32.8	
	A05+ +1gPAC	39.4	-	-	-	-	40.7	27.6	6.96	2.84	

a:表示此反應時間沒有進行實驗

表 21 合成污泥 S02 與其添加氧化鐵或鐵粉經微波燒結技術後  
過篩部分之燒結體的銅溶出情形 (圖 4.29)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)						
	0	5	10	15	20	25	30
S02	405	2658	2298	1318	1895	1586	1560
S02 +1.43g 氧化鐵	508	2587	1561	1300	1555	966	1153
S02 +1g 鐵粉	397	2082	2.27	2.24	2.19	2.31	2.55



表 22 添加氧化鐵之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後  
之銅溶出情形(圖 4.35)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)						
	0	5	10	15	20	25	30
S02 +1.43g 氧化鐵	508	2587	1561	1300	1555	966	1153
S02 +1.43g 氧化鐵 (改良式)	508	2253	2071	1450	651	734	491

表 23 添加鐵粉之合成污泥 S02 經改良式微波燒結技術後之銅溶出情形(圖 4.36)

反應時間 (min)	銅溶出濃度(mg/L)						
	0	5	10	15	20	25	30
#1		3249	839	2.46	88.4	2.29	0.73
#2	397	2430	2242	405	414	163	10.4
#3		3199	1670	580	390	503	1.52
Average		2959	1584	329	297	223	4.21
sd		459	706	296	181	256	5.34

