



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201212974 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099132445

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 24 日

(51)Int. Cl. : *A62D3/00 (2007.01)*

A62D101/08 (2007.01)

(71)申請人：國立聯合大學(中華民國) NATIONAL UNITED UNIVERSITY (TW)

苗栗縣苗栗市恭敬里聯大 1 號

(72)發明人：張坤森 CHANG, KUN SEN (TW)；邱孔濱 CHIOU, KUN BIN (TW)

(74)代理人：陳建成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 17 頁

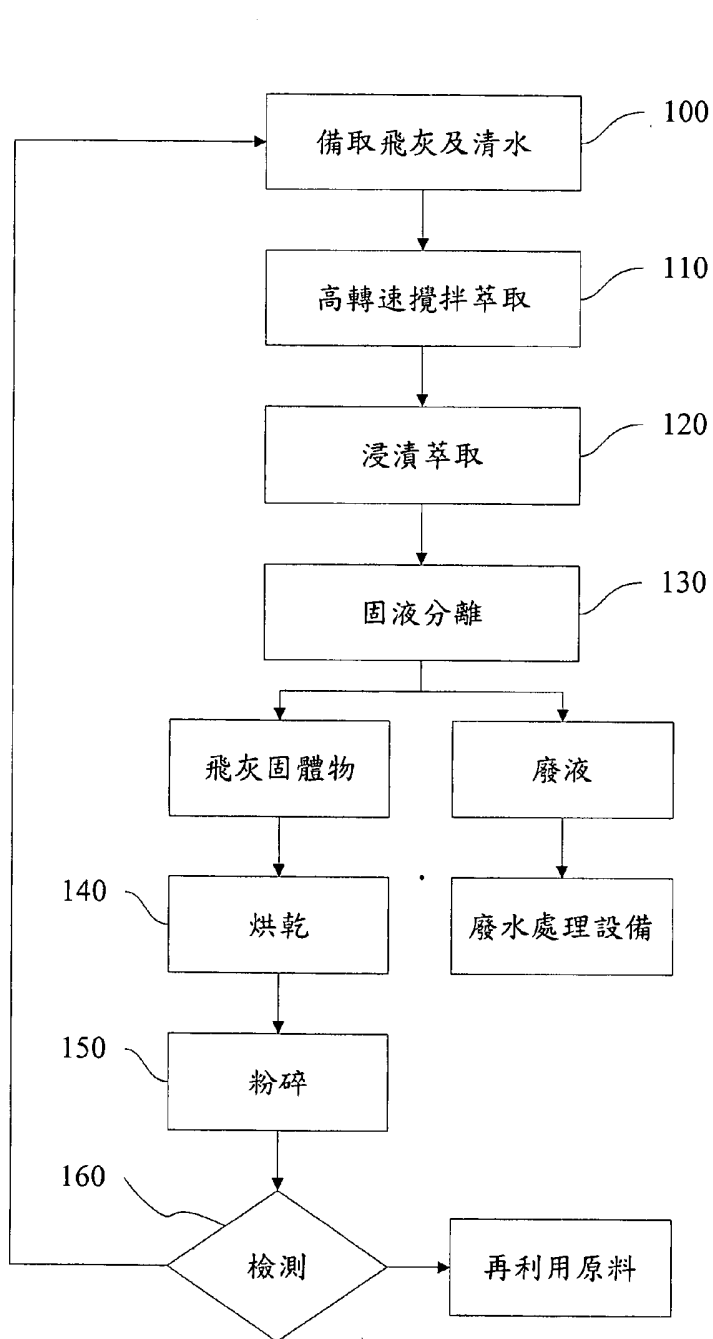
(54)名稱

快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法

METHOD FOR QUICKLY REMOVING HAZARDOUS MATTERS FROM MSWI FLY ASH

(57)摘要

本發明利用清水作為萃取劑，在低液固比及高速攪拌條件下萃取垃圾焚化飛灰，可發揮破碎飛灰使飛灰物質易大量釋出且在液相中產生高濃度氫氧根離子，而利飛灰有害 Pb 等固相物種形成水溶性物種，故可快速且有效去除垃圾焚化飛灰有害物質，達到飛灰無害且可供再利用之目的。本發明之方法首先係備取垃圾焚化飛灰及準備清水，其後在低液固比下進行快速攪拌萃取，繼而靜置飛灰泥漿進行浸漬萃取。再將飛灰泥漿予以固液分離，廢液以廢水處理設備處理，脫水飛灰則予烘乾及粉碎，最後檢測粉碎飛灰 TCLP 溶出值及戴奧辛總量值，若及格，粉碎飛灰即為無害物質且可供再利用；若未及格，則回至備取飛灰之步驟。



100：備取飛灰及清水

110：攪拌萃取

120：浸漬萃取

130：固液分離

140：烘乾

150：粉碎

160：檢測

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係與垃圾焚化產生有害飛灰之處理技術領域有關，更詳而言之是可將垃圾焚化飛灰中有害之重金屬、戴奧辛物質快速移除，使處理後飛灰檢測低於法規標準，而成為無害且可再利用物質之快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法。

【先前技術】

垃圾經焚化處理後產生之飛灰，常稱為垃圾焚化飛灰（municipal solid waste incineration fly ash, or MSWI fly ash）。由於焚化溫度常介於 850–1,050 °C，垃圾中沸點較焚化溫度為低之重金屬，即易氣化，隨著廢氣及飛灰進入焚化廠空污防制設備中，其後重金屬冷凝並多數附著於飛灰上。此外，垃圾中若有含氯有機物等，焚化及空污防制過程將有前趨物合成（precursor synthesis）及再合成（de novo synthesis）反應，形成微量之戴奧辛，多數亦凝附於飛灰上。

依我國現行法規，垃圾焚化飛灰是否有害，須依有害事業廢棄物認定標準檢測飛灰：（1）毒性特性溶出程序（toxicity characteristic leaching procedure, TCLP）之重金屬濃度，及（2）戴奧辛總毒性當量濃度（簡稱戴奧辛總量）。環保署多年來定期檢測國內各焚化廠產出飛灰之 TCLP 重金屬濃度及戴奧辛總量，檢測結果多係 Pb 逾 TCLP 法規標準（5.0 mg/L），部分則為 Cd 逾 TCLP 法規標準（1.0 mg/L），其餘重金屬溶出值均低於 TCLP 法規標準。此外，檢測各焚化廠產出飛灰之戴奧辛總量值皆低於法

規標準（1.0 ng I-TEQ/g）。由上述可知，在現今國內法規下，垃圾焚化飛灰為有害事業廢棄物均係重金屬逾 TCLP 法規標準所致。

目前我國及世界部分先進國家，均將有害飛灰先以水泥及化學穩定劑進行固化/穩定化處理，再將飛灰固化物運送至獨立之衛生掩埋場進行掩埋。唯此作法不僅無法將飛灰再利用，且增加廢棄物體積、耗用掩埋場有限空間、徒增處理成本；更有甚者，因飛灰固化不實或掩埋場降雨，易導致飛灰固化物中有害物質溶出而污染水土環境。故如何不再將垃圾焚化飛灰固化掩埋，而改以有效去除飛灰中有害物質，使處理後飛灰達到法規之無害標準（包括符合 TCLP 重金屬溶出及戴奧辛總量標準），係飛灰邁向再利用之重要課題！

習知有關垃圾或其他物質焚化或高溫處理後之飛灰及底渣（bottom ash or bottom residue）處理技術之中華民國發明或新型專利案或公開案如下：

發明第 301697 號「灰爐之穩定與再利用」；發明第 393448 號「使灰份轉變成惰性之方法」；發明第 468021 號「灰熔融方法及灰熔融爐」；發明第 502099 號「再加工垃圾熱處理之爐渣及/或灰爐之方法」；第 I278442 號「除去底灰所含氯化物之方法及裝置」；第 I311494 號「廢棄物焚化衍生飛灰重金屬去除之方法」；第 I314543 號「煤灰製成吸附材料之方法」；第 I328095 號「焚化爐飛灰再利用處理方法」；第 I325795 號「使用磷酸二鈣二水合物粉末穩定於焚化爐底渣重金屬及氣味控制之方法」；第 I310699 號「分解戴奧辛之方法與裝置」；第 I288028 號「焚化底渣水洗程

序」；第 I257330 號「焚化飛灰之處理方法及裝置」；第 I256377 號「淤泥沙混合飛灰處理方法及其製品」；第 I231234 號「焚化爐排放戴奧辛類化合物之處理劑及程序」；發明公開第 523550 號「以電弧爐將垃圾焚化飛灰回收再利用之煉鋼方法」；發明公開第 201013123 號「含重金屬焚化飛灰無害化之處理方法」；第 M369800 號「飛灰螯合劑混合添加設備」等專利案及公開案。

進一步說明前揭與本發明案較相近之垃圾焚化飛灰處理技術。其中兩案為本案發明人之專利技術，其一為第 I311494 號「廢棄物焚化衍生飛灰重金屬去除之方法」，該方法係針對焚化廠內不同處所產生含不同重金屬種類之原始飛灰及反應飛灰，將二者飛灰取出以相反於相對濃度比例之數量混合，俾先行降低混合飛灰之重金屬濃度，再藉 4-8 倍水及 10-24 小時萃取方式去除飛灰之重金屬。其二為發明公開第 201013123 號「含重金屬焚化飛灰無害化之處理方法」，該方法係針對焚化廠產出之匯合飛灰（即進入固化廠前之匯合飛灰），先進行第一階段清水或弱鹼液（0.001-0.05 N 之 NaOH）萃取，即在液固（乾重）比 2-3 及 100-250 rpm 下，進行 4-12 小時萃取，其後靜置飛灰泥漿 8-16 小時，再進行固液分離；第一階段萃取後之飛灰則進行第二階段中等濃度酸液（0.5-2.0 M 之 H_2SO_4 或 HNO_3 ）萃取，液固（濕重）比 1.0-1.5 及 100-250 rpm 下，進行 4-12 小時萃取，以去除飛灰之重金屬。

此外，第 I328095 號「焚化爐飛灰再利用處理方法」，係將飛灰經過穩定化一次樹脂包覆加工、造粒加工、混料二次樹脂包匣加工、模塑成型加工等步驟，再利用為非危險性工程之骨材成

品。第 I257330 號「焚化飛灰之處理方法及裝置」，係先將飛灰水洗除氯、固液分離，其後將飛灰捏合送至水泥加熱窯。

由前述相關之垃圾焚化飛灰處理方法可知，多數技術係採用固化/穩定化、氣化、高溫熔融等方式，其機制分別為：藉固定化及穩定化藥劑將飛灰固相有害物質固定化而不易溶出；藉高溫將飛灰固相有害物質分解或轉化為氣相物質而移出；除藉高溫將飛灰固相有害物質分解或轉化為氣相物質而移出外，亦藉高溫使飛灰無機物熔融進而包匣飛灰，故亦不易溶出。本案發明人對飛灰之處理技術主要係採萃取機制，即將飛灰有害物質由固相移出至液相而去除；至於本發明案與本發明人之前兩案之內容綱要與差異性，概述如下：

(1) 第一案（第 I311494 號）：針對焚化廠之原始飛灰、反應飛灰提出不同之混合方法；其後以 4-8 倍水及 10-24 小時萃取方式去除飛灰重金屬。

(2) 第二案（公開第 201013123 號）：國內垃圾焚化廠為因應飛灰固化處理之方便性，故廠內空污防制設備收集飛灰後，絕大多數均經由廠內飛灰輸送管道匯合後進入固化處理設備。本案為更符合實用性及新穎性，故不再針對原始飛灰、反應飛灰，而以進入飛灰固化處理設備前之匯合飛灰為對象；本案採二階段式（清水或弱鹼液、中等濃度酸液）、100-250 rpm 及 4-12 小時操作條件，進行飛灰重金屬之去除萃取。

(3) 本申請案：為更快速且有效去除飛灰有害物質（包括重金屬及戴奧辛），本案發明人進一步深入研究且發現更實用、更

佳之技術，遂提出本申請案。本案對象係焚化廠產出之匯合飛灰；採用低液固比（2-5）、高轉速（500-1,500 rpm）、短時間（3-10 min）之清水萃取方法，驗證可快速移出飛灰重金屬及降低戴奧辛總量，達到處理後飛灰無害之標準。

【發明內容】

本發明之主要目的係提供一種快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其處理對象為垃圾焚化廠焚化後產出之匯合飛灰（即進入固化處理設備前之匯合飛灰），可快速且有效移除飛灰有害物質，俾處理後之無害飛灰能作為再利用之原料，達到「零廢棄」、「資源再利用」之目的。

緣是，為達成前述之目的，本發明提供一種快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，至少包含下列步驟：

備取飛灰及清水：備取欲處理之垃圾焚化廠產出之匯合飛灰及準備所需之清水；

攪拌萃取：在清水與飛灰低液固比下，將清水加入飛灰中，並進行攪拌萃取；

浸漬萃取：浸漬高轉速萃取後之飛灰泥漿，使飛灰中物質繼續自飛灰釋出；

固液分離：進行浸漬萃取後飛灰泥漿之固液分離；

烘乾：固液分離後飛灰仍含有水分，故先行烘乾；

粉碎：飛灰烘乾易結塊，為利於後續再利用，故予以粉碎；

檢測：檢測粉碎飛灰之 TCLP 重金屬溶出值及戴奧辛總量值；若及格，則粉碎飛灰即為無害物質，可作後續之再利用；若未及格，則重回備取飛灰之步驟。

【實施方式】

以下，茲舉本發明一較佳實施例並配合圖示作詳細之說明如後：

請參閱圖一所示，本發明一較佳實施例之快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，主要包含下列步驟：

本發明之第一步驟係備取飛灰及清水 100：以垃圾焚化廠而言，飛灰即是備取垃圾焚化廠空污防制設備收集之匯合飛灰，清水可為自來水、蒸餾水、或經軟水處理之水。

本發明之第二步驟係攪拌萃取 110：將清水加入飛灰中，以高轉速之攪拌方式將飛灰與清水充分攪拌，並將飛灰破碎，進行萃取。「液體重量：飛灰固體（乾重）比」為 2-5：1，攪拌轉速為 500-1,500 rpm，時間為 3-10 min。此步驟主要係利用高轉速攪拌破碎飛灰，使飛灰中物質快速且大量釋出，可發揮快速質量傳輸（mass transfer）之機制；另飛灰中鹼金屬及鹼土金屬氧化物與水反應形成大量 OH^- 離子，由於低液固比，故 OH^- 離子濃度高，促使飛灰中大部分之 Pb、Zn 兩性金屬物種及部分之 Cd 物種，與 OH^- 反應形成可溶性物種而移出至液相，而飛灰中原本濃度已低之其他重金屬物種，則易形成氫氧化物之沉澱物，此亦本發明擬利用之化學反應（chemical reaction）機制。

本發明之第三步驟係浸漬萃取 120：將高轉速攪拌萃取後之飛灰泥漿靜置 10–60 min，進行浸漬萃取。此步驟主要係使已破碎飛灰之物質繼續釋出及反應，尤其本步驟可促進固液間反應較慢之擴散（diffusion）機制之達成。

本發明之第四步驟係固液分離 130：將經浸漬萃取後之飛灰泥漿以壓濾、真空過濾或離心等脫水方式，將飛灰與廢液分離。此步驟主要係分離飛灰固體物與廢液，以利飛灰固體物作再利用前之處理，另廢液因含重金屬等污染物，故須以廢水處理設備進行處理。

本發明之第五步驟係烘乾 140：以 100–200 °C 之溫度加熱烘乾固液分離後之飛灰，以去除飛灰中之水分。

本發明之第六步驟係粉碎 150：以習知破碎機將烘乾後之飛灰粉碎，粉碎後飛灰粒徑應小於 1.0 mm。飛灰烘乾易結塊，為利於後續再利用，故予以粉碎。

本發明之最後步驟係檢測 160：檢測粉碎飛灰之 TCLP 溶出值及戴奧辛總量值。若及格，則粉碎飛灰即為可再利用之無害物質；若未及格，則重回備取飛灰及清水 100 之步驟。

此外，固液分離後之廢液，因含重金屬等污染物，故應進入廢水處理設備進行處理。至於飛灰之戴奧辛因不易溶於水、酸及鹼，故本發明係利用高速攪拌、破碎飛灰、固液分離等程序，將飛灰中原已低於法規標準之微量戴奧辛，多少隨廢水及極細小之膠體（colloid）移至廢水中，因此處理後飛灰固體物之戴奧辛亦易低於法規標準。

以下，係以本發明技術處理某一大型垃圾焚化廠之匯合飛灰，結果如下：

		法規值	處理前	處理後	
				L/S = 2; 1,200 rpm; 5 min	L/S = 5; 600 rpm; 10 min
TCLP (mg/L)	Cd	1.0	ND	ND	ND
	Pb	5.0	10.3	ND	3.28
戴奧辛 (ng I-TEQ/g)		1.0	—	0.287	—

註：—為未檢測

由上可知，本發明利用價廉之清水作為萃取劑，充分運用低液固比及高轉速操作條件，使飛灰破碎易溶及產生高濃度 OH^- ，有利 Pb 等有害物種由固相移至液相，不僅處理時間短、成本低，且處理後飛灰均已無害，可作為再利用之原料，達到「零廢棄」、「資源再利用」之目的；緣是，本發明確實符合發明專利之要件，爰依法提出申請。

【圖式簡單說明】

圖一係本發明一較佳實施例之流程圖。

【主要元件符號說明】

備取飛灰及清水 100	攪拌萃取 110
浸漬萃取 120	固液分離 130
粉碎 150	檢測 160
	烘乾 140

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99 172445

※申請日：

※IPC 分類：A62D 3/00 (2007.01)

A62D 10/08 (2007.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法/Method for quickly removing hazardous matters from MSWI fly ash

二、中文發明摘要：

本發明利用清水作為萃取劑，在低液固比及高速攪拌條件下萃取垃圾焚化飛灰，可發揮破碎飛灰使飛灰物質易大量釋出且在液相中產生高濃度氫氧根離子，而利飛灰有害 Pb 等固相物種形成水溶性物種，故可快速且有效去除垃圾焚化飛灰有害物質，達到飛灰無害且可供再利用之目的。本發明之方法首先係備取垃圾焚化飛灰及準備清水，其後在低液固比下進行快速攪拌萃取，繼而靜置飛灰泥漿進行浸漬萃取。再將飛灰泥漿予以固液分離，廢液以廢水處理設備處理，脫水飛灰則予烘乾及粉碎，最後檢測粉碎飛灰 TCLP 溶出值及戴奧辛總量值，若及格，粉碎飛灰即為無害物質且可供再利用；若未及格，則回至備取飛灰之步驟。

三、英文發明摘要：

Clean water as an extractant for extracting hazardous matters from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash is applied in a low liquid-to-solid (L/S) ratio and high speed stirring condition. Under this condition, the broken MSWI fly ash easily releases much matters into water and also creates high concentration of OH^- ion enhancing hazardous species, including Pb species, transform into water soluble species. Therefore, hazardous matters in MSWI fly ash can be quickly removed, and non-hazardous fly ash is obtained and can be further provided for reuse. In the process of this invention, MSWI fly ash and clean water are first prepared, and then high speed stirring extraction at a low L/S condition is accomplished. Thereafter, fly ash slurry is settled for submerging extraction and solid-liquid separation is subsequently carried out. Wastewater generated from solid-liquid separation goes forward to wastewater treatment facility and dewatered fly ash is dried and ground. Finally, grinding fly ash is detected in both of TCLP leaching toxicity and dioxins content. If such detections all pass regulatory limits, the fly ash is non-hazardous and can be further reuse; otherwise, fly ash should be returned to the beginning step for advanced treatment.

七、申請專利範圍：

1.一種快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，至少包含以下步驟：

備取飛灰及清水：備取垃圾焚化廠產生之匯合飛灰及準備清水作為萃取劑；

攪拌萃取：將清水加入飛灰中，以攪拌方式將飛灰與清水充分攪拌，並將飛灰破碎，進行萃取；

浸漬萃取：靜置攪拌萃取後之飛灰泥漿，進行浸漬萃取；

固液分離：進行浸漬萃取後飛灰泥漿之脫水，將飛灰與廢液分離；

烘乾：將固液分離後之飛灰烘乾；

粉碎：將烘乾飛灰粉碎；及

檢測：檢測粉碎飛灰之 TCLP 溶出值及戴奧辛總量值，若及格，則粉碎飛灰即為可再利用之無害物質；若未及格，則重回備取飛灰及清水之步驟。

2.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，備取飛灰及清水之步驟中，飛灰係指垃圾焚化廠空污防制設備收集之匯合飛灰，即進入固化處理設備前匯合之飛灰。

3.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，備取飛灰及清水之步驟中，清水係指自來水、蒸餾水、或經軟水處理之水。

4.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，攪拌萃取之步驟中，「液體重量：飛灰固體（乾重）比」為 2-5：1，攪拌轉速為 500-1,500 rpm，時間為 3-10 min。

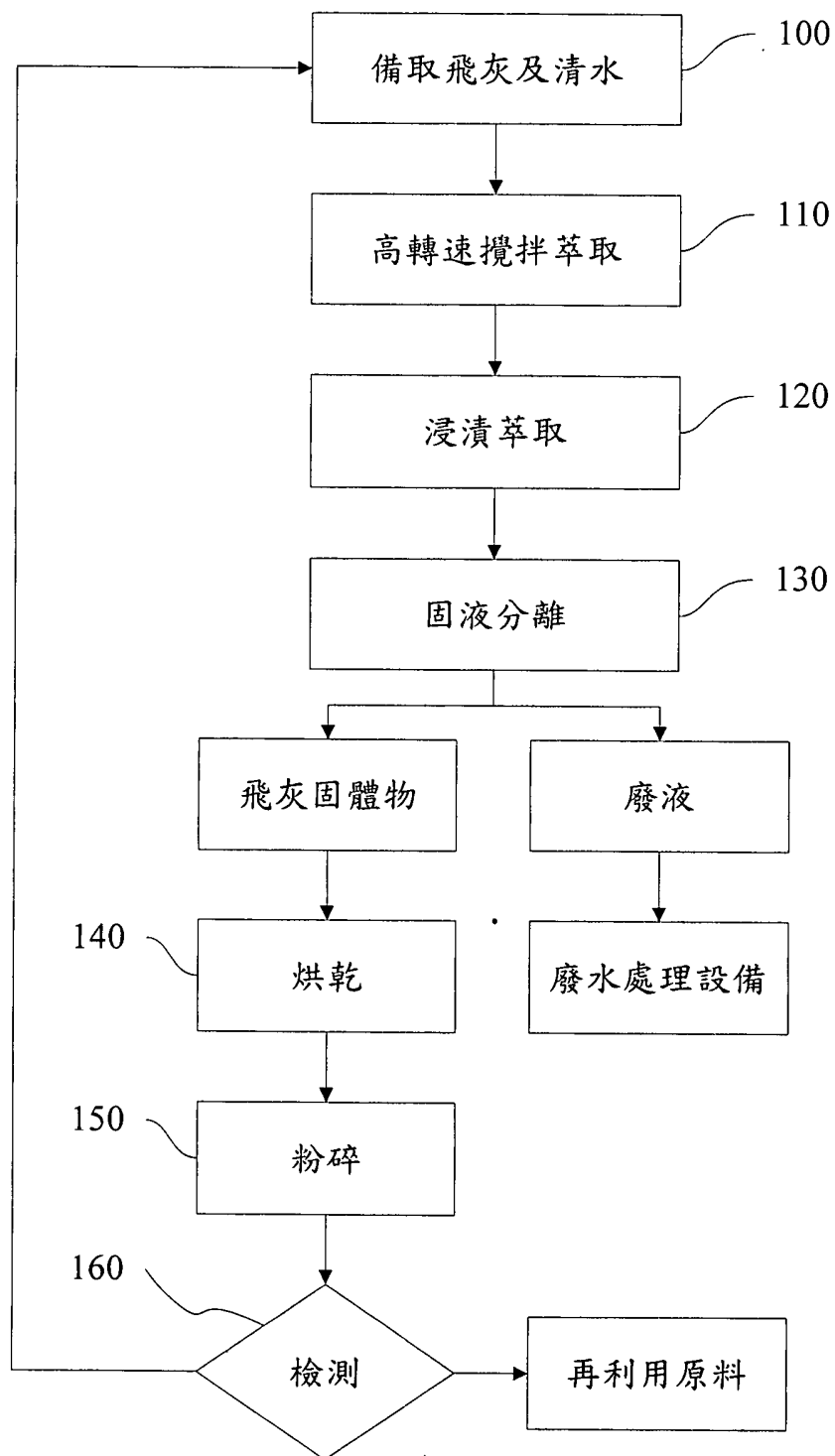
5.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，浸漬萃取之步驟中，係將攪拌萃取後之飛灰泥漿靜置 10-60 min。

6.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，固液分離之步驟中，係以壓濾、真空過濾或離心等脫水方式，將飛灰與廢液分離。

7.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，烘乾之步驟中，係以 100-200 °C 之溫度加熱烘乾固液分離後之飛灰。

8.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，粉碎之步驟中，係以習知粉碎機將烘乾後之飛灰粉碎，粉碎後飛灰粒徑小於 1.0 mm。

9.如申請專利範圍第 1 項所述快速去除垃圾焚化飛灰有害物質之方法，其中，檢測之步驟中，檢測方法與及格判定值係依法規之標準檢驗方法及其管制值。



圖一

四、指定代表圖：

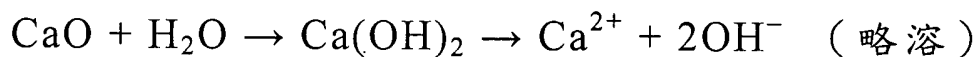
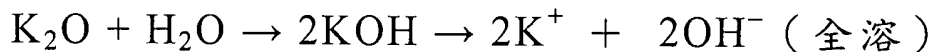
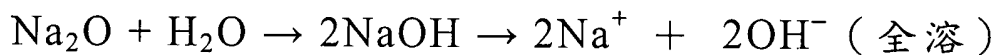
(一)本案指定代表圖為：圖一。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

備取飛灰及清水 100	攪拌萃取 110
浸漬萃取 120	固液分離 130
	烘乾 140
粉碎 150	檢測 160

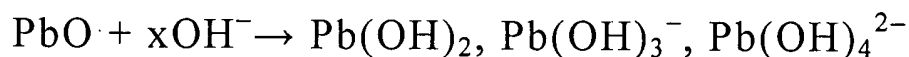
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

1. 液固比、高速攪拌促使飛灰中鹼金屬及鹼土金屬氧化物，如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 與水形成高濃度 OH^- 離子：

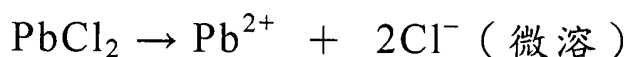


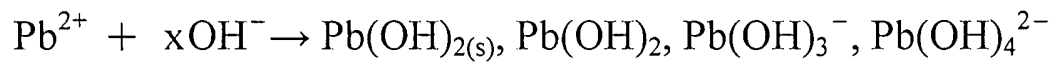
2. 飛灰中 Pb 物種（主要為 PbO 、 PbCl_2 、 PbSO_4 ）反應如下：

(1) PbO ：於高濃度 OH^- 下形成可溶之 Pb(OH)_2 , Pb(OH)_3^- , Pb(OH)_4^{2-} 等物種：



(2) PbCl_2 ：微溶於水，微溶出之 Pb^{2+} 與高濃度 OH^- 形成 Pb(OH)_2 , Pb(OH)_3^- , Pb(OH)_4^{2-} 等可溶性物種：

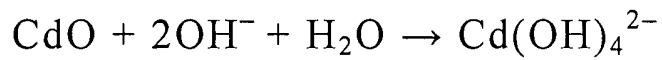




(3) PbSO_4 ：不溶於水及鹼性環境中。

3. 飛灰中 Cd 物種（主要為 CdO 、 CdCl_2 ）反應如下：

(1) CdO ：部分 CdO 與高濃度 OH^- 形成可溶之 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ ：



(2) CdCl_2 ：極易溶於水，唯 Cd^{2+} 易與高濃度 OH^- 進一步形成 $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$ 沉澱物：

