

國內重金屬污泥資源回收再利用現況

一、前言

事業廢棄物之特性及數量與產業之製程及產品發展息息相關，而事業廢棄物之回收處理管道則與廢棄物清理法令有著緊密之關聯性。行政院環保署於 90 年 10 月 24 日修訂「廢棄物清理法」，授權各中央目的事業主管機關辦理廢棄物之再利用管理，經濟部隨即於 91 年 1 月 9 日頒布「經濟部事業廢棄物再利用管理辦法」，明定各項工業廢棄物再利用之管道及申請方式，除性質安定及再利用技術成熟之廢棄物公告可逕行再利用外，具資源化可行之廢棄物亦可申請許可再利用，促進了國內資源化產業之發展，也引導事業廢棄物由處理轉為資源化。

國內高科技產業的發展引領了印刷電路板業、電鍍業及金屬表面處理業等多種產業並進，而這些產業製程廢水經廢水處理系統處理後產生無機性污泥，其中重金屬成份大多以銅、鎳和鉛為主，屬有害事業廢棄物。以往重金屬污泥幾乎採用固化方式處理，除了固化作業成本外，再加上後段安定化掩埋成本，使得處理費用相當高。近年來國內廢棄物資源化技術持續發展，其中重金屬污泥屬資源化最佳物質之一。例如印刷電路板業含銅污泥，其具有高含銅量和單一性，適合提煉金屬銅或結晶硫酸銅之資源化作業，經濟效益甚高。

二、回收處理管道

國內重金屬污泥資源回收處理管道包括四類，如表一所示。以具共通性及數量較多之電鍍製程廢水處理污泥(以下簡稱 A-8801 電鍍污泥^{*})和污染防治設施或製程產生之含銅污泥(以下簡稱 C-0110 含銅污泥^{*})為例，依據環保署申報資料統計每年產生量約 5 萬公噸，因具回收金屬價值，促使再利用業者以較低清理費用投入處理市場，此再利用業之收受廢棄物費用(含銅污泥約 5 元/公斤)較固化處理業者(含銅污泥大於 10 元/公斤)低，使得固化處理喪失競爭優勢，市場佔有率由 2002 年至 2003 年約萎縮 50%，因而轉為進行資源回收再利用。

(^{*}：A-8801 及 C-0110 為環保署廢棄物分類代碼)

表一、國內重金屬污泥資源回收處理管道

回收處理方式	機構名稱	家數
採固化和焚化處理之處（清）理機構	台灣瑞斯曼、鋼聯可寧衛、中聯爐石、上揚興	4
再利用之處（清）理機構	順倉、佶鼎	2
許可之再利用機構	永源化工、長政、享德、震赫、中國力霸冬山廠	5
境外回收再利用	永豐盛、綠色贏家、進宏資源、高徵	4

表二為國內重金屬污泥資源化與處理市場板塊變動統計，C-0110 含銅污泥和 A-8801 電鍍污泥處理市場板塊變動說明如下：

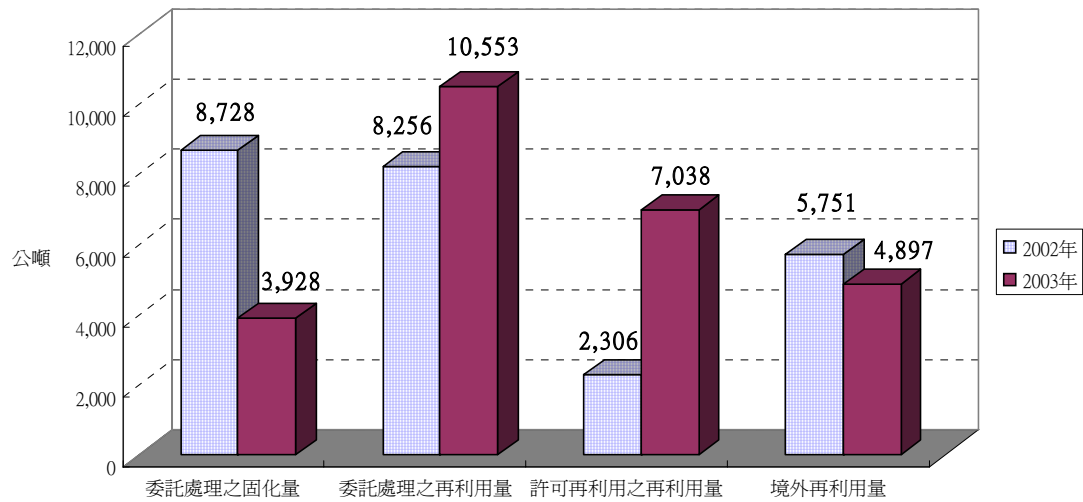
- 1.對於C-0110含銅污泥固化處理由2002年市場佔有率34%下降為2003年15%，喪失達六成處理業務。資源再利用機構和處理機構使用資源化方式者，由2002年市場佔有率42%上升為2003年66%，增加五成業務。由多數印刷電路板工廠所產生之C-0110含銅污泥，已由委託固化處理轉為委託國內資源再利用機構和處理機構以資源化方式進行再利用行為，如圖一所示。
- 2.對於A-8801電鍍污泥固化處理由2002年市場佔有率52%下降為2003年35%，減少了近四成固化處理業務。境外處置資源化行為者由2002年市場佔有率15%上升為2003年29%，成長了一倍。國內資源化機構和處理機構使用資源化方式者，由2002年市場佔有率33%上升為2003年36%，變化不大。由多數電鍍工廠所產生A-8801電鍍污泥，已由委託固化處理轉為委託境外處置之資源化再利用，如圖二所示。

表二、國內重金屬污泥資源化與處理市場板塊變動統計

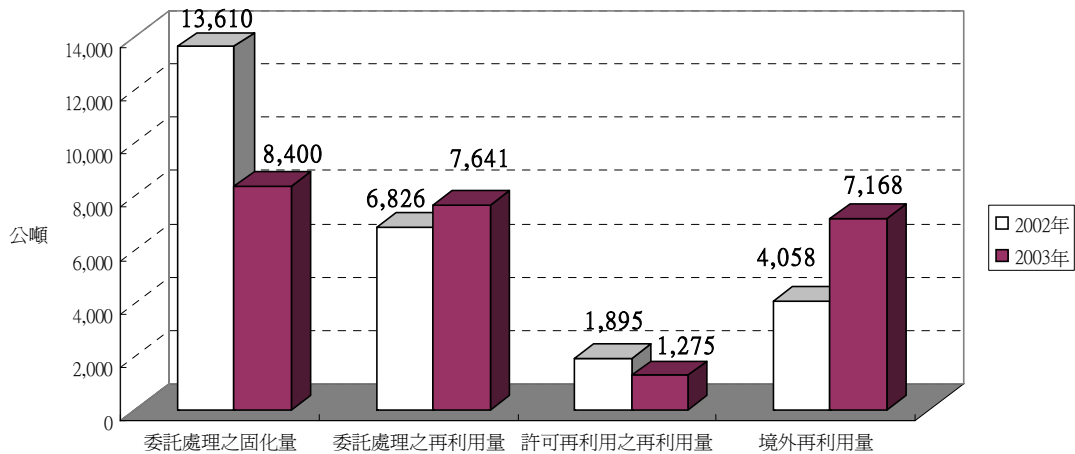
單位：公噸

數據 種類	途徑	公民營甲級處（清）理機構		許可再利用機構	境外處置
	年份	固化處理	資源再利用	資源再利用	資源再利用
C-0110 污染防治設施或製程產生之含銅污泥	2002年	8,728	8,256	2,306	5,751
	2003年	3,928	10,553	7,038	4,897
A-8801 電鍍製程廢水處理污泥	2002年	13,610	6,826	1,895	4,058
	2003年	8,400	7,641	1,275	7,168

資料來源：環保署事業廢棄物管制中心



圖一、固化處理與資源化行爲者收受 C-0110 含銅污泥廢棄物量變化圖



圖二、固化處理與資源化行爲者收受 A-8801 電鍍污泥廢棄物量變化圖

三、資源化技術簡介

重金屬污泥資源化技術需依據污泥種類而定，國內常用資源化技術包括溶提、置換、電解、結晶、氨浸及熔煉等，目的均為將金屬分離與純化，提煉高價金屬銷售。表三簡介資源化技術原理。

四、結語

政府之推動與產業利基之衍生，使得我國資源化技術不斷提升，創造更多元化資源化產品，可以預知廢棄物採處理行爲者將持續萎縮，廢棄物資源化儼然已成為閃亮的明星產業。

表三、重金屬污泥資源化技術

類別	原理簡介
溶提-置換- 電解 (含鋅之多種 金屬污泥)	係利用鹼性消化來溶解鋅、鉛及鎘，而銅、鎳、鐵與鉻則不溶。當反應完成，污泥經過濾後，不可溶之部分(濾渣)送往不含鋅污泥之處理系統，濾液則送往置換系統。在置換系統內，加入足量之鋅粉，使鉛、鎘等陰電性較鋅高之金屬沉澱出來，再經乾燥後即可出售。此時，溶液中僅剩鋅以鋅酸鈉之形態存在，再以電解法處理後即可回收鋅，而剩餘之鹼性溶液則可回收再利用。
溶提-置換- 電解-結晶 (不含鋅之多種 金屬污泥)	以硫酸浸洗，將污泥中之銅、鎳、鉻與其他金屬溶解，亦可同時施行充氣、加溫等程序以加速反應進行。在反應完成後，加入足量之銅粉可以將貴金屬（尤其是銀）沉澱出來，經過濾後，不溶物（硫酸鈣、硫酸鉛、銀）經乾燥後可以出售給貴金屬精製商。濾液中含有銅、鎳、鐵、鉻等金屬經蒸餾程序後，濾液中之氯化物、硼酸鹽以 HCl 及 HBO ₃ 之形態回收，硝酸鹽則被分解為氮與水等物質，經加水過濾後便可送往鐵回收系統，鐵被轉化成硫酸亞鐵之形態回收後可售予肥料製造商或水處理公司，鉻則以 Cr(OH) ₃ 之形態回收並出售給不鏽鋼工業。經鐵鉻回收系統後之殘餘濾液中僅剩銅及鎳，利用電解法回收銅，純度可達 99%。僅含鎳之殘餘液利用蒸發結晶法，蒸發去除濾液中之水份以提高 H ₂ SO ₄ 濃度，NiSO ₄ 因此得以結晶析出。鎳在其鹽類中之含量約 23~25%，可以出售給鎳之製造商，剩下之濾液為不含金屬之硫酸溶液濃度達 75%，可以回收利用。
氨浸 (多種金屬污 泥)	以含氨之碳酸鹽溶液作為浸漬劑，將氫氧化物污泥中之鎳、銅、鋅等金屬形成可溶性錯銨碳酸鹽，而被浸漬至溶液中。而鉻與鐵在形成錯銨酸後會繼續水解，再度形成氫氧化物沉澱而留在污泥中，故系統中可溶性鐵、亞鐵及三價鉻之含量極低。可溶性錯銨酸鹽經過濾後，浸漬殘渣部分可經乾燥、煅燒、萃取而資源化成鉻黃與鐵黑產品；而濾液主要是銅、鎳、鋅之錯銨酸，經通入蒸氣解離後會形成鹼式碳酸鹽沉澱並回收氨，之後加入硫酸溶解而形成銅、鎳、鋅的硫酸鹽溶液，再利用已商業化的有機溶劑進行重金屬溶劑萃取，將銅、鎳、鋅予以分離純化成各單一金屬的硫酸鹽溶液，最後再應用結晶技術，將其製成資源化產品。
酸溶提 (單一銅污 泥)	利用酸在溶提槽中與污泥充份攪拌混合，藉由酸之溶提能力，將污泥中之重金屬由固相轉移到液相。完全溶提後，將過濾後之酸溶液置換，因其銅離子還原電位甚高，故加入鐵粉將其還原出來。待完全置換後加入沈澱劑，沉澱鉛、鎳、鋅等離子。其過濾後之污泥仍有重金屬殘留其中，故須進行反沖洗，利用清水反洗污泥餅，以充份達到污泥無害化。
熔煉 (含銅污泥)	於 600~750℃ 下將污泥中之水份完全蒸乾，並使污泥中之金屬氫氧化物轉化成金屬氧化物，再於 1,300~1,600℃ 高溫下，加入焦炭進行熔煉，使金屬氧化物還原為金屬。於熔煉過程中，加入含矽化物之造渣材料，結合鐵氧化物成為熔點較高之複合物，以提高銅之純度，所得銅之純度約為 90% 左右。為再提高銅含量，可再以電解方式進行精製工程。