

廢棄物類

## 應用電化學技術去除焚化底渣 氯離子之研究

陳志成\*、田馥瑄\*\*、林以潔\*\*\*

### 摘 要

我國近 3 年焚化底渣產生量約為 88.6 萬公噸 / 年，目前以焚化底渣再利用管理方式進行規範，經由底渣再利用廠破碎分選等處理後，應用於基地填築與路堤填築、道路級配粒料基底層與控制性低強度回填材料 (CLSM) 等。由於焚化底渣氯離子含量較天然砂石高，且成分特性較為複雜，易使混凝土工程結構與鋼筋混凝土之腐蝕崩裂，造成再利用上仍有諸多限制，亦為焚化再生粒料再用品質受質疑之處。為提升焚化底渣再生粒料之品質與應用安全性，降低環境應用疑慮，拓展多元再利用管道，焚化底渣應可設法降低其氯離子含量，並制定相關品質規範。

本研究應用電化學技術兼具電動力、電解、電凝等多重作用原理，以及用水量低與可同時分解去除多種污染物之特性，進行電化學法去除焚化底渣氯離子與其他污染物之研究，探討不同操作模式與控制條件之影響，尋求最佳操作條件。綜合不同實驗試程之反應條件與結果可知，應用電化學技術去除焚化底渣氯離子具有良好效果，最佳操作條件為液固比 5、反應時間 12 hr、電流密度  $0.012 \text{ A/cm}^2$ ，並添加硫酸調整 pH 值為 2 時，可有效提升反應系統之導電度與減低極化現象，焚化底渣之總氯去除效率可達 87.92 %，水溶性氯離子去除效率可達 95.62 %，非水溶性氯離子去除效率可達 78.97 %，電化學作用可將非水溶性氯離子分解轉化而提升總氯去除效率，且經

過電化學反應處理後之焚化底渣，其水溶性氯離子含量可大幅降至 0.0365 %，遠低於一般焚化底渣再生粒料，除氯效果亦優於加藥水洗法。進一步評估電化學除氯技術之操作成本與經濟可行性，若以焚化底渣處理量為 50 噸 / 日之設置規模估算 1 座電化學處理廠所需投入之設置成本與營運操作成本，可發現應用電化學技術去除焚化底渣之總支出 ( 設備與操作 ) 成本約為 1,421 元 / 噸底渣，若進一步採計焚化底渣代處理費用 (1,600 元 / 噸) 與再生產品之販售費用 (350 元 / 噸)，則應用電化學技術進行焚化底渣除氯與處理再利用之整體淨效益約為 529 元 / 噸，因此電化學除氯技術具有良好應用效果與經濟可行性。

【關鍵字】焚化底渣、電化學技術、氯離子、除氯

---

- |                   |      |
|-------------------|------|
| * 逢甲大學環境工程與科學學系   | 教授   |
| ** 逢甲大學環境工程與科學學系  | 碩士   |
| *** 逢甲大學環境工程與科學學系 | 專任助理 |

## 一、前言

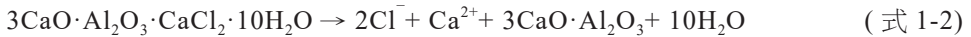
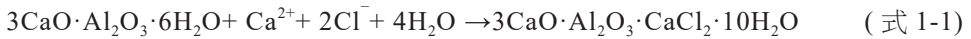
焚化為國內一般廢棄物之主要處理方式，伴隨產生大量焚化底渣與飛灰。根據行政院環保署焚化廠統計資料顯示，近 3 年全國 24 座大型垃圾焚化廠之垃圾年處理量約為 640 萬公噸 / 年，焚化底渣產生量約為 88.6 萬公噸 / 年，焚化底渣產生率約為 13.8 %。焚化底渣之主要成分為矽、鋁、鈣、鐵等氧化物，與天然砂石粒料成分相似，故可作為基地與路堤填築、控制性低強度回填材料 (CLSM)、替代水泥原料、混凝土添加料、或再利用製成燒結磚或混凝土磚等產品，不但可減低天然砂石粒料的開採，亦可提升焚化底渣再利用率。然而焚化底渣僅以破碎、篩分、磁選等前處理程序製成再生粒料時，其中所含氯離子無法有效去除或降低，容易導致鋼筋腐蝕或混凝土膨脹崩裂，對於焚化底渣再生粒料之應用途徑與再利用工程品質產生極大影響，因此焚化底渣再生粒料之應用用途應有所限制，需透過適當除氯技術降低焚化底渣之氯離子含量，提升再生粒料與工程應用之品質及安全性，減少民眾疑慮，拓展更多再利用途徑。

焚化底渣中之氯化物大多以無機氯形式存在，總氯含量約為 0.3~3 %，氯化物可根據其溶度積 ( $K_{sp}$ ) 分為水溶性氯化物、難溶性氯化物及非水溶性氯化物，水溶性氯化物主要為  $KCl$ 、 $NaCl$ 、 $CaCl_2$  等，難溶性氯化物主要為  $MgCl_2$ ，非水溶性氯化物為  $ZnCl_2$ 、 $AlOCl$ 、弗氏鹽 ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) 等，焚化底渣中氯化物主要以水溶性氯化物為主，其含量約為 0.3~1.3 %，且底渣氯離子含量隨粒徑大小而異，通常粒徑較小底渣之氯離子含量較高 (詹家凱, 2014; 何志麒, 2014; Zhao et al., 2019; Alam et al., 2020; Chen et al., 2007)。

氯離子對鋼筋混凝土常見的危害為水泥膨脹崩裂以及鋼筋腐蝕等問題，氯離子與水泥水化後產生的鈣離子反應可形成氯化鋁酸鈣，氯化鋁酸鈣在含硫酸鹽的環境中會產生鋁石 ( $CaO \cdot Al_2O_3$ , ettringite) 而釋出氯離子，並再次與水泥中之鈣離子進行反應形成氯化鋁酸鈣，且鋁石本身具有膨脹性，易導致混凝土產生裂縫。而鋼筋腐蝕原理為氯離子與鋼筋中的鐵離子反應形成氯化亞鐵，氯化亞鐵與氫氧根離子結合生成氫氧化亞鐵，並釋放出氯離子與氫離子使鹼度下降，加速鋼筋腐蝕反應速率，在反應過程中若未完全將氯離子消耗則易重複腐蝕鋼筋，且生成氫氧化鐵使體積增加，導致混凝土

產生裂縫與崩裂，降低工程結構之安全性，氯離子導致混凝土膨脹及鋼筋腐蝕之反應式如下 ( 陳介，2003；陳小平等人，2011；陳書煥，2012)：

氯離子使混凝土膨脹崩裂之反應式：



氯離子使鋼筋腐蝕之反應式：



本研究彙整國內外文獻中有關焚化飛灰、底渣、污泥或土壤等無機廢棄物之除氯技術，如表 1 所示，去除無機性廢棄物中氯離子之主要技術包含水洗法、化學淋洗法、擦洗 / 淘洗法、熱處理法、生物法、以及電化學法等，其中水洗法及化學淋洗法最為普遍應用，但需使用大量水或藥劑溶液以及多批次反覆洗滌，方能將灰渣中水溶性氯化物溶出至洗滌液中，達到洗除水溶性氯離子及重金屬之效果，處理成本較低及操作方法簡單 (Boghetich et al., 2005)；擦洗 / 淘洗法相較於水洗法之用水量較少，但其處理量有限、且除氯效果仍不夠理想；熱處理法為利用高溫或過熱蒸氣破壞灰渣中非水溶性氯化物之鍵結，可提升總氯化物之去除效果，但文獻指出熱處理溫度需提升至 1,000~1,050℃，焚化底渣之總氯去除率方可達 56~83 % (Chen et al., 2012; Suda et al., 2016)；而生物法可透過微生物作用使難溶性氯化物或非水溶性氯化物分解為水溶性氯化物，達到除氯效果，但此技術需耗時 1 年以上，緩不濟急；電化學法則利用電場作用力使陰陽離子向兩極移動，並透過氧化還原反應，氯離子以氯氣或金屬氯化物形式去除，可於常溫常壓下進行，無需添加化學藥劑，且可同時去除其他污染物，較無二次污染問題。

表 1 焚化底渣氯離子之去除技術與優缺點比較

方 法	原 理	優 點	缺 點
水洗法	利用水沖洗焚化底渣，將水溶性氯化物溶出至水溶液中	1. 可保持底渣結構完整 2. 設備操作成本較低 3. 操作方法簡單	用水量大，效果有限，需分段或反覆清洗，造成水資源浪費
化學洗滌法	於洗滌液中添加化學藥劑，降低溶液 pH 值或提供陽離子與氯離子形成金屬氯化物，提升去除率	1. 可形成較穩定的金屬氯化物 2. 去除率可達 88-90 %	用藥成本高、耗水量大，且有廢液處理問題
擦洗 / 淘洗法	藉強大摩擦剪力使顆粒間產生碰撞，減弱顆粒表面與污染物之凡德瓦力與鍵結，並分離附著於表面之雜質，進而使顆粒中的氯化物被溶出	1. 可使焚化底渣與液體產生劇烈擾動，提升氯離子溶出量 2. 可改善水洗法產生大量廢水之問題	1. 批次處理量低 2. 處理效果有限
水熱法	在密閉系統中利用水或其他溶劑作為液相介質，在高溫高壓環境下提升離子反應活性，增強氯化物之分解轉化與氯離子溶出效率，並可形成多孔性材料	1. 可產生多孔性吸附材料 2. 提升離子反應活性與污染物分解率 3. 低污染、去除效率高	設備與操作成本較高
熱處理法 / 過熱蒸氣法	利用高溫或熱蒸氣將非水溶性氯化物分解轉化成水溶性氯離子或氣狀氯化物而去除	1. 可去除非水溶性氯化物 2. 可同時去除其他污染物	能源消耗量較高
生物法	利用生物作用將可分解之難溶性或非水溶性氯化物分解成水溶性氯化物而去除	處理成本低	耗費時間較長
電化學法	利用電場作用力使陰陽離子向兩極移動或產生氧化還原反應，使氯離子以氯氣或金屬氯化物形式去除	1. 可於常溫常壓進行 2. 去除效率高、較無二次污染問題 3. 用水量低	需額外提供電能

( 資料來源：蔡煒嶸，2009；葉泰良，2010；鄭光志，2010；陳建勳，2014；Boghetich et al., 2005; Astrup, 2007; Luo et al., 2017)

電化學程序主要是透過電極與電解質的界面反應，結合電極中的電子輸送與電解質的離子傳輸產生電位差促使電荷（電子）轉移，透過陰極與陽極的電位差形成電場，使陰離子向陽極移動，陽離子向陰極移動，與電極作用發生氧化還原反應。當電極上的電子由正電位往負電位移動時，電子能量提高使其具有足夠的能量跨越電極與電解質之間的不連續介面，反應物得到電子的反應過程為還原反應；反之，當電極上的電子由負電位向正電位移動時，電極上的電子能量逐漸降低，反應物上的電子具有足夠的能量使電子跨越不連續介面進入電極中，導致反應物失去電子，此反應為氧化反應。在電化學的過程中電荷必須跨越電極與電解質界面，促使氧化或還原反應順利進行，此反應會遵循法拉第定律，稱為法拉第程序；若當電極電位未達反應進行所需的電位時，則無法拉第程序，但因電極電位改變時，受庫倫靜電力作用，使離子或分子在電極與電解質界面上發生遷移、重排、吸附或脫附的現象，此現象稱為非法拉第反應或非法拉第程序，法拉第程序與非法拉第程序在電化學反應中會同時進行（胡啟章，2011；黃進益，1998）。電化學反應程序中主要有兩種反應機制，第一種為電流使電極表面的電荷密度增加，影響溶液中離子的分布，且電子獲得能量跨越電極與電解質之間的不連續界面，使電極上的電子由正電位向負電位移動並發生還原反應，或電子由負電位向正電位移動並發生氧化反應，第二種為質傳現象，以擴散、對流及遷移為主要機制，擴散現象遵守 Fick's law，在無添加外力攪拌或機械力的電化學反應槽中，以擴散為主要的質傳模式，電極的溶液側可以觀察到因靜電作用力使帶電離子吸附在電極上產生電雙層現象，反應物濃度以非線性向外遞減（Virkiute et al., 2002）。

目前國內灰渣之除氯技術通常以水洗法為主，雖然文獻指出水洗法對於灰渣氯離子去除效率可達 95 % 以上（蔡煒嶸，2009；葉泰良，2010；何志麒，2014），但實廠應用上往往無法達到如此良好效率，需要耗費大量水資源或是反覆清洗多次或分階段清洗，導致操作成本大幅提高卻效果不彰。本研究考量避免焚化灰渣水洗或化學除氯法所面臨之大量用水問題，以及有效提升總氯離子（水溶性與非水溶性氯離子）之去除效率與污染控制效果等因素，選用並改良電化學法進行焚化底渣之除氯技術開發，探討其實際應用效果與經濟可行性，以及不同控制因子之影響與最佳操作條件，可作為未來焚化底渣除氯技術開發與應用之參考。

## 二、實驗材料與方法

### 2.1 底渣基本特性分析

本研究所採用之焚化底渣取自中部某大型垃圾焚化廠，焚化底渣之基本特性分析項目包含水分、灰分、可燃分、pH 值、灼燒減量、毒性特性溶出 (TCLP) 量、金屬總量、比重、粒徑分佈、以及總氯與水溶性氯離子含量，各項分析方法皆參考環檢所公布之標準方法或 CNS 國家標準方法進行檢測。焚化底渣之總氯含量及水溶性氯離子含量，則分別參照 JIS A1154 及 CNS 13407 標準方法進行分析，兩者測值之差即為非水溶性氯離子含量。

### 2.2 電化學除氯反應設備

本研究採用自行設計組裝之電化學反應設備進行焚化底渣除氯試驗，如圖 1 所示，反應槽體為壓克力或玻璃材質，以 316 不鏽鋼板作為陰陽電極，連接可調整設定不同輸出電流與電壓之數位型直流電源供應器，陰陽兩端電極室與焚化底渣反應區之間設有濾紙隔板，用以隔離避免焚化底渣微粒滲流至陰陽兩極室，而焚化底渣則放置於兩隔板間之反應區，填入焚化底渣時應盡量增加焚化底渣與電極之接觸面積，以有效發揮電化學反應槽之電場作用力。

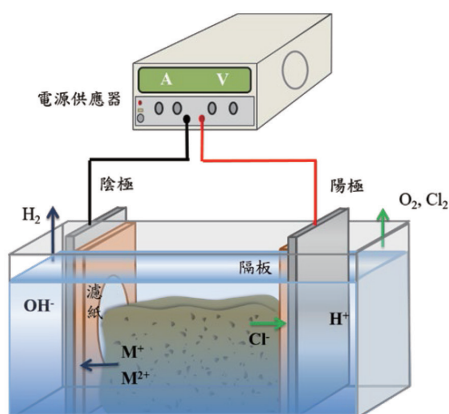


圖 1 電化學除氯設備示意圖



## 2.3 焚化底渣之電化學除氯實驗

本研究針對焚化底渣電化學除氯之主要控制因子與操作條件，分成 3 階段進行控制參數設計與實驗測試，分別說明如下：

### 2.3.1 不同電源輸入模式

在電化學反應系統中，電能供應輸入模式可分為恆定電壓與恆定電流模式，為了解在不同電源輸入操作模式下之焚化底渣氯離子去除效率以及耗電量差異，以決定較理想操作模式，故分別進行恆定電壓模式除氯實驗及恆定電流模式除氯實驗。除電源輸入模式改變外，其餘實驗操作條件則控制固定，分別為溶液 / 底渣比為 10、溶液 pH 值為 8、電化學反應時間 8 hr、並固定電極間距為 18 cm，恆定電流模式之控制電流輸出值為 0.4 A，恆定電壓模式之控制電壓輸出值則為 30 V，實驗過程中連續記錄電化學反應之電流與電壓變化，並計算電化學反應後焚化底渣之氯離子去除效率與功率變化（總耗電量）。

### 2.3.2 不同電化學操作條件

本階段實驗針對電化學除氯反應之主要控制因子與條件進行深入探討，應用田口式直交表法進行實驗設計，據以進行不同操作條件組合之電化學除氯實驗，再將各實驗試程之除氯效果作為目標函數，應用統計軟體分析不同控制因子之影響程度，並求得電化學法除氯之最佳操作條件。本階段所探討之主要控制因子與操作條件分別為溶液 / 底渣比 (5、10、15)、溶液 pH 值 (2、5、8)、酸性試劑種類 (硫酸、磷酸、硝酸)、以及電化學反應時間 (4、8、12 hr)。

本階段實驗採用固定電流模式，於實驗過程中亦定時採樣分析陽極室、底渣反應區及陰極室之溶液 pH 值、導電度與氯離子濃度變化，並蒐集陰極端隔板濾紙與陰極電極板上所產生之白色沉澱物，以 SEM-EDS 及 XRF 進行定性與半定量分析，探討陰極端主要產物之成分組成。



2.3.3 不同電流密度與反應時間

本研究第三階段為提升電化學除氯效果，並探討不同電化學反應時間與電流密度之影響，故於固定電流之電源輸入操作模式下，透過調整電極間距改變不同電流密度，本階段實驗將電化學反應系統之電流密度由 0.0048 A/cm<sup>2</sup> 調整提升至 0.012 A/cm<sup>2</sup>、0.021 A/cm<sup>2</sup> 及 0.025 A/cm<sup>2</sup>，並控制不同反應時間 (4、8、12 hr)，亦應用田口式直交表法進行實驗設計，共排定 L9(3<sup>2</sup>)<sup>9</sup> 組不同控制因子與實驗條件之試程組合進行電化學除氯實驗，其餘控制條件則維持固定，分別為液固比 5、pH 值 2、採用硫酸作為電解質與調整 pH 值，實驗過程中亦定時採樣分析不同區間反應溶液之 pH 值、導電度及氯離子濃度變化。

三、結果與討論

3.1 焚化底渣之成分特性分析

本研究將實廠取得之焚化底渣進行各項物理化學成分與特性分析。由表 2 分析結果得知，由於焚化底渣係於爐床下方經水淬冷卻後掉落於底渣輸送帶上，且尚未經風乾及堆置，因此含水率較高，約為 19.09 %，而焚化底渣之濕基灰分為 75.96 %、濕基可燃分則為 4.96 %，灼燒減量值為 1.29 %，顯示焚化底渣中殘存少量有機物或可燃物成分。焚化底渣之 pH 值為 12.30，屬於高鹼性物質，係由於焚化底渣中含有許多氧化鈉、氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇等鹼金屬與鹼土金屬氧化物所致。

表 2 焚化底渣之基本特性分析

焚化底渣	
水分 (%)	19.09
灰分 (%)	75.96
可燃分 (%)	4.96
灼燒減量 (%)	1.29
pH 值	12.30
比重	1.90~2.16

本研究依據事業廢棄物毒性特性溶出程序 (TCLP) 進行焚化底渣之重金屬溶出試驗，如表 3 所示，焚化底渣之汞、鎘、硒、鉛、鉻、六價鉻、砷、銀、銅及鋇等 10 項金屬溶出濃度皆低於法規標準，可認定屬於一般事業廢棄物。此外，透過微波消化與感應耦合電漿光譜儀來檢測底渣之金屬總量成分，如表 4 所示，焚化底渣之主要金屬成分為 Ca、Si、Fe、Al 及 Mg，並進一步應用 XRD 鑑定分析焚化底渣之主要物種，如圖 2 所示，焚化底渣之主要物種成分為 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等金屬氧化物，以及 KClO、CaCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、NaClO<sub>4</sub> 等金屬氯化物，其中水溶性氯化物為 KClO、CaCl<sub>2</sub>、NaClO<sub>4</sub>、難溶性氯化物為 Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、非水溶性氯化物則為 AlCl<sub>3</sub> 及 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>( 弗氏鹽前驅物 )。

表 3 焚化底渣毒性特性溶出試驗結果

項目	Hg	Cd	Cr <sup>6+</sup>	Se	Pb	Cr	As	Ag	Cu	Ba
法規值	0.2	1	2.5	1	5	5	5	5	15	100
底渣	N.D.	N.D.	0.20	N.D.	N.D.	0.33	0.27	N.D.	0.12	0.62

N.D. 為小於偵測極限 0.02mg/L；單位 :(mg/L)

表 4 焚化底渣金屬總量分析結果

項目	Ca	Al	Fe	Si	Mg	Na	Ti	K	Zn
底渣	12.87	5.60	8.11	9.42	1.91	0.57	0.69	0.54	0.03

單位：重量百分比 (%)

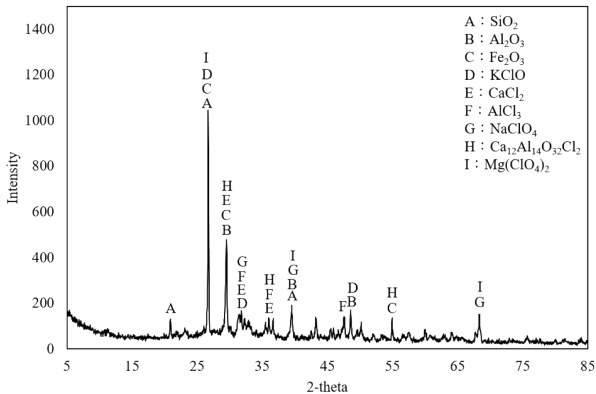


圖 2 焚化底渣之主要物種晶相 XRD 圖譜

焚化底渣之氯離子含量分析結果如表 5 所示，可發現焚化底渣中水溶性氯離子含量約為 0.3~0.8 %，且水溶性氯離子含量隨焚化底渣粒徑越小而增高，由 0.362 % 提升至 0.834 %。焚化底渣中水溶性氯離子含量略大於非水溶性氯離子，且總氯含量隨底渣粒徑減小而由 0.628 % 增加至 1.552 %，水溶性氯離子含量與文獻中提及的濃度範圍相符，亦隨粒徑減小而其含量由 0.362 % 提升至 0.834 %，非水溶性氯離子含量亦隨粒徑減小而由 0.266 % 增高至 0.718 %。焚化底渣之氯離子主要來自於廢棄物中之氯鹽或有機氯化物，經高溫燃燒反應後分解形成氯化氫，再與灰渣或廢棄物中之金屬成分反應生成無機氯鹽或金屬氯化物，附著或結合於底渣顆粒中，且隨底渣粒徑減小比表面積愈大，導致細粒徑焚化底渣中含有較高氯離子濃度。本研究分析不同粒徑焚化底渣之總氯含量、水溶性氯離子含量、以及非水溶性氯離子含量，皆有隨粒徑越小而提升氯離子含量之趨勢。

表 5 不同粒徑焚化底渣之氯離子含量

底渣粒徑 (mm)	總氯含量 (%)	水溶性氯離子含量 (%)	非水溶性氯離子含量 (%)
>4.76	0.628	0.362	0.266
4.76~2.38	0.726	0.343	0.383
2.38~1.18	1.028	0.727	0.301
<1.18	1.552	0.834	0.718

3.2 不同電源輸入模式之電化學除氯效果

不同電源輸入模式之氯離子去除效率與用電量分析結果如表 6 所示，以恆定電壓模式輸入電能至電化學反應槽，實驗過程中最高電流達 1.4 A，在陰陽極板周圍之氣體產生情況較劇烈，隨著電化學時間增加而使反應系統中（底渣）電阻增加，電極板每單位面積下所乘載的電荷量逐漸提升，並釋放出熱能，因此電化學反應過程中，底渣反應區之溶液溫度約上升至 60~70℃，較高的反應溫度可提升電化學反應速率，增加離子移動速率，驅使焚化底渣中水溶性氯化物溶出，並向陽極移動發生氧化反應，產生氯氣或其他含氯化合物，使水溶性氯離子之去除效率較高，可達 97.059 %，電化學後焚化底渣水溶性氯離子含量可降至 0.020 %，且發現恆定電壓模式輸入之電功率

較恆定電流模式高，故其用電量相對提高，經換算後可知處理 1 公噸焚化底渣所需消耗電量約為 2,079.56 度電。

改以恆定電流模式輸入電能至電化學反應槽時，每單位電極面積之電荷分布較均勻，在電化學反應初期，因穩定電場可提供陰陽離子較平穩理想的反應作用速率，可同時提升電化學用電效率與氯離子去除效率，水溶性氯離子去除效率可達 94.696 %，經電化學反應後之焚化底渣水溶性氯離子含量可降低至 0.036 %，恆定電流模式具有較理想之能源效率，故其用電量僅需恆定電壓模式用電量之 20-30 %，經換算後可知處理 1 公噸焚化底渣所需消耗電量約為 467.90 度電。

表 6 不同電源輸入模式之電化學除氯效率及用電量比較

試程	總氯去除效率 (%)	水溶性氯離子去除效率 (%)	非水溶性氯離子去除效率 (%)	用電量 (kw·hr)
定電壓 30 V	66.390	97.059	14.726	2,079.56
定電流 0.4 A	75.378	94.696	42.833	467.90

3.3 不同電化學操作條件之除氯效果

本階段實驗針對電化學除氯反應之主要控制因子與條件進行深入探討，應用田口式直交表法進行實驗設計，據以進行不同操作條件組合之電化學除氯實驗。各實驗試程之電化學操作條件與焚化底渣氯離子之去除效率如表 7 所示，可發現在這些電化學操作條件下，焚化底渣之水溶性氯離子去除效率大多高於 80 %，最高可達 87 %，且水溶性氯離子之去除效率皆遠高於非水溶性氯離子；進一步將各實驗試程之除氯效果作為目標函數，應用 Minitab 統計軟體分析不同控制因子對於除氯效果之影響程度，結果如圖 3 所示，可發現不同控制因子對於電化學法去除焚化底渣水溶性氯離子效率之影響程度依序為：試劑種類>反應時間>液固比> pH 值，且綜合所有實驗結果之統計可得知，應用電化學技術去除焚化底渣氯離子之最佳操作條件為液固比 5、pH 值 2、以硫酸作為添加試劑、以及反應時間 8 hr。由實驗過程與結果可發現，添加酸性試劑於底渣之電化學反應溶液具有降低鹼度及緩衝作用，可減緩極化現象所導致的電阻上升與電流效率降低，其中以硫酸為最佳酸性試劑，且文獻指出硫酸可破壞弗氏鹽

等非水溶性氯離子之鍵結並促進氯離子溶出至反應溶液中 (Ito et al., 2008)，因此以硫酸作為添加試劑時，其總氯、水溶性氯及非水溶性氯去除效率分別可達 72~80 %、86~87 %、57~73 %。此外，不同液固比之操作條件下，當液固比值較低時可減少用水量，亦可提升反應溶液之離子濃度與導電度，且單位液體量所投入之底渣量較多，可增加電場與底渣之接觸作用面積，皆有助於提升電化學反應效率與焚化底渣氯離子去除效率。綜合本研究實驗分析結果可知，焚化底渣氯離子含量可利用電化學處理技術有效去除，總氯含量可由原本 1.55 % 大幅降低至 0.29 %、水溶性氯離子含量可由原本 0.83 % 大幅降低至 0.11 %、非水溶性氯離子含量可由原本 0.72 % 降低至 0.19 %。

表 7 焚化底渣電化學除氯之實驗操作條件與去除效率

試程	液固比	pH 值	試劑	時間 (hr)	總氯去除效率 (%)	水溶性氯離子去除效率 (%)	非水溶性氯離子去除效率 (%)
1	5	2	硫酸	4	80.995	87.059	73.948
2	5	5	磷酸	8	72.220	82.814	59.910
3	5	8	硝酸	12	67.254	83.420	48.468
4	10	2	磷酸	12	67.603	79.431	53.859
5	10	5	硝酸	4	67.075	74.062	59.955
6	10	8	硫酸	8	72.782	86.694	56.614
7	15	2	硝酸	8	75.255	86.145	62.600
8	15	5	硫酸	12	72.939	86.394	57.302
9	15	8	磷酸	4	66.801	79.472	52.076

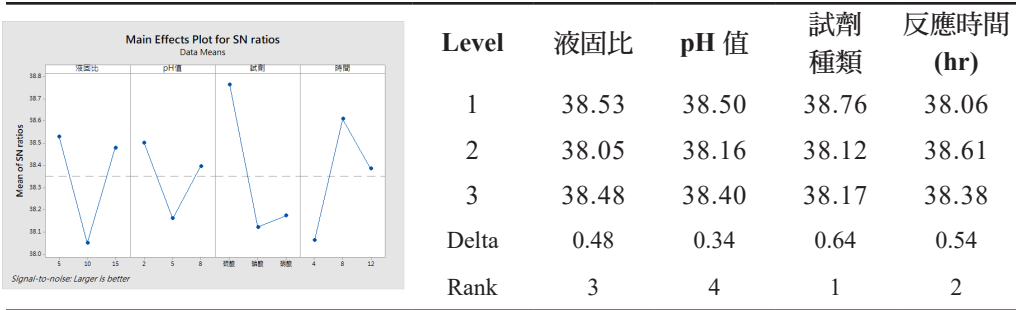


圖 3 不同控制因子對電化學除氯效率之影響程度與趨勢分析

3.4 不同電流密度之影響

為進一步提升電化學除氯效率並探討不同電流強度與電流密度之影響，本階段實驗改變不同電極間距進行實驗測試，實驗結果如表 8 顯示，增加定電流強度或調整電極間距可有效提升電流密度，當電流密度由 0.012 提高至 0.021 A/cm<sup>2</sup> 時，極化現象發生的速率慢，約反應 2 小時後電流強度才逐漸降低，可使焚化底渣於較高電流密度之環境下進行較長時間之電化學除氯反應，因此電流密度為 0.021 A/cm<sup>2</sup> 之實驗試程，於反應 12 小時後水溶性氯離子去除效率可高達 95.621 %，經電化學反應後之焚化底渣水溶性氯含量約為 0.0365 %。當電流密度較低時 (0.012 A/cm<sup>2</sup>) 極化現象雖更不明顯，但其電流強度低導致除氯效率不夠理想，而電流密度較高時 (0.025 A/cm<sup>2</sup>) 反應較為激烈，對於非水溶性氯離子與總氯離子之去除效率皆最佳，非水溶性氯離子於電化學時間 4 小時之去除效率即可達 88.644 %，但電化學時間增加至 12 小時，其總氯去除效率並未明顯高於反應 4 小時之試程，係因電流密度達 0.025 A/cm<sup>2</sup> 時，其電化學反應程度與速率較大，導致陰極室中沉澱物快速增加，反而加速極化現象的發生，且陽極室所產生之 H<sup>+</sup> 可向陰極移動，使反應溶液之 pH 值與導電度逐漸下降 (Baraud et al., 1999)，導致定電流強度迅速減弱，水溶性氯離子無足夠電化學反應時間於高強度電場作用，因此其除氯效果反而未能顯著提升。

表 8 焚化底渣於不同電流密度之電化學除氯效率比較

試程	電流密度 (A/cm2)	反應時間 (hr)	總氯去除效率 (%)	水溶性氯離子 去除效率 (%)	非水溶性氯離子 去除效率 (%)
1	0.012	4	79.319	80.3583	78.110
2	0.021	4	88.277	95.0414	80.423
3	0.025	4	88.709	88.7622	88.644
4	0.012	8	83.747	95.2832	70.335
5	0.021	8	87.994	94.7185	80.186
6	0.025	8	89.238	91.0394	87.139
7	0.012	12	83.354	85.5417	80.813
8	0.021	12	87.923	95.6211	78.974
9	0.025	12	89.399	91.2966	87.195

### 3.5 焚化底渣電化學除氯反應之質量平衡與反應機制

為完整探討應用電化學技術去除焚化底渣氯離子之作用機制及反應各階段氯離子之流向與含量變化，本研究亦以液固比 5、pH 值 2、添加硫酸、反應時間 12 hr、以及電流密度  $0.021 \text{ A/cm}^2$  之電化學操作條件進行氯質量平衡與流向分析。由質量平衡分析結果可知，焚化底渣中之氯化物，於電化學反應前可於液體中產生擴散、溶出作用，此時液體中之水溶性氯離子濃度與質量分別為  $1,050.4 \text{ mg/L}$  與  $441.2 \text{ mg}$ ，而添加硫酸試劑可提升焚化底渣之水溶性氯離子與非水溶性氯離子溶出量並增加電化學反應溶液之電解質，此時溶液中之氯離子濃度與質量提升至  $1,519 \text{ mg/L}$  與  $650.1 \text{ mg}$ 。通電進行電化學反應後，焚化底渣中氯離子可再經電化學作用分解溶出至溶液中，且受到電場作用力影響，帶負電荷之氯離子向陽極移動，於陽極室反應後產生氯氣逸散或生成次氯酸根存在於反應溶液中，由取樣分析可知經 12 hr 電化學反應後，陰極室、底渣反應區與陽極室之反應溶液中所含氯離子濃度差異極大，分別為  $65.80 \text{ mg/L}$ 、 $210 \text{ mg/L}$ 、 $7,035 \text{ mg/L}$ ，陽極室溶液中之氯離子濃度最高。電化學除氯後之焚化底渣，其總氯含量僅為  $0.19 \%$  ( $64.35 \text{ mg}$ )、水溶性氯含量為  $0.04 \%$  ( $12.53 \text{ mg}$ )、非水溶性氯含量為  $0.15 \%$  ( $51.82 \text{ mg}$ )，電化學反應後焚化底渣與溶液中氯含量之總和與投入焚化底渣之總氯含量差異量，即為氯離子於陽極端發生氧化反應形成氯氣而逸散，其體積約為  $0.3 \text{ L}$ 。透過電化學反應系統之氯離子質量平衡分析和計算，可有效掌握電化學除氯反應過程中氯離子之含量變化情形以及氯離子流向，可作為電化學除氯技術後續應用之操作控制與污染防治參考。

針對焚化底渣應用電化學技術進行除氯之可能反應機制，由上述實驗與分析結果可知，焚化底渣於電化學反應系統中，陰極獲得電子發生還原反應，水溶液電解還原釋出  $\text{H}_2$  及  $\text{OH}^-$ ，導致陰極室溶液之 pH 值提升並產生氣泡，且電化學反應系統之金屬陰極板附近生成白色膠凝狀沉澱物，此現象會導致電化學反應槽之阻抗上升，使反應溶液之電壓逐漸提升；至於焚化底渣中氯離子則受到電場作用力而產生電遷移現象，逐漸向陽極移動，並於陽極室發生氧化反應，形成氯氣排放，故陽極室溶液中之氯離子濃度大幅下降。陽極室因氧化反應產生  $\text{H}^+$  與  $\text{O}_2$ ，使陽極室溶液之 pH 值降低，形成酸性環境，在此環境下  $\text{Cl}^-$  可能以  $\text{HCl}$  或是  $\text{HOCl}$  的形式存在於溶液中，部分氯離



子則氧化成氯氣逸散，且陽極室溶液之顏色隨電化學時間增加而逐漸加深，此處受到電遷移作用而聚集高濃度氯離子，其濃度隨著電化學反應時間增長而提升，透過氯離子之電遷移、反應及氯氣逸散而達到除氯效果，茲將電化學除氯反應機制彙整如式 3-1 至式 3-6 所示。

電化學除氯陽極端反應：



電化學除氯陰極端反應：



此外，本研究亦將電化學除氯反應後之焚化底渣，應用 XRD 繞射分析儀分析其中主要物種晶相之變化情形如圖 4，比對圖 2 與圖 4 可發現，焚化底渣經電化學除氯反應後，溶解度較低之水溶性氯化物，其晶相明顯下降甚至消失，由此可知水溶性氯化物皆已轉化或分解溶出至電化學溶液中而去除，殘留於焚化底渣中之物種晶相，主要則以鈣、鋁、鐵、鉀、鈉等金屬氧化物或與氯、硫離子結合形成之非水溶性金屬硫酸化物或硫化物。

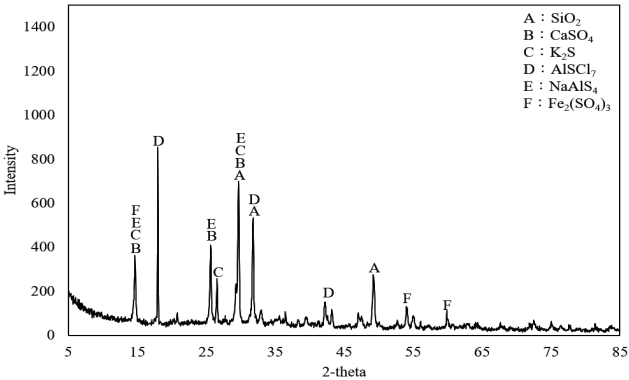


圖 4 焚化底渣電化學除氯反應後之物種晶相 XRD 圖

### 3.6 焚化底渣電化學除氯之成本效益分析

本研究依據上述焚化底渣電化學除氯實驗之最佳試程操作條件，進一步探討評估放大處理規模（較符合未來實廠應用）所需投入之操作成本及設置成本。假設電化學處理廠之設計處理量為每日處理 50 噸焚化底渣（年處理量為 15,000 噸焚化底渣），為確保放大處理規模與上述實驗結果之除氯效果一致，故採用相同操作條件（電流密度  $0.012 \text{ A/cm}^2$ 、液固比 5、pH 值 2、添加硫酸試劑、反應時間 12 hr）進行電化學除氯技術之各項成本估算。考量電化學反應設備之操作及維護，需控制適當的槽體大小，採設置 2 座電化學反應設備，每日可處理 2 批次，每批次處理 12 小時，則每座電化學反應設備可處理 12.5 噸焚化底渣 / 批次，每座電化學反應槽體積約為  $7 \text{ m}^3$ ，所需設置之電源供應設備功率為 350 kw。當電流密度為  $0.012 \text{ A/cm}^2$  進行除氯反應時，每日處理 50 噸焚化底渣所需之用電量為 15,900 度電，所需使用之用水量為 250 噸水，總計各項操作費用與設置費用，應用電化學技術處理焚化底渣（15,000 噸 / 年）之總支出（設備與操作）成本約為 2,131.6 萬元 / 年。

目前國內焚化底渣之委託再利用處理費用，不含運輸成本大約為每公噸 1,600 元，焚化底渣除氯後之再利用價格初估為每公噸 350 元，則每年焚化底渣（15,000 噸 / 年）代處理費與販售除氯後焚化底渣之總收入為 2,925 萬元，將上述總收入減去總支出之淨收益為 793.4 萬元 / 年，換算處理每公噸焚化底渣之淨收益則為 528.93 元 / 噸。因此，應用電化學技術進行焚化底渣除氯處理，不但可提升焚化底渣再利用產品（再生粒料）之產品品質，亦具有經濟可行性。

## 四、結論

本研究應用電化學法去除焚化底渣之氯離子，探討不同控制因子對於氯離子去除效率之影響，以及電化學反應過程所產生之現象，並分析電化學反應後焚化底渣之總氯離子、水溶性氯離子、非水溶性氯離子含量與去除效率，將上述實驗分析結果彙整可得到以下結論，提供焚化底渣處理與再利用之應用參考：

1. 目前焚化底渣再利用廠之處理流程與方法，經破碎、篩分與分選、熟化後即作為再生

粒料應用於各項工程用途，無法有效降低焚化底渣之氯離子含量。

2. 本研究應用電化學除氯技術，可有效減少用水量，提升氯離子去除效率，焚化底渣經電化學除氯反應後，其水溶性氯離子含量可大幅降至 0.0365 %，遠低於一般焚化底渣再生粒料，除氯效果優於水洗法，且處理後焚化底渣之金屬含量與鹽類亦可有效降低，提升底渣再利用產品之品質。
3. 電化學除氯反應過程中，採用恆定電壓輸出模式之整體反應電功率較大，氯離子去除效率相當良好，但其所耗用之電費為恆定電流模式之 4~5 倍，較不符合經濟效益；而恆定電流輸出模式可提供電極較為穩定持久之電量，電化學反應效果亦屬良好，用電效率較高，水溶性氯離子去除效果可達 95 %。
4. 電化學除氯過程中，添加硫酸調整底渣溶液 pH 值至 2，可增加反應溶液之導電度，減少陰極沉澱產生量，減緩極化現象與反應溶液沸騰現象，可提升氯離子去除效率，因此添加酸性試劑調整 pH 值有其必要性。
5. 本研究應用田口式直交表法探討電化學除氯之最佳操作條件為：液固比 5、pH 值 2(硫酸)、電流密度  $0.012 \text{ A/cm}^2$ 、反應時間 12 hr，此時水溶性氯離子去除效率可達 95.62 %、總氯去除效率為 87.92 %、非水溶性氯離子去除效率為 78.97 %。
6. 本研究依據最佳操作條件，估算設置 1 座日處理量 50 公噸焚化底渣之電化學處理廠，其設備建置與操作營運總支出成本約為 2,131.6 萬元 / 年，販售除氯後底渣與焚化底渣代處理費之總收入約為 2,925 萬元 / 年，整體淨收益為 793.4 萬元 / 年，平均處理每噸焚化底渣之支出(設備與操作)成本約為 1,421 元 / 噸，淨收益約為 529 元 / 噸，因此電化學除氯技術應具有經濟可行性。

## 參考文獻

- 何志麒 (2014)，垃圾焚化底渣資源化處理之研究—水溶性氯離子去除成效，臺北科技大學環境工程與管理研究所碩士學位論文。
- 胡啟章 (2011)，電化學原理與方法，五南圖書出版股份有限公司。
- 陳小平、王向東、李玉素、陳穎與、米豐毅 (2011)，氯離子環境下混凝土鋼筋的鏽蝕過程，腐蝕與防護，第 32 卷第 3 期，p 190-192。

陳介 (2003)，港灣 R.C 構造物脫鹽與防蝕的研究，成功大學土木工程研究所碩士學位論文。

陳建勳 (2014)，焚化底渣取代混凝土粒料之可行性研究，臺北科技大學環境工程與管理研究所碩士學位論文。

陳書煥 (2012)，輔助電極電化學除鹽法之研究，臺灣海洋大學河海工程學系碩士學位論文。

黃進益翻譯 (1998)，電化學的原理及應用，高立圖書出版社。

詹家凱 (2014)，焚化底渣加藥水洗脫氯成效之研究，臺北科技大學環境規劃與管理研究所碩士學位論文。

葉泰良 (2010)，以加酸水洗去除焚化底渣水溶性氯離子之研究，臺北科技大學環境工程與管理研究所碩士學位論文。

蔡煒嶸 (2009)，垃圾焚化底渣資源化前處理之研究－連續式加藥水洗脫氯，臺北科技大學環境工程與管理研究所碩士學位論文。

鄭光志 (2010)，垃圾焚化底渣資源化前處理之研究－加酸水洗脫氯，。臺北科技大學環境工程與管理研究所碩士學位論文。

Alam, Q., Lazaro, A., Schollbach, K. and Brouwers, H. J. H. (2020), Chemical speciation, distribution and leaching behavior of chlorides from municipal solid waste incineration bottom ash, *Chemosphere*, 241, p 124985.

Astrup, T. (2007), Pretreatment and utilization of waste incineration bottom ashes: Danish experiences, *Waste Management*, 27(10), p 1452-1457.

Baraud, F., Tellier, S. and Astruc, M. (1999), Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH, *Journal of Hazardous Materials*, 64(3), p 263-281.

Boghetich, G., Liberti, L., Notarnicola, M., Palma, M. and Petruzzelli, D. (2005),

- Chloride extraction for quality improvement of municipal solid waste incinerator ash for the concrete industry, *Waste Management and Research*, 23(1), p 57-61.
- Chen, C. H. and Chiou, J. (2007), Distribution of chloride ion in MSWI bottom ash and de-chlorination performance, *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), p 346-352.
- Chen, W S., Chang, F. C., Shen, Y.H., Tsai, M. S. and Ko, C. H. (2012), Removal of chloride from MSWI fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 237-238, p 116-120.
- Ito, R., Doddiba, G., Fujita, T. and Ahn, J. W. (2008), Removal of insoluble chloride from bottom ash for recycling, *Waste Management*, 28(8), p 1317-1323.
- Luo, H., Wu, Y., Zhao, A., Kumar, A., Liu, Y., Cao, B. and Yang, E. H. (2017), Hydrothermally synthesized porous materials from municipal solid waste incineration bottom ash and their interfacial interactions with chloroaromatic compounds, *Journal of Cleaner Production*, 162, p 411-419.
- Suda, H., Uddin, M. A. and Kato, Y. (2016), Chlorine removal from incinerator bottom ash by superheated steam. *Fuel*, 184, p 753-760.
- Virkutyte, J., Sillanpää, M. and Latostenmaa, P. (2002), Electrokinetic soil remediation—critical overview, *Science of the Total Environment*, 289(1-3), p 97-121.
- Zhao, K., Hu, Y., Tian, Y., Chen, D. and Feng, Y. (2019), Chlorine removal from MSWI fly ash by thermal treatment: Effects of iron/aluminum additives, *Journal of Environmental Science*, 88, p 112-121.