

行政院環境保護署

「99 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化 再利用探討

期末報告

EPA-99-GA103-03-A236-9

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

受 託 單 位：中臺科技大學

計 畫 主 持 人：張益國

共 同 主 持 人：許益源

計 畫 執 行 人 員：黃士澤、李政諺、胡志鴻、盧幸成、蘇鈺荃、
林明慧、林珮楓、曾子珊

計 畫 執 行 期 間：99/12/29 ~ 100/12/28

中 華 民 國 100 年 12 月

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要（簡要版）

一、中文計畫名稱：

港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化再利用探討

二、英文計畫名稱：

Basic characterization, separation of heavy metals from harbor sediments and the potential uses

三、計畫編號：

EPA-99-GA103-03-A236-9

四、執行單位：

中臺科技大學

五、計畫主持人（包括共同主持人）：

計畫主持人：張益國

共同主持人：許益源

六、執行開始時間：

99 年 12 月 29 日

七、執行結束時間：

100 年 12 月 28 日

八、報告完成日期：

100 年 12 月 20 日

九、報告總頁數：

46

十、使用語文：

中文，英文

十一、報告電子檔名稱：

EPA99GA10303A2369.pdf

十二、報告電子檔格式：

Acrobat (PDF)

十三、中文摘要關鍵詞：

沉積物、溶出試驗、水力分離

十四、英文摘要關鍵詞：

Sediments, leaching tests, hydrocyclone separation

十五、中文摘要（約三百至五百字）

本研究應用多種溶出試驗，包括 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)、管柱試驗(Percolation test)驗證港池沉積物重金屬溶出特性，並搭配歐盟 LeachXS 專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制。

隨後搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，再以重金屬於 pH 依存度之溶出行為為基礎，酸洗及螯合萃洗濃集沉積物中重金屬。並對經/未經水力分離處理、酸洗及螯合萃洗之港灣沉積物進行長期穩定特性驗證，驗證其粗細顆粒之重金屬溶出行為，評估水力漩流分離處理效能及促進粗顆粒（含重金屬量較少之顆粒）再利用。

研究結果顯示，沉積物中 73.9% 顆粒粒徑小於 $63\mu\text{m}$ ；另由微波消化金屬總量分析結果可知，Cu、Zn 為沉積物中含量較高之重金屬。以水力漩流分離器分離細顆粒沉積物可將細泥 ($< 63\mu\text{m}$) 分離出 38.07%-57.7%，具一定顆粒分離效果。再以 HCl、H₂SO₄、EDTA、Citric acid 等試劑對沉積物中 Cu、Zn 重金屬進行移除試驗，對 Cu 之萃取率分別為 13.9%、30.7%、32.6%、17.2%；對於 Zn 之萃取率分別為 8.7%、12.6%、36.8%、10.9%，其中以 EDTA 效果最好，H₂SO₄ 效果次之。惟 EDTA 可有效萃洗 Cu、Zn，但亦增加了浚泥中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得容易溶出。最後，探討利用添加土地改良劑處理沉積物之效能，評估資材化處理可行性。結果發現，7 天抗壓強度可達 26.1 kg/cm^2 單軸抗壓強度水準，且其資材化塊材幾乎不溶出 Cu、Zn 重金屬，顯示該資材化塊材具重金屬長期穩定性。未來應可考慮將沉積物與土地改良劑或水泥混拌製成資材化塊材，可進行工程應用。

十六、英文摘要：

Contaminated sediments in the harbors remain being a significant issue during dredging operations. Numerous methods have been suggested in recent years for remove, treating and beneficial uses of harbor sediments. In this research, the basic characteristics and the geochemistry of metals in the sediments were studied, and which were subjected to pH-dependent leaching test, percolation test and column test. The results of experimental leaching tests of harbor sediments are compared with computer calculations, the LeachXS expert system. This computer program allows to predict the metal concentrations and the pH of leaching solution at equilibrium, along with the minerals that precipitate and the organic characteristics react with the metal ions forming into stable organic metal compounds.

The result of laboratory research showed that the content of heavy metals contaminants is primarily governed by the grain size. The optimum separation process was approached through hydrocyclone separation and sieving. The sediments might be classified as a clean sand product ($d \geq 63\mu\text{m}$) of 26.1% which could be directly reused, and a contaminated fine sediment with silt and clay fraction ($d < 63\mu\text{m}$) of 73.9%. Heavy metal contaminants tend to adsorb on the fine sediments, and thus further treatments such as chemical washing and stabilization/modification are needed before deposition and recycling. Results from the chemical washing (extraction) technique showed that under 0.01M EDTA and H₂SO₄ as reagents with a sediment/reagent ratio of 1/10, contact time of 30 minutes, the Cu removal efficiency was 30.7% and 32.6%, respectively; the Zn removal efficiency was 12.6% and 36.8%, respectively. Besides that, stabilization/modification

processes (adding with soil amelioration products) can make the heavy metal containing sediment to be low-matrix leachability and which might be reused as construction material. Thus, this research projects might provide a basic understanding, and the statistic correlation among the sediment characteristics, metal concentration and the possible controlling factors.

報告大綱

本報告共分五個章節，內容應用多種溶出試驗，包括 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)、管柱試驗(Percolation test)驗證港池沉積物重金屬溶出特性，並搭配歐盟 LeachXS 專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制。隨後搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，再以重金屬於 pH 依存度之溶出行為為基礎，酸洗及螯合萃洗濃集沉積物中重金屬。並對經/未經水力分離處理、酸洗及螯合萃洗之港灣沉積物進行長期穩定特性驗證，驗證其粗細顆粒之重金屬溶出行為

第一章為計畫緣起與目的，主要敘述計畫特色、計畫目標及簡述工作內容。

第二章為港灣沉積物背景資料介紹，概述沉積物性質與重金屬濃度分布，常見之固體物中重金屬移除方式及常見之粒狀物物化分離技術應用。

第三章為研究方法與過程，內容係以港池沉積物為研究對象，進行沉積物採樣、重金屬含量全量分析、有機物分析、顆粒組成分布、毒性特性溶出試驗；並應用 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗、管柱試驗驗證港灣沉積物重金屬溶出特性，並搭配專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出行為。

第四章結果與討論主要以實驗結果分析沉積物基本特性、驗證沉積物長期溶出特性。此外，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒沉積物，探討分離條件及效能。此外，規劃酸洗/萃洗港灣沉積物重金屬，更將（1）經/未經水力分離、酸洗及螯合萃洗處理過之港灣沉積物、（2）與土地改良劑及水泥拌合之塊材，再次用重金屬溶出特性驗證程序評估其環境相容性，期達環境友善成效。

第五章為結論與建議

行政院環境保護署委託研究計畫成果報告摘要（詳細版）

計畫名稱：港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化再利用探討

計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-9

計畫執行單位：中臺科技大學

計畫主持人(包括協同主持人)：張益國、許益源

計畫期程：99 年 12 月 29 日起 100 年 12 月 28 日止

計畫經費：捌拾柒萬伍仟元整

摘要

本研究應用多種溶出試驗，包括 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)、管柱試驗(Percolation test)驗證港池沉積物重金屬溶出特性，並搭配歐盟 LeachXS 專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制。隨後搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，再以重金屬於 pH 依存度之溶出行為為基礎，酸洗及螯合萃洗濃集沉積物中重金屬。並對經/未經水力分離處理、酸洗及螯合萃洗之港灣沉積物進行長期穩定特性驗證，驗證其粗細顆粒之重金屬溶出行為，評估水力漩流分離處理效能及促進粗顆粒（含重金屬量較少之顆粒）再利用。研究結果顯示，沉積物中 73.9%顆粒粒徑小於 63 μ m；另由微波消化金屬總量分析結果可知，Cu、Zn 為沉積物中含量較高之重金屬。以水力漩流分離器分離細顆粒沉積物可將細泥(<63 μ m) 分離出 38.07%-57.7%，具一定顆粒分離效果。再以 HCl、H₂SO₄、EDTA、Citric acid 等試劑對沉積物中 Cu、Zn 重金屬進行移除試驗，對 Cu 之萃取率分別為 13.9%、30.7%、32.6%、17.2%；對於 Zn 之萃取率分別為 8.7%、12.6%、36.8%、10.9%，其中以 EDTA 效果最好，H₂SO₄ 效果次之。惟 EDTA 可有效萃洗 Cu、Zn，但亦增加了浚泥中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得容易溶出。最後，探討利用添加土地改良劑處理沉積物之效能，評估資材化處理可行性。結果發現，7 天抗壓強度可達 26.1 kg/cm² 單軸抗壓強度水準，且其資材化塊材幾乎不溶出 Cu、Zn 重金屬，顯示該資材化塊材具重金屬長期穩定性。未來應可考慮將沉積物與土地改良劑或水泥混拌製成資材化塊材，可進行工程應用。

Abstract

Contaminated sediments in the harbors remain being a significant issue during dredging operations. Numerous methods have been suggested in recent years for remove, treating and beneficial uses of harbor sediments. In this research, the basic characteristics and the geochemistry of metals in the sediments were studied, and which were subjected to pH-dependent leaching test, percolation test and column test. The results of experimental leaching tests of harbor sediments are compared with computer calculations, the LeachXS expert system. This computer program allows to predict the metal concentrations and the pH of leaching solution at equilibrium, along with the minerals that precipitate and the organic characteristics react with the metal ions forming into stable organic metal compounds.

The result of laboratory research showed that the content of heavy metals contaminants is primarily governed by the grain size. The optimum separation process was approached through hydrocyclone separation and sieving. The sediments might be classified as a clean sand product ($d \geq 63 \mu\text{m}$) of 26.1% which could be directly reused, and a contaminated fine sediment with silt and clay fraction ($d < 63 \mu\text{m}$) of 73.9%. Heavy metal contaminants tend to adsorb on the fine sediments, and thus further treatments such as chemical washing and stabilization/modification are needed before deposition and recycling. Results from the chemical washing (extraction) technique showed that under 0.01M EDTA and H_2SO_4 as reagents with a sediment/reagent ratio of 1/10, contact time of 30 minutes, the Cu removal efficiency was 30.7% and 32.6%, respectively; the Zn removal efficiency was 12.6% and 36.8%, respectively. Besides that, stabilization/modification processes (adding with soil amelioration products) can make the heavy metal containing sediment to be low-matrix leachability and which might be reused as construction material. Thus, this research projects might provide a basic understanding, and the statistic correlation among the sediment characteristics, metal concentration and the possible controlling factors.

前 言

重金屬在進入自然環境水體後，最終將藉由河川流動運行進入海洋，河川流速緩慢區段、港口區域則經常成為重金屬在環境移動中之最終目的地。因此在工業發達、人口密集地方，港灣、河口、沿岸地區經常可發現其沉積物中出現較高含量之重金屬。上述含重金屬之港灣浚泥，若經研究分析判定未超過有害認定標準而屬無害特性，可進行海洋棄置或陸上最終處置。惟目前經研究發現，部分河川底泥及港灣浚泥有時會超過「有害廢棄物認定標準」、「土壤污染管制標準」，於土地利用上可能面臨較嚴苛挑戰。因此，如何將重金屬從沉積物中移除，將是本研究主要課題。

本研究以港池沉積物資材化再利用為使命，為降低港池沉積物污染及減少海洋棄置數量，如何將重金屬從沉積物中移除俾利沉積物再利用，將是本研究重點項目。而欲達再利用目的，首先須對港池沉積物重金屬溶出進行特性驗證，以了解沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制，分析影響重金屬分布之控制因子。後續並搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，再以酸洗脫附及萃洗濃集沉積物中重金屬。

研究方法

內容係以港池沉積物為研究對象，進行沉積物採樣、重金屬含量全量分析、有機物分析、顆粒組成分布、毒性特性溶出試驗；並應用 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)、管柱試驗(Percolation test)驗證港灣沉積物重金屬溶出特性，並搭配專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制。且後續搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，尋求適宜操作參數。此外，更精進改善水力漩流分離最適操作條件，隨後予以酸洗脫附或螯合萃洗沉積物中重金屬。此外，更將（1）經/未經水力分離、酸洗及螯合萃洗處理過之港灣沉積物、（2）與土地改良劑及水泥拌合之塊材，再次用重金屬溶出特性驗證程序評估其環境相容性，期達環境友善成效，可回用浚填（沉積物）及施用於海岸工程（塊材），達資源永續利用之目標。

結 果

沉積物基本特性：將沉積物進行篩分析（100、230、400 mesh 篩網），

實驗結果可發現，73.9%顆粒粒徑小於 63 μ m(砂土)；另由微波消化金屬總量分析結果可知，Cu、Zn 為沉積物中含量較高之重金屬，雖未超過土壤污染重金屬管制標準，仍值得注意。進一步探討 Cu、Zn 等重金屬於不同粒徑之含量百分比分布(如圖 4-2~4-3)，顯示重金屬主要累積於細顆粒中。

水力漩流分離粗細顆粒物質：本研究調整水力漩流分離器負荷能力、分離(級)粒度、分離(級)效率，藉由水力漩流分離器形態選擇，控制進流速率，調整漩流器參數，分離出粗顆粒粒子。

(1)低泥水比(1:2)時，空氣壓力 4 kg/cm²：由上方(細顆粒)出泥口所排出之細泥(<63 μ m)佔原沉積物之 57.7%；

(2) 泥水比(1:3)時，空氣壓力 2、3 kg/cm²：由上方(細顆粒)出泥口所排出之細泥(<63 μ m)分別佔原沉積物之 52.8%及 52.9%；

(3) 泥水比(1:4)時，空氣壓力 2、3 kg/cm²：由上方(細顆粒)出泥口所排出之細泥(<63 μ m)分別佔原沉積物之 38.0%及 50.7%；

結果顯示，水力漩流分離器具良好分離細顆粒沉積物之效果。

重金屬移除：依據對重金屬萃取較具成效之試劑挑選出 HCl、H₂SO₄、EDTA、Citric acid 等四種試劑做為試劑。各試劑對沉積物中 Cu、Zn 重金屬有移除效果，HCl、H₂SO₄、EDTA、Citric acid 對於 Cu 之萃取率分別為 13.9%、30.7%、32.6%、17.2%；對於 Zn 之萃取率分別為 8.7%、12.6%、36.8%、10.9%，其中以 EDTA 效果最好，H₂SO₄ 效果次之。沉積物經 EDTA 萃洗後，計算出 Cu 百年溶出率為 585,981 mg/m²，Zn 則 681,673 mg/m²，與原沉積物 Cu 百年溶出率 4,882 mg/m²、Zn 百年溶出率 3,275 mg/m² 相比高出許多。考量 EDTA 可有效萃洗 Cu、Zn，但可能亦增加了浚泥中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得容易溶出。

沉積物資材化處理評估：由實驗結果可看出，樣品 C(沉積物 67%，水泥 33%)抗壓強度最佳，7 天即可達 42.0 kg/cm² 單軸抗壓強度水準，Cu 百年溶出率為 550 mg/m²、Zn 百年溶出率為 1942 mg/m²，與荷蘭 BMD 法令 Cu 百年溶出率為 540 mg/m²、Zn 百年溶出率為 2100 mg/m² 相近。若使用土地改良劑，樣品 B(沉積物 88%，土改劑 12%)7 天抗壓強度僅 6.8 kg/cm² 水準，且有微量 Cu、Zn 重金屬離子溶出；樣品 A(沉積物 70%，土改劑 30%)7 天抗壓強度可達 26.1 kg/cm² 單軸抗壓強度水準，且其資材化塊材幾乎不溶出 Cu、Zn 重金屬，顯示該資材化塊材具重金屬長期穩定性。未來應可考慮將沉積物與土地改良劑或水泥混拌製成資材化塊材，可進行海岸工程應用，攔阻海岸砂層流失，解決海岸工程業者問題，並創造港灣沉積物再利用之經濟性。

結 論

本研究完成沉積物採樣及基本特性分析，進行顆粒分離可行性評估、環境長期溶出等測試驗證。並依據試驗結果及文獻剖析討論，建議沉積物後續之處理處置規劃安排如下：

1. 重金屬含量分布與顆粒大小有關，小顆粒之重金屬含量較高。尤其 Cu、Zn 等重金屬於浚泥中含量較高，且大多分布於粒徑小於 63 μm 顆粒。

2. 為降低港池沉積物污染及減少海洋棄置數量，未來將污染物從沉積物中移除俾利沉積物再利用，將是研究重點項目。Cu、Zn 等重金屬於港池沉積物中含量較高，且大多分布於粒徑小於 63 μm 顆粒。建議可搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒沉積物，予以妥適處理處置。惟水力漩流分離雖可將細泥(<63 μm) 分離出 38.07%-57.7%，具一定顆粒分離效果，但重金屬吸附濃度最高之小粒子(<37 μm)確實不易再被分離出來，實為其限制。

3. 酸洗/萃洗沉積物重金屬，可有效改善沉積物品質，其中以 EDTA 及 H_2SO_4 效果較佳。惟其中，EDTA 雖可有效將沉積物中重金屬萃洗出來，但卻亦增加沉積物中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得更容易溶出。

4. 於沉積物資材化處理技術評估中，添加適當量之土地改良劑/水泥，可使沉積物/土地改良劑或水泥拌合物形成資材化塊材。另經桶槽擴散溶移試驗結果顯示，添加土地改良劑可有效限制浚泥中重金屬之移動能力，甚至達百年不易溶出之情況；添加水泥有較佳之抗壓強度，且其抑制重金屬擴散溶出亦有不錯之成效，可達荷蘭 BMD(營建材料法令)規範水準。試驗結果驗證此資材化塊材（添加土地改良劑或水泥）同時具備工程使用及環境友善特性，應可做為後續海岸工程工事利用，創造港灣沉積物再利用之經濟性。

建議事項

港池沉積物管制標準將以總量管制或以溶出特性管制，將嚴重影響沉積物之後續處理處置程序。建議未來以底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法(現為草案)認定(以污染物含量管制)或建立相關規範以溶出特性管制，界定沉積物品質及後續利用途徑。

第一章 計畫緣起與目的

1-1 緣起與目的

重金屬在進入自然環境水體後，最終將藉由河川流動運行進入海洋，河川流速緩慢區段、港口區域則經常成為重金屬在環境移動中之最終目的地。因此在工業發達、人口密集地方，港灣、河口、沿岸地區經常可發現其沉積物中出現較高含量之重金屬。上開含重金屬之港灣浚泥，若經研究分析判定未超過有害認定標準而屬無害特性，可進行海洋棄置或陸上最終處置，但基於永續發展精神，若能再利用港灣浚泥，將可節省自然資源消耗及金錢花費，於經濟面及環境面創造雙贏契機。惟目前經研究發現，部分河川底泥及港灣浚泥有時會超過「有害廢棄物認定標準」、「土壤污染管制標準」，於土地利用上可能面臨較嚴苛挑戰。因此，如何將重金屬從沉積物中移除，將是本研究主要課題。

本研究以港池沉積物資材化再利用為使命，為降低港池沉積物污染及減少海洋棄置數量，如何將重金屬從沉積物中移除俾利沉積物再利用，將是本研究重點項目。而欲達再利用目的，首先須對港池沉積物重金屬溶出進行特性驗證，以了解沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制，分析影響重金屬分布之控制因子。後續並搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，再以酸洗脫附及萃洗濃集沉積物中重金屬。如此，將提高沉積物品質，促進再利用方案推動進行，節省自然資源消耗及金錢花費，創造經濟面及環境面雙贏契機。

1-2 執行期程及經費

執行期程：99 年 12 月 29 日至 100 年 12 月 28 日。

執行經費：捌拾柒萬伍仟元整。

第二章 背景資料

2-1 港灣沉積物背景資料介紹

本研究將以高雄港沉積物為研究標的，茲將高雄港相關背景資料敘述如後，

2-1-1 高雄港及碼頭現況概述

高雄港是台灣最大的國際港埠，位於西南海岸，扼台灣海峽與巴士海峽交匯之要衝，且港域遼闊腹地廣大，氣候溫和，臨海有狹長沙洲為港灣的天然防波堤，地理條件優良港灣形勢天成為一天然良港。1959 年後高雄港展開 12 年擴建計畫等多項措施，至 2000 年高雄港再度建成 5 個貨櫃中心，8 個新建深水碼頭。目前港區總面積 26.8 平方公里，每年進出港船舶三萬八千餘艘次。現有航道全長 18 公里，含主航道 12 公里，支航道 6 公里，碼頭合計 118 座，全長 26.6 公里。。進出港航道北（第一港口）、南（第二港口）各有一出入口，第一港口水深 11 公尺，有效寬 100 公尺，航道寬 80 公尺；第二港口水深 16 公尺，有效寬 250 公尺，航道寬 140 公尺。港區示意圖如圖 2-1 所示。交通部已著手研訂上位計畫「台灣地區商港整體規劃(96-100 年)」之檢討，規劃 96 至 100 年之整體發展計畫。計畫於高雄港第二港口南側之外海區域，以填海造陸方式填築約 512.7 公頃之新生地作為「高雄港洲際貨櫃中心」開發基地。設置 5 座水深-16.5 公尺以上之深水貨櫃碼頭及後線場地 183 公頃，將可泊靠 15,000TEU 級的巨型貨櫃輪；並興建 42,000DWT 級之石化油品碼頭 8 座及石化油品卸儲中心，碼頭水深為-14 公尺。此外，並於第二港口北防波堤北側之海域填築約 322 公頃之新生地，作為貨櫃業務之長程發展基地。初步計畫興建 13 席直線型碼頭及 2 席船渠式碼頭，碼頭總長度約 6,500 公尺，水深條件在-16.5 公尺~-18 公尺。（高雄港務局網頁，2010）



圖 2-1 高雄港示意圖（adapted from 高雄港務局）

2-1-2 沉積物性質與重金屬濃度分布

高雄港區主要沉積物來源分三大部分（董正鈇，2004）：一為河川溪流及排放口等注入港池帶入，二為港口外海漂沙帶入，三為港區工程施工。依 Chen et al. (2007) 對高雄港區六處底泥沉積物採樣結果發現，高雄港浚港污泥含些許重金屬（Hg、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn）。其中，Hg 0.1~8.5 mg/kg、Pb 9.5~470 mg/kg、Cd 0.1~6.8 mg/kg、Cr 0.2~900 mg/kg、Cu 5~946 mg/kg、Zn 52~1369 mg/kg，Cr、Cu、Zn 等三種金屬有略為偏高之現象。而另依高雄港 90-93 年對碼頭底泥進行分析之結果顯示，碼頭底泥 Hg 7.1~17.2 mg/kg、Pb 20.4~646 mg/kg、Cd 0.13~9.60 mg/kg、Cr 15.3~176 mg/kg、Cu 43.2~452 mg/kg、Zn 203~451 mg/kg。整體而言，碼頭底泥與高雄港浚港污泥有類似現象，Cr、Cu、Zn 等三種金屬有略為偏高，部分超過土壤管制標準，惟其毒性特性溶出試驗結果均低於有害特性認定標準值，判斷屬一般（非屬有害）特性。

在台灣，碼頭浚泥目前無公告標準限值，常見做法為經實驗分析判定未超過有害廢棄物認定標準而屬無害特性，可進行海洋棄置或陸上最終處置。惟為了減少浚泥海洋棄置量，應積極著手浚泥資材化利用方案。參考先進國家如西班牙等，已有沉積物品質規範(Sediment Quality Guidelines, SQGs)（如表 2-1），界定沉積物品質及後續利用途徑。高雄港於民國 96 年規劃浚深底泥海洋棄置數量為 94 萬立方公尺，其中包括港務局、中鋼碼頭、中油碼頭、中船碼頭、海軍碼頭、台電碼頭浚深工程底泥。為減少海洋棄置數量，高雄港務局正積極規劃浚泥資源回收再利用方案，可能方式為高雄港洲際貨櫃中心填海造陸工程。惟目前經研究發現，部分碼頭浚泥有時會超過土壤污染重金屬管制項目及標準（如表 2-2），於土地利用上可能面臨較嚴苛挑戰。因此，如何將金屬從沉積物中移除或穩定化處理俾利再利用，將是本研究重點項目。

表 2-1 西班牙沉積物品質規範 (Sediment Quality Guidelines, SQGs)
(adapted from Casado-Martínez et al., 2006)

Sediment quality guidelines for marine sediments included in this study						
	CEDEX, 1994		Long et al., 1995		Riba et al., 2004	
	AL1	AL2	ERL	ERM	V1	V2
As	80	200	8.2	70	27.4	213
Cd	1.0	5.0	1.2	9.6	0.51	0.96
Cr	200	1000	81	370	—	—
Cu	100	400	34	270	209	979
Hg	0.6	3.0	0.15	0.71	0.54	1.47
Ni	100	400	20.9	51.6	—	—
Pb	120	600	46.7	218	260	270
Zn	500	3000	150	410	513	1310
Σ ₇ -PCB	30	100	22.7	180	54	254
Σ ₁₃ -PAHs	—	—	0.35	2.36	—	—

All values are expressed as mg·kg⁻¹ except Σ₇-PCB expressed as µg·kg⁻¹. AL1 and AL2 are Spanish Action Levels for dredged material management; ERL and ERM are effect range low and effect range medium and V1 and V2 are sediment quality guidelines developed using data from the Atlantic coast of Spain.

另外，參考德國漢堡港及艾比河浚泥資料（如表 2-3），其重金屬、有機物大多存在於小粒徑 $20\mu\text{m}$ 顆粒（如圖 2-2），如何將小粒徑顆粒自河川及港灣浚泥中分離，實為港灣沉積物無害化處理/再利用之重要關鍵。

表 2-2 土壤污染重金屬管制項目及標準（行政院環境保護署，2001）

管制項目	管 制 標 準 值
重 金 屬	
砷 (As)	60 毫克／公斤
鎘 (Cd)	20 毫克／公斤
鉻 (Cr)	250 毫克／公斤
銅 (Cu)	400 毫克／公斤
汞 (Hg)	20 毫克／公斤
鎳 (Ni)	200 毫克／公斤
鉛 (Pb)	2000 毫克／公斤
鋅 (Zn)	2000 毫克／公斤

表 2-3 德國漢堡港及艾比河浚泥中重金屬含量（Detzner et al., 1998）

Parameter	cumulative sample	fraction < $20\mu\text{m}$
Arsenic (mg/kg)	3.8 - 19	27 - 65
Lead (mg/kg)	29 - 120	100 - 220
Cadmium (mg/kg)	1 - 7.2	1.9 - 13
Chrome (mg/kg)	20 - 93	92 - 230
Copper (mg/kg)	18 - 130	84 - 310
Nickel (mg/kg)	11 - 49	51 - 95
Mercury (mg/kg)	0.3 - 2.9	1 - 12
Zinc (mg/kg)	190 - 1140	660 - 2400
Mineral oils (mg/kg)	10 - 424	-
Σ HCH (3) (mg/kg)	< DL	-
Σ PCB (6) (mg/kg)	< DL - 0.07	-
Σ PAH (6) (mg/kg)	0.28 - 1.74	-
Organic matter (%)	2.3 - 16.6	-

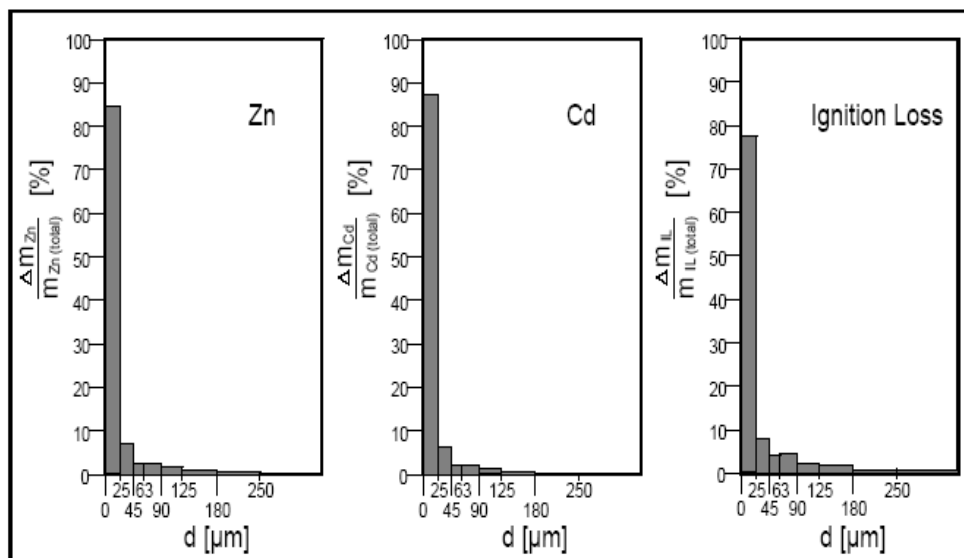


圖 2-2 德國漢堡港及艾比河浚泥中 Zn、Cd 及有機物於各粒徑之分布百分比
(adapted from Detzner et al., 1998)

2-2 常見之固體物中重金屬移除方式

pH 值下降將增加金屬之流動性，一般重金屬在酸性狀況下有較高之溶出效果，但也有如 Hg 之類金屬，於鹼性狀況下較利於溶出。蘇偉凱(1997)以批次實驗研究結果指出，在酸性環境下，重金屬的溶出量為最大，在 pH 在 8-10 時，各金屬的溶出量皆為最小，當 pH 值大於 12 時，銅、鋅、鉛的溶出量又呈現增的趨勢。與各金屬氧化物在不同 pH 值下之溶解度關係圖相比較，可發現溶出趨勢有一致的結果，即重金屬的溶出量主要受氫氧化物溶解度影響，當 pH 在 8-10 時，溶解度最小；在低 pH 值時，金屬解離成離子狀態，溶解度增加；而在高 pH 值時，重金屬會與氫氧基錯合溶解於水中，溶解度亦增加。Eighmy(1995)以批次實驗(L/S=6)探討 pH 值對焚化飛灰中金屬溶出的影響，也有一致的溶出情形。Bruggen et al. (1997)以鹽酸對飛灰進行萃取，結果亦發現隨著 pH 值的下降，金屬有溶出增多的趨勢，其中 Zn、Cd 在 pH 值小於 5 後溶出達到平衡，即可溶出部份已多數溶出完畢，而 Pb、Cu 要至 pH<2 之後才開始溶出。pH 對鉻溶出濃度的影響，由文獻中得知，Cr 溶出濃度在 pH 等於 5-8 的時候最小，且數值變化不大，當 pH 值下降時，固態之銅化合物(如 CuO, Cu(OH)₂CO₃)釋放出 Cu₂₊，使銅之濃度增加，Pb 在高 pH 值以下以 HPbO₂⁻型態溶解，其他則為 PbO；Zn 在高 pH 值下，HZnO₂⁻有大於 Zn(OH)₂約 300 倍左右的溶出。

酸溶出法多應用於自無機性廢棄物中回收銅、鎳、銀、鎘、鉻等重金屬。酸性溶出法中常用的溶劑為硝酸、硫酸，同時在不同的 pH 值下對重金屬有不同的溶出率，至於溶出液經進一步純化作用後可藉添加硫化物將銅、鎘、鋅、鎳沉

澱。廖光裕(2002)提出以淋洗法可有效去除土壤中鉛、鎘等重金屬及具有現地大量處理的優點。在雲林縣一處受鉛、鎘重金屬污染達五級之土壤污染場址之整治復治育實例，第一階段整治目標為將土壤中重金屬濃度降低至鉛 100mg/kg 及鎘 5 mg/kg 以下（以 0.1N HCl 萃取為準），使用 0.05M HCl 與 0.05 M 檸檬酸進行淋洗土壤萃取鉛及鎘，在高污染濃度地區採土水比 1：5 方式，低濃度地區採土水比 1：2，淋洗廢液則將利用儲槽分離固液態，將淋洗後合乎整治標準的固體土壤部分，分離再回填農地，並按處理土壤量採樣，以檢驗土壤淋洗後的土壤重金屬含量及處理效果。而淋洗的酸廢液在儲槽由儲運車抽取後，運送至污水處理廠處理，以避免二次污染之虞。整治成效顯示土壤鎘的濃度 1.20-21.34 mg/kg 降低至整治後 3.33 mg/kg，平均去除效率約為 79%，鉛的濃度由整治前的 114.09 mg/kg 降低至 51.14 mg/kg，平均去除效率約為 60%，整治後土壤酸鹼度值在 7.6 左右，並無太大變化，因此仍適合做為農地耕作使用，並無土壤酸化的問題。

Oliver 及 Carey(1976)實驗採逐量添加 1 N 硫酸的方式，分別量測溶液的 pH 值與重金屬萃取效率，結果發現當少量的硫酸加入時，pH 值會明顯下降而使萃取效率大幅提昇，之後可能因為污泥本身之緩衝能力使得 pH 值與萃取效率趨於穩定，當溶液 pH 值到達 1.5 時，對於各金屬的萃取效率亦達到穩定。Veeken 及 Hamelers(1999)認為有機酸較無機酸具有生物易降解的優點，殘留在污泥中的試劑對環境的衝擊較小。實驗發現檸檬酸在 pH 值 3~5 的範圍內進行萃取即可達到重金屬去除的目的，不但萃取液之 pH 值較為溫和而且檸檬酸同時具有酸化與螯合的效果。林健榮等人（1999）以水洗法（固液比為 1：20，水洗時間 24 及 48 小時）及酸洗法（固液比為 1：1，1.0M 及 0.1M HNO₃ 酸洗 24 小時），進行都市垃圾焚化灰渣中重金屬萃取，結果顯示水洗並無法將重金屬降至管制標準以下，但酸洗則可以且酸洗後鉛及鎘之鍵結型態改變為殘餘態鍵結，降低溶出量。

除了酸洗外，應用螯合劑或錯合劑萃洗亦為可行之途徑。Nystroem et al. (2006) 指出，酸劑：HCl；螯合劑：Lactic acid、Citric acid、Ammonium Citric 等可有效溶洗港區沉積物，搭配電透析回收效果亦不錯。另外，Vanthuyne and Maes (2002) 亦指出，使用含硫物質搭配 KEX 螯合捕集劑、MIBC 浮除劑，應用浮除方式可有效處理受 Cd、Cu、Pb、Zn 重金屬污染土壤。綜合上述資訊，利用酸洗、螯合劑或錯合劑萃洗應為一可行之處理方式。另外，若不使用重金屬移除方式，亦可利用玻璃化、熔融、燒結、固化/穩定化處理等方式(Nystroem et al., 2006)直接將重金屬嵌入結晶格，或利用包封/匣限作用減緩其移動能力，達成無害化目的。Neale 等人(1997)以 0.01M、0.05M、0.1M 的 EDTA、DTPA、NTA 及檸檬酸分別對受到鉛、鎘、鉻污染的八種土壤進行萃取，結果發現對鎘的萃取效率最高可達 95%以上，鉛則為 60%~80%。對鉻之移除效果極差，其中 EDTA 與 DTPA 對鉻的萃取效率皆不超過 5%，顯示 EDTA 與 DTPA 無法移除土壤中之三價鉻。此外，當濃度由 0.01M 提昇至 0.05M 時，在某些土壤中對鎘的萃取效率更差。因此，以螯合劑萃取重金屬並非濃度值越高越好，應該有一個最佳操作濃度值。Yu 及 Klarup(1994)

的研究亦指出，當 EDTA 濃度提高至某一程度後，萃取效率亦到達穩定。

Hong 及 Pintauro(1996)發現 NTA 與 EDTA 溶液 pH 值介於 2.4~4.4 與 3.6~4.4 時，會造成土壤 pHZPC 之改變，使 Cd-NTA-與 Cd-EDTA₂-產生再吸附之情形。當配製不足量之 EDTA 與 NTA 濃度進行萃取時，重金屬之去除能力分別為 Cd>Pb>Cu 與 Cu>Cd>Pb。黃智等人(2001)利用陰離子界面活性劑-十二烷基磺酸鈉 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 直接萃洗受鉛污染土壤，結果發現 SDS 對水中鉛離子及吸附於土壤的鉛均有錯合效果，可能與土壤中鉛的結合型態有關。

2-3 水力分離設備應用

2-3-1 粒狀物物理分離技術

美國環保署(USEPA)研究發現，大部分有機/無機污染物常附著於細小顆粒(如黏土及粉土)表面上，在此一情形下，則可利用物理分離技術，先將粗細顆粒物質先予分離，可大大降低待處理污染沉積物之體積。物理分離技術係將移除物依其物理性質(如粒徑、外觀、比重及磁性)予以分離之技術，一般所採用之物理分離技術如表 2-4 所示，其中部分技術為溼式分離技術。在美國，有利用物理分離技術將污染土壤中之重金屬污染物濃縮後再送到重金屬回收處理之工廠予以回收之整治案例。經分離大顆粒土壤或卵礫石上或其中之重金屬污染物去除之難易度，將會影響物理分離技術單價，如利用簡易水洗程序即可分離污染物，則可降低處理費用；如污染物非僅附於表面，則需進行破碎、研磨等程序，則處理費用將會提高。

表 2-4 美國常用之物理分離技術 (adapted from 陳呈芳, 1995)

	粒徑分離 (篩分)	水力分離 (分類)	比重(重力) 分離	浮除(Froth Flotation)	磁力分離
基本原理	利用不同直徑之開孔，使不同有效粒徑之顆粒通過	利用顆粒密度、大小及外觀之不同而具有不同的沉降速度	利用顆粒密度不同而分離之技術	利用顆粒表面之特性而被吸附在氣泡表面	利用顆粒之磁性隊不同
主要優點	便宜的設備即可進行大量且連續的分離處理	便宜的設備即可進行大量且連續的分離處理	便宜的設備即可進行大量且連續的分離處理	對細顆粒特別有效	運用高磁力場梯度(high gradient fields)可廣泛回收不同的物質
使用限制	篩網會被堵塞、細篩易損壞、乾篩易產生揚塵	當土壤中具有高含量之黏土、粉土及腐植質時不易使用	當土壤中具有高含量之黏土、粉土及腐植質時不易使用	適用於低濃度時	設置及操作成本高

於各物理分離技術中，各有其優缺點與應用範圍，若妥善搭配使用可有效分選出不同粒徑顆粒。以總部位在英國的 ARCADIS 全球工程顧問公司為例(Mann, 1999)，其進行土壤清洗的方式，首先挖掘場址重金屬污染土壤，經過旋轉式礦石篩濾除粒徑大於 5 mm 之固體粒子，其餘固體粒子由傳輸裝置送入濕篩設備，進一步濾除粒徑大於 2 mm 之固體粒子，為避免在濕篩過程中有土壤粒子膠結成大粒子而被濾除，該設備尚具有六道高壓噴水器以排除膠結粒子。所濾除之粒徑介於 2~5 mm 粒子經由分析確認符合整治目標後，再歸返回場址。所有粒徑小於 2 mm 之固體粒子則進入水力漩流分離器(hydrocyclone)中接受清洗處理。清洗後，較粗粒子可維持在底端，較細粒子與酸洗液則由上端排除。前者再釋出回場址，並經由分析確認其是否符合整治目標；後者則作為廢水污泥處理，即經由聚合物添加、沉降、加壓厚實、脫水後製成污泥餅，再以合法方式送至中間處理場或最終處置場處理。針對不同的需求，該設備可調整粗、細粒子分離的切入點(cutting point)，因此可決定經過水力漩流分離器清洗後欲排除粒子之粒徑大小，提高整治效率。若土壤同時受到有機污染，則可加入適當的界面活性劑進行攪拌，降低污染物與土壤粒子間的表面張力，促使污染物與界面活性劑微胞(micelle)結合而以泡沫形式漂浮，再經由浮選槽(flotation cells)將之移除(蘇紹瑋、陳尊賢，2008)。

2-3-2 水力漩流分離 (Hydrocyclone) 原理與應用

水力漩流分離是藉離心力從廢水(礦漿)中分離密度不同之懸浮物質，在水力漩流分離器的離心力場，顆粒的分離速率較同樣顆粒在重力場之分離速率通常高 100 倍以上。其型式如圖 2-3 所示。其原理為使用壓力將廢水(礦漿)從給礦口(Inlet)注入，沿筒部(Cylindrical section)以切線方向給入，利用高水流切線速度產生離沉降力量，較粗及較重顆粒則由錐形尾部(Cone Apex Opening)排出，而較輕及較細顆粒則由漩渦管(Vortex Finder)上昇至頂部，由頂部開口溢流。廢水(礦漿)給入壓力通常界於 15-65 psi，視顆粒粗細及欲分離之程度而定。

影響水力漩流分離器效能之因子甚多，主要包括水力漩流分離器(1)筒部直徑、(2)錐部角度、(3)漩渦管直徑、長度及其位置、(4)離心力及廢水(礦漿)切線速度。其中，筒部直徑視處理量而定，經常採用尺寸為 3-15 吋；錐部角度約 10-20 度間。漩渦管之作用為避免短路(Short circuit)，管直徑、長度及其位置可控制粗細顆粒分離程度(如圖 2-4 所示)。

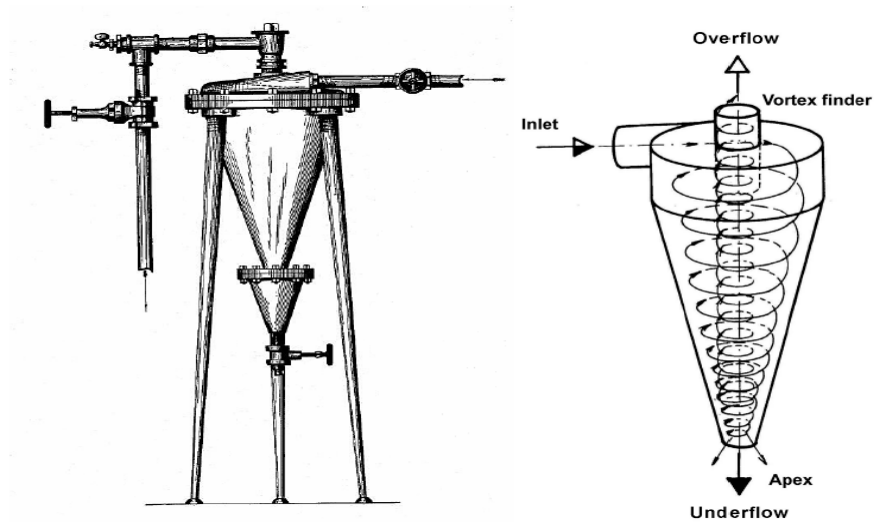


圖 2-3 水力旋流分離器（Hydrocyclone）示意圖（adapted from Bergström, 2006）

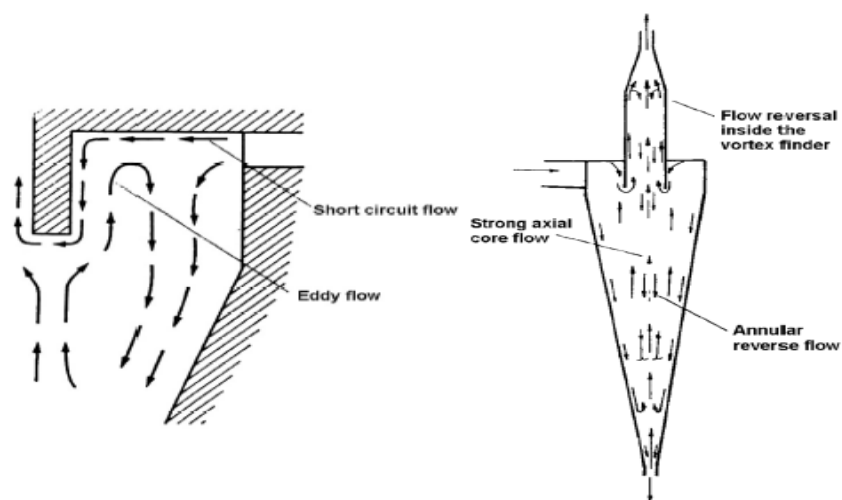


圖 2-4 漩渦管作用示意圖（adapted from Bergström, 2006）

另外，離心力可由增加轉速或縮小旋轉半徑而增加，離心力係數（Centrifugal Coefficient, G_c ）為離心力加速度與重力加速度之比，它代表離心沉降之能力。

$$G_c = \frac{V^2}{gr} \quad 2-1$$

其中， G_c 為離心力係數
 V 為礦粒切線速度
 g 為重力加速度
 r 為旋轉半徑

又 $V = \sqrt{2gh}$

2-2

h 相當於廢水（礦漿）給入壓力所造成之水柱壓力

將考慮水力漩流分離器負荷能力、分離(級)粒度、產物分配、分離(級)效率，藉由水力漩流分離器形態及給礦泵選擇，控制進流速率，調整漩流器參數，分離出粗顆粒粒子。

第三章 研究方法與過程

3-1 工作內容

本研究以『港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化再利用探討』為主題，系統性地進行研究。工作內容包含進行港池沉積物採樣、沉積物基本特性分析、重金屬溶出特性驗證、重金屬及粒徑分布、水力漩流分離移除細顆粒物質並探討經分選之沉積物資材化可行性評估。

計畫內容係以港池沉積物為研究對象，進行沉積物採樣、重金屬含量全量分析、有機物分析、顆粒組成分布、毒性特性溶出試驗；並應用 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)、管柱試驗(Percolation test)驗證港灣沉積物重金屬溶出特性，並搭配專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制。且後續搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，尋求適宜操作參數。此外，更精進改善水力漩流分離最適操作條件，隨後予以酸洗脫附或螯合萃洗沉積物中重金屬。此外，更將（1）經/未經水力分離、酸洗及螯合萃洗處理過之港灣沉積物、（2）與土地改良劑及水泥拌合之塊材，再次用重金屬溶出特性驗證程序評估其環境相容性，期達環境友善成效，可回用浚填（沉積物）及施用於海岸工程（塊材），達資源永續利用之目標。

3-2 實驗方法與步驟進行

3-2-1 沉積物採樣

本計畫欲執行之樣品採樣項目，包括港灣沉積物之底泥樣品，採樣設備及方法說明如下：

港灣沉積物之底泥樣品採樣設備主要為利用港灣浚泥船挖採，由採樣人員至受泥船上採樣。採樣時間為 100 年 4 月 12 日，陰天，採樣照片如圖 3-1 所示。另亦自行採取河川、港區交界處之沉積物進行測試。



圖 3-1 港灣沉積物(a)挖泥船(b)受泥船上採樣圖

3-2-2 沉積物特性分析

研究對象主要為港灣沉積物，基本特性分析如下：

1.粒徑分佈

將烘乾後之港池沉積物秤取 1000.0g，置入 50、100、230、400mesh 之標準篩網內，以振動篩機進行篩分析，之後倒出各個標準篩上截留之反應灰並加以秤重，重複上一步驟，使得兩次數據的相對百分偏差小於 10%，即可求得沉積物之粒徑分佈。

2.pH 值

根據環署檢字第 208.02C 號廢棄物(NIEA R208.02C)之氫離子濃度指數(pH 值)測定法測定港灣沉積物之 pH 值。秤取 20g 港灣沉積物於 50ml 之燒杯內，加入 40ml 試劑水，蓋上錶玻璃，並且持續攪拌懸浮液 5 分鐘，靜置懸浮液約 15 分鐘，使懸浮液的大部分固體沉澱，以 pH 電極測定水相層 pH 值。

3.重金屬總量濃度

精秤 0.05g 沉積物，置入微波消化所使用之鐵氟龍容器中，加入 2ml HNO_3 、2ml H_3PO_4 、2ml HBF_4 ，蓋上鐵氟龍蓋及減壓閥後，放入旋轉承座中加以旋緊，將旋轉承座放入微波消化器(Milestone)中進行消化，消化完成後待至冷卻，將消化液定量至 50ml，以耦合電漿光譜儀(ICP)偵測其中重金屬等元素濃度，再由消化液體積換算並乘上粒徑分佈比例可得沉積物含各元素之總量。

4.毒性特性溶出試驗

根據環保署環境檢驗所訂定之毒性特性溶出試驗規定，先測定港灣沉積物之 pH 值，取 5.0 g 之沉積物，加入 96.5 mL 之去離子水，劇烈攪拌 5 分鐘，以 pH 電極量測 pH 值，若 $\text{pH} < 5.0$ ，則使用萃取液 A(萃取液 pH 為 4.93 ± 0.05)，若 $\text{pH} > 5.0$ ，加入 1.0 N 之 HCl 3.5 mL，蓋上錶玻璃加熱至 50°C ，並持溫 10 分鐘，待冷卻於室溫後量測溶液之 pH 值，若 $\text{pH} < 5.0$ ，則使用萃取液 A(萃取液 pH 為 4.93 ± 0.05)，若 $\text{pH} > 5.0$ ，則使用萃取液 B(萃取液 pH 為 2.88 ± 0.05)。而後稱取沉積物 100 g 以上，加入 20 倍樣品重之萃取液，置於旋轉裝置上，旋轉頻率為 30 ± 2 rpm，旋轉時間為 18 ± 2 小時（旋轉裝置如圖 3-2 所示），待旋轉時間結束後，以 $0.7\ \mu\text{m}$ 之玻璃纖維濾紙過濾（操作流程如圖 3-3 所示）。本研究則使用耦合電漿光譜儀(ICP-OES)偵測其中 Zn、Cd、Cr、Pb、Cu、Ni 等金屬濃度。

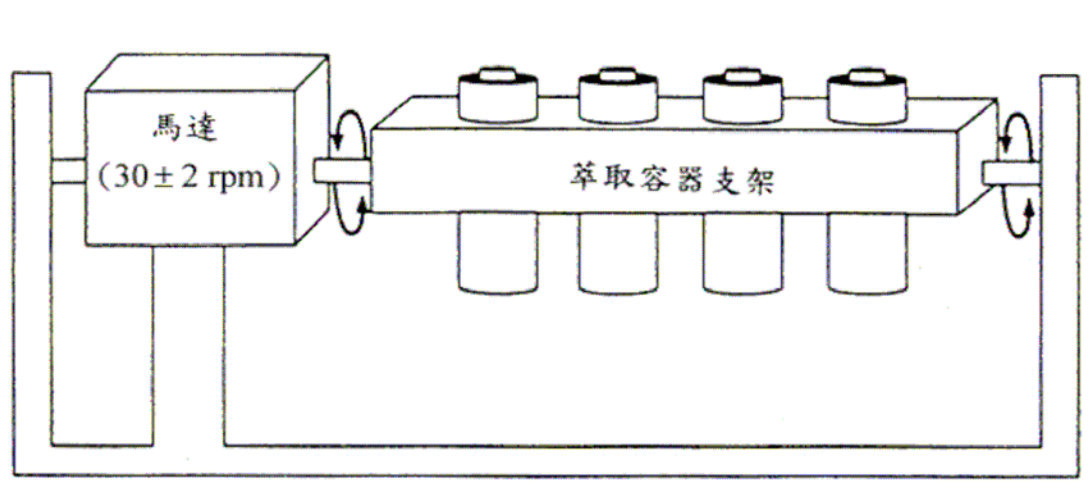


圖 3-2 毒性特性溶出程序(TCLP)操作旋轉裝置

5.表面形態觀察

將沉積物樣品，置於真空抽氣乾燥保存盒內抽真空乾燥後，以雙面膠固定於先後經去離子水及酒精由超音波震盪清洗過之銅製小圓柱體上，經確認不易移動或掉落之後再予真空鍍碳。鍍碳後樣品置於電子顯微鏡內真空基座上，抽真空後進行電子顯微表面型態觀察。

6.表面元素分析

除此之外，更以掃描定點或面之二次電子，得到試樣表面之半定量元素組成，由元素分佈圖譜分析指標元素在試樣表面之分佈情形。能量散佈儀(EDX)之操作條件為：掃描能量範圍由 0 到 10.23KeV，掃間為 100 秒。

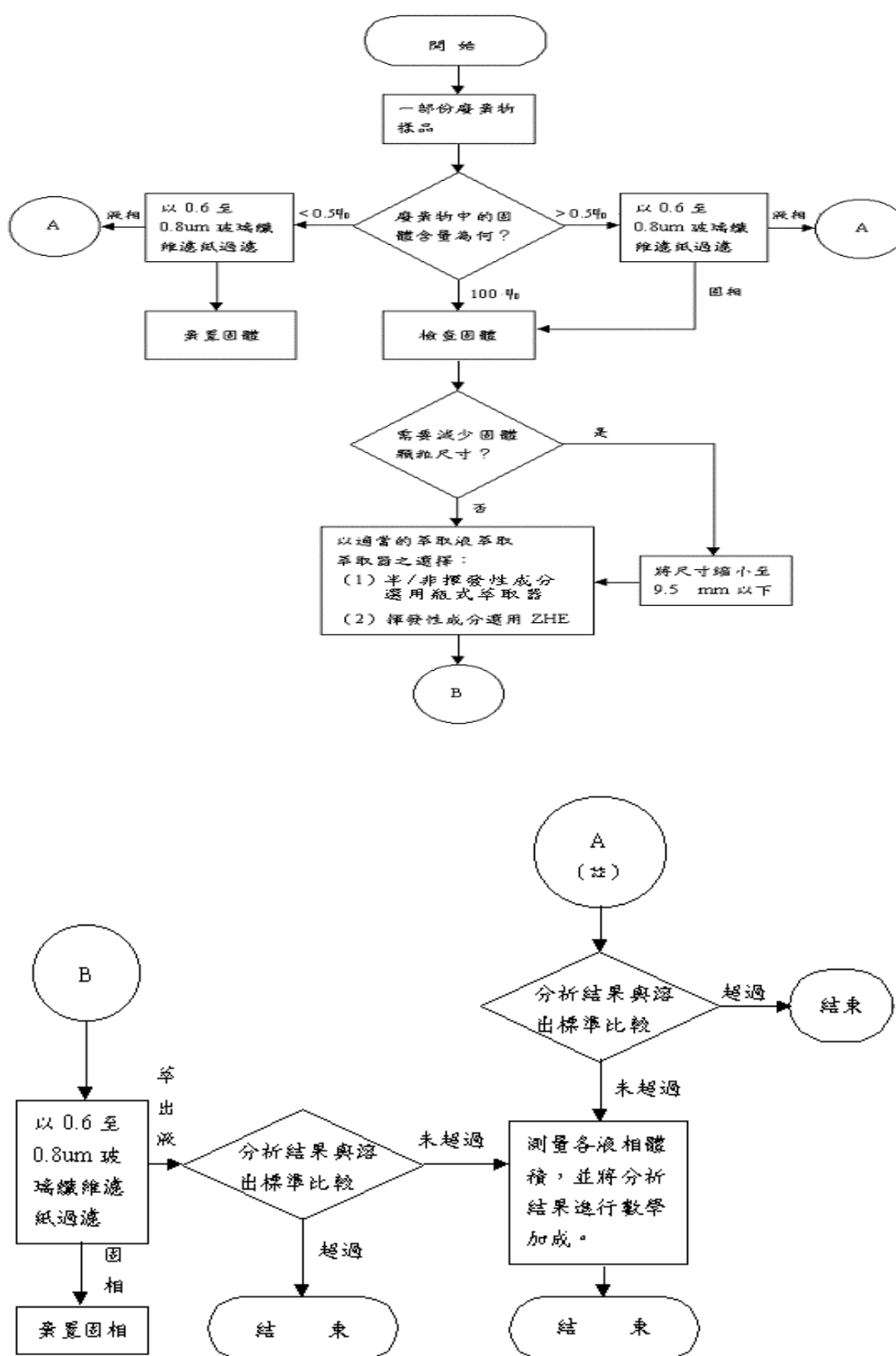


圖 3-3 毒性特性溶出程序(TCLP)操作流程圖

3-2-3 沉積物重金屬溶出特性驗證

港池沉積物目前雖無公告標準限值，且經常分析判定未超過有害認定標準而屬無害特性，可進行海洋棄置或陸上最終處置。但基於永續發展精神，若能再利用港灣沉積物，將可節省自然資源消耗及金錢花費。惟部分港池沉積物有時會超過土壤污染管制標準，於土地利用上可能面臨較嚴苛挑戰。若並証明其屬重金屬不易溶出之行為，則土地利用或港區直接回填利用應為可行，或可與土地改良劑及水泥混合再利用於土木、河海工程。重金屬溶出特性（環境相容性）驗證說明如下：

A. pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test, CNS 15223)

該方法適用於判定 pH 值對廢棄物中溶出無機成分可溶出性之影響。批次溶出試驗過程共分三階段，利用添加酸液(HNO_3)或鹼液(NaOH)，pH 範圍為 2-12，於特定固液比(L/S)進行溶出試驗。試驗樣品之粒徑應有 95% 小於 1mm。其接觸時間為：

時段 I（添加酸/鹼）：從 $t_0 \sim t_{0+4h}$ 小時內，分三步驟加入酸或鹼。

時段 II（平衡階段）：從 $t_{0+4h} \sim t_{0+44h}$ 小時內，為平衡階段。

時段 III（查證階段）：從 $t_{0+44h} \sim t_{0+48h}$ 小時內，為查證階段。

在每一個時段步驟完畢後，都需量測溶液 pH 值，總接觸時間（時段 A+B+C）為 48 小時。三階段反應後，溶出液經過 $0.45 \mu\text{m}$ 濾紙過濾後分析 pH、ORP、EC、重金屬離子、溶解性有機碳 DOC 等。了解不同 pH 狀態下各重金屬離子溶出行為及可能鍵結型態。

B. 管柱試驗(Percolation test)（如附件一所示）：

當無機二次材料呈顆粒狀時（顆粒小於 4 mm），主要以column test來測試其長期溶出特性，利用上流式管柱，於控制pH=4條件下（模擬雨水），改變liquid to solid ratio (L/S) 0.1-10 l/kg及接觸時間，計算測short-、long-term leachability，並由無機物的累計溶出量可外插計算長期釋出量。實驗使用pH=4硝酸溶液當萃取液，上流(up-flow)方式，以流率 $q \leq a \cdot m_0$ 流入管柱， $a=0.025 \text{ l/kg-h}$ ，直至總流率達10 l/kg dry matter。管柱示意圖如圖3-4所示。

茲將實驗步驟簡述如下：

- (i) 整個實驗程序溫度維持於 $18^\circ\text{C} \sim 22^\circ\text{C}$ 間。
- (ii) 精確量測管柱、閥、過濾裝置重量，精確度至10 mg。
- (iii) 將沉積物填充於管柱中，如果需要，使用震動台使其均勻。然後，再將閥及過濾裝置組裝上，隨後量測重量（精確度至10 mg）。
- (iv) $m_0 = m(1-g)$ 。其中 m_0 為沉積物乾重（kg）， m 為原沉積物重（kg）， g 為含水率

(g/g)。

(v)進行管柱試驗，使用pH=4硝酸溶液當萃取液，上流(up-flow)方式，以流率 $q \leq a \cdot m_0$ 流入管柱， $a=0.025$ l/kg-h，分七段($L/S=0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0$)進行，直至總流率達10 l/kg dry matter。

實驗分七步驟如下：

表 3-1 Percolation test 實驗程序

Fraction	Fraction Volume	L/S (l/kg)
K1	0.1 m_0	0.1
K2	0.1 m_0	0.2
K3	0.3 m_0	0.5
K4	0.5 m_0	1.0
K5	1.0 m_0	2.0
K6	3.0 m_0	5.0
K7	5.0 m_0	10.0

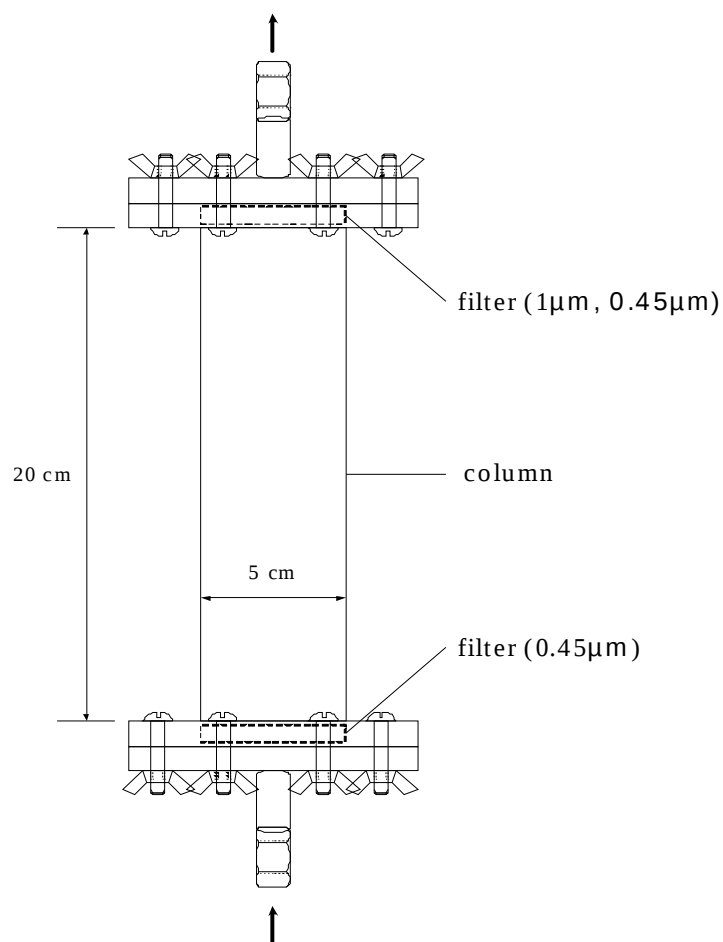


圖 3-4 Percolation test 管柱示意圖

將實驗數據 V_i 、 m_0 、 C_i 代入下列公式，可知某L/S條件下(流過時間)，每公斤沉積物溶出多少mg目標污染物。

$$U_i = V_i / m_0 \times C_i / f \quad \text{【3-1】}$$

其中， U_i 為目標污染物於各實驗步驟下之溶出率(mg/kg-dry matter)， V_i 為各實驗步驟下萃出液之體積 (l)， m_0 為沉積物乾重(kg-dry matter)， C_i 為目標污染物溶出濃度($\mu\text{g/l}$)， f 為1000 $\mu\text{g/mg}$ 。由上述金屬溶出速率及管柱截面積，可直接計算單位截面積100年溶出多少mg目標污染物，並與BMD法規限值($\text{mg/m}^2/100\text{-years}$)比較。

3-2-4 水力漩流分離粗細顆粒物質

影響水力漩流分離器效能之因子甚多，主要包括水力漩流分離器（1）筒部直徑、（2）錐部角度、（3）漩渦管直徑、長度及其位置、（4）離心力及廢水（礦漿）切線速度。本計畫擬設計一適合港灣沉積物顆粒分離之水力漩流分離系統。已初步設計筒部直徑 4 吋、沉積物攪拌轉速可調、漩渦管直徑、長度、位置可調整、空氣加壓可調整之水力漩流分離機組、錐部角度 15 度、礦漿給入壓力 20-50 psi 之水力漩流分離器，以此為基礎設置漩渦管避免短路，並控制粗細顆粒分離程度。水力漩流分離設備如圖 3-5 所示。



圖 3-5 水力漩流分離設備圖

3-2-5 固相微化學特性分析

使用傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)，觀察試樣官能基鍵結情形。Bhattacharya and Inamdar (2006) 研究中提到，1700-1750 cm^{-1} 會產生羧基 (-COOH) 中的 (C=O) 吸收峰。本研究預期港池沉積物中有機物官能基(functional group)如-OH、-NH₂、-COOH；無機物 FeOOH、MnOOH 存在將影響重金屬型態及分布，遂利用傅立葉轉換紅外光譜儀觀察港灣沉積物表面鍵結，並嘗試半定量其數量值，協助解析反應機制。除 FTIR 分析外，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察酸洗/螯合萃洗反應前後顯微型態 (Morphology) 之改變，再佐以 X 光能量散佈儀 Energy-Dispersive Spectrometer (EDS) 分析其微觀元素比例；元素分析儀分析其巨觀元素比例變化。此外，應用化學分析電子光譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 判定材料表面的元素成份及鍵結型態。

3-2-6 酸洗/萃洗港灣沉積物重金屬

A. 港池沉積物酸洗處理

取 10g 碼頭浚泥，分別加入不同酸劑量的 H₂SO₄、HNO₃ 等無機酸溶液 100ml，置於旋轉萃取器中進行萃取，使用半動態溶出試驗、依據 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)結果，擷取最適宜的港灣沉積物淘洗酸添加量，找出最佳操作條件（如反應時間、反應濃度、萃取劑種類）使重金屬溶出。萃取實驗完成後以 0.45 μm 濾膜過濾，收集濾液，以 pH metert 測其 pH，再以濃 HNO₃ 調整至 pH 小於 2 保存。以 ICP-OES 分析主要組成元素 Ca、Si、Al、Fe、Mg、K、Na、及有害金屬 Zn、Cu、Pb、Cd、Cr、Ni 等金屬，藉由溶出金屬濃度決定最適添加酸劑量及酸洗程序。並視濃度高低評估符合經濟效益及效能，液體回收再利用。

B. 港池沉積物萃洗處理

經上述結果驗證，港池沉積物中重金屬若與有機物鍵結，可利用 EDTA、CA 等螯合劑以溶劑方式進行萃洗，若採用 EDTA 等方式萃取，探討以螯合劑及錯合劑捕集溶出液中重金屬離子的可行性。因此，除了設計螯合劑/重金屬以化學計量反應外(chelate/metal molar ratio in stoichiometric ratio)，更改變螯合劑金屬離子反應濃度關係，探討反應成效。實驗採用批次式試驗，反應槽規格為直徑 10 公分，高 15 公分之圓柱型反應槽，配有定轉速攪拌器。混合攪拌後之總體積為 200ml，再經 0.45 μm 濾膜過濾之。反應條件為分別加入適量螯合劑（錯合劑）、反應時間 30、60、120 分鐘，探討螯合劑去除重金屬效能及反應行為。

C. 經酸洗/螯合萃洗處理沉積物重金屬溶出特性驗證

為驗證經酸洗/螯合萃洗處理沉積物其重金屬不易溶出之行為，規劃土地利用或港區直接回填利用可行性。對其進行重金屬溶出特性（環境相容性）驗證：

- (1) pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)
- (2) 管柱試驗(Percolation test)
- (3) XRD、FTIR、SEM-EDS 晶相及微化學分析
- (4) 有機碳分析
- (5) 專家系統評估

綜合上述實驗分析結果，剖析酸洗/螯合萃洗處理沉積物重金屬之效能及反應機制，了解重金屬於有機物、無機金屬氧化物上之分佈形態，探討其關聯程度，解釋沉積物及水中重金屬分佈，尋求具學理依據之處理最佳條件。

3-2-7 沉積物與土地改良劑塊狀體之環境特性

再將港池沉積物與土地改良劑以不同重量比例混合（依實際試驗狀態進行調整），調整合適水灰比，混拌後灌入一 50mm × 50 mm × 50mm 模具，接著送入養護機養護，一天之後脫模，依 7、28 天之養護時序進行試體之抗壓強度測試。利用抗壓試驗機（Kao-Tieh, model KT-7001-B, Taiwan），抗壓之移動速率為 0.5mm/min，保持一定之移動速率，待測試體完全破壞後，由荷重記錄器（Load Cell）自動記錄所得之最大壓力。並以 SEM-EDS 分析資材化物材表面特性型態及元素分布、以傅立葉轉換紅外光譜(FTIR)觀察鍵結型態。另設計土地改良劑/港灣沉積物共同穩定處理之方法，規劃使用土地改良劑、港灣沉積物，擷取最適之添加比例，分析其物化特性及長期穩定性。期望未來可利用此穩定塊材進行海案工程實場應用，攔阻海岸砂層流失，解決海岸工程業者問題，並創造港池沉積物再利用之經濟性。沉積物與土地改良劑塊狀體之環境特性測試方式說明如下：

桶槽溶出試驗 Tank leaching test NEN 7345（如附件二所示）

利用桶槽溶出試驗，探討未經抗壓強度測試之浚泥資材化物材之長期溶出行為，探討處理效能（尤其是重金屬含量較高部份）。

當無機二次材料為已知表面積之塊狀或大顆粒時，用此tank leaching test來測試其擴散速率，進而推算長期溶出特性。Tank示意圖如圖3-2所示，選擇浚泥資材化物材置於Tank中進行測試，液固比(Liquid to solid ratio, L/S) 5情況下，於間隔 0.25、1、2.25、4、9、16、36、64天更換萃取液（pH=4 之硫酸溶液）並進行分析。由擴散速率推算無機物長期釋出量(管制項目及單位與Column Test相同)。茲將實驗步驟簡述如後：

- (i) 經NEN 7341 Availability test（如附件三所示），量測浚泥資材化物材試體之 available quantity (U_{bes})，單位為mg/kg-dry matter。
- (ii) 量測浚泥資材化物材之表面積。
- (iii) 整個實驗程序溫度維持於18℃～22℃間。

- (iv) 將Tank以硫酸溶液潤濕後，將浚泥資材化物材置入其中，然後加入pH=4 之硫酸溶液V(l)， $4 \times V_p \leq V \leq 6 \times V_p$ ， V_p 為浚泥資材化物材之體積(l)。
- (v) $6h \pm 0.5h$ (0.25天)後將Tank中萃出液排出，是為period 1之溶液。然後很快地再將pH=4 之硫酸溶液V(l)加入Tank中。重複此實驗程序7次，共8個periods。茲將實驗週期與更新萃取液時間之關係列表如3-2。
- (vi) 分析Period 1-8，Tank萃出液目標污染物濃度，並以下列算式計算：

$$E_i = C_i \cdot V / f / A \quad \text{【3-2】}$$

其中 E_i 為測試時間內浚泥資材化物材單位表面積（表面積已知）釋放出多少mg目標污染物，單位為 mg/m^2 ；

C_i 為目標污染物溶出之濃度 ($\mu g/l$)；

V 為L/S=5實驗條件下，總共萃出液之總體積 (l)；

f 為單位換算之無因次因子($f = 1000 \mu g/mg$)；

A 為浚泥資材化物材總表面積 (m^2)。

由上述公式可求得單位時間條件下，算出浚泥資材化物材單位表面積釋放出多少mg目標污染物 (mg/m^2)，並藉由擴算速率推算100年之溶出，最後與荷蘭BMD法規限值($mg/m^2/100\text{-years}$)比較。

表 3-2 Tank leaching test實驗週期與更新萃取液時間之關係

Period	Time (in days, $\pm 10\%$)
1	0.25
2	1
3	2.25
4	4
5	9
6	16
7	36
8	64

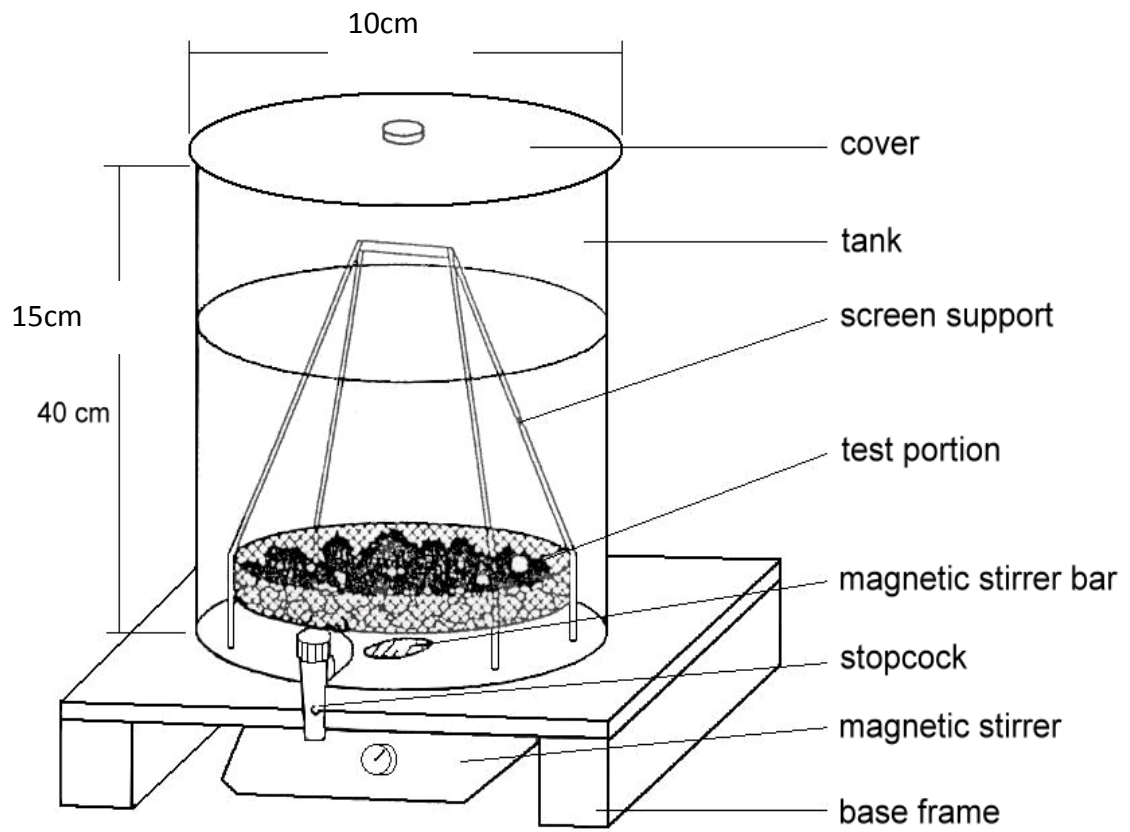


圖 3-6 Tank leaching test NEN 7345 裝置示意圖

最後，綜合比較經/未經洗選處理之沉積物、經添加土地改良劑所形成之資材化物料之長期穩定性，探討酸洗/萃洗沉積物重金屬及利用添加土地改良劑處理沉積物之效能，做為沉積物後續應用推廣參考依據。

3-3 預定進度及查核點

工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備 註
文獻資料搜集及研讀	===	===	===	===	===	===	===	===	===	===	===		
儀器藥品採購		===	===				===	===	===				
實驗準備、採樣分析	===	===	=== ※										
沉積物乾燥及特性分析	===	===	===	===	===	=== ※							
水力漩流分離粗細顆粒物質		===	===	===			===	===	=== ※				
pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為			===	===				===	=== ※				
管柱溶出試驗			===	===	===			===	===	===			
固相樣品製作與微化學特性分析			===	===				===	===				
資材化塊材之穩定性（金屬溶出特性）驗證				===	===	===	===	===	===	===	===		
專家系統及資料數據分析評估					===	===			===	===	===	=== ※	
研究報告撰寫											===	=== ※	
預定進度累計百分比	7	15	26	38	46	53	59	70	83	90	97	100	
預 定 查 核 點	第 1 季：		實驗工作準備、採樣分析										
	期 中：		沉積物乾燥及特性分析										
	第 3 季：		水力漩流分離粗細顆粒物質、溶出行為試驗										
	期 末：		專家系統及資料數據分析評估、研究報告撰寫										

- 說明：1.工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。
- 2.「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。
- 3.「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

第四章 結果與討論

4-1 沉積物基本特性

本研究將以港池沉積物為研究標的，董正鈇等（2004）指出，港池沉積物主要來源分三大部分：一為河川溪流及排放口等注入港池帶入，二為外海漂沙帶入，三為工程施工。依 Chen et al.（2007）對港區六處底泥沉積物採樣結果發現，底泥沉積物含些許重金屬（Hg、Pb、Cd、Cr、Cu、Zn）。其中，Hg 0.1~8.5 mg/kg、Pb 9.5~470 mg/kg、Cd 0.1~6.8 mg/kg、Cr 0.2~900 mg/kg、Cu 5~946 mg/kg、Zn 52~1369 mg/kg，Cr、Cu、Zn 等三種金屬有略為偏高之現象。本研究採樣照片如圖 4-1 所示，採樣時間為 100 年 4 月 12 日。



圖 4-1 沉積物採樣照片

為了解沉積物顆粒之分布情況，遂將沉積物進行篩分析（100、230、400 mesh 篩網），之後倒出各個標準篩上截留之沉積物並加以秤重，重複上一步驟，使得兩次數據（test 1、test 2）的相對百分偏差小於 10%，求得沉積物之粒徑分佈。沉積物成分分析如表 4-1 所示，由表中可看出，73.9%顆粒粒徑小於 63 μ m(粉土)；另由微波消化金屬總量分析結果可知，Cu、Zn 為沉積物中含量較高之重金屬，雖未超過土壤污染重金屬管制標準，仍值得注意。進一步探討 Cu、Zn 等重金屬於不同粒徑之含量百分比分布(如圖 4-2~4-3)，顯示重金屬主要累積於細顆粒中。圖 4-4 則為沉積物顆粒之 SEM 照片。

表 4-1 沉積物成分分析表

檢驗項目	單位	分析數值
>150 μ m	%	10.2
150 μ m~63 μ m	%	15.9
63 μ m~37 μ m	%	72.3
<37 μ m	%	1.6
含水率	%	80.5
比重		2.08
消化總量		
鉛	mg/kg	309
鎘	mg/kg	ND
鉻	mg/kg	28.6
銅	mg/kg	267
鋅	mg/kg	641
鎳	mg/kg	10.0

ND 代表低於偵測極限 0.1 mg/kg

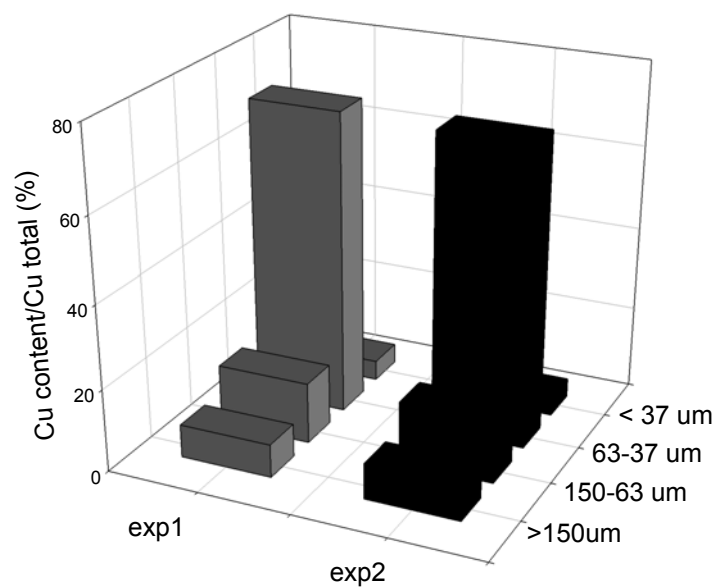


圖 4-2 沉積物中 Cu 於不同粒徑之分布百分比

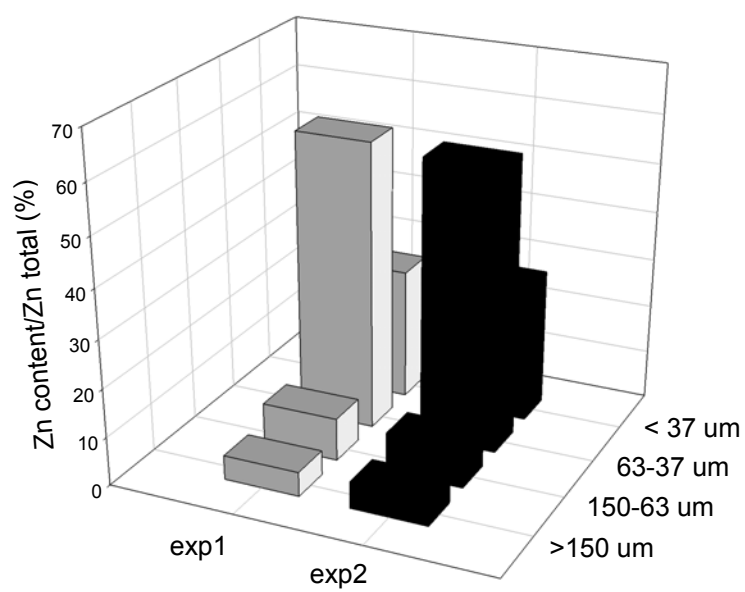


圖 4-3 沉積物中 Zn 於不同粒徑之分布百分比

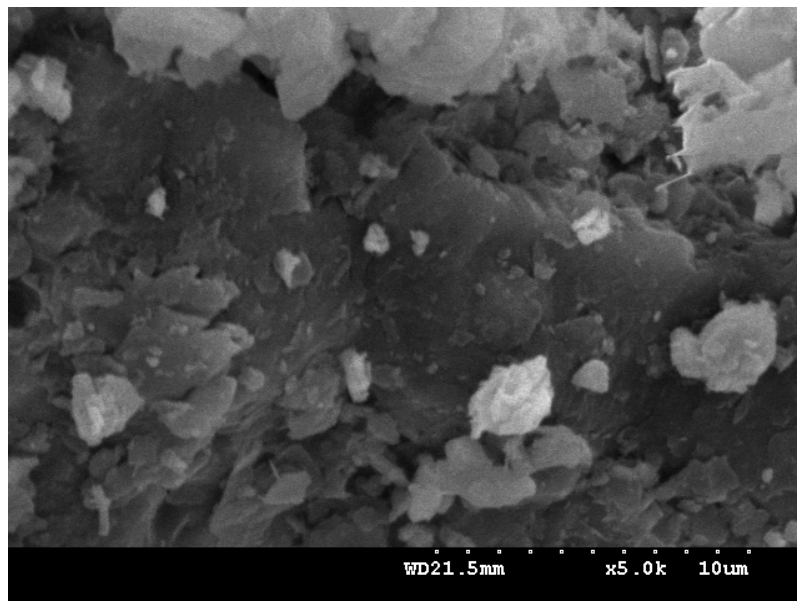
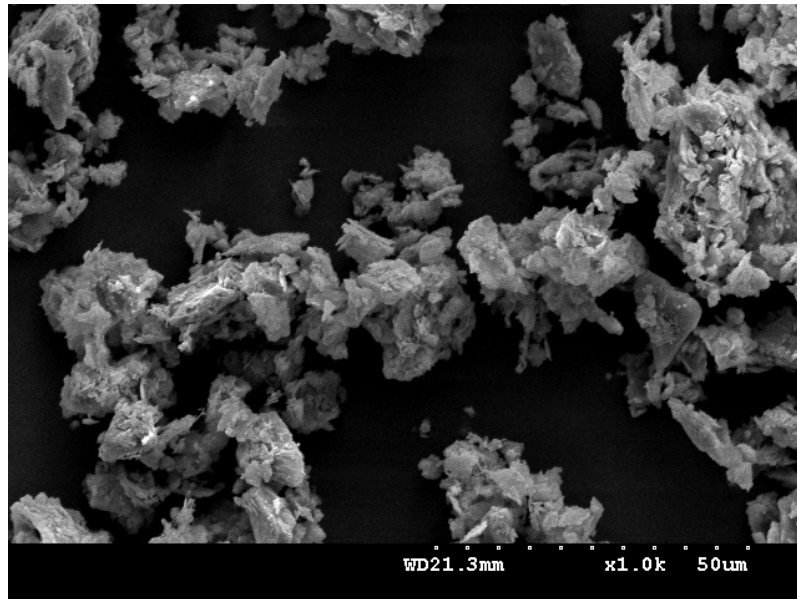


圖 4-4 沉積物顆粒之 SEM 照片

由表 4-1 結果可發現，沉積物重金屬含量偏高，重金屬主要以銅、鋅為主。且由圖 4-2 至 4-3 可發現，樣品沉積物之銅、鋅重金屬分布主要以 63 μ m 粒徑為區隔。小於 63 μ m 粒徑之沉積物，其銅占全部沉積物銅百分比 76%以上；小於 63 μ m 粒徑之沉積物，其鋅占全部沉積物鋅百分比 86%以上。如何將小粒徑顆粒自港口沉積物中分離，實為港口沉積物無害化處理/再利用之重要關鍵。另外，依高雄港 90-93 年對中鋼碼頭底泥進行分析之結果顯示，碼頭底泥 Hg 7.1-17.2 mg/kg、Pb 20.4-646 mg/kg、Cd 0.13-9.60 mg/kg、Cr 15.3-176 mg/kg、Cu 43.2-452 mg/kg、Zn 203-451 mg/kg，整體而言，碼頭底泥中 Cu、Zn 等金屬有略為偏高，惟其毒性特性溶出試驗結果均低於有害特性認定標準值，判斷屬一般（非屬有害）特性。

4-2 沉積物長期溶出特性驗證

港池沉積物目前雖無公告標準限值且經研究分析判定未超過有害認定標準而屬無害特性，可進行海洋棄置或陸上最終處置。但若能再利用港池沉積物，將可節省自然資源消耗及金錢花費，於經濟面及環境面創造雙贏契機。惟部分港池沉積物有時會超過土壤污染管制標準，於土地利用上可能面臨較嚴苛挑戰。若並証明其屬重金屬不易溶出之行為，則土地利用或港區直接回填利用應為可行，或可與地質改良材料混合再利用於土木工程；但若經長期溶出試驗驗證發現易溶之特性，則依前述酸洗/萃洗浚泥重金屬方式將金屬從沉積物中移除，達穩定化處理效果俾利後續再利用。本節首先針對港池沉積物進行長期穩定特性驗證。

港灣沉積物雖可達到環境毒性溶出試驗標準之要求，但經常所含 Cu、Zn 等兩種重金屬含量略為偏高，有時會超過土壤管制標準，於填方再利用時，並無相關的環境長期穩定特性（環境相容性）資料，無法確知港灣沉積物中之微量重金屬於再利用時（長時間）是否會溶出並對環境造成衝擊。而國內並無明確的規範及試驗方法來測試港灣沉積物之環境長期穩定特性，因此，遂尋求國外之測試規範及方法來驗證。

荷蘭營建材料法令 Building Materials Decree (BMD) 於 1995 年初次公布，經過 3 年試行，於 1999 年 7 月正式頒布，自 2000 年起全面實施實施。其法令制定目的為再生資源的再利用，保護土壤、地表水、海洋水質，節約天然資源及避免棄置。法令中規範浚港淤泥、高爐石、轉爐石、磚、混凝土、建築廢棄土、焚化底渣等廢棄營建材料或棄土，其於戶外使用時（不論港灣浚填、河海工程、填地、道路填築、土木工程、水利工程、建築使用等）均須遵守此規定。而其主要精神為一方面保護土壤及水質，另一方面促進二次材料（secondary raw materials: Sediments, Steel slag, Blast furnace slag, Bottom and fly ashes, Sludges）使用，所以用材料中污染物含量（有機物適用）及溶出試驗（無機金屬適用）來判斷其再利用之可行性。該營建材料法令(BMD)亦有相對應檢測方法用予驗證再生材料溶出特性。除此之外，歐盟考量歐洲各國溶出試驗規範相似但卻不一致，歐盟為節省跨國再利用所需之實驗時間及人力、物力，於是成立歐洲標準委員會(The European Commission on Normalization, CEN Working Group)，希望經各國專家學者/研究單位整合各國溶出試驗規範(NEN, RAW, BS, DIN etc.)，進而訂定出一適合歐盟各國均可遵守之溶出規範(EN 及 CEN/TS 規範)，達一體適用之目的。目前，有關廢棄物棄置及二次材料再利用部份主要於 CEN/TC 292 中討論及製定，希望整合多國研究內容及成果，共同發展合適之試驗方法及法令規範來檢核廢棄物質或副產物，進而判斷其再利用可能途徑或如何進行最終處置。目前常用於再生材料特性驗證的有：

4-2-1 管柱試驗(Percolation test)：廢棄物溶出行為檢驗方法－向上流動滲濾試驗法(NIEA R219.10C)。

Characterization of waste – Leaching behaviour tests: Up-flow percolation test (under specified conditions)

無機二次材料需經過溶出試驗來判斷其可否被再利用，溶出試驗則依材料之外觀特性主要分為column test及tank leaching test。當無機二次材料呈顆粒狀時（顆粒小於4 mm），主要以Column test(also known as Percolation test)來測試其長期溶出特性。其測試方法為利用上流式管柱，於液固比10、測試時間21天情況下，由無機物的累計溶出量可外插計算在土壤表面的長期釋出量(十五種金屬及四種非金屬的管制單位為毫克/平方米/100年)，BMD管制標準如下表所示。

表 4-2 荷蘭營建材料法令(BMD)對無機物之溶出規範 (BMD, 1999)

Component	Immission limit (mg/m ² per 100 years)	Component	Immission limit (mg/m ² per 100 years)
As	435	Br	300
Ba	6300	Cl	30,000
Cd	12	F	14,000
Co	300	SO ₄	45,000
Cr	1500		
Cu	540		
Hg	4.5		
Mo	150		
Ni	525		
Pb	1275		
Sb	39		
Se	15		
Sn	300		
V	2400		
Zn	2100		

以溶出限制來判斷

將港池沉積物 B 置入符合 Column test NEN 7343 之管柱中，使用 pH=4 硝酸溶液當萃取液，上流(up-flow)方式，以流率 $q \leq a \cdot m_0$ 流入管柱， $a=0.025$ l/kg-h，分七段(L/S= 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0)進行，直至總流率達 10 l/kg dry matter。實驗結果初步顯示 Cu、Zn 離子少量溶出。其結果如表 4-3 所示。

表 4-3 管柱溶出試驗結果

Fraction	L/S (l/kg)	Cu(mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
K1	0.1	0.513	0.019	0.325
K2	0.2	0.021	ND	0.024
K3	0.5	0.015	ND	0.022
K4	1.0	0.029	ND	0.043
K5	2.0	0.016	ND	0.024
K6	5.0	0.027	ND	0.060
K7	10.0	0.016	ND	0.027

$$I_{b,N} = 1550 \times (E_{L/S=10} - a) \times h \times f_{ext,n} \quad [4-1]$$

$$f_{ext,n} = \frac{1 - e^{\left(-k \frac{T \times N}{1550 \times h}\right)}}{1 - e^{(-k \times 10)}} \quad [4-2]$$

其中，a：校正係數(依元素種類而定)

h：建材在工程中施用高度

fext,n：溶出外部校正因子

k：校正係數(依元素種類而定)

t：時間因子

N：300mm/year（第一類）、6mm/year（第二類）

計算出 Cu 百年溶出率為 4882 mg/m²、Zn 百年溶出率為 3275 mg/m²，大於荷蘭營建材料法令(BMD)對無機物之溶出規範 Cu 百年溶出限值 540 mg/m²、Zn 百年溶出限值 2100 mg/m²，應思考可行之處理處置方式。

4-2-2 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)：中華民國國家標準 CNS 15223。

Characterisation of waste- Leaching behaviour tests: Influence of pH on leaching with initial acid/base addition

此方法適用於判定 pH 值對廢棄物中溶出無機成分可溶出性之影響。批次溶出試驗過程共分三階段，利用添加酸液(HNO₃)或鹼液(NaOH)，pH 範圍為 2-12，於特定固液比(L/S)進行溶出試驗，溶出劑加入後經過固定接觸時間下反應，分別為 t₀~t_{0+4h}、t_{0+4h}~t_{0+44h}、t_{0+44h}~t_{0+48h} 等三階段反應，溶出液經過 0.45 μm 濾紙過濾後分析重金屬離子等，了解不同 pH 狀態下各重金屬離子溶出行為。其中，Cu、Zn 離子於不同 pH 狀態下之溶出行為如圖 4-5 所示。

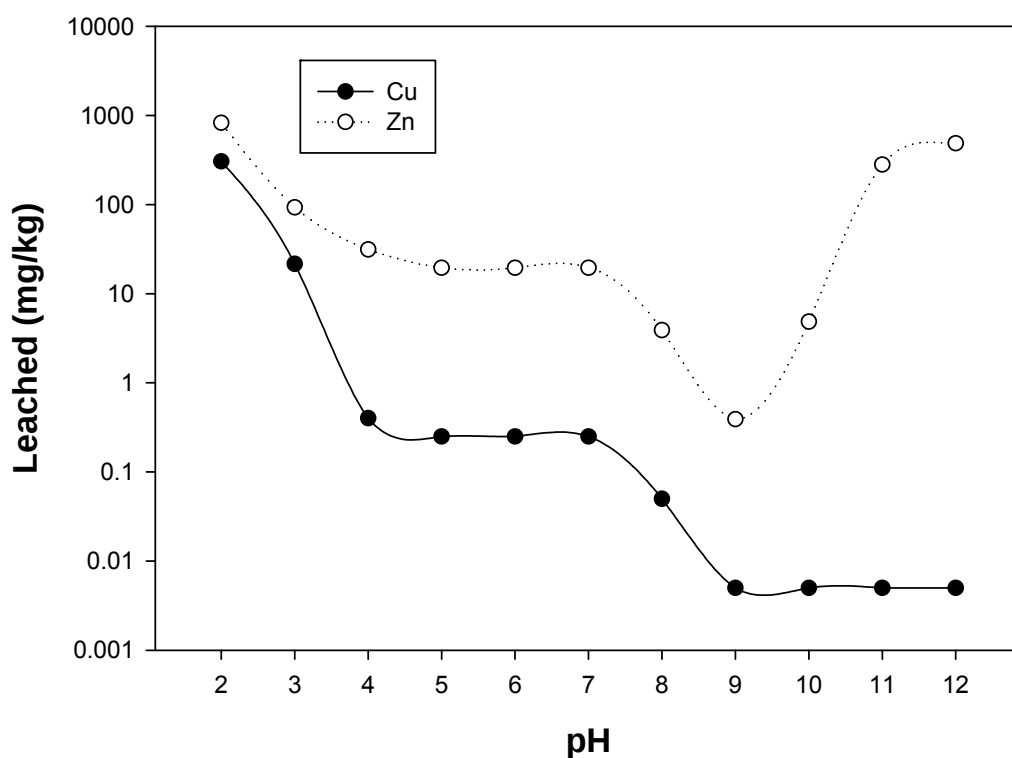


圖 4-5 Cu、Zn 重金屬離子於不同 pH 狀態下之溶出行為

實驗結果顯示，不同 pH(不同初始酸鹼添加量)對其重金屬溶出的行為有極大的差異。Cu、Zn 於低 pH 環境下易有較大量之溶出；再中性環境下，Cu、Zn 則呈現微量溶出可能性；於高 pH 狀態下，Cu 溶出量更低，但 Zn 則溶出量會呈現增加的趨勢。因此，控制操作環境及建立環境資料庫顯得重要，可用於評估其對環境所造成之影響。

4-3 水力漩流分離粗細顆粒物質

影響水力漩流分離器效能之因子甚多，本研究調整水力漩流分離器負荷能力、分離(級)粒度、分離(級)效率，藉由水力漩流分離器形態選擇，控制進流速率，調整漩流器參數，分離出粗顆粒粒子。水力漩流分離器如圖 4-6 所示，



圖 4-6 Lab-scale 水力漩流分離器裝置圖

其實驗結果如圖 4-7~4-9 所示，由圖中可看出，水力漩流分離器細顆粒浚泥之出泥比例隨著泥水比及空氣壓力而改變。

1. 先以濕基之泥漿出流比率來看，低泥水比（1：2）時，需要較大之空氣壓力（4 kg/cm²）方可提供足夠之速度將泥漿推出；而高泥水比（1：3、1：4）時，僅需 2 kg/cm² 之空氣壓力即可將泥漿推出。
2. 再以乾基含泥量檢視之，低泥水比（1：2）時，空氣壓力 4 kg/cm² 之出泥量效果佳，高泥水比（1：3、1：4）時，則以 3 kg/cm² 之空氣壓力出泥量效果佳。此結果顯示，於高泥水比（1：3、1：4）、2 kg/cm² 空氣壓力雖然推出許多濕泥，但含水量仍高，需增壓至 3 kg/cm² 之空氣壓力方可達較好出泥效果。此提供一有用之工程參數供實務應用設計使用。
3. 若與原本沉積物之 <63μm 泥佔 73.9%比例比較，

- (1) 低泥水比 (1:2) 時，空氣壓力 4 kg/cm^2 ：由上方 (細顆粒) 出泥口所排出之細泥 ($<63\mu\text{m}$) 佔原沉積物之 57.7%；
- (2) 泥水比 (1:3) 時，空氣壓力 2、3 kg/cm^2 ：由上方 (細顆粒) 出泥口所排出之細泥 ($<63\mu\text{m}$) 分別佔原沉積物之 52.8% 及 52.9%；
- (3) 泥水比 (1:4) 時，空氣壓力 2、3 kg/cm^2 ：由上方 (細顆粒) 出泥口所排出之細泥 ($<63\mu\text{m}$) 分別佔原沉積物之 38.0% 及 50.7%；

上述結果顯示，水力漩流分離器具良好分離細顆粒沉積物之效果。

惟水力漩流分離可將細泥 ($<63\mu\text{m}$) 分離出 38.07%-57.7%，具一定顆粒分離效果，但重金屬吸附濃度最高之小粒子 ($<37\mu\text{m}$) 確實不易再被分離出來，實為其限制。

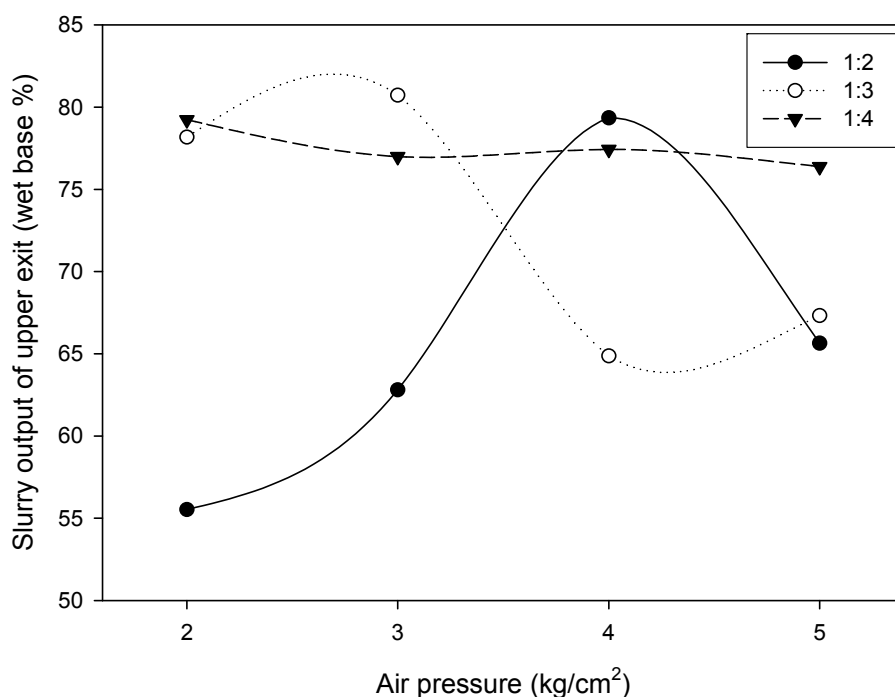


圖 4-7 不同空氣壓力、不同泥水比 (1:2、1:3、1:4) 條件下，水力漩流分離器於上方出口之出泥(濕泥)比例

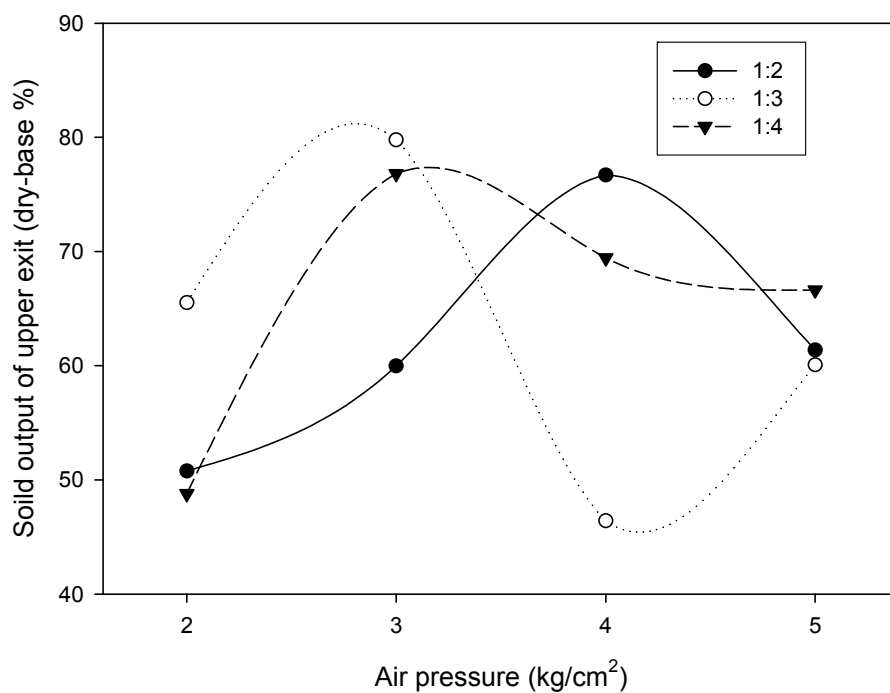


圖 4-8 不同空氣壓力、不同泥水比（1：2、1：3、1：4）條件下，水力漩流分離器於上方出口之出泥(乾基)比例

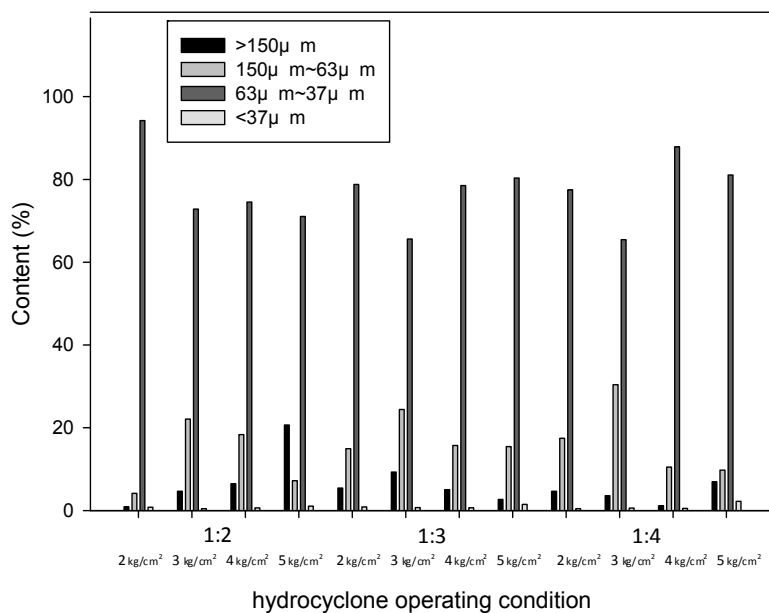


圖 4-9 不同空氣壓力、不同泥水比（1：2、1：3、1：4）條件下，水力漩流分離器於上方出口之出泥(乾基)於不同粒徑之分布百分比

4-4 重金屬移除

pH 值下降將增加金屬之流動性，一般重金屬在酸性狀況下有較高之溶出效果，在 pH 在 8-10 時，各金屬的溶出量皆為最小，當 pH 值大於 12 時，鋅離子等溶出量又呈現增的趨勢。酸溶出法多應用於自無機性廢棄物中回收銅、鎳、銀、鎘、鉻等重金屬。酸性溶出法中常用的溶劑為硝酸、硫酸，同時在不同的 pH 值下對重金屬有不同的溶出率，至於溶出液經進一步純化作用後可藉添加硫化物將銅、鎘、鋅、鎳沉澱。除了酸洗外，應用螯合劑或錯合劑萃洗亦為可行之途徑，Vanthuyne and Maes (2002) 指出，使用含硫物質搭配螯合捕集劑，應用浮除方式可有效處理受 Cd、Cu、Pb、Zn 重金屬污染土壤。綜合上述資訊，利用酸洗、螯合劑或錯合劑萃洗應為一可行之處理方式。本研究重金屬移除即利用酸洗、螯合劑及錯合劑萃洗方式進行，茲分述如下：

試驗條件：

依據對重金屬萃取較具成效之試劑挑選出 HCl、H₂SO₄、EDTA、Citric acid 等四種試劑做為試劑。本試驗目的在於評估各試劑對不同重金屬之萃取能力優劣，藉此篩選較佳試劑。因此在萃取條件上採用等濃度試劑進行試驗。本階段試驗萃取條件如下：

1. 試劑種類：HCl、H₂SO₄、EDTA、Citric acid
2. 試劑濃度：0.01 M
3. 萃取固液比：1/10
4. 萃取時間：30 min

各試劑對沉積物中 Cu、Zn 重金屬有移除效果，HCl、H₂SO₄、EDTA、Citric acid 對於 Cu 之萃取率分別為 13.9%、30.7%、32.6%、17.2%；對於 Zn 之萃取率分別為 8.7%、12.6%、36.8%、10.9%，其中以 EDTA 效果最好，H₂SO₄ 效果次之。故選擇 EDTA 及 H₂SO₄ 做為萃取試劑。

以 EDTA 及 H₂SO₄ 與萃取出金屬量進行最低莫耳數配比換算，試劑使用莫耳數為 0.001 莫耳，

(1)H₂SO₄ 移除 1 mole Cu 約需 77.5mole H₂SO₄

移除 1 mole Zn 約需 80.7 mole H₂SO₄

(2)EDTA 移除 1 mole Cu 約需 73.0 mole EDTA

移除 1 mole Zn 約需 27.7 mole EDTA

以沉積物樣品中 Cu 含量 267 mg/kg、Zn 含量 641 mg/kg 且固液比 1/10 計算萃取沉積物樣品中 Cu、Zn 之 H₂SO₄ 之理論莫爾濃度則分別為 0.033M 及 0.079M。EDTA 理論莫爾濃度分別為 0.031M 及 0.027M。

經前述實驗研究，酸洗/萃洗沉積物重金屬具一定成效，將重金屬自沉積物移除後，應可開拓浚泥應用推廣途徑及機會。遂將經酸洗/萃洗之沉積物進行管柱實驗，驗證其長期穩定性。其結果如下表 4-4 所示：

表 4-4 經酸洗/萃洗沉積物之管柱試驗重金屬溶出結果

Fraction	L/S (l/kg)	經H ₂ SO ₄ 酸洗		經EDTA萃洗	
		Cu(mg/l)	Zn (mg/l)	Cu(mg/l)	Zn (mg/l)
K1	0.1	ND	ND	1.690	2.582
K2	0.2	ND	ND	1.690	2.582
K3	0.5	ND	ND	1.274	1.859
K4	1.0	ND	ND	2.823	4.585
K5	2.0	ND	ND	3.569	5.759
K6	5.0	0.101	ND	4.521	7.300
K7	10.0	ND	ND	1.539	2.244

沉積物經 H₂SO₄ 酸洗後，計算出 Cu 百年溶出率為 1,653 mg/m²，Zn 則可忽略不計，與原沉積物 Cu 百年溶出率 4,882 mg/m²、Zn 百年溶出率 3,275 mg/m² 相比為低。

沉積物經 EDTA 萃洗後，計算出 Cu 百年溶出率為 585,981 mg/m²，Zn 則 681,673 mg/m²，與原沉積物 Cu 百年溶出率 4,882 mg/m²、Zn 百年溶出率 3,275 mg/m² 相比高出許多。考量 EDTA 可有效萃洗 Cu、Zn，但可能亦增加了浚泥中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得容易溶出。是以，究竟沉積物管制標準未來將以總量管制或以溶出特性管制，將嚴重影響沉積物之後續處理處置程序。應參考先進國家如西班牙等，建立沉積物品質規範(Sediment Quality Guidelines, SQGs)，界定沉積物品質及後續利用途徑。

4-5 沉積物資材化處理評估

本節資材化處理評估則探討利用添加土地改良劑處理沉積物之效能，作為工程化應用之學理參考依據。實驗分兩階段進行，第一階段試驗不同土地改良劑添加比例對浚泥/土地改良劑所形成之資材化塊材（以下簡稱資材化塊材）之抗壓強度影響，將沉積物與土地改良劑以不同重量比例混合（依實際試驗狀態進行調整），調整合適水灰比，混拌後灌入 50mm × 50 mm × 50mm 模具，接著 7 天養護後進行試體之抗壓強度測試及桶槽溶出試驗 Tank leaching test，結果如表 4-5 所示、實驗照片如圖 4-10 所示，由實驗結果可知，抗壓強度隨著土地改良劑添加量之增加而略微提高，7 天抗壓強度，最高可達 26.1 kg/cm²。

表 4-5 添加土地改良劑/水泥處理沉積物之效能

	樣品 A		樣品 B		樣品 C	
添加配比	沉積物 70% ， 土改劑 30%		沉積物 88% ， 土改劑 12%		沉積物 67% ， 水泥 33%	
7 天抗壓強度 (kg/cm ²)	26.1		6.8		42.0	
Tank leaching test data analyses (mg/l)						
Fraction	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
0.25 天	ND	ND	0.15	ND	ND	ND
1 天	ND	ND	0.15	ND	ND	ND
2.25 天	ND	ND	ND	0.27	0.12	0.11
4 天	ND	ND	ND	ND	ND	0.23
9 天	ND	ND	ND	ND	ND	0.38
16 天	ND	ND	ND	ND	ND	0.43
36 天	ND	ND	ND	ND	ND	0.32
64 天	ND	ND	ND	ND	ND	0.68
百年溶出率 (mg/m ²)	--	--	650	609	550	1942
BMD 規範值 (mg/m ²)	540	2100	540	2100	540	2100

偵測極限為 0.05mg/l



圖 4-10 資材化塊材試體抗壓強度測試照片

用此 tank leaching test 來測試資材化塊材所含重金屬之溶出擴散速率，進而推算長期溶出特性（穩定性）。選擇資材化塊材置於 Tank 中進行測試，液固比 (Liquid to solid ratio, L/S) 5 情況下，於間隔 0.25、1、2.25、4、9、16、36、64 天更換萃取液（pH=4 之硫酸溶液）並進行分析。其中，擴散係數之計算如下：

$$E_{64} = 4704 \cdot \rho \cdot U_{bes} \cdot \sqrt{De / \pi} \quad 4-1$$

其中

- (1) E_{64} 為單位面積溶出量(mg/m²)；
- (2) ρ 為 volumetric mass；
- (3) U_{bes} 為 Availability test 之實驗結果(mg-dry matter/kg)
- (4) De 為擴散係數 m²/s。

$$D_{ei} = \frac{\pi (E^* i)^2}{4 \cdot (U_{bes} \cdot \rho)^2 \cdot (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})^2} \quad 4-2$$

in which

$D_{e,i}$ is the effective diffusion coefficient for a constituent calculated for the fraction i, in m^2/s ;

$E^* i$ is the measured leaching of this component in fraction i, in mg/m^2 ;

U_{bes} is the volume in mg per kg of dry matter available for leaching according to NEN 7341

ρ is the volumetric mass of the test sample, in kg of dry matter per m^3

t_i is the refreshment moment of fraction i, i.e. moment of end of fraction i, in s;

t_{i-1} is the refreshment moment of fraction i-1, i.e. moment start of fraction i, in s;

其中，

$$pDe,i = -\log De,i \quad 4-3$$

$$pDe = \frac{\sum_{i=1}^n pDe,i}{n} \quad 4-4$$

$$De = 10^{-pDe} \quad 4-5$$

in which:

De is the average effective diffusion coefficient for a specific constituent in m^2/s ;

pDe is the average negative logarithm of the effective diffusion coefficient for a specific constituent.

由實驗結果可看出，樣品 C(沉積物 67%，水泥 33%)抗壓強度最佳，7 天即可達 42.0 kg/cm^2 單軸抗壓強度水準，Cu 百年溶出率為 550 mg/m^2 、Zn 百年溶出率為 1942 mg/m^2 ，與荷蘭 BMD 法令 Cu 百年溶出率為 540 mg/m^2 、Zn 百年溶出率為 2100 mg/m^2 相近。

若使用土地改良劑，樣品 B (沉積物 88%，土改劑 12%)7 天抗壓強度僅 6.8 kg/cm^2 水準，且有微量 Cu、Zn 重金屬離子溶出；樣品 A(沉積物 70%，土改劑 30%)7 天抗壓強度可達 26.1 kg/cm^2 單軸抗壓強度水準，且其資材化塊材幾乎不溶出 Cu、Zn 重金屬，顯示該資材化塊材具重金屬長期穩定性。未來應可考慮將沉積物與土地改良劑或水泥混拌製成資材化塊材，可進行海岸工程應用，攔阻海岸砂層流失，解決海岸工程業者問題，並創造港灣沉積物再利用之經濟性。

第五章 結論與建議

本研究完成沉積物採樣及基本特性分析，進行顆粒分離可行性評估、環境長期溶出等測試驗證。並依據試驗結果及文獻剖析討論，建議沉積物後續之處理處置規劃安排如下：

1. 重金屬含量分布與顆粒大小有關，小顆粒之重金屬含量較高。尤其 Cu、Zn 等重金屬於浚泥中含量較高，且大多分布於粒徑小於 $63\ \mu\text{m}$ 顆粒。為降低港池沉積物污染及減少海洋棄置數量，未來將污染物從沉積物中移除俾利沉積物再利用，將是研究重點項目。Cu、Zn 等重金屬於港池沉積物中含量較高，且大多分布於粒徑小於 $63\ \mu\text{m}$ 顆粒。建議可搭配水力分離技術開發，以水力旋流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒沉積物，予以妥適處理處置。惟水力旋流分離可將細泥($<63\mu\text{m}$) 分離出 38.07%-57.7%，具一定顆粒分離效果，但重金屬吸附濃度最高之小粒子($<37\mu\text{m}$)確實不易再被分離出來，實為其限制。
2. 酸洗/萃洗沉積物重金屬，可有效改善沉積物品質，其中以 EDTA 及 H_2SO_4 效果較佳。惟其中，EDTA 雖可有效將沉積物中重金屬萃洗出來，但卻亦增加沉積物中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得更容易溶出。
3. 於沉積物資材化處理技術評估中，添加適當量之土地改良劑/水泥，可使沉積物/土地改良劑或水泥拌合物形成資材化塊材。另經桶槽擴散溶移試驗結果顯示，添加土地改良劑可有效限制浚泥中重金屬之移動能力，甚至達百年不易溶出之情況；添加水泥有較佳之抗壓強度，且其抑制重金屬擴散溶出亦有不錯之成效，可達荷蘭 BMD(營建材料法令)規範水準。試驗結果驗證此資材化塊材（添加土地改良劑或水泥）同時具備工程使用及環境友善特性，應可做為後續海岸工程工事利用，創造港灣沉積物再利用之經濟性。
4. 港池沉積物管制標準將以總量管制或以溶出特性管制，將嚴重影響沉積物之後續處理處置程序。建議未來以底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法(現為草案)認定(以污染物含量管制)或建立相關規範以溶出特性管制，界定沉積物品質及後續利用途徑。

參考文獻

- Bergström, J., 2006. Flow Field and Fibre Fractionation Studies in Hydrocyclones, Ph. D. dissertation, Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering, Sweden.
- Building Material Decree (BMD) 1999, the Netherland.
- Casado-Martínez, M.C., Buceta, J.L., Belzunce, M.J. and DelValls, T.A. 2006. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain, *Environment International*, 32, 388 – 396.
- CEN/TS 14405, 2004. Characterization of waste – Leaching behaviour tests : Up-flow percolation test (under specified conditions).
- CEN/TS 14429, 2006. Characterization of waste – Leaching behaviour tests: Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.
- Chiu-Wen Chen, Chih-Ming Kao, Chih-Feng Chen and Cheng-Di Dong, 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan, *Chemosphere*, 66, 1431-1440.
- Dalton, J. L., Gardner, K. H., Seager, T. P., Weimer, M. L., Spear, J. C. M. and Magee, B. J., 2004. Properties of Portland cement made from contaminated sediments, *Resource Conservation and Recycling*, 41, 227-241.
- Detzner, H. D., Schramm, W., Döring, U. and Bode, W., 1998. New technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbour, *Water Science & Technology*, 37 (6-7), 337-343.
- Fallman, A. -M., 2000. Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests-a solubility controlled process? , *Waste Management*, 20, 149-154.
- Gunvor M. Nystroem, Anne J. Pedersen, Lisbeth M. Ottosen and Arne Villumsen, 2006. The use of desorbing agents in electrodialytic remediation of harbour sediment, *Science of the Total Environment*, 357, 25-37.
- Jennifer L. Dalton, Kevin H. Gardner, Thomas P. Seager, Mindy L. Weimer, Jean C.M. Spear and Bryan J. Magee, 2004. Properties of Portland cement made from contaminated sediments, *Resource Conservation and Recycling*, 41, 227-241.
- Kosson, D. S., H.A. van der Sloot, Sanchez, F. and Garrabrants, A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary

- materials, *Environmental Engineering Science*, 19(3), 159-204.
- Long Beach Harbor Department, 2005. Green Port Policy - "White Paper" .
- Mann, M.J. 1999. Full-scale and pilotscale soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, 66, 119-136.
- NEN 7341, 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the availability for leaching of inorganic components, The Netherland.
- NEN 7343, 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test, The Netherland.
- NEN 7345, 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching Test. Determination of the leaching of inorganic components from buildings and monolithic waste materials by diffusion test, The Netherland.
- Nystroem, G. M., Pedersen, A. J., Ottosen, L. M. and Villumsen, A., 2006. The use of desorbing agents in electrodialytic remediation of harbour sediment, *Science of the Total Environment*, 357, 25-37.
- van der Sloot, 2003. Horizontal standardization and harmonization of leaching test methods for waste, secondary raw materials, construction materials and (contaminated) soil, WASCON 2003.
- van der Sloot, Andre van Zomeren, Johannes C.L. Meeussen, Paul Seignette and Rob Bleijerveld, 2007. Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 354 – 369.
- 行政院環境保護署，2001。土壤污染管制標準。
- 行政院環境保護署，2010。廢棄物資源化建材溶出特性試驗－以擴散試驗測定成塊廢棄物材料中無機溶出成分，NIEA R217.10C。
- 行政院環境保護署，2010。廢棄物資源化建材溶出特性試驗－無機成分可溶出量測定，NIEA R218.10C。
- 行政院環境保護署，2010。廢棄物溶出行為檢驗方法－向上流動滲濾試驗法，NIEA R219.10C。
- 吳岱曉，2003。鹽度影響河口底泥中重金屬遷移之研究，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文。

高雄港務局網頁 www.khb.gov.tw，2011。

經濟部工業局，2003。工廠土壤及地下水污染整治技術手冊－石化業。

經濟部工業局，2004。土壤及地下水污染防治技術手冊－評估調查及監測。

經濟部工業局，2006。重金屬土壤及地下水污染預防與整治技術手冊。

經濟部標準檢驗局，2008。pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗 (pH-dependent test)，中華民國國家標準 CNS15223。

蔡利局、余光昌、何先聰，2002。河川底泥中碳酸鹽含量與重金屬之關係，第二十七屆廢水處理技術研討會。董正欽，2004。高雄港浚泥海洋棄置影響評估監測，交通部高雄港務局。

蘇紹瑋、陳尊賢，2008。土壤清洗法整治重金屬污染土壤國內外最新研究與整治案例之回顧，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊。

龔佩怡、陳淑芬、余光昌，2002。以生物淋溶法溶出二仁溪底泥各鍵結型態重金屬之研究，第二十七屆廢水處理技術研討會。

第一次工作報告意見暨回覆

委員審查意見	回覆辦理情形
1.請注意所使用沉積物之代表性，建議能有不同特性之沉積物來做測試。	計畫已採取碼頭沉積物（性質偏細砂）；另自行採取河川、港區交界處之沉積物（性質偏砂粒）進行測試
2.沉積物粒徑分佈測定所使用之篩子之孔徑大小建議能參考水力漩流分離器能分離之粗細顆粒之大小。	感謝委員建議。將視沉積物特性、水力漩流分離條件再調整。
3.港地沉積物之再利用涉及再利用規範及標準，故計畫中可針對不同之再利用方向規劃不同之分級洗淨目標。	感謝委員建議。目前因台灣沉積物品質規範尚研議中，遂先採歐盟及荷蘭方法測試之。將俟台灣再利用規定及標準規劃洗淨分級目標。
4.前期作業大抵相符。但有關測試「沉積物與土地改良劑及水泥伴合資材」是否適宜施用於海岸工程部分則未見描述。	目前規劃測試「沉積物與土地改良劑及水泥伴合資材」塊狀物之溶出特性，初步以歐盟及荷蘭標準檢驗其環境特性。已將試驗方式補述如 3-2-7 節 沉積物與土地改良劑塊狀體之環境特性。

期中報告意見暨回覆

委員審查意見	回覆辦理情形
1. 初步結果較少，進度略為落後。	謝謝委員指正。惟向委員報告，自學校計畫開帳至期中報告繳交，時間僅約 45 天，作業時間較緊湊。另外，5 月底至今，學校會計仍關帳中，期間無法執行請購作業。
1. 再利用部份未有結果，未有後續工作說明。	再利用部份為將沉積物製成塊材驗證其環境特性，塊材測試現正試驗中。另外，桶槽溶出試驗每一測試週期為 64 天(時間較長)，現正試驗中。
2. 篩分後之土粒，有些大的粒子其重金屬含量反而大於小的粒子，此可能是由於濕篩之過程中未加入分散劑無法造成團粒分散，使得吸附重金屬之小粒子還是存在於大的團粒中，無法被篩選分離，應考慮加入分散劑處理增加團粒之破壞以及分散效果，使吸附重金屬之小粒子能夠被分散而被分離。	謝謝委員建議，現正進行試驗中。另外，亦送樣進行雷射粒徑分析。
3. 由於後續需進行多種不同條件之實驗，因此需注意進度之掌握，並可針對數據做進一步之討論。	謝謝委員指正。
4. 後續可針對研究成果在實場之應用性及設計概念做說明。	謝謝委員建議。後續將針對研究成果實場應用做說明。
5. 可能將挖除物回填，因此，建議討論是以王水消化萃取或是分析 TCLP 即可，換言之，本挖除物是被視為”土壤”或是”廢棄物”？	報告委員，這也是目前困擾地方。國外（如西班牙）有沉積物規範，國內沉積物規範一直討論中。
6. 表 4-1 是否可將顆粒粒徑分佈以傳統的土壤質地分類加以區分。建議分析挖除物的有機質含量與必要的土壤物化特性參數。	謝謝委員建議。將再次進行試驗後修正之。

土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫

港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化再利用探討

期末報告初審意見回覆

項次	委員審查意見	意見回覆
1	在底泥粒徑分析以乾篩之方法來篩分，可能無法反映出真正之粒徑分析，應先分散粒子後，再以濕篩並配合沉降方法才可得真正之粒徑分佈。	期中承蒙委員建議後，已使用美國 MISWACO 分散劑並以濕篩進行粒徑分佈試驗。
2	水力漩流分離應考慮先加分散劑處理將粒子分散後，再進行分離，才能將小粒子分離出來，而這些小粒子應是重金屬含量最多，待進一步洗淨處理之部分。目前之分離法可能無法將重金屬吸附量大之土壤小粒子分離出來。	如委員所提，水力漩流分離可將細泥 ($<63\mu\text{m}$) 分離出 38.07%–57.7%，具一定顆粒分離效果。惟重金屬吸附濃度最高之小粒子 ($<37\mu\text{m}$) 確實不易再被分離出來，實為其限制。謝謝委員提醒。
3	底泥資源化所添加之土壤改良劑為何？請在報告中交代其成份。	報告委員，此為執行計畫所面臨之困難。相關土壤改良劑為某廠商所提供，於商取過程中為了順利取得，當時承諾不揭露。敬請委員見諒。
4	摘要內容應納入具體研究成果及建議。	謹遵委員意見辦理。
5	P. 11 已明確回應其中審查建議(P. 47) 就“河川、港區交界處”另有採樣，但結果與討論似乎未對此有明確之分類與說明。	報告委員，此計畫於碼頭區；河川、港區交界處進行採樣。因碼頭區泥質重金屬含量均低，後來不予繼續研究。此報告中所用沉積物均為河川、港區交界處之沉積物。
6	國內已有“底泥”相關品質指標的建議（或正擬定中），建議參考	感謝委員提醒。已下載底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法草案參考。
7	港池沈積物是否可視為底泥之一？就國外的經驗而言，就是。若是如此，則再增加“沈積物品質規範”是否有	依土壤及地下水污染整治法，底泥指因重力而沉積於地面水體底層之物

項次	委員審查意見	意見回覆
	必要？	質，港池沈積物應可視為底泥之一。當初期末報告初稿繳交時，底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法草案尚未公告，現公告後則可依此辦法。
8	相關名詞：建議以國內常用者為準	謝謝委員建議，將以國內常用者為準。
9	未有就重金屬於 pH 依存度之溶出行為、與溶解性有機物結合形態、與無機金屬氧化物之結合形態，研判溶出機制。宜補充之。	重金屬於 pH 依存度之溶出行為如 4-2-2 節 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗 (pH-dependent test) 及相關結果所述。 至於與溶解性有機物結合形態、與無機金屬氧化物之結合形態部分，原希望以 LeachXS-Orchestra 模擬，後於模擬過程，尚需輸入 Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Co, CN, Cr, F, Fe, H ₂ CO ₃ , Hg, I, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, NH ⁴⁺ , Ni, NO ³⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , Sb, Se, Sr, Th, UO ²⁺ , V 等元素方可進行模擬。分析上，受學校儀器及請購限制(不能委託檢測公司)，故於本研究先以長期溶出行為驗證 (column test, tank leach test)，溶出機制則待更進一步探討。敬請委員見諒。
10	本期末報告針對沉積物之重金屬溶出進行特性分析及不同條件之實驗，未來在沉積物整治方法及再利用提供不錯之參考依據。在技術上具應用性。	感謝委員肯定。
11	未有經資材化處理後之重金屬溶出特性之分析。宜補充之。	謹遵委員意見，已於 12/7 完成旋轉萃取，現萃出液正排隊分析中。

「99 年度土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫」

期末報告複審會議紀錄

一、時間：100 年 12 月 14 日(星期三)上午 9 時 30 分

二、地點：臺大醫院國際會議中心 301 室

三、主席：蔡執行秘書 鴻德

記錄：尤衍翔

四、審查委員：高委員 志明、吳委員 先琪、盧委員 至人

李委員 達源

五、出(列)席單位及人員：詳如簽到單。

六、結論：

本次期末報告原則審查通過，請計畫執行單位依據本署 12 月 15 日 mail 審查意見修正，並於 12 月 23 日前提送定稿 15 份及領據至署辦理結案。

七、散會(下午 16 時 30 分)

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理委員會
土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗-期末報告審查意見

「港池沈積物重金屬溶出特性驗證洗淨分級及資材化再利用」審查意見：

1. 無。

廢棄物溶出行為檢驗方法—向上流動滲濾試驗法

NIEA R219.10C

一、方法概要

本方法係將顆粒狀廢棄物樣品充滿管柱，以萃取液垂直連續向上流動滲濾，在規定測試條件下分別收集各階段之溶出液。經由分析各階段溶出液無機成分之濃度（mg/L）、計算廢棄物各階段無機成分釋出量（mg/kg）及釋出總量（mg/kg），藉由上述結果推估廢棄物對環境的影響。

二、適用範圍

本方法適用於顆粒狀廢棄物中無機成分溶出行為的評估程序。（註 1）

三、干擾

略

四、設備及材料

（一）篩網：4 mm 及 10 mm 之標準篩網。

（二）破碎裝置：顎式破碎機或切割機器。

（三）溶出管柱：玻璃或塑膠（如 PMMA 或 PTFE）材質，充填高度 30 ± 5 cm，內徑 5 cm（小型管柱）或 10 cm（大型管柱）。管柱底部及頂部放置前置濾紙、濾片（以確保萃取液均勻流過管柱斷面並支撐前置濾紙）或約 1 cm 厚之非反應性材質濾料如石英砂。

（四）搗鎚（rammer）：小型管柱使用 125 g 搗鎚，大型管柱使用 500 g 搗鎚（搗鎚之直徑略小於管柱內徑），中心具有搗桿。

（五）幫浦：可調整流量之蠕動幫浦或功能相同者。使用於小型管柱，流量可調整於 10～20 mL/hr 之間；使用於大型管柱，流量可調整於 40～60 mL/hr 之間。

（六）天平：可精秤至 0.1 g 者。

(七)溶出液保存瓶：適量大小玻璃或塑膠材質(如 HDPE、PP、PTFE 或 PET) 瓶子，具有旋蓋。

(八)前置濾紙：孔徑為 $1.5 \sim 8 \mu\text{m}$ 。

(九)濾膜：溶出液過濾用，孔徑為 $0.45 \mu\text{m}$ 。

(十)pH 計：具溫度補償功能，準確度可達 $\pm 0.05 \text{ pH}$ 。

(十一)導電度計：可精確量測至 $1 \mu\text{S/cm}$ 。

(十二)溫控設備：可控制試驗溫度或管柱溫度於 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 之間。

五、試劑

所有試驗中所用的試劑純度必須至少為分析試藥級。

(一) 試劑水：不含待測元素之去離子水，其比電阻應大於 $16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

(二) 萃取液：導電度必須小於 $1 \mu\text{S/cm}$ (比電阻必須大於 $1 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) 之去離子水。

(三) 硝酸溶液，1 N：將 64 mL 濃硝酸緩慢加入約 800 mL 試劑水中，以試劑水定容至 1 L。

六、採樣及保存

(一) 依採樣計畫執行樣品採樣，採集之樣品重量，若使用小型管柱至少要 2.5 kg 以上，若使用大型管柱至少要 10 kg 以上，選用能盛裝樣品之不吸水、耐酸鹼、溫度可耐 150°C 以上者之塑膠袋、桶等盛裝容器。

(二) 樣品須於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏密封保存，檢測項目保存時間遵循 NIEA R201「事業廢棄物毒性特性溶出程序」的規定。

七、步驟

(一) 樣品預處理

1. 樣品製備

(1) 為決定樣品是否需要破碎及決定使用何種溶出管柱，樣品需先

經過篩處理。依廢棄物粒徑大小決定所使用之管柱類型(表一)。

(2) 樣品最好以送至實驗室時之狀態(粒徑大小及含水率)進行試驗,若粒徑太大樣品要執行破碎(表一)。樣品不可過度研磨,樣品中若含有無法破碎的物質(如螺帽,螺栓,廢金屬等金屬材質)時應挑出,並記錄其重量及材質(註2、註3、註4)。

(3) 若樣品因含水率太高無法過篩、分樣或破碎時,則可以自然風乾(風乾時,須避免直接日曬,並使用不吸水的容器)、烘箱烘乾(溫度不能超過 40°C)或冷凍乾燥樣品(註5)。

2. 樣品取樣

樣品混合均勻後以四分法取至少兩份樣品,一份用於滲濾試驗,另一份用於乾固體含量測定。為了完全充填溶出管柱,若使用小型管柱,樣品取樣量須使搗實後體積為約 0.6 L,若使用大型管柱,則樣品取樣量須使搗實後體積為約 2.4 L(充填後之樣品高度為 30 ± 5 cm)。

3. 乾基含量百分比測定

另一份樣品依事業廢棄物水分測定方法—間接測定法(NIEA R203)進行水分測定,並依下式計算乾基含量百分比:

$$\text{乾基含量百分比}(\%) W_{dr} = 100 - \rho$$

ρ : 樣品水分含量(%)

(二) 向上流動滲濾試驗程序

本試驗須控制溫度在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$,可藉由實驗室溫度控制,或是將管柱及其連接附屬配備隔絕控制溶出程序的溫度。

1. 管柱準備

連續以硝酸溶液及試劑水潤洗管柱,包括管柱的頂部、底部、過濾裝置及收集瓶。精秤乾燥後管柱(包括管柱頂部、底部、前置濾紙、濾片或非反應性材質濾料層)重量至 1 g。

2. 管柱充填

(1) 安裝管柱底部之濾片或約 1 cm 厚之細石英砂濾料及前置濾紙。

- (2) 以 (一) 預處理後之混合樣品，將管柱填滿至 30 ± 5 cm 高度。此填充時至少須分為 5 個連續的樣品層，每個樣品層須分為 3 次添加樣品，每次添加後以 125 g 搗鎚於樣品上 20 cm 高度自由落下 3 次以壓實，若使用大型管柱時須使用 500 g 之搗鎚。最後一層充填時須要調整樣品添加，使充填後之樣品高度為 30 ± 5 cm (註 6、註 7)。
- (3) 安裝管柱頂部之濾片 (或約 1 cm 厚之細石英砂濾料) 及前置濾紙 (註 8)。
- (4) 精秤充填樣品後之管柱重量至 1 g，依下列方式計算溶出管柱中樣品之乾重：

$$m_0 = (m_2 - m_1) \times W_{dr} / 100\%$$

m_0 ：溶出管柱中樣品之乾重 (kg)

m_1 ：乾燥管柱重量 (kg)

m_2 ：充填樣品後管柱重量 (kg)

W_{dr} ：樣品之乾基含量百分比 (%)

- (三) 連接管柱底部與頂部之入出口塑膠軟管，底部入口與幫浦連接，頂部出口與溶出液過濾器連接 (若有需要使用線上系統過濾器)，再連接至溶出液保存瓶，連接方式如圖一。
- (四) 溶出試驗步驟：進行本項試驗時，採用室內溫度或是將管柱及其連接附屬配備隔絕控制溶出程序的溫度在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 。
1. 以幫浦或用水壓將萃取液從管柱底部流入，向上逆流動潤濕管柱內樣品直到達飽和，即停止幫浦或是移開水壓，維持管柱飽和狀態 3 天，使系統達到平衡狀態 (註 9)。
 2. 為確認達到平衡及平衡條件，萃取液必需循環以達成平衡的條件 (註 10)。
 3. 平衡完畢後再次啟動幫浦，並將流速設定為流過空管柱的線性流速為 15 ± 2 cm/24hr，依下列公式計算萃取液流量

$$\phi = V_L \times \pi \times d^2 \times 0.0104$$

ϕ ：萃取液流量(mL/hr)

V_L ：為流過空管柱之線性流速(一般為 15 cm/24hr)

d ：管柱直徑 (cm)

π ：圓周率=3.14

4. 收集溶出液之第一小部份並測量其 pH 測值(最多取 15 mL)，作成紀錄並保留此溶出液。如果溶出液的 pH 測值 > 9 或是預期 pH 值會再上升，則溶出液收集瓶通以惰性氣體(如氬氣或氮氣)，以防止碳酸化或沉澱，每換一次瓶子就需重新填充一次氣體(註 11)。
5. 當收集完成第一階段之溶出液，即為溶出管柱中樣品之乾重之 0.1 倍量((0.1±0.02)×(m₀))，計算時須含分給供 pH 量測的體積。更換收集瓶並收集第二部份之溶出液，測量此第二部份溶出液的 pH 值並紀錄之，表二為各階段收集溶出液之體積及累計收集之液/固比(L/kg)。
6. 若第一次及第二次所取出之溶出液測得之 pH 測值差距小於 0.5，則繼續進行溶出試驗，此第一階段之溶出液可認定為係在液/固比為 0.1 L/kg 時所收集到的；若未達到此平衡條件(pH 測值差距 > 0.5)，可能為未達到平衡，可參考註 9 之建議步驟操作。
7. 若未使用線上濾膜過濾時，則溶出液須使用 0.45 μm 之濾膜過濾。

(五) 收集其他階段之溶出液

1. 每星期當中至少要有三次檢查萃取液的流量以及管柱系統是否阻塞，並調整至原來的線性流速(15±2 cm/24hr)，若有發生阻塞，則須更換濾紙。
2. 部分樣品會有特殊之情況，要保持一定的線性流速(15±2 cm/24hr)會很困難，在這種特殊情況下，若各階段之溶出液分率總液/固比的平均流速在 10 cm/24hr 以上時，且在最後階段之流速可達 5 cm/24hr 時，則此結果仍可視為符合規定。
3. 依表二收集各階段所收集的溶出液，在更換收集各階段之溶出液之收集瓶時要盡快更換，第二階段到第七階段中表二之各階段溶出液

之體積及累計液/固比需符合。若未使用線上濾膜過濾時，則溶出液須使用 0.45 μm 之濾膜過濾。

4. 在每階段收集溶出液時，需記錄時間、溶出液的體積、計算累計收集之單位體積量及階段終訖時的平均線性流速。
5. 當液/固比達到 10 L/kg 時，即結束溶出試驗（註 12）。
6. 執行試驗的時間，可由下列方式計算

$$t = \frac{(L/S) \times m_0 \times 1,000}{24 \times \varphi}$$

t：試驗的執行時間(day)

L/S：最終液固比(L/kg)（依表二之各階段收集體積）

m_0 ：溶出管柱中樣品之乾重(kg)

φ ：萃取液流量(mL/hr)

(六) 溶出液檢測：將溶出液分裝出適當之數目以進行不同的化學分析，依各分析項目保存溶出液及進行分析。

1. pH 值測定：參考 NIEA W424、R208 或其它適合方法。
2. 導電度測定：參考 NIEA W203 或其它適合方法，若是溶出液之導電度超過 75,000 $\mu\text{S/cm}$ ，則進一步測量該溶出液的體積(或密度)並稀釋該溶出液，直至導電度低於 75,000 $\mu\text{S/cm}$ ，並確認稀釋倍數不超過 10。(若使用小型管柱，建議將第一階段之溶出液稀釋，以足夠的溶出液進行後續的分析，稀釋倍數不超過 4 倍，記錄稀釋倍數)。
3. 硫化物含量測定：參考 NIEA W433 或其它適合方法。
4. 無機重金屬成分測定：參考 NIEA R306、R314、R309、M104、M111 等或其它適合方法。
5. 陰離子含量測定：參考 NIEA W430、W418 及 W415 等或其它適合方法。

(七) 空白試驗

為了確認整套設備未受到污染，因此需進行空白試驗。開啟幫浦排空管柱後，使底部及管道系統完全充滿了萃取液，維持 2 天後分開幫浦及管柱，由底部將管柱洩空並收集第一次空白溶出液，再次接上

泵，再度以新的萃取液填充管柱，經過 2 天後，以同樣方式將管柱洩空並收集第二次空白溶出液，測量這二次溶出液的導電度，依前述之方式保存溶出液及進行分析。

八、結果處理

(一) 依下式計算各階段各成份之濃度

$$U_i = (V_i \times C_i \times f) / m_0$$

i ：各萃取階段（1~7）。

U_i ：各階段樣品所溶出成份之量（mg/kg 乾基重）。

V_i ：各階段溶出液的體積（L）。

C_i ：各階段溶出液成份濃度（mg/L）。

m_0 ：溶出管柱中樣品之乾重（kg）。

f ：溶出液稀釋倍數，其中每 100 mL 之溶液之中至少需要含有 1 mL 之原溶出液。

(二) 溶出液的成分濃度低於偵測極限時，應該對此成分濃度進行兩次計算， U_i 的上限使用 C_i 之偵測極限進行計算， U_i 的下限使用 C_i 等於 0 進行計算。

(三) 累積各不同階段溶出液之各成份計算累計溶出量，其中若有一個或多個階段溶出液的成分濃度在偵測極限以下，應該對此成分濃度進行兩次計算，以標示 ΣU_i 的上限及下限。

(四) 試驗報告：報告應包含下列數據

1. 一般性

(1) 樣品接收日期。

(2) 樣品前處理日期(包括開始分樣及乾基含量百分比 (W_{dr}) 測試結束)。

(3) 實驗室樣品的完整鑑定。

(4) 熟化條件(如果有相關的話)。

(5) 前處理(如尺寸縮減的方式，乾燥方法及分類方式)以及保存條件。

2. 溶出測試條件

(1) 測試日期(開始及結束)。

(2) 樣品之乾基含量百分比 (W_{dr})。

(3) 溶出管柱中樣品之乾重 (m_0)。

- (4) 壓實方法。
- (5) 所使用測試設備及儀器的確認，包括管柱的直徑(5 cm 或是 10 cm)。
- (6) 施測期間的實際流速以及流速的明顯變化。
- (7) 收集到溶出液分率的累積液/固比率。
- (8) 試驗操作過程溫度範圍。
- (9) pH 值，包括開始期間及在平衡階段之後所測得的。
- (10) 任何測試方法之差異，以及其原因並歸結可能造成影響。

3. 分析報告

- (1) 收集到各階段溶出液的 pH 值及導電度。
- (2) 所有稀釋過程。
- (3) 溶出液用於分析不同成分之保存方法。
- (4) 每 100 mL 溶出液加入超過 1 mL 保存液的量。
- (5) 分析報告。
- (6) 所有測試所得之濃度。

4. 溶出液測試的結果

- (1) 所測得每一階段溶出液成分的濃度，以 mg/L 表示，最好與液/固比率作圖表示。
- (2) 所求得每一階段溶出量 U_i ，以 mg/kg 乾基表示，若有低於偵測極限的成分，分析結果應該將溶出量的上限及下限都標示出來。
- (3) 每一成分的計算溶出總量($\sum U_i$)，以 mg/kg 乾基表示，若相關的話，上限及下限都標示出來(註 13)。

九、品質管制

(一) 樣品取得應全部從同一批次取得，且樣品製備應在同一條件下進行。

(二) 空白樣品分析：確認空白試驗的溶出液符合以下最低要求，若無法達到時，則應重新清洗及更換萃取液。

- 1. 第一次空白試驗的溶出液中，每個所需要分析成分濃度都要低於相關管制標準的 10 %。
- 2. 第二次空白試驗，溶出液的導電度應該小於 $2 \mu\text{S/cm}$ 。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

Characterization of waste — Leaching behaviour tests — Up-flow percolation test (under specified conditions) DD CEN/TS 14405:2004

- 註 1: 一般廢棄物之飽和水壓傳導性介於 10^{-7} 至 10^{-8} 時可適用本程序，但可能很難維持固定流量，如果飽和水壓傳導性在 10^{-8} 以下不適用本程序。此處「水壓傳導性」定義為：在層流狀況下，在一單位水壓梯度及標準溫度條件 20°C 下，水流過多孔介質的單位橫切面積的速率。
- 註 2: 在壓碎或是過篩的程序中會發生某種程度的樣品污染，其會影響某些重要成分的釋出，如鎢碳壓碎設備的 Co、W 或不鏽鋼設備的 Cr、Ni、Mo 及 V。
- 註 3: 纖維性物質及塑膠可以在低溫處理後，進行尺寸縮減的程序。
- 註 4: 顆粒粒徑/顆粒粒徑分布對於管柱中各別受測部份的代表性，以及達成固相及溶解部份初始平衡所需的時間皆有影響，這兩種性質會隨顆粒粒徑降低而有所改進，例如，代表性會增加且固相中擴散路徑會縮短，因此減少了達成平衡條件所需的時間。根據實際經驗所得作法，最大的顆粒粒徑應該比管柱直徑小至少 10 倍，如有可能，受測物質內顆粒粒徑的分布應保持不變。如果可以避免的話，不要減小顆粒粒徑，因粒狀物質的破碎動作會產生新的表面及打亂表面層而改變溶出特性。
- 註 5: 乾燥可能會造成氧化及/或碳酸化，若為新採的樣品且被用作非氧化/非碳酸化物質測試，則乾燥過程應該在惰性氣體中進行。
- 註 6: 每一層的樣品填充量可以預先測試。例如，稱取處理後之樣品（約 100~300 g，使產生約 7~8 cm 高度），分 3 次添加並壓實，量測壓實後之高度，計算每個管柱製備至約 30 cm 厚度所需的樣品量。
- 註 7:
- (1) 非粉狀物質，通常濕態或乾態樣品可直接進行充填，而粉狀乾態樣品宜先行潤濕，或參考樣品水分測試之結果。
 - (2) 過濕之樣品以致於無法在管柱中平均的填充，可先將樣品進行乾燥，乾燥溫度不可超過 40°C 。乾燥可能會導致樣品氧化或碳化，如為新鮮樣品且要作為非氧化或非碳化物質，則乾燥時需通入惰性氣體。
 - (3) 某些樣品充填後，在溶出試驗後可能產生沉澱造成管柱有些空間，若使用活塞方式的管柱，則可向下調整活塞位置。

- (4) 有些樣品具有與水結合能力，充填後水飽和時會反應導致膨脹，而使滲透率變低甚至於塞住管柱。此類樣品不適宜使用本方法溶出，必要時參考使用活塞方式的管柱執行，或是充填較少量樣品，但此類樣品之重複性都不佳。

註 8：頂部的前置濾紙或石英砂須使頂部密實，使管柱內樣品沒有多餘的空間（無效體積），若有空間時須添加額外的石英砂，安裝細石英砂至無多餘空間時，須小心操作以避免管柱膨脹，使用商品化產品如 GE/XK 50/30 可調整管柱頂部之密合度。

註 9：管柱飽和方式

- (1) 使用幫浦飽和管柱：如圖二

連接幫浦與管柱底部，開啟幫浦使試劑水由底部緩慢流至頂部並充滿管柱，流速保持為水相上升線性流速約為 15 cm/24 hr，當管柱中的物質全都水飽和，即關掉幫浦但出口管仍為空的。

- (2) 使用水壓飽和管柱：如圖三

水位高約 30 cm 的水壓下進行，為避免溢流須注意管柱高度，當管柱中的物質全都水飽和即停止水壓，但出口水管仍為空的。

註 10：在操作試驗的開始階段，可使用控制平衡條件的方法：

- (1) 連接幫浦注入口及管柱的出口至內含相當於液/固比為 0.1 溶出液的瓶子中，如圖二管柱試驗裝置示意圖。
- (2) 將萃取液在一封閉迴路中循環，直到達成 pH 的平衡（收集瓶中的 pH 值差異 ≤ 0.5 並維持至少 8 小時的時段。例如：在 t_0+64 小時至 t_0+72 小時），如果在 3 天後，仍無法達到 pH 平衡的狀態，則延長時間觀察點至 4 天，再行觀察。
- (3) 在第一次收集溶出液時（液/固比為 0.1），移去收集瓶中的溶液。
- (4) 連結幫浦注入口至萃取液供應口，並將管柱出口連接至新的收集瓶，以收集第二階段之溶出液。
- (5) 若在操作試驗的開始階段未達到平衡條件，則須採取後續做法：
 - 若尚未達平衡狀態，整個流程可再做一次，並施以更長的時間（超過 3 天），或是使用其他平衡方法。
 - 某些樣品具高度反應性，平衡時酸性氣體的產生導致 pH 差異，第一階段溶出液會受到酸性氣體的影響，而此階段之情形應在報告中記錄。
 - pH 差異過大之原因不明，此時有兩種選擇，在報告中記錄下來並繼續試驗，或是放棄此試驗。

(6) 若最後的萃取液需要達平衡，有兩種做法：

- 繼續操作試驗以得到最終液固比為 0.1 的溶出液，然後將入口管導入收集瓶中，溶出液應該再一次被導入管柱中直到達到平衡狀態。
- 繼續進行水飽和至少 3 天時間，以使系統達平衡狀態，並可能用真空或是氮氣移除空隙中的水份。

註 11：使用惰性氣體時，收集瓶的瓶蓋處需備有止水閥，以防止管柱中的內壓使瓶蓋處變緊。

註 12：對於某些特殊狀況，例如：掩埋場上有覆蓋物填滿時，液/固比率為 2L/kg 即已足夠評估溶出物特性，此例達到第五階段即可停止收集。

註 13：若待測物分析濃度小於其方法偵測極限值，可將其方法偵測極限值視為待測物分析濃度，計算所得為待測物之可溶出量上限值。

註 14：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一、依廢棄物粒徑大小決定所使用之管柱類型

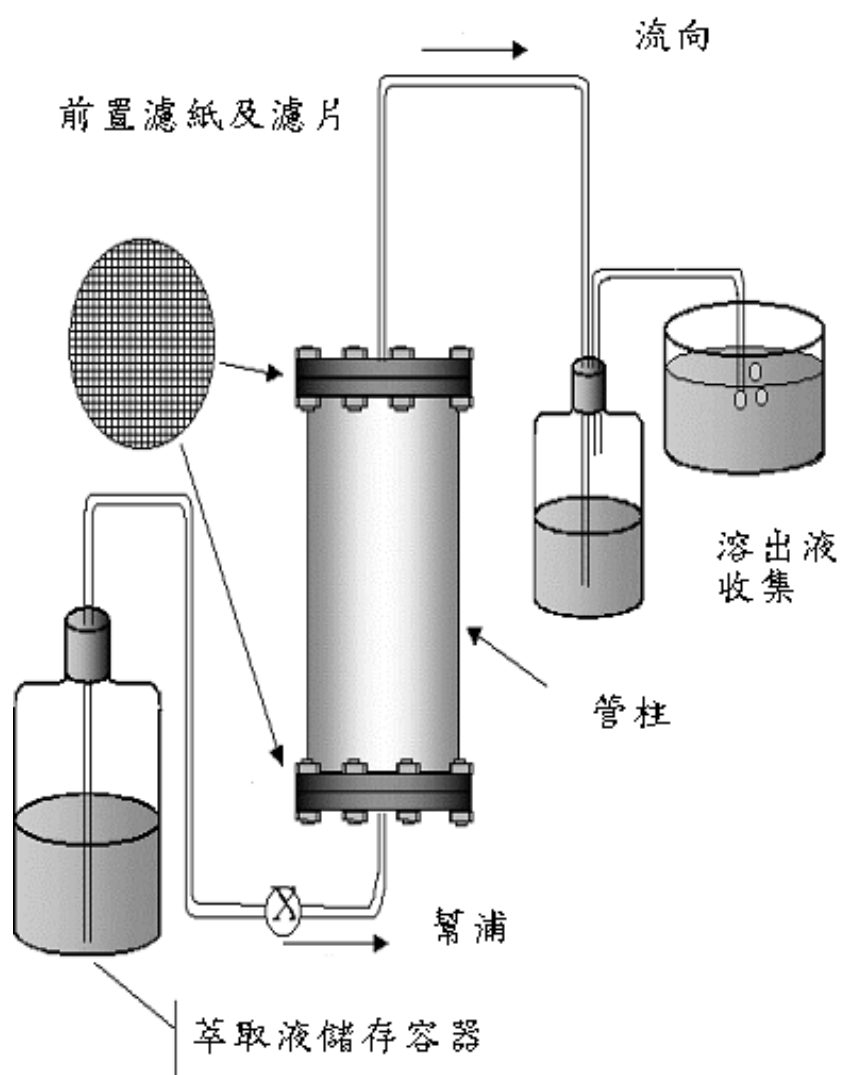
粒徑 < 4 mm 之比率	粒徑 > 10 mm 之比率	使用管柱類型
≥ 95%(m/m)	—	小型管柱（無粒徑縮減）或大型管柱（無粒徑縮減）
80-95%(m/m)	≤ 5%(m/m)	小型管柱(≥ 4mm 粒徑縮減，註)或大型管柱(無粒徑縮減)
≤ 80%(m/m)	≤ 5%(m/m)	大型管柱（無粒徑縮減）
—	> 5%(m/m)	大型管柱（≥ 10 mm 粒徑縮減，註）

註：粒徑縮減應於管柱類型決定後，充填管柱前執行之。

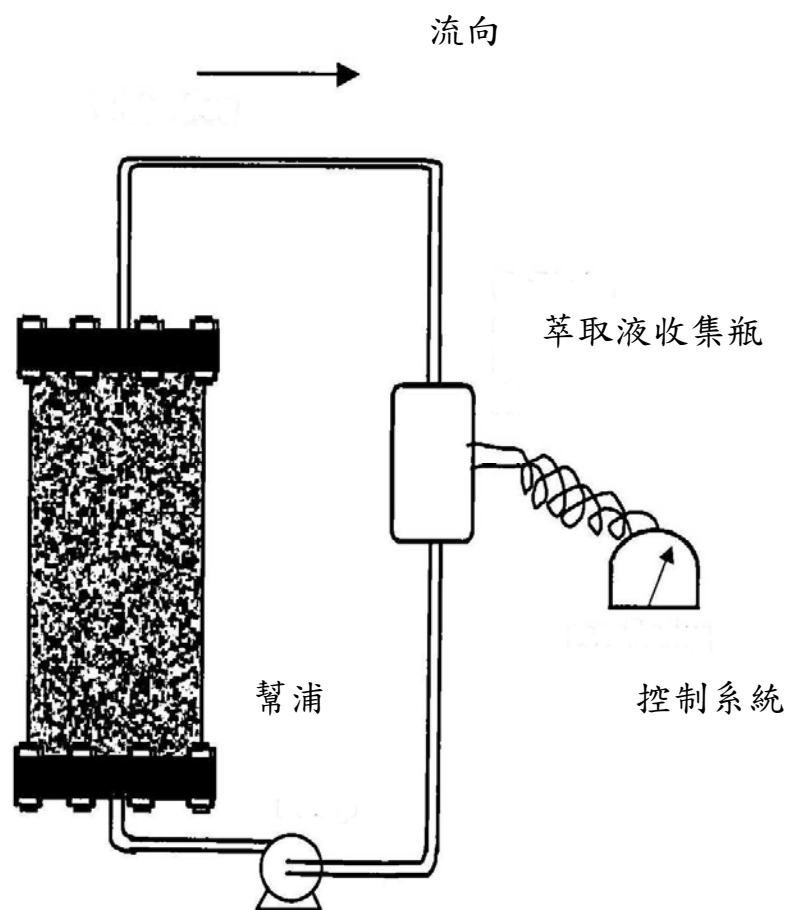
表二、各階段所需收集溶出液對照表

階段	各階段收集之體積(L) (=液/固比×溶出管柱中 樣品之乾重) ^註	累計的液/固比 (L/Kg 溶出管柱中樣品之乾 重)
1	$(0.1 \pm 0.02) \times m_0$	0.1 ± 0.02
2	$(0.1 \pm 0.02) \times m_0$	0.2 ± 0.04
3	$(0.3 \pm 0.05) \times m_0$	0.5 ± 0.08
4	$(0.5 \pm 0.1) \times m_0$	1.0 ± 0.15
5	$(1.0 \pm 0.2) \times m_0$	2.0 ± 0.3
6	$(3.0 \pm 0.2) \times m_0$	5.0 ± 0.4

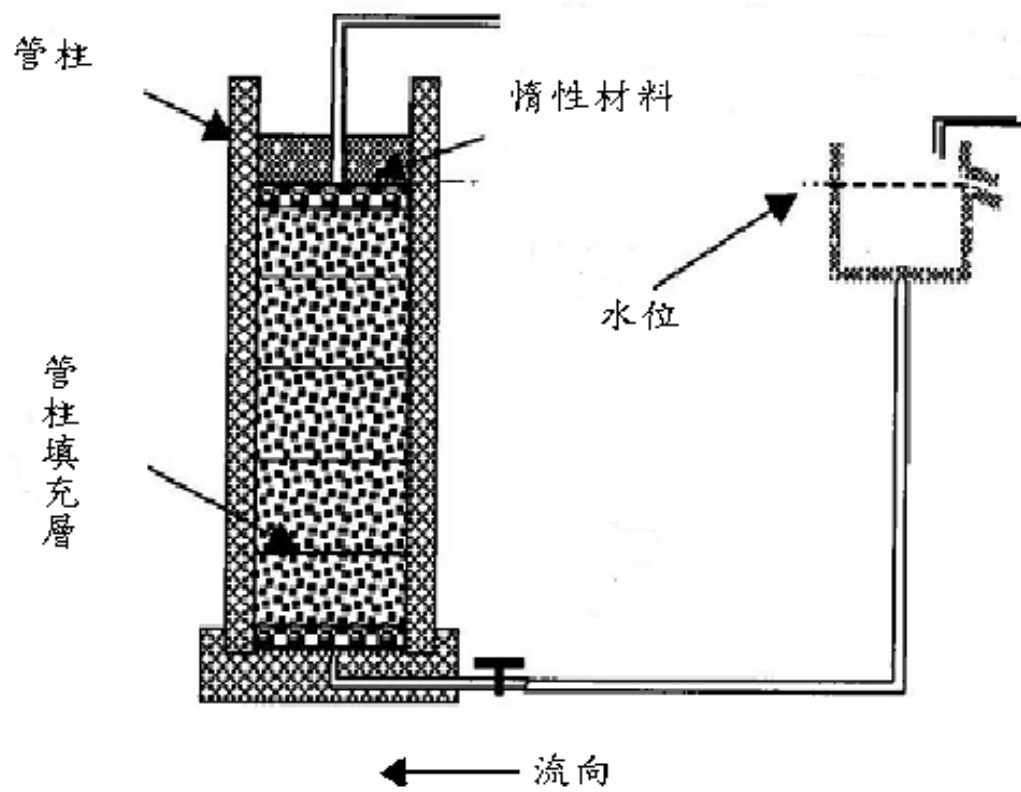
7	$(5.0 \pm 0.2) \times m_0$	10.0 ± 0.1
註：若樣品含高鹽類物質（導電度 $> 75,000 \mu\text{S/cm}$ ）時，則前幾個階段的溶出液之密度會明顯超過 1 g/mL 。在此類樣品中，各階段溶出液之體積必須加以秤重，並在計算中用以取代重量。		



圖一 管柱試驗裝置示意圖



圖二 使用幫浦飽和管柱示意圖



圖三 使用水壓飽和管柱示意圖

廢棄物資源化建材溶出特性試驗— 以擴散試驗測定成塊廢棄物材料中無機溶出成分

中華民國 99 年 10 月 20 日環署檢字第 0990094788 號公告

自中華民國 99 年 10 月 20 日起實施

NIEA R217.10C

一、方法概要

擴散試驗之目的係以測定一為時 64 天的函數模擬成型塊狀物之溶出行為，本方法係將受測樣品測定表面積後，置於萃取液中，在不同時間點更換萃取液，藉由分析各溶出分率（fraction）萃出液中待測物的濃度，判斷受測物溶出特性是否為擴散行為的溶出機制。若屬擴散機制，則可計算待測物的有效擴散係數，並估算樣品成型物每單位表面積的溶出量。

二、適用範圍

本溶出試驗方法係用於測試模塑或整塊（成塊）廢棄物材料中無機成分的移動性，為避免受測樣品的待測成分在長時間溶出程序中耗盡，受測樣品不宜太小，樣品尺寸應符合 六、採樣及保存 (二) 的規定。

三、干擾

略

四、設備及材料

- (一) 萃取容器：不含可塑劑且不會吸附或釋出待測物於萃取液，具密閉功能的塑膠桶，如圖一所示。受測樣品加入萃取液後，受測樣品的高度應至少比萃取液面低 2 cm 以上。受測樣品的表面應都能與萃取液充份接觸，其樣品支撐架為塑膠材質，此萃取容器須置放於可控溫在 18~22 °C 之隔間內。
- (二) 過濾裝置：適當之加壓或抽氣之過濾裝置。
- (三) 濾膜：孔徑為 0.45 μm ，使用前以 1 M 硝酸和試劑水清洗。
- (四) 儲存瓶：聚乙烯、聚丙烯等惰性材質。
- (五) pH 計：具有自動溫度或手動溫度補償功能，可讀至 0.01，其準確

性可達 ± 0.05 pH。

(六) 導電度計：具溫度補償功能，數值可讀至 $1 \mu\text{mho/cm}$ ，其準確性可達 $\pm 1 \mu\text{mho/cm}$ 。

(七) 天平：可精秤至 0.01 g 者。

(八) 量測長度器具：可量至 1 mm 者。

(九) 丙烯酸樹脂 (Acrylic resin，或稱壓克力樹脂)：用於塗覆、充填不規則樣品的表面。

五、試劑

(一) 萃取液：試劑水，其導電度須小於 $1 \mu\text{mho/cm}$ (比電阻大於 $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

(二) 硝酸 (HNO_3) 溶液，濃度約 1 M ：將 64 mL 濃硝酸 (試藥級) 緩慢加入約 800 mL 試劑水，定容至 1 L 。

六、採樣及保存

(一) 所有樣品均應依採樣計畫採取，選擇其中 2 件 (P 1 & P 2) 成分均勻且具代表性的樣品為受測樣品。

(二) 受測樣品的尺寸，應符合下列條件

1. 受測樣品 (P 1) 尺寸以均在 40 mm 以上，且小於 300 mm 以下為宜。試驗前需先測量受測樣品的體積 (V_p)、質量 (kg)，密度 (ρ) 以 kg/m^3 表示。

2. 受測樣品 (P 1) 的尺寸若 $< 40 \text{ mm}$ 時，如果其中一面以上其表面積 $\geq 75 \text{ cm}^2$ ，仍可適用本方法。

七、步驟

(一) 先決定待測無機物種類、以何種儀器分析，再預估萃出液所需的分析量 (註 1)。

(二) 測定可溶出量 (Leaching availability)

依 NIEA R216 檢測方法分析受測樣品 (P 2)，測定其可溶出量 (U_{avail})。

(三) 測量受測樣品 (P 1) 的表面積 (A)，相關流程如圖二。

1. 測量受測樣品全部表面積

- (1) 適用外形規則、表面積容易測量的樣品。
- (2) 將受測樣品表面分為許多扁平或彎曲的區塊或單位，每個區塊或單位的面積都可由量測的數值，如長度、高度、半徑計算而得。
- (3) 在受測樣品所劃分的區塊，應能符合正確量測受測樣品表面積的需求，這些劃分區塊間距須 $< 3 \text{ mm}$ 。
- (4) 長度的量測應準確至 1 mm 。
- (5) 將劃分的區塊表面積加總，可得受測樣品的表面積 (A)，以 m^2 表示。

2. 測量部分或全部不規則受測樣品表面積

- (1) 當受測樣品有難以測量的不規則區域時，使用丙烯酸樹脂（不滲透層）塗覆於樣品上，將不易測量表面積的部分覆蓋，以利於未塗覆樹脂部分的表面積測量。
- (2) 經切割或鑽孔的受測樣品，可使用丙烯酸樹脂塗覆切割面或鑽孔洞，以避免對溶出試驗造成影響（註 2）。
- (3) 厚度 $< 40 \text{ mm}$ 的受測樣品，但有一表面的面積 $\geq 75 \text{ cm}^2$ ，可使用丙烯酸樹脂將較薄的面塗覆，使未塗覆丙烯酸樹脂的其它測試面尺寸均大於 40 mm 。
- (4) 受測樣品未塗覆丙烯酸樹脂的表面積量測方式，請參考七、步驟 (三)、1、(2)~(5) 節。

(四) 判斷溶出機制之待測成分

1. 在溶出試驗中，為了確認樣品基質是否以擴散方式來進行溶出行為，必須選擇某些成分做為判斷依據（註 3）。通常選擇
 - (1) 兩種惰性成分，或
 - (2) 一種惰性成分與兩種其它成分，或

(3) 三種其它成分

2. 所謂「惰性成分」係指其本身化學特性不會與樣品基質內其它成分反應之成分，如：鈉 (Na)、鉀 (K)、氯 (Cl)、溴 (Br) 等。
「其它成分」如：砷 (As)、鋇 (Ba)、鎘 (Cd)、鉻 (Cr)、鈷 (Co)、銅 (Cu)、汞 (Hg)、鉛 (Pb)、鉬 (Mo)、鎳 (Ni)、銻 (Sb)、硒 (Se)、釩 (V)、鋅 (Zn) ...等。
3. 做為評估溶出機制的待測物，在各溶出分率液所測得濃度，必須大於 3 倍方法偵測極限濃度。

(五) 進行擴散試驗

1. 第 1 階段溶出

- (1) 以 1 M 硝酸與試劑水清洗萃取容器，再將受測樣品 (P1) 置入，於 18~22 °C 進行溶出試驗，受測樣品無需潤洗或乾燥。
- (2) 準確量取適當體積的萃取液 (試劑水) 注入萃取容器中，萃取液體積依下述公式計算：

(i) 受測樣品表面沒有塗覆丙烯酸樹脂

$$4 \times V_p \leq V \leq 6 \times V_p$$

(ii) 受測樣品部分塗覆丙烯酸樹脂

$$70 \times A \leq V \leq 90 \times A$$

V：萃取液體積 (L)

V_p：受測樣品體積 (L)

A：受測樣品未塗覆丙烯酸樹脂的表面積 (m²)

- (3) 受測樣品必須與萃取液充分接觸，且未塗覆樣品部分應浸入萃取液面 2 cm 以下，將萃取容器密閉後，開始進行溶出試驗。
- (4) 經 6 小時 (t₁) 後，將萃取器內液體排出並收集，以孔徑為 0.45 μm 的濾膜過濾，記錄其 pH 值及導電度 (註 4)，依各待測成分檢測需要量，分別取萃出液適當保存 (註 5)。

2. 第 2 至第 8 階段溶出

在第 1 階段的萃取液排出後，再以相同體積（V）的萃取液加入萃取容器內，循下的時程進行第 2 至第 8 階段的溶出試驗，分別在累計時間（ t_i ）第 0.25、1、2.25、4、9、16、36 天更換萃取液，第 64 天結束實驗。其中 t_i 為分率 i 結束溶試驗出的時間，即是分率（ $i+1$ ）開始進行溶出試驗的時間。

階段 (n)	時程	累計時間(±10%) (天 (秒))	分率 (i)	時程	萃取時間 (天)
1	t_0 至 t_1	0.25 (21,600)	分率 1	t_0 至 t_1	0.25
2	t_0 至 t_2	1 (86,400)	分率 2	t_1 至 t_2	0.75
3	t_0 至 t_3	2.25 (194,400)	分率 3	t_2 至 t_3	1.25
4	t_0 至 t_4	4 (345,600)	分率 4	t_3 至 t_4	1.75
5	t_0 至 t_5	9 (777,600)	分率 5	t_4 至 t_5	5
6	t_0 至 t_6	16 (1,382,400)	分率 6	t_5 至 t_6	7
7	t_0 至 t_7	36 (3,110,400)	分率 7	t_6 至 t_7	20
8	t_0 至 t_8	64 (5,529,600)	分率 8	t_7 至 t_8	28

3. 萃出液的分析

依個別待測物分析方法詳其規定。

(六) 每一溶出分率的待測物濃度計算如下

$$E_i^* = \frac{C_i \times V}{1000 \times A} \quad (i = 1 \sim 8)$$

E_i^* ：各待測物於分率 i 之溶出量（mg/m²）

C_i ：各待測物於分率 i 分析濃度（μg/L）（註 6）

V ：萃取液體積（L）

A ：受測樣品（P1）表面積（m²）

(七) 待測物的量測累積溶出量（Measured cumulative， ε_n^* ）與算術累積溶出量（Arithmetical cumulative， ε_n ）

1. 計算公式使用專有名詞說明

為能清楚說明以下計算公式中使用的專有名詞，如分率、階段（period），如下說明。

時程	$\parallel \xrightarrow[t_0]{t_1} \xrightarrow[t_1]{t_2} \dots \dots \dots \xrightarrow[t_{i-1}]{t_i} \dots \dots \dots \xrightarrow[t_{N-1}]{t_N} \parallel$
分率 (i)	$\parallel \xrightarrow[i=1]{t_1} \xrightarrow[i=2]{t_2} \dots \dots \dots \xrightarrow[i=i]{t_i} \dots \dots \dots \xrightarrow[i=N]{t_N} \parallel$
分率 1 (i = 1)	$\parallel \xrightarrow[i=1]{t_1} \parallel$
階段 1 (n = 1)	$\epsilon_1^* = E_1^*$
每分率溶出量	E_1^*
分率 1+2 (i = 1+2)	$\parallel \xrightarrow[i=1]{t_1} \xrightarrow[i=2]{t_2} \parallel$
階段 2 (n = 2)	$\epsilon_2^* = E_1^* + E_2^*$
每分率溶出量	$E_1^* \quad E_2^*$
分率 1+2+...+N (i = 1+2+...+N)	$\parallel \xrightarrow[i=1]{t_1} \xrightarrow[i=2]{t_2} \dots \dots \dots \xrightarrow[i=i]{t_i} \dots \dots \dots \xrightarrow[i=N]{t_N} \parallel$
階段 N (n = N)	$\epsilon_n^* = E_1^* + E_2^* + \dots + E_i^* + \dots + E_N^*$
每分率溶出量	$E_1^* \quad E_2^* \quad \dots \quad E_N^*$

2. 計算量測累積溶出量

量測累積溶出量 (ϵ_n^*) 是由分析每一分率 ($i = 1$ 至 N) 的待測物濃度，再加總計算而得。例如：

階段 1 ($n = 1$)，溶出試驗開始 t_0 至 t_1 的期間（即為分率 i_1 ）。

階段 2 ($n = 2$)，溶出試驗開始 t_0 至 t_2 的期間（即為分率 $i_1 + i_2$ ）。

階段 N ($n = N$)，溶出試驗開始 t_0 至 t_N 的期間（即為分率 $i_1 + i_2 + \dots + i_N$ ）。

計算公式為：

$$\epsilon_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^*$$

其中 n ：1 至 N (N 最大上限為 8)

ε_n^* ：累積累積溶出量，為各待測物在 n 階段內，包含分率 1 至分率 n 之溶出量累計相加總和 (mg/m^2)

E_i^* ：各待測物於分率 i 之溶出量 (mg/m^2)

N ：階段數，相當於更換萃取液的次數（本實驗 $N=8$ ）

3. 計算算術累積溶出量

算術累積溶出量 (ε_n)，是由分率 i 的溶出待測物來推算 $i=1$ 到 N 各分率待的測物加總。此推算值可用來判斷溶出機制是否為擴散作用所支配（註 7）。分別計算從 $n=1$ 至 N ，每階段的各待測物算術累積溶出量，如下公式：

其中 ε_n ：算術累積溶出量，為各待測物在第 n 階段期間，經上式計算，包含分率 1 至 n 之溶出量總和 (mg/m^2)

E_i^* ：各待測物於分率 i 之溶出量 (mg/m^2)

t_i ：分率 i 結束時間 (s，秒)

t_{i-1} ：分率 ($i-1$) 結束時間 (s)，即是分率 i 開始時間

(八) 由溶出試驗數據決定溶出的機制

依照本方法七、步驟 (四)節選擇之成分，可評估受測樣品的溶出行為是否與擴散機制有關，如下述 1~5 之說明，相關流程如圖三、圖四。

1. 建立累積溶出量之濃度因子指標 (Concentration factor，簡稱 CF_{1-8})，此指標用於評估待測物濃度與其方法偵測極限濃度的差距。

$$CF_{1-8} = \frac{\text{平均濃度}}{\text{方法偵測極限濃度}}$$

平均濃度：指用來評估溶出機制之待測物，於分率 1 至 8 分析濃度加總之平均值。

若 $CF_{1-8} < 1.5$ ，表示待測物溶出量太少，無法評估擴散係數

(註 8)，若 $CF_{1-8} > 1.5$ ，則執行 2。

2. 計算斜率 r_c 與標準差 sd_{rc}

將所選擇用來判斷溶出機制之待測物之 ε_n （算術累積溶出量， mg/m^2 ）與 t （時間）取對數做圖，即可繪出如圖五之 $\log \varepsilon_n$ 與 $\log t_i$ 的圖形，再做線性迴歸，可得斜率 rc 與標準差 sd_{rc} 。亦可在不同的溶出階段分別做線性迴歸，如下述

「全部」階段：第 2 到第 7 點（ $t_2 \sim t_7$ ）

「開始」階段：第 1 到第 3 點（ $t_1 \sim t_3$ ）

「中間」階段：第 3 到第 6 點（ $t_3 \sim t_6$ ）

「結束」階段：第 5 到第 8 點（ $t_5 \sim t_8$ ）

循下說明，將 $\log \varepsilon_n - \log t_i$ 圖形的數據迴歸數據 rc 和 sd_{rc} 分別列出，有助於評估溶出試驗的機制。

階段	斜率 rc	標準差 sd_{rc}
"全部" 2-7	rc_{2-7}	$sd_{rc\ 2-7}$
"開始" 1-3	rc_{1-3}	$sd_{rc\ 1-3}$
"中間" 3-6	rc_{3-6}	$sd_{rc\ 3-6}$
"結束" 5-8	rc_{5-8}	$sd_{rc\ 5-8}$

根據 rc 的範圍，可預測樣品溶出機制的類別。如 $rc > 0.60$ 或 0.65 ，樣品可能發生溶解現象；若 $rc < 0.35$ ，樣品可能發生表面潤洗（surface wash off）的情況；若 sd_{rc} 值在某一範圍內，且 $0.35 < rc \leq 0.65$ ，則為擴散溶出機制。

3. 由「全部」階段資料推論溶出試驗機制

由全部階段資料可推論溶出試驗機制是否由擴散作用所支配，用於判斷溶出機制的惰性待測物（如 Na、K 等應符合下列條件：

$[sd_{rc} \text{ 2-7} \leq 0.2 \quad \text{且} \quad 0.35 < rc \text{ 2-7} \leq 0.60] \rightarrow$ 擴散溶出機制

其它待測物應符合下列條件之一：

$[0.1 < sd_{rc} \text{ 2-7} \leq 0.5 \quad \text{且} \quad 0.35 < rc \text{ 2-7} \leq 0.65] \rightarrow$ 擴散溶出機制，

或

$[sd_{rc} \text{ 2-7} \leq 0.1 \quad \text{且} \quad 0.35 < rc \text{ 2-7} \leq 0.60] \rightarrow$ 擴散溶出機制

若判斷為擴散溶出機制，請參閱七、步驟（九），計算待測物的有效擴散係數，否則參閱 4 說明。

4. 由「部分」階段估算判斷溶出機制

若由全部階段估算之結果，無法判斷溶出機制是否由擴散作用所支配，則必須由部分階段做評估。所有部分階段(開始、中間、結束階段)均須計算。

開始階段(1-3)的 rc ， sd_{rc} 分別以 $rc \text{ 1-3}$ ， $sd_{rc} \text{ 1-3}$ 表示；中間、結束的階段 rc ， sd_{rc} 表示法，依此類推。

若用於判斷溶出機制的惰性待測物（如 Na、K 等）之部分階段分別計算，符合 $[sd_{rc} \text{ \#- \#} \leq 0.3 \quad \text{且} \quad 0.35 < rc \text{ \#- \#} \leq 0.60]$ ，則此部分階段為擴散溶出機制。

若惰性待測物（Na、K）不符合要求，但其它待測物符合 $[sd_{rc} \text{ \#- \#} \leq 0.5 \quad \text{且} \quad 0.35 < rc \text{ \#- \#} \leq 0.65]$ ，此一階段，亦可視為擴散作用機制。所有的部分階段(開始、中間、結束)均須逐一評估。

5. 若所有的部分階段均符合擴散溶出機制，則參閱七、步驟（九）計算待測物的有效擴散係數。各種溶出機制總覽請見圖五，各階段之斜率的意義摘要如下述。

階段	斜率 (rc)		
	< 0.35	0.35—0.6 或 0.65 (見七 (八) 3, 4)	> 0.6 or 0.65 (見七 (八) 3, 4)
開始	表面潤洗	擴散	延遲擴散或溶解
中間	耗盡	擴散	溶解
結束	耗盡	擴散	溶解
全部	表面潤洗	擴散	溶解

(九) 待測物之有效擴散係數 (Effective diffusion coefficient, 簡稱 D_e) 的計算

- 全部階段或部分階段符合擴散溶出機制，則每分率的待測物有效擴散係數計算如下：

$$D_{e,i} = \frac{\pi(E_i^*)^2}{4 \cdot (U_{avail} \cdot \rho)^2 \cdot (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})^2}$$

$D_{e,i}$ ：各待測物於分率 i 的有效擴散係數 (m^2/s)

E_i^* ：各待測物於分率 i 的溶出量 (mg/m^2)

U_{avail} ：待測物之可溶出量 (mg/kg)，請參考 NIEA R 216 檢測方法

ρ ：受測樣品密度 (kg/m^3)

t_i ：分率 i 結束時間 (s)

t_{i-1} ：分率 ($i-1$) 結束時間 (s)

- 將有效擴散係數 $D_{e,i}$ 取負對數值，得 $pD_{e,i}$ 值

$$pD_{e,i} = -\log D_{e,i}$$

3. 將符合擴散溶出階段的各分率之 $pD_{e,i}$ 總和取平均值 (pD_e)

$$pD_e = \frac{\sum_{i=1}^k pD_{e,i}}{k}$$

$pD_{e,i}$ ：某特定成分有效擴散係數負對數值之平均值

k ：階段中所有的點數

4. 計算待測物的平均有效擴散係數（簡稱 D_e ）

$$D_e = 10^{-pD_e}$$

D_e ：待測物平均有效擴散係數 (m^2/s)

pD_e ：某特定成分有效擴散係數負對數值之平均值

(十) 單一待測物於溶出時程中，單位表面積累積溶出量的計算

$$E_{x,y} = 2 \cdot \rho \cdot U_{avail} \cdot (\sqrt{t_x} - \sqrt{t_y}) \cdot \sqrt{D_e / \pi}$$

$E_{x,y}$ ：在 t_x 至 t_y 溶出時程中，各待測物累積溶出量 (mg/m^2)

U_{avail} ：待測物之可溶出量 (mg/kg)，請參考 NIEA R 216 檢測方法

D_e ：各待測物平均有效擴散係數 (m^2/s)

t_x ：溶出時程開始時間 (s)

t_y ：溶出時程結束時間 (s)

ρ ：受測樣品密度 (kg/m^3)

八、結果處理

針對各待測物於 64 天時程中，各別計算單位表面積累積溶出量

$$E_{64} = 4704 \cdot \rho \cdot U_{avail} \cdot \sqrt{D_e / \pi} \quad (\text{註 } 9)$$

E_{64} ：單一待測物經擴散試驗於 64 天中之累積溶出量 (mg/m²)

U_{avail} ：待測物之可溶出量 (mg/kg)，請參考 NIEA R 216 檢測

方法

D_e ：待測物平均有效擴散係數

ρ ：受測樣品密度 (kg/m³)

九、品質管制

(一) 樣品取得應全部從同一批次取得，且樣品製備應在同一條件下進行，所有化學分析須由同一實驗室進行。。

(二) 所有品質管制資料均應妥為保管，便於提供參考與查證。

十、精密度與準確度

依據參考資料附錄內容，以飛灰水泥固化物等 3 種不同材質分由 10 家實驗室測試無機成分擴散試驗，其重複性 (S_r , repeatability) 及再現性 (S_R , reproducibility) 結果如下 (註 10)：

	中值	範圍
E_{64} 時的 S_r	13 %	8 %至 18 %
E_{64} 時的 S_R	16 %	10 %至 42 %
pDe 時的 S_r (單位 $-\log[m^2/s]$)	0.11	0.07 至 0.17
pDe 時的 S_R (單位 $-\log[m^2/s]$)	0.19	0.12 至 0.40

十一、參考資料

(一) NEN7345 : Dutch Standard, Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials- Leaching tests- Determination of the leaching of inorganic components from buildings and monolithic waste materials by diffusion test. (1995)

(二) NEN-ISO 5725 : Precision of testing methods. Determination of the repeatability and reproducibility of standardized test methods by inter-laboratory testing (1990)

註 1：待測無機物種類：如鈉 (Na)、鉀 (K)、氯 (Cl)、溴 (Br)、砷 (As)、鋇 (Ba)、鎘 (Cd)、鉻 (Cr)、鈷 (Co)、銅 (Cu)、汞 (Hg)、鉛 (Pb)、鉬 (Mo)、鎳 (Ni)、銻 (Sb)、硒 (Se)、釩 (V)、鋅 (Zn)、氯離子 (Cl^-)、硫酸根離子 (SO_4^{2-}) ...等。萃出液中重金屬參考 NIEA R306「事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法—酸消化法」進行分析，萃出液中重金屬中總汞依 NIEA R314「事業廢棄物萃出液中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法」進行分析；萃出液中陰離子(如氯離子、硫酸根離子或氟離子)，可使用離子層析法分析。

註 2：有些受測樣品必須以切割或鑽孔取得。舉例而言，從大型化建材鑽洞取得樣品。這些由切割或鑽孔造成的邊或面，會對溶出試驗造成影響，必須塗覆丙烯酸樹脂（不透水層），但對某些物質而言，切割或鑽孔對於擴散試驗的影響並不顯著。

註 3：有 2 或 3 種惰性成分被證明是屬擴散機制，則可假設其它成分也會遵循擴散行為；也可據此推斷其它濃度非常低的成分，其長時間溶出行為皆屬擴散機制。

註 4：測量萃出液的 pH 值，可瞭解受測樣品的酸、鹼性質；由萃出液的導電度值，可略知樣品含鹽類的多寡。

註 5：進行金屬分析的萃取液通常是以硝酸為保存劑，將萃取液酸化至 $\text{pH} < 2$ 的方式保存；若每 250 mL 的萃出液需加入 1 mL 以上的保存劑時，各待測成分濃度需要校正。欲進行陰離子分析的萃取液（如氯離子、硫酸根離子或氟離子），不需加酸保存。

註 6：若萃取液樣品待測物的濃度低於偵測極限時，Ci 使用偵測極限值代入計算。

註 7：量測累積溶出量 (ϵ_n^*) 是由分析每一分率的待測物濃度再加總計算而得，若前面階段的溶出為潤洗效應，並非為擴散機制，則由前階段加總計算之值，將影響對擴散溶出機制的判斷。算術累積溶出量 (ϵ_n)，是由分率 i 的溶出待測物來推算 $i = 1$ 到 N 各分率待的測物加總，此推算值可用來判斷溶出機制是否為擴散作用所支配。

註 8：若 $CF_{1-8} < 1.5$ ，表示 64 天的溶出試驗時間仍然不夠，必須再將實驗天數增加，但不在本試驗中討論範圍。對於待測物而言，若已確認屬擴散溶出機制，但在溶出試驗中沒有數據提供佐證，其原因可能是在固、液相中化學平衡發生變化，受測物表面暫時發生潤洗或溶解的現象。

註 9：以荷蘭 BMD 建材法規標準為例，「成塊品」之環境釋入量計算公式，必須使用 E_{64d} 的數據，BMD 管制的無機物如：砷(As)、鋇(Ba)、鎘(Cd)、鉻(Cr)、鈷(Co)、銅(Cu)、汞(Hg)、鉛(Pb)、鉬(Mo)、鎳(Ni)、銻(Sb)、硒(Se)、釩(V)、鋅(Zn)、氯離子 (Cl^-)、硫酸根離子 (SO_4^{2-}) ... 等。

$$I_b = E_{64} \times f_{temp} \times f_v$$

I_b ：環境釋入量($mg/m^2/100$ 年，但 Cl^- , SO_4^{2-} 為一年)

E_{64} ：單一待測物經擴散試驗於 64 天中之累積溶出量 (mg/m^2)

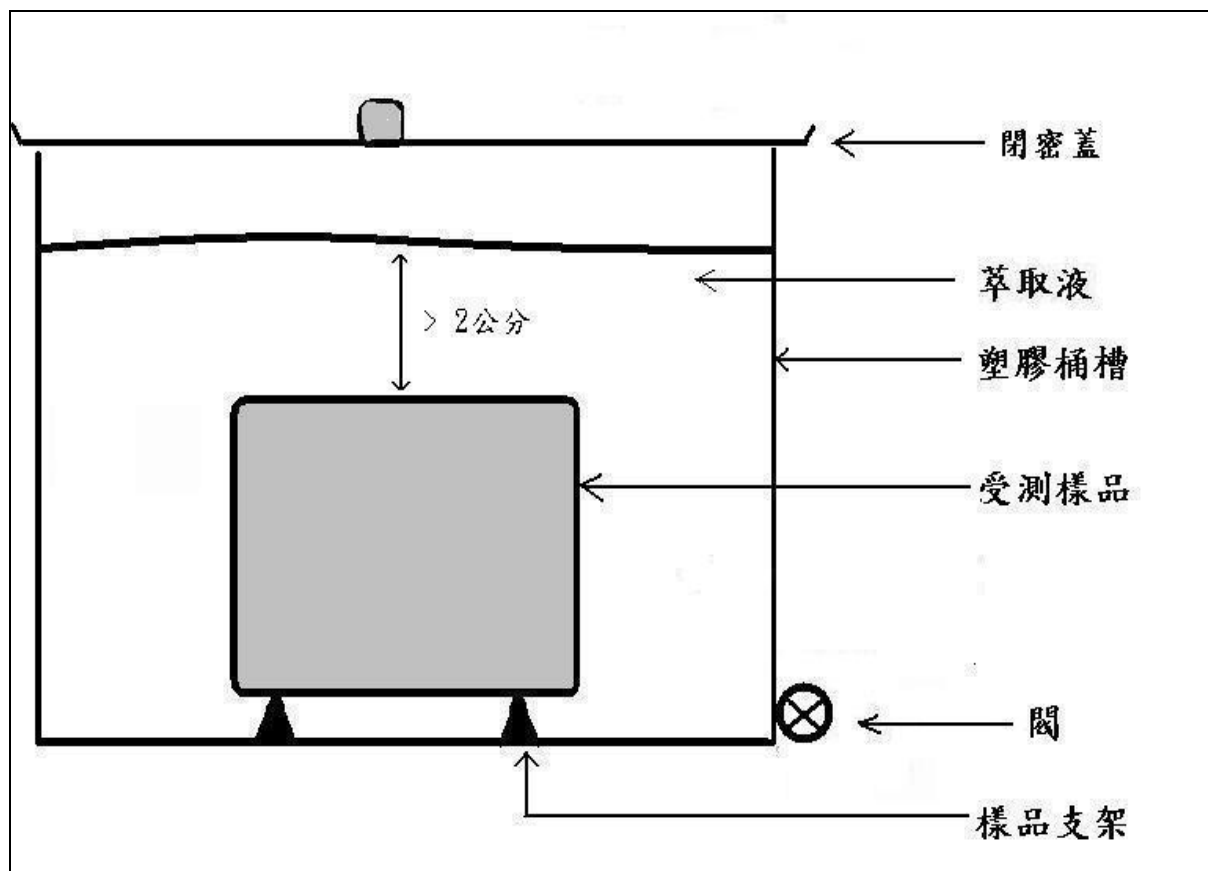
f_{temp} ：溫度校正係數，一般為 0.7

f_v ：與時間、材料熟化處理、隔離...等相關因子。

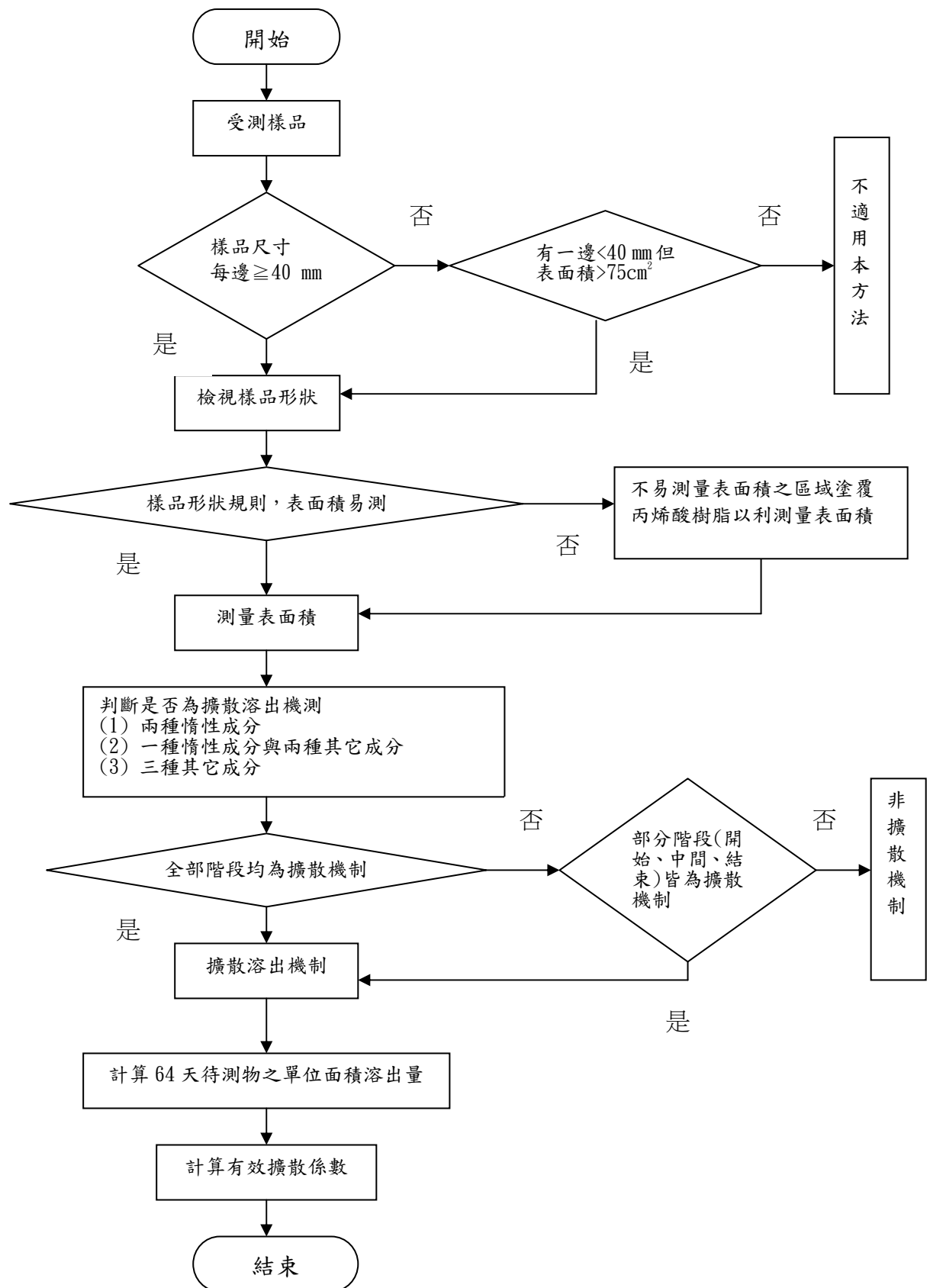
註 10：測試材料及測試成分

顆粒尺寸等級	受測材料	受測成分
成型品	飛灰/水泥穩定	鈉、鋇、鉬、硫酸根、釩
成型品	有煤塵飛灰的砂質石灰磚	鈉、砷、(鎳)、硒*、硫酸根*、(釩)
成型品	建材磚	鈉*、砷、釩

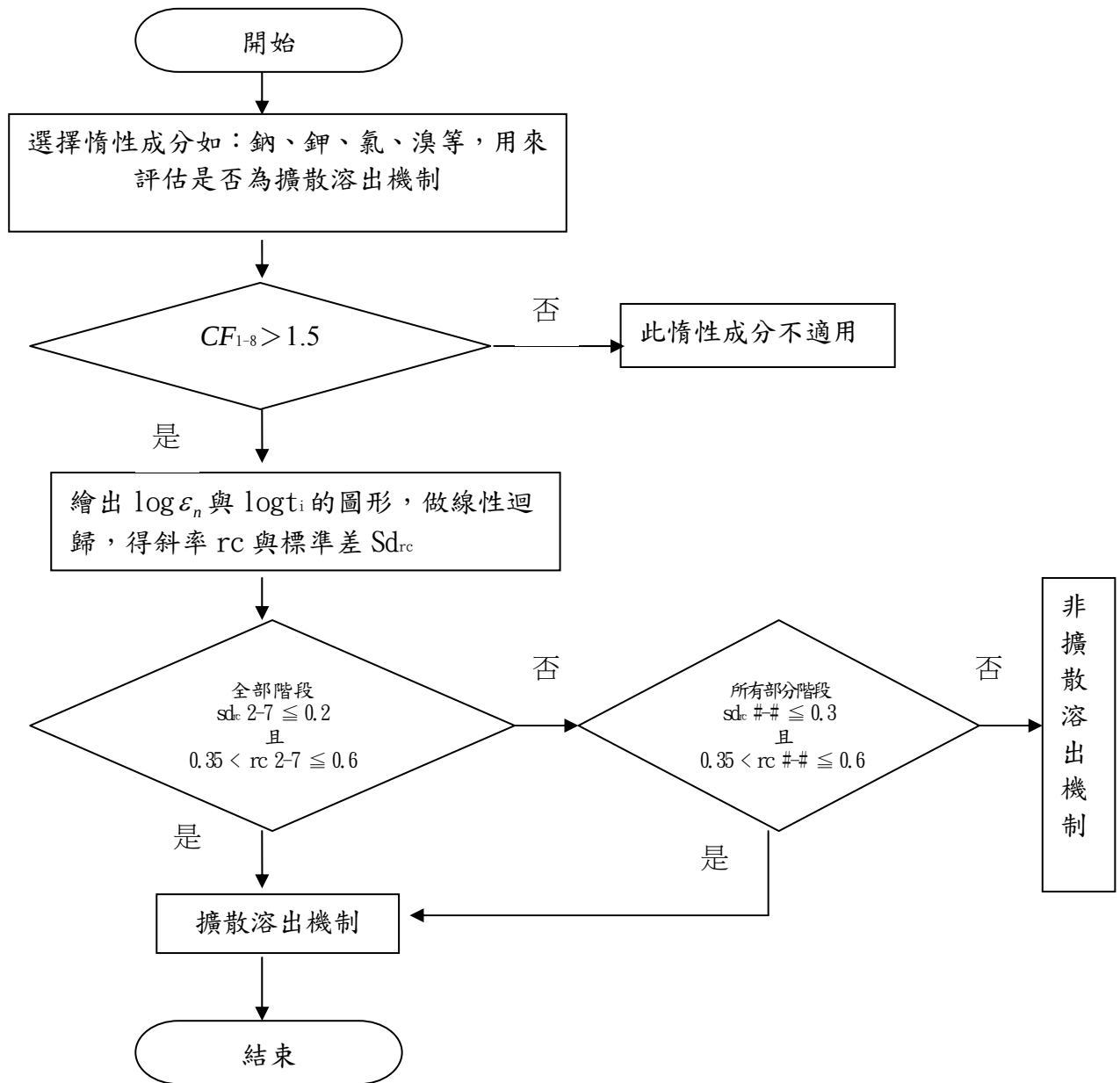
在計算中值及精密度時，並不包含以括號及標註*之成分，原因是分析數據差異太大（括號內成分）；或是測試實驗室少於 5 間，數據不足以做重複性的統計（標註*之成分）。



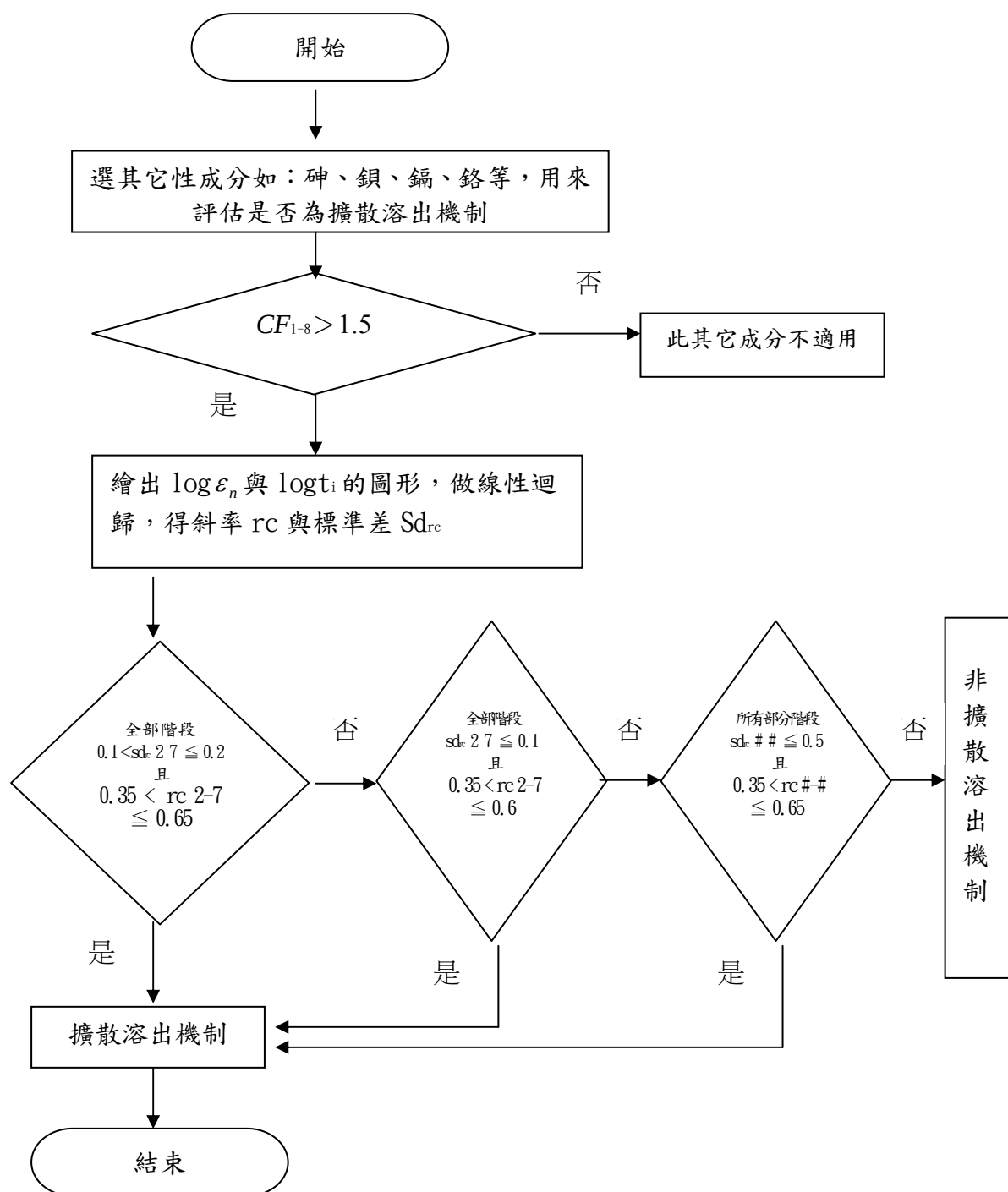
圖一 萃取容器圖（參考圖）



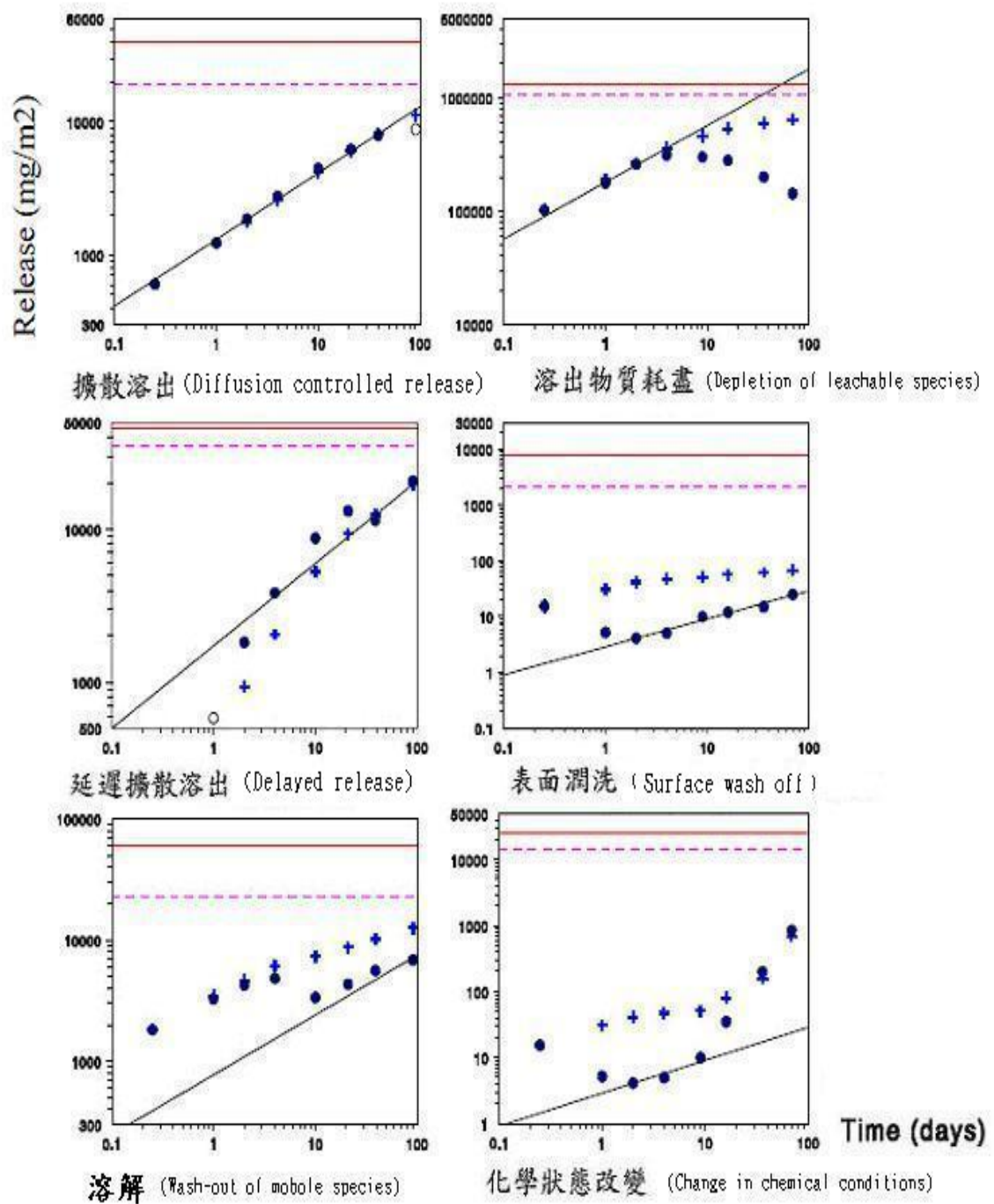
圖二 試驗流程圖



圖三 以「惰性成分」，判斷溶出機制是否為擴散作用



圖四 以「其它成分」，判斷溶出機制是否為擴散作用



圖五 各種溶出機制總覽

廢棄物資源化建材溶出特性試驗－無機成分可溶出量測定

中華民國 99 年 10 月 20 日環署檢字第 0990094790 號公告

自中華民國 99 年 10 月 20 日起實施

NIEA R218.10C

一、方法概要

本方法需將樣品粉碎、研磨至粒徑 $<125\ \mu\text{m}$ (ASTM 120 mesh)，以試劑水為萃取液，液固比 (L/S) 為 50 L/kg，於第一階段控制 $\text{pH} = 7$ ，攪拌 3 小時後，收集萃出液；第二階段控制 $\text{pH} = 4$ ，攪拌 3 小時，再次收集萃出液，將兩階段萃出液合併後，分析各待測物濃度，計算無機物可溶出量 (Leaching availability)、中和酸容量 (Acid neutralizing capacity)。

二、適用範圍

本溶出特性試驗係用於測試廢棄物資源化建材的無機成分可溶出量。

三、干擾

略

四、設備及材料

- (一) 天平：可精秤至 0.01 g 者。
- (二) 燒杯：PTFE (鐵弗龍) 或 TPX (聚 4-甲基戊烯) 材質，容量 1 L 以上之燒杯，先以 1 M 硝酸及試劑水清洗。
- (三) 儲存瓶：聚乙烯、聚丙烯等惰性材質。
- (四) 磁石：PTFE 材質包覆者。
- (五) 磁石攪拌裝置。
- (六) pH 計：具有自動溫度或手動溫度補償功能，可讀至 0.01，其準確性可達 $\pm 0.05\ \text{pH}$ (建議最好使用具有 pH 控制功能 (pH stat) 者)。
- (七) 玻璃量管或滴定設備：可讀至 0.1 mL，建議使用可與 pH 計配合者。
- (八) 過濾裝置：適當之加壓或抽氣過濾裝置。

- (九) 濾膜：孔徑大小為 $0.45\ \mu\text{m}$ ，使用前先以 $1\ \text{M}$ 硝酸及試劑水清洗。
- (十) 預過濾裝置：使用濾膜之最大孔徑為 $1.5\ \mu\text{m}$ ，過濾前先以 $1\ \text{M}$ 硝酸及試劑水清洗。
- (十一) 粉碎機：使用適當之粉碎機，可將樣品減積至本方法需求者，必要時搭配研磨器使用。
- (十二) 標準篩網：孔徑 $125\ \mu\text{m}$ (ASTM 120 mesh)，為不銹鋼或尼龍材質。
- (十三) 空調設備：能維持試驗溫度於 $18\sim 22\ ^\circ\text{C}$ 之間。

五、試劑

- (一) 硝酸 (HNO_3) 溶液，濃度約 $1\ \text{M}$ ：將 $64\ \text{mL}$ 濃硝酸（試藥級）緩慢加入約 $800\ \text{mL}$ 試劑水，定容至 $1\ \text{L}$ 。
- (二) 萃取液：試劑水，其導電度須小於 $1\ \mu\text{mho}/\text{cm}$ （比電阻大於 $1\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）。

六、採樣及保存

- (一) 依採樣計畫執行樣品採樣，採集之樣品重量應足以進行水分測定、萃取及品質管制所需。
- (二) 樣品須於 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏，檢測項目保存時間遵循 NIEA R201「事業廢棄物毒性特性溶出程序」的規定。

七、步驟

- (一) 將樣品粉碎、研磨至粒徑 $< 125\ \mu\text{m}$ 。
- (二) 準確稱取燒杯空重至 $0.01\ \text{g}$ ，小心加入樣品於燒杯中，使樣品重 (M) 為 $16\pm 2\ \text{g}$ ，依據下述二階段進行溶出程序，萃取期間溫度保持於 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 。同時另取適量樣品依照 NIEA R203「事業廢棄物水分測定方法—間接測定法」測定水分含量 (θ)，流程如圖一所示。
- (三) 第一階段萃取
 1. 量取萃取液的重量 (M_w) 為 $50\times M\pm 10\ \text{g}$ 注入燒杯中並放入磁石，稱取燒杯總重 (M_{tot}) 並記錄之，此總重包含燒杯、樣品、磁

石及萃取液的重量。

2. 進行攪拌，攪拌速度設定在可使全部的固體形成懸浮狀，但不要攪拌太快，避免液面吸收空氣中之二氧化碳。
3. 為了區分樣品的酸鹼反應性質，首先進行 10 分鐘持續攪拌。第 1 分鐘時，讀取溶液的 pH 值表示為(pH_A)，10 分鐘後讀取溶液的 pH 值表示為(pH_B)。
4. 根據 pH_A 、 pH_B ，依下列方式判斷樣品的酸鹼反應性質：

$\text{pH}_A > 10$: 鹼性反應

$\text{pH}_A < 10$ 及 $\text{pH}_B > 7$: 中性反應

$4 < \text{pH}_B < 7$: 弱酸性反應

$\text{pH}_B < 4$: 酸性反應

5. 若是鹼性或中性反應，加入 1 M 硝酸調整溶液 pH 值到 7.0 ± 0.5 ，並且維持在此 pH 下，持續 3 小時攪拌萃取，記錄硝酸加入的體積 (V_1)。
6. 若是為弱酸性或酸性反應，就不需加入 1 M 硝酸，pH 值僅由樣品本身決定，持續 3 小時攪拌萃取。
7. 使用 $0.45 \mu\text{m}$ 濾膜過濾樣品懸浮溶液，若懸浮微粒會阻塞濾膜，則先以 $1.5 \mu\text{m}$ 濾膜預濾之。
8. 將過濾後之萃出液收集於儲存瓶。

(四) 第二階段萃取

1. 將過濾後的殘留物，含濾膜、預濾膜、磁石移到燒杯中，使用萃取液清洗過濾裝置並將清洗的萃取液收集在上述燒杯內。
2. 加入足夠量的萃取液，使得燒杯的總重回到 M_{tot} ，此總重包含燒杯、殘餘樣品、濾膜、磁石及萃取液的重量。
3. 開始攪拌，若樣品為鹼性、中性或弱酸性反應時，加入 1 M 硝酸直到 pH 值為 4.0 ± 0.1 ，並且維持在此 pH 下，持續 3 小時攪拌萃取，記錄硝酸加入的體積 (V_2)。

4. 若樣品為酸性反應，不需再加酸或鹼，持續攪拌 3 小時後進行過濾，收集萃出液，過濾方式與第一階段相同。

(五) 合併第一、二階段所得到的萃出液，依各待測成分檢測需要量，分別取萃出液適當保存（註 1），各成分檢測方法依各公告檢測方法之規定（註 2）。

八、結果處理

(一) 各待測成分可溶出量（ U_{avail} ）之計算（以乾基計）

$$U_{avail} = \frac{C}{1000} \times \frac{(2V_0 + V_1 + V_2)}{M \times (1 - \theta)}$$

U_{avail} ：各待測成分可溶出量，mg/kg（乾基重）。

C ：萃出液中各待測成分濃度， $\mu\text{g/L}$ （註 3）。

V_0 ：第一階段中所加入的萃取液的體積（ M_w ），mL。

V_1 ：第一階段中 1 M 硝酸所加入的體積，mL。

V_2 ：第二階段中 1 M 硝酸所加入的體積，mL。

M ：樣品的重量，g。

θ ：水分含量，g/g。

(二) 中和酸之容量（Acid neutralizing capacity，簡稱 ANC）（以乾基計）：

$$ANC = \frac{V_1 + V_2}{M \times (1 - \theta)}$$

ANC ：中和酸之容量，mol/kg（乾基重）。

V_1 ：第一階段中 1 M 硝酸所加入的體積，mL。

V_2 ：第二階段中 1 M 硝酸所加入的體積，mL。

M ：樣品的重量，g。

θ ：水分含量，g/g。

九、品質管制

- (一) 樣品取得應全部從同一批次取得，且樣品製備應在同一條件下進行，所有化學分析須由同一實驗室進行。
- (二) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，以檢驗本方法的精密度。

十、精密度與準確度

依據參考資料(一)附錄內容，以 10 個實驗室及 6 種固體建材及廢棄物資源化建材進行評估，針對可溶出量的待測成分之重複性 (S_r , repeatability) 及再現性 (S_R , reproducibility) 測試提供下列數據：

	中值	範圍
ΣU_{avail} 的 S_r	4%	1%-7%
ΣU_{avail} 的 S_R	8%	1%-24%

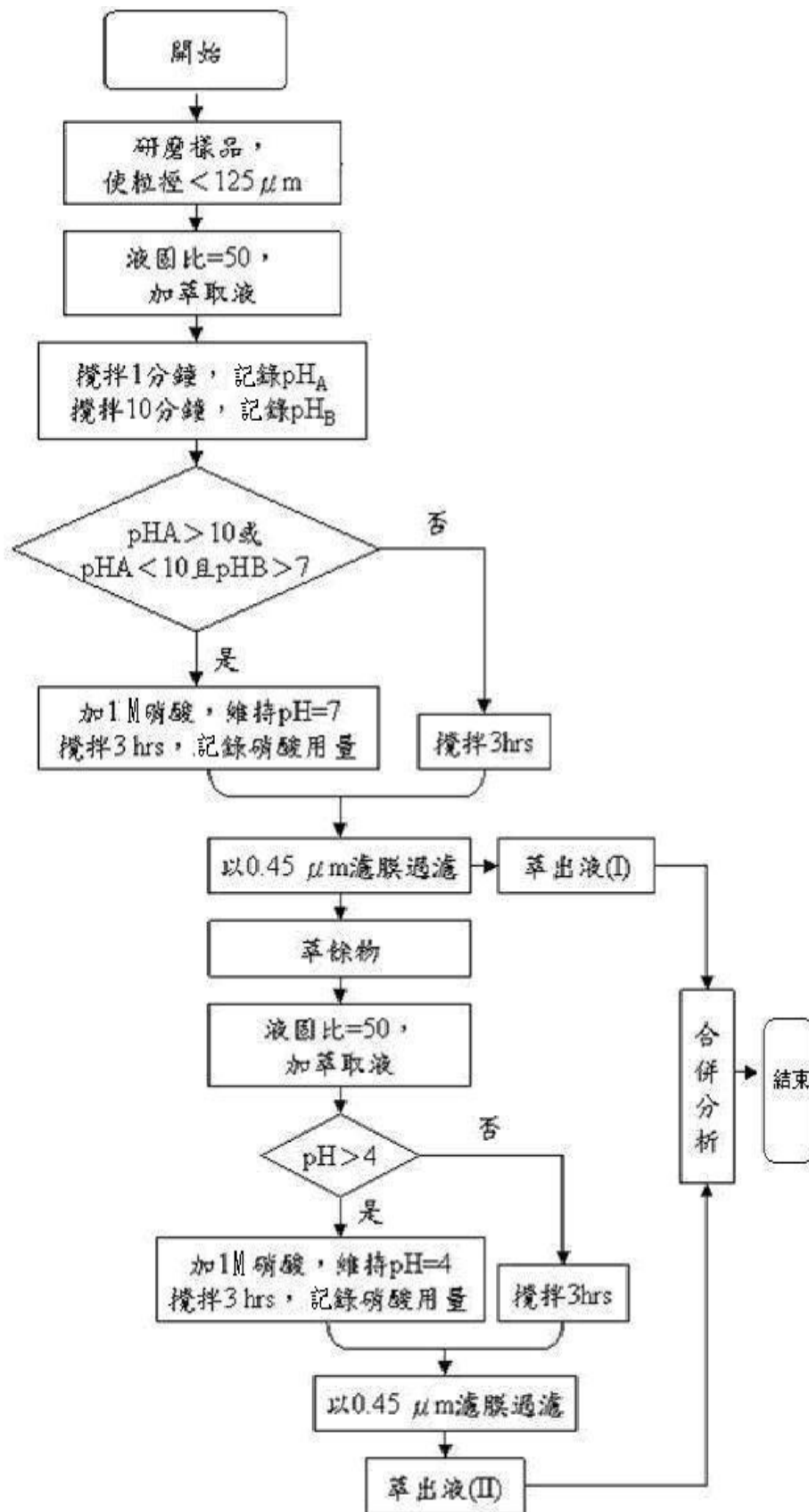
十一、參考資料

- (一) NEN 7341：Leaching characteristics of solid (earthy and stony) building and waste materials-Leaching tests-Determination of the availability of inorganic components for leaching (March 1995)
- (二) NEN-ISO 5725：Precision of testing methods. Determination of the repeatability and reproducibility of standardized test methods by inter-laboratory testing (1990)

註 1：進行金屬分析的萃取液通常是以硝酸為保存劑，將萃取液酸化至 pH < 2 的方式保存，若每 250 mL 的萃出液需加入 1 mL 以上的保存劑時，各待測成分濃度需要校正。欲進行陰離子分析的萃取液（如氯離子、硫酸根離子或氟離子），不需加酸保存。

註 2：分析方法詳其個別待測物分析方法，例如：萃出液中重金屬依 NIEA R306「事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法—酸消化法」進行分析，萃出液重金屬中總汞依 NIEA R314「事業廢棄物萃出液中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法」進行分析；陰離子(如氯離子、硫酸根離子或氟離子)可使用離子層析法分析。

註 3：若待測物分析濃度小於其方法偵測極限值，可將其方法偵測極限值視為待測物分析濃度，計算所得為待測物之可溶出量上限值。



圖一 測試流程圖