

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

電漿熔岩資源化程序及產品之開發

計畫編號：93 2004 INER 023

受委託機關(構)：財團法人國立台北科技大學材資系教育基金會

計畫主持人：鄭大偉

報告日期：93 年 11 月

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

電漿熔岩資源化程序及產品之開發

執行單位：財團法人國立台北科技大學材資系教育基金會

計畫主持人：鄭大偉

共同主持人：朱 瑾

共同主持人：翁祖忻

研究助理：戴詩潔

研究助理：陳思先

## 摘要

台灣地區預計在民國九十四年前興建完成二十一座垃圾焚化廠，屆時每年將產生約 200 萬噸之焚化灰渣。這些焚化灰渣中含有過量之戴奧辛及重金屬，若未加以妥善處理則會造成嚴重的二次污染。本研究採用電漿高溫熔融技術，將有害之焚化灰渣（反應灰與集塵灰）進行玻璃化處理，並將水淬之玻璃質熔渣進行一階段熱處理以形成微晶材料。研究結果顯示，在熱處理條件為 1100-1150 持溫 2 小時所得微晶材料的基本物理性質、機械強度及化學抗蝕性為最佳，其結晶相為透輝石（Diopside）及鈣鋁黃長石（Gehlenite）。此等微晶材料可依所需性質製成緻密或多孔之材料，可達到環保及廢棄物資源化的目的。

## ABSTRACT

There are 21 municipal waste incinerators under construction in Taiwan that are expected to be complete at the end of 2003. It is estimated that these incinerators will produce over two million tonnes of incinerated ashes every year. However, these incinerated ashes contain large amount of hazardous materials such as Dioxins and heavy metals. If these hazardous materials cannot be carefully treated, it will cause detrimental secondary contamination. This research work adopted thermal plasma technology to treat incinerated ashes and produced microstructure materials. It was found that the best physical/mechanical and chemical resistance properties of the microstructure materials were produced at 1100-1150 for 2 hours heat treatment. Diopside and gehlenite were formed as the major crystalline phases. These microstructure materials have great potential for reutilization as non-porous or water permeable brick for construction applications.

## 目錄

第一章、計畫緣起及目的 .....	7
第二章、文獻回顧 .....	9
2.1 國內垃圾處理現況 .....	9
2.2 焚化灰渣之處理及資源化技術 .....	11
2.3 電漿玻璃化處理技術 .....	18
2.4 熔渣資源化技術 .....	20
2.5 熔渣資源化技術之相關研究 .....	23
第三章 研究方法及步驟 .....	31
3.1 實驗材料 .....	31
3.2 實驗流程 .....	37
第四章、實驗結果與討論 .....	42
4.1 水淬熔渣之基本物理性質 .....	42
4.2 水淬熔渣之X光繞射分析 .....	44

4.3	水淬熔渣之掃描式電子顯微鏡分析 .....	44
4.4	水淬熔渣之化學成份分析 .....	46
4.5	熔渣之毒物特性溶出試驗結果 .....	47
4.6	水淬熔渣之熱差分析 .....	47
4.7	微晶材料X光繞射分析鑑定 .....	49
4.8	微晶材料SEM分析 .....	51
4.9	微晶材料各項基本性質分析 .....	55
4.10	微晶材料化學抗蝕性 .....	57
第五章、	水淬熔渣資源化製程 .....	60
第六章、	結論與建議 .....	61
參考文獻	.....	63

# 第一章 計畫緣起及目的

台灣地區隨著工商業的快速繁榮，同時衍生出許多廢棄物處理的問題。據估計每年約有 850 萬噸的一般垃圾產生[楊金鐘、陳炫邑，1993]。政府從民國 73 年開始推動「垃圾處理計畫」，致力建設大型垃圾焚化廠，以解決垃圾處理問題。因此，焚化處理方法勢必逐漸取代傳統的掩埋法。然而焚化法並非全無缺點，一般垃圾經焚化處理雖可有效減量，但仍會產生 15 % 的灰渣，相當於每年約產生 150 萬噸的垃圾焚化灰渣。這些焚化灰渣含有戴奧辛及大量的重金屬等有害物質[王鯤生等，1997；章裕民，1993]，若未加以妥善處理，勢必造成嚴重的二次污染。一般對於焚化灰渣的處理均採用固化法。但是固化法處理後的試體在最終處置場中若受弱酸淋洗，將會破壞固化試體，使重金屬再度溶出。且固化法處理焚化灰渣有體積增大的缺點。相同的，醫療廢棄物及污泥等廢棄物也面臨相同的問題。在目前環保意識抬頭，掩埋場地難求的情況下，為避免固化法的缺點，採用電漿高溫熔融處理技術，將有害焚化灰渣予以減容、無害化，成為永久安定化玻璃體之熔渣。再進一步的資源化，為另一可行且較佳的方法。

有鑑於此，行政院原子能委員會核能研究所為配合「電漿焚化熔融處理有害廢棄物產業化應用與發展」施政目標，開發電漿熔岩資源化技術，期

促使國家環境保護技術朝零廢棄物的目標發展。遂提出「電漿熔岩資源化程序及產品之開發」研究案，期能加速電漿熔岩資源化技術之開發，研究開發微結晶熔岩材料、透水磚、水淬熔岩等資源化產品及製程，並期達到品質認證之目標。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 國內垃圾處理現況

行政院環境保護署於民國八十年九月訂定「台灣地區垃圾資源回收(焚化)廠興建工程計畫」(公有公營/公有民營)及「鼓勵公民營機構興建營運垃圾焚化廠推動方案」(BOO/BOT),原本預計興建 36 座大型垃圾焚化廠,預估每日可焚化處理約 30,400 公噸家戶垃圾。目前「台灣地區垃圾資源回收(焚化)廠興建工程計畫」(二十一廠,日處理量 21,900 公噸)已完工運轉 18 座,剩餘 3 座持續施工辦理中。在「鼓勵公民營機構(BOO/BOT)興建營運垃圾焚化廠推動方案」中,民國八十五年原本預定興建十五座垃圾焚化廠,但因考量各縣市政府近數年來推行垃圾減量、資源回收展現具體成效及垃圾實際產生量的現實面下,取消四座垃圾焚化廠的興建計畫。因此合計興建共三十二座大型垃圾焚化廠,當全數完工後,每日設計焚化處理量為 27,450 公噸,每年因應焚化爐停爐歲修、檢修保養需要,依目前國際通用開機運轉率百分之八十五標準估計,每日實際焚化處理量約達 23,333 公噸,而目前台灣地區每日一般廢棄物產生量約 20,000 公噸,故除可處理家庭用戶垃圾外,並可支援處理部分一般事業廢棄物。但都市垃圾經焚化處理後,每日將產生約 6,000 公噸的底灰與 1,500 公噸的飛灰 [行政院環保署網站,2004]。

台灣地區垃圾清運處理方法如表 2-1 所示,因衛生掩埋場的掩埋容量趨近於飽和及都市垃圾焚化廠陸續的完成興建,故垃圾的清運方式已漸漸由焚化的方式取代掩埋。92 年度全國垃圾依處理方式進行區分,掩埋量為 1,813,553 公噸 (29.54%)、焚化量為 4,304,574 公噸 (70.11%)、堆肥量為

734 公噸( 0.01% ) 其他為 22,289( 4.40% )公噸, 垃圾清運總量為 6,139,050 公噸, 資源回收量為 1,048,981 公噸, 而平均每人每日的垃圾清運量為 0.74 公斤。雖然垃圾焚化廠可以有效解決垃圾處理的問題, 但垃圾經焚燒後仍會產生一定數量的焚化灰渣, 所以如何安全及有效的處理此類灰渣是目前所需面對的課題。

表 2-1 台灣地區垃圾清運處理概況

年度	清運總量 (萬公噸)	平均每日處理量(%)				平均每人 每日清運 量(公斤)
		焚化	掩埋	堆肥	其他	
77	589.85	1.55	90.21	0.61	7.09	0.86
78	625.87	1.36	88.98	0.20	9.45	0.90
79	684.48	1.14	88.04	1.65	9.17	0.96
80	723.90	0.40	93.01	0.08	6.52	1.00
81	800.12	3.19	90.44	0.10	6.27	1.09
82	821.73	3.03	91.76	0.00	5.21	1.10
83	849.28	4.86	89.87	0.02	5.25	1.12
84	870.77	14.94	79.24	0.07	5.74	1.14
85	873.64	15.62	79.15	0.03	5.21	1.14
86	888.08	19.05	75.06	0.16	5.73	1.14
87	888.05	19.61	75.30	0.01	5.09	1.14
88	856.57	23.18	71.42	0.22	5.17	1.08
89	787.55	41.01	57.38	0.04	1.57	0.98
90	725.48	51.51	47.28	0.01	1.20	0.90
91	672.36	64.19	34.82	0.01	0.98	0.82
92	613.91	70.11	29.5	0.01	0.34	0.74

## 2.2 焚化灰渣之處理及資源化技術

### 2.2.1 國外灰渣之處理方式

#### (1) 美國

在1994年美國最高法院判決垃圾焚化灰渣適用於有害廢棄物管理規定，無論底灰、飛灰或混合灰，都必須依據毒物特性溶出試驗測試，若灰渣經TCLP檢測結果符合規定，灰渣可以一般事業廢棄物方式掩埋，若無法通過TCLP限定值，則必須按照有害廢棄物方式掩埋。但美國並未強制規定飛灰與底灰分開收集，因而有大部分垃圾焚化爐經營者，對於重金屬含量較高的飛灰，為避免被認定為有害廢棄物而增加額外的處理費用，均將飛灰與含重金屬較低的底灰混合，以稀釋方法減少重金屬含量，而達到符合TCLP要求後，再送往單一掩埋場處理 [Eighmy, 1996]。然而仍有少數焚化爐為利於飛灰的後續處理，而將底灰與飛灰分別收集。焚化灰渣再利用之基本應用研究陸續被提出，並在加州、紐約、佛羅里達等州均有應用實例，包括利用底灰或混合灰於建築用混凝土磚、停車場底層材料、路基材、掩埋場覆土、人工漁礁、海岸侵蝕防護等應用，以及作為瀝青混凝土及卜特蘭水泥的骨材取代物[Kosson, 1996； Wiles, 1996]。

#### (2) 加拿大

針對焚化灰渣的管理，1989年加拿大環境公署制定的「垃圾焚化爐操作與排放準則」，為避免飛灰中高濃度重金屬污染底灰，因此規定底灰與飛灰採取分別收集處理。而底灰處置方式允許其掩埋於一般垃圾掩埋場，現今英屬哥倫比亞、安大略、魁北克各省皆採取此方式處置底灰。在飛灰方面，因屬於有害廢棄物，所以必需送至專用的有害廢棄物處置場，或經中間處理後才可棄置於一般掩埋場。目前，加拿大由於焚化灰渣產量不多，在經濟與環保考量下，焚化灰渣幾乎不加以再利用 [行政院環保署，2000]。

### (3) 法國

1994年法國環境部所制定之法令規定，底灰以標準溶出程序方法測試，按其溶出程度將之分為三種等級，說明如表2-2：

表2-2 底灰之分類等級

等級	類別	說明
V ( Valorization )	可利用類	此類底灰重金屬溶出量較低，可作為道路工程路基材料
M ( Maturation )	成熟類	中等材質底灰，通常需經過處理或儲存12個月以上，使污染物溶出行為達到穩定狀態後，才可再利用
S ( Storage/Landfill )	儲存/掩埋類	底灰重金屬溶出量較高，必須送至掩埋場處置

底灰若應用於道路建造，在此法令中規定必須為低污染性材料，符合“V”級可利用類標準，方可使用於道路工程之路基材料，目前法國底灰再利用率可達45%。在飛灰處置方面，為使飛灰符合處置標準，目前為採飛灰水泥固化方式處理後再行掩埋，另飛灰玻璃化之熔融處理方法正進行中 [行政院環保署，2000]。

### (4) 日本

日本厚生省為加強焚化灰渣的管理，在1992年修正公告之「廢棄物處理法」，將飛灰列為「特別管理一般廢棄物」，規定飛灰必須經中間處理技術後方可掩埋，中間處理包括加酸萃取法、化學穩定法、水泥固化法、熔融燒結法等四種方法。底灰可直接或與經中間處理後的飛灰一起採用衛

生掩埋。

日本的垃圾焚化爐數量為全世界之冠，焚化灰渣產量相對龐大及因掩埋場用地取得不易，故大力推動焚化灰渣減容及再利用技術。因為熔融燒結技術可使焚化灰渣之原體積大幅地減少，並產生安定無害的熔融熔渣，故近年來熔融燒結處理設施急速增加 [廖明村等，1998]。表2-3為國外底渣之再利用實列表。

表 2-3 國外底渣之再利用實例 [廖明村，2004]

國家	應用實例
荷蘭	<ul style="list-style-type: none"><li>● 嘉蘭防風牆（堤防）</li><li>● 鹿特丹高速公路</li><li>● 路基材料</li><li>● 凝土地磚</li><li>● 哈鐵運河堤岸（非主結構應用）</li></ul>
法國	<ul style="list-style-type: none"><li>● 道路基底層</li><li>● 土木工程</li></ul>
丹麥	<ul style="list-style-type: none"><li>● 道路基底層</li><li>● 停車場基底層</li><li>● 混凝土級配料</li><li>● 掩埋覆土材</li></ul>
德國	<ul style="list-style-type: none"><li>● 土壤改良劑</li><li>● 隔音牆填充材</li><li>● 道路基底層</li><li>● 建材</li></ul>
美國	<ul style="list-style-type: none"><li>● 道路基底層</li><li>● 基礎回填料</li><li>● 停車場鋪面</li><li>● 掩埋覆土材</li></ul>

## 2.2.2 國內灰渣之處理方式

在 1994 年前，焚化灰渣中的飛灰與底灰均是一起集中收集後直接運至掩埋場掩埋。而 1994 年後，行政院環保署因應環保之趨勢，規定飛灰與底灰需分開儲存收集，並且飛灰應以固化或其它中間處理方法處理，固化物的單軸抗壓強度應大於  $10 \text{ kg/cm}^2$ ，並符合「有害事業廢棄物認定標準」溶出試驗標準規範。而在 1998 年時，環保署提出飛灰之修正法規，飛灰由原先採行固化等方法處理，且固化物需符合抗壓及溶出規定之「管末處理」，改為即使經「有害事業廢棄物認定標準」溶出試驗超出規定者，仍可考慮採資源再利用方法處理。

近來，行政院推動「挑戰2008國家發展重點計畫」當中的產業高值化計畫 [行政院，2004]，有一子計畫就是有關於焚化灰渣之處理及再利用。當垃圾焚化廠全部完工後(32座)，每日焚化處理垃圾量可達27,450公噸，垃圾焚化處理率可達90%，當中每公噸垃圾焚化後，約產生20-25%之焚化灰渣，因此估計每日產生焚化灰渣約6,862公噸。在此子計畫中將於各縣(市)焚化廠規劃設置至少1座的底灰分選廠，而經篩選後的骨材，即可再利用。篩選後剩餘的灰渣及飛灰，於各縣(市)設置個別或區域聯合處理廠，將其燒結、熔融製成地磚、碎石等可再利用材料，以達資源永續利用之目標。

### 2.2.3 焚化灰渣之資源化技術與利用

焚化灰渣中主要成份為  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等，這些物質可作為窯業原料，亦可以陶瓷固化方式製造成紅磚與地磚，或使用熔融玻璃化方式製成骨材。主要的資源化方式有以下幾種：

#### 1. 陶瓷固化

將灰渣升溫至 1200 以上，予以陶瓷固化，製成人行道磚、輕質骨材等建材，同時也可抑制重金屬之溶出。燒結製程與窯業的製磚作業類似，底渣需先乾燥、磁選及破碎後再研磨，再混入其他成分（如黏土、黏著劑），最後加壓成型後送入窯爐燒成固化體，燒結溫度約在 800-1,000。燒結成品主要應用於建材方面如磚瓦及透水磚等，也有以焦炭或污泥混合燒結，製成人工輕質骨材 [行政院環保署，1999]。林傑等（2003）將集塵灰、底灰及水泥以不同比例混合後，將試體以 800-1,100 並持溫 0.5-4.0 小時燒結，研究結果現顯示，試體經 1000 持溫 60 分鐘後所燒結的試體，抗壓強度已可達到法定道路基材之基準，且燒結後飛灰原始物性改變，形成大粒徑且緻密的燒結體。

#### 2. 熔融固化

將灰渣以 1350 以上之高溫作熔融處理，灰渣之體積將減少，呈玻璃化，堅硬緻密，重金屬無法溶出，可直接掩埋或將其資源化製成建材。

而熔融處理的目的包括：將灰渣中未燃部份予以高溫燃燒達到減量目標，經由熔融使灰渣玻璃化，重金屬封存於其中不易溶出，同時將熔渣製成可再利用之材料，達到資源化的目標。近年來美國、日本、德國及義大利等國，均積極發展此種方法。

### 3. 道路骨材

焚化灰渣中底渣經分選篩分後直接再利用或作成混凝土製品。焚化底渣先經由磁選回收鐵金屬，渦電流分選非鐵金屬，可將底渣佔重量約20%、體積約50%之金屬物分選回收，而所剩的矽酸渣再篩分，將其餘顆粒區分為5 mm 以下、5.25 mm 及25 mm 以上三種尺寸。小於5 mm 的細顆粒因含重金屬濃度較高，不適合資源化再利用，可與飛灰混合處理處置；5.25 mm 的灰渣顆粒則可符合CNS6298 C-20 級道路用碎石級配粒徑之標準，可應用於道路工程，做為基層或底層級配填充料；而大於25 mm 的顆粒因所佔比例少可直接掩埋處置，或經壓碎後併入5.25mm 的分類中 [經濟部，2003]。利用熔渣做為交通量較低之道路或人行道建築之底層材料，如法國、德國、丹麥及荷蘭等國。

### 4. 其它

a. 法國利用灰渣具有特殊過濾及吸附功能，來處理廢液，經測試每噸



灰渣可處理約一噸之廢液。德國則將灰渣做為土壤改良劑、隔音牆填充料等用途。

- b. 反應灰中含有大量之石灰物質，因而可以部分取代煉鋼中所需生石灰用量及提供 Si、Mn 作為煉碳鋼之元素，並利用煉鋼時的高溫( 1600 ) 將反應灰中戴奧辛及有機物破壞分解 [楊金鍾，2004]。
- c. 將飛灰與水以一定比例混合以去除重金屬並溶解金屬氯化物，經脫水後濾餅再資源回收殘留之鈣系鹼性物質以作為除酸藥劑 [廖明村，2004]。
- d. 環保水泥又稱為都市垃圾焚化灰渣或下水污泥再生資源再利用型水泥。其特點如下：焚化灰渣中的主成分為可作為水泥原料來源；環保水泥需應用於無鋼筋的領域（如消波塊、漁礁、道路的路基材料及混泥土磚等），主因是灰渣中氯會造成鋼筋的腐蝕；環保水泥中無戴奧辛的存在，其是因戴奧辛在水泥生產過程的高溫下(1350°C) 會被分解 [行政院環保署，1999]。
- e. 焚化灰渣添加鹼性溶液進行水合作用、過濾清洗、離子交換、乾燥等而製造人工沸石 [楊金鍾等，2000]。

根據行政院國科會工程處環工學門簡訊第20期(2003)，綠色環境產業零廢棄技術研發為未來國科會環工學門重點研究主題。其中有關資源循環

資材化前瞻性技術研究包括：調質熔融資材化關鍵技術、熔融製造骨材之技術開發與應用、廢棄物燒製生態水泥之研究、廢棄物燒結研製超輕質隔熱材、廢棄物電漿熔融資源化技術研發及污泥資材化之技術研究。由此可知，廢棄物電漿熔融資源化技術已經逐漸在國內受到重視。

## 2.3 電漿玻璃化處理技術

電漿(Plasma)乃為高度離子化的高溫氣體(Highly Ionized Gas)，但是因為它的一些性質與氣體截然不同，故有人稱之為物質的“第四態”(The Fourth State of Material)做為區分。通常將氣體離子化需要能量的供給才能產生而且它存在時的溫度相當高，故在一般情況下是無法看得見或保有電漿的存在。然而電漿在太空中即是最常見的物質之一，它在高溫的太陽表面上更是重要的組成物質。

電漿並不是新的技術，工業界已用了它好幾十年了，從最早應用的金屬與陶瓷的材料製造，鈦合金的冶煉，化學溶劑的製作，金屬與耐火材料的回收，高級金屬的精鍊，金屬切割與熔焊等皆是；近年來它更被用來取代傳統噴射引擎作為最先進戰鬥機的動力來源。這些商業應用証明了電漿是產生高溫且又潔淨的熱源。因為冷戰的結束以及美俄大量裁減核子武器的結果，使得世界各大國防工業公司（如洛克希德，奇異等）皆紛紛將高科技技術移轉為民間或環保用途，而其中之一，就是電漿技術的轉移。

近年來，國外的電漿處理技術應用在環保方面的研究及試轉已有令人

非常滿意的結果。它是利用溫度高、易控制且無污染之虞的電漿作熱源，將欲處理之廢棄物予以加熱至攝氏 1400~1600 度，使之玻璃化，成為玻璃體之熔岩塊。因為所得的熔岩塊具有高度的化學穩定性，因此無論是有機或無機物質，亦或是重金屬皆能因高溫完全燃燒分解或是熔融合成在玻璃體中，其滲出率非常低，不需要另外再做二次處理就符合掩埋的環保標準。因為它的處理溫度高且在密閉式的負壓狀態下作業，安全性高；加上處理時的氣氛可針對處理之對象作不同的選擇，如氧化狀態用於處理有機廢棄物等，因此，它處理的對象含蓋：液態、固態及氣態等多種物質，且毋需做前處理的嚴格分類工作，經濟效益遠比傳統焚化爐為高。

利用高溫電漿熔融技術處理焚化灰渣，近年來已經漸漸的受到重視。其為利用燃燒或使用電氣加熱至灰渣的熔融溫度（約 1300 ~1500 ），使得有機物瞬間熱解燃燒，無機物則形成熔渣，低沸點之金屬及鹽類則至排氣中收集。其他之重金屬則在熔融的過程中重新與灰渣中之二氧化矽鍵結，包封在矽酸鹽的網狀結構中，形成穩定的玻璃物質[鍾昫泰等人，1997]，經由 TCLP 檢測的結果均可符合限制的標準。由於所得的熔渣具有高度的化學穩定性，因此無論是有機或無機物質，亦或是重金屬皆能因高溫完全燃燒分解或是熔融合成在玻璃體中，不需要另外再做二次處理即可符合掩埋

的環保標準。因為它的處理溫度高且在密閉狀態下作業，加上處理時的氣氛可針對處理之對象作不同的選擇，經濟效益高。這些種種的優點使得以高溫熔融技術處理有害廢棄物，勢必將成為安全且符合環保要求的技術。其主要的特色為：減容效果佳、重金屬溶出率降低、熔融爐佔地面積小、熔渣可資源化再生利用。以高溫電漿熔融技術處理有害廢棄物的能源消耗較高，另外熔融所產生的熔渣能否有效的利用為其成功的關鍵。

## 2.4 熔渣資源化技術

有害廢棄物經過高溫熔融處理後的熔渣，主要的目的在使其安定化、無害化及減容後再予以掩埋。熔渣為玻璃質，是高溫處理後之產物，基本性質比固化方式穩定，若能將熔渣再「資源化」，則是現在與未來發展的趨勢。目前國內對於熔渣資源化的研究不算少，但是大部分局限在鋼鐵廠煉鋼煉鐵時所產生的熔渣，或是將熔渣致造成骨材等較低價值之用途。由於焚化灰渣、污泥等廢棄物的主要化學成份有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等，為陶瓷材料的基本成份，高溫熔融處理後之玻璃物質在其冷卻過程中，若能適當的以熱處理改變其晶體成核速率、成長速率及晶體種類等性質，使得玻璃化的熔渣再度結晶成所謂的「玻璃陶瓷」或稱「微晶材料」，或製成透水磚等建材或防熱防火材料應為可行的方法。

### 2.4.1 玻璃陶瓷(微晶材料)

玻璃陶瓷 (Glass-Ceramics) 為一種含有玻璃相的多晶固體材料，其製程為由玻璃熔融、成形後，再予以熱處理控制其結晶。既有製程及成形容易的特點，也有陶瓷性質的優點[吳振名，1994]。玻璃陶瓷材料可經由化學組成及結晶熱處理的調整，成長出不同種類之晶體及微結構，製造出性質優異之超低膨脹性、高機械強度、化學抗蝕性等材料。

### 2.4.2 結晶的過程

熔融後的熔漿在冷卻的過程之中會產生結晶的現象。一般結晶的過程可以分為三種情況：

- 一、緩慢降溫：熔漿在冷卻的過程中達到礦物結晶的溫度，各種不同的礦物分別析出。火成岩中之深成岩體的結晶屬於此種，一般人為方法很難達成。
- 二、過冷狀態降溫 ( Supercooling )：首先將溫度快速降溫，越過高溫大量晶出礦物的溫度 ( 如磁鐵礦、橄欖石等 ) 直到所需結晶礦物形成的溫度區域內，再予以持溫熱處理。
- 三、昇溫結晶法：熔漿急速冷卻至凝固點以下形成玻璃，再昇溫至特定溫度重行結晶。

過冷狀態降溫及昇溫結晶法能夠產生結構緻密的微晶材料[倪文等人，

1998]。

### 2.4.3 熱處理

熱處理的目的為將玻璃轉換為特定物理和化學性質的陶瓷微晶。熱處理可分為二個階段：(1)成核階段及(2)晶體成長階段，其關係如圖 2-1 所示。在成核階段，微小的晶核隨溫度的增加而逐漸形成。溫度繼續上升，則晶體開始成長。晶體的多寡與大小隨持溫的時間而改變，同時也改變材料的性質。

廢棄物電漿熔融處理後所產生的玻璃熔渣製成玻璃陶瓷與一般的玻璃陶瓷有所不同。一般玻璃陶瓷的原料為純的氧化物粉末，因此其特性較容易控制。而電漿熔融處理廢棄物後所產生的玻璃熔渣成分較複雜，性質較難控制，但可經由人工添加適量的成分以控制其總成份以達到目的。因此，為有所區別，可稱之為「微晶材料」。國外有關廢棄物高溫熔融處理熔渣應用之研究發展大部分集中在日本及歐洲。其主要原料來源有燃煤飛灰 [Barbieri et al., 1999]、煉鋼熔渣 [Ovecoglu, 1998]、採礦尾砂 [Marabini et al., 1998]、及焚化灰渣 [Romero et al., 1999 ; Barbieri et al., 2000] 等。焚化灰渣經由熱處理後可得到性質優良的微晶材料，其主要的礦物相為鈣鋁黃長石、鈣鎂黃長石、透輝石、矽灰石、鈣長石及斜頑輝石等。對於熔融後的

玻璃熔渣再生利用應用於玻璃陶瓷建材應值得進一步研究。

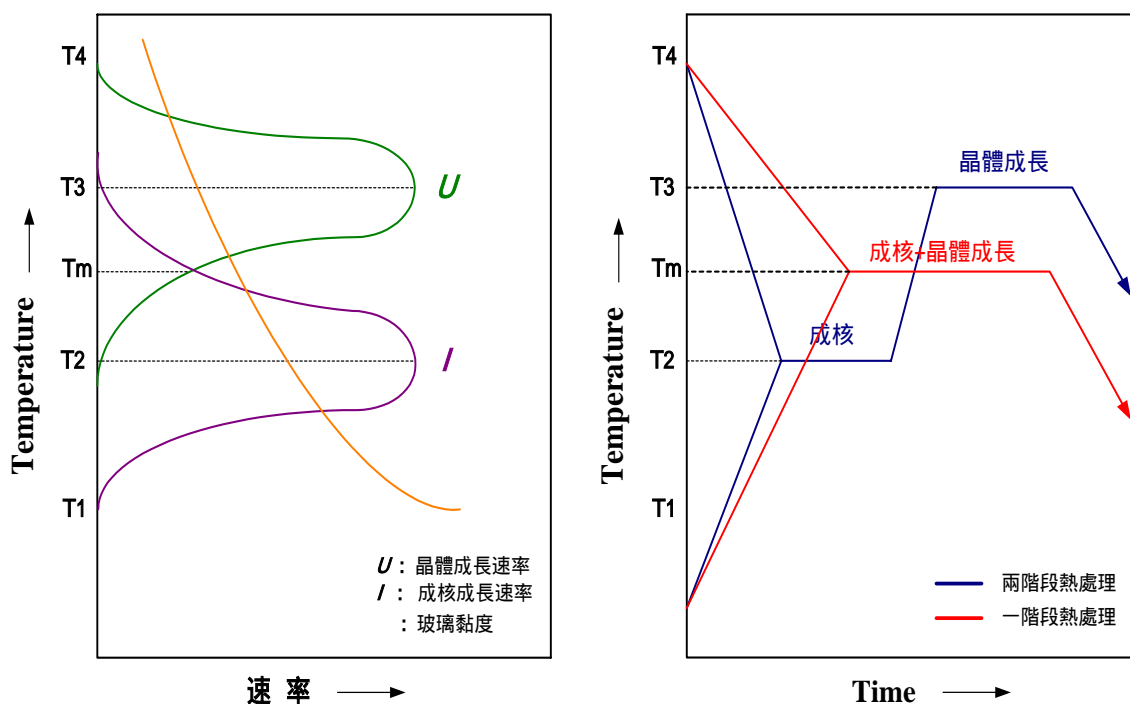


圖 2-1 結晶化熱處理成核速率與晶體成長的關係與處理之程序方法

## 2.5 熔渣資源化技術之相關研究

焚化爐灰渣中因而有大量的毒性有害有機物質及高濃度的重金屬（如 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn 及 Hg 等），若沒妥善加以處理，則勢必會造成嚴重之環境污染問題。近年來，運用高溫熔融玻璃化技術處理有害廢棄物已有具體成效，高溫熔融技術不但可使廢棄物減容、安定化及無害，且熔融後

的玻璃化熔渣具有資源化利用的潛能。因此廢棄物高溫熔融玻璃化具有下列之優點 [Colombo *et al.*, 2003] :

- (1) 重金屬被固結至玻璃矽酸鹽網狀架構中
- (2) 所獲得的惰性玻璃熔渣對化學及生物作用有良好的抵抗性, 故玻璃質熔渣可直接於掩埋場掩埋或作為道路、人行道及築堤級配料
- (3) 玻璃化處理技術適用範圍廣 (固、液、泥或混合物皆可), 且大多不需前處理作業
- (4) 熔融後之玻璃化熔渣具有資源化利用的潛能
- (5) 對廢棄物有較佳的減容比與減重比

因焚化灰渣當中的主要組成為  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  或  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$  系統等, 此些化學成份適合作為製造玻璃所需之玻璃成形劑、網狀修飾劑及中間氧化物等成份, 因此運用高溫熔融技術處理此等廢棄物時, 會促使熔渣進行玻璃化作用。且廢棄物中已含有適量成核劑成份, 故再將玻璃化熔渣進行適當的一階段或二階段熱處理程序, 使玻璃熔渣進行成核及結晶作用, 便可得性質優異之「玻璃陶瓷」或稱「微晶材料」。

Rincon *et al.* (1999) 研究結果顯示, 將飛灰置於實驗室高溫爐中, 以 1300 並持溫 2 小時熔融後, 以空冷冷卻得到玻璃熔渣, 此玻璃經 SEM 觀



察顯示出非均質結構並有相分離的情形；將玻璃熔渣再進行二階段熱處理（880 /4hr 950 /10hr）可得微晶材料，結晶相為透輝石、長石及尖晶石，而在結晶相中重金屬含量高於殘留玻璃相。

Barbieri *et al.* (2000) 研究中顯示，將底灰和廢玻璃（玻璃之  $\text{Na}_2\text{O}$  作為網狀修飾物，使熔融玻璃易形成）依不同比例混合後置於電熱爐中，以 1500 並持溫 5 小時熔融後，以空冷方式產生玻璃熔渣，將熔渣破碎壓碎後，以一階段熱處理（750-1000 /1hr、2hr、4hr、8hr）得到微晶材料，結晶相為輝石、矽灰石及鈣長石（結晶作用為表面結晶），而結晶相之百分比、玻璃轉移溫度（ $T_g$ ）及結晶溫度隨著底灰比例的增加而上升（因  $\text{CaO}$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量增加），並指出在 850 時試體就可燒結。

陳永翔（2001）將飛灰以電漿爐製程、高週波爐製程及粉末燒結製程後，以 850-1050 持溫 2 小時製成微晶材料，三種製程所產生之結晶相均為鈣鋁黃長石並且晶粒細小，研究結果顯示飛灰經高週波爐製程以 900-950 熱處理 2 小時，產生的微晶材料基本物性、硬度（ $H_k = 8.56 \text{ GPa}$ ）抗壓強度（150.44 MPa）及抗折強度（48.55 MPa）等性質較佳，主要原因為高週波爐製程中，以澆鑄方式產生氣冷玻璃熔渣，再精確控制熱處理條件製成微晶材料，而電漿爐製程因電漿火炬產生熱源不均勻及熱處理溫度控制不易，故無法有效的控制熔渣的結晶化過程而導致微晶材料的機械強度低於高週波爐製程及粉末燒結製程。粉末燒結製程所產生的微晶材料材料具有質

輕、堅固、孔隙率大及吸水率佳等特性，故透水性良好，此等材料可做為人行道透水磚之應用。

Cheng *et al.* (2002) 將飛灰以電漿爐熔融 (1350 °C /10 min) 後直接爐冷至一階段熱處理溫度 (850-1150 °C /2hr) 得到微晶材料，結晶相為鈣鋁黃長石及鈣鎂黃長石，當熱處理溫度升高時，結晶繞射峰強度降低，主要是因在高溫時相變化之驅動力小 (與過冷度有關)，雖然在此溫度時原子擴散速率快但成核及結晶作用不完全，而在 850-950 °C 時因過冷度大使得相變化之驅動力大，故結晶繞射峰強度較高，且也產生較細微晶粒 (0.2 μm)。灰渣經玻璃化與結晶化的作用後，能有效固結重金屬。

Park *et al.* (2002) 為了使飛灰經熔融後易形成玻璃及獲得特定結晶相，故將 20 wt%SiO<sub>2</sub>-5 wt%MgO-75 wt% fly ash-2 wt%TiO<sub>2</sub> 混合後，以 1500 °C 持溫 30 分鐘熔融以澆鑄方式而得玻璃熔渣，將玻璃熔渣以持溫成核法計算成核速率得知，在 720 °C 時成核速率最大，溫度超過 720 °C 則會有下降之趨勢，主要是因高溫時熱力學驅動力降低的緣故。以 Kissinger Equation 計算得到結晶作用活化能為 293-468 kJ/mol 並且顯示結晶機制為表面結晶作用。

Karamanov *et al.* (2003) 將 70% 飛灰與 30% 長石工業廢料混合，以 1350 °C 持溫 4 小時熔融後，熔渣以水淬方式產生，將熔渣破碎後以不同升溫速率 (2 °C/min 及 20 °C/min)，進行一階段熱處理 (950-1050 °C /1hr) 得到微

晶材料，結晶相為鈣鋁黃長石，實驗顯示原始飛灰熔融後的玻璃熔渣，Cd 濃度超出 TCLP 標準，而經調整原始成份後則合乎標準。微晶材料結晶作用受熱處理升溫速率的影響，在低升溫速率時呈現出體結晶作用、高結晶百分比（晶核數目多）及較高孔隙率，高升溫速率則有助燒結且孔隙率低，但結晶程度不如低升溫速率，因結晶作用只發生在微晶材料表面。以升溫速率 30 °C/min 加熱至 1120 °C 並持溫 40 分鐘可得無孔隙之微晶材料。

Cheng (2003) 將 10% 不鏽鋼煙塵與 90% 飛灰份混合後，以 1500 °C 持溫 2 小時熔融，鑄模、退火再施以一階段熱處理（800-1100 °C /5h）得微晶材料，結晶相為鈣鎂黃長石、輝石及 Donathite，研究結果顯示飛灰添加不鏽鋼煙塵製造的微晶材料之性質優於原始飛灰製成的微晶材料，但 TCLP 試驗中 Cr 溶出率偏高，主要是因石墨坩堝導致飛灰及煙塵在熔融及熱處理程序中，產生還原反應而分離散佈在微晶材料表面。

Kim *et al.* (2004) 為降低飛灰熔融溫度，故將飛灰水洗以去除 Cl 成份，水洗飛灰以 1450 °C 持溫 3 小時熔融後鑄模、退火再施以一階段熱處理（950-1105 °C /0.5-4 hr）得到微晶材料，結晶相為鈣鋁黃長石、輝石及鈣鋁氧化物，且隨熱處理溫度升高，結晶相百分比可達 70-80%，其結晶機制為體結晶作用。研究結果顯示，水洗飛灰經熔融後製成微晶材料的微結構緻密程度優於未水洗飛灰製成的微晶材料，且具有優異的物理及機械性質，維氏 (Hv) 硬度可達 8.3 GPa、破壞韌性為 1.7 MPam<sup>1/2</sup> 及彈性係數可達 145

GPa。

綜合上述所論，若單獨以飛灰進行熔融程序時，因飛灰的鈣系未反應物較多，故需較高的熔融溫度方可熔融，為降低熔融溫度，可在飛灰中加入添加物（如廢玻璃）以達到此目的；另外為了得到性質優異的微晶材料，可在熔融程序前藉由調整灰渣的化學成份（如飛灰中添加MgO及TiO<sub>2</sub>等），可有助玻璃熔渣結晶作用的發生及得到特定結晶相的微晶材料；世界各國焚化灰渣的化學組成不同，故經高溫熔融後所得熔渣性質亦有所不同，經熱處理產生的結晶相亦有所差異，對微晶材料而言，結晶化熱處理溫度、持溫時間及升溫速率的控制，均對微晶材料之性質有相當大的影響，因此玻璃熔渣經適當熱處理後，可顯著的提升硬度、抗折強度、抗壓強度、熱膨脹性等，故可應用於建築結構材料、防火材料、絕緣絕熱材料、透水磚、磁磚及機械元件等。表2-4為相關文獻將焚化灰渣製成微晶材料的物理及機械性質比較表。

表2-4 焚化灰渣製成微晶材料的物理及機械性質比較表

文獻	Boccaccini <i>et al.</i> (1995)	Romero <i>et al.</i> (1999)	Cheng <i>et al.</i> (2002)	Park <i>et al.</i> (2002)	
國家	德國	英國	台灣	韓國	
灰渣種類	飛灰	飛灰	飛灰	飛灰	
添加物	無	廢玻璃	無	SiO <sub>2</sub> MgO TiO <sub>2</sub>	
熱處理條件	二階段熱處理 880 /1 hr 950 /10 hr	二階段熱處理 560 /35 min 660 /120 min	一階段熱處理 850-1050 /2 hr	二階段熱處理 560 /35 min 660 /120 min	
結晶相	輝石	斜頑輝石 鈣鎂黃長石 -calcium silicate	鈣鋁黃長石	透輝石	
硬度 ( GPa )	H <sub>v</sub>	7.9	5.9	-	6.7
	H <sub>k</sub>	-	-	-	-
密度 ( g/cm <sup>3</sup> )	2.9	3.0	2.1	2.8	
抗壓強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	-	-	551.7	-	
抗折強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	-	-	221.5	-	
熱膨脹係數 (10 <sup>-6</sup> / )	6.5	9.0	8.6	9.0	
電阻率 (10 <sup>8</sup> -cm)	-	-	4.6	-	
破裂韌性 (MPam <sup>1/2</sup> )	1.7	1.5	-	1.9	
楊氏模數 (GPa)	124.0	134.4	-	-	

表2-4 焚化灰渣製成微晶材料的物理及機械性質比較表 (續)

文獻	Cheng (2003)	Cheng & Chen (2003)	Karamanov <i>et al.</i> (2003)	Kim <i>et al.</i> (2004)	
國家	台灣	台灣	義大利	韓國	
灰渣種類	飛灰	飛灰	飛灰	飛灰	
添加物	不鏽鋼煙塵	無	廢玻璃 石英砂	無	
熱處理條件	一階段熱處理 800-1100 /5 hr	一階段熱處理 850-1050 /2 hr	一階段熱處理 850-1150 /1 hr	一階段熱處理 850-950 20-40 min	
結晶相	鈣鎂黃長石 輝石 Donathite	鈣鋁黃長石	Ferrobustamite	鈣鋁黃長石 輝石 鈣鋁氧化物	
硬度 (GPa)	H <sub>v</sub>	-	-	5.7	6.7
	H <sub>K</sub>	8.5	8.5	-	-
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.2	2.8	2.7	2.8	
抗壓強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	11760.0	11470.0	3528.0	-	
抗折強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	247.0	470.0	470.0	1244.6	
熱膨脹係數 (10 <sup>-6</sup> / )	-	-	6.0	9.0	
電阻率 (10 <sup>8</sup> -cm)	-	-	-	-	
破裂韌性 (MPam <sup>1/2</sup> )	-	-	-	1.9	
楊氏模數 (GPa)	-	-	-	-	

## 第三章 研究方法及步驟

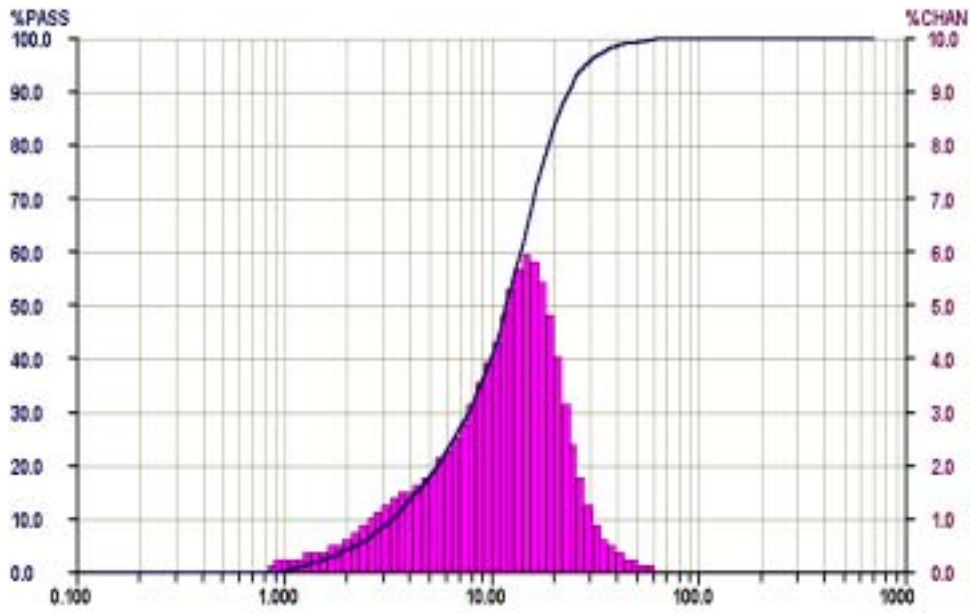
### 3.1 實驗材料

#### 3.1.1 焚化灰渣

本研究所使用的焚化灰渣樣品為台灣北部某大型都市垃圾焚化爐所產生的反應灰及集塵灰。此焚化廠單日垃圾處理量可達 1350 公噸。本研究所使用之焚化灰渣取自於袋濾式集塵器之集塵灰及反應灰兩種。集塵灰產量約為 6 公噸/日，而反應灰則為 18 公噸/日。因焚化爐所產生灰渣成分及性質和所處理垃圾來源及種類有極大之關係，為使實驗誤差降至最低及確保焚化灰渣性質均一，故以單日一次採集所需之足夠樣品後，均勻混合封存備用。

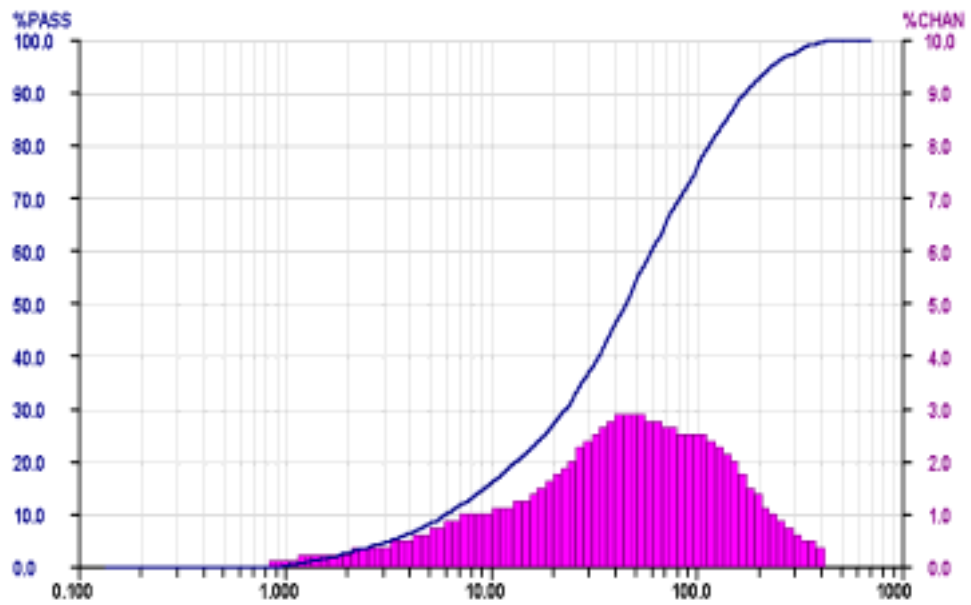
#### 3.1.2 焚化灰渣之粒徑與 SEM 相片

反應灰其粒徑分佈如圖 3-1 所示，粒徑分佈在 0.9-60  $\mu\text{m}$  之間， $D_{50}$  約為 11.9  $\mu\text{m}$ 。集塵灰之粒徑分佈如圖 3-2 所示，粒徑分佈在 0.9-420  $\mu\text{m}$  之間， $D_{50}$  為約 45.2  $\mu\text{m}$ 。圖 3-3 為反應灰與集塵灰之 SEM 相片，由相片可觀察到反應灰的粒子細微，並且易吸水而膠結。而集塵灰中可以發現有球形粒子存在，主要是因集塵灰隨著燃燒氣流向上飄移時遇冷空氣急速冷卻，受內聚力作用形成球形。



粒徑 (  $\mu\text{m}$  )

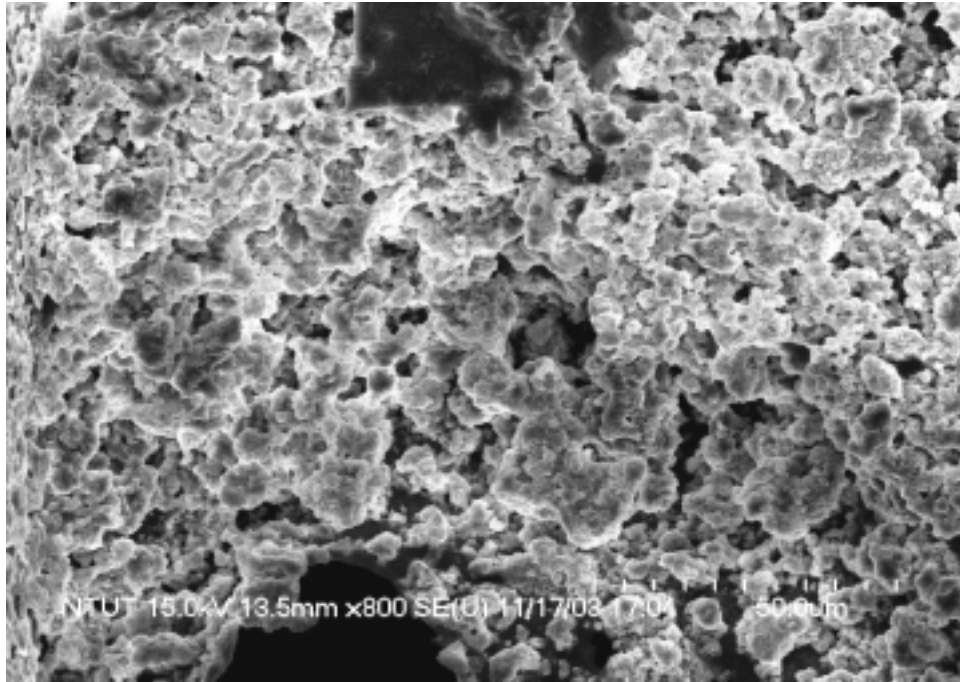
圖 3-1 反應灰之粒徑分佈圖



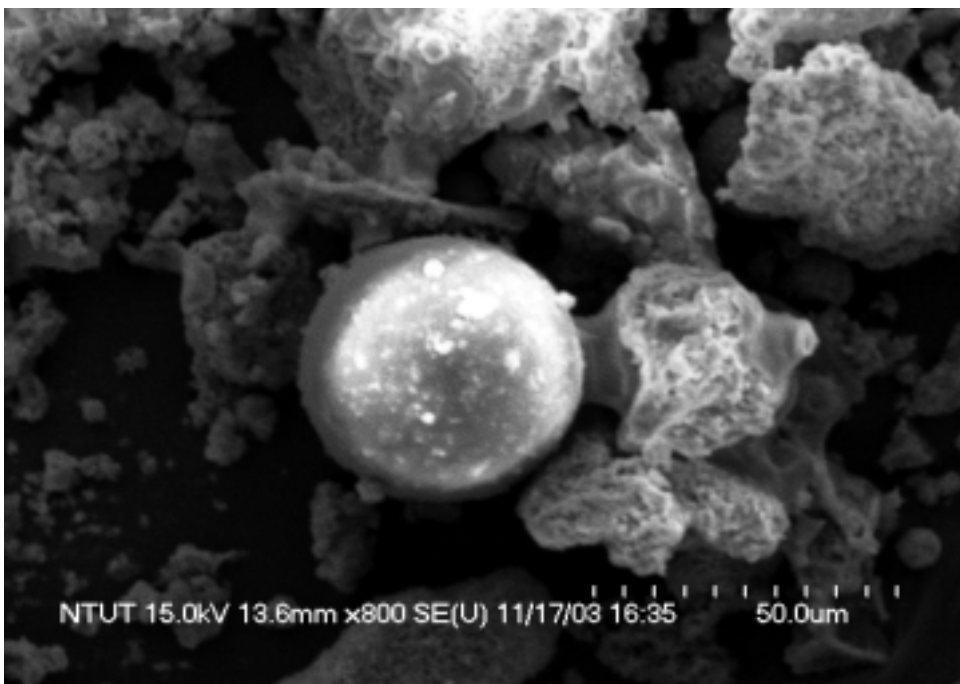
粒徑 (  $\mu\text{m}$  )

圖 3-2 集塵灰之粒徑分佈圖





(a)反應灰



(b) 集塵灰

圖 3-3 焚化灰渣（包括反應灰及集塵灰）之 SEM 相片

表 3-1 反應灰與集塵灰之化學成份表

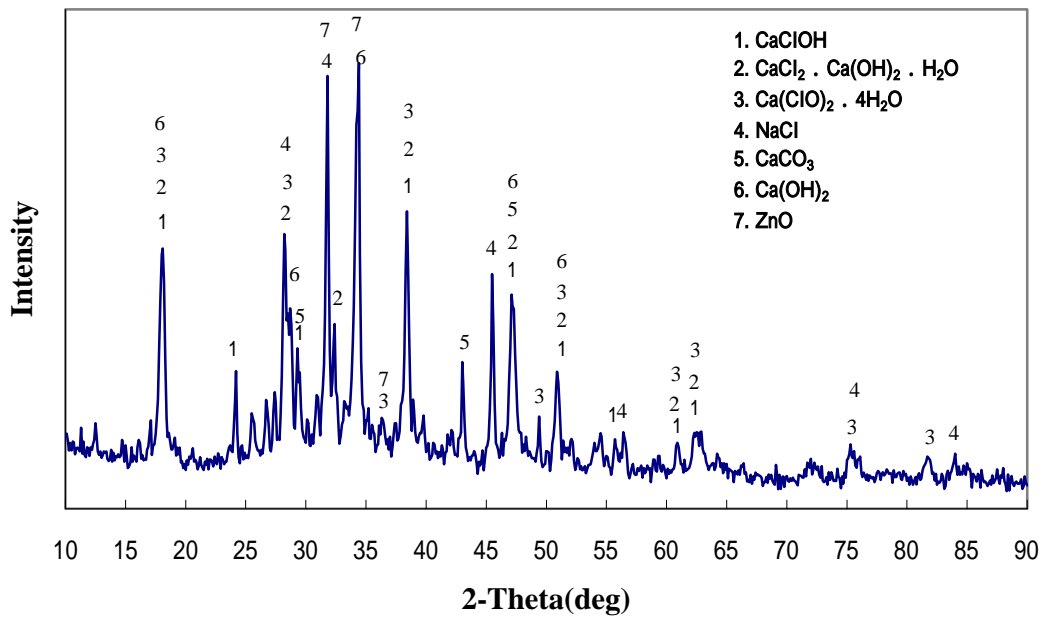
化學成份	反應灰(wt%)	集塵灰(wt%)
SiO <sub>2</sub>	2.05	21.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	8.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	2.45
CaO	42.57	28.04
MgO	0.98	2.87
Na <sub>2</sub> O	4.83	4.55
K <sub>2</sub> O	4.64	4.43
TiO <sub>2</sub>	0.09	2.00
CuO	0.13	0.10
MnO	0.02	0.19
SO <sub>3</sub>	3.79	8.31
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.13
ZnO	1.47	1.26
CdO	0.47	0.14
PbO	0.47	0.22
ZrO <sub>2</sub>	<0.01	<0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.37	3.07
NiO	<0.01	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.15	0.26
S	1.52	3.33
Cl <sup>-</sup> (水溶性)	31.48	9.78
Ig. Loss	量不定且變化 量大	15.85

### 3.1.3 焚化灰渣之化學成分與性質

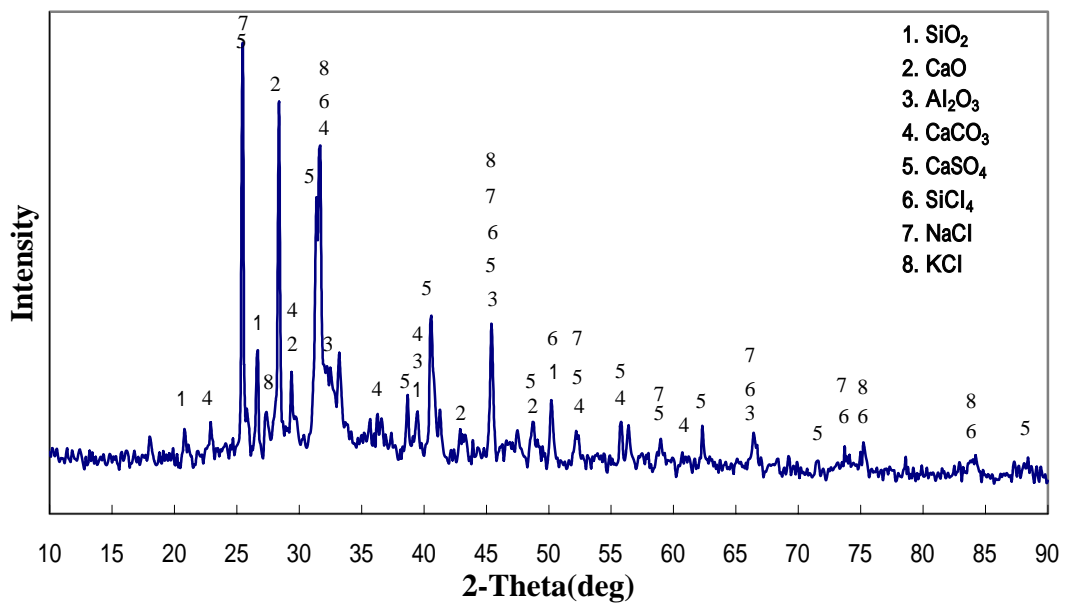
本研究所使用之反應灰及集塵灰以 ICP-AES 分析結果如表 3-1 所示。反應灰與集塵灰的成份包括：鈣、矽、鋁、鈉、鉀、鐵、鎂、鈦、鉛、鉻、鋅、錫、銅、錳、磷等氧化物所構成；反應灰在產生的過程，因有消石灰的加入以去除酸性氣體、捕抓重金屬等作用，故反應灰的主要化學成份以氧化鈣為主，且含有大量的水溶性氯離子。

### 3.1.4 焚化灰渣之 X 光繞射分析

圖 3-4(a)為反應灰之 X-ray 繞射分析結果，可發現反應灰中有許多複雜之結晶相存在，包括  $\text{CaClOH}$ ， $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NaCl}$ ， $\text{CaCO}_3$ ， $\text{Ca(OH)}_2$ ， $\text{ZnO}$  等。圖 3-5(b)為集塵灰之 X-ray 繞射分析結果，結晶相有  $\text{SiO}_2$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaCO}_3$ ， $\text{CaSO}_4$ ， $\text{SiCl}_4$ ， $\text{NaCl}$ ， $\text{KCl}$  等。



(a) 反應灰



(b) 集塵灰

圖 3-5 焚化灰渣 (包括反應灰及集塵灰) 之 X-ray 繞射圖譜



圖 3-6 核能研究所非放射性先導型電漿焚化熔融爐外觀照片

## 3.2 實驗流程

本研究以焚化灰渣經高溫熔融後得到的熔渣作為起始原料，與一般玻璃陶瓷製程使用的純氧化物原料有所差異，故本研究將熔渣經熱處理後製成的材料稱為「微晶材料」( Microstructure Materials )，以區別一般之玻璃陶瓷材料。製程為大型電漿爐製程，熔渣是採用水淬之方式產生。

### 3.2.1 電漿爐

本研究電漿爐為行政院原子能委員會核能研究所自行研發之非放射性先導型電漿焚化熔融爐，如圖 3-6 所示。主加熱器為 INER-1200T 傳輸型直

流電漿火炬(1200 kW)，輔助加熱器為 INER-100T 電漿火炬(100 kW，主要用於下料加熱以防止熔渣冷凝)。爐型為固定式爐床，內徑為 150cm，深度 50cm。處理能力為 250 公斤/小時（非燃性廢料）。進料機為 55 加侖油壓推進系統，下料機方面則為 55 加侖之熔渣承接桶，內部可加裝水淬裝置。爐體另有加裝數部攝影系統，可觀察處理樣品的熔融狀態。

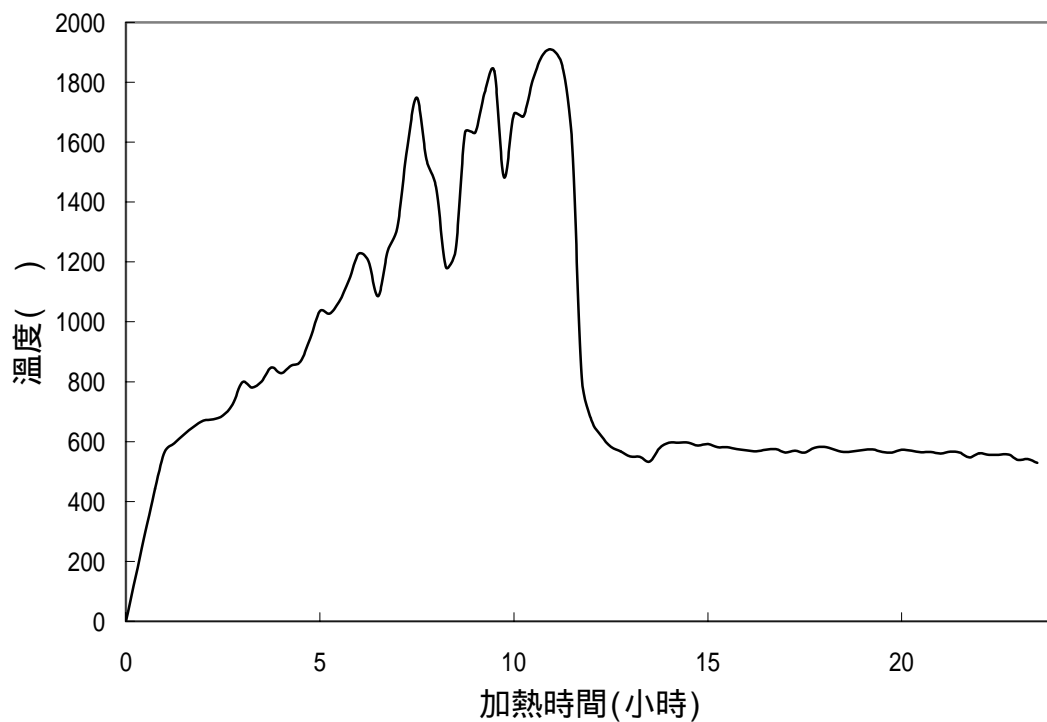


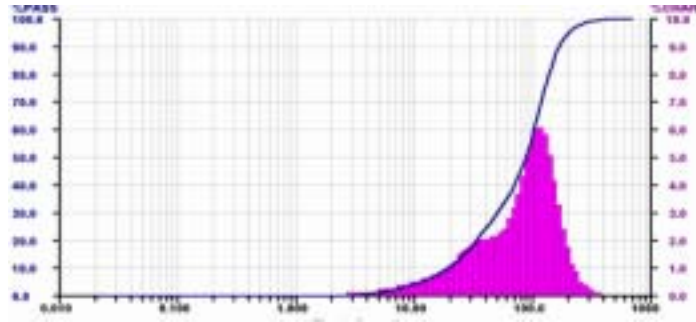
圖 3-7 非放射性先導型電漿焚化熔融爐(INER-250PF)之爐溫曲線

### 3.2.2 微晶材料製程

依過去試驗結果顯示[鄭大偉等人，2003]，混合灰渣配比在反應灰：集塵灰 = 1：3 時所得到的微晶材料性質最佳，故微晶材料大型電漿爐的製程

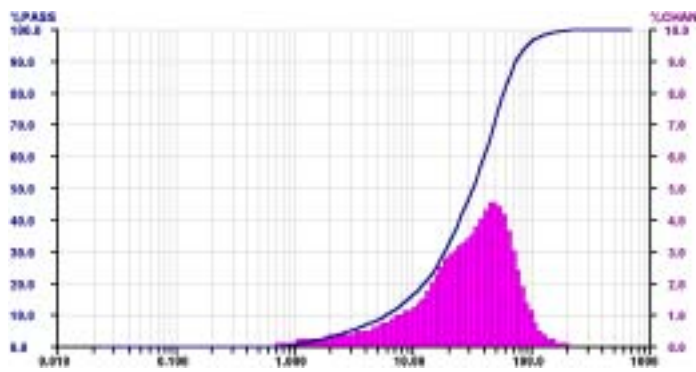
上採用此配比之混合灰渣。首先將 200 公斤集塵灰和 67 公斤反應灰混合後置入非放射性先導型電漿焚化熔融爐(INER-250PF) 之坩堝爐床內，灰渣表面以保溫棉板覆蓋，以減少電漿熔融處理時灰渣粉末飛揚。隨後啟動 INER-1200T 電漿火炬 (1200 kW) 加熱，實驗電漿火炬的輸出最大功率約 640 kW。熔漿最高溫度 (爐內溫度) 達 1900 。當灰渣完全熔融後 (由 TV 影像判斷)，啟動 100 kW 卸漿火炬，將下料口打通，使熔漿流入熔渣承接桶中進行水淬程序 (水溫 < 100 )。關閉卸漿火炬及 INER-1200T 電漿火炬，待水淬熔渣冷卻至 60 取出，圖 3-7 為電漿爐熔融焚化灰渣之爐溫曲線。

微晶材料製程為將水淬熔渣進行基本性質分析、DTA 分析及 TCLP 試驗。將熔渣分別破碎研磨至 100 mesh、200 mesh 及 400 mesh 以下，個別粒徑分佈如圖 3-8 所示，100 mesh 以下粉末之  $D_{50}$  為 88.2  $\mu\text{m}$ ，200 mesh 以下粉末之  $D_{50}$  為 32.1  $\mu\text{m}$ ，而 400 mesh 以下粉末之  $D_{50}$  為 24.3  $\mu\text{m}$ 。將 100 mesh、200 mesh 及 400 mesh 以下的熔渣粉末分別置入不鏽鋼模中，以 150  $\text{kgf/cm}^2$  之壓力加壓成型製成不同形狀試體 (圓錠狀、長條狀及方柱狀等)。依照 DTA 數據顯示，玻璃熔渣在 850-950 之間有一明顯放熱峰，故決定對試體也採用一階段燒結熱處理，熱處理溫度分別為 85Q、95Q、105Q、110Q、1150，並且持溫 2 小時得到微晶材料，再進行各項之材料分析檢測。微晶材料製程如圖 3-9 所示。



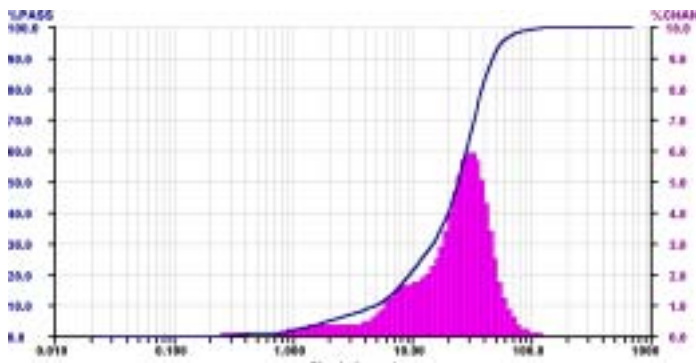
粒徑 (  $\mu\text{m}$  )

(a) 100 mesh 以下之水淬玻璃質熔渣



粒徑 (  $\mu\text{m}$  )

(b) 200 mesh 以下之水淬玻璃質熔渣



粒徑 (  $\mu\text{m}$  )

(c) 400 mesh 以下之水淬玻璃質熔渣

圖 3-8 水淬玻璃質熔渣破碎研磨後之粒徑分佈圖



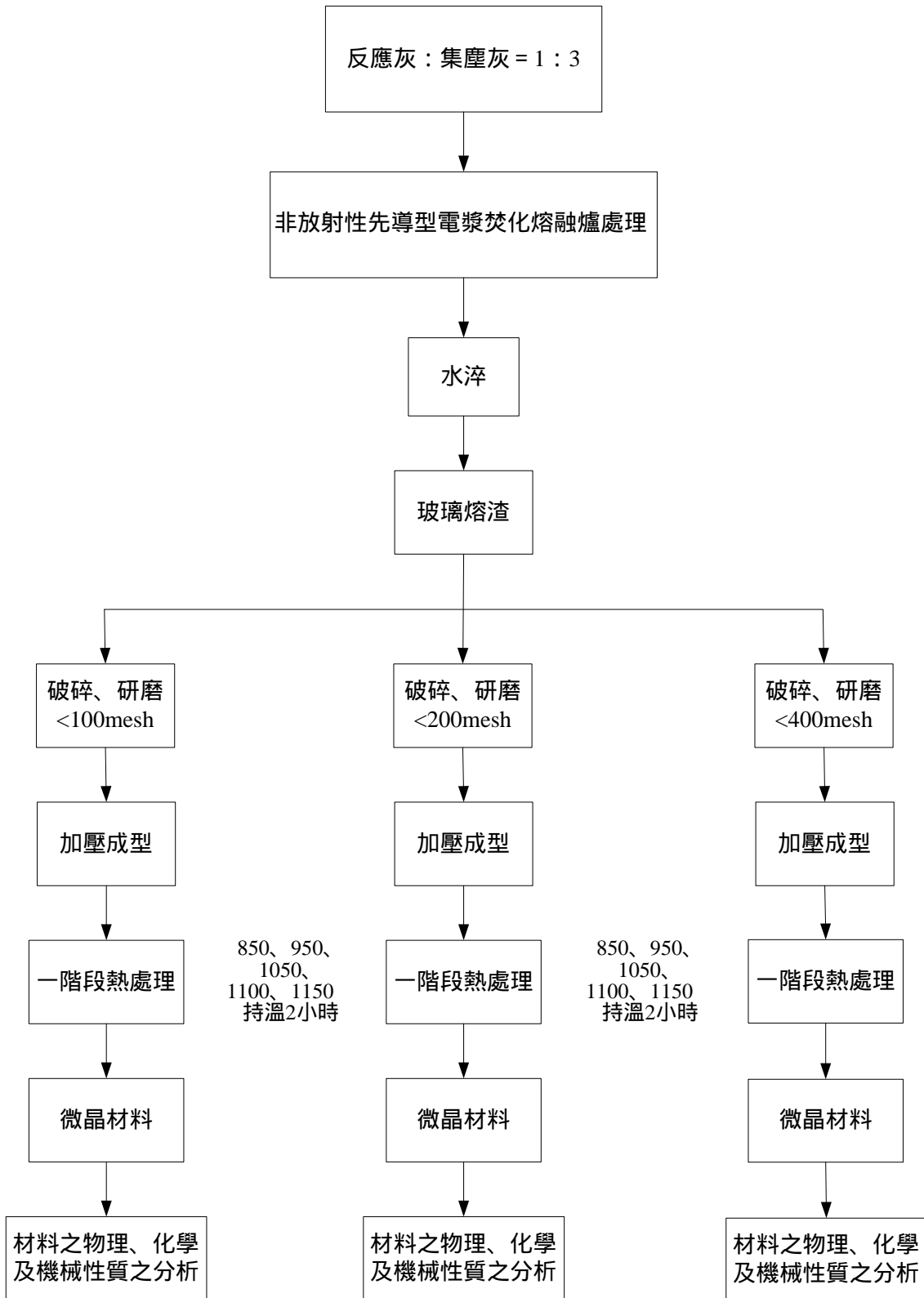


圖 3-9 微晶材料之製程

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 水淬熔渣之基本物理性質

本研究焚化灰渣經電漿熔融後水淬熔渣之基本性質如表 4-1 所示。由表中得知水淬熔渣其體密度為  $3.0 \text{ g/cm}^3$ ，視比重為 3.0，孔隙率及吸水率分別為 1.1% 及 0.4%，維氏硬度為 5.6 GPa。外觀如圖 4-1 所示，為深黑色不規則顆粒，圖 4-2 為其粒徑分佈圖，粒徑分佈在 0.4-18.0 mm 之間， $D_{50}$  為 3.0 mm。

表 4-1 水淬熔渣之基本性質

性質	反應灰：集塵灰 = 1：3 (水淬熔渣)
體密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	3.0
視比重	3.0
孔隙率 (%)	1.1
吸水率 (%)	0.4
硬度 (Hv) (GPa)	5.6



圖 4-1 反應灰：集塵灰 = 1 : 3 水淬熔渣之外觀照片

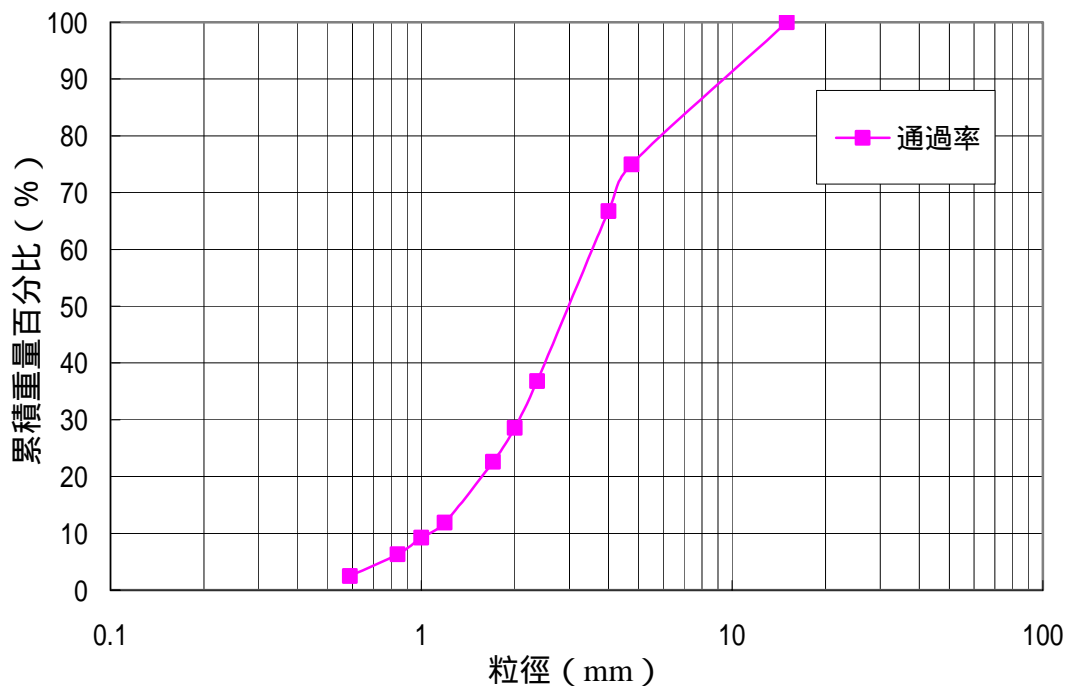


圖 4-2 水淬熔渣之粒徑分佈圖

## 4.2 水淬熔渣之 X 光繞射分析

水淬熔渣之 X 光繞射分析圖如圖 4-3 所示。因熔渣是以水淬方式急速冷卻，所以顯現出非晶質構造。

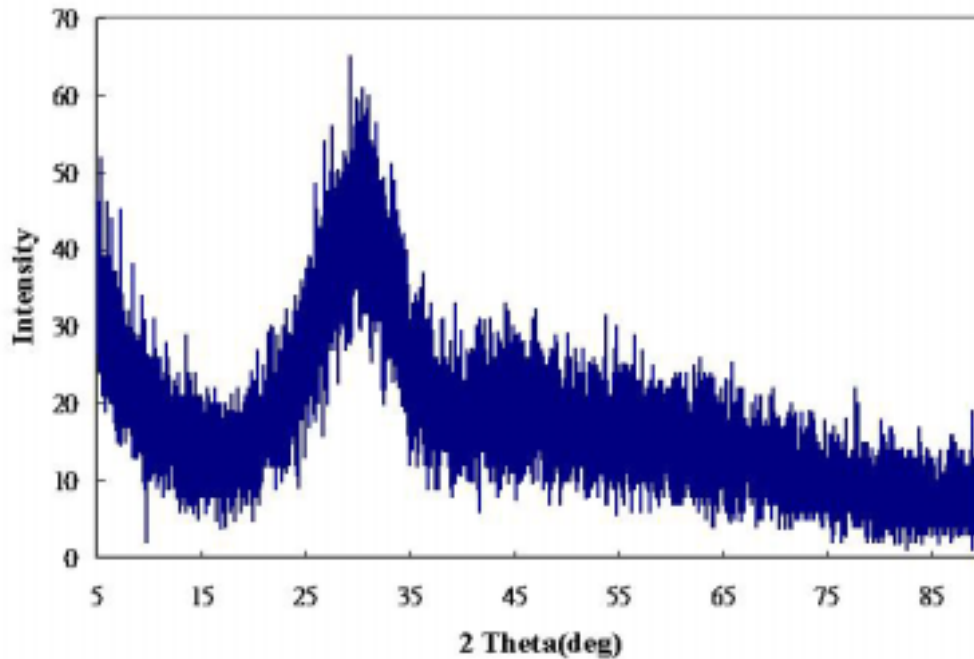


圖 4-3 水淬熔渣之 X 光繞射分析圖

## 4.3 水淬熔渣之掃描式電子顯微鏡分析

水淬熔渣經由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析結果如圖 4-4 所示。雖然由 X 光繞射分析結果顯示為非晶質，但是由 SEM 相片中可明顯發現有少部分區域已經有十字狀的結晶現象。經由 EDS 分析結果顯示(圖 4-5)，十字狀結晶的主要成份為 Ca、Si、Al，推測可能是鈣鋁黃長石的結晶。

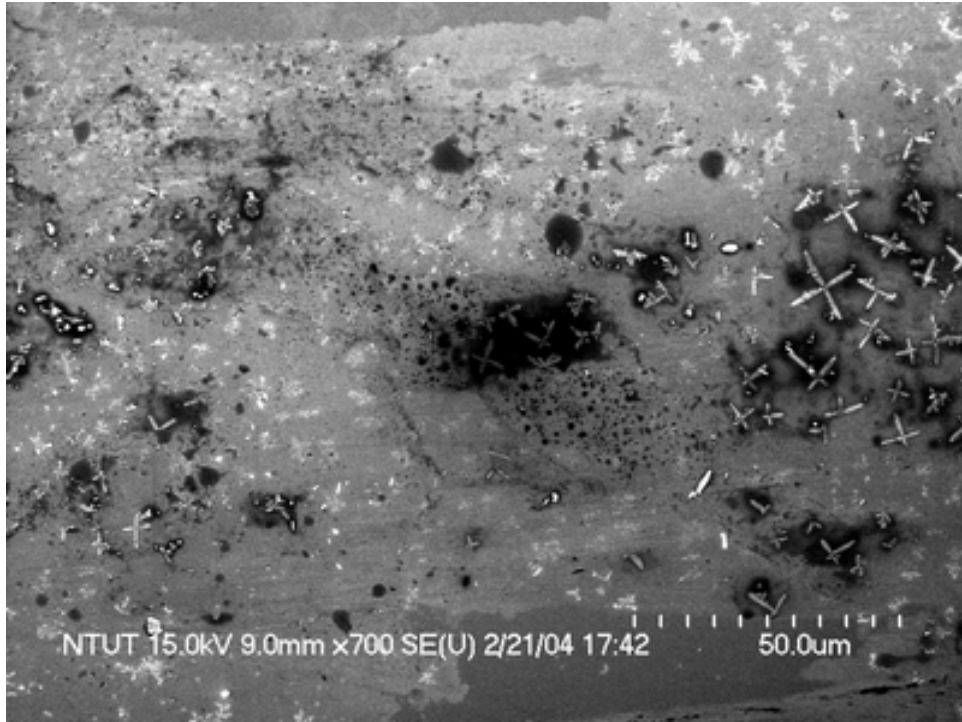


圖 4-4 水淬熔渣之 SEM 相片

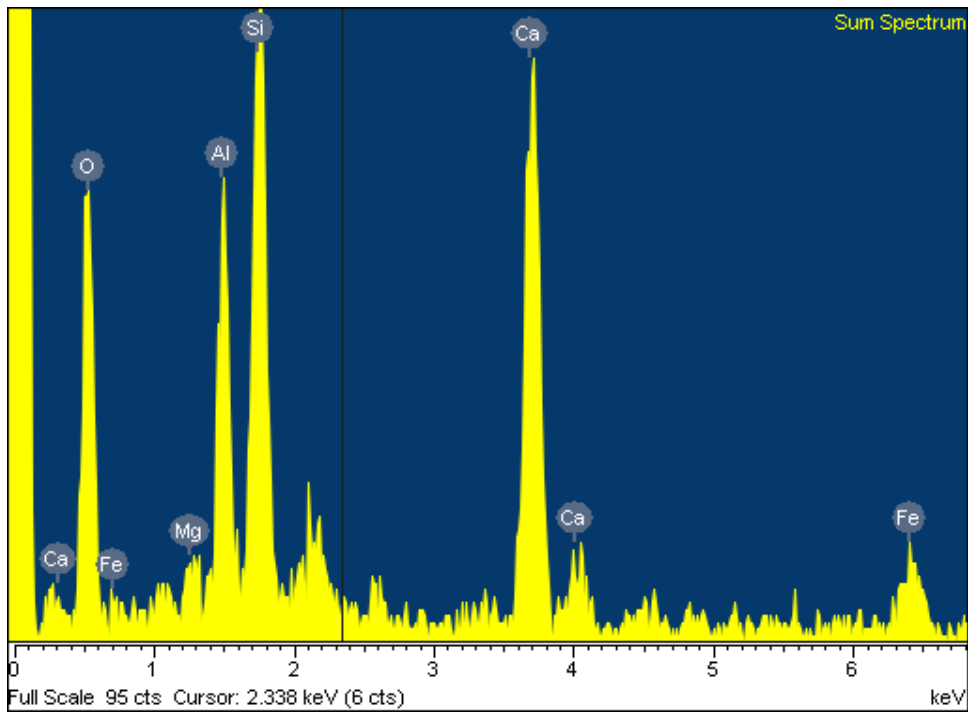


圖 4-5 十字狀結晶的 EDS 圖譜

## 4.4 水淬熔渣之化學成份分析

表 4-2 為水淬熔渣之成份分析結果。由表中可知，水淬熔渣的主要成份是 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所組成。相較於原反應灰與集塵灰的化學成分，可燃性的物質及低揮發性的物質大量減少，因此，相對的 CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的成分較明顯的增加。此成份適合做為微晶材料的起使原料。

表 4-2 反應灰、集塵灰與水淬熔渣之化學成分分析

化學組成	反應灰(wt%)	集塵灰(wt%)	水淬熔渣(wt%)
SiO <sub>2</sub>	2.05	21.63	33.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	8.60	16.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	2.45	9.46
CaO	42.57	28.04	30.54
MgO	0.98	2.87	2.70
Na <sub>2</sub> O	4.83	4.55	0.37
K <sub>2</sub> O	4.64	4.43	0.15
TiO <sub>2</sub>	0.09	2.00	1.97
CuO	0.13	0.10	0.27
MnO	0.02	0.19	0.16
SO <sub>3</sub>	3.79	8.31	--
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.13	0.56
ZnO	1.47	1.26	0.42
CdO	0.47	0.14	0.03
PbO	0.47	0.22	< 0.01
ZrO <sub>2</sub>	<0.01	<0.01	--
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.37	3.07	--
NiO	<0.01	0.02	0.08
SnO <sub>2</sub>	0.15	0.26	--
S	1.52	3.33	--
Cl(水溶性)	31.48	9.78	--
Ig. Loss	量不定且變化量大	15.85	-0.49

## 4.5 熔渣之毒物特性溶出試驗結果

本研究所使用的焚化灰渣及水淬熔渣重金屬溶出結果如表 4-3 所示。在反應灰中 Pb 以及集塵灰中 Cr 含量超出法規標準限定值。而水淬熔渣中則各項重金屬溶出率均符合限制值。

表 4-3 毒物特性溶出試驗之結果

樣品 \ 重金屬 (ppm)	Cr	Zn	Cd	Pb	Cu
反應灰	0.1	3.7	<0.1	<u>84.3</u>	0.2
集塵灰	<u>5.4</u>	0.1	0.2	0.8	<0.1
水淬熔渣	N.D.	N.D.	N.D.	0.3	<0.1

註：N.D.表示未檢測出

## 4.6 水淬熔渣之熱差分析

不同粒徑之水淬熔渣粉末 (<100 mesh、<200 mesh 及<400mesh) 之熱差分析結果如圖 4-6 所示(每分鐘 10 度之升溫速率升溫至 1550 )，以瞭解玻璃之轉移溫度、成核溫度及晶體成長溫度。在<100 mesh 粉末中，於 700 有一吸熱峰，此溫度即為玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )，此吸熱峰在 740 達最低點，此溫度相當於熱膨脹儀之軟化溫度 (Softening Point,  $T_{sp}$ )。當溫度上升至 890 時出現一放熱峰，此溫度為晶體成長溫度，最後在 1230 出現

吸熱峰表示此玻璃之熔點；在<200 mesh 粉末中，玻璃轉移溫度為 682 、軟化溫度為 739 、晶體成長溫度為 889 及熔點為 1227 ；在<400 mesh 粉末中，玻璃轉移溫度為 681 、軟化溫度為 738 、晶體成長溫度為 888 及熔點為 1227 。理論上，玻璃之成核溫度約高於軟化溫度 50-100 ，因此本研究選擇 850-1150 作為結晶化的熱處理溫度。

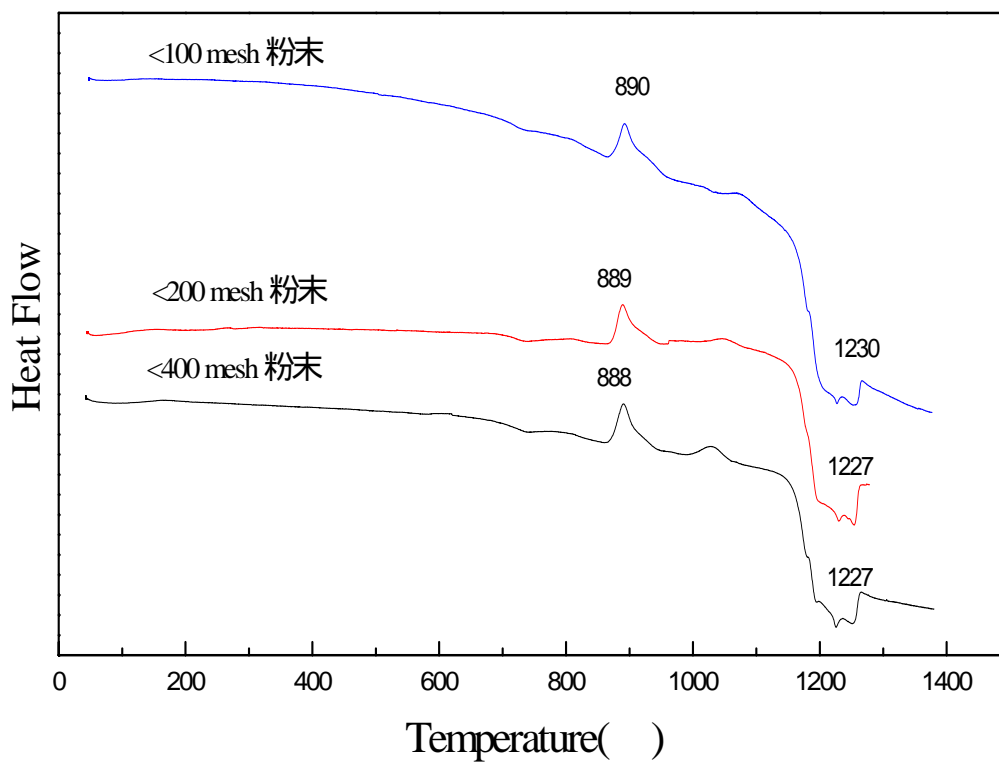


圖 4-6 不同粒徑的水淬熔渣粉末之熱差分析結果



## 4.7 微晶材料 X 光繞射分析鑑定

不同粒徑粉末燒結製成之微晶材料經 X-ray 繞射分析結果如圖 4-7 4-8 及 4-9 所示。不同粒徑的粉末在熱處理溫度 850 時所產生的結晶相均為透輝石 Diopside ( $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ )，當熱處理溫度升至 950-1150 時則產生透輝石及鈣鋁黃長石 Gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) 結晶相。且隨熱處理溫度的升高，因結晶作用的驅動力增加，鈣鋁黃長石繞射峰強度有增加的趨勢。

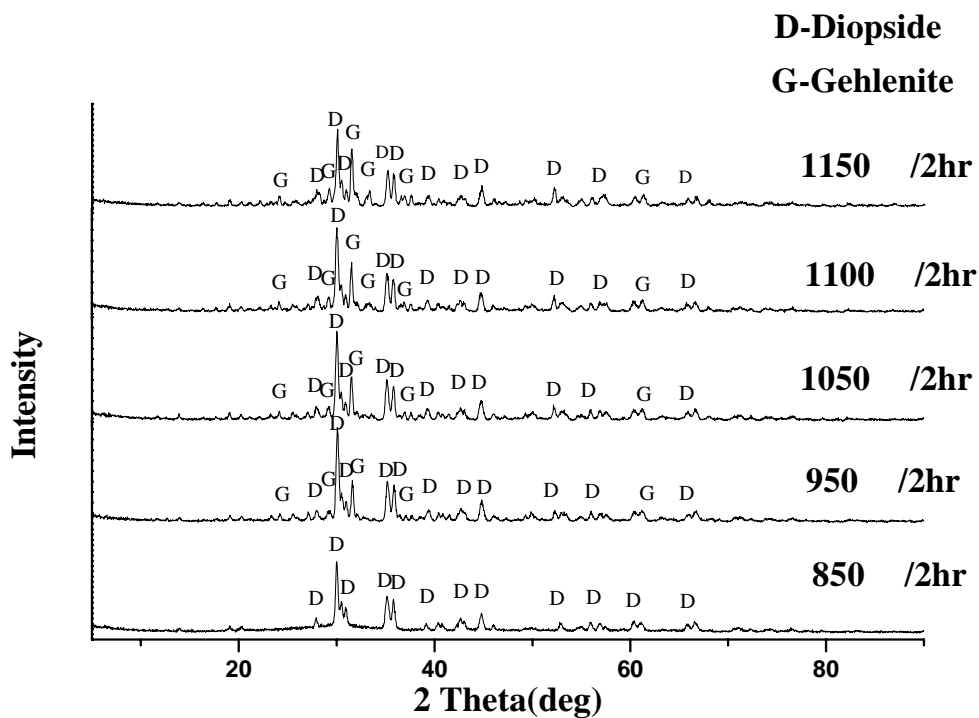


圖 4-7 100 mesh 粉末燒結製成微晶材料的 X-ray 繞射分析結果

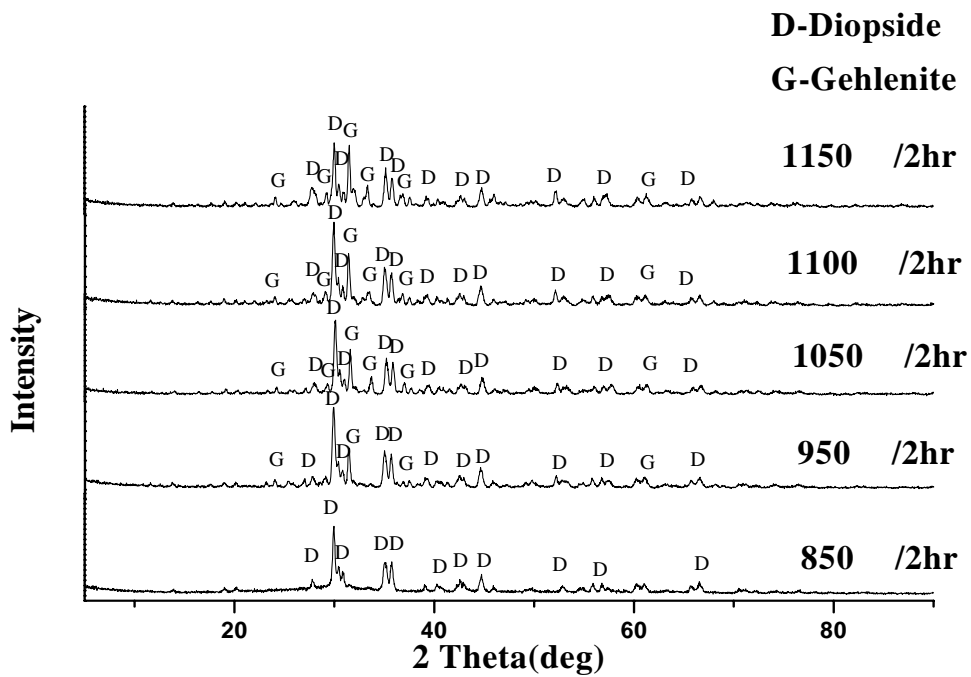


圖 4-8 200 mesh 粉末燒結製成微晶材料的 X-ray 繞射分析結果

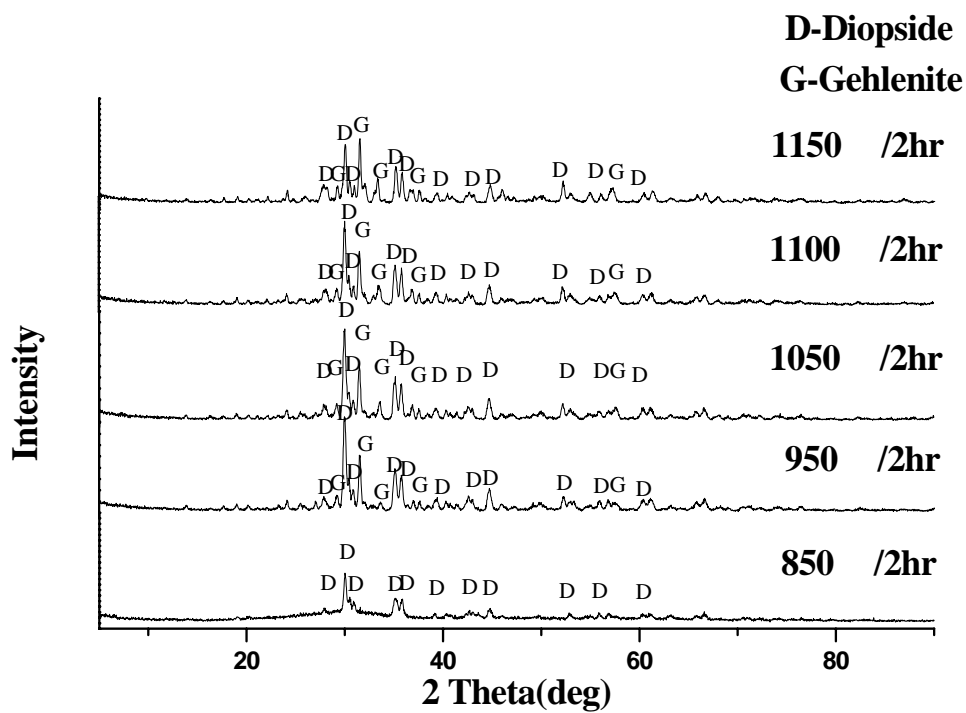
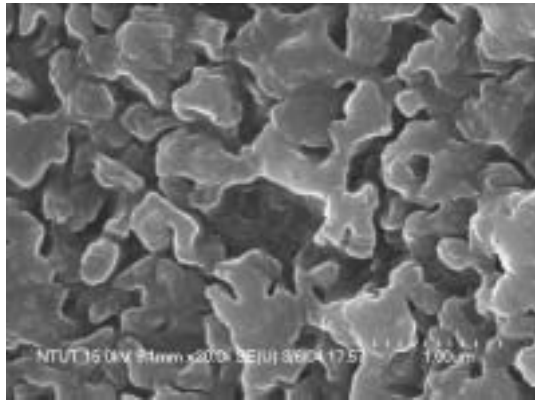


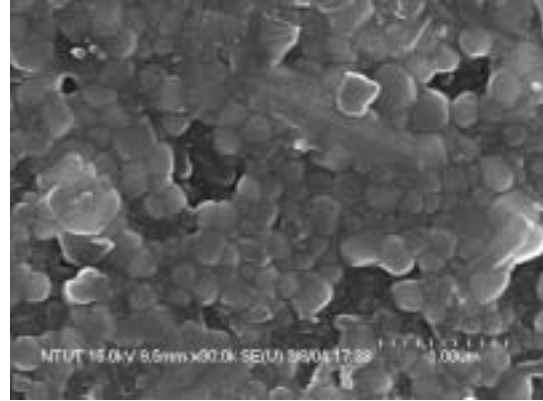
圖 4-9 400 mesh 粉末燒結製成微晶材料的 X-ray 繞射分析結果

## 4.8 微晶材料 SEM 分析

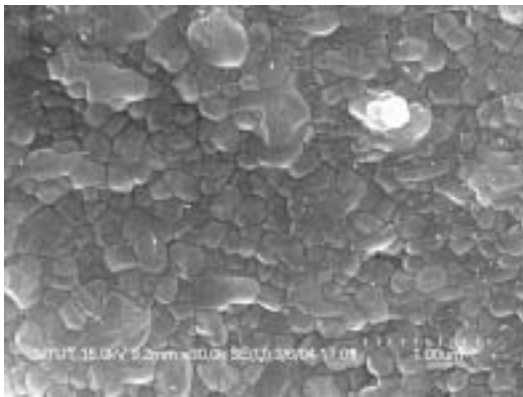
圖 4-10 為 100 mesh 製成微晶材料的 SEM 相片，當熱處理溫度在 850 時可看出材料內部存在著許多孔隙，顯示出微晶材料燒結程度不足，當熱處理溫度增加至 950 時，孔隙明顯的縮小，並且由於結晶驅動力的增加而出現明顯的晶粒。隨著熱處理溫度的增加，晶粒成長越趨完整。當熱處理溫度為 1100 時，成核速率降低及晶體成長速率達到最大，故形成較大的晶粒，晶粒大小約為 1.0-1.5  $\mu\text{m}$  之間，當熱處理溫度升高至 1150 時，晶體成長速率趨緩，故觀察到的晶粒尺寸較小，晶粒大小約在 0.5-1  $\mu\text{m}$  之間。200 mesh (圖 4-11)及 400 mesh (圖 4-12)製程的微晶材料的微結構特性亦與 100 mesh 製程類似，隨著熱處理溫度的增加，晶粒成長越趨完整，且 400 mesh 製成的微晶材料，結晶完整的程度高、孔隙最少，因此可得到最佳的緻密化程度。



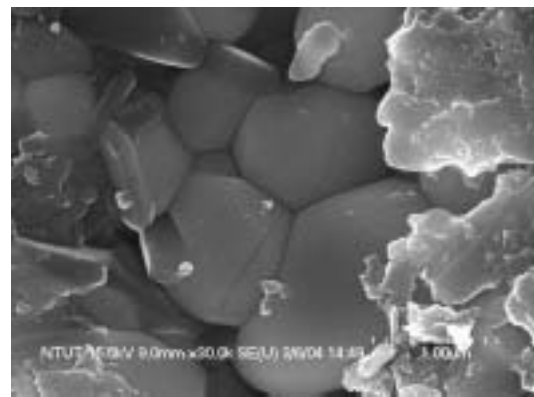
(a) 850 °C /2hr



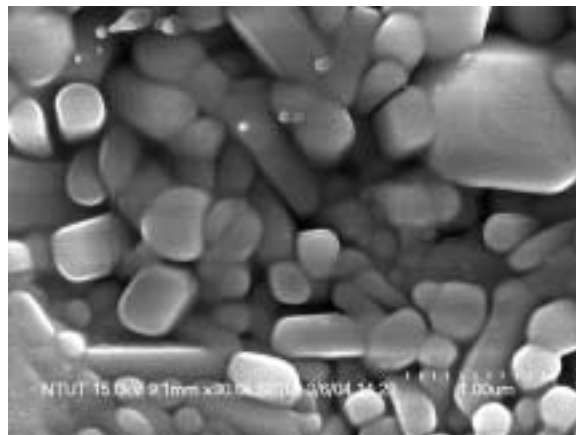
(b) 950 °C /2hr



(c) 1050 °C /2hr

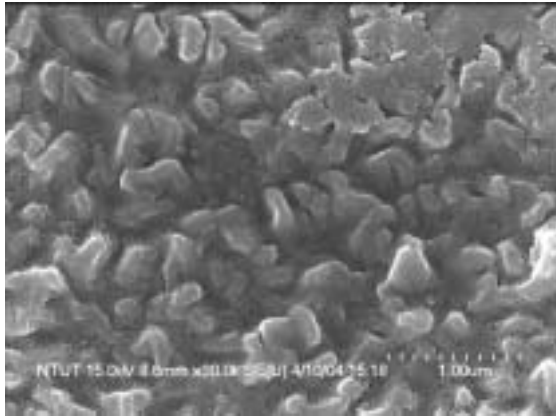


(d) 1100 °C /2hr

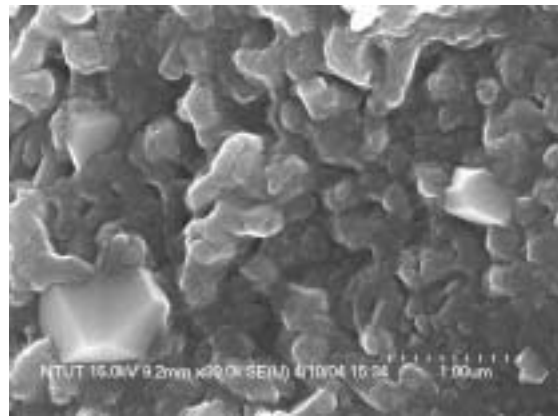


(e) 1150 °C /2hr

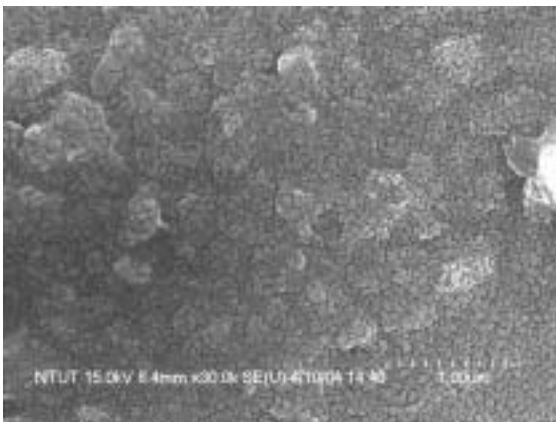
圖 4-10 <100 mesh 粉末經不同熱處理溫度製成之微晶材料 SEM 相片



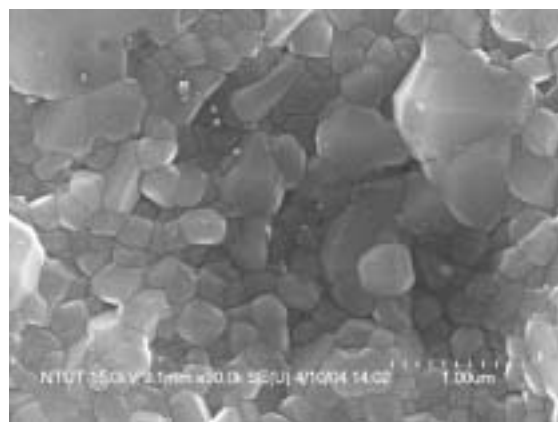
(a) 850 °C /2hr



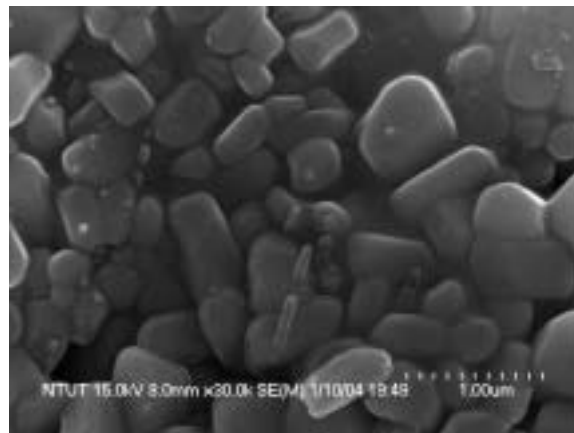
(b) 950 °C /2hr



(c) 1050 °C /2hr

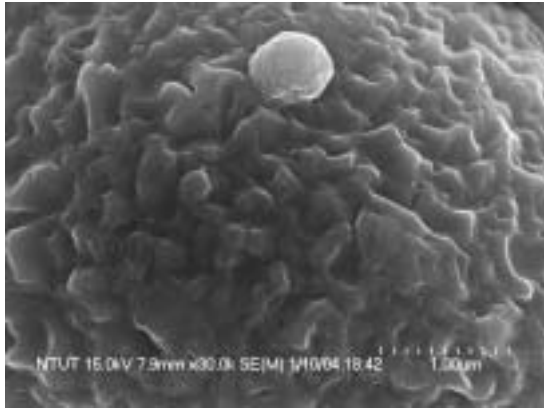


(d) 1100 °C /2hr

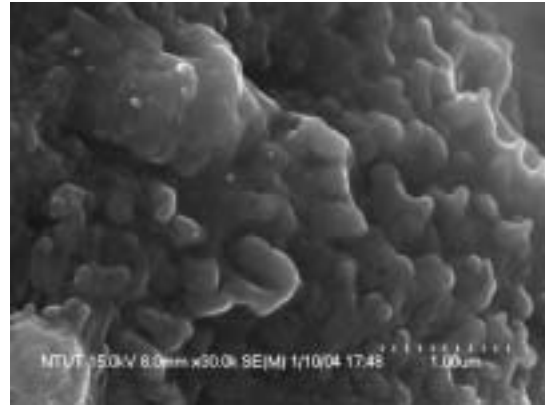


(e) 1150 °C /2hr

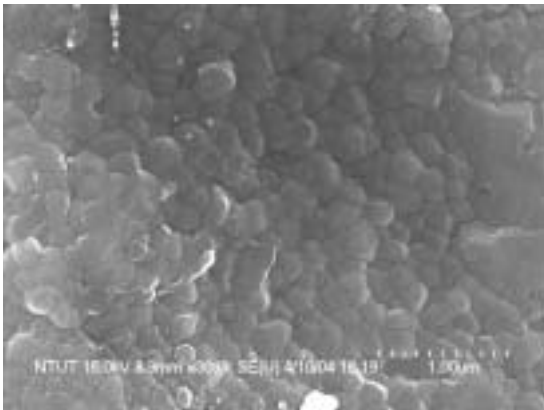
圖 4-11 <200 mesh 粉末經不同熱處理溫度製成之微晶材料 SEM 相片



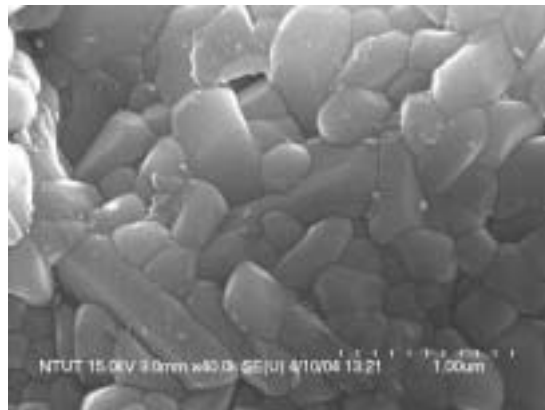
( a ) 850 °C /2hr



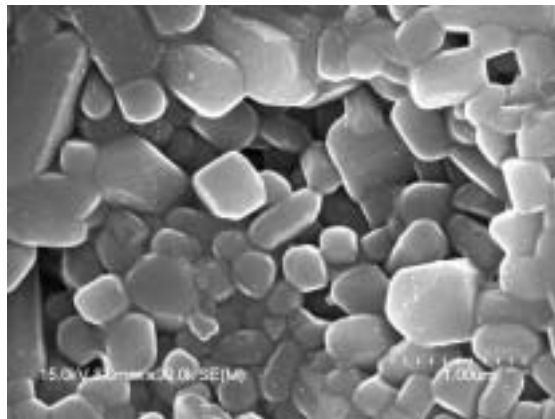
( b ) 950 °C /2hr



( c ) 1050 °C /2hr



( d ) 1100 °C /2hr



( e ) 1150 °C /2hr

圖 4-12 <400 mesh 粉末經不同熱處理溫度製成之微晶材料 SEM 相片

## 4.9 微晶材料各項基本性質分析

表 4-4, 4-5 及 4-6 所示為不同粒度及溫度熱處理 2 小時後形成微晶材料之各項性質。基本上在低溫所形成的材料其體密度、孔隙率，吸水率等都變化不大，僅機械強度隨粒度減小而增加。但是當熱處理溫度增加至 1100

以上時，孔隙率，吸水率等大幅下降，機械性質亦大幅增加。因此可依照粒度大小不同及熱處理溫度不同，製造出多孔隙透水或緻密且機械強度佳的微晶材料。

表 4-4 <100 mesh 水淬熔渣在不同溫度形成之微晶材料的物理及機械性質

物理性質	850	950	1050	1100	1150
體密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.5	2.5	2.5	2.5	2.9
視比重	3.1	3.2	3.2	3.2	3.1
孔隙率(%)	21.4	22.1	22.2	20.7	7.3
吸水率(%)	8.7	8.9	8.5	8.3	3.1
硬度(Hv) (GPa)	1.0	1.1	1.8	2.3	5.8
抗壓強度(Kg/cm <sup>2</sup> )	155.8	241.0	331.2	590.0	999.6
四點抗折強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	115.6	130.3	174.4	177.4	269.5

表 4-5 <200 mesh 水淬熔渣在不同溫度形成之微晶材料的物理及機械性質

物理性質	850	950	1050	1100	1150
體密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.3	2.3	2.4	2.4	2.9
視比重	3.1	3.2	3.2	3.3	3.2
孔隙率(%)	26.9	27.2	26.9	26.0	7.2
吸水率(%)	11.6	11.6	11.5	10.8	4.1
硬度(Hv) (GPa)	1.0	1.4	1.8	2.3	6.5
抗壓強度(Kg/cm <sup>2</sup> )	249.9	347.9	491.0	715.4	1052.5
四點抗折強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	89.2	139.2	171.5	207.8	287.1

表 4-6 <400 mesh 水淬熔渣在不同溫度形成之微晶材料的物理及機械性質

物理性質	850	950	1050	1100	1150
體密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.3	2.5	2.5	2.5	3.0
視比重	3.0	3.2	3.2	3.2	3.1
孔隙率(%)	24.3	20.0	20.8	20.6	0.9
吸水率(%)	10.6	7.9	8.3	8.2	0.3
硬度(Hv) (GPa)	1.9	2.8	3.0	3.4	7.9
抗壓強度(Kg/cm <sup>2</sup> )	633.0	820.2	924.1	1554.3	3084.0
四點抗折強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	107.8	121.5	183.2	446.9	1078.0



## 4.10 微晶材料化學抗蝕性

微晶材料是參考平面法測試耐酸度 (倪文等, 1998) , 將同一燒成條件試體切割成 4 個立方塊, 將試體烘乾後秤重 (精確至 0.0001g) 並記錄之, 樣品分別放入四個燒杯中並分別加入濃度為 5wt% 之硫酸、鹽酸、醋酸及氫氧化鈉等溶液於各燒杯中, 以水浴法加熱 1hr, 再以蒸餾水清洗試體數次至 pH 值呈中性反應為止, 將樣品烘乾後求出試樣之浸泡後之重量, 以下列公式計算試體之耐酸度:

$$\text{耐酸(鹼)度} = \frac{\text{試樣浸後重量}}{\text{試樣浸前重量}} \times 100$$

不同粒徑製成的微晶材料的化學抗蝕性如表 4-7、4-8 及 4-9 所示。微晶材料對鹽酸的重量損失約在 1.1-14.9 wt% 之間, 對硫酸的重量損失約在 0.9-3.4 wt% 之間, 對醋酸的重量損失約在 0.1-2.3 wt% 之間, 對氫氧化鈉的重量損失約在 0.1-1.2 wt% 之間。由表顯示, 粉末燒結製程的微晶材料均具有優良的化學抗蝕性, 其重量損失率約在 10 % 之間, 微晶材料在酸性溶液中, 對醋酸之抗蝕性最大, 硫酸次之, 而鹽酸則為最差。並且微晶材料顯現出對鹼性溶液有極佳之抗蝕性, 未來可應用於排煙道之抗蝕材料上。

表 4-7 <100 mesh 製成之微晶材料的化學抗蝕性比較表( 重量損失率-wt% )

熱處理溫度 溶液	850 /2hr	950 /2hr	1050 /2hr	1100 /2hr	1150 /2hr
5 wt% 鹽酸	14.9	8.9	5.4	6.7	2.8
5 wt% 硫酸	2.7	2.4	1.2	1.6	1.3
5 wt% 醋酸	1.0	0.5	0.8	0.8	0.3
5 wt% 氫氧化鈉	0.6	0.2	0.2	0.2	0.1

表 4-8 <200 mesh 製成之微晶材料的化學抗蝕性比較表( 重量損失率-wt% )

熱處理溫度 溶液	850 /2hr	950 /2hr	1050 /2hr	1100 /2hr	1150 /2hr
5 wt% 鹽酸	7.6	1.1	2.9	5.6	2.8
5 wt% 硫酸	0.9	2.7	1.1	2.0	0.9
5 wt% 醋酸	1.6	0.9	0.6	0.4	0.5
5 wt% 氫氧化鈉	1.2	1.2	0.5	0.3	0.2

表 4-9 <400 mesh 製成之微晶材料的化學抗蝕性比較表( 重量損失率-wt% )

熱處理溫度 溶液	850 /2hr	950 /2hr	1050 /2hr	1100 /2hr	1150 /2hr
5 wt% 鹽酸	9.3	1.8	2.6	1.5	1.5
5 wt% 硫酸	3.4	2.3	1.6	1.3	1.6
5 wt% 醋酸	2.3	0.8	0.9	0.7	0.1
5 wt% 氫氧化鈉	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1

## 第五章 水淬熔渣資源化製程

本研究經由前項各章節試驗結果，相關水淬熔渣資源化的製程建議如圖 5-1

所示：

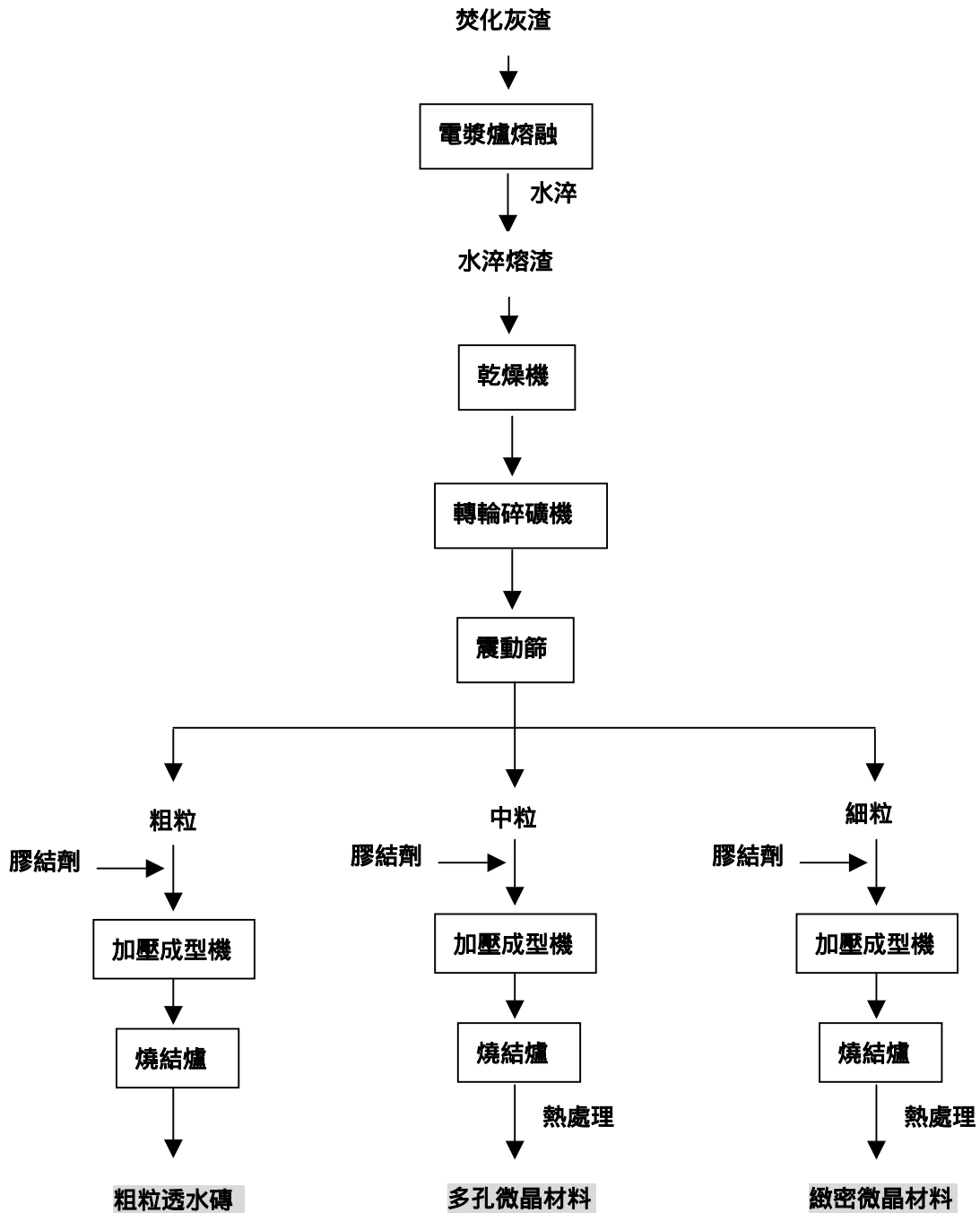


圖 5-1 水淬熔渣資源化的製程

## 第六章 結論與建議

### 6.1 結論

- (1) 不同粒徑的水淬玻璃熔渣粉末經燒結熱處理後，形成結晶相為透輝石及鈣鋁黃長石之微晶材料，當熱處理溫度升高時，微晶材料的物理及機械性質亦隨之升高，主要是因熱處理溫度高，晶體成長速率快及驅動力的增加，因而產生晶形較完整的晶粒，晶粒粒徑約在  $0.5-2.0\ \mu\text{m}$  之間，且所產生的微晶材料性質亦不亞於國外文獻之結果。
- (2) 水淬熔渣在熱處理溫度  $1150^\circ\text{C}$  所形成的微晶材料，孔隙率及吸水率最低，緻密性良好。若要將微晶材料應用於透水磚之用途，熱處理溫度可選擇在  $1050-1100^\circ\text{C}$ 。
- (3) 微晶材料的機械及物理性質隨粉末粒徑的減小而有增加的趨勢。微晶材料在不同熱處理溫度的孔隙率約在  $0.3-11.6\%$  之間、抗壓強度約在  $155.8-3084.0\ \text{Kg/cm}^2$  之間，均符合商業用一等磚之規範標準（吸水率需低於  $15.0\%$ ，抗壓強度需大於  $147.0\ \text{Kg/cm}^2$ ），並且微晶材料經研磨拋光後呈現出淺黃色至黃褐色光澤，有利於資源化之應用。

## 6.2 建議

- (1) 高溫電漿熔融技術目前為國內新興的技術，可用來處理低放射性廢料及有害事業廢棄物。但其在熔融過程中能源消耗高，因此應將熔渣進行資源化處理後，發展更高經濟價值的商業用品，可降低熔融成本。
- (2) 焚化灰渣的高溫熔融過程中，低沸點重金屬會揮發至氣相中，故對於空氣污染防治設備的設計及建立，需考慮到此一因素，以避免造成二次公害。

## 參考文獻

- 王鯤生等，1997，粒徑大小對焚化飛灰燒結應用之研究，第十二屆廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，pp. 561。
- 行政院，2004，挑戰：2008 國家發展重點計畫（2002-2007）2003.01.06 修訂版，國家發展重點計畫研討會議。
- 行政院環保署網站，2004，<http://www.epa.gov.tw/P2/p2-4.htm>
- 行政院環保署，1999，垃圾焚化灰渣利用之研發建制及推廣計畫(第三年)，EPA-88-U1H1-03-003，行政院環境保護署編印。
- 行政院環保署，2000，垃圾焚化爐灰渣利用之研發建及推廣計畫（第三年度）都市垃圾焚化爐飛灰電漿溶融處理之評估，EPA-89-U1H1-03-280，行政院環境保護署編印。
- 行政院國科會工程處，2003，環工學門簡訊，第 20 期。
- 吳振名，1994，玻璃陶瓷，陶瓷技術手冊(下)，經濟部技術處，pp.963-986。
- 倪文、李建平、方興、陳德平及陳那那，1998，礦物材料學導論，北京，科學出版社，第 33-34 頁。
- 章裕民，1993，焚化 DIOXINS 形成之解析，第八屆廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，p. 143-153。
- 陳永翔，2001，焚化灰渣熔融及資源化處理之研究，碩士論文，國立台北科技大學材料及資源工程系碩士班。

楊金鐘、陳炫邑，1993，都市垃圾焚化飛灰固化處理控制參數之探討，第八屆廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，p. 255-269。

楊金鐘、黃靜雯及楊叢印，2000，垃圾焚化飛灰/反應產物合成沸石之資源化研究，廢棄物資源再生技術研究成果發表會論文集，國科會工程科技推展中心，第 81-114 頁。

楊金鐘，2004，利用煉鋼廠電弧爐熔融處理垃圾焚化飛灰，93 年度垃圾焚化飛灰資源化處理在利用技術論壇，第 5-1 - 5-15 頁。

經濟部，2003，焚化灰渣處理技術之探討(二)，資源化產業資訊，第 9 期，技術報導。

廖明村及張豐藤，1998，垃圾焚化灰渣處理處置及資源化技術探討，中興工程，第 60 期，第 125-136 頁。

廖明村，2004，焚化灰渣特性及處理說明，93 年度垃圾焚化飛灰資源化處理在利用技術論壇，第 2-1 - 2-16 頁。

鄭大偉、翁祖炘、朱瑾、曾錦清、杜志謙，2003，焚化灰渣電漿熔融之熔渣資源化技術與特性研究，第十八屆廢棄物處理技術論文集，中興大學，台灣台中。

鍾昫泰、張木彬、黃彩斐，1997，台灣地區一般廢棄物焚化灰份中戴奧辛含量調查研究，第十二屆廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國



環境工程學會 , p. 1。

Barbieri L., Lancellotti I., Manfredini T., Queralt I., Rincon J. Ma., and Romero M., 1999, Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash, *Fuel*, 78, pp.271-276.

Barbieri L., Corradi A., and Lancellotti I., 2000, Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, pp.1637-1643.

Boccaccini, A. R., Kopf, M. and Stumpfe, W., 1995, Glass-ceramics from filter dusts from waste incinerators, *Ceramics International*, Vol.21, pp.231-235.

Cheng, T. W., Chu. J. P., Tzeng, C. C. and Chen, Y. S., 2002, "Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology", *Waste Management*, Vol. 22, pp. 485-490.

Cheng, T. W., 2003, Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash, *Chemosphere*, Vol. 50, pp. 47-51.

Cheng, T. W. and Chen, Y. S., 2003, On formation of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash, *Chemosphere*, Vol. 51, pp. 817-824.

Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E. and Scarinci, G., 2003, Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, *Current Opinion Solid State & Materials Science*, Vol. 7, pp. 225-239.

Eighmy, T. T. and Kosson, D. S., 1996, U.S.A. National overview on waste management, *Waste Management*, Vol. 16, pp. 361-366.

Karamanov, A., Pelino, M., Salvo, M. and Metekovits, I., 2003, Sintered

- glass-ceramic from municipal solid waste-incinerator fly ashes - part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallisation, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 827-832.
- Kim, J., Kim, H. S., 2004, Glass-ceramic produced from a municipal waste incinerator fly ash with high Cl content, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 2373-2382.
- Kosson, D.S., Sloot, H.A. van der and Eighmy, T. T., 1996, An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues, *Journal Hazardous Materials*, Vol. 47, pp. 43-75.
- Marabini A.M., Plescia P., Maccari D., Burrigato F., and Pelino M., 1998, New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass-and rock-wool fibre, *Int. J. Miner. Process.*, 53, pp.121-134.
- Ovecoglu M.L., 1998, Microstructural Characterization and Physical Properties of a Slag-based Glass-ceramic Crystallized at 950 and 1100 °C, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, pp.161-168.
- Park, Y. J. and Heo, J. 2002, Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste, *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 669-673.
- Rincon, J. MA., Romero, M. and Boccaccini, A. R., 1999, Microstructural characterization of a glass and a glass-ceramic obtained from municipal incinerator fly ash, *Journal of Materials Science*, Vol. 34, pp. 4413-4423.
- Romero M., Rawlings R.D. and Rincon J.Ma., 1999, Development of a New Glass-Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration, *Journal of the European*

Ceramic Society, 19, pp.2049-2058.

Wiles, C. C., 1996, "Municipal Solid Waste Combustion Ash: State-of-the-knowledge", Journal of Hazardous Materials, Vol. 47, pp. 325-344.