行政院原子能委員會

委託研究計畫研究報告

無機聚合材料萃製及成形技術研究

Extraction and Formation of Inorganic Residual Wastes by Geopolymer Technology

- 計畫編號:1042001INER037
- 受委託機關(構):國立中央大學
- 計畫主持人:江康鈺
- 聯絡電話:03-4227151 轉 34656
- E-mail address : kychiang@ncu.edu.tw
- 核研所聯絡人員:林國明、江勝偉、徐兆稹
- 報告日期: 104年11月30日

目 錄	I
中文摘要	1
英文摘要	3
壹、計畫緣起與目的	5
貳、研究方法與過程	8
一、無機聚合物技術	8
(一)無機聚合物技術之原理與特性	8
(二)無機聚合物結構特性與分類	9
(三)影響無機聚合作用之因素	12
二、無機聚合物之產品特性及應用性	29
(一)無機聚合物技術及產品之特性	
(二)無機聚合物技術之應用實績	
三、研究構想	35
四、研究步驟與方法	
(一)研究方法	
(二)實驗設備與操作條件	
(三)進行步驟	40
五、分析項目與方法	41
(一)試驗材料基本性質分析	41
(二)無機聚合材料特性分析	43
(三)無機聚合材料晶相及結構分析	47
参、主要發現與結論	50
一、研究材料基本性質分析	50
(一)基本性質分析	
(二)粒徑分佈	
(三)物種鑑定及微觀結構分析	54

肆、参考文獻	79
(二)珍珠岩棉萃製為無機聚合物之特性分析結果	64
(一)岩棉萃製為無機聚合物之特性分析結果	56
二、無機聚合物之特性分析結果	56

圖目錄

圖1本計畫之執行重點與架構7
圖 2 無機聚合物之反應機制示意圖 9
圖 3 無機聚合物結構圖 11
圖 4 不同金屬陽離子之無機聚合物結構圖 11
圖 5 高嶺土晶體基本結構13
圖 6 以氫氧化鈉鹼活化製備之無機聚合物結構模型
圖 7 無機聚合物及沸石結晶溫度範圍27
圖 8 無機聚合物之應用性
圖 9 澳洲 WAGNER 公司之綠色混凝土材料
圖 10 美國 MILLIKEN 公司之結構補強材料
圖 11 澳洲 NU-CORE [®] 之無機聚合物複合板材35
圖 12 製備無機聚合材料之流程圖 40
圖 13 試驗材料之粒徑重量分佈與累積粒徑分部曲線圖54
圖 14 試驗材料之晶相物種鑑定分析結果55
圖 15 試驗材料之微觀結構分析結果55
圖 16 岩棉萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時間 1 小時)57
圖 17 岩棉萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時間 6 小時)58
圖 18 岩棉萃製為無機聚合物之外觀圖(4M 氫氧化鈉、萃製時間 6
小時、養護天數第14天)58
圖 19 岩棉調質後之無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時間 6 小時)59
圖 20 岩棉萃製為無機聚合物之晶相物種鑑定分析結果62
圖 21 岩棉萃製為無機聚合物之微觀結構分析結果63
圖 22 岩棉萃製為無機聚合物之官能基分析結果

圖 23	珍珠岩棉:陶瓷纖維棉(5:5)卒聚為無機聚合物之抗壓強度。	愛
	化(萃製時間1小時)	66

- 圖 30 岩棉:珍珠岩棉(5:5)萃製為無機聚合物之微觀結構分析結果

圖 31 岩棉:珍珠岩棉(5:5)萃製為無機聚合物之官能基分析結果77

表目錄

表	1	本計畫廢棄保溫材料之評估要項與內容	37
表	2	本計畫試驗材料與鹼性活化劑之實驗配比	39
表	3	耐候性試驗之溫度、濕度及時間設定	47
表	4	試驗項目方法及標準	49
表	5	試驗材料之基本性質分析結果	51
表	6	試驗材料之毒性溶出試驗分析結果	52
表	7	試驗材料粒徑之重量分佈比例	53
表	8	岩棉萃製為無機聚合物於耐候試驗後之抗壓強度	60
表	9	岩棉萃製為無機聚合物於耐水試驗後之抗壓強度	60
表	10) 岩棉萃製為無機聚合物於耐輻射試驗後之抗壓強度	61
表	11	岩棉萃製為無機聚合物之溶出指數	61
表	12	2 珍珠岩棉萃製為無機聚合物於耐候試驗後之抗壓強度	71
表	13	5 珍珠岩棉萃製為無機聚合物於耐水試驗後之抗壓強度	72
表	14	珍珠岩棉萃製為無機聚合物於耐輻射試驗後之抗壓強度	73
表	15	5珍珠岩棉萃製為無機聚合物之溶出指數	74

中文摘要

本研究利用萃製及成形技術,探討改變不同之調質劑種類、 掺混比例、鹼性活化劑種類及萃製時間等操作條件,評估廢棄保 溫棉製備為無機聚合物之材料特性及其可行性。研究主要針對富 含矽及鋁鹽之岩棉(rock wool)及珍珠岩棉(perlite),以濃度 4M 之 NaOH 及 KOH 進行鹼性活化作用,同時為達無機聚合物之強度要 求,研究過程以變高嶺土(metakolin)、陶瓷纖維棉(ceramic fiber) 及磷酸二氫鋁作為調質劑,並分別控制萃製時間為1小時及6小 時。研究結果顯示,以岩棉萃製為無機聚合物為例,不論試驗過 程採用何種鹼性活化劑種類及萃製時間,經28天養護時間後,其 抗壓強度均高達 75 kgf/cm²以上,同時經耐候性及耐水性試驗後, 其抗壓強度仍可維持在 70 kgf/cm² 以上,此外,瀝濾率試驗之溶 出指數為 8.85~8.89 間,亦符合標準規範值。至於珍珠岩棉萃製為 無機聚合物之試驗結果顯示,珍珠岩棉須經過適當調質後,方能 達到無機聚合物之應用,其中以岩棉添加 50%及萃製時間 6 小時 之條件下,製備之無機聚合物可達到抗壓強度之要求,至於鹼性 活化劑對聚合物強度之影響,則以 NaOH (4M)萃製之無機聚合 物,經28天養護後之抗壓強度較高,約達72 kgf/cm²。後續經耐 候性及耐水性試驗後,其抗壓強度及溶出指數均符合標準規範 值。整體而言,本研究成果已初步建立廢棄保溫棉製備為無機聚

合物之材料特性分析,應可作為後續相關廢棄物處理及無機聚合 材料技術應用與發展之參考。

Abstract

This research investigates the feasibility of geopolymer produced from various kinds of discarded insulation materials. The discarded insulation materials are including rock wool and perlite. To enhance the compressive strength of geopolymer, the characteristics of geopolymer were also discussed by controlling types and addition ratio of amendments (metakoalin, ceramic fiber, and monoaluminum phosphate), types of alkaline activators (NaOH and KOH), and extraction time (1 and 6 hours). The experimental results indicated that the compressive strengths of geopolymer produced from rock wool after 28 curing days, when 4 M NaOH and/or KOH were used as an alkaline activator and extraction time were one and/or 6 hours, were all in compliance with the criteria and were higher than 75 kgf/cm^2 . In the case of geopolymer manufactured from perlite, to comply with the thresholds of compressive strength of geopolymer, the perlite needed to be added suitable amendments and to adjust its characteristics of tested materials. The 50% rock wool used as an amendment was suitable for enhancing the compressive strength of geopolymer. In the case of 4 M NaOH and 6 hours extraction time, the compressive strengths of geopolymer were approximately 72 kgf/cm²

and were all in compliance with criteria. Meanwhile, the compressive strengths of geopolymer after weather ability and water resistance tests were also all in compliance with the criteria of geopolymer. In summary, the results of this research could establish the characteristics of geopolymer produced from various kinds of discarded insulated materials, but also provide the information for relevant waste treatment and geopolymer technology application in the future.

壹、計畫緣起與目的

國內富含矽、鋁之無機廢棄物來源種類及數量繁多,性質複 雜且變化差異大,不同產源事業所衍生出之有機或無機污泥、灰 渣、廢棄保溫材料或是疏濬清淤之底泥等廢棄物,其後續之處理、 處置或資源再利用之技術規劃與應用途徑,受限於種類與特性之 差異而有所不同,致使近年來有關富含矽、鋁之無機廢棄物不當 處置之問題偶有發生。此外,過去富含矽、鋁之無機廢棄物不當 處置之問題偶有發生。此外,過去富含矽、鋁之無機廢棄物之處 理系統規劃,大多受限於使用單一處理程序或技術,較無法有效 兼顧達成環境(Environment)、經濟(Economic)及能源(Energy)等各 面向之不同要求,致使富含矽、鋁之無機廢棄物之處理或永續利 用性仍有待加強。為有效達成富含矽、鋁之無機廢棄物之整合性 處理或資源化技術規劃,以達到其永續利用目的,近年來國際間 大多朝向利用現行技術發展出最佳可行之應用技術、開發創新及 新穎之處理或資源化技術,以及規劃低能源衝擊之處理技術等方 向著手進行,以期有效推廣永續利用技術,並提昇技術之應用實 績。

有鑑於富含矽、鋁之無機廢棄物永續利用之整合規劃概念, 應用相關廢棄資材取代原物料,進行綠色材料技術研發與應用之 相關研究,已是國內外近年來積極研究與發展之環保議題,其中 兼具有害物質固定化作用之無機聚合物(geopolymer)技術及其材 料與多元化應用發展,逐漸受到產官學研各界之重視。無機聚合 物是近年來積極發展的一種新型無機非金屬膠凝材料,由於其物 化性質優於普通波特蘭水泥,具有高抗壓強度(high compressive strength)、低收縮率(low shrinkage)、可控制快速或慢速凝結(fast or

low setting)、抗酸性(acid resistance)、耐火(fire resistance)及低熱傳 導(low thermal conductivity)等特點,且其製程低耗能、低污染物排 放,及可利用廢棄資材等特點,現階段已廣泛視為綠色材料。

考量國內石化、鋼鐵、電力等產業產出之廢棄保溫材料,現 階段主要以掩埋方式進行處理處置,而廢棄保溫材料之性質蓬 鬆,所佔掩埋容積較大且處理費用高,本計畫擬規劃進行相關無 機聚合物技術開發與應用之研究探討,初步規劃選定之試驗材料 種類,主要包括岩棉、珍珠岩、陶瓷纖維棉等富含矽、鋁基之廢 棄保溫材料,作為本年度無機聚合物技術開發與應用之研究探討 對象。計畫執行過程除針對相關試驗之廢棄保溫材料,進行基本 特性資料之建立與評估外,同時將針對其內含之化學成分進行調 質與無機聚合試驗,以期建立與評估個別處理或共同處理之最佳 可行操作條件。整體而言,本計畫為達到前述試驗之廢棄保溫材 料轉換為無機聚合材料應用,以及節能減碳效益之資源化應用等 目標。而有關本計畫執行重點及架構,歸納如圖1,預期達成之具 體目標包括如下:

1.建立多元廢棄保溫材料轉換為無機聚合材料之技術與操作特性。
 2.建立無機聚合材料之特性與評估分析。

3.建立無機聚合材料技術之碳足跡評估。



圖1本計畫之執行重點與架構

貳、研究方法與過程

一、無機聚合物技術

(一)無機聚合物技術之原理與特性

1978 年 Joseph Davidovits 將其開發具非晶質(amorphous) 至半晶質(semi-crystalline)狀態之 3 維鋁矽酸鹽材料稱為 「geopolymers」,意指由地球化學作用形成之礦物聚合物。而 所謂的無機聚合作用(geopolymerisation)係指含鋁矽酸鹽氧化 物(Al³⁺為四或五配位)及矽酸鹽之天然礦材或廢棄資材,於高 濃度純鹼(KOH、NaOH)或鹼金屬矽酸鹽(K₂SiO₃、Na₂SiO₃)等 鹼性活化劑反應環境下,顆粒表面析出 Si、Al 膠體,形成無 機聚合物前驅物將與鹼性活化劑,進一步進行聚合反應,形成 Si-O-Al-O 之無機聚合物主幹,如式(2)所示,有關無機聚合物 之化學反應式如下:

n(Si₂O₅, Al₂O₂) + 2nSiO₂ + 4nH₂O + NaOH or (KOH) → Na⁺, K⁺ + n(OH)₃ - Si - O - Al⁻ - O - Si - (OH)₃ (Si - Al 物質) (OH)₂ (1) (無機聚合物之前驅物)

一般而言,無機聚合物之形成反應機制,主要包括四個步驟:(1)鋁矽酸鹽礦物粉體在鹼性活化劑中的溶解作用;(2)溶解的矽及鋁離子由固體顆粒表面向顆粒間隙擴散;(3)鹼金屬矽酸鹽溶液與矽鋁離子之間發生聚合反應;(4)凝膠逐漸排除剩餘的水分,固結硬化成矽鋁酸鹽之無機聚合材料,圖2為無機聚合物之反應機制示意圖(Duxson et al., 2007)。



圖 2 無機聚合物之反應機制示意圖(Duxson et al., 2007)

(二)無機聚合物結構特性與分類

在無機聚合反應過程, 鋁矽酸鹽類會與鹼性活化劑反應形成 Si-O-Al 鍵結單元。因此, Joseph Davidovits 便將代表 Si-O-Al 單元之 silicon-oxo- aluminate, 縮寫為 Sialate, 而 Polysialates

則為代表[SiO4]及[AlO4]四面體共用 1 個氧原子,形成鏈狀及 環狀結構之非晶質至半晶質聚合物。有關 Polysialates 經驗式 如式(3)所示,其中 M 為鹼金屬陽離子(K⁺、Na⁺);n 為聚縮 (polycondensation)程度;z為Si/Al 莫耳比(1,2,3或大於3); w為結晶水之莫耳量。

$$\mathbf{M}_{n} \left\{ -(\mathrm{SiO}_{2})_{z} - \mathrm{AlO}_{2} \right\}_{n} \cdot \mathrm{wH}_{2} \mathbf{O}$$
(3)

依據 Si/Al 莫耳比之不同,可分為 Polysialate(PS)、 Polysialate-siloxo (PSS)及 Polysialate-disiloxo (PSDS)、Sialate link 等4種基本單元,其3維矽鋁酸鹽(silico-aluminate)結構, 如圖 3 所示。而在無機聚合反應過程,為平衡[AlO₄]⁻結構中 之負電荷,鹼性活化劑中 Na⁺、K⁺或 Ca²⁺等陽離子會進到結構 中,造成無機聚合物之結構改變。圖4為使用不同金屬陽離子 鹼性活化劑之無機聚合物結構示意圖。



圖 3 無機聚合物結構圖(Davidovite, 1994; Davidovite, 2002)





(三)影響無機聚合作用之因素

影響無機聚合作用及其材料特性之因素,不外乎有原物料 種類與特性、鹼性活化劑種類與濃度、攪拌時間、養護溫度與 時間等。

1.原物料

(1) 種類及物化特性

高嶺土(kaolinite clay)由矽氧四面體組成之[Si₄O₁₀]⁴層和 鋁氧八面體組成之[(OH)6Al4(OH)2]層,所構成 1:1 層狀晶格 結構之含鋁矽酸鹽礦物(如圖5所示)。而變高嶺土(metakaolinite) 則是以高嶺土(kaolinite clay)為原料,經高溫(500℃以上)煅燒脫 羥基(dehydroxylated)所得到原子排列不規則,且於鹼性溶液中 較具反應活性之無水鋁矽酸鹽。因此,變高嶺土為最常被用於 合成沸石及無機聚合物之天然礦物原料。Elimbi et al.(2011)以 高嶺土製備無機聚合綠色水泥之研究中,以高嶺土、水玻璃及 NaOH 為原料,探討高嶺土之煅燒溫度為 450℃~800℃,對無 機聚合綠色水泥凝結時間(Setting time)、線性收縮(Linear shrinkage)及抗壓強度之影響。試驗結果顯示,當高嶺土之煅燒 溫度介於 500℃~700℃之間,煅燒溫度與無機聚合綠色水泥試 體之凝結時間呈負相關性,而與抗壓強度呈正相關性;當煅燒 溫度高於 700℃,則煅燒溫度與凝結時間及線性收縮呈正相關

性,與抗壓強度呈負相關性。



考量高嶺土為高價且用途廣泛之天然礦物,且於無機 聚合反應前,需透過高溫活化脫水形成高活性之變高嶺 土,因此,為降低生產成本及碳排,同時解決廢棄資材之 處理再利用問題,已有許多文獻針對富含 Si、Al 元素之廢 棄資材與高嶺土,共同製備無機聚合材料之可行性進行研 究探討。Guo et al.(2014)以 TFT-LCD 廢玻璃及奈米 SiO2 取代變高嶺土製備無機聚合物之研究中,發現 TFT-LCD 廢玻璃取代量為10%, 奈米 SiO2添加量為1%時, 製成之 無機聚合物具有較佳力學及微結構特性,即抗彎曲強度較 高且孔隙率低。Hao et al.(2015)則是探討太陽能面板廢玻 璃(Solar Panel Waste Glass)添加量,對高嶺土無機聚合物 機械及結構特性之影響,試驗結果發現當太陽能面板廢玻 璃取代高嶺土之比例增加,將導致反應系統之 AI 含量降 低,進而妨礙鋁矽酸鹽類之合成,因此,無機聚合物之抗

壓強度發展與太陽能面板廢玻璃添加比例呈反比關係,而 試驗結果亦指出太陽能板廢玻璃之最佳取代量為10%,其 無機聚合物在養護齡期28天之抗壓強度可達63MPa。

另外,柯氏等(2009)則針對煉鋼集塵灰及變高嶺土, 共同製備無機聚合材料之可行性進行評估,研究結果指出 固定煉鋼集塵灰/(變高嶺土+矽酸鈉)重量比為 1, SiO₂/Al₂O₃為 2.49、SiO₂/M₂O 為 1.5,以及預養護溫度與 時間分別為 60℃、24 小時等操作條件,製成之無機聚合 物,其毒性特性溶出試驗之重金屬溶出量均符合法規標 準,而試體 28 天之抗壓強度可達 26.09 MPa,顯示以煉鋼 集塵灰製備無機聚合材料,確實具發展及應用潛力。

以廢棄物處理之角度而言,國內外許多研究亦朝向利 用含矽、鋁及鈣之無機廢棄物,作為無機聚合物之反應原 料,其中又以F級飛灰製備無機聚合物之操作條件,以及 產品應用特性最被廣泛研究探討。而 Chindaprasirt et al.(2007)利用氧化鈣含量大於 10%,SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ 含量大於 50%之 C 級(高鈣)飛灰、水玻璃及 NaOH 為原 料,製成之無機聚合物抗壓強度介於 10 MPa~65 MPa。

Görhan and Kürklü(2014)則是利用氧化鈣含量小於 10%, SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃含量大於 70%之 F 級(低鈣)飛

灰,作為製備無機聚合物之原料,並探討鹼性活化劑 NaOH 濃度(3M、6M 及 9M)及養護溫度(65℃及 85℃),對材料物 理及力學特性之影響。由材料物理特性分結果顯示,根據 前述操作條件所製備出之無機聚合物,其視孔隙率介於 25.3%~29.8%、吸水率介於 15.6%~19.2%、體密度則介於 1,552.9 kg/m³~2,229.9 kg/m³,而在材料力學特性部分,無 機聚合物於 85℃養護溫度條件下,撓曲強度介於 5.5 MPa~8.1 MPa。

鄭氏等(2010)選用水庫淤泥為探討對象,並以玻璃粉 作為調質/掺配材料, Na₂SiO₃/NaOH 為膠結劑 (SiO₂/Na₂O=1),控制液固比為4,成型壓力20 kgf/cm², 熱處理時間為2小時等操作條件,透過無機聚合技術低溫 (500℃以下)燒結製成之建築材料,經材料特性分析結果 (包括吸水率及抗壓強度),證實製備出之建築材料皆可符 合 CNS 382 普通磚之品質規範標準。

Tchakoute et al.(2013)利用火山灰製備無機聚合物之 研究中,指出具低比面積及低游離 CaO 含量特性之火山 灰,其無機聚合產物之凝結時間較長。Takeda et al.(2014) 指出利用火山灰為原料,NaOH 為鹼性活化劑,其最佳之 操作條件係為控制火山灰及鹼性活化劑之混合比例為 3:

 1,鹼性活化劑濃度為 13.5 M,養護溫度及濕度分別為 30 ℃及 80%,製成之無機聚合物抗壓強度可達 80.1 MPa,此 外,該研究亦發現相較於飛灰及高嶺土,火山灰之 SiO₂ 含量較高,因此,在無機合反應過程,透過額外添加水玻 璃之方式,對改善系統之硬化機制及提昇無機聚合物抗壓 強度之效果並不顯著。

(2) 粒徑大小

相關研究指出原物料顆粒尺寸越小,比表面積及反應 活性越大、反應速率越快,矽、鋁溶出量越多,無機聚合 物膠體之聚合程度越高,製成之無機聚合物抗壓強度及延 展性越大(Xu and Van Deventer, 2000; Sata et al., 2012; He et al., 2013)。Temuujin et al.(2009)在探討機械活化對飛灰 無機聚合物材料特性之影響,發現透過研磨之機械活化方 式,將飛灰顆粒之中值粒徑(D₅₀)由 14.4 μm 降低至 6.8 μm,可增加飛灰結構中之矽、鋁溶解速率,進一步將無機 聚合物之抗壓強度由 16 MPa 提昇至 45 MPa。

Komnitsas et al.(2015)以營建廢棄物(Construction and demolition wastes, CDS)製備無機聚合材料之影響因子探 討研究中,指出試驗材料之粒徑大小為影響無機聚合材料 抗壓強度之重要因子,即當顆粒尺寸越小,表示試驗材料

具有較高之表面積,無機聚合作用反應進行速率亦較快, 使得無機聚合材料鍵結強度及抗壓強度較強。而根據無機 聚合材料之抗壓強度分析結果可知,當試驗材料之中值粒 徑(d₅₀)小於15μm,將可有效提昇其抗壓強度。

2. 鹼活化條件

鹼性活化劑(alkaline activator)在無機聚合反應過程,主 要為促進Al、Si之溶解及寡聚物(oligomers)之生成。因此, 鹼性活化劑之濃度及鹼金屬陽離子種類,為影響鋁矽酸鹽溶 解程度及無機聚合作用速率之重要因子。有關鹼性活化劑與 Al-Si 礦物及矽酸鹽類之化學反應,可由反應式(4)至(14)表 示(Xu and Van Deventer, 2000)。

由反應式(4)至(14)中,可知當鹼性活化劑濃度增加,將 有利於式(4)至式(10)之反應向右進行。而式(4)至式(6)為化學 水合反應(hydration reactions),即 OH⁻陰離子與 Si-Al 固體 顆粒表面反應,形成[Al(OH)4]⁻、[SiO(OH)3]⁻、二價正矽酸 離子、三價正矽酸離子。式(7)至式(10)則為物理靜電反應 (electrostatic reactions),鹼金屬陽離子 M⁺與[Al(OH)4]⁻、 [SiO(OH)3]⁻、二價正矽酸離子及三價正矽酸離子反應,以平 衡庫倫靜電斥力(coulomb electrostatic repulsion)。式(11)至式 (14)為庫倫靜電引力(coulomb electrostatic attraction)基礎 上,陰陽離子間縮合交互作用(condensation interaction)。

$$^{-}OSi(OH)_{3} + OH^{-} \leftrightarrow ^{-}OSi(OH)_{2}O^{-} + H_{2}O$$
(5)

$$^{-}OSi(OH)_{2}O^{-} + OH^{-} \leftrightarrow ^{-}OSi(OH)O^{-} + H_{2}O$$
(6)

$$\begin{array}{c}
\mathbf{M}^{+} + \ ^{-}\mathrm{OSi(OH)_{3}} \leftrightarrow \mathbf{M}^{+-}\mathrm{OSi(OH)_{3}} \\
(\mathbb{P} \, \mathbb{R} \, \mathbb{N}) & (\mathbb{P} \, \mathbb{R} \, \mathbb{N})
\end{array}$$
(7)

$$2M^{+} + \frac{OSi(OH)_{2} \leftrightarrow M^{+}OSi(OH)_{2}O^{-+}M}{(\stackrel{\text{@}}{\mathbb{R}} \mathfrak{H}\mathfrak{h})} \qquad (8)$$

$$\begin{array}{ccc} O^{-} & O^{-+}M \\ I & I \\ 3M^{+} &+ \begin{array}{c} OSi(OH)O^{-} \leftrightarrow M^{+-}OSi(OH)O^{-+}M \\ (\overline{\mu} \, \overline{\chi} \, \overline{\eta}) & (\overline{\mu} \, \overline{\chi} \, \overline{\eta}) \end{array}$$
(9)

$$\begin{array}{ccc} M^{+} + Al(OH)_{4}^{-} + OH^{-} \leftrightarrow M^{+-}OAl(OH)_{3}O^{-} + H_{2}O \\ (\mathbb{P} \mathfrak{R} \mathfrak{H}) & (\mathbb{P} \mathfrak{R} \mathfrak{H}) \end{array}$$
(10)

$$\begin{array}{c} O^{-} & O^{-} \\ I^{-} OSi(OH)O^{-} + M^{+-}OSi(OH)_{3} + M^{+} \leftrightarrow M^{+-}OSi(OH) - O - Si(OH)_{2}O^{-} + MOH \\ (\overline{\mathfrak{P}} \mathfrak{R} \mathfrak{H}) & (\overline{\mathfrak{P}} \mathfrak{R} \mathfrak{H}) \\ \end{array}$$
(13)

正矽酸離子物種反應,生成 M⁺⁻Al(OH)4 單聚物(monomer), 以及矽酸鹽單聚物(monomer)、二聚物(dimer)、三聚物 (trimer),降低游離[Al(OH)4]⁻及正矽酸離子數量,致使式(4) 至式(6)之反應向右進行。另由反應式(7)至(14)中,可觀察出 鹼金屬陽離子也會對鋁矽酸鹽之溶解度造成影響。若陽離子 尺寸越小,將有助於鹼金屬離子與小分子之矽酸鹽寡聚物 (oligomers),包括單聚物、二聚物、三聚物,進行離子對反 應(ion-pair reaction)。因此,使用鹼金屬離子尺寸較小之 NaOH 作為鹼性活化劑,將可提高 Al-Si 固體顆粒之溶解度。 (1)活化劑種類

一般而言,用來製備無機聚合物之鹼性活化劑,主要 可分為之純鹼溶液(KOH、NaOH)及鹼金屬矽酸鹽溶液 (K₂SiO₃、Na₂SiO₃)兩大類。而在無機聚合反應作用中,鹼 性活化劑中的鹼金屬種類,為影響原物料Si、Al 元素溶出 量之重要因子。文獻研究亦指出,相較於K⁺(152 pm), Na⁺具有離子半徑小(116 pm)且活性高之特點,因此,在無 機聚合反應過程使用含 Na⁺之鹼性活化劑,將較有利於鋁 矽酸鹽類溶出及寡聚物(oligomers)形成,所製備出之無機 聚合物機械強度表現亦較佳 (Xu and Van Deventer, 2000;馬氏等,2002)。

此外,鹼性活化劑之鹼金屬種類,亦決定試體是否出 現表面白華現象之關鍵因子。Škvára et al.(2009)於無機聚 合物之白華現象(efflorescence)研究中,指出鹼活化劑中之 鹼金屬 Na、K,為中和 Si-O-Al 結構中 Al 所帶之負電 荷,而以鍵結較弱之 Na, K(H₂O)ⁿ⁺形式,而非鍵結較強之 Na⁺、K⁺形式,與 Si-O-Al 結構進行鍵結(圖 6),致使 Na 於試體養護期間易隨著水分之蒸發析出,並與空氣中 的 CO₂反應生成 Na₂CO₃·nH₂O,造成白華現象。為防止 試體泛霜,則可在鹼活化過程以 K 取代 Na 之方式,使得



圖 6 以 NaOH 鹼活化製備之無機聚合物結構模型(Rowles et al., 2007)

而在利用純鹼溶液為鹼性活化劑之研究中,Abdul Rahim et al. (2015)利用不同純鹼溶液作為製備無機聚合物 鹼性活化劑之試驗中,以燃煤飛灰為主要原料,控制鹼性 活化劑濃度為 8M,反應溫度為 60℃,反應時間為 14 天 之養護條件下,使用 NaOH 鹼性活化劑製成之無機聚合 物,其材料之抗壓強度達 65.28 MPa,明顯較使用 KOH 鹼 性活化劑之 28.73 MPa 為高。

張氏等(2009)利用水玻璃(Na₂SiO₃·9H₂O)鹼活化製備 高爐礦渣無機聚合物研究中,以掃描式電子顯微鏡(SEM) 觀察在不同養護齡期下,無機聚合物表面結構之變化,顯 示在初凝階段(1.3 小時),水玻璃水解生成之 H₄SiO₄溶膠 及 NaOH,將破壞礦渣之一O-Si-O-Si-O-Al-O-結構,形成 SiO₄和 AlO₄四面體,並立即生成[OSi(OH)₃]⁻ 及[OAl(OH)₃]²之水化單聚物(Monomer)、二聚物(Dimer) 及多聚物等寡聚物,因此,透過 SEM 可觀察到礦渣顆粒 表面覆蓋一層溶膠(H₄SiO₄ 及寡聚物)。而在終凝階段(4.2 小時),則因鹼性活化劑與矽、鋁離子發生聚縮合反應,故 可觀察到大量低聚態溶膠體生成。

除前述兩種鹼性活化劑外,近年來國內外相關無機聚 合物之製備,大多針對複合鹼性活化劑對無機聚合物之形 成反應影響進行研究探討。周氏及陳氏(2008)在探討影響 偏高嶺土無機聚合物材料之特性因子研究中,即針對相同

模數(SiO₂/Na₂O=1),不同種類複合鹼性活化劑 Na₂SiO₃/KOH及Na₂SiO₃/NaOH,對無機聚合物抗壓強度 的影響進行試驗,試驗結果顯示使用Na₂SiO₃/KOH之試體 抗壓強度為 89 MPa, Na₂SiO₃/NaOH則為 76 MPa。胡氏等 (2014)探討不同種類之鹼性活化劑對石煤提釠尾渣為原 料,製備無機聚合物之抗壓強度及微觀結構影響中,發現 使用純鹼溶液(NaOH、KOH)、鹼金屬矽酸鹽溶液 (Na₂SiO₃),以及複合鹼性活化劑(Na₂SiO₃/NaOH),對各齡 期的抗壓强度發展有顯著差異,其中又以使用 Na₂SiO₃/NaOH 質量比為 1.0 之複合鹼性活化劑之抗壓強 度提昇效果為最佳,其無機聚合物試體之最高抗壓強度達 28 MPa。

(2)活化劑濃度

在無機聚合物之聚合反應作用中,鹼性活化劑之濃度 為影響無機聚合物之力學特性及結構之重要因子。Wang et al.(2005)研究指出無機聚合反應之 NaOH 鹼性活化劑濃度 愈高,其溶解變高嶺土顆粒能力越好,使生成之具高反應 性單聚物較多,可提昇無機聚合物之內分子鍵結強度,因 此,無機聚合物之抗彎曲強度、抗壓強度及視密度,均隨 著鹼性活化劑之濃度增加而提高。

Somna et al.(2011)以 NaOH 為鹼性活化劑對改善電廠 飛灰製成無機聚合物抗壓強度之影響研究中,指出當 NaOH 濃度增加,亦即無機聚合反應系統之 OH-濃度增 加,可加速飛灰溶解,並有利於無機聚合物之抗壓強度之 發展;反之,若過度增加反應系統之 OH-濃度,將導致鋁 矽酸凝膠沉澱,降低無機聚合物之抗壓強度。因此,控制 鹼性活化劑濃度介於 4.5M~16.5M,養護溫度為室溫(25℃ ~28℃)、養護時間為 60 天,當 NaOH 濃度為 14.0M,無 機聚合物之抗壓強度達最大值約 23.0 MPa~25.5 MPa。

亦有相關文獻針對鹼性活化劑濃度對無機聚合物凝結時間之影響進行探討,結果顯示在相同養護溫度下,無機聚合物初凝及終凝時間,均隨著 K₂O 含量(KOH 濃度) 之增加而增加,而製成之耐火無機聚合物材料抗壓強度亦 隨之增加(Cheng and Chiu, 2003)。

 $(3)SiO_2/M_2O$

林氏等(2012)利用 TFT-LCD 面板及變高嶺土製備無 機聚合物研究中,指出當 SiO₂/Na₂O 莫耳比較低時,系統 中將具有足夠之 OH⁻可增加 SiO₂及 Al₂O₃溶出量,但過量 之 OH⁻將不利於聚縮合反應(polycondensation)之進行,因 此,透過 TFT-LCD 面板無機聚合物之材料特性分析結果 可知,TFT-LCD 面板無機聚合物之凝結時間、抗壓強度 及熱傳導係數均隨著 SiO₂/Na₂O 比(0.8~2.0)增加而增加。 而 Hao et al. (2015)在利用太陽能面板廢玻璃(solar panel waste glass)及變高嶺土(metakaolinite)製備無機聚合物之 材料特性研究中,固定高嶺土添加比例為44.4%,以及廢 棄太陽能面板玻璃添加比例 0%,透過調整 Na₂SiO₃ 及 NaOH 混合比例之方式,控制複合鹼性活化劑之 SiO₂/Na₂O 莫耳比為 0.75~1.75。試驗結果顯示,無機聚合物之抗壓強 度係隨著 SiO₂/Na₂O 莫耳比增加而增加,因此,當 SiO₂/Na₂O 莫耳比為 1.75,養護溫度為 30℃及養護時間為 28 天操作條件下,製備出之無機聚合物具最佳力學性能, 抗壓強度可達 71.42 MPa。

林氏等(2006)在無機聚合物之材料應用研究中,利用 燃煤灰渣及變高嶺土為原料,以 Na2SiO3及 NaOH 混合配 製 SiO2/Na2O 莫耳比為 0.5~2.0 之複合鹼性活化劑等條 件,製備無機聚合材料之抗壓強度結果可知,隨鹼性活化 劑之SiO2/Na2O莫耳比增加,即複合鹼性活化劑中之 NaOH 混合比例減少,原物料中之鋁、矽離子溶出量降低,則無 機聚合材料抗壓強度隨之降低。

 $(4)SiO_2/Al_2O_3$

柯氏等(2008)利用變高嶺土及燃煤飛灰為主要原料, 焚化底渣濕篩污泥為摻配材料,探討在原料配比、Na2SiO3 及 NaOH 鹼性活化劑混合比例、養護條件等操作條件,對 濕篩污泥無機聚合物之材料特性影響。其中在 SiO2/Al2O3 比對無機聚合物之材料特性分析結果顯示,在相同養護條 件下,濕篩污泥無機聚合物之抗壓強度及熱傳導係數,均 隨著 SiO2/Al2O3 比增加而增加。

Silva et al.(2007)於無機聚合作用之動力學研究中,利 用混合不同比例之變高嶺土及鹼性活化劑(NaOH 及 Na₂SiO₃)之方式,調整無機聚合作用系統之 SiO₂/Al₂O₃莫 耳比介於 2.50~5.01,並針對不同 SiO₂/Al₂O₃莫耳比製成之 無機聚合材料進行凝結時間及抗壓強度分析,試驗結果發 現材料之終凝結時間(final setting times),係隨著 SiO₂/Al₂O₃莫耳比之增加(Al 含量減少)而延長。而由材料 力學特性分析結果,發現當 SiO₂/Al₂O₃莫耳比提昇至 3.4~3.8,材料在養護後期具有較佳之抗壓強度表現。

3. 攪拌時間

曾氏及張氏(2011)於無機聚合物金屬發泡研究中,指出 適度延長鹼活化變高嶺土漿體之攪拌時間,將有利於變高嶺 土之 Si、Al 元素之溶出,進一步提昇材料之抗壓強度。然

而,過度延長攪拌時間(大於 50 分鐘),鹼性活化劑將會對原物料之 Si、Al 溶出及鍵結反應造成負面影響,致使材料抗壓強度降低。

Chen et al.(2011)於利用水庫淤泥部分取代變高嶺土製 備無機聚合物之研究中,混合不同比例之煅燒水庫淤泥、爐 石粉、變高嶺土,固定水膠比(W/B)為 0.5,以及鹼活化劑之 鹼當量(AE%)與模數(Ms)等試驗條件,探討攪拌時間 90、 180、300 分鐘,對無機聚合材料抗壓強度之影響。試驗結 果發現,延長攪拌時間有助於無機聚合材料之早期及中期之 抗壓強度發展,但對晚期抗壓強度發展之效益則趨於緩和。 因此,以水庫淤泥、爐石粉、變高嶺土混和比例,分別為 70%、30%、0%之 RSBG100 為例,攪拌時間由 45 分鐘延長 至 300 分鐘,養護齡期第 3 天,試體抗壓強度可提高 35 %, 而於養護齡期第 91 天,抗壓強度僅增加 11 %。

4.無機聚合材料之養護條件

(1) 養護溫度

研究指出製備非晶質無機聚合物之溫度範圍為 20℃~ ~90℃,而製備具結晶質無機聚合物,則需控制高壓蒸氣 溫度介於 150℃~200℃之間。圖 7 為控制不同反應溫度, K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系 統 之 無 機 聚 合 物 類 型 (Davidovite,

1991)。此外,亦有許多學者研究證實養護溫度為影響無機 聚合物凝結(setting)及硬化(Hardening)之主要因子,因此, 對無機聚合物抗壓強度發展造成顯著之影響(Guo et al., 2010)。而較高之養護溫度可提高銘矽酸鹽溶解及聚合之反 應速率,生成較多有利於強度發展之產物,但若過度提高 溫度,反應系統水分大量蒸發,將不利於生成之無機聚合 產物之擴散與質傳,致使無機聚合物之結構穩定度及抗壓 強度降低(Chindaprasirt et al., 2007;霍氏等,2012;王氏 等,2010)。



圖7 無機聚合物及沸石結晶溫度範圍(Davidovite, 1991; Khale and Chaudhary, 2007)

Mo et al.(2014)在評估養護溫度介於 20℃~100℃對製 備變高嶺土(metakaolinite)無機聚合物之影響研究中,指出 當養護溫度介於 80℃~100℃,將提高聚縮合反應 (polycondensation)之粘滞度,而大量生成之無機聚合物前 驅物將包覆變高嶺土顆粒,抑制鋁矽酸鹽類溶出及後期聚 縮合反應之進行。因此,該試驗結果顯示,當養護溫度由 20℃提高至 60℃,無機聚合物抗壓強度均隨著反應溫度增 加而增加,而養護溫度 60℃,養護時間為7天,無機聚合 材料之抗壓強度可達 97.95 MPa。然隨著養護溫度超過 60 ℃時,無機聚合物抗壓強度便開始降低。尹氏等(2014)在 粉煤灰製備無機聚合物混凝土之強度特性試驗結果中,指 出無機聚合物混凝土之抗壓強度隨養護溫度之提昇而增 加,但過度提高養護溫度,即養護溫度超過 100℃,無機 聚合物混凝土試體將因水分蒸發,造成孔洞生成及試體收 縮,使得抗壓強度降低。

(2) 養護時間

在溫度為 70℃之養護環境下,延長養護時間可促進無 機聚合反應之凝結及硬化,提高無機聚合物之早期強度(彭 氏,2014)。然而,在高溫環境過度延長養護時間,會破壞 無機聚合物之 gelular 結構,導致凝膠收縮無法進一步轉化 成半晶質結構(Van Jaarsveld et al, 2002)。 Memon et al.(2011)在探討養護條件飛灰無機性聚合物混凝土之強度 影響研究中,指出固定溫度為 70℃,反應時間介於 24~96

小時之養護條件,無機聚合物試體之抗壓強度,將隨著養 護時間之延長而增加,且試體之抗壓強度於養護時間 96 小時達最高。

Slaty et al.(2013)在利用 NaOH 鹼性活化劑對高嶺土之 鹼活化特性研究中,發現當控制鹼性活化劑添加量為 16 parts,反應溫度為 80°C時,無機聚合物之抗壓強度,將隨 著養護溫度之增加而增加,且當反應時間達 24 小時及 48 小時,其抗壓強度可分別達 32 MPa 及 48 MPa。該研究為 瞭解鹼活化後之高嶺土結構特性,因此,分別針對高嶺土 及無機聚合物進行²⁹Si 及²⁷AI MAS NMR 分析,其中由²⁷AI MAS NMR 分析圖譜可發現,高嶺土及無機聚合物均在一 5 ppm 存在 6 配位鋁之峰值,而無機聚合物亦在 57 ppm 出 現一波峰帶,顯示高嶺土於無機聚合反應過程,部分 AI 之鍵結形式將由 6 配位轉變成 4 配位。

二、無機聚合物之產品特性及應用性

(一)無機聚合物技術及產品之特性

無機聚合物技術因原料取得容易,即富含 Si、Al 源之高 嶺土、變高嶺土、飛灰、爐碴、廢玻璃、火山灰、水庫淤泥等 天然礦物或事業廢棄物,且製備出之無機聚合物具有低水化 熱、低收縮/膨脹性、低滲透性、高抗壓強度、抗酸鹼腐蝕、

耐高溫、低能耗/碳排等材料特性。因此,無機聚合物技術已 廣泛應用於商業、工業、土木工程業、礦業、航空業及住宅建 築等領域,而其產品亦廣可用於綠色水泥、綠色混凝土、建築 磚材、防火/隔熱材料、結構補強材料、重金屬吸附材料、有 放射性廢棄物固化材料等應用途徑(侯氏,2014)。

而有關無機性聚合物之材料特性及應用性,取決於聚矽鋁 酸鹽結構中 Si、Al 原子比(如圖 8)。其中於低 Si:Al 值(1,2,3) 時,無機聚合物之聚矽鋁酸鹽屬 3 維網絡結構,材料具高剛性 (rigid),因此,可做為建築磚材、防火隔熱材料、有害與放射 性廢棄物固化材料等。於高 Si:Al 值(>15)時,無機聚合物之 聚矽鋁酸鹽屬 2 維網絡結構,具線型聚合物之材料特性,可做 為工業密封材料、SPF 鋁鑄造工具、防火耐熱纖維複合材料等 (Davidovite, 2011)。


圖 8 無機聚合物之應用性(Davidovite, 2011)

(二)無機聚合物技術之應用實績

目前無機聚合技術之商業化應用中,以法國、美國及澳洲 之企業發展較具規模,而無機聚合物之產品項目,主要包括水 泥、混凝土、建築磚材、結構補強材料、防火複合材料等。以 下即針對已商業化之無機聚合綠色混凝土、結構補強材料及複 合板材之材料特性進行說明。

1. 綠色混凝土

澳洲昆士蘭省 Wagner 公司生產之緣色混凝土(Earth

Friendly Concrete, EFC), 係利用煉鐵廠高爐碴及燃煤電廠飛 灰等事業廢棄物為主要原料,透過無機聚合技術(geopolymer binder technology)製備之土木建築材料(如圖 9)。材料製備過 程所使用膠結材料,則是以廢棄物製成之無機聚合物,取代 傳統製程高能耗之波特蘭水泥(Portland cement)。因此,製備 出之綠色混凝土材料具高抗硫酸鹽侵蝕性(Highest sulphate resistance available)、高抗氯離子性(High chloride ion resistance)、高耐酸性(High acid resistance)、低收缩性(Low shrinkage)、低反應熱(Low heat of reaction)、低碳排(Low CO2 emission)等特點。其中在二氧化碳減量之研究結果,指出相 較於傳統混凝土,生產1m³強度25 MPa之綠色混凝土約可 減少 154 kg CO₂ 排放, 32 MPa 之綠色混凝土可減少 184 kg CO2排放,40 MPa之綠色混凝土則可減少 220 kg CO2排放。 而 Wagner 公司應用無機聚合技術,所生產兼具廢棄物再利 用及低碳排/能耗之綠色混凝土材料,於2011年榮獲 Premiers ClimateSmart Sustainability Award 獎項(Wagner, 2015)。



圖 9 澳洲 Wagner 公司之綠色混凝土材料(Wagner, 2015)

2.結構補強材料

美國 Milliken & Company 子公司 Milliken Infrastructure Solutions, LLC 生產之無機聚合材料,主要為應用於化工、 公共基礎建設、礦業,以及石油天然氣業之管線及結構修復 材料。目前 Milliken 公司生產之無機聚合材料,依據其應用 特性可分為 GeoSprayTM、GeoSprayTMAMS、GeoPlugTM、 GeoFuseTM等4種。有關 Milliken 公司利用無機聚合技術, 生產之結構修復補強材料之材料特性說明,如圖 10 所示 (Milliken Infrastructure Solutions, LLC, 2015)。



圖 10 美國 Milliken 公司之結構補強材料(Milliken & Company, 2015)

3. 無機聚合物複合板材

澳洲 Nu-Core® GCP Geopolymer Composite Panel 於 2011 年成立,主要為開發生產 鋁塑複合板(Aluminium composite panel, ACP)及金屬複合材料(Metal Composite materials, MCM)。而該公司已擁有生產無機聚合物複合板材 (Geopolymer Composite Panel)之技術專利,目前所生產之無 機聚合物複合板材品項,包括 Nu-Core® A2FR Geopolymer Composite Panel 及 Nu-Core® FR Lite Geopolymer Composite Panel,如圖 11 所示。Nu-Core® 無機聚合物複合板材屬新型 之防火板材(不燃型),採用無機聚合物作為芯材,具有防火、 阻燃、高強度表面、可回收、環境友善等材料特性,因此, 材料技術初期主要應用於航空業,近年則廣泛應用於商業、 工業、土木工程業、礦業及住宅建築(Nu-Core®, 2015)。



圖 11 澳洲 Nu-Core®之無機聚合物複合板材(Nu-Core®, 2015) 三、研究構想

有鑑於有效降低廢棄保溫材料處理或處置對環境的衝擊, 以及講求零廢棄與全資源化之發展策略,增進廢棄保溫材料之 全資源化應用,實為當前重要之環境議題,同時利用廢棄保溫 材料作為兼具有害物質安定化/穩定化之應用材料,亦是現階段 重要之研究方向。因此,本計畫利用鹼活化之無機聚合技術, 嘗試藉由改變不同之鹼性活化劑種類、調質不同化合物組成, 以及水分含量等試驗操作條件,期建立廢棄保溫材料轉換為無 機聚合材料之本土化技術參數,作為未來應用於有害物質(含放 射性廢棄物)安定化/穩定化技術應用之參考依據。

本計畫規劃進行相關無機聚合物技術開發與應用研究之探 討,初步選定岩棉(rock wool)、珍珠岩(perlite)等保溫材料為主要 研究對象。計畫執行過程除分別針對相關試驗之廢棄保溫材 料,進行基本特性資料之建立與評估外,同時將針對其內含之 化學成分進行調質與無機聚合試驗,以期建立與評估個別處理 或共同處理之最佳可行操作條件。表 1 為計畫擬定執行之廢棄 保溫材料與後續評估要項與內容之關係,未來藉由應用技術之 考量與改變,評估無機聚合物可行之應用途徑。

表1本計畫廢棄保溫材料之評估要項與內容(本計畫彙整)

材料	應用技術之考量	評估內容	評估要項
岩棉	鹼性活化劑	材料規範評估	・自由水 ・抗壓強度
真珠岩	原料特性控制	環境安全評估	・瀝濾率 ・耐水性 ・耐候性
陶寬纖維棉 變高嶺土	操作條件控制 利用調質方法	减碳效益評估	• 耐輻射性

四、研究步驟與方法

本計畫利用鹼性活化劑聚合無機成份製備為新型之無機聚 合材料,期有效將廢棄保溫材料轉換為材料,計畫選用富含矽、 鋁基之岩棉及珍珠岩,為主要研究試驗材料,並藉由適當掺配 陶瓷纖維棉、變高嶺土之調質方式,分別利用 NaOH、KOH 之 鹼性活化劑進行萃取活化反應,探討製成無機聚合材料之材料 特性。本計畫以探討無機聚合材料之製造原料調質與操作條件 為主,相關研究內容、方法及其進行步驟敘述說明如下: (一)研究方法

本計畫選定以含矽及鋁基之岩棉、珍珠岩為研究探討對 象。另選用富含鋁基之陶瓷纖維棉及變高嶺土,作為調質或掺 配之重要原料。在鹼性活化劑選擇上,本研究係選用純鹼溶液 之 NaOH 及 KOH。而前述岩棉、珍珠岩、陶瓷纖維棉等3種

37

保溫材料及變高嶺土,將進行物化特性及微觀組織分析,以提 供無機聚合材料調質之基礎資料。此外,為確認未來應用之安 全性及處理過程中可能之變動特性,本研究亦進一步針對試驗 材料之化學組成、重金屬總量及溶出濃度進行分析。

(二)實驗設備與操作條件

有關保溫材料轉換無機聚合材料之調質方法,係依前述保 溫材料之基本物化特性分析結果,初步將材料之混合比例,如 表2所示。選定適當之掺配比例後,將試驗材料放入105℃烘 乾中進行乾燥並研磨。再分別利用純度為95%之 NaOH(島九 藥品株氏會社)、85%之 KOH(聯工化學廠股份有限公司)固體 顆粒,配製濃度為4M之鹼性活化劑。設定直流攪拌器之轉速 500 rpm,混合攪拌試驗材料及鹼性活化劑1小時及6小時, 將混合後之漿體填入直徑為2.5cm,高度為5.0cm之圓柱形試 體模。接著將試體覆蓋塑膠膜,並置於烘箱中以溫度 60℃, 進行24小時之預養護。經預養護後之試體,再置於溫度25℃、 相對溼度75%之恆溫恆濕環境中養護7天後脫模,測試試體 於養護7、14、21、28、56及100天之抗壓強度。有關製備無 機聚合材料之流程圖,如圖12所示。

38

	Dow motorials (a)				Activators				
N.C.		Kaw m	aterials (g)			(ml	L)	Time	Si/Al
Mixtures -	Rock wool	Perlite	Ceramic fiber	Metakaolin	- AI(H ₂ PO ₄) ₃	NaOH	КОН	(hr)	(motar ratio)
R-N	1,000	0	0	0	0	700	0	1	2.63
R-K	1,000	0	0	0	0	0	700	1	2.63
RP-N	500	500	0	0	0	800	0	1	4.17
RP-K	500	500	0	0	0	0	800	1	4.17
PC-N	0	500	500	0	0	800	0	1	1.32
PC-K	0	500	500	0	0	0	800	1	1.32
RPC-N	500	300	200	0	0	750	0	1	1.95
RPC-K	500	300	200	0	0	0	750	1	1.95
R-N	1,000	0	0	0	0	800	0	6	2.63
R-K	1,000	0	0	0	0	0	750	6	2.63
RP-N	500	500	0	0	0	850	0	6	4.17
RP-K	500	500	0	0	0	0	850	6	4.17
PM-N	0	500	0	500	0	1000	0	6	4.22
PM-K	0	500	0	500	0	0	950	6	4.22
R-A-N	1,000	0	0	0	5	750	0	6	2.63
R-A-K	1,000	0	0	0	5	0	750	6	2.63
RP-A-N	500	500	0	0	5	850	0	6	4.17
RP-A-K	500	500	0	0	5	0	850	6	4.17

表 2 本計畫試驗材料與鹼性活化劑之實驗配比



圖 12 製備無機聚合材料之流程圖

(三)進行步驟

- 1.建立保溫棉類廢棄物之基本性質、重金屬總量及毒性特性溶 出特性等背景資料。
- 2.利用 ICP、XRD 及 SEM 等分析保温棉類廢棄物之化學組成、

物種及微觀組織,研選適合之可能摻配配比範圍。

3.進行保溫材料製備無機聚合材料之組成條件、調質與操作條件實驗。

4.分析檢討實驗操作條件與無機聚合材料之特性與規範。

5.綜合評估供試保溫材料,在製備無機聚合材料之組成與調質

範圍、操作條件及影響因子。

五、分析項目與方法

本節主要為針對研究所使用之保溫材料進行基本性質,並 對其製成之無機聚合材料進行特性分析。而本研究為評估無機 聚合材料特性,更進一步針對試驗材料及無機聚合材料進行 XRD 物種分析、SEM 微觀結構及 FTIR 分子結構分析。以下分 別針對主要分析項目及方法簡述如後。

(一)試驗材料基本性質分析

有關本研究所使用之岩棉、珍珠岩、陶瓷纖維棉等3種保 溫材料及變高嶺土基本性質分析方法,為依據行政院環保署環 檢所公告之標準方法,分析項目包括pH、三成分、化學組成、 毒性特性溶出程序、粒徑分布等。以下分別針對主要分析項目 及方法簡述如後。

1. pH [NIEA R208.03C]

(1)秤取 20.0 g 樣品於 250 mL 燒杯內,加入 100 mL 蒸餾水 攪拌 5 分鐘。

(2)靜置混合液約15分鐘,待懸浮物質沉澱,溶液分層。

(3)取上層澄清液,以 pH meter (Suntex SP-2200)量測 pH 值。2.三成分分析 [NIEA R205.01C]

水分(%) =
$$\frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100\%$$

灰分(%) = $\frac{W_3}{W_1} \times 100\%$

可燃分(%)=100(%)-水分(%)-灰分(%)

W₁:置入烘箱前之樣品重;W₂:經 105℃,至少2小時以上之烘乾時間,直到連續兩次樣品秤重之重量差小於
0.5%為止;W₃:經800℃高溫爐焚化3小時後灰重。
3.粒徑分佈

分別將試驗材料以震動篩網過篩方式進行粒徑分析,篩 網依粒徑大至小依序為:#40(420 μm)、#100(149 μm)、# 140(105 μm)、#200(74 μm)、#270(53 μm)、#350(40 μm) 及#400(37 μm),經由振動過篩20分鐘後,秤取留在篩網 上之保溫材料重量,計算出留篩比及累積留篩比,繪製出粒 徑分佈圖。

4.重金屬總量消化 [NIEA R317.10C]

重金屬總量分析是以行政院環境保護署所公告 NIEA R317.10C「事業廢棄物萃出液中重金屬檢測方法-微波輔助 酸消化法」進行微波消化程序。

5. 毒性特性溶出程序方法(TCLP) [NIEA R201.13C]

毒性特性溶出程序方法是以行政院環境保護署所公告

之「事業廢棄物毒性特性溶出程序」進行固體材料重金屬溶 出實驗。溶出液過濾酸消化後,利用感應耦合電漿光譜儀 (ICP-OES,美國 OPTIMA 2000DV)或火焰式原子吸收光譜儀 (VARIAN S2400)測定重金屬含量,以瞭解原料是否有達到 法定之無害化標準。

(二)無機聚合材料特性分析

本研究無機聚合材料特性分析之檢測規範及標準,係依據 行政院原子能委員會於92年9月10日發布施行,並於101 年7月9日修正之「低放射性廢棄物最終處置及其設施安全管 理規則」第5條、第6條,以及附表三-低放射性廢棄物均勻 固化體測試項目、方法及標準之規定,進行自由水、耐火性、 抗壓強度、瀝濾率、耐水性、耐候性、耐輻射性、耐菌性等分 析。然考量本研究製備之無機聚合材料為無機性固化體,因 此,將不針對材料之耐火性及耐菌性進行試驗。以下分別針對 主要分析項目及方法簡述如後。

1.自由水 [ANSI/ANS55.1]

目測判定試體是否有自由水存在,若有自由水存在便以 容器加以收集,並量測其體積及 pH 值。

2.抗壓強度 [ASTM-C39]

為瞭解不同條件,試體反應後之強度差異,故使用單軸

抗壓試驗機測定試體抗壓強度。試驗方法是將試體放置於單 軸抗壓平台予以加壓,試體破碎時讀取最大受力值,再除以 試體截面積即可求得,其計算公式如下:

單軸抗壓強度(kgf/cm²) = $\frac{P}{A}$

P=試體破裂時最大荷重(kgf);A=最大荷重之橫斷面積 (cm²)。

3.瀝濾率 [ANSI/ANS16.1]

於試體製備過程添加硝酸鍶、硝酸銫及硝酸鈷,添加比 例均為試驗材料之萬分之一。於固化體試品製作完成時,先 計算出每一個試品所含放射性核種及總放射性強度 ap。試體 經恆溫恆濕養護 28 天後,依據美國核能協會建議之 ANSI/ANS16.1 進行瀝濾率試驗。即將試體浸泡於去離子蒸 餾水中,使其潤濕約 30 秒後立即取出試品,並將浸泡之去 離子水取樣計測各核種之總放射性強度 ar,由 ap-ar即可求得 該試品之初活性強度 a0。試品經上述 30 秒潤濕後,即重新 更換等量之去離子水,於浸泡第 1 天於反應時間第 2、7、 24 小時,進行去離子蒸餾水採樣及更換;第 2~5 天,則每 24 小時取樣及換水 1 次,於第 19 天、第 47 天及第 90 天進 行取樣及換水。分析水樣之鈷、銫、鍶濃度後,計算前述 3

44

種核種之溶出指數。

結果分析: 欲求得溶出指數, 須先求得固化體之有效擴 散率, 而有效擴散率可由下列的質量傳送方程式來表示:

$$\mathbf{D} = \pi \left[\frac{\mathbf{a}_n / \mathbf{a}_0}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left[\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{S}} \right]^2 \mathbf{T}$$

其中

D: 有效擴散率(cm²/s)。

a_n:核種自試品在第n次溶出間隔時釋放出之活性(μCi)。
 a₀:核種在試品中第一次溶出間隔開始之活性強度(μCi)。

 $(\Delta t)_n = t_n \cdot t_{n-1}$: 第 n 次溶出間隔時間(sec)。

V: 試品體積(cm³)。

S: 試品之表面積(cm^2)。

T:溶出間隔之平均時間(sec),即 T= $[(t_n^{1/2}+t_{n-1}^{1/2})/2]^2$

其中t_n:浸泡至第n次溶出間隔時間(sec)

t_{n-1}:浸泡至第 n-1 次溶出間隔時間(sec)

以計算所得平均時間代入,求得固化體之有效擴散率 D 值後,再取之自然對數值(以 10 為底),即為固化體試品中欲 測定之核種 i 的溶出指數(Leaching Index, L_i),定義為:

$$L_{i} = \frac{1}{10} \sum_{1}^{10} \left[\log \left(\frac{\beta}{D_{i}} \right) \right]_{n}$$

其中β:常數(1.0 cm²/s)

D_i:由實驗數據所計算出某核種 i 之有效擴散率(cm²/s)。
 4.耐水性

將試體於常溫下,浸泡於去離子蒸餾水中維持 90 天後 取出,接著讓試體於室溫下乾燥過夜,目測判定試體表面有 無發生龜裂、破碎、變形現象後,以單軸抗壓試驗機測定試 體抗壓強度。

5.耐候性

將試體置於耐候性試驗條件之溫濕度測試室中,經 30 個週期,共計 180小時之 60℃高溫及低溫-10℃循環變化後, 以單軸抗壓試驗機測定試體抗壓強度。而有關耐候性試驗之 溫度、濕度及時間設定,如表 3 所示。

Step	時間 (min)	溫度 (℃)	濕度 (%)
0	5	25	60
1	60	25	60
2	20	60	90
3	60	60	90
4	40	25	60
5	60	25	60
6	40	-10	0
7	60	-10	0
8	20	25	60

表3 耐候性試驗之溫度、濕度及時間設定

6. 耐輻射性

將試體置於輻射照射設施中,以輻射劑量率不大於 2×10³ Gy/h之 Co-60 加馬射源照射試體,使試體吸收劑量達 10⁶ Gy 以上後,目測判定試體表面有無發生龜裂、破碎、變 形現象,再測定試體抗壓強度。

(三)無機聚合材料晶相及結構分析

1. 光粉末繞射分析(X-Ray Differactometer, XRD)

X 光粉末繞射分析儀(HRXRD D8SSS, Bruker Co.)主要 依據 Bragg's Law(λ=2d'sinθ/n,n:任意整數,d:面距離,θ: 入射角)之原理來判定其物種之型態,此試驗須先將燒結試 體經由破碎、研磨成粉末狀後進行物種鑑定。本研究之操作 條件為電壓 40 kV、電流 100 mA、Cu 靶、Kα射線、Ni 濾 片、20角繞射角度10°~90°、掃描速率為0.05°20/sec。掃描 出之圖譜可利用 D-500 資料處理軟體及 JCPDS 資料庫之資 料,進行物種鑑定。

2.微觀結構觀察(Scanning Electron Microscope, SEM)

掃瞄式電子顯微鏡(日本 HITACHI S3000N)主要是利用 高能量的電子聚集光束掃瞄樣品表面,利用正偏訊號收集器 將二次電子產生之低能量轉換成可顯示於陰極管之訊號,如 此便能產生影像而加以觀測。進行 SEM 影像觀察前,必須 先將試體表面鍍金或覆以石墨,使電子束打在試體後能導 電。

3. 傅立葉轉換紅外光譜分析 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

傳立葉轉換紅外光譜儀(PerkinElmer)係利用化合物分 子中的官能基產生分子間振動或轉動模式時,吸收特定波長 的紅外光原理而用來觀察分子的基本結構,其功用是以紅外 光入射樣品,樣品受照射所產生之光電流經過傳立葉轉換之 運算而形成樣品之紅外光吸收頻譜,藉以進行樣品之定性與 定量分析。本研究之量測範圍 400 cm⁻¹~4,000 cm⁻¹,解析度 最高可達 1.0 cm⁻¹。表 4 為彙整主要之分析項目及標準。

	測試項目	測試方法	法規標準/規範
	pH	NIEA R208.03C	_
試	三成分	NIEA R205.01C	_
驗 材	业硕八大	經由振動過篩 20 分鐘後,秤取留在	
料基	<u>私</u> 徑分佈	篩網上之保溫材料之重量。	_
本性	重金屬總量消化	NIEA R317.11C	_
質分	专业性性学业和		溶出標準(mg/L): Pd=5.0;
析	步住村住谷山在	NIEA R201.13C	Se=1.0 ; Cr=5.0 ; As=5.0 ;
	77		Cu=15.0 ; Cd=1.0 ; Ba=100 •
			1.自由水含量小於固化體體
自由水		ANSI/ANS55.1	積之 0.5%。
			2.自由水之 pH 值應大於 6。
F	抗壓強度	ASTM-C39	抗壓強度應大於 15 kgf/cm ² 。
	泺 滤 杰	ANS161(水泥田化),一面11;15天)。	固化體內各核種瀝濾指數應
		和510.1(不泥固化腹子/树锅 5 八)。	大於6。
材料	あナ 水 小生	固化體須浸水90天後測試抗壓強度	抗壓強度應大於 15 kgf/cm ² 。
特性		(常温下)。	
分析	动动外	固化體經溫、濕度循環變化後測試	抗壓強度應大於 15 kgf/cm ² 。
		抗壓強度。	
		固化體以 Co-60 之加馬輻射照射,	抗壓強度應大於 15 kgf/cm ² 。
	耐輻射性	吸收劑量達一百萬戈雷(Gy)後測試	
		抗壓強度及核種瀝濾率。	
物種	見相物種傑定	X 光繞射分析儀觀察鑑定原料及材	_
盤定	· 明阳初祖塾文	料之物種變化情形	
及外	微觀結構	掃瞄電子顯微鏡觀察試體表面構造	-
結構へ	公子社楼	傅立葉轉換紅外光譜儀觀察分子的	_
) 分 析	刀丁炉件	基本結構	

表4 試驗項目方法及標準

-: 無法規標準或規範要求。

參、主要發現與結論

本計畫主要利用岩棉(Rock wool)、珍珠岩(Perlite)等2種保溫 材料為原料,探討在不同無機聚合物技術之操作條件下,包括不 同 Si/Al 莫耳比、添加劑(陶瓷纖維棉、變高嶺土)、鹼活化劑種類 及養護時間,對製備出之無機聚合材料之特性變化影響。有關本 計畫執行過程所使用之試驗材料特性資料,以及無機聚合材料製 備條件與材料特性分析結果,將彙整分述於以下各節。

一、研究材料基本性質分析

本節主要針對試驗材料:岩棉、珍珠岩及添加劑:陶瓷纖 維棉及變高嶺土,進行物化特性分析,分析項目包括 pH 值、三 成分、化學組成、TCLP 濃度、粒徑及 XRD 晶相鑑定等,茲將 結果分析如下:

(一)基本性質分析

有關基本性質分析部分,為針對試驗材料之 pH、三成分、 化學組成、TCLP 濃度之分析結果進行說明。根據表 5 之試驗 材料基本性質分析結果顯示,岩棉、陶瓷纖維棉及變高嶺土之 pH 值介於中性,分別約為 7.11±0.08、6.19±0.03 及 5.67±0.10; 而珍珠岩之 pH 值約為 10.24±0.02,屬鹼性之物質。而由試驗 材料三成分之分析結果顯示,岩棉、珍珠岩、陶瓷纖維棉及變 高嶺土之水分含量,分別約為 0.06%±0.01%、5.02%±0.11%、 0.04%及 0.25%±0.02%; 灰分含量分別約為 98.08%±0.09%、 90.70%±0.10%、96.15%±0.14%及 99.34%±0.08%: 可燃分含量 則分別約為 1.86%、4.28%、3.81%及 0.40%。

為瞭解保溫材料之矽及鋁含量,本節更進一步分析岩棉、 珍珠岩、陶瓷纖維棉及變高嶺土之化學組成。分析結果顯示,

50

岩棉主要以矽、鈣、鋁、鎂之組成成分為主,其含量分別為 18.7%、11.7%、6.8%、5.5%;珍珠岩之化學組成以矽、鋁、 鈉為主,其含量分別為 30.4%、4.5%、4.3%;陶瓷纖維棉,以 矽、鋁為主,含量分別為 17%及 30%;變高嶺土亦以矽、鋁 為主,含量分別為 15.3%及 5.9%。而岩棉、珍珠岩、陶瓷纖 維棉及變高嶺土等材料,其 Si/Al 莫耳比依序為 2.63、6.53、 0.54 及 2.48。由前述分析結果,可證實岩棉、珍珠岩、陶瓷纖 維棉及變高嶺土,確實為富含矽、鋁元素,可進一步作為無機 聚合物萃製及成型技術研究之原料。

Items	Rock wool	Perlite	Ceramic fiber	Metakaolin
pH (in H ₂ O)	7.11 ± 0.08	10.24±0.02	6.19±0.03	5.67±0.10
Proximate Analysis (%)				
Moisture content	0.06 ± 0.01	5.02±0.11	0.04 ± 0.00	0.25 ± 0.02
Ash content	98.08±0.09	90.70±0.10	96.15±0.14	99.34±0.08
Combustible content	1.86	4.28	3.81	0.40
Total metal concentration	(mg/kg, _{d.b.})			
Si	187,000±10,000	304,000±5,970	170,000±11,200	153,000±14,900
Al	68,400±2,340	44,700±2,980	300,000±71,400	59,300±12,000
Fe	30,700±973	5,020 <u>±</u> 268	2,320±87.4	4,130±200
K	11,100±264	23,300±587	N.D.	2,500±180
Mg	54,700±1,320	550 <u>+</u> 84.5	296±6.56	N.D.
Na	15,600±518	42,500 <u>±</u> 697	834 <u>+</u> 49.8	1,860±105
Ca	117,000±6,020	5,020 <u>+</u> 508	N.D.	87.8±10.8
Mn	1,100±38.0	308±16.7	N.D.	N.D.
Si/Al molar ratio	2.63	6.53	0.54	2.48

表5 試驗材料之基本性質分析結果

備註:1.實驗分析數據為進行3重覆分析之平均結果。

2.d.b.: dry basis (excludes all Moisture) •

3.N.D.=Not detected $\,\circ\,$

有關試驗材料之毒性溶出程序(TCLP)重金屬溶出濃度分

析結果顯示(表 6),岩棉、珍珠岩、陶瓷纖維棉及變高嶺土之 硒、鉻、砷、銅、鎘溶出量均低於偵測極限,岩棉及珍珠岩之 鉛及鋅之溶出量亦低於偵測極限,陶瓷纖維棉之鉛、鋅溶出量 分別為 0.17 mg/L、0.21 mg/L,變高嶺土之鉛、鋅溶出量則為 N.D.及 0.83 mg/L。而試驗材料之鋇溶出量分別約為 0.28 mg/L、N.D.、0.10 mg/L 及 0.51 mg/L,鎳溶出量則分別約為 0.19 mg/L、0.46 mg/L、N.D.及 N.D.。整體而言,本試驗之材 料各項重金屬 TCLP 溶出濃度,均符合現行之法規標準。

Items	Rock wool	Porlito	Ceramic	Matakaalin	
Items	NOCK WOOI	I CI IIC	fiber	WietaKaohiii	
Pb (mg/L)	N.D.	N.D.	0.17±0.02	N.D.	
Se (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Zn (mg/L)	N.D.	N.D.	0.21±0.04	0.83±0.25	
Cr (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
As (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Cu (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Cd (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Ba (mg/L)	0.28±0.03	N.D.	0.10±0.09	0.51±0.10	
Ni (mg/L)	0.19±0.01	0.46 ± 0.02	N.D.	N.D.	

表6 試驗材料之毒性溶出試驗分析結果

備註:1.實驗分析數據為進行3重覆分析之平均結果。

2.N.D.=Not detected (Pb, Se, Cr, As, Cu, Cd, Ba<0.01 mg/L) \circ

3.溶出標準(mg/L): Pd=5.0; Se=1.0; Cr=5.0; As=5.0; Cu=15.0; Cd=1.0; Ba=100。

(二)粒徑分佈

本節將針對試驗材料進行粒徑分析。由表7之分析結果顯示,岩棉及珍珠岩粒徑之最大重量分布百分比,均為74

μm~105 μm, 重量百分比分別為 36.81%及 32.95%, 其次則分 別為 53 μm~74 μm 及 105 μm~149 μm, 重量百分比分別為 17.92%及 19.34%。而陶瓷纖維棉及變高嶺土粒徑之最大重量 分布百分比, 均為 149 μm~420 μm, 重量百分比分別為 45.77% 及 84.52%, 其次分別為 74 μm~105 μm 及 105 μm~149 μm, 重 量百分比分別為 17.95%、16.04%及 9.03%、2.69%。另外, 由 圖 13 試驗材料之分佈曲線得知, 岩棉、珍珠岩、陶瓷纖維棉 及變高嶺土之中值粒徑(D₅₀), 分別為 65.87 μm、76.30 μm、 139.97 μm 及 197.74 μm。有關試驗材料詳細之粒徑累積分佈 情形, 如表 8 及圖 13 所示。

	Particles	Distribution (wt.%)					
Mesh number	size (µm)	Rock wool	Perlite	Ceramic fiber	Metakaolin		
# 400	<37	12.57	2.25	0.13	0.04		
#350~#400	37~40	7.45	10.40	1.08	0.02		
#270~#350	40~53	8.70	7.79	3.38	0.10		
#200~#270	53~74	17.92	13.34	7.65	0.16		
#140~ #200	74~105	36.81	32.95	17.95	2.69		
#100~#140	105~149	7.79	19.34	16.04	9.03		
#40~#100	149~420	8.53	13.26	45.77	84.52		
#40	>420	0.23	0.67	8.00	3.44		

表7 試驗材料粒徑之重量分佈比例



圖 13 試驗材料之粒徑重量分佈與累積粒徑分佈曲線圖

(三)物種鑑定及微觀結構分析

為進一步探討試驗材料之物種種類,研究利用 X 光繞射分析 儀(XRD)進行其結晶相物種鑑定,由圖 14 結果可知,岩棉、珍珠 岩與陶瓷纖維棉皆為物種晶相不明顯,屬於非晶質結構,對於無機 聚合反應具有高活性及易反應性。而變高嶺土之主要結晶物種為二 氧化矽。

另利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試驗材料之微觀結構(圖 15),可發現岩棉與陶瓷纖維棉之顆粒表面,均呈現條狀,而珍珠 岩棉與變高嶺土之顆粒表面,則呈現不規則之形狀。







(A)岩棉

(B)珍珠岩棉



(C)陶瓷纖維棉



圖 15 試驗材料之微觀結構分析結果

二、無機聚合物之特性分析結果

本節主要針對無機聚合物進行物化特性分析,其中試驗項 目主要為自由水、耐火性、抗壓強度、瀝濾率、耐水性、耐候 性、耐輻射性、耐菌性等分析。然考量本研究製備之無機聚合 物為無機性固化體,因此,將不針對無機聚合物之耐火性及耐 菌性進行試驗,且試體於養護期間並無自由水,亦不針對自由 水試驗進行說明,此外,耐輻射性試驗,已將試體送至核研所 安排分析,基於時程,部份耐輻射試驗項目亦無法說明。以下 分別對於主要分析項目分析如下:

(一)岩棉萃製為無機聚合物之特性分析結果

岩棉以4M濃度之NaOH及KOH作為鹼性活化劑萃製為 無機聚合物,結果顯示萃製時間控制為1小時,其抗壓強度隨 養護時間增加而增加,以NaOH為例,其聚合物之強度由養 護第7天之38kgf/cm²增加至養護第28天之75kgf/cm²。若改 以KOH為鹼性活化劑,則其抗壓強度亦有明顯增加之趨勢, 由養護第7天之191kgf/cm²增加至養護第28天之280 kgf/cm²(如圖16所示)。進一步改變萃製時間為6小時,嘗試 探討萃製時間增加對無機聚合物強度特性之影響,研究結果顯 示,以NaOH為鹼性活化劑為例,萃製時間增加,其無機聚 合物之強度並無明顯之增加,其養護第7天之試體強度雖符合 規範要求,然僅約為24kgf/cm²,且試體表面明顯有白霜產生 (如圖17及圖18)。後續實驗添加 0.5%之磷酸二氫鋁進行調 質,不僅改善無機聚合物試體表面之白霜問題,同時抗壓強度 亦明顯增加,由養護第7天之108kgf/cm²增加至養護第28天

56

之 173 kgf/cm²(如圖 19 所示)。

至於以 KOH 為鹼性活化劑之試驗結果顯示,萃製之無機 聚合物養護第7天時,其抗壓強度已可達到 136 kgf/cm²,當 養護至第28天時,抗壓強度可增加至 193 kgf/cm²。後續試驗 再以 0.5%之磷酸二氫鋁進行調質,其無機聚合物試體之強度 並無明顯之增加,其僅約從養護第7天之 145 kgf/cm²增加至 養護第28天之 200 kgf/cm²(如圖 19所示)。整體而言,鹼性活 化劑 KOH 對岩棉萃製為無機聚合物之效果較佳,添加調質劑 有助於改善 NaOH 萃製之無機聚合物強度,然對提昇 KOH 萃 製之無機聚合物強度之影響則較不顯著。



圖 16 岩棉萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時間1小時)



圖 17 岩棉萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時間 6 小時)



圖 18 岩棉萃製為無機聚合物之外觀圖(4M NaOH、萃製時間 6 小時、

養護天數第14天)



圖 19 岩棉調質後之無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時間 6 小時)

另一方面,前述萃製之無機聚合物,經耐候性、耐水性及 耐輻射性試驗後,其抗壓強度仍可維持在 70 kgf/cm²以上(如 表 8 至表 10),此外,瀝濾率試驗之核種鈷、鍶、銫之溶出指 數皆為 8.85~8.89 之間(如表 11),均符合標準規範之要求。

圖20為岩棉萃製為無機聚合物經養護28天之主要晶相物 種分析,結果顯示岩棉以4M濃度之KOH作為鹼性活化劑萃 製為無機聚合物,其萃製時間控制為1小時及6小時之無機聚 合物,主要之物種均為方解石(CaCO₃)。另以掃描電子顯微鏡 觀察岩棉萃製為無機聚合物之微觀結構(圖21),可發現不同萃 製條件所製成的無機聚合物,其表面均有長條柱狀及不規則形 狀之微觀結構。

進一步利用紅外線光譜儀(FTIR)分析,經養護28天之岩 棉萃製的無機聚合物,結果顯示,不同鹼性活化劑(NaOH、 KOH)及不同萃製時間(1及6小時)之無機聚合物,均於波數約

59

為 3600cm⁻¹~3100cm⁻¹、3650 cm⁻¹~3590 cm⁻¹、3600 cm⁻¹~3200 cm⁻¹、1400 cm⁻¹~1350 cm⁻¹、1410 cm⁻¹~1260 cm⁻¹ 及 800 cm⁻¹~985 cm⁻¹ 有明顯之結晶水、-OH 及 Si-H 振動。

表8 岩棉萃製為無機聚合物於耐候試驗後之抗壓強度

試驗條件	鹼活化劑 (4M)	萃製時間 (hr)	磷酸二氫鋁 比例(%)	抗壓強度 (kgf/cm ²)	達抗壓強度 標準與否
岩棉		1	0	83	\checkmark
	NaOH	6	0	長白霜	長白霜
		6	0.5	73	\checkmark
		1	0	144	\checkmark
	KOH	6	0	86	\checkmark
		6	0.5	105	\checkmark

註:抗壓強度標準值:15 kgf/cm²。

	医人机坚浊反
--	--------

試驗條件	鹼活化劑	萃製時間	磷酸二氫鋁	抗壓強度	達抗壓強度
••••••	(4M)	(hr)	比例(%)	(kgf/cm^2)	標準與否
		1	0	96	\checkmark
岩棉	NaOH	6	0	長白霜	長白霜
		6	0.5	208	\checkmark
		1	0	183	\checkmark
	КОН	6	0	96	\sim
		6	0.5	146	\checkmark

註:抗壓強度標準值:15 kgf/cm²。

試驗條件	鹼活化劑 (4M)	萃製時間 (hr)	磷酸二氫鋁 比例(%)	抗壓強度 (kgf/cm ²)	達抗壓強度 標準與否
岩棉		1	0	132	\checkmark
	NaOH	6	0	長白霜	長白霜
		6	0.5	_	_
		1	0	170	\sim
	КОН	6	0	-	_
		6	0.5	_	_

表 10 岩棉萃製為無機聚合物於耐輻射試驗後之抗壓強度

註:-表因時間因素,尚未取得結果;抗壓強度標準值:15 kgf/cm²

試驗條件	鹼活化劑 (4M)	萃製時間 (hr)	磷酸二氫 鋁比例(%)	核種	溶出指數	達溶出指數 標準與否
岩棉				鈷	8.88	\checkmark
		1	0	鍶	8.88	~
				銫	8.88	\checkmark
				鈷	長白霜	長白霜
	NaOH	6	0	鍶	長白霜	長白霜
				銫	長白霜	長白霜
		6	0.5	鈷	8.88	\checkmark
				鍶	8.88	\checkmark
				銫	8.88	\checkmark
	КОН	1	0	鈷	8.89	\checkmark
				鍶	8.89	\checkmark
				銫	8.89	\checkmark
				鈷	8.85	\checkmark
		6	0	鍶	8.85	\checkmark
				銫	8.85	\checkmark
				鈷	8.88	×
		6	0.5	鍶	8.88	×
				銫	8.88	~

表 11 岩棉萃製為無機聚合物之溶出指數

註:瀝濾率溶出指數標準值:6



圖 20 岩棉萃製為無機聚合物之晶相物種鑑定分析結果



(A) 4M NaOH、萃取1小時



(B) 4M NaOH、0.5wt.%磷酸二氫銘、萃取6小時



(C) 4M KOH、萃取1小時



(D) 4M KOH、萃取 6 小時



(E) 4M KOH、0.5wt.%磷酸二氫鋁、萃取6小時圖 21 岩棉萃製為無機聚合物之微觀結構分析結果



圖 22 岩棉萃製為無機聚合物之官能基分析結果

(二)珍珠岩棉萃製為無機聚合物之特性分析結果

珍珠岩棉以4M 濃度之 NaOH 及 KOH 作為鹼性活化劑之 研究結果顯示,珍珠岩棉均無法有效萃製為無機聚合物,亦即 珍珠岩棉須經過適當調質後,方能達到後續無機聚合物之應 用。研究過程嘗試利用不同添加比例及改變鹼性活化劑等方式 進行探討,結果顯示將 50%珍珠岩棉與 50%陶瓷纖維棉共同 萃製 1 小時,以 NaOH 為鹼性活化劑之條件下,其無機聚合 物試體之抗壓強度由養護第7天之4 kgf/cm² 增加至養護第28 天之 30 kgf/cm²。若改以 KOH 作為鹼性活化劑,其無機聚合 物試體之抗壓強度由養護第7天之5kgf/cm²增加至養護第28 天之15kgf/cm²(如圖23所示)。

為進一步提昇前述無機聚合物之強度,嘗試探討將 50% 岩棉、30%珍珠岩棉與 20%陶瓷纖維棉共同萃製 1 小時,以 NaOH 為鹼性活化劑之條件下,其無機聚合物試體之抗壓強度 由養護第7天之4 kgf/cm² 增加至養護第28天之 16 kgf/cm²。 若改以 KOH 作為鹼性活化劑,其無機聚合物試體之抗壓強度 由養護第7天之10 kgf/cm²增加至養護第28天之18 kgf/cm²(如 圖 24 所示)。

此外,嘗試以 50%珍珠岩棉與 50%變高嶺土共同萃製 6 小時,以 NaOH 為鹼性活化劑之條件下,其無機聚合物試體 之抗壓強度由養護第7天之9kgf/cm²增加至養護第28天之15 kgf/cm²。若改以 KOH 作為鹼性活化劑,其無機聚合物試體之 抗壓強度由養護第7天之 10 kgf/cm²增加至養護第28天之12 kgf/cm²(如圖 25 所示)。根據前述研究結果可知,利用珍珠岩 棉與陶瓷纖維棉或珍珠岩棉與變高嶺土進行調質,其抗壓強度 勉強符合抗壓強度之標準規範。



圖 23 珍珠岩棉:陶瓷纖維棉(5:5)萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃

製時間1小時)



圖 24 岩棉:珍珠岩棉:陶瓷纖維棉(5:3:2)萃製為無機聚合物之抗 壓強度變化(萃製時間1小時)


圖 25 珍珠岩棉:變高嶺土(5:5)萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃 製時間 6 小時)

為提昇珍珠岩棉萃製成無機聚合物之試體抗壓強度,進一步以 50%岩棉與 50%珍珠岩棉共同萃製,其在萃製時間 1 小時之條件下,無機聚合物試體之抗壓強度已有明顯增加,其中以 NaOH 為鹼性活化劑條件為例,其聚合物之強度由養護第 7 天之 5 kgf/cm²增加至養護第 28 天之 26 kgf/cm²(如圖 26 所示)。初步結果可知,珍珠岩棉經初步與岩棉調質後,已可達 到無機聚合物之抗壓強度要求。

為進一步提昇前述無機聚合物之強度,試驗將萃製時間增 加為6小時,分析結果顯示,製備之無機聚合物強度,均隨萃 製時間增加而增加,其中以 NaOH (4M)為例,其無機聚合物 試體之強度,由養護第7天之60 kgf/cm²增加至養護第28天 之129 kgf/cm²(如圖27所示)。若改以KOH 作為鹼性活化劑, 則其試體之抗壓強度稍有降低之趨勢,但其強度仍可達到標準 規範之要求,由養護第7天之41 kgf/cm²增加至養護第28天 之56 kgf/cm²。此外,添加0.5%之磷酸二氫鋁進行調質,其對 前述無機聚合物試體之強度,並無顯著之影響,其僅約從養護 第7天之22 kgf/cm²增加至養護第28天之46 kgf/cm²(如圖28 所示)。根據前述研究結果可知,利用岩棉與珍珠岩棉進行調 質後,以NaOH (4M)為鹼性活化劑及控制萃製時間為6小時 之條件下,其萃製之無機聚合物強度,已可符合無機聚合物之 標準規範要求。



圖 26 岩棉:珍珠岩棉(5:5)萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時

間1小時)



圖 27 岩棉:珍珠岩棉(5:5)萃製為無機聚合物之抗壓強度變化(萃製時

間6小時)



圖 28 岩棉:珍珠岩棉(5:5)經調質後萃製為無機聚合物之抗壓強度變化 (萃製時間 6 小時)

另一方面,50%岩棉與50%珍珠岩棉,以NaOH及KOH 為鹼性活化劑、萃製時間6小時之無機聚合物,經耐候性及耐 水性試驗後,其抗壓強度仍可維持在40 kgf/cm²以上(如表12 及表13),此外,瀝濾率試驗之核種鈷、鍶、銫之溶出指數皆 為8.81~8.89 之間(如表15),均符合標準規範之要求。

圖29為珍珠岩棉萃製為無機聚合物經養護28天之主要晶 相物種分析,結果顯示50%岩棉與50%珍珠岩棉,以4M濃度 之NaOH及KOH作為鹼性活化劑萃製為無機聚合物,其萃製 時間控制為6小時之無機聚合物,主要之物種均為方解石 (CaCO₃)。另以掃描電子顯微鏡觀察50%岩棉與50%珍珠岩棉 萃製為無機聚合物之微觀結構(圖30),可發現不同鹼性活化劑 及不同萃製時間,所製成的無機聚合物,其表面均有長條柱狀 及不規則形狀之微觀結構,然與岩棉萃製為無機聚合物相比, 其長條柱狀之微觀結構較少。

進一步利用紅外線光譜儀(FTIR)分析,經養護28天之50% 岩棉與 50%珍珠岩棉萃製的無機聚合物,結果顯示,不同鹼 性活化劑(NaOH、KOH)及不同萃製時間(1及6小時)之無機聚 合物,均於波數約為 3600cm⁻¹~3100cm⁻¹、3650 cm⁻¹~3590 cm⁻¹、3600 cm⁻¹~3200 cm⁻¹、1400 cm⁻¹~1350 cm⁻¹、1410 cm⁻¹~1260 cm⁻¹及 800 cm⁻¹~985 cm⁻¹有明顯之結晶水、-OH及 Si-H 振動。

70

試驗條件	鹼活化劑 (4M)	萃製時間 (hr)	磷酸二氫鋁 比例(%)	抗壓強度 (kgf/cm ²)	達抗壓強度 標準與否
珍珠岩棉:陶	NaOH	1	0	14	×
瓦/鈲//印 =5:5	KOH	1	0	無分析	無分析
岩棉:珍珠岩	NaOH	1	0	15	\checkmark
柿·岡兌颯維 棉=5:3:2	КОН	1	0	22	V
珍珠岩棉:變	NaOH	6	0	14	×
高嶺土=5:5	KOH	6	0	8	×
		1	0	22	~
	NaOH	6	0	72	\checkmark
岩棉:珍珠岩		6	0.5	59	\checkmark
棉=5:5		1	0	16	$\mathbf{\vee}$
	KOH	6	0	43	×
		6	0.5	64	\checkmark

表 12 珍珠岩棉萃製為無機聚合物於耐候試驗後之抗壓強度

註:抗壓強度標準值:15 kgf/cm²

試驗條件	鹼活化劑 (4M)	萃製時間 (hr)	磷酸二氫鋁 比例(%)	抗壓強度 (kgf/cm ²)	達抗壓強度 標準與否
珍珠岩棉:陶	NaOH	1	0	7	×
武徽祥师 =5:5	КОН	1	0	無分析	無分析
岩棉:珍珠岩	NaOH	1	0	6	×
柿·岡克纖維 棉=5:3:2	КОН	1	0	19	\checkmark
珍珠岩棉:變	NaOH	6	0	7	×
高嶺土=5:5	KOH	6	0	8	×
		1	0	7	×
	NaOH	6	0	48	\checkmark
岩棉:珍珠岩		6	0.5	25	\checkmark
棉=5:5		1	0	10	×
	KOH	6	0	46	\sim
		6	0.5	39	×

表 13 珍珠岩棉萃製為無機聚合物於耐水試驗後之抗壓強度

註:抗壓強度標準值:15 kgf/cm²

試驗條件	鹼活化劑 (4M)	萃製時間 (hr)	磷酸二氫鋁 比例(%)	抗壓強度 (kgf/cm ²)	達抗壓強度 標準與否
珍珠岩棉:陶	NaOH	1	0	32	V
武赋禅师 =5:5	КОН	1	0	無分析	無分析
岩棉:珍珠岩	NaOH	1	0	22	~
稀・陶	КОН	1	0	23	~
珍珠岩棉:變	NaOH	6	0	-	-
高嶺土=5:5	KOH	6	0	-	_
		1	0	25	~
	NaOH	6	0	1	_
岩棉:珍珠岩		6	0.5	-	_
棉=5:5		1	0	15	×
	KOH	6	0	_	_
		6	0.5	_	_

表 14 珍珠岩棉萃製為無機聚合物於耐輻射試驗後之抗壓強度

註:-表因時間因素,尚未取得結果;抗壓強度標準值:15 kgf/cm²

試驗條件	鹼活化劑 (4M)	萃製時間 (br)	磷酸二氫鋁 比例(%)	核種	溶出指數	達溶出指數 標準的不
珍珠岩棉:陶 瓷纖維棉=5:5	NaOH	(111)	0	台	8 88	
		1		鍶	8.88	V
		1		銫	8.88	×
		1	0	鈷	無分析	無分析
	КОН			鍶	無分析	無分析
				銫	無分析	無分析
	NaOH	1	0	鈷	8.88	V
				鍶	8.88	V
石柿・珍珠石 拍・胸次燃始				銫	8.88	V
柿・岡瓦雞維 娘-5・3・9			0	鈷	8.87	\checkmark
$4\pi - 3 \cdot 3 \cdot 2$	KOH	1		鍶	8.87	\checkmark
				銫	8.87	~
				鈷	8.84	~
	NaOH	6	0	鍶	8.84	\checkmark
珍珠岩棉:變				銫	8.84	~
高嶺土=5:5				鈷	8.83	\checkmark
	КОН	6	0	鍶	8.83	\checkmark
				銫	8.83	\checkmark
	NaOH	1	0	鈷	8.88	\checkmark
				鍶	8.88	~
				銫	8.88	\checkmark
		6	0	鈷	8.81	\checkmark
				鍶	8.81	\checkmark
				銫	8.81	\checkmark
		6	0.5	鈷	8.87	\checkmark
				鍶	8.87	\checkmark
岩棉:珍珠岩				銫	8.87	\checkmark
棉=5:5	КОН	1	0	鈷	8.89	\checkmark
				鍶	8.89	\checkmark
				銫	8.89	~
		6	0	鈷	8.84	V
				鍶	8.84	V
				銫	8.84	V
		6	0.5	鈷	8.88	V
				鍶	8.88	V
				銫	8.88	V

表 15 珍珠岩棉萃製為無機聚合物之溶出指數

註:瀝濾率溶出指數標準值:6



圖 29 岩棉:珍珠岩棉(5:5)萃製為無機聚合物之晶相物種鑑定分析

結果







(C) 4M NaOH、0.5wt.%磷酸二氫 (D) 4M KOH、萃取1小時 鋁、萃取6小時



(E) 4M KOH、萃取 6 小時



(F) 4M KOH、0.5wt.%磷酸二氫 鋁、萃取6小時

圖 30 岩棉:珍珠岩棉(5:5)萃製為無機聚合物之微觀結構分析結果



圖 31 岩棉:珍珠岩棉(5:5)萃製為無機聚合物之官能基分析結果

歸納整體之研究成果,相關之重要結論如後。

鹼性活化劑 KOH 對岩棉萃製為無機聚合物之效果較佳,添加 調質劑有助於改善 NaOH 萃製之無機聚合物強度,然對提昇 KOH 萃製之無機聚合物強度之影響則較不顯著。另一方面,前述萃製之 無機聚合物,經耐候性、耐水性及耐輻射性試驗後,其抗壓強度仍 可維持在 70 kgf/cm²以上,此外,瀝濾率試驗之溶出指數為 8.85~8.89 間,均符合標準規範之要求。根據紅外線光譜儀鑑定結果可知,前 述萃製之無機聚合物,其主要官能基有結晶水、-OH 及 Si-H。 利用岩棉與珍珠岩棉進行調質後,以NaOH (4M)為鹼性活化劑 及控制萃製時間為6小時之條件下,其萃製之無機聚合物強度,已 可符合無機聚合物之標準規範要求。此外,前述製備之無機聚合物 經耐候性及耐水性試驗後,其抗壓強度及溶出指數均符合標準規範 之要求,達到後續無機聚合物應用之目的。另根據紅外線光譜儀鑑 定結果可知,前述製備之無機聚合物,其主要官能基為結晶水、-OH 及 Si-H。整體而言,本研究成果已初步建立廢棄保溫棉製備為無機 聚合物之材料特性,應可作為後續相關廢棄物處理及無機聚合材料 技術應用與發展之參考。

肆、參考文獻

- Abdul Rahim, R.H., Rahmiati, T., Azizil, K.A., Man, Z., 2015.
 Comparison of using NaOH and KOH Activated Fly Ash-based
 Geopolymer on the Mechanical Properties. Materials Science Forum.
 803, 179-184.
- 2.Chen, J.H., Huang, J.S., Chang, Y.W., 2011. Use of reservoir sludge as a partial replacement of metakaolin in the production of geopolymer. Cement & Concrete. 33, 602-610.
- 3.Cheng, T.W., Chiu, J.P., 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. Minerals Engineering. 16, 205-210.
- 4.Chindaprasirt, P., Chareerat, T., Sirivivatnanaon, V., 2007. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. Cement & Concrete Composites. 29, 224-229.
- 5.Davidovits, J., 1991. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis. 37, 1633-1656.
- 6.Davidovits, J., 1994. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. Journal of Materials Education. 16, 91-139.
- 7.Davidovits, J., 1999. Chemistry of geopolymeric systems, terminology.In Proceedings Second International Conference, Geopolymer '99,

Davidovits, J., Davidovits, R. and James, C. (Eds.), Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France Ed. 9-39.

- 8.Davidovits, J., 2002. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market trends and potential breakthroughs. Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia.
- 9.Davidovits, J., 2011. Geopolymer Chemistry and Applications. Institute Geopolymer, Saint-Quentin: France, 3rd Edition.
- 10.Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo,A., Van Deventer, J.S.J, 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science. 42, 2917-2933.
- 11.Elimbi, A., Tchakoute, H.K., Njopwouo, D., 2011. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. Construction and Building Materials. 25, 2805-2812.
- 12.Gao, K., Lin, K.L., Wang, D., Shiu, H.S., Hwang, C.L., Tuan, B.L.A., Cheng, T.W., 2014. Thin-film-transistor liquid-crystal display waste glass and nano-SiO₂ as substitute sources for metakaolin-based geopolymer. Environmental Progress and Sustainable Energy. 33, 947-955.
- 13.Görhan, G., Kürklü, G., 2014. The influence of the NaOH solution

on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures. Composites: Part B. 58, 371-377.

- 14.Guo, X., Shi, H., Dick, W.A., 2010. Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. Cement & Concrete Composites. 32, 142-147.
- 15.Hao, H.C., Lin, K.L., Wang, D.Y., Chao, S.J., Shiu, H.S., Cheng, T.W., Hwang, C.L., 2015. Elucidating alkali-activated characteristics of geopolymer containing solar panel waste glass. Environmental Engineering and Management Journal. 14, 79-87.
- 16.He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y., Zhang, G., 2013. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. Cement & Concrete Composites. 37, 108-118.
- 17.Khale, D., Chaudhary, R., 2007. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. Journal of Materials Science. 42, 729-746.
- 18.Komnitsas, K., Zaharaki, D., Vlachou, A., Bartzas, G., Galetakis, M., 2015. Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. Advanced Powder Technology 26, 368-376.
- 19.Memon, F.A., Nuruddin, M.F., Demie, S., Shafiq, N., 2011. Effect of

Curing Conditions on Strength of Fly ash-based Self-Compacting Geopolymer Concrete. World Academy of Science, Engineering and Technology. 5, 678-681.

- 20.Mo, B.H., He, Z., Cui, X.M., He, Y., Gong, S.Y., 2014. Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers. Applied Clay Science. 99, 144-148.
- 21.Rowles, M.R., Hanna, J.V., Pike, K.J., Smith, M.E., O'Connor, B.H., 2007. ²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. Applied Magnetic Resonance. 32, 663-693.
- 22.Sata, V., Sathonsaowaphak, A., Chindaprasirt, P., 2012. Resistance of lignite bottom ash geopolymer mortar to sulfate and sulfuric acid attack. Cement & Concrete Composites. 34, 700-708.
- 23.Silva, P.D., Sagoe-Crenstil, K., Sirivivatnanon, V., 2007. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. Cement and Concrete Research. 37, 512-518.
- 24.Škvára, F., Kopecký, L., Myšková, L., Šmilauer, V., Alberovská, L., Vinšová, L, 2009. Aluminosilicate polymers–influence of elevated temperatures, efflorescence. Ceramics – Silikáty. 53, 276-282.
- 25.Slaty, F., Khoury, H., Wastiels, J., Rahier, H., 2013. Characterization

of alkali activated kaolinitic clay. Applied Clay Science. 75-76, 120-125 °

- 26.Somna, K., Jaturapitakkul, C., Kajitvichyanukul, P., Chindaprasirt, P., 2011. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. Fuel. 90, 2118-2124.
- 27.Takeda, H., Hashimoto, S., Kanie, H., Honda, S., Iwamoto, Y., 2014.
 Fabrication and characterization of hardened bodies from Japanese volcanic ash using geopolymerization. Ceramics International. 40, 4071-4076.
- 28.Tchakoute, H.K., Elimbi, A., Yanne, E., Djangang, C.N., 2013. Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambient temperature. Cement and Concrete Composites. 38, 75-81.
- 29.Temuujin, T., Williams, R.P., Van Riessen, A., 2009. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. Journal of Material Processing Technology. 209. 5276-5280.
- 30.Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lukey, G.C., 2002. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. Chemical Engineering Journal. 89, 63-73.

- 31.Wang, H., Li, H., Yan, F., 2005. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. 268, 1-6.
- 32.Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. International Journal of Mineral Processing. 59, 247-266.
- 33.Milliken Infrastructure Solutions, LLC. [online] Available at: http://geopolymers.milliken.com/Pages/home.aspx, April, 2015.
- 34.Nu-Core®. [online] Available at: http://www.nu-core.com.au/about -us.html, April, 2015.
- 35.Wagners. [online] Available at: http://www.wagner.com.au/, April, 2015.
- 36.王宙,王晴,丁兆洋,劉磊,2010,養護制度對礦渣基無機礦物 聚合材料力學性能的影響,新型建築材料,8,11-13。
- 37.尹明,白洪濤,周呂,2014,粉煤灰地質聚合物混凝土的強度特性,矽酸鹽通報,33(10),2723-2727。
- 38.林凱隆,許皓翔,鄭大偉,黃兆龍,2012。TFT-LCD 廢玻璃製備 無機聚合物之研究,工業污染防治,122,77-96。
- 39.林孟曄,張文華,鄭大偉,吳傳威,2006,燃煤灰渣製成無機聚 合材料應用之研究,中華民國環境工程年會2006廢棄物處理技術

研討會,台中。

40.周佳靜,陳鏡夫,2008,以偏高嶺土製備無機聚合物材料其影響

因子之探討,2008台灣環境資源永續發展研討會,桃園。

41.胡芳芳,張一敏,陳鐵軍,劉濤,2014,激發劑對石煤提釩尾渣

地聚合物性能與微觀結構的影響,非金屬礦,37(2),1-4。

- 42.柯明賢,謝維洲,魏培修,張祖恩,鄭大偉,2008,利用焚化底 渣濕篩污泥製作無機聚合材料之研究,中華民國環境工程年會 2008廢棄物處理技術研討會,台北。
- 43.柯明賢,陳孝行,朱祐弘,2009,以煉鋼集塵灰製作無機聚合材 料可行性之研究,中華民國環境工程年會2009廢棄物處理技術研 討會,雲林。

44.侯云芬,2014,粉煤灰基地質聚合物,化學工業出版社,北京。45.馬鴻文,楊靜,任玉峰,凌發科,2002,礦物聚合材料:研究現

狀與發展前景,地學前緣(中國地質大學,北京),9(4),397-407。 46.彭暉,李樹霖,蔡春聲,張雄飛,崔潮,2014,偏高嶺土基地質 聚合物的配合比及養護條件對其力學性能及凝結時間的影響研 究,矽酸鹽通報,33(11),2809-2827。

47.張耀君,趙永林,李海宏,徐德龍,2009,水玻璃激發礦渣製備

納米地質聚合物研究,非金屬礦,32(1),39-44。

48.曾美玲、張天益,2011,無機聚合物金屬發泡不同操作條件之探

討, 鑛冶: 中國鑛冶工程學會會刊, 55(2), 77-82。

- 49.鄭大偉,阮國瑋,柯明賢,翁祖炘,2010,無機聚合技術應用於 水庫淤泥製備建築材料之研究,第十三屆海峽兩岸環境保護學術 研討會,中國重慶,569-573。
- 50.霍琳,李軍,盧忠遠,張文清,胡昌華,2012,循環流化床燃煤 固硫灰製備地聚合物的研究,武漢理工大學學報,34(10),14-18。