

行政院原子能委員會
九十四年度委託研究計畫

電漿熔岩資源化產品的著色處理技術之研究
(期末報告)

計畫編號：942001 INER 007

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

共同主持人：翁祖炘、朱 瑾、陳永翔、黃明政、陳思先

核研所共同計畫主持人：邱文通、揚昇府

報告日期：94 年 12 月

摘要

台灣地區預計每年將有 150~200 萬噸之焚化灰渣產生。此等灰渣因含有重金屬及戴奧辛等有害物質，若未加以妥善處理，勢必對生態環境造成嚴重之衝擊。本研究係採用電漿熔融處理技術，將焚化灰渣予以高溫熔融處理，所得的安定化之玻璃質熔岩再經粉末燒結熱處理後製成微晶材料。在資源化製程中添加著色劑或脫色劑，使微晶材料能具有不同的色澤，以利推廣應用於建材產業，有效解決國內有害廢棄物的堆貯環保問題。研究結果顯示，水淬熔岩分別添加二氧化鈦、二氧化錳、氧化鎳及廢紅磚粉製成的微晶材料，其顏色為粉紅色、黑色、棕色及橙色且物理及機械性質均佳，為一個有潛力的再生材料。

關鍵詞：焚化灰渣、電漿熔融、微晶材料、著色

ABSTRACT

There are 27 municipal waste incinerators under construction in Taiwan that are expected to be complete at the end of 2005. It is estimated that these incinerators will produce over 1.5 to 2.0 million tones of incinerator ash annually. Incinerator ash contain large amount of hazardous materials such as heavy metals and dioxins. If these hazardous materials cannot be carefully treated, it will be endanger the ecological environment. This research work applied the thermal plasma technology to treat incinerator ash. The vitrification slag can be produced the microstructure materials by sintering and heat treatment procedure. During the manufacture process, coloring agents or de-coloring agents may use in order to change the color of the microstructure materials to make high value of colorful building materials. The colors of the microstructure materials by adding TiO_2 , MnO_2 , NiO and red brick powder were pink, black, brown and orange respectively. The physical/mechanical properties of the colored microstructure materials were great.

Keywords: incinerator ashes, thermal plasma technology, microstructure materials, coloring

目錄

第一章 計畫緣起及目的.....	- 1 -
第二章 文獻回顧.....	- 3 -
2.1 國內垃圾處理之現況.....	- 3 -
2.2 焚化灰渣之處理及資源化技術.....	- 6 -
2.2.1 國外灰渣之處理方式.....	- 6 -
2.2.2 國內灰渣之處理方式.....	- 9 -
2.2.3 焚化灰渣之資源化技術及應用.....	- 10 -
2.3 電漿熔融處理技術.....	- 14 -
2.4 熔渣資源化技術.....	- 16 -
2.4.1 玻璃陶瓷(微晶材料).....	- 16 -
2.4.2 結晶過程.....	- 17 -
2.4.3 熱處理.....	- 18 -
2.5 熔岩著色資源化技術之相關研究.....	- 20 -
第三章 研究方法及步驟.....	- 27 -
3.1 實驗材料.....	- 27 -
3.1.1 水淬熔岩.....	- 27 -
3.1.2 使用之著色劑及脫色劑.....	- 33 -
3.2 實驗方法與步驟.....	- 34 -

3.3 實驗條件設計	- 35 -
3.4 實驗流程	- 35 -
第四章 實驗結果與討論	- 38 -
4.1 水淬熔岩之燒結熱處理	- 38 -
4.1.1 水淬熔岩製成微晶材料之結晶相鑑定	- 38 -
4.1.2 水淬熔岩製成微晶材料之微結構觀察	- 39 -
4.1.3 水淬熔岩製成微晶材料之基本物理性質	- 40 -
4.1.4 水淬熔岩製成微晶材料之基本機械性質	- 41 -
4.1.5 水淬熔岩製成微晶材料之化學抗蝕性	- 41 -
4.2 水淬熔岩添加著色劑之燒結熱處理	- 42 -
4.3 添加 TiO ₂ 燒結熱處理之著色結果	- 47 -
4.3.1 添加 TiO ₂ 微晶材料之結晶相鑑定	- 48 -
4.3.2 添加 TiO ₂ 微晶材料之微結構觀察	- 49 -
4.3.3 添加 TiO ₂ 微晶材料之基本物理性質	- 51 -
4.3.4 添加 TiO ₂ 微晶材料之基本機械性質	- 52 -
4.3.5 添加 TiO ₂ 微晶材料之化學抗蝕性	- 53 -
4.4 添加 MnO ₂ 燒結熱處理之著色結果	- 54 -
4.4.1 添加 MnO ₂ 微晶材料之結晶相鑑定	- 55 -
4.4.2 添加 MnO ₂ 微晶材料之微結構觀察	- 56 -

4.4.3 添加 MnO ₂ 微晶材料的基本物理性質	- 57 -
4.4.4 添加 MnO ₂ 微晶材料的基本機械性質	- 58 -
4.4.5 添加 MnO ₂ 微晶材料之化學抗蝕性	- 59 -
4.5 添加 NiO 燒結熱處理之著色結果	- 60 -
4.5.1 添加 NiO 微晶材料之結晶相鑑定	- 61 -
4.5.2 添加 NiO 微晶材料之微結構觀察	- 62 -
4.5.3 添加 NiO 微晶材料之基本物理性質	- 63 -
4.5.4 添加 NiO 微晶材料之基本機械性質	- 64 -
4.5.5 添加 NiO 微晶材料之化學抗蝕性	- 65 -
4.6 添加廢紅磚粉燒結熱處理之著色結果	- 66 -
4.6.1 添加廢紅磚粉微晶材料之結晶相鑑定	- 67 -
4.6.2 添加廢紅磚粉微晶材料之微結構觀察	- 68 -
4.6.3 添加廢紅磚粉微晶材料之基本物理性質	- 69 -
4.6.4 添加廢紅磚粉微晶材料之基本機械性質	- 70 -
4.6.5 添加廢紅磚粉微晶材料之化學抗蝕性	- 71 -
第五章 結論與建議	- 72 -
5.1 結論	- 72 -
5.2 建議	- 73 -
參考文獻	- 74 -

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。

對於焚化灰渣的處理一般均採用固化法。但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，建立電漿熔岩資源化發展中心，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「電漿熔岩資源化產品的著色處理技術之研究」研究案，期能加速電漿熔岩資源化技術之開發，研究開發不同色澤之微結晶熔岩材料等資源化產品及製程。本計畫將電漿高溫熔融處理後之熔岩予以資源化，並在資源化的過程中加入著色劑或脫色劑，使資源化產品能具有不同的色澤，開發出高質感、高價值的再生環保產品，以利推廣應用於建材產業，有效解決國內有害廢棄物的堆貯環保問題。

第二章 文獻回顧

2.1 國內垃圾處理之現況

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 公噸家庭用戶垃圾。

目前「台灣地區垃圾資源回收(焚化)廠興建工程計畫」(21 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 15 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 9 座垃圾焚化廠的興建計畫。因此合計興建共 27 座大型垃圾焚化廠，當全數完工後，每日設計焚化處理量為 26,150 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 22,228 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，2005]。

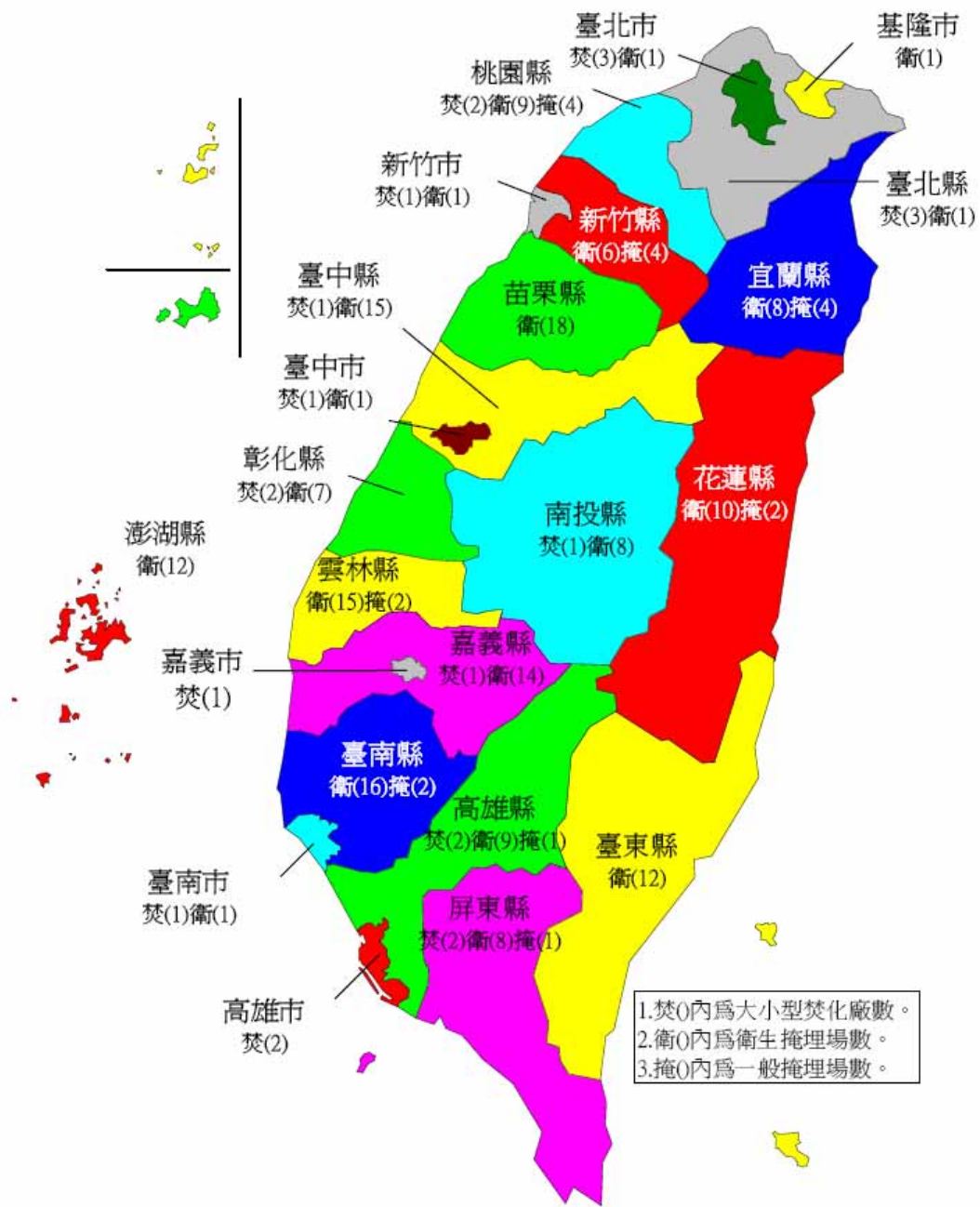


圖 2-1 台灣地區垃圾處理場之分佈圖 (九十二年底)

台灣地區垃圾清運處理之方法如表 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。93 年度全國垃圾依處理方式進行區分，焚化量

為 4,304,987 公噸 (73.71wt%)、掩埋量為 1,518,861 公噸 (26.01 wt%)、堆置量為 15,004 公噸 (0.26 wt%)、其他為 1,201 公噸 (0.02 wt%)，垃圾清運總量為 5,840,052 公噸，資源回收量為 1,387,371 公噸，而平均每人每日的垃圾清運量為 0.71 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之概況

年度	清運總量 (萬公噸)	平均每日處理量 (wt%)				平均每人 每日清運 量(公斤)
		焚化	掩埋	堆置	其他	
77	589.85	1.55	90.21	7.09	0.61	0.86
78	625.87	1.36	88.98	9.45	0.20	0.90
79	684.48	1.14	88.04	9.17	1.65	0.96
80	723.90	0.40	93.01	6.52	0.08	1.00
81	800.12	3.19	90.44	6.27	0.10	1.09
82	821.73	3.03	91.76	5.21	0.00	1.10
83	849.28	4.86	89.87	5.25	0.02	1.12
84	870.77	14.94	79.24	5.74	0.07	1.14
85	873.64	15.62	79.15	5.21	0.03	1.14
86	888.08	19.05	75.06	5.73	0.16	1.14
87	888.05	19.61	75.30	5.09	0.01	1.14
88	856.57	23.18	71.42	5.17	0.22	1.08
89	787.55	41.01	57.38	1.57	0.04	0.98
90	725.48	51.51	47.28	1.20	0.01	0.90
91	672.36	64.19	34.82	0.98	0.01	0.82
92	613.91	70.11	29.54	0.34	0.01	0.74
93	584.01	73.71	26.01	0.26	0.02	0.71

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

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 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 wt%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及應用

在焚化灰渣中主要含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 及 Fe_2O_3 等成份，這些物質可作為窯業原料，亦可以陶瓷固化方式製成紅磚與地磚，或利用熔融玻璃化方式製成骨材。焚化灰渣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°C 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 800-1000°C。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 800-1100°C 並持溫 0.5-4.0 小時燒結，研究結果現顯示，試體經 1000°C 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°C 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) 其它應用

- 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°C）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成資源再利用型水泥。其特點如下：焚化灰渣中的主成份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 電漿熔融處理技術

最早在物理學上使用「電漿」(Plasma)這個名詞，是在 1928 年由 Langmuir 所提出的，他發現霓虹燈在放電時，離電極微小距離處具有特殊的性質，電離氣體會在此產生高頻率的獨特震動，故將此現象命名為「電漿振動」。

電漿的基本原理是一個部分離子化的氣體，氣體內具有帶正電的離子、負電的電子及不帶電的原子與分子等。而帶正電的離子與帶負電的電子以相近的密度存在，也就是在電性上保持著中性分佈的粒子集團，即稱為電漿。若在電漿內任何地方出現電荷密度不均一，則會形成電場，由於電子具有相當的電量，從電場接受到相當大的電力，再加上電子本身的質量很小，以致於產生極大的加速度，此時電子會開始運動以恢復電中性，而整體電場產生不均一的狀況，電子會反覆不斷的作往返運動，因此形成電漿振動。而電漿的產生是藉由電子在電場中加速，使帶有極高能量之電子撞擊氣體原子或分子而產生離子化反應。

電漿以氣體壓力大小可分為 100 torr 以上的高溫電漿及 1 torr 以下的冷電漿。當氣體壓力大於 100 torr 時，由於電子、離子及中子間碰撞頻繁，彼此能量可以互相傳遞，使粒子間溫度趨於一致，成為熱力平衡態的電

漿，整體溫度可高達上萬度較傳統燃燒法溫度為高，可以用來作為熔煉金屬或處理有害廢棄物之熱源。

電漿產生之熱源因具有高溫、純淨等特性，早期運用於工業上高級金屬之冶煉、陶瓷材料之製造、化學溶劑製作及金屬切割與熔焊等用途，所使用之對象皆為高科技領域之材料或航太工業。近幾年則轉移至民生與環保方面之用途，例如熔融處理放射性廢棄物、醫療廢棄物、有毒廢棄物及焚化灰渣等廢棄物，使其減容、固化及無害化成為高安定性之玻璃質熔渣。

利用高溫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°C~1500°C），使得有機物瞬間熱解燃燒，無機物則形成熔岩，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[鍾昶泰等人，1997]，經由 TCLP 檢測的結果均可符合限制的標準。由於所得的熔岩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、熔岩可資源化再生利用。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岩能否有效的利用為其成功的關鍵。

2.4 熔岩資源化技術

有害廢棄物經過高溫熔融處理後的熔岩，主要的目的在使其安定化、無害化及減容後再予以掩埋。熔岩為玻璃質，是高溫處理後之產物，基本性質比固化方式穩定，若能將熔岩再「資源化」，則是現在與未來發展的趨勢。目前國內對於熔岩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岩，或是將熔岩製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 SiO_2 、 Al_2O_3 、 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，使得玻璃化的熔岩再度結晶成所謂的「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。既有製程及成形成容易的特點，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：

- (1) 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。火成岩中之深層岩體的結晶屬於此種，一般人為方法很難達成。
- (2) 過冷狀態降溫 (Supercooling)：首先將溫度快速降溫，越過析晶的溫度 (如磁鐵礦、橄欖石等) 直到所需的結晶溫度區域內，再予以持溫熱處理。
- (3) 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 2-2 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岩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岩成份較複雜，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岩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岩再生利用於玻璃陶瓷建材應值得進一步研究。

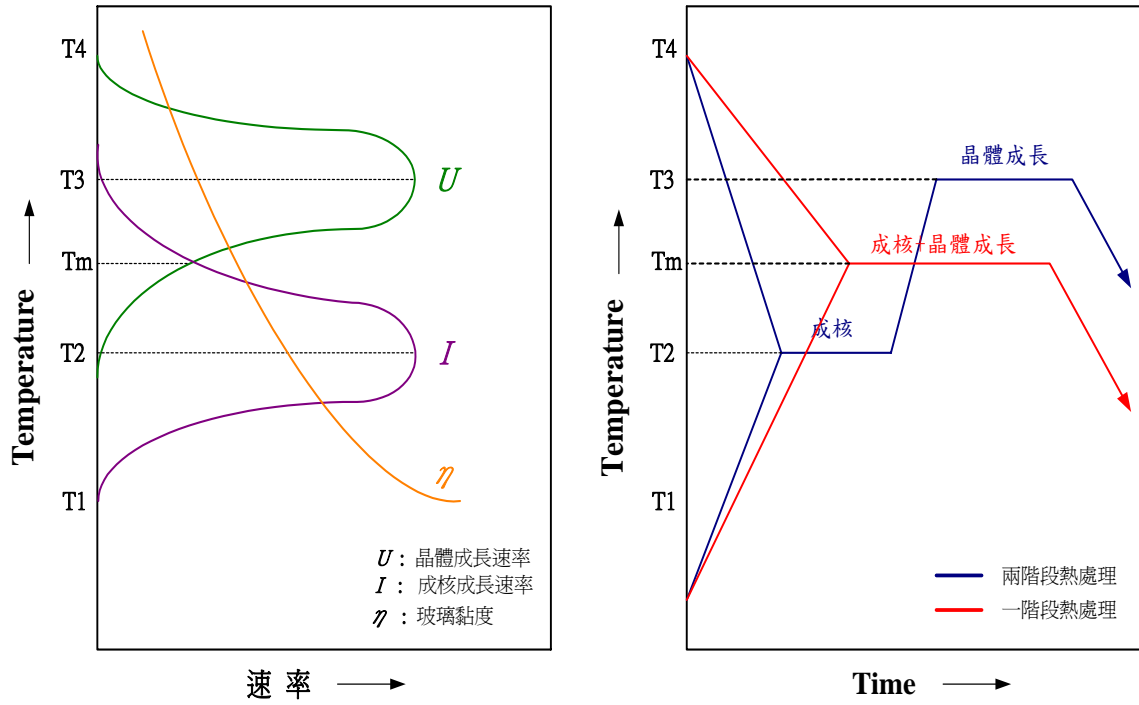


圖 2-2 結晶化熱處理成核速率與晶體成長的關係

2.5 熔岩著色資源化技術之相關研究

因焚化灰渣當中的主要組成為 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 或 MgO 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，會促使熔岩進行玻璃化作用。且廢棄物中已含有適量成核劑成份，故再將玻璃化熔岩進行適當的一階段或二階段熱處理程序，使玻璃熔岩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」。

核能研究所九十三年度研究計畫「電漿熔岩資源化程序及產品之開發」研究計畫成果顯示，焚化灰渣經熔融、水淬、乾燥、研磨、成型、熱處理等程序所製造出來的微晶材料具有優良的性質，符合商業用一等磚之規範標準。但此等微晶材料顏色較偏為土黃色。

程金材、肖靜（2000）在 Ni_2O_3 著色劑對微晶玻璃裝飾板材性能的影響研究中，以基礎玻璃為原料（化學成分為 SiO_2 55~70 wt%； CaO 10~25 wt%； Al_2O_3 7~10 wt%； BaO 0~10 wt%； ZnO 2~10 wt%； Na_2O 2~10 wt%； B_2O_3 0~5 wt%； Sb_2O_3 0~3 wt%），熔融溫度 1480°C ，水淬成 0.5~5mm 的顆粒料後進行一階段式熱處理，以一定速率升溫至 $1150\sim 1160^\circ\text{C}$ ，並持溫一段時間。結果顯示，隨著 Ni_2O_3 含量的增加，玻璃及微晶玻璃的顏色逐漸加深，且熱

處理後的顏色整體比水淬後的淺。此說明少量的 Ni_2O_3 能使微晶玻璃有效變成灰色。微晶玻璃的顏色要比相對應的水淬後的玻璃顏色淺，是由於玻璃經水淬熱處理後，生成白色不透明的 β -矽灰石晶體，而使微晶玻璃顏色變淺。

李建春等人(2000)在天藍色微晶玻璃裝飾板材的研製的研究中，以純氧化物為原料(化學成分為 SiO_2 50-65 wt% ; CaO 10-25 wt% ; Al_2O_3 2-14 wt% ; BaO 0~8 wt% ; ZnO 0~8 wt% ; Na_2O 1~10wt% ; B_2O_3 0~5 wt% ; Sb_2O_3 0~2 wt%)，並以 CoO 、 CuO 為著色劑。研究發現當 CuO 含量一定時，微晶材料顏色隨氧化鈉含量增加，由綠轉藍。著色劑 CoO 不受熱處理溫度影響， CuO 在還原氣氛下由二價還原為一價不著色，需在氧化氣氛下進行。當 CoO 含量固定時，微晶材料隨 CuO 增加顏色由藍轉綠。

劉明志等人(2000)研究是屬於 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶材料，基礎玻璃為原料(化學成分為 SiO_2 55~70 wt% ; CaO 10~25 wt% ; Al_2O_3 1~12 wt% ; BaO 0~9 wt% ; ZnO 0~9 wt% ; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0~6 wt% ; B_2O_3 0~8 wt% ; Sb_2O_3 0~1 wt%)，著色劑採用 Fe_2O_3 、 MnO_2 ，其含量為： Fe_2O_3 為 0.7~0.9wt% ， MnO_2 為 2.4~2.6wt% ， $\text{CaO} > 17.5\text{wt}\%$ 。在 1450°C 熔化後，經水淬成 1~7mm 的顆粒料，烘乾、篩分等成玻璃料。經 1070°C ，持溫 2h 燒結法製備出米黃色微晶材料。該結晶相為 β -矽灰石。研究結果顯示，鐵在玻璃中著色隨著

含量的增加，有利於反應式向生成 Fe^{3+} 方向進行，使玻璃顏色由淡綠—黃綠—綠色。由鐵、錳一起著色的玻璃呈紫紅色，熱處理後生成了大量 β -矽灰石的白色晶體，使微晶玻璃板材變為不透明，即為研製的米黃色。當 Fe_2O_3 的含量一定時，隨著 MnO_2 含量的增加，玻璃顏色由淺咖啡色逐漸加深至紫紅色，而肉眼觀察顏色很接近，但當 MnO_2 含量為 2.5wt% 時，樣品顏色較為理想。反之，當 MnO_2 的含量一定時，隨著 Fe_2O_3 含量的增加，晶化結果，樣品顏色變綠的程度增加，當 Fe_2O_3 含量為 0.8wt% 時，樣品顏色較為理想。

王承遇等人 (2001) 研製乳白色鎢尾礦微晶玻璃的研究中，以鎢尾礦為原料，實驗配方選擇在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系統，加入 5wt%~6wt% 螢石和 11wt%~12wt% 磷礦石得到的微晶玻璃晶相為矽灰石、鈣鋁黃長石和磷灰石，此時晶體結晶率高，微晶玻璃性質較佳。為了提高微晶玻璃的白度，可在玻璃添加料中加入 1wt%~5wt% 的硫化鋅。熔融溫度 1450~1520°C，再進行兩階段式熱處理：成核溫度 650~720°C、持溫 2~6hr；結晶溫度 850~1050°C、持溫 1~6hr。此鎢尾礦微晶玻璃的性質較大理石岩、花崗岩為佳。

彭文琴、肖漢寧 (2001) 研究氟化物對 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃析晶行為的影響中，以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶材料，採用成核劑 CaF_2 製備出白色微晶材料。成核劑 CaF_2 能有促進整體的玻璃析晶，在一定熱處理下，可製

備出晶粒尺寸為 $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 的白色微晶材料。結晶相為透輝石與矽灰石。隨著 CaF_2 含量的增加，透輝石含量增加，矽灰石含量會減少。

彭文琴、肖漢寧（2001）研究 CaO/MgO 比對 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃微晶化行為的影響結果顯示，以 CaO/MgO 比為 13、9.5、5，將石英砂、方解石、白雲石等礦物原料與 5wt% 的晶核劑混合，在 $1320\sim 1400^\circ\text{C}$ 下熔融，均化後用玻璃成型試件，於 650°C 退火，以獲得晶粒細小結構均勻的微晶材料。 CaO 替代 MgO 能使玻璃在較低溫度下析晶。經晶化處理呈白色微晶材料。其主晶相為矽灰石和透輝石；隨著 CaO/MgO 比的降低，提高微晶材料的晶化溫度，透輝石晶體含量增加，提高強度、耐磨性及耐腐蝕性。

張煥祥（2001）採銅礦、鐵礦之尾礦為原料，廢玻璃和廢微晶材料替代部分原料，並添加 CoO 、 MnO 、 Fe_2O_3 或原料內含 Fe_2O_3 著色劑製成黑色微晶材料。原料需在 $1400^\circ\text{C}\sim 1550^\circ\text{C}$ 之間溫度熔融，水淬成玻璃料或直接於爐內結晶化熱處理。將水淬玻璃料放入塗有脫模劑之模具中 1050°C 熱處理 2h，24h 冷卻後拋光。結晶相 β -矽灰石。欲產生良好黑色微晶材料需在還原氣氛下進行。

何峰等人（2002）研究粉煤灰在微晶玻璃裝飾板材中的應用中，以玻

璃為原料，利用粉煤灰替代玻璃原料中的 Al_2O_3 ，若不足則以純 Al_2O_3 代替。於 $1480\sim 1500^\circ\text{C}$ 熔融 2h 後再水淬。再經結晶化熱處理 $5\sim 7^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫至 $850^\circ\text{C}/1\text{h}$ 燒結，升溫至 $1080\sim 1150^\circ\text{C}$ 持溫 1~2h 結晶化。可獲得 β -矽灰石結晶相。原料中 Fe_2O_3 並非成核劑，因為結晶相中無 Fe 結晶體存在，但對顏色會有影響，隨含量減少，微晶材料由黑色—黃綠—淺黃—淺白—白色。

馮翠蘭（2003）研製黑色微晶玻璃裝飾板研究中，採廢玻璃和廢微晶材料（不限顏色）、石英、方解石、硼砂、碳酸鋇、純鹼為原料。 CoO 、 MnO 、 Fe_2O_3 為著色劑。分別以 1450°C 及 1550°C 熱處理 2h 熔融，水淬成玻璃料。放入塗有脫模劑之模具中 1050°C 熱處理 2h，24h 冷卻後拋光。可得到成本較低之黑色微晶材料。結晶相為 β -矽灰石。

王鐵軍、沈毅（2003）以燒結法製備綠色微晶玻璃裝飾板研究中，原料化學成分為 SiO_2 55~70 wt%； CaO 10~25 wt%； Al_2O_3 1~10 wt%； ZnO 2~8 wt%； BaO 1~9 wt%； $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 2~8wt%； B_2O_3 0~5 wt%，以 Cr_2O_3 及 CuO 為著色劑。熔融溫度 1500°C 、持溫 2h，熱處理條件為 1120°C 、2h、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，得綠色 β -矽灰石相和鈣長石相。研究發現製成綠色微晶玻璃時， CaO 含量應 $>20\text{wt}\%$ 。隨著 CuO 含量的增加，顏色逐漸加深。當 Cr_2O_3 含量超過 0.8wt% 時，可得到墨綠色微晶玻璃。

李貴佳(2004)研究高檔裝飾板材微晶材料的生產中，以基礎玻璃為原料(化學成分為 SiO_2 50~65 wt% ; CaO 10~25 wt% ; Al_2O_3 5~10 wt% ; $\text{ZnO}+\text{BaO}$ 5~10 wt% ; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 3~8 wt% ; B_2O_3 0~5 wt%)，將玻璃配合料在 $1450^\circ\text{C}\sim 1550^\circ\text{C}$ 熔融後水淬成顆粒經乾燥過篩，耐火模具進行機械加工，機械加工主要有磨拋、切邊及磨邊。著色劑有氧化鈷、氧化鎳、重鉻酸鉀或氧化鉻、軟錳礦、氧化銅、鐵紅、硒粉和鎘黃。製程分一次著色及二次著色。一次著色：配料(原料+著色劑)→熔融(溫度 1550°C) →水淬(顆粒度 1~7mm) →烘乾分級→鋪料→晶化燒成(850°C 玻璃顆粒軟化熔結成緻密的玻璃板， $1100^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ ，1~2h) →磨拋→切割→檢驗→彩色微晶材料。二次著色：原料→配合料→熔融→水淬→烘乾分級→可結晶無色玻璃顆粒(粒度 0.5~0.7mm)+無機高溫顏料(5~50份)+懸浮劑(5~15份)+粘接劑(0.1~0.5份)+脫色劑(1~3份) →球磨→顏色釉漿→乾燥→打碎成色粉→色粉+可結晶無色玻璃顆粒+活量水+粘接劑→混合→烘乾→混合成有色顆粒料→鋪料成型→晶化燒結(溫度 1100°C ，1.5h) →磨拋→切割→檢驗→彩色微晶材料。微晶玻璃的著色中，重鉻酸鉀、氧化鉻加入量為 0.05~1.0wt% 使用重鉻酸鉀與氧化銅、重鉻酸鉀與鐵紅組合可獲得多彩綠色。軟錳礦， MnO_2 加入量為 0.5~2.5wt%，顏色隨加入量增加而加深米黃色。氧化亞鈷、氧化亞鎳， Ni^{2+} 的著色效果分別為藍紫色、黃(紅)褐色，兩者的著色結果為灰色。 $\text{CoO} / \text{NiO} = 2.80 \sim 2.95$ ，調整比例可以得到從淺灰到深灰的系列產品。

Fe_2O_3 、 Ni_2O_3 。 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 同時存在， Fe^{2+} 使玻璃成淡藍色， Fe^{3+} 使玻璃成黃綠色、 Ni^{2+} 呈紫色，三者共同作用使玻璃呈紫黃色。硒粉、鎘黃為著色料時， $\text{Se} / \text{Cd} : 0.36 \sim 0.50$ 使玻璃呈紅色。

綜合上述所論，大部分微晶玻璃的起始原料均為純的氧化物，其雜質較少，且大部分微晶材料成分均屬於 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系列，所形成的微晶材料多屬白色系列礦物，如矽灰石等。因此加入著色劑後所形成的微晶材料其色澤較易控制。而本研究是以焚化灰渣電漿熔融後所得的水淬熔岩為起始原料，其成分及雜質較複雜，而且材料顏色的控制往往受到雜質很大的影響。因此以焚化灰渣電漿熔融後所得的水淬熔岩製成著色的微晶材料其困難度較高。

第三章 研究方法及步驟

3.1 實驗材料

3.1.1 水淬熔岩

本研究所使用的水淬熔岩係由核能研究所提供。其為將焚化爐飛灰及底灰依照一定的比例（底灰：飛灰=1：1）混合後，經過核能研究所先導型電漿焚化熔融爐（圖 3-1）高溫熔融後，再經過水淬所得之熔岩。在此以 11 水淬熔岩稱之，其外觀如圖 3-2 所示。圖 3-3 為電漿爐熔融焚化灰渣之爐溫曲線。



圖 3-1 核能研究所先導型電漿焚化熔融爐外觀照片



圖 3-2 11 水淬熔岩之外觀照片

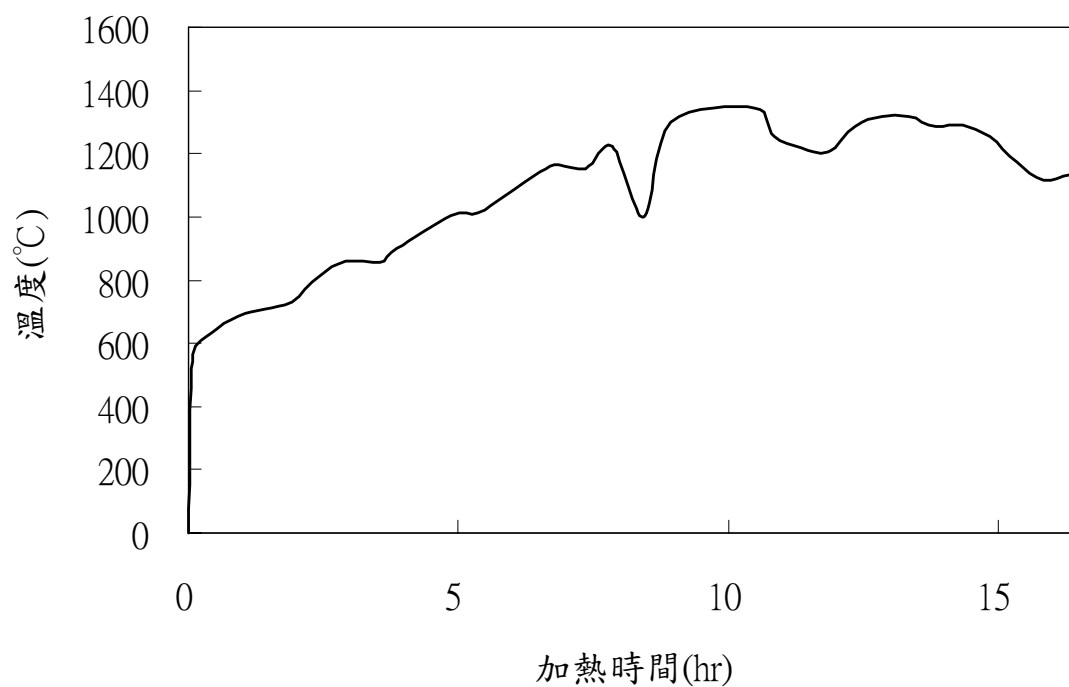


圖 3-3 先導型電漿焚化熔融爐之爐溫曲線

3.1.1.1 水淬熔岩之粒徑分析

11 水淬熔岩經旋錘碎礦機破碎後並通過 200 mesh 之篩網，取篩下物作為實驗之用。其粒徑分佈如圖 3-4 所示，粒徑分佈在 0.4-200 μm 之間， D_{50} 約為 28.7 μm 。

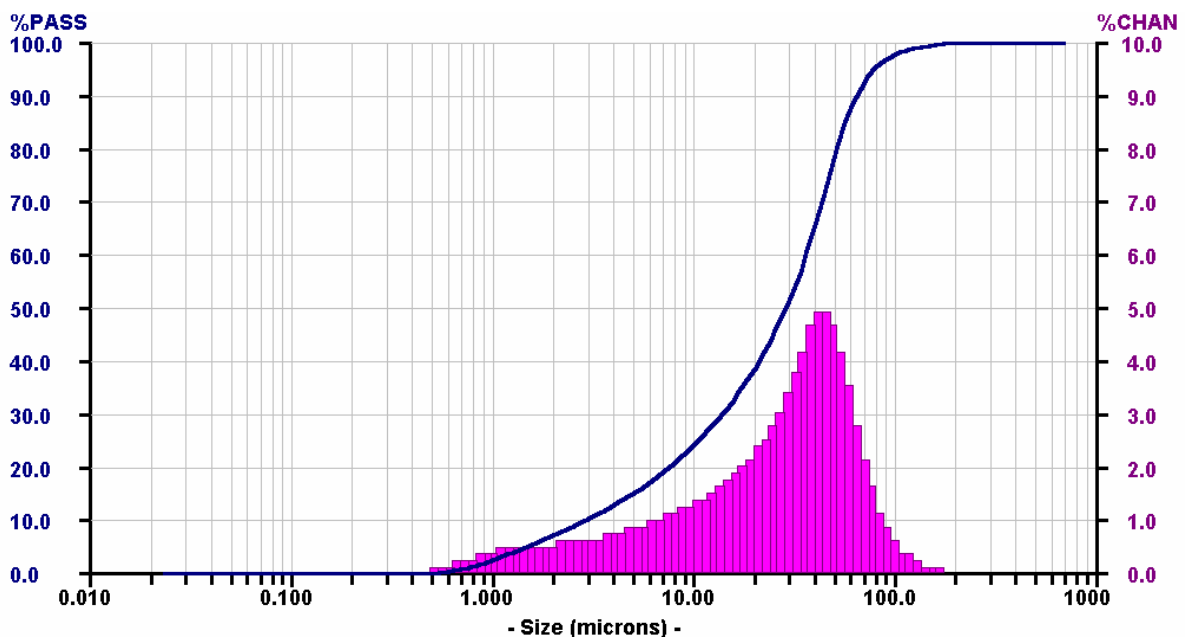


圖 3-4 11 水淬熔岩之粒徑分佈圖

3.1.1.2 水淬熔岩之基本物理性質

本研究焚化灰渣經電漿熔融後水淬熔岩之基本性質如表 3-1 所示。由表中得知水淬熔岩其體密度為 3.0 g/cm^3 ，視比重為 3.0，孔隙率及吸水率分別為 1.5wt% 及 0.5wt%。

表 3-1 11 水淬熔岩之基本性質

性質	底灰：飛灰=1：1 (水淬熔岩)
體密度 (g/cm^3)	3.0
視比重	3.0
孔隙率 (%)	1.5
吸水率 (%)	0.5

3.1.1.3 水淬熔岩之 X 光繞射分析

11 水淬熔岩之 X 光繞射分析圖如圖 3-5 所示。因熔岩是以水淬方式急速冷卻，所以顯現出非晶質構造。

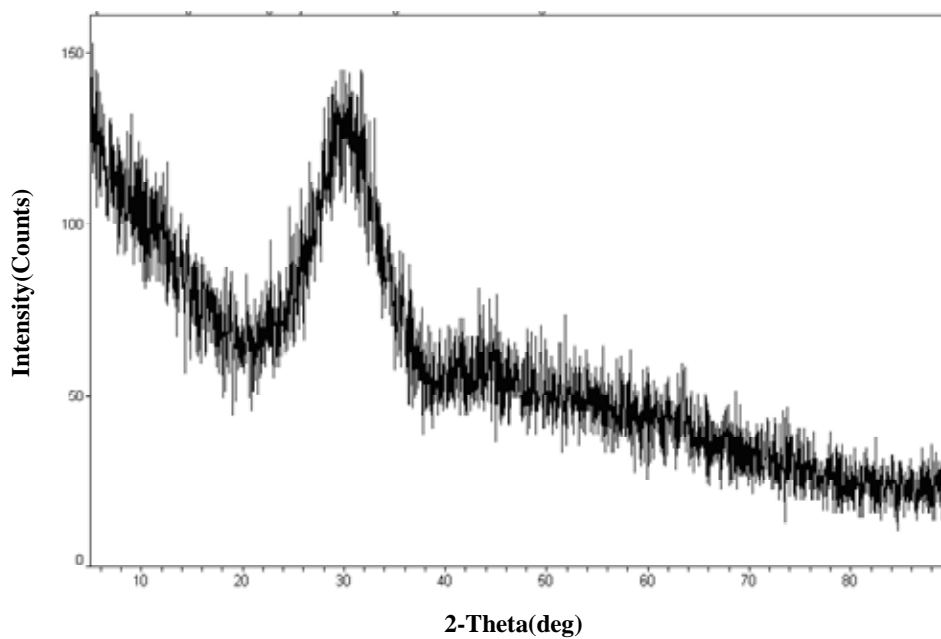


圖 3-5 11 水淬熔岩之 X 光繞射分析圖

3.1.1.4 水淬熔岩之掃描式電子顯微鏡分析

11 水淬熔岩經由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 分析結果如圖 3-6 所示。

11 水淬熔岩由 X 光繞射分析結果顯示為非晶質，可由此 SEM 圖進一步證實。

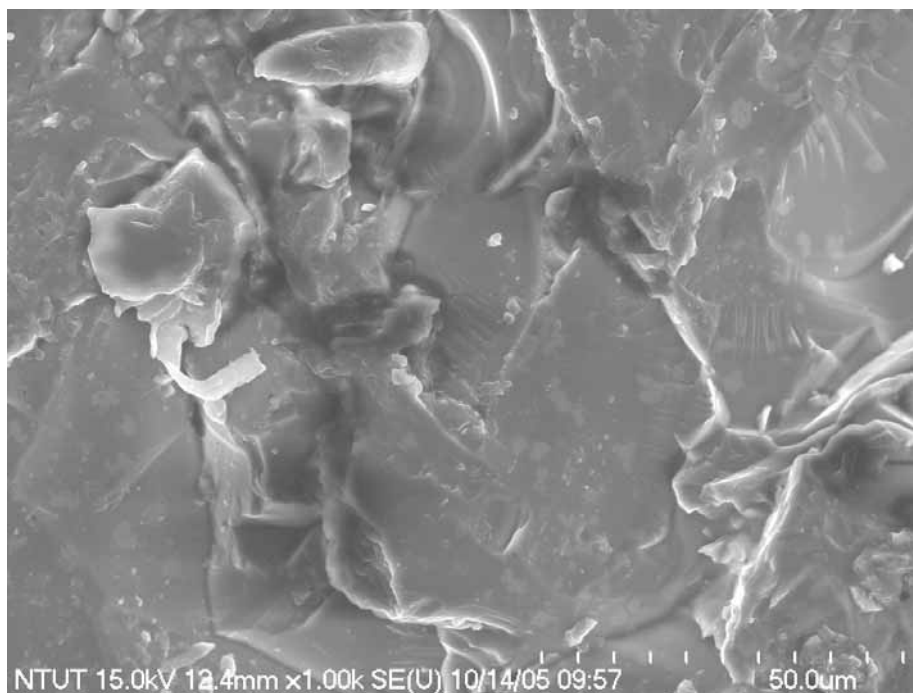


圖 3-6 11 水淬熔岩之 SEM 圖 (放大倍率：1000 倍)

3.1.1.5 水淬熔岩之化學成分分析

表 3-2 為 11 水淬熔岩之成分分析結果。由表中可知，11 水淬熔岩的主要成份是 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 所組成。此成份適合做為微晶材料的起始原料。

表 3-2 11 水淬熔岩的化學分析表

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
wt%	39.27	13.40	10.80	6.98	1.83	0.44	0.10	0.54
成分	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	ZnO	PbO	NiO	CoO	CuO	CdO
wt%	0.77	0.11	0.30	N.D.	0.01	N.D.	0.12	<0.01

*N.D.表示未檢測出

3.1.1.6 水淬熔岩之毒物特性溶出試驗 (TCLP) 結果

本研究所使用的 11 水淬熔岩之重金屬溶出結果如表 3-3 所示。經由電漿熔融後之水淬熔岩其重金屬溶出率均遠低於法規限定值。

表 3-3 11 水淬熔岩之 TCLP 試驗結果

重金屬 樣品	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)
水淬熔渣	0.2	0.5	<0.1	N.D	N.D.
法規標準	5.0	25.0	1.0	5.0	15.0

*N.D.表示未檢測出

3.1.1.7 水淬熔岩之熱差分析

粒徑小於 200 mesh 之 11 水淬熔岩粉末之熱差分析結果如圖 3-7 所示 (每分鐘 40 度之升溫速率升溫至 1400°C)。由圖可知，於 718°C 有一吸熱峰，此溫度即為玻璃轉移溫度 (T_g)，此吸熱峰在 764°C 達最低點，此溫度相當於軟化溫度 (T_{sp})。當溫度上升至 940°C 時出現一放熱峰，此溫度為晶體成長溫度，最後在 1265°C 出現吸熱峰表示此玻璃之熔點。

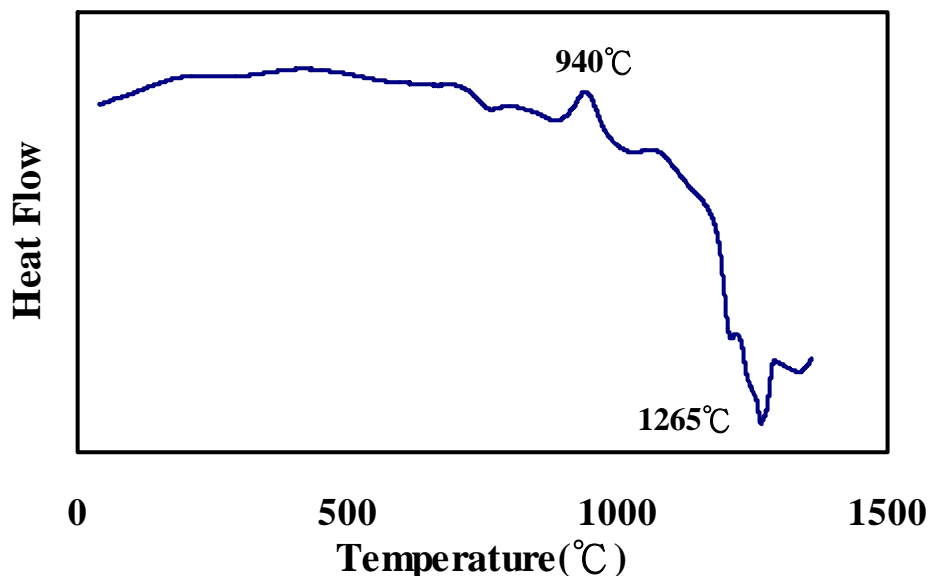


圖 3-7 11 水淬熔岩粉末之熱差分析結果

3.1.2 使用之著色劑及脫色劑

預定使用之著色劑與脫色劑如表 3-4 及 3-5 所示。另外嘗試中國製釉公司提供之釉藥、透明廢玻璃、廢大理石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或其它粉末。

表 3-4 使用之著色劑

編號	1	2	3	4	5	6	7
著色劑	氧化亞銅	氧化鈦 氧化鈾	碳	氧化銅 硫酸銅 氧化鉻 鉻酸鉀 氧化鐵	氧化鈷	二氧化錳 氧化鎳	螢石 水晶石
顏色	紅色	黃色	褐色 琥珀	青綠色	藍色	紫色	白色

註：各種顏色先調選一種著色劑試驗。

表 3-5 使用之脫色劑

編號	1	2	3	4	5
脫色劑	硝酸鹽	Sb_2O_5	CeO_2	氧化鈾	氧化鈷
特性	化學脫色			物理脫色	

3.2 實驗方法與步驟

研究方法採用電漿熔融處理後之水淬熔岩為原料，經過破碎磨粉階段並控制粒度。由於化學成份的關係，水淬熔岩在燒結熱處理的過程後會顯示出特定的顏色。因此本研究的方法以水淬熔岩為主要原料，著色處理的方式為水淬熔岩混摻著色劑、脫色劑等及控制化學成分嘗試製成不同色彩之微晶材料。

首先將電漿熔融處理後之水淬熔岩破碎後再過篩通過 200 mesh。將小於 200 mesh 之水淬熔岩與各種不同之著色劑、脫色劑均勻混合。經壓錠成型後，嘗試不同之燃燒環境（氧化或還原）及熱處理過程，製成不同色彩之微晶材料。所得之微晶材料做性質測試：機械強度試驗、比重、吸水率、孔隙率等。

3.3 實驗條件設計

本研究之實驗條件設計分為添加著色劑燒結熱處理、添加脫色劑燒結熱處理、調質熔融結晶化處理、添加釉藥燒結試驗四部份進行，分別如表 3-6、3-7 及 3-8 所示。

3.4 實驗流程

本研究之實驗流程如圖 3-8 所示。

表 3-6 添加著色劑燒結熱處理

熔岩 添加物 (%)	11	熱處理溫度 (°C)
無	—	1100°C
氧化亞銅	添加量分別為 10wt%、5wt%	1100°C
氧化鈦		
碳		
氧化銅		
氧化鈷		
二氧化錳		
螢石 (CaF ₂)		

表 3-7 添加脫色劑燒結熱處理

熔岩 添加物 (%)	11	熱處理溫度 (°C)
ZnO	添加量分別為 10wt%、5%	1100°C 燒結處理
硝酸鹽		
氧化鈷		
ZnO	添加量分別為 10wt%、5wt%	1300°C 熔融處理
硝酸鹽		
氧化鈷		

表 3-8 調質熔融結晶化處理

熔岩 添加物 (%)	11	熱處理 溫度/時間 (°C/hr)
無	—	1300(1)-900(2)
透明廢玻璃	10	1300(1)-900(2)
透明廢玻璃	30	1300(1)-900(2)
透明廢玻璃	50	1300(1)-900(2)
透明廢玻璃+ 廢大理石	30+20	1300(1)-900(2)
透明廢玻璃+ 廢大理石	30+50	1300(1)-900(2)

Wollastonite(SiO₂ : CaO : Al₂O₃=3 : 4 : 1)

Anorthite(SiO₂ : CaO : Al₂O₃=3 : 2 : 1)

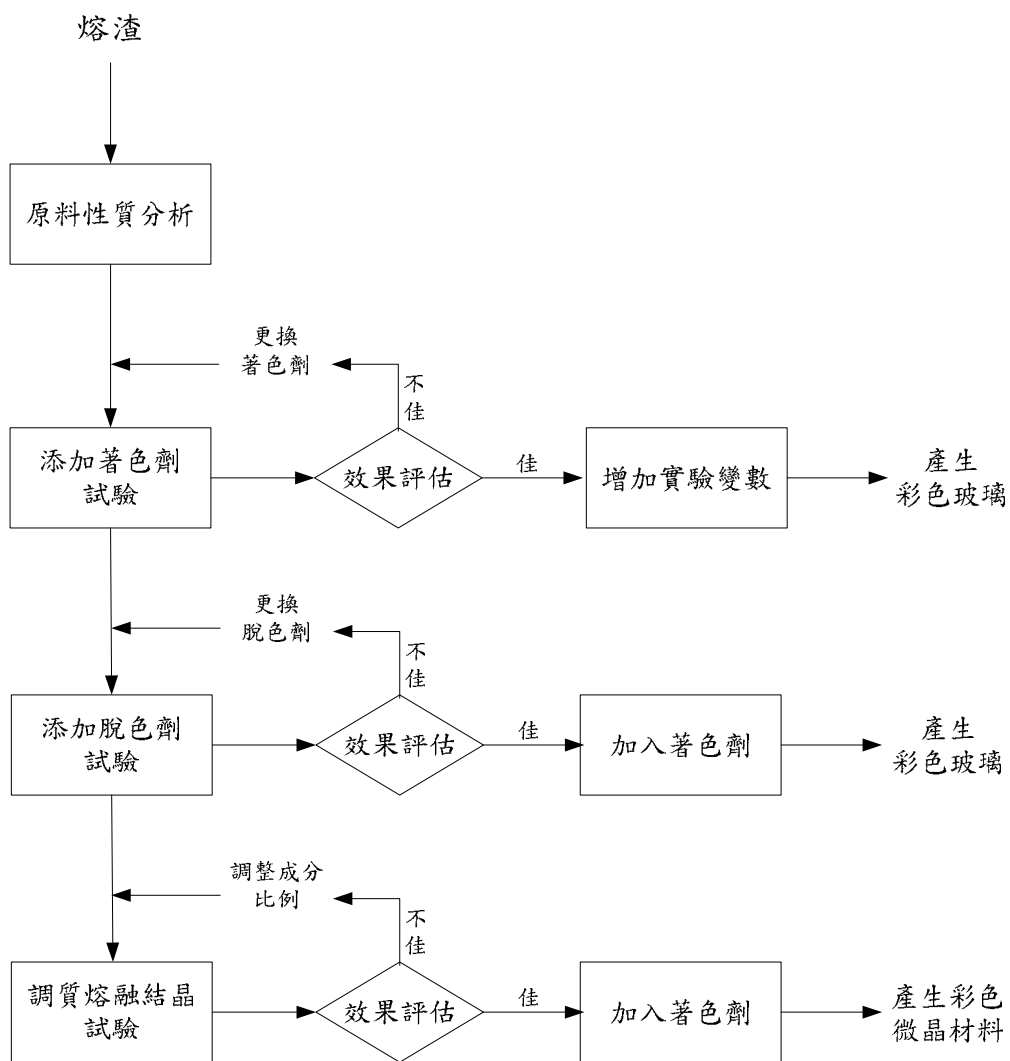


圖 3-8 實驗流程圖

第四章 實驗結果與討論

4.1 水淬熔岩之燒結熱處理

將 11 水淬熔岩經過不同溫度熱處理的結果如表 4-1 所示。由表 4-1 之色澤顯示，水淬熔岩製成之微晶材料顏色較偏為土黃色；當熱處理溫度愈高時，微晶材料顏色有愈深的趨勢。

表 4-1 水淬熔岩燒結熱處理之微晶材料

熱處理溫度	持溫時間	結果顏色	圖片
1000°C	2 hr	土黃色	
1050°C	2 hr	土黃色	
1100°C	2 hr	土黃色	

4.1.1 水淬熔岩製成微晶材料之結晶相鑑定

圖 4-1 為 11 水淬熔岩及熔岩粉末經 1000°C-1100°C 熱處理 2 小時後所得微晶材料的 X 光繞射結果。經由分析結果得知，水淬熔岩因急速冷卻之關係，故產生非晶質之玻璃結構；而熔岩粉末在 1000°C-1100°C 時微晶材料之結晶相為鈣鋁黃長石（Gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ）、鈣鋁榴石（Grossular, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ）及矽灰石（Wollastonite, CaSiO_3 ）。

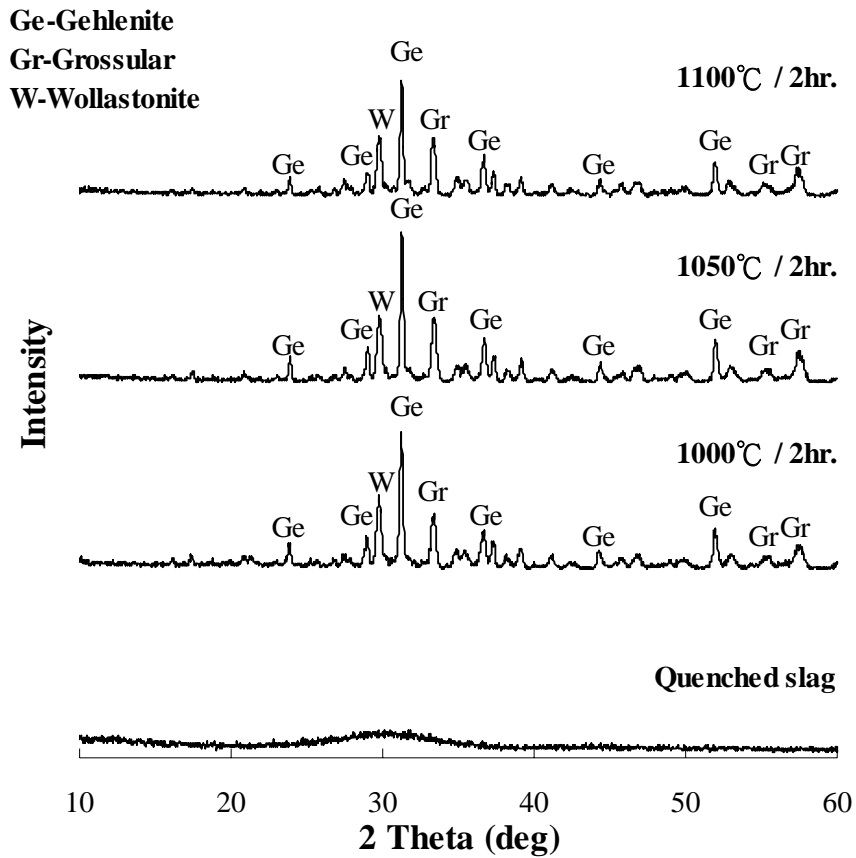
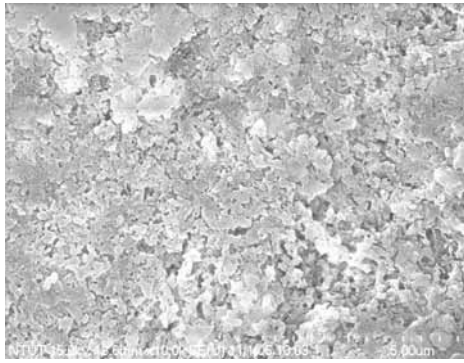


圖 4-1 水淬熔岩及熔岩粉末經不同溫度熱處理

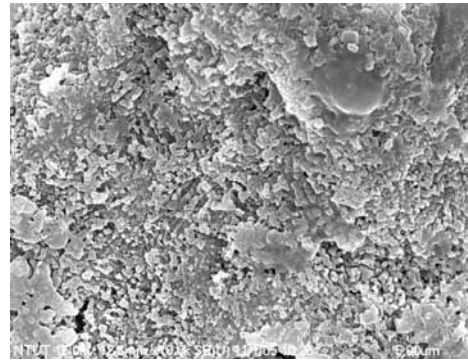
2 小時後微晶材料之 X 光繞射分析

4.1.2 水淬熔岩製成微晶材料之微結構觀察

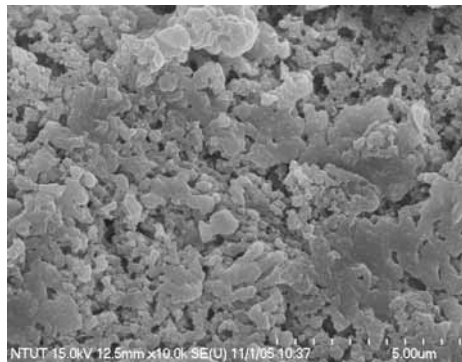
11 水淬熔岩經過 1000°C-1100°C/2hr.之熱處理後所得微晶材料的 SEM 照片如圖 4-2 所示。隨著熱處理溫度之增加，晶粒成長越趨於完整。當熱處理溫度升高至 1100°C 時，結晶程度最完全、孔隙最少，因此可得到最佳緻密化程度之微晶材料。



(a) 1000°C / 2hr.



(b) 1050°C / 2hr.



(c) 1100°C / 2hr.

圖4-2 (a)-(c) 水淬熔岩經熱處理後之微晶材料 SEM圖（放大倍率：10000倍）

4.1.3 水淬熔岩製成微晶材料之基本物理性質

表 4-2 所示為 11 水淬熔岩經過 1000°C-1100°C/2hr.熱處理後所得微晶材料之基本物理性質。由表中顯示，微晶材料的體密度約為 2.1 g/cm³，視比重約為 3.1-3.2，孔隙率約為 33%，吸水率約為 15-16wt%。隨著熱處理溫度的增加，體密度及視比重有增加的趨勢，而孔隙率及吸水率有減少的趨勢。

表 4-2 水淬熔岩製成微晶材料之基本物理性質

熱處理溫度(°C)	體密度(g/cm ³)	視比重	孔隙率(%)	吸水率(%)
1000	2.1	3.1	33.2	15.8
1050	2.1	3.2	33.2	15.8
1100	2.1	3.2	32.6	15.3

4.1.4 水淬熔岩製成微晶材料之基本機械性質

11 水淬熔岩經過 1000°C-1100°C/2hr.之熱處理後所得微晶材料之抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度如表 4-3 所示。由表顯示，水淬熔岩製成微晶材料的抗壓強度約為 27-39 MPa，抗折強度約為 7-9MPa，Vicker's 硬度約為 2-3GPa。微晶材料的抗壓強度隨熱處理溫度的增加而增強。

表 4-3 水淬熔岩製成微晶材料之機械性質

熱處理溫度(°C)	抗壓強度 (MPa)	抗折強度 (MPa)	Vicker's 硬度 (GPa)
1000	27.3	8.9	3.1
1050	31.2	7.0	2.8
1100	39.4	8.7	2.2

4.1.5 水淬熔岩製成微晶材料之化學抗蝕性

11 水淬熔岩經由 1000°C-1100°C/2hr.熱處理所製成之微晶材料分別由鹽酸、硫酸、醋酸及氫氧化鈉以濃度 5 wt% 進行隔水加熱 (70°C) 浸泡 1 小時後的重量損失百分比，如表 4-4 所示。由表中顯示水淬熔岩於 1000°C-1100°C

熱處理2小時得到微晶材料之各項化學抗蝕性為佳。










表4-4 水淬熔岩製成微晶材料之化學抗蝕性(重量損失率-wt%)











熱處理溫度(°C)	5 wt% 鹽酸	5 wt% 硫酸	5 wt% 醋酸	5 wt% 氫氧化鈉
1000	2.7	1.0	0.5	0.4
1050	3.0	1.5	0.9	0.2
1100	2.4	3.7	0.6	0.5










4.2 水淬熔岩添加著色劑之燒結熱處理











11 水淬熔岩添加各種著色劑燒結熱處理的著色結果如表 4-5 所示。由表 4-5 之色澤顯示，添加 TiO_2 、 MnO_2 、 NiO 及廢紅磚粉之效果不錯，分別可得到粉紅色、黑色、棕色及橙色的微晶材料。因此後續將針對添加 TiO_2 、 MnO_2 、 NiO 及廢紅磚粉方面之研究。









表 4-5 添加著色劑燒結熱處理

著色劑	添加百分比 (wt%)	熱處理溫度	持溫時間	結果顏色	其它現象	圖片
TiO ₂	5 wt%	1100°C	2 hr	黃色	—	
	10 wt%	1100°C	2 hr	膚色	—	
	15 wt%	1100°C	2 hr	粉紅色	—	
	20 wt%	1100°C	2 hr	粉紅色	—	
Graphite	20 wt%	1100°C	2 hr	淡黃色	底部凹陷，帶有黑色	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	20 wt%	1100°C	2 hr	黃綠色	—	
Cr ₂ O ₃	5 wt%	1100°C	2 hr	淡綠色	—	
	10 wt%	1100°C	2 hr	暗綠色	—	
	20wt%	1100°C	2 hr	墨綠色	底部呈淺綠色	

Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	5 wt%	1100°C	2 hr	土黄色	—	
	10 wt%	1100°C	2 hr	淡棕色	—	
	20 wt%	1100°C	2 hr	棕色	底部呈黄色	
Fe ₃ O ₄	20 wt%	1100°C	2 hr	棕色	颜色不均匀	
MnO ₂	5 wt%	1100°C	2 hr	淡棕色	—	
	10 wt%	1100°C	2 hr	深棕色	—	
	20 wt%	1100°C	2 hr	黑色	底部呈灰色	
NiO	5 wt%	1100°C	2 hr	棕色	—	
	10 wt%	1100°C	2 hr	棕色	—	
	20wt%	1100°C	2 hr	深棕色	—	

Fluorite	20 wt%	1100°C	2 hr	土黃色	表面有膨脹及紅斑，底部帶有棕色	
CaF ₂	5 wt%	1100°C	2 hr	淡黃色	—	
	10 wt%	1100°C	2 hr	淡黃色	—	
	20 wt%	1100°C	2 hr	土黃色	表面有輕微膨脹及紅斑，底部凹陷帶有棕色。	
CuO	5 wt%	1050°C	2 hr	黃綠色	—	
	10 wt%	1050°C	2 hr	黃綠色	顏色不均勻	
	20 wt%	1050°C	2 hr	深灰色	—	
	20 wt%	1100°C	2 hr	灰色	溫度過高而熔化	
MgO	20 wt%	1000°C	2 hr	粉紅色	—	

Mg(OH) ₂	20 wt%	1000°C	2 hr	膚色	—	
MgCO ₃	20 wt%	1000°C	2 hr	黃色	—	
ZnO	20 wt%	1000°C	2 hr	土黃色	—	
AgNO ₃	20 wt%	1000°C	2 hr	淡黃色	—	
CeO ₂	20 wt%	1000°C	2 hr	土黃色	—	
Fe	20 wt%	1000°C	2 hr	黃褐色	表面有黑色斑點	
Ni	20 wt%	1000°C	2 hr	棕色	—	
Ferrite	20 wt%	1000°C	2 hr	深棕色	—	
Serpentine	20 wt%	1000°C	2 hr	土黃色	—	
Chlorite	20 wt%	1000°C	2 hr	黃褐色	—	


Kaolin	20 wt%	1000°C	2 hr	黃綠色	—	
Magnetite	20 wt%	1000°C	2 hr	黃綠色	—	
淺煙塵	20 wt%	1000°C	2 hr	紅棕色	—	
深煙塵	20 wt%	1000°C	2 hr	棕色	—	
廢紅磚粉	20 wt%	1000°C	2 hr	土黃色	—	
	30 wt%	1000°C	2 hr	淡橙色	—	
	40 wt%	1000°C	2 hr	橙色	—	
	50 %	1000°C	2 hr	橙色	—	

4.3 添加 TiO₂ 燒結熱處理之著色結果

將 11 水淬熔岩添加不同比例之 TiO₂ 著色劑之燒結熱處理的著色結果

如表 4-6 所示。由表列及色澤的結果顯示，水淬熔岩未添加著色劑之微晶材料顏色較偏為土黃色，隨著 TiO₂ 添加量的增加，微晶材料之顏色愈接近粉紅色；而當熱處理溫度愈高時，則可得愈深的粉紅色微晶材料。因此添加 TiO₂ 之著色效果顯著，可得到粉紅色之微晶材料。故將針對添加 TiO₂ 方面再深入研究。

表 4-6 添加 TiO₂ 燒結熱處理之微晶材料著色結果

著色劑	添加百分比	熱處理溫度	持溫時間	結果顏色	圖片
TiO ₂	—	1100°C	2 hr	土黃色	
	10 wt%	1000°C	2 hr	膚色	
	15 wt%	1000°C	2 hr	粉紅色	
	20 wt%	1000°C	2 hr	粉紅色	
	20 wt%	1050°C	2 hr	粉紅色	
	20 wt%	1100°C	2 hr	深粉紅	

4.3.1 添加 TiO₂ 微晶材料之結晶相鑑定

熔岩粉末添加 10 wt%-20 wt% 之 TiO₂ 經過不同溫度熱處理 2 小時後所

得微晶材料的 X 光繞射結果，如圖 4-3 所示。當熔岩粉末添加 TiO_2 ，熱處理溫度 1000°C - 1100°C 時則產生結晶相為鈣鈦礦 Perovskite (CaTiO_3)、鈣鋁黃長石 Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、矽灰石 Wollastonite (CaSiO_3)及鈣長石 Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)之微晶材料。並且隨著 TiO_2 添加量之增加，鈣鈦礦之繞射峰有增強之趨勢，而鈣鋁黃長石之繞射峰則有減弱之趨勢。

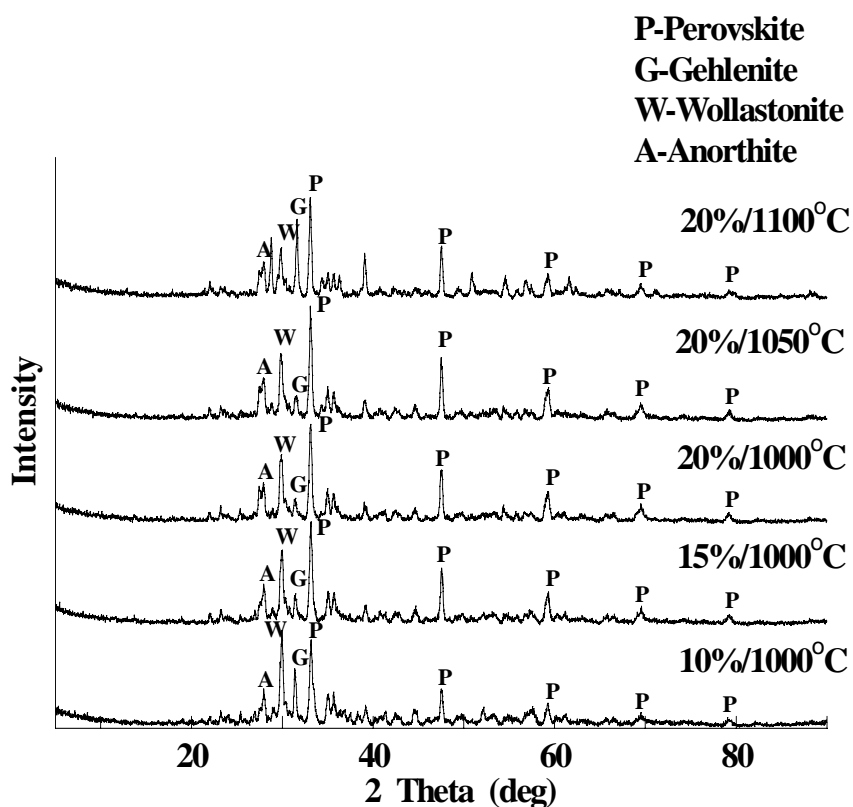
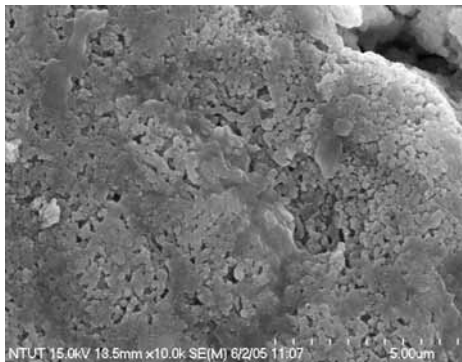


圖4-3 熔岩粉末添加10 wt%-20 wt%之 TiO_2 經過不同溫度熱處理2小時後微晶材料之X光繞射分析

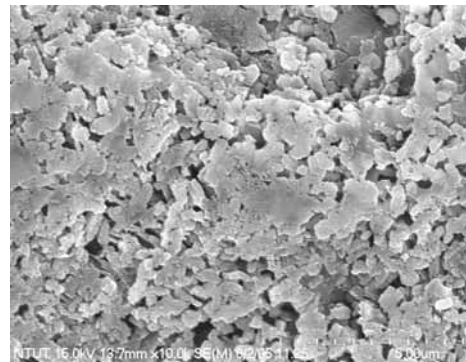
4.3.2 添加 TiO_2 微晶材料之微結構觀察

11 水淬熔岩添加不同比例之 TiO_2 ，經過 1000°C - $1100^\circ\text{C}/2\text{hr.}$ 之熱處理

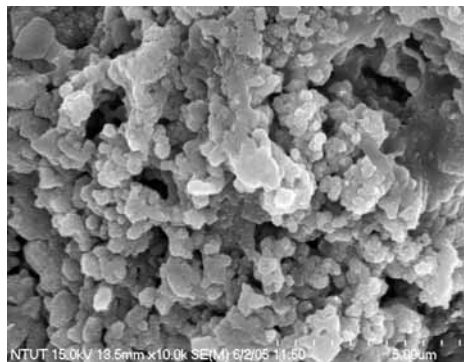
後所得微晶材料的 SEM 照片如圖 4-4 所示。在熱處理溫度同為 1000°C 時，可觀察出 TiO₂ 添加量增加時微晶材料內部結構愈緊密。隨著熱處理溫度之增加，晶粒成長越趨於完整。當熱處理溫度升高至 1100°C 時，結晶程度最完全、孔隙最少，因此可得到最佳緻密化程度之微晶材料。



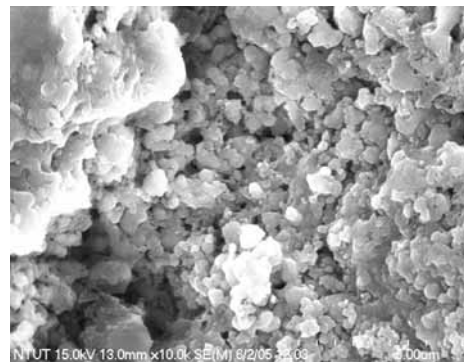
(a) 10 wt%TiO₂ / 1000°C



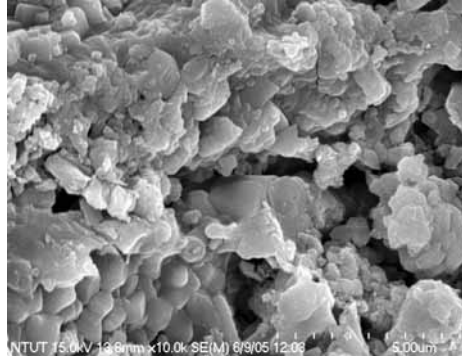
(b) 15 wt%TiO₂ / 1000°C



(c) 20 wt%TiO₂ / 1000°C



(d) 20 wt%TiO₂ / 1050°C



(e) 20 wt%TiO₂ / 1100°C

圖4-4 (a)-(e) 水淬熔岩添加不同比例之TiO₂經2小時熱處理後之微晶材料SEM圖（放大倍率：10000倍）

4.3.3 添加 TiO₂ 微晶材料之基本物理性質

4.3.3.1 水淬熔岩添加 TiO₂ 熱處理(1000°C、2hr)之基本物理性質

11 水淬熔岩添加不同比例之 TiO₂，經過 1000°C/2hr 之熱處理後所得之微晶材料基本物理性質如表 4-7 所示。由表中顯示，微晶材料的體密度約為 2.2 g/cm³，視比重約為 3.2，孔隙率約為 30%，吸水率約為 13-14wt%。

表 4-7 水淬熔岩添加 TiO₂ 熱處理(1000°C、2hr)之基本物理性質

TiO ₂ (wt%)	體密度(g/cm ³)	視比重	孔隙率(%)	吸水率(%)
10	2.2	3.2	31.2	14.4
15	2.2	3.2	30.4	13.9
20	2.2	3.2	29.7	13.4

4.3.3.2 水淬熔岩添加 20%TiO₂ 熱處理之基本物理性質

表 4-8 所示為 11 水淬熔岩添加 20wt%TiO₂ 熱處理之基本物理性質。由表中顯示，微晶材料的體密度約為 2.2-2.4 g/cm³，視比重約為 3.1-3.2，孔隙率約為 25-30%，吸水率約為 10-13%。隨著熱處理溫度由 1000°C 增加至 1100°C，體密度有增加的趨勢，而孔隙率及吸水率有減少的趨勢。

表 4-8 水淬熔岩添加 20%TiO₂ 熱處理之基本物理性質

熱處理溫度(°C)	體密度(g/cm ³)	視比重	孔隙率(%)	吸水率(%)
1000	2.2	3.2	29.7	13.4
1050	2.3	3.1	27.4	12.2
1100	2.4	3.2	25.3	10.6

4.3.4 添加 TiO₂ 微晶材料之基本機械性質

4.3.4.1 水淬熔岩添加 TiO₂ 熱處理之抗壓強度、抗折強度及 Vicker's 硬度

11 水淬熔岩添加不同比例之 TiO₂，經過 1000°C-1100°C/2hr 之熱處理後所得之微晶材料之抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度如表 4-9 所示。由表中顯示，添加 TiO₂ 所得微晶材料的抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度隨 TiO₂ 添加量及熱處理溫度的增加而增強。添加 TiO₂ 20wt%，並於 1100°C 熱處理 2 小時所得之微晶材料有最佳的機械性質，其抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度分別為 98.1MPa、24.7MPa 及 2.1GPa。

表 4-9 水淬熔岩添加 TiO₂ 所得微晶材料之機械性質

熱處理溫度(°C)	TiO ₂ (wt%)	抗壓強度 (MPa)	抗折強度 (MPa)	Vicker's 硬度 (GPa)
1000	10	45.4	17.4	1.2
1000	15	70.6	20.1	1.4
1000	20	70.9	20.9	1.5
1050	20	83.3	22.6	2.0
1100	20	98.1	24.7	2.1

4.3.5 添加 TiO₂ 微晶材料之化學抗蝕性

添加不同比例TiO₂的水淬熔岩經由1000°C-1100°C/2hr熱處理所製成之微晶材料分別由鹽酸、硫酸、醋酸及氫氧化鈉以濃度5 wt%進行隔水加熱（70°C）浸泡1小時後的重量損失百分比，如表4-10所示。由表中顯示水淬熔岩添加10 wt%-20 wt%TiO₂，於1000°C-1100°C熱處理2小時得到微晶材料之各項化學抗蝕性為佳。






表4-10 水淬熔岩添加TiO₂所得微晶材料之化學抗蝕性(重量損失率-wt%)

熱處理溫度(°C)	TiO ₂ (wt%)	5 wt% 鹽酸	5 wt% 硫酸	5 wt% 醋酸	5 wt% 氫氧化鈉
1000	10	2.5	1.5	1.8	0.2
1000	15	7.5	2.4	1.1	0.3
1000	20	3.6	0.6	1.0	0.1
1050	20	3.3	1.8	0.9	0.2
1100	20	4.3	1.2	0.3	0.3

4.4 添加 MnO₂ 燒結熱處理之著色結果

將 11 水淬熔岩添加 MnO₂ 著色劑之燒結熱處理的著色結果如表 4-11 所示。由表 4-11 之色澤變化結果顯示，水淬熔岩未添加著色劑之微晶材料顏色較偏為土黃色，隨著 MnO₂ 添加量的增加，微晶材料之顏色愈接近黑色。因此添加 MnO₂ 之著色效果顯著，可得到黑色之微晶材料。故將針對添加 MnO₂ 方面再深入研究。

表 4-11 添加 MnO₂ 燒結熱處理之微晶材料著色結果

著色劑	添加百分比	熱處理溫度	持溫時間	燃燒環境	結果顏色	圖片
MnO ₂	—	1100°C	2 hr	氧化	土黃色	
	5 wt%	1100°C	2 hr	氧化	棕色	
	10 wt%	1100°C	2 hr	氧化	深棕色	
	15 wt%	1100°C	2 hr	氧化	黑色	
	5wt%	1100°C	2 hr	還原	深棕色	
	15 wt%	1100°C	2 hr	還原	黑色	

4.4.1 添加 MnO₂ 微晶材料之結晶相鑑定

熔岩粉末添加5wt%-15wt%之MnO₂在不同燃燒環境(氧化或還原)經1100°C熱處理2小時後所得微晶材料的X光繞射結果，如圖4-5所示。當熔岩粉末添加MnO₂，熱處理溫度1100°C時則產生結晶相為鈣鋁黃長石Gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇)、錳三斜輝石 Pyroxmangite (MnSiO₃)、鈣鋁石 Mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃)及氧化錳(Mn₃O₄)之微晶材料。並且隨著MnO₂添加量之增加，鈣鋁石之繞射峰有減弱之趨勢，而當添加10 wt%-15 wt%之MnO₂後產生較明顯的氧化錳之繞射峰。在還原的熱處理環境下微晶材料之結晶繞射峰強度較強。

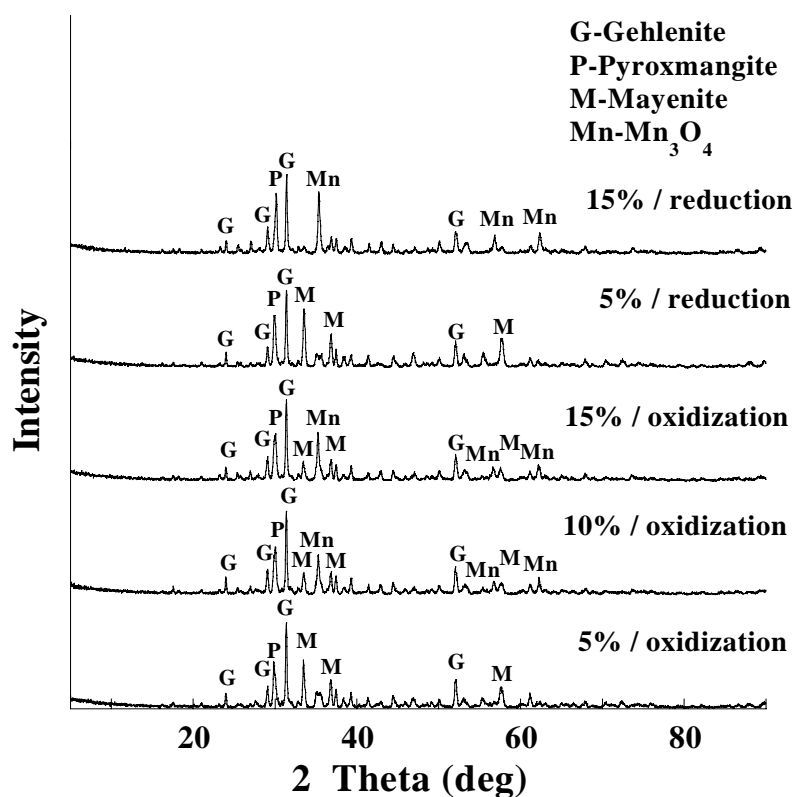
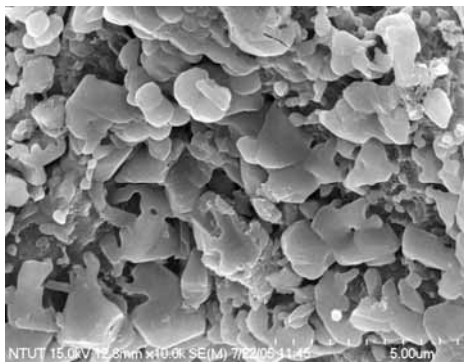


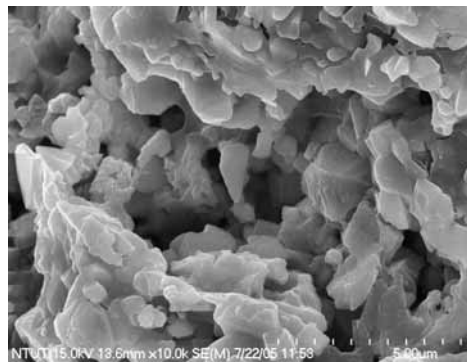
圖4-5 熔岩粉末添加5 wt%-15 wt%之MnO₂在不同燃燒環境經1100°C熱處理2小時後微晶材料之X光繞射分析

4.4.2 添加 MnO_2 微晶材料之微結構觀察

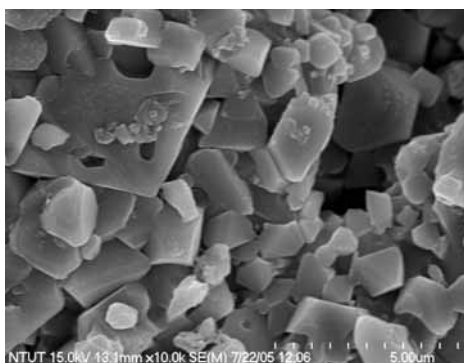
圖4-6為11水淬熔岩添加不同比例之 MnO_2 ，分別在不同之熱處理環境（氧化或還原）經過 $1100^\circ\text{C}/2\text{hr.}$ 之熱處理後所得微晶材料的SEM照片。在氧化環境時，可觀察出 MnO_2 添加量增加時微晶材料內部結構愈緊密。當 MnO_2 添加量為5 wt%時，在還原環境時晶粒成長較氧化環境趨於完整；而 MnO_2 添加量為15 wt%時亦有此現象。在還原環境下， MnO_2 添加量為15 wt%時，結晶程度最完全、孔隙最少，故可得到最佳緻密化程度之微晶材料。



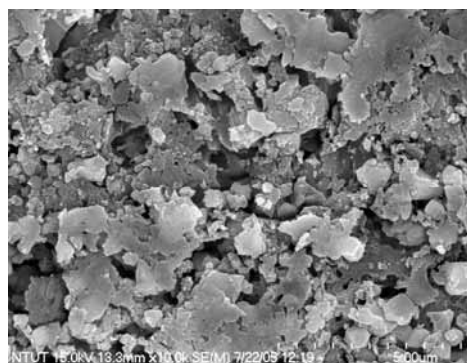
(a) 5 wt% MnO_2 / 1100°C / 氧化



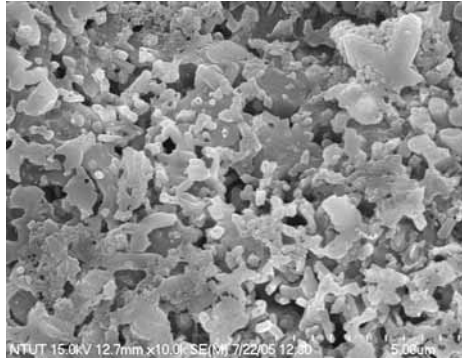
(b) 10 wt% MnO_2 / 1100°C / 氧化



(c) 15 wt% MnO_2 / 1100°C / 氧化



(d) 5 wt% MnO_2 / 1100°C / 還原



(e) 15 wt% MnO₂/ 1100°C / 還原

圖4-6 (a)-(e) 水淬熔岩添加不同比例之MnO₂經2小時熱處理後之微晶材料SEM圖 (放大倍率：10000倍)

4.4.3 添加 MnO₂ 微晶材料的基本物理性質

4.4.3.1 水淬熔岩添加 MnO₂ 熱處理(1100°C、2hr)之基本物理性質

11 水淬熔岩添加不同比例之 MnO₂，在氧化或還原之燃燒環境下經過 1100°C/2hr 之熱處理後所得之微晶材料基本物理性質如表 4-12 所示。由表中顯示，微晶材料的體密度約為 2.0-2.2 g/cm³，視比重約為 3.1-3.2，孔隙率約為 30-36%，吸水率約為 13-18%。

表 4-12 水淬熔岩添加 MnO₂ 熱處理(1100°C、2hr)之基本物理性質

燃燒環境	MnO ₂ (wt%)	體密度 (g/cm ³)	視比重	孔隙率(%)	吸水率(%)
氧化	5	2.0	3.1	35.2	17.4
氧化	10	2.0	3.1	36.2	18.1
氧化	15	2.2	3.2	31.5	14.3
還原	5	2.2	3.2	30.5	13.8
還原	15	2.2	3.2	33.1	15.4

4.4.4 添加 MnO₂ 微晶材料的基本機械性質

4.4.4.1 水淬熔岩添加 MnO₂ 熱處理之抗壓強度、抗折強度及 Vicker's 硬度

11 水淬熔岩添加不同比例之 MnO₂，在氧化或還原之環境下經過 1100°C/2hr. 熱處理後所得的微晶材料之抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度如表 4-13 所示。由表中顯示，添加 MnO₂ 所得微晶材料的抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度隨著 MnO₂ 添加量的增加而增強。還原環境所得之微晶材料的抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度較氧化環境所得之微晶材料佳。此乃由於還原環境所得之微晶材料有較佳的緻密性與較完整的結晶程度，因此添加 MnO₂ 達 15 wt%，在還原之環境下以 1100°C 熱處理 2 小時所得微晶材料擁有最佳的機械性質，其抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度分別為 63.9MPa、54.3MPa 及 2.2GPa。

表 4-13 水淬熔渣添加 MnO₂ 熱處理(1100°C、2hr)之機械性質

燃燒環境	MnO ₂ (wt%)	抗壓強度 (MPa)	四點抗折強度 (MPa)	Vicker's 硬度 (GPa)
氧化	5	13.9	5.1	1.0
氧化	10	29.7	7.5	1.1
氧化	15	60.3	16.0	1.6
還原	5	56.9	15.0	1.8
還原	15	63.9	54.3	2.2

4.4.5 添加 MnO₂ 微晶材料之化學抗蝕性

表4-14為添加不同比例MnO₂的水淬熔岩在氧化或還原之環境下經由1100°C/2hr.熱處理所製成之微晶材料分別由鹽酸、硫酸、醋酸及氫氧化鈉以濃度5 wt%進行隔水加熱（70°C）浸泡1小時後的重量損失百分比。由表中顯示水淬熔岩添加15 wt% MnO₂，在還原之環境下以1100°C熱處理2小時得到微晶材料之各項化學抗蝕性為最佳。

表4-14 水淬熔岩添加MnO₂所得微晶材料之化學抗蝕性(重量損失率-wt%)

燃燒環境	MnO ₂ (wt%)	5 wt% 鹽酸	5 wt% 硫酸	5 wt% 醋酸	5 wt% 氫氧化鈉
氧化	5	8.9	10.7	4.9	1.2
氧化	10	9.1	10.1	6.0	0.9
氧化	15	4.7	7.3	2.7	0.4
還原	5	9.9	6.9	3.1	0.2
還原	15	4.4	6.6	0.3	<0.1

4.5 添加 NiO 燒結熱處理之著色結果

將 11 水淬熔岩添加 NiO 著色劑之燒結熱處理的著色結果如表 4-15 所示。由表 4-15 之色澤結果顯示，水淬熔岩未添加著色劑之微晶材料顏色較偏為土黃色，添加 NiO 著色劑後，微晶材料之顏色會成為棕色；而當熱處理溫度愈高時，則可得顏色愈深的棕色微晶材料。因此添加 NiO 之著色效果顯著，可得到棕色之微晶材料。故將針對添加 NiO 方面再深入研究。

表 4-15 添加 NiO 燒結熱處理之微晶材料著色結果

著色劑	添加百分比	熱處理溫度	持溫時間	結果顏色	圖片
NiO	—	1100°C	2 hr	土黃色	
	5 wt%	1000°C	2 hr	棕色	
	10 wt%	1000°C	2 hr	棕色	
	20 wt%	1000°C	2 hr	棕色	
	5 wt%	1050°C	2 hr	棕色	
	5 wt%	1100°C	2 hr	深棕色	

4.5.1 添加 NiO 微晶材料之結晶相鑑定

熔岩粉末添加 5 wt%-20 wt% 之 NiO 經過不同溫度熱處理 2 小時後所得微晶材料的 X 光繞射結果，如圖 4-7 所示。當熔岩粉末添加 NiO，熱處理溫度 1000°C-1100°C 時則產生結晶相為鈣鋁黃長石 Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、矽灰石 Wollastonite (CaSiO_3) 及氧化鎳 (NiO) 之微晶材料。並且隨著 NiO 添加量之增加，氧化鎳之繞射峰有增強之趨勢，而鈣鋁黃長石之繞射峰則有減弱之趨勢。

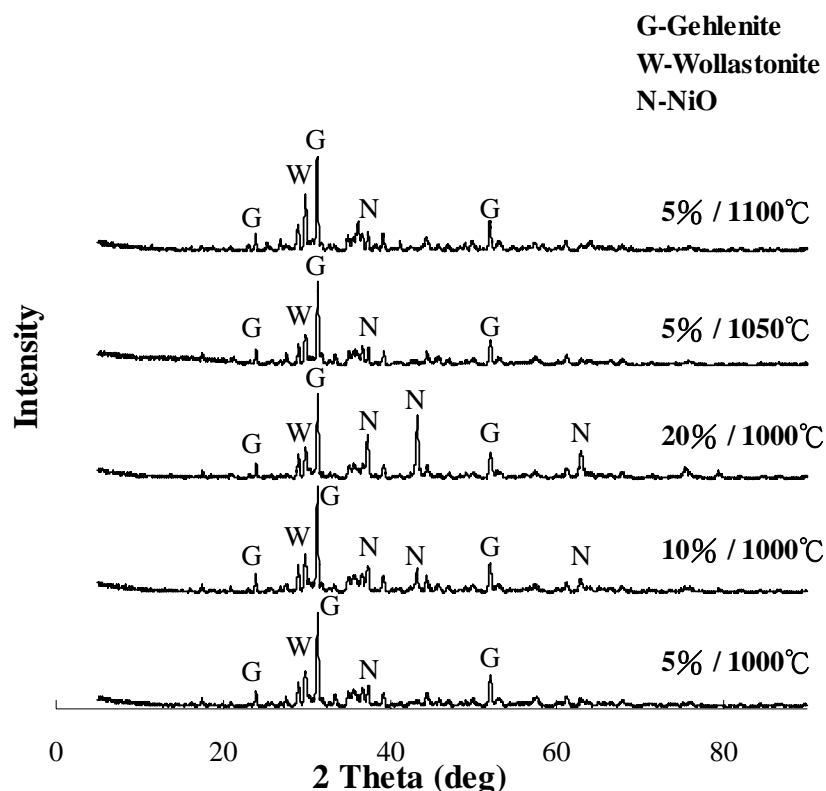
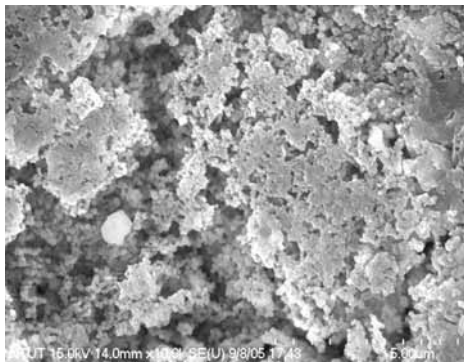


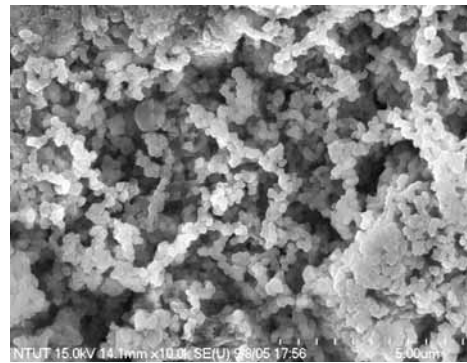
圖4-7 熔岩粉末添加5 wt%-20 wt%之NiO經過不同溫度熱處理2小時後微晶材料之X光繞射分析

4.5.2 添加 NiO 微晶材料之微結構觀察

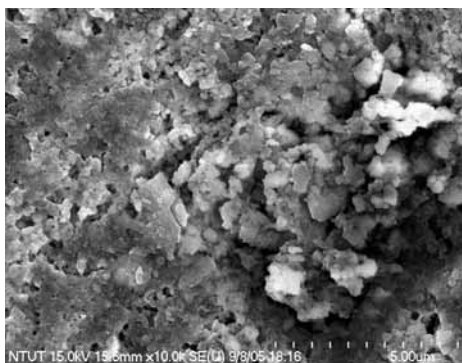
11 水淬熔岩添加不同比例之 NiO，經過 1000°C - 1100°C /2hr.之熱處理後所得微晶材料的 SEM 照片如圖 4-8 所示。隨著熱處理溫度之增加，微晶材料內部結構愈緊密。當熱處理溫度升高至 1100°C 時，結晶程度最完全、孔隙最少，因此可得到最佳緻密化程度之微晶材料。



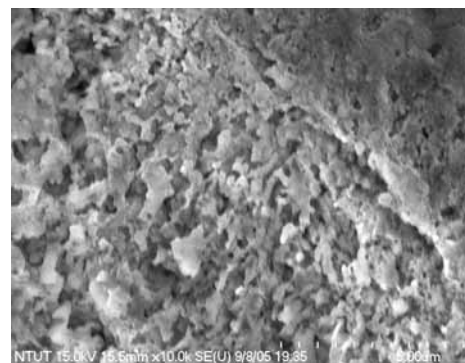
(a) 5 wt%NiO / 1000°C



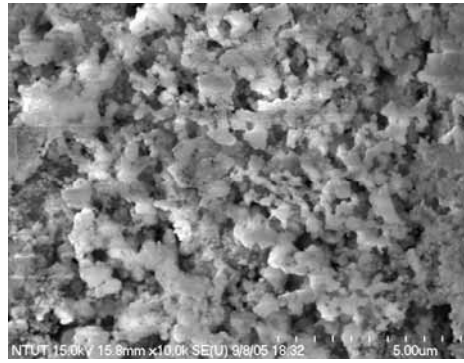
(b) 10 wt%NiO / 1000°C



(c) 20 wt%NiO / 1000°C



(d) 5 wt%NiO / 1050°C



(e) 5 wt%NiO / 1100°C

圖4-8 (a)-(e) 水淬熔岩添加不同比例之NiO經2小時熱處理後之微晶材料SEM圖（放大倍率：10000倍）

4.5.3 添加 NiO 微晶材料之基本物理性質

4.5.3.1 水淬熔岩添加 NiO 熱處理(1000°C、2hr)之基本物理性質

11 水淬熔岩添加不同比例之 NiO，經過 1000°C/2hr 之熱處理後所得之微晶材料基本物理性質如表 4-16 所示。由表中顯示，微晶材料的體密度約為 2.3-2.4 g/cm³，視比重約為 3.1-3.3，孔隙率約為 25-28%，吸水率約為 10-12%。

表 4-16 水淬熔岩添加 NiO 熱處理(1000°C、2hr)之基本物理性質

NiO(wt%)	體密度(g/cm ³)	視比重	孔隙率(%)	吸水率(%)
5	2.3	3.1	25.6	11.0
10	2.4	3.2	25.0	10.5
20	2.4	3.3	28.0	11.7

4.5.3.2 水淬熔岩添加 5%NiO 熱處理之基本物理性質

表 4-17 所示為 11 水淬熔岩添加 5wt%NiO 熱處理之基本物理性質。由表 4-17 顯示，微晶材料的體密度約為 2.3-2.4 g/cm³，視比重約為 3.1，孔隙率約為 23-26%，吸水率約為 9-11%。隨著熱處理溫度由 1000°C 增加至 1100°C，體密度有增加的趨勢，而孔隙率及吸水率有減少的趨勢。

表 4-17 水淬熔岩添加 5%NiO 熱處理之基本物理性質

熱處理溫度(°C)	體密度(g/cm ³)	視比重	孔隙率(%)	吸水率(%)
1000	2.3	3.1	25.6	11.0
1050	2.4	3.1	24.1	10.2
1100	2.4	3.1	23.1	9.7

4.5.4 添加 NiO 微晶材料之基本機械性質

4.5.4.1 水淬熔岩添加 NiO 熱處理之抗壓強度、抗折強度及 Vicker's 硬度

11 水淬熔岩添加不同比例之 NiO，經過 1000°C-1100°C/2hr 之熱處理後所得之微晶材料之抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度如表 4-18 所示。由表中顯示，添加 NiO 所得微晶材料的四點抗折強度隨 NiO 添加量的增加而降低；抗壓強度及 Vicker's 硬度隨熱處理溫度的增加而增強。添加 NiO 達 5wt%，並於 1100°C 熱處理 2 小時所得之微晶材料有最佳的抗壓強度及 Vicker's 硬度，其分別為 68.7MPa 及 2.4GPa。

表 4-18 水淬熔岩添加 NiO 所得微晶材料之機械性質

熱處理溫度(°C)	NiO(wt%)	抗壓強度 (MPa)	抗折強度 (MPa)	Vicker's 硬度 (GPa)
1000	5	52.7	21.7	1.2
1000	10	60.0	17.8	1.7
1000	20	36.0	15.8	1.6
1050	5	55.7	16.1	1.6
1100	5	68.7	17.8	2.4

4.5.5 添加 NiO 微晶材料之化學抗蝕性

添加不同比例NiO的水淬熔岩經由1000°C-1100°C/2hr熱處理所製成之微晶材料分別由鹽酸、硫酸、醋酸及氫氧化鈉以濃度5 wt%進行隔水加熱（70°C）浸泡1小時後的重量損失百分比，如表4-19所示。由表中顯示水淬熔岩添加5 wt%-20 wt% NiO，於1000°C-1100°C熱處理2小時得到微晶材料之各項化學抗蝕性為佳。尤以添加5 wt% NiO，在1100°C熱處理後之微晶材料化學抗蝕性最佳。


表4-19 水淬熔岩添加NiO所得微晶材料之化學抗蝕性(重量損失率-wt%)

熱處理溫度(°C)	NiO(wt%)	5 wt% 鹽酸	5 wt% 硫酸	5 wt% 醋酸	5 wt% 氫氧化鈉
1000	5	3.2	0.2	1.1	<0.1
1000	10	3.4	1.1	1.6	0.1
1000	20	3.0	0.6	1.2	1.2
1050	5	3.7	0.7	1.7	<0.1
1100	5	1.9	0.2	1.1	<0.1

4.6 添加廢紅磚粉燒結熱處理之著色結果

將 11 水淬熔岩添加廢紅磚粉之燒結熱處理的著色結果如表 4-20 所示。由表 4-20 之色澤顯示，水淬熔岩未添加著色劑之微晶材料顏色較偏為土黃色，添加廢紅磚粉燒結熱處理之微晶材料顏色接近橙色。因此添加廢紅磚粉之著色效果顯著，可得到橙色之微晶材料。故將針對添加廢紅磚粉方面之研究，並在此研究中添加廢玻璃粉及矽酸鈉溶液以降低微晶材料之燒結溫度，有利於粉末燒結。

表 4-20 添加廢紅磚粉燒結熱處理之微晶材料著色結果

廢紅磚粉	廢玻璃粉	矽酸鈉溶液	熱處理溫度	持溫時間	結果顏色	圖片
—	—	—	1100°C	2 hr	土黃色	
40 wt%	10 wt%	5 wt%	1000°C	2 hr	橙色	
40 wt%	10 wt%	5 wt%	1050°C	2 hr	膚色	
40 wt%	10 wt%	5 wt%	1100°C	2 hr	黃褐色	
40 wt%	—	5 wt%	1000°C	2 hr	橙色	
40 wt%	10 wt%	10 wt%	1000°C	2 hr	橙色	

4.6.1 添加廢紅磚粉微晶材料之結晶相鑑定

11 水淬熔岩添加 40wt%廢紅磚粉及不同比例之廢玻璃粉、矽酸鈉溶液，經過不同溫度熱處理 2 小時後所得微晶材料的 X 光繞射結果，如圖 4-9 所示。當熔岩粉末添加廢紅磚粉，熱處理溫度 1000°C-1100°C 時則產生結晶相為石英 Quartz (SiO_2)、鈣鋁黃長石 Gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、矽灰石 Wollastonite (CaSiO_3)及鈣長石 Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)之微晶材料。並且隨著熱處理溫度之增加，石英及鈣鋁黃長石之繞射峰有減弱之趨勢。

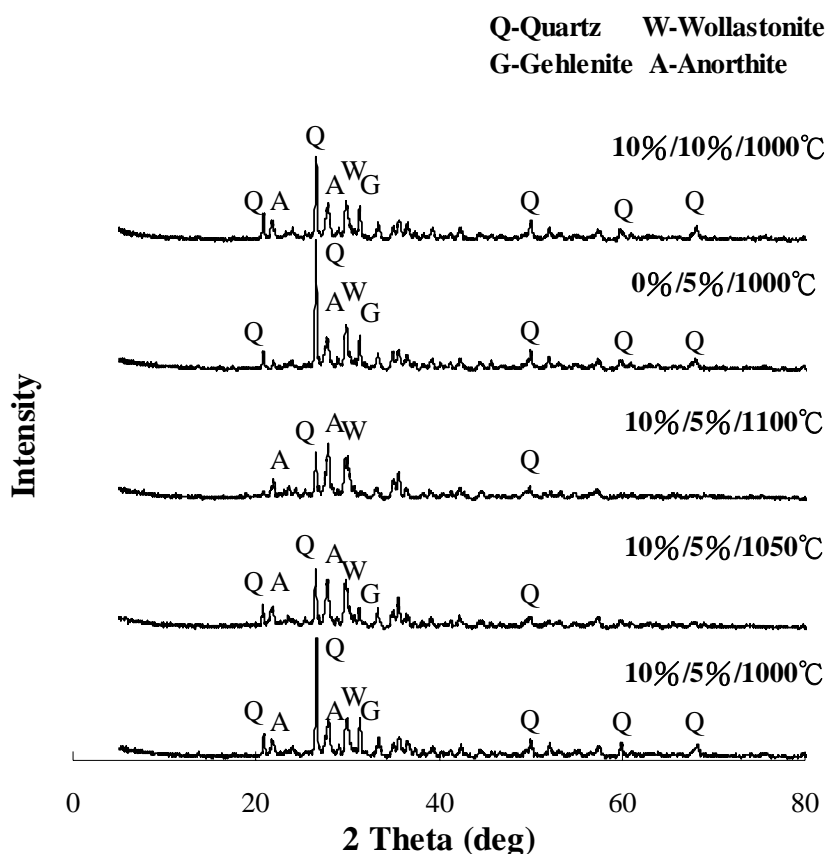
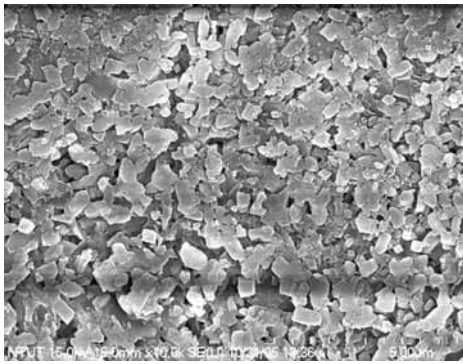


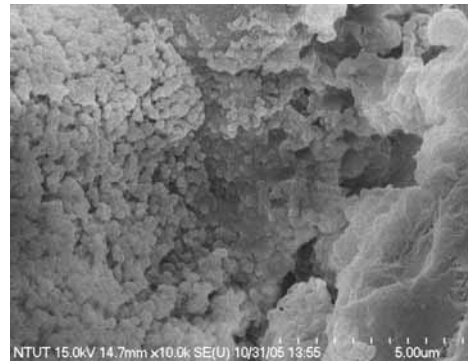
圖4-9 熔岩粉末添加40wt%廢紅磚粉及不同比例之廢玻璃粉、矽酸鈉溶液經過不同溫度熱處理2小時後微晶材料之X光繞射分析

4.6.2 添加廢紅磚粉微晶材料之微結構觀察

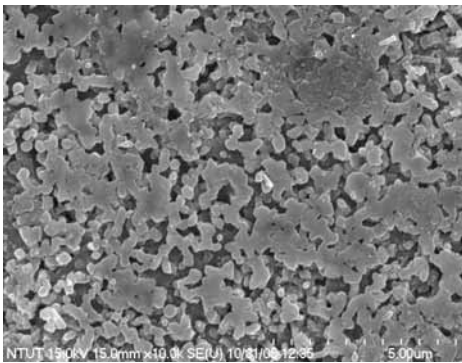
11 水淬熔岩添加 40% 廢紅磚粉及不同比例之廢玻璃粉、矽酸鈉溶液，經過 1000°C-1100°C/2hr. 之熱處理後所得微晶材料的 SEM 照片如圖 4-10 所示。可觀察出隨著熱處理溫度之增加，微晶材料內部之晶粒成長越趨於完整。當熱處理溫度升高至 1100°C 時，結晶程度最完全、孔隙最少，因此可得到最佳緻密化程度之微晶材料。



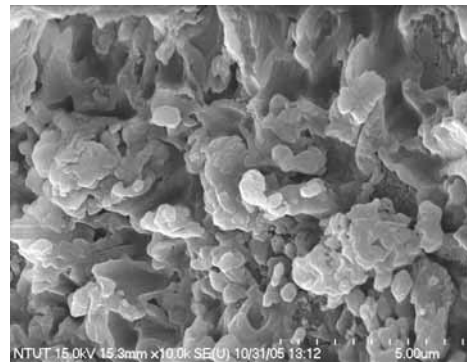
(a) 10wt% 廢玻璃粉/5wt% 矽酸鈉溶液/ 1000°C



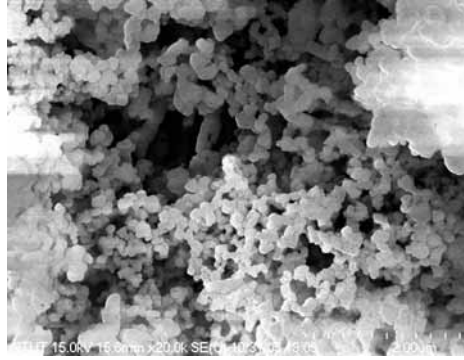
(b) 10wt% 廢玻璃粉/5wt% 矽酸鈉溶液/ 1050°C



(c) 10wt% 廢玻璃粉/5wt% 矽酸鈉溶液/ 1100°C



(d) 5wt% 矽酸鈉溶液/ 1000°C



(e) 10wt%廢玻璃粉/10wt%矽酸鈉溶液/ 1000°C

圖4-10 (a)-(e)水淬熔岩添加40wt%廢紅磚粉及不同比例之廢玻璃粉、矽酸鈉溶液經2小時熱處理後之微晶材料SEM圖（放大倍率：10000倍）

4.6.3 添加廢紅磚粉微晶材料之基本物理性質

4.6.3.1 水淬熔岩添加 40wt%廢紅磚粉熱處理之基本物理性質

表 4-21 所示為 11 水淬熔岩添加 40wt%廢紅磚粉及不同比例之廢玻璃粉、矽酸鈉溶液熱處理之基本物理性質。由表中顯示，微晶材料的體密度約為 $1.9-2.4 \text{ g/cm}^3$ ，視比重約為 2.6-2.9，孔隙率約為 8-33%，吸水率約為 3-18%。隨著熱處理溫度由 1000°C 上升至 1100°C ，體密度有增加的趨勢，而孔隙率及吸水率有明顯減少的趨勢。

表 4-21 水淬熔岩添加 40%廢紅磚粉熱處理之基本物理性質

廢玻璃粉 (wt%)	矽酸鈉溶 液(wt%)	熱處理 溫度(°C)	體密度 (g/cm ³)	視比重	孔隙率(%)	吸水率(%)
10	5	1000	1.9	2.8	33.1	17.5
10	5	1050	2.0	2.8	29.6	15.0
10	5	1100	2.4	2.6	7.6	3.2
—	5	1000	2.0	2.9	32.0	16.3
10	10	1000	1.9	2.8	31.0	16.1

4.6.4 添加廢紅磚粉微晶材料之基本機械性質

4.6.4.1 熔岩添加廢紅磚粉熱處理之抗壓強度、抗折強度及 Vicker's 硬度

11 水淬熔岩添加 40%廢紅磚粉及不同比例之廢玻璃粉、矽酸鈉溶液，經過 1000°C-1100°C/2hr 之熱處理後所得之微晶材料之抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度如表 4-22 所示。由表中顯示，在熱處理溫度同為 1000°C 時，添加廢玻璃粉或矽酸鈉溶液皆有助於抗壓強度及四點抗折強度的提高。添加廢紅磚粉所得微晶材料的抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度隨著熱處理溫度的增加而增強。水淬熔岩添加廢紅磚粉 40 wt%、廢玻璃粉 10 wt%及矽酸鈉溶液 5 wt%，並於 1100°C 熱處理 2 小時所得之微晶材料有最佳的機械性質，其抗壓強度、四點抗折強度及 Vicker's 硬度分別為 88.7MPa、25.5MPa 及 2.6GPa。

表 4-22 水淬熔岩添加 40% 廢紅磚粉所得微晶材料之機械性質

廢玻璃粉 (wt%)	矽酸鈉溶液 (wt%)	熱處理溫度(°C)	抗壓強度 (MPa)	抗折強度 (MPa)	Vicker's 硬度(GPa)
10	5	1000	31.2	5.4	2.0
10	5	1050	73.3	9.1	2.0
10	5	1100	88.7	25.5	2.6
—	5	1000	29.4	5.3	3.4
10	10	1000	48.8	7.6	1.9

4.6.5 添加廢紅磚粉微晶材料之化學抗蝕性

添加40wt%廢紅磚粉及不同比例之廢玻璃粉、矽酸鈉溶液的水淬熔岩經由1000°C-1100°C/2hr熱處理所製成之微晶材料分別由鹽酸、硫酸、醋酸及氫氧化鈉以濃度5 wt%進行隔水加熱（70°C）浸泡1小時後的重量損失百分比，如表4-23所示。由表中顯示水淬熔岩添加40 wt%廢紅磚粉，於1000°C-1100°C熱處理2小時得到微晶材料之各項化學抗蝕性為佳。尤以添加10 wt%廢玻璃粉及5 wt%矽酸鈉溶液，在1100°C熱處理後之微晶材料化學抗蝕性最佳。

表4-23 熔岩添加40%廢紅磚粉之微晶材料化學抗蝕性(重量損失率-wt%)

廢玻璃粉 (wt%)	矽酸鈉溶液(wt%)	熱處理溫度(°C)	5 wt% 鹽酸	5 wt% 硫酸	5 wt% 醋酸	5 wt% 氫氧化鈉
10	5	1000	1.3	4.2	1.2	1.1
10	5	1050	0.6	<0.1	0.6	0.9
10	5	1100	0.1	0.1	0.1	<0.1
—	5	1000	6.3	1.8	0.6	3.7
10	10	1000	4.6	2.0	0.5	0.7

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 以 11 水淬熔岩製成微晶材料之結晶相為鈣鋁黃長石、鈣鋁榴石及矽灰石。11 水淬熔岩添加 TiO_2 經燒結熱處理後形成結晶相為鈣鈦礦、鈣鋁黃長石、矽灰石及鈣長石之微晶材料。添加 MnO_2 熱處理後產生結晶相為鈣鋁黃長石、錳三斜輝石、鈣鋁石及氧化錳之微晶材料。添加 NiO 熱處理後產生結晶相為鈣鋁黃長石、矽灰石及氧化鎳之微晶材料。添加廢紅磚粉熱處理後產生結晶相為石英、鈣鋁黃長石、矽灰石及鈣長石之微晶材料。微晶材料的物理及機械性質皆隨熱處理溫度升高而增強。
2. 研究結果顯示 11 水淬熔岩添加著色劑於熱處理溫度 1100°C 所製成的微晶材料，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 $1000\text{-}1050^\circ\text{C}$ 。
3. 11 水淬熔岩經燒結熱處理後微晶材料之顏色為土黃色；11 水淬熔岩添加 TiO_2 製成微晶材料之顏色為粉紅色；添加 MnO_2 製成微晶材料之顏色為黑色；添加 NiO 製成微晶材料之顏色為棕色；添加廢紅磚粉製成微晶材料之顏色為橙色。藉由添加著色劑後可使微晶材料具有不同色澤，增加應用上的選擇性及多樣性，有利於建材產業之推廣。

5.2 建議

1. 彩色微晶材料之物理及機械性質均佳，尤以熱處理溫度 1100°C 所形成之微晶材料性質最佳，然而由於熱處理溫度過高時，微晶材料恐有收縮或變形之虞，產生應用上之問題。因此未來可降低熱處理溫度並添加適量矽酸鈉溶液以降低微晶材料之燒結溫度，有助於粉末燒結，於較低之熱處理溫度製成性質優異的彩色微晶材料。
2. 研究使用水淬熔岩為起始原料，其成分及雜質較為複雜，微晶材料顏色之控制往往受到雜質很大的干擾，而添加著色劑種類及熱處理溫度亦對著色結果有相當的影響，故後續需針對彩色微晶材料之著色機制進一步探討。

參考文獻

行政院環保署，2005，中華民國環境保護統計月報，第 197 期。

行政院環保署網站，2005，<http://www.epa.gov.tw/main/index.asp>

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，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熔融處理之評估，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。

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。

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、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、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、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。

- 鍾昀泰、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。
- 王承遇、陶瑛、郝彥武，2001，乳白色鎢尾礦微晶玻璃的研製，新型建築材料，第 38-39 頁。
- 王鐵軍、沈毅，2003，燒結法製備綠色微晶玻璃裝飾板，國外建材科技，第 57-58 頁。
- 何峰、李錢陶、胡王凱、蔡博文、程金樹，2002，粉煤灰在微晶玻璃裝飾板材中的應用研究，武漢理工大學學報，第 24 卷，第 12 期，第 18-20 頁。
- 李建春、嚴學軍、雷理、王懷德，2000，天藍色微晶玻璃裝飾板材的研製，裝飾裝修材料，No.11，第 18 頁。
- 李貴佳，2004，高檔裝飾板材微晶玻璃的生產，中國陶瓷，第 40 卷，第 1 期，第 58-61 頁。
- 彭文琴、肖漢寧，2001，CaO/MgO 比對 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃微晶化行為的影響，中國陶瓷，第 37 卷，第 2 期，第 20-22 頁。
- 彭文琴、肖漢寧，2001，氟化物對 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃析晶行為的影響，材料研發與應用，第 16 卷，第 1 期，第 11-12 頁。
- 程金材、肖靜，2000，Ni₂O₃ 著色劑對微晶玻璃裝飾板材性能的影響，國外

建材科技，第 21 卷，第 3 期，第 1-3 頁。

張煥祥，2001，黑色尾砂微晶玻璃的熔製，中國非金屬礦工業導刊，第 1 期，第 31-33 頁。

馮翠蘭，2003，黑色微晶玻璃裝飾版的研製，佛山陶瓷，第 2 期，第 15-17 頁。

劉明志、袁堅、何峰、全健，2000，米黃色微晶玻璃裝飾板的研製，佛山陶瓷，第 10 卷，第 3 期，第 7-9 頁。

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-Al₂O₃-SiO₂

- 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., Burragato 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.
- Toya T., Tamura Y., Kameshima Y., Okada K., 2004, Preparation and properties of glass-ceramics from wastes (Kira) of silica sand and kaolin clay refining, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 2367-2372.
- Toya T., Tamura Y., Kameshima Y., Okada K., 2004, Preparation and properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite, *Ceramics International*, Vol. 30, pp. 983-989.