

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米化垃圾焚化細底渣燒環保水泥之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2622-E-032-001-CC3

執行期間：94年05月01日至95年04月30日

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

計畫主持人：高思懷

共同主持人：孫常榮

計畫參與人員：何志軒,李明國,張智權,莊家榮,陳佑倫,黃彥為

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 95 年 8 月 2 日

國科會補助提升產業技術及人才培育研究計畫成果精簡報告

學門領域：環境工程

計畫名稱：奈米化垃圾焚化細底渣煅燒環保水泥之研究

計畫編號：NSC 94-2622-E032-001-CC3

執行期間：94年5月1日至95年4月30日

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

主持人：高思懷 共同主持人：孫常榮

參與學生：

姓名	年級 (大學部、碩士班、博士班)	已發表論文或已申請之專利 (含大學部專題研究論文、碩博士論文)	工作內容
何志軒	博士班		環保水泥實驗設計規劃、最佳化實驗模組成效分析之探討與整合。
李明國	博士班		研磨成效實驗設計規劃之探討與整合。
張智權	碩士班研二	生料研磨改善煅燒水泥之研究	環保水泥資料文獻收集及實驗結果、細底渣處理含重金屬萃取液實驗。
莊家榮	碩士班研二	濕式研磨 MSWI 飛灰特性影響之研究	濕式研磨資料文獻收集及實驗結果與重金屬萃取液實驗。
陳佑倫	碩士班研一		協助細底渣採樣、樣品前處理、分析、藥品配置、實驗之學習與協助
陳政綱	碩士班研一		協助採樣、樣品前處理、藥品配置、實驗之學習與協助
黃彥為	碩士班研一		協助研磨樣品前處理、藥品配置、實驗之學習與協助

合作企業簡介

國賓大地之前身為國賓陶瓷工業股份有限公司，係於民國66年1月登記設立於台北縣鶯歌鎮，由於設備精良品質控制良好，先後獲得金字招牌獎、傑出品牌獎、創新產品獎及正字標記；於81年奉核准為公開發行公司，後更經由ISO-9002品質管理系統認證ISO-14001環境管理系統認證使公司之營運更臻健全，唯87年後受到房地產景氣低迷之影響，磁磚產

業供過於求，磁磚部門也日漸萎縮，因此公司積極尋求開發新事業而成立環境科技事業部門，90年開始設立焚化底渣再利用處理廠，91年取得相關之許可證照，並於92年開始國內第一座焚化底渣再利用處理廠之商業運轉。目前國賓大地環科事業處之底渣廠每日處理約600噸之焚化底渣後，除可產出大量之再生級配料可供用以取代天然砂石級配材料於道路路基及管溝開挖之回填物，另外更可以回收少量之鐵、鋁、銅等金屬可再售予金屬冶煉廠再利用。

合作企業名稱：國賓大地環保事業股份有限公司

計畫聯絡人：范文彬

資本額：1億3621萬

產品簡介：

- 一、本公司新成立之環保科技事業處，專業於國內垃圾焚化灰渣之處理及灰渣回收資源再利用之研發與市場擴展業務工作。
- 二、自92年元月起，本公司承接「台北縣焚化底灰再處理計劃」，每日開始處理約300噸之底渣，亦即每日約有250噸之回收”級配”骨材，可供國內市場使用。
- 三、現階段環保署再利用規定公告，本回收級配可運用在無筋混凝土、道路級配、水泥磚品、瀝青混凝土、掩埋場覆土等用途上，惟本案在國內之應用市場尚屬萌芽階段，故本公司於營運之初仍以無筋混凝土與道路級配之研發為首要工作重點。
- 四、目前本廠之研發部門，針對生產部門QA/QC之需求，已設立自己之實驗室，對產品與原料(底渣)開始作系列性有關化性、物性等之數據分析與產品特性之探討工作。唯因受限於廠內人力、儀器設備、數據資訊、參考文獻等先天性之不足，仍有產業、學術合作之意圖，藉由學術研發之支援、印證，以取得正確之營運方向，減少企業研發之摸索與探討，藉以爭取產業之競爭力與公信力，進而達到產、學結合之目標。

網址：http://www.kobin.com.tw/html/intro_history.html

電話：(02)2222-6178

※研究摘要(500字以內)：

都市焚化細底渣中之化學組成以鈣、矽、鋁、鐵等氧化物為最主要的成分，其化學成分與水泥原料大似相同，因此國內外已有許多研究，添加以此廢棄物作為水泥生料與產品之添加。因底渣除含有與水泥相似的成分外，尚存有重金屬問題，必須注意可能衍生之二次污染問題。

因應焚化細底渣作為添加水泥替代原料作為未來資源回收再利用的重要性，以及解決水泥製程未來將會面臨的能源缺乏問題與原料不足之窘境。因此本研究計畫以將細底渣攙配水泥生料混合，在濕式研磨條件下，將生料研磨至奈米化之可能性，探討改善水泥煅燒成效特性。因此將進行下列主要研究：(1)探討研磨過程，不同溫度煅燒下水泥熟料熟成特性；(2)添加已知代表性重金屬量於水泥生料，探討研磨過程對不同重金屬氣化特性之影響；

(3)添加磷酸穩定重金屬，探討煅燒後重金屬穩定成效。期盼未來於利用底渣替代水泥生料，延續本研究時，能做為此研究的重要依據。以達未來不但能解決水泥製程的困境，也能同時達到底渣資源回收再利用的最大價值。

研究結果發現：(1)適度的研磨過程，有助於水泥熟料礦物相能在較低之煅燒溫度下化合形成，並且有益於水泥漿體之工程性質。(2)重金屬中以鉛(Pb)金屬之氣化量最大，必須加以解決。(3)磷酸對其水泥品質有不良之影響，詳細特性尚待深入研究，於本研究中暫時不予以添加。且添加底渣取代部分水泥生料之測試方面，說明經添加底渣之試樣，於各項測試中均有良好之結果產生，有利於未來利用底渣替代水泥生料之可行性。

※人才培育成果說明：

- 1.學習在垃圾焚化細底渣前處理與水洗萃取過程中重金屬的轉換態的分析技術。
- 2.學習精密儀器如XRD、SEM/EDS、AA等儀器之操作方法
- 3.學習水泥煅燒之技術
- 4.學習濕式研磨最佳化計畫
- 4.學習及使用電聚浮除法來處理廢液之相關技術及原理
- 5.學習解決實驗問題的能力，如何設計實驗、實驗控制的參數..等等
- 6.個人毅力、耐力之磨練，及潛力之開發。

※技術研發成果說明：

1. 垃圾焚化細底渣試樣性質探討

(1)含水率、灼燒減量及 pH 值

本研究所採集之焚化底渣，其外觀成灰黑色，且多為團結塊狀，經過初步去除較大雜質與鐵金屬後，再以 12.5mm 孔徑之篩網過篩後之底渣，其含水率為 14.55%，pH 值為 11.96，未達有害事業廢棄物認定標準規定之 12.5，所以底渣僅為一種高鹼度事業廢棄物。在灼燒減量方面高達 5.09%，可見所採集之底渣未燃份含量很高，結果如下表 1 所示。

表 1 細底渣之物理特性

項目	含水率(%)	pH 值	灼燒減量(%)
檢測值	14.55±0.55	11.96±0.15	5.09±0.37

註：ave.±SD，樣品數：8

(2)主要成分分析

採集未處理之細底渣來進行 ICP 分析，由結果可知，底渣中主要成份以 Si、Ca、Fe、Al 及 K 為最多。其中以 Si 含量佔 15.47% 最高，其次為 Ca 的含量佔 8.32%。底渣中所含之鹽類可高達 14.22% 以上，對於後續之燒結資源化為不利之因素，所以應該設法降低鹽類含量來增加後續之再利用價值。底渣之主要組成元素分析如下表 2 所示：

表 2 底渣主要組成元素分析

元素	Si	Ca	Fe	Na	Al	K	Mg	Ti
wt. %	15.47	8.32	4.77	4.17	3.65	1.73	0.95	0.63

(3) 重金屬含量分析

將底渣進行氫氟酸微波消化，藉以了解底渣中重金屬含量。由實驗結果得知，Cu 的含量為最高，可達到 3,180 mg/kg；其次是 Zn 的 3,110 mg/kg 和 Pb 的 2,930 mg/kg。Cr 含量約 130mg/kg 左右，遠低於前面三種重金屬含量。而 Cd 的含量僅含有 70mg/kg，可能跟 Cd 本身之易揮發性有關，所以在底渣中含量非常的微量。結果如表 3 所示。

表 3 底渣中所含重金屬總量

元素	重金屬含量
Cu	3,180 ± 372
Cd	70 ± 0.6
Zn	3,110 ± 405
Pb	2,930 ± 357
Cr	130 ± 12

註：ave.±SD，樣品數：10，
unit：mg/kg

(4) 水洗過程底渣毒性溶出試驗

在底渣水洗過程重金屬 TCLP 溶出試驗中可發現，Cu 跟 Pb 在第一次水洗時，溶出值皆降低，但在第二次水洗時其溶出值便大量上升，但皆未達到法規標準的 15 跟 5mg/L 之規定。造成這樣的結果可能是跟水洗過程把大量可溶性鹽類洗出，而降低了底渣的酸中和能力，而使得 Pb、Cu 溶出量增加。但對於 Zn 而言，則隨著水洗次數增加，其溶出值皆下降。Cd、Cr 則無明顯變化，結果如下圖 1 所示：

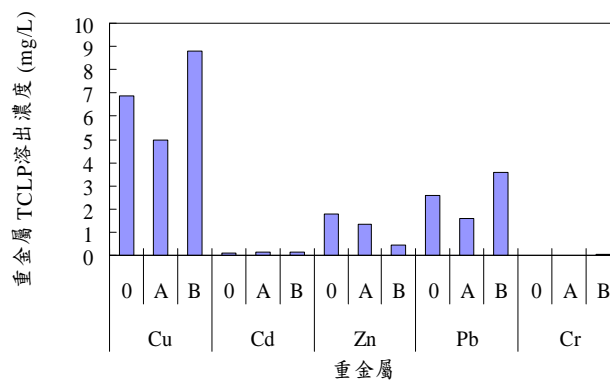


圖 1 兩次水洗底渣中重金屬溶出濃度

(O：表原底渣； A：表水洗第一次底渣； B：表水洗第二次底渣)

2. 濕式研磨條件對細底渣攪配水泥生料粒徑變化之影響

在本研究中，是採取濕式研磨。研磨的過程中，發現每研磨一段時間，球磨罐內便會產生氣體，因此，每研磨一段時間後，就必須打開罐子洩壓。並且在採樣的同時也發現，隨研磨時間的增長，罐內的樣品會愈來愈黏稠，固體跟液體變得不容易分離，水泥生料也變得不容易沉澱。從外觀上比較起來，經過研磨的水泥生料，除了看起來比較膨鬆外，與未磨的水泥生料，並沒有甚麼不一樣。而粒徑方面，由圖 2 可以明顯看出，水泥生料經過研磨後，其粒徑（ d_{50} ）隨著時間的增長而有變小的趨勢，並且在研磨 48 小時後，粒徑變化有趨緩的現象。

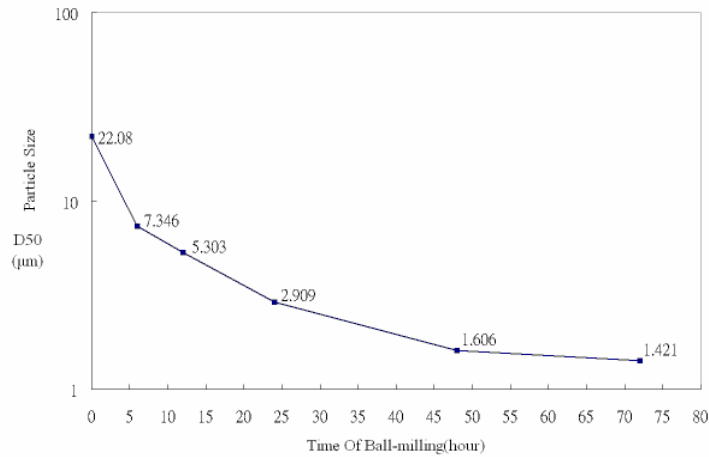


圖 2 生料研磨後的粒徑（ d_{50} ）變化

3. 煅燒水泥熟料礦物成分特性

(1) 游離石灰鈣分析

游離石灰鈣（f-CaO）為沒有與 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 化合，而單獨以游離狀態存在的 CaO，在生料過粗或煅燒不良時產生。游離石灰鈣(f-CaO) 過多會造成強度的下降，一般波特蘭 I 型水泥之熟料成分中，游離石灰鈣(f-CaO) 的含量標準為 1 % 以下，故藉由游離石灰鈣(f-CaO) 含量之檢測，可以初步得知實驗樣品是否已達熟成特性。煅燒溫度及研磨時間，對游離石灰鈣（f-CaO）含量之影響變化趨勢。可以看出以下現象：

- A. 當固定煅燒溫度條件來看時，試樣之游離石灰鈣（f-CaO）含量，是隨著研磨時間的增長，而有減少的趨勢，這也說明了本研究設定之研磨過程，促進了游離石灰鈣（f-CaO）與 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 之化合，降低了試樣之游離石灰鈣（f-CaO）含量。而且還看出在煅燒溫度條件較低的狀況下，其游離石灰鈣（f-CaO）含量，會隨研磨過程，有明顯之變化趨勢，即煅燒溫度愈低，受研磨因素之影響愈大。
- B. 當固定研磨條件來看時，其游離石灰鈣（f-CaO）的含量，則隨著煅燒溫度的增加，而有減少的趨勢，說明溫度也是影響水泥熟成的要素之一，並且發現試樣之研磨時間愈短，受溫度因素之影響愈大，即研磨時間較短之試樣，只要稍微提升煅燒溫度，就能看出其游離石灰鈣（f-CaO）含量之明顯變化。

綜合溫度與研磨條件來看，可以發現，(I)煅燒溫度在 1100°C 與 1200°C 時，任何條件之水泥生料根本沒法燒熟，因其游離石灰鈣（f-CaO）含量之檢測，皆還無法達到標準。；(II)煅燒溫度在 1300°C 時，研磨時間達 24 小時以上之水泥生料，才能有熟成特性出現；(III)煅燒溫度達到 1400°C 時，所有條件之水泥生料，均能有熟成現象產生，但此溫度已接近水泥廠所使用之溫度。

(2) X-ray 粉末繞射分析

由圖 3 為未磨之水泥生料於不同溫度煅燒後熟料之 XRD 圖。圖中得知伴隨著溫度之上升，游離石灰鈣（f-CaO）含量有明顯逐漸減少之趨勢，而此時熟料化合物之量也相對地漸

漸增加，係足以讓游離石灰鈣 (f-CaO) 與 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 進行化合，形成熟料化合物。圖中明顯看出，未磨之水泥生料在 1100°C 及 1200°C 之煅燒溫度下，其主要之鑑定物，還是以游離石灰鈣 (f-CaO) 為主，並未有熟料之礦物成分產生，直到溫度提升到 1300°C 時，才漸漸有熟料礦物形成，而也在溫度達 1400°C 時，其熟料化合物才大量產生，並且游離石灰鈣 (f-CaO) 之含量也在此時才明顯降至最低。

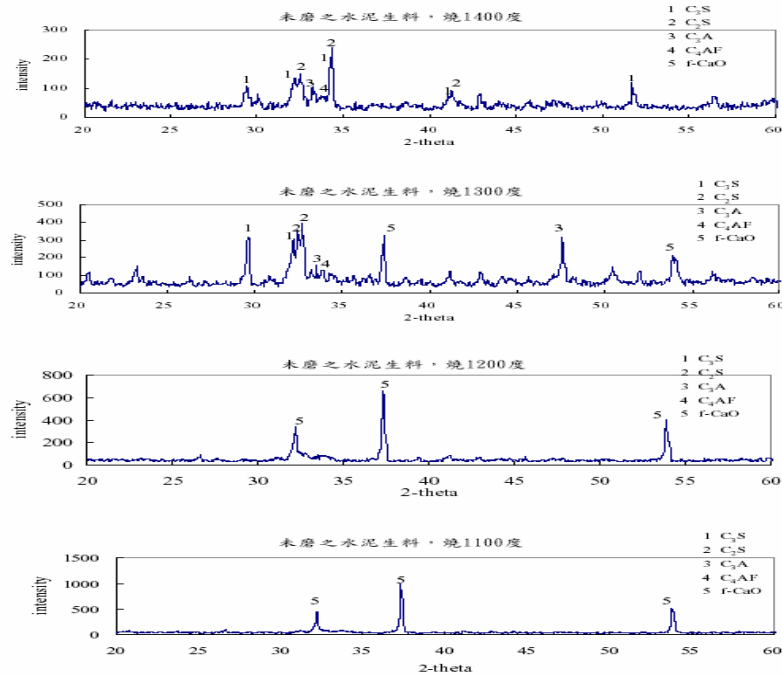


圖 3 未磨之水泥生於不同溫度煅燒後之 XRD 圖

(3) 燒失量

依據 CNS 1078 當中之規定，其燒失量之標準規範不得大於 3%。其中以煅燒條件為 1200°C 之未磨試樣無法符合標準，其餘條件皆達標準。由表中得知，除了溫度的提升，能使其檢測值符合標準外，研磨的過程亦能使其檢測值逐漸變小並通過標準。換而言之，研磨對水泥之熟成特性，確實有幫助。

4. 水泥漿體工程性質分析

(1) 凝結時間與標準稠度分析

本研究之凝結時間試驗係依【CNS 786】進行之，而在進行測試之過程中便發現，兩組不同煅燒條件所煅燒出來之試樣，其在用水量即有明顯之差異。 1200°C 所煅燒出來之試樣，於進行標準稠度試驗時，所需之用水量很大，並且放熱量也很大，以至於在進行測試步驟中之柔搓過程，常常有無法順利進行之情況發生。從 1300°C 各研磨條件之凝結時間測試結果可以得知，其用水量及凝結時間似乎隨著研磨時間而有不同之變化。

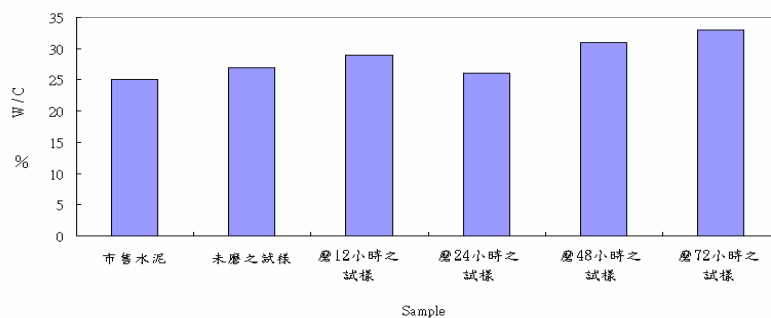


圖 4 不同試樣之標準稠度

(2) 抗壓強度

抗壓強度試驗係依【CNS 1012】所規定之(水硬性水泥試驗用之流動性台)測其流度，決定其統一之水灰比後，再仿造【CNS 1010】之試驗方法進行之。而 1200 °C 所煅燒出來之試樣，因其在進行流度測試時，由於其放熱量太大，不利於流度之測試，因此，在此試驗當中，將只針對 1300 °C 所煅燒出來之試樣進行測試，並決定其統一之水灰比為 0.5 (波特蘭水泥或輸氣波特蘭水泥之水灰比為 0.485)，以利後續之抗壓比較。

(2) 水泥漿體之微結構變化 (C-S-H 之變化)

C-S-H 為熟料單礦物 (C_3S 、 C_2S) 經水和反應後所生成之產物，而且隨著養護時間的增長，其生成物會愈來愈多，因此利用 SEM 觀察 C-S-H 之變化，來加以輔助說明研磨過程，對其漿體微結構變化之影響，是否隨研磨條件之不同而有不同之變化。

C-S-H 在 SEM 下所觀察到之形狀為針狀、刺狀、棒狀等型態，是從水泥顆粒向外輻射成長之細長物，因此在此試驗當中將利用 SEM 觀察其不同之變化。圖 5 至圖 8 為不同試體在經過 1、3、7、28 天之養護時間後，其 C-S-H 在 SEM 下所觀察到之變化情形。圖中結果顯示，C-S-H 之量未隨著研磨時間之增長，而有一定之變化，而且其量也不及市售水泥多，但可以明顯看出，未經研磨之試樣，不但幾乎沒有 C-S-H 產生，甚至連 C-S-H 之量也未隨著研磨時間之增長而增加；而經過研磨之試樣，其 C-S-H 量明顯比未磨之試樣來的多，並且隨著養護時間之增長，其量有漸漸增多之現象。另外，由圖結果顯示出，市售水泥經過 28 天的養護時間後，其 C-S-H 便不再繼續生成，但其他經過研磨之試樣，再經過 28 天的養護後，其 C-S-H 還是有持續產生之現象發生。

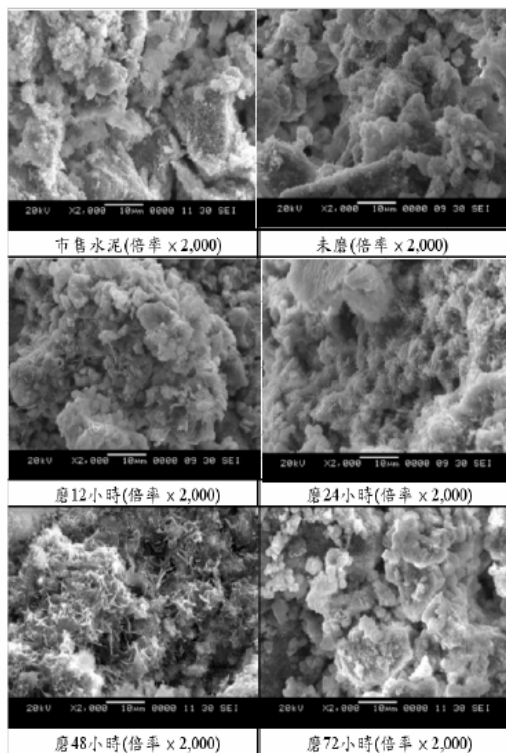


圖 5 不同試體 1 天之 SEM 圖

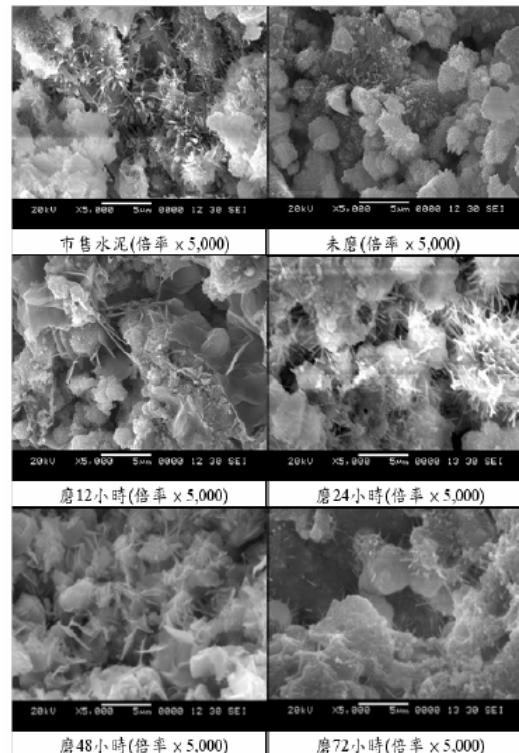


圖 6 不同試體 3 天之 SEM 圖

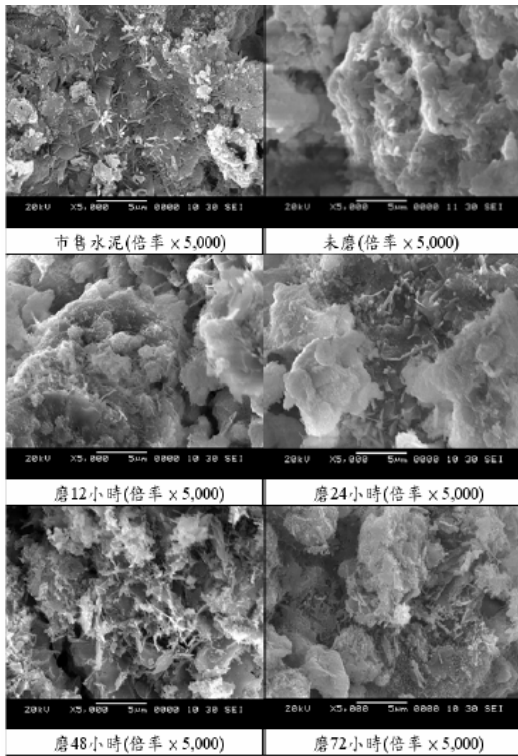


圖 7 不同試體 7 天之 SEM 圖

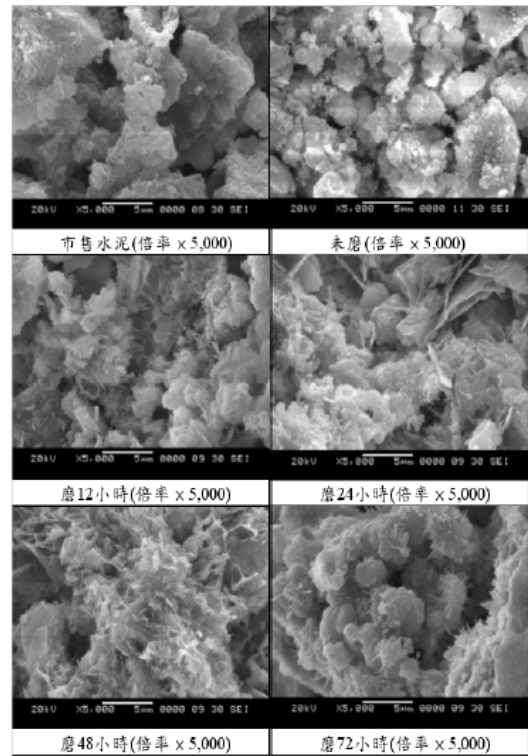


圖 8 不同試體 28 天之 SEM 圖

※技術特點說明：

藉由研磨方式能有效將水泥生料粒徑細度至微米級，且適度之研磨能有效處進煅燒水泥熟料礦物相形成。至於添加部分底渣作為水泥原料，進行濕式研磨與電腦程式控制之水泥成分配比設計後，能達到符合 CNS 所規範之市售水泥條件，因此具有廢棄物再利用之價值。

※可利用之產業及可開發之產品：

將添加 10% 垃圾焚化底渣混合水泥生料，經適度濕式研磨條件後，再以 1300°C 之煅燒溫度加以瑕燒為水泥熟料，可符合一般波蘭水泥之特性，未來可運用於營建業之水泥使用。

※推廣及運用的價值：如增加產值、增加附加價值或營利、增加投資/設廠、增加就業人數……等。

預估未來推廣至水泥製程為粗細粒料，可為水泥製造業者尋找另一再生性原料之來源管道，應具有相當之運用價值。

※備註：精簡報告係可供國科會立即公開之資料，並以四至十頁為原則，如有圖片或照片請以附加檔案上傳，若涉及智財權、技術移轉案及專利申請而需保密之資料，請勿揭露。