

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

影像顯示產業廢棄物資材化之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-148-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫主持人：李公哲

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：劉暉廷
碩士班研究生-兼任助理：周長華、曾湘捷

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 96年12月13日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

☒ 成 果 報 告
☐ 期中進度報告

影像顯示產業廢棄物資材化之研究

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 95 - 2221 - E - 002 - 148 -

執行期間：2006 年 08 月 01 日至 2007 年 07 月 31 日

計畫主持人：李公哲

共同主持人：

計畫參與人員：劉暉廷、周長華、曾湘捷

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☒ 精簡報告 ☐ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐ 赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☐ 二年後可公開查詢

執行單位：國立臺灣大學環境工程學研究所

中 華 民 國 96 年 10 月 31 日

摘要

本計畫之研究目的在探討影像顯示產業廢棄物熔融處理資材化之影響因子，以建立資材化之適化操作指標系統，而本計畫以影像顯示產業製程廢玻璃及其廢水處理程序產生之氟化鈣污泥做為共同熔融資材化之標的物，而資材化之再生產品則為產出具產業價值之玻璃陶瓷材料。故本計畫係研究影像顯示產業之製程廢玻璃及其氟化鈣污泥配合適宜調質劑之添加，應用熔融處理製備高附加價值之玻璃陶瓷材料為首要目標。再者，本年度研究重點進行影像顯示產業之製程廢玻璃及其氟化鈣污泥之配比調質之流變特性及其操作因子研究，並配合調質劑降低系統操作溫度及改質功能，研究結果以製程廢玻璃及其氟化鈣污泥 8 : 2 配比，可得 972 之最低熔流溫度，而於熔融溫度 1000 (1Hr) 有較佳之物裡性質：抗壓強度 283(MPa) 抗彎強度 67(MPa) 及 Vicker's 硬度 215(kgf/mm²)；而於空氣污染物移行分析，在熔融空氣污染物系統中，揮發性重金屬多存在於粒狀污染物中，僅少部分存在於氣象污染物中。本研究之特色為「資材化導向」之概念，配合「結晶溫度」/「降低熔融溫度」/「降低熔渣黏度」及調質劑做為操作因子，預期可獲得一兼具有「成本有效特性」之「可接受之熔融操作條件」以及「良好的產品特性」之適化操作條件。

關鍵字：影像顯示產業製程廢玻璃、氟化鈣污泥、熔融、黏度、熔渣流變、玻璃陶瓷材料

Abstract

The objective of this study is to develop an optimal operational conditions for wastes to utilize as useful materials. Optoelectronic industry wastes will be chosen as the target wastes to produce Low-Temperature Cofired Ceramics(LTCC) and potential as Glass-Ceramics in this study. This study will focus on rheology of melting process. The blending of waste glass and CaF₂ sludge will be designed in accordance with the specified requirement of target characters, By co-melting two kinds of wastes at various ratio, test results showed that the lowest pouring temperature was 972 while mixed CaF₂ sludge and waste glass were in the ratio of 2:8 . The first year study will focus on utilizing the mixed slag as Glass-Ceramics. Moreover, the significance of this study is a concept of combing “materialization principle”, and the factor of energy saving and rheological characteristics. Hence, the optimal operation conditions, which contain the concepts of “cost-benefit analysis”, “acceptable operational temperature”, and “quality characters of products”, could be found.

Keywords: Optoelectronic industry wastes, Viscosity , melting process, co-melting, rheology, Glass-Ceramics

一、前言

台灣影像顯示產業成長快速，去年產值新台幣四千九百三十八億元，成長率百分之三十九，因應全球化、知識經濟時代，政府推動重要產業政策，提升產業附加價值，其中，影像顯示產業即為核心技術，經過多年發展，已在全球供應鏈分工體系中占有一席之地。製程廢棄物減量、廢棄物資源再利用等清潔生產觀念，應被即刻付諸行動並確實執行，目前國內影像顯示產業產品佔有率約全球 25 %，製程廢玻璃主要來自製程不良品、邊料，而氟化鈣污泥主要來自製程廢水處理所產生，因此製程廢玻璃與氟化鈣污泥之回收再利用儼然成為環境問題之一環，故本計畫之影像顯示產業廢棄物資材化研究之對象特選取製程廢玻璃及其氟化鈣污泥，經配比調質熔融程序而成

為高附加價值之電子產業玻璃陶瓷基材等再生材料，為一循環型與零廢棄社會必然之趨勢。

二、研究目的

玻璃陶瓷 (glass-ceramics) 指的是含有玻璃相的多晶固體材料，其製造是由玻璃熔解開始，經由玻璃熔鑄成形，再施予控制結晶化 (Controlled Crystallization) 熱處理，使其成為多晶固體材料。其特點是既具有玻璃成形法製程的彈性，又具有陶瓷較佳性質的優點。優良之玻璃陶瓷材料必須要能控制結晶，使玻璃內部形成多量且分佈均勻的結晶核，並於其後進行晶體成長，會形成粒度均一、微細、均勻，且無孔隙之陶瓷。玻璃陶瓷成分可分為 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ 等系統，與影像顯示產業廢棄物之製程廢玻璃及其廢水處理產生氟化鈣污泥主成分相同，故本計畫係研究影像顯示產業之製程廢玻璃及其氟化鈣污泥配合適宜調質劑之添加，應用熔融處理製備高附加價值之玻璃陶瓷材料為首要目標，針對不同之玻璃陶瓷材料需要的特性，向前回溯熔融的操作條件，以尋求再利用系統中可以獲得「可接受的操作溫度及熔融流變特性並配合其他操作因子」為目的之最適操作條件。再者，本研究之特色為「資材化導向」之概念，配合「結晶溫度」/「降低熔流溫度」/「降低熔渣黏度」及調質劑做為操作因子，預期可獲得一兼具有「成本有效特性」之「可接受之熔融操作條件」以及「良好的產品特性」之適化操作條件，以使技術轉移時易為產業界所接受並將可提升資材化、商業化之潛力。

三、文獻探討

玻璃陶瓷成分可分為 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ 等系統，如以循環型社會的角度分析影像顯示產業之製程廢玻璃及其 CaF_2 污泥之組成，兩者之主要成份與玻璃陶瓷材料形成的條件相符，如 SiO_2 或 B_2O_3 為網狀形成劑(Network Former)滿足 Zachariasen 提出的玻璃形成四條件。另外， Na_2O 、 MgO 等鹼金屬或鹼土金屬氧化物為網狀修飾劑(Network Modifier)可使玻璃網狀結構呈現較不緊密的狀態，因而降低粘度，有助於玻璃製造，與中間氧化物(Intermediate Oxide) 如 Al_2O_3 性質介於上述二者之間，可改善玻璃的抗蝕性，上述三類氧化物在適當比配下，才能形成玻璃，此即所謂的玻璃化範圍；且高濃度氟離子可以降低液相線溫度 (Liquidus Temperature) 及降低黏度熔點等特性，所以氟離子是將玻璃非晶相轉變成玻璃陶瓷結晶相，並可析出片狀結晶致使玻璃陶瓷具可加工性的主要離子；且 CaF_2 污泥則有 30~50% 的 CaF_2 之純度，以及矽、鋁之氧化物；如將其視為廢棄物進行最終處置，則不但浪費可利用之無機資源，亦不符合全球性環境資源保護的思維。

玻璃形成質為玻璃化程序中最重要成分，若無機氧化物不足時則須加入玻璃添加劑，可降低熔融溫度、黏度 (Viscosity) 與阻力，由於高化學持久性與低廉價格，故 SiO_2 為最重要且為良好之玻璃形成劑。加入 Al_2O_3 與 SiO_2 將升高系統黏度，使網絡形成堅固結構，但亦阻礙程序之進行，而鹼金屬雖不利於玻璃化產物持久性，但卻可降低熔融時之黏度。【Ellison et al., 1994】。綜合各項因素，最佳比例應為 30% 硼酸鹽廢棄物與 70% 燃煤飛灰，結果亦顯示出以混合燃煤飛灰玻璃化處理低階核廢料之可行性。玻璃化技術長期以來亦被用來處理高階核廢料，可用於處理高濃度

鈉廢料之商用玻璃組成系統有硼矽玻璃(borosilicate)、蘇打-石灰-矽酸鹽(soda-lime-silica, SLS)與磷酸鹽(phosphate)等，其中 SLS 系統已大量應用在低階核廢料與有害化學污泥混合物處理【Jantzen et al., 1995】，此外 SLS 系統、鼓風爐渣、波特蘭水泥、飛灰、珍珠岩(Perlite)及黏土等混合物對污泥做玻璃化處理，可成功穩定污泥中之重金屬【Spence et al., 1999】。

近十年來國內外產、官、學界皆投入各種廢棄物資源化之技術。在 CaF_2 污泥資源化再利用方面，使用的方法有再製為磚、土壤改良劑、脫硫劑及水泥生料等等方式，前三項資源化之技術在 CaF_2 污泥的純度限制下，至今仍未成熟（林珊如，2002），然而在取代部份水泥生料方面，由於 CaF_2 污泥中含有大量之 Ca 離子，極具取代水泥生料之優勢，2002 年 4 月時，新竹科學園區管理局亦發出了 CaF_2 之再利用核可函。除此之外，也由於 CaF_2 污泥中含有大量之 Ca 離子，可取代熔融處理流程中用以調質之之石灰石，本研究群亦成功研發可經由與其他廢棄物共熔處理而將 CaF_2 污泥再生為混凝土細骨材（江慧嫻等，2001；熊正琇，2003；鄧志夫，2004；劉暉廷，2005）或取代部份水泥熟料（羅雅含等，2002；林詩璋，2005）。

在種種資源化再利用的技術中，R.Cioffi 等人以飛灰混合添加劑，包括純飛灰或添加 Li_2O 、 MgO 與 TiO_2 等，熔成玻璃並進而製造玻璃陶瓷，實驗發現添加 MgO 與 TiO_2 分別使玻璃熔融液黏度降低及幫助玻璃達成體結晶；其他含 CaO 與 SiO_2 之飛灰與塊材在進行陶玻製程時，玻璃相度則在 740 發生，粉末樣本在 980 與 1,025 處各有吸熱波峰，隨後在 1,100 有放熱波峰，表示結晶相溶解或液相形成，完全結晶之產物在顆粒邊界或顆粒內呈現圓形且獨立孔，與燒結緻密之最終階段特徵相同，顯示焚化爐飛灰玻璃可以此製程形成玻璃陶瓷【Romero et al., 2001】。在 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系統中，加入不同的 F、Cl、P、Ti、Zr 等成核劑及配合不同的熱處理程序，即藉由成核劑之添加影響玻璃非晶相的黏度，使得玻璃非晶相中之鋁、鎂等離子與添加劑結合，產生鋁 - 氟或矽 - 氟等鍵結，即是在 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O} - \text{F}$ 玻璃陶瓷系統中，以失去 K^+ 、 F^- 等離子方式而得到與 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等離子交換機制，析出矽雲母（Tetrasilic Mica）等玻璃陶瓷結晶相。故本研究也將以影像顯示產業之製程廢玻璃及其氟化鈣污泥配合適宜之調質劑之添加融熔成高附加價值之電子產業玻璃陶瓷基材等再生材料為主題，發展出「最佳配比--黏度-最低轉化溫度-材料特性」之玻璃陶瓷製備指標。

四、研究方法

本研究「影像顯示產業廢棄物資材化之研究」之第一年，將依前所述，選擇影像顯示產業之製程廢玻璃及其 CaF_2 污泥之研究對象，探析熔融資材化之基本特性，而其組成不僅與結晶物之形成有密切關係，也影響熔融時之流變（rheology）特性，然在環工領域上常以熔流溫度作為廢棄物熔融作業時之指標，惟在業界實際廢棄物熔融作業上極需有熔漿之流變特性，配合配比、黏度及熔融溫度等關聯性技術資料，才可適化熔融操作參數；並經由探討 SiO_2 - CaO - MgO - CaF_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 六相系所具之流變特性，與其他操作因子及熔渣物理與 TCLP 溶出特性等進行之深入探討，以瞭解熔融處理流變特性與熔渣成分最適組成等參數之關聯性，將可做為探討熔融程序最適化之參據，以提升熔渣資材化之產業應用價值及接受度。研究方法及步驟說明如下

（一）熔融系統之建立

- 1.影像顯示產業之製程廢玻璃及 CaF_2 污泥之採樣及處理：選擇代表性影像顯示產業廠商，採集所需之製程廢玻璃及 CaF_2 污泥，以初步了解製程廢玻璃及 CaF_2 污泥批次之間之變異性。採樣後將樣品置於 105°C 之烘箱中乾燥，以測定其水份含量；再將所得之樣品進行酸消化，以 ICP-AES 對其主要化學組成進行分析，以供後續研究之依據。
- 2.影像顯示產業之製程廢玻璃及 CaF_2 污泥之重金屬總量分析：利用上述步驟所得之樣品，進行樣品之重金屬總量分析將有助於熔融系統中重金屬宿命之分析與了解。
- 3.影像顯示產業之製程廢玻璃及 CaF_2 污泥共熔處理：依據兩樣品之重量比比，分別進行試驗錐實驗測定熔融點(melting point, MP)、軟化點及熔流點(pouring point, PT)以供對照，並以高溫黏度計 (viscometer) 測定建立不同配比-溫度-黏度 (viscosity) 相關性。

(二) SiO_2 - CaO - MgO - CaF_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 六相系影響熔融流變特性之研究

- 1.六相系配比熔融實驗：將選擇與 SiO_2 - CaO - MgO - CaF_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 六相系之相同試藥，以不同的鹽基度範圍進行配比熔融試驗，並以熔融系統之操作時間為試驗參數、經由實驗設計尋求最低操作溫度之六相系配比，並探討其流變特性。
- 2.六相系熔漿黏度測試：將不同成分配比之六相系試藥，利用本實驗室之黏度測定儀置入高溫熔融黏度爐中以加熱速率 $2\sim4^\circ\text{C}/\text{min}$ 加溫，利用熔漿黏度計測定溫度與黏度之測值，由電腦記錄器擷取測得之黏度數據比對分析黏度測試相關資料，並進行後續配比-溫度-熔漿黏度及其他其他操作因子（如熔融時間）之相關性分析。

(三) 建立製程廢玻璃調質資材化熔融之操作關聯性

- 1.玻璃陶瓷之熔融流變與熔渣物性之關聯性分析：對不同熱處理階段之流變狀態所產出熔渣加以採樣分析，進行相關物理性（如結晶相分析、體密度、吸水率、視密度、孔隙率及微硬度等）等研究，以探求其與熔融流變特性、熔渣物性及工作度之關聯性。
- 2.熔融程序技術指標之建立：結合配比-溫度-熔漿黏度-熔渣成分及物理性實驗之實驗結果，篩出一綜合「可接受的操作溫度」、「環境友善性」、「適化熔融流變特性」及「最適資材化產品特性」之操作方法參考系統，並界定其適用範圍，以建立熔融程序技術之最適指標。

(四) 影像顯示產業之廢棄物熔融之之有害空氣污染物（含氟及重金屬等）移行分析熔渣總成份分析結果顯示，主要無機成份 Ca 、 Al 、 Fe 、 Si 、 Mg 幾全部存在於熔渣中，重金屬成份則與其沸點、蒸汽壓及化合物型態有關，利用熔渣之有害空氣污染物（含氟及重金屬等）移行分析。

五、結果與討論

(一) 熔融系統之建立

- 1.影像顯示產業之製程廢玻璃及 CaF_2 污泥之採樣及處理：本三年計畫之第一年選擇代表性影像顯示產業廠商，採集所需之製程廢玻璃及 CaF_2 污泥，以初步了解製程廢玻璃及 CaF_2 污泥批次之間之變異性。採樣後將樣品置於 105°C 之烘箱中乾燥，以測定其水份含量；再將所得之樣品進行酸消化，以 ICP-AES 對其主要化學組成進行分析，以供後續研究之依據，本研究採用影像顯示產業之製程廢玻璃及其廢水處理廠之 CaF_2 污泥，進行基本性質分別如表一、二， CaF_2 污泥成分以 CaO (56.92%) 最高、製程廢玻璃成分以 SiO_2 (62.30%) 最高。

表一 CaF₂ 污泥基本性質分析

氧化態	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂
單位(w/w)	%	%	%	%	%	%	%	%
CaF ₂	0.66	56.92	0.03	0.15	0.27	1.51	1.03	2.17

表二 顯示產業製程廢玻璃基本性質分析

氧化態	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	SrO	BaO	ZnO	SiO ₂
單位(w/w)	%	%	%	%	%	%	%	%	%
廢玻璃	13.45	3.41	6.16	5.30	1.28	1.51	2.20	2.41	64.30

2. 影像顯示產業之製程廢玻璃及 CaF₂ 污泥之重金屬總量分析：利用上述步驟所得之樣品，依照 CNS 及 ASTM 之相關規範進行樣品之重金屬總量分析。由於熔融處理之特點為將重金屬匣限化於矽氧結構之中，故樣品之重金屬總量分析將有助於熔融系統中重金屬宿命之分析與了解，由分析結果顯示 CaF₂ 污泥含有重金屬濃度較高，相對而言製程廢玻璃重金屬含量較低，兩者皆以 Zn 於重金屬分析中濃度最高，分析結果如表三。

表三 廢玻璃及污泥重金屬總量分析

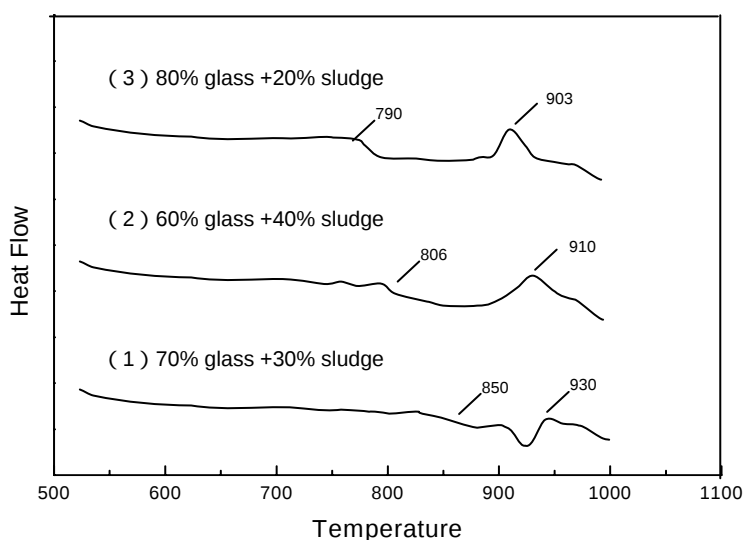
Element	氟化鈣污泥 (mg/kg)	廢玻璃 (mg/kg)
Cr	5.36	5.32
Cu	29.34	8.64
Zn	118.21	18.21
Ni	6.75	3.89
Mn	21.67	N.D
Sn	6.30	11.23
As	14.50	0.07
Cd	2.15	0.01
Hg	N.D	0.02
Pb	N.D	0.13
In	N.D	85.62

3. 影像顯示產業之製程廢玻璃及 CaF₂ 污泥共熔處理：依據兩樣品之重量比比，分別進行試驗錐實驗測定軟化溫度(softening temperature, ST)、熔融溫度(melting temperature, MP)及熔流溫度(pouring temperature, PT)以供對照，並以高溫黏度計 (viscometer) 測定建立不同配比-溫度-黏度 (viscosity) 相關性，配比實驗結果如表四所示，於製程廢玻璃及 CaF₂ 污泥比率為 8/2 (重量比)，最低點軟化溫度為 915 ；本研究先以製程廢玻璃及 CaF₂ 污泥配比為 8/2 進行 DTA 分析，DTA 曲線如圖一所示，就分析結果而言，此吸熱區頗寬，有兩個最低點，這是因為大部份玻璃均有相分離現象；又吸熱峰的最低點即相應於熱膨脹儀中的軟化點，另可依放熱峰位置可得知結晶溫度範圍。曲線有一尖銳的吸

熱峰 T_m ，代表結晶相之熔點。比較圖一與試驗錐實驗測定軟化點、熔流點及熔融點結果，各點實測溫度大致相符。

表四 製程廢玻璃及 CaF_2 污泥配比試驗

配比 (重量比)		軟化 溫度	熔融 溫度	熔流 溫度
製程廢玻璃	CaF_2 污泥			
9	1	945	971	993
8	2	915	950	972
7	3	1009	1017	1032
6	4	994	1005	1016
5	5	975	996	1009
4	6	1019	1034	1045
3	7	1044	1065	1078
2	8	1056	1092	1103



圖一 製程廢玻璃及 CaF_2 污泥配比 DTA 圖

二、 SiO_2 - CaO - MgO - CaF_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 六相系影響熔融流變特性之研究

1. 文獻研討：選定 SiO_2 - CaO - MgO - CaF_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 六相系配比，針對六相系對於熔融時之流變特性及熔漿黏度（viscosity）等相關指標作探討，對於影響熔漿流變特性及相關黏度指標的主要因素如廢棄物組成與溫度等進行相關文獻研討，包含熔融之分子及原子理論、熔漿流變及黏度因子與熔流溫度的關係、多相熔融系統之黏度計算模式等。

黏度計算模式

黏度理論公式(hagy,1963)已經有長久的發展歷史，由於玻璃種類眾多，成分複雜，而黏度與溫度的對應範圍可以從室溫的 10^{21} poise 至熔融高溫的 100poise,相差達 10^{19} 倍，因此，沒有任何黏度公式可以涵蓋所有的玻璃種類與整個溫度範圍。

最簡單的黏度公式為指數函數：

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{H}{RT} \right]$$

其中 H 是活化能， η_0 是常數與溫度無關， R 為氣體常數， T 為溫度。若以液體的分子理論來模擬玻璃黏度， H 可視為玻璃結構中分子移動所需克服的能障。另外，兩個簡單的黏度理論：一是由玻璃自由體積與分子位移之機率所導出的黏度公式，另一為經由

統計力學計算熵之變化所得的黏度公式。自由體積的黏度公式起源於艾林 (Eyring) 的液體黏度機率理論。其理論為：低溫時玻璃含自由體積少，容許離子移動的空間有限，離子移動的機率低；隨溫度提高，自由體積增加，使離子得到較大的空間可以移動，進一步產生流動。若搭配波松 (Poisson) 的機率理論可得福喬式：

$$\eta = \exp \{ A + B / (T - T_0) \}$$

此式包含三個變數，為各類黏度經驗方程式中最符合實驗結果的計算式。

由熵的變化計算黏度是基於一個能量的觀念，假設玻璃液係由許多微小的液區組成，這些微小的液體單元很容易重組而改變相互之間的關係。單元重組必須克服能障，而單元大小則為溫度函數，溫度升高，單元變小，重組所需克服能障就越低。當溫度降低到轉變溫度以下，液體單元增大至接近無限大，單元重組也就不可能進行。由此可導出：

$$\eta = \eta_0 \exp \{ A / TS_C \}$$

式中 S_C 為單元組合的熵， T 為溫度， A 與 η_0 是常數。若 $S_C = C_p(T - T_0)$ ，則此式又可簡化為艾林導出液體黏度理論式。

所有黏度理論與其推導的黏度公式都有共通的缺點，沒有任何公式能夠表現低溫測得的黏度值。此乃因為許多不同類別的玻璃都發現活化能隨溫度下降而增加，溫度下降至某個溫度以下，活化能便不受溫度支配。液體的黏度理論則預測當 T 越接近 T_0 ，黏度變化越劇烈，計算值在此完全與實驗值不符。因此，在低溫範圍比較符合實驗值的算式為簡單指數函數，進入中溫區域，艾林黏度公式較實用，而中高溫以福喬式 (Fuller) 較為正確。故本研究除探討黏度-溫度計算理論基礎外，以實際黏度-溫度量測實驗進行理論基礎與實驗分析之相互比對分析，以探討 SiO_2 - CaO - MgO - CaF_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 六相系配比-黏度-溫度之關聯性。

2. 配比-溫度-熔漿黏度之關聯性分析：

玻璃陶瓷的製造、結晶性與物理工作性，首先考慮的重要因素便是黏度與溫度之間的變化關係，目前影像顯示產業之基板玻璃控制變數主要為「配比-熔漿黏度-溫度」，主要操作「熔漿黏度-溫度」分析如下：

A. 應變點

玻璃黏度 (η) = $10^{13.5 \sim 14.5}$ (Pa.s) 之溫度，在此溫度下，玻璃內部 90% 的應力消除需要 15 小時。

B. 轉變溫度

玻璃黏度 (η) = $10^{13} \sim 10^{14}$ (Pa.s) 之溫度，在此溫度下，玻璃的物理性質，如折射率、比熱、熱膨脹係數產生急劇的變化，玻璃在此溫度由脆弱轉變為黏稠狀態。

C. 退火點

玻璃黏度 (η) = $10^{12} \sim 13$ (Pa.s) 之溫度，玻璃內部 90% 的應力消除需要 15 分鐘。

D. 變形點

黏度 (η) = $10^{10.3}$ (Pa.s) 在這溫度下，標準的膨脹係數測定儀，將停止量測。

E. 軟化點

黏度 (η) = $10^{6.6 \sim 7.6}$ (Pa.s) 在這溫度下 23.5cm 長的玻璃絲以 5K/min 的速率加熱，使玻璃絲受重力之作用，而產生每分鐘 1mm 速率的變化。

F. 液相溫度

黏度 (η) = $10^3 \sim 10^8$ (Pa.s) 在這溫度下，玻璃液不產生失透現象的最低溫度。

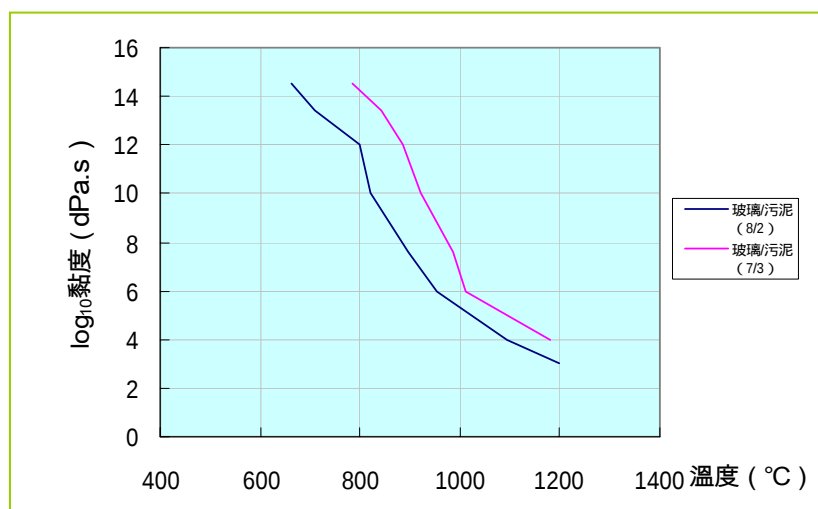
G. 工作點

黏度 (η) = 10^3 (Pa.s) 利用迴轉是黏度計測得。

H. 熔融和澄清

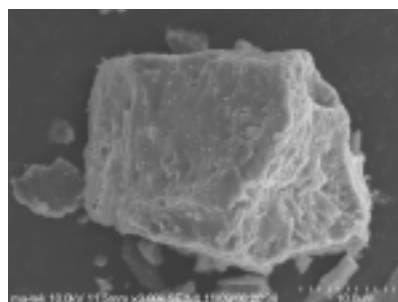
黏度 (η) $< 10^3$ (Pa.s) 時對應溫度。

因此,「配比-熔漿黏度-溫度」為資材化之重要操作參數研究,本研究初步階段分別依據「配比-溫度」實驗,選定將製程廢玻璃及 CaF_2 污泥配比為 8/2 及 7/3,以高溫黏度計 (0-1200) 進行溫度-黏度分析,不同配比-溫度-黏度關係圖,如圖二所示,由配比-溫度-黏度關係可知廢玻璃/ CaF_2 污泥配比 (8/2) -軟化溫度 (915) -黏度 ($10^{6.8}\text{Pa.s}$)。由此可逐步建立製程廢玻璃及其 CaF_2 再利用玻璃陶瓷的製造、結晶性與物理工作性等,及其相關之主要「配比-熔漿黏度-溫度」操作參數。

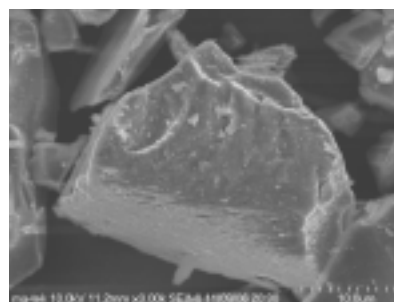


圖二不同配比溫度-黏度關係圖

3.交互作用機制探討：以製程廢玻璃及 CaF_2 污泥配比為 8/2 之不同溫度熔渣樣品(900、1000, 1hr)及不同操作時間 (30min、1hr, 1000) 以 SEM (Scanning Electron Microscope)及 XRD (X-Ray Diffraction)進行不同融熔溫度交互作用機制分析討論,熔渣之 SEM 及 XRD 如圖三及四。由 SEM 圖可觀察隨融熔溫度的提高表面的緻密性越高,且結晶相也由不規則圓形轉變為真狀及菱形狀之結晶相,配合 XRD 之結果可知,當融熔溫度越高時其波峰強度越明顯,熔融時間較長波峰強度越明顯,更可由此與結晶物種進一步探討交互機制;將於後續研究研究分析 Fe_2O_3 、 ZnO 及 F 等成核劑及助熔劑之交互作用機制。

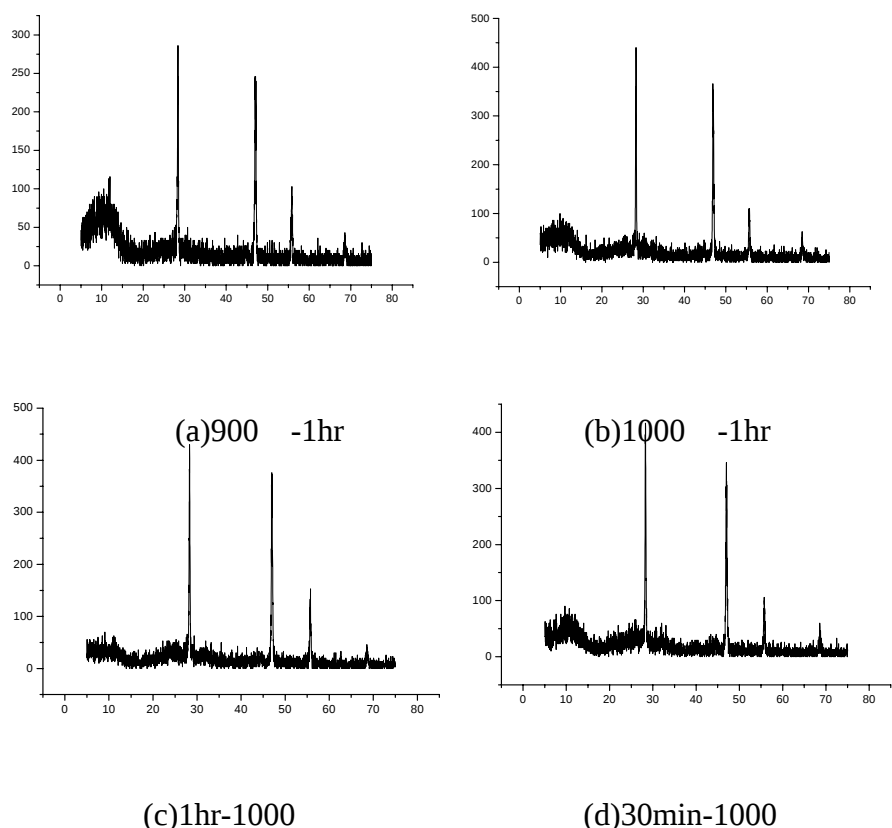


(a)900



(b)1000

圖三 製程廢玻璃及 CaF_2 污泥 8/2 配比熔渣-不同溫度 SEM 圖



圖四 製程廢玻璃及 CaF_2 污泥 8/2 配比熔渣-不同溫度 XRD 圖

(三) 建立製程廢玻璃調質資材化熔融之操作關聯性

1. 玻璃陶瓷之熔漿流變與熔渣物性之關聯性分析：先以製程廢玻璃及 CaF_2 污泥配比为 8/2(900、1000 及 1050，1hr)所產出熔渣加以採樣分析，進行相關物理性（抗彎強度、抗壓強度、密度及 Vicker's 硬度等），初步研究結果彙整於表五，初步研究結果 1000 之熔渣有較佳之物理工作性，且三種熔渣之物裡性質皆高於一般玻璃或原礦物，為可行再利用基材，而將表五之溫度與圖二溫度-黏度關係圖相比較，已顯示物性工作度與流變及黏度等呈相關性，而因黏度又與附加價值高之加工玻璃陶瓷/基板玻璃陶瓷/低溫共燒陶瓷之各項產品品質標準需求息息相關，進而可依再利用標的物(target product)尋求最適化之基礎操作指標。

表四 不同融熔溫度熔渣之物理性分析

	900	1000	1050
抗壓強度 (MPa)	215	283	274
抗彎強度 (MPa)	57	67	59
Vicker's 硬度	180	215	190
密度(g/cm^3)	2.3	2.8	2.6

2. 熔融程序技術指標之建立：綜合上述研究成果以製程廢玻璃及 CaF_2 污泥配比为 8/2(1000，1hr)之熔融程序操作條件，最符合「可接受的操作溫度」、「環境友善性」、「適化熔融流變特性」及「最適資材化產品特性」之操作方法參考系統。

(四) 有害空氣污染物（含氟及重金屬等）移行分析

熔渣總成份分析結果顯示，主要無機成份Ca、Al、Fe、Si、Mg幾全部存在於熔渣中，而重金屬成份則與其沸點、蒸汽壓及化合物型態有關，本研究針對熔融之重金屬空氣污染物進行分析，在熔融空氣污染物系統中，揮發性重金屬多存在於粒狀污染物中，僅少部分存在於氣象污染物中，粒狀物中以Cu、Zn濃度最高，以污泥系統質量平衡分析，系統中Mn及Ni為穩定性物質，Cr、Zn及Cu則為熔融操作系統中需注意之重金屬空氣污染物。

六、結論與建議

- 1.將製程廢玻璃及其氟化鈣污泥8：2配比，可得972 之最低熔流溫度，完成低耗能熔融操作指標探討。
- 2.而於熔融溫度1000 （1Hr）有較佳之物裡性質：抗壓強度283（MPa）抗彎強度67（MPa）及Vicker's硬度215(kgf/mm²）。
- 3.空氣污染物移行分析，在熔融空氣污染物系統中，揮發性重金屬多存在於粒狀污染物中，僅少部分存在於氣象污染物中。
- 4.關於熱力學與黏度機制的探討，建議於延續性研究中深入分析熔融流變特性之研究。

參考文獻

- 1.Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M., Quattroni, G., "Glass-Ceramics from Fly ash with Added MgO and TiO₂", J. of the European Ceramic Society, 14,517-521,1994.
- 2.Ellison, A .J. G., Mazer, J. J., Ebert, W. L., "Effect of Glass Composition on Waste from Durability: A Critical Review." ANL-94/28, Argonne National Laboratory, 1994.
- 3.Romero, M.; Rincón, J. M.; Rawlings, R. D.; Bocaccini, A. R. "Use of Vitrified Urban Incinerator Waste as Raw Material for Production of Sintered Glass-Ceramics." Materials Research Bulletin, Vol. 36, pp. 383-395, 2001.
- 4.林詩瑋、李公哲、謝瑋師，「焚化底渣/氟化鈣污泥熔渣做為卜作嵐材料及耐久性研究」，第二十屆廢棄物處理技術研討會，中壢，2005。
- 5.熊正琇、李公哲、黃宜靖，「添加劑對工業廢水污泥及淨水污泥共熔之熔流溫度影響」，第十八屆廢棄物處理技術研討會，台中，2003。
- 6.羅雅含、李公哲、黃宜靖、陳明義、熊正琇，「工業廢水污泥/淨水污泥共同熔融處理之資源化研究」，第十七屆廢棄物處理技術研討會，台北，2002。

計畫成果自評部份

計畫進行影像顯示產業之製程廢玻璃及其氟化鈣污泥之配比調質溫度流變特性及其操作因子研究，完成 CaO-SiO₂-MgO-CaF₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ 六相系統最佳配比，並配合調質劑降低系統操作溫度及改質功能，達成將可得到具產業應用性玻璃陶瓷為產出導向之「溫度-黏度-配比」適化操作指標系統之預期目標；未來研究方向為不同成分配比添加與不同熱處理條件進行調整，改變晶體的種類、結晶量及其微結構，調製出特定性質之材料，滿足一般對低溫共燒陶瓷之要求，而達成高度產業應用性之目標；而此研究成果，因透過熔漿流變特性之研究結果作為剖析基礎，將可得到更為整體性的學術價值及實務應用性，也更能使影像顯示產業廢棄物熔融製備玻璃陶瓷粉體之產業應用可行性及廢棄物資源化產業界接受度大為提高，並開創更大應用市場，使廢棄物資材化之市場通路順暢。