

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

工業廢水污泥與垃圾焚化灰渣共熔質材化影響因子之研究
(II)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-002-036-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 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：林詩瑋

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 28 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告 工業廢水污泥/焚化底渣共同熔融處理之資材化研究

計畫編號：NSC 93-2211-E-002-036

執行期限：93 年8 月1 日至94 年7 月31 日

主持人：李公哲 國立臺灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：林詩瑋 國立臺灣大學環境工程學研究所

一、摘要

本研究採熔融技術，將垃圾焚化底渣與氟化鈣污泥進行共同熔融處理，並將水冷所得之熔渣作為取代水泥之摻料，探討熔渣本身之卜作嵐性質及其對混凝土之耐久性影響。實驗結果顯示，當焚化底渣/氟化鈣污泥配比为 7:3 時，CaO/SiO₂ 約為 1.4 時，具有最低之熔流溫度 1081°C，此配比經熔融水淬後所得之熔渣為非晶質，比重約 3.15，成分接近 C 級飛灰之卜作嵐材料。將熔渣依不同水泥取代率添加至水泥砂漿中，經由抗壓試驗及強度活性指數分析結果，顯示養護齡期之晚期具卜作嵐作用之效應，水泥取代率可由 3%至 20%。但由熔渣混凝土耐久性加以評估，綜合電阻係數及快速氯離子滲透試驗結果顯示最適水泥取代率宜為 3%，此取代率將有助於增加混凝土內部的緻密性，使耐久性提高。

關鍵字：熔融、卜作嵐性質、電阻係數、快速氯離子滲透、耐久性

Abstract

The purpose of this research was to study the effects of co-melting slags produced from municipal solid waste incinerator bottom ash and industrial calcium fluoride sludge on pozzolanic reaction and durability in cement-based

composites materials. The results showed that the lowest pouring temperature was 1081°C when the co-melting ash and sludge were in the ratio of 7:3. The molten slag was then water-cooled and examined its properties. It was observed that the water-quenched slag was amorphous and had a specific gravity of 3.15 which was close to Class C fly ash.

The results of compressive strength, degree of hydration, MIP and SEM indicated that the slag was a latent pozzolans and it could replace 3% to 20% cement in mortar. It was also observed that 3% replacement of cement with slag would enhance concrete properties with denser microstructure based on resistivity and RCPT results.

Keywords: melting, admixtures, pozzolanic reaction, durability, Friedel's salts.

二、計畫緣由與目的

焚化底渣與氟化鈣污泥為本研究共同熔融處理對象，熔融技術一般達 1200~1500°C 以上，可使灰渣變成如火山岩漿之狀態，不但可將有害物質戴奧辛、有機物燃燒熱解、重金屬包匣，

其無機物冷卻後，更可形成穩定的物質—熔渣。熔渣在過去的研究顯示，其具有作為細骨材、卜作嵐材料之潛力，惟其高溫產生的過程需耗費大量的能源常為人所垢病，故本研究將焚化底渣與氟化鈣污泥進行共同熔融，利用氟化鈣污泥中含有大量的鈣及垃圾底渣中含有矽，可藉由鹽基度 (basicity) 的調質，來降低熔融的操作溫度，而熔融後所得之熔渣具有作為卜作嵐材料之潛力，亦可再利用於水泥基複合材料(cement-based composites materials)中。

本研究主要為將兩者進行共同熔融，預期可得到將廢棄物資材化的水泥摻料，研究目的如下：

1. 尋求氟化鈣污泥及垃圾焚化底渣共融之最適配比。
2. 將氟化鈣污泥、垃圾焚化底渣混合熔融，研究熔融後形成的熔渣，就其再利用於熔渣混凝土時，有關卜作嵐特性與其耐久性之關聯性研究，及其相對之最佳水泥替代率。

三、結果與討論

1. 熔渣之合成

熔融系統中，節省能源消耗之最大效益為降低熔流溫度(Murakami et al., 1991)，故本研究將焚化底渣與氟化鈣污泥以不同重量比混合，依據日本 JISK2151 之試驗錐試驗方法，求得底渣/污泥之最低熔流溫度配比。並計算不同配比下之鹽基度及 $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 所佔總重百分比，藉此探討熔流溫度與鹽基度之關係，實驗結果如圖 1 所示。

由圖 1 結果可知，當底渣/污泥之配比為 7:3，鹽基度為 1.42， $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 佔總重之 59%左右，具有最低之平均熔流溫度 1081℃。此配比結果可使單獨熔融之底渣及污泥熔流溫度約降低

100℃及 315℃，顯示採用底渣與污泥之共同熔融處理方法，可有效降低熔流溫度，對於節省能源有正面之助益。另外，在鹽基度與熔流溫度之關係方面，常以鹽基度 1(CaO/SiO_2)直接作為熔流溫度之指標，過去研究當 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ 左右，且 $\text{CaO}+\text{SiO}_2=85\%$ (重量比)，或 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.2\sim0.4$ ，且 $\text{CaO}+\text{SiO}_2=75\%$ (重量比)時，熔流溫度具相對較低值 (Murakami et al., 1991)。但由表 3 發現，最接近 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ 之配比並非具有最低之熔流溫度，反而於底渣：污泥=7：3， CaO/SiO_2 為 1.42 時有最低熔流溫度，此原因推測為 $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 之含量僅佔總重之 59%左右，未達到 85%，其餘 41%之其他物種影響亦到熔流溫度，例如底渣中之鈉、鉀鹼金屬，是常被用來添加於熔融過程中之降溫劑，而污泥中大量之氟化鈣成分亦為煉鋼時常用之助熔劑，於高溫時氟離子與矽氧結構中之氧離子易於置換，可有效降低無機礦物之熔點，如此複雜成分之交互作用，不能僅由鹽基度作為熔流溫度之指標，值得更進一步探討。

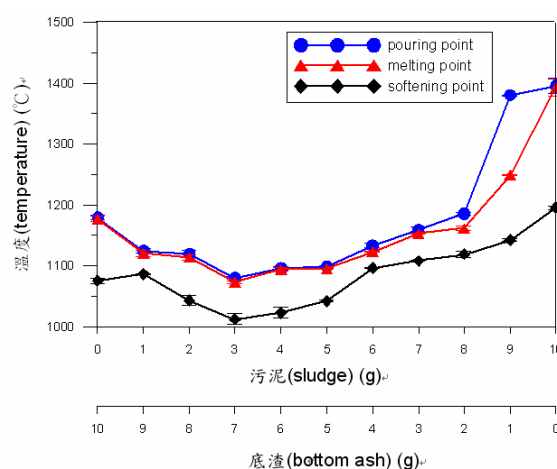


圖 1 不同底渣/污泥配比之軟化、熔融及熔流溫度

2. 熔渣粉體之分析

將底渣與污泥依重量比 7:3 混合，升溫至 1230°C(此溫度乃依據國內熔融業者之經驗，將混合灰之熔流溫度再約加 150°C，以確保混合灰完全熔融)，持溫 30 分鐘後，以水冷方式批次製造熔渣，直至所需之用量。最後將熔渣破碎、過篩至 200 號篩(75μm)以下，觀察其外觀、形狀，並測量比重。實驗結果可知，熔渣粉體呈褐黑色、不規則、稜角狀之表面，比重為 3.13，高於一般飛灰(F 級和 C 級)之 2.2~2.4，接近水泥之 3.15。其主成如表 1 所示，主要仍以 CaO、SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 為主，共佔 73.18%，與 C 級飛灰(卜作嵐材料)之成分接近。

表 1 熔渣之主要成分

氧化態	熔渣	C 級飛灰
Al ₂ O ₃	6.53	15-25
CaO	33.15	20-30
Fe ₂ O ₃	6.76	< 10
K ₂ O	1.61	--
MgO	1.01	--
Na ₂ O	2.08	--
SiO ₂	26.74	> 30

單位：%(weight)

為了進一步確定熔渣所含重金屬之溶出情形，同樣地將熔渣進行 TCLP 試驗，並以 ICP-MS 分析重金屬含量，其結果如表 2 所示。由表可知，熔渣之重金屬溶出量仍以 Zn 為主，其次是 Mn、Ni 及 Cu，各項重金屬溶出值已遠小於我國及日本標準，由此可知熔融處理可有效包圍重金屬。其主要之

溶出物質亦與過去之研究類似(鄧，2004)。

表 2 熔渣 TCLP 試驗結果比較

元素	溶出量	含量	國內標準	日本標準
	熔渣 (μg/L)	熔渣 (mg/L)		
As	ND	ND	5.0	0.3
Cd	ND	ND	1.0	0.3
Cr	4.75	739.46	5.0	--
Cu	10.58	1274.67	15.0	--
Mn	710	1010.96	--	--
Ni	92.85	175.09	--	--
Pb	5.20	1445.75	5.0	0.3
Zn	1276.67	2812.82	--	--

註：ND 表示低於偵測極限

3. 熔渣水泥基複合材料之性質

表 3 為熔渣之強度活性指數(strength activity index, SAI)，由表中可知，7 天之 SAI 值約為 70.9 %，28 天之 SAI 值約為 75.7 %，若將其結果與 ASTM C618 所規定比較，發現熔渣水泥砂漿之 7 天 SAI 值略低於標準，但 28 天後則可達到標準以上。除此，SAI 值亦可看作熔渣對水泥砂漿強度發展之貢獻程度，隨著熔渣水泥砂漿養護天數的增加，SAI 值從 70.9 % 增加至 86.5 %，代表取代 20%之抗壓強度愈來愈接近未取代之純水泥砂漿，亦意味著熔渣之卜作嵐活性於晚期時，對水泥砂漿之強度貢獻較大，具有作為卜作嵐材料之潛力。

表 3 熔渣之強度活性指數

養護天數(天)	7	28	56	91
OPC 抗壓強度(MPa)	35.1	43.7	44.5	49.8
S-20 抗壓強度(MPa)	24.9	33.1	34.2	43.1
SAI(%)	70.9	75.7	76.9	86.5
ASTM C618 標準	75	75	--	--

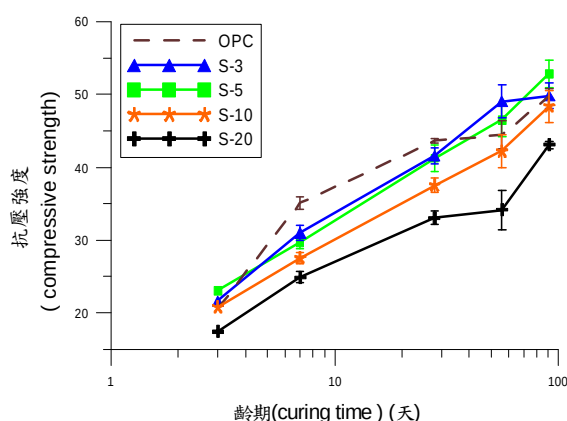


圖 2 各水泥取代率之熔渣水泥砂漿抗壓強度發展圖

圖 2 為各水泥取代率之熔渣水泥砂漿抗壓強度發展圖，由整體抗壓強度趨勢推論，熔渣於初期時，未能與水泥一樣具有立即與水進行水化反應之能力，使添加熔渣砂漿之初期強度低於 OPC。但隨著齡期的增加，熔渣於晚期發生卜作嵐反應，使熔渣水泥砂漿強度於 56 天以後明顯增加，取代 3%、5% 之抗壓強度甚至大於未添加之水泥砂漿；取代 10% 則尚不致影響抗壓強度之發展。但由取代 20% 之抗壓結果可知，若取代過多之熔渣於水泥砂漿中，將會使整體的強度明顯降低，其原因推測為，熔渣屬偏惰性之角色，取代過多之水泥量將使水泥之水化反應減少、產生之 C-S-H 膠體不足，而砂漿之主要強度來源即為水泥水化反應後所產生的膠結強度及卜作嵐材料消耗氫氧化鈣所產生之 C-S-H 膠體，故雖然熔渣具有卜作嵐反應，可使晚期強度增加，但仍不足以彌補因取代過多水泥量，而造成水化反應減少所缺乏之膠結強度。但依 ASTM C150 所規定之第一型波特蘭水泥之抗壓強度標準值(3 天之抗壓強度需至少

達 12.4MPa，7 天之抗壓強度需至少達 19.3MPa，28 天之抗壓強度需至少達 27.6MPa)加以評估，水泥取代率達 10%~20% 仍符合 ASTM 規定之抗壓強度標準，易言之，由焚化底渣與氟化鈣污泥共熔所產生之熔渣取代水泥砂漿中之部分水泥可具工程接受度。

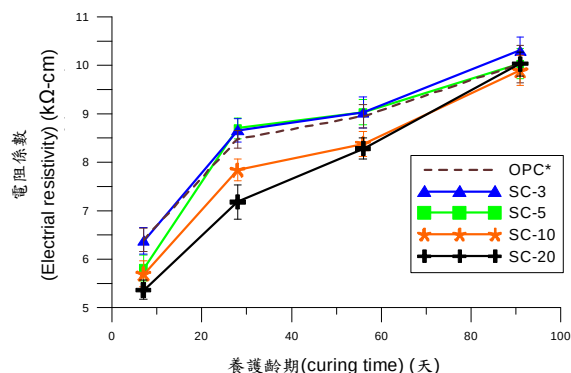


圖 3 為各水泥取代率之熔渣混凝土電阻係數發展圖

圖 3 為各水泥取代率之熔渣混凝土電阻係數發展圖，圖中顯示水泥取代率 3% 之電阻係數值於與 OPC* 最為接近，表現最佳；水泥取代率 5% 之電阻係數值，除了在齡期 7 天時低於 OPC*，齡期 28 天以後，其電阻係數值亦與 OPC* 相近，其原因推測為：取代率低之熔渣混凝土，對於漿體之膠結影響不大，因此，養護初期時，雖熔渣屬偏惰性之材料，但其細小的顆粒可能填充於粗細骨材的孔隙間，而增加粒料堆積之堆積密度 (packing density) (Zhang, 1996)，使水泥取代量 3% 與未取代之混凝土差異不大；於晚期時，由於熔渣於混凝土中開始發生卜作嵐作用，產生 C-S-H 膠體填充孔隙，而使水泥取代率 3%、5% 電阻係數向上提升。隨著取代量持續地增加(水泥取代率 10% 及水泥取代率 20%)，初

期偏惰性之熔渣角色對混凝土的緻密性影響愈大，其惰性性質會使熔渣混凝土內部的用水量相對的提高，造成混凝土內部的連通孔隙增加，電阻係數值減小，但晚期時，由於混凝土表面於充足的水份下養護及卜作嵐的作用下，使混凝土結構更緻密，產生與 OPC*相當之表面電阻，使熔渣混凝土存於侵蝕的環境仍中不亞於純混凝土之耐久性。

表 4 不同水泥取代率之熔渣混凝土 RCPT 電荷通過量

試樣試號	OPC* (mA)	SC-3 (mA)	SC-5 (mA)	SC-10 (mA)	SC-20 (mA)
通過電荷量	9,328	8,995	12,107	13,046	16,657

由表 4 為不同水泥取代率之 RCPT 電荷通過量，實驗結果顯示，於齡期 91 天時，水泥取代率 3%(SC-3)的熔渣混凝土試體所通過的電荷量為 8,995 coulombs，較 OPC*之 9,328 coulombs 低，表示熔渣混凝土在較低水泥取代量下，不但不會影響混凝土原本的性質，且因熔渣於晚期之卜作嵐作用，更有助於體內的緻密性，而水泥取代率超過 3%之混凝土配比，則因熔渣之取代量過多，使水泥漿量不足，用水量相對提高，而導致熔渣混凝土試體內之孔隙增加，通過電荷量大幅上升。此結果與紀(2002)研究中發現，當混凝土添加矽灰、飛灰或爐石粉時，會阻斷混凝土中的連續通路使孔隙細緻化與孔隙溶度的成份改變，而有助於降低通過電荷量，進而提升其耐久性之結果相似。

為了更明確的了解通過電荷量與水泥取代率之關係，本研究以水泥取代率為 x 軸，通過電荷量為 y 軸繪於圖 4。由圖 7 中更可明顯發現：水泥取

代率 3%為一相對之低點，若取代率增加至 5%時，則發現通過電荷量急速增加，而使水泥取代率在 3%時有明顯之折點(critical point)出現。當水泥取代率至 20%時，則高出 OPC*約 7,300 coulombs，約為 OPC*電荷量之兩倍，其原因推測為：混凝土內孔隙通路數量為影響氯離子電荷量的主要因素，當熔渣混凝土內之水泥漿量不足導致較少的 C-S-H 膠體產生，再加上熔渣之卜作嵐活性尚未完全發揮，將使得熔渣混凝土之緻密性大幅下降，氯離子可快速地經由較多孔隙之熔渣混凝土斷面而穿透，使電荷量增加。由圖 7 亦可知，水泥取代率與通過電荷量之關係所顯示之折點，可做為選擇最適水泥取代率之指標。

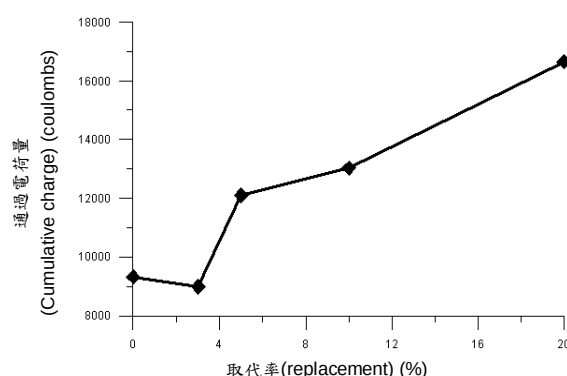


圖 4 快速氯離子滲試驗之通過電荷量與水泥取代率之關係

另外，RCPT 試驗所得之通過電荷量的多寡，亦暗示著游離狀態的氯離子達到鋼筋表面的快慢。以齡期 91 天水泥取代率 3%為例，其通過電荷量較其他取代率低，亦低於未取代之混凝土，代表熔渣混凝土可能因卜作嵐作用而產生 C-S-H 膠體，使其具有較佳之緻密性，而導致氯離子不易通過而

吸附在膠體中，另外，亦可能是熔渣本身含鋁之化合物質，其可與氯離子產生化學作用的鍵結，而形成佛來第鹽類，減緩氯離子的移動(Ampadu, 2002)，而使水泥取代率 3%之總通過電荷量最低。

四、自評

本研究探討熔渣本身的卜作嵐性質及其對熔渣混凝土耐久性之影響。所得之結論如下：

1. 當焚化底渣/氟化鈣污泥之配比为 7：3，具有最低之熔流溫度 1081℃。此配比可使單獨熔融之底渣約降低 100℃；氟化鈣污泥約降低 315℃，顯示採用共同熔融處理方法，可有效降低熔流溫度，對於節省能源有正面之助益。
2. 熔渣比重約 3.13，成分與 C 級飛灰接近，具有作為卜作嵐材料之潛力。
3. 由強度活性指數(SAI)可知，隨著熔渣水泥砂漿養護齡期的增加，SAI 值從 70.9 %增加至 86.5 %，顯示熔渣於晚期時，對水泥砂漿之強度貢獻較大。
4. 由抗壓試驗可知，無論水泥取代率由 3%增加至 20%，皆可達 ASTM C150 之抗壓強度規範標準。
5. 水泥取代率 3%~20%之熔渣混凝土於養護晚期時，電阻係數值皆上升至與水泥取代率 0%之混凝土相當，顯示混凝土於充足水份的養護及卜作嵐的作用下，使混凝土的結構趨於緻密，熔渣混凝土存於侵蝕的環境中不亞於純混凝土之耐久性。
6. 由 RCPT 結果顯示，最適之水泥取

代率可為 3%，此取代率下之抗氯離子滲透優於取代率為 0%之混凝土，有助於增加混凝土內部的緻密性，使耐久性提高。亦可利用水泥取代率與電荷通過量之關係作為選擇最適取代率之指標。

誌謝

本研究承國家科學委員會 NSC 93-2211-E-002-036 之協助。

五、參考文獻

- [1] 紀茂傑，「混凝土耐久性及其評估方法」，博士論文，國立海洋大學河海工程學所(2002)。
- [2] 鄧志夫，「工業廢水污泥/焚化底渣共同熔融處理之資材化研究」，碩士論文，國立臺灣大學環境工程學研究所(2004)。
- [3] Ampadu, K. O., and Torii, K. Torii, "Chloride Ingress and Steel Corrosion in Cement Mortars Incorporation Low-quality Fly Ashes", Cement and Concrete Research 32, 893-901(2002).
- [4] Murakami, T., Ishida, T., Sasabe, K., Sasaki, K. and Harada, S., "Characteristics of Melting Process for Sewage Sludge", Water Science and Technology, 23, 2019-2028 (1991).
- [5] Zhang, C., Wang, A. and Tang, M., "The Filling Role of Pozzolanic Material", Cement and Concrete Research, 26(6), 943-947(1996).