

國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校環境工程研究所 郭容忍 君

所提論文 焚化灰渣作為水泥生料對卜特蘭水泥影響之研究

合於碩士資格標準，業經本委員會評審認可。

口試委員： 李公哲 委員

李公哲

(口試委員簽名)

王鯤生 委員

王鯤生

(口試委員簽名)

黃志彬 委員

黃志彬

(口試委員簽名)

袁如馨 委員

袁如馨

(口試委員簽名)

指導教授：黃志彬 教授

所長：林志明 教授

中華民國 93 年 6 月 16 日

焚化灰渣作為水泥生料對卜特蘭水泥影響之研究

研究生：郭容忍

指導教授：黃志彬、袁如馨博士

國立交通大學環境工程研究所

摘要

焚化處理儼然已成台灣未來都市廢棄物處理之主流，目前台灣對於焚化灰渣仍以掩埋處理為主，相對於其他先進國家積極開發灰渣資源化，台灣在這方面稍嫌落後。近年來水泥產業在廢棄物處理上扮演重要角色，考量飛灰與底渣在主要化學成份 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 與水泥主要成份相似，飛灰與底渣可作為水泥之原料；利用水泥窯高溫燒結方式燒成水泥熟料且將重金屬固封於水泥礦物中，使灰渣達無害化。



研究顯示焚化灰渣含大量氯鹽、硫化物、 P_2O_5 與重金屬，會造成旋窯堵塞與影響水泥品質。本研究以水洗 ($L/S=10$ 、 15 min) 搭配醋酸酸洗 ($L/S=20$ 、醋酸濃度 0.1 M、 30 min) 方式進行，可有效減少焚化灰渣氯鹽及少部分 SO_3 。處理後之飛灰與底渣氯含量為 5749 ppm 及 2876 ppm，針對本研究所採集之灰渣樣品，若將生料中總氯含量控制在 100 ppm，則飛灰與底渣最大添加量為 1.75% 及 3.5% 。生料經混合、造粒、燒結後，即為水泥熟料，其中熟料礦物分析與未添加灰渣之水泥熟料相比並無太大差異。水泥品質檢驗顯示添加飛灰與底渣會稍微降低水泥易磨性與抗壓強度，且有延緩凝結時間之現象發生。整體來說，除凝結時間受燒成過當之影響，造成初凝與終凝有緩凝超過標準之現象外，其餘均符合 CNS 61 II 型水泥規範。

關鍵詞：飛灰、底渣、卜特蘭水泥、熟料

Recycling of MSWI Ash as a Raw Material for Portland Cement

Student: Jung-Jen Kuo

Advisors: Chihpin Huang and Jill Ruhsing Pan

Institute of Environment Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In Taiwan, landfill disposal and solidification are two major strategies for MSWI ash disposal. However, MSWI ash is rich in heavy metals and salts, which may cause serious environmental problem if without proper treatment. Recently, cement industry has played an important role in the disposal of solid wastes because it can utilize various kinds of wastes as fuels or raw materials. In addition, the heavy metals can be safely captured in the cement clinker. In this study, the feasibility of incorporating MSWI fly ash and bottom ash into cement clinker was evaluated. Sintering process was attempted to simulate the cement making. The goal of this study is to find a practical way to dispose the MSWI ash.

The chemical property of the incineration ash was analyzed. The MSWI ash was washed with water and acid to remove the chlorides in order to prevent the clogging and the rusting of the cement kiln. The greatest chloride removal was achieved by a 15 min water washing at L/S=10 followed by a 30 min wash with 0.1 M acetic acid at L/S=20. After the pre-treatment, various amount of the ash was added to replace the clay component of the cement raw material. The effect of its addition on sintering condition and the quality of the Portland cement were evaluated.

The maximum percentage of fly ash and bottom ash could be added were 1.75% and 3.50% , respectively. The results showed that the compressive strength of the clinker with fly ash and bottom ash addition was similar to that of the blank sample. However, the setting time of the masonry was much longer. All cement products conformed to the Chinese National Standard of second degree Portland cement, with one exception that the setting time of the clinker was much longer.

Keyword : Fly ash, Bottom ash, Recycling, Clinker

誌 謝

兩年前的夏天，我懷著喜悅與學習的心情來到了交大，兩年後的這個夏天，我懷念著研究生涯的點點滴滴。兩年說長不長，說短不短，但卻是我得到最多經驗與歷練的兩年，首先感謝吾師黃志彬與袁如馨教授，對學生在學術研究上悉心指導與生活上的照顧。口試期間，承蒙台大李公哲教授與中央王鯤生教授對學生論文提出的指正與建議。

一本論文的完成並非單靠個人之力可順利完成，需眾人力量的協助。在此感謝台泥李榮發副主任、郭鴻澤先生與實驗室叔叔、大哥及花姨對學生在實驗分析與生活上的照顧。在新竹求學過程中，感謝實驗室博士班阿甘、小江、茂松、慶國、志麟學長，碩士班學長姐又瑞、聖寰、弘任、士閔、昌隆，芬蘭、敏儒在學業與實驗上的指導。在辛苦研究過程中，感謝同學佳欣、柏廷、肇毅、嘉蔚、靖宜的互相扶持，感謝學弟妹韋弘、宏杰、欣慧、育俊、旭娟在諸多雜事上的幫助。另外，大學同學小厲、鳳文、小助、脅迫我要加入的家成，還有好友王琦、登曼、蕙菁、進里、百瑩，謝謝你們的加油與鼓勵。

最後，謝謝一直在背後默默支持我的爸爸、媽媽、弟弟、琪茹及大姐鳳貞，你們給了我無盡愛與關懷，讓我可以克服所有困難。僅以此篇論文獻給對我有所幫助的人，一同分享這份人生成長的喜悅。

郭容忍 2004年 盛夏

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的與內容.....	2
第二章 研究背景與文獻回顧	3
2.1 都市廢棄物之產量與處理現況.....	3
2.2 焚化灰渣來源.....	4
2.3 焚化灰渣之性質.....	6
2.3.1 焚化底渣之物理與化學特性.....	6
2.3.2 焚化飛灰之物理與化學性質.....	10
2.4 焚化灰渣處理技術與資源化研究.....	12
2.4.1 灰渣穩定處理研究.....	12
2.4.2 焚化灰渣資源化.....	19
2.5 卜特蘭水泥的製造與特性.....	21
2.5.1 水泥製程與成份.....	21
2.5.2 卜特蘭水泥之水化特性.....	25
2.5.3 潛在熟料礦物組成及推估.....	28
2.5.4 影響水泥抗壓強度之主要因素.....	30
2.6 廢棄物資源化於水泥工業.....	34
第三章 實驗材料、設備與方法	38
3.1 實驗材料與儀器.....	38
3.1.1 實驗材料.....	38
3.1.2 主要實驗設備.....	38
3.1.3 主要分析儀器.....	39
3.2 實驗流程與內容.....	40
3.2.1 焚化灰渣與水泥原料的製備.....	41
3.2.2 焚化灰渣成分分析.....	41
3.2.3 焚化灰渣添加於水泥生料之研究.....	42

3.3 實驗與分析方法.....	46
第四章 結果與討論.....	50
4.1 焚化灰渣基本性質分析.....	50
4.1.1 焚化灰渣之物理特性.....	50
4.1.2 焚化灰渣之化學成份特性與組成.....	52
4.2 焚化灰渣前處理實驗.....	55
4.2.1 焚化灰渣水洗與酸洗除氯鹽試驗.....	55
4.2.2 焚化灰渣處理前後之化學成份比較.....	61
4.3 水泥生料配比試驗.....	64
4.3.1 II型水泥生料配比設計.....	64
4.3.2 水泥配比程式的適用性.....	67
4.4 水泥熟料基本性質分析.....	68
4.4.1 水泥熟料成份分析與游離石灰檢測.....	68
4.4.2 水泥熟料礦物分布推估.....	70
4.4.3 熟料光學顯微鏡礦物相分析.....	72
4.5 熟料添加石膏製成II型水泥.....	79
4.6 水泥品質檢驗.....	81
4.6.1 水泥細度與粒度分析.....	81
4.6.2 凝結時間檢測.....	85
4.6.3 水泥砂漿抗壓強度.....	87
第五章 結論與建議.....	89
5.1 結論.....	89
5.2 建議.....	90
參考文獻.....	91
附錄A.....	96
附錄B.....	97
附錄C.....	98

表 目 錄

表 2-1 焚化底渣 a 與 b 在不同粒徑之材料分布.....	7
表 2-2 各國焚化底渣之化學成分比較.....	7
表 2-3 台灣焚化底渣 TCLP 溶出液濃度與法規值之比較.....	9
表 2-4 台灣焚化飛灰 TCLP 溶出液濃度與法規值之比較.....	9
表 2-5 焚化飛灰之化學主要成份.....	11
表 2-6 國內外對於垃圾焚化底渣前處理的要求.....	14
表 2-7 相關焚化飛灰水洗文獻整理.....	18
表 2-8 飛灰不同運用方式之比較.....	20
表 2-9 卜特蘭水泥主要礦物成分及其基本性質.....	23
表 2-10 各類型卜特蘭水泥的成份與性質.....	24
表 2-11 各類型卜特蘭水泥的用途.....	24
表 2-12 卜特蘭水泥加水後主要礦物所產生的水化反應.....	27
表 2-13 日本小野田水泥公司熟料游離石灰控制標準.....	28
表 2-14 防止水泥窯結皮之化學需求.....	37
表 3-1 卜特蘭物化性實驗項目及試驗方法.....	49
表 4-1 焚化灰渣之基本性質.....	50
表 4-2 焚化灰渣 XRF 定性分析.....	53
表 4-3 焚化灰渣水洗前後氯含量分析.....	56
表 4-4 同濃度下硝酸與醋酸酸洗除氯檢測.....	57
表 4-5 不同有機弱酸酸洗除氯效能評估.....	58
表 4-6 飛灰與底渣處理前後氯含量比較.....	61
表 4-7 飛灰、底渣與水泥四原料化學成份.....	65
表 4-8 卜特蘭 II 型水泥生料配比設計.....	66
表 4-9 不同國家與都市之灰渣配料結果.....	67
表 4-10 水泥熟料化學成份分析.....	68
表 4-11 水泥熟料游離石灰檢測.....	69
表 4-12 Bouge 計算式推估熟料中礦物成份.....	71
表 4-13 實驗之水泥熟料矽酸三鈣、矽酸二鈣的粒徑分布.....	74
表 4-14 水泥研磨時間、氣透儀壓力計落差之時距與換算水泥細度.....	82

圖目錄

圖 2-1 台灣地區垃圾處理處置量統計.....	3
圖 2-2 焚化爐焚化流程.....	4
圖 2-3 灰渣之處理與處置技術體系.....	15
圖 2-4 一般卜特蘭水泥製造流程圖.....	21
圖 2-5 NSP 窯系統之製程示意圖.....	23
圖 2-6 水泥加水後發熱曲線變化圖.....	26
圖 3-1 研究架構.....	40
圖 3-2 焚化灰渣及水泥原料的製備.....	41
圖 3-3 實驗流程圖.....	43
圖 3-4 焚化灰渣除氯鹽實驗設計.....	44
圖 3-5 (a)左為水泥生料顆粒 (b)右為經燒結實驗後之水泥熟料.....	45
圖 3-6 生料燒結時間控制.....	45
圖 4-1 飛灰、底渣與卜特蘭水泥之化學成份比較.....	54
圖 4-2 不同水洗方式對飛灰除氯效果評估.....	56
圖 4-3 醋酸濃度對飛灰酸洗之影響.....	59
圖 4-4 醋酸酸洗飛灰之固液比與酸洗時間評估試驗.....	60
圖 4-5 焚化飛灰處理前後之主要化學成份比較.....	62
圖 4-6 焚化底渣處理前後之主要化學成份比較.....	63
圖 4-7 熟料中 Alite、Belite、Aluminate 與 Ferrit 之礦物相.....	73
圖 4-8 熟料中之孔隙分佈情形.....	73
圖 4-9 未添加灰渣之水泥熟料 Alite 分布情形.....	75
圖 4-10 添加底渣之水泥熟料 Alite 分布情形.....	75
圖 4-11 添加飛灰之水泥熟料 Alite 分布情形.....	76
圖 4-12 未添加灰渣之水泥熟料 Belite 分布情形.....	76
圖 4-13 添加底渣之水泥熟料 Belite 分布情形.....	77
圖 4-14 添加飛灰之水泥熟料 Belite 分布情形.....	77
圖 4-15 添加飛灰之水泥熟料液相(C_3A+C_4AF)分布情形.....	78
圖 4-16 石膏之各種結晶變態.....	79
圖 4-17 各水泥配比之噴射篩析儀 #375 篩餘比較.....	83
圖 4-18 二型水泥粒度分析.....	84
圖 4-19 凝結時間檢測之標準試體與費開氏針.....	86
圖 4-20 水泥漿體凝結時間檢測.....	86
圖 4-21 標準抗壓強度之水泥砂漿試體.....	88
圖 4-22 各養護齡期水泥砂漿抗壓強度發展.....	88

第一章 前 言

1.1 研究緣起

由於科技進步與經濟繁榮，人類在社會與經濟活動中會伴隨產生許多廢棄物，如未妥善處理，則會影響環境品質和人類健康。在台灣，對於廢棄物的處理，仍以衛生掩埋為主，但近幾年來在廢棄物管理上，因地價的高漲與周遭環境的變遷等因素，處理一般廢棄物的掩埋場越來越難找，因此焚化處理將成為未來的主流。台灣地區的垃圾焚化爐目前約有 21 座營運處理垃圾，預計民國 93 年，將有 36 座焚化廠陸續完工運轉，屆時焚化爐灰渣的處理將是一項緊急的任務。

一般焚化灰渣量約為原垃圾重量之 10~20%，灰渣中底渣約佔 65~80%，飛灰及反應物約佔 20~35%。統計 92 年 1~8 月之台灣焚化廠操作資料，全部垃圾焚化量為 369 萬公噸，其中灰渣量佔 19.5%約為 72 萬公噸。底渣主要成分為 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 及少量金屬氧化物且現行法規規定底渣屬於一般廢棄物；飛灰之主要成份與底渣相同，但飛灰中含有過量重金屬及氯鹽類，屬於有害廢棄物。目前台灣對於底渣大多採掩埋處理，而歐洲與日本則回收將近 80% 以上的底渣作為次級建材與道路路基；國內對於飛灰研究主要集中在固化、熔融處理與重金屬穩定上，目前的處理並非有效方式，我們都知道固化後之飛灰仍需尋找掩埋用地，高溫熔融屬於高成本設備，會造成社會成本的負擔。因此如何增加灰渣的資源再生，是一個迫切的問題。

水泥產業近年來在事業廢棄物處理上扮演核心的角色，主要原因在於水泥旋窯具有廢棄物焚化處理所需的條件(3T，溫度、時間、亂度)。卜特蘭水泥主要成分是由 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 及 Fe₂O₃ 等四種化學成份經高溫燒結而成，而在一般事

業廢棄物中也是以上述四種化學成份為主，因此廢棄物中的無機物具有相當潛力可作為水泥原料。目前將廢棄物資源化於水泥大致上分為兩種方式，第一種是將經研磨後取代部分水泥或當作添加劑；另一種是將事業廢棄物經由適當前處理後，運用於水泥製程上，直接作為原料製成水泥。兩種方式各佔優勢，前者運用方便且較適合低污染性廢棄物。後者技術性高，可利用水泥窯特性來處理高污染性廢棄物，生成之爐渣為水泥熟料且不會有二次廢棄物產生，相當適合作為有害廢棄物資源化之途徑。

國內處理底渣與飛灰主要仍用採掩埋與固化掩埋，落後於其他先進國家，本研究嘗試利用底渣與飛灰經適當前處理，依不同比例添加於水泥生料中，以燒結冷卻程序製成水泥熟料，並進一步分析水泥熟料化學成分與物理性質，藉以評估底渣與飛灰資源化於水泥製程之可行性，為底渣與飛灰尋找另一最終處理方式。



1.2 研究目的與內容

本研究主要目的分為兩部分，一為分析底渣與飛灰之化學成分，以探討灰渣作為水泥原料之可行性，並研究前處理方式去除對水泥品質有害之物質。另一方面依不同比例添加於生料中，探討底渣與飛灰對水泥熟料之影響，使能找出灰渣資源化於水泥生料中的合適添加比例與良好操作條件。本研究內容包括：

1. 分析底渣與飛灰物理性質與化學成分。
2. 探討前處理去除焚化灰渣中對水泥成分有害之物質。
3. 評估底渣與飛灰替代水泥生料之比率。
4. 分析焚化灰渣資源化於水泥對卜特蘭水泥之影響。

第二章 研究背景與文獻回顧

2.1 都市廢棄物之產量與處理現況

國內一般都市廢棄物之處理方式大多以衛生掩埋與焚化處理為主，根據 89 年統計台灣地區一般廢棄物處置方式，其中 45.73%採衛生掩埋處理，38.7%採焚化處理，5.72%為資源回收，8.34%採一般掩埋，1.42%採堆置，0.04%採堆肥處理，如圖 2-1 所示。未來隨著掩埋用地的短少，焚化處理將取而代之，其所產生之焚化灰渣也相當可觀，因此如何將灰渣資源化再利用是我們急需思考的問題。

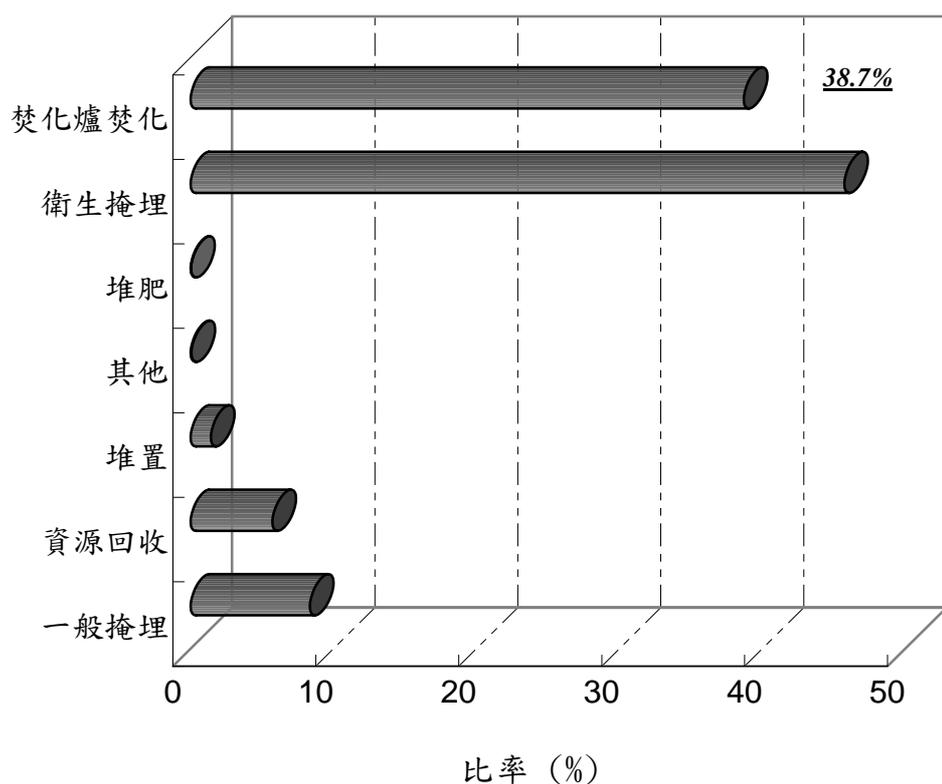


圖 2-1 台灣地區垃圾處理處置量統計(行政院環保署 2001)

2.2 焚化灰渣來源

焚化處理法主要利用高溫氧化使都市廢棄物有效減量，使廢棄物達到衛生化及安定化。圖 2-2 為焚化爐處理流程。黃氏(1994)由焚化流程來看，不同的設備與位置會產生不同性質的灰渣，大致上可分為下列幾種：

1. 爐床灰 (Grate Ash)
2. 篩灰 (Siftings)
3. 鍋爐灰 (Boiler Ash)
4. 洗滌灰 (Scrubber Ash)
5. 集塵灰 (Baghouse or Precipitator Ash)
6. 灰渣 (Combined Ash)

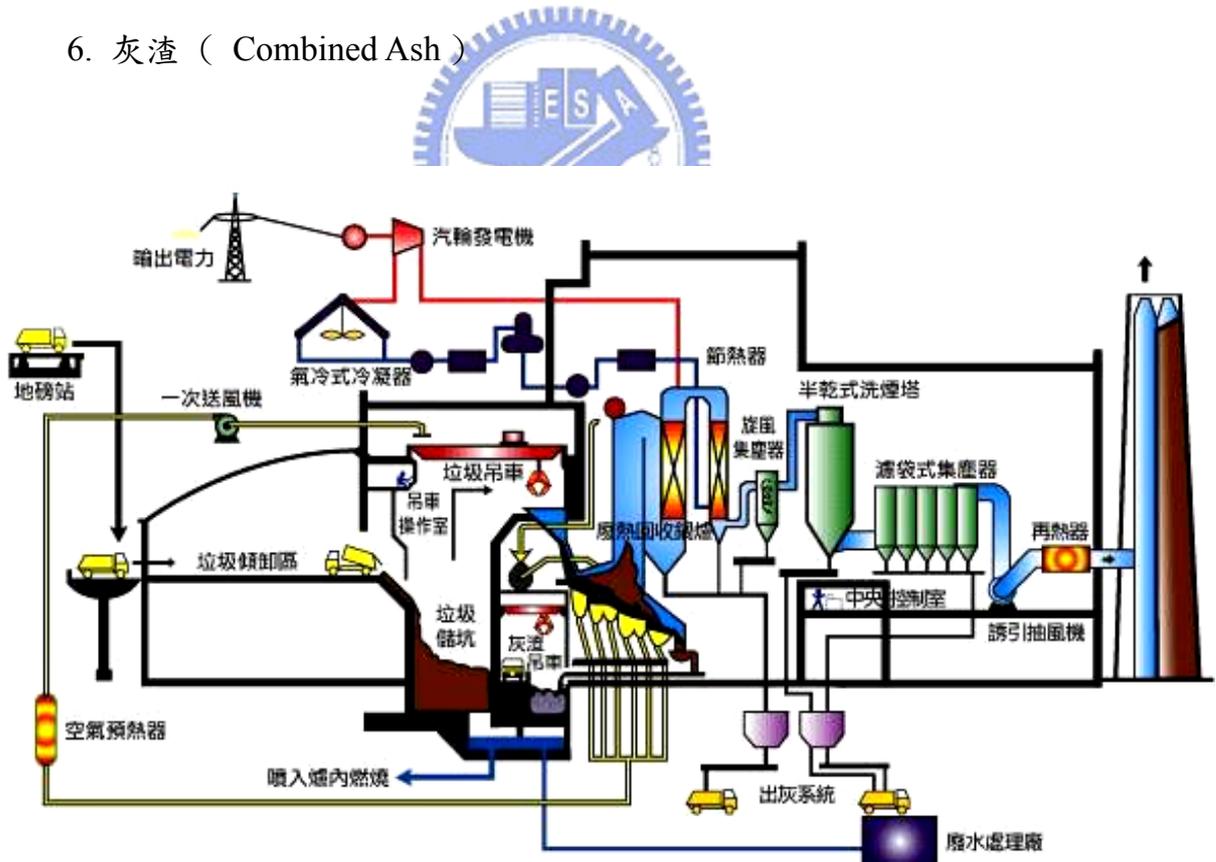


圖 2-2 焚化爐焚化流程 (新竹市焚化爐網站)

Wiles (1996)依不同洗滌與收集設備將焚化灰渣分類為以下幾種：

- 1.底渣(bottom ash)—主要來自於焚化爐底部與爐床之灰渣，一般來說底渣也包括爐床篩灰；歐洲認為也可能包括爐床灰與爐渣。
- 2.爐床篩灰(grate siftings or riddlings)—從爐床掉落之灰，一般與底渣結合在水淬系統中。
- 3.熱回收灰(heat recovery ash, HRA)—從熱回收系統所收集之顆粒，可進一步分為鍋爐灰、廢氣預熱器灰與過熱器灰等，HRA 依面積不同來收集，故其可能收集到底渣與空氣污染防治設備 (air pollution control, APC) 之細微顆粒且隨工廠之設計而不同。
- 4.飛灰(fly ash)—主要收集自於爐床與燃料廢氣之顆粒，不包括 HRA，在廢氣冷卻時，可能包含揮發性物質。
- 5.空氣污染防治設備殘餘物(APC residue)—為飛灰、注入之吸附物質與濃縮廢氣等由空氣污染防治設備所收集之結合物質。
- 6.結合灰(combined ash)—混合有底渣、爐床篩灰與 APC residue，美國以結合灰為其日常管理對象；在歐洲與加拿大則屬於將底渣與 APC residue 分開管理。

楊氏(2003)焚化灰渣依收集方式不同而可分為底渣、飛灰與反應物。其中底渣係指焚化爐床上經燃燒剩餘之殘渣及掉落焚化爐床正下方之灰燼及小體積垃圾；飛灰係指燃燒廢氣中所含之顆粒狀物，經由廢熱鍋爐、節熱器及集塵器收集；反應物係指乾式或半乾式除酸設備所產生之物質可經由集塵器而收集。Hjelmar *et al* (1996) 指出一般都市垃圾經焚化後大約減少 90%的體積與 70%之重量。灰渣中底渣佔 65~80%，飛灰與反應物佔 20~30%。

2.3 焚化灰渣之性質

2.3.1 焚化底渣之物理與化學特性

一般來說底渣的高含水率主要是因經過水淬而造成，新鮮之底渣顏色呈現灰黑色且發出焦臭味，但經乾燥後則呈現灰白色，可利用震動篩將石塊、鐵罐、玻璃等分離出來。國內外對底渣研究甚多，茲分述如下：

楊氏（2003）焚化底渣是一種高度非均質混合物質，其成分包含不可燃垃圾如金屬物質、玻璃及陶瓷等；灰燼則為燃燒生成之 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 及 Na 、 K 、 Mg 等金屬氧化物及未完全燃燒之有機物。其酸鹼值約在 11~12 間，其重金屬種類以銅、鉛、鋅含量最高。

Chimenos *et. al* (1998) 指出底渣中主要成份為玻璃、磁性金屬、礦物、合成陶瓷、反磁性金屬及未燃燒有機物。如表 2-1 所示，其中粒徑分布 4~25 mm 約佔底渣重量之 50%，主要由玻璃(>50%、該比例中)、礦物(>26%)及合成陶瓷(>8%)所組成，且該粒徑之底渣適合再利用於次級建築材料或玻璃回收；磁性金屬則累積分布於 1~6 mm 粒徑中；重金屬則分布在 1 mm 粒徑下。

網本（1998）分析垃圾焚化廠之底渣，研究中顯示底渣含水率約為 22.9%，灼燒減量約為 6.7%，大型可燃物約佔 34.8%；粒徑大於 100 mm 者有 20% 以上，其成份大多為鐵、非鐵金屬物質、熔渣及建築廢料；粒徑 20~100 mm 間粒徑分布較為平均；粒徑小於 20 mm 約佔 10% 左右；剩餘的為類似砂石之物質所組成。

Wiles (1996) 指出底渣近似於一種多孔性輕質骨材且具有高比表面積，研究顯示底渣之乾固體密度為 950 kg/m^3 或是比該值還高，而細顆粒部分比重 (specific gravity) 為 1.5~2，粗顆粒比重則為 1.8~2.4。底渣因經過水淬(quenching)

表 2-1 焚化底渣 a 與 b 在不同粒徑之材料分布

粒徑 分布 範圍 (mm)	平均重量 (%)											
	玻璃		磁性金屬		反磁性金屬		陶瓷		有機物		礦物	
	Glass		Magnetic metals		Diamagnetic metals		Synthetic ceramic		Organic matter		Minerals	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
1~2	35	42	13	14	4	3	19	15	2	4	27	22
2~4	45	56	11	13	3	3	17	11	2	3	22	14
4~6	68	75	8	5	2	2	10	7	2	2	10	9
6~16	58	68	5	2	3	2	20	18	1	2	13	8
16~25	45	58	0	0	4	3	51	39	0	0	0	0

資料來源：Chimenos,1999

表 2-2 各國焚化底渣之化學成分比較

項目	台灣 ^a	美國 ^a	日本 ^a	新加坡 ^a	土耳其 ^b	葡萄牙 ^c
SiO ₂ (%)	31.81	44.73	34.7	32.2	49.7	15.1
CaO (%)	20.05	10.52	18.2	4.8	2.9	36.6
Fe ₂ O ₃ (%)	15.70	9.26	8.6	28.1	7.3	4.7
Al ₂ O ₃ (%)	14.70	17.44	12.3	25.5	27.8	15.6
Na ₂ O (%)	2.92	8.14	1.8	1.9	9.9	1.8
MgO (%)	1.61	2.10	2.2	1.3	0.92	2.0

資料來源：^a 廖錦聰，1996、^b Kayabali，2000、^c Kikuchi，2001

手續，故含有 15~25%水分。

底渣之化學特性上，不外乎在探討其化學組成成份與是否含有對環境有害之物質。底渣中含有可能對環境造成危害之少量重金屬與溶解性鹽類，底渣中約有 80~90%由 O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K 與 C 所組成，少部分由 Mg、Ti、Cl、Mn、Ba、Zn、Cu、Pb 及 Cr 組成(約 0.1~1%)，微量部分由 Sn、Sb、V、Mo、As、Se、Sr、Ni、Co、Ce、Ag、Hg、B、Br、F 與 I 所組成(<0.1%)。大部分的組成是由鹼金屬與鹼土金屬所組成，而在微量金屬則大多因焚化而富集於底渣中。綜合來說，底渣所含化學物質以 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 為主，如表 2-2 所示，而我國焚化底渣中所含之 Fe_2O_3 有偏高之現象，可能是垃圾分類不確實，造成過多鐵製物質進入焚化爐中。



底渣之有害判定通常利用毒性溶出試驗(TCLP)為基準，其目的在模擬最惡劣之環境下而可能釋出之毒性物質數量。表 2-3 為台灣各廠之重金屬溶出濃度，可看出台灣底渣在 Zn、Pb、Cd 項目上有高於標準值之現象，其必須依相關規定作中間處理。依九十二年六月十二號所公佈的垃圾焚化廠焚化底渣再利用管理方式裡，將底渣規範為一般廢棄物。焚化灰渣之飛灰應分開貯存收集，不得與底渣混合。對於底渣的處理方式上，僅要求在其抽檢程序中規定需經 TCLP 測試，惟超過標準值才需採固化法、穩定化法、熔融法或其他經中央主管機關許可之處理方法處理至低於有害事業廢棄物認定之溶出試驗標準。

表 2-3 台灣焚化底渣 TCLP 溶出液濃度與法規值之比較

重金屬 種類	法規 標準	A 廠 mg/l	B 廠 mg/l	C 廠 mg/l	D 廠 mg/l	E 廠 mg/l	F 廠 mg/l	G 廠 mg/l	H 廠 mg/l
總汞	0.2	0.00022	0.00154	-	-	-	-	-	-
總鎘	1.0	7.25	4.58	0.28	2	-	0.098	0.3	0.118
總砷	2.5	0.03048	0.00466	-	-	-	-	-	-
總鉛	5.0	14.0	6.16	8.47	14.8	-	4.935	1.31	0.978
總鉻	5.0	0.50	0.60	1.3	1.0	-	0.105	0.147	0.157
總銅	15.0	3.27	3.28	1.21	4.2	-	1.573	1.469	9.0
總鋅	25.0	141.00	64.43	51.6	-	-	47.420	27.2	10.65

資料來源：楊盛行，2003

表 2-4 台灣焚化飛灰 TCLP 溶出液濃度與法規值之比較

重金屬 種類	法規 標準	A 廠 mg/l	B 廠 mg/l	C 廠 mg/l	D 廠 mg/l	E 廠 mg/l	F 廠 mg/l	G 廠 mg/l	H 廠 mg/l
總汞	0.2	0.00013	0.00014	-	-	5-	-	-	-
總鎘	1.0	23.38	29.37	3.97	0.1	5.1	7.465	0.355	0.077
總砷	2.5	0.00611	0.00177	-	-	-	-	-	-
總鉛	5.0	9.00	14.85	4.51	16.7	-	2.501	0.35	75.20
總鉻	5.0	0.60	1.30	2.36	0.9	-	0.226	1.68	0.989
總銅	15.0	15.40	17.42	4.21	0.2	-	0.229	0.00741	0.555
總鋅	25.0	251.00	607.93	177.6	-	38.5	253.80	0.569	10.65

資料來源：楊盛行，2003

2.3.2 焚化飛灰之物理與化學性質

飛灰為經由空氣污染防治設備所捕捉到之細微顆粒，一般來說，新鮮的飛灰幾乎不含任何水分並呈現粉塵狀的細微顆粒物，其顏色依成分組成與焚化情形而定，大致呈現灰色或褐色。由於飛灰中含大量之 CaCl_2 與 CaSO_4 成分，因此會漸漸吸收空氣中之水汽。若飛灰含太高量之 CaCl_2 時，甚至會過度吸收水汽而呈現液化現象。由儀器分析其主要元素，大致上與底渣相同，由 Si、Al、Fe、Ca、Cl、O，微量元素包括 C、P、S、K、Mg、Ti 等所組成，飛灰之 pH 約為 10.6。飛灰中含有可能對環境有害之微量金屬與溶解性鹽類。

Anthony (1993) 指出飛灰粒徑中大約有 90~97% 之砂粒尺寸，其密度介於 $0.98 \times 10^3 \sim 1.26 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ ，但飛灰的密度卻只有天然砂之 60% (砂之密度為 $1.90 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$)，其原因可能是飛灰顆粒多為中空球型，造成飛灰飛散於空氣中。

楊氏 (2003) 指出飛灰主要成份為 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 與未燃碳粒及微量金屬，其 TCLP 以鋅、鉛、鎘較高且均高於法規標準，如表 2-4 所示，必須依相關規定作中間處理。在純飛灰中除了 CaO 含量最高外，其次依序為 SiO_2 與 Al_2O_3 。由於飛灰中含有重金屬，其 TCLP 之重金屬溶出測定常超出法規管限制值，因此被列為有害廢棄物，規定不得與底渣混合，並應以固化或其他有效中間處理方法處理。

顧氏 (1995) 與 Ontiveros (1989) 研究指出，飛灰中之重金屬與粒徑相關，重金屬濃度隨粒徑變小而增加，如 Cd、Pb 會富集於小顆粒上，Al、Fe、Mg、Ni、K 則相反，而 Ca 及其他化合物則以最小顆粒上最多。

表 2-5 焚化飛灰之化學主要成份

化學成分 wt(%)	Derie (1996)	Andac (1999)	Hwa (1997)	王氏 (1997)	楊氏 (2000)	Stegemann (2003)
SiO ₂	33.3	28.3	35.0	26.71	13.06	23~30
Al ₂ O ₃	14.7	10.4	12.5	13.74	10.9	8.0~37
CaO	15.0	20.6	32.5	26.62	30.45	8.4~30
K ₂ O	5.8	5.1	3.6	1.97	5.47	5.3~17
Na ₂ O	4.4	6.0	11.9	2.59	5.35	-
MgO	2.5	2.6	1.0	2.44	3.57	1.8~3.8
Fe ₂ O ₃	2.4	1.9	5.7	3.24	-	2.3~5.1
P ₂ O ₅	-	-	-	1.39	-	1.2~1.7
TiO ₂	-	-	-	2.49	-	-
SO ₃	-	-	-	-	-	-

2.4 焚化灰渣處理技術與資源化研究

2.4.1 灰渣穩定處理研究

一般而言，剛出爐的焚化灰渣大致上呈現不穩定狀態，例如底渣處於潮濕且具有臭味，飛灰則含有一些對環境及人體有害之物質且極易塵揚，如果直接資源化勢必會受到上述性質的影響，因此，國內外學者對灰渣穩定上亦花費大量心力研究。穩定焚化灰渣的方式有很多種，主要將灰渣成份轉換為低溶出成份或去除大部分溶解性物質，能減少鹽類與重金屬的溶出，以確保灰渣能達到安全的最終處置。穩定灰渣方式有以下幾種風化 (weathering)、固化 (solidification)、熱處理 (thermal treatment)、運用合適液體作萃取等方法。焚化底渣相較於飛灰，沒有嚴重之戴奧辛與重金屬問題，在程度上不需採用嚴苛的前處理來減少對環境的危害，但適當的前處理可以有效提升資源化上的潛力。



ES&T Environmental News (2002) 中指出，雖然都市垃圾焚化灰渣可作為建築材料，但是灰渣仍含有重金屬、鹽類 (salty) 與有機化合物 (例如戴奧辛)，如果下起雨來，會將上述物質溶出而進入環境中。文中指出灰渣中高量的鹽類被沖刷進入土壤中，會影響除氮 (denitrifying) 與固氮 (nitrogen-fixing) 菌的活性與菌落結構；藉由基因分析發現，經過 30 天的淋洗可以明顯發現除氮與固氮菌活性的降低，會導致土壤環境的破壞 (Poly 2002)。在許多研究中，水泥固化法雖然可以穩定重金屬，但卻固定不了鹽類 (NaOH、KOH、chlorine salts) (Baur 2001)。由此可看出鹽類的去除對於灰渣處置與資源化成效具有關鍵性的影響。

在底渣方面，依國情不同而有差異，以下則整理不同學者對底渣前處理之研究，如表 2-6。張氏 (2000) 利用篩選及磁選的方式去除底渣中的硫氯及鐵，研究指出粒徑小於 200 mesh 的底渣因含硫氯鹽較高，故予以篩除；而底渣中的鐵經過磁選，便可大幅降低含鐵矽酸渣的部分。

王氏（2003）以熱前處理焚化底渣，可以有效降低資源化過程中所產生之顆粒尺寸變化且可有效提升酸中和能力。前處理後選擇以製磚來評估底渣性質的提升與否，發現可以降低磚體的抗壓強度變化量且減少吸水率與膨脹率。熱處理可從灰渣中有效去除揮發性重金屬，但相對地需使用能源且此法花費較昂貴。

Wiles（1996）焚化底渣於再利用前最好先儲存一至三個月，使水分與灰分經水解、膨脹、碳酸化以及氧化作用充分反應過後，再加以利用。如此可以提高底渣的結構耐久性及化學穩定性。此外，更要妥善處理存放時的滲出水。底渣在使用於公共工程前，最好儲存幾個月，如此可有效改善底渣的品質（Dugenest 1999）。風化適合運用在含低溶解性鹽類與重金屬之灰渣如底渣（Chimenos 2000）。



在焚化飛灰方面，由於含有有害重金屬與鹽類，考慮重金屬溶出會對身體健康及生活環境造成危害，目前飛灰主要採中間處理方式為主，主要以水泥固化、石灰固化、高溫燒結、熔融處理等方法，如圖 2-3 為灰渣之處理與處置技術體系，其主要目的為使重金屬固封於中間處理物質中，以達到安定化、無害化及資源化之目標。但上述之處理方式仍有其缺點，以固化來說，一般使用卜特蘭水泥，其缺點為增加掩埋體積且固化不適合運用在飛灰上，因為飛灰含有大量氯離子，會造成水泥的腐蝕與崩解而使飛灰再曝露於環境中（Mangialardi *et. al* 1999、Alba *et. al* 2001）；熔融處理能使灰渣達到無害化，但需花費高成本設備且在熔融過程中會造成部分低熔點重金屬蒸散與生成 HCl（行政院環保署 2004）。

表 2-6 國內外對於垃圾焚化底渣前處理的要求 (Carlton 1996)

國家	相 關 法 令 摘 要
德國	<p>底渣前處理限制：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 底渣需先經過磁選。 2. 經過三個月的養生才可再利用。 <p>品質管制：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 灼燒減量需小於 2%。 2. 水溶性鹽類小於 0.1%。 3. 大於 45 mm 粒徑的部分需去除。
丹麥	<p>底渣再利用的前處理限制：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 底渣與飛灰需要分開處理。 2. 底渣需經暫時儲存一個月以上。 <p>品質管制：</p> <p>物理性質：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 顆粒需小於 50 mm。 2. 粒徑小於 0.074 mm 的底渣含量不可超過 9%。 3. 可燃份含量小於 10%。 4. 含水率為 3%。 <p>化學性質：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. pH>9。 2. 總鹼度>1.5 gequiv/kg(乾基)。 3. Pb<3000 mg/kg(乾基)，Cd<10 mg/kg(乾基)與 Hg<0.5 mg/kg(乾基)。
法國	<p>底渣再利用的前處理限制：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 底渣需儲存六個月以上。 2. 底渣需經過過篩及磁選。 3. 不得混入飛灰。 <p>品質管制：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 未燃份含量小於 5%。 2. 含水率不得超過 2%。 3. 底渣粒徑小於 8 μm 之顆粒需少於 10-12%。
國內	<p>底渣再利用的前處理限制：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 底渣與飛灰需要分開處理。 2. 須先經篩分、破碎或篩選等前處理 <p>品質管制：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 每五百公噸進行毒性特性溶出程序 (TCLP) 檢測一次。 2. 毒性特性溶出試驗其 Cr< 5.0 mg/L，Pb< 5.0 mg/L 與 Cd< 1.0 mg/L

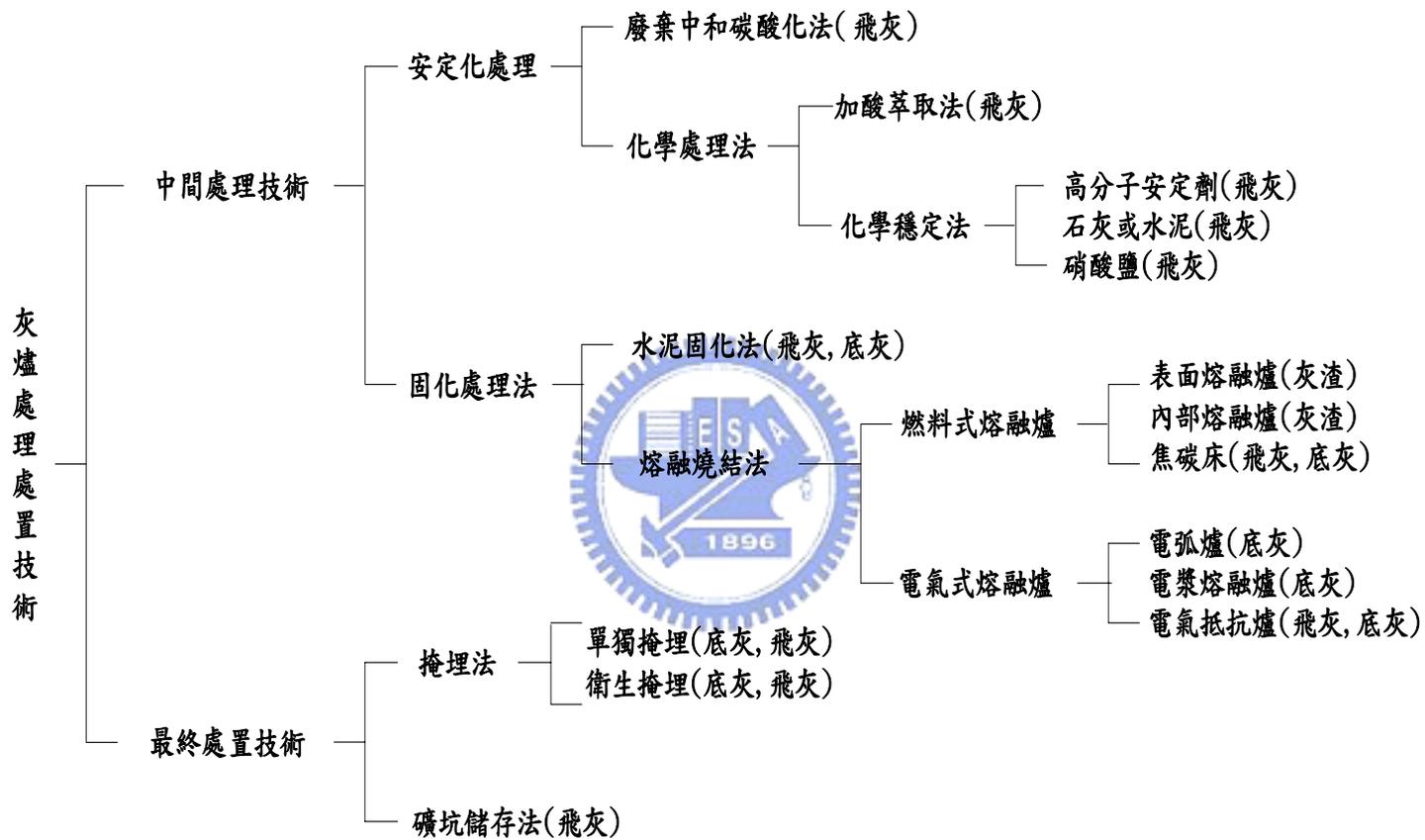


圖 2-3 灰渣之處理與處置技術體系 (廖錦聰, 1996)

前處理則為另一種思維方式，主要針對探討如何將有害物質去除以利於資源化的利用，其方式有化學穩定、水洗、酸洗與超音波等不同處理方式。

張氏（2000）利用淋洗、超音波及電動力法去除焚化飛灰中的重金屬。管柱淋洗法以 pH=2 的 HCl 淋洗飛灰可去除 40~80% 的重金屬；超音波震盪法可去除飛灰達 11~31%；電動力整治法搭配超音波震盪，其效果極佳但電力消耗成本大，故不具實務上的可行性。

Nzihou 與 Sharrock（2002）研究利用化學穩定使焚化灰渣轉變成可使用之礦物種類，為達該目的，必須將溶解性鹼氯類（alkali chlorides）分離且將毒性重金屬穩定於不溶解相中，實驗中用磷酸鈣（calcium phosphate）加水與飛灰攪拌處理，氯鹽類可被水相或磷酸鈣膠羽所萃取，而重金屬則被固定於磷酸鈣中；經過適當燒結後可形成 cristalline hydroxylapatite, hydroxylapatite 可抓住重金屬且也可預防在高溫處理時發生重金屬揮發現象，可安全地作為建築或工程的替代礦物。但該方式不適用於本研究使用，灰渣經處理後勢必會含大量磷酸鈣，若資源化於水泥會影響凝結時間與水泥礦物的生成。

Youcai *et. al*（2002）運用化學溶液萃取飛灰中之重金屬，研究顯示氫氧化鈉溶液在萃取重金屬上並不適合，使用 EDTA 溶液可有效降低重金屬之溶出，但效果並不如硫化鈉與硫脲（thiourea）好；該研究強烈建議使用硫化鈉溶液。單就體積擴張與環境安全考量下，化學穩定法比傳統固化法更易達到體積減量且更具安全性。

謝氏（2003）以水洗酸溶方式處理焚化飛灰，發現處理前飛灰結構呈現較不規則的塊狀與平板狀，所含鹽類組成以氯、鈉、鉀為主。水洗後呈現圓球狀且大部分氯、鈉、鉀已被去除；而酸溶後之飛灰則以矽鋁氧化物為主。酸溶後之酸液

可與水洗之鹼液混合，具有中和與去除少量重金屬之作用。

張氏(2003)分別以水洗、酸溶與鹼洗等方式，探討前處理萃取對飛灰主要成分鈣、鋁、矽組成之影響。水洗及鹼洗過程對飛灰主成分影響不大，酸洗程序造成鈣溶出量增高，當硝酸劑量達 4.4 mmol/g FA，飛灰主成分已近似於卜作嵐摻料。

水洗方面整理如表 2-7 所示，水洗是一種相當有用之穩定方法，只有溶解性鹽類被去除且還可保持灰渣顆粒與結晶。水洗飛灰可去除大量溶解性鹽類與少量重金屬，但這些化合物並不會就此消失，而是被萃取在水中，可知水洗後之廢水可能會不符合放流水標準。林氏(2003)研究利用電聚浮除法處理該廢水，電聚浮除法適於含重金屬之廢水處理，又不受高濃度氯鹽之影響當操作電壓 50 V 以上，停留時間大於 45 sec 以上時，出流水中重金屬鉛、銅及鉻濃度皆可低於放流水標準，其中鉛及銅去除率高達 90%。



Mangialardi (2002)指出只要將廢水之 pH 調到 6.5~7.5 間就可成功處理水洗廢水中的鋁、鎘、鉛、鋅，其主要機制為氧化鋁(Al_2O_3)的沉澱與鎘、鉛、鋅離子吸附在氧化鋁膠羽上而沉澱去除。

須藤 勘三郎等人(1999)水洗飛灰過濾液以 20% 二氧化碳調整 pH 至 7.2~10.1 間，將其過濾後發現鉛、鋅等金屬均可處理到放流水標準，唯獨汞效果較差，因此若要將汞含量在降低，則需另行處理才可。

表 2-7 相關焚化飛灰水洗文獻整理

項目 文獻	前處理後飛灰之改變成分與用途
Mangialardi (2002)	探討以水洗方式去除飛灰氯鹽，增加飛灰固化後的穩定性。
Mulder (1996)	以水洗方式可去除氯鹽與鎘 90%以上，鋅與硫酸鹽亦可去除 50%以上，飛灰水洗後可作為資源化材料。
Abbas (2002)	飛灰經水萃取後，溶液中含 Na、K、Ca、Cl ⁻ 、Br ⁻ 、F ⁻ 及硫酸鹽類。
張氏 (2000)	可去除 90%的 Cl、40%的 Na 與 K 及 20%的 Ca 與 S，可穩定飛灰增加工程運用性。
陳氏 (2002)	將可溶性鹽類萃除，以減少鹽類對灰渣熱處理的干擾。

2.4.2 焚化灰渣資源化

現今大部分國家的都市垃圾多採焚化處理，若是能將焚燒後之灰渣再利用，將可減輕環境之負擔。焚化灰渣再利用技術主要針對灰渣的無機化學成份方面，根據該特性將灰渣再利用於相關產品內。近年來對於灰渣資源化各國均不遺餘力的進行中，目前以歐洲底渣再利用率最高且具有較多成功的再利用經驗可供參考。由於底渣不似飛灰有過量戴奧辛與重金屬之問題，在政府認定中屬於一般廢棄物，可直接資源化再利用，相關細部規定詳閱 92 年 6 月 12 日公佈之垃圾焚化廠焚化底渣再利用管理方式，主要將底渣應用於道路路基底層、土木工程、土壤改良劑、隔音牆填充材、建材、停車場鋪面及掩埋富土層等。

飛灰收集至空氣污染防治設備，濃縮富集了戴奧辛、重金屬與氯鹽類，若暴露於環境中會造成危害，因此被歸類為有害廢棄物且亦增加再利用技術上的困難性。Ferreira *et. al* (2003) 指出在尋找合適飛灰資源化方向時，必須考量 3 個因素：

1. 合適的程序 (Suitability for Processing)—主要根據飛灰的物理化學特性，例如粒徑與化學特性，上述組成因子往往會限制處理程序。
2. 技術可行性 (Technical Performance)—即使飛灰可被簡單加工處理，但仍需考慮到飛灰的再次暴露性，否則該產品是不可被使用的。
3. 環境的衝擊 (Environmental Impact)—強調飛灰再利用後之穩定度，不可使資源化產品具有毒性而危害環境；飛灰再利用必須減少對環境之衝擊且不能在資源化過程中產生新的污染。

根據上述三個考量因子將可避免飛灰資源化可能產生之污染，作者也整理出飛灰可再利用之方式，分為建築材料、大地構造物、農業與其它等四大部份，細分為九大項，如表 2-8 所示。

表 2-8 飛灰不同運用方式之比較 (Ferreira 2002)

應用	現今情形	應用等級	前處理	穩定性	可能使用方向	溶出情形	優點	缺點
水泥製造	尚未嚐試	高	建議使用	中等	製造鋁矽酸鹽水泥或其他水泥	低	減少廢棄量、儲存能量、較少 CO ₂ 逸散、容易施行	水泥製程時，容易造成氯的逸散
混凝土	研究測試 中	高	建議使用	中/低等	海岸消波塊、房屋結構與隔間、低密度水泥	低	減少廢棄量、資源平衡、增進混凝土特性	延長初凝時間、降低混凝土強度、法規嚴格
陶瓷	研究中	高	--	中等	建築磚、填充粒料、瓷磚	低	減少廢棄量、資源平衡	---
玻璃與玻璃陶瓷	測試	中/低	不需要	低	透水磚、步道磚、道路結構、石料	低/中	減少廢棄量、自然資源平衡	高成本、玻璃化過程容易造成空氣污染
道路填充級配	測試	中	需要	低	填充級配與水泥骨材	低	便宜(與丟棄比較)	---
堤防	測試	低	建議使用	低	填充級配與水泥骨材	中/高	容易施行、低沉降性	TCLP 不合法規標準
土壤改良劑	測試	低/中	建議使用	高	肥料、石灰劑	中/高	減少廢棄量、自然資源平衡	只能使用少部分飛灰、鹽類引起藥害
吸附劑	研究中	中	不需要	高	廢水與酸氣處理	低	減少廢棄量、自然資源平衡	品質不佳、殘留液體仍需處理
污泥調理劑	測試	低	不需要	高	化學調理劑	--	容易施行	易增加廢水中之重金屬

2.5 卜特蘭水泥的製造與特性

2.5.1 水泥製程與成份

卜特蘭水泥熟料是由石灰石、矽砂、黏土與鐵渣等原料製造而成，水泥的製造過程可簡化為「二磨一燒」，如圖 2-4 所示為一般水泥製程流程圖。由所得之原料化學成分經由配料系統算出預定之配比後，以球磨或豎磨方式將所配之原料磨成 88 μm 篩餘小於 14% 以下的磨出生料。其後，當磨出生料進入攪拌庫後，庫中的氣動式拌合設備會將不同成份粒度之磨出生料，混合成粒度與成份都相當均勻的入窯生料。生料進入現今水泥製程設備主流的 NSP 窯系統進行燒結，首先經過 4 至 5 級懸浮預熱塔，再進入最後二級懸浮預熱塔監所設置之煨燒爐中以 950°C

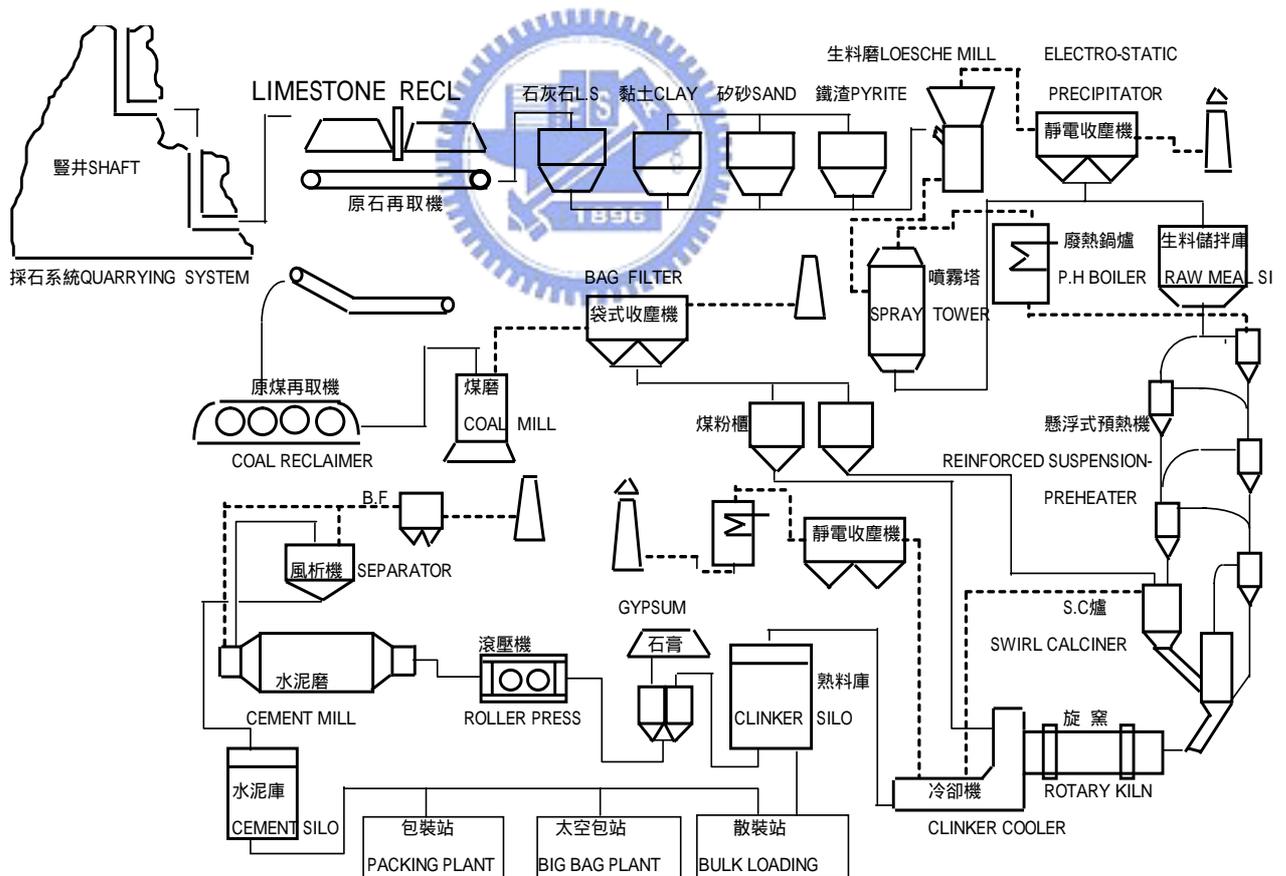


圖 2-4 一般卜特蘭水泥製造流程圖 (台灣水泥公司提供)

進行脫碳酸反應，當脫酸程度達 80%~90%後，即進入旋窯燒成帶以 1450°C 以上的溫度進行燒結，配合充分的時間燒結完成，即為一般所稱熟料，其平均粒徑約在 10~20 mm 左右。待熟料急速冷卻後再添加適量的石膏一起研磨，即形成卜特蘭水泥即一般所稱水泥。圖 2-5 為 NSP 水泥旋窯系統之設備與製程示意圖。

卜特蘭水泥中主要成分以 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 為主，次要成分則包括 MgO 、 SO_3 、 Na 、 K 及一些微量元素的存在。水泥生料中的 Ca 、 Si 、 Al 、 Fe ，經由高溫燒結及冷卻之後重組結晶化形成矽酸三鈣 (C_3S)、矽酸二鈣 (C_2S)、鋁酸三鈣 (C_3A) 及鋁鐵酸四鈣 (C_4AF) 四種主要礦物。表 2-9 所示為水泥四種主要礦物化學組成及特性。四種礦物因水合反應的不同，對水泥強度發展之貢獻也有所不同。此外由於熟料燒成反應通常是無法完全進行的，所以熟料會殘餘少量游離石灰 (f-CaO)。這些水泥熟料礦物直接掌控了卜特蘭水泥特性，對卜特蘭水泥的品質有著絕對性影響。而卜特蘭水泥中其他化學物質的存在及本身細度的大小，亦間接影響卜特蘭水泥在強度及工作性的表現，待後述章節再加以討論。水泥類型若依用途與規範 (CNS 61 & ASTM C150) 來區分，則可分為下列五種。表 2-10 為各類型卜特蘭水泥的成份與性質；表 2-11 則為各類型卜特蘭水泥的用途。

Main characteristics of a cement kiln

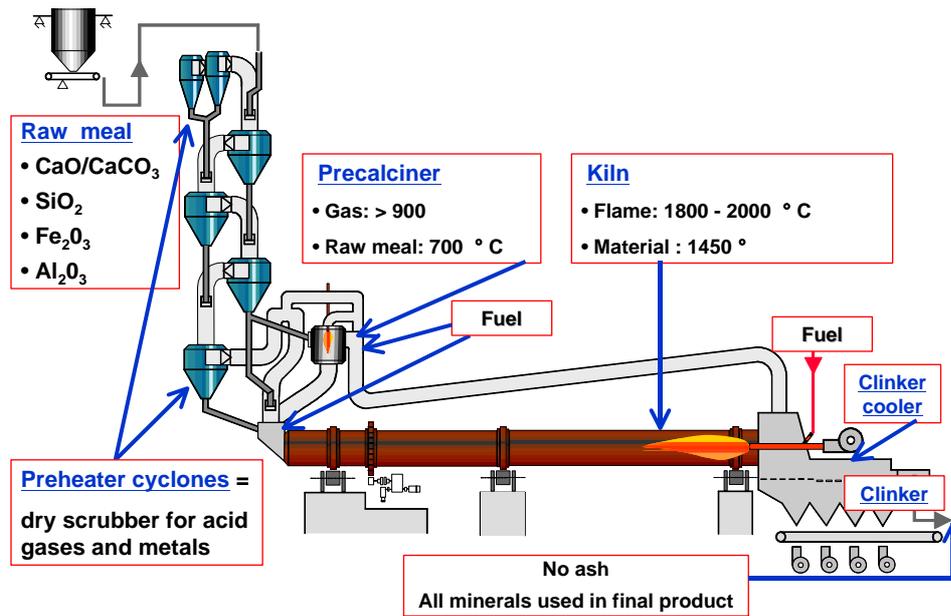


圖 2-5 NSP 窯系統之製程示意圖 (水泥工業研討會 2003)

表 2-9 卜特蘭水泥主要礦物成分及其基本性質

礦物名稱	矽酸三鈣 tricalcium silicate	矽酸二鈣 dicalcium silicate	鋁酸三鈣 tricalcium aluminate	鋁鐵酸四鈣 tetracalcium aluminoferrite
化學式	Ca_3SiO_5	Ca_2SiO_4	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$
礦物相	Alite	Belite	Aluminate	Ferrite
簡寫	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
形成溫度 $^{\circ}\text{C}$	1300 ~ 1500	800 ~ 900	1200 ~ 1300	900 ~ 1000
晶系	單斜晶系 菱方晶系	單斜晶系	立方晶系 斜方晶系	斜方晶系
水化熱 (J/g)	500	255	1350	460
密度(g/cm^3)	2.935	3.326	3.027	3.683
水化速度	中等	最慢	最快	慢—中等

【彙整自 NIST (2002), 楊焜池 (1998), 黃兆龍 (1997)】

表 2-10 各類型卜特蘭水泥的典型成份 (CNS 61, 沈永年 2002)

化學成份	型	型	型	型	型
C ₃ S	50	45	60	25	40
C ₂ S	25	30	15	50	40
C ₃ A	12	7	10	5	4
C ₄ AF	8	12	8	12	10
石膏	5	5	5	4	4
細度 (m ² /kg)	350	350	450	350	350
一天之抗壓強度 kg/cm ² (psi)	70 (1000)	60 (900)	140 (2000)	30 (450)	60 (900)
水化熱 (7 天 J/G)	330	250	500	210	250

表 2-11 各類型卜特蘭水泥的用途

種 類	用 途
型水泥	普通水泥用於一般建築、工程
型水泥	改良水泥用於水庫工程、巨積混凝土、道路鋪裝、地下構造物、港灣、碼頭、濱海建築及核能發電廠
型水泥	早強水泥用於緊急工程、公路的搶修工程、機場跑道、混凝土製品及灌漿等
型水泥	低熱水泥用於聚積混凝土
型水泥	抗硫水泥適用於土壤、地下水、排水等硫酸鹽含量較高之環境如港灣、過港隧道、衛生下水道、溫泉區構造物及近海建築工程等

2.5.2 卜特蘭水泥之水化特性

當卜特蘭水泥與水混合後，四種礦物與水產生水化作用 (Hydration)，生成在水中也不會溶解或解散的水合物 (Hydrate)。如表 2-12 所示為水泥中各礦物的水化反應式及其水合物。水泥中主要礦物 C_3S 及 C_2S ，其水合過程類似，加水後均生成“ $C_3S_2H_2$ ”，即所謂的“C-S-H”非結晶性矽酸鹽水合膠體物 (Gel)， C_2S 與 C_3S 主要差別在於 C_3S 的反應速度遠大於矽酸二鈣。 C_3A 加水後會與石膏反應生成鈣釩石 (Ettringite, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ，又簡稱 AFt) 的針狀結晶，當石膏反應完後，Ettringite 將繼續與 Aluminate 反應成 SO_3 含量較少的單硫型鋁酸鈣 (Monosulphate, $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$ ，又簡稱 AFm) 的板晶結晶體。

水泥加水後會產生水化熱，熱量產生的多寡代表著水泥與水之間反映的激烈程度，圖 2-6 為在常溫下，水泥加水後發熱曲線變化圖。一般依水泥的水化反應及水泥強度的發展分為五個階段：



第一階段溶解期

水泥中的水溶性硫酸鹼成分在水泥與水混合後立即溶解，而反應性高 C_3A 則馬上與水產生反應，而少部分粒度極細的 C_3S 也行水合反應，同時亦有 $Ca(OH)_2$ 生成，此階段約 10~15 分鐘完成，由於反應相當激烈，因此在此時會放出大量的熱量。

第二階段潛伏期

這個階段當中， C_3A 及 C_4AF 溶於水中並與二水石膏反應生成極細且緻密的鈣釩石。鈣釩石的產生可將 C_3A 晶體表面包住，減緩 C_3A 反應的進行，避免水泥產生急凝現象 (Flash setting)，水泥因而保有工作性，因此潛伏期又稱為可塑期。此時 C_3S 與 C_2S 的結晶表面也因為 C-H-S 的生成而被包住，僅能慢

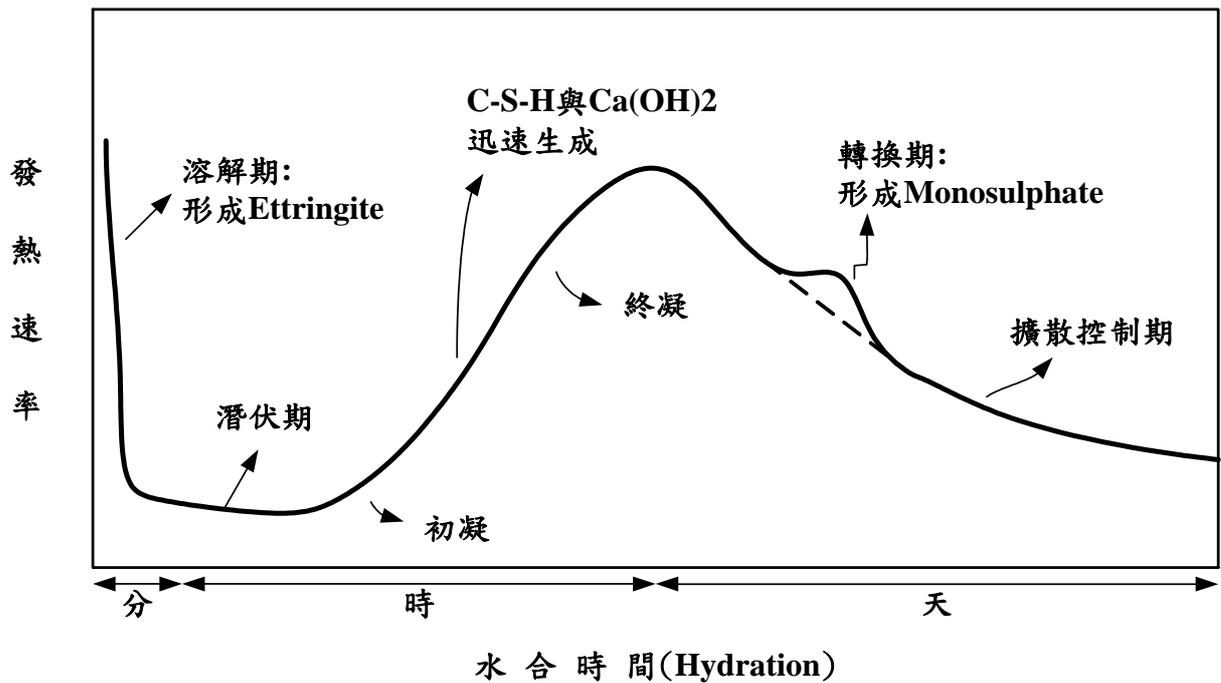


圖 2-6 水泥加水後發熱曲線變化圖 (Jawed *et. al* 1983)

慢的釋出 Ca^{2+} ，無法產生的激烈的水合反應。潛伏期會持續半小時至兩個半小時。

第三階段反應加速期

C_3S 逐漸水化生成 C-S-H 水合物，使水泥漿體中的水份無法自由流動，同時 C_3A 所生成的鈣氫石結晶漸漸長大至足以彼此交錯，即達水泥初凝，水泥因此而失去了工作性。同時因水中 Ca^{2+} 濃度已達飽和， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 因而在水中結晶，並加速 C_3S 、 C_2S 的水化反應，生成大量的長纖狀 C-S-H，空隙率大幅減少，水泥硬化結構體基礎雛形形成，強度也隨之增加。

第四階段轉換期

過多的石膏會造成水泥硫酸鹽異常膨脹 (Oversulphated Expansion) 的問題，所以一般情況下水泥中的 SO_3 通常不足以與 C_3A 反應，因此在 16~24 小時左右當石膏消耗完後，未反應的間隙物質 (C_3A 及 C_4AF) 開始與鈣氫石反應生成單硫型鋁酸鈣。

第五階段擴散控制期

24 小時的反應之後，水泥主要的水合都已完成，進入擴散控制期。此時水合反應速度相當緩慢， C_3S 及 C_2S 繼續生成 C-H-S 水合物，長纖狀的 C-S-H 又漸漸轉變為強度較佳的短纖狀 C-S-H，此時水泥硬化體中的空隙也逐漸減少和變小。在水泥空隙改變及 C-H-S 生成雙重的影響下，水泥的強度也隨著時間穩定增加。

表 2-12 卜特蘭水泥加水後主要礦物所產生的水化反應 (Locher, 1983)

主要礦物相	水化反應
C_3S	$2C_3S + 6H \xrightarrow{\Delta H \uparrow} C_3S_2H_3 + 3CH$
C_2S	$2C_2S + 4H \xrightarrow{\Delta H \uparrow} C_3S_2H_3 + CH$
	$C_3A + 2\bar{C}SH_2 + 26H \xrightarrow{\Delta H \uparrow} C_3A \cdot 3\bar{C}S \cdot H_{32}$ (Ettringite)
	石膏耗盡後
C_3A	1. $C_3A + 2CH + 12H \longrightarrow C_4AH_{13}$
	2. $C_3A \cdot 3\bar{C}S \cdot H_{32} + 2C_3AH \longrightarrow 3(C_3A \cdot \bar{C}S \cdot H_{12}) + 2CH + 20H$ (Monosuplphate)
	$C_2A_{0.5}F_{0.5} + 2CH + 3\bar{C}SH_2 + 25H \rightarrow C_3A_{0.5}F_{0.5} \cdot 3Ca\bar{S} \cdot H_{32}$
	石膏耗盡後
C_4AF	1. $C_2A_{0.5}F_{0.5} + 2CH + 11H \longrightarrow C_4A_{0.5}F_{0.5}H_{13}$
	2. $2C_2A_{0.5}F_{0.5}H_{13} + C_3A_{0.5}F_{0.5} \cdot 3Ca\bar{S} \cdot H_{32} \longrightarrow$ $3(C_3A_{0.5}F_{0.5} \cdot Ca\bar{S} \cdot H_{12}) + 2CH + 20H$ (Monosuplphate)

2.5.3 潛在熟料礦物組成及推估

各型卜特蘭水泥的成分，主要以 C_3S 和 C_2S 為主，其次為 C_3A 及 C_4AF 。其中 C_3S 、 C_2S 為水泥強度主要來源。初期的強度主要是 C_3S 的水合反應所產生的強度，後期強度則是 C_2S 水合反應所產生的強度為主。當熟料燒結不夠完全時， C_3S 及 C_2S 含量降低，取而代之是游離石灰 (f-CaO) 的增加。游離石灰造成水泥強度降低，主要是因為游離石灰含有 FeO 等外來離子，屬於僵燒石灰 (Dead-burnt Lime)。僵燒石灰的水和速度較為緩慢，且因 CaO 與水反應生成 $Ca(OH)_2$ 的過程，將造成 40% 的體膨脹，對凝結後的水泥硬化體造成破壞，導致水泥強度的降低。此種負面的效應，在齡期 7 天以後稍有顯現，到了 90 天時，此種效應將比較明顯。由於游離石灰含量低的水泥有較良好的強度伸展，因此日本小野田水泥公司列出熟料中游離石灰的控制標準，如表 2-13 所示。

表 2-13 日本小野田水泥公司熟料游離石灰控制標準 (小野吉雄, 1980)

燒成判斷	游離石灰含量 (%)	說明
硬燒 (Over-burnt)	0.2	
上燒 (Well-burnt)	0.5	熟料燒成狀況最好
普通 (Normally-burnt)	0.7	
下燒 (Poorly-burnt)	1.0	燒成不甚良好
生燒 (Under-burnt)	1.5	燒成極端不良

日本及國內水泥業藉由水泥生料中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及 CaO 含量，推算出 HM、SM、IM 水泥係數 (Cement Modulus)，以控制水泥的品質。水泥係數的高低，可間接預測出生料的易燒性以及燒成後熟料中水泥礦物的多寡，藉以評斷水泥品質的優劣。其計算式如下，而依據日本水泥協會統計，一般水泥廠的 HM、SM、IM 大約各為 2.10、2.65、1.68 上下。藉由對水泥原料和廢棄物化學組成的分析，依據水泥係數推算，可以初步判定廢棄物作為水泥原料的替代比例。

$$HM = \frac{CaO}{(SiO + Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

$$SM = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

$$IM = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$$

水泥中存在的其他化學物質以及窯內的燒結冷卻程序，對水泥熟料中的 C₃S、C₂S、C₃A 及 C₄AF 生成也有著直接性的影響。因此在 ASTM 及 CNS 中均採用 Bogue 計算式 (Taylor, 1990)，經由熟料中的 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 以及游離石灰 (f-CaO) 含量，可推算熟料中的 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF 在熟料中的潛在熟料礦物組成 (Potential Phase Composition) 分佈狀況。Bogue 推算式如下：

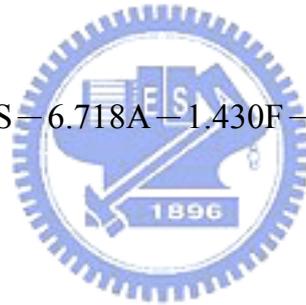
當 A/F ≥ 0.64 時：

$$C_3S = 4.071 (C-f) - 7.600S - 6.718A - 1.430F - 2.852\bar{S}$$

$$C_2S = 2.867S - 0.7544 C_3S$$

$$C_3A = 2.650A - 1.692F$$

$$C_4AF = 3.043F$$



當 A/F ≤ 0.64 時：

$$C_3S = 4.071 (C-f) - 7.600S - 4.479A - 2.859F - 2.852\bar{S}$$

$$C_2S = 2.867S - 0.7544 C_3S$$

$$C_3A = 0$$

$$C_4AF^* = 3.043F$$

C₄AF* 以 C₄AF 及 C₂F 固溶體型式存在

C : CaO f: f-CaO S : SiO₂ A : Al₂O₃ F : Fe₂O₃ \bar{S} : SO₃

2.5.4 影響水泥抗壓強度之主要因素

楊氏（1998）指出，當測試水泥砂漿抗壓強度方法決定後，譬如採 ISO、ASTM、BS 或 JIS 等規範，該規範均有明確指定標準砂之種類與級配、水灰比、試體製作程序、養護與試體強度壓縮強度，這些都已成條件固定的狀態。因此，影響水泥抗壓強度之主要原因除試體養護齡期外，即是水泥本身的構成物質，以下依水泥製造的觀點來了解有哪些因素會影響水泥強度。

1. 原料種類的影響

水泥之原料大致可分為石灰石、矽砂、鐵渣與黏土三大類，其中鐵渣影響力較小，其它原料對水泥強度影響如下：

(1) 石灰石

石灰石之雜石含量超過 5% 或 CaO 純度降至 50% 以下時，由於雜石使生料配置上不受限，導致易燒性變差，旋窯燒成能力變差，水泥品質因而變差，生產成本亦相對升高。



(2) 矽砂

對石英而言，粒度的影響遠大於礦物品種，此外石英是所有水泥原料礦物中最不易研磨者，因此矽砂的顆粒細度越細，對強度有正面影響。

(3) 黏土

黏土中的石英對易燒性的影響遠大於黏土礦物所帶來的影響。黏土只要能合乎最低 $R_2O < 3\%$ 、 $SO_3 < 1\%$ 的規範即可， R_2O 與 SO_3 的含量越低，對水泥之強度品質越有利。

2. 生料細度與均勻度之影響

NSP 窯之生料細度維持在 $88 \mu m$ 篩餘 13~14% 以下，同時生料中大於 $44 \mu m$ 之石英篩餘不高於 2% 的生料細度對強度將有正面影響。

3.化學成份影響

(1) 水泥礦物成份影響

一般情形下， C_3S 多且 C_2S 少則全期強度強， C_3S 少且 C_2S 多則前期強度低，後期強度高。但當 C_3S 含量彼此相差不多時， C_3S 含量高者強度未必絕對高於 C_3S 含量低者，但是 C_3S 含量高擁有高強度的機會比較大，也已是公認的事實。水泥中 C_3A 含量若少於 4% ，對 28 天強度有不良影響，但對 1 年的強度影響良好， C_3A 含量大於 14% ，對 28 天以上強度有不良影響，普通型卜特蘭水泥之 C_3A 含量在 8~10% 時有較理想的全期強度伸展曲線。

(2) 游離石灰含量之影響

游離石灰 (free lime 或 f-CaO) 含量在 1.5% 以上時，對水泥強度與建度均有不良影響；含量在 1.0% 以下時，對強度影響漸不顯著。但因 1.0% f-CaO 將影響 4% 左右的 C_3S 生成量，所以水泥之 f-CaO 最好保持在 0.5% 左右為宜，1.0% 為可接受之上限。



(3) 熟料中 SO_3 含量的影響

熟料中 SO_3 含量若能維持在 0.6~0.8% 以下，則對水泥 3 天強度有正面影響而對 28 天強度的影響並不顯著；但若熟料中 SO_3 含量超過 0.8% 甚至超過 1.0% 時，除非將其 HM 與水泥細度均大幅提升，否則將致使 28 天強度大幅降低。

(4) 熟料中 MgO 含量的影響

最適 MgO 含量在 1.5~1.8% 左右；當 MgO 含量超過 2.5% 時，MgO 對水泥強度的影響將稍稍顯現出來；但當含量超過 3% 時，對生料易燒性、熟料易磨性、水泥強度與顏色的不良影響都將顯現出來。

(5) 可溶性硫酸鹼含量的影響

就正常鹼含量的水泥 ($K_2O \leq 0.7\%$ 、 $Na_2O \leq 0.2\%$ ，即 $R_2O \leq 0.66\%$) 而言，可溶性硫酸鹼每增加 0.1% 則對 ISO-RILEM 規範測試之 1、3、7、28 天強度影響分別為 +0.5 Mpa、+0.7 Mpa、0 Mpa、-0.8 Mpa (依 ASTM 規範則為 +54 psi、+70 psi、0 psi、-78 psi)。亦即可溶性硫酸鹼對 1、3 天強度有正面影響，但對 28 天以後的強度是負面效應。

4. 熟料升重的影響

升重代表熟料的燒結程度，其與熟料之 f-CaO 含量有相當密切之關係，若能將其維持在 1.25 kg/l 左右，對水泥強度影響較小。

5. 微量元素含量的影響

重要且常見之微量元素有 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 Mn_2O_3 等，其中大部分微量元素在熟料中的含量均有相當的限制。

(1) P_2O_5 及 Cr_2O_3

熟料中之最佳含量為 0.5% 左右，可使 3 天強度增加約 20%，7 天強度增加約 10%，28 天強度增加約 5%。但當其超過 0.5~1% 時游離石灰將會劇增。超過 1~1.5% 時，強度會大為降低。

(2) Mn_2O_3

錳離子主要乃取代 C_4AF 的鐵離子，當其取代值 ($Mn_2O_3/Fe_2O_3 + Mn_2O_3$) 在 0.25~0.5% 左右，則 C_4AF 的強度可達最高，但由於 C_4AF 在水泥中只含有約 10%，所以其對水泥性質無法有很大的影響。

(3) ZnO

添加量至 1% 時，3 天強度沒有改變，7 天及 28 天強度均稍微增加，而添加量在 0.3% 時，可得到最高的 28 天強度。

(4) TiO₂

含 TiO₂ 的水泥 1、2 天的初期強度將降低，但含量 1% 時，HM、SM 高的水泥可使 3 至 90 天強度增加 20%。

6. 燒成冷卻過程的影響

燒成冷卻過程對水泥礦物之活性及生成量影響甚鉅，其中燒成最高溫度與冷卻速率對水泥強度影響很大，是控制水泥強度的最重要因素之一，尤其是 28 天強度。



7. 水泥細度與粒度分布之影響

通常粒度分布均勻且細度越細的水泥強度越高，相同條件下製造之水泥熟料，磨成水泥之比表面積若相差 100 cm²/g，則強度相差約 140 psi 左右。由於 44 μm 篩餘之影響力遠大於細度，一般而言，品質良好之水泥其 44 μm 篩餘應小於 6%。

2.6 廢棄物資源化於水泥工業

自 200 年前工業革命以來，工業主要利用天然資源作為原料，生產可用產品以改善生活品質，但同時也產生污染與廢棄物，雖然提升了生活素質但卻也相對地破壞了生態環境。Taiheiyo Cement (2003) 指出要解決該問題必須建立工業回收系統，將工業所生成之廢棄物當作另一工業之原料，如此可達到零排放(Zero Emissions)的社會。水泥業可再利用其他工業產生之廢棄物 (如廢污泥、廢溶劑等)，當作水泥之原料或燃料，因此，可知在工業回收系統中水泥業扮演重要核心角色。

一般在工程應用上的卜特蘭水泥主要成分是由 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及多種少量元素所組成的原料。而上述元素也是許多廢棄物的主要成分，因此只要廢棄物中不含對製程及水泥品質產生負面影響的物質，都有可能作為水泥的原料或熱量來源。楊氏 (2001) 水泥窯本身由於擁有焚化廢棄物所需的 3T 特性 — 溫度、時間、亂度，因此具備廢棄物焚化處理能力。鏡田誠 (2003) 指出水泥業在廢棄物處理上具有以下特性：

- (1) 水泥旋窯中生料燒結溫度高達 1450°C ，可分解所有水泥原料。
- (2) 水泥原料中石灰石用量最大，其主要成份為 CaO 為工業上最常使用之中和劑。
- (3) 廢棄物之灰份可作為水泥之原料，而且水泥廠不會產生二次廢棄物。
- (4) 重金屬可安全固定在水泥爐渣中。
- (5) 水泥年需求量大。

由此可見，將廢棄物直接再利用於水泥製程上，可以達到減量、安定、無害的目標且所得爐渣 (clinker) 即為水泥熟料，不會再有二次廢棄物產生。

2.6.2 廢棄物資源化於水泥之相關研究

台北自來水事業處報告（2001）則指出，日本大阪市自來公司已利用淨水污泥餅作為水泥原料，其污泥餅可替代黏土約 20%，且污泥加壓脫水時所添加之高分子脫水劑，並不影響污泥餅之再利用。根據統計，1996 到 1999 年日本將污泥餅作為水泥生料之量每年約 20000 噸左右。

Chen（2002）研究以 32 種廢玻璃回收於水泥製程中，廢玻璃之來源與顏色對化學成份並不會有顯著影響，須注意的是廢玻璃中之鹼含量為 10~19%，為避免發生鹼骨材效應，必須小心控制生料中之鹼含量；其熟料礦物相及強度與一般水泥差異不大，故廢玻璃資源化於水泥並不會有太大影響。

王氏（2003）以淨水污泥、下水污泥、工業廢棄污泥及煉鋼廢爐渣為水泥生料之主體，外添加石灰石進行配比實驗，燒配出三種型別之環保水泥，三種環保水泥之重金屬溶出皆低於法規標準且強度發展與一般水泥發展趨勢相同，顯示環保水泥具有資源化之潛力。

張氏（2003）研究以重金屬污泥作為作為水泥替代原料之可行性，重金屬污泥可添加至 15%。在低重金屬濃度下，可增強水泥燒結，但重金屬濃度限值應在 1.5% 以下；重金屬殘留於水泥中經水化反應後，並不會對環境造成立即性危害。

Espinosa（2000）添加含鉻之電鍍污泥至水泥生料中，實驗證明當添加比例為 2% 以下時，水泥熟料中之 alite 及 belite 的生成量及燒成過程中的液相產生量皆不會受影響。由重金屬溶出實驗可知，溶出液中之總鉻及六價鉻之濃度皆遠低於法規之限值。在水泥燒成過程中，利用冷凝法收集排氣，經檢測知，排氣中之鉻的含量僅佔水泥生料中總鉻量 0.1%，而經由重金屬溶出試驗中，溶出液中的

鉻含量亦低，故可知水泥具有固定重金屬（Cr）之能力。

Kikuchi (2001) 將三種廢棄物：都市廢棄物之焚化飛灰、下水污泥灰與含鋁及銅的廢渣製成水泥生料。實驗證明，廢棄焚化灰渣可取代 50% 的水泥生料，其所製成灰泥之抗壓強度與一般波特蘭水泥所製成灰泥之抗壓強度相近，但凝結時間縮短，因而降低其可工作性，但可以添加較多量的石膏做緩凝劑，以延長其凝結時間，增加可工作性。另外，因焚化飛灰之 Cl 之含量較高，在水泥的燒成過程中，Cl 以 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ 化合物的型態沈澱在窯壁或排氣管中，如此會造成窯壁的腐蝕及排氣管的堵塞故在燒成中，故雖不會產生含氯之空氣污染物的形成，但也應控制原料中 Cl 之含量。

林氏 (2003) 嘗試以淨水污泥替代黏土作為水泥生料，瞭解不同淨水污泥是否皆適合資源化作為水泥生料，並探討淨水污泥對水泥燒結及水泥品質的影響，期能提供淨水污泥另一種最終處理方式。在不同替代率之下，熟料在礦物生成上與純水泥相同並無差異，且熟料中游離石灰含量會隨著替代率的增加而減少，改善水泥生料之易燒性。而經由 CNS 水泥漿體物理實驗也顯示，不同替代率之下，水泥漿體皆能符合 CNS 卜特蘭水泥 I 型標準，且水泥漿體之抗壓強度隨著淨水污泥的增加而提高。

水泥業者在廢棄物資源化當中，對硫鹼氯等揮發性物質之含量都會有所限制，如表 2-14 所示為一般水泥窯對水泥生料中可能產生結皮之化學物質的濃度限制。當水泥含有過高的含氯量，氯離子在混凝土中容易引起鋼筋氧化造成腐蝕現象，環境中過量硫酸鹽的存在，易與混凝土中的氫氧化鈣結合成石膏鹽類或與單硫型鋁酸鈣水化物合成具有膨脹性的鈣鉍石，導致整體混凝土裂解。黃氏 (1998) 水泥中含鹼量過高時， Na_2O 、 K_2O 與骨材中的矽發生反應，導致混凝土過度膨脹，產生骨材鹼性反應 (Alkali-Aggregate Reaction)，降低混凝土的耐久性，尤其台灣

骨材潛在活性較其地區大，此種現象尤其顯著。

經由本章之介紹大致了解焚化灰渣特性與水泥產業，未來灰渣產量大增，若仍以掩埋來處置，對環境會造成很大的負擔；灰渣資源化困難點在於含大量鹽類與重金屬，在資源化過程若稍有不慎，又會再次暴露而污染環境，因此本研究以前處理方式降低灰渣之鹽類含量，利用灰渣無機物成份與水泥原料相近之特性，將灰渣添加於水泥生料中；至於重金屬處理則交由水泥旋窯燒結固封在水泥熟料中。但添加灰渣對水泥有何影響，待後述章節仔細評估，並參考中國國家標準規範（CNS）進行水泥試驗。實驗所製造之水泥若能符合法規標準，可為焚化灰渣尋找到最佳資源化去處。

表 2-14 防止水泥窯結皮之化學需求 (楊坤池, 1996)

化學成分	生料中的濃度
Na ₂ O	<0.4%
K ₂ O	<0.15%
SO ₃	<0.5%
Cl _{Total}	<0.015% (150ppm)

第三章 實驗材料、設備與方法

3.1 實驗材料與儀器

3.1.1 實驗材料

焚化底渣：本研究所用之底渣採樣於新竹焚化爐，採樣後以自然乾燥法曝曬於陽光下三個月，取樣後再烘乾過#8 篩網使用。

焚化飛灰：採樣於新竹焚化爐，飛灰取自空氣污染防治設備儲存料斗內。

水泥原料：取自台灣水泥公司蘇澳廠使用之石灰石、矽砂、鐵砂及黏土。

石膏：天然石膏，大都以二水石膏型態存在。

3.1.2 主要實驗設備

1. 乾燥箱：溫度可達 105 °C 之烘箱，為將灰渣乾燥至恆重以進行後續之實驗。
2. pH 計：檢測焚化灰渣之 pH 值。
3. 球磨機：同時具備研磨及混合功能，可將熟料顆粒研磨至小於 44 μm 的粉末。
4. 盤式研磨機：可將灰渣及生料研磨成 74 μm 以下的粉末，以利於檢測與分析。
5. 篩震盪器及不同孔徑之篩網：大量篩選出小於 74 μm 的粉末。
6. 噴射篩析儀 (Arpine)：利用流動氣體及負壓環境，進行微量粉末篩分析。
7. V 型混合器：均勻混合量大而不同的粒狀及粉狀物質
8. 衛星磨 (Planetary Ball Mill)：為 RETSCH 公司所生產的 PM 400 型衛星磨，主要功能在均勻混合量小而不同的粒狀及粉狀物質。
9. 高溫電氣爐：為進行灰渣之灼燒減量實驗，型號為 RWF 11/23 (CARBOLITE) 之箱型高溫爐，最高可達 1100 °C，其昇溫至 1100 °C 只需 13 mins，容量為 23 liters。
10. 生料造粒成形模具器：成形模具為超合金鋼模，可製成 $\phi 15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 圓柱試體。

11. 100 噸萬能試驗機：由 SHIMADZU SEISAKUSHO 公司所生產，型號 RH-100 T.V.，在本試驗中主要是提供水泥生料造粒成形所需壓力。
12. 燒結爐：LINDERG/BLUE M 1700°C BOX FURNACE(USA)，提供 1450 °C 水泥燒結溫度，可以控制升溫速率及恆溫時間。
13. 二碎機：將烘乾過後的灰渣及生料原料進行初碎工作。

3.1.3 主要分析儀器

1. 費開氏針 (Vicat Needle) 儀器：測定水硬性水泥凝結時間之用，儀器規格需符合 CNS 786 規定。
2. 布蘭氏 (Blaine) 氣透儀：測定卜特蘭水泥之比面積之用，以每一公克之總面積 (以 cm^2 計) 或每一公斤之總面積 (以 m^2) 表示，儀器規格需符合 CNS 2924 規定。
3. X 射線螢光分析儀 (X-ray Fluorescence, XRF)：為日本 Rigaki 出品之儀器，型號 3370。在本研究中用於灰渣定性及水泥熟料中化學成分定量之工作，自動計算方式將樣品中各化學成分比例以氧化態方式表示。
4. X 射線繞射分析儀 (X-ray Diffraction, XRD)：為日本 MAC Sience 出品之儀器，型號為 MXP18。本研究中用於鑑定焚化灰渣及水泥熟料中的結晶物種。
5. 光學顯微鏡 (Optical Microscope)：為日本 Olympus 出品，型號為 BH2-MJLT，在本研究當中用於觀察熟料之礦物相。
6. 200 噸萬能試驗機：由日本 Mori Testing Machine 公司製造，型號為 MAC-200，用於測定水泥砂漿試體在不同齡期下之抗壓強度。
7. 雷射粒徑分析儀：本研究使用英國 Malvern 公司製造，型號為 Mastersizer 2000 的雷射粒徑分析儀，用於分析研磨後之水泥顆粒粒度分布。其偵測原理為利用氬氫紅光雷射配合藍光雷射穿過一組反傅立葉鏡頭再透過水樣中的顆粒，經過多角度偵測器量測出粒徑分佈範圍，可測得的粒徑範圍介於 0.02 ~ 2000 μm 之間。

3.2 實驗流程與內容

本研究以焚化灰渣為對象，評估以簡單前處理飛灰與底渣，藉以去除焚化灰渣中對水泥有害之物質。再依據焚化灰渣成份與有害水泥物質殘餘量，嘗試將不同比例之飛灰與底渣添加於水泥生料中，以探討飛灰與底渣對水泥燒結及水泥品質的影響，評估焚化灰渣資源化作為水泥原料之可行性。本實驗之研究架構如圖 3-1 所示。分支架構為針對焚化底渣與飛灰作化學成份分析與前處理去除氯鹽類實驗。主架構為利用焚化底渣與飛灰作為水泥生料，根據中國國家標準 CNS 61 探討灰渣作為水泥生料對水泥熟料、水泥品質的影響，評估焚化灰渣資源化於水泥之可行性及可添加比率。

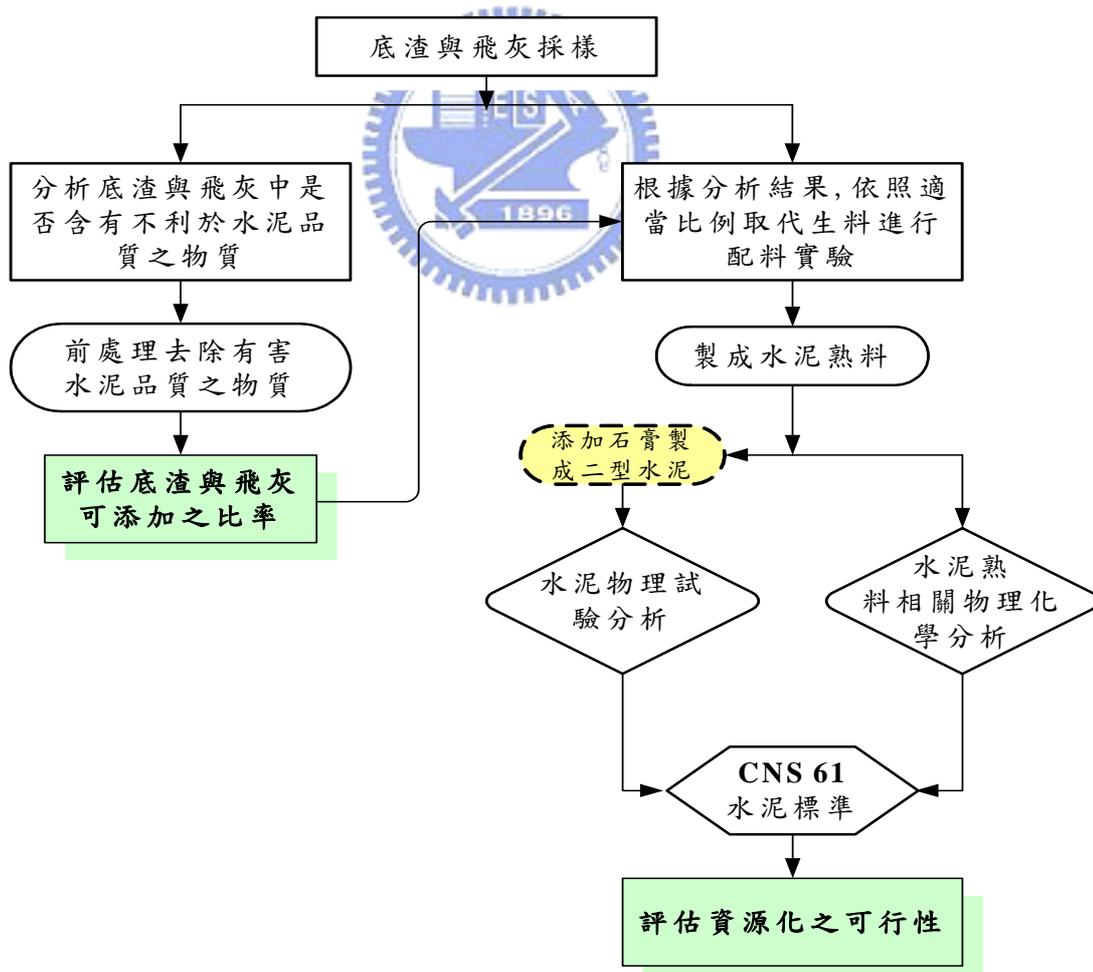


圖 3-1 研究架構

3.2.1 焚化灰渣與水泥原料的製備

整個試驗當中，在配料之前需要將添加物(底渣、飛灰)及水泥原料(石灰石、矽砂、黏土、鐵渣)個別經過研磨成粉體，再以#200 篩網 (74 μm) 進行過篩，最後進行單一原料混合程序，使原料成份達均質化，以確保實驗之品質控制。詳細流程如圖 3-2 所示。

3.2.2 焚化灰渣成分分析

將烘乾後的焚化灰渣，進行物理及化學成分分析。分析項目包括三成份分析及化學定性分析。並針對焚化灰渣中可能影響水泥品質及製程上之化學物質進行精確的定量分析 (CNS 1078) 工作。

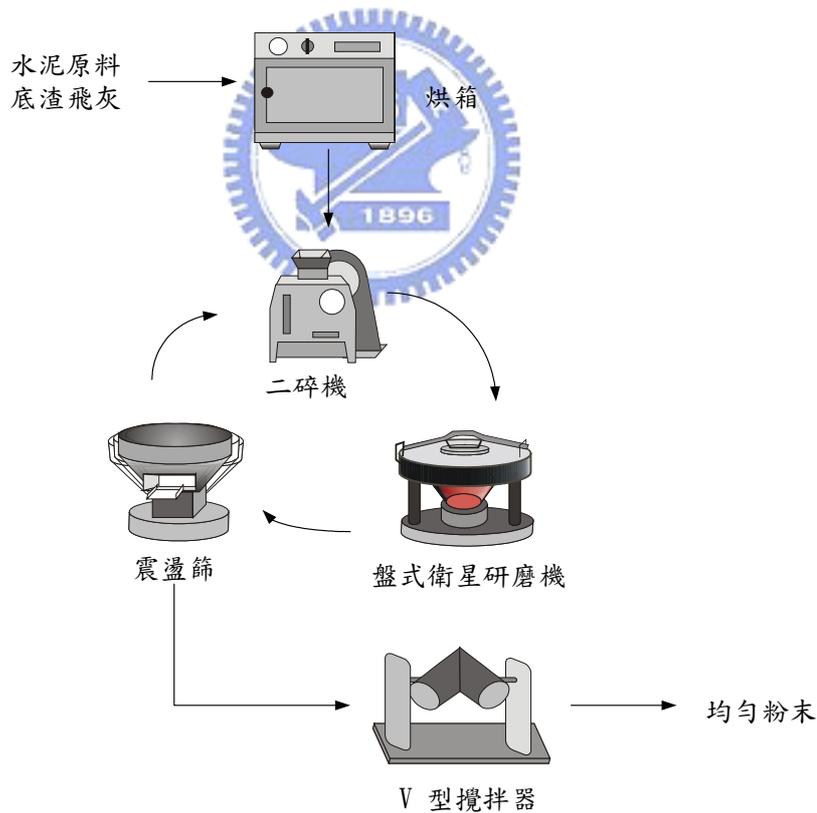


圖 3-2 焚化灰渣及水泥原料的製備

3.2.3 焚化灰渣添加於水泥生料之研究

此階段研究主要可分為三大部分，第一部分利用簡單前處理去除灰渣中對水泥有害之物質。第二部份是依據底渣與飛灰化學成分分析結果，在固定 HM、SM、IM 水泥係數下，將底渣與飛灰依最大比例取代部分水泥生料作進行水泥配比設計，進行燒結冷卻程序製成熟料。第三部分則是分析熟料中化學成分及礦物成晶狀況，部分熟料添加石膏並加以研磨製成一般市售卜特蘭水泥，觀察其物理特性是否符合 CNS 相關標準。此階段流程如圖 3-3 所示，研究階段三大部分試驗詳細內容如下：

A. 焚化灰渣前處理

本實驗主要針對去除焚化底渣與飛灰中高氯含量，處理程序如圖 3-4 所示，前處理實驗分成水洗與酸洗，水洗主要在除去灰渣中可溶性鹽類，酸洗以硝酸、冰醋酸、草酸與檸檬酸進行試驗比較，處理後之灰渣經烘乾後進行研磨試驗。

B. 水泥生料配比設計

根據灰渣及其他水泥原料（石灰石、矽砂、鐵砂及黏土）中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及 CaO 分析結果，考慮民眾接受度，決定配成適用於大型公共工程使用之卜特蘭 II 型水泥，初始設定 HM、SM、IM 水泥係數分別為 2.08、2.65 及 1.40，並依據 HM、SM、IM 計算式與氯含量來決定底渣與飛灰之添加量。實驗分成三種配比(未添加灰渣、添加飛灰、添加底渣)。HM、SM、IM 計算式如下所示：

$$HM = \frac{CaO}{(SiO + Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

$$SM = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

$$IM = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$$

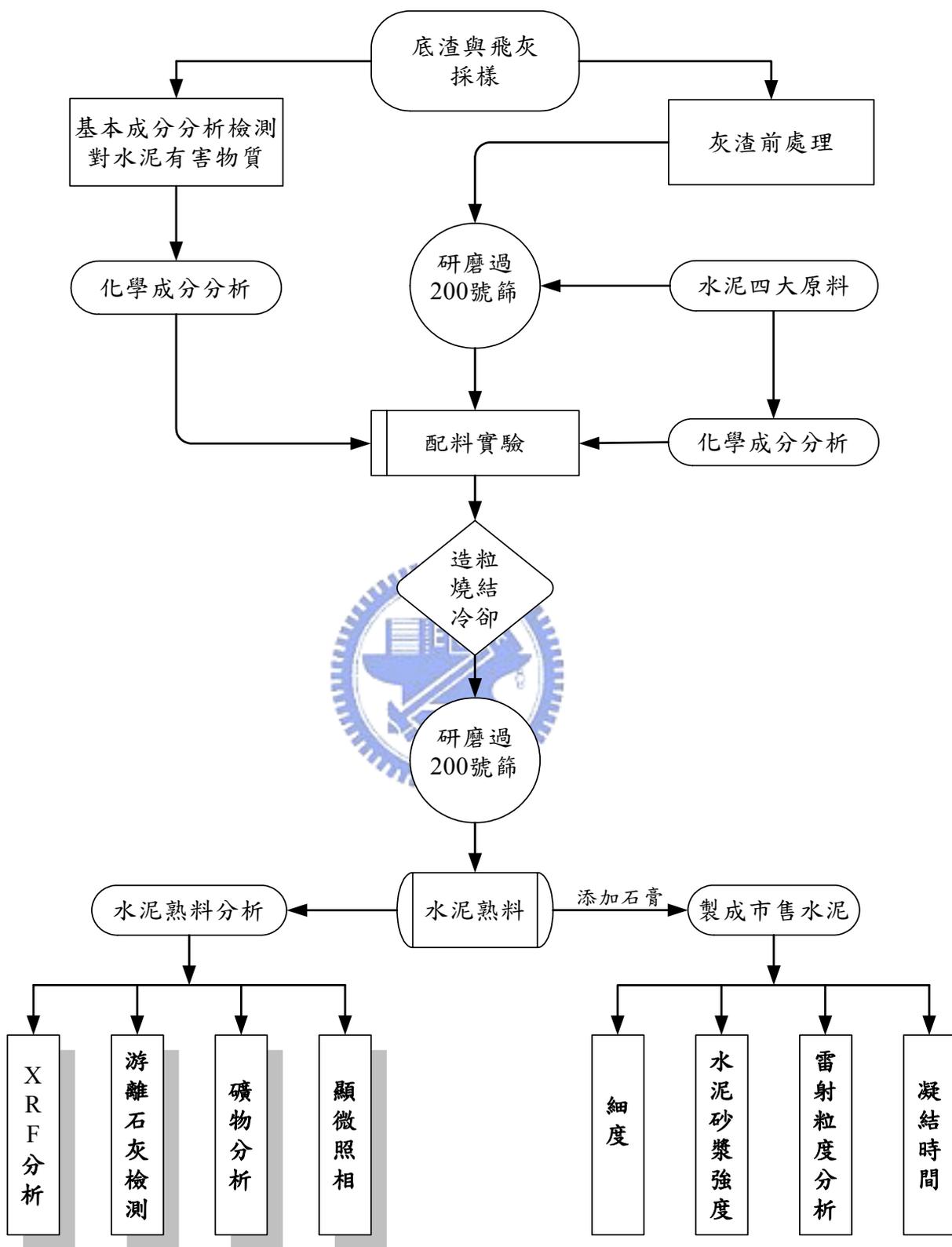


圖 3-3 實驗流程圖

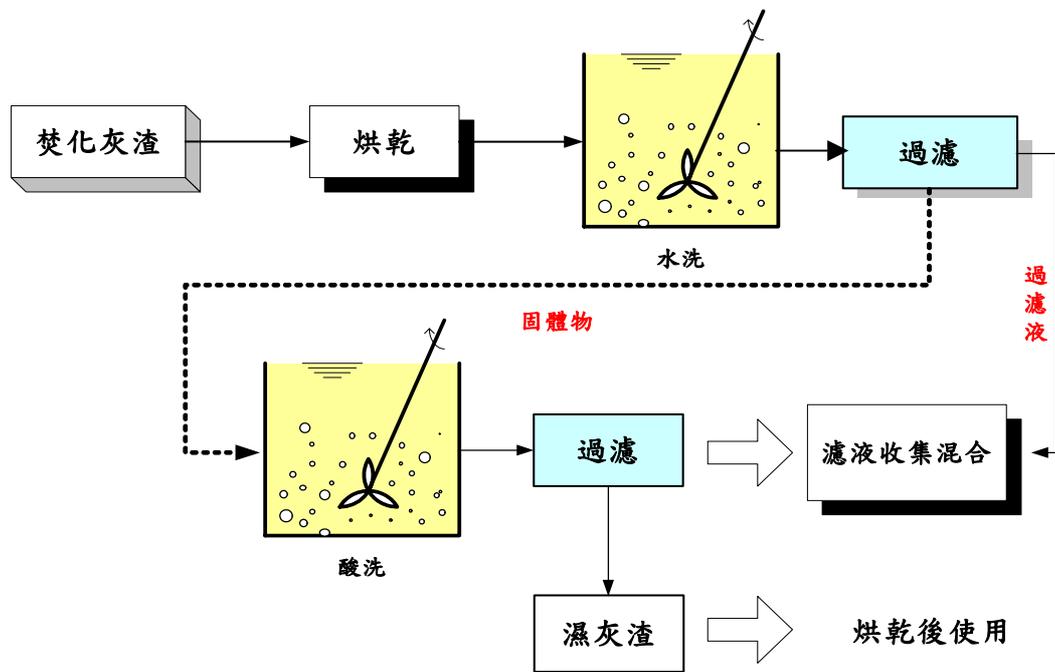


圖 3-4 焚化灰渣除氯鹽實驗設計

C. 水泥生料燒結試驗

將配比過後的水泥生料粉體，利用衛星磨均勻混合之後，每次以 8 g 生料填入成形模具中，再以 4.5 tons 成形壓力、停留持壓 30 s，加壓成形成 $\phi 15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 圓柱體顆粒，如圖 3-5(a)所示。造粒過後的生料送入燒結爐中，進行水泥燒結冷卻程序。燒結程序如圖 3-6 所示分為三個階段，第一階段以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫速度由室溫升至 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ，第二階段則以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升溫速度由 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 升溫至 $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ，第三階段則以 $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ 燒結生料 30 mins，最後再以氣冷方式急速冷卻 30 mins 至室溫，製成熟料，如圖 3-6(b)所示。分析熟料中化學成分及礦物成晶狀況。

D. 添加石膏製成普特蘭 II 型水泥

將燒結冷卻後之熟料添加石膏，研磨混合至一定細度之下，細度需符合 CNS 規定標準，其表面積約 $3300\sim 3800 \text{ cm}^2/\text{g}$ 間。進行相關卜特蘭水泥物理試驗，試驗項目包括水泥細度試驗（氣透析法、噴射篩析、雷射粒度分布）、凝結時間試驗（費開氏針法）及水泥抗壓強度試驗（3、7、28 天）。

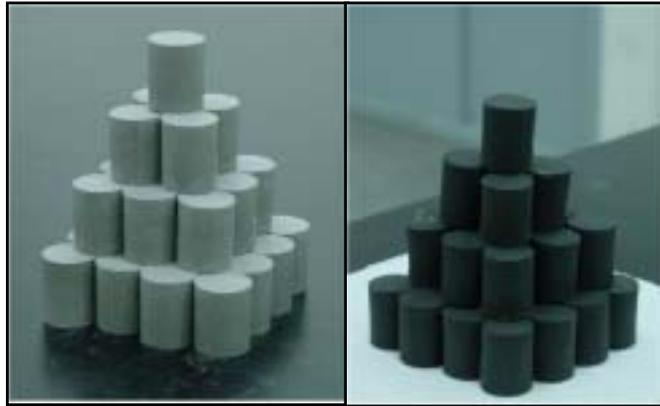


圖 3-5 (a) 左為水泥生料顆粒 (b) 右為經燒結實驗後之水泥熟料

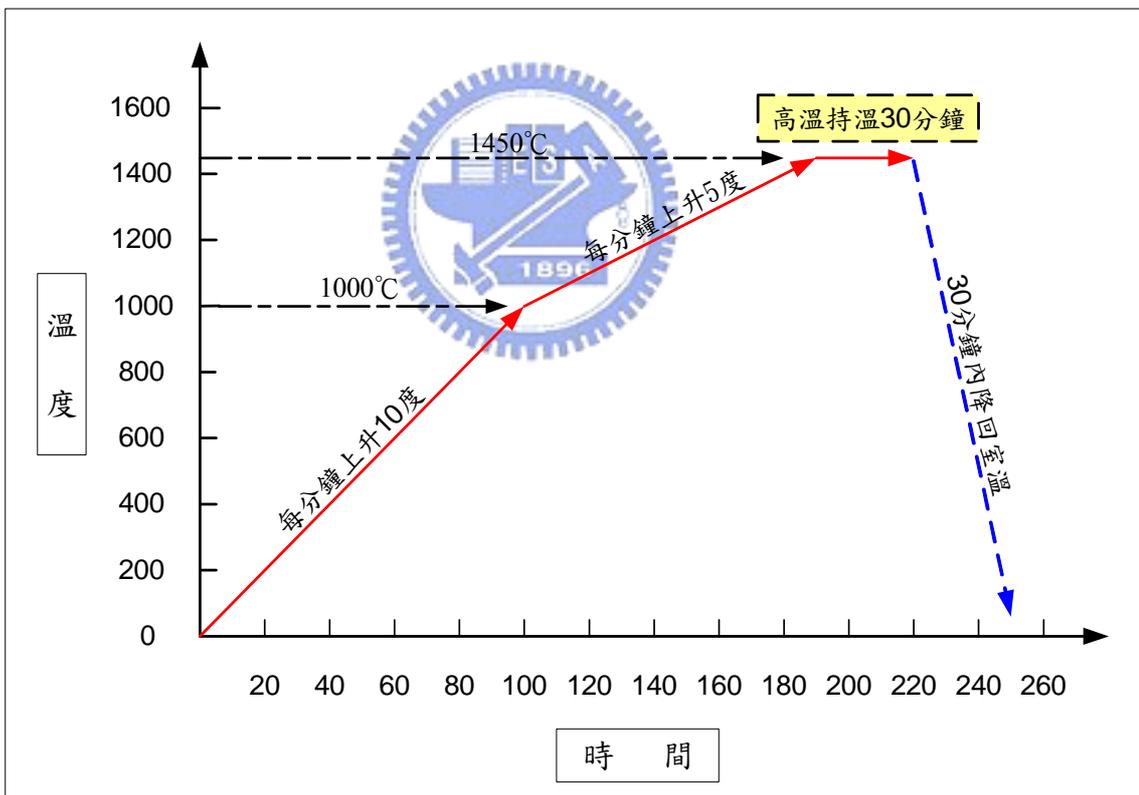


圖 3-6 生料燒結時間控制

3.3 實驗與分析方法

本實驗分析對象包括底渣、飛灰、水泥四大原料、熟料及熟料添加石膏研磨混合所製成之水泥。

1. pH 檢測

秤取 20 g 之廢棄物置於 50 ml 燒杯中，加入 20 ml 去離子水後，蓋上錶玻璃連續攪拌 5 分鐘，靜置懸浮液 15 分鐘，待澄清後檢測上層液之 pH 值。

2. 三成分分析

A. 水份測定

將定量灰渣置於 105°C 烘箱乾燥，從烘箱中取出放置於乾燥箱中冷卻至室溫後，灰渣秤重，反覆乾燥、冷卻、秤重直至前後兩次秤重差小於 0.005 g 為止，其灰渣損失之重量即為水份重。含水率算式如下

$$\text{Moisture content (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%$$

W_1 ：烘乾前的灰渣重

W_2 ：烘乾後的灰渣重

B. 灰份測定

將定量灰渣置於 800±50°C 高溫灰化爐中三個小時之後，將灰渣移至乾燥箱中冷卻至室溫，秤重。其灰份計算式如下：

$$\text{Ash content (\%)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100\%$$

W_1 ：800°C 高溫灰化爐灰化後的灰渣重

W_2 ：灰渣送入灰化爐前的重量

C. 可燃份測定

將樣品總量減去水份和灰份而得，計算式如下：

$$\text{Loss on ignition (\%)} = 100\% - W_1 - W_2$$

W_1 : Moisture content (%)

W_2 : Ash content (%)

3. 化學成分之定性及定量分析

利用 X 射線螢光分析儀 (X-ray Fluorescence, XRF) 針對灰渣作定性分析，檢測灰渣中所含化學成分，並以氧化態形式表示灰渣中各化學成分比例。化學成分定量分析方法參考 CNS 1078 卜特蘭水泥化學分析法，分析成分包括二氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、三氧化二鐵 (Fe_2O_3)、氧化鈣 (CaO)、氧化鎂 (MgO)、三氧化硫 (SO_3)、氧化鈉 (NaO) 及氧化鉀 (K_2O)。



4. 總氯離子含量

將定量灰渣樣品研磨成粉末之後，置於燒杯內，加入 10 ml 的蒸餾水，攪拌之後再加入 3 ml 的濃硝酸，攪拌至灰渣完全分解，再加入蒸餾水至 50 ml，置於加熱板上，加熱攪拌，使灰渣完全消化。灰渣中若含有硫化物，則需添加 3 ml 的過氧化氫。加熱至沸騰並持續約一分鐘，完成消化程序。之後再以雙層濾紙 (Whatman 41 號置於 40 濾紙之上) 過濾。

將過濾後之消化液，再以電位滴定法滴定。在消化液中加入硝酸銀將導致電位增加，其滴定終點大約接近蒸餾水所測之平衡點，可由繪製電位變化圖之電位變化最大時的中點值或以偏維方式計算出。氯離子濃度算式如下：

$$\text{Total Cl (\%)} = \frac{3.5453(V_1N_1 - V_2N_2)}{W}$$

W:樣品重量 (g)

V₁:硝酸銀滴定終點 (ml)

N₁:硝酸銀的當量濃度

V₂:氯化鈉溶液加入的體積 (ml)

N₂:氯化鈉溶液的當量濃度

5. X 光粉末繞射分析 (X-ray Diffraction, XRD)

藉由 X 光粉末繞射分析儀，鑑定熟料中的礦物晶種。在本實驗中儀器基本設定條件為 Cu 靶、K α 射線、Ni 濾片，電壓為 40 KV、電流設定為 40 mA，其操作角度範圍及掃瞄速度依其偵測礦物的不同，而有不同設定。最後將掃瞄後所得到的繞射圖譜，再用在電腦中已建立好的粉末繞射資料庫 (Power Diffraction File, PDF) 進行比對判定晶種類型。



6. 游離石灰之檢測

取 1 g 樣品置於 150 ml 燒杯中，添加 25 ml 無水乙二醇 (Glycol) 於燒杯，預熱至 85~95 °C，蓋上錶玻璃，在加熱攪拌台上攪拌並保持試液溫度 80~85 °C 約 3~4 分鐘，以濾紙抽氣過濾後再以 5 ml 乙二醇洗滌一次，加 1% 酚酞指示劑酒精溶液 3 滴，以 $\frac{N}{14}HCl$ 標準溶液滴定，使試液由紅色變黑色，依下式計算游離石灰：

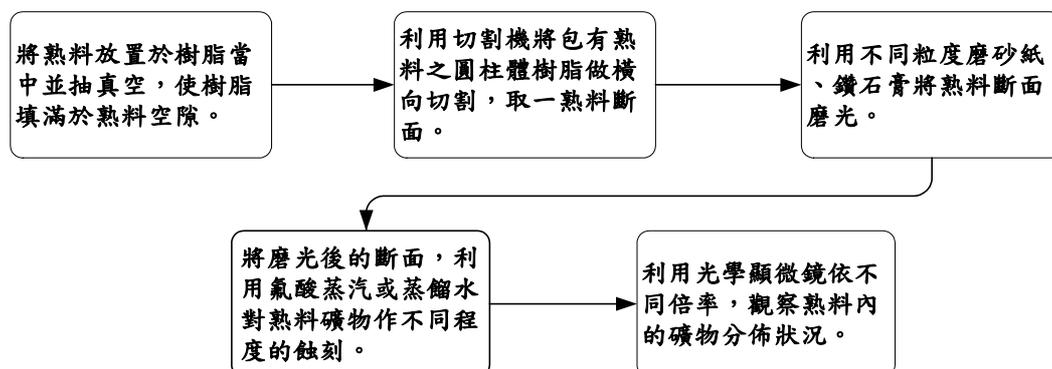
$$f - CaO = 0.2 \times x(\%)$$

$$x: \frac{N}{14} HCl \text{ 標準溶液滴定量}$$

7. 熟料顯微觀察

熟料切面經由磨光及蝕刻之後，熟料中的礦物因蝕刻程度的不同，在光學顯微鏡光源的照射，可產生不同角度的散射。因此可藉由熟料礦物在光學顯微鏡下

所產生的不同形狀及色彩，觀察熟料中礦物的生成狀況。分析步驟如下圖所示：



8. 卜特蘭水泥物理與化學特性實驗

本實驗中針對卜特蘭水泥物性與化性實驗項目及試驗方法，如表 3-1 所示。試驗方法之詳細內容，可參考 CNS 中國國家標準相關資料。

表 3-1 卜特蘭物化性實驗項目及試驗方法

試驗項目	試驗方法
卜特蘭水泥化學分析法	CNS 1078
卜特蘭水泥細度（氣透析法）	CNS 2924
卜特蘭水泥	CNS 61
卜特蘭水泥水泥細度篩析檢驗法	CNS 10473
卜特蘭水泥凝結時間（費開氏針法）	CNS 786
卜特蘭水泥抗壓強度（3、7、28 天）	CNS1010

第四章 結果與討論

焚化灰渣資源化之限制在於本身所含之有害物質太多，導致在資源化過程中需考量眾多因素，例如對環境和人體健康的影響與其處理成本等等，因而造成灰渣資源化推動的停滯，目前仍然停留在實驗階段。本研究主要目的在於利用低成本與簡單之前處理方式，來降低焚化灰渣中之有害成份，將其取代部分水泥生料，藉由水泥窯高溫燒結製成水泥熟料，並依據 CNS 標準針對燒成之水泥進行評估，藉以了解作為水泥生料之可行性，期望能提供一良好資源化方向與運用於業界。

4.1 焚化灰渣基本性質分析

4.1.1 焚化灰渣之物理特性

底渣與飛灰採樣後，在處理之前，一般飛灰採封閉式保存避免與空氣接觸；底渣則參照國外與國內再利用方式，先將底渣以自然風化方式儲存三個月以上，再經過篩與破碎後使用。表 4-1 為焚化灰渣之基本性質檢測，包括 pH 與三成份分析(水份、灰份、可燃份)。

表 4-1 焚化灰渣之基本性質

Item	Sample	
	Bottom Ash	Fly Ash
pH	9.96	12.05
Moisture Content (%)	8.40	0
Ash Content (%)	78.96	93.99
Loss on Ignition (%)	12.64	6.01

pH 值

由表 4-1 所示，底渣與飛灰 pH 值偏強鹼性，其中飛灰 pH 值高達 12.05，顯示焚化灰渣中含大量 Na、K、Ca、Mg 等鹽類；剛採集之底渣 pH 約為 11.23，但經過自然風化儲存後，pH 降為 9.96，顯示在自然風化過程中，可促使水分與灰分產生水解、膨脹、碳酸化以及氧化作用(Wiles 1996)，降低底渣之鹼含量，該儲存方式可以有效改善底渣的品質，增加底渣再利用可行性。

三成份分析 (水份、灰份、可燃份)

三成份分析為廢棄物資源化前之初步評估，主要藉由水份、無機物及揮發性物質在灰渣中之分布來了解其再利用性。由表 4-1 分析結果來看，底渣經自然風化後含水率為 8.4%，明顯低於剛採集之新鮮底渣，含水率低可減少烘乾所消耗之能源與增加搬運時的便利性；飛灰採集於空氣污染防治設備之儲存料斗內，本身為高溫氣流帶出之灰渣，故不含水份，不需烘乾且重量輕易搬運，但在搬運過程中須避免飛灰飛散於空氣。

灰份為飛灰與底渣中無機物質之含量，亦是廢棄物資源化時可再利用之部分。表 4-1 可知飛灰以無機物為主，灰份高達 90% 以上；底渣其灰份含量較少，原因在於焚化的不完全，故含有 12.64% 有機性物質。綜合基本分析結果，底渣與飛灰灰份含量高，作為水泥生料之再利用性高，但其鹼性物質含量多，容易造成水泥旋窯系統之堵塞。

4.1.2 焚化灰渣之化學成份特性與組成

本實驗以 X 射線螢光分析儀 (XRF) 半定量與定性分析飛灰與底渣之主要化學成份組成，由於 XRF 分析的精準性受元素螢光產率之影響，而螢光產率隨原子序而變，因此對於低原子序的元素，相對地準確性會較低，只能大略看出主要之組成成份。如表 4-2 為 XRF 所測得之結果，可看出 Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg、Cl 及 S 等元素為主要成份，次要成份則以重金屬為主，有 Pb、Zn、Cu 及 Ti 等。圖 4-1 為飛灰、底渣與卜特蘭水泥主要化學成份之比較，可看出其主要化學成份相似，適合作為卜特蘭水泥之生料，但飛灰與底渣中含有大量對水泥製程與品質有害之物質，如 Cl、SO₃、P₂O₅、Na₂O 與 K₂O 等。

水泥生料中含過多的 Cl、SO₃、Na₂O 與 K₂O 容易高溫揮發結垢造成 NSP 旋窯的堵塞；降低氯含量除了避免旋窯堵塞外，在燒製過程中，亦可減少 HCl 與戴奧辛 (dioxins) 的生成及重金屬的蒸散 (Coda 2001)；由於飛灰與底渣含氯量高，高溫下重金屬與氯離子生成重金屬氯化物，該化合物熔點較低，會在高溫下將重金屬揮發而增加廢氣處理的困難。有研究指出水泥熟料中之 SO₃ 容易與鹼金屬 (Na₂O、K₂O) 結合成可溶性硫酸鹽，具有很強之水泥緩凝作用，其緩凝效果比從石膏而來之 SO₃ 多 30~60%。P₂O₅ 對穩定矽酸鹽的能力非常強，只要有過量情形發生，則水泥生料之易燒性與強度將隨之變的很差 (楊氏 1998)。因此，若要使飛灰與底渣更適合作為水泥替代原料，必須尋找適宜之前處理方式將上述物質成份含量降低，避免影響水泥之品質與製程。

表 4-2 焚化灰渣 XRF 定性分析

Fly Ash		Bottom Ash	
<i>Element</i>	<i>Wt (%)</i>	<i>Element</i>	<i>Wt (%)</i>
Na ₂ O	4.16	Na ₂ O	12.66
MgO	3.16	MgO	2.26
Al ₂ O ₃	0.92	Al ₂ O ₃	1.26
SiO ₂	13.60	SiO ₂	13.44
P ₂ O ₅	1.72	P ₂ O ₅	3.19
SO ₃	6.27	SO ₃	1.79
Cl	9.73	Cl	3.24
K ₂ O	3.85	K ₂ O	1.78
CaO	45.42	CaO	50.39
Fe ₂ O ₃	3.83	Fe ₂ O ₃	8.84
TiO ₂	3.12	TiO ₂	2.36
Cr ₂ O ₃	0.19	Cr ₂ O ₃	0.18
CuO	0.25	CuO	1.51
ZnO	2.32	ZnO	2.60
PbO	0.57	PbO	2.11
Br	0.35	NiO	0.16
		Br	0.06

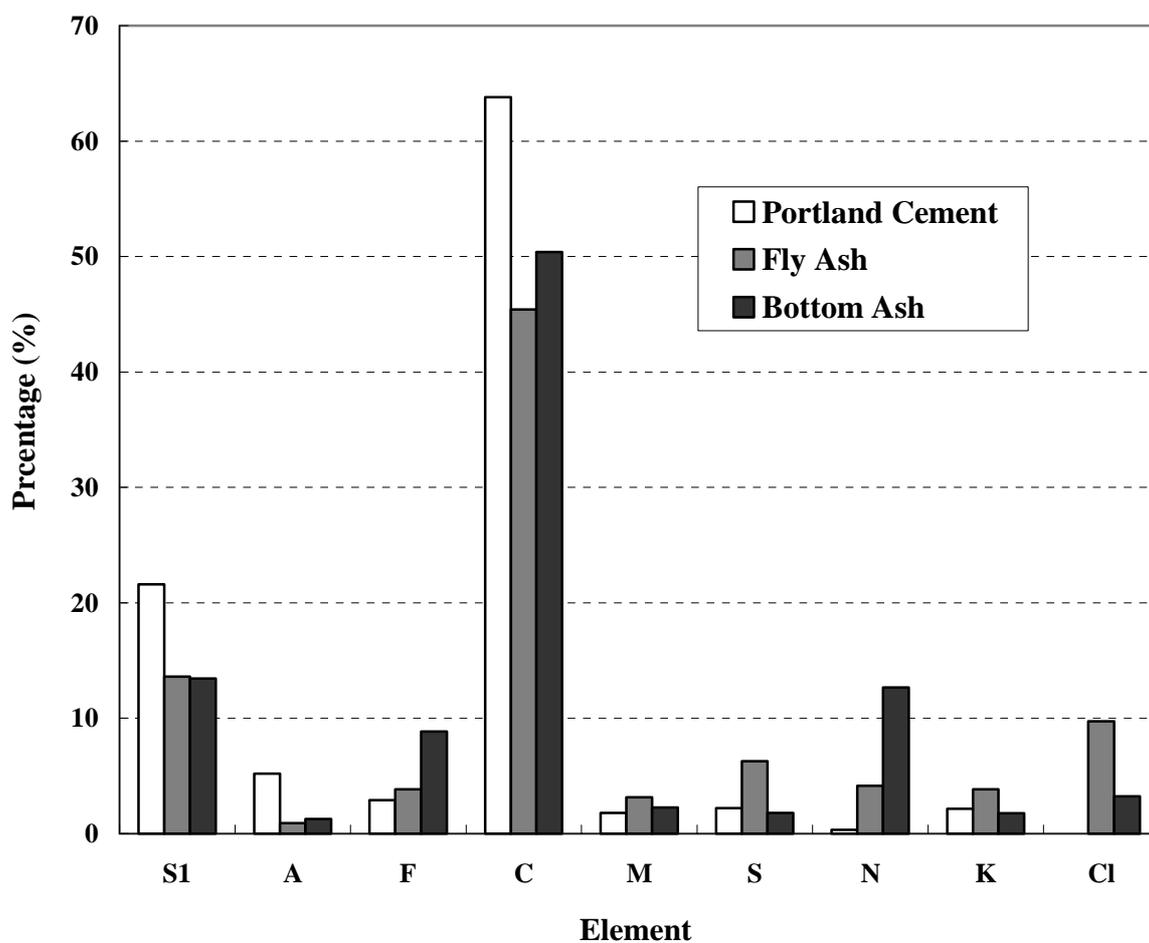


圖 4-1 飛灰、底渣與卜特蘭水泥之化學成份比較

S1: SiO₂ A: Al₂O₃ F: Fe₂O₃ C: CaO M: MgO
 S: SO₃ N: Na₂O K: K₂O Cl : Cl

4.2 焚化灰渣前處理實驗

由前節焚化灰渣化學成份分析可知，飛灰與底渣含大量鹼性氯化物 (Alkaline Chlorides)，如 NaCl 與 KCl，其主要來源為人類食物中的食鹽與廢棄塑膠製品，經焚化而濃縮富集於灰渣中。本章節討論以批次方式運用水洗配合酸洗來去除氯鹽類，以增加飛灰與底渣再利用率，並模擬水泥業對生料中氯鹽的濃度限制，避免水泥生料含過量結皮化學物質，造成水泥廠設備損壞。前處理實驗以氯的去除為實驗的操作要素，而為準確定量出氯離子濃度採用硝酸銀電位滴定方式 (黃兆龍, 1996)，藉由氯離子電極觀察電位變化以求得消化液中的氯離子濃度，推算灰渣中的含氯量，以氯含量評估前處理之成效。

4.2.1 焚化灰渣水洗與酸洗除氯鹽試驗



近年來，國內外積極針對焚化灰渣進行適當前處理研究，以增加其再利用率。根據多篇文獻資料收集整理，可知氯主要以 CaCl_2 、NaCl、KCl 及未知結合氯 (有機氯、AgCl、HgCl) 等形式存在於焚化灰渣中，其中 CaCl_2 (20°C ，74.5 g $\text{CaCl}_2/100\text{ g H}_2\text{O}$)、NaCl 與 KCl 屬於水溶性物質，因此，本研究在室溫下，以水洗時間 15 min 搭配不同水洗方式進行除氯效果評估，結果如圖 4-2 所示。實驗數據顯示隨 L/S (固液比) 增加或以其他方式 (連續水洗、煮沸等方式) 水洗，其除氯效果並無太顯著變化，推估水洗可將溶解性氯鹽類萃取於水中，對於有機結合氯與難溶解氯化物並無去除效果。因此，本實驗在飛灰與底渣水洗上使用 L/S=10 與水洗 15 min，表 4-3 為水洗後灰渣之氯含量，由數據推估水洗對飛灰與底渣除氯去除率分別為 83.1%與 74.8%，顯示大部分水溶性氯鹽類已被水溶帶出灰渣中，但仍有大量未知結合氯殘留於飛灰與底渣中。由兩者間的去除率來看，底渣相對去除率較差，原因可能在於焚化爐底渣出爐採水冷方式，經過長時間儲存乾燥後，可能生成大量 Friedel's Salt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Kasahara

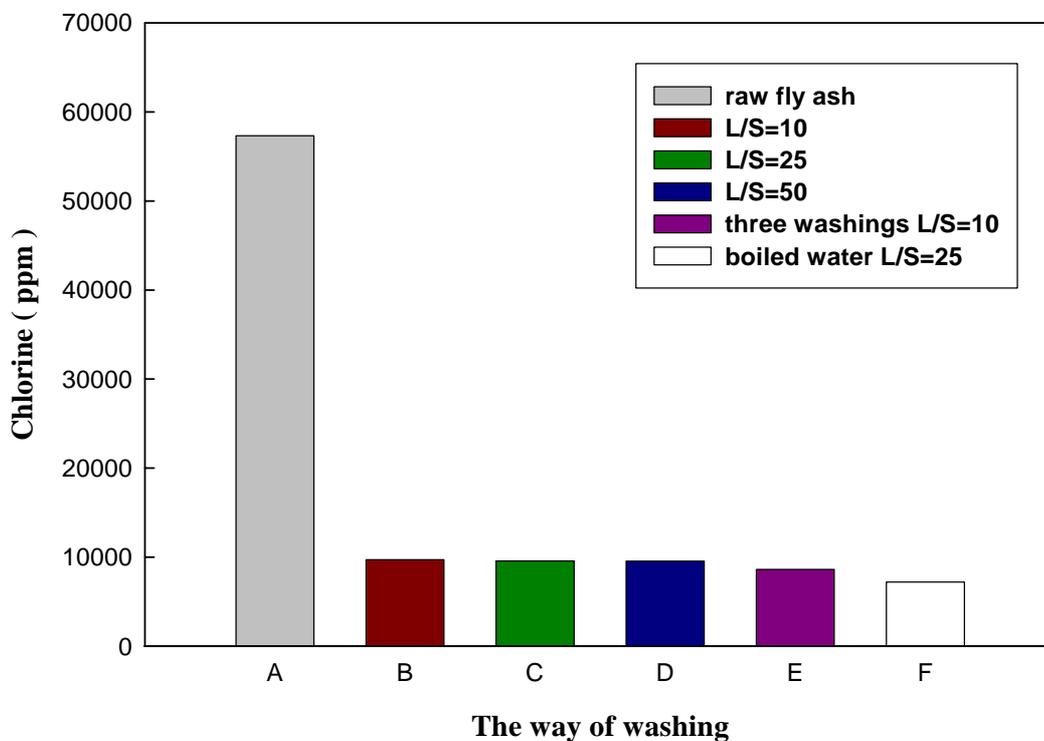


圖 4-2 不同水洗方式對飛灰除氯效果評估

表 4-3 焚化灰渣水洗前後氯含量分析

Sample	Chlorine Content (ppm)	
	Before Washing	After Washing
Fly Ash	5.73×10^4	0.97×10^4
Bottom Ash	1.56×10^4	0.39×10^4

et. al 1998), 富利狄爾鹽 (Friedel's Salt) 不易溶於水中, 無法以水析離造成底渣去除率較差。由於焚化爐的冷卻手續, 底渣呈潮濕狀態是無法避免的, 但在飛灰儲存上則必須保持乾燥, 避免生成 Friedel's Salt, 增加氯化物去除率。文獻上指出飛灰水洗氯之去除率可達約 90% (Mulder 1996; 張氏 2000), 研究中飛灰氯之去除率只有 83.1%, 可能原因是不同都市垃圾焚化所產生之飛灰成份不同或是飛灰顆粒粒徑不同而造成水洗效果的差異。由於在水泥製程中需嚴格控制總氯含量【(生料+燃料) < 150 ppm】, 因此飛灰與底渣含氯量越低, 其添加比率會越高, 後續必須再研究降低水洗後飛灰與底渣之氯含量。

水洗焚化灰渣後進行第二階段除氯, 考慮以酸洗方式進行實驗, 先以處理飛灰為實驗基準, 得到較佳操控因子後再運用於底渣, 以硝酸與醋酸進行簡單初步試驗評估, 實驗控制與水洗一致, 結果如表 4-4 所示, 兩者在相同濃度下(0.01M), 去除氯離子能力有很大的落差。對於硝酸而言, 主要除氯方式是以消化方式破壞飛灰顆粒而將氯離子溶出, pH 越低效果越佳; 反觀使用醋酸酸洗, 利用醋酸萃取方式其除氯效果明顯優於硝酸溶液。若使用硝酸要達到較好除氯效果, 則必須使用大量硝酸進行消化, 會造成飛灰顆粒的破壞與生成 Silica gel, 增加過濾的困難與重金屬溶出。

然而有機弱酸中, 除醋酸 (Acetic acid) 外還有草酸 (Oxalic acid) 與檸檬酸 (Citric acid) 等, 依序進行酸洗除氯試驗比較, 實驗控制與水洗方式一致, 結果

表 4-4 相同濃度下硝酸與醋酸酸洗除氯檢測

Acid	Item	
	pH	Chlorine Content (ppm)
Nitric acid	2.00	8.03×10^3
Acetic acid	3.38	7.6×10^3

如表 4-5 所示。數據顯示醋酸效果最好，檸檬酸與草酸效果差異不大；由三者之解離常數來看（25°C 下）：Acetic acid ($k=1.75\times 10^{-5}$)、Oxalic acid ($k_1=5.6\times 10^{-2}$)、Citric acid ($k_1=7.45\times 10^{-4}$)，解離常數較小者，其萃取效能較大。因此，其解離常數排列為 Acetic acid < Citric acid < Oxalic acid 與實驗之除氯效率排列順序一致。在後續酸洗試驗評估上選擇以醋酸作為實驗用酸。

在第二階段酸洗上捨棄硝酸與其他有機弱酸，以醋酸進行最佳操控因子試驗。醋酸酸洗除氯操控因子有醋酸濃度、酸洗時間及固液比 (L/S)，實驗結果如圖 4-3 所示，由醋酸濃度來看，飛灰氯含量隨醋酸濃度增加而下降，但醋酸濃度增加也相對增加酸溶能力，會破壞飛灰顆粒與增加過濾的困難。因此，在上述考量下，0.1 M 醋酸濃度較適合作為本研究酸洗試驗之濃度。圖 4-4 為醋酸酸洗飛灰之固液比與酸洗時間評估試驗，在飛灰酸洗時間的控制上，若酸洗時間超過 30 min 後，曲線已趨於平緩，顯示反應已經緩和，再增加酸洗時間也不會有明顯除氯效果。因此，酸洗時間控制在 30 min。最後則須決定固液比 (L/S)，由圖形曲線來看，在 L/S=20 之前曲線斜率較大，顯示去除效果較佳，固液比超過 20 後，去除效率明顯降低，後續實驗，在飛灰與底渣前處理上採水洗 (L/S=10、15 min) 加酸洗 (L/S=20、醋酸濃度 0.1 M、30 min) 進行水泥原料製備工作。

表 4-5 不同有機弱酸酸洗除氯效能評估

Organic Acid	Item	
	pH	Chlorine Content (ppm)
Acetic acid	2.90	7.17×10^3
Oxalic acid	3.25	8.59×10^3
Citric acid	3.13	8.58×10^3

實驗後之水洗與酸洗廢水採分開收集，實驗中也發現若將兩股廢水混合具有混凝沉澱之效果，其原因可能是廢水中含有鋁離子，混合後 pH 介於 6~8 可使鋁離子生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，藉由膠羽沉澱與吸附可去除少量重金屬 (Mangialardi 2003)；兩股廢水的混合具有提高廢水 pH 之功能，可將溶解性重金屬轉換成微溶性氫氧化物而自廢水中分離。國內研究利用電聚浮除法處理飛灰水洗廢水，電聚浮除法適於含重金屬之廢水處理，又不受高濃度氯鹽之影響 (林氏 2003)。

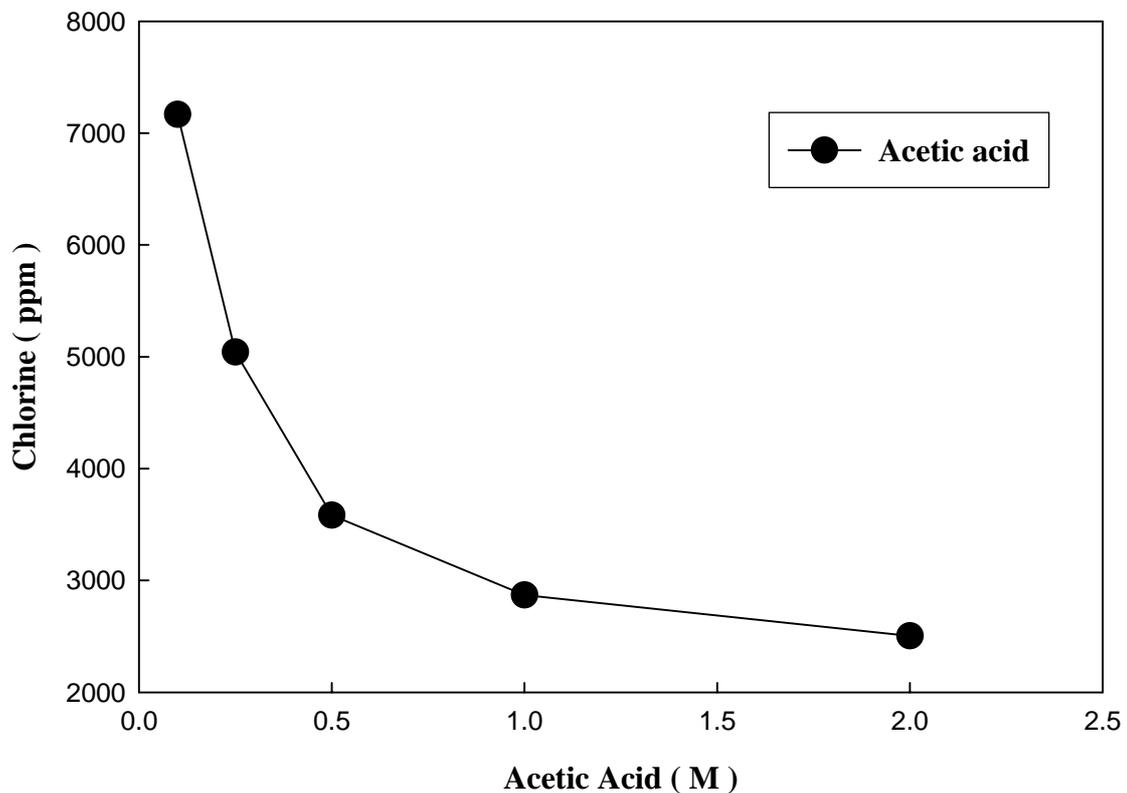


圖 4-3 醋酸濃度對飛灰酸洗之影響

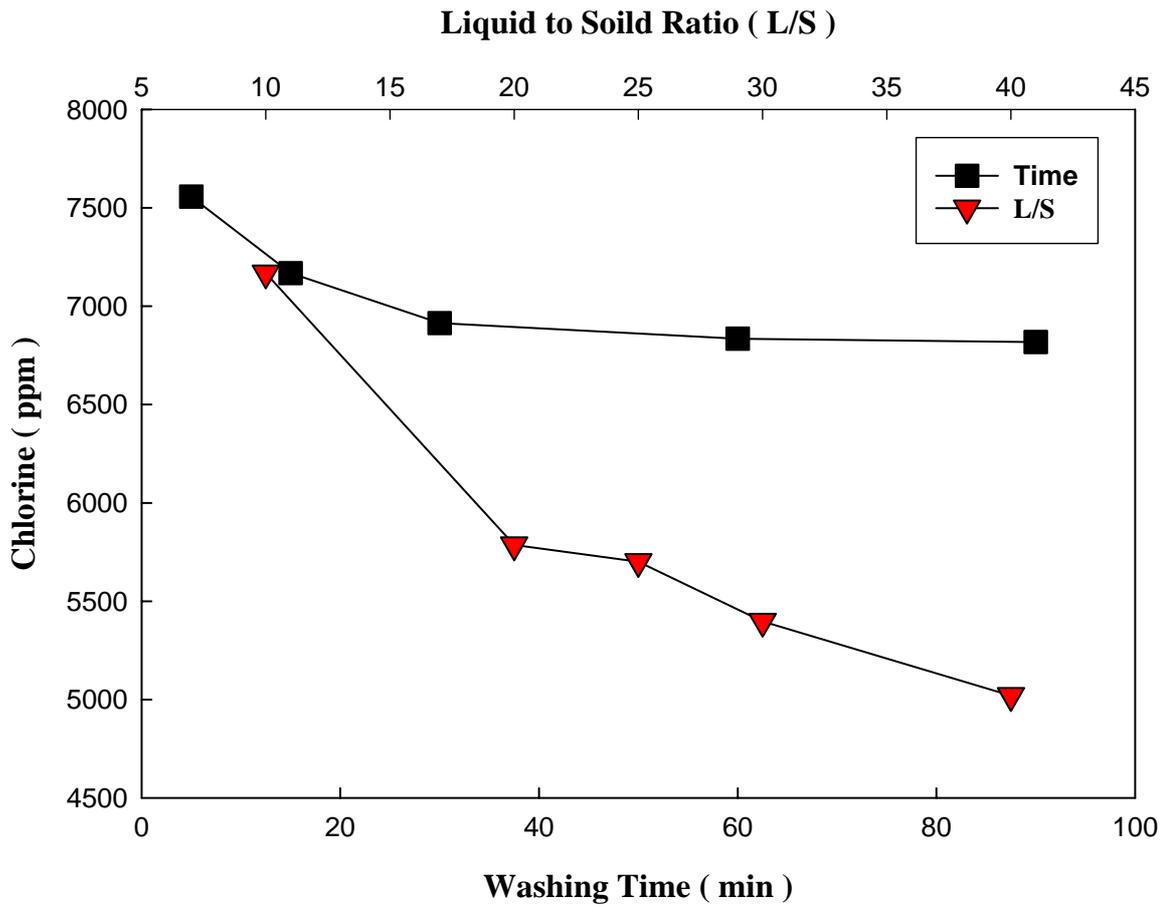


圖 4-4 醋酸酸洗飛灰之固液比與酸洗時間評估試驗

4.2.2 焚化灰渣處理前後之化學成份比較

飛灰與底渣前處理上採水洗 (L/S=10、15 min) 搭配酸洗 (L/S=20、醋酸濃度 0.1 M、30 min)，處理後之焚化灰渣經 105°C 烘乾及研磨過 #200 篩後，即完成飛灰與底渣作為水泥原料之製備工作。底渣與飛灰處理後，在物理特性上仍能保持其顆粒的完整性；表 4-6 為處理前後焚化灰渣之氯含量比較，處理後之飛灰含氯量為 5749 ppm，底渣為 2876 ppm。圖 4-5 與 4-6 為處理前後飛灰與底渣主要化學成份比較，圖形顯示前處理後飛灰與底渣之主要化學成份 CaO、SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 沒有太大變化，而 SO₃、Na₂O、K₂O 與 Cl 均有明顯降低。經由本研究之前處理方式可將影響水泥品質之有害成份去除，進而提高飛灰與底渣資源再生於水泥生料之可行性。

表 4-6 飛灰與底渣處理前後氯含量比較

Sample	Chlorine Content (ppm)	
	Before treatment	After treatment
Fly Ash	5.73×10^4	0.57×10^4
Bottom Ash	1.56×10^4	0.29×10^4

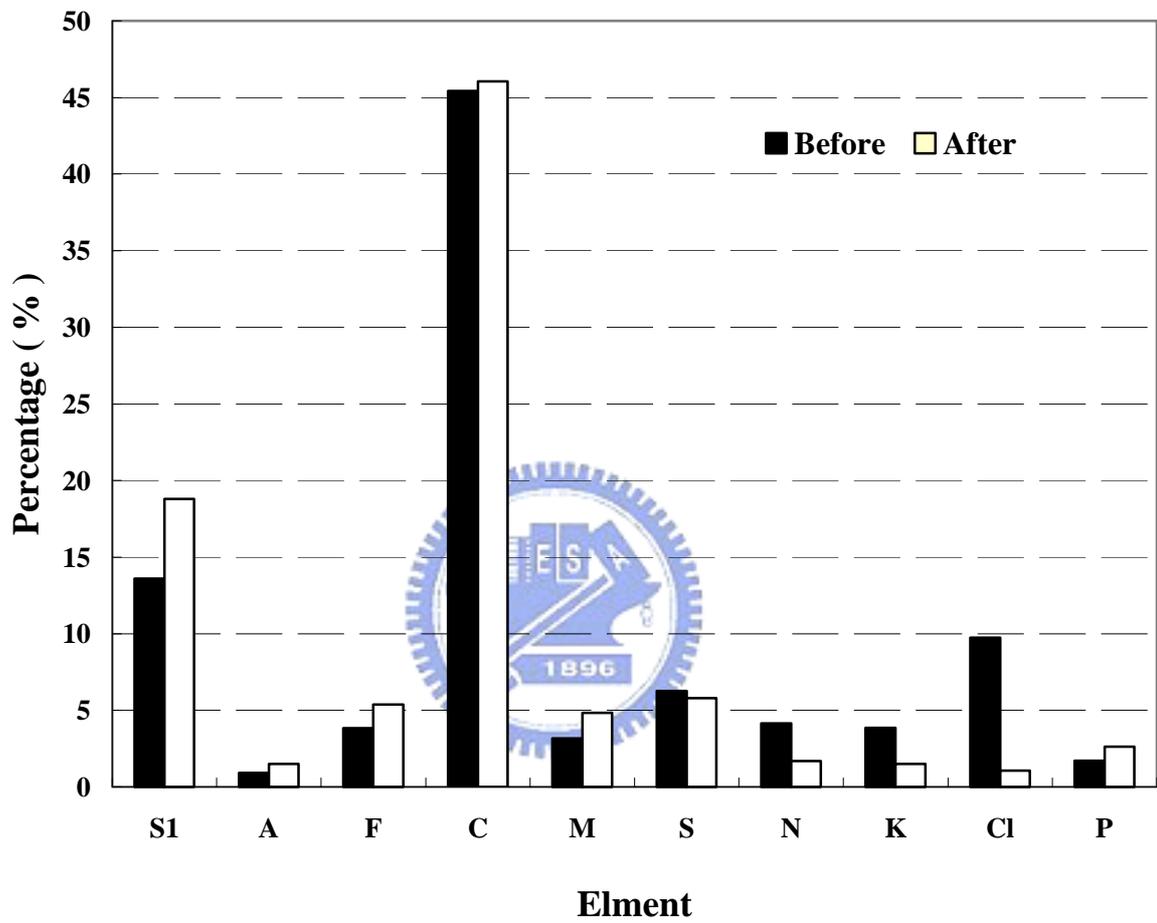


圖 4-5 焚化飛灰處理前後之主要化學成份比較

S1: SiO₂ A: Al₂O₃ F: Fe₂O₃ C: CaO M: MgO
 S: SO₃ N: Na₂O K: K₂O Cl: Cl P: P₂O₅

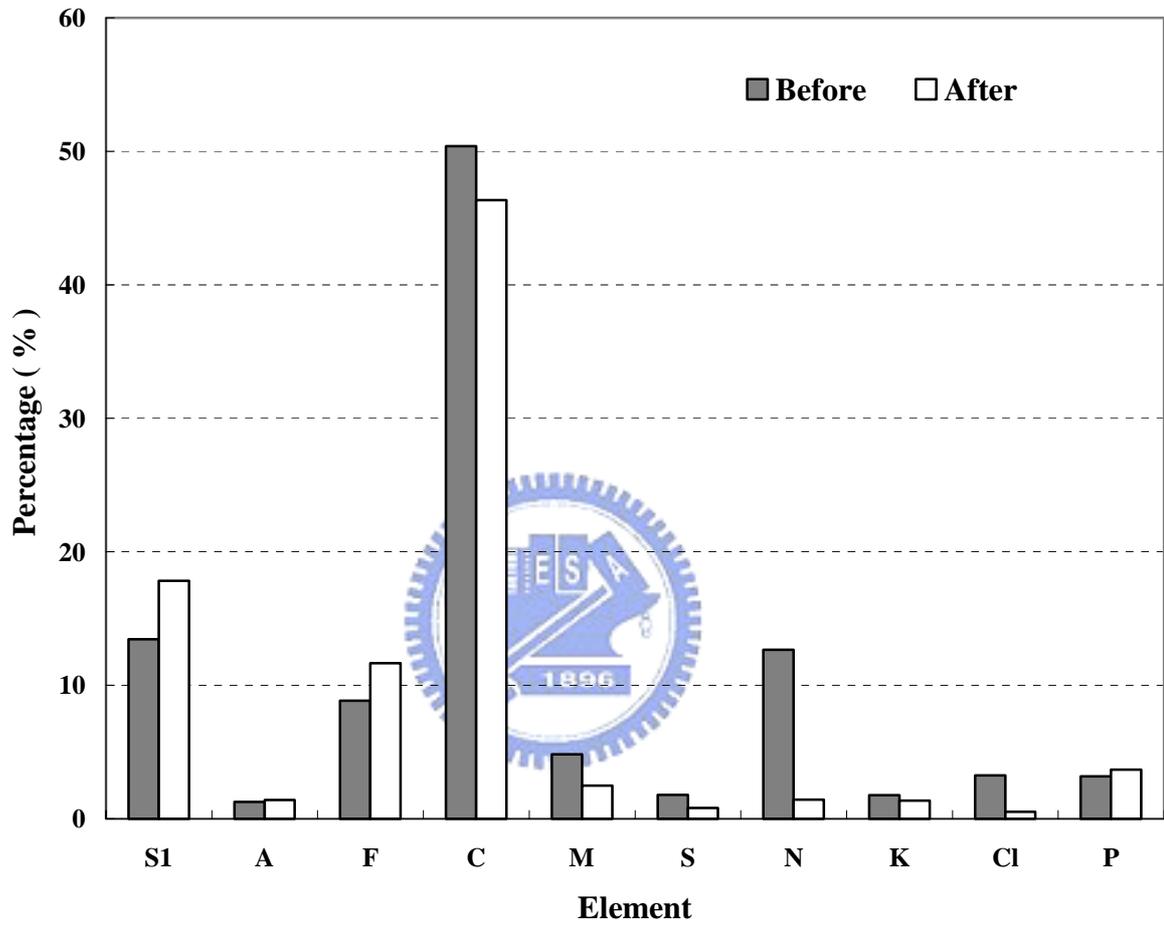


圖 4-6 焚化底渣處理前後之主要化學成份比較

S1: SiO₂ A: Al₂O₃ F: Fe₂O₃ C: CaO M: MgO
 S: SO₃ N: Na₂O K: K₂O Cl: Cl P: P₂O₅

4.3 水泥生料配比試驗

水泥的製造過程，採取水泥四大原料石灰石、鐵渣、黏土及矽砂，經磨細過 #200 篩後，搭配添加底渣與飛灰，再經混合均勻後，每次取固定量來作水泥生料造粒，經 105°C 烘乾與高溫（1450°C）燒結成水泥熟料，添加石膏後，再以球磨機研磨，即製成水泥。本研究考量灰渣含有害物質與民眾接受度，因此選擇配料成卜特蘭 II 型水泥，II 型水泥主要運用於大型公共工程，非為一般民眾住宅建築所使用。

4.3.1 II 型水泥生料配比設計

由 XRF 分析可大致看出焚化灰渣之主要組成成份，但對於將焚化灰渣作為水泥生料來說，必須準確分析出化學成份之含量比率。為求準確定量出飛灰與底渣之化學成份，因此本實驗採用 CNS 1078 卜特蘭水泥化學分析法，依不同元素成份採用不同的化學分析方式，以氧化態表示各元素之百分比，其分析結果如表 4-7 所示。實驗分成三種 II 型卜特蘭水泥配比（原料、添加飛灰、添加底渣），水泥生料配比試驗主要參考水泥業界常用之水泥係數（Cement Modulus）HM、SM、IM，再根據各原料之主要成份 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 及 Al₂O₃ 進行計算，可得各原料在水泥生料中所佔之比率。水泥係數計算式定義如下：

$$HM = \frac{CaO}{(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

$$SM = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

$$IM = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$$

II 型水泥係數設定為 HM=2.08、SM=2.65、IM=1.40

一般普通卜特蘭水泥之水泥係數為 $HM=2.10$ 、 $SM=2.65$ 、 $IM=1.68$ ，而 II 型卜特蘭水泥係數設定為 $HM=2.08$ 、 $SM=2.65$ 、 $IM=1.40$ ，兩者比較可發現差異在於 HM 與 IM 係數，調降該係數是為了符合【CNS 61 卜特蘭水泥】鋁酸三鈣(C_3A) 不大於 8% 之規範且控制 $C_3S+C_3A \leq 58\%$ 。確定係數後，以生料中總氯含量為 100 ppm 為準，再依飛灰與底渣之氯含量來決定添加量，詳細配比如表 4-8 所示。

由配比結果來看，添加飛灰與底渣可明顯減少水泥原料中黏土之添加量，相對的矽砂添加量卻相對提高，由表 4-7 可看出原因在於灰渣與黏土化學性質較相近，而黏土與矽砂於生料中主要在於提供 SiO_2 ，因此灰渣的添加會取代部分黏土，進而使 SiO_2 含量減少，轉而由提高矽砂量來補充缺少的 SiO_2 。由於飛灰與底渣鹼金屬含量高，本試驗採用之矽砂為低鹼砂($NaO: 0.09\%$ ， $K_2O: 1.98\%$)，以降低鹼金屬含量。至於石灰石與鐵渣在飛灰與底渣添加下，並無太大的改變。

表 4-7 飛灰、底渣與水泥四原料化學成份

<i>Element</i> (%)	<i>Cement Materials</i>					
	<i>FA</i> *	<i>BA</i> *	<i>Limestone</i>	<i>Clay</i>	<i>Iron Slag</i>	<i>Sand</i>
SiO₂	30.66	25.68	2.44	58.88	2.24	86.24
Al₂O₃	22.25	16.74	0.60	12.80	0.05	7.10
Fe₂O₃	3.60	6.96	0.20	4.20	94.61	1.30
CaO	24.85	23.17	51.57	8.97	0.25	0.37
MgO	4.29	5.91	1.75	1.48	0.11	0.40
Na₂O	1.69	1.42	0.04	1.40	0.00	0.09
K₂O	1.50	1.37	0.09	2.10	0.10	1.98
SO₃	5.18	0.50	0.00	0.48	0.16	0.00

* Chlorine Content : Fly ash (FA) = 5749 ppm Bottom ash (BA) = 2876 ppm

表 4-8 卜特蘭 II 型水泥生料配比設計

<i>Component (%)</i>	<i>Formula</i>		
	F1	F2	F3
<i>Limestone</i>	77.23	76.79	75.94
<i>Iron slag</i>	1.31	1.36	1.28
<i>Clay</i>	21.4	18.56	17.11
<i>Sand</i>	0.07	1.54	2.17
<i>Fly ash</i>	0.00	1.75	0.00
<i>Bottom ash</i>	0.00	0.00	3.50

- a. F1 : raw materials of cement F2 : add fly ash F3 : add bottom ash
- b. Cement Modulus : HM=2.08 SM=2.65 IM=1.40
- c. Cement design : SiO₂=22.98% Al₂O₃=5.06% Fe₂O₃=3.61% CaO=65.84%
- d. Total chlorine 100 ppm



4.3.2 水泥配比程式的適用性

焚化灰渣並非是一種均質的廢棄物，隨地域的不同而有所差異，而水泥配料程式以水泥係數、Bogue Calculation 與原料之主要化學成份為主體，根據設定之水泥係數值可得設計之水泥熟料化學成份，再依該成份分配各原料之比率，因此只要分析廢棄物之化學成份，經過程式計算即可得知各原料所佔比率。為確認本研究之配料程式並非只適用於本實驗所採樣之飛灰與底渣，擬採取收集國內外灰渣化學成份進行配料。由於未能採集樣品來分析，只能由文獻上所得之主要化學成份進行配料，因此有以下兩個假設：

1. 假設氯含量與本實驗之含氯量一致。
2. 不考慮潛藏影響水泥品質之物質。

配比結果如表 4-9 所示，生料配比隨添加灰渣之主要化學成份不同而有所差異，也可知本研究之配料方程式適用於不同都市或國家之焚化灰渣。

表 4-9 不同國家與都市之灰渣配料結果

<i>Component</i> (%)	國內南部 某廠飛灰 ^a	Andac (1999) Fly ash	國內南部 某廠底渣 ^a	Kikuchi (2001) Bottom ash
<i>Limestone</i>	76.45	76.42	75.75	75.6
<i>Iron slag</i>	1.29	1.31	0.91	1.32
<i>Clay</i>	19.45	19.74	19.84	16.88
<i>Sand</i>	1.06	0.78	0	2.69
<i>FA</i>	1.75	1.75	0	0
<i>BA</i>	0	0	3.5	3.5

a. 行政院環保署，93 年垃圾焚化飛灰資源化處理再利用技術論壇，2004

b. Cement Modulus : HM=2.08 SM=2.68 IM=1.40

c. Cement design : SiO₂=23.05% Al₂O₃=5.02% Fe₂O₃=3.58% CaO=65.84%

4.4 水泥熟料基本性質分析

4.4.1 水泥熟料成份分析與游離石灰檢測

水泥原料經配比、混合與造粒後，進行生料燒結試驗，為模擬水泥窯中的燒結環境，促使生料中的礦物成份能夠完全反應，在本試驗當中將燒結冷卻程序分為四個階段，第一階段是以 10°C/min 的升溫速度，將水泥生料由室溫升溫至 1000°C，主要目的在促使生料中黏土的分解與脫碳酸能夠完全反應。第二階段則以 5°C/min 的升溫速度，緩慢由 1000°C 加熱至 1450°C，此階段在促進生料中液相 (C₃A + C₃AF)、矽酸二鈣及部份矽酸三鈣的生成，第三階段則是在 1450°C 停留 30 mins，使生料中的殘留的游離石灰有充分的時間與矽酸二鈣形成矽酸三鈣，最後再以氣冷方式於三十分鐘內冷卻至室溫，即成水泥熟料。表 4-10 為水泥熟料化學成份分析，由於水泥配比計算依相同水泥係數來計算，所以主要成份 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 並不會有太大差異，而生料中之氯、硫與鹼金屬在燒結過程

表 4-10 水泥熟料化學成份分析

Element (%)	Cement Clinker		
	F1	F2	F3
SiO ₂	23.10	22.94	23.03
Al ₂ O ₃	5.11	5.14	5.37
Fe ₂ O ₃	3.93	3.75	3.87
CaO	65.47	65.36	65.40
MgO	2.52	2.51	2.45
SO ₃	0.08	0.06	0.02
Na ₂ O	0.29	0.22	0.26
K ₂ O	0.45	0.16	0.32
R ₂ O	0.59	0.33	0.47
TiO ₂	0.25	0.33	0.30
P ₂ O ₅	0.08	0.26	0.53
Cl (ppm)	21.70	37.60	36.90

* R₂O = Na₂O + 0.658 (K₂O)

中，因高溫而揮發，只剩少量殘留於水泥熟料中。楊氏（1998）指出良質水泥熟料 $SO_3 \leq 0.8\%$ 、 $MgO = 1.5 \sim 1.8\%$ （或 $\max \leq 2.5\%$ ）、 $K_2O \leq 0.6\%$ 、 $Na_2O \leq 0.3\%$ 或 $R_2O \leq 0.7\%$ 、 $P_2O_5 \leq 0.5\%$ ，由檢測數據來看，三種熟料中只有 MgO 與 P_2O_5 稍微大於上述規範。當熟料中 MgO 含量超過 2.5% 時， MgO 會逐漸顯現對水泥強度不良的影響，而 P_2O_5 含量高於 0.5% 會減少矽酸三鈣的生成量，導致水泥強度降低。因此，在水泥強度檢測上需特別注意 MgO 與 P_2O_5 影響。

熟料中游離石灰含量的多寡是判斷熟料燒成冷卻是否完全的重要指標之一。當熟料燒結反應不夠完全、冷卻不夠快速時，生料中的游離石灰就無法完全與矽酸二鈣反應生成矽酸三鈣，因而單獨存在於熟料當中。由於游離石灰水合反應緩慢，且反應所生成的 $Ca(OH)_2$ 導致體積膨脹，破壞混凝土結構，對強度產生負面的影響，因此一般水泥中游離石灰含量應控制在 1.0% 以下（楊氏 1998）。本研究使用 CNS 1078 水泥化學分析中之熟料游離石灰檢測，檢測結果如表 4-11 所示，實驗室所製備之水泥熟料 $f-CaO$ 殘存很少，可判斷熟料在燒成冷卻控制完善。由第二章文獻回顧中表 2-13 游離石灰含量來分析燒成狀況，所有熟料之游離石灰含量低於良燒狀態（ $\leq 0.5\%$ ），趨近於硬燒（ $\leq 0.2\%$ ）狀態，顯示實驗燒結有過當之現象。由添加灰渣水泥熟料與添加灰渣熟料比較，添加飛灰與底渣之熟料游離石灰較高，可知添加灰渣會影響易燒性。

表 4-11 水泥熟料游離石灰檢測

Item	Cement Sample		
	F1	F2	F3
f-CaO (%)	0.18	0.24	0.28

4.4.2 水泥熟料礦物分布推估

矽酸三鈣 (C_3S)、矽酸二鈣 (C_2S)、鋁酸三鈣 (C_3A) 及鋁鐵酸四鈣 (C_4AF) 為水泥中四種主要礦物成份，因水合反應速度的不同，對水泥漿體凝結時間及不同齡期抗壓強度的發展有著不同的影響。因此瞭解熟料中四種礦物的生成狀況，可初步得知水泥品質的好壞。水泥業界在工廠配料或實驗室研究均採用 Bogue Calculation，藉由該計算式分析熟料中的 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 以及游離石灰 ($f-CaO$) 含量，來推算出熟料中潛在熟料礦物 (Potential Phase Composition) 矽酸三鈣、矽酸二鈣、鋁酸三鈣及鋁鐵酸四鈣在熟料中的分佈狀況。Bogue Calculation 定義為：

當 $A/F \geq 0.64$ 時：

$$C_3S = 4.071 (C-f) - 7.600S - 6.718A - 1.430F - 2.852\bar{S}$$

$$C_2S = 2.867S - 0.7544 C_3S$$

$$C_3A = 2.650A - 1.692F$$

$$C_4AF = 3.043F$$



當 $A/F \leq 0.64$ 時：

$$C_3S = 4.071 (C-f) - 7.600S - 4.479A - 2.859F - 2.852\bar{S}$$

$$C_2S = 2.867S - 0.7544 C_3S$$

$$C_3A = 0$$

$$C_4AF^* = 3.043F$$

C_4AF^* 以 C_4AF 及 C_2F 固溶體型式存在

$$C : CaO \quad f : f-CaO \quad S : SiO_2 \quad A : Al_2O_3 \quad F : Fe_2O_3 \quad \bar{S} : SO_3$$

本研究熟料之 $A/F \geq 0.64$ 採用上式計算，其熟料中礦物成份計算結果如表 4-12 所示，以 CNS 61 規範來比較 ($C_3A \leq 8\%$ 、 $C_3S + C_3A \leq 58\%$)，三種熟料皆

符合二型水泥熟料規範，其中添加底渣之熟料 C_3S 生成較少，研判可能原因是受熟料中 P_2O_5 含量太高的影響，過多 P_2O_5 在燒結過程中，P 會取代 Si 的位置而與 CaO 生成 C_4P 、 C_3P 或 $(C_2S)_2 \cdot C_3P$ 等，造成熟料中 C_3S 減少， C_2S 與 f-CaO 反而會增加（李氏 2002）。可推估添加底渣對水泥礦物生成影響較大。藉由 Bogue Calculation 計算結果可以初步推論，含底渣水泥漿體，早期強度將比另外兩種水泥漿體低，而晚期強度則視水泥漿體中矽酸三鈣（ C_3S ）、矽酸二鈣（ C_2S ）實際水化反應程度而定。

表 4-12 Bouge 計算式推估熟料中礦物成份

Clinker Sample	Phase Composition (%)			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
F1	48	30	6.9	12
F2	49	29	7.3	11.4
F3	46	31	7.7	11.8

4.4.3 熟料光學顯微鏡礦物相分析

本章節以光學金相分析為基礎進行研究，金相學 (metallography) 是一門觀察及研究金屬與合金的組合物、結構及其性質關係的學問，研究對象涵蓋所有材料科學的範圍。光學顯微鏡 (Optical Microscopy) 可用來分析材料中無法用肉眼分辨之細微組織，不僅操作簡便，且在試片的製作上也較為容易，因此最廣泛被運用之分析工具。將水泥熟料灌膠凝固後，以砂輪切割，經研磨與拋光後，再以氫氟酸蝕刻後，試片才算製作完畢，再放置於光學顯微鏡下觀察與拍照。氫氟酸 (HF) 對熟料中的矽酸三鈣 (C_3S)、矽酸二鈣 (C_2S)、鋁酸三鈣 (C_3A) 及鋁鐵酸四鈣 (C_4AF) 侵蝕能力有所差異，可產生不同的折射效果，因此四種礦物在光學顯微鏡的光線照射之下，會呈現出不同的顏色，藉此而可觀察到熟料之顯微構造；氫氟酸蝕刻也可分辨出游離石灰、方鎂石 (periclase) 及硫酸鹽，但其光線反射不明顯導致辨別困難，可使用添加劑增加辨識度 (Bye 1999)。一般對於游離石灰顯微觀察以蒸餾水蝕刻即可分辨出來。



在光學顯微鏡放大下，可顯示熟料之礦物相如矽酸三鈣 (Alite)、矽酸二鈣 (Belite)、鋁酸三鈣 (Aluminate) 及鋁鐵酸四鈣 (Ferrite) 的相對含量，由圖 4-7 來說明其顯微鏡下之礦物相形狀與顏色，圖中狀似圓形且具有交錯斜紋，呈寶藍色澤者為矽酸二鈣，礦物外型呈現褐色且結晶面清晰之六角型者為矽酸三鈣，而充填在 C_3S 與 C_2S 間呈現白色者為熟料中之液相 ($C_3A + C_4AF$)，如果更仔細觀察液相可發現其中亮度較暗者為鋁酸三鈣，亮度較亮者為鋁鐵酸四鈣。圖 4-8 中呈現灰色平整處為熟料之孔隙，熟料灌膠後孔隙已被樹脂 (polyester resin) 填滿，由於實驗室以造粒燒結方式製造水泥，在燒結過程中會分解石灰石生成二氧化碳，造成熟料孔隙過多；而實廠在燒結時，生料在 NSP 旋窯中有垮實作用，孔隙會較少，水泥礦物的生成效果較佳。

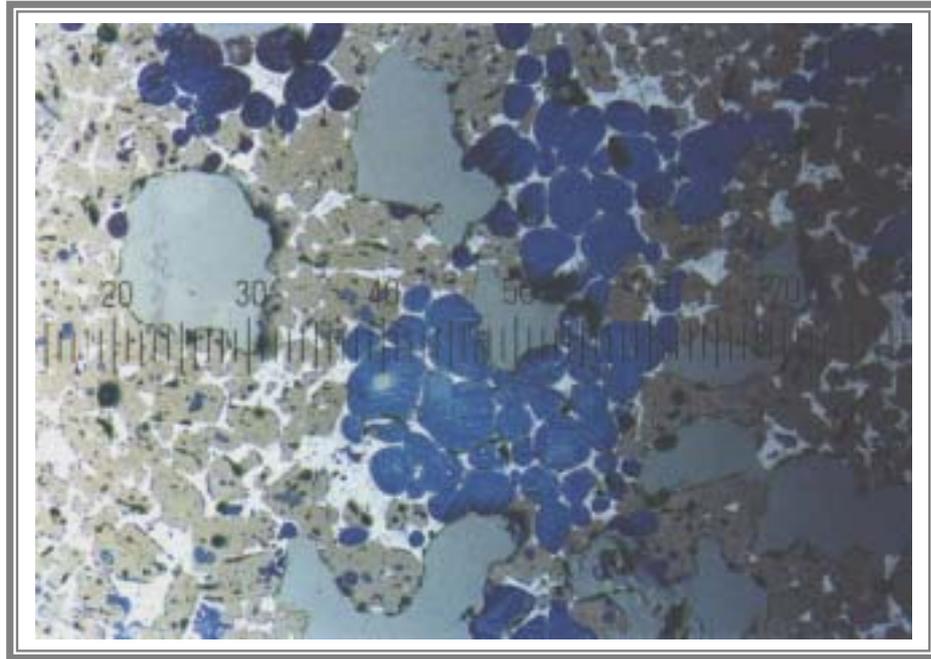


圖 4-7 熟料中 Alite、Belite、Aluminate 與 Ferrite 之礦物相 (倍率 200)

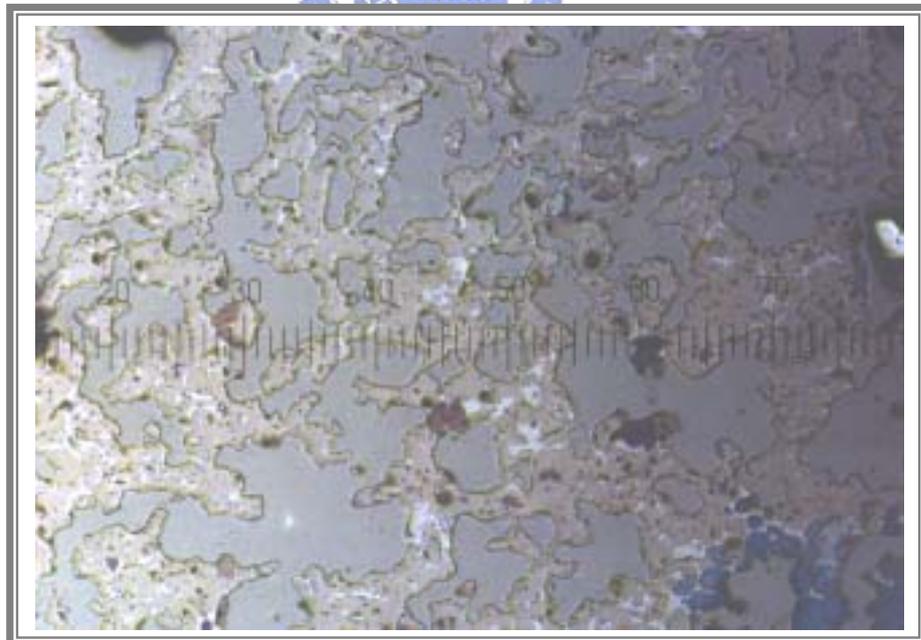


圖 4-8 熟料中之孔隙分佈情形 (倍率 100)

藉觀察熟料之礦物相結晶大小、結晶形狀及分布情形等，可判斷熟料燒成溫控與冷卻效率的好壞，更可依整體狀況評判熟料品質的好壞。藉由表 4-13 水泥礦物的粒徑分布與附錄 A (Campbell 1986) 比較，可得知燒結冷卻程序是否適當。圖 4-9~4-11 為三種熟料之矽酸三鈣結晶體分布，三者之 Alite 結晶粒徑大小適當約為 30~60 μm 之間，顯示燒結升溫速度適當且燒結之生料細度良好。圖 4-12~4-14 為三種熟料之矽酸二鈣結晶體分布，Belite 在熟料中大多以晶團 (Cluster) 出現，純原料與添加底渣之熟料 Belite 結晶大小約為 25~40 μm 間，添加飛灰之熟料 Belite 結晶略小，約為 20~30 μm ，三種熟料之晶面交錯斜紋清晰可辨，分析顯示燒成時間充足。由圖 4-9~4-11 整體來看，熟料中 Alite 與 Belite 分布適當，液相均勻夾雜於 Alite 與 Belite 之間，也符合 Bogue 式計算結果，顯示熟料品質良好。然而添加飛灰之熟料則稍有差異，圖 4-15 水泥熟料液相分布來看，熟料液相中 C_3A 與 C_4AF 清晰可分辨，顯示添加飛灰之熟料在冷卻步驟上稍微不足，實驗中也觀察到該熟料水泥礦物之氫氟酸蝕刻反應遠比其它兩種熟料慢，顯示該熟料之礦物反應活性較其它兩者差。



表 4-13 實驗之水泥熟料矽酸三鈣與矽酸二鈣的粒徑分布

Cement Clinker	Size of Alite (μm)	Size of Belite (μm)
F1	30~60	25~40
F2	30~60	20~30
F3	30~60	25~40



圖 4-9 未添加灰渣之水泥熟料 Alite 分布情形 (倍率 200)

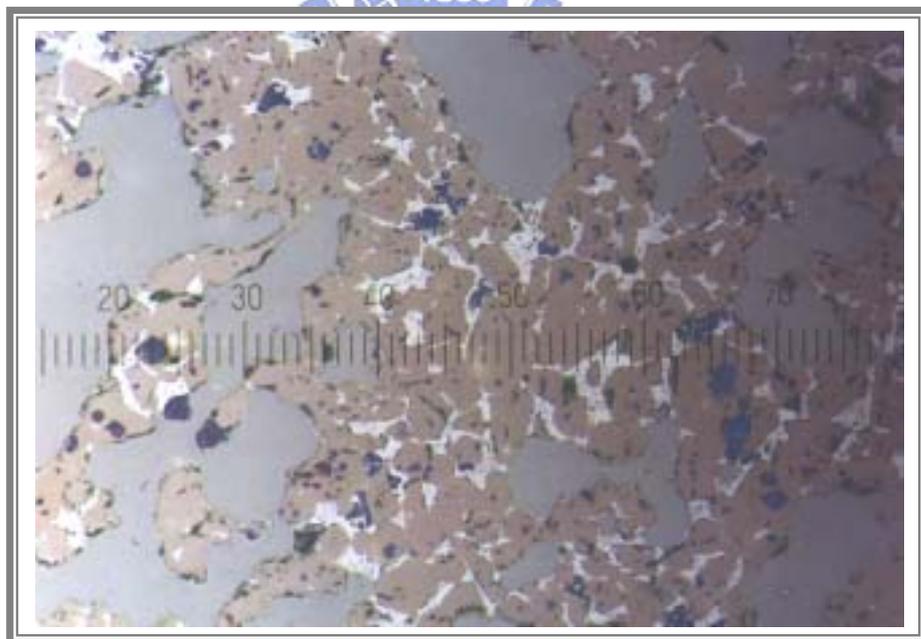


圖 4-10 添加底渣之水泥熟料 Alite 分布情形 (倍率 200)

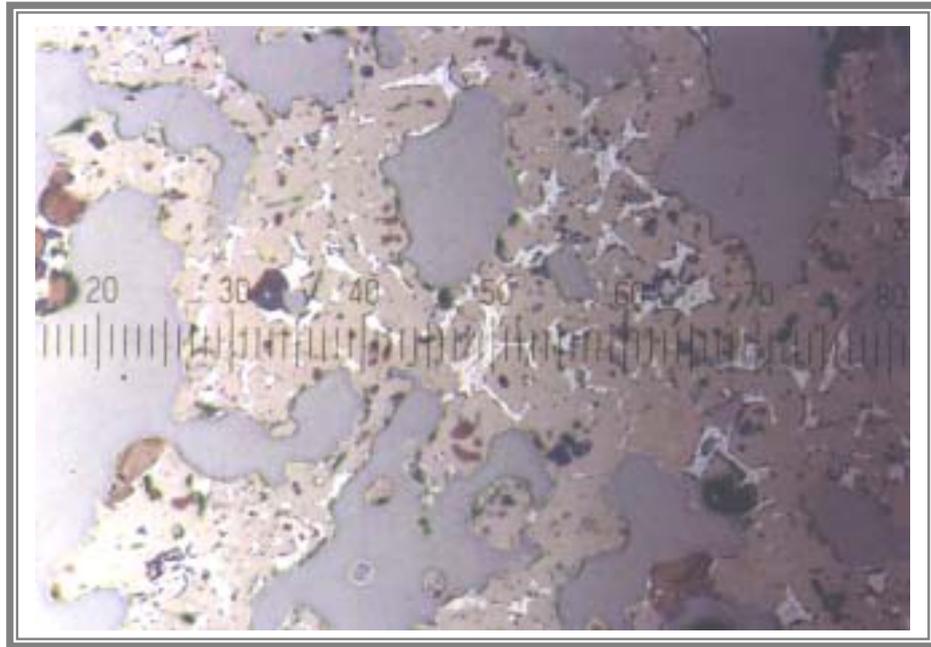


圖 4-11 添加飛灰之水泥熟料 Alite 分布情形 (倍率 200)

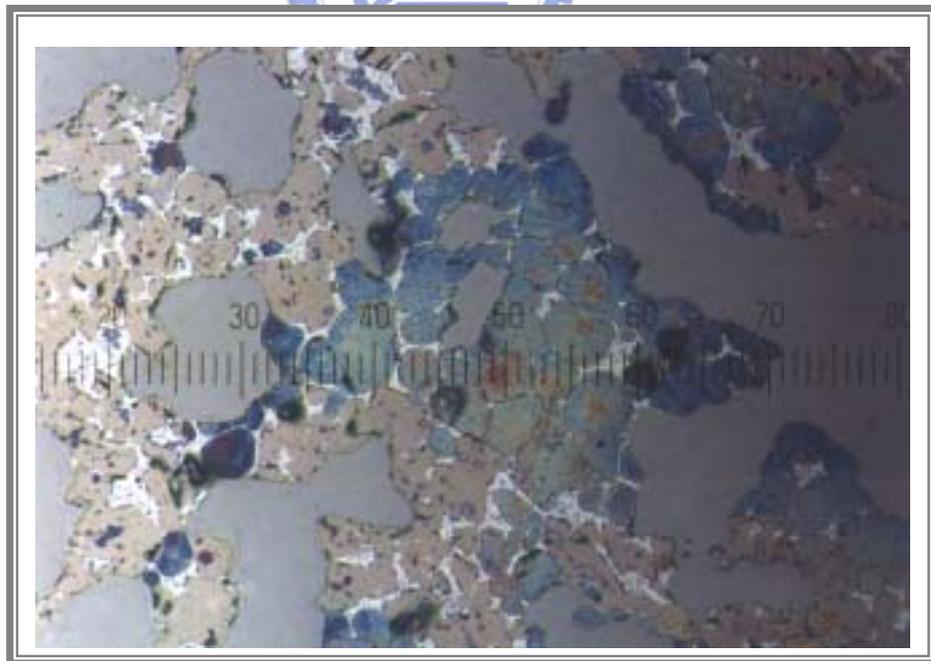


圖 4-12 未添加灰渣之水泥熟料 Belite 分布情形 (倍率 200)

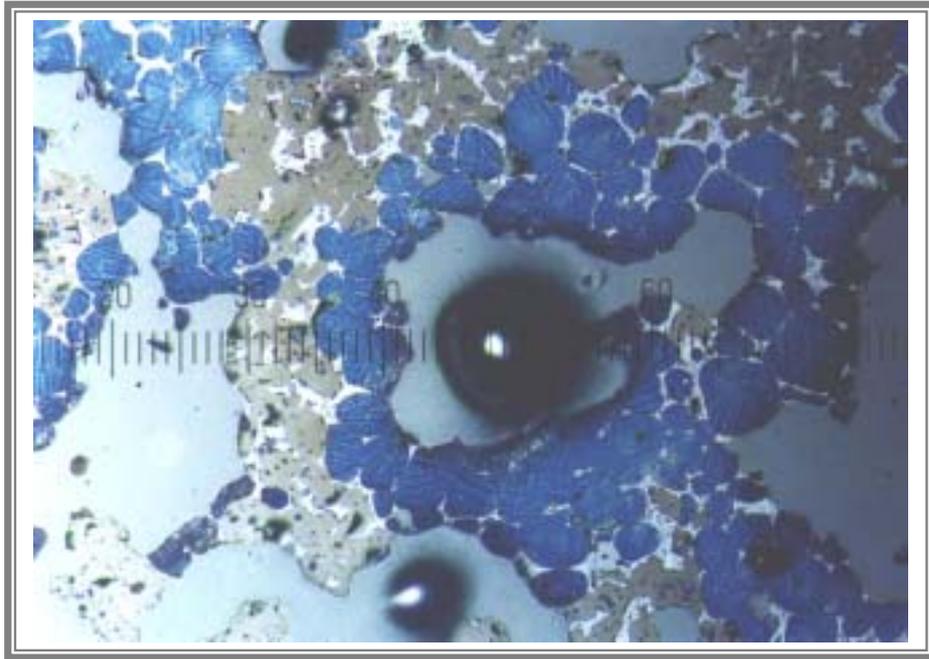


圖 4-13 添加底渣之水泥熟料 Belite 分布情形 (倍率 200)

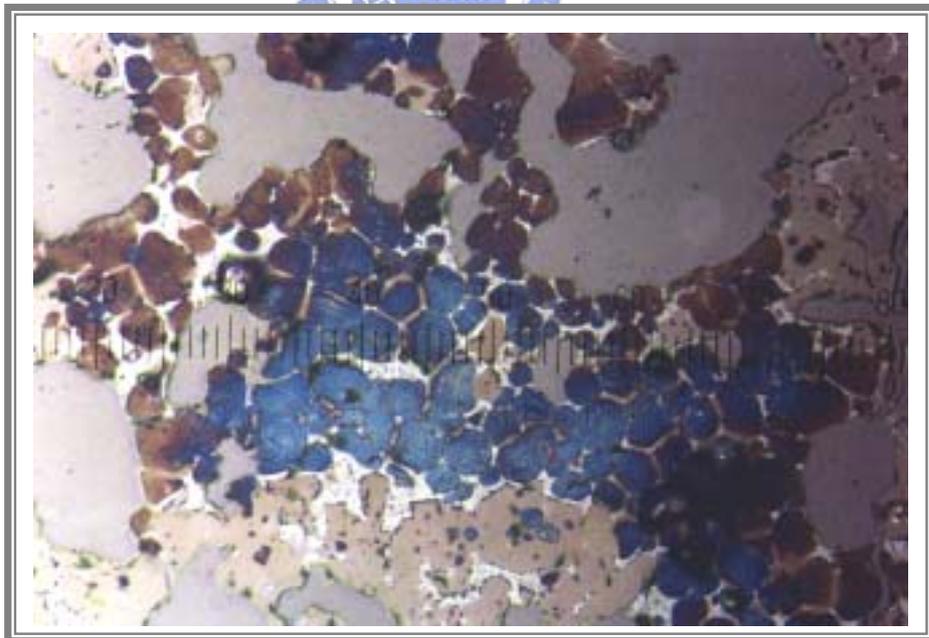


圖 4-14 添加飛灰之水泥熟料 Belite 分布情形 (倍率 200)

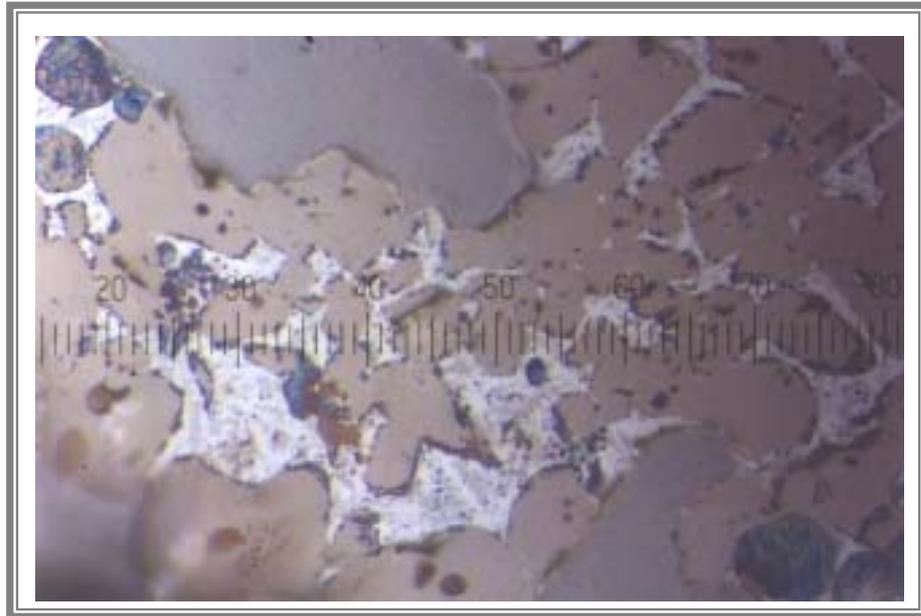


圖 4-15 添加飛灰之水泥熟料液相 (C₃A+C₄AF) 分布情形 (倍率 500)



4.5 熟料添加石膏 (gypsum) 製成 II 型水泥

石膏的添加除了在研磨過程中具有助磨效用外，當水泥加水後，亦具有緩凝與促進水泥強度增強之功用，同時還兼具降低水泥硬化後成型體收縮量的作用，但上述作用中，以緩凝作用為最重要。以目前台灣水泥業所添加之石膏大多以天然石膏為主，石膏依其結晶狀態的不同又可分為二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 及無水石膏等三種類，而各種結晶變態之間存在的溫度範圍如圖 4-16 所示。

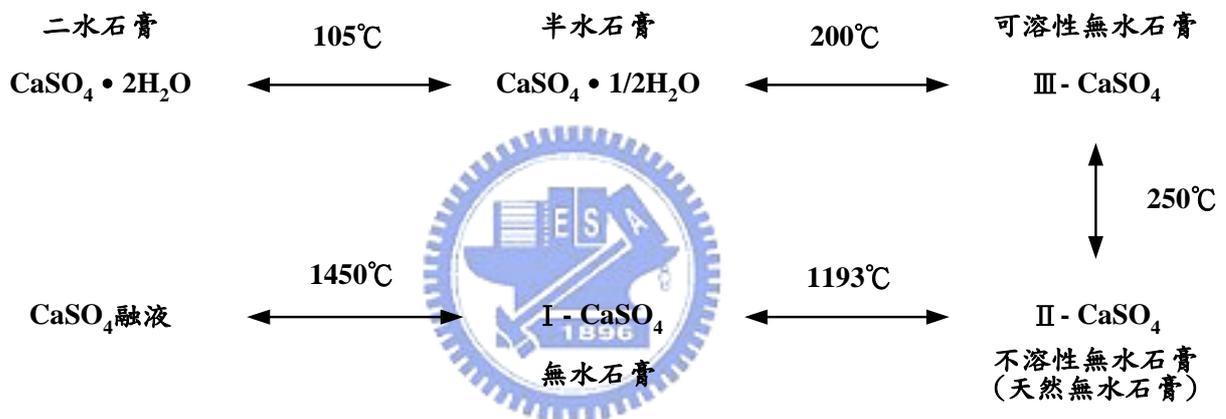


圖 4-16 石膏之各種結晶變態 (荒川康夫 1980)

根據台灣水泥實廠調查，一般當石膏隨熟料一起研磨時，大多仍屬二水石膏型態，但由於熟料的易磨性不佳、氣溫過高或水泥磨運轉不順時，水泥磨溫度容易超過 $105\sim 130^\circ\text{C}$ ，甚至可高達 180°C 。由圖 4-16 可知水泥磨中許多二水石膏早已脫水成為半水石膏。目前水泥磨溫度大多高於 110°C ，所以一般磨成之水泥中石膏大多是半水石膏存在較多，只有少部分為二水石膏及無水石膏(楊氏 1998)。

石膏添加可使保有水泥保有工作性 (Workability)，添加過多或過少均對水泥有不良之影響，而石膏添加量主要決定於水泥中之總 SO_3 來控制。楊氏 (1998) 指出緩凝作用能否達到預期效果，須由溶解於水中的 SO_3 與 C_3A 是否達到平衡而

定，也指出水泥最佳 SO_3 含量應小於 2.5%。因此本研究石膏添加量採模擬水泥實廠狀況且控制水泥中 SO_3 含量為 2%，各配比之石膏添加計算如下：

將部份天然石膏以 105°C 烘乾變成半水石膏，模擬實廠研磨狀態，石膏以 70% 半水石膏與 30% 二水石膏混合，分析石膏中 SO_3 含量：

由 CNS 1078 化學分析二水石膏中 SO_3 含量為 44.6%

二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 分子量：172 g/mole

半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 分子量：145 g/mole

估算半水石膏 SO_3 含量：

$$\text{SO}_3 = (44.6\%) \left(\frac{172}{145} \right) = 52.9\%$$

以 70% 半水石膏與 30% 二水石膏混合：

$$\text{混合石膏之 } \text{SO}_3 \text{ 含量} = (44.6\%)(0.3) + (52.9\%)(0.7) = 50.41\%$$

以水泥中 SO_3 含量 2% 為控制因子來計算石膏添加量：

已知純原料之水泥熟料重為 1987.54 g，熟料中 SO_3 含量 0.04%，設混合石膏添加量為 X_1 g

$$\frac{X_1(50.41\%)}{1987.54 + X_1} = 2\% - 0.04\% \quad X_1 = 78.77 \text{ g}$$

同理：

添加飛灰之水泥熟料重為 1989.14 g，熟料中 SO_3 含量 0.08%， $X_2 = 77.16 \text{ g}$

添加底渣之水泥熟料重為 1985.14 g，熟料中 SO_3 含量 0.06%， $X_2 = 77.84 \text{ g}$

石膏與助磨劑添加於水泥熟料後，將其置入球磨機中研磨至一定之細度，即為一般市售之卜特蘭 II 型水泥，以下章節則評估實驗室製造之 II 型水泥之品質是否符合中國國家標準 CNS 各項規範。

4.6 水泥品質檢驗

水泥製程中品管作業的好壞，會影響水泥的性質，因此國內外均因應發展標準試驗方法，以方便能迅速檢驗且保證水泥具有所要求之品質。本研究參考 CNS 2924、CNS 786 與 CNS 1010，分別檢定水泥細度、凝結時間與抗壓強度，以確保實驗所製造之水泥品質及探討飛灰與底渣作為原料對水泥品質之影響。

4.6.1 水泥細度與粒度分析

水泥細度是影響水合反應的主要因子，因此水泥業長久以來的共識，水泥顆粒必須在小於 30 μm 以下才能充分產生水合反應並且對強度有正面的貢獻 (Beke 1973)。一般波特蘭水泥比表面積為 3300~3800 cm^2/g ，早強水泥為 4000~4500 cm^2/g 。本研究在研磨過程中使用氣透儀法測定細度以避免過度研磨，再以噴射篩析儀 (Alpine) 與雷射粒度分析儀分別測定 44 μm 篩餘及其粒度分布，徹底檢視水泥細度品質。

水泥熟料初碎過 #35 篩後，添加石膏以球磨機進行研磨，研磨過程中利用 CNS 2924 卜特蘭水泥細度檢驗法 (氣透儀法) 檢測細度的變化與控制研磨時間，其細度單位為每單位克重之平方公分 (cm^2/g) 表示之。實際的試驗當中，為了能夠快速求出樣品之比表面積，因此在利用布蘭氏氣透儀檢測比表面積時，只需測出壓力計落差時間，並帶入藉由卡曼公式推導出來的簡式即可求出該樣品之比表面積 (換算詳見附錄)。水泥細度分析結果如表 4-14 所示，數據顯示試驗中的水泥細度範圍 3400~3550 cm^2/g 之間，符合水泥業界細度控制標準，而添加底渣與飛灰會增加研磨時間，影響水泥易磨性，因此若運用於業界上，須注意研磨時間的控制。

日本水泥協會證明空氣噴射篩可迅速且準確地測定水泥的 44 μm 篩餘，由於 44 μm 與水泥強度最有意義的粒徑 30 μm 比較接近，因此依據推測 44 μm 篩餘的變動情形，比較能敏銳地顯現出水泥細度品質變化趨勢，單純以氣透儀檢測並不能保證篩餘量會較小，須以篩餘分析或粒度分析加以輔助。一般而言，早期與後期強度俱佳的水泥，其 44 μm 篩餘應低於 6%（楊氏 1998）。大致上，水泥細度與噴射篩餘成反比，細度越大篩餘會越小，但並非是絕對的。根據 CNS 10473 水泥細度篩析檢驗法進行試驗，由圖 4-17 來分析，可看出添加底渣之水泥細度最細，但篩餘量卻不是最少的，可知單純只測細度並不太能掌控水泥顆粒分布；而實驗製造之水泥篩餘均低於文獻所提出之 6% 值，顯示研磨時間控制良好，達到一般市售水泥細度標準。

由於水泥之水合速度與其粒徑成反比，大致上來說相同熟料所磨出之水泥，比表面積大者，其強度較高。近年來的研究也顯示水泥強度與硬化體之孔隙率有密切關係，而水泥硬化體之孔隙率除受水灰比影響外，亦與水泥粒度分布及細度相關，所以適當的粒度分布及細度對於水泥的強度具有極大影響力。水泥顆粒小於 3 μm 對早期強度有重大貢獻，但其較易吸收濕氣而風化且水合速度快，使水

表 4-14 水泥研磨時間、氣透儀壓力計落差之時距與換算水泥細度

Cement Sample	Grinding time (min)	Time interval (sec)	Fineness* (cm^2/g)
F1	48	92.4	3480
F2	49	88.7	3410
F3	52	96.4	3550

* 換算方式詳見附錄 B

泥工作性變差，含量太多並不適合。近代水泥研究證明水泥顆粒小於 $30\ \mu\text{m}$ 可以完全水合，並對水泥強度有所貢獻，水泥業界有所謂的品質控制粒徑 (Quality control fraction, QCF) 是指水泥粒度控制在 $3\sim 30\ \mu\text{m}$ ，該粒度被肯定有效發揮強度的粒段，為水泥中重要粒度組成(楊氏 1998)。Beke(1973) 研究認為強度良好的水泥，其 QCF 需大於 70%。圖 4-18 為本實驗三種 II 型水泥粒度分析，當粒度由小到大之體積累積百分率達 50%時，三種水泥之粒度為 F1 ($21.73\ \mu\text{m}$)、F2 ($22.74\ \mu\text{m}$) 與 F3 ($19.93\ \mu\text{m}$)，圖形顯示粒徑小於 $30\ \mu\text{m}$ 之水泥粒度分布約為 70%，大致符合文獻上的粒度分布要求。

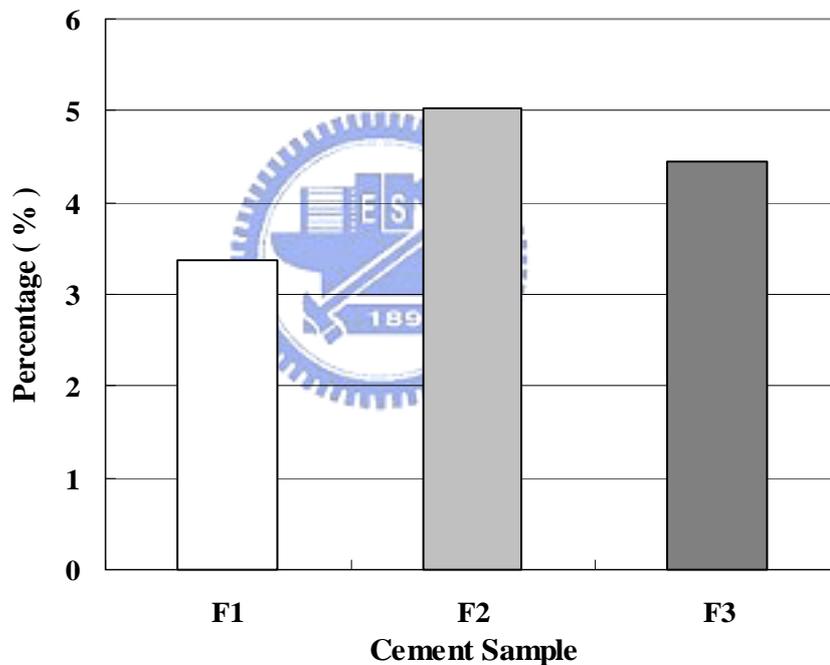


圖 4-17 各水泥配比之噴射篩析儀 #375 篩餘比較

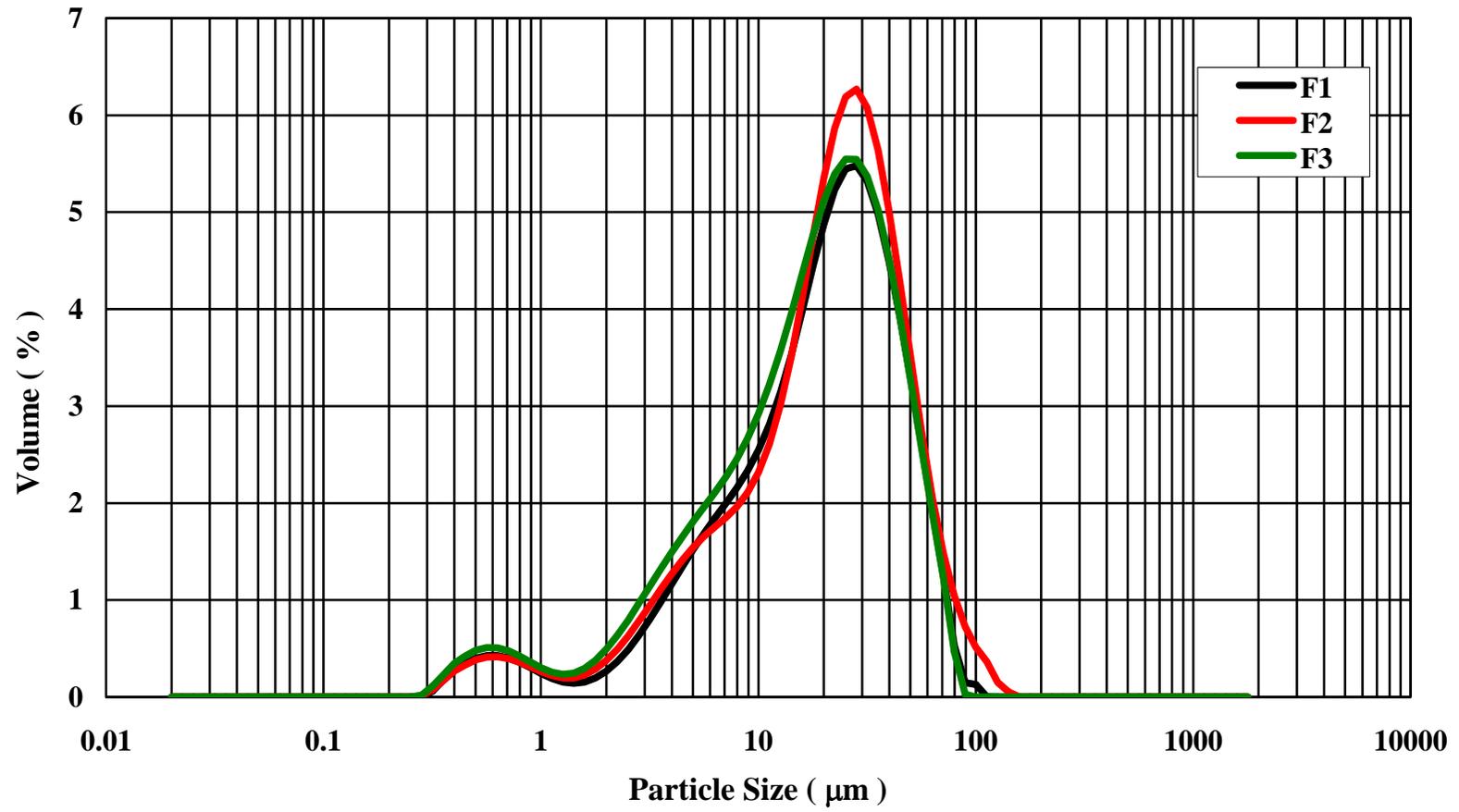


圖 4-18 II 型水泥粒度分析

4.6.2 凝結時間 (setting time) 檢測

卜特蘭水泥的經濟價值，主要決定在與水混合行水合反應時，所產生的工作性及強度的表現。水泥的工作性與水泥漿體的凝結特性有關，故常以水泥的凝結快慢來評判工作性的優劣。依其水泥漿體的強度，可將水泥的凝結時間分為初凝時間及終凝時間。初凝時間表示水泥漿開始明顯變稠的狀況，亦是水泥與水混合之後可以施工的極限，而終凝時間則表示水泥漿已經開始硬化，稍微能承受荷重，顯示水泥力學強度已經開始發展。

本試驗參考 CNS 786 水硬性水泥凝結時間檢驗法 (費開氏針法)，以標準稠度水泥漿進行試驗。圖 4-19 為標準模具形成之試體與費開氏針，初凝時間規定為試針插入水泥漿等待 30 秒，試針停留在 25 mm 的時間，而當針不在試體表面留有明顯痕跡時視為終凝時間。一般 CNS 61 卜特蘭水泥中規定初凝時間不可小於 45 min，終凝時間不大於 375 min。實驗結果如圖 4-20 所示，一般水泥業界初凝時間約在 180 min，而實驗製造之三種 II 型水泥明顯在初凝有延緩之現象，由熟料游離石灰分析可知道，熟料中游離石灰含量在 0.18~0.28% 之間，燒成判斷上趨近於硬燒 (Over-burnt) ($f\text{-CaO} = 0.2\%$)，表示有燒成過當現象而造成 C_3S 活性降低，導致凝結時間的延緩。整體來說，三種 II 型水泥符合初凝時間符合不小於 45 min 標準，但添加底渣與飛灰之水泥漿超過終凝不大於 375 min 之規定；實驗顯示添加飛灰與底渣具有緩凝之作用，可能添加飛灰與底渣之水泥中含有大量 Zn、Pb 及 Cu 等，當拌成水泥漿後，會造成上述具緩凝效果之重金屬溶出 (Olmo 2001)，因此導致凝結時間有延緩之現象。

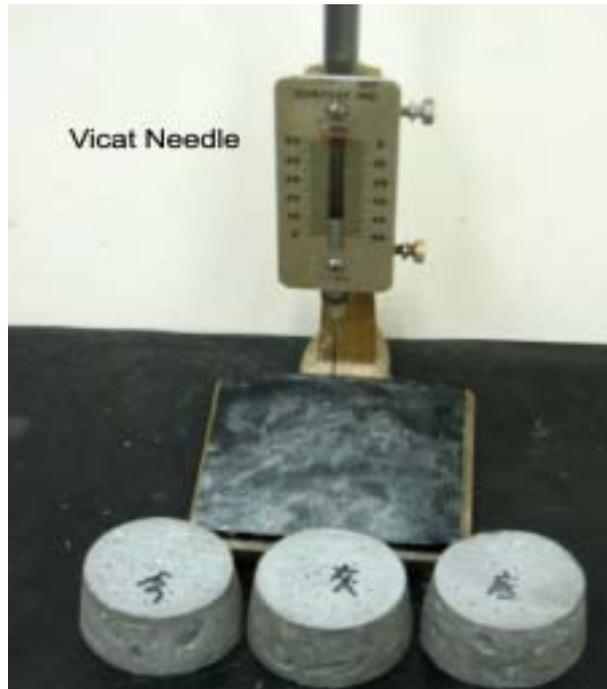


圖 4-19 凝結時間檢測之標準試體與費開氏針

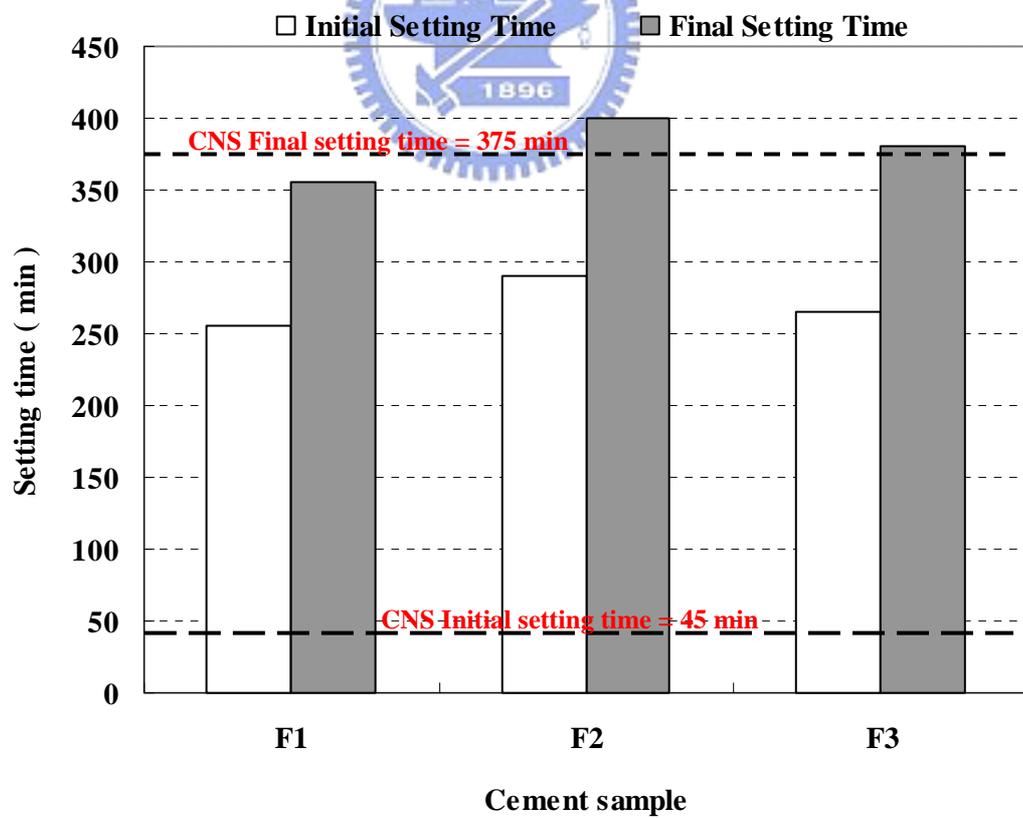


圖 4-20 水泥漿體凝結時間檢測

4.6.3 水泥砂漿抗壓強度

水泥主要是作為一種建築結構材料使用，所以抗壓強度對水泥非常重要，否則水泥就沒有使用的意義。本試驗參照 CNS 1010 水硬性水泥壘料抗壓強度檢驗法，使用水灰比 ($W/C = 0.485$) 與標準砂，將水泥漿體製成 50 mm 立方體之試體，如圖 4-21 為檢測抗壓強度之水泥砂漿試體。待試體於恆溫 ($\pm 23^{\circ}\text{C}$) 恆濕 (95%) 條件下，待硬化後，拆模將試體置於養護箱之飽和石灰水中進行養護 (Curing)，並於齡期 3 天、7 天及 28 天之下進行抗壓強度試驗，實際瞭解在添加底渣與飛灰的情況下，其對水泥漿體強度發展的影響。

水泥早期強度的發展，主要是受水泥中矽酸三鈣多寡影響，晚期強度則受到矽酸三鈣、矽酸二鈣及游離石灰含量的影響，在相同的矽酸三鈣含量之下，則以矽酸二鈣的多寡決定晚期強度的發展。三種 II 型水泥之熟料礦物成份分布差異不大，但由圖 4-22 抗壓強度檢測來看，燒結過當之情形並沒有影響到水泥砂漿強度，倒是添加飛灰與底渣有降低水泥砂漿抗壓強度之現象發生，在早期強度 (3、7 天)，隨養護時間的增加而越趨於明顯，其中添加底渣之水泥強度比其它兩者差，研判受含量過多 P_2O_5 影響 Alite 生成量而降低其抗壓強度；到了晚期 (28 天)，添加底渣之水泥含量較多 C_2S ，促使晚期強度發展出來而拉近強度之差距。整體來看，各水泥砂漿各齡期強度均大於 CNS 在 3 天 (1500 psi) 與 7 天 (2500 psi) 的強度規範，顯示添加飛灰與底渣並不嚴重促使水泥強度降低。

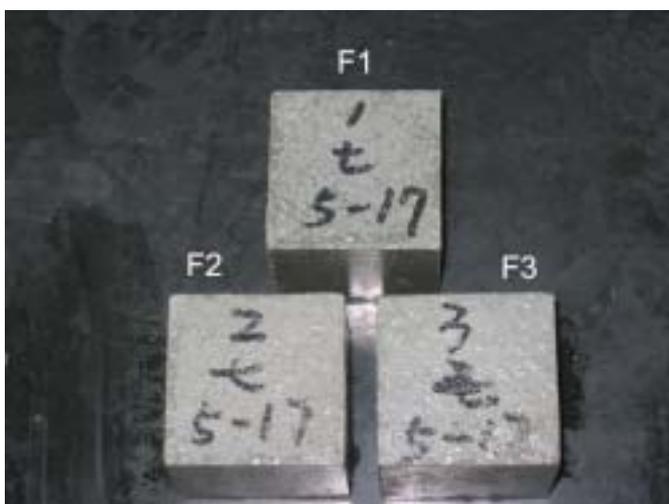


圖 4-21 標準抗壓強度之水泥砂漿試體

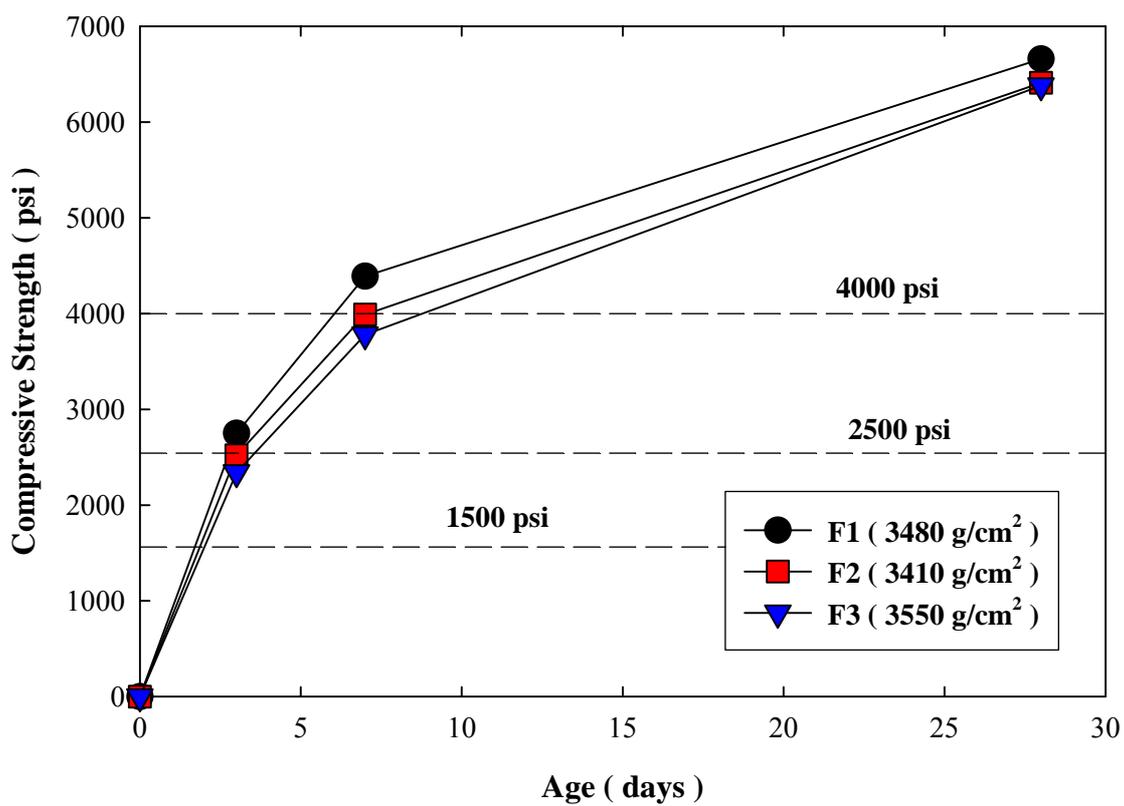


圖 4-22 各養護齡期水泥砂漿抗壓強度發展

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 飛灰與底渣灰份含量高，具有資源再生作為水泥生料之價值，但含大量之氯鹽、 SO_3 及 P_2O_5 會損害旋窯系統與水泥品質。
2. 在室溫下以水洗 ($L/S=10$ 、15 min) 搭配醋酸酸洗 ($L/S=20$ 、醋酸濃度 0.1 M、30 min) 方式進行，可有效去除灰渣中所殘存之有機氯離子，提升飛灰與底渣作為水泥生料之添加比率。
3. 本研究設計之水泥配料程式可適用於無機廢棄物，但須搭配精準之化學成份定量分析。
4. 本研究參照 CNS 61 卜特蘭 II 型水泥規範，實驗製造之水泥，其化學與物理性質均符合規範，唯整體水泥樣品凝結時間較規範值慢。
5. 飛灰與底渣作為水泥生料與純水泥原料之水泥砂漿養護齡期之抗壓強度差異不大，且其強度仍高於 CNS 規範值。



5.2 建議

1. 本研究設計之水泥配料方程式雖可適用於無機廢棄物，建議仍需考量廢棄物所含之物質，如重金屬；水泥旋窯系統雖可將重金屬封存於水泥礦物中，但在高溫（ 1450°C ）燒結下容易造成中某些低熔點重金屬的揮發而造成污染，需特別注意。
2. 由於飛灰為公告之有害廢棄物，添加作為水泥原料在燒結過程中會有廢氣產生，為避免造成二次污染，可針對水泥窯排放廢氣進行分析，探討飛灰與底渣中有害物質在水泥窯中的流動性。
3. 飛灰與底渣作為水泥生料會降低水泥砂漿抗壓強度，一般規定養護齡期為3、7、28天，建議延長養護時間，可更完整監控添加焚化灰渣對水泥強度長期影響。



參考文獻

曾皇嘉，北投焚化廠飛灰之物化特性分析，碩士論文，國立清華大學原子科學系，2001。

楊盛行、林正芳、王繼國，廢棄物處理再利用，國立空中大學，2003。

黃錦明、楊萬發，焚化灰渣管理對策，環境工程會刊，第五卷第二期，1994。

網本孝博、木村哲雄，燒却殘渣處理技術，環境技術，Vol.27，No.3，1998。

廖錦聰、張蕙蘭、徐文慶、黃契儒，焚化灰渣資源化技術，第六屆工業減廢技術與策略研討會，1996。

黃亦叡，廢棄物焚化灰渣熱熔之研究，碩士論文，國立成功大學環境工程學系，2003。

郭子豪，經前處理垃圾焚化底灰作為水泥原料之研究，碩士論文，國立成功大學環境工程系，2001。

楊金鐘、許翠芳、周順裕，特殊一般廢棄物清理技術研究—一般廢棄物焚化灰渣管理及處理技術研究，行政院環境保護署計畫報告書，1996。

王鯤生、劉愷、孫長榮、劉宗諭、江康鈺，氧化鋁及氧化鈣對焚化飛灰燒結特性之影響，第十二屆廢棄物技術研討會論文集，1997。

顧順榮、鐘昀泰、張木彬，台灣地區都市焚化灰份中之重金濃度集 TCLP 溶出評估，第十屆廢棄物技術研討會論文集，1995。

張祖恩、蔡敏行，灰渣中有害成分富集及資源化研究，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，1996。

張坤森，鉻、銅離子與鎳-氧化鋁固液界面間吸附反應之平衡及動力研究，博士論文，國立台灣大學環境工程研究所，1992。

林聖寰，淨水污泥取代黏土作為水泥生料之研究，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所，2003。

王敏儒，熱前處理對底渣之影響及其作為磚體原料之可行性評估，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所，2003。

林秀玲，利用電聚浮除法處理焚化飛灰水洗穩定廢水，碩士論文，淡江大學水資源及環境工程學系，2003。

張祖恩、張國益、盧幸成、陳俊戎，萃取前處理改變垃圾焚化飛灰成分之研究，第十八屆廢棄物處理技術研討會，2003。

陳一銘、何鴻哲、周錦東、高思懷，水洗前處理對都市垃圾焚化飛灰熱處理之影響，第十八屆廢棄物處理技術研討會，2003。

謝慶弘、曾昭桓、陳秀卿，以水洗酸溶處理垃圾焚化飛灰可行性之研究，第十八屆廢棄物處理技術研討會，2003。

林忠逸、林凱隆、王鯤生、林家宏，廢棄污泥燒成環保水泥之水化反應特性研究，第十八屆廢棄物處理技術研討會，2003。

張祖恩、蔣中立、盧幸成、施百鴻、張國益，重金屬污泥作為水泥替代原料可行性之研究，第十八屆廢棄物處理技術研討會，2003。

林世強，以垃圾焚化灰為原料之環保水泥生產技術與物性探討，第十七屆廢棄物處理技術研討會，2002。

楊焜池，影響卜特蘭水泥抗壓強度的主要因素，台灣水泥股份有限公司，1998。

黃忠信，土木材料，三民書局，1998。

康世芳、劉明仁，淨水污泥餅再利用技術調查及應用於台北自來水事業處淨水場可行性評估，期中報告，台北市自來水事業處，2001。

張祖恩、蔣立中，重金屬污泥作為水泥替代原料可行性研究，第十八屆廢棄物處理技術研討會，2003。

小野吉雄，偏光顯微鏡在熟料燒成狀況與強度預測上之應用，東京，1980。

楊坤池，李榮發，張春來，現代化水泥窯的揮發循環與結皮異常現象，第15卷，第4期，第12-21頁，1996。

沈永年、王何源、林仁益、郭文田，混凝土技術，全華出版社，2002。

荒川康夫，石膏化學的研究動向，Gypsum and Lime，1980。

行政院環保署，93年垃圾焚化飛灰資源化處理再利用技術論壇，2004。

李榮發，生料中之 P_2O_5 對水泥品質的影響，台灣水泥公司研究報告，2002。

黃兆龍，混凝土中氯離子含量檢測技術，詹氏書局，1996。

Anthony, T. C. (1993) Municipal solid waste incineration fly ash for geotechnical applications, *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol.119, No.5, 811-825.

Abbas, Z., Moghaddam, A. P. and Steenari, B. M. (2003) Release of salts from municipal solid waste combustion residues, *Waste Management*, 23, 291-305.

Alba, N., Vazquez, E., Gasso, S. and Baldasano, J. M. (2001) Stabilization/solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation, *Waste Management*, 21, 313-323.

Bye, G. C. (1999) Portland Cement—Composition, production, properties, 2nd edition, Thomas Telford.

Baur, I., Ludwig, C. and Johnson, C. A. (2001) The leaching behavior of cement stabilized air pollution control residues: A comparison of field and laboratory investigations. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2817-2822.

Beke, B. (1973) Grinding body size and the hardening of cement, *Cement Technology*, 47-56.

Chimenos, J. M., Segarra, M., Fernandez, M. A., and Espiell, F. (1999) Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator, *Journal of Hazardous Materials*, 64, 211-222.

Coda, B., Aho, B., Berger, R. and Hein, R. G. (2001) Behavior of chlorine and enrichment of risky elements in bubbling fluidized bed combustion of biomass and waste assisted additives, *Energy & Fuels*, 15, 680-690.

Campbell, D.H. (1986) Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clinker, *Portland Cement Association*.

Chen, G., Lee, H., Young, K. L., Yue, P. L., Wong, A., Tao, T. and Choi, K. K. (2002) Glass recycling in cement production—an innovative approach, *Waste Management*, 22, 747-753.

Derie, R. (1996) A new way to stabilize fly ash from municipal incinerators, *Waste Management*, Vol.16, NO.8, pp711-716.

Dugenest, S., Combrisson, J., Casabianca, H. and Grenier-Loustalot, M. F. (1999) Municipal solid waste incineration bottom ash: characterization and kinetic studies of organic matter, *Environ. Sci. Technol*, 33, 1110-1115.

Espinosa, D. C. R. and Tenorio, J. A. S. (2000) Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process, *Resources, Conservation and Recycling*, 31(1), 71-82.

Environment News, (2002) Salty incinerator fly ash affects soil microbes' activity, *Environ. Sci. Technol*, December 1, 2002.

Ferreira, C., Ribeiro, A. and Ottosen, L. (2003) Possible applications for municipal solid waste fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 96, 201-216.

Hjelmar, O. (1996) Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues, *Journal of Hazardous Materials*, 47, 345-368.

Jawed, I., Skalny, J. and Young, J. F. (1983) Structure and performance of cement, Edited by Barnes P., *Applied Science Publishers*, 240.

Kikuchi, R. (2001) Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker, *Resources, Conservation and Recycling*, 31(2), 137-147.

Kasahara, M., Nakamura, T., Yamazaki, H. and Takahashi, H. (1998) Recycling of incineration fly ash from municipal refuse as cement raw material by desalination, *Report of Japanese Cement manufacturing symp*, No.55, 32-39.

Kayabali, K. (2000) The usability of bottom ash as an engineering material when amended with different matrices, *Engineering Geology*, 56, 293-303.

Mangialardi, T. (2003) Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 225-240.

Mulder, E. (1996) Pre-treatment of MSWI fly ash for useful application, *Waste Magerement*, Vol.16, No.1-3, 181-184.

Nzihiu, A. and Sharrock, P. (2002) Calcium phosphate stabilization of fly ash with chlorine extraction, *Waste Magerement*, 22, 235-239.

Ontiveros, J. T. (1989) Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combuster ashes, *Environment Progress*, Vol.8, No.3, 200.

Olmo, I. E., Chacon, E. and Irabien, A. (2001) Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 31, 1213-1219.

Poly, F., Monrozuer, L. J. and Perroden, Y. (2002) Short-term changes in bacterial community fingerprints and potential activities in an alfisol supplemented with solid waste leachates, *Environ. Sci. Technol*, Vol.36, NO.22.

Stegemann, J. A. (2003) Prediction of unconfined compressive strength of cement paste containing industrial wastes, *Waste Management*, 23, 321-332.

Taiheiyo cement corporation and Taiheiyo engineering corporation, *Waste and Cement Industry in Japan*, 2003.

Wiles, C. C. (1996) Municipal solid waste combustion ash, *Journal of Hazardous Materials*, 47, 325-344.

Youcai, Z., Lijie, S. and Guojian, L. (2002) Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes, *Journal of Hazardous Materials*, B95, 47-63.

附錄 A

不同燒結冷卻程序下矽酸三鈣、矽酸二鈣在光學顯微鏡下的特性

Burning condition	Hydraulic activity			
	Excellent	Good	Average	Poor
Heating Rate Size of alite(μm)	Quick 15-20	— 20-30	— (25)30-40	Slow 40-60(120)
Burning Time Size of belite(μm)	Long (20)25-40(60)	— (15)20-25	— (10)15-20	Short 5-10
Cooling Rate Color of belite	Quick Clear	— Faint yellow	— Yellow	Slow Amber

(Campbell, 1986)



附錄 B

水泥細度換算表—氣透儀時間間距換算成細度

樣品重量=2.9658 g K值: 361.97 製表日期: 93-04-01

	0	0.2	0.4	0.6	0.8		0	0.2	0.4	0.6	0.8
60	2800	2810	2810	2820	2820	91	3450	3460	3460	3460	3470
61	2830	2830	2840	2840	2850	92	3470	3480	3480	3480	3490
62	2850	2850	2860	2860	2870	93	3490	3490	3500	3500	3510
63	2870	2880	2880	2890	2890	94	3510	3510	3520	3520	3520
64	2900	2900	2900	2910	2910	95	3530	3530	3540	3540	3540
65	2920	2920	2930	2930	2940	96	3550	3550	3550	3560	3560
66	2940	2950	2950	2950	2960	97	3560	3570	3570	3580	3580
67	2960	2970	2970	2980	2980	98	3580	3590	3590	3590	3600
68	2980	2990	2990	3000	3000	99	3600	3610	3610	3610	3620
69	3010	3010	3020	3020	3020	100	3620	3620	3630	3630	3630
70	3030	3030	3040	3040	3050	101	3640	3640	3640	3650	3650
71	3050	3050	3060	3060	3070	102	3660	3660	3660	3670	3670
72	3070	3080	3080	3080	3090	103	3670	3680	3680	3680	3690
73	3090	3100	3100	3110	3110	104	3690	3690	3700	3700	3710
74	3110	3120	3120	3130	3130	105	3710	3710	3720	3720	3720
75	3130	3140	3140	3150	3150	106	3730	3730	3730	3740	3740
76	3160	3160	3160	3170	3170	107	3740	3750	3750	3750	3760
77	3180	3180	3180	3190	3190	108	3760	3770	3770	3770	3780
78	3200	3200	3210	3210	3210	109	3780	3780	3790	3790	3790
79	3220	3220	3230	3230	3230	110	3800	3800	3800	3810	3810
80	3240	3240	3250	3250	3250	111	3810	3820	3820	3820	3830
81	3260	3260	3270	3270	3270	112	3830	3830	3840	3840	3840
82	3280	3280	3290	3290	3290	113	3850	3850	3850	3860	3860
83	3300	3300	3310	3310	3310	114	3860	3870	3870	3870	3880
84	3320	3320	3330	3330	3330	115	3880	3890	3890	3890	3900
85	3340	3340	3350	3350	3350	116	3900	3900	3910	3910	3910
86	3360	3360	3360	3370	3370	117	3920	3920	3920	3930	3930
87	3380	3380	3380	3390	3390	118	3930	3940	3940	3940	3950
88	3400	3400	3400	3410	3410	119	3950	3950	3960	3960	3960
89	3410	3420	3420	3430	3430	120	3970	3970	3970	3980	3980
90	3430	3440	3440	3450	3450	121	3980	3980	3990	3990	3990

感謝台灣水泥公司提供