

無機廢料之資源化利用

徐文慶* 張蕙蘭** 黃契儒** 廖錦聰***

摘要

本研究利用各種無機廢料資源化之技術，探討無機性廢棄物再利用的可行性。內容包括：

- 垃圾焚化灰渣製造透水磚
- 殘渣油裂解廢觸媒製造陶瓷建材
- 脫硫廢觸媒製造陶瓷色料及陶瓷建材

實驗證實垃圾焚化灰渣經二次燒成可製得具透水性之建材，其抗壓強度、抗折強度、透水係數及磨耗減量等均與日本以下水道污泥製透水磚相近，可用於公園、廣場、游泳池等地面之鋪設，雨水可直接滲入地下，具備涵養地下水之功能；殘渣油裂解廢觸媒之耐火度達 $1,750^{\circ}\text{C}$ 以上，可用於製造耐火材料，或添加於陶瓷原料中進行燒結，可製成高級陶瓷建材；鈷鉑系脫硫廢觸媒可利用發色技術將其製成陶瓷用藍色色料，鎳鉑系脫硫廢觸媒則可添加於陶瓷原料中製成陶瓷建材，經品質檢驗，符合CNS產品品質規範。

【關鍵字】

- 1.廢棄物再利用(waste reclamation)
- 2.透水磚(water permeable brick)
- 3.垃圾焚化灰渣(incinerated ash of MSW)
- 4.廢觸媒(spent catalyst)
- 5.陶瓷原料(ceramic raw material)

*工業技術研究院化學工業研究所環境科技組研究員

**工業技術研究院化學工業研究所環境科技組副研究員

***工業技術研究院化學工業研究所環境科技組正研究員

一、前　　言

工業廢棄物當中有許多屬於無機性廢棄物，例如陶瓷業的廢坯體及沈澱污泥、石化業的廢觸媒及廢乾燥劑、煉鋼業的煙塵及爐渣、電力事業的飛灰、建築業的廢土、焚化事業的灰渣、石材工業的碎石及加工污泥、陽極處理業的鋁污泥等都屬於無機性廢棄物。這類廢棄物一般而言都可透過資源化技術的開發與應用將其製成有用的物質。

在國外已有非常多利用工業廢棄物製成陶瓷製品的實例^(1~9)，例如利用煉油廠的廢觸媒及含油廢料與陶瓷原料混合經燒成反應製成壁磚(wall bricks)、石板(ceiling slabs)、地磚(floor tiles)；利用廢玻璃的添加來降低製磚廠原料成本及能源損耗，製造建築用磚；利用下水道污泥焚化灰渣經加壓成形與高溫燒結製成高強度人行步道用磚或利用高溫熔融及結晶化技術製造建築用骨材；利用含鈷廢料合成陶瓷用藍色色料，不但色澤鮮麗且可降低色料製造之原料成本等等，都證明廢棄物陶瓷製品利用的可行性。

台灣地區每年廢棄物產生量約2,000萬噸，其中工業廢棄物約1,200萬噸，目前大部份仍以拋棄、掩埋及廠內堆置為主要的處置方式，回收再利用的比例仍非常低；然而由於台灣地狹人稠的客觀因素使得掩埋場地的取得非常困難，面對掩埋場逐漸飽和的窘境，廢棄物減量及資源化乃唯一可行的方法。且“廢棄物”與“資源”的界定只是一念之間，若能有效利用不但可減輕環保的負擔，更能降低原料成本並製造商業契機，讓地球資源得以充分利用。

有鑑於此，工研院化工所在近年來也致力於廢棄物資源化之利用研究，其中也有相當多是利用燒結或燒成的方法將廢棄物製成陶瓷製品^(10~13)，例如利用中油公司所產生的ROC廢觸媒與陶瓷原料混合燒成可製成符合中華民國國家標準(CNS)的地磚、壁磚、面磚、耐火磚、保溫磚及隔熱磚等陶瓷製品；利用煉鋼時所產生的煙塵(dust)與磚窯廠黏土混合成形，經高溫燒成反應可製成高強度的人行步道磚(pavement bricks)；利用CoMo系脫硫廢觸媒(HDS/RDS)與長石等陶瓷原料混合煅燒可得藍色系的陶瓷用色料，大大降低色料的生產成本，具高經濟價值；利用垃圾焚化灰渣與磚窯廠用之黏土混合經充分捏練及擠出成形，再經二段式燒成反應可製成透水性的材料，具有高附加價值；利用陶瓷工

廠廢料（包括廢陶瓷坯體及廢水處理廠沉澱污泥）與適當的無機黏結劑混合燒成亦可製成透水性基材，未來台灣各地方環保公園的人行步道將可大量使用這種透水性基材，因此具有相當大的市場潛力，值得開發，除了可以解決廢棄物的處置問題外，更具附加價值。

本文將介紹幾個工研院化工所開發之無機廢料資源化技術及其應用案例，希望能藉由廢料資源化技術的開發與落實，解決日益嚴重的廢棄物問題或更進一步地將廢棄物的危機轉為市場的商機。

二、垃圾焚化灰渣製造透水磚

2.1 實驗材料及方法

2.1.1 實驗材料

1. 垃圾焚化灰渣：國內都市垃圾焚化爐灰渣
2. 粘土：磚窯廠天然粘土原料
3. 長石：霞正長石

2.1.2 實驗方法

垃圾焚化灰渣經二段式燒成可製得透水磚，其流程如圖1及圖2所示。其中圖2的燒結骨材可利用陶瓷工業所產生的廢陶瓷坯體取代，而長石原料亦可用陶瓷廠污泥取代，將廢棄物加以有效利用，達到全資源化的目的。

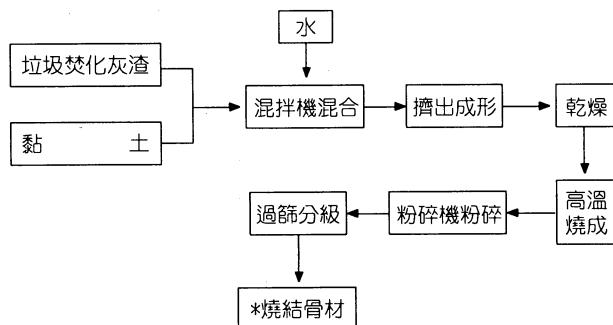


圖1 垃圾焚化灰渣第一段燒成製燒結骨材

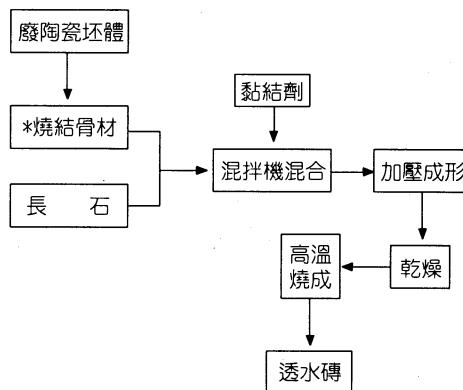


圖2 垃圾焚化灰渣第二段燒成製透水磚

2.1.3 透水磚物性分析方法

- 1.TCLP重金屬溶出試驗—中華民國環檢署4210.0方法
- 2.抗壓強度—JISR 2206
- 3.透水係數—JISA 1218
- 4.磨耗減量—JISA 5209
- 5.抗折強度—JISR 1503

2.2 實驗結果與討論

1.垃圾焚化灰渣樣品化學組成

垃圾焚化廠焚化爐飛灰、底灰及混合灰經化學成份分析之結果如表1所示，飛灰之灼熱損失高達26.24%遠超過其它兩者，顯然含有較多可分解鹽類及有機物。根據研究結果顯示，垃圾焚化時所產生的戴奧辛(dioxins)大部份會吸附在飛灰上而為靜電集塵器所去除⁽¹⁴⁾，因此較不適合進行燒結資源化，而應採穩定化／固化方式進行中間處理；底灰之灼熱損失最低，且主要化學成份為 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及 CaO ，佔80%以上，此乃陶瓷原料之重要成份，因此適合進行燒結資源化，可將其視為陶瓷原料加以利用。

2.垃圾焚化灰渣燒結骨材吸水率分析

本研究採垃圾焚化爐底渣添加黏土進行燒結試驗，黏土的化學組成如表2所示，主要之成份為 SiO_2 ，其次為 Al_2O_3 ，灰渣與黏土按各種不同比例混

合，於不同溫度下進行燒成，所得試體經吸水率試驗之結果如表3所示。焚化灰渣含量愈高，則燒成試體之吸水率愈高，表示所需燒結溫度愈高；燒成溫度自1,100°C升高至1,150°C其燒成試體之吸水率降低，表示燒結度提高。未經磁選之焚化灰因 Fe_2O_3 含量較高，故燒結溫度較低，且燒成範圍較窄，經過磁選處理之垃圾焚化灰因 Fe_2O_3 含量減少，故需較高溫度才能達到試體燒結的目的。根據表3實驗之結果，本研究選擇灰渣與黏土之最佳比例為40：60，於 $1,125 \pm 10^\circ\text{C}$ 進行燒結骨材製備。

表1 垃圾焚化灰中主要化學成份

	飛灰	底渣	混合灰
灼熱損失(%)	26.24	10.06	14.15
SiO_2 (%)	17.86	30.04	31.42
Al_2O_3 (%)	13.31	14.04	11.6
Fe_2O_3 (%)	4.77	18.73	14.46
CaO (%)	20.96	20.85	19.7
MgO (%)	3.28	1.46	2.01
其它組成(%)	13.43	4.59	6.68

註：表內數值乃自國內兩處焚化廠共5座焚化爐所取樣品經分析之平均值

表2 黏土原料化學成份

	黏土A	黏土B
灼熱損失(%)	3.81	4.75
SiO_2 (%)	69.92	60.74
Al_2O_3 (%)	12.61	16.5
Fe_2O_3 (%)	5.36	7.29
CaO (%)	1.78	1.48
MgO (%)	1.5	2.71

3. 垃圾焚化灰渣燒結骨材TCLP分析

垃圾焚化灰渣燒結骨材經TCLP分析之結果如表4所示，其重金屬溶出量均遠低於法規限值，由此可證明燒結反應確實有抑制重金屬溶出的效果且燒結之骨材無重金屬溶出而造成環境危害等二次污染之虞。

表3 垃圾焚化灰渣製燒結骨材之吸水率

單位：%

灰渣	焚化灰渣：黏土 (重量比)	燒成溫度			
		1,100°C	1,115°C	1,125°C	1,150°C
未經 磁選 焚化 灰渣	20 : 80	9.67	1.6	2.3	0
	40 : 60	9.93	1.94	0.6	—
	60 : 40	10.3	2.64	—	—
	80 : 20	23.66	6.61	—	—
	100 : 0	29.33	14.06	—	—
經過 磁選 焚化 灰渣	20 : 80	12.1	4.81	2.33	0.21
	40 : 60	16.5	0.72	0.7	—
	60 : 40	24.7	18.5	3.81	—
	80 : 20	34.2	22.21	8.8	—
	100 : 0	45.1	42.02	41.11	32.4

註：“—”表試體發生熔融現象

表4 垃圾焚化灰渣製燒結骨材之TCLP重金屬溶出量

焚化灰渣：黏土	燒成溫度	分析元素(ppm)				
		Pb	Cr	Cu	Cd	Zn
20:80	1,115°C	0.1	0.06	0.13	ND	0.61
	1,125°C	0.09	0.04	0.11	ND	0.5
	1,135°C	0.09	0.03	0.07	ND	0.44
30:70	1,115°C	0.08	0.08	0.2	ND	0.66
	1,125°C	0.09	0.06	0.15	ND	0.55
	1,135°C	0.07	0.04	0.12	ND	0.42
40 : 60	1,115°C	0.09	0.06	0.15	ND	0.55
	1,125°C	0.09	0.04	0.13	ND	0.46
	1,135°C	0.08	0.05	0.15	ND	0.42
50 : 50	1,115°C	0.11	0.06	0.27	ND	1.17
	1,125°C	0.15	0.06	0.25	ND	1.05
	1,135°C	0.11	0.04	0.15	ND	0.45
法規	限值	5	5	15	1	25

註1.試驗所用之灰渣為未經磁選之底渣

註2."ND"表濃度小於0.001ppm

4.透水磚物性測試

利用垃圾焚化灰渣燒結所得之骨材製成的透水磚與日本以下水道污泥製之透水磚比較，其物理性質非常接近，如表5所示，因此具有商業化的潛力。

表5 透水磚物性測試

項目	本研究以垃圾焚化灰渣製之透水磚	日本以下水道污泥製之透水磚
抗壓強度(kgf/cm ²)	256	230
抗折強度(kgf/m ²)	47	35
透水係數(cm/sec)	0.04	0.04
磨耗減量(g)	0.02	0.02

三、殘渣油裂解廢觸媒製陶瓷建材

3.1 實驗材料及方法

3.1.1 實驗材料

1. 殘渣油裂解(ROC)廢觸媒：中油大林廠提供之殘渣油裂解工場所產生的廢觸媒，以下簡稱ROC廢觸媒。
2. 粘土質陶瓷原料：金門土及香港黑土
3. 長石質陶瓷原料：慶州陶石及宜蘭長石

3.1.2 實驗方法

ROC廢觸媒按不同比例添加於陶瓷原料中，經混合、乾燥、成形、燒成等步驟完成實驗程序如圖3所示，所得之陶瓷燒結體，分別測定其物理性質，包括燒成收縮率、燒成吸水率、燒成密度及色澤，根據此結果來判斷ROC廢觸媒最適當的添加量。

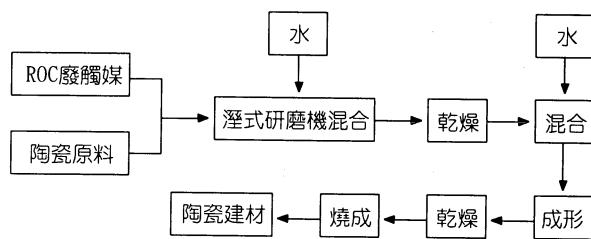


圖3 ROC廢觸媒燒結製陶瓷建材

3.1.3 實驗條件

1. 溼式研磨機混合條件：試樣100克、水100克，混合時間1小時。
2. 成形壓力： 200kgf/cm^2 。
3. 燒成溫度： $1,100^\circ\text{C}$ ， $1,150^\circ\text{C}$ ， $1,200^\circ\text{C}$ 。
4. 升溫速度：每小時 $150\sim200^\circ\text{C}$ 。
5. 持溫時間：60分鐘。

3.2 實驗結果與討論

3.2.1 ROC廢觸媒基本特性分析

1. TCLP試驗

中油大林廠所產生之ROC廢觸媒經環保署所頒佈的TCLP方式進行毒性溶出試驗，其結果如表6所示，重金屬溶出量均遠低於法規標準，証實為無毒性的一般事業廢棄物。由表6之結果亦可發現經過高溫煅燒後之ROC廢觸媒其重金屬溶出量仍低於法規標準，由此可判斷ROC廢觸媒廢觸媒經高溫燒結後製成建築材料絕無重金屬溶出之虞。

表6 ROC廢觸媒TCLP分析

單位：mg/L

分析元素 觸媒型態	Cr	Pb	Cd	Hg	As
ROC廢觸媒	0.53	0.44	0.01	<0.001	<0.010
經 $1,200^\circ\text{C}$ 煅燒之ROC廢觸媒	0.04	0.02	0.02	<0.001	<0.010
法規限值	5	5	1	0.2	5

2.化學成份分析

ROC廢觸媒經數次取樣的化學成份分析如表7所示，主要成份為 Al_2O_3 及 SiO_2 ，佔組成的80%以上，此乃傳統陶瓷材料的主要成份，又因 Fe_2O_3 含量低，具備做為陶瓷原料的基本要求。

表7 ROC廢觸媒之化學組成

單位：%

批次別 分析項目	一	二	三	四	五	平均
灼熱減量	13.30	7.20	1.57	2.17	1.92	5.23
SiO_2	46.00	44.60	43.22	46.39	44.07	44.86
Al_2O_3	36.40	38.40	44.59	44.09	44.22	40.94
Fe_2O_3	1.80	1.20	1.94	3.94	1.85	2.14
CaO	1.10	0.90	0.68	0.13	0.53	0.67
MgO	1.00	7.60	4.16	4.27	3.96	4.20

3.X-Ray繞射分析

ROC廢觸媒經X-Ray繞射分析之結果如圖4所示，主要的結晶相為沸石(zeolite)及高嶺土(kaolinite)，經1200°C及1300°C煅燒後，其結晶相轉變為富鋁紅柱石(mullite)及白矽石(cristobalite)，如圖5、圖6所示。因此若將ROC廢觸媒添加於陶瓷原料中使用，經高溫燒成反應，會在陶瓷體中形成堅硬的富鋁紅柱石，又因富鋁紅柱石本身之熔點高且具低熱膨脹性、低熱傳導性及耐酸鹼、抗潛變(creep)等特性，故ROC廢觸媒亦可做為耐火材料的原料使用。

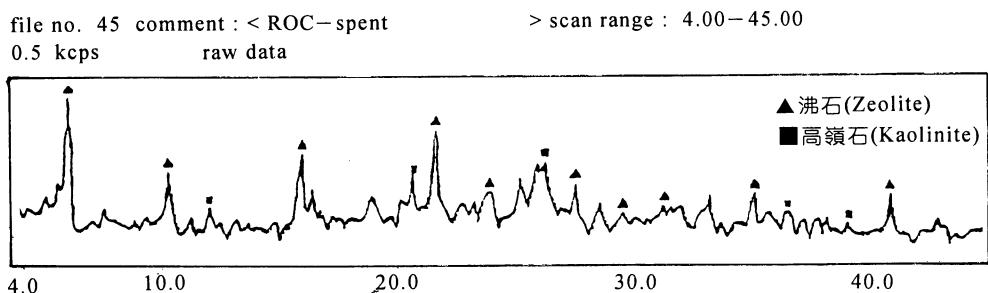


圖4 ROC廢觸媒之X-Ray繞射圖

file no. 44 comment : < ROC1200
2.0 kcps raw data

> scan range : 4.00 - 45.00

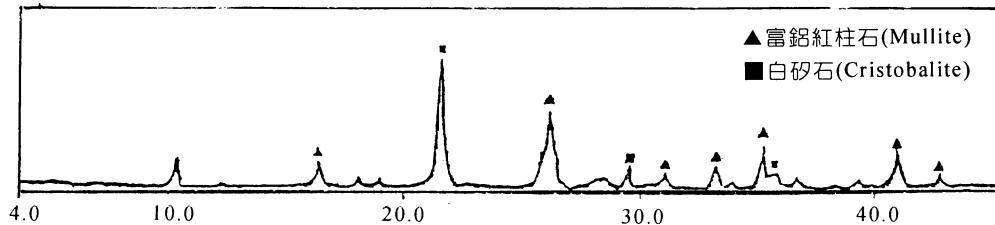


圖5 ROC廢觸媒經1200°C煅燒後之X-Ray繞射圖

file no. 43 comment : < ROC1300
2.0 kcps raw data

> scan range : 4.00 - 45.00

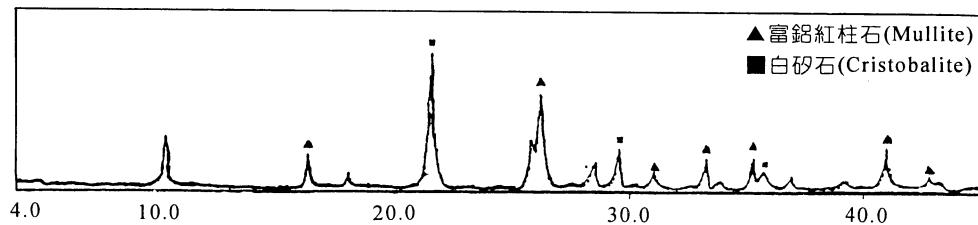


圖6 ROC廢觸媒經1300°C煅燒後之X-Ray繞射圖

4. 粒度分析

ROC廢觸媒經篩分析之結果如表8所示，具有微細粉狀的特性其中85%以上的ROC廢觸媒其粒徑小於 $100\text{ }\mu$ ，配合其化學成份及結晶相分析之結果判斷具有做為陶瓷原料的潛力。

5. SEM觀察

ROC廢觸媒經SEM觀察所得之結果如圖7(a)(b)(c)所示，放大倍率分別是70倍、1,400倍及9,850倍，由低倍率所觀察到的結果顯示ROC廢觸媒的外觀呈圓形顆粒狀，主要粒徑範圍為50到 $100\text{ }\mu$ 之間，由此推測ROC廢觸媒乃經造粒過程將小顆粒聚成較大顆粒。

表8 ROC廢觸媒粒度分析

篩號	孔徑(μm)	篩上殘留量(%)	篩上累積量(%)
65	208	0	0
100	147	0.38	0.38
150	104	14.56	14.94
170	88	6.18	21.12
230	61	45.21	66.33
270	53	22.17	88.5
400	38	11.5	100

將放大倍率調高到1,400倍，可清楚看到單獨一顆ROC廢觸媒的表面呈多孔狀，再將倍率調高到9,850倍，即可看到ROC廢觸媒顆粒乃是由許多粒徑約 $0.1 \sim 0.2 \mu$ 的單一粒子(monoparticle)所構成，因此推測其具有較大的比表面積。

6.比表面積測定

ROC廢觸媒之比表面積經micromeritics Flow Sorb II 2300型BET比表面積測定儀測定之結果平均為 $100.3\text{m}^2/\text{g}$ 。此結果與由SEM觀察所推測之結果相符，確實具有較大的比表面積，對燒結應有正面的影響。

7.比重測定

ROC廢觸媒之比重經比重瓶法測定之結果為 2.89g/cm^3 ，與一般陶瓷原料之比重接近，可避免因比重相差太大造成與陶瓷原料混合不均之現象發生。

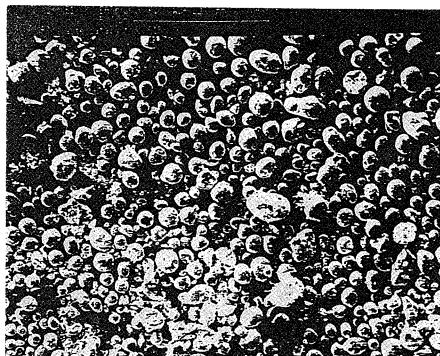
8.耐火度試驗

ROC廢觸媒之主要化學成份為氧化鋁及氧化矽，經CNS-R3127耐火原料耐火度試驗法測得之耐火度為SK34~SK37，相當於可耐高溫至 $1,750^\circ\text{C} \sim 1,825^\circ\text{C}$ ，因此ROC廢觸媒應可做為耐火材料之原料利用。

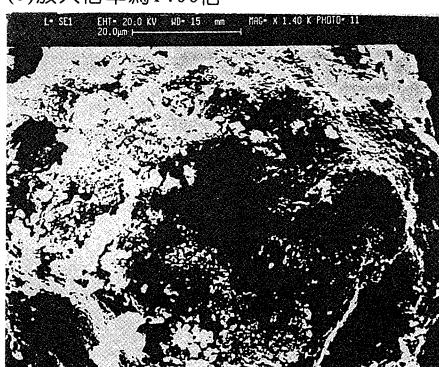
3.2.2 陶瓷原料之化學組成

ROC廢觸媒燒結製造陶瓷建材所添加之陶瓷原料化學組成如表9所示。

(a) 放大倍率為70倍



(b) 放大倍率為1400倍



(c) 放大倍率為9850倍

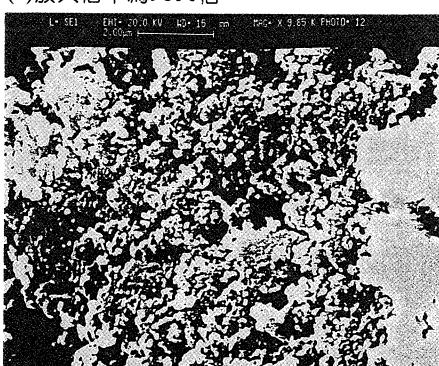


圖 7 ROC廢觸媒之SEM觀察結果

表9 陶瓷原料之化學組成

單位：%

原料名稱 成份	香港黑土	金門土	宜蘭長石	慶州陶石
灼熱減量	11.14	7.74	6.45	1.54
SiO_2	56.22	65.00	71.56	76.12
Al_2O_3	27.28	25.33	9.09	14.8
Fe_2O_3	1.40	1.10	0.84	0.47
CaO	0.58	0.57	4.11	0.76
MgO	0.07	0.49	1.96	0.24
K_2O	—	—	2.11	4.29
Na_2O	—	—	4.24	2.75

3.2.3 ROC廢觸媒添加量對燒成之陶瓷製品物性之影響

1. 燒成收縮率

在第一種陶瓷原料配方（香港黑土：宜蘭長石=1：1）中添加不同比例的ROC廢觸媒，其燒成收縮率如表10所示，隨著ROC廢觸媒含量的增加，燒成收縮率也逐漸增加；燒成溫度愈高，其收縮情形愈顯著。根據中國國家標準(CNS)瓷質地磚、壁磚、面磚規定的尺寸誤差範圍為±1%，在不影響原產品尺寸規格的前提下，ROC廢觸媒最高添加量為5%，經1,200°C燒成後，其收縮率為14.33%，而未添加ROC廢觸媒的陶瓷體其收縮率為13.50%，其間之差異小於1%。

若改為第二種陶瓷原料配方（金門主：慶州陶石=1：1）時，不同ROC廢觸媒添加量對燒成收縮率之影響如表11所示，其影響趨勢與前述試驗相同，ROC廢觸媒的最高添加量仍為5%，經1,200°C燒成後其收縮率為14.08%，而未添加ROC廢觸媒之陶瓷體其收縮率為13.24%，其間之差異仍小於1%，符合CNS的規格。

表10 不同ROC廢觸媒含量之陶瓷坯體燒成收縮率(一)

燒成溫度 廢觸媒添加量	1,100°C	1,150°C	1,200°C
0%	10.86	13.18	13.50
1%	10.89	13.29	13.66
3%	10.94	13.51	14.00
5%	10.99	13.73	14.33
7%	11.03	13.94	14.67
10%	11.11	14.27	15.17
15%	11.23	14.82	16.01
20%	11.35	15.36	16.85

註：主要之陶瓷原料為香港黑土及宜蘭長石，比例為1：1。

表11 不同ROC廢觸媒含量之陶瓷坯體燒成收縮率(二)

燒成溫度 廢觸媒添加量	1,100°C	1,150°C	1,200°C
0%	9.67	12.40	13.24
1%	9.71	12.50	13.40
3%	9.77	12.71	13.74
5%	9.84	12.92	14.08
7%	9.90	13.12	14.42
10%	10.00	13.43	14.93
15%	10.17	13.95	15.77
20%	10.33	14.46	16.62

註：主要之陶瓷原料為金門土及慶州陶石，比例為1：1。

2. 燒成吸水率

以香港黑土及宜蘭長石為主要原料的陶瓷坯體中，添加ROC廢觸媒，其燒成吸水率隨ROC廢觸媒添加量之增加而有增加的趨勢，如表12所示。然而，燒成溫度愈高，該趨勢就愈不明顯。以1,200°C之燒成溫度為例，ROC廢觸媒之添加量從0%~20%其吸水率均小於1%。陶瓷體燒成時吸水率增加表示必須提高燒成溫度才能達到燒結及瓷化的目的，若不考慮其它燒成特性，ROC廢觸媒含量小於7%的陶瓷坯體可於1,150°C的燒成溫度下達到瓷化目的。

改以金門土及慶州陶石為主要原料，添加不同比例之ROC廢觸媒，其燒成吸水率仍隨ROC廢觸媒添加量之提高而提高，如表13所示，且燒成溫度愈高，其影響就愈不顯著。在1,200°C的燒成條件下，ROC廢觸媒含量從0%提高到20%，陶瓷體吸水率均小於1%已達到瓷化的目標；然而燒成溫度若為1,150°C，則ROC廢觸媒的添加量不可超過5%，否則無法符合瓷化的規格。

表12 不同ROC廢觸媒含量之陶瓷坯體燒成吸水率(一)

單位：%

燒成溫度 廢觸媒含量	1,100°C	1,150°C	1,200°C
0%	4.58	0.00	0.12
1%	4.83	0.12	0.11
3%	5.35	0.34	0.11
5%	5.87	0.56	0.10
7%	6.39	0.78	0.09
10%	7.16	1.12	0.09
15%	8.46	1.67	0.07
20%	9.75	2.23	0.06

註：主要之陶瓷原料為香港黑土及宜蘭長石，比例為1:1

表13 不同ROC廢觸媒含量之陶瓷坯體燒成吸水率(二)

燒成溫度 廢觸媒含量	單位：%		
	1,100°C	1,150°C	1,200°C
0%	5.20	0.09	0.09
1%	5.46	0.28	0.09
3%	5.98	0.66	0.10
5%	6.49	1.04	0.10
7%	7.01	1.42	0.10
10%	7.78	1.99	0.11
15%	9.07	2.94	0.11
20%	10.36	3.88	0.12

註：主要之陶瓷原料為金門土及慶州陶石，比例為1:1

3. 燒成密度

由於陶瓷體的強度與燒成密度有正相關，因此燒成密度的大小可視為陶瓷體強度的一種指標，燒成密度愈高，其強度愈高。

ROC廢觸媒按不同比例添加於以香港黑土及宜蘭長石為主要陶瓷原料的坯體中，經1,100°C、1,150°C及1,200°C等溫度燒成，所得之陶瓷體其燒成密度如表14所示。在1,100°C下燒成之陶瓷體其密度隨ROC廢觸媒之添加而有下降的趨勢，然而於1,150°C及1,200°C下燒成之陶瓷體，其密度則隨ROC廢觸媒之添加而有提高之趨勢，對陶瓷體強度有正面的影響。因此含ROC廢觸媒之陶瓷坯體必須在1,150°C以上的溫度下進行燒成，對陶瓷體之強度才不會造成負面影響。

將ROC廢觸媒添加於另一種以金門土及慶州陶石為主的陶瓷坯體中進行燒成試驗，其燒成密度受ROC廢觸媒添加量及燒成溫度影響之情形如表15所示。坯體於1,150°C以下燒成，所得之陶瓷體其燒成密度隨ROC廢觸媒添加量之增加而有下降之趨勢，燒成溫度愈低該現象愈顯著；然而將燒成溫度提高

至1,200°C，即可使燒成密度與ROC廢觸媒添加量之關係由負相關轉變為正相關，因此含ROC廢觸媒之陶瓷坯體必須在較高溫度下燒成，以避免陶瓷體強度下降。

表14 不同ROC廢觸媒含量之陶瓷坯體燒成密度(一)

燒成溫度 廢觸媒含量	1,100°C	1,150°C	1,200°C
0%	2.14	2.33	2.37
1%	2.14	2.34	2.37
3%	2.12	2.34	2.38
5%	2.11	2.34	2.39
7%	2.10	2.34	2.39
10%	2.08	2.35	2.40
15%	2.05	2.35	2.42
20%	2.01	2.36	2.43

註：主要之陶瓷原料為香港黑土及宜蘭長石，比例為1：1

表15 不同ROC廢觸媒含量之陶瓷坯體燒成密度(二)

燒成溫度 廢觸媒含量	1,100°C	1,150°C	1,200°C
0%	2.14	2.34	2.39
1%	2.13	2.34	2.39
3%	2.11	2.33	2.40
5%	2.09	2.32	2.40
7%	2.07	2.32	2.41
10%	2.04	2.31	2.42
15%	2.00	2.29	2.43
20%	1.95	2.27	2.45

註：主要之陶瓷原料為金門土及慶州陶石，比例為1：1

4. 陶瓷體色澤

陶瓷坯體中添加ROC廢觸媒，經高溫燒成後，陶瓷體之色澤變淺，ROC廢觸媒添加量愈多，則陶瓷體之色澤愈白，此乃一般陶瓷業者所希望得到之結果。

3.3 ROC廢觸媒實廠應用之結果

本研究為了證明ROC廢觸媒應用於建築材料及耐火材料之可行性，因此委託國內數家生產地磚、面磚、石英磚、粘土磚、耐火泥及絕熱磚等工廠進行實驗，探討ROC廢觸媒取代各廠部份陶瓷原料之可行性。經各工廠實際試驗之結果，ROC廢觸媒可取代之陶瓷原料有矽砂、金門土、滑石、熟料及火粘土等，如表16所示，在不影響產品品質規範的前提下，ROC廢觸媒的添加量隨各廠產品種類不同而不同，佔陶瓷原料總成份2%～40%。

表16 ROC廢觸媒可取代之陶瓷原料

應用材料類別	陶瓷建材	耐火建材
產品類別	地磚，面磚，石英磚	粒土磚，耐火泥，絕熱磚
可取代之陶瓷原料	矽砂，金門土，滑石	焦寶土(粘土質熟料)，火粘土

3.4 經濟評估

ROC廢觸媒經本研究及實廠應用之結果已証實其做為建築材料及耐火材料之原料具可行性，根據ROC廢觸媒所取代之陶瓷原料及取代量，可計算其經濟效益，如表17所示。由於被取代之陶瓷原料單價不同且取代量不同，故添加ROC廢觸媒所節省的原料成本也不相同，使用1噸ROC廢觸媒最高可節省陶瓷原料成本2,400元。中油公司每年產生之ROC廢觸媒約有3,000噸，若全部被利用，最高可節省陶瓷原料成本720萬元。

表17 ROC廢觸媒取代陶瓷原料之經濟效益分析

	被取代之陶瓷原料單價	ROC廢觸媒最高添加量	每100噸原料可節省成本
面 磚	350元／噸	2%	700元
地 磚	2,000元／噸	35%	70,000元
粘土磚	2,000元／噸	20%	40,000元
耐火泥	2,400元／噸	40%	96,000元
絕熱磚	2,000元／噸	20%	40,000元

四、HDS／RDS廢觸媒製陶瓷製品

4.1 實驗材料及方法

4.1.1 實驗材料

1.HDS／RDS廢觸媒：加氫脫硫工場所產生之CoMo系及NiMo系廢觸媒(中油高雄煉油總廠提供)

2.陶瓷原料：某地磚生產工廠之原料坯土

4.1.2 實驗方法

1.CoMo系廢觸媒合成色料

CoMo系廢觸媒合成色料之流程如圖8所示，合成之色料經分光反射率分析儀測其反射光分佈情形，藉以比較發色效果之良否。

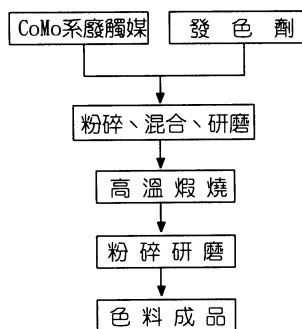


圖8 CoMo系廢觸媒合成色料流程圖

2.NiMo系廢觸媒研製陶瓷建材之流程

NiMo系廢觸媒之主要成份為 Al_2O_3 及 SiO_2 ，此乃一般陶瓷原料之主要成份，因此該廢觸媒可視為陶瓷原料的一種而利用配方之調整及燒成條件之控制將其製成陶瓷建材，其流程如圖9所示，廢觸媒添加適當之陶瓷原料，如長石、陶石及黏土，以調整組成成份，經粉碎、混合、研磨、成形及高溫燒成，所製得之陶瓷建材再經物性測試包括吸水率、收縮率、抗折強度等，以確認其是否符合CNS的標準。

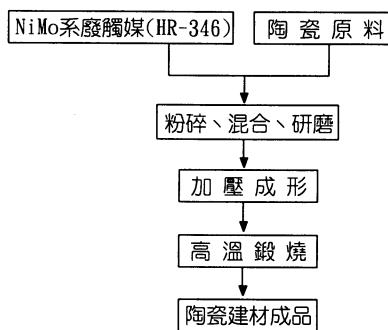


圖9 NiMo系廢觸媒研製陶瓷建材流程圖

4.2 實驗結果與討論

4.2.1 HDS／RDS廢觸媒及陶瓷原料之化學組成

1.CoMo系廢觸媒

CoMo系廢觸媒經XRF分析之結果得知其主要的組成元素為Co、Mo及Al，因此進行成份的定量分析，其結果如表18所示，CoO的含量平均約2.5%， MoO_3 的含量則自7.22%至12.98%不等， Al_2O_3 含量最低54.4%最高83.68%。其中CoO及 Al_2O_3 是一般焙燒浸漬法無法回收利用的部分，會留在殘渣之中，佔廢觸媒總成份約80%。由於Co是製備藍色陶瓷色料的主要元素，因此可利用發色劑與CoMo系廢觸媒反應合成藍色色料。

表18 鈷鉻系廢觸媒主要成份

廢觸媒編號	分析成份(%)		
	CoO	Al ₂ O ₃	MoO ₃
K8-11	3.18	54.4	7.22
HT-400E	2.54	79.92	7.67
1101R	1.89	83.49	9.24
HR-306D	2.54	75.74	12.98
HR-306K	2.81	77.44	12.6
S-534	2.24	83.68	8.97

2.NiMo系廢觸媒

本研究中NiMo系廢觸媒以HR-346為代表，其化學組成如表19所示，其中MoO₃含量佔9.90%，而主要成份Al₂O₃佔66.53%，SiO₂則佔17.75%，若以焙燒浸漬法回收MoO₃則殘渣量將高於84%。廢觸媒中Al₂O₃及SiO₂均為陶瓷原料之主要成份，且Fe₂O₃含量僅0.05%，因此可利用配方的調整將其製成陶瓷建材。

表19 HR-346廢觸媒主要成份分析

化學成份	HR-346廢觸媒
灼熱損失(%)	5.56
MoO ₃ (%)	9.9
SiO ₂ (%)	17.75
Al ₂ O ₃ (%)	66.53
Fe ₂ O ₃ (%)	0.05
CaO(%)	0.11
MgO(%)	0.12

3. 陶瓷原料

配合廢觸媒資源化試驗所使用之陶瓷原料經分析之結果如表20所示。

表20 陶瓷原料化學組成

化學成份	坯土原料	長石原料
灼熱損失(%)	4.51	0.71
SiO ₂ (%)	68.04	54.75
Al ₂ O ₃ (%)	19.06	25.55
Fe ₂ O ₃ (%)	0.17	0.41
CaO(%)	1.08	0.9
MgO(%)	1.35	0.27
Na ₂ O(%)	—	8.49
K ₂ O(%)	—	9.28

4.2.2 CoMo系廢觸媒合成色料

1. 煙燒溫度對發色之影響

CoMo系廢觸媒與發色劑經充分研磨混合後，於不同條件下煅燒，其產物以分光反射率分析儀分析其色澤，同時測其在波長440nm之反射率，結果如表21所示，溫度愈高反射率愈低，表示藍色愈深的意思。

表21 CoMo系廢觸媒合成色料在波長440nm之反射率

煅燒溫度 反應率(%) 廢觸媒	1,100°C	1,150°C	1,200°C
HR-306K	36.02	31.22	27.36
HR-306D	36.53	27.06	20.98
1101R	37.93	32.45	28.64
K8-11	49.35	38.89	30.91
HT-400E	29.93	23.59	18.73
S-534	28.24	31.41	32.89

2. 發色劑添加量對發色之影響

CoMo系廢觸媒K8-11與不同添加量的發色劑混合，經煅燒反應所得色料以分光反射率分析儀分析其色澤，於波長440nm所測得之反射率如表22所示。發色劑添加量愈多，在波長440nm之反射率愈低，表示藍色色澤愈深，但若添加量太多易發生燒結硬化的現象，不利於未來高溫條件下的應用。

表22 發色劑添加量對合成色料在波長440nm之反射率的影響

發色劑添加量 反射率(%)	煅燒溫度 1,150°C	1,250°C
0%	65.16	61.47
5%	73.29	63.24
10%	72.63	56.07
15%	69.4	46.92
20%	66.13(結塊)	50.05(結塊)

註：所採用之廢觸媒編號為K8-11

4.2.3 NiMo系廢觸媒研製陶瓷建材

1. 物性分析

在陶瓷原料中添加不同比例之NiMo系廢觸媒HR-346，經不同溫度燒成，所得燒成體之物性分析結果如圖10～圖12所示。

由圖11之結果得知，燒成體之吸水率隨廢觸媒添加量增加而增加，表示必須在較高的燒成溫度下才可達到燒結的目的，其原因乃HR-346廢觸媒之主要成份中Al₂O₃含量高達66.53%之故，較一般陶瓷原料中之Al₂O₃含量高出許多，因此燒結溫度會比較高。根據圖11之結果，廢觸媒添加量在5%以下時可於1,150°C達到燒結的目的；但若將添加量提高到10%，其燒結溫度則提到1,200°C。

廢觸媒添加量對燒結收縮率之影響如圖12所示。收縮率隨廢觸媒添加量之提高而提高；一般而言收縮率亦應隨燒成溫度之提高而提高，但從圖12之結果卻發現有相反的現象，此乃燒成溫度過高導致陶瓷體開始發生膨脹所造

成之現象。由實驗之結果得知，廢觸媒添加量5%於1,150°C燒成時其收縮率為9.4%，而不添加廢觸媒所製得之燒成體其收縮率減少為8.9%，其間相差僅0.5%，可符合CNS規範。

根據陶瓷體抗折強度試驗之結果發現廢觸媒的添加對燒成陶瓷體抗折強度有負面的影響，如圖12所示。隨著添加量的增加，其抗折能力有下降的趨勢，此乃燒結較不完全所致，可提高燒成溫度加以改善，促使燒結更完全，則抗折強度就會提高，然而燒成溫度也不可以太高，否則會超過燒結溫度而使陶瓷體開始膨脹或發泡，導致抗折強度再下降；圖12之結果顯示廢觸媒添加量在10%以下時，當燒成溫度提高到1,200°C，由於已超過燒結溫度，因此其抗折強度有降低的現象；反之，當廢觸媒添加量大於15%時，其抗折強度便隨著燒成溫度之提高而增加，表示陶瓷坯體仍在持續燒結中。

2. 燒成之陶瓷體TCLP試驗

添加不同比例廢觸媒所製得之陶瓷體經TCLP試驗之結果如表23所示，其重金屬溶出量遠低於法規限值，因此無二次公害產生之虞。

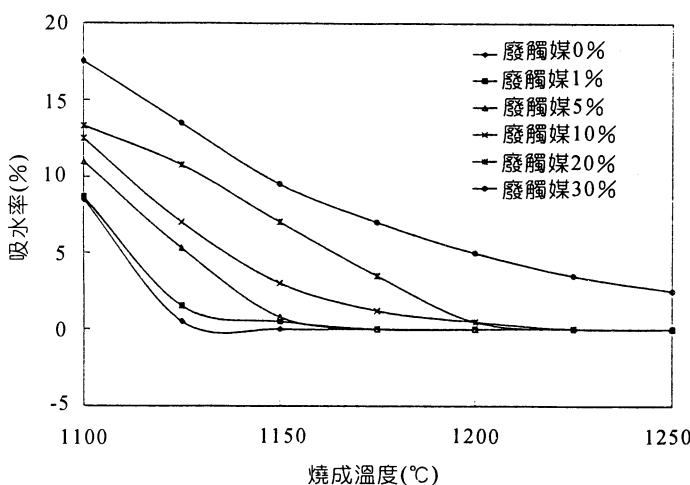


圖10 廢觸媒添加量及燒成溫度對燒成體吸水率之影響

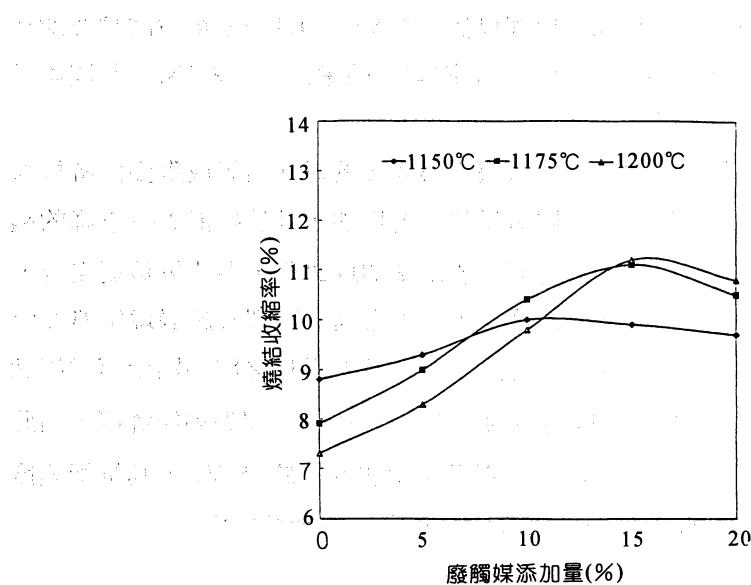


圖11 廢觸媒添加量及燒成溫度對燒成體收縮率之影響

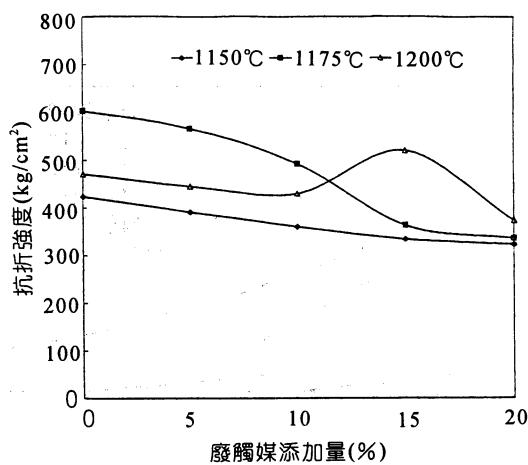


圖12 廢觸媒添加量及燒成溫度對燒成體抗折強度之影響

表23 廢觸媒製陶瓷建材TCLP重金屬溶出量

試樣編號	Pb	Cr	Cd	As	Hg	(mg/L)
1% HR346(1,150°C)	0.03	0.01	0	<0.010	<0.001	
5% HR346(1,150°C)	0.05	0.01	0	<0.010	<0.001	
20% HR346(1,200°C)	0.03	0.01	0	<0.010	<0.001	
法規限值	5	5	1	5	0.2	

3. 委託試製瓷質地磚之品質檢驗

NiMo系廢觸媒HR-346經委託陶瓷廠實際試做所得之成品經產品檢驗之結果如表24所示，完全符合CNS規範。

表24 廢觸媒研製建材成品品質檢驗結果

產品名稱	瓷 質 地 磚	
適用標準	CNS9740R2164	檢驗日期：84.1.25
檢驗項目	原產品規格	檢驗結果
尺度		
長度	96±1.0mm	96.7mm
寬度	96±1.0mm	96.4mm
厚度	15±0.5mm	14.7mm
尺度收縮不齊	1.0mm以下	0.3mm
吸水率	1.0%以下	0.1%
蒸壓試驗	釉面無裂	符合釉面無裂
抗折試驗	大於300kgf/cm ²	433kgf/cm ²
磨耗減量	0.1g以下	0.01g
耐酸鹼性	無變色無污染	符合無變色無污染

五、結語

1. 垃圾焚化灰渣之主要成份為二氧化矽、氧化鈣、氧化鐵及氧化鋁，屬無機性廢棄物，經與陶瓷原料混合燒成，發現其間有很好的相容特性，經實驗結果得知焚化灰渣與黏土原料最高混合比例可達40/60，燒成溫度範圍為1,115°C

~1,135°C。焚化灰渣混合後經二次燒成可製得具透水性之建材料築，其抗壓強度、抗折強度、透水係數及磨耗減量均與日本以下水道污泥製透水磚相近。本技術亦可有效應用於陶瓷廠廢棄物之資源化利用，廢陶瓷坯體因已經高溫燒結，故只須破碎再經成形及燒成即可製得透水磚，不需經過二次燒成，因此更具經濟性及資源化的潛力。

2. 殘渣油裂解廢觸媒之主要成份為氧化鋁及氧化矽，因其耐火度達1,750°C以上，因此可利用於耐火材料之製備，經實廠試製耐火磚及保溫磚之結果均證明其資源化之可行性；5%以內的殘渣油裂解廢觸媒與陶瓷原料混合於高溫燒成時具有良好的相容性，可製成陶瓷建材，經實廠試製地磚、面磚及壁磚之結果，均證實其資源化之可行性。
3. 鈷鉻系廢觸媒因氧化鈷含量平均達2.5%，因此具有良好發色能力，經發色處理後可製得陶瓷用藍色色料，其色澤於1,250°C溫度下使用仍可穩定，由於氧化鈷原料價格昂貴，因此鈷鉻系廢觸媒研製色料具經濟效益；鎳鉻系廢觸媒因氧化鋁含量高，添加量過高會提高燒結時所需溫度，因此添加量必須在5%以下，經實廠試製木曾石燒結地磚之結果證實其資源化之可行性，其產品經檢驗之結果符合CNS產品品質規範。

參考文獻

1. Wexell, D.R., "Nitrification may Solve Municipal Incinerator Ash Disposal Problems", The Hazardous Waste Consultant, 11(6), pp.1.14-1.18, 1993.
2. Beretka, J., "The Utilization of Industrial Waste and By-Products in the Ceramic Industry", Journal of the Australian Ceramics Society, 11(2), pp.25-29, 1975.
3. 桶屋光雄、長野伸泰等, “下水污泥燒卻灰の有效利用”，北海道立工業試驗場報告，No. 284, pp.149-162, 1985.
4. Tyrrell, M.E., and Alan H. Goode, "Waste Glass as a Flux for Brick Clays", Bureau of Mines Report of Investigations, pp.1-9, 1972.

- 5.Amaral, S.P., and G.H.Domingues, "Oily Wastes Application in Ceramic Materials Manufacturing", Water Science Technology, 24(12), pp.165-176, 1991.
- 6.Wang, M.C., and M.H.Hon, "Process and Properties of Ceramic Tile Prepared from Blast Furnace Slag Raw Materials", Journal of the Ceramic Society of Japan, 101(5), pp.498-501, 1993.
- 7.ST. STEFANOV, "Use of Industrial Wastes in the Brick Manufacture", Industrial Ceramics, 11(1), pp.12-15, 1991.
- 8.不二門義仁、田中正洋, "陶磁器廢棄物のソサイクルに関する研究", 愛知縣瀬戸窯業技術センター報告, No.21, pp.25-30, 1992.
- 9.E. Stanka, K.G.Ljiljana, "Synthesis of Cobalt-Based Ceramic Pigments from Industrial Waste Material", Ceramics (formerly silikaty), 34(1), pp.61-68, 1990.
- 10.徐文慶、張宏岳、廖錦聰、周振瑞、吳巨仁, "ROC廢觸媒資源化利用", 第四屆工業減廢技術與策略研討會論文集, pp.335-356, 1994.
- 11.徐文慶、廖錦聰、張蕙蘭, "垃圾焚化灰渣燒結資源化之研究", 第九屆廢棄物處理技術研討會論文集, pp.505-518, 1994.
- 12.嚴杭忠、徐文慶、陳淑萍、張蕙蘭、廖錦聰、劉定忠, "煉鋼煙塵燒結製人行道磚之研究", 煉鋼爐塵處理技術研討會論文集, pp.1-21, 1994.
- 13.徐文慶、張蕙蘭、廖錦聰, "HDS/RDS廢觸媒資源化利用研究", 經濟部所屬事業八十四年研究發展技術研討會環境保護與能源節約論文集, pp.171-193, 1995.
- 14.章裕民, "焚化DIOXINS形成之解析", 第八屆廢棄物處理技術研討會論文集, pp.143-153, 1993.