

廢棄物處理

焚化灰渣的熔融處理及微晶材料製成 技術

鄭大偉*、陳永翔**

摘要

民國九十二年底台灣地區興建中的二十二座都市垃圾焚化廠預定將陸續完工同時運轉使用，估計每年將產生約二百萬噸的焚化灰渣。此等焚化灰渣含有戴奧辛及大量的重金屬等有害物質，若未加以妥善處理，勢必造成嚴重的二次污染。本研究採用高溫熔融處理技術，先將有害焚化灰渣予以熔融處理形成玻璃體熔渣，達成減容、減重、無害化的處理程序。再將玻璃熔渣經過粉碎、加壓成型及熱處理階段，製造出性能優良的鈣鋁黃長石晶相多孔質微晶材料。提供焚化爐灰渣另一個適當資源化處理的方法，增加再生利用的價值。

【關鍵字】

1. 焚化灰渣
2. 高溫熔融處理
3. 微晶材料

*國立台北科技大學材料及資源工程系副教授

**國立台北科技大學材料及資源工程系研究生

一、前　　言

台灣地區隨著工商業的快速繁榮，同時衍生出許多廢棄物處理的問題。據估計每年約有 850 萬噸的一般垃圾產生^[1]。政府從民國 73 年開始推動「垃圾處理計畫」，致力建設大型垃圾焚化廠，以解決垃圾處理問題。預計民國九十二年底總共將有 22 座焚化廠陸續完工同時運轉使用，將可有效處理八成以上的垃圾。因此，焚化處理方法勢必逐漸取代傳統的掩埋法。然而焚化法並非全無缺點，一般垃圾經焚化處理雖可有效減量，但仍會產生 15 % 的灰渣，相當於每年約產生 150 萬噸的垃圾灰渣。這些焚化灰渣含有戴奧辛及大量的重金屬等有害物質^[2, 3]，若未加以妥善處理，勢必造成嚴重的二次污染。一般對於焚化灰渣的處理均採用固化法。但是固化法處理後的試體在最終處置場中若受弱酸淋洗，將會破壞固化試體，使重金屬再度溶出。且固化法處理焚化灰渣有體積增大的缺點，在目前環保意識抬頭，掩埋場地難求的情況下，為避免固化法的缺點，採用高溫熔融處理技術，將有害焚化灰渣予以減容、無害化，成為永久安定化玻璃體之熔渣。再進一步的資源化，為另一可行且較佳的方法。

二、高溫熔融處理技術

利用高溫熔融技術處理焚化灰渣，近年來已經漸漸的受到重視。其為利用燃燒或使用電氣加熱至灰渣的熔融溫度（約 1,300°C~1,500°C），使得有機物瞬間熱解燃燒，無機物則形成熔渣，低沸點之金屬及鹽類則至排氣中收集。其他之重金屬則在熔融的過程中重新與灰渣中之二氧化矽鍵結，包封在矽酸鹽的網狀結構中，形成穩定的玻璃物質^[4]，經由 TCLP 檢測的結果均可符合限制的標準。

國外高溫熔融處理技術應用在焚化灰渣方面的研究及試轉已有令人滿意的結果^[5, 6]。由於所得的熔渣具有高度的化學穩定性，因此無論是有機或無機物質，亦或是重金屬皆能因高溫完全燃燒分解或是熔融合成在玻璃體中，不需要另外再做二次處理即可符合掩埋的環保標準。因為它的處理溫度高且在密閉狀態下作業，加上處理時的氣氛可針對處理之對象作不同的選擇，經濟效益高。除此之外，因為處理

完全，所排放的氣體量少，因此排氣系統的設計較為簡單。這些種種的優點使得以高溫熔融技術處理有害廢棄物，勢必將成為安全且符合環保要求的技術。其主要的特色為：減容效果佳、重金屬溶出率降低、廢氣排放量少、熔融爐佔地面積小、熔渣可資源化再生利用。以高溫熔融技術處理焚化灰渣的能源消耗較高，另外熔融所產生的熔渣能否有效的利用為其成功的關鍵。

三、熔渣資源化技術

焚化灰渣經過高溫熔融處理後的熔渣，主要的目的在使焚化灰渣安定化、無害化及減容後再予以掩埋。熔渣為玻璃質，是高溫處理後之產物，基本性質比固化方式穩定，若能將熔渣再「資源化」，則是現在與未來發展的趨勢。目前國內對於熔渣資源化的研究不算少，但是大部分局限在鋼鐵廠煉鋼煉鐵時所產生的熔渣，或是將熔渣致造成骨材等較低價值之用途。由於焚化灰渣的主要化學成份為 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等，為陶瓷材料的基本成份，高溫熔融處理後之玻璃物質在其冷卻過程中，若能適當的以熱處理改變其晶體成核速率、成長速率及晶體種類等性質，使得玻璃化的熔渣再度結晶成所謂的「玻璃陶瓷」或稱「微晶材料」，製成建材或防熱防火材料應為可行的方法。

3.1 玻璃陶瓷(微晶材料)

玻璃陶瓷(Glass-Ceramics)為一種含有玻璃相的多晶固體材料，其製程為由玻璃熔融、成形後，再予以熱處理控制其結晶。既有製程及成形容易的特點，也有陶瓷性質的優點^[7]。玻璃陶瓷材料可經由化學組成及結晶熱處理的調整，成長出不同種類之晶體及微結構，製造出性質優異之超低膨脹性、高機械強度、化學抗蝕性等材料。

3.2 結晶的過程

熔融後的熔漿在冷卻的過程之中會產生結晶的現象。一般結晶的過程可以分為三種情況：

1.緩慢降溫：熔漿在冷卻的過程中達到礦物結晶的溫度，各種不同的礦物分別析出。火成岩深成岩體的結晶屬於此種，一般人為方法很難達成。

2.過冷狀態降溫：首先將溫度快速降溫，越過高溫大量晶出礦物的溫度（如磁鐵礦、橄欖石等）直到所需結晶礦物形成的溫度區域內，再予以持溫熱處理。

3.昇溫結晶法：熔漿急速冷卻至凝固點以下形成玻璃，在昇溫至特定溫度重行結晶。

過冷狀態降溫及昇溫結晶法能夠產生結構緻密的微晶材料^[8]。

3.3 热處理

熱處理的目的為將玻璃轉換為特定物理和化學性質的陶瓷微晶。熱處理可分為二個階段：(1)成核階段及(2)晶體成長階段，其關係如圖 1 所示。在成核階段，微小的晶核隨溫度的增加而逐漸形成。溫度繼續上升，則晶體開始成長。晶體的多寡與大小隨持溫的時間而改變，同時也改變材料的性質。

以焚化灰渣高溫熔融處理後所產生的玻璃熔渣製成玻璃陶瓷與一般的玻璃陶瓷有所不同。一般玻璃陶瓷的原料為純的氧化物粉末，因此其特性較容易控制。而高溫熔融處理後所產生的玻璃熔渣成分複雜，性質較難控制，但可經由人工添加適量的成分以控制其總成份以達到目的。因此，為有所區別，可稱之為「微晶材料」。國外有關廢棄物高溫熔融處理熔渣應用之研究發展大部分集中在日本及歐洲。其主要原料來源有燃煤飛灰^[8]、煉鋼熔渣^[9]、採礦尾砂^[10]、及焚化灰渣^(11,12)等。焚化灰渣經由熱處理後可得到性質優良的微晶材料（如表 1），其主要的礦物相為鈣鋁黃長石、鈣鎂黃長石、透輝石、矽灰石、鈣長石及斜頑輝石等。而國內對於焚化灰渣高溫處理之研究尚在起步階段，對於熔融後的玻璃熔渣再生利用應用於玻璃陶瓷建材應值得進一步研究。

3.4 焚化灰渣製成之微晶材料的應用

焚化灰渣製成之微晶材料化學穩定性佳，具有良好的絕緣性與抗壓強度，同時也具有優良的抗腐蝕性與耐磨性。因此可應用於各種不同的工業中，例如：應用於硫酸槽、反應塔、高壓釜、浸漬池、濕式渦錐、輸送礦漿管線的內襯，另外將其磨粉後，亦是一種良好的耐酸材料。

四、實驗方法及步驟

本研究所使用的焚化灰渣為北部某焚化廠之焚化飛灰，其主要化學成份為(wt%)：19.70% CaO；19.37% SiO₂；10.09% Al₂O₃；1.84% Fe₂O₃；2.77% MgO；1.92% TiO₂；8.87% Na₂O；8.09% K₂O。首先將3.5公斤之焚化灰渣放入石墨坩鍋內，以高週波爐加熱至1,400 °C並持溫20分鐘，使灰渣完全熔融後，經由水淬產生玻璃狀熔渣，並將玻璃狀熔渣粉碎至200mesh以下，此為製造微晶材料所需之原料。原料首先經過熱差分析(DTA)，以了解玻璃熔渣結晶的性質以及玻璃轉化、結晶、熔融之溫度。同時將原料粉末置入一個4 × 1.5 × 0.7cm的不銹鋼模中，以120kgf/cm²的壓力加壓成型製成試體，施予結晶化熱處理。熱處理溫度選擇850、900、950、1,000、1,050 °C作為成核與晶體成長溫度並持溫2小時，再爐冷至室溫。最後形成具有多孔質之微晶材料。微晶材料樣品再經毒性特性溶出程序試驗(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)、X光繞射分析、及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)分析其結晶的狀況及種類。最後測試微晶材料之硬度、比重、孔隙率、吸水率、抗壓強度、抗折強度、熱膨脹性、化學耐蝕性等基本性質。

五、實驗結果與討論

水淬後之玻璃熔渣熱差分析結果如圖2所示。由700°C開始有一明顯的吸熱峰，顯示為玻璃的轉化溫度，而在720°C左右達到最低，此溫度相當於熱膨脹儀之軟化溫度。當溫度繼續上升至883°C及928°C時各會出現一個放熱峰，顯示晶體的成長。最後在1,160°C時又出現一吸熱峰表示玻璃開始熔融。一般來說，成核開始溫度約高於軟化溫度50~100°C，因此本研究選擇850~1,050°C作為爾後結晶化熱處理的溫度。

水淬玻璃熔渣之毒物溶出特性試驗(TCLP)檢測結果如表2所示。Zn、Cr、Pb、Cd、Cu等重金屬溶出率均非常低甚至達到無法檢測出的程度。此表示重金屬取代矽酸鹽礦物中的部分Ca⁺²及Al⁺³離子而被包封在矽酸鹽的網狀構造中，以致不

易被溶出。這對於焚化灰渣再資源化的利用是相當有利的條件。

圖三表示玻璃熔渣 X 光繞射分析結果顯示水淬後之玻璃熔渣為非晶質構造。將此玻璃熔渣磨細至 200 目以下並加壓成型，以不同溫度燒結及熱處理二小時後所得到的材料為多孔質材料。經過 X 光繞射分析的結果（如圖 4）顯示晶體已經逐漸形成。由圖中顯示，各溫度熱處理後之材料均有結晶相的形成。經由 JCPDS Card 之搜尋結果顯示屬於黃長石(melilite)類之鈣鋁黃長石(Gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)相。類似的礦物相亦曾出現在以土耳其之高爐爐渣^[11]及義大利的焚化底灰^[12]為原料製成之微晶材料中。

經過不同溫度熱處理所得之多孔質微晶材料以掃描式電子顯微鏡分析結果如圖 5 所示。由 SEM 相片中可明顯的發現隨著熱處理溫度的增加，結晶的狀況漸趨良好，晶粒的大小約在 $0.2\sim2\mu\text{m}$ 左右。一般的結晶化熱處理分為成核與晶體成長二個步驟進行，且成核的溫度較晶體成長的溫度為低，其各有一最大值出現在特定的溫度，通常此二曲線會有特定範圍的溫度重疊。在較低的熱處理溫度，成核速率雖然高，但由於晶體成長速率低以致晶體數量多但較小。而在較高的熱處理溫度，晶體成長速率快速，但成核數量較少，可得較大的晶體。由圖中可知熱處理溫度約為 $900\sim1,000^\circ\text{C}$ 最適宜。因此多孔質微晶材料結晶的數量及晶型較佳。晶體的種類、大小與其所形成材料的性質有密切的關係。

多孔質微晶材料之各項物理及機械性質與化學抗蝕性測試結果如表 3 及表 4 所示。一般來說，微晶材料的密度隨熱處理的溫度增加而增加；孔隙率及吸水率則隨溫度增加而減少。在熱膨脹性及絕緣性可達一般水準。另外無論在硬度、抗壓強度、抗折強度、化學耐蝕性等均具有良好的性質，為一個有潛力的多孔性材料，值得再更進一步的研究。

六、結論

焚化灰渣熔融處理後之熔渣可將重金屬包封於矽酸鹽網狀構造中，以致於重金屬的溶出值均可達標準。焚化灰渣之化學成份含有適量的 CaO 、 Al_2O_3 及 SiO_2 ，具

有一般陶瓷材料的基本成份。將焚化灰渣熔融處理後之熔渣磨粉至 200 目再加壓成型，並經燒結熱處理程序，可得到多孔質的微晶材料。此材料主要的晶相屬於黃長石類的鈣鋁黃長石。在物理及機械性質方面，此等多孔質材料均具有良好的性質，為一個有潛力的多孔性材料，可應用於建築、防火、吸水磚等方面。為焚化灰渣資源化提供另一較高價值的發展方向。

參考文獻

- 1.楊金鐘、陳炫邑，都市垃圾焚化飛灰固化處理控制參數之探討，第八屆廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，pp. 255-269，民國 82 年。
- 2.王鯤生等，粒徑大小對焚化飛灰燒結應用之研究，第十二屆廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，pp. 561，民國 86 年。
- 3.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，中華民國環境工程學會，pp. 143-153，民國 82 年。
- 4.鍾昀泰、張木彬、黃彩斐，台灣地區一般廢棄物焚化灰份中戴奧辛含量調查研究，第十二屆廢棄物處理技術研討會論文集，中華民國環境工程學會，pp. 1，民國 86 年。
- 5.張旭彰，灰渣熔融處理法的理論與實務，工業污染防治，第 48 期，pp. 95-112，民國 82 年。
- 6.張旭彰，日本焚化灰渣熔融處理技術現況與課題，工業污染防治，第 49 期，pp. 89-105，民國 83 年。
- 7.吳振名，玻璃陶瓷，陶瓷技術手冊(下)，經濟部技術處，pp.963-986，民國 83 年。
8. Barbieri L., Lancellotti I., Manfredini T., Queralt I., Rincon J. Ma., and Romero M., Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash, Fuel, 78, pp.271-276, 1999.

- 9.Ovecoglu M.L., Microstructural Characterization and Physical Properties of a Slag-based Glass-ceramic Crystallized at 950 and 1,100°C , Journal of the European Ceramic Society, 18, pp.161-168, 1998.
- 10.Marabini A.M., Plescia P., Maccari D., Burragato F., and Pelino M., New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre, Int. J. Miner. Process., 53, pp.121-134, 1998.
- 11.Romero M., Rawlings R.D. and Rincon J.Ma., Development of a New Glass-Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration, Journal of the European Ceramic Society, 19, pp.2049-2058, 1999.
- 12.Barbieri L., Corradi A., and Lancellotti I., Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash, Journal of the European Ceramic Society, 20, pp.1637-1643, 2000.
- 13.Cheng T.W., Chu J.P., Tzeng C.C., Chen Y.S., Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology (Submitted to Waste Management)
- 14.Romero M., Rawlings R.D., and Rincón J. Ma., Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration, Journal of Non-crystalline Solids, 271, pp.106-118, 2000.
- 15.Boccaccini A.R., Kopf M., and Stumpfe W., Glass-Ceramics From Filter Dusts From Waste Incinerators, Ceramics International, 21, pp.234-235, 1995.

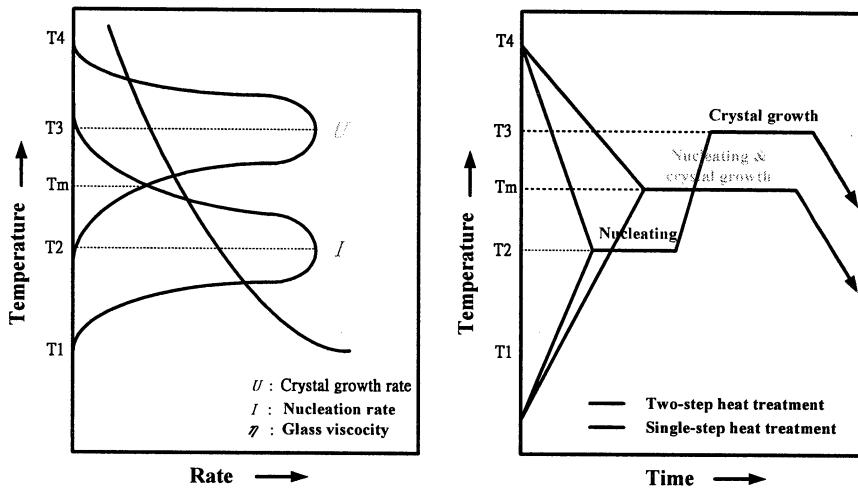


圖 1 成核速率與晶體成長曲線及控制結晶熱處理之程序

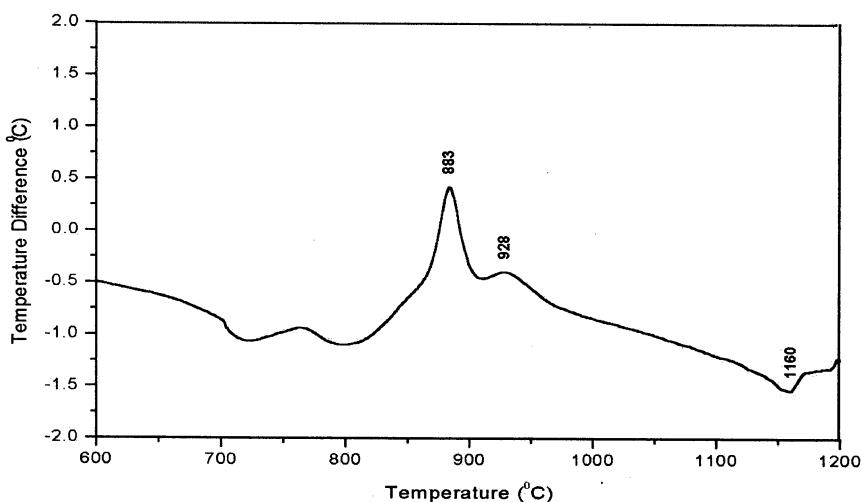


圖 2 水淬後之玻璃熔渣熱差分析圖

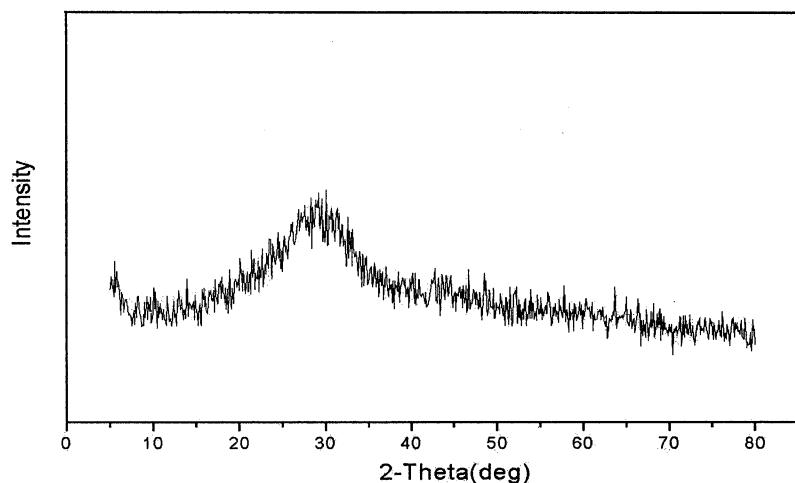


圖 3 水淬後之玻璃熔渣 X 光繞射分析圖

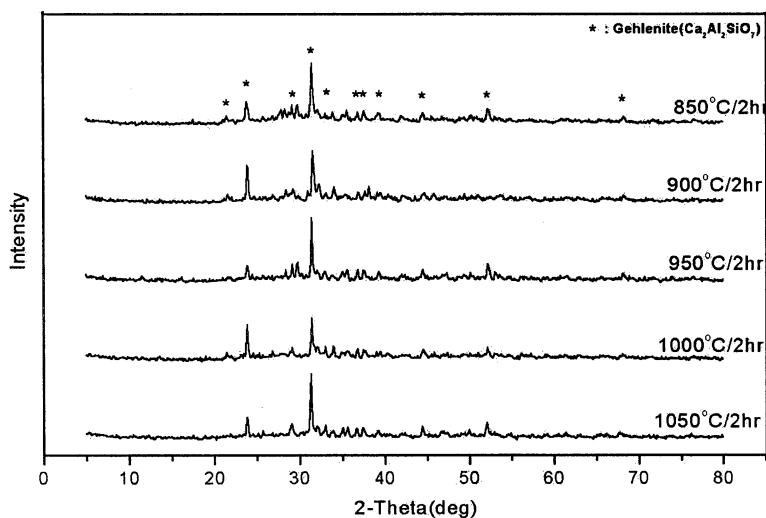


圖 4 在不同溫度熱處理 2 小時之微晶材料的 X 光繞射圖

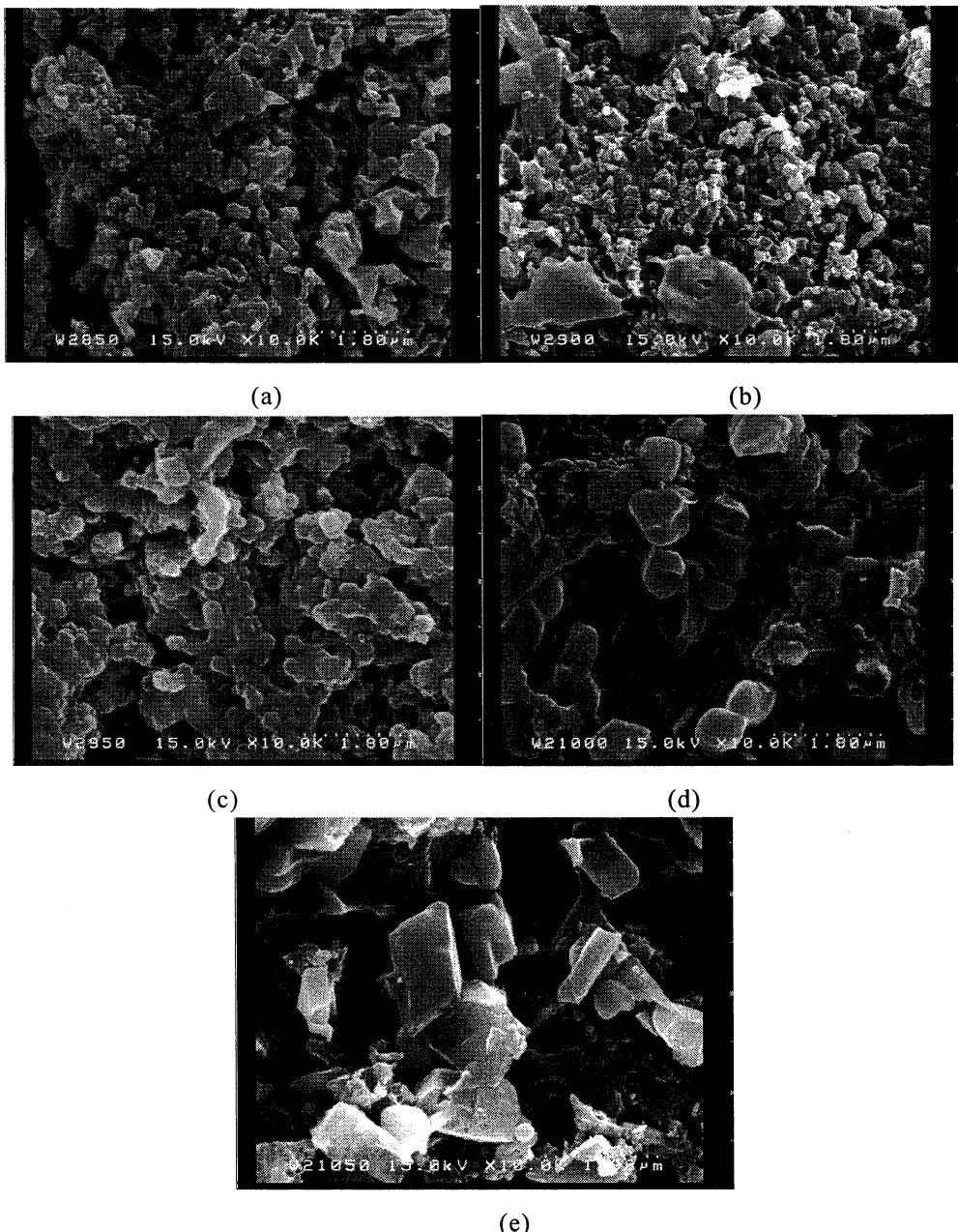


圖 5 热處理 2 小時微晶材料之 SEM 相片 (a) 850°C (b) 900°C (c) 950°C
(d) 1,000°C (e) 1,050°C

表 1 各類微晶材料的性質

性質	Cheng <i>et al.</i> , 2000[13]	Romero <i>et al.</i> , 2000[14]	Barbieri <i>et al.</i> , 2000[12]	Romero <i>et al.</i> , 1999[11]	Boccaccini <i>et al.</i> , 1995[15]
研究國別	中華民國	西班牙	義大利	西班牙	德國
原料種類	焚化飛灰	焚化飛灰	焚化底灰	焚化飛灰	焚化飛灰
主要礦物相	鈣鋁黃長石	鈣鎂黃長石	透輝石 矽灰石 鈣長石	鈣鎂黃長石 斜頑輝石	透輝石
密度 (g/cm ³)	2.96	2.95	2.8	2.96	2.89
硬度 (GPa)	4.70	5.1	—	5.9	7.9
孔隙率 (%)	1.81	—	8-14	—	—
吸水率 (%)	0.61	—	0.7	—	—
熱膨脹係數 (10 ⁻⁶ mm/°C)	8.21	9.7	—	9.0	6.5
機械加工性	良好	良好	—	良好	良好

表 2 水淬玻璃熔渣之 TCLP 檢測結果

重金屬種類	焚化灰渣溶出量 (ppm)	水淬玻璃熔渣溶出量 (ppm)
Zn	23.58	6.90
Cd	16.91	0.16
Pb	2.48	ND
Cu	0.35	ND
Cr	20.26	ND

ND 表示未檢測出

78 焙化灰渣的熔融處理及微晶材料製成技術

表 3 多孔質微晶材料之性質

熱處理溫度	850°C	900°C	950°C	1,000°C	1,050°C
體密度 (g/cm ³)	2.03	2.07	2.17	2.26	2.21
視密度	2.73	2.68	2.59	2.57	2.38
孔隙率 (%)	25.67	22.66	19.29	11.76	11.92
吸水率 (%)	12.63	10.82	7.41	5.18	5.87
Knoop 硬度 (GPa)	3.50	3.67	2.98	3.23	3.03
4 點抗折強度 (MPa)	19.96	22.57	17.00	12.09	11.99
抗壓強度 (GPa)	41.44	56.29	53.96	38.75	31.31
熱膨脹係數 (10 ⁻⁶ mm/°C)	8.63	8.61	9.19	9.18	10.21
直流電阻率 ρ (Ω/m ²)	1.17E+09	4.59E+08	3.23E+08	2.95E+08	1.05E+08

表 4 多孔質微晶材料之化學抗蝕性

熱處理溫度	850°C	900°C	950°C	1,000°C	1,050°C	Unit: %
20 wt % 醋酸	96.59	95.77	96.35	96.98	95.74	
20wt% 鹽酸	99.85	99.23	99.01	98.83	98.43	
20wt% 硫酸	84.88	88.43	88.94	89.71	88.28	
20wt% 氢氧化鈉	99.26	98.08	99.45	99.45	94.81	