

廢棄物及資源化

還原渣做為水泥生料燒製 環保水泥之研究

林凱隆*、羅康維**

摘 要

本研究首先調查還原渣及泥渣廢棄物產量與來源及其物化特性，再進行環保水泥特性評估，盼望能建立泥渣及還原渣之化學組成條件及作為水泥之替代生料，冀望能在處理廢棄物處置問題的同時，亦能開發出新的環保水泥材料，達到廢棄物減量及資源化再利用的目標。本研究係將還原渣及泥渣廢棄物等根據水泥配料之石灰飽和度、水硬係數、矽氧係數和鋁鐵係數等為邊界條件，利用電腦程式配料系統以燒結溫度為 1,400°C、持溫 2 小時的條件下燒製 4 組環保水泥熟料。實驗結果顯示，環保水泥熟料與波特蘭水泥成份相當，其單礦物組成皆含有 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 及 C_4AF 等晶相物種。抗壓強度試驗結果顯示，EcoA 漿體不論何種養護齡期下，其抗壓強度與 OPC 相當；且 EcoB 水泥漿體於養護齡期為 1 及 3 天時，其抗壓強度分別為 13.6 及 21.5 MPa，符合 CNS61 中輸氣第 IIIA 型水泥漿體之抗壓強度規範。MIP 分析結果顯示，隨著養護齡期之增加，總孔與毛孔體積有逐漸趨於緻密化。綜合上述結果顯示：含 1% 還原渣及泥渣廢棄物所燒製之全資源化環保水泥符合 CNS61 輸氣第 IIIA 型水泥規範值，具有做為緊急修補工程材料之潛力。

【關鍵字】還原渣、廢棄污泥、環保水泥、熟料

*國立宜蘭大學環境工程系 教授

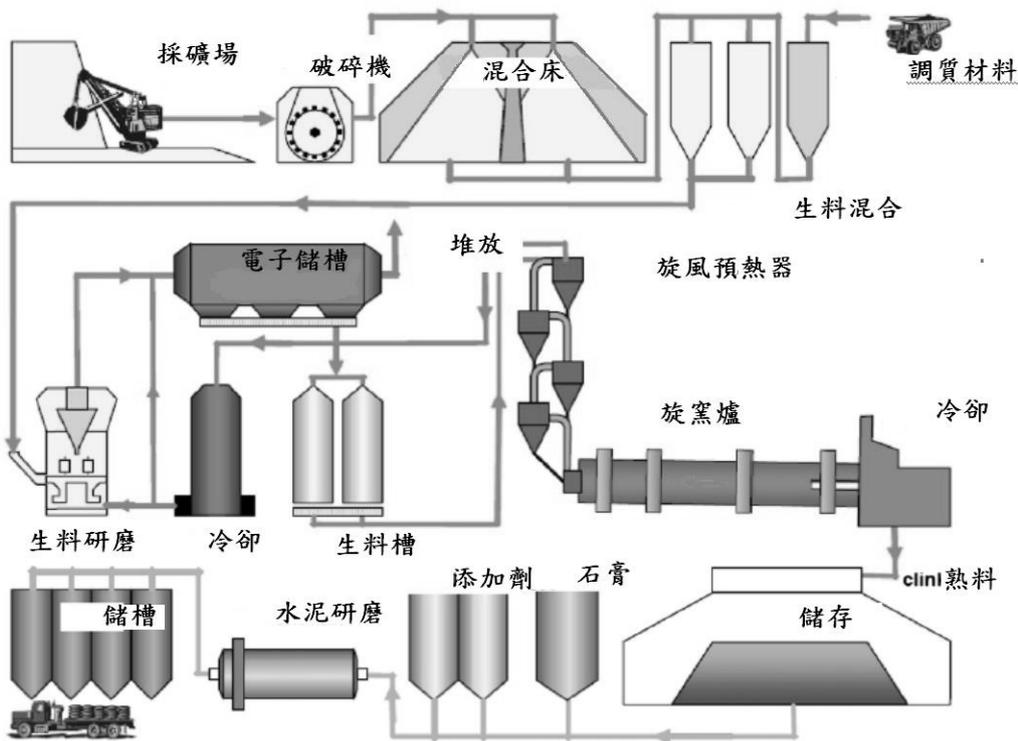
**國立宜蘭大學環境工程系 碩士

一、前言

還原渣為製鋼過程中所產生之副產物，將電弧爐作為熔煉設備，熔煉後之鋼液倒入盛鋼桶再用其他電極棒進行精煉工作，此程序易控制添加物的加入，以達到鋼液之品質控制，並以氬氣進行攪煉，達到調均鋼液及提高鋼液溫度，以利後續軋鋼處理，而此精煉爐所產生之爐渣即為還原渣^[1]。

近年來，隨著全球經濟成長快速，工程建設蓬勃發展，以至於水泥產量逐年增加。根據全球水泥報告統計指出，2012 年全球水泥產量為 37.36 億公噸，較 2011 年 35.85 億公噸成長 4.21%，其中約有 58% 集中於亞洲地區^[2]。由於地球環境正面臨前所未有的挑戰，迫切需要轉向成為資源效率、低碳及封閉循環經濟^[3]。如何將現有資源製造成與水泥相同的材料，並有效降低製造水泥所需的原物料，以減緩天然資源的消耗，為水泥工業現階段主要需克服的問題之一。因此，近 30 年逐漸出現“綠色”水泥的研發^[3]。

傳統上，環保水泥 (Eco-cement) 一詞乃是日本秩父小野田株式會社與株式會社荏原製作所於 90 年代中期共同研發，並由太平洋水泥株式會社於 2001 年正式將之商業化營運^[4-5]。環保水泥係採用廢棄物為主要原料並添加石灰石等天然礦物以調整其成分，故其化學及礦物特性與一般水泥有所差異，但生產流程與一般水泥工廠相似，圖 1 為環保水泥之生產流程。由於廢棄污泥及電弧爐煉鋼爐還原渣(石)其化學組成主要為大自然中常見元素矽、鈣、鋁及鐵之氧化物，與水泥原料相似，應可取代水泥製程中所使用之原料，成為資源化可行的方向。



資料來源：Lamas et al., 2013

圖 1 環保水泥生產流程

二、還原渣之來源特性與產量

電弧爐煉鋼業係以廢鋼為原料，經通以電流方式，藉石墨電極與廢鋼鐵原料間產生電弧，以高溫放熱方式熔煉廢鋼而生產鋼胚。電弧爐煉鋼均為批式作業，通常每一批次時間約 1-3 小時。冶煉過程可依其化學反應分成 3 個階段，分別為熔解期、氧化期及還原期。廢鋼原料經電弧熔解後形成液態鋼水，雜質則氧化成氣態或固態氧化物，此時通入高壓氧氣，以加速氧化作用，稱為氧化期，等造渣完成後將浮渣倒除，此時再加入大量的石灰石及碳粉等副原料，主要功能係與氧化物反應，促使鋼液內不要殘留過多氧氣，稱為還原期，此期之還原渣顆粒較氧化渣小，主要是還原期的鋼液僅含微量且微小雜質，故造渣之外觀呈細粉狀^[1]，其製程如圖 2 所示。

94 還原渣做為水泥生料燒製環保水泥之研究

表 1 為各種還原渣之主要化學組成。

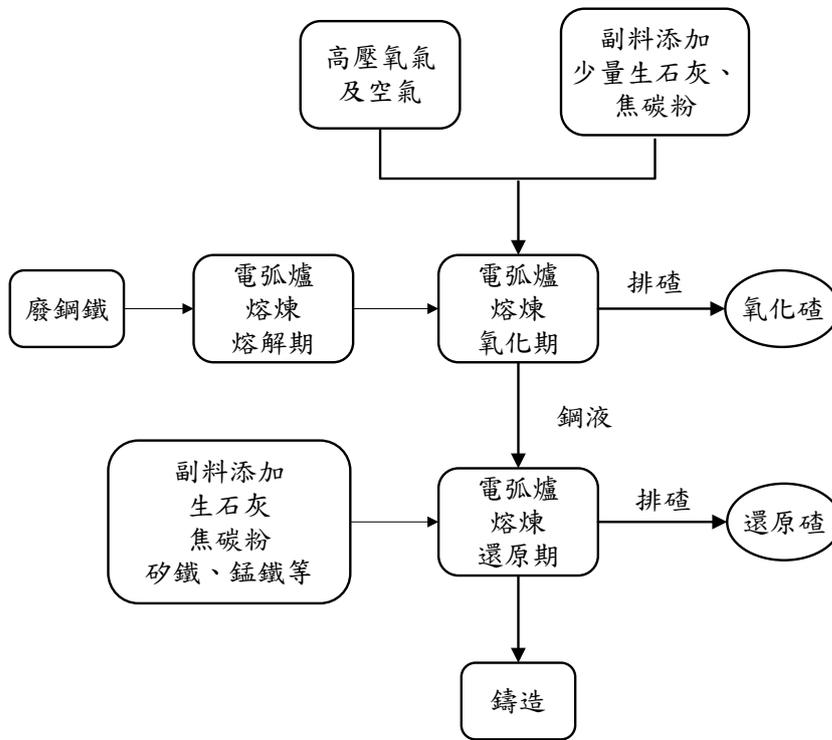


圖 2 電弧爐煉鋼爐還原渣製造流程圖^[6]

表 1 還原渣之主要化學組成^[6]

	GH1	GY	TR	WZ	YL	SS	CS	MS
CaO (%)	35.28	50.30	54.93	52.21	53.79	53.68	46.45	50.65
SiO ₂ (%)	34.80	27.51	30.54	16.53	32.01	31.31	26.52	29.78
Al ₂ O ₃ (%)	5.75	7.95	3.55	4.53	3.71	3.76	5.95	4.46
Fe ₂ O ₃ (%)	6.73	2.35	0.26	2.41	0.18	0.39	3.78	2.76
MgO (%)	14.27	8.61	8.79	22.09	8.40	8.88	14.27	10.02
K ₂ O (%)	0.29	-	-	0.07	-	-	0.11	-
Na ₂ O (%)	0.52	-	-	0.14	-	-	0.26	-
SO ₃ (%)	0.37	1.15	-	0.01	-	-	0.65	0.20

根據資料顯示，全球鋼渣產量約有 50 Mt/y 且歐洲的產量即占 12 Mt/y，約有 65% 應用於主要建設，其餘則用於貯存或其他用途^[7]。依環保署廢棄物管制中心網路申報資料顯示，國內煉鋼廠於 100 年 7 月至 9 月合計產出約 38.4 萬公噸之爐渣，其中以碳鋼製程之廠家為最多，約 28.3 萬公噸。而廠內貯存量則超過 23.7 萬噸，其中碳鋼製程約 58.49%。國內目前以某鋼鐵業之貯存及產出量最多，分別約 6.6 萬噸及 5.9 萬噸^[1]。根據環保署統計之資料指出，2012 年事業廢棄物申報量總計 10,144,861 公噸。其中電弧爐煉鋼爐渣(石)佔 238,987 公噸，約佔總量之 2.36%^[8]。但因粉粒狀還原渣經日曝曬及雨水的淋洗，使得成分中的氧化鎂與水反應形成氫氧化鎂導致膨脹現象；此外，有鑒於「經濟部事業廢棄物再利用種類及管理方式」，已針對爐渣貯存加嚴規定「還原渣(石)不得採用露天貯存方式」^[9]，因此須以回收再利用方式來取代傳統的處理方式，避免造成環境之負荷。

三、還原渣之處置與再利用方式

目前經濟部工業局公告爐渣之再利用用途，主要以工程填地材料、道路工程級配料、混凝土骨材替代物及燒結熔劑等用途為主。各再利用方式分述如下：

1. 工程填地材料再利用

工程填地材料再利用主要是利用電弧爐煉鋼渣(石)使用於工程填地材料，而工程填地材料之物質反應因使用情形而有所不同。一般而言，路基材料應用於交通之填地材料時，經常以加州載重比試驗(CBR 試驗)作為研究工程填地材料是否符合路面支撐力之依據。使用電弧爐煉鋼渣(石)於路基回填料，能增強剪力強度及減低壓縮性。若與使用天然細砂所建造之堤防相較，更具不透水性。其使用流程如圖 3 所示。

96 還原渣做為水泥生料燒製環保水泥之研究

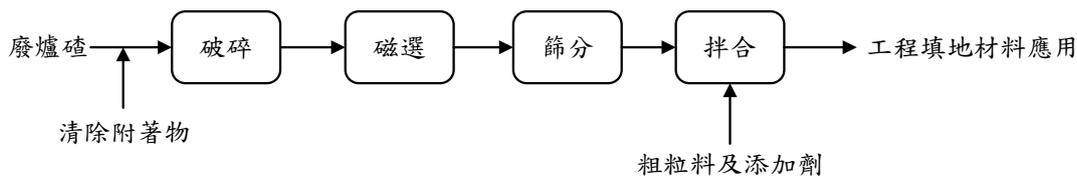


圖 3 還原渣於路基回填料之使用流程^[8]

2. 道路工程級配料

由於煉鋼爐渣較天然骨材具有比重大、且質硬、耐磨耗性優異特性，故可廣泛應用於磨耗較激烈的公路上，目前日本將爐渣做為道路鋪設用路基材料，用量約為全部爐渣之 30%-40%，其可與回收金屬工作一併進行，在回收金屬後之爐渣必需送至一個場地中進行養生，係因煉鋼過程中在熔煉時所添加生石灰的部份未溶解而原狀殘留在爐渣中，由於這些游離石灰(free CaO)和水反應後會使爐渣膨脹崩壞，須經由養生處理以避免因爐渣膨脹率過大或不穩定而造成道路膨脹龜裂。一般而言，氧化渣膨脹率為 1.5%，還原渣膨脹率為 10%-20%，故還原渣需加蒸氣養生方能再利用。日本大同特殊鋼(株)知多工廠盛鋼桶精煉爐(Ladle Furnace)產生之爐渣採用如圖 4 之處理程序，將所產生之還原渣用蒸氣養生約 10 天，而氧化渣則仍需養生 3-6 個月。

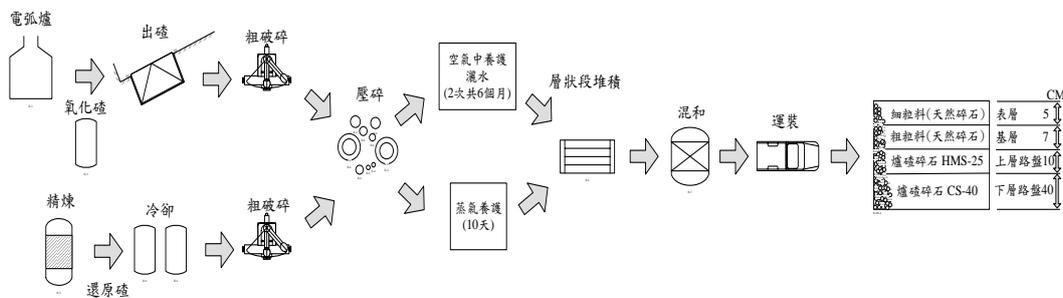


圖 4 日本電弧爐爐渣再利用為路基材料處理流程^[8]

3. 混凝土骨材替代物

主要係利用電弧爐煉鋼爐渣(石)與其他摻配料一起拌合製成混凝土及相關建材，其相關流程如圖 5 所示。Pellegrino 等人利用電弧爐煉鋼爐渣(石)作為混凝土材料，結果顯示添加爐渣有助於提升混凝土之耐久性^[10]。電弧爐煉鋼爐渣又細分為氧化渣和還原渣。在日本之電弧爐煉鋼工業中，由精煉(LF)程序所產生之爐渣(亦即還原渣)，每年約有 140 萬噸。其主要處理應用方式有兩種，其一約有 40% 之還原渣是以蒸氣養生之方式，來加速其安定化或穩定化，此穩定化之還原渣可以被利用來作為路基材料；其二約 60% 之還原渣是與氧化渣相混合作為臨時便道用之路基材料。目前在日本對於路基材料之需求已漸漸減少，因而興起多方面之研究，包括作為混凝土骨材及製成環保水泥等，例如將還原渣添加石膏研磨製成水泥，再與電弧爐氣冷氧化渣(當粗骨材)及電弧爐水淬氧化渣(當細骨材)混煉後，製成 U 型溝、平板、敷石、涵管、岸壁、水泥磚、景觀材、消波塊及人工魚礁等水泥建材製成品。

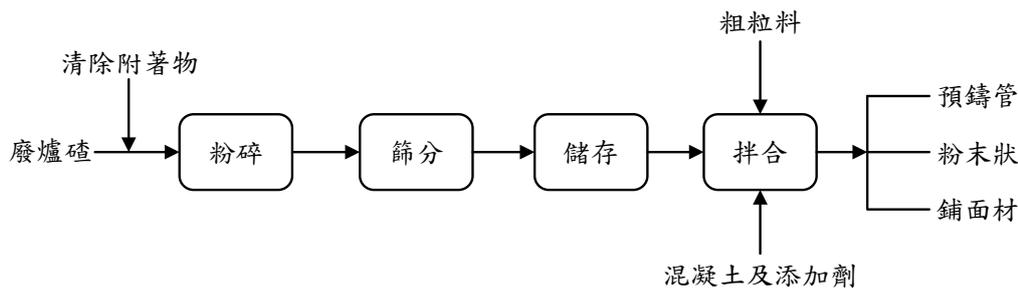


圖 5 還原渣使用作為混凝土製品流程^[8]

4. 燒結熔劑

燒結礦的生產，需添加石灰作熔劑。通常電弧爐還原渣都含有 45-55% 的 CaO，故 1 公噸的爐渣相當於 700-750 公斤的石灰石。若把爐渣加工到小於 10 mm 的爐渣粉，便可代替部份石灰石直接作燒結配料用。添加量視精礦純度及含磷量確定，一般純度較高，含磷量低的精礦，則可添加 4-8% 之爐渣。爐渣作為燒結熔劑時，

98 還原渣做為水泥生料燒製環保水泥之研究

不僅可回收再利用爐渣中的鈣、鎂、錳及鐵等有價元素，並可提高燒結機械之利用係數和燒結礦的質量，降低燃料消耗，其相關流程如圖 6 所示。

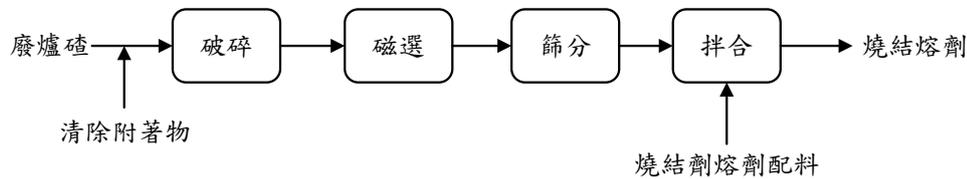


圖 6 還原渣使用作為燒結熔劑流程^[8]

5. 卜作嵐材料

還原渣的化學成分分析顯示，其主要是以氧化鈣(CaO)、氧化矽(SiO₂)及少量的氧化鋁(Al₂O₃)所組成，且粒徑小、比表面積高具有做為卜作嵐材料的潛力。由於還原渣中的氧化鈣能有助於鹼活化，因此適合做為卜作嵐材料。近年來已有許多學者研究還原渣做為卜作嵐材料的可行性，Jin 等人利用電弧爐爐渣做為卜作嵐材料，其結果顯示水泥漿體受到爐渣鹼活化的影響，進而改善其漿體的抗壓強度及收縮性^[11]。Sheen 等人利用還原渣取代部分水泥原料，其結果顯示還原渣卜作嵐活性指數良好能改善其漿體之凝結時間，並減少水泥用量達到資源化再利用之目標^[12]。Muhmood 等人則以 15%之電弧爐煉鋼爐渣取代部分水泥，發現並不會降低其抗壓強度^[13]。

目前國內外還原渣之資源化再利用技術如表 2 所示。從表中可得知，目前還原渣主要再利用方式係以資源化再利用為營建材料為主。因還原渣成分含有高含量之氧化鎂，在以往的掩埋處置方式中，會導致氧化鎂與水反應形成氫氧化鎂造成膨脹現象。因此，本研究目的主要探討還原渣與泥渣廢棄物資源化再利用以全取代原料來作為水泥等營建材料，藉以評估開發新型環保水泥之潛力。

表 2 還原渣再利用資源化技術^[3, 6, 12-17]

作者	再利用方式	研究成果
林庭亦 (2003)	電弧爐還原渣再生應用於高性能混凝土性質之研究	利用還原渣取代部分水泥所拌製之高性能混凝土其 28 天抗壓強度符合設計強度要求，且能有助於提升其耐久性。
江奇成 (2005)	電弧爐煉鋼還原渣作為混凝土之再生材	以還原渣取代部分水泥作為混凝土膠結料，其結果顯示可提升流動性，且抗壓強度在齡期為 2 年後略優於混凝土。
Huang et al. (2010)	以煉鋼爐渣作為水泥材料	以 10% 爐渣作為部分水泥材料，其 28 天抗壓強度超過 40 MPa，並且在水泥中扮演鹼活化劑的角色。
Li et al. (2011)	利用電弧爐煉鋼爐渣與氣轉爐渣混合作為取代水泥之資材	以電弧爐煉鋼爐渣與氣轉爐渣以適當比例混合進行改質，其結果顯示改質後能有助於增加 C ₃ S 含量，並可提升其水化活性。
Iacobescu et al. (2013)	以煅燒電弧爐煉鋼爐渣取代部分水泥熟料	透過煅燒電弧爐煉鋼爐渣取代部分水泥熟料，其結果顯示隨著取代量增加漿體凝結時間逐漸增加，而使用爐渣能有效降低其 CO ₂ 排放量。
Jin et al. (2014)	利用電弧爐渣作為卜作嵐材料	利用電弧爐渣做為卜作嵐材料，其結果顯示水泥漿體受到爐渣鹼活化的影響，進而改善其漿體的抗壓強度及收縮性。
Sheen et al. (2013)	利用還原渣取代部分水泥原料	還原渣之卜作嵐活性指數良好，能改善其漿體之凝結時間，並減少水泥用量達到資源化再利用之目標。
Muhmood et al. (2009)	以電弧爐煉鋼爐渣取代部分水泥	以 15% 之電弧爐煉鋼爐渣取代部分水泥，不會降低其抗壓強度。

四、實驗材料與方法

本研究首先調查還原渣及泥渣廢棄物產量與來源及其物化特性，再進行環保水泥特性評估，盼望能建立還原渣及泥渣廢棄物之化學組成條件及作為水泥之替代生料，冀望能在處理廢棄物處置問題的同時，亦能開發出新的環保水泥材料，達到廢棄物減量及資源化再利用的目標。

4.1 實驗材料

1. 還原渣：廢鋼鐵原料經高溫熔煉成液態鋼液，由於鋼液中含氧量過高，需加以還原，再

100 還原渣做為水泥生料燒製環保水泥之研究

加入大量石灰石、碳粉等副原料，此過程中所產生之廢棄物即為還原渣。外觀為灰色粉末狀。

- 2.石灰石污泥：採自東部某石化廠，為生產石灰過程中，經水洗石灰石原石後之沉澱物。烘乾研磨後，外觀以淡白色粉末為主。
- 3.石材污泥：採自東部某石材加工業者之花崗石污泥，為石材製品製造在石材切割、研磨等製程中產生之污泥。脫水烘乾研磨後，外觀為米色粉末狀，屬硬脆性能之無機質粉體。
- 4.煤灰礦泥拌合料：煤灰礦泥拌合料為中鋼煉鋼後所產生之副產品送至中聯資源公司所加工之產品。煤灰及礦泥經適當之配比拌合加工處理後，即為煤灰礦泥拌合料。脫水烘乾研磨後，外觀為深褐色粉末狀。
- 5.天然二水石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）：石膏一般在水泥中約佔 3-5 %。
- 6.水泥：本研究以台灣水泥公司所生產的品牌卜特蘭第 I 型水泥作為空白對照組之用。

4.2 實驗方法

本研究中利用表 4 之水泥配料係數規值之石灰飽和度 (L.S.F.)、水硬係數 (H.M.)、矽氧係數(S.M.)及鋁鐵係數(I.M.)等水泥係數為邊界條件，利用還原渣、石灰石污泥、石材污泥及煤灰礦泥拌合料，以電腦程式計算混合配置不同類型之環保水泥生料。接著將混合均勻的替代生料進行壓錠，並置入高溫爐中升溫至 1,400°C 並持溫 2 小時以燒製環保水泥熟料。燒製後之環保水泥熟料混合適量之石膏即為本研究所用之環保水泥。

試體之製作以水灰比為 0.4，依規範 ASTM C305 灌製 1 立方英吋之環保水泥漿體，隔日拆模後浸泡飽和石灰水置入恆溫恆溼機，達到預定之養護齡期後取出並依照 ASTM C109 規範進行抗壓試驗，試體抗壓破壞後將浸泡於甲醇中，使甲醇取代試體內之水分而終止其水化，試體經 105°C 烘乾 24 小時後，進行 MIP 分析水泥漿體微結構之變化。

表 3 環保水泥熟料之配比

樣品	EcoA 熟料	EcoB 熟料	EcoC 熟料	EcoD 熟料
生料化學組成 (Wt. %)				
石灰石污泥	78.00	77.00	75.50	71.00
石材污泥	19.51	19.51	19.51	19.51
煤灰礦泥拌合料	2.49	2.49	2.49	2.49
還原渣	0.00	1.00	2.50	7.00
石灰飽和度	0.86	0.85	0.82	0.76
水硬係數	2.00	1.97	1.93	1.78
矽氧係數	2.80	2.80	2.97	2.87
鋁鐵係數	1.66	1.68	1.87	1.66

表 4 配料所用之水泥係數及其規範值

水泥係數	定義	規範值
石灰飽和度	$\text{CaO}/(\text{SiO}_2+1.18\text{Al}_2\text{O}_3+0.65\text{Fe}_2\text{O}_3)$	0.8-0.95
水硬係數	$\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	1.7-2.3
矽氧係數	$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	1.9-3.2
鋁鐵係數	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.5-2.5

五、結果與討論

5.1 基本材料特性

表 5 為生料材料之化學組成，還原渣成份主要為 CaO，為 54.78%，SiO₂ 次之為 17.66%，具有取代水泥原料中石灰石礦物的潛力。石灰石污泥組成以 CaO 成份為主，佔 65.90%，具有取代石灰石原料之潛力。石材污泥主要以 SiO₂ 為 58.30%，具有用來取代矽質原料之潛力。煤灰礦泥拌合料主要以 Fe₂O₃ 為 46.00%，Al₂O₃ 次之為 13.00%，具有用來取代鐵砂之潛力。

表 6 為水泥生料重金屬總量和 TCLP 結果。從表中發現，還原渣之重金屬以 Zn 最高，其濃度為 261.90 mg/kg，其次 Cu 含量為 40.48 mg/kg；石灰石污泥中含量最

102 還原渣做為水泥生料燒製環保水泥之研究

高之重金屬為 Zn，其濃度為 167.86 mg/kg；石材污泥中 Zn 的含量最高，其濃度值為 142.90 mg/kg，其次為 Cu 為 92.80 mg/kg；煤灰礦泥拌合料中 Zn 的含量高達 4,280.90 mg/kg，且 Pb 含量亦高達 519.10 mg/kg。經由毒性特性溶出試驗結果顯示，廢棄物之溶出皆符合法規標準，顯示本研究所使用之廢棄物符合一般事業廢棄物要求，具資源化再利用潛力。

表 5 生料材料之化學組成

樣品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
還原渣	18.70	4.23	0.66	58.90	4.34	1.70	—	0.88
石灰石污泥	1.84	0.53	0.82	65.90	1.25	0.05	—	0.08
石材污泥	58.30	14.80	3.21	2.95	0.77	0.12	2.86	4.18
煤灰礦泥拌合料	9.97	13.00	46.00	6.34	2.59	0.83	—	0.68

單位：%

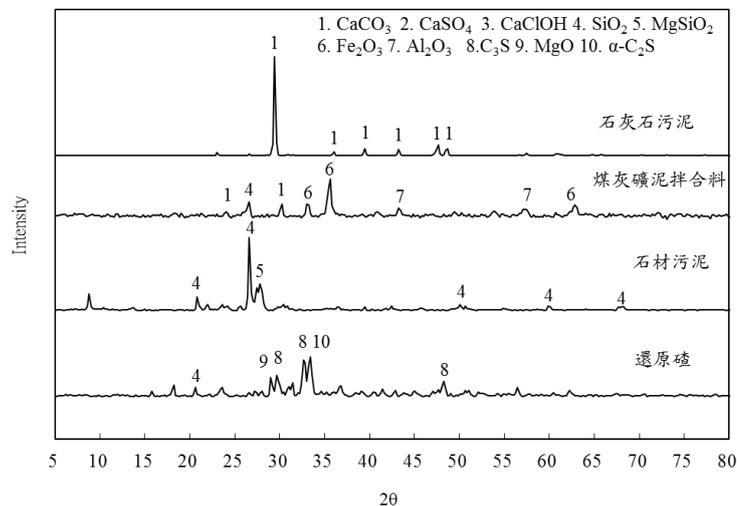


圖 7 生料之 XRD 圖譜

表 6 水泥生料重金屬總量與毒性溶出特性試驗結果

樣品	Pb	Cr	Cu	Zn	Cd	Ni
Total Metal (mg/kg)						
還原值	28.57	35.71	40.48	261.90	N.D.	N.D.
石灰石污泥	10.71	N.D.	23.81	167.86	N.D.	N.D.
石材污泥	20.40	28.60	92.80	142.90	9.50	9.50
煤灰礦泥拌合料	519.10	142.90	135.70	4,280.90	7.14	204.80
TCLP (mg/L)						
還原值	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
石灰石污泥	N.D.	N.D.	0.04	0.54	N.D.	N.D.
石材污泥	N.D.	N.D.	1.0	1.6	N.D.	N.D.
煤灰礦泥拌合料	1.8	N.D.	1.5	6.1	N.D.	N.D.
規範值	5.00	5.00	15.00	—	1.00	—

5.2 環保水泥熟料基本特性

表 7 為水泥規範品管化學成分。由表 7 得知，其 C_3S 單礦物含量，隨著還原值之增加有減少的趨勢。而 C_3S 水化作用為主要提供早期強度的來源^[18]，可能導致其強度發展減緩之現象；且 $\alpha-C_2S$ 在水化作用中無法提供強度來源，因此可能造成漿體強度發展有不良影響。

圖 8 為環保水泥熟料之 XRD 圖譜。由圖 8 發現，OPC 熟料在繞射角為 29.85° 、 32.12° 、 34.48° 、 57.15° 和 62.61° 時有 C_3S 晶相出現；至於 $\beta-C_2S$ 晶相物種之繞射峰則出現在繞射角為 32.21° 、 41.2° 和 52.23° 之位置；而繞射角為 33.27° 係 C_3A 晶相；繞射角為 10.78° 與 46.83° 出現之晶相為 C_4AF 。EcoA 及 EcoB 熟料之晶相與 OPC 相似，皆有 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 產生；添加較多還原值之 EcoC 及 EcoD 熟料可觀察到其 C_3S 峰值下降，並逐漸轉為 $\beta-C_2S$ 及 $\alpha-C_2S$ 。

表 7 水泥規範品管化學成分

樣品	EcoA 熟料	EcoB 熟料	EcoC 熟料	EcoD 熟料	OPC
化學成分					
CaO (%)	66.20	65.96	65.07	64.63	64.51
SiO ₂ (%)	23.38	23.43	23.68	23.73	22.27
Al ₂ O ₃ (%)	5.07	5.20	5.55	6.13	4.97
Fe ₂ O ₃ (%)	3.18	3.02	3.10	3.14	3.10
MgO (%)	2.17	2.39	2.60	3.29	2.47
單礦物成分					
C ₃ S (%)	53.2	51.2	43.2	32.7	54.8
β-C ₂ S (%)	25.9	27.6	33.6	40.2	22.5
α-C ₂ S (%)	1.0	1.0	1.7	3.1	—
C ₃ A (%)	8.1	8.7	9.5	10.9	7.9
C ₄ AF (%)	9.7	9.2	9.4	9.6	9.4

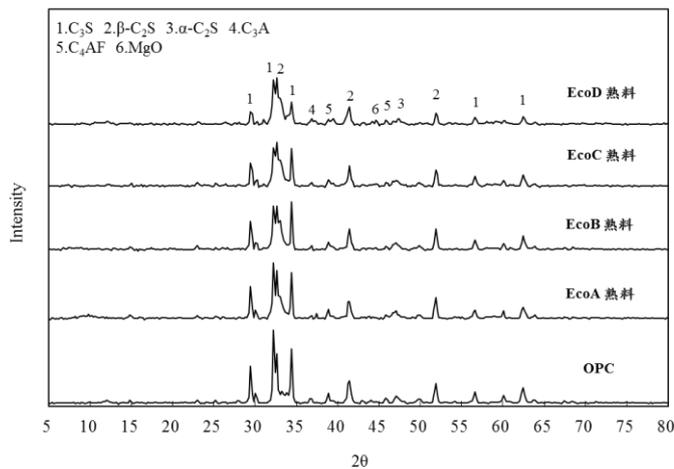


圖 8 環保水泥熟料之 XRD 圖譜

表 8 環保水泥熟料之重金屬總量與 TCLP 分析結果

樣品	Pb	Cr	Cu	Zn	Cd	Ni
Total Metal (mg/kg)						
OPC	114.00	61.00	289.15	619.56	N.D.	33.17
EcoA 熟料	N.D.	N.D.	50.00	450.00	N.D.	N.D.
EcoB 熟料	N.D.	N.D.	50.00	535.71	N.D.	N.D.
EcoC 熟料	N.D.	14.29	64.29	342.86	N.D.	14.29
EcoD 熟料	N.D.	85.71	57.14	421.43	N.D.	57.14
TCLP (mg/L)						
OPC	0.06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
EcoA 熟料	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	N.D.
EcoB 熟料	N.D.	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	N.D.
EcoC 熟料	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	N.D.
EcoD 熟料	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	N.D.	N.D.
規範值	5.00	5.00	15.00	—	1.00	—

表 8 為環保水泥熟料之重金屬總量與 TCLP 分析結果。從表中得知，環保水泥熟料中的 Zn 含量極高，最高濃度為 619.56 mg/kg，其次為 Cu 含量約為 289.15 mg/kg。係由於還原渣中含有較高含量之 Zn 及 Cu，因此可觀察到隨著還原渣含量增加，其 Zn 及 Cu 含量也隨之增加，但經由毒性特性溶出試驗結果顯示，環保水泥熟料之溶出皆符合法規標準，故對環境安全無危害之疑慮。

5.3 環保水泥漿體之物理性質

表 9 為環保水泥之物理性質彙整表。由表 9 可得知，EcoB 水泥漿體於養護早期(1 至 3 天)時其抗壓強度發展迅速，係因添加還原渣之水泥漿體其凝結時間有減少的現象，是由於熟料中含有含有較多之 C_3A 單礦物，而水泥中的 C_3A 有助於提升水泥早期的水化速率^[18]。而添加較高之還原渣致使熟料中的 MgO 含量較 EcoA 為高。而水泥中 MgO 含量會造成其水化速率加速的現象而使得凝結時間有提早的趨勢^[19]。

此外，EcoC 漿體及 EcoD 漿體可以觀察其抗壓強度相較於 EcoB 漿體較低，因還原渣添加量增加時會使得熟料成分中 C_3S 單礦物含量減少而 $\beta-C_2S$ 以及 $\alpha-C_2S$ 含

106 還原渣做為水泥生料燒製環保水泥之研究

量增加，而 α -C₂S 單礦物水化過程中則無法提供強度，故導致其抗壓強度有下降的趨勢。根據 CNS 61 規範中對於 IIIA 型水泥之養護齡期為 1、3 天時之抗壓強度其物理要求，分別為 10 及 19 MPa 以上。本研究之 EcoB 環保水泥於養護齡期為 1 及 3 天時其抗壓強度分別為 13.6 及 21.5 kg/cm²，均符合規範要求。因此，EcoB 環保水泥具有做為緊急修補工程材料之潛力。

表 9 環保水泥之物理性質彙整表

樣品	OPC 漿體	EcoA 漿體	EcoB 漿體	EcoC 漿體	EcoD 漿體	規範值
抗壓強度 (MPa)						
1 day	11.5	6.8	13.6	8.9	6.3	> 10
3 days	16.2	9.8	21.5	12.6	10.8	> 19
7 days	51.2	47.6	29.0	21.5	16.0	> 19
28 days	59.1	56.3	42.4	31.5	26.3	> 28
60 days	68.9	64.7	44.5	34.2	27.2	—
凝結時間(分鐘)						
初凝時間	231.3	159.6	58.3	70.7	108	> 45
終凝時間	315	285	165	180	210	< 375

5.4 各型別環保水泥漿體之 MIP 分析

水泥漿體因水化作用而產生水化產物，水化產物會隨著齡期的增加而逐漸成長；而隨著水化產物的成長，水泥中之水化空間逐漸被填充；當水化終止時，即成為所謂的孔隙。而壓汞式試驗 (MIP) 是一種已被廣泛用來測試水泥漿體孔隙分佈的技術^[20]。根據 Young 等人指出，水泥之孔隙可分為孔徑大於 0.01 μ m 之毛孔 (Capillary Pores) 和孔徑小於 0.01 μ m 之膠孔 (Gel Pores)^[21]。毛孔大部分由水份所佔之空間，主要受到水灰比之影響；而膠孔又稱膠體孔隙，主要係指漿體內部之結合水所佔之空間。

圖 9 為 OPC 漿體於不同齡期之孔隙大小分佈。由 MIP 結果顯示，純水泥漿體隨著養護齡期之增加，總孔與毛孔體積有逐漸減少之現象。係因隨著養護齡期的增

加，漿體之水化產物逐漸生成並充填毛孔，使得總孔與毛孔之體積減少，顯示因水化產物的填充，漿體趨於緻密化。

圖 10 為環保水泥漿體之孔隙大小分佈。由圖中可以發現，EcoA 及 EcoB 漿體其總孔與毛孔體積與純水泥漿體相當，係因 EcoA 漿體其單礦物組成與純水泥漿體相似，故 EcoA 漿體其總孔與毛孔體積結果相似於純水泥漿體。含有還原值之 EcoC 及 EcoD 漿體的孔隙分布在水化早期，較 OPC 漿體之孔隙為大。此現象之原因係為添加還原值之水泥漿體含有較高的 MgO，根據 Xiaocun 等人研究指出水泥中 MgO 有助於提升其水化速率，並且造成凝結時間有提早之趨勢^[19]，因此使得水泥漿體其工作性下降且造成在拌製過程的困難性，導致水泥漿體成形的過程中有許多孔隙，此結果與抗壓強度發展相符。

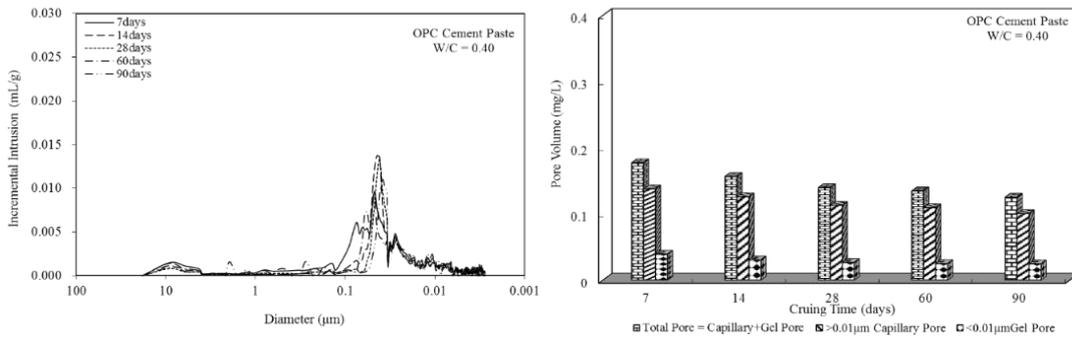


圖 9 OPC 漿體於不同齡期之孔隙分佈情形(W/C = 0.40)

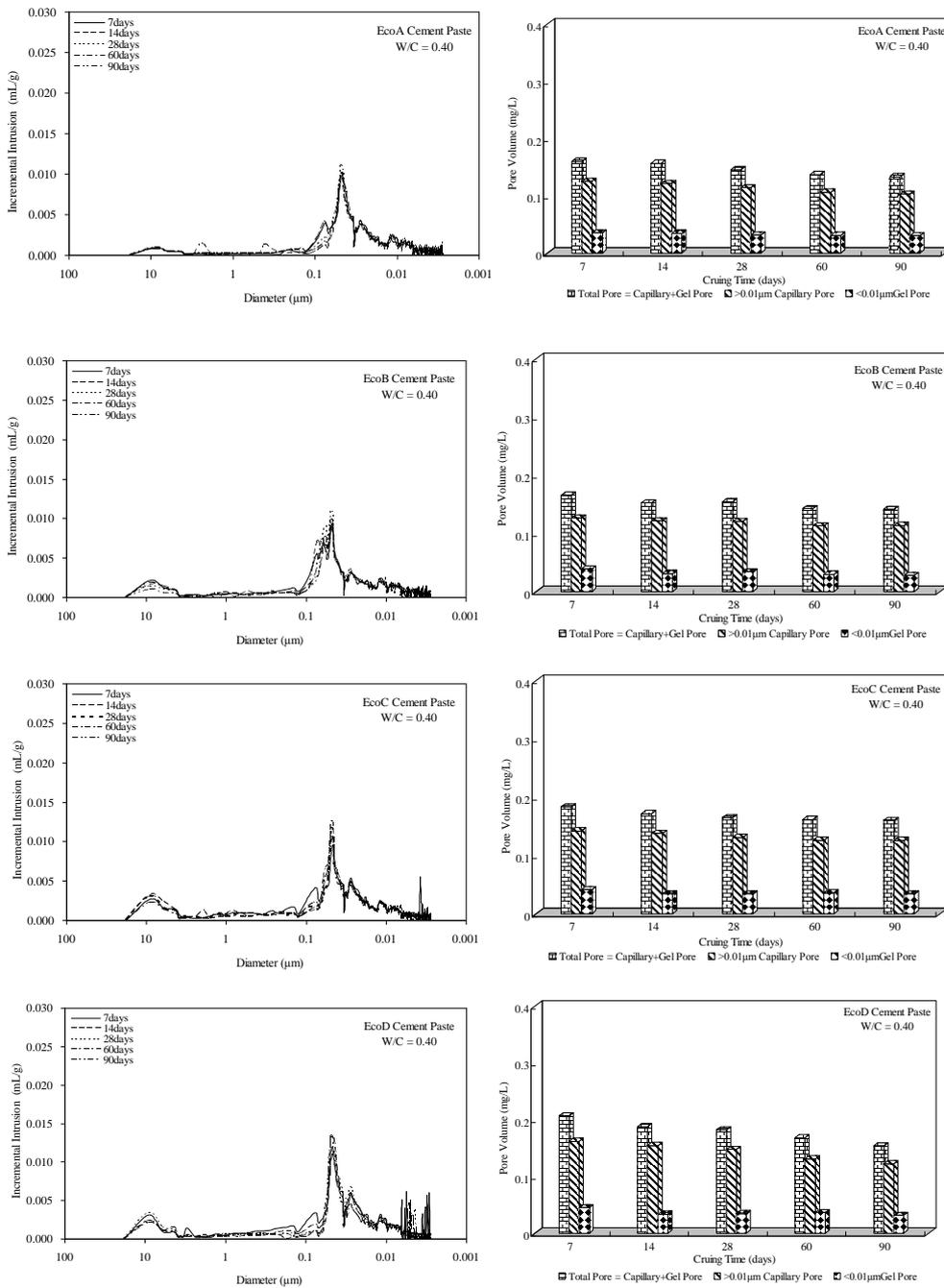


圖 10 環保水泥漿體於不同齡期之孔隙大小分佈(W/C = 0.40)

六、結 論

本研究首先調查還原渣及泥渣廢棄物產量與來源及其物化特性，再進行環保水泥特性評估，盼望能建立還原渣及泥渣廢棄物之化學組成條件及作為水泥之替代生料，冀望能在處理廢棄物處置問題的同時，亦能開發出新的環保水泥材料，達到廢棄物減量及資源化再利用的目標。結論如下：

1. 還原渣之成份主要為 CaO ，具有取代水泥原料中石灰石礦物的潛力；石灰石污泥之化學成分主要以 CaO 居多，能取代水泥生料中之石灰石；石材污泥主要以 SiO_2 為 58.30%，具有用來取代矽質原料之潛力；煤灰礦泥拌合料中 Fe_2O_3 占 45% 以上，可做為水泥生料中鐵質原料之來源。
2. 燒製環保水泥之最佳條件為燒結 $1,400^\circ\text{C}$ 時持溫兩小時，其環保水泥漿體之游離石灰皆小於 1%。
3. 研究中所燒製各組環保水泥熟料與波特蘭水泥成份相同，其單礦物組成皆含有 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 及 C_4AF 等晶相物種。
4. EcoB 水泥漿體於養護齡期為 1 及 3 天時，其抗壓強度分別為 13.6 及 21.5 MPa 符合 CNS 61 輸氣第 IIIA 型水泥之規範。
5. MIP 結果顯示還原渣添加量增加時會使得熟料成分中 C_3S 單礦物含量減少而 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 以及 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 含量增加，導致其總孔體積較大之現象，此結果與抗壓強度發展相符。
6. 本研究結果顯示，77% 石灰石污泥、19.51% 石材污泥、2.49% 煤灰礦泥拌合料及 1% 還原渣，經燒結溫度為 $1,400^\circ\text{C}$ ，持溫 2 小時後所燒製之全資源化環保水泥符合 CNS 61 輸氣第 IIIA 型水泥規範值，具有做為緊急修補工程材料之潛力。

參考文獻

1. 余騰耀、林平全、施延熙、黃兆龍、蔡敏行，「電弧爐煉鋼還原渣資源化應用技術手冊」，中技社綠色技術發展中心，台中，(2000)。
2. International Cement Review, <http://www.cemnet.com/>, Global Cement Report 12, 2013
3. Iacobescu R.I, Pontikes Y, Koumpouri D, Angelopoulos G.N. Synthesis, characterization and

110 還原渣做為水泥生料燒製環保水泥之研究

- properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. *Cement & Concrete Composites* 2013; 44: 1-8.
- 4.Torii K, Tomotake H, Osafo AK, Echigo T. Compatibility between ecocement produced from incinerator ash and reactive aggregates in ASR expansion of mortars. *Cem Concr Res* 2003; 33: 571-577.
- 5.Ampadu KO, Kazuyuki T. Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerated ashes. *Cem Concr Res* 2001; 31: 431-436.
- 6.林廷亦，電弧爐還原渣再生應用於高性能混凝土性質之研究，國立台灣科技大學營建工程系碩士論文，(2003)。
- 7.Li J, Yu Q, Wei J, Zhang T. Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag. *Cement and Concrete Research* 2011; 41: 324-329 .
- 8.Environmental Protection Administration Executive Yuan, R.O.C (Taiwan). The national industrial waste declaring amount reported by EPA in 2012, Taipei:<http://ndltd.ncl.edu.tw/cgi-bin/gs32/gsweb.cgi/ccd=KtFBm7/search?q=au=%22Jiun-Wei%20Chang%22.&searchmode=basic> 2012.
- 9.Ministry of Economic Affairs, R.O.C. (Taiwan). Reuse of industrial waste types and management Ministry of Economic Affairs; 2011.
- 10.Pellegrino C, Gaddo V. Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag as aggregate. *Cement and Concrete Composites* 2009; 31: 663-671.
- 11.Jin F, Gu K, Al-Tabbaa A. Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste. *Construction and Building Materials* 2014; 51: 395-404.
- 12.Sheen YN, Wang HY, Sun TH. A study of engineering properties of cement mortar with stainless steel oxidizing slag and reducing slag resource materials. *Construction and Building Materials* 2013; 40: 239-245.
- 13.Muhmood L, Vitta S, Venkateswaran D. Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags. *Cem Concr Res* 2009; 39: 102-109.
- 14.江奇成，電弧爐煉鋼還原渣與鑄件廢料摻用混凝土再生材之模式研究，國立台灣科技大學營建工程系碩士論文，(2005)。

- 15.Huang Y, Lin Z. Investigation on phosphogypsum – steel slag – granulated blast-furnace slag – limestone cement. *Construction and Building Materials* 2010; 24: 1296-1301.
- 16.Li J, Yu Q, Wei J, Zhang T. Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag. *Cement and Concrete Research* 2011; 41: 324-329 .
- 17.Lin Y, Zhou S, Li F, Lin Y. Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. *J Hazard Mater* 2012; 213-214: 457-465.
- 18.Xiaocun L, Yanjun L. Effect of MgO on the composition and properties of alite-sulphoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* 2005; 35: 1685-1687.
- 19.Hakan NA, Osman NO, Mehmet AT. Effects of water – cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. *Construction and Building Materials* 2008; 23: 1196-1200.
- 20.Mindess S, Young JF. *Concrete*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey; 1998.
- 21.Wang Q, Yan P. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials* 2010; 24: 1134-1140.
- 22.Kourounis S, Tsivilis S, Tsakiridis PE, Papadimitriou GD, Tsibouki Z. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. *Cement and Concrete Research* 2007; 37: 815-822.
- 23.林凱隆、羅康維、謝政平，太陽能板廢玻璃之卜作嵐材料特性研究，2012 資源與環境學術研討會暨光電產業廢棄物資源化技術成果發表會，(2012)。

本期專題：節能技術與能源管理系統

專題編輯委員

李育明

學歷

美國約翰霍浦金斯大學環境工程暨環境系統分析博士

經歷

國立中興大學資源管理研究所約聘副研究員
國立中興大學資源管理研究所副教授
國立臺北大學資源管理研究所副教授
國立臺北大學資源管理研究所兼任所長
國立臺北大學自然資源與環境管理研究所教授

現任

國立臺北大學自然資源與環境管理研究所教授

林志森

學歷

國立臺北大學自然資源與環境管理研究所碩士

經歷

經濟部工業局永續發展組(第七組)組長
經濟部 工業減廢聯合輔導小組執行秘書
環保署
中華民國環境工程學會理事長
財團法人中技社常務董事暨執行長

現任

財團法人台灣綠色生產力基金會董事長

專題介紹

我國自產能源有限，主要仰賴國外進口，在能源價格上易受到國際情勢變化之影響，能源的穩定供給為國家經濟發展之重要因素。而我國工業生產為最主要能源消費部門，如何降低工業部門能源消費並落實節能減碳，已成為現階段重要的工作。

本期專題為「節能技術與能源管理系統」，邀請多位專家論述能源管理、能源查核機制、以及節能技術配套調和，內涵包括工業局潘建成技正介紹政府推動能源管理系統輔導狀況與發展；TAF 葉薇芬經理就 ISO 50001 系列標準最新制定狀況，以及 EnMS 認證多邊承認協議之發展提供專文介紹；綠基會林冠嘉資深協理介紹 ISO 50001 之最佳化能源管理資訊化系統，林文祥資深協理就發展節能技術與能源管理系統調和之配套，並進而提升能源查核制度之成效進行說明；和泰興業張育誠副總經理針對隔熱塗料於建築節能應用提供案例分析；冠呈能源環控王獻堂總經理分享其業界多年經驗，提供翻轉屋頂之屋頂綠化創新工法。

本期專題透過邀請專家學者撰寫相關專文，藉以拋磚引玉，提供國內能源管理與節能技術之參考。專題作者慨賜宏文，提供寶貴經驗，特此致謝。

