

Nano AlO₂ 對污泥砂漿性質之影響

林登峰¹、張偉哲²、羅煥琳¹、陳碩甫⁴

¹ 義守大學土木與生態工程學系教授

² 高苑大學土木工程學系副教授

⁴ 義守大學土木與生態工程學系碩士班研究生

摘要

近年來，由於環保意識逐漸的抬頭，使得污泥灰再生利用成為國內外學者爭相研究討論之議題。高雄市污水下水道用戶接管普及率於93年底為35%，至96年則會達到50.7%[1]，將使得污泥年產量逐年增加，如何將污泥灰資源再利用之課題，值得深入研究。由過去研究得知，適度添加 Nano 材料於污泥砂漿時，因 Nano 材料具有高比表面積、高活性以及小尺寸效應，將對其產生孔隙填補作用，增強早期強度而提升耐久性，此一性質對於污泥灰取代量增加是有極大幫助。本研究以 0%、10%、20%、30% 污泥灰取代量，並依比例添加 0% 與 2% 兩種型號之 Nano AlO₂，進行污泥灰 TCLP 毒性溶出試驗與試體稠度、凝結時間、流度、抗壓強度、SEM 及熱分析等試驗。本研究發現，兩種型號 Nano AlO₂ 材料中以 MC2R 型較佳，而 MC2A 型則較差。

關鍵詞：污泥灰取代量、Nano AlO₂。

一、前言

由近年來許多研究均朝向生態、環境改善的領域跨足，也對於廢棄物再利用之觀念具有一定程度上的影響；污泥灰再利用之研究近年來亦有此一趨勢。當以污泥灰取代水泥用量時，對砂漿性質會產生影響，尤其早期強度降低與工作性質之影響，如何有效改善其缺失，將是對污泥灰取代水泥再生利用的一大突破。

從文獻中發現，Kula 等人[2]以污泥灰取代水泥用量越高時，則其試體抗壓強度則相對降低，其中試體的製作過程包含環境溫度、細度、養治條件等皆會對試體性質及其強度有所影響。Valls 等人[3, 4]發現，當污泥灰取代水泥用量超過 10% 以上，會造成試體凝結緩慢延時；污泥灰取代量增加時，試體之抗撓曲變形量會相對增加，且砂漿的密度會下降，而孔隙比及吸收細數也會隨之上升。由黃君[5]提出利用 Nano 卜作嵐材料，可促進膠結物滋長，減少拉力破壞，進而維持其長久年限。由 Lin 等人[6]的研究中發現，當污泥灰取代量比例越高時，漿體會出現的尖峰吸熱反應減緩，以及氫氧化鈣(CH)含量減少的趨勢。另外，氧化鋁具

有熱傳導率大、熱膨脹率小、耐熱衝擊且化學穩定性高等性質，且對於大多數酸類、強鹼性溶液、鹽類溶液及熔融鹽類有優秀的耐蝕性，且其電絕緣性極佳，因此成為最具泛用性的陶瓷之一，除了利用機械強度、耐磨耗性、耐蝕性等機械性用途之外，也供利用電絕緣性的 IC 基板等電子工業用。且於 1950 年代以後，更被應用於人工齒根、陶金、電子、電器等方面[7]。

綜觀上述之研究成果可知，Nano 材料對於改良下水污泥灰漿/砂漿確實有其可行性，而本研究中所使用 Nano AlO_2 材料亦可分為 MC2A、MC2R 兩種型式，如何尋求較佳 Nano 材料改良污泥灰用於取代水泥用量時所造成的抗壓強度及工作性質影響，即為本文重點。

二、方法與步驟

1. 研究材料：

(1)水泥：國產卜特蘭第 I 型水泥，主要成分為矽酸三鈣、矽酸二鈣及鋁酸三鈣，為使實驗所用之水泥性質固定，於同一試驗中將所需水泥用量整批一次取得後即加封儲存，比重為 3.15。

(2)Nano 材料：如表 1 所示。

(3)下水污泥灰：取自某污水廠之生污泥，將取得之深黑色污泥進行 105°C 烘乾，再經 900°C 燒結後，使其污泥灰顏色呈現紅棕色，再以研磨機研磨至所需細度，約為通過#200 號篩，比重約為 2.13；下水污泥灰於使用前皆會經過 TCLP 毒性溶出試驗，發現皆符合環保署相關規定。

(4)細骨材：取自天然河川之細砂，細度模數 2.84，比重 2.58，吸水率約 2-3%。

2. 研究配置：以固定水灰比 0.5，污泥灰取代水泥用量為 0%、10%、20% 及 30%；使用之 Nano AlO_2 材料為 MC2A、MC2R 兩種類型，其添加量為 0% 與 2%。分別製作 1in^3 之漿體，進行微觀試驗，而 $5\text{cm}\times 5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 立方之污泥砂漿試體進行抗壓強度試驗。而水泥與細骨材之比例則為 1：2.75。

3. 研究方法：可分為三大主軸探討之。

(1)稠度、凝結時間與流度分析：稠度主要探討項目為測定不同 Nano 材料對各漿體於標準稠度時用水量之影響。凝結時間以費開氏針法進行分析，了解各配比之初、終凝時間差異。流度分析為測定不同 Nano 材料對各砂漿於標準流度值(110 ± 5)% 下用水量之影響。

(2)抗壓強度分析：以萬能試驗機進行試體抗壓強度試驗，該試驗共分為 7 個齡期作為探討，分別為 1 天、3 天、7 天、14 天、28 天、56 天與 91 天，用於判別在不同齡期下之不同 Nano 材料對其強度發展之影響。

(3)微結構分析：以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行微結構觀察，此外，並以熱重分析儀(TGA)與熱差分析儀(DTA)來檢測試樣對於熱反應的變化；此分析方法主要用以觀察漿體表面微結構行為，藉由電子顯微鏡之成像來了解其機理。

表 1 Nano AlO₂ 資料

型號	MC2A	MC2R
平均粒徑(nm)	30±5	<150
比表面積(m ² /g)	10±5	180±20
純度(%)	≥99.99	≥99.99

三、結果與討論

1. TCLP 分析：

表 2 為本研究中使用污泥灰經由 TCLP 毒性溶出分析結果，由顯示之數值中可發現，所有的項目以及其值皆遠低於 EPA 所規範之規範值，因此可證實下水污泥灰為一般事業廢棄物。

表 2. 污泥灰 TCLP 毒性溶出分析

分析項目	As	Pb	Cu	Cd	Zn	Cr	Hg	Cr+6	Sc	Ba
試驗值(mg/L)	0.42	< 0.2	7.94	< 0.2	11.3	< 0.2	ND	ND	ND	< 0.2
規範值(mg/L)	5.0	5.0	15.0	1.0	25.0	5.0	0.2	2.5	1.0	100.0

2 稠度、凝結時間分析

由表 3 所示，當以污泥灰取代水泥用量時，其用水量相對的增加，其原因為污泥比重較輕，當污泥以重量取代時，在兩者之比表面積差異性不大，其所需水量亦相對提高。當添加 Nano AlO₂ 材料於污泥/水泥漿體時，其所需水量提高之現象更為顯著，其所需水量則為 MC2R>MC2A，其原因為 Nano AlO₂ 材料具有較大的比表面積，因此其吸附水分之速率則較為快。圖 1、2 為不同配比下初、終凝試驗結果；由圖中可知，以污泥灰取代水泥量時，隨著取代量增加，無論是初凝、終凝時間，皆有延緩的趨勢。當 Nano AlO₂ 材料添加時，其所需水量有稍微提升的趨勢，但其初凝、終凝時間則提早，研判其原因為 Nano AlO₂ 材料因粒徑較小，比表面積大，故其吸附水的能力以及凝結能力亦較佳，使凝結時間與純水泥漿體差異性較小。

表 3. 各配比之稠度及凝結時間

Nano 材料	污泥灰取代量	水量(g)	稠度(%)	初凝時間(min)	終凝時間(min)
0%	0%	131	26.2	122min	180min
	10%	150	30	202min	270min
	20%	153	30.6	263min	330min
	30%	157	31.4	294min	405min
2%, MC2A	20%	157	31.4	163min	240min
2%, MC2R	20%	162	32.4	152min	240min

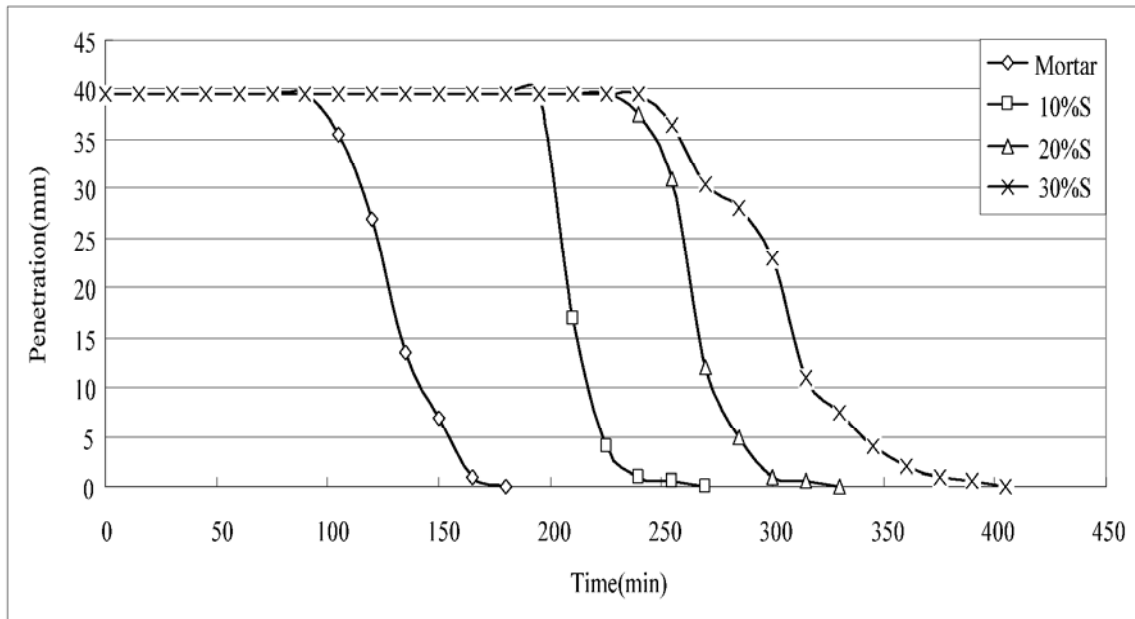


圖 1 不同污泥漿體之凝結時間之比較

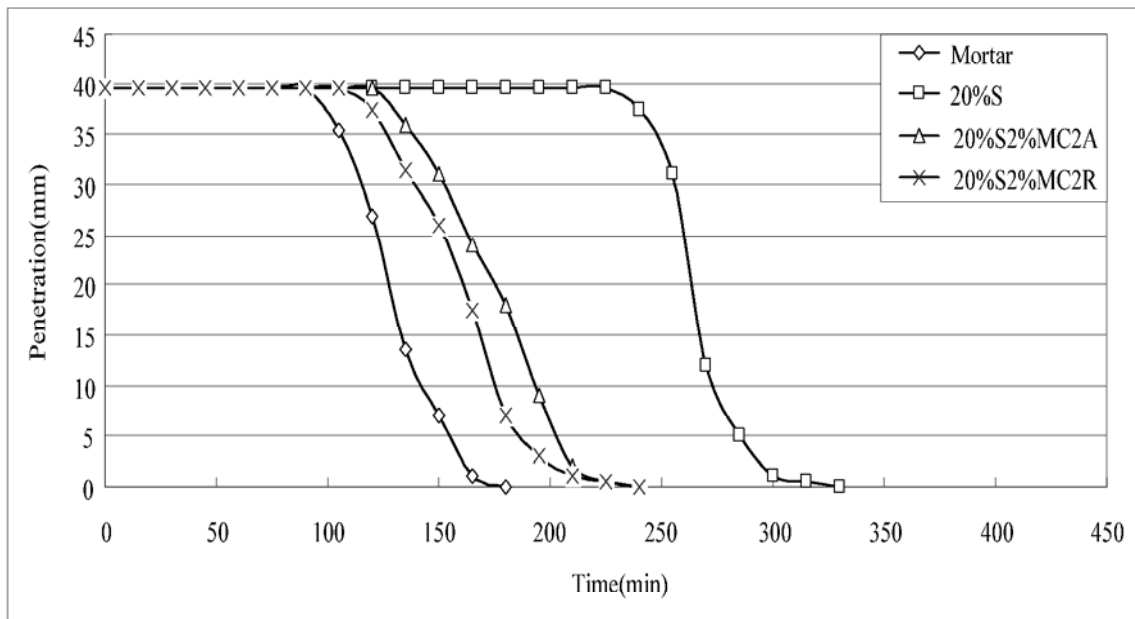


圖 2 不同 Nano AlO₂ 材料對污泥漿凝結時間之影響

3 流度分析

由圖 3 所示，隨著污泥灰取代量越高時，其所需用水量亦明顯提升，尤其是取代量到達 20% 以上時，其原因為污泥灰顆粒與水泥相差無幾，且比重較水泥為輕，而當以重量法取代水泥用量時，即會造成具有較大比表面積，因而所需用水量亦會相對升高。而添加 Nano AlO₂ 材料後，其所需用水量更是顯著上升，其原因為 Nano AlO₂ 材料因粒徑較小，比表面積大，故其吸附水的能力亦較佳。

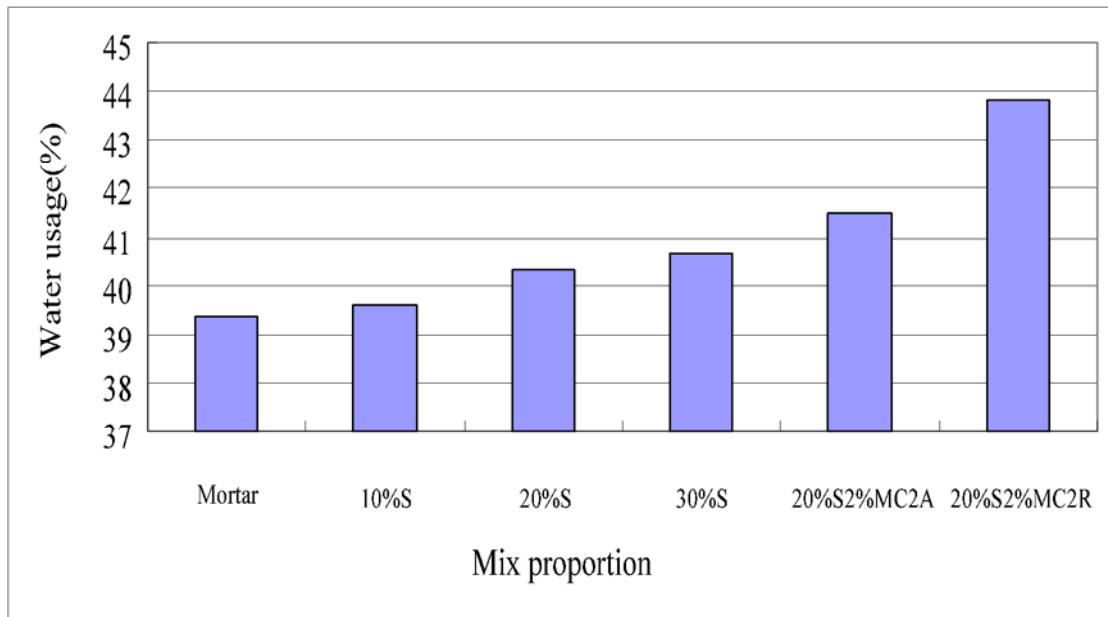


圖 3 各配比之用水量

4 抗壓強度分析

由圖 4 所示，當以污泥灰取代水泥用量時，其強度皆會明顯下降；尤其是取代量到達 20% 以上時，與純水泥砂漿具有明顯的差異，而當污泥取代量為 10% 時，於齡期 56 天之抗壓強度與純水泥砂漿以相當趨近，隨著齡期的發展，當齡期到達 91 天時，已超越純水泥砂漿。由此可知，以污泥灰取代水泥用量時，確實具有其可行性，且其取代量建議應低於 20%。由圖 5 中發現，當污泥灰取代水泥用量為 10% 時，添加 Nano AlO₂ 材料於污泥砂漿中，對於抗壓強度之提昇具有顯著的效用，而較佳的為 MC2R 型，MC2A 型則次之。由圖 6 所示當污泥灰取代水泥用量到達 20% 時，其強度皆明顯下降許多，而添加 Nano AlO₂ 材料時，以 MC2R 型較為佳，添加 MC2A 型則明顯不具改造效用而低於純水泥砂漿。由圖 7 亦可證明該現象，當污泥灰取代水泥用量到達 30% 時，添加 Nano AlO₂ 材料雖對於污泥砂漿具有提升抗壓強度的效用，但其抗壓強度已明顯低於純水泥砂漿。

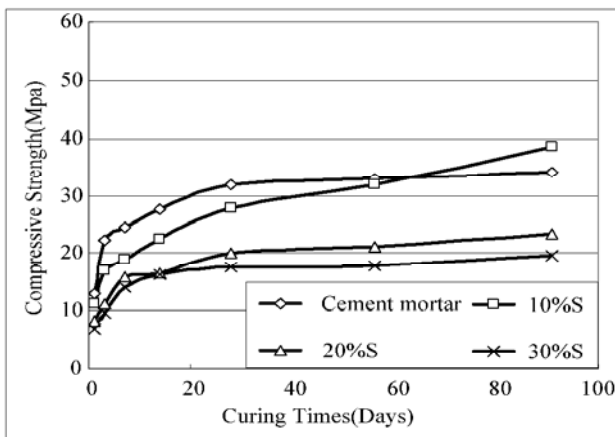


圖 4 不同污泥灰對污泥砂漿抗壓強度之影響

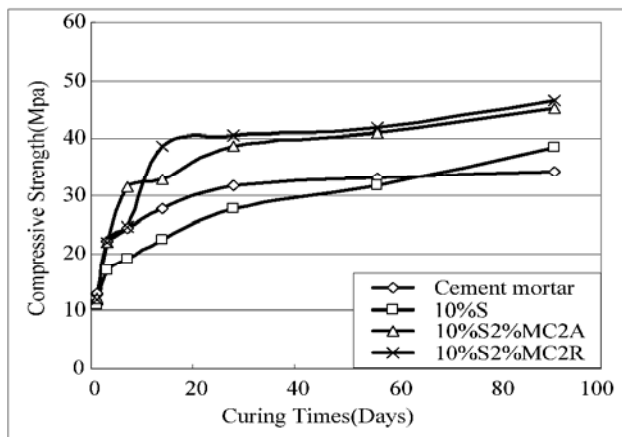


圖 5 Nano AlO₂ 對 10% 污泥砂漿抗壓強度之影響

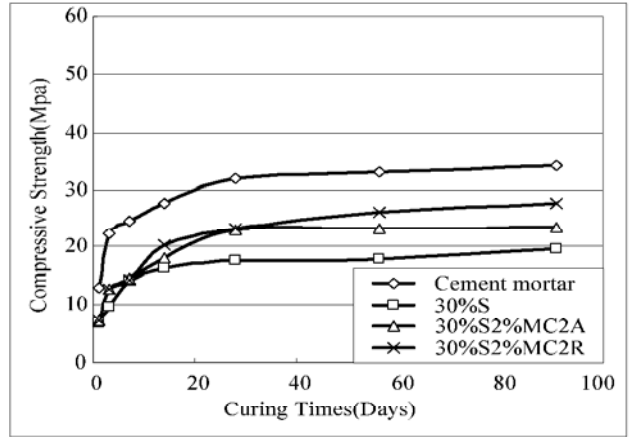
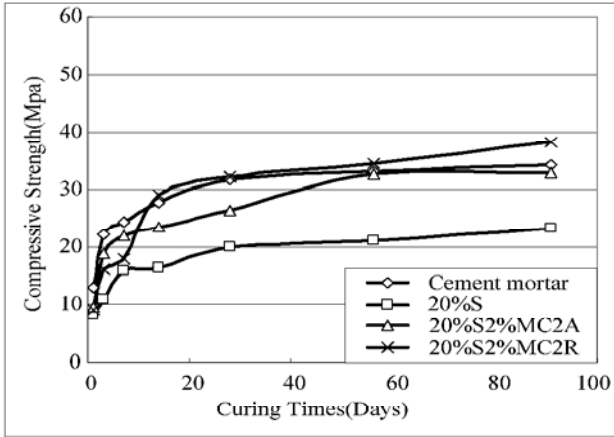
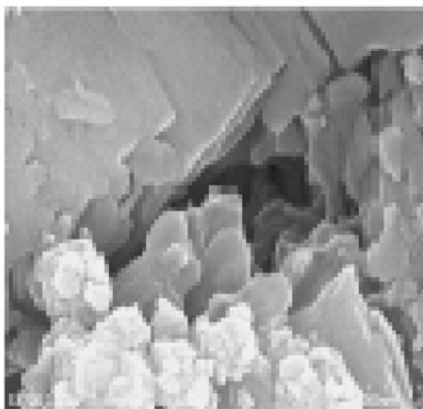


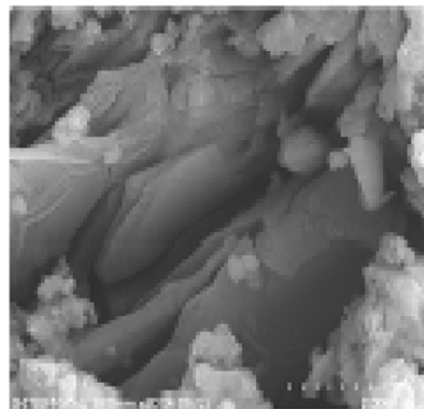
圖 6 Nano AlO₂ 對 20% 污泥砂漿抗壓強度之影響 圖 7 Nano AlO₂ 對 30% 污泥砂漿抗壓強度之影響

5 SEM 分析

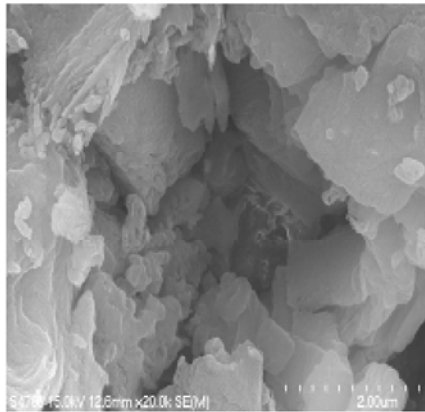
由圖 8 所示，隨著污泥灰取代水泥用量的提升，其水化產物則呈現出較為鬆散且孔洞比例提高的趨勢，尤其是取代量到達 20% 以上時更是顯著的變差。由圖 8(a) 之純水泥漿體中發現，其晶體主要由片狀與白色塊狀之氫氧化鈣(CH)，以及 C-S-H 所組成，且已將其孔洞填補幾乎完全，僅剩餘些許小孔洞，且亦可發現玫瑰狀之單硫型鋁酸鈣的生成；由圖 8(b) 10% 污泥灰取代水泥用量中發現，其晶體大致上與純水泥漿體所呈現之圖樣類似，皆由氫氧化鈣(CH) 與 C-S-H 所組成，且其孔洞填補狀況與孔洞比率與純水泥漿體大同小異；由圖 8(c) 20% 污泥灰取代水泥用量中發現，其晶型則較為鬆散，僅可發現氫氧化鈣(CH) 的生成；由圖 8(d) 30% 污泥灰取代水泥量中發現，其晶體與圖 8(c) 相似，皆呈現出水化產物結合不佳而形成鬆散的狀態，而圖 8(c) 則略佳。因此可知，當污泥灰取代水泥用量到達 20% 以上時，對於水泥的水化作用會產生極大的負面影響，不但會影響水化產物的生成與結合，亦會造成過多的孔洞；此結果亦與抗壓強度結果相符。



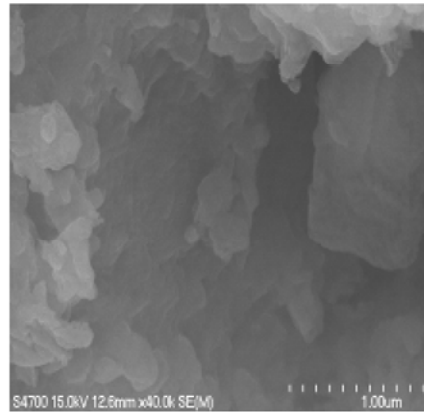
(a) Mortar



(b) 10% Sludge Ash



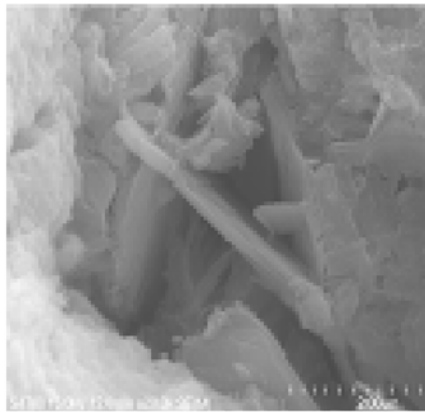
(c)20% Sludge Ash



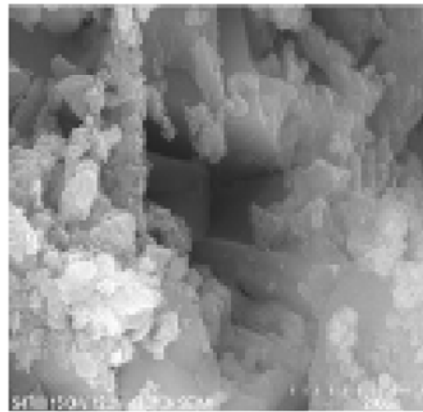
(d)30% Sludge Ash

圖 8.不同污泥灰漿體之 SEM 圖(56 天)

由圖 9 所示，添加 Nano AlO_2 材料後，確實對於孔洞有明顯填補作用，且使得水化產物的生成與結合更具緻密性而提供較佳強度。當以污泥灰取代水泥用量時，造成孔洞變大、晶體鬆散的情況；而添加 Nano AlO_2 材料後，可明顯看出其差異性；由圖 9(a)中發現，添加 MC2A 型後，其孔洞比例情況較純污泥漿體少，且孔洞亦較小，但其孔洞填補作用並不比純水泥漿佳；而圖 9(b)中添加 MC2R 型後，其晶體則較為緻密，與污泥漿體相較下亦是較佳的情況，且與純水泥漿體極為類似。



(a)20%S2%MC2A



(b)20%S2%MC2R

圖 9. 20%污泥灰取代量添加 2%Nano AlO_2 材料試體之 SEM 圖(56 天)

6 TGA、DTA 分析

由圖 10 所示，約於 400°C ~ 450°C 左右時皆出現一個明顯吸熱反應，而該反應以純水泥漿體為最大，且隨著污泥灰取代水泥量增加時而逐漸減小，此現象說明了漿體中的氫氧化鈣(CH)含量逐漸的減少[8]。因此，當污泥灰取代量比例越高時，漿體會出現的尖峰吸熱反應越是減緩，由 Lin 等人[6]等人的研究中即可應證該現象；而以重量損失來探討可發現，在約 80°C ~ 450°C 時皆出現一段明顯的

重量損失，推測為 C-S-H 膠體或是其他可能的成分所造成該現象。本研究發現漿體重量損失純水泥漿約為 17%，10% 污泥灰取代量約 16%，20% 污泥灰取代量約 15%，30% 污泥灰取代量約 14%。由此可知當污泥灰取代量提高時，亦即有較少的水化產物形成，因此其重量損失也較少，與抗壓強度結果相符，當污泥灰取代水泥用量升高時，其抗壓強度因而較低。

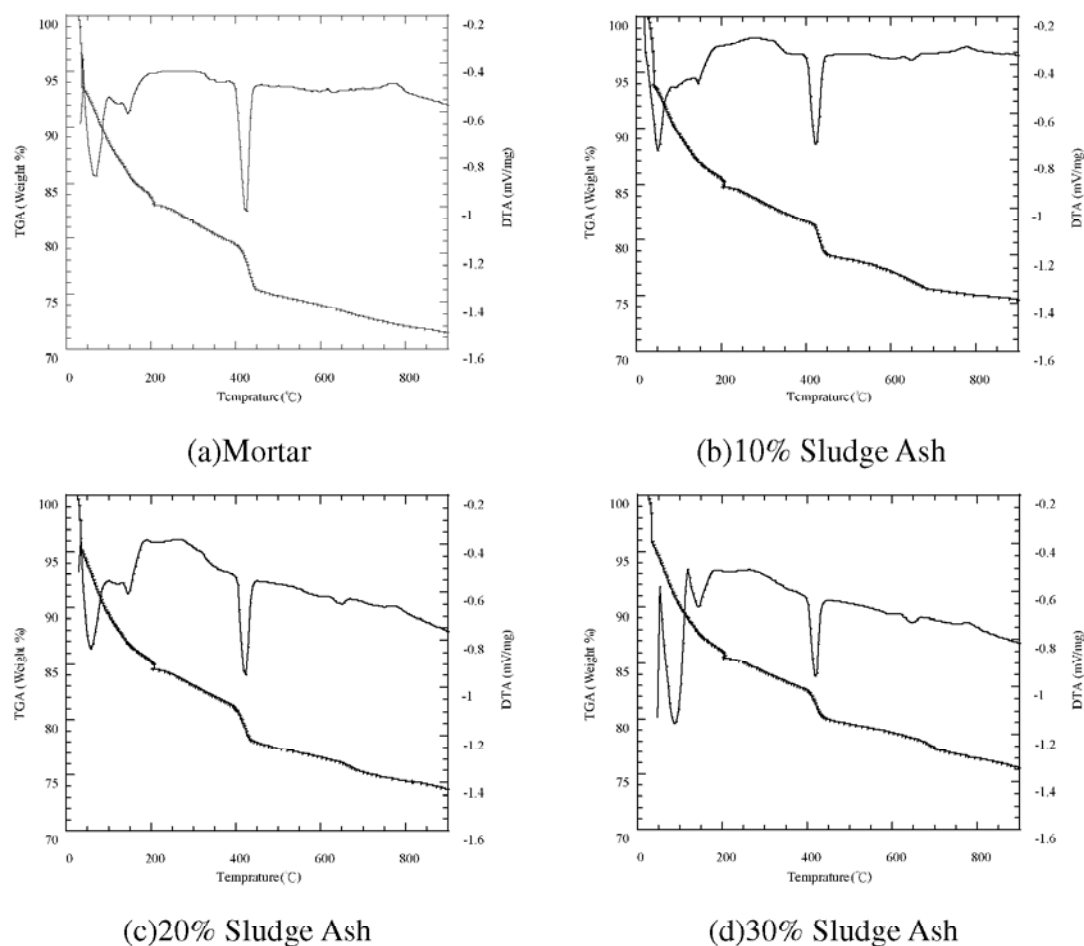


圖 10 不同污泥灰取代量試體之 TGA、DTA 分析圖(56 天)

由圖 11 所示，約於 400°C~450°C 左右時出現一個明顯吸熱反應，而該反應則以添加 Nano AlO₂ MC2A 型之圖 11(a)為較大，添加 Nano AlO₂ MC2R 型之圖 11(b)則較不顯著，此現象說明了漿體中的氫氧化鈣(CH)含量逐漸的減少[10]。以重量損失來探討可發現，在約 80°C~450°C 時皆有出現一段明顯的重量損失，推測為 C-S-H 膠體或是其他可能的成分所造成該現象。本研究發現，圖 11(a)與圖 11(b)之重量損失皆約為 16%。由此可知，其所生成的水化產物相當，因此其重量損失也大致相同，藉此判斷，於齡期 56 天時，其抗壓強度應大致上相差無幾；此結果亦與抗壓強度結果相符。

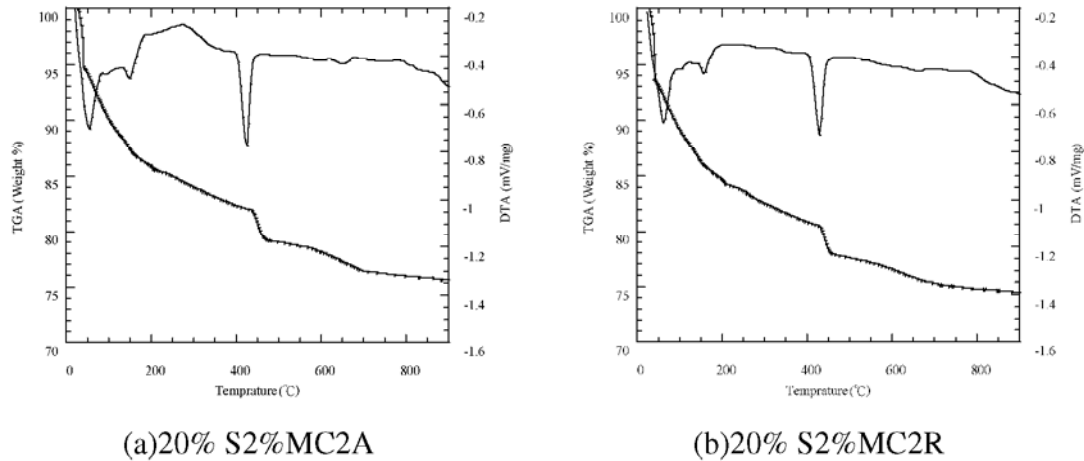


圖 11 20% 污泥灰與 2% Nano AlO₂ 材料試體之 TGA、DTA 分析圖(56 天)

四、結論

1. 本研究中發現，當污泥灰取代量提高時，則會有較少的水化產物形成，其抗壓強度則會降低。
2. 由兩種 Nano AlO₂ 材料比較中發現，以 MC2R 型對於污泥砂漿之改良效果較佳，MC2A 型則較為不顯著。
3. Nano 材料屬於高科技產物，不但其種類繁多，且成本較高，如何選定最佳的 Nano 材料，並以最少的添加量達到最大的污泥砂漿改良效果，則需進一步研究。
4. 下水污泥自污水處理廠運回時，由於每次所生產之生污泥品質參差不齊，故其品質與效能上亦有差異，因此，如何兼顧其品質使其效能相當，即為較不易突破之要點。

五、致謝

本文承蒙國科會補助經費，使研究得以順利完成，表達感謝之意。

參考文獻

1. 高雄市政府工務局下水道工程處，<http://pwb.kcg.gov.tw/05/05-01.htm>。
2. Kula, I., A. Olgun, Y. Erdogan, and V. Sevinc, "Effects of Colemanite Waste, Cool Bottom Ash, and Fly Ash on the Properties of Cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 491-494(2001).
3. Valls, S., A. Yague, E. Vazquez, and E. Marriscal, "Physical and Mechanical Properties of Concrete with Added Dry Sludge From a Sewage Treatment Plant", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 2203-2208(2004).
4. Valls, S., and E. Eazquez, "Accelerated Carbonation of Sewage