

環保磚塊

陳建銘同學 洪廷甫教授 李英杰教授* 分機:7556 屏東科技大學材料工程研究所 YCLee@mail.npust.edu.tw

一、源起

台灣地狹人稠，天然資源有限，國內天然砂石在超量開採，供給已日漸匱乏，而仰賴東砂西運或是依靠國外的進口並非長久之計，因此如何找尋有效的替代方案，乃是當前重要的課題。雲嘉南地區是重要的牡蠣產地，一年的廢棄牡蠣殼多達16萬公噸，如何有效運用滿山滿谷的牡蠣殼，使之變成廢棄物資源回收再利用為本研究的目的，實驗利用添加不同比例牡蠣殼粉至黏土中，觀察試片燒結特性、微觀結構與機械性質等情形。

二、設計概念

雲嘉南地區是重要的牡蠣產地，一年的廢棄牡蠣殼多達16萬公噸，如何有效運用滿山滿谷的牡蠣殼，使之變成有價值添加物為本研究的設計概念。本設計概念利用不同比例牡蠣殼粉 (CaCO_3) 添加至黏土(磚塊)中，在不同燒結溫度 $775^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ ，觀察其相變化、微結構、密度、收縮率及硬度等變化。實驗發現牡蠣粉添加 50 wt.% 至磚塊及燒結在 825°C 時，可有效降低燒結溫度及提高燒結緻密性。比較未摻雜牡蠣粉之磚塊，其燒結溫度必須在 950°C 以上且緻密性較差。黏土中添加 50 wt.% 牡蠣粉於 825°C 燒結與持溫 2 小時，其硬度為 415.42 Hv，燒結密度為 2.56 g/cm^3 ，但紅磚顏色已趨轉淡。另外，黏土中添加 20 wt.% 牡蠣殼粉於 900°C 燒結，其硬度為 305 Hv，燒結密度為 2.30 g/cm^3 ，但紅磚顏色可維持紅色之狀況。相較於無添加牡蠣殼粉之磚塊，燒結於 950°C 以上，其硬度為 180 Hv，燒結密度約為 2.30 g/cm^3 。

三、技術開發

圖1為起始原料黏土之成份分析圖，從XRD分析得知黏土的主要成份為 SiO_2 與少量的 $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 、 Fe_2O_3 、 $(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})(\text{Ca}_{0.04}\text{Fe}_{0.96})(\text{SiO}_3)_2$ 所組成，燒結後之黏土的組成產生些許變化，但主相還是 SiO_2 。圖2為純牡蠣殼粉的XRD分析，分析結果純牡蠣殼粉成分為單一相的 CaCO_3 。圖3為添加不同含量牡蠣殼粉成份燒結 825°C 的XRD分析，由JCPD比對其組成為 SiO_2 、 Mg_2SiO_4 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $(\text{Mg}_{0.46}\text{Fe}_{1.537})\text{Si}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 如所示，由XRD圖觀察出當添加 CaCO_3 含量越多時其 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 越明顯且會有 $(\text{Mg}_{0.46}\text{Fe}_{1.537})\text{Si}_2\text{O}_6$ 相產生。因 CaCO_3 溫度 800°C 時分解成 CaO 與 CO_2 ， CaO 與黏土產生反應，所以添加牡蠣殼粉會生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 相。

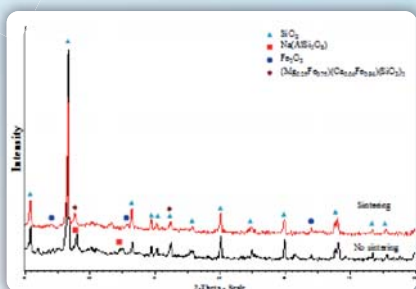


圖1 起始原料黏土成份分析圖。

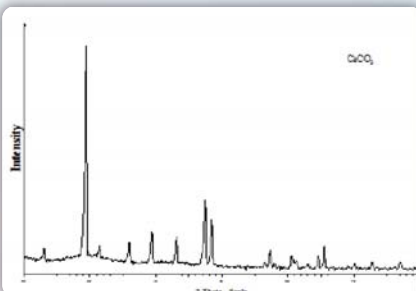


圖2 純牡蠣殼粉成份分析。

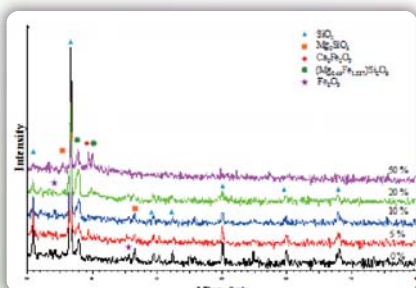


圖3 燒結825°C對添加不同比例牡蠣殼粉成份分析。

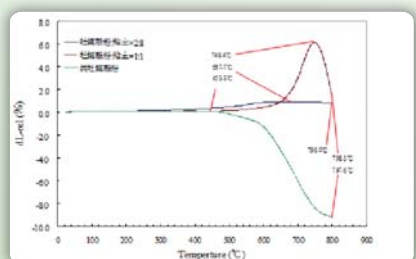
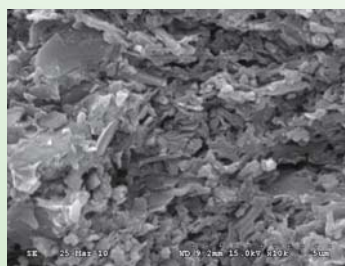


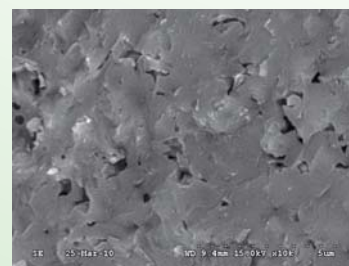
圖4 添加不同比例牡蠣殼粉與溫度之關係曲線圖

圖4為黏土添加不同比例牡蠣殼粉TMA分析圖，當溫度在453.3°C時純牡蠣殼粉厚度開始收縮，在600°C~800°C收縮更加明顯，原因可能 CaCO_3 在600°C~800°C分解成 CaO 與 CO_2 ，而 CO_2 會散失到空氣中而造成牡蠣殼粉厚度收縮。當牡蠣殼粉與黏土比例1:1溫度750°C時厚度明顯的膨脹，而牡蠣殼粉與黏土比例2:8並無差異，原因可能是在XRD圖中發現添加50wt.%會出現 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 新的相有關，而導致厚度膨脹。

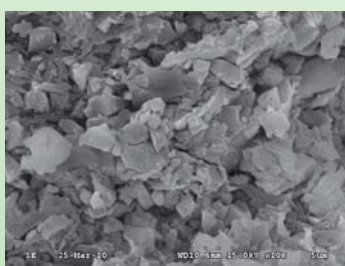
傳統磚頭燒結溫度都在900°C以上，浪費資源與提高產品的成本。本實驗利用添加牡蠣殼粉觀察其微結構的差異。圖5為黏土不同燒結溫度與不同比例顯微結構圖，由顯微結構圖我們明顯的看出，當牡蠣殼粉與黏土比例1:1時且溫度在825°C以上時燒結較緻密如圖5(b)，而當溫度在825°C以下無論是添加多少的牡蠣殼粉，其微結構都沒有什麼差異圖5(a)。主要為 CaCO_3 的熔點為825°C，所以添加低溫的牡蠣殼粉至磚頭裡，形成液相燒結來降低磚頭的燒結溫度與提高磚頭的密度。磚頭屬於多孔性材料利用低熔點的 CaCO_3 在溫度825°C形成液相燒結，原子相互擴散，當 CaCO_3 達到825°C熔點溫度時，晶粒的密度與尺寸均增加，而液相生成後，達到緻密化的效果。添加牡蠣殼粉的含量低於50wt.%以下，燒結溫度900°C也無法使磚頭燒結緻密如圖5(c)和5(d)，當添加 CaCO_3 與黏土比例1:1為最佳選擇，可降低燒結溫度與提高磚頭密度。



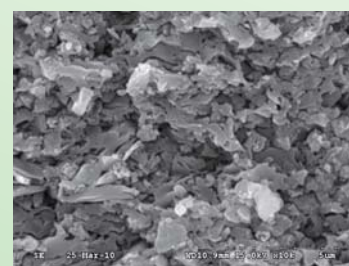
(a) 800°C/50wt.%



(b) 825°C/50wt.%



(c) 900°C/0wt.%



(d) 900°C/20wt.%

圖5 不同燒結溫度與不同比例顯微結構圖

CaCO_3 理論密度為 2.7 g/cm^3 ，而磚頭的理論密度約為 3.2 g/cm^3 ，隨著牡蠣殼粉含量的增加與燒結溫度的提升，有助於提高磚頭的密度，如圖6添加不同含量牡蠣殼粉與燒結溫度密度曲線圖，當牡蠣殼粉含量為50 wt.%時隨著燒結溫度的提升，磚頭的密度也隨之上升。

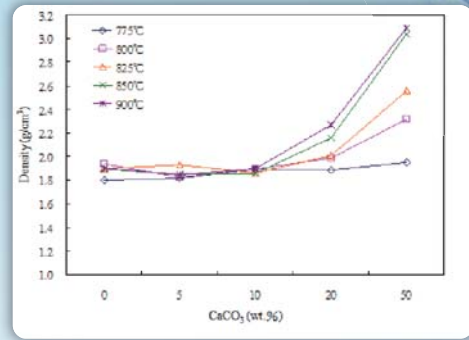


圖6 添加不同含量牡蠣殼粉與燒結溫度密度曲線圖。

由實驗結果得知紅磚頭與牡蠣殼粉添加比例1:1，燒結溫度 825°C 就可以完成燒結，且提高紅磚頭的密度，利用硬度試驗做紅磚頭的機械性質測試，觀察添加牡蠣殼粉至紅磚頭裡是否可以提高紅磚頭硬度。一般傳統紅磚的燒結溫度在 900°C 以硬度值大約為 169.72 Hv ，圖7添加不同含量牡蠣殼粉與燒結溫度硬度試驗圖，結果觀察出，當燒結溫度 825°C 以上時隨著牡蠣殼粉含量的增加，紅磚頭的硬度值也隨之增加。我們由顯微結構圖可以觀察出當燒結溫度低於 825°C 時，添加50 wt.% 牡蠣殼粉無法燒結完成，且利用微小硬度做硬度試驗，其硬度值也非常的低大約為 116.08 Hv 左右。添加50 wt.% 牡蠣殼粉含量在紅磚頭裡為最佳的實驗參數，能降低磚頭的燒結溫度、提高磚頭的密度且硬度值也會提升。圖8為添加不同比例牡蠣殼粉之磚塊燒結後照片，再添加50 wt.% 牡蠣殼粉時顏色偏向於白色，如果牡蠣殼粉添加量降低至20 wt.%時，紅磚顏色可維持紅色之狀況。

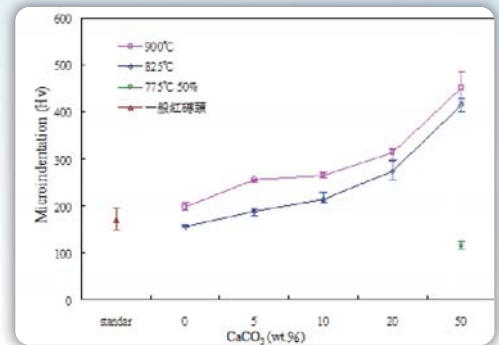


圖7 添加不同含量牡蠣殼粉之試片在不同燒結溫度下之硬度曲線圖。

圖8 (a) 傳統磚塊
(b) 添加50wt.% 牡蠣殼粉之磚塊
(c) 添加20wt.% 牡蠣殼粉之磚塊



四、技術競爭力

黏土中添加20 wt.% 牡蠣殼粉於 900°C 燒結，其硬度為 305 Hv ，燒結密度為 2.30 g/cm^3 ，試片顏色可維持紅色之狀況。相較於無添加牡蠣殼粉之磚塊，燒結於 950°C 以上，其硬度為 180 Hv ，燒結密度約為 2.00 g/cm^3 。本技術添加牡蠣殼粉至黏土裡，利用牡蠣殼粉特性，能有效的降低紅磚燒結溫度與提高磚頭緻密性。此方法除了可以降低紅磚燒結溫度，溫度從 1000°C 降至 825°C ，可減少燃料成本，且可將牡蠣殼廢棄物再有效利用，減低環境污染，實為一舉多得的好方法。

五、研發成果

實驗結果得知牡蠣殼粉(CaCO_3)添加50wt.%於黏土中燒結 825°C 以上能有效降低燒結溫度及提高燒結密度，與傳統紅磚燒結 900°C 比較，微結構較緻密，所以添加牡蠣殼粉能有效的降低燒結溫度與提高磚頭密度，可以降低磚頭的成本與減少環境污染。黏土中添加50wt.% CaCO_3 於 825°C 燒結與持溫2小時其硬度為 415.42 Hv ，燒結密度為 2.56 g/cm^3 ，且紅磚顏色已趨轉淡。另外，黏土中添加20wt.% 牡蠣粉於 900°C 燒結，其硬度為 305 Hv ，燒結密度為 2.30 g/cm^3 ，但紅磚顏色可維持紅色之狀況。相較於無添加牡蠣殼粉之磚塊，燒結於 950°C 以上，其硬度為 180 Hv ，燒結密度約為 2.30 g/cm^3 。