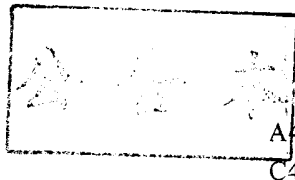


申請日期	86, 4, 14
案 號	86104762
類 別	C04B 18/04, 18/14



修正
補充

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 472031

一、發明 名稱	中 文	衍生自污染沉降物及泥土之補救措施之環境穩定產物
	英 文	ENVIRONMENTALLY STABLE PRODUCTS DERIVED FROM THE REMEDIATION OF CONTAMINATED SEDIMENTS AND SOILS
二、發明 創作人	姓 名	1. 瑞察 L. 高 2. 薩拉比特 S. 朗達瓦 3. 蘇利持 S. 朗達瓦 4. 麥可 C. 曼新格 5. 亞米拉利 G. 瑞馬 6. 安東尼 L. 李
	國 籍	美 國
	住、居所	1. 美國, 伊利諾州 60565, 拿坡村, 函頓廣場 1535 號 2. 美國, 伊利諾州 60201, 依凡斯登, 諾曼地廣場 3027 號 3. 美國, 伊利諾州 60201, 依凡斯登, 馬希街 2406 號 4. 美國, 伊利諾州 60561, 達潤, 69 街 1021 號 5. 美國, 伊利諾州 60561, 達潤, 達潤俱樂部路 1413 號 6. 美國, 伊利諾州 60137-3815, 葛蘭艾林, 橡街 305 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	水泥接合劑集團公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國, 伊利諾州 60018-1804 平原市, 南遠景山路 1700 號
	代 表 人 姓 名	瑞察 高

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1996.12.24 案號：08/773,677 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

發明的領域

本發明係有關被各種有機和無機化合物污染之沉降物和泥土的熱化學補救措施和淨化作用。新穎環境穩定產物當添加劑例如鈣和金屬氧化物加入該等被污染物質時係與補救措施方法一起產生。

發明的背景

所有污染我們環境人造污染物質的類型被全世界產生。這些污染物發現於空氣、水、河流沉降物，製造都市煤氣用地，及其他。有二種一般類型的污染物：有機的和無機物。與沉降物和泥土結合之最普遍的有機污染物包括：多核芳香烴類 (PAHs)，例如多氯聯苯 (電路板)、戴奧辛 (dioxins) 的氯化烴，和得自烴之呋喃系等和其衍生物之化石－燃料。最通常的無機污染物包括揮發性和非揮發性重金屬和衍生自礦物之物質例如石棉。

目前用於上述廢棄物的處理之熱方法包括下列四個處理系統：玻化、電漿處理、熔融金屬處理及蒸汽重組。該等方法沒有任何一個已經證明大規模淨化應用的足夠經濟性。此外，後處理，該等技術產生大量二次之需要昂貴處理的廢料流。

本發明教示一種將被污染的沉降物和泥土變成一般建築應用的有用產物，亦即，摻合水泥的新穎熱化學轉變和因此可藉由產生該附加價值之最終產物而顯著改良補救措施之經濟效益。

五、發明說明(2)

發明的概述

本發明之主要利益為提供一種被有機以及無機污染物污染之補救沉降物和泥土的一種經濟方法，藉由：

a)確定存在於沉降物和泥土之有機污染物的高熱破壞

(99.99 % 或以上)，藉由把該等污染物轉換成非公害化合物，例如 CO_2 、 H_2O 和 CaCl_2 ；

b)提供一種用於將無機污染物例如重金屬合併和固定於非晶形抗滲濾的矽酸鹽網路內的方法；

c)將該等被污染的沉降物和泥土轉變成有用的建築產物。

本發明之另一優點為在熔融階段期間於過量氧或含氧氣體存在下藉由與適當量的石灰石、氧化鋁、三氧化二鐵和助熔劑反應可賦予淨化之沉降物和泥土特別令人想要的反應性質。

本發明的額外優點為一種用以替換垃圾掩埋場和鍛燒方法的新穎廢棄的經管處理技術。

這些，和其他利益和優點，在本發明具體化，本發明係有關一種由被有機污染物例如 PAHs、PCBs、載奧辛、呋喃系等和無機污染物例如揮發性和非揮發性的重金屬污染的沉降物和泥土所組成之有害物質的補救措施之新穎方法。從該等被污染的沉降物和泥土揮發之有機污染物由於高溫， 1150°C 到 1500°C ，在本發明方中遇到。揮發性有機污染物係藉由與存在於反應室中的過量氧反應以超過百分之 99.99 的破壞和除去效率熱來破壞。該等有機污染物耗盡

五、發明說明 (3)

之沉降物和泥土然後進一步與適當量的石灰石、氧化鋁、三氧化二鐵和加入被污染的混合物中之其他適當的添加劑反應以產生無定形熔融反應產物，在其中該等無機污染物和重金屬陽離子例如鉛、鎘、砷、鋇、鉻、汞、硒、銀等以他們穩定的氧化物形式合併且固定在矽酸鹽網路內。將熔融產物在潮溼空氣、蒸氣或水中很快地淬熄至室溫以避免非晶形物質轉化成結晶和因此提高該等重金屬陽離子變成合併在無定形非晶形非結晶物質中之可能性。然後將經淬熄的熔融物粉碎以產生本發明之反應熔融物。

因此，本發明的方法包括被有機污染物和無機污染物污染的沉降物和泥土的熱化學補救措施和淨化作用且包括該等步驟：組合被污染的沉降物或泥土和氧化鈣來源、氧化鋁、三氧化二鐵和助熔劑的混合物；加熱混合物以產生熔融反應產物；將氧吹經熔融物以破壞有機污染物；在潮溼的空氣，蒸氣，或水之存在下淬熄熔融物以形成非晶形物質；粉碎非晶形物質以形成粉末；和摻合該粉末和水泥以產生摻合水泥。本發明的產物包含申請專利範圍第2項之反應熔融產物，進一步包括鎂氧 (MgO)、鹼 (Na_2O 和 K_2O)、以石膏存在之三氧化硫 (SO_3)、氧化磷 (P_2O_5)、氧化鈦 (TiO_2) 和氧化鋇 (SrO)。

圖式的說明

圖1為本發明的X射綫繞射圖示。

圖2為從其製得圖1之反應熔融物的沉降物之X射綫

五、發明說明(4)

繞射圖示。

圖3為商業上的卜特蘭水泥的X射綫繞射圖示。

圖4為40重量%反應熔融物和60重量%類型I卜特蘭水泥製得之摻合水泥的X射綫繞射圖示。

圖5為從70重量%反應熔融物和30重量%類型I卜特蘭水泥製得的摻合水泥9之X射綫繞射圖示。

圖6為商業上的卜特蘭水泥壩料的X射綫繞射圖示。

圖7為摻合水泥壩料的X射綫繞射圖示。

圖8為顯示藉由本發明使用熔鐵爐製造反應熔融物之示意圖。

圖9為顯示藉由本發明使用天然氣燃燒熔融爐製造反應熔融物之示意圖。

圖10為顯示藉由本發明使用電熔融爐製造反應熔融物之示意圖。

圖式的詳細說明

本發明的方法包括將包含製造反應熔融物所需之化合物的原進料例如被污染的沉降物和泥土，石灰，金屬氧化物和助熔劑於適當比例引入至爐內，更詳而言之，本發明的方法包括被有機污染物和無機污染物污染的沉降物和泥土的熱化學補救措施和淨化作用且包含該等步驟：組合該污染沉降物或泥土與氧化鈣來源、氧化鋁、三氧化二鐵和助熔劑以形成混合物；加熱混合物以產生熔融的反應產物；將氧氣吹經反應產物以破壞有機污染物；在潮溼的空氣

五、發明說明 (5)

，蒸氣或水存在下淬熄反應產物以形成非晶形物質，粉碎非晶形物質以形成粉末；摻合該粉末和水泥以產生摻合水泥。

當沉降物(表1)藉由該方法補救之時可發現實施之反應熔融物包含約20到約40重量百分比石灰(CaO)，約45到約65重量百分比矽石(SiO_2)，約5到約20重量百分比氧化鋁(Al_2O_3)，約2到約10重量百分比三氧化二鐵(Fe_2O_3)，約0.1到約5重量百分比以石膏存在之三氧化硫(SO_3)，約1到約3重量百分比鎂氧(MgO)，約0.1到約5重量百分比鹼(Na_2O 和 K_2O)，和約0到5重量百分比助熔劑。所產生之反應熔融物的性質可經由與卜特蘭水泥組合而改質。

反應熔融物的非晶形性質已藉由使用具透射光綫之光學顯微鏡或X射綫繞射(XRD)技術進行確認以查證這種產物(圖1)的成分。圖1表示指示沒有結晶結構存在之波峰。其和其他之具有石英、綠泥石、白雲母石和雲母之主要波峰(如圖所示)之原污染沉降物(圖2)；或具有如圖3所顯示的 C_2S ， C_3S 和矽酸三鈣晶體之主要波峰的商業卜特蘭水泥，或具有因藉由非晶形熔融物稀釋之卜特蘭水泥成分(圖4和5，分別地)之某較小波峰的摻合水泥(反應熔融物和特蘭水泥的40:60和70:30重量百分比摻合)的XRD圖形完全不同。

當沉降物或泥土(來自紐約之Newtown Ceck和來自伊

五、發明說明 (6)

利諾州之 Superfund site 泥土的沉降物樣品的主要礦物元素氧化物成分在顯示表 1) 已補救時，如此形成之一種產物 (反應熔融物) 在大自然中是反應的，且其化學成分可通常敘述如下：

氧化鈣 (CaO)	20 到 40 重量 %
矽石 (SiO ₂)	45 到 65 重量 %
氧化鋁 (Al ₂ O ₃)	5 到 20 重量 %
三氧化二鐵 (Fe ₂ O ₃)	2 到 10 重量 %
助熔劑	0 到 5 重量 %

表 1
沉降物主要的礦物成分

成 分	沉 降 物	土 壤
	----- 重量 % -----	
SiO ₂	51.33	65.07
Al ₂ O ₃	10.58	5.35
Fe ₂ O ₃	6.26	2.96

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A7
B7

五、發明說明 (7)

CaO	2.03	7.38
MgO	2.11	4.18
SO ₃	0.41	0.29
Na ₂ O	2.77	0.54
K ₂ O	1.97	1.52
TiO ₂	0.72	0.28
P ₂ O ₅	0.54	0.09
Mn ₂ O ₃	0.06	0.07
SrO	0.03	0.03
燒失重 (950℃)	20.43	12.24
其他 (藉由不同)	0.76	0.00
總計	100.00	100.00

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

反應熔融物之其他較小的化學組成物包括鎂氧 (MgO)，鹼 (Na_2O 和 K_2O)，以石膏存在之三氧化硫 (SO_3)，以鹵化無機物存在之鹵素，氧化磷 (P_2O_5)，氧化鈦 (TiO_2)，氧化鋇 (SrO) 等，及重金屬。藉由上述化學組成物黏結之反應熔融物的熔點為介於約 $1150^{\circ}C$ 到約 $1400^{\circ}C$ 之間的溫度。

經粉碎反應熔融物藉由將其與鹼性水溶液反應 (實施例 I) 或藉由將其與物質例如卜特蘭水泥摻合 (實施例 II 和 III) 表示水泥性質。對於建築級摻合水泥的製備反應熔融物對卜特蘭水泥的重量比於 10 份之反應熔融物對 90 之份卜特蘭水泥最高至 70 份之反應熔融物對 30 份卜特蘭水泥的範圍。

在熔融相中，矽石 (SiO_2) 單獨和與其他氧化物例如氧化鋁 (Al_2O_3)、三氧化二鐵 (Fe_2O_3)、一氧化二鈉 (Na_2O)、及石灰 (CaO) 等的化學組合形成一種合併重金屬原子的矽酸鹽網路。可合併於在矽酸鹽網路中之指定重金屬量視重金屬對存在於網路中其他原子的類似性而定。元素的取代可從陽離子的電價、離子半徑、配位數和電子組態計算之 "離子的取代指標" 的比較估計 (傑克格林，元素的地球化學表，美國地質學會公告。第 70 卷，第 1127-1184 頁，1959 年九月)。考慮之所有陽離子之離子取代的指標示於表 2 中。

五、發明說明 (9)

表 2
離子取代的指標

K ⁺	0.03	Fe ⁺²	0.14	Fe ⁺³	0.22
Ag ⁺	0.04	CU ⁺²	0.14	W ⁺⁴	0.28
Na ⁺	0.06	Sn ⁺²	0.14	Mo ⁺⁴	0.28
Ba ⁺²	0.07	Ni ⁺²	0.14	Ti ⁺⁴	0.28
Pb ⁺³	0.08	Mg ⁺²	0.14	Se ⁺⁴	0.31
Sr ⁺²	0.08	U ⁺⁴	0.19	Al ⁺³	0.35
Ca ⁺²	0.09	Zr ⁺⁴	0.20	Si ⁺⁴	0.48
Cd ⁺²	0.09	Mn ⁺³	0.21	Se ⁺⁶	0.49
Hg ⁺²	0.12	Cr ⁺³	0.22	As ⁺⁵	0.60
Mn ⁺²	0.13			P ⁺⁵	0.62

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

Zn + 2	0.14
--------	------

參考表 2 、 Ag + 、 Ba + 2 、 Pb + 2 、 Sr + 2 和 Cd + 2 易於取代鹼金屬； Hg + 2 、 Mn + 2 、 Zn + 2 、 Cu + 2 、 Sn + 2 和 Ni + 2 易於取代替 Mg + 2 ， 和 Fe + 2 ； Cr + 3 易於取代 Fe + 3 ； 等等。

快速冷卻熔融物引起矽酸鹽網路的歪曲作用；於高冷卻速率下，在固化熔融物的矽酸鹽網狀組織變成非常不規則，且它的分子凍結成混亂的非結晶玻璃。當網路不規則度是高的時，具有變成合併的來自在網路中之其他陽離子的離子取代之不同指標的重金屬陽離子之機會提高。

固化之熔融物的穩定性視其中合併重金屬雜質的矽酸鹽網狀組織內部的強度而定。此強度可藉由估計熔融物之莫耳酸度計算而得，其為的熔融物的酸性氧化物總數對鹼性氧化物總數的莫耳比。除矽石之外，其他在熔融物中之通常酸性氧化物為 Al₂O₃ 、 TiO₂ 、 Fe₂O₃ 、 P₂O₅ 、 Cr₂O₃ 和 ZrO₂ 。通常包括在熔融物中之鹼性氧化物為 CaO 、 MgO 、 Na₂O 、 K₂O 、 FeO 、 硫化物和氯化物。如果熔融物的莫耳酸度是高的，矽酸鹽網狀組織將會是強壯的，且熔融物將會是穩定的。例如，包含 21.3 重量 % SiO₂ ， 5.3 重量 % Al₂O₃ ， 2.3 重量 % Fe₂O₃ ， 65.2 重量 % CaO ， 2.9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (11)

重量 % MgO 和 3.0 重量 % SO₃ 之典型類型 I 卜特蘭水泥具有 0.33 之莫耳酸度。典型反應熔融產物具有約 1.0 到約 2.5 範圍的莫耳酸度，因此其比卜特蘭水泥更為環境穩定的。

利用小規模的可滲濾性測試（每一毒性特性的滲濾步驟，或 TCLP）作者不詳的分析控制，"TCLP：改良方法，12 (1)，1-6，NUS 公司出版，匹茲堡，PA，1987，以確認本發明的發現。得自反應熔融產物，摻合水泥，卜特蘭水泥和他們的埤料樣品的 TCLP 測試結果出現於實施例 IV 到 VIII。

為了證明本發明的金屬結合觀點，將氧化鉻 (Cr₂O₃) 與用來產生反應熔融物和卜特蘭水泥兩者之樣品的原料摻合。這些在實施例 IV 和 VI 中討論。反應熔融物中的鉻含量測定為約 1110 毫克 / 公斤 (表 5)，且卜特蘭水泥之鉻含量測定為 307 毫克 / 公斤 (表 9)。測定每個樣品每一 TCLP 測試的可滲濾性 (調整 pH)；結果示於表 6 和 10。從反應熔融物滲濾的鉻於 0.94 毫克 / 升。從卜特蘭水泥滲濾的鉻於 11.8 毫克 / 升，其在 TCLP 規定限制之 5 毫克 / 升的鉻以上。把每個樣品最初的鉻含量和他們所產生的可滲濾性作比較，顯示反應熔融物大略少於卜特蘭水泥 45 倍。

從反應熔融物製造的摻合水泥產物具有快速消耗存在於摻合水泥的卜特蘭水泥成分中的水合石灰 [Ca(OH)₂] 之特性，當與存在於習知卜特蘭水泥中的水合石灰比較時。此藉由本質上除去有害的副反應，例如鹼-矽石反應 (ASR)

五、發明說明 (12)

顯著改良與得自反應熔融物的摻合水泥製備之水泥或壩料的耐久性。此證明且討論於在實施例 IX 中。

實施例 I

一份研磨反應熔物和 2.75 份的砂和 0.484 部份的 20 重量百分比 NaOH 水溶液混合以產生壩料。將壩料鑄造成 5-公分 (2-吋) 立方體且在潮溼的條件下於 55℃ 固化 23 小時。其後，該等將樣品脫模及在一個小時內測試壓縮強度。21.4 Mpa (3100 psi) 的強度報告為反應熔物之水活性。此指示反應熔物在大自然中是反應性的和黏結的。步驟和壩料配方為 ASTM (為了測試和材料之美國學會) 標準 C-1073 之部份。

實施例 II

四十 (40) 重量百分比之磨細 (約 4000 公分² / 克) 反應熔物與六十 (60) 重量百分比之類型 I 的卜特蘭水泥混合以符合根據 ASTM 標準 C-595 的類型 IP / P 摻合水泥規格。應該注意的是沒有將效能增強添加劑加入摻合物中。然後如 ASTM 標準 C-109 步驟所規定將一份摻合水泥和 2.75 份的砂和 0.484 份的去離子水混合以產生壩料。該等壩料鑄造成 5-公分 (2-吋) 立方體和在室溫度潮溼的房間中留置過夜。其後，將立方體脫模且在飽和石灰水溶液中固化。在 3，7 和 28 天之後測試的壓縮強度與 ASTM 要求程度是可比較的，或大於該要求。表 3 中所示結果為三個個別壓縮強度測試的平均。

五、發明說明 (13)

表 3

從 40 重量 % 反應熔物和 60 重量 % 類型 I 卜特蘭
水泥製備之類型 IP / P 摻合水泥的壓縮強度

測 試 週 期	類 型 IP / P 反 應		
	熔 融 物 : 卜 特 蘭	類 型 IP / P	類 型 I **
	水 泥 = 40 : 60	之 ASTM 範 圍	之 ASTM
	----- MPa (psi) -----		
3-天	13.44 (1950)	12.5 (1810)	12.0 (1740)
		(只有類型 IP)	
7-天	18.82 (2730)	10.4-19.4*	19.0 (2760)
		(1510-2810)	
28-天	31.85 (4620)	20.7-24.2 *	28.0 (4060)
		(3000-3510)	

* 對於類型 P ASTM 要求為較低值；對類型 IP 摻合水泥為較高值。

**為了交叉比較，對於一般的目的類型 I 卜特蘭水泥強度要求為已經包含在得自 ASTM 標準 C-150 (表 3 和 4) 的表 3 中。

實施例 III

依照實施例 II 的步驟製造壩料立方體而沒有加入任效能添加劑，除了七十 (70) 重量百分比之磨細反應熔融物與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (14)

三十 (30)重量百分比的類型 I 卜特蘭水泥摻合以產生改質類型 P 摻合水泥之外。類型 P 是用於在早期老化不需要高強度的水泥建築之摻合水泥。ASTM不指定改質類型 P 摻合水泥的 3-天壓縮強度要求。

表 4

從 70% 反應熔融物和 30% 類型 I 卜特蘭水泥 製得之改質類型 P 摻合水泥的壓縮強度		
改質類型 P 反應熔		
測 試 週 期	融 物 : 卜 特 蘭 水 泥 = 70 : 30	類 型 P 之 ASTM 範 圍
----- MPa (psi) -----		
3-天	6.21 (900)	不敘述
7-天	10.41 (1510)	10.4 (1510)
28-天	22.41 (3250)	20.7 (3000)

實施例 IV

原挖出沉降物和反應熔融物的金屬分析示於表 5 和反應熔融物之毒性特徵瀝濾步驟 (TCLP)測試之結果示於表 6 中。反應熔融瀝濾液的金屬分析指示大部份金屬由於方法之熔融反應階段保留在反應熔融物矽酸鹽網路中。在熱處理期間一些例如砷和汞的金屬被揮發且在必要的空氣污染控制裝置下流中被捕抓。

表 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

原挖出沉降物和反應熔融物的金屬分析

成 分	原 挖 出 沉 降 物	Cr 劑 量 之 反 應 熔 融 物
-----毫克 / 公 斤 -----		
砷	33	< 5
鋇	192	-- *
鎘	37	< 5
鉻	377	1110
鉛	617	130
汞	1.3	< 5
硒	< 3.24**	< 5
銀	18	< 10

* 不 分 析 。

** < 指 示 在 分 析 物 的 分 析 檢 測 限 制 以 下 。

表 6

金屬反應熔融產物瀝濾液的分析 and TCLP規定限制

成 分	攪入Cr之反應熔 融產物瀝濾液	TCLP規定限制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

	-----毫克 / 升 -----	
砷	< 0.1 *	5
鋇	< 0.5	100
鎘	< 0.01	1
鉻	0.94	5
鉛	< 0.05	5
汞	< 0.001	0.2
硒	< 0.1	1
銀	< 0.01	5

* < 指示在分析物的分析檢測限制以下。

實施例 V

依照實施例 IV 的步驟實施金屬分析，除了使用摻合水泥（反應熔融物：卜特蘭水泥 = 40重量%：60重量%）代替反應熔融物以外。結果示於表 7 中。可瀝濾性測試的結果示於表 8 中。

表 7

原挖出沉降物和摻合水泥的金屬分析

成 分	原 挖 出 沉 降 物	摻 合 水 泥
	-----毫克 / 公斤 -----	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

A7
B7

五、發明說明 (17)

砷	33	9.22
鉍	192	--*
鎘	37	1.59
鉻	377	480
鉛	617	35.8
汞	1.3	< 0.07
硒	< 3.24**	< 0.94
銀	18	2.66

* 不分析。

** < 指示在分析物的分析檢測限制以下。

表 8

摻合水泥瀝濾液的金屬分析和 TCLP 規定限制

成分	摻合水泥瀝濾液	TCLP 規定限制
	-----毫克 / 升-----	
砷	< 0.1*	5
鉍	< 0.5	100
鎘	< 0.01	1
鉻	0.2	5
鉛	< 0.05	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

汞	< 0.001	0.2
硒	< 0.1	1
銀	< 0.01	5

* < 指示在分析物的分析檢測限制以下。

實施例 VI

依照實施例 IV 的步驟實施金屬分析，除了使用卜特蘭水泥的樣品代替反應熔融物以外。結果示於表 9 中。可瀝濾性測試的結果示於表 10 中。

表 9

原挖出沉降物和卜特蘭水泥的金屬分析

成 分	原 挖 出 沉 降 物	攪 入 Cr 之 卜 特 蘭 水 泥
-----毫克 / 公 斤 -----		
砷	33	< 2
銀	192	51.6
鎘	37	< 5
鉻	377	307
鉛	617	55
汞	1.3	< 5
硒	< 3.24*	< 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (19)

銀	18	< 10
---	----	------

* < 指示在分析物的分析檢測限制以下。

表 10

卜特蘭水泥瀝濾液的金屬分析和 TCLP 規定限制

成 分	攪入 Cr 卜特蘭 水泥瀝濾液	TCLP 規定限制
-----毫克 / 升-----		
砷	< 0.1*	5
鉍	< 0.5	100
錳	< 0.01	1
鉻	11.8	5
鉛	< 0.05	5
汞	< 0.001	0.2
硒	< 0.1	1
銀	< 0.01	5

* < 指示在分析物之分析檢測限制以下。

實施例 VII

卜特蘭水泥壩料和摻合水泥壩料的代表性樣品用壩料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

塗抹係藉由 X 射綫繞射 (XRD) 技術分析以查證化合物成分。XRD 結果示於圖 6 和 7 中且比較 XRD 圖形的不同。因為塼料主要包含矽石沙，許多所顯示之主要波峰是由於石英和相似的結晶。

實施例 VIII

依照實施例 IV 的步驟實施金屬分析，除了使用反應熔融產物塼料樣品，卜特蘭水泥塼料的樣品和摻合水泥塼料樣品以外。

表 11
反應熔融塼料塼料樣品和卜特蘭水泥
塼料樣品的金屬分析

成分	攪入 Cr 之反應熔融塼料	攪入 Cr 之卜特蘭水泥塼料	摻合水泥塼料
-----毫克 / 公斤-----			
砷	3.5	< 2	< 5
銀	109	14.3	56.5
鎳	< 5	< 5	< 5
鉻	435	146	145
鉛	17	16	13
汞	< 5	< 5	< 5
硒	< 5	< 5	< 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

銀	< 10	< 10	< 10
---	------	------	------

* < 指示在分析物的分析檢測限制以下。

表 12

反應熔融產物 塿料和卜特蘭水泥瀝濾液的
金屬分析對 TCLP 規定限制

成分	攪入 Cr 之反應 熔融 塿料 瀝濾液	攪入 Cr 之卜特 蘭水泥 塿料 瀝濾液	摻合水泥塿 料瀝濾液	TCLP 規定 限制
-----毫克／升-----				
砷	< 0.1*	< 0.1	< 0.1	5
鋇	< 0.5	< 0.5	< 0.5	100
鎘	< 0.01	< 0.01	< 0.01	1
鉻	1.4	3.6	< 0.1	5
鉛	< 0.05	< 0.05	< 0.05	5
汞	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.2
硒	< 0.01	< 0.1	< 0.1	1
銀	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (22)

* < 指示在分析物分析檢測之限制以下。

實施例 IX

從反應熔物製造之摻合水泥產物具有快速消耗存在於摻合水泥中的卜特蘭水泥成分之水合石灰 $[Ca(OH)_2]$ 的特性，當與存在於習知卜特蘭水泥中之水合石灰的消失速率比較時。此藉由本質上除去有害的副反應，例如鹼-矽石反應 (ASR) 而明顯改良使用摻合水泥製備的水泥或壩料的耐久性。在這個實施例中，從摻合水泥 (得自反應熔融物) 或卜特蘭水泥和水的樣品製備之糊料以示差掃描量熱法 (DSC) 分析在 3 到 28 天期間的固化之開始階段決定 $Ca(OH)_2$ 之消失。

本發明之其他利益和優點將藉由下列詳細說明和該等所附方法流程圖了解，其中：

如上述，本發明的方法包括將原進料例如包含製造反應熔融物所需化合物的被污染的沉降物和泥土、石灰、金屬氧化物和助熔劑以適當比例引入至熔融器內。

石灰的最通常的來源為主要包含碳酸鈣 ($CaCO_3$) 的石灰石。當加熱到約 $900^\circ C$ 時，這個化合物分解成石灰 (CaO) 和二氧化碳 (CO_2)，後者，為氣體，正常從未受影響之方法中逃脫。通常，石灰石在其引入熔融器內之前預先加熱，不只可驅散 (分離) 二氧化碳，也可投資較少能量要求在熔融器上。其他天然發生物質例如霰石、白堊、泥灰土、水泥石、頁岩和海貝殼是同樣適合作為該方法中之原進料

五、發明說明 (3)

該等原進料也包括砂石的來源；優良的砂石來源為被污染之沉降物和泥土。砂石來源可以細粉引至熔融器內，無論是否在室溫，但較佳預先加熱。

該原進料，除包括石灰的來源和砂石的來源之外，也包氧化鋁的來源，三氧化二鐵的來源和助熔劑括例如氟化鈣的來源，雖然該等有用物質之量顯著少於石灰或砂石的量。

如前述其他物質可以較小量出現於反應熔融物中及亦可出現在各種進料中。這些包括鹼(鈉和鉀)的化合物和硫、鈦、鎂、錳、磷、鋇和鋇的化合物。

在熔融器內，組合及化學反應原料以使當移出和很快地冷卻時，所形成的熔融物具有適當的比例。例如鉛和鎘的毒性金屬可合併且固定於非晶形矽酸鹽網路內。

用於反應熔融物製造之上述進料的熔融，組合及反應可使用特別建造的熔鐵爐(圖8)，天然氣燃燒熔融爐(圖9)，電熔融爐(圖10)，或其他熔融裝置進行。

熔鐵爐10為一種類似鼓風爐的垂直、圓筒軸爐和有效率轉化一熔融是它的主要功能。熔鐵爐10包含觀有耐火材料之圓筒形水冷式鋼殼12，裝備有風箱(風鼓輪，裙撐，不顯示)和水冷式風口14以提供空氣或氧混合物的遞送和進入軸內。至少部分空氣或氧混合物補給不斷地吹入經過位於熔鐵爐10的底部的熔融區域。進料門提供於上區和靠

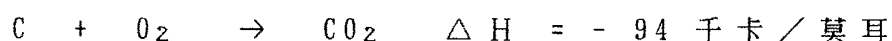
五、發明說明 (24)

近底部之孔或噴口 18 允許熔融物質流出。

氧消失區，其中全部的反應



是優越，稱為氧化作用區或燃燒區。



藉由這個區域中的反應所產生的熱完成熔融過程。熔融區 16 的溫度維持在約 1150℃ 到 1500℃。燃燒區的溫度從熔融溫度降到約 1000℃ 之範圍。熔融溫度主要視包含上反應熔融物之物質改變。燃燒區也提供煙道氣之約 0.5 至約 4 秒滯留時間以達成有機污染物的高熱破壞。

在燃燒地域上方為約 870℃ 到 1000℃ 之熱轉移區 (其中石灰石分解到生石灰)。生石灰也當作濾器以從熔融器之煙道氣捕捉微粒子且夾帶之非揮發性重金屬。熱轉移區可包含設備分離部分，例如垂直式窯，如果需要的話。

在熱轉移區上方是在其上區可為設備 28 之分離部分的預熱區。在預熱區中石灰石的進料加熱到約 870℃。廢氣在約 250℃ 到約 350℃ 之溫度離開預熱區。在他們進料進至熔融器內之前額外之廢熱可從該等廢氣回收以除去沉降物和泥土中之過量水含量。濕進料的乾燥可在設裝備的分離部分 (沒有顯示於圖 8, 9 和 10) 中進行於約 55℃ 到 95℃ 溫度俾使將氯化和其他有害化合物至煙道氣內之揮發減到最少。如果必需的話，在其排放至大氣中之前，可將煙道氣洗滌。

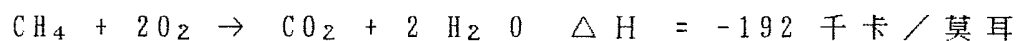
五、發明說明 (25)

上述方法的一個有利特徵為進料逆流預熱變成熔融方法的固有部份。那些向上流動的熱氣與下行爐料緊密接觸，允許發生直接和有效率之熱交換。

由於從熔鐵爐排放發生，在一些空氣排放規則更迫切的位置，天然氣可用以當做燃料以取代天然氣燃燒熔融爐的焦煤。使用天然氣另外的理由可為因使用於熔鐵爐中焦煤或煤所造成的灰污染之結果。

如圖 9 所示，天然氣燃燒熔融爐 30 由水冷卻，耐火襯墊之垂直，圓筒形的鋼容器 31 和非自耗中空鋼噴管 32 所組成。爐 30 也裝備有在上區之進料口 34 和 35 和氣體出口 35 和在爐底稍上方之放出口 18。爐壁和爐底的外表面以在冷卻套 36 中流動之水流冷凍。

添加成分（包括氧化鋁，鋁土礦，三氧化二鐵和助熔劑）和生石灰經由進料口 34 和 35 重力進料。噴管 32 注射天然氣（或燃料油）和過量氧混合物或空氣進入器 30 內。該藉由在熔融爐中完成熔融的機制是藉由天然氣和氧的燃燒釋放熱：



凍結熔渣 37 之防護塗層使得噴管為非自耗。對於正常的操作，噴管頂沒入熔融浴 16 內以提供適當的混合且達成有機污染物的高熱破壞和除去效率。

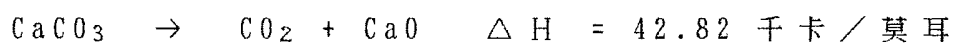
或者，如圖 10 所示，電熔融爐 40 可用來達成相同的目的。電熔融爐 40 不斷地熔融該等使用於反應熔融物製造和

五、發明說明 (26)

包括耐火襯爐器 42 的進料。多數個電極 44 從爐側或頂端延伸至火爐器內概要地說明於圖 10。每一個電極 44 可在毫升增量中移進熔融浴 16 內或從其移出藉由蛇形管驅動機制（不顯示）以使調整至某浸漬深度。為了獲得高熔融效能，電熔融爐設計成 3-相交流電爐。能量的引入可藉由電阻熱產生。

電極 44 的浸漬深度調整至固定效能，使用被個別控制之電極。在約 1150℃ 到 1500℃ 的溫度來自電極 44 的熱熔融包括廢料的進料和實質上均勻的組成物由之熔融反應熔融物於液相氧化物反應的結果中形成。得自表面下之較熱區之熔融的反應熔融物經放出裝置 26 不斷地從爐器排出。放出裝置的位置較佳在爐器底之稍上方。

電熔融爐或天然氣燃燒熔融爐之燃燒區的溫度範圍與熔鐵爐相似，從熔融溫度開始到約 1000℃。在加熱步驟產生之煙道氣的約 0.5 到 4 秒滯留時間使有機污染物在燃燒區的高熱破壞是有效的。類似熔鐵爐，石灰石至生石灰反應也可在設裝備 28（例如，垂直式窯）之分離部分進行。來自燃燒區來的熱氣將提供石灰石分解所需要的能量，且熟生石灰被不斷地進料至熔融爐內。



生石灰垂直窯 28 可藉由燃料油或天然氣燃燒，如果需要額外之能量話。

經過熔鐵爐；電熔爐；或天然氣燃燒熔爐之出口 18 的

五、發明說明 (27)

熔融之反應熔融物通常保持在超過約 1300℃ 的溫度。熔融物快速地在潮溼空氣，蒸氣或水淬熄以避免結晶及提高重金屬的結合。經淬熄的熔融物然後粉碎以產生產物，反應熔融物，其然後可和卜特蘭水泥混合或其他水泥而用於摻合水泥的製造。經淬熄的熔融物可粉碎成 1-100 微米的最長尺寸之粒子大小，和較佳 5-40 微米的粒子大小以獲得所產生之摻合水泥的較快固化。

欲意之方法利用所有類型的污染河口，河川，大海，或湖泊沉降物及被污染泥土（砂，泥土，或頁岩）之進料，而不需例如脫水和分級加工。將污染沉降物和泥土進料到熔融區或爐燃燒區視污染物的性質和類型而定；其中該等有機污染物耗盡之沉降物和泥土加上適當量的石灰，金屬氧化物和助熔劑合併至熔融物中且因此形成後來的反應熔融物。

因為鈣存在於熔融物中，所以不能形成 HCl，氯或 SO_x。廢氣中的氯（如果有任何的話）或氯化合物，SO_x（如果有任何的話）和 NO_x 典型地是經洗氣或洗過的。高揮發性重金屬例如汞和砷可藉由簡單線上型袋狀濾器，或活性碳或銀或硫浸漬之活性碳從廢氣中除去。在廢氣中的鈉，鉀和磷的揮發化合物被洗滌且除去。在廢氣中之夾帶非揮發性重金屬也被洗滌且根據本發明之合併回到用於合併之熔融區。

當該等爐操作在非常高溫度且使用長滯留時間時，所

五、發明說明 (18)

有提議之熔爐都是非常適合使用切碎廢輪胎當做廢料進料和能源。該等爐溫度典型地超過約 1300°C (2372°F)。高溫，長滯留時間和氧的適當的補給確保有機物完全燒盡，有機物後產生來載奧辛和呋喃系的形成，為固體廢棄物燃燒中的主要考慮。

除此之外，本發明的製備反應熔融物之方法可利用包含在鋼珠的鐵和輪胎的皮帶。因為大量鐵化合物已經以主要成分之一存在，所以鋼不改變反應熔融產物的品質。在某些情況中，當不足夠的鐵化合物存在於進料中時，包含在鋼絲束帶輪胎之鐵可幫助改良最後反應熔融產物之性質。包含在該等輪胎的硫與石灰石反應以形成石膏（其亦為反應熔融物製造所需要之一種成分）。此反應也減輕來自橡膠輪胎中的硫所產生之有關 SO_x 空氣排放問題的關心。

一般，由於輪胎的較高能含量和較均勻組成物，在爐內燃燒廢輪胎可改良爐之性能減少天然氣需求且達成更穩定的操作。當灰污染不是問題時和空氣排放程度可適當地監視，切碎的廢輪胎可加至進料中以減少燃料和電力消費。當進料如河口沉降物之情況是濕的時，這可能是重要的。

而藉由已經參考較佳具體實施例描述本發明，其將被諳熟該技藝之人士所了解可進行各種改變和其元件經取代之同等物而沒有離開本發明的範圍。此外，許多修正可被進行以適應特別的情形或材料以教示本發明而沒有離開其

五、發明說明(29)

範圍關。因此，其意欲：本發明不被限制於用以進行本發明之揭示最好模式的特別具體實施例中，但本發明包括所有的具體實施例和落在附加的申請專利範圍的範圍內之對等物中。

本發明的各種特徵陳述於下列申請專利範圍中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

衍生自污染沉降物及泥土之補救措施之環境穩定產物

本發明係有關具有後來有益之重複使用的被各種有機以及無機化合物污染之沉降物和泥土的熱化學補救措施和淨化作用。當例如鈣和金屬氧化物的某添加劑和該等被污染的物質混合時，產生商業價值的新穎環境穩定之產物。在該等方法中，將混合物加熱到 $1150^{\circ}\text{C} - 1500^{\circ}\text{C}$ 以產生熔融的反應產物使用至少部份之過量氧混合物或空氣不斷地吹經該熔融物俾使提供混合且達成有機污染物的高熱破壞和除去效率。然後熔融物在潮溼空氣，蒸氣，或水中很快地淬熄以避免非晶形物質轉轉變成結晶。合併該等無機污

英文發明摘要 (發明之名稱：)

ENVIRONMENTALLY STABLE PRODUCTS DERIVED FROM THE
REMEDICATION OF CONTAMINATED SEDIMENTS AND SOILS

ABSTRACT

This invention relates to thermo-chemical remediation and decontamination of sediments and soils contaminated with organic contaminants as well as inorganic materials with subsequent beneficial reuse. Novel environmentally stable products of commercial value are produced when certain additives such as calcium and metal oxides are mixed with the contaminated materials. In the process, the mixture is heated to $1150^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ to produce a molten reaction product with at least part of an excess amount of oxygen mixture or air is continuously bubbled through the melt in order to provide mixing and achieve high thermal destruction and removal efficiencies of the organic contaminants. The melt is then quickly quenched in moist air, steam, or water

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

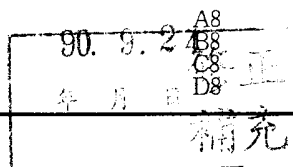
染物例如鉻，鎳，鋅等和完全地固定在在非晶形矽酸鹽網路內。從這個方法所產生的大氣排放是非毒性且可符合現在所指定之健康和環境的需求。

非晶形物質可被粉碎以產生具有水泥性質的粉末，藉由與鹼溶液的反應或藉由將其與其他物質摻合以產生摻合水泥。從本發明之粉末和其摻合物製造的混凝土之壓縮強度是可比較的，或大於該等用於一般的目的混凝土應用之美國材料試驗學會 (ASTM) 之要求。本發明之粉末，摻合水泥，和由其衍生之水泥／壩料亦容易地通過 EPA TCLP 瀝濾試驗以達成環境接受性。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

to avoid the transformation of the amorphous material into crystals. The inorganic contaminants such as chromium, nickel, zinc, etc. are incorporated and completely immobilized within the amorphous silicate network. Atmospheric emissions resulting from this process are nontoxic and capable of meeting currently specified health and environmental requirements.

The amorphous material can be pulverized to yield a powder which evinces cementitious properties either by reaction with alkali solution or by blending it with other materials to produce blended cements. The compressive strengths of the concretes made from the powder of the subject invention and blends thereof are comparable to, or greater than the ASTM requirements for general purpose concrete applications. The powder of the subject invention, blended cements, and concrete/mortar derived therefrom also easily pass the EPA TCLP leach test to achieve environmental acceptability.



六、申請專利範圍

1. 一種被有機物質污染以及無機污染物和重金屬污染之沉降物和泥土的熱化學補救措施和淨化之方法的環境穩定產物，該方法包含該等步驟：
 - a) 摻合該污染沉降物或泥土與氧化鈣來源、氧化鋁、三氧化二鐵和助熔劑以形成混合物；
 - b) 加熱混合物以產生熔融的反應產物；
 - c) 將氧氣吹經反應產物以破壞該有機污染物；
 - d) 在潮溼的空氣，蒸氣或水存在下淬熄反應產物以形成具有矽酸鹽網路之非晶形物質，和藉此將無機污染物和重金屬合併在矽酸鹽網路內，該非晶形物質具有下列組成：

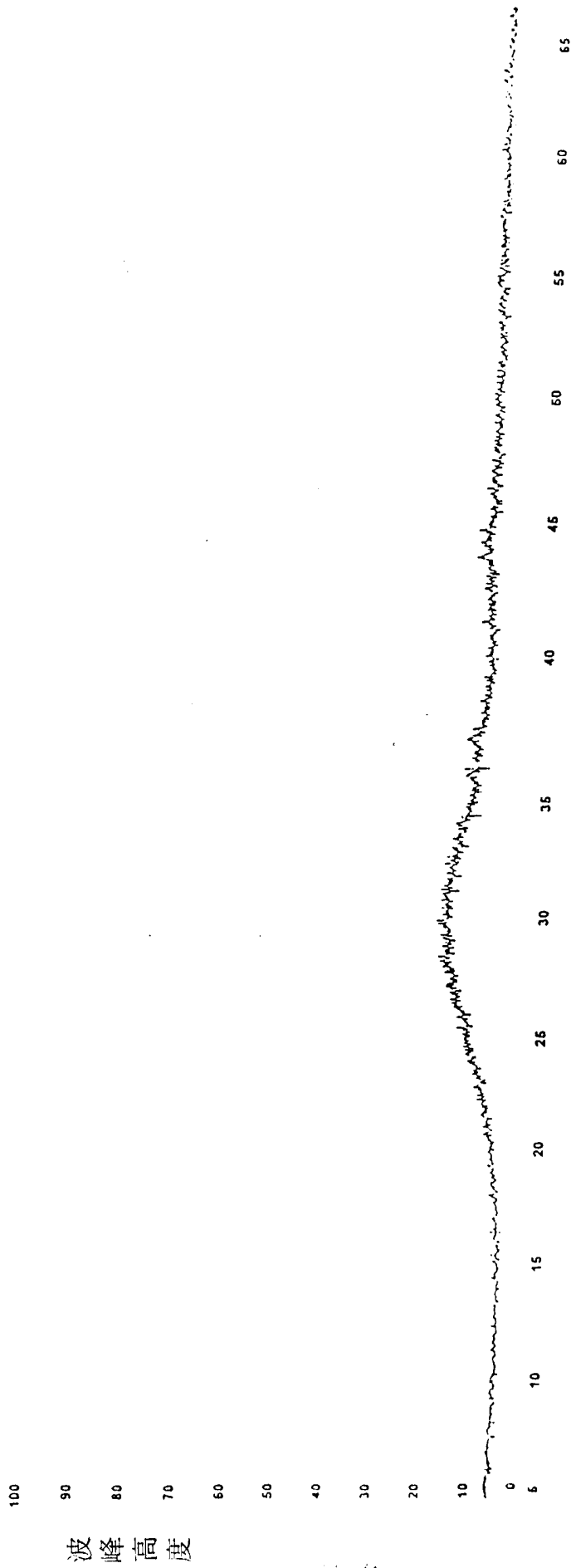
氧化鈣 (CaO)，20到40重量%；矽石 (SiO_2)，45到65重量%；氧化鋁 (Al_2O_3)，5到20重量%；三氧化二鐵 (Fe_2O_3)，2到10重量%；和助熔劑，0到5重量%；
 - e) 粉碎非晶形物質以形成粉末；
 - f) 摻合該粉末和水泥以產生摻合水泥。
2. 根據申請專利範圍第1項的環境穩定產物，其中該助熔劑是氟化鈣。
3. 根據申請專利範圍第1項的環境穩定產物，其中該非晶形物質進一步包括鎂氧 (MgO)、鹼 (Na_2O 和 K_2O)、以石膏存在之三氧化硫 (SO_3)、以鹵化無機物存在之鹵素、氧化磷 (P_2O_5)、氧化鈦 (TiO_2)和氧化鋇 (SrO)之小量

六、申請專利範圍

化學成分。

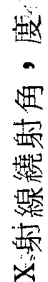
4. 根據申請專利範圍第 1 項的環境穩定產物，其中非晶形物質之熔點介於約 1150° 到 1400°C 溫度之間。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的環境穩定產物，其中每一份非晶形物質進一步地與 2.75 份的砂和 0.484 份 20 重量 % NaOH 水溶液混合，以產生具有於 21.4 MPa 之高壓縮強度之塊料。
6. 根據申請專利範圍第 1 項的環境穩定產物，其中該水泥為特蘭水泥。
7. 一種摻合水泥，其係包含卜特蘭水泥和反應熔融產物的混合物，該反應熔融產物包括 20 到 40 重量 % CaO 、45 到 65 重量 % SiO_2 、5 到 20 重量 % Al_2O_3 、2 到 10 重量 % Fe_2O_3 和 0 到 5 重量 % 助熔劑，反應熔融產物對卜特蘭水泥的重量比為 10 份之反應熔融產物對 90 份之卜特蘭水泥最高到 70 份之反應熔融產物對 30 份之卜特蘭水泥。
8. 根據申請專利範圍第 7 項的摻合水泥，其中反應熔融產物消耗在該卜特蘭水泥中之水合石灰。

88104762



X 射線繞射角, 度

圖 1



2

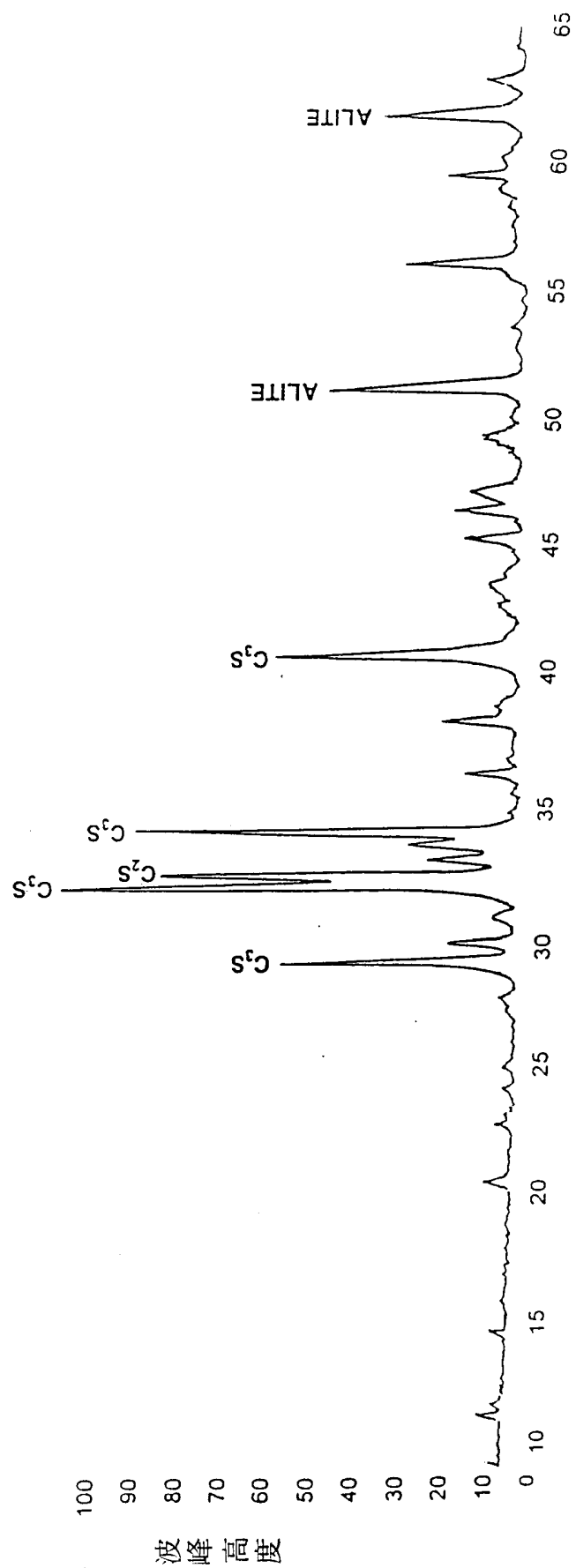


圖 3

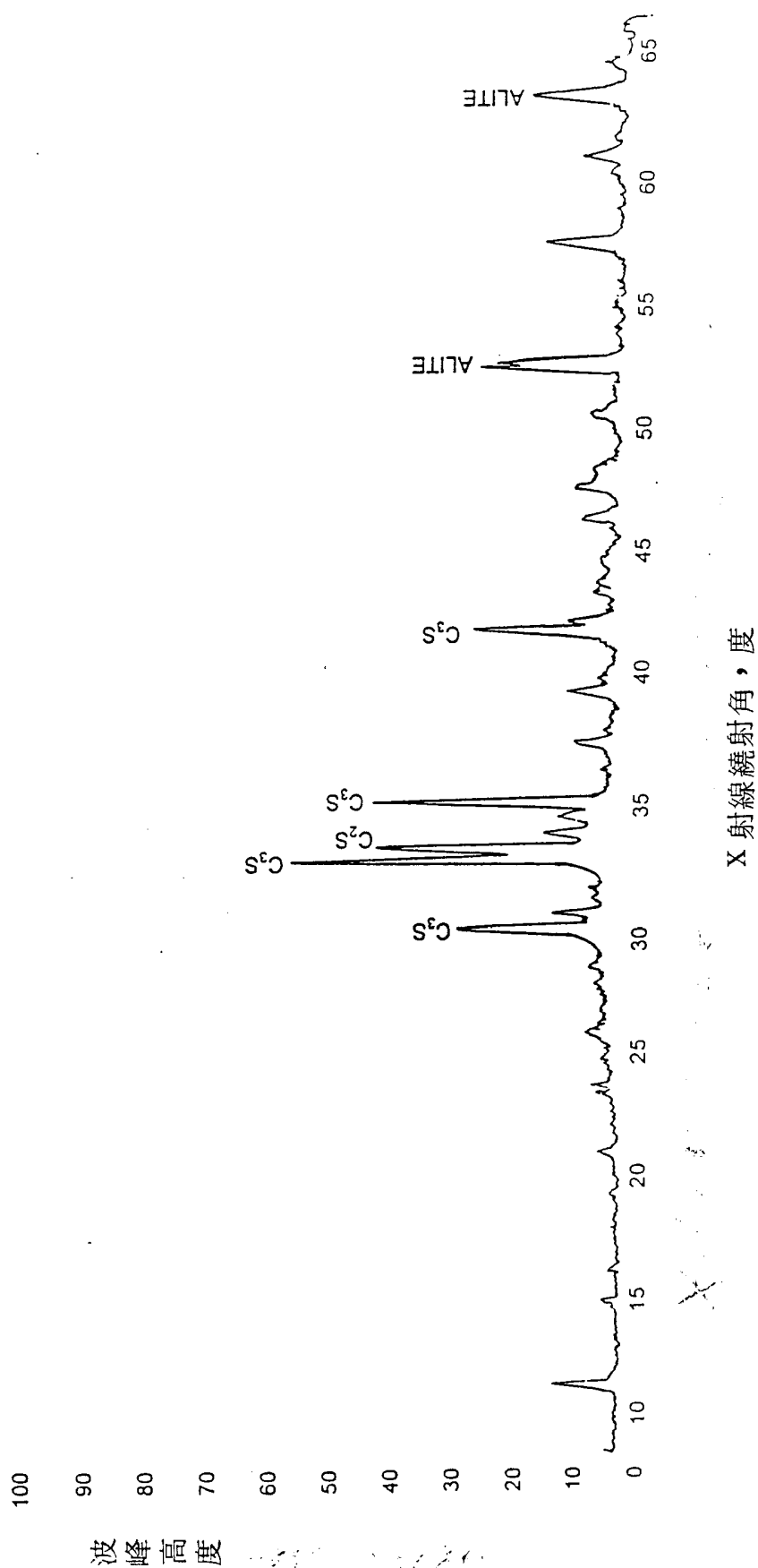


圖 4

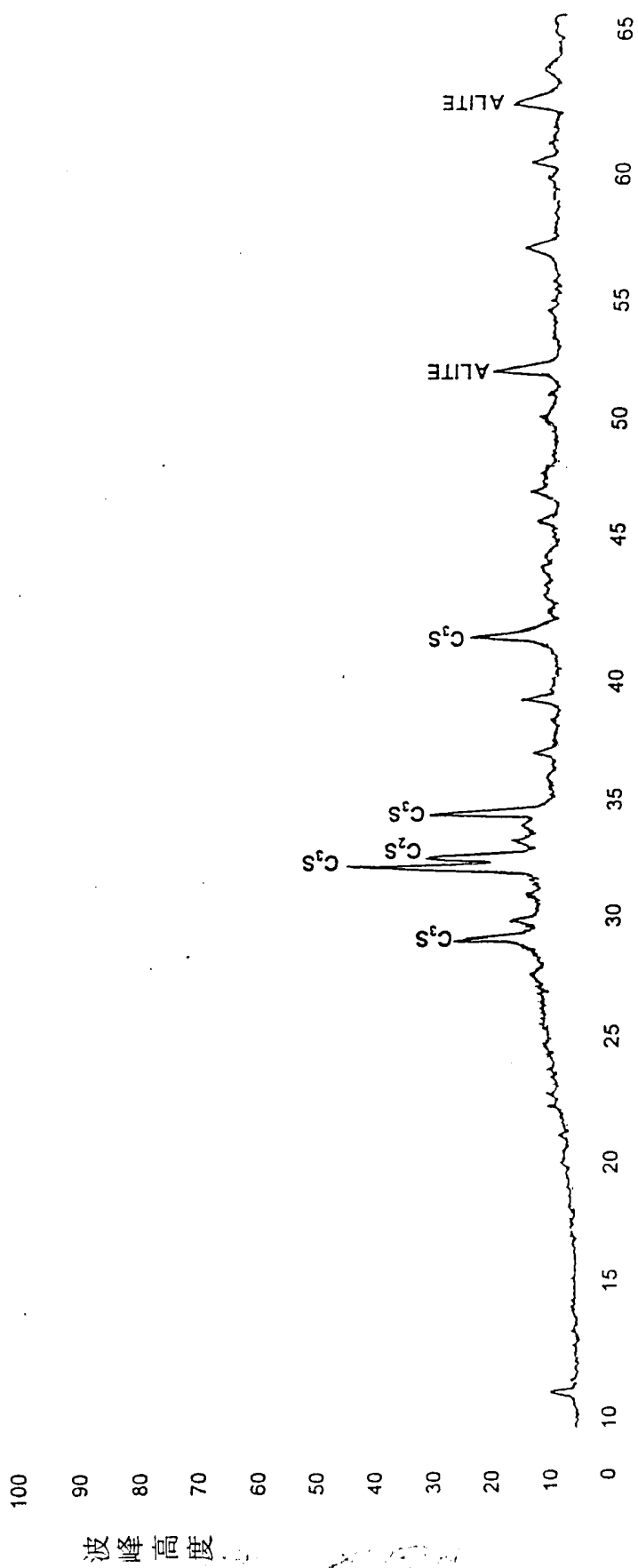
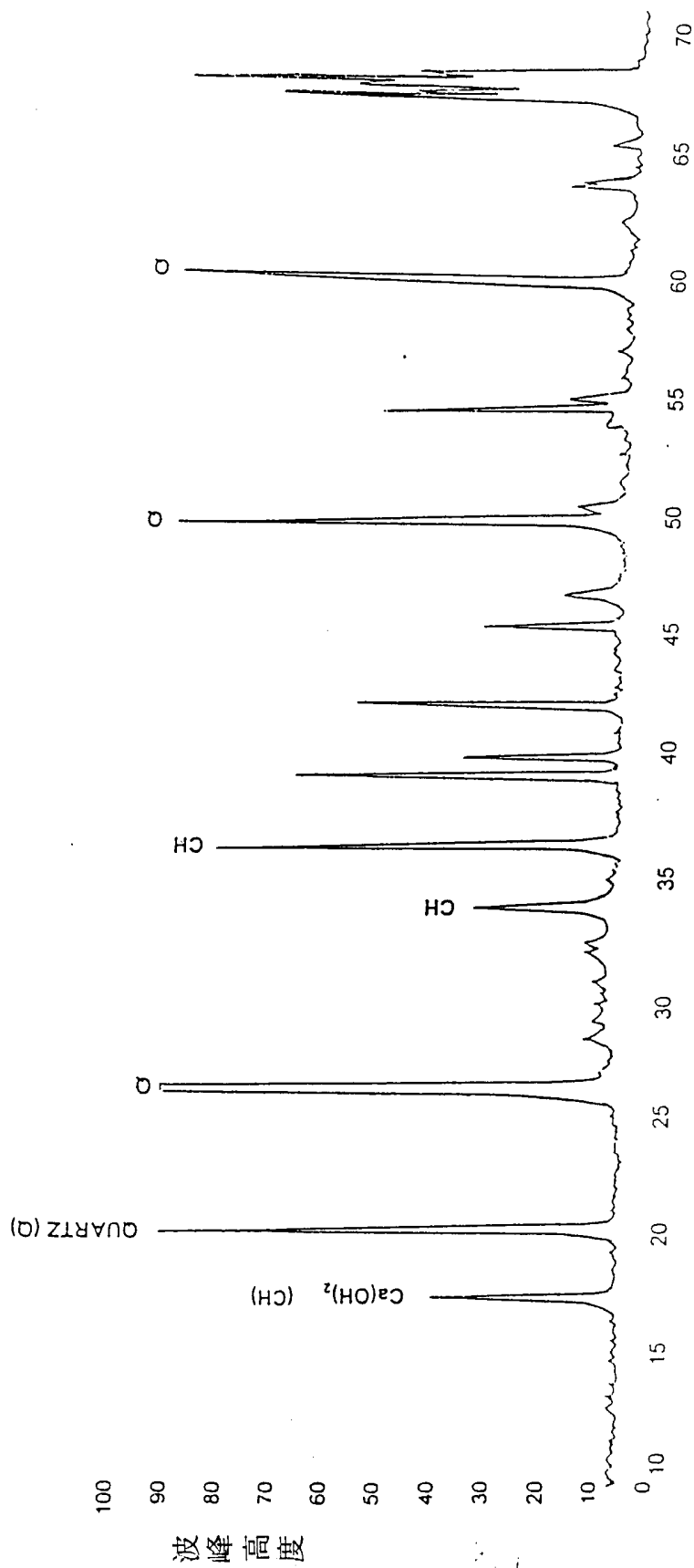
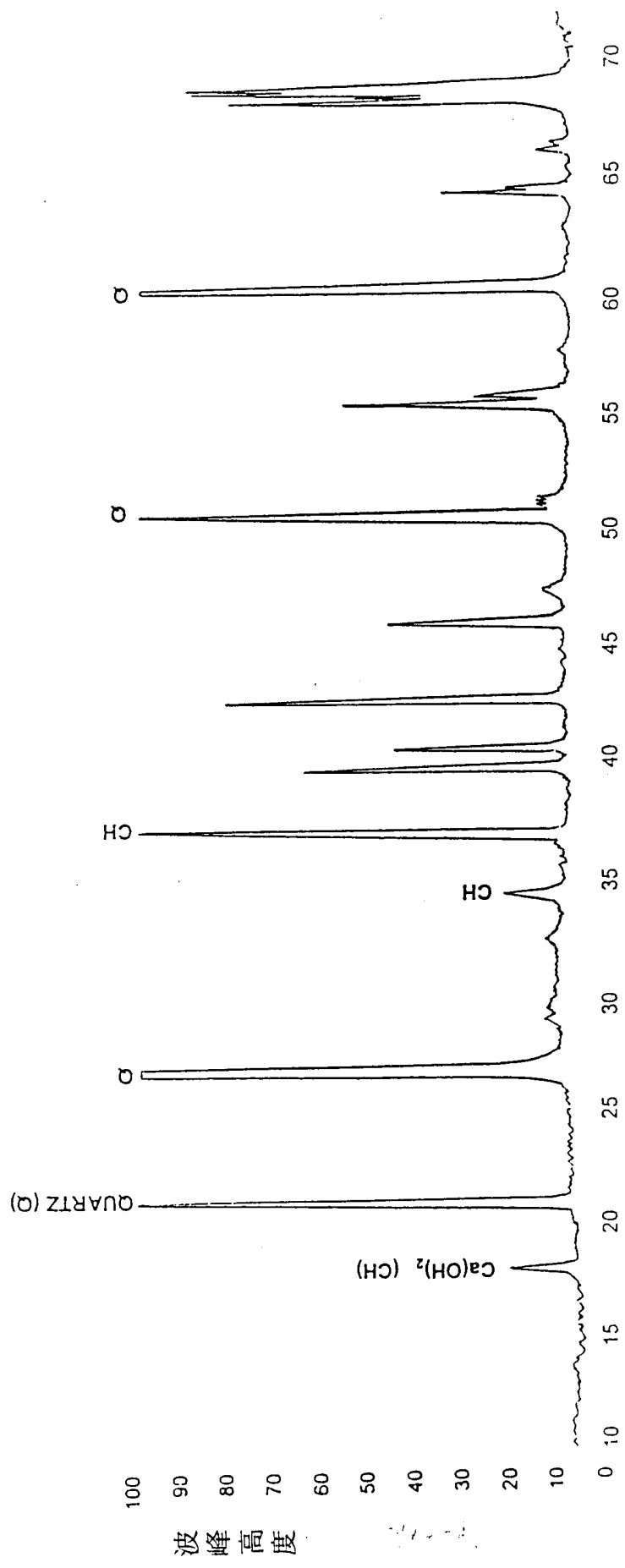


圖 5

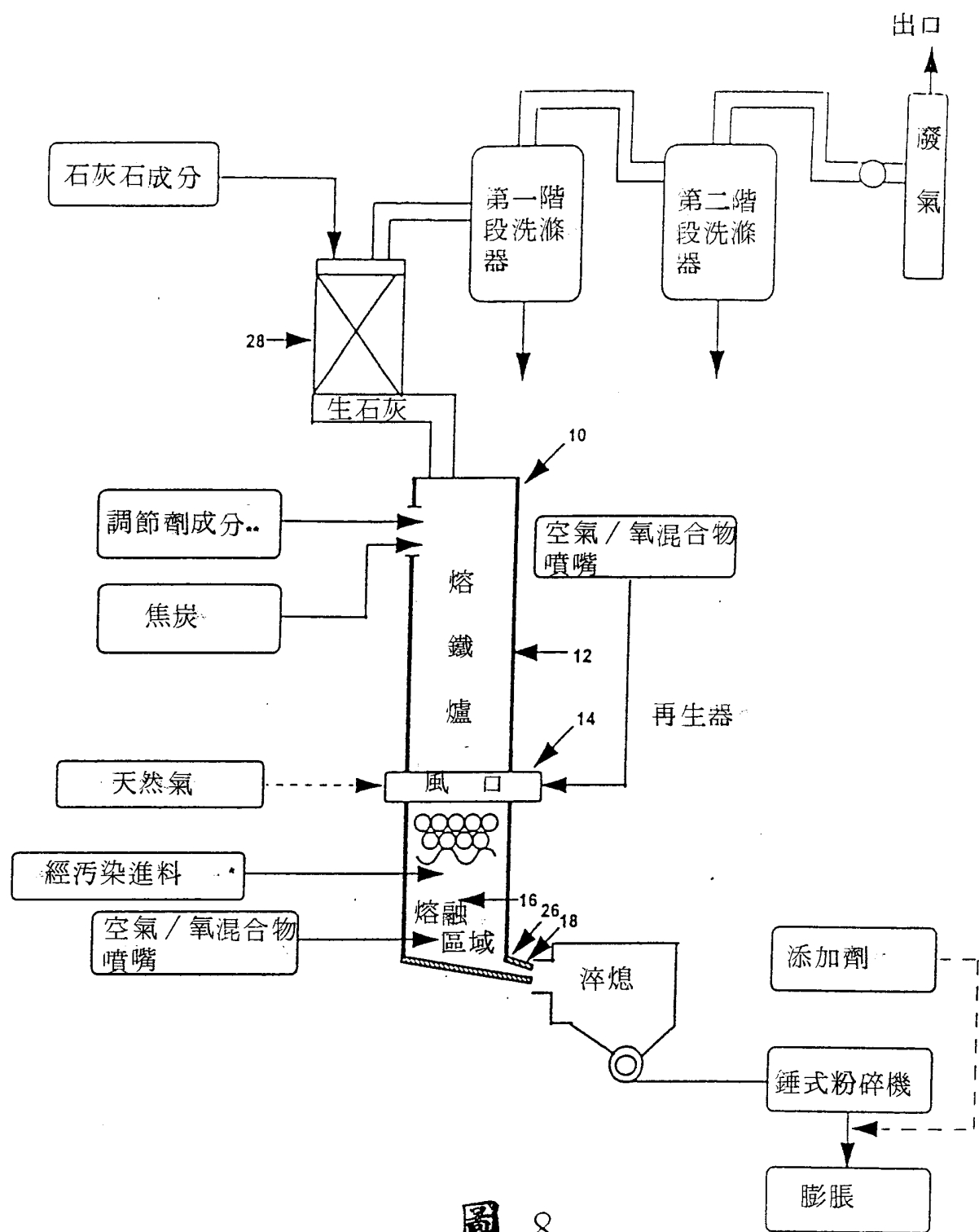


X 射線繞射角，度



X 射线绕射角, 度

圖 7



* * 經污染進料包括經污染之沉降物和泥土

** * 調節劑成分包括氧化鋁 / Bauxite / 三氧化二鐵 / 助熔劑

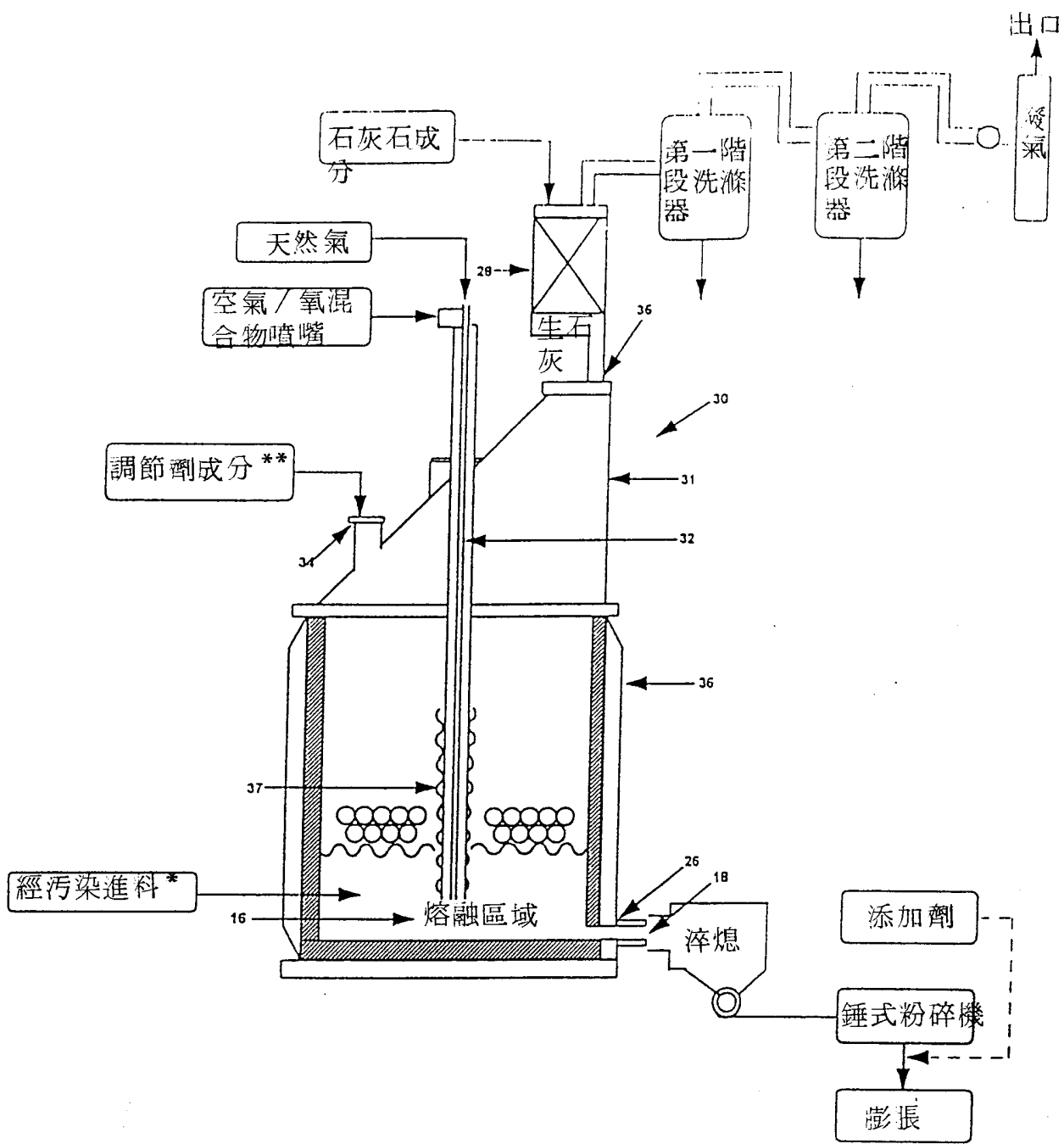


圖 9

* 經污染進料包括經污染之沉降物和泥土

** 調節劑成分包括氧化鋁 / Bauxite / 三氧化二鐵 / 助熔劑

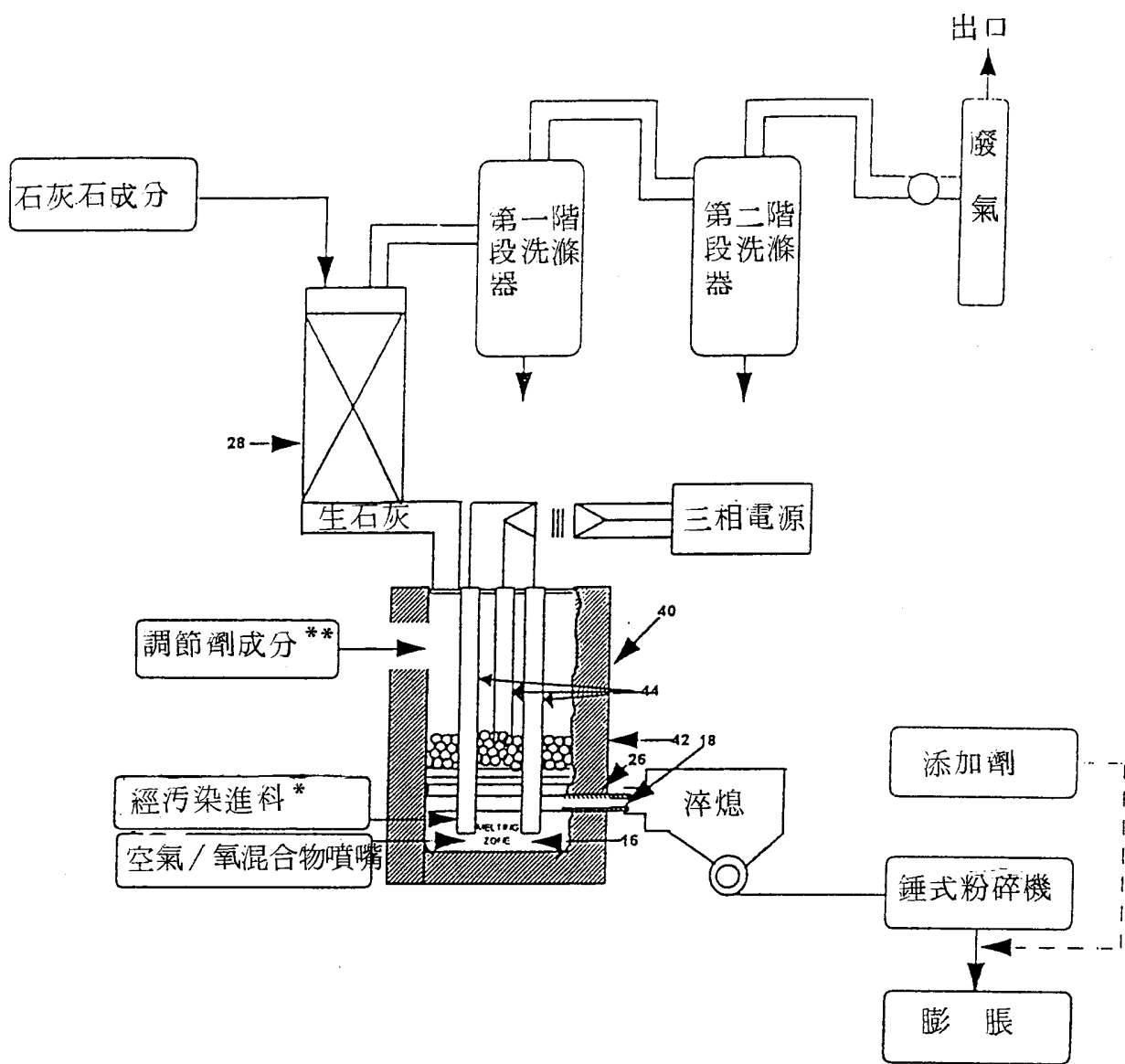


圖 10

* 經污染進料包括經污染之沉降物和泥土

** 調節劑成分包括氧化鋁 / Bauxite / 三氧化二鐵 / 助熔劑