

# A Study on the Recovery of Marble Sludge into High Purity Calcium Carbonate Powder

顏清文、李清華；蔡尚林

E-mail: 9607871@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

The main objective of this study is to adopt leaching, pH adjustment, CO<sub>2</sub> carbonic acidification methods to recover the marble sludge into high purity calcium carbonate powder. The result of this study reveals that the calcium contained in the collected marble sludge (natural dried and broken to -20 mesh) can be 100% leached by using 3N hydrochloric acid under the leaching conditions of temperature = 22°C, solid/water = 5g/50mL and leaching time = 30 minute. Then the pH value of this calcium containing leaching solution was adjusted to 12 by using ammonia water to precipitate the unwanted dissolved metals. Finally, the pH adjusted leaching solution was subjected to CO<sub>2</sub> gas for 5 minutes to form high purity calcium carbonate powder. An average 5 μm spherical shape of calcium carbonate powder can be obtained with a 22°C operating condition. Whereas, an average 3 μm petal shape powder was produced with a temperature of 70°C. Besides the marble sludge, this study has also adopted the same recovery procedures to treat the calcium contained agricultural wastes such as the shell of clam and oyster. The results show that under the same operating conditions a 5 μm spherical shape of calcium carbonate powder can also be obtained for these tests.

Keywords : calcium carbonate ; marble ; sludge ; recovery ; recycling ; powder

## Table of Contents

封面內頁 中文摘要.....	iv 英文摘要.....	v 致謝.....	vi 目錄.....
錄.....	vii 圖目錄.....	xi 表目錄.....	xiv 第一章 緒論.....
論.....	1 1.1 前言.....	1 1.2 研究目的.....	2 第二章 文獻回顧.....
.....	5 2.1 大理石加工污泥特性及構造.....	5 2.2 大理石加工污泥相關回收及處理方式.....	6 2.3 碳酸鈣粉體特性與用途.....
.....	8 2.4 碳酸鈣粉體合成之介紹.....	11 2.4.1 預處理.....	12 2.4.2 浸漬溶解.....
.....	13 2.4.3 固液分離.....	13 2.4.4 純化與pH值調整.....	14 第三章 研究方法及設備.....
.....	21 3.1 大理石加工污泥之收集與樣品前處理.....	21 3.2 大理石加工污泥組成分析.....	22 3.2.1 ICP金屬全含量分析.....
.....	23 3.2.2 碳酸鈣含量分析.....	25 3.2.3 SEM與EDS分析.....	26 3.2.4 XRD分析.....
.....	27 3.2.5 比重分析.....	27 3.2.6 水份及灰份分析.....	28 3.3 大理石加工污泥樣品浸漬溶解.....
.....	29 3.4 含鈣溶液pH值調整之研究.....	30 3.5 碳酸鈣製成之研究.....	31 3.5.1 二氧化碳通氣碳酸化法.....
.....	31 3.5.2 草酸鈣沉澱?燒法.....	32 3.6 高純度碳酸鈣粉體性質分析.....	32 3.7 裝備不同形狀與粒徑之碳酸鈣粉體.....
.....	34 3.7.3 添加不同化學藥劑.....	34 3.7.4 大理石加工污泥?燒後溶解.....	33 3.7.1 溫度、浸漬溶劑及靜置時間.....
.....	35 3.9 訂定最佳大理石加工污泥整合性資源回收及再利用流程.....	35 3.8 含鈣農業廢棄物再製成碳酸鈣粉體.....	33 3.7.2 磁石攪拌與超音波震盪.....
.....	36 第四章 研究成果與討論.....	46 4.1 大理石加工污泥之收集與樣品前處理.....	46 4.2 大理石加工污泥組成分析.....
.....	47 4.2.1 ICP金屬全含量分析.....	47 4.2.2 碳酸鈣含量分析.....	48 4.2.3 比重分析.....
.....	48 4.2.4 水分分析及灰份分析.....	49 4.3 大理石加工污泥樣品浸漬溶解成果.....	50 4.3.1 浸漬劑種類之選擇.....
.....	50 4.3.2 浸漬濃度之選擇.....	51 4.3.3 固液比之選擇.....	52 4.3.4 提高固液比與濃度之實驗.....
.....	53 4.3.5 浸漬時間之選擇.....	54 4.4 浸漬溶解液pH值調整之實驗.....	55 4.5 碳酸鈣合成之實驗.....
.....	56 4.5.1 二氧化碳通氣碳酸化法之實驗結果.....	57 4.5.2 二氧化碳通入時間之影響.....	57 4.5.3 草酸鈣沉澱?燒之實驗結果.....
.....	58 4.6 高純度碳酸鈣粉體性質分析.....	58 4.6.1 物理性質分析.....	59 4.6.2 化學性質分析.....
.....	59 4.7 裝備不同形狀與粒徑之碳酸鈣粉體研究.....	61 4.7.1 不同浸漬溶劑之影響.....	61 4.7.2 不同溫度之影響.....
.....	62 4.7.3 不同靜置時間之影響.....	63 4.7.4 磁石攪拌與超音波震盪之影響.....	65 4.7.5 添加不同化學藥劑之影響.....
.....	66 4.7.6 大理石加工污泥?燒後溶解之比較.....	67 4.7.7 以氫氧化鈉調整pH值之影響.....	67 4.7.8 草酸鈣?燒之實驗.....
.....	68 4.8 含鈣農業廢棄物再製成碳酸鈣粉體之結果.....	68 4.9 最佳大理石加工污泥整合性資源回收及處理流程.....	69 第五章 結論.....
.....	103 5.1 結論.....	103 5.2 建議.....	106 參考文獻.....

## REFERENCES

1. 李明美、陳炯立、王義基，石材加工業廢棄物處理與再利用現況，經濟部工業局-資源化產業資訊(第26期)，民國94年7月。 2. 網頁：  
[http://content.edu.tw/senior/earth/tp\\_ml/stu/6/newpage51.htm](http://content.edu.tw/senior/earth/tp_ml/stu/6/newpage51.htm) 3. 石礦工會網頁：<http://www.stone.org.tw/> 4. 中華民國全國工業總會：  
<http://www.industry.net.tw/> 5. 洪長春、黃郁棻、簡國明，微奈米碳酸鈣專利地圖及分析，行政院國家科學委員會，民國93年6月。 6. 宣滬碳酸鈣信息網：<http://www.caco3.info> 7. 溫紹炳、廖學誠，大理石材加工廠廢水處理及固粒回收利用系統研究，行政院國家科學委員會，民國75年。 8. 網頁：[http://content.edu.tw/junior/earth/td\\_jb/content/s\\_03/study.htm](http://content.edu.tw/junior/earth/td_jb/content/s_03/study.htm) 9. Paul W. Williams, Ross K. Dowling, " Solution of marble in the karst of the Pukaki range, Northwest Nelson, New Zealand ", Earth Surface Processes and Landforms, Vol.4, pp.15-36, 1979. 10. 林志朋，大理石之化學機械研磨(CMP)性質研究，成功大學碩士論文，民國86年6月。 11. 事業廢棄物再利用種類及管理方式，經濟部，民國94年3月。 12. 廢棄物輸出輸入及再利用之管理，環保署環境保護人員訓練所，民國94年9月。 13. 網頁：  
<http://www.371ok.com/fangdashiye.htm> 14. 安徽省石台縣輕質碳酸鈣項目簡介，石台縣商務局，民國95年4月。 15. 中華民國專利公報檢索系統：<http://patentog.tipo.gov.tw/tipotwpat.htm> 16. 陳清齊，高品質碳酸鈣之研製與展望，工研院能資所。 17. 稀有金屬編輯委員會編著，稀有金屬手冊，冶金工業出版社，民國84年。 18. 網頁：<http://www.webelements.com/> 19. 網頁：  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium> 20. 延陵化學元素志網頁：<http://www.ngensis.com> 21. 柯清水，新世紀化工化學大辭典，正文書局，民國89年。 22. 鄧至均，微奈米碳酸鈣對硬質聚乙烯熔融性質之影響，南台科技大學化學工程所，民國92年6月。 23. J. S. Phipps, D. R. Skuse, " Role of dispersants in the production of fine particle size calcium carbonate and kaolin slurries ", CIM Bulletin, Vol.96, pp.55, 2003. 24. 施周、張文輝，環境奈米技術，五南圖書，2006年6月。 25. 中國大陸超重力法合成納米材料及其應用發展，國際高新化工研討會，民國90年。 26. 橡膠工業手冊，台灣區橡膠工業同業公會，民國74年3月。 27. Han-Hai Cai, Si-Dong Li, Guo-Ren Tian, Hua-Bi Wang, Jian-Hong Wang, " Reinforcement of Natural Rubber Latex Film by Ultrafine Calcium Carbonate ", Vol.87, pp.982-985, 2003. 28. 李國庭、胡慶福、鮑曉軍，噴射吸收製取超細碳酸鈣新工藝，現代化工(第19卷，第9期)，民國88年。 29. ROBERT S. BOYNTON, KENNETH A. GUTSCHICK, " Lime ", Industrial Minerals and Rocks. 30. 李冬梅，高錳酸鉀法測定鈣的含量，實驗化學，東北農業大學理學院應化系，民國92年。 31. 洪崇欽，砷化鎵廢棄物資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國92年6月。 32. 蕭孟官，廢脫硝觸媒資源回收之研究，大葉大學碩士論文，民國93年6月。 33. 蔡敏行，提煉冶金概論講義，成功大學資源工程學系，民國91年1月。 34. 環保署環檢所網頁：<http://www.niea.gov.tw/> 35. 中國高校-企業合作網頁：<http://www.uec.com.cn/> 36. 化學試藥(碳酸鈣)，CNS國家標準，經濟部中央標準局，民國85年12月。 37. 網頁：<http://www.dyu.edu.tw/%7Eee5040/laboratory/h360.htm> 38. 曹簡禹、黃定加，物理化學實驗學，正中書局，民國76年6月。