

旋轉窯焚化系統之設計 與四氯化碳及六氣乙烷之破壞去除效率

張榮興、桂至剛、洪美雲

工業技術研究院能源與資源研究所

摘要

旋轉窯焚化系統可同時處理固體廢棄物、液體廢棄物及污泥，是化工業處理有害事業廢棄物彈性最大的設備。本文利用高溫反應器之設計觀念，就有害有機成分之破壞去除機制，說明旋轉窯焚化系統之基本設計原理，並利用此基本原理設計建造一設計容量為10 MM BTU/hr之商業規模焚化系統。依環保署標準方法進行四氯化碳及六氣乙烷摻配之有害事業廢棄物試燒，探討焚化系統的破壞去除效率。實驗結果顯示所設計之焚化系統針對四氯化碳及六氣乙烷之破壞去除效率均可達99.9995%以上，已達法規可處理多氯聯苯之性能。

結論

依我國"事業廢棄物清除貯存處理設施標"規定:有害事業廢棄物焚化爐試燒時，廢棄物內之主要有機物質(Principal Organic Hazardous Constituents, POHC)須達到99.99%之破壞去除率。旋轉窯焚化系統可同時處理固體廢棄物、液體廢棄物及污泥，是化工業處理有害事業廢棄物彈性最大的設備。焚化系統可區分成四個主要系統: (1) 廢棄物備料及進料系統; (2) 燃燒室; (3) 空氣污染防治設施; (4) 殘渣/灰渣處理系統。各次系統的適當組合，視所要焚化的廢棄物物性及化性而異(Chang, 1988)。本研究使用之旋轉窯焚化系統是由前處理設備、進料設備、旋轉窯、第二燃燒室、急冷設備、除塵設備、除酸設備、監控設備及煙囪等操作單元組合而成。廢棄物中的有害有機成分於旋轉窯及第二燃燒室中氧化破壞，殘留部份並於空氣污染防治設備中部份去除。

本文利用高溫反應器之設計觀念，就有害有機成分之破壞去除機制，建立旋轉窯焚化系統之基本設計邏輯，並利用此基本設計原理設計建造商業規模焚化研究系統。焚化系統之性能測試，依USEPA標準方法進行四氯化碳及六氣乙烷摻配之有害事業廢棄物試燒，探討四氯化碳及六氣乙烷在焚化系統中的破壞去除效率。

破壞效率與焚化爐設計

有害事業廢棄物焚化爐通常具有第一燃燒室、第二燃燒室及廢氣處理設備。在探討有害有機物質的焚化破壞去除效率時，基於熱傳及質傳速率的考慮，固態及液態廢棄物所產生的化學反應通常只須考慮其滯留時間及溫度需求。雖然由固相及液相變成氣相的物理化學反應對焚化速率也有顯著的影響，但只有發生在氣相的化學反應對焚化破壞去除效率才具有決定性的影響力。

設計焚化系統時，旋轉窯本身之設計基本上考慮固體廢棄物及燃燒所產生氣體之滯留時間與流速，前者用於確保固體廢棄物可完全焚化，後者用於確保不會帶出過量粒狀物及將不完全燃燒產物破壞。旋轉窯內固體廢棄物之滯留時間為：

$$\tau_{rs} = 0.017 (L/D)/(SN) \quad (1)$$

焚化程序中的氣相反應極為複雜，有害物質在焚化爐中的破壞方法基本上可區分為火焰區直接破壞(Direct-Flam Destruction)及非火焰區熱破壞(Thermal Destruction)兩大類。二者並非完全獨立，火焰區直接破壞模式包括化學反應及在火焰內的分解作用；而在熱破壞模式中，由火焰所產生的高溫則可提供作為熱源，促進有機物質的分解。焚化程序中，火焰區最高溫度通常約1000°C至2000°C，且富含氫、氧及氯原子、氫氧基、甲基及其他自由基；對有機物質之分解、破壞相當有利。熱破壞區通常位於火焰區周圍，其特點是溫度約在650°C(第一燃燒室)至1400°C(第二燃燒室)間，反應環境含有氫、氧、一氧化碳、水、氯化氫、氯、有機化合物、中間產物及自由基。雖然在熱破壞區的反應條件較差，但滯留時間卻遠較火焰區長(在熱破壞區約1-2秒，在火焰區約0.01~0.1秒)。廢棄物的焚化基本上亦為一化學反應系統，因此，可利用化學反應動力學的觀點來探究影響有機廢棄物破壞效率的因素。利用一次化學反應近似描述典型的有害有機物質之破壞動力學，則有害有機物質的破壞效率可寫成：

$$DE_i = 100 \{1 - \text{Exp}[-\tau_i A \text{Exp}(-E_a/RT_i)]\} \quad (2)$$

有害有機物質之破壞可分成火焰區破壞及熱破壞二部份，故系統之總破壞效率可寫成

$$DE=100 \{1 - [1 - (1-\eta_f)^t] \eta_f\} \quad (3)$$

若氣體在燃燒室內的滯留時間分佈函數為 $C(\tau)$ ，則非火焰區之熱破壞效率 η_f 需表示成

$$\eta_f = \frac{\int C(\tau) \text{Exp}[-\tau A \text{Exp}(-E_a/RT)] d\tau}{\int C(\tau) d\tau} \quad (4)$$

於取得動力學參數後，利用結構設計控制火焰區及熱破壞區之滯留時間，即可進行焚化爐之設計。

焚化難易度排序與破壞效率

工業廢棄物內通常含有多種主要有害有機物質，焚化爐本身亦為一進料複雜之設施，事實上不可能在設計時一次考慮多種的有害有機物質，也不可能針對各種欲處理之主要有害有機物質，分別單獨設計處理設施。各主要有害有機物質因分子結構不同，其高溫氧化摧毀之難易度也有所不同。因此，可利用高溫氧化催毀反應實驗建立主要有害有機物質焚化難易度排序，使焚化爐利用有限的破壞去除效率數據，進行焚化爐的設計。

實驗設備與方法

高溫氧化催毀反應實驗設備如圖-1所示。所使用之反應器為長約120 cm之石英管構成(外徑13-17 mm)，石英管可耐溫至1400 °C。反應器由一管狀灰化爐(可加熱至1200 °C，長104 公分) 加熱。為使溫度均勻，管狀灰化爐有兩段加熱及溫度控制裝置。

實驗時為控制有害有機物在反應器內之滯留時間，以氮氣為攜行氣體，攜行氧化之有害有機物流過反應器。氮氣流量由反應器體積、滯留時間、及反應溫度計算決定。有害有機物之進料量為在99.9% 破壞摧毀後仍在氣相層析儀偵測極限以上，同時其進料濃度在其爆炸下限以下。

反應後之有害有機物以一氣相層析儀 (Varian 3300) 偵測其濃度，並決定其破壞率 (Destruction Efficiency, DE)。

焚化技術實驗廠

由於法規要求滯留時間最少為2.0秒，而利用管狀反應器可確知POHC之破壞效率與溫度函數關係。因此，可依處理對象設計焚化設施。工研院之研究用焚化技術實驗廠佔地長122m，寬40m。此旋轉窯焚化系統包括廢棄物儲存及備料設備、進料設備、旋轉窯、二次燃燒室、急冷設備、空氣污染防治設備、誘引排風機、煙囪、廢水處理設備、監視控制及資料自動收集系統等。系統流程圖如圖-2所示。

旋轉窯焚化系統中的焚化爐應包括旋轉窯及二次燃燒

室。焚化爐設計容量為10 MM Btu/hr，設計時考慮研究對象包括廢輪胎、廢塑膠等高熱值固態廢棄物及有機廢液體等有害物質、污泥、油泥、底泥等固液混合物等。旋轉室主體長約 4,200 mm，直徑1,300 mm。設計操作溫度上限為1,000°C。二次燃燒室設計是在足夠的氧氣和溫度條件下，使燃燒產物維持在高溫下2.0 秒以上。二次燃燒室並有特殊結構設計，可確保燃燒物充分混合及維持高溫。

廢棄物經燃燒後，所生成氣體產物在空氣污染防治系統中作進一步的處理。此焚化系統所採用之空氣污染防治設施 (APCDs) 為：

急冷室(氣體冷卻及調節)→高能量文氏洗滌器(去除粒狀物)→
填充塔吸收器(去除酸性氣體)→除霧器(去除可見的蒸氣煙柱)。

焚化系統試燒測試

POHC選擇

測試焚化系統之性能時，利用已乾燥之紙業污泥作為測試基質，其灰份含量約65%，熱值約1237 kCal/kg，測試基準進料量為240 kg/hr。並選擇毒性低而最不易焚化的氯化有機物 CCL_4 及固態氯化有機物 C_2CL_6 ，摻配於污泥進料中，作為試燒測試的主要POHC。氯化有機物 CCL_4 及固態氯化有機物 C_2CL_6 之摻配率均為 2.0 kg/hr。

試燒採樣

執行焚化爐試燒時，所有進入焚化系統及空氣污染防治系統內之所有物質，包括輔助燃油、固體廢棄物、補充水、及鹼液，及從焚化系統及空氣污染防治系統所排出物質—窯爐排灰、排水，均分別由取樣位置進行取樣；燃燒氣體則於一次爐出口位置連續監測 O_2 及THC，於二次爐出口位置連續監測 O_2 及CO；煙囪排氣則於煙囪取樣口連續監測 O_2 、CO、 CO_2 、 SO_x 、 NO_x 、HCL、THC；另於取樣口以揮發性有機物採樣序列(VOST) 進行揮發性有機物採樣；以U.S.EPA MM5方法進行半揮發性有機物採樣；以U.S.EPA Method 5方法進行固體粒狀物及HCL採樣，同時測定水份、氣體溫度、氣體流速。

樣品分析

旋轉窯焚化設施試燒各類樣品分析項目如表-1所示。分析方法如表-2所示。為一極為複雜且費時費力的昂貴測試。

結果與討論

破壞率與Tsl099

將管狀焚化研究設備於各溫度下測得之破壞率對溫度作圖，並以指數函數適配數據點，再由內插或外插決定此有害有機物之 Tsl099值。Tsl099之意義為有害有機物在低氧氣濃度下(即 l_0 之意義)，其達到99%破壞率所須要之溫

度。因此T_{slo99}愈高，即表示此有害有機物愈難被摧毀破壞。於測出各有害有機物之T_{slo99}後，即依照T_{slo99}之高低進行各有害有機物間之焚化難易度排序。所得出之排序示於表-3，表中同時亦列出US EPA委託Dayton大學以Ts2(99)所作出相同POHC之排序結果。由表中可看出，本實驗之結果大致與Dayton之結果相符。有差異的有害有機物主要為四氯化碳、苯、及氯仿。四氯化碳在使用燃燒熱排序時為排序最高之有害有機物，多年來也一直為試燒常用之POHC。但Dayton大學之研究將之排為136-140，排序極低，位於第四等級。如此之結果不僅正確性有問題，而且將影響多年之試燒結果。本實驗四氯化碳之排序僅次於乙晴，應為較正確之結果。Dayton大學研究中苯之排序極高，位於乙晴、氯苯之前。苯分子中無任何鹵素存在，應較容易摧毀，本實驗之結果苯之T_{slo99}較乙晴、氯苯均低，故應為較可接受之結果。至於氯仿，本實驗排序在甲基乙基酮、三氯乙烷、二氯丙烷之上，與Dayton大學之結果相反，此項差異目前並無法明瞭，須待進一步實驗佐證。本次試燒所使用之POHC，含CCL₄及C₂Cl₆，其中C₂Cl₆為固態未進行破壞效率實驗，CCL₄經測試為排序第二名，為一毒性低且排名前面之適當POHC。

空氣污染物排放值

焚化技術實驗廠之測試結果如表-4所示。顯示常見之空氣污染物排放值均符合相關環保法規之要求。此外，以焚化含氮量約3.0%之廢水污泥，廢氣之氮氧化物濃度僅110 - 140 ppm，燃燒效率更高達99.97%，顯示燃燒系統之設計相當良好。依現行廢棄物焚化爐設施標準要求燃燒效率需達99.9%以上，相對於CO排放值約80 - 90 ppm，而空氣污染防治法要求CO小時動平均220ppm為一相當鬆的要求。

酸性氣體於測試情況下，雖非在最適條件下操作已有極優的表現，顯示空氣污染防治系統之設計亦極為良好。粒狀物及重金屬排放值亦均遠低於法規要求。

POHC與DRE

本次試燒使用CCL₄及C₂Cl₆作為POHCs，其中四氯化碳為焚化難易度排序中排序最高的有害有機物之一，C₂Cl₆為焚化難易度最高的固態有機物質之一。執行試燒時由於希取得國際認同之可靠數據，因此，採樣所得樣品經取得特殊輸出入許可後，每日以低溫冷藏(4 °C以下)包裝空運美國，由USEPA認可之Triangle Park Lab.進行VOC及SVOC分析。針對各種燃燒不完全產物作詳盡的分析，結果顯示CCL₄及C₂Cl₆之DRE (破壞去除效率)如表-4所示，DRE均達99.9995 - 99.9999%，依法已可執行任何有害廢棄物之處理。

結 論

本文利用高溫反應器之設計觀念，及有害有機成分之

破壞去除機制，建立旋轉窯焚化系統之基本設計邏輯。利用POHC破壞及焚化難易度實驗設備，建立16種POHCs之99%破壞所需溫度並建立其排序。並利用此基本設計原理設計建造商業規模焚化研究系統。焚化系統之性能測試，依USEPA標準方法進行四氯化碳及六氯乙烷摻配之有害事業廢棄物試燒，探討四氯化碳及六氯乙烷在焚化系統中的破壞去除效率。結果顯示CCL₄及C₂Cl₆之DRE (破壞去除效率)均達99.999%以上，其他一般污染物濃度亦均遠低於環保法規之排放現值。

致 謝

本研究承經濟部資助，並承能資所沈仲民、金順志、章裕民、古清燦、陳漢炯、林漢龍、張贊淵、曾世宗、康展興、羅有福、何錦成、陳美燕、鄒春明、梁兆瑾、陳珠修、周窈朱、李怡萱、許美智、陳旺、張丙垣、歐陽光玲、邱獻銘、林志中、謝江水、李天源、黃建勝、胡宏仁參與規劃、設計、建廠及執行測試，對本文之貢獻良多。

符號說明

- A = Arrhenius常數, [l/s]
- DE_i = 破壞效率, [%]
- E_a = 反應活化能, [cal/mole]
- f = 經歷火焰破壞區的有害物質部分
- L/D = 長度與直徑比
- N = 轉速, [rpm]
- R = 氣體常數, [1.99 cal/K-mole]
- S = 傾斜度
- T_i = 絕對溫度, [K]
- τ_i = 氣相平均滯留時間, [S]
- τ_{rs} = 固體在旋轉窯內之滯留時間, [S]
- η_f = 火焰區之破壞效率(=1-DE_f/100)
- η_t = 非火焰區之熱破壞效率(=1-DE_t/100)

參考文獻

1. 張榮興(1988), "事業廢棄物焚化技術", 能源、資源與環境, Vol.1,NO.3, pp.53-60
2. Oppelt, E. T., (1987), "Incineration of Hazardous Waste-A Critical Review," JAPCA, 37(5), pp.558-586.
3. 張榮興、洪美雲『有害廢棄物之焚化技術』;事業廢棄物管理處理研討會,高雄, Nov. 4-8, 1991.
4. Chang, Ron Hsin, "Heat and Mass Transfer in a Rotary Kiln Incinerator"; Presented in Transport Phenomena and Applications Conference, Taipei, 1990.
5. 張榮興, 『工研院事業廢棄物焚化技術研究中心之規劃、設計與測試』;近代工程研討會,台北; Nov. 1990.

表-1 旋轉窯焚化設施試燒各類樣品之分析項目

樣品類別	分析項目
輔助燃油	比重、熱值、元素分析(C、H、N、S、有機氯)、CCl ₄ 、C ₂ Cl ₆
固體廢棄物送料	比重、熱值、元素分析(C、H、N、S、有機氯)、CCl ₄ 、C ₂ Cl ₆
爐底排灰	比重、CCl ₄ 、C ₂ Cl ₆
補充水	CCl ₄ 、C ₂ Cl ₆ 、PH值
洗滌排水	CCl ₄ 、C ₂ Cl ₆ 、PH值
鹼液	CCl ₄ 、C ₂ Cl ₆
煙囪排氣連續監測	O ₂ 、CO、CO ₂ 、SO _x 、NO _x
煙囪排氣—VOST	CCl ₄ 、揮發性有機氯化物總含量
煙囪排氣—MM5	C ₂ Cl ₆ 、半揮發性有機氯化物總含量
煙囪排氣—M5	固體顆粒物、HCl
窯爐燃燒氣	O ₂ 、CO
二次爐燃燒氣	O ₂ 、CO
壓濾機濾渣	CCl ₄ 、C ₂ Cl ₆

表-2 分析步驟與方法簡表

分析項目	樣品名稱	樣品基質	#	步驟敘述	參考方法
比重	輔助燃油	燃料油	9	重量法/容量法	ASTM E12-70 環署檢-4211.0
	固態送料	煤屑	9		
	底灰	燃料油	9		
熱值	輔助燃油	燃料油	9	燃燒發熱法熱卡計測定	ASTM D240 CNS M3154
	固態送料	煤屑	9		
灰份	輔助燃油	燃料油	9	高溫爐燃燒後殘渣	環署檢-4216.0
	固態送料	煤屑	9		
元素組成 C、H、N、 O、S、Cl	輔助燃油	燃料油	9	燃燒後由GC-FID分析	ASTM D-3178-73 ASTM D-3179-73 ASTM D-3176-73
	固態送料	煤屑	9		
有機氯	輔助燃油	燃料油	9	燃燒後，以庫侖法分析	SW-846 M9020
	固態送料	煤屑	9		
水份	輔助燃油	燃料油	9	Karl-Fisher水分測定	CNS K6564 ASTM D96-73 環署檢4215.0
	固態送料	煤屑	9		
揮發性氯化有機物	輔助燃油	燃料油	10	稀釋、吹除與吸附、GC/MS	SW-846 M8240
	固態送料	煤屑	10		
CCl ₄ (POHC)	灰渣		10	萃取、濃縮、GC/MS	SW-846 M5030, M8240
	補充水	水	10		
	鹼液	NaOH	10	吹除、吸附、GC/MS	SW-846 M8240
	洗滌排水	水	19		
	過濾液		10		
	煙囪排氣	吸附樹脂	47		(M8240, M5040)
VOST	冷發液		47		
	固態送料	煤屑	10	萃取、濃縮、GC/MS	SW-846 M8270 M3550
底灰		10			
C ₂ Cl ₆ (POHC)	補充水	水	10		
	洗滌排水	水	10		
	鹼液	NaOH	10		
	過濾液	水	10		
煙囪排氣	取樣稀洗液		14	溶解、渣質加入濾	
	濾紙		14		
MMS	冷發液		14	紙以萃取分析	
	吸收液		14		
	吸收液		14	將吸收液混合	
	吸附樹脂		14		
HCl	煙囪排氣M5	冷發水與NaOH吸收液混合	13	比色法	US, EPA M5 + CNS K9063
	固體顆粒物	取樣管洗液 洗滌、過濾 紙	13		
O ₂ 、CO ₂ 、 CO	煙囪排氣	旋轉排氣		Orsat 分析 連續氣體冷發後直接導入分析儀	US, EPA M3 US, EPA M3A、M10
O ₂ 、CO ₂ 、 CO	SCC出口排氣	燃燒氣體			US, EPA M3A US, EPA M10
NOX THC SOX	煙囪排氣	洗滌後排氣			US, EPA M7E US, EPA M25 US, EPA M6C
	化學需氧量 (COD)	洗滌排水 過濾液	9	重鉻鉀迴流	環署檢-515.1
浮態固體 (TSS)	洗滌排水	水	9	過濾、乾燥、稱重	環署檢-210.1
	過濾液				
溶解固體 (TDS)	洗滌排水	水	9	過濾、乾燥、稱重	環署檢-210.1
	過濾液				

表-3 焚化難易度排序

主要有毒有機物	Tslo99(C)	焚化難易度排序	US EPA 排序
乙晴	899	1	17 - 18
四氯化碳	870.5	2	136 - 140
氯苯	717.5	3	19
二氯苯	661.7	4	25
苯	657.3	5	3
三氯乙烯	612	6	41
甲苯	609	7	35
二甲苯	592.4	8	--
甲基氯酸	580	9	46 - 50
氯仿	556	10	195 - 196
甲基乙基酮	548	11	108 - 109
二氯丙烷	541.5	12	81 - 84
三氯乙烷	525	13	158 - 161
二溴甲烷	488.9	14	127 - 130
二氯乙烷	475.3	15	175 - 178
二溴乙烷	426.7	16	199

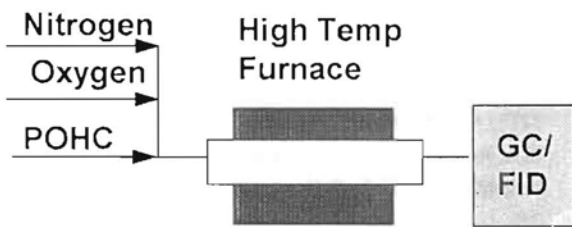


Fig. 1 High Temp Destruction Test Facility for POHC Incinerability Ranking.

表-4 焚化系統主要操作參數及測試結果

重要參數 或污染物	單位	TEST #1			TEST #2			TEST #3			法規要求
		RUN #	RUN #2	RUN #	RUN #	RUN #2	RUN #	RUN #	RUN #2	RUN #3	
PCC溫度	C	860	890	860	820	830	815	760	750	745	
SCC溫度	C	1125	1175	1140	1050	1055	1055	1050	1055	1050	1000 C
O2	%	11.51	10.09	9.94	11.73	11.53	12.11	11.65	10.36	11.71	
CO	PPM	23.30	21.24	21.76	27.62	24.46	26.16	30.43	26.24	29.69	220
CO2	%	8.72	8.60	8.39	8.81	8.87	8.87	8.41	8.74	9.02	
NOX	PPM	135.80	124.42	124.76	129.53	132.54	106.49	115.38	123.74	140.11	180
SOX	PPM	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	180
HCL	PPM	0.29	ND	ND	ND	9.38	2.47	5.78	21.63	16.49	60
Pb-	g/Nm	.284	.256	.202	.193	.218	.185	-	.136	.185	3
Cd-	g/Nm	.01500	.00800	.00552	.00482	.00469	.00494	-	.00412	.00471	0.5
Hg-	g/Nm	.00142	.00404	.00164	.00379	.00505	.00194	-	.00180	.00236	0.5
粒狀物	g/Nm	31.77	32.02	22.48	23.47	25.88	26.56	-	10.81	18.35	180
燃燒效率	%	99.973	99.975	99.974	99.969	99.972	99.971	99.964	99.970	99.967	>99.9
CCL4 DR	%	99.99950	99.99987	99.99994	99.99930	99.99970	99.99990	99.99980	99.99970	99.99940	>99.99
C2CL6 D	%	99.99915	99.99967	99.99976	99.99979	99.99988	99.99985	99.99916	99.99981	99.99976	>99.99

註：本表數字已校正至10% O2.

Fig. 2

