

在水泥窑中利用化學廢料為燃料實例

杜悅元* 李文台** 譯

在自然環境中危險廢料為一嚴重問題，日積月累的毒性廢料污染了大地，空氣及水。缺乏適當的危險廢料處理設備是很急迫的問題，以掩埋法處理有毒廢料已不被認為是安全的。在 Love Canal 地區所造成的悲劇顯示出吾人對於危險廢料處理設備之迫切需要。焚化為最佳的有機化學廢料處理方法，在加拿大、密西根、紐約、瑞典等地方曾經以水泥窑來燃燒有毒化學工業廢料。現今的水泥窑若能適當地運轉則可以破壞大多數的有機化學廢料，即使最複雜的含氯碳氫化合物（包含 PCB 在內）在正常的水泥窑中運轉亦能完全被破壞，而對環境的排放量甚微。在水泥窑中燃燒有毒化學廢料對產生廢料的工業界及要求以對環境無害處理廢料的社會及政府皆相互有益，節省能源是另一重要的附加利益，因為此種技術如能應用成功，製造水泥時即能節省大量的燃料。

目前有毒化學廢料對環境污染為社會的嚴重問題，自然環境（空氣、水及大地）無法應付工業廢料的急劇增加，因此有毒殘留物的累積已超過吾人之負擔。缺乏適當的廢料處理設備能造成重大的環境問題，並且迫使有些工業關閉或限制其運轉操作方式。

最近水泥窑曾被用來燃燒有毒化學工業廢料，現今的水泥窑若能適當的操作，可以破壞大多數有毒的有機化學廢料（包括 PCB 在內），並且轉換成毒性較少的形式。曾有文獻報告成功地焚化了廢潤滑油，而其有毒金屬排放物例如鉛被水泥固定成惰態形式，U.S. EPA 最近在 Puerto Rico 地區試驗中顯示即使含高氯化合物之劇毒廢料亦可在水泥窑中完全被破壞，而且在空氣中偵測不出任何排放物。

許多化學廢料的有效熱值為 10,000 Btu/lb 左右，水泥廠若將此種液態化學廢料當作替代或合成燃料來燃燒可以節省大量能源。

§ 有毒化學廢料之焚化

焚化的過程結合了熱分解 (pyrolysis) 及氧化 (oxidation)，熱分解只是熱的化學轉換而已，而氧化是有機分子與氧氣間的相互反應 (Gross reaction) 需較低的激發能，熱分解是打斷穩定化學鍵而使分子間重新排列，最後形成高分子量之生成物，熱分解過程為幾秒鐘而氧化為百分之幾秒。

在有效率的焚化中氧化作用是主要的過程，而熱分解是輔助氧化過程或者是使燃料轉變成利於氧化之物理形態。

為了有效地焚化如 PCB 之有毒廢料，分子化學副產物發生氧化作用之前熱分解過程必需有效率且完全，因此水泥窑為一理想的設備，其運轉溫度超過 $1,400^{\circ}\text{C}$ ($2,500^{\circ}\text{F}$)，駐留時間 (Residence time) 10 秒以上，這些優點能保證完全熱分解及破壞含氯有毒有機廢料，氧化作用得

* 杜悅元 臺電電力研究所化檢課課長

** 李文台 臺電電力研究所化檢課化學師

以繼續完全進行。

在水泥窯中燃燒複合化學廢料時，必須瞭解表一，所列的技術性資料。

表一、焚化化學廢料技術資料

| 廢料焚化特定參數 | | 物理及化學性質 |
|----------|-------|--|
| 元 | 素 分 析 | C, H, O, N, H ₂ O, S 及灰份 |
| 金 | 屬 | Ca, Na, K, Cu, V, Ni, Fe, Pb, Hg, 等 |
| 鹼 | 素 | Cl ⁻ , Br ⁻ , F ⁻ |
| 熱 | 值 | Btu/lb, cal/gram |
| 固 | 體 | 大小、形態及數量 |
| 液 | 體 | 黏度、比重及不純物 |
| 氣 | 體 | 密度及不純物 |
| 有 | 機 成 份 | 百分比 |
| 特 | 性 | 腐蝕性、安定性、可燃性 |
| 消 | 耗 速 率 | 最高值、平均值、最低值 |
| 毒 | 性 | OSHA TLV, 致癌性、水溶性毒物 |

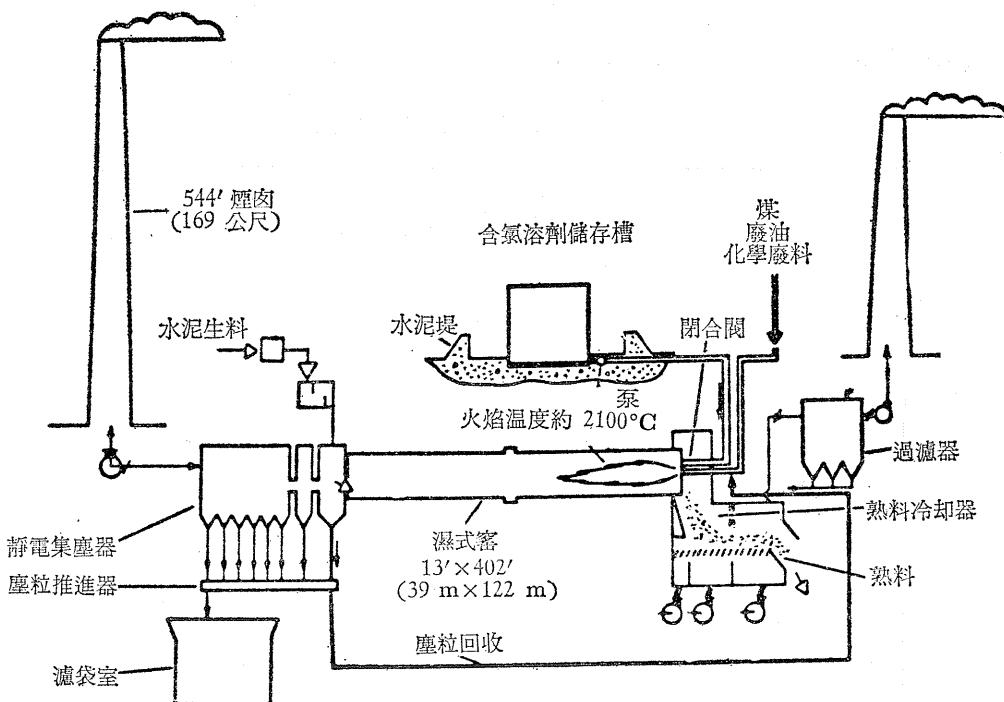
混合化學廢料之焚化溫度及駐留時間無法預計，必須由試驗得知，一般無毒性溶液如醇類及甲苯在 1,000°C 與一秒鐘駐留時間容易被焚化，然而其他較複雜有機氯化物須要更嚴格的條件，例如 USEPA TSCA 的 PCB 焚化須在 1,200°C 與二秒鐘駐留時間之嚴格條件下方可。

§ 水泥窯之工業技術

圖一所示濕式水泥窯是紐約州主要的波德蘭式水泥窯，而新型乾式預熱型水泥窯可能是未來化學廢料焚化之主要設備，但是除了潤滑油以外，此種乾式水泥窯尚未用作燃燒有毒化學廢料，燃燒含氯廢料時整個系統可能有阻塞現象，在本文中暫不敘述此過程。

水泥窯為一大型水平鋼管，有耐火襯套，直徑可大到 25呎，長度超過 500呎，窯本體緩慢地轉動且有輕微斜度，利用重力使內部物質移動，水泥窯是逆流的，即固體物質向某方向移動而氣體及塵粒向另一方向移動。於窯的右方飼入 30~40% 水及碎石所組成之混合物，另一端為燃料油或煤之火焰，當原料緩慢地通過窯本體 (1~4小時)，先乾燥後再進入燃燒灼熱區，在灼熱區內，原料物質經 2,700°F (1,500°C) 高溫煅燒融熔後產生 calcium silicate alumino-ferrite 化合物，稱為熔塊 (clinker) 且在窯右端釋放於底部，再經熔塊冷凝器冷卻之。

在典型濕式水泥窯中，溫度達到 2,300°F (1,260°C) 時開始形成矽酸鈣為主要成份之熔塊，若要得到高品質水泥熔塊，通常轉動窯須保持 2,500~2,650°F (1,370~1450°C) 高溫，而水泥品質控制於熔塊溫度至少加熱到 2,600°F，因此水泥廠的溫度對廢料處理所需的效率已足夠有餘。



圖一 在水泥窯中燃燒有毒液態有機化學廢料

將液態有機廢料飼入水泥窯的火端時，亦即接觸水泥熔塊形成過程之高溫及長駐留時間，反之廢料將被熱解及氧化作用完全破壞。

§ St. Lawrence 水泥公司燃燒化學廢料實例

1974~76年，St. Lawrence 水泥公司分別在 Mississauga 及 Ontario 二個水泥廠燃燒化學廢料。

圖一顯示於濕式水泥窯中燃燒含氯碳氫化合物廢料，其中包括 45% PCB，12% 脂鏈烴 (aliphatics) 及 33% 含氯芳香烴 (aromatics)，在燃燒試驗中，從煙函分析結果顯示對含氯碳氫化合物的焚化效率為 99.986%，排放物中只含 50 ppb 挥發性低分子量化合物 (如 CCl_4)，然而此低分子量化合物排放物並非來自焚化過程，而是來自原始用作混合熔塊成份之飼水中。於煙氣中利用氣體層析及質譜儀 (GC/MS) 並未偵測出高分子量含氯化合物，且在水泥熔塊內未發現 PCB。

氯的質量平衡 (mass balance) 計算中，得知所有氯元素與固體反應完全，此表示在水泥窯中含氯碳氫化合物經熱分解及氧化所產生的酸氣 (如 HCl) 有效地被石灰所中和，此現象又提供另一優勢，即有些水泥廠需生產低鹼性的水泥，因此燃燒含氯碳氫化合物可直接減少水泥產品之鹼度。

St. Lawrence 水泥廠燃燒含氯碳氫化合物及 PCB 試驗，微粒的排放速率明顯地增加，「排放速率的增加是可預知的，因燃燒含氯廢料會生成 HCl 及 Cl_2 ，此與原料中的鹼性物質反應再形成揮發性鹼性氯化物，由於此凝聚鹼性氯化物細度均勻且有不同的阻抗，使集塵器之微粒負荷

量增加，因此物質經過收集器之量亦隨著增加」。

若水泥窯空氣清除系統運轉適當時，即使燃燒含氯化學廢料增加微粒之排放量，實際情形也不會太嚴重。St. Lawrence 曾經燃燒某些高濃度含鹵素廢料，有時在窯中形成鹼性鹵素環狀物，也會使微粒排放增加，然而，即使在此情況下，L. P. McDonald 等人曾下結論：「較高的排放速率並不會使工廠附近空氣的懸浮微粒顯著增高」。

根據 St. Lawrence 加拿大水泥廠試驗，大多數水泥廠計劃將鹵化化學廢料在廢燃料中比例限制在10%以下來燃燒，如此會降低窯內環狀物的形成並減少微粒排放量，因之一座效率高，可信度高及水泥窯微粒空氣清除系統維持良好的水泥廠應有限度地焚燒化學廢品。

在燃燒含氯廢料試驗中，平均燃料置換量為12%，此廢料熱值平均為 10,000 Btu/lb，廢料燃燒了實際能量的65%，如此則可減低窯燃料的需要量。從這些試驗中估計出在典型濕式窯中以0.4~0.7%氯含量速率加入時，並不影響窯的正常運轉。

在 St. Lawrence 水泥公司之 Mississauga 廠燃燒 PCB 廢料技術上業已成功，於二年期間曾成功並完全地燃燒含 10,000 ppm PCB 的廢料，並未造成環境污染或化學上意外事件，但是因為沒有預先通知民衆，所以當他們知道社區中進行焚燒 PCB 的廢料時極為憤怒，不顧注入水泥窯的化學廢料已全部被破壞至可偵測值以下的事實而大加反對，大眾懼怕的情緒壓倒了合理的科學事實，在大眾對環境生態尚未充分瞭解前，PCB 廢料的燃燒計劃暫被迫停止。

§ Peerless 水泥公司燃燒 PCB 實例：

自從1929年以來，美國地區約 12.5 億磅 PCB 作為商業上用途，在環境中只有 0.55 億磅被焚化或分解，2.9 億磅以不同程度控制的填埋處理，大自然中有 1.5 億磅任意閑置，7.58 億磅正在使用中。

由於缺乏合適的工業焚化爐來破壞此種廢料，Michigan 州被迫選擇其他廢料焚化法來處理 PCB 廢料。

1976年12月密西根州底特律 Amcord 公司在 Peerless 水泥廠進行焚燒試驗，其中 Arochlor 1,260 PCB 樣品來自底特律 Edison 公司變壓器內，含有 40% Arochlor 1260 PCB 的混合物以每分鐘 0.75 加侖速率經特製輔助燃燒器直接打入窯中煤火爐裏，在灼熱區的燃燒溫度為 2,650°F，駐留時間約10秒，水泥窯直徑 19.5呎，長度 580呎，此窯每小時燃燒 20噸煤，其中熱負荷量每小時約五億 Btu，石灰黏土混合原料飼入速率每小時 140 噸，排放物以靜電集塵器來控制。

在正常水泥窯火爐溫度及駐留時間內，從煙流試驗中顯示注入的 PCB 已完全被破壞，然而作空白背景煙流試驗反而偵測出微量的 PCB 排放物，此矛盾現象應解釋為這些 PCB 排放物來自原料飼入混合物內，同時未發現任何 PCB 穿透了整座窯。

工廠原料混合物約含30%水份，且在整個過程中以每小時45噸水量蒸發掉，在工廠飼水中含任何 PCB 於水泥窯的冷凝端即被吸附釋放掉，底特律的 Rouge 河中 PCB 含量約 9 ppb，因此只要原料混合物飼水中含 PCB 時，即使不燃燒 PCB 廢料，在水泥窯煙囪仍然含有微量 PCB 排放物。

PCB 廢料焚化試驗成功後，曾舉行一些公開發表會，雖然 USEPA, Michigan Department of Natural Resources, Wayne County Health Department 及 International Joint Commission 等單位支持此項計劃，大眾仍然強烈地反對，甚至認為 PCB 廢料處理計劃相當於核能廢料一樣

具有相當的危險性。在加拿大 St. Lawrence 水泥和密西根 Peerless 水泥之環境報告的安全科學事實目前仍被大眾之情緒反應將此計劃延滯著。

§ Stora Vika 水泥廠燃燒化學廢料實例：

1978年2月和7月間，瑞典 Stockholm 附近的 Stora Vika 水泥廠曾焚燒數種含氯化學廢料。此工廠屬於每天運轉 620 噸煤燃料濕式水泥窯，在試驗中焚燒了脂鏈烴(aliphatics), PCB, 氯酚(chlorophenols) 及酚酸(phenoxyacids)，焚燒這些化學廢料氯含量濃度平均為 17%，加氯量佔熔塊總量的 0.35%，因此約有 0.6~0.7% 氯元素加入窯中運轉並未發生任何問題，然而在較高加氯量速率時，窯內易形成鹼性鹵素環狀物，若降低此速率則環狀物立即消失。

焚燒含氯芳香族廢料時，煙氣中除了少量氯仿外，並未偵測出任何含氯有機化合物，未燃燒廢料時，仍會發現氯仿，此現象與 Peerless 水泥廠情形類似，即煙囪所測得之含氯有機化合物來自原料混合物的飼水中。

氯化脂鏈烴廢料的焚化效率為 99.995~99.998%，而 PCB 焚化效率大於 99.9999%。

同時亦分析 dioxins 和 furans 之含量，結果並未偵測出任何含 4 個或 6 個氯原子之 dioxins 和 furans，這些污染物是屬於劇毒的。

如同加拿大的試驗一樣，本廠塵埃排放量亦增加，此乃由於窯中 KCl 濃度增加之故，將氯分子加入窯中會形成鹼性氯化物，其具有較高的阻抗，因此須調整集塵器的層次(stage)以減少排放物至正常量。

§ Alpha 水泥公司燃燒化學廢料實例：

1891 年夏天紐約 Cementon 地區的 Alpha 水泥公司濕式水泥窯開始將溶液廢料當作燃料用。

通常將含有 2% 有機氯的溶液廢料以每分鐘 15 加侖速率燃燒為其主要計劃，此廢料燃料平均熱值為 90,000 Btu/gal，並與窯燃料的置換量為 25%。

Alpha 公司運轉一濕式水泥窯，其直徑 17呎，長度 525呎，通常每小時燃燒 16噸的煤，且每小時生產 60 噸的熔塊，並以 3 個層次的靜電集塵器來控制排放量，此數量符合紐約州排放標準，其規定微粒排放量須低於 0.05 gr./DSCF。

此計劃的初期試驗中得知 SO₂ 排放量比原來只燒煤時降低了 58%，且 94% 的重金屬滯留在微粒內。

現在 Alpha 備有運轉過程中視聽警報裝置，最近將採用自動化設備，即當有下列不正常運轉條件發生時，能自動地將飼入窯的廢料關閉：

1. 窯中前端最低溫度 2,200°F。
2. 煤料飼入速率最小每小時 7 噸。
3. 窯的排放廢氣中氧氣含量 0.5%。
4. 窯的轉速為 60 RPH。
5. 火焰區為負壓。

同時最近要裝置連續性一氧化碳氣體監視器以確定在焚燒化學廢料燃料整個期間能保持 99% 以上的燃燒效率。

不久的未來，本廠將作進一步的試驗，即焚燒數種高含量鹵素有機危險化合物，以證明

99.99%以上的廢料焚化率及極微的有毒污染物之排放量。

§ San Juan 水泥公司燃燒高氯含量廢料實例

1981及1982年秋冬季，USEPA在Puerto Rico地區的San Juan水泥公司作焚燒高氯含量化學廢料試驗。

San Juan 試驗是利用450呎長，10呎直徑的濕式水泥窯，每分鐘燃燒25加侖#6油，水泥窯每小時生產25噸的熔塊，通常運轉溫度為 $2,400^{\circ}\text{F}$ ，駐留時間為4秒，並有容量約130,000 ACFM排放率的設備。

USEPA 實施了8次試驗，焚燒38%總氯含量的廢料燃料，最差狀況的廢料燃料組成為：1.4%二氯甲烷(methylene chloride)，4%氯仿，8%四氯化碳，其中四氯化碳不易被高溫破壞的有機危險化合物，8次試驗中，於排放物內並未發現 dioxins 或 dibenzofurans。

實際上，大多數情況其焚化效率在99.99%以上，由於對某些污染物之分析偵測極限不易確定，因此無法肯定所有情況均能達到此效率。

這些試驗中也顯示出具有除酸氣(如 HCl) 99.7%的能力，因為其與水泥窯內的鹼性物質相作用。

§ 對廢料儲存，搬運及處理之環境控制要點：

下列建議的工程控制及防護是為了確保水泥窯能正確地處理燒毀毒性化學廢料而不致排放環境污染物而影響公眾的健康及安全。

- 1.化學廢料需儲存於隔離區內，並且要築牆加鎖以防止破壞者侵入。
- 2.所有儲存區域內地面需加以密封以防止滲透，可利用混凝土密封之。
- 3.良好的排放系統，所有洩漏、溢流、雨水等均需容易收集並安全處理，溢流區設備是必須的。
- 4.所有液體儲存需在密封槽內，不可暴露於大氣中。
- 5.必須具有修護管路洩漏的方法以防止環境污染。
- 6.必須具有異常狀況的警報系統。
- 7.儘可能設計到無洩漏發生的可能性。
- 8.液體廢料儲存槽必須隔絕，且從此區域所排放氣體均需釋放至排放控制系統。
- 9.不許化學廢料儲存區的廢水流入市區排水溝內，而必須回收後高溫焚化之。
- 10.化學廢料儲存區的現場需備有急救設備，例如消防設備、防護面具、吸附劑及洗滌設備等，同時應訓練員工適當的使用。
- 11.不許雙底層槽(double-bottom tank)的貨車裝載廢液運送到工地。
- 12.公司對化學廢料儲存及輸送現場的化學廢料及合成燃料卸貨儲運人員必須特別訓練並核定之。
- 13.若現場沒有合格的操作人員，則需有安全措施避免其他人員接近現場及操作儲存與卸運系統。
- 14.化學廢料儲存及處理設備之所有揮發性有機排放物需有一管路排放至水泥窯內完全焚化之，且需裝置防止爆炸的安全閥，此與在石灰窯內燃燒揮發性有機氣體的紙漿廠相類似。

- 15.要點14的另一方式，當裝載所使用槽時，必須在儲存槽出口與貨車間有一密封蒸氣管路以回收揮發性有機蒸氣。
- 16.要點15的另一輔助方式，利用碳吸附蒸氣控制系統來控制揮發性有機物的排放。
- 17.對所有收到要焚化的廢料，對其來源、化學成份及數量需建立管制和記錄系統，在開始儲存或焚化液態廢料前，需將此系統委託環境主管單位檢查並認可之，同時由環境保護局隨時查核此記錄。
- 18.水泥窯操作時需保持有氧狀態，廢氣的含氧量要求在 0.5 % 以上並作連續性記錄，同時有儀器連續測量及記錄廢氣中可燃性含量。
- 19.當水泥窯正常運轉火焰溫度達到 1,260~1,659°C 時，才可以燃燒液體廢料，其需直接注入窯的燃料火焰區內，同時需有儀器連續記錄這些廢料的流速，當窯起動、停機、故障或煤燃料供應中斷時絕不可燃燒這些廢料，其覆蓋層溫度以光度高溫計偵測記錄之，又煤燃料流量亦須連續偵測記錄之。
- 20.當有下列情況發生時，系統控制需具有能力自動將飼入窯的廢料關閉。
- 水泥窯溫度低於 1,200°C。
 - 煤燃料流量中斷。
 - 窯轉速降到 60 RPH 以下。
 - 在火焰區非負壓。
 - 廢氣中可燃性含量大於 0%。
 - 廢氣含氧量小於 0.25%。
 - 窯的覆蓋層溫度低於 1,090°C。
- 21.環境保護當局要求焚化廢料時，工廠必須對增加的排放物作微粒排放物試驗，其排放速率應符合環境保護局的標準規定，如果排放量超過標準時，則需實施較緩和過程以降低排放量。
- 22.完全遵照政府對 PCB 處理及儲存法則 (40 CFR 761) 來實施搬運，儲存及處理 PCB 廢料計劃 (99.99% 焚化率及 99.9 % 燃燒率)。
- 23.以化學廢料當作合成燃料燃燒的水泥窯工廠必須能符合下列各條件：
- 99.99% 以上的廢料轉換除去效率。
 - 99.9% 燃燒效率。
 - 氣體排放物中不能偵測出殘餘有機鹵素 (利用 GC/ECD 分析方法)。
- 24.如果窯的表層溫度超過 480°C 時，必須停止飼入化學廢料到窯內，並停機以修理耐火設備，整個管路修復後才可再加入化學廢料。
- 25.如果窯內有環狀物形成時需立刻停止添加化學廢料，當此環狀物消失後才能再加入化學廢料。
- 26.當處理廢料燃料發生意外時，需有自動監視儀器警告操作者，在入口處的廢料管裝一壓力傳動器以便當管路破裂或泵失效所造成壓降時能自動關閉燃料泵。
- 27.當正常燃料供應或燃燒氣流中斷及一氧化碳指示低於 99% 燃燒效率時，能自動關閉廢料燃料供應。
- 28.在各重點區設立揮發性有機蒸氣監視系統以偵測廢料洩漏意外事件，並週期性監視揮發性

有機化合物之排放物。

§ 水泥窯燃燒化學廢料當作合成燃料的經濟效益：

由前面敘述中瞭解在水泥窯焚燒化學廢料可節省大量能源，有些大水泥廠每小時節省 5 噸的煤，燃燒此合成燃料每天超過 20,000 加侖。

煤燃料費用佔生產水泥塊總費用的 65%，利用廢料燃料可降低費用，舊型濕式水泥窯比新型乾式窯多耗費 40% 燃料，因此化學廢料合成燃料的利用可增加濕式窯十年以上的經濟壽命。

下列為發展水泥窯經濟研究的假設條件：

生產量——240,000 T/yr。

石化燃料費用——\$ 2.46/million Btu。

合成燃料氯含量限量——窯生產量的 0.6%。

合成燃料熱值——10,000 Btu/lb。

+ 15% 投資回收率——假設合成燃料氯含量為 10%，並有 90% 熱值回收率，若窯有 17.8% 燃料置換量且合成廢料燃料費用為 \$1/million Btu，則每噸水泥節省 \$1.37，因此燃燒 10,000 Btu/lb 合成燃料且置換 18% 燃油，即使耗費 \$1/million Btu 的混合廢料燃料，水泥廠每年可節省 \$328,800 費用，若廢料燃料費用低或免費，則節省的燃料費更多。

§ 結論

前面所敘述在加拿大、密西根、瑞典、紐約及波多黎各各水泥窯燃燒液態化學廢料當作合成燃料的實例中，顯示出其有能力完全焚化這些廢料，同時不會造成其他的環境污染，此措施勝於易造成環境污染的掩埋有毒廢料方式，焚化危險液態有機廢料或將其當作合成燃料的處理方法是保證破壞這些物質的唯一方法，並且未來不會再危害我們。

能源危機造成燃油額外費用的支出，在礦業產品工業界中，焚燒化學廢料當作輔助燃料可以節省大量燃料作其他用途以減輕能源的短缺。

水泥窯焚燒化學廢料不僅對水泥公司經濟上有所助益，同時對大眾亦有利，水泥公司可以節省大量化石燃料，而且能更經濟地運轉舊式水泥窯，以與新廠相競爭，焚燒化學廢料能增加舊型濕式水泥窯的經濟壽命十年以上，如此可提供大眾更多的就業工作，不僅是在水泥業上，同時關係於其他許多的相關工業。

水泥廠焚燒危險有機化學廢料當作合成燃料已被證實為安全的，USEPA 曾下結論「在水泥窯內焚燒有毒廢料所發生的危險性非常低」，若能適當地控制，有機化合物的排放量即在分析偵測極限以下。

化學廢料不可任意棄於大地，否則會變成將來毒性定時炸彈，在 USEPA-RCRA 規定中，許多被定義為「危險廢料」的危險性比一般的汽油或工業化學產品還低，大眾必須確知在水泥廠運送，儲存及利用這些廢料物質已被證實為安全的。

基本上，大眾必須付出有毒化學物的環境清除費用，不論此費用直接來自公眾資金或間接提高貨物價格。在水泥窯或其他礦業產品工業中，把毒性的有機化學廢料當作合成輔助燃料，會大量地降低這些毒性廢料的處理費用，若能實施這項計劃，則對大眾，工業與政府的環境及經濟上均有助益。

註：本文譯自 Journal of the Air Pollution Control Association July 1982, Volume 32 No 7.