

# 有害廢棄物焚化系統中 金屬分佈之模式分析

原著：李春正博士\* 譯者：張添晉\*\*

## 摘要

1984年固定廢棄物法案修訂後，規定凡是列於 RCRA (Resource Conservation Recovery Act) 管制之廢棄物必須經過分析，以評估其進一步土地處置的可行性，因此許多傾棄場所之廢棄物或處理廠之廢棄物都以焚化方式處理，然而有害廢棄物、都市廢棄物、或工業污泥經焚化後都會產生微量金屬物，本文利用初步發展出來之模式用以分析焚化時金屬物之分佈，由本文分析結果認為發展一個模式來預測金屬分佈現象是可行的，同時也節省了野外試驗所需的費用。

## 一、前言

目前已很清楚，廢棄物或煤炭之焚化或燃燒過程中將會排放微量金屬，Kowalczyk (文獻 1) 研究金屬之排放，認為煤炭燃燒時，將會排出多量的碘 (I)、砷 (As) 及硒 (Se)，blown 土壤含有鉀 (K)、鎂 (Mg) 及錳 (Mn)，殘屑 (refuse) 焚化會產生鋅 (Zn)、鎘 (Cd) 及銻 (Sb)，石油經焚化後則產生釤 (V) 及鎳 (Ni)，另根據 Shirco 研究焚化之資料指出，約有 50% 之鉛及 5% 之汞留存於底部灰分中 (文獻 2)，由碎煤爐中研究汞之平衡指出，汞存在灰分中之比例約 1% (文獻 3)。

自從 RCRA 法令公布後，EPA 及一些私人單位即從事焚化爐之研究，但有害物質焚化時所排放之微量金屬仍未進一步探討，目前的文獻對於實際焚化爐或焚化試驗時微量金屬排放研究的資料很少，且其變化很大，例如，根據由四個設有空氣污染控制設備之焚化爐之研究中顯示，pb 之排放率其範圍佔投入量之 8~53% (文獻 4,5)，另外由六個廢油燃燒廠之資料顯示，煙囪氣體中 As 含量範圍由  $11.2 \sim 665 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，pb 則為  $5,390 \sim 72,400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，且目前對於焚化爐金屬之排放，在資料中並無解釋金屬物如何分佈，及焚化過程中金屬物會轉變成何種型式。

\* 李春正博士：目前服務於美國環境保護局研究發展及環境工程技術部，有害廢棄物工程研究實驗室主任。

\*\*張 添 晉：國立中央大學土木工程學研究所博士班研究生。

微量金屬如 Sb、As、Be、Cd、Cr、Pb、Hg 及非金屬元素如 Cl、Br 及 F 等可能會存在有害廢棄物中，這些無機物經焚化後會以不同之狀態分佈，如固相或氣相，圖 1 為焚化系統之簡單流程，由圖 1 顯示金屬物將分佈到不同地方，一些金屬物可留在底部之灰分中，一些則可能在焚化溫度下揮發，最後凝結於飛灰顆粒中，另外一部分可能揮發至氣相中。大部分顆粒及揮發物能被洗塵液所吸收而去除，其餘未被吸收者，可增加其他之空氣污染防治設備處理後再排放至大氣中。這些顆粒物質及揮發物若直接排至大氣中，將直接對人類健康造成影響，且留在灰分中之金屬物質由於滲漏而可能會對環境造成危害。

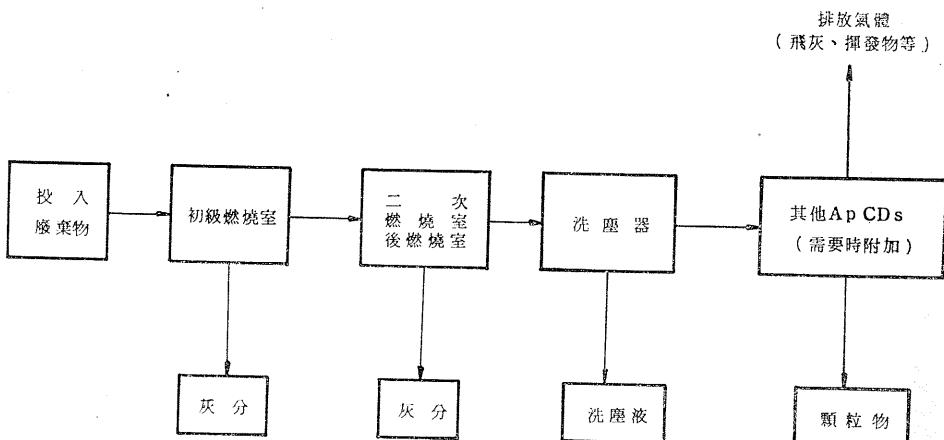


圖 1 焚化系統流程圖

目前 EPA 已漸重視含有重金屬之廢棄物經由熱分解時金屬排放之問題，排出之金屬對於健康的危害包括有殘餘物溢散於大氣中及滲入地下水中，因此 EPA 考慮採取法律步驟限制有害物質焚化時金屬之排放，尤其 1984 年 RCRA 法令修改，禁止有害廢棄物直接土地處置之後，焚化法將會成為廢棄物或處理廠廢棄物主要處置方法之一，因此將會有更多的微量金屬物從焚化爐中排放出來，所以 EPA 對於焚化爐金屬排放之限制將比以往更重視。

為了配合上述要求，EPA 必須建立金屬物分佈的相關資料，研究燃燒前及燃燒後金屬以何種型式存在及所需之控制程度。由於受投入廢棄物之性質、焚化爐設計操作條件及污染控制設備效率之影響，焚化爐設施排放金屬之分佈非常複雜，本文提出一初步模式用以分析燃燒時金屬分佈之現象。本模式基本上是利用熱力學之架構以建立一個理想的金屬分佈的機構，用以估計排放金屬物種類之型式及其含量，目前 EPA 正發展一個內容範圍更廣泛（包括熱傳輸及流體力學係數）的分佈模式，此一新模式可以提供燃燒室及空氣污染控制設備之金屬分佈情形，在最近的未來，將會有更詳細的資料可供使用。

## 二、金屬分佈之解析 (Partitioning Analysis)

### (一) 質的分析

圖 2 是含有金屬之廢棄物焚化時，排出金屬之可能分佈（文獻 8）存在廢棄物中之金

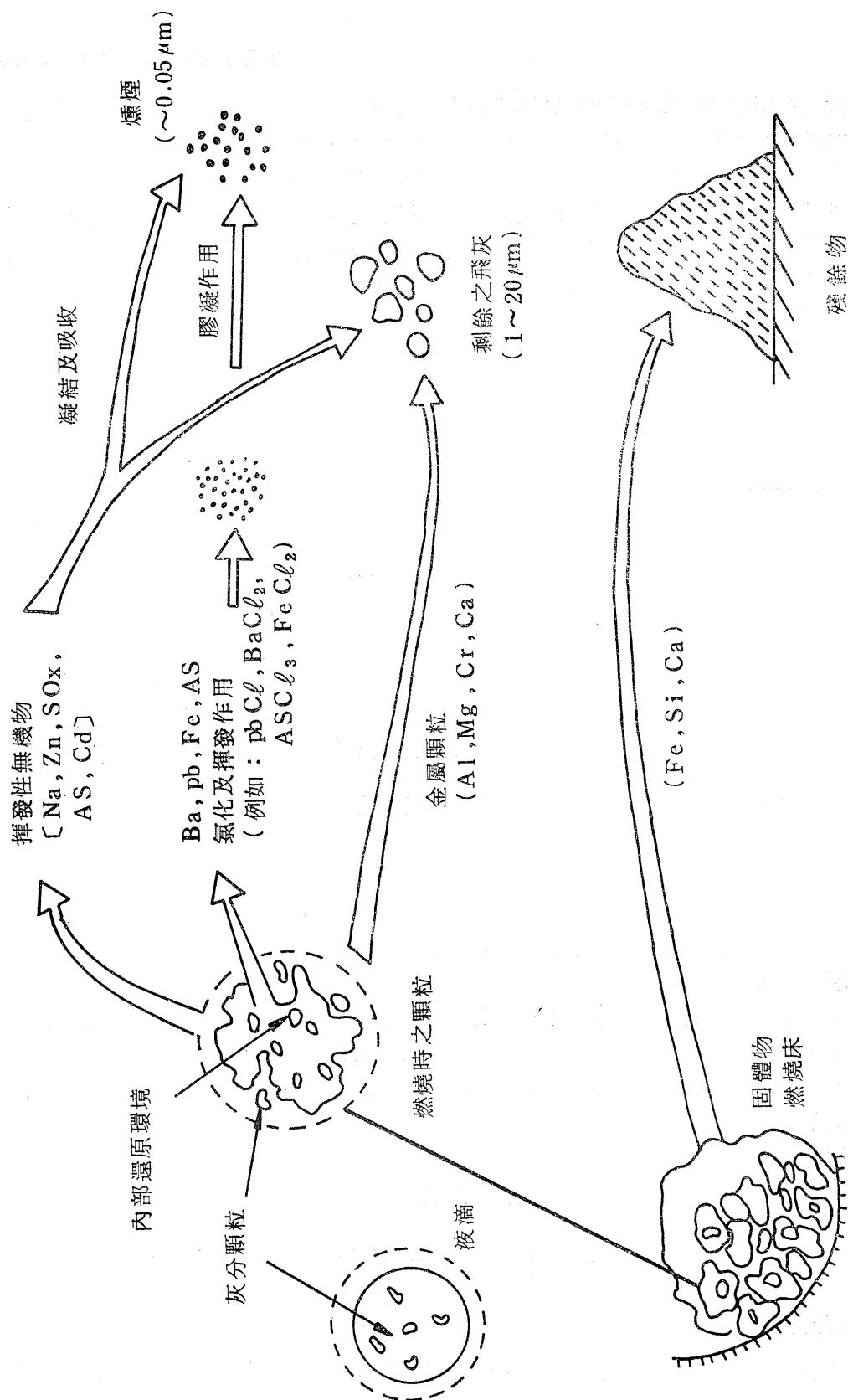


圖 2 含金屬之廢棄物焚化時鏽物轉化作用

屬物有時是以微量礦物質存在於有機物結構中，或以元素狀態存在於有機化合物之結構中，當有機物被燃燒時，此金屬物將曝露，顆粒附近立刻成為缺氧層，由此觀之，焚化時金屬可能會發生下列四種變化：

- (1)若溫度足夠高則金屬可能揮發。
- (2)可能被融化而和其他金屬顆粒形成液滴。
- (3)可能存在於原位置不發生變化，此情形只發生在金屬具有很高的熔點足以抗拒氧化，且該金屬之含量足夠形成穩定之結構。
- (4)可能經由反應而形成新的物種，然後再熔化、揮發或保持原狀。

一般而言，融化或原已存在之金屬易於形成顆粒，其直徑約 $2\sim 30\mu$ 。由顆粒揮發至大氣之金屬物與大氣中之氧作用，並凝結形成新的顆粒，而附着在其他之塵粒上。新形成之顆粒，其直徑約 $0.02\mu$ ，然後逐漸形成大小約 $0.02\mu\sim 1\mu$ 之顆粒，這些氣膠物質(aerosol)其表面積比一般顆粒大，當凝結物質附着在任何可利用之表面上會增加塵粒之組成。

## 二量的分析

圖3為決定可能排放於煙囪氣體微量元素之分析步驟流程（文獻8），對於重要之

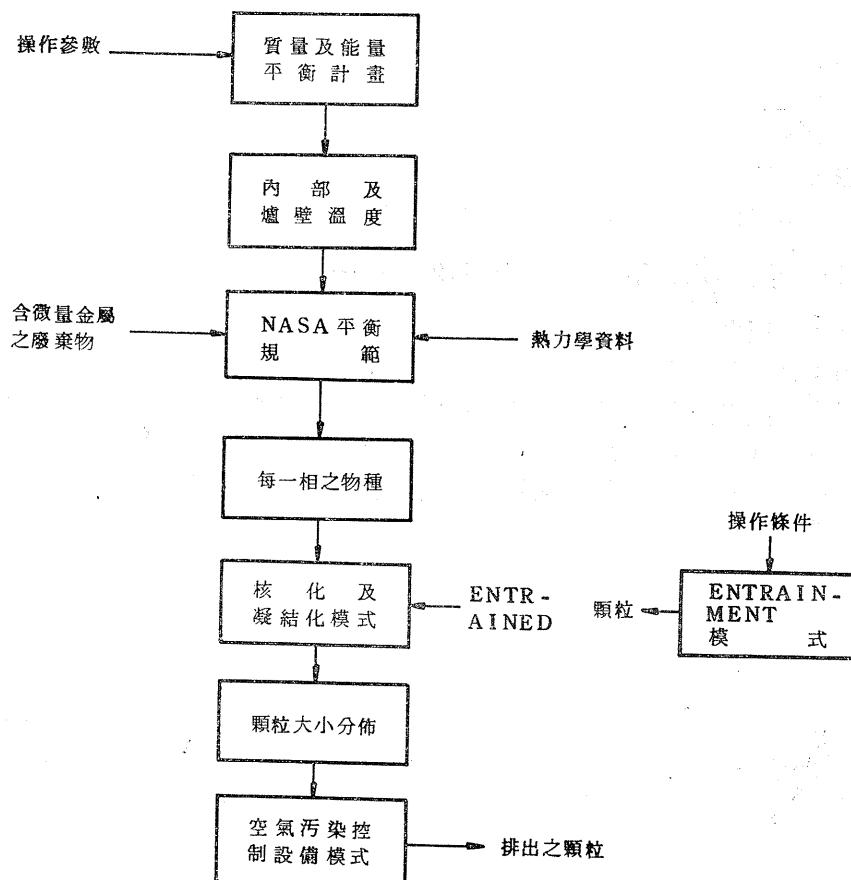


圖3 金屬分佈流程圖

化合物皆進行：能量及質量平衡計算、化學平衡模式分析，凝結相之決定等，本模式利用平均溫度作分析，忽略燃燒床溫度之變化。

發展金屬分佈模式之概念，乃於平衡條件下利用熱力學分析，此時 Gibbs 作用仍然保持常數，所謂平衡條件下是指在常溫常壓下，Gibbs 作用將漸減少，故需求其最低值，一旦此最低值求得停止，此時系統中各元素自由能將等於零，且可表示如下：

$$\sum_{i=1}^m V_{ij} U_i = 0 \quad j=1, 2, \dots, r \quad (1)$$

其中：SUM：方程式中參數之總和

m：元素之個數

r：反應之數目

$U_i$ ：每一元素之化學潛力 (chemical potential)

$V_{ij}$ ：反應中每一元素之計量係數

方程式(1)中各元素之化學潛力 (chemical potential) 於標準狀況下，可以表示如下：

$$U_i = U_i^0 + RT \ln(N_i/N_t) \quad i=1, 2, \dots, m \quad (2)$$

其中： $U_i^0$ ：標準狀況下之化學潛力，此時之壓力為 1 大氣壓溫度為 77°F， $U_i$  值可由

表 8 之 JANAF 熱化學手冊中查得 (文獻 9)

$N_i$ ：每一元素之莫耳數

$N_t$ ：系統之總莫耳數

T：絕將溫度

R：氣體常數

化學計量係數  $V_{ij}$  和莫耳數  $N_i$  及反應程度 E 之關係如下：

$$N_i = N_i^0 + \sum_{j=1}^r V_{ij} E_j \quad i=1, 2, \dots, m \quad (3)$$

其中：r：反應之數目

m：元素之數目

方程式(1)(2)(3)是三個決定分配現象的基本模式，利用方程式(1)(2)(3)可以解  $N_i$ ， $N_i$  代表「i」元素在平衡條件下仍存在於系統之莫耳數。假設整個焚化系統有足夠的停留時間及亂流程度，故質量傳輸及反應動力不會影響平衡之完成，當燃燒溫度很高且分佈均勻時，這些條件都能滿足。

### (三)範例

本範例之目的在於說明此模式(1)(2)(3)如何應用，且反應金屬在焚化時如何分配，本例題假設有 3 個元素在兩個反應系統，其他的元素有 Cl 及 O<sub>2</sub>，此二反應如下：



在反應系統中，此三元素產生了 5 個物種，如 Hg，O<sub>2</sub>，Cl<sub>2</sub>，HgO 及 HgCl<sub>2</sub>，此 5 個物種以足標 i=1, 2, 3, 4, 5 表示，此等化合物之平衡方程式如下：



其中  $U_1 = Hg$ ,  $U_2 = O_2$ ,  $U_3 = Cl_2$ ,  $U_4 = HgO$ ,  $U_5 = HgCl_2$

利用方程式(1)將方程式(6)及(7)表示如下：

由方程式(2)得系統中每一化合物之化學潛力可表示如下：

$$j=3 \quad U_3 = U_3^0 + RT \ln(N_3/N_\infty) \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

由方程式(3)得系統由每一化合物之質數可表示如下：

$$i=1 \quad N_i = N^0 - 2E_i - E_s \quad \dots \quad (1)$$

$$i=2 \quad N = N^0 \quad E \quad \dots \quad (13)$$

$$i=4 \quad N = N^0 + \delta N$$

$$i \in N^{\text{out}}_v(E) \setminus N^{\text{in}}_v(E)$$

主租式(8)：(A)其具明瞭，主租(A)則可用於證明(A)，(B)主租式

### 三、南云北物種錄 II

N：禁化時未反應之 H

N<sup>0</sup> 初始之 H<sub>2</sub> 含量

-3E：在程鹿1中有3草耳 Hg 丘鹿

-E<sub>1</sub>: 在程序 2 中有 1 莫耳 Hg 反應

將方程式(8)~(10)予以合併，則有12個方程式用來解12個未知數，此未知數爲：

將方程式(1)代入以計算，則有12個方程式用來解12個未知數：

雖然只有 2 個反應程序，但這些方程式及未知數太複雜而無法用人工方式計算，本例題假設反應溫度為  $1,100^{\circ}\text{K}$ ，各物種之最初含量如下：

Hg : N<sub>2</sub><sup>0</sup> = 1 : 0 (mole)

$$\Omega_3 : N^0 = 2 \cdot 0$$

Cl<sub>2</sub> : N<sup>0</sup>-1 0

由 JANAF 表，最初之化學潛力爲：

Hg :  $U_i^0 = -34.45 \text{ Kcal/mole}$

$$\Omega_s : U_s^0 = 58\text{--}64$$

$$\text{Cl}_2 : U_3^0 = -64.08$$

$$\text{HgO} : U_4^0 = -58.03$$

$$\text{HgCl}_2 : U_5^0 = -121.05$$

對上述這些資料輸入電腦程式中，可計算出  $N_i$ ，其結果如下

$$\text{Hg} = 0.476 \text{ (莫耳)}$$

$$\text{O}_2 = 0.988$$

$$\text{Cl}_2 = 0.000058$$

$$\text{HgO} = 0.024$$

$$\text{HgCl}_2 = 0.4999$$

假設最初 Hg 含量為 1 莫耳，而計算得最終含量為 0.476 莫耳，此意即在反應系統中有 0.524 莫耳 ( $1 - 0.476$ ) 參與反應，以形成 HgO 及 HgCl<sub>2</sub>，而 Hg 剩下 0.476 莫耳。

#### (四) 模擬分析

本分析之目的在於模擬焚化爐之情況，並利用簡單模式作為金屬分佈分析，下列為假設條件：

燃燒溫度：1,520°F 及 2,240°F

投入廢棄物含有之元素：C、H、N、O、Cl、As、Hg、Pb

反應之金屬物種：Pb、PbCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>4</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Hg、HgCl、HgCl<sub>2</sub> 及 HgO

由於缺乏高溫下可利用之熱化學資料，因此 As 之分析只限於 620°F 時之物種如 As、AS<sub>2</sub>、AS<sub>4</sub> 及 AS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素及物種化學潛力資料可由 JANAF 化學手冊得到（文獻 9）表 1、2、3 為 3 個假設之投入廢棄物。

表 1 投入廢棄物之特性

有機物分析：

1,1,1,三氯乙烷	2.0%	熱含量	11,000Btu/lb
甲苯		黏滯度	21 CP
乙基苯	4.0%	固體物	7% 體積比
二甲苯	30.0%	硫	<0.1% 重量比
C <sub>9</sub> 烷基苯	30.0%	氮	<0.9% 重量比
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	4.0%	鹵素	1.7% 重量比(Cl)
苯	10.0%	萃取物	pH 5
		水	5% 體積比
		灰分	20% 重量比
		比重	1.1g/mL
		PCBs	<50ppm

金屬分析

Pb : 1,000ppm

Ba : <100ppm

Hg : 500ppm

Ti : <100ppm

As : 500ppm

Zn : <100ppm

Cr : <100ppm

表 2 投入廢棄物之近似分析

投入廢棄物編號	熱值 (Btu/lb)	灰分 (%) (金屬物及無機物)	氯化物 (%)	濕度 (%)
1	11,000	20	1.7	5
2	10,200	20	10	5
3	8,600	2.5	6	22.5

表 3 投入廢棄物之元素分析

投入廢棄物編號	有機物(%)	C(%)	H(%)	Cl(%)	O(%)
1	75	88.3	10.0	1.7	0.0
2	75	80.0	10.0	10.0	0.0
3	75	48.0	10.0	6.0	36.0

No. 2 投入廢棄物之性質與 No. 1 相同，只是氯含量增加至 10%，No. 3 投入廢棄物性質與 No. 2 相同，只是其中濕度增加至 22.5%，下表為廢棄物之近似分析及元素，表中皆以重量百分比表示。

假設投入廢棄物 No.1 或 No.2 為液體或半固體廢棄物，適於旋轉爐床焚化，No.3 之廢棄物假設為液體，適於噴霧型焚化，假設旋轉爐床及噴霧焚化爐中所有灰分均存在於氣體之飛灰中，且揮發性物質則凝結在灰分中，本文分析之重點在於研究 Pb、Hg 及複和物，假設投入廢棄物之 Pb 及 Hg 濃度分別為 1,000ppm 及 500ppm，利用本文發展之模式得到下列結果：

- (1)表 4 及表 5 為不同投入廢棄物經焚化後，微量元素之濃度，金屬及其新形成之化合物變成灰分或蒸發物，完全根據此化合物之熔點而定，例如 Pb 之熔點為 3,187°F，焚化過程所形成之化合物如  $PbCl_2$ 、 $PbBr_2$ 、 $PbO$  等，其沸點分別為 1,747°F、1,677°F 及 2,795°F，因此，燃燒溫度在 1,500°F 及 2,200°F 範圍內，若其沸點較燃燒溫度為高，則此等金屬仍留在灰分中，若沸點較燃燒溫度為低，則將揮發成為揮發性物質。
- (2)在溫度為 1,520°F 時，投入廢棄物之氯含量對焚化之影響，如表 4 所示，由表 4 得知，氯含量增加則  $PbCl_2$  含量亦增加，且  $HgO$  及  $HgCl_2$  之含量亦增加，表 5 為溫度為 2,240°F 時之焚化溫度，比較表 5 及表 4 (1,520°F)，顯示在低過剩空氣比時，氣體中將有較高之金屬物。
- (3)焚化溫度為 2,240°F 時，當氯含量增加至 10%， $PbCl_2$  濃度增加最多，此乃因在 2,240°F 溫度下， $PbCl_2$  挥發所致。
- (4)一般實際焚化爐操作時，其過剩空氣之範圍為 25~250%，在低過剩空氣條件下（表 5），所有物種濃度都很高，而高過剩空氣條件下，其濃度相當低（表 4），表 4 及表 5

表 4 旋轉爐床焚化爐燃燒氣體中微量元素之組成 (操作溫度1,520°F)

物 種	廢棄物 No.1 Cl=1.7%	廢棄物 No.2 Cl=10%	廢棄物 No.3 Cl=6%	
	超剩空氣=170%	超剩空氣=170%	第1種情況 超剩空氣=250%	第2種情況 超剩空氣=150%
PbO	82	2	8	8
PbCl <sub>2</sub>	6,332	6,930	8,925	12,330
Total Pb	6,414	6,932	8,933	12,338
Hg	3,134	2,957	4,157	5,693
HgO	61	439	85	105
HgCl <sub>2</sub>	11	58	222	382
Total Hg	3,200	3,454	4,464	6,180
Cl <sub>2</sub>	76	3,216	1,459	1,455
HCl	78,000	520,000	400,000	550,000
O <sub>2</sub>	7.3%	7.3%	8.1%	6.1%

\* 所有濃度皆以元素之  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  表示。

表 5 旋轉爐床焚化爐燃燒氣體中微量元素之組成 (操作溫度2,240°F)

物 種	投入廢棄物 No.1 Cl=1.7%		投入廢棄物 No.2 Cl=10%	投入廢棄物 No.3 Cl= 6%
	第1種情形 超剩空氣=70%	第2種情形 超剩空氣=25%	超剩空氣=70%	超剩空氣=150%
PbO	7,163	9,572	3,335	6,141
PbCl <sub>2</sub>	252	453	4,558	2,939
Total Pb	7,415	10,025	7,893	9,080
Hg	3,674	4,982	3,962	4,502
HgO	32	29	34	49
Total Hg	3,706	5,011	3,996	4,551
Cl <sub>2</sub>	12	11	473	194
HCl	98,000	130,000	600,000	410,000
O <sub>2</sub>	4.6%	2.1%	4.7%	6.7%

\* 所有之濃度皆以元素之  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  表示。

之結果和實際燃燒情況一致，由於燃燒床之氧氣缺乏，故即使在過剩空氣條件下，將會形成金屬化合物。

(5)表 5 之情況 1 及情況 2 顯示，當過剩空氣由70%減至25%時，PbCl<sub>2</sub> 之濃度增加80% ( $\frac{453-252}{252}$ )，而 PbO 增加33%，若投入廢棄物之氯含量增加10%，則約有50%之揮發性以 PbCl<sub>2</sub> 型式存在，而其餘的以 PbO 型式存在，Hg 多以氣體型式排出，另外一部

份以  $HgCl_2$  及  $HgO$  型式存在，氯在排氣中以  $HCl$  存在，另外一部份則成爲  $Cl_2$ ，在溫度爲  $1,520^{\circ}F$  時，大部份之  $Pb$  撥發成爲  $PbCl_2$ 。

### 三、結論

由本文結果顯示，在焚化時，發展一個理論模式來預測金屬分佈之現象是可行的，若此模式可用野外試驗資料加以驗證，則其可應用範圍很廣，例如，我們可利用此模式來估計資料準確性，但需說明何種條件下方可適用，此模式同時可用於檢視廢棄物焚化前預先處理所需去除金屬物之程度，目前可確定的是利用此模式來預測焚化系統微量金屬物，比在野外收集每一焚化爐、每一種廢棄物才能得到資料，更爲節省時間和金錢。

#### 誌謝：

本文主要根據EPA之委託研究計劃 (No. 68-03-3199) 節錄而成，感謝 Kansat 州立大學 Dr. Alexander, P. Mathews 之協助。

### 參考文獻

1. Kowalczyk, G. S. et. al. "Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources," Atmospheric Environment, 1987, 12. 1143.
2. Environmental Protection Agency. 1975. Air Pollution Control Aspects of Sludge Incineration, EPA-625/4-75-009.
3. Billings, C. E., A. M. Sacco, W. R. Matson, R. M. Griffin, S. R. Coniglio and R. A. Harley. 1973, Journal Air Pollution Control Association. 23, (9), 773.
4. Trenholm, A., P. Gorman and G. Jungclaus. 1984, Performance Evaluation of Full-Scale Hazardous Waste Incinerators, Report to EPA on Contract No. 68-02-3177. Incineration Research Branch.
5. Trenholm, D. April 3-5, 1984. Midwest Research Institute. PIC Emissions From Hazardous Waste Incinerators, U. S. EPA Tenth Annual Research Symposium: Land Disposal, Incineration and Treatment of Hazardous Waste, Fort Mitchell, Kentucky.
6. Fennelly, P. F., M. McCabe, J. M. Hall, M. F. Kozik, M. P. Hoyt and G. T. Hunt. 1985. Environmental Characterization of Disposal of Waste Oils by Combustion in Small Commercial Boilers, EPA-600/52-84-150, IERL, Cincinnati, Ohio.

7. Hazardous and Solid Waste Amendments of 1984, Public Law 98-616, November 8, 1984.
8. EER Corporation. 1986. Metal Partitioning Analysis. A Contract Study for EPA.
9. JANAF Thermochemical Handbook, D. R. Stull et. al. 1971. National Standards Reference Data Service, National Bureau of Standards (U. S.).