

挪威Norcem水泥廠旋窯預煅爐燃燒廢輪胎 以降低NO_x實例介紹 註

賴祖許*譯

摘 表

挪威Norcem水泥廠於1987年開始研究如何經濟有效地降低水泥旋窯排放NO_x並廣泛地了解NO_x(氮氧化物)之形成及還原反應。實驗以Low-NO_x燃燒器、粉煤及廢棄物燃料等為測試研究對象，實驗結果發現以廢汽車輪胎碎片取代部份燃煤可有效地降低40%NO_x之排放，同時亦可降低50%CO及25%SO₂之排放。研究人員並確信再燃燒反應為促使NO_x還原之主要反應機制，而輪胎所含有之高揮發性物質可促進再燃燒反應之進行，實驗並證實燃燒廢輪胎對於水泥品質及廢氣排放並無不良之影響。

【關鍵字】

- 1.廢汽車輪胎碎片(Chipped car tyres)
- 2.預煅爐(Precalciner)
- 3.再燃燒反應(Reburning reaction)

*中國技術服務社工業污染防治中心工程師

註：本文承 Øivind Høidalen (Norcem company)同意翻譯以饗讀者，謹致謝忱。

一、前　　言

1987年Norcem水泥廠將廠內6號懸浮式預熱旋窯(suspension preheater kiln)改造為新型懸浮式預煅爐旋窯(new suspension preheater kiln，簡稱NSP)，此NSP旋窯採用德國KHD公司之低氮氧化物(LOW-NOx)預煅爐，藉由一LOW-NOx燃燒器此系統可於預煅爐內進行多段式燃燒粉煤於空氣量不足之旋窯上升導管中，圖1為改造後之旋窯上升導管及三次空氣管。新規劃之旋窯上升導管及三次空氣管可使此兩管道中之氣流緩慢地混合而延長其滯留時間以利NOx進行還原反應。近年來，Norcem研發部門已發展出可於上述系統中燃燒粉煤以外之燃料之裝置設備並已完成廢汽車輪胎碎片及若干廢棄物燃料之燃燒試驗。

二、NOx減量措施之研究

1988年，Norcem水泥廠針對6號窯之Low-NOx燃燒器及以煤為還原劑進行研究，研究人員H. idalen發現此方式可降低30% NOx之排放，而Syerud et. al則發現可降低45%。上述實驗，旋窯燃料之供應配比，LOW-NOx燃燒器佔15%。研究人將氧化鐵摻入原料中作為催化劑進行試驗，原先以為NOx濃度降低之主要原因為CO和NO間進行催化反應之結果，然而後來發現CO生成之總量與NOx濃度降低之間的關係非常薄弱。由實驗顯示再燃燒反應可能是降低NOx之主要關鍵，於再燃燒反應中生成之中間產物如HCN及CH₃等可將NOx還原為N₂及CO₂。雖然Low-NOx燃燒器可降低NOx之排放但同時也造成CO及SO₂排放量之增加，因此實驗轉而針對再燃燒反應進行研究，以避免因採用LOW-NOx燃燒器而造成CO及SO₂排放量增加之問題產生。此項研究在於廣泛地了解NOx之形成及還原反應，研究重點則在於以燃料為還原劑之條件下NOx在預煅爐旋窯之後燃燒還原區之減量情形。

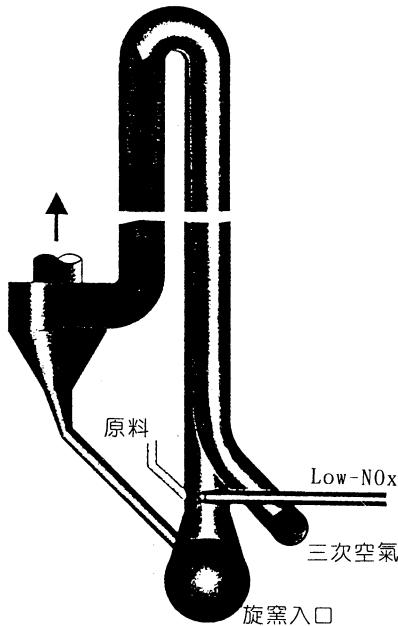


圖1 Norcem水泥廠新規劃之旋窯上升導管及三次空氣管

三、廢汽車輪胎碎片

燃料中所含之揮發性物質可促進再燃燒反應之進行，因此，以含高揮發性物質之燃料取代燃煤，可達到降低NO_x之目的，然而大部份含高揮發性物質之燃料均較煤昂貴，僅有廢棄物燃料如廢輪胎及廢棄物衍生性燃料具有兩者兼顧之優點，經Norcem研發部門初步研究後便決定以廢汽車輪胎碎片進行實廠試驗(full scale experiments)，因與其它廢棄物燃料相較之下廢輪胎碎片具有更多優點。輪胎之揮發性物質含量介於70~80%而煤僅含30%且廢輪胎丟棄掩埋時亦將造成環境污染之問題。挪威環保當局試圖解決此一問題已有一段時間，最後決定將廢輪胎作為水泥旋窯之燃料予以焚化，如此亦可避免CO之排放量增加之問題產生，而將輪胎切成碎片，主要是可節省完全燃燒所需之時間。

四、實驗範圍

此項實驗之主要目的是為了瞭解旋窯燃燒廢輪胎對於操作條件、熟料品質及廢氣排放組成等三方面之影響。

- 1.操作條件：瞭解燃燒廢輪胎對於燃料消耗、預煅爐內結皮及硫氧化物積垢之情形。
- 2.熟料品質：瞭解燃燒廢輪胎對於熟料品質（將熟料研磨成粉末再與一定比例之石膏混合即為水泥）之影響，如分析顏色異常之熟料、熟料中鋅、SO₃之含量及C₃S之粒徑分佈等。
- 3.廢氣排放組成：瞭解燃燒廢輪胎對於廢氣排放組成如NOx、SO₂、CO、戴奧辛及重金屬等之含量。

上述實驗連續進行56小時以確保取得具有代表性之數據。

五、結 果

5.1 旋窯操作條件之影響

實驗期間，預煅爐內硫氧化物之反應有激烈之變化，造成若干旋窯操作上之問題產生。當硫氧化物燃燒時，將產生SO₂及SO₃，於6號窯之預煅爐內大部份之硫氧化物是以固態硫酸鹽類(alkali sulfates)存在，在缺氧之情況下，如燃燒廢輪胎時，將引發下列反應：



上述反應顯示固態硫氧化物減少而氣態硫氧化物增加，氣態硫氧化物於預煅爐內再與水泥原料反應，而再度成為固態硫氧化物並堆積於預煅爐內，故熟料中硫氧化物之含量因而降低。然裝置於旋窯上升導管底端之CO分析儀並未偵測到含氧量降低之現象，因此預煅爐內缺氧之現象極可能僅存在於輪胎燃燒區之周圍。另一個可能引起上述硫氧化物循環反應之機制為固態硫酸鹽於旋窯進口處因高溫（1,200°C以上）而揮發。熟料及經預煅爐預熱後之生料之硫氧

化物含量的變化如圖 2 所示。尚未經預煅爐預熱之生料其SO₃之含量約3%，由圖 2 顯示當開始燃燒輪胎時，原料中SO₃之含量迅速增加，高SO₃含量之生料造成若干操作上之問題，諸如懸浮預熱機內結皮及產生硫氧化物之異味等。

5.2 水泥熟料品質之影響

實驗期間取若干熟料為樣品並製成水泥分析其品質，分析結果顯示燃燒廢輪胎製成之熟料其鋅含量有微量增加，但因其增加之量微小並不影響水泥凝固時間，而SO₃含量之變化對於熟料品質並無影響。以微觀視之，熟料中C₃S之熔融相分佈亦無變化，雖然輪胎中含有鐵化合物成份但製成之熟料顏色並未改變。

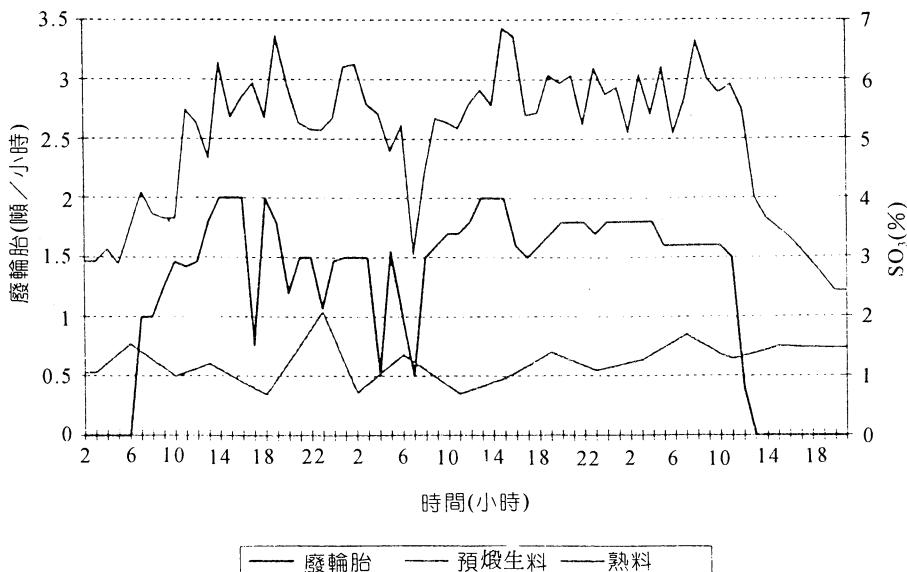


圖 2 熟料及經預煅之生料中硫氧化物含量之變化

5.3 廢氣排放組成

廢氣排放以 RADAS 1G UV – 分析儀偵測 NOx 排放濃度(ppm)，並將 ppm 換算為 mg NO_x(10% O₂)，NO_x 24 小時檢測值如圖 3 所示，圖 3 左邊座標軸為廢輪胎進料量，右邊為 NOx 排放濃度，每小時 2噸之廢輪胎進料量約佔旋窯燃料之 10%，由圖 3 顯示當停止廢輪胎進料時，NO_x 之排放濃度即明顯地增加，而燃燒廢輪胎約可降低 30~45% NOx 排放。在廢輪胎穩定進料下，若旋窯入口之 NOx 濃度產生變化，則排放廢氣中 NOx 之濃度亦隨之變化。本實驗有三個 CO 分析儀，分別裝置於旋窯入口、上升導管及排氣煙道等三處，上述前二個分析儀並未在旋窯入口及上升導管中偵測到 CO 之生成，顯示 NOx 之降低並非由 NO/CO 之反應機制所造成的，而此反應為不均勻催化反應，催化劑為原料中之鐵化合物及焦碳／煤灰顆粒，其總反應為 $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ ，此反應在溫度 1,000°C 以下時其反應速率相當地緩慢，因此一般相信此反應並非為導致 6 號旋窯之 NOx 排放降低之主因。Norcem 研究部門相信再燃燒反應為降低 NOx 之主要原因，雖然目前再燃燒反應(reburning reaction)並未被完全瞭解，然其主要反應途徑可描述如下：

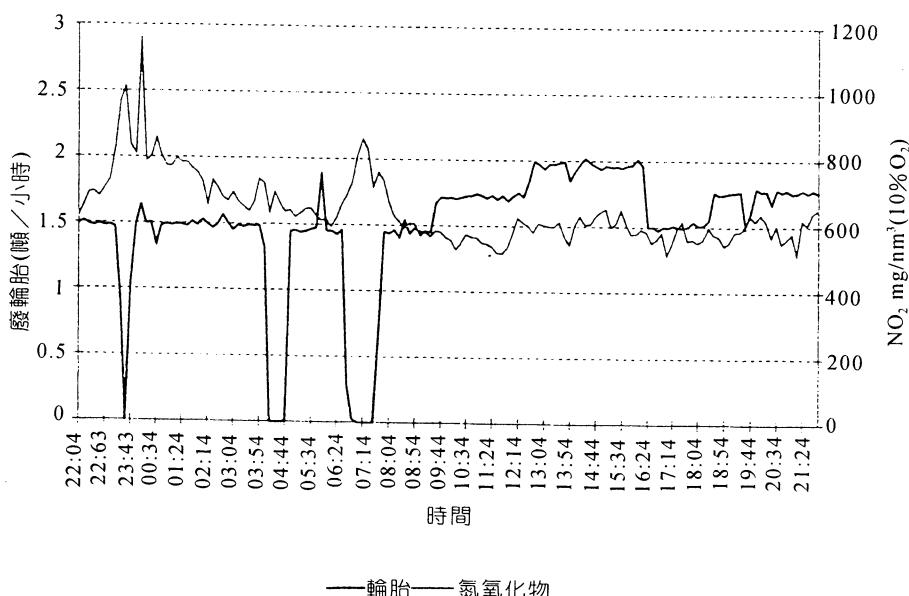


圖 3 24 小時 NO_x 排放濃度監測值

燃料之再燃燒過程中產生之CH_i自由基與主燃燒器產生之NO_x快速反應生成NO及HCN，HCN再與過量之氧氣反應生成N₂、CO₂及H₂O，這是為什麼在旋窯入口處於高含氧量之狀態下再燃燒反應仍能有效地降低NO_x之原因之一。再燃燒反應之另一反應機制為O₂、HCN與OH反應生成NH₃，而NH₃可藉由原料中之氧化鐵為催化劑將NO_x還原為N₂及CO₂。

CO排放濃度之24小時監測值如圖4所示，由圖4顯示當輪胎開始進料時，CO之濃度即快速地下降，其降幅高達50%。另SO₂之排放量亦相對地降低，其平均降幅為25%。

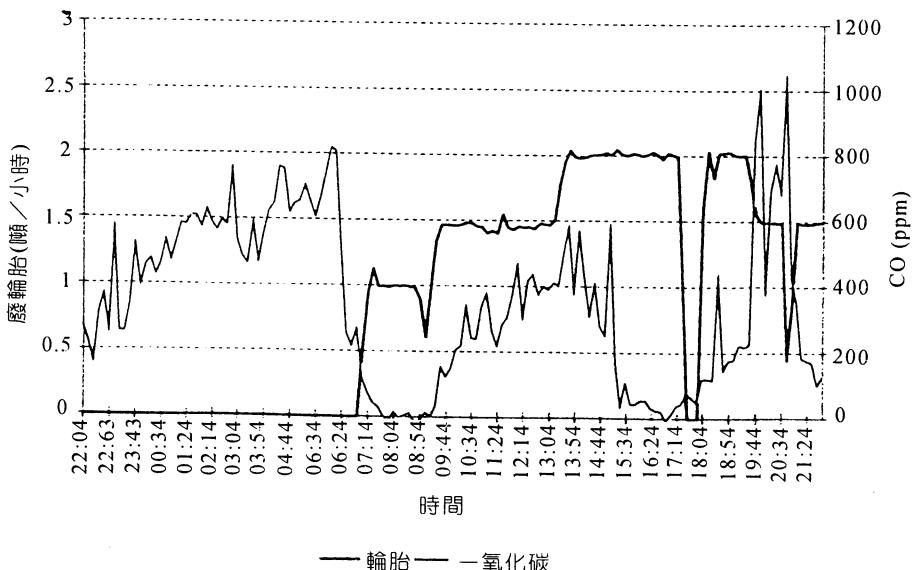


圖4 24小時CO排放濃度監測值

在使用替代燃料之前，Norcem研發部門對於各種替代燃料均進行廣泛之試驗以確定可以長期使用而無其它廢氣排放污染問題，因此廢氣排放組成中之戴奧辛及重金屬等之檢測亦為廢輪胎燃燒實驗之重點之一，表1為1992與1993戴奧辛之檢測值，表2為1992與1993分析廢氣粉塵中重金屬含量之檢測數據。

184 挪威 Norcem 水泥廠旋窯預煅爐燃燒廢輪胎以降低 NOx 實例介紹

排放廢氣中之有害物質含量低於 $0.1\text{mg}/\text{Nm}^3$ 於國際上是被認可的，表 1 及表 2 顯示當燃燒廢輪胎時，其有害物質之排放並無明顯危害性之增加謹鈷、錳、錫、銅等僅有微量之增加，然仍在可接受之範圍內，而重金屬及其它有害物質之微量變化可能是原料及煤之不同所致。

表 1 1992 及 1993 6 號旋窯排放戴奧辛之檢測數據

日期	燃料	(正常) ng/Nm^3	(偏高) ng/Nm^3
22/5/92	C + HW + PCB	0.051	0.053
16/3/93	C + T	0.073	0.076
23/3/93	C	0.014	0.015
24/3/93	C	0.015	0.016
25/3/93	C	0.034	0.035
22/4/93	C + T + HW	0.035	0.037
23/4/93	C + T + HW	0.026	0.027

* 戴奧辛排放值偏高之原因可能是旋窯操作條件不穩定所致

* C = 煤，HW = 有害廢棄物，T = 輪胎，PCB = 含聚氯化二苯廢棄物

表 2 排放廢氣中重金屬之含量 $\mu\text{g/g}$

項目	5-7/5 1992	19-21/5 1992	22/5 1992	22/5-93 (燃燒輪胎)	23/5-93 (燃燒輪胎)	平均值
砷	*	*	*	*	*	**
鈷	14.6	8.8	17.3	14	16	14
銅	177.2	64.6	99.4	80	90	102
錳	293.2	206.9	393.6	400	440	347
鎳	112.9	28.5	318.1	42	40	108
鉛	111.8	126.0	129.2	390	410	233
銻	9.3	*	*	*	*	**
錫	*	19.7	*	37	37	**
鉻	109.7	53.7	407.6	100	60	146
銅	21.3	19.7	28.6	30	30	26

* 低於檢測下限值

** 未計算

六、結論

實驗顯示於水泥旋窯預煅爐內燃燒廢輪胎對於廢氣排放及水泥熟料品質並無負面之影響，且燃燒廢輪胎有促進再燃燒反應之效應，可降低40% NO_x之排放，同時亦可降低50% CO及25% SO₂之排放。一般相信再燃燒反應為降低NO_x之主要反應機制。除改善廢氣排放品質外，燃燒輪胎以代替燃煤不僅可節省部份燃料，同時亦可避免以掩埋方式處理廢輪胎所衍生之問題，而輪胎之化學組成諸如硫氧化物、鐵及熱能等皆為水泥製程中之有用物質。然燃燒廢輪胎亦造成預煅爐及上升導管等預熱系統之硫氧化物結皮及積垢現象，目前之研究顯示熟料中硫氧化物之濃度變化並不影響其品質，而於旋窯入口處維持高過剩空氣可改善硫氧化物之積垢現象，此一措施對於NO_x之降低並無不良之影響，因為過剩空氣並不阻礙再燃燒反應之進行。