

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

鹼土族元素對流體化床焚化爐操作過程中燒結去流體化的 影響 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2218-E-040-001-
執行期間：95年11月01日至96年07月31日
執行單位：中山醫學大學公共衛生系

計畫主持人：林秋良

計畫參與人員：大學生-兼任助理：廖凱威、吳昀睿

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96年09月27日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

鹼土族元素對流體化床焚化爐操作過程中燒結去流體化的
影響

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 95 - 2218 - E - 040 - 001 -

執行期間：95 年 11 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：林秋良

共同主持人：

計畫參與人員：廖凱威、吳昀睿

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫
及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：中山醫學大學公共衛生學系

中 華 民 國 96 年 7 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
鹼土族元素對流體化床焚化爐操作過程中燒結去流體化的影響
The effect of earth alkali metals and operating conditions on particle
agglomeration/defluidization during fluidized bed incineration

計畫編號：NSC 95-2218-E-040-001-

執行期限：95年11月1日至96年7月31日

主持人：林秋良 中山醫學大學公共衛生學系

一、中文摘要：

在流體化床的操作過程中，結塊/去流體化一直是最令人困擾的問題，在廢棄物中包含許多可能導致結塊的黏性物質，而造成結塊現象，甚至導致爐床去流體化，伴隨而來的即是二次污染物的產生，目前鹼土族元素(Mg 與 Ca)的存在對於結塊的產生所扮演的角色是抑制或促進目前仍是混淆不清，因此本研究以配製不同組成的人工模擬廢棄物的方式，模擬燒結的產生，探討不同含量鹼土族元素的存在對鹼金族元素在不同操作條件下結塊/去流體化的影響。結果顯示鹼金族元素 Na 對於床質的結塊有相當大的影響，隨著 Na 濃度的增加，達到結塊去流體化的時間大幅降低，而操作溫度的提高也會使去流體化時間大幅降低。但鹼土族元素(Mg 與 Ca)對於結塊卻有抑制的效果，當 Na/Mg 與 Na/Ca 的莫耳數比較低時，Mg 與 Ca 的抑制效果相當明顯，但隨著 Na 濃度的增加其抑制效果顯著，而當溫度操作在 900°C 時，Mg 與 Ca 的存在對 Na 結塊/去流體化生成幾乎沒有影響，所以溫度對於結塊去流體化影響較 Na 濃度變化及 Mg 與 Ca 的添加來得大。

關鍵字: 結塊、去流體化、焚化、流體化床

Abstract

Agglomeration/defluidization in sand beds commonly causes problems during fluidization, and especially during incineration. This phenomenon causes the formation of secondary pollutants. In particular, the effect of earth alkali metals (Mg and Ca) on the generation of an agglomerate is not clearly understand. Some investigations have demonstrated that earth alkali metals promote agglomeration, but others have shown that they inhibit the generation of an agglomerate. Accordingly, this study focuses on the effect of Mg, Ca and the operating temperature on the agglomeration/defluidization of sodium during incineration.

The experimental results indicate that the increasing the concentration of Na reduced the time required to reach defluidization, and that the defluidization time decreased as the operating temperature increased. Added Mg and Ca inhibit agglomeration, increasing defluidization time. At low Na/Mg and Na/Ca mole ratios, Mg and Ca inhibited defluidization. However, the inhibition declines as the concentration of Na increases. Hence, the effect of operating temperature on agglomeration/defluidization was stronger than that of the concentration of Na or of added Mg and Ca. When Mg and Ca is added to reduce agglomeration/defluidization, not only the concentration of Na, but also the operating temperature, must be considered.

Keywords: Agglomeration, Defluidization, Incineration, Fluidized bed.

二、研究目的與文獻探討:

流體化床具有多項優點，如高固體混合度、高熱傳與高接觸面積等 (Nam et al., 2002)，因此近年來已廣泛的應用於焚化的程序，不過廢棄物的組成相當複雜，可能包含一些會造成黏性的物質，如塑膠類 (Arena and Mastellone, 2001)、鹼金、鹼土族化合物 (Arvelakis et al., 2003) 等，這些物質造成黏性的原因除了顆粒本身的性質外，黏性的塑膠物質或金屬燒結而產生玻璃化的液態物質 (Skrifvars et al., 1992, 1994) 也是產生結塊的主要因素。焚化過程中，爐床產生結塊現象後，可能導致爐床去流體化，伴隨而來的問題即可能是二次污染物的產生，Lin et al. (2005) 指出在結塊產生後焚化所排放的有機物污染物 PAH 的濃度會隨之上升，而在去流體化後，重金屬 Pb、Cd、Cr 的排放會大量增加，顯示結塊去流體化對焚化過程中污染物的排放有極大的影響。

根據以往學者的研究，可能造成結塊的元素以鹼金族 (鈉、鉀)、鹼土族元素 (鎂、鈣)、硫、氯、鈾、鐵與鎳等元素影響較大 (Conn, 1995; Yan et al., 2003; Arvelakis et al., 2003)。其中鹼金族 (鈉、鉀) 的存在已被證實可增加結塊去流體化的風險，但對於鹼土族元素 (鎂、鈣) 而言，其對結塊的影響卻仍不明朗。Atakül et al. (2005) 指出當爐床中有鎂鈣存在時將使得低熔點的 CaO 與 MgO 含量增加而加速結塊的產生，而 Fernández et al. (2006) 也指出 Ca 存在於結塊床質中較無結塊的床質多，顯示 Ca 的存在有助於結塊產生，另外 Ca 與鎂也可能與其他元素反應形成 Ca-鋁矽酸鹽、硫酸鈣、硫酸鎂與碳酸鈣等化合物而造成床質或灰的結塊 (Al-Otoom et al., 2005; Arvelakis et al., 2003)。但 Vuthaluru and Zhang (2001) 卻指出以水洗前處理增加 Al、Ca 與 Mg 的含量可減少結塊的產生，另外 Conn (1995) 表示 MgO 的存在可抑制鈾的結塊，但 CaO 的存在卻可增加結塊的產生。而 Lin et al. (2004) 研究指出 Ca 與 Mg 的存在對結塊可能有促進與抑制兩種效果，因此 Ca 與 Mg 對結塊的影響仍須進一步探討。但目前大多數的研究均是探討燃煤過程或是其灰爐的結塊情形，主要著重於分析煤中成分與結塊結果之關係，而煤炭中所含的成分複雜，且不同產地所含的金屬元素有極大的差異，因此造成不同金屬組成和含量與結塊產生間關係不明確。

在將流體化床應用於焚化的過程中，因廢棄物的成分相當複雜，也常含有一些鹼金與鹼土族化合物，可能在 700~800°C 下熔融而燒結 (Marco et al., 1997)，因此為避免爐床產生結塊後，同時造成二次污染物的產生，對於焚化過程中鹼土族元素 (鎂、鈣) 所扮演的角色應該釐清；因此本研究著重於在不同操作溫度下，焚化不同組成廢棄物對結塊去流體化現象之影響，配製不同組成的人工模擬廢棄物，模擬燒結的產生，探討不同鹼金、鹼土金屬組成比例對結塊去流體化的影響。

三、實驗方法及設備

本研究所使用的設備為一實驗室規模之流體化床焚化爐，如圖一，主爐體為 3^{1/2} 英寸外徑之不銹鋼管 (SUS 310)，高 2 公尺，爐體底部以一不銹鋼製之多孔板，開孔面積 15.2%，不銹鋼管外圍設置有電加熱系統，外圍包覆陶瓷纖維作為隔熱，然後最外層再以不銹鋼外殼加以固定，並以一溫度回饋控制系統 (PID) 配合熱電偶作系統溫度控制。在氣流出口設置有兩個旋風集塵器，並串聯一座袋濾式集塵器來收集飛灰。

實驗主要以城市廢棄物中常含有之 Na 元素作為主要模擬結塊去流體化探討對象，而在實驗過程中同時添加 Mg 與 Ca，並添加不同 Na 濃度使 Na/Mg 與 Na/Ca 的莫耳數比改變，在模擬廢棄物進料中以添加硝酸鹽類的金屬，並分別以單一元素與混合添加的方式進料，而模擬廢棄物主要以木屑 (3.0 g) 為主，添加硝酸鹽水溶液 1 mL 並以 PE 塑膠袋 (0.29 g) 包覆，每包模擬廢棄物重 4.29 g，燃燒過程其過量空氣約 40% (67 L/min)，操作溫度分別為 700、800 與 900°C，操作條件如表一；實驗操作程序為當砂床加熱至所設定之溫度並維持穩定後，打開鼓風機送入空氣，經由浮子流量計調整流量，再經預熱室提高空氣溫度，以避免冷空氣進入砂床後造成太大的溫度變化；模擬廢棄物則經由進料口進入爐床中焚化，進料速率為 1 包/20sec，在操作實驗過程中除了以目測觀察結塊產生情形外，並偵測壓力變化作為結塊產生的判斷；根據 Tardos et al. (1985) 指出結塊產生時，其塊狀物可能會阻塞分散板，影響氣流的分布，造成渠道 (channels) 現象，使得氣流經爐床的壓力降突然下降，可藉此得知結塊是否產生。當爐床中有結塊/去流體化產生後，比較觀察與壓力變化的資料，紀錄產生時間；然後停爐冷卻，將結塊床質取出做後續 X-ray diffraction (XRD) 與 Scanning electron microscopy (SEM)/Energy dispersive spectrometry (EDS) 等分析。

四、結果與討論

(1) Na 濃度影響

圖二顯示不同 Na 添加濃度與爐床操作溫度下所造成結塊去流體化的時間分布，由圖二當 Na 的添加濃度逐漸增加時，結塊去流體化的時間逐漸減少，顯示 Na 濃度的增加會加速結塊的生成，尤其當 Na 濃度大於 0.4%，後結塊去流體化時間大幅降低，而當 Na 濃度大於 1.6% 後，其去流體化的時間便差異不大，因爐床中所產生造成結塊的物質已足夠使爐床去流體化。探討床質結塊原因，根據 Atakül et al. (2005) 指出鹼金屬元素在燃燒過程可能產生低熔點的氧化物如 Na₂O，另外也可能是 Na 與矽砂或是矽砂中的不純物產生共熔物種，鍵結或覆蓋於床質顆粒表面。圖三顯示不同 Na 濃度所造成的結塊 SEM 圖，由圖中可發現結塊顆粒間均是由一 connective bridge 所黏結，而此 connective bridge 可能由低熔點的共熔物質所構成。

(2)操作溫度

由圖二也同時顯示操作在不同焚化溫度下床質結塊去流體化的時間，由圖中可知改變溫度對不同 Na 濃度的添加所造成的去流體化時間有一致性，在不同溫度的操作下，結塊去流體化的時間均是隨 Na 濃度的提高而下降，但操作在 900 °C 時，隨著 Na 濃度增加，去流體化時間雖然跟著降低，但變化幅度不若其他溫度。操作在 700 °C 時所造成的去流體化時間明顯高於其他溫度，而隨著溫度的升高 Na 濃度的變化對去流體化的時間影響降低，顯示操作溫度提高對去流體化時間的影響似乎是比 Na 濃度的變化來得大，而 Zevenhoven-Onderwater et al. (2001) 與 Vuthaluru et al. (2000) 也有類似的結果。操作溫度的增加將使得共熔化合物的熔融量增加，其黏滯性也隨著溫度增加而減小，使得表面的物質易於流動，因此由圖四不同操作條件下結塊物質的 SEM 圖，當操作溫度在 800 °C 與 900 °C 下時由圖四(a)與(b)圖結果發現，溫度增加至 900 °C 時熔融的液態共熔物質覆蓋範圍較大，整個結塊中的顆粒均被共熔物質所包覆，但較低操作溫度所產生的結塊中，其熔融的物質分佈大致僅限於結塊點附近，且觀察其覆蓋層有較薄的現象，因此溫度的增高將使結塊迅速產生。

(3)添加鎂與鈣的影響

圖五為操作在不同溫度下，添加鹼土族 Mg 與 Ca 所造成之結塊去流體化時間，由圖中可知 Mg 與 Ca 的添加對結塊去流體化時間有增加的效果，當 Na/Mg 與 Na/Ca 的比例較低時，Mg 與 Ca 對延長結塊去流體化的時間有較佳的效果，在 Na/Mg 與 Na/Ca 小於 1 以下時，其達到去流體化的時間甚至較未添加時延長 1 倍以上的時間，但隨著 Na/Mg 與 Na/Ca 的增加，Mg 與 Ca 的影響逐漸降低。而比較 Mg 與 Ca 的添加所造成的去流體化時間差異，由圖可知添加兩者均有延長去流體化時間的效果，且在不同 Na/Mg 與 Na/Ca 比時所造成的去流體化時間差異並不大，顯示兩者的影響效果相似，同樣在低 Na 濃度時有較佳的延長去流體化時間的效果。

但以往多數文獻指出當 Mg 與 Ca 存在時，在燃燒過程可能產生 CaO 與 MgO 或與其他低熔點化合物(Fernández et al., 2006; Atakül et al., 2005; Al-Otoom et al., 2005; Arvelakis et al., 2003)而造成結塊，因此在結塊床質中所偵測到的鹼土族元素較未結塊的床質多，顯示鹼土族元素的存在有助於結塊產生。僅 Vuthaluru and Zhang (2001)曾指出將煤以水洗及 Ca 前處理，增加灰中 Ca 的含量可降低結塊的生成，因此許多文獻的研究結果與本實驗的結果並不相同。其原因可能是大多數的研究均是以燃煤過程及其灰爐結塊的情形作探討，主要著重於分析結塊物質中所含的成分與煤炭成分間的差異，試圖分析其不同元素間的關係，但由於煤炭中所含的成分複雜，且不同產地所含的金屬元素有極大的差異，而當鹼土族元素 (Na 與 K) 形成共熔物質時，且溫度提高使共熔物質形成熔融的液態物質，可能將其他不會產生結塊的物質包覆，造成學者分析結塊物質時，會偵測到非造

成結塊的物質，使得個別金屬元素對結塊去流體化的影響不易表現，使得不同金屬組成與結塊生成關係難以確認。因此本實驗藉由將燃燒的進料物種單純化，以探討 Mg 與 Ca 對於鹼金族元素 Na 造成結塊去流體化的影響，發現 Mg 與 Ca 的存在對 Na 的結塊過程有抑制的效應產生，可延長爐床操作的時間，降低結塊去流體化的產生。

(4)結塊所含之物種

將爐床中所收集之結塊物質以 X 光繞射分析(XRD)觀察其化合物種類，卻只發現有 SiO₂ 的存在，而含 Na、Mg 與 Ca 的化合物並不存在。但再將結塊物質以 SEM/EDS 做定性分析的結果發現，其顆粒間的黏結處有 Na、Si、Mg 與 Ca 等元素的存在，但因存在濃度不高或所產生的物質為非結晶態，因此無法由 XRD 偵測出，所以無法藉由分析數據判斷燃燒過程所形成的共熔物種及抑制物質為何，僅能證實 Mg 與 Ca 存在時能抑制 Na 的結塊去流體化。

(5)結論與建議

本研究主要以配製不同組成的人工模擬廢棄物方式，模擬燒結的產生，探討不同含量鹼土族元素(Mg 與 Ca)的存在對鹼金族元素(Na)在不同操作溫度下造成結塊/去流體化的影響，試圖釐清鹼土族元素的存在對於結塊的產生所扮演的角色。結果顯示當 Na 濃度逐漸增加時結塊去流體化時間逐漸減少，顯示 Na 的增加會加速結塊的生成，尤其當 Na 濃度大於 0.4%後結塊去流體化時間大幅降低，而當 Na 濃度大於 1.6%後其去流體化的時間便差異不大。而 Mg 與 Ca 的添加對結塊去流體化時間有延長的效果，當 Na/Mg 與 Na/Ca 小於 1 以下時，其達到去流體化的時間甚至較未添加時延長 1 倍以上的時間，但隨著 Na/Mg 與 Na/Ca 的增加，Mg 與 Ca 的影響逐漸降低，但仍能維持一定的延長去流體化時間的效果。對不同操作溫度來說，結塊去流體化的時間均是隨溫度上升而降低，而在低 Na/Mg 與 Na/Ca 的條件下 Mg 與 Ca 能有效抑制結塊去流體化的生成，但隨著操作溫度提高時，Mg 與 Ca 的抑制效應將逐漸降低。由此結果顯示操作溫度的增加對於結塊去流體化的影響較 Na 濃度變化及 Mg 與 Ca 的添加來得大。

五、計畫成果自評

藉由本研究結果可以了解鹼金族元素Na在不同添加濃度以及焚化溫度的操作下所導致結塊去流體化的情形，而在添加鹼土族元素Mg與Ca的結塊去流體化實驗中，可釐清鹼土族元素在結塊去流體化的過程，扮演能夠延長操作時間的角色，可提供實廠應用流體化床焚化爐焚化操作過程中的參考。藉以降低二次污染物的產生，並減低後續空氣污染控制設備的負荷。

七、參考文獻：

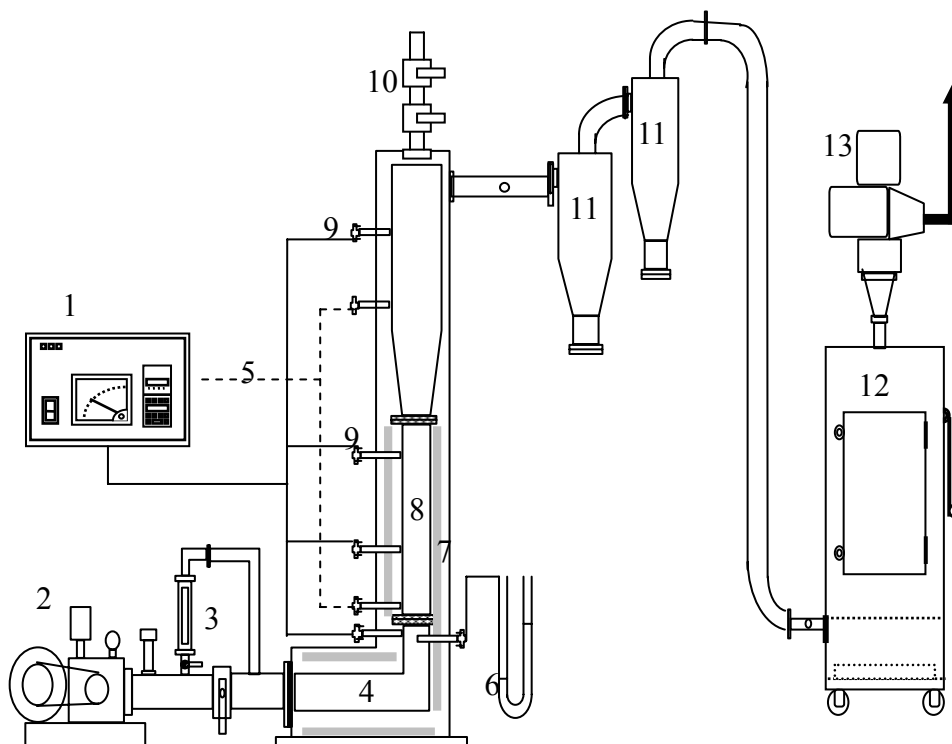
Al-Otoom, A. Y., Elliott, L. K., Moghtaderi, B. and Wall, T. F., "The sintering temperature of ash, agglomeration, and defluidisation in a bench scale PFBC",

- Fuel, Vol. 84, pp. 109-114, 2005.
- Arena, U. and Mastellone, M. L., "The phenomenology of bed defluidization during the pyrolysis of a food-packaging plastic waste", *Powder Technol.*, Vol. 120, pp. 127-133, 2001.
- Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M. and Koukios, E. G., "Agglomeration problems during fluidized bed gasification of olive-oil residue: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments", *Fuel*, Vol. 82, pp. 1261-1270, 2003.
- Atakül, H., Hilmioğlu, B. and Ekinçi, E., "The relationship between the tendency of lignites to agglomerate and their fusion characteristics in a fluidized bed combustor", *Fuel processing Technology*, Vol. 86, pp. 1369-1383, 2005.
- Conn, R. E., "Laboratory techniques for evaluating ash agglomeration potential in petroleum coke fired circulating fluidized bed combustors", *Fuel Processing Technology*, Vol. 44, pp. 95-103, 1995.
- Fernández Llorente, M. J. Murillo Laplaza, J. M., Escalada Cuadrado, R. and Carrasco García, J. E., "Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidized bed combustion", *Fuel*, Vol. 85, pp. 1157-1165, 2006.
- Lin, C. L. and Wey, M. Y., "The effect of mineral compositions of waste and operating conditions on particle agglomeration/defluidization during incineration", *Fuel*, Vol. 83, pp. 2335-2343, 2004.
- Lin, C. L., Wey, M. Y. and Yu, W. J., "Emission characteristics of organic and heavy metal pollutants in fluidized bed incineration during the agglomeration/defluidization process", *Combustion and Flame*, Vol. 143, pp. 139-149, 2005.
- Marco, E., Santos, A., Menéndez, M. and Santamaría, J., "Fluidization of agglomerating particles : influence of the gas temperature and composition on the fluidization of a Li/MgO catalyst", *Powder Technology*, Vol. 92, pp. 47-52, 1997.
- Nam, W., Kim, J. and Han, G., "Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor", *Chemosphere*, Vol. 47, pp. 1019-1024, 2002.
- Skrifvars, B. J., Hupa, M. and Hiltunen, M., "Sintering of ash during fluidized bed combustion", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 31, pp. 1026-1030, 1992.
- Skrifvars, B. J., Hupa, M., Backman, R. and Hiltunen, M., "Sintering mechanisms of FBC ashes" *Fuel*, Vol. 73, pp. 171-176, 1994.
- Tardos, G., Mazzone, D. and Pfeffer, R., "Destabilization of Fluidized Beds Due to Agglomeration Part I : Theoretical Model", *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 63, pp. 377-383, 1985.
- Vuthaluru, H. B. and Zhang, D. K. and Linjewile, T. M., "Behaviour of inorganic constituents and ash characteristics during fluidized-bed combustion of several Australian low-rank coals", *Fuel Process Technology*, Vol. 67, pp. 165-176, 2000.
- Vuthaluru, H. B. and Zhang, D. K., "Remediation of ash problems in fluidised-bed combustors", *Fuel*, Vol. 80, pp. 583-598, 2001.
- Yan, R., Liang, D. T., Laursen, K., Li, Y., Tsen, L. and Tay, J. H., "Formation of bed agglomeration in a fluidized mulit-waste incinerator", *Fuel*, Vol. 82, pp. 843-851, 2003.
- Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.-J. and Hupa, M., "The ash chemistry in fluidized bed gasification of biomass fuels. Part I : predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction", *Fuel*, Vol. 80, pp. 1489-1502, 2001.

表一 實驗試程

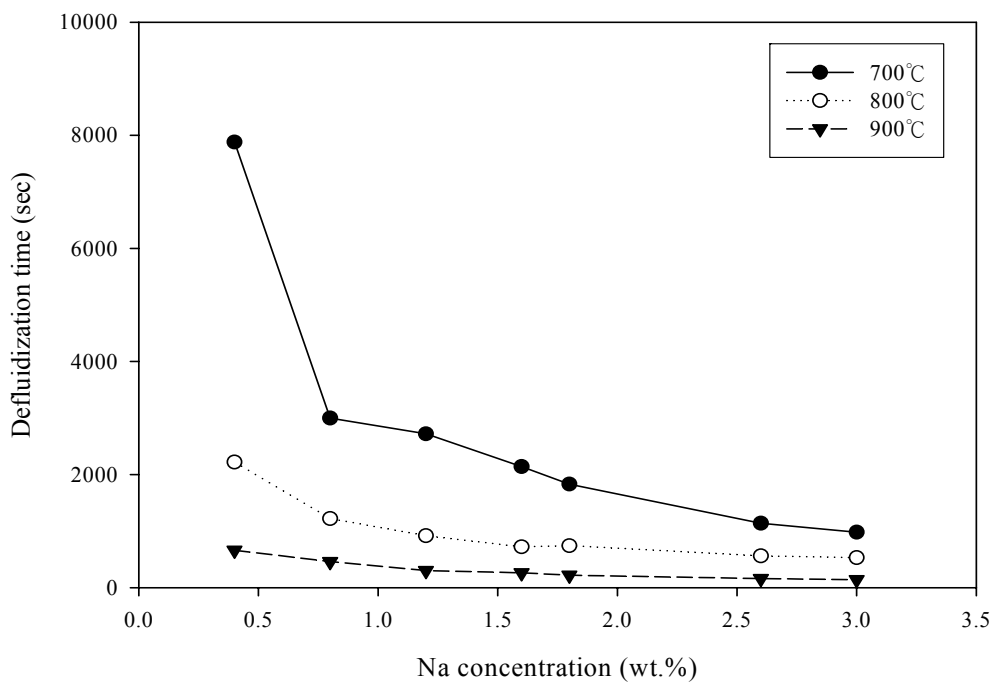
Run	T (°C)	添加量		
		Na (%)	Na/Mg	Na/Ca
1-7	800	0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 1.8, 2.6, 3.0	—	—
8-13	800	—	1.0, 1.5, 2.0, 2.25, 2.75, 3.75	—
14-19	800	—	—	1.0, 1.5, 2.0, 2.25, 2.75, 3.75
20-26	700	0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 1.8, 2.6, 3.0	—	—
27-32	700	—	1.0, 1.5, 2.0, 2.25, 2.75, 3.75	—
33-38	700	—	—	1.0, 1.5, 2.0, 2.25, 2.75, 3.75
39-45	900	0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 1.8, 2.6, 3.0	—	—
46-51	900	—	1.0, 1.5, 2.0, 2.25, 2.75, 3.75	—
52-57	900	—	—	1.0, 1.5, 2.0, 2.25, 2.75, 3.75

※Gas Velocity=0.14 m/s, Material size=770 μ m, Bed height=20 cm.

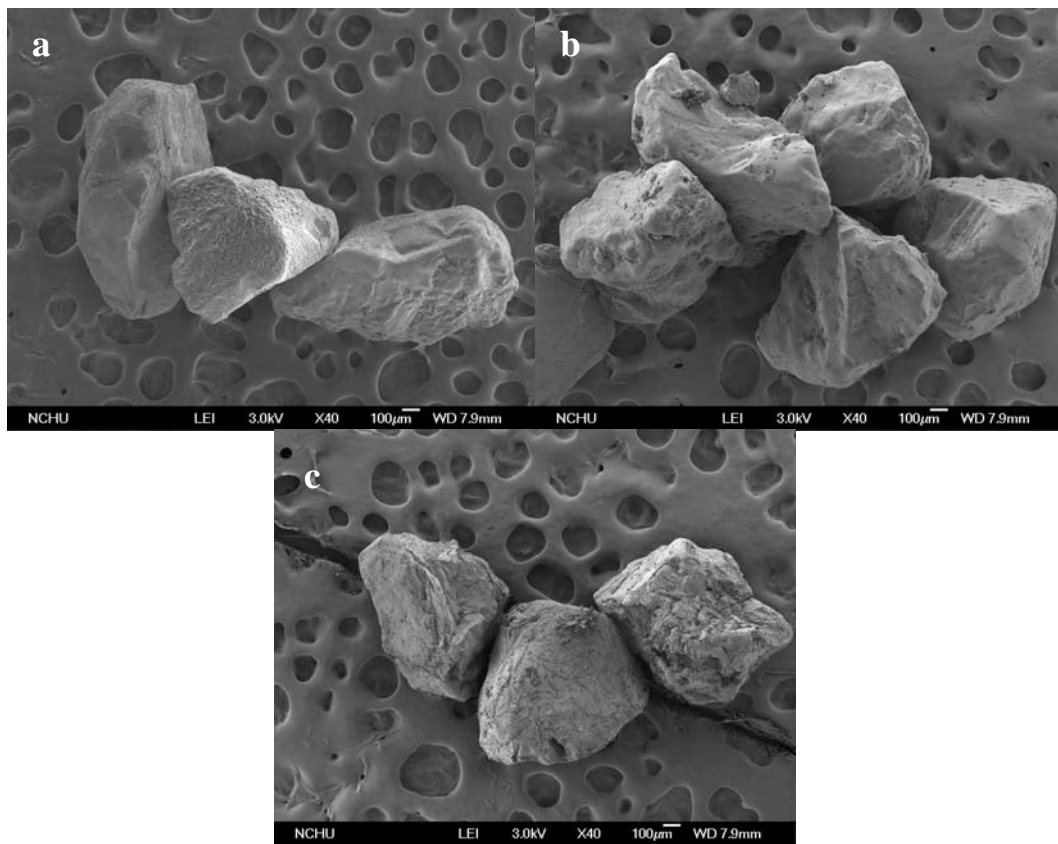


圖一 實驗設備圖

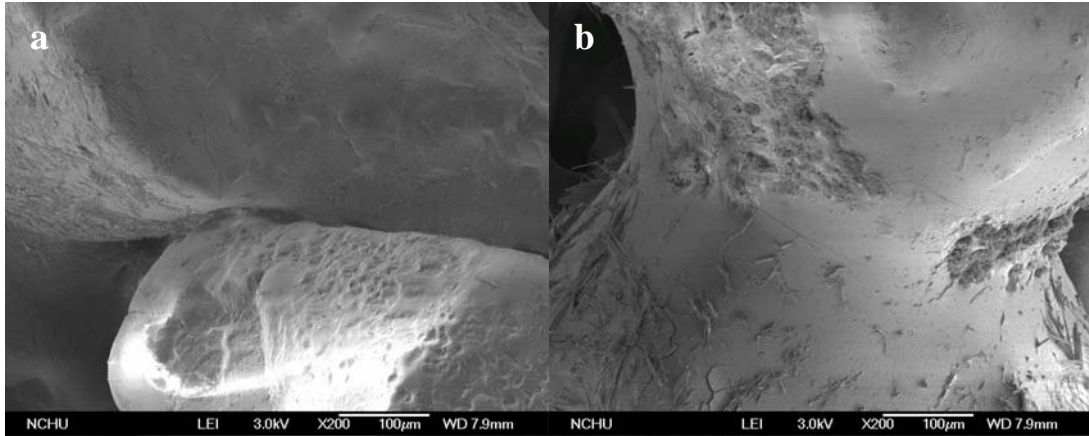
- (1)溫度控制器 (2)鼓風機 (3)浮子流量計 (4)預熱室 (5)壓力感測器 (6)水柱壓力計 (7)電加熱器 (8)砂床 (9)熱電偶 (10)進料器 (11)旋風集塵器 (12)袋式集塵器 (13)誘引抽風機



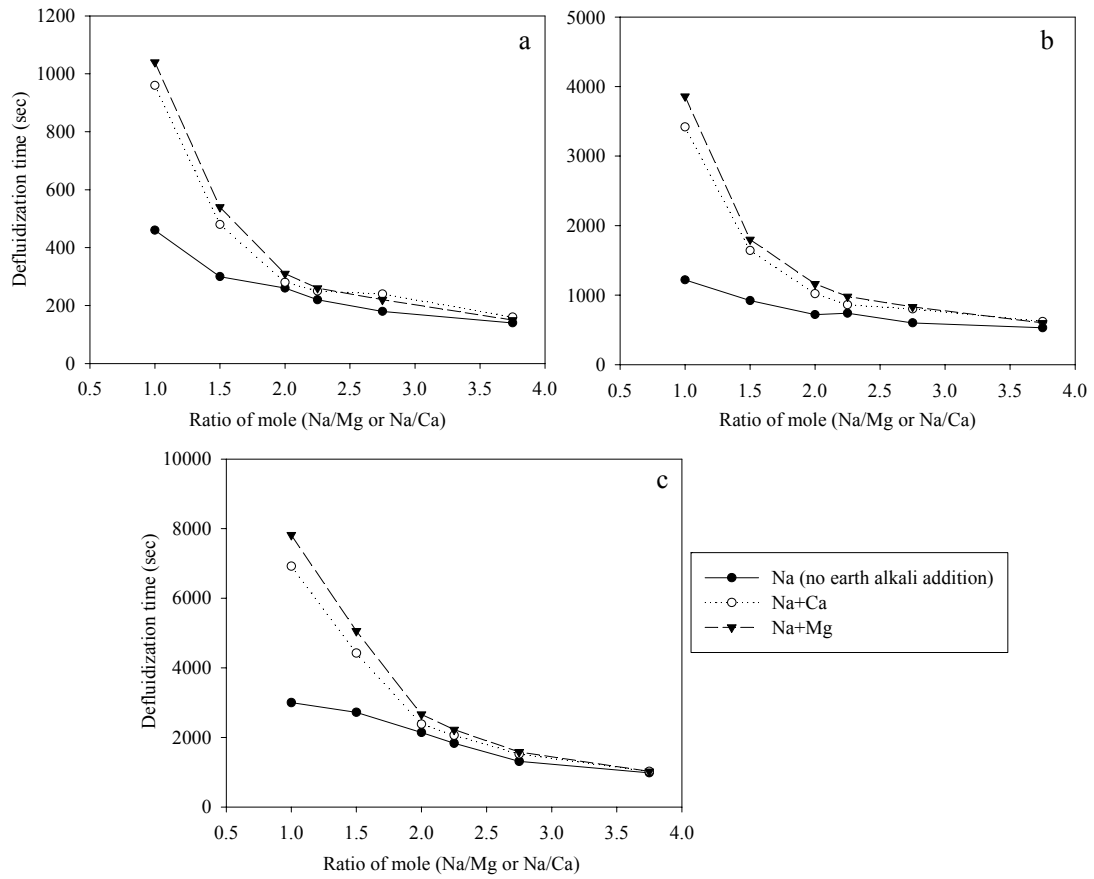
圖二 操作在不同溫度下床質結塊去流體化的時間



圖三 不同 Na 濃度床質結塊的 SEM 圖 (a)800°C, 0.8%Na, (b)800°C, 1.2%Na, (c) 800°C, 1.6%Na.



圖四 不同條件下床質結塊的 SEM 圖 (a)800°C, 0.8%Na, (b)900°C, 0.8%Na,



圖五 操作在不同溫度下，添加 Mg 與 Ca 所造成之結塊去流體化時間

(a)900°C (b)800°C (c)700°C.