

燃 燒 季 刊

Combustion Quarterly

第二十二卷 第二期

中華民國一百零二年五月出版

Vol. 22, No.2

May 2013

目 錄

CONTENTS

編輯札記	1
江金龍、陳維新	
鋰電池熱爆炸之動力學機制建立	2
王義文	
應用富氧/煙氣回流燃燒技術提升二氧化碳與 空氣污染物控制效率之研究	14
陳志成、陳志明	
高溫對流場中多成分生質油滴暫態燃燒之數值分析	27
劉昭忠、王宣富、蔡欣倫	
異戊二烯與不相容物質之熱分析	44
林建志、黃聖點、曾若鳴、陳俊六、張承明、薛博元	
煤炭與生質炭共氣化技術發展之可行性與經濟效益評估	56
沈政憲、徐恆文、陳建華、許介寅、黃國恩	
高溫型無鹵阻燃聚丙烯薄板押出材料之研究	72
陳嘉勳、關旭強、林焜章、黃紳和、王禎呈、羅郁淳、官振豐	
徵稿說明	83

編輯札記

燃燒現象為可燃物質如煤、石油、瓦斯、廢棄物等快速氧化的化學反應，而此一化學反應所形成的光、火焰、熱量和排放物，卻直接或間接地影響了整個人類文明的進步和生活環境的變遷。本期共刊登六篇專業論文，分別來自國內各大專院校與工研院之研究成果，仁德醫護管理專科學校職業安全衛生科王義文教授利用熱動力學探討鋰離子電池芯於熱卡計實驗之熱爆炸反應時的反應參數，探討鋰離子電池暴露於高溫之操作環境下且超過其內部材料之穩定溫度時而產生自放熱的行為及熱累積效應導致電池發生熱爆炸的現象；弘光科技大學環境與安全衛生工程系陳志成教授應用富氧/煙氣回流燃燒技術於廢棄物焚化處理，探討不同操作條件下廢氣中二氧化碳與空氣污染物生成特性，並進一步結合濕式洗滌塔探討此燃燒模式下二氧化碳與空氣污染物之控制效果；中州科技大學電機與能源科技系劉昭忠教授等人以數值方法計算多成分生質油滴的燃燒過程，了解不同混合比造成油滴之化學反應速率和混溶後燃燒熱的大小變化，對生質油滴火焰變化型態和蒸發率快慢有其重要的影響；中臺科技大學安全與防災科技研究所曾若鳴教授等人藉由熱分析技術分析與評估異戊二烯之熱分解特性，並根據異戊二烯製程中可能碰到的不相容性物質進行安全性評估；工業技術研究院沈政憲博士等人針對煤炭與生質炭共氣化技術做一經濟性分析評估，建議在國內發展生質物前處理技術，並且及早往東南亞地區國家設置生質物前處理廠，以利降低運輸成本和滿足國內對於生質物的需求量；遠東科技大學永續材料技術研發中心官振豐教授等人發揮無鹵阻燃劑的協效技術，綜合兩種或兩種以上無鹵阻燃劑之長處，開發出符合電子用的無鹵阻燃薄板押出材料。

本期的內容包含鋰電池使用的安全、空氣污染防治技術、生質油燃燒技術、石化原料熱分解分析技術、煤炭與生質炭共氣化技術、無鹵阻燃技術等面向，希望能讓讀者更了解燃燒的多樣性，也請本刊讀者繼續支持及踴躍投稿本期刊，共同推動燃燒科技之知識分享及研究交流，增進產業研發技術。

副總編輯 江金龍

總編輯 陳維新

鋰電池熱爆炸之動力學機制建立

Kinetic mechanisms establish of Lithium ion cell on thermal explosion

王義文¹

Yih-Wen Wang

仁德醫護管理專科學校職業安全衛生科

Department of Occupational Safety and Health, Jen-Teh Junior College of Medicine,
Miaoli, Taiwan.

摘要

鋰離子電池 (Lithium-ion Battery) 因比能量最高而廣泛使用於儲能系統，然因電化學反應易導致高放熱量，造成電池內產生高壓氣體，若安全設計不足或因大功率輸出而造成暴露於高溫的使用環境，在無法有效移除熱量下則可能造成爆炸或因電解液洩漏而燃燒，如此造成各種裡電池動力系統具有潛在熱爆炸危害。本文乃利用熱動力學理論公式來探討鋰離子電池於熱卡計實驗之熱爆炸反應時的反應參數，探討鋰離子電池暴露於高溫之操作環境下且超過其內部材料之穩定溫度時而產生自放熱的行為及熱累積效應導致電池發生熱爆炸的現象，從實驗獲取熱動力學參數，並推估熱失控的關鍵反應熱力學數據包括：放熱起始溫度 (T_0)、昇溫速率 (dT/dt)、昇壓速率 (dP/dt)、反應熱與絕熱溫昇 (ΔT) 與反應坐大溫度及壓力數據等建立反應模式，期助於應用鋰離子電池產品的安全設計及管理。

關鍵字：鋰離子電池、熱卡計、熱爆炸、安全設計

Abstract

Lithium-ion batteries are broadly applied for the electrical equipments. They expose at the high temperature environment as using could cause thermal reuse for Li-ion battery. Therefore, the overheat for Li-ion battery pack could result in fire, explosion or cell burst. The potential thermal hazard for battery runaway reaction should be taken attention. The purpose of this study was to classify the self-heat reaction of thermal runaway at adiabatic conditions for Li-ion batteries by using calorimetry methodology. The experiments evaluated the thermal hazard characteristics of the Lithium-ion batteries, such as onset temperature (T_0), self-heating rate (dT/dt), pressure rise rate (dP/dt), adiabatic temperature rise (ΔT_{ad}), maximum temperature (T_{max}) and pressure (P_{max}). This study identified the hazards

¹ 仁德醫專職安科，助理教授，E-mail: evenwg@pchome.com.tw

of Li-ion batteries that high state of charge level had thermal explosion risk.

The calorimeters could be applied in energy storage system for safe design and management.

Keywords: Lithium-ion batteries, Calorimetry methodology, Thermal explosion, Safe design and management.

一、前言

鋰電池是能源供應的『蓄電庫』，應用日趨重要與成熟。因各國逐漸拉高鉛酸蓄電池(市佔比重最高)經營門檻，整頓易污染的鉛酸電池產業逐漸淘汰出市場，讓鋰電池代表的綠色能源應用日益重要。由於鋰電池的生產過程中沒有鉛、汞、鎘等重金屬污染，具有環保的優點，所以未來科技與動力載具採用鋰電池的比重將升高。因應儲能需求的日增，鋰離子電池已經成為眾多可攜式電子設備之動力供電系統的重要應用 [1]。然而，在過去十多年來，諸多各種款式之電子產品因鋰離子電池組發生熱失控反應，導致過熱、火災及爆炸等事件層出不窮 [2-3]，嚴重衝擊消費者信心與電池產業發展，但其應用將日益重要與廣泛，所以電池的設計技術深深影響到電池的性能與安全性（如電池容量、大電流放電率、壽命與溫度效應等），故針對其最重要的要求即為安全性設計（Safe design），除建立較佳的活化技術外，良好的電池設計是製造安全電池的最大需求 [4-6]。

鋰電池主要大量運用在輕巧且方便攜帶之電子產品為主，如手機、筆記型電腦及數位相機等 [7]。各鋰電池廠為擴展其應用領域，轉而投入操作條件更嚴苛之電動設備與電動車等較耗能之產品，使鋰電池之需求條件需較大的量與尺寸，相對的其操作之安全性更值得關切，因使用鋰電池供電之電動機具，在操作環境條件及機具本身運轉的潛在熱危害是需要關注與探討的問題。一般而言，各式動力電池(如鉛酸電池、鎳鎘電池、鎳氫電池與鋰離子電池等)，鋰離子電池具高能量密度、高功率、無記憶性及電池輕等優勢，然而其電化學副反應導致放熱量大，最易造成電池內部氣體生成而導致壓力升高，嚴重則爆炸(其他種類相對於此項危害較低)，輕則電解液洩漏而易著火燃燒 [8]。鋰電池的安全考量主要區分為電池電性安全、機械安全性、環境安全性與熱安全性。針對熱安定性（Thermal Stability）的進行儀器分析與量測溫度變化、不同電池材料或電池系統之溫度變化反應去推論化學反應熱分析，利用各種類型之熱卡計探討鋰電池之電化學反應超過安全溫度時可能引發之劇烈化學反應現象，或區分出各種鋰電池材料之放熱反應危害等級。

二、鋰電池熱危害分析

2.1 鋰離子電池案例分析

自 2006 年 Dell 召回 410 萬台筆電，接連著 Nokia、IBM 等 3C 大廠已至於 2009 年 Apple iPhone 手機於法國、比利時、荷蘭等地發生多起起火、爆炸等，Sony、Sanyo、NEC、Panasonic 等國際電池製造商因鋰電池爆炸而造成的嚴重損失，而新能源應用之電動車亦屢見儲能系統災故，整理如表 1，令人不得不重視鋰電池使用之安全性。鋰電池是目前電動車發展的關鍵主流技術之一，鋰電池已從 3C 朝向動力電池和中大型電池發展，鋰電池需求量預估將呈倍數成長。隨著鋰電池高能量、高功率以及大電型化發展，特別突顯出鋰電池安全的重要性。自 2006 年 DELL 召回 410 萬台 SONY 製的筆記型電腦鋰電池，接連著手機和 Apple iPod/iPhone 等爆炸事件，令人不得不重視鋰電池材料、電池設計和車用電池模組的安全性。當鋰電池成為替代能源重要角色時，鋰電池在高溫、高 C-rate 充放電、外部短路、內部短路或衝擊穿刺情況下，電池會產生焦耳熱累積導致電池溫升，使電池內部材料存在熱失控風險，一旦電池發生熱失控而燃燒或爆炸，將嚴重衝擊消費者信心與電池產業發展。

表 1、國際電池製造商之鋰電池爆炸案例 [3、7]

時間	電池製造商	用途	損失費用 (NT) 或原因
2006.08	Sony	Notebook	~185 億 (960 萬顆鋰電池)
2006.12	Sanyo	Mobile phone	~60 億
2007.03	Sanyo	Notebook	~數億
2007.03	Sanyo	Mobile phone	~數億
2007.06	NEC	Mobile phone	~6 億
2007.07	Sony	Notebook	—
2007.08	Panasonic	Mobile phone	> 300 億
2008.03	NEC	Mobile phone	—
2009.08	—	Mobile phone	原因待查
2010.07	Sony	Notebook	53.5 萬台 Vaio Recall
2010.12		電動車	電池短路，發生自燃現象
2011.04	—	電動計程車	電池短路，發生自燃現象
2011.05	LG	NB	回收 54,000 顆鋰電池
2011.05	—	電動機車	電池組起火
2011.08	—	電池回收廠	發生大火與爆炸
2011.11	—	電動車	撞擊測試後，鋰電池起火自燃
2012.03	—	Mobile phone	鋰電池著火爆炸
2012.04	LG	GM motors	A123 電池系統爆炸起火
2012.09		行動電源	充電過程爆炸
2012.11	Asus	Asus Nexus 7	充電過程內，機身冒煙起火

鋰電池之特點具有電壓高、能量密度高、儲存時間長、放電壓穩定、使用溫度範圍廣泛，且不含鎘、鉛、汞等重金屬，避免汙染等優點，因此當鋰電池成為替代能源重要角色時，卻因為高活性的鋰金屬隱藏著不安定的特性而造成電池局部短路、高溫電池外殼受損等燃燒與爆炸危害。鋰電池的四個主要部分為：電極（正極與負極）、電解液、隔離膜與罐體。針對鋰電池因『熱』而造成局部或全部的高溫反應與導致失控危害，鋰電池的材料達到一定溫度時，其 SEI 膜、電解液、粘結劑、負極與正極材料等會因熱烈解而放熱反應，電池內的組成材料存在緊密的交互作用，故安全設計需考量材料間相依的化學反應，其內部材料因過溫、過充、過放與短路等不當使用造成熱烈解使自加熱昇溫速率驟升。鋰電池處於 150°C 以上之溫度時，電池內部材料發生自催化（Autocatalytic reaction）熱

裂解放熱反應，一旦這些熱量沒有及時察覺並控制，電池就會發生爆炸燃燒，影響消費者使用安全。由鋰電池過去曾發生的回顧事件，Apple 於測試攜帶型電腦時發生鋰電池爆炸，而 Sony 筆記型電腦鋰電池的大規模召回事件發生後，UL (Underwriters Laboratories) 和日本電池協會 (Japan Battery and Appliance Industries Association) 等機構都積極針對鋰電池的使用和運輸訂定相關測試辦法與標準，以因應電動車之鋰電池組發生之事故之安全法令建制。

2.2 研究方法

鋰電池安全性的熱失控問題，類似化工製程反應系統的安全控制，在化工製程中反應釜的溫度控制、反應物和產物的流量控制、反應機構與放熱量掌握、不純物以及不純物導致的副反應 (Side reaction) 及其放熱量控制是影響安全的關鍵。大部分化學品因熱化學反應趨向最低能量的關係，使反應多為放熱性，因此都具有熱「失控」反應 (Runaway reaction) 的潛在危害。熱卡計是評估反應熱危害的基本工具，幾乎所有的物理或化學操作都會伴隨著熱焓量的變化，熱量的量測是瞭解這些熱焓量 (Enthalpy) 變化的方法之一；熱分析技術 (calorimetry methodology) 係指將樣品以熱掃描方式，量測該物質因熱分解反應產生的熱量與溫度壓力變化。包括：反應物本身、反應混合物、反應生成物、廢料處理等都可進行測試，由熱分析技術可得到非預期反應的放熱起始溫度 (T_{onset})、放熱量 (ΔQ) 大小和放熱反應速率 (R)，其結果可作為是否進行更詳細的失控反應測試的判定標準。

本研究以 18650 鋰電池 (正極材料為 LiCoO_2) 之熱危害測試方法與熱失效評估 (Thermal abuse) 建立為主要工作內容。以熱爆炸性測試、正常反應測試、放熱反應的強度、失控反應特性測試為鋰電池熱卡計實驗建立基礎。主要針對鋰電池材料本身熱分解行為，使用絕熱卡計測試熱失控反應模擬在絕熱狀況下失控反應過程的溫度 (T) 與壓力 (P) 變化，掌握熱失控反應之熱/動力學數據，如最高溫度 (T_{max})、壓力值 (P_{max})，昇壓速率 (dP/dt)，絕熱升溫速率 (dT/dt)，到達爆炸時間 (TMR)，以建立鋰電池熱安定性標準實驗方法，獲取鋰電池材料熱失效特性，進而建立自加速分解溫度 (T_{SADT}) 計算方法與材料種類危害評估。

美國桑迪亞國家實驗室使用新的安定性電極材料和電解液添加劑，以絕熱卡計測試電池在自加熱反應的放熱行為 [9]。研究指出，必須全面安全測試先進的鋰離子電池化學物質，改善電解質的可燃性，但解決可燃性外亦須其它材料的搭配。鋰電池的熱生成反應 (Heat-generation reaction) 的低放熱反應被起始於低於 100°C 時正極材料的反應，接著在 150°C 以上時會因為 SEI 膜 (Solid electrolyte interface) 的分解與電解液還原反應而加速放熱反應。高放熱速率發生約在 180°C 負極材料的反應，其因在正極中的電解液在 180 與 225°C 時的分解反應。總而言之，電池的失控反應起始於高溫時分解氣體與未反應的電解液之排放，因其可燃性而造成起火現象。電池中加入添加劑的效用主要為：

1. 正極的安定作用 (VEC, 強化正極中的 SEI 膜 的鈍化)
2. 電解液的防護 (阻燃劑 (TPP、ARL、ANL) 與過飽電防護等)
3. 負極材料之防護 (溶劑的溶解性防阻或氧化現象)

2.3 理論依據

研究鋰電池芯材料熱失控危害資料量化為鋰電池系統之整組熱危害評估，評估與篩選鋰電池之熱分解反應機制 (Reaction mechanisms for thermal decomposition) 與推導熱動力學方程式之參數，依據 D. D. MacNeil 以熱卡計探討正極材料與電解液之間的熱反應 [10]。以絕熱卡計熱動力學將反應物轉換成產物之轉化率 (u) 利用下列公式說明：

$$(1) \frac{du}{dt} = k(1-u)^n; \text{ where } k = \gamma \exp(-E_a / k_b T)$$

$$(2) \frac{dT}{dt} = \frac{h}{C} \frac{du}{dt}$$

$$(3) \frac{dT}{dt} = \frac{h}{C} \frac{du}{dt} \Rightarrow \Delta T = \frac{h}{C}, \text{ when } \Delta u = 1$$

$$(4) \frac{dT}{dt} = \frac{C}{h} \gamma \exp(-E_a / k_b T)(1-u)^n$$

$$(5) \ln \frac{dT}{dt} = \ln \frac{C}{h} + \ln \gamma - \frac{E_a}{k_b T} + \ln(1-u)^n$$

$$(6) \ln \frac{dT}{dt} = \ln \gamma - \frac{E_a}{k_b T}$$

$$(7) \Delta H = m \times C \times \Delta T$$

其中，

k_b : Boltzmann's constant;

n: reaction order;

u: degree of conversion;

E_a : activation energy;

γ : frequency factor of Arrhenius equation;

h: heat of the reaction;

C: heat capacity;

T: temperature;

t: time;

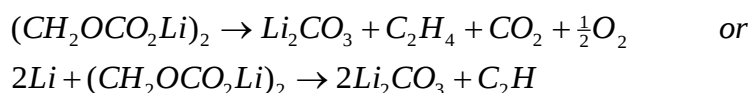
m: mass。

以模擬鋰電池在使用或儲存中受熱狀態之火災、爆炸可能性，發生反應失控之熱動力學參數，並建立最嚴重危害後果分析模式 (Worst case consequence analysis)。

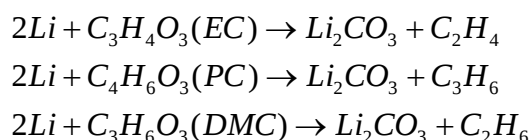
2.4 電池電化學機制

R. Spotnitz 等人針對鋰離子電池與組件成分的熱失控測試 (thermal abuse testing) 並包含作用模式 (modeling work), 由放熱反應計算反應熱以評估動力學參數和高速率電池之設計。發展失效現象 (烘箱、短路、過充、刺穿與粉碎) 的模式 [11], 鋰離子電池熱失控放熱反應機制包括:

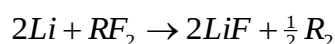
- (1) 固體 SEI 層分解: 負極的反應受到溶劑之電子絕緣層保護, 此離子導電薄膜稱為 SEI, 這一層放熱分解在 90-120°C。



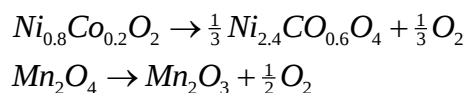
- (2) 鋰與電解質的反應: 在高溫條件 > 120°C 下 SEI 層無法保護從負極與電解質的接觸而可能發生鋰和電解質之間的放熱反應。



- (3) 鋰與氟化粘結劑的反應: 含氟粘結劑可以與鋰化反應。



- (4) 電解質的分解: 電解液可以在高溫下 > 200°C 放熱分解。



- (5) 活性物質分解: 在氧化狀態下, 正極活性物質可以分解放熱並釋放出氧氣, 氧與電解液會反應而放熱。

- (6) 過電壓、電阻和歐姆而造成電池的放電釋放熱量。

鋰電池所發生的熱爆炸或失控反應事件是由於電池內部材料自放熱所引起。因此, 鋰電池熱安定性的討論是著重於電池溫度與電池內部化學反應的研究。在放熱起始溫度後, 電池內部會因某些化學反應的發生後, 產生一連串劇烈的化學反應, 並且產生高溫高壓而引起熱失控反應, 最嚴重是導致爆炸之危害。

三、結果與討論

3.1 鋰電池熱失控數據

本研究運用絕熱卡計 VSP2 (vent sizing package 2) 測試鋰離子電池在無法熱移除之絕熱環境下發生失控現象之反應行為, 藉此探討其熱危害特性。鋰離子電池在正常使用過程中, 可能因外部受熱或電池內部電化學反應產生自放熱行

為，其後電池內部會因發生某些化學反應後，緊接產生一連串劇烈的電化學反應，且產生高溫高壓而引起熱失控反應，甚至導致爆炸之危害。以熱卡計進行鋰離子電池於飽電電壓 4.2 V 條件下的熱失控測試，並提供鋰離子電池發生熱失控之自解放熱溫度時間、升溫速率與升壓素線等曲線圖，評估鋰離子電池之自加熱速率、溫度及壓力變化等行為。經由 VSP2 實驗結果，如圖 1 至圖 2 為 4.2 V 鋰離子電池之達最高溫度時間 (T-t)與壓力(P-t)對照圖、昇溫速率 (dT/dt)與壓速率 (dP/dt) 之圖示於圖 3 至圖 4，其實驗數據顯示於表 2 本研究顯示於自昇溫速率偵測條件為 0.15 °C/min 條件下，兩種鋰離子電池自放熱反應約發生於 125 °C 以上，此溫度範圍非常接近隔離膜裂解溫度，可判斷鋰離子電池在充飽電壓狀態下，若因環境溫度升高或運轉熱蓄積達隔離膜裂解溫度時，隨後立即引起電池之內部短路(正負極接觸)，而導致熱失控危害。現階段以碳材作為負極的鋰電池在 80~90°C 時其 SEI 膜 (Solid Electrolyte Interface) 就會產生放熱分解，在絕熱系統研究中這些持續熱蓄積 (Heat accumulation)，進而促使反應速率急速增快，又再度誘發自催化反應及放熱速度，如此週而復始，反應速率持續不斷地增加進而超出臨界條件 (Critical conditions)，而造成正極、負極、電解液或粘結劑等材料發生熱分解反應，並伴隨釋放大量熱量和氣體，使電池罐體破裂、漏液或進而釀成火災爆炸等意外，此種現象稱之為「熱爆炸」(Thermal explosion)。

表 2、4.2 V 鋰離子電池之 VSP2 熱失控實驗數據

鋰電池*	T ₀ (°C)	T _{max} (°C)	(dT/dt) _{max} (°C/min)	(dP/dt) _{max} (psi/min)
A	125	~650	~65,000	~20,000
B	130	~700	~20,000	~8,000

*於充飽電壓 4.2 V，電容量 2,600 mAh 進行測試。

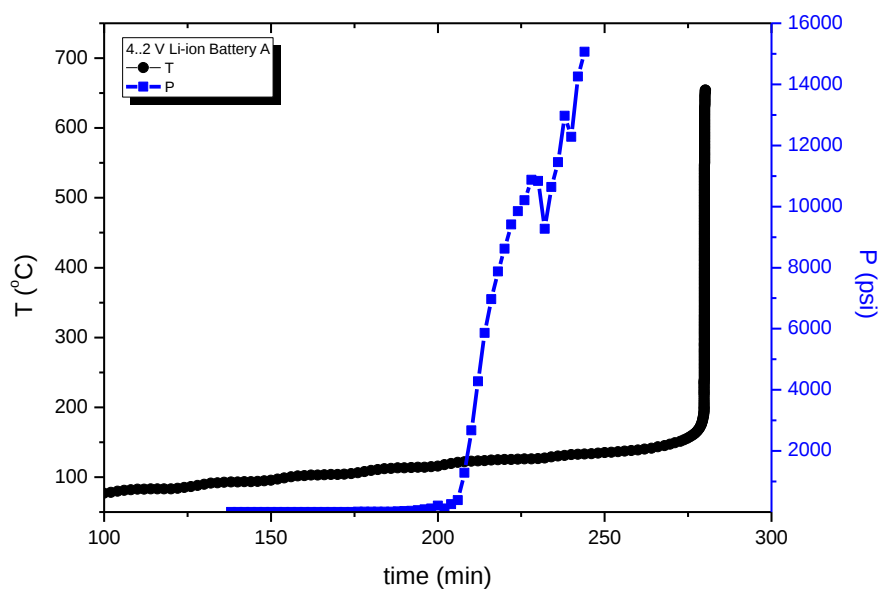


圖 1. 4.2 V 鋰離子電池 A 絕熱測試之時間對溫度與壓力之關係圖

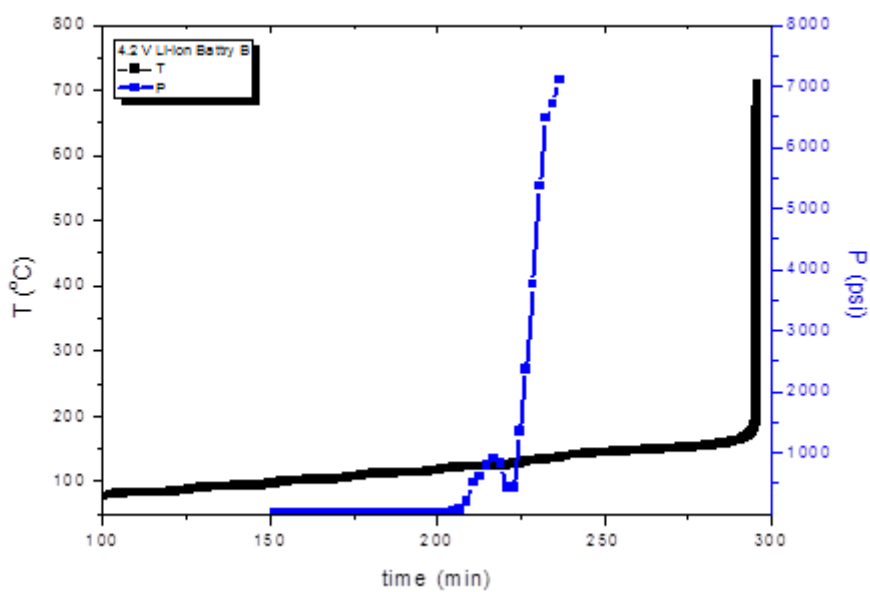


圖 2. 4.2 V 鋰離子電池 B 絕熱測試之時間對溫度與壓力之關係圖

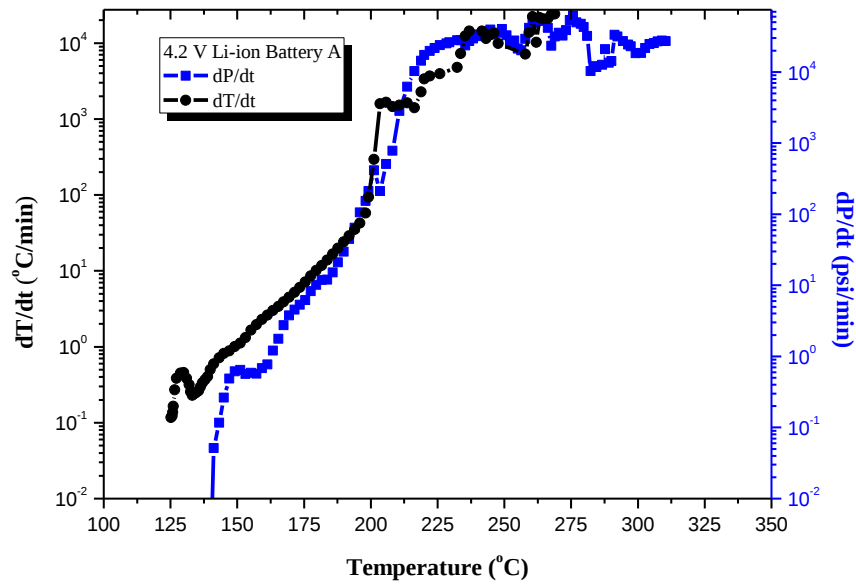


圖 3. 充飽電 4.2 V 鋰離子電池 A 絕熱測試之昇溫速率/昇壓速率對溫度之關係圖

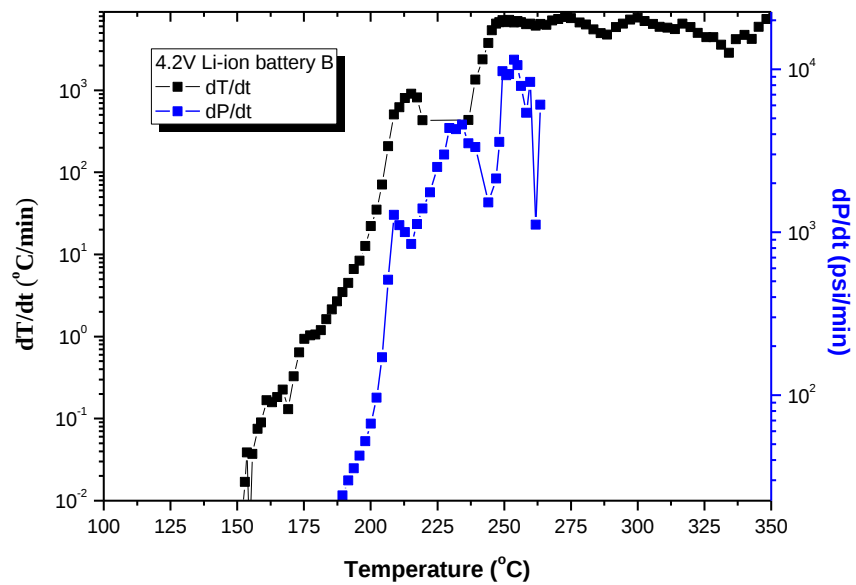
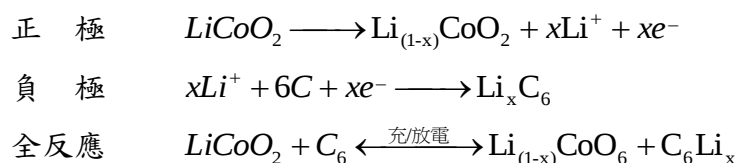


圖 4. 充飽電 4.2 V 鋰離子電池 B 絕熱測試之昇溫速率/昇壓速率對溫度之關係圖

3.2 鋰電池熱爆炸應用

鋰離子電池主要成分為碳棒 (Carbon-based) 材質之負極材料與含鋰金屬氧化物 (Lithium Metal Oxides) 之正極材料，如 Li_xCoO_2 、 Li_xMnO_2 、 LiNiO_2 與 LiFePO_4 等，再以含鋰鹽 (LiPF_6) 或高分子聚合物的電解液組成。鋰離子電池主

要的危害是因易產生電化學作用時的副反應：如金屬鋰 (熔點 180 °C) 因過充可能造成熔融，故一般會用氧化鋰材質 (Lithiated Carbon Material) 替代；溫度上昇會使電解液與電極表面產生反應，而造成 Solid-Electrolyte Interface (SEI) 破裂，SEI 在 70-100 °C 會不穩定而放熱分解；以 LiCoO₂/石墨為正/負極材料之反應機構 [9]：



以鋰電池在使用或儲存中受熱狀態之火災、爆炸可能性，鋰電池材料熱失效熱/動力學及熱失控數據與相關反應機制結果用以預防各種鋰電池的熱失控現象如溫度控制，放熱量計算，爆炸模式評估與使用操作設計等，熱爆炸由反應機制實驗可比較其不同之處。利用質量、動量及能量守恆建立火災及失控反應所造成的後果。

四、結論

鋰離子電池熱生成與熱量管理是安全使用的重要控制因素，其熱失控反應主要分成四階段 [13]：

- (1) 溫度於 90 °C 以上，負極易產生反應 (反應速率臨界點)，同時 SEI 分解導致傳導墊子作用的電解液於負極端之氧化鋰層造成還原反應，故電解液須注意組成配方與溫度控制以避免爆炸。
- (2) 當溫度再上昇至 120 °C 以上，防止電池正負極短路的隔離膜會發生裂解，造成內短路而引起放熱速率增快。因多孔的塑膠薄膜直接影響了電池的容量、迴圈性能以及安全性能，故需有效控制持續高溫而造成隔離膜裂解。
- (3) 正極材料目前以有鈷酸鋰、錳酸鋰、鎳錳鈷三元材料及磷酸鐵鋰等主，需考量迴圈壽命、安全和材料成本方面，正極材料於 140 °C 時會放熱分解造成熱失控反應並生成大量氧氣。
- (4) 正極材料分解與電解液氧化反應於 180 °C 以上，隨著溫度上昇而劇烈放熱並造成氣體釋放之熱爆炸，故電池罐體的安全閥排放與散熱設計需考量之周詳。

鋰電池之失控反應與熱效應危害與充電量狀態相關，高伏特量會導致放熱起始溫度提前，故相關安全防護措施需依其材料與組成特性實施，而電池芯爆炸的主因包含：充放電不穩、過飽電、撞擠、罐體刺穿、電解液洩漏、電池錯位、正極材料屬性、絕緣散熱不當、電壓負載與異常溫度等電池內外部問題，甚至於製造過程中材料污染與品質瑕疵等問題，而針對儲能系統中通常可能達上千顆電池

芯之裝置，需有審慎之安全防護以避免熱危害發生 [13]。

五、致謝

本文承國科會專題計畫 (NSC 100-2221-E-407 -001) 之研究補助與雲林科技大學製程安全與防災實驗室之合作。

六、參考文獻

- [1] 黃可龍、王兆翔、劉素琴，*鋰電池原理與技術*，五南圖書出版股份有限公司，台北市，2010。
- [2] 張金泉，模擬在鋰離子電池熱失控機制的應用，*工業材料雜誌*，第 275 期，pp. 55–65，2009。
- [3] 朱璦雍、王義文、溫家元、徐啟銘，鋰離子電池驅動之電動設備潛在熱危害評估，*勞工安全衛生研究季刊*，第 20 卷第 3 期，pp. 1-11，民國 101 年。
- [4] J.T. Guerin, A. Leutheuser, Vehicle integration issues for hybrid energy storage systems, *International Journal of Energy Research*, Vol. 34, pp. 164–170, 2010.
- [5] J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H.E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach and M Schmidt, The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions, *Journal of Power Sources*, Vol 119, pp. 794–798, 2003.
- [6] C.Y. Jhu, Y.W. Wang, C.M. Shu, Thermal runaway of various lithium ion batteries with adiabatic calorimetry methodology, *Apply Energy*, Vol. 100, pp. 127–131, 2012.
- [7] 鄭錦淑、楊長榮、許榮木，高安全性鋰電池材料，*工業材料雜誌*，第 275 期，pp. 77–82，2009。
- [8] Energy Trend, <http://www.energytrend.com.tw/>，電池影響安全的因素。
- [9] E.P. Roth, C.C. Crafts, D.H. Doughty, J. McBreen, Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries, *Thermal abuse performance of high-power 18650 Li-ion cells*, Sandia National Laboratories, USA, 2004.
- [10] D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, and J. R. Dahna, An Autocatalytic Mechanism for the Reaction of Li_xCoO_2 in Electrolyte at Elevated Temperature, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 147, pp. 970-979, 2000.
- [11] R. Spotnitz, J. Franklin, Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 113, pp. 81–100, 2003.
- [12] D Lisboa, T Snee, A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 89, pp. 434–442, 2011.
- [13] D. Belov、洪俊睿、謝登存，電解液及隔離膜對鋰電池安全性的影響。*工業材料雜誌*，第 275 期，pp. 66–76，2009。

應用富氧/煙氣回流燃燒技術提升二氧化碳與

空氣污染物控制效率之研究

The improved control efficiencies of carbon dioxide and air pollutants by applying O₂/RFG combustion technology

陳志成¹、陳志明²

Jyh-Cherng Chen, Chih-Ming Chen

弘光科技大學環境與安全衛生工程系

Department of Safety, Health and Environmental Engineering, Hungkuang University,
Taichung, Taiwan

摘要

有鑑於溫室效應日益嚴重，燃燒過程所產生 CO₂ 的減量控制已是當務之急，本研究應用富氧/煙氣回流(O₂/RFG)燃燒技術於廢棄物焚化處理，探討不同操作條件下廢氣中二氧化碳與空氣污染物生成特性，並進一步結合濕式洗滌塔探討此燃燒模式下二氧化碳與空氣污染物之控制效果。實驗結果顯示，燃燒廢氣中 CO₂、NO、HCl 與 SO₂ 濃度隨著進氣氧濃度的提高明顯增加，煙氣回流亦可增加 CO₂ 的排放濃度，當進氣氧濃度 40%、煙氣回流率 70%時實驗值可達 72.9%，比一般空氣燃燒所產生 CO₂ 濃度增加 5 倍以上；酸性氣體 SO₂ 與 HCl 之濃度隨著煙氣回流而增加，但 NO 之濃度則無顯著影響。此外，實驗結果發現應用 O₂/RFG 燃燒技術搭配濕式洗滌塔對 CO₂ 之控制效率明顯增加，對 SO₂ 和 HCl 酸氣之控制效果亦極為良好，但 NO 氣體之去除效率與氧氣濃度和煙氣回流率之關係無明顯趨勢。應用 O₂/RFG 燃燒技術之 CO₂ 控制成本分析結果顯示，隨著氧濃度與煙道氣回流率增加，控制成本有降低趨勢(與一般空氣燃燒模式比較)，在 40%進氣氧濃度與 70%煙氣回流率時 CO₂ 控制成本約可降低 2 成以上，未來因應溫室效應問題此技術具有應用發展潛力。

關鍵字：富氧燃燒、煙氣回流、二氧化碳、空氣污染物、控制效率

Abstract

As global warming is continuing serious, how to effectively mitigate the emission of CO₂ from the combustion processes is imperative. This study applies the oxygen/recycled flue gas (O₂/RFG) combustion technology to waste incineration and

¹ 弘光科技大學環境與安全衛生工程系，教授，E-mail: jcchen@sunrise.hk.edu.tw

² 弘光科技大學環境工程研究所，碩士

investigates the emission characteristics of CO₂ and air pollutants at different operation conditions. Furthermore, a wet scrubber was incorporated into the incineration system to study the control efficiencies of CO₂ and air pollutants with the aid of using the O₂/RFG combustion technology. Experimental results show that the concentrations of CO₂, NO, SO₂ and HCl in the exhausts were increased with rising the O₂ concentration in feed gas and the RFG rate. As the O₂ concentration was 40% and the RFG rate was 70%, the CO₂ concentration can reach 72.9% and which was five times higher than that in general air combustion system. Moreover, the control efficiencies of CO₂, SO₂ and HCl by traditional wet scrubbing can be much improved in the O₂/RFG combustion system. The results of cost analysis for CO₂ control also demonstrate that the cost of CO₂ control can be reduced more than 20% by applying the O₂/RFG combustion technology, and the saved cost was increased with rising the O₂ concentration in feed gas and the RFG rate. The development of O₂/RFG combustion technology is highly potential, especially for the requirement of CO₂ control in the near future.

Keywords: Oxygen rich combustion, flue gas recycling, carbon dioxide, air pollutants, control efficiency

一、前言

隨著全球溫室效應日益嚴重，二氧化碳的減量控制已成為世界各國所關注並積極研究的課題，且由於一般空氣燃燒中，助燃空氣只含 21% 的氧氣，導致排放廢氣中 CO₂ 濃度最多只有 15%，助燃空氣中 79 % 的氮氣則以廢氣形態排出，造成許多 CO₂ 分離控制技術效果不理想與耗費許多額外能源。因此，許多學者致力於研發潔淨燃燒技術(Clean Combustion Technology)，由二氧化碳產生的源頭著手進行控制，成為另一種二氧化碳減量控制的可行之道[1]。

富氧/煙氣回流(O₂/RFG)燃燒技術為 1992 年所發展出來，其基本概念係先將助燃空氣中的氮氣分離出來，再利用高濃度氧氣與回流煙氣(主要為 CO₂)混合供氧，則燃燒產生之 CO₂ 即可提高濃度，可直接從煙道氣中回收再利用，無需在管末進行氮氧化物或其他污染物之分離。根據研究指出，此方法可以提高煙道廢氣中 CO₂ 濃度至 95 % 以上，有利於 CO₂ 之回收再利用，而利用 O₂/RFG 燃燒技術之 CO₂ 回收型燃煤發電系統或 CO₂ 回收型 IGCC (integrated gasification combined cycle) 發電系統為目前所有技術中最具有經濟性且高效率性的發電燃燒系統[2, 3]。

一般的空氣燃燒系統，由於助燃氣體中僅含有 21% 氧氣，而其餘 78% 氮氣為惰性氣體，在燃燒過程中吸收了相當多原本可以利用來蒸發、破壞和分解有害有機成分的熱量，因此導致許多熱量損失；一般的焚化系統，在連續有效地操作時，需要 50~150 % 的過剩空氣，以提供足夠的氧氣和混合效果，來完全地破壞和氧化廢棄物，如此一來更造成絕大部分的熱能是被用來提高氮氣的排氣溫度，而非用來增加焚化效率，另外氮氣的存在也增加了排氣量，進而增加廢氣處理和淨化設備的需求。而 O_2/RFG 燃燒即結合富氧燃燒與廢氣回流之優點，將燃燒空氣以氧氣與回流廢氣取代，如此一來氮氣即可大量減少，當燃燒系統之氧含量從 21 % 提升至 40 ~ 50 % 時，廢氣量可減少一半以上。此外，由於高濃度的氧含量，可增加氧分子和有機可燃物的接觸，且由於廢氣量顯著減少，可延長氣體停留時間，使有機有害物質的破壞去除率大幅提昇，亦可使輔助燃料的耗用量顯著降低，對於處理濕度大、熱值低的廢棄物而言，輔助燃料的節省是一筆很可觀的數目[4, 5, 6]。

富氧燃燒系統中，由於空氣被氧氣所取代，進入焚化系統中吸收熱能的氮氣量減少，對一特定釋熱率、廢棄物進料率和尺寸固定的焚化爐而言，較少的氮氣和較多的氧氣會使爐內溫度上升，但在許多焚化系統中，過高的溫度亦有其不利的影響，因此需要藉由適當的回流廢氣來平衡調整，且回流廢氣亦具有廢熱回收再利用之效用，用以維持溫度的燃料耗用量也會相對減少。

O_2/RFG 燃燒系統中，由於氮含量的降低，氮分子與氧分子碰撞的機會減少，也使得氮氧化物不易生成。而 O_2/RFG 燃燒系統之除硫特性，由於煙道廢氣回流循環，導致廢氣中硫氧化物(SO_2)的濃度高於一般空氣燃燒模式，且煙塵濃度亦為一般空氣燃燒模式的兩倍，飛灰中硫含量亦增高，在 O_2/RFG 燃燒模式下藉由噴入 $CaCO_3$ 控制硫氧化物，除硫速率與 Ca/S 比呈現良好線性關係，隨著 Ca/S 比增加除硫速率亦逐漸增加，此外 O_2/RFG 燃燒模式下之除硫速率為一般空氣燃燒模式之除硫速率的兩倍，且大部分硫係吸附在飛灰上，而 O_2/RFG 燃燒模式下廢氣中高濃度之 SO_x 將有助於增加除硫效率[5]。

用於分離煙道氣體中二氧化碳的方法有物理吸附法、物理吸收法、化學吸收法、低溫冷凝法、薄膜分離法等[7]，目前較普遍使用方法為化學吸收法，常用的化學吸收劑多為鹼性藥劑，如氫氧化鈉、氫氧化鈣、氨水及醇胺類 monoethanolamine(MEA)、diethanolamine(DEA)、methyldiethanolamine(MDEA) 等[8]。然而這些技術實際運用上，由於煙道廢氣中二氧化碳濃度低且其他污染物的存在，導致吸收劑或吸附劑變質與毒化，因而降低回收控制效果[9]。

本研究承續過去實驗經驗並修正進氣控制方式，確實已達到提升二氧化碳以及其他酸性氣體濃度的效果，並且進一步利用旋風集塵器和袋式集塵器去除微

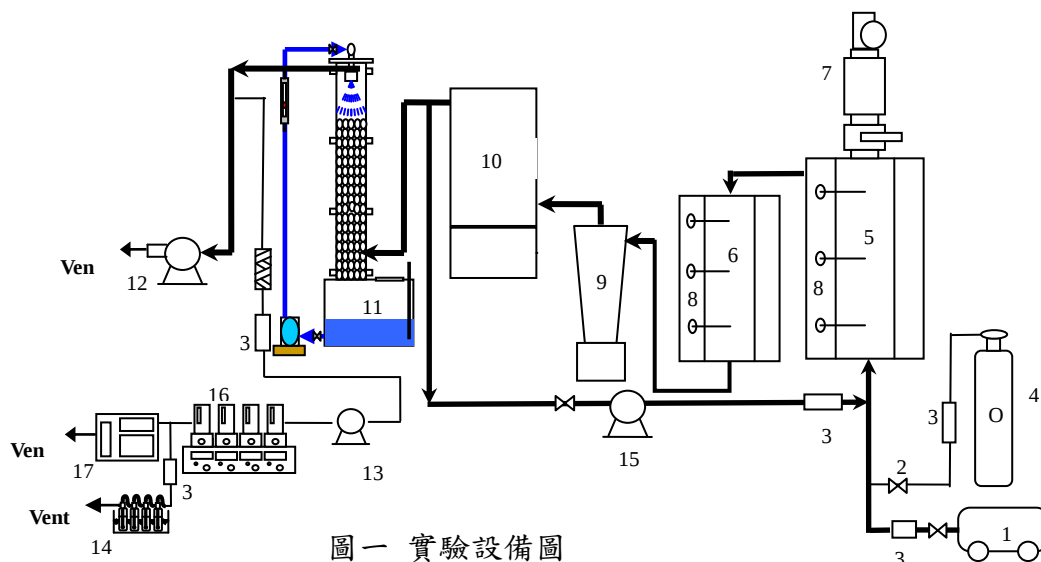
粒，以及應用濕式洗滌塔進行二氧化碳與其它酸性氣體之污染控制，比較此富氧/煙氣回流燃燒模式與一般空氣燃燒模式的污染物生成、控制效率、控制成本之優劣，作為廢棄物焚化處理與污染物減量控制之應用參考。

二、實驗設備及方法

2.1 實驗設備

本研究應用自行設計組裝之小型 O₂/RFG 燃燒系統與空污防治設備進行實驗，實驗所採用之設備如圖 1 所示，廢棄物燃燒所需之進氣組成與濃度係藉由空氣壓縮機、氣體鋼瓶、回流風車、氣體流量計與氣體混合裝置混合配製而成。實驗進行前，以電加熱方式先將燃燒爐預熱至 800°C，並先行導入依設定條件所配製含有不同氧氣濃度之進流氣體進行測試。燃燒進料物質係採用褐煤與 PVC 塑膠原料顆粒依 9:1 比例混合配製當做模擬廢棄物，進料物質組成如表 1 所示。進料物經由一次燃燒室與二次燃燒室完全燃燒後，所排放廢氣再經空污防治設備去除。

本實驗所採用之空污防治設備有旋風集塵器、袋式集塵器及濕式洗滌塔，濕式洗滌塔尺寸為高 70cm、直徑 10.16cm 之逆向式洗滌塔，塔內填充物高度為 55cm，洗滌塔吸收液之噴注流量為 2.76 L/min。本研究為比較 O₂/RFG 燃燒技術與一般空氣燃燒技術對於二氧化碳與空氣污染物控制效率之差異，因此上述空污防治設備之操作參數都為固定值。



圖一 實驗設備圖

(1)Air compressor (2)Dehumidifer (3)Gas flow meter (4)Oxygen cylinder (5)First combustion chamber (6)Second combustion chamber (7)Rotary feeder (8)Thermocouple (9)Cyclone collector (10)Bag Filter (11)Wet scrubber (12)Induced fan (13)Sampling pump (14)HCl impinger (15)Flue gas recycling pump (16)Dilution system (17)NDIR flue gas analyzer

表一 進料物質組成

Feedstocks	C %	H %	O %	N %	S %	Cl %
coal+PVC (9:1)	63.78	4.97	11.81	1.33	0.72	4.65

2.2 實驗方法與流程

本研究所探討之操作條件包括不同富氧濃度、煙氣回流率、以及不同洗滌液與濃度對二氧化碳與其它酸性氣體之控制效果，各試程之操作條件如表二所示，其他詳細操作方式與控氣方式請參閱相關文獻[10-15]。實驗過程中，利用電腦記錄系統連續監測各測點溫度變化，並依照環保署公告標準檢測方法，利用 NDIR 煙道氣體分析儀連續分析燃燒廢氣中之 CO_2 、 SO_2 、 NO 、 CO 、 O_2 濃度變化情形。

表二 實驗操作條件

Run	氧濃度(%)	回流率(%)	濕式洗滌塔吸收液	濕式洗滌塔吸收液濃度(%)
01~02	21	0, 80	NaOH	10
03~04	40	0, 70	NaOH	10
05~06	60	0, 50	NaOH	10
07~08	80	0, 25	NaOH	10
09~20	21	0, 80	NaOH, MEA	1, 5, 10
21~32	40	0, 70	NaOH, MEA	1, 5, 10
33~38	21, 40	20, 40, 60	NaOH, MEA	10

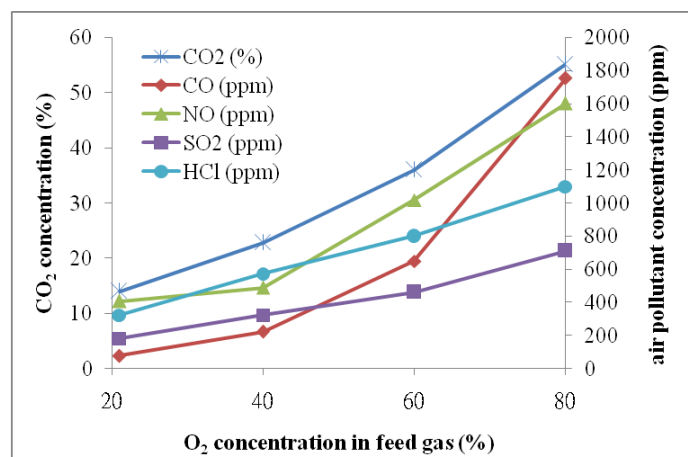
三、結果與討論

3.1 不同富氧濃度對燃燒廢氣污染物濃度之影響

為探討不同進氣富氧濃度對各種燃燒廢氣污染物排放濃度之影響，本實驗控制固定的進料速率(6 g/min)與過量氧氣比($m=1.5$)，而改變不同進氣富氧濃度(21、40、60、80%)進行實驗。實驗結果如圖二所示，二氧化碳生成濃度隨進氣富氧濃度增加而提高，由熱力平衡理論計算可知，廢棄物燃燒所需供應氣體量隨著進氣氧濃度提高而減少，由於一般空氣中氧氣濃度只有 21%，在固定進料組成、進料速率與理論廢氣中剩餘氧濃度下，提高氧濃度相對的減少所需供應氣體量，燃燒所產生廢氣量亦隨之減少。因此，二氧化碳生成濃度隨進氣氧濃度增加而提高，當氧濃度為 80%時可得最高二氧化碳濃度 55.1%，與一般空氣燃燒比較約可提高 4 倍，有助於後續的二氧化碳的控制或回收。

除了 CO_2 外，燃燒廢氣中 CO 與 NO 濃度值亦隨氧氣濃度上升而增高的趨勢，其原因和富氧燃燒時進氣總流量隨氧濃度增高而減少(固定過量氧氣比時)所造成之濃度提升效應有關；此外，由於高氧燃燒時之總氣體流量較少，燃燒室內

氣體流速較慢，可能造成局部氣固混合反應效率不佳或燃燒不均勻，使得 CO 排放量增加。另一方面，高氧濃度燃燒會促使火焰溫度升高，而使得氮氣之高溫反應生成 NO 機率加大。酸性氣體中之 SO_2 及 HCl 亦隨著進氣氧濃度提升而有增加趨勢，但與理論值還是有所差異，其原因可能是燃燒反應所形成大量水氣亦會造成燃燒廢氣中水溶性高之酸性氣體濃度降低，另外水氣於排放管道中因溫度降低而凝結亦會造成許多酸性氣體被凝結於管壁中。



圖二 不同進氣富氧濃度對 CO_2 、CO、NO、 SO_2 、HCl 濃度變化之影響

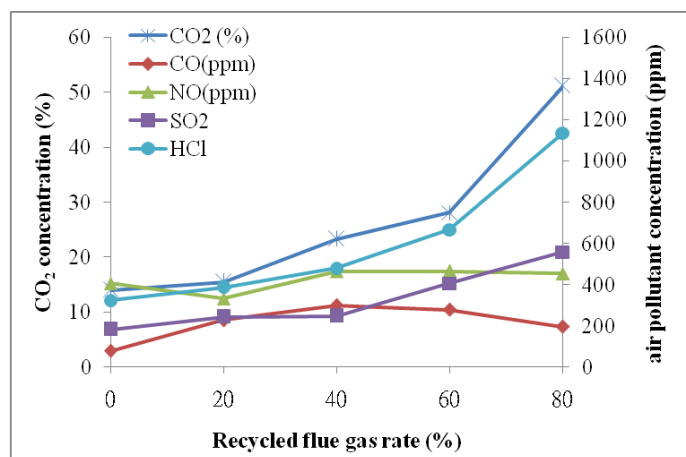
3.2 不同煙氣回流率對燃燒廢氣污染物濃度之影響

為探討酸性氣體(CO_2 、CO、NO、 SO_2 、HCl)於不同煙氣回流率下之生成特性變化，本實驗針對不同進氣富氧濃度，分別改變不同煙氣回流率(0、20、40、60、80)進行實驗，其中 60%及 80%進氣氧濃度僅考慮不回流及最大回流率之情況進行實驗。

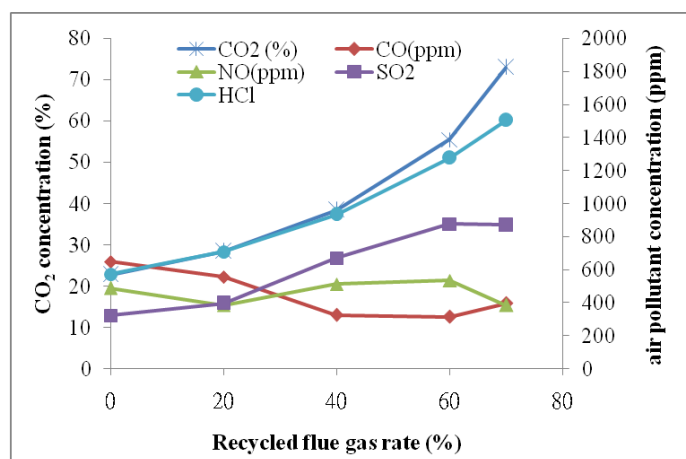
圖三與圖四分別顯示進氣富氧濃度為 21%與 40%時不同煙氣回流率下 CO_2 、CO、NO、 SO_2 、HCl 之濃度變化情形，提升煙氣回流率可明顯增加 CO_2 的排放濃度， CO_2 最高濃度出現在 40%進氣氧濃度與 70%煙氣回流率時，此時 CO_2 濃度值可達到 72.9%，而 80%氧濃度與 25%煙氣回流率下， CO_2 實驗值亦可達到 64.3%，此結果可比一般空氣燃燒所產生 CO_2 濃度增加 5 倍以上，顯示此控氣條件有助於提升碳之轉化率。

實驗結果亦發現在較高進氣氧濃度(60%、80%)時，最大煙氣回流率並無法有效提高 CO_2 之濃度，其原因可能受限於過多回流煙氣與少量高濃度氧氣之混合效果不理想，造成燃燒室中局部氧氣濃度不均或不足，加上回流煙氣中含有少量水氣和未燃物，導致系統燃燒穩定度減低，反而造成 CO_2 濃度減低，此推論可由實驗結果顯示 CO 排放濃度增高得到驗證。而 NO 部分，隨著煙氣回流燃燒可減少進氣中氮氣的含量，但煙氣回流會造成 NO 濃度累積，在這一增一減之間，煙氣回流燃燒對 NO 的生成排放濃度則無顯著影響趨勢產生。至於酸性氣體

SO₂ 與 HCl 部分，其濃度隨著煙氣回流率增加而明顯提高，其原因應和 CO₂ 類似，與煙氣回流所造成的濃度累積效應有關。



圖三 進氣富氧濃度 21%時不同煙氣回流率對 CO₂、CO、NO、SO₂、HCl 濃度變化之影響



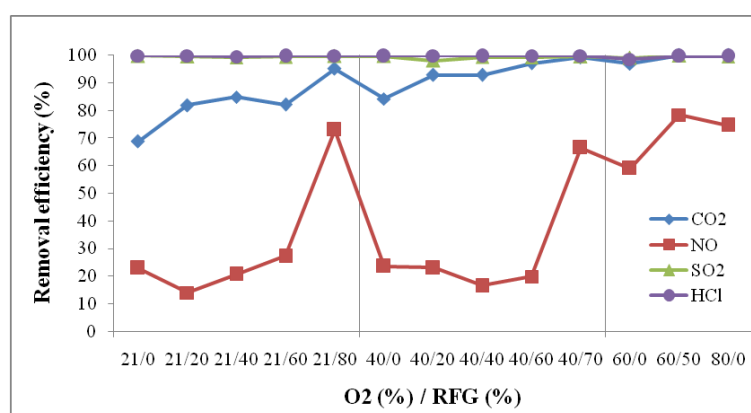
圖四 進氣富氧濃度 40%時不同煙氣回流率對 CO₂、CO、NO、SO₂、HCl 濃度變化之影響

3.3 不同富氧/煙氣回流燃燒條件下之空氣污染物控制效率

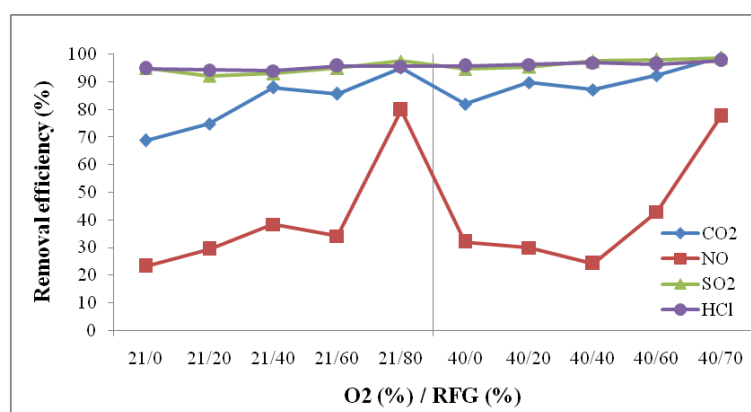
圖五顯示不同氧氣濃度與煙氣回流率下，濕式洗滌塔對 CO₂ 及其他空氣污染物之控制效率(吸收液為 10% NaOH)，可發現當進氣氧濃度為 21%且煙氣不回流時，NaOH 洗滌塔對 CO₂ 之控制效率最高可達 68%左右，隨著氧氣濃度提高與煙氣回流率增加，在相同 NaOH 洗滌塔操作條件下，CO₂ 去除效率明顯增加，甚至達到近乎 100%去除控制，其原因有兩項，一為 CO₂ 濃度的提升促使化學洗滌液與 CO₂ 吸收反應速率增加，另一項原因為氧濃度提高與煙氣回流可大量減少排放廢氣量，導致液氣比提高(但 CO₂ / NaOH 計量比不變)，因而增加氣液接觸機率而提升去除效率。因此，藉由適當氧氣煙氣回流燃燒控制，燃燒廢氣中 CO₂

即可達到更有效控制。至於酸性氣體 SO_2 和 HCl 去除效率變化情形，由於 NaOH 濕式洗滌塔在一般空氣燃燒系統中對 SO_2 及 HCl 之控制效果即為良好，因此提升氧氣濃度與煙氣回流對此兩種酸性氣體之控制效率影響不明顯，幾乎皆可達 100% 完全控制。而 CO 與 NO 氣體，由於其本身與 NaOH 反應性不佳，因此 CO 部分條件下之控制效率不高，且去除率與氧氣濃度和煙氣回流率之變化關係無明顯趨勢，而 NO 僅有當氧氣濃度為 60% 與 80% 時與各氧濃度之臨界點回流率時， NO 去除率才有增加情形發生。

圖六顯示不同氧氣濃度與煙氣回流率下， MEA 濕式洗滌塔對 CO_2 及其他空氣污染物之控制效率，其中各項污染物控制效率與操作條件之變化趨勢皆與 NaOH 相似。



圖五 不同氧氣濃度與煙氣回流率下 10% NaOH 洗滌塔對 CO_2 、 NO 、 SO_2 、 HCl 之控制效率



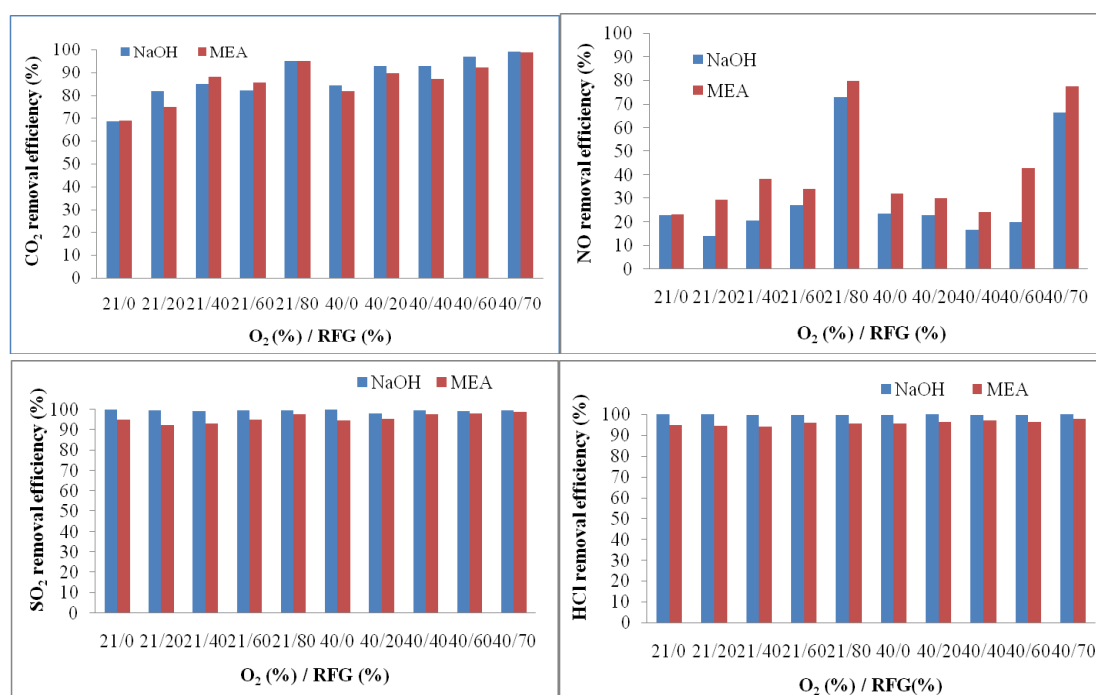
圖六 不同氧氣濃度與煙氣回流率下 10% MEA 洗滌塔對 CO_2 、 NO 、 SO_2 、 HCl 之控制效率

3.4 不同洗滌塔吸收液與濃度之影響

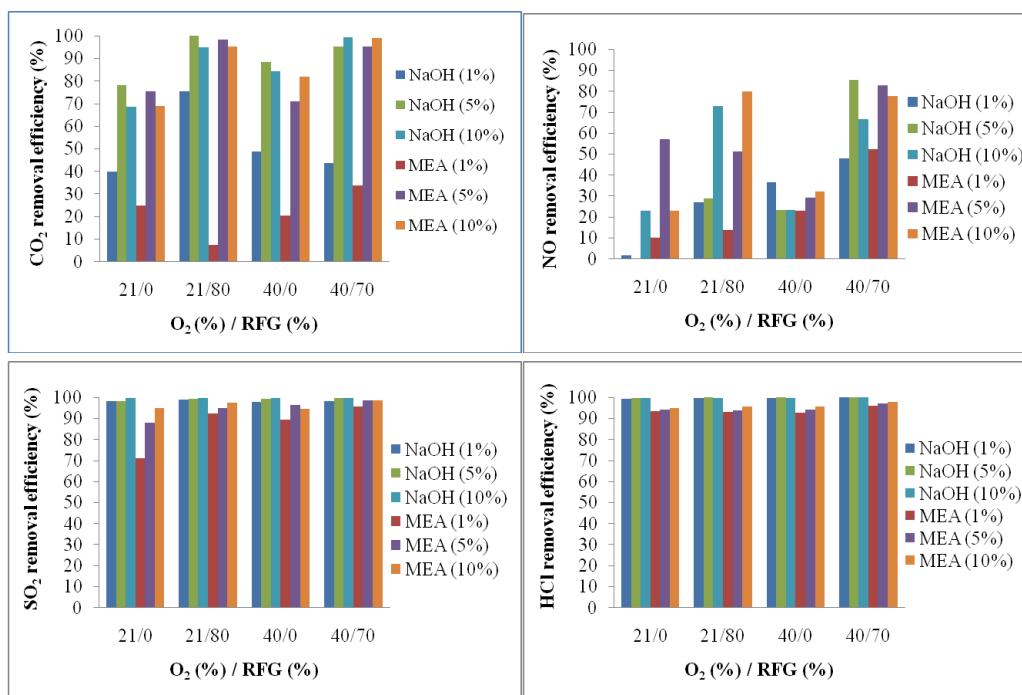
圖七顯示在不同控制條件下，10% NaOH 與 MEA 洗滌液對 CO_2 、 NO 、 SO_2 、 HCl 之控制效率比較。結果發現在相同濃度下， NaOH 洗滌液對 CO_2

控制效果較 MEA 略高。兩種洗滌液對 SO_2 與 HCl 之去除效率都很高，都可達 90% 以上去除率，但 NaOH 吸收液之去除效率略優於 MEA 吸收液。至於 NO 去除效率部分，結果顯示 MEA 洗滌液對於 NO 之去除率優於 NaOH 洗滌液。

圖八顯示不同 NaOH 與 MEA 洗滌液濃度(1、5、10%)對二氧化碳與酸性氣體(CO_2 、 NO 、 SO_2 、 HCl)控制效率之影響，結果發現多種氣體之去除效率在吸收液濃度 5% 時最高，更高濃度(10%)時反而降低，雖然二氧化碳與酸性氣體之去除效率應隨著洗滌液濃度升高而增加，但過高吸收液濃度反而使其黏滯度過度增加，影響氣體擴散至液體之驅動力，進而降低質傳擴散能力，使得污染物之去除效率反而降低。



圖七 不同洗滌塔吸收液對 CO_2 、 NO 、 SO_2 、 HCl 之控制效率比較



圖八 不同吸收液濃度對 CO₂、NO、SO₂、HCl 之控制效率比較

3.5 富氧/煙氣回流燃燒之 CO₂ 控制成本比較

為了解富氧/煙氣回流燃燒技術對二氧化碳之控制成本是否較一般空氣燃燒具競爭力，雖然本研究結果為小規模之實驗結果，但仍嘗試收集相關藥品與純氧氣體費用加以整理比較。本計算所採用之相關藥品與氣體成本資料如下：工業級純氧售價為 2754 元/公噸、NaOH (45%) 藥品成本約 3000 元/公噸、工業級 MEA(99.5%) 價格約 240000 元/公噸。

表三顯示不同 O₂/RFG 燃燒操作條件下，應用 10% NaOH 洗滌塔去除每噸二氧化碳所需費用，控制成本比較基準包含濕式洗滌塔所需藥品費用與 O₂/RFG 燃燒所需添加純氧量費用，並以一般空氣燃燒模式當基準，比較不同 O₂/RFG 燃燒操作條件下之 CO₂ 控制成本相對百分比。分析結果顯示 O₂/RFG 燃燒系統對 CO₂ 控制成本，隨著提高氧濃度與回流率有降低趨勢，在 40% 進氣氧濃度 70% 煙氣回流率時 CO₂ 控制成本約可較一般空氣燃燒系統降低 2 成以上。雖然本成本分析結果與目前每噸 CO₂ 補集成本約 2000~6000 元比較仍有不少差距，除了本研究採用吸收液藥品單價成本較高外，還有尚未考慮洗滌塔吸收液可有效循環使用次數，若能進一步探討最佳吸收量等操作參數，將能提升洗滌塔操作效能與經濟效益。

表四顯示不同操作條件下應用 10% MEA 洗滌塔去除每噸二氧化碳所需費用，在一般空氣燃燒模式下使用 MEA 去除每噸二氧化碳約需 81 萬元，其主要原因為 MEA 吸收液之單價成本較高(每噸 24 萬元)，且尚未考慮 MEA 可循環再生次數；不過運用 O₂/RFG 燃燒技術與一般空氣燃燒比較，提升氧濃度與煙道氣回流率，應用 MEA 洗滌塔都可明顯降低 CO₂ 控制成本，最多可降低 3 成以上。

表三 富氧/煙氣回流燃燒與 10% NaOH 洗滌塔對 CO₂ 控制成本分析

實驗條件 O ₂ /RFG	CO ₂ 去除量 (g/hr)	NaOH 控制成本 (元/ CO ₂ -噸)	純氧使 用量 (g/hr)	純氧成本 (元/ CO ₂ -噸)	總控制成本 (元/ CO ₂ -噸)	總控制 成本比 較(%)
21/0	703.7	22736	0	0	22736	0.00
21/20	748.2	21383	176.3	648	22032	-3.10
21/40	893.9	17898	352.6	1086	18985	-16.50
21/60	724.9	22073	528.1	2006	24079	5.91
21/80	705.4	22681	702.1	2741	25422	11.82
40/0	759.4	21069	642.05	2328	23398	2.91
40/20	857.5	18659	689.63	2214	20874	-8.19
40/40	901.6	17745	737.44	2252	19998	-12.04
40/60	974.1	16424	784.96	2219	18643	-18.00
40/70	1022.7	15645	808.63	2177	17822	-21.61
60/0	951.2	16821	1982.2	5738	22560	-0.77
60/50	1006.9	15890	1128.4	3086	18976.18	-16.54
80/0	1164.7	13738	1537.3	3635	17373.08	-23.59

表四 富氧/煙氣回流燃燒與 10% MEA 洗滌塔對 CO₂ 控制成本分析

實驗條件 O ₂ /RFG	CO ₂ 去除量 (g/hr)	MEA 控制成本 (元/ CO ₂ -噸)	純氧使 用量 (g/hr)	純氧成本 (元/ CO ₂ -噸)	總控制成本 (元/ CO ₂ -噸)	總控制 成本比 較(%)
21/0	704.4	817617	0	0	817617	0
21/20	683.4	842748	176.3	710	843459	3
21/40	926.4	621717	352.6	1048	622766	-23
21/60	756.2	761632	528.1	1923	763555	-6
21/80	706.3	815478	702.1	2737	818216	0.073
40/0	738.4	779969	642.05	2394	782364	-4.3
40/20	828.3	695327	689.63	2292	697620	-14
40/40	846.4	680496	737.44	2399	682895	-16
40/60	927.2	621217	784.96	2331	623549	-23
40/70	1019.	564725	808.6	2183	566908	-30

四、結論

本研究應用 O₂/RFG 燃燒技術於廢棄物焚化處理，探討二氧化碳與其它空氣污染物之生成排放特性與去除控制效率，綜合以上結果可歸納以下幾點結論：

1. 隨著進氣氧濃度與煙氣回流率增高，可相對減少排放廢氣量，增加燃燒廢氣中 CO₂、CO、SO₂、HCl 等氣體濃度，但 NO 濃度在回流增加情形較不顯著。
2. 應用 O₂/RFG 燃燒技術搭配一般空氣污染防治設施，可有效提升 CO₂ 之控制效率(70~99%)，其他酸性氣體(SO₂、HCl)之控制效率亦維持高值(86~99%)。
3. 相同濃度(1、5、10 %)下 NaOH 洗滌液對 CO₂、SO₂、HCl 之去除效率皆優於 MEA，但對於 NO 之去除效率則是 MEA 較好。當洗滌液 NaOH 與 MEA 之濃度控制為 5%時，多種污染物的去除效果皆明顯提升，因此 5%為本實驗之最佳濃度。
4. 利用 O₂/RFG 燃燒技術，確實能有效提升二氧化碳與酸性氣體的控制效率，當 40%氧濃度 70%回流率時，洗滌塔控制效率提升率可達 44% ，而污染物質量去除提升率可達 45.3% 。
5. 應用 O₂/RFG 燃燒技術控制 CO₂，隨著提高富氧濃度與煙氣回流率，可明顯發現 CO₂ 控制成本費用有降低趨勢(與一般空氣燃燒模式比較)，在 40%進氣氧濃度 70%煙氣回流率時 CO₂ 控制成本約可降低 2 成以上。

五、參考文獻

- [1] P. Mathieu, R. Nihart, Zero-Emission MATIANT Cycle, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 121, pp. 116-119, 1999.
- [2] M. Reinke, R. Carroni, D. Winkler, T. Griffin, Experimental Investigation of Natural Gas Combustion in Oxygen/Exhaust Gas Mixtures for Zero Emissions Power Generation, *Proceeding of the Sixth International Conference on Technologies and Combustion for A Clean Environment*, Vol. 1, pp. 15-20, 2001.
- [3] H. Shimoda, M. Okawa, K. Arai, Development of CO₂ Recovery Type Pulverized Coal Fired Power Plant Applied Oxygen and Recycled Fuel Gas (CO₂) Combustion, *Proceeding of the Sixth International Conference on Technologies and Combustion for A Clean Environment*, Vol. 1, pp. 21-27, 2001.
- [4] N. Kimura, K. Omata, T. Kiga, S. Takano, S. Shikisima, The Characteristics of Pulverized Coal Combustion in O₂ / CO₂ Mixtures for CO₂ Recovery, *Energy Conversion and Management*, Vol. 36, No.6-9, pp. 805-808, 1995.
- [5] T. Yamada, T. Kiga, M. Okawa, K. Omata, N. Kimura, K. Arai, T. Mori, M. Kato, Characteristics of Pulverized-Coal Combustion in CO₂-Recovery Power Plant Applied O₂ / CO₂ Combustion, *JSME International Journal Series B*, Vol. 41, No.4, pp. 1017-1022, 1998.
- [6] E. Harada, M. Uekado, S. Takao, T. Tanaka, M. Suda, Research and Development of A New Coal Based Combined Cycle Power Plant Concept,

- JSME International Journal, Series B*, Vol. 41, pp. 685-690, 1998.
- [7] P. Mathieu, Mitigation of CO₂ Emissions Using Low and Near Zero CO₂ Emission Power Plants, *Proceeding of the Sixth International Conference on Technologies and Combustion for A Clean Environment*, Vol. 1, pp. 7-14, 2001.
 - [8] A. Reck, K. Hoag, A Comparison of Greenhouse Gas Mitigation Options, *Energy*, Vol. 22, No.2/3, pp. 115-120, 1997.
 - [9] H. Bai, J.H. Wei, The CO₂ Mitigation Options for the Electric Sector: A Case Study of Taiwan, *Energy Policy*, Vol. 24, pp. 221-228, 1996.
 - [10] J.C. Chen, J.S. Huang, Combustion Efficiency and CO₂ Emission from O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/RFG Coal Combustion Processes, *Environmental Engineering Science*, Vol. 24, pp. 353-362, 2007.
 - [11] J.C. Chen, Z.S. Liu, J.S. Huang, Emission Characteristics of Coal Combustion in Different O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/RFG Atmosphere, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 142, pp. 266-271, 2007.
 - [12] J.C. Chen, J.S. Huang, Theoretical and Experimental Study on the Emission Characteristics of Waste Plastics Incineration by Modified O₂/RFG Combustion Technology, *Fuel*, Vol. 86, pp. 2824-2832, 2007.
 - [13] J.C. Chen, H.L. Huang, J.S. Huang, Influences of Different Operation Conditions on the Emission Characteristics of O₂/RFG Waste Incineration, *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp. 2997-3004, 2008.
 - [14] J.C. Chen, J.S. Huang, J.M. Chen, J.S. Guo, Emission Characteristics of PAHs, Benzene and Phenol Group Hydrocarbons in O₂/RFG Waste Incineration Processes, *Fuel*, Vol. 87, pp. 2787-2797, 2008.
 - [15] J.C. Chen, J.S. Huang, Partitioning Characteristics and Particle Size Distributions of Heavy Metals in the O₂/RFG Waste Incineration System, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, pp. 826-832, 2009.

高溫對流場中多成分生質油滴暫態燃燒之數值分析

Transient Combustion of Multicomponent Biofuel Droplets in A Hot Convective Environment

劉昭忠¹、王宣富³

Chao-Chung Liu, Hsuan-Fu Wang

中州科技大學電機與能源科技系

Department of Electrical Engineering and Energy Technology, Chung Chou

University of Science and Technology

蔡欣倫²

Hsin-Luen Tsai

高苑科技大學電子工程系

Department of Electronic Engineering, Kao Yuan University

摘要

本研究以數值方法計算多成分生質油滴的燃燒過程。在數值方法上以 hyperbolic tangent function 產生不均勻的格點分佈，並以有限體積法對氣液兩相的統御方程式做離散化，採用 SIMPLER 演算法疊代求出氣液兩相之流場，而對流項、黏滯項和擴散項等相關物理量皆以 Power-law Scheme 處理，在燃燒過程中，油滴變小所需的移動格點，與外界流場因阻力作用而氣流減速均有被考慮。在與文獻資料驗證吻合後，計算 n-octane 和 ethanol 不同比例組成油滴的燃燒過程。當油滴內部經過加熱後，會在油滴後部的氣相流場中點火燃燒形成尾部火焰，隨著時間增加，因油滴和周圍流場阻力之故，使兩者間的相對速度逐漸變小，導致油滴之火焰形態，從尾部火焰經過渡火焰至包圍火焰。在加熱過程中，油滴內部流場會有渦流產生，溫度和不同成分的濃度，因受流場作用，也會依渦流形狀分佈。比較三種不同組成的多成分油滴蒸發率，發現因 n-octane 和 ethanol 不同混合比造成油滴之化學反應速率和混溶後燃燒熱的大小變化，對生質油滴火焰變化型態和蒸發率快慢有其重要的影響。

關鍵字：多成分、生質油、油滴

Abstract

Unsteady combustion and internal heating of a multicomponent biofuel droplet in a high-temperature flow are studied numerically and validated consistently with the

¹ 中州科技大學電機與能源科技系，助理教授

² 高苑科技大學電子工程系，助理教授，E-mail: t10065@cc.kyu.edu.tw

³ 中州科技大學電機與能源科技系，助理教授

literature. In the developed numerical method, the governing equations of the gas and the liquid phases are fully solved and linked at the interface. In addition, a moving grid system and the particle deceleration are also considered to account for the droplet regression and impact of drag force. The obtained results show that the convective droplet is ignited with a wake flame after a heating-up period. With increasing time the relative velocity between the droplet and surrounding flow becomes smaller due to the drag. As a result, the flame changes from a wake type, through a transition type, eventually to an envelope one. With regard to the droplet interior, internal heat transfer and composition of different mass fraction are always dominated by internal circulation and unsteady heating prevails over the entire droplet lifetime. In comparison with the vaporization fluxes of three different blending biofuel droplets, the numerical results reveal that the single-step global finite rate chemical reaction and mixed combustion heat of n-octane and ethanol biofuel blends play the important role for dominating the transient behavior of biofuel droplet combustion.

Keyword: Multicomponent, biofuel, droplet

一、前言

在噴霧燃燒中，單成分單一油滴蒸發和燃燒模式扮演重要的角色。從過去至今，已有許多文獻加以研究 [1,2,14-16]。無論在靜止環境或熱對流流場中，藉著理論、實驗或數值計算，探討單成分單一油滴（液相）與外界環境（氣相）之間的質量、動量和能量的傳遞，進而發展出許多理論公式、經驗公式和物理計算模式，以便能應用於計算複雜的噴霧燃燒現象。

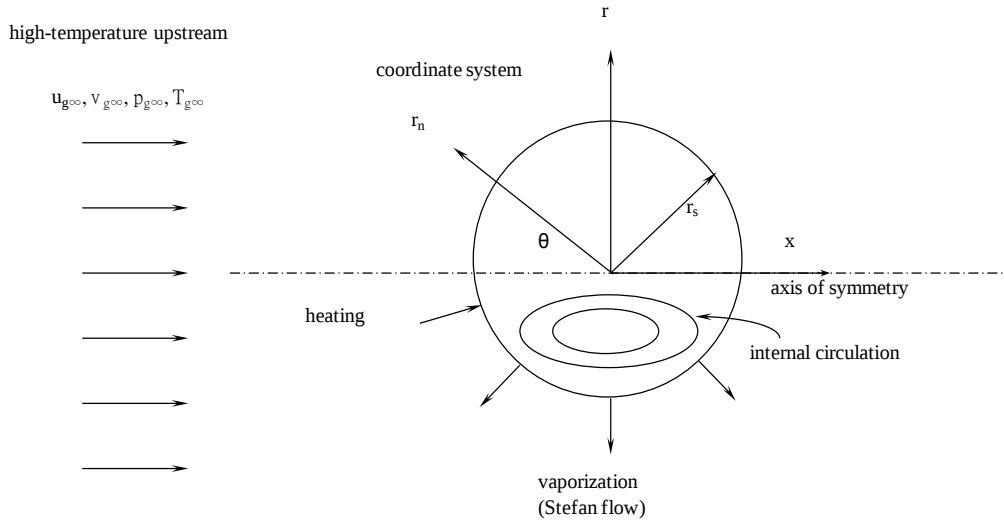
在真實的燃燒情形中，許多燃油非單一成分，單成分單一油滴蒸發和燃燒模式並不適用，因此，多成分單一油滴的蒸發和燃燒模式遂成為研究的另一重點。Megaridis 等人 [6-7] 假設二維軸對稱，以數值方法計算 n-octane 和 benzene 兩種成分油滴蒸發過程。從計算結果發現，在蒸發過程中，油滴表面的高揮發性成分更易蒸發，此乃快速流動的氣相流場造成油滴內部對流機構產生的結果。隨後，Megaridis 等人 [8] 計算雙成分油滴（n-octane 和 benzene）的性質變化對蒸發的影響，發現油滴密度的變化是重要的考量因素。最近，Stroos et al. [16] 以 VOF 模式的數值方法驗證，在熱對流流場下，小管徑懸吊單一油滴或雙成份油滴的實驗，均能準確計算出油滴的運動、形狀、蒸發率和懸吊最後油滴的位置。

目前，主流車種需具備使用混摻燃油能力，因此多成分油滴已被廣泛應用於噴霧燃燒系統，為建立不同混合燃油之油滴蒸發率公式，因此，本研究以數值方法計算，在熱對流流場中，多成分油滴的燃燒模式，除瞭解油滴氣液兩相的傳輸

過程外，更進一步探討多成分油滴組成比率的改變，對此多成分油滴燃燒現象的影響。

二、物理及數學模式

主要是模擬在常壓熱對流流場環境中，多成分油滴燃燒的暫態過程，示意圖如圖一。



圖一、多成分油滴燃燒示意圖

在此，採用二維軸對稱座標計算，忽略重力、浮力、熱輻射和油滴變形等效應。比熱、黏滯係數、擴散係數和熱傳導係數隨著溫度變化需加以修正。統御方程式將分成氣液兩相，詳述如下：

氣相的統御方程式

連續方程式：

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_g u_g) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho_g v_g) = 0 \quad (1)$$

軸方向動量方程式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g u_g) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g u_g u_g - \mu_g \frac{\partial u_g}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_g u_g v_g - r \mu_g \frac{\partial u_g}{\partial r} \right) = \\ - \frac{\partial p_g}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ - \frac{2}{3} \mu_g \left[\frac{\partial u_g}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r v_g) \right] + \mu_g \frac{\partial u_g}{\partial x} \right\} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_g \frac{\partial v_g}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

徑方向動量方程式：

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g v_g) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g u_g v_g - \mu_g \frac{\partial v_g}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_g v_g v_g - r \mu_g \frac{\partial v_g}{\partial r} \right) = - \frac{\partial p_g}{\partial r} \\
& + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \mu_g \frac{\partial v_g}{\partial x} - \frac{2}{3} r \mu_g \left[\frac{\partial u_g}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_g) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_g \frac{\partial u_g}{\partial r} \right) - 2 \mu_g \frac{v_g}{r^2} \\
& + \frac{2}{3} \frac{\mu_g}{r} \left(\frac{\partial u_g}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_g) \right)
\end{aligned} \quad (3)$$

能量方程式：

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g h_g) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g u_g h_g - k_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_g v_g h_g - r k_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) = Q \dot{\omega} \\
& + \mu_g \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u_g}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{v_g}{r} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u_g}{\partial r} + \frac{\partial v_g}{\partial x} \right)^2 \right\}
\end{aligned} \quad (4)$$

其中

$$h = \sum_{i=1}^N Y_i \int_{298K}^T C_{p,i} dT \quad (5)$$

理想氣體方程式：

$$p_g = \rho_g R_u T_g \sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{W_i} \quad (6)$$

成分方程式：

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g Y_i) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_g u_g Y_i - \rho_g D_g \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_g v_g Y_i - r \rho_g D_g \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) \\
& = - \nu_i W_i \dot{\omega}_i
\end{aligned} \quad (7)$$

其中

$$\dot{\omega} = W_i \sum_{i=1}^n \dot{\omega}_i$$

化學反應速率

$$\dot{\omega}_1 = 4.6 \times 10^{11} \exp(-30/RT) [C_8H_{18}]^{0.25} [O_2]^{1.5}$$

$$\dot{\omega}_2 = 1.55 \times 10^{10} \exp(-33/RT) [C_2H_5OH]^{0.15} [O_2]^{1.6}$$

$$Q = \sum_{i=1}^n X_i Q_i$$

液相的統御方程式

連續方程式：

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_l u_l) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho_l v_l) = 0 \quad (8)$$

軸方向動量方程式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_l u_l) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_l u_l u_l - \mu_l \frac{\partial u_l}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_l u_l v_l - r \mu_l \frac{\partial u_l}{\partial r} \right) = \\ - \frac{\partial p_l}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ -\frac{2}{3} \mu_l \left[\frac{\partial u_l}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r v_l) \right] + \mu_l \frac{\partial u_l}{\partial x} \right\} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_l \frac{\partial v_l}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

徑方向動量方程式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_l v_l) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_l u_l v_l - \mu_l \frac{\partial v_l}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_l v_l v_l - r \mu_l \frac{\partial v_l}{\partial r} \right) = \\ - \frac{\partial p_l}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \mu_l \frac{\partial v_l}{\partial x} - \frac{2}{3} r \mu_l \left[\frac{\partial u_l}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r v_l) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_l \frac{\partial u_l}{\partial r} \right) \\ - 2 \mu_l \frac{v_l}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu_l}{r} \left(\frac{\partial u_l}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r v_l) \right) \end{aligned} \quad (10)$$

能量方程式：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_l h_l) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_l u_l h_l - k_l \frac{\partial T_l}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_l v_l h_l - r k_l \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) = \\ \mu_l \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u_l}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_l}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{v_l}{r} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u_l}{\partial r} + \frac{\partial v_l}{\partial x} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

成分方程式：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l Y_{l,i}) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_l u_l Y_{l,i} - \rho_l D_l \frac{\partial Y_{l,i}}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho_l v_l Y_{l,i} - r \rho_l D_l \frac{\partial Y_{l,i}}{\partial r} \right) = 0 \quad (12)$$

初始條件

(i) 氣相

$$u_g = u_{g\infty}, \quad v_g = 0, \quad p_g = p_{g\infty}, \quad T_g = T_{g\infty}, \quad \rho_g = \rho_{g\infty}, \quad (13)$$

$$\text{and } Y_f = 0$$

(ii) 液相

$$u_l = v_l = 0, \quad T_l = T_{l0}, \quad \text{and } \rho_l = \rho_{l0} \quad (14)$$

邊界條件

(i) 上游 ($r_n = r_\infty$, $0 \leq \theta \leq \pi/2$):

$$u_g = u_{g\infty}, \quad v_g = 0, \quad p_g = p_{g\infty}, \quad T_g = T_{g\infty}, \quad \text{and } Y_f = 0 \quad (15)$$

(ii) 下游 ($r_n = r_\infty$, $\pi/2 < \theta \leq \pi$):

$$\frac{Du_g}{Dt} = \frac{Dv_g}{Dt} = \frac{Dp_g}{Dt} = \frac{DT_g}{Dt} = \frac{DY_f}{Dt} = 0 \quad (16)$$

(iii) 軸對稱 ($0 \leq r_n \leq r_\infty$, $\theta = 0$ or $\theta = \pi$):

$$v_g = \frac{\partial u_g}{\partial \theta} = \frac{\partial p_g}{\partial \theta} = \frac{\partial T_g}{\partial \theta} = \frac{\partial Y_f}{\partial \theta} = 0 \quad (17)$$

$$v_l = \frac{\partial u_l}{\partial \theta} = \frac{\partial p_l}{\partial \theta} = \frac{\partial T_l}{\partial \theta} = 0 \quad (18)$$

(iv) 氣液兩相交界面

對於多成分油滴和氣相流場之間，因質量、動量和能量守恆（方程式(19)-(26)），且假設在交界面兩相平衡，依據 Raoult's Law（方程式(27)）結合 Clausius-Clapeyron 得方程式(28)表示之。

$$v_{g\theta} = v_{l\theta} \quad (19)$$

$$T_g = T_l \quad (20)$$

$$\mu_g \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r_n} - \frac{v_\theta}{r_s} + \frac{1}{r_s} \frac{\partial v_n}{\partial \theta} \right)_g = \mu_l \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r_n} - \frac{v_\theta}{r_s} + \frac{1}{r_s} \frac{\partial v_n}{\partial \theta} \right)_l \quad (21)$$

$$\varepsilon_{i,s} = \frac{Y_{igs}}{Y_{fgs}} \quad Y_{fgs} = \sum_{i=1}^n Y_{igs} \quad (22)$$

$$\rho_g \varepsilon_{i,s} v_{gn} = \rho_g v_{gn} Y_{igs} - \rho_g D_{ig} \left(\frac{\partial Y_{igs}}{\partial r_n} \right) \quad (23)$$

$$\rho_g \varepsilon_{i,s} v_{ln} = \rho_g v_{ln} Y_{ils} - \rho_g D_{ig} \left(\frac{\partial Y_{ils}}{\partial r_n} \right) \quad (24)$$

$$\rho_g v_{gn} \sum_{i=2}^N \varepsilon_{i,s} L_i = k_g \left(\frac{\partial T}{\partial r_n} \right)_g - k_l \left(\frac{\partial T}{\partial r_n} \right)_l \quad (25)$$

$$\rho_g v_{gn} - \rho_g \frac{dr_s}{dt} = \rho_l v_{ln} - \rho_l \frac{dr_s}{dt} \quad (26)$$

$$Xi_{gs} = X_{gs,i}^0 X_{ils} \quad (27)$$

$$X_{igs} = X_{ils} \exp \frac{L}{R_u} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_s} \right) \quad (28)$$

而質量分率 (Mass fraction) Y_i 和莫爾分率 (Mole fraction) X_i 的關係式

$$Y_i = (X_i W_i) / \sum_{i=1}^n (X_i W_i) \quad (29)$$

$$X_i = (Y_i / W_i) / \sum_{i=1}^n (Y_i / W_i) \quad (30)$$

多成分油滴在蒸發過程中，因油滴的蒸發，本身變得越來越小，使得油滴和氣相流場間的相對阻力發生變化，其關係式如下：

壓力阻力係數：

$$C_{Dp} = \frac{2}{\rho_{g\infty} u_{g\infty}^2} \int_0^\pi (p_s - p_\infty) \sin 2\theta \, d\theta \quad (31)$$

摩擦阻力係數：

$$C_{Df} = \frac{4}{\rho_{g\infty} u_{g\infty}^2} \int_0^\pi \mu_g \left(\frac{\partial v_{g\theta}}{\partial r} - \frac{v_{g\theta}}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_{gn}}{\partial \theta} \right) \sin^2 \theta d\theta \\ - \frac{4}{3\rho_{g\infty} u_{g\infty}^2} \int_0^\pi \mu_g \left(2 \frac{\partial v_{gn}}{\partial r} - 2 \frac{v_{gn}}{r} - \frac{1}{r} \frac{\partial v_{g\theta}}{\partial \theta} - \frac{v_{gn}}{r} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \sin 2\theta d\theta \quad (32)$$

推力阻力係數：

$$C_{Dt} = \frac{2}{\rho_{g\infty} u_{g\infty}^2} \int_0^\pi [\rho_g v_{gn} (v_{gn} \sin \theta - 2v_{g\theta} \sin^2 \theta)] d\theta \quad (33)$$

全部阻力係數：

$$C_D = C_{Dp} + C_{Df} + C_{Dt} \quad (34)$$

經由全部阻力係數的計算，可獲得油滴因阻力的關係求得加速度：

$$\frac{du_d}{dt} = -\frac{3}{8} \frac{\rho_{g\infty}}{\rho_l} \frac{u_{g\infty}^2}{r_0} C_D \quad (35)$$

在很短的時間內 Δt ，油滴由加速度關係式，求出油滴和氣相流場間因阻力造成的相對速度的變化：

$$\Delta u = \Delta t \times \frac{du_d}{dt} \quad (36)$$

外界流場邊界速度之調整為

$$u_{g\infty}(x, r, t + \Delta t) = u_{g\infty}(x, r, t) + \Delta u \quad (37)$$

所解的數學模式包含氣液兩相，因此相關的熱力學性質和係數如：比熱、黏滯係數、熱傳導係數、擴散係數的計算則由參考文獻[8,13]獲知。

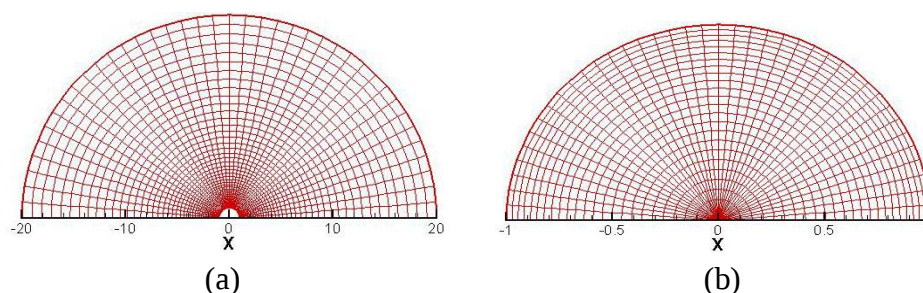
三、數值模式

模擬上述的物理問題，首先，在氣液兩相的計算領域建立適當的格點數。為了有效地利用計算領域的格點總數，乃採用 hyperbolic tangent function [11]產生不均勻的格點分佈，並在氣液兩相交界面將格點加密。隨後，發展數值模式來解決此一問題。此數值模式採用有限體積法對氣液兩相的統御方程式做離散化處理，採用 SIMPLER [12]演算法疊代求出氣液兩相之流場，先求出氣相流場，利用氣液兩相的邊界條件求出液相邊界條件，隨後再求出液相流場，重複疊代，直至收斂為止。對流項、黏滯項和擴散項等相關物理量皆以 Power-law Scheme 計算。離散化後的所得到的線性代數方程式，則是用 TDMA (TriDiagonal-Matrix

Algorithm) 求解。

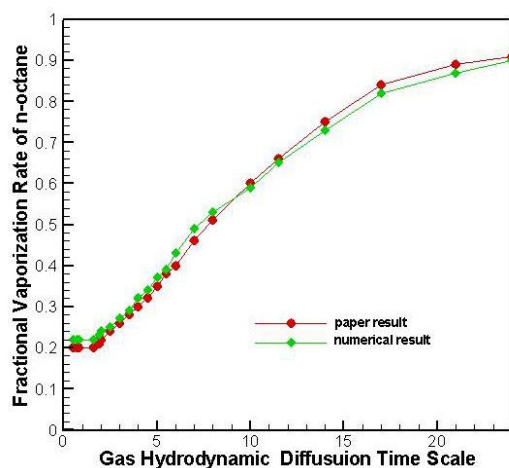
四、結果與討論

分別建立氣、液兩相流場所所需的計算格點，其中氣相格點數 75×41 ，液相格點數 25×41 ，如圖二所示。首先進行程式驗證，隨後探討不同乙醇混合汽油的油滴燃燒現象。汽油成分採的 n-octane (C_8H_{18}) 加入 ethanol (C_2H_5OH) 形成雙成分油滴，採用三種不同混合比例之燃油進行分析，包含：E20 (80% n-octane + 20% ethanol)、E50 (50% n-octane + 50% ethanol)、E80 (20% n-octane + 80% ethanol)，計算模擬條件為環境溫度為 1000 K、壓力為 1 atm、油滴初始半徑 $100\mu m$ 、油滴初始溫度為 300 K 及油滴雷諾數 (Re) 為 67.7。



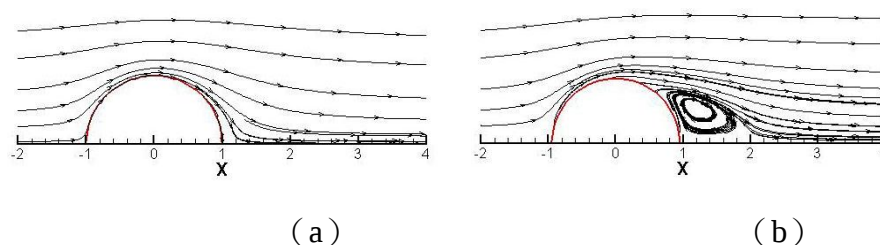
圖二、 (a)油滴外部氣相流場之格點分佈圖 (b)油滴內部流場之格點分佈圖

為了準確模擬多成分油滴暫態的燃燒過程。在此，先驗證數值程式準確性，以 Megaridis et al. [7] 結果為比較標準，計算模擬條件為壓力 10 atm、溫度 1250 K 和雷諾數 100 的層流氣相流場流經雙成分油滴 (50% n-octane C_8H_{18} 混溶 50% benzene C_6H_6) 溫度為 300 K 的蒸發現象。經由計算結果得知，圖三為油滴蒸發率與文獻結果驗證比較，結果與文獻資料相當吻合。

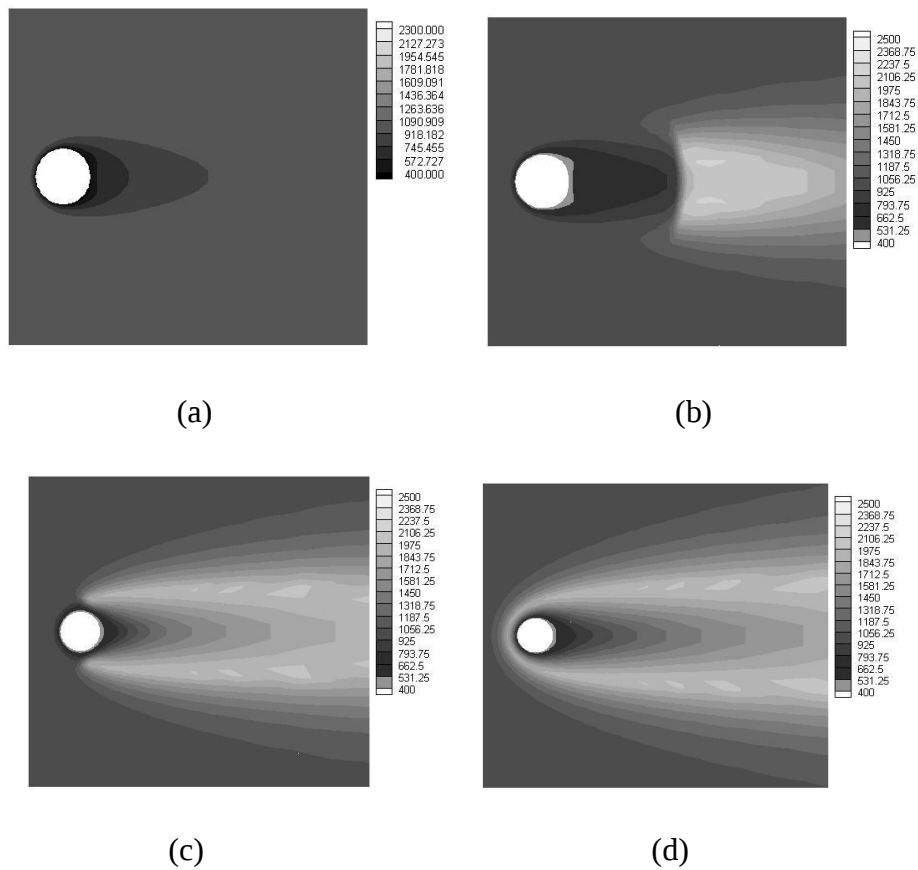


圖三、油滴蒸發比率與 Megaridis et. al. [7] 結果比較圖

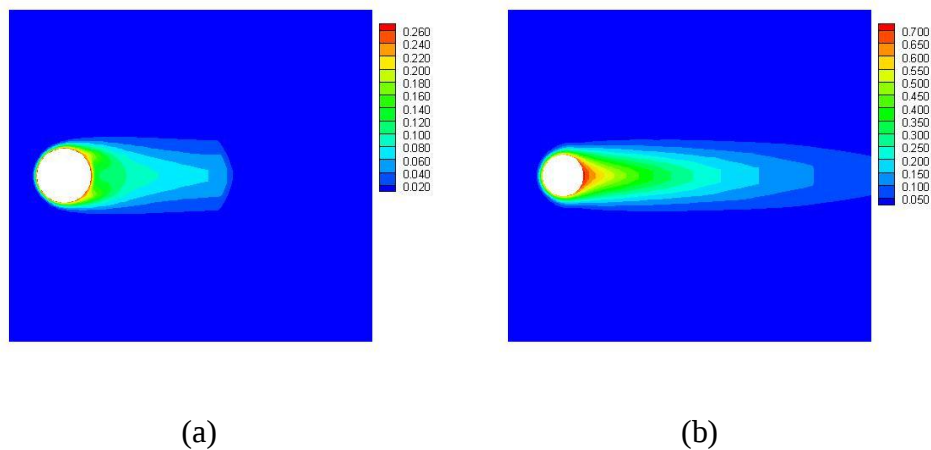
採用 E80 雙成分油滴探討 $Re=67.7$ 之氣相流場變化(圖四)。初時 ($t'=100$)，在氣相流場中，油滴逐漸受熱，內部將逐漸升溫，油滴蒸發現象還不明顯，氣流流過油滴，油滴後方還未形成渦流。隨著時間增加 ($t'=3000$) 時，油滴蒸發現象明顯，在表面形成 Stefan flow，因此油滴後方的渦流效應也隨之增強。至於氣相流場的溫度變化，因初期油滴為低溫，氣相流場為高溫，油滴一暴露在高溫流場後，氣相流場開始加熱油滴內部，油滴表面產生些許蒸發油氣，因氣相流場的流動，油氣往下游移動(圖五(a))。隨著時間增加，油滴蒸發出的油氣變多，因化學反應作用，油氣與氧氣會在下游點火燃燒，產生尾部火焰 (Wake Flame) (圖五(b))。當時間繼續增加，燃燒產生的熱量與更多蒸發的油氣發生更激烈的化學反應，渦流火焰會逐漸往油滴後面靠近，進而產生過渡火焰 (Transition Flame) (圖五(c))，最後火焰把整個油滴包圍形成產生包圍 (Envelope Flame) 火焰(圖五(d))。圖六、七為雙成分油氣在不同時間的比較圖，初時，主要加熱油滴內部，n-octane 和 ethanol 油氣很少的往下游移動(圖六(a)、圖七(a))。隨著時間增加，油滴內部溫度增高，兩者的油氣量逐漸變多(圖六(b)、圖七(b))，但油滴 E80 只含 20%的 ethanol，當 20%的 ethanol 逐漸蒸發完畢，ethanol 的油氣反而逐漸變少(圖七(c))，同樣地 n-octane 的油氣還是繼續增加。



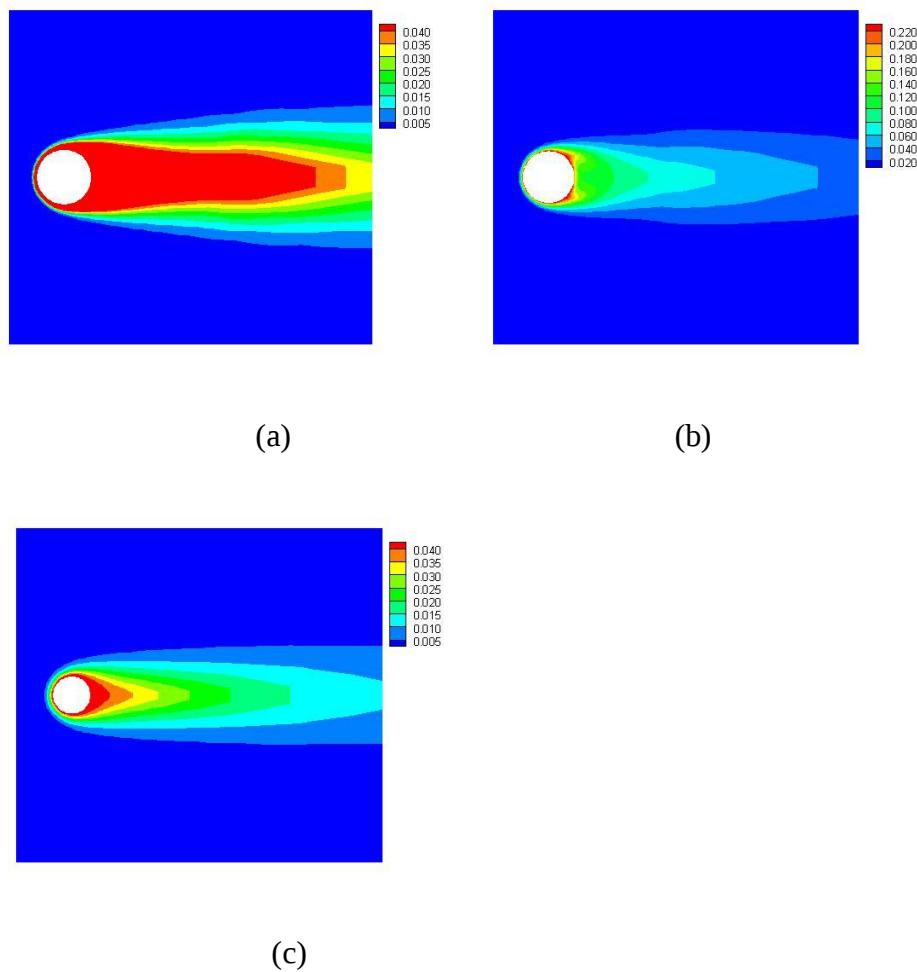
圖四、不同無因次化時間E80油滴外部氣相流場變化圖：(a) $t'=100$ ，(b) $t'=3000$ 。



圖五、不同無因次化時間E80油滴外部氣相溫度變化圖：(a) $t'=500$ ，(b) $t'=2000$ ，
(c) $t'=9000$ ，(d) $t'=11000$ 。

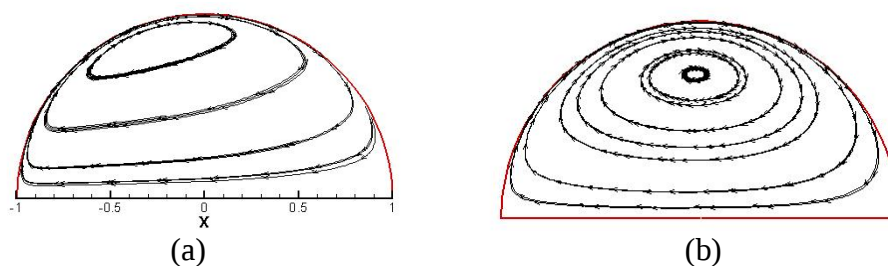


圖六、不同無因次化時間E80油滴蒸發之 C_8H_{18} 質量分率變化圖 (a) $t'=1000$ ，(b) $t'=9000$ 。

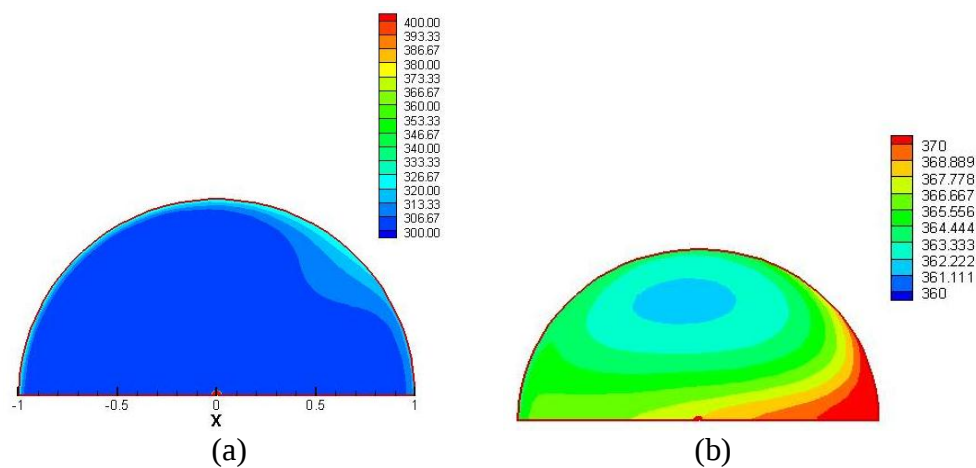


圖七、不同無因次化時間E80油滴蒸發之 C_2H_5OH 質量分率變化圖(a) $t'=1000$ ，(b) $t'=3000$ ，(c) $t'=11000$ 。

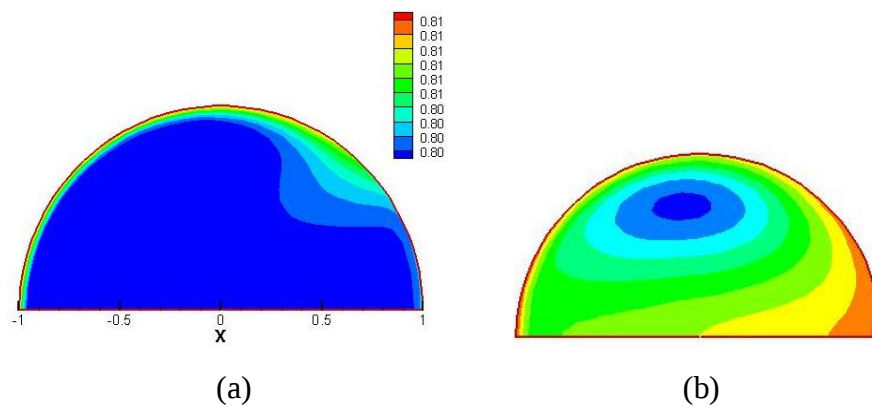
圖八為油滴內部液相流場的暫態變化，在 $t'=100$ ，因氣相流場的流動，油滴內部會產生渦流。隨著時間增加，油滴內部的渦流會往中央移動，當 $t'=3000$ 時，中央渦流增強，直至油滴內部加熱完畢都不會有太大變化。由於氣相流場加熱於油滴內部，初時，熱量藉由熱傳導加熱油滴內部，當時間增加，油滴內部流場同時受到外部氣相流場剪切力帶動下逐漸增強，加熱溫度會隨著流場變化加熱油滴，造成油滴內部中央部分溫度最高（圖九），若加熱時間繼續增加，油滴內部會逐漸到達特定溫度分佈直至油滴表面達沸點溫度。而油滴內部的 *n*-octane 和 ethanol 初時雖均勻分佈於油滴內部，但隨著時間增加，同樣地內部流場受到外部流場作用及熱傳作用，產生渦流形狀的不同成分濃度變化，且因蒸發作用，油滴中 *n*-octane 濃度愈來愈大，ethanol 濃度愈來愈小（圖十、十一）。



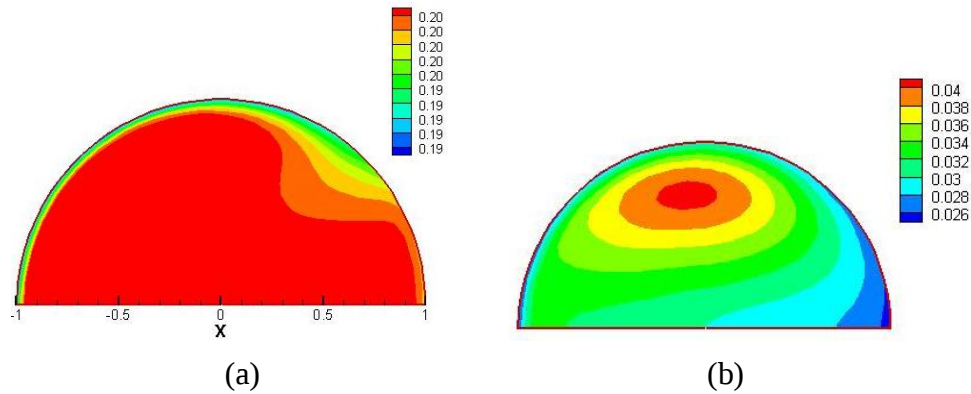
圖八、不同無因次化時間E80油滴內部液相流場變化圖：(a) $t'=100$ ，(b) $t'=3000$ 。



圖九、不同無因次化時間E80油滴內部溫度(K)變化圖：(a) $t'=100$ ，(b) $t'=9000$ 。

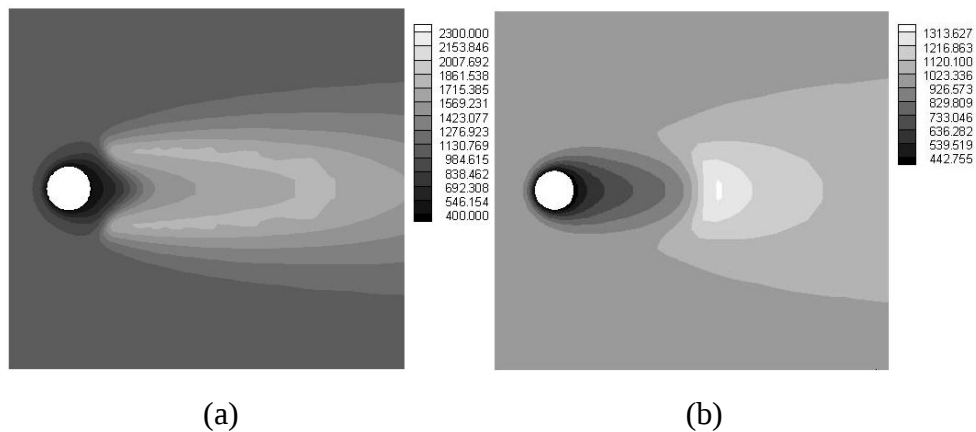


圖十、不同無因次化時間E80油滴內部 C_8H_{18} 質量分率變化圖：(a) $t'=100$ ，(b) $t'=9000$ 。



圖十一、不同無因次化時間E80油滴內部 C_2H_5OH 質量分率變化圖：(a) $t'=100$ ，(b) $t'=9000$ 。

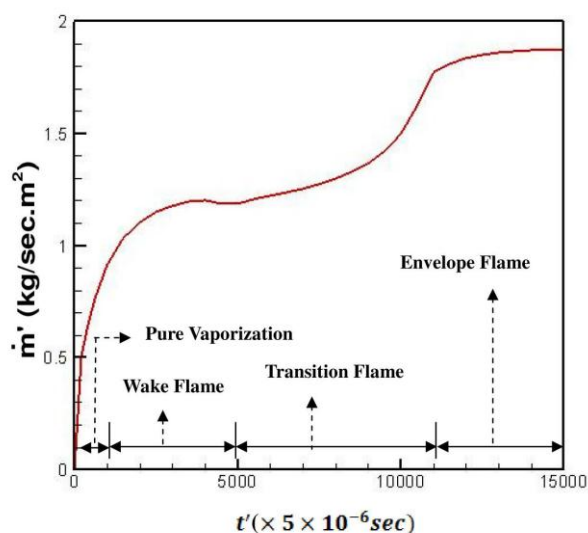
在 E80 雙成分油滴蒸發分析之後，以相同初始熱流場條件下，進一步探討 E50/E20 燃油組成之分析比較，其計算結果與 E80 油滴內外部之氣、液兩相的傳輸模式相似，但因組成不同，油滴性質受到改變，其中純 n-octane 及 ethanol 之沸點溫度分別為 399.15 K 及 351.65 K，燃燒熱分別為 1.2228×10^6 kcal/(kg mole) 及 3.25×10^5 kcal/(kg mole)，因此對於雙成分混摻油滴的燃燒現象會有很大差異。對 E50 和 E20 而言，雖然 ethanol 有較低的沸點容易蒸發，但燃燒過程的化學反應速率和釋放的熱量都比 n-octane 慢和小，因此，所形成的火焰模式時間和燃燒的溫度都比 E80 長和低（圖十二、圖五(d)）。



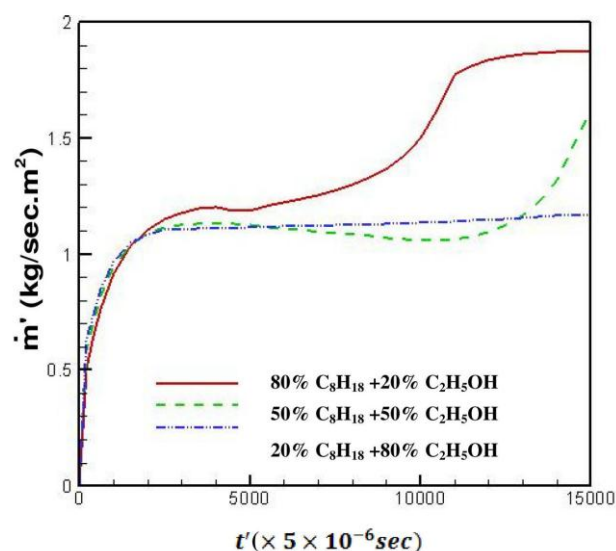
圖十二、在相同無因次化時間 $t'=11000$ 的油滴外部氣相溫度變化圖：(a)E50，(b) E20。

圖十三是不同無因次化時間E80油滴的蒸發率圖。在 $t' \leq 1100$ ，氣相流場的熱量主要加熱油滴內部，但油滴蒸發率還是慢慢增加，為純蒸發階段。當 $1100 < t' \leq 5000$ ，油滴內部溫度升高，氣相流場的熱量提升了油氣蒸發，產生燃燒現象，形成尾部火焰。在 $5000 < t' \leq 11000$ ，渦流火焰逐漸接近油滴後部變成過渡火焰，氣相高溫區更接近於油滴表面，更能增加油滴的蒸發率。最後 $11000 < t' \leq 15000$ ，

已在油滴周圍形成包圍火焰，整個氣相高溫區包圍於油滴表面，油滴的蒸發率更不斷增加。圖十四是E80、E50和E20的油滴蒸發率比較圖，在 $t' \leq 1100$ 時（純蒸發過程），由於ethanol的沸點比n-octane低，且E20含ethanol最多，E50次之，E80最少，因此，E20的蒸發率最高，E50次之，E80最低。在 $t' \geq 1100$ 時，因E80 n-octane含量最高，且n-octane化學反應速率和燃燒釋放的熱量都比ethanol快和大，因此，只要產生燃燒現象，從尾部火焰、過渡火焰至包圍火焰的變化時間，以E80最短E50次之，E20最長，因此，E80蒸發率最大，E50次之，E30最小。



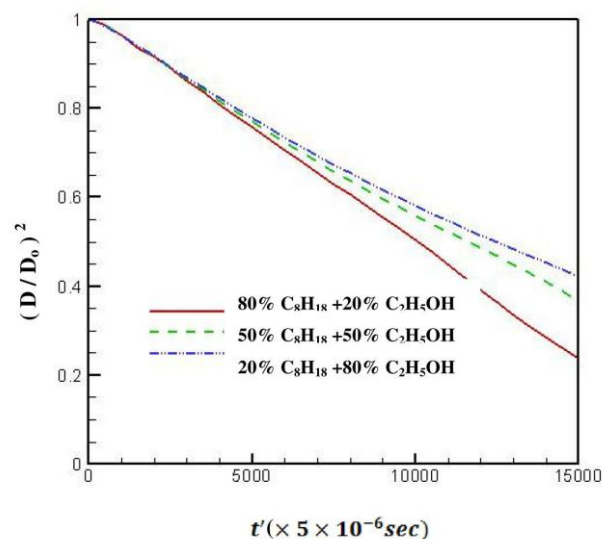
圖十三、 E80在不同無因次化時間的蒸發率圖。



圖十四、 E80、E50和E20在不同無因次化時間的蒸發率比較圖。

在燃燒過程中，由於火焰的產生，影響不同組成的雙成分油滴的蒸發率。從圖十五的 D2 -Law 獲知，在相同的計算時間內，E80 最小，代表油滴蒸發率最

快，E20 最大，代表油滴蒸發最慢，E50 則介於兩者之間。



圖十五、 E80、E50和E20在不同無因次化時間的 D^2 -Law變化比較圖

五、結論

本研究已成功以數值方法計算雙成分油滴在熱對流流場下的燃燒現象。在加熱過程中，油滴內部流場會有渦流產生，溫度和不同成分的濃度，因受流場作用，也會依渦流形狀分佈。對油滴蒸發率而言，在純蒸發過程，E20 的蒸發率最高，E50 次之，E80 最低。當燃燒現象產生時，由於尾部火焰、過渡火焰至包圍火焰的變化時間，以 E80 最短，E50 次之，E20 最長，因此，E80 蒸發率最大，E50 次之，E30 最小。

六、致謝

本論文感謝經濟部學界開發產業技術計畫之經費補助，計畫編號：101-EC-17-A-16-S1-169

七、參考資料

- [1] W. A. Sirignano, Fuel droplet vaporization and spray combustion theory, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 9, 1984, pp. 291.
- [2] C.C. Liu, W.H. Chen, T.L. Jiang, Model of unsteady n-octane droplet burning in high-temperature streams, *Comb. Sci. and Tech.*, Vol. 176, 2004, p. 183.
- [3] R. C. Reid, J. M Prausnitz, B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, *McGraw-Hill*, New York., 1988.
- [4] A. Y. Tong, W. A. Sirignano, Multicomponent Transient Droplet Vaporization with Internal Circulation: Integral Equation Formulation And Approximate Solution, *Numerical Heat Transfer*, Vol. 10, 1986, pp. 253-278.

- [5] A. Y Tong, W. A. Sirignano, Multicomponent Droplet Vaporization in A High Temperature Gas, *Combustion and Flame*, Vol. 66, 1986, pp. 221-235
- [6] C. M. Megaridis, W. A. Sirignano, Numerical Modeling of A Vaporizing Multicomponent droplet, *Twenty-Third Symposium (International) On Combustion*, 1990, pp.1413-1421.
- [7] C. M. Megaridis, W. A. Sirignano, Multicomponent Droplet Vaporization in A Laminar Convective Environment, *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 87, 1992, pp. 27-44.
- [8] C. M. Megaridis, Liquid-Phase Variable Property Effects in Multicomponent Droplet Convective Evaporation, *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 92, 1993, pp. 291-311.
- [9] M. Mawid, S.K. Aggarwal, Analysis of Transient Combustion of A Multicomponent Liquid Fuel Droplet, *Combustion and Flame*, Vol. 849, 1991, pp. 197-20.
- [10] G. Strotos, M. Gavaises, A. Theodorakakos, G. Bergeles, Numerical Investigation of The Evaporation of Two-Component Droplets, *Fuel*, Vol. 90, pp. 1492-1507, 2011.
- [11] I. F. Thompson, Z. U. A. Warsi, C.W. Mastin, *Numerical Grid Generation*, North-Holland, 1985.
- [12] S. V. Patankar, *Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Washington D.C., 1980.
- [13] G. M. Faeth, Current status of droplet and liquid combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 3, 1977, pp.191.
- [14] C. K. Law, Heat and mass transfer in combustion: Fundamental concepts and analytical techniques, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 10, 1984, pp.295.
- [15] S. Prakash, W. A. Sirignano, Heat and mass transfer in combustion: Liquid fuel droplet heating with internal circulation, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 21, 1978, pp.885.
- [16] G. Strotos, M. Gavaises, A. Theodorakakos, G. Bergeles, Numerical investigation of evaporation of Two-component Droplets, *Fuel*, Vol. 90, 2011, pp. 1492-1507.

異戊二烯與不相容物質之熱分析

Thermal analysis of isoprene with incompatible materials

林建志²、黃聖點²、曾若鳴¹

J. Z. Lin, S. T. Huang, J. M. Tseng

中臺科技大學安全與防災科技研究所

Institute of Safety and Disaster Prevention Technology,
Central Taiwan University of Science and Technology

陳俊六³

J. L. Chen

高雄市政府勞工局勞動檢查處

Labor standards inspection office,
Labor affairs bureau, Kaohsiung city government

張承明⁴

C. M. Chang

行政院勞委會勞工安全衛生研究所

Institute of occupational safety and health,
Executive Yuan, Republic of China (Taiwan)

薛博元⁵

B. Y. Xue

中臺科技大學環境與安全衛生工程系

Department of safety health and environmental engineering,
Central Taiwan University of Science and Technology

摘要

異戊二烯為常見橡膠工業原料，由於安全資訊的不齊全，近年來於國內外發生多起工安意外事故，這已成為一大隱憂。因此，本研究藉由熱分析技術分析與評估異戊二烯之熱分解特性，並根據異戊二烯製程中可能碰到的不相容性物質進行安全性評估。實驗分為微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 之分析。結果顯示異戊二烯具有易燃性與不穩定性的危害，且放熱量達 1,100 J/g，當異戊二烯接觸不相容性物質時會引發不可預期的危害。這項研究成果將

¹ 中臺科技大學安全與防災科技研究所，助理教授 (E-mail: jmtseng@ctust.edu.tw)

² 中臺科技大學安全與防災科技研究所，研究生 行具

³ 高雄市政府勞工局勞動檢查處，處長

⁴ 行政院勞委會勞工安全衛生研究所，研究員

⁵ 中臺科技大學環境與安全衛生工程系，專題生

可提升相關產業的製程安全評估。

關鍵字：異戊二烯、安全資訊、熱分析、易燃性、微差掃描熱卡計 (differential scanning calorimetry, DSC)

Abstract

Isoprene is extensively used as a raw material in synthetic rubber industry. Unfortunately, safety information regarding to isoprene is not clear that had induced accidents around the world. Therefore, thermal analysis technique was applied to evaluate the thermal characteristics of isoprene and mixed with incompatible substances, carried out by differential scanning calorimetry (DSC). Results by this study indicated that isoprene had flammability and instability characteristics, its heat of reaction was more than 1,100 J/g. Safety information can be applied to enhance process safety in terms of isoprene.

Keywords: isoprene, safety information, thermal analysis, differential scanning calorimetry (DSC), flammability

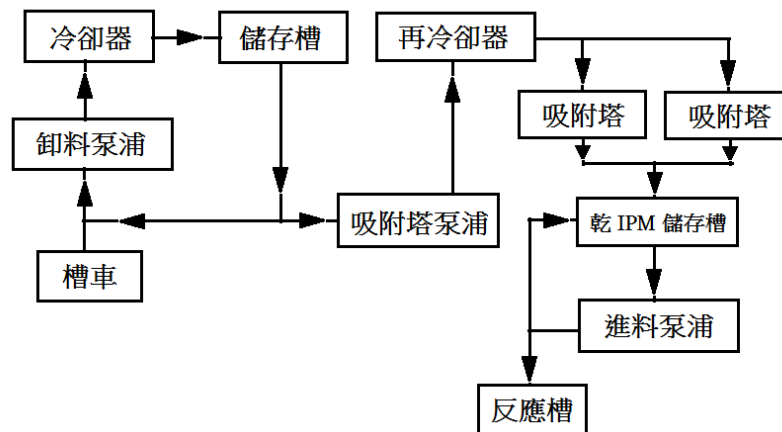
一、前言

異戊二烯 (isoprene) 為橡膠產業重要原料，藉由原料本身的單體聚合或與苯乙烯、丁二烯經聚合反應而生產各式合成橡膠，引此廣泛被應用。但異戊二烯本身具有易燃、易揮發及不穩定的反應性，導致國內外曾因為安全資訊的不足而引發多起工安事件 [1]，如表一所示，因此為了防止類似意外事故方發生，對於異戊二烯的安全資訊的加強是有必要性的。

表一、異戊二烯相關事故

國家	時間	物質	原因	死/傷人數
美國	1974 年	異戊二烯、 戊烷、 丁二烯	製程操作錯誤 (Technical-failure)	2/12
美國	2010 年	異戊二烯	槽車翻覆	無
美國	2011 年	異戊二烯	二台載運異戊二烯之滑軌車出軌	無
日本	1983 年	異戊二烯	焊接火花引燃造成爆炸	1/3
俄羅斯	2003 年	異戊二烯	精煉廠洩漏異戊二烯	1/27 (45 人中毒)
台灣	2011 年	異戊二烯	分子篩的內容物未迫淨 (purg- ing) 處理完全，在太空包內發生聚合 放熱反應易燃性物質揮發，因自 燃導致熱聚合後起火燃燒。	無

異戊二烯合成橡膠的製造過程繁瑣，其中以異戊二烯進行純化步驟較容易發生意外事故，其步驟如圖一所示，異戊二烯進入反應器前，需經由氧化鋁分子篩過濾原料中的水份與雜質，但殘留於分子篩內的異戊二烯或異戊二烯蒸氣容易導致火爆炸發生。2011 年台灣某化學工廠未將純化後的廢棄物（以達吸附飽和之氧化鋁分子篩）徹底進行迫淨 (purg-
ing)，使異戊二烯殘留於氧化鋁分子篩內，由於當日氣候炎熱，致使異戊二烯從分子篩內釋出蒸氣，最後累積於密閉太空包內，而後接觸熱源而發生燃燒，如圖二所示。類似事件一再的發生，這已成為一大隱憂 [2]。本研究將探討異戊二烯放熱特性及異戊二烯與不相容性物質的反應性，透過微差掃描熱卡計及燒杯試驗將可觀察異戊二烯熱分解反應情形，相關訊息可避免類似意外事故再度發生。



圖一、異戊二烯純化流程圖



圖二、氧化鋁吸附異戊二烯於太空包封裝後燃燒分解事故現場情形

二、 研究方法

本研究實驗分為兩部分，第一部分為熱分析技術 [3-6]，使用儀器為微差掃描熱卡計 (DSC)，分析異戊二烯熱分解參數，其中參數包含起始反應溫度、放熱量及達最高峰值溫度，DSC 儀器設定是採用 4、6、8°C/分，不同升溫速率進行昇溫實驗，以便觀察其熱分解特性。第二部分為異戊二烯與不相容性物質之燒杯實驗與熱特性分析，燒杯試驗是將異戊二烯與不相容性物質於燒杯內進行混合，最後觀察記錄其反應情形，除了燒杯試驗，也將搭配 DSC 於升溫速率 4°C/分環境下觀察不相容性物質與異戊二烯之反應性。

三、 實驗設備

本研究使用 TA 公司所生產微差掃描熱卡計 (DSC) (TAQ20)。其操作溫度範圍由 0°C 至 725°C，昇溫速率可由 0.01°C/min 至 100°C/min，偵測靈敏度為 1.0 uW。採用耐高壓材質可耐壓 10 MPa，經由精密天平量取重量，使性樣品完全封住，避免異戊二烯蒸氣逸散導致測量失敗。DSC 機型為熱流式 (Heat-flux)，並使用氮氣環境下進行實驗以確實模仿儲存條件。利用爐體加熱器產生的熱量流入樣品及參考坩堝內，以維持兩坩堝的溫度差 (ΔT) 為零。所得熱譜為熱流功率對時間（或溫度）圖，加以積分則可求得焓變化。

四、 研究物質

1. 異戊二烯：本研究的異戊二烯是由台灣李長榮化工及台橡化工所提供，由於物質具有不穩定性，因此實驗前均保存於 4°C 冰箱。異戊二烯是一種共軛二烯烴，分子式為 C_5H_8 。物質本身不溶於水，且為無色液體，但能與乙醇、乙醚、丙酮和苯等溶劑混溶。且易自身聚合，也易與不飽和化合物共聚合。異戊二烯基本物理性質如表二。

表二、異戊二烯性質

性質	
化學式	C_5H_8
摩爾質量	$68.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
外觀	無色液體，揮發性極高
氣味	輕微的芳香味
密度	0.681 g/cm^3
熔點	-145.95°C
沸點	34.067°C
閃火點	-54°C
自燃溫度	395°C
蒸氣壓	$400\text{mg @}20.6^\circ\text{C}$
爆炸界限	1.5–8.9%

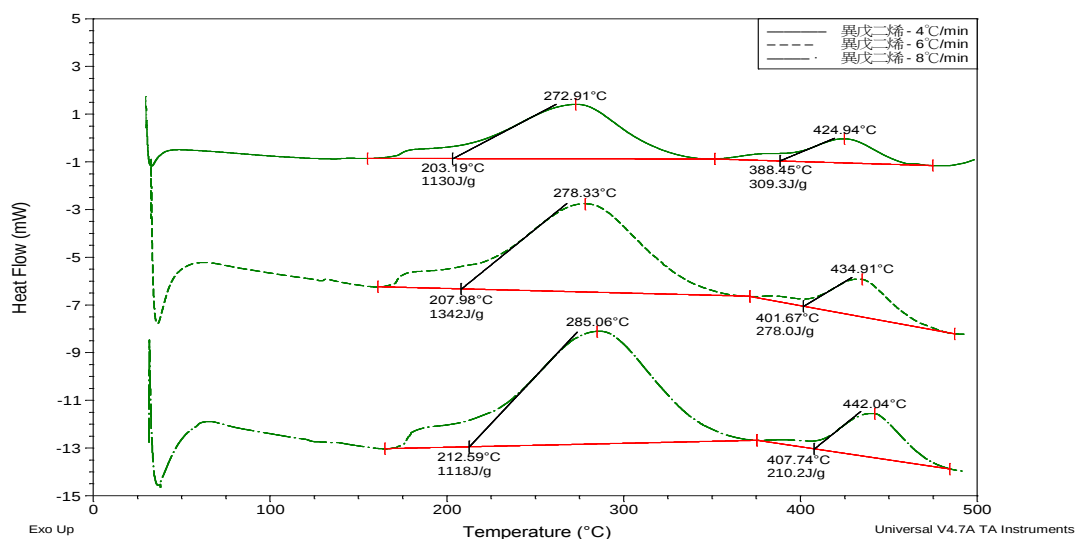
2. 不相容性物質：本研究不相容性物質包含硫酸、鹽酸、硝酸、氧化鐵，上述不相容性物質是根據製程中可能接觸物質進行選擇的 [7]，實驗將異戊二烯與不相容性物質混合，經由燒杯試驗與 DSC 熱分析試驗確認其放熱情形。

五、 異戊二烯之熱分析

首先進行異戊二烯分解之熱分析，本實驗使用 DSC 進行昇溫測試，昇溫速率分別為 4、6 和 8°C/min，測試結果顯示於表三和圖三，由於異戊二烯屬於高揮發性物質，需先封存於坩鍋內再進行重量量測。由圖三 可觀察到異戊二烯加熱到 500°C 時會有兩階段放熱反應，第一放熱波峰的起始溫度大約在 203–212°C，放熱量為 1,122–1,343 kJ/kg，緊接著將會產生較小的第二放熱波峰，起始溫度大約為 388–407°C，峰值溫度為 424–442°C，放熱量為 213–311 kJ/kg，由此次測試結果可得到異戊二烯於熱分解時會釋放出大量熱能，若於儲存、運輸或是使用時碰到外部火源將導致異戊二烯溫度到達起始溫度，就有可能發生的失控反應，其後果難以想像，因此溫度控制是相當重要的要素。

表三、異戊二烯昇溫測試結果表

昇溫速率 (°C/min)	4	6	8
樣品量 (mg)	2.4	2.4	2.8
第一峰起始溫度 (°C)	203.2	208.0	212.6
第一峰值溫度 (°C)	272.9	278.3	285.1
第一峰放熱量 (kJ/kg)	1,130	1,342	1,118
第二峰起始溫度 (°C)	388.5	401.7	407.7
第二峰值溫度 (°C)	424.9	434.9	442.0
第二峰放熱量 (kJ/kg)	309.3	278.0	210.2



圖三、異戊二烯於昇溫測試熱譜圖

六、 異戊二烯與不相容物之燒杯試驗

欲瞭解異戊二烯與不相容物質之反應情形，本研究採用最直接的燒杯試驗辦法，燒杯試驗不僅可初步瞭解反應狀況亦可做為 DSC 熱分析之前置作業，由於異戊二烯加入不相容性物質時反應相當劇烈，經由燒杯試驗調整不相容物質濃度使反應速率降低，其一可保護設備不受其損壞，亦可清楚觀察異戊二烯與不相容物質之反應熱量變化的過程。

首先異戊二烯加入濃硫酸 98% 時 (混合比例為 10:1)，溶液溫度瞬間提高產生沸騰現象，且溶液顏色由無色轉為黑褐色，實驗結果得到，欲進行 DSC 測試實驗時硫酸濃度必須將其稀釋至 2 倍以上，反應較為平緩，方能進行測試。當加入硝酸時，一開始反應沒有硫酸激烈，但溶液顏色由無色轉為黃色，溫度也會隨之提高，放置 10 分鐘後進入沸騰，如圖四所示。另外，加入鹽酸時，反應較不明顯，溶液的顏色及溫度都未明顯改變或升高，是較為特別的。詳細不相容性反應變化可察看表 4。



圖四、異戊二烯混入硝酸放置 10 分鐘後進入沸騰。
(燒杯由左至右分別為硫酸、硝酸與鹽酸)

表 4、異戊二烯與不相容物質之燒杯試驗反應結果表

不相容物質	濃度 (N)	顏色變化	溫度變化	反應情形
硫酸	36	無色透明-黑褐色	溫度快速上升，至最高溫約 76°C	混合後馬上出現沸騰現象
硝酸	16	無色透明-黃色	上升速度較硫酸平緩	靜置 10 鐘後進入沸騰，並冒出黃色氣體
鹽酸	12	無顏色變化	無明顯溫度變化	無明顯變化

七、異戊二烯與不相容性物質反應之熱分析實驗

異戊二烯與不相容物質反應之熱分析實驗室採用 DSC 測試分析，測試物質包含硫酸、鹽酸、硝酸及氧化鐵，測試條件皆於昇溫速率 4°C/分下進行。首先針對不同稀釋倍數的硫酸進行試驗，將濃硫酸 36N 進行稀釋倍數為 2、4 和 8 倍 (濃度為 18N、9N 及 4.5N) 硫酸，詳細實驗設定條件如表五所示，實驗結果如圖 5。異戊二烯混入 18N 硫酸的放熱量偏低是由於 18N 硫酸濃度過高，導致鉗鍋未進入設備測試前樣品就已經開始放熱，所以導致如此結果。可觀混入稀釋倍數 4、8 倍硫酸可較清楚瞭解整個反應之熱變化，當異戊二烯加入硫酸時會產生 2 個放熱波峰，單一峰最大放熱量可高達 1,800 kJ/kg，與先前測試的純異戊二烯相較下，增加大量反應熱。

接著進行測試異戊二烯混入不同種類酸 (硫酸、鹽酸和硝酸)，將酸的濃度設定在 6N，詳細實驗設置條件於表六所示。實驗結果如圖六所示，首先比較硫酸與鹽酸試驗結果可以發現，硫酸反應初期會產生一個較大的放熱波峰大約為 350 kJ/kg，而鹽酸僅為 40 kJ/kg，但兩者於 200°C 左右時會產生一個最大的放熱峰且放熱量相差不大，大約為 2,000 kJ/kg。較為特別是混入硝酸的結果，由圖可觀察到當混入硝酸時會產生多段放熱反應，反應相當複雜，反應起始溫度提前至 80°C 左右，從放熱峰形狀為尖銳型，顯示當混入硝酸時反應劇烈，有類似爆炸式的反應產生，具有高度危險性。綜合比較三種不同種類的酸對異戊二烯反應所產生的影響，其共通點為混入酸類時異戊二烯的起始反應溫度皆會提前，且放熱量將會高於純物質異戊二烯，因此當儲存、運輸或使用異戊二烯與酸類時，必需做好事當隔離所施，避免異戊二烯與酸類接觸，防範事故於未然。

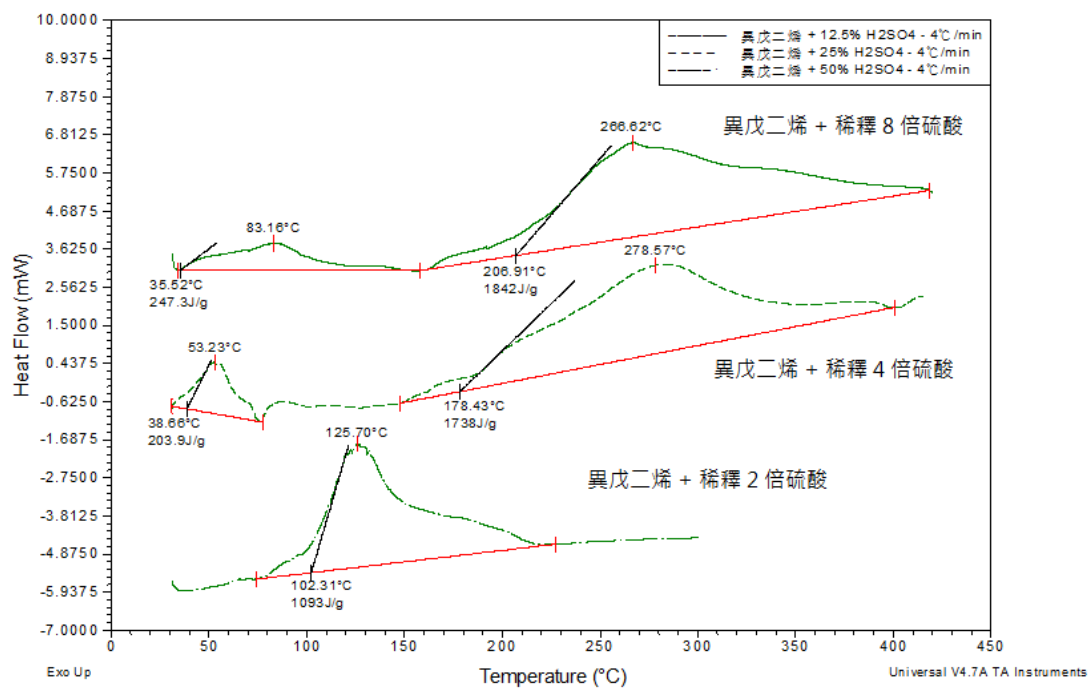
最後進行異戊二烯混和氧化鐵實驗，由圖七觀察到異戊二烯未混入氧化鐵與混和後其整體放熱趨勢相似，共通點皆有兩個明顯放熱峰產生，但加入氧化鐵後第一峰放熱值由 1130 kJ/kg 下降至 429 kJ/kg，而第二峰放熱值由 307 kJ/kg 上升至 529 kJ/kg，顯示異戊二烯加入氧化鐵後會使放熱量延後。

表五、異戊二烯混入不同濃度硫酸之實驗設置

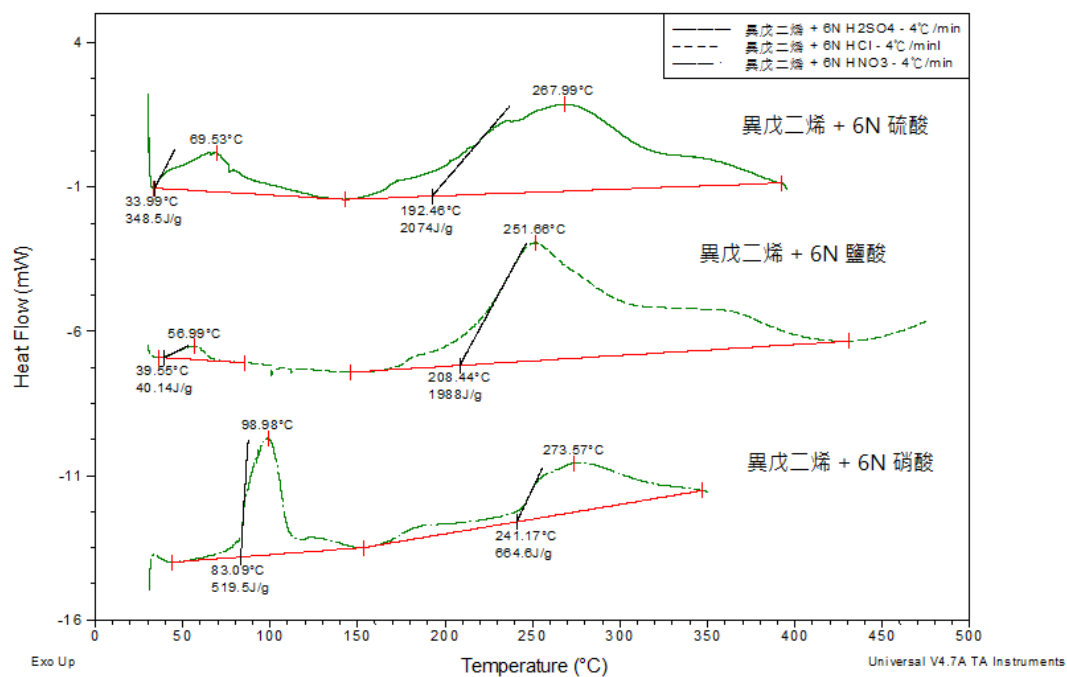
硫酸稀釋倍數	2	4	8
硫酸濃度 (N)	18	9	4.5
混入硫酸量 (mg)	1.1	0.9	0.9
異戊二烯量 (mg)	2.5	2.4	2.4
升溫速率 (°C/min)	4	4	4

表六、異戊二烯混入不相容物質實驗設置

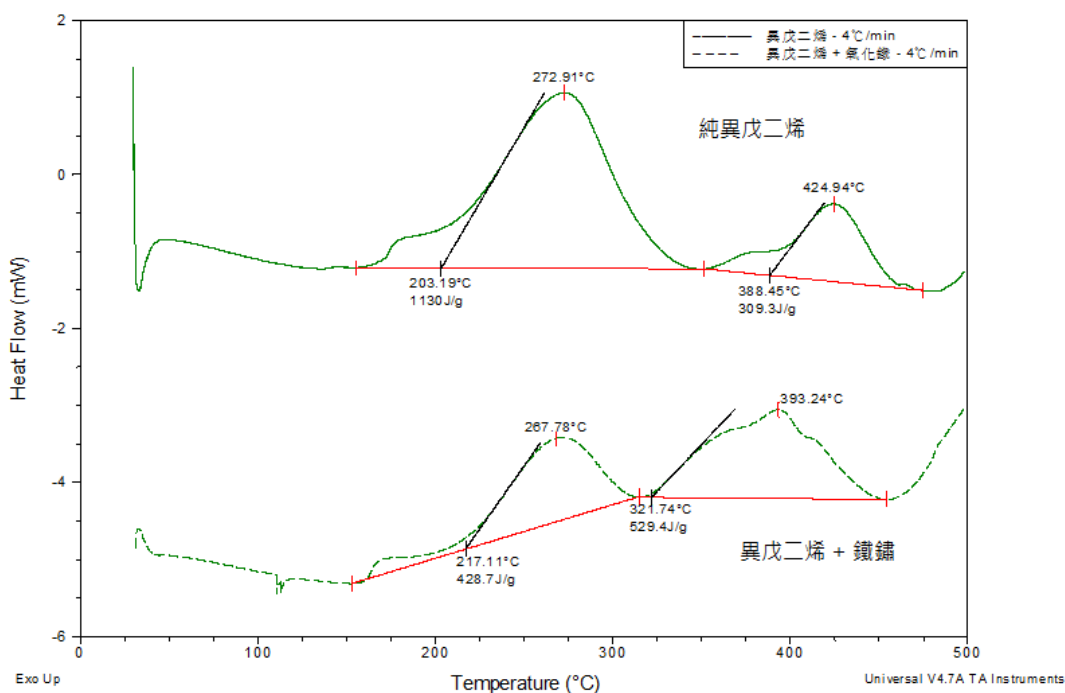
	硫酸	鹽酸	硝酸	氧化鐵
濃度 (N)	6	6	6	-
混入量 (mg)	0.9	1.0	1.1	1.1
異戊二烯量 (mg)	2.5	3.0	2.8	2.3
升溫速率 (°C/min)	4	4	4	4



圖五、異戊二烯混入不同濃度硫酸之 DSC 實驗比較



圖六、異戊二烯混入不同酸之 DSC 實驗比較



圖七、純異戊二烯與混入氧化鐵 DSC 結果比較圖

八、 結論與建議

由上述實驗我們可瞭解異戊二烯熱分解時會產生大量熱能，若與不相容性物質接觸時將會使異戊二烯放熱量提升且反應起使溫度會提前，使危險性增加，根據相關文獻以及實驗結果對於異戊二烯做出以下結論與建議：

1. 異戊二烯的保存：

異戊二烯本身的結構屬於不穩定且放熱量達 1,100 J/g，若於儲存、運輸及製程中有外界熱源的干擾，都會導致事故風險提高，最嚴重是引發異戊二烯的失控反應，此時將引起火災甚至是爆炸，因此異戊二烯的溫度控制是相當重要的一個環節。

2. 異戊二烯與不相容性物質：

由不相容實驗得知，不相容性物質會迫使異戊二烯的失控反應提前發生，對於製程、儲存將造成無法預估的嚴重後果，因此對與不相容性物質的儲存與使用管理是工廠須重視的。

參考文獻

- [1] C. James, Chemical accident risks in U.S. industry - A preliminary analysis of accident risk data from U.S., *United States Environmental Protection Agency*, 2000.
- [2] 高雄市勞動檢查處，工業事故資料庫，2012。
- [3] J.C. Jones, *Combustion and Flame*, 124 (2001) 334–336.
- [4] H. Xie, A. Cai, X. Wang. Thermal Diffusivity and Conductivity of Multiwalled Carbon Nanotube Arrays, *Phys. Lett. A*. Vol. 120, 2007, pp, 369.
- [5] P. Ptacek, D. Kubatova, J. Havlica, J. Brandstetr, F. Soukal, T. Opravil. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. *Thermochim. Acta*. Vol. 501, 2010, pp, 24–29.
- [6] V.M. Abdul Mujeeb, K. Muraleedharan, M.P. Kannan, T. Ganga Devi. Influence of trivalent ion dopants on the thermal decomposition kinetics of potassium bromate, *Thermochim. Acta.*, Vol.502, 2010, pp, 24–29.
- [7] 李長榮化學工業，廠務及製程資料 (異戊二烯 SDS)，2012。

煤炭與生質炭共氣化技術發展之可行性與經濟效益評估

Co-gasification of Coal and Biochar Blends Technology Development Feasibility and Economic Evaluation

沈政憲¹、徐恆文²、陳建華³、許介寅⁴、黃國恩⁵

Cheng-Hsien Shen, Heng-Wen Hsu, Chien-Hua Chen, Jieh-Yn Sheu, Kuo-En Huang

工業技術研究院 綠能與環境研究所

Green Energy and Environment Research Laboratories,

Industrial Technology Research Institute, Hsinchu 310, Taiwan

摘要

本研究針對煤炭與生質炭共氣化技術做一經濟性分析評估，分析結果顯示：(1).生質物應以國內生產的稻殼為主；(2).前處理方式建議以焙燒(240~250°C)方式處理木本植物，持溫時間為 0.5 小時為最佳；(3).建議共氣化所添加的焙燒後生質物比例在 5~15%之間；(4).提高水煤漿進料濃度將有助於氣化效率的提升。藉由煤炭與生質物共氣化經濟可行性分析結果顯示：(1).混拌生質物會造成燃料總成本增加；(2).合成氣的熱值低；(3).增加投資回收年限，因此為了增加共氣化技術可行性，建議可以採行降低生質炭處理成本，以利降低投資回收年限，並且配合實施徵收碳稅將有利於生質物與煤炭共氣化的發展。最後建議在國內發展生質物前處理技術，包括：焙燒、裂解和生質物共氣化技術等，並且及早往東南亞地區國家設置生質物前處理廠，以降低運輸成本和未來供應國內對於生質物的需求量。

關鍵字：生質炭、前處理技術、焙燒、共氣化技術、投資回收年限

Abstract

The economic evaluation of co-gasification of coal and biochar blends showed:(1). mainly to the domestic production of rice husk as biomass. (2).the torrefraction (240~250 °C) approach to woody with holding time of 0.5 hours is the

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，經理，E-mail:chshen@itri.org.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，副組長

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員

⁴ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員

⁵ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員

best. (3). biochar addition between 5 to 15% is proposed. (4).cool gas efficiency can be increased by improving coal-water slurry concentrations. Further evaluations indicate: (1).blending biochar with coal will cause the fuel cost to rise, (2).lower the heating value of syngas, (3).result in a longer payback period. To increase the feasibility of co-gasification application, it is suggested that reducing the biochar's cost from innovative pretreatment processes and lowering the payback period are essential for future work. With the implementation of carbon tax there will be incentive to the development of co-gasification of biochar and coal. Finally, it is recommended to develop domestic pretreatment technologies, including torrefractioning, pyrolysing and co-gasification. And invest on building pretreatment plants in the Southeast Asian countries to acquire the biomass supply for the domestic demand.

Keyword: biochar, pretreatment, torrefraction, co-gasification, payback period

一、前言

目前全球對於化石能源的需求仍然不斷的增加，其中對於煤炭的需求尤其明顯，因其蘊藏量較其他化石能源豐富且價格低。2011 年我國煤炭消耗量已超過 6,600 萬公噸，約佔總體能源供應量的 32.03%，預計 2020 年將達總體能源供應量的 37%[1]，若進一步實施減核目標，未來對於化石能源的依賴將會更深。由於煤炭其長期相對價廉穩定且蘊藏量豐富，無疑的仍將成為穩定國內能源供應的重要角色；因此如何將煤炭使用效率提昇、潔淨利用、減碳或轉換為潔淨能源，已成為未來淨煤技術開發的重要課題。淨煤技術中之氣化技術兼具提高能源效率及環保雙重優勢，其獨特優點就是進料具有多元化之彈性，且可利用氣化合成氣生產多種產品，如電力、氫氣、液態燃料及化學原料等[2]，因此成為各先進國家淨煤技術發展之重點，如北美、歐洲與澳洲之氣化複循環[3]（Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC）發電示範廠與結合 CO₂ 捕獲封存之零 CO₂ 排放電廠，美國在 2003 推動之產氫與零排放的未來電廠 Futuregen [4]，日本研究氣化技術結合燃料電池發電的 EAGLE（Energy Application for Gas, Liquid & Electricity）計畫[5]。

對於如何能夠更為有效的使用煤炭除了增加其使用效率，另外在淨煤技術料源端若能添加生質物也可以達到另一減碳目的。依據美國 NETL 在 2009 年的報告中指出，在煤炭的使用上如果配合碳捕獲封存技術(carbon capture and storage, CCS)，並且添加生質物，可以將整個碳排放轉為負值[6]，發展此煤炭與生質物共氣化技術的主要目的在於減碳與增加生質物的利用性；在此生質物的來源主要

是以農業廢棄物為主，避免造成與人類的糧食作物與其他經濟作物產生排擠效應。生質物具有吸收大氣中二氧化碳的能力，由生長至死亡其碳淨排放為零，又稱為「碳中和(carbon neutral)」燃料，碳中和是指總釋放碳量為零；亦即吸收與排放的碳相抵銷達到平衡。

二、生質物焙燒研究分析

一般生質物主要是由纖維素、半纖維素以及木質素所構成，若使用未經過前處理的生質物作為氣化原料時，由於生質物能源密度低，且不符合運輸與儲存方面的經濟性，另外高含水率則會影響氣化效率，加上木質纖維難以研磨且研磨時耗能過高等問題存在，使得未前處理的生質物應用於氣化時會花費更多的成本。焙燒(torrefaction)屬於溫和的預熱解，係將生質物進料在常壓、無氧狀態下逐漸加熱至約 200~300°C，使其有限度的揮發與碳化，同時釋出水分及揮發性有機物，由於生質物的結構組成因種類不同而異，焙燒條件即需視生質物種類而調整。焙燒處理後的生質物比未經處理前具有下列的優點：

- (1) 降低水分含量：同時移除活性組成因而提高疏水性，不僅可避免儲存時發熱與發酵，且當與煤炭混合製漿時可提高製漿濃度。
- (2) 提升能量密度：可降低儲存與運輸所需成本。
- (3) 經由焙燒程序可破壞生質物的纖維性與降低韌性，因而增加研磨性與降低研磨時的能耗。

根據目前國外研究資料顯示，針對挾帶床在生質物共氣化上利用焙燒處理後的生質物，主要以歐洲的荷蘭為主，包括：ECN 和 Buggenum 的研究為主。而生質物的前處理技術主要以焙燒和熱解(pyrolysis)為主，在共氣化的混合比例上一般大都維持在 5~15%左右，主要以穩定的供應量為最大考量，因為一般生質物的來源多以該地區產出為主，因此實務上的混合共氣化上是以穩定連續供應為主，進而達到減碳的效應。目前本研究共氣化的生質物以養菇的廢木屑太空包、咖啡渣、稻殼三種為主，而前處理由低溫到高溫技術可以依序分為：焙燒(約 250~300 °C)、熱解(約 450~500 °C)、氣化(約 800~1,300 °C)與燃燒約(1,300~1,600 °C 以上)，其所對應的產物也由固體(碳)轉為氣態燃氣，最後為產生熱能，其相關的前處理方式以及其所產生的產物如圖 1 所示。焙燒及熱解二者間的差異主要在於對於加熱後的產物要求，一般若不額外處理焦油(tar oil)，則直接使用焙燒技術保留大部分的固體生質炭(biochar)，如果對於焦油的產出有其他用處，則可考

慮利用熱解技術處理生質物。本研究考量與煤炭共氣化混拌上，因此主要是以取得大量的固體生質炭為主，所以在前處理技術上主要選擇以焙燒技術為主。

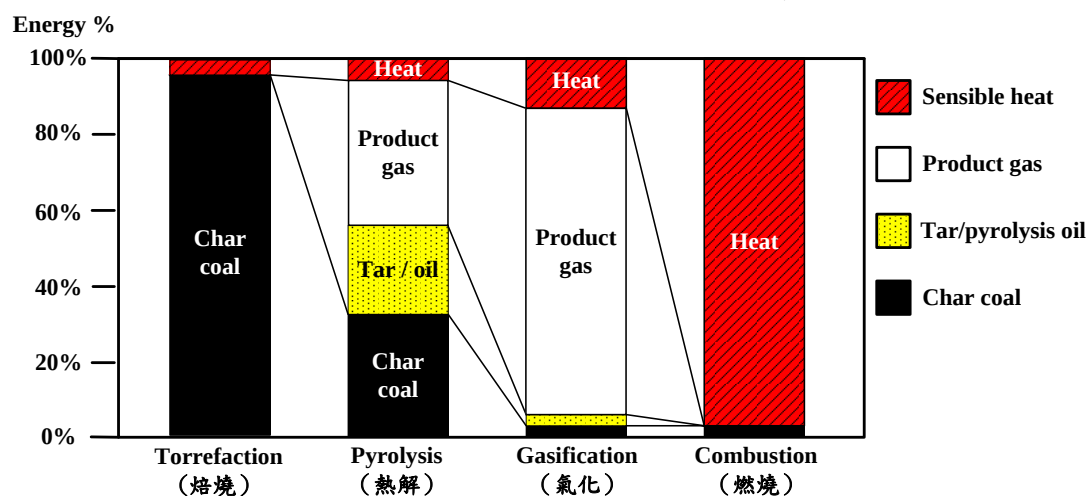


圖 1、不同處理溫度下生質物所產生之產物比例

在挾帶床共氣化的研究上同時考量濕式與乾式兩種進料方式，兩者最大的差異在於，濕式進料需先將生質物焙燒後方能和煤炭進行混合研磨配漿，而乾式進料則可同時考慮未經前處理或是經過焙燒處理再進行混拌，但是若未經焙燒處理則相對地研磨就較為耗能[6]，為了能達到以氣體來作為輸送，研磨後粒徑大小要求為 100 μm 以內方可達到挾帶床氣化要求，整個共氣化處理流程，如圖 2 所示。

本研究也針對三種生質物進行了纖維分析(Fiber analysis)和近似分析(Proximate analysis)，如表 1 和表 2 所示，在纖維分析中主要是以半纖維素(hemicellulose)、纖維素(cellulose)、木質素(lignin)和灰份(ash)為主，從三種生質物的纖維分析中，大致上可以瞭解廢太空包木屑和稻殼相關植物較為相近，但是稻殼的灰份則相對較多，另外，咖啡渣的半纖維素明顯多於其他物質。進一步進行近似分析，三種生質物的水分(moisture)、揮發物(VM)和固定碳(FC)都相當接近，但稻殼在灰份含量上還是相對較高。

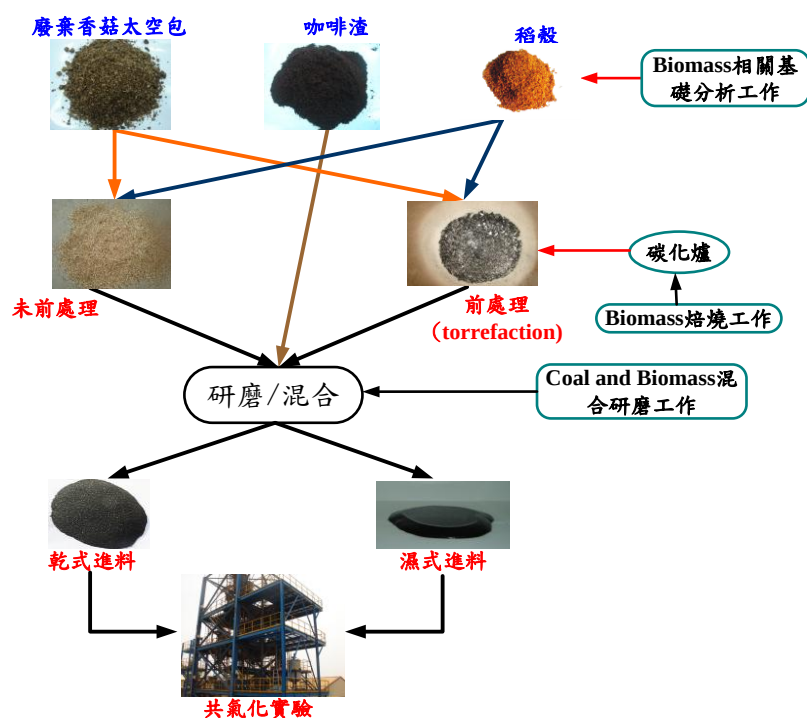


圖 2、生質物共氣化處理流程圖

表 1、三種生質物纖維分析結果

纖維分析 (wt%)	半纖維素 Hemicellulose	纖維素 Cellulose	木質素 Lignin	灰份 Ash	其他 Other
咖啡渣	40.11	27.38	6.00	0.42	26.10
廢太空包木屑	11.18	36.08	28.66	1.40	22.69
稻殼	21.34	36.06	21.16	7.96	13.49

表 2、三種生質物近似分析結果

Proximate analysis (wt%)	Moisture	VM	FC	Ash
咖啡渣	14.50	68.80	14.93	1.76
廢太空包木屑	12.90	61.36	17.78	7.96
稻殼	11.51	61.13	16.37	10.99

本研究選擇以焙燒技術作為前處理技術，建議焙燒處理溫度範圍介於 240～270°C 之間，原因據 Chen[7]在該溫度範圍內已經能對生質物在經過處理後的質

量和能量上達到最佳密度狀態。本研究選定 240 和 270°C 作為焙燒溫度並且持溫時間為 0.5 和 1.0 小時，焙燒後的失重率、焙燒後元素分析，以及焙燒前後的高熱值(HHV)分析結果如表 3 所示。焙燒後生質物的失重率隨溫度和持溫時間增加而增加，咖啡渣的焙燒後失重率(25~37%)相較於其他兩種(17~23%)較為高，主要原因為咖啡渣一般都是先經過所謂的焙燒後再沖泡，所以相對其他兩種生質物水分較高；另外，再將經過焙燒後的生質物進行元素分析，隨著焙燒溫度和持溫時間的增加其元素中碳含量比重亦隨之增加，但是 H 和 O 相對的減少，在 O/C 比值上咖啡渣較其他兩種為低，顯示其含碳量較其他兩種為高；這樣的結果在後續的焙燒後的熱值分析中結果可以發現，咖啡渣的高熱值(High Heating Value, HHV)遠比其他兩種生質物為高；因為每一種生質物在不同的焙燒溫度和持溫時間下，焙燒前後的重量會有所改變，因此若加計其焙燒前後的重量損失，即表 3 中所示的焙燒後失重率，可以計算出生質物在單位重量下焙燒後生質物的高熱值。由表 3 中可以看到三種生質物在經過較低溫焙燒和較短的持溫時間下，其單位重量所能保留的熱值較高，排序則為咖啡渣>廢太空包木屑>稻殼，所以在焙燒過程需仔細評估其焙燒後的熱值，以獲得最佳的焙燒條件。綜合上述：針對廢太空包木屑和稻殼而言，建議較佳的焙燒條件為 240°C 和持溫 0.5hr，其可以獲得較佳結果也可以讓前處理技術更為節能。另外，考量未來實際應用，本研究將以廢太空包木屑和稻殼作為下一階段共氣化經濟效益評估的主要生質物。

表 3、三種生質物焙燒前後特性分析

生質物	焙燒溫度 (oC)	持溫時間 (hr)	失重率 (%)	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	O/C	焙燒前 HHV (kcal/kg)	焙燒後 HHV (kcal/kg)
咖啡渣	25	—	—	2.55	47.45	6.91	43.09	0.91	4869	4866
	240	0.5	10.59	2.74	50.83	6.66	39.77	0.78	5206	4652
	240	1.0	15.99	2.57	52.10	6.36	38.97	0.75	5466	4590
	270	0.5	25.87	2.67	55.93	5.60	35.80	0.64	6056	4487
	270	1.0	35.88	2.94	65.10	5.52	26.44	0.41	6707	4298
廢太空包木屑	25	—	—	2.85	42.56	5.46	49.13	1.15	4190	4188
	240	0.5	7.79	2.80	42.49	4.94	49.70	1.17	4615	4254
	240	1.0	11.96	2.93	43.46	5.25	48.36	1.11	4696	4133
	270	0.5	17.56	3.14	43.48	4.78	48.60	1.12	4783	3941
	270	1.0	23.51	3.18	48.67	4.79	43.36	0.89	4912	3755
稻殼	25	—	—	0.13	38.15	5.60	56.12	1.47	4011	4009
	240	0.5	6.49	0.14	44.17	5.31	50.38	1.14	4579	4280
	240	1.0	9.05	0.09	44.28	5.32	50.31	1.14	4627	4207
	270	0.5	17.96	0.09	46.59	5.15	48.17	1.03	4809	3943
	270	1.0	22.93	0.11	48.15	4.75	46.99	0.98	4861	3745

三.煤炭與生質物共氣化模擬計算評估

經由上述焙燒相關研究後，選定廢太空包木屑(廢木屑)和稻殼與煤炭進行共氣化模擬分析，並採用 Aspen Plus 來進行模擬計算。模擬前須先了解反應各項控制因子與範圍，再模擬出不同條件下所得之合成氣組成，並利用模擬結果找出控制參數與設備設定條件。由於生質炭水煤漿共氣化需考量煤、生質炭與水混合的比例，因此在原先的進料模式中，特別增加與水混合之參數。不同的生質炭和水煤漿混合比例，都會造成合成氣組成的不同，利用 Aspen Plus 可預測不同料源與混合比例，經由氣化反應其合成氣組成的差異，模擬計算流程如圖 3 所示。相關重要參數設定，包括：(1).氣化溫度=1,200°C，(2).生質炭水煤漿濃度=60wt%、65wt%，(3).生質炭佔總固體物比例=0, 10, 20, 30wt%、(4).使用生質炭種類為廢木屑和稻殼，如表 4 所示：

經由模擬結果顯示，稻殼與廢木屑在相同的濃度與氣化溫度下其結果相當類似，因此底下就只針對稻殼做討論：(1).隨著混拌的生質炭比例增加合成氣成分 CO 略降、H₂ 的成分不變、而 CO₂ 成分略微增加，整體而言對於生質炭的增加將會造成冷氣化效率(Cool Gas Efficiency；CGE)降低，如圖 4 所示。此結果對於經濟分析評估相當重要；主要在於生質炭中碳含量低而氧含量高，因此生質炭的熱值較煤炭低(約為煤炭熱值 65%)，生質炭中氧元素的增加有利於燃燒反應產生 CO₂，進而降低 CO 成分，但是因為生質炭的熱值較低，因此增加生質炭的比例，並無法提高冷氣化效率；(2).提高生質炭水煤漿總體濃度為 65wt%時，如圖 5 所示。對於不同生質炭混拌水煤漿的相關合成氣成分與冷氣化效率變化趨勢與濃度與 60wt%情況相同，但對於合成氣成分與冷氣化效率確有提高效果，因此若能提高生質炭水煤漿的濃度將有利於共氣化效率。初步分析結果：(1).生質炭佔固體物約 10~15%其產出合成氣熱值最高，合成氣成分：CO=44%、H₂=34%、CO₂=22%、碳轉換效率為 98%、冷氣化效率為 71.5%；(2).合成氣熱值的高低與混合比率和濃度有關；(3).若以減碳效果而言，添加生質炭越多(~30%)減碳效果越明顯，但相對其冷氣化效率則越低(63.5%)。

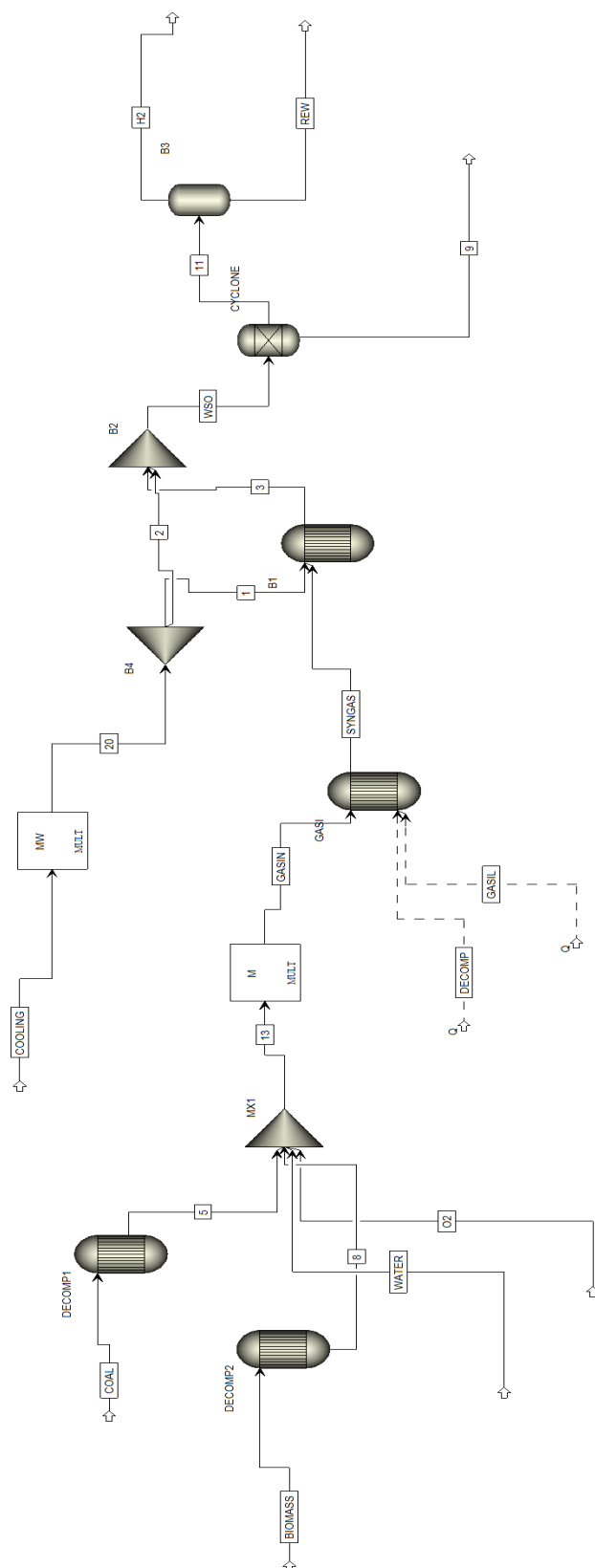


圖 3、Aspen Plus 模擬生質炭水煤漿共氣化流程圖

表 4、Aspen Plus模擬生質炭水煤漿共氣化參數

Case	水(wt%)	澳洲煤(wt%)	廢木屑(wt%)	稻殼(wt%)
1	35	65.0	0	0
2	35	58.5	6.5	0
3	35	52.0	13.0	0
4	35	45.5	19.5	0
5	40	60	0	0
6	40	54	6.0	0
7	40	48	12	0
8	40	42	18	0
9	35	65.0	0	0
10	35	58.5	0	6.5
11	35	52.0	0	13.0
12	35	45.5	0	19.5
13	40	60	0	0
14	40	54	0	6.0
15	40	48	0	12
16	40	42	0	18

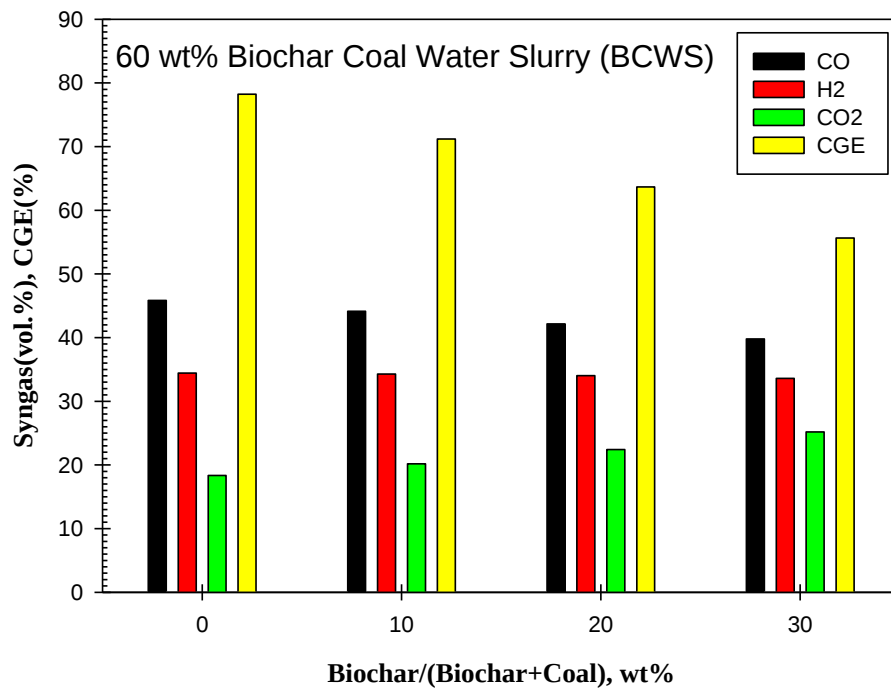


圖4、濃度60wt%不同生質炭水煤漿共氣化結果

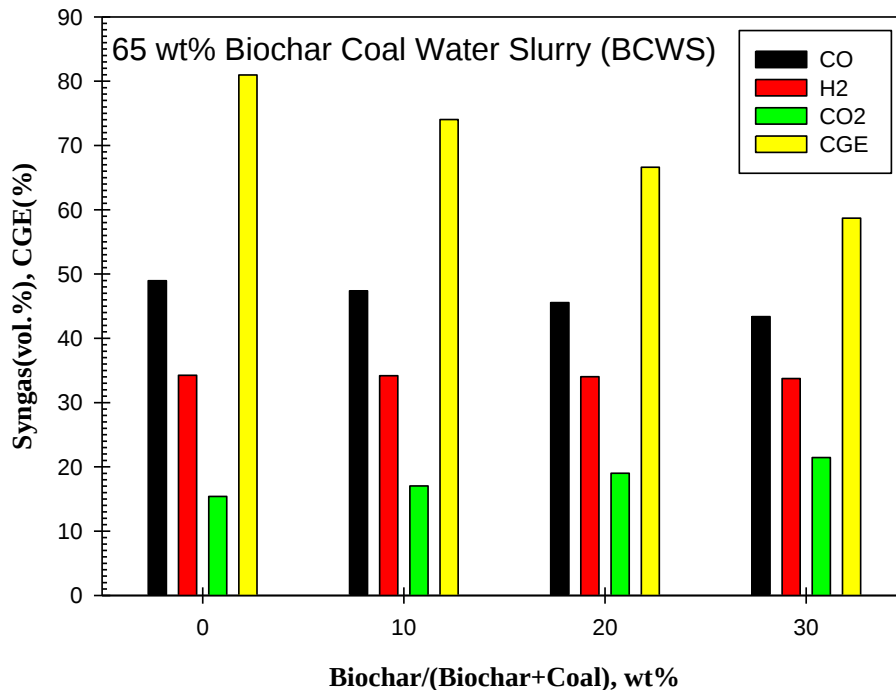


圖5、濃度65wt%不同生質炭水煤漿共氣化結果

四.煤炭與生質炭共氣化經濟效益評估

一般生質物的使用都以當地所產出的農業廢棄物為主要考量，主要在減少運輸成本和避免造成糧食短缺問題，在氣化以及其他能源搭配使用技術上，在進料端使用生質物則可直接進行碳減排。本研究以 100 噸/天規模之小型氣化系統為評估基礎，來進行共氣化技術在國內發展之可行性與經濟效益評估，因此將以國內生質物（農業廢棄物）做為評估基礎。主要基礎分析數據如表 5 所示，包括煤炭和生質物使用量、價格、熱值、電價、油價、整體硬體投資成本，以及一般商業運轉基本條件等。本研究並嘗試將課徵碳稅加入評估中，依據表 5 和 2011 年所執行的淨煤技術及二氧化碳捕獲封存技術發展計畫-小型商品化氣化系統技術評估方法[8]進行共氣化經濟效益評估，依照不同混合生質物比例將評估模式分為五種，如表 6 所示，其表中關於冷氣化效率主要是以上述第三部分利用 Aspen Plus 軟體模擬計算的結果，經由評估計算的結果，如表 7、8 所示。在稻殼生質炭的比例增加下出現下述結果：(1).整體的燃料成本持續增加：主要原因是稻殼生質炭目前的價格約為煤炭的 3.3 倍左右，所以當生質炭參配比例達到 25%時，見表 7-案例(C)，其生質炭成本和煤炭燃料成本相當，所以添加的比例越高共氣化燃料成本越高，當然其減碳的效益越大；(2).整體的氧氣使用量降低：因為其生質炭含氧量遠高於煤炭，如表 3 所示，所以氧氣的使用量將逐漸降低；(3).碳稅降低：目前主要是以澳洲在 2012 年 7 月 1 日所實施課徵的碳稅為澳幣 23 元/噸 CO₂ (台幣 690/噸 CO₂) [9]，做為評估參考基準，並且假設煤炭所產生的 CO₂ 都需課以碳稅。在整體案例分析上隨著生質炭的使用量增加而煤炭減少下，碳稅的支出將逐漸降低，這也是鼓勵使用生質炭

的最大誘因；(4).合成氣的熱值產量低：由於生質炭的熱值約為煤炭的 65%左右，在單位重量下生質炭添加比例增加，將會使得產出合成氣的熱值降低；(5).投資回收年限增加：由於產出熱值降低和燃料成本增加下，導致在投資回收年限上會增加。

上述分析結果顯示，目前稻殼生質炭的成本仍然相當高，導致共氣化進料成本增加，回收年限延長。為了增加共氣化可行性，建議可以採行下列方法：(1).降低前處理後之生質炭成本：利用更具效益的前處理技術與更多來源的生質物進而達到經濟規模，以降低生質炭成本。若假設降低生質炭價格約為煤炭價格的 1.5 倍(5400 元/噸)，並以案例(E)的條件來評估，則回收年限將由原先之無法回收降到 3.85 年，由此可見生質炭的價格影響相當大；(2).生質物前處理技術可以朝向增碳減氧方式來處理：由於經前處理技術處理後的稻殼生質炭，元素分析呈現低碳高氧含量，因此應進一步以增加碳含量和降低氧含量為處理目標，以增加生質炭熱值，進而增加整體共氣化效率，以縮短投資回收年限；(3).課徵碳稅的必要性：對於環境氣候的劇烈變遷，為減少碳排放量，實施課徵碳稅是一個有效的方法，一旦實施將可加速低碳能源與再生能源的發展，有助於達成政府 2020 年的減碳目標。

表 5、每天 100 噸煤炭氣化廠經濟分析基礎數據

研究基礎分析數據 (每日約100噸煤炭氣化廠規模)：		
每日煤用量(噸)	X	—
煤價格(USD/噸)	120	—
每日稻殼用量(噸)	(100-X)	指經前處理過後的稻殼生質炭
稻殼價格(NTD/噸)	10,000	指經前處理過後的稻殼生質炭
澳幣匯率	30.03	101年10月09日澳幣匯率
重油熱值	9,402	Kcal/ liter
蘇聯煤熱質	6,833	熱值 (Kcal/ Kg)
稻殼熱值	4,250	熱值 (Kcal/ Kg)
油價	23.569	101年10月2日中油牌價 23569 元/公秉 (工業用戶，產品編號113F 6210500)
電價	3	工業平均電價(元/度)(預估)
年使用時數	8000	年使用時數 (hr)，可用率約91.3%
廠耗電	382	耗電 (kW/h)
硬體投資成本(預估)	150,000,000	—
每年修繕費	5,280,000	—
每年其他(耗材、安全係數)	5,720,000	
廢熱鍋爐之效益 (4噸/Hour)	4	每日用煤100噸之廢熱鍋爐之效益 (噸蒸氣/hour)
蒸汽單價(NTD/噸)	800	XX公司供應鄰近廠商蒸氣價格
碳稅(AUD /CO ₂ 噸)	23	依據澳洲實施碳稅課徵金額為澳幣23元/CO ₂ 噸 (1 AUD=30.03 NTD,2012/10/09)

表6、四種不同進料條件與冷氣化效率之共氣化經濟分析

案例	煤炭 (wt.%)	稻殼生質 炭(wt.%)	共氣化冷氣化效率 (%)	稻殼生質炭價格(元/噸)
(A)	90	10	70	10,000
(B)	80	20	65	10,000
(C)	75	25	62.5	10,000
(D)	70	30	60	10,000
(E)	70	30	60	5,400

表7、煤炭生質物共氣化案例分析結果

案例	(A)		(B)		(C)		(D)		(E)	
項目	NT\$/年	%	NT\$/年	%	NT\$/年	%	NT\$/年	%	NT\$/年	%
N+1年直線折舊	9,375,000	3.00	9,375,000	2.87	9,375,000	2.81	9,375,000	2.75	9,375,000	3.21
每年用煤成本	108,648,540	34.73	96,576,480	29.55	90,540,450	27.12	84,504,420	24.79	84,504,420	28.95
每年用稻殼成本	35,500,000	11.35	71,000,000	21.72	88,750,000	26.58	106,500,000	31.24	57,510,000	19.70
每年用氧成本	68,482,500	21.89	64,965,000	19.88	63,206,250	18.93	61,447,500	18.02	61,447,500	21.05
每年人事費	10,512,000	3.36	10,512,000	3.22	10,512,000	3.15	10,512,000	3.08	10,512,000	3.60
每年廠用電費	9,168,000	2.93	9,168,000	2.80	9,168,000	2.75	9,168,000	2.69	9,168,000	3.14
每年修繕費	5,280,000	1.69	5,280,000	1.62	5,280,000	1.58	5,280,000	1.55	5,280,000	1.81
每年其他(耗材、安全係數)	5,720,000	1.83	5,720,000	1.75	5,720,000	1.71	5,720,000	1.68	5,720,000	1.96
每年資金成本	6,750,000	2.16	6,750,000	2.07	6,750,000	2.02	6,750,000	1.98	6,750,000	2.31
平均儲煤成本	673,060	0.22	673,060	0.21	673,060	0.20	673,060	0.20	673,060	0.23
碳稅	52,685,488	16.84	46,831,545	14.33	43,904,573	13.15	40,977,602	12.02	40,977,602	14.04
每年增額成本	312,794,588	—	326,851,085	—	386,703,125	—	340,907,582	—	291,917,582	—
每日合成氣熱質產量	460,229,000	—	410,566,000	—	386,703,125	—	363,486,000	—	363,486,000	—
等效重油量	48,949	—	43,667	—	41,129	—	38,660	—	38,660	—
每年等效重油成本	386,485,112	—	344,779,765	—	324,740,511	—	305,243,536	—	305,243,536	—
蒸汽銷售收入(NTD)	25,600,000	—	25,600,000	—	25,600,000	—	25,600,000	—	25,600,000	—
每年獲利(NTD/Year)	99,290,524	—	43,528,680	—	16,461,178	—	-10,064,045	—	38,925,955	—
Return Year	1.51	—	3.47	—	9.11	—	-14.9	—	3.85	—

表8、煤炭生質物共氣化經濟分析相關參數說明

項 目	備 註
N+1年直線折舊	設定15年殘值為零
每年用煤成本	每日70噸，煤價120 USD/ton，美元 匯率29.48 (2012/10/09)
每年用稻殼成本	每日30噸，稻殼價10,000 NTD/ton
每年用氧成本	8000 hr/y, 3000 m ³ /hr，NTD 3.0/m ³
每年人事費	每日3班，一班6人，日薪1,600元
每年廠用電費	耗電382kW/h，每年運轉8,000小時，採平均工業電價每度3.0元
每年修繕費	每年運作335天
每年其他(耗材、安全係數)	製程用水與化學品消耗，每年運作335天
每年資金成本	年利率4.5%
平均儲煤成本	平均每日1844元，平均儲煤月數1.71個月
碳稅	NT\$/year，每年運作335天，2.53噸CO ₂ /每噸煤
每年增額成本	NT\$/year
每日合成氣熱質產量	Kcal/day，冷氣化效率(CGE)=
等效重油量	liter/day，重油熱值: 9402 Kcal/liter
每年等效重油成本	NT\$/year， 每年335天運轉
蒸汽銷售收入(NTD)	每日用煤100噸之廢熱鍋爐之效益 :4噸蒸氣/h，蒸汽單價: 800NTD/噸，每年運轉8,000小時
每年獲利(NTD/Year)	每年燃料節省 + 蒸氣銷售收入

五、參考資料

- [1] 經濟部能源局網站 (www.moeaboe.gov.tw/statistics)，能源統計，能源供需預測 (2020 年)，九十八年三月
- [2] J. Marano et. al. Prospects for Polygeneration Using Taxes Lignite: SNG, H₂, Power & CO₂, *Gasification Technologies Conference*, October, 2004.
- [3] Carbon Capture and Storage Impact on Performance and Cost, *Gas Turbine World*, V37, No 2, 2007.
- [4] FutureGen The Right Project at the Right Time, *Gasification Technologies Conference*, October, 2007.

- [5] Clean Coal Technologies in Japan, *JCOAL and NEDO*, January, 2007.
- [6] 沈政憲,徐恆文,許介寅,黃國恩,“煤炭與生質物共氣化之低碳能源系統”, *台電工程月刊*,v.765, p.34~41, 2012
- [7] W.H. Chen, P.C. Kuo. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry, *Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 2580-2586.
- [8] 陳建華,溫增文,沈政憲,謝子賢,許介寅,謝青霖,“小型商品化氣化系統技術結案報告”, *工研院綠能所技術報告*, 2011.
- [9] <http://aus.nsc.gov.tw/ct.asp?xItem=1010727017&ctNode=1078&lang=C>

高溫型無鹵阻燃聚丙烯薄板押出材料之研究

The Study of High Temperature and Halogen Free Flame Retardant PP Compounds for Sheet Extrusion

陳嘉勳¹、關旭強²、林焜章³、黃紳和⁴、王禎呈⁵、羅郁淳⁶、官振豐^{7*}

Chia-Hsun Chen, Hsu-Chiang Kuan, Kun-Chang Lin, Shen-He Huang,
Chen-Cheng Wang, Yu-Chuen Lo, Chen-Feng Kuan*

遠東科技大學永續材料技術研發中心

Sustainable Material Research Center, Far East University, Xinshi,
Tainan City, Taiwan

摘要

聚丙烯雖具有優異的抗化學藥劑及抗磨蝕性，再加上其能夠有效符合電器與電子產品上之絕緣需求。但聚丙烯本身並不具阻燃的功效，而傳統的無鹵阻燃劑應用，是在聚丙烯中加入金屬氫氧化物，往往為達 UL-94 V0 的標準，卻加入了過量的阻燃劑，因而導致其複合材料的機械性質下降。有別以往，本研究充分發揮無鹵阻燃劑的協效技術(相乘效應)，綜合兩種或兩種以上無鹵阻燃劑之長處，使其性能互補，利用矽烷/水交聯的方式，一方面改善阻燃劑與基材之間的界面，藉以提升其機械性質，另一方面藉由水交聯形成的網狀結構，使基材燃燒時改善其滴垂現象，達到阻燃的效果。在維持機械性質的前提下，開發出符合電子用的無鹵阻燃薄板押出材料，並具有優異的抗彎折特性、優良的電器絕緣特性、優異的抗化學藥劑及抗磨蝕性、防火性能 UL-94 V0、輕量化等目標。

關鍵字：無鹵阻燃、協效技術、薄板押出材料

Abstract

Polypropylene (PP) has excellent anti-chemical and anti-scratch properties, and it can meet the requirement of electrical appliance insulates characteristic. However, PP doesn't have the ability of flame retardant, and the traditional halogen free flame retardant was metal hydroxides. These metal hydroxides release a large quantity of

¹ 遠東科技大學材料科學與工程系，特聘教授

² 遠東科技大學能源應用工程系，副教授

³ 遠東科技大學材料科學與工程系，副教授

⁴ 遠東科技大學材料科學與工程系，碩士班研究生

⁵ 遠東科技大學永續材料技術研發中心，研發專員

⁶ 遠東科技大學永續材料技術研發中心，研發專員

⁷ 遠東科技大學電腦應用工程系，副教授，E-mail: cfkuan@cc.feu.edu.tw

water vapor during burning, consequently, retard the further burning of the polymer. However, with a high volume loading, the mechanical properties of these composite become deteriorated. This research aims at using a minor fraction of different halogen free flame retardants, which enhance each other's performance synergistically. Under the premise of good mechanical properties requirements, we developed the halogen free flame retardant PP compounds for sheet extrusion, which have the excellent anti-fold bends characteristic, the good electrical appliance insulates characteristic, excellent anti-chemical and the anti-scratch properties, UL-94 V0 of flame protection performance and lightweight.

Keywords : halogen free flame retardant, synergistic technology, sheet extrusion

一、前言

二十一世紀是高度競爭的年代，產品開發不斷以高科技、高生產力、高性能化、超低污染、省能產品為競爭優勢訴求，另因應國際全球化環境政策環保趨勢，發展清淨生產製程技術（或稱綠色製程技術），不僅能提昇國家之國際形象，亦可改善國內人民的生活品質。除此之外，在全球性綠色風潮之下，RoHS、WEEE、EUP、ELV 等環保法規的設立，對國內產業產生深遠的影響，而塑膠業界必須開發即時且符合法規、貼切市場需求之各式綠色規格的產品，才能開創新綠色概念之藍海商機。故為因應全球化的環境政策，不論任何產品在世界各國行銷，將會愈來愈注重「綠色材料」，也就是要注重對環境的衝擊程度，包括不能使用含鉛、鎘、汞、六價鉻以及特殊溴系阻燃劑（如 PBB、PBDE）等有害物質於任何 3C 電子或相關產品上，使得產業界衍生出阻燃劑無鹵化的趨勢[1]。

傳統的阻燃高分子材料多數是添加鹵素(如：氯、溴等)化合物的阻燃劑，由於鹵素能有效的與游離基結合，並迅速的破壞火災中的連鎖反應，藉以達到良好的滅火效果[2]。然而，過多的鹵素化合物會破壞大氣層，造成大氣中的臭氧層減少，此外，含有鹵素的防火材料燃燒時，可能會釋放出被稱為「世紀之毒」的戴奧辛(Dioxin)及苯夫喃(Benzofuran)，當人體吸收過量的戴奧辛後，容易導致罹患癌症之疑慮。除此之外，由於 3C 電子產業結合半導體、金屬與高分子等異質材料，因此也最容易受到綠色法規的衝擊。在國際環保組織的推波助瀾下，無鹵素材料的導入已經成為國際間各大廠下一階段的綠化目標，並開始制定無鹵素電子產品的量產時程表，故如何使無鹵素材料相容於高溫的無鉛製程，以及進料後相關的品管檢測機制，將成為台灣電子產業必須克服的新挑戰，目前電子產業中的無鹵阻燃劑與高分子基材使用情形如表 1 所示：

表1、各種無鹵阻燃劑在高分子材料中之應用情形^[3~7]

高分子基材	終端應用產品	阻燃劑種類	阻燃劑用量
PP	板材	P/N 系化合物	20~30%
		金屬氫氧化物	>50%
PE	電線、電纜	P/N 系化合物	30~35%
		金屬氫氧化物	>60%
PBT	電子產品零件	磷系化合物	18~20% (加玻纖)
Nylon	電子產品零件	氮系化合物	8~12%
		磷系化合物	18~20% (加玻纖)
Epoxy resins	PCB	反應型添加劑	<10%

故針對本研究之高溫型無鹵阻燃聚丙烯薄板押出材料而言，雖然聚丙烯具有優異的抗化學藥劑及抗磨蝕性，且其能夠有效符合電器與電子產品上之絕緣需求，但聚丙烯本身並不具阻燃的功效，而傳統的無鹵阻燃劑應用，是在 PP 中加入金屬氫氧化物，往往為達 UL-94 V0 的標準，卻加入了過量的阻燃劑，因而導致其複合材料的機械性質下降。有別以往，本研究利用矽烷/水交聯的方式，一方面改善阻燃劑與基材之間的界面，藉以提升其機械性質，另一方面藉由水交聯形成的網狀結構，使基材燃燒時改善其滴垂現象，達到阻燃的效果。在維持機械性質的前提下，開發出符合電子用的無鹵阻燃薄板材料，並具有優異的抗彎折特性、優良的電器絕緣特性、優異的抗化學藥劑及抗磨蝕性、防火性能 UL-94 V0、輕量化等目標。

二、無鹵阻燃複材技術分析

高分子阻燃化技術的研發至今已超過三十餘年，當初以提高電子機器的安全性為主要目的，再加上各種國際阻燃性規格的應用，目前已擴展至汽車、建築、船舶、航太等領域的應用。一般而言，高分子阻燃化的技術當中，主要可以分為添加型與反應型等兩大類型[8~10]。(1) 添加型：在分子中添加阻燃性元素，為目前廣為使用的高分子阻燃化方法，藉由放出水氣稀釋氧氣、形成固相保護層阻絕熱源等方式達到阻燃的效果，其優點在於添加簡單且可任意改變配方，兼具塑化與填充之作用，不過因阻燃劑用量較大，所添加的阻燃劑很容易在分子使用過程中，遷移至分子表面，導致阻燃劑的流失及機械性質的降低；(2) 反應型：將含有阻燃性元素的原子基團，利用化學鍵結合於分子的化學結構中，除可有效解決阻燃基團流失的問題，也可以降低阻燃劑對分子本身物性、加工性、機械性質的影響，另具有不揮發、不遷移與熱安定性佳等優點，但缺點為不易控制且成本較高。而阻燃劑之分類如圖 1 所示，目前無鹵阻燃劑的發展方向是：(1) 阻燃特性符合 UL-94 V0 標準；(2) 無鹵素 (Halogen-free)；(3)

無銻 (Antimony-free) ; (4) 無紅磷 (Red Phosphorus-free) 。

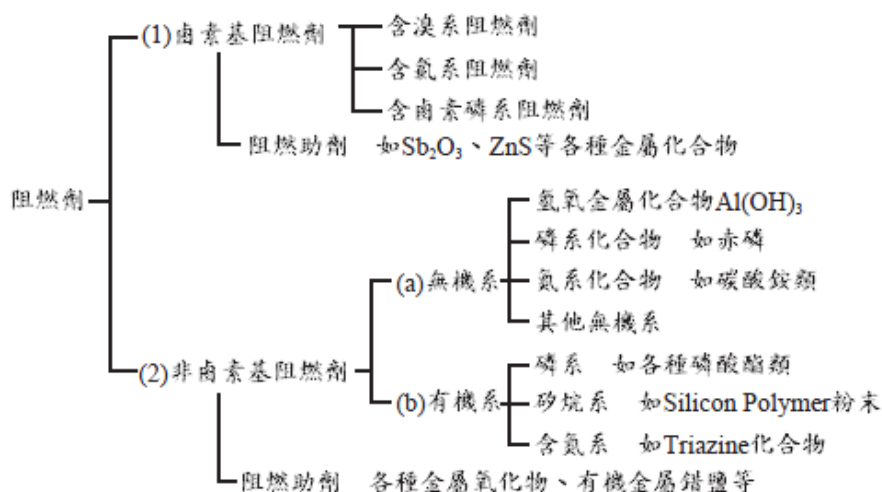
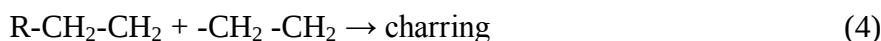
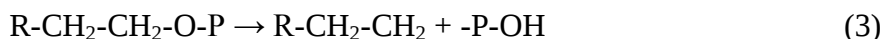
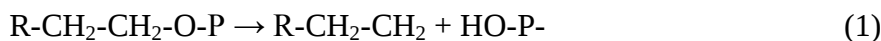


圖 1、各式阻燃劑分類說明

2.1 材料選擇

本研究針對綠色阻燃劑進行配方改質與設計，首先合成具創新性之氮 (N)、磷 (P) 等組成元素的複合型無鹵阻燃劑，並利用矽烷偶合劑 (如 TEOS 等) 對其進行表面改質，使改質後的阻燃劑與高分子間形成 Si-O-Si 及氫鍵鍵結，而後與 Polyesterimide 成碳劑複配，使其具備協同作用，藉以提高阻燃劑分散性，並增加阻燃劑與基材之間的相容性，進而減少阻燃劑的添加量，一方面可降低成本，另一方面可使基材物性提高，製備出符合歐盟 RoHS 法規的新穎性無鹵複合阻燃劑。

由於氮可提升磷在基材上的附著性，故可減少所需之磷含量，而且 N 及 P 系統在受熱分解階段會形成穩定的交聯物，使物料更容易炭化，進而增加阻燃效果。一般而言，磷系阻燃劑在阻燃機制作用上，主要可分為固相阻燃及氣相阻燃兩方面。在氣相阻燃方面，燃燒時所產生之 PO、P 及 P₂ 分子，可將可燃性自由基 H·及 HO·捕捉，而達到阻燃的效果；在固相阻燃方面，磷化合物在受熱後其磷化物會產生催化作用，使燃燒物表面形成 C-C 焦炭層，抑制可燃性氣體的外溢，也可阻止火焰對燃燒物表面的熱輻射而抑燃^[11~15]。其典型反應式如下：



2.2 加工設備選用改良

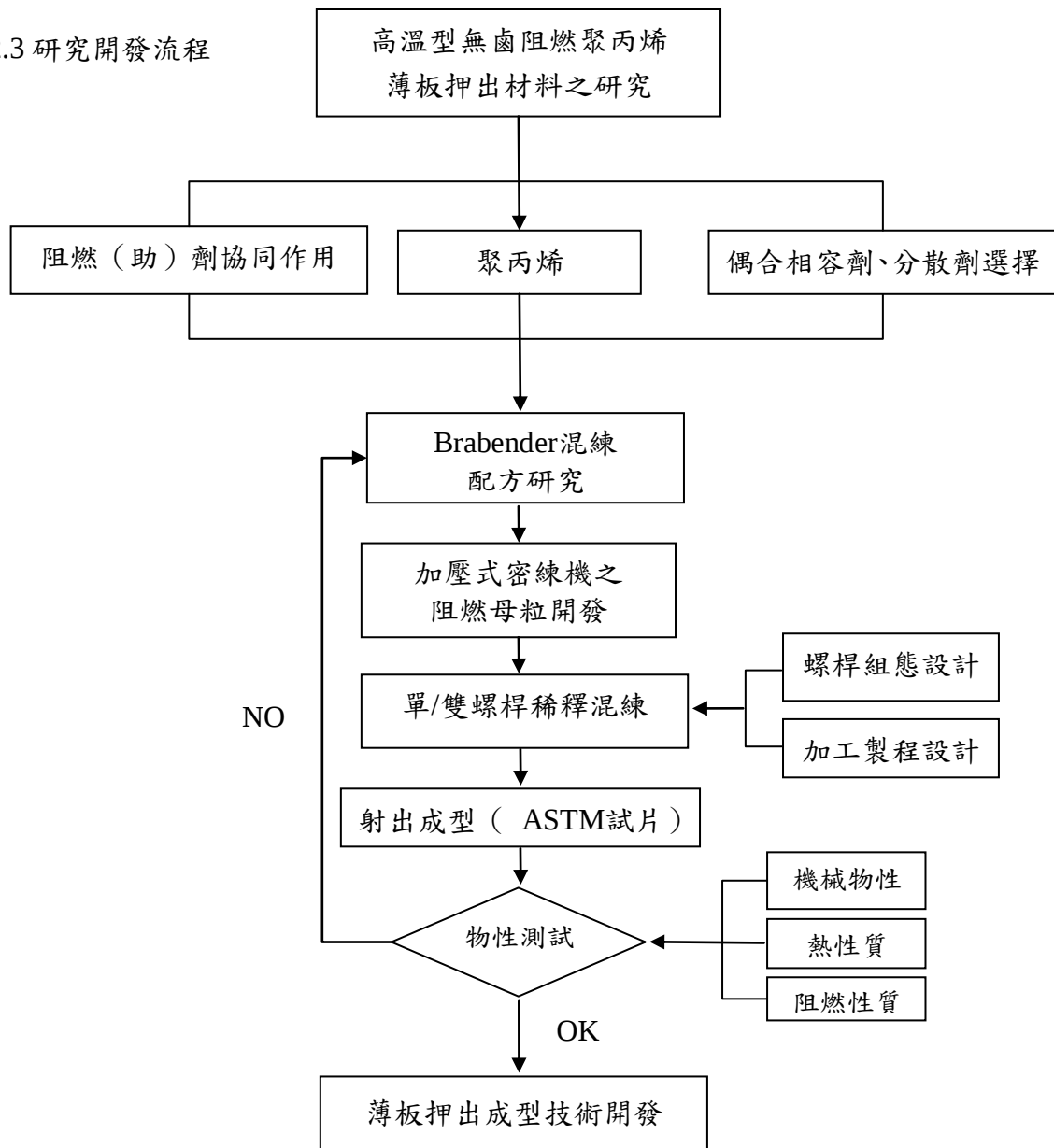
應用濃縮母粒之概念，改變以往高分子加工製程中，直接添加阻燃劑與塑膠粒進行混練之過程。首先進行阻燃濃縮母粒開發，利用可改善捏合效果的加壓式密練機進行阻燃濃縮母粒的混練造粒，另建立連續式加壓密練機造粒及雙螺桿押

出造粒等製程，以符合廠商連續式生產需求。此外，進行精密混練造粒技術開發，為達到阻燃劑及各種添加劑的良好分散性，除進行各種加工設備與機制評估外，並將各種添加劑先行用高速混合機進行混拌，以避免添加劑不均及結塊等現象產生，而抗滴垂劑、耐水解劑、抗氧化劑、偶合劑、相容劑等加工助劑的添加，亦為研究之重點。



圖 2、阻燃母粒製程開發 (a)加壓式密練設備 (b)雙錐入料 (c)單螺桿擠出

2.3 研究開發流程



三、結果與討論

3.1 熱性質分析

完成高溫型無鹵阻燃聚丙烯薄板押出材料與市售產品的 DSC 與 TGA 定性分析。本研究開發材料之熔點(T_m)為 167°C ，結晶溫度(T_c)為 123°C ，如圖 3 (a)所示，另由圖 3 (b)之 TGA 圖譜分析，可得本研究之阻燃劑熱裂解溫度為 558°C ，且經 750°C 之殘留量為 7.21%，比起圖 4 (b)之現行市售產品阻燃劑熱裂解溫度僅為 378°C ，故可證明本研究之阻燃配方耐溫性優於市售產品。

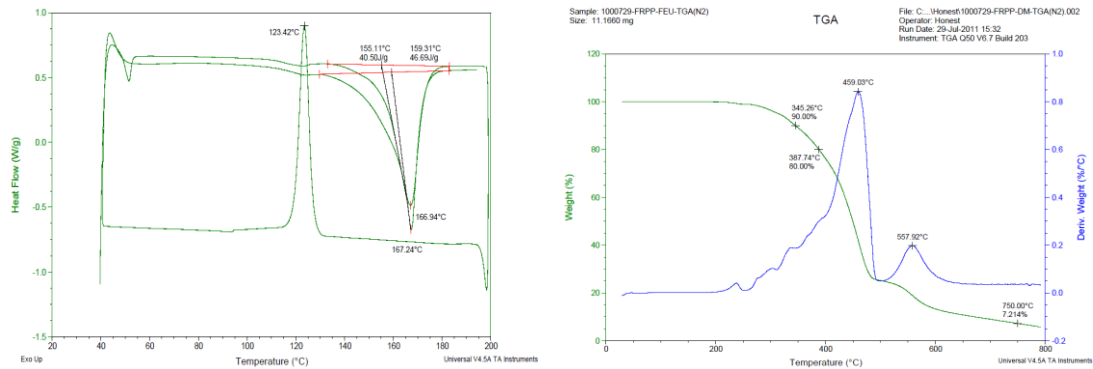


圖 3、本研究之無鹵阻燃 PP (a) DSC 分析 (b) TGA 分析

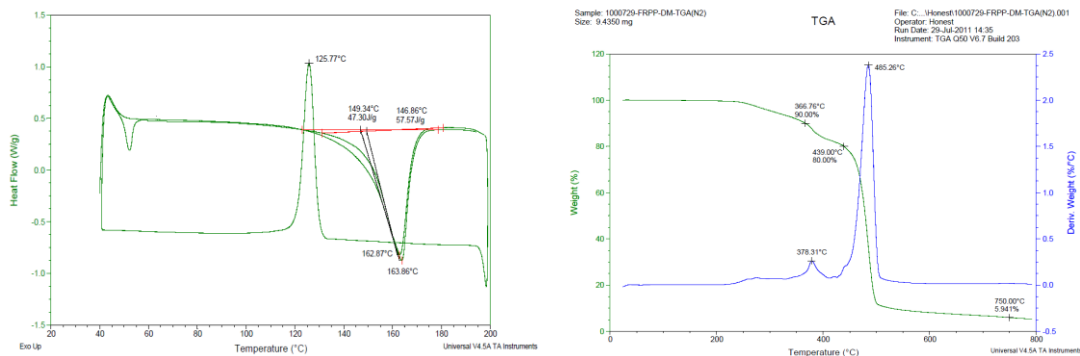


圖 4、市售無鹵阻燃 PP (a) DSC 分析 (b) TGA 分析

3.2 阻燃性質分析

首先將適量的阻燃劑置入高速混合機攪拌，如圖 5 所示，當溫度達 80°C 時，取適量的矽烷以噴霧狀方式噴塗在阻燃劑表面，以進行阻燃劑表面改質。



圖 5、阻燃劑表面改質設備

而後以塑譜儀 mixer 進行相乘複合配方設計實驗，藉此探討阻燃劑之最適添加量，經熱壓後裁切成 UL-94 與 L.O.I 試片，進行相關阻燃性測試，如圖 6、7 所示。除此之外，表 2 為初步達 UL-94 V0 之阻燃配方用量評估，其結果顯示結合阻燃劑與成碳劑的應用，可收相乘的阻燃效果，進而有效降低阻燃劑的使用量。



圖 6、UL-94 燃燒試驗流程 (a)測試中 (b)V0 判定

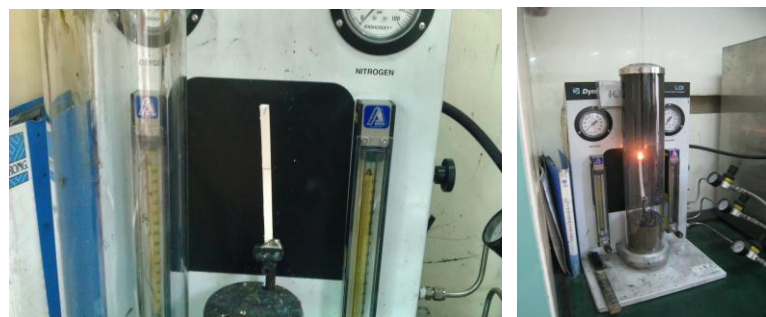


圖 7、L.O.I 極限氧指數試驗流程 (a)測試準備 (b)測試中

表 2、可達 UL-94 V0 阻燃效果之用量評估

阻燃性質 試片厚度	達 UL-94 V0 之阻燃配方	
	阻燃劑(%)	成碳劑(phr)
1/8"	22	0
	20	1
1/16"	28	0
	26	1
1/32"	34	0
	32	1
1/64"	40	0
	38	1

3.3 混練機制分析

除選用傳統之一次性混練造粒外，另先以加壓式密練機進行濃縮母粒製備，接著運用母粒稀釋之二次加工方式，並利用單/雙螺桿押出機進行母粒稀釋之評估，比較出不同加工設備對於分散程度之效果影響。不同加工方式之無鹵阻燃 PP 性質比較，如表 3 所示，經結果發現，母粒稀釋加工方式，會有較佳的物性，推估是因為母粒稀釋時，由於歷經二次的加工視窗，因而增加了阻燃劑的分散性，進而使得相關性質可獲得提升，且選用雙螺桿押出機進行二次分散加工時，亦會有較佳的物性。除此之外，以母粒添加之方式亦能夠達到易加工、計量精準，藉此有效降低製品不良率。

表 3、不同加工方式之混練特性評估

	母粒分散(雙螺桿)	母粒分散(單螺桿)	一次加工
拉伸強度 (kgf/cm ²)	172.04	166.32	154.32
彎曲強度 (kgf/cm ²)	274.56	268.47	248.16
衝擊強度 (J/m)	57.52	56.26	52.33
UL-94 (1/32")	V0	V0	V0
L.O.I.	38	37	35
熱變形溫度 (°C)	120.57	119.98	118.24

四、結論

本研究充分利用無鹵阻燃劑的協效相乘技術，綜合兩種以上無鹵阻燃劑之長處，使其性能互補，以求達到降低阻燃劑用量，並提高材料阻燃性能、加工性能及機械性能等目的，進而滿足電子用聚丙烯薄板材料的高溫阻燃需求。

1. 經與市售產品之熱性質分析比較，本研究開發之無鹵阻燃劑，其熱裂解溫度為 558 °C，遠高於市售阻燃劑之熱裂解溫度，故可證明本研究之阻燃劑耐溫性優於市售產品，且較適合於高溫需求的電子產業應用。
2. 在無鹵阻燃 PP 薄板材料配方研究中，透過阻燃複配相乘配方調製，以降低阻燃劑的添加量，達最佳化的阻燃特性及物性。首先經矽烷進行阻燃劑表面改質處理後，可在 34 % 添加量下，達到 UL-94 V0 (1/32") 的指標。此外，結合阻燃劑與 1 phr 成碳劑的應用，可收相乘的阻燃效果，並在減少 2 % 阻燃劑的使用量下，符合 UL-94 V0 (1/32")，藉此有效降低成本。
3. 研究內以最適化加工參數與螺桿組態，完成混練造粒製程及阻燃濃縮母粒技術開發。首先應用濃縮母粒概念，改變以往塑膠加工製程中，直接添加阻燃劑與塑膠粒進行混練之過程，經結果發現，阻燃母粒經雙螺桿押出機的二次稀釋加工，可有效增加阻燃劑的分散性，進而提升相關產品物性。此外，以母粒添加之方式亦收加工便利、計量精準之效，藉此有效降低製品不良率，研究產出之最適化無鹵阻燃 PP 薄板材料，可得拉伸強度 172.04 kgf/cm²、彎曲強度 274.56 kgf/cm²、衝擊強度 57.52 J/m 與熱變形溫度 120.57 °C。
4. 本研究利用矽烷/水交聯的方式，一方面改善阻燃劑與基材之間的界面，藉

以提升其機械性質；另一方面藉由水交聯形成的網狀結構，使基材燃燒時改善其滴垂現象，達到阻燃的效果；並以偶合及相容化技術，使後段加工性更佳且外觀優美。此外，從原料、設備、製程、產品，進行研發聯盟的上中下游垂直整合製程開發，可有效且發揮最大功能的群聚效益，真正達到週邊產業加值群聚效應，並落實建立產業自主研發技術。

五、參考文獻

- [1] 陳學仕，“高分子奈米複合材料”，*化工科技與商情* 32 期(2005)
- [2] 沈永清、張信貞、莊學平、張榮樹，“高分子難燃機構及原理”，*化工資訊*，第九卷第二期，第 15-31 頁(2006)
- [3] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, , R. H. Jr. Harris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S. H. Phillips. Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites, Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, Vol. 12, No. 7, 2000, pp, 1866-1873.
- [4] C. F. Kuan, W. H. Yen, C. H. Chen, S. M. Yuen, H. C. Kuan, C. L. Chiang*,.Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol-gel method, *Polymer Degradation and Stability* Vol. 93(7), 2008, pp, 1357-1363.
- [5] H. Liu, Z. P. Fang, M. Peng, L. Shen, Y. C. Wang. The effects of irradiation cross-linking on the thermal degradation and flame-retardant properties of the HDPE/EVA/magnesium, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 78, 2009, pp, 922-926.
- [6] J. Zhang, J. Hereid, , M. Hagen, D. Bakirtzis, M. A. Delichatsios, A. Fina, A. Castrovinci, G. Camino, F. Samyn, S. Bourbigot. Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE, *Fire Safety Journal*, Vol. 44, no. 4, 2009, pp, 504-513.
- [7] H. C. Kuan, S. L. Chiu, C. H. Chen, C. F. Kuan, and C. L. Chiang. Synthesis, Characterization and Thermal Stability of PMMA/SiO₂/TiO₂ Tertiary Nanocomposites via Non-Hydrolytic Sol-Gel Method, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133(3), 2009, pp,1959-1965.
- [8] C. H. Chen, W. H. Yen, H. C. Kuan, C. F. Kuan, and C. L. Chiang, “Preparation, Characterization and Thermal Stability of Novel PMMA/ Expandable Graphite Halogen-Free Flame Retardant Composites”, *Polymer Composites*, Vol. 31(1), 2010, pp, 18-24.
- [9] J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, *European Polymer Journal*, Vol.41, 2005, pp, 1115-1122.

- [10] C. F. Kuan, S. W. Hsu, W. J. Chen, Y. L. Li, C. H. Chen, H. C. Kuan and C. L. Chiang. Preparation, Characterization and Thermal Properties of Green Polypropylene /Intumescant Flame Retardant Composites, *Advanced Materials Research* Vols. 123-125, 2010, pp, 1259-1262.
- [11] Y. B. Cai, L. Song, Q. H. Kong, R. Yang, Z. Y. Chen, W. C. Fan, Y. Hu, "Preparation and flammability of high density polyethylene/paraffin/organophilic montmorillonite hybrids as a form stable phase change material", *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, 2007, pp, 462–469.
- [12] K. C. Tsai, H. C. Kuan, H. W. Chou, C. F. Kuan, C. H. Chen and C. L. Chiang. Preparation of Expandable Graphite using Hydrothermal Method and Flame Retardant Properties of Its Halogen-free Flame Retardant HDPE Composites, *Journal of Polymer Research*, Vol. 18, 2010, pp, 483-488.
- [13] C. M. Jiao, Z. Z. Wang, X. L. Chen, B. Y. Yu, Y. Hu. Irradiation crosslinking and halogen-free flame retardation of EVA using hydrotalcite and red phosphorus, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 75, 2006, pp, 557–563.
- [14] H. Shen, Y. H. Wang, K. C. Mai, "Effect of compatibilizers on thermal stability and mechanical properties of magnesium hydroxide filled polypropylene composites", *Elsevier-Thermochimica Acta*, Vol. 483, 2009, pp, 36-40.
- [15] S. P. Liu, J. R. Ying, X. P. Zhou, X. L. Xie, Y. W. Mai. Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene / magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA, *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp, 1873-1879.

徵稿說明

下列專欄，歡迎大家耕耘：

1. 專題研究--分為五大方向，分別為「能源發展與應用」、「動力設施與燃燒」、「防火與消防」、「燃燒科技發展」、「空污控制與生物效應」。
2. 燃燒科技交流--燃燒應用技術、新技術或新產品介紹、疑難討論與經驗交流、國內外相關研究機構介紹、國內外相關學會、機構、團體之動態等，相關研討會論文摘要或全文、燃燒現象照片等。
3. 燃燒論壇--開放討論基本燃燒現象、基本燃燒原理及燃燒詞彙定義等。
4. 即時資訊--政府相關政策、國內外相關科技資訊、研討會或相關活動訊息等即時之動態資訊。能源委員會、環保署、國科會、消防署等相關機構委託執行計畫之研究成果介紹等。
5. 其他--讀者意見迴響交流與燃燒相關之其他任何訊息或稿件。

來稿請寄本會【[電子信箱](#)】或

【700 台南市中西區樹林街2段33號，綠色能源科技學系 陳維新教授 收
e-mail：vwchen@gmail.com；Tel：（06）2605031】

投稿須知

1. 文字：稿件應以中文或英文撰寫，中文文字之字型應為標楷體字，英文文字字型應為Times New Rome。
2. 題目：應力求簡潔且能充分表達論文之重要概念，請附中、英文題目各一式，英文題目請附於中文題目之後。
3. 作者：請附上中、英文之作者姓名、服務單位及職稱。作者之服務單位及職稱請以附註之方式書寫同一頁之末端，若作者為兩個人以上者，請以不同之符號標示之。
4. 摘要：以簡明扼要之方式表達論文之內容。無論以中文或英文撰寫，一律附上500 字以內之中、英文摘要各一份。英文摘要請置於中文摘要之後。
5. 字型大小：題目以16pt 黑體字，摘要、前言、文章內容之標題請以14pt 黑體字，作者介紹及文章內容以12pt 標楷體字書寫之。
6. 關鍵字：中英對照關鍵字，最多以5 個為限。
7. 圖表說明：圖說與表說應統一使用中文或英文，圖標題應在圖之下方；表標題應在表之上方。

8. 參考文獻：（列於正文之後，書寫時請依於文章中出現之先後順序排列）
Combustion Quarterly Vol. 52 17 No. 2 May 2008
- (1) 書籍：作者，書名，出版社，出版地，頁數，年。
中文如：柯清水，石油化學概論，正文書局，臺北，pp. 183-191，1992。
英文如：Owen K, Coley T. Automotive Fuel Reference Book, 2nd ed., Society of Automotive Engineers, pp. 551-587, 1997.
- (2) 期刊論文：作者，篇名，期刊名稱，年，卷期，頁數。
中文如：葉江榮，鍋爐高溫腐蝕，台電工程月刊，第276期，pp. 10-18，1979。
英文如：Kummer JT. Catalysts for Automobile Emission Control, Progress in Energy and Combustion Science. 1981;6:177-199.
- (3) 研討會：作者，篇名，研討會論文集，出版者，頁數，年月或年。
中文如：萬皓鵬，汽電共生系統效率提升技術，2002 汽電共生系統技術研討會論文集，經濟部能源委員會，pp. 84-91，91年4月。
英文如：Law CK. Dynamics of Stretched Flames, Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1381-1402, 1988.

燃燒季刊 2013年五月

發行單位：中華民國燃燒學會

發行人：施聖洋

總編輯：陳維新

副總編輯：江金龍、江鴻龍、侯順雄、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：石心怡、朱力民、吳志勇、吳明勳、吳耿東、洪榮芳、姜庭隆、郭振坤、黃俊賢、陳建中、梁智創、楊授印、楊進丁、管衍德、趙裕、蔡欣倫、劉昭忠、劉國基、蘇崇輝（依姓氏筆畫排列）

秘書：黃信閔

發行地址：32001桃園縣中壢市中大路300號

國立中央大學工學院能源研究中心

電話：(03) 4267354 ; 4267391

中華民國八十一年十二月創刊

中華民國一百零二年五月出版

局版台誌號第玖玖零捌號