



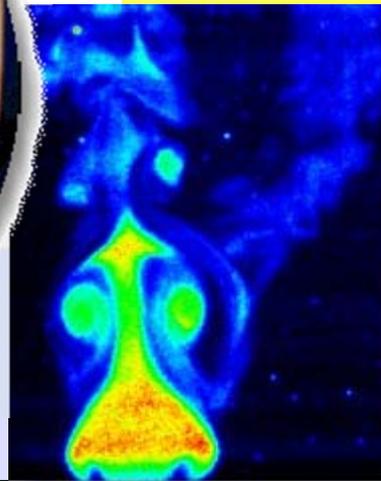
中華民國燃燒學會
The Combustion Institute of R.O.C

燃燒

季刊

Combustion Quarterly

94



中華民國一百零五年八月

Vol. 25, No. 3

燃燒季刊

Combustion Quarterly

第二十五卷 第三期 中華民國一百零五年八月出版

Vol.25, No.3

Aug. 2016

目錄

CONTENTS

編輯札記	3
江鴻龍、侯順雄	
光照條件影響嗜熱藍綠菌在平板反應器固碳及藻藍素生產之研究	4
曾啟銘、薛欣達、蘇峙銘、林鈺婷、朱信、雷大同、申永輝	
酒精混和汽油對機車尾氣排放空氣污染物及觸媒轉化效率之影響	13
楊映茹、葉俊鴻、姚永真、張子敬	
PM CEMS 應用於固定污染源粒狀污染物排放管制	26
簡聰文	
官能基活性碳纖維布對二氧化碳氣體之吸附貫穿研究	47
江右君、吳政諺、陳宥任	
油氣回收技術發展	60
楊炎勝、吳信賢	
含水乳化燃料之液滴受熱行為與鍋爐性能研究	68
王允利、侯順雄、林大惠	
徵稿說明	81

編輯札記

近年來人類對能源的需求及耗用不斷增加，全球皆仰賴燃燒化石燃料之方式取得動力與電力。燃燒化石燃料將排放鉅量的溫室氣體於大氣中造成全球暖化，促成氣候變遷的危機，同時燃燒也伴隨著各種廢氣的產生，不僅對於人類的健康造成相當的風險，也嚴重危害全球生態環境。因此，開發再生能源及污染物排放的控制成為全球發展的重要課題，思考如何發明再生能源及降低污染改善我們的生態環境及生活品質，追求資源的永續利用及發展。本期共刊登六篇專業論文，分別來自大專院校、工研院等單位之研究成果。國立成功大學曾啟銘研究員及諸位教授及研究員以乙株耐熱藍綠菌乙株耐熱藍綠菌(TCL-1) 在平板式光合反應器進行高密度培養，並進行光不同光源及光強度對生質體產量、二氧化碳固定及藻藍素(PC)產量之影響。國立成功大學楊映茹、蔡俊鴻教授、工業技術研究院綠能與環境研究所姚永真研究員，以及行政院環保署張子敬研究員以四行程噴射引擎機車為測試機車，使用不同酒精含量之酒精混和汽油為燃料，並於無觸媒及配置觸媒之條件下，探討機車引擎尾氣排放污染物之差異，期能提供讀者對國內推動噴射引擎機車及酒精汽油政策可能造成之空氣污染排放特徵有初步瞭解。國立成功大學永續環境實驗所研究員簡聰文論述近年來世界各國對於PM_{2.5}引發的霧霾所造成的各種健康影響，尤其是台灣、中國大陸和東南亞等國家，對於PM_{2.5}引發的霧霾所造成的各種健康影響、生活不便日益重視。各國環保主管機關無不為了如何改善PM_{2.5}所帶來的負面影響傷透腦筋。為了能掌握排放量較大的重大污染源污染排放情形，近年來世界各國逐漸採用固定污染源空氣污染物連續自動監測設施(CEMS)作為對污染排放即時掌控的工具，其研究將介紹PM連續自動監測設施的種類、原理和性能規範，以及國內未來如實施PM CEMS的各種可行性評估。元智大學機械工程學系副教授江右君與大學部研究將商用活性碳纖維布予以表面官能基化，包含KOH活化和TEPA胺化，評估對CO₂之吸附貫穿效能。以材料檢測技術分析樣本的特性，並量測對CO₂之吸附貫穿曲線；探討樣本表面和材料性質對CO₂吸附貫穿效能之影響，並進一步提出適合的吸附貫穿模式，估算平衡吸附量和吸附速率係數。工業技術研究院綠能與環境研究所楊炎勝及吳信賢研究員分析美國及歐盟等先進國家推動減少油氣逸散之策略及成效，以便於為及早因應國際環保發展趨勢，並減少因為污染物排放所衍生之公共健康問題。崑山科技大學王允利碩士生、侯順雄教授和國立成功大學林大惠教授利用液滴懸掛實驗系統觀察分析含水乳化燃料之液滴在熱環境中的受熱行為，並於現場工業鍋爐使用低硫燃料油(含水量C_w = 0%)和乳化燃料油(C_w = 20%)兩種燃油進行實際燃燒測試，分析清爐前後和含水量的多寡對廢氣排放和節能效益的影響。

本期的內容相當精彩及多元化，每篇皆是學者們辛苦研究後的結晶，閱讀過程絕對是一場知的饗宴，也請本刊讀者繼續支持及踴躍投稿本期刊，共同推動燃燒與能源科技之知識分享及研究交流。

副總編輯 江鴻龍

總編輯 侯順雄

光照條件影響嗜熱藍綠菌在平板反應器固碳及
藻藍素生產之研究

**Cultivation of *Thermosynechococcus* sp. with flat plate
photobioreactors for CO₂ fixation and phycocyanin
production affected by various light conditons**

曾啟銘¹、薛欣達²、蘇峙銘³、林鈺婷⁴、朱信⁵、
雷大同⁶、申永輝⁷

Chi-Ming Tseng¹, Hsin-Ta Hsueh², Chih-Ming Su³, Yu-Ting Lin⁴, Hsin Chu⁵,
Dah-Tong Ray⁶, Yun-Hwei Shen⁷

國立成功大學資源工程學系

Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

國立成功大學環境工程學系暨永續環境實驗所

Department of Environmental Engineering and Sustainable Environment Research
Laboratories, National Cheng Kung University

國立成功大學資源工程學系

Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

摘要

本研究選定乙株耐熱藍綠菌 *Thermosynechococcus* CL-1 (TCL-1) 在平板式光合反應器(flat plate photobioreactors, FPPBR)進行高密度培養，並進行光不同光源及光強度對生質體產量、二氧化碳固定及藻藍素(phycocyanin, PC)產量之影響。研究結果顯示在此 FPPBR 中皆有相當高的產量。在以白光培養至 12 小時，可得最大的生質體產量及固碳量分別為 0.82 gL⁻¹ 12h⁻¹ 及 1.29 g L⁻¹。在紅光的培養下無助於這二項目標的提昇，與白光條件皆呈現約 2% 的 PC 含量。而當光暗的(12L/12D)循環下的暗條件，TCL-1 約有 0.1 至 0.2 g L⁻¹ 的生質體減少量及 2.6% 的 PC 含量的下降。大的 PC 含量 5.3% 發生於 1,000 μE m⁻²s⁻¹ 白光 LED 的照光

¹ 國立成功大學資源工程學系，博士候選人

² 國立成功大學永續環境實驗所，助理研究員，adathen@mail.ncku.edu.tw

³ 國立成功大學環境工程學系，博士候選人

⁴ 國立成功大學環境工程學系，碩士

⁵ 國立成功大學環境工程學系，教授，chuhsin@mail.ncku.edu.tw

⁶ 國立成功大學資源工程學系，教授

⁷ 國立成功大學資源工程學系，教授

培養條件下。因此，在固碳及 PC 產量的考量下，在進入暗條件前進行收成為最佳的時機。

關鍵字：平板光合反應器；藍綠菌；二氧化碳固定；藻藍素；光暗循環

Abstract

A thermophilic cyanobacterium named *Thermosynechococcus* CL-1 (TCL-1) was cultivated in flat plate photobioreactors (FPPBR) with dense culture to examine effects of light source and illumination intensity on biomass production, CO₂ fixation, and phycocyanin (PC) production. It showed that biomass production, CO₂ fixation, and PC production could be resulted in great productivity with FPPBR. The greatest biomass productivity and CO₂ fixation rate were 0.82 gL⁻¹ 12h⁻¹ and 1.29 g L⁻¹ with white LED illumination within 12 hours, respectively. Even so, it showed no benefit to biomass production and CO₂ fixation with red light LED. The content of PC was about 2% in TCL-1 with white or red light LED illumination. When light dark cycle was applied, the biomass of TCL-1 was reduced about 0.1 to 0.2 g L⁻¹ and the content of PC was reduced about 2.6% during the same dark period of 12 hours. The maximum content of PC for TCL-1 is 5.3% with 1,000 μE m⁻²s⁻¹ white LED illumination. The appropriate harvest time determines the harvested content of PC of TCL-1 and the time before darkness was best time to harvest TCL-1 for the PC of TCL-1 is very valuable.

Keyword: Flat plate photobioreactor; Cyanobacteria; CO₂ fixation; Phycocyanin; Light/dark cycle

一、前言

聯合國氣候峰會 COP21 在 2015 年 12 月於巴黎召開。致力於溫室氣體排放的減量共識，尤其是針對二氧化碳。此舉係欲達成工業革命後不超過 2°C 的目標來努力。以光合微生物來吸收發電廠煙道氣中的二氧化碳及產生有價值的生質體產物是相當實用的做法[1]。藍綠菌係可固定二氧化碳及轉化光能於生質體的原核之光合微生物。部份的藍綠菌更具備高生長速率的特性，使得二氧化碳固碳及高價產物的生產更具可行性。其中，藻藍素(phycocyanin, PC)為適應壓力條件下重要的角色。因色團及螢光特性，使其在食品、化粧品及生化追蹤等領域佔有一席之地。更因其抗氧化特性，在醫療的應用上也更趨重要[2-4]。

在光合微生物的培養上，光合反應器的選定對於生質體及高價物質的生產有決定性的影響，甚至可降低培養過程中的生物污染[5-6]。平板光合反應器(flat plate photobioreactors, FPPBR)針對高產量的生產係很好的選擇。其優勢包括可縮短光徑，及大量接受外來的光線。如此一來，除了可以減少光能提供的能耗外，亦可因高密度的培養而降低收成時的成本[7]。然而，FPPBR 會因強光而蓄熱，而造成中低溫光合微生物培養時不利的高溫[8-9]。因此，將此反應器應用在高溫

藍綠菌，也成了相當重要的研究重點。此外，大多的研究係針對光照時對生質體生產的影響。特別針對 FPPBR 研究光暗交替時影響生質體及高價物質的研究則較少。而高溫藍綠菌在暗時的生質體產出影響，則值得進一步探討。

本研究之目的在了解乙株嗜熱藍綠菌 *Thermosynechococcus* CL-1 (TCL-1) 在 FPPBR 快速增長(固碳)下 PC 含量及產量之變化。以 FPPBR 之高密度培養來增進生質體產率進而提昇 PC 產率為策略，佐以不同的光照條件，包括強度、波長及光暗週期為參數，來研究生質體產出、二氧化碳固定、PC 產出之變化為何。

二、研究方法

2.1 菌種及植種

本研究之嗜熱藍綠菌 TCL-1 係由台東金崙溫泉分離而得[10]。TCL-1 於 100 L 之 FPPBR(5 公分光徑)光照 $200 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Philips, TL5-21W)及控溫 50°C 連續培養，做為實驗植種的來源。培養時以三倍的 modified Fitzgerald (MF) medium，持續以 7 mL min^{-1} 進流(Cole Parmer, 7524-50)。進流培養基成份(mg L^{-1})為 7,920 NaHCO_3 、2,040 Na_2CO_3 、1,488 NaNO_3 、117 K_2HPO_4 、225 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、108 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、174 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、18 $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、18 citric acid、3 Na_2EDTA 及 3 mL L^{-1} Gaffron solution[11]。

2.2 培養系統

本研究高密度培養之 FPPBR 為 1.5 公分光徑，1 公升的工作體積。[12]由上述 100L 之藻源取出約 10L 之藻水進行離心(3,420 g) (KUBOTA, 5930)，再進行植種。植種後設定之初始濃度為 3 gL^{-1} 。為進行高密度培養時所需之養份，培養基則採用 5 倍的 MF 培養基，並添加 $7,920 \text{ mg NaHCO}_3 \text{ L}^{-1}$ 、 $2,040 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3 \text{ L}^{-1}$ 及 3 mL L^{-1} Gaffron solution。為提供有效的混合，FPPBR 底部以曝氣管進行 0.5 vvm 的通氣，並於進氣前端提供水氣飽和瓶，以避免反應器水份物理性的散失。在照光方面，白光 LED 面板(EDISON, ET-5050x-3F1W)用以模擬戶外的強光。而溫度則透過加熱或降溫控制器控制在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ (HIPOINT, FH-130)。

2.3 生質體生產、二氧化碳固定及 PC 的生產量測

每三個小時自 FPPBR 中取樣乙次。每次取樣 2 ml 之藻水，進行過濾($0.45 \mu\text{m}$ glass fiber filters; Advantec, GC-50)、乾燥(105°C 24 小時)及稱重(METTLER TOLEDO, MS-105)以決定藻水的濃度。生質體產率則以藻水濃度及時間區段進行計算。

為決定二氧化碳固定率及 PC 產量，藻水取出後進行離心 2,790 g (BOECO, U-32R)、清洗三次及冷凍乾燥(EYELA, FDU-1200)，以獲得待分析的樣本。為量測 TCL-1 之碳含量，取約 3.5 mg 之乾燥藻體進行元素分析(Elementar, Vario EL III)。二氧化碳固定率則是以生質體中的碳增量乘以 3.67 (44/12)換算而得。

PC 的粗萃取係採取過往採行的方式[13]。以約 10 mg 的乾藻體溶於 1 mL 的磷酸緩衝液，內含 $8.66 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \text{ L}^{-1}$ 、 $5.38 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4 \text{ L}^{-1}$ 、lysozyme 0.1 g L^{-1}

及 $3.72 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{-EDTA}$ 。置於 30°C 進行搖晃培養 30 分鐘以破壞 TCL-1 細胞壁。再將其置於 4°C 下 24 小時後，以 $9,000 \text{ g}$ 及 4°C 離心 30 分鐘。PC 含量以分光在 620 及 652 nm 之測值代入下式進行計算[14]：

$$\text{PC concentration (mg mL}^{-1}\text{)} = (\text{OD}_{620 \text{ nm}} - 0.474 * \text{OD}_{652 \text{ nm}}) / 5.34$$

$$\text{PC content (\%)} = \text{PC concentration} / \text{dried biomass weight} \times 100\%$$

三、結果與討論

3.1 光強度及光波長對生質體產率、 CO_2 固定及 PC 產率的影響

以 500 至 $2,000 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 之光強度及白、紅兩種 LED 光源進行連續培養，結果如圖 1 及圖 2。本研究以高密度 3 gL^{-1} 的植種量，預期將可有效提昇產量及固碳量。研究結果顯示(圖 1 左)，在白光的 LED 照射下，大於 $500 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 時，TCL-1 隨光強度的提昇，其生長有顯著的提昇。然而，在 $500 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 時的前期生長較不明顯，推測可能由於藻體前期光照不足，且處於停滯期的狀態，造成整體生長不佳，而後則因藻體進入生長期，則有明顯的生長。再者，由圖 1 右以紅光照射培養的結果來看，雖也呈現隨光強度提昇，有生長量提昇的現象。但與圖 1 左相比，紅光在此研究中，並未有明顯強化生長的效果。

雖然在先前針對 *Spirulina platensis* 與 *Chlorella vulgaris* 發現在紅光下可提昇生質體的產量，但依本研究的結果比較，藻種與培養條件的不同，亦可能有不同的結果。[15-17]即便是類似的藻種，如文獻中也發現如 *Chlorella sp.*、*Scenedesmus sp.* 或其它的藻種，在白光下也較紅光時的生長較好[18-20]。尤其是 TCL-1 原本係生長在高光下的溫泉[10]，也是一般嗜熱藍綠菌經常喜愛的強光條件。白光或許較紅光能夠取得更多的能量。

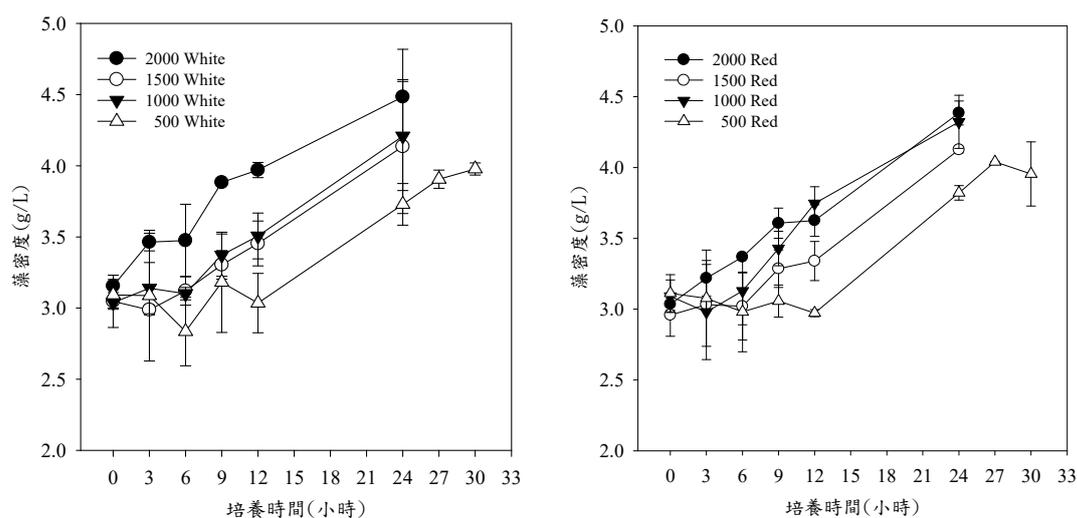


圖 1、連續照光培養下之 TCL-1 之生長狀況(左)白光 LED(右)紅光 LED

進一步，我們進行培養 12 小時區段的 TCL-1 生長情況，包括二氧化碳的固定量及生質體產率，結果如圖 2 所示。與前述不同的是，當我們為了應用的可行性而縮短培養時間時，二氧化碳之固定量及生質體產率之最高值，在紅光的培養下，不以最強光($2,000 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$)為最佳，而是以 $1,000 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 之培養條件。這也透露了紅光這樣的有限波長範圍，可能無法提供較全面的光源，而單一波長也可能造成過量的光傷害。而以整體最佳的條件為白光 $2,000 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 下，可獲得二氧化碳固定量為 1.29 g L^{-1} 及 $0.82 \text{ g L}^{-1} 12\text{h}^{-1}$ 的生質體產率。本研究亦針對紅光及白光在不同光強度下所生成的生質體進行碳含量分析，結果發現，碳含量變異不大，介於 41.4%至 43.1%之間。這也顯示不論紅光、白光，或是光強度，其在固碳量或生質體產率之差異性，並非來自於碳含量的變化。

另外，值得注意的是，當 $500 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 紅光及白光的照射培養下(12 小時)，生質體產率皆呈現負值，分別為 -0.14 及 $-0.06 \text{ g L}^{-1} 12\text{h}^{-1}$ 。這樣的結果也顯示，在如此高密度的植種量(3 g L^{-1})培養下，一旦光不足，則無法有效應用，需要額外補足光源。亦是未來應用需注意的層面。

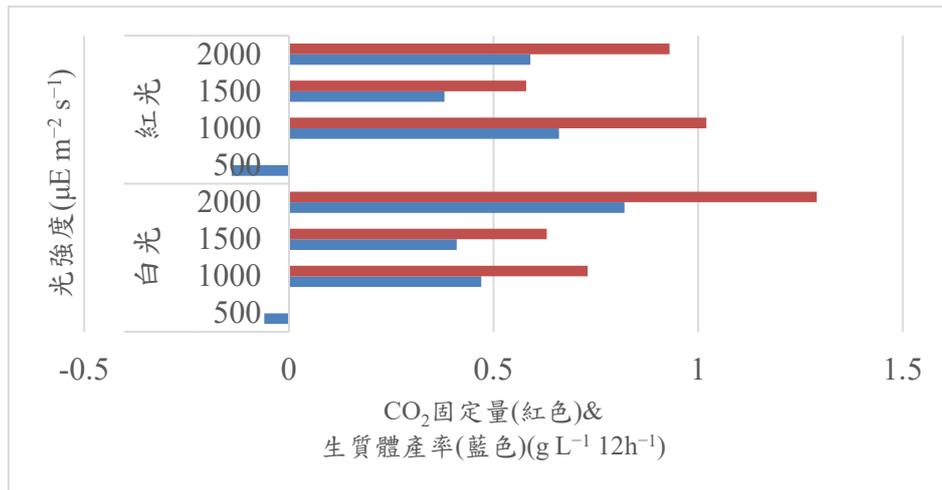


圖 2、在不同光強度之白光與紅光對生質體產率及 CO_2 固定率之比較

本研究進一步針對藍藻素 PC 進行含量及產率進行分析，結果如圖 3 所示。在白光之照射培養(12 小時)下，PC 含量介於 2.26%至 2.8%之間，而紅光培養下則介於 1.96 至 2.84%。實驗結果顯示，除白光、紅光的培養下，PC 含量並未有顯著差異，在光強度的變化上，也未造成 PC 含量顯著的變化。這樣的結果推測可能與高密度培養的條件有關。而在 PC 產率上，相對低光強度 $1,000 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 下，紅光的產率為 $18.6 \text{ g L}^{-1} 12\text{h}^{-1}$ 較白光的 $10.6 \text{ g L}^{-1} 12\text{h}^{-1}$ 為高。但光強度增加至 $2,000 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 時，白光則提昇至 $21.4 \text{ g L}^{-1} 12\text{h}^{-1}$ 較紅光的 $15.5 \text{ g L}^{-1} 12\text{h}^{-1}$ 為高。這可能與先前所提在較高光強度下，紅光的單一波長，無法提較全面性的光源有關。相較於其它研究，*Spirulina platensis*、*Synechococcus sp.* 及 *Arthrocnemum africanum* 可分別可達到 12.6、18.5 及 23%之 PC 含量[13, 21-22]。本研究之 PC 含量明顯較低，然而，TCL-1 之高產率，也大大的補足這部分的差異，而先前的研究則未載明相關的產率資訊。

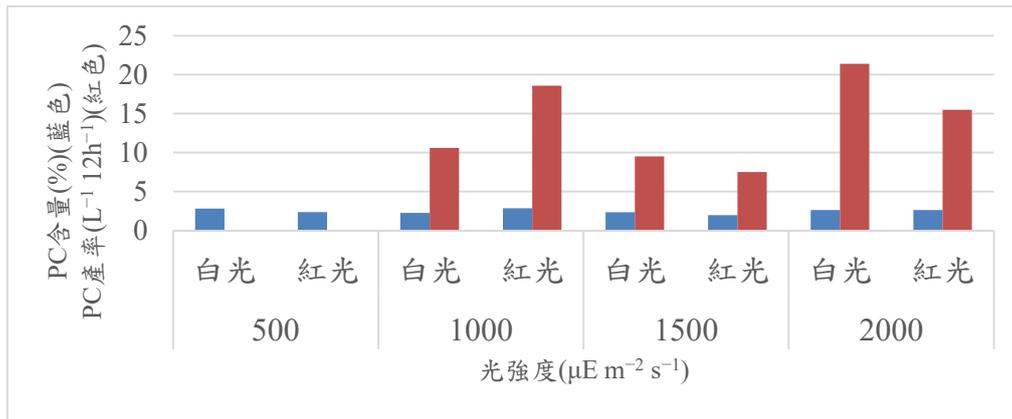


圖 3、在不同光強度之白光與紅光下 PC 含量及產率之比較

3.2 12 小時亮/12 小時暗循環培養下生質體及 PC 產率

以白光及紅光進行 500 至 2,000 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 之光強度 12 小時亮/12 小時暗循環培養下生質體及 PC 產率，結果如圖 4 及圖 5。如圖 4 左所示，由第一次的白光照(phase I)後，除 500 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 之條件外，皆有明顯生質體成長。進入第一次的暗條件(phase II)後，則大約有 0.1 至 0.2 g L^{-1} 之生質體減量。這應是來自於未光照下之呼吸作用所造成之結果，再次接受光照後(phase III)，則再次顯著生長(包括 500 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$)，而進入暗條件(phase IV)後生質體再次減少。相較於白光條件，紅光 12 小時亮/12 小時暗的條件下所呈現之變化較大(如圖 4 右所示)。其在暗條件下，生質體最大減少量可超過 0.5 g L^{-1} ，這可能與單一波長光源的培養特性有關，但細部原因，尚無法由此研究進行推測。

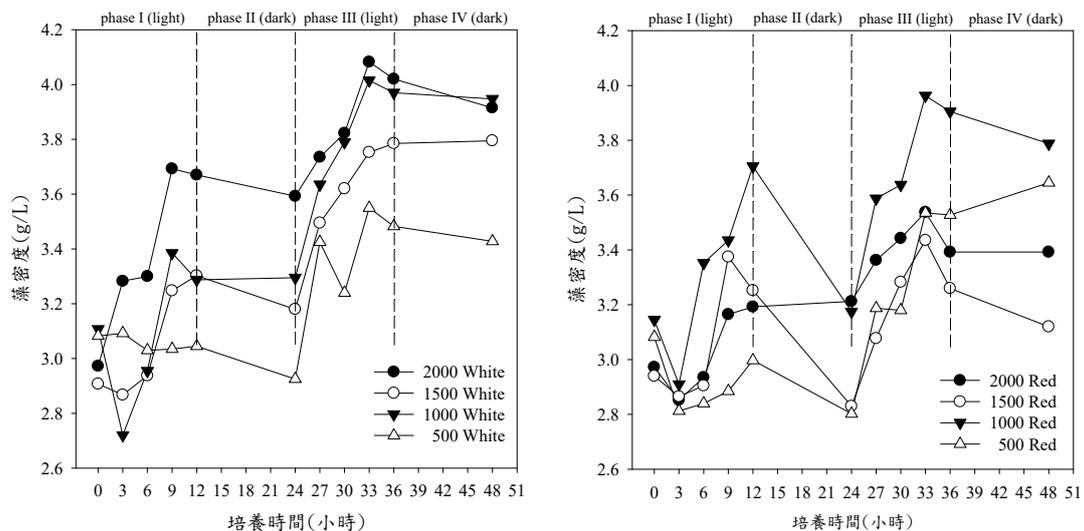


圖 4、12 小時亮/12 小時暗循環照光培養下之 TCL-1 之生長狀況(左)白光 LED；(右)紅光 LED

由於圖 4 所得結果看出，在紅光的操作條件下，藻體變異過大。因此，本研究將白光 12 小時亮暗循環之藻體進行藻密度及 PC 含量變化比例進行分析。如圖 5 所示，在進入暗條件後(L1+D1)，大約有 0.1 至 0.2 g L⁻¹ 的藻濃度下降，約佔 3 gL⁻¹ 之初始濃度 3 至 6%。根據先前 Le Borgne and Pruvost 的研究，生質體在暗條件下，分別在 15、33 及 45°C 大約有 10⁻⁴, 10⁻³, and 3.8×10⁻³ h⁻¹ 之降解速率，而在 12 小時的時間下，大約有 1.2 至 4.6% 之降解量。這樣的結果與本研究在 50°C 下 12 小時之暗條件下之降解量相近。而再次進入光條件後(L1+D1+L2)，藻濃度則有明顯的增加。而在 PC 含量之變化比例方面，在暗條件下有顯著的下降。而再次進入光條件後(L1+D1+L2)則有顯著的增加。這也意味著未來在操作時，光暗條件會顯著影響 PC 之含量及藻濃度。

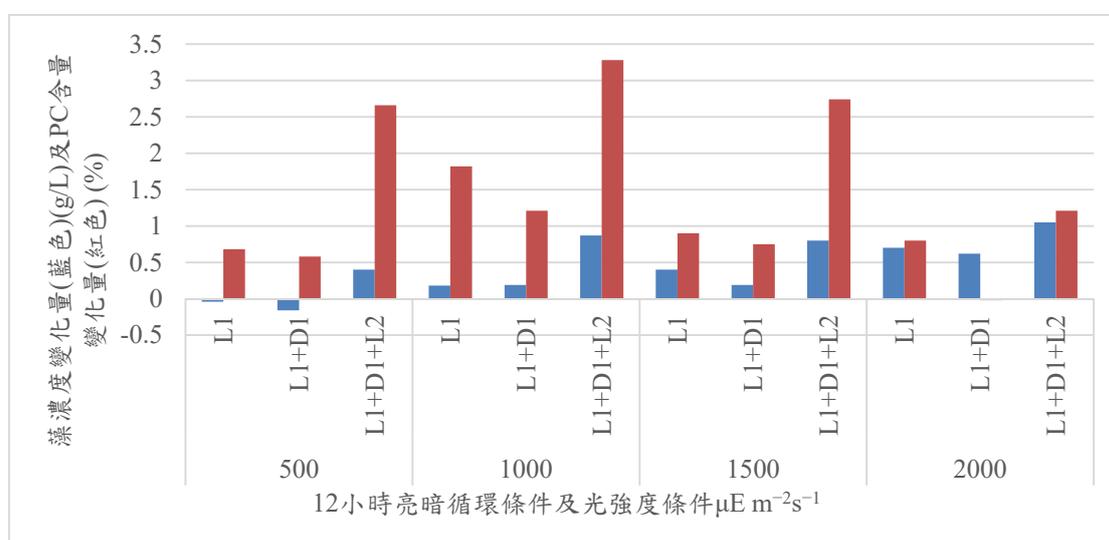


圖 5、在 12 小時/12 小時亮暗的循環下藻濃度及 PC 含量之變化量

四、結論

本研究證實光源及光強度在 FPPBR 高密度培養下對生質體生成、二氧化碳固定及 PC 生成之影響。最大的生質體產率為 0.82 gL⁻¹ 12h⁻¹，最大的二氧化碳固定率為 1.29 gL⁻¹ 12h⁻¹。單純以紅光並無法有效地增加生質體產率或二氧化碳之固定率。而最大的 PC 含量 5.3% 發生在光強度 1,000 μE m⁻²s⁻¹，12 小時亮暗循環的實驗中。而暗條件對生質體及 PC 產出有顯著影響，未來應用於戶外條件時，需格外關注。

五、誌謝

本研究感謝科技部經費之支助(NSC 102-2221-E-006 -006 -MY3)

六、參考文獻

1. Farrelly DJ, Everard CD, Fagan CC and McDonnell KP, Carbon sequestration and the role of biological carbon mitigation: A review. *Renew Sust Energ Rev*

- 21:712-727 (2013).
2. Parmar A, Singh NK, Kaushal A, Sonawala S and Madamwar D, Purification, characterization and comparison of phycoerythrins from three different marine cyanobacterial cultures. *Bioresour Technol* **102**:1795-1802 (2011).
 3. Batista AP, Gouveia L, Bandarra NM, Franco JM and Raymundo A, Comparison of microalgal biomass profiles as novel functional ingredient for food products. *Algal Res* **2**:164-173 (2013).
 4. Gupta V, Ratha SK, Sood A, Chaudhary V and Prasanna R, New insights into the biodiversity and applications of cyanobacteria (blue-green algae) - Prospects and challenges. *Algal Res* **2**:79-97 (2013).
 5. Singh RN and Sharma S, Development of suitable photobioreactor for algae production – A review. *Renew Sust Energ Rev* **16**:2347-2353 (2012).
 6. Wang H, Zhang W, Chen L, Wang J and Liu T, The contamination and control of biological pollutants in mass cultivation of microalgae. *Bioresour Technol* **128**:745-750 (2013).
 7. Richmond A, Efficient utilization of high irradiance for production of photoautotrophic cell mass: a survey. *J Appl Phycol* **8**:381-387 (1996).
 8. Hu Q, Guterman H and Richmond A, A flat inclined modular photobioreactor for outdoor mass cultivation of photoautotrophs. *Biotechnol Bioeng* **51**:51-60 (1996).
 9. Zhang K, Kurano N and Miyachi S, Outdoor culture of a cyanobacterium with a vertical flat-plate photobioreactor: effects on productivity of the reactor orientation, distance setting between the plates, and culture temperature. *Appl Microbiol Biotechnol* **52**:781-786 (1999).
 10. Hsueh HT, Chu H and Chang CC, Identification and characteristics of a cyanobacterium isolated from a hot spring with dissolved inorganic carbon. *Environ Sci Technol* **41**:1909-1914 (2007).
 11. Takeuchi T, Utsunomiya K, Kobayashi K, Owada M and Karube I, Carbon dioxide fixation by a unicellular green alga *Oocystis* sp. *J Biotechnol* **25**:261-267 (1992).
 12. Su CM, Hsueh HT, Li TY, Huang LC, Chu YL, Tseng CM and Chu H, Effects of light availability on the biomass production, CO₂ fixation, and bioethanol production potential of *Thermosynechococcus* CL-1. *Bioresour Technol* **145**:162-165 (2013).
 13. Chen CY, Kao PC, Tsai CJ, Lee DJ and Chang JS, Engineering strategies for simultaneous enhancement of C-phycoerythrin production and CO₂ fixation with *Spirulina platensis*. *Bioresour Technol* **145**: 307-312 (2013).
 14. Bennett A and Bogorad L, Complementary chromatic adaptation in a filamentous

- blue-green alga. *J Cell Biol* **58**:419-435 (1973).
15. Chen HB, Wu JY, Wang CF, Fu CC, Shieh CJ, Chen CI, Wang CY and Liu YC, Modeling on chlorophyll a and phycocyanin production by *Spirulina platensis* under various light-emitting diodes. *Biochem Eng J* **53**:52-56 (2010).
 16. Yan C, Luo XZ and Zheng Z, Performance of purifying anaerobic fermentation slurry using microalgae in response to various LED light wavelengths and intensities. *J Chem Technol Biotechnol* **88**:1622-1630 (2013).
 17. Choi B, Lim JH, Lee J and Lee T, Optimum conditions for cultivation of *Chlorella* sp. FC-21 using light emitting diodes. *Korean J Chem Eng* **30**:1614-1619 (2013).
 18. Kim TH, Lee Y, Han SH and Hwang SJ, The effects of wavelength and wavelength mixing ratios on microalgae growth and nitrogen, phosphorus removal using *Scenedesmus* sp. for wastewater treatment. *Bioresour Technol* **130**:75-80 (2013).
 19. Kwon HK, Oh SJ, Yang HS, Kim DM, Kang IJ and Oshima Y, Laboratory study for the phytoremediation of eutrophic coastal sediment using benthic microalgae and light emitting diode (LED). *J Fac Agr Kyushu U* **58**:417-425 (2013).
 20. Yan C and Zheng Z, Performance of mixed LED light wavelengths on biogas upgrade and biogas fluid removal by microalga *Chlorella* sp. *Appl Ener* **113**:1008-1014 (2014).
 21. Takano H, Arai T, Hirano M and Matsunaga T, Effects of intensity and quality of light on phycocyanin production by a marine cyanobacterium *Synechococcus* sp. NKBG 042902. *Appl Microbiol Biot* **43**:1014-1018 (1995).
 22. Chaneva G, Furnadzhieva S, Minkova K and Lukavsky J, Effect of light and temperature on the cyanobacterium *Arthrocnemum africanum* - a prospective phycobiliprotein-producing strain. *J Appl Phycol* **19**:537-544 (2007).

酒精混和汽油對機車尾氣排放空氣污染物及觸媒轉化效率之影響

The Effects of Ethanol- gasoline Blends on Motorcycle Exhaust and Catalyst Converter Efficiency

楊映茹¹、蔡俊鴻^{1,2}、姚永真³、張子敬⁴

Ying-Ru Yang, Jiun-Horng Tsai, Yung-Chen Yao, Zi-Jing Zhang

國立成功大學環境工程學系

Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University

國立成功大學氣候變遷暨環境品質研究中心

Department of Environmental Engineering, Sustainable Environmental Research

Center, National Cheng-Kung University

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

行政院環境保護署

Environmental Protection Administration Executive Yuan, R.O.C (Taiwan)

摘要

本研究以 1 部四行程噴射引擎機車為對象，以不同酒精含量(3 及 15 vol%)之酒精混合汽油於怠速條件下進行無觸媒排氣管及新觸媒排氣管之空氣污染物排放濃度量測，藉以探討酒精混和汽油對機車觸媒轉化效率之影響。量測之空氣污染物包括法定污染物(CO、THC、NO)以及有機性空氣污染物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛及乙醛)。結果顯示，與市售油(95 無鉛汽油)相較，使用酒精混和汽油於測試機車尾氣排放法定污染物有較低濃度，且排放濃度隨酒精添加比例增加而降低。新觸媒搭配 E15 酒精汽油所致排放濃度最低，與無觸媒搭配 E15 酒精汽油之廢氣排放濃度相較，觸媒轉化效率為 93% (CO)、73% (THC)及 48% (NO)；與使用市售油之觸媒轉化效率相較，E15 可再提高轉化率 4-6%。有機性空氣污染物排放量測結果顯示，測試機車搭配新觸媒所致有機性空氣污染物排氣濃度皆較無觸媒排氣管為低，機車加裝觸媒轉化器對有機性空氣污染物排放具有控制效果。使用酒精汽油則對有機性空氣污染物排放濃度具有不同影響，

¹ 國立成功大學環境工程學系，碩士生，E-mail: cceq10403yry@gmail.com

^{1,2} 國立成功大學環境工程學系教授/國立成功大學氣候變遷暨環境品質研究中心主任，E-mail: jhtsai@mail.ncku.edu.tw

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所資深工程師，E-mail: ycyao@itri.org.tw

⁴ 行政院環境保護署副署長

燃油由市售 95 無鉛汽油改變為酒精汽油可能大幅增加乙醛排放濃度。於觸媒轉化率之評估結果顯示，使用市售油(G95)在苯及乙醛有較佳之轉化率，使用 E15 酒精汽油則對甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛有較高轉化率，轉化率分別為 88%、83%、83%及 57%。

關鍵字：四行程噴射引擎機車、酒精汽油、市售無鉛汽油、空氣污染物

Abstract

A four-stroke motorcycle with fuel-injection engine were selected as target to investigate the catalyst converter efficiency of criteria air pollutants (CO, THC, and NO) and organic air toxics (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, formaldehyde, and acetaldehyde) in this study. Two types of tailpipe were installed in the test motorcycles, respectively, including new catalyst and no-catalyst. Total three test fuels, i.e., two ethanol-gasoline blends which contain 3% (E3) and 15 % (v/v) (E15) ethanol in gasoline and a commercial gasoline (G95), were used. The motorcycles were tested on an idling mode and analyzed by exhaust analyzer. The result shows that the CO, THC, and NO concentrations are lower than those of commercial fuel while using E15 as fuel in both ethanol blends and commercial gasoline. The lowest concentration of criteria air pollutants was observed in the motorcycle with new catalyst tailpipe and fueling by E15. The control efficiency is achieved by 93% (CO), 73% (THC) and 48% (NO) as compared to those of no-catalysts tailpipe and using E15 as fuel. The result also indicated that concentrations of selected organic air toxics of test motorcycle are lower than those of no-catalyst while installed with new catalyst tailpipe. The effects of ethanol gasoline blends on selected organic air toxics are different. Using E15 may decrease concentrations of toluene, ethylbenzene, xylene, and formaldehyde, but increasing acetaldehyde dramatically. The high control efficiency for toluene, ethylbenzene, xylene, and formaldehyde is observed in using E15 as fuel, the control efficiency is 88%, 83%, 83%, and 57%, respectively.

Keywords: Four-stroke fuel-injected motorcycle, ethanol-gasoline blends, commercial unleaded gasoline, air pollutants.

一、前言

機車在中國，印度，台灣，泰國和越南等亞洲國家為主要之交通工具；機車數約占這些國家車輛組成之 50 至 70%。小排氣量(50-125 cm³)之四行程機車為佔比最多之車型，並有持續增加之趨勢[1]。由於機車使用與民眾生活息息相關，且與活動空間重疊，對都會區空氣污染物排放量佔有重大比例，機車尾氣所致空氣污染物備受環保單位及民眾關注。

影響車輛排放空氣污染物之主要因素包括引擎類型(化油器/噴射)、車輛污染控制元件效能(觸媒)、使用油品品質以及引擎操作型態(如：冷/熱啟動、怠速

/加速)等。我國環保署對機車管制主要透過訂定日益嚴格之排放標準不斷提升機車引擎技術，以達到污染排放管制目的。交通工具空氣污染物排放標準自民國 69 年訂定發布，逐步加嚴排放標準，於實施四期標準時(93 年 1 月 1 日)大幅加嚴二行程機車排放標準，達成淘汰二行程機車之目的；第五期標準實施後(96 年 7 月 1 日起至今)，則使得國內機車市場由化油器引擎機車轉變為以噴射引擎機車為主導車型。目前環保署針對機車排放標準已發布第六期及第七期標準(102 年 10 月 28 日發布)，將分別於 106 年 1 月 1 日及民國 110 年 1 月 1 日起施行，持續減少機車污染排放改善空氣品質。

觸媒轉化器為車輛後端污染控制設備，將引擎廢氣中之 CO、HC、NO_x 轉化成無害氣體；新車使用觸媒轉化器，對法定污染物轉化效率可達 67% (CO)、80% (HC)及 41% (NO_x) [2]。觸媒溫度為影響觸媒轉化器效率最主要因素，機車研究顯示引擎尾氣溫度於觸媒達到操作溫度後可使尾氣 CO 濃度驟降，引擎污染排放有明顯改善[3-5]。

於車用油品策略上，酒精混合汽油(Ethanol-blended Gasoline)被視為清潔及再生燃料已廣泛使用於世界各國，推廣車輛使用酒精混合汽油亦被許多國家做為改善空氣品質及因應氣候變遷議題之策略之一[6]。目前可供車輛使用之酒精混合汽油其乙醇添加比例由 3%至 97%皆可見；其中 E10 (90 vol%汽油與 10 vol%乙醇)因與傳統汽油具有高度互換性且無須變更現有汽油車輛之油氣系統，而成為目前最廣泛使用者[7,8]。臺灣於民國 94 年全國能源會議結論中訂定生質酒精發展目標，經濟部能源局於民國 95 年 10 月提出「推動生質酒精執行計畫書」，規劃自民國 96 年起先推動添加 3 vol%乙醇之酒精汽油(E3)，100 年全國全面供應 E3，目標推廣量為 10 萬公秉；至民國 114 年目標為 10%汽油以生質酒精(E10)替代，並全面供應 E10 酒精汽油[9]。現階段雖因國內再生能源政策不明以及對能源作物疑慮(食物做為生質燃料)等因素，酒精汽油推廣進展有所延宕；然酒精汽油已為全球汽車使用再生或替代燃料之主要燃油，仍將為國內未來再生能源發展重點。

國內已有多篇論文探討機車引擎於不同引擎型式(化油器/噴射)、不同油品(無鉛汽油、不同比例酒精汽油)等條件下所致廢氣排放特徵[10-13]；然組合噴射機車使用不同油品對觸媒轉化效率影響之討論則不多見。本篇文章乃以四行程噴射引擎機車為測試機車，使用不同酒精含量之酒精混和汽油為燃料，並於無觸媒及配置觸媒之條件下，探討機車引擎尾氣排放污染物之差異，期能提供讀者對國內推動噴射引擎機車及酒精汽油政策可能造成之空氣污染排放特徵有初步瞭解。

二、研究方法

本研究以四行程噴射引擎機車為對象，以添加 3 及 15 vol%酒精之酒精混合汽油為測試油品，於怠速條件下量測空氣污染物排放濃度，比較酒精汽油於無觸

媒排氣管以及新觸媒排氣管所致氣態污染物量測結果，討論酒精混和汽油對機車觸媒轉化效率之影響；量測項目包括：法定污染物(CO、THC、NO)、揮發性有機物以及醛類化合物。

1. 測試油

本研究使用三支測試油，二支為分別添加 3% (E3) 及 15% (E15) 酒精之汽油，所使用酒精純度為 99.5 % 以上之無水酒精；另一支為參照油(市售 95 無鉛汽油, G95)，做為測試比較基準。測試油品乃委請國內煉油業者協助配置，並由驗證合格油品成分分析實驗室依標準測試方法進行油品成份含量測試，分析項目包括辛烷值、含氧量、苯含量、密度等，測試油規格如表 1 所列。

表 1、測試油成份資料

油品成份	酒精汽油 ^{*1}		95 無鉛汽油
	E3	E15	G95
辛 烷 值 (Research Octane Number)	95.0	95.1	94.7
含氧添加劑	乙醇	乙醇	MTBE
氧含量(wt%)	2.423	5.298	1.974
芳香烴含量(vol%)	31.84	23.77	32.57
烷烴含量(vol%)	38.74	48.50	38.93
烯烴含量(vol%)	9.60	5.88	10.07
苯含量(vol%)	0.61	0.31	0.66
密度(at 15 °C, g/ml)	0.76	0.74	0.76

^{*1} E3 及 E15 表示汽油中乙醇含量分別為 3 及 15 vol%

2. 測試機車及觸媒排氣管

測試機車為符合五期排放標準之 1 部搭載四行程引擎及噴射供油系統之機車，排氣量為 125 cm³；為使篩選測試車具代表性，本研究乃參考環保署機車新車型審驗資料及新車銷售數，選購前五名引擎族之車型。

測試機車所裝置之觸媒排氣管包括：

- (1) 全新三元觸媒排氣管；貴重金屬成分包括 Pt、Pd、Rh，觸媒構造為蜂巢型，尺寸為直徑 45 公分及長度為 130 公分，觸媒孔密度 100 cpsi。
- (2) 無觸媒排氣管。

3. 測試程序

為避免引擎操作條件造成影響，本實驗以怠速(idling)條件進行分析；參考國內機車標準行車型態 ECE cycle 行駛時間(共為 780 sec)為基準，啟動後 40 秒內

之機車尾氣排放濃度數據不採計，並於啟動後第 41 秒開始記錄機車尾氣污染物排放濃度數據，機車怠速時間共計 820 秒(前 40 秒數據不採計)。

(1)法定污染物

分析儀器為廢氣分析儀(HORIBA MEXA-584L)，CO 及 THC 濃度以非發散型紅外線分析器(Non-dispersive Infrared Analyzer, NDIR)分析，NO 以電化學法分析。參考環保署公告「機器腳踏車冷車行車型態排氣污染測試方法及程序」規定，每次測試前廢氣分析儀皆以標準氣體作校正，並以校正結果誤差值需於±2%內為準則。

(2)有機性空氣污染物

揮發性有機物(VOCs)樣品以鐵氟龍採樣管線及真空採樣箱將測試過程中之空氣樣品收集於 Tedlar 採樣袋(10 升)中；所獲採樣袋空氣樣品，立即進行醛類化合物之吸附作業，將採樣袋中所得廢氣以固定流量通過 2,4-DNPH 吸附管(Supelco)，藉以採集醛類化合物；另為確保樣品為車輛尾氣之醛類化合物原始濃度，皆以貫穿吸附測試。

採集之氣體樣品妥善保存後攜回實驗室進行 VOCs 及醛酮化合物分析；採樣袋氣體以氣相層析質譜儀(Varian Star 3600 GC /Varian Saturn 2000 MS)進行 VOCs 成份及濃度分析，分析苯、甲苯、乙苯、間、對-二甲苯及鄰-二甲苯等 VOCs 物種排放濃度。收集醛類化合物之 2,4-DNPH 吸附管則先經萃取程序萃取出溶液，再以高效能液相層析儀(Hewlett Packard 1100 series HPLC)進行甲醛及乙醛濃度分析。

實驗測試組合如圖 1 所示。

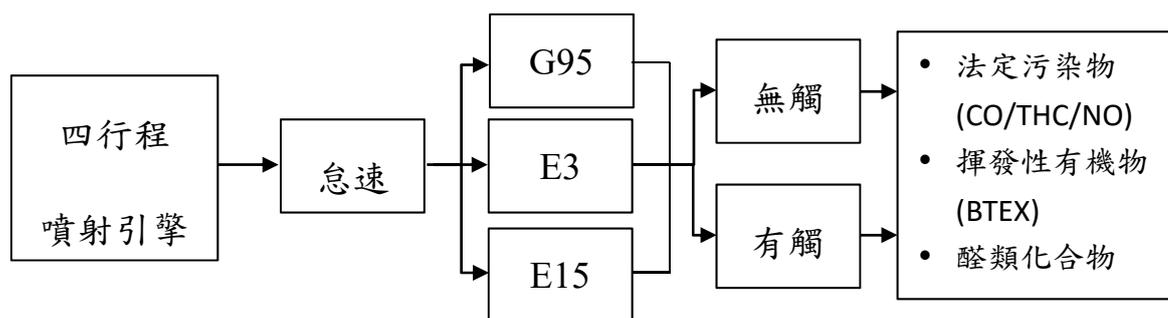


圖 1、本研究之實驗測試組合

三、結果與討論

1.法定空氣污染物排放濃度

測試機車於怠速型態下使用 E3 及 E15 酒精汽油為燃料，於裝設無觸媒及新觸媒排氣管情形下之法定空氣污染物排放濃度說明如下。

(1) CO

無論有無使用觸媒排氣管時，三種測試油所致機車尾氣 CO 排放濃度在測試開始後約 100 秒趨於穩定。圖 2(a)及(b)為測試機車於有觸媒及無觸媒情形下之尾氣 CO 排放濃度時序圖。

以測試開始 100 秒後所測得之 CO 濃度值進行平均，使用無觸媒排氣管時，G95 於測試機車之 CO 濃度分別為 7214 ppm，E3 為 7462 ppm，E15 則為 6135 ppm；使用新觸媒排氣管時為 822 ppm (G95)、933 ppm (E3)及 436 ppm (E15)。加裝新觸媒排氣管之尾氣 CO 濃度皆較無觸媒排氣管為低。

與市售汽油相較，使用 E15 酒精混合汽油對測試機車無觸媒怠速情形下之 CO 排放濃度約降低 15%，使用 E3 汽油則略增 3%。使用新觸媒排氣管時，使用 E15 酒精混合汽油對測試機車怠速情形下之 CO 排放濃度約降低 47%。與無觸媒及油品使用 G95 之結果比較，新觸媒搭配 E15 所致 CO 排放濃度大幅降低約 94%。

(2) THC

無論有無使用觸媒排氣管時，三種測試油所致機車尾氣 THC 排放濃度在測試開始後約 300 秒趨於穩定。圖 2(c)及(d)為測試機車於有觸媒及無觸媒情形下之尾氣 THC 排放濃度時序圖。

以測試開始 300 秒後所測得之 THC 濃度值進行平均，使用無觸媒排氣管時，G95 於測試機車所致 THC 濃度為 225 ppm，使用 E3 及 E15 為燃油之 THC 濃度分別為 220 ppm 及 214 ppm。加裝新觸媒排氣管之尾氣 THC 濃度皆較無觸媒排氣管為低，THC 排放濃度分別為 75 ppm (G95)、70 ppm (E3)及 58 ppm (E15)。

與市售汽油相較，使用 E15 酒精混合汽油對測試機車無觸媒怠速情形下之 THC 排放濃度約降低 5%，使用 E3 汽油略降 2%。使用新觸媒排氣管時，使用 E15 酒精混合汽油對測試機車怠速情形下之 THC 排放濃度約降低 22%。與無觸媒及油品使用 G95 之結果比較，新觸媒搭配 E15 所致 THC 排放濃度大幅降低約 74%。

(3) NO

無論有無使用觸媒排氣管時，三種測試油所致機車尾氣 NO 排放濃度在測試開始後約 100 秒趨於穩定。圖 2(e)及(f)為測試機車於有觸媒及無觸媒情形下之尾氣 NO 排放濃度時序圖。

以測試開始 100 秒後所測得之 NO 濃度值進行平均，使用無觸媒排氣管時，測試機車 NO 濃度分別為 65 ppm (G95)、67 ppm (E3)及 52 ppm (E15)；加裝觸媒排氣管之尾氣 NO 濃度皆較無觸媒排氣管為低，使用 G95 於測試機車所致 NO 濃度為 37 ppm，使用 E3 及 E15 為燃油之 NO 濃度分別為 21 ppm 及 27 ppm。加裝新觸媒排氣管之尾氣 NO 濃度皆較無觸媒排氣管為低。

與市售汽油相較，使用 E15 酒精混合汽油對測試機車無觸媒怠速情形下之 NO 排放濃度約降低 20%，使用 E3 汽油則略增 3%。使用新觸媒排氣管時，使用 E3 及 E15 酒精混合汽油對測試機車怠速情形下之 NO 排放濃度分別約降低 42% 及 26%；較無觸媒比較，新觸媒搭配酒精汽油所致 NO 排放濃度大幅降低。與無觸媒及油品使用 G95 之結果比較，新觸媒搭配 E15 所致 THC 排放濃度大幅降低約 58%。

表 2 為測試機車於無觸媒及新觸媒情形下使用不同酒精汽油為燃料之法定空氣污染物排放平均濃度。

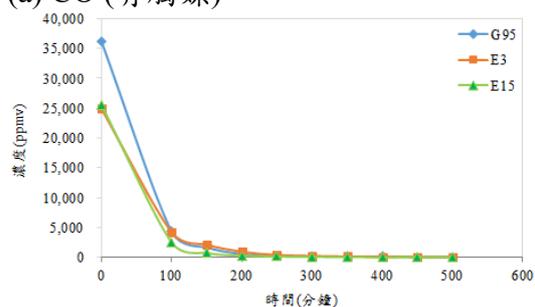
表 2、測試機車於有無觸媒及不同測試油之法定空氣污染物排放濃度

排氣管	測試油 ^{*1}	排放濃度(ppm) ^{*2}		
		CO	THC	NO
無觸媒排氣管	G95	7214	225	65
	E3	7462	220	67
	E15	6136	214	52
新觸媒排氣管	G95	822	75	37
	E3	933	70	21
	E15	436	58	27

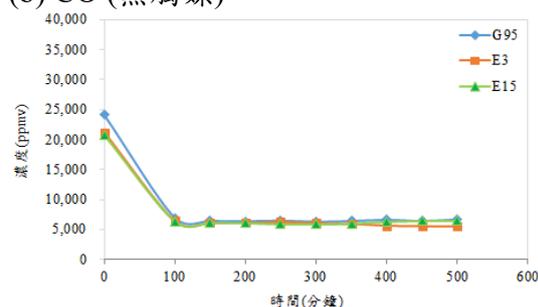
*1：G95 市售 95 無鉛汽油；E3 及 E15 分別為含酒精 3 vol% 及 15 vol% 之酒精混合汽油

*2：測試型態為於怠速

(a) CO (有觸媒)

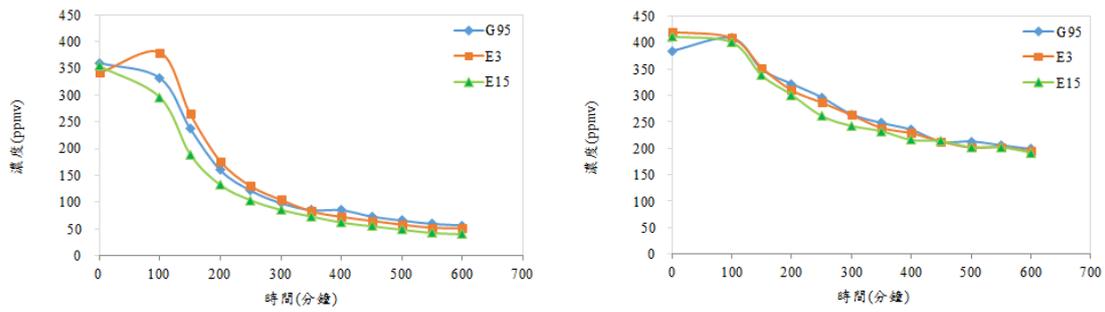


(b) CO (無觸媒)

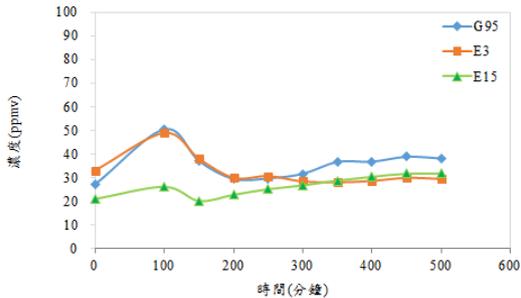


(c) THC (有觸媒)

(d) THC (無觸媒)



(e) NO (有觸媒)



(f) NO (無觸媒)

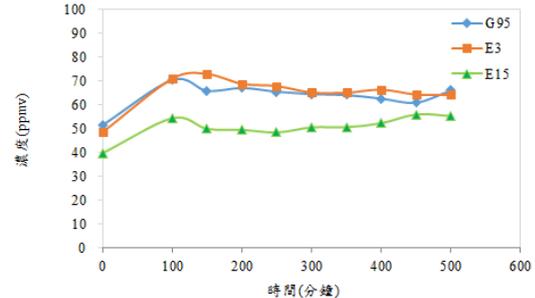


圖 2、測試機車於有觸媒及無觸媒情形下之尾氣法定污染物排放濃度時序圖

2. 有機性空氣污染物排放濃度

(1) 揮發性有機物

苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)及二甲苯(xylene)為車輛尾氣之主要污染物[14], 簡稱為 BTEX; 其中苯被世界衛生組織國際癌症研究署(IARC)歸類為已知人體致癌物(Group 1), 乙苯被 IARC 認定為可能對人類具致癌性(Group 2B), 甲苯及二甲苯則屬尚無足夠資料判斷其致癌性之類別(Group 3)。圖 3 為測試機車於有觸媒及無觸媒情形下使用不同油品之尾氣 BTEX 平均排放濃度。

在 BTEX 中, 乙苯有較高之排放濃度值, 無觸媒條件下為 41-63 ppm, 有觸媒條件下為 6-11 ppm, 其次為甲苯(無觸媒 32-51 ppm、有觸媒 6 ppm)、苯(無觸媒 22-30 ppm、有觸媒 2-4 ppm)及二甲苯(無觸媒 8-12 ppm、有觸媒 1-2 ppm); 於無觸媒情形下各物種濃度值皆較有觸媒排氣管為高。在有觸媒測試條件下, BTEX 濃度較無觸媒時所測得濃度大幅降低, 使用市售油(G95)時裝設觸媒排氣管可降低 BTEX 排放濃度比例為 75% (二甲苯)至 91% (苯); 使用酒精汽油則可降低排放濃度 85-89% (E3%)及 83-87% (E15)。

使用酒精汽油於測試機車怠速形態下 BTEX 之排放濃度皆較使用 G95 市售油為高; 於無觸媒測試條件下, E3 所致苯及甲苯之濃度值較市售油所得結果分

別高約 32%及 44%，E15 高約 36 至 59%。有觸媒測試條件下，使用酒精汽油對 BTEX 排放濃度影響很不一致，苯排放濃度由 2 ppm (G95)增加至 4 ppm (E15)、乙苯由 9 ppm (G95)增加至 11 ppm (E15)，甲苯及二甲苯則維持約相同濃度。

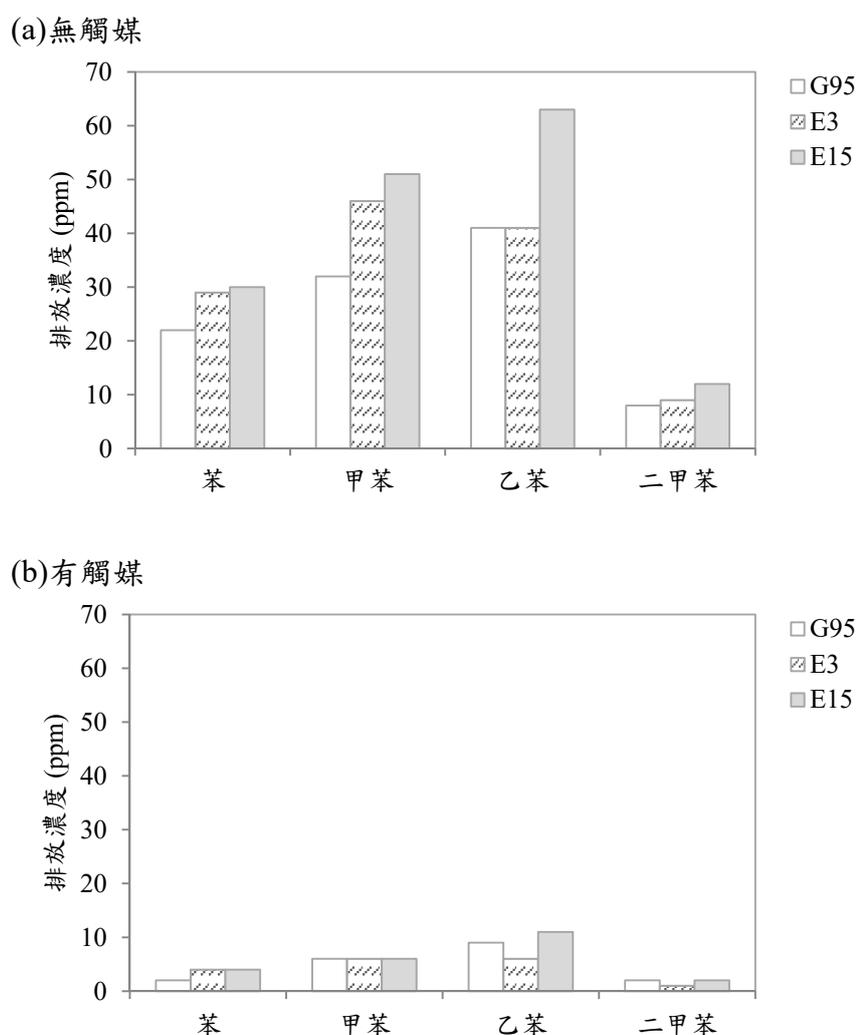


圖 3、測試機車不同油品之揮發性有機物排放濃度(a)無觸媒、(b)有觸媒

(2) 醛類化合物

分析甲醛及乙醛之排放濃度顯示，於怠速無觸媒測試條件下二項醛類化合物之濃度皆較有觸媒排氣管為高；無觸媒條件下濃度值範圍為甲醛 8.2-9.0 ppm、乙醛 58-102 ppm，有觸媒條件下為甲醛 3.4-4.3 ppm、乙醛 10.8 -31.7 ppm。在有觸媒測試條件下，使用市售油(G95)可降低甲醛濃度約 48-62%，乙醛濃度約 69-81%。圖 4 為測試機車於有觸媒及無觸媒情形下使用不同油品之尾氣甲醛及乙醛平均排放濃度。

使用 E15 酒精汽油於測試機車怠速形態下乙醛之排放濃度較使用 G95 市售油高出甚多；於無觸媒測試條件下，E15 所致乙醛濃度值較市售油所得結果高約 77%，無觸媒測試條件下則增加達 175%。測試機車於無觸媒排氣管搭配使用 E15 所致尾氣乙醛濃度最高，達 102.4 ppm，較有觸媒使用 G95 所測得濃度值(11.5 ppm) 高約 7.9 倍。

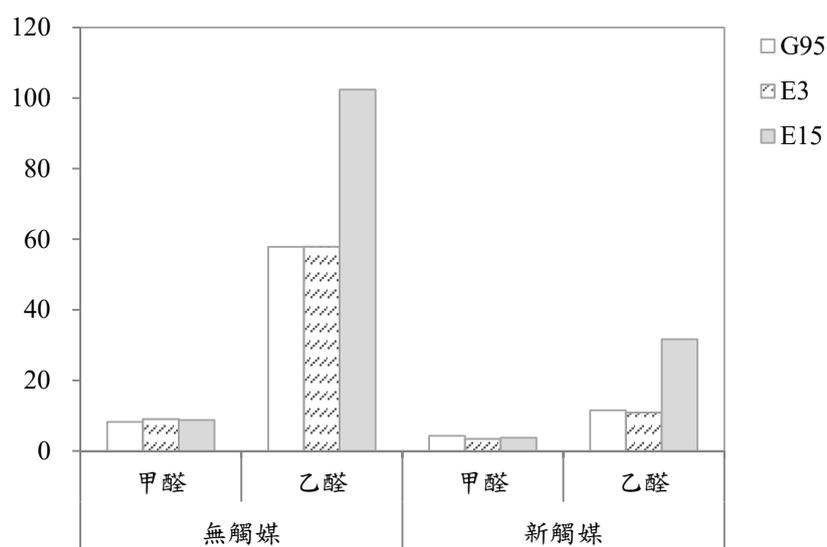


圖 4、測試機車不同油品之醛類化合物排放濃度

3. 觸媒轉化效率

於新機車以不同油品(E3、E15 及 G95)測試獲得新觸媒排氣管所致氣態污染物轉化率如圖 5 所示；觸媒轉化率係與相同油品之無觸媒量測數據比較。

(1) 法定污染物

使用 E15 時，以測試機車搭配新觸媒排氣管對 CO 轉化效率為 93%；若使用市售油(G95)，觸媒對 CO 轉換效率不如 E15 為高，新觸媒排氣管所致 CO 轉化率為 89%；使用新觸媒搭配 E15 可使 CO 之轉化率較新觸媒搭配 G95 再提升約 4%。於 THC 轉化率，以測試機車搭配新觸媒排氣管對 THC 轉化效率為 73%；若使用市售油(G95)，新觸媒排氣管所致 THC 轉化率為 67%；使用新觸媒搭配 E15 可使 THC 之轉化率較新觸媒搭配 G95 再提升約 6%。使用 E15 及 G95 為燃油，觸媒對 NO 轉換效率分別為 48%及 44%；使用新觸媒搭配 E15 可使 NO 之轉化率較新觸媒搭配 G95 再提升約 4%。與市售油相較，使用 E15 酒精汽油有提高觸媒對法定污染物轉化率之可能。

(2) 揮發性有機物

使用 E15 時，以測試機車搭配新觸媒排氣管對苯之轉化效率為 87%；若使用市售油(G95)，新觸媒排氣管所致苯轉化率為 91%；使用 E15 及 G95 為燃油，所得觸媒對甲苯之轉化效率分別為 88%及 81%、乙苯為 83%及 78%、二甲苯為

83%及 75%。與市售油相較，除苯外，使用酒精汽油有提高觸媒對甲苯、乙苯及二甲苯轉化率之可能。

(3) 醛類化合物

使用 E15 時，以測試機車搭配新觸媒排氣管對甲醛之轉化效率為 57%；若使用市售油(G95)，新觸媒排氣管所致苯轉化率為 48%；使用 E15 及 G95 為燃油，所得觸媒對乙醛之轉化效率分別為 69%及 80%。與市售油相較，使用酒精汽油有提高觸媒對甲醛轉化率之可能，但對乙醛則可能降低觸媒轉化率。

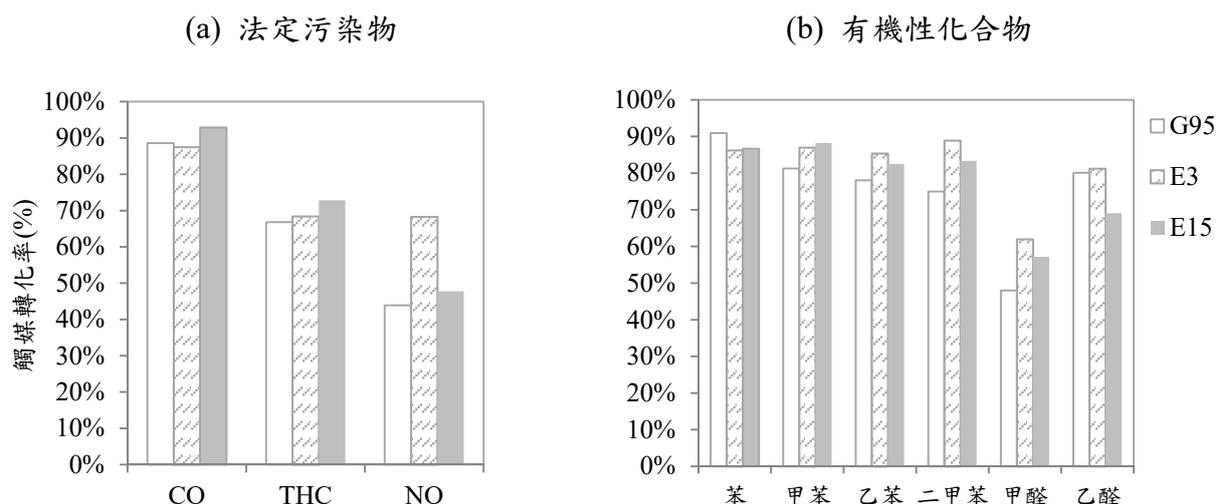


圖 5、測試機車不同油品觸媒排氣管所致氣態污染物轉化率

四、結論

本研究以四行程噴射引擎新機車為對象，以 E3 及 E15 酒精汽油為測試油品，於怠速條件下比較酒精汽油於無觸媒排氣管以及新觸媒排氣管所致法定空氣污染物(CO、THC、NO)與有機性空氣污染物(BTEX、甲醛及乙醛)排放濃度。

法定空氣污染物排放量測結果顯示，測試機車搭配新觸媒之 CO、THC 及 NO 排氣濃度皆較無觸媒排氣管為低，無論是酒精汽油或是市售油，機車加裝觸媒轉化器對法定空氣污染物排放具有控制效果。無論有無加裝觸媒轉化器，E15 所致 CO、THC 及 NO 排放濃度亦較市售油為低；顯示使用酒精汽油可能會降低法定空氣污染物排放濃度。所有測試組合中，測試車加裝觸媒並使用 E15 酒精汽油所致 CO、THC 及 NO 排放濃度最低，濃度值分別為 436 ppm、58 ppm 及 27 ppm。測試機車搭配新觸媒排氣管對法定空氣污染物轉化效率最佳，在使用 E15 為燃油時，分別可達 93% (CO)、73% (THC)及 48% (NO)；使用市售油(G95)亦有 89% (CO)、67% (THC)及 44% (NO)之轉化率；與使用市售油之觸媒轉化效率相較，E15 可再提高轉化率 4-6%。

有機性空氣污染物排放量測結果顯示，測試機車搭配新觸媒之 BTEX 及甲醛、乙醛排氣濃度皆較無觸媒排氣管為低；顯示無論是酒精汽油或是市售油，機車加裝觸媒轉化器對有機性空氣污染物排放具有控制效果。使用酒精汽油則對有

機性空氣污染物排放濃度具有不同影響，E15 酒精汽油於測試機車怠速形態下 BTEX 之排放濃度皆較使用 G95 市售油為高或維持相同濃度，乙醛排放濃度較使用 G95 市售油高出甚多，達 77-175%；顯示油品成分對有機性空氣污染物具有影響，但可能為增加或降低排放濃度。於觸媒轉化率之評估結果顯示，使用市售油(G95)在苯(91%)及乙醛(80%)有較佳之轉化率，使用 E15 酒精汽油則對甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛有較高轉化率，轉化率分別為 88%、83%、83%及 57%。

整體而言，本研究探討噴射引擎、酒精汽油與加裝空氣污染防制設備(觸媒轉化器)等三項道路移動源政策對尾氣排放空氣污染物之影響。結果顯示不同空氣污染物受觸媒及油品影響程度不同，尾氣排放法定污染物受觸媒及油品影響；改變油品成分對有機性空氣污染物濃度影響不如裝設觸媒所致效果，燃油由市售 95 無鉛汽油改變為酒精汽油可能大幅增加乙醛排放濃度。

五、參考文獻

1. The Freedonia Group. *World motorcycle: Industry study with forecasts for 2016 & 2021*. Cleveland, OH, USA; 2013.
2. Jia L.W., Zhou W.L., Shen M.Q., Wang J., Lin, M.Q., The investigation of emission characteristics and carbon deposition over motorcycle monolith catalytic converter using different fuels. *Atmospheric Environment*, Vol. 40, pp. 2002-2010, 2006.
3. 洪榮芳，周煥銘，王國佑，周文河，蔡震華，陳健民，李宗龍，2001，觸媒轉化器對於機車引擎冷起動污染改善之研究，第六屆車輛工程學術研討會，pp.129-135.
4. Czerwinski, J., Wili Ph., Comte, P., Emission Factors and Influences on Particle Emissions of Modern 2-Stroke Scooters, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 2003.
5. Horng, R.F., Chou, H.M., Hsu, T.C., Effects of Heating Energy and Heating Position on the Conversion Characteristics of the Catalyst of a Four-Stroke Motorcycle Engine in Cold Start Conditions, *Energy Conversion and Management* Vol.45, pp. 2113-2126, 2004.
6. Renewable Fuels Association (RFA). *2015 Federal Regulations: RFG Required Areas*, Renewable Fuels Association, Washington, DC; 2015. <http://www.ethanolrfa.org/pages/federal-regulations-rfg-required-areas>
7. Renewable Fuels Association (RFA). *2011, 2012, and 2014 Ethanol Industry Outlook*. Washington, DC.; 2011-2014.
8. US EPA. *Final Regulatory Impact Analysis: Changes to Renewable Fuel Standard Program*. EPA-420-R-10-006. Washington, DC. : U.S. EPA, Office of Transportation and Air Quality; 2010.
9. 梁啟源、鄭睿合，我國推動生質酒精發展之長期政策及策略，臺灣銀行季刊

第六十一卷第一期，2010。

10. 姚永真，汽油成份於四行程機車引擎氣態污染物排放特徵及模式研究，國立成功大學環境工程學系博士論文，2010。
11. 張開駿，汽油含氧量及芳香烴含量對四行程機車排放氣態污染物之影響，國立成功大學環境工程學系碩士論文，2010。
12. 王蕙婷，噴射引擎機車使用酒精汽油為燃料之氣態污染物排放特徵研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文，2011。
13. 柯雅琍，四行程噴射引擎新機車使用酒精汽油於四種行車型態之氣態污染物排放特徵研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文，2012。
14. US EPA 網頁資料，Mobile Source Air Toxics, <http://www.epa.gov/otaq/toxics.htm>.

PM CEMS 應用於固定污染源粒狀污染物排放管制

PM CEMS Applied on the Control and Management of Particulate Matters Emitted from Stationary Sources

¹ 簡聰文

Tsung-Wen Chien

國立成功大學永續環境研究所

Sustainable Environment Research Laboratories, National Cheng Kung University

摘要

近年來國人有感於霧霾對人體健康的影響而日漸重視來自各類污染源所排放出的粒狀污染物，當中尤其以燃煤電廠等固定污染源的排放氣體更是受到國人所重視。為了掌握這些大型污染源所排放出的粒狀污染物的濃度以及排放量，必須透過各種監測和檢測方法實際進行量測才能有效評估和管理。PM CEMS 是世界各先進國家近年逐漸採用的一項工具。本文將介紹 PM 連續自動監測的用途、原理和各國 PM CEMS 性能規範，並評估在國內施行 PM CEMS 的技術、技術和政策可行性。

關鍵字：連續排放自動監測設施、光散射、貝他射線衰減、摩擦帶電

Abstract

The health effect caused by PM_{2.5} is a significant problem to all of us. To know the amount of PM emitted from the stack or flue of stationary sources, the competency authority require the owner or operator to measure the PM emissions by PM CEMS or manual reference methods. In this paper, the type, principle, performance specification and feasibility of PM CEMS will be introduced.

Keywords: CEMS, Light Scattering, Beta Attenuation, Probe Electrification

¹ 國立成功大學永續環境實驗所助理研究員，Email：
twchien@mail.ncku.edu.tw

一、前言

近年來世界各國，尤其是台灣、中國大陸和東南亞等國家，對於 PM_{2.5} 引發的霧霾所造成的各種健康影響、生活不便日益重視，尤其是在大陸前央視主播柴靜在 2015 年 2 月 28 日所播放的「穹頂之下」更是達到高峰。各國環保主管機關無不為了如何改善 PM_{2.5} 所帶來的負面影響傷透腦筋。

根據環保署於 104 年 4 月 28 日發佈的新聞稿 PM_{2.5} 各類污染源排放量顯示[1]，工業排放的 PM_{2.5}/SO₂/NO_x 排放量分別佔總排放量的 23%/88%/41%。雖然工業 PM_{2.5} 排放量僅佔總排放量的 23%，但各界多將國內霧霾問題的矛頭指向包含電力業的工業排放。為了有效掌握固定污染源燃燒製程經由排放管道所排放的粒狀污染物濃度和排放量，除了透過排放係數計算排放量之外，目前還是以手動標準檢測方法定期進行檢測的方式為主。

但為了能掌握排放量較大的重大污染源污染排放情形，近年來世界各國逐漸採用固定污染源空氣污染物連續自動監測設施(Continuous Emission Monitoring System, CEMS)作為對污染排放即時掌控的工具[2]。其中針對粒狀物排放情形的連續監測方面，主要採用不透光率監測設施(Continuous Opacity Monitoring System, COMS)和粒狀物質量濃度連續自動監測設施(Particulate Matter CEMS, PM CEMS)二種。雖然目前在技術上 PM CEMS 無法量測可凝結性微粒(Condensable Particulate Matter, CPM)，因此目前市面上尚無商業化的 PM_{2.5} CEMS，國際上標準組織或各國環保主管機關亦尚無發展 PM_{2.5} CEMS 性能規範的計畫。但是透過 PM CEMS 的運用，亦能提供主管機關和固定污染源相關人員瞭解固定污染源 PM 排放情形和污染源、防制設備操作性能的好壞。

本文將介紹 PM 連續自動監測設施的種類、原理和性能規範，以及國內未來如實施 PM CEMS 的各種可行性評估。

二、PM CEMS 的用途

一般而言，固定污染源排放氣體粒狀污染物連續監測的目的不外乎就是協助污染源操作人員瞭解污染源粒狀污染物防制設施效能、操作狀況、粒狀污染物排放濃度變化趨勢和是否符合排放標準，以及讓主管機關掌握污染源排放氣體中的粒狀污染物排放濃度是否符合排放標準、計算排放量以及進行總量管制。有鑑於粒狀污染物連續監測目的(配合相關法令要求或公私場所自主管理)、技術等級要求和相關設備安裝營運成本的考量，美國環保署和歐盟皆將固定污染源排放氣體中粒狀污染物連續監測設施的用途分為三種等級。

如圖 1 所示，美國環保署將固定污染源排放管道粒狀污染物連續監測分為 PM CEMS、PM CPMS 和 BLD 三種用途[3]：

- (1) PM CEMS (Particulate Matter Continuous Emission Monitoring System)：需準確定量，藉以判斷排放濃度是否符合排放標準。此一等級要求之

性能規範最為嚴格，在設置完成後需先符合 40CFR60 附錄 F 性能規範 11 (Performance Specification 11，簡稱 PS11)，在通過初設階段確認後，隨後的日常品保品管應符合 40CFR60 附錄 F 步驟 2 (Procedure 2)；

- (2) PM CPMS (Particulate Matter Continuous Emission Monitoring System)：定量準確度的要求等級不若 PM CEMS 那麼高。PM CPMS 主要應用在粒狀污染物排放濃度低於排放標準 75% 的污染源，利用 PM CEMS 的數據與粒狀污染物防制設施的某一操作參數(如壓差或電壓等)建立檢量線。只要 PM CPMS 的監測數據未超過該檢量線的 1.75 倍(即法規允許該條檢量線最多可外插 75%)，其 PM 排放濃度應該不會超過排放標準；
- (3) BLD (Bag Leak Detection)：主要是運用在判斷濾袋或袋式集塵器是否有破損。此一等級對定量的準確度要求等級最低，其監測數據主要是用來判斷 PM 濃度的變化趨勢是變高或變低，因此無須太精確的定量。

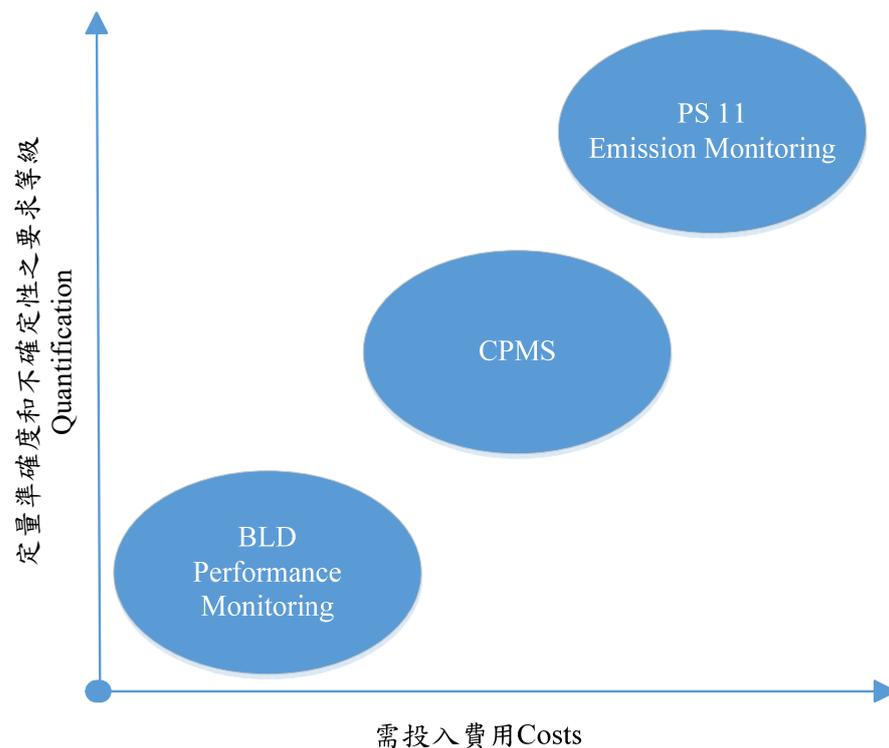


圖 1 美國環保署 PM 連續自動監測用途、定量要求和成本示意圖

英國環保署所頒佈的[4]的最新版 CEMS 性能規格和測試步驟針對固定污染源排放管道粒狀污染物連續自動監測設施也是分為三種用途：

- (1) 等級 1 (Class 1)：粒狀污染物監測器用來量測污染源排放情形，其量測

數據以 mg/m^3 為單位。等級 1 的粒狀污染物連續監測器必須符合 EN 15267-3 和 EN 14181 這二個性能規範的要求，尤其是型式認證(QAL1) 和日常定期的品保規範(QAL3)。符合歐盟工業排放法令(Industrial Emission Directive, 簡稱 IED)第三章和第四章的大型燃燒污染源和焚化爐的操作管理人員必須使用等級 1 的粒狀污染物監測器。等級 1 的粒狀污染物監測器也可用在其他所有的污染源和污染防制設施(Pollution Prevention and Control (PPC) installations)；

- (2) 等級 2 (Class 2): 等級 2 的粒狀污染物監測器又可稱為粒狀物去除監測器(*filter dust monitors*, 另一稱法為 Automated Dust Arrestment-Plant Monitors), 其量測數據也是以 mg/m^3 為單位。等級 2 的粒狀物濃度監測器必須經由主管機關的同意之後才能使用在其他其排放濃度通常低於排放標準(emission limit value) 50%的 PPC 設施。等級 2 的粒狀污染物連續監測器所需符合的性能規範為 EN 15859 和 EN 14181；
- (3) 等級 3 (Class 3): 等級 3 的粒狀污染物監測器又可稱為濾袋洩漏監測器(*Filter leakage monitors*), 其量測訊號主要是提供一種跡象(indication), 因此並非以 mg/m^3 為單位。等級 3 的粒狀物濃度監測器主要是用來監測粒狀污染物防制設備(dust-arrestment plant)的效率變化以及防制設備失控的警示(alarm in the event of failure)。

因此, 比較美國和英國環保署針對粒狀污染物連續監測設施用途的分類和特點比較可如表 1 所列。

表 1 美國和英國環保署針對粒狀污染物連續監測設施用途的分類比較

美國環保署 USEPA	英國環保署 UK EA	用途	特點
PM CEMS	Class 1	用來判斷 PM 排放濃度是否符合排放標準及用來計算排放量進行總量管制	精確定量, 需符合最嚴格的性能規範, 如 PS 11 和 Procedure 2、EN 14181 及 EN 15267-3
PM CPMS	Class 2	用在平時 PM 排放濃度遠低於排放標準之污染源(低於排放標準 50%或 75%)	允許較大的不確定度, 所需符合之性能規範較寬鬆, 如 EN 15859
BLD	Class 3	瞭解 PM 防制設備失控、濾袋或袋式集塵器是否破損	不需精確定量, 只需瞭解粒狀污染物濃度變化趨勢即可

三、PM CEMS 的種類和原理

一般而言，目前用來連續自動監測固定污染源排放管道粒狀污染物的儀器原理主要可分為 4 種，包括不透光率(opacity)、光散射原理(light scattering)、 β 射線衰減(beta attenuation)和靜電摩擦原理(probe electrification)等。以下將分別描述各種 PM 連續自動監測設施之原理：

(一) 不透光率連續自動監測設施

目前採用不透光率監測項目連續監測排放管道粒狀物的國家主要包括美國、加拿大、澳洲、台灣和新加坡。我國「CEMS 管理辦法」附錄一不透光率性能規範主要是參考美國環保署 40CFR60 附錄 F 性能規範一所訂定。

粒狀污染物不透光率監測項目，其目的主要是為模擬人的眼睛透過可見光(波長 400~700 nm)進行目測判煙。如圖 2 所示，其原理主要是根據 Beers-Lamber 定律，比較入射光原始強度和穿透排放管道時其光線能量被粒狀污染物吸收或散射減弱後的光強度之差異。不透光率分析儀量測排煙密度(smoke density)所得到的訊號可依需求分別以透光率(transmission)、不透光率(opacity)、林格曼單位(Ringelmann units)、光密度(optical density, 消光度(extinction))及/或粒狀物質量濃度(mass concentration, 以 mg/Nm^3 為單位)。[5]

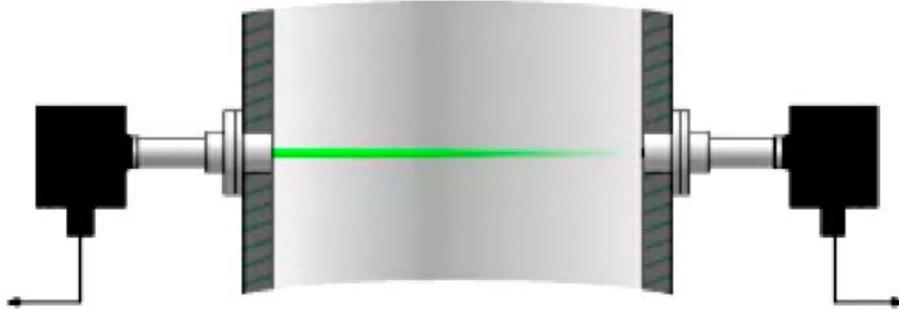


圖 2 不透光率監測設施示意圖[5]

將偵測器量測到的光強度 I 與入射光強度 I_0 比較後可得到透光率(transmittance) T ，其關係如式(1)：

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

透光率可分別由式(2)和(3)轉換為不透光率(opacity, Op)和光密度(optical density, D)：

$$Op = 1 - T \quad (2)$$

$$D = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

如果想要使用不透光率分析儀當作 PM CEMS，其發射光源應改為紅光或近紅外線(near infrared)光源，而不是傳統的白色光源(可見光)。因為對於特定氣膠

類型(aerosol type)而言，其消光度-質量濃度關聯性(extinction-to-mass concentration)在可見光譜範圍(visible light spectrum)內是和粒狀物粒徑大小有關，但在近紅外線光譜範圍內則與粒狀物粒徑大小無關。目前已有部分不透光率分析儀廠商開始採用綠光 LED (green LED)同時監測不透光率和 PM 濃度。

由於不透光率分析儀除了粒狀物質量濃度外，也會受到粒狀物粒徑分布、組成(如硝酸鹽、硫酸鹽)、形狀、顏色、折射率(refractive index)和含水率的影響。而這些性質都會隨著污染源使用的燃料種類不同而有所改變，因此如欲以不透光率分析儀進行粒狀污染物質量濃度監測時，必須針對每個製程條件分別進行檢量線的建立。一般而言，不透光率分析儀的靈敏度並不足以偵測到 PM 濃度的微小變化。

國內有部分專家學者曾建議以 COMS 監測數據建立粒狀物質量濃度之相關性，早期曾有台電公司委託國內大學幾位教授進行此類專案研究[6]，並由該測試結果證實其不透光率達 35%時仍可符合粒狀物質量濃度排放標準，向環保署申請放寬不透光率排放標準。上述建立粒狀污染物排放濃度與粒狀污染物不透光率換算關係之方式，舉例如下：

公私場所根據其污染源機組運轉狀況、電力調度的配合性和煙氣排放的程度等方面之考慮因素，選定一同型機組進行現場採樣，並依此為依據建立關係式。為得到不同粒狀污染物濃度與不透光率之關係式，安排以不同煤質、不同負載條件、及調整靜電集塵器等各項操作參數，經由實驗設計方法規劃各種參數不同組合情形後，再進行現場測定獲得數十組樣品。

對煙氣粒狀物排放濃度與其不透光率換算關係研究而言，皆以排放管道之空氣污染物排放濃度檢測為主，排放管道採樣口排放氣體粒狀污染物濃度檢測得到濃度樣品、粒徑分佈樣品及其他排氣各項參數之檢測及分析。

粒狀物質量濃度之標準檢測方法係依據環保署環境檢驗所公告之「A101.74C-排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法」，主要即是透過採樣前後濾紙之重量差及採樣時間之採氣體積，經排氣溫度、壓力和含氧率修正後計算得到標準狀態下之粒狀物質量濃度。其他相關參數包括煙氣溫度、含氧率、含水量、煙氣量之量測亦需依照環保署環境檢驗所公告之相關標準檢測方法執行採樣分析取得數據。至於粒徑分佈(因台灣目前尚無公告粒徑分佈之檢測方法，故參考日本「Measuring method for particle-size distribution of dusts in flue gas」(JIS K0302)進行檢測)。

台灣電力公司(1990)曾針對協和電廠及興達電廠第一及三號機組之煙氣排放，探討其煙囪內不透光率與粒狀物濃度間的關係。其以電廠量測煙囪內不透光率及粒狀物重量濃度之數據，參酌國內外相關理論及文獻分析，建立二者之數學關係曲線。利用此曲線，可以不透光率值直接預測煙氣粒狀物排放濃度。尤其研

究結果發現，除了粒狀物濃度之外，排放氣體內的硫酸蒸氣及金屬硫酸鹽也會影響不透光率的高低。

另外，台灣電力公司因其不透光率監測數據受濕式排煙脫硫系統(wet FGD)水氣之影響，因此容易超過不透光率排放標準。然該公司發現其實際排放之粒狀物質量濃度並未超過粒狀物質量濃度排放標準。為爭取其環保署同意其不透光率排放標準之調整，台電公司分別於民國 85 年(1996)、民國 86 年(1997)和民國 93 年(2004)針對台中電廠一至四號機、興達電廠三/四號機和興達電廠一/二號機進行不透光率與質量濃度相關性之研究。其研究內容除包括探討粒狀物質量濃度與不透光率之關係外，亦同時探討硫酸鹽、硝酸鹽等對不透光率之影響。尤其研究結果發現，燃煤機組的確存在粒狀物質量濃度遠低於質量濃度排放標準，但排放管道內不透光率測值卻高於排放標準之現象。台中電廠二號機、興達電廠三號機和二號機之不透光率與質量濃度關係式分別如式(4)~(6)所示。

$$Op = [100 - 96.3 \exp(-0.0188M) \pm 8.16] \quad (4)$$

$$Op = [1 - \exp(-0.00351PM + 0.193)] \times 100 \pm 6.18 \quad (5)$$

$$Op = [100 - 96.3 \exp(-0.0112 PM) \pm 7.07] \quad (6)$$

由於質量濃度並非控制不透光率唯一的參數，而計算通式中其他的影響參數已代入測試數據的平均值，使得質量濃度成為換算關係中唯一的變數。故機組實際運轉時不透光率會受到其他參數變化的影響而產生變動，造成與換算關係式(或關係曲線)之不透光率預測值將會有誤差的現象發生。換言之，實際之粒狀物質量濃度與其不透光率的換算關係並無法以單一關係曲線準確地預測，而係由現場測試數據對此關係曲線統計分析所建立之帶狀信賴區間才能正確反映機組實際運轉下的對應關係。

由興達電廠一、二號機組之研究方法發現，其研究方法也是針對不同的燃煤種類、鍋爐和靜電集塵器操作條件，進行了共 22 組粒狀物質量濃度與 20 組粒徑分佈人工採樣檢測。其結果除了以式(6)表示外，亦如圖 1 所示。由圖 3 之結果顯示，其檢測組數雖然遠高於美國環保署針對粒狀物質量濃度連續自動監測設施性能規範 PS-11 規範所要求之 15 組，但受限於測試條件範圍，其排放氣體中粒狀物質量濃度之分佈較為集中，無法涵蓋更低濃度和超過排放標準之狀況，如擬以該相關式應用未來粒狀物質量濃度之排放管制，其適用性仍有加強之空間。

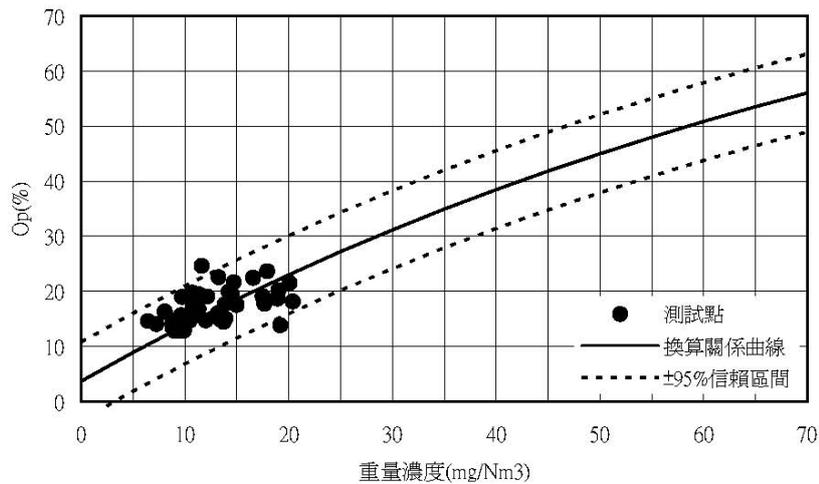


圖 3 興達電廠一、二號機換算關係曲線與不透光率信賴區間[7]

目前採用 PM CEMS 進行粒狀物質量濃度管制的國家包括美國(僅有部分行業別排放標準有要求,但公私場所可選擇採用其他方式替代)、歐盟、中國大陸、馬來西亞和印度。依據分析技術原理的不同,目前商業化 PM CEMS 的種類可分為 3 類 8 種,但是沒有一種技術適用在所有類型的污染源都有完美的表現,因此在實際應用上應視污染源的類型採用不同原理的系統。

(二) 光散射(light scattering)原理

光散射是因為光線受到粒狀物的影響而產生反射(reflection)和繞射(refraction)的現象。光散射的程度基本上是和粒狀物質量濃度以及粒狀物的性質(譬如,粒徑大小、形狀和顏色)有關[8-10]。

光散射原理 PM CEMS 測量某特定方向的散射光量(包括背向/側向散射(back/side scatter)和正向散射(forward scatter)),其量測輸出訊號則與排放氣體中的粒狀物質量多寡有關。光散射原理 PM CEMS 輸出訊號必須與同時間之手動標準檢測方法(manual gravimetric measurements)檢測結果建立關係式才能得到 PM 質量濃度。

目前商業化的光散射原理 PM CEMS 多採用背向或正向光散射原理,如圖 4 所示。

背向光散射特別適用在粒狀物濃度低的小排放管道。背向光散射原理的優點是可增加入射光在測量空間的有效穿透,但缺點則是對於細顆粒粒狀物的敏感度較差。

正向光散射原理的 PM CEMS 可再細分三種類型:(i)抽取式(extractive type)、(ii)採樣管(probe configuration)和(iii)跨排放管道(cross duct configuration)。

抽取式正向光散射的 PM CEMS 經由採樣嘴(sampling nozzle)自排放管道抽取樣品後送至正向光散射偵測器(forward scattering photometer)。這種類型的 PM CEMS 優點是可以透過加熱採樣管和其傳輸管線,改善排放氣體中的水氣對 PM

CEMS 的干擾問題。

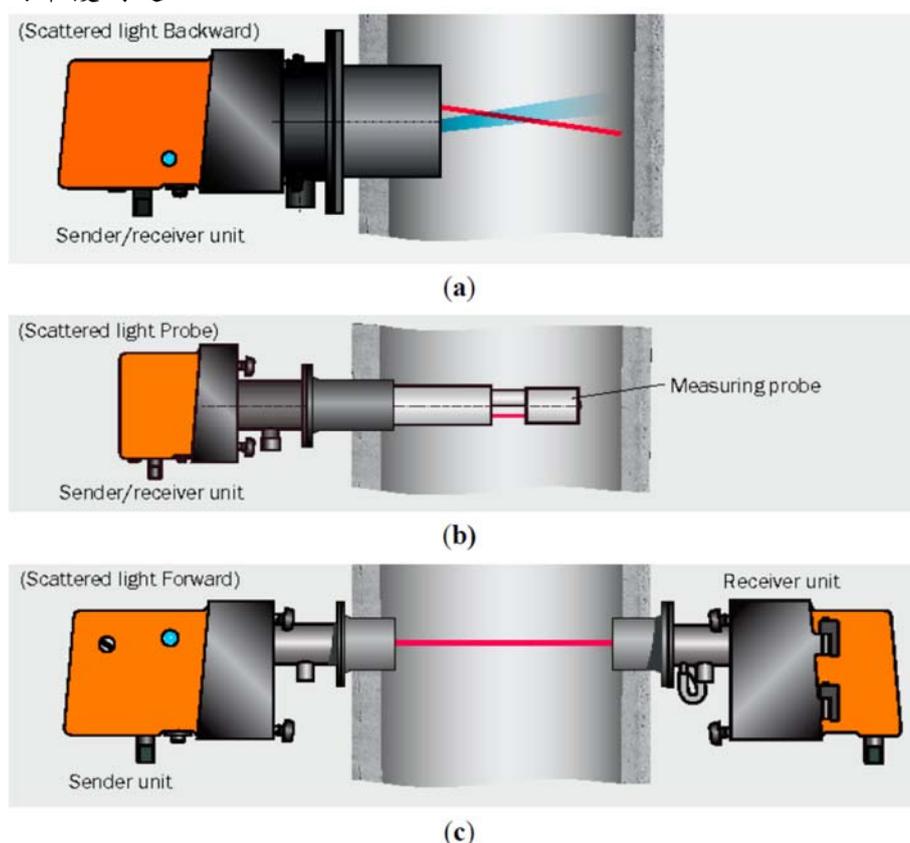


圖4 光散射分析儀種類：(a)背向光散射、(b)採樣管正向光散射、(c)跨管道正向光散射[11]

(三) β射線衰減法(beta attenuation, β-Gauge)

β射線 PM CEMS 以等速吸引的方式(isokinetically)經由一小噴嘴(nozzle)持續從排放管道抽取樣品至一濾帶(filter tape)，經過一段時間累積一定量的粒狀物質質量濃度後再量測β射線照射濾帶的穿透度(transmission)變化即可得知粒狀物質質量濃度。β射線 PM CEMS 無法偵測瞬間 PM 質量濃度，只能提供一較長時間(如一小時)的平均濃度(以 mg/m^3 為單位)。

β射線 PM CEMS 主要有二個重要元件，包括β射線光源(通常是 Carbon-14)和偵測器。β射線偵測器的種類眾多，但是其中最常用的二種是蓋格計數器(Geiger Mueller counter)或發光二極體偵測器(photodiode detector)。

β射線 PM CEMS 的優點是不會受到粒狀物化學組成(chemical composition)、粒徑大小或顏色變化的影響，而且使用加熱採樣管線可排除排放氣體中的水氣干擾問題。但是較常面臨的維護保養問題也是加熱採樣管線組列(heated isokinetic sampling train)。

(四) 摩擦帶電原理(Triboelectric)

當粒狀物撞擊或靠近放在排放管道內的導體(conductor)時，Triboelectric PM CEMS (如圖 5)主要是藉由偵測三種不同的作用來量測 PM 質量濃度，包括(i)當粒狀物撞擊到導體時，顆粒物移轉到導體的電荷量、(ii)當粒狀物撞擊到導體時，

粒狀物和導體表面摩擦產生的摩擦電荷(frictional charge)、(iii)當帶電粒狀物(charged particles)靠近導體時，會誘發等量的相反電荷。由前二種作用產生的電荷量和粒狀物的速度、粒狀物質量大小和其帶電量變化(charge history)。第三種作用則是感應電荷(inductive charge)，其大小則和粒狀物和導體之間的距離以及帶電量變化有關。

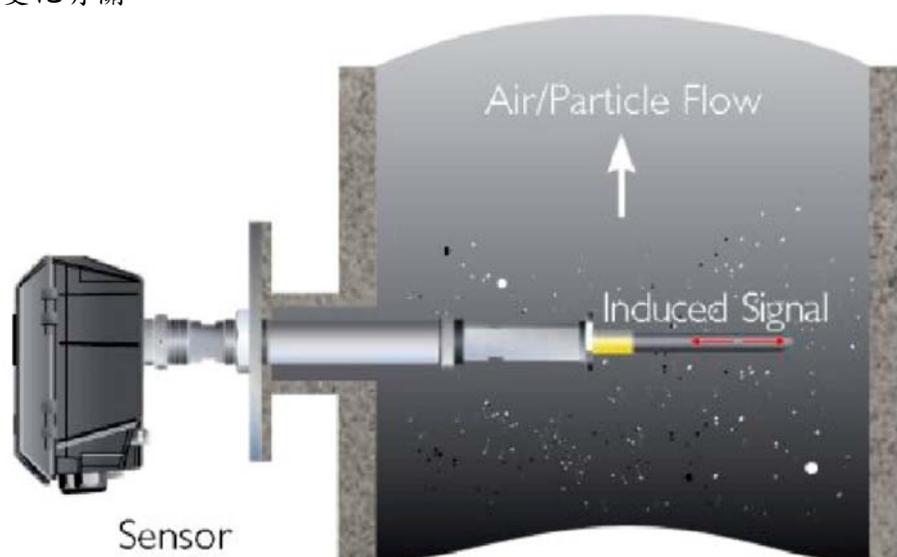


圖 5 採樣管摩擦帶電 PM CEMS [12]

因為 Triboelectric PM CEMS 的感測器對排放氣體流速非常敏感，因此這類型的 PM CEMS 適合在排放氣體流速相當穩定的污染源。摩擦帶電原理的 PM CEMS 另一個問題是在含水率高或者粒狀物帶電量經常改變的排放氣體中的準確度相當差。

但是 Triboelectric PM CEMS 對於低濃度 PM 質量濃度的偵測相當敏銳，相當適用在測量不導電(non-conductive)的粒狀物質量濃度。就像其他 PM CEMS 一樣，Triboelectric PM CEMS 也是必須對每一個測量目標(污染源)分別與手動標準檢測方法的 PM 質量濃度測量結果建立專用的檢量線。同一檢量線不適用在其他污染源排放氣體 PM 濃度的換算(因污染源、原物料、燃料、防制設備種類和規模各不相同，操作人員的操控習性也可能會影響)。

(五) 電動力原理(Electrodynamic)

如同其他類型的採樣管摩擦帶電的 PM CEMS 一樣，電動力原理的 PM CEMS 也是量測粒狀物通過和碰撞插入排放管道內的接地感測器(sensor)所產生的電流大小和變化，進而得知 PM 質量濃度。

電動力原理的 PM CEMS 的偵測器電路(sensor electronics)會濾除粒狀物撞擊採樣棒所產生的直流電(DC current)之後，再於一經最佳化後的頻寬內測量訊號(RMS signal)。此訊號與採樣棒表面的條件無關，因此在許多工業類型的固定污染源排放氣體可以提供穩定、可再現的電流訊號與 PM 質量濃度相關性的測量結果。

由於訊號和粒狀物的碰撞無關(不像 triboelectric)，因此採樣棒污染髒污(rod

contamination)和排放氣體流速的相關性問題可以大幅改善[42]。電動力原理 PM CEMS 適用在粒狀物電荷(particle charge)、粒徑大小和分布穩定的排放氣體，其產生的交流電大小和 PM 質量濃度成正比。

各類原理之 PM CEMS 之測量方法、適用情形及干擾差異比較如表 1 所列。

表 1 各類原理之 PM CEMS 比較[6]

	PM Monitor 操作原理					
規範	光散射 Light Scattering	光學閃爍 Optical Scintillation	消光 Light Extinction	β -Gauge	錐狀元件 振盪天平 (TEOM)	採樣探頭感電 Probe Electrification
測量 方法	微粒的光 散射量	微粒的光變 化幅度	微粒的光 衰減量	微粒的 β 射線衰減 量	濾紙上收 集的質量 改變造成 的振盪	微粒摩擦和充 電產生電流
配置	現址式	現址式	現址式	抽取式	抽取式	現址式
連續 或批 次式	連續式	連續式	連續式	批次式	批次式	連續式
使用 程度	廣泛被使 用	有限的	如 COMS 的使用	廣泛被使 用	有限的	用於濾袋測漏
使用 歷史	悠久的歷 史	短暫的歷史	悠久的歷 史	悠久的歷 史	短暫的歷 史	濾袋檢漏儀 悠久的歷史
微粒 特性	高相關	高相關	高相關	低相關	無關	高相關
干擾	水滴	水滴	水滴	無	無	電場
其他 建議	可能不適 用於濕式 洗滌器控 制的污染 源	可能不適 用於濕式洗 滌器控制的 污染源	可能不適 用於濕式 洗滌器控 制的污染 源且對於 質量很難 有相關性	—	目前的濾 紙設計適 合只針對 短期使用 (最長約 3 天)	可能不適 用於 ESPs 且對於 質量很難有相 關性

四、各國 PM CEMS 的性能規範

各國 PM CEMS 管制方式及其相關性能規範分別如下：

(1) 美國環保署：

(A) PM CEMS: 40CFR60, Appendix B, PS-11 (Initial Certification)

(B) PM CEMS: 40CFR60, Appendix F, Procedure 2 (Ongoing QA/QC)

(2) 歐盟：

(A) EN 14181: Stationary source emissions - Quality assurance of automated measuring systems (AMS)

(B) EN 15267-3: Air quality. Certification of automated measuring systems. Part 3. Performance specifications and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources

(C) EN 13284-2 (Stationary source emissions — Determination of low range mass concentration of dust — Part 2: Automated measuring systems)

(3) 中國大陸及馬來西亞之 PM CEMS 規範內容與美國 PS 11 相同。

由於目前商業化的粒狀物質量濃度連續自動監測設施也是沒有校正標準品，無法比照氣狀污染物以標準氣體進行校正。因此，歐盟、ISO 及美國環保署的 PM CEMS 皆以「關聯法」(Correlation Method)的方式(如圖 6 和圖 6 所示)，透過標準手動檢測方法之檢測值與 PM CEMS 對應的訊號值建立關聯式。

因為各污染源操作特性不同，因此各關聯式無法適用於其他污染源。同時，單一污染源可能因其燃料種類、成分、操作條件的的變化範圍較大，可能需要立多條關聯式，才足以涵蓋其排放濃度範圍。

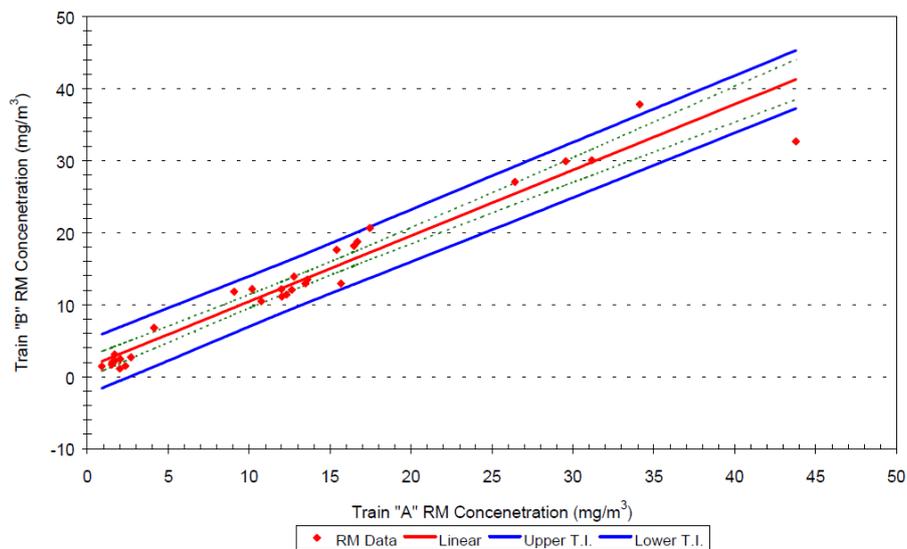


圖 6 美國 40CFR60 附錄 B PS11 PM CEMS 相關曲線示意圖 [13]

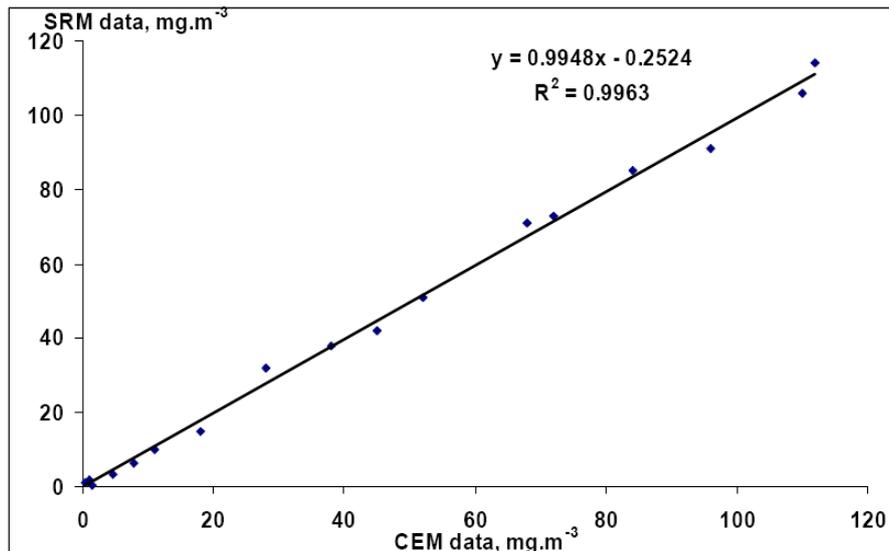


圖 7 歐盟 PM CEMS 相關曲線示意圖 [14]

和其他 CEMS 一樣，PM CEMS 也必須先通過初次認證規範（也就是 Performance Specification 11 - Specifications and Test Procedures for Particulate Matter Continuous Emission Monitoring Systems at Stationary Sources)之後才可被主管機關認可。其後續的數據品保品管則必須符合 40CFR60 附錄 F 程序 2 (Procedure 2, Appendix F to 40 CFR Part 60)的規範，其數據才會被視為有效。

PS-11 二個主要的核心包括：

- (1) the 7-day drift test ，以及
- (2) 相關性測試(the correlation testing)

7-day drift test 是在污染源正常操作的情況下，連續 7 天每隔 24 小時分別進行 upscale drift (UD)和 zero drift (ZD)查核一次。如果要通過 7-day drift 的規範，連續 7 天中的任一天 UD 和 ZD 的偏移率查核結果都不能超過 upscale reference standard (RU)的 2%。

而相關性測試則是要求污染源在記錄 PM CEMS 訊號數據的同時，以手動標準檢驗方法至少進行 15 組的採樣分析，此 15 組測試必須涵蓋最大可能排放濃度，且平均分佈在三群不同濃度範圍。相關性分析則是將 PM CEMS 的訊號數據和標準檢驗方法測值建立一數學模式。PS-11 指定在建立迴歸式時，標準檢驗方法測到的 PM 濃度設為 y_i 值，而 PM CEMS 的訊號則為 x_i 值。

Upscale drift (UD)和 Zero drift (ZD)分別以 PS-11 的(7)和(8)計算：

$$UD = \frac{|R_{CEM} - R_U|}{R_U} \times 100 \quad (7)$$

$$ZD = \frac{|R_{CEM} - R_L|}{R_U} \times 100 \quad (8)$$

式中：

R_{CEM} = PM CEMS response to the respective reference standards

R_U = The pre-established numerical value of the upscale reference standard

R_L = The pre-established numerical value of the zero reference standard

為了符合 PS-11 的規範，PM CEMS 的關聯式(correlation)必須符合下列統計規範：

- (1) 相關係數(correlation coefficient)必須 ≥ 0.85 ；
- (2) PM CEMS 的平均測值的半範圍信賴區間(confidence interval (95%) half range) 必須落在 PM 排放標準值 $\leq 10\%$ 以內；
- (3) PM CEMS 的平均測值的半範圍容許區間(tolerance interval half range)必須有 95%的信心(confidence)確保有 75%的測值是落在 PM 排放標準值 25%以內。

PS-11 相關性能規範如表 2 所列。

表 2 PM CEMS 之 PS-11 相關性能規範

Test	性能準則 Performance Criteria
相關係數(Correlation Coefficient)	≥ 0.85 *
信賴區間(Confidence Interval Half Range)	排放標準的 $\pm 10\%$
容忍區間(Tolerance Interval Half Range)	排放標準的 $\pm 25\%$
Upscale Drift	$\leq 2\%$ of upscale reference value
Zero Drift	$\leq 2\%$ of upscale reference value
應答時間(Response Time)	≤ 15 分鐘

PM CEMS 在通過認證後的數據品保品管必須符合 40CFR60 附錄 F 程序 2 的規範“Quality Assurance Requirements for Particulate Matter Continuous Emission Monitoring Systems At Stationary Sources.”，其監測數據才會被視為有效。其數據品保品管規範項目包括：

- (1) Daily zero drift check (ZD)
- (2) Daily upscale drift checks (UD)
- (3) Response Correlation Audit (RCA)
- (4) Relative Response Audit (RRA)

(5) Absolute Correlation Audit (ACA)

(6) Sample Volume Audit (SVA)

RCA 執行頻率依各相關法令規定而異。RCA 的執行方式與 PS 11 建立關聯式的方式相同，其差異在於 PS 11 規定建立關聯式必須進行至少 15 組比對數據，而 Procedure 2 只需至少 12 組比對數據即可。要通過 RCA 的規範必須符合下列條件：

- (1) 在全部 12 組數據中，其 PM CEMS 的訊號值不可以比 PS-11 原始關聯式中的最大值還要大；
- (2) 在全部 12 組數據中至少要有 9 組數據，其 PM CEMS 的訊號值必須落在 PS-11 原始關聯式中的數據範圍內；
- (3) 在全部 12 組數據中至少要有 75% 的數據，PM CEMS 和標準檢驗方法測值必須落在迴歸關係圖的特定區域範圍內。所謂在迴歸關係圖的特定區域範圍內是指 2 條和迴歸曲線平行的曲線，這 2 條平行線和迴歸曲線的距離是粒狀物排放濃度的 $\pm 25\%$ 。

RRA 執行頻率也是依各相關法令規定而異。RRA 必須在污染源的(as-found)操作條件下，同步進行 3 組手動標準檢驗方法採樣分析和 PM CEMS 的監測。要通過 RRA 的規範必須符合下列條件：

- (1) 在全部 3 組數據中，其 PM CEMS 的訊號值不可以比 PS-11 原始關聯式中的最大值還要大；
- (2) 在全部 3 組數據中至少要有 2 組數據，其 PM CEMS 的訊號值必須落在 PS-11 原始關聯式中的數據範圍內；
- (3) 在全部 3 組數據中至少要有 2 組數據，PM CEMS 和標準檢驗方法測值必須落在迴歸關係圖的特定區域範圍內。所謂在迴歸關係圖的特定區域範圍內是指 2 條和迴歸曲線平行的曲線，這 2 條平行線和迴歸曲線的距離是粒狀物排放濃度的 $\pm 25\%$ 。

The Absolute Correlation Audit (ACA)必須每季進行一次，但是如果該季已執行 RCA 或 RRA，則可免進行 ACA。ACA 是以三個不同範圍的標準品(audit standard)對 PM CEMS 進行查核，此三個查核點標準值可分別在測量範圍(measurement range)的 0-20%、40-60%和 70-100%範圍內。每個查核點必須重複進行 3 次。每一查核點的 ACA 準確度依據 PS-11 的(9)式或(10)式計算。

ACA 準確度必須不大於查核標準品的 $\pm 10\%$ 或粒狀物排放標準的 7.5%，只要

符合其中一項即可視為通過 ACA 規範。

$$ACA \text{ Accuracy} = \frac{|R_{CEM} - R_V|}{R_V} \times 100 \quad (9)$$

式中：

R_{CEM} = PM CEMS response to the reference standards

R_V = The reference standard value

$$ACA \text{ Accuracy} = \frac{|C_{CEM} - C_{RV}|}{C_S} \times 100 \quad (10)$$

式中：

C_{CEM} = PM CEMS response to the reference standards calculated from the correlation equation

C_{RV} = The PM concentration that corresponds to the reference standard value in the units consistent with C_{CEM}

C_S = The PM concentration that corresponds to the applicable emission limit in the units consistent with C_{CEM}

SVA 必須每季執行一次，但是只適用於抽取式 PM CEMS。SVA 是使用一經過校正的設備獨立自排放管道抽取樣品氣體量測其體積，重複進行三次，每次抽取氣體的時間不得少於 20 分鐘。SVA 結果以(11)式計算，其準確度不得大於±5%才算通過 SVA 規範。在計算 SVA 準確度之前，由 PM CEMS 和參考方法量測到的樣品體積必須修正到相同的溫度、壓力和水分條件下。

$$SVA \text{ Accuracy} = \frac{|V_R - V_M|}{FS} \times 100 \quad (11)$$

式中：

V_R = Sample gas volume determined by the independent calibrated reference device (e.g. dry gas meter)

V_M = Sample gas volume determined by PM CEMS

FS = Full-scale value

根據目前一些研究報告及研討會論文發現，雖然 PM CEMS 已被許多國家規定為粒狀物連續監測工具，但是其實際應用上仍有許多實務上的問題，譬如：

- (1) 由於各污染源操作及排放特性不同，因此各關聯式無法適用於其他污染源。而且單一污染源可能因其燃料、污染源操作條件變化而需要建立多條關聯式，以涵蓋其粒狀物質量排放濃度範圍；

- (2) 美國環保署以 PM CEMS 測值用來判定污染源的粒狀污染物排放濃度是否有超過排放標準，但是以目前 PM CEMS 的性能規範容許儀器測值與標準檢驗方法檢測值有 25% 的誤差，因此主管機關相當有可能在即使是儀器有誤差的錯誤情況(“false positives”)下判定污染源超限；
- (3) PM CEMS 在 PS-11 要求的相關性分析中，要求污染源所建立的關聯式範圍必須涵蓋「最大排放濃度」，且必須要分佈在三個不同濃度範圍(three distinct different PM concentrations)。假設污染源目前的粒狀物排放濃度已經非常接近粒狀物排放標準，則污染源有可能沒有能力將排放濃度調整到更低的濃度，但是如果將排放濃度調高，則將會面臨超過排放標準而受罰的問題；
- (4) 更常碰到的狀況是目前很多污染源裝設了濕式排煙脫硫系統(wet flue gas desulfurization (FGD) systems)。因為目前的濕式 FGD 系統也具有非常好的粒狀物去除效率，因此即使調降粒狀污染物防制設施(如 ESP)的去除效率，也無法調整出符合 PS-11 規定的 3 個不同排放濃度範圍。如果也同步調降 FGD 的去除效率，則不僅增加污染源實務操作上的困擾與檢測時間，同時也可能造成 SO₂ 和 PM 排放濃度超過排放標準的風險。如果，不調降 FGD 的去除效率，則可能只能測到低 PM 排放濃度的數據，則其關聯式的代表性將不足
- (5) PS-11 法規要求 PM CEMS 要通過初次確認(initial certification)實際上路後已經證實將面臨許多挑戰。進行 correlation testing 至少有 2 大類的問題要面對：
 - (A) 時間和成本：因為必須以 USEPA 手動標準檢測方法在 3 種不同 PM 濃度範圍至少進行 15 組測試，若加入污染源和污染防制設施的設定與記錄所需要的時間，整個作業時間將耗費 1 個工作週(work-week)；
 - (B) 污染源和防制設施條件的調整：進行關連性測試(initial correlation testing)的費用將視個案的差異而有很大的變化範圍。但是，其費用應該就是落在 US\$20,000~\$40,000 的價格範圍內。

五、PM CEMS 的可行性

根據環保署民國 100 年和 101 年 CEMS 計畫的研究結果[6]顯示，國內推行 PM CEMS 之技術、經濟可行性分析如下：

- (1) 技術可行性
 - (A) 因國外 PM CEMS 相關法規已實施多年，因此已有甚多通過國外認證機構測試取得認證之商業化 PM CEMS 可供選用；
 - (B) PM CEMS 與 COMS 相同，皆無絕對的標準品可供校正；

- (C) 因歐美之 PM CEMS 性能規範皆係以其儀器偵測訊號與標準檢驗方法測值建立關聯式的方式進行管制，因此在選購設置 PM CEMS 及建立關聯式的過程將是 PM CEMS 是否可行的關鍵；
 - (D) 每條關聯式都僅適用於其相對應之污染源，無法套用於其他污染源。如污染源使用之燃料種類多或者來源廣泛，將需要建立多條關聯式以涵蓋所有可能排放之濃度範圍；
 - (a) 如欲要求建立完整之涵蓋範圍，需在法規明訂，允許公私場所在建立關聯式期間可將排放濃度調整至超過排放標準而不受罰
 - (b) 建立關聯式期間需配合調整污染源或污染防制設施之操作條件，完成 1 條關聯式檢測需時約 1 工作週
 - (E) PM CEMS 關聯式的影響因素頗多：
 - (a) 污染源使用之燃料種類、操作條件(燃燒效率)
 - (b) 污染防制設備的種類及操作效率
 - (c) 排放氣體內的粒狀物特性(濃度、粒徑分佈)
 - (d) 排放氣體內的含水率高低
 - (e) PM CEMS 的安裝位置
 - (F) COMS 亦可充當 PM CEMS，但其監測原理較不適用於 PM 濃度低和 PM 粒徑小的污染源；
 - (G) 排放氣體中水分高 (如 FGD 或焚化廠)時，對監測數據的準確度影響甚大；
 - (H) 國內曾有公私場所 (中鋼、台電) 嘗試使用 PM CEMS，但其監測數據與標準檢測方法之檢測數據差異甚大。
- (2) 經濟可行性
- (A) 由國外的調查報告發現，
 - (a) 初設成本：PM CEMS 約為傳統 COMS 的 2 倍，如表 3 所列。不同原理 PM CEMS 設置成本如表 4 所列；
 - (b) 每年操作管理成本：PM CEMS 的約為 COMS 的 3 倍，如表 3 所列；

- (c) 建立每條關聯式的費用約需 US\$ 20~40K (約 NT\$ 60~120 萬，匯率 US:NT~1:30)，如表 5 所列；
- (d) 每年進行關聯式 RCA 的費用約需 US\$ 15~26K (約 NT\$ 45~78 萬)；
- (e) 每季進行關聯式 ACA 的費用約需 US\$ 1~7K (約 NT\$ 3~21 萬)。

表 3 PM CEMS、SO₂ CEMS 和 COMS 設置費用比較[15][16]

	PM CEMS	SO ₂ CEMS	COMS
初設成本 Initial Installation Cost	US\$120K	US\$134K	US\$64K
每年支出 Annual Cost	US\$40K	US\$30K	US\$13K

表 4 不同原理 PM CEMS 設置費用比較[17-19]

設備費	Optical-based	β -Gauge	Triboelectric
USEPA (2000)	US\$ 36~47	US\$ 71~82K	—
Bob Kelly (2001)	US\$ 10~15K	US\$ 50~70K	US\$ 5~10K
ICAC (2008)	US\$ 25K	US\$ 120~140K	—

表 5 PM CEMS 關連式建置費用比較[20]

	關聯性測試費
USEPA (2000)	US\$ 25~37K
EPRI (2006)	US\$ 20~40K
ICAC (2008)	US\$ 20~40K

由於目前 PM CEMS 仍無法比照氣狀污染物以標準氣體每天進行零點全幅偏移測試，僅能採取每季或每半年進行一次與標準檢測方法檢測結果比對的方式瞭解 PM CEMS 結果是否正確，其頻率仍顯過低，對於及時掌握 PM CEMS 是否產生偏移仍有不足之處，因此根據 2011 年美國電力業環境保護研討會 EUEC 之論文集資料顯示，美國電力研究所(EPRI)已著手研究建立一 PM CEMS 標準品產生器之開發研究，以期未來 PM CEMS 可採取每日零點全幅偏移的方式進行查核。

六、結論

雖然目前在技術上 PM CEMS 無法量測可凝結性微粒 (Condensable Particulate Matter, CPM)，因此目前市面上尚無商業化的 PM_{2.5} CEMS，國際上標準組織或各國環保主管機關亦尚無發展 PM_{2.5} CEMS 性能規範的計畫。但是主管機關和固定污染源相關人員仍能透過 PM CEMS 的測數據以及該污染源 PM_{2.5}/PM₁₀ 的排放特徵間接掌握 PM_{2.5} 的排放情形和防制設備的操作狀況。

主管機關未來針對管制目的的不同，可要求固定污染源設置不同等級的 PM CEMS、PM CPMS 或 BLD。一方面既可顧掌握污染排放、防制設備操作情形，另一方面又可避免固定污染源必須投入高額設置和操作成本的負擔。

七、參考文獻

1. 行政院環境保護署新聞稿，「環保署公布全國各類污染源PM_{2.5}排放量」，2015年4月28日。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=1040428103015
2. 簡聰文，CEMS應用於固定污染源空氣污染物排放管制，燃燒季刊，第24卷，第3期，pp.70-87，2015。
3. Robert W. Baxter, “PM CEMS versus PM CPMS - What are they, how are they Different, and what are the Regulatory Implications of the Technologies?”, Presented at the 34th International Conference on Thermal Treatment Technologies & Hazardous Waste Combustors, Houston, TX, October 20-22, 2015.
<http://b3systems.com/b3docs/Paper%20-%20IT3%20HWC%202015%20-%20Baxter%20-%20Final.pdf>
4. UK Environment Agency, “Performance Standards and Test Procedures for Continuous Emission Monitoring Systems: For gaseous, particulate and flow-rate monitoring systems”, Version 3.5, June 2016.
5. Beatrice Castellani, Elena Morini, Mirko Filippini, Andrea Nicolini, Massimo Palombo, Franco Cotana and Federico Rossi, “Comparative Analysis of Monitoring Devices for Particulate Content in Exhaust Gases”, *Sustainability*, 6(7), 4287-4307, 2014.
6. 曾庭科、簡聰文等人，「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施擴大管理及數據統計應用計畫」，EPA-101-FA12-03-A051，101/3/01～101/12/31。
7. 黃冠穎、林銳敏，「燃煤電廠煙氣粒狀物排放濃度與粒狀物不透光率換算關係式研究」，中華民國環境工程學會2006空氣污染控制技術研討會。
8. William J. Averdieck, “Chapter 15: Continuous Particulate Monitoring”, Randy D. Down, Jay H. Lehr, ed., “Environmental Instrumentation and Analysis Handbook”, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, October 2004.

9. TÜV Süd Industrie Service GmbH, “Air Pollution Prevention Manual on Emission Monitoring”, Federal Environment Agency, Report No.: UBA-FB 001090, 2nd Ed., August 2008.
10. Redmond, H.E.; Dial, K.D.; Thompson, J.E., “Light scattering and absorption by wind blown dust: Theory, measurement, and recent data”, *Aeolian Res.*, 2, 5–26, 2010.
11. Sick Sensor Intelligence. Available online:
<http://www.sick.com/group/en/home/products/>
12. PCME. Available online: <http://www.pcme.com/>
13. Richard D. McRanie, Ralph L. Roberson (Principal Investigator, RMB Consulting & Research, Inc.) and C. Dene (EPRI Project Manager), “Evaluation of Particulate Emission Measurement Estimation Techniques for Coal-Fired Utility Boilers with Electrostatic Precipitators”, Technical Review, November 2000.
14. EN 13284-2 (Stationary source emissions — Determination of low range mass concentration of dust — Part 2: Automated measuring systems)
15. “Update-PS-11 (PM CEMS), Multi-metals CEMS, Multi-metals Fence Line Monitoring, & CEMS Cost Model”,
<http://www.epa.gov/ttn/emc/meetnw/CEMSupd.ppt>
16. www.epa.gov/ttn/emc/meetnw/clapsaddle.ppt
17. USEPA, “Current Knowledge of Particulate Matter (PM) Continuous Emission Monitoring”, Final Report EPA-454/R-00-039, September 8, 2000.
18. Bob Kelley, “Up in the air”, *Environmental Protection*, Vol. 12, No. 2, page 38, Feb 01, 2001, <http://eponline.com/articles/2001/02/01/up-in-the-air.aspx>
19. The Institute of Clean Air Companies (ICAC), <https://lyle.smu.edu/~aja/ICAC-SCR-Cement-2008.pdf>
20. C. Dene, “Status of Particulate Matter Continuous Emission Monitoring Systems”, EPRI Technical Update Report 1010377, March 2006, <http://mydocs.epri.com/docs/public/000000000001010377.pdf>

官能基化活性碳纖維布對二氧化碳氣體之吸附貫穿研究

Study on Adsorption Breakthrough Curves of Carbon Dioxide on Functionalized Activated Carbon Fiber Fabrics

江右君¹、吳政諺²、陳宥任³

Yu-Chun Chiang, Cheng-Yen Wu, and Yu-Jen Chen

元智大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University

摘要

本研究將商用活性碳纖維布予以表面官能基化，包含 KOH 活化和 TEPA 胺化，評估對 CO₂ 之吸附貫穿效能。以材料檢測技術分析樣本的特性，並量測對 CO₂ 之吸附貫穿曲線；探討樣本表面和材料性質對 CO₂ 吸附貫穿效能之影響，並進一步提出適合的吸附貫穿模式，估算平衡吸附量、吸附速率係數和吸附貫穿時間。研究發現，表面改質處理後各纖維樣本的表面並未受到明顯破壞，可在細小紋路或溝槽中發現微小孔隙。KOH 高溫活化處理使纖維直徑變小、氮含量流失、比表面積和孔隙體積顯著增加。TEPA 的胺化確實可有效增加纖維的含氮量，但可能因阻塞原有孔隙，使得比表面積和總孔體積均減少。此外，本研究發現傳統的 Wheeler equation 經修正後，可以更適當的模擬貫穿曲線的轉折處；但此新增的參數需依樣本特性調整。各樣本對 15 % CO₂ 的平衡吸附量依序為 KOH-ACF > ACF > TEPA-ACF，此結果顯示比表面積和孔隙體積應是主要關鍵因素。此外，隨著吸附溫度的增加，各樣本對 CO₂ 的平衡吸附量和貫穿時間均出現降低的現象；顯示各樣本對 CO₂ 的吸附應屬於放熱反應。

關鍵詞：活性碳纖維、二氧化碳、表面改質、特性分析、吸附貫穿曲線

Abstract

The objective of this study was to functionalize the surface of activated carbon fiber fabrics (ACF) by potassium hydroxide (KOH) activation or tetraethylenepentamine (TEPA) amination and discuss their adsorption breakthrough

¹元智大學機械工程學系副教授，e-mail:ycchiang@saturn.yzu.edu.tw

¹元智大學機械工程學系大學部學生

¹元智大學機械工程學系大學部學生

for carbon dioxide (CO₂). The properties of the samples were characterized using several techniques. The adsorption breakthrough curves at different temperatures were measured, and the key parameters affecting the breakthrough performance were discussed. The adsorption breakthrough model was proposed, and the equilibrium adsorption capacity, the overall adsorption rate coefficient, and the breakthrough time were evaluated. Results showed that the fiber fabrics were almost intact after modification, with several micropores or slits distributed on external surface. The

treatment of KOH activation at high temperature resulted in smaller diameter of fibers, the loss of nitrogen, and the increase of surface area and pore volume. The TEPA amination was an effective way to introduce nitrogen onto the surface of fibers, but its long chain structure could block the original micropores and further to decrease the available surface area and pore volume. It was observed that the modified Wheeler equation fitted the data better than the original one, and the new variable was depended on the adsorbent. The equilibrium adsorption capacity of carbon dioxide at a concentration of 15 % followed the order KOH-ACF > ACF > TEPA-ACF, which implied surface area and pore volume played the most important roles. In addition, the equilibrium adsorption amounts and breakthrough time decreased with increasing temperature, indicating the adsorption was an exothermic reaction.

Keywords: Activated carbon fibers; Carbon dioxide; Surface modification; Characterization; Adsorption breakthrough curves.

一、前言

氣候變遷已成為近年來世人最關心的主要全球環境議題；而地球表面溫度的上升，主要來自於大氣中CO₂濃度的增加。毫無疑問的，化石燃料的使用對於CO₂的排放，扮演著關鍵的角色。特別是燃煤發電廠所排放的煙道氣，被認為是主要的CO₂排放來源。煙道氣經去除二氧化硫後，剩餘的組成中，CO₂約占了10-15 vol. %。在過去幾十年，為了減少大氣CO₂排放，碳捕獲與封存(Carbon Capture and Storage, CCS)技術已逐漸受到重視，被視為是控制大氣CO₂排放的可行方法。但高成本和高耗能，是目前CCS技術應用上和商業化的主要障礙。[1] 美國能源部於(USDOE) 2012年提出將「Utilization」加入CCS，成為Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS)，期望將捕集到的CO₂予以適當利用，開發新市場。

目前 CO₂ 的捕集系統可分為 Pre-combustion、Post-combustion 和 Oxy-combustion，在Post-combustion中又以吸收、吸附、和薄膜分離技術較常見。技術的選擇與應用有關，依賴對產品純度的需求和氣流的狀況(如：溫度、CO₂ 壓力、微量成份或雜質的濃度/種類等)而定。現階段對於燃料燃燒所產生之CO₂ 捕集的大型分離設備，主要是採用液相胺類吸收技術(at ~ 50 °C)。雖然反應速率

快，然而吸收過程存許多缺點：除了溶劑再生(at ~ 120 °C)、對SO_x和O₂敏感、溶劑揮發損失、初設費和操作費用高外[2]，最嚴重的問題就是液相胺類的腐蝕性、操作過程之胺類的廢棄物和再生過程之高耗能等。因此，許多研究已朝向開發CO₂捕集的替代方法，如：低溫的技術[3]、吸附[4]、和薄膜技術[5]。

許多不同的CO₂吸附劑已被廣泛的開發，包含多孔性碳材[6]、金屬有機框架(Metal organic framework, MOF)結構材料[7]、zeolite molecular sieves [8]、Lithium zirconate (Li₂ZrO₃) [9]、矽基中孔性材料(如：SBA-15)[10]和其他金屬氧化物材料等。其中SBA為Santa Barbara Amorphous的縮寫，因其為加州大學Santa Barbara分校所研發出來的材料。這些吸附劑可能有特殊孔結構或表面化學，因此被認為適用於CO₂的吸附。捕集作用可為化學或物理表面交互作用；若為化學作用，則類似液相溶劑，包括Supported amines (on 活性碳)、碳酸鈣(石灰石)或碳酸鈉(蘇打灰)；利用物理表面交互作用者，包含活性碳、沸石和MOF結構材料等。

Lu et al. [11]以EDA修飾Mesoporous spherical-silica particles (MSPs)，作為CO₂吸附劑。MSPs的比表面積為1129 m²/g，但經EDA修飾後比表面積只剩下345 m²/g。EDA-MSPs對CO₂吸附量隨著溫度的影響與APTS-CNTs [12]不同；當溫度自20 °C提升至60 °C時，對CO₂飽和吸附量逐漸增加；當溫度自60 °C增加至150 °C時，飽和吸附量則逐漸減少。顯示60 °C前吸附為吸熱反應，60 °C後吸附為放熱反應。熱力學分析顯示，等量吸附熱的絕對值均低於28 kJ/mol，代表物理性吸附。MSPs經胺化後，-OH基的濃度由0.71降至0.22 mmol/g，但總鹼性官能基的含量則由0.18升至0.67 mmol/g。

以活性碳纖維(activated carbon fibers, ACFs)作為吸附劑，控制環境中空氣污染物之技術已相當成熟。與傳統顆粒狀活性碳相較，ACFs具有孔徑分布窄、比表面積大、吸/脫附速率快、壓降小、吸附量高、容易處理等優點。ACFs的比表面積約1000 - 2000 m²/g以上，高於傳統活性碳(~ 1000 m²/g)，孔徑分布亦較為一致；且在吸附飽和後，可直接使用電熱方式使所吸附的物質脫附出來以重複使用，提升其使用壽命。此外，活性碳纖維加工容易，可製成不織布、氈、紙等，以適用於不同用途。碳纖維的前驅物相當多，如：polyacrylonitrile (PAN)、pitch、rayon等。目前以PAN系列的複合材料為主流[13]，主要乃因其具有高強度、高模數以及低密度。

KOH的活化已發現可增加phenolic resin-based mesoporous carbons的微孔隙性，比表面積約可增加2-3倍、微孔體積約增加3-5倍；雖然總孔體積變化並不明顯。在760 mmHg、25和0 °C下，對CO₂吸附量可達4.4和7.0 mmol/g；吸附量的提高主要來自超微孔隙(ultramicroporosity, < 0.7 nm)的發展，對低壓CO₂的吸附可發揮極大的效能。而中孔隙在KOH活化過程也扮演重要角色，其可作為KOH進入

碳材的路徑，強化活化效能。由於吸附力的重疊，超微孔會強烈吸附CO₂分子。意即，超微孔的相反壁面之交互作用勢能的重疊，導致深井勢能(deep well potential)以吸附CO₂分子。[14]

Wang et al. [15]將MSPs以TEPA修飾，發現其對15 % CO₂的吸附能力明顯受到氣流溫度和水蒸氣含量的影響。最大吸附量出現在60 °C (無水蒸氣存在)下，可達87.05 mg/g (MSPs僅7.03 mg/g)；加入水蒸氣時，在水蒸氣含量= 6.98 %時，CO₂吸附量出現最高值129.19 mg/g。類似EDA-MSPs，TEPA-MSPs在60 °C時，出現最高的CO₂吸附量。Thote et al. [16]以N-doped中孔隙氧化鋁作為吸附劑，發現在55 °C下對CO₂的吸附量比商用中孔隙氧化鋁多了4倍；鹼性氧化鋁表面結合氮原子的出現為CO₂吸附量增加的主因。同時也發現，氧的存在似乎對CO₂吸附量無影響，但水氣的影響就比較顯著，吸附量可能減少一半。

本研究將商用活性碳纖維布予以表面官能基化，包含KOH活化和TEPA胺化，評估對CO₂之吸附貫穿效能。以材料檢測技術分析樣本的特性，並量測對CO₂之吸附貫穿曲線；探討樣本表面和材料性質對CO₂吸附貫穿效能之影響，並進一步提出適合的吸附貫穿模式，估算平衡吸附量和吸附速率係數。

二、 研究方法

1. 活性碳纖維布的官能基化

本研究所使用的活性碳纖維布由台碳科技公司所提供，型號為AW1107，前驅物為聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)。AW1107 之比表面積約為1100 m²/g、平均孔徑1.9–2.0 nm、基重150 g/m²、厚度0.6 mm，該樣本命名為ACF。在進行後續實驗前均先在100 °C 真空烘箱中處理24 h，以移除吸附在表面的水氣和二氧化碳等雜質。

ACF的活化處理係利用氫氧化鉀(Potassium hydroxide, KOH)，選用KOH: ACF = 2:1。將KOH溶解在適量去離子水中，加入ACF使充分混合後，在900 °C下、利用管狀高溫爐加熱處理1 h，全程通以氮氣。熱處理結束，以1 M HCl溶液中中和後，以大量去離子水清洗至pH值接近中性，於100 °C烘箱中乾燥後備用，此樣本命名為KOH-ACF。

ACF之表面胺化係使用四乙基五胺(tetraethylenepentamine, TEPA, H₂N-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-NH₂)，流程如下。配製10 wt. % TEPA 乙醇溶液，置於燒杯中。取適量經前處理的ACF樣本，加入TEPA乙醇溶液中。以超音波振盪90 min (在60 °C下)，置於50 °C烘箱中乾燥後，取出樣本放置在磁小舟內。將磁小舟(含樣本)置於管狀高溫爐中，在600 °C下處理1 h (全程通以氮氣)。此樣本命名為TEPA-ACF。

2. 樣本特性分析

本研究所合成之樣本的材料特性，分別利用場發射掃描式電子顯微技術(Field emission scanning electron microscopy, FESEM)、元素分析(Elemental analysis, EA)、X射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和比表面積及微孔隙度分析(Surface Area and Porosity Analysis, 簡稱ASAP)等進行分析。FESEM 是利用電子束直接對樣品表面進行分析，藉以觀察碳纖維的表面形貌；此分析是委託台灣大學貴儀中心以場發射掃描式電子顯微鏡(Hitachi, S-4800)進行樣本分析。EA可用以瞭解樣本中所含碳(C)、氫(H)、氮(N)等的重量百分比，本研究EA係委託台大貴重儀器中心，利用元素分析儀(elementar vario EL cube)分析。XPS分析可定性瞭解樣本表面的元素組成及其化態，本實驗委託中央大學貴重儀器中心，利用X射線光電子能譜儀(Thermo VG-Scientific, Sigma Probe)分析，其中使用之光源為Al K Alpha、動能為1401 eV。藉由氮氣在-196 °C 下、不同壓力時的等溫吸附/脫附數據，可以推估樣本的比表面積、孔體積，平均孔徑和孔徑大小分佈等，進而了解樣本的表面微結構特性。此分析係由本實驗室的比表面積及孔隙分析儀(Micromeritics, ASAP 2020)完成。

3. 吸附貫穿實驗

為了探討在不同溫度下、ACF-based吸附劑對CO₂氣體的吸附貫穿效能；本研究建置吸附管柱貫穿系統，以評估吸附溫度對CO₂氣體吸附貫穿的影響。本研究使用的吸附管柱係由不鏽鋼材質所製(內徑約2.54 cm、長15 cm)，CO₂濃度由氣相層析儀(中國層析, GC/TCD)定量。首先將吸附劑樣本固定在不鏽鋼網柱(1.4 cm Ø × 5 cm)表面，吸附劑樣本之重量約控制在約1.5 g。CO₂濃度由CO₂鋼瓶提供，與載流氣體(N₂)經適當混合後，配製所需的氣體濃度，氣體總流量設定為100 sccm。接著將含CO₂的氣流導入吸附床，出口氣流中的CO₂濃度則利用六向閥自動取樣、以GC/TCD定量分析，每5分鐘取樣一次。本研究之CO₂濃度設定為15%，量測在不同吸附溫度(25、40、55 °C)下的吸附貫穿曲線。

CO₂吸附貫穿模式的建立係參考反應動力方程式(Reaction kinetic equation)之Wheeler equation (公式1)[17]，由實驗數據進行擬合(fitting)而得。

$$t = \frac{W_e W}{C_o Q} - \frac{W_e \rho_B}{k_v C_o} \ln\left(\frac{C_o - C}{C}\right) \dots\dots\dots(1)$$

其中，t為時間(min)；W_e 為吸附劑單位重量之吸附質的平衡吸附容量(g/g)；W為吸附劑重量(g)；C_o為吸附質進流濃度(g/cm³)；C為時間t時的吸附質出口濃度(g/cm³)；Q為氣體流率(cm³/min)；ρ_B為吸附床填充密度(g/cm³)；k_v為吸附速率係數(1/min)。

三、 結果與討論

1. 場發射掃描式電子顯微(FESEM)影像

圖 1 為三樣本之FESEM高倍率影像，可觀察到ACF纖維表面呈現許多紋路和溝槽，纖維表面尚稱平整，紋路或溝槽中可見微小孔隙(圖1a)。經KOH活化後的樣本(KOH-ACF, 圖1b)，可能因表面受KOH腐蝕的影響，表面平整性出現被破壞的情形，但表面雜質較少；樣本表面的粗糙程度增加、且有額外的孔隙生成。而經TEPA活化後的樣本(TEPA-ACF, 圖1c)，表面不似KOH-ACF粗糙，FESEM影像顯示TEPA的熱處理不會明顯影響纖維外觀。三者單纖維絲的直徑分別約為6.33 (ACF)、5.06 (KOH-ACF)和6.38 (TEPA-ACF) μm 。

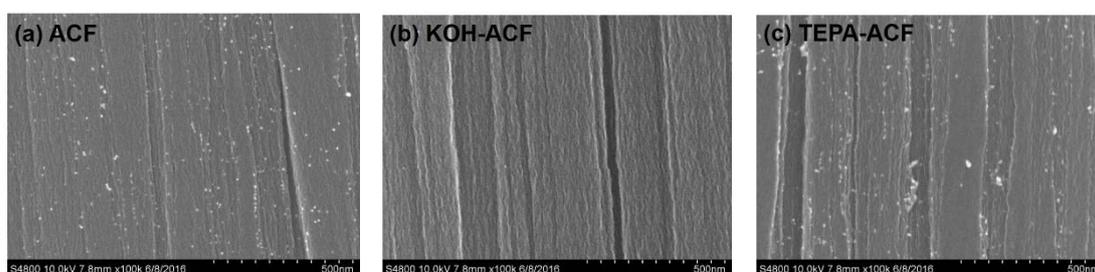


圖 1. 樣本之 FESEM 影像

2. 元素分析(EA)

圖2為各樣本的EA分析結果，此分析主要用於瞭解樣本整體(bulk)所含有的碳(C)、氫(H)和氮(N)的重量百分比。由圖2可發現各樣本均以C含量最高，介於75.3 – 89.6 wt. %。N含量依次為TEPA-ACF > KOH-ACF > ACF，KOH活化的熱處理過程可能導致氮原子的流失，使整體氮含量由3.1 wt. %減少至1.7 wt. %；TEPA的含浸和熱處理則可顯著提升整體N含量將近1倍。至於其他(Other) 的比例，在KOH活化或TEPA胺化後均下降，可能是表面結合氧的含量減少或是其他微量元素損失。此結果顯示，ACF的KOH活化或TEPA胺化可導致樣本的組成比例較單純。

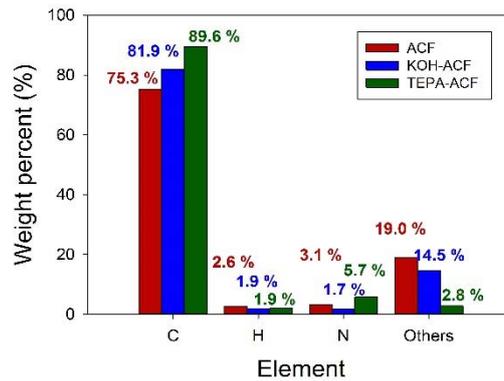


圖 2. 各樣本之 EA 分析結果

3. X射線光電子能譜(XPS)分析

各樣本之XPS全能譜分析結果示如圖3，所有樣本表面含有C1s、O1s和N1s。表1顯示了各樣本之 C1s、O1s、N1s的原子百分比，最主要的表面原子均為C1s，KOH-ACF表面含有明顯較高的氧原子，顯示此樣本在空氣中極易吸附氧氣和水蒸氣。PAN-based ACF表面含有約2.43 at. %的N；而KOH-ACF和TEPA-ACF所含的表面氮原子分別為0.69和3.15 at. %。類似EA的分析結果，KOH活化會導致樣本中的N流失，除了整體氮含量減少外，表面氮的比例亦降低。此外，ACF的TEPA胺化確實可有效在表面稼接N原子。進一步由O/C比可發現，ACF經KOH活化或稼接N原子後，O/C比可由0.09升至0.11或降至0.06。由N/C比可得知，KOH活化顯著減少了N/C比；雖然TEPA胺化增加了氮的含量，但N/C比與原ACF類似。

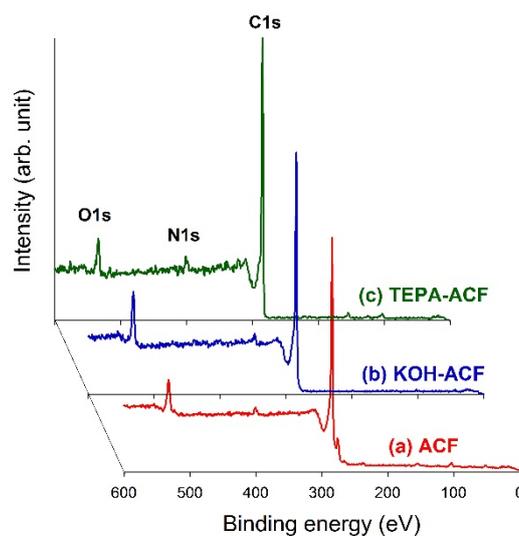


圖 3. 各樣本之 XPS 全能譜圖

表 1. 各樣本表面之 C1s、O1s、N1s 比例 (at. %)

Sample	C1s	O1s	N1s	O/C	N/C
ACF	89.37	8.20	2.43	0.09	0.03
KOH-ACF	89.26	10.05	0.69	0.11	0.01
TEPA-ACF	91.02	5.83	3.15	0.06	0.03

表2為各樣本之XPS C1s高解析分析圖譜之官能基擬合分析結果，最多可解析出7種官能基團。由表中可發現，KOH活化和TEPA胺化均可提高樣本的石墨碳比例。ACF表面的含氧官能基以-COOH較多；KOH活化可顯著增加表面的-OH基；因表面含氧官能基比例的增加，可推測TEPA的胺化應可改善樣本表面的親水性。為瞭解各樣本表面之含氮官能基種類和比例之差異，本研究將XPS N1s進行高解析分析。所得之圖譜的官能基擬合分析結果，最多可解析出7種官能基團，示如表3。ACF的主要含氮官能基為Pyridine-type N、Quaternary N和NO₂；KOH活化後，優勢含氮官能基轉變為NO₂和Pyrrolic or amine moieties (or Pyrrole, Pyridone)；稼接TEPA後，主要含氮官能基則為Pyrrolic or amine moieties (or Pyrrole, Pyridone)和Pyridine-type N。顯示TEPA-ACF的表面氧原子主要與C產生鍵結，NO_x的含量較少。

表 2. 各樣本之 XPS C1s 高解析分析圖譜之官能基擬合分析結果 (at. %)

Sample	Binding energy (eV)						
	284.6	285.4	286.0	287.6	288.8	290.6	291.6
	C (sp ²)	C (sp ³)	C-OH	C=O	C-COOH	Carbonates	π - π^*
ACF	44.3	34.9	—	4.0	5.1	2.0	9.7
KOH-ACF	53.8	11.9	13.2	3.2	5.8	2.4	9.7
TEPA-ACF	64.1	10.6	8.9	6.7	5.4	0.6	3.7

表 3. 各樣本之 XPS N1s 高解析分析圖譜之官能基擬合分析結果 (at. %)

Sample	Binding energy (eV)						
	395.7	398.4	400.1	401.2	402.4	404	405
	Nitride-like species or aromatic N-imines (N _{G1})	Pyridine-type N (N _{G2})	Pyrrolic or amine moieties (or Pyrrole, Pyridone) (N _{G3})	Quarternary N (N _{G4})	Pyridine-N oxides (N _{G5})	Shake-up satellites (N _{G6})	NO ₂ (N _{G7})
ACF	—	22.0	17.8	21.5	12.8	—	25.9
KOH-ACF	7.9	13.1	20.1	9.4	2.5	—	47.0
TEPA-ACF	5.0	24.9	25.7	17.7	12.1	—	14.6

4. 氮氣等溫吸脫附曲線

圖 4 為各樣本在-196 °C (77 K)之氮氣等溫吸脫附曲線，三者的等溫吸脫附曲線皆屬於 Type I，屬於微孔性吸附劑；Hysteresis loop 不明顯，脫附段幾乎與吸附段重合。由 N₂ 等溫吸附曲線可估算表面微結構特性，示如表 4。與原碳纖維的比表面積相較，KOH-ACF 樣本的比表面積增加了 66 %、微孔面積也增加了 62 %、總孔體積和微孔體積分別增加了 64 和 62 %。TEPA 的胺化則約損失了 25 % 的表面積和孔體積，可能因長鏈狀 TEPA 稼接於碳纖維表面時，阻塞碳纖維表面的微孔隙所致。但就微孔面積/比表面積和微孔體積/總孔體積的比值而言，仍然出現 ACF > KOH-ACF > TEPA-ACF 的趨勢，三樣本之上述二比值均超過 62 % 及 73 %，結合平均孔徑的分析結果，均反應出三樣本皆具微孔的特性。

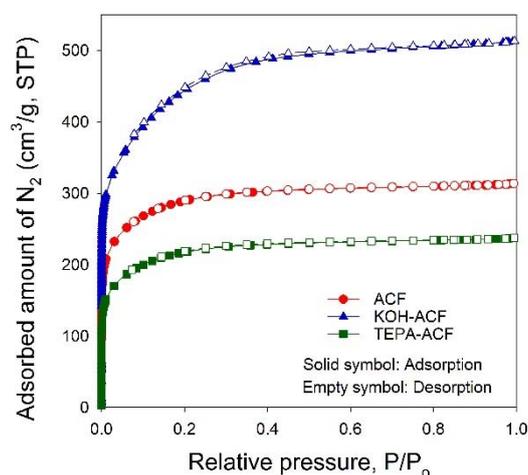


圖 4. 各樣本在-196 °C 之氮氣等溫吸附/脫附曲線

表 4. 樣本之表面微結構特性

Sample	Langmuir surface area (m ² /g)	Micropore Area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)	Average micropore hydraulic radius (nm)	cumulative pore volume (radius < 0.5 nm) (cm ³ /g)
ACF	1385	957	0.4854	0.3862	1.4015	0.3797	0.3912
KOH-ACF	2304	1546	0.7937	0.6261	1.3780	0.3779	0.4595
TEPA-ACF	1051	657	0.3678	0.2672	1.4000	0.3821	0.2873

5. 樣本對CO₂氣體之吸附貫穿曲線

CO₂ 吸附貫穿模式的建立係選用 Wheeler equation (公式 1)，由實驗數據進行

擬合(fitting)而得。圖 5 以 ACF 在 CO₂ 為 15 %、相對濕度為 0、吸附溫度為 25 °C 下的吸附貫穿資料為例，利用 Wheeler equation 進行擬合，結果如圖 5 的虛線；可發現在轉折處無法模擬得很正確。因此，本研究試圖將模式予以修正，修正的 Wheeler equation，如公式 2 所示；修正式中增加了時間的幕次，n。配合先前的 CO₂ 等溫吸附量資料(未顯示於此)，在本系統中，分別選定 n = 0.25 (ACF)、0.23 (KOH-ACF)和 0.15 (TEPA-ACF)。由圖 5 (實線)可觀察到，選用 n = 0.25 時，修正的模式可更正確的呈現轉折處的特性。

$$t^n = \frac{W_e W}{C_o Q} - \frac{W_e \rho_B}{k_v C_o} \ln\left(\frac{C_o - C}{C}\right) \dots\dots\dots(2)$$

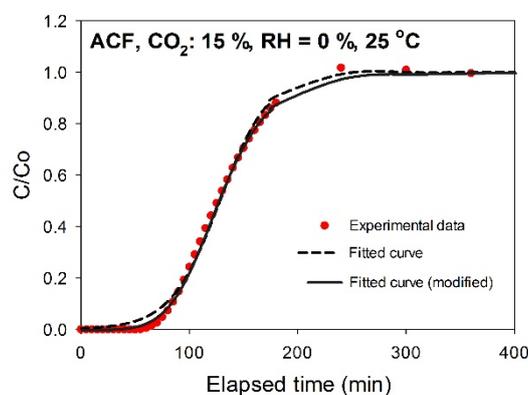


圖 5. 吸附貫穿模式修正前後的對實驗數數的擬合結果(以 ACF 之吸附貫穿曲線為例，CO₂: 15 %, RH = 0 %, 25 °C)

以修正的 Wheeler equation 擬合各樣本對 15 % CO₂ 的吸附貫穿曲線的結果，示如圖 6，其中相對濕度為 0 %，吸附溫度考慮 25、40 和 55 °C；三樣本在各種條件下之 Fitting 結果示如表 5，方程式擬合之 R² 大約均可達 0.99 以上。由不同溫度下的平衡吸附量可觀察到，均以 KOH-ACF 對 CO₂ 的吸附量最高，顯示表面積和孔體積應為主要影響因素。同時，隨著吸附溫度的增加，吸附量呈現遞減趨勢。當吸附溫度由 25 °C 提高至 40 °C，三樣本的吸附量約降低 5 %；由 25 °C 提高至 55 °C，約降低 10-15 %。此外，若選擇 C/Co = 0.1 為貫穿點，可發現隨著吸附溫度的提升，貫穿點亦較早出現；表示吸附屬於放熱反應。值得注意的是，雖然 KOH-ACF 對 CO₂ 的平衡吸附量較高，但 ACF 的貫穿時間卻較 KOH-ACF 稍晚，儘管二者均優於 TEPA-ACF。此原因可能是 ACF 經 KOH 活化後，樣本中的纖維變細且孔隙增加，導致重量約減少三分之一。因樣本變得較薄，致使氣

流通過的吸附床厚度較淺(固定原 ACF 樣本大小)，以致於貫穿時間反而稍微提早。

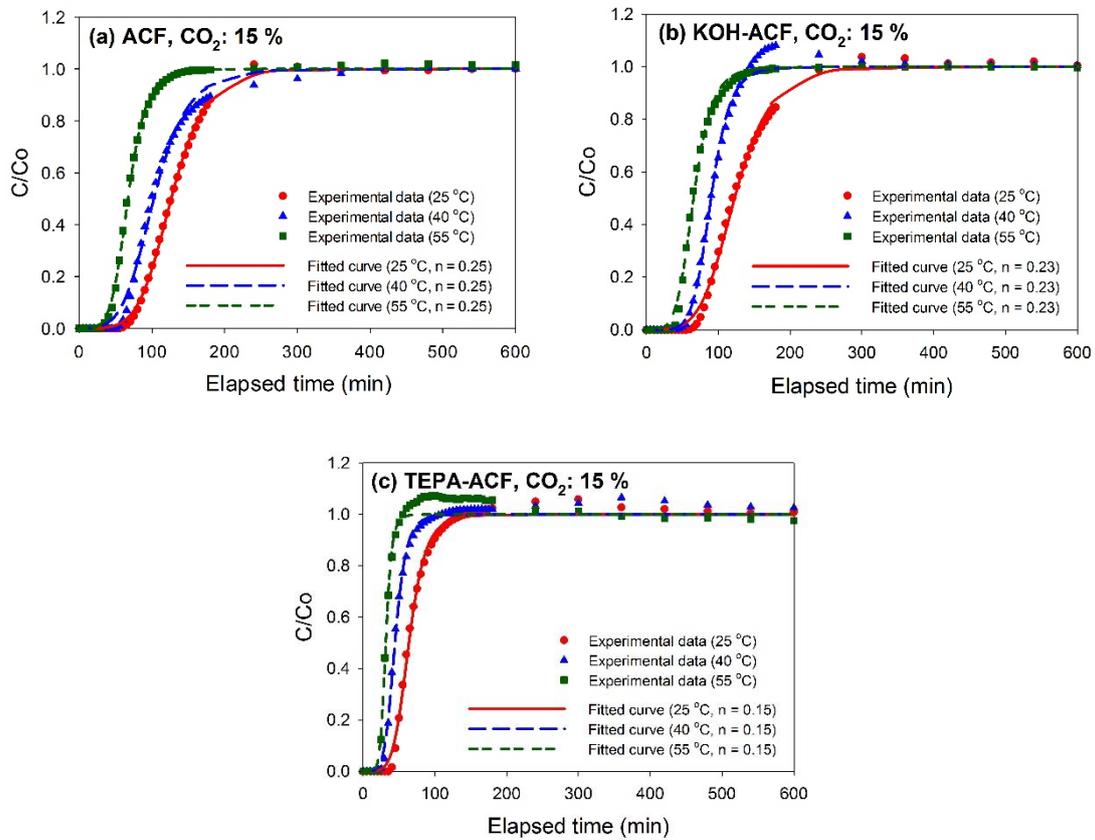


圖 6. 各樣本在不同溫度下對 CO₂ 氣體(15%)之吸附貫穿曲線和模式擬合情形

表 5. 吸附貫穿數據利用 Wheeler equation 之擬合分析結果

吸附劑	溫度 (°C)	k_v (1/min)	W_e (g/g)	n	R^2	貫穿時間* (min)
ACF	25	698	0.113	0.25	0.99899	84.0
	40	613	0.107	0.25	0.99479	67.8
	55	780	0.096	0.25	0.99893	46.3
KOH-ACF	25	770	0.150	0.23	0.9972	81.6
	40	1115	0.140	0.23	0.99472	64.0
	55	894	0.130	0.23	0.99738	45.9
TEPA-ACF	25	1202	0.082	0.15	0.99688	45.5
	40	1323	0.078	0.15	0.99592	31.9
	55	1826	0.074	0.15	0.98202	22.9

*貫穿點設在 $C/C_0 = 0.1$

四、 結論

本研究於 PAN 系列之活性碳纖維布的表面進行官能基化處理，包含 KOH 活化和 TEPA 胺化，期可開發有效的 CO₂ 分離、捕集的吸附劑。研究發現各纖維樣本的表面均存在細小紋路或溝槽，其中可見微小孔隙。KOH 活化使纖維直徑出現顯著縮小現象，含氮量明顯降低；高溫活化處理也導致比表面積和孔隙體積均大幅上升。TEPA 的胺化可有效增加樣本的含氮量、改善樣本表面的親水性，但可能因阻塞原有孔隙，使得比表面積和總孔體積均減少。本研究亦發現傳統的 Wheeler equation 雖可用於描述吸附貫穿曲線，但無法適當模擬貫穿曲線的轉折處，此問題在加入時間的冪次後，即可適度改善。各樣本對 CO₂ 的平衡吸附量依序為 KOH-ACF > ACF > TEPA-ACF。此外，隨著吸附溫度的增加，各樣本對 CO₂ 的飽和吸附量和貫穿時間均出現降低的現象；顯示各樣本對 CO₂ 的吸附應屬於放熱反應。本研究結果證實，ACFs 的表面 KOH 活化有利於 CO₂ 的吸附，對煙道氣中 CO₂ 的捕集應具有開發潛力。

五、 參考文獻

1. Rubin, E. S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P. and Kitchin, J., "The outlook for improved carbon capture technology," *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 630-671, 2012.
2. Nelson, T. O., Coleman, L. J. I., Green, D. A. and Gupta, R. P., "The Dry Carbonate Process: Carbon dioxide recovery from power plant flue gas," *Energy Procedia*, 1(1), 1305-1311, 2009.
3. Wong, S. and Bioletti, R., "Carbon Dioxide Separation Technologies," Alberta Research Council, Canada, 2002.
4. Wang, Z., Zhan, L., Ge, M., Xie, F., Wang, Y., Qiao, W., Liang, X., Ling, L., "Pith based spherical activated carbon for CO₂ removal from flue gases," *Chemical Engineering Science*, 66, 5504-5511, 2011.
5. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G. and Drioli, E., "Membrane technologies for CO₂ separation," *Journal of Membrane Science*, 359, 115-125, 2010.
6. Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F. and Hwang, J. F., "Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites," *Energy and Fuels*, 22, 3050-3056, 2008.
7. An, J, Geib, S. J. and Rosi, N. L., "High and Selective CO₂ Uptake in a Cobalt Adeninate Metal-Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores," *Journal of the American Chemical Society*, 132(1), 38-39, 2010.
8. Konduru, N., Lindner, P. and Assaf-Anid, N. M., "Curbing the Greenhouse Effect by Carbon Dioxide Adsorption with Zeolite 13X," *AIChE Journal*, 53(12), 3137-3143, 2007.

9. Fauth, D. J., Hoffman, J. S., Reasbeck, R. P. and Pennline, H. W., "CO₂ Scrubbing with Novel Lithium Zirconate Sorbents," *Preprint Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49(1), 310-311, 2004.
10. Chang, A. C. C., Chuang, S. S. C., Gray, M., Soong, Y. "In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 Grafted with γ -(Aminopropyl) triethoxysilane." *Energy and Fuels*, 17(2), 468-473, 2003.
11. Lu, C., Su, F., Hsu, S. C., Chen, W., Bai, H., Hwang, J. F. and Lee, H. H., "Thermodynamics and regeneration of CO₂ adsorption on mesoporous spherical-silica particles," *Fuel Processing Technology*, 90, 1543–1549, 2009.
12. Su, F., Lu, C., Cnen, W., Bai, H. And Hwang, J. F., "Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes," *Science of the Total Environment*, 407, 3017-3023, 2009.
13. Naito, K., Yang, J. M., Tanaka, Y. and Kagawa, Y., "Tensile properties of carbon nanotubes grown on ultrahigh strength polyacrylonitrile-based and ultrahigh modulus pitch-based carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, 92, 231912, 2008.
14. de Souza, L. K. C., Wickramaratne, N. P., Ello, A. S., Costa, M. J. F., da Costa, C. E. F. and Jaroniec, M., "Enhancement of CO₂ adsorption on phenolic resin-based mesoporous carbons by KOH activation," *Carbon*, 65, 334-340, 2013.
15. Wang, H. C., Lu, C., Bai, H., Hwang, J. F., Lee, H. H., Chen, W., Kang, Y., Chen, S. T., Su, F., Kuo, S. C., Hu, F. C., "Pilot-scale production of mesoporous silica-based adsorbent for CO₂ capture," *Applied Surface Sciences*, 258, 6943–6951, 2012.
16. Thote, J. A., Chatti, R. V., Iyer, K. S., Kumar, V., Valechha, A. N., Labhsetwar, N. K., Biniwale, R. B., Yenkie, M. K. N., Rayalu, S. S., "N-doped mesoporous alumina for adsorption of carbon dioxide," *Journal of Environmental Sciences*, 24(11), 1979–1984, 2012.
17. Lodewyckx, P., Wood, G. O. and Ryu, S. K., "The Wheeler-Jonas equation: a versatile tool for the prediction of carbon bed breakthrough times," *Carbon*, 42, 1351-1355, 2004.

油氣回收技術發展介紹

Introduction of the Development VOC Recovery System at Gas Stations

楊炎勝¹、吳信賢²

Yan-Sheng Yang, Hsin-Hsien Wu

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, Taiwan

摘要

國內所有加油站已於 2006 年完成第一階段槽車卸油油氣回收系統(Stage I)及第二階段加油槍油氣回收系統(Stage II)的設置進行油氣回收，惟民眾在加油站進行加油過程仍經常聞到油氣味道。國際間降低加油站油氣逸散的方法，除了 Stage I 及 Stage II 之外，尚有要求在車輛配備活性碳罐之車載型油氣回收系統(On-board Refueling Vapor Recovery, ORVR)。本文分析美國及歐盟等先進國家推動減少油氣逸散之策略及成效，以便於為及早因應國際環保發展趨勢，並減少因為污染物排放所衍生之公共健康問題。

關鍵字：第一階段油氣回收系統、第二階段油氣回收系統、車載型油氣回收系統

Abstract

Gas stations were required to equip vapor recovery system on oil tankers (Stage I) and nozzles (Stage II) to collect gasoline vapor by Taiwan EPA since 2006. However, the people is still often smell the odor of gasoline during refueling process at gas station. To avoid the gasoline vapor escape into the atmosphere during vehicle fueling, an On-board Refueling Vapor Recovery (ORVR) has been conducted on vehicles in United State (USA) and several counties in Europe. The study introduced the control measures of gasoline vapor in USA and European Union to provide the information to the reader.

Keywords: Stage I、Stage II、ORVR (On-board Refueling Vapor Recovery)

¹工業技術研究院 綠能所，副研究員，E-mail: victor_yang@itri.org.tw

¹工業技術研究院 綠能所，資深研究員，E-mail: cookwu@itri.org.tw

一、 加油站油氣逸散位置、危害及健康風險

油氣中之碳氫化合物，不僅對人體健康有害，更可能直接致癌。聯合國國際癌症研究局(International Agency for Research on Cancer, IARC)將汽油成分中的苯歸類為對人類致癌物質(group 1)(IARC, 1987)[1]，苯同時也是歐盟委員會(EU)(EC, 2008) 1A(H350)所列的致癌物質之一[2]。為了現制其危害，我國目前之車用汽柴油成分管制標準(2009年7月29日7修正發布)，已經規定汽油中含苯之總量不得超過1 vol%。

Vainitotalo(1998a) [3]研究團隊針對芬蘭 Helsinki 都會區之特定加油站，持續半年同步量測加油站內(加油島)及其鄰近地區大氣中 MTBE 之濃度，結果顯示 MTBE 濃度介於 0.5 ~ 121 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 間，也發現下風處的揮發性有機物濃度較高。另外加油島為站內濃度最高之處，其濃度值則介於 247 ~ 1,347 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 間，白天加油島上平均濃度高達其周遭 50 倍，顯示加油站之作業員工或是加油者為揮發性有機物之高暴露族群。

國內相關研究針對加油站站島濃度高於周遭區域的現象亦有相同結論。林文印(1997)在高雄市針對 2 座加油站進行 24 小時連續監測，發現加油島上 BTEX 濃度是鄰近區域的 2 ~ 4 倍[4]。林啟文(2004) [5]針對彰化縣某加油站以採樣管進行 2 個加油島及其周遭 2 處共 4 個採樣點採集 36 個樣品，配合 GC/FID 分析 MTBE、Benzene 及 Toluene 等物種，結果顯示 4 個採樣點中以加油島濃度最高，MTBE、Benzene 及 Toluene 平均濃度分別為 688、166 及 1,018 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，約為周遭濃度 14、5 及 6 倍。洪崇軒(2005) [6]分析加油站大氣中 MTBE 濃度分佈情形，指出加油站周界大氣中 MTBE 濃度以加油站為中心，逐漸往周界擴散降低其濃度。周界區域 MTBE 的濃度有時可高達 721 ~ 1,082 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，約需要距離加油站 100 ~ 200 m 以外範圍，大氣中 VOCs 濃度才會恢復為背景濃度。陳立偉(2007) [7]研究結果顯示，加油島濃度最高為周遭環境 16 倍，主要原因是加油過程汽油注入油箱將裡面油氣排出造成。根據採樣結果分析，苯平均、最高及最低濃度分別為 75.33、221.71 及 17.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

我國自 1987 年開放民營加油站後，各界紛紛投入油品通路市場之競爭。加油站行業在 2009 年及 2011 年巔峰時之數量為 2,698 座，截至 105 年 7 月為止有 2,466 座加油站。在 2006 年後，國內加油站皆已設置第一階段槽車卸油油氣回收系統(Stage I)及第二階段加油槍油氣回收系統(Stage II)，惟民眾在加油站加油過程仍經常聞到油氣味道。為避免因為車輛加油之需求造成對人體健康的影響，未來可考慮採行更有效的方法來降低加油站空氣污染物之排放。以下將整理介紹先進國家在油氣回收政策的各種做法。

二、 加油槍油氣回收系統(Stage II)

我國「加油站油氣回收設施管理辦法」定義的油氣回收設施包括了卸油油氣回收設備(Stage I)、油槽真空壓力調節閥及加油槍油氣回收設備(Stage II)。在 Stage II 的部分，規定了加油槍抽氣量與加油量之比率(氣油比, A/L)範圍。若具備以燃燒或冷凝等方式處理回填至油槽後多餘油氣之設備者，氣油比

(A/L)應調整為 1.35~2.40；若無前述設備者，氣油比(A/L)應調整為 0.88 ~ 1.20。但在台灣多數加油站並無處理多餘油氣之設備，因此氣油比(A/L)範圍在 0.88 ~ 1.20 之間。

在加油過程若油槍未能與加油口密合，則油氣便容易在加油過程由此處逸散出來。德國 1998 及 1999 年實施油氣回收設備功能檢測，發現 30%的油氣回收設備沒有發揮作用[8]，整體效率比估計的 75%低非常多。因此在 2002 年發布之 21st BImSchV 修正部分重點要求，包括：(1)氣油比(A/L)調整為 0.95 ~ 1.05，(2)必須為油氣回收系統安裝自動監控系統，對油氣回收與監測系統進行自動控制，提供故障訊息以及自動關閉系統，(3)如果系統故障持續 72 小時，須強制關閉加油系統，(4)根據加油站規模大小，對既存加油站進行逐步改善，(5)對提前完成改善的業者可以延長檢查間隔作為獎勵。另指導業者如果出現以下狀況，代表油氣回收系統出現故障：(1)連續 10 次加油的氣油比(A/L)低於 0.85 或高於 1.15，(2)連續加油時間超過 20 秒以上，而汽油流量低於 25 L/min[9]。

而加州空氣資源局(California Air Resources Board, CARB)早在 2005 年 4 月 8 日針對油氣回收就開始執行更嚴格的 EVR 標準，依據加油站之規模，規範加油站業者裝設現站診斷系統(In-Station-Diagnostics, ISD)隨時監控油氣回收設備之操作避免油氣逸散，如：年發油量大於 1,800,000 加侖(約 6,813 公秉)之加油站，須於 2009 年 9 月前完成裝設，600,000 ~ 1,800,000 加侖(約 2,271 ~ 6,813 公秉)，於 2010 年 9 月前裝設，對於新設加油站不論規模，皆須安裝現站診斷系統。

中國在《加油站大氣污染物排放標準(GB 20952-2007)》中說明加油站油氣回收系統由卸油油氣回收系統、汽油密閉儲存、加油油氣回收系統、在線監測系統及油氣排放處理裝置等單元組成。其目的在於將加油站在卸油、儲油和加油過程中產生的油氣，通過密閉收集、儲存和送入油罐槽車的罐內，運送回到油庫集中回收汽油。標準中明確規定：(1)加油槍之氣油比(A/L)應在 1.0 ~ 1.2 範圍內，(2)油氣回收處理效率應大於 95%，尾氣排放濃度應低於 25 g/m³，排放口應高於地面四公尺以上，且每年檢測一次排放濃度，(3)應設置在線監測系統監測加油油氣回收過程中的氣油比、油氣回收系統的密閉性及管線液阻是否正常。

澳大利亞新南威爾斯州則提供了執行加油站油氣回收之操作指引，並且在『保護環境操作(清潔空氣)條例』[10]要求，不論發油量多寡，新設或既有之加油站在 2015 年前需要設置第一階段油氣回收設備(Stage one Vapour Recovery, VR1)，在 2017 年前需要設置第二階段油氣回收設備(Stage two Vapour Recovery, VR2)。並要求發油量 700 萬公升/年的加油站並且需要：1.設置自動監測系統，內容包括進行(1)自行檢測監測系統是否正常，(2)檢測控制設備是否正常，(3)如果控制設備故障七日內未修復，自動停止供油系統運作，及(4)保存操作紀錄一年以上。2.由訓練合格人員每週手動測試系統功能是否正常，及檢查加油管線及油氣回收管線是否有任何撕裂、扁平或扭曲及損壞。3.被監測系統判定停用或設備故障七日後須由合格維修人員進行修護。

以上各國在 Stage II 的做法皆有所差異，與我國『加油站油氣回收設施管理辦法』之最大差異在於自動監測系統。為了確保油氣回收系統日常運作正常，許多國家除了要求定期檢測之外，在法令規定下進一步要求設置自動監測系統。

三、 車載型油氣回收系統(ORVR)

ORVR 運作原理是形成一個輸油管密封系統，在加油過程(引擎停止)不讓油氣從加油口逸散至大氣或被真空泵抽取至油品儲槽，而是將油氣通過導管輸送到安裝在車輛上的活性碳罐上進行吸附；當車輛引擎開始運作時，ORVR 利用引擎的真空壓力將油氣由活性碳罐釋出，並送入引擎燃油系統使用。

根據各國的資料指出，加油作業如果沒有進行油氣回收，會有 1.32 ~ 1.48 g/L (美國,1995) [11]、1.84 g/L(中國, 2008) [12]及 1.44 g/L(日本, 1975) [13]的揮發性有機物排放到大氣環境；在美國如果實施 Stage II，排放係數降為 0.132 ~ 0.58 g/L，採用 ORVR 更降為 0.053 g/L，ORVR/Stage II 的排放量減量比例約為 1/10。Ted(2013) [14]指出，在沒有 Stage II 的加油站將油品加進沒有配置 ORVR 的車輛，駕駛者暴露在污染物的濃度會比有 ORVR 的車輛高 50 倍。另來自歐洲石油精煉協會的報告(2015) [15]，沒有進行油氣回收、Stage II 及 ORVR 分別各會排放 0.0367、0.0055 及 0.0018 g/L 之揮發性有機物，ORVR/Stage II 的排放量減量比例約為 1/3，雖與美國之數據有明顯差距，但由不同國家之數據可以看出 ORVR 確實對於污染物減量有其功效。

美國 1990 年的清靜空氣法案修訂版(Clean Air Act, CAA)要求實施兩種不同的油氣回收技術進行加油站空氣污染控制：(一)182(b)(3)要求在臭氧污染造成空氣品質不良區域，必須加裝 Stage II 油氣回收系統[16]；(二)202(a)(6)要求車輛安裝能夠捕集油氣之 ORVR[17]。

美國於 2000 年要求汽油動力客車全面裝設 ORVR，依據對配置 ORVR 的使用中車輛進行 1,600 多項測試結果，發現加油排放的控制效率達到 98%。之後在 2006 年 12 月 12 日公佈在 ORVR 得到廣泛應用的地區可以取消設置 Stage II，並從 2013 年 6 月 30 日開始逐步取消強制實施 Stage II 政策。但美國汽油總消耗比重最高的加州，考量取消 Stage II 可能會增加苯暴露的風險，決定 Stage II 必須繼續存在至 2030 年[18]。

相較於美國，柴油動力車輛在歐洲車市一直廣受歡迎，所以不像美國及加拿大等汽油動力車輛佔絕大多數之國家有強烈之油氣回收需求。歐盟雖然尚未全面推動 ORVR，但在 2012 年一份歐洲蒸發排放測試程序審查的評估報告中[19]，已針對標準的蒸發排放控制系統轉換成 ORVR 過程需要修改部分說明，內容包括：(一)需要增加碳罐容積及使用粒狀活性碳來避免系統壓降過大，(二)減小加油管管徑，以創建一個汽油液體封閉環境，防止油氣從加油槍與加油管間之間隙逸散。(三)設計適當的壓力罐連接到碳罐，迫使油氣進入碳罐；而上述變動將增加額外成本估計約 25 歐元/車。

此外，近年來如義大利、西班牙、荷蘭及瑞典等地因為已經有眾多使用乙醇(E85)為燃料的公車，也有越來越多的汽車使用，所以新增眾多 E85 加油設施，

但是並沒有相關法規進行規範。因為 E85 和汽油有不同的爆炸限值，如果 E85 油品儲槽有連接到油氣回收系統，這意味著 E85 氣體可能會存在於溫度範圍更寬的汽油儲罐內，需要考慮所涉及的安全風險，因此已經開始有業者生產配置 ORVR 的車輛[20]。

中國之規定雖然以 Stage II 為主軸，但估計到 2025 年將會有超過 3 億輛汽油車，除非執行更嚴格的排放標準，否則屆時將導致難以改變的長期影響。2013 年 5 月 10 日中國國家環境保護部審議並原則通過了簡稱國 V 標準的《輕型汽車污染物排放限值及測量方法(中國第五階段)》，由於國 V 標準的發布較為緊迫，環境保護部表示為了不影響國 V 標準推出的進度，暫時將 ORVR 問題與國 V 標準分開考慮；但在國 V 標準二次徵求意見稿的編制說明中明確指出，2014 年下半年將實質啟動評估 ORVR 實施後的環境影響、成本效益分析及實際試驗驗證等內容。雖然法規尚未推動，但統計至 2014 年底為止，已經有超過 100 萬輛設置 ORVR 的車輛在中國使用(Jeep、Chrysler、Volvo and Cadillac)，2017 年的京六標準也將 ORVR 系統列入規範。

由此可以發現中國管制趨勢，未來安裝 ORVR 的新車，能增大並改進已經投資的 Stage II 對加油排放的控制，合併兩方案是能同時提供短期和長期效益的全面解決方案[21]。

四、發展更高效益的油氣回收系統

日本在油品裝卸的各種場合幾乎都應用了油氣回收設備，但是與加油站空氣污染管制相關的環境省或加油站相關設備的經濟產業省，都沒有明文規定加油站油氣排放濃度的限值，反倒是有些如東京都及大阪府地方政府提出 90%回收率的要求。

在 2015 年 10 月 1 日舉辦的環境省車輛尾氣技術專門委員會第 58 回會議中，日本交通安全環境研究所針對加油站之 Stage II 與 VLCS 及車輛側之 ORVR 等三種油氣回收系統之比較報告(表一) [22]。其中的 VLCS (Vapor Liquefied Capture System)是除了將加油作業產生之油氣回收到儲槽，再由槽車卸油時將儲槽內油氣運回油庫處理(Stage I)，並且在加油站普遍設置將回收油氣冷凝液化回到油槽之油氣回收系統。

表一、三種油氣回收系統回收率比較

	系統	回收率(%)	普及時間	備註
加油站	Stage II	70 以上	短	結合ORVR時效率下降
	VLCS	95 以上	短	
車輛	ORVR	95 以上	長	成本低，可用於油氣防制措施

雖然 VLCS 普及設置所需時間短、而且油氣回收率高，但是設置成本可能是能否普遍設置的關鍵因素。神奈川縣及東京都等九個縣市於平成 26 年 11 月 26 日(2014 年)上書国土交通大臣及環境大臣要求推動車載型油氣回收系統以改善空氣品質，其主要原因包括：(一)國內外資料顯示 ORVR 設置成本不高，僅約 1 ~ 2 萬日元，(二)豐田、日產及本田等大廠出口到美國及加拿大的車型均已裝設 ORVR，要求國內車輛需裝設 ORVR 不存在技術上之問題，(三)加油站不論是 Stage II 或是 VLCS 設置及維護成本普遍不低，另外部分位於人口密集都會區之加油站，因為空間問題設置之垂懸式加油設備並無法裝設 Stage II 或是 VLCS。

但 ORVR 令許多國家遲疑觀望的主要原因是普及時間需要長達 10 年甚至更常的時間，端賴於消費者之車輛淘汰的速度。反之，若是能夠發展更高效益的油氣回收系統，讓加油站業者採行的意願提高，反而能夠加速達成高回收效率的目的。

五、 結論與建議

目前國際上針對加油作業進行油氣回收的系統包括 Stage II、ORVR 及 VLCS 等三種。Stage II 在排除使用過程中的不確定性(例如加裝 ISD、相關部件均正確安裝、平日進行測試及維護保養等)之下，能達到 90%以上的排放控制，ORVR 則為 98%^[23]，VLCS 為 95%。

油氣回收政策動向上來看，美國及加拿大以實施 Stage II 及 ORVR 為主；歐盟、德國傾向維持實施 Stage II；日本則實施 Stage II 並研議 VLCS；而中國及澳洲採取實施 Stage II 並研議 ORVR。

綜合上面的政策及技術發展趨勢，加速提高油氣回收效率的做法如下：首先需要維持 Stage II 的正常運作，例如遵循加油作業之 SOP、甚至在加油站加裝 ISD 系統等；其次是在短時間內發展出具更高效益的油氣回收系統；最終則是納入 ORVR，讓車輛參與主動回收油氣。

六、 參考文獻

1. International Agency for Research on Cancer (IARC). (1987)IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Suppl. 7. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42.Lyon, France: International Agency for Research on Cancer.
2. European Commission (EC). (2008) Regulation (EC) no 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) no 1907/2006. Brussels, Belgium: EC.
3. Vainiotalo, S.; Peltonen, Y.; Pfaffli, P. (1998a), "MTBE concentrations in ambient air in the vicinity of service station," *Atmospheric Environment*, 32(20),

3503-3509.

4. 林文印(1997)，高雄市加油站揮發性有機物逸散影響之調查研究，高雄市環境保護局
5. 林啟文(2004)，在加油站MTBE和芳香族化合物濃度的調查
6. 洪崇軒(2005)，以揮發性有機物暴露風險觀點評估都會區加油站合理設置密度與管制標準(NSC93-EPA-Z-327-001)
7. 陳立偉(2007)，加油站揮發性有機物逸散特性研究
8. Falk Heinen., 2007. VOC Recovery at Fuel Stations and Tank Farms in Germany.
9. EU law and publications, 2008. COM (2008) 812: Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on Stage II petrol vapour recovery during refuelling of passenger cars at service stations {SEC(2008) 2937} {SEC(2008) 2938}, <http://eur-lex.europa.eu/procedure/EN/197708>
10. The NSW Environment Protection Authority (EPA), 2009. Standards and best practice guidelines for vapour recovery at petrol service stations, <http://www.epa.nsw.gov.au/resources/air/vapourecov09758.pdf>
11. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA), AP-42 : Compilation of Air Pollutant Emission Factors, 5th Ed, January 1995, Section 5.2
12. Michael Tschantz., 2008. Controlling Automotive VOC Emissions - Benefits of ORVR, http://www.vecc-mep.org.cn/news/down_hy/orvr.pdf
13. 資源エネルギー庁, 1975, 石油産業における炭化水素ベーパー防止トータルシステム研究調査報告書
14. Ted Tiberi., 2013. Stage II & ORVR: Will state proposal expose motorists to an increase in toxic benzene vapors at the petrol station?, PetrolPlaza Technology Corner, <http://www.petrolplaza.com/technology/articles/MiZlbiYxNDcwMyYmMSYzJiY%3D>
15. Air pollutant emission estimation methods for E-PRTR reporting by refineries, CONCAWE Report No 3/15., https://www.concawe.eu/uploads/Modules/Publications/rpt_15-3.pdf
16. New York State Government. Stage II Vapor Collection System Enforcement Discretion Directive, <http://www.dec.ny.gov/regulations/74990.html>
17. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2012. Guidance on Removing Stage II Gasoline Vapor Control Programs from State Implementation Plans and Assessing Comparable Measures, <http://www3.epa.gov/ozonepollution/pdfs/20120807guidance.pdf>
18. California Air Resources Board (CARB), <http://www.arb.ca.gov/vapor/vapor.htm>
19. Giorgio Martini., Urbano Manfredi., Marta Rocha., Alessandro Marotta., 2012, Review of the European Test Procedure for Evaporative Emissions: Main Issues

and Proposed Solutions,

http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC77061/final_evap_report_online_version.pdf

20. Kristina Birath., 2007. Integrated Project no: TREN/05/FP6EN/S07.53807/019854, Project acronym: BEST (BioEthanol for Sustainable Transport), “Experiences from introduction of ethanol buses and ethanol fuel stations”, Deliverable no : D 2.1 and D 2.2
21. Xiaofan Yang, et al., Vehicular volatile organic compounds losses due to refueling and diurnal process in China: 2010-2050. *Journal of Environmental Sciences*, 2015. 33: 88-96.
22. Ministry of environment(Japan), 環境省自動車排出ガス専門委員会(第57回), 日欧米における駐車時・給油時燃料蒸発ガス対策の現状, <http://www.env.go.jp/council//07air-noise/y072-57/mat03.pdf>
23. The U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2012. Air Quality: Widespread Use for Onboard Refueling Vapor Recovery and Stage II Waiver, <http://www.regulations.gov/#!documentDetail;D=EPA-HQ-OAR-2010-1076-00>

65

含水乳化燃料之液滴受熱行為與鍋爐性能研究

An Experimental Study on Droplet Heating Behaviors and Boiler Performance of Water-in-Oil Emulsions

王允利¹、侯順雄²

Yun-Li Wang, Shuhn-Shyurng Hou

崑山科技大學機械工程系

Department of Mechanical Engineering, Kun Shan University

林大惠³

Ta-Hui Lin

國立成功大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, National Cheng Kung University

摘要

本研究首先利用液滴懸掛實驗系統觀察分析液滴在熱環境中的受熱行為。實驗中藉由熱電偶量測受熱液滴的溫度變化及利用高速攝影機擷取影像進行觀察分析。然後再針對低硫燃料油(含水量 $C_w = 0\%$)和乳化燃料油($C_w = 20\%$)進行現場工業鍋爐實際測試，結果得到，含水 20% 乳化燃油可減少 34.9 ppm 的 NO_x 排放(降低率約 18%)。節能效益方面，比較未清爐情況的油耗發現，含水乳化油品供油率 315 L/h，因其本身含 20% 的水，故實際油耗 252 L/h，與低硫燃料油之油耗 271 L/h 相較之下，可節省 19 L/h(節油率約 7%)。清爐後使用 $C_w = 20\%$ 乳化燃油的鍋爐效率也比未清爐使用低硫燃料油(含水量 $C_w = 0\%$)提高了 7.7%。

關鍵字：工業用鍋爐、乳化燃油、微爆、二次霧化、氮氧化物

Abstract

An experimental system for observing drop heating and micro-explosion of emulsified fuel was established. An emulsified fuel of low-sulfur fuel oil with water content of 20% ($C_w = 20\%$) and a pure low-sulfur fuel oil ($C_w = 0\%$) were used as fuel for burning in an industrial boiler at normal operation conditions. The results showed that by using a 20% water content emulsion, the boiler efficiency can be improved by 7.7% after furnace cleaning compared to burning pure low-sulfur fuel oil without furnace cleaning, and also a reduction of 34.9 ppm (18%) of NO_x can be achieved. It was also observed that when 20% water content emulsion was used, the fuel consumption rate was 252 L/h. In other hand, fuel consumption rate was 271 L/h when pure low-sulfur fuel oil was used, so it has a reduction of 19 L/h in fuel consumption rate, corresponding to a 7% increment in energy saving (fuel saving).

Keyword: Industrial boiler, Emulsified fuel, Micro-explosion, Energy saving, NO_x

¹ 崑山科技大學機械工程系，研究生

² 崑山科技大學機械工程系，教授，email: sshou@mail.ksu.edu.tw

³ 國立成功大學機械工程學系，教授

一、前言

如何增加燃燒效率及減少廢氣排放的污染一直是燃燒科學研究的重要課題。乳化液滴受熱時由於連續相(油)的沸點比分散相(水)高，受熱後分散相可能處於過熱狀態。當液滴中的壓力超過油的表面張力及環境壓力之和時，分散相的過熱水蒸氣將衝破油膜的阻力使液滴發生碎裂，形成更細小的油滴，使得燃料的霧化效果更好，此即所謂的微爆(micro-explosion)或二次霧化(secondary atomization)。

早在1913年Hopkinson [1]提出將水噴到燃燒室中的方法，以冷卻內部介質，用來改善內燃機爆震。但需以外加儲存與控制的設備，才能將水或酒精噴入燃燒室，因此逐漸發展出以界面活性劑將燃料與水混合為乳化燃料的方法。

Ivanov 與 Nefedov [2]最早提出了微爆的概念，其利用高速攝影機觀察發現乳化液滴在蒸發燃燒過程中有劇烈碎裂霧化的現象。研究發現燃燒乳化燃料之所以有更好的燃燒效率是因為乳化燃料液滴在燃燒過程中，由於兩種或是多種液體的沸點溫度不同，乳化燃料液滴爆炸碎裂成為更小的液滴，使得燃料的霧化效果更好，燃燒更完全。他們將這種液滴爆炸現象命名為微爆，也有人稱為二次霧化。

Dryer [3]的研究指出，加入水分可以稀釋，並降低火焰中液滴與蒸汽的溫度，因此可以減少一些可能製造出 soot 與 NO_x 的化學反應發生。燃燒系統所排放之 NO_x 以一氧化氮(NO)及二氧化氮(NO₂)為主，其中 NO 佔有 90%以上，NO₂ 所佔的比例較微量。一般 NO 以三種機制形成，分別為：熱式 NO(thermal NO)、瞬式 NO(prompt NO)以及燃料式 NO(fuel NO)。

Bowman[4]等人之研究結果指出熱式 NO 的生成與溫度有絕大的關聯，一般在火焰高溫區內由 N₂ 與 O₂ 化學反應所形成的，而熱式 NO 的形成速率是隨溫度和氧濃度的增加而提昇，其反應機構主要由 Zeldovich[5]所提出。

Sjögrn [6]進一步指出乳化燃料中水的影響可分成化學及物理兩個方面。在化學性質方面，因燃燒一公斤的燃料將會產生一公斤的水，而燃料中所添加的水相較於燃燒過程所產生的水來的稀少，所以水的化學性質並不是影響實驗的主要因素。而在物理性質方面，最初水滴以 2-5 μm 的大小存在於油中，但經過霧化過程後，這些小水滴會與油滴形成約 50-150 μm 大的乳化燃料液滴。進入燃燒室後，在乳化燃料內的水分瞬間蒸發，使外圍的油滴碎化成更小的油滴，亦即二次霧化；這是由於相同質量下，水汽化後之體積約為油的 20 倍，這 20 倍的差距使水蒸氣可以有效地將油滴碎化。研究並指出最理想的水滴尺寸為 2-5 μm，若超出這個尺寸會使燃料消耗增加。另外也提及當水在油中的分散度越均勻，則摻水量可越少，一般只需要 10%至 15%左右的水量即可有 90%的碳微粒排放減量。若水的分散度不佳，則需增加水量來確保燃料中含水，如此一來將會降低燃燒效率。由於添加多餘的水必須消耗更多的能量來維持相同的燃燒狀況，因此以添加 12%的水為例，則需要多 1%的燃料消耗。

由於含水乳化燃料在提升燃燒效率及減少污染上頗具潛力，因此近年來已有相當多的研究成果[7-11]。本研究團隊楊智惟[12]的工業燃燒爐的研究結果得到，與純低硫燃料油相比，添加 20%水之低硫乳化燃料油，其加熱性能幾乎沒有改變，廢氣排放方面 NO_x 則減少約 68.5 ppm(21.6%)。稍後王俊堯等人[13]的研究也發現六號重油添加水 12%後的乳化燃油確實比六號重油可減少 NO_x 產生(約降低

27%)，熱效率也提升 2.4%。

本研究目的在於利用液滴懸掛實驗系統觀察分析液滴在熱環境中的受熱行為。實驗中環境溫度固定為 $T_{sur} = 500^{\circ}\text{C}$ ，探討低硫燃料油(含水量 $C_w = 0\%$)和乳化燃料油($C_w = 20\%$)的液滴受熱行為；此外，並於現場工業鍋爐使用低硫燃料油(含水量 $C_w = 0\%$)和乳化燃料油($C_w = 20\%$)兩種燃油進行實際燃燒測試，分析清爐前後和含水量的多寡對廢氣排放和節能效益的影響。本研究結果將可作為乳化燃油實際應用於工業鍋爐的重要參考數據。

二、實驗設備與研究方法

懸掛液滴加熱實驗裝置(如圖 1)是由一個液滴懸掛及移動系統(編號 1、2、5)、可控制溫度的熱環境(編號 3、4)、溫度記錄系統(編號 5、6、7)、影像紀錄系統(編號 8、9、10)及溫度與影像資料同步系統(編號 9、11、12)所組成，如圖 1 所示。由熱電偶線懸掛的液滴藉由一組小型交流馬達驅動的線性移動機構的帶動，可以等速進出熱環境。在液滴受熱時以資料擷取卡記錄其溫度變化過程，同時以高速攝影機觀察記錄液滴的受熱行為與微爆現象。可控制溫度的熱環境是由兩片電熱板以 5 mm 的間距平行放置所組成，每片電熱板長 60 mm 寬 30 mm，如圖 2 所示。電熱板的構造最內層是雲母片，外面纏繞電熱線，電熱線外面再墊一層雲母片，最外面以薄不銹鋼片包覆。藉由溫度控制器調整電熱片的輸出功率大小，讓電熱板傳熱至熱環境的熱量，與熱環境散發至大氣的熱量相同，此時實驗的環境溫度保持在一個平衡點。從室溫加熱到設定的環境溫度，使其穩定後 20 分鐘，確定環境溫度達到熱平衡才開始實驗。電熱板提供熱環境溫度可達 600°C 。本研究使用兩組 R 型熱電偶($\phi = 0.05\text{ mm}$)，接點處以氫氧焰焊接，一組固定的熱電偶架設於熱環境中心點下方約 5 mm 處，即時監看熱環境的溫度，另一組熱電偶架設於線性移動的機構上，用來懸掛液滴，並且每 1 ms 記錄一筆資料

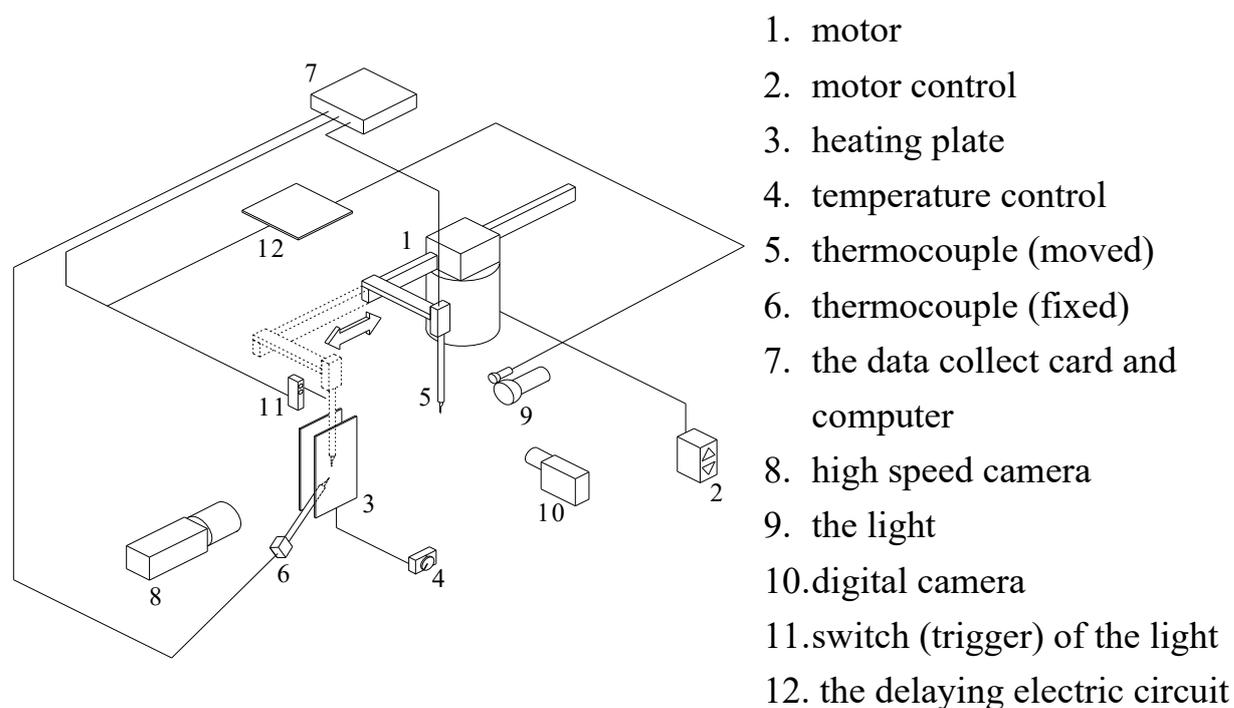


圖 1、實驗設備配置圖。

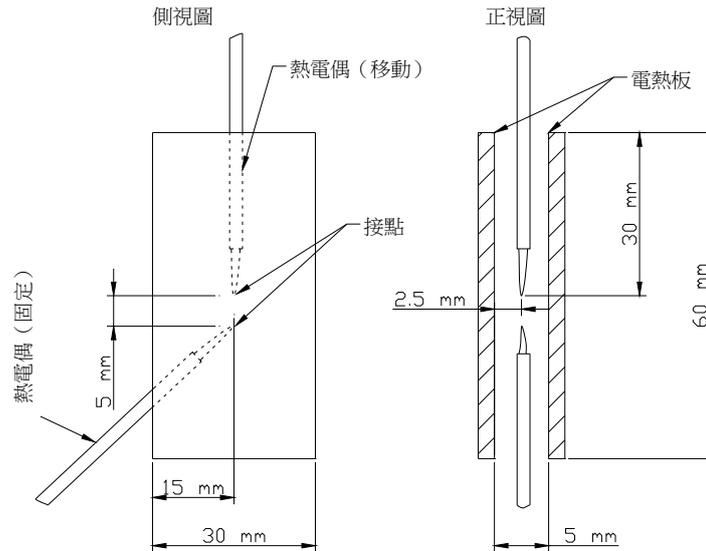


圖 2、熱電偶與電熱片相關位置示意圖。

以觀察液滴受熱時溫度的變化歷程，其相關位置如圖 2 所示。

本實驗使用高速攝影機記錄液滴的微爆影像，高速攝影機 (KODAK: Motion Coder Analyzer, Series SR) 以 1 W 的高亮度 LED 作為光源，每秒可以記錄 1000 幅數位影像。同時使用數位攝影機 (Panasonic MX-5000) 於鏡頭前裝置 Kenco No.10 近拍鏡片來拍攝液滴，再以數位影像分析軟體 ImageTool 量測液滴大小。

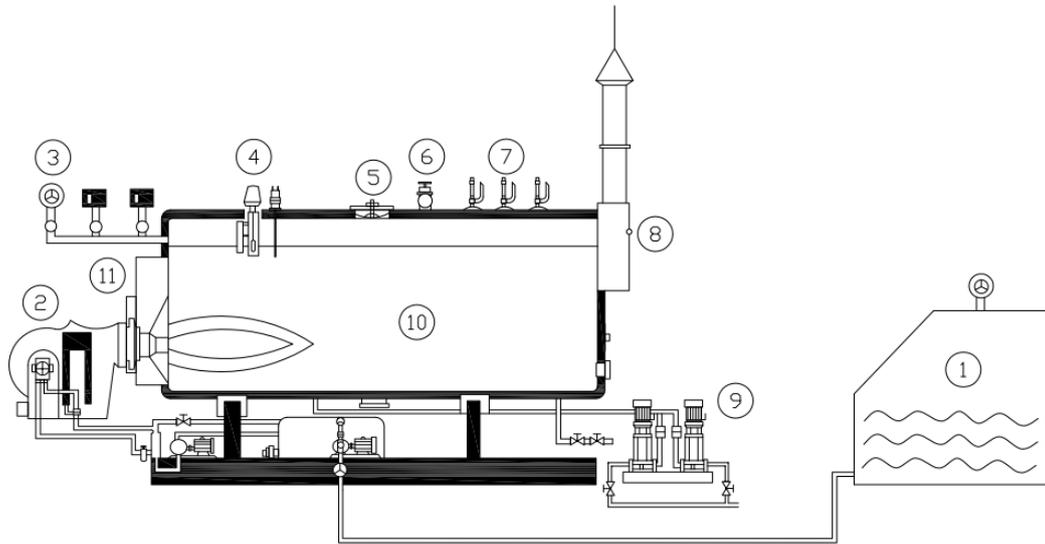
工業燃燒鍋爐示意如圖 3 所示。針對產業界之 7T 煙管式鍋爐進行乳化低硫燃料油鍋爐性能測試和節能效益分析，包括：(1)燃燒調整係以 CO 最低值和無黑煙排放為基準，針對蒸氣需求所需燃油供給率，進行空氣供應的最佳化調整，進而確定最低空氣供給率。(2)穩定運轉係針對蒸氣需求所需燃油供給率，配合燃燒調整所獲得的最低空氣供給率，進行長時間運轉，並定時進行鍋爐性能和污染排放分析。(3)鍋爐性能分析，包括：燃油供給率、蒸氣負載變化 (蒸氣壓力、蒸氣流率)、鍋爐效率。鍋爐效率依據「陸用鍋爐之效率計算方法」(CNS2141-B1025)，以蒸氣獲得熱量與燃料油輸入熱量之比值來求得；同時使用可攜式煙道氣氣體分析儀，經由內建之鍋爐效率計算程式 (CNS2141-B1025 之熱損失法) 來求得。(4)污染排放分析係使用可攜式煙道氣氣體分析儀於現場量測分析，包括：煙道氣溫度、煙道氣排放氣體分析 (O_2 , CO , CO_2 , NO_x)。(5)將實驗數據進行節能和降污排放分析。

鍋爐效率係依據 CNS2141 B1025 「陸用鍋爐效率之計算方法」，以方程式(1)來計算：

$$\eta = \frac{w_2(h_x - h_i)}{H_l + c_f(t_f - t_o)} \quad (1)$$

其中 w_2 為 1kg 燃料所產生之蒸氣量 kg/kg，即 $w_2 = \dot{m}_v / \dot{m}_f = \dot{m}_v / (\rho_f \dot{Q}_f)$ ， \dot{Q}_f 為燃料體積流率， ρ_f 為密度； h_x 為在已知 T_v (蒸氣溫度)和 P_v (蒸氣壓力)下蒸氣之焓 kJ/kg； h_i 為已知給水溫度 T_w 下之給水的焓 kJ/kg 或 kcal/kg； H_l 為 1kg 燃料之低

發熱量或熱值 kJ/kg ； c_f 為燃料之平均比熱 kJ/kg ； t_f 為加熱後燃料溫度 $^{\circ}\text{C}$ ； t_o 為戶外空氣溫度 $^{\circ}\text{C}$ 。



1, 加熱槽 2, 鼓風機 3, 壓力錶 4, 水面計 5, 防爆門 6, 主蒸汽閥
7, 安全閥 8, 廢氣量測孔 9, 給水系統 10, 燃燒室 11, 燃燒槍

圖 3、工業鍋爐示意圖。

三、實驗結果與討論

本研究首先利用懸掛液滴加熱實驗裝置，以高速攝影機觀察記錄液滴的受熱行為和進入加熱環境後液滴外徑(d)和液滴溫度隨加熱實時間之變化情形。

油滴受熱行為所探討的實驗參數有以下幾項：

- (1) T_{sur} ：液滴所處的環境溫度($^{\circ}\text{C}$)。
- (2) C_w ：乳化燃料之含水體積百分比(%)。
- (3) d_0 ：液滴進入加熱環境前的外徑(mm)。

本研究中加熱環境溫度設定為 $T_{\text{sur}}=500^{\circ}\text{C}$ ，液滴進入加熱環境前的外徑 d_0 約為 1 mm，測試的油品包含純燃料油($C_w = 0\%$)和添加 20% 水之乳化燃料油($C_w = 20\%$)。然後再進行此兩種油品於工業鍋爐之實際測試，以分析是否有達到節能降污之效益。

3-1 懸吊液滴加熱實驗

圖 4 為純低硫燃料油液滴直徑 $d_0=1.08\text{mm}$ 在加熱環境溫度 500°C 下進行油滴加熱試驗之油滴影像隨時間變化關係圖；而圖 5 則為其對應之油滴粒徑與內部溫度變化圖。圖 4 和 5 結果顯示，液滴進入熱環境後，液滴溫度屬快速增加狀態，所以液滴開始快速蒸發，液滴溫度隨時間的變化曲線向下彎折是因為液滴表面張力改變造成液滴上行時的溫度變化，而後液滴溫度隨時間的變化曲線呈現平緩上升，最後溫度保持在 522°C 。在液滴直徑方面，在 3.465 s 左右發生變化，是液滴受熱後蒸發表面張力改變造成液滴上行作用，並且液滴直徑隨因蒸發而變小，

之後在 4.590 s 時整體現象結束前，都屬於慢慢蒸發的現象，並無噴發、膨脹現象，此一現象與圖 4 的結果相吻合。

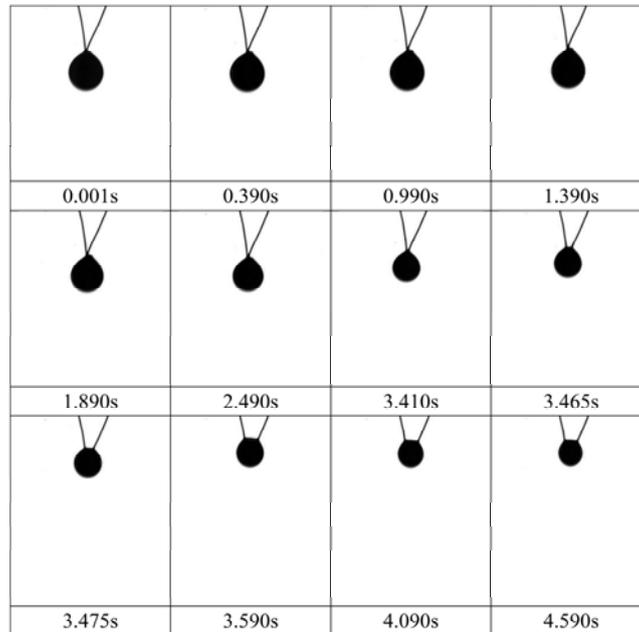


圖 4、 $T_{\text{surr}}=500^{\circ}\text{C}$ ， $d_0=1.08\text{ mm}$ ，純燃料油液滴之液滴形態與受熱時間變化關係。

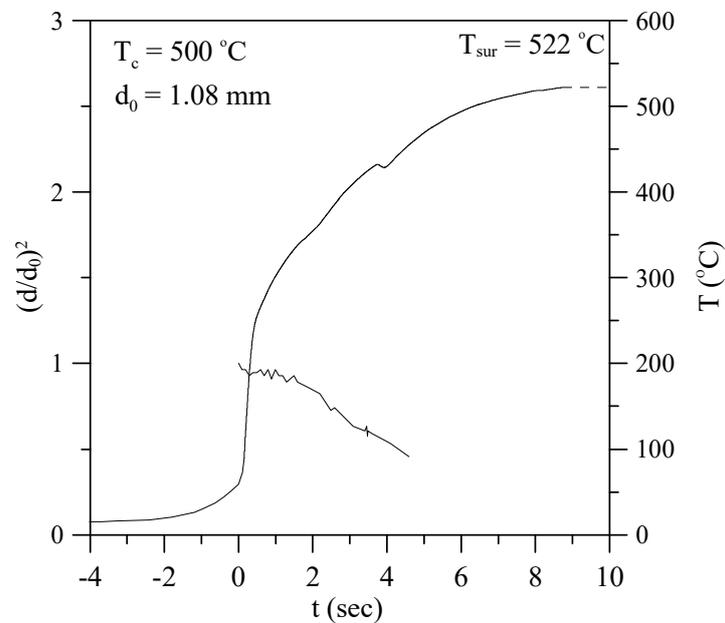


圖 5、 $T_{\text{surr}}=500^{\circ}\text{C}$ ， $d_0=1.08\text{mm}$ ，純燃料油液滴之溫度和液滴直徑平方隨受熱時間的變化關係圖。

乳化燃料於加熱環境中會出現膨脹、噴發和蒸發等現象。圖 6 為使用加水 20% 乳化液滴(直徑 $d_0 = 1.05\text{mm}$)在加熱環境溫度 500°C 下之油滴影像與加熱時間變化關係圖；圖 7 則為對應之油滴粒徑與內部溫度變化圖。結果顯示液滴在進入到熱環境中後，脹開至表面張力之極限，會有破裂現象產生，瞬間會有液柱衝出，扯動液滴造成劇烈晃動，之後呈現穩定現象，因繼續受熱，液滴產生蒸發現象。如圖 6 所示，在 $0.001\text{ s} \sim 0.150\text{ s}$ 時液滴開始膨脹(膨脹現象)，在 $0.280\text{ s} \sim 1.217\text{ s}$ 時因達到表面張力之極限，爾後液柱衝出(噴氣現象)，在 $1.628\text{ s} \sim 6.890\text{ s}$ 時液滴持續蒸發(蒸發現象)至整體現象結束。對照蒸發現象之溫度曲線和液滴直徑隨時間變化(圖 7)，其結果與實驗中出現噴氣現象、膨脹現象、蒸發現象等三種現象情況相符合。

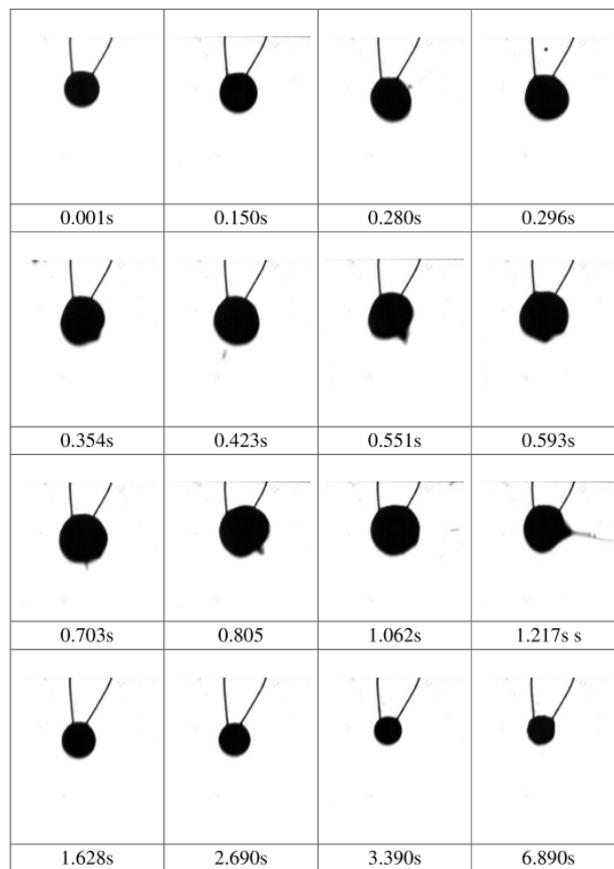


圖 6、 $T_{\text{sur}} = 500^\circ\text{C}$ ， $d_0 = 1.05\text{ mm}$ ，含水 20% 乳化油滴之液滴形態與受熱時間變化關係圖。

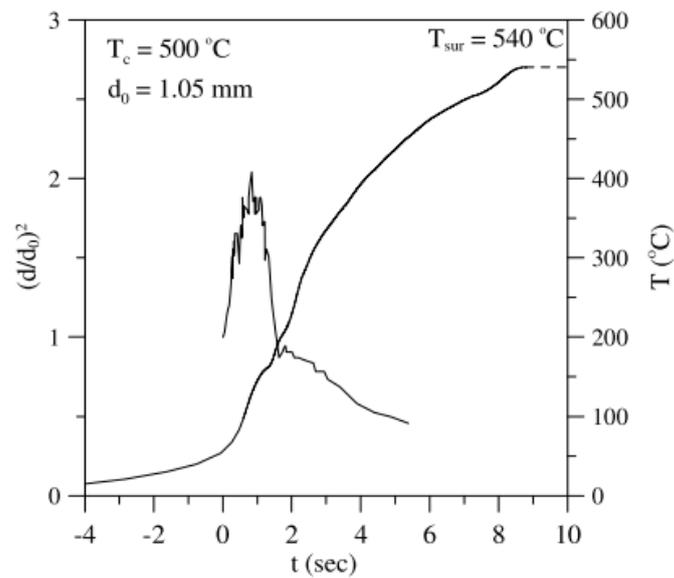


圖7、 $T_{sur}=500^{\circ}\text{C}$ ， $d_0=1.05\text{mm}$ ，含水20%乳化油滴之之溫度和液滴直徑平方隨受熱時間的變化關係圖。

3-2 現場工業爐之實際測試

完成微爆現象分析後，油品進行現場工業燃油之實際測試，主要有四項步驟：先做油品物化性分析，接著進行燃燒調整以找到乳化燃料油之最佳完全燃燒狀態，接著進行燃燒性能分析，最後做節能效益評估，茲分別說明其實驗結果：

(1) 油品物化性分析

表1所列為研究中所使用之純低硫燃料油品與 $C_w=20\%$ 乳化燃料油品物化性質表。在密度方面， $C_w=20\%$ 乳化燃料油品之密度較大，而純低硫燃料油品之密度較小，此是因為 $C_w=20\%$ 乳化燃料油品含有水所導致，但如之前所述，密度只是一種比較油料品質是否均勻一致的物理性質，無法斷定油料本身品質的好壞。在動力黏度方面，純低硫燃料油品的動力黏度較 $C_w=20\%$ 乳化燃料油品的動力黏度來得低。由於黏度在微觀角度代表燃料油分子間相互吸引的作用力大小，若分子間的吸引力太大，將影響整體的流動性；換言之，流動點特性與黏度有相當之關聯，所以添加含20%水之基礎油其流動點皆較純基礎油來得高。至於熱值方面因 $C_w=20\%$ 乳化燃料油品添加20%的水，故使得其熱值較未加水油品來得低。

(2) 燃燒性能分析

燃燒性能的分析一共分為兩部份，一部份為未加水油品；另一部份為加水油品。圖8、9和10所示分別為未清爐，不含水油品、未清爐，含水油品及清爐後，含水油品，於各固定負載與燃燒空氣量下，溫度隨時間之變化比較圖及煙道氣組成濃度隨時間之變化比較圖。不含水油品與含水油品所使用的燃燒空氣量為接近完全燃燒之臨界空氣量，燃料油預熱溫度皆為 90°C ，供油率分別固定為(271 L/h、315 L/h和303.60 L/h)，實驗歷行170分鐘或180分鐘結束。圖8、9和10可發現，第一煙道氣分析點所量測之煙道氣溫度 $T_{flue\ gas}$ ，隨著時間其變化量，則

明顯看出未清爐，不含水油品煙道氣溫度(205°C)較高於未清爐，含水油品煙道氣溫度(203°C)高於清爐後含水油品煙道氣溫度(182°C)。在熱效率方面，此熱效率會隨著過剩氧濃度的增高與煙道氣溫度的升高而下降。從圖中可知，清爐後，含水油品其熱效率(92.6%)較高於未清爐，含水油品熱效率(87.5%)高於未清爐，含水油品熱效率(86%)，比較其熱效率發現清爐後之含水油品熱效率高於未清爐不含水油品提升約 7.7%左右，其結果發現乳化油品有助於提升熱效率。

在煙道氣組成濃度方面(見圖 8、9 和 10)，於長時間的燃燒過程中，不論是含水油品或是含水油品，其過剩氧濃度，隨時間並無太大的改變，只呈些許振盪。至於 CO₂，由於其與過剩氧濃度成一相反的走勢，故此兩種燃料油的 CO₂ 幾乎都變化不大。在 CO 生成量方面，由於吾人所採用的為完全燃燒之臨界空氣量，故 CO 的生成量不論不含水油品或是含水油品皆在零附近。至於在 NO_x 生成量方面，可發現清爐後，含水油品所產生的 NO_x (157.3 ppm)比未清爐，不含水油品所產生的 NO_x (192.2 ppm)來得少，可降低 34.9 ppm 的 NO_x 排放，減量約 18%(圖 10)。主要原因為含水油品內含 20%的水帶走部分熱量，進而造成熱式 NO_x 生成量減少所致。

表 1 純低硫燃料油(C_w=0%)與 C_w=20%乳化燃料油之物化性質表

油品	C _w =0%	C _w =20%	檢驗方法
密度@60°F, g/mL	0.9319	0.9509	ASTM D1298
閃火點, °C	147	x	ASTM D93
含硫量, wt%	-	-	ASTM D4294
流動點, °C	9	15	ASTM D97
力黏度@50°C, cSt	135.5	249.9	ASTM D445
水份及沉澱物, vol%	0.500	25	ASTM D1796
含水量, vol%	0.48	20.03	ASTM D95
總芳香煙, wt%	41.7	33.3	HPLC
含碳量, wt%	82.62	68.89	ASTM D5291
含氫量, wt%	11.49	12	ASTM D5291
含氮量, µg/g	1833	1365	ASTM D4629
總熱值, cal/g	10550	8220	ASTM D240

註：表中“-”表示無進行此項分析；x“表示有進行分析但無法顯示結果。

(3) 節能效益評估

節能效益方面，含水油品因本身含20%的水，故比較同未清爐油耗發現在未清爐含水油品其供油率315 L/h實際油耗252 L/h較其不含水油耗低271 L/h燃料油含量節省19 L/h的燃料油(節省油量7%)，故使用此油品確可達到節省油量及降低廢氣排放的目的。此外，結果亦顯示，清爐後使用 $C_w = 20\%$ 乳化燃油的鍋爐效率也比未清爐使用低硫燃料油(含水量 $C_w = 0\%$)提高了7.7%。

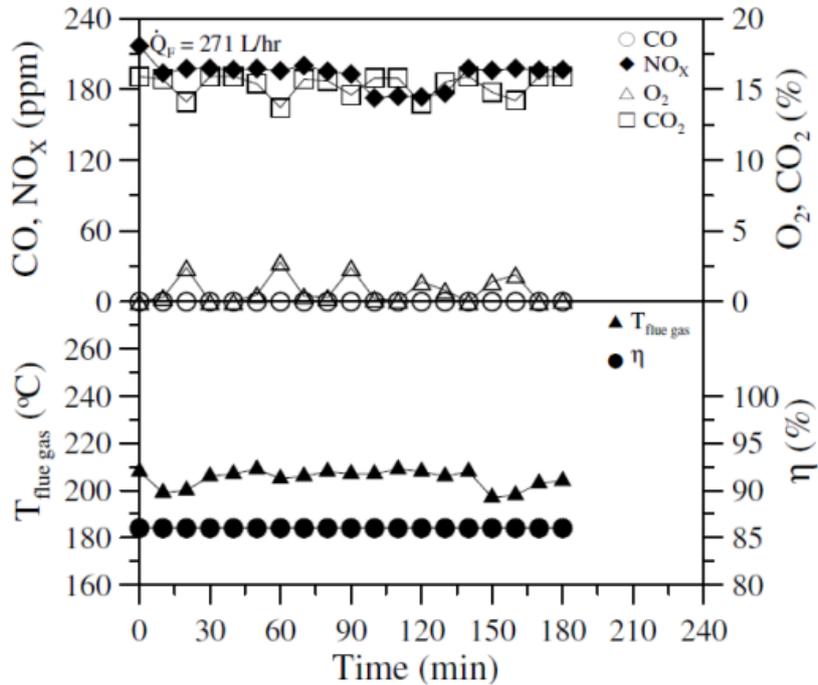


圖8、未清爐，不含水油品之燃燒特性圖。

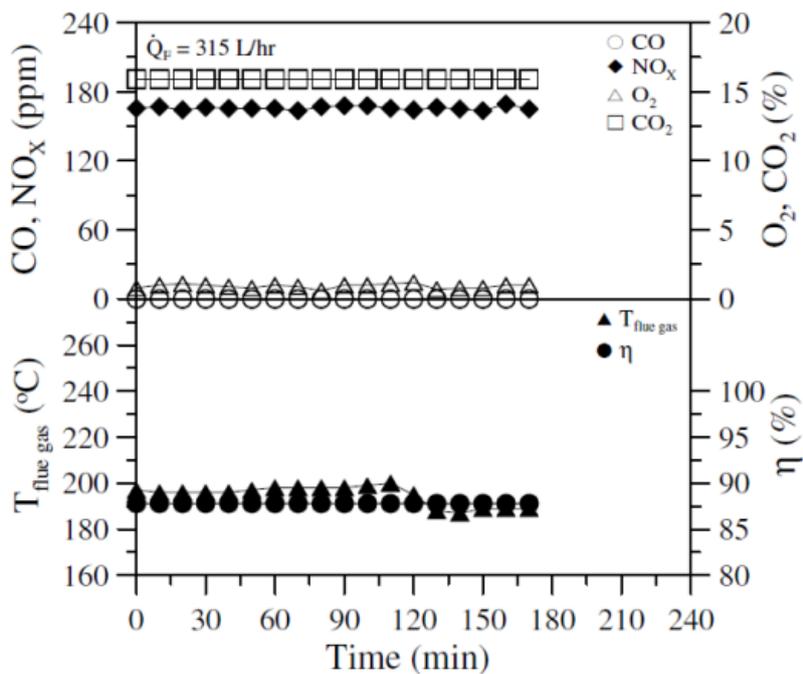


圖9、未清爐，含水 20%乳化燃油之燃燒特性圖。

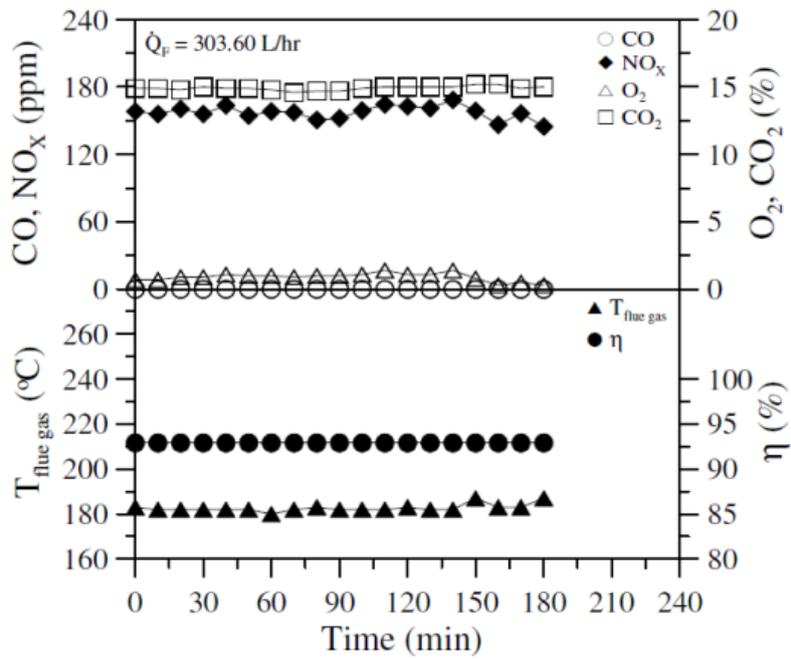


圖 10、清爐後，含水 20% 乳化燃油之燃燒特性圖。

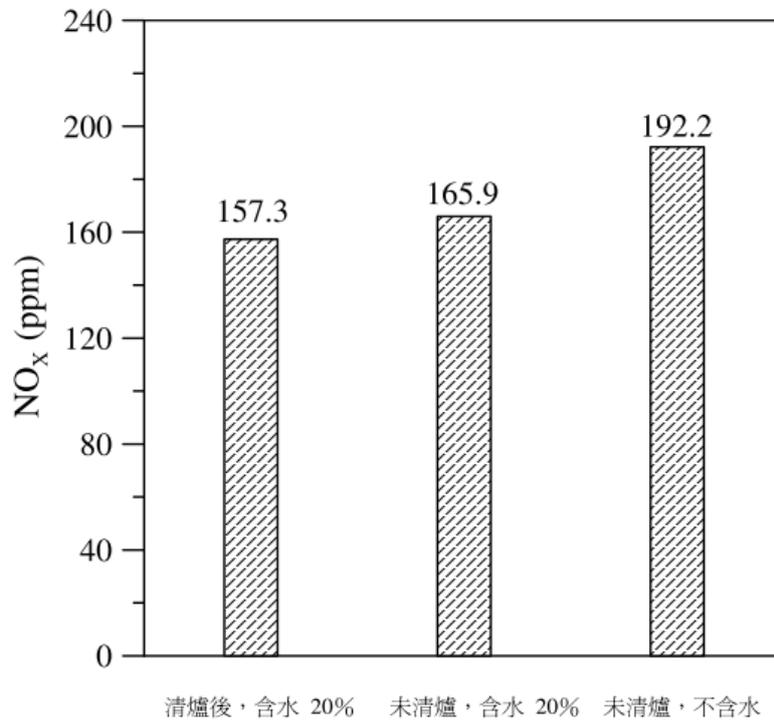


圖 11、不同操作條件下之 NO_x 排放。

四、結論

本研究建立了一套可以觀察液滴受熱行為與微爆現象的裝置，針對低硫燃料油以及 $C_w=20\%$ 乳化燃油之液滴，觀察其在熱環境中的受熱行為。並使用工業鍋爐針對低硫燃料油和 $C_w=20\%$ 低硫乳化燃油進行實際燃燒測試，以便做節能效益評估。茲將結論分述如下：

- (1) 純低硫燃料液滴的受熱行為，主要模式為蒸發現象。液滴直徑隨著加熱時間增加而逐漸變小，符合 d^2 -law 趨勢。
- (2) $C_w=20\%$ 乳化液滴的受熱現象，主要可分為三個模式：(a) 液滴在進入熱環境後，開始吸熱爾後發生膨脹現象。(b) 液滴在進入熱環境後，脹開至表面張力之極限，會有破裂現象產生，瞬間會有液柱衝出，扯動液滴造成劇烈晃動，產生噴發現象。(c) 液滴沒有噴發現象，之後呈現穩定現象，因繼續受熱，液滴產生蒸發現象。
- (3) 現場工業爐實際測試：(a) 與低硫燃料油相比，添加 20% 水之乳化燃料油會導致加熱效果變差，整體平均溫度差約 23°C 。(b) 廢氣排放面，添加 20% 水之乳化燃料油則有不錯之表現， NO_x 減少約 34.9 ppm (降低率約 18%)。(c) 節能效益方面，含水油品因本身含 20% 的水，故比較同為未清爐之油耗發現，未清爐含水 20% 油品之供油率為 315 L/h，對應實際油耗為 252 L/h，而不含水油耗為 271 L/h，節省燃料油 19 L/h (節油率約 7%)，故使用含水 20% 乳化油品確可達到節省燃油及降低廢氣排放的目的。

五、致謝

本文承蒙台灣中油股份有限公司計畫編號：EEA9811002 之經費補助得以順利完成，特此感謝。

七、參考文獻

1. Hopkinson, B., A new method of cooling gas engines, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, pp.679- 715, 1913.
2. Ivanov, V. M. and Nefedov, P. I., Experimental investigation of the combustion process in nature and emulsified fuels, NASA TT F-258, 1965.
3. Glassman, I., Combustion, Third Edition, Academic Press, New York, pp. 210-227, 1996.
4. Gollahalli, S. R., Nasrullah, M. K. and Bhashi, J. H., Combustion and emission characteristics of burning sprays of a residual oil and its emulsions with water, Combustion and Flame, Vol. 55, pp. 93-103, 1984.
5. Zeldovich, Y. B., Kinetics of chemical reactions in flames, Washington, NACA, 1946.
6. Sjögren, A., Burning of water-in-oil emulsion. Proceedings of the Combustion Institute, Vol.6, pp.297- 305, 1977.
7. Lin, Y. C., Lee, W. J., Chen, C. C. and Chen, C. B., Saving energy and

- reducing emissions of both polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter by adding bio-solution to emulsified diesel, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, pp. 5553–5559, 2006.
8. Chen, C. C. and Lee, W. J., Using oily wastewater emulsified fuel in boiler: energy saving and reduction of air pollutant emissions, *Environmental Science and Technology*, Vol.42, pp.270–275, 2008.
 9. Chelemuge, Namioka, T., Yoshikawa, K., Takeshita, M. and Fujiwara, K., Commercial-scale demonstration of pollutant emission reduction and energy saving for industrial boilers by employing water/oil emulsified fuel, *Applied Energy*, Vol.93, pp.517–522, 2012.
 10. Chelemuge and Yoshikawa, K., Study on the effects of water content ratio on the combustion characteristics of heavy oil C-water emulsified fuel by using a small-scale combustion furnace, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B*, Vol. 79, pp. 406-414, 2013.
 11. Li, Y. Y., Hou S. S. and Sheu W. J., Investigation on boiler efficiency and pollutant emissions of water/heavy oil emulsions using edge-tone resonant homogenizer, *Fuel*, Vol.119, pp.240–251, 2014.
 12. 楊智惟，乳化燃料和增能劑之節能效益評估方法，崑山科技大學機械工程學系碩士論文，民國97年。
 13. 王俊堯，侯順雄，林建昌，林大惠，乳化燃油之液滴受熱行為與節能效益分析，中國機械工程學會第二十六屆全國學術研討會，論文編號：A04-012，中華民國九十八年十一月二十日、二十一日，國立成功大學，台南市，2009。

2016 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

【71070 台南市永康區崑大路 195 號，機械工程系 侯順雄 教授 收

E-mail：sshou@mail.ksu.edu.tw；Tel：(06) 2727175 ext. 257】

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：Zhen, H. S., Leung, C. W. and Cheung, C. S., Emission of impinging swirling and non-swirling inverse diffusion flames, *Applied Energy*, Vol. 88, pp.1629–1634, 2011.

(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 2016年08月

發行單位：中華民國燃燒學會

發行人：林大惠

總編輯：侯順雄

副總編輯：江鴻龍、江金龍、陳榮洪、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：王偉成、石心怡、朱力民、吳志勇、吳明勳、吳耿東、吳展維
吳澤松、李灝銘、李約亨、杜憲文、林洸銓、林育立、洪榮芳
許聖彥、郭振坤、劉永章、陳維新、楊授印、蔡欣倫、蘇崇輝
（依姓氏筆畫排列）

秘書：曾久珍

發行地址：701臺南市大學路1號

國立成功大學機械工程學系

電話：(06) 2369715

中華民國八十一年十二月創刊

中華民國一百零五年八月出版

局版台誌號第玖玖零捌號