



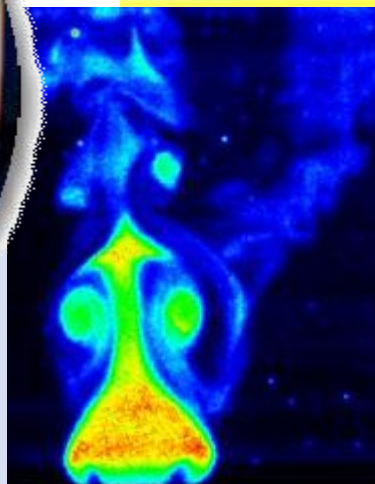
中華民國燃燒學會
The Combustion Institute of R.O.C

燃燒

季刊

Combustion Quarterly

95



中華民國一百零五年 11 月

Vol. 25, No. 4

燃 燒 季 刊

Combustion Quarterly

第二十五卷 第四期 中華民國一百零五年十一月出版

Vol. 25, No. 4

Nov. 2016

目 錄

CONTENTS

編輯札記	3
陳榮洪、侯順雄	
大型工業熱輻射回收系統技術分析	5
莊瑞誠、張秉宏、李天源、林育立	
以濕式塗烤技術製備工業熱輻射吸收膜	14
徐崇輔、張秉宏、莊瑞誠、李天源	
中溫 PbTe 基熱電發電模組與銲接層研究	24
李澄傑、蔡建弦、林育立	
廢食用生質柴油摻配比例於柴油引擎性能特性之影響分析	36
賴銘彬、陳偉仁、顧詠元、李建德	
鈣循環二氧化碳捕獲試驗廠實驗測試結果	51
黃欽銘、柳萬霞、陳旺、陳瑞燕、陳威丞、 周揚震、張育誠、張文振、溫增文、徐恆文	
30kWt 固態燃料化學迴路燃燒系統試運轉研究	65
陳建華、張育誠、李秀霞、王厚傳、黃國恩、沈政憲	
徵稿說明	77

編輯札記

能源需求和全球暖化是我國永續發展的兩大議題，「燃燒季刊(Combustion Quarterly)」是我國燃燒/能源領域的代表性刊物，本期特別從燃燒/能源領域之實務應用，共刊登六篇與這兩大議題相關之專業論文，分別來自工業技術研究院、車輛研究測試中心之研究成果。

工業製程中回收輻射廢熱極少被探討，過去甚至視為無法回收之廢熱。工業技術研究院綠能與環境研究所莊瑞誠、張秉宏、李天源、林育立共同發表「大型工業熱輻射回收系統技術分析」，分析工業熱輻射可回收的潛力，並探討建置大型工業熱輻射回收系統之技術可行性。工研院綠能所之技術團隊已至工業案廠建置工業熱輻射回收測試系統，擴展我國工業廢熱回收新的範疇。工業熱輻射源強度可達 $1\sim 20\text{ kW/m}^2$ ，而且許多工業製程為全天候運轉，工業熱輻射吸收膜可用於吸收產線上高溫物件的輻射熱，結合發電元件來轉換成電能，大垣陽工業有限公司徐崇輔總經理和工業技術研究院綠能與環境研究所研究團隊張秉宏、莊瑞誠、李天源共同發表「以濕式塗烤技術製備工業熱輻射吸收膜」，提出以濕式塗烤技術製備工業熱輻射吸收膜，主要吸收範圍為工業熱輻射波段，製程中以基材表面處理搭配濕式塗烤程序來進行製備，吸收膜耐溫程度可達 500°C 。結果顯示以不銹鋼為基材之高溫熱輻射吸收膜為例，初始吸收率為 0.916，經 500°C 、6,700 小時耐溫測試後，吸收率維持在 0.829，下降幅度 9.5%，衰退趨勢已達平緩且外觀亦無變形。熱電材料因奈米科技與製程技術的精進，熱電技術的應用也由原先的製冷領域逐漸被擴展至廢熱回收發電領域，工業技術研究院綠能與環境研究所李澄傑、葉建弦、林育立共同發表「中溫 PbTe 基熱電發電模組與銲接層研究」，分析中溫熱電模組所遭遇的技術問題，以及現行新式技術開發現況，包含應用熱壓法開發適於中高溫使用之擴散阻障層、以及低溫接合技術(固液擴散接合法)以形成能低溫接合、但能高溫使用之接點結構。並且釐清潛在影響可靠度的因素，諸如熱膨脹係數不匹配所引發之熱-機械應力，以及介金屬成長與接點熱穩性之關係。

多元化的能源應用為全球車用替代燃料發展的必經過程，研發車載廢食用生質柴油不僅友善環境而且有助於降低我國對化石柴油的長期依賴。財團法人車輛研究測試中心研究團隊賴銘彬、陳偉仁、顧詠元、李建德共同發表「廢食用生質柴油摻配比例於柴油引擎性能特性之影響分析」，結果顯示於 100%廢食用生質柴油參數設定下，馬力平均改善率約損失 11.2%，制動馬力燃油消耗率之平均改善率增加至 15.7%，制動熱效率沒有明顯變化。但廢食用生質柴油添加比例若於 5%v/v(含)以內，則馬力、制動馬力燃油消耗率與制動熱效率之平均改善率沒有太大差異，皆落於 $\pm 1\%$ 以內。輸出馬力與制動馬力燃油消耗率之平均改善率皆與生質柴油之熱值直接相關。

從 2008 年開始工研院執行經濟部能源局委辦的「鈣迴路捕獲二氧化碳技術」，2013 年在台灣水泥公司花蓮和平廠建立 $1.9\text{ MW}_{\text{th}}$ 鈣迴路二氧化碳捕獲試驗廠，持續進行試驗廠的長期運轉操作性能測試驗證。2016 年在同一地點建成一座

500kW_{th} 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統。並已完成挾床式反應器內氧化鈣粉體之水合反應，探討操作條件對反應器內粉體輸送及水合轉化率之影響。工業技術研究院綠能與環境研究所研究團隊，黃欽銘、柳萬霞、陳旺、陳瑞燕、陳威丞、周揚震、張育誠、張文振、溫增文、徐恆文在本期共同發表「鈣循環二氧化碳捕獲試驗廠實驗測試結果」，介紹工研院在 1.9MW_{th} 及 500kW_{th} 試驗工廠的最新實驗結果。在各項二氧化碳捕獲技術當中，化學迴路技術利用金屬氧化物作為載氧體，提供燃料燃燒所需的氧源，兼具高能源效率、低污染排放及低成本二氧化碳捕獲之特性，為最具前瞻優勢與發展潛力的技術之一。工業技術研究院綠能與環境研究所研究團隊，陳建華、張育誠、李秀霞、王厚傳、黃國恩、沈政憲和財團法人中技社邱炳崧在本期共同發「30kW_t 固態燃料化學迴路燃燒系統試運轉研究」，介紹在高雄楠梓院區建立之新燃燒系統，並利用本系統驗證粉煤輸送、L 閥輸送、載氧體氣送等單元測試。除了前述單元測試外，亦利用本系統進行載氧體實廠磨耗測試，建立載氧體磨耗特性等數據。未來除了進行相關固態進料性能驗證外，本系統亦可提供國內產業界和學術界以此測試平台進行載氧體性能測試，加速化學迴路技術的發展。

整體而言，本期特別從燃燒/能源領域探討我國永續發展議題之實務應用，內容涵蓋大型工業熱輻射回收系統技術分析、以濕式塗烤技術製備工業熱輻射吸收膜、中溫 PbTe 基熱電發電模組與銲接層研究、廢食用生質柴油摻配比例於柴油引擎性能特性之影響分析、鈣循環二氧化碳捕獲試驗廠實驗測試結果和 30kW_t 固態燃料化學迴路燃燒系統試運轉研究，內容相當精闢且多元化，閱讀過程絕對是一場豐富的知識饗宴，也請讀者繼續支持本期刊並踴躍投稿，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 陳榮洪
總編輯 侯順雄

大型工業熱輻射回收系統技術分析

Feasibility analysis for full scale industrial thermal radiation recovery

莊瑞誠¹、張秉宏²、李天源³、林育立⁴

Rei-Cheng Juang, Bing-Hung Chang, Tien-Yuan Li, Yu-Li Lin

工業技術研究院 綠能與環境研究所

Green Energy & Environment Research Laboratories

Industrial Technology Research Institute (ITRI)

摘要

工業製程中回收輻射廢熱極少被探討，由於不容易回收，因此過去甚至視為無法回收之廢熱。本文主要在分析工業熱輻射可回收的潛力，並探討建置大型工業熱輻射回收系統之技術可行性。熱輻射回收所取得是熱能形式，然而若串接其他組件如發電、製冷等，則可提高工業熱輻射回收應用之效益，靈活的節能措施組合則可吸引工業廠域投入設置。筆者所屬之技術團隊-工研院綠能所已至工業案廠建置工業熱輻射回收測試系統，期望能擴展我國工業廢熱回收新的範疇，展現更多的節能效益。

關鍵字：工業熱輻射、工業廢熱、熱輻射回收系統、集熱板

Abstract

Industrial thermal radiation was usually released into the air without adaptive measures because the traditional heat exchanger cannot directly recover the radiation heat. This study focused on the potential analysis of radiation heat recovery and discussed the technical feasibility of a full scale radiation heat recovery system in a demonstration sites. In fact, radiation heat can be collected by a thermal absorber coatings and transfer into the high grade thermal energy or electricity without contacting the products.

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

² 工業技術研究院綠能與環境研究所 資深研究員，
E-mail: RCJuang@itri.org.tw

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副工程師，
E-mail: Li690365@itri.org.tw

⁴ 工業技術研究院綠能與環境研究所，正研究員，
E-mail: yllin@itru.org.tw

However, the industrial thermal radiation intensity is larger than solar thermal flux as well as few times at most cases. To recover the radiation heat will benefits the factories and economy.

Keywords: Industrial thermal radiation; Industrial waste heat; Radiation heat recovery system; Thermal collector

一、前言

在工業燃燒設備中，產生許多輻射廢熱是被視為無法回收再利用的廢熱。目前國內 5 大工業輻射熱廢熱分別為金屬冶煉廠、玻璃面板廠、水泥廠、石化廠、造紙廠。由於製程操作常在數百 $^{\circ}\text{C}$ 溫度條件下，因此廢熱多以熱輻射方式散失於環境當中。然而過去並沒有相對應的回收機制，因此都視輻射熱為無法回收之廢熱。在工業廢熱回收的方法中，常見的大型廢熱回收方式如：汽電共生、蒸汽渦輪廢熱發電。然而近年來油、電持續朝向高漲的趨勢，因此更多的製程領域開始延伸至中小型的廢熱回收方法。如有機朗肯循環(Organic Rankine Cycle, ORC)、固態熱電(Thermoelectric)等方式，規模也從集中式的廢熱回收，拓展到分散式的廢熱回收發電。以金屬冶煉廠為例，連續鑄造產線上的鋼液從模具澆鑄成型後，從輸送帶上移動進行下一個加工程序。由於高溫金屬物件的溫度均勻性及降溫速率都會影響金屬成品的品質，因此無法透過傳統的熱交換器進行接觸方式進行取熱。此時，因為被加熱物件溫度高，以熱輻射形式的熱傳方式就更為顯著。以一貫作業的金屬鑄造程序來分析，如圖 1 所示，上游為煉鋼製程，溫度可達 $1,500^{\circ}\text{C}$ ；中游為鑄造製程，溫度達 $1,000^{\circ}\text{C}$ ；下游為熱軋製程，盤捲時溫度仍可達 500°C ，製程中的操作環境皆釋放尚未回收的高輻射廢熱量。

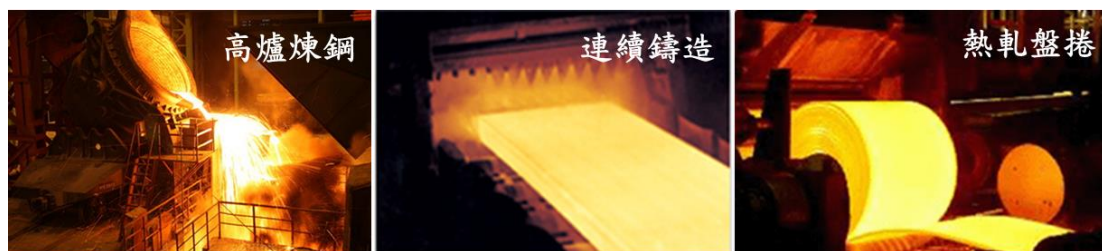


圖 1、鋼鐵冶煉製程的現場環境

國內目前僅有工研院開始進行高溫工業熱輻射廢熱回收的可行性評估[1]，同時也至工業現場進行取熱驗證。然而綜觀目前所評估的工業輻射熱現場，從低溫的水泥旋窯表面(300°C)至高溫的鋼鐵鑄造($1,000^{\circ}\text{C}$)，許多工業熱輻射強度可達 $2\sim 20\text{ kW/m}^2$ ，高於太陽在正中午時的最大強度 1 kW/m^2 ，而且許多工業製程為全天候運轉、不受天氣影響，以整年單位面積可取得的輻射量相較，工業熱輻射遠高於太陽熱能數十倍，因此可以回收的輻射熱量效益大。同時，回收輻射熱不僅可捕獲大量的能量，也可改善製程的操作環境，達到節能減碳效益。

由於工業熱輻射強度與可接收的面積等相關資料和工廠的操作環境有關，無法像太陽熱輻射資訊容易取得，因此在國際上工業熱輻射的相關研究鮮少有公開

探討。然而，近年來油、電價持續的攀升，促使更多的工業廠商紛紛尋找更多的節能措施與作法。目前在輻射熱回收的產業應用，是以日本的一家 JFE 鋼鐵廠最具顯著。在 2014 年的國際熱電研討會當中，公開了 JFE 鋼鐵廠在煉鋼的製程中，所產生的廢熱溫度與廢熱量的分佈關係，同時也指出廠內目前所進行廢熱回收的比例情形，如圖 2 所表列[2]。該資訊可瞭解在每年 380 百萬噸鋼胚生產量中，估計鋼胚廢熱量高達 10 GJ/噸。而且針對鋼胚的廢熱回收率約為 0.05%，換句話說，鋼胚的廢熱幾乎是沒有回收的。同時鋼胚鑄造的製程中溫度分佈為 1073~1773K 屬高溫製程，相對應廢熱形式是以熱輻射為主要方式傳遞。目前國際上僅蒐集到 JFE 鋼鐵廠的熱輻射發電 10kW 熱電系統案例，尚無其他具規模的案例報導。然而，目前國內工研院綠能所已積極的開發工業級熱輻射集熱板，並建立現場的取熱發電驗證平台，希望透過驗證，引導生產端導入可量產的技術開發並建置大型工業熱輻射回收系統，期能滿足未來高耗能工業的熱輻射回收之需求。

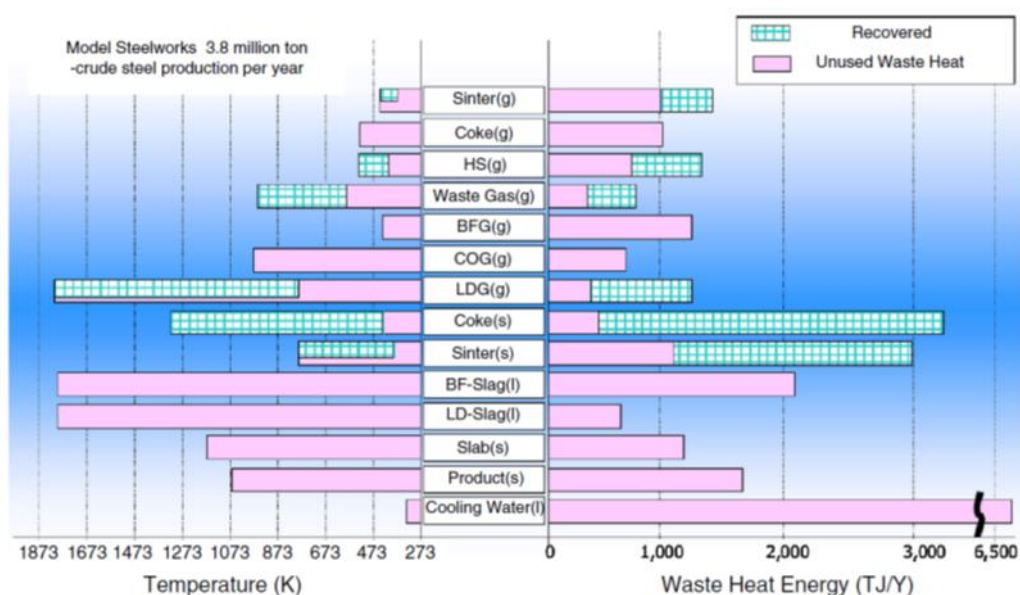


圖 2、日本 JFE 鋼鐵公司的廢熱分佈與回收情形

2.1 技術可行性分析

目前國內僅有太陽熱能回收相關產品，然而在工業熱輻射回收領域，除了工研院進行工業輻射熱吸收膜與集熱板的研發與工業現場輻射強度驗證工作外，甚少廠商投入該領域。目前本技術已可由太陽熱能廠商或專業熱交換器廠商漸進跨入工業熱輻射回收領域，以專業集熱板設計與製造的相關經驗，發展新型的工業熱輻射集熱板。並可透過合作研究方式，建立高取熱吸收板構型技術，透過技術合作至工業現場進行熱輻射回收驗證研究，並與高輻射廢熱廠域，如鋼鐵、水泥業者的場地合作，建立大型輻射廢熱回收系統，進行實廠調教驗證。

2.2 技術競爭 SWOT 分析

透過技術之 SWOT 分析，協助技術團隊在建置工業熱輻射回收系統時的競爭分析，可針對內部優勢與外部的機會去強化競爭力，同時針對內部的劣勢與外

部威脅去改善精進，分析如表 1 所列。另外，透過技術關聯與能力分析(魚骨圖)，如圖 3 所示，可供技術團隊掌握技術關聯性，並分析對應所需的技術是否已掌握，將可大幅提升技術可行性與能力的判斷。其中所分析的開發程度是依照筆者所屬技術團隊來評估，可供相關研發人員參考。

表 1、大型工業熱輻射回收系統建置 SWOT 分析

優勢 (Strength)	劣勢 (Weakness)
➤ 我國具有專業的太陽能集熱器製造商，已有豐富的集熱板組裝生產能力，並許多大型太陽熱能系統安裝運轉經驗。 ➤ 國內相關的機械製作加工與太陽能集熱器製造商有能力承接工研院開發的工業級吸收板製程技術，將可快速導入可量產程序。 ➤ 國內已有業者配合工研院提供集熱板組裝試作，並至工業現場三方合作取得單片熱輻射取熱能力等相關研究數據。	➤ 針對工業現場進行熱輻射回收無大型系統案例，我技術團隊所建置的系統為首創之措施，需透過此示範案例加強操作經驗。 ➤ 目前已確認具回收價值，但過去僅進行單片集熱器現場短期取熱測試，無耐溫、長期集熱板製作與測試。大型系統需進行長期運轉測試，驗證實質的經濟效益與釐清技術風險。 ➤ 雖然具有中低溫(300°C)工業熱輻射吸收板的開發經驗，但高溫廠域如金屬冶煉、鑄造等嚴峻現場仍需技術突破與建置整大型整合應用系統經驗。
機會 (Opportunity)	威脅 (Threat)
➤ 國內工業具有輻射熱廢熱的廠域包括:金屬冶煉廠、水泥廠、造紙廠、玻璃面板廠、石化廠，但許多製程的輻射廢熱並沒有進行回收再利用，被視為無法回收之廢熱。 ➤ 國內廠域業者已透過與工研院合作，至工業現場進行單片熱輻射	➤ 工業操作現場空間有限，導入廢熱回收技術與系統建置會與生產單位產生空間排擠，高熱回收密度的技術與效益才能吸引經營者的青睞。 ➤ 我國目前工業電價相對於國際電價低，且再生能源條例並無工業節電躉收補助等機制，工業節能技

回收驗證，分析高輻射廢熱廠域之熱輻射強度高達 2~20 kW/m²，高於太陽熱能強度，極具熱回收效益。 ➤ 建置大型(~250kW 熱能)工業熱輻射回收系統，將具規模且為指標性熱輻射回收系統，對我國未來建立輻射熱回收機制有極大的依據價值。	術、設備導入計算回收年限長，廠商投入意願減緩。 ➤ 國際上雖尚未普遍發展工業熱輻射回收系統，但日本鋼鐵連鑄現場已初步著手設置 10kW 熱電發電系統。
--	---

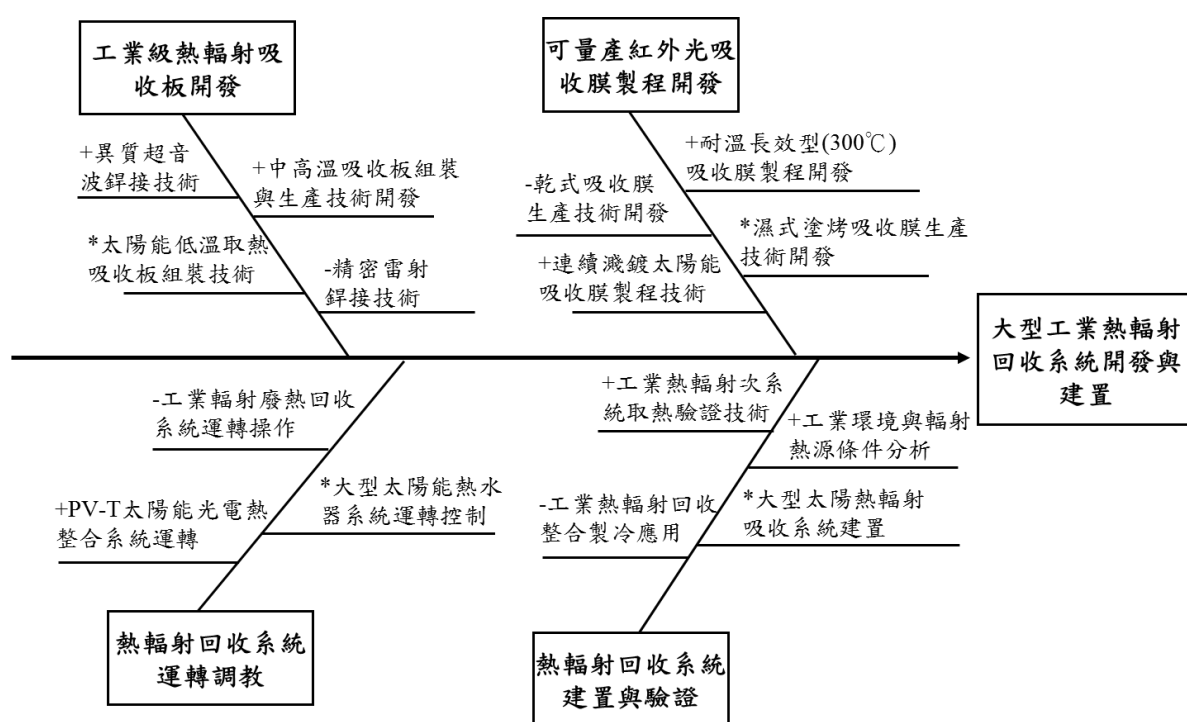


圖 3、技術與能力關聯圖

註：加註符號說明。

『*』表示技術團隊已有之技術或產品

『+』表示技術團隊正在發展之技術或產品

『-』表示技術團隊尚未發展之技術或產品

2.3 技術可應用範圍分析

大型輻射熱回收系統建置需由三個技術項目所涵蓋建構，包括：(a)紅外光熱輻射吸收膜製程技術；(b)工業熱輻射吸收板組裝技術；(c)熱輻射回收系統建

置與驗證技術。此技術鎖定的應用標的為工業熱輻射回收，如鋼鐵、水泥、玻璃窯業等高輻射廢熱廠域。系統所回收的熱能有三方面的應用，包括：熱能直接使用、搭配廢熱發電機組以及吸收式空調，如圖 4 所示。過去被視為無法回收的輻射熱轉成有效的冷/熱能或電能，分散的廢熱源直接由工業現場直接應用，落實政府節能減碳政策並獲得成效。

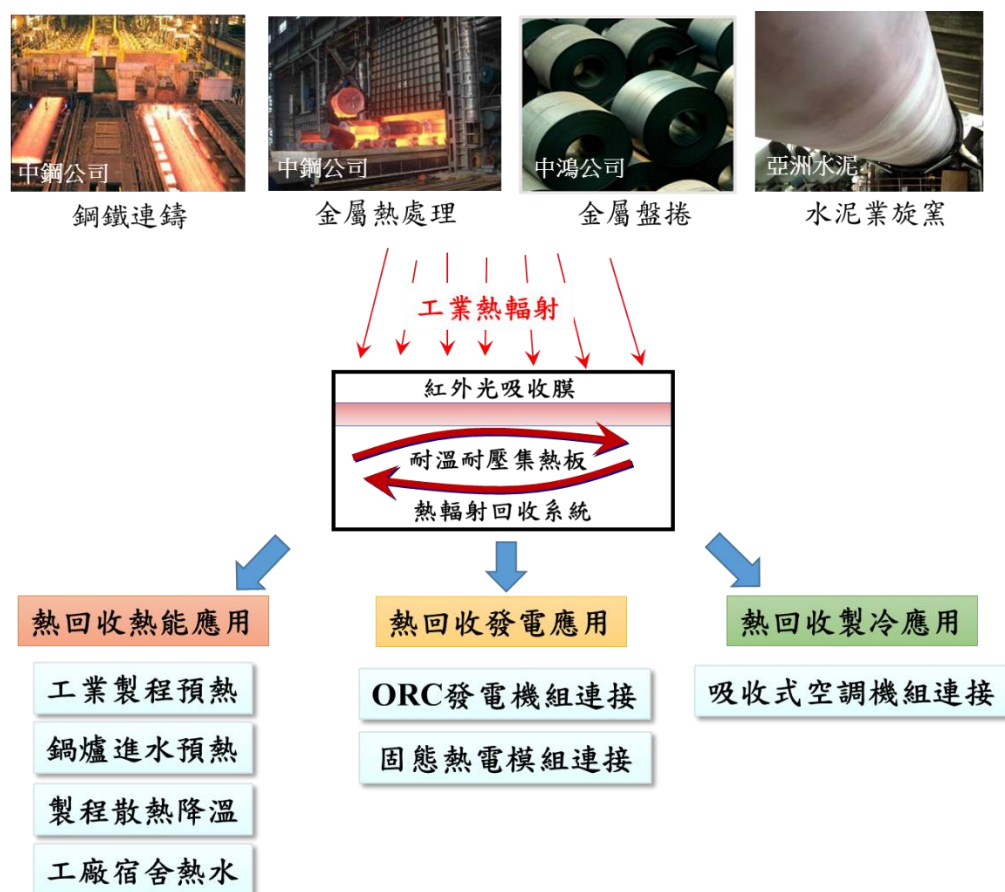


圖 4、工業熱輻射回收應用範圍示意圖

三、案例分析

3.1 大型熱輻射回收測試系統建置案例

在建置大型輻射熱回收測試系統的部分，是以鋼鐵產業的鋼捲熱軋製程現場為示範場地。當鋼鐵熱軋進行盤捲後，視製程的條件而產出不同成分、大小的鋼捲，其表面溫度仍保有 450~550°C 之間。由於此輸送產線上已完成熱處理程序，因此安裝輻射熱回收系統應不會造成製程上的直接影響。然而，由於是我國第一套大型工業輻射熱回收系統建置，因此現場操作單位要求熱回收集熱板需保持更長之距離，以確保降低技術風險，並且需排開可能影響現場操作或未來歲修所需使用之區域。同時在工業現場大型輻射熱回收系統中，需架設耐溫熱輻射吸收板來回收鋼捲之熱輻射廢熱。另外，為了不影響現場製程風扇的降溫程序，因此也

採架高或降低集熱板高度等措施。工業現場大型輻射熱回收系統採用水作為熱交換流體，其儲水桶容量為 3 公噸，可視為一儲熱裝置，並包含五個高溫循環幫浦(可耐溫至 180°C)，每個耐溫循環幫浦之流量隨溫度、壓力變化，操作範圍可達 120~150 L/min。大型熱輻射回收測試系統已完成初步建置，建置後鋼鐵熱軋盤捲輸送現場如圖 5 所示。



圖 5、工業現場大型輻射熱回收系統

在系統運轉調校部分，所建置的大型熱輻射回收系統可串接廢熱發電系統，如固態熱電系統、有機朗肯循環發電系統，將熱能轉換成電能[3]。在本技術團隊中所建置的大型熱輻射回收系統，除了可作為高溫發電系統應用驗證外，同時回收大量的熱能可串接低溫吸收式製冷機組來進行整合應用[4]。透過調校大型取熱系統的冷熱水流量與串並聯模式的數量，從最佳製冷效能或發電效能綜合評估下，匹配出整合系統的最佳效能下之流體流量與溫度操作關係。透過取熱板的管路串聯可提升工作流體的溫度，搭配管路的並聯形式可提高工作流體的流量，針對所串接的應用機組所需的操作規格來調整，將可獲得最大效能的輸出。

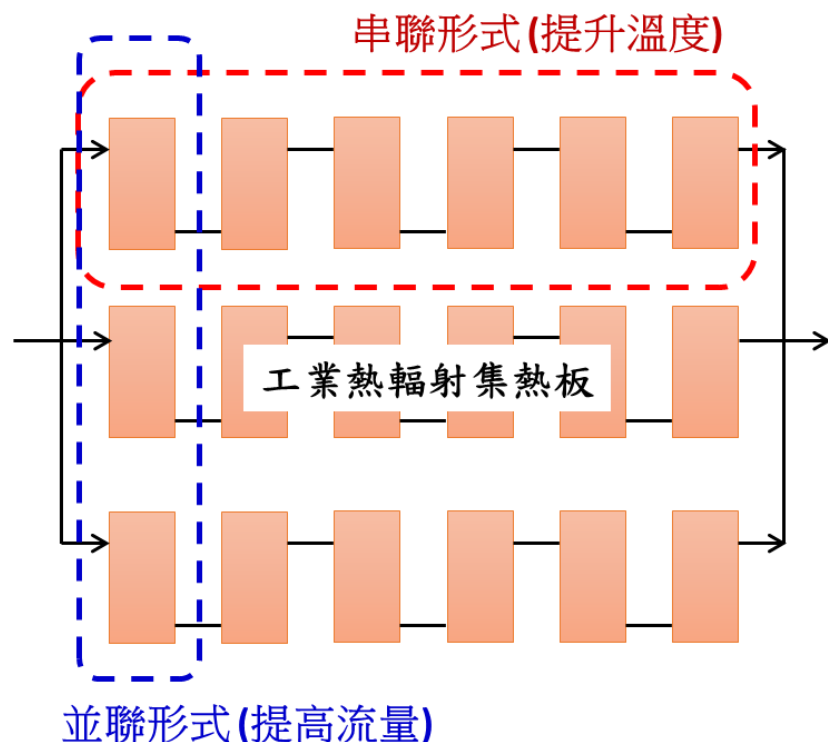


圖 6、大型工業輻射回收系統運轉示意圖

3.2 回收效益評估

若將工業熱輻射強度與太陽光熱輻射強度相比較，可整理出表 2，表 2 中的熱輻射強度取得是依實際驗證案廠所取得之強度而計。工業熱輻射與太陽光相比，雖然工業現場熱源溫度低於太陽自身的溫度，但單位面積工業熱輻射總量仍高於太陽熱輻射，其中最大的要素有兩個。一個是單位面積的熱通量，工業熱輻射因為取熱位置與熱源相近，可回收之熱輻射強度高。另一個最大要素則是運轉時數，工業製程多為連續式操作，且不受天候影響，因此單位面積全年的熱輻射總量則遠高於太陽光，其中鋼鐵連鑄現場則高達 70 倍之多。

表 2、各式熱輻射強度比較

熱輻射形式	太陽光	水泥旋窯	鋼鐵連鑄
熱源溫度 (°C)	~6000	~300	~1000
取得熱通量強度 (KW/m ²)	0.65	0.75	10
等效日運轉時數 (hr)	3.5	24	16
全年熱輻射總量 (×10 ⁶ KJ/m ²)	2.98	23.65	210.24
對比太陽熱輻射強度	1倍	7倍	70倍

在熱輻射取熱系統中，若以水作為熱交換介質並採取密閉循環方式，可加壓至 7 kgf/cm^2 。當水被加熱至 150°C 時，仍可確保水是以液態形式流動。此舉有利於提升廢熱發電系統的發電效率，例如有機郎肯尼系統，當工作流體溫度達 150°C 時，可由工作流體溫度為 90°C 時的發電效率 5%，提高至 12%，大幅提升發電效益。另外，回收輻射熱也可做製冷應用。例如串接吸收式冰水機，本示範案例設定建置 250 kW 熱能的輻射熱回收量，可銜接 45 冷凍噸的吸收式冰水機或 20 kW 電能的 ORC 發電系統，作為廠區冷源或電力使用。其中若進一步評估製冷的效益，電費以每度電 2.5 元計算，估計每年可節省傳統壓縮機所耗的電費 64.8 萬元。若工程費用控制在 200 萬元以內，則整體回收年限可在 7 年內。當輻射廢熱廠域更大時，所串接的機組容量更大，但機組造價非等比增加，因此回收年限可更進一步減少。另外，上述為研發角度的初估結果，細部估算可再進一步與現場和研發單位討論分析。

四、結語

本文從不同層面分析大型工業熱輻射回收系統建置的可行性，並以我國第一套大型熱輻射回收系統作為案例分析。此技術的驗證已對於工廠回收熱輻射的信心有大幅的提升，同時降低該技術對製程影響的疑慮。未來建議應持續朝向在不同指標性的廠域，即高、中低溫廠域各建置大型熱輻射回收系統，如此即能導引高耗能產業投入工業熱輻射回收，拓展我國廢熱回收的範疇。

五、誌謝

本研究工作承蒙經濟部能源局補助計畫 105-E0203 經費支持，謹此誌謝。

六、參考文獻

1. 莊瑞誠、張秉宏、李天源、林育立 選擇性吸收膜在工業輻射熱回收的應用，燃燒季刊 第二十三卷 第三期，民國 103 年。
2. T. Kuroki et al., Thermoelectric Generation Using Waste Heat in Steel Works, Journal of Electronic Materials, Vol.43, pp.2405-2410, 2014.
3. Hung, T.C. et al. A review of organic rankine cycles (ORCs) for the recovery of low-grade waste heat, Energy, Vol.22, pp.661-667, 1997.
4. 羅凱帆、黃蓓芸、李建宏、康育豪 吸附式製冷循環系統技術，臺灣能源期刊 第一卷 第二期，民國 103 年。

以濕式塗烤技術製備工業熱輻射吸收膜

Preparation of industrial thermal radiation absorbing films by wet coating technology

徐崇輔¹ 張秉宏² 莊瑞誠³ 李天源⁴

Owen Hsu, Bing-Hung Chang, Rei-Cheng Juang, Tien-Yuan Li

大垣陽工業有限公司

DYY SOLAR Industrial Co., Ltd

工業技術研究院 綠能與環境研究所

Green Energy & Environment Research Laboratories

Industrial Technology Research Institute (ITRI)

摘要

工業熱輻射源強度可達 1~20 kW/m²，大於太陽在正中午時的最大強度 1 kW/m²。而且許多工業製程為全天候運轉、不受天氣影響，可以回收的輻射熱量效益大。本研究提出以濕式塗烤技術製備工業熱輻射吸收膜，主要吸收範圍為工業熱輻射波段，製程中以基材表面處理搭配濕式塗烤程序來進行製備，同時吸收膜耐溫程度可達 500°C。研究中選用可耐高溫之塗料分別噴塗於已噴砂之鋁合金與不銹鋼 SUS304 基材，塗佈後需以高溫烘烤增加附著力。以不銹鋼為基材之高溫熱輻射吸收膜為例，初始吸收率為 0.916，經 500°C、6,700 小時耐溫測試後，吸收率維持在 0.829，下降幅度 9.5%，衰退趨勢已達平緩且外觀亦無變形。工業熱輻射吸收膜可用於吸收產線上高溫物件的輻射熱，未來可結合發電元件來轉換成電能，提升廢熱回收率達到廢熱回收節能減碳之效。

關鍵字：工業熱輻射、吸收膜、濕式噴塗

Abstract

In some of industrial process, the thermal radiation intensity reached 2 to 20 kW/m² which were depended on distance and temperature of heat source. Therefore, the thermal radiation intensity is larger than solar thermal intensity as well as few times at most cases. This study presents a wet coating process which is prepared for the radiation absorbing film.

¹ 大垣陽工業有限公司，總經理，E-mail: owenhsu@yahoo.com.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員，
E-mail: csw92@itri.org.tw

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深研究員，
E-mail: RCJuang@itri.org.tw

⁴ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副工程師，
E-mail: Li690365@itri.org.tw

The main absorption wave length is in the range of industrial thermal radiation as well as infrared. The surface of substrate is processed with wet coating and baking process and the absorbing film can be operated in high temperature up to 500°C. Furthermore, high temperature resistant paint was sprayed on the aluminum alloy and stainless steel substrate (SUS304), and needed a process of high temperature baking for enhancement film adhesion. In the case of stainless steel substrate, the initial absorptance was 0.916 and the absorptance became to 0.829 after 500°C and 6,700hr resistant test. The decline rate was 9.5% and the decline trend became to stable. The absorption film is available for recovery of industrial thermal radiation and can be converted into electricity if combined power generation device.

Keywords: Industrial thermal radiation, Absorbing film, Wet spraying

一、前言

近年來油、電價持續的攀升，促使許多的工業廠商紛紛尋找更多的節能措施與作法。過去有許多製程的輻射廢熱並沒有進行回收再利用，例如具有大量輻射廢熱源的金屬冶煉廠或水泥廠。由於製程操作在高溫條件下，大量的廢熱以熱輻射方式向外釋放傳遞，一般被視為無法回收之廢熱，以金屬冶煉廠為例，其操作溫度高達 1200°C，且鑄製程屬開放式系統，具有極高的輻射熱。然而，在現有的輻射廢熱源中，並沒有進行有效的回收利用技術，因此若能將輻射廢熱回收利用則能達成產業界節能減碳之目的。此外工業熱輻射強度遠高於太陽熱能數十倍，所以可以回收的輻射熱量效益極大，現有的太陽能吸收膜僅能至工業現場進行短期的實驗測試，因為溫度高且連續運轉的嚴苛環境導致吸收界面材質剝落，無法實施在長期操作的工業輻射廢熱現場。

根據維恩位移定律 (Wien's displacement law)，可初步計算一般黑體所傳遞的最強熱輻射主峰波長位置[1]。表 1 整理熱輻射製程領域與相對應的熱源溫度，可分成高溫(1,000°C)、中溫(500°C)、低溫(300°C)輻射廢熱源。不同溫度的熱輻射源所釋放出的波段不同，因此在熱輻射取熱界面需具有針對該波段之高吸收材料。當輻射熱被材料吸收後轉換原子振動的熱能，透過底部的集熱板將熱能以傳導形式進行熱交換，其熱輻射取熱界面如圖 1 所示。其中，熱輻射吸收材料可透過材質本身的吸收波段特徵，或是經由光學薄膜匹配，來吸收工業熱輻射紅外光波段(1.5 μm ~5 μm)，此特徵波段與太陽光熱回收的可見光波段(0.4 μm ~1.1 μm) 井然不同。在本研究中，利用基材表面處理搭配濕式塗烤程序來進行製備熱輻射吸收膜，使熱輻射吸收膜之特性為對工業熱輻射紅外光波段高吸收。因此該熱輻射吸收膜有利於吸收熱源溫度為 300°C~ 1500°C 的熱輻射波，且能耐溫 500°C。本研究所開發的工業熱輻射吸收膜可用於吸收產線上高溫物件的輻射熱，未來可轉換成電能，提升廢熱回收率達到廢熱回收節能減碳之效[2]。

表 1、熱輻射製程領域與相對應的熱源溫度

熱輻射 製程領域	熱源溫度 (°C)	輻射波長峰值 (μm)
太陽熱輻射	~6000	0.446
鋼鐵鑄造	1000	2.27
鋼鐵熱軋	500	3.75
水泥窯業	300	5.05

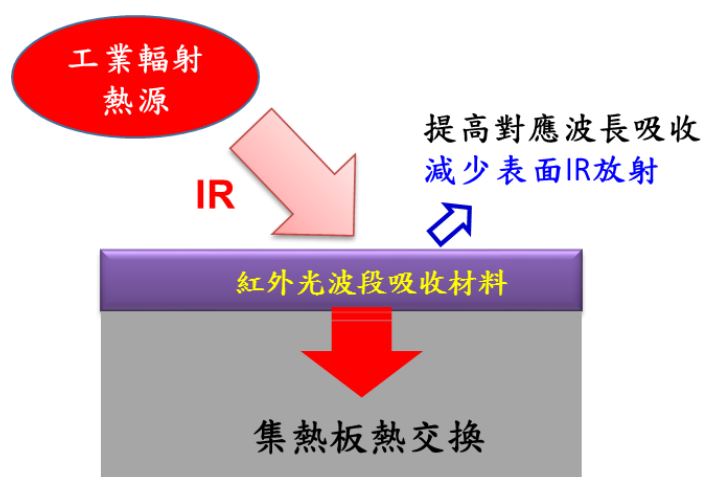


圖 1、工業熱輻射取熱界面示意圖

二、製備方法

濕式塗烤製備工業熱輻射吸收膜之製程如圖 2 所示，主要分為三個步驟：(1) 基材表面處理；(2) 耐高溫塗料選用；(3) 濕式噴塗製程，以下將對各步驟做一說明。

2.1 基材表面處理

基材表面處理的適當與否對漆膜之壽命與防銹效果有很大影響。經實驗指出，噴砂處理至 Sa 2 級後塗裝同一漆膜時，其塗膜壽命相差五倍以上。表面處理可定義為塗裝前的基材整理作業，其目的為除去破壞塗膜因素與腐蝕性物質，包括灰塵、動植物油、礦油等附著物以及鋼鐵本身產生之鐵銹等。這些物質如不予除去，將成為塗膜之附著障礙，導致塗膜破裂、剝離、生銹等狀況。

表面處理作業除了去除上項異物外，並給以基材適當的粗度，幫助塗膜的附著性。表面處理的方法可分為化學方法及機械方法二種。化學方法是應用溶劑、

界面活性劑與鹼液等清潔劑，洗去附著於表面之油脂與其他灰塵異物，酸洗法與燃燒法可同時除去鐵銹與舊漆膜，也屬於化學處理法。機械方法是指噴砂、超高壓水噴射以及應用手工或電動工具之除銹方法。本研究是以噴砂方式進行基材表面處理，而噴砂除銹法之除銹度分級如表 2 所示[3]，在耐高溫漆膜之基材需噴砂處理至 SIS Sa2 以上。

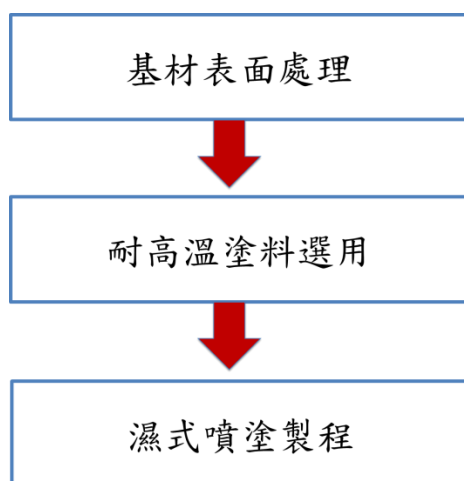


圖 2、濕式塗烤工業熱輻射吸收膜流程圖

表 2、噴砂除銹法之除銹度分級

除銹度等級	除銹度情形
Sa 0	未做除銹處理之鋼鐵表面。
Sa 1	輕度噴砂，除去鬆懈黑皮，浮銹以及外界異物，其表面相等於 SIS Sa 1 標準圖樣。
Sa 2	中度噴砂除去大部分之黑皮，鐵銹以及外界異物，並經過吸塵器或壓縮空氣，毛刷等灰塵清除，處理後表面呈金屬灰色，如同 SIS Sa 2 標準圖樣，適用於一般防銹工程之表面處理標準。
Sa 2 ½	徹底的噴砂，完全除去黑皮，鐵銹與外界異物，並經過吸塵器或壓縮空氣，毛刷等之灰塵清除，僅有微少之斑點異物留存，鋼鐵表面呈近似白金屬色澤，如同 SIS Sa2 ½標準圖樣，為重防蝕塗裝工程要求之表面處理標準。
Sa 3	絕對徹底的噴砂至純白金屬狀況，所有黑皮、鐵銹、與異物徹底除去，不留任何微少異物。經過吸塵器，或壓縮空氣，毛刷等清除灰塵後，表面呈均勻之白金屬色澤，如同 SIS Sa 3 標準圖樣，為最高表面處理標準。

2.2 耐高溫塗料選用

耐高溫塗料就是能承受高溫氧化和其它介質腐蝕的塗料，其功能包含防腐、防水、防油、耐化學品等。當物件暴露在大氣之中，受到氧氣、水分的侵蝕，造成金屬鏽蝕、木材腐朽、水泥風化等破壞現象，在物件表面塗以耐高溫塗料，形成一層保護膜，能夠阻止或延遲這些破壞現象的發生，使各種材料的使用壽命延長。

本研究使用的耐高溫塗料是由矽利康樹脂（Silicone Resin）配以耐熱性顏料精製而成之塗料，分成 500℃ 與 650℃ 兩種耐高溫塗料。矽利康樹脂塗料具有優異的耐熱性、附著性及耐水性，所以常被應用於耐熱塗料上，如發電機、鍋爐、煙囪及鋼鐵工廠等高溫設備之塗裝。耐高溫塗料在噴塗之前要將被塗底材處理乾淨，嚴防水份、灰塵及其它污物存在，以強化高溫塗料的附著力。當被塗底材溫度超過 60℃ 施工時，很容易發生起泡、剝離等現象，因此原則上應在常溫施工。耐高溫塗料施工時，需加入專用稀釋劑(或二甲苯)稀釋以利噴塗，當耐高溫塗料噴塗到規定厚度，需要經過乾燥以後才能使用，但總塗料膜厚度超過 80 μm 時容易發生龜裂剝離現象。

2.3 濕式噴塗製程

在濕式噴塗製程方面，我們以鋁合金與 SUS304 這兩種基材，經 SIS Sa2 等級之噴砂處理後，再以大垣陽公司之自動噴塗系統(如圖 3)塗佈耐高溫塗料，為使熱輻射吸收膜可耐高溫，將在自動噴塗系統製程導入 500℃ 與 650℃ 兩種耐高溫塗料。以濕式噴塗製備之熱輻射吸收膜，其噴塗品質可藉由調整噴槍速度、輸送帶速度、液/氣壓力比、噴塗料量或運用雙槍噴塗等方式改變，惟上述相關參數多具有連動變異關係，故進行參數調動時，應注意噴塗改變情況。最後將噴塗完成之吸收膜進行加熱烘烤程序，以提升吸收膜的耐溫與附著能力。圖 4 為 500℃ 與 650℃ 兩種耐高溫塗料分別噴塗於鋁合金與 SUS304 基材所製作之熱輻射吸收膜，左邊為鋁合金基材、右邊為 SUS304 基材，其中 500℃ 高溫塗料塗佈完後需以特定溫度烘烤一定時數才能增加附著力，650℃ 高溫塗料塗佈完後自然陰乾即可，以濕式噴塗製備熱輻射吸收膜具有快速、成本低與製程穩定等優點。



圖 3、自動噴塗系統



(a)



(b)

圖 4、熱輻射吸收膜(a) 500°C; (b) 650°C

三、耐溫測試

熱輻射吸收膜之耐溫測試，主要在模擬空燒或高溫操作下之吸收膜氧化或剝落之老化情形。本研究之耐溫測試裝置結構設置如圖 5 所示，兩支高精度白金電阻式溫度感測器(RTD)，分別放於左右側離兩側加熱器 10 cm 距離，其中一支連接 PID 溫度控制器(PKC-CB100)，做為溫控設定，兩支均已經過恆溫裝置比對。試片放置於 RTD 的上方(左側試片左緣切齊左側 RTD，右側試片右緣切齊右側 RTD)，下方以一循環風扇將左右兩側加熱器之產生熱源於烘箱內均勻分佈，經由長時間烘箱操作比對下，左右烘箱溫差約為 0.6°C 以內。將前述所製作之熱輻射吸收膜放置於耐溫測試裝置中，設定高溫 500°C 烘烤。此耐溫測試裝置只能設定溫度，無法設定升溫速率，從室溫升至 500°C 大約需要 20 分鐘，至於耐溫測試系統降溫則是打開腔門，使其自然降溫至室溫。耐溫測試步驟如下：

- 將製作完成之熱輻射吸收膜裁成 5×5 cm 之試片
- 先測量未耐溫測試前試片之吸收率
- 開啟耐溫測試系統電源，設定溫度 500°C(耐溫測試裝置如圖 7)
- 記錄開始操作之時間，達測試時間後，關閉電源
- 待溫度降至室溫之後，取出試片
- 測量經耐溫測試後試片之吸收率

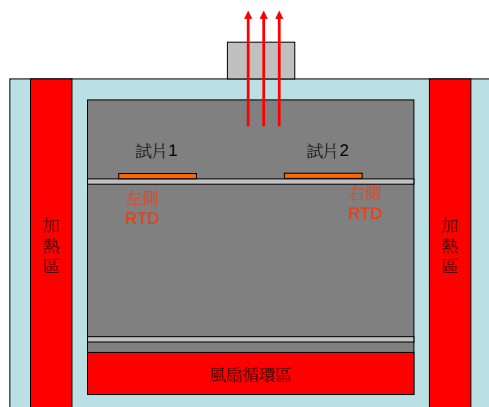


圖 5、耐溫測試裝置結構示意



圖 6、耐溫測試裝置外觀

四、結果與討論

4.1 500°C 高溫塗料吸收膜耐溫測試結果

表 3 為 500°C 高溫塗料吸收膜耐溫測試結果，圖 7 為 500°C 高溫塗料吸收膜耐溫測試照片，由表 3 與圖 7 可知，500°C 高溫塗料塗在各基材上吸收率都超過 0.9，其中鋁合金基材在 6,700 小時耐溫測試後吸收率下降至 0.890，下降幅度 2.8 %，但鋁合金基材無法承受高溫而變形；不鏽鋼基材在 6,700 小時耐溫測試後吸收率下降至 0.829，下降幅度 9.5 %，不過不鏽鋼基材可承受高溫無變形。

表 3、500℃ 紅外光高溫塗料吸收膜耐溫測試結果

耐溫測試時間(hr)	吸收率(鋁合金)	吸收率(SUS304)
0	0.915	0.916
700	0.885	0.790
2,200	0.883	0.806
3,400	0.876	0.812
6,700	0.890	0.829

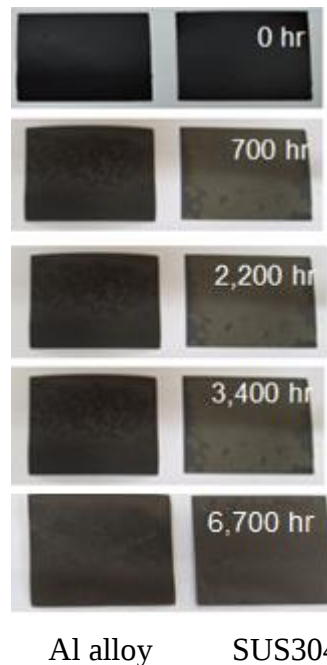


圖 7、500℃ 高溫塗料吸收膜耐溫測試照片

4.2 650℃ 高溫塗料吸收膜耐溫測試結果

表 4 為 650℃ 紅外光高溫塗料吸收膜耐溫測試後結果，圖 8 為 650℃ 高溫塗料吸收膜耐溫測試照片，由表 4 與圖 8 可知，650℃ 高溫塗料塗在各基材上吸收率都超過 0.85，且高溫塗料無脫落的現象，其中鋁合金基材在 6,700 小時耐溫測試後吸收率下降至 0.841，下降幅度 2.8%，但鋁合金基材受高溫後的變形量仍較大；雖然不鏽鋼基材在 6,700 小時耐溫測試後吸收率下降至 0.706，下降幅度 18.6%，相對地不鏽鋼基材可承受高溫無變形。

表 4、650℃ 高溫塗料吸收膜耐溫測試結果

耐溫測試時間(hr)	吸收率(鋁合金)	吸收率(SUS304)
0	0.865	0.867
700	0.807	0.757
2,200	0.832	0.737
3,400	0.830	0.725
6,700	0.841	0.706

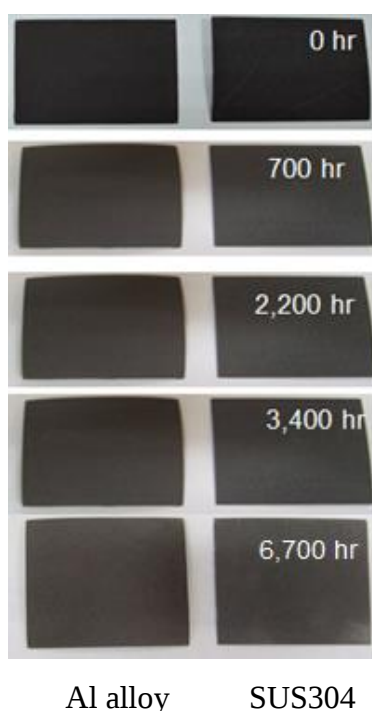


圖 8、650℃ 高溫塗料吸收膜耐溫測試照片

五、結論

本研究以基材表面處理搭配濕式塗烤程序開發工業熱輻射吸收膜，其中以鋁合金基材製備之熱輻射吸收膜，雖然耐溫測試後吸收率下降幅度較小，但鋁合金基材本身無法承受 500℃ 高溫而有明顯變形現象。至於以 500℃ 高溫塗料製備之不銹鋼熱輻射吸收膜，初始吸收率為 0.916，經 500℃、6,700 小時耐溫測試後，吸收率維持在 0.829，下降幅度 9.5%，目前衰退趨勢已達平緩且不銹鋼基材可承受 500℃ 高溫無變形產生。另外以 650℃ 高溫塗料製備之不銹鋼熱輻射吸收膜，由於其初始吸收率就偏低，因此經耐溫測試後吸收率下降幅度更大。本研究開發之工業熱輻射吸收膜可用於吸收產線上高溫物件的輻射熱，未來可結合熱電發電模組，建立輻射熱電發電裝置，將工業製程上的輻射廢熱轉換成電能使用，並達到廢熱回收節能減碳之效。

六、致謝

本研究工作承蒙經濟部業界能源科技專案 105 – E0712 經費資助，謹此誌謝。

七、參考文獻

1. <http://physics.nist.gov/cuu/index.html>, National Institute of Standards and Technology. 2011 June.
2. 莊瑞誠、張秉宏、李天源、林育立 選擇性吸收膜在工業輻射熱回收的應用，燃燒季刊 第二十三卷 第三期，民國 103 年。
3. <http://www.liqfix.com.tw/discussion/dis001.html>

中溫 PbTe 基熱電發電模組與銲接層研究

The study of mid-temperature PbTe-based thermoelectric power generation modules and their contact materials

李澄傑¹、葉建弦²、林育立³

Cheng-Chieh Li, Chien-Hsuan Yeh, Yu-Li Lin

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

近年來能源需求和全球暖化等議題日益受到各界關切，國際間提倡節能減碳的聲浪與日俱增，因此具有能源再生功效的熱電材料逐漸受到各國重視。期望能利用熱電材料將交通工具以及工廠等排放出來的廢熱轉換為可再次利用的電能，以達到節約能源與減少碳排放的雙重效益。現行商用低溫熱電模組使用低溫軟銲方法進行材料與基板的接合，然而對於中溫模組在 200~600°C 的工作溫度下，若使用軟銲方法，接點將會發生熔化而導致結構塌陷。若以較高溫的接合方式(如硬銲法)取代低溫軟銲，則會因為接合過程中產生熱應力而發生結構改變、翹曲破裂損壞導致製程良率降低，甚或物質大量擴散反應劣化熱電性質等問題，亦即採用傳統的銲接技術將有其難以克服之缺點。本文將分析中溫熱電模組所遭遇的技術問題，以及現行新式技術開發現況，包含應用熱壓法開發適於中高溫使用之擴散阻障層、以及低溫接合技術(固液擴散接合法)以形成能低溫接合、但能高溫使用之接點結構。此外，本研究將釐清潛在影響可靠度的因素，諸如熱膨脹係數不匹配所引發之熱-機械應力，以及介金屬成長與接點熱穩性之關係。

關鍵字：熱電模組、擴散阻障層、固液擴散接合法、可靠度

Abstract

Securing renewable energy supply and preventing global warming are two key issues critical to the sustainable development of human society. To this end, it is urgent to reduce energy consumption and to minimize carbon footprint. Thermoelectric power generation has the capability to regenerate power and exhibits negligible carbon emission. Two major sources of waste heat for thermoelectric power generation are industrial and automotive waste heat. Thermoelectric modules assembled with low temperature solders have limited service temperature ranges.

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

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員，
E-mail: chine-hsuan@itri.org.tw

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所，正研究員，E-mail: yllin@itri.org.tw

When temperature goes beyond solder's melting point, the modules collapse and fail. High temperature joining processes, such as brazing, however, have massive diffusion degradation and can retain residual thermal stress that can potentially reduce the reliability. In other words, both low temperature and high temperature joining processes have their limitations and problems. This study will provide the information of new diffusion barrier materials for brazing technique and novel low temperature joining processes (solid liquid interdiffusion bonding) that allow for mid-temperature applications. In this study, issues relating to factors that can affect reliability, i.e., thermo-mechanical stresses from coefficient of thermal expansion (CTE) mismatches, growth of intermetallic compounds, and thermal stability will be characterized.

Keywords: Thermoelectric module、Diffusion Barrier、Solid liquid interdiffusion bonding、Reliability.

一、前言

隨著各國經濟日漸發展，不僅能源需求與日俱增，同時工業活動排放大量二氧化碳等溫室氣體使地表溫度整體上升，導致各國因氣候變遷而使經濟遭受影響。2015 年 12 月 12 日 195 國於在聯合國氣候峰會中通過的氣候協議，取代京都議定書，明確訂出全球需年投入 9000 億美金開發綠能發電技術，確保在本世紀結束之前，全球均溫上升不超過攝氏 2 度，冀望能共同遏阻全球暖化趨勢。因應此國際趨勢，尋找替代能源與再生能源遂成一迫切的工作。

熱電現象是指當兩種不同材料形成一迴路時，可以在沒有機械力的幫助下，將熱能與電能兩種不同形式的能量相互轉換。因此熱電材料，具有能將交通工具或工廠等所排放出來的廢熱吸收，轉換為電力能源的潛力，同時達成節能與減碳的雙重目標，其發展與重要性遂受到世界各國產、學界之重視。熱電發電技術最早之發展可追溯至 1950 年代，美國航太暨太空總署(NASA)首次將 Na 摻雜 PbTe 熱電材料鑲嵌在核能動力爐的壁面上，構成一放射性同位素熱電發電機 (radioisotope thermoelectric generators, RTGs)系統，進行早期的太空探索任務。此系統運作原理是將鈾-238 之放射性同位素核衰變所產生之熱能轉換成電力使用，以提供航空載具能持續在宇宙間航行的能源，表 1 為 NASA 採用 PbTe 基熱電發電系統之太空任務[1]，這些太空任務所採用之重摻雜 PbTe 基熱電材料，優值最高可達 1.4，能源轉換效率落在 5.1~6.2%之間。然而，從 Voyager 太空船上所搭載之 SiGe 基熱電發電機結果顯示，在航行的 14 年間能源的輸出總共降低 22%，意即每一年約有 1.6%的下降[2]。此研究認為，熱電材料與銲點之間的界面電阻上升，是發電模組劣化的主要原因之一，因此若要回收更高溫的熱能，合適的接點材料是亟待開發的課題。

表 1、 PbTe 基放射性同位素熱電發電機參與之太空任務[1]。

任務名稱	熱電發電機名稱	發射年	任務運行長度(年)
Transit 4A	SNAP-3B7	1961	15
Transit 4B	SNAP-3B8	1962	9
Apollo 12	SNAP-27 RTG	1969	8
Pioneer 10	SNAP-19 RTG	1972	34
Triad-01-1X	SNAP-9A	1972	15
Pioneer 11	SNAP-19 RTG	1973	35
Viking 1	SNAP-19 RTG	1975	4
Viking 2	SNAP-19 RTG	1975	6
MSL	MMRTG	2011	3

二、 PbTe 基熱電模組製造流程

中溫熱電模組(Thermoelectric module)之典型製作流程可分成下列幾個步驟，如圖 1 所示：首先將熱電材料鑄塊以線鋸切成類似矽晶圓(wafer)的形狀；接著將熱電晶圓的兩裸面上皆壓接一層擴散阻障層進行金屬化，目的是防止接點材料在高溫工作期間，擴散至熱電材料與其發生反應；金屬化完後，利用切割機將熱電晶圓切成一塊塊立方體的熱電晶粒；接著將這些熱電晶粒依照 n 型及 p 型串聯的形式依序硬銲於電極(通常為銅)上完成熱端部分；最後將另一端的氧化鋁基板(含銅電極)，以錫軟銲的方式銲於熱電材料的另一端以完成冷端結構，形成一完整的熱電模組。

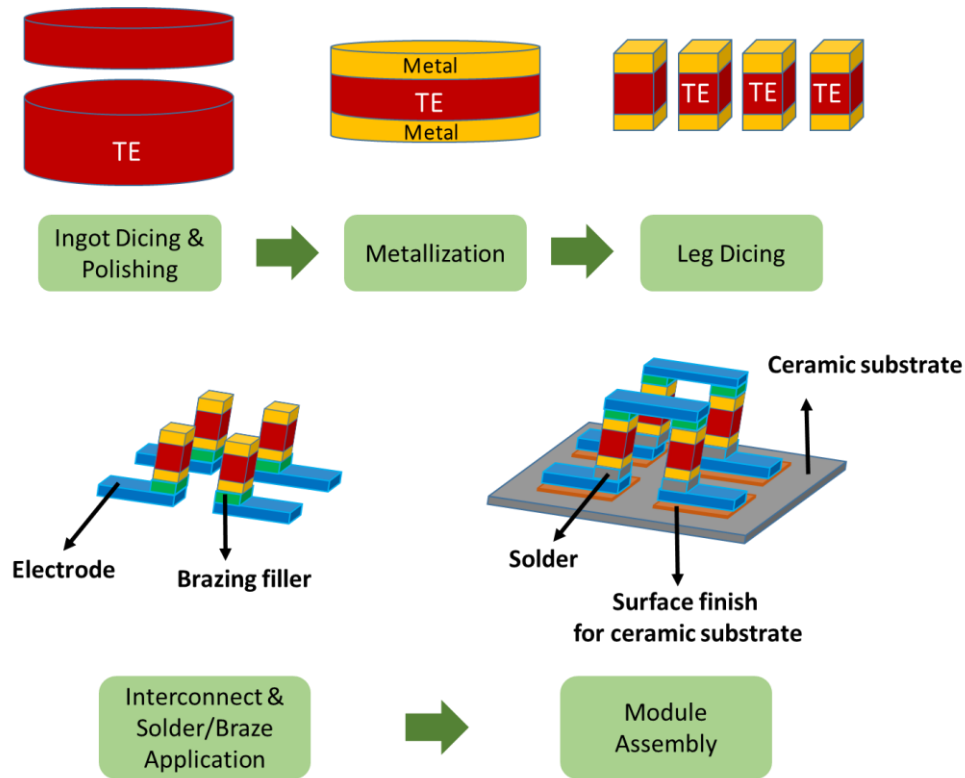


圖 1、中溫熱電模組(Thermoelectric module)之傳統製造流程。

三、接點材料對熱電優值之影響

熱電轉換如同先前所述，在架構上是將一 n 型與 p 型半導體材料以串聯的方式連接成熱電對來進行工作。因此相對於單一的熱電材料，一組熱電對的優值 Z 必須以下式作修正[3]，

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{((\kappa_p \rho_p)^{1/2} + (\kappa_n \rho_n)^{1/2})^2} \quad (1)$$

其中 $S_{p,n}$ 、 $\kappa_{p,n}$ 及 $\rho_{p,n}$ 分別代表 n 型與 p 型熱電材料的 Seebeck 係數、熱傳導係數及電阻率。從式 1 可知，若 n 型及 p 型材料各自的優值越高，所組合出來的熱電對優值亦隨之上升。能源轉換效率(conversion efficiency)及輸出(power output)是最常被用來衡量模組發電性能的好壞。兩者之理論數據之推算，最早由 Ioffe 於 1957 年提出，然而此計算方法忽略了接點熱導性與電阻所造成的影響。因此近年來，考慮接點效應的理論計算方法逐漸發展出來，更能夠精確的去評估模組性能。因此，在接點的存在下，輸出電壓與輸出電流被修正成下式[4]:

$$V = \frac{N\alpha(T_h - T_c)}{1 + 2rl_c/l} \quad (2)$$

$$I = \frac{A\alpha(T_h - T_c)}{2\rho(n+l)(1 + 2rl_c/l)} \quad (3)$$

其中 N 為模組內熱電對之數目， α 為熱電材料之 Seebeck 係數， T_h 及 T_c 分別代表模組熱端與冷端的溫度， $r = \lambda/\lambda_c$ (λ 為熱電材料之熱傳導率，而 λ_c 為接點材料之熱傳導率)。 l_c 為接點材料之厚度， A 與 l 分別為熱電材料之截面積與厚度。 $n = 2\rho_c/\rho$ (ρ 為熱電材料之導電率， ρ_c 則為接電材料之導電率)。一般而言 n 和 r 分別稱作電接觸參數(electrical contact parameters)與熱接觸參數(thermal contact parameters)。對於商用模組而言，合適的 n 與 r 值通常分別為 0.1mm 與 0.2。

綜合上述的式(2)與式(3)，便能進一步推導出能源輸出(power output, P)及轉換效率(conversion efficiency, Φ):

$$P = \frac{\alpha^2}{2\rho} \frac{AN(T_h - T_c)^2}{(n+l)(1 + 2rl_c/l)^2} \quad (4)$$

$$\Phi = \frac{\left(\frac{T_h - T_c}{T_h}\right)}{(1 + 2rl_c/l)^2 \left[2 - \frac{1}{2} \left(\frac{T_h - T_c}{T_h}\right) + \left(\frac{4}{ZT_h}\right) \left(\frac{1+n}{1+2rl_c}\right) \right]} \quad (5)$$

其中 Z 即為式 1 熱電對之優值。因此，上面的式子明確指出，當熱電材料厚度越薄，其接點所引發之效應越為明顯。

四、 PbTe 基鉲接層材料與接合技術

中溫熱電模組所遭遇之可靠性問題，主要來自三個方面，分別是(1)熱膨脹係數不匹配所引發之熱-機械應力、(2)界面反應之介金屬成長與(3)熱電材料因高溫昇華揮發導致的質量損失。上述三種問題，皆因高溫而引發，因此當操作溫度越高，失效的傾向越易發生。由於熱電材料自身揮發的問題，取決於熱電材料的本性，與鉲接層材料的使用、接合技術的選擇無關，因此本文將針對(1)與(2)的議題進行探討、並詳述如下：

4-1 熱膨脹係數不匹配所引發之熱-機械應力

圖 2(a)為典型模組因熱膨脹係數不匹配產生的應力分布情況[5]。此模擬結果顯示出，模組在溫差 100°C 時，即有很大的熱形變存在(模擬條件：兩邊基板不固定，且冷端位在模組的下方)。此外，基板的角落位置相較中心的位置，約有 $2\mu\text{m}$ 的位移量(垂直基板水平面)，且大部分的應力會集中在熱電材料與電極的界面處，暗示模組的可靠度將由接點強度主導。圖 2(b)與(c)顯示如果組裝過程中遭受應力導致熱電材料的彎曲，則位於角落處的熱電材料將受到的最大的形變應力。因此，若冷、熱端的溫差越大，其伴隨的熱機械應力問題將更趨嚴重，熱膨脹係數不匹配所引發之失效將更加明顯。

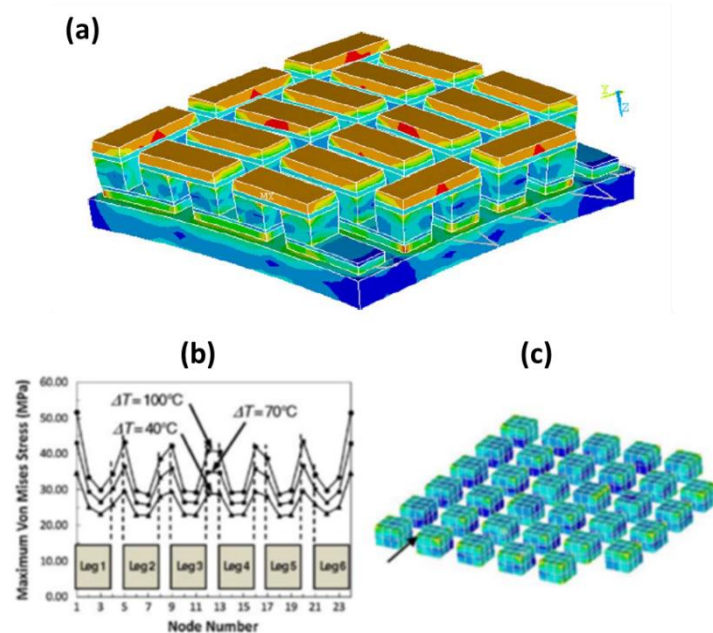


圖 2、熱膨脹係數不匹配產生的熱-機械應力之分布模擬[5]。

4-2 界面反應之介金屬成長

近十年來，高效率熱電材料的開發如雨後春筍相繼被提出，甚至某些熱電材料的熱電優值能突破 2，相當於具有 20% 的卡諾熱機效率。然而在中溫熱電模組的製造上，進程卻相當緩慢。一般而言，PbTe 基熱電材料操作溫度落在 200°C ~ 600°C 之間，在此種溫度範圍下，各種低溫模組所用鋅料之熔點，絕大部分的鋅料會發生熔化，因此中溫的熱電模組若仍維持軟鋅的方式製造接點，在工作環境下接點將發生結構塌陷的問題，所以現階段的中溫熱電模組的製作方式，常在熱端的接點部分改以硬鋅法(Brazing method)進行取代。硬鋅法的製備方式如同軟鋅，即在兩材料之間放入熔填料(brazing filler)，將溫度升高超過其熔點使其成為液體，待其冷卻後便能將兩材料接合，但與軟鋅的區別在於熔填料熔點會大於 450°C 。然而，此種組裝方式有幾個問題須克服，如硬鋅在升降溫過程中容易發

生熱膨脹係數不匹配(CTE mismatch)導致接面剝離，另一為擴散阻障層在熔填料熔融的其間會大量擴散至熔填料內，使熔填料直接與熱電材料接觸而劣化熱電材料[6-7]。因此在中、高溫的熱電模組(>200 °C)的組裝方式上，傳統的硬鉲法仍有許多可靠性問題亟待解決。

為避免接點材料有大量物質擴散到熱電材料內，最常見之作法是在熱電材料表面上先行壓接一層數百微米的擴散阻障層(diffusion barrier)。早期的文獻中，Winstein 等人直接將 PbTe 熱電材料以高溫(858 °C)加壓方法將純 Fe 壓在其表面上[8]，其結果顯示界面電阻能小於 $10 \mu\Omega\text{-cm}^2$ 、界面強度亦比熱電材料高。從 Fe-Pb-Te 三元相圖中，可觀察到在 600°C 以下富鐵相(α)與 PbTe 相共存，同時 Fe 在 PbTe 的固溶度小於 3%。因此從熱力學角度評估，鐵在高溫下不容易與 PbTe 發生激烈化學作用的特性，相當具有潛力作為擴散阻障層材料。然而，後續的實驗文獻中指出[9]，鐵在高溫下非常容易與氧氣發生反應，於表面形成一穩固的氧化層，進而導致界面強度大幅滑落，所以在真空條件相對嚴苛下，以鐵作為擴散阻障層仍不是一個實際的做法，若涉及量產問題，除非氧化問題能被很好的解決。

Ni 在現行商用的低溫模組中是最常見的擴散阻障層材料。Orhashi 等人觀察 Ni 與 n 型 PbTe 熱電材料結合後之界面[10]，無明顯的電阻變化，然而 Ni 與 p 型 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 熱電材料卻會產生劇烈的化學作用，形成複雜的化合物層，導致界面阻值大幅上升。Xia 等人進行更為詳細的研究[11]，發現 Ni/PbTe 經快速熱壓後，Ni 層內的每個晶粒，在晶界處會有純 Pb 的析出，為典型的 Pb 穿晶破壞之現象。此外，在 Ni/PbTe 界面處有大量的 $\text{Ni}_{3+x}\text{Te}_2$ 與 $\text{Ni}_5\text{Pb}_2\text{Te}_3$ 相生成，伴隨著裂縫與孔洞的產生，暗示這些三元相容易因熱膨脹係數差異不同而使界面發生脆裂。在這些三元相與 Ni 界面之間，也會觀察到特殊的共晶結構組織，其形成的過程順序為：(1)燒結過程中，Ni 原子先行擴散到 PbTe 界面處形成一層液態層，此液態層組成具 Ni、Pb 與 Te 三種元素(2)當燒結結束開始進行降溫， $\text{Ni}_5\text{Pb}_2\text{Te}_3$ 相會開始在液態層中析出(3)當液態層溫度降到低於共晶點時，共晶結構便會形成。綜上所述，PbTe 在高溫下會消耗大量的 Ni 層，形成大量脆性的 Ni-Te 介金屬化合物，因此，若考慮到模組需要擁有很長的使用壽命，應尋找其他材料來替代 Ni 的使用。

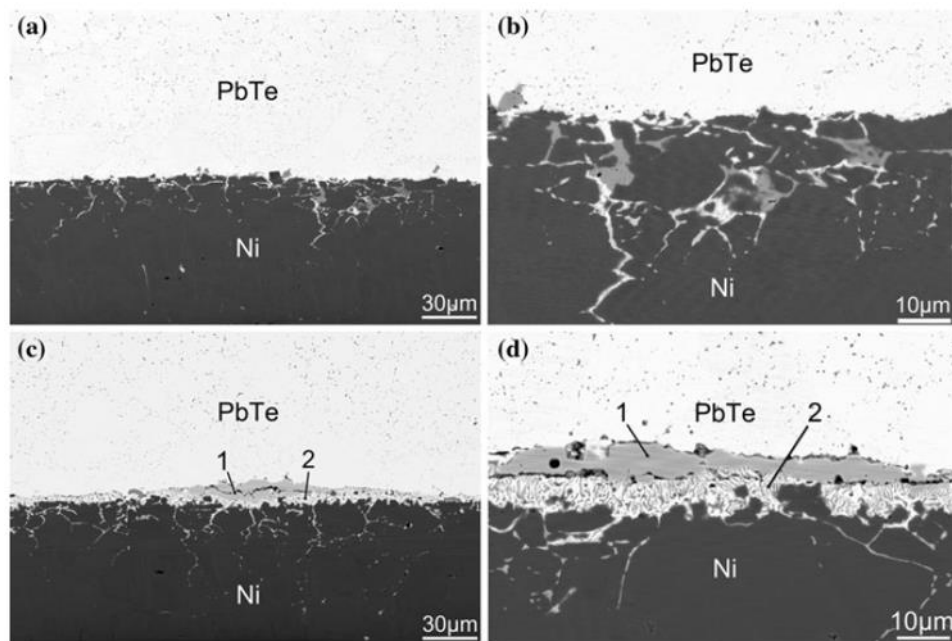


圖 3、Ni/PbTe 於 650 °C 進行 120 分鐘燒結的斷面觀測。(a)和(b)位置 A; (c)和(d)位置 B[11]。

根據三元相圖評估，如同 Fe 與 PbTe 的反應行為，Ag 與 Cu 兩種材料在一般的工作溫度內，也不易與 PbTe 發生化學交互作用，並且 PbTe 幾乎不會固溶 Ag 與 Cu 原子，因此除了 Fe、Ni 材料外，亦有文獻將容易取得之 Ag 與 Cu 材料作為擴散阻障層之用[12、13]。這些研究指出，Ag 與 Cu 在 400°C 熱時效至 1000 小時後，分別會於基材內部形成微小的析出相($< 2 \mu\text{m}$)， Ag_2Te 與 Cu_2Te ，如圖 4 所示。觀察其熱電性質的表現，Ag/PbTe/Ag 之 Seebeck 係數比純 PbTe 還來的高，Ag 的存在具有明顯的性能提升作用；而動力學分析方面，若在 PbTe 的兩側皆壓接大於 $130 \mu\text{m}$ 的 Ag 層，在 400°C 的工作溫度下將可持續使用 37 年才會被消耗完畢。然而， Cu_2Te 生長的速度相較 Ag_2Te 來得快(圖 4(c))，即 Cu 比 Ag 更容易被消耗，所以若需維持與 Ag 相同的壽命條件，Cu 層將需要更厚的厚度。總而言之，Ag 與 Cu 兩者在 400°C 長期熱時效後，界面附著情況仍保持良好，與 PbTe 也不產生激烈的化學作用，具有良好的應用潛力。

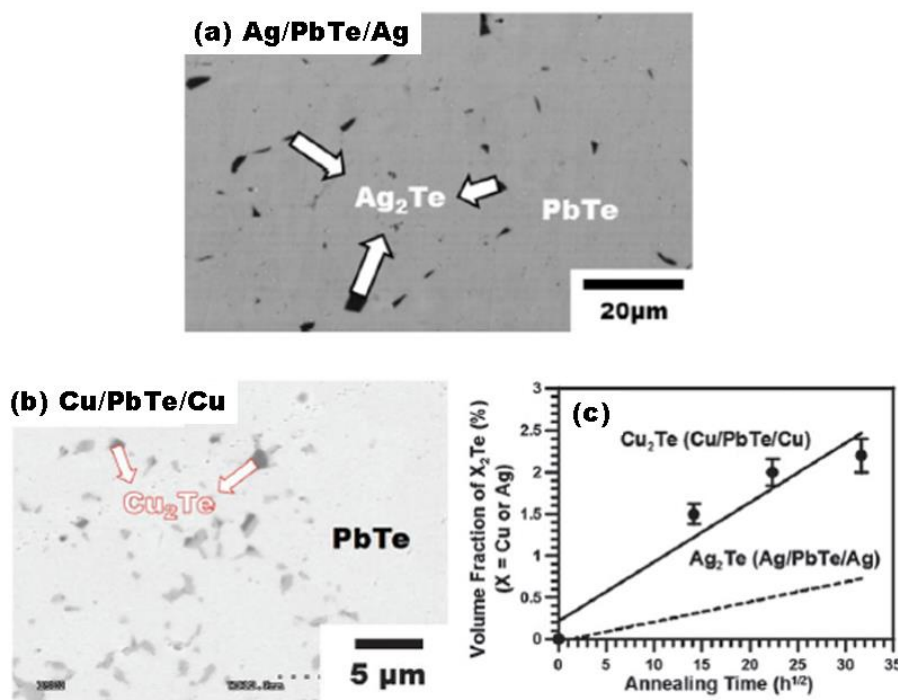


圖 4、(a)Ag/PbTe/Ag、(b)Cu/PbTe/Cu 於 400 °C 進行 1000 小時之斷面觀測。
(c) Ag_2Te 與 Cu_2Te 體積佔比在 400 °C 下隨熱處理增加的狀況 [12、13]。

鑒於中溫模組製程所用之硬鉲法需經過高溫接合過程，近年來開始有研究群將低溫接合技術 SLID(solid liquid interdiffusion)固液擴散接合法的概念應用於熱電模組之製造，主要原理乃利用低熔點金屬(如純錫)於組裝環境下升溫超過其熔點成為液態後，再與兩端固態金屬進行液固反應而完全轉換成具有高熔點的介金屬化合物(intermetallic compound)如圖 5 所示，此種製程方式的優點為可以在低溫的環境下進行組裝，確保工作件不受到高溫損壞，同時組裝完後的高熔點接點可以在高溫的工作環境底下仍能維持良好的熱穩性，這種能在低溫組裝、高溫操作的接點製程方法，在近年來被廣為運用於 3D-IC 先進電子封裝技術的研發上。Lin 等人率先利用此法以低熔點之純銦(In)與高熔點之純銀(Ag)組裝低溫熱電材料 Bi_2Te_3 的模組[14]，根據 Ag-In 二元相圖的預測，當溫度上升的過程中 Ag 與 In 會發生反應形成 AgIn_2 介金屬，而溫度超過 166°C 時， AgIn_2 會分解成液相(L)與 Ag_2In 介金屬兩相，若溫度維持固定，剩餘的液相(L)會繼續與 Ag 反應形成新的 Ag_2In 直到所有的液相皆反應完，最後接點將只存在純 Ag、富 Ag 相(silver-rich phase)及 Ag_2In 介金屬，三種相的熔點皆高於 660°C，也就是說，此接點於溫度 660°C 內工作時，不會有接點熔化導致結構塌陷之問題。此研究團隊亦進一步將此種新型模組於 250°C 下進行 200 小時的熱時效處理作可靠度之評估，此實驗條件等效於模組在 150°C 下工作 15 年，測試結果無失效情形發生。另外，該研究團隊進一步將此技術應用在中溫 PbTe 熱電模組之製造[15]，形成一 PbTe/Ag/ Ag_2In /Ag/Au/ Al_2O_3 層裝結構。經過 400°C 熱時效 1000 個小時後，除了界面強度維持穩定外， Ag_2In 相更轉換成富 Ag 相(silver-rich phase)，進一步使接點操作溫度上限提升超過 660°C。圖 6 為應用 Ag/In/Cu SLID 接合技術封裝(Pb,

Sn)Te 熱電材料之斷面觀察[16]。實驗結果顯示經過 400 °C 200 小時熱處理後，兩邊的界面處分別形成 Ni_3Sn_4 及 $\text{Cu}_{11}\text{In}_7$ ，而中間層 Ag_3In 仍維持穩定，接點剪移強度約為 10.5 - 10.8 MPa，展現此低溫接合技術之潛力。

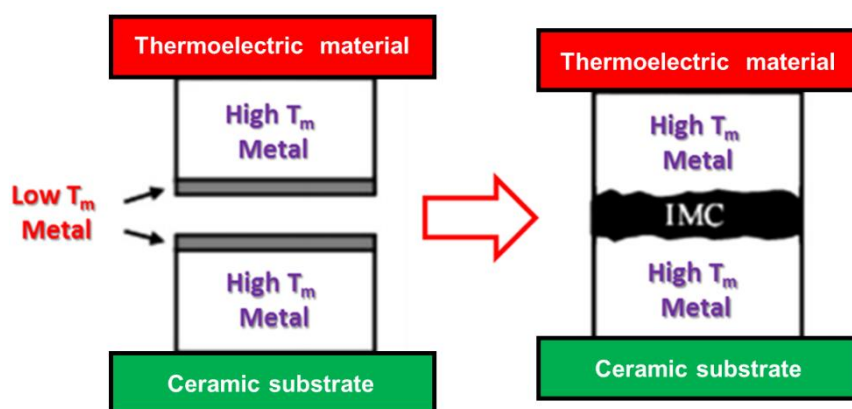


圖 5、SLID 固液擴散接合法原理。

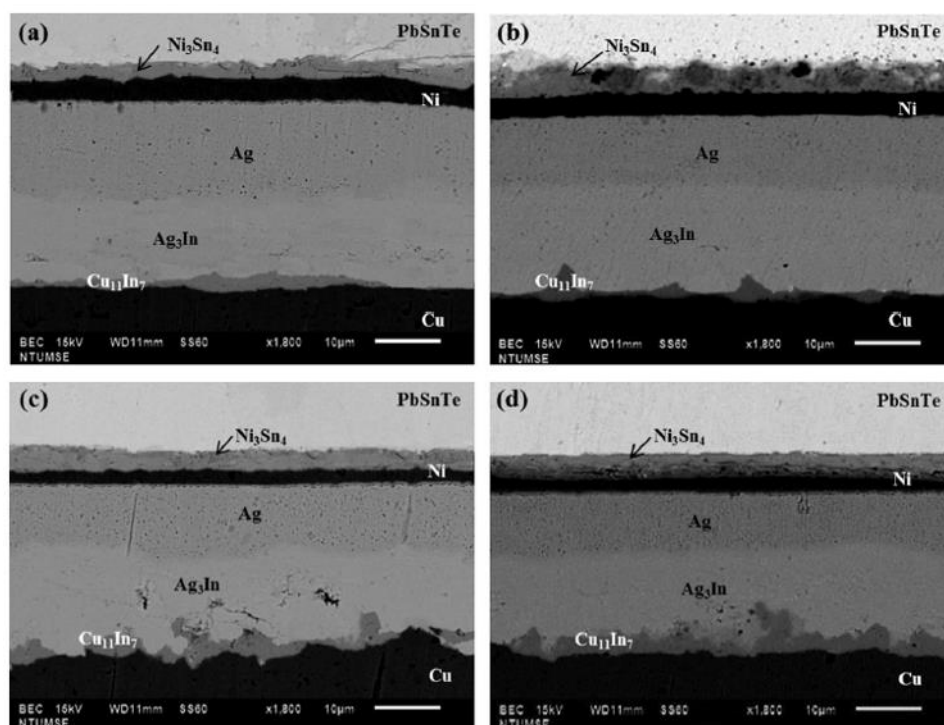


圖 6、(Pb, Sn)Te/Sn/Ni/Ag/In 於(a) 175 °C, (b) 200 °C, (c) 225 °C 及(d) 250 °C 壓接 30 分鐘，再進行 400°C 200 小時熱處理之接面觀察結果[16]。

五、 結論

儘管數十年來，新式、高優值的熱電材料不斷被開發出來，然而熱電材料回收中溫廢熱進行發電的應用，挑戰性仍然十分巨大。就技術的困難點來看包含材料本身的優值是否穩定、模組是否有良好的可靠度、以及取熱系統要如何整合。

要獲得好的熱電轉換效率，作於系統根基的熱電材料就必須要有良好的熱電優值，以及合適的接點材料，並且擁有廣泛的工作溫度區間能進行廢熱轉電。就外部困難點來看，熱電材料、模組與次系統成本的不確定性，乃至 OEM 市場規模大小，一直是長期阻礙熱電發電技術發展的最主要瓶頸。因此，發電性能的提升，和成本的降低，一直是熱電發電技術的研發基調。

綜前所述，一個合適的接點材料必須(1)不能大量固溶到熱電材料(即熱電材料對接點材料的固溶度小)，並與熱電材料不發生劇烈的化學交互作用，(2)接點所貢獻的電阻與熱組必須盡可能的小，並且與熱電材料自身的熱膨脹係數差異不能太大，(3)在更高溫段的工作溫度下，熱電材料或接點往往會因氧化導致電力輸出的劣化、與模組的破損失效。因此合適的抗氧化技術，如模組的密封法或材料的陶瓷抗氧化塗層批覆，都會是未來高溫應用亟待克服的方向。

六、 致謝

本研究承蒙經濟部能源局提供研究經費(計畫編號:105-E0203)，謹表誌謝。

七、 參考文獻

1. Fleurial J., Caillat T., Nersisyan B. J., Ewell R. C., Woerner D. F., Carr G. C., and Jones L. E., Thermoelectrics: From Space Power Systems to Terrestrial Waste Heat Recovery Applications, 2011 Thermoelectrics applications workshop, 2011.
2. Yang J., and Caillat T., Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation, MRS Bulletin. 2006;31: 224.
3. Nolas G. S., Sharp J., Goldsmid H. J., Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments, Springer, 2001
4. Rowe D. M., and Min G., Design theory of thermoelectric modules for electrical power generation, IEEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, 143, p.351, 1996
5. Clin T. H., Turenne S., Vasilevskiy D., and Masut R. A., Numerical Simulation of the Thermomechanical Behavior of Extruded Bismuth Telluride Alloy Module, Journal of Electronic Materials. 2009;38: 994.
6. Wojciechowski K. T., Zybala R. and Mania R., Microelectronics Reliability. 2011;51:1198.
7. Zybala R., Wojciechowski K.T., Schmidt M., Mater. Ceramiczne/Ceram. Mater. 2010;62:481.
8. Weinstein M., and Mlavsky A. I., Bonding of lead telluride to pure iron electrodes, Review of Scientific Instruments. 1962;33:1119.
9. Xia H., Drymiotis F., Chen C. L., Wu A., Chen Y. Y., and Snyder G. J., Bonding and high-temperature reliability of NiFeMo alloy/n-type PbTe joints for thermoelectric module applications, Journal of Materials Science. 2015;50:2700.
10. Orihashi M., Noda Y., Chen L., Kang Y., Moro K., and Hirai T., Ni/n-PbTe and

- Ni/p-Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te Joining by Plasma Activated Sintering, Proceedings ICT 98. XVII International Conference on Thermoelectrics, 1998.
11. Xia H., Drymiotis F., Chen C. L., Wu A., and Snyder G. J., Bonding and interfacial reaction between Ni foil and n-type PbTe thermoelectric materials for thermoelectric module applications, *Journal of Materials Science*. 2014;49:1716.
 12. Li C. C., Drymiotis F., Liao L. L., Dai M. J., Liu C. K., Chen C. L., Chen Y. Y., Liu C. K., Kao C. R., and Snyder G. J., Silver as a highly effective bonding layer for lead telluride thermoelectric modules assembled by rapid hot-pressing, *Energy Conversion and Management*. 2015;98:134.
 13. Li C. C., Drymiotis F., Liao L. L., Hung H. T., Ke J. H., Liu C. K., Kao C. R., and Snyder G. J., Interfacial reactions between PbTe-based thermoelectric materials and Cu and Ag bonding materials, *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3:10590.
 14. Lin W. P., Wang P. J. and Lin C. C., Bonding/barrier layers on bismuth telluride (Bi₂Te₃) for high temperature applications, in 60th Electronic Components & Technology Conference, 2010.
 15. Li C. C., Hsu S. J., Lee C. C., Liao L. L., Dai M. J., Liu C. K., Zhu Z. X., Yang H. W., Ke J. H., Kao C. Robert, and Snyder G. J., Development of interconnection materials for Bi₂Te₃ and PbTe thermoelectric module by using SLID technique, 2015 IEEE Electronic Components and Technology Conference, 2015
 16. Chuang T. H., Yeh W. T., Chuang C. H., and Hwang J. D., Improvement of bonding strength of a (Pb,Sn)Te–Cu contact manufactured in a low temperature SLID-bonding process, *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;613:46.

廢食用生質柴油摻配比例於柴油引擎性能特性之影響分析

Performance Evaluations of Diesel Engine at Various Blending Ratios from Waste Cooking Oil Bio-diesel

賴銘彬^{1*}，陳偉仁²，顧詠元³，李建德⁴

Ming-Pin Lai, Wei-Ren Chen, Yong-Yuan Ku and Chien-Te Lee

財團法人車輛研究測試中心

Environment & Energy Issue Department, Automotive Research and Testing Center,
Taiwan, R.O.C.

摘要

多元化的能源應用為全球車用替代燃料發展的必經過程，同步研發車載廢食用生質柴油(Waste Cooking Oil Bio-diesel, WCOB)有助於降低我國對化石柴油的長期依賴。本研究為探討全廢食用生質柴油對於引擎性能之適用性及其影響程度分析。實驗參數包括生質柴油添加比例(D100/B2-B100)、引擎轉速，油門開度設定為全負載。量測參數包括引擎輸出扭力、馬力與制動馬力燃油消耗率(Brake Specific Fuel Consumption, BSFC)，並針對廢食用生質柴油進行油品分析。實驗結果指出，廢食用生質柴油添加比例越高，則輸出馬力之改善率隨之線性下降變化，而 BSFC 改善率則呈線性增加變化，制動熱效率(Brake Thermal Efficiency, BTE)沒有明顯變化。於 WCOB100 參數設定下，馬力平均改善率約損失 11.2%，BSFC 之平均改善率增加至 15.7%。但 WCOB 添加比例若於 5%v/v(含)以內，則馬力、BSFC 與 BTE 之平均改善率沒有太大差異，皆落於±1%以內。並透過實驗數據分析得知，輸出馬力與 BSFC 之平均改善率皆與生質柴油之熱值直接相關。

關鍵字：生質柴油、廢食用油、熱值

Abstract

Having diversified energy applications is a necessary process to the development of alternative automobile fuels, and the waste cooking oil bio-diesel (WCOB) is one of them. One major benefit of using WCOB is the reduction of the long-term dependence on fossil diesel. Therefore, this study investigated the applicability and effectiveness of WCOB on the engine performance. These experiments were carried out at full throttle with various WCOB blending ratios and engine speed, and then the engine torque, power and fuel consumption were measured. Also, the physical and chemical properties of different ratios of WCOB were analyzed. Interestingly, these

¹ 財團法人車輛研究測試中心，副工程師，
E-mail: hydrogenlai2012@gmail.com

² 財團法人車輛研究測試中心，助理工程師

³ 財團法人車輛研究測試中心，工程師

⁴ 財團法人車輛研究測試中心，副理

results indicated that while the WCOB blending ratios and the power improvement had a negative linear relationship, the WCOB blending ratios and the brake specific fuel consumption (BSFC) improvement had a positive linear relationship. However, different ratios of WCOB did not have a obvious effect on the brake thermal efficiency (BTE). At 100% WCOB, the average improvement of engine power was decreased by 11.2%, but the average improvement of BSFC was increased by 15.7%. On the other hand, when the WCOB ratio was under 5%v/v, the changes in average improvement of engine power, BSCF and BTE were all within $\pm 1\%$. Moreover, these results indicated that the improvement of engine power and BSFC were both directly related to the heating value of biodiesel.

Keywords: Bio-diesel, Waste cooking oil, Heating value

一、前言

地球石油蘊藏量日漸枯竭，再加上經濟成長的帶動下，使得人類對於能源需求量與日俱增，如何找尋永續資源(Sustainable Resources)、替代燃料(Alternative Fuel)及再生能源(Renewable Energy)已成為世界各國刻不容緩的重點發展方向。由美國能源資訊署(U.S. Energy Information Administration, EIA)之預估得知，國際間至 2030 年前能源使用市場仍以液態燃油(含生質燃油)為主軸，並有逐年增加的趨勢，其次市場占有率依序為煤炭、天然氣，再次之為再生能源與核能。並由往年(2001-2011)全球生質柴油生產總量成長走勢發現，2005 年開始每年呈穩定成長變化，又以歐盟之佔有率最具代表性，近年來成長步調趨於穩定；而亞洲與中南美洲則呈現逐年成長的趨勢[1]。國際間，生質燃料技術可概分為第一代、第二代與第三代生質燃料，主要是根據技術成熟度、溫室氣體排放標準與原料的不同而分類。第一代生質燃料技術為已商業化量產的成熟技術，典型原料為常見之油料作物，如菜籽(Rapebeen)、大豆(Soybeen)和棕櫚(Plam)等植物油，以及動物脂肪和廢食用油(Waste Cooking Oil, WCO)。先進生質燃料技術指的是於研發或示範階段的轉化技術，泛稱第二代或第三代技術。這一類別包括動植物油品之氫化脫氧技術[2]，以及藻類生質燃料[3]和使用催化劑將合成氣液化成柴油[4]。也由於第一代生質柴油會因為原料種類與來源的差異，以及油脂成分與製程條件不同，進而造成油品物理與化學性質有所差異。因此目前國際間所量產之生質柴油主要是從大豆油、油菜籽油、棕櫚油或向日葵中提取的原生植物油以及動物脂肪來取得。但我國對於動植物油等料源並不充足，長期皆透過進口取得，導致生質柴油成本高居不下。有鑑於我國長期屬於高油、高糖、高熱量的飲食習慣，每日皆產出許多廢食用油，因此若轉向以廢食用油做為轉酯反應(Transesterification Reaction)的主要料源，有利於我國廢食用油的去化工作與穩定之自主料源取得。不但可大幅降低外購能源的需求，並成功舒緩我國車輛對化石燃料的依賴程度。也由於生質柴油料源相當多元，製程不同對於燃料之物理與化學性質也會有所差異。國際間許多文獻皆各別針對不同料源來探討生質柴油對於

引擎性能及污染排放的特性研究。Xue 等人[5] 以統計方式整理國際間生質柴油之研究成果，分別針對引擎性能、燃油經濟性與污染排放程度進行分析。綜合許多研究結果得知，生質柴油摻配於引擎，則馬力、PM、CO、HC、芳香族化合物(Aromatic Compounds)普遍會有下降的變化，各別佔統計文獻數量之 70.4%、87.7%、84.4%、89.5%與 84.6%；燃油經濟性、NO_x、CO₂、羰基化合物(Carbonyl Compound)，則會隨生質柴油摻配比例增加而上升的趨勢，各別佔統計文獻數量之 87.1%、65.2%、46.2%與 80.0%。但也有部分文獻指出添加生質柴油，則引擎有助於改善 NO_x 與 CO₂ 等污染排放，分別佔統計文獻數量之 29.0%與 38.5%。由統計數據分析得知，引擎性能與污染排放程度皆會因料源、製程、設備與參數條件而有所影響。

近年來有許多文獻陸續針對廢食用生質柴油提出相關研究報告[6-9]。Xue 指出廢食用油相較於化石柴油，雖有較低的點火延遲與熱釋放率特性，但有助於提前點火開始(Start of Injection, SOI)與燃燒開始(Start of Combustion, SOC)時機[6]。此外，燃燒室壓力增加速率與最大汽缸壓力也會有所提升。Enweremadu 與 Rutto [7]則探討廢食用油、植物油(Fresh Vegetable Oil)與化石柴油對於燃燒特性與污染排放之差異。實驗分析得知廢食用油相較於植物油有高黏度與低熱值特性，進而影響燃料霧化特性與點火延遲，且制動熱效率也有較差的表現。而污染排放方面，廢食用油與植物油對於污染改善程度則相當接近。Mohebbi 等人[8]探討廢氣再回收(Exhaust Gas Recirculation, EGR)技術應用於廢食用生質柴油之污染排放控制。實驗結果發現，由於廢食用油有較高之十六烷數與提前燃燒(Advanced Combustion)特性，使得汽缸最高壓力高於化石柴油。雖然廢食用油熱值低於化石柴油，但其提前燃燒與較佳潤滑性，可降低扭力與馬力的損失。實驗證實廢食用油結合冷卻廢氣再回收技術(Cooled EGR)可大幅降低 NO_x 排放，並有效控制 PM 增加，達到同時減量之功效。且於相同 EGR 控制條件下，廢食用生質柴油引擎性能之負面影響程度較低。Can 探討廢食用生質柴油對於燃燒特性、引擎性能與污染的影響[9]。實驗結果指出 B5/B10 添加比例會些微增加燃油消耗率(最高至 4%)，降低熱效率(最高至 2.8%)與 NO_x 排放(最高至 8.7%)。此外，於全引擎負載條件，CO₂ 皆會微幅增加；CO 於低中負載時沒有顯著變化，於全負載時 CO 之改善率約可減量 51%。Roy 等人[10]探討芥花生質柴油(Canola Oil) 與使用過之芥花生質柴油(Used Canola Oil)對於污染排放之探討。實驗結果指出，兩種油品對於引擎性能與污染程度影響差異甚小，並於 B5 添加比例內，相較於化石柴油之制動馬力燃油消耗率(BSFC)與 NO_x 排放沒有增加的趨勢；而 CO 與 HC 則隨生質柴油比例越高而有明顯的改善。其中更發現於高惰轉(High Idling)情況時，NO₂ 排放皆超過 NO_x 總量之 50%。Nguyen 與 Pham 等人[11]探討廢食用棕櫚生質柴油氧化性對於改善引擎性能與污染排放。氧含量較高者，對應可達較佳的十六烷數(Cetane Number)，但會降低燃料中之熱值。實驗結果指出，ISPM、ISCO 與 ISTHC 等指示比排放濃度(Indicated Specific Emission Concentration)會隨氧含量越高而降低；ISNO_x 與 ISCO₂ 則趨勢呈相反之變化。Behcet 等人[12]探討

低成本之廢魚油與雞脂肪，利用轉酯反應製造魚油甲酯(Fish Oil Methyl Ester, FOME)與雞油甲酯(Chicken Fat Methyl Ester, CFME)技術應用於引擎性能與污染測試。實驗結果指出，FOME20 與 CFME20 之低黏度與密度特性，有助於提高霧化特性及促進燃燒室中與空氣混合效果。此外，燃料特性不但符合生質柴油標準，引擎性能也與生質柴油特性相當。實驗結果發現 CO、HC、CO₂、黑煙(Smoke)等污染排放分別可改善 17.34%、12.89%、7.87%與 12.99%。

有鑑於此，廢食用生質柴油若能成功適用於柴油引擎添加，不但可做為我國車用替代燃料、可再生能源，更是永續能源的選項，對我國柴油引擎長期之節能減碳政策有相當實質的幫助。但我國廢食用油來源相對複雜，對引擎之性能及污染排放程度仍需進一步探討。因此，本研究乃針對國內市售全廢食用生質柴油進行試驗，以了解生質燃油摻配比例對於引擎性能之適用性與影響程度探討。

二、實驗設備與方法

2.1 引擎規格及性能測試方法

本研究所使用之柴油引擎為中華汽車所製造，引擎型號為 4M42-4AT2，實體如圖 1 所示，詳細規格如表 1 所示。引擎最大輸出扭力為 294 N-m，最大馬力為 92 kW，壓縮比為 17:1。燃油噴射系統為採用共軌式電子噴射系統，最高噴射壓力為 1600 Bar。排氣系統符合國內 4 期環保法規，後處理器為使用柴油氧化觸媒(Diesel Oxidation Catalyst, DOC)來降低污染排放。引擎性能實驗的測試方法，乃參照 SAE J1995 引擎總馬力測試規範。首先測試前依規定引擎持續一分鐘以上，轉速與扭力變動 $\leq \pm 1\%$ ，冷卻水及機油溫度變化 $\leq \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 為判定基準，暖機完成後調整引擎馬力曲線測試點並將油門設定為全開狀態，每測試點取樣頻率為每秒記錄一次。本研究之耐久引擎性能所需之主要設備為引擎動力計，乃使用變頻交流馬達式動力計(SCHENCK MP-DYNAS 335)，其最大吸收馬力與驅動馬力分別為 335 kW 與 270 kW；最大吸收扭力與驅動扭力分別為 800 N-m 與 630 N-m。由正扭力至負扭力反應速度小於 1 秒，因此可有效執行 SAE J1995 測試程序。



圖 1、測試引擎實照圖(中華汽車 4M42-4AT2)

表 1、重型柴油引擎規格

Manufacturer	China Motor Corporation, CMC 4M42-4AT2
Engine type	Four stroke
Displacement	2.977
Cylinders	4
Bore * Stroke (mm)	95*105
Air breathing system	Turbocharger and intercooler
Compression ratio	17:1
Peak brake power (kW)	92
Peak torque (N-m)	294
Idle speed (RPM)	650+25/-25
Maximum speed (RPM)	3700+100/-50
Recommended fuel	No. 2 diesel fuel
Fuel injection system	Common-rail electronic
Injection pressure (bar)	Max 1600
Cooling system	Water-cooled
After treatment devise	DOC
Emission standards	EURO 4

2.2 廢食用生質柴油分析

表2為廢食用油產製之生質柴油與生質柴油CNS規範比較。生質柴油之主要成分為脂肪酸甲酯(Fatty Acid Methyl Esters, FAME)、游離甘油(Free Glycerol)、單甘油酯(Monoglycerides)、雙甘油酯(Diglycerides)、三甘油酯(Triglycerides)與總甘油(Total Glycerol)含量。經油品分析得知，本實驗所使用之廢食用生質柴油(B100)的FAME含量約達98.08%，唯獨冷濾點(Cold Filter Plugging Point, CFPP)尚未符合CNS15072油品標準，其餘性能指標皆已符合CNS油品規範。本研究為了完整呈現廢食用生質柴油添加比例對於引擎性能與燃油消耗之影響，乃將添加比例細分為D100/B2/B5/B20/B40/B60/B80/B100等。其中D100為標準測試用柴油，代表無添加任何生質燃料；WCOB2則為標準測試柴油中添加體積百分比為2%之廢食用生質柴油；WCOB5則為添加體積百分比為5%之生質柴油比例，以此類推。WCOB100則為100%全廢食用生質柴油，意即油品中無添加任何標準測試用柴油。

化石柴油(D100)與生質柴油(B2/B5/B20/B100)的燃油特性規格如表3所示，主要分析油品中之酯含量(Ester content)、密度、黏度(Kinematic Viscosity)、硫含量(Sulfur Content)、冷濾點、氧化穩定性(Oxidation Stability)、低發熱值(Lower Heating Value, LHV)與C/H/O重量百分比。油品分析得知生質柴油添加比例越高，則密度與黏度都隨之增加，而硫含量則可有效降低。此外，將全廢食用生質柴油以B2、B5與B20比例添加後，冷濾點分別對應為-25 °C、-23 °C與-14 °C，此數值範圍皆適合國內任何天候狀況。再者，全廢食用生質柴油(WCOB100)中含有

11.23%之氧含量，雖然有助於提高燃燒熱釋放率(Heat Release Rate, HRR)，但也因為氧含量過高，相對使得生質燃油熱值較化石柴油低，也可能直接影響生質柴油儲存的氧化穩定性。

表 2、全廢食用油精餾產製之生質柴油與 CNS 規範比較

Property	Unit	CNS15072		Waste Cooking Oil Bio-diesel (WCOB100)
		min	max	
Density@15°C	kg/m ³	860	900	879
Kinematic viscosity@40°C	mm ² /s	3.5	5.0	4.26
Carbon residue	%(m/m)	-	0.3	0.01
Sulfur	mg/kg	-	10	2.02
Ester content	%(v/v)	96.5	-	98.08
Water content	mg/kg	-	500	358
Particulate matter	mg/kg	-	24	10
Cold filter plugging point	°C	-	0	3
Oxidation stability	h	6	-	8.6
Acid number	mgKOH/g	-	0.5	0.27
Iodine number	gI ₂ /100g	-	120	107
Linolenic acid	%(m/m)	-	12	2.95
Unsaturated FAME	%(m/m)	-	1	< 1.0
Methanol	%(m/m)	-	0.2	< 0.01
Monoglycerides	%(m/m)	-	0.8	0.1008
Diglycerides	%(m/m)	-	0.2	ND
Triglycerides	%(m/m)	-	0.2	ND
Free glycerol	%(m/m)	-	0.02	0.009
Total glycerol	%(m/m)	-	0.25	0.0351

表 3、標準柴油與全廢食用生質柴油之特性表

Property	Unit	Diesel	Waste Cooking Oil Bio-diesel				Testing method
		D100	B2	B5	B20	B100	
Ester content	%v/v	0	2.20	5.18	20.49	98.08	CNS 15057
Density@15°C	g/ml	0.8337	0.8346	0.8359	0.8425	0.8791	CNS 14474
Kinematic viscosity@40°C	mm ² /s	2.62	2.65	2.70	2.89	4.26	CNS 3390
Sulfur	ppm	3.55	3.52	3.47	3.24	2.02	CNS 14505
Cold filter plugging point	°C	-	-25	-23	-14	3	CNS 15061
Oxidation stability@110°C	hrs	-	>20.0	>20.0	>20.0	8.6	CNS 15471
Lower heating value	MJ/kg	43.05	42.98	42.85	42.01	37.06	ASTM D240
Element C	wt.%	86.40	86.00	85.43	83.93	76.43	Elemental Analyzer
Element H	wt.%	13.60	12.98	13.52	13.22	12.34	Elemental Analyzer
Element O	wt.%	<0.2	<1.0	<1.0	2.64	11.23	Elemental Analyzer

2.3 相關計算

本研究主要計算包括引擎制動馬力、制動馬力燃料消耗率與致動熱效率等。其中輸出功率主要藉由扭力(Torque)與引擎轉速(Speed)計算而得，如公式(1)所示。制動馬力燃料消耗率則為燃料消耗率($\dot{m}_{fuel}$)與制動馬力之比值計算而得，如公式(2)所示。制動熱效率則由制動馬力、燃料消耗率與燃料熱值(LHV)之計算而得，如公式(3)所示。

$$Power(kW) = Torque(N-m) \times Speed(RPM) / 9.549 \quad (1)$$

$$BSFC(g/kWh) = \dot{m}_{fuel}(kg/s) / Power(kW) \quad (2)$$

$$BTE = Power(kW) / [\dot{m}_{fuel}(g/s) \times LHV(MJ/kg)] \times 100\% \quad (3)$$

三、結果與討論

3.1 引擎性能分析

引擎性能測試條件皆以全負荷情況下運轉，乃將節氣門以全開方式配合引擎動力計之負載，逐秒紀錄指定轉速下之引擎輸出馬力、扭力與制動燃油消耗率等數據。引擎轉速設定於 950 RPM 至 3450 RPM 之間，以 250 RPM 等間距進行引擎性能測試。圖 2 為廢食用生質柴油添加比例下，引擎轉速與制動馬力及輸出扭力之關係。於引擎全油門負載條件設定下，最高之輸出扭力位於轉速 1950 RPM，並可由實驗結果證實生質柴油摻配比例越高則扭力會等比例依序下降，且生質柴油對於引擎輸出扭力曲線也與化石柴油趨勢相當一致。以最大扭力之引擎轉速(1950 RPM)為例，D100 引擎最高扭力可達 284 N-m，而 WCOB100 為降低至 252 N-m，兩者相差 32 N-m，換算得知使用 WCOB100 相較於化石柴油之最大扭力約損失 11.26 %。於引擎輸出馬力部分，引擎全油門開度與額定轉速(3200 RPM)情況下，D100 最高輸出馬力為 91.11 kW，而 WCOB20 最高輸出馬力為 81.65 kW，兩者相差了 9.46 kW，換算得知使用 WCOB100 相較於化石柴油之最大馬力約損失 10.38 %。

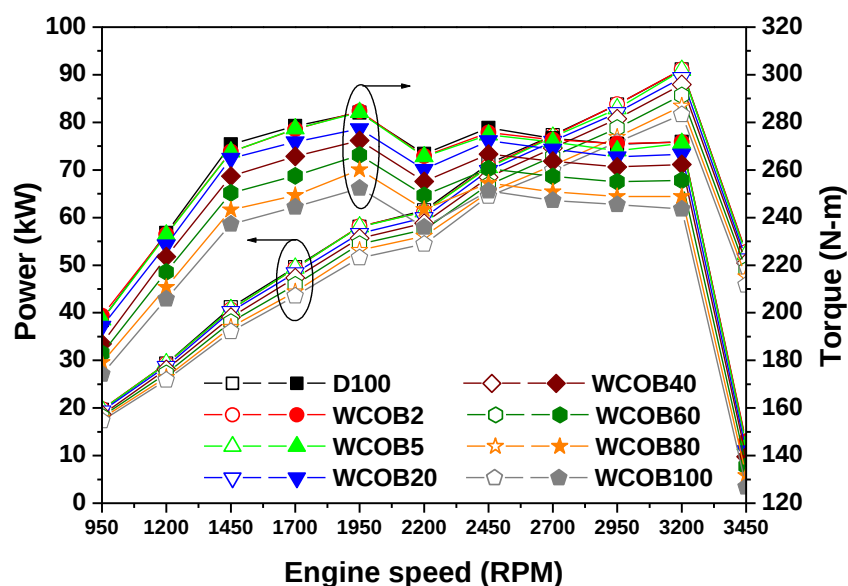


圖 2、不同廢食用生質柴油添加比例下，引擎轉速對輸出馬力與扭力之影響

圖 3 為不同廢食用生質柴油添加比例之引擎轉速對馬力改善率的關係。由於引擎制動馬力與輸出扭力存在一個比例關係，因此從馬力之改善率也可以類比對應引擎輸出扭力之改善效果。生質柴油摻配比例之馬力改善範圍主要是與 D100 之馬力數據相比，主要是對應該引擎轉速 950 至 3450 RPM 數值中最高點(綠色)、最低點(藍色)及平均值(紅色)。實驗結果得知，廢食用生質柴油之添加比例越高，則輸出馬力改善率之最高值、最低值與平均值皆會隨之下降。其中，WCOB2 之馬力改善率介於 1.0% ~ -1.1% 之間，綜合所有引擎轉速之馬力平均值為 -0.2%；WCOB5 之馬力改善率介於 0.1% ~ -1.2% 之間，綜合所有引擎轉速之馬力平均值為 -0.6%；而生質柴油添加比例達 WCOB100 之馬力改善率則介於 -9.4% ~ -12.8% 之間，綜合所有引擎轉速之馬力平均值為 -11.2%。整體來看，廢食用生質柴油添加比例越高，下降之幅度越明顯；而 WCOB5 (含) 以內之改善程度介於 1.0 ~ -1.2% 之間。所以證實廢食用生質柴油添加 5% 以內對引擎馬力沒有太大的影響。

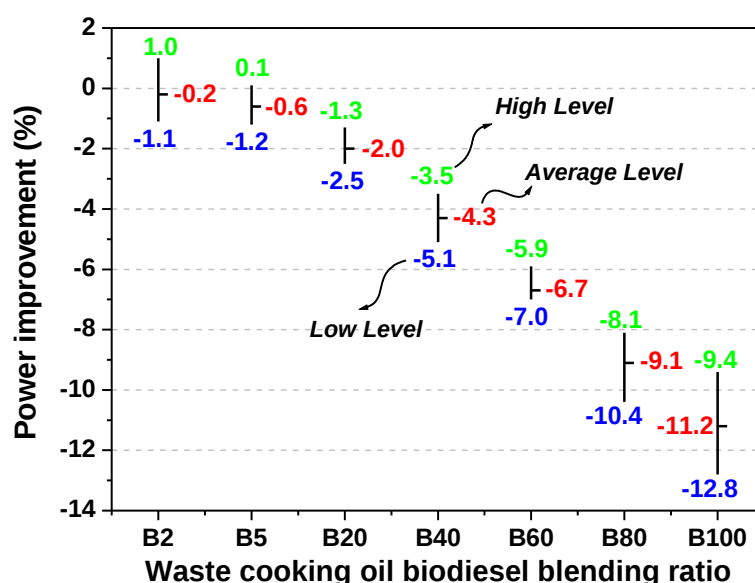


圖 3、不同廢食用生質柴油添加比例下，引擎轉速對馬力改善率的關係

3.2 燃油經濟與熱效率分析

圖 4 為探討不同廢食用生質柴油添加比例之引擎轉速對制動馬力燃油消耗率(BSFC)的影響。此乃評估引擎輸出單位制動馬力(kW)時所需要的燃油消耗率(g/h)。燃油經濟評估中，BSFC 數值越低越好，越高則代表燃油消耗率較高。實驗結果得知，BSFC 隨著引擎轉速增加，呈現先下降再上升的趨勢，主要是因為低引擎轉速時輸出馬力較低，因此引擎轉速過低時，制動馬力單位燃油消耗率則會較高。但隨引擎轉速增加則會逐漸遠離調諧區(Performance Tuning)，使得 BSFC 隨引擎轉速增加呈正相關趨勢。其中最低的燃料消耗率出現於引擎轉速 1700 RPM 時，此最低燃油消耗率之引擎轉速又可稱為經濟轉速。整體來說，生質柴油相較於化石柴油會有較高的制動燃油消耗率，且消耗量幅度隨著摻配比例越高越明顯。實驗參數設定下，摻配高比例之生質柴油需增加燃油消耗率，才可達到所設定之單位輸出制動馬力。以經濟轉速 1700 RPM 為例，D100 之 BSFC 為 210.4 g/kWh，WCOB100 之 BSFC 則為 246.1 g/kWh，兩者之間相差約 35.7 g/kWh。換算得知於經濟轉速條件下，使用 WCOB100 油品需額外增加 16.96 % D100 之 BSFC；WCOB5 油品需額外增加 1.12 % D100 之 BSFC；WCOB2 油品需額外增加 0.58 % D100 之 BSFC。以最大馬力 3200 RPM 為例，D100 之 BSFC 為 247.4 g/kWh，WCOB100 之 BSFC 則為 285.4 g/kWh，兩者之間相差約 38.0 g/kWh。換

算得知於引擎最大馬力之轉速條件下，使用 WCOB100 油品需額外增加 15.36 % D100 之 BSFC；WCOB5 油品需額外增加 0.26 % D100 之 BSFC；WCOB2 油品需額外增加 0.01 % D100 之 BSFC。此現象之原因為生質柴油中含有高含量的氧原子，使得燃油熱值會顯著低於化石柴油。因此若欲達到相同單位制動馬力輸出，則需額外提供較多的燃油消耗。但仍可由實驗結果發現，廢食用油產製之 B2 與 B5 摻配比例設定下，於油門全開與任何轉速設定對 BSFC 不會有明顯的影響。

圖 5 為探討不同廢食用生質柴油添加比例之引擎轉速對制動馬力燃油消耗改善率的關係。實驗結果得知，廢食用生質柴油之添加比例越高，則最高值、最低值與平均值皆會隨之增加。其中，WCOB2 之 BSFC 改善率介於-0.7% ~ 0.7% 之間，綜合所有引擎轉速之 BSFC 平均值為-0.1%；WCOB5 之 BSFC 改善率介於 0.0% ~ 2.1%之間，綜合所有引擎轉速之 BSFC 平均值為 0.9%；而 WCOB100 之 BSFC 改善率則介於 14.3% ~ 19.6%之間，綜合所有引擎轉速之 BSFC 平均值為 15.7%。整體來看，全廢食用生質柴油添加比例越高，則 BSFC 改善幅度越明顯；而 B5 (含) 以內則沒有顯著之影響，改善程度介於-0.7 ~ 2.1%之間，平均值差異介於-0.1 ~ 0.9%之間。

圖 6 為不同廢食用生質柴油添加比例之引擎轉速對制動熱效率(BTE)之影響。制動熱效率定義為引擎測試參數設定下，引擎輸出功率佔輸入引擎燃料之熱量百分比。實驗結果顯示不同添加比例之廢食用生質柴油與化石柴油之制動熱效率無顯著變化，最佳熱效率位於引擎經濟轉速為 1700 RPM 處，參數設定下 D100 可高達 39.6%，依序為 WCOB2(39.5%)、WCOB5(39.4%)與 WCOB20(39.3%)。圖 7 為探討不同廢食用生質柴油添加比例之引擎轉速對制動熱效率改善的關係。實驗結果證實，於低摻配廢食用生質柴油比例(WCOB2-WCOB40)條件設定下，BTE 改善率沒有太大的差異，約介於-0.9 ~ 1.4%之間；反而於高摻配比例(WCOB60-WCOB100)時，廢食用生質燃油相較於化石柴油有較差的制動熱效率表現，約介於-3.2 ~ 1.3%之間。

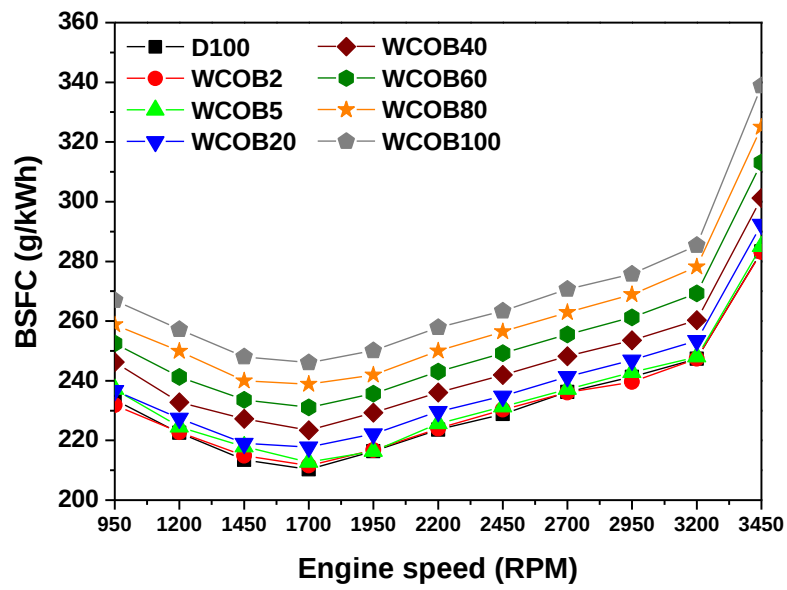


圖 4、不同廢食用生質柴油添加比例下，引擎轉速對致動馬力燃油消耗率之影響

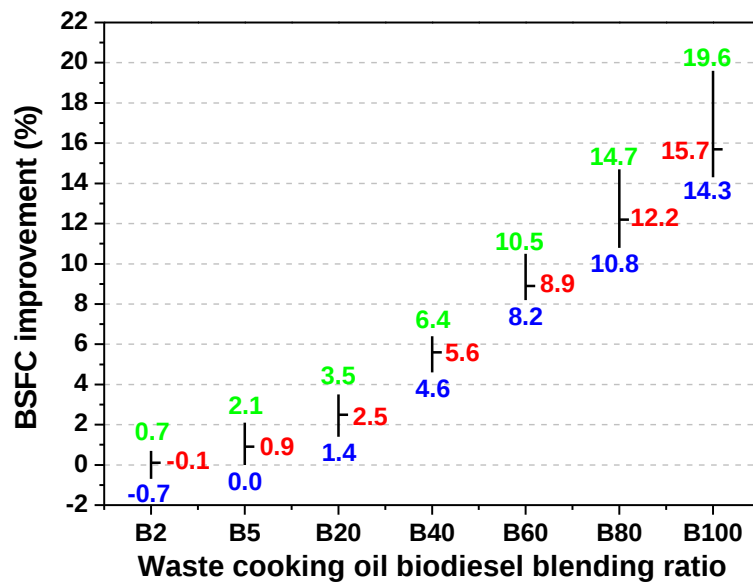


圖 5、不同廢食用生質柴油添加比例下，引擎轉速對制動馬力燃油消耗率改善的關係

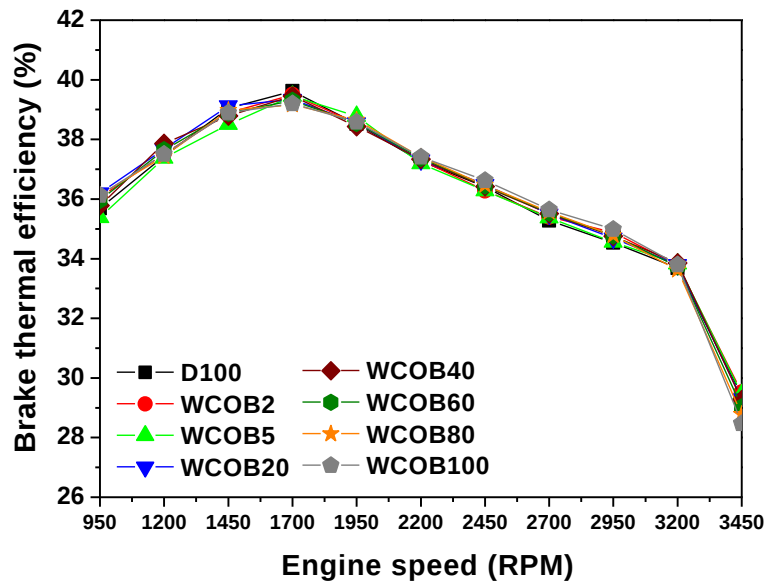


圖 6、不同廢食用生質柴油添加比例下，引擎轉速對制動熱效率之影響

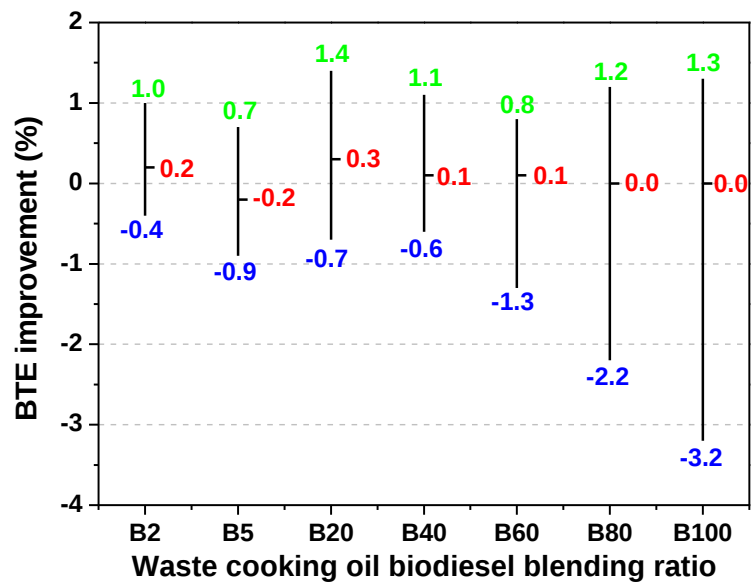


圖 7、不同廢食用生質柴油添加比例下，引擎轉速對制動熱效率改善的關係

3.3 馬力/燃油消耗率/熱效率平均改善率之比較

圖 8 為分析廢食用生質柴油添加比例與引擎性能(馬力/燃油消耗率/熱效率)平均改善率的關係。此圖乃綜合比較馬力、BSFC、BTE 三者之平均改善率關係，透過回歸方式來探討廢食用生質柴油添加比例之影響。由數據分析得知，廢食用生質柴油添加比例越高，則 BSFC 平均改善率呈線性增加的趨勢($BSFC = -0.1137*WCOBR + 0.129$)，判定係數 R^2 約可達 0.9993；而馬力平均改善率呈線性下降趨勢($Power = 0.1577* WCOBR - 0.349$)，判定係數 R^2 約可達 0.9976；而 BTE 平均改善率則不受廢食用生質柴油添加比例所影響。目前尚未發現相關研究針對平均改善率進行比較，日後可針對不同料源及油品種類來進行不同生質柴油摻配比例對於引擎性能與燃油消耗平均改善率之線性回歸比較，以了解引擎馬力損失與油耗增加之影響程度。

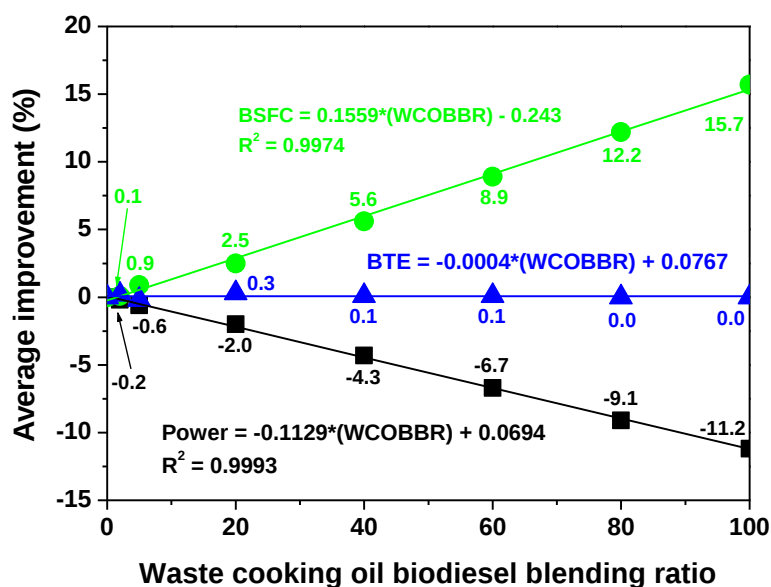


圖 8、廢食用生質柴油添加比例與引擎性能(馬力/燃油消耗率/熱效率)平均改善率的關係

四、 結論

本研究乃針對廢食用生質柴油對於引擎性能與燃油經濟性進行試驗，以了解燃油摻配比例對於柴油引擎之適用性與影響程度探討。透過油品分析得知，廢食用油添加比例越高，則密度與黏度都會隨之增加，而熱值會因生質柴油中之氧含量增加而降低，進而影響引擎之性能與燃油消耗之表現。實驗結果指出，廢食用生質柴油添加比例越高，輸出馬力之改善率則隨之下降，BSFC則隨之增加，BTE則沒有帶大差異。於B100參數設定下，扭力平均改善率約損失11.2%，BSFC之改善率約提高至15.7%。但廢食用生質柴油若於B5(含)以內，則扭力、BSFC與BTE

則平均改善率沒有太大差異，皆落於 $\pm 1\%$ 以內。並透過實驗數據分析得知，輸出馬力與BSFC之平均改善率皆與生質柴油中之熱值直接相關。此外，廢食用油從物性與化性分析結果來看，雖然冷濾點無法符合我國CNS規範，但經過油品分析得知，少量添加(B5以內)仍可將CFPP控制在 -23°C 以下，相當適合國內任何氣候條件。因此，也希望透過本研究可做為國內政策方向的參考，提供技術支援來解決我國廢食用生質柴油供過於求的困境。

五、誌謝

本研究承蒙經濟部研究機構能源科技專案（計畫編號：105-D0110）補助，謹此誌謝。

六、參考文獻

1. J. M. Silva, M. A. Soria, L. M. Madeira, Challenges and Strategies for Optimization of Glycerol Steam Reforming Process, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.42, pp. 1187-1213, 2015.
2. A. Singer, O. Schröder, C. Pabst, A. Munack, J. Bünger, W. Ruck, J. Krah, Aging Studies of Biodiesel and HVO and Their Testing as Neat Fuel and Blends for Exhaust Emissions in Heavy-duty Engines and Passenger Cars, *Fuel*, Vol. 153, pp.595-603, 2015.
3. P. Nautiyal, K. A. Subramanian, M. G. Dastidar, Recent Advancements in the Production of Biodiesel from Algae: A Review, *Fuel*, Vol.155, pp. 144-154, 2015.
4. M. Lapuerta, O. Armas, J. J. Hernández, A. Tsolakis, Potential for Reducing Emissions in a Diesel Engine by Fuelling with Conventional Biodiesel and Fischer-Tropsch Diesel, *Fuel*, Vol.89, pp. 3106-3113, 2010.
5. J. Xue, T. E. Grift, A. C. Hansen, Effect of Biodiesel on Engine Performances and Emissions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.15, pp. 1098-1116, 2011.
6. J. Xue, Combustion Characteristics, Engine Performances and Emissions of Waste Edible Oil Biodiesel in Diesel Engine, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.23, pp. 350-365, 2013.
7. C.C. Enweremadu, H.L. Rutto, Combustion, Emission and Engine Performance Characteristics of Used Cooking Oil Biodiesel-A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.14, pp. 2863-2873, 2010.
8. A. Mohebbi, M. H. Komarizade, S. Jafarmadar, J. Pashai, Use of Waste Cooking Oil Biodiesel in a Tractor DI Diesel Engine, *Journal of Food, Agriculture & Environment*, Vol.10, pp. 1290-1297, 2012.
9. Ö. Can, Combustion Characteristics, Performance and Exhaust Emissions of a

- Diesel Engine Fueled with a Waste Cooking Oil Biodiesel Mixture, *Energy Conversion and Management*, Vol.87, pp. 676-686, 2014.
10. M. M. Roy, W. Wang, J. Bujold, Biodiesel Production and Comparison of Emissions of a DI Diesel Engine Fueled by Biodiesel–diesel and Canola Oil–Diesel Blends at High Idling Operations, *Applied Energy*, Vol.106, pp. 198-208, 2013.
 11. V. H. Nguyen, P. X. Pham, Biodiesels: Oxidizing Enhancers to Improve CI Engine Performance and Emission Quality, *Fuel*, Vol.154, pp. 293-300, 2015.
 12. R. Behçet, H. Oktay, A. Çakmak, H. Aydın, Comparison of Exhaust Emissions of Biodiesel–Diesel Fuel Blends Produced from Animal Fats, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.46, pp. 157-165, 2015.

鈣循環二氧化碳捕獲試驗廠實驗測試結果

Studying of the Calcium Looping CO₂ Capture Process

黃欽銘¹、柳萬霞²、陳旺³、陳瑞燕⁴、陳威丞²、周揚震¹、張育誠²、
張文振⁵、溫增文⁵、徐恆文⁶

Chin-Ming Huang, Wan-Hsia Liu, Wang Chen, Jui-Yen Cheng, Wei-Cheng Chen,
Yiang-Chen Chou, Yu-Cheng Chang, Wen-Chen Chang, Tzeng-Wen Wen,
Heng-Wen Hsu

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

摘要

從2008年開始工研院執行經濟部能源局委辦的「鈣迴路捕獲二氧化碳技術」，2010年在新竹建立3kW_t實驗廠，並已經在2013年於台灣水泥公司花蓮和平廠建立1.9MW_{th}鈣迴路二氧化碳捕獲試驗廠。期間除了持續進行試驗廠的長期運轉測試外，並已經於2016年在同一地點建成一座500kW_{th}鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統。該500kW_{th}試驗工廠就設置在1.9MW_{th}鈣迴路二氧化碳捕獲試驗廠旁。工研院設置於台泥和平廠的1.9MW_{th}鈣迴路二氧化碳捕獲試驗廠，已利用各種不同的系統操作參數，來進行二氧化碳捕獲效率測試以及連續運轉操作性能驗證，而500kW_{th}鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統已完成挾床式反應器內氧化鈣粉體之水合反應，探討操作條件對反應器內粉體輸送及水合轉化率之影響。本文將介紹工研院在1.9MW_{th}及500kW_{th}試驗工廠的最新實驗結果。

關鍵字：鈣迴路、二氧化碳捕獲、碳捕獲與封存

Abstract

Industrial Technology Research Institute (ITRI) Capture carbon dioxide(CO₂) technology started in 2008. In 2010 ITRI established a 3kW_{th} laboratory plant. The 1.9MW_{th} calcium looping pilot plant designed by ITRI had been constructed within the Taiwan Cement Cooperation's Plant in Hualien in 2013. In 2016 ITRI had been constructed a 500kW_{th} cascaded cyclones system.

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員，
E-mail: hcm2001@itri.org.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深研究員

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副工程師

⁴ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員

⁵ 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深工程師

⁶ 工業技術研究院綠能與環境研究所，正工程師

The 500kW_{th} pilot plant is close to the 1.9MW_{th} pilot plant. The parametric investigation of CO₂ capture efficiency and the continuous operation performance under steady state of system in the 1.9MW_{th} pilot plant has been studied. Effects of operating conditions on the calcium-based sorbent transportation performance and hydration conversion in an entrained-bed hydrator were investigated in the 500kW_{th} pilot plant. This article will show the newest results of the each pilot plant of ITRI.

Keywords: calcium looping, CO₂ capture, CCS

一、前言

根據政府間氣候變遷委員會(IPCC)所作的分析，若大氣中的 CO₂ 平均濃度高於 550 ppm 時，全球平均溫度將會升高超過 6°C (IPCC, 2007)，其後果可能造成嚴重的全球氣候變遷問題，並導致無可挽救的生態浩劫，因此 IPCC 極力呼籲各國政府推行 CO₂ 減量工作。因應長期上升的 CO₂ 排放趨勢，八大工業國已經達成提高能源生產和使用效率、發展再生能源、重新考量核能發展的重要共識，其中發展 CO₂ 捕獲與封存技術(CO₂ Capture and Storage，簡稱 CCS)以降低二氧化碳排放，為其中之關鍵項目。美國海洋與大氣局 (National Oceanic & Atmospheric Administration, NOAA) 設在夏威夷的莫納羅亞觀測站 (Mauna Loa Observatory in Hawaii) 量測到 CO₂ 在 2015 年平均濃度為 400.8ppm，同年全球 CO₂ 平均濃度為 399.4ppm，NOAA 在 1960 年代開始這項測量時全球 CO₂ 平均濃度尚未超過 320ppm，如圖 1【1】所示。

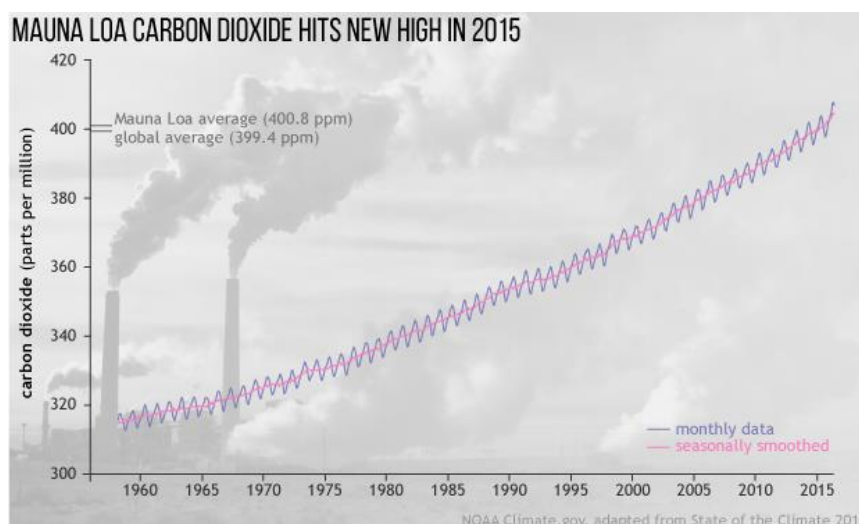


圖 1、CO₂ 濃度歷年變化

目前我國對於 CO₂ 減量的因應策略，是以能源效率提升、再生能源和擴大天然氣使用為主，但由於再生能源受本身自然環境與成本所限制，無法大量取代化石能源使用，而屬低碳之天然氣自產的部分僅能勉強供應民生，商業及發電上幾乎完全仰賴進口，價格受國際市場波動大且價格昂貴，若大量使用將對國內電價與能源價格造成影響；煤炭為蘊藏量最豐富的化石能源，

也是我國電力來源比重最多的燃料。其消費量持續增加中，至 2010 年已達 62.9 百萬公噸【2】，2016 年我國以煤炭發電約佔我國總體電力供應量的 35.4%【3】，由於其相對價廉且蘊藏量豐富長期價格穩定，無疑為穩定國內能源扮演著重要的角色，但相對的亦是 CO₂ 排放的主要來源。根據國際能源總署統計，我國 2013 年由燃料排放出的 CO₂ 排放量達 2.487 億噸、全球排名約為 21 名，佔全球排放量的 0.77%【4】。我國「永續能源政策綱領」中宣示，要在 2016~2020 年間把二氧化碳排放量降到 2008 年的水準，在 2025 年降到 2000 年的水準，同時將發電事業低碳能源的比例提升至 55%。要能持續使用相對低價的煤炭，又同時降低臺灣的電力排放係數，碳捕獲與封存技術(CCS)技術可提供一個雙贏的解決方案。煤炭除能源供應外水泥業的使用量也非常的大，水泥產業主要使用原料包括煤炭、石灰石、黏土、石膏等，其中又以煤炭的比重最高，占成本的比重約 3 至 4 成，水泥的製造過程中除煤炭會產生 CO₂ 外亦會有大量的 CO₂ 經由石灰石排放；由於 CO₂ 排放量隨著世界經濟成長而持續增加，未來全世界都將面臨 CO₂ 減量的龐大壓力，因此 CO₂ 減量將成為能源使用的重要課題。

二氧化碳捕獲與封存(Carbon Capture and Storage, CCS)技術已經成為國際上備受矚目的減碳手段。CCS 技術可以提供一個大量緩和 CO₂ 排放的可能性，也是國際間認為相當有潛力的 CO₂ 減量機制，亦是目前美國、歐盟、澳洲和日本等國家的研究重點。研究指出 CCS 技術中的多數成本均消耗在捕獲(capture)技術上，其中捕獲分離的成本就佔了 CCS 總成本的 75 % 左右【5、6】，相對之下花費在封存(storage)部份的成本則較少，可見捕獲技術的重要性，若能在捕獲技術將成本降低，必可提高其在市場上的競爭力。

CO₂ 捕獲路徑依燃燒方式區分為燃燒後捕獲 (Post-combustion Capture)、燃燒前捕獲 (Pre-combustion Capture)、富氧燃燒 (Oxy-fuel Combustion)。燃燒前捕獲(即氣化技術)與富氧燃燒，皆屬從源頭直接產生高濃度之 CO₂，而燃燒後捕獲則需將較低濃度的 CO₂，經由吸收或吸附等程序將 CO₂ 提濃至 80% 以上。CO₂ 捕獲分離技術大致可分為物理與化學吸收、物理與化學吸附、低溫蒸餾與薄膜分離程序等。一般來說，吸附、低溫蒸餾與薄膜分離程序，較適用於高濃度 CO₂ 與 H₂ 的分離，而吸收程序則適用於煙氣中的 CO₂ 捕獲提濃。

目前捕獲技術的發展方向以盡量縮小燃煤電廠蒸汽流程修改幅度為主，力求電廠衝擊的最小化，降低缺電危機的可能。例如美國能源部(DOE)積極評估的先進捕獲醇胺系統(Advanced Amine Based CO₂ Capture System)，就是引原來電廠內的中壓蒸汽來再生吸收劑，透過降低發電輸出的方式捕獲 CO₂。工研院則是發展 CaCO₃/CaO 迴路法 CO₂ 捕獲系統技術，透過充分的熱回收，可以比醇胺吸附法更節能，同時還會增加電廠出力，降低對產業發展的影響程度。

碳酸化/煅燒(CaCO₃/CaO)循環過程這概念最早是 1867 年提出，在 1931 年 Gluud 等【7】就採用 CaO 吸收水煤氣反應產生的 CO₂，促進 CO 轉化和

CO₂分離，製備高純度氫氣。1966年Curran等【8】提出用鈣基吸收劑脫除煤炭氣化的過程中所產生的CO₂，但當時CO₂釋放入大氣當中並不是一個重要的議題，應此沒有再進一步的研究；1976年時Squires【9】於煤炭氣化所產生的混合氣體中加入石灰處理CO₂，同樣也未受到大家的注意。一直到了1994年Han等【10】提出了利用碳酸化/煅燒的可逆反應，作為製氫過程中高溫分離CO₂的方法，這種思考才重新引起大家的注意。Shimizu等【11】採用雙流體化床反應器對燃燒過程中脫除煙氣中的CO₂進行了研究，Abanades和其研究夥伴Grasa等【12】分析了CO₂與石灰反應時的轉化極限，提出了吸收劑最大吸收能力只與循環次數有關的半經驗模型。

由於CCS產業尚在起步階段，本計畫將架構在前期能專計畫「淨煤及二氧化碳捕獲封存技術發展」之成功的基礎上。目前已經建立一座1.9MWt鈣迴路捕獲先導試驗廠與一座500kWth鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統，經由測試與技術驗證，來建立系統可靠度、高效能的放大技術能力與自有的專利組合技術，達成30MWt鈣迴路捕獲示範廠之設計目標。另亦將建立固體吸附劑測試系統，領導各單位進行性能測試與放大研究。

我國在CCS相關的產業計有工程設計顧問業、化工機械業、污染防治設備與工程業、水泥業、鋼鐵業、高壓氣體製造業、鍋爐業、工業爐業、電氣機械業、鑽探與採礦業等，皆有相當的基礎與能量，具有建立我國CCS產業之潛力。其中尤以CO₂捕獲產業與地域環境的關聯性相對較低，而與燃燒廢氣之產業特性較有關，因此可拓展至海外廣大市場，特別是在中國大陸與東南亞，將是我們最大的機會。基本上CO₂捕獲廠的建構，包含了基本設計規劃、整廠設計與控制、主要捕獲與再生設備製造、淨化系統與空氣分離、熱回收與整合利用等技術。

除了工研院外目前全球有三個主要的研發團隊，一為以美國俄亥俄州立大學(Ohio State University)為首，並包括American Electric Power、Babcock & Wilcox、Clear Skies Consulting、CONSOL Energy、Duke Energy、Specialty Minerals等公司。二為以西班牙INCAR-CSIC(Instituto Nacional del Carbón - Consejo Superior de Investigaciones Científicas)為首，並包括HUNOSA、Endesa Generación、Foster Wheeler、lut.fi、IFK and Imperial College London等公司與學校。三為以德國達姆斯特技術大學的能源系統與技術研究所(Energy Systems and Technology - Technische Universität Darmstadt, EST)為首，並包括ALSTOM、e.on、HITACHI POWER EUROPE等知名公司。

二、CaCO₃/CaO循環迴路捕獲CO₂系統原理

利用CaO來捕獲CO₂之優勢，即在其價廉且吸收容量高，理論上吸收容量最高可達0.7857kg CO₂/1kg CaO。而實際上在理想狀態下約有0.393kg CO₂/1kg CaO，遠高於其他吸收或吸附劑如0.06kg CO₂/1kg MEA(乙醇胺)，0.088kg CO₂/1kg 活性炭，0.132kg CO₂/1kg Silica GEL(矽膠)等。

整個系統裝置主要由碳酸化爐(carbonator)與煅燒爐(calciner)組成，利用

石灰 (CaO) 吸收煙氣中之 CO₂ 形成石灰石 (CaCO₃) 之碳酸化反應將 CO₂ 捕獲，反應溫度約在 600~700°C。再將 CaCO₃ 經由煅燒反應，反應溫度約在 850~950°C，將 CO₂ 排出，此時 CO₂ 濃度可達 90% 以上。碳酸化反應為放熱反應，所釋出之熱量可回收再利用，作為 CaCO₃ 分解成 CO₂ 與 CaO 所需的熱能。如此碳酸化與煅燒二反應循環操作而將 CO₂ 捕獲提濃，高濃度 CO₂ 則可另外收集後將其封存或作其他的再利用，多次循環使用後失去足夠活性的 CaO 吸附劑則會排放，可完全作為水泥原料或排煙脫硫吸收劑或其他的用途。另需補充新鮮之 CaCO₃ 進入煅燒爐以產生新鮮的 CaO 吸附劑，以維持系統的平衡與高的捕獲效率。如此反覆碳酸化-煅燒迴路操作，可將煙氣中之 CO₂ 捕獲並提濃至 90% 以上。反應方程式如下所示，簡易流程示意圖則如圖 2 所示。

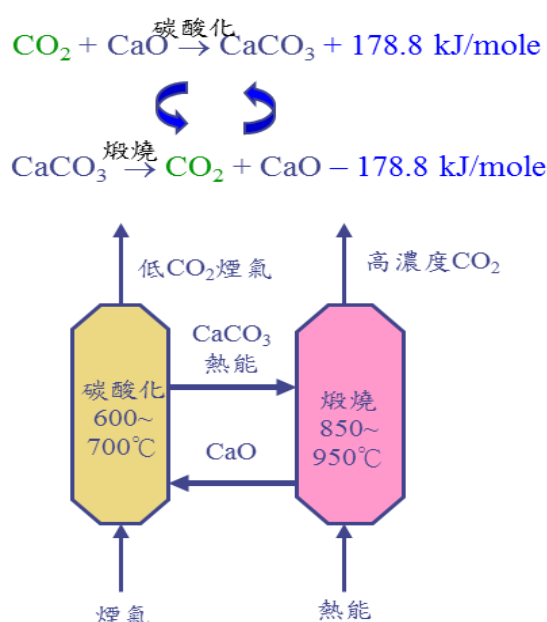


圖2、簡易流程示意圖

目前使用的 CaO 來源主要為煅燒石灰石 (CaCO₃) 而來，石灰石在自然界中礦藏量豐富且價格便宜，但由於其煅燒會產生二氧化碳，因此得到的 CaO 必須重複利用才能達到 CO₂ 減量之目的。使用 CaO 作為吸附劑有許多優點，相對於其他化學吸收劑而言，其成份安全、穩定、價格便宜，且吸附量較大。

碳酸化爐是展現鈣迴路系統的性能指標，主要以捕獲效率與轉化率來表示。捕獲效率(capture efficiency, E_{carb})的定義為 CO₂ 進料量中被吸附劑捕獲的比率：

$$E_{carb} = \frac{CO_2 \text{進料量} - \text{出口} CO_2 \text{量}}{CO_2 \text{進料量}} \quad (1)$$

另外，CaO 轉化率(conversion, X)則是估計操作效能的另一指標，表示 CaO

經碳酸化爐後吸附 CO₂ 生成 CaCO₃ 的比率：

$$X = \frac{CaO \text{ 進料量} - CaO \text{ 出料量}}{CaO \text{ 進料量}} = \frac{CaCO_3 \text{ 生成量}}{CaO \text{ 進料量}} \quad (2)$$

由於吸附反應只在顆粒表面進行，而不會是 100% 重量的吸附劑皆會發生反應，因此會存在一個於該溫度壓力下最大的轉化率(或稱為平衡轉化率，X_{max} 或 X_{ave})，其與粒子大小及表面孔隙度相關；由於吸附劑經多次循環煅燒後，表面的孔隙度會減少，吸附劑粒子漸漸失去活性，因此最大轉化率也會隨之下降，而實際操作的轉化率會低於此值。而由於捕獲之 CO₂ 莫耳數與 CaO 轉化之莫耳數相同，因此可以用簡易的質量平衡可得到捕獲效率(E_{carb})與轉化率(X)之關係式：

$$F_{CaO} X = F_{CO_2} E_{carb} \quad (3)$$

其中 F_{CaO} 為 CaO 進入碳酸化爐之通量(mol/ m² s)，F_{CO₂} 則為 CO₂ 進入碳酸化爐之通量(mol/m² s)。

三、實驗設備

1.9MWt 鈣迴路捕獲先導試驗廠自台泥和平廠 2 號窯之煙囪（排放口）引出排氣。原氣量約為 558,000 Nm³/hr(wet base); 以質量流率計算為 695.1 t/hr；溫度 105 °C。最大引入碳酸化爐煙氣量為 2,083 m³/hr，溫度 70 °C，以質量流率計算為 3.1 t/hr。可捕獲 CO₂ 約 0.607 t/hr，若加計石灰石煅燒所產生的 CO₂，總捕獲 CO₂ 量約 1.0 t/hr。而 500kWth 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統加計石灰石煅燒所產生的 CO₂，總捕獲 CO₂ 量約 0.25 t/hr。

試驗廠系統包含碳酸化爐與週邊設備、煅燒爐、儲槽、循環系統、儀控與高濃度 CO₂ 煙氣分離及二氧化碳液化設施等單元，1.9MWt 鈣迴路捕獲先導試驗廠示意圖如圖 3 所示，500kWth 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統示意圖如圖 4 所示。說明如下：

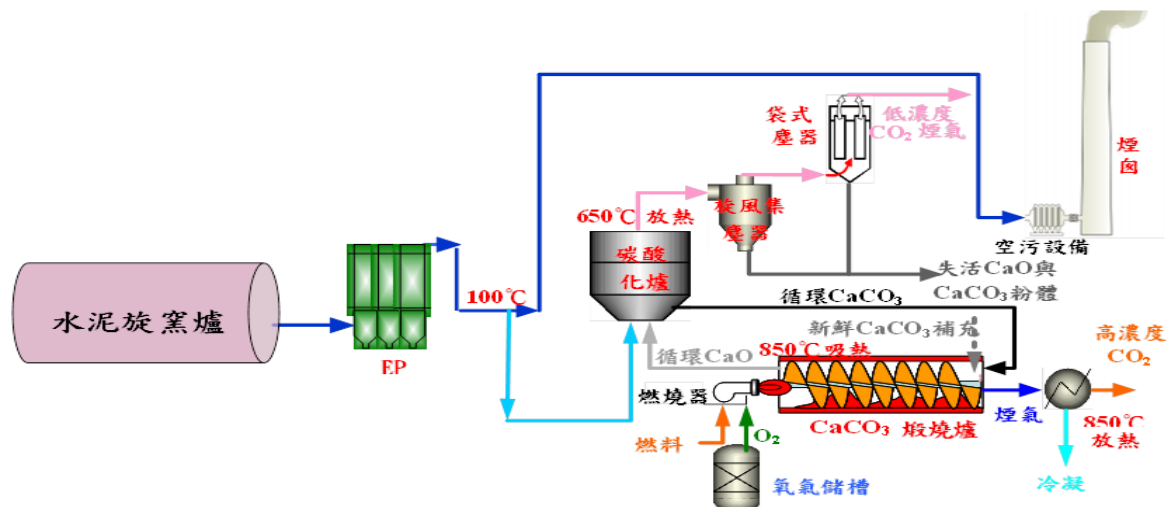


圖3、1.9MWt 鈣迴路捕獲先導試驗廠示意圖

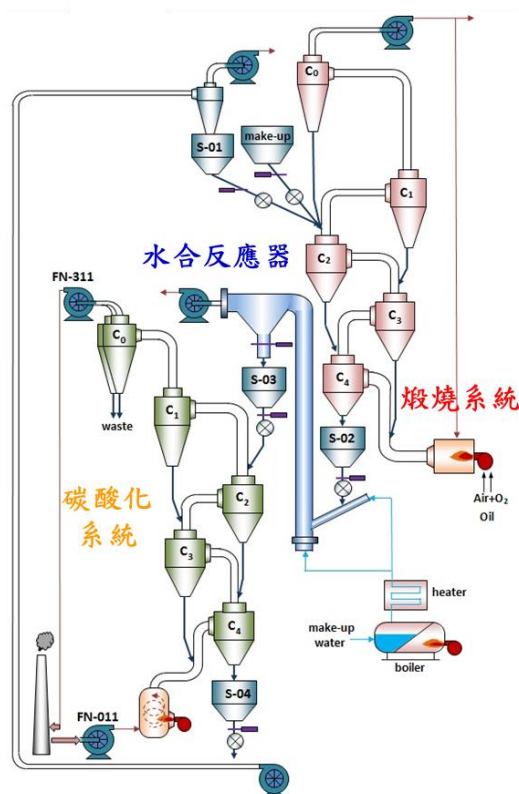


圖4、500kW_{th}鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統

1.碳酸化爐

1.9MWt 鈣迴路捕獲先導試驗廠引流煙氣經由引風機在壓力約 1.5 bar 進入反應器，爐體為氣泡式流體化床，使用之石灰石粒徑 250~700 μm ，爐內填充吸附劑 (CaO) 15 噸，不將失活吸附劑 (CaO 與 CaCO_3 混料) 排出，碳酸化爐每小時會由底部藉由重力排出約 2.816 公噸碳酸化反應後之 CaCO_3 進入煅燒爐進行再生，系統溫度維持 650 $^{\circ}\text{C}$ ；氣量 7,967 m^3/hr ；停留時間約 8-10 sec；500kW_{th} 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統引流煙氣經由引風機在壓力約 0.5 bar 進入反應器，爐體為捕獲塔，使用之石灰石粒徑 250~700 μm ，每小時定量排出約 0.1 公噸失活吸附劑 (CaO 與 CaCO_3 混料)，未排出的料則繼續作為循環料量，系統溫度維持 650 $^{\circ}\text{C}$ ；氣量 2,000 m^3/hr 。碳酸化爐排出的煙氣經由旋風集塵器 (溫度 350 $^{\circ}\text{C}$) 及袋式集塵器 (溫度 150 $^{\circ}\text{C}$) 兩道除塵程序，以減少煙氣中的粉塵含量。而排出之失活吸附劑及旋風集塵器與袋式集塵器所蒐集下來的吸附劑則送回水泥製程作為原料。

2.煅燒爐

1.9MWt 鈣迴路捕獲先導試驗廠煅燒爐採用純氧燃燒旋轉窯，每小時處理量為 3.028 公噸，溫度維持 850 $^{\circ}\text{C}$ ，不補充新鮮的 CaCO_3 維持捕獲效率，煅燒爐煅燒所需要熱量，由純氧燃燒提供，氧氣濃度約為 99%，用量每小時 0.45 公噸，純氧來源為氧氣槽提供。而柴油耗用量 0.122 t/hr；500kW_{th} 鈣迴路二

氧化碳捕獲塔系統煅燒爐採用純氧燃燒捕獲塔，每小時最大處理量為 2 公噸，溫度維持 850°C，每小時補充 0.1 公噸新鮮的 CaCO_3 ，以維持捕獲效率。煅燒爐排氣溫度約 850 °C，經過熱交換器降溫至 40°C 以下，此時析出水量 0.098 t/hr。高濃度 CO_2 煙氣經過壓縮機壓縮再經由低溫液化後 A.交氣體商再利用、B.微藻養殖及 C.供地質封存研究之用。

3.儲槽

本試驗廠共計設有循環 CaO 暫存槽、補充新料槽、煅燒後儲料槽、舊料槽、柴油槽、氧氣槽及二氧化碳儲槽等儲槽。其中(a).循環 CaO 暫存槽設於碳酸化爐上方，此暫存槽存量 2 公噸，下方設有旋轉閥將煅燒後之循環料再送進碳酸化爐繼續使用。(b).補充新料槽係定量將 CaCO_3 送進煅燒爐煅燒成 CaO 以補充碳酸化爐定量排出失活的料量，此槽存量 20 公噸。(c).煅燒後儲料槽係將承接煅燒爐煅燒後的料 (CaO)，此槽存量 2 公噸。(d).舊料槽承載碳酸化爐定量排出失活的廢料，此槽存量 20 公噸。(e).柴油槽存量 14KL，上方裝置有洩壓閥，柴油由油罐車灌入槽中。(f).氧氣槽儲存煅燒用純氧，其由液氧槽車供應。(g).二氧化碳儲槽用於儲存捕獲後之液態二氧化碳，儲存量為 50~100 公噸。

4.循環系統

循環系統功能在 1.9MWt 鈣迴路捕獲先導試驗廠是將煅燒爐煅燒完成的 CaO 經氣送風機輸送至碳酸化爐上端的循環 CaO 暫存槽，以定量方式將 CaO 投入碳酸化爐進行捕獲 CO_2 ；而 500kWth 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統是將碳酸化爐反應完成的 CaCO_3 經氣送風機輸送至煅燒爐上端的循環 CaCO_3 暫存槽，以定量方式將 CaCO_3 投入煅燒爐進行吸附劑的煅燒。循環系統採用氣送方式輸送，速度至少 15 m/sec，輸送量每小時約 3 公噸，粉體溫度約 600~850°C。整個輸送管線將進行保溫以防止熱散失。

5.儀控

儀控系統包括控制箱、控制箱桌、監控軟體、儀錶（壓力、料位、溫度）等。整套設備有自動運轉連鎖功能，各項設備皆有手／自動功能及各設備異常需要燈號輸出。

6.水合系統

水合系統包括蒸汽產生器、軟水系統、過熱器、上升管和水合反應器，水合系統位於碳酸系統和煅燒系統中間，煅燒好的吸附劑透過 loop seal 進入水合反應器。

1.9MWt 鈣迴路捕獲先導試驗廠和 500kWth 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統的現場照片如圖 5 所示。

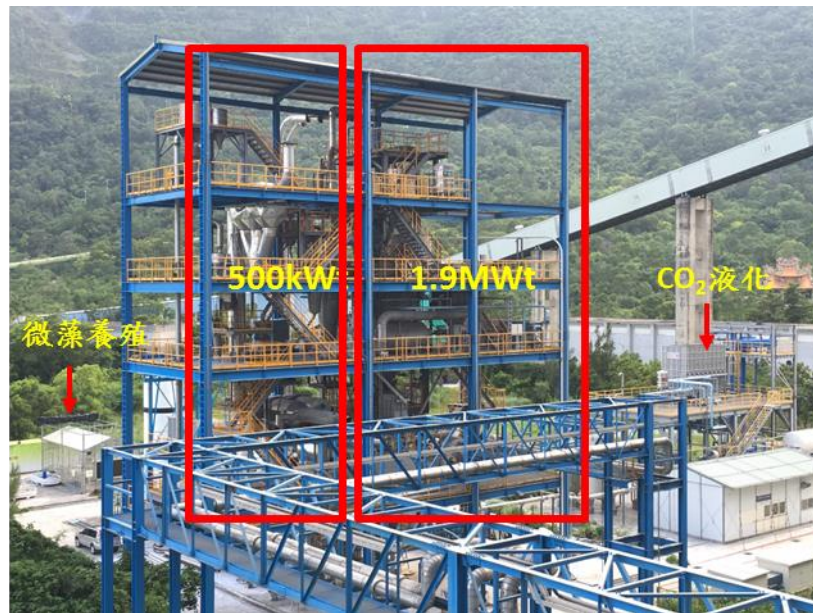


圖5、1.9MW_t鈣迴路捕獲先導試驗廠和500kW_{th}鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統現場照片

四、結果與討論

1. 1.9MW_t 鈣迴路捕獲先導試驗廠

1.9MW_t 鈣迴路捕獲先導試驗廠於 2016 年 5 月進行全系統運轉測試，主要碳酸爐實驗參數訂定如下述：(A)設定 CO₂ 濃度為 10%、(B)二種氣量 1,000Nm³/h 及 650Nm³/h 進行測試 CO₂ 捕獲效率、(C)爐內填充吸附劑 (CaO) 10 噸；煅燒爐實驗參數訂定如下述：(A)每小時處理量為 2 公噸 CaCO₃，(B)旋窯出料溫度維持 850°C。

圖 6 為碳酸爐進氣煙氣量 1,000Nm³/h 及 CO₂ 濃度 10%碳酸爐內 CO₂ 的捕獲效率，圖 7 為煙氣量變化；圖 8 為碳酸爐進氣煙氣量 650Nm³/h 及 CO₂ 濃度 10%碳酸爐內 CO₂ 的捕獲效率，圖 9 為煙氣量變化。由圖 6 和圖 8 中可以發現兩者的 CO₂ 捕獲效率有很顯著的差異，當碳酸化爐內的煙氣量維持在 1,000Nm³/h 時，爐內的 CO₂ 的捕獲效率平均維持在 90%以上，但當爐內的煙氣量降到 650Nm³/h 時，爐內 CO₂ 的捕獲效率平均維持在 65%以下，一般的反應理論上捕獲物數量較少時捕獲的效率應該更能維持在較高的效率，但結果卻相反，原因和氣泡式流體化床的流化特性有密切的關係。碳酸化爐內的煙氣量在 1,000Nm³/h，爐內溫度 650°C時，流化速度約 0.1m/sec，煙氣變化量如圖 7 所示，圖中煙氣量大部分的時間皆維持在 1000 Nm³/h 以上，工研院設計的碳酸化爐在碳酸鈣的平均粒徑落在 500μm 時最佳流化速度落在 0.2m/sec，最大和最小流化速度分別為 0.3m/sec 和 0.1m/sec，流化速度不在這範圍內時爐內呈現的反應現象為不規則大氣泡，這個現象會讓吸附劑和煙氣的有效接觸面積大幅減少，也就造成當碳酸化爐內煙氣量過小時反而造成 CO₂ 的捕獲效率不佳。

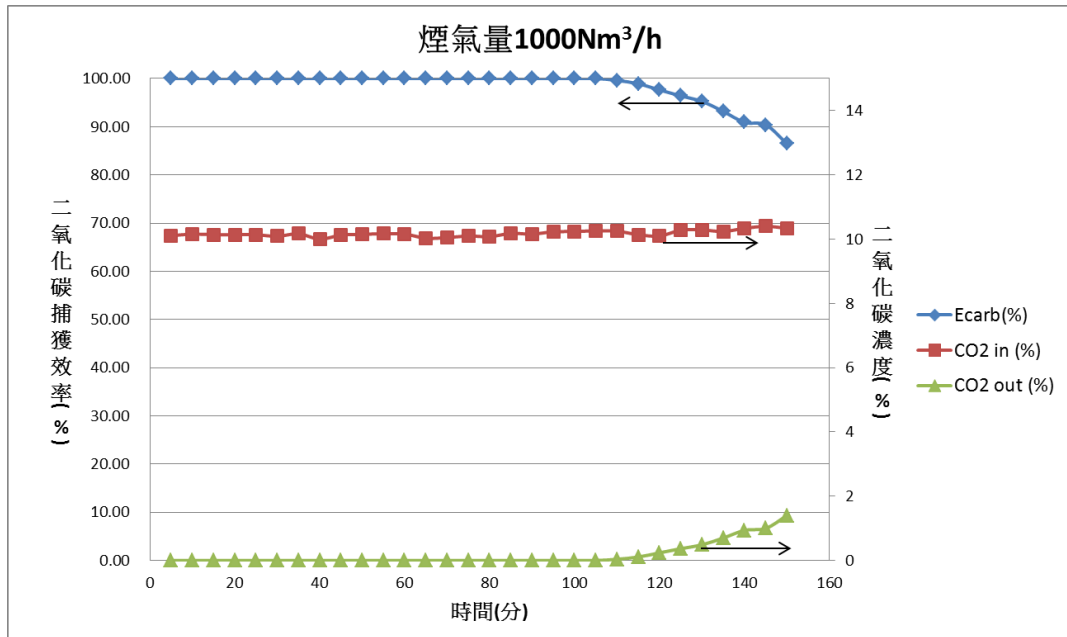


圖 6、碳酸爐進氣煙氣量 $1,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 及 CO_2 濃度 10%時碳酸爐內 CO_2 的捕獲效率

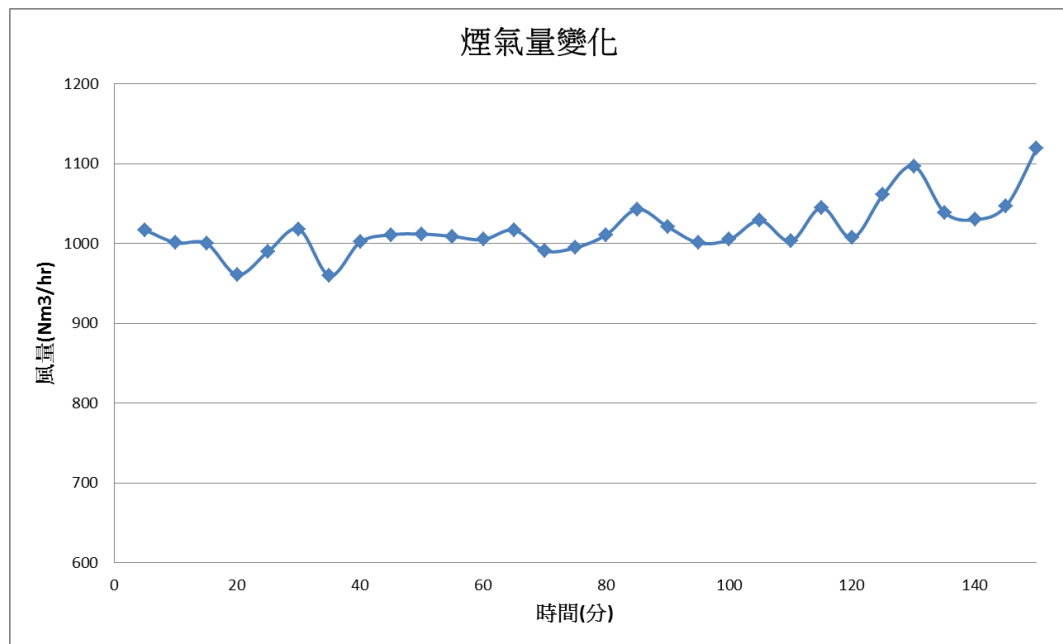


圖 7、碳酸爐進氣煙氣量 $1,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 時煙氣量變化

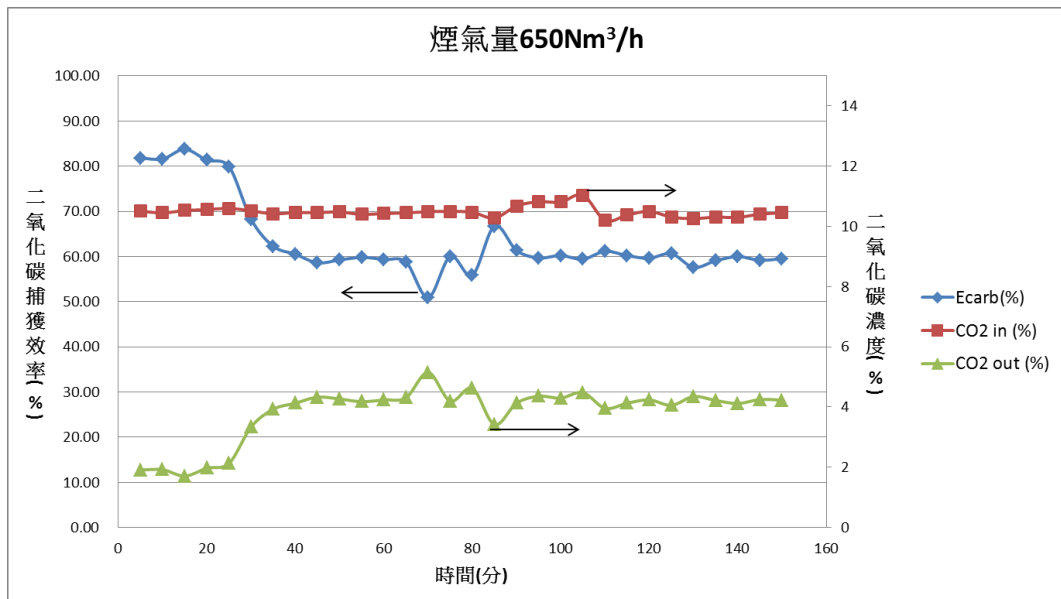


圖 8、碳酸爐進氣煙氣量 $650\text{Nm}^3/\text{h}$ 及 CO_2 濃度 10% 石碳酸爐內 CO_2 的捕獲效率

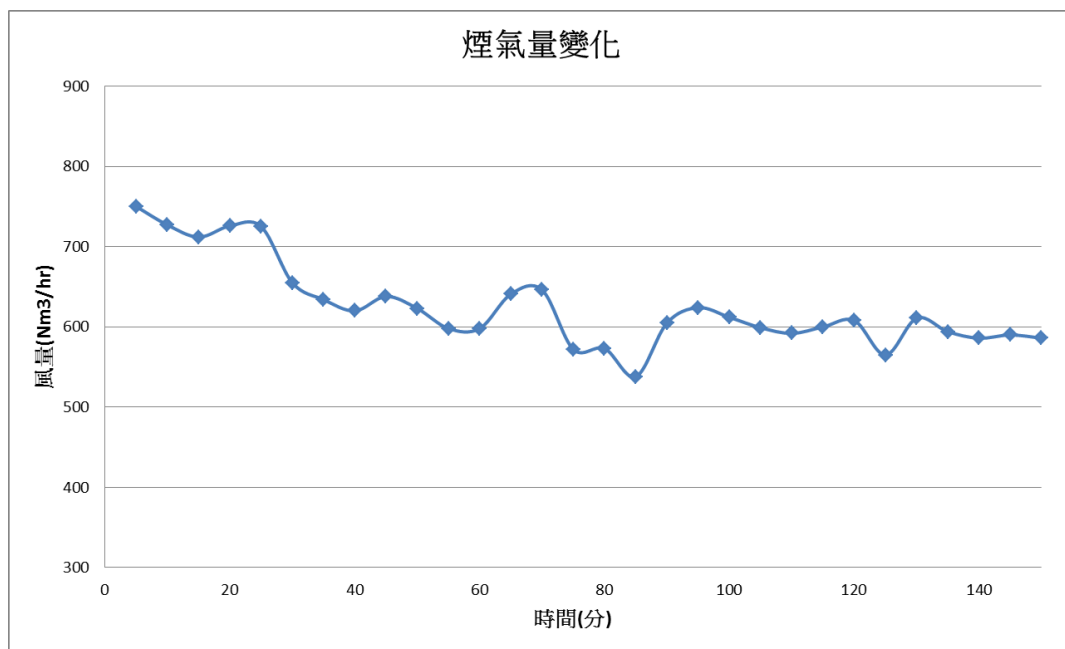


圖 9、碳酸爐進氣煙氣量 $650\text{Nm}^3/\text{h}$ 時煙氣量變化

圖 6 的 CO_2 的捕獲效率在 110 分鐘以後效率開始往下降，但圖 7 中的煙氣量大部分的時間都維持在 $1,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 以上，因此不是流化速度不足導致效率降低，且碳酸爐內的填料量達 10 噸(CaO)，循環量 2 公噸(CaCO_3)，當煙氣量 $1,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 、 CO_2 濃度 10% 和 CO_2 捕獲效率 95% 時每小時 CO_2 的捕獲量約 0.2 噸，在此條件下如有持續補充新鮮石灰石效率因該不會降低，如不補充新料依填料量達 10 噸、

爐內轉換率 50%來計算應該有 150 分鐘以上維持一定的捕獲效率，因此分析煅燒爐煅燒情況來分析，表 1 是本次實驗在不同時間點取樣進行燒失重分析，每次採取 2 個樣品做重複分析。推算旋轉窯煅燒爐平均煅燒效率 55%，比之前運轉操作要低，差異在於本次煅燒因擔心燒結，所以粉體的溫度大多控制在 850~890°C，當粉體溫度在 921~924°C 時可以得到較高的煅燒效率，因為煅燒轉換率降低導致捕獲效率提早下降。

表 1、石灰石煅燒效率

編號	煅燒前(g)	煅燒後(g)	原碳酸鈣重量(g)	旋窯煅燒效率 (%)
#1	10	7.9	14.11	66.2
#1R	10	7.8	13.93	64.1
#2	10	7.2	12.86	50.5
#2R	10	7.9	14.11	66.2
#3	10	7.6	13.57	59.8
#3R	10	7.8	13.93	64.1
#4	10	6.9	12.32	42.8
#4R	10	7.1	12.68	48.0
#5	10	7	12.50	45.5
#5R	10	7	12.50	45.5

2. 500 kW_{th} 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統

500kW_{th} 鈣迴路二氧化碳捕獲塔系統於 2016 年 6 月進行水合系統的運轉測試，水合系統的參數訂定如下述：(A)蒸汽產生器的蒸氣產量設定為 1,800k、(B)過熱器設定溫度為 400°C。當蒸汽溫度達 400°C時將舊料倉取的 CaO 和 CaCO₃ 混和物由 loop seal 放進水合系統上升管內，並於水合反應器下方取樣，將樣品以熱重分析儀進行分析，分析結果如圖 10 所示，圖中樣品在 250°C時進行除水，隨後以溫度 500°C將 Ca(OH)₂ 轉換為 CaO，最後用溫度 900°C將 CaCO₃ 轉換為 CaO，由結果可以發現水合系統能將 CaO 轉換為 Ca(OH)₂。

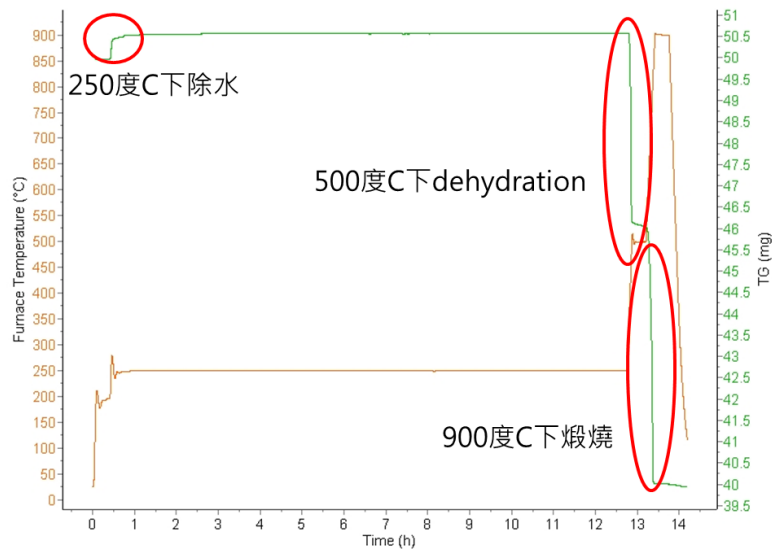


圖10、熱重分析儀分析結果

五、 致謝

本研究感謝經濟部能源局提供研究經費

六、 參考文獻

1. 美國國家海洋暨大氣總署網址，2016年8月，
www.climate.gov/news-features/featured-images/2015-state-climate-carbon-dioxide
2. 經濟部能源局網站能源統計，2012年2月，www.moeaboe.gov.tw/statistics
3. 台灣電力公司全球資訊網站資訊揭露近10年火力發電量，2016年8月，
http://www.taipower.com.tw/content/new_info/new_info-b12.aspx?LinkID=6
4. CO₂ Emissions From Fuel Combustion Highlights, IEA, pp. 48-50, 2015.
5. IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, IPCC, Sep. 2005.
6. B. Feng, H. An, and E. Tan, Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems, Energy & Fuels, vol.21, pp. 426-434, 2007.
7. W. Gluud, R. Schonfelder and W. Klempt, Hydrogen production, U.S. Patent 1,816,523, 1931.
8. G. P. Curran, J. T. Clancey, D. A. Scarpiello, C. E. Fink and E. Gorin, Carbon dioxide acceptor process, Chemical Engineering Process, vol.62 (2), pp. 80-86, 1966.
9. A. M. Squires, paper presented at conference on coal gasification/liquefaction,

Moscow, USSR., sponsored by US-U.S.S.R. Trade and Economic Council, Inc..
Oct. 1976.

10. C. Han and D. P. Harrison, Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen, *Chemical Engineering Science*, vol.49(24B), pp. 5875-5883, 1994.
11. T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki and K. Tejima, A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes, *Trans, IChemE*, vol.77A, pp. 62-68, 1999.
12. G. S. Grasa and J. C. Abanades, CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.45, pp. 8846-8851, 2006.

30kWt 固態燃料化學迴路燃燒系統試運轉研究

Studying of the 30kWt solid fuel chemical looping process of new combustion bench scale

陳建華¹、張育誠²、李秀霞³、王厚傳³、黃國恩⁴、沈政憲²、邱炳嶽⁵
Chien-Hua Chen, Yu-Cheng Chang, Hsiu-Hsia Lee, Hou-Chuan Wang, Kuo-En
Huang, Cheng-Hsien Shen, Ping-Chin Chiu
工業技術研究院 綠能與環境研究所
Industrial Technology Research Institute
Green Energy and Environment Research Laboratories
財團法人中技社
China Technical Consultants Incorporated Foundation

摘要

在各項二氧化碳捕獲技術當中，化學迴路技術利用金屬氧化物作為載氧體，提供燃料燃燒所需的氧源，兼具高能源效率、低污染排放及低成本二氧化碳捕獲之特性，為最具前瞻優勢與發展潛力的技術。工研院在高雄楠梓院區已建立一套 30kWt 固態燃料化學迴路新燃燒系統，並利用本系統驗證粉煤輸送、L 閥輸送、載氧體氣送等單元測試。除了前述單元測試外，亦利用本系統進行載氧體實廠磨耗測試，建立載氧體磨耗特性等數據。未來除了進行相關固態進料性能驗證外，本系統亦可提供國內產業界和學術界以此測試平台進行載氧體性能測試，加速化學迴路技術的發展。

關鍵字：化學迴路程序、二氧化碳捕獲、載氧體

Abstract

Among the various CO₂ capture technologies, chemical loop technology utilizes metal oxide as oxygen carrier to provide oxygen for fuel combustion combines high energy efficiency, low emissions and low cost of carbon dioxide capture feature. It is the most forward-looking technology advantages and development potential. Industrial Technology Research Institute (ITRI) has established a 30kWt solid fuel chemical loop system at Nanzi district, Kaohsiung city.

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深工程師，
E-mail: wilsonchen@itri.org.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深研究員

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員

⁴ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員

⁵ 財團法人中技社，工程師

Use the system to validate transport phenomena, such as pulverized coal, L-valve, oxygen carrier, etc. In addition, the attrition rate data of oxygen carrier also obtained simultaneously. This system can also be used as an oxygen carrier performance test platform and accelerate the development of chemical looping technology.

Keywords: chemical looping process, CO₂ capture, oxygen carrier

一、前言

全球二氧化碳排放量長期處於上升的趨勢，為抑制二氧化碳排放不斷成長，各主要工業國已經達成提高能源生產和使用效率、發展再生能源、重新考量核能發展的重要共識；其中發展二氧化碳捕獲與封存技術(CO₂ Capture and Storage 簡稱 CCS)以降低二氧化碳排放，為相當重要之關鍵項目。捕獲二氧化碳的方法，可依燃料轉換成熱能與電能的方式，區分為燃燒後捕獲 (Post-combustion Capture)、燃燒前捕獲 (Pre-combustion Capture)、富氧燃燒 (Oxy-fuel Combustion) 等三大類，如圖 1 所示[1]。燃燒後捕獲是將排放的廢氣中把二氧化碳捕獲，是目前從大氣中捕獲二氧化碳的主要方法。由於燃燒後排放的廢氣中二氧化碳濃度不高，以煤炭或石油為燃料時，二氧化碳排放濃度僅約 12~18%；若是以天然氣為燃料，二氧化碳排放濃度更僅有 3~8%，因此必須利用化學吸收劑從廢氣中把二氧化碳捕捉住，使得捕獲成本偏高。目前較成熟的二氧化碳捕獲分離技術大致可分為物理與化學吸收、物理與化學吸附、低溫蒸餾與薄膜分離程序[2]等。吸附、低溫蒸餾與薄膜分離程序適用於高濃度二氧化碳與氫的分離，而吸收程序則適用於煙氣中的二氧化碳捕獲提濃。

燃燒前捕獲可從源頭直接產生高濃度之二氧化碳，即利用氣化技術生產 CO (40~60%) 與 H₂ (20~35%) 為主之合成氣，再將合成氣做為燃燒或發電用的燃料，燃燒後排放廢氣中的二氧化碳濃度就可高達 40~60 %。這時再利用捕獲技術把二氧化碳濃縮至 90%以上，技術上較直接捕獲燃燒後的低濃度二氧化碳來得經濟。至於富氧燃燒則是利用高濃度或 95%以上的氧氣取代空氣燃燒，燃料在富氧環境中燃燒，燃燒後的廢氣少了空氣中的氮氣，二氧化碳濃度高達 90%以上，不需要再經由二氧化碳捕獲或分離程序，就能直接把二氧化碳壓縮封存或再利用[3]。化學迴路程序(chemical looping process, 簡稱 CLP) 為近年來新興的二氧化碳捕獲技術，有別於傳統燃燒方法，此技術藉由載氧體與燃料的反應，可獲得純度 90%以上之二氧化碳。依據美國能源部評估分析目前各種二氧化碳捕獲技術之成本效益及技術實踐應用之預期時程，化學迴路兼具高能源效率、低污染排放及低成本二氧化碳捕獲之特性[4]，為最具前瞻優勢與發展潛力的二氧化碳捕獲技術。

面對龐大的二氧化碳減量壓力，各種減碳技術皆有其一定的貢獻度，目前捕獲二氧化碳之瓶頸在於能耗過高，造成捕獲成本不符合經濟效益，以至於在相關技術應用及推動上較為緩慢。根據 Alstom 公司的評估，未來化學迴路燃燒技術

商業化之後，其捕獲成本約為 10-20 歐元；相較於既有二氧化碳捕獲技術每噸捕獲成本介於 20-45 歐元之間，此成本為目前相當具競爭力之捕獲技術[5]。隨者研究持續精進，此技術之重要性將越來越提升；投入此技術之研發，不但能大幅減緩我國居高不下的二氧化碳排放，更能創造新興產業鏈，同時展現我國二氧化碳減量之決心。

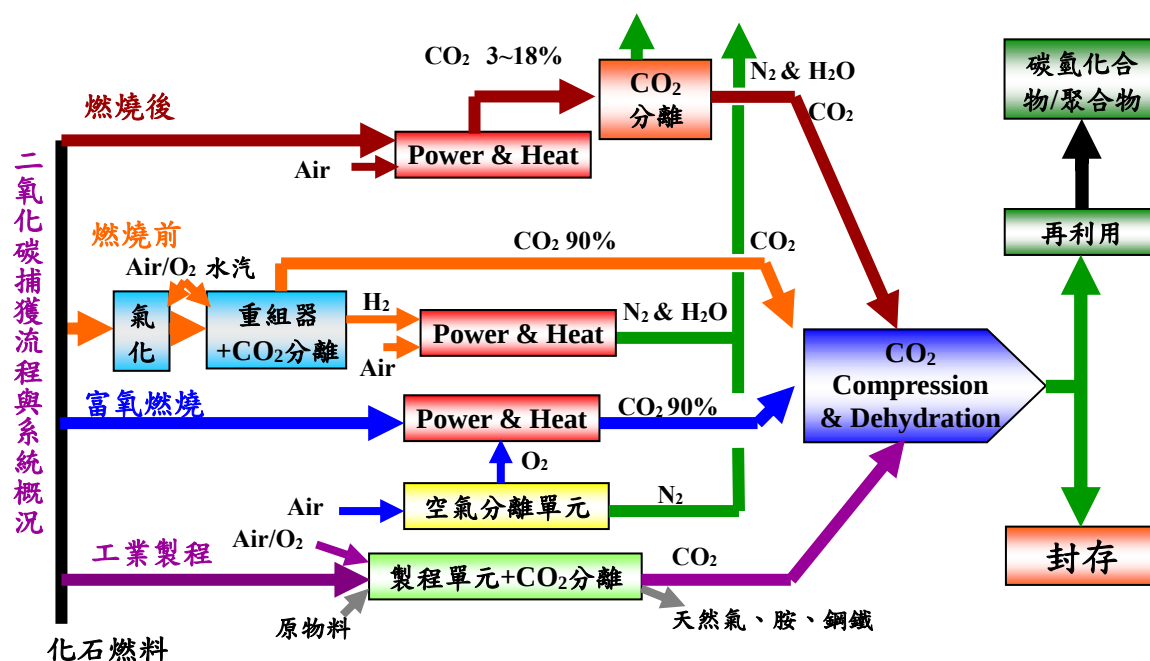


圖 1、各種 CO₂ 捕獲技術流程

二、化學迴路新燃燒系統原理

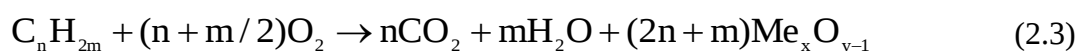
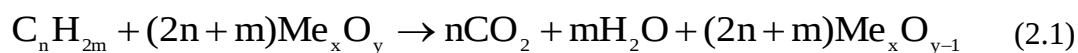
化學迴路程序泛指利用化學物質在不同反應器，發生不同的化學變化，當完成所有反應後，化學結構回到最初狀態的一種迴路，因此化學迴路是屬於一種無火焰燃燒技術，兼具高能源效率、低污染排放及低成本二氧化碳捕獲之特性，然而化學迴路程序雖為一項燃燒技術，與一般燃燒不同之處是將燃燒所需的氧來源，由空氣改為金屬氧化物中的氧原子，因此在化學迴路程序中金屬氧化物扮演了承載氧原子提供燃料進行燃燒的角色，故化學迴路技術既屬於燃燒前捕獲技術又具有純氧燃燒的特質[3]；故本程序中所使用之金屬氧化物亦稱作載氧體(Oxygen Carrier)。常見的金屬載氧體如表 1 所示[6]，其化學及物理性質之優劣與穩定性與系統運轉效率息息相關，故載氧體的評估指標包括反應性、機械強度、攜氧量、抗燒結、價格等因素。在進行燃燒反應時如式(2.1)所示，燃料(C_nH_m)對載氧體($MexO_y$)與進行還原反應，使載氧體的金屬價數降低，同時燃料被載氧體氧化為二氧化碳與水蒸汽，再將水蒸汽冷凝後即可獲得 95~99%之二氧化碳。被還原後的載氧體($MexO_{y-1}$)以空氣進行氧化反應如式(2.2)所示，使載氧體回到最氧化態。載氧體的還原與氧化在工程上分別在燃料反應器(Fuel Reactor)與空氣反應器(Air Reactor)中進行反應如圖 2 所示，並透過固體輸送裝置使載氧體可在兩個反應器

之間連續循環[7]。由於載氧體在燃料反應器的還原反應大部分為吸熱反應，而在空氣反應器所發生的氧化反應則為大量放熱反應，所以整體系統之熱平衡需仰賴載氧體自空氣反應器攜帶熱能至燃料反應器，使燃料反應器可維持 800-1000°C 的反應溫度。以整體化學迴路程序而言，載氧體在兩個反應器之間反覆地還原與氧化，即形成一個完整的迴路(Looping)，在燃料反應器可獲得高純度二氧化碳，而在空氣反應器可獲得熱能，並由總反應式(2.3)可知，化學迴路程序雖然改變燃燒反應所需的氧來源，但總反應仍是燃燒反應，可視為一種可捕獲二氧化碳的能源程序。

通常氣態燃料可直接送入系統中進行反應，當使用固體燃料時，若直接送入系統中與載氧體反應，由於「固-固反應」接觸面積不足，二者間難以充分反應[8]~[10]。通常須將「固-固反應」轉成「氣-固反應」以利反應進行；此時有二種做法，第一種先將固體燃料透過傳統氣化爐加以氣化，收集產生之合成氣再導入化學迴路程序中；第二種為直接在化學迴路程序中設計一氣化反應段，當固體燃料進入還原器時，固體燃料中的揮發性可燃氣體先與還原器中的部分載氧體反應，剩餘的未燃碳則進入氣化反應段，並與底部送入的水蒸汽發生氣化反應，氣化後之合成氣再進一步與載氧體進行還原反應，反應後的產物為高濃度的二氧化碳及水蒸氣，固體產物則為煤灰與被還原的載氧體。

表 1、常見金屬載氧體攜氧量

元素	載氧體	還原態	釋出氧原子數	氧載體可供應氧重量(%)	技術成熟度
Ca	CaSO ₄	CaS	4	47.0	低
Mn	Mn ₃ O ₄	MnO	1	7.0	中
Fe	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	0.33	3.3	中
Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	1	10.0	
Fe	Fe ₂ O ₃	Fe	3	30.1	
Ni	NiO	Ni	1	21.4	高
Cu	CuO	Cu	1	20.1	高



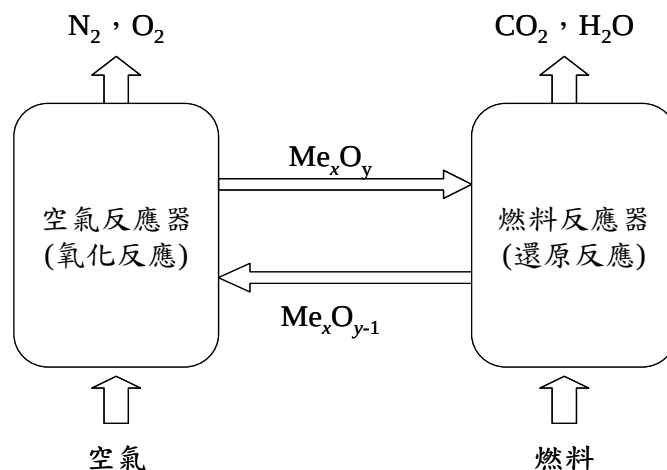


圖 2、化學迴路燃燒程序示意圖

三、實驗設備

30kWt化學迴路新燃燒系統主要研究發展目的為：(1)經由載氧體與燃料反應後可產出高濃度二氧化碳氣體，(2)被還原載氧體與水蒸氣反應可產製氫氣。本研究以移動床系統技術作為設計基礎，102年已於工研院高雄楠梓院區建立一套30 kWt氣態燃料化學迴路系統，並已完成相關性能驗證。由於氣態進料系統在操作上設計為批次式運轉，且載氧體在反應器之間採用機械式旋轉閥輸送；批次式運轉會有載氧體卡料問題發生，機械閥在載氧體輸送過程中容易造成載氧體磨耗。針對上述問題，在設計30kWt固態進料化學迴路系統時，採用連續運轉方式，且載氧體在反應器之間採用氣送閥輸送。系統流程如圖3所示，主要包括燃料供應單元、反應主體單元及公用設備供應單元三部分所組成。燃料供應單元主要提供系統反應所需燃料，固態燃料包括煤炭、生質物、石油焦等均可做為化學迴路系統固態燃料源，固態燃料運用在化學迴路系統的關鍵在於如何控制固態燃料氣化速率，也就是將固態燃料轉換為氣態燃料的速率，並且合成氣能充分與載氧體接觸；此外，一般固體燃料灰分含量較多，如何維持系統長時間操作之穩定性亦為本項工作研究之重點。

系統組裝示意圖如圖4所示，主要單元包括器還原器、氧化器、燃燒器、旋風分離器、L閥及送料閥。還原器提供載氧體與固體燃料反應之環境，粉煤先經由螺旋進料器定量輸送至氣送閥，之後再利用壓縮空氣將氣送閥內之粉煤輸送至還原器，粉煤在還原器中與高溫載氧體接觸，粉煤中的揮發性氣體會先釋出並與還原器上段的載氧體發生還原反應；剩餘之未燃碳則與載氧體往還原器下段移動，

並與還原器底部送入的水蒸汽發生氣化反應，所產生合成氣再進一步與載氧體發生還原反應，反應後氣體產物為高濃度的二氧化碳及水蒸汽，載氧體則由 Fe_2O_3 轉化成 FeO 及 Fe 型態之混合物。被還原的載氧體利用L閥輸送至氧化器，氧化器提供被還原的載氧體與水蒸汽反應之環境，反應後氣體產物為高濃度的氮氣及水蒸汽，載氧體則為被部分氧化成鐵系載氧體，由 FeO 及 Fe 型態之混合物轉化成 Fe_3O_4 之型態；被氧化的載氧體利用送料閥輸送至上升管中，再利用風車將載氧體流化並送入燃燒器中。燃燒器提供主成分為 Fe_3O_4 的載氧體與空氣反應之環境，反應後氣體產物為高溫的氮氣及氧氣，固體產物則成為被完全氧化的 Fe_2O_3 型態載氧體，可送回還原器作為載氧體進料。公用設備供應單元則包括系統反應所需之蒸汽、空氣、煙道氣分析等設備。

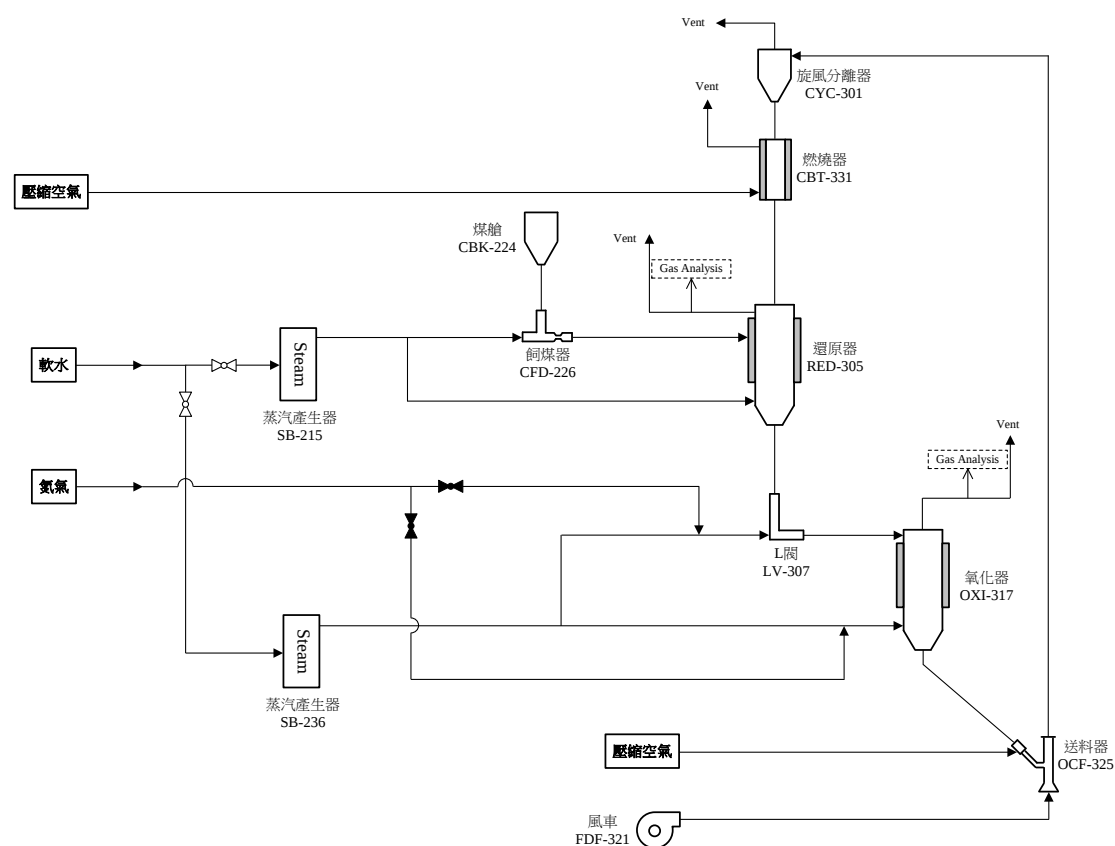


圖3、30kWt化學迴路新燃燒系統流程圖

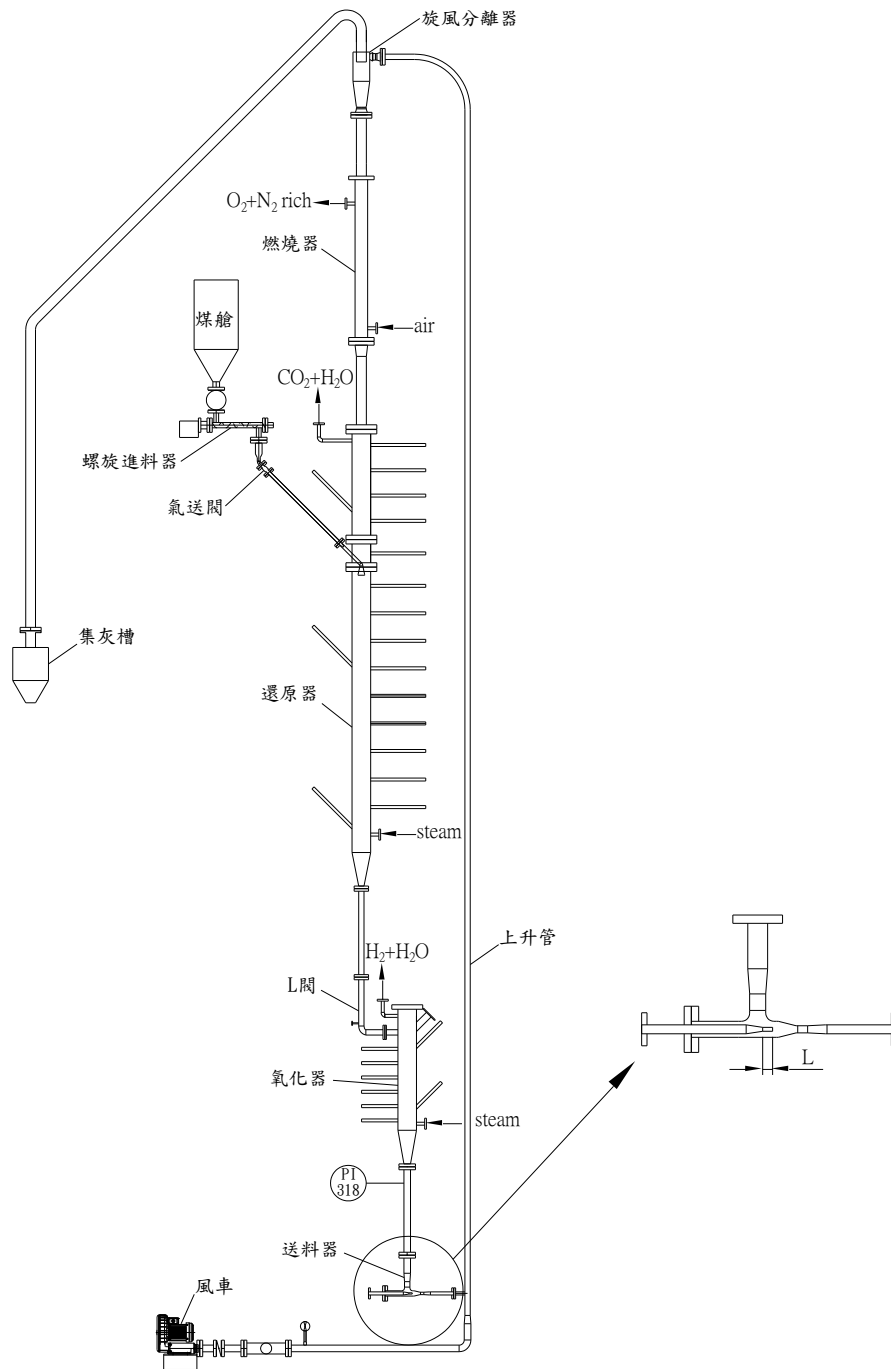


圖 4、30 kWt 固態燃料化學迴路系統組裝

四、結果與討論

粉煤定量輸送測試主要在於確認粉煤在螺旋進料器運轉過程中不會有卡料或架橋之現象，同時須測試氣送閥最小送氣量，以便將螺旋進料器出口之粉煤完全輸送至還原器，除可避免粉煤堆積在螺旋進料器出口處外，較小之輸送氣量亦可減少系統能耗。進行測試時將螺旋進料器轉速分別設定為3.0~13 rpm，統計出料量後進行迴歸分析，迴歸曲線如圖5所示，其中R平方值高達0.9906，顯示螺旋進料器輸送量相當穩定，具相當理想的線性預測。氣送閥最小送氣量經測試後為

70LPM，可將螺旋進料器出口之粉煤完全送出，若低於此風量，會造成粉煤堆積在螺旋進料器出口處，造成卡料或架橋之現象發生。

還原器底部的L閥，可將還原器中被還原之載氧體送入氧化器中，L閥在兩反應器間扮演著載氧體傳遞的角色。圖6為三種不同尺寸L閥輸送量測試結果，由於載氧體有一定之重量，因此不同尺寸L閥各有一臨界氣送風量，超過此風量氣體才可推動載氧體；隨著氣送風量增加，載氧體輸送量隨之提升。在選擇L閥尺寸時，原則上氣送風量愈小愈能減少系統熱損失，但亦需考慮系統載氧體循環需求量。以本系統載氧體循環需求量2~4kg/min.而言，採用1-1/2" 以上管徑之L閥較為適宜。

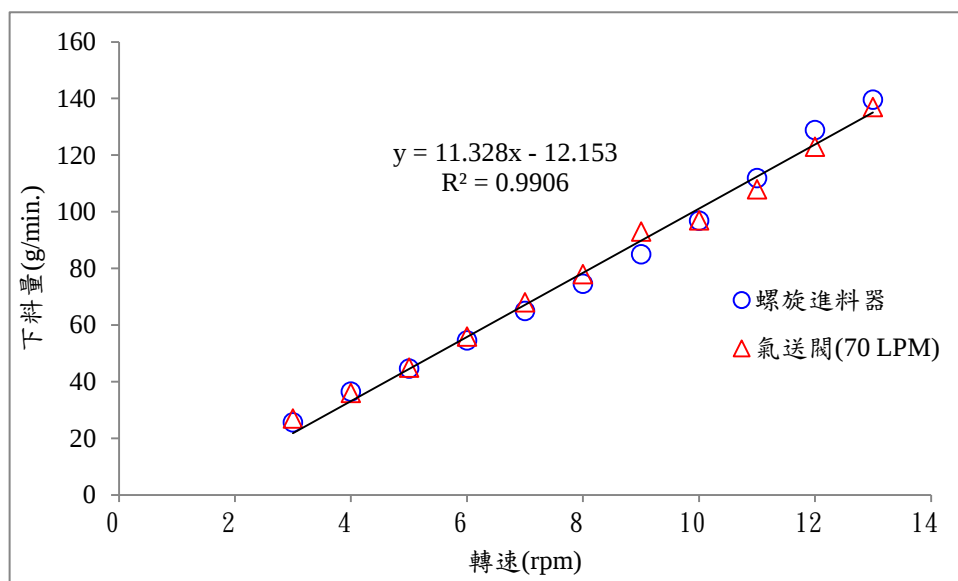


圖5、粉煤輸送測試結果

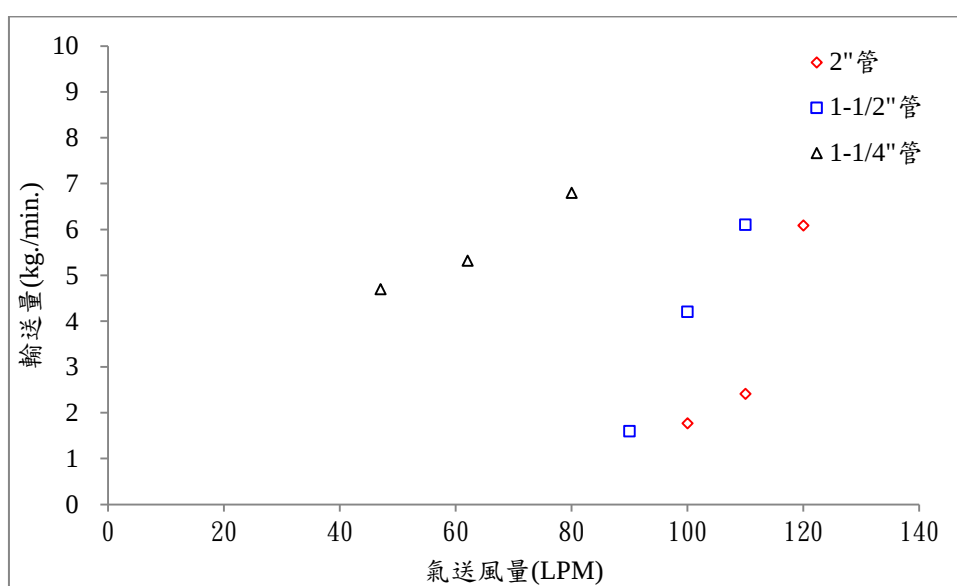


圖6、L閥輸送量測試結果

氧化器中的載氧體與水蒸汽完成產氫反應後，利用設置於氧化器底部的送料器，將載氧體定量氣送進入上升管中，再利用風車將載氧體流化並送入燃燒器中，圖 7 為送料器氣送風量與載氧體輸送量測試，一般而言氣送風量越大，載氧體輸送量也越多；在相同氣送風量條件下，噴嘴 I.D.6mm_L+0mm 及 I.D.6mm_L+10mm 兩者輸送量接近，而噴嘴 I.D.6mm_L+20mm 輸送量明顯提高。由於載氧體會先堆積在噴嘴前端，當載氧體氣送時，氣送風量須先克服噴嘴前端載氧體的阻力，並將載氧體夾帶通過送料器的縮口，因此噴嘴出口位置會影響載氧體輸送量多寡。以同樣氣送風量而言，當噴嘴出口位置較短時，雖然噴嘴前端堆積的載氧體較多，但整體阻抗較大，反而輸送量較小；當噴嘴出口位置逐漸加長時，雖然噴嘴前端堆積的載氧體稍微減少，但整體阻抗會逐漸減小，再加上氣流通過縮口所產生的吸力，所能輸送的量反而較多。

由於氧化器的產物為氫氣，在進行載氧體輸送時，為避免空氣進入氧化器，因此氧化器底部壓力(PI-318)應維持微負壓狀態。圖 8 為氣送風量與氧化器底部壓力測試結果，隨著氣送風量加大，氧化器底部愈容易形成微負壓。噴嘴 I.D.6mm_L+0mm 氣送風量需大於 350LPM 才會出現微負壓，而噴嘴 I.D.6mm_L+10mm 及 I.D.6mm_L+20mm 在氣送風量 250~260LPM 便可達到微負壓狀態；顯示噴嘴出口位置會影響氧化器底部壓力狀態。以同樣氣送風量而言，當噴嘴出口位置較短時，由於噴嘴前端堆積的載氧體較多，造成送料器內部整體阻抗較大，另外還須克服風車送風阻抗，若無法順利克服，則部分輸送氣體逆回流回氧化器；當噴嘴出口位置逐漸加長時，噴嘴前端堆積的載氧體較少，送料器內部整體阻抗亦逐漸減小，此時氣送風量便可克服風車的送風阻抗，氧化器底部便可形成微負壓狀態。

經由以上分析顯示，噴嘴出口位置除了會影響載氧體輸送量之外，同時亦會影響氧化器底部壓力狀態。若系統僅供熱而不做產氫用途，則僅需滿足系統載氧體循環需求量，在此條件下所需給予最小氣送風量即可；若系統主要作為產氫用途，除需考量系統載氧體循環需求量外，還須同時考量氧化器底部壓力狀態。以本系統載氧體設計循環量 2~4kg/min.，可選擇噴嘴 I.D.6mm_L+10mm 或 I.D.6mm_L+20mm，氣送風量在 250~260LPM 便可滿足操作需求。

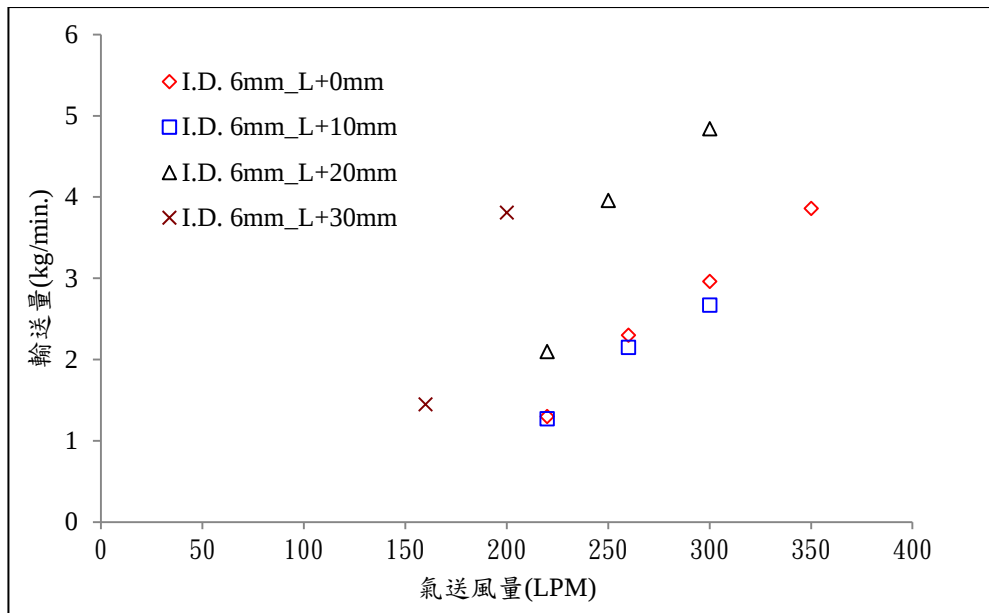


圖7、送料器氣送風量與載氧體輸送量測試結果

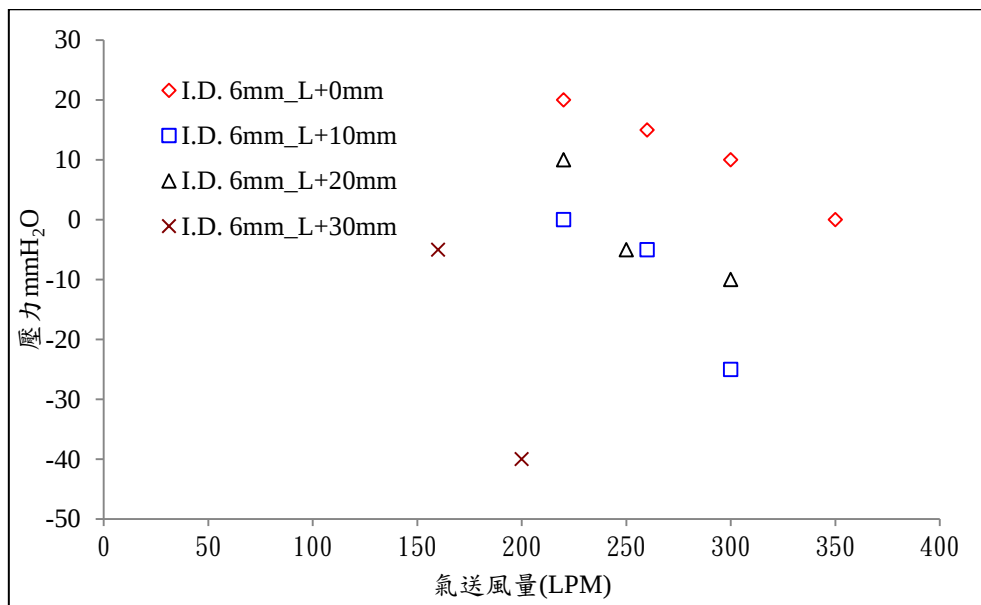


圖8、氣送風量與氧化器底部壓力測試結果

載氧體在經過氣送循環過程中，載氧體顆粒會受到磨耗而逐漸縮小；載氧體顆粒除了與 L 閥、送料器及上升管管壁發生撞擊及磨耗外，載氧體顆粒間亦會彼此磨耗。將單位時間內所收集的粉塵重量與載氧體循環量的比值，即為載氧體的磨耗率(Attrition rate, %)；圖 9 為載氧體在冷模情形下連續運轉測試結果，本研究系統運轉時數累計 20 小時，測試結果顯示磨耗率介於 0.2%~0.3%，平均 0.24%。經磨耗測試後之載氧體，取 1,000g 進行分篩，表 2 為實驗前後分篩結果，94.79%載氧體粒徑均維持在 2mm 以上，顯示載氧體因撞擊而破裂的情形不明顯，主要循環損失仍以磨耗為主。

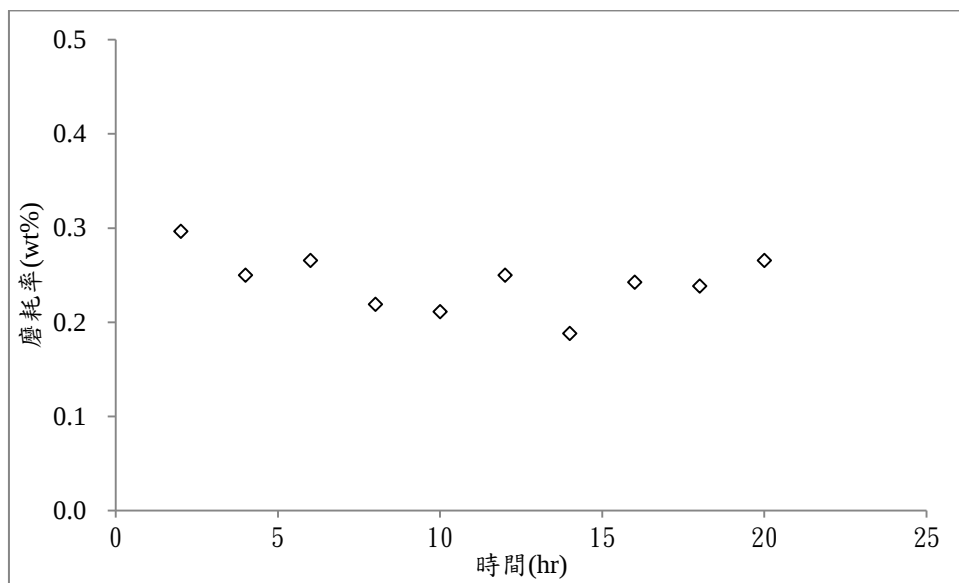


圖9、載氧體磨耗連續運轉測試結果

表 2、載氧體實驗前後分篩結果

	實驗前		實驗後	
粒徑(mm)	重量(g)	占比(%)	重量(g)	占比(%)
≥2	998.36	99.84	947.86	94.79
<2.0, ≥1.4	1.60	0.16	19.89	1.99
<1.4, ≥1.0	0.03	0.00	2.08	0.21
<1.0, ≥0.5	0.00	0.00	1.25	0.13
<0.5, ≥0.35	0.00	0.00	6.78	0.68
<0.35	0.00	0.00	21.65	2.17

五、結論

本研究建立了30kWt固態燃料化學迴路新燃燒系統，並利用本系統驗證粉煤輸送、L閥輸送、載氧體氣送與磨耗等測試。粉煤輸送、L閥輸送及載氧體氣送測試除了探討最適合的操作條件外，同時發現噴嘴位置會明顯影響送料量及氧化器下方壓力；當噴嘴較短，輸送氣體受載氧體及喉部影響較大，送料量較小；噴嘴加長時，輸送氣體較易通過喉部，送料量明顯提升且氧化器下方較易形成負壓。磨耗測試結果顯示載氧體磨耗率相當低且穩定。未來須加速化學迴路技術開發速度，諸如相關鐵系載氧體的製作成本降低與性能提升、產出氣體的定量量測、產出氣體的除塵與應用等工作。此外，本系統亦可與國內產業界和學術界密切合作，提供國內產業界和學術界此測試平台進行相關載氧體性能測試。

六、致謝

本研究感謝經濟部能源局提供研究經費。

七、參考文獻

1. IPCC 第三工作組“CO₂捕獲和封存”，政府間氣候變化專門委員會研究計畫，ISBN92-9169-519-X, 2005.
2. D. Aaron and C. Tsouris, Separation of CO₂ form flue gas : A Review, Separation Science and Technology, vol. 40, 321-348, 2005.
3. “氣化技術開發與淨煤技術發展計畫技術報告”，經濟部能源局，九十六年四月.
4. Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program,” International Journal of Greenhouse Gas Control 2, (2008) 9 ~ 20.
5. 中興工程顧問公司，“高效能生質氣化試驗設施建造評估規劃計畫”，行政院環保署，2010.
6. Ennenbach, F. and K. Kluger, “Challenges for 2nd Generation Technologies Like Chemical and Carbonate Looping from an Industry Point of View,” 2nd International Conference on Chemical Looping, Darmstadt, Germany, 2012.
7. P. Hurst, J. C. Bordon and M. Simmonds, Chemical Looping Combustion for CO₂ Capture, NETL Conference, May, 2003.
8. Liangshih Fan, Fanxing Li, Shwetha Ramkumar, Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes”, Particuology 6, 131–142, 2008.
9. Juan Adanez, Alberto Abad et al., Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies, Progress in Energy and Combustion Science 38, 215-282, 2012.
10. Anders Lyngfelt, Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development, Applied Energy 113, 1869–1873, 2014.

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11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十一月出版

局版台誌號第玖玖零捌號