

# 燃燒

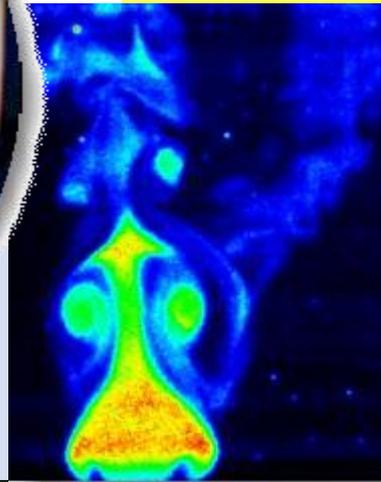


中華民國燃燒學會  
The Combustion Institute of R.O.C

季刊

## Combustion Quarterly

# 98



中華民國一百零六年八月

Vol. 26, No. 3

# 燃燒季刊

## Combustion Quarterly

第二十六卷 第三期 中華民國一百零六年八月出版

Vol.26, No.3

Aug 2017

### 目錄

### CONTENTS

編輯札記	3
江鴻龍、侯順雄	
活性碳纖維布之 KOH 活化的孔隙特性及其對二氧化碳之吸附效能	4
江右君、張祐銓	
1.9MW <sub>th</sub> 鈣迴路捕獲二氧化碳試驗廠操作性能研究	18
張文振、溫增文、陳瑞燕、柳萬霞、黃欽銘、徐恆文	
利用銅吸收劑高溫除硫化氫之特性研究	32
曾庭科	
焙燒前處理對於橡膠木之熱裂解的影響	45
鄭靖霖、王昭文、陳維新、謝子賢	
微藻減碳及成本改善策略及效益分析	54
薛欣達、蔡勝斌、陳廉潔、陳曉薇、吳俊賢、傅弼豐、 王雪安、吳佳穎、胡育連	
水泥製造業氮氧化物排放管制淺析	66
簡聰文	
徵稿說明	83

## 編輯札記

自工業革命以來，人類對能源的需求與耗用不斷地增加，對燃燒化石燃料以取得動力及電力的方式依賴甚深，燃燒的同時也排放鉅量的溫室氣體到大氣中，使得全球暖化進而產生氣候變遷的危機，此外，石化燃料於工業燃燒應用時亦伴隨著各種廢氣污染產生，對全球生態環境造成巨大災害，嚴重影響人類生態環境，使得開發再生能源及污染控制成為各國重要發展方向，故思考如何開發再生能源、減少能源使用與降低污染來改善生活環境品質並追求永續發展。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。元智大學機械工程學系副教授江右君與大學生張祐銓探討將商用活性碳纖維布予以表面KOH活化，利用 $3^{3-1}$ 部份因子設計之方法，可在較少的試驗次數下，探討影響比表面積、孔體積(特別是微孔、超微孔)的主要實驗參數，並評估對CO<sub>2</sub>之吸附效能和選擇性。工業技術研究院綠能與環境研究所資深工程師張文振等人針對工研院設置於台泥公司花蓮和平廠之1.9 MWt鈣迴路二氧化碳捕獲試驗廠，利用不同之現場操作參數來測試煅燒爐的煅燒效率與碳酸化爐之CO<sub>2</sub>捕獲效率。亦探討為降低鈣迴路系統捕獲CO<sub>2</sub>之燃料成本，將粉煤燃料來取代以往的柴油燃料，並針對煅燒爐在置換為粉煤燃料後，以不同的石灰石煅燒料溫與不同的石灰石進料率條件下，探討其煅燒效率與CaO轉化率。國立成功大學能源科技與策略研究中心研究員曾庭科以鐵氧磁體化法製備鐵氧磁體，作為實驗之吸收劑進行吸收煤炭氣化複循環發電技術(IGCC)所產出的硫化氫，希望未來能利用含重金屬廢水污泥製備成鐵氧磁體，作為吸收硫化氫之潔淨能源。國立台南大學綠色能源工程學系大學生鄭靖霖、國立成功大學航空太空工程學系教授陳維新與研究生王昭文及台灣中油股份有限公司綠能科技研究所研究員謝子賢使用的生質原料為橡膠木，並將焙燒過後的橡膠木進行高溫熱裂解反應，裂解溫度為500°C，比較不同的焙燒溫度對於裂解的影響。國立成功大學永續環境實驗所暨環境工程學系研究員薛欣達團隊等人研究以螺旋藻*Arthrospira platensis* (*A. platensis*) 之實廠培養，分析不同操作改善策略，最終以五種不同的應用情境來進行價值鏈分析並評估其效益。國立成功大學永續環境實驗所研究員簡聰文探討國內現行「水泥業空氣污染物排放標準」已多年未修訂，其排放標準相較國際上其他國家之排放標準寬鬆。由國內目前9家水泥業者中已有1家業者經過製程改善後，其NO<sub>x</sub>排放濃度遠低於其他業者排放濃度、現行與國際管制標準。顯示加嚴NO<sub>x</sub>排放標準，在技術確實可行。整體而言，本期的內容相當精彩，論點精闢且具多元化，閱讀過程絕對是一場知識饗宴。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

# 活性碳纖維布之 KOH 活化的孔隙特性 及其對二氧化碳之吸附效能

## Process Porosity of KOH-activated carbon fibers and their adsorption capacity for carbon dioxide

江右君<sup>1</sup>、張祐銓<sup>2</sup>

Yu-Chun Chiang<sup>1</sup>, and Yu-Chuan Chang<sup>2</sup>

元智大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University, Taoyuan, Taiwan

### 摘要

本研究將商用活性碳纖維布予以表面 KOH 活化，利用  $3^{3-1}$  部份因子設計之方法，可在較少的試驗次數下，探討影響比表面積、孔體積(特別是微孔、超微孔)的主要實驗參數，並評估對  $\text{CO}_2$  之吸附效能和選擇性。研究發現，對於比表面積和孔體積，反應溫度是影響程度最大的因子。KOH 比例會影響孔隙體積的分佈，KOH: ACFs = 4: 1 時，微孔比例較高；KOH: ACFs = 6: 1 時，則是中孔比例會提升。反應時間增加時，比表面積和孔體積會先增後減，主要係因微孔出現擴孔現象。最高的  $\text{CO}_2$  吸附量是出現在超微孔體積最大的樣本，而非比表面積和孔體積最大的樣本。大孔體積較大者， $\text{N}_2$  的吸附量也會提高。因此欲提高  $\text{CO}_2$  選擇性，應提高吸附劑之超微孔體積，且儘量減少大孔體積。

**關鍵字：**活性碳纖維、活化、實驗設計、二氧化碳、吸附

### Abstract

This study attempted to modify the surface of activated carbon fibers (ACFs) by potassium hydroxide (KOH) activation. The  $3^{3-1}$  fractional factorial design was used to find the main effects on specific surface area and pore volume (especially for micropore and ultramicropore) and discuss their adsorption capacities of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and selectivity under limited number of test. Results showed that the reaction temperature was the main factor for specific surface area and pore volume of the samples. The KOH ratio would control the pore size distribution, where the highest microporosity occurred at KOH: ACFs = 4: 1 but the larger mesoporosity happened at KOH: ACFs = 6: 1. When reaction time increased, the specific surface area and total pore volume increased first and then followed decrease. It could be ascribed to the enlargement of micropores when the time much extended. The maximum  $\text{CO}_2$  uptake was observed on the samples

---

<sup>1</sup> 元智大學機械工程學系，副教授，  
E-mail: ycchiang@saturn.yzu.edu.tw

<sup>2</sup> 元智大學機械工程學系，大學部學生

with the largest ultramicropore volume, rather than on the samples with the largest specific surface area or total pore volume. The N<sub>2</sub> uptakes increased when the samples had a larger macropore volume. Thus, that increasing the ultramicropore volume and decreasing the macropore volume was believed to improve the CO<sub>2</sub> selectivity.

**Keywords:** Activated carbon fibers, Activation, Experimental design, Carbon dioxide, Adsorption.

## 一、前言

化石燃料的使用對於大氣中CO<sub>2</sub>的排放來源，扮演著重要的角色。特別是燃煤發電廠所排放的煙道氣，被認為是主要的CO<sub>2</sub>排放來源；煙道氣的組成中，CO<sub>2</sub>約占了10-15 vol. %。為了減少大氣CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>予以適當利用。

現階段對於燃料燃燒所產生之CO<sub>2</sub>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<sub>x</sub>和O<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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 (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) [9]、矽基中孔性材料(如：SBA-15)[10]和其他金屬氧化物材料等。這些吸附劑有特殊孔結構或表面化學，因此被認為適用於CO<sub>2</sub>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，包含活性碳、沸石和MOF結構材料等。其中，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。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[11]，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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>分子。[12]

Wood et al. [13]研究發現，graphene邊緣添加NH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、和COOH可增強對CO<sub>2</sub>氣體鍵結，但化學官能基化並非是表面活化修飾之惟一方法，結構的缺陷和誘導應變可能也是可行途徑。Morris et al. [14]發現，在低壓時(< 1 bar)小孔結構的吸附劑對CO<sub>2</sub>有較大的吸附量；但在高壓時，則以大孔結構吸附劑較佳。由分子模擬和吸附熱的量測可推測，雖然小孔結構的吸附劑之鍵結勢能井較深，但孔徑太窄而無法容納多層CO<sub>2</sub>的累積；使得在高壓時吸附量反而較低。Chowdhury and Balasubramanian [15]將Graphene於200-800 °C間(在N<sub>2</sub>中)進行熱處理，發現比表面積和孔體積隨著處理溫度的增加而增加。在0 °C、1 bar 下，800 °C熱處理Graphene樣本的CO<sub>2</sub>吸附量可達2.89 mmole/g，未熱處理的樣本僅有0.81 mmole/g。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的選擇性也由17 (原Graphene)提高至112 (800 °C熱處理Graphene)。

ACFs經KOH在900 °C活化1小時後(KOH: ACFs = 1、2、3、4)，可發現對CO<sub>2</sub>的最高吸附量(~ 5.68 mmole/g @ 298 K、1 bar)出現在KOH: ACFs = 3的樣本，其比表面積和總孔體積(微孔體積)可提升至2180 m<sup>2</sup>/g和1.003 (0.928) cm<sup>3</sup>/g；主要原因可能是因其具有最高的微孔百分比[16]。Choma et al. [17]將ACFs予以CO<sub>2</sub>活化，發現在750 °C下活化3 小時的樣本具有最高的CO<sub>2</sub>吸附量，可達6.58 mmole/g (在0 °C、800 mmHg)。窄微孔(< 1 nm)的大量發展可能是CO<sub>2</sub>活化樣本具有高CO<sub>2</sub>吸附性能的主因。此外，CO<sub>2</sub>活化的另一個優點就是可保留纖維的完整性；相反地，KOH活化通常會破壞纖維的表面。

為了合成高度超微孔性的活性碳纖維，本研究將商用活性碳纖維布予以表面氫氧化鉀(Potassium hydroxide, KOH)活化，利用實驗設計的原理，採用3<sup>3-1</sup>部份因子設計，在較少的試驗次數下，探討影響比表面積、孔體積(特別是微孔、超微孔)的主要實驗參數，並評估對CO<sub>2</sub>之吸附效能和選擇性。

## 二、研究方法

### 2.1 活性碳纖維布的 KOH 活化

本研究所使用的活性碳纖維布是由台碳科技公司所提供，型號為AW1107，前驅物為聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)；該樣本命名為A0。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。為了提高商用活性碳纖維布對CO<sub>2</sub>之吸附效能，本研究考慮使用KOH活化的程序，以增加其孔隙體積。ACFs的活化處理係將KOH溶解在適量去離子水中，加入ACFs使充分浸潤後，在高溫下、利用管狀高溫爐進行加熱處理，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。

活化階段的主要實驗參數包含KOH：ACFs比例、反應溫度、反應時間、升溫速率、載流氣體/流速等，為了瞭解主要參數的影響程度並顧及實驗的規模，本研究僅考慮KOH：ACFs比例、反應溫度和反應時間的影響，而將升溫速率控制在10 °C/min，載流氣體使用氮氣、流速為100 sccm。利用實驗設計方法中的 $3^{3-1}$  Fractional factorial design，找出三因子的影響程度大小，也可在較少的實驗次數下，找出主要影響因子，並可進一步最佳化。其中，KOH：ACFs比例選擇2: 1、4: 1、6: 1；反應溫度選擇700、750、800 °C；反應時間選擇0.5、1、1.5 h。本研究使用之 $3^{3-1}$ 部份因子實驗設計的矩陣和樣本命名，示如表1。

表1. 本研究使用之 $3^{3-1}$ 因子實驗設計的矩陣

Sample \ Factor	KOH:ACF	Temperature (°C)	Time (h)
A0	—	—	—
A1	2: 1	700	0.5
A2	2: 1	750	1.5
A3	2: 1	800	1
A4	4: 1	700	1.5
A5	4: 1	750	1
A6	4: 1	800	0.5
A7	6: 1	700	1
A8	6: 1	750	0.5
A9	6: 1	800	1.5

## 2.2 樣本表面特性分析

ACFs經KOH活化後之樣本的比表面積和孔隙分佈特性，是委託台大化工系粉粒體實驗室，利用比表面積及孔隙分析儀(Micromeritics, ASAP 2020)完成。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、孔體積和孔隙大小分佈等，進而了解樣本的表面微結構特性。

## 2.3 等溫吸附實驗

為評估KOH活化樣本對CO<sub>2</sub>之吸附效能，本研究利用比表面積及孔隙分析儀(Micromeritics, ASAP 2020)，量測在不同溫度、不同CO<sub>2</sub>壓力下，樣本對CO<sub>2</sub>氣體的平衡吸附量。吸附溫度考慮在25°C、40°C和55°C，由改良的Dewar盛水控溫。CO<sub>2</sub>的壓力範圍為0~123.3 kPa；CO<sub>2</sub>由鋼瓶供給，純度為5N。為瞭解各樣本對CO<sub>2</sub>

的選擇性( $S_{ads}$ )，本研究亦在相同溫度下量測各樣本對 $N_2$ 的平衡吸附量，在相同分壓下，利用二者吸附量的比值作為選擇性評估的依據。選擇性的估算公式如式(1)所示；其中， $q$ 為吸附量(mmole/g)、 $P$ 為吸附質壓力(kPa)。

$$S_{ads} = \frac{q_1/q_2}{P_1/P_2} \quad (1)$$

### 三、結果與討論

#### 3.1 表面孔隙結構分析

圖1為各樣本在-196 °C (77 K)之氮氣等溫吸脫附曲線，所有的等溫吸脫附曲線皆屬於IUPAC分類中的Type I，顯示均為微孔性吸附劑；Hysteresis loop不明顯，脫附段幾乎與吸附段重合。除了A1、A4和A7外，其餘樣本之 $N_2$ 吸附量均高於未改質樣本(A0)；顯示低溫KOH活化反而可能不利孔隙的發展。

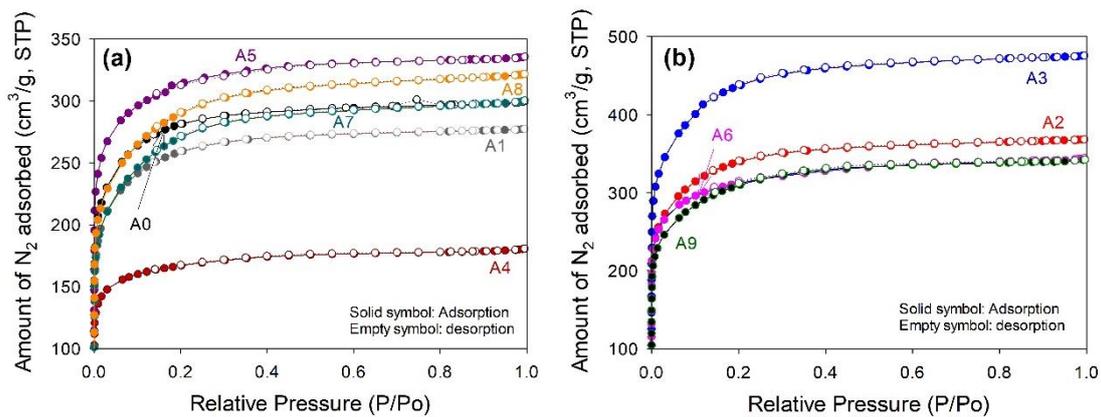


圖1. 各樣本在-196 °C之氮氣等溫吸附/脫附曲線

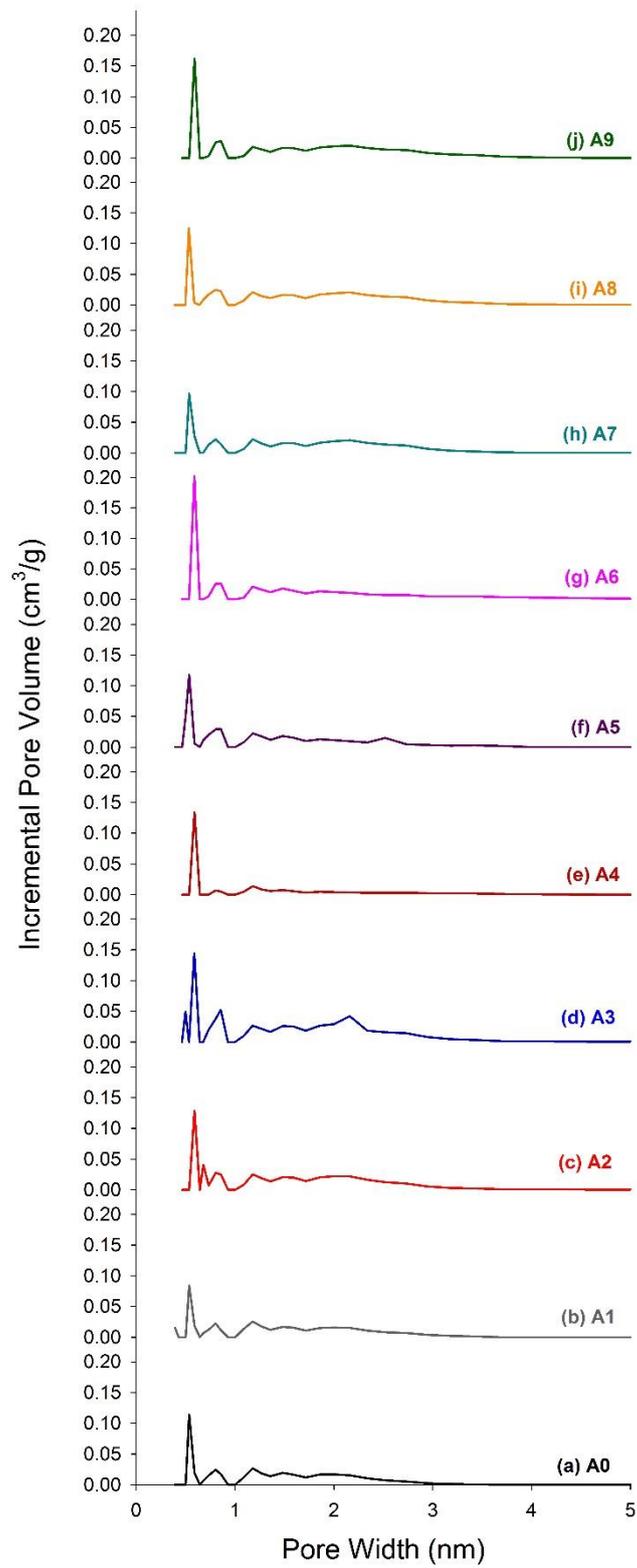


圖2. 各樣本之孔隙大小分佈 (< 5 nm)

文獻中提及CO<sub>2</sub>的吸附與微孔特性有很大的關連性，特別是超微孔(<0.7 nm)。本研究針對微孔的分析是採用Original Density Functional Theory (DFT)，所選用的Model是:N<sub>2</sub> @ 77K on Carbon, Slit Pores。圖2顯示了≤5 nm之孔隙體積分佈。可發現微孔體積的增量主要在<1 nm的部份，而且大部份呈現雙峰的分佈：分別在0.5-0.6 nm和0.8-0.9 nm處各出現peak。

由N<sub>2</sub> 等溫吸附曲線可估算表面微結構特性，示如表2。與原碳纖維的比表面積相較，如前述低溫KOH活化之樣本(A1、A4和A7)之比表面積低於未改質ACFs樣本(A0)；推測可能是KOH活化之中間產物在700 °C下還來不及反應成氣態的產物，如：CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，導致原有孔隙結構反而被塞住所致。其餘樣本之比表面積的大小依序為A3 (2063 m<sup>2</sup>/g) > A2 (1589 m<sup>2</sup>/g) > A9 (1446 m<sup>2</sup>/g) > A6 (1426 m<sup>2</sup>/g) > A5 (1411 m<sup>2</sup>/g) > A8 (1373 m<sup>2</sup>/g) > A0 (1301 m<sup>2</sup>/g)，比表面積最大可增加59 %。但微孔面積的趨勢則為A3 (1224 m<sup>2</sup>/g) > A5 (1070 m<sup>2</sup>/g) > A6 (981 m<sup>2</sup>/g) > A2 (924 m<sup>2</sup>/g) > A0 (862 m<sup>2</sup>/g)，顯示KOH的比例太高時，反而易使微孔出現擴孔現象，導致中孔比例的提高。總孔體積和微孔體積的趨勢和表面積類似，僅大小順序有些微變動，但均在A3出現最大的比表面積和孔體積。

表2. 樣本之表面微結構特性

Sample	S <sub>L</sub> <sup>α</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mi</sub> <sup>β</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> <sup>γ</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mi</sub> <sup>η</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (< 0.7 nm, cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>mi</sub> /S <sub>L</sub>	V <sub>mi</sub> /V <sub>T</sub>	V <sub>me</sub> <sup>φ</sup> /V <sub>T</sub>	V <sub>ma</sub> <sup>φ</sup> /V <sub>T</sub>
A0	1301	862	0.4635	0.3474	0.1397	0.662	0.750	0.221	0.029
A1	1203	790	0.4291	0.3129	0.1248	0.657	0.729	0.246	0.025
A2	1589	924	0.5701	0.3924	0.1697	0.582	0.688	0.267	0.045
A3	2063	1224	0.7357	0.5031	0.1944	0.594	0.684	0.279	0.037
A4	754	567	0.2795	0.2034	0.1343	0.752	0.728	0.207	0.065
A5	1411	1070	0.5191	0.3915	0.1863	0.759	0.754	0.203	0.043
A6	1426	981	0.5329	0.3742	0.2023	0.688	0.702	0.242	0.055
A7	1278	762	0.4645	0.3089	0.1245	0.596	0.665	0.323	0.011
A8	1373	843	0.4977	0.3342	0.1366	0.614	0.672	0.318	0.011
A9	1446	856	0.5296	0.3495	0.1647	0.592	0.660	0.302	0.038

<sup>α</sup> S<sub>L</sub> was the Langmuir surface area (m<sup>2</sup>/g). <sup>β</sup> S<sub>mi</sub> (micropore area) was determined by Density Functional Theory (DFT) method. <sup>γ</sup> V<sub>T</sub> represented the single point total pore volume at P/P<sub>0</sub> ≈ 0.99. <sup>η</sup> V<sub>mi</sub> (Micropore volume) was determined by DFT method. <sup>φ</sup> V<sub>me</sub> was calculated by BJH method. <sup>φ</sup> V<sub>ma</sub> was found by subtracting V<sub>me</sub> and V<sub>mi</sub> from V<sub>T</sub>.

若考慮微孔面積占比表面積之比例，發現僅在KOH: ACF = 4: 1時，微孔比例才會提升，分別為A5 (0.759) > A4 (0.752) > A6 (0.688) > A0 (0.662)。而微孔體積占總孔體積之比例，甚至僅有A5 (0.754)稍微大於原樣本(A0, 0.750)。超微孔隙(< 0.7 nm)的發展已發現對低壓CO<sub>2</sub>的吸附有極大的效能[12]，表2也列出超微孔隙(< 0.7 nm)的體積，可發現A6 (0.2023 cm<sup>3</sup>/g) > A3 (0.1944 cm<sup>3</sup>/g) > A5 (0.1863 cm<sup>3</sup>/g) > A2 (0.1697 cm<sup>3</sup>/g) > A9 (0.1647 cm<sup>3</sup>/g) > A0 (0.1397 cm<sup>3</sup>/g)，顯示在KOH: ACF = 4: 1、800 °C下反應0.5小時，可使超微孔體積提升45 %。而在KOH: ACF = 2: 1時，若反應時間太短(< 1.5 h)，可能導致超微孔體積占微孔體積比例的降低。

### 3.2 影響孔隙結構之主要參數

圖3~9為利用部份因子設計所得之主效應分析圖，在3因子、3 levels下，只要利用9次試驗即可評估各因子的影響。可發現反應溫度愈高(在700 ~ 800 °C間)，比表面積、微孔面積、總孔體積、微孔體積、超微孔體積均愈大。而且對這些特性而言，反應溫度均是影響最大的因子。KOH: ACF = 4: 1時，均有利於超微孔體積、微孔比例的發展。就微孔(面積和體積)比例而言，主要影響因子則為KOH比例。反應溫度愈高、反應時間愈長，均會減少微孔比例，但影響程度相對來說並不大。

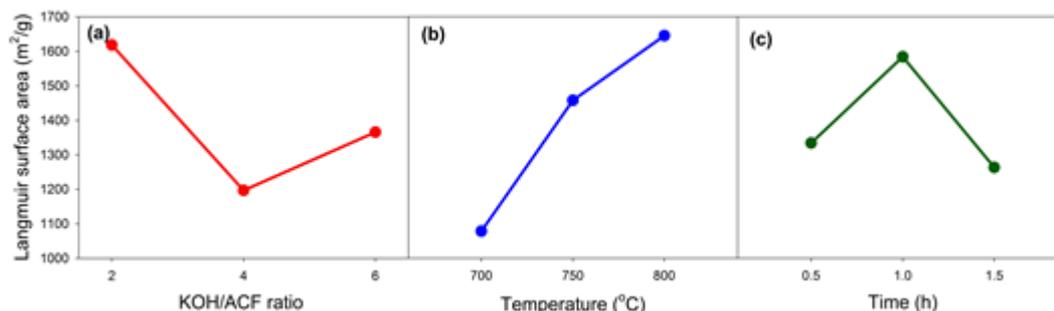


圖3. 影響比表面積(Langmuir)之主效應分析

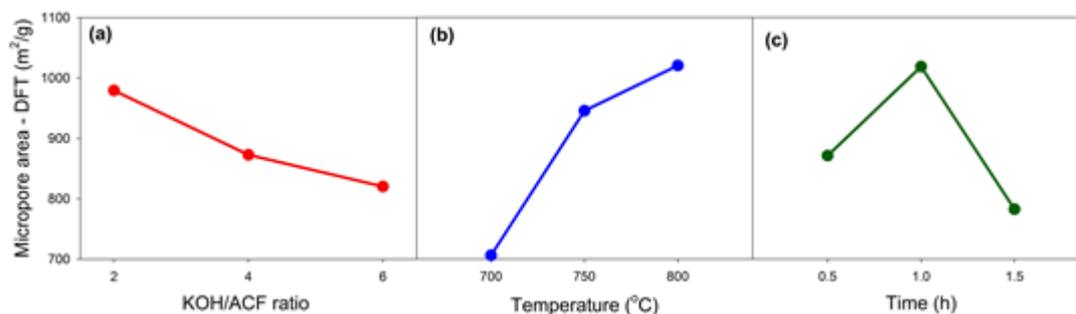


圖4. 影響微孔面積(DFT法)之主效應分析

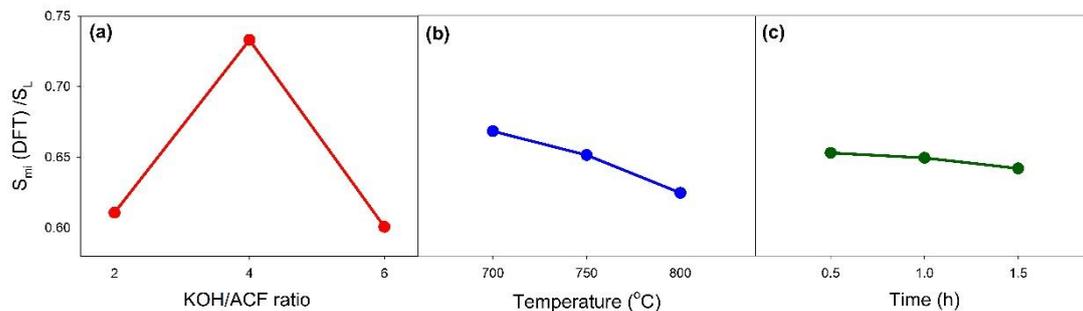


圖5. 影響微孔面積(DFT法)比例之主效應分析

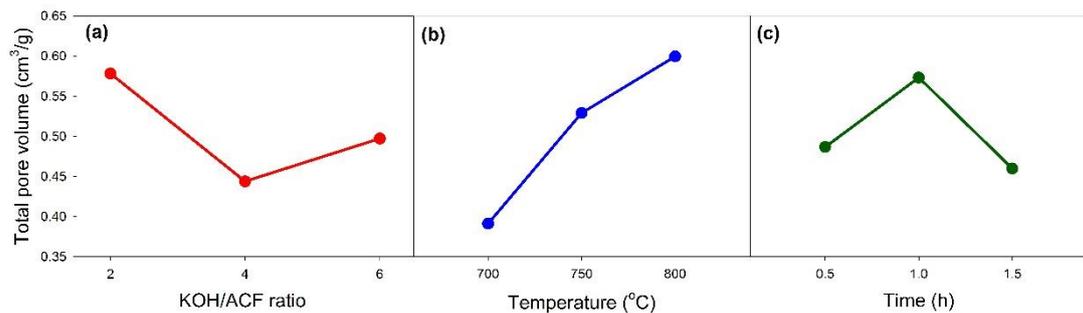


圖6. 影響總孔體積之主效應分析

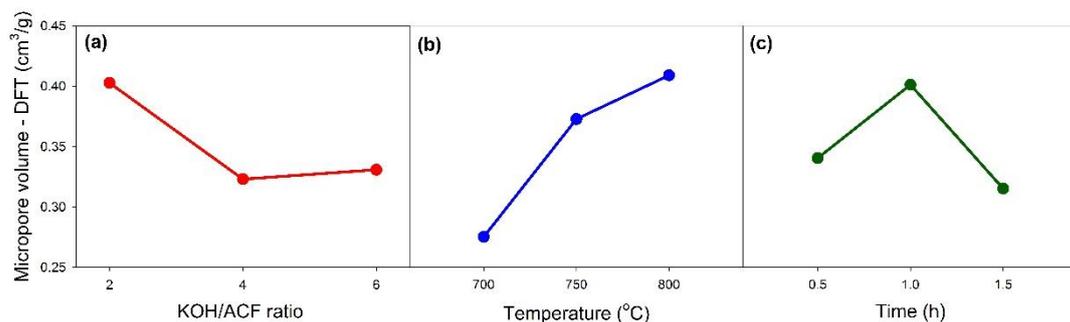


圖7. 影響微孔體積(DFT法)之主效應分析

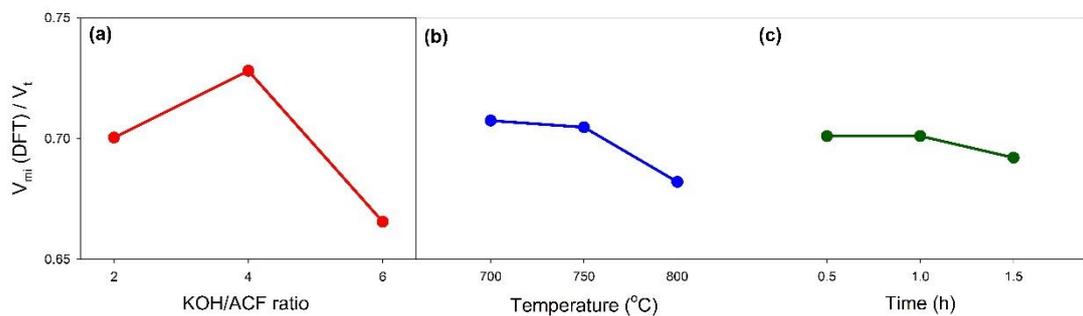


圖8. 影響微孔體積(DFT法)比例之主效應分析

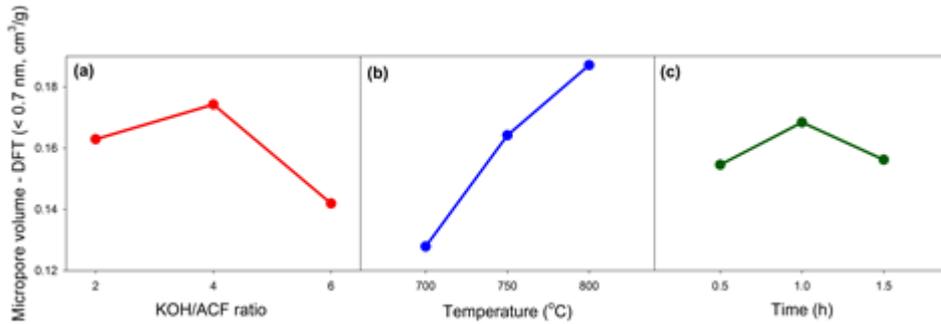


圖9. 影響超微孔體積(DFT法, <math>< 0.7 \text{ nm}</math>)之主效應分析

進一步探討各因子間是否出現交互作用, 各特性之3因子交互作用分析結果示如圖10~16。可發現對表面積和孔體積而言, 反應時間和KOH比例、反應時間和反應溫度均出現交互作用; 對微孔而言, 甚至反應溫度和KOH比例也出現交互作用。但若針對超微孔體積, 反應溫度和KOH比例則不會互相影響, 僅有反應時間和KOH比例有較明顯的交互作用。

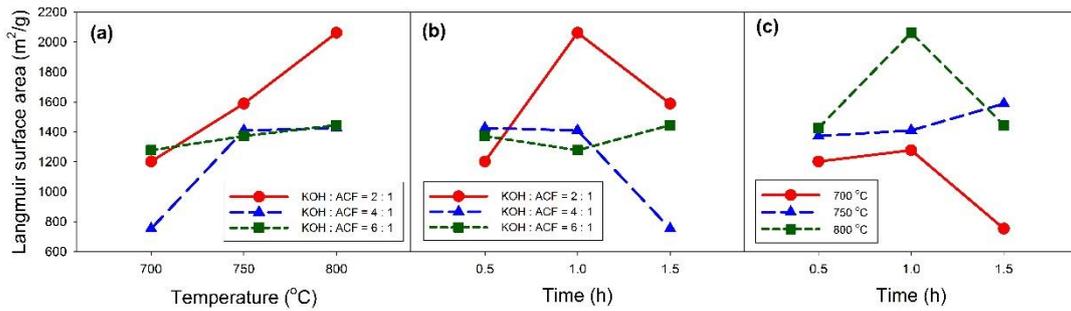


圖10. 影響比表面積(Langmuir)之交互作用分析

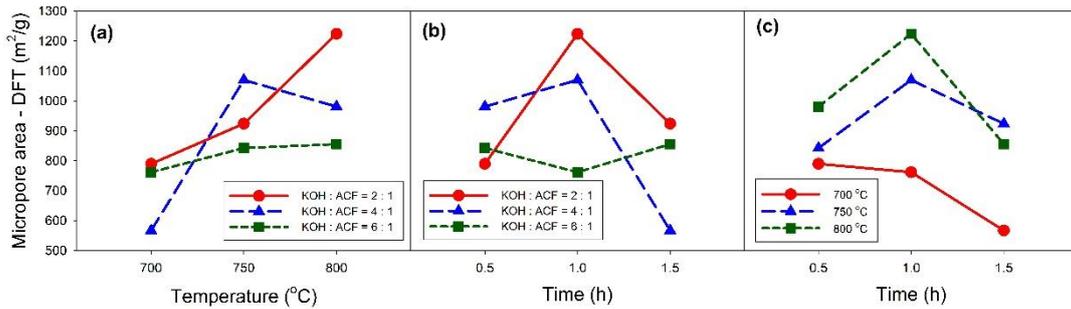


圖11. 影響微孔面積(DFT法)之交互作用分析

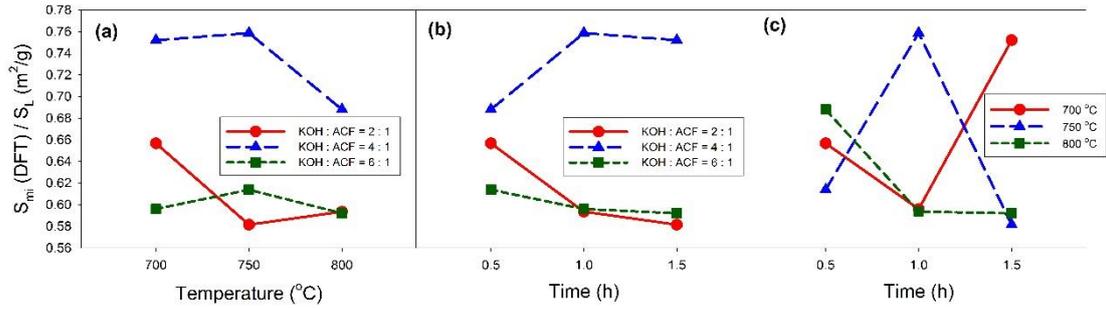


圖 12. 影響微孔面積(DFT法)比例之交互作用分析

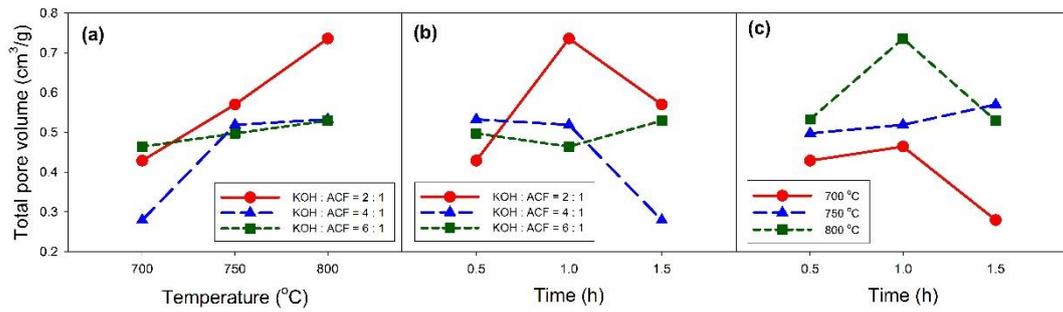


圖 13. 影響總孔體積之交互作用分析

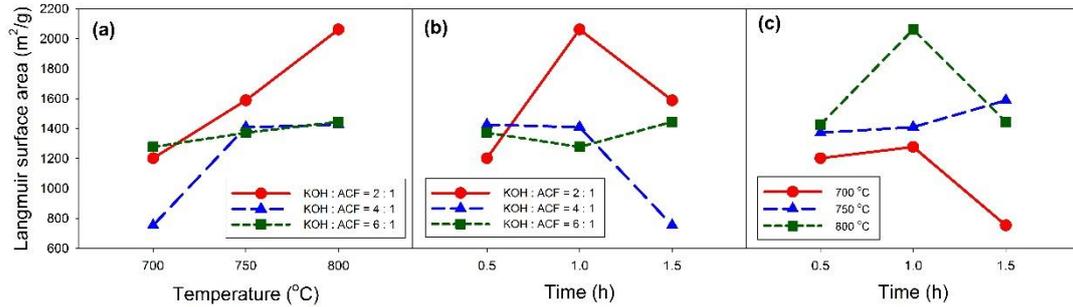


圖 14. 影響微孔體積(DFT法)之交互作用分析

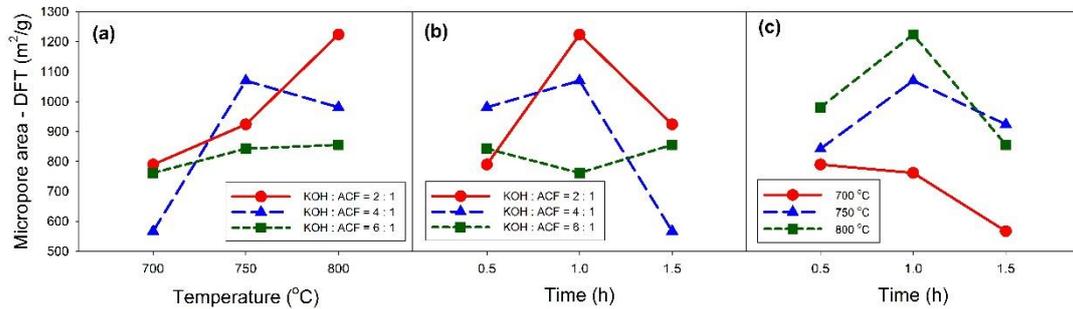


圖 15. 影響微孔體積(DFT法)比例之交互作用分析

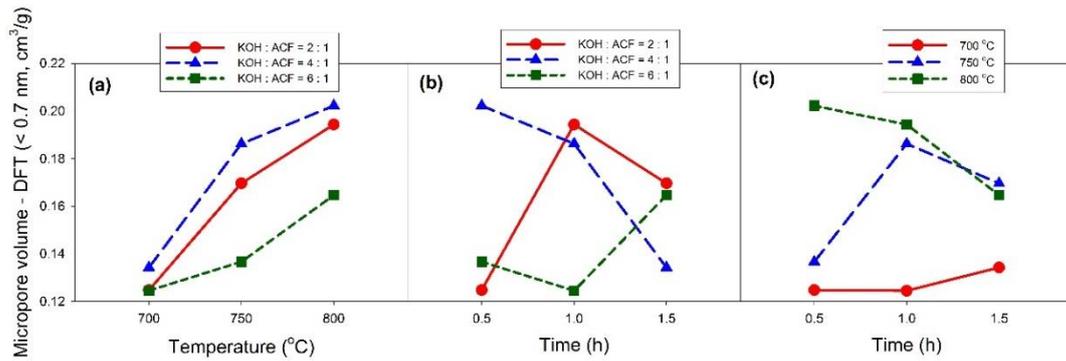


圖16. 影響超微孔體積(DFT法，< 0.7 nm)之交互作用分析

### 3.3 樣本對 CO<sub>2</sub> 氣體之吸附效能

為了評估不同孔隙結構之ACFs樣本對CO<sub>2</sub>之吸附效能，表3顯示了各樣本對於低壓CO<sub>2</sub>的吸附效能。表中所列之CO<sub>2</sub>的平衡吸附量是在101.3 kPa、溫度在25、40和55 °C下的量測值。可發現KOH活化後的樣本，僅A1的CO<sub>2</sub>吸附量低於原樣本。在25 °C下，前三名分別為A6 (2.958 mmole/g) > A9 (2.805 mmole/g) > A3 (2.735 mmole/g)；在40 °C下，為A6 (2.082 mmole/g) > A5 (2.079 mmole/g) > A3 (2.067 mmole/g)；在55 °C下，為A5 (1.615 mmole/g) > A2 (1.566 mmole/g) > A6 (1.564 mmole/g)。

由此可知，在25 °C下，以800 °C活化的樣本對CO<sub>2</sub>吸附量較大；可能是因為超微孔體積和中孔比例高、搭配大的比表面積所致。在40和55 °C下，微孔比例和超微孔體積可能是CO<sub>2</sub>吸附的關鍵參數。此也反應在溫度較高時，CO<sub>2</sub>氣體分子的動能量較大、擴散較易，中孔的比例的影響將減少。總而言之，最高的CO<sub>2</sub>吸附量是出現在超微孔體積最大的樣本，而非比表面積和孔體積最大的樣本。

表3亦列出在25、40和55 °C、101.3 kPa下，各樣本對N<sub>2</sub>的平衡吸附量和CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>之吸附選擇性。可觀察到各樣本對N<sub>2</sub>之吸附趨勢與CO<sub>2</sub>類似，大孔體積較高之樣本對N<sub>2</sub>有較佳的吸附量。因此欲提高CO<sub>2</sub>選擇性，應提高吸附劑之超微孔體積，且儘量減少大孔體積。在CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>之吸附選擇性部份，由於700 °C下活化之樣本對N<sub>2</sub>之吸附量相對較低，導致對CO<sub>2</sub>之選擇性反而較高。由此可發現絕對吸附量和選擇性會出現衝突的情況。由表3亦可發現，吸附溫度提高時，CO<sub>2</sub>之選擇性通常也會提升。

表3. 各樣本對CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>之平衡吸附量(101.3 kPa)和吸附選擇性

	CO <sub>2</sub> uptake			N <sub>2</sub> uptake			CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		
	25 °C	40 °C	55 °C	25 °C	40 °C	55 °C	25 °C	40 °C	55 °C
A0	2.329	1.739	1.316	0.281	0.212	0.149	8.28	8.20	8.82
A1	2.179	1.677	1.276	0.204	0.16	0.114	10.66	10.45	11.24
A2	2.518	1.954	1.566	0.412	0.275	0.194	6.11	7.12	8.08
A3	2.735	2.067	1.364	0.376	0.281	0.225	7.28	7.36	6.05
A4	2.512	1.886	1.447	0.287	0.205	0.084	8.76	9.18	17.14
A5	2.732	2.079	1.615	0.336	0.257	0.195	8.14	8.08	8.30
A6	2.958	2.082	1.564	0.364	0.297	0.23	8.12	7.02	6.79
A7	2.447	1.778	1.37	0.251	0.19	0.12	9.74	9.37	11.37
A8	2.676	1.938	1.383	0.304	0.231	0.121	8.79	8.39	11.46
A9	2.805	2.008	1.544	0.393	0.307	0.212	7.13	6.54	7.28

#### 四、結論

在多因子、多水準的實驗系統，部份因子設計是一個有效方法，可在較少的試驗次數下，判斷出各因子的影響程度，以及彼此間是否有交互作用。KOH活化之中間產物在700 °C下可能無法進一步反應成氣態產物，因而阻塞原有孔隙結構，導致表面積和孔體積的減少。比表面積和孔體積之最大影響因子均為反應溫度，呈正向增加。反應時間或KOH比例的影響，則有局部極值出現。KOH比例會影響孔隙體積的分佈，但值得注意的是，KOH比例對微孔和超微孔(<0.7)體積的影響卻是相反的。反應時間和KOH比例、反應時間和反應溫度均出現交互作用。超微孔體積較大之樣本具有較高的CO<sub>2</sub>吸附量，而大孔體積較高之樣本對N<sub>2</sub>則有較佳的吸附效果。

#### 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*, Vol. 38, pp.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*, Vol. 1(1), pp.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 CO<sub>2</sub> removal from flue gases, *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, pp.5504-5511, 2011.
5. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G. and Drioli, E., Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 359, 115–125, 2010.

6. Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F. and Hwang, J. F., Comparative Study of CO<sub>2</sub> Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites, *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp.3050–3056, 2008.
7. An, J., Geib, S. J. and Rosi, N. L., High and Selective CO<sub>2</sub> Uptake in a Cobalt Adeninate Metal-Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132(1), pp.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*, Vol. 53(12), pp.3137-3143, 2007.
9. Fauth, D. J., Hoffman, J. S., Reasbeck, R. P. and Pennline, H. W., CO<sub>2</sub> Scrubbing with Novel Lithium Zirconate Sorbents, *Preprint Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, Vol. 49(1), pp.310-311, 2004.
10. Chang, A. C. C., Chuang, S. S. C., Gray, M., Soong, Y., In-Situ Infrared Study of CO<sub>2</sub> Adsorption on SBA-15 Grafted with  $\gamma$ -(Aminopropyl) triethoxysilane, *Energy & Fuels*, Vol. 17(2), pp.468-473, 2003.
11. 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 fibers, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, 231912, 2008.
12. 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 CO<sub>2</sub> adsorption on phenolic resin-based mesoporous carbons by KOH activation, *Carbon*, Vol. 65, pp.334-340, 2013.
13. Wood, B. C., Bhide, S. Y., Dutta, D., Kandagal, V. S., Pathak, A. D., Punnathanam, S. N., Ayappa, K. G. and Narasimhan, S., Methane and carbon dioxide adsorption on edge-functionalized graphene: A comparative DFT study, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 137, 054702 (11 pages), 2012.
14. Morris, W., He, N., Ray, K. G., Klonowski, P., Furukawa, H., Daniels, I. N., Houndonougbo, Y. A., Asta, M., Yaghi, O. M. and Laird, B. B., A Combined Experimental-Computational Study on the Effect of Topology on Carbon Dioxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, pp.24084–24090, 2012.
15. Chowdhury, S. and Balasubramanian, R., Highly efficient, rapid and selective CO<sub>2</sub> capture by thermally treated graphene nanosheets, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Vol. 13, pp.50-60, 2016.
16. Lee, S. Y. and Park, S. J., Determination of the optimal pore size for improved CO<sub>2</sub> adsorption in activated carbon fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 389, pp.230–235, 2013.
17. Choma, J., Osuchowski, L., Marszewski, M., Dziura, A. and Jaroniec, M., Developing microporosity in Kevlar1-derived carbon fibers by CO<sub>2</sub> activation for CO<sub>2</sub> adsorption, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Vol. 16, pp.17–22, 2016.

# 1.9MW<sub>th</sub> 鈣迴路捕獲二氧化碳試驗廠操作性能研究

## Investigation of the Operational Performance in a 1.9MW<sub>th</sub> Calcium Looping Pilot Plant

張文振<sup>1</sup>、溫增文<sup>2</sup>、陳瑞燕<sup>3</sup>、柳萬霞<sup>4</sup>、黃欽銘<sup>5</sup>、徐恆文<sup>6</sup>  
Wen-Chen Chang<sup>1</sup>, Tzeng-Wen Wen<sup>2</sup>, Jui-Yen Cheng<sup>3</sup>, Wan-Hsia Liu<sup>4</sup>,  
Chin-Ming Huang<sup>5</sup>, Heng-Wen Hsu<sup>6</sup>

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

### 摘要

本研究係針對工研院設置於台泥公司花蓮和平廠之 1.9 MW<sub>t</sub> 鈣迴路二氧化碳捕獲試驗廠，利用不同之現場操作參數來測試煅燒爐的煅燒效率與碳酸化爐之 CO<sub>2</sub> 捕獲效率。為降低鈣迴路系統捕獲 CO<sub>2</sub> 之燃料成本，本研究將以粉煤燃料來取代以往的柴油燃料，並針對煅燒爐在置換為粉煤燃料後，以不同的石灰石煅燒料溫與不同的石灰石進料率條件下，探討其煅燒效率與 CaO 轉化率。實驗結果顯示，當石灰石進料率介於 0.39 ~ 0.74 ton/hr 時，而煅燒料溫控制於 940 ~ 960°C 時，測得煅燒效率值約介於 60% ~ 74%；以 CaO 轉化率而言，煅燒料溫控制在 910°C ~ 960°C，石灰石進料率控制在 0.74 ton/hr 以下時，實驗測得之 CaO 轉化率皆達到 30% 以上，其中又以石灰石進料率為 0.47 ton/hr 時，所測得之 CaO 轉化率最佳，其值為 45%。以碳酸化爐之 CO<sub>2</sub> 捕獲效率而言，實驗結果顯示，碳酸化爐的爐溫在達到 400°C 以上時，系統即可順利啟動碳酸化反應，而在吸附劑充足的條件下，碳酸化爐可連續穩定維持 95% 以上之高 CO<sub>2</sub> 捕獲效率達 3.5 小時。

**關鍵字：**鈣迴路、二氧化碳捕獲、石灰石煅燒、燃燒後捕獲、粉煤燃燒。

### Abstract

The parametric investigation of calcination efficiency and CO<sub>2</sub> capture efficiency of rotary kiln in a 1.9MW<sub>th</sub> calcium looping pilot plant has been studied. This 1.9MW<sub>th</sub> pilot plant designed by ITRI has been constructed within the Taiwan Cement Cooperation's Plant in Hualien. In order to have a significantly reduction of the CO<sub>2</sub>

---

<sup>1</sup> 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深工程師，  
E-mail: wc\_chang@itri.org.tw

<sup>2</sup> 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深工程師

<sup>3</sup> 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員

<sup>4</sup> 工業技術研究院綠能與環境研究所，資深工程師

<sup>5</sup> 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員

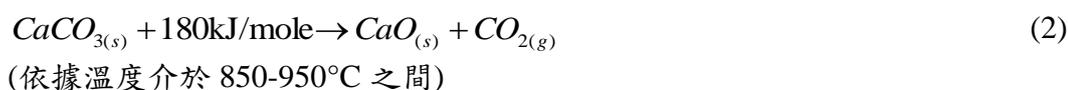
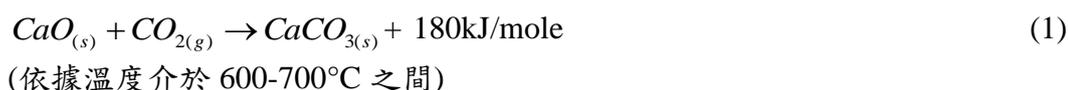
<sup>6</sup> 工業技術研究院綠能與環境研究所，正研究員

capture cost of the calcium looping process. In this study, pulverized coal fuels will be used to replace diesel fuels and the performance of calcination efficiency of fresh calcium carbonate will also be investigated under various calcination temperatures and feeding rates after replacing the pulverized coal fuel. The experimental results show that the feed rate of limestone is between 0.39 and 0.74ton/hr and the calcination temperature is controlled at 940 ~ 960°C, the calcination efficiency is about 60%~74%. The experimental results also show the CaO conversion rate is above 30% under the operating conditions of calcination temperature is controlled at 910°C ~ 960°C and the feed rate of limestone is below 0.74 ton/hr. When the feed rate of limestone is 0.47 ton/hr, the measured CaO conversion will get the highest value of 45%. Experimental results also show that the carbonation reaction would be started smoothly when the temperature of the carbonator has been up to about 400°C. Moreover carbon capture efficiencies of more than 95% were found due to the 3.5 hours of continuous operation under the good adsorbent activity conditions in the carbonator.

**Keyword:** calcium looping, CO<sub>2</sub> capture, calcium carbonate calcination, post-combustion capture, pulverized coal combustion

## 一、前言

近年來，由於化石燃料的大量使用，其燃燒產生的二氧化碳排放，使大氣中的二氧化碳濃度劇增，其中又以燃燒化石燃料之火力發電廠所排放的二氧化碳比例最重[1]。因此，世界各工業國家無不積極發展二氧化碳減量技術，其中除了增加能源使用效率與開發再生能源或潔淨能源之相關技術外，二氧化碳捕獲與封存技術(Carbon Dioxide Capture and Storage, CCS)亦為各先進國家積極投入的重點研究開發項目。在二氧化碳捕獲技術方面，除了利用生物法轉化二氧化碳外，利用各種吸附劑或吸收劑來與二氧化碳反應，藉以產生碳酸化物來固定二氧化碳，之後再進行分離與純化，亦被許多先進國家列為 CO<sub>2</sub> 捕獲之技術發展重點[2]。以我國產量豐富且價格低廉的石灰石(碳酸鈣，CaCO<sub>3</sub>)為吸附劑原料，將其經高溫煅燒後的石灰(氧化鈣，CaO)，具有極高的吸附容量(理論值 786g CO<sub>2</sub>/kg CaO)，是極佳且十分經濟的 CO<sub>2</sub> 吸附劑，所謂鈣循環或是鈣迴路二氧化碳捕獲程序(Calcium-looping 或 Ca-looping)，即是指這種可以重複利用其吸/脫附再釋出二氧化碳的循環反應程序。鈣循環二氧化碳捕獲的主要化學反應式如下：[3]



鈣迴路二氧化碳捕獲系統係利用兩個可以交互相連的反應器來進行連續性反應，一為碳酸化爐(Carbonator)、另一為煅燒爐(Calciner)，其 CO<sub>2</sub> 捕獲及再生的基本反應流程如圖 1 所示。

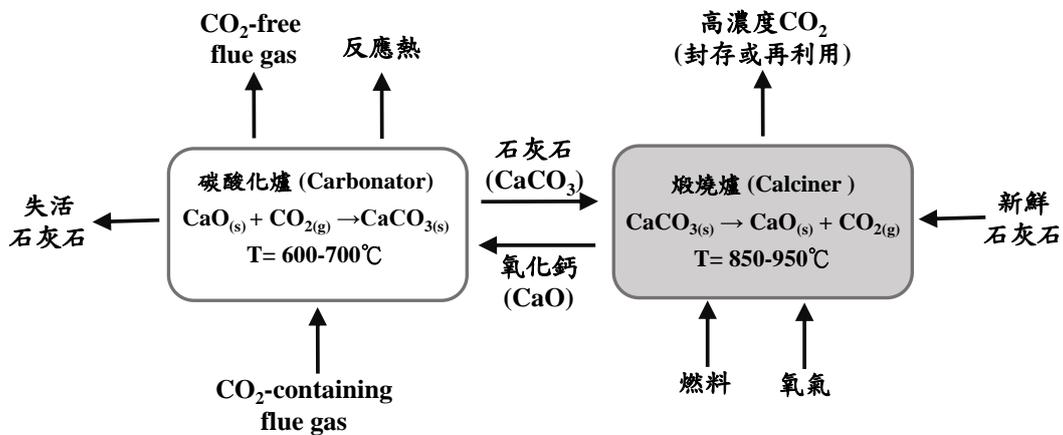


圖 1. 鈣迴路二氧化碳捕獲及再生的基本反應流程

本系統將來自電廠、水泥廠或工業排放富含 CO<sub>2</sub> 的煙氣引入碳酸化爐中，於 600-700°C 之反應溫度下，CO<sub>2</sub> 與吸附劑 CaO 反應生成碳酸鈣(CaCO<sub>3</sub>)，如上述反應如方程式(1)所示。生成的 CaCO<sub>3</sub> 則進入煅燒爐中，經 850-950°C 高溫脫附後再生成 CaO 與高純度的氣相二氧化碳，如反應方程式(2)所示。再生後之 CaO 則又循環送回到碳酸化爐再次進行碳酸化反應，而經煅燒爐煅燒脫附所排出之高濃度 CO<sub>2</sub> 則可另行收集，將其進行直接封存或其它的再利用。而經多次循環使用後失去活性的 CaO 則可回收作為水泥原料、排煙脫硫吸收劑或其它的用途。另外，系統在連續運轉時，為了維持吸附劑(CaO)具有充足的活性，在過程中需不斷補充新鮮的 CaCO<sub>3</sub> 進入煅燒爐，以維持系統的質量平衡與高 CO<sub>2</sub> 捕獲效率，如此反覆碳酸化-煅燒的循環操作，即可將煙氣中之 CO<sub>2</sub> 捕獲並提濃至 90% 以上[4]~[7]。

在經濟部能源局經費的支持下，工研院於 2008 年建置國內首座 3kW<sub>th</sub> 鈣迴路 CO<sub>2</sub> 捕獲試驗廠，於 2011 年完成 148 小時連續運轉，並完成 CO<sub>2</sub> 捕獲效率達 85% 以上之連續運轉性能驗證[8]。由 3kW<sub>th</sub> 鈣迴路 CO<sub>2</sub> 捕獲試驗廠的實際運轉經驗得知，如何確保系統在連續運轉過程中能維持高 CO<sub>2</sub> 捕獲效率，煅燒爐要如何穩定提供充足且具備良好活性的 CaO 吸附劑到碳酸化爐內使用，而碳酸化爐內參與碳酸化反應後而失活的吸附劑，如何有效排出並送回到煅燒爐進行高溫煅燒脫附再重新送回碳酸化爐使用，將成為首要克服的重要課題。另外，如何在全系統的運轉過程中，既可維持高 CO<sub>2</sub> 捕獲效率，又可達到安全且穩定運轉的各項操作參數與條件，亦為本研究之重要項目。

位於台泥花蓮和平水泥廠內之 1.9MW<sub>t</sub> 鈣迴路 CO<sub>2</sub> 捕獲試驗廠之煅燒爐系統，原來是使用柴油燃料並以純氧燃燒模式為主，為大幅降低其 CO<sub>2</sub> 捕獲成本以因應未來大型化示範廠之需求，該系統於 105 年度完成柴油燃料置換為粉煤燃

料，並進行置換為粉煤燃料後之煅燒效率測試與各項運轉性能驗證，以得到煅燒爐置換為粉煤燃料後之最佳操作條件。

## 二、實驗設備與方法

如圖 2 所示為工研院與台泥公司共同合作設置於花蓮和平廠之 1.9MWt 鈣迴路 CO<sub>2</sub> 捕獲試驗廠全系統示意圖。CO<sub>2</sub> 捕獲實驗所需的 CO<sub>2</sub> 煙氣是從和平廠 2 號水泥窯靜電集塵器後端的煙囪位置引出，該試驗廠設計之最大引煙氣量為 2000m<sup>3</sup>/hr。台泥 2 號窯現場所排出的煙氣，在捕獲前的原始 CO<sub>2</sub> 濃度大多介於 20%~25% (dry) 之間，而煙氣溫度則介於 60~70°C。由於此 60~70°C 的煙氣溫度過低，因此在進行碳酸化爐啟動運作的初期階段，會將 60~70°C 之低溫煙氣直接以電熱方式加溫至 350~400°C，以利於碳酸化爐能更快速升溫以順利啟動碳酸化反應，待碳酸化爐順利啟動碳酸化反應而碳酸化爐溫逐步穩定升溫時，即可逐步關閉電加熱器。經由碳酸化爐捕獲後，所排出之高溫低濃度 CO<sub>2</sub> 煙氣，先通過熱回收設備和袋式除塵器，進行廢熱回收和除塵之後，再重新送回至台泥煙囪排放至大氣外界。在連續實驗過程中，為了探討不同進口 CO<sub>2</sub> 濃度變化，對於碳酸化反應的影響，若有需要較低濃度的 CO<sub>2</sub> 煙氣時，可將位於引氣風車上游之新鮮空氣風門開啟，利用不同的風門開度大小，來引入不同流量的新鮮空氣和台泥煙氣進行稀釋混合，以達到不同 CO<sub>2</sub> 進口濃度之實驗目的，如圖 2 所示。

茲將鈣迴路二氧化碳捕獲實驗系統最主要的兩個反應爐裝置，一為煅燒爐 (Calciner)、另一為碳酸化爐 (Carbonator) 分述於下：

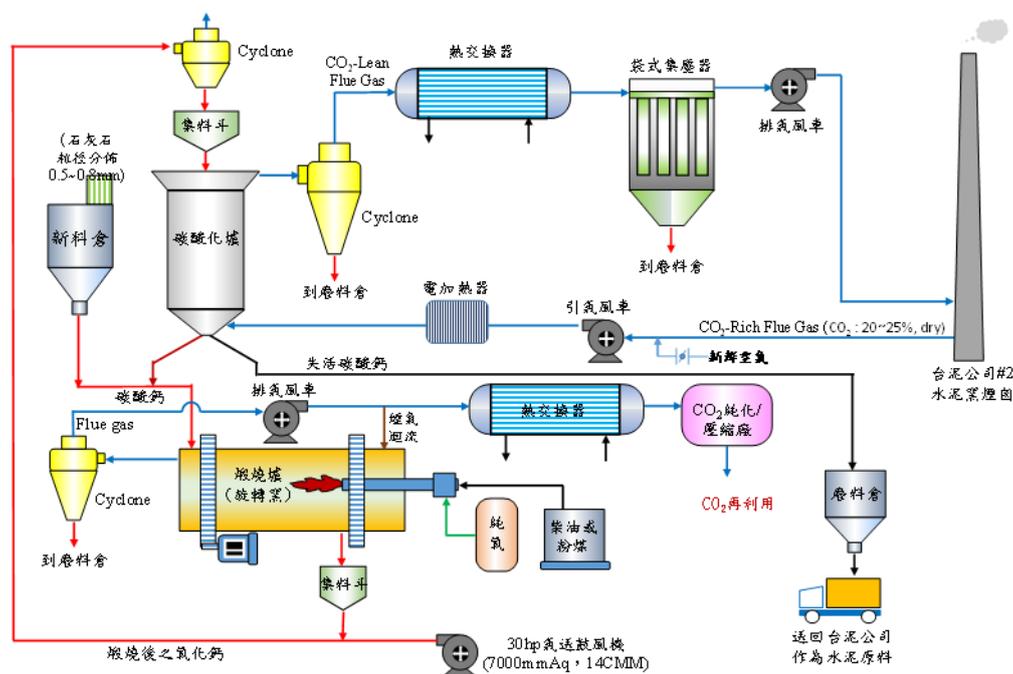


圖 2. 1.9 MWt 鈣迴路 CO<sub>2</sub> 捕獲試驗廠全系統示意圖

## 2.1 煅燒爐

為了提純由煅燒爐所排出煙氣中的  $\text{CO}_2$  濃度，煅燒爐不論使用柴油或粉煤所需要的氧氣，除了柴油噴槍霧化所需與之霧化空氣或粉煤噴槍氣送粉煤所需要之傳輸空氣(Transport Air)或稱為一次空氣(Primary Air)，仍使用一般的新鮮空氣外，其餘燃燒所需之氧氣，皆由純度高達 99% 以上之液氧桶槽來供應，以便有效將煙氣中的  $\text{CO}_2$  濃度能提濃至 85% (dry) 以上，此高濃度之  $\text{CO}_2$  煙氣從煅燒爐排出後，再連接送至下游之  $\text{CO}_2$  液化廠，進行  $\text{CO}_2$  的純化、壓縮與低溫液化製程，如前段之圖 2 所示。

煅燒爐系統除了主要的純氧粉煤燃燒器與粉煤進料系統之外，尚包括啟爐點火與升溫用的柴油燃燒系統、純氧供應系統、旋窯轉速控制及燃燒火焰監視系統、煙道氣迴流系統、旋窯爐溫監測系統、石灰石煅燒料溫量測、 $\text{CaCO}_3$  粉體進出料控制與氣送系統等。

煅燒爐為一旋窯設計，旋窯的轉速可透過一變頻馬達來控制實際轉速值介於 0.4rpm~2.0 rpm 之間。本實驗所採用的新鮮石灰石粒徑分布為 0.5~0.8mm，在實際運轉時，新鮮石灰石的進料率可由位於新料倉下料口之旋轉閥來進行變頻控制。一般而言，石灰石的最佳煅燒溫度約為  $900^\circ\text{C}$ ~ $950^\circ\text{C}$ ，然而，在實務操作上，煅燒爐的煅燒料溫高低，除了直接影響石灰石的煅燒效率與反應活性之外，亦會間接影響氣送系統在輸送高溫粉體時的操作穩定性以及煅燒爐出料的順暢性；此外，煅燒爐於連續運轉時，煅燒效率的好壞也間接影響碳酸化爐內吸附劑所需的填充量多寡，以及在進行全系統的連續運轉時，煅燒爐與碳酸化爐兩者之間粉體循環量的多寡等。

一般而言，影響煅燒效率的操作參數包括有石灰石顆粒分布、石灰石進料率、旋窯轉速、煅燒爐溫分布、燃料種類、火焰位置及火焰尺寸等[9]。煅燒爐旋轉窯在柴油置換為粉煤燃料之煅燒性能測試，除了考量旋轉窯爐內的粉煤火焰位置、尺寸與形狀之外，另外，如何確保粉煤燃料在純氧燃燒條件下的長時間連續運轉性能及安全性，亦為本研究的重點。

## 2.2 碳酸化爐

碳酸化爐為一氣泡式流體化床，流化床的底部為雙層多孔板設計，在多孔板上佈滿氣孔，這些氣孔可協助將進入碳酸化爐的煙氣予以均勻分布通過床面並產生氣泡，以利於煙氣與氧化鈣粉體可以在流化床反應爐內充分混合。由於碳酸化反應為一放熱反應，流化床在進行長時間連續運轉時，必須將此多餘的反應熱予以移除，方能有效控制碳酸化爐的內部溫度介於  $600^\circ\text{C}$ ~ $700^\circ\text{C}$  之間。因此，在碳酸化爐內部設有冷卻水管以移除多餘的碳酸化反應熱，而此熱回收所產生的高溫熱水，則送至碳酸化爐下游的熱交換器進行冷卻，然後，再重新送回到碳酸化爐內的冷卻水管循環使用。

一般而言，進行碳酸化爐捕獲 CO<sub>2</sub> 實驗時，碳酸化爐的實際填料高度約介於 1.0~1.5 公尺之間，換算其實際填料量則大約相當於 10~16 噸。實驗過程中，碳酸化爐的實際進料率與廢料的排料率，皆由一旋轉閥來進行控制，而為了確保碳酸化爐可以達到良好且均勻的流化條件，在碳酸化爐內的四個徑向方向，每間隔 0.5 米的高度，裝設有溫度計與爐壓計，以即時量測碳酸化爐流化床面上的溫度分佈與差壓分佈；另外，碳酸化爐進出口的 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 與 NO<sub>x</sub> 等煙氣濃度值，則分別由兩台連續式氣體分析儀(ABB, Uras26)來進行即時監測與紀錄。

### 2.3 實驗方法與煅燒效率量測

進行粉煤煅燒實驗時，煅燒爐旋窯先以柴油燃燒模式進行點火啟爐與窯爐的升溫工作，待爐溫達到 600°C 以上時，煅燒爐即可啟動粉煤燃燒模式開始進行柴油與粉煤的混燒，位於旋轉窯之熟料出料口附近之爐溫與煅燒料溫的量測位置，如圖 3 所示。

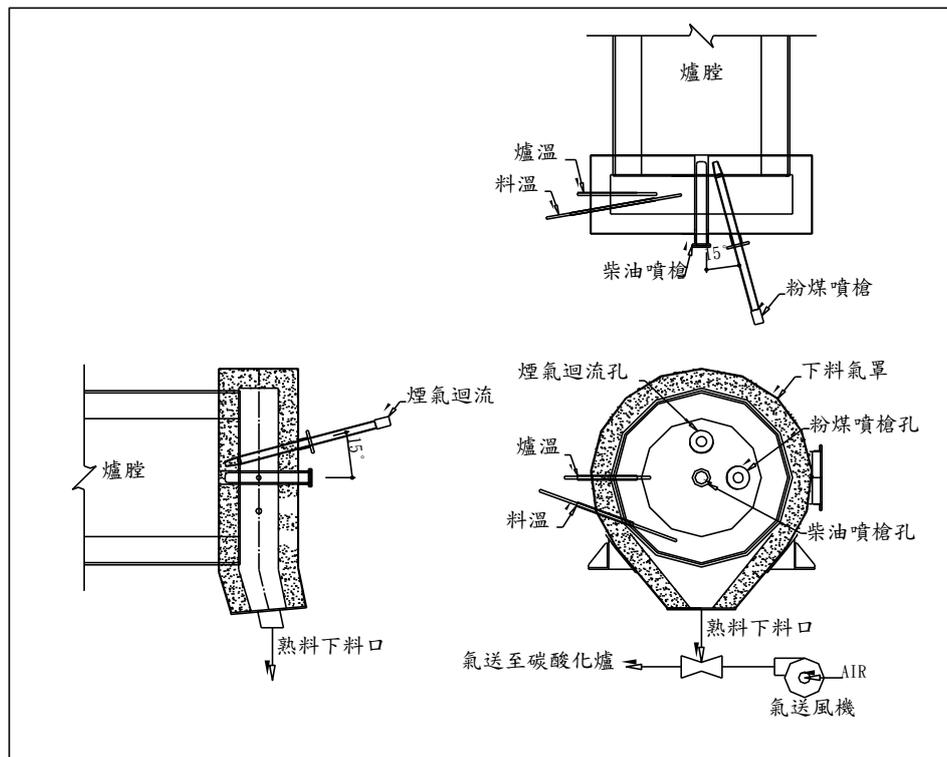


圖 3. 煅燒爐之爐溫與料溫量測位置示意圖

在進行粉煤煅燒實驗時，煅燒爐基於連續運轉的操作安全性與粉煤的火焰穩定性，連續運轉時係採用柴油與粉煤火焰的混燒模式，因此，煅燒爐開始進行粉煤燃燒模式時，會在加大粉煤燃燒量的同時，也會同步關小柴油燃燒量，直到柴

油量關小至 17 公升/小時為止，之後柴油燃燒量即不再調小且一直維持此 17 公升/小時的固定燃燒量，而煅燒爐所不足的熱能，則由加大粉煤燃料量來補充供應。一般而言，當旋窯爐溫達到 1000°C 左右時，即可開始啟動新料倉下方的旋轉閥並設定於適當轉速，以便將新鮮石灰石源源不斷的送入煅燒爐進行煅燒，而煅燒後之熟料溫度(簡稱料溫)，則由斜插於旋轉窯出料斗錐部附近的 k-type 熱電偶來進行料溫即時監測(如圖 3 所示)，待其穩定後即可判斷此料溫是否已達實驗所設定之操作條件。

本研究所定義之石灰石煅燒效率值，係於示範現場取樣裝袋後送回實驗室，再以熱重分析儀(Thermogravimetry Analysis, TGA)來進行燒失重量測，本研究所採用的 TGA 型號為 Setaram SETSYS Evolution TGA-1600C，而 TGA 的測試條件則詳列於表 1。

表1. TGA熱失重測試分析條件表

測試條件	溫度 (°C)	時間 (min)	氣體流量 (ml/min)	氣體	濃度 (%)	循環次數
煅燒反應 (煅燒效率)	850	30	100	N <sub>2</sub>	100	1
碳酸化反應 (CaO轉化率)	650	40	100	CO <sub>2</sub>	100	1
樣品重量	約46~50mg					

所謂 100%的煅燒效率係指以新鮮的石灰石(CaCO<sub>3</sub>)，經由 TGA 以 850°C 煅燒 30 分鐘，將 CaCO<sub>3</sub> 全部煅燒成為 CaO 之後，所測得之熱失重數據，來做為每次實驗樣品測試煅燒效率值的比較基準(Baseline)。所以，煅燒效率值的計算即是以 100%減去樣本中剩餘 CaCO<sub>3</sub> 的百分比而得，而實驗樣本中的 CaO 含量，則可由實驗樣本在 850°C 煅燒溫度下的熱失重分析而得。

至於碳酸化(CaO 轉化率)之計算公式則如下列所示：

$$\text{CaO 轉化率, \%} = \left( \frac{\frac{\text{CO}_2 \text{ 重量}}{\text{CO}_2 \text{ 分子量}}}{\frac{\text{CaO 重量}}{\text{CaO 分子量}}} \right) \times 100\% = \frac{\frac{\text{CO}_2 \text{ 重量}}{44}}{\frac{\text{石灰石試料重量} \times \text{CaO}\%}{56}} \times 100\%$$

一般而言，由上述的熱重分析儀(TGA)煅燒反應和碳酸化反應兩種測試模式，

除了可直接判斷樣品之煅燒效率好壞，而由 TGA 所測得之 CaO 轉化率的大小，也可代表此樣品中之 CaO 可以與 CO<sub>2</sub> 氣體進行碳酸化反應的活性高低，因此，藉由 TGA 之碳酸化(CaO 轉化率)測試，即可協助判斷該樣品是否為煅燒不足或是由於煅燒過度而發生燒結現象，導致 CaO 的活性降低。

### 三、結果與討論

圖 4 所示為煅燒爐之爐溫在達到約 1050°C 時，新料倉從開始將石灰石下料到旋轉窯直到下料結束為止，共連續運轉 8.25 小時之連續運轉期間，針對旋轉窯的爐溫、料溫與排氣溫度三者所得到之連續運轉實驗紀錄。圖 4 全程實驗所採用的旋窯轉速皆控制於 1.3rpm，相當於石灰石從進入旋窯到排出旋窯，總共在爐內的滯留時間約 10 分鐘左右。另外，在圖 4 下方所表示的燃料消耗率，係分別為在全程實驗過中，柴油與粉煤混燒時之個別燃燒量。以圖 4 為例，從石灰石開始下料的第 1 小時，其柴油和粉煤的燃料消耗率為 21/60，此 21/60 即表示當時旋窯實際的柴油燃燒量為 21 L/hr，而粉煤燃燒量則為 60 kg/hr，其餘依此類推。而圖 4 下方所表示的石灰石進料率，即指煅燒爐在此運轉期間內，旋窯實際的石灰石進料率，以圖 4 為例，從旋窯開始下料的 0~1.5 小時期間，旋窯的石灰石進料率為 0.30ton/h，1.5~2.5 小時期間，石灰石進料率增加為 0.56 ton/h，然後 2.5~3.5 小時運轉期間，石灰石進料率再提高至 0.74 ton/h，依此類推，最後在 5.5~8.25 小時之運轉期間，煅燒爐的石灰石進料率則提高為 1.19 ton/h。由圖 4 的實驗紀錄得知，在累計運轉時間從 2.0 小時開始，旋窯的石灰石進料率由 0.56 ton/hr 增加至 1.19ton/hr 之整體過程中，煅燒爐皆可十分穩定的將料溫控制在設定的操作溫度並維持長時間運轉。

由圖 4 的實驗操作紀錄顯示，從 2.0~8.25hr 的連續運轉期間，旋窯的爐溫皆可穩定控制於 1060°C~1080°C，而料溫則可十分穩定的控制於 945°C~955°C (950±5°C)。在實驗過程中，通常每變化一次石灰石進料率，煅燒爐即需要針對粉煤燃燒量進行調整，直到料溫達到目標設定值之後，並讓旋窯的料溫穩定維持至少一小時以上，方可進行熟料的取樣工作，最後，再將這些樣品送回至實驗室，進行後續 TGA 分析儀的熱失重量測，以得知其實際的煅燒效率與 CaO 轉化率。

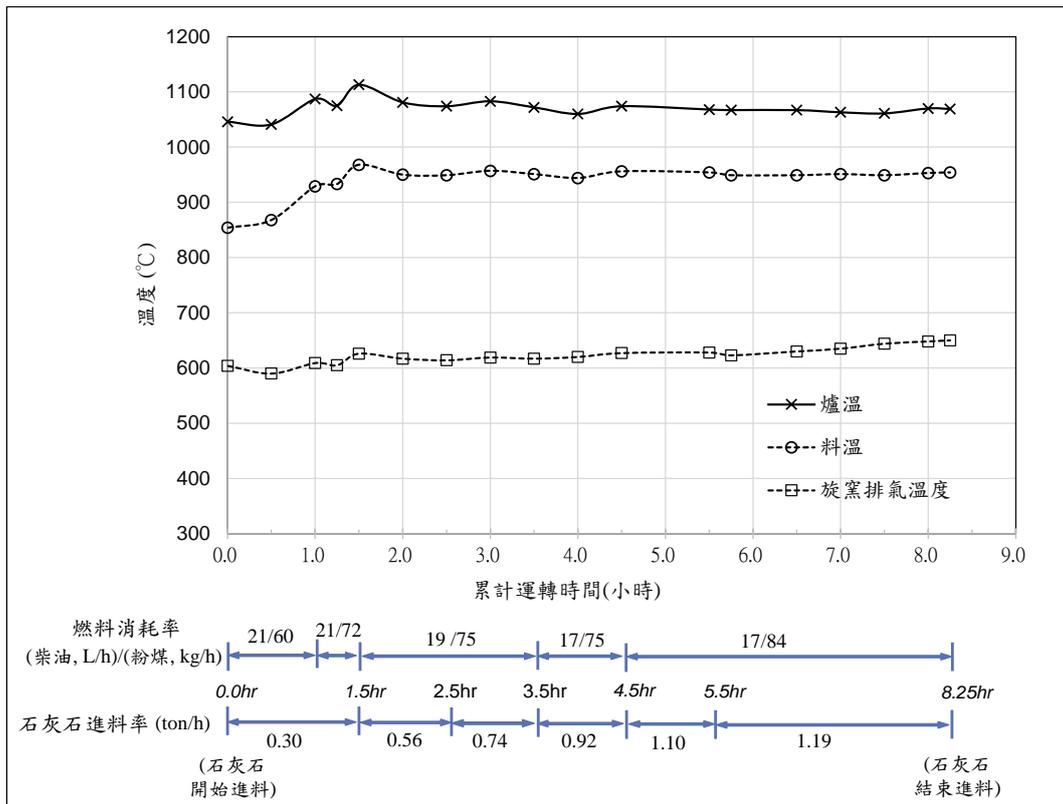


圖 4. 煅燒爐爐溫、料溫與排氣溫度之連續運轉紀錄

一般而言，不同的石灰石進料率再搭配不同的旋窯轉速，除了影響石灰石堆積在爐床上的粉料厚度，亦會改變石灰石在旋窯內的滯留時間，並進而影響石灰石在窯爐內的升溫速率或石灰石粉體與火焰、爐壁及高溫煙氣三者彼此間的热傳性能。

圖 5 與圖 6 所示為煅燒爐之旋窯轉速固定操作於 1.3 rpm，煅燒料溫操作於 908°C ~ 1000°C，以及新鮮石灰石進料率控制在 0.30 ton/hr ~ 1.19 ton/hr 之不同操作條件下，所測得之煅燒效率值與 CaO 轉化率實驗值。

由圖 5 之實驗結果顯示，當石灰石進料率控制在 0.39 ton/hr 以下，若將石灰石的料溫加熱至 950°C 以上時，其煅燒效率值即可高達 95% 以上；若將石灰石進料率由 0.39 ton/hr 逐步增加到 0.74 ton/hr，煅燒爐料溫控制於 940 ~ 960°C 時，實驗所測得之煅燒效率值約介於 60% ~ 74% 之間；再者，若石灰石進料率再放大到 1.19 ton/hr 時，則其煅燒效率值則下降為 44%。

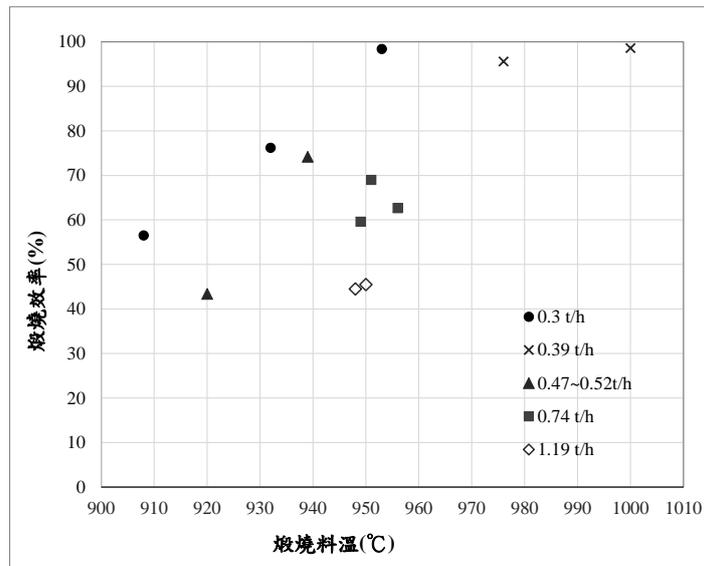


圖 5. 不同料溫與不同的石灰石進料率條件下之煅燒效率

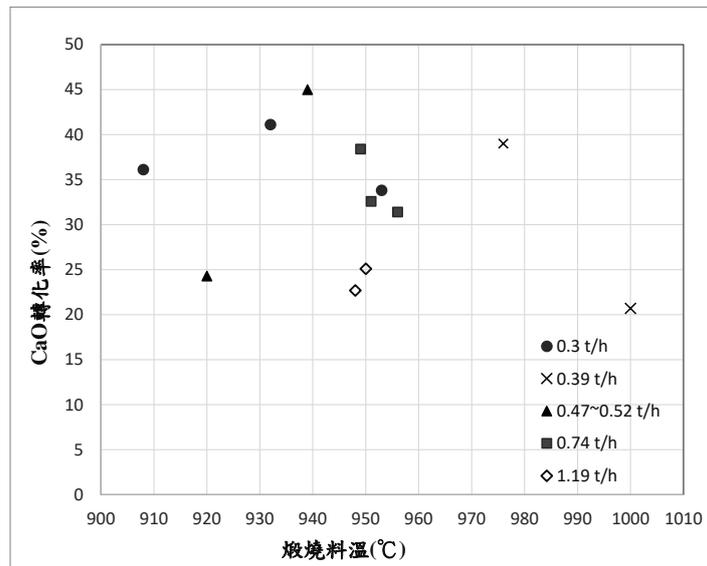


圖 6. 不同料溫與不同的石灰石進料率條件下之 CaO 轉化率

然而，如前所言，煅燒爐所煅燒完成的熟料，除了需顧及煅燒效率的高低之外，尚須兼顧熟料中的 CaO 和 CO<sub>2</sub> 進行碳酸化反應時的活性好壞，因此，須再將此同一批樣品送到 TGA 來進行 CaO 轉化率測試。圖 6 所示即為煅燒料溫在 908°C ~ 1000°C 之操作條件下，石灰石進料率由 0.3 ton/hr 增加到 1.19 ton/hr 時，將現場取樣的樣品送回實驗室後，由 TGA 所測得之 CaO 轉化率量測結果。由圖 6 實驗結果顯示，煅燒爐之料溫控制在 910°C ~ 960°C，而石灰石進料率控制在 0.74 ton/hr 以下時，其 CaO 轉化率幾乎皆可達到 30% 以上，其中又以石灰石進料率為 0.47 ton/hr 時，所測得之 CaO 轉化率最佳，其值為 45%。

由上述實驗結果亦可發現，當石灰石進料率提高為 1.19 ton/hr，其料溫雖已高達 950°C，但由圖 5 得知在此操作條件下之煅燒效率值明顯偏低，僅為約 45% 左右，而由圖 6 得知，在此相同條件下之 CaO 轉化率則僅為 22% ~ 25% 左右。因此，由此實驗結果研判，在石灰石進料率達 1.19 ton/hr 時，煅燒料溫雖然已高達 950°C，但新鮮石灰石的進料率變大到 1.19 ton/hr 時，會使得窯爐內的石灰石顆粒在床面上的料厚隨之增加，進而影響火焰、旋窯爐壁和石灰石粉體間的熱傳性能，導致石灰石由於料過厚而產生煅燒不足的現象，因而造成該操作條件下的煅燒效率與 CaO 轉化率都偏低。

再者，由圖 5 與圖 6 的實驗結果得知，若以石灰石進料率為 0.39 ton/hr，而煅燒料溫分別為 976°C 與 1000°C 之實驗結果為例，其煅燒效率值兩者分別高達 95.6% 與 98.6%，然而其 CaO 轉化率則分別為 39.0% 和 20.7%，兩者的 CaO 轉化率數值差異極大。由此結果，可推測在石灰石進料率為 0.39 ton/hr 時，當煅燒料溫高達 1000°C 時，雖然也可得到極佳之煅燒效率，但由於煅燒溫度太高，導致石灰石產生嚴重的高溫燒結現象，因而使得熟料中的 CaO 能和 CO<sub>2</sub> 反應的活性反而變差，因此，1000°C 煅燒料溫條件下的 CaO 活性和煅燒料溫為 976°C 者相比反而變得更差。

當煅燒爐系統完成石灰石之煅燒程序並在碳酸化爐內累積足量的吸附劑後，便可開始進行全系統的 CO<sub>2</sub> 捕獲實驗，全系統運轉進行到此一階段時，煅燒爐系統之操作就會以提高吸附劑的料溫為最主要目的，以便能快速將碳酸化爐內的爐溫與吸附劑溫度加熱升溫達到 400°C 以上。在此衝料溫的操作階段，煅燒爐和碳酸化爐之間，通常會以大於 2.0ton/hr 的粉體循環量，將氣送管路內的料溫設法加熱達到 500°C 以上，當碳酸化爐內的床面溫度被偵測達到 400°C 以上時，系統便可啟動引氣風車，開始將台泥煙氣引入碳酸化爐並進行 CO<sub>2</sub> 捕獲實驗。

圖 7 ~ 圖 8 所示為氣泡式流化床設計之碳酸化爐在不同的煙氣流量下，連續運轉 5 小時之 CO<sub>2</sub> 捕獲效率實驗結果。本實驗所使用的引入煙氣流量範圍為 475 ~ 2000m<sup>3</sup>/h，而為了確保實驗所使用的引入煙氣在不同流量下，其 CO<sub>2</sub> 濃度均能維持於 21%(dry) 左右，在引入煙氣的過程中，可以利用引氣風車入口前方之兩個風門擋板，進行不同的風門開度調整，來引入適當流量的外界新鮮空氣，藉以調整稀釋煙氣中的 CO<sub>2</sub> 濃度，以確保進入碳酸化爐的煙氣 CO<sub>2</sub> 濃度值能固定於 21% 上下。一般而言，影響碳酸化爐捕獲效率的主要操作參數包括有吸附劑的活性、碳酸化爐內的反應溫度、吸附劑循環量以及流化床的流化速度等。

由圖 7 的實驗結果得知，碳酸化爐以 CO<sub>2</sub> 濃度平均值為 21.4% 的煙氣來做為反應氣體，而實驗所使用的煙氣流量範圍為 475 ~ 2000 Nm<sup>3</sup>/h 時，在碳酸化爐從引入煙氣開始的 3.5 小時連續運轉期間，其 CO<sub>2</sub> 捕獲效率(E<sub>carb</sub>)平均值皆可穩定維持於 95% 以上。圖 8 所示則為在不同的引入煙氣量條件下，計算其實際 CO<sub>2</sub> 捕獲量的對應關係。當引入的煙氣量為 700 Nm<sup>3</sup>/h 左右時，系統實際的 CO<sub>2</sub> 捕獲量

大約相當於  $301.2 \text{ kgCO}_2/\text{h}$ ，而在引入煙氣量為  $1700 \text{ Nm}^3/\text{h}$  時，其  $\text{CO}_2$  捕獲量則相當於  $696.3 \text{ kgCO}_2/\text{h}$ 。

另外，由圖 7 與圖 9 的  $\text{CO}_2$  進出口濃度變化和碳酸化爐的爐溫變化情形亦可得知，當碳酸化爐的爐溫達到  $400^\circ\text{C}$  左右時，碳酸化爐一經引入煙氣開始，即可瞬間啟動碳酸化反應，而由於碳酸化反應為一放熱反應，因此，在碳酸化爐一開始啟動進行  $\text{CO}_2$  捕獲的碳酸化反應開始，即可明顯發現碳酸化爐的爐溫開始明顯上升，直到碳酸化爐進行  $\text{CO}_2$  捕獲連續操作約 4.5 小時後，碳酸化爐的爐溫明顯從初始的  $400^\circ\text{C}$  升高到  $600^\circ\text{C}$  左右。

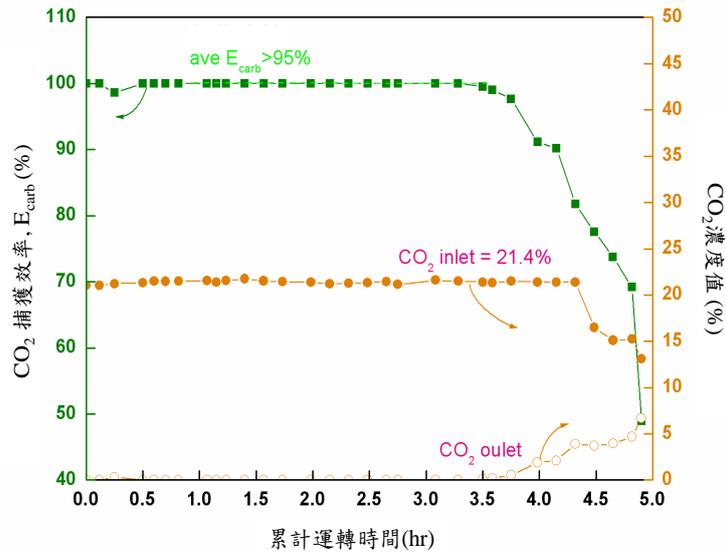


圖 7. 碳酸化爐捕獲  $\text{CO}_2$  連續運轉測試

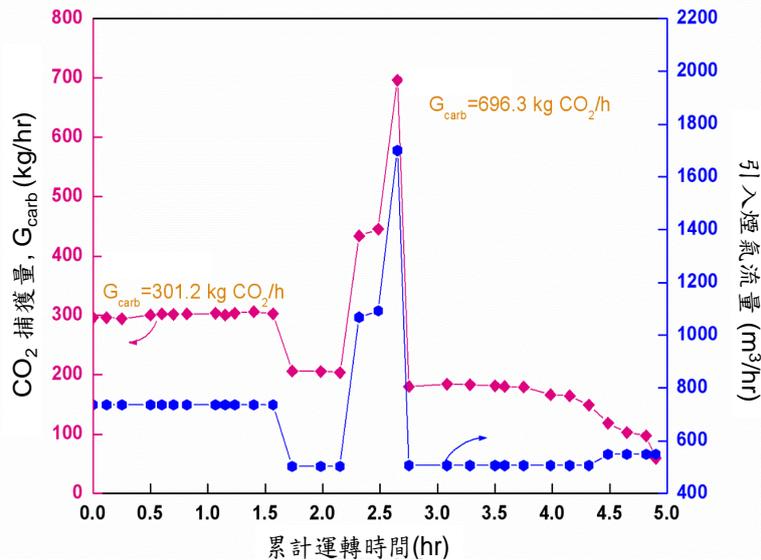


圖 8. 碳酸化爐引入煙氣量與  $\text{CO}_2$  捕獲量

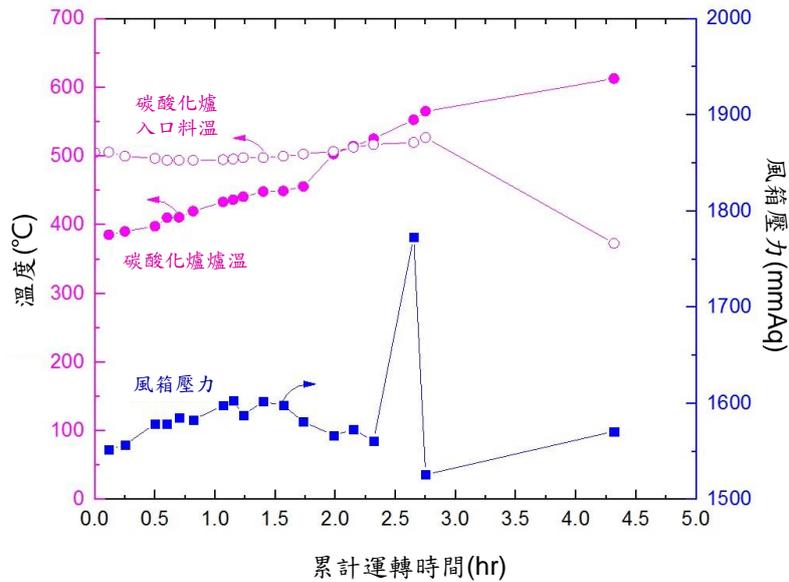


圖 9. 碳酸化爐進行連續運轉時之風箱壓力、料溫與爐溫變化

#### 四、結論

本研究之煅燒爐系統原使用柴油燃料並以純氧燃燒模式為主，為了有效降低鈣迴路捕獲 CO<sub>2</sub> 系統之捕獲成本以及因應未來大型化示範廠之需求，以粉煤燃料取代柴油燃料，本研究即針對煅燒爐系統置換為粉煤燃料後，以不同的石灰石煅燒料溫來探討煅燒爐在不同的石灰石進料率時之煅燒效率與 CaO 轉化率，並藉此驗證煅燒爐採用粉煤燃料後之長時間連續操作性能。

由實驗結果顯示，當石灰石的進料率控制在 0.39 ton/hr 以下，若將煅燒料溫加熱至 950°C 以上時，其煅燒效率值可達 95% 以上；當石灰石進料率控制於 0.39~0.74 ton/hr，而煅燒料溫控制於 940~960°C 時，實際測得之煅燒效率值約介於 60%~74% 之間。然而，煅燒爐除了需顧及新鮮石灰石煅燒效率的高低，尚須兼顧熟料中的 CaO 和 CO<sub>2</sub> 進行碳酸化反應時的活性好壞，由實驗結果顯示，煅燒爐出口之熟料溫度控制在在 910°C~960°C 的料溫範圍，而石灰石進料率控制在 0.74 ton/hr 以下時，其 CaO 轉化率皆可達到 30% 以上，其中又以石灰石進料率為 0.47 ton/hr 時，所測得之 CaO 轉化率最佳，其值為 45%。

由煅燒爐與碳酸化爐全系統的實驗結果得知，碳酸化爐以 CO<sub>2</sub> 濃度平均值為 21.4% 的煙氣來做為反應氣體，而煙氣流量範圍為 475 ~ 2000Nm<sup>3</sup>/h 時，發現碳酸化爐的爐溫升溫達 400°C 以上時，系統便可順利啟動碳酸化反應並可穩定維持長時間的高捕獲效率運轉，由實驗結果顯示在碳酸化爐從引入煙氣開始的 3.5 小時連續運轉期間，其 CO<sub>2</sub> 捕獲效率平均值皆可穩定維持於 95% 以上。

## 五、致謝

感謝經濟部能源局委辦計畫「二氧化碳捕獲及封存技術研發與示範計畫」經費贊助與支持，使得本研究得以順利進行。

## 六、參考文獻

1. Iyer, M. V., Gupta, H., Sakadjian, B. B. and Fan, L.-S., Multi-cyclic Study on the Simultaneous Carbonation and Sulfation of High-Reactivity CaO, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.45, pp. 3939-3947, 2004.
2. International Energy Agency (IEA), Technology Roadmap Carbon Capture and Storage, 2013.
3. 徐恆文、陳威丞、張名惠、周揚震，鈣迴路捕獲二氧化碳技術，*臺灣能源期刊*，第一卷，第二期，pp.145-155, 2014。
4. Abanades, J. C., Anthony, E. J., Lu, D. Y., Salvador, C. and Alvarez, D., Capture of CO<sub>2</sub> from Combustion Gases in a Fluidized Bed of CaO, *AIChE Journal*, Vol.50, pp. 1614-1622, 2004.
5. Abanades, J. C., The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>, *Chemical Engineering Journal*, Vol.90, pp.303-306, 2002.
6. Abanades, J. C. and Álvarez, D., The conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime, *Energ & Fuel*, Vol.17, pp.308-315, 2003.
7. Martínez, A. et al, Energy penalty reduction in the calcium looping cycle, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol.7, pp.774-81, 2012.
8. Chang, M.H. et al, Design and Experimental Investigation of the Calcium Looping Process for 3-kWth and 1.9-MWth Facilities, *Chem. Eng. Technol.*, Vol.36, No. 9, pp. 1525–1532, 2013.
9. Liu, X.Y. and Specht, E. Temperature distribution within the moving bed of rotary kilns: Measurement and analysis, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol.49, Issue 2, pp. 147–150, 2010.

# 利用銅吸收劑高溫除硫化氫之特性研究

## The study of the characteristic for the hydrogen sulfide removal at high temperature by the copper-sorbent

曾庭科<sup>1</sup>

Ting-Ke Tseng<sup>1</sup>

國立成功大學能源科技與策略研究中心  
Research Center for Energy Technology and Strategy,  
National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

### 摘要

煤炭是目前世界上蘊藏量最豐富的化石燃料，由於石油、天然氣等能源日漸枯竭，因此許多先進國家都開始著手於煤炭的開發。由於燃燒煤炭會造成環境上的污染，所以目前煤炭淨化技術遭受重視。煤炭淨化技術是指減少污染和提高效率的煤炭加工、燃燒轉換和污染控制的新技術。先進的燃煤發電技術中煤炭氣化複循環發電技術(IGCC)在技術成熟性、能源效率、環保性能等方面都最為卓越，以逐漸成為最可行的新燃煤發電技術。

如何利用資源再生技術產生的金屬氧化物做為高溫除硫吸收劑為我們研究的重點，本研究以鐵氧磁體法處理含銅金屬模擬廢水之鐵氧磁體污泥之鐵氧磁體作為高溫除硫的吸收劑，去除煤炭氣化複循環發電技術(IGCC)產生出來的硫化氫。

本實驗進行鐵氧磁體法製備鐵氧磁體，作為實驗之吸收劑進行吸收煤炭氣化複循環發電技術(IGCC)所產出的硫化氫，希望未來能利用含重金屬廢水污泥製備成鐵氧磁體，作為吸收硫化氫之潔淨能源，不僅可以將重金屬廢水污泥再次資源利用且還能解決空氣污染的問題。

**關鍵字：**鐵氧磁體、硫化氫、高溫除硫、銅吸收劑

### Abstract

World primary energy demand increases with increases in population and economic development. Within the last 25 years, total energy consumption has almost doubled. In order to meet this demand, research into new sources of energy as well as improving the efficiency of energy production technologies is being carried out. In both cases, the production of clean energy is very important because of environmental concerns and regulations. Integrated gasification combined cycle (IGCC) processes are

---

<sup>1</sup> 國立成功大學能源科技與策略研究中心，助理研究員，  
Email: tsengtk@gmail.com

considered one of the most efficient and environmentally acceptable technologies for power generation from coal. For the use of these technologies, a highly efficient sulfur removal of the coal-derived fuel gas is needed. Hot gas desulfurization is a crucial issue in the development of the IGCC system.

In order to reduce the environmental damage, various hydrometallurgical technologies have been developed to enable the treatment of the wastewater. Many kinds of metals can be removed from wastewater as precipitated ferrites in the ferrite process. Ferrite process was used to treat chromium, copper, nickel and zinc in the electroplate wastewater. Ferrite is a great usefulness in treating the metal-containing wastewater. The objects of the present work are the feasibility of H<sub>2</sub>S removal on the Cu-Ferrite sorbent and try to indicate the crystal phase change of the Cu-Ferrite sorbent from the H<sub>2</sub>S removal process.

**Keyword:** Cu-Ferrite, H<sub>2</sub>S, desulfurization, sorbent

## 一、前言

煤炭是目前世界上蘊藏量最豐富的化石燃料，由於石油、天然氣等能源日漸枯竭，因此許多先進國家都開始著手於煤炭的開發。但大量燃煤所產生的污染對環境影響甚大，且世界環保意識抬頭，環保法規要求提高，更加顯示出煤炭淨化技術的重要。所謂煤炭淨化技術是指減少污染和提高效率的煤炭加工、燃燒轉換和污染控制的新技術。其熱效率高、污染物排放少，是目前解決環境問題的主導技術之一。當今國外許多國家積極發展更先進的燃煤發電技術，主要有超臨界粉煤發電技術(SC, Supercritical)、壓力式流體化床發電技術(PFBC, Pressurized Fluidized Bed)及煤炭氣化複循環發電技術(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)等，其中煤炭氣化複循環發電技術在技術成熟性、能源效率、環保性能等方面都最卓越，以逐漸成為最可行的新燃煤發電技術(劉陽秋，1995)。

煤炭氣化複循環發電技術(IGCC)系統中，煤炭並不直接燃燒，而是與氧氣和蒸汽發生反應，生成以氫氣和一氧化碳為主的合成氣或是粗煤氣(syngas)。合成氣在清除雜質後，在燃氣輪機中燃燒，一方面直接發電，另一方面產生蒸汽，並利用蒸汽發電。IGCC技術能達到較高的發電效率，一般在45%上下(但也有效率接近50%的電廠設計方案)，且可減少多達95%-99%的NO<sub>x</sub>和SO<sub>x</sub>排放。隨著IGCC技術得到進一步發展和支持，該技術有望在今後達到56%的淨效率。(NAM,2003)

在IGCC發電系統中，煤炭先在氣化爐中轉化為粗煤氣，經去除污染物後，再送至渦輪機組發電。從氣化爐出來的粗煤氣含有雜質，主要有粉塵、硫化氫、焦油及氯化氫等，其中硫化氫會腐蝕設備，且會減少整體的淨熱效率(徐恆文，2001)，因此IGCC發電系統須包括硫化氫的脫除設備，以保護設備免受硫化氫

的腐蝕，並滿足環保法規之要求。

硫化氫的去除技術，可由操作溫度的高低和處理方法的不同，將其分為低溫濕式及高溫乾式。雖然目前濕式除硫技術已是商業化之可靠技術，但濕式除硫需用水冷卻煤氣，故有用水量造成水資源浪費及因使用水冷卻造成系統熱效率降低等缺點。乾式除硫是在高溫下利用固體金屬氧化物和硫化氫形成金屬硫化物，再利用氧化還原等程序回收利用，不但可大幅提高 IGCC 發電系統的熱效率，並可減少熱交換器的腐蝕、沖蝕及沉澱物的產生，是未來煤氣淨化設備的趨勢(朱信，1991)，故本研究便選擇高溫除硫技術作為研究努力的方向。

再者，目前製作金屬氧化物的方法繁雜且成本較高，本研究利用含重金屬廢水以鐵氧磁體化法處理所生成之鐵氧磁體作為去除硫化氫之吸收劑，不僅成本低廉且兼具資源再利用的概念。

本研究主要分成三個部分探討，分別如下所述：

1. 探討不同 R 值( $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ )=2、4、8 對脫硫利用率之影響
2. 不同操作參數觀察吸收劑對除硫效果之影響
3. 吸收劑於脫硫前後皆利用輔助實驗(ICP、EA、XRD、BET)分析吸收劑於反應前後之表面特性。

## 二、研究方法

### 2.1 實驗材料

本實驗將  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加入二段水中，再加入適量的鹼使其中和產生氫氧化物沉澱，再進行空氣氧化反應，使混合氫氧化物沉澱轉變為尖晶石結構之強磁性鐵氧磁體，此時重金屬離子鑲入晶格中如反應式(1)、(2)所示。在反應過程中，紀錄氧化還原電位 ORP(Oxidation Reduction Potential)、PH 值及溫度。然而判斷反應進行程度，則是直至 ORP 迅速回昇且呈現穩定狀態。經靜置數小時後，再進行固液分離、乾燥。為了避免吸收劑床溫度分布不均勻，故須將載體搗成較小的顆粒。將載體放置於不鏽鋼研钵內研磨，倒入篩網內，篩選出粒徑 30~50mesh 大小之載體。

反應式(1)及(2)為以鐵氧磁體法處理含銅廢水之反應方程式：



### 2.2 鐵氧磁體吸收劑製備操作條件

本實驗製備含銅鐵氧磁體吸收劑分別為  $R(\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+})=2、4、8$ ，其溫度控制在  $70 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $\text{Ph} = 10.5 \pm 0.5$ ，攪拌速率為 200 rpm，進行曝氣量為每升模擬廢水 4 l/min 空氣。

模擬含重金屬廢水之鐵氧磁體化實驗室試驗裝置如 Fig.1 所示，於 2 公升容

量之五口球形反應器內，注入 1 公升藥劑水，加入適量二價鐵離子，以液鹼(NaOH)中和至所定的 pH 成為懸濁液，再將其放加熱包內加熱，經由溫度計讀得溫度，控制於設定之操作溫度後，以空氣壓縮機送入空氣經流量計控制流量，使重金屬懸濁液進行氧化反應，維持反應器溫度。

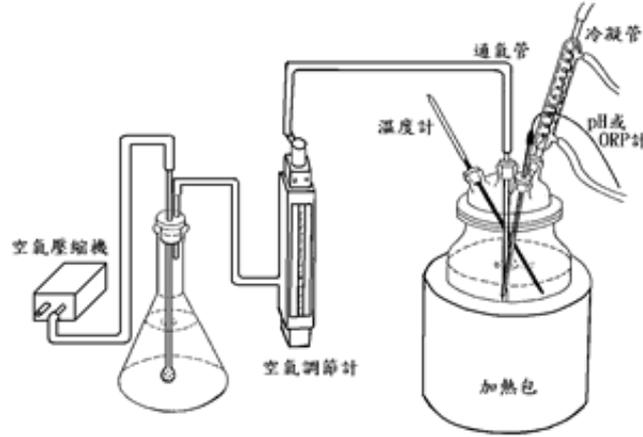


Fig.1 A Schematic Diagram of ferrite preparation.

脫硫實驗裝置如 Fig.2 所示。其主要設備分為下列幾個部份：硫化氫廢氣模擬系統、反應爐體系統、氣體採樣分析系統等三大部份。

硫化氫廢氣模擬系統包括：硫化氫鋼瓶、CO 鋼瓶、H<sub>2</sub> 鋼瓶、氮氣鋼瓶、質量流量控制器、氣體混合器等。反應氣體和稀釋用之氮氣在混合器內混合配置成硫化氫模擬氣體。本實驗用質量控制器來控制反應氣體和氮氣之流量，使流量及溫度較為穩定。

模擬氣體進氣條件：H<sub>2</sub>S = 10,000 ppm，CO = 25%，H<sub>2</sub> = 15%，N<sub>2</sub> = 59%，WHSV=6,000 ml hr<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>，流量為 100 ml/min。

反應爐體系統包括：可程式控溫之高溫爐，石英反應管，熱電偶感應器等。反應管以石英材質製成，長 85 cm、內徑 1.5 cm、外徑 1.8 cm。在反應管內距進氣口 45 cm 處以一個 200 mesh 石英盤為支撐，盤上先鋪設一層石英棉再加入重 1g 吸收劑，以避免吸收劑顆粒阻塞石英盤上的細孔而產生過大之壓力降，同時避免吸收劑漏出。在床體正上方及正下方各置一支量測溫度之熱電偶(K type thermocouple)，熱電偶用來測量床體上方的廢氣進流溫度(inlet temperature)表示。

氣體採樣分析系統包括：Shimadzu GC-FPD 等。硫化氫廢氣模擬氣體經過吸收劑反應床後便進入氣體採樣分析系統，以手動注射方式每 3 分鐘注入一次，每次注入 0.5 ml 氣體進入 GC 中，以分析硫化氫濃度。GC-FPD 對含硫化合物之分析較敏感，因此使用其來分析硫化氫。分析時管柱溫度設定在 40°C，不需設定升

溫程式，停留時間為 1.17 分鐘。

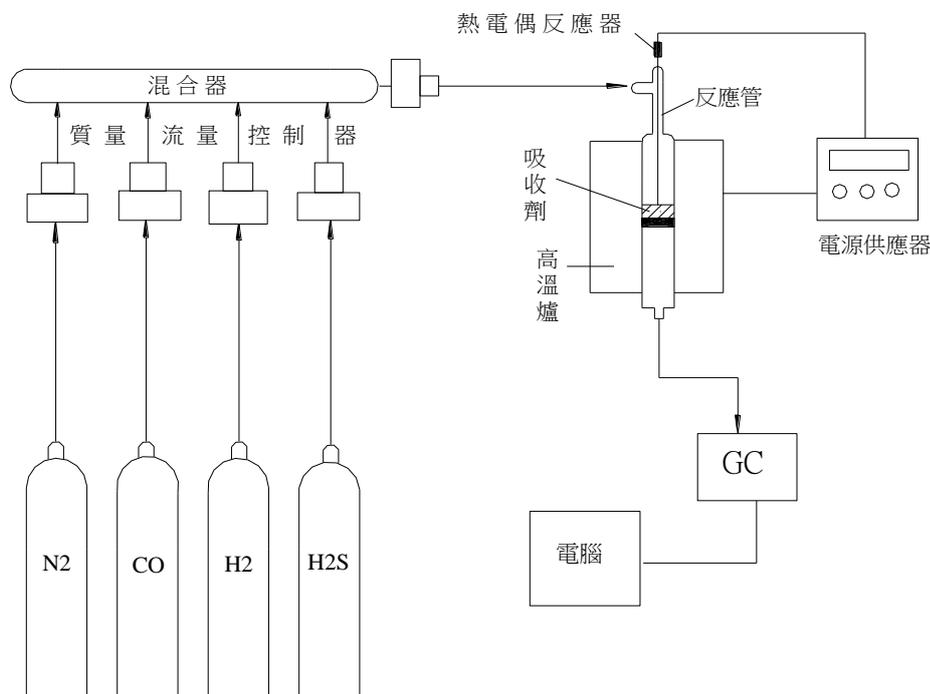


Fig.2 A Schematic Diagram of a desulfurization reactor

### 三、結果與討論

#### 3.1 銅鐵氧磁體脫硫性能比較

##### 3.1.1 不同 R 值( $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ )的銅鐵氧磁體吸收劑的性能測試

將所有吸收劑由篩網篩分，粒徑皆為 30~50 mesh，填充 1 g 於石英盤上，進行脫硫實驗。Fig. 3 為進流氣體組成  $\text{H}_2\text{S} = 10,000 \text{ ppm}$ ， $\text{CO} = 25\%$ ， $\text{H}_2 = 15\%$ ， $\text{N}_2 = 59\%$ ， $\text{WHSV} = 6,000 \text{ ml hr}^{-1} \text{ g}^{-1}$  於溫度  $500^\circ\text{C}$  之條件下，將各種不同  $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  比例的銅鐵氧磁體，進行脫硫試驗所得之貫穿曲線圖。貫穿時間(Breakthrough time, B.T.)定義為出口濃度達 100 ppm 時，此時所對應之吸收時間即為貫穿時間。由 Fig. 3 結果可知， $R(\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+})=2、4、8$  分別 147、220、204 min。此結果顯示  $R=4$  和  $R=8$  有較佳且相近的吸收能力， $R=2$  有較差的脫硫能力

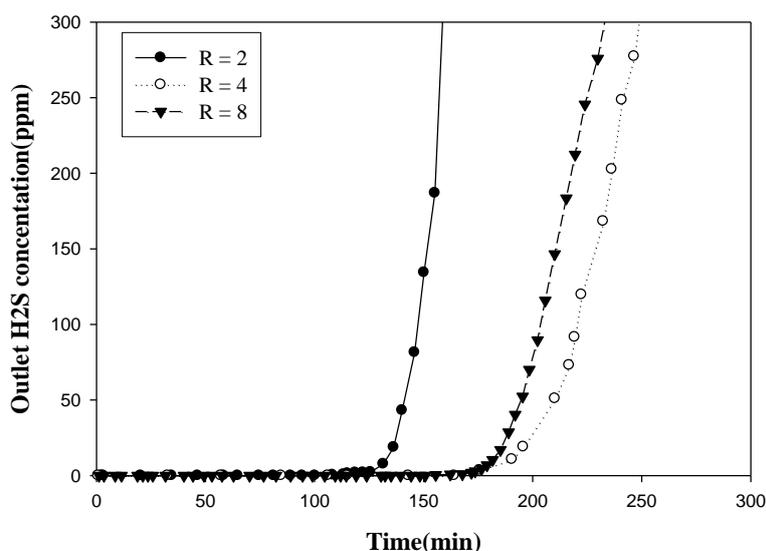


Fig. 3 Breakthrough curves of H<sub>2</sub>S removal on the three different sorbents at 500°C. (Inlet H<sub>2</sub>S = 10,000 ppm, CO = 25%, H<sub>2</sub> = 15%, N<sub>2</sub> = 59%, WHSV=6,000 ml hr<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)

銅鐵氧磁體在高溫且有 H<sub>2</sub> 存在的還原條件下，鐵氧磁體會先被還原為 CuO 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 反應是如下：



CuO 及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 會與 H<sub>2</sub>S 進行反應，分別產生 CuS 和 FeS，且得知 1 莫耳 CuO 可吸收 1 莫耳 H<sub>2</sub>S，1 莫耳 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可吸收 3 莫耳 H<sub>2</sub>S，反應式如下：



進行 ICP 分析得知金屬成分比再利用重金屬成分比與金屬能吸收硫化氫莫耳數計算出理論貫穿時間(6)，再用(7)式可算出吸收劑的利用率，如 Table 1 所示。由 Table 1 可以得知，不同吸收 R=2、R=4 及 R=8 吸收劑利用率分別為 44%、69% 及 67%。R=2 有較差的利用率，但 R=4 及 R=8 皆有六成以上較高的利用率。導致利用率不完全的原因可能由於處於還原氣氛下使得鐵氧磁體中活性物質被還原為較低活性物質或甚至為非活性物質，使部分金屬無法與硫化氫有效反應(Sasaoka et al., 1995)。

$$t_0 = \frac{W \times X \times A}{M \times F} \quad (6)$$

$t_0$ ：理論貫穿時間(min)

$F$ ：進氣硫化氫之莫耳流率(mol/min)

$M$ ：活性金屬之分子量(g/mol)

W：吸收劑填充量(g)

X：活性金屬在吸收劑中之比例(g/g)

A：每莫耳活性金屬所能吸收之硫化氫(mol/mol)

$$\tau (\%) = \frac{t}{t_0} \times 100\% \quad (7)$$

t：實驗貫穿時間(min)

Table 1. Inductively Coupled Plasma (ICP) analysis and sorption capacity for the sorbent at very statuses.

Sorbent	Cu (%)	Fe (%)	Experimental breakthrough time (min)	Theoretical breakthrough time (min)	Sorbent utilization (%)
Cu-Ferrite R= 2	22.56	63.31	147	331	44.34
Cu-Ferrite R= 4	15.04	68.65	220	320	68.66
Cu-Ferrite R= 8	8.45	70.36	204	306	66.74

### 3.1.2 硫回收率

為了進一步了解脫硫後吸收劑實際含硫容量與理論含值的差異，本實驗進行元素分析(EA)來進行分析脫硫後吸收劑元素比例，同時確保測量正確性，每一樣品皆重複分析三次。Table 2 為脫硫前與脫硫後之元素分析結果，可以發現脫硫後較脫硫前含硫較多，表示吸收劑有將硫化氫的硫吸收進鐵氧磁體裡。也可以發現脫硫後有較多的碳成分，推測一次脫硫後有碳化鐵的出現，在 XRD 圖譜中 ( Fig. 4 )也可看出有碳化鐵的晶相。推測可能是模擬氣體中的一氧化碳和銅鐵氧磁體的鐵反應所導致。R=4 與 R=8 脫硫後之含硫容量與理論含硫容量差異性不大。由貫穿時間換算之每 100 g 吸收劑之實驗含硫量(Capacity)計算如下所示：

$$C(\text{g S/g sulfurated sorbent}) = \frac{(F \times t \times 32)}{W(1-U) + W \times U \times A} \times 100\% \quad (8)$$

C：Capacity(g S/g sulfurated sorbent)

F：進氣流化氫之莫耳流率(mol/min)

t：貫穿時間(min)

32：硫原子量

W：吸收劑填充量(g)

U：利用率

A：重量增加比率(金屬硫化物/金屬氧化物)

Table 2. Comparison of elemental analysis (EA) based and experimental Breakthrough based sulfur capacity for various fresh and sulfurated sorbents.

	C (%)	S(%)	Experimental sulfur Capacity(%)
R = 2 (fresh )	0.378	0.774	--
R = 4 (fresh )	0.511	0.597	--
R = 8 (fresh )	0.195	0.953	--
R = 2 500S1	2.393	22.673	19.25
R = 4 500S1	2.489	27.060	28.8
R = 8 500S1	2.852	27.517	26.7

### 3.1.3 XRD 分析

為了解吸收劑晶相與脫硫性能的相關性，我們將樣品進行 X 射線繞射分析儀(XRD)分析並經由 POWDER DIFFRACTION FILE 資料庫進行比對。由 XRD 圖譜(Fig. 4)可得知反應前鐵氧磁體有  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等結構，由 Fig.4(a)得知 R=2 鐵氧磁體的晶相較差，在製備過濾當中也發現 R=2 鐵氧磁體產生的顆粒較小，一部分的顆粒會通過濾紙被過濾掉，Fig. 4(a)、(b)、(c)相較之下，R=4、R=8 鐵氧磁體較 R=2 鐵氧磁體晶相來的強。R=4 鐵氧磁體(Fig.4(b))與 R=8 鐵氧磁體(Fig.4(c))相較之下，R=4 鐵氧磁體中  $\text{CuO}$  的晶相較 R=8 鐵氧磁體來的弱，R=8 鐵氧磁體中  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶相強度較其他來的強，對照 Fig. 3 可推得 R=2 產生尖晶石結構較差，所以在脫硫性能上較差，R=4 及 R=8 有較佳的脫硫性能，是因為此兩者所產生的尖晶石結構較佳，R=4 及 R=8 鐵氧磁體中  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  晶相強度較強，而  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  是可用來吸收硫化氫，所以 R=4 及 R=8 之貫穿時間較 R=2 來的長。Fig. 4(d)為 R=8 第一次脫硫反應後的 XRD 圖譜發現有  $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$  的存在。

### 3.2 操作參數測試

本實驗進行不同溫度下改變一氧化碳濃度、氫氣濃度及硫化氫濃度，用以測試操作參數對脫硫性能之影響。

首先，我們為了縮短反應時間，本實驗利用 0.5 g 銅鐵氧磁體吸收劑加入 0.5 g 石英砂均勻混合，進行不同參數性能之比較。

Fig. 5 為 0.5g 鐵氧磁體加入 0.5g 石英砂與 1g 鐵氧磁體在  $500^\circ\text{C}$  脫硫條件下，利用率之比較結果發現無明顯差異，由此結果確定石英砂不會影響脫硫性能，故以下之操作參數實驗皆用 0.5 g 鐵氧磁體填入 0.5 g 石英砂進行試驗。

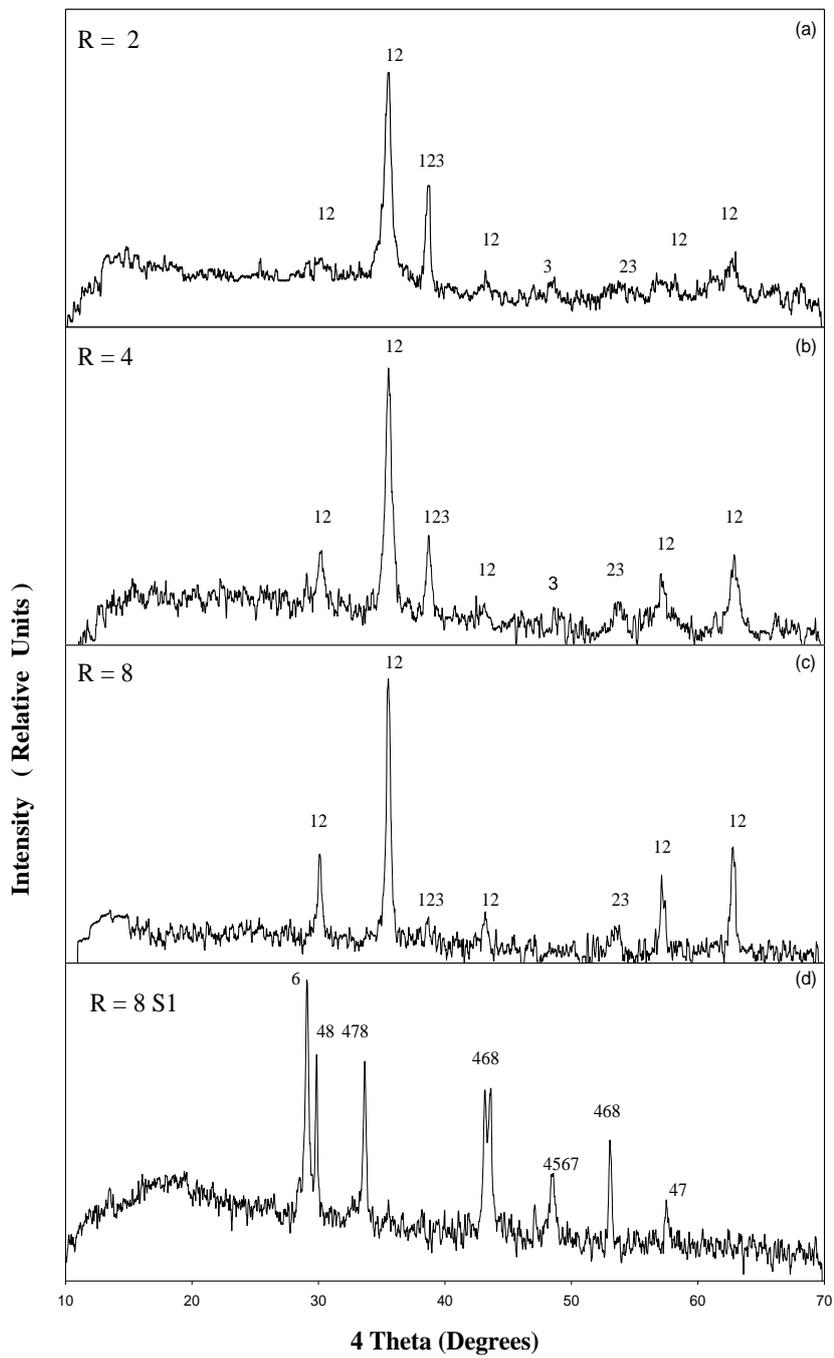


Fig.4 X-ray power diffraction (XRD) patterns of the fresh sorbent (a)R=2, (b)R=4, (c)R=8 and the sulfided sorbent (d)R=8S1

1:CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> , 2: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> , 3: CuO , 4:FeS , 5:Fe<sub>2</sub>C , 6:Fe<sub>3</sub>C , 7:CuS , 8:Cu<sub>2</sub>S

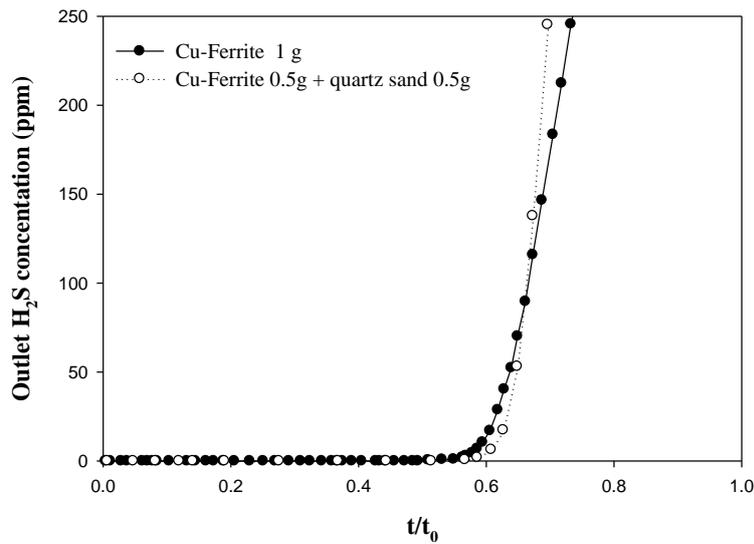


Fig. 5 Breakthrough curves for H<sub>2</sub>S with accretion of 1g Cu-ferrite and 0.5g Cu-ferrite + 0.5g quartz sand. (Inlet H<sub>2</sub>S = 10,000 ppm, CO = 25%, H<sub>2</sub> = 15%, N<sub>2</sub> = 59%, WHSV=6,000 ml hr<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)

### 3.2.1 不同操作溫度對脫硫之影響

分別進行 100 °C、300 °C、400 °C、500 °C、600 °C 及 700 °C 之脫硫試驗(如 Fig. 6 所示)。發現 100 °C 幾乎沒有脫硫效果。在 500 °C 之前隨溫度增加，則脫硫效果越佳，在 500 °C 時有較佳的脫硫性能，但 500 °C 之後隨溫度增加脫硫性能將隨之降低，原因可能是在高溫下鐵氧磁體被還原為沒有活性的物質，降低鐵氧磁體脫硫能力。

### 3.2.2 一氧化碳濃度對脫硫之影響

Water-shift reaction 反應式如下：



由反應式(9)可得知反應中氧化鐵中的氧會與硫化氫的氫反應生成水，當一氧化碳濃度增加時，反應式(8)會向右邊進行，可以使硫化反應產生之 H<sub>2</sub>O 被消耗，故在勒沙特列原理，H<sub>2</sub>O 的消耗可以使脫硫反應向右進行，可促使貫穿時間延後。

Fig. 7 為不同一氧化碳濃度之操作條件下，銅鐵氧磁體吸收硫化氫之貫穿曲線。由圖可知 25%CO 較 0%CO 的脫硫貫穿時間來的長，但是在 40%CO 卻比 25%CO 脫硫貫穿時間差。可能是因為一氧化碳增加，活性金屬被一氧化碳搶走，鐵氧磁體與一氧化碳產生碳化鐵體積增加，使得脫硫效果大受影響。

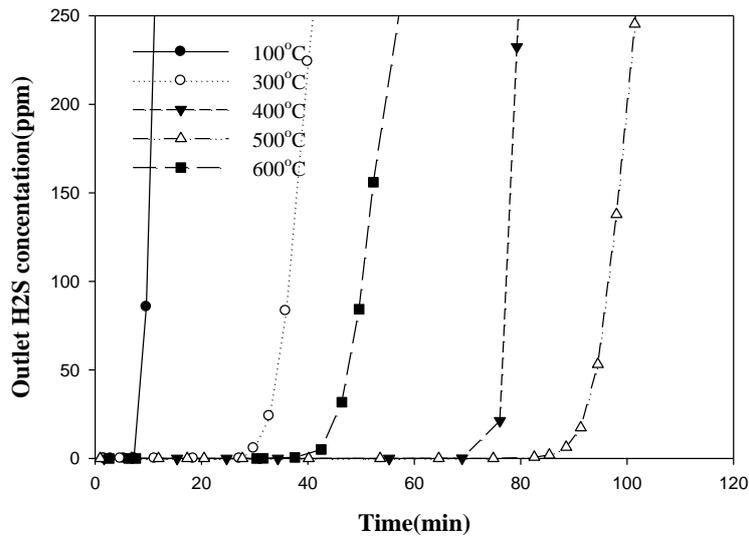


Fig. 6 Breakthrough curves of H<sub>2</sub>S at various temperatures. (Inlet H<sub>2</sub>S = 10,000 ppm , CO = 25% , H<sub>2</sub> = 15% , N<sub>2</sub> = 59% , WHSV=6,000 ml hr<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)

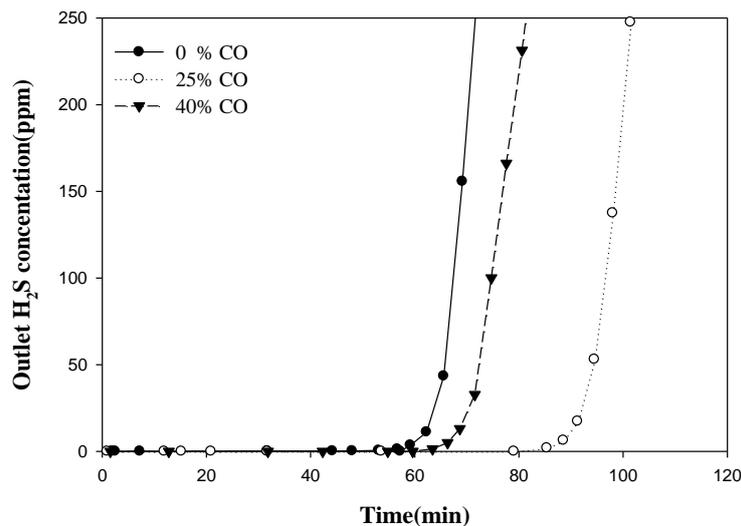


Fig. 7 Breakthrough curves of H<sub>2</sub>S at various CO concentrations. (Inlet H<sub>2</sub>S = 10,000 ppm , CO = 25% , H<sub>2</sub> = 15% , N<sub>2</sub> = 59% , WHSV=6,000 ml hr<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)

### 3.2.3 氫氣濃度對脫硫之影響

Fig. 8 為不同氫氣濃度的操作條件下，銅鐵氧磁體吸收硫化氫之貫穿曲線圖，由圖可知氫氣濃度增加使得銅鐵氧磁體吸收硫化氫之貫穿時間縮短及利用率變差，原因為當氫氣濃度高時，依照勒沙特列原理反應式(8)會向左邊進行，而使硫化反應產生之 H<sub>2</sub>O 無法被消耗，且氫氣濃度的增加會使反應環境更加成趨於還原態，使四氧化三鐵還原為活性較差的氧化鐵或是元素鐵，使得脫硫效果降低。

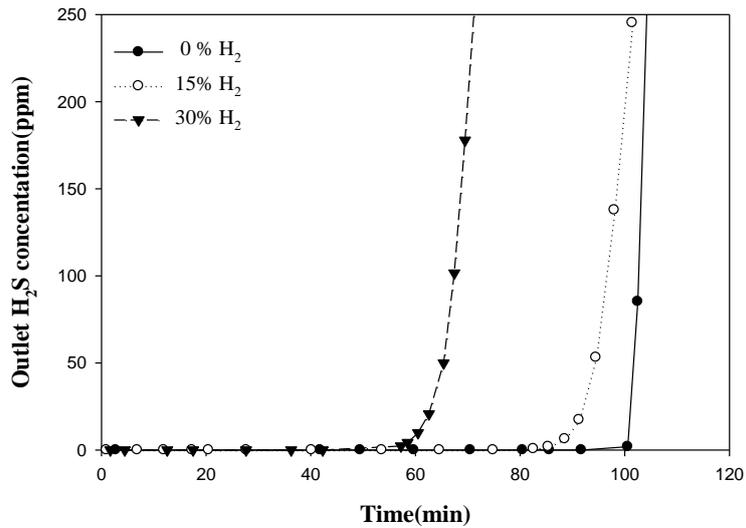


Fig. 8 Breakthrough curves of H<sub>2</sub>S at various H<sub>2</sub> concentrations (Inlet H<sub>2</sub>S = 10,000 ppm , CO = 25% , H<sub>2</sub> = 15% , N<sub>2</sub> = 59% , WHSV=6,000 ml hr<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)

### 3.2.4 硫化氫濃度對脫硫之影響

Fig. 9 為不同硫化氫濃度的操作條件下，銅鐵氧磁體吸收硫化氫在 500°C 下之貫穿曲線，結果發現隨著硫化氫濃度增加時，會使吸收劑利用率下降，原因可能為硫化氫濃度越高，形成金屬氧化物速率越快，降低內層吸收劑與硫化氫的反應力。

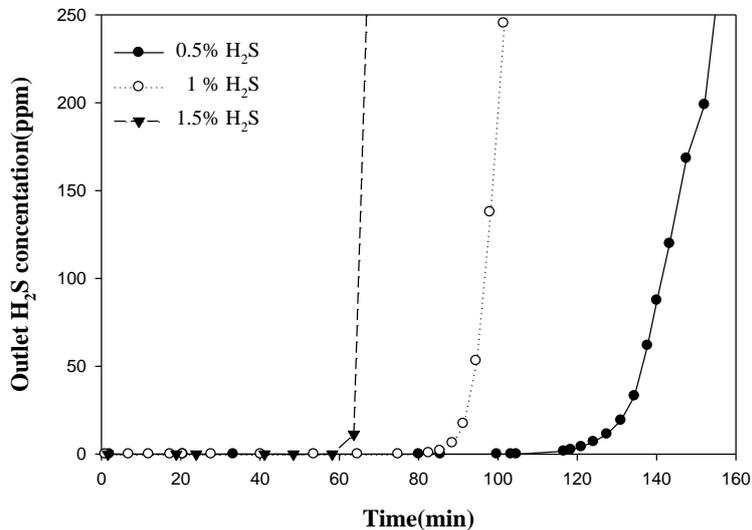


Fig.9 Breakthrough curves of H<sub>2</sub>S at various H<sub>2</sub>S concentrations (Inlet H<sub>2</sub>S = 10,000 ppm , CO = 25% , H<sub>2</sub> = 15% , N<sub>2</sub> = 59% , WHSV=6,000 ml hr<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)

### 3.3 BET 表面積、孔洞特性分析

Table 3 為 R=8(fresh)、R=8(500°C fresh)、R=8 500S1 之 BET 表面積及平均吸附孔徑，可發現 R=8 在常溫下孔徑較大為 31.6(m<sup>2</sup>/g)，但在高溫之下表面積變為 19.93(m<sup>2</sup>/g)有變小的現象，是因為高溫燒結使小孔徑減少。脫硫時反應氣體與表面活性金屬反應，吸附於表面積上造成脫硫後孔徑遽減之原因。

Table 3 Bet surface area and Adsorption average pore for sorbent

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Adsorption average Pore (nm)
R = 8 (fresh )	31.60	13.83
R = 8 (500 °C fresh)	19.93	13.19
R = 8 500S1	3.71	8.57

## 四、結論

本研究以銅鐵氧磁體法處理含金屬模擬廢水之鐵氧磁體污泥作為高溫除硫的吸收劑，去除煤炭氣化複循環發電技術(IGCC)產生出來的硫化氫，由實驗結果可得以下四點結論。

1. 由 XRD 圖譜可得知反應前鐵氧磁體有 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等尖晶石結構，第一次脫硫反應後發現有 FeS、Fe<sub>2</sub>C、Fe<sub>3</sub>C、CuS、Cu<sub>2</sub>S 的存在。
2. R=2 產生尖晶石結構較差，所以在脫硫性能上較差，R=4、R=8 有較佳的脫硫性能，是因為產生的尖晶石結構較佳，R=8 及 R=4 鐵氧磁體中 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶相強度較強，CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是可用來吸收硫化氫，所以 R=8 及 R=4 貫穿時間較 R=2 來的長，且 R=4 與 R=8 利用率皆有六成多。
3. 觀察操作參數對脫硫性能的影響，發現一氧化碳濃度增加、氫氣減少會使吸收劑之利用率降低。硫化氫濃度增加時，會使吸收劑利用率下降，硫化氫濃度越高，形成金屬氧化物速率越快，降低內層吸收劑與硫化氫的反應力。
4. 在常溫下孔徑較大，經高溫燒結後使小孔徑減少。在脫硫時反應氣體與表面活性金屬反應，吸附於表面積上造成脫硫後孔徑遽減之原因。

## 五、參考文獻

1. 劉陽秋，“燒煤發電先進技術”，台電工程月刊，第571期，第1-8頁，1995。
2. NMA，“潔淨煤技術－當前進展與未來希望”(Clean Coal Technology - Current Progress, Future Promise)，美國國家礦業協會，華盛頓，2003。
3. 徐恆文，“煤炭氣化技術發展趨勢”，2001 燃煤新技術研討會。
4. 朱信、曾明宗，“煤炭企劃複循環發電機組可行性之研究”，工業技術研究院能源與資源研究所、台灣電力公司綜合研究所計劃期末報告，pp.26-29，1991。
5. Sasaoka, E., Iwamoto, Y., Hirano, S., Soot Formation over Zinc Ferrite High-Temperature Desulfurization Sorbent, *Energy & Fuels*, Vol. 9, pp.344-353, 1995.

# 焙燒前處理對於橡膠木之熱裂解的影響

## Effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood

鄭靖霖<sup>1</sup>、王昭文<sup>2</sup>、陳維新<sup>3,\*</sup>、謝子賢<sup>4</sup>

Ching-Lin Cheng<sup>1</sup>, Chao-Wen Wang<sup>2</sup>, Wei-Hsin Chen<sup>3</sup>, Tzu-Hsien Hsieh<sup>4</sup>

國立台南大學綠色能源工程學系

Department of Greenergy, National University of Tainan

國立成功大學航空太空工程學系

Department of Aeronautics and Astronautics, National Cheng Kung University

台灣中油股份有限公司綠能科技研究所

Green Technology Research Institute, CPC Corporation, Taiwan

### 摘要

焙燒是對生質物以及熱裂解產物進行改質的一項預處理技術。在本次研究中，使用的生質原料為橡膠木，焙燒溫度為 200 °C, 250 °C 和 300 °C，時間為 30 分鐘，並將焙燒過後的橡膠木進行高溫熱裂解反應，裂解溫度為 500 °C，時間為 17 分鐘，比較不同的焙燒溫度對於裂解的影響。結果顯示，橡膠木進行焙燒所產生的生質油產率會隨著培燒溫度增加而增加，但經過焙燒前處理的橡膠木再進行高溫裂解之生質油的產率則是隨培燒溫度增加而減少。另一方面，橡膠木進行焙燒後的固體產物隨著溫度上升而減少產率，而經過培燒前處理後再進行高溫裂解所產生的固體產物之產率並沒有太大的變化。

**關鍵字：**生質物、生質油、焙燒、裂解

### Abstract

Torrefaction is a pretreatment method to upgrade biomass as solid fuels. In this study, rubber wood was adopted a feedstock and torrefaction was carried out at three temperatures of 200 °C, 250 °C, and 300 °C for 30 min. Then, the torrefied biomass samples were pyrolyzed at 500 °C for 17 min to compare the effect of torrefaction teperature on the performance of pyrolysis. The results indicated that increasing the torrefaction temperature improved the torrefaction bio-oil yield, but decreased the

---

<sup>1</sup> 國立台南大學綠色能源工程學系，專題生

<sup>2</sup> 國立成功大學航空太空工程學系，研究生

<sup>3</sup> 國立成功大學航空太空工程學系，教授，

E-mail:chenwh@mail.ncku.edu.tw

<sup>4</sup> 台灣中油股份有限公司綠能科技研究所，研究員

pyrolysis bio-oil yield. Though an increase in torrefaction temperature lowered the biochar yield from the torrefaction, the biochar yield after pyrolysis did not change significantly.

**Keywords** : Biomass, Bio-oil, Torrefaction, Pyrolysis

## 一、前言

尋找可再生能源替代化石燃料是二十一世紀最重要的挑戰之一。除了水力、風力、太陽能外，生質能亦為重要的再生能源，生質能應用技術具有極大的潛力開發並可以部分取代化石燃料；生質裂解油可廣泛應用於加熱、發電、運輸燃料、化學品，其最主要特色為提高生質物能源密度並降低運送成本，且二氧化碳排放僅為石化燃料的十分之一，可使料源端與應用端更有效結合並降低污染物排放。而生質物的三種主要成分為纖維素、半纖維素與木質素，每個成分擁有不同的裂解溫度與產物，其中以木質素反應溫度最高、纖維素次之、半纖維素最低 [1]。

目前許多的轉換方式已被利用，例如：物理轉換、化學轉換、熱轉換等，其中以熱轉換法為最通用及最重要之技術，但因生質物本身有許多的缺點，如：生質物的含水量極高，燃燒時熱量釋出較低；相較於化石燃料，生質物的含碳量較低[2]，因此能源之密度及熱值也偏低；而生質物含氧量較高，燃燒時容易造成大量的煙，生質物容易受潮導致貯存上較為不易，上述這些缺點造成了許多應用上的不便，而焙燒的發展可以有效的解決上述的一些缺點。焙燒是一種溫和的裂解技術，操作溫度在 200-300 °C 約 0.5 至 2 小時，焙燒過後生質物會產生疏水性，在焙燒的過程中所產生的焦油會部分的附著在固體的孔隙當中 [2]，當水氣在經過時不易在孔隙中產生冷凝，]，另一方面焙燒可消耗生質物內的 -OH 官能基；含水量會明顯的下降 [3]，焙燒前處理提高了炭的產率及質量 [4]，使 O/C 及 H/C 比下降，能量密度上升 [5 6]。由於纖維素、半纖維木質素的裂解溫度範圍分別為：315-400 °C、200-315 °C、160-900 °C [2]，因此焙燒對於半纖維素的影響較大，其次是纖維素。生質油主要是由纖維素及半纖維素產生，而固體產物則是由木質素所產生 [4]。本文主要比較各溫度焙燒前處理對於高溫裂解產率的影響。

## 二、研究方法

### 2.1 實驗測試平台

本研究中使用的橡膠木之生質物原料來自台灣中油股份有限公司，實驗前先將生質物的大小磨碎至小於 1.7 毫米的長度，然後將生質物在 105 °C 下進行乾燥，時間為 24 小時，目的是將其水分去除。最後將乾燥的橡膠木材用於焙燒預處理和熱裂解實驗。

在實驗中溫度條件分別為沒有前處理 500 °C 高溫裂解；200 °C 焙燒前處理溫度搭配 500 °C 高溫裂解；250 °C 焙燒前處理搭配 500 °C 高溫裂解；300 焙燒

溫度搭配 500 高溫裂解，來比較焙燒溫度對於裂解的影響；另外進行兩組分別是 200 °C 焙燒搭配溫度 450 °C 高溫裂解跟 300 °C 焙燒溫度搭配 550 °C 高溫裂解，主要目的是要比較裂解溫度對實驗的影響；在文中將會標示成 P<sub>500</sub>、T<sub>200</sub>\_P<sub>500</sub>、T<sub>250</sub>\_P<sub>500</sub>、T<sub>300</sub>\_P<sub>500</sub>、T<sub>200</sub>\_P<sub>450</sub>、T<sub>300</sub>\_P<sub>550</sub>。圖 1 為實驗之溫度條件

在焙燒前處理實驗前，會先將高溫爐調至該實驗之溫度(200, 250, 300 °C，並使冷卻系統降至設定的冷卻溫度 (4 °C)，並將內徑為 30 毫米的石英管放入高溫反應爐中一起進行加熱，當管內溫度穩定維持在該實驗之焙燒溫度時，將載氣(氮氣)以每分鐘一公升的流速的通過石英管內，再將 30 克的生質料放入石英管中進行加熱，然後進行焙燒 30 分鐘。當石英管內的生質料升溫產生揮發物時，藉由氮氣的氣壓驅使揮發物通往冷凝管並降溫至生質油，再利用第一及第二集油瓶收集生質油。當焙燒預處理實驗完成後，將石英管從高溫反應爐中移出並持續通入氮氣致使管中之生質物冷卻。在第二階段高溫裂解的實驗操作過程與焙燒過程相似。將高溫爐調至高溫裂解溫度，冷卻系統為 4 °C，並將內徑為 30 毫米的石英管放入高溫反應爐中一起進行加熱，當管內溫度達到並穩定維持裂解溫度時，會將載氣(氮氣)以每分鐘一公升的流速的通過石英管內，再將焙燒前處理之生質物放入石英管中進行加熱，裂解反應時間為 17 分鐘，並利用第一及第二集油瓶收集生質油，當裂解實驗完成後，將石英管從高溫反應爐中移出並持續通入氮氣致使管中之生質物冷卻。圖 2 為實驗設備簡圖。

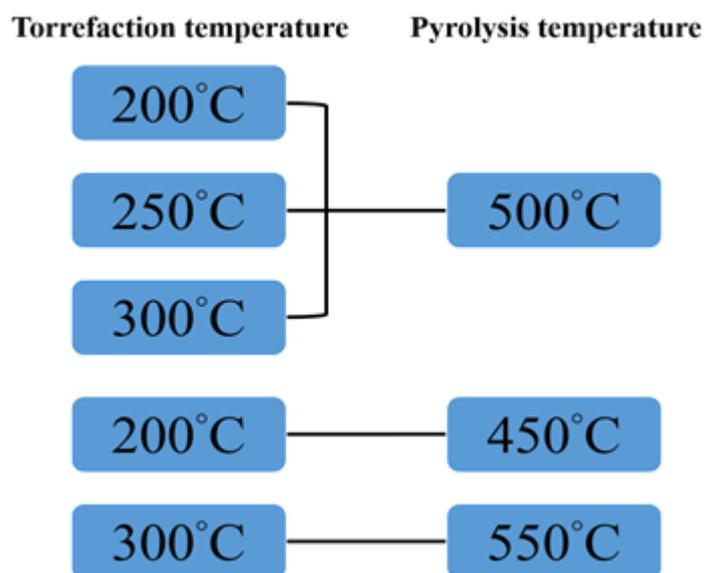


圖 1. 實驗之溫度條件

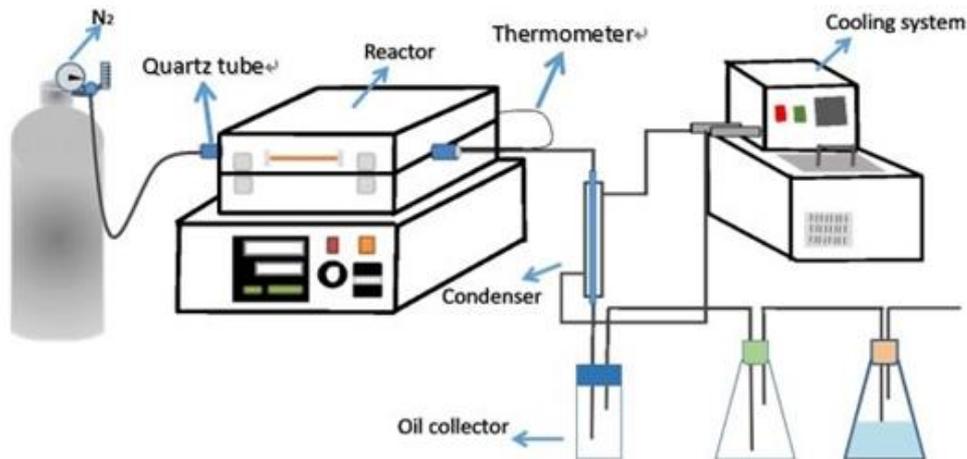


圖 2. 實驗設備簡圖

### 三、結果與討論

表 1 為橡膠木焙燒前處理及高溫裂解之固體產物元素分析，表 2 為生質油之元素分析。從表 1 可以看出當焙燒溫度上升時，當焙燒溫度從 200°C 上升到 300°C 時固體產物之 O/C 比從 0.942 下降到 0.678，H/C 比則是由 1.122 下降至 0.097，而橡膠木在高溫裂解 500°C 時 O/C 比為 0.349、H/C 比為 0.034，進行焙燒前處理再經過裂解的固體產物 O/C 比從 0.372 下降至 0.19、H/C 比從 0.37 下降至 0.030，從數據可得知，經過焙燒前處理的固體產物之 O/C、H/C 比皆比未經過焙燒前處理的固體產物低，這是因為在焙燒前處理中產生熱降解及部分碳化的現象，導致 O/C、H/C 比下降。從表 2 可以得知，焙燒溫度從 250 °C 上升至 300 °C 時(由於 200 °C 時僅產生些微生質油)，焙燒所產生之生質油 O/C 比從 2.964 下降至 2.962、H/C 比從 0.378 下降至 0.248，橡膠木在高溫裂解 500 °C 時 O/C 比為 1.615、H/C 比為 0.195，而進行焙燒前處理再經過高溫裂解的生質油 O/C 比從 1.863 上升至 3.619、H/C 比從 0.244 上升至 0.489，從實驗數據可以得生質油的 O/C、H/C 隨焙燒溫度上升而上升。

表 1. 各條件之固體產物元素分析 (wt%)

焙燒溫度 (°C)	裂解溫度 (°C)	C	H	N	O (by diff.)	O/C	H/C
200	-	48.25	5.89	0.43	45.44	0.942	0.122
250	-	48.29	6.24	0.34	45.14	0.935	0.129
300	-	56.09	5.44	0.45	38.03	0.678	0.097

-	500	71.88	2.47	0.58	25.08	0.349	0.034
200	450	74.26	2.98	0.69	22.08	0.298	0.040
200	500	70.30	2.6	0.93	26.18	0.372	0.037
250	500	74.03	3.00	0.67	22.31	0.301	0.041
300	500	81.32	2.44	0.86	15.38	0.190	0.030
300	550	80.52	2.42	0.64	16.43	0.204	0.030

表 2. 各條件之生質油元素分析 (wt%)

焙燒溫度 (°C)	裂解溫度 (°C)	C	H	N	O (by diff.)	O/C	H/C
250	-	22.91	8.6	1.215	67.28	2.964	0.378
300	-	24.50	6.41	0.61	68.48	2.962	0.248
-	500	35.11	6.86	1.34	56.69	1.615	0.195
200	450	31.92	8.91	1.39	57.80	1.814	0.279
200	500	31.93	7.88	1.27	58.92	1.863	0.244
250	500	29.23	7.93	1.42	61.42	2.106	0.271
300	500	19.39	9.49	0.97	70.16	3.619	0.489
300	550	27.32	6.77	1.24	64.68	2.465	0.282

表 3 列出各條件之產率，在這個表中可以看到在經過焙燒過後的生質油產率是隨溫度上升而增加，而經過焙燒前處理再進行裂解的油產率是隨溫度上升而下降，這代表焙燒的溫度對於裂解有很重要的影響。焙燒的生質油產率在溫度 200 °C 為 0.36 %，焙燒溫度 250 °C 為 11.30 %，而在焙燒溫度 300 °C 為 29.63 %，從實驗數據可以得知橡膠木隨著焙燒溫度的上升生質油的產率從 0.36 % 上升到 29.63 %；沒有經過焙燒前處理的 500 °C 高溫裂解生質油產率為 40%，而橡膠木經過焙燒前處理再進行高溫熱裂解的生質油產率，當焙燒溫度 200 °C 高溫裂解 500 °C 時生質油產率為 35.63 %，焙燒溫度為 250 °C 高溫裂解 500 °C 之生質油產率為 19.20%，而在焙燒溫度 300 °C 高溫裂解 500 °C 生質油的產率為 2.5 %，從實驗數據可以看出橡膠木裂解所產生之生質油的產率隨著焙燒溫度的上升，生質油產率從 35.63% 下降至 2.5%，經過焙燒前處理的生質油產率，跟沒經過焙燒前處理的生質油產率比較，生質油的產率是下降的；而比較焙燒溫度 200 °C 高溫裂解溫度 500 °C 跟焙燒溫度 200 °C 高溫裂解溫度 450 °C，裂解所產生之生質油產率，前者裂解過後生質油之產率為 35.63 % 而後者的產率為 36.46 %，而比較焙燒溫度 300 °C 高溫裂解溫度 500 °C 跟焙燒溫度為 300 °C 高溫裂解溫度為 550

°C 之生質油產率，前者生質油產率為 2.5%，後者生質油產率為 2.2%，由上方兩比較數據可知，當焙燒前處理溫度相同，調高裂解溫度(50°C)並不會對生質油產率造成太大的影響。生質油產率之比較如圖 3 及圖 4 所示。

表 3 可以看到在經過焙燒過後的固體產物之產率是隨溫度上升而下降，而經過焙燒前處理再進行裂解的固體產物產率是隨溫度上升而小幅度的增加。這代表焙燒溫度不只影響生質油的產率也對固體產物有很大的影響。焙燒的固體產物產率在溫度 200 °C 為 95.26 %，焙燒溫度 250 °C 為 75.56 %，而在焙燒溫度 300 °C 為 40.83 %，從數據可以看出橡膠木隨著焙燒溫度的上升固體產物的產率從 95.26 % 下降到 40.83 %；可以看出在 200-300 °C 這個區間，纖維素和木質素大量的分解，造成固體產物大幅度下降。沒有經過焙燒前處理直接進行 500 °C 高溫裂解的固體產物產率為 24.06 %，而經過焙燒前處理在高溫熱裂解的固體產物產率，焙燒溫度 200 °C 高溫裂解 500 °C 時固體產物產率為 23.33 %，焙燒溫度為 250 °C 高溫裂解 500 °C 之固體產物產率為 24.46 %，而在焙燒溫度 300 °C 高溫裂解 500 °C 固體產物的產率為 25.00 %，從實驗數據可以看出橡膠木高溫裂解所產生之固體產物的產率隨著焙燒溫度的上升，固體產物產率從 23.33 % 上升至 25.00 %，經過焙燒前處理的固體產物產率，跟沒經過焙燒前處理的固體產物產率比較，固體產物的產率是沒有太大的變化。而比較焙燒溫度 200 °C 高溫裂解溫度 500 °C 跟焙燒溫度 200 °C 高溫裂解溫度 450 °C，裂解所產生之固體產物產率，前者裂解過後產生的固體產物產率為 23.33 % 而後者的

產率為 24.86 %，而比較焙燒溫度 300 °C 高溫裂解溫度 500 °C 跟焙燒溫度為 300 °C 高溫裂解溫度為 550 °C 之固體產物產率，前者固體產物產率為 25.00 %，後者固體產物產率為 24.83 %，由上方兩比較數據可知，當焙燒前處理溫度相同，調整高溫裂解(50°C)並不會對固體產物之產率造成太大的影響。固體產率之比較如圖 5 及圖 6 所示。

表 3. 各條件之產率 (wt%)

焙燒溫度 (°C)	裂解溫度 (°C)	焙燒後生 質油產率	裂解後生 質油產率	焙燒後固 體產率	裂解後固 體產率	氣體產率
-	500	-	40.00	-	24.06	35.93
200	450	0.30	36.46	95.20	24.86	38.36
200	500	0.36	35.63	95.26	23.33	40.66
250	500	11.30	19.20	75.56	24.46	45.03
300	500	29.63	2.50	40.83	25.00	42.86
300	550	31.83	2.20	36.93	24.83	41.13

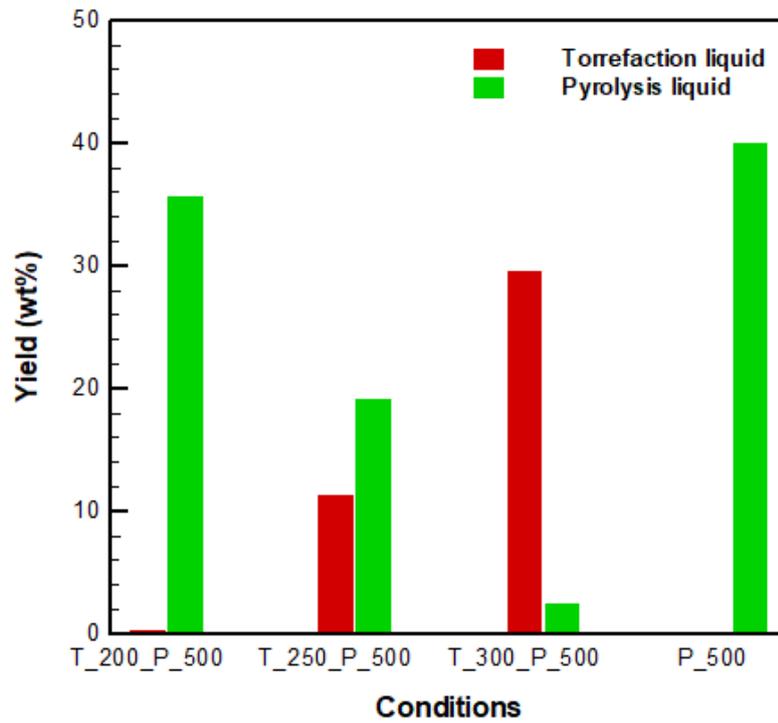


圖 3. 生質油在各條件之產率

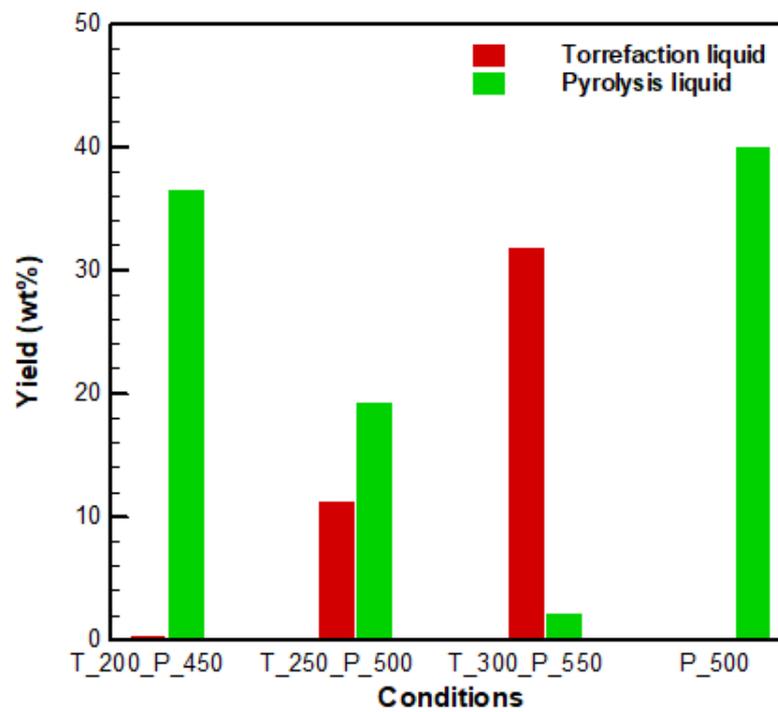


圖 4. 生質油之產率與裂解 450°C、550°C 之比較

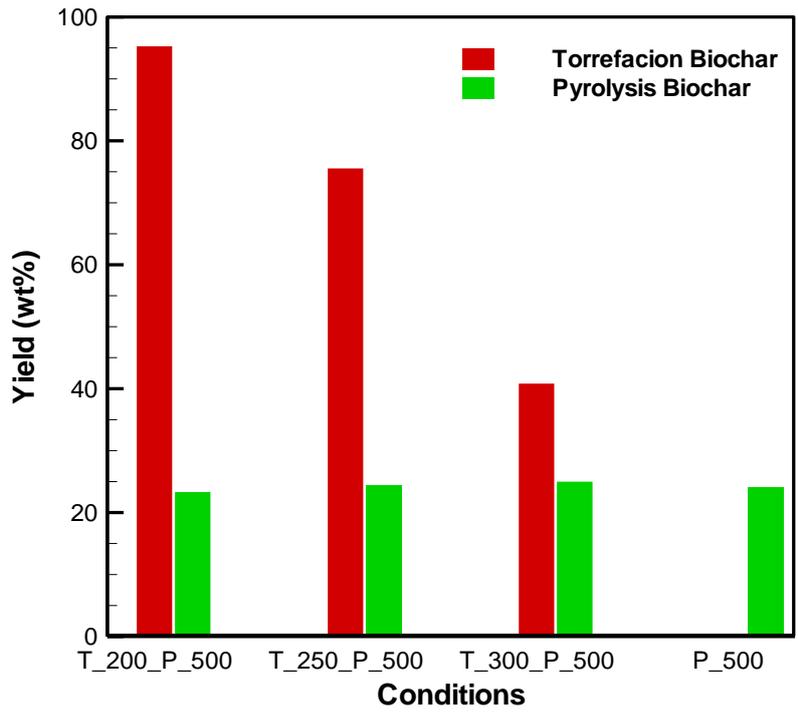


圖 5. 固體產物在各條件之產率

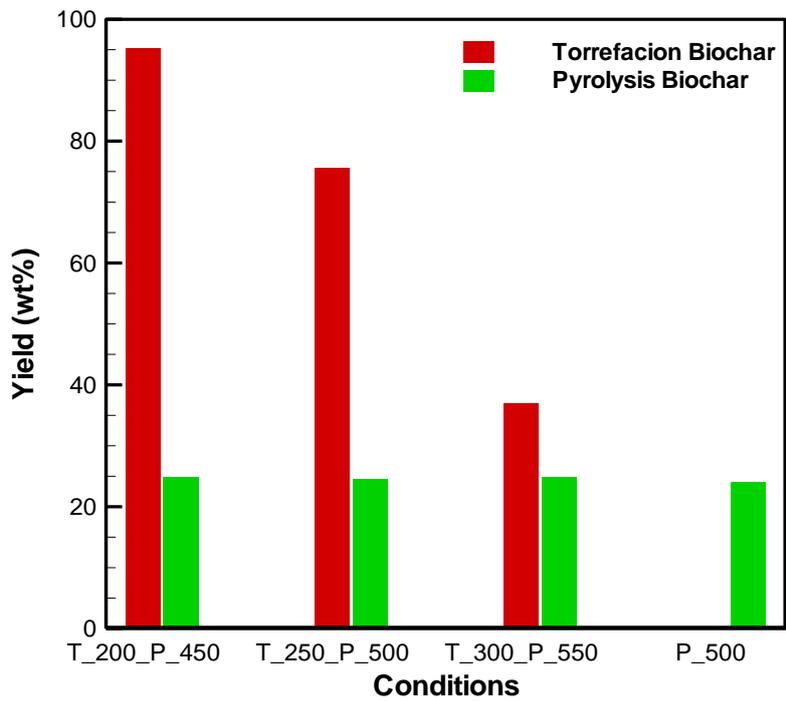


圖 6. 固體產物之產率與裂解 450°C、550°C 之比較

#### 四、結論與建議

本研究中得知，焙燒前處理對於橡膠木的燃料性能有很大的影響。隨著培燒溫度的升高，揮發物含量和氧含量降低碳含量大幅度增加。在固體產物中 O/C、H/C 比的隨培燒溫度的上升而下降，經過培燒後的固體產物含碳量增加，含水量下降，在生質油中的 O/C、H/C 則是隨溫度的上升而上升。在液體產物的部分，焙燒前處理對油的產率也有很大的影響，焙燒時生質油產率是隨溫度上升而增加，而經過培燒前處理的生質油產率，和未經過培燒前處理的生質油產率比較，生質油的產率下降。在固體產物的部份，經過培燒過後的固體產物之產率是隨溫度上升而下降。從上述分析來看，生質油在培燒溫度為 200 °C 高溫裂解 500 °C 的時候有最好的能量產率，而固體產物則是在培燒 300 °C 高溫裂解 500 °C 時有最好的能量產率。未來發展上可以應用培燒前處理提升生質油的性質，能源使用效益將會有所提升。

#### 五、參考文獻

1. 謝子賢、莊浩宇、張揚狀、康文成、黃泰璋、王昭文、陳維新，生質熱裂解製程穩定性測試，*燃燒季刊*，Vol. 26 (1)，pp. 95-104，2017。
2. 陳維新，*生質物與生質能-第四版*，高立圖書，新北，pp. 6-1-6-8，2015。
3. Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., Lu, M., Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products, *Fuel*, Vol. 159, pp.27–32, 2015.
4. Zhang, S., Hu, B., Zhang, L., Xiong, Y., Effects of torrefaction on yield and quality of pyrolysis char and its application on preparation of activated carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 119, pp.217–223, 2016.
5. Chen, Y., Cao, W., Atreya, A., An experimental study to investigate the effect of torrefaction temperature and time on pyrolysis of centimeter-scale pine wood particles. *Fuel Processing Technology*, Vol. 153, pp.74–80, 2016.
6. van der Stelt, M.J.C., Gerhauser, H., Kiel, J.H.A., Ptasinik, K.J., Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, Issue 9, pp.3748-3762, 2011.

# 微藻減碳及成本改善策略及效益分析

## Strategies for CO<sub>2</sub> elimination and profit by using *Spirulina* sp. in power plant cultivation system and verified by life cycle assessment

薛欣達<sup>1\*</sup>、蔡勝斌<sup>2</sup>、陳廉潔<sup>3</sup>、陳曉薇<sup>4</sup>、吳俊賢<sup>4</sup>、傅弼豐<sup>4</sup>、  
王雪安<sup>5</sup>、吳佳穎<sup>5</sup>、胡育連<sup>6</sup>

Hsin-Ta Hsueh<sup>1</sup>, Sheng-Bin Tsai<sup>2</sup>, Lien-Chieh Chen<sup>3</sup>, Hsiao-Wei Chen<sup>4</sup>,  
Chun-Shian Wu<sup>4</sup>, Bi-Li Fu<sup>4</sup>, Hsueh-Ann Ong<sup>5</sup>, Jia-Ying Goh<sup>5</sup>, Yu-Lien Hu<sup>6</sup>

國立成功大學永續環境實驗所暨環境工程學系

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

國立成功大學環境工程學系

Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University

台電綜合研究所

Taiwan Power Research Institute

### 摘要

微藻相較於一般陸生植展現較高的固碳能力，因此，穩定有效地增加各項培養所產出的能資源效益，成為創造固碳價值鏈能否成功的關鍵。本研究以螺旋藻 *Arthrospira platensis* (*A. platensis*) 之實廠培養，分析不同操作改善策略，最終以五種不同的應用情境來進行價值鏈分析並評估其效益。在實驗培養方面，風扇自動排熱設備控溫下之溫室培養，在夏季生長優於春季時之培養。顯示排熱設備之效能及對較低溫氣候下溫室效能的不足。而收成時採用中空纖維管，由於本身體積限制及時效性會造成藻體自體分解，目前仍以不銹鋼篩網之操作較具可行性。在排碳方面之操作改善策略以氣舉用氣之降低最為有效，其次為培養基之再利用。而就培養成本之降低，則是以培養基之再利用最具改善效益。當然，廢水對培養基取代性之研究，係後續重點工作之一。最後，在應用情境效益分析方面，

---

<sup>1</sup> 國立成功大學永續環境實驗所，副研究員，  
Email: adathen@mail.ncku.edu.tw

<sup>2</sup> 國立成功大學環境工程學系，碩士生

<sup>3</sup> 國立成功大學永續環境實驗所，研究助理

<sup>4</sup> 台電綜合研究所

<sup>5</sup> 國立成功大學永續環境實驗所，新加坡交換實習生

<sup>6</sup> 國立成功大學永續環境實驗所，研究助理

以藻藍素 C-phycoyanin(CPC)之應用最具效益，因此，在健康效益方面所衍生之減碳成效，將是減碳效益研究重要的一環。

**關鍵字：**生物固碳、改善策略、二氧化碳減量、生命週期評估、應用效益

## Abstracts

Microalgae cultivation system is a well-known tool for carbon dioxide elimination and its high performance is much better than general terrestrial plants. Therefore, the key for the success of the carbon sequestration cycle is keep going to enhance the profit while using more and more limited energy and material resources in the whole process of microalgal cultivation. In this study, *Arthrospira platensis* (*A. platensis*) was used as a candidate to obtain the lower CO<sub>2</sub> emission and process cost under various operation strategies. In addition, the valued chain analysis was also carried out on five various application scenarios and their profits were compared. In the field cultivation, the growth at summer season was better than spring even in the the greenhouse cultivation field. It revealed the automatic heat vent system was controlled very well in summer but not useful as the temperature was low. With regard to microalgal harvest, the use of hollow fiber tubes was not practical due to its concentration and time limitation, thus the stainless steel screen is much useful in this field. The improvement strategy on carbon sequestration is effective, the most one is to reduce the use of gas-lift, followed by the reuse of the culture medium. The most effective strategy for cost-down of cultivation is the reuse of the culture medium. Therefore, the study on the cultivaton by using the wastewater will be important. According to profit analysis under various application scenarios, the most one is the scenario involved C-phycoyanin (CPC) applicaton. However, the estimation on carbon reduction in terms of its health benefits should be one of the dominant topics in this kind of research scope.

**Keywords:** Microalgae bio-fixation, Improvement strategy, CO<sub>2</sub> elimination, Life cycle assessment, Application profit

## 一、前言

由於環境污染、溫室效應和氣候變化的影響，人類過度消耗能源的型態更趨複雜。使用藻類進行生物能源生產的最新進展提供了多項優點。因此，藻類生質體被認為是一種新的生物材料，可以滿足日益增長的能源需求與綠色能源的選擇性。微藻可用於污水處理、生質能源生產、高附加價值產品合成和二氧化碳捕獲。Kothari 等人(2017)回顧了培養藻類以產生增值產品之研究，並評估其經濟效益及其對環境的衝擊。此外，Kothari 等人還考慮了生物反應器設計對增值產品

產量的影響。而在成本效益及碳排產品之利用最重要的考量層面，莫過於在營養鹽成本的降低及來源的環境友善性。因此，以廢水培養微藻，同時降低廢水中的營養物質成為近年熱門的研究重點。不容置疑的，微藻高價物質之產出及應用，則是另一成本效益和降低碳排的重點[1]。

Eroglu 等人(2017)認為藻類養殖在廢水處理方面具有相當大的潛力，其生質體有利於生產生質柴油、肥料和藥品等增值產品。水處理和生物能源系統的部分障礙來自於生質體的收成和加工。透過簡化微生物收獲步驟以及提高廢水處理的效率，可以使用奈米生物雜交(nano-bio hybridization)方法來解決這些問題。這項技術可被用於去除廢水污染物質，如硝酸鹽和磷酸根離子及微藻之收成[2]。另外，廢水中微生物間的交互作用以及細胞外聚合物的生成，是熟知的研究領域，但對微藻中卻顯少研究，Cuellar-Bermudez 等人(2017)總結了微藻去除營養物和污染物的生物學機制。討論微藻與其他微生物的交互作用以及胞外聚合物的生成機制。同時採用微藻在廢水中的培養的不同改善策略。結果也顯示培養當地微藻物種和強化聚群及 EPS 生產和降低前處理成本，對微藻之高價值化有相當的助益[3]。在廢水中微藻與藍綠菌間的優勢關係方面，Maria Arias 等人(2017)利用城市二級污水作為養分來源證實在攪拌的 PBR 培養是可行的，培養可維持 234 天，且藍綠菌在光合微生物群落中占有主導地位。這些數據可以應用於未來的生物技術應用，以優化和增強廢水處理系統中藍綠菌的附加價值產品的生產[4]。進一步在光合反應器處理廢水之比較中，Hodges 等人(2017)採用旋轉藻類生物膜反應器(RABR)以石油精煉廢水培養微藻生物膜處理並與懸浮生長的開放池 lagoon reactors 進行比較，並去除營養物和懸浮固體。研究中連續進料廢水 12 週，並監測廢水中氮、磷、總懸浮固體(TSS)和化學需氧量(COD)。與開放池塘 lagoon reactors 相比，RABR 展現出營養物質和懸浮固體的去除率在統計學上顯著性增加，且生質產量也大符提升。研究結果也證實生質體轉化為生質燃料、飼料和肥料作為增值產品具有相當大的潛力[5]。Saratale 等人(2017)總結了藻類在微生物燃料電池中的潛在應用，可用於發電和同時去除不需要的營養物質。尤其是針對磷和氮這二類會造成水體優養化的物質，以及如藥品等新興污染物[6]。Wang 等人(2017)研究微藻應用在城市污水處理系統的營養物質和有機物質的去除及其環境效益，並分析了微藻氮磷去除的機制。研究結果發現，影響微藻營養物質去除的因素可分為內在的、環境的和可操控等類別。可整合複合式動力學模型，依據環境和內在因素來估計微藻生長相關的營養物質去除。研究並提出未來全面的以微藻的先進城市污水處理願景的侷限性和前景[7]。

在微藻高價物質之產出及應用方面，Sauer Leal 等人(2017)研究由當地餐飲店廢水處理系統中獲取之生質體與商業用小球藻和螺旋藻培養之生質體進行比較。這些生質體透過熱壓法進行部分水解。所得的寡糖樣品用作培養益生菌的碳源。這些寡糖物質使得益生菌生長和並生產短鏈脂肪酸，如乳酸和乙酸。這項研

究顯示，從微藻生質體生產潛在的益生元寡糖的可行性，同時也增加了氣體廢物處理副產物的價值[8]。Chekanov 等人(2017)研究以蝦青素生產所需最豐富的天然來源的進料及富含 CO<sub>2</sub> 的空氣氣體混合物(由大氣濃度至 20%)，進行微藻培養，研究其生長和蝦青素累積狀況。研究結果顯示中等高(5%)二氧化碳濃度對微藻生長和蝦青素累積是有益的，可使蝦青素的總體生產力提昇。然而，當二氧化碳濃度增加到 10% 或 20%，對於生長、光合作用和固碳作用來說都是不利的。結果顯示將兩階段 *H. pluvialis* 培養與 CO<sub>2</sub> 生物捕捉相結合的可能性[9]。Liang 等人(2017)透過水熱液化(HTL)方法研究了三個實驗室培養和兩個商業級藻類生質體生產粗生物油。研究結果顯示，由 5% 厭氧消化流出物作為唯一營養源進行實驗室培養的藻類生產的粗生物油，具有與商業藻類相似的熱化學特性。優化 HTL 條件(300°C/20 分鐘)，並透過氣相層析質譜儀、傅里葉紅外光譜儀和電噴霧離子化-質譜儀分析和熱重分析對生成的生物油進行特性分析。研究結果顯示，生物油含量在 28% 至 41% 之間。生物油主要由脂肪酸和烷烴組成。這些生物油可以進一步升級和精煉成增值為運輸燃料和化學品。由於微藻與其他作物和植物相比具有高生長速率和脂質含量，被認為是生物柴油最好的原料之一。然而，微藻的使用仍然受到技術障礙和高處理成本的阻礙。生物柴油生產的經濟可行性和環境友善面需透過共同生產增值化學品和直接從濕生質體中提取脂質而不使用有機溶劑來進行改善[10]。相關研究如 Park 等人(2017)透過對濕生質體進行鹼處理和熱處理，進行有機無溶劑脂質萃取。從 *Aurantiochytrium sp.* 萃取的關鍵參數進行最佳化，以提高其萃取率[11]。Liu 等人(2017)也提及，雖然微藻目前被認為是生物燃料和高價值產品相當有潛力的原料。然而，微藻生物量從其培養液中的有效收成是一個主要的挑戰。通過絮凝與重力沉降整合收成藻類生物質比傳統方法如離心和過濾更便利且更具成本效益。與無機和化學合成絮凝劑相比，生物絮凝劑的生物降解性和無毒性是微藻收成的理想選擇。然而，高生產成本阻礙了生物絮凝劑的商業應用。過往的研究顯示，來自稀酸水解的木質纖維素生質體的水解產物可用作生產生物絮凝劑的廉價碳源。然而，在稀酸水解步驟中產生的有毒副產物限制了後續發酵的效率。透過使用未處理的木質纖維素材料生產生物絮凝劑的菌株可以促進生物絮凝劑在微藻收成中的應用更具可行性。研究結果也顯示，未經處理的米糠是生產生物絮凝劑的合適廉價材料，因此提供了一種利用米糠的新方法[12]。

總體來說，不受控制的人為活動和技術革命以更高的速度增加化石燃料消耗，促使研究人員尋找替代能源來滿足目前和未來的能源需求。近幾十年來陸地作物的生物量作為可再生能源的已被研究開發，也實際推展，但由於生產力(土地活力)下降、間接使用化石燃料、缺乏土地可利用和食物與燃料的衝突，大規模生產仍然存在相當大的問題。這些基於土地的系統的局限性，提供了由海水和廢水中研究未開發的具有高生物產能的微藻潛力。除了再生能源之考量外，可以生

產增值產品亦是一大誘因。微藻養殖透過二氧化碳封存和廢水利用分別涉及全球變暖和水污染控制/水循環兩個關鍵領域。將合適的上游和下游加工技術與多個產品組合整合將使微藻之應用更具可行性(Patel 等人(2017))[13]。

綜合上述文獻的觀點，微藻的研究係不斷降低各項培養、加工程序之成本，增加微藻生質體的高價值性。而提出不同的改善及應用途徑，並評估其可行性為其首要工作。本研究將針對實廠碳源培養之螺旋藻進行不同操作改善策略及應用情境之分析。以期為其未來之應用提供更多不同之可能性。

## 二、研究方法

### 2.1 數據來源

本研究之數據來源包括三大部分，最主要為微藻之培養及其養殖系統操作之數據、各培養基成份之排放因子及成本分析之相關因子

#### 2.1.1 微藻培養及分析

螺旋藻株 *Arthrospira platensis* (*A. platensis*)係由屏東東港生技研究中心取得。培養基採用 Zarrouk medium (ZM)，其組成為( $\text{g L}^{-1}$ ) 2.5  $\text{NaNO}_3$ 、0.5  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、1.0  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、1.0  $\text{NaCl}$ 、0.04  $\text{CaCl}_2$ 、0.08  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ 、0.2  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.01  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  及  $1 \text{ mL L}^{-1}$  Trace elements solution [14]。

現場培養之反應器為每道 1.5 tons 之工作體積，為一 30 L 培養桶串連而成，每桶之曝氣量約為 6 L/min，置於一約  $100 \text{ m}^2$  大小之溫室中。初始微藻植種濃度約為 75 mg/L，細胞乾重係以 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾前後之乾重，除以過濾體積進行計算。測定藍藻素(C-phycoyanin, CPC)用之乾燥生質體以 vacuum freeze-dryer (FDU-1200, EYELA, Japan)進行冷凍乾燥備用。CPC 之測定，係以分光法進行[15]。

#### 2.1.2 排放量推估[16]

本研究之排放量以 GHG 為對象，推估公式如下：

$$E_i = Q_i \times I_i \quad (1)$$

$E_i$ : 各項目之二氧化碳排放量 ( $\text{kg CO}_2\text{-eq./ 1 kg dried algae}$ )

$Q_i$ : 各項目之用量，包含能源、水及化學品 ( $\text{kWh, L, g / 1 kg dried algae}$ ).

$I_i$ : 各項目之排放清單 ( $\text{kg CO}_2\text{-eq. / kWh, L, or g}$ )

#### 2.1.3 成本推估[16]

成本推估公式如下：

$$\text{Total cost} = \sum(C_i \times Q_i \times Y^{-1}) + C_H \times H + E + M + G$$

$C_i$ : 項目 i 的成本(TWD g-1, kWh-1, L-1)

$Q_i$ : 項目 i 的數量(g, kWh, L/1 batch cultivation)

$Y$ : Dried algae yield ( $\text{kg dried algae/1 batch cultivation}$ )

$CH$ : 人力成本(TWD/h)

- H：人力使用(hrs)
- E：設備費(TWD/1 kg dried algae)
- M：維護費(TWD/1 kg dried algae)
- G：溫室建造費(TWD/1 kg dried algae)

## 2.2 評估方法及模式建置

如圖 1 所示，包括一般程序(虛線內)的培養程序及五種假設的應用情境。一般程序中除了不計算建構溫室(Housing)外，其餘皆納入碳排及成本效益之分析(詳見 2.1 之計算公式)。分別包括做為食品(基礎情境)、做為去除 VOCs 之濾材後再共燃燒發電(情境 A)；直接做為共燃燒發電(情境 B)；藻藍素萃取應用；殘渣再做為共燃燒材料(情境 C)；藻藍素萃取應用，殘渣先做為去除 VOCs 之濾材後再做為共燃燒材料(情境 D)。

如圖 2 所示為本研究之成本效益模式，模式中由商業資訊獲取各項應用可能的淨效益。分別包括乾燥藻體每公斤 18 美元的利潤、萃取後藻藍素每公斤 200 元美元的利潤、做為 VOCs 生物濾材每公斤 1 美元的利潤及做為煤替代燃料每公斤 0.045 美元的利潤。其中，在做為生物濾材吸附 VOCs 的效益方面，則以一般商用活性碳的飽和吸附量 1/10 至 100% 進行估算。

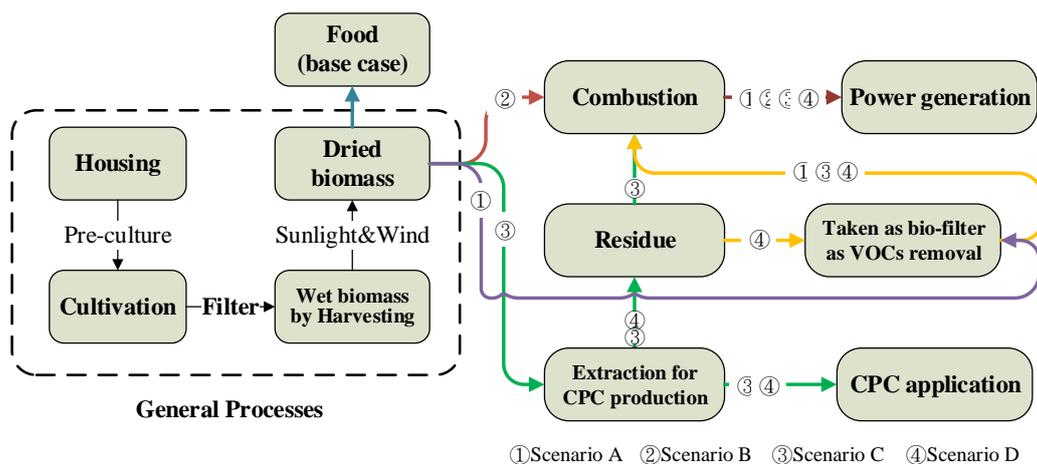


圖 1. 五種研究之情境

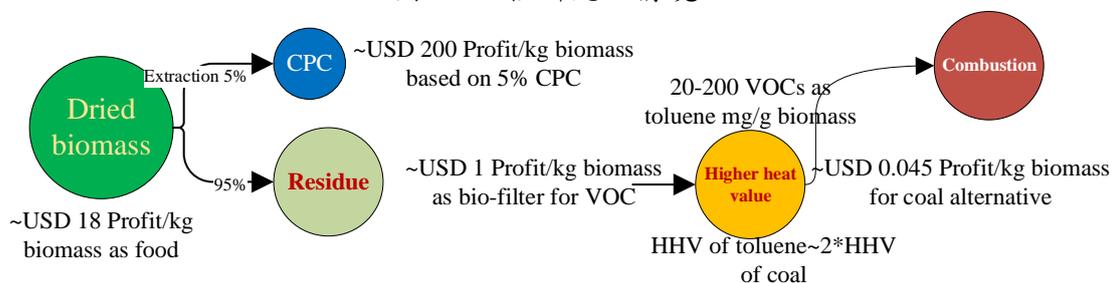


圖 2. 研究之效益模式

### 三、結果與討論

#### 3.1 不同季節下實廠微藻生長與不同收成方式

在如圖 3(a)所示，夏季(四月)的培養明顯較春季(一月)為好。尤其在春季的培養的前四天的持續低溫，微藻幾乎不成長，而培養過程之平均溫度為  $19.8^{\circ}\text{C}$ 。在一週後培養後由  $63\text{ mg/L}$  的藻密度上升至  $274\text{ mg/L}$ 。而在夏季的培養方面，一週的培養過程，皆呈現顯著的成長，藻密度也由  $65\text{ mg/L}$  上升至  $477\text{ mg/L}$ 。溫室熱排控制系統，展現相當之成效。培養過程之平均溫度為  $24.9^{\circ}\text{C}$ 。另外，在春季的培養過程的 pH 變化不大，僅由 9.53 上升至 9.79；而夏季則由 9.53 上升至 10.19。這樣的結果也顯示，在較低溫之條件下，溫室增溫效果仍有改善空間。

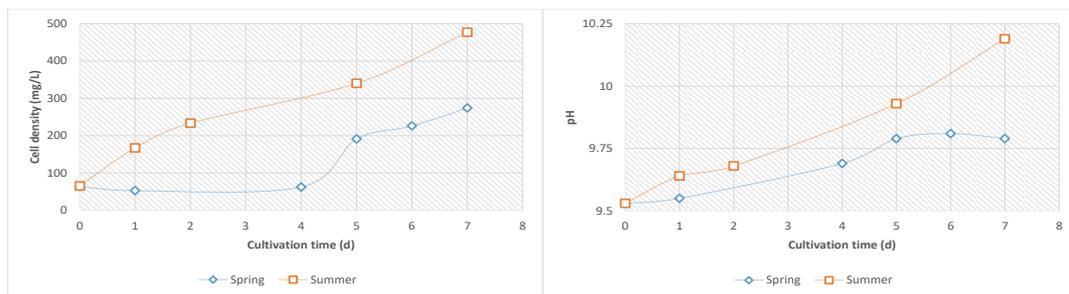


圖 3. 不同季節下之 *A. platensis* 培養(a)生長曲線；(b)pH 值變化

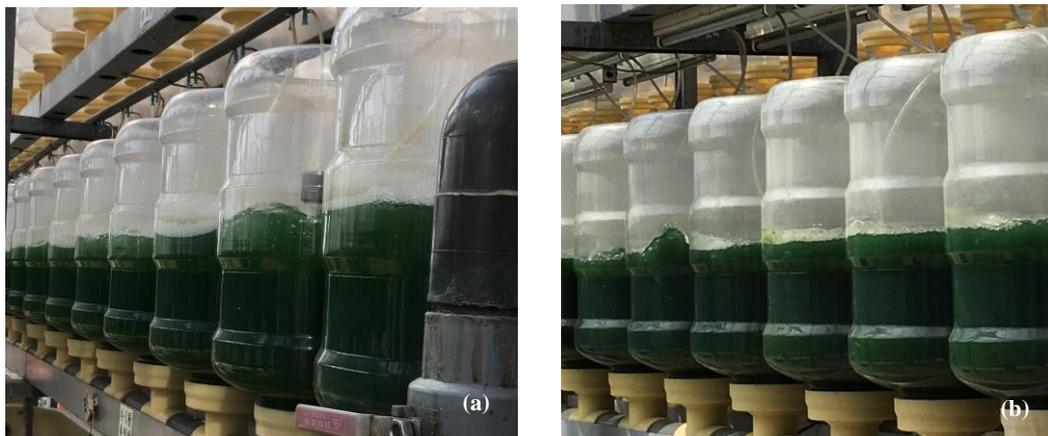


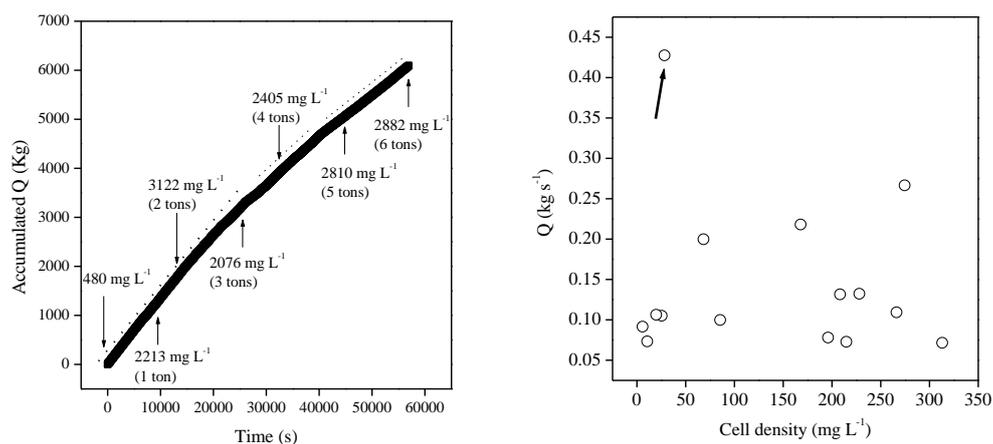
圖 4. 不同季節實廠培養至第七天的情形 (a)春季；(b)夏季

為了解不同收成方式之差異性，本研究使用中空纖維膜及不銹鋼篩網之比較。中空纖維管之裝設考量在於自動化，並能有足夠的濃縮比例。經最佳化條件測試後，以訂製之中空纖維管 3 片加 3 台 RO(每分鐘抽自來水量  $6\text{ L/min}$ ) 泵於  $0.18$  噸桶中操作。並加設連續流量監測及記錄系統，以操作較大之藻水量來達到中空纖維管耐用極限之測試。由圖 5(a)所示，以  $480\text{ mg L}^{-1}$  之初始濃度進流進行濃縮。進 1 噸水後，濃度上升至  $2213\text{ mg L}^{-1}$ ，濃縮比為 4.61；進 2 噸水後，濃度

上升至  $3122 \text{ mg L}^{-1}$ ，濃縮比為 6.5；於次再進第 3 噸水後，濃度則下降至  $2076 \text{ mg L}^{-1}$ ，濃縮比下降為 4.33；進 4 噸水後，濃度再上升至  $2405 \text{ mg L}^{-1}$ ，濃縮比為 5.01；進 5 噸水後，濃度上升至  $2810 \text{ mg L}^{-1}$ ，濃縮比為 5.85；進 6 噸水後，濃度則上升至  $2882 \text{ mg L}^{-1}$ ，濃縮比為 6.00。

由此可知，長時間回收藻水會有藻分解之狀況，不利於回收，若要收集大量藻水，則需加裝多組中空纖維管，以利快速收成及避免分解情形發生。另外，中空纖維管若長時間連續操作，如圖 5(a)，其流量會有開始下降的情形(斜率，如虛線所示)，顯示已有開始阻塞的狀況。

為了解不同濃度下篩網過濾之情形(速率)，故以不同濃度之藻水(不同培養批次及時間)進行測試。如圖 5(b)所示。雖濃度愈高應有速率愈小的趨勢，但又非有絕對相關，分析主要原因為人為操作下的差異。舉例來說，人為攪拌促使藻水過濾的效應會因人的不同而有所差別，其中圖 5(b)所箭頭所指的部位顯示該次的培養可能有藻污染的問題，其藻的大小可能遠小於螺旋藻，而使得過濾速率相當的快。另外，由於該方式所呈現的數據變化不大，在藻類回收方面，則可視為相近的效益。



(a)



(b)



圖 5. 不同實廠微藻收成方式之驗證 (a)中空纖維管；(b)不銹鋼

### 3.2 不同操作改善策略下單位微藻生產之碳排變化

微藻之排碳除溫室建構外(本研究不列入計算)，主要有二大部分，包括來自於培養、收成及後續藻體乾燥等處理所耗用的電力所產生之排碳；以及來自於所使用培養基之製造時之排碳。各項排放量以 eq. 1 搭配排碳係數進行計算。

在各項耗用電力方面，由圖 6 可看出，依實際量測用電量的結果來看，以氣舉的用電衍生排碳量最高。在微藻生長良好的情形下，降低氣舉產生了最大的改善效益。其次是鼓風機，若部分空氣以煙氣取代也將產生了很大的改善效益。而調節溫室溫度之風扇則因降低其負載之風險極高(若溫室溫度過高可能造成藻類直接死亡)，故不進行調整。尤其隨著全球氣候變異日益加大，這部分的控制也更顯重要。由於收成藻體採用不銹鋼篩網進行收成，且流出之藻水係採重力流的方式，因此，所需使用電力極小。而在氣舉(air lift)、送氣(煙氣及/或空氣)之鼓風機及調節室內溫度之風扇與收成外，其餘用電量相當小。包括藻體乾燥所採用之風乾與太陽能的天然能源之方式。

在使用培養基方面，因製造培養基所造成的排碳量大小，低序為氮源、碳源、硼酸及其它。這部份之差異除了來自於培養微藻(生產單位微藻)本身用量的差異外，還包括其製程方面之耗能。因此這部分最大的改善最大的差異出現在培養基及用水的重覆使用，也因其本身原本碳排的貢獻量而有了不同的改善效益。值得一提的是，在培養 *A. platensis* 時所採用碳酸氫鈉做為主要碳源的方式，是能由煙氣完全提供，及廢水做為培養基來源之研究，亦是未來精進的重點。

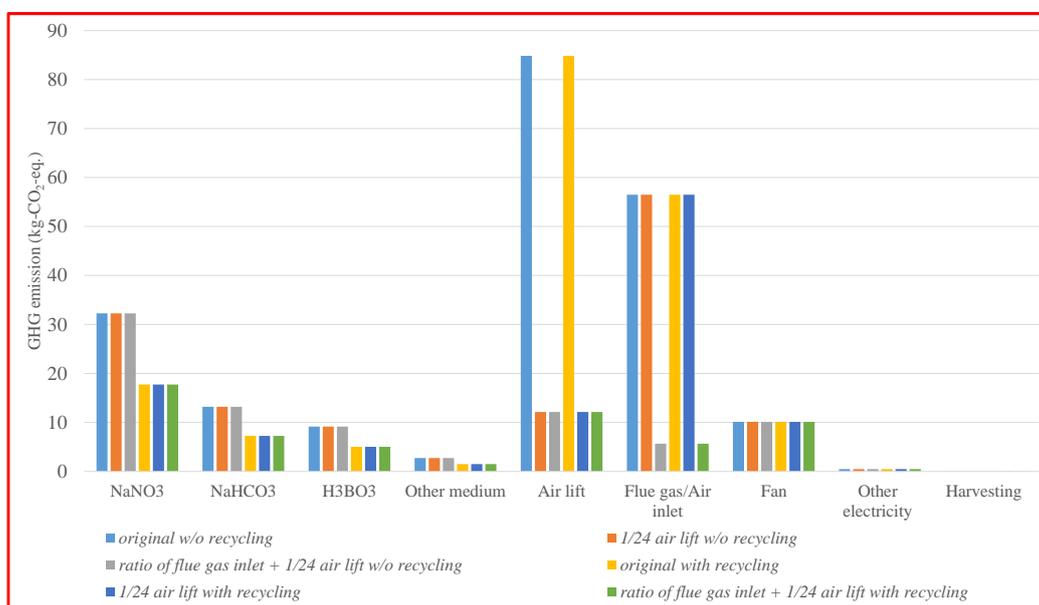


圖 6. 不同操作策略下單位微藻生產之碳排貢獻量

### 3.3 不同操作改善策略下單位微藻生產之成本效益分析

由圖 7(b)所示，討論成本之項目與碳源有所差異。主要的差異來自於人力與維護項目，這部分通常不計入排碳量之計算。由此可看出，成本的最大項目來自於培養基，其次為人力及維護，最後才是培養之電費及其它設備的花費。因此，當採用培養基及水重覆使用的策略時，是降低操作成本的一大重點。而降低人力及維護成本，須以添購其它設備或自動化來替代，各種方案之成本效益，仍需進一步探討。再者，進氣量的調整雖對成本效益有所提昇，但由於與培養基的成本差異較大，表現並不明顯。透過廢水取代培養基之研究，將有機會大幅降低培養之成本。

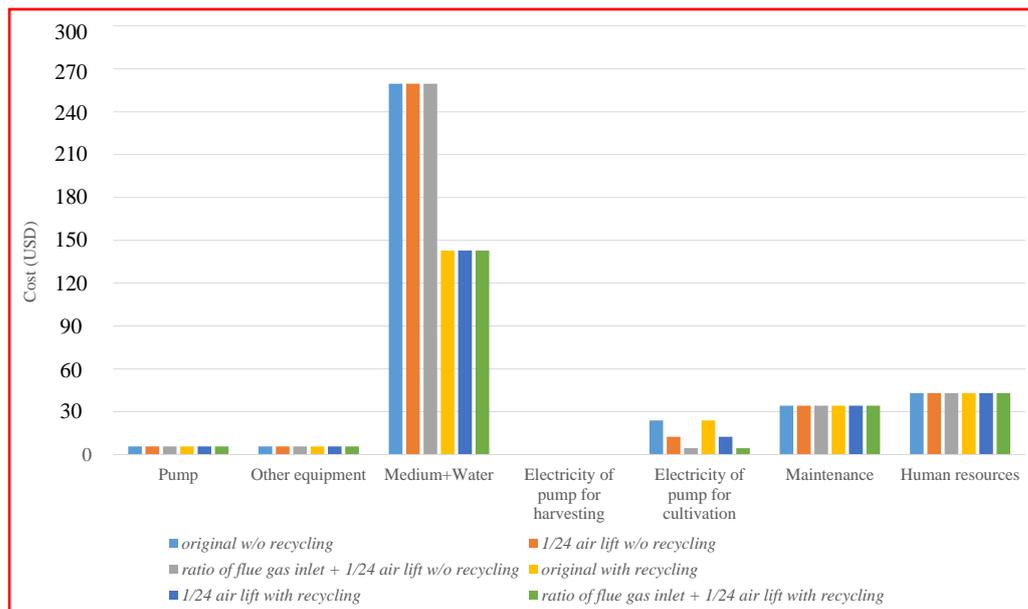


圖 7. 不同操作策略下之成本

### 3.4 不同操作改善策略下單位微藻生產之成本效益分析

由圖 1 之五種應用情境及圖 2 之效益模式來估算，CPC 在各項情境下所產生之效益，將遠大於其它之應用情境(結果如圖 8(a)所示)。這也使得 Scenario C 及 Scenario D 為最大效益之二大應用情境。而其次為以食物為基礎之應用情境，最後才是以燃料為考量的 Scenario A 及 Scenario B。

若排除 CPC 而單純考量生物過濾與燃料之效益(如圖 8(b)所示)，生物濾布過濾效果若達商用水準，其效益將遠大於做為燃料之效益。而若生物濾布之過濾效果僅達商用水準之 1/10，則其效益則與燃料相近。

若考量最大效益項目 CPC 製造之碳排及應用之減排情況為何，一般來說，若 CPC 應用於健康照顧，其所形成的減碳效益來自於醫療行為之降低。而這部份再估算上則需有相當嚴謹的實驗設計來進行驗證。

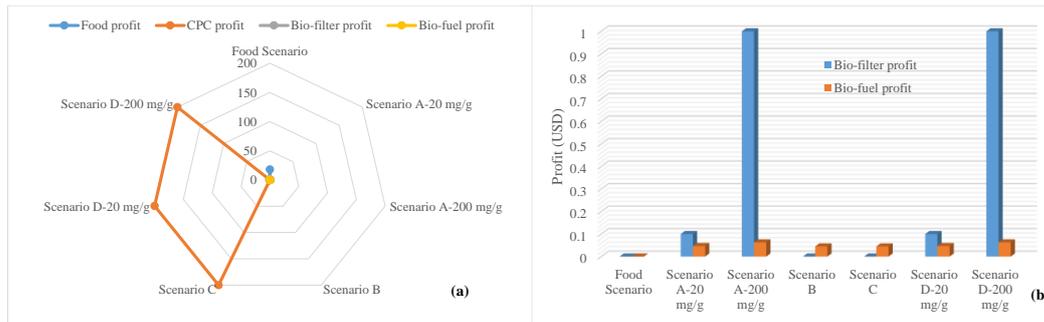


圖 8. 不同應用情境之淨效益分析(a)整體效益；(b)燃料及過濾之效益

#### 四、 結論

該研究透過實廠微藻培養流程，比較中空纖維管及篩網收成效益與優劣。並計算不同改善操作策略下可能之排碳及成本之改善效益。最後並假定了五種不同應用情境進行效益整比較。研究結果發現，實廠僅管以溫室進行培養，在春初培養時，仍因低溫呈現較緩慢之生長。中空纖維管雖然所需人力較少，但由於本身體積限制及時效性，不銹鋼篩網仍較具實用性。實廠操作在氣舉、進氣用電量及培養基方面，不論是排碳及成本，改善策略皆有一定的成效。最後，在應用情境效益分析方面，CPC 最具重要性，但在健康照顧所衍生之減碳方面成效，為未來進一步研究之重點。

#### 五、 致謝

本研究感謝台電公司在經費之支助(編號：5460300070)

#### 六、 參考文獻

1. Kothari, R., Pandey, A., Ahmad, S., Kumar, A., Pathak, V. V., Tyagi, V. V., Microalgal cultivation for value-added products: a critical enviro-economical assessment., *3Biotech*, Vol.7, pp.243-257, 2017.
2. Eroglu, E., Raston, C. L., Nanomaterial processing strategies in functional hybrid materials for wastewater treatment using algal biomass, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, Vol.92, pp.1862-1867, 2017.
3. Cuellar-Bermudez, S. P., Aleman-Nava, G. S., Chandra, R., Saul G., J., Contreras-Angulo, J. R., Markou, G., Muylaert, K., Rittmann, B. E., Parra-Saldivar, R., Nutrients utilization and contaminants removal. A review of two approaches of algae and cyanobacteria in wastewater. *Algal Res*, Vol.24, pp.438-449, 2017.
4. Maria Arias, D., Uggetti, E., Jesus Garcia-Galan, M., Garcia, J., Cultivation and selection of cyanobacteria in a closed photobioreactor used for secondary effluent and digestate treatment, *Sci. Total Environ*. Vol.587, pp.157-167, 2017.
5. Hodges, A., Fica, Z., Wanlass, J., VanDarlin, J., Sims, R., Nutrient and suspended solids removal from petrochemical wastewater via microalgal biofilm cultivation, *Chemosphere*, Vol.174, pp.46-48, 2017.
6. Saratale, R. G., Kuppam, C., Mudhoo, A., Saratale, G. D., Periyasamy, S., Zhen,

- G., Kook, L., Bakonyi, P., Nemestothy, N., Kumar, G., Bioelectrochemical systems using microalgae - A concise research update, *Chemosphere*, Vol.177, pp.35-43, 2017.
7. Wang, J. H., Zhang, T. Y., Dao, G. H., Xu, X. Q., Wang, X. X., Hu, H. Y., Microalgae-based advanced municipal wastewater treatment for reuse in water bodies, *Appl. Microbiol and Biotechnol*, Vol.101, pp.2659-2675, 2017.
  8. Sauer Leal, B. E., Prado, M. R., Grzybowski, A., Tiboni, M., Koop, H. S., Scremin, L. B., Sakuma, A. C., Takamatsu, A. A., dos Santos, A. F., Cavalcanti, V. F., Fontana, J. D., Potential prebiotic oligosaccharides from aqueous thermopressurized phosphoric acid hydrolysates of microalgae used in treatment of gaseous steakhouse waste, *Algal Res*, Vol.24, pp.138-147, 2017.
  9. Chekanov, K., Schastnaya, E., Solovchenko, A., Lobakova, E., Effects of CO<sub>2</sub> enrichment on primary photochemistry, growth and astaxanthin accumulation in the chlorophyte *Haematococcus pluvialis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol.171, pp.58-66, 2017.
  10. Liang, S., Wei, L., Passero, M. L., Feris, K., McDonald, A. G., Hydrothermal liquefaction of laboratory cultivated and commercial algal biomass into crude bio-oil, *Environ. Prog. & Sustain. Energy*, Vol.36, pp.781-787, 2017.
  11. Park, S., Kim, K., Han, S. I., Kim, E. J., Choi, Y. E., Organic solvent-free lipid extraction from wet *Aurantiochytrium* sp biomass for co-production of biodiesel and value-added products, *Applied Biological Chemistry*, Vol.60, pp.101-108, 2017.
  12. Liu, C., Hao, Y., Jiang, J., Liu, W., Valorization of untreated rice bran towards bioflocculant using a lignocellulose-degrading strain and its use in microalgal biomass harvest, *Biotechnol for Biofuels*, Vol.10, pp.90-101, 2017.
  13. Patel, A., Gami, B., Patel, P., Patel, B., Microalgae: Antiquity to era of integrated technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.71, pp.535-547, 2017.
  14. Zarrouk, C., Contribution a l'etude d'une cyanophyce'e. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthese de *Spirulina maxima*. Ph.D. Thesis, Universite'1 de Paris, 1966.
  15. Yoshikawa, N., Belay, A., Single-laboratory validation of a method for the determination of c-phycoyanin and allophycoyanin in *Spirulina* (*Arthrospira*) supplements and raw materials by spectrophotometry, *J. AOAC Int.*, Vol.91(3), pp.524-529, 2008.
  16. Lu, T. H., Use of LCA in leveraging effectiveness of pilot experimental studies-a case study in algal cultivation system for phycocyanin extraction attached to a power, Master Thesis, National Cheng Kung University, June, 2014.

# 水泥製造業氮氧化物排放管制淺析

## The Assessment of NO<sub>x</sub> Emission Control Strategy for Cement Manufacturing Process

簡聰文<sup>1</sup>

Tsung-Wen Chien<sup>1</sup>

成功大學永續環境實驗所

Department of Environmental Engineering and Sustainable Environment Research  
Center, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

### 摘要

國內現行「水泥業空氣污染物排放標準」已多年未修訂，其排放標準相較國際上其他國家之排放標準寬鬆。由於國內既存 9 家水泥廠多數水泥製程 NO<sub>x</sub> 濃度雖尚可符合現行國家標準，但與其他國家近年修訂的排放標準相比，多已無法符合國際管制趨勢。

由國內目前 9 家水泥業者中已有 1 家業者經過製程改善後，其 NO<sub>x</sub> 排放濃度遠低於其他業者排放濃度、現行與國際管制標準。顯示加嚴 NO<sub>x</sub> 排放標準，在技術和技術上確實可行。但若未來排放標準下修幅度希望能與國際標準一致，相關業者可能必須將水泥製程包括旋窯和預熱機等直接進行汰換並加裝或改善脫硝設備的性能，因其投資成本較高且工程浩大，建議應採取分階段實施排放標準加嚴，給予業者合理的改善期限。

**關鍵字：**氮氧化物、水泥製造程序、選擇性非觸媒還原法、連續排放自動監測設施

### Abstract

The existing Emission Standards for Cement Manufacturing Industry in Taiwan is not amended since 2003. Although the NO<sub>x</sub> emission concentration meet the Taiwan EPA's NO<sub>x</sub> emission standards for Cement Manufacturing Industry, most of them could not meet the NO<sub>x</sub> emission limits in other countries. By the case from one of Taiwan's cement manufacturing plant, it proves that the stringent NO<sub>x</sub> emission could to achieved technically and economically. If the new NO<sub>x</sub> emission standard would be far stringent from existing emission limit, it maybe more practical to be implemented in two phases.

**Keywords:** Nitrogen Oxides, Cement Manufacturing Process, Selective Non-Catalytic Reduction, CEMS

---

<sup>1</sup> 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

水泥製造業是各國帶動國家民生、交通、國防等相關工業發展的重要基礎工業之一，台灣之水泥工業係於 1910 年由日本人引進並獨占經營，迨至臺灣光復政府播遷來台，水泥廠才移轉國人自行經營；台灣地區石灰石礦歷經長年的開採，西部礦源已日漸枯竭，較具開採者為東部地區，使得政府決策當局在民國 70 年代時便決定西部採礦權，除亞洲水泥新竹廠之外，其餘各廠均於民國 86 年底前停止採礦，並以東部和平水泥專業區作為銜接西部水泥廠因礦權減少之產能。目前國內水泥製造幾乎已經完全東移，花蓮縣三家水泥廠及宜蘭縣 4 家水泥廠總年產能合計已佔全國之八成左右。近年來，國內僅剩 6 家水泥公司、9 座水泥製造廠，合計共 15 座旋窯，分別在新竹縣、高雄市、宜蘭縣和花蓮縣等四個縣市，其分佈如表 1 所列。另外，高雄市東南水泥公司因位在高鐵新左營站附近，且設備老舊，經常造成附近居民及文府國小師生困擾及抗議，加上 105 年 5 月遭高雄市環保局開罰並勒令停工，迄今仍未通過復工評鑑[1]。

表 1. 國內目前水泥公司、水泥製造廠及旋窯數情形

縣市別	公私場所名稱	旋窯數
高雄市	東南水泥公司	1
宜蘭縣	潤泰精密材料公司東山廠	1
	台灣水泥公司蘇澳廠	3
	信大水泥公司南聖湖廠	2
	幸福水泥公司東澳廠	1
新竹縣	亞洲水泥公司新竹廠	1
花蓮縣	台灣水泥公司和平分公司和平廠	2
	台灣水泥公司花蓮廠	1
	亞洲水泥公司花蓮廠	3
總計		15

雖然水泥製造業是各國帶動其他相關產業發展的重要基礎工業，但水泥製造業卻也是一項極為耗能、污染量大的產業。尤其，水泥製造業之旋窯須以 1,400°C 以上高溫燒結，並以煤炭為主要燃料，因此會產生及排放大量的氮氧化物(NO<sub>x</sub>)與二氧化碳(CO<sub>2</sub>)二項氣狀污染物。其中，前者為臭氧(O<sub>3</sub>)、酸雨及 PM<sub>2.5</sub> 的前驅物，後者則為造成溫室效應的主要氣體，皆為當今國際上最受關切矚目的空氣污染物。

根據環保署相關計畫的統計[2]，非金屬礦物製造業(含水泥製造、石灰及石膏製造)的排放管道 NO<sub>x</sub> 排放量佔全台固定污染源排放管道 NO<sub>x</sub> 排放量的貢獻比例約 14%，見圖 1 所示。但目前 9 家水泥廠對所屬縣市固定污染源排放管道 NO<sub>x</sub> 排放量的貢獻比例因各縣市產業特性不同而有所差異。譬如，宜蘭縣 4 家水

泥廠 NO<sub>x</sub> 排放量佔宜蘭縣固定污染源 NO<sub>x</sub> 總排放量即高達 86% [3]，花蓮縣 3 家水泥廠 NO<sub>x</sub> 排放量佔花蓮縣固定污染源 NO<sub>x</sub> 總排放量亦高達 76~78% [4]，但高雄市 1 家水泥廠 NO<sub>x</sub> 排放量佔高雄市固定污染源 NO<sub>x</sub> 總排放量則僅不到 3% [5]。

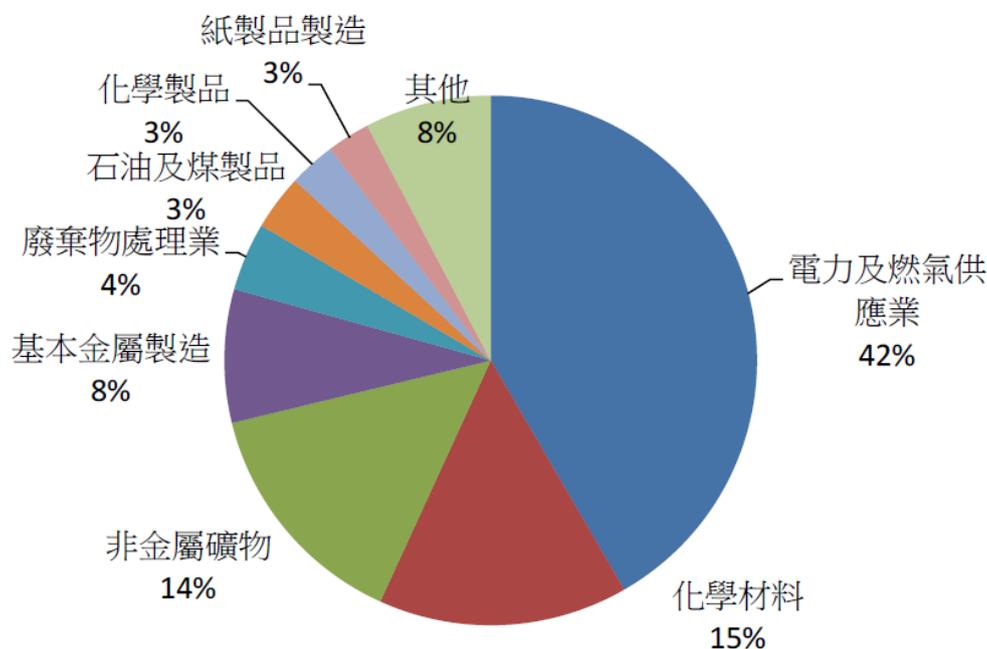


圖 1. 國內固定污染源排放管道 NO<sub>x</sub> 排放量各行業別貢獻比例[2]

由於國內現行「水泥業空氣污染物排放標準」自 92 年修正後，迄今已歷 11 年未修正，原排放標準已有過於寬鬆的現象。由於國內水泥消費量有逐年下降的趨勢、西部石灰石礦權終止以及中國大陸近年經濟成長快速，水泥需求量大，因此國內部分水泥廠停止對生產設備及污染防制設備繼續投資或汰舊換新，加上某些水泥公司因實施人力精簡政策，一些資深有經驗的員工紛紛被優退或自行提早退休，新進或資淺人員由於操作經驗不足導致經常造成產線運轉不順暢、機組反覆起停以及污染物排放濃度經常超標等狀況。依宜蘭縣 99~101 年各水泥廠排放管道連續監測系統資料顯示，其縣內水泥業旋窯預熱機及生料磨不透光率超限筆數大幅增為 3 倍，熟料冷卻機不透光率超限筆數亦增加 2 倍，各廠氮氧化物於 99 年時小時平均值約為 390 ppm，至 101 年則升高至 420 ppm，全縣水泥業不透光率超限次數及氮氧化物排放濃度明顯提高[3]。

由於近年世界各國紛紛修訂水泥業空氣污染物排放標準，加上東南水泥及台泥蘇澳廠因民眾抗議，促使高雄市及宜蘭縣政府訂定其轄內之水泥業空氣污染物排放標準。因此，環保署亦已於 104 年進行過「水泥業空氣污染物排放標準」的修訂評估作業。本文將介紹水泥製造程序、國內外水泥製程 NO<sub>x</sub> 排放濃度特性、各國水泥業 NO<sub>x</sub> 排放標準以及相關防制技術，最後提出對於國內水泥業 NO<sub>x</sub> 排放標準修訂之淺見。

## 二、水泥製造程序

水泥是經由原料配料、原料粉碎及拌合、燒成與研磨等過程而製成之粉體，其製造流程從採礦、生料預備、生料研磨、熟料(Clinker)燒成、水泥研磨到包裝，其過程如圖 2 所示。水泥製造方式一般可概分為乾法及濕法，主要差異為乾法在生料研磨過程不添加水混合成泥漿，而將水泥原料直接研磨混合，目前國內業者為採取乾法生產水泥。至於水泥窯則是水泥生產的主要設備，一般可分為立窯及旋窯二種，目前我國水泥窯皆採用旋窯系統。以下進一步說明水泥生產流程各階段之功能[6][7]：

- (1) 生料預備處理：水泥之種類繁多且規格要求各不相同，但主原料不外乎石灰石、黏土、矽砂及鐵渣等四種，其中又以石灰石為主(約佔 70~85%)。石灰石原料經開採運送至水泥廠，經初級輾碎機將原料粒徑由 120~150 cm 碾碎至 15~25 cm；接著再運送到二級輾碎機進一步粉碎，使其粒徑再減少到 1~1.5 cm，然後送入原料儲倉貯存。另外，水泥旋窯由於燃燒溫度高，因此，世界各地多會利用水泥旋窯混燒處理生活垃圾或其他事業廢棄物(如廢輪胎、污泥、煤灰、爐渣等)；
- (2) 生料研磨：將石灰石(碳酸鈣含 80% 以上)、黏土、矽砂、鐵渣等原料以適當比例配料，在研磨機內加以粉碎再經均勻拌合選粉、收塵後存於生料庫中。水泥製造首先須從原料儲庫中將石灰石、黏土、矽砂、鐵渣等原料以配料機依一定比例調和後，送至生料磨中乾燥和研磨。生料先行乾燥再以一定比例進行混合，送入生料磨中乾燥和研磨，研磨後之生粉料經選粉機以約 200 號篩 (75  $\mu\text{m}$ ) 之規格篩選，較粗之生料粉則再送至生料磨中繼續研磨，而靜電集塵機所收集之細生料粉，則再送入生料庫中貯存；
- (3) 熟料燒成：當工廠要生產水泥時，從生料儲倉中取出生料，經稱重後將生料先利用旋窯之餘熱在懸浮預熱機(Suspension Preheater 或 Pre-calciner，簡稱 SP)或新式懸浮預熱機(New Suspension Preheater System Kiln，簡稱 NSP)及預熱室進行預熱及煨燒(脫碳酸反應)，即  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  之反應過程；而後再經旋窯以 1,450 ~ 1,500°C 高溫將  $\text{SiO}_2$  與  $\text{CaO}$  燒至半熔融，再掉入冷卻機中予以冷卻後即為熟料。整個燒結過程，在原料於進入點時約 350°C，至熟料生成約 1,400°C 的過程中完成。一般情況下，前述 350°C 之高溫排氣主要是由旋窯廢熱引入生料研磨粉碎系統中作為乾燥之用，除了可以節約能源之外，也可降低排氣溫度以利粒狀污染防制設備進行除塵。另外，旋窯之種類大致可分為三類：
  - (a.) SP (suspension preheater system kiln)，指利用旋窯排放之高溫熱氣流，經懸浮式多級旋風筒所組成之預熱裝置，將生料與熱氣流進行長時間之熱交換，使生料在飼入旋窯前已達充份預熱之一種預熱系統旋窯；
  - (b.) NSP (New Suspension Preheater System Kiln)，於懸浮式預熱機的最後一級旋風器旁，加裝一組二次燃燒系統，將已經預熱之生料藉二

次加熱增加熱交換作用，使飼料達到接近燒成狀態後再送入旋窯，以節省熟料燒成時間(可縮短旋窯長度)之一種預熱系統旋窯，目前國內水泥廠均屬 NSP 旋窯；

(c.) RSP (Reinforced Suspension Preheater System Kiln)，亦是屬於 NSP 旋窯，其差別在於其預煅爐之熱能輸入高於主燃燒器，好處是可更節省熟料燒成時間。

(4.) 熟料冷卻：熟料燒成後隨即進入冷卻機內，利用空氣冷卻熟料，俟熟料冷卻至適當溫度(約 120°C)後送入熟料庫貯存。冷卻機前段之高溫廢氣還可以引入旋窯及預熱機，作為二次或三次空氣使用，而中段之較低溫廢氣，則可回收供作原料或燃料煤等乾燥之用。

(5.) 水泥製造：經研磨之水泥粉儲存於水泥庫中儲存或直接送至包裝機包裝，以袋裝或散裝方式出貨。將熟料及石膏以適當比例於配料機調和後，以水泥磨磨至標準細度即可成為水泥製品。另於研磨過程中，亦可依客戶之需求，加入適當之矽質、鋁質或爐石粉等添加劑，生產飛灰水泥、高爐水泥及矽質水泥等各類水泥。

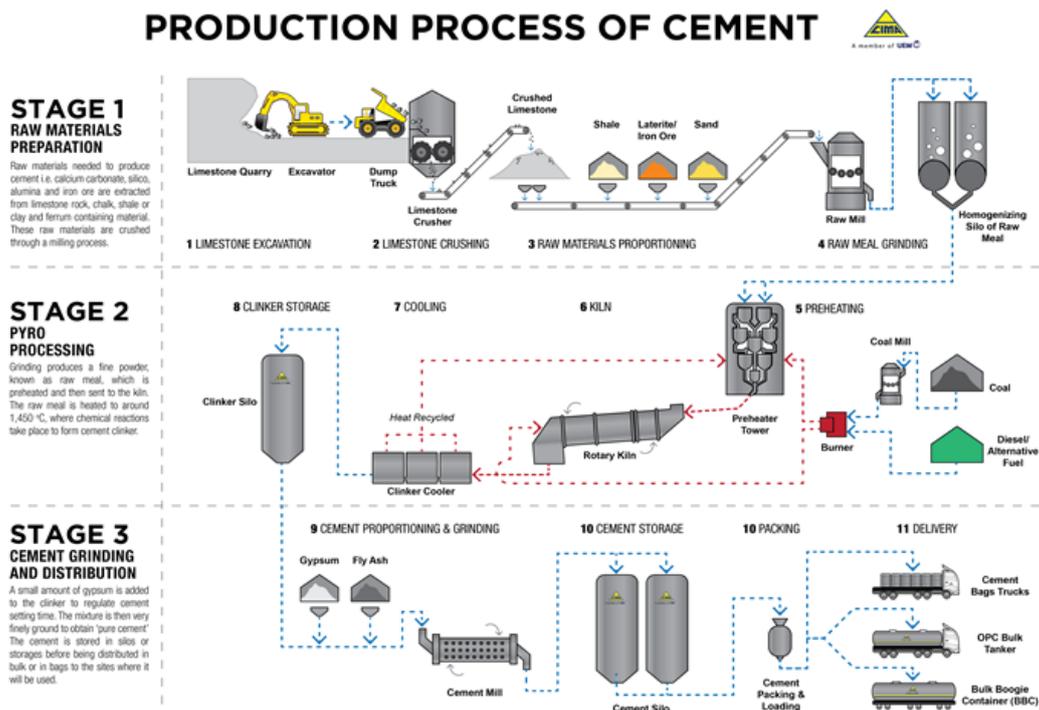


圖 2. 水泥製造程序示意圖

圖片來源：<http://www.cima.com.my/process.aspx>

### 三、 國內水泥製造程序氮氧化物排放情形

由於國內水泥業已東移，目前台灣西部僅有亞泥新竹廠和高雄市的東南水泥廠，其他生產重鎮分別在宜蘭縣和花蓮縣。其中亞泥新竹廠和東南水泥的產能並不高，尤其東南水泥在 105 年 5 月遭高雄市環保局勒令停工後，其間雖有申請復工試車，但迄今仍為通過。而新竹水泥廠因採礦權問題，103 年起逐漸減產，105 年甚至只有 2 個月有運轉紀錄。如表 2 所列，亞泥新竹廠在 104 和 105 年的年平均均值較 103 年有大幅降低的趨勢；高雄市東南水泥因設備老舊且運轉狀況也是起起停停，其平均濃度大概都接近或高於 300 ppm；花蓮縣 3 家水泥廠 103~105 年的 NO<sub>x</sub> 排放濃度年平均均值變化相對穩定，且都遠低於 300 ppm；而宜蘭縣 4 家水泥廠雖然年平均均值在 104 年後降到 300 ppm 以下，但是若扣除其中一家(E 廠)因幾年前將預熱機及相關污染防制設備進行改善，其 NO<sub>x</sub> 排放濃度為全國 9 家水泥廠最低，且僅約其他水泥廠的 1/3~1/2，其變化和差異可參見圖 3 所示。

表 2. 各縣市水泥廠 NO<sub>x</sub> 排放濃度年平均均值比較

縣市	103 年	104 年	105 年
高雄市	309.2	289.5	341.5
宜蘭縣(包含 E 廠)	309.3	276.3	278.1
宜蘭縣(不包含 E 廠)	348.1	317.6	309.5
新竹縣	316.1	196.3	188.2
花蓮縣	267.9	261.2	286.1

以國內水泥業各應設置 CEMS 公私場所某年之 CEMS 監測數據年平均均值(ppmv)為例，如圖 3 所示，不同水泥廠之最大值和最小值相差高達近 3.5 倍。其主要影響因素包括製程設備新舊、燃料種類（廢棄物混燒種類和比例）、有無設置脫硝設備（通常為選擇性非觸媒還原法(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)）或啟用操作、排放管道是否破損洩漏以及製程操作人員資歷經驗是否足夠等。

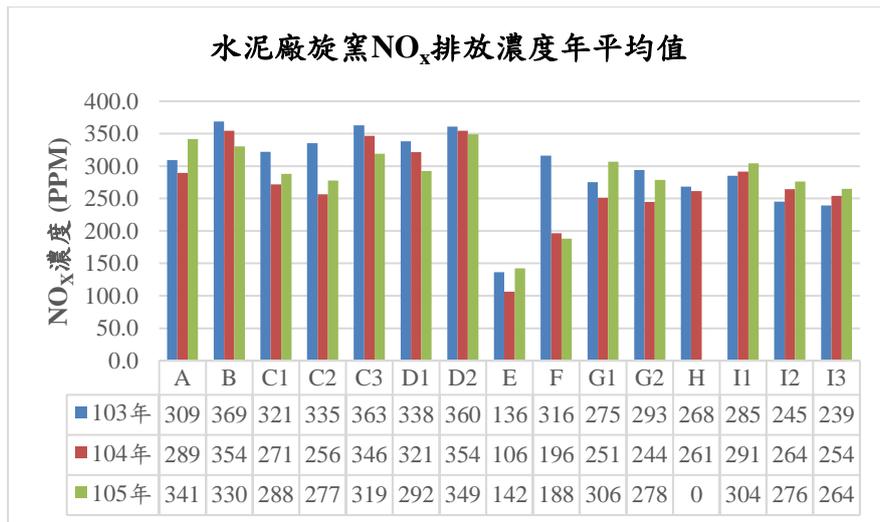


圖 3. 國內水泥廠 103-105 年 NO<sub>x</sub> 濃度年平均平均值比較

國內水泥廠 NO<sub>x</sub> 濃度月平均值變化比較如圖 4 所示，不同水泥廠之最大值和最小值相差高達近 6.2 倍。其中，H 廠在 105 年初發生事故，因此全年停產。由於 E 廠是國內目前 NO<sub>x</sub> 排放濃度最低之水泥廠，特別將其 NO<sub>x</sub> 濃度日平均值變化呈現如圖 5 所示。由圖 3 得知，E 廠在 105 年度的年平均值有上升的現象；由圖 4 亦可看出 E 廠在 105 年度月平均值整體看來也有較高的狀況。若以圖 5 來看，E 廠在 105 年度有幾天的日平均值超過 300 ppm，最高甚至高達 381.7 ppm。雖然即使 E 廠 NO<sub>x</sub> 排放濃度仍較國內其他水泥廠低非常多，但是顯然 E 廠在 105 年可能因為原物料/燃料或者製程操作管理上較往年面臨較多狀況，致使其高低濃度變化幅度較以往變化大了許多。

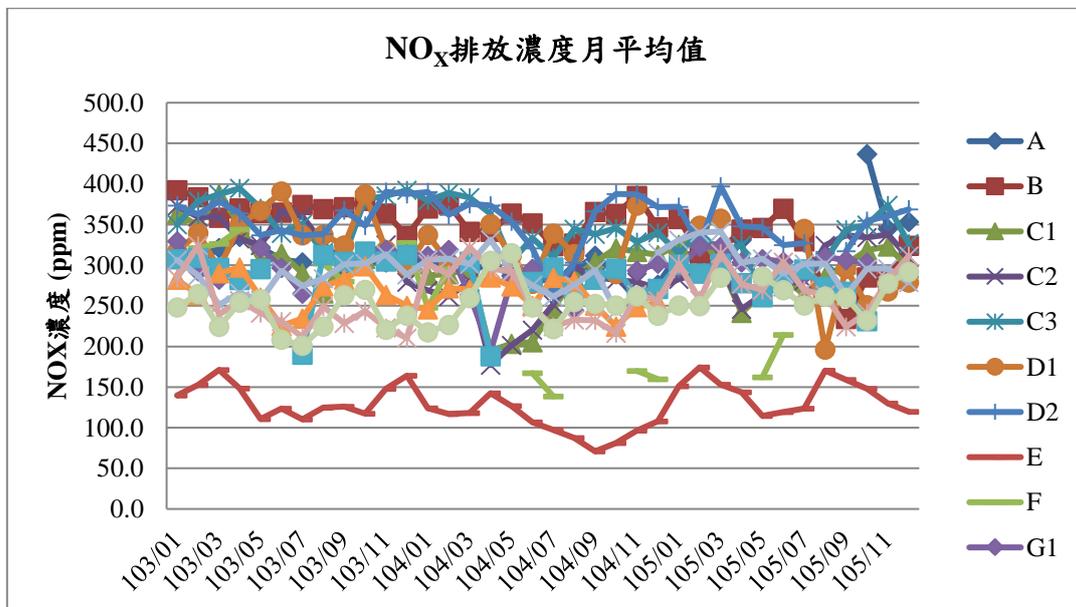


圖 4. 國內水泥廠 103-105 年 NO<sub>x</sub> 濃度月平均值變化比較

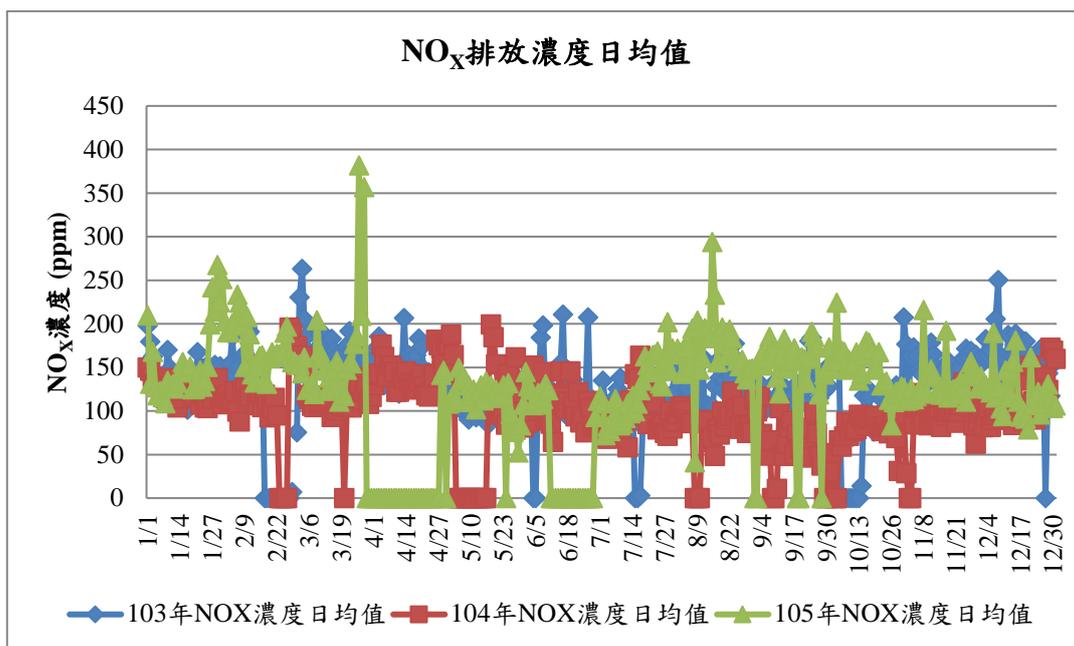


圖 5. E 水泥廠 103-105 年 NO<sub>x</sub> 濃度日平均值變化比較

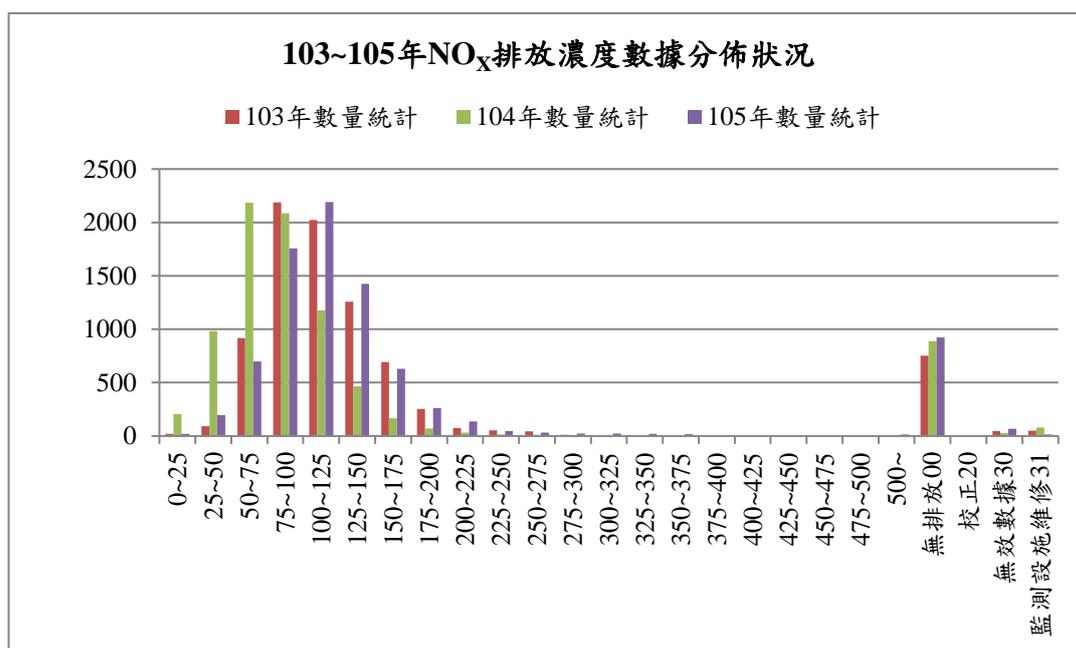


圖 6. E 水泥廠 103-105 年 NO<sub>x</sub> 濃度小時平均值分佈情形

#### 四、水泥業氮氧化物控制技術

一般而言，燃燒污染源(如燃煤鍋爐、天然氣氣渦輪機、水泥旋窯等)的氮氧化物生成機制主要有三大類[8][9]：

- (1.) 熱力型 NO<sub>x</sub> (Thermal NO<sub>x</sub>)：是空氣中的 N<sub>2</sub> 在高溫下氧化而產生的 NO<sub>x</sub>。影響熱力型 NO<sub>x</sub> 的因素主要有反應的溫度、高溫區的停留時間、過剩空氣係數和燃料和空氣的混合程度。由熱力型 NO<sub>x</sub> 在 1,300°C 以下時幾乎不會生成，但隨著溫度升高(燃燒溫度超過 1,500°C 時將大量生成)、局部含氧濃度增加和停留時間的延長，熱力型 NO<sub>x</sub> 濃度將會迅速增加。由於旋窯中大多使用多通道燃燒器，煤粉在一次空氣中燃燒，由於熟料的燒成溫度為 1,450°C，火焰的溫度一般高於 1,600°C，因此水泥製程的旋窯是熱力型 NO<sub>x</sub> 主要的生成區域。
- (2.) 燃料型 NO<sub>x</sub> (Fuel NO<sub>x</sub>)：是燃料中的氮化合物在燃燒過程中熱分解、氧化而生成。燃料型 NO<sub>x</sub>，由燃料中所含苯胺、吡咯、吡啶等含氮化物受熱分解放出的 HCN、NH，或自由基-CN、-N、-NH、NH<sub>2</sub> 氧化形成的。同時，生成的 NO<sub>x</sub> 也會和其中具有還原性的-NH、NH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 反應，從而降低 NO<sub>x</sub> 的含量。因此，燃料型 NO<sub>x</sub> 的生成是由燃料氮的氧化和燃料 NO<sub>x</sub> 的還原兩個競爭反應決定的。新型乾法水泥製程中除旋窯中煤粉發生燃燒反應外，65%左右的煤粉燃燒反應將在分解爐中發生，分解爐內煤粉在煙氣中燃燒形成無焰燃燒溫度一般在 900~1,100°C，在這種環境中基本不生成熱力型 NO<sub>x</sub>，NO<sub>x</sub> 的生成全部來自於燃料和生料中的含氮化合物及形成燃料型 NO<sub>x</sub>。
- (3.) 快速型 NO<sub>x</sub> (Fenimore NO<sub>x</sub>)：是空氣中的 N<sub>2</sub> 與燃料中的碳氫離子團(CH、CH<sub>2</sub> 等)在反應區附近快速生成 NO<sub>x</sub>，其生成量較少，微不足道，一般占總 NO<sub>x</sub> 的 5% 以下。

水泥製程 NO<sub>x</sub> 減量與控制技術一般可從下列幾個方向著手[9][10]：

- (1.) 原物料及燃料：當水泥生料及燃料中氮元素含量高時，會導致較多的 NO<sub>x</sub> 排放。因此，可透過挑選低含氮燃料，或者透過適當的燃料混燒(如污泥、廢輪胎等)達到降低 NO<sub>x</sub> 的生成。
  - (a.) 燃料中適當混燒還原性物質(如造紙污泥)，NO<sub>x</sub> 排放明顯低於不摻燒替代燃料時的 NO<sub>x</sub> 排放水準。如浙江某水泥企業，通過摻燒污泥作為替代燃料，在不噴氨水的情況下即可達到 NO<sub>x</sub> 排放低於 156 ppm。
  - (b.) 若燃煤混燒廢輪胎，廢輪胎和煙煤可使 NO<sub>x</sub> 的生成量，在適當混燒比例和操作條件下，其 NO 減量幅度甚至可達 95%。其原因主要是輪胎中的氮主要是以胺類或脂肪烴類存在，其氮一般以氨基型式位於雜環外部，且其 C/H 比較高，在相同的含氧率條件下，會局部形成較強的還原環境；另外，大分子碳氫化合物在快速受熱烈解形

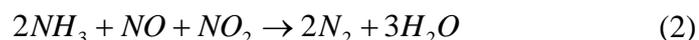
成大量的小分子碳氫化合物，這些小分子會與氮競爭氧化性自由基(如 O·OH 等)，使氮被氧化形成 NO<sub>x</sub> 的機會減少。美國加州 Mojave Desert AQMD 甚至將廢輪胎衍生燃料(Tire-Derived Fuel, TDF)訂為水泥窯的 NO<sub>x</sub> 合理可行控制技術(Reasonably Available Control Technology, RACT)[11-15]。

(2.) 燃燒控制：由於影響熱力型 NO<sub>x</sub> 的因素主要有反應的溫度、高溫區的停留時間、過剩空氣係數和燃料和空氣的混合程度。因此對於控制熱力型 NO<sub>x</sub> 的方法有：

- (a.) 降低回轉窯燃燒溫度：由於熟料品質要求對 NO<sub>x</sub> 排放的影響主要體現在煨燒溫度上，煨燒溫度對水泥品質的影響較大，高溫出品的水泥熟料品質相對較高，由此會產生較多的 NO<sub>x</sub> 排放；
- (b.) 降低燃燒區的氧氣濃度：如在分解爐採用分段燃燒，於旋窯採用降低過剩空氣、降低一次空氣比例以及增加煙氣循環回流；
- (c.) 避免燃燒時局部高溫；
- (d.) 縮短氣流在高溫區的停留時間；
- (e.) 使燃料和空氣更好的混合：如汰換既有燃燒器更新為低氮氧化物燃燒器(Low NO<sub>x</sub> Burner, LNB)。

(3.) 管末處理：雖然固定污染源排放管道脫硝技術種類非常眾多，但是一般在水泥製程所採用的脫硝技術是以選擇性非觸媒還原法(SNCR)為大宗，而非以一般燃煤鍋爐採用的選擇性催化還原法(Selective Catalytic Reduction, SCR)。

(a.) SNCR 脫硝技術：在不採用觸媒的情況下，在合適的溫度範圍內(850~1,200°C，一般最好是在 950~1050°C 之間)噴入還原劑氨水或尿素，以此還原煙氣中的 NO<sub>x</sub>。以氨水為還原劑的脫硝反應如下：



當燃燒溫度超過 1,200°C 時，會發生下列反應，NH<sub>3</sub> 反而會被氧化形成 NO，增加 NO<sub>x</sub> 排放量：



影響 SNCR 技術的脫硝效率的因素有很多，如反應溫度、停留時間、氨氮化學計量比、CaO 的存在(會催化 NO<sub>x</sub> 的生成)和還原性氣體與煙氣的混合程度等。提高 SNCR 脫硝效率的關鍵在於如何對 SNCR 的影響參數進行調整以優化脫硝過程。SNCR 具有系統簡單，投資

較小等優點，但因為反應條件限制存在 NO 脫除率不高，易腐蝕和堵塞設備，對於水泥窯製程增加幹擾和不安全因素等缺點。

國內部分水泥製程亦有安裝 SNCR，但是平常並未常態使用，僅在 NO<sub>x</sub> 排放濃度接近或超過排放標準時才會啟用。環保署計畫曾調查過國內某水泥廠於生產過程發生氮氧化物不穩定之 SNCR 控制情況，當提高尿素噴入量(0.30~0.40 公噸/小時)後，氮氧化物可從 560 ppm 降至 195 ppm，顯示 SNCR 對於水泥業氮氧化物可有效控制，但是其反應時間可能須達 30 分鐘以上。其原因可能受該水泥旋窯大小、尿素噴入速率、噴入量、噴嘴設置地點與位置分佈影響因數。另外，國內亦有碩士論文探討水泥廠脫硝設施成效。該論文於某水泥廠實際進行測試的實驗結果顯示，若未噴灑時之 NO<sub>x</sub> 背景值以 310 ppm 計算，最高可使 NO<sub>x</sub> 下降至 185 ppm，處理效率可達 40%，落於文獻資料所述去除效率 30~50% 之間。但因受限於該廠的脫硝設備設計規格無法再加大噴注量，否則應有可能再提高去除效率。

- (b.) SCR 脫硝技術：在採用觸媒的情況下，在合適的溫度範圍內(300~400°C 之間)噴入還原劑氨水或尿素，以此還原煙氣中的 NO<sub>x</sub>；其脫硝反應與 SNCR 類似。雖然 SCR 在燃煤鍋爐或其他製程是脫硝技術的主流，但是因為其反應溫度與水泥旋窯落差甚大，如採用 SCR 勢必須將煙氣溫度大幅降低方能使用；同時，由於水泥旋窯和分解爐的製程環境會產生大量粉塵或挾帶一些有害成分造成觸媒的堵塞或毒化。因此，在水泥製程中，SCR 的應用案例相對 SNCR 就少了許多。但是，仍有一些水泥廠將 SNCR 和 SCR 搭配進行脫硝的案例。

## 五、各國水泥製造程序氮氧化物排放標準

由於國內現行「水泥業空氣污染物排放標準」係民國 92 年 10 月 29 日修正公告施行，迄今已近 14 年未修訂。其中 NO<sub>x</sub> 排放標準的判斷依據是以「以連續檢測二十四小時之算術平均值為準」，與一般固定污染源空氣污染霧氣狀污染物排放標準是以每日逾限二小時，地方主管機關即可進行開單懲處不同。另外，由於當年「以連續檢測二十四小時之算術平均值為準」的規定，所謂「連續檢測 24 小時」並未明訂，因此產生地方主管機關與公私場所對法規的認定與解釋有所差異。這也造成部分公私場所可能因為設備老舊、製程操作人員經驗不足而造成製程起停頻繁，導致 NO<sub>x</sub> 排放濃度在停機的情況下，因採連續 24 小時的數據(停爐期間 NO<sub>x</sub> 濃度可能為 0 或接近 0)的計算方式而呈現不會逾限的問題。這規定一方面雖然可讓水泥廠有操作上的緩衝空間，但卻也使得水泥廠周邊民眾或環保團體對主管機關的不諒解。因此，近年地方環保局、水泥廠周邊居民和民意代表

已建請環保署儘早修訂「水泥業空氣污染物排放標準」或自行訂定縣市水泥業空氣污染物加嚴標準。

除了應採日平均、連續 24 小時移動平均或小時平均哪種方案的問題外，NO<sub>x</sub> 排放濃度標準值高低也有討論空間。

由於 NO<sub>x</sub> 不僅是造成光化學煙霧(O<sub>3</sub>)和酸雨的前驅物，更是造成近年全球多數地區深受其害的霧霾元兇之一。以大陸為例，其水泥產業所排放的 NO<sub>x</sub> 排放量亦高達其固定污染源排放管道 NO<sub>x</sub> 排放總量的 10%，因此，中國大陸在十二五的環境保護重點政策重點之一即在於氮氧化物排放量的減量。在相關氮氧化物排放管制對象上，水泥業理所當然成為管制目標，並在 2013 年修訂了「水泥工業大氣污染物排放標準」，自 2014 年 3 月 1 日起實施。而其他各國在 2010 年後也多有修訂其國內或地區的水泥業空氣污染物排放標準，彙整如表 3 所列。

表 3. 各國水泥製造程序 NO<sub>x</sub> 排放標準比較表[16]

項目	熟料產能 (2013 年排名)	類別	排放標準 (ppm)	生效日期	計算基準
歐盟 B A T	—	—	< 98 ~ 220	2013.03.26	日平均值
中國大陸	1	新設	195	2014.03.01	小時平均值
		既存		2015.07.01	
		指定地區	156	2015.07.01	
印度	2	新設	293	2016.01.01	小時平均值
		既存	390	2016.06.01	
美國	3	—	160	2015.09.09	連續 30 日平均值
				200	
俄羅斯	4	新設	390	2009.03.01	小時平均值
		既存		2015.01.01	
土耳其	7	—	195	2015.01.01	日平均值
日本	9	新設	250	2007.07.01	日平均值
		既存	480		日平均值
沙烏地阿拉伯	10	—	293	2011.01.01	小時平均值
德國	18	新設	98	2007.01.01	日平均值
		既存	220		日平均值
奧地利	—	—	243	2007.01.01	日平均值
我國	—	新設	350	2003.12.29	連續 24 小時平均值

		既存	450	2003.12.29	
宜蘭縣水泥業 空氣污染物排放 標準	—	新設	350	2016.05.31	連續 6 小時平均值
	—	既存	450	2016.05.31	
	—		400	2017.05.31	
高雄市水泥業 空氣污染物排放 標準	—	新設	250	2017.07.06	連續 2 小時平均值
	—	既存	350	2017.07.06	連續 24 小時平均值
	—		250	2018.07.06	連續 2 小時平均值

備註：摘錄自參考文獻[16]及自行整理

由表 3 得知，除了日本之外，國內現行「水泥業空氣污染物排放標準」確實較其他國家寬鬆許多。在比較圖 3 之後可知，國內目前 9 家水泥廠除了 E 廠之外，其他 8 家水泥廠的月平均值皆無法低於 200 ppm 的標準(參考美國連續 30 日移動平均值排放標準)。由於 E 廠近年內曾提升過其水泥旋窯和預熱機，由其排放濃度顯示，其技術確實有可達到大幅降低 NO<sub>x</sub> 排放濃度和排放量的可行性。國內多數水泥業者雖有設置 SNCR，但由於排放標準較為寬鬆，因此多僅在即將超過排放標準或已經超過排放標準的情形時才會啟用 SNCR。同時，國內水泥業者操作人員對於 SNCR 的操作並不熟悉，有的則是可能噴嘴分布配置不是非常適當，甚至有的業者在尚未設置 SNCR 的情況下，是以整包還原劑粉末以人工方式投入，因此其脫硝效能不彰。

另外，宜蘭縣在 103 年即開始著手擬定「宜蘭縣水泥業空氣污染物排放標準」草案，因此其轄內業者亦著手整修其排放管道洩漏情形以及改善其他相關設備。因此，在 105 年 6 月後，其 NO<sub>x</sub> 排放濃度已有降低改善的現象。但其改善幅度仍無法與 E 廠由製程改善相較，顯示國內其他水泥廠仍有大幅改善的空間。

由環保署 104 年計畫整理 E 廠常態使用選擇性非觸媒還原法(SNCR)或增設預熱機及流體化床煨燒爐後，氮氧化物日平均值之排放濃度可低於 220 ppm，如圖 7 所示。若將 E 廠 103~1015 年 NO<sub>x</sub> 排放濃度小時平均值以不同濃度組距，統計在各濃度組距之筆數分布及其累積百分比，其結果如圖 8 和表 4 所列。

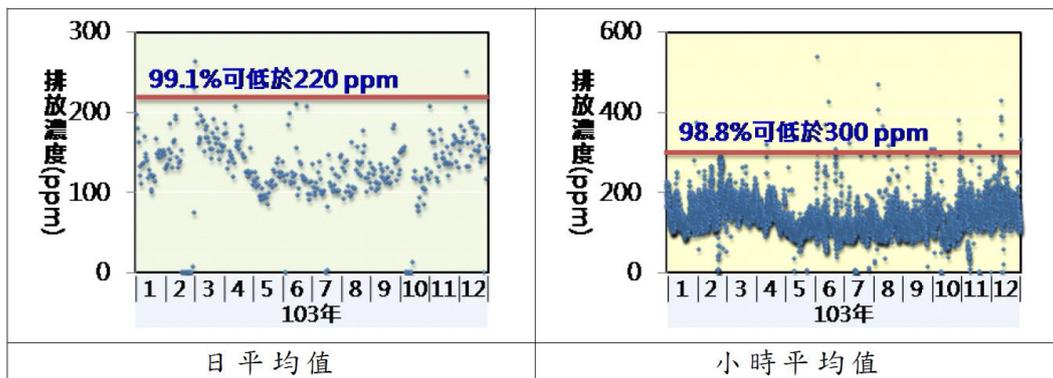
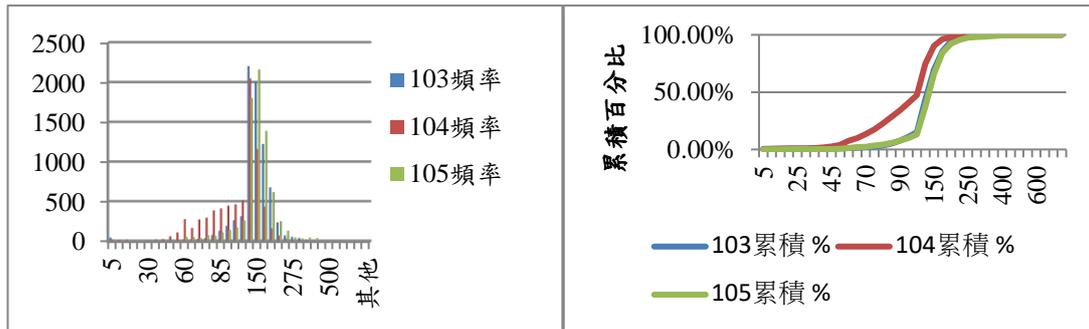


圖 7. E 廠以預熱機改善 NO<sub>x</sub> 排放濃度案例



小時平均值不同濃度組距筆數分布

小時平均值不同濃度組距筆數累積百分比

圖 8. E 廠以 103~105 年 NO<sub>x</sub> 排放濃度小時平均值統計

由環保署 104 年計畫調查結果得知，根據 E 廠透過將原本五段預熱系統修改為五段預熱系統，並增設流體化床煨燒爐，以提高熱效率及穩定窯內熱能需求的方式改善 NO<sub>x</sub> 排放濃度和排放量。經改善後，其日平均值排放濃度約 99.1% 可低於 220 ppm 及小時平均值排放濃度約 98.9% 可低於 300 ppm。前述工程改善成本甚高約須 1.8 億元，改善期程約 1 至 2 年，但每年預估節省 16,000 公噸燃料煤用量，故預估回本期約 4.3 年，應可推廣水泥業相關同業作為改善參考使用。

表 4. E 廠 13~15 年 NO<sub>x</sub> 排放濃度小時平均值組界累積百分比比較

NO <sub>x</sub> 排放濃度組界	103 累積 %	104 累積 %	105 累積 %
5	0.55%	0.27%	0.08%
10	0.66%	0.47%	0.16%
15	0.69%	0.72%	0.17%
20	0.70%	0.82%	0.27%
25	0.73%	0.88%	0.29%
30	0.74%	1.02%	0.31%
35	0.82%	1.31%	0.36%
40	0.88%	1.66%	0.36%
45	0.95%	2.47%	0.44%
50	1.03%	3.93%	0.58%
60	1.29%	7.64%	1.30%
65	1.54%	9.86%	1.92%
70	1.90%	13.52%	2.43%
75	2.35%	17.48%	3.37%
80	3.36%	22.66%	4.23%
85	5.05%	28.18%	5.64%

90	7.54%	34.18%	7.51%
95	10.96%	40.40%	9.76%
100	15.02%	47.30%	13.21%
<b>125</b>	43.61%	<b>74.71%</b>	37.10%
<b>150</b>	69.67%	<b>90.21%</b>	65.76%
175	85.60%	96.01%	84.18%
<b>200</b>	<b>94.42%</b>	<b>98.15%</b>	<b>92.36%</b>
225	97.47%	99.06%	95.69%
250	98.40%	99.45%	97.43%
275	99.10%	99.63%	98.02%
<b>300</b>	<b>99.62%</b>	<b>99.80%</b>	<b>98.42%</b>
350	99.83%	99.92%	99.02%
400	99.94%	99.97%	99.50%
450	99.97%	99.97%	99.67%
500	99.99%	100.00%	99.81%
550	100.00%	100.00%	99.91%
600	100.00%	100.00%	99.95%
650	100.00%	100.00%	99.95%
700	100.00%	100.00%	99.99%
其他	100.00%	100.00%	100.00%

未來若以比照現行「固定污染源空氣污染物排放標準」規定，每日 24 小時不得有 2 筆以上監測數據超過排放標準(2/24≈8.3%)作為管制目標，亦即應有 92% 以上的 NO<sub>x</sub> 監測數據在該排放標準以下。則由表 4 可知，未來若將排放標準下修加嚴至 200 ppm 以下應該是可以考慮的。但若期待相關業者能將水泥製程包括旋窯和預熱機等直接進行汰換改善，以兼顧節能減碳及污染排放，因其投資成本較高且工程浩大，應採取分階段實施排放標準加嚴，給予業者合理的改善期限

廢輪胎為加州 MDAQMD 訂為 RACT，

[http://cement.org/Briefingkit/pdf\\_files/TDFBrochure.pdf](http://cement.org/Briefingkit/pdf_files/TDFBrochure.pdf)

## 六、 結論

國內現行「水泥業空氣污染物排放標準」已多年未修訂，其排放標準相較國際上其他國家之排放標準寬鬆。由於國內既存 9 家水泥廠的生產設備大多已老舊及資深操作人員陸續退休、新進人員經驗青黃不接，導致多數水泥製程 NO<sub>x</sub> 濃度雖尚可符合現行國家標準，但與其他國家近年修訂的排放標準相比，多已無法

符合國際管制趨勢。加上，近年有些水泥廠的排放情形造成廠區周邊民眾多有困擾和不满。因此，部分縣市已自行制訂公佈實施地方加嚴標準。

由國內目前 9 家水泥業者中已有 1 家業者經過製程改善後，其 NO<sub>x</sub> 排放濃度遠低於其他業者排放濃度、現行與國際管制標準。顯示若環保署修訂加嚴 NO<sub>x</sub> 排放標準，在工程技術上確實可行。而在經濟可行性方面，雖然初期投資成本高，但其不僅可降低 NO<sub>x</sub> 排放濃度、排放量與空污費，亦可因節能減碳降低燃料支出，回收期僅需 5 年內即可達成。若未來排放標準下修幅度希望能與國際標準一致，相關業者可能必須將水泥製程包括旋窯和預熱機等直接進行汰換並加裝或改善脫硝設備的性能，因其投資成本較高且工程浩大，建議應採取分階段實施排放標準加嚴，給予業者合理的改善期限。

## 七、參考文獻

1. 蔡清華，「東南水泥試車 12 次設備異常 復工遭駁回」，自由時報，2016 年 12 月 28 日。<http://news.ltn.com.tw/news/life/breakingnews/1930915>
2. 陳辰菡、宋國安、黃旭岱等人，「固定污染源空氣污染防制費徵收制度研修暨監督查核管理計畫」期末報告，行政院環境保護署，EPA-104-FA12-03-A056，2015 年 12 月 31 日。
3. 宜蘭縣政府新聞稿，「宜蘭提出水泥排放標準修正草案 邁開區域均衡發展腳步」，2014 年 7 月 19 日。  
[http://www.eland.gov.tw/News\\_Content.aspx?n=770C4B84956BD13B&s=6AB1B4653CB9DFAE](http://www.eland.gov.tw/News_Content.aspx?n=770C4B84956BD13B&s=6AB1B4653CB9DFAE)
4. 日揚環境工程有限公司，「105 年度花蓮縣固定污染源稽查管制計畫」期末報告，花蓮縣政府環境保護局，2016 年 12 月 31 日。
5. 元科科技股份有限公司，「高雄市水泥業空氣污染物排放標準草案」公聽研商會議簡報資料，高雄市政府環境保護局，2016 年 5 月 4 日。  
[61.218.233.198/ssppmp/download/2016-05-04.pdf](http://61.218.233.198/ssppmp/download/2016-05-04.pdf)
6. 林世欽，「台灣地區水泥製造業 NO<sub>x</sub> 與 CO<sub>2</sub> 排放特性及 DeNO<sub>x</sub> 設施成效探討」，中央大學環境工程研究所碩士論文，2007 年 7 月 18 日。
7. 中國技術服務社工業污染防治技術服務團，「水泥業工安環保整合性技術手冊」，經濟部工業局，2000 年 9 月。
8. 周榮、許明海等人，「浙江省行業脫硝現狀調查及運行管理建議」，環境污染與防治，第 36 卷、第 2 期，第 100~104 頁，2014 年 2 月。
9. 張千程、考洪濤等人，「水泥窯爐 NO<sub>x</sub> 減排技術探討」，硅酸鹽通報，第 33 卷、第 9 期，第 2258~2263 頁，2014 年 9 月。
10. 曾憲軍、王奮中、王亞平，「淺談水泥窯脫硝技術」，中國水泥，第 5 期，第 86~91 頁，2017 年 5 月。
11. 蘇亞欣、鄧文義等人，「廢輪胎的燃料特性及用於燃煤鍋爐再燃脫硝」，化工

- 進展，第 30 卷、第 3 期，第 642~648 頁，2011 年。
12. Su, Y.X., Ren, L.M., and Deng, W.Y., Experiment study on NO reduction by reburning of waste tire, *Procedia Environmental Science*, Vol.18, pp.359-365, 2013.
  13. 蘇達根、王汝友、張靈輝，「廢物燃料對燃料型 NO<sub>x</sub> 排放的影響」，水泥，第 12 期，第 12~13 頁，2011 年。
  14. Nakomcic-Smaragdakis, B., Cepic, Z., Senk, N., Doric, J., and Radovanovic, Lj., Use of scrap tires in cement production and their impact on nitrogen and sulfur oxides emissions, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol.38(4), pp.485-493, 2016.
  15. Portland Cement Association, “TIRE-DERIVED FUEL”, Portland Cement Association Sustainable Manufacturing Fact Sheet, May 2008. [http://cement.org/Briefingkit/pdf\\_files/TDFBrochure.pdf](http://cement.org/Briefingkit/pdf_files/TDFBrochure.pdf)
  16. 郭子豪、曠永銓、羅鈞等人，「中部及雲嘉南空品區污染減量管制計畫」，行政院環境保護署，EPA-104-FA12-03-A110，2015 年 12 月 31 日。

## 2017 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. 253】

## 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 2017年8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、陳榮洪、蔡匡忠、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：王派毅、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

中華民國一百零六年八月出版

局版台誌號第玖玖零捌號