

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

應用統計方法於現場高壓蒸氣鍋爐提昇能源效率且降低氮
氧化物排放之製程最適化研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-ET-7-327-001-ET

執行期間：93年01月01日至93年12月31日

執行單位：國立高雄第一科技大學水資源保育及發展研究中心

計畫主持人：周志儒

計畫參與人員：李建利

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

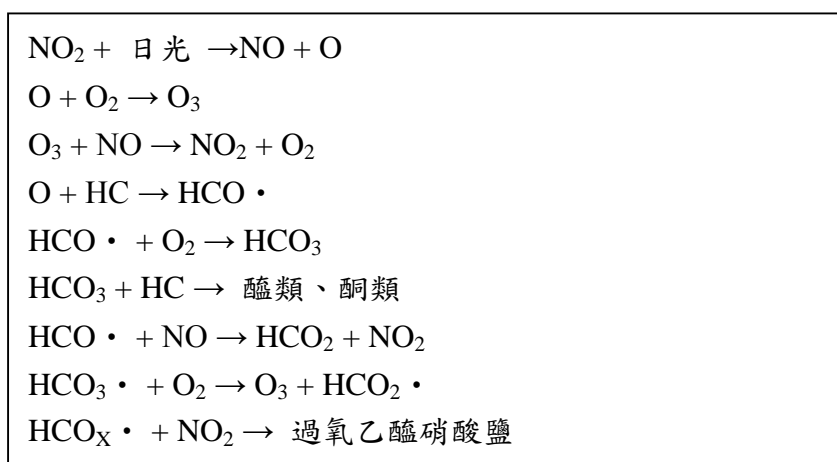
中 華 民 國 94 年 4 月 8 日

一、前言

隨著台灣工業之快速發展與經濟活動之日益擴張工廠四處林立，帶動經濟成長與社會繁榮，推動工業成長所需之能源，最大部分是來自於石化燃料的燃燒，然而卻帶給我們生活上的環境污染也相對地日益嚴重，造成空氣品質之急遽下降。如：酸雨、臭氧層破洞、光化學煙霧、溫室效應、全球氣候不正常等等現象，是在提醒我們不能再坐視下去，而其中氮氧化物(Oxide of Nitrogen)所造成之污染佔有相當重要的比例。

一般通稱的氮氧化物(NO_x)通常包括 NO、NO₂、NO₃、N₂O、N₂O₃、N₂O₄、及 N₂O₅ 等，在大氣中只有 NO、NO₂、NO₃、N₂O 能以較穩定的狀態存在，其中 NO₂ 對人體的傷害最大，如對呼吸道具有刺激作用、會造成肺部機能衰弱、降低對疾病的抵抗力而易受感染。而 NO 在大氣環境中是形成 NO₂ 的前趨物物質，再排入大氣後易與燃燒不完全的碳氫化合物進行光化學氧化反應(Photochemical Oxidized reaction)，生成強氧化性物質如臭氧(OZONE)在大氣平流層中是扮演隔絕紫外線的作用，但在對流層卻是一種污染物，增加下層大氣(Low Atmosphere)中之臭氧濃度，而消耗上層大氣(Upper Atmosphere)之臭氧、過氧乙醯硝酸鹽(Peroxyacetyl Nitrate)等物種，這是形成大都會區光化學煙霧的一個重要因素，並對於植物及環境都具有相當的破壞性，台灣地區造成空氣品質不良的主要污染物為臭氧與粒狀污染物，而氮氧化物是形成上述污染物的重要前趨物。[張君正 & 張木彬, 1994]光化學煙霧簡化表如表 1-1。

表 1-1 光化學煙霧簡化表[李公哲, 2002]



氮氧化物之產生主要是大氣(N₂)中與氧氣(O₂)在燃燒時反應形成，及化石燃料(石油、煤等)中含氮之化合物經燃燒而形成。於燃燒的過程中，空氣中的氮氣與氧氣會在高溫下作用(>1300°C)生成氮氧化物，其成分主要是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)。依氮氧化物來源不同，可將其分為活動污染源-如車輛、飛機燃燒汽油所排放的廢棄與固定污染源-如一般工業上使用的鍋爐、焚化爐、火力發電廠、汽電共生設備和工業製程上的廢氣，均會產生大量的氮氧化物。

1.1 研究目的

有鑑於環保主管機關於 92 年度，對於煉油廠所提出空氣污染總量管制暨減量輔導計畫固定污染源空氣污染物減量評估中，有提及關於煉油廠內高壓發電鍋爐及中壓蒸氣鍋爐之污染減量相關內容，因此本研究針對此中壓蒸氣鍋爐做操作製程改善及最適化操作條件之研究，以達到節約能源及環保改善氮氧化物減量之目的。

本研究首先要收集中壓蒸氣鍋爐的基本資料，如爐內火燄溫度、過剩空氣量、燃料種類和其含氮量、空氣分級供應量、煙道氣和燃燒空氣的混合比例等，然後依據上述參數進行現場調控，配合固定污染源連續自動監測系統(CEMS)監測。提供中壓蒸氣鍋爐高效率且符合環保之操作條件。目前已應用在產業界之改善方式為使用低氮氧化物燃燒器，並加裝煙道氣處理設備處理，其中以選擇性觸媒還原法(Selective Catalyst Reduction, SCR)和選擇性無觸媒還原法(Selective Non-Catalyst Reduction, SNCR)最為普遍使用的方法。

在產業界要降低氮氧化物之產生，除裝設上述之設備外，在更新的處理技術及設備未研發上市前，最有效的是在操作製程改善及最適化操作。本研究乃利用一座 130 ton/hr 中壓蒸氣鍋爐進行實廠測試，以調整現有製程操作條件之研究。探討其對氮氧化物之影響，尋找最佳化操作條件，並建立省能源且能夠降低氮氧化物之排放系統，提供中壓蒸氣鍋爐高效率且環保之操作條件。

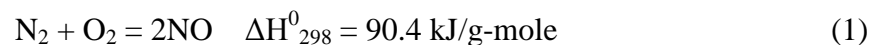
二、文獻回顧

2-1 氮氧化物的生成機制

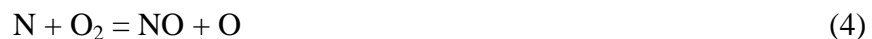
要有效控制氮氧化物(NO_x)的排放，首先瞭解 NO_x 的生成機制。於燃燒期間 NO_x 的形成構造是一個複雜的過程，因此依其生成反應機構可分為熱式氮氧化物(Thermal NO_x)、瞬間式氮氧化物(Prompt NO_x)及燃料式氮氧化物(Fuel NO_x)三種 [G.Bittner, O.Briggs, W.Lauer, 1994& Angelos Kokkinos, 1994]，其產生的相關反應機制分述如下：

2-1-1 熱式氮氧化物(Thermal NO_x)

由 Zeldovich's Mechanism 對 Thermal NO_x 形成之描述，主要是在高溫環境下(>1300°C)[翁瑞裕, 1996; Angelos Kokkinos, 1994]，燃燒所釋放出的熱量將會破壞氣體分子而形成產生氮、氧原子或是 OH 等自由基，這些活性物質再與其他氣體分子進行反應進而形成氮氧化物。氮氧化物的生成基本上為一吸熱反應(1式)，需要極高的活化能量才能進行。



其生成機制可以 Zeldovich's Mechanism 表示如下：



[註]M 係指不參與反應之第三物種(Third Body)

因為反應(2式)需打斷氧分子之間的參鍵，所以反應所需反應能(Activation Energy)極高，因此為 Zeldovich's Mechanism 之速率決定步驟，故需在高溫情況下方可進行。NO 生成後，會進一步改變氧化態成為 NO₂，在不同溫度下，二成分之間的平衡(K)常數有明顯的變化。



由表 2-1 知高溫環境有利於 NO 的生成(K₁ 值升高)。因此不良的燃燒控制，所造成的高溫環境會促使大量 NO_x 的生成，於高溫環境中 K₂ 值極低表示 NO 轉

換成 NO₂ 的轉化率變低，於是燃燒所產生的 NO_x 中將以 NO 為主要的成分。因此熱式氮氧化物的生成與氧中氧原子濃度的平方根成正比及與停留時間 (Residence Time) 息息相關。

所以可經由降低反應面積的火焰燃燒溫度低於 1300°C 及降低爐體熱釋放率、降低所有高溫區域空氣的滯留時間及降低過剩空氣量將可減少高溫區域氧原子的濃度等方式控制方式來降低熱式氮氧化物生成。[Leslie L. Sloss et al, 1992; Richard Lafiesh, Don Madure,p.e, Groton,ct, 1994& Angelos Kokkinos, 1994]：

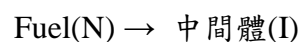
表 2-1 不同溫度下 NO、NO₂ 平衡常數[張君正 & 張木彬, 1994]

| 溫度 (k) | 平衡常數 (k ₁) | 平衡常數 (k ₂) |
|--------|------------------------|------------------------|
| 300 | 10 ⁻³⁰ | 10 ⁹ |
| 1000 | 7.5×10 ⁻⁹ | 1.1×10 ² |
| 1500 | 1.1×10 ⁻⁵ | 1.1×10 ⁻² |
| 2000 | 4.0×10 ⁻⁴ | 3.510 ⁻³ |

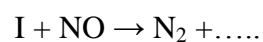
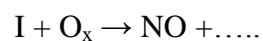
2-1-2 燃料式氮氧化物(Fuel NO_x)

燃料式氮氧化物之生成主要是由燃料中之有機氮成分氧化所致。(其中煤氮含量介 0.5%wt 至 2%wt，而重油大約 0.5%wt)其反應由下列方程式表示：重油燃燒之氮氧化物形成如圖 1 所示。[Angelos Kokkinos, 1994]

(1)燃料中 C-N 鍵結破壞



(2)NO_x 之生成與破壞



其中、I=HCN、CN、OCN、N、NH、NH₂、NH₃..etc

燃料中之 N 成分先被轉化成氰或胺類等中間產物後，隨即被氧化成 NO_x。氧化反應之進行受局部可用氧之影響較大，受溫度影響較小，因此較難以燃燒控制的方式來防止其生成。如果要預防 Fuel NO_x 的生成，可改採燃燒較乾淨燃料，如使用天然氣或是將燃料加以前處理。其中天然氣因不含任何化學化合氮

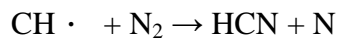
(Chemical-bound Nitrogen)，因此所有逸散產物以熱式氮氧化物為主要。[S.C. Hill, L. Douglas Smoot, 2000]

燃料式氮氧化物之生成與氧濃度及停留時間有關。[Leslie L. Sloss et al, 1992; Angelos Kokkinos, 1994 & 劉蘭萍, 1999]

可經由降低燃燒溫度、將低氧的分壓及選擇含氮量少之燃料等方式控制方式來降低燃料式氮氧化物生成。

2-1-3 瞬間式氮氧化物(Prompt NO_x)

在火焰區(Flame Zone)之富燃料區域(Fuel rich area)，碳氫化合物會解離成為CH·自由基與空氣中的氮氣發生反應生成HCN。反應如下：



HCN 並循熱式氮氧化物之反應路徑反應而增加 NO_x 之生成，所產生之 NO_x 稱為瞬間式氮氧化物。其產生量佔 NO_x 總生成量之比例極低，通常皆忽略，原因為由於增加氮分子化學性的複雜程度及剛開始反應就與燃料氧化步驟連結，除非瞬間式氮氧化物於非常富燃料系統是相當明顯及燃燒系統總量非常微量時，才不忽略。因此瞬間式氮氧化物之生成影響與過剩空氣及燃燒反應中氧原子濃度有關。[Leslie L. Sloss et al, 1992; 劉蘭萍, 1999 & S.C. Hill, L. Douglas Smoot, 2000]

熱式氮氧化物與瞬間式氮氧化物這兩種的 NO_x 生成，主要是來自於助燃空氣中氮氣參與反應所造成的。以上三種形成氮氧化物之反應機構影響變數彙整於表 2-2：

表 2-2 影響氮氧化物反應機構形成之變數

| 種類 | 反應變數 |
|---------|-----------------|
| 熱式氮氧化物 | 氧氣中氧的濃度、停留時間 |
| 燃料式氮氧化物 | 氧氣濃度、停留時間 |
| 瞬間式氮氧化物 | 燃燒反應中氧原子濃度、過剩空氣 |

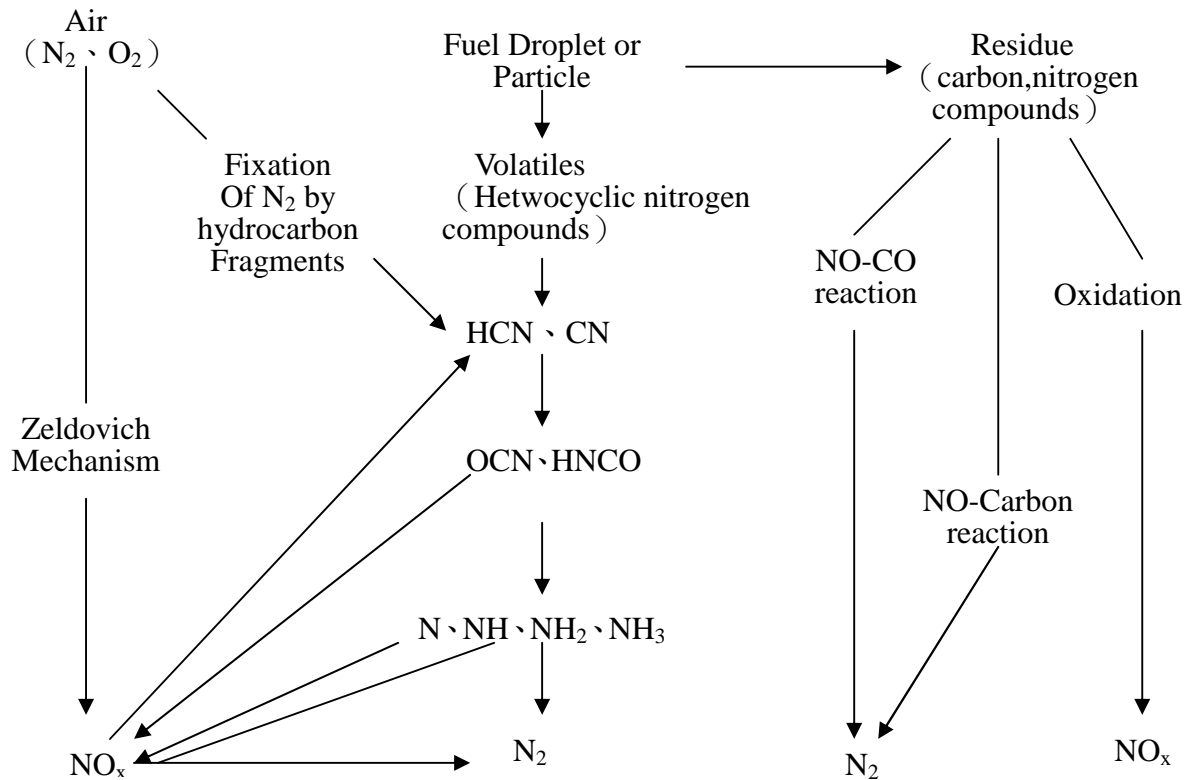
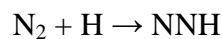


圖 2-1 重油燃燒之氮氧化物形成機構路徑「Angelos Kokkinos, 1994」

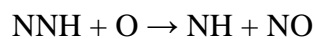
2-1-4 由高氫氣燃料所生成之氮氧化物

燃料氣中含高 mol% 比之氫氣，於燃燒過程中對氮氧化物之影響，最近由 Bozzelli & Dean 提出，可由 NNH 基氧化轉變成氮氧化物構造。而 NNH 基是經由火焰空氣中的 N₂ 與燃料氣中的 H 反應而形成。[A.A, Konnov, G.Colson, J.De Ruyck, 2001]

其反應式如下：



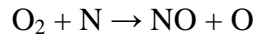
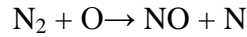
NNH 基隨後再進一步與氧原子氧化形成 NO。其反應如下：



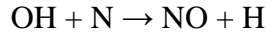
氫氣燃燒所形成的 NNH 基再進一步形成 NO 轉化率相當高，而其形成 NO 構造有兩個主要路徑，為 Thermal 及 N₂O (Nitrous-Oxide) 機構，而影響變數為溫度與壓力。其簡要反應如下：

熱式氮氧化物機構：

最初由 Zeldovich 提出包含兩個反應：



通常反應為：



2-2. 氮氧化物控制技術

由於氮氧化物生成方式不同，因而造就氮氧化物控制技術發展之多元化，依生成原理及處理位置，其處理技術可分為三大類：燃燒前處理、燃燒中處理(製程改善)及燃燒後處理。針對此三類之控制分述如下：

2-2.1. 燃燒前處理

NO_x 形成的最直接原因是燃料中含有氮化合物經燃燒產生，一般殘餘油 (Reidal oil) 的 Fuel NO_x 產生量約佔總 NO_x 量的 50%~70%，而煤 NO_x 產生量約佔總 NO_x 量 80%。[Angelos Kokkinos, 1994] 因此於燃料進入燃燒前處理的方式有：

(一) 燃料更換(Fuel Switching)

使用低含氮的燃料(抑制燃燒式 NO_x)及在低溫度燃燒(減少熱式 NO_x)，因此需變更整個燃燒系統。天然氣由於本身不含氮成分，在燃燒過程中不會生成燃燒式 NO_x (以生成熱式 NO_x 為主)，所以為控制 NO_x 的燃料最佳選擇，但在經濟效益上成本較高。

(二) 燃料除氮(Fuel Denitrification)

將燃料(煤、重油)內的氮化物去除，目前除氮技術係受限於燃料之前處理過程。燃油在脫硫、脫氮過程中可除去部分氮，所以重油可經由脫氮處理可減少氮含量。。於實際應用上脫氮方式之效果均不理想。

(三) 燃油添加劑(Fuel Additive)

藉由添加藥劑於燃料中，減低 NO_x 排放量功能如下：

1. 透過增加熱輻射或稀釋降低火焰溫度。
2. 觸媒將 NO 分解為 N_2
3. 減少局部氧原子濃度

於應用上鍋爐本身為避免管道阻塞，通常會設定較高過剩空氣量。使用添加劑可減少過剩空氣量進而減低 NO_x 生成，但此中方法有相當限制及成本考量，所以應用上不理想。

由於目前面臨能源短缺之壓力下以及成本等商業考量下，未來使用燃煤、重油之機會亦相對增加，所以前述三種方式就其成本效益所能達成之控制效果相當有限，因此以燃燒製程改善及燃燒後處理為控制 NO_x 形成之主要技術。

2-2.2. 燃燒中處理(製程改善)

燃燒中處理技術主要藉由改善目前使用之燃燒設備或過程。屬製程改善其原理為，以降低燃燒溫度減少主燃燒區之氧濃度及減少燃燒空氣量，以降低熱式氮氧化物(Thermal NO_x)與瞬間式氮氧化物(Promp NO_x)之形成。

燃燒製程改善(Combustion Modification)主要之處理技術包括：低過剩空氣法(Low Excess Air、LEA)、分段燃燒法(Seaged Combustion Air、SCA)、低氮氧化物燃燒器(Low NO_x Burner、LNB)、煙道器循環法(Fuel Gas Recircumtion、FGR)、水/水蒸氣注入法(Water/Steam Injection、WSI)、低空氣預熱法(Reduced Air Preheat、RAP)及燃料油添加劑法(Fuel Oil Additive)等方法將分述如下：[Angelos Kokkinos, 1994; Carl R. Bozzuto, Robert J. Moriarty, 1994& A. Van der Rest et al, 1999]

2-2.2.1 低過剩空氣法(Low Excess Air、LEA)

原理為降低主燃燒區之氧氣濃度，可減少熱式氮氧化物及燃料式氮氧化物之生成，而當空氣流率的變動接近化學當量時氮氧化物形成量呈降低的，但過剩空氣高時氮氧化物之形成量相對增加。此技術之主要特性為可同時解決低溫腐蝕、空氣預熱阻塞及加熱管表面污染等問題，惟其去除率不高約 5~20%，須與其他方法配合以達預期之去除率。[Koji Hase and Yasumichi Kori, 1996]

低過剩空氣狀態之操作，需配合量測煙道氣中 CO 含量，而予以是當調整，煙道器中之 CO 含量是判斷燃料是否完全燃燒的重要指標。通常在降低過剩氧含量過程中，如 CO 濃度開始明顯且快速地增加時，代表該鍋爐之操作已非常接近於最佳燃燒效率操作點。據文獻指出每降低 1% 之過剩氧約可減少 25 ppm NO_x 之生成，因此可藉由調整過剩空氣量以降低 NO_x 之排放量。燃料的最低過剩氧氣含量操作範圍可參考表 2-3。

表 2-3 鍋爐燃燒之最低過剩氧含量操作範圍[詹德隆, 1998]

| 燃料種類 | 最低過剩氧含量操作範圍 |
|------|-------------|
| 天然氣 | 0.5~3% |
| 液態燃料 | 2~4% |
| 粉煤 | 3~6% |
| 塊煤 | 4~8% |

2-2.2.2 分段燃燒法(Staged Combustion Air、SCA)

分段燃燒是利用不同階段，不同空氣/燃料比之分段燃燒，使 NO_x 生成量降低。通常第一段燃燒區為富燃燒區(Fuel-rich combustion)，透過限制可用氧氣量之方式使形成還原區域，將 NO_x 還原成 N_2 ，同時降低火焰溫度，以抑制熱式氮氧化物之產生；第二階段為貧燃料區(Fuel-lean combustion)，供給同足之空氣使燃燒反應完全，避免有害物質之生成及排放。可由圖 2 顯示，於相同過剩空氣條件下進行分段燃燒。其氮氧化物形成量有相當程度降低範圍。此種 NO_x 控制方法可經由下列方式達成：

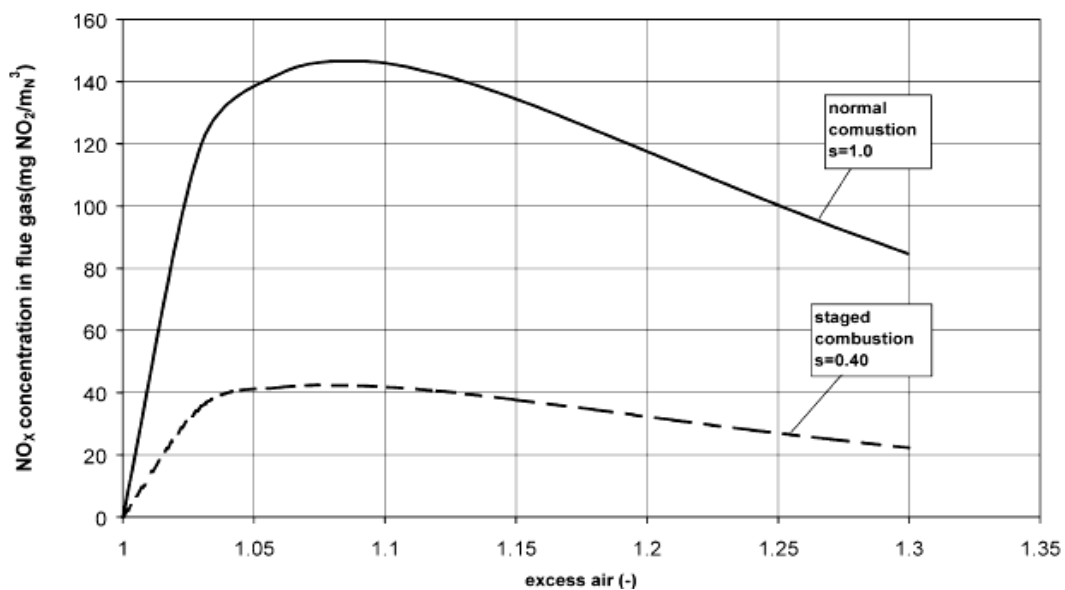


圖2-2 氮氧化物形成量與分段燃燒之關係 [L. Bebar et al.2002]

(1) 關閉部分燃燒器(Burner-out of service、BOOS)

於燃燒爐中的一部分燃燒器(Burner)之燃料供應關閉，而平均增加另一部分燃燒器的燃料供應量，使燃燒反應在富燃燒的狀態下進行，而關閉未用之燃燒器將可成為分段空氣注入口，達到分段燃燒將低 NO_x 之效果。BOOS 應用在 NO_x 逸散降低範圍自 15%~30%，依分段程度、燃料種類、單元及燃燒區或熱釋放率而定。(Burner Zone heat release rate、BZHRR)

(2) 火焰上方空氣法(Overfire air、OFA)

將一部分空氣由燃燒器的上方空氣口中注入，使主燃燒區在富燃料的情況下操作，藉以減少火焰尖峰溫度，以降低熱式氮氧化物形成。此系統減低範圍由 20%~50%。

(3) 燃燒偏流法(Biased firing)

控制燃燒器的溫度與燃料的比值，使部分燃燒器操作狀態為富燃料，於富燃料中，只剩餘少量空氣甚至沒有氧可利用，因此 NO 無法氧化成 NO_2 。而另一部份燃燒器則在貧燃料狀態下操作，達到火焰反比擴散，以降低之目的此方法與BOOS 類似。[William P. Partridge Jr and Normand M. Laurendeau, 1995]

2-2.2.3 低氮氧化物燃燒器(Low NO_x Burner、LNB)

低氮氧化物燃燒器之重點在於減少火焰之亂流度，燃料與空氣之混合度，及造成燃燒時燃料呈局部過剩與氧氣局部不足之狀態下，也就是於初段燃燒提供一個富燃料的環境，而於末段是一個富空氣的環境，此段為主要燃燒效能區。如此可降低火焰溫度而降低熱式氮氧化物之產生，同時因局部氧氣不足而減少燃料式氮氧化物之轉化率，其氮氧化物之去除率介於 20%~50%。

2-2.2.4 煙道器循環法(Fuel Gas Recircumtion、FGR)

煙道器循環法設計原理，係將所排放煙道氣之部份迴流至燃燒區，藉由稀釋可降低燃燒區氧的濃度，可使尖端火焰溫度降低，以減少熱式氮氧化物之生成。當煙道器回流率增加時，熱式氮氧化物亦將減少。惟大量迴流煙道氣勢必影響火焰之穩定度及熱輸出率，且煙道氣循環對熱式氮氧化物之生成毫無影響，因此煙道氣循環用於天然氣燃燒控制氮氧化物非常有效，其減少氮氧化物之逸散達 60%~70%。而於剩餘由燃燒方面其成本效益較低，減少範圍自 10%~25%。煙道

器循環引入燃燒空氣量一般為 25%~30%。

2-2.2.5 水/水蒸氣注入法(Water/Steam Injection、WSI)

水/水蒸氣注入法設計原理係，於燃燒火焰中注入水或水蒸氣，除了達到稀釋效果外，且由於水吸收蒸氣潛熱，使得燃燒空氣於進入主燃燒區前達到溫度降低之效果(由圖 3 顯示其氮氧化物降低之範圍)，但因水吸收蒸氣潛熱不同時，亦影響其可利用能量之吸收率，所以此方法已不再被應用於重要之氮氧化物控制技術上。[Ladislav Bebar, Vit Kermes, Petr Stehlik, Josef Canek, Jaroslav Oral, 2002]

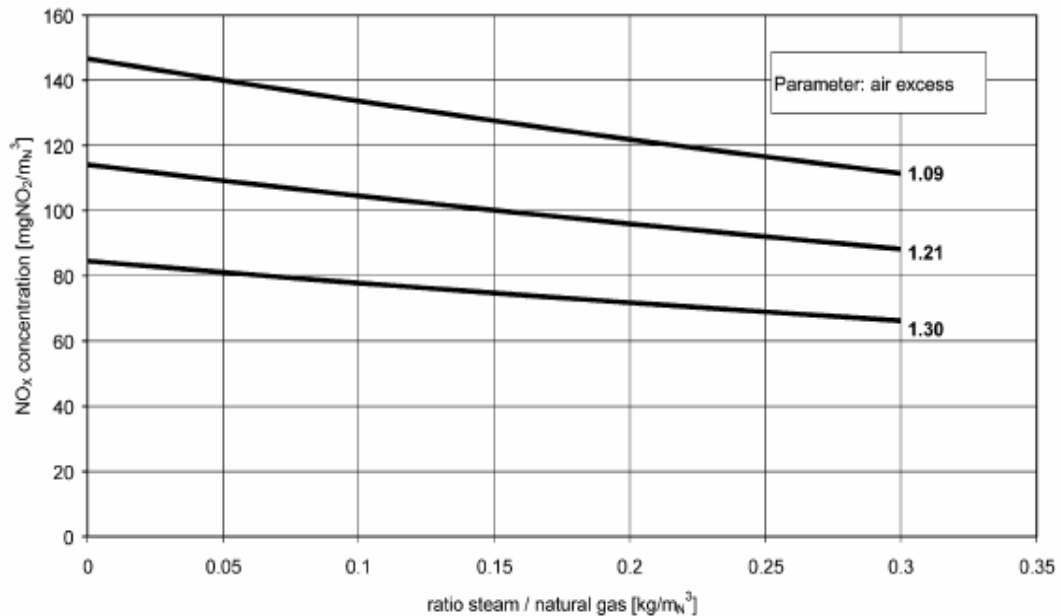


圖 2-3 氮氧化物形成量與蒸氣注入比例之關係 [L. Bebar et al.2002]

2-2.2.6 低空氣預熱法(Reduced Air Preheat、RAP)

由於部份工業燃燒系統設備，為提高熱效率常利用排放廢氣之所具熱能進行燃燒空氣或燃料之預熱。惟如此卻增加熱式氮氧化物之生成，所以降低預熱空氣之溫度可使火焰溫度不致太高，以減少熱式氮氧化物之生成，也因此降低其熱效率約為 1%~3%。為了彌補熱之損失一般以節能器(economizer)代替空氣預熱器，其係將煙道氣餘熱改採熱交換方式回收之裝置。由圖 4 說明

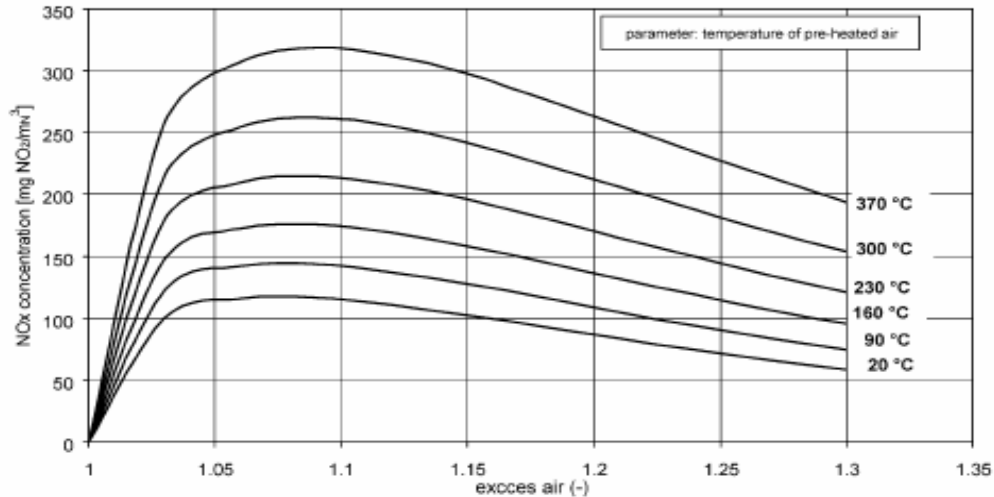


圖2-4 氮氧化物形成量與預熱空氣溫度之關係 [L. Bebar et al.2002]

2-2.3 燃燒後處理

燃燒後的處理技術稱為煙道氣脫硝技術(Flue gas denitrification、de- NO_x)，在於處理燃燒過程煙道氣所形成的氮氧化物，使之轉化變成氮氣及水蒸氣。其方法可分為乾式法及濕式法以及氣態氧化法。

乾式法包括：選擇性非觸媒還原法(Selective non-catalytic reduction、SNCR)、非選擇性觸媒還原法(mon-Selective catalytic reduction、NSCR)、選擇性觸媒還原法(Selective catalytic reduction、SCR)、非觸媒還原法(mon-catalytic reduction、NCR)等。[Leslie L. Sloss et al, 1992; A. Van der Rest et al, 1999; 楊士雲, 張志成, 1996; 翁瑞裕, 1996; 羅成信, 1996&賴正昕, 劉國棟, 黃自立, 1996]

濕式法包括：鹼式吸收法(alkali absorption)、酸式吸收法(acid absorption)、複鹽形成吸收法(compley salt formation absorption)、氧化吸收法(oxidation absorption)及液相還原(liquid phase reduction)等。

氣態氧化法包括：電子束法(electron beam)、直流脈衝電暈放電(DC pulsed stream corona)及介電質放電技術(dielectric barrier discharge)等。

其中以選擇性觸媒還原法(SCR)、選擇性非觸媒還原法(SNCR)及濕式脫硝、脫硫法，較常應用於氮氧化物之去除。分述如下

2-2.3.1 選擇性觸媒還原法(SCR)

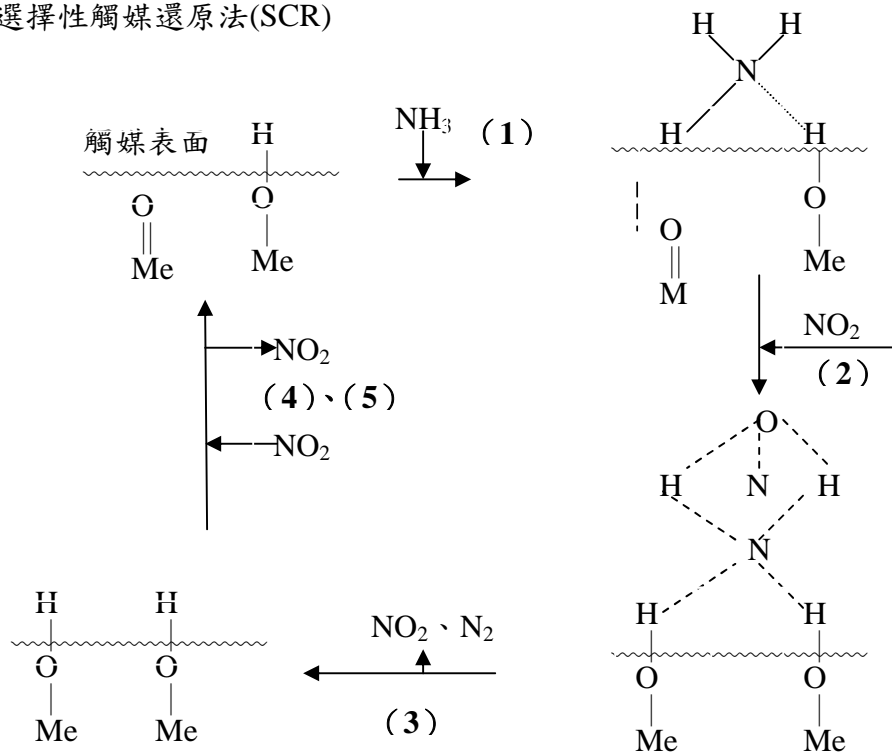


圖 2-5 觸媒基本反應機構 [Leslie. Sloss et al, 1992]

反應機構說明如下：

步驟一： NH_3 吸收在觸媒表面。

步驟二：吸收之 NH_3 與 NO 反應。

步驟三：在觸媒表面反應（反應決定步驟）。

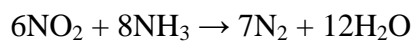
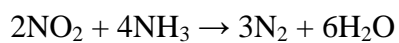
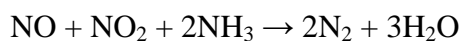
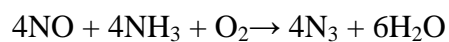
步驟四：金屬 OH 基的氧化。

步驟五：活性基還原。

原理：

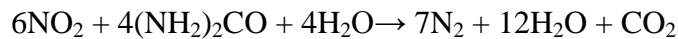
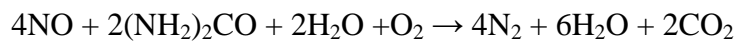
選擇性觸媒還原法(SCR)，乃是利用具優先選擇廢氣中氮氧化物為反應對象之選擇性還原劑，以一定比率注入煙道中與廢氣充分混合，於足夠氧氣的反應狀況下，經觸媒的催化作用，將氮化物還原成氮氣及水。

其主要反應為：



一般利用氨水(28%NH₃)或液態氨(Liq NH₃)作為 NO_x 的還原劑。由於氨水與液氨皆為毒性很強之藥劑，其儲存、運送或使用均需非常注意其安全性，基於上述考量，以安全、無毒、無害之尿素代替。一般使用 20%~40% 尿素溶液，在溫度 160°C 時分解成氨氣、二氧化碳及水之特性作為 SCN 之還原劑。

其主要反應如下：

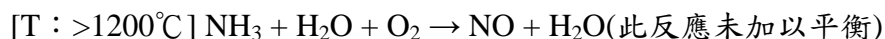
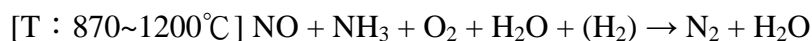


操作變數：

於分解轉換過程中，溫度及壓力要控制良好以避免生成等副產物，降低藥品之利用率。其中以溫度是影響觸媒之重要因素觸媒依其類型均有其適當的操作範圍。一般而言溫度愈高觸媒的活性愈好，對 NO_x 的轉化能力愈佳。然達某一溫度時轉化率為最高，之後溫度再提高其轉化率反而會下降，主要原因在於高溫狀態下氨會氧化成 NO_x，造成藥劑之浪費與污染增加。(當溫度小於 300°C 太久時，氨和硫化物後將沉積於表面，而使其效用減低。而溫度大高超過 480~540°C 以上時，觸媒會因燒結而造成永久的損失。)因此脫硝系統應維持在適當操作溫度範圍(300°C~400°C)，以確保其脫硝效率。

2-2.3.2 選擇性非觸媒還原法(SNCR)

SNCR 與 SNCR 之原理大致相同，其主要差異在於觸媒之有無，由於未裝觸媒其反應溫度適當範圍高達 950°C~1100°C 間。若溫度過低(870°C)將產生氨液洩漏(NH₃ slip)，而造成臭味之二次污染，溫度大高(1200°C)則將更增加 NO_x 排放量，因此如何選擇合適之溫度區域進行還原之噴注，為之主要關鍵。



SNCR 與 SNCR 常使用之三類型還原劑之特性與適用對象，彙整於表 2-4：

表 2-4 脫硝系統不同類型還原劑之特性比較 [賴正昕, 劉國棟, 黃自立, 1996 & 劉蘭萍, 1999]

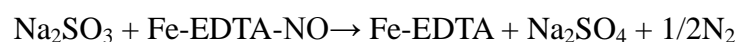
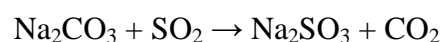
| 還原劑 | 優點 | 缺點 | 去除率 | 適用對象 |
|------|--|---|-------|---------------------|
| 液氨 | 1.儲存空間小 2.系統控制容易 3.反應效率高 | 1.壓力高、有毒氣體 2.氨氣洩漏造成惡臭 3.系統複雜、成本高 4.安全防護設備要求高 | 大於85% | 大型發電鍋爐 |
| 氨水 | 1.常壓儲存及運輸沒有危險 2.外洩量小、且較容易控制 3.系統簡單 | 1.貯存空間大 2.氨水須加熱汽化後才能注入煙道氣內、因此其水份含量高故能源耗損 | 大於85% | 汽電共生鍋爐加爐 重油引擎發電機 |
| 尿素溶液 | 1.運輸及貯存最為方便、且安全性最高 2.不須安全防護設備 | 1.因尿素與 NO _x 反應之莫耳比較複雜、故脫硝效率控制較複雜 2.脫硝反應過程中會有笑氣 (N ₂ O) 之產生 3.尿素與水之混合槽及貯存槽佔空間大 | 大於85% | 汽電共生鍋爐加爐 重油引擎發電機 |

2-2.3.3 濕式脫硝、脫硫法

原理：目前發展的濕式脫硝、脫硫法可分成兩種：

1.吸收－還原法

此法主要是利用含鐵之螯合物(chelating compounds)來吸收 NO；而 SO_x 同時被吸收反應成亞硫酸鈉，並與 NO 複合物反應，產生 N₂，Fe 螯合物和硫酸鈉，其反應式如下：

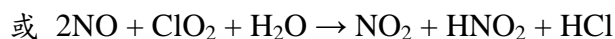
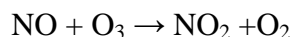


除了 EDTA 外，NTA、半胱氨酸(cysteine)亦可用做吸收劑。

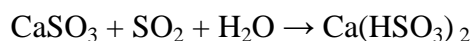
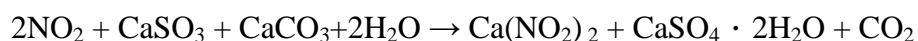
2. 氧化—吸收—還原法

此法是利用臭氧(O₃)或二氧化氯(ClO₂)將氣態之 NO 氧化成 NO₂。

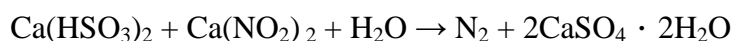
反應式如下：



NO₂ 再由 FGD 系統產生之亞硫酸鹽和硝酸鹽溶液所吸收，產生硫酸鹽或亞硫酸氫鹽離子，反應式如下：



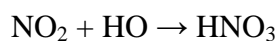
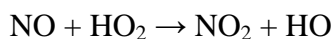
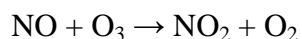
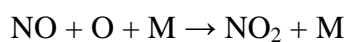
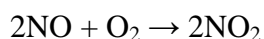
亞硫酸鹽離子可將 NO₂ 還原成 N₂，而其本身則氧化成硫酸鹽，反應式如下：



2-2.3.4 氣態氧化法

於一般的正常環境下，自由基的含量極少，但在高能量的電漿狀態下，氣體分子在被活化之後，可以產生較多量的自由基來參與還原。使原本反應速率極慢的 NO_x 氧化過程，於此活化自由基的作用下，可快速的將 NO_x 氧化成穩定的硝酸之後再加以去除。另外由氨氣經過活化之後可生成 NH₂ 的自由基，則具有相當大的還原能力，可藉此將氮氧化物還原成無害的氮氧化物和水。

其反應機構如下：



基於氮氧化物生成機制與基本化學特性限制，目前所採行的氮氧化物控制技術中，尚無一套能有效控制並同時兼顧經濟形的處理方式。

三、實驗設備與研究方法

氮氧化物之形成構造相當複雜，而影響氮氧化物的變數眾多，如：燃料種類、燃料之氮/氫含量、溫度、空然比及操作條件等等。本研究計劃依據歷史資料的回顧及分析結果，選定調整剩餘空氣量、燃油/燃氣進料配比、燃燒器注入蒸氣等操作參數，探討其對氮氧化物之影響、尋找最佳化操作條件、並建立省能源且能夠降低之 NOx 排放的系統，提供中壓蒸氣鍋爐高效率且環保之操作條件。

3-1 實驗設備

本研究所使用之鍋爐為 130 ton/hr 中壓蒸氣鍋爐，屬水管式正壓鍋爐，其內燃燒器分上下層各二支燃燒器，所使用之燃燒為低氮氧化燃燒器，型式如表 3-1，而鍋爐設備及操作規範如附件一，其鍋爐簡易流程如圖 3-1 所示。

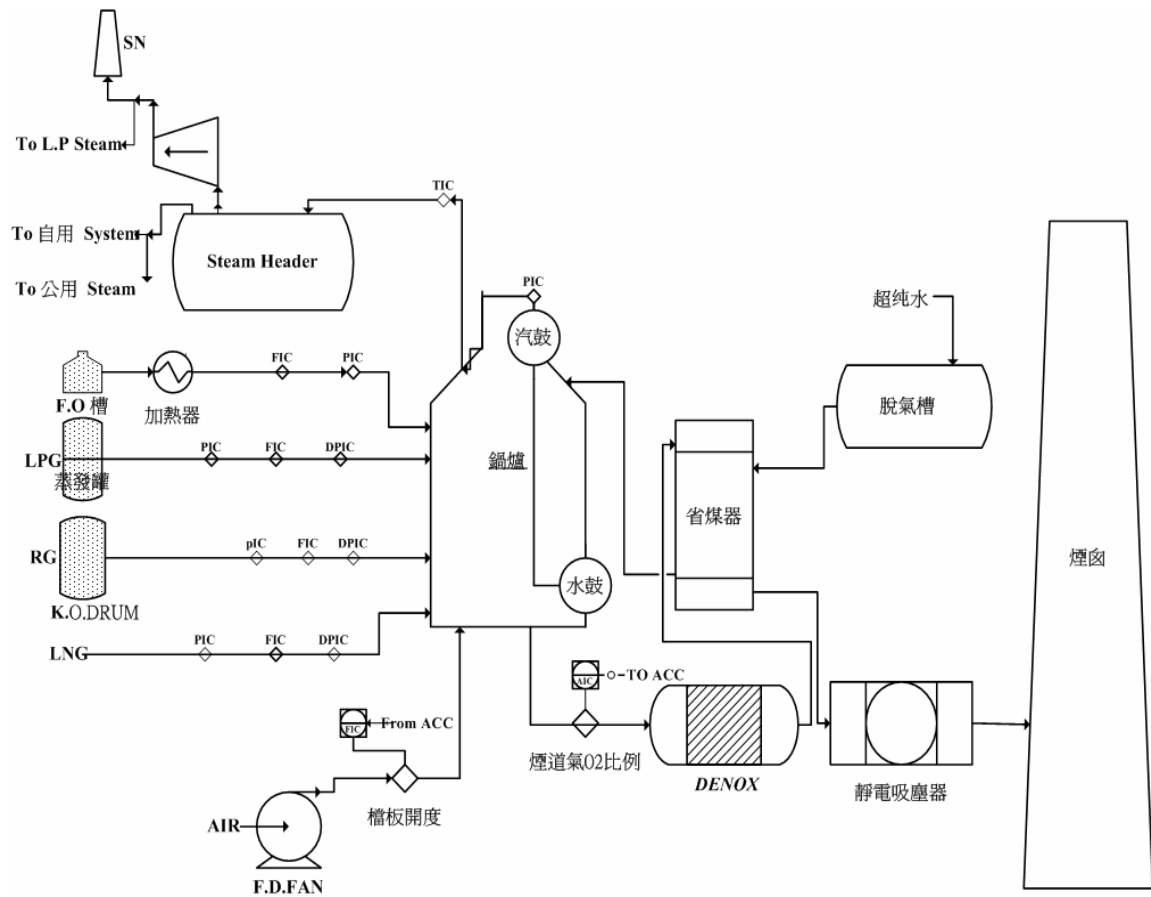


圖 3-1 蒸汽鍋爐系統示意圖

表 3-1 Specification of Hitachi CDC-V Burner(Low NOx type)

| | | |
|-----|--------------------------------|---|
| (1) | Air Register | CDC-V Burner (Low NOx Burner) |
| a. | Number | 4sets |
| b. | Capacity | 2430 kg/h(Heavy Oil) |
| c. | Diff. Pressure (Wind Box-F'ce) | 175 mmAq |
| (2) | Oil Burner | Y-Jet Atomizer |
| a. | Number | 4sets |
| b. | Fuel | Heavy Oil(No.6 oil) |
| c. | Capacity | 2430 kg/h |
| d. | Oil Pressure | 13 kg/cm ² g |
| e. | Steam Pressure | 10 kg/cm ² g |
| f. | Oil Temperature | 90°C (at Burner inler) |
| (3) | Gas Burner | C.B spud gas burner |
| a. | Number | 4sets |
| b. | Fuel | (1)Natural gas (2)LPG (3)Refinery gas |
| c. | Capacity | (1)1975 kg/h (2)2175 kg/h (3)1850 kg/h |

3-2 實驗方法

本研究之實驗流程如圖 3-2 所示，其操作方式採自動燃燒控制系統 (Automatic Comdustion Control)。以鍋爐蒸氣壓力(汽鼓、主蒸汽管或汽輪機入口)作為燃燒控制的準則所以又稱之為鍋爐主控器(Boiler Master Controller)。當鍋爐能量系統不平穩時蒸氣壓力會引起變動此時系統會自動調節供給燃燒之燃料量及空氣量的控制。

當負載變動時，自動操作燃料控制閥及即送風機進口或轉速，以調節燃料和空氣，保持一定的燃料空氣比(Fuel Air Ratio)以確保燃能完全燃燒。此操作系統之特色如下

- 1.負載上升，燃燒需求須等到真正的空氣量增加才增加。
- 2.負載下降，空氣需求須等到真正的燃料量減少才減少。
- 3.當空氣流量不慎下降時。燃料需求亦即刻減少至相當之量。
- 4.當燃料不慎上升時，空氣流量亦上升至同量。

3-2-1 實驗流程

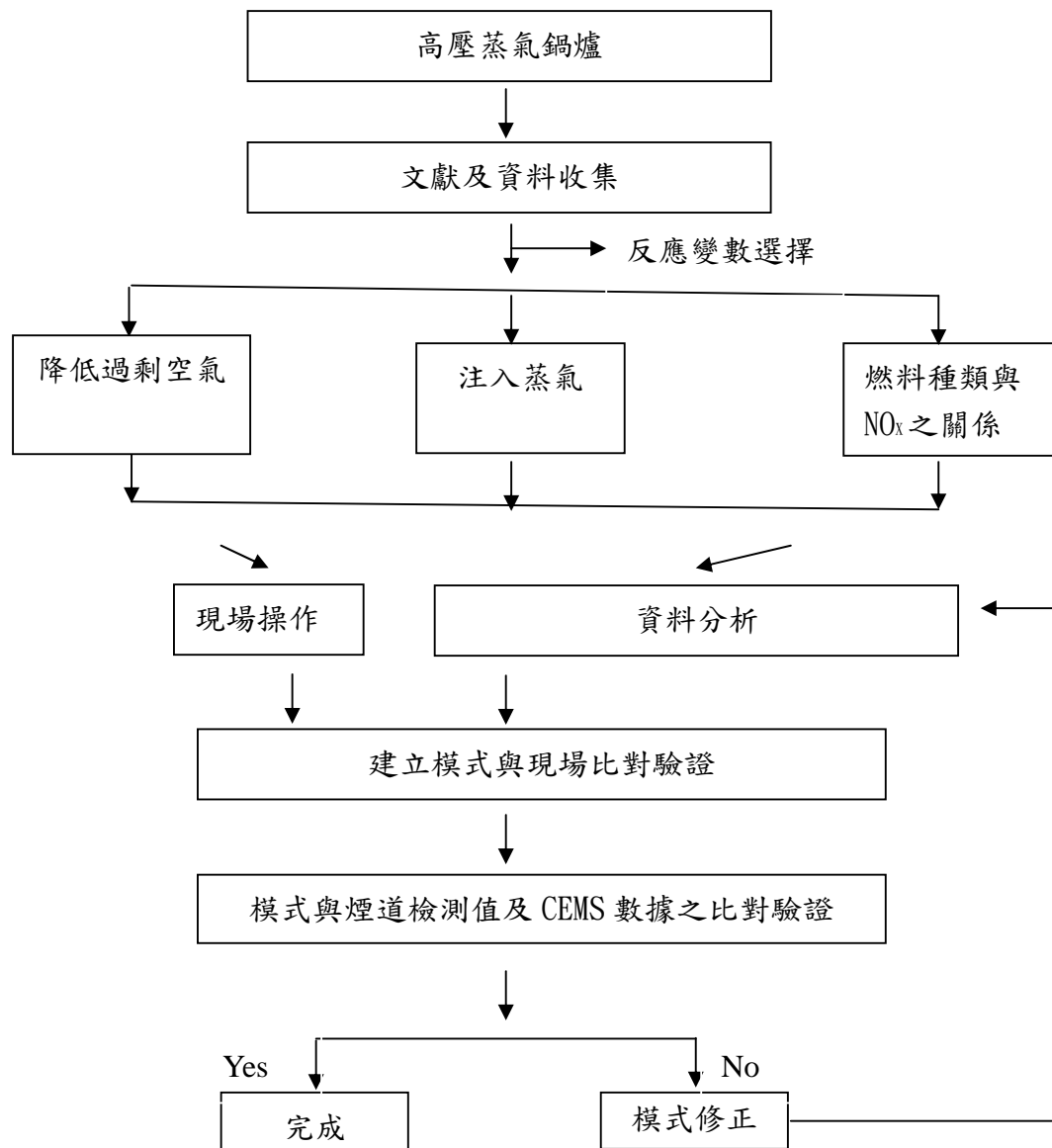


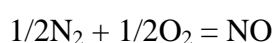
圖 3-2 實驗流程

本研究首先要收集高壓蒸氣鍋爐的基本資料，如爐內火燄溫度、過剩空氣量、燃料種類和其含氮量、空氣分級供應量、煙道氣和燃燒空氣的混合比例等，然後依據上述參數進行現場調控，配合固定污染源連續自動監測系統(CEMS)監測，加以分析，建立模式與現場比對驗證，此建立模式與煙道檢測值及 CEMS 監測數據加以比對驗證。

3-2.2 操作參數選定

氮氧化物其主要來源是由石化燃料燃燒產生的，一則是從空氣中 N_2 轉換而成，另一則是自燃料內之含氮量。而氮氧化物的排放量與燃燒過程的熱力學(亦即溫度空氣與燃料比值)以及燃燒設備有關，因此除了隨節油率的關係， NO_x 會減少外，也會因燃燒時所需要的過剩空氣量的減少，而使 NO_x 的生成量減少。所以調節燃燒過程操作變數要比添加控制設備更能有效地控制氮氧化物的排放。[楊建興，邱谷川，2001; 林政綱...等，1997]

另由氮與氧結合的全反應



在平衡狀態下可得到

其平衡常數

$$K(T) = \frac{X_{NO}^{v_{NO}}}{X_{O_2}^{v_{O_2}} X_{N_2}^{v_{N_2}}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{v_{NO} - v_{O_2} - v_{N_2}}$$

v 為化學計量係數(stoichiometric coefficient)

X 為莫爾分數(mole fraction)

$K(T)$ 為平衡常數

式中 $v_{NO}=1$ ， $v_{O_2}=1/2$ ， $v_{N_2}=1$ ， $P=P_0=1\text{atm}$ 因此上式可簡化為

$$(K)T = \frac{X_{NO}}{[X_{O_2}X_{N_2}]^{1/2}}$$

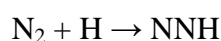
由此可顯示只在高溫下出現較明顯的濃度，而且所形成的數量也與可參與反應的氮、氧量有關因此為了減少 NO 的形成，應改進量降低燃燒的尖峰溫度以及減少過剩空氣量這兩項考慮是控制 NO_x 形成的基本方法。而當溫度增加時，氮氧化速度也增加很快，所以氮氣在高溫焚化區的停留時間是另一項重要的控制參數。

因此尖峰燃燒溫度過剩空氣量以及氣體再高溫區的停留時間則是控制形成與排放量的操作變數。[林政綱...等，1997]

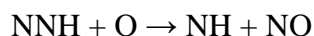
3-2-2-1 燃料種類(含高氫氣燃料)

於煉油製程中剩餘氣體(Refinery Gaseous RG)是煉油製程操作過程的副產物，通常將其引入廢氣燃燒塔中燃燒，而今配合政府能源再利用政策及降低成本、提昇績效之考量下，將製程剩餘氣體引入公用燃氣系統而成為燃料氣使用，由於製程剩餘氣體其氫氣含量由 30~90mol% 不等，然而高氫氣燃料將會造成高火焰溫度，而形成氮氧化物。

燃料氣中含高 mol% 比之氫氣，於燃燒過程中對氮氧化物之影響，最近由 Bozzelli & Dean 提出，可由 NNH 基氧化轉變成氮氧化物構造。而 NNH 基是經由火焰空氣中的 N₂ 與燃料氣中的 H 反應而形成。其反應式如下：

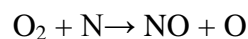
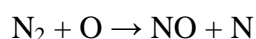


NNH 基隨後再進一步與氧原子氧化形成 NO。其反應如下：

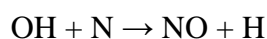


氫氣燃燒所形成的 NNH 基再進一步形成 NO 轉化率相當高，而其形成 NO 構造有兩個主要路徑，為熱式氮氧化物及 N₂O(Nitrous-Oxide)機構，而影響變數為溫度與壓力「A.A, Konnov, G.Colson, J.De Ruyck, 2001」。其簡要反應如下：

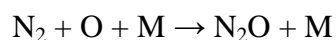
熱式氮氧化物機構;最初由 Zeldovich 提出包含兩個反應：



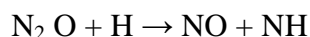
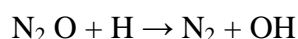
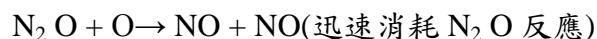
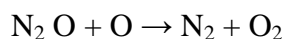
通常反應為：



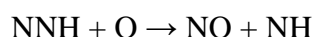
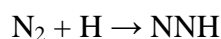
N₂O(Nitrous-Oxide)機構;



假設上是為速率限制步驟並，同時發生氧與氮原子有效的轉變成為 NO。



NNH 機構：



四、結果與討論

本研究以調整燃油、燃氣不同進料配比及降低過剩空氣等作為操作之變數，探討其對氮氧化物、一氧化氮、鍋爐效率、鍋爐出口、煙道氣出口溫度等之影響，以找出最適操作條件。茲將實驗結果分述如下：

4-1 燃油、燃氣不同進料配比對氮氧化物之影響

本研究對燃油、燃氣之影響做了兩組不同進料配比之實測，一組是燃油/燃氣進料配比=5，另一組燃油/燃氣配比=1.8。實驗研究前需先有煙道吹灰及煙道氣自動偵測系統儀器校正等之前置工作。吹灰完成卸灰後，停用 NH₃ 系統&E/P 系統(含電源、敲擊、音波管)等程序。實測結果比較如圖 4-1、4-2、4-3、4-4 所示。

4-1-1 鍋爐出口及煙道氣出口溫度之影響

由圖 4-1 發現燃油/燃氣進料配比=5，鍋爐蒸氣產生量維持於 84 ton/hr~94 ton/hr 間的負載下操作，其氮氧化物形成量隨著蒸氣產生量之增加而增加，平均形成量為 167 ppm。燃油/燃氣進料配比=1.8，相同的鍋爐蒸氣產生量維持於 84 ton/hr~94 ton/hr 間的負載下操作，其氮氧化物形成量也是隨著蒸氣產生量之增加而增加，平均形成量為 152 ppm，因此將燃油/燃氣進料配比=5.0 調整為 1.8 其氮氧化物之形成量可降低 15 ppm，減少率為 8.5%。燃油/燃氣進料配比=5 氮氧化物形成量高之原因為，使用較多量的燃料油，因燃油中所含氮化合物較高所造成，因而所形成之氮氧化物以燃料式氮氧化物為多數。

再由圖 4-2、4-3 顯示燃油/燃氣進料配比=1.8，其鍋爐出口溫度及煙道出口溫度分別平均為 321°C、148.8°C 較燃油/燃氣進料配比=5 分別平均為 302°C、146.5°C 高，其原因可能為：

1. 燃氣的火焰光度比燃油低，使爐膛吸熱減少，而使鍋爐出口出口溫度及煙道出口溫度增高。
2. 燃氣中所含水分比燃油所含之水分多，於對流加熱面區域輻射熱的吸收增加，因此在熱回收區域的吸熱量較多，而使鍋爐出口溫度及煙道出口溫度升高。

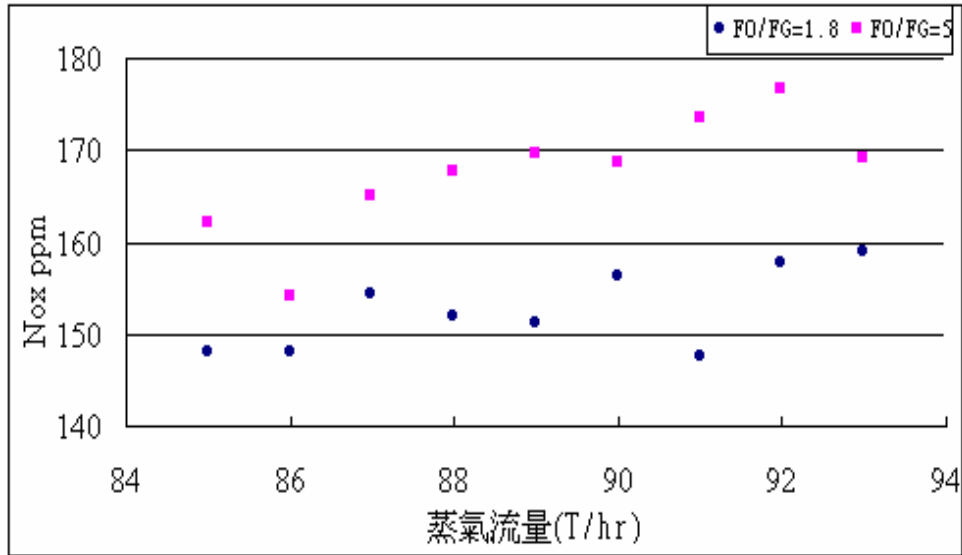


圖 4-1 蒸氣流量與 NOx 之關係

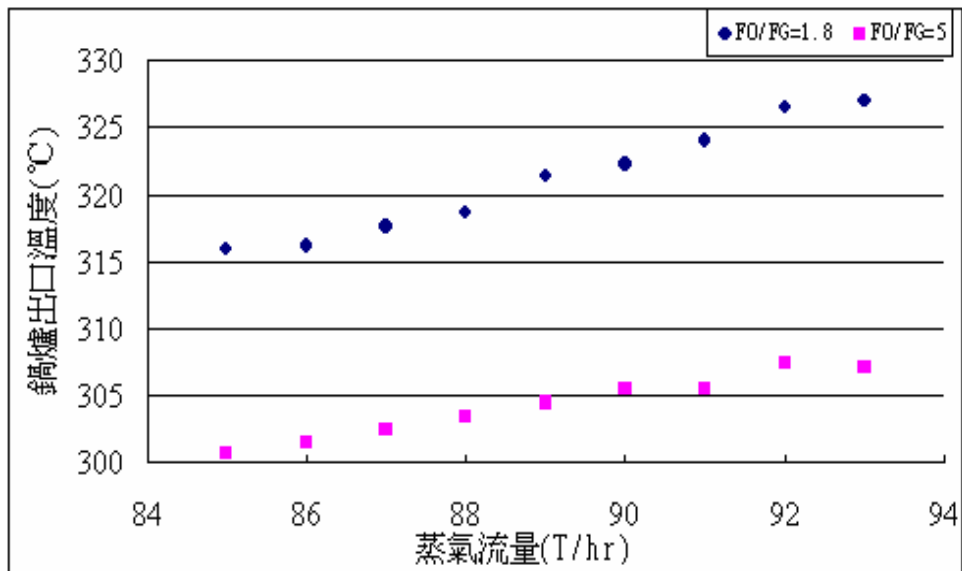


圖 4-2 蒸氣流量與鍋爐出口溫度之關係

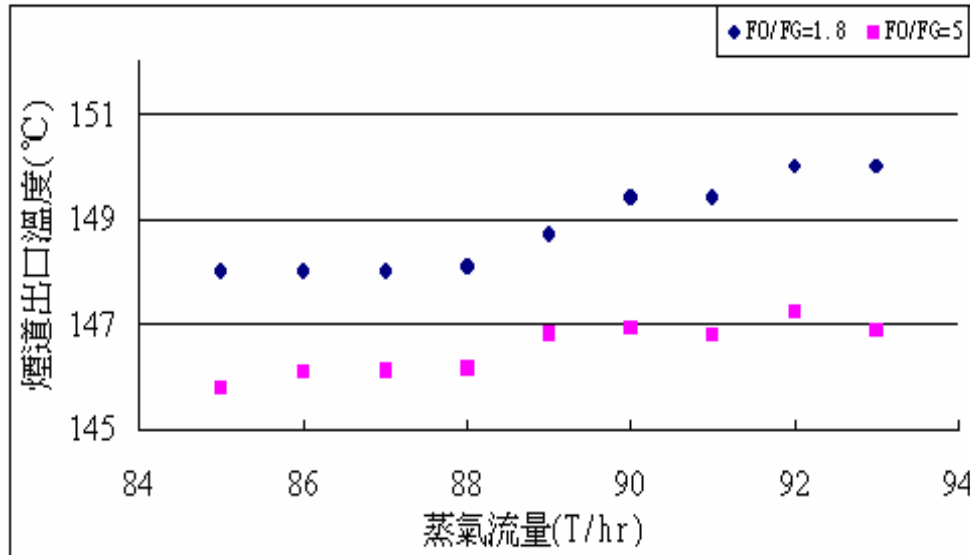


圖 4-3 蒸氣流量與煙道氣出口溫度之關係

4-1-2 鍋爐效率之影響

由圖 4-4 顯示燃油/燃氣其進料配比=1.8 其鍋爐平均效率為 91.17% 較燃油/燃氣進料配比=5 鍋爐平均效率為 91.28% 低，這是因燃氣之燃燒熱值較低及燃氣中 H 含量較高原因，而燃燒後生成較多水蒸氣，吸收一部分潛熱之故。本研究所使用之燃氣為製程剩餘氣，H 含量高達 20~90mole%，雖然燃油/燃氣進料配比=1.8 之鍋爐效率較低，但因所使用之燃氣為製程剩餘氣，此剩餘氣原本須排放至廢氣塔燃燒燃燒，而今將其回收再利用，不但配合政策資源再利用及可降低廢氣燃燒塔負荷，減少環境污染，進而節省燃料成本，提升經營績效。

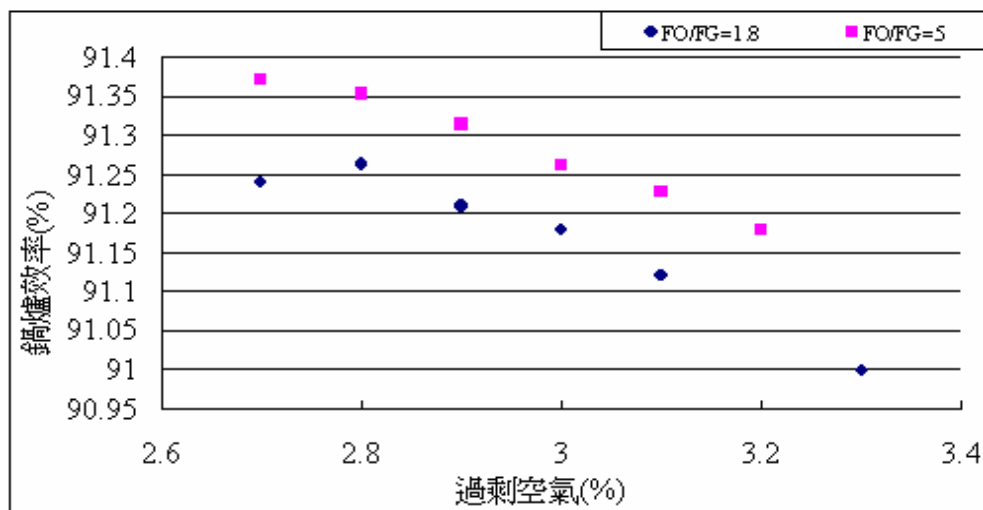


圖 4-4 過剩空氣與鍋爐效率之關係

4-1-3 煙道氣流速之影響

藉由公式可算出燃料氣與燃料油完全燃燒所產生之煙道氣量，其公式分述如下[R.J.REED 1983]：

氣態燃料(Gaseous Fuels)：

$$\begin{aligned} \text{Volume Cp}^+/\text{Volume Fuel} = & (\% \text{CO} \times 0.0289) + (\% \text{H}_2 \times 0.0289) + (\% \text{CH}_4 \times 0.1056) + \\ & (\% \text{C}_2\text{H}_6 \times 0.1823) + (\% \text{C}_3\text{H}_8 \times 0.259) + (\% \text{C}_4\text{H}_{10} \times 0.3357) + (\% \text{inters}^* \times 0.01) - \\ & (\% \text{O}_2 \times 0.0378) + (\% \text{XSA}/100) \times 0.0239 \times \theta \end{aligned} \quad (\text{a})$$

式中 Cp^+ = combustion products (flue gas)

Inters = include CO_2 、 N_2 、 S_2 、 S_3 、argon、helium、and othe non-combustibles

$$\begin{aligned} \theta = & \% \text{CO} + \% \text{H}_2 + (\% \text{CH}_4 \times 4) + (\% \text{C}_2\text{H}_6 \times 7) + (\% \text{C}_3\text{H}_8 \times 10) + \\ & (\% \text{C}_4\text{H}_{10} \times 13) - (\% \text{O}_2 \times 2) \end{aligned}$$

燃氣成份含量分別為：

CH_4 14.41mole%、 C_2H_6 3.23mole%、 C_3H_8 2.42mole%、 $\text{I-C}_4\text{H}_{10}$ 0.76mole%、
 $\text{N-C}_4\text{H}_{10}$ 2.5mole%、 $\text{N-C}_5\text{H}_{12}$ 0.88mole%、 $\text{I-C}_5\text{H}_{12}$ 0.39mole%、 C_6^+ 2.3mole%
 H_2 73.11mole%、 H_2S 180 Vol ppm。

將各成份含量代入(a)式求出燃氣每 m^3 所生成之煙道氣體積(m^3)

$$\text{Volume Cp}^+/\text{Volume Fuel} = 5.945$$

$$\text{Volume Fuel 單位由 ft}^3 \text{ 換算成 } m^3 \quad 1\text{ft}^3 = 0.0283 m^3$$

$$\text{換算結果} = 5.945 \text{ ft}^3 \text{Cp}^+ / 0.0283 m^3 = 5.945 m^3 \text{Cp}^+ / m^3 (\text{fuel})$$

液態燃料(Liquid fuel)：

$$\begin{aligned} \text{ft}^3 \text{ Cp}^+/\text{lb} (\text{fuel}) = & (\%C \times 1.508) + (\%H \times 5.433) + (\%S \times 0.5650) + (\%CO_2^\oplus \times 0.0861) \\ & + (\%H_2O^\circ \times 0.2104) + (\%N \times 0.1353) - (\%O^\square \times 0.4477) + (\%XAS/100) \times [(\%C \times \\ & 1.508) + (\%H \times 4.493) + (\%S \times 0.5650) - (\%O^\square \times 0.5662)] \end{aligned} \quad (b)$$

燃料油成份元素分析分別為(wt%)

$$C = 86.03\% \text{、} H = 12.5\% \text{、} S = 0.5\% \text{、} N = 0.35\% \text{、} O = 0.625\% \text{、} \text{ash} = 0.05\%$$

將各成份含量代入(b)式求出燃料油每kg所生成之煙道氣體積(m^3)

$$m^3 \text{Cp}^+/\text{lb}(\text{fuel}) = 3.747$$

燃料單位由 lb 換算成kg而燃料油之比重(SP.Gr/60°F) = 0.934~0.9159 取平均值大約 = 0.92495。

$$\text{換算結果} = 3.747 \times 0.92495 m^3 \text{Cp}^+ / 0.454 \text{ kg}(\text{fuel}) = 7.634 m^3 \text{Cp}^+ / \text{kg}(\text{fuel})$$

由於燃油/燃氣進料配比=5、1.8，鍋爐蒸氣產生量皆維持於 84 ton/hr~94 ton/hr 間的負載及幾乎相近之空氣注入量的操作條件下，因此由圖 4-5、4-6 顯示燃油/燃氣進料配比=5，其煙道氣平均流速為 14.4 m/s，而燃油/燃氣進料配比=1.8，煙道氣平均流速為 12.6 m/s。由(a)、(b)二公式計算結果得知， $1 m^3$ 氣態燃料完全燃燒可產生 $5.945 m^3$ 煙道氣，而 1 kg 燃料油完全燃燒可產生 $7.634 m^3$ 煙道氣，所以燃油/燃氣進料配比=5，生成之煙道氣體積較多，因此於煙道器中其煙道氣流速快。

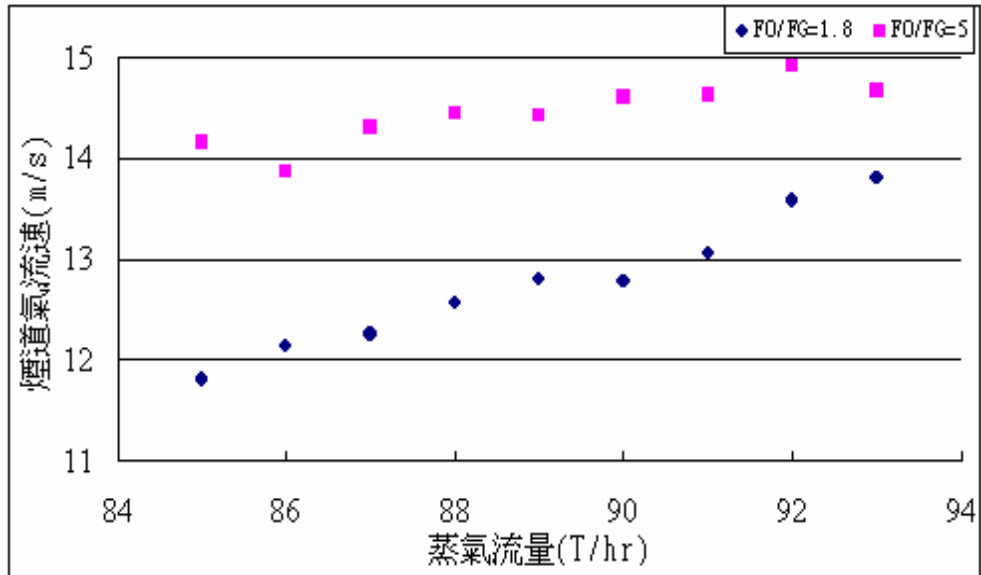


圖 4-5 蒸氣流量與煙道氣流速之關係

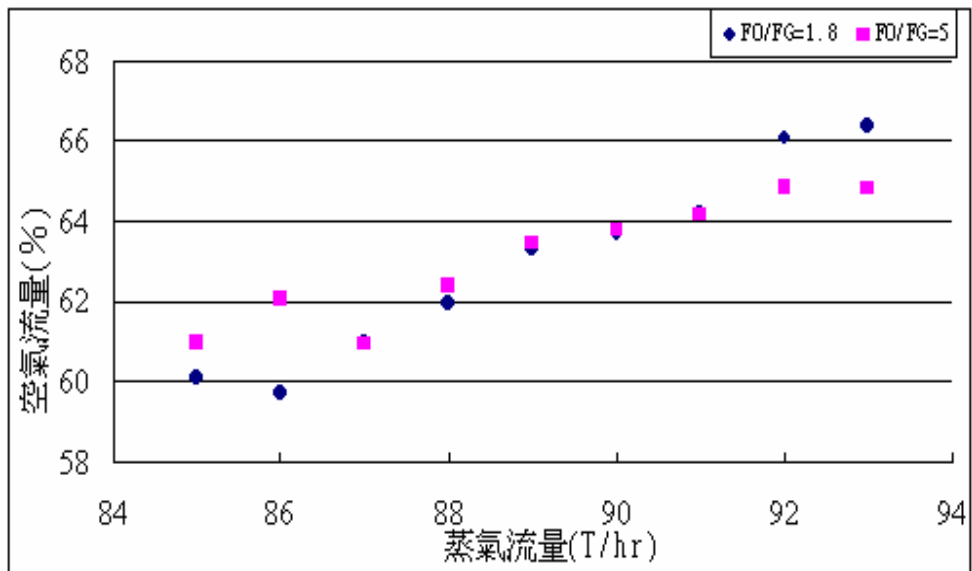


圖 4-6 蒸氣流量與空氣流量之關係

4-1-4 理論空氣量

氣態燃料：

$$\text{由公式 } A_o = 1/0.21(0.5H_2 + 0.5CO + 2CH_4 + 3C_2H_4 + 3.5C_2H_6 + 5C_3H_8 + 6.5C_4H_{10} - O_2) \quad (c)[\text{謝明輝, 2000}]$$

將氣態燃料各成份含量代入(c)式中求出燃氣每 1 Nm³所需理論空氣量(Nm³)。Ao = 5.2(Nm³)

燃料油(fuel oil)：

$$\text{由公式 } A_o = 8.89C + 26.7(H-O/8) + 3.33S \quad (d)[\text{謝明輝, 2000}]$$

將燃料油各成份含量代入(d)式中求出燃油每 1 kg所需理論空氣量(Nm³/kg)。Ao = 10.98(Nm³/kg)

由(c)、(d)二公式計算結果得知，氣態燃料所需理論空氣量為 Ao = 5.2 (Nm³)、而燃料油所需理論空氣量為 10.98 (Nm³/kg)，由此可知氣態燃料所需理論空氣量較燃料油所需理論空氣量少。

由圖 4-7、4-8 可知燃油/燃氣進料配比=5 因燃料用量較高以至所需理論空氣多，因此於因此於相同蒸氣產生量負載下，剩餘空氣 O₂ 含量低，又因燃油所含之碳量高，所以燃燒後產生之一氧化碳量較多，而燃油/燃氣進料配比=1.8 其一氧化碳生成量低及剩餘空氣含量高。

而圖 4-8 中燃油/燃氣進料配比=1.8 其過剩空氣量較燃油/燃氣進料配比=5 低之部份，原因為燃氣中氫氣含量急劇變化，以致所需空氣量急劇增加，而使過剩空氣量急劇降低。

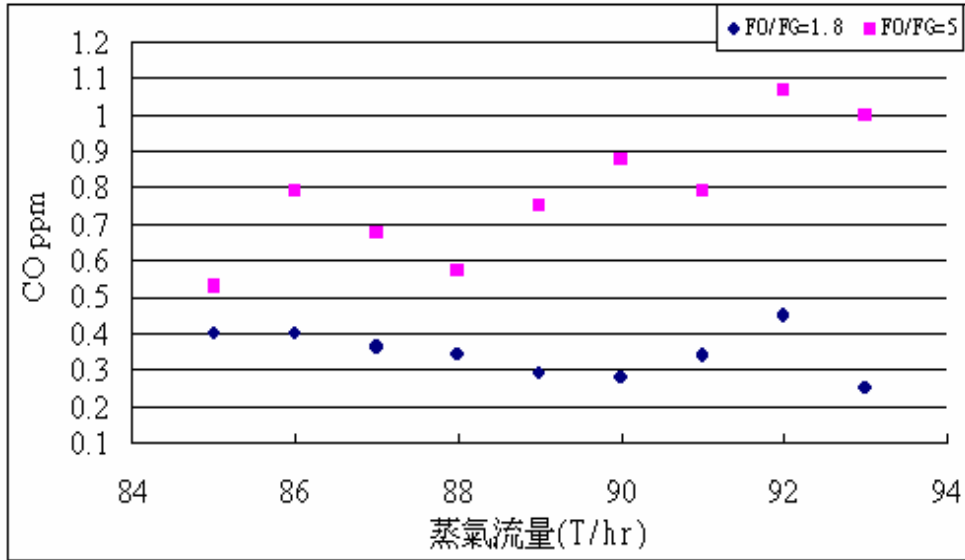


圖 4-7 蒸氣流量與 CO(ppm)之關係

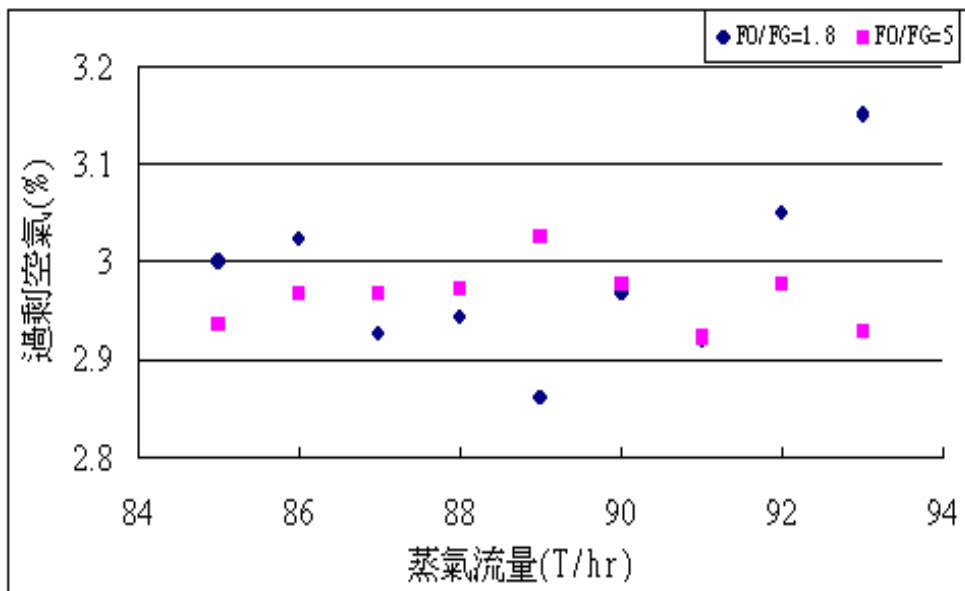
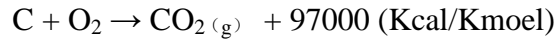
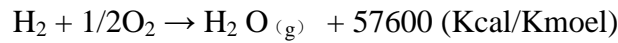


圖 4-8 蒸氣流量與過剩空氣之關係

4-1-5 氫氣 (H₂) 含量之影響



由上二式得知 H₂ 完全燃燒之發熱值為 57600(Kcal/Kmoel)，而 C 完全燃燒之發熱值為 97000(Kcal/Kmoel)，由此可知 H₂ 完全燃燒所產生之發熱值比 C 完全燃燒之發熱值為低。

圖 4-9 顯示燃氣中 H₂ 含量為 29 moel%，其淨發熱值為 9370(Kcal/Nm³)，隨著 H₂ 含量增高其淨發熱值愈低，當燃氣中 H₂ 含量為 90 moel% 時，其淨發熱值僅為 3765(Kcal/Nm³)。所以燃氣中 H₂ 含量較高，燃燒後生成較多水蒸氣，將會吸收一部分之潛熱，而降低所產生之熱值低，因造成鍋爐效率偏低。

再由上二式得知 H₂ 完全燃燒只需 0.5 moel O₂，而 C 完全燃燒需 1 moel O₂，由此可知燃料中含 C 數愈多其完全燃燒所需之 O₂ 量愈高。

由圖 4-10 顯示燃氣中 H₂ 含量為 29 moel%，所需之理論空氣為 9.8 Nm³，隨著燃氣中 H₂ 含量增高其所需之理論空氣相對降低，當燃氣中 H₂ 含量為 90 moel% 時，其所需之理論空氣為 3.8 Nm³。因實場採高過剩空氣之操作模式，所以燃氣中 H₂ 含量高，所剩餘之空氣量過高，將會提高鍋爐之出口溫度並增加爐膛氣體流速，因而造成鍋爐效率偏低及增加空污費之支付。

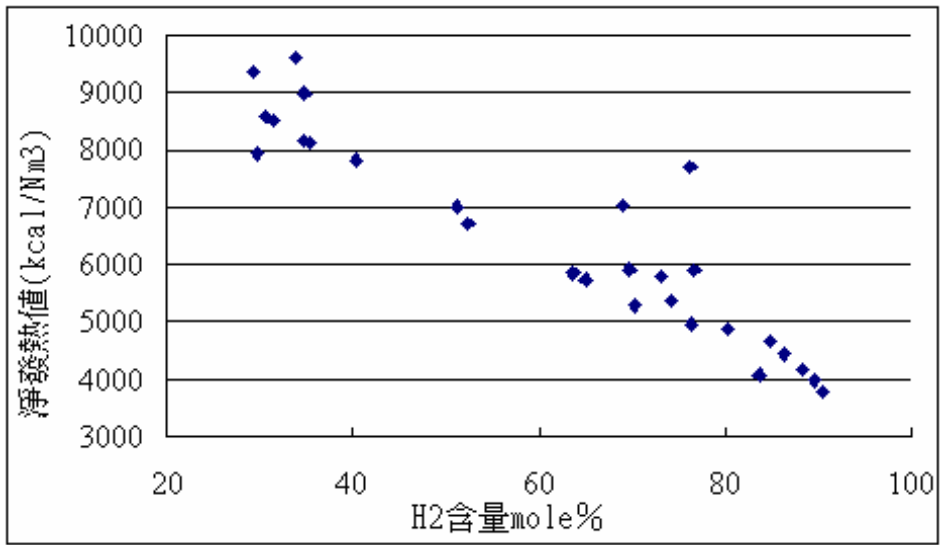


圖 4-9 H₂ 含量與淨發熱值之關係

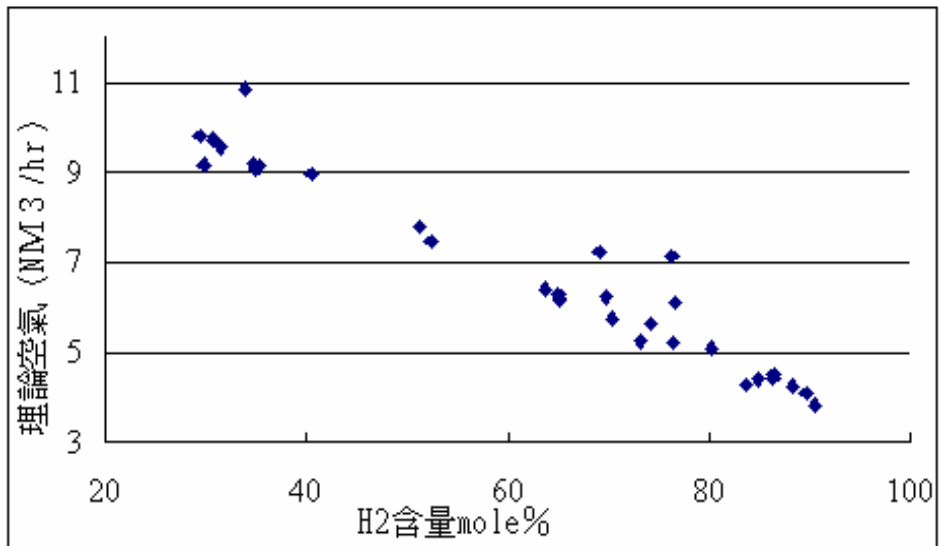


圖 4-10 H₂ 含量與理論空氣之關係

4-2 經濟效益推估

以一座 130 ton/hr 中壓鍋爐進行實廠測試，鍋爐蒸氣產生量維持於 84 ton/hr~94 ton/hr 間的負載下操作。調整燃油/燃氣進料配比，由 5 調整為 1.8 對燃燒狀況與鍋爐效益的影響，並作經濟效益分析。因此經由燃油/燃氣進料配比改變，測試結果顯示，氮氧化物、一氧化碳及過剩空氣等皆成下降趨勢。由於所使用之燃氣為製程中剩餘之氣體(Refining Gas)，原須排放至廢棄燃燒塔燃燒，因此提高燃氣使用量不但可以節省成本，又可減少廢棄燃燒塔的燃燒負荷，且達到資源再回收利用的效能，更可符合環保要求，達到降低氮氧化物形成量之目的。經濟效益分析如下：

1. 燃料效益

燃油每公秉價格為 6507.6 元、燃氣每 Ks 為 3558.2 元，以上價格為三個月的平均價格。

表 4-2 燃油/燃氣進料配比=5、每年所需燃料成本

| F.O/F.G=5 | 用量 | 價格 | 全年燃料成本 | 總計成本 |
|-----------|------------|-------------|---------------|---------------|
| F.O | 113.8 公秉/日 | 6507.6 元/公秉 | 272923012 元/年 | 324872732 元/年 |
| F.G | 40Ks/日 | 3558.2 元/Ks | 51949720 元/年 | |

表 4-3 燃油/燃氣進料配比=1.8、每年所需燃料成本

| F.O/F.G=1.8 | 用量 | 價格 | 全年燃料成本 | 總計成本 |
|-------------|-----------|-------------|---------------|---------------|
| F.O | 75.7 公秉/日 | 6507.6 元/公秉 | 181548963 元/年 | 291942118 元/年 |
| F.G | 85Ks/日 | 3558.2 元/Ks | 110393155 元/年 | |

燃油/燃氣進料配比由 5 調整為 1.8 每年可節省燃料成本為：32930614 元/年

2. 空污費效益

表 4-4 燃油/燃氣進料配比 5、1.8，每年空污費成本

| F.O/F.G | 煙道氣量 | NOx | 空污費 |
|---------|-------------------------|---------|-------------|
| 5 | 2999m ³ /min | 167 ppm | 4336171 元/年 |
| 1.8 | 2599m ³ /min | 152 ppm | 3437232 元/年 |

燃油/燃氣進料配比由 5 調整為 1.8 每年可節省空污費為：898939 元/年

五、結論與建議

5-1 結論：

本研究選定不同之燃油/燃氣進料配比，探討其對氮氧化物之影響、尋找最佳化操作條件、建立省能源且能夠降低氮氧化物之排放系統，提供中壓蒸氣鍋爐高效率且環保之操作條件。

1. 燃油/燃氣進料配比=5.0 調整為 1.8 氮氧化物排放濃度由 167 ppm 降少為 152 ppm，可降低氮氧化物排放濃度 15 ppm，其減少率為 8.5%。
2. 燃油/燃氣進料配比=5.0 調整為 1.8，每年可節省燃料成本為 32,930,614 元。
3. 燃油/燃氣進料配比=1.8 鍋爐平均效率為 91.17%，而燃油/燃氣進料配比=5 鍋爐平均效率為 91.28%。燃油/燃氣其進料配比=1.8 其鍋爐平均效率較低之原因為，燃氣中 H_2 含量較高致使燃燒熱值偏低且燃燒後將生成較多水蒸氣而吸收一部分潛熱之原因。
4. 燃油/燃氣進料配比=5，煙道氣其平均流速為 14.4 m/s，而燃油/燃氣進料配比=1.8 其煙道氣平均流速為 12.6 m/s，因此將燃油/燃氣進料配比=5.0 調整為 1.8，每年因此可減少 898,939 元之空污費支付。
5. 燃油/燃氣進料配比=5 因燃料用量較高以至所需理論空氣多，因此於相同蒸氣產生量負載下，剩餘空氣 O_2 含量低，又因燃油所含之碳量高，所以燃燒後產生之一氧化碳量較多，而燃油/燃氣進料配比=1.8 其一氧化碳生成量低及剩餘空氣含量高。
6. 由於過剩空氣量降低，減少鍋爐爐膛中氣體的流動速度，使爐膛輻射區域熱能上升至對流區速度較慢，因而使鍋爐出口溫度及煙道出口溫度因此而降低。
7. 由於所使用之燃氣為製程中剩餘之氣體(Refining Gas)，原須排至廢棄燃燒塔燃燒，因此提高燃氣用量又可減少廢棄燃燒塔的燃燒量達到資源再回收利用的效能。
8. H_2 完全燃燒之發熱值為 57600(Kcal/Kmoel)，而 C 完全燃燒之發熱值為 97000(Kcal/Kmoel)。所以燃氣中 H_2 含量較高，燃燒後生成較多水蒸氣，將會吸收一部分之潛熱，而降低所產生之熱值低，因造成鍋爐效率偏低。
9. H_2 完全燃燒只需 0.5 moel O_2 ，而 C 完全燃燒需 1 moel O_2 ，由此可知燃料中含 C 數愈多其完全燃燒所需之 O_2 量愈高。隨著燃氣中 H_2 含量增高其所需之理論空氣相對降低。

5-2 建議：

由於此研究鍋爐採高過剩空氣量操作，因此其煙道氣排放溫度高達 140~148°C，所以可將其熱能回收再利用，使溫度降低至 100~110°C，且過剩空氣量有很大的調整空間。其方式可為：

- 1.增設空氣預熱器。利用煙道氣與新鮮空氣進行熱交換，提高注入空氣溫度，如此不但可降低爐膛負荷，且可進一步節省燃料用量。
- 2.再增設一套省煤器。以水蒸氣與煙道氣再次熱交換，回收煙道氣的熱量。
- 3.於實際操作時所供應之空氣比值 m 為 1.4~1.6，比理論空氣量多 11681.4~20829.95(Nm³/hr)，若根據文獻建議油氣並燃之空氣比值 m 為 1.1~1.3，其實際空氣供應量為 45400~53700(Nm³/hr)，由此推估其過剩空氣 O₂ 含量操作可再降低至 1.5%。。

參考資料

- 1.中技社,“空氣污染減量評估資料庫(小型鍋爐)”,經濟部工業局環保技術輔導計畫.
- 2.李公哲,“環境工程”,茂昌圖書有限公司,台北,2002, pp. 370-383.
- 3.林政綱,林國雄,洪培元,黃政賢,劉光宇,“空氣污染”,高立圖書股份有限公司,台北,1997, pp.297-323.
- 4.林水田,“石油化學技術第三冊”,中國石油股份有限公司,台北,1997, pp.4.260-262.
- 5.涂寬,“進入汽電共生的世界”,全等科技圖書股份有限公司,1991,台北, pp.173-178.
- 6.許安國,張哲穎,林大惠,吳庭年,蔡健忠,張文振,李文伯,“以燃燒調整法降低燃油鍋爐氮氧化物排放之研究”,中華民國燃燒協會會刊,NO.36,2001, pp.40-53.
- 7.張乃斌,“垃圾焚化廠系統工程規劃與設計”,茂昌圖書有限公司,1992,台北,第六章, pp,6-6.
- 8.張君正,張木彬,“氮氧化物生成機制與控制技術之探討”,工業污染防治, NO.50,1994, pp.19-35.
- 9.張木彬,李窘銘,吳非霖,呂榮峰,蔡健忠,楊世森,“以介電放電技術去除中小型鍋爐氮氧化物之初步研究”,中華民國燃燒協會會刊,NO.37,2007, pp.27-49.
- 10.翁瑞裕,“選擇性觸媒還原脫硝法”,工業污染防治,NO.57,1996, pp.140-155.
- 11.詹德隆,“鍋爐燃料與燃燒”,中華民國鍋爐協會,1998, pp.67-87.
- 12.賴正昕,劉國棟,黃自立,“選擇性觸媒還原法排煙脫硝系統(SCR De-NOx)控制實務”,工業污染防治,NO.57,1996, pp.110-125.
- 13.萬皓鵬,黃一德,柯旭勛與楊熾森,“燃煤汽電共生鍋爐再燃燒技術原理與應用”,再燃燒技術降低氮氧化物研討會,2002, pp.57-74.
- 14.楊建興,邱谷川,“降低火力機組氮氧化物的實例說明”,中華民國燃燒協會會刊,NO.36,2001, pp.18-28.
- 15.謝明輝,“鍋爐構造與操作”,中華民國鍋爐協會,2000, pp.426-446.
- 16.楊士雲,張志成,“簡介低氮氧化物燃燒技術”,化工技術,第三卷第七期,1995,

- pp146-159.
17. 劉蘭萍, “氮氧化物控制技術與應用實務”, 化工技術, 第七卷第六期, 1999, pp.228-239.
 18. 羅成信, “以尿素溶液取代氨水或液氨應用於選擇性觸媒還原法(SCR)脫硝系統(De-NOx)”, 工業污染防治, NO.57, 1996, PP.128-137.
 19. ”總量管制空氣污染物削減技術”, 經濟部工業局, 2002, pp.183-219.
 20. A. Van der Rest, G. Crociani, M. Fontaine, W. Hafker, P. Goodsell, G. Lsaak, J. Marvillet, H. Sutherland, H. Schipper, ‘Best Available Technigues to Reduce Emission Form Refineries-Air’, Concawe, 1999, pp.17-26.
 21. A.A. Konnov, G. Colson, J. De Ruyck, “NO Formation Rates For Hydrogen Combustion In Stirred Reactors”, Fuel Vol.80, 2001, pp.49-65.
 22. Angelos Kokkinos, “NOx Emissions Controls Gas and Oil-Fired Boilers”, ABB C-E Services, Inc, 1994.
 23. Carl R. Bozzuto, Robert J. Moriarty, “Comparison of Current NOx Control Technologies”, ABB C-E Services, Inc, 1994.
 24. G. Bittner, O. Briggs, W. Lauer, “ABB C-E Services’ RSFC™ Wall Burner For Oil ,Gas and Coal Retrofit Applications”, ABB C-E Services, Inc, 1994.
 25. Koji Hase and Yasumichi Kori, “Effect of Premixing of Fuel Gas and Air On NOx Formation”, Fuel Vol.75, 1996, pp.1509-1514.
 26. Leslie L. Sloss et al, “Nitrogen Oxides Control Technolgy Face Book”, Noyes Data Corp, 1992, pp.60-119.
 27. Ladislav Bebar, Vit Kermes, Petr Stehlik, Josef Canek, Jarosav Oral, “Low NOx Burners-Prediction of Emissions Concentration Based on Design, Measurements and Modelling”, Waste Management VO.22, 2002, pp.443-451.
 28. Ming Wei, Yunhong Wang, Lothar Reh, “Experimental Investigation of The Prevaporized (vpl) Combustion Process For Liquid Fuel Lean Combustion”, Chiemical Enginneering and Processing 41, 2000, pp.157-164.
 29. P. Glarborg, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, “Fuel Nitrogen Coverision in Solid Fuel Fired Systems”, Progress in Energy and Combustion Science VO.29, 2003, pp.89-113.

30. R. J. Reed, "North American Combustion Handbook", North American Mfg. Co, 1983, pp.45-67.
31. Richard Lafiesh, Don Madure, p.e., Groton, ct, "Field Demonstration of ABB C-E Services' RSFC™ Wall Burner For Oil and Gas Retrofit Applications", ABB C-E Services, Inc, 1994.
32. Robert c. Steele, Philip c. Malte, David G. Nicol, and John C. Kramlich, "NOx and NO in Lean-Premixed Jet-Stirred Flame", Combustion and Flame VO.100, 1995, pp.440-449.
33. S. Schafer, B. Bonn, "Hydrolysis of HCN as an Important Step in Nitrogen Oxide Formation in Fluidised Combustion. Part 1. Homogeneous Reactions", Fuel VO.79, 2000, pp.1239-1246.
34. S.C. Hill, L. Douglas Smoot, "Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems", Progress in Energy and Combustion Science VO.26, 2000, pp.417-458.
35. William P. Partridge Jr and Normand M. Laurendeau, "Nitric Oxide Formation By Inverse Diffusion Flames In Staged-Air Burners", Fuel Vol.74, 1995, pp.1424-1430.
36. Yuriy Khavkin, ph.D. 'Combustion System Design A New Approach', Pennwell Publishing Company, pp.11-46.