

空氣污染防治與碳捕捉技術

空氣污染防制專責人員在職訓練課程





簡報大綱

- 01 固定污染源排放管道
戴奧辛 (Dioxins) 之來源、危害與防制
- 02 固定污染源排放管道
汞排放與控制
- 03 固定污染源排放管道
氮氧化物來源、危害與控制
- 04 碳捕捉與再利用技術





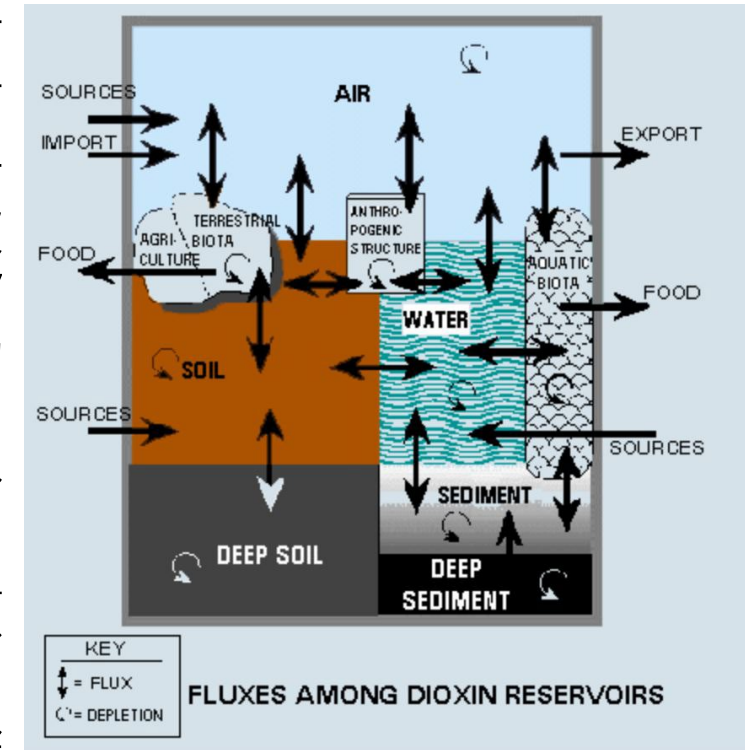
01

固定污染源排放管道 戴奧辛 (Dioxins) 之來 源、危害與防制



固定污染源排放管道戴奧辛 (Dioxins) 之來源、危害與防制

- ◆ 戴奧辛是環境污染物，屬於「12大危害物」，是一組被稱為持久性有機污染物 (POPs) 的危險化學物質。戴奧辛之所以引起關注是因其具有非常大的潛在毒性。實驗證明它們可以損害多種器官和系統。戴奧辛一旦進入人體，就會長久駐留，因為其本身具有化學穩定性並易於被脂肪組織吸收，並從此長期積蓄在體內。它們在體內的半衰期估計為7至11年。在環境中，戴奧辛容易聚積在食物鏈中。動物在食物鏈中的位置越高，戴奧辛聚積的程度就越高。
- ◆ 在全球環境中均可發現戴奧辛，戴奧辛聚積在食物鏈中，主要存在於動物脂肪組織內。
- ◆ 人類接觸戴奧辛，90%以上是通過食物，主要是肉類、乳製品、魚類和貝殼類食品。許多國家當局已制訂食物供應監測規劃。
- ◆ 戴奧辛是一類劇毒物質，可導致生殖和發育問題，損害免疫系統，干擾激素，還可以導致癌症。
- ◆ 由於戴奧辛普遍存在，因而所有人都有接觸環境，總體上不會影響人類健康，但由於很高的潛在毒性，需要努力採取措施減少目前環境的接觸。
- ◆ 預防或減少人類接觸戴奧辛的最佳途徑是通過控制源頭，也就是說，嚴格控制工業過程，以減少戴奧辛的形成。



戴奧辛與多氯聯苯

◆ 一般人所稱之**戴奧辛** (Dioxin，大陸稱之為**二噁英**) 是兩大類含氯化合物家族的統稱，即**氯化戴奧辛** (Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, **PCDDs**) 與**氯化呋喃** (Polychlorinated Dibenzofurans, **PCDFs**)。兩大類化合物的苯環上8個氫原子皆可被氯 (或其他鹵元素) 原子所取代，因此各有8種**同族物 (Homologue)**。因為氯化位置及數量之不同，氯化戴奧辛共有75種同類異構物 (Congeners)，而氯化呋喃則有135種同類異構物，故總計氯化戴奧辛物質 (包括戴奧辛及呋喃) 應有210種可能之氯化組合。

◆ 多氯聯苯亦是一氯化有機物家族的統稱，其基本化學結構與戴奧辛相近，為兩苯環中間由一單鍵連接，而在苯環上的氫能被氯或其他鹵素 (如溴) 所取代，因此，不同含氯數及氯化位置的組合，使多氯聯苯有10種同族物 (Homologue) (1-10氯)，而其同類異構物 (Congeners) 共有209種。

Compound	Molecular Wt	Chemical structure
PCBs	188-498	
PCDDs	218-460	
PCDFs	202-444	
PBDDs	263-816	
PBDFs	247-800	

戴奧辛與多氯聯苯的特性

◆ 不同氯化戴奧辛異構物之化學、物理及生物特性皆不盡相同，但一般而言，

- ① 其化學上的共通特性包括高化學安定性、結構穩定、不易起化學作用、抗酸鹼性佳、水溶性低（疏水性，Hydrophobic）、低揮發性、不易水解等；在物理上的共通特性包括不易被熱解（ $>700^{\circ}\text{C}$ 以上）與不易被光解。屬於POPs的戴奧辛物質不易被微生物分解，因此在環境中有極佳的穩定性。
- ② 例如TCDD在土壤中的半生期可達12年之久。大部分的戴奧辛在生物體內不易被代謝，因此具有生物累積 (Bioaccumulation) 與生物放大 (Biomagnification) 作用，TCDD在人體的生物半生期 ($t_{1/2}$) 約有7年之久。

◆ 不同PCBs異構物的物理及化學性質不盡相同，此差異性也影響這些異構物在自然界中之分布、分解、傳輸，以及其在生物體內之代謝、排除、蓄積、毒害作用等特性。

◆ 一般而言，多氯聯苯與戴奧辛的物化特性相似，包括不易導電、熱導性佳、不可燃、化學穩定性、不易被氧化、還原或水解、揮發性低、抗強酸鹼等特性。多氯聯苯異構物的水溶性極低，且與含氯數呈負相關之關係。多氯聯苯多為可燃性的液體，而含氯數愈多，則黏稠度增加，而經燃燒後，會產生毒性強的氯化氫以及氯化戴奧辛與呋喃。

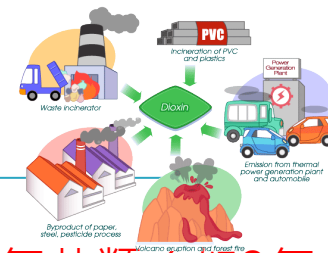
戴奧辛污染源

- ◆ 戴奧辛主要是工業過程的副產品，但也可能來自于自然過程，如火山爆發和森林火災。戴奧辛是冶煉、紙漿氯漂白和一些除草劑和殺蟲劑製造等各種生產過程的有害副產品。在戴奧辛被排放到環境中這個問題上最難辭其咎的，莫過於垃圾（固體廢物和醫院廢物等）的焚燒，主要原因是燃燒不充分所致。現有技術已具備廢物焚燒低排放控制能力。
- ◆ 盡管戴奧辛來源於本地，但環境分布是全球性的。世界上幾乎所有媒介上都被發現有戴奧辛。這些化合物聚積最嚴重的地方是在土壤、沉澱物和食品，特別是乳製品、肉類、魚類和貝殼類食品中。其在植物、水和空氣中的含量非常低。
- ◆ PCB工業廢油的大量儲存，其中許多含有高濃度的PCDFs，這種現象遍及全球。長期儲存以及不當處置這種材料可能導致戴奧辛洩漏到環境中，導致人類和動物食物污染。PCB廢物很難做到在不污染環境和人類的情況下處理掉。這種材料需要被視為危險廢物，並且最好在專門的設施中通過高溫焚燒處理。

戴奧辛的產生與排放

- ◆ 在所有毒性物質的管理上，戴奧辛物質是最棘手的化合物之一，最主要原因為戴奧辛並非單一之化合物，且無任何工業的用途。因此，除研究外，無人刻意製造此類化合物。環境中發現之戴奧辛多為天然生成，尤其在一些燃燒或高溫的條件下，只要有適當的前驅物（**Precursor**，包括含苯環與氯的物質）的存在，戴奧辛即可能形成。綜合許多研究之結果，有利於戴奧辛形成的環境條件包括：高溫（250-400°C）、強鹼狀態、紫外線暴露、自由基物質的存在等。
- ◆ 由於戴奧辛包括210種不同的異構物，不同排放源所產生戴奧辛異構物的種類與濃度也不盡相同，此特殊的異構物混合**形式（Pattern**，包括種類與濃度）如同人類的指紋一般，可作為鑑定污染源的依據。例如使用五氯酚所造成戴奧辛污染的環境樣本中，通常可發現含有較高濃度的1,2,3,4,6,7,8-七氯呋喃與八氯呋喃，而以氯氣漂白的造紙作業所產生的戴奧辛則以2,3,7,8-四氯戴奧辛與四氯呋喃為主。

戴奧辛的產生與排放



(一) 特殊化合物的製造(Chemical Manufacturing)

戴奧辛在一些氯化化合物的合成過程中以雜質的形態被產生。例如製造多氯聯苯、氯酚類（1-5氯酚）、氯苯類（如3氯苯）、氯苯氧基醋酸類除草劑2,4-D (2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid) 及2,4,5-T (2,4,5-Trichloro Phenoxyacetic Acid) 等化合物時，皆能產生不等量的戴奧辛。表10.8列舉出一些化合物中所含戴奧辛的濃度，而目前多數皆已停止生產。

(二) 造紙及紙漿製程 (Paper and Pulp Process)

植物組織經氯化漂白後，形成氯酚物質，再經高溫氧化之作用而形成氯化戴奧辛。目前歐美一些先進國家已要求造紙業不能使用氯氣漂白，而須以二氧化氯或其他漂白劑代替，以減少戴奧辛之產生。

(三) 燃燒 (Incineration)

只要所燃燒之物質含有氯、酚類或苯類化合物，且燃燒條件適當，則可能產生戴奧辛物質，而已證實之燃燒產生源包括：焚化爐、香菸、食物燒烤、塑膠或多氯聯苯或木柴（森林火災）之燃燒，引擎燃燒汽、柴油等。在自然界中，燃燒為戴奧辛最主要產生的來源。

(四) 金屬冶煉 (Metallurgical Processes)

戴奧辛可在不同的金屬煉製過程中產生，這些包括金屬礦提煉、廢金屬回收、煉鋼等，而一些金屬本身即為戴奧辛合成反應的良好觸媒。

(五) 生物與光化學合成 (Biological and Photochemical Synthesis)

相關的研究發現細菌或實驗室培養之人體細胞可將氯酚物質藉由酵素作用合成戴奧辛。此類產生源包括堆肥與廢水處理所產生的污泥。另外，紫外線也具有將含氯數較多的酚類物質光解後重組而產生戴奧辛的能力，但與其他產生源相較之下，此類作用之戴奧辛產量應不顯著。

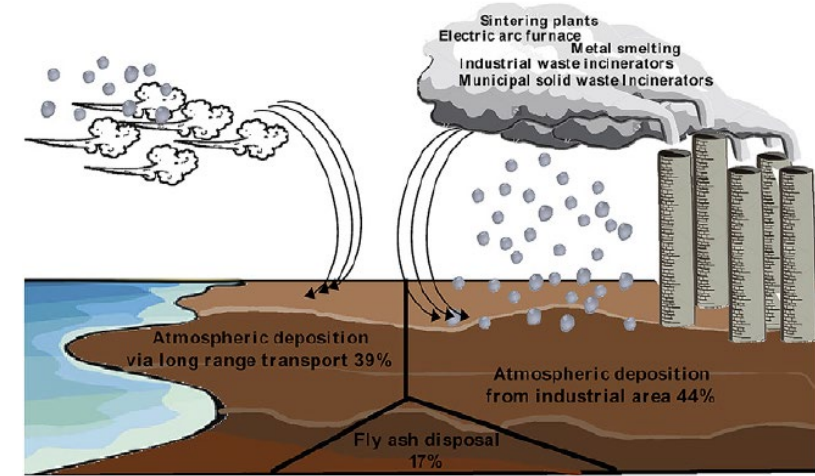
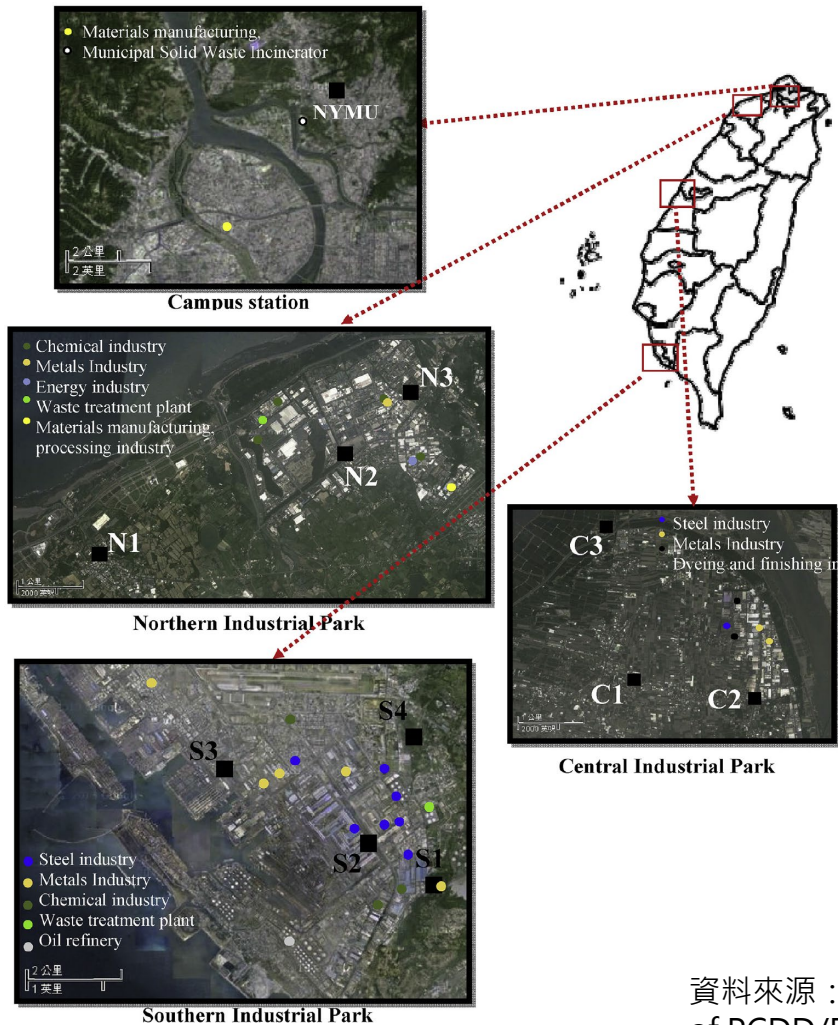
戴奧辛戴奧辛 / 多氯聯苯的環境傳輸與宿命

- ◆戴奧辛與多氯聯苯皆屬於UNEP定義的持久性有機物染物，可藉不同的釋出方式由產生源排入一般環境中，並藉由揮發、長程傳輸、乾/溼沉降、光解、生物蓄積與放大、生物降解等不同的自然作用散布於不同的環境介質或生物體內。
- ◆由於其物化特性的差異，不同戴奧辛/多氯聯苯的異構物皆有不同的環境宿命。焚化爐或不同形式的燃燒是環境中戴奧辛的主要來源。戴奧辛由這些排放源的煙道排出後，將直接進入大氣中，其中大部分會吸附於懸浮微粒上，其他則以氣態形式散布於空氣中。大氣中的戴奧辛可被紫外線或一些自由基以去氯作用 (Dechlorination) 轉換為氯數較少的異構物，而其在空氣中的停留時間則不等，推估約為0.5天（單氯）至9.6天（8氯），而TCDD約為0.8-2天。

戴奧辛戴奧辛/多氯聯苯的環境傳輸與宿命

- ◆ 乾或溼沉降是戴奧辛/多氯聯苯被帶至地表水體或土壤的最主要機制。由於強疏水性（高脂溶性）之故，在水體中的戴奧辛皆附著於懸浮固體物質、溶解性有機物質或生物體內，或沉降於底泥，其中僅有少部分可被光解，而揮發回大氣或生物降解的作用則相當不顯著。一般而言，含氯數較少或氯化於2、3、7或8位置的戴奧辛異構物較易被光解。戴奧辛對底泥的吸附力極佳，除因擾動作用而被再懸浮 (re-Suspend) 或被底棲生物吸收外，絕大部分將停留於底泥中。
- ◆ 厭氧性的微生物作用僅能相當有限的去除少部分累積於底泥中的戴奧辛，而其降解半生期可能長達數年之久。通常含氯數較少的多氯聯苯較易揮發，而較多氯者則易附著於水中有機物質或蓄積於生物體內。水中多氯聯苯的降解主要是靠去氯反應為主的光解作用，但速率卻相當緩慢，半生期長者亦能達數百日以上。不論是在厭氧或好氧狀態下，多氯聯苯在水中的微生物降解並不顯著。
- ◆ 戴奧辛/多氯聯苯對土壤的親和力也極強，因此也不易進行垂直的遷移，而土壤中有機質的含量會影響其對兩者的吸附能力。在土壤中的戴奧辛，僅有極微量會揮發返回大氣，而有些附著於表面土壤顆粒者則可能會被風力或地表逕流傳至他處。光解與微生物作用是土壤中戴奧辛降解的主要機制，但仍相當緩慢。戴奧辛在接近地表土壤中的半生期約為9-15年、在地表下可能高達25-100年，而在底泥厭氧的狀態下之半生期也可達100年之久。

臺灣土壤及大氣沉降PCDD/Fs來源解析



- 在84個土壤樣品中的PCDD/Fs平均濃度為10.4 pg WHO-TEQ/g，57個大氣沉降樣品的PCDD/Fs平均濃度為7.39 pg WHO-TEQ/m²/day。
- 土壤中83%的PCDD/Fs是來自於工業活動的大氣沉降（約44%，包括都市垃圾/事業廢棄物焚化爐、燒結廠、**電弧爐**和鋁回收製程等）和長程傳輸（約39%），剩下的17%則主要源於飛灰處置。

資料來源：Tuan Hung Ngo, Han Hsing Tsou, Ya Fang Chen, Yuan Wu Chen, Kai Hsien Chi, "Sources identification of PCDD/Fs in soil and atmospheric deposition in Taiwan", Chemosphere, 208 (2018) 374-381.

戴奧辛生成原因

- ◆ 在生態環境中，戴奧辛是非常穩定的化合物，生化分解幾乎是微乎其微，光分解是自然界的主要分解反應。依據義大利Seveso 事件之研究結果顯示，2,3,7,8-TCDD在土壤中的半衰期大約是9.1 年。
- ◆ 主要生成原因為廢棄物成分中 C、H、O、N、Cl等元素，於燃燒過程中可能先形成部分不完全燃燒之碳氫化合物(CnHm)，當CnHm因爐內燃燒狀況不良（如氧氣不足，缺乏充分混合及爐溫太低等因素）而未及時分解為CO₂與H₂O時，可能與廢棄物或廢氣中之氯化物（如NaCl，HCl，Cl₂）結合形成PCDD/PCDF、氯苯及氯酚等物質。其中氯苯及氯酚之破壞分解溫度較PCDD/PCDF高出約100°C左右，若爐內燃燒狀況不良，尤其在二次燃燒段內混合不夠或停留時間太短，更不易將其去除而成為PCDD/PCDF於爐外低溫再合成之前驅物質 (Precursor)。由於完全燃燒並不容易達成，氯苯、氯酚等前驅物質隨廢氣自燃燒室排出後，可能由廢氣中飛灰之碳元素所吸附，並在特定溫度範圍（250°C-400°C，300°C時最顯著），於飛灰顆粒所構成之活性接觸面上，被金屬氯化物（如CuCl₂及FeCl₂）催化反應生成PCDD/PCDF，此種作用被稱為再合成反應 (De Novo Synthesis)。
- ◆ 再合成反應除須具備前述之特定溫度範圍、由飛灰所提供之碳元素、催化物質與活性接觸面及前驅物質外，廢氣中充分之氧含量與水分含量亦扮演著重要的角色。在典型的垃圾焚化爐中，因多是以過氧燃燒，且由於垃圾中之水分含量原本就較高，再加上重金屬物質經燃燒揮發後多凝結於飛灰上，廢氣中亦含有多量之HCl氣體，故正巧提供了符合PCDD/PCDF再合成的環境，而再合成反應亦成為垃圾焚化廢氣中產生PCDD/PCDF之主要原因。

高溫系統中戴奧辛之生成機制

◆ 爐外低溫再合成 (250-400 °C)

- **De Novo**合成反應：從飛灰上所含的巨碳分子（殘留碳）及有機氯或無機氯的混合基質，在低溫時反應生成。

◆ 前驅物異相催化反應

- 經由不完全燃燒存在於氣相中的有機前驅物質，如氯酚、氯苯等，藉著與飛灰表面的結合及催化反應而產生。

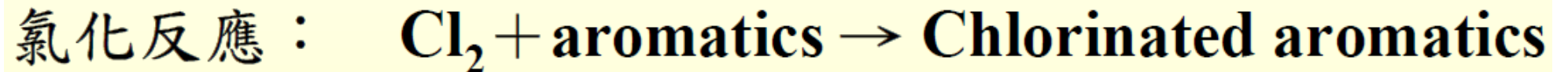
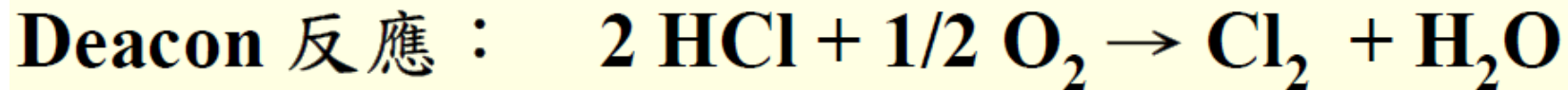
De Novo合成反應

- ◆ 主要是由不完全燃燒的碳粒（與戴奧辛結構不相關的巨分子碳結構）經一連串的氯化、氧化及縮合等反應而轉換成戴奧辛。一般巨分子碳結構包括殘餘碳、活性碳、煤灰 (**Soot**) 等。
- ◆ 此反應除須具備**特定溫度範圍 (250-400°C)**、由飛灰所提供之巨碳分子、催化物質（**Cu**及**Fe**等）及吸附/活性位置外，廢氣中高濃度的**HCl**，正巧提供了符合**De Novo**再合成的環境，再合成反應亦成為高溫燃燒過程中戴奧辛生成的主要原因。

De Novo合成反應之氯化反應

◆ 一般氯化路徑如下所述

- 迪亞康反應 (**Deacon Reaction**)：即藉由飛灰中**Cu**結構中的芳香族等物質進行氯化作用，產生氯化芳香族環狀物（如得催化活性將**HCl**反應成**Cl₂**，而**Cl₂**易與巨碳氯苯及氯酚等），如下式所示：



- 氯化金屬直接經由熱裂解反應產生氯氣：飛灰上所含之**CuCl**及**FeCl₂**等氯化金屬在約**300°C**時，可經由本身的熱裂解而產生**Cl₂**。

De Novo合成反應之氧化反應及縮合反應

◆ 氧化反應

- 氧氣在戴奧辛De Novo合成反應中扮演的角色如下所述：
 - ① 迪亞康反應必須在有氧的環境下進行。
 - ② 飛灰上的含氯巨碳分子經由氧化生成小分子，此小分子包括戴奧辛及戴奧辛的前驅物質（如氯苯及氯酚等）。

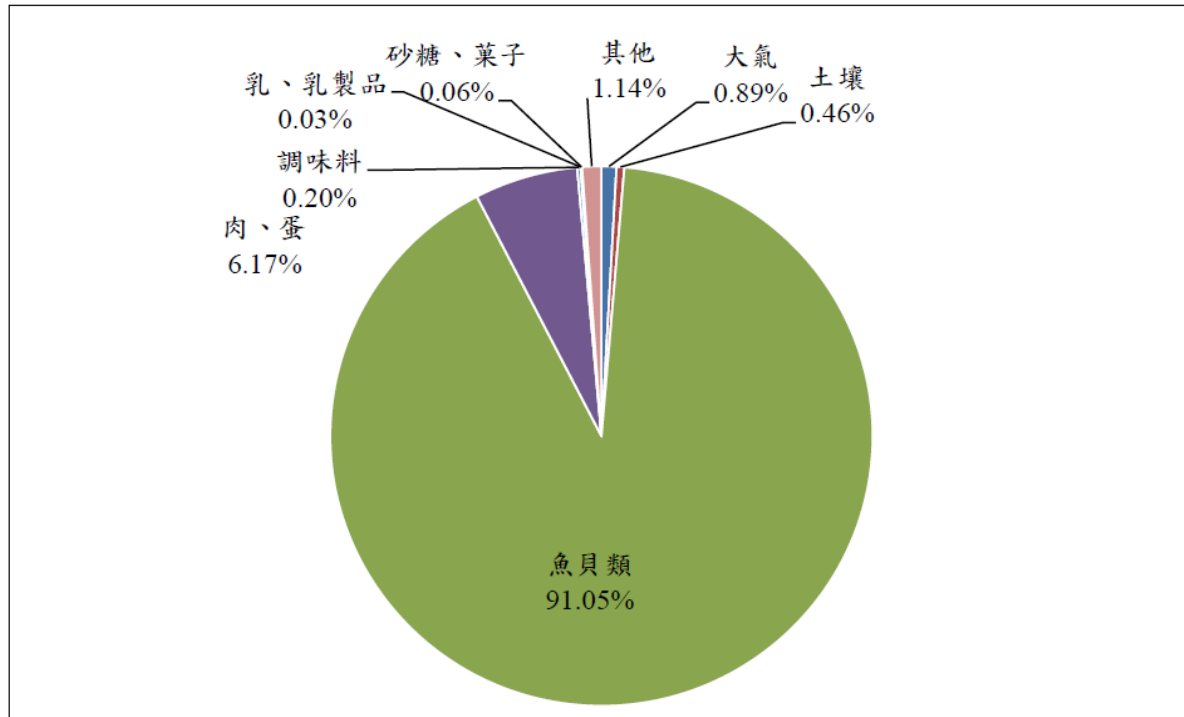
◆ 縮合反應

- 芳香族結構中環的縮合反應如下所述：
 - ① 飛灰上的催化金屬降低了縮合反應所需的活化能，促使單環官能基芳香族（氯苯及氯酚等）縮合成三環芳香族化合物（戴奧辛）。

戴奧辛對人體健康的影響

- ◆ 人類短期接觸高劑量的戴奧辛，可能導致皮膚損害，如氯痤瘡和皮膚色斑，還可能改變肝臟功能。長期接觸則會牽涉到免疫系統、發育中的神經系統、內分泌系統以及生殖功能的損害。
- ◆ 動物慢性接觸戴奧辛已導致幾種類型的癌症。世衛組織國際癌症研究所於1997年和2012年對TCDD進行了評價。根據動物資料和人類流行病學資料，世衛組織國際癌症研究所將TCDD分類為「已知人類致癌物」。不過，TCDD並不影響遺傳物質，並且低於一定劑量的接觸，致癌風險可以忽略不計。
- ◆ 由於戴奧辛普遍存在，因而所有人都有接觸的環境且身體裡都有一定程度的戴奧辛，也就產生了所謂的機體負擔。目前，正常環境的接觸總體上不會影響人類健康。然而，由於這類化合物具有很高的潛在毒性，需要採取努力來減少目前環境的接觸。
- ◆ 易感群體：發育中的胎兒對戴奧辛最為敏感。新生兒的器官系統迅速發育，也可能更易受到一定影響。一些個人或群體可能因為飲食（如某些地方大量食用魚類）或職業（如造紙業、焚化廠及危害廢物處理場工作人員）而大量接觸戴奧辛。

戴奧辛對人體健康的影響



- 註：1. 環境省以環境省「ダイオキシン類相關環境調査結果」及厚生労働省「由食品攝取戴奧辛之一日攝取量調査(厚生労働科学研究)」計算而得。
2. 資料來源：日本環境省環境保健部環境リスク評価室「日本人における化学物質のばく露量について－化学物質の人へのばく露量モニタリング調査(2011～)－」，2017。

圖2-4 日本戴奧辛每日攝入之來源分析(2014年)

◆ 日本2011-2016年平均值0.49 pg-TEQ/kg 體重/日，範圍為0.035-2.4 pg-TEQ/kg 體重/日，2016年估計之戴奧辛攝入量平均值為0.44 pg-TEQ/kg 體重/日，均未超過每日耐受攝取量4 pg-TEQ/kg 體重/日。

毒性當量係數 (Toxic Equivalency Factors, TEFs) for Dioxins, Furans and Dioxin-like PCBs

TABLE 19.2 Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Dioxins, Furans and Dioxin-like PCBs.

Congener	TEF				
	I-TEF	Van den Berg et al. (1998)			Van den Berg et al. (2006)
	Human	Human and Mammals	Fish	Bird	Human and Mammals
PCDDs					
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.5	0.05	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.01	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.1	0.01	0.001	<0.001	0.01
OctaCDD	0.001	0.0001	–	–	0.0003
PCDFs					
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.05	1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.05	0.1	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.5	1	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
OctaCDF	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003

不同物質的毒性比較

- ◆ 在動物實驗中，白喉毒素 (Diphtheria Toxin)、破傷風毒素 (Tetanus Toxin) 和肉毒桿菌毒素 (Botulinum Toxin A) 的毒性分別是TCDD毒性的3、10,000和30,000倍。
- ◆ Seveso dioxin的毒性是黴菌毒素 (Mycotoxin) 的10倍、番木鱉鹼/馬錢子鹼 (Strychnine) 和箭毒 (Curare) 的500倍、尼古丁 (Nicotine) 的1,000倍。
- ◆ 戴奧辛的動物實驗半致死計量 (LD_{50}) 顯示在不同測試動物有相當大的差異：
 - ① 豚鼠 (Guinea Pig) : 0.6-2.1 $\mu\text{g/kg}$ 體重
 - ② 老鼠 (Rat) : 10-340 $\mu\text{g/kg}$ 體重
 - ③ 恆河猴 (Rhesus Monkey) : 70 $\mu\text{g/kg}$ 體重
 - ④ 倉鼠 (Hamster) : 1,160-5,050 $\mu\text{g/kg}$ 體重

TABLE 19.1 Toxicity Level of Various Chemical Compounds
(Prepared from Manahan, 1992)

Toxicity Level	Compounds	LD_{50} Estimated from Laboratory Animals ^a (mg/kg)
Slightly toxic	Ethyl alcohol	10,000
	Sodium chloride	5,000
Moderately toxic	Malathion (organophosphorus pesticide)	1,000
	Chlordane (termite exterminator)	500
Very toxic	Heptachlor (pesticide)	100
Extremely toxic	Parathion (pesticide)	10
	Dioxin (2,3,7,8-TCDD)	5 (hamster)
	Tetraethyl pyrophosphate (pesticide, raticide)	1
Super toxic	Tetrodotoxin (toxin of blowfish)	0.1
	Dioxin (2,3,7,8-TCDD)	0.0006 (guinea pig)
	Botulin (toxin of botulinum)	0.00001

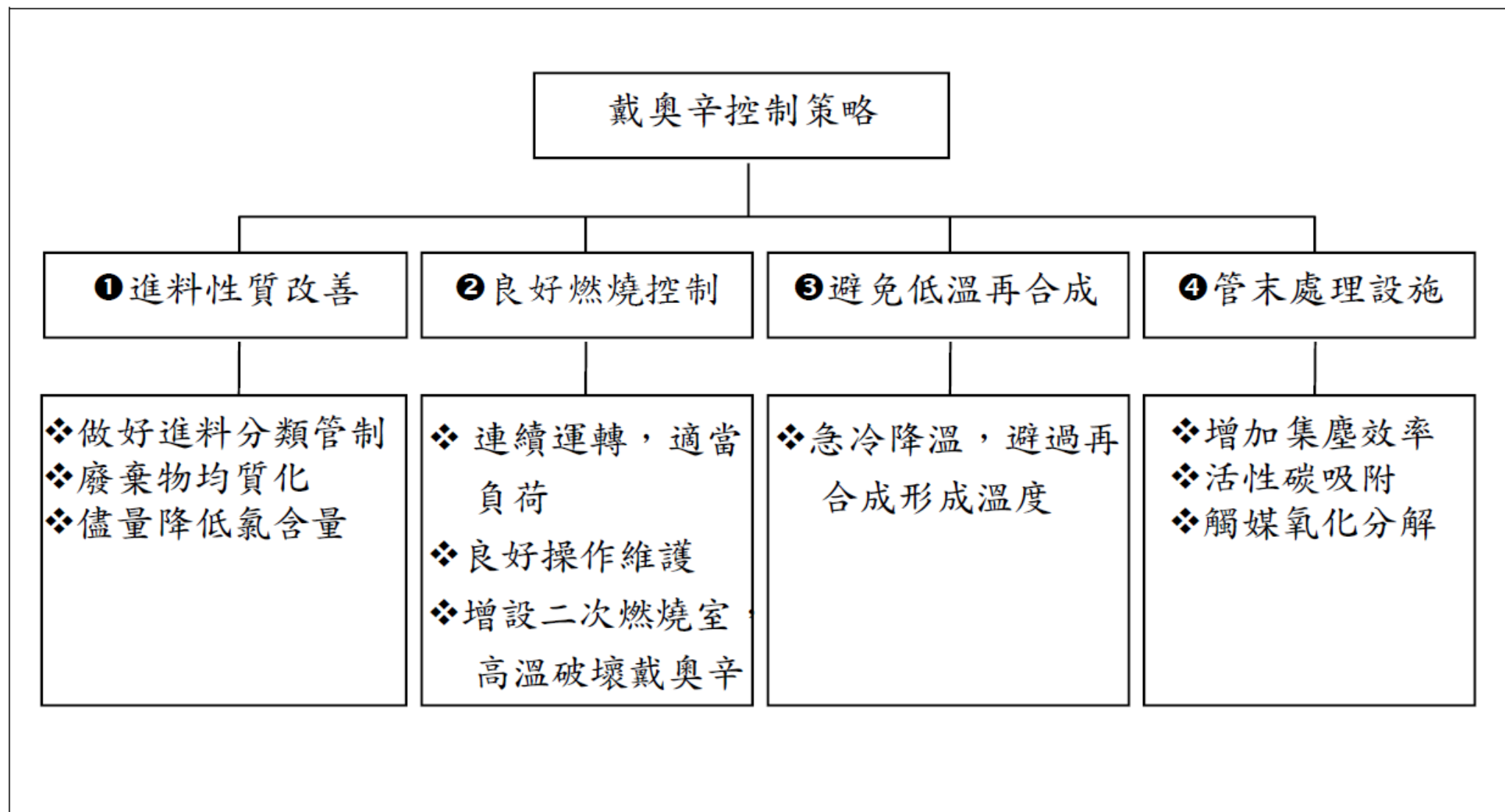
資料來源 : <https://www.umweltbundesamt.de/en/topics/chemicals/dioxins#textpart-3>

參考資料 : Bommanna G. Loganathan and Shigeki Masunaga, "Chapter 19 - PCBs, Dioxins and Furans: Human Exposure and Health Effects", "Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents" (Second Edition), 2015, Pages 239-247.

固定污染源排放管道戴奧辛防制技術

- ◆ 戴奧辛來源眾多、生成機制複雜，主要來源為人類活動所產生且大部分與燃燒製程相關。從生成機制可以瞭解，進（原）料中殘留戴奧辛，經高溫反應後再度釋出、或前驅物 (Precursors) 經異相縮合反應生成、或由飛灰上分子進行De Novo Synthesis（低溫再合成）都是排放戴奧辛的原因。因此，如能由「前處理控制」及「製程」中進行戴奧辛減量以避免生成，就可減少後端管末處理設施之負荷。
- ◆ 由於各行業別製程特性、生成機制不同。因此，在戴奧辛控制技術上也有所不同，但基本上，戴奧辛控制策略可分為：進料改善、良好燃燒控制、避免低溫再合成及管末處理設施等四大部分。
- ◆ 在前處理控制部分強調以進料性質改善為主，包括：探討如何避免可能生成戴奧辛雜質進入製程及含氯量對戴奧辛排放可能造成之影響；而製程減量部分主要著重於良好操作控制及避免低溫再合成等二部分。至於已生成之戴奧辛則有賴後段的空氣污染防制設備來處理。

戴奧辛控制基本策略示意圖



減少爐內形成

◆ 減少進料含氯物質：

- 由於電弧爐煉鋼程式等進料中之含碳、氯物質在高溫熔煉系統中生成戴奧辛，因此若能避免進料中的含氯物質，尤其是塑膠類含氯有機物進入爐內，則經高溫熔煉產生之戴奧辛應可降低，此為自源頭減量的方法。

◆ 燃燒完全：

- 燃燒爐體的設計必須具有混合均勻、燃燒停留時間在**1.5**秒以上的特性。而且其燃燒區的最低溫度必須在**600-650°C**以上，高於此溫度則戴奧辛摧毀反應之趨勢大於生成反應；當溫度達到**900-1,000°C**則戴奧辛將被完全摧毀。
- 對於可能生成戴奧辛的前驅物質，如氯苯、氯酚及其氯化物，都必須完全破壞。

避免爐外低溫再合成

◆ 淬冷 (Quenching) 設計：

- 由於廢熱回收鍋爐之設置，在此單元內廢氣溫度緩慢降至**450-250°C**後排出，此溫度範圍正是戴奧辛生成的高峰區。
- 利用絕熱淬冷室在少於1秒的時間內將爐體排氣由**450°C**驟冷至**150°C**以下，可有效降低戴奧辛之生成。

◆ 空氣污染防制設備 (APCD) 的操作溫度：

- 集塵設備（如靜電集塵器）中的大量飛灰，可提供戴奧辛再合成反應 (**De Novo**) 所需之碳源、金屬催化劑及活化位置。若溫度控制不當（大於**200°C**以上），則戴奧辛會大量生成。

◆ 注入抑制劑：毒化促使戴奧辛生成的催化物質，亦可與**HCl**反應而降低生成戴奧辛所需之氯源。在**APCD**中添加胺類、石灰類及含硫物質等抑制劑。

- 藉由此類物質與生成戴奧辛所需之氯源、前驅物、催化金屬等化合物進行一連串的化學反應。如使**Cl₂**轉變為**HCl**，降低生成戴奧辛所需之氯源或毒化促使戴奧辛生成的催化物質，以達到中斷戴奧辛生成之途徑或減緩戴奧辛生成的速率。

胺類物質對戴奧辛生成之抑制機制

- ◆ 添加胺類物質於焚化系統中可與銅形成銅氮化合物 (**Copper Nitride**)，稱之為“脫氫胺化反應”，其抑制機制主要在於阻塞催化劑的活性表面，降低**Cu**的催化能力。
- ◆ 添加尿素 (**Urea, H₂NCONH₂**) 則會與銅形成**Cu+Urea**錯合物，降低其催化能力，使含氯的戴奧辛前驅物質無法進行縮合反應生成戴奧辛。

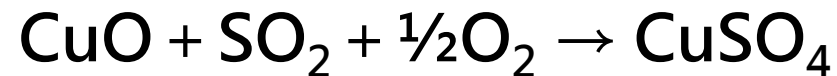
硫對戴奧辛生成之抑制機制

◆ 添加硫後可減緩**De Novo**合成反應進而抑制戴奧辛的生成，其抑制機制有二種：

- 硫將主要的氯化劑 (Cl_2) 轉換成**HCl**，抑制芳香族取代反應的發生，進而降低戴奧辛前驅物的生成。



- 硫分（ CS_2 或 SO_2 ）與迪亞康反應中主要的催化劑**CuO**反應，使其轉化為**CuSO₄**，降低催化活性。



不同戴奧辛管末控制技術比較

技術	優點	缺點	備註
活性炭注入 + 袋式集塵器	配合袋式集塵機之既有組合，只需加裝活性炭注入系統。 活性炭注入設備之設置費用不高且空間需求小。 能一併吸附廢氣中之重金屬物質。 活性炭費用不高、吸附效果佳。	增加由袋式集塵機所收集之飛灰量（含反應及未反應物）。 雖然PCDD/Fs為低水溶性，仍應小心處置飛灰。當採用焦碳粉時，應注意使用與儲存時之安全性。吸附只是相態轉移，只至不當，仍有二次污染之虞。 操作費用高。有火災或燒袋之虞。	去除效率>90%國內技術已成熟，已具多作應用實績。
觸媒反應器 (SCR)	將戴奧辛直接分解為H ₂ O及CO ₂ 及微量HCl，無二次污染之虞。 可同時用來去除NO _x 。	操作技巧需求高，觸媒為國外專利，價格昂貴。觸媒易遭毒化，廢氣需經前處理。操作溫度需提升至200。	去除效率>90%國內成功案例為木柵焚化廠。
袋式集塵器 + 觸媒分解濾袋	將戴奧辛分解為 H ₂ O及CO ₂ 及微量 HCl，無二次污染之虞。 可同時去除氣相及固相戴奧辛。可利用既有之袋式集塵器，只需更換濾袋。	操作技巧需求高，觸媒為國外專利，價格昂貴，國內實績應用於焚化爐對戴奧辛去除效率不如預期。操作溫度需提升至150°C以上，去除效率才可達90%以上。入口濃度有限制，需低於10 ng-TEQ/Nm ³ 。	目前國內實績較少，國外應用之去除效率>90%。
活性炭固定床	吸附效率高。無火災發生之虞。	為國外專利，價格昂貴。吸附飽和時，無法及時得知。占地空間大。	國外應用之去除效率>90%。國內應用之實績不多。

活性炭注入法

- ◆ 應使吸附劑與煙氣充分混合，讓中和與吸附反應順利進行，停留時間達到**10-15秒**。
- ◆ 最佳的吸附劑使用量：**Ca/Cl**約**1.5-2.0**，必要時可添加活性炭（約**50 mg/Nm³**），但過多的活性炭反而提供更多的接觸面積及碳源，增加戴奧辛生成量。
- ◆ 被石灰餅吸附的戴奧辛在高溫時會脫附逸出，因此袋式集塵器最好操作在**150°C**以下。

中鋼戴奧辛SCR控制技術

◆ 電弧爐煉鋼製程之戴奧辛可能產生源包括爐內及廢鋼預熱 (SPH)、廢氣冷卻低溫再合成 (250-400°C) 及集塵機內再合成 (粉塵發生觸媒作用) 等形成機制。

- ① 廢鋼中若含有塑膠類、油漆、切削油等物質，容易產生戴奧辛之含氯前驅物質，當爐內燃燒狀況不佳（如氧氣不足、缺乏充分混合及爐溫太低等因素）而未能將碳氫化合物 (CnHm) 及時分解為CO₂及H₂O，可能與廢鋼中之氯結合形成PCDD/PCDF、氯苯及氯酚等物質。
- ② 雖然 PCDD/PCDF 之破壞溫度並不高（約750°C至800°C），但欲達完全燃燒並不容易，氯苯、氯酚等前驅物質隨廢氣排出後，可能藉由飛灰中之碳元素所吸附，並於特定溫度範圍（250-400°C，300°C時最顯著），於飛灰顆粒所構成之活性接觸面上，被金屬氯化物（如CuCl₂及FeCl₂）催化反應生成PCDD/PCDF。

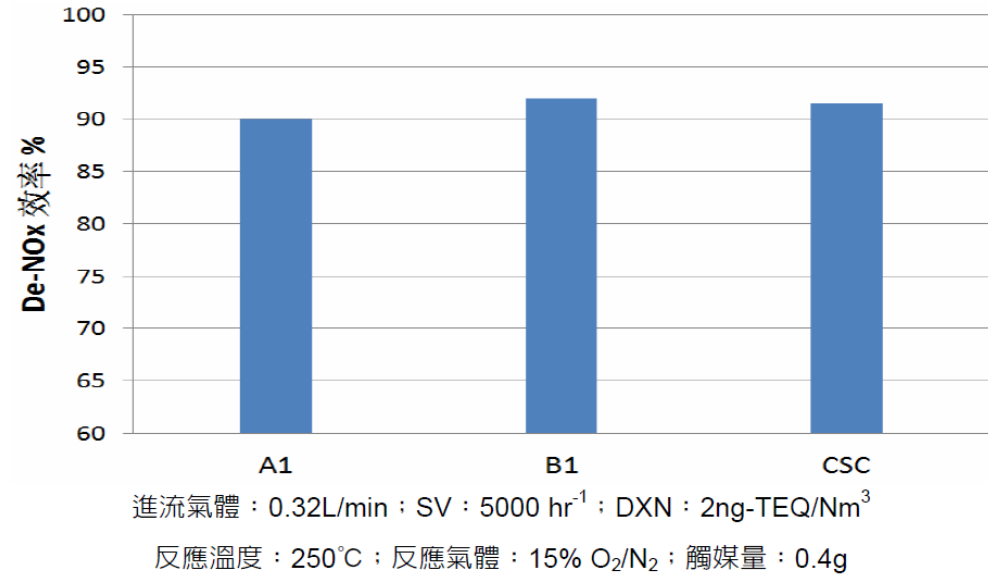
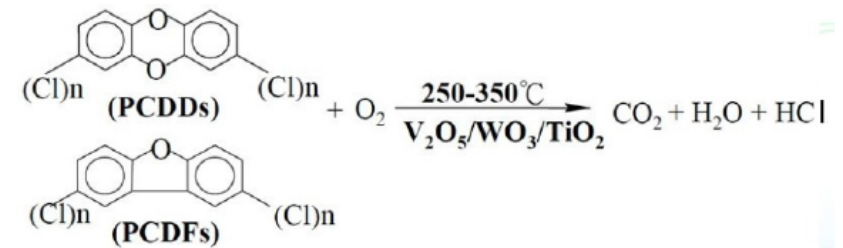


圖3 中鋼雙效SCR觸媒戴奧辛去除率

(2)脫戴奧辛反應



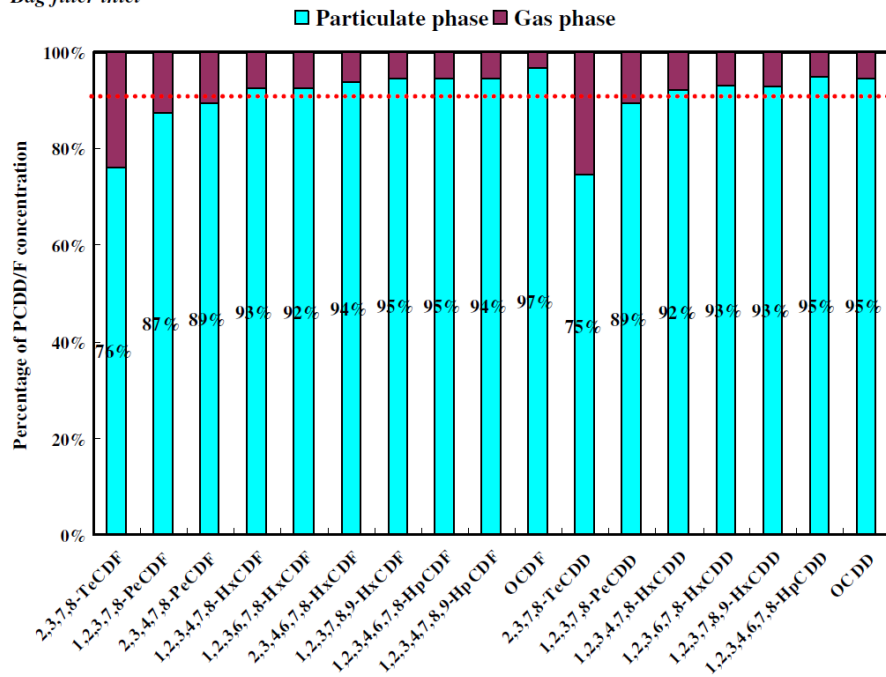
電弧爐戴奧辛防制

- ◆ 目前電弧爐煉鋼廠之戴奧辛排放口的廢氣來源為直接來自電弧爐之一次集塵與電弧爐上方之氣罩的二次集塵，兩者合併後再合流經袋式集塵器除塵後排放。
 - 一般而言，二次集塵之風量較大，約為一次集塵風量的5倍，而一次集塵因直接收集電弧爐之排氣，溫度較高，戴奧辛濃度亦較高，目前業者於廢氣管線中均有間接式之水冷設備降低其廢氣溫度，原先設計主要是以保護濾袋為目的，而二次集塵廢氣為開放式氣罩，主要為加料過程自電弧爐因高溫逸散出來之廢氣，因其廢氣已接觸大氣，因此廢氣溫度較低且戴奧辛濃度亦較小。
- ◆ 目前國內外所討論之電弧爐戴奧辛防制方法包括：
 - 源頭減量：包括廢鋼前處理、降低石灰、切削油中含氯成分。
 - 尾氣處理：
 - (A)後燃燒器+驟冷+袋式集塵器
 - (B)驟冷+袋式集塵器
 - (C)增設袋式集塵器
 - 後燃燒器之功能主要是提供完全燃燒破壞戴奧辛所需之溫度（約750°C至800°C）及足夠之停留時間；驟冷設備主要在廢氣通過500降至300°C時要快速，以防止戴奧辛再合成，同時也要做到以較低的溫度進入集塵系統，以提高濾袋對戴奧辛之吸附及去除率；袋式集塵機則是將附著於粒狀物之戴奧辛截取下來，以達同時去除粒狀物及戴奧辛等污染物。

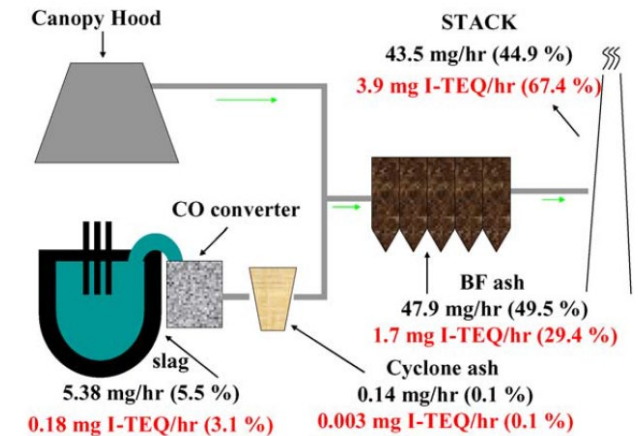
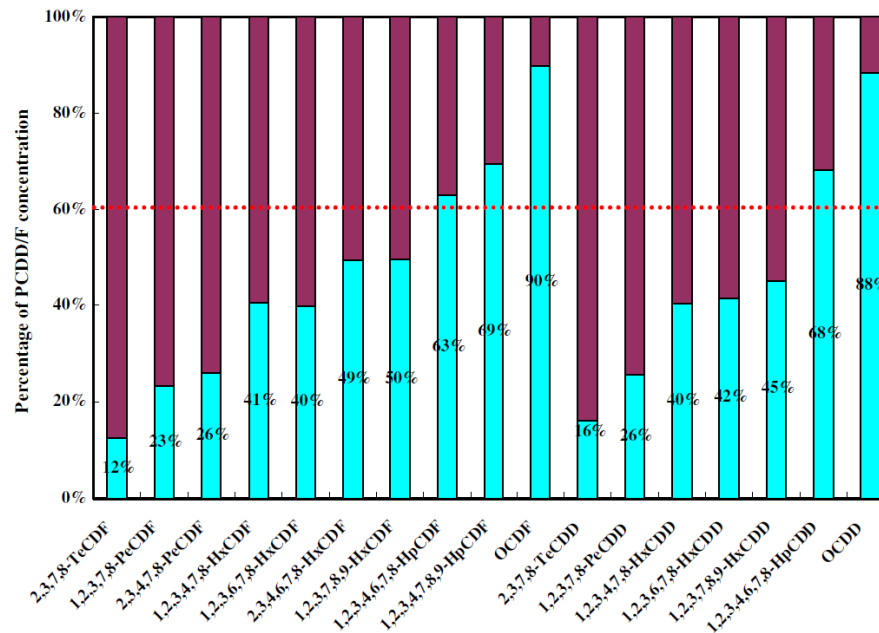
電弧爐戴奧辛在防制設備及排放管道氣固相之變化

- ◆ 國內電弧爐煉鋼廠普遍採用之APCD為袋式集塵器，除了捕集粒狀物亦可去除附著於粒狀物之戴奧辛。
- ◆ 相關研究指出國內電弧爐煉鋼廠使用袋式集塵器設備對戴奧辛之平均去除效率僅達到38.9%，此乃袋式集塵器對氣相戴奧辛的去除效率不佳所致。

Bag filter inlet



Stack



參考資料：Moo Been Chang, Hung Chi Huang, Shian Sheng Tsai, Kai Hsien Chi, Guo Ping Chang-Chien, "Evaluation of the emission characteristics of PCDD/Fs from electric arc furnaces", Chemosphere, Volume 62, Issue 11, March 2006, pp. 1761-1773.

焚化爐及電弧爐戴奧辛可行控制技術

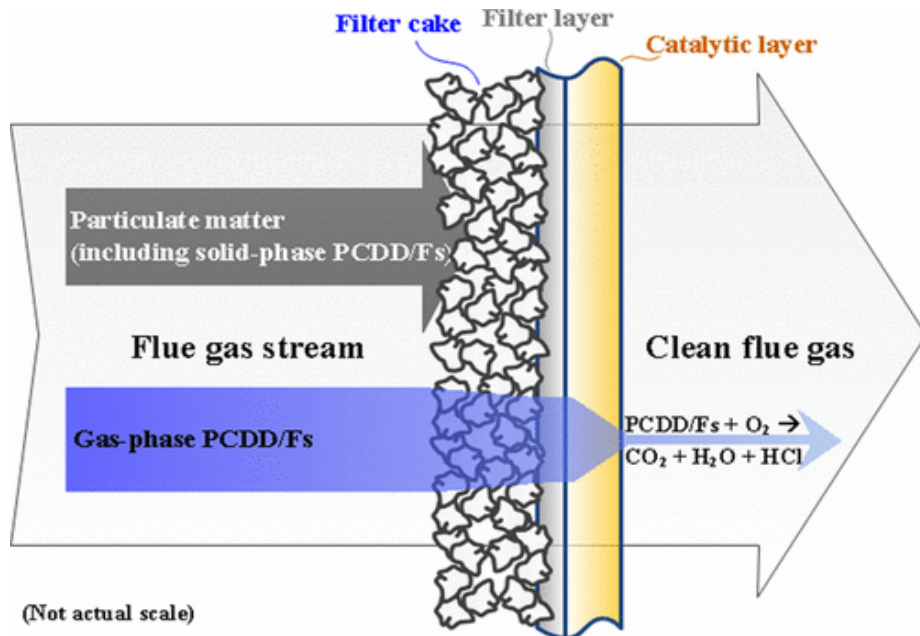
行業別	戴奧辛生成機制	可行控制技術	
		製程管理及改善	去除技術
廢棄物焚化設施	廢棄物成份中含戴奧辛，爐內燃燒不完全，爐外低溫再合成	穩定進料、均勻化控制。維持連續式操作，避免超負荷運轉。維持爐溫。	1.改善燃燒條件(3T)。 2.集塵設備之低溫化。 3.提高集塵效率。 4.使用活性炭吸附。 5.安裝觸媒氧化分解設備。
煉鋼業電弧爐	廢料中含漆、塑膠類、切削油等物質，高溫氧化形成	避免含氯及有機物之廢鐵進入電爐製程，製程之自動化操作。	分流系統
			1.增設急冷設備(spray)。
			2.增設空冷 duct + 冷風導入。
			3.增設水冷設備。
			5.分流系統改建合流系統。
			合流系統
			6.增設二次燃燒塔+急冷設備。
			7.兩段式集塵，溫度控制 80°C 以下。

資料來源：羅 鈞、陳怡伶、莊桓齊，

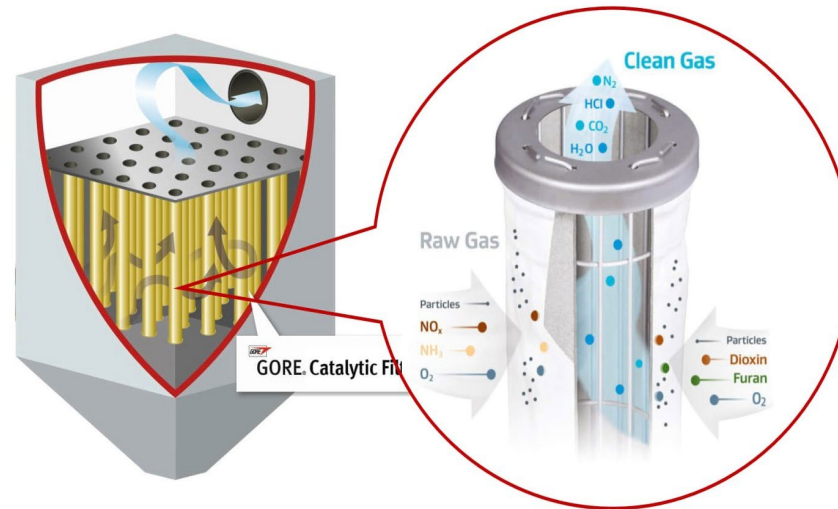
「臺灣地區戴奧辛排放控制技術評估」，<http://tasder.org.tw/meeting/2004/part01/1-03.pdf>

觸媒分解濾袋去除戴奧辛

- ◆ 觸媒濾袋 (Catalytic Filtration) 係整合袋式集塵器與SCR觸媒，可同時去除粒狀物 (PM)、氮氧化物 (NO_x) 及戴奧辛之多元一體空污處理技術
- ◆ 濾袋外層為能有效捕過濾PM，讓氣體通至濾袋內層觸媒 (SCR觸媒) 反應區，進行戴奧辛及 NO_x 去除反應



觸媒分解濾袋示意圖



商用薄膜觸媒分解濾袋



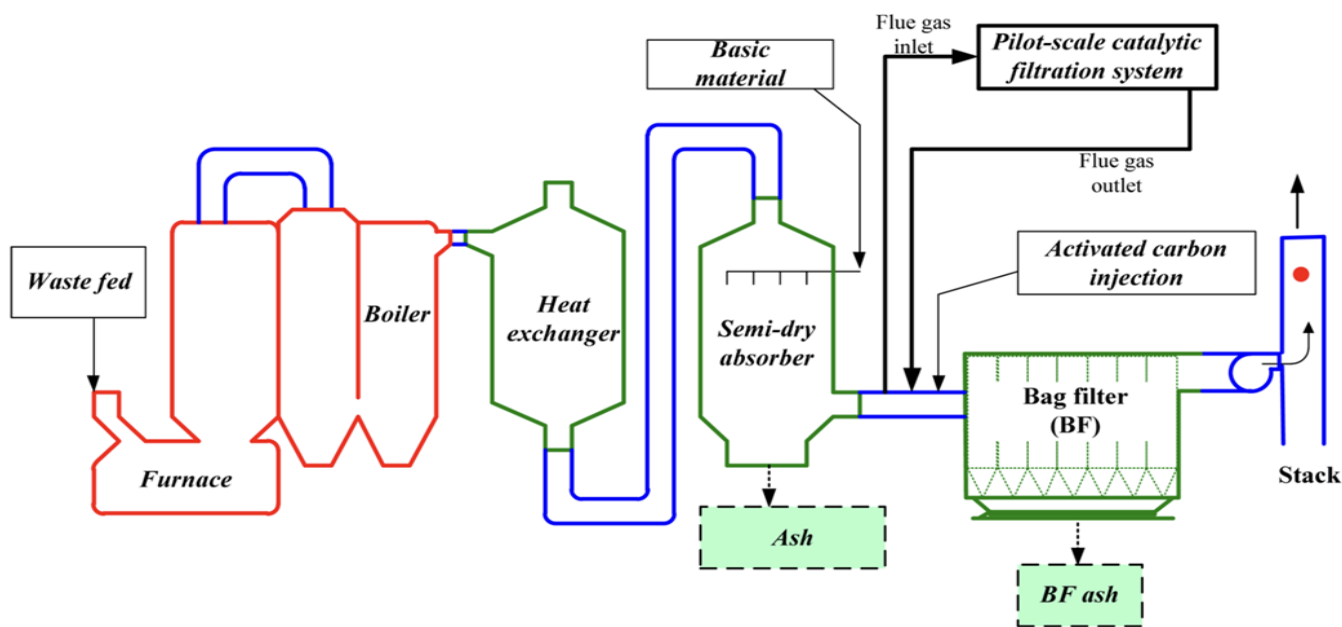
商用觸媒陶瓷濾管

資料來源：<https://www.cat-filter.com/>

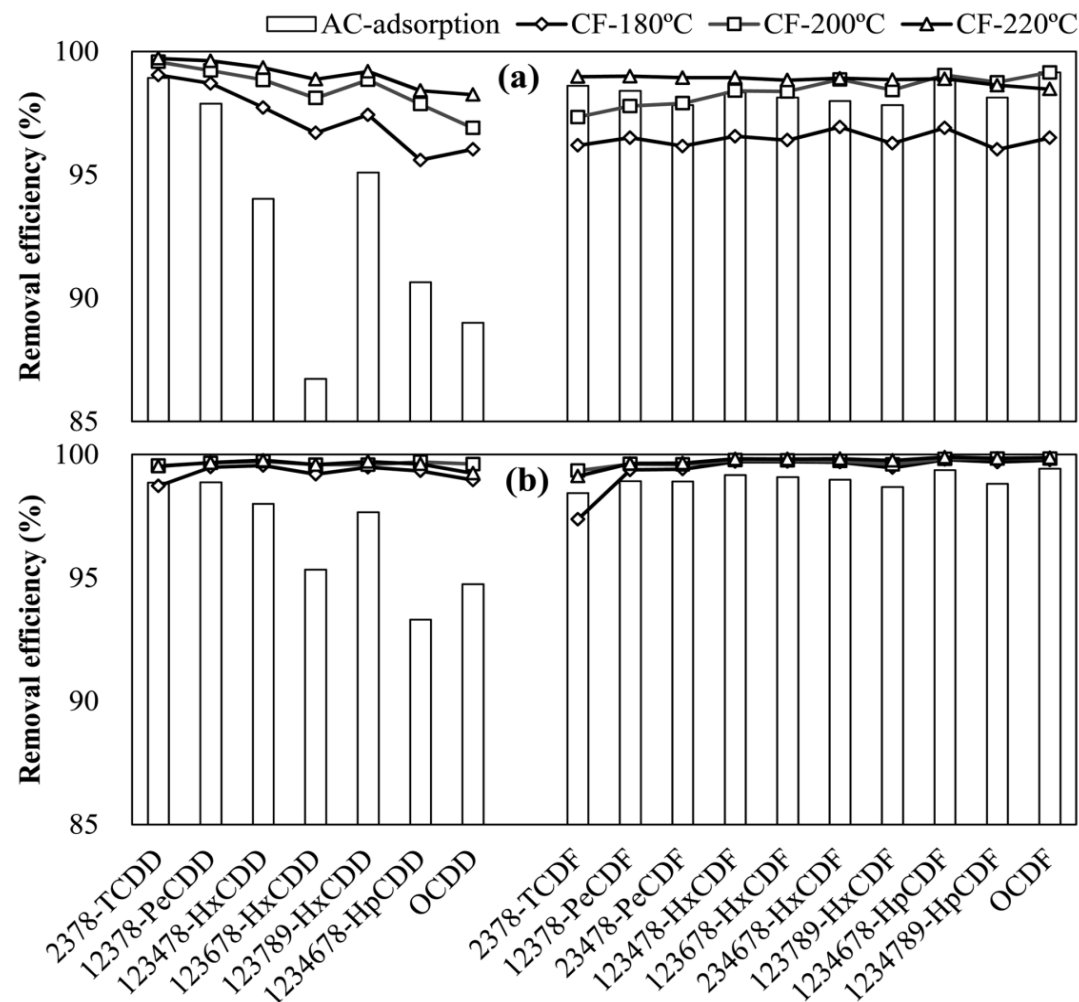
資料來源：<https://www.etck.com.tw/products-detail/gore-bag-remedia/>

觸媒分解濾袋VS活性炭注入

- ◆ 觸媒濾袋操作於180°C，氣、固相戴奧辛總去除率皆可>97%
- ◆ 活性炭注入對戴奧辛去除同樣可達相同水準，但使用過之活性炭需再處理



我國某固體廢棄物燃燒爐Flowchart



觸媒分解濾袋與活性炭去除戴奧辛之性能：(a) 氣相PCDD/Fs去除效率；(b)固相PCDD/Fs去除效率



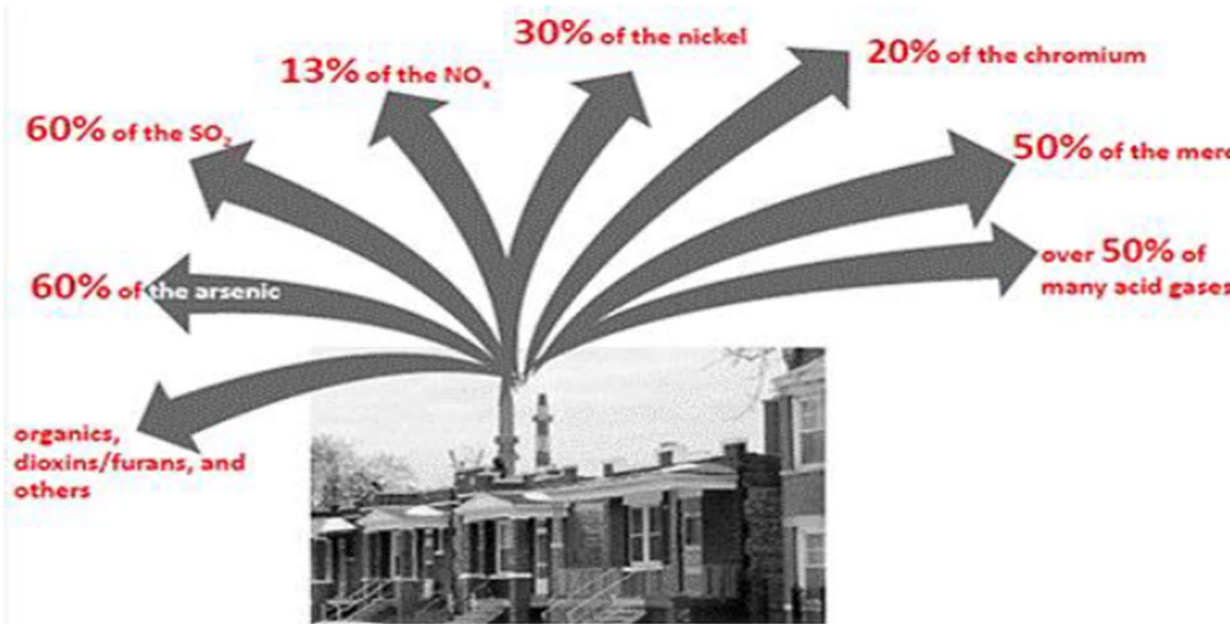
02

固定污染源排放管道 汞排放與控制

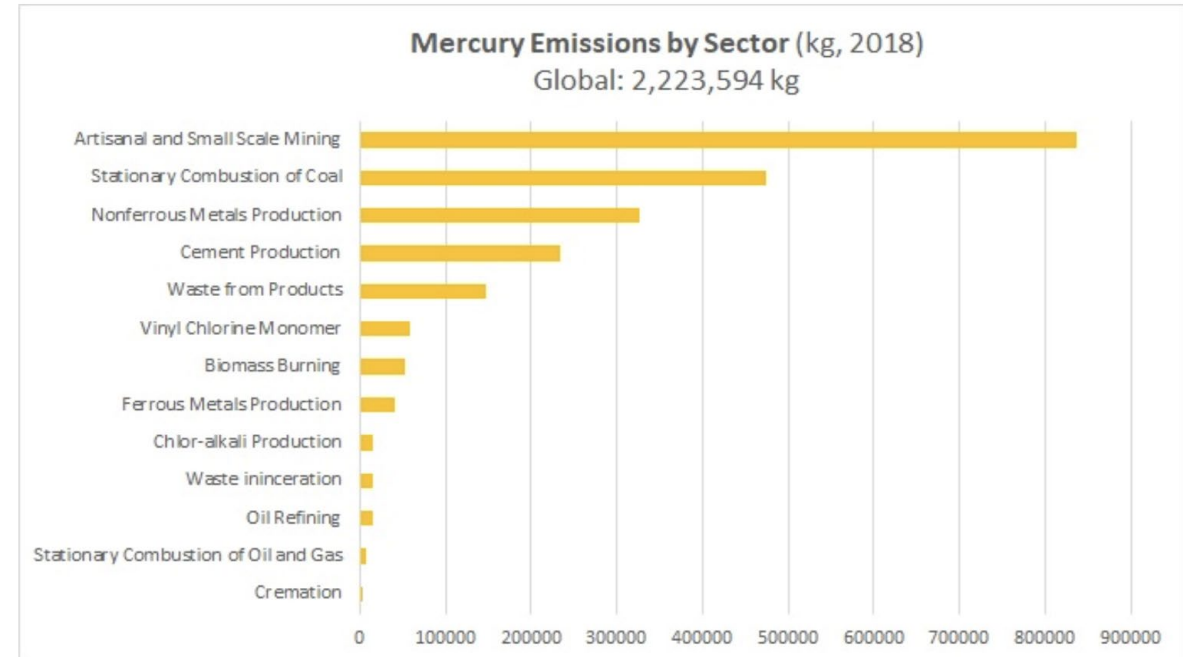


汞之來源

- ◆ 全球的汞年排放量約2,224噸，人為的汞排放量超過30%
- ◆ 汞排放源主要為燃燒程序，包括火力發電、鐵及鋼之製造業、水泥業、廢棄物處理業等；其中又火力發電廠排放最為顯著



燃燒程序產生之空污特性



2018年全球汞排放量

汞之型態與危害

- ◆ 汞具生物累積及生物放大效應等特性，經由食物鏈攝入人體後，於血液中循環並累積於人體各器官
- ◆ 汞可分為元素汞、無機汞及有機汞，其中以有機汞危害最大
 - 有機汞由於有較高的脂溶性，不易由體內排出，故其毒性遠高於無機汞

型態	特性	傳輸及宿命
元素汞 (Hg^0)	大氣中95%為汞蒸氣	主要存在於大氣中，不易沉澱
無機汞/二價汞 (Hg^{2+})	易與空中微粒結合，組成大氣中5%汞	易以乾燥形式或降雨沉澱於地表
有機汞/甲基汞 (CH_3Hg^+)	無機汞藉由微生物之甲基化作用轉為有機汞	透過水生動、植物或攝取魚類而進入食物鏈中，具生物累積性

汞控制技術-活性炭注入法

◆ 於煙（管）道中噴入活性炭藉以吸附汞蒸氣，並透過下游端靜電集塵器或袋式集塵器加以去除及收集

- 隨活性炭注入量之提升，總汞的去除效率可隨之提升
- 活性炭注入法屬相的轉移，即氣相中的汞轉移為固相，所以飛灰量亦會隨之提升

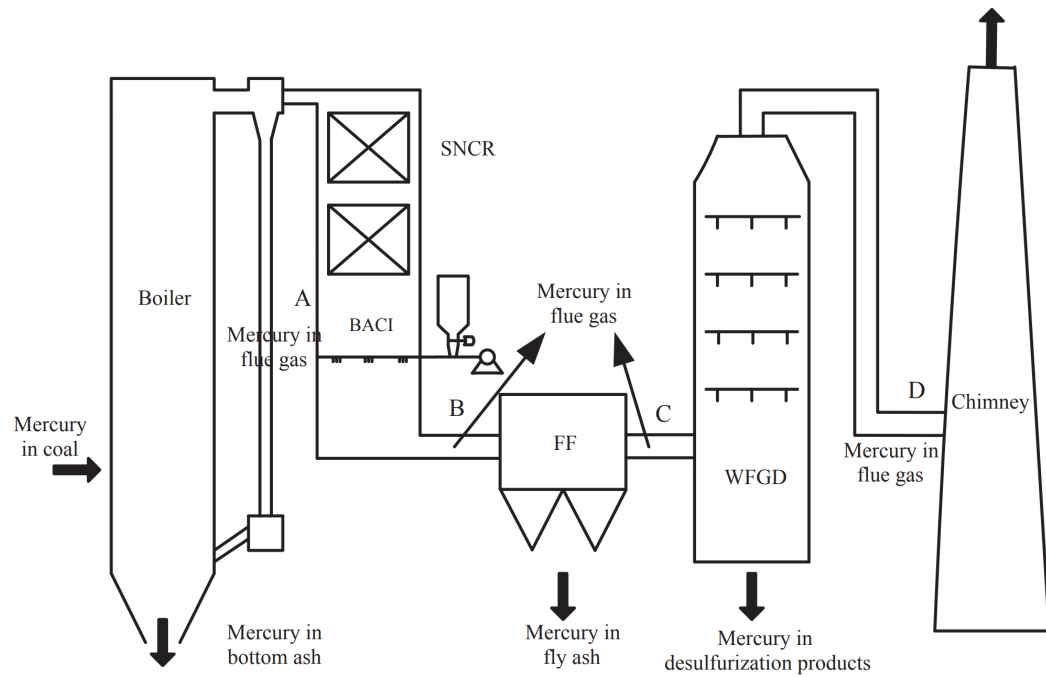
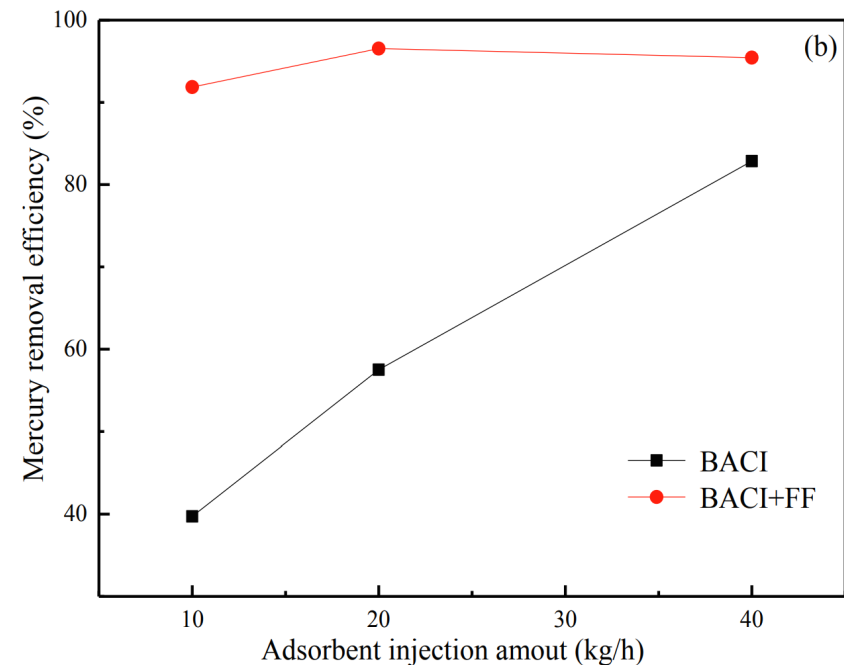
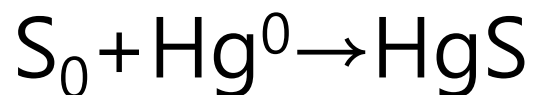


Fig. 3. The industrial 75 t/h CFBC system with BACI device.



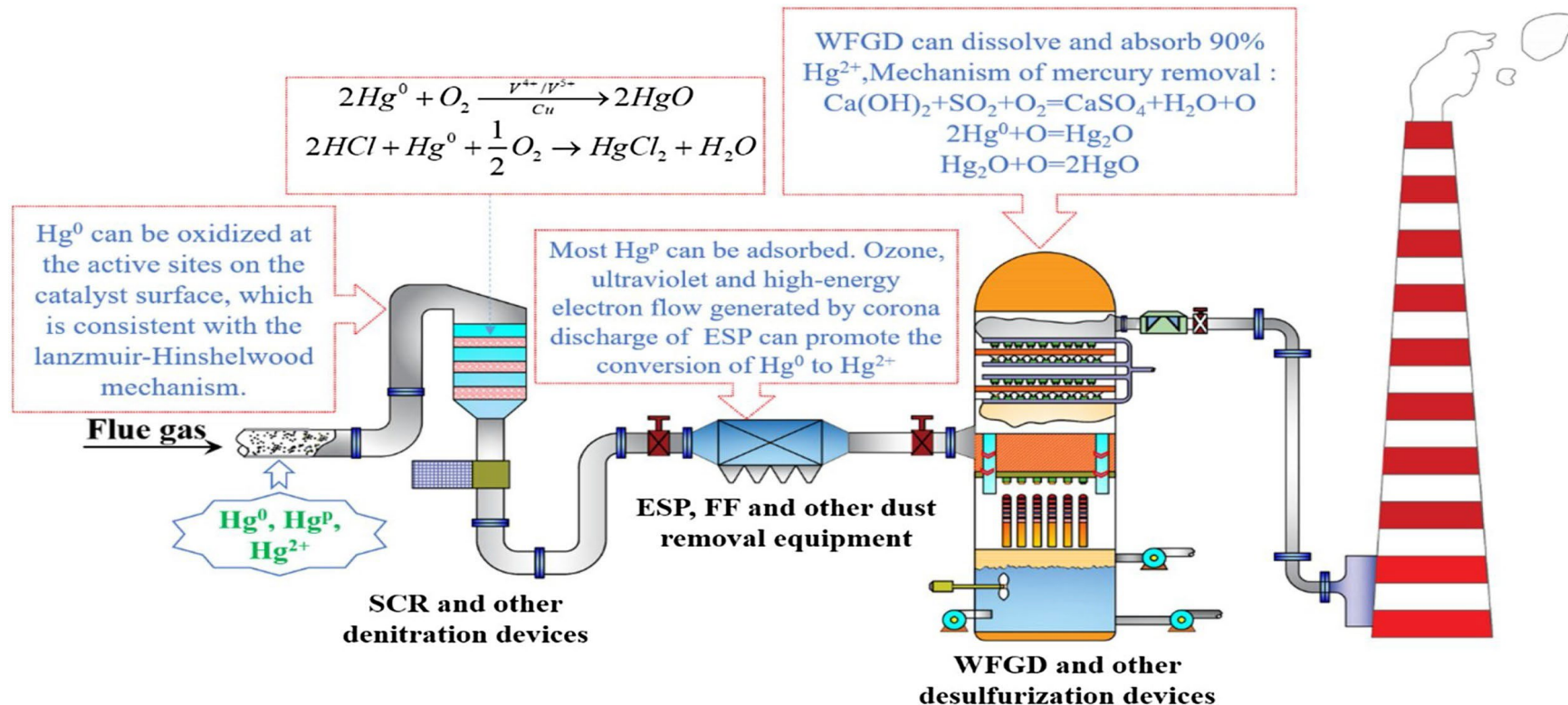
汞控制技術-抑制劑之添加

- ◆ 煙（管）道中噴入硫化鈉 (Na_2S) 可與 Hg^0 反應，進而生成 HgS ，其熔點較高，故可以固相型態存在，再透過下游端之袋式集塵器去除
 - $\text{Na}_2\text{S}_{(s)}$ 可能衍生異味問題（因為產生 H_2S ）
- ◆ 四硫化鈉 (Na_2S_4) 對汞之去除效果較 Na_2S 佳。 Na_2S_4 易分解為元素硫 (S^0) 及硫離子 (S_2^-)，進而與 Hg^0 及 Hg^{2+} 反應生成硫化汞 (HgS)
 - Na_2S_4 為較活性碳 (AC) 安全，且控制簡單（ Na_2S_4 為液態）



汞控制技術-溼式洗滌法 (WFGD)

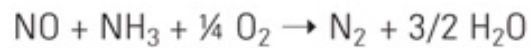
- ◆ WFGD可同時去除汞蒸氣與酸性氣體，但傳統之WFGD設備主要去除酸性氣體，故對 Hg^0 之處理效果不佳
- ◆ 若要提升WFGD對去除汞效率可先將 Hg^0 轉為為氧化汞，可有效提升WFGD對汞去除效率



汞控制技術-選擇性觸媒還原法 (SCR)

- ◆ 選擇性觸媒還原法 (SCR) 對汞去除原理係將 Hg^0 轉為氧化態汞（如 HgCl_2 ），再由下游端靜電集塵器或袋式集塵器（針對固相汞）及WFGD（針對氣相汞）加以去除

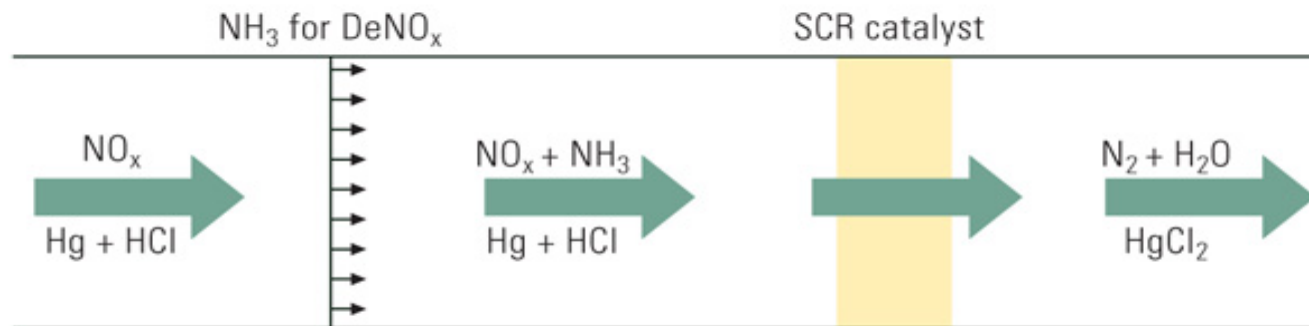
Desired reactions



(NO_x reduction)



(Hg oxidation)



Undesired reactions



(HgCl₂ reduction by NH₃)

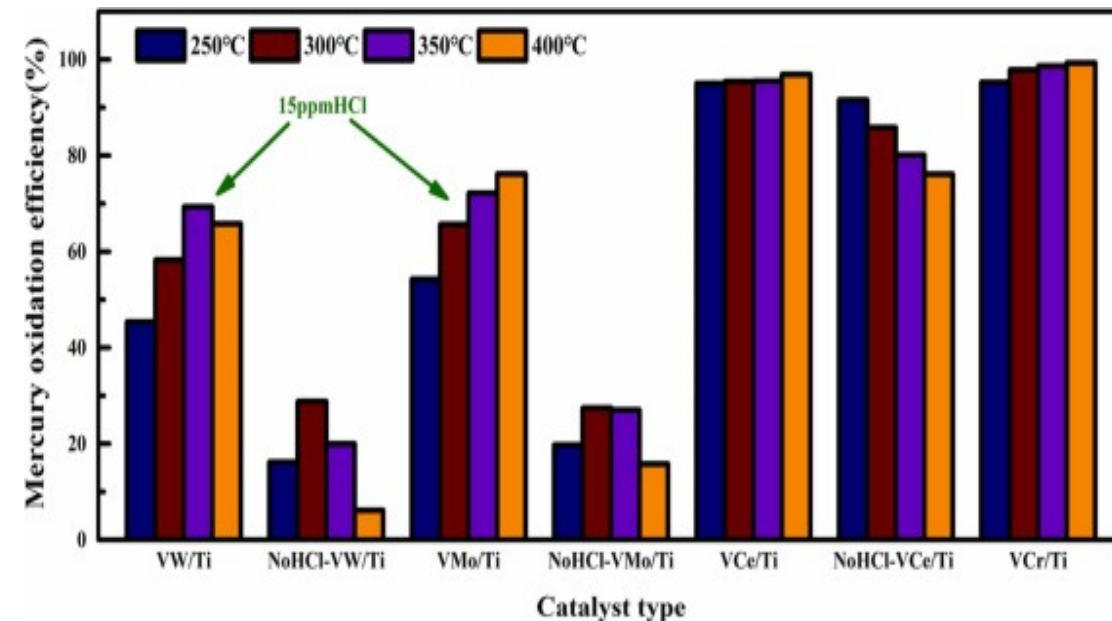


(HgCl₂ reduction by SO₂)



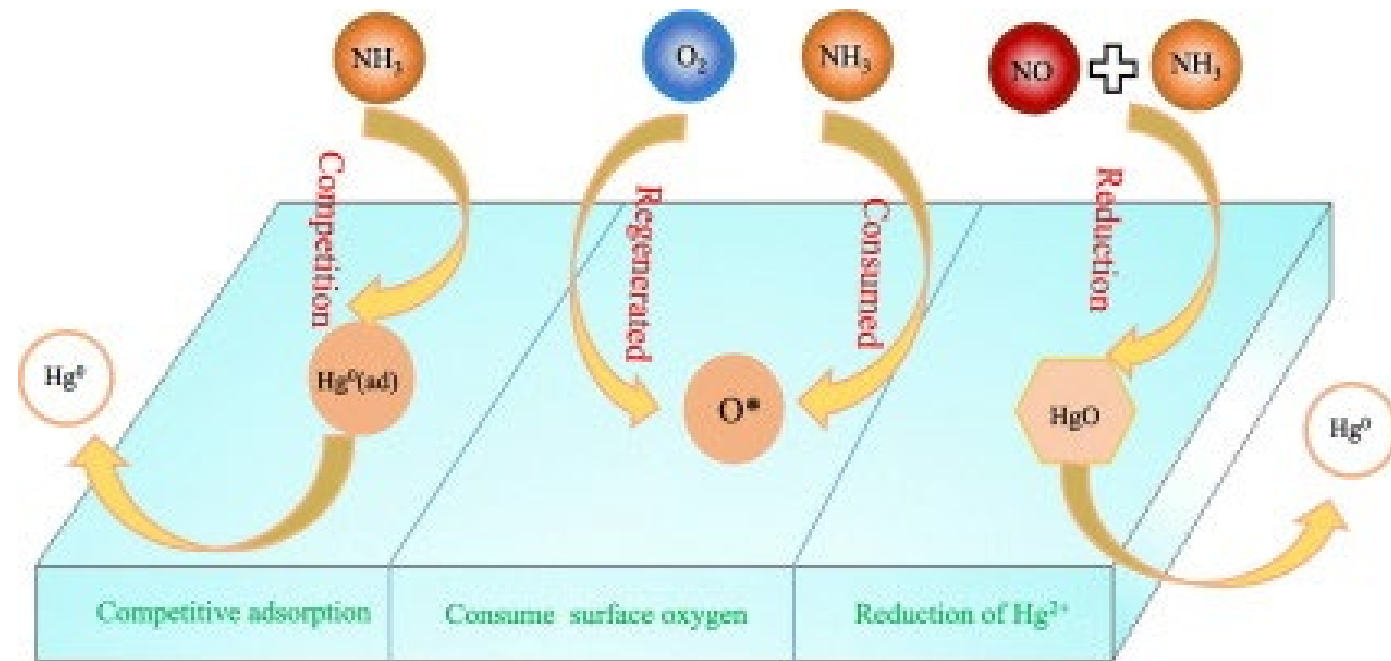
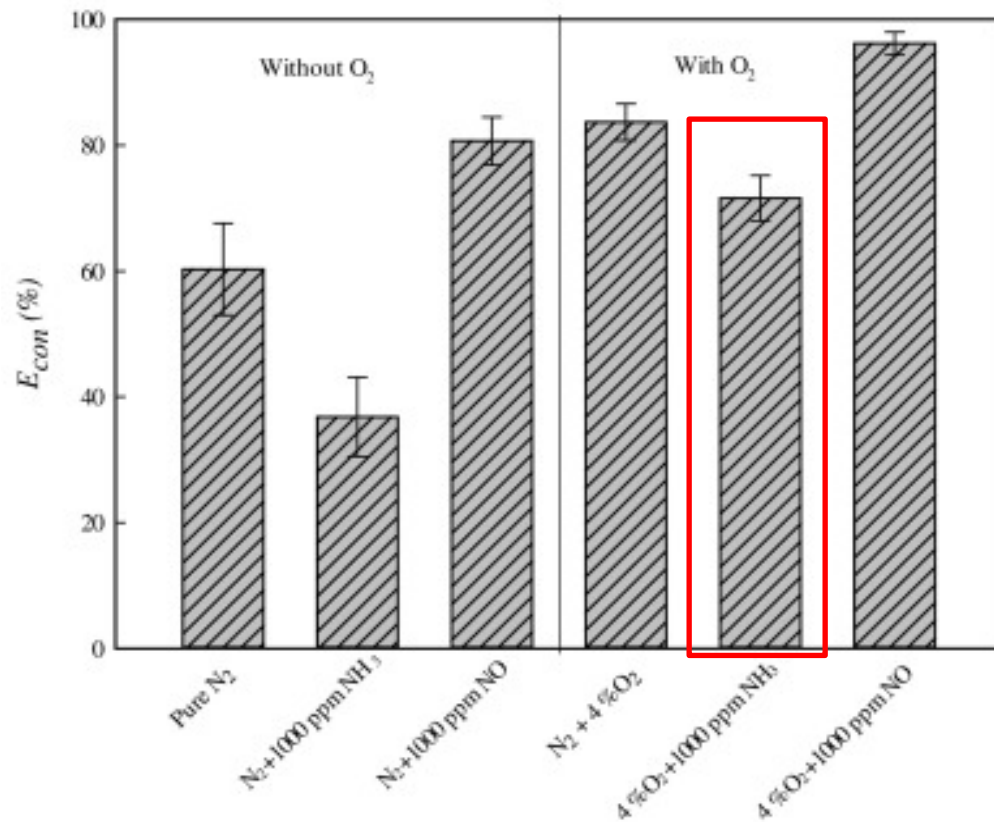
(SO₂ oxidation)

不同SCR觸媒對 Hg^0 之氧化效率



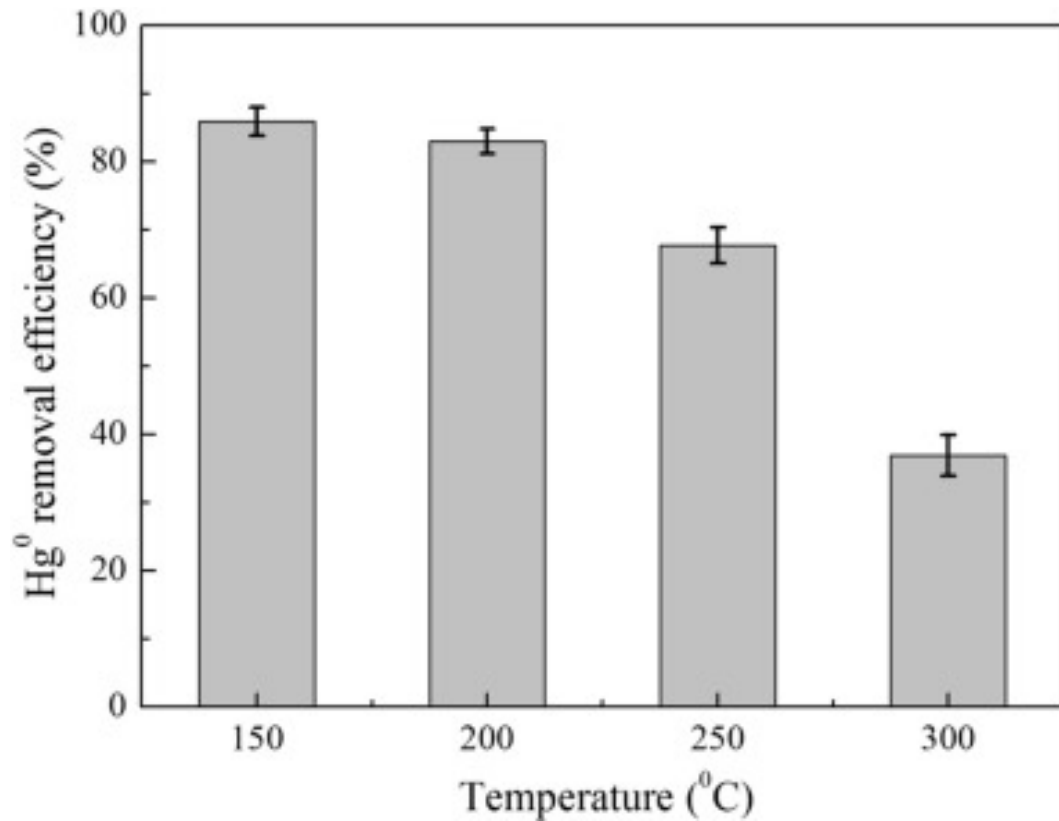
汞控制技術-選擇性觸媒還原法 (SCR)

- ◆ 選擇性觸媒還原法 (SCR) 中使用過多的還原劑 (NH_3) 可能會使汞氧化效率降低

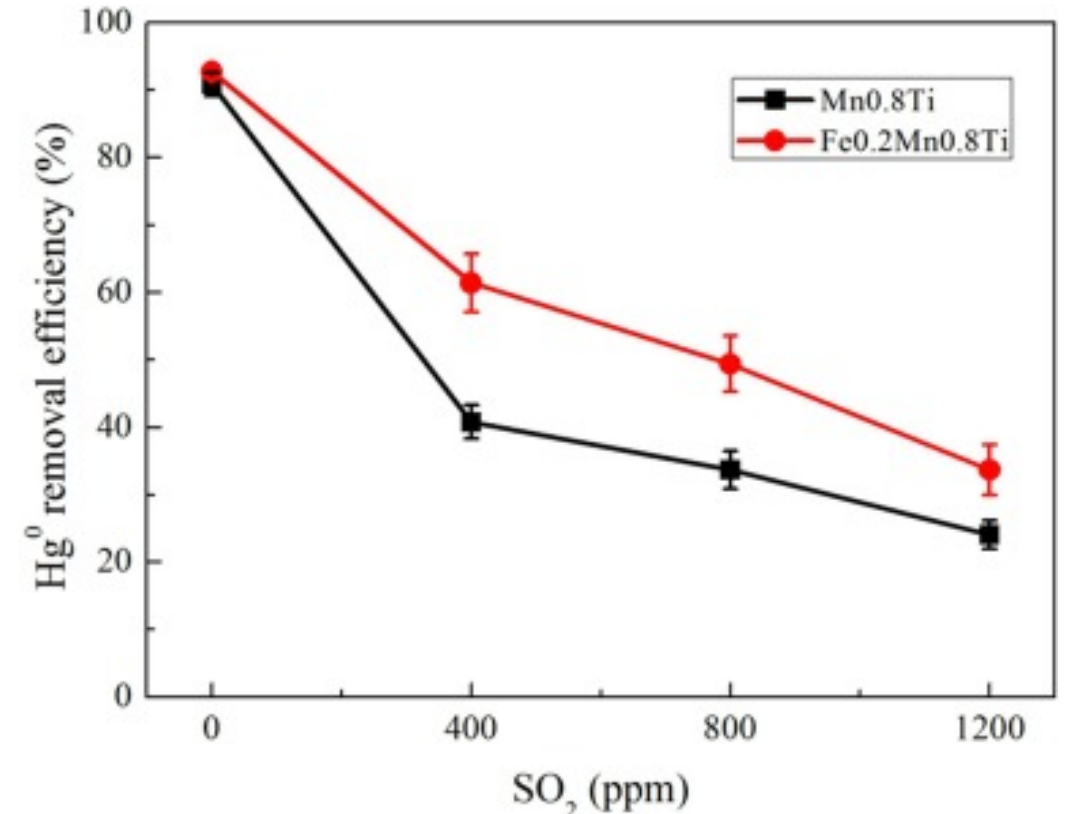


汞控制技術-選擇性觸媒還原法 (SCR)

- ◆ 過高操作溫度及 SO_2 濃度皆會使選擇性觸媒還原法 (SCR) 對汞氧化效率降低



不同溫度下對SCR (FeMnTi) 氧化 Hg^0 之影響

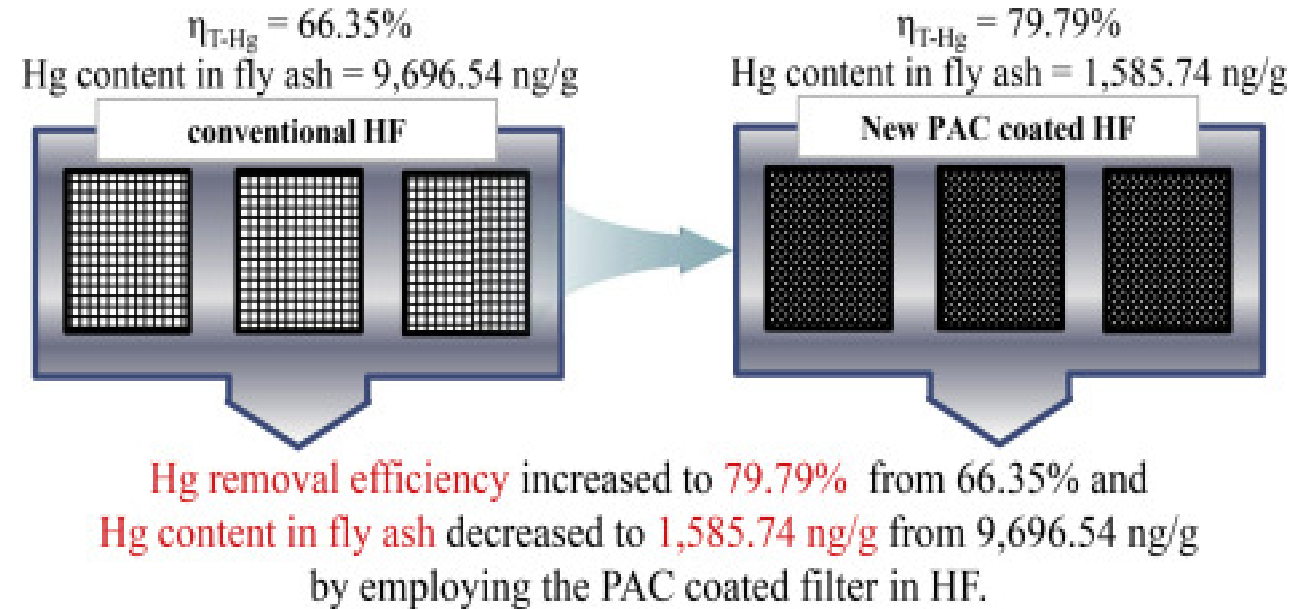
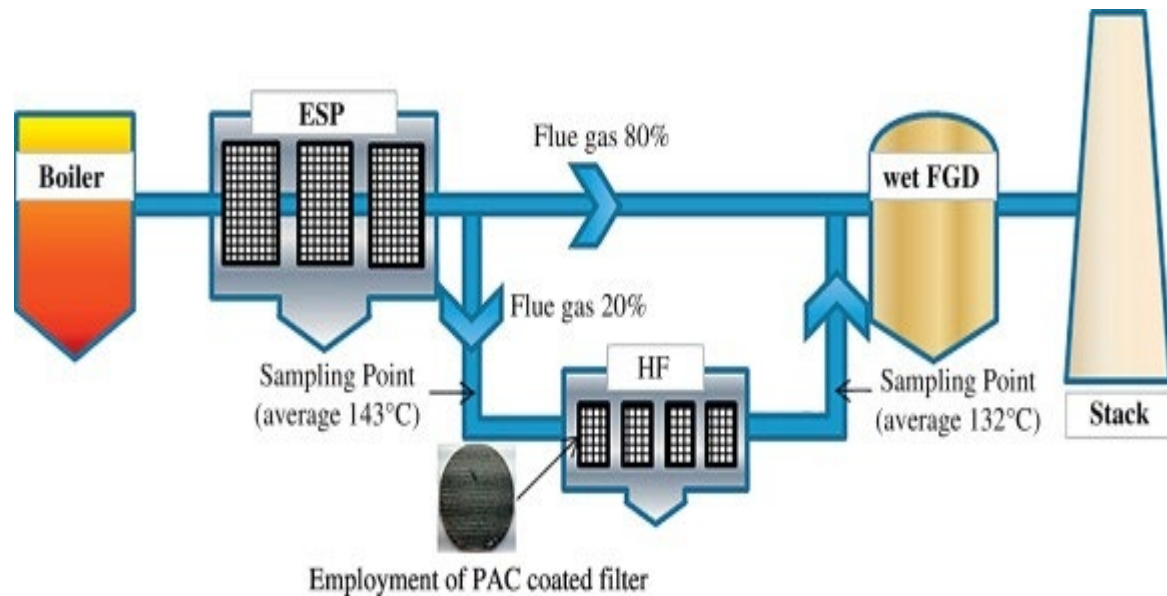


不同 SO_2 濃度對SCR (FeMnTi) 氧化 Hg^0 之影響

汞控制技術比較

方法	優點	缺點
活性炭吸附	1. 去除效率佳 2. 初設費用便宜 3. 可同時去除汞、戴奧辛及揮發性有機物	1. 操作費用高 2. 僅將汞由氣相轉移至固相 3. 後續處理對環境造成衝擊 4. 飛灰含量增多
WFGD	1. 對氧化態汞去除效率高 2. 可同時脫硫除汞	1. 無法有效去除元素態汞 2. 去除效率有限 3. 噴嘴阻塞及pH控制不佳將使去除率下降
SCR	1. 可同時去除NO_x及分解戴奧辛 2. 對環境較友善	1. 初設成本高 2. 操作條件受觸媒之反應溫度侷限 3. 觸媒可能有堵塞或毒
加入添加劑	1. 系統簡單 2. 可有效去除汞	1. 須謹慎避免腐蝕問題 2. 有異味問題 3. 操作困難且費用高

汞控制技術-活性炭結合濾袋技術





02

固定污染源排放管道 氮氧化物來源、危害與控制



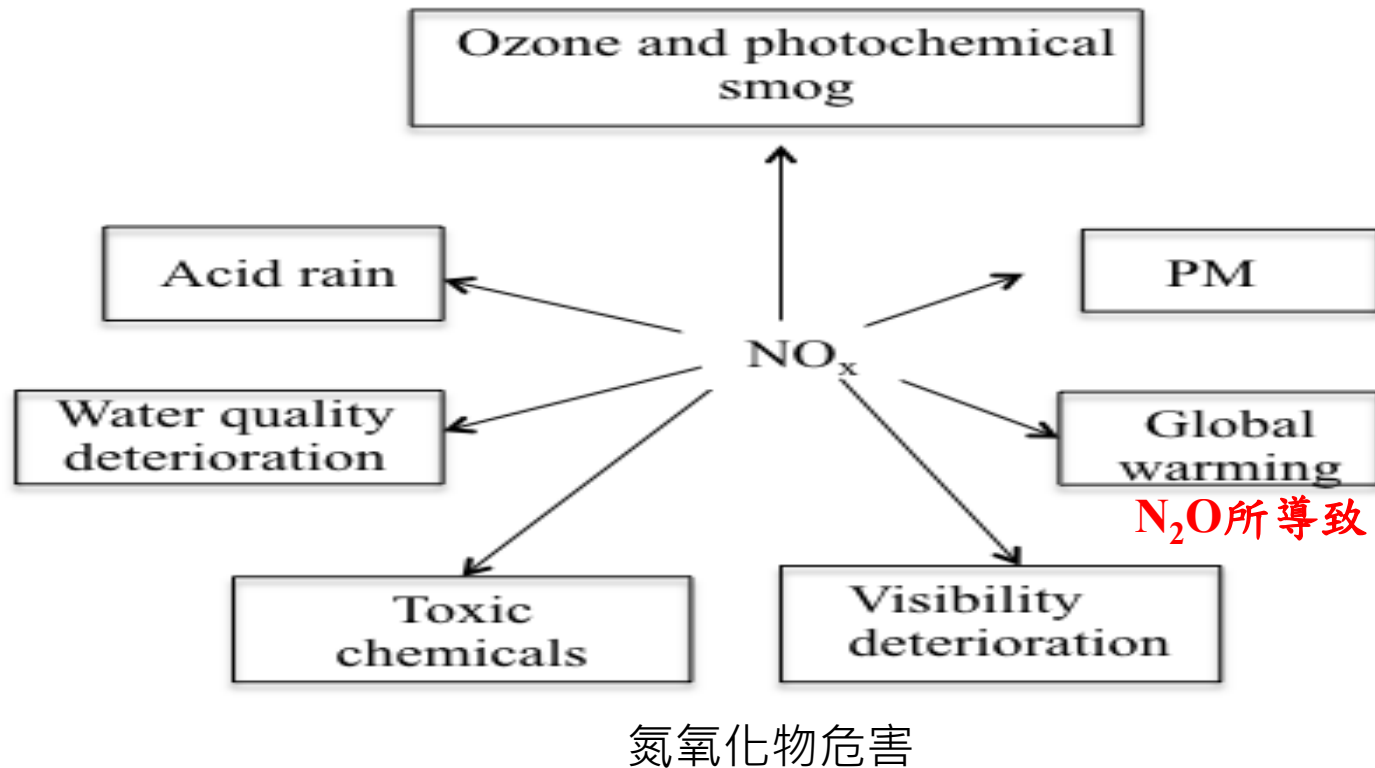
氮氧化物 (NO_x) 來源

- ◆ 氮氧化物 (NO_x) 為一氧化氮 (NO) 及二氧化氮 (NO₂) 之總稱，主要是由空氣中之氮或燃料中之氮化物經燃燒程序氧化而成，燃燒過程生成之一氧化氮可被氧化為二氧化氮
- ◆ 人為排放之NO_x同樣源自於燃燒程序，如發電廠、煉鋼廠、煉油廠、水泥廠及半導體廠等，其中以煤與重油的燃燒最為顯著

工廠類別	主要空氣污染物
煉鋼廠	二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、粉塵、戴奧辛
燒結廠	二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、粉塵、戴奧辛
煉油廠	二氧化硫、碳氫化合物、硫化氫、氮氧化物
火力發電廠	一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物、粉塵
煉焦廠	氮氧化物、一氧化碳、二氧化硫、硫化氫、碳氫化合物、粉塵
磷酸、硫酸廠	酸霧、二氧化硫、氮氧化物、砷
半導體廠	酸氣、粉塵、氮氧化物

氮氧化物 (NO_x) 對環境影響

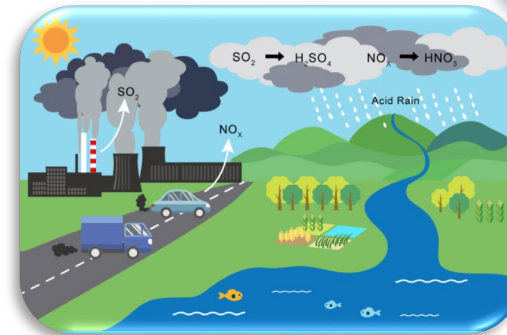
- ◆ 氮氧化物 (NO_x) 對環境具有顯著負面影響，包含光化學煙霧、霾霧及酸雨
 - SO₄²⁻及NO₃⁻為雨水主要的致酸物質，係由SO₂與NO_x轉化而來



光化學煙霧



霾霧



酸雨

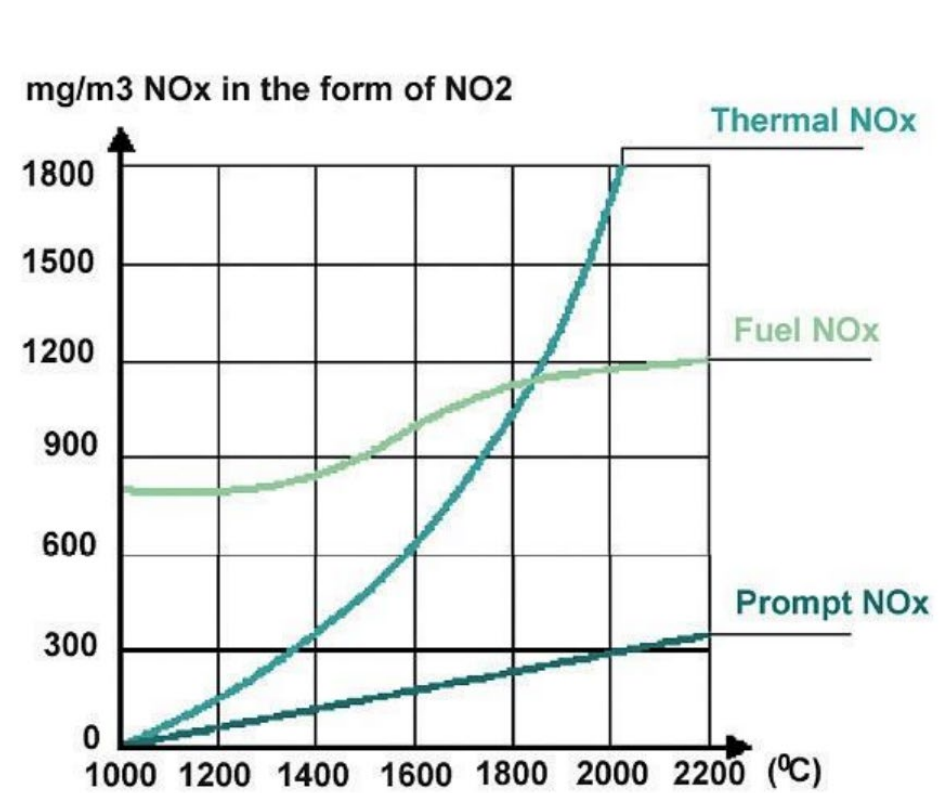
氮氧化物 (NO_x) 對人體危害

- ◆ NO在大氣會變成二氧化氮 (NO₂)，不同濃度下會誘發不同症狀，如對人體呼吸系統造成刺激、咳嗽、頭痛及噁心；嚴重者會導致肺炎、支氣管炎、肺水腫，甚至致命

濃度	影響
<15 ppm	刺激鼻子、喉嚨和肺部
15-25 ppm	刺激鼻子、咳嗽、呼吸困難、頭痛和噁心
25-100 ppm	肺炎及支氣管炎
>150 ppm	引發致命的肺水腫

燃燒程序之NO_x生成機制

◆ 燃燒程序生成NO_x依不同反應機制可分為熱生成氮氧化物 (Thermal NO_x)、燃料生成氮氧化物 (Fuel NO_x) 及瞬時生成氮氧化物 (Prompt NO_x)



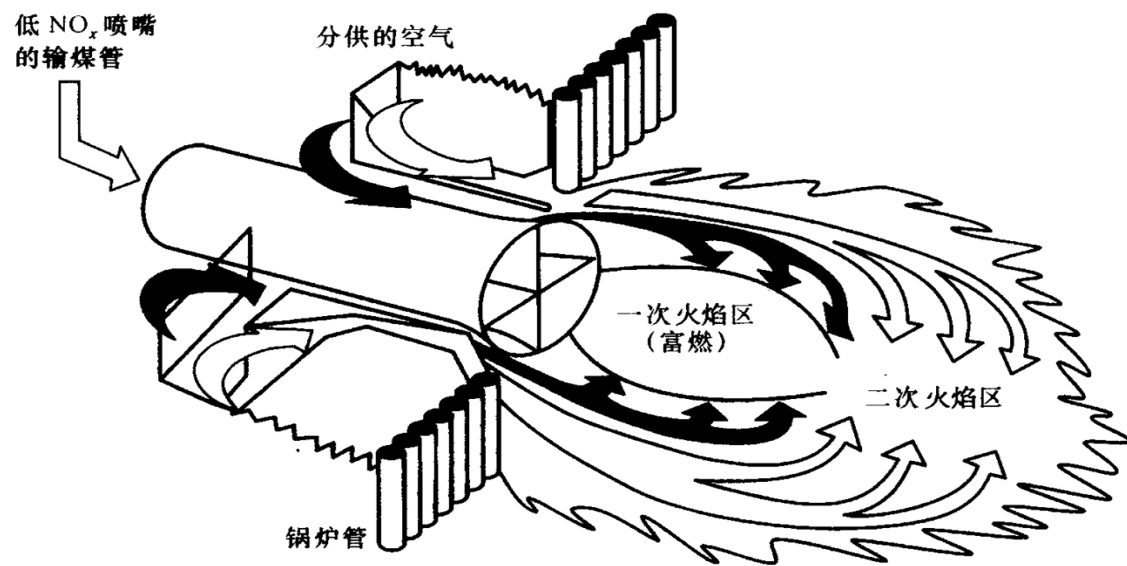
不同溫度下NO_x生成反應速率

$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	T(K)	K_p
$K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{(P_{\text{O}_2})(P_{\text{N}_2})}$	300	10^{-30}
	1,000	7.5×10^{-9}
	1,200	2.8×10^{-7}
	1,500	1.1×10^{-5}
	2,000	4.0×10^{-4}
	2,500	3.5×10^{-3}

NO_x生成機制與溫度之關係

NO_x去除技術-低氮氧化物燃燒器

- ◆ 低氮氧化物燃燒器 (Low NO_x Burner) 原理為降低火焰燃燒段溫度。前段提供富燃料的燃燒環境，後端提供一個貧燃料的燃燒環境，藉由部分氧氣供應不足而降低NO_x的生成



低氮氧化物燃燒器

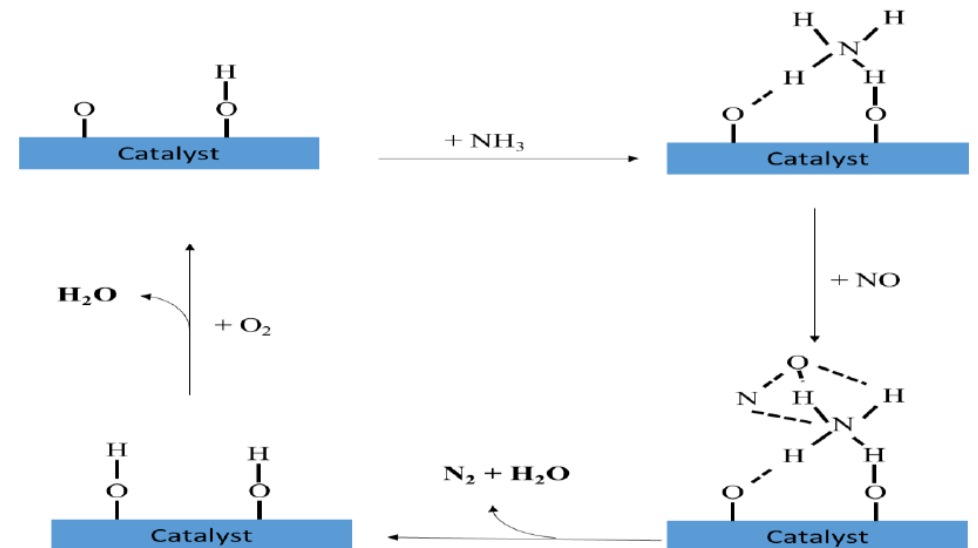
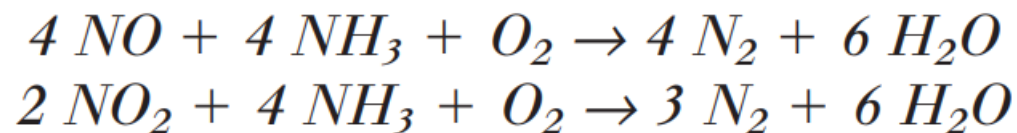
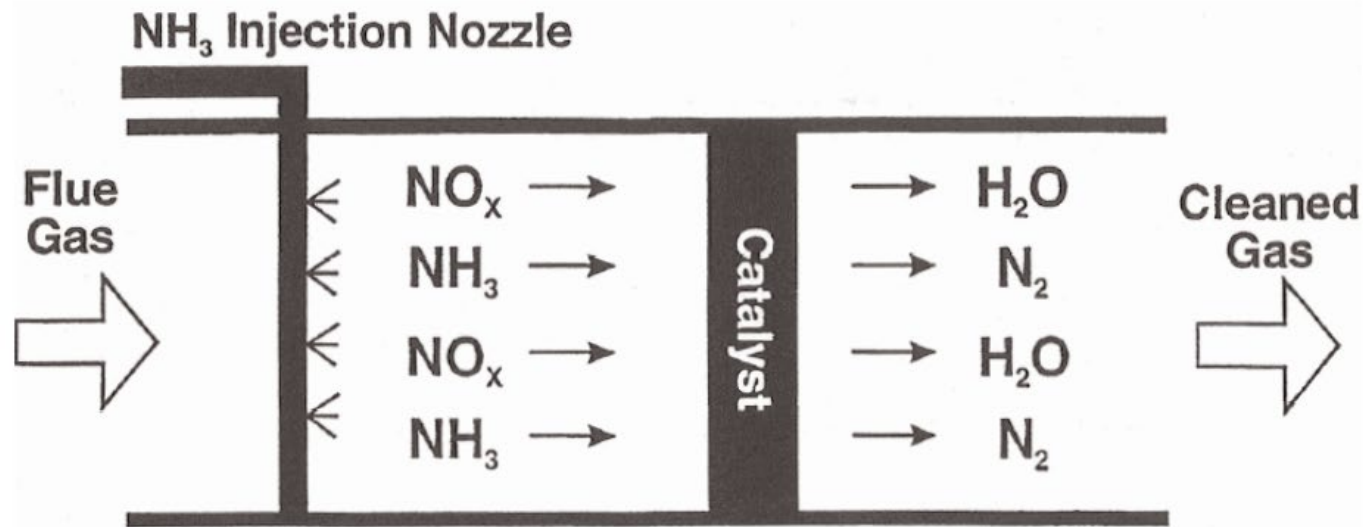
	一般燃燒爐	低氮氧化物燃燒爐 NEW
助燃空氣	製程尾氣	外氣
燃燒含氧量	直接燃燒，含氧量21%	分段預熱，含氧量17%
流場控制	製程尾氣與火焰直接接觸	製程尾氣從爐頭外圍流入，未直接接觸火焰
火焰峰值溫度	1,600°C	1,300°C

The diagram compares the internal structure of a general burner (left) and a low NO_x burner (right). The general burner shows a direct flow of process gas (製程尾氣) into the combustion chamber, where it is ignited by a pilot flame (母火). The low NO_x burner features a preheated air system (第一階段預熱, 第二階段預熱) and a fuel nozzle (燃料噴孔) that allows for a more controlled, staged combustion process. The low NO_x burner also includes a flow uniformity device (流場均勻裝置) and a burner head shield (爐頭遮罩) to manage the flow of external air (外氣) and process gas (製程尾氣).

半導體產業採用low NO_x burner

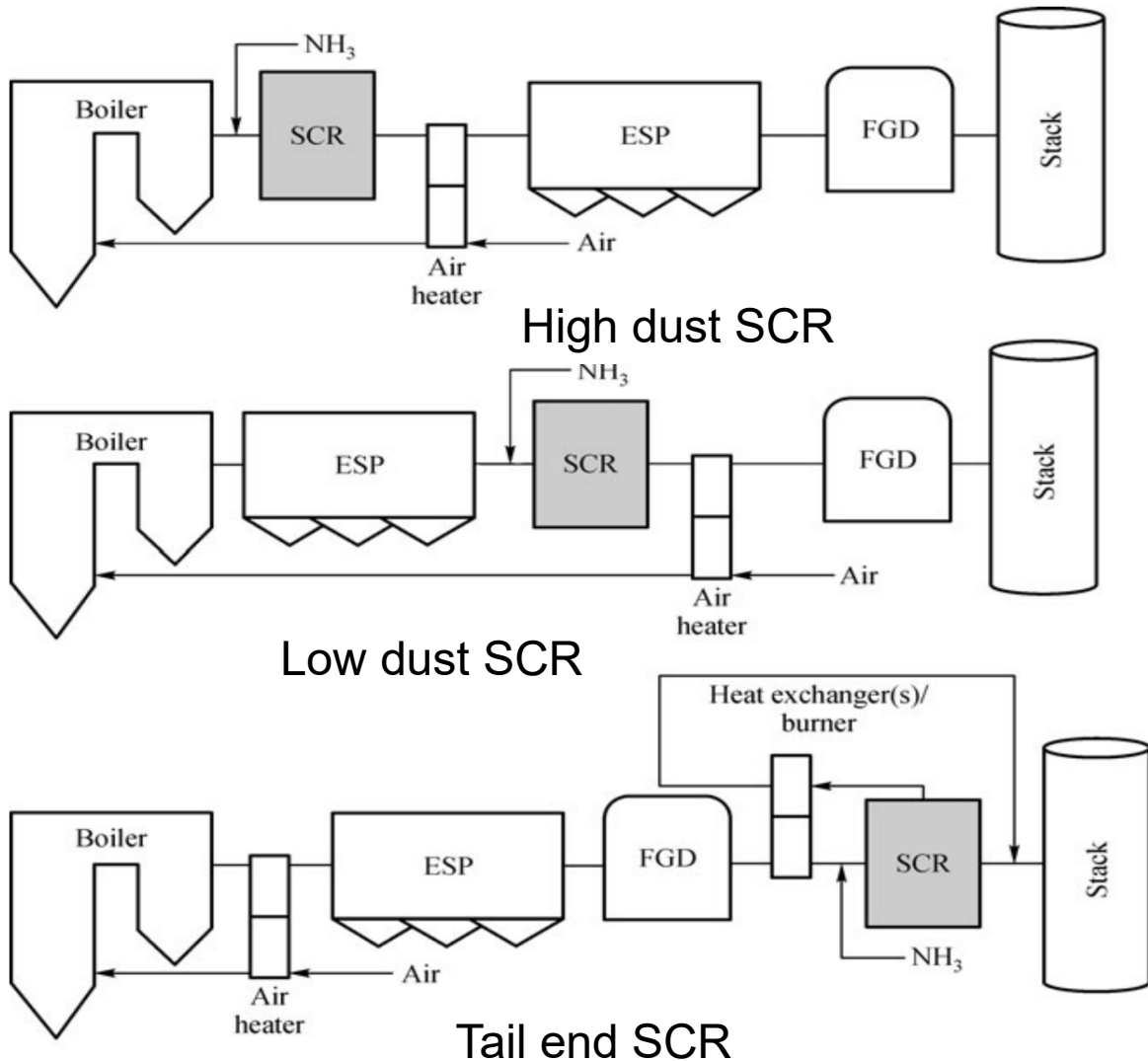
NO_x去除技術-選擇性觸媒還原法 (SCR)

- ◆ SCR係以氨 (NH₃) 作為還原劑，在適當NO/NH₃比例，並與欲處理之廢氣充分混合，在含氧條件下，透過觸媒的催化作用，將NO_x還原成無害之N₂及H₂O



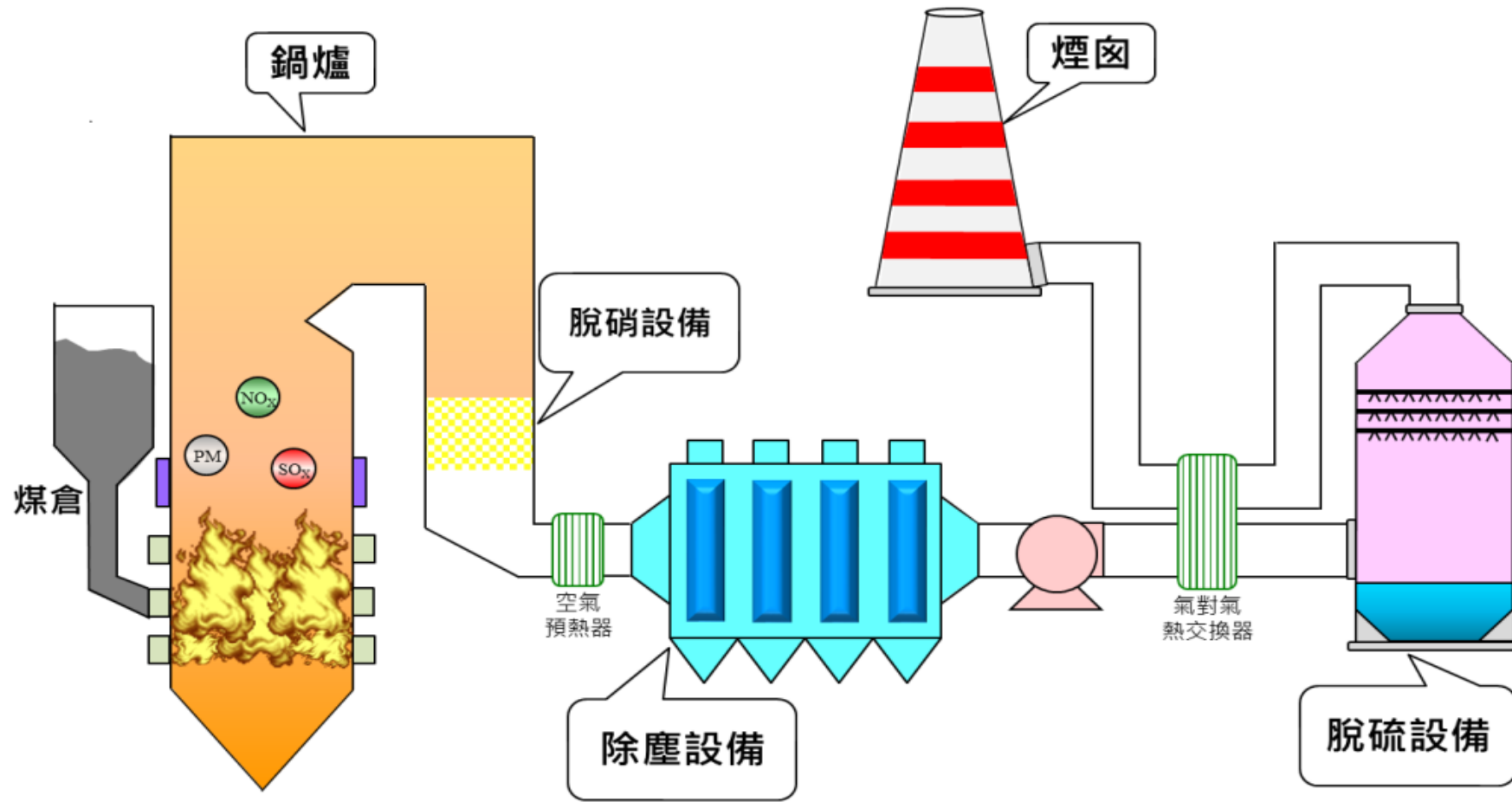
SCR反應機制

不同型式之SCR



型式	優點	缺點
High Dust SCR	反應溫度高，無須加熱	大量粉塵及高濃度 SO_2 會使觸媒使用壽命大幅減少
Low Dust SCR	較低粉塵濃度，可延長觸媒	高濃度 SO_2 會使觸媒毒化
Tail End SCR	較長觸媒壽命	需加熱才能達較佳 NO_x 去除效率

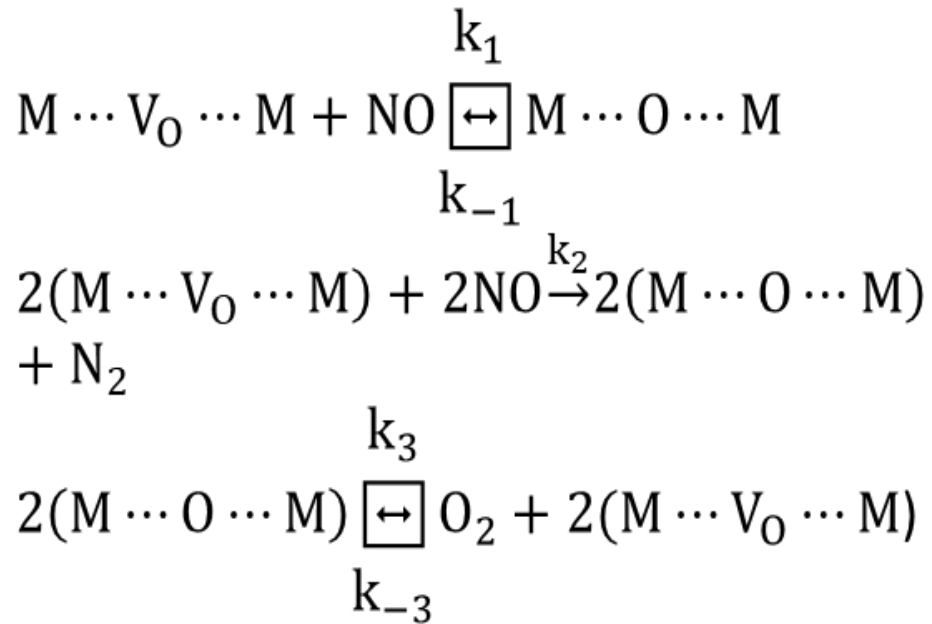
興達電廠燃煤機組空污設備配置圖



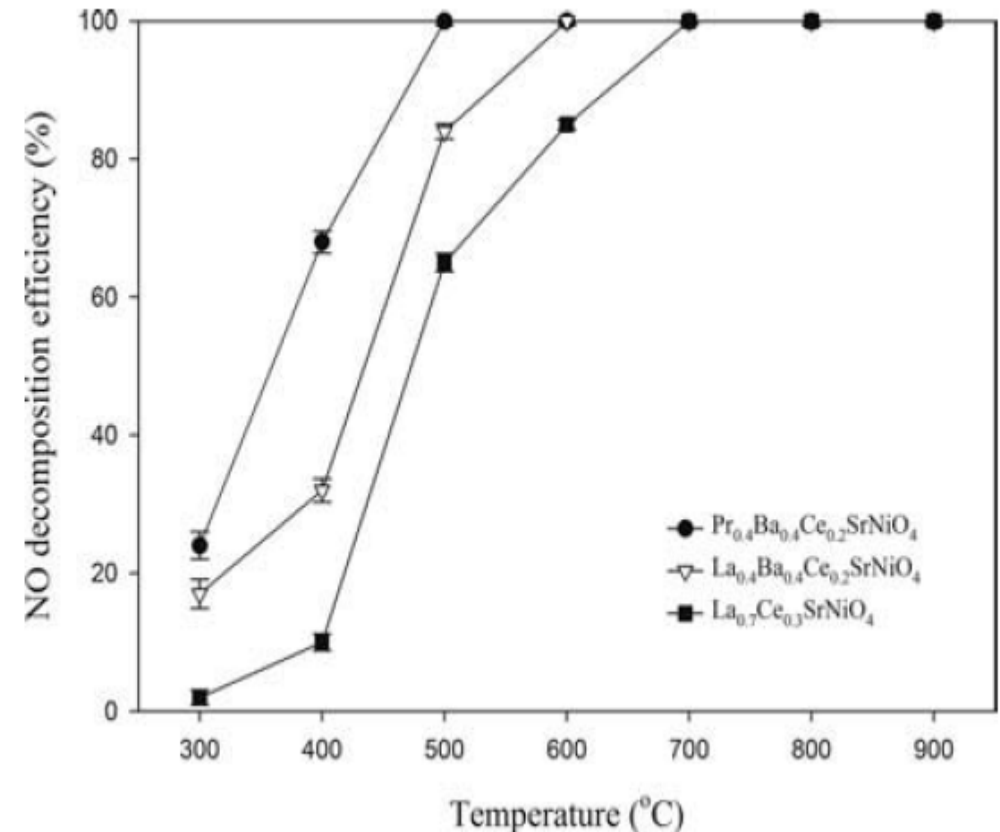
High Dust SCR

新穎NO_x去除技術-NO_x直接分解技術

- ◆ 有別於SCR，NO_x直接分解係透過觸媒催化作用，將NO_x直接於觸媒表面分解為N₂及O₂
 - 若煙氣含過高氧濃度會使NO分解效率下降，此為該技術之瓶頸

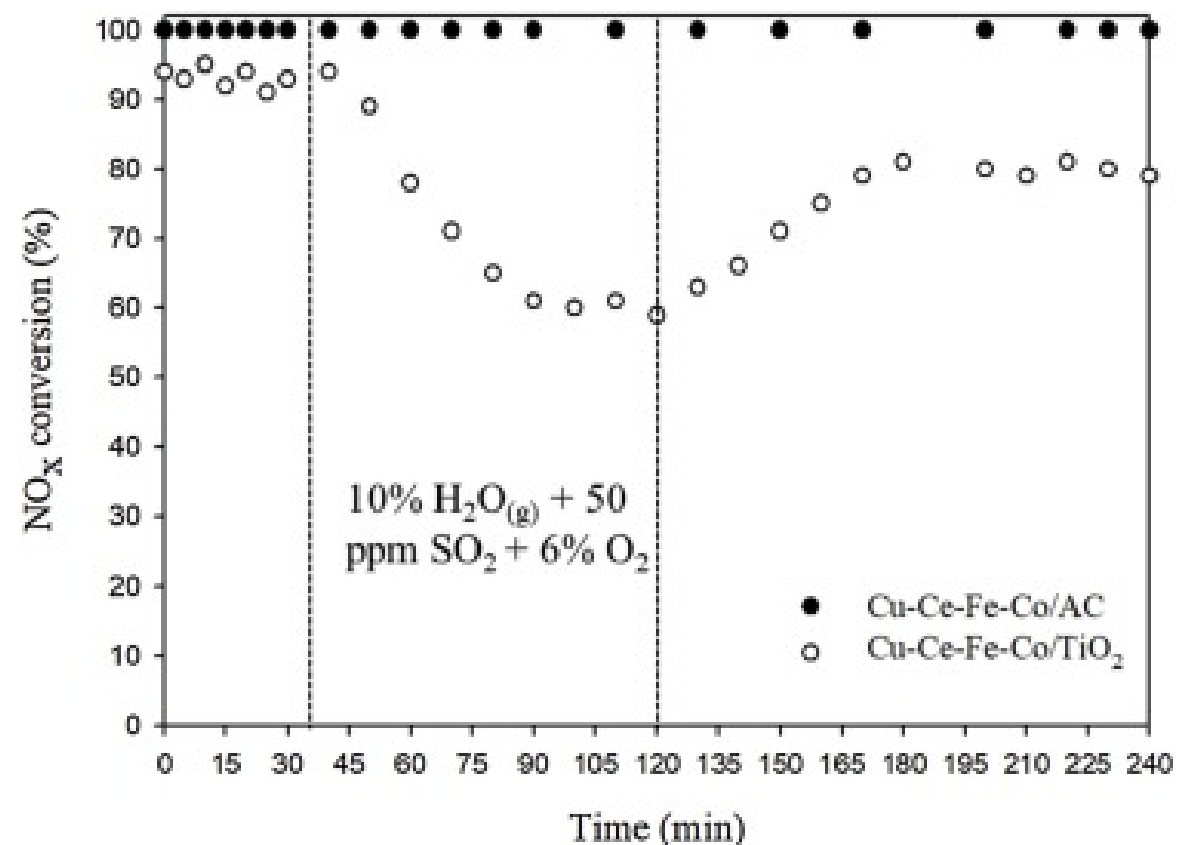
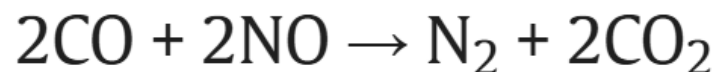
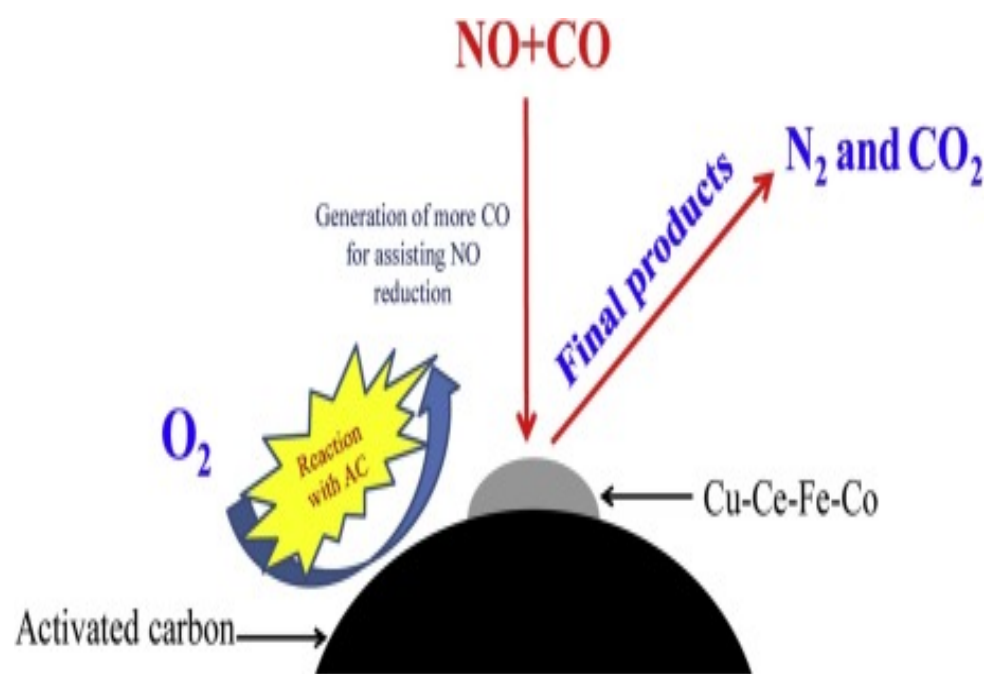


M-V₀-M：觸媒表面氧空缺



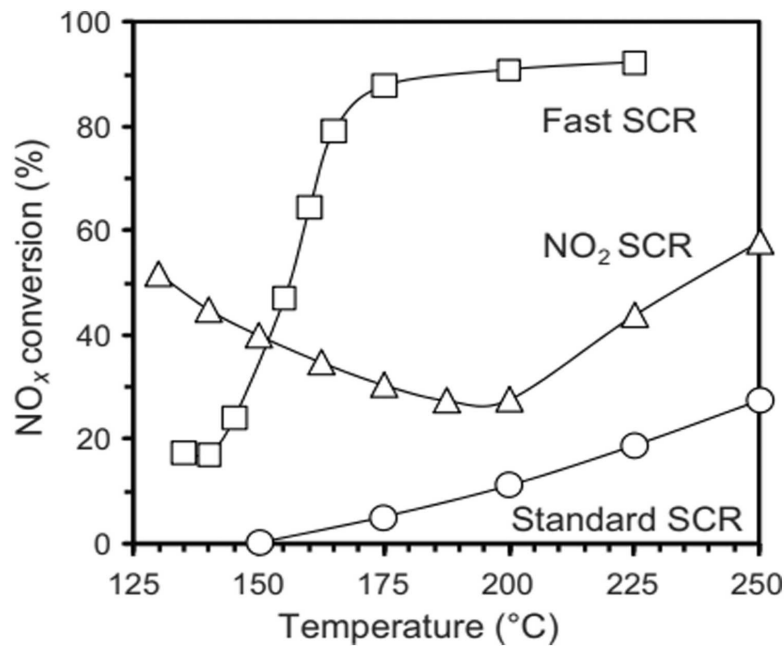
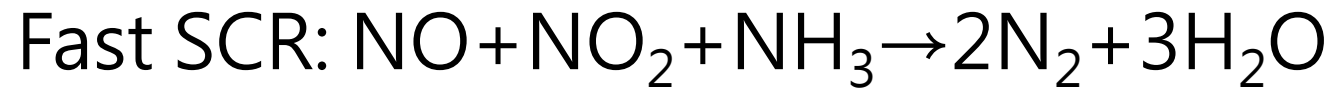
新穎NO_x去除技術-CO-SCR

- ◆ 利用煙氣中燃燒未完全之CO作為還原劑，透過觸媒催化作用將NO_x直接轉化為N₂與CO₂
 - 不須額外注入NH₃，成本低，且無NH₃ Slip問題

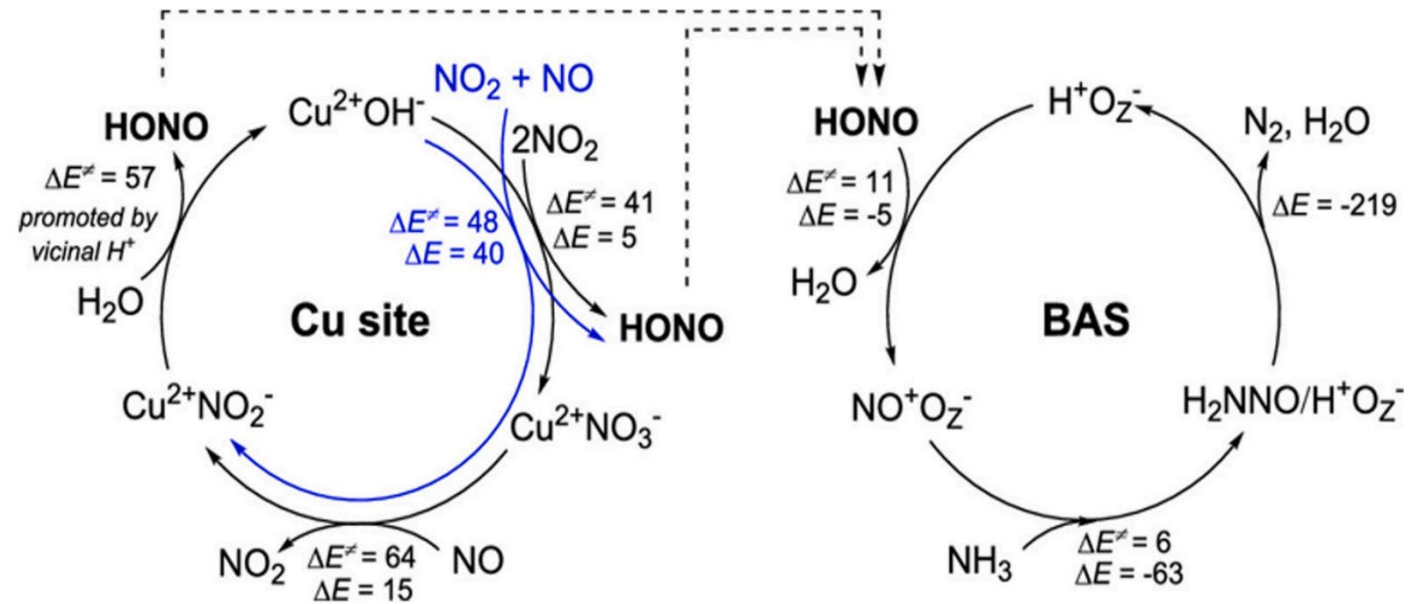


新穎NO_x去除技術-Fast SCR

- ◆ Fast SCR反應速率較傳統SCR (即NH₃-SCR) 反應快，且所需的反應溫度較低，可於較低溫條件下達到較佳的NO_x去除效率



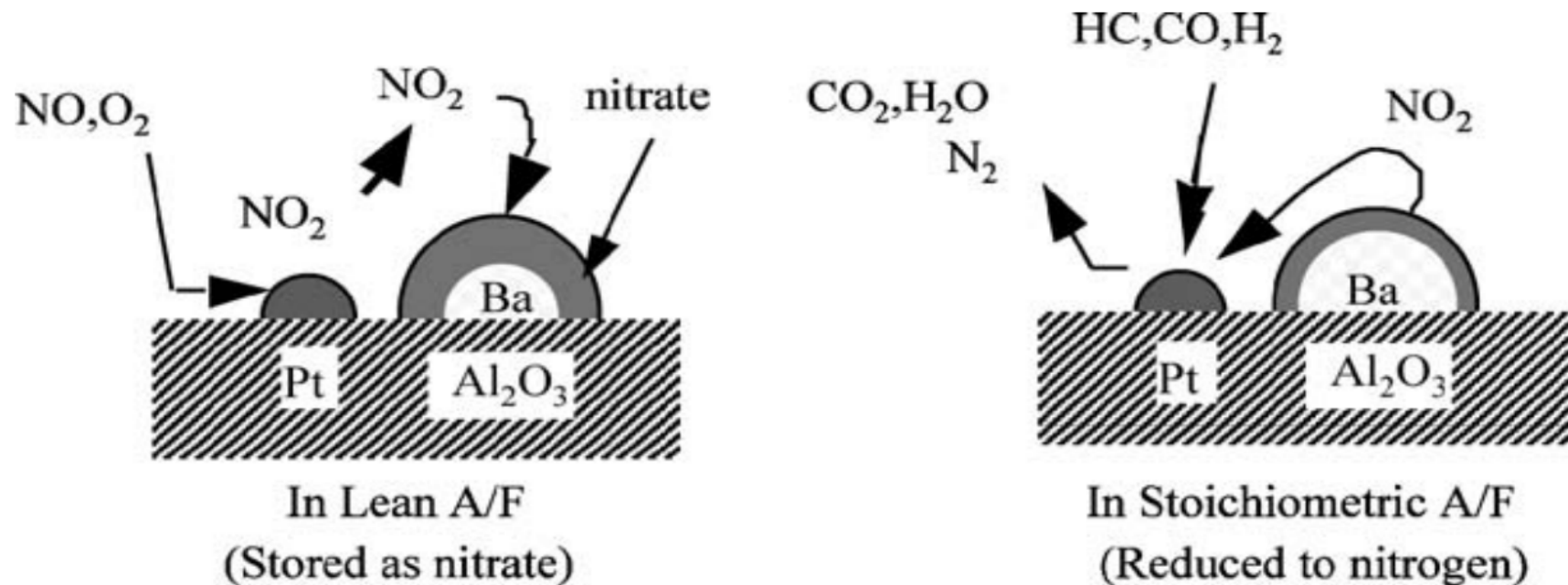
不同SCR在不同溫度下之NO_x去除效率



Fast SCR在Cu及Cu/分子篩反應機制

NO_x Storage and Reduction (NSR)

- ◆ 由日本豐田汽車 (TOYOTA) 所開發，原理係利用空燃比的控制，並透過觸媒進行NO_x的去除
 - Lean-Burn的狀態下進行NO_x的吸附，在Rich-Burn時透過脫附與還原劑的結合，達NO_x去除之目的



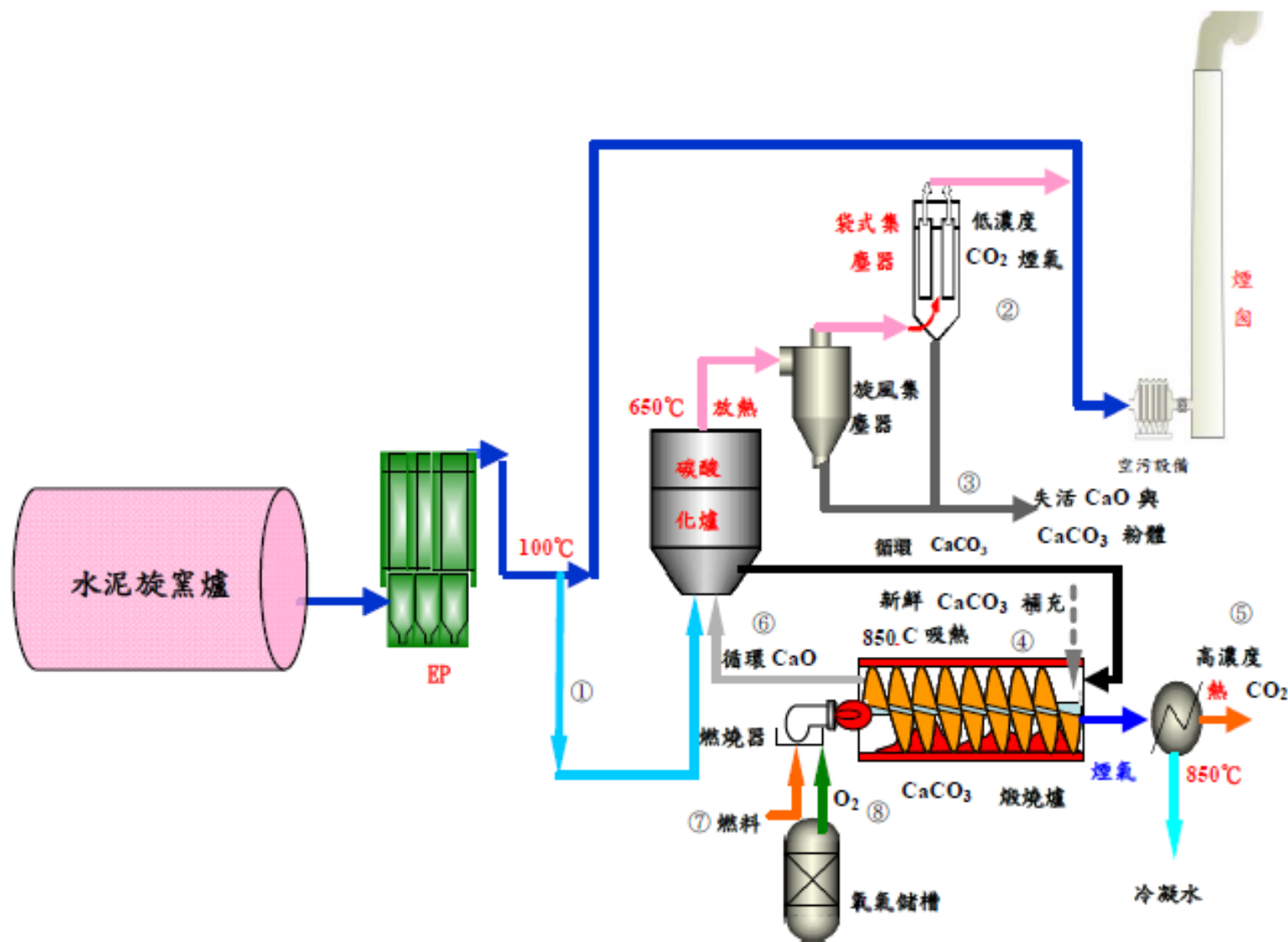


03

碳捕捉與再利用技術



碳捕捉與再利用技術



溫室效應

- ◆為了減少引起地球暖化的溫室氣體，致力於將溫室氣體排放量回到工業化前，1997年京都議定書 (Kyoto Protocol) 中規範二氧化碳排放的標準係採總量管制的策略，會員國有排放權與排放量的配額，並允許配額的交易，因此引發了碳交易市場的興起；亦即排放量未超過配額的國家，可將其剩餘配額，透過合法交易機制賣給排放量超額的國家。
- ◆其他比較積極的二氧化碳減量的途徑包括：(1)課徵碳稅、(2)發展潔淨的替代能源及(3)二氧化碳捕捉、封存與再利用。
- ◆隨後2009年的「哥本哈根協議」(Copenhagen Accord) 建議全球溫室氣體排放量必須於2015年開始下降，以控制全球暖化的平均氣溫在攝氏2度內。

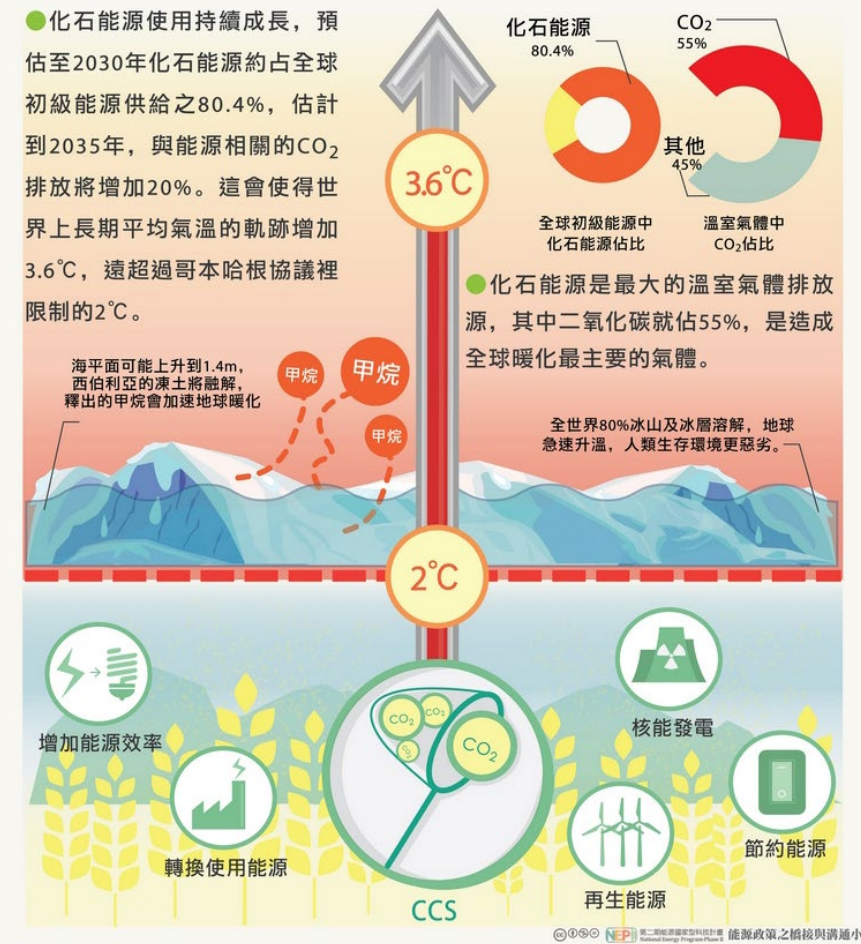
CCS技術的重要性

- ◆全球暖化是當今人類面臨最嚴重的挑戰之一，減少造成全球暖的溫室氣體排放為至關重要的，其中溫室氣體的排放量又以二氧化碳為最高占75%。
- ◆國際能源署 (IEA) 在《世界能源展望2014》報告中指出，到2035年化石能源持續成長，預估將占全球初級能源供給的80.4%，而與能源相關的二氧化碳排放將增加20%。
- ◆世界上符合長期平均氣溫的軌跡增加3.6攝氏度 (°C)，遠高於哥本哈根協議裡的2°C的目標。
- ◆永續經營的解決方案為以再生能源取代化石燃料（煤炭、石油和天然氣等），以及提高能源效率，但這些方案並不能充分減少溫室氣體排放，還需搭配CCS技術這項被視為重要的排放減量選項。

資料來源：<http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

Q: 為什麼我們需要CCS?

A: 只依靠再生能源(綠電)與節能減碳作為溫室氣體減量的方案可能還不夠，還需搭配CCS這項被視為重要的排放減量技術。



Carbon Capture and Storage (CCS)

一、什麼是CCS：

1. CCS又稱為碳捕捉與封存。
2. 可區分為二氧化碳 (Carbon) 捕獲 (Capture)、運輸及封存 (Storage) 三大流程。
3. 將大型煤和天然氣發電廠、煉油廠、鋼鐵廠、製鋁廠、水泥廠、製氨廠、化工廠等排放的二氧化碳分離並捕獲起來
4. 傳送到適合的地質深層處封存、以利生物吸收（如藻類）或再利用，以避免排放到大氣中
5. 約可使發電廠減少85%-90%碳排放。

Carbon Capture and Storage (CCS)

一、什麼是CCS：

1. CCS又稱為碳捕捉與封存。
2. 可區分為二氧化碳 (Carbon) 捕獲 (Capture)、運輸及封存 (Storage) 三大流程。
3. 將大型煤和天然氣發電廠、煉油廠、鋼鐵廠、製鋁廠、水泥廠、製氨廠、化工廠等排放的二氧化碳分離並捕獲起來
4. 傳送到適合的地質深層處封存、以利生物吸收（如藻類）或再利用，以避免排放到大氣中
5. 約可使發電廠減少85%-90%碳排放。

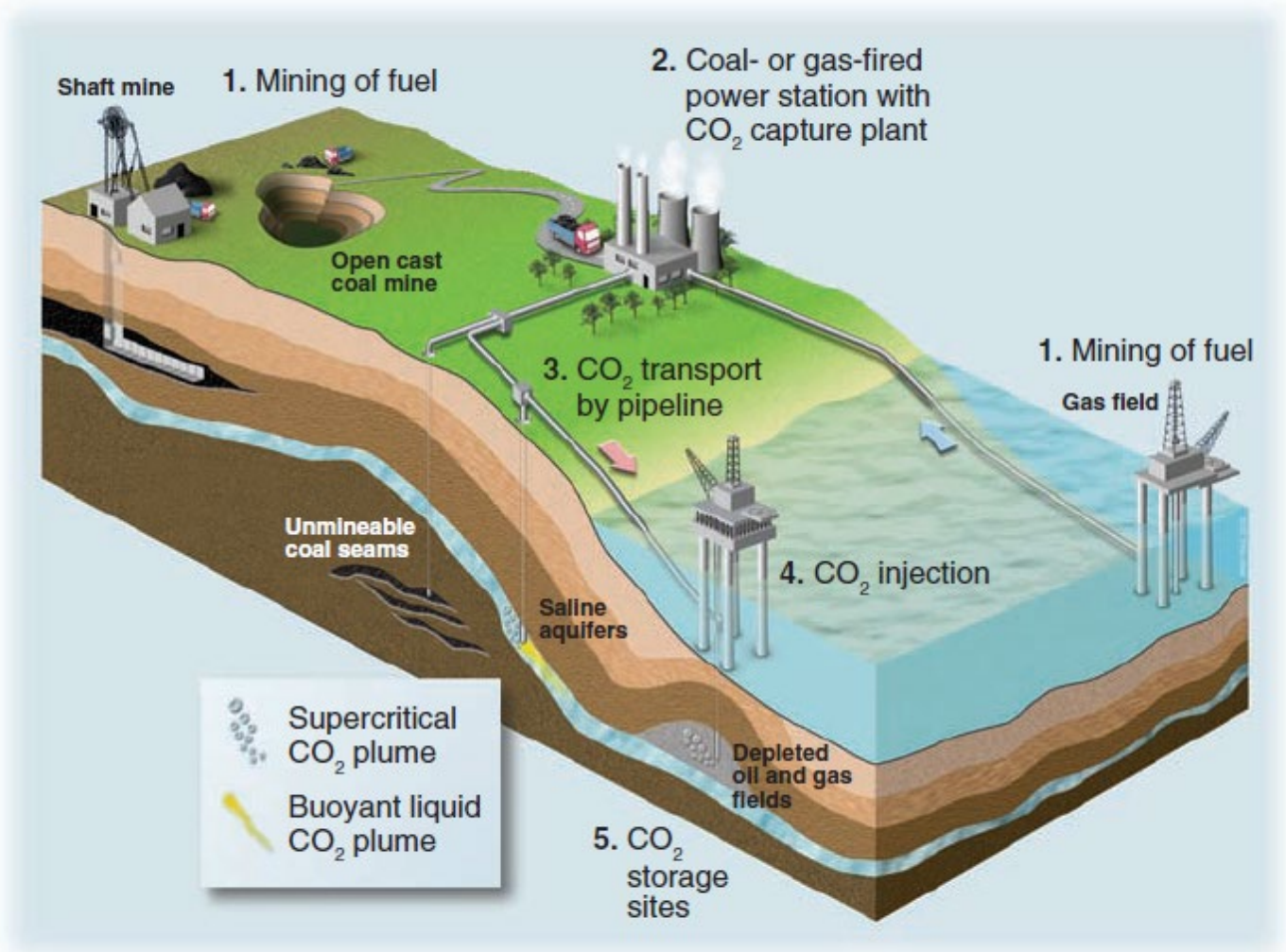


Fig. 1. Diagrammatic representation of the life-cycle chain of fossil fuel use. CO₂ separation and capture at power plants enables storage of CO₂ in porous rocks deep below ground.

Carbon capture and storage (CCS)

◆ 如何捕獲CO₂：

- ① 我國二氧化碳排放量以火力發電廠為最大的排放源，其次為水泥、石化與鋼鐵業。
- ② 發展出3種二氧化碳捕集技術：燃燒後捕集、燃燒前捕集及富氧燃燒。
- ③ 鈣迴路捕獲技術開發成功後，到2030年我國捕獲產業設備投資額可達千億元以上，每年操作運轉所帶動的產值將超過百億元。

如何運輸CO₂

1. 將二氧化碳由捕集點運輸至封存場址是CCS專案中的一個重要步驟。
2. 經由槽車、管線及船舶3種方式運輸到封存場址，適合臺灣的狀況為前兩者。
3. 槽車運輸主要透過鐵路、公路方式進行運輸，僅適合短途、小量的運輸。
4. 管道運輸是一種成熟的市場技術，也是運輸二氧化碳最常用的方法，這種運輸方式適合運輸距離遠、運輸量大的需求。
5. 目前世界各國的管道運輸技術，皆廣泛的應用於運送天然氣、石油等液體，沒有在使用的管道正好可以再利用於二氧化碳運輸，30年來已經有許多成功的管線再利用商業模式，這些大規模的成功案例，說明了管道運輸技術上的安全性及可靠度，照目前的管線技術成熟度來看，利用此方式來進行運輸是最有經濟效益的考量。

如何封存CO₂

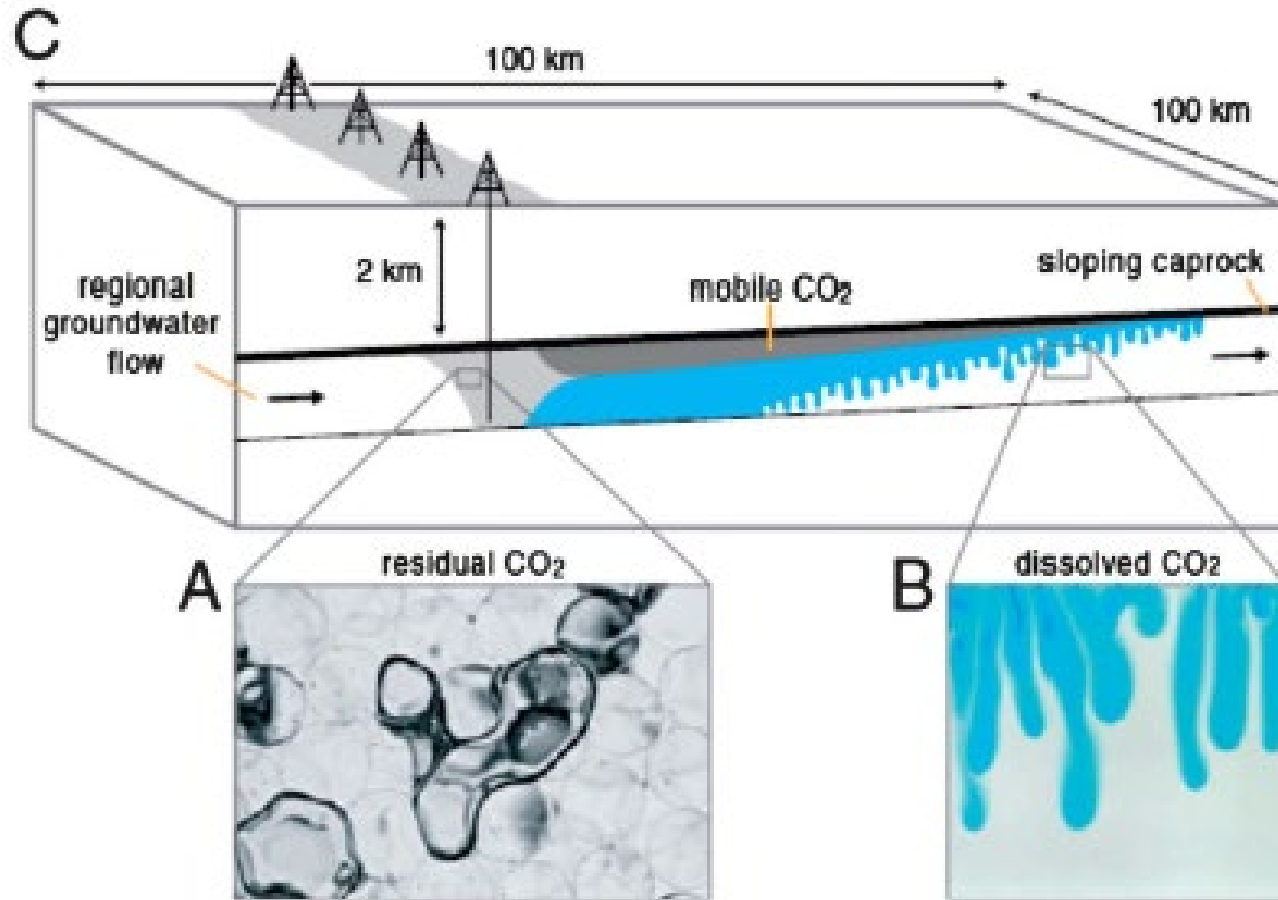
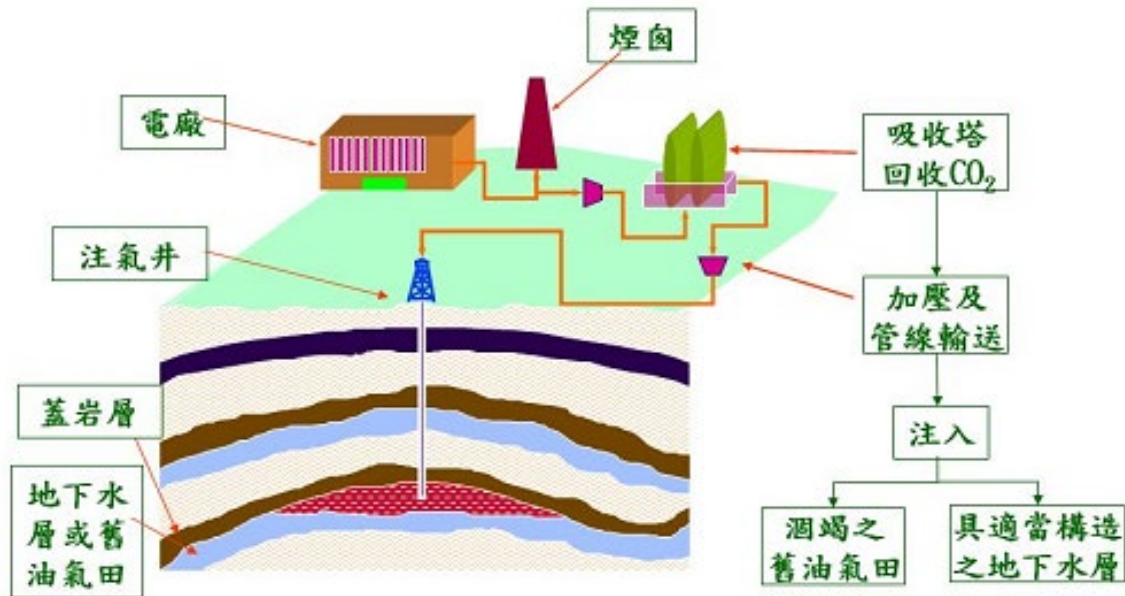


Fig. 13 A schematic of CO₂ storage and trapping mechanisms.⁴⁸⁰ Here extensive storage of tens of Mt of CO₂ per year from several power stations and other industrial plants is considered. The CO₂ is injected through an array of wells that penetrate deep in the subsurface. The CO₂ and the associated pressure increase has a footprint underground that may extend 100 km or more. The effectiveness of long-term storage is controlled by limiting the pressure increase to avoid fracturing of the rock that could lead to leakage, and the interplay of trapping mechanisms at the small scale. Capillary trapping (A: residual CO₂ in the pore space at the scale of around 100 μm) and dissolution (B) are illustrated here. Capillary trapping occurs at the trailing edge of the CO₂ plume, where brine displaces CO₂. This limits the spread of CO₂ in its own phase. Dissolution occurs throughout the plume: the CO₂-saturated brine is dense and sinks. Both processes prevent the escape of CO₂ to the surface.

如何封存CO₂

1. 將二氧化碳透過油井灌注在特定的自然或人工容器中，利用物理、化學或生化等機制，達到封存百年以上之目的。
2. 海洋、地層、人工貯槽（枯竭油氣田等）為目前普遍作為封存CO₂的容器。
3. 封存方式可分為海洋封存、地質封存、礦化封存及生物封存等4類。
4. 地質封存是利用岩石圈的密閉空間或岩層的孔隙儲存二氧化碳，是目前聯合國認可的較大量且安全可行之減量方式之一。另外，碳封存與石油生產的過程原理相同，因此可以直接將行之多年的石油工程知識應用在灌注二氧化碳到地底下封存。

資料來源: <http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>



油氣增產及運用枯竭油氣層的地質封存的好處:

- (1) 探勘費用最低。
- (2) 儲集層的地質條件已確知。
- (3) 蓋層具封阻效果。
- (4) 可使用現有設備。
- (5) 可增加石油生產量。

資料來源: <http://iknow.stpi.narl.org.tw/Post/Read.aspx?PostID=5055>

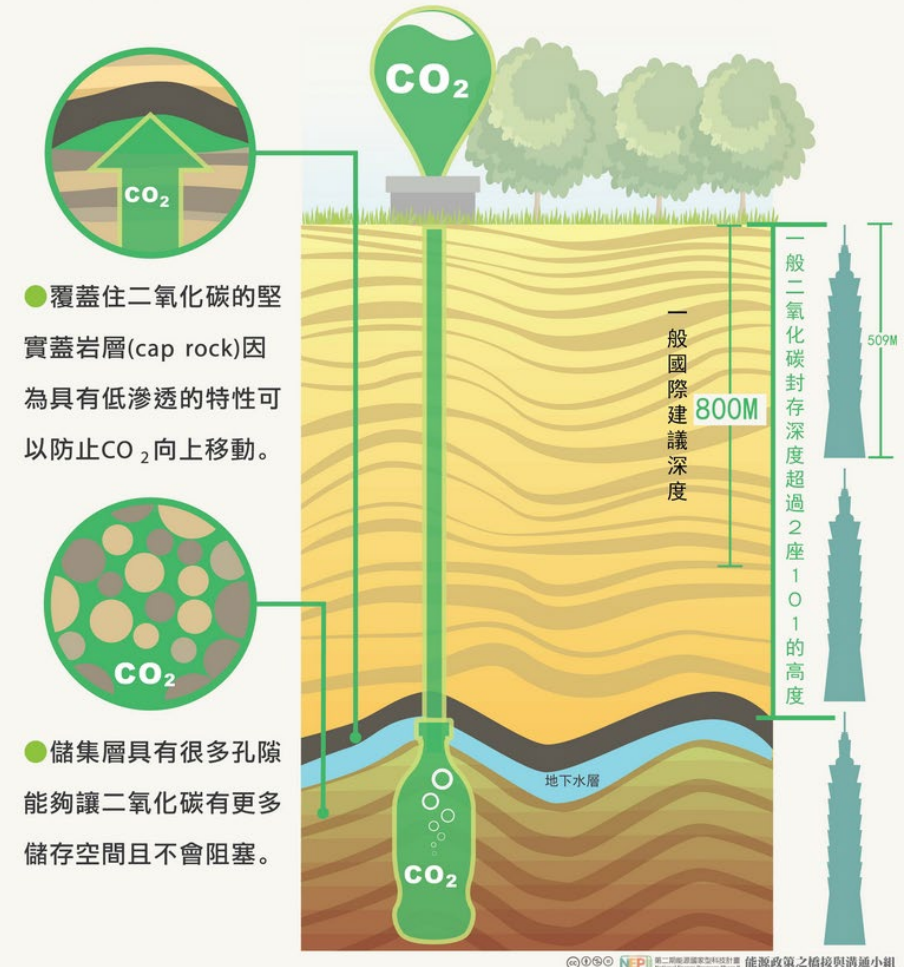
如何封存CO₂

1. 根據IPCC建議，良好的二氧化碳地質封存場址包含：枯竭（舊）油氣田，封閉構造，煤層，開放鹽水層。
2. 能儲存二氧化碳的地質具有以下特性：具有不透水特性的蓋岩層 (Cap Rock) 防止二氧化碳向上移動，以及具開放孔隙得儲集層（指水、石油或天然氣等液體聚集的地層）。
3. 二氧化碳能夠存在於儲集層內，最主要的因素就是覆蓋其上具有防滲功能的冠岩，它能夠像瓶蓋那樣將汽水中的二氧化碳封存在瓶中，防止其發生洩漏或移棲至地表或較上部之地層。

資料來源：<http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

Q：適合地質封存的地點

A：經過嚴密評估選定的地質環境，可以讓灌注在地底下的二氧化碳如同封在有瓶蓋的汽水瓶中，不會外洩。



如何封存CO₂

1. 地質封存

地質封存是將捕獲的二氧化碳注入地下深處的地質構造中，這些構造可以安全地容納和隔離二氧化碳，並防止其洩漏。主要的地質封存場包括：

- 枯竭的油氣田**：這些地層曾經儲存石油或天然氣，因此具有良好的密封性。二氧化碳可以注入到這些枯竭的儲層中，與殘餘的油氣相互作用，甚至能夠提高石油的採收率（稱為增強石油採收，EOR）。
- 鹽水含水層**：這些深部的含水層中含有高度鹽化的水，不適合人類或工業使用，二氧化碳可以溶解在這些鹽水中，或與岩石發生化學反應，形成穩定的碳酸鹽，長期固定下來。
- 未開發的煤層**：二氧化碳也可以注入到深部未開發的煤層中，通過吸附在煤炭表面，達到永久封存的目的。

2. 海洋封存

海洋封存是將二氧化碳注入深海中。由於深海的壓力高，溫度低，二氧化碳在深海中可以以液態形式存在，並且不易揮發回大氣。然而，海洋封存面臨環境影響的挑戰，因為高濃度的二氧化碳可能會改變海水的酸鹼度，對海洋生態系統產生負面影響。

如何封存CO₂

3. 礦物封存

礦物封存是指將二氧化碳與含有鈣或鎂的礦物反應，形成穩定的碳酸鹽礦物，實現永久封存。例如，二氧化碳可以與橄欖石或蛇紋石等礦物反應，產生碳酸鈣或碳酸鎂，這一過程類似於自然界的風化反應，但在工程控制下能夠加速進行。這種方式安全且穩定，但目前的技術成本較高。

4. 生物封存

生物封存利用植物、藻類等通過光合作用吸收大氣中的二氧化碳，並將其儲存在植被、土壤或其他生物質中。例如，森林和溼地等生態系統可以長期吸收和固定二氧化碳。此外，培養微藻來吸收二氧化碳也是一種潛在的技術手段。

4. 封存的挑戰

- **成本高**：從捕集、運輸到封存，整個過程耗費大量資源，對經濟可行性提出挑戰。
- **洩漏風險**：需要確保封存地點的地質條件穩定，防止二氧化碳隨時間洩漏回大氣。
- **長期監測**：封存的二氧化碳需要進行長期的監測，確保其不會對環境和人類健康構成風險。

封存二氧化碳之後的安全性與監測系統？

1. 若封存的地層深度超過800公尺，高壓高溫得環境使二氧化碳處於高密度的超臨界狀態，封存量得以大幅增加，而且會成為「流體」從而限制上升。
2. 剛灌注的二氧化碳會在儲集層流動但蓋岩會限制其流動的範圍，一部分氣體會溶解到鹽水層中失去所有活性；一部分溶解的物質與岩石發生反應形成礦物質，二氧化碳即被穩定固化在地底下長達數百萬年。
3. 此外，也有全面的監測系統隨時偵測二氧化碳封存在地底下的情況。

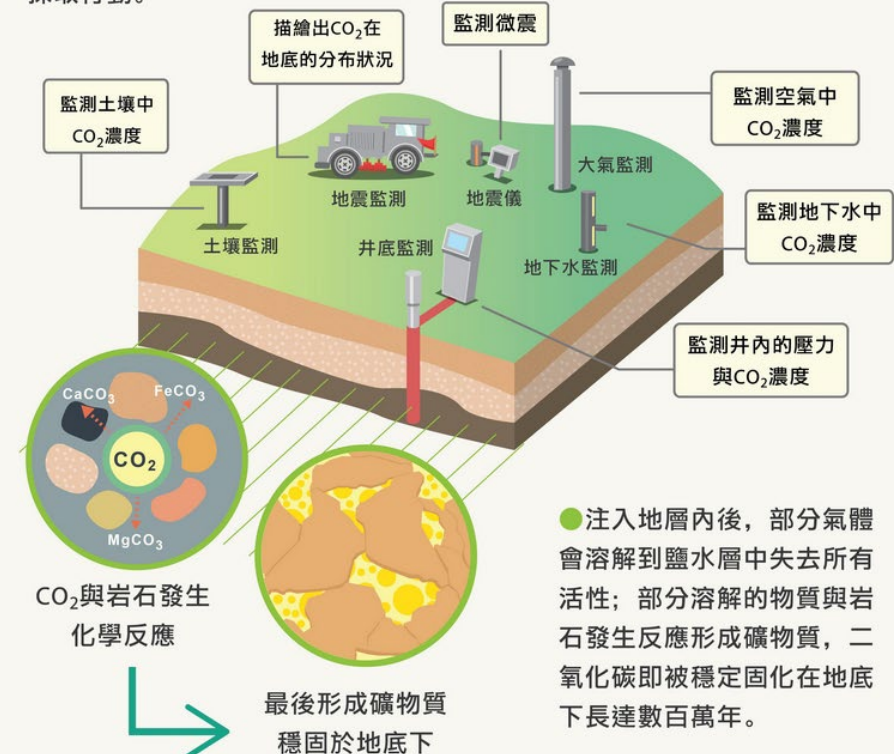
資料來源：<http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

Q: 封存CO₂的安全性與監測系統？

A: 封存以後，二氧化碳隨時間在地底下會和岩石產生礦化反應形成礦物質，穩定固化在地底下的岩層中。此外，完整的監測系統也會隨時偵測二氧化碳在地底下的情況。

●全面且完整的監測系統可以降低二氧化碳外洩的風險，若是偵測到異狀即可提早採取行動。

●隨時關注土壤與大氣中的二氧化碳濃度，濃度一有明顯上升，將會立刻發出警訊。



封存二氧化碳的可行性？

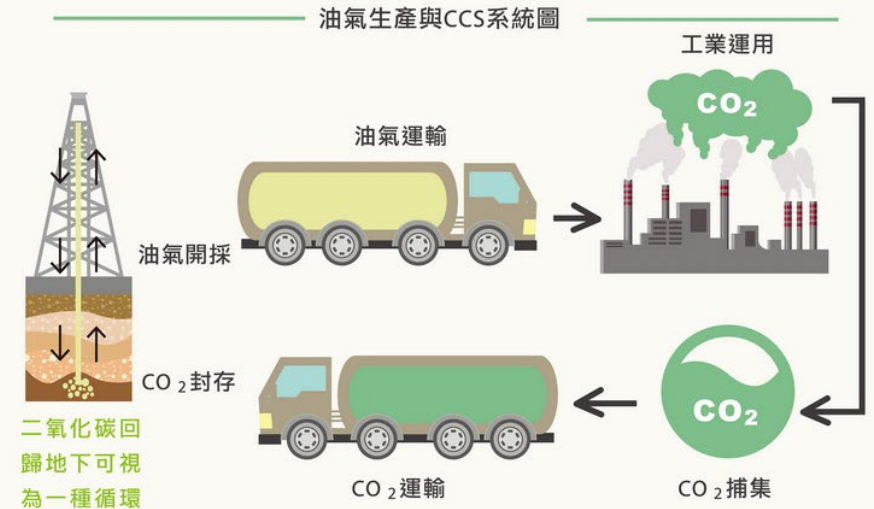
1. 世界上有數百個天然的二氧化碳氣層 (Natural CO₂ Reservoirs)，已經儲存二氧化碳長達好幾百萬年，利用地質封存 (Geological Formation) 儲存二氧化碳的現象早在大自然中就存在。
2. 石油生產與碳封存的過程其實是一體兩面，石油系統的知識可以直接轉化給碳封存系統應用。
3. 石油工程的經驗中，利用耗竭氣層轉換為地下儲氣窖使用的可行性，以及石油工業界經常將二氧化碳灌注於已瀕臨生產耗竭的油氣田以增產油氣、提高油氣採收已是成熟技術 (二氧化碳驅油氣技術，CO₂ Enhanced Oil/Gas Recovery, EOR/EGR)，在美國、加拿大及中國大陸等地都已經行之有年。

資料來源：<http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

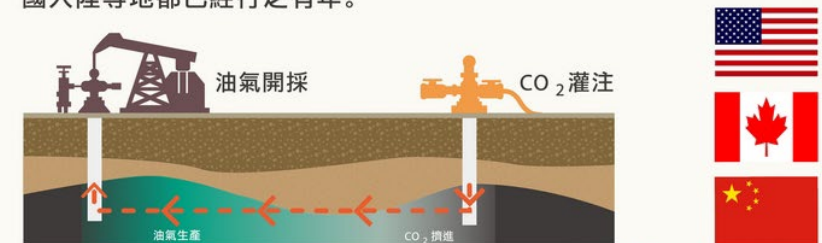
Q: CCS是否真的可行？

A: 大自然原本就有二氧化碳存在地層之中，而封存的技術與油氣生產的過程其實是概念相通，安全性與可行性都是相當高的。

● 石油系統的知識可以直接轉化給碳封存系統應用。



● 石油工業界中，經常將二氧化碳灌注於已瀕臨生產耗竭的油氣田以增產油氣。提高油氣採收 (EOR) 已是成熟技術，在美國、加拿大，及中國大陸等地都已經行之有年。



地震會不會讓二氧化碳外洩？

- ◆ 目前多數二氧化碳預計封存在已廢棄的天然氣和油田的現成儲氣窖中，一直以來這些儲氣窖並沒有因為地震導致石油和天然氣的洩漏。
- ◆ 日本更進行地質封存的實地實驗，結果顯示即使經過新瀉地震的衝擊，但注入地表深處的二氧化碳並未出現任何不穩定或是外洩的現象。
- ◆ 臺灣地處板塊活動程度高之地區，百年來不斷經歷大小規模之地震，即使是民國88年的921大地震，主要的破壞變形均發生在地表，對於存在地底下數千公尺深處的油氣構造並無逸漏，顯示油氣田的地下構造並不會因地表的形變而發生外洩，更不會因為地震就產生毀滅性的外洩。

資料來源：<http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

Q：地震是否造成二氧化碳外洩？

A：日本的二氧化碳封存示範計畫已經證明地震不會造成二氧化碳洩露問題。台灣的天然氣儲氣窖也沒有因為地震造成天然氣的洩漏。經過詳細的地質調查所選定的二氧化碳封存場可以使因地震造成洩漏的風險降到極低。



二氧化碳封存在地底會不會誘發地震？

- ◆ CCS封存確有引發小規模地震的可能，主要是因為灌注二氧化碳到地層深處後，成為高壓流體所造成地層破裂而產生輕微的震動。
- ◆ 當岩石受到外來應力作用時，隨著變形能量的累積，會逐漸彎曲變形，當變形能量超過所能承受的強度時，岩石會在應力集中處破裂或產生斷層滑動，累積的變形能量就會以震波的形式釋放出來造成地震。
- ◆ 根據美國國家能源實驗室 (NETL) 顯示，目前全球尚未有任何CCS封存示範項目有誘發地震的紀錄。

資料來源：<http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

Q: CCS封存是否會誘發地震？

A: 尚未有任何CCS封存示範項目有誘發中大型地震的紀錄。

- 二氧化碳注入地層時，會在地層內造成壓力擾動，而產生些微的震動，此種震動非常小，而且發生在很深的位置，人體完全不會有感覺。事實上，科學家就是利用這種地層內有擾動的特性，進行地層監測，以確認二氧化碳是有效的被封存在地層內。



- 持續監控可有效降低洩漏的風險。
- 根據美國國家能源實驗室 (NREL) 的調查研究，目前全球沒有任何因為CCS封存示範計畫而產生誘發中大型地震的紀錄。
- 在注儲工程的安全設計之下，向地層注入二氧化碳，不會使已經存在的斷層有再活動的可能。

西非喀麥隆尼歐斯湖的二氧化碳外洩真相為何？

- ◆ 1986年西非喀麥隆尼歐斯湖底下的二氧化碳來自於火山活動且成分複雜，該湖是一個很大的火山口湖，因為湖水很深，換氣率差，造成湖底缺氧而累聚了大量二氧化碳，而湖下方的火山又緩緩釋放熱量，將湖底湖水加熱，熱脹冷縮造成整個湖水上下對調，湖底高濃度的二氧化碳因此外洩；剛好該湖為一盆地地形，四面環山，重量較重的二氧化碳，遂沿地面向湖的四周散布，二氧化碳被困在盆地中導致睡夢中的居民與牛羊窒息而死。與CCS技術是否造成二氧化碳外洩的原因截然不同。

資料來源：<http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

Q：西非喀麥隆尼歐斯湖的二氧化碳外洩真相為何？

A：外洩不是因為封存二氧化碳所導致，而是該湖底本身因地層下柱活動累積大量的火山二氧化碳，後因天然的擾動，造成二氧化碳溢洩，沿著山壁外坡面下移，最終累積在山腳下的凹地，才造成山谷中的居民及牛羊因為地形無法讓二氧化碳發散而缺氧窒息。



● 喀麥隆尼歐斯湖
二氧化碳外洩

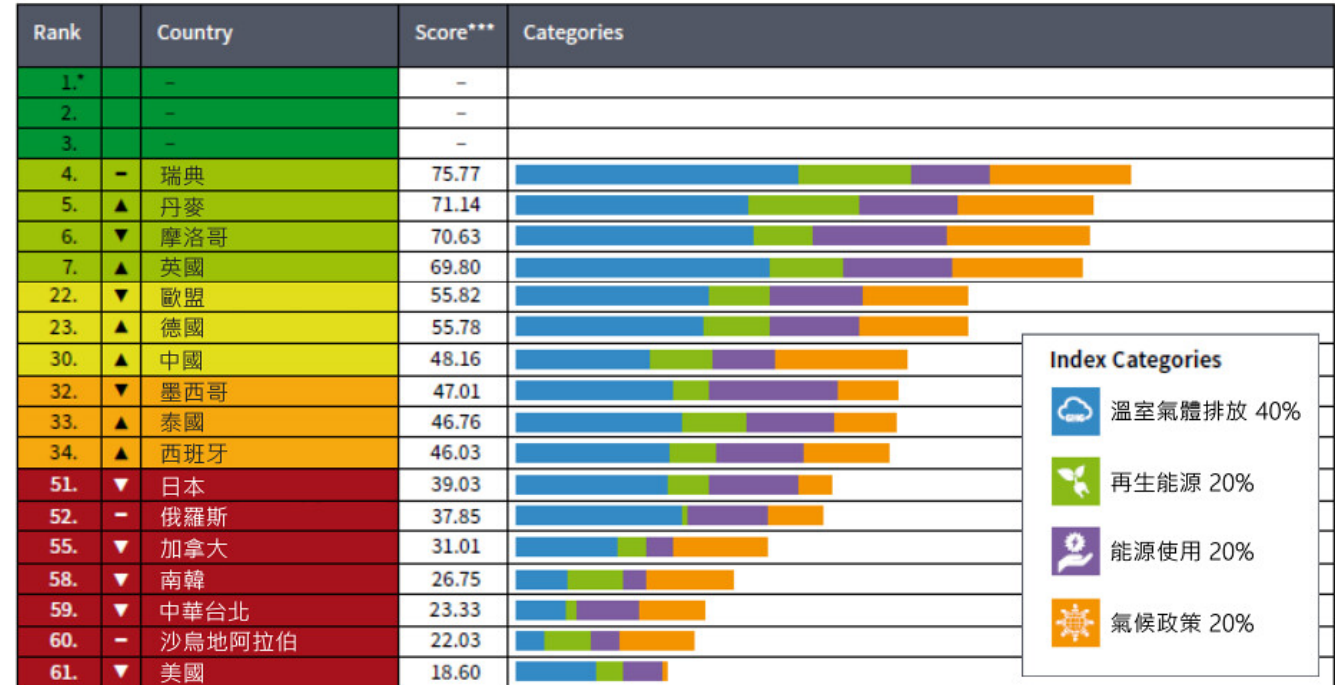
VS.

● 二氧化碳地質封存

CO ₂ 來源	 火山活動	 自排放來源捕獲
蓋層	 200m深湖水	 逾千公尺深岩層
儲存層	 湖底	 地下岩層孔隙中
封存場址	 湖水壓力聚集	 安全之地層壓力
封存後	 無人監控	 嚴密監控
一旦洩漏	 2-3億m ³ CO ₂ 瞬間噴發	 覆蓋岩層逾千公尺 無瞬間大量噴發可能

鈣迴路捕獲二氧化碳技術

- ◆ 臺灣2017年人均溫室氣體排放為13.6噸。
- ◆ 經濟部能源局自2006年即已開始投入淨煤與碳捕獲與封存技術的推動，其中鈣迴路捕獲技術已從3 kWt規模之實驗系統，並與臺灣水泥公司合作於和平水泥廠將其放大至1.9 MWt試驗廠（徐恆文等，2012）。
- ◆ 鈣迴路法是以產量豐富且價格低廉的石灰石為吸附劑原料，煅燒後的石灰有極高的吸附容量（理論值786 g CO₂/kg），是極佳的捕獲CO₂吸附劑。



資料來源：Germanwatch 整理：環境資訊中心

資料來源: <http://www.nepii.tw/KM/CCS/index.html>

資料來源：徐等，Journal of Taiwan Energy, Volume 1, No. 2, March 2014, pp. 145-155

鈣迴路捕獲二氧化碳技術（續）

表1 CO₂捕獲技術應用於火力電廠與工業部門

	捕獲方法	燃燒前捕獲(合成氣轉換氫氣)	燃燒後捕獲	純氧燃燒	其他
電廠	燃氣	蒸汽重組與複循環發電	天然氣複循環發電	純氧燃燒	化學迴路(Cheical looping)燃燒
	燃煤	氣化複循環發電	粉煤燃燒鍋爐	純氧燃燒	化學迴路(Cheical looping)燃燒
	生質燃料	氣化複循環發電	生質燃料燃燒鍋爐	純氧燃燒	化學迴路(Cheical looping)燃燒
工業應用	鋼鐵業	氫氣還原	高爐煙氣捕獲	純氧燃燒高爐	-
	石油煉製	氫氣燃料蒸汽生產	製程加熱器和熱電整合等煙氣捕獲	製程加熱器和熱電整合等純氧燃燒	-
	化工	-	製程加熱器，熱電整合與蒸汽裂解等煙氣捕獲	製程加熱器和熱電整合等純氧燃燒	-
	水泥	-	旋轉窯	旋轉窯純氧燃燒	鈣迴路(Calcium looping)
	造紙	黑液氣化	製程加熱器和熱電整合等煙氣捕獲	製程加熱器和熱電整合等純氧燃燒	-

■示範廠 ■先導試驗廠 □實驗室級或概念設計

資料來源：徐恆文等，2014，鈣迴路捕獲二氧化碳技術。

鈣迴路捕獲二氧化碳技術（續）

表2 全球鈣迴路捕獲技術主要發展者

技術發展機構	國家	發展狀況
工業技術研究院(ITRI)	中華民國	3 kWt／1.9 MWt (2013)，氣泡式流體化床碳酸化爐與旋轉窯純氧煅燒爐
國家煤碳研究院科學研究高級委員會(INCAR-CSIC)	西班牙	30 kWt／1.7 MWt (2011) (歐盟FP7計畫)，循環式流體化床碳酸化爐與煅燒爐
能源系統與技術研究所(EST)，達姆斯塔特大學(Technical University Darmstadt)	德國	1 MWt (2010)，循環式流體化床碳酸化爐與煅燒爐
燃燒與電廠技術研究院(IFK) 斯圖加特大學(University of Stuttgart)	德國	10 kWt／200 kWt (2010) (參與歐盟FP7計畫)，氣泡式流體化床碳酸化爐與循環式流體化床煅燒爐
俄亥俄州立大學(Ohio State University)	美國	120 kWt，挾帶床酸化爐與煅燒爐，水合反應器為氣泡式流體化床

鈣迴路技術特色

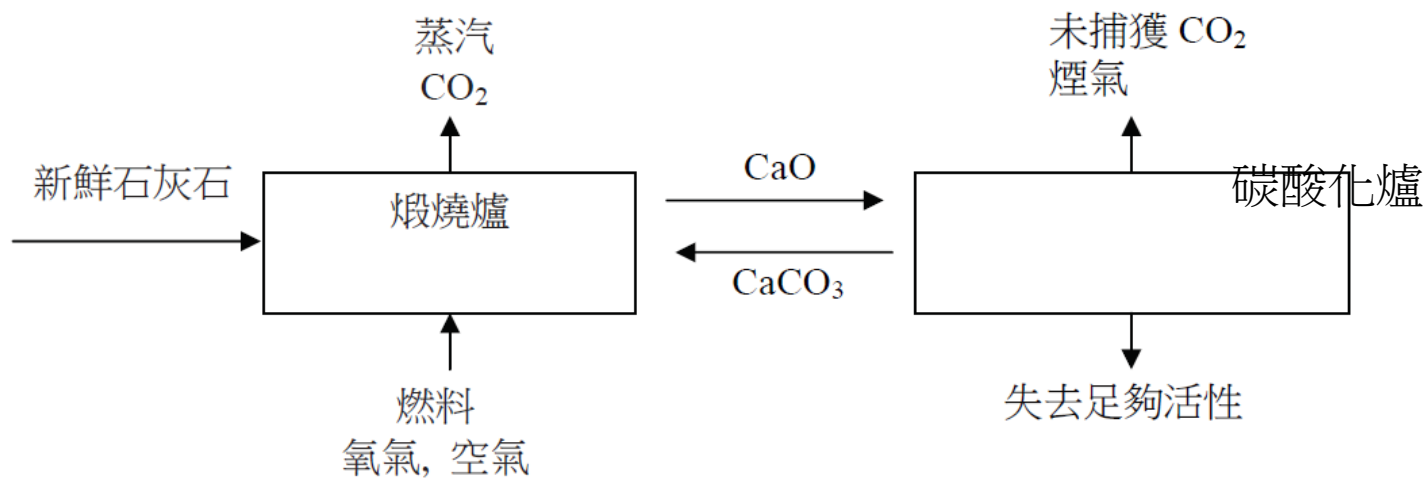
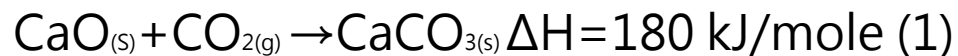
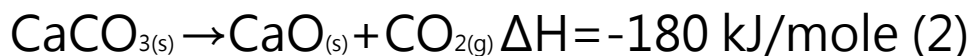


圖1 CaO捕獲CO₂碳酸化-煅燒循環迴路基本概念圖

含CO₂之燃燒煙氣進入碳酸化爐於600-700°C下與吸附劑CaO (氧化鈣) 反應生成CaCO₃ (碳酸鈣)，反應如方程式 (1) 所示。



生成的CaCO₃則進入煅燒爐中，經約850-950°C高溫脫附再生成CaO，反應如方程式 (2) 所示。



1. 再生之CaO送回至碳酸化爐，再次進行碳酸化反應。
2. 脫附放出之高濃度CO₂則可另外收集後將其封存或作其他的再利用。
3. 多次循環使用後失去足夠活性的CaO吸附劑則會排放，可完全作為水泥原料或排煙脫硫吸收劑。
4. 補充新鮮之CaCO₃進入煅燒爐以產生新鮮的CaO吸附劑，以維持系統的平衡與高的捕獲效率。
5. 如此反覆碳酸化-煅燒迴路操作，可將煙氣中之CO₂捕獲並提濃至90%以上。

資料來源：https://www.youtube.com/watch?v=rEz-2BGy_gM

鈣迴路技術特色（續）

6. 使用CaO作為吸附劑有許多優點，其相對於其他化學吸收劑而言，其成分安全、穩定、價格便宜，且吸附量較大 ($44/56=0.786 \text{ g CO}_2/\text{g CaO}$)。
7. 碳酸化爐是展現鈣迴路系統的性能指標，主要以捕獲效率與轉化率來表示。捕獲效率 (Capture Efficiency, E_{carb}) 的定義為 CO_2 進料量中被吸附劑捕獲的比率：

$$E_{carb} = \frac{\text{CO}_2\text{進料量} - \text{出口CO}_2\text{量}}{\text{CO}_2\text{進料量}} \quad (3)$$

8. CaO轉化率 (Conversion, X) 是估計操作效能的另一指標，表示CaO經碳酸化爐後吸附 CO_2 生成 CaCO_3 的比率：

$$X = \frac{\text{CaO進料量} - \text{CaO出料量}}{\text{CaO進料量}} \\ = \frac{\text{CaCO}_3\text{生成量}}{\text{CaO進料量}} \quad (4)$$

10. 吸附反應只在顆粒表面進行，因此會存在一個於該溫度壓力下最大的轉化率（或稱為平衡轉化率， $X_{\max}$ 或 X_{ave} ），其與粒子大小及表面孔隙度相關。
11. 由於吸附劑經多次循環煅燒後，表面的孔隙度會減少，吸附劑粒子漸漸失去活性，因此最大轉化率也會隨之下降，而實際操作的轉化率會低於此值。
12. 由於捕獲之 CO_2 莫耳數與CaO轉化之莫耳數相同，因此可以用簡易的質量平衡可得到捕獲效率 (E_{carb}) 與轉化率 (X) 之關係式：

$$F_{\text{CaO}} X = F_{\text{CO}_2} E_{carb} \quad (5)$$

其中 F_{CaO} 為CaO進入碳酸化爐之通量 ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)， F_{CO_2} 則為 CO_2 進入碳酸化爐之通量 ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)。

高溫廢熱的利用

1. 鈣迴路法除了使用天然的石灰石為吸附劑原材料，失去足夠活性廢棄吸附劑可完全作為水泥原料與排煙脫硫吸收劑，可達零廢棄物排放製程外，其另一特色即製程生成的高溫廢熱，能有價值的熱回收整合應用，額外增加發電量。
2. 煅燒製程與空氣分離需耗用能源外，在碳酸化爐（放熱反應）、高溫煙氣排放前冷卻、煅燒後高溫 CO_2 冷凝分離與失去足夠活性高溫吸附劑粉體冷卻等，皆能將其有效的熱回收生產蒸汽用於發電或加熱。

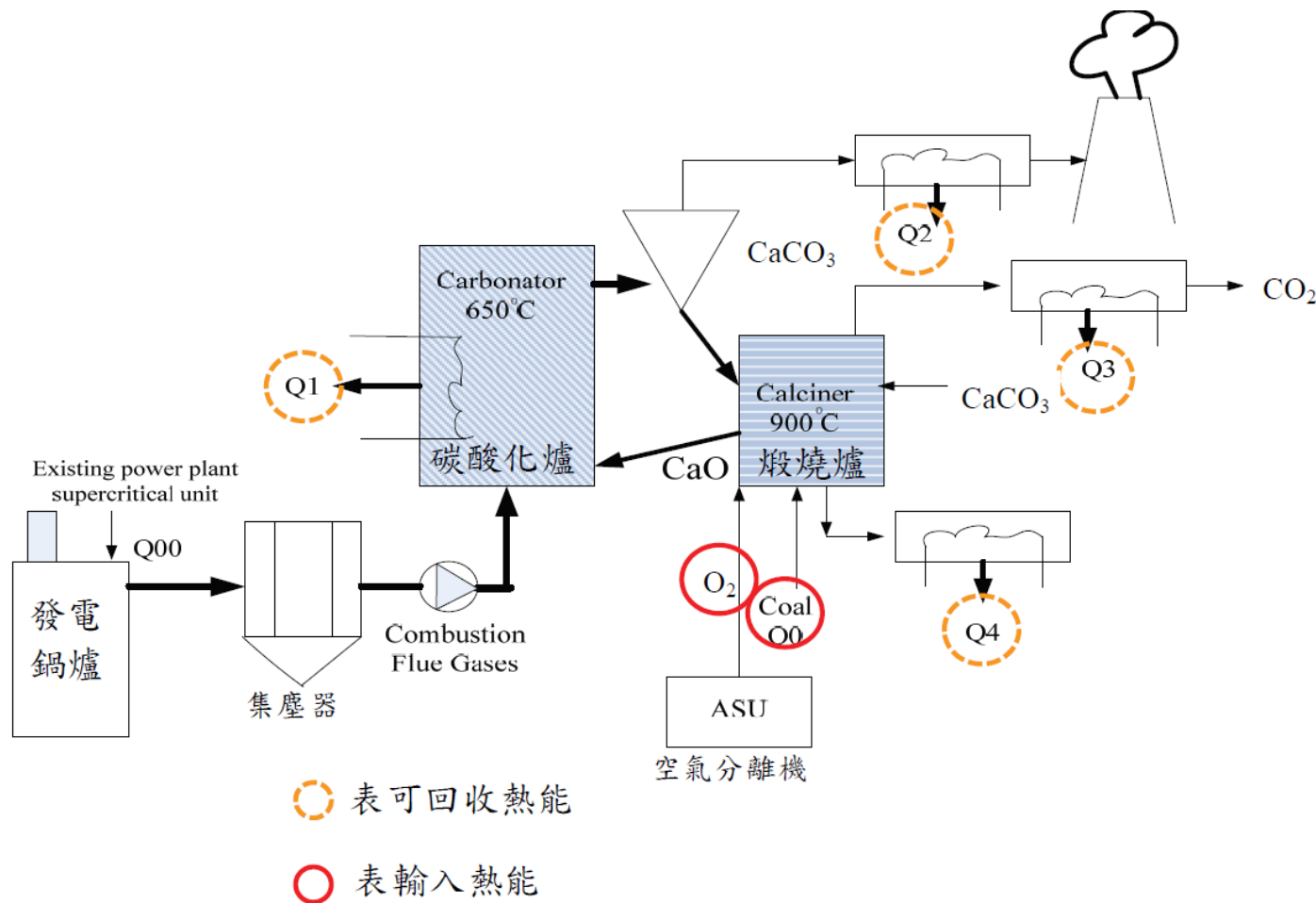
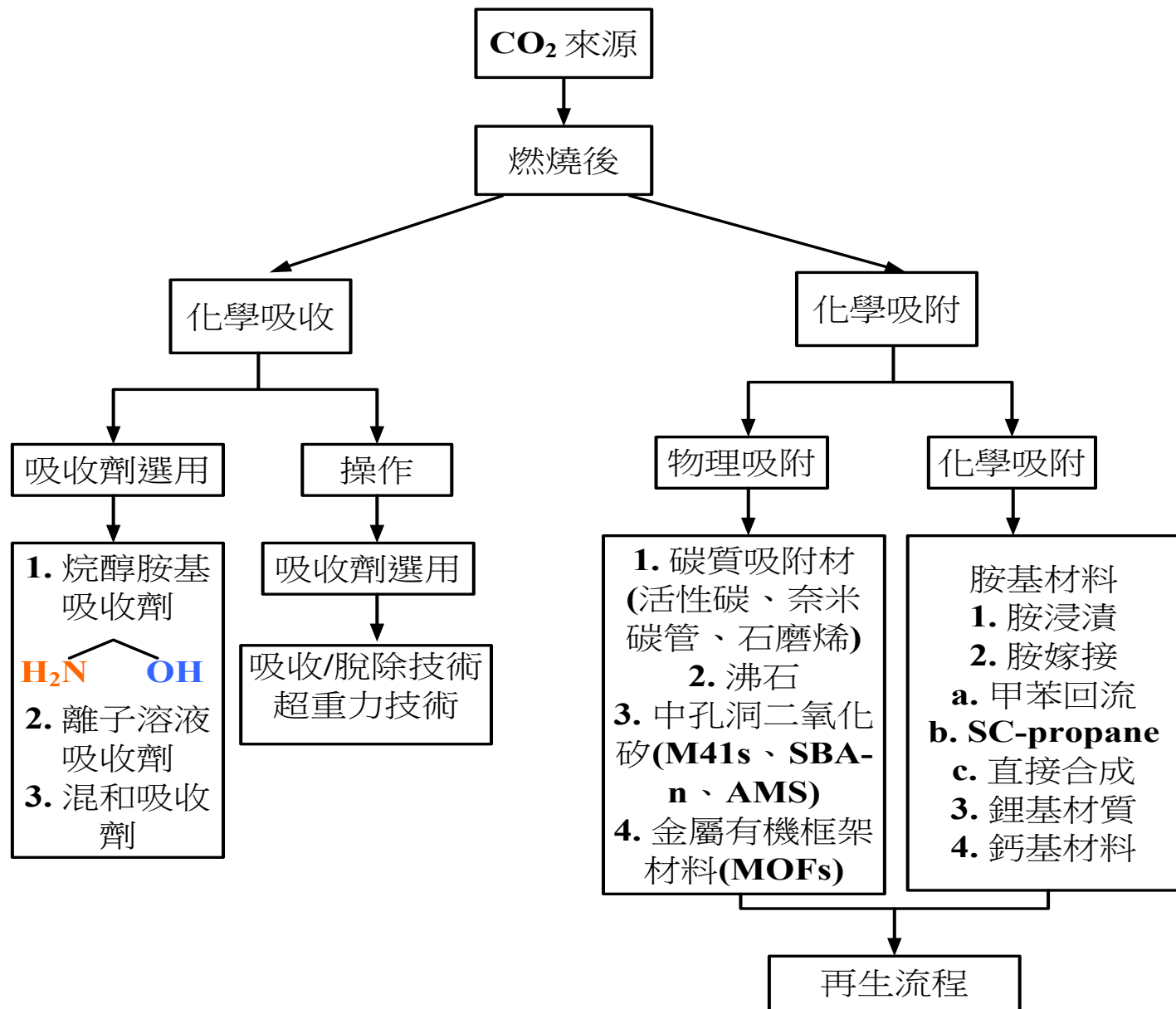
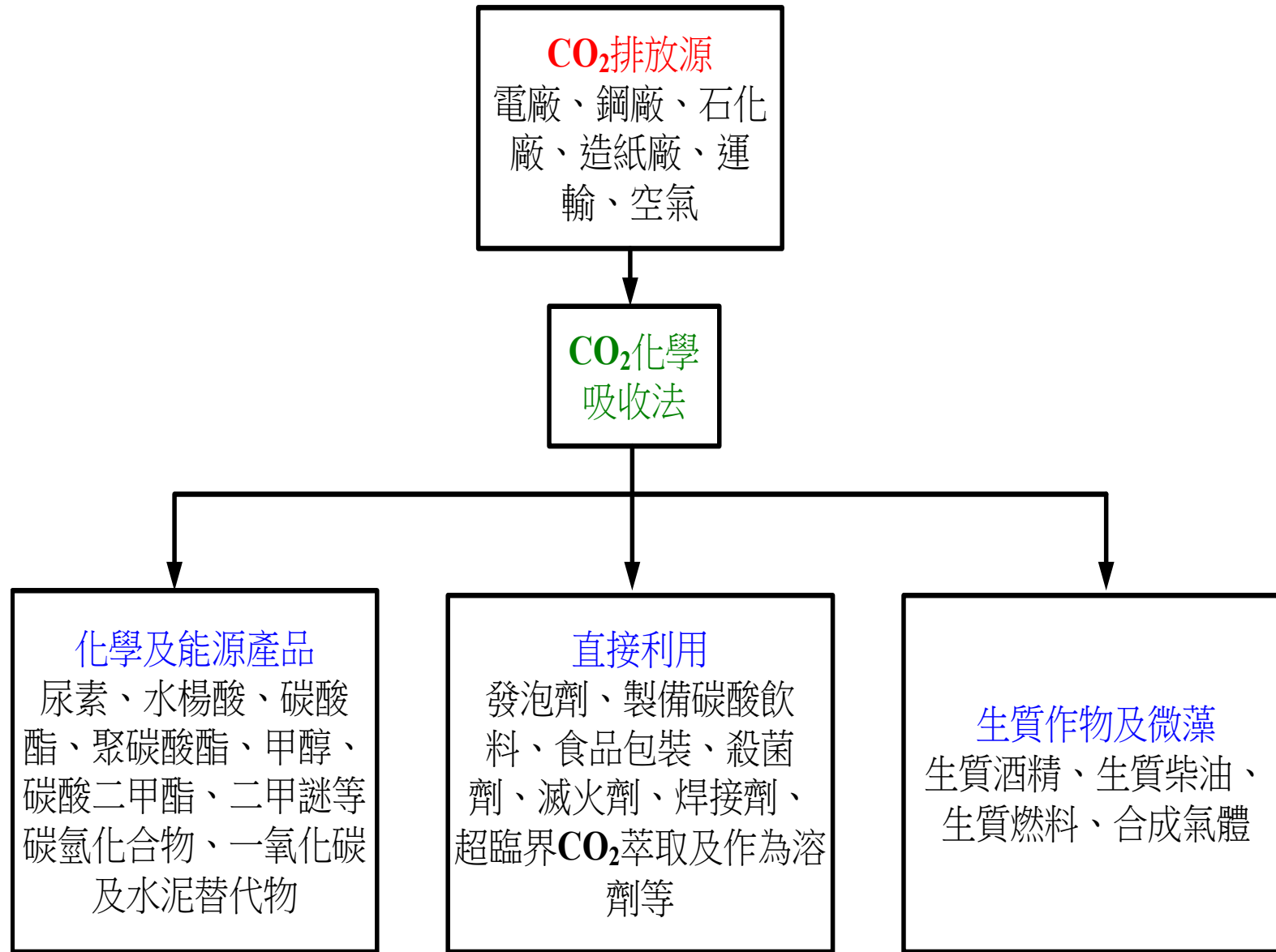


圖2 燃煤電廠結合鈣迴路捕獲 CO_2 流程示意圖

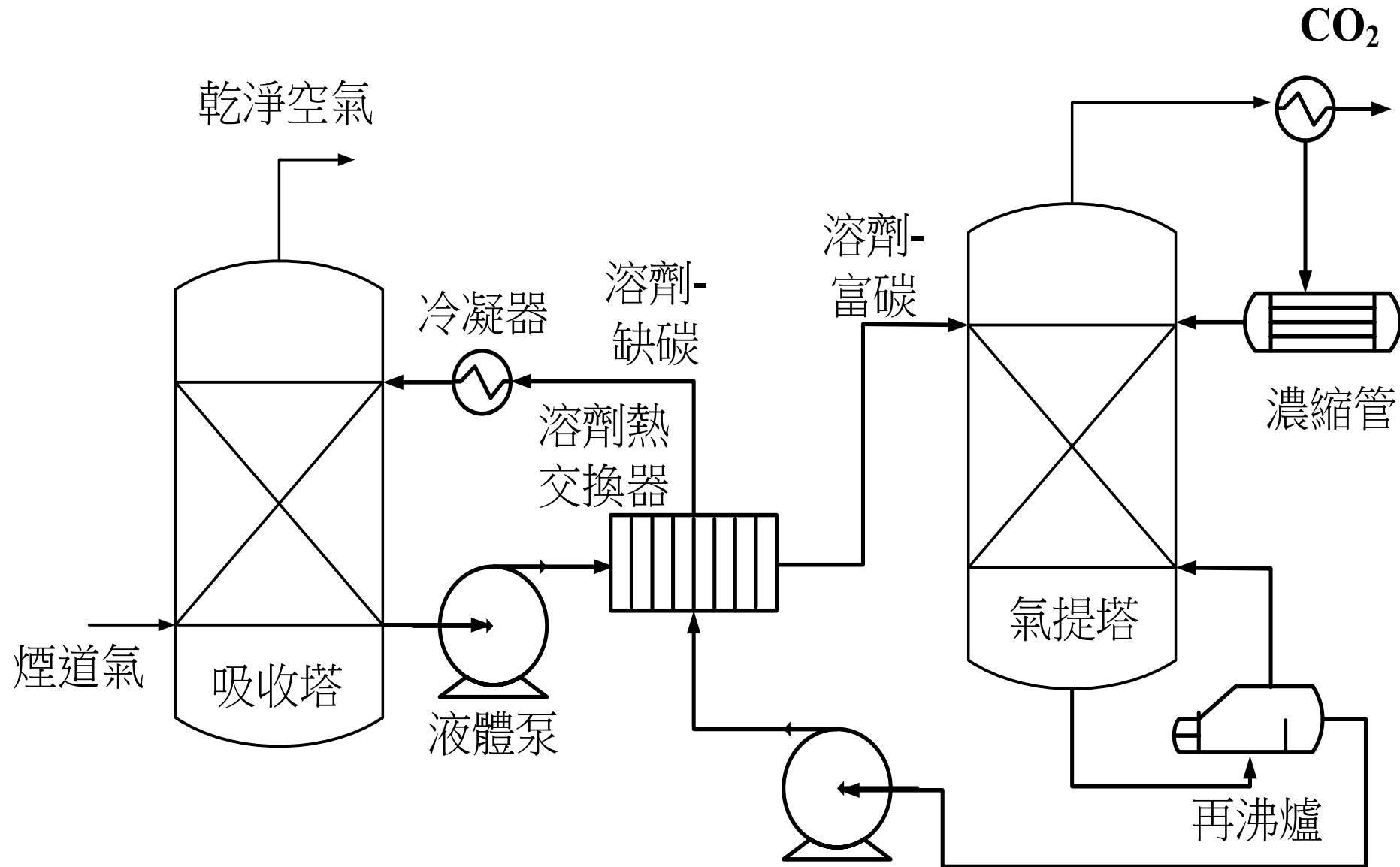
碳捕捉-化學吸收



CO₂再利用途徑

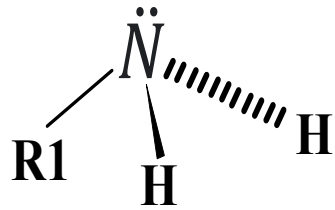


化學吸收流程圖

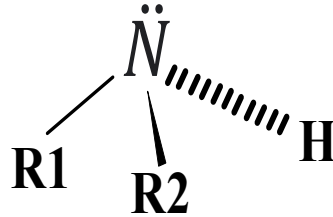


吸收劑-烷醇胺種類

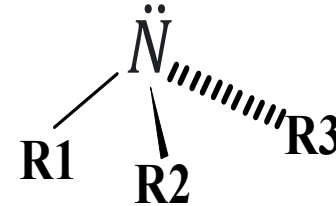
- ◆ 烷醇胺 (Alkanolamines, H_2NOH) 被廣泛應用在二氧化碳捕集上，其構造包括一級胺、二級胺、三級胺，該化學結構至少一個OH基及胺基群包括乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (MDEA) 及 N-甲基二乙醇胺 (N-Methyldiethanolamine)，化學結構如下圖所示。



(a)



(b)



(c)

醇胺類型 (a) 一級胺、(b) 二級胺、(c) 三級胺

目前使用最廣的 CO_2 吸收液為MEA，其優點為低成本、高吸收容量及高反應速率 (Bui *et al.*, 2014)。

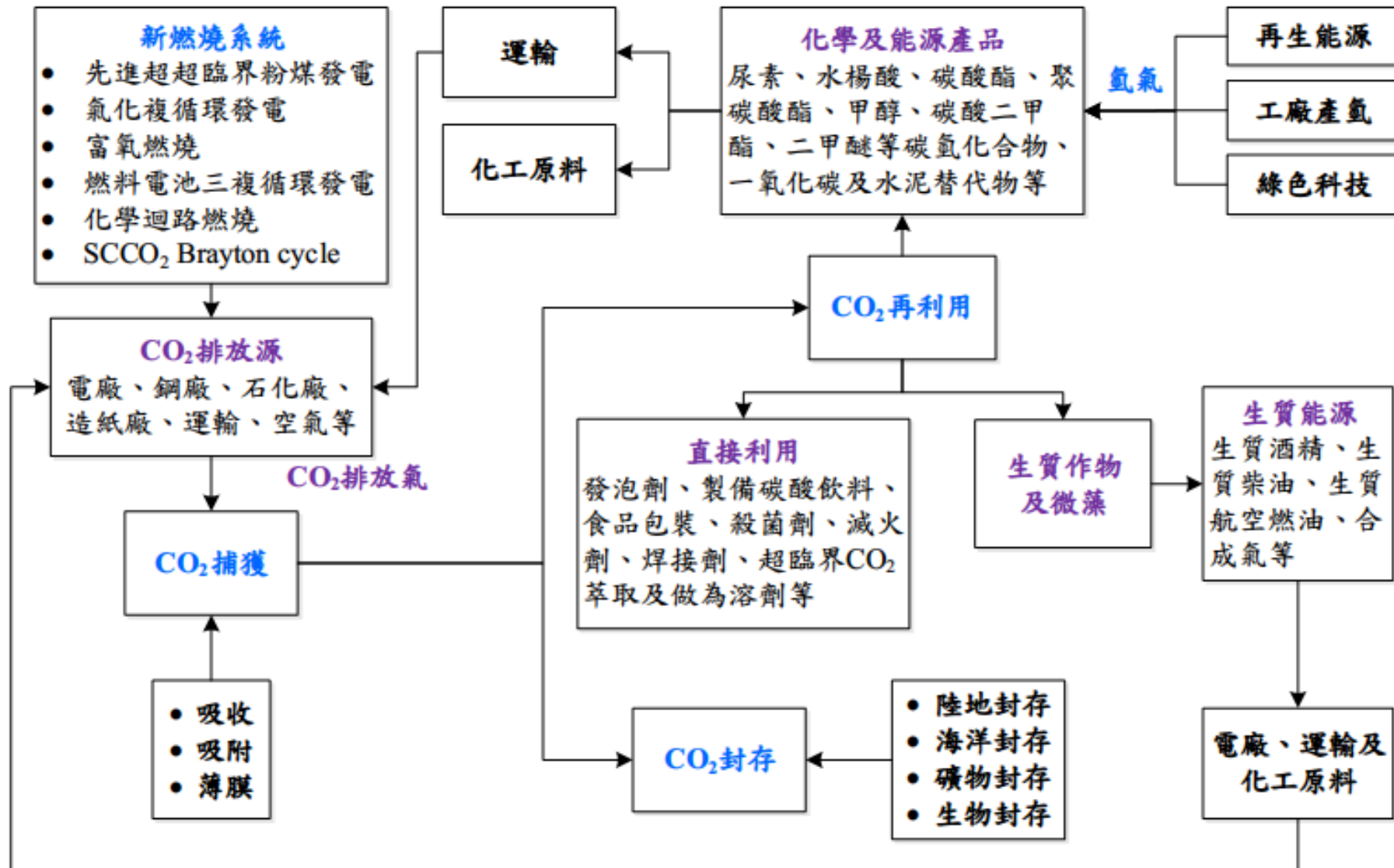
吸收劑-烷醇胺種類 (續)

特性	MEA	AEEA	PZ	MDEA	NaOH	AMP	DETA
分子量 (g/mol)	HO NH ₂	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{HO} \quad \text{NH}_2 \end{array}$			Na ⁺ OH ⁻		
密度 (293 K) (g/cm ³)	61.08	104.15	86.14	119.16	40	89.14	103.17
沸點 (K)	443	513	420	243	1390	438	207
蒸氣壓 (293 K) (kPa)	0.0085	0.00015	0.1066	0.0013	0.4	0.1347	0.02
蒸氣壓 (393 K) (kPa)	15.9	0.969	41.66				
溶解度 (293 K)	易溶	易溶	14 wt%	易溶	易溶	易溶	易溶
擬一階反應 速率 (298 k) (m ³ /kmol/s)	7000 (Hikita et al., 1979)	12100 (Mamun et al., 2007)	53700 (Bishnoi and Rochelle, 2000)	3.5 (Bishnoi and Rochelle, 2002)		681 (Xiao et al., 2000)	49740 (Hartono et al., 2009)
活化能 (Kj/mol)	46.7 (Mandal et al., 2001)	N/A	35 (Cullinane and Rochelle, 2004)	44.3 (Pani et al., 1997)		41.7 (Alper, 1990)	
CO ₂ 吸收容 量(mol CO ₂ /mol absorbent)	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0

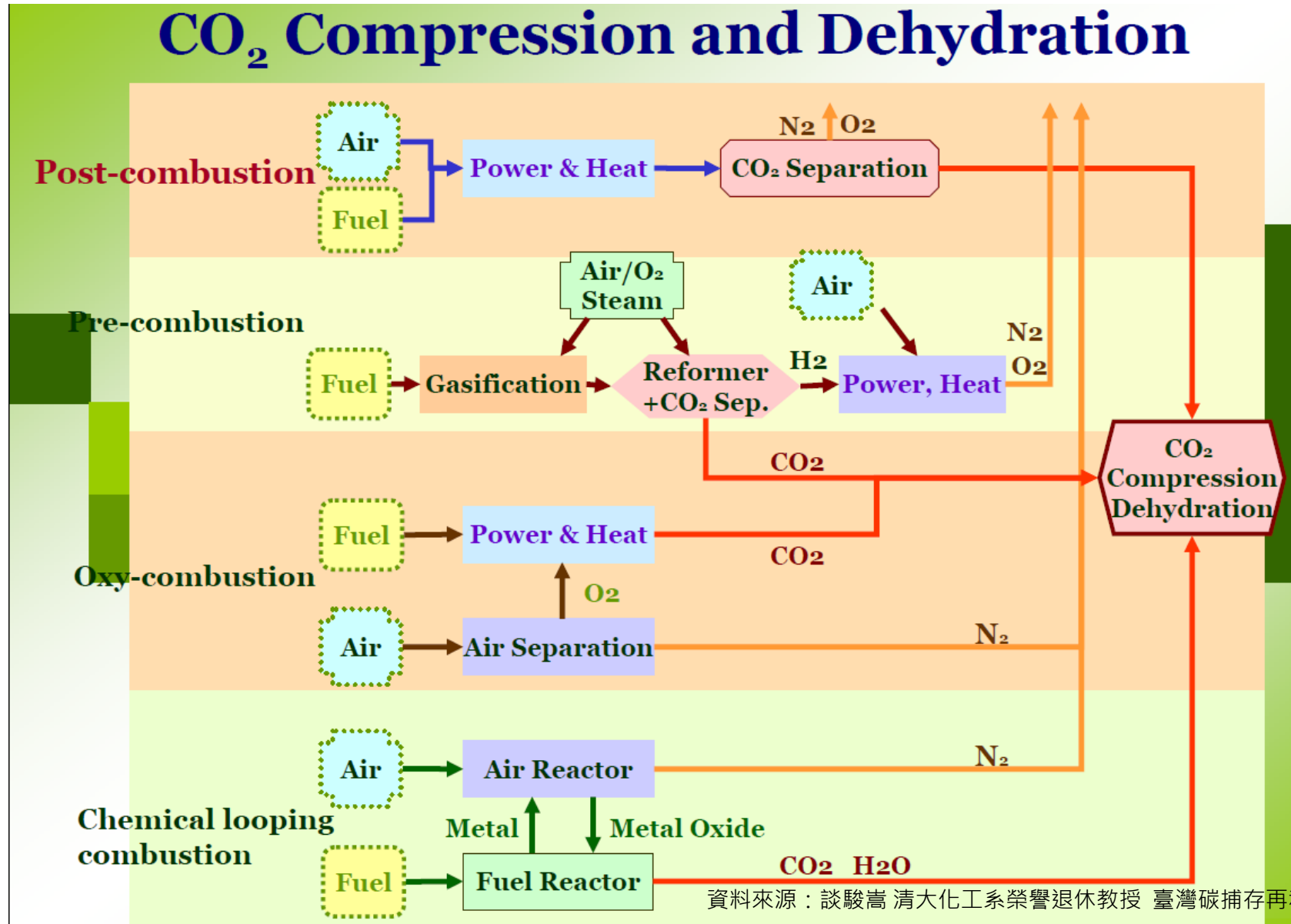
烷醇胺的降解問題

- 歐洲綠色新政已於2019年12月11日正式揭示2050年要達到碳中和，2030年時需減碳50%-55%。
- 英國於2020年11月18日提出的10項減碳政策，其中之一的CCUS，會於2025前投入10億英鎊，希望在2030年後，每年捕獲CO₂一千萬噸；另一項為2030年時生產5 GW 的低碳氫氣，氫氣的生產會與再生能源及CCUS密切的結合。
- 美國Sustainable Development Solutions Network USA針對6項碳排放部門（包括電力、交通運輸、建築、工業生產、土地利用及材料等部門，幾占美國CO₂排放的全部）於2020年10月27日提出America 's Zero Carbon Action Plan (ZCAP)，其中4項策略之一即為CCS。另美國總統拜登於2021年2月26日宣布將2021年碳排放社會成本訂在每噸51美元，取代川普政府所訂的每噸1美元。
- 中國大陸在十五（1991至1996年）起即將CCUS納入，十三五中之目標為5年內CCS達到10至20百萬噸CO₂，另CCUS未來目標訂在2030及2050年達到累積減碳效果分別為1.6億噸及150億噸。
- 日本於2019年3月28日發布啟動3項具體行動，其中重要行動之一為實現碳循環，當年6月7日即發布碳循環技術路線圖，以加速CCUS的實用化。除捕獲及封存技術外，CCU技術又分為CO₂的直接利用和將碳轉換成化學品、燃料、礦物等技術，並設定出2030年和2050年以後的各產品的成本目標。

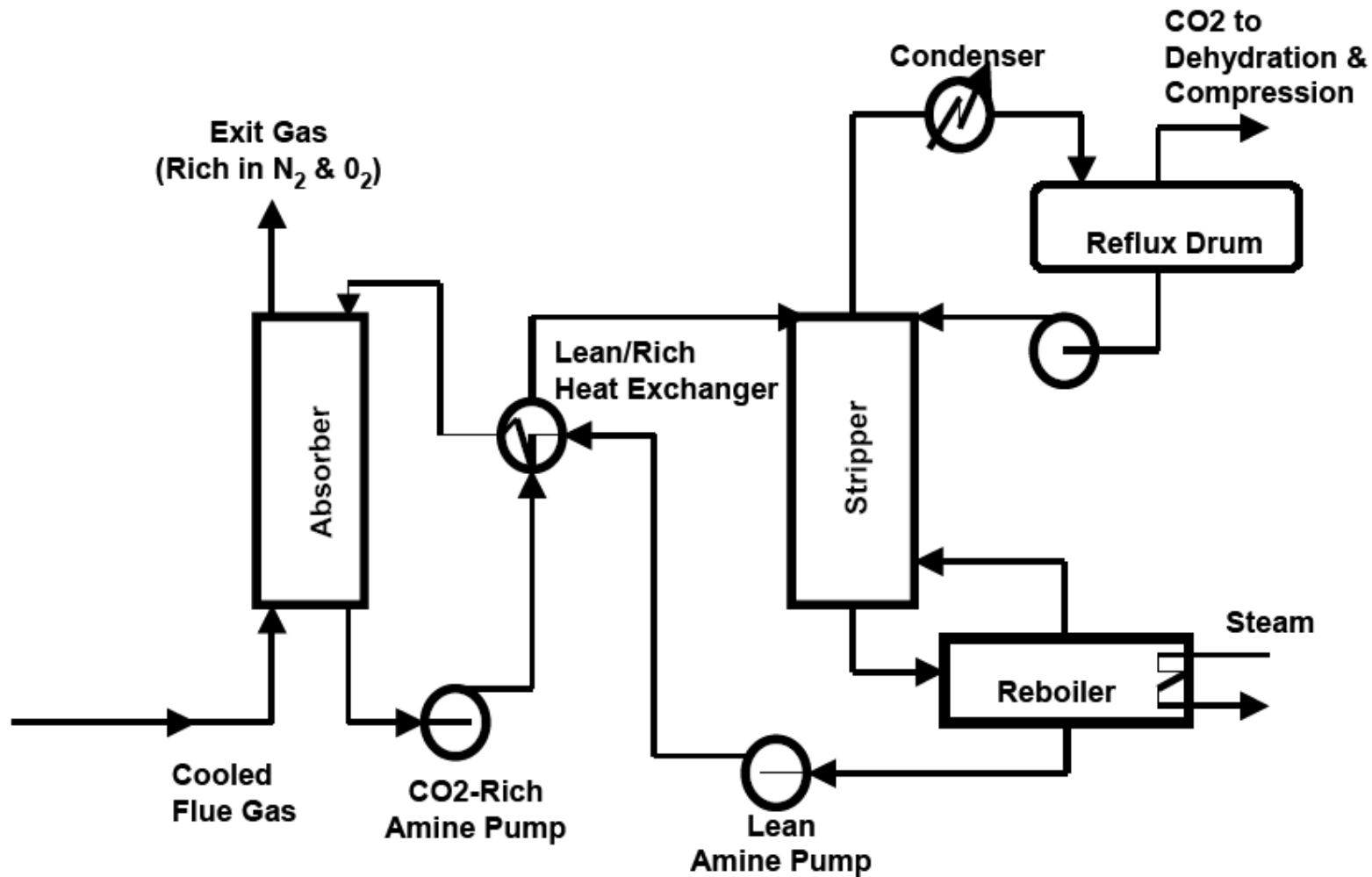
期望之零碳排放產業結構



製程中可能的碳排來源



CO₂捕獲：化學吸收法（液相）



Typical Amine Absorption Unit for CO₂ Recovery from Flue Gas

- ◆ Fluor Daniel, ABB Lummus and Mitsubishi等公司具有製程執照，在全球約有36座大型捕獲工廠廠中利用 MEA, KS-1, or Other Proprietary Amines為吸收劑。

化學吸收法之研發方向

◆ 吸收劑配方

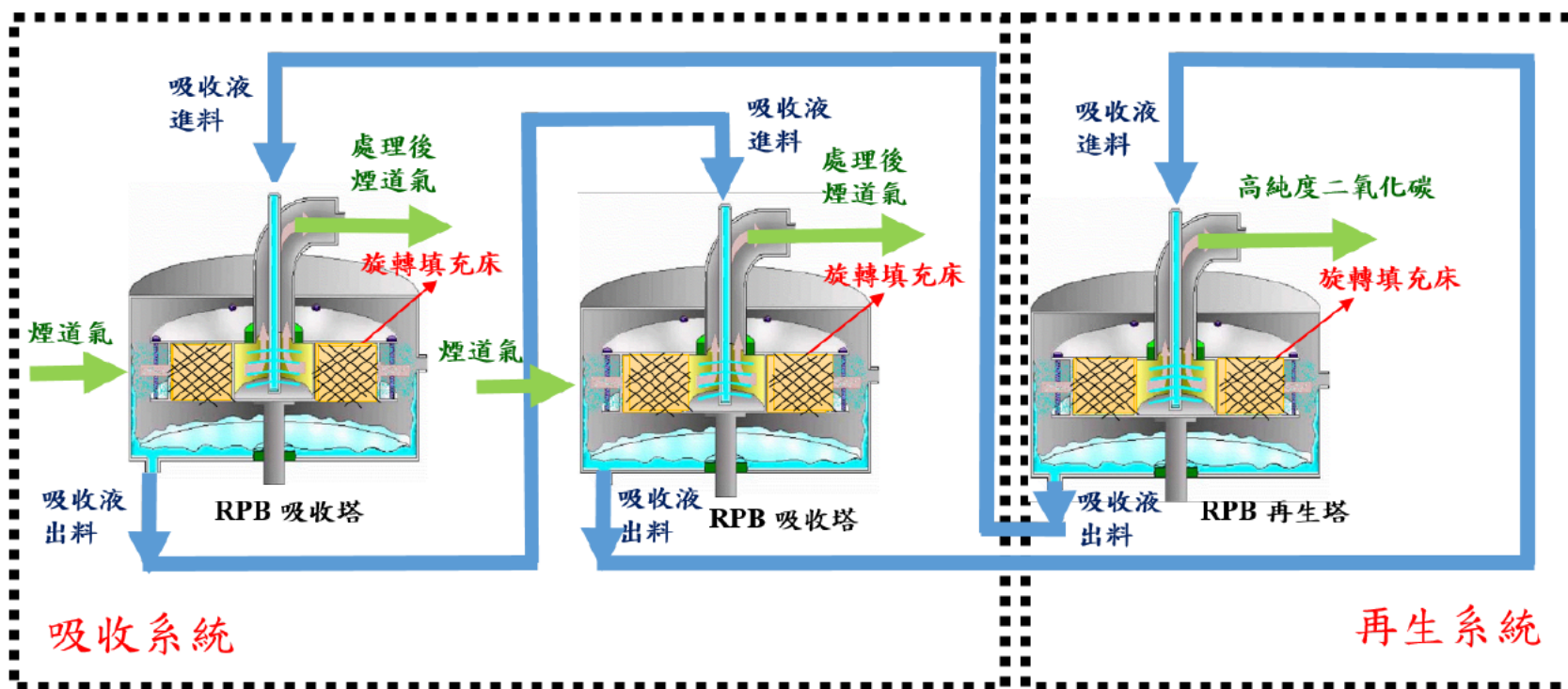
- 吸收劑配方中之組成（增進吸收速率及吸收量、降低黏度、降低氧氣溶解度等）
- 降低腐蝕及揮發性（增加吸收劑濃度、減少補充量、降低再生能耗等）
- 抗氧、降低SO_x及NO_x影響等以增加使用壽命

◆ 製程及操作

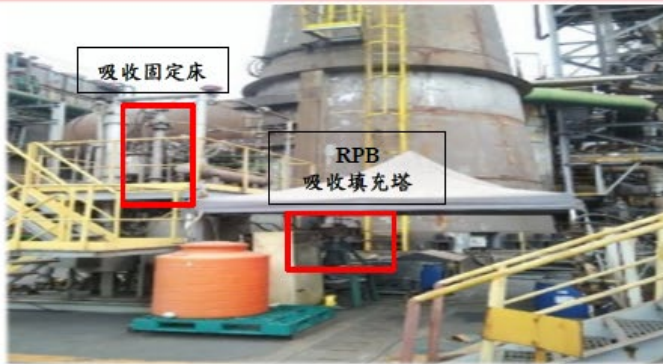
- 高效率操作：吸收塔中填充物、再生塔、高速旋轉塔 (RPB) 等，以增加氣液接觸面積、增加質傳和熱傳速率、降低吸收塔體積等。
- 最佳化製程操作條件

新興技術-1

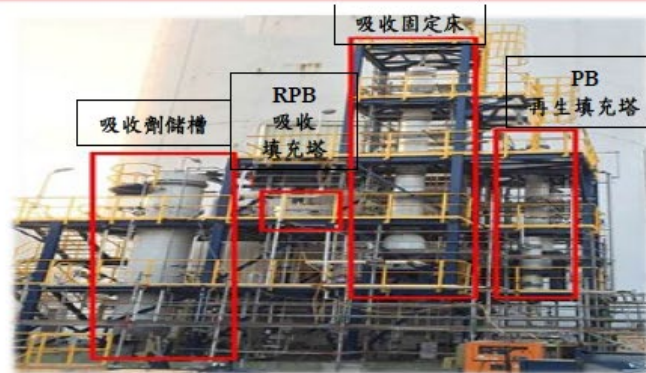
- 所開發的化學吸收製程是使用兩個高速旋轉床 (RPB) 進行吸收，一個RPB進行再生，目的是取代傳統固定床 (PB) 面臨的問題。
- 吸收液中含有自行開發之吸收劑配方，其連續通過兩個RPB，含有 CO_2 之氣體則分別進入此兩個RPB，吸收是在擬穩態下進行 CO_2 之捕獲，第二個RPB出口的吸收液進入第三個RPB進行再生。製程之操作條件為：氣液進料及吸收塔之溫度為 50°C 、氣液流量比200、再生壓力2 atm、再生溫度 120°C 、轉速1,200 rpm。



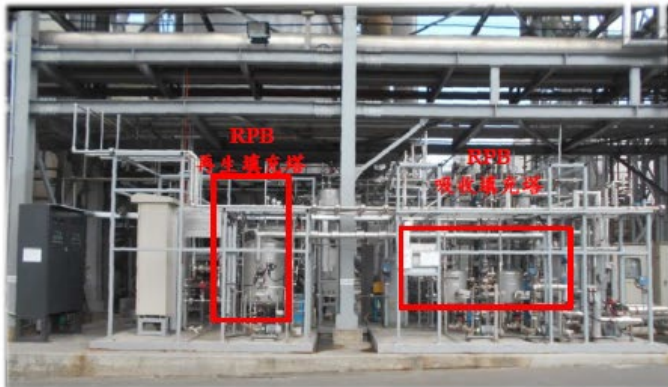
清大建立之CO₂捕獲試驗工廠



曾建立於中鋼公司，每日可捕獲0.1噸(4公斤/h)的CO₂，旋轉床體積只需固定床的1/3。



曾建立於台塑石化麥寮廠，每日可捕獲1.6噸的CO₂ (67公斤/h)，再生能耗 < 3.0 GJ/ton of CO₂



建立於長春化工，每日可捕獲0.175噸CO₂ (7.3公斤/h)，且再生能耗 < 2.8 GJ/ton of CO₂。



建立於清大實驗室，每日可捕獲9公斤CO₂，可測試新吸收劑配方並得到最佳操作條件。

新興技術-2

◆ 固體吸附

- 新型吸附劑開發 (Zeolite, Activated Carbon, Mesoporous Molecular Sieve, Carbon Nano Tube, Carbon Fiber, etc)
- Metal Organic Framework (MOF)
- 吸附劑中嫁接或含浸化學吸收劑
- 製錠技術
- 低耗能脫附方式 (壓力PSA、真空VSA、溫度TSA、電流ESA等方式)
- 最佳化製程

◆ 工業捕獲CO₂製程

- 鈣迴路捕獲CO₂製程是於600-700°C的溫度下以CaO吸附CO₂生成CaCO₃，於850-950°C的溫度下脫附所吸附之CO₂，使CaO反覆使用。
- 以鹼性廢水配搭轉爐石捕獲熱風爐排放氣中之CO₂。

新興技術-3

新型高分子薄膜（具高CO₂穿透率及選擇率、耐溫、良好之機械性質等）

CO₂捕獲：薄膜技術

- 斥水性高分子薄膜（配搭吸收液）
- 無機膜（分子篩配搭吸收液）
- 無機膜中嫁接吸收劑
- 高分子/無機複合膜（可使離子及電子通過）
- 製程更新
- 最佳化製程

挑戰：

1. 提高CO₂/N₂之選擇率（例如高於65），CO₂穿透率（高於10⁻⁶ mol/m²/s/pa），及降低成本（由\$68降至\$48/ton CO₂，接近MEA\$36-60/ton CO₂）
2. 提高薄膜使用次數及穩定性以降低操作成本
3. 實驗室與實廠操作仍有很大差距，欠缺長時間操作及雜質 (SO₂, H₂S, NH₃, H₂O, Fly Ash) 影響之相關資訊

CO₂再利用

▣ CO₂再利用可分為：直接利用及轉化成化學或能源產品

▣ 直接利用：碳酸飲料、殺菌劑、滅火劑、焊接劑、推進劑、超臨界CO₂綠色溶劑（萃取、反應、發泡、清洗、染色、微粒製備等應用）、植物工廠（溫室栽培）、海洋牧場、生產微藻等

▣ 轉化成化學產品

目前全球已有以CO₂生產尿素（氮肥）、水楊酸（藥物添加劑）、碳酸酯（塑膠）等化學品（全球每年消耗約1億1千6百萬噸），其中又以尿素生產量為最大，占CO₂使用量的99%以上，但這些產品消耗的CO₂有限。

• 現幾乎只有臺灣以CO₂為原料生產之化學品如碳酸乙烯酯、聚碳酸酯及醋酸，年產值達220億元新臺幣，每年共消耗約27萬噸CO₂，完全符合碳循環經濟之概念。

▣ 轉化成能源產品

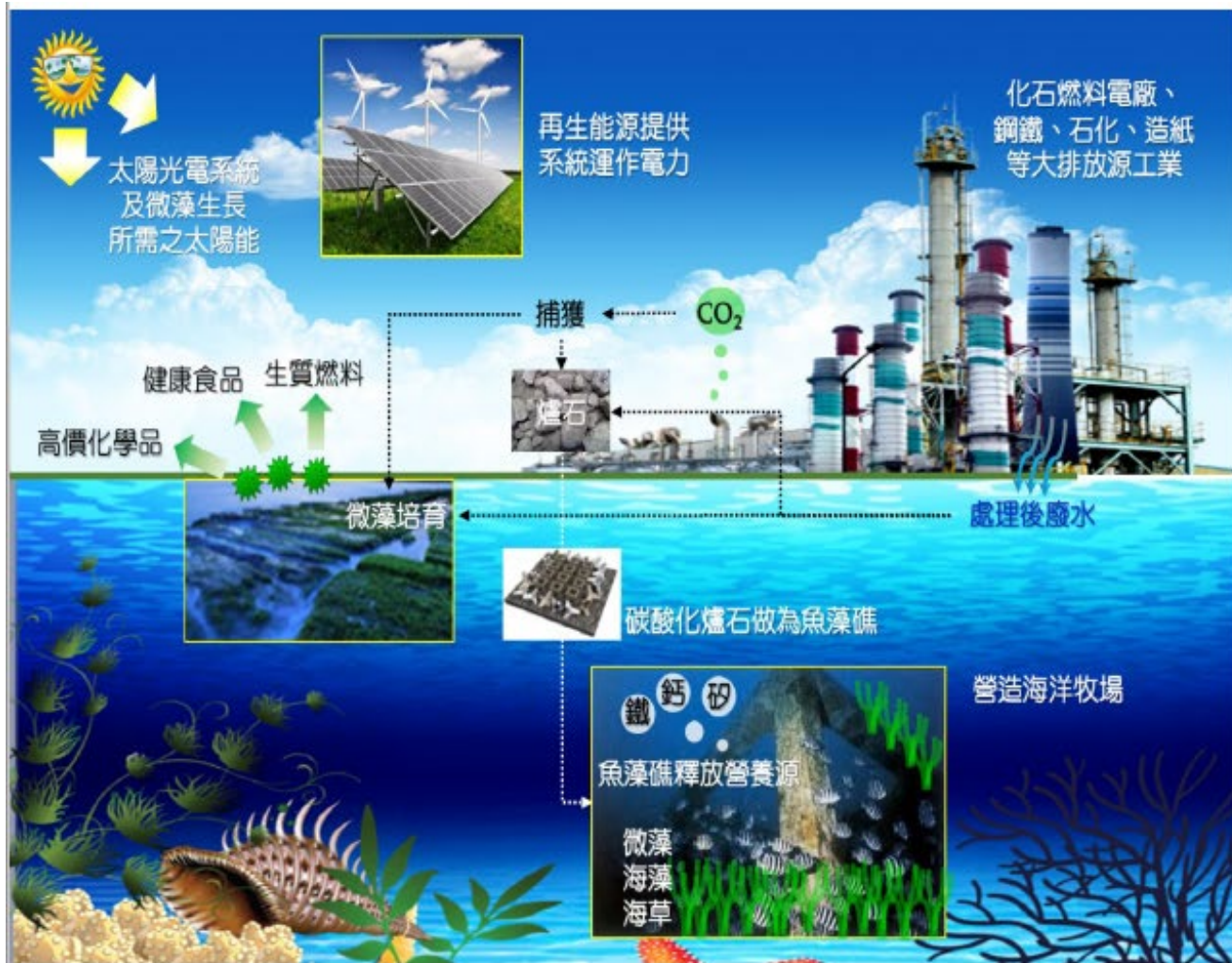
• 以CO₂作為碳源生產如甲醇、二甲醚、碳酸二甲酯、甲酸、甲烷、CO等，若這些能源產品取代化石燃料，其市場需求量可觀且具下列優點：

1. 從火力發電廠排放氣中捕獲之CO₂作為原料，可降低電廠之碳排放量。
2. 轉化之能源產品可作為燃料，降低對化石燃料之依賴。
3. 再利用產品市場需求大，相對地降低原生產者之阻力。
4. 符合碳循環經濟之概念及趨勢。

• 若要以CO₂作為碳源生產碳氫化合物，氫的來源（成本）即相當重要，此外亦需開發高效率的觸媒。

• 以生物技術，例如藉由代謝工程、基因等產生之大腸桿菌、藍綠菌或其他細菌，將CO₂轉化成化學或能源產品，是值得重視的研究項目。

海洋牧場概念



- 於離岸處以太陽光電、潮汐或風力發電等供應能源，進行廢水處理和CO₂捕獲。
- 使用捕獲之CO₂處理鋼廠中廢棄的轉爐石做為海底之人工魚礁。
- 將處理過含有巨藻生長所需礦物質的廢水及捕獲之CO₂與人工魚礁接觸藉以培育巨藻，如此可進行周邊海域之生態復育；另亦利用處理過之廢水和CO₂於岸邊或海水表面培育微藻。
- 藉由綠色溶劑-超臨界CO₂，處理微藻以獲得高價保健品化、學品或生質能源，如葉黃素、生質燃油等。
- 此具減碳、降低汙染、使用再生能源、產生化學品或生質能源以及提供海洋生物棲息等功能，建立一符合生態之產業。



敬請指教

Thank You