

空氣污染與噪音類

臭氧脫硝技術應用於 中小型燃煤鍋爐之研究

鐘嘉祺*、詹坤潔*、張宗良**、李宏鎧**、陳怡誠***、王義基****

摘 要

工業鍋爐為產業營運重要設備，用於提供生產所需之蒸氣或熱能。鍋爐產生之空氣污染物與使用之燃料有直接相關，為符合環保署 109 年 7 月修訂加嚴之鍋爐空氣污染物排放標準，國內許多中小型燃煤鍋爐以加裝臭氧設備以去除廢氣中的氮氧化物(NO_x)，透過實場試驗，協助產業檢視低溫脫硝技術的可行性，並整理較佳之操作範圍供產業參考。

經由文獻研析及實廠試驗可知，臭氧脫硝技術可有效去除鍋爐廢氣中的氮氧化物，對於硫氧化物也有同時去除之效益。實廠試驗結果， O_3/NO 莫耳比在 1.26 時可達到 70% 以上之去除效率，排氣可符合「鍋爐空氣污染物排放標準」，以蒸氣量 10 ton/hr 之燃煤鍋爐為例，臭氧注入量約在 3kg/hr，以工廠操作時間 8hr/天、300 天/年的情況下，理論上每年操作費用約 512,000 元。

【關鍵字】燃煤鍋爐、氮氧化物、空氣污染防治、臭氧脫硝

* 台灣產業服務基金會

** 元培醫事科技大學環境工程衛生系

*** 台灣安衛環管理顧問股份有限公司

**** 經濟部工業局

專案經理、副理
教授、研究助理
顧問
科長

一、前言

行政院環保署於 109 年 7 月修正公告之「鍋爐空氣污染物排放標準」，大幅加嚴鍋爐粒狀污染物、硫氧化物及氮氧化物之排放限值，不分規模及燃料別，加嚴粒狀污染物至 $30\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、硫氧化物 (SO_x) 至 50ppm 及氮氧化物 (NO_x) 至 100ppm，並給予業者緩衝時間進行改善，所有鍋爐須於 109 年 7 月 1 日符合本標準，展延改善時間不得超過 111 年 6 月 30 日。大型鍋爐 (蒸氣量 15 公噸 / 小時以上) 於設置初期已裝設完整防制設備，法規衝擊較小，中小型鍋爐則因早期排放標準較寬鬆，僅設置如旋風集塵器、洗滌塔等簡單防制設備，欲符合加嚴之排放標準，一種方式為改變燃料種類，以天然氣或液化石油氣取代燃油或煤碳；另一種方式則須加裝更有效之空污防制設備

工業鍋爐為產業營運中相當重要的設備，用於提供生產所需之蒸氣或熱能。鍋爐產生之空氣污染物與使用之燃料有直接相關，另外依據不同的鍋爐型式，污染物生成量也有明顯差距。產業基於營運成本考量，大多優先採用價格相對較低之燃料油 (重油) 或煤為鍋爐燃料，然而低價的燃料所造成之空氣污染也相對較高。液體燃料鍋爐多以汰換燃燒器及使用氣體燃料為主要改善措施。固體燃料鍋爐因需改變燃料，故汰換鍋爐為主要之改善措施，且其又有兼具廢棄物去化之需要，故其次換鍋爐有成本高、廢棄物去化困難之因素需進行考量。分析國內尚未改善完成鍋爐面臨之困境，主要為預算考量，難以負擔更換鍋爐或新增防制設備費用。針對更換鍋爐部份，本研究團隊於歷年現場輔導時依據廠商實際營運狀況，建議更換較小容量之鍋爐或改用較低硫分之油品。

空污防制設備部分，粒狀污染物以旋風集塵器 + 袋式集塵設備造價低廉，正常操作可達到 95% 以上之去除效果；硫氧化物 (SO_x) 以洗滌塔亦可達到 80% 以上的去除效率，惟目前已被驗證有效且廣泛應用之氮氧化物 (NO_x) 處理設備，例如選擇性觸媒還原 (SCR)、選擇性非觸媒還原 (SNCR) 不僅設備相對昂貴，且廢氣溫度至少須達到 350°C 以上，方能有較佳的處理效果，多數中小型蒸氣或熱媒鍋爐廢氣無法達到此要求，導致業者面臨無適當防制設備可用之窘境。

二、文獻回顧

2.1 低溫氮氧化物 (NO_x) 防制技術

廢氣中 NO_x 主要來源包括燃料中的氮成份 (Fuel NO_x)，以及空氣中的氮在高溫時產生之 Thermal NO_x 。氮氧化物與揮發性有機物 (VOCs) 在空氣中反應，為臭氧、過氧醯基硝酸鹽 (PAN) 等光化學污染物之前驅物，管制 NO_x 排放為改善我國空氣品質之重要策略。

如前所述，中、大型鍋爐已有良好的防制設備可供選用，中小型鍋爐則受限於經費及廢氣條件，且操作人員素質有限，亟需要經濟、有效、維護簡單的防制設備。目前的低溫去除 NO_x (以下簡稱低溫脫硝) 技術，已有實績或完成模廠試驗者包括：臭氧脫硝除硫、低溫 SCR 觸媒、無氨法觸媒脫硝、氧化鋁 / 氧化銅吸附法、電子束法、電暈放電法、介電質放電法等，本團隊於 110 年度現場訪視時發現，國內已有多個臭氧脫硝除硫實際應用案例，並取得縣市環保機關核發之操作許可證。低溫 SCR 觸媒於 105 年由交通大學白曉綾教授團隊研發成功並於國內某鋼鐵廠試驗，在廢氣溫度 180°C 時脫硝效率可達到 80% 以上。其他脫硝技術目前國內較少見試驗或應用實例。以下就臭氧脫硝與低溫觸媒技術作摘要介紹。

2.2 臭氧脫硝除硫

臭氧脫硝系統以臭氧作為脫硝的反應物，其原理為將臭氧均勻的注入煙氣中，使不溶性的氮氧化物（主要為 NO ）氧化為水溶性較高的氮氧化合物（ NO_2 或 N_2O_5 ）。臭氧發生器以純氧為原料，透過電極放電將氧氣分解為氧原子後，再與氧分子結合成臭氧，配合連續自動監測設備所測得之氮氧化物濃度，定量生產直接注入煙氣中。

臭氧 (O_3) 是氧的高能態存在形式，特性為無色、有特殊臭味、極不穩定、具有強氧化性，常用於滅菌、去污、漂白、除臭等。臭氧分解化學物質的過程中會還原成 (O_2) 或生成水 (H_2O)。由於臭氧的特性使其在水處理行業有廣泛的應用。臭氧在水中

4 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

對細菌、病毒等微生物殺滅率高、速度快，因此飲用水殺菌消毒是臭氧應用的最主要部門。除了在水處理方面的應用，臭氧脫除氮氧化物已經在石油化工的觸媒裂化製程得到廣泛的應用。

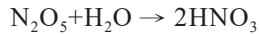
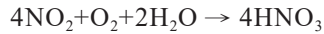
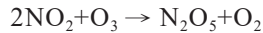
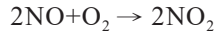
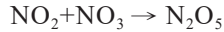
臭氧脫除氮氧化物是一個低溫系統，不需要 SCR 和 SNCR 系統需要較高的反應溫度區間。對酸性氣體或微粒沒有不良的敏感性，部份微粒甚至可能提高反應效率，這些微粒會促進氧化反應。將不溶性的 NO 轉化為溶解度較高的 NO₂，並進一步形成可溶於水的 N₂O₅，Kang 等人 (2020) 之研究顯示，NO 初始濃度 300ppm 之廢氣條件下，當 O₃ 濃度達到 300ppm 時，99.3% 的 NO 將轉化為 NO₂，廢氣中的 NO₂ 與 N₂O₅ 在反應器之後的洗滌塔中溶解於洗滌液，並與洗滌液中的鹼性物質反應生成硝酸鹽。除了氮氧化物之外，廢氣中的硫氧化物亦會形成硫酸鹽類同時溶於洗滌液中，具有同時脫硫脫硝的功能。臭氧的氧化能力極強，從表 1 可知，臭氧的氧化還原電位僅次於氟，比過氧化氫、過錳酸鉀等都高，在廢氣處理中反應與停留時間是決定設備尺寸與造價的重要因素，因此快速去除空氣污染物的技術較能符合市場需求。

表 1 常見物種的氧化還原電位比較

氧化劑	臭氧	氟	過氧化氫	過錳酸鉀	二氧化氯	氯酸	氧
分子式	O ₃	F ₂	H ₂ O ₂	KMnO ₄	ClO ₂	HClO ₃	O ₂
標準電極電位 (mV)	2.07	2.87	1.78	1.67	1.5	1.47	1.23

臭氧氧化吸收脫硝應用於工業領域，較為人知的是「LOTOX NO_x control system」。此技術最早在 20 世紀 90 年代由 Linde BOC 公司開發，之後與杜邦 BELCO 公司的 EDV 洗滌脫硫技術結合，形成 LOTOX-EDV 技術。根據 LOTOX-EDV 系統說明，其 NO_x 去除效率達 95% 以上，無二次空氣污染物，可滿足大多數國家非常嚴格的排放標準，而且在相同脫硝效果的條件下，其投資僅為 SCR 系統的 75%。

臭氧脫硝系統以高階氮氧化物優良的溶解性和酸鹼中和反應為基礎。主要的化學反應如下：



典型燃燒過程中產生的 NO_x 主要組成為約 95% NO 和 5% NO_2 。 NO 不易溶於水，同時也不和鹼性物質反應，而 NO_2 溶解度相對較高，同時可以和脫硫反應中的鹼性物產生中和反應生成亞硝酸鹽； N_2O_5 則是具有高度溶解性的物質，可以很容易的溶解在水中形成硝酸。目前以氧化法去除氮氧化物的相關技術多基於上述反應式差異僅在於氧化劑的選用。

中國學者對採用臭氧氧化技術同時脫硫脫硝進行試驗，結果顯示在典型煙氣溫度下，臭氧對 NO 的氧化效率可達 84% 以上，結合濕式洗滌法，脫硝效率也在 O_3/NO 莫耳比為 0.9 時達到 86.27%。Mok 等人 (2006) 將臭氧通入煙氣中對 NO 進行氧化，然後採用 Na_2S 和 NaOH 溶液進行吸收，最終將 NO_x 轉化為 N_2 ， NO_x 的去除率可達 95%，另外有學者將 O_3 注入模擬廢氣進行去除 SO_2 、 NO_x 以及 Hg 的研究，然後採用鹼吸收塔對煙氣進行洗滌，結果顯示 NO 和 Hg 的脫除率與 O_3 的注入量有關，當 O_3 投入量達到 200ppm 時， NO 的脫除效率可達到 85%。

利用臭氧脫硝的影響因素主要有莫爾比、濃度分布、反應溫度、反應時間、吸收液性質等，這些因素對脫硝和脫硫效率都有不同程度的影響。

1. 莫耳比

莫耳比 (O_3/NO) 是指 O_3 與 NO 之間莫耳數的比值。Sun 等人 (2014) 通過 FTIR 檢測反應溫度為 $80^\circ C$ 時，發現當 O_3/NO 莫耳比 <1 時， NO 的氧化產物為 NO_2 ， NO 的氧化率隨 O_3/NO 的提高而上升，當莫耳比 $=1$ 時， NO 基本全部氧化為 NO_2 ；當莫耳比 >1 時， NO_2 部份氧化為 NO_3 ，此時 NO 與 NO 反應為水溶性更高的 N_2O_5 。在 $0.9 \leq O_3/NO < 1$ 的情況下，脫硝率可達到 85% 以上，有的甚至幾乎達到 100%。Jakubiak(2012) 等人之研究中，在廢氣中 NO 濃度 219ppm 時， O_3/NO 莫耳比 1.5 時去除效率為 75%、莫耳比達到 2 時，效率可達到 90%，該文獻同時建議，考量實廠運作時廢氣同時含有 NO 、 NO_2 、 SO_2 及其他微量成份，欲達到 90% 以上的去除效率，莫耳比應達到 2 以上。

2. 濃度分布

O_3 與 NO 莫耳比達到適當的範圍之後，還需要均勻的濃度分布，使臭氧與煙道氣充分混合。

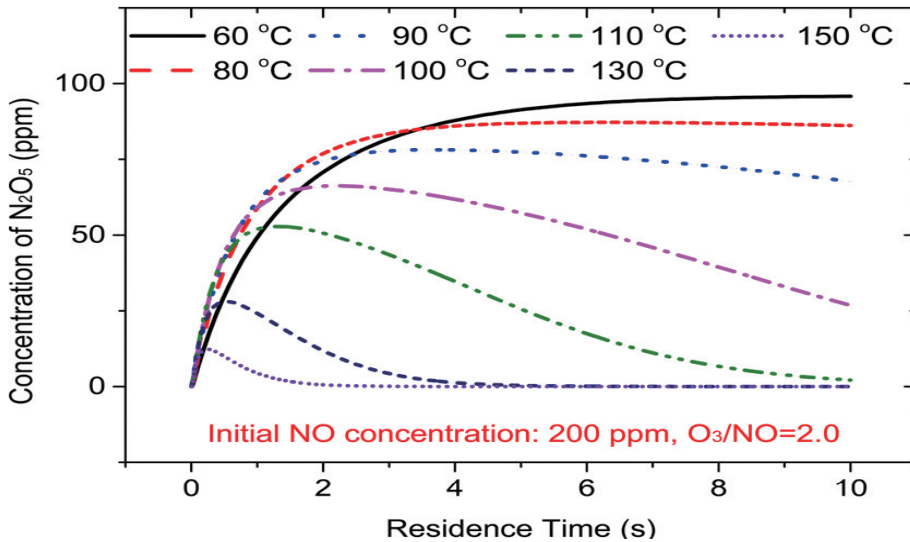
3. 反應溫度

根據臭氧的熱分解特性，在 $150^\circ C$ 的低溫條件下，臭氧的分解率不高，但隨著溫度增加到 $250^\circ C$ 甚至更高時，臭氧分解速度明顯加快。而通過動力學模擬發現 $150^\circ C$ 時 O_3 與 NO_x 之間的反應時間僅需 0.01 秒，因此在典型鍋爐排氣溫度下，臭氧的分解對與 O_3 與 NO_x 之間的反應影響不大。Sun 等人 (2014) 的研究指出，溫度在 $50\sim 150^\circ C$ 時，不同溫度對脫硝性能影響不大，當溫度達到 $250^\circ C$ 時， NO 的氧化效率明顯下降，推測應與 O_3 在高溫下快速分解有關；Wang 等人 (2016) 在 O_3/NO 莫耳比 1.75、停留時間 5 秒的條件下分析溫度對 N_2O_5 生成的影響，發現溫度過 $110^\circ C$ 時 N_2O_5 有明顯分解，至 $180^\circ C$ 時 N_2O_5 完全分解。

4. 停留時間

臭氧在廢氣中的停留時間只要能夠保證氧化反應的完成即可，理論上在 $100^\circ C$ 時只要 1 秒即可達到反應平衡。Wang 等人 (2016) 以模擬計算停留時間對於 NO_2 生成的影響，當反應溫度為 $100^\circ C$ 時，停留時間 0.417 秒時 NO 氧化為 NO_2 效率為 73.56%，停留時間 1.25 秒時效率達到 95.61%，超過 1 秒後長停留時間對氧化效率影響不大。Lin 等人 (2016) 的研究在 NO 初始濃度 200ppm、 $O_3/NO=2$ 的狀況下研究不同溫度與停留時

間下， N_2O_5 生成濃度變化如圖 1 所示，由圖中可發現無論何種反應溫度，停留時間 2 秒時， N_2O_5 生成濃度為最大值，超過 2 秒之後，反應溫度在 100°C 以下無明顯變化，溫度 110°C 以上則 N_2O_5 濃度開始下降。研究結果與 Wang 等人 (2016) 之研究相符。



註：原彩圖請至產業綠色技術資訊網站下載 <https://proj.ftis.org.tw/eta/index.aspx>

圖 1 不同反應溫度時 N_2O_5 濃度隨停留時間的變化

5. 吸收劑

利用臭氧將 NO 氧化為高價態的氮氧化物後，需要進一步地吸收。常見的吸收液有 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等鹼液。不同的吸收劑產生的脫除效果會有一定的差異。Jakubiak 等人 (2012) 採用 NaOH 溶液單獨吸收 NO_x ，發現 NaOH 溶液對 NO_2 的吸收效率只有 25%， N_2O_5 吸收率則可達到 90% 以上，實驗證明高價態 NO_x 更易被鹼性吸收劑吸收。各種氮的氧化物中， N_2O_5 極易溶於水，因此針對 NO_x 的吸收主要集中於 NO_2 (紀瑞軍，2018)，Sun 等人 (2014) 比較 MgO 、 CaO 、 NaOH 對 NO_2 的吸收率，研究結果發現三種水溶液在 $\text{pH} > 8$ 時均可達到 70% 以上的吸收率。

值得一提的是，許多研究 (Kang, 2020、Jakubiak, 2012、紀瑞軍, 2018、周揚, 2015) 也發現，廢氣中存在 SO_2 時，會與高價的氮氧化物反應形成 NO ，從而阻礙了 NO 的氧化率，但是 SO_2 溶於水生成的鹽類卻能促進 NO_2 的吸收，進而使臭氧脫硝的效率達到 90% 以上 (Wang, 2013)。

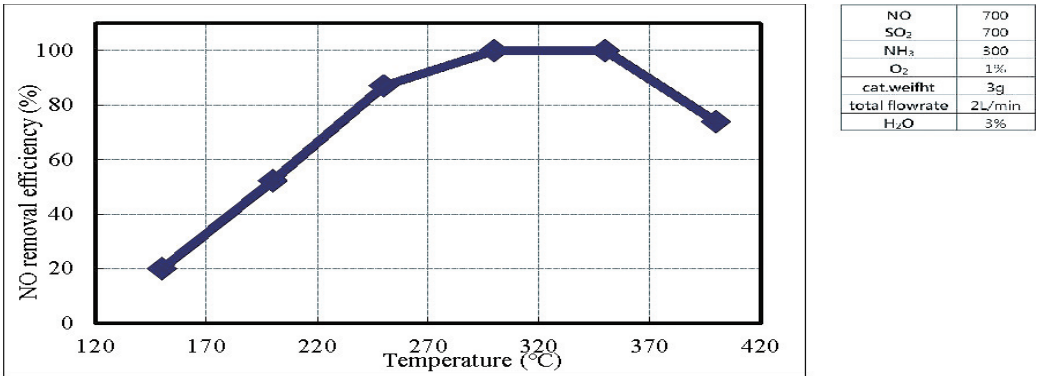
臭氧氧化法作為一種新型的脫硝技術，解決了很多傳統鍋爐廢氣處理的難題，該技術不需要對鍋爐及其附屬設施進行改造，只需在原有排氣管道上選擇合適的位置，並將洗滌塔加以改造即可，相比於其他的煙氣脫硝技術，臭氧氧化法還有下列的技術優勢 (何楠，2017)：

- (1) 顯著的脫硝效率，脫硝的效率可以實現淨零排放
- (2) 相比於 SCR 法，臭氧氧化法的運行成本較低
- (3) 同時實現對汞以及戴奧辛的脫除
- (4) 調整靈活，可根據煙氣的 NO_x 排放濃度變化，根據摩爾比關係調節臭氧添加量
- (5) 無需昂貴的金屬觸媒，無需考慮觸媒中毒等現象

根據以上的技術優勢，利用臭氧進行脫硫脫硝在歐美各國已有許多工程實例。在中國的化工產業也有廣泛的應用。

2.3 低溫 SCR 觸媒

選擇觸媒還原 (SCR) 技術已被廣泛應用於鍋爐、燃燒爐等燃燒設備排放尾氣之氮氧化物處理。傳統 SCR 觸媒以 V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂ 為主，其中是 V₂O₅ 反應活性物種，TiO₂ 是觸媒載體，WO₃(MoO₃) 則為反應促進劑。其反應溫度曲線如圖 2 所示，其最佳反應溫度在 300~350℃，常用於發電廠、汽電共生、玻璃製造等行業，然而一般工業或發電鍋爐為預防觸媒中毒，多將 SCR 設置於粒狀物與硫氧化物防制設備之後，此處的廢氣溫度往往已降至 150~200℃ 以下，可發現此時氮氧化物去除效率已下降至 40% 以下，如使用傳統 SCR 則須將廢氣再加溫，造成能量浪費，因此國內外學者與觸媒生產廠商均致力於研發在 80~280℃ 可使用的低溫觸媒。

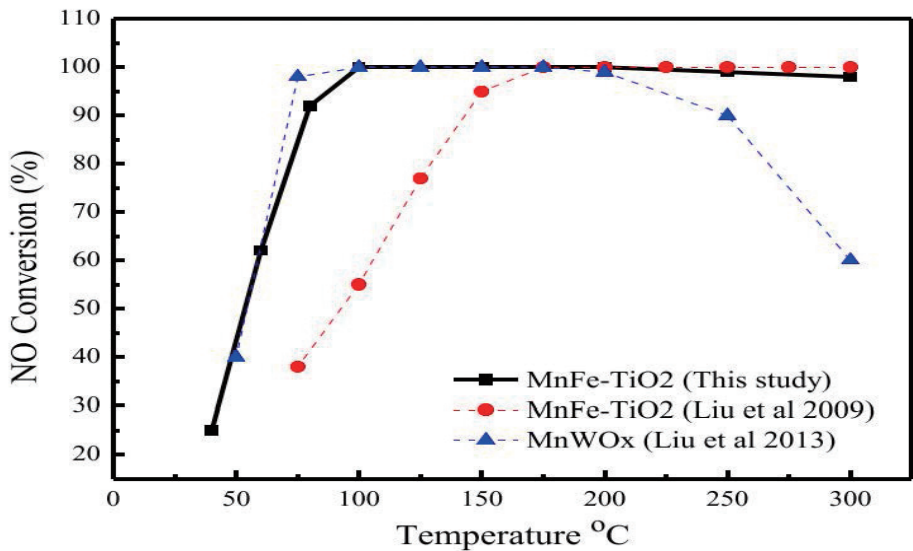


資料來源：韓國 Nano chemical Inc.

圖 2 SCR 觸媒反應溫度曲線

低溫觸媒之主要發展方向包括：銻 (Ce) 基、錳 (Mn) 基與鐵 (Fe) 基。研究表明 CeO_2 可以提高材料結構穩定性與觸媒活性， CeO_2 具有酸鹼度適應性高、毒性較低與成本低廉等優勢，因此被廣泛應用於三元觸媒；錳系觸媒以其低溫還原氮氧化物的效果良好，且可以多種方式製備，添加 Ce 之後可提高其還原活性。鐵基觸媒則以其良好的熱穩定性，主要作為低溫 SCR 觸媒的反應促進劑 (王修文，2019)。

白曠綾等人以噴霧乾燥法製備 SCR 脫硝觸媒 MnFe-TiO_2 ，該團隊開發之觸媒在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 的整個溫度範圍中，都可維持著高達 98% 以上的脫硝效率。與國外學者研發之觸媒效果比較如圖 3 所示，結果顯示該團隊研發之低溫觸媒在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 溫度範圍內可維持 98% 以上的脫硝效率，相較於國外研發之觸媒有更佳的脫硝表現。



資料來源：白曠綾等，低溫脫硝觸媒與燃燒節能技術研發，科技部補助專題計畫，2016。

圖 3 白曠綾團隊研發之低溫 SCR 觸媒反應效率比較

目前低溫 SCR 觸媒的工業應用還存在一些問題如：Mn 基觸媒的抗水抗硫性較差；其他類型的觸媒則因製作技術複雜，因此較少投入商用，目前國內有一家公司曾進行低溫 SCR 觸媒的小規模生產試驗，惟較少成功實廠案例，故本研究針對臭氧脫硝設備進行實廠測試，協助提供還在考慮改換設備之業者參考資料，或是已設置臭氧脫硝設備業者操作參數之參考。

三、研究架構與方法

經考量國內設備普遍性後，本研究針對臭氧脫硝設備進行實廠試驗，評估技術可行性及臭氧使用情形，以下就實驗目的、對象及執行人力、試驗步驟等內容，說明如下：

3.1 實驗目的

一、探討使用臭氧添加與氮氧化物去除效率之關係

1. 於蒸氣蒸發量 10 公噸 / 小時之燃煤鍋爐進行實廠試驗
2. 最適操作條件評估
3. 評析使用臭氧脫硝技術之完整效益

二、空氣污染物減排效益

1. 減碳效益
2. 經濟效益

3.2 試驗對象及執行人力

實廠試驗對象位於桃園市楊梅區，以生產塑化包材及緩衝材為主，於 110 年汰換 1 座蒸氣蒸發量 10 噸 / 小時之燃煤鍋爐，該廠目前產量穩定，鍋爐操作條件變化小，實廠試驗數據亦可作為中小型鍋爐代表。

防制設備方面，試驗對象已裝設旋風集塵器與袋式集塵器，用於去除廢氣中之粒狀污染物；硫氧化物則以兩段式水洗方式去除，為符合 NO_x 排放濃度低於 100ppm 之法規標準，該廠於 110 年增設臭氧脫硝系統，於袋式集塵器出口、既有洗滌塔入口之風管段注入臭氧，並增設第 3 套洗滌塔，以提升脫硫脫硝效率。考量臭氧與硫氧化物、氮氧化物反應之生成物溶於水呈強酸性，原有洗滌塔內襯增加防腐塗層，新設之第 3 座洗滌塔材質為不鏽鋼，洗滌液中添加 NaOH，以 pH 計與自動加藥機，控制洗滌液酸鹼度維持在 7 以上。

3.3 試驗步驟

試驗實廠試驗架構如圖 4 所示，針對注入臭氧前及排放口前之鍋爐排氣性質進行檢測，同時記錄臭氧設備裝置及洗滌塔之操作狀態，評估使用臭氧脫硝技術對氮氧化物之減量效益，及探討所需要之消耗成本。

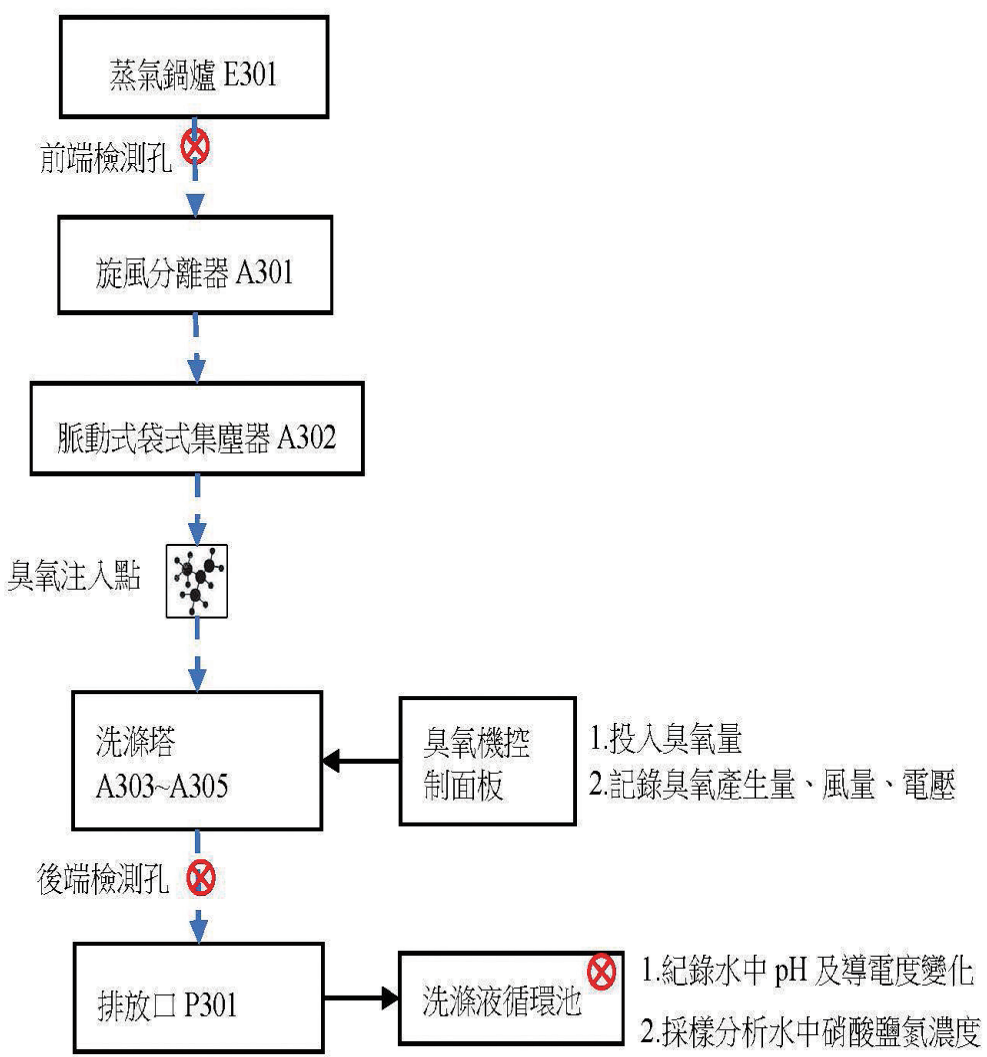


圖 4 實廠試驗架構及檢測位置

12 臭氧脫硝技術應用於中小型燃煤鍋爐之研究

於燃煤蒸氣鍋爐正常操作之條件下，檢測防制設備前 NO_x 濃度 (NO+NO₂)，為使試驗結果可供鍋爐操作人員及相關同業應用，以臭氧發生量為變因，分為 2.0、2.5、3.0、4kg/hr 共計 4 種投入量，每個投入量記錄 5 組數據，記錄項目包括：臭氧發生量、工作電流、廢氣含氧量、入口 NO_x 濃度、排放管道 NO_x 濃度、排放管道臭氧濃度等數據。試驗步驟如圖 5 所示。

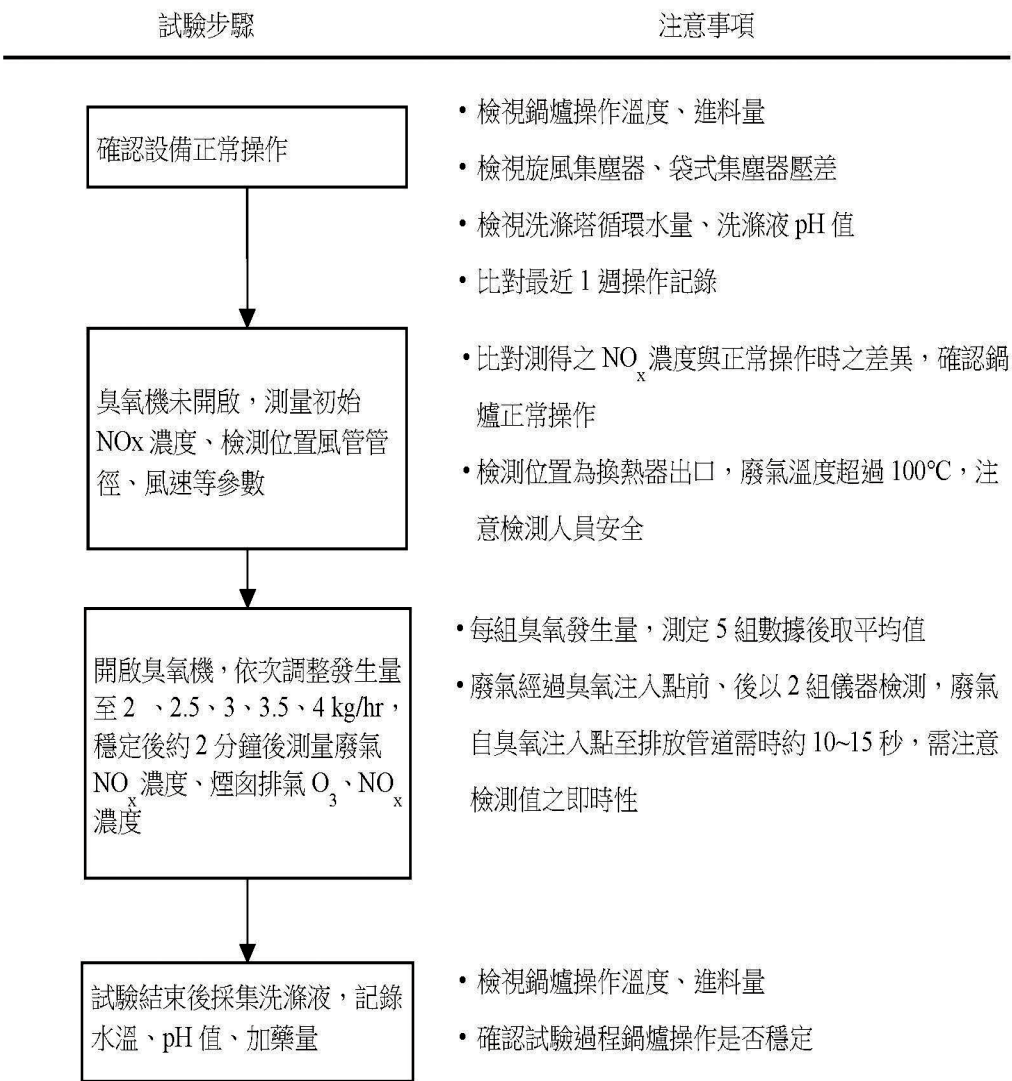


圖 5 實廠試驗步驟

四、試驗結果與討論

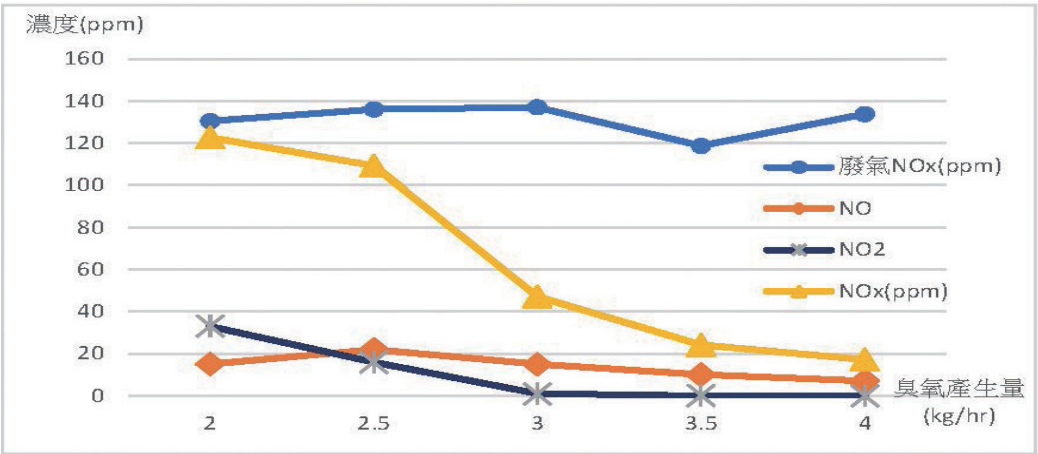
4.1 試驗結果

試驗結果如表 2 所示，不同臭氧產生量與防制設備前、後之氮氧化物濃度變化如圖 6 所示，試驗時鍋爐操作狀況正常，廢氣中氮氧化物成份主要為 NO，試驗期間 NO_x 平均實測濃度 58ppm，平均含氧量 14.31%，經含氧校正後 NO_x 濃度 131ppm，超過法規標準值 (100ppm)。

表 2 實廠試驗結果

臭氧			防制設備前端					排放管道					
臭氧產生量	臭氧流量	臭氧濃度	溫度	O ₂	NO	廢氣 NO _x (ppm)		O ₃	O ₂	NO	NO ₂	NO _x (ppm)	
(kg/hr)	(Nm ³ /h)	(g/m ³)	(°C)	(%)	(ppm)	實測值	實測值	(ppb)	(%)	(ppm)	(ppm)	實測值	校正值
2	46.8	44.6	109.1	14.56	54	56	130	850.90	15.13	15	33	48	123
2.5	46.7	53.9	113	14.38	58	60	136	1139.50	15.78	22	16	38	109
3	47.3	65.8	114.2	14.32	60	61	137	5753.40	15.9	15	1	16	47
3.5	47.1	78.1	117.3	13.92	55	56	119	7984.10	14.8	10	0	10	24
4	45.8	92	114.4	14.38	57	59	134	22269.80	14.87	7	0	7	17
平均	46.74	66.88	113.6	14.31	57	58	131	7599.54	15.30	14	10	24	64

資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫

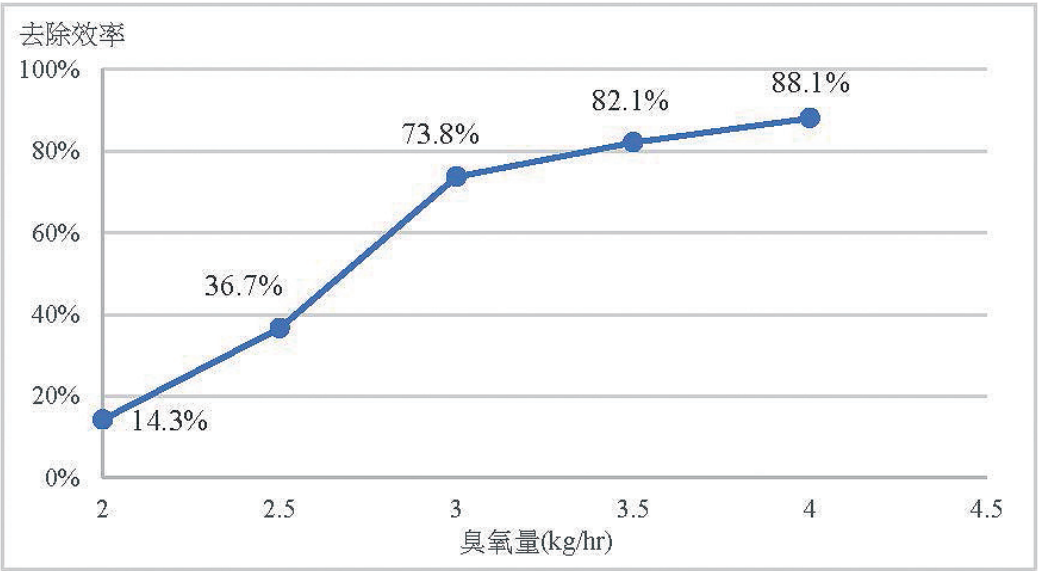


註：NO_x 濃度為校正值

資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫

圖 6 廢氣經過防制設備前後之氮氧化物濃度變化

試驗開始階段 (臭氧產生量 2kg/hr)，雖然在煙囪可測得臭氧濃度，但排氣中 NO_x 濃度仍高，處理效率僅 14%，但可發現廢氣中 NO 占比由 96% 下降至 31%，顯示臭氧對 NO 有良好的氧化效果，去除效率不佳之主要原因應是 NO 轉化為 NO₂，但溶解度仍然不高，難以透過洗滌塔去除。當臭氧產生量提高至 3kg/hr 以上，NO₂ 進一步氧化為 NO₃ 及 N₂O₅，此時廢氣中 NO₂ 濃度降至低點，產生量達到 3.5kg/hr 時廢氣中 NO₂ 降到 0ppm，系統對 NO_x 去除效率達到 82% 以上，臭氧添加量與去除效率如圖 7 所示。

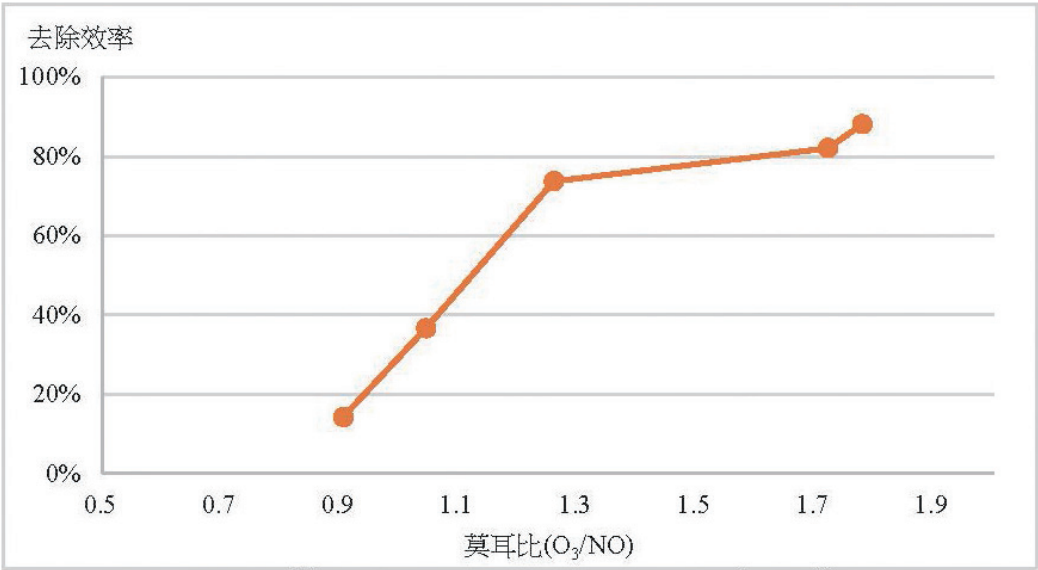


資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫

圖 7 臭氧添加量與去除效率

試驗之 O₃/NO 莫耳比與去除效率關係如圖 8 所示，可發現在莫耳比 1.2 以下時系統對氮氧化物之去除效率不佳；莫耳比達到 1.7 以上時去除效率可達到 80% 以上，Jakubiak 等人 (2012) 研究欲達到 90% 以上之效率，實廠應用建議為 2 以上，試驗結果與其他學者研究相符。考量試驗之目的係在建立符合實廠操作之參數，當 O₃/NO 莫耳比 1.26 時排放管道 NO_x 濃度 16ppm，經含氧校正後為 45ppm 已低於我國「鍋爐空

氣污染物排放標準」，故不再測試莫耳比 2 以上之狀況，且試驗於莫耳比 1.78，即臭氧產生量 4kg/hr 時，煙囪測得之臭氧濃度達到 22ppm，已有明顯臭氧逸散情況，不僅容易造成臭氧污染，且過量添加臭氧亦不符合操作經濟效益。



資料來源：經濟部工業局，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫

圖 8 莫耳比 (O₃/NO) 與去除效率關係

4.2 實廠操作狀況討論

根據原始設計與試驗結果，發現臭氧產生量在 3kg/hr 時可達到最適處理效率，與設計最大操作條件下的臭氧用量相較，約可減少 0.5kg/hr，考量臭氧會同時氧化廢氣中的 SO_x、Hg，建議 O₃/NO 莫耳比應大於 1.6 以上，但不建議超過 1.8，以避免過多未反應之臭氧造成洗滌塔、風管與排放管道之腐蝕，以及排氣中臭氧濃度過高。

表 3 為某蒸氣量 10ton/hr 燃煤鍋爐，臭氧脫硝設備之理論操作成本評估，在入口氮氧化物濃度 218ppm 條件下，以工廠操作時間 8 小時 / 天、300 天 / 年條件下，最大操作成本約為 512,000 元 / 年；最小操作成本為 285,600 元。本試驗對象未裝設污染

物連續自動監測系統，無法根據廢氣濃度自動調整臭氧添加量，建議於排放管道進行至少 1 週之氮氧化物監測，比對鍋爐操作狀況，建立符合該廠之臭氧量－鍋爐操作條件曲線，以利現場人員操作鍋爐時進行調整。

表 3 燃煤蒸氣鍋爐 (10 公噸 / 小時) 臭氧脫硝設備操作成本評估

序號	設備	單位	預估耗量	裝機耗量	單價	預估操作成本
預估操作成本最大值						
	脫硝後<80 ppm					
1	臭氧發生器	KWH	26.25	45.00	2.20	57.76
2	純氧消耗量	kg/h	35.01	60.00	4.40	154.03
3	內循環冷卻水泵	KWH	0.75	0.75	2.20	1.65
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	14.40			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				213.44
	脫硝後<40 ppm					
1	臭氧發生器	KWH	40.41	60.00	2.20	88.89
2	純氧消耗量	kg/h	53.87	80	4.40	237.05
3	內循環冷卻水泵	KWH	0.75	0.75	2.20	1.65
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	19.20			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				327.59
預估操作成本最小值						
	脫硝後<80 ppm					
1	臭氧發生器	KWH	14.56	45.00	2.20	32.02
2	純氧消耗量	kg/h	19.41	60.00	4.40	85.39
3	內循環冷卻水泵	KWH	0.75	0.75	2.20	1.65
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	-			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				119.07
	脫硝後<40 ppm					
1	臭氧發生器	KWH	21.14	60.00	2.20	46.51
2	純氧消耗量	kg/h	28.19	80	4.40	124.02
3	內循環冷卻水泵	KWH	1.50	1.50	2.20	3.30
4	外循環冷卻水量	Nm3/hr	19.20			
5	壓縮空氣	Nm3/hr	1.00			
	合計	NT/hr				173.82

資料來源：某保麗龍廠臭氧脫硝設備工程計算書

目前應用較廣之脫硝技術包括臭氧脫硝技術、傳統 SCR、低溫 SCR 以及 SNCR。各類技術之比較如表 4 所示，不同燃燒設備之廢氣溫度有其適用之氮氧化物處理設備，以中小型燃煤鍋爐而言，由於燃燒溫度較低，不適合使用 SNCR 且操作不當容易產生氨逸散問題，造成異味污染；傳統 SCR 則必須安裝於鍋爐出口、防制設備前端以取得適當之反應溫度，燃煤鍋爐廢氣中含有之大量粒狀污染物及重金屬容易造成觸媒阻塞及毒害；低溫 SCR 可安裝於袋式集塵器之後，可避免觸媒阻塞或毒害，然目前並無國產觸媒可用，進口觸媒則有費用高昂之顧慮。綜上所述，臭氧脫硝為較適用於中小型燃煤之處理設備。但必須注意臭氧發生器、液氧儲存之安全措施，以及週邊設備防腐蝕問題。

表 4 氮氧化物處理設備比較

比較項目	臭氧脫硝	低溫 SCR	傳統 SCR	SNCR
操作溫度	150~300℃	150~200℃	300~500℃	850~950℃
處理效率	90% 以上	70~80%	90% 以上	60%~65%
還原劑	無	氨水	液氨、氨水或尿素	氨水或尿素
氧化劑	O ₃	無	無	無
莫耳比	0.8~2.0	1.0~1.1	1.0~1.05	1.0~1.5
反應器	直接注入	觸媒	觸媒	直接注入
初設成本	中	高	高	低
操作成本	中	高 (觸媒更換)	高 (觸媒更換)	低
二次污染物	O ₃ 、廢水中硝酸鹽 - 氮	NH ₃ (5~10ppm)	NH ₃ (5~10ppm)	NH ₃ (10~20ppm)

五、結論與建議

為解決中小型鍋爐受限於經費及廢氣條件，難以選擇傳統脫硝設備問題，本文試驗計畫透過實廠檢測廢氣排放濃度及操作參數調校，探討臭氧脫硝之設備效能及 NO_x 削減率，評估符合鍋爐排放標準之可行性，提供臭氧脫硝設備操作建議，以降低產業面臨之環保風險。另透過計算臭氧脫硝設備之用電量、液氧用量、液鹼用量等費用，以評估最適操作條件下之操作成本，並進一步與其他常見之脫硝技術（如 SCR）比較，針對整體操作條件及能源成本探討，評估不同脫硝技術之適用對象，以因應未來淨零碳排及節能減碳議題，提供產業選擇脫硝設備之參考。

經由文獻研析及實廠試驗可知，臭氧脫硝技術可有效去除鍋爐廢氣中的氮氧化物，對於硫氧化物也有同時去除之效益。實廠試驗結果， O_3/NO 莫耳比在 1.26 時可達到 70% 以上之去除效率，排氣可符合鍋爐空氣污染物排放標準。

臭氧脫硝技術在國內已有多處實績，經由實廠試驗、現場輔導等方式收集各廠操作經驗，提出以下建議：

1. 投資設備前必須針對現場鍋爐排放狀況進行完整了解，建議以 5 年內之排氣檢測報告，分析廢氣量、污染物濃度之最大值與最小值，以決定設備規格尺寸。
2. 建議要求設備供應商依據現場廢氣條件，提供完整的操作成本計算書，以及設備能耗、去除效率之保證。
3. 臭氧為強氧化劑，目前各廠均以液氧經高壓放電產生臭氧，建議設備規劃時應將液氧儲槽、臭氧發生器等設備遠離火源，並設置液氧洩漏偵測、環境臭氧濃度監測等安全預警設施。
4. 文獻指出臭氧於廢氣中之停留時間在 1~2 秒即可達到良好的脫硝效率，現場操作時考量廢氣條件較複雜，且為使臭氧與廢氣中的硫氧化物、氮氧化物等完全反應，臭氧注入點至廢氣排放口建議保留 4 秒以上的反應時間，注入點以後之風管、洗滌塔、排放管道等設備應採用不鏽鋼材質以避免腐蝕。
5. 建議在臭氧注入點前端適當位置，裝設氮氧化物連續自動監測設備，以廢氣中氮氧化物濃度自動調整臭氧用量，可減少現場操作人員調整臭氧量之工作負荷，同時有效控制液氧用量，節省操作成本。

6. 臭氧產生器為設備重要核心，且為高壓放電，建議於完工驗收後與製造商簽訂保養維護合約，由專業人員定期維護，以確保設備正常運作。
7. 臭氧脫硝後洗滌塔之洗滌液含有硝酸鹽，建議應檢視廠內廢水處理設施，必要時增設硝酸鹽氮處理單元。

參考文獻

- Kang, M.S., Shin, J., Yu, T.U., and Hwang, J., (2020) Simultaneous removal of gaseous NO_x and SO_2 by gas-phase oxidation with ozone and wet scrubbing with sodium hydroxide, Chemical Engineering journal.
- Sun C.L., Zhao N., Zhuang Z.K., et al. (2014) Mechanisms and reaction pathways for simultaneous oxidation of NO_x and SO_2 by ozone determined by in situ IR measurements, Journal of Hazardous Materials.
- Jakubiak, M.P., Kordylewski, W.K., (2012) Pilot-scale studies on NO_x removal from flue gas via NO ozonation and absorption into NaOH solution, Chemical and Process Engineering.
- Wang H.Q., Zhou K., Sun C.L. et al. (2016) Numerical evaluation of the effectiveness of NO_2 and N_2O_5 generation during the NO ozonation process, Journal of Environmental science.
- Lin F.W., Wang Z.H., Ma Q. et al. (2016) N_2O_5 formation mechanism during the ozone-based low-temperature oxidation deNO_x process, Energy and Fuels.
- 紀瑞軍、徐文青、王健、嚴超宇、朱廷鈺，(2018) 臭氧氧化脫硝技術研究進展，化工學報。
- 周揚、李彩亭、喻明娥、付孟帆、趙令葵、曾光明，(2015) 臭氧應用於煙氣淨化的研究進展，環境化學期刊。
- Wang M, Sun Y, Zhu T. (2013) Removal of NO_x , SO_2 , and Hg from simulated flue gas by plasma-absorption hybrid system, IEEE Transactions on Plasma Science.

何楠、蔡永祥、盧威廷、趙佳佳，(2017) 工業鍋爐煙氣臭氧氧化結合化學吸收同時脫硫脫硝技術探討，「工業鍋爐」。

王修文、李露露、孫敬方、萬海勤，(2019) 我國氮氧化物排放控制及脫硝催化劑研究進展，工業催化。

Han, Z., Zou, T., Wang, J., Dong, J., et al. (2020) A Novel Method for Simultaneous Removal of NO and SO₂ from Marine Exhaust Gas via In-Site Combination of Ozone Oxidation and Wet Scrubbing Absorption, Journal of Marine Science and Engineering.

Sun, B.C., Sheng, M.P., Gao, W.L., Zhang, L.L., et al. (2017) Absorption of Nitrogen Oxides into Sodium Hydroxide Solution in a Rotating Packed Bed with Preoxidation by Ozone, energy and fuels.

Zhang J., Zhang R., Chen X., Tong M., et al. (2014) Simultaneous Removal of NO and SO₂ from Flue Gas by Ozone Oxidation and NaOH Absorption, Industrial & Engineering Chemistry Research.

Groebe, R., Domanski, Gebhardt, J., (2021) NO_x reduction via ozone injection and caustic wet scrubbing in a hazardous waste treatment plant, Linde company.

Mok, Y.S., Lee, H.J., (2006) Removal for sulfur dioxide and nitrogen oxides by using ozone injection and absorption-reduction technique, Journal Fuel Process Technology.

經濟部工業局 (2022)，111 年度輔導產業低污染排放技術計畫成果報告。