

防治技術

氮氧化物生成機制與控制技術之探討

張君正* 張木彬**

摘要

近年來由於乾、濕酸沉降與都會區光化學煙霧等問題的相繼發生，氮氧化物的控制乃日益受到重視。但由於氮氧化物生成機制與基本化學特性限制，因此在控制上所應用的原理與技術有別於一般空氣污染的控制方式。要有效控制氮氧化物的排放，首先要了解其生成機制，並分析在燃燒爐內控制與煙道內控制應用原理、優缺點的差異。目前廣為工業界所採用的選擇性觸媒還原法(SCR)與選擇性非觸媒還原法(SNCR)，仍無法同時兼顧使用的經濟性與處理效果。新近發展出藉由介電質放電法(DBD)來進行氣態氧化的技術，已被初步證實對於氮氧化物的控制具有良好的效果，深具發展潛力。如何利用既有的科技與研究成果，開發新的氮氧化物控制技術，以期更有效、更經濟、亦更符合環保要求，將是學術界與工業界未來值得發展的方向。

【關鍵詞】

- ①氮氧化物(nitrogen oxide, NO_x) ②生成機制(formation mechanism)
- ③選擇性觸媒還原法(selective catalytic reduction, SCR)
- ④選擇性非觸媒還原法(selective noncatalytic reduction, SNCR)
- ⑤氣態氧化(gas-phase oxidation)
- ⑥介電質放電(dielectric barrier discharge, DBD)

一、前言

近年來由於經濟活動的日益擴張，導致乾、濕酸沉降與都會區光化學煙霧等問題相繼發生，為了避免環境生態與人體健康因此受到傷害，管制污染物的排放便成為必要的

*國立中央大學環境工程研究所碩士班研究生

**國立中央大學環境工程研究所副教授

控制手段。在酸沉降與光化學煙霧的產生方面，氮氧化物是一個重要的前趨物質。如何防止氮氧化物的生成或是在生成後尚未排放至大氣環境前加以控制、去除，則是預防上述問題發生最有效的方式。

酸雨問題的發生，最主要是由於燃燒過程中硫氧化物（以二氧化硫為主）與氮氧化物（以一氧化氮為主）的排放。目前硫氧化物的控制可由改用低硫燃料及加裝煙道氣脫硫(FGD)系統等方式達到相當令人滿意的效果。反觀氮氧化物的控制，由於氮氧化物生成機制與基本化學特性限制，必須採取更有效的控制方式才能達到良好的控制成效。如何選擇一種同時兼具有經濟性、操作及維護便利與有效的控制方式，藉以因應日趨嚴格的環保標準，將是空氣污染防治上一個重要的課題。

氮氧化物與燃燒不完全產物（一氧化碳或是有機物）在陽光的照射下，將會產生反應並同時生成臭氧、過氧硝酸乙醯(PAN)等具有高氧化能力的二次光化學污染物。特別是在都會區大量的汽機車排放廢氣與不利空氣污染物擴散的環境中，將大幅提高光化學煙霧發生的可能性，這些污染物對於人體健康、動植物生態及材料等均會產生極不利影響，因此需要採取有效的污染源排放管制措施來加以預防。

一般通稱的氮氧化物可以不同的氧化狀態存在，通常包括 NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 及 N_2O_5 等七種化合物，在大氣中只有 NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O 能以較穩定的狀態存在。其中 NO 及 NO_2 佔燃燒污染源排放的絕大部份，在空氣污染防治上統稱為 NO_x 。氮氧化物中以二氧化氮對人體的傷害最大，此為一紅棕色氣體，當環境中 NO_2 濃度達0.25 ppm時，即能顯著的降低大氣的能見度。 NO_2 對於人體呼吸道（含鼻與肺部）具有刺激的作用，會造成肺部機能衰弱，降低對疾病的抵抗力而易受感染，如氣管炎、肺炎等疾病的發生。如果長時間曝露在1ppm NO_2 的環境下，對呼吸器官會有極大的影響，甚至會引發肺氣腫等疾病¹。

一氧化氮為一無色、化學性質穩定的氣體，在水中溶解度極低。在大氣環境中是形成 NO_2 的前趨物質，在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，生成強氧化性物質如臭氧、過氧乙醯硝酸鹽(PAN)等物種，這是形成都會區光化學煙霧的一個重要因素。但在處理燃燒煙道氣排放時，由於 NO 的化學反應性不高、不易與其它物質進行反應，而一般在排放的煙道氣中同時亦存在有大量的水蒸氣、 SO_x 、 HC 等化學性質較活潑的物質存在，易與一般的空氣污染控制方法先行作用，因此要有效控制 NO_x 的排放量便需要更新、更有效的處理技術。

在天然的背景環境中如閃電會造成大氣中氮氣與氧氣的化合、生物厭氧分解所產生的氨氣，在排放到大氣之後再氧化等行為均會生成氮氧化物。而人為活動所產生的氮氧化物絕大部份是由於燃燒行為所造成的，其主要成份為 NO 與 NO_2 ，在經由煙道排放至大氣時兩種氣體所佔的比例分別為95%和5%。非燃燒生成氮氧化物的污染來源則以硝酸的製造與使用為主。

二、燃燒過程中氮氧化物的生成機制

要有效控制NO_x的排放，首先瞭解NO_x的生成機制。NO_x依其生成反應機構可分為Thermal NO_x、Prompt NO_x及Fuel NO_x三種，其產生的相關反應機制如下所述。

2.1 Fuel NO_x

如果在燃料中原本含有氮的有機物，以C—N鍵結存在燃料中，因其碳氮鍵結為單鍵的結構，極易在燃燒過程中與氧結合形成氮氧化物，這與當時的反應溫度、所使用燃料的性質與成份有密切的關係。在燃油和燃煤鍋爐排氣中Fuel NO_x約佔總NO_x排放量的25～40%。此種生成機制在氮氧化物的控制上，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。

2.2 Thermal NO_x

大氣環境中氮分子是以參鍵相互連接在一起，為一極穩定的氣體分子。但在燃燒過程中由於高溫環境的產生，燃燒所釋出的熱量將會破壞氣體分子而產生氮、氧原子或是OH等自由基，這些活性物質再與其它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，需要極高的活化能量才能進行。



依Zeldovich's model的推導，Thermal NO_x中NO生成之反應機構為



[註] M係指不參與反應之第三物種(third body)

因為反應(2)需打斷氮分子之間的參鍵，故反應所需活化能極大(約350kJ/gmole)，為Zeldovich's mechanisms之速率決定步驟。其生成的條件是在高溫條件(不良的燃燒控制、釋熱速度過快)才可達到公式(2)所需的活化能，各反應速率以經驗式表示如下，在此溫度是影響NO生成的最重要因素，在高溫環境下將會顯著的加速NO生成反應²。

反應方程式	正反應速率(cm ³ /mol·sec)	逆反應速率(cm ³ /mol·sec)
$O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$	$1.87 \times 10^{-6} T^{-1/2} 2\exp(-118000/RT)$	2.6×10^{-33}
$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$	$1.16 \times 10^{-10} \exp(-75500/RT)$	2.57×10^{-11}
$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$	$2.21 \times 10^{-14} T \exp(-7080/RT)$	$5.3 \times 10^{-15} T \exp(-39100/RT)$

NO生成後，會進一步改變氧化態成為NO₂。在不同的溫度下，二成份之間的平衡常數(K₂)有明顯的變化。



由表1資料來看，高溫環境有利於NO的生成(K_1 值昇高)，因此不良的燃燒控制所造成的高溫環境會促使大量NOx的生成。在高溫環境中 K_2 值極低表示NO轉換成NO₂的轉化率變低，於是燃燒所產生的NOx中將以NO為主要的成份。在一般大氣溫度下(300K)時 K_2 值明顯變大，表示NO應大量轉換成NO₂，而NO₂在NOx中所佔比例應當增加，於是煙道氣在排放至大氣時NOx將以NO₂為主要的成份，這行為在熱力學上是一必然的趨勢，但實際上煙道氣經排煙管道排至大氣環境時，氣流溫度急速降低將使NOx中NO與NO₂所佔的比例固定下來，這造成處理上增加困難(NO化學性質比NO₂穩定，而且在水中之溶解度低，因此較難處理)。NO在排放至大氣環境中又會逐漸氧化成NO₂，造成空氣污染問題。

表1 不同溫度下NO、NO₂ 平衡常數³

溫 度 (K)	平 衡 常 數 (K_1)	平 衡 常 數 (K_2)
300	10^{-30}	10^6
1000	7.5×10^{-9}	1.1×10^2
1500	1.1×10^{-5}	1.1×10^{-2}
2000	4.0×10^{-4}	3.5×10^{-3}

[註] K_1 為無因次項、 K_2 單位為 $\text{atm}^{-1/2}$

2.3 Prompt NO

當以碳氫化合物作為燃料並以空氣作為助燃劑時，在富燃料比(fuel rich)、高溫的條件下，碳氫化合物會解離成為CH·活化自由基，再與空氣中的氮氣發生反應形氟酸，反應如下：



這反應是以極快速度且不可逆的方式進行，因此在燃燒進行時，即使CH·的濃度不高，仍會與N₂進行反應，產生HCN這項中間產物。HCN再參與燃燒反應或是N原子與氧氣反應即生成氮氧化物。此項反應機構最早由C.P.Fenimore在1971年所提出。

Thermal NOx與Prompt NOx這兩種NOx的生成，主要是來自於助燃空氣中的氮氣參與反應所造成的。所以即使是使用的燃料本身不含氮的成份，但仍會有氮氧化物的產生。要避免此項情況發生，除非採用非碳氫化合物作為燃料或是改採純氧來助燃。目前已有利用純氧燃燒的方式來處理有害廢棄物，除了可以減少氮氧化物的生成外，並可以減少排放廢氣體積、並且由於氣流中未含有氮氣，可減少需額外加熱的空氣量，可大幅提高火

焰溫度，將使有害廢棄物的破壞效率提高，但此種燃燒方式在實際應用上仍有相當大的困難存在，最大的問題是在經濟性與安全性的考量。

三、氮氧化物排放控制原理

在瞭解氮氧化物生成機制後，要在燃爐內預防氮氧化物的生成可從下列幾方面著手：

3.1 使用燃料的預先處理(*pre-combustion fuel treatment*)

改用含氮成份較低的燃料，或減少燃料中含氮成份，進而避免燃料氮氧化物污染物(fuel NO_x)的生成。如改燃天然氣、將燃料再處理(如脫氮處理)、使用品質較佳的燃料(Low-N)等。但此法成本高，而且仍無法避免因高溫所生成的thermal NO_x與prompt NO_x。加上目前由於面臨能源短缺的壓力，未來使用燃煤、重油的機會將會相對的增加，所以此方式所能達成的控制效果相當有限。

3.2 燃燒過程的改善(*combustion modification*)

在氮氧化物產生時加以控制其生成因素，藉由改善目前使用的燃燒過程、設備，來降低燃燒時的溫度、減慢釋熱速率、減少過量的空氣等手段，來達成降低thermal NO_x生成的目的。其基本原理為①降低燃燒計量空氣及②降低火燄溫度。

目前商業化的燃燒控制改善方式有採用 low NO_x 燃燒過程、分(多)段式燃燒(以前段供應不足量的空氣以降低燃燒時溫度，再由後段式燃燒時供應足量的空氣來達成完全燃燒)，可有效減少燃燒所需要的助燃氣體量。另以流體化床燃燒方式來增加燃料與助燃空氣的混合效果藉以達成均勻釋熱、降低NO_x生成的目的。另外有直接在燃燒室中注入水或氣流來控制燃燒室溫度，以維持在一較低溫的狀態。但此法可能會造成燃燒效率降低，燃燒不完全的燃料排出等問題發生，甚至有引發二次公害的風險。此外修改燃燒室的形狀、增加燃燒室體積、在燃燒時產生部份還原燄，使部份NO_x再度被還原成氮氣、將排放的氣體迴流至燃燒室再燃燒(有預熱空氣減少能源消耗、減少空氣中氧的比例，避免燃燒溫度過高等優點)，是目前普遍應用在固定性燃燒污染源NO_x防制的方式。此類處理方式將是較具經濟性的NO_x管制手段，但仍會有相當量的NO_x排放至大氣中，在國內目前法規寬鬆的情況下，以此種方式尚能符合排放標準，但日後如果排放標準更加嚴格時，勢必要尋求更有效的控制氮氧化物技術。

3.3 燃燒排放煙道氣的處理(*post combustion flue gas treatment*)

此處理方式是在氮氧化物產生後，廢氣尚未排放至大氣前加以處理，降低氮氧化物之排放量。目前氮氧化物在燃燒室之後的控制技術可概分為幾類：乾式移除、溼式移除、氣態氧化法等方式進行處理。茲將目前應用中或是發展中燃燒排放煙道氣的控制技術整理如表 2 所示。

表 2 目前各種煙道氣去除氮氧化物控制技術

<u>乾式法</u>
• 選擇性觸媒還原法(selective catalytic reduction)
• 選擇性非觸媒還原法(selective non-catalytic reduction)
• 無選擇性觸媒還原法(non-selective catalytic reduction)
• 無觸媒還原法(non-catalytic reduction)
• 觸媒分解法(catalytic decomposition)
• 吸收法(absorption)
• 吸附法(adsorption)
• 移動床活性碳法(moving-bed activated coke)*
<u>濕式法</u>
• 鹼式吸收法(alkali absorption)*
• 酸式吸收法(acid absorption)
• 複鹽形成吸收法(complex salt formation absorption)
• 氧化吸收法(oxidation absorption)
• 液相還原法(liquid phase reduction)
<u>氣態氧化法</u>
• 電子束法(electron beam)*
• 直流脈衝電暈放電(DC pulsed streamer corona)*
• 介電質放電技術(dielectric barrier discharge)*

[註] *：可同時去除氮氧化物及硫氧化物

3.3.1 乾式移除

將煙道氣中的氮氧化物直接還原成無害氮氣和水加以移除。這目前是發展最多，也是實用價值最高的控制方式。此項處理的優點是無二次公害污染的發生，如果能藉此回收有價值的副產物，將有助於降低操作成本。

另一種進行的方式是利用其他的介質來吸附氣流中的氮氧化物，再經由不同介質的轉移達成去除的目的。但應用此方法所發展出來的控制方式到目前為止尚無實用上的價值。

3.3.2 濕式移除

將煙氣中的NOx 藉吸收作用自氣相轉移至液相中（如以螯合劑或其它化學藥品產生反應再加以吸收）。由於燃燒所產生的廢氣量極大，而吸收下來的物質如未能加以利用，此法會有大量污泥及廢水的產生造成二次公害。因此必須設法將這些物質加以回收、利用，此法才具有競爭力。此法同樣也會造成煙道氣體溫度的降低，使得廢氣由煙囪排放時，排氣的上昇衝量及浮力不足，造成擴散不易且會有水氣凝結的問題，造成工廠白煙的排出，因此需要將煙道氣再加熱，則將提高處理的成本。此法可利用洗滌器(scrubber)等設備來進行NOx與SOx自氣流中合併去除，但受限於吸收藥品的使用與廢水的處

理，此法在目前工業上應用價值並不高。

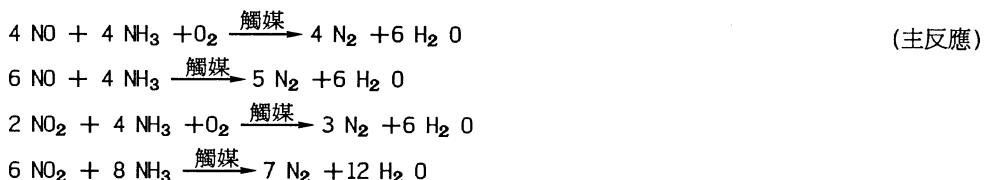
3.3.3 氣態氧化法

這屬於一項新的氣態污染物控制原理，是在排煙氣流中利用一高能量的電子加速裝置，游離部份的氣體分子產生較多量的活性自由基(free radical)，這些具高能量、反應力極強的活化自由基可加速氣流中的氣態污染物如 NO_x 、 SO_x 發生氧化或還原反應，將空氣污染物轉變成穩定形態，再藉由一般移除方式自氣流中移除，以達到去除氣態污染物的目的。

目前在工業上用來處理煙道氣中的 NO_x 控制方式中，最有效的就是選擇性觸媒還原(selective catalytic reduction,SCR)與選擇性非觸媒還原法(selective noncatalytic reduction,SNCR)兩種控制方式。另外氣態氧化法是被認為一種相當有效的 NO_x 控制法，這些控制方法所使用的原理與其優缺點詳述如下：

四、選擇性觸媒還原法

選擇性觸媒還原法(SCR)是藉由選擇性觸媒的催化作用，使氣流中的 NO_x 與注入之氮氣發生還原反應產生無害的氮氣與水。此項技術最早應用在日本，自1970年起在日本已經有超過100個SCR實廠裝置使用。此方法可大幅降低排放氣流中 NO_x 的量，但相對的所需付出成本也極高。其流程乃是將氨注入排煙氣流中，氨會與氣流中的 NO_x (在300~400°C的條件下，主要成份為 NO)，同時通過觸媒床，在此 NO 及 NO_2 將被還原成氮氣和水，而無其他空氣污染物或是廢水的產生。重要的反應如下



使用的觸媒大多製造成堅硬的蜂巢狀，一般以氧化金屬為材質(主要為氧化鈦及氧化鉻系)。雖然氧化金屬類製成的觸媒反應活化效果較佳，但此類觸媒有價格昂貴與易被氣流中其它物質所毒化等不利操作的因素存在。所以目前有以沸石來作分子篩觸媒，因為沸石表面含有微孔隙結構可以同時吸附 NO 與氨，並提供進行還原反應的空間。使用沸石觸媒時，需以高於氧化鈦(鈦)為觸媒時的反應溫度來進行反應，但無觸媒毒化的問題發生。另外亦可以貴金屬作為觸媒，貴金屬觸媒的操作溫度可低於氧化鈦(鈦)觸媒的反應溫度，並可同時氧化氣流中的一氧化碳，但此類觸媒易受氣流中的硫化物、鉀、磷等物質的毒化。不同的觸媒材質與反應的溫度、氮氧化物轉換率關係如圖1所示⁴。

目前工業上各家廠商所使用的觸媒其主要材質均不相同，主要是由 $\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{FeO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{V}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ， $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 等材質所構成⁵，而最佳的操作溫度也各不相同。

，將目前部份應用已經商業化的觸媒還原程序整理如表 3⁶。

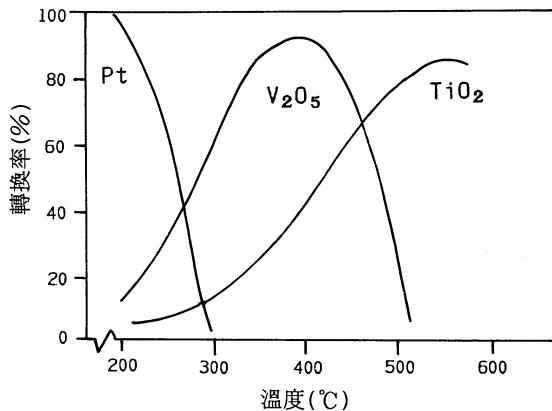


圖 1 不同的觸媒材質與反應的溫度對氮氧化物還原轉換率之關係⁶

表 3 目前已商業化觸媒還原程序

商 業 化 觸 媒 處 理 程 序 (主要成份)	操作溫度(°F)	國 別
日立Babcock(金屬板)	480~780	日本
日立Zosen(金屬網)	625~790	日本
Ishikawajima-Harima 重工(金屬／陶磁)	400~750	日本
川崎重工(金屬／陶磁)	570~750	日本
三菱重工(金屬／陶磁)	400~750	日本
Camet(貴金屬板)	437~527	美國
Engelhard(金屬／陶磁)	575~750	美國
Johnson Matthey(金屬板)	650~800	美國
Steuler(沸石)	572~970	德國
Norton(沸石)	430~970	美國
UBE(金屬／陶磁)	480~750	美國

SCR對NO_x的去除效率，理論上可達85~90%之間。但在設計時，一般反應器多設定在60~80%的NO_x去除率。因為可能有一小部份的氨未參與反應而直接排放至大氣中，在操作上應特別留意。通常在正常操作下在煙道氣中的氨濃度應可控制在 20ppm以下。

進行SCR裝置的操作需要考慮下列因素：

1. 最適的操作溫度

溫度關係到能量的平衡及反應動力，過高或過低的溫度均不利於觸媒的操作效率及能源的利用。一般最適的操作溫度為350~450°C之間。

2. 處理氣體經過設備的壓力降

壓力降與氣體通過觸媒的表面速度、觸媒的結構及要達成的NOx轉換效率有關。如果壓降過大，則需要加裝風扇(fan)來操作，將增加操作成本。

3. 處理氣體的溫度及濃度的變動

當氣流中氮氧化物的濃度與溫度極度變動時，將會有操作效率降低的問題發生。

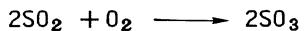
4. 未完全反應的氨氣逸散

在成本的考量下，應注入最適量的氨氣來進行反應。但通常是注入略高於化學計量的氨以便於提高還原反應的效率。但也因此有未反應之氨氣隨著氣流排放至大氣中。

一般操作效率在80~90%之間的SCR設備會排放出10~20ppmv的氨氣。

5. 排放氣體的成份限制與觸媒毒化

當燃燒含硫的燃料時，一般生成的SO₃約佔總硫氧化物的3~5%之間，但SCR使用的觸媒可能會促進SO₂氧化成為SO₃。所進行的反應如下



而未反應的氨氣將會與SO₃反應，在低溫時形成NH₄HSO₄或(NH₄)₂SO₄的沉積而附著在觸媒表面，因而降低觸媒反應效率或是阻塞、腐蝕下游設備，一般可以經由改變熱交換設備的設計，將觸媒浸在熱水中，以溶解硫酸氨鹽來達成去除的目的。另外煙道氣中的SO₂會降低貴金屬觸媒的活性、氣流中的某些成份如鹼金屬、鹵素及重金屬亦可能造成某些觸媒永久性的毒化（特別是都市焚化爐的排氣）。但對沸石類的觸媒而言，以上所提到的觸媒中毒情況，由於所採用的材質不同，對沸石觸媒之影響較不顯著。

6. 觸媒的棄置

釩系及鈦系觸媒在美國當地被認定為有害廢棄物，需加以特別處理與處置，以免衍生其他的環境污染問題。如果觸媒中含貴金屬或是其它具附加價值物質，可藉回收利用來降低操作成本。

7. 氨的儲存

一般氨是以液態氨型態儲存或是以高壓型態儲存於壓力容器中，工廠內需預備有2~4星期的安全存量。但氨在儲存與運輸上會有安全上的顧慮，故需妥善加以安排，特別在臺灣地區因為地價昂貴，工廠可能以高壓儲槽儲存氨氣，一旦氨氣外洩在人口密集區域，後果將極為嚴重。

SCR較不適用處理燃煤或都市垃圾焚化所產生的廢氣上。因其廢氣中的成份極為複雜，如有煤煙(soot)的存在易造成觸媒表面小孔隙的堵塞，繼而降低觸媒的活性。另外部份觸媒因其成份不同，當有鉀或砷存在時將會造成觸媒的中毒，而降低反應效

率。故有各種的改良觸媒的型態或材質的出現。如Englehard & Norton method 使用沸石觸媒，反應溫度可在 510°C 下進行。另外使用二元觸媒成份，同時反應去除多種污染物，可避免觸媒的毒化如W.R.Grace程序即以dual-catalyst系統來同時去除 CO + NOx / SO2 + NOx 的空氣污染物⁷。

未來可能改變觸媒的型式成纖維型態，以避免觸媒表面堵塞的問題發生。或是以低溫觸媒和分子篩觸媒（沸石）為發展方向。有人亦嘗試以氧化銅作觸媒來還原 NOx 與去除 SOx。當排煙中有 SO2 時，此時氧化銅可作為吸收劑，與 SO2 反應成為硫化銅後再氧化生成硫酸銅。可將硫酸銅回收或是再生成硫酸及銅產物。如將銅再加以氧化，則可回復氧化銅的狀態來繼續參與反應。

SCR法具有極高的NOx去除率，但由於本身的成本極高，並且需要以氨氣作為還原劑來去除氮氧化物，以有價的資源（氮）來還原污染物，並不符合節約資源的原則，因此SCR的應用價值在實際的使用上需多加以考量。

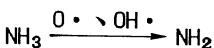
五、選擇性非觸媒還原法

選擇性非觸媒還原法(SNCR)是將尿素或氨等氨基化物溶液注入高溫的煙道氣中，還原 NOx 為 N2 及 H2O。由於此法不需藉由觸媒的作用，可以避免觸媒毒化或堵塞的問題發生，還原劑直接藉由高溫來造成還原反應進行的條件，可減少採購觸媒的成本，所以裝置成本較 SCR 為低。但 SNCR 對於反應的溫度極端的敏感，過高或過低的溫度不但無法去除排氣中的氮氧化物，反而會生成更大量的 NOx。另外還原劑（如 NH3 或尿素）的注入量亦會影響到其處理效率。當操作不當時，除會影響操作效率外，亦會有多量的 NOx、N2O 與 NH3 的排放，造成資源的浪費與環境污染。

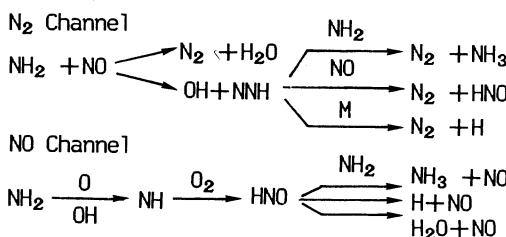
SNCR注入的還原劑（在此以氨作為代表性試劑）在高溫下，首先被解離成極具反應性的 NH2。活化自由基，再與氣流中的 NOx 進行反應，但此法需將反應的氣體溫度維持在一極窄的高溫範圍下，否則無法維持穩定的還原效果，這是 SNCR 最大的缺點所在。

NH2 與 NOx 進行還原反應的機構由於操作條件不同，會有 N2-Channel 與 NO-Channel 兩種不同的反應途徑，而最終產物也有所不同，兩種反應機構所佔的比例，將視反應條件而定。

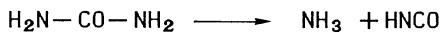
當以氨當成還原劑時，首先進行解離反應，將還原劑解離成活化自由基狀態。



之後反應分成兩個不同的反應途徑進行：



當注入的還原劑為尿素時，所進行的反應機構與氨的反應機構略有不同，說明如下：



N_2O 易於700~950°C時生成，可藉由在氣流中加入氫氣以提高氣流溫度、並產生氫原子來達成去除：



SNCR操作時，注入的藥劑量與溫度是控制反應效率的重要因素，注入較反應當量多的藥劑量有助於提高去除效率。但同時也造成未反應的藥劑排出（大多以氨氣的型態排至大氣中），不僅造成另一種型態的空氣污染，同時也增加操作成本。而理想的SNCR反應溫度需要控制在一極窄的範圍，但使用不同的還原劑也會影響反應溫度，未反應完全的氨氣逸出量也會增加。當以尿素取代氨作為還原性藥劑時，最佳反應溫度較使用液氨時為高，另外氣流中 N_2O 的排出量也會隨之提高。 N_2O 是還原不完全的中間產物，可能是溫度控制不佳或還原性藥劑量控制不當所造成的。在950°C左右 N_2O 的排放量達到最高峰，因為此時 N_2O 的分解速度為最低。使用尿素作為還原劑，會增加氨氣的排出。排煙中如果有氨氣的多量排出，表示注入過量的還原性藥品，且未予以有效的去除所致。要去除排煙中的氨氣，可反應段的後端，注入甲醇或是天然氣與其反應，這也就是為何有兩段式SNCR的原因。雖然使用尿素有不良的副產物產生(NH_3 與 N_2O)，但在操作上，使用尿素遠較使用氨氣來的方便與安全。

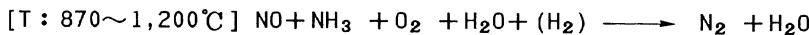
目前已經工業化應用的SNCR控制技術有：

(1) Exxon Thermal deNOx：注入氨還原法

(2) Fuel Tech. NOx-OUT：尿素注入系統

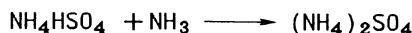
(3) Emcotech：以尿素／甲醇兩段式注入還原法等控制法，簡述如下：

Exxon Thermal DeNOx法的最佳操作溫度在870°C~1,200°C之間（確切溫度為商業機密），依研究顯示若溫度高於1,200°C則有增加NOx排放之趨勢；若低於870°C則會造成未反應氨氣的排放；整個反應程序如下：



此法在操作上，溫度與藥劑注入位置影響反應效果最大。因為氨注入的位置選擇關係到煙道氣的反應溫度和整個反應的滯留時間。研究顯示，由燃燒室頂端的二次加熱器注入效果最佳。

氨注入法亦有其缺點。當煙道氣流中含有高量的硫氧化物時， SO_3 會與 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 形成 H_2SO_4 ，而 H_2SO_4 會再與 NH_3 反應生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 顆粒，其反應式如下：



這將會消耗掉部份的NH₃量，而使去除效率降低。其次，粒狀的NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄會阻塞注入孔，造成注入壓力上升。而H₂SO₄會對鍋爐及熱回收系統造成腐蝕，這些都會增加裝置及操作上的成本。

Fuel Tech deNOx 是利用尿素水溶液或其它還原劑直接注入煙道氣中，在1,700～1,900°F時具有高的氮氧化物還原率，1,500～2,100°F為操作範圍。但有時需注入水以降低反應溫度或是注入氨氣調高反應溫度，改良型式有以1,000～1,500°F的溫度來操作。

Emcotech's DeNOx Urea/Methanol 兩段式deNOx 方式是以燃燒後段直接注入氨氣的方式來進行還原氮氧化物的反應。SNCR在操作時，如果控制不佳，在排氣中可能會造成較高量的氨氣排放。若在氨氣注入部份的後段再注入燃料氣體（如甲醇或甲烷），將可去除過量的還原性藥品，來解決氨氣排放的現象。在實際應用的情況下，未使用甲醇時自煙囪排放的氨量在2.5～5ppm之間，在使用第二段甲醇的注入後，氨的排放量降至1ppm之間。

SNCR與SCR一樣，需要使用氨或尿素作為還原劑使用，這將造成固定操作成本的支出。同時會有多過SCR法的NH₃排放量，這些多餘的藥劑可能造成設備不必要的損壞與環境污染。另外此法有較多量的N₂O 排放，是由於進行的還原反應不完全或燃燒溫度控制不良所致。N₂O亦屬於NOx的一種，排放至大氣後仍會繼續氧化成為其它形態的氮氧化物，此外N₂O也是溫室效應氣體，排放會引發全球增溫的問題，在未來這也可能被列入受管制排放的氣態污染物之一，在評估此項技術時應加以留意。

六、氣態氧化法技術探討

自由基的活性極強，具有相當大的化學反應性，在一般的正常環境下，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氧化還原反應。如H₂O及O₂經過活化之後所產生的OH·、HO₂·、O等自由基與原子，具有相當強大的氧化能力。能使原本反應速率極慢的NOx 氧化過程，在活化自由基的作用，可快速的將NOx 氧化成穩定的硝酸之後再加以去除。另外由氨氣(NH₃)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氣與水。

要產生高能量的電漿狀態可藉由加速自由電子再游離氣體分子來達成。自由電子在極高的電場強度下，於電極週圍的電子會被加速成具有高動能的高速電子，當電子與介質作非彈性碰撞時，可使原本呈絕緣性的物質破壞絕緣性而成為導體。如果在電場作用範圍內，這些電子會再度被加速成快速電子繼續參與碰撞，產生「電子雪崩(electron avalanche)」的現象。這些高能電子再藉由與氣體中的中性分子作非彈性碰撞來傳遞高能量至氣體分子上，此時所獲致能量可以使氣體分子激發(excitation)、離子化(ionization)或產生分裂(fragmentation)成為一群具高度化學反應性的物種，這些活性物種可被用來進行氧化還原反應。在足夠高的電場作用下亦足以破壞氣體的絕緣性質，使

氣體成為導體，同時其他能量亦會以紫外光或可見光的形式釋出，成為輝光放電(glow discharge)。輝光放電所產生的低溫電漿，其電子密度在 $10^9 \sim 10^{12} / \text{cm}^3$ 之間，當時的電子能量平均在 $1\sim 10 \text{ ev}$ 之間，氣體溫度幾乎不受電子溫度的影響⁹。

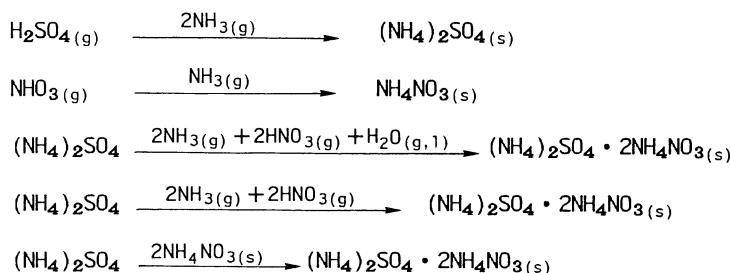
一般煙道氣中部份氣體（如水蒸氣或是氧氣）在強電場的作用下，會產生的自由基為 O 、 OH 、 HO_2 等。這些活化自由基具有相當高的氧化能力，可將氣流中的 NO 加速氧化成 HNO_3 。可能發生的反應機構與反應速率如表 4 所示。

表 4 氣態氧化反應機構與反應速率¹²

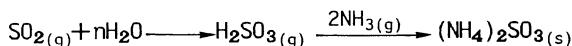
反應機構	反應速率
$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	$5.0 \times 10^{-38} (\text{cm}^6/\text{sec})$
$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$7.0 \times 10^{-32} (\text{cm}^6/\text{sec})$
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^{-14} (\text{cm}^3/\text{sec})$
$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$6.6 \times 10^{-12} (\text{cm}^3/\text{sec})$
$\text{NO}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HNO}_3$	$1.1 \times 10^{-11} (\text{cm}^3/\text{sec})$

依據以上的反應機構， NO 首先會與活性自由基反應生成 NO_2 ，之後所產生的 NO_2 再與 OH 完全反應生成為硝酸（大部份以氣態存於氣流中）或是氧化不完全以 NO_2 型態存在。

反應起始產生之自由基為 OH 、 O 、 HO_2 亦可將氣流中 SO_x 氧化成硫酸，達成 SO_x 、 NO_x 同時移除的目的。被氧化成為的硫酸與硝酸以酸霧的形態存在氣流中，酸霧再與另外注入的氨進行中和反應生成白色的混合粒狀物，主要產物為 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 等成份；酸霧與氨主要反應為：



部份硫酸則以 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{NOHSO}_4$ 的反應型式進行。



在實際的應用上，這些反應可在極短的時間內完成。

以上所列的硫酸銨與硝酸銨微粒生成反應式與圖 2 所表示的微粒生成時間，為氣態酸霧與氨氣相結合的過程。這些微粒如有效收集後將可以作肥料使用，降低整體操作成本，但在許多燃燒產生的煙道氣中，常存在著許多有害物質，如重金屬、PCB 或是其它

有害物質，會造成所生成的微粒利用率降低。因此如要直接應用產生的微粒來作為肥料，在實際的程序上仍有待技術克服。



6.1 電子束處理法(e-beam)

應用電子束以去除空氣污染物的實驗最早是在1970年於日本進行，電子束是利用一電子槍來提供電子加速所需的電場（約75萬伏特至百萬伏特之間），為避免電子在加速過程中與氣體分子作碰撞，使能量以熱的型式散失，所以電子槍內部是一真空狀態。電子槍與廢氣排煙管道是以兩層厚度僅只有 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的金屬薄膜隔開，具有高能量的電子能

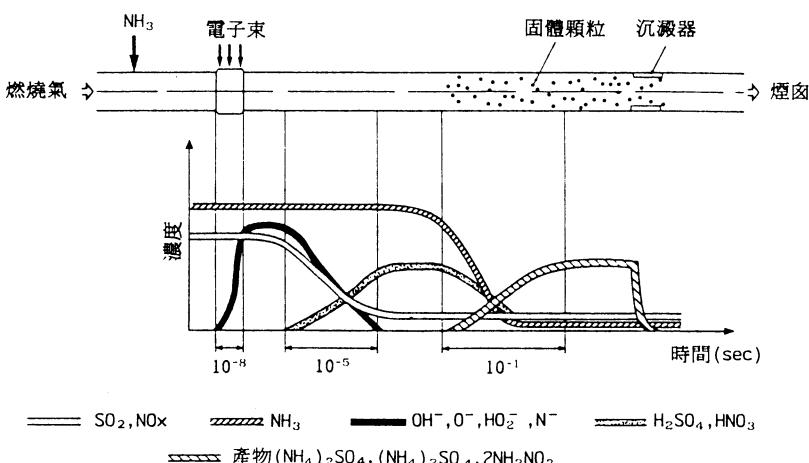


圖 2 電子束各階段時間所進行的反應¹⁰

穿透過這兩層金屬薄膜，進入反應器內部撞擊氣體分子，藉以活化氣體分子產生各種自由基，如 OH 、 HO_2 、 O ，這些自由基再與 SO_2 及 NOx 進行氣態氧化反應，使其氧化成一穩定狀態達到去除的目的。

電子束在操作時有某些風險存在，當以高能量的電子打擊分子時即可能產生X-ray。此外操作時其電子束產生器與排煙道間隔只有兩片金屬箔片，厚度僅有 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。電子束內為高度真空的狀態，外面壓力為正常大氣壓，其間壓差極大造成對薄膜的作用力極大。加上氣流中之懸浮微粒尚未去除（因要去除電子束產生的粒狀副產物，濾袋或是ESP通常接在電子束裝置的後端），可能造成對薄膜的傷害。雖然在設計時有以兩層金屬膜作操作（預防其中一層破裂）、緊急的灑水裝置及立即停機等安全措施。但是一旦電子束與氣體分隔的薄膜破裂時，仍將會造成高溫及高能的電子散失，這對於操作人員與附近環境是極大的風險。另外電子槍未能量產，致使設置成本太高且操作時與氣體碰撞所

產生的熱能將耗費大量的電能，基於以上這些因素，使得應用電子束技術來去除NO_x 的發展仍有待克服¹¹。

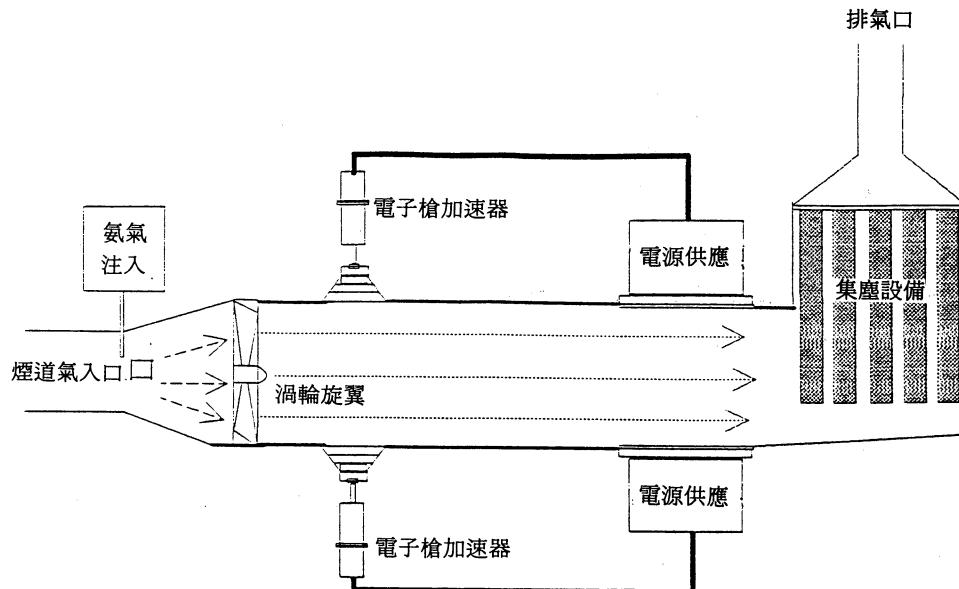


圖3 電子束裝置圖

6.2 介電質放電技術(dielectric barrier discharge)

利用高介電常數的物質作為兩個高電壓電極之間的介質，達到有效產生氣態自由基的目的，此即介電質放電產生的方式。此種放電能量是在介質之間均勻分佈，形成一個均勻的電場，在此情況下，電場所消耗的能量大部份是利用來加速電子，將使能源利用效率大幅提高，且需要的電場強度將遠低於電子束法，適用的範圍也更廣（可以在實際大氣壓下進行）。

介電質放電技術除了能去除氣流中的氮氧化物外，更可同時移除氣流中的硫氧化物成為硫酸，如在反應的後端再以氨中和則效果更佳。依據實驗結果注入氨氣量與硫氧化物的移除率成一比例關係，將使介質放電技術更具有競爭性^{11,12}。目前此項技術已在實驗室中驗證可行，未來如能進行模廠化實驗以確定其實用性及經濟性，未來有可能成為一項全新的NO_x控制技術¹³。

七、結論

由於酸沉降與光化學煙霧等問題日漸受到人們的重視，因此要尋求有效的氮氧化物控制技術，便成為未來有待努力完成的目標。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性的處理方式。

在目前工業上處理氮氧化物最經濟也是最可行的方式是在燃燒室中進行控制，可藉由改變燃料性質、燃料噴嘴、燃燒室的形狀，不同的燃燒控制程序（多段燃燒），注入空氣量，廢氣迴流等方式來減少NO_x的生成量。即使如此仍不可避免的會有NO_x的產生，特別是日益嚴格的環境品質要求。這便需要在排煙管中來加以去除煙流中的NO_x。

現行被公認為對NO_x去除最有效的SCR法，本身即有設備及操作成本昂貴的缺點，此外由於易受氣流中有害物質的毒化，應用的範圍乃受到限制。SNCR法雖然對NO_x去除效果不如SCR法高，但應用的範圍較不受限制、設備成本低、使本法適用於都市垃圾焚化等排放廢氣。SNCR在操作上需要極高的操作技術方能維持在一定的反應溫度範圍內、較高的還原藥劑使用量，這些是SNCR到目前為止有待克服的地方。SCR與SNCR皆需要大量的還原性藥劑使氣流中的NO_x還原成為氮氣與水，以有價資源來去除污染物其經濟性及適用性如何，是另一個值得深思的問題。

氣態氧化法是一用來處理NO_x的新技術，電子束法目前已有實際模廠在操作中，而實驗也證實介電質放電法亦對氮氧化物具有極佳的處理效果，這些新的控制技術在未來實際應用於降低煙道氣中氮氧化物的排放上極具潛力。特別是目前台灣地區對於氮氧化物的控制尚在起步階段，如何開發一項兼顧環保與經濟發展的新技術，將是未來值得努力的目標。

八、參考文獻

1. Seinfeld J.H., Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, A Wiley-Interscience Publication, p. 58, 1986.
2. Ammann, P.R. and Timmins, R.S., Chemical Reactions During Rapid Quenching Oxygen Nitrogen Mixtures from Very High Temperature, AIChE, J.12, p956-963, 1966
3. Joint Army, NAVY, Air Force Thermochemical Tables, 1965.
4. Harrison, B., Diwell, A.P. and Wyatt, M., Controlling nitrogen oxide emissions from industrial source, Platinum Metals Rev., 29, p.50 1985.
5. Boer, F.P., L.L. Hegredus, T.R. Gouker, K.P. Zak, Controlling Power Plant NO_x Emissions, Chemtech, May. 1990.

6. Cobb D., Glatch L, Ruud J. and Snyder S. Application of Selective Catalytic Reduction(SCR) Technology for NO_x Reduction from Refinery Combustion Sources, Environmental Progress, Vol. 10, No.1, p.49~59, 1991.
7. Rhoads T.W., Marks J.R. and Siebert P.C. Overview of Industrial Source Control for Nitrogen Oxides, Environmental Progress, Vol.9, No.2, p.126~130, 1990.
8. Dean A.M. et al. U.S. Patent 4, 507,269, 1995.
9. Cherrington, B.E., Gaseous Electronics and Gas LASERS, Pergamon Press, 1979.
- 10 Baumann, W., Cherdron, W., Jordan, S., Linder, W., Paur, H., Schikarski, W. and Wiens, H., Simultaneous desulphurization and denitrification by the electron beam method(in German), KFK-Nachr., 17, 1985, 191.
- 11 Chang, M.B.; Kushner, M.J.; Rood, M.J., Removal of SO₂ and the NO from simulated Flue Gas Streams Using Dielectric Barrier Discharge Plasmas, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.12, No.4, p.565~580, 1992a.
- 12 Chang, M.B.; Kushner, M.J.; Rood, M.J., Gas Phase Removal of NO from Gas Streams Via Dielectric Barrier Discharge, Environ. Sci. Technol., 26, p.777~781, 1992b.
- 13 張木彬，以氣態氧化法同時去除硫氧化物及氮氧化物之可行性探討，工業污染防治第十一卷第四期，p.45~57，中華民國81年10月。

