

燃燒改善以降低鋼鐵廠的氮氧化物排放— 封盒退火爐和氨燃爐

鄧熙聖* 黃大松**

摘要

本研究探討了如何利用燃燒改善的方式來降低鋼鐵廠中封盒退火爐和氨燃爐的氮氧化物排放。退火爐和氨燃爐的燃料分別副產品燃氣和氨蒸氣；這些燃料均由鋼鐵廠自產。研究結果顯示，退火爐利用燃燒延遲的方式可有效地降低 NOx 排放。這些燃燒延遲技術包括了燃燒器內的空氣分段、空燃不對稱混合、以及爐內空氣偏流。這些方式應用於退火爐分別達到了 60%、40% 以及 26% 的 NOx 減量。至於氨燃爐方面，爐內空氣分段、調整總空氣量以及與副產品燃氣之混燒均能有效地達到 NOx 減量的目的。

【關鍵字】

1. 氮氧化物減量(NOx abatement)
2. 封盒退火爐 (batch annealing furnace)
3. 氨燃爐(ammonia combustion oven)
4. 燃燒改善(combustion modification)

* 中原大學化學工程系副教授

** 中國鋼鐵公司工程師

一、前　　言

燃燒過程中會產生氮氧化物。在大氣中，氮氧化物主要是以一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)的形式存在，因此NO和NO₂被合稱為NO_x⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。由於能源的需求增加，且大部份的能源來自生質和石化燃料的燃燒，加上法規上對NO_x排放的管制日益嚴格，NO_x的減量便成了環保上的一個重要課題^{(4),(6)}。大致而言，固定污染源的NO_x排放約佔了NO_x總排放量的一半。一貫作業煉鋼廠是很重要的NO_x固定污染源；且研究顯示，約有一半的NO_x排放是由燃燒廠中自行生產的副產品燃料而來的⁽⁷⁾。燃燒副產品燃料的設備包括了加熱爐、退火爐和氨燃爐等，且這些設備均是NO_x的重要排放源。在這篇文章中，我們將針對退火爐和氨燃爐的NO_x控制做詳盡地討論，以提供具有類似設備的業者做為改善NO_x排放的參考。

氮氧化物的減量可在燃燒中或燃燒後進行⁽⁵⁾。燃燒後的減量技術主要是藉著還原劑注入煙道氣，加上良好的溫度控制，來達到NO_x的消除。此種技術亦可藉由觸媒來加速NO_x的還原⁽⁴⁾。然而燃燒後的NO_x減量其設備及操作成本通常相當高，且經常會妨礙到正常的運轉操作，所以這方面的技術在本報告中將不討論。至於燃燒技術的改善則有賴精準的空氣及燃料控制及燃燒動力學的應用⁽⁴⁾。燃燒器的改良、煙道氣再循環、水蒸氣注入法、分段燃燒、使用低熱值燃料以及改變空燃比等技術都能有效的降低NO_x於燃燒中產生。這些技術有些都已於鋼鐵廠中應用了⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。在本篇報告中，會影響退火爐和氨燃爐NO_x排放的因素都將被仔細地討論；而由這些討論，我們設法利用燃燒調整的方式來降低NO_x的排放。基本上，燃燒調整是最為經濟的降低NO_x方式，毋需任何改善費用。倘若燃燒調整無法達成目標，本篇報告將推薦合適的技術以進一步降低NO_x排放。

二、NO_x的形成機構

燃燒產生的NO_x中絕大部分為NO。理論上NO的形成機構可分為三類，即熱式(Thermal)，瞬式(Prompt)和燃料式(Fuel)⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。熱式NO主要是由Zeldo-

vich⁽¹⁰⁾所提出的反應機構來解釋。它是空氣中的氮分子在高溫下與氧產生反應而形成NO。Zeldovich所提出的反應機構由以下幾個反應所組成：



由於(R1)反應的活化能甚高，因此它是熱式NO形成的速率決定步驟。假設氮和氧原子在燃燒狀態下其濃度達平衡值。由Zeldovich的機構可得到NO的生成速率⁽⁵⁾：

$$d[\text{NO}]/dt = 1.45 \times 10^{17} T^{-1/2} \times \exp(-69,460/T) \times [\text{O}_2]_{\text{eq}}^{1/2} [\text{N}_2]_{\text{eq}}, \text{mol}/(\text{cm}^3 \text{ s}) \quad \dots \quad (1)$$

在(1)式中，[]代表濃度，其單位為 moles/cm³，而T代表溫度，單位為K。

除了Zeldovich機構之外，熱式NO也會由於在燃燒狀態下O和OH的過平衡而增加生成速率^{(1),(11)}。另外，以下的三分子碰撞亦是熱式 NO的產生途徑：



三分子碰撞後產生的N₂O可繼續與O或H反應而生成NO。總合而言，熱式NO的形成速率是隨著溫度和氧氣濃度的增加而提昇。

瞬式NO的反應機構乃由Fenimore⁽¹²⁾所定義。此機構的啓動步驟為火焰中的碳氫化物自由基與氮分子進行反應⁽⁵⁾。在大部份的燃燒狀態下，產生瞬式NO的主要初始反應為



由反應(R5)中生成的HCN和N可隨後轉化成NO；其轉化反應主要有如下幾個途徑：



在燃燒不含氮的碳氫燃料時。熱式NO的機構受溫度的影響乃大於瞬式的機構，因此在高溫時熱式NO為主要的反應途徑⁽¹¹⁾。在一般燃燒的過程中，擴散火焰的溫度通常是低於預混火焰的溫度，因此瞬式機構在擴散火焰的重要性較高⁽⁵⁾。在中鋼退火爐裡的火焰大部份屬於擴散火焰。然而在大部份的燃燒設

備中若燃燒不含氮的燃料，反應(R1)-(R3)仍是主要的NO來源，所以NO的釋放一般都是隨著空燃比以及火焰溫度的增加而提昇^{(8),(11)}。

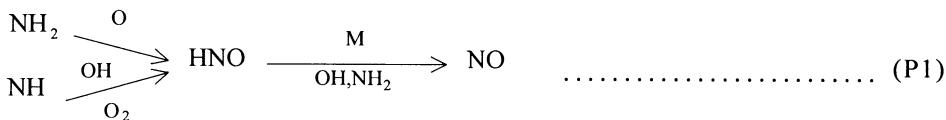
燃料式NO是經由燃料中的氮於氧化過程被氧化而產生^{(11),(13)}。在本研究中副產品燃料和氨氣是各燃燒設備的主要燃料，而這兩種燃料中含氮量頗高，且大部份以NH₃和HCN的形式存在。NH₃和HCN於燃燒中的氧化過程已被Miller和Bowman⁽¹¹⁾詳盡地歸納過。在NH₃的轉化過程中，H原子的脫解是NH₃氧化的第一步驟。在大部份的情形下，氫脫解的反應為



NH₂可繼續與H或OH^{(11),(14),(15)}反應形成更小的amine自由基，



每一種Amine自由基(NH₂、NH或N)都可進行氧化反應而產生NO。其反應途徑如下



Amine自由基亦可與NO反應而形成N₂。



HCN分子的轉化則主要是由 HCN與氧原子的反應所控制⁽¹¹⁾，



以上反應所產生的NCO和NH隨後迅速地與氫原子反應而產生氮原子，



氮原子則可繼續於火焰中反應形成NO或N₂，



燃料式NO的形成與熱式NO相似的地方是其形成速率均隨空燃比的增加而增加；此原因是反應(P3)和 (P7)主導了此二種機構NO的形成速率。然而燃料式NO的形成速率受溫度的影響卻不大^{(1),(3)}。總括來講，在正常的狀態下燃燒副產品燃料，其NO形成的總量是隨著火焰溫度和氧氣濃度的增加而增加。

三、實驗設備

3.1. 封盒退火爐(Batch Annealing Furnace)

本研究所進行的NO_x減量探討乃在中國鋼鐵公司進行。實驗中所使用的封盒退火爐是用於冷軋鋼捲的退火。

圖 1 顯示了本研究所使用封盒退火爐的構造圖。在進行退火時鋼捲須堆疊起來。每個退火爐均具有8個燃燒器。這些燃燒器分成兩列裝置於外罩的底端。在進行加熱的過程中，火焰乃在內外罩間形成。燃燒後所產生的廢氣於內外罩間向上流動，然後匯集於爐子頂端的集氣系統，再經由輸送管送往設置於地下室的排氣系統。此種退火爐的內外罩直徑分別為2.89m和3.51m，而外罩的高度則為6m。

在本研究中，封盒退火爐採用了兩種型式的燃燒器。其中一種是目前現有的燃燒器，為傳統型的燃燒方式。另外一種為低氮氧化物燃燒器。它們的基本構造示於圖 2。當傳統燃燒器進行燃燒時，燃料氣體僅與一道預熱空氣混合，因此在燃燒室內的燃燒強度甚大，火焰溫度也相當地高。另外一型的燃燒器則採用兩段燃燒的方式來降低NO_x^{(6),(16)}。其主燃區(Primary Combustion Zone)乃

在燃燒室內以缺氧的狀態進行反應；二次空氣(Secondary Air，約佔所有空氣量的25%)則由燃燒室旁之耐火磚處送出，與在主燃區未完全燒完的燃料進行反應。

本封盒退火爐所使用的燃氣為煉焦爐氣(Coke Oven Gas, COG)，乃為中鋼煉焦爐的副產品。COG是由~61vol% H₂、~24vol% CH₄、~2.2vol% CnHm、~7.5vol% CO、~2.1vol% CO₂和~3.2vol% N₂所組成，而其平均熱值大約在4300kcal/Nm³。COG完全燃燒所需的理論空燃比約為4.3(By Volume)。除了以上所列出的組成外COG並含有不少量的Ammonia和Cyanides，而這些成份均可與氧反應形成NOx。在本研究的期間內，中鋼COG所含的Ammonia和Cyanides濃度約分別為0.3和0.7g/Nm³。

每個封盒退火爐裝置了一組複熱器，用來將燃燒空氣與廢氣進行熱交換。燃燒空氣於進入燃燒器之前均預熱至530~550°C。兩種型式的燃燒器其COG進口壓力均為200mmH₂O。至於燃燒空氣的壓力則有所不同，傳統型為150mmH₂O，低氮氧化物燃燒器則為250mmH₂O。

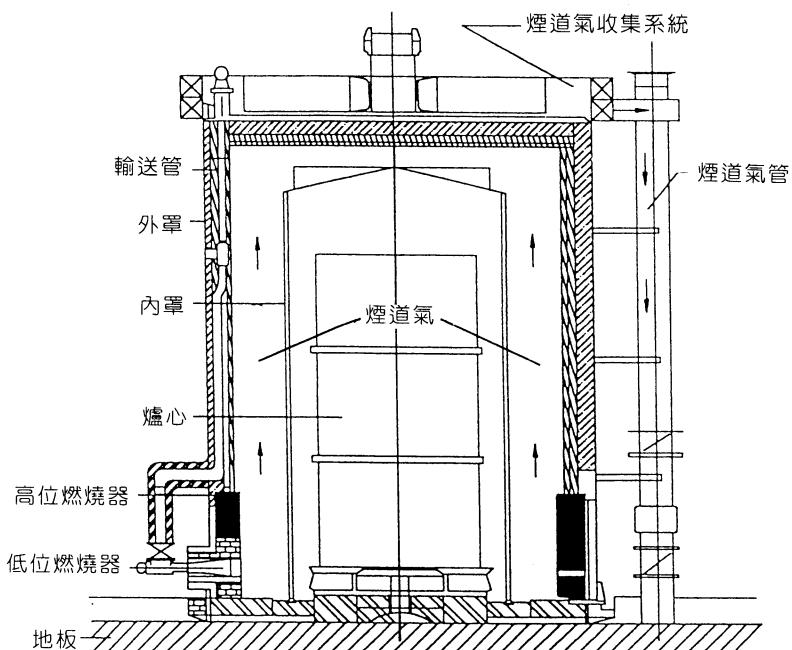


圖1 封盒退火爐(Batch Annealing Furnace)的構造

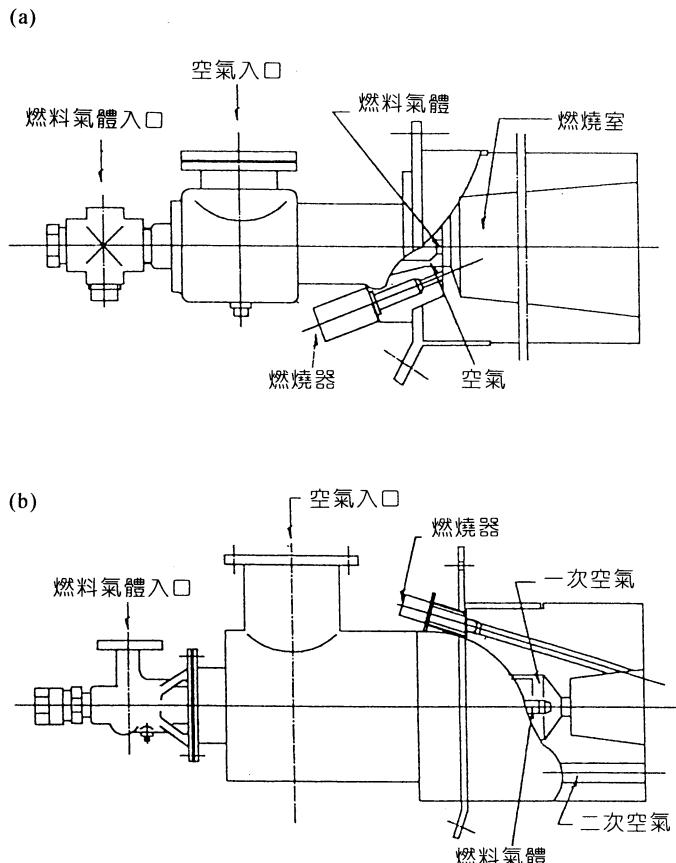


圖2 封盒退火爐所使用的燃燒器

3.2. 氨燃爐(Ammonia Combustion Oven)

由煉焦爐所產生的原始煤氣必須經過一連串的分離及脫除過程以除去煤焦油、氨氣、輕油等雜質，才得以成為可供作燃料的COG，用於廠中進行加熱或產生蒸汽。在中鋼裡，原始煤氣脫氨時所產生的氨蒸氣(Ammonia Vapor)有一部份是被送入氨燃爐燃燒。氨燃爐的構造如圖3所示。此爐的高度為9.2m，直徑為3.5m，其並與一個橫臥式的鍋爐一起運作，可產生40bars的水蒸汽。

氨蒸氣的組成亦相當複雜，其成分為 H_2O ($\sim 60\text{wt\%}$)、 NH_3 ($\sim 23\text{wt\%}$)、 H_2S ($\sim 6.7\text{wt\%}$)、 HCN ($\sim 7.2\text{wt\%}$)和 CO_2 ($\sim 2.3\text{wt\%}$)。完全燃燒氨蒸氣所需

的理論空燃比為1.5(By Volume)。為了減少NOx的排放，氨燃爐基本上已設計成空氣分段的燃燒方式。實驗顯示NOx的排放值受操作狀況的影響非常大，本研究有詳盡的討論。

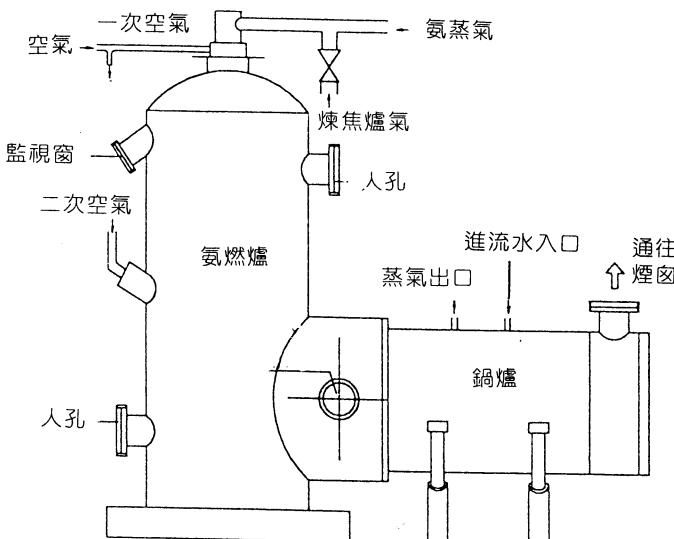


圖3 氨燃爐(Ammonia Combustion Oven)的構造

3.3. 燃燒廢氣分析

在本研究中NOx的檢測是以連續的方式進行。受檢測的廢氣先以Ishibashi GSC-2000 Gas Sampler將其從排煙管中以0.5 lit/min的速度抽吸出來。在進入偵測器前，廢氣的固體微粒和水份已先行於Gas Sampler中除去。廢氣的成分分析乃由Ishibashi NOS-7000 Gas Analyser進行。此偵測器分別利用燃料電池(Zirconia Fuel Cell)和電解電池(Controlled Potential Electrolysis Cell)來偵測O₂和NOx。為了解所偵測的廢氣是否具代表性，在實驗中廢氣的取樣位置改變多次，結果並未發現偵測的數據受取樣位置影響。此篇報告中的NOx值均為無

水狀態且已修正至6%的含氧量。在實驗中亦分析了廢氣的CO含量。分析儀為Dasibi Environmental Corp.3008 CO Analyzer。實驗結果發現燃燒廢氣中的CO值幾乎均在50ppm以下(修正至6%O₂，乾燥態)，因此在本報告中除非特別聲明，各個實驗均以完全燃燒來看待。

四、結果與討論

各種燃燒設備的NOx排放變化相當的大，其變化的情形受到裝置的設計、操作狀況和燃料種類的影響。因此在對各種燃燒設備進行NOx的控制時，對此設備的NOx釋放特性必須先有充分的了解才能決定NOx減量的最佳策略。最基本的特性探討是了解此設備的NOx值如何隨空燃比及負載的改變而變化。以下將分別討論封盒退火爐和氨燃爐的實驗結果。

4.1. 封盒退火爐

本實驗首先探討燃燒器的負載對NOx排放的影響。這個研究是在固定的廢氣含氧量下，改變COG燃氣的進料量來進行。在正常的運轉狀態下，退火爐的每支燃燒器其COG的流量乃控制在20-23Nm³/hr之間。實驗結果顯示，在此運轉情形下，燃燒器的負載(亦即COG流量)對NOx排放的影響不大。因此在本篇文章中，退火爐的燃燒器負載將不會被視為改變NOx排放的因素。

因為先前已提及，COG內含了相當量的燃料氮，所以燃料式NO的反應機構在本燃燒系統中應佔有重要的比例。基本上看來，燃料氮轉化成NO的比率受燃燒器設備和操作條件的影響甚鉅。本研究所使用的COG其Ammonia和Cyanides的含量分別為0.3和0.7Nm³；若將這些燃料氮轉化成NO，則相當於200ppm的NOx會於燃燒廢氣中生成。雖然燃料氮的轉化率在本研究中無法評估，但200ppm的這個數值意味著燃料式NO在本系統中佔有重要的影響。

一般而言，利用燃燒改善來降低NOx的產生，其方式包括了操作調整和設計變更兩種。基本上操作調整是進行NOx減量的第一步驟。操作調整的成效主要由未調整前的操作狀況來決定。操作調整的方式裡，降低過剩空氣是最簡單

的方式。此方法乃是在不產生大量一氧化碳和未燃碳，且不影響火焰長度和火
焰穩定性的前題下，降低過剩空氣的比例^{(4),(6)}。

退火爐的NOx排放隨廢氣含氧量的改變而產生的變化情形示於圖4。圖4
包括了分別使用傳統燃燒器和低氮氧化物燃燒器的結果。實驗的結果顯示廢氣
含氧量的確影響NOx的排放；亦即廢氣含氧量愈高，NOx的排放量愈大。這個
結果意味著在完全燃燒的狀況下，廢氣含氧量應儘量降低以使NOx的排放減
少。而且，除了減少NOx排放的好處之外，降低廢氣含氧量亦可減少由過量空
氣帶走熱量所造成的燃料消耗。雖然低過剩空氣燃燒有明顯的好處，但其降低
NOx的效果仍為有限，讀者應可從圖4傳統燃燒器的結果看出來。

在NOx排放控制技術方面，空氣分段法已被證實是一個有效的方式。在本
研究中此技術亦被應用來降低NOx的排放。空氣分段法的原理是降低主燃區
(primary combustion zone)的可用氧量，因為主燃區是重要的NOx形成區域。
由於燃料在主燃區的燃燒量減少，因此火焰溫度亦隨著下降。所以空氣分段可
減少熱式NO的生成。這個技術可以操作調整的方式來達成，或者改變裝置的
設計，例如以低氮氧化物燃燒器取代傳統燃燒器。

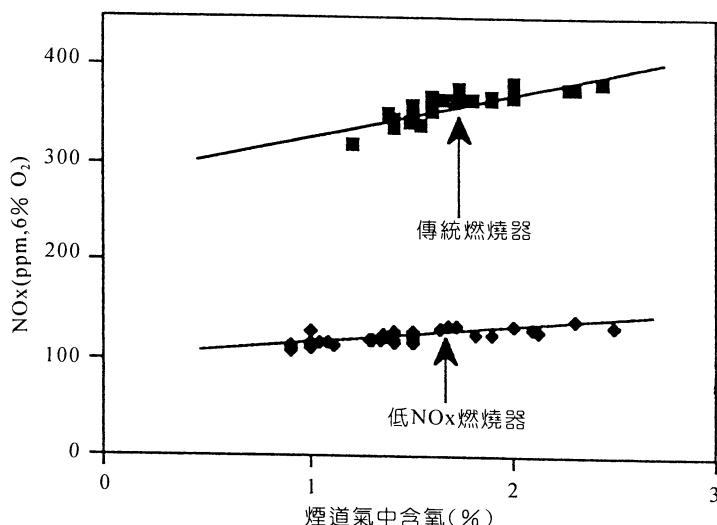


圖4 封盒退火爐裝設不同燃燒器時，NOx排放隨廢氣含量的變化情形

除了熱式NOx之外，燃料式NOx的生成亦是退火爐NOx排放的重要來源，因為其燃料COG中含有不少的燃料氮。燃料氮轉化成NOx的比率受空燃比的影響很大。曾有學者以動力學模擬和實驗發現富燃(Fuel Rich)燃燒有助於降低燃料氮之轉化為NO，但卻會增加NH₃和HCN的生成率^{(5),(11)}。這些學者的研究成果亦發現在燃燒之空燃等值比(air-to-fuel equivalence ratio)介於0.71和0.83之間時，總固定氮(total fixed nitrogen, TFN \equiv NO+HCN+NH₃)的量會有最低值出現。這個TFN最低值的存在是空氣分段法得以降低燃料式NOx的主要因素。基本上，空氣分段法的操作原則即是製造一個富燃的主燃區，且使這個主燃區的空燃等值比接近於TFN最低值。未完成的燃燒可於第二燃燒區以貧燃的狀態完成。通常，幾乎所有由主燃區所形成的TFN均會在第二燃燒區轉化成NO。

本實驗所使用的低氮氧化物燃燒器，其空氣分段的方式已於先前敘述過。然而燃燒器設計的成果主要是依實驗結果而定；依據學理評估的設計和操作條件均需經過性能測試後才能確認其評估的正確性。本實驗中傳統燃燒器和低氮氧化物燃燒器使用時NOx的排放情形比較於圖4。低氮氧化物燃燒器的NOx排放量約比傳統燃燒器低了60%(在1.5%廢氣含氧量時)。因為此低氮氧化物燃燒器主燃區的空氣進量約佔總空氣量的75%，所以由此可以計算出主燃區的燃燒乃在空燃等值比為0.8(1.5%廢氣含氧量時)的狀態下進行。此0.8的數據乃相當接近於以上提及最低TFN時空燃等值比。本實驗結果顯示，經由燃燒器內空氣分段來延遲燃燒，可有效的降低燃燒COG時所生成的NOx，且此技術可有效地應用於退火爐。

為進一步地分析圖4的數據，圖中的NOx值和廢氣含氧量可使用線性方程式將其關聯起來。這些關聯的方程式可表示如下：

$$\text{NOx(ppm, } 6\% \text{ O}_2) = 287 + 42.8[\text{Residual O}_2 (\%)] \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$\text{NOx(ppm, } 6\% \text{ O}_2) = 96.5 + 17.3[\text{Residual O}_2 (\%)] \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

方程式(2)和(3)分別代表了圖4中傳統燃燒器和低氮氧化物燃燒器的關聯式。由以上的方程式可看出傳統燃燒器的NOx排放受廢氣含氧量的影響較大，因為其關聯式的斜率值是低氮氧化物燃燒器的兩倍。

這些現象可被解釋為於低氮氧化物燃燒器的燃燒中，主燃區的等值比接近於TFN最低值，而在此狀況下的TFN值較不受火焰區可用氧量的影響⁽¹¹⁾，因此NOx值改變不大。至於熱式NOx方面，根據方程式(1)，因低氮氧化物燃燒器的火焰溫度降低了，熱式NOx的整體生成速率下降了，所以廢氣含氧量對其的影響也隨之下降。

除了空氣分段的方式之外，燃燒器可利用空氣和燃料非對稱混合的方式來達到延遲燃燒的目地^{(8),(9)}。根據此原理，傳統燃燒器能夠被改造成如圖5所示的構造。改造過的傳統燃燒器有一個經特殊設計的噴嘴，它使得燃料和空氣的射出呈8°角而造成非對稱混合。由於這種設計，燃料和空氣在主燃區的混合受到延緩，使得可用氧氣濃度和火焰溫度同時降低，因此降低了NOx的生成速率。由於這種方式的燃燒器改造其費用遠比重新裝置一個低氮氧化物來的低，所以在這方面的研究值得再進一步進行。

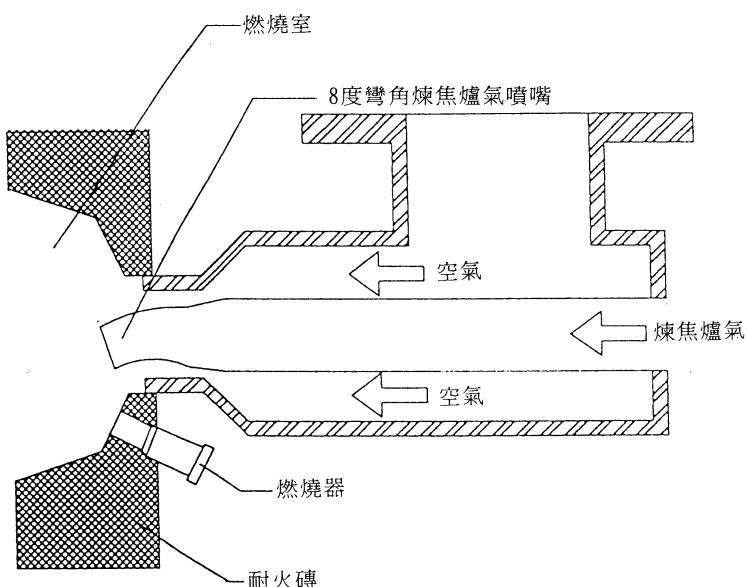
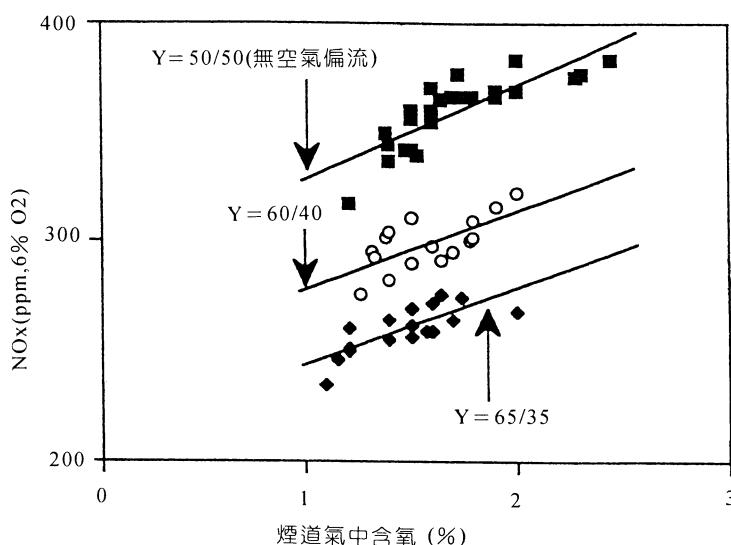


圖5 改變設計後的傳統燃燒器構造(非按照實際比例)

以上的結果顯示出，燃燒在燃燒器內延遲，如空氣分段和非對稱空燃混合等方式，均能使退火爐的NOx有效地下降。至於針對整個爐子的燃燒延遲，本研究中亦有所測試。雖然退火爐本身並未有火焰上方(over-fire)或燃燒器上方(over-burner)的空氣進口來達到爐內空氣分段的目的^{(4),(6)}，燃燒延遲依然能夠利用空氣偏流(air-biasing)的方式來達到。由於退火爐內的燃燒廢氣均是往上升動，因此空氣流偏流的方式是使下層的燃燒器保持在富燃狀態，而上層則是在貧燃的空燃配比。

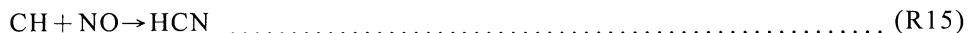
空氣偏流的實驗乃在傳統燃燒器的爐子進行實驗。在以往正常的燃燒情形下，上下燃燒器的燃料和空氣進料量均是相同。經過空氣偏流之後，燃料進量以及整個爐子的空燃比均仍保持相同，但上下層空氣的配比卻有所改變。為了表示空氣偏流的程度，上層空氣量和下層空氣量的比值被定義為Y。NOx的排放量和空氣偏流程的關係被示於圖6。由圖可看出NOx的排放是隨Y值的增加而減少。舉廢氣含氧量為1.5%時為例子，在空氣偏流至Y值為65/35時，約有26%的NOx減量效果。然而當Y值再進一步調高時，爐子便有明顯的CO和未燃碳產生，顯示有燃燒不全的現象。



圖中Y乃代表上層空氣與下層空氣的流量比

圖6 封盒退火爐空氣偏流對NOx排放的影響

在爐子內以空氣偏流來進行NO_x減量的原理與在燃燒器內進行空氣分段的原理是相似的。由於富燃燃燒，下層燃燒器的焰不僅NO_x生成量降低了，且產生了許多強還原性的自由基。COG內含有大量的H₂和CH₄，本系統所產生的自由基很可能為H、C和CH。這些於下層燃燒器產生的自由基會流至上層火焰區完成燃燒，或者能夠與下層或上層已經生成的NO_x進行反應，並將其還原成N₂。NO與自由基的反應會依以下的反應式來進行：



上述反應式所產生的HNO、CN和HCN，部分隨後可轉化成N₂。除了自由基之外，COG內原先所含有CO和富燃燃燒所產生的CO和未燃碳均對NO_x有還原的效果⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。

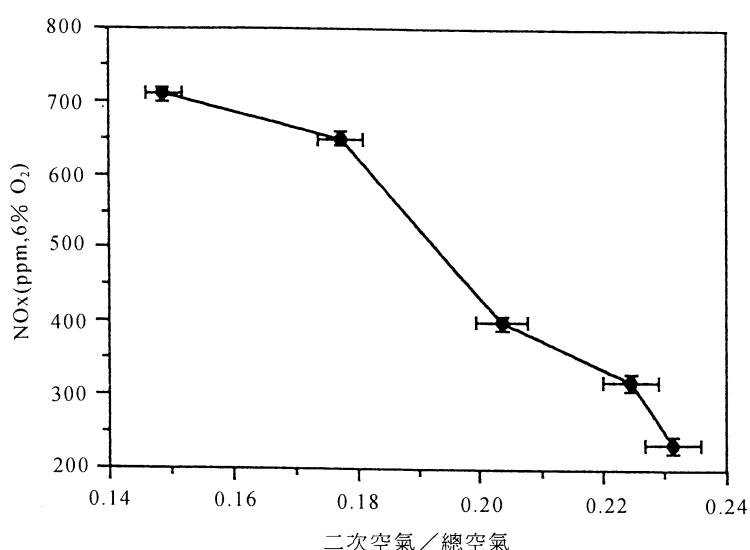
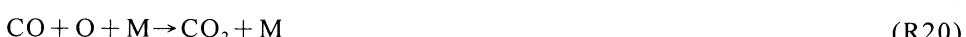
空氣偏流提供了一個毋須改善任何設備的NO_x減量技術。但在應用此技術時須特別注意燃燒是否完全。

4.2. 氨燃爐

在本報告的實驗設備裡已述及本研究中使用的氨蒸氣其含水量高達60wt%。由於高含水量的緣故，氨燃爐內的火焰溫度應比一般燃氣式燃燒器的火焰為低。實際上，氨燃爐內的火焰溫度正常狀態下均低於1300°C。由於這種低溫狀態，我們可以推斷熱式NO的機構並不是氨燃爐產生NO_x的主要步驟。若假設氨燃爐為一栓流反應器(plug flow reactor)，並在1300°C定溫下操作，熱式NO的生成量可由方程式(1)計算出來。計算結果的確顯示熱式NO在此溫度下對整個NO_x的產生並無明顯的貢獻。

氨蒸氣中含有大量的NH₃和HCN，因此根據先前所描述的NH₃和HCN氧化步驟，大量的NO_x可於氨燃爐中產生。為了降低NO_x的產生，氨燃爐已被設計成空氣分段的操作方式。先前已討論過，空氣分段的目的乃在降低主燃區的TFN量。在總空氣量固定的狀態下，改變分段空氣的配比可以測試出空氣分段的NO_x減量效果。圖7的結果顯示出當二次空氣的比例由0.15提高至0.23時，氨燃爐的NO_x排放量由710ppm降至240ppm。此測試的主要目的乃在顯示在分段燃燒的系統中，改變分段空氣的配比對NO_x減量的效果有極大的影響。

為更明瞭在氨燃爐中NO_x生成過程，燃燒火焰中最常見的自由基，如H、O和OH等，與NH₃和HCN分解過程間的相互關係須有進一步的了解^{(15),(22)}。正常的情形下這些自由基的形成是來自於系統中H₂、H₂O和CO分子的形成或解離；其中，最主要的反應步驟為：



固定的操作條件：total air rate = 5750 ± 30 Nm³/h; ammonia vapor rate
= 2020 ± 40 Nm³/h; COG rate = 96 ± 1 Nm³/h.

圖7 氨燃爐二次空氣的配比(secondary air/total air)對NO_x排放的影響

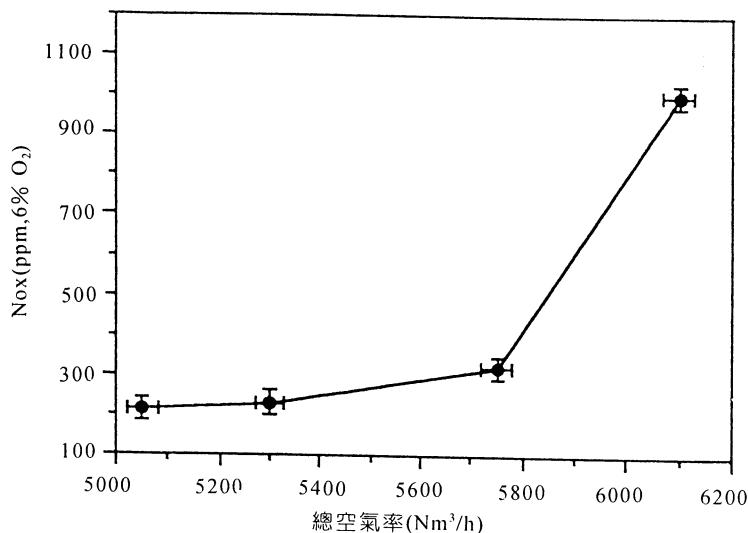
根據Miller and Bowman⁽¹¹⁾的研究，NH₃主要是以(R10)的方式與OH反應而形成NH₂。接下來的反應分成兩大路徑。其中的一的路徑如同(P1)-(P3)所描述，是Amine Radicals(NH₂、NH和N)與氧化性高的物質(O、OH和O₂)反應產生NO。另外一個路徑經由(P4)-(P7)，是Amines Radicals與NO反應，最後NO被轉化成N₂。至於HCN的反應，Glarborg和Miller⁽²²⁾研究了在Flow Reactor

(大氣壓下， $680\text{-}1130^{\circ}\text{C}$)系統下HCN的氧化反應。他們的系統狀況與氨燃爐(差不多 $1150\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ ，大氣壓下)相似。他們的研究推論HCN的主要氧化過程會形成NCO此中間產物，



NCO形成之後，可依當時的燃燒狀況，繼續與O原子形成NO或與NO反應形成 N_2 。

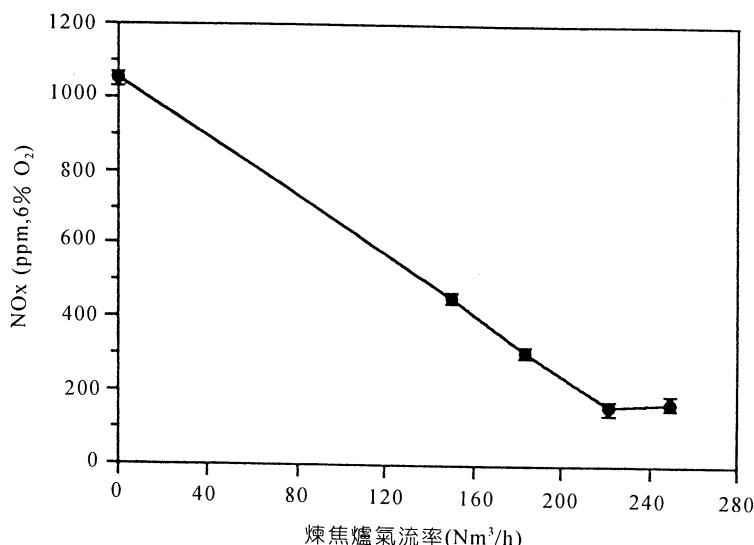
反應(R16)代表著OH和O自由基的形成，而這些自由基是負責 NH_3 和HCN的氧化，其形成速率乃受制於 O_2 的濃度。圖8顯示了總空氣進量對氨燃爐NOx排放量的影響。如同以上討論所預期的結果，NOx排放是隨著空氣總量的增加而提高。於圖8中值得注意的一點是空氣進量有一個關鍵值；一旦空氣進量超過此關鍵值，氨燃爐的NOx排放量便大幅提升。所以在實際操作的狀態下，應儘量避免超過此關鍵值。



固定操作條件： $\text{ammonia vapor rate} = 2020 \pm 40 \text{Nm}^3/\text{h}$; $\text{COG rate} = 96 \pm 1 \text{Nm}^3/\text{h}$;
 $(\text{secondary air})/(\text{total air}) = 0.223 \pm 0.005$.

圖8 氨燃爐的總空氣量(Total Air Rate)對 NO_x 排放的影響

如圖 3 中所示，COG能夠被注入氮蒸氣的管線中，一起參與燃燒。將COG加入燃燒系統中的目的乃是要降低NOx的排放，因為COG含有大量的H₂和CO。當在H₂和CO存在的狀態下，形成H自由基的反應，(R17)-(R19)，以及造成O自由基減少的反應，(R20)，都被加速了。這些反應提昇可增加H的濃度且使得O和OH減量。依據以上所討論的氧化機構，O和OH的濃度降低，可避免NH₃和HCN被轉化成NO。圖 9 顯示了NOx排放隨COG加入量的變化情形。大部分的情況下，NOx排放會因COG的加入而減少。然而當COG的量已超過某個程度在這裡是約220Nm³/h)，NOx排放便不因COG的增加而減少，而有呈持平或稍增加的趨勢。在高COG進量時所發生的這種情形可被歸因於爐內的溫度上升。在本研究中發現，當COG流量為150Nm³/h時，爐子溫度為1210°C；而當COG流量增為220Nm³/h時，爐子溫度上升為1290°C。當溫度上升時，NO的排放增加，部分是由於(R16)可增加O的產生，而另一原因乃是由於NH₃+NO、NH₂+NO和NCO+NO等反應的速率因溫度的上升而下降了。以上的三個反應其反應常數均可表成修正過的Arrhenius式， $k=AT^\beta \exp(-E_a/RT)$ ，而它們的 β 值均為負值^{(1),(16),(23)}。



固定操作條件：ammonia vapor rate = 2000 ± 40Nm³/h; overall air-to-fuel equivalence ratio = 1.45 ± 0.05;(secondary air)/(total air) = 0.197 ± 0.002.

圖 9 氨燃爐的煉焦爐氣進量(COG Rate)對NOx排放的影響

五、結論

本研究瞭解到利用燃燒改善，包括操作調整及重新設計，可以有效的控制封盒退火爐及氨燃爐的NOx排放。以下則是分別對兩種設備所獲致的NOx減量成果做評論。

5.1. 封盒退火爐

傳統燃燒器和低氮氧化物燃燒器其NOx排放值均隨廢氣含氧量的增加而上升。然而低過剩空氣的操作方式僅能減少有限程度的NOx。低氮氧化物燃燒器中的空氣分段燃燒被證實是有效的NOx減量方式。低氮氧化物燃燒器的NOx排放比傳統燃燒器約少了60%。

傳統燃燒器可修改設計成空氣和燃料的非對稱混合來延遲燃燒，以達到降低NOx的目標。修改後的傳統燃燒器約減少了40%的NOx排放。由於此項技術的費用十分低廉，特別適用於傳統燃燒器的改進。

於退火爐中進行空氣偏流亦可延遲燃燒。本系統的空氣偏流可達到26%的NOx減量效果。空氣偏流提供了一個毋須改善設備的NOx減量方式。

5.2. 氨燃爐

燃料式NO乃為本系統燃燒氨蒸氣時的主要NOx生成機構。實驗結果發現爐內空氣分段法可有效地降低NOx的排放。然而分段空氣的配比對NOx減量的效率有極大的影響。

總空氣量的大小對NOx的排放亦有相當大的影響。本系統基本上NOx排放是隨著總空氣進量的增加而提升。

於燃燒中若有H₂和CO的存在可減低NOx的生成。煉焦爐氣中含有相當量的H₂和CO；研究結果發現，氨蒸氣與煉焦爐氣混燒可降低氨燃爐的NOx排放。

誌謝

本研究由中鋼合約82-T1-053256-002505提供經費。工作期間與中鋼賴漢釗工程師和何爍穎副研究員的合作與討論密切，特此致謝。

參考文獻

- 1.Glassman, I., "Environmental Combustion Considerations", Combustion, Chapter 8, 2nd Edition, Academic Press, 1987.
- 2.Benitez, J., "Control of Nitrogen Oxides", Process Engineering and Design for Air Pollution Control, Chapter 6, Prentice-Hall, Inc., 1993.
- 3.Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H, "Pollutant Formation and Control in Combustion", Fundamentals of Air Pollution Engineering, Chapter 3, Prentice-Hall, Inc., 1988.
- 4.Wood, S.C., "Select the Right NOx Control Technology", Chemical Engineering Progress, 1994, 90, p.32.
- 5.Bowman, C.T., "Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation", International Symposium on Combustion, 24th, The Combustion Institute, 1992, p.859.
- 6.Hjalmarsson, A.-K., "NOx Control technologies for Coal Combustion ", IEACR/24, June, 1990, IEA Coal Research.
- 7.Milani, A. and Nelli, D., "Low-NOx Combustion Techniques Applied to Steelworks Plants Firing Gas and Oil", Journal of the Institute of Energy, 1992, 65, p.35.
- 8.Suzuki, T., Morimoto, K., Otani, K., Yamagata, T., Odawara, R. and Fukuda, T., "Development of High Efficiency Burners with Low NOx Emission", Journal of the Institute of Energy, 1982a, 55, p.212.
- 9.Suzuki, T., Morimoto, K., Otani, K., Yamagata, T., Odawara, R. and Fukuda, T., "Heat Transfer Characteristics and Practical Applications of High Ef-

- ficiency, Low NO_x Emission Burners", Journal of the Institute of Energy, 1982b, 55, p.216.
- 10.Zeldovich, Y.B., "The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions", Acta Physiochim, USSR (Moscow), 1946, 21, p.577.
- 11.Miller, J.A. and Bowman, C.T., "Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion", Prog. Energy Comb. Sci., 1989, 15, p.287.
- 12.Fenimore, C.P., "Formation of Nitric Oxide from Fuel Nitrogen in Ethylene Flames", Combustion and Flame, 1972, 19, p.289.
- 13.De Soete, G.G., "Overall Reaction Rates of NO and N₂ Formation from Fuel Nitrogen", International Symposium on Combustion, 15th, The Combustion Institute, 1975, p.1093.
- 14.Vandooren, J., Bian, J. and Van Tiggelen, P.J., "Comparison of Experimental and Calculated Structures of an Ammonia-Nitric Oxide Flame. Importance of the NH₂+NO Reaction", Combustion and Flame, 1994, 98, p.402.
- 15.Zhao, Z.S., Matsuda, H., Arai, N. and Hasatani, M., "Mechanism of NH₃ Oxidation in an NH₃-H₂-O₂-Ar Gaseous System at High Temperature", Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1991, 17, p.828.
- 16.Finke, H.P., "International Experience with Low NO_x Burners", Iron and Steel Engineer, 1995, 72, p.23.
- 17.Garg, A., "Specify Better Low-NO_x Burners for Furnaces", Chemical Engineering Progress, 1994, 90, p.46.
- 18.Mereb, J.B. and Wendt, J.O.L., "Air Staging and Reburning Mechanisms for NO_x abatement in a Laboratory Coal Combustor", Fuel, 1994, 73, p.1020.
- 19.Chan, L.K., Sarofim, A.F. and Beer, J.M., "Kinetics of the NO-Carbon Reaction at Fluidized Bed Combustor Conditions", Combustion and Flame, 1983, 52, p.37.
- 20.Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. and Adschari, T., "Nitric Oxide Reduction by Char and Carbon Monoxide", Fuel, 1985, 64, p.1306.

176 燃燒改善以降低鋼鐵廠的氮氧化物排放一封盒退火爐和氮燃爐

- 21.Teng, H., Suuberg, E.M. and Calo, J.M., "Studies on the Reduction of Nitric Oxide by Carbon: The NO-Carbon Gasification Reaction", Energy & Fuels, 1992, 6 , p.398.
- 22.Glarborg, P. and Miller, J.A., "Mechanism and Modeling of Hydrogen Cyanide Oxidation in a Flow Reactor", Combustion and Flame, 1994, 99, p.475.
- 23.Zhao, Z.S., Arai, N. and Hasatani, M., "Effect of H₂ and CO on the High Temperature, Gas-Phase Formation of NO, NO₂, and N₂O from NH₃", Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1990, 16, p.1180.