

標題：石化廠設廠樣態分析-石化業空汙類別

作者：王尚博

文章內容：

雖然石化業為國內經濟發展貢獻頗多，但也不可忽視污染。由於石化業原料、產品與製程種類繁雜，因此所產生之空氣污染物種類也多。石化業常見的空氣污染物分別為：

1. 粒狀污染物(TSP)：粒狀污染物主要來源分為燃料燃燒、製程、廢棄物燃燒、逸散性排放或經由氣體化學反應而形成。其種類可依其來源及形成機制概分為物理研磨及傳播(微粒直徑大都在 $10\mu\text{m}$  以上)、燃燒灰燼(主要粒徑範圍為 $1\sim 100\mu\text{m}$ )、同相核凝、異相核凝(粒狀物直徑介於 $0.05$  至  $1.0\mu\text{m}$  之間)及液滴揮發後殘留不純物(微粒直徑約 $0.05\sim 20\mu\text{m}$  之間)等。石化業中常用的鍋爐一般是將燃料之燃燒熱傳至水產生蒸氣之裝置，故燃料性質會影響到鍋爐設備之操作及其效率，且對燃燒後空氣污染控制設備之選擇及污染物排放特性有極大影響。鍋爐之粒狀物發生源可來自燃料燃燒、吹灰過程及操作逸散等，茲分別說明其排放特性：

#### (1) 燃料燃燒

燃料於燃燒過程中其所含之灰份，會影響粒狀物產生量。另外燃料燃燒方式亦對粒狀物之產生有相當影響，除此之外，進流空氣率、鍋爐大小、爐床型式、燃燒室設計及燃燒效率等亦是影響排放之因素，不過燃料中之灰分含量為最明顯之影響因素。

在燃燒過程中產生的微粒大致可分為灰(ash)及煙灰(soot)二類，前者的產生主要來自燃料中所含之不可燃物質及無機成份；

後者是燃料中之碳份經熱解成小分子後，再起化學反應產生較大分子，最後累積成非常小的顆粒。換言之，在燃燒過程中所產生的粒狀污染物可分為二類，其一為燃料中不可燃成分所形成的灰，其二為未充分燃燒之碳素所凝結而成的煙塵。目前以燃油鍋爐使用數量最為普通，約佔總數量80%以上。燃油種類包括高級柴油、普通柴油、1~3號重油及4~6號重油等，其含灰份分別為0.01%、0.02%、0.01~0.02%及0.02~0.05%。

## (2) 吹灰過程

在燃燒過程中燃料之某些固體，包括碳及無機灰份，常會附著在熱交換之管壁表面。這些附著物必需被定期清除以避免阻礙熱交換之進行。在燃燒設備操作的同時，一面用強氣流或蒸氣吹除去這些沉積物，所吹除的煙塵（即附著管壁沉積物）隨氣流排出。當操作煙塵吹除器時，噴出的氣流或蒸氣一面旋轉，一面水平地移動而通過管表面。在吹灰過程(in-stroke)，大部份粒狀物被移除排出，結果煙囪排氣中之濃度較非吹灰過程(out-stroke)時大許多，且瞬間粒狀物濃度變化很大。除吹灰過程外，在鍋爐起動時及開關控制的小型鍋爐點火時，亦可看到粒狀物之產生。

## (3) 操作逸散

燃燒剩餘之灰燼及由煙道集塵設備所收集之粒狀物進行裝卸、堆置、運輸等操作過程中，有可能揚起粉塵而造成空氣污染。粉塵揚起的機制主要是微粒與空氣摩擦而脫離，再藉其浮力及氣流而揚起擴散。一般而言，摩擦可能由微粒受機械擾動而引起，如裝卸、運輸等操作；也可能由空氣主動造成，如靜置儲堆的風蝕。當然，經常是兩者同時發生而造成粉塵飛揚。

2. 硫氧化物( $\text{SO}_x$ )：硫氧化物的來源主要是來自於燃料燃燒和工業製程排放。由於石化製程中需要大量的能量和蒸氣，因此多會自行設置鍋爐或發電設施，因為各種燃料(燃煤、燃油或天然氣等)中或多或少都含有機硫或無機硫，在燃燒的過程中這些硫份即會與氧氣反應生成。煤的燃燒所產生  $\text{SO}_2$  大約佔全球  $\text{SO}_2$  釋放量的 70%，通常煤的含硫量約為 0.5~6%，石油為 0.5~3%。硫氧化物( $\text{SO}_x$ )主要是指二氧化硫( $\text{SO}_2$ )和三氧化硫( $\text{SO}_3$ )，其中又以二氧化硫佔比例最高，約佔 90%。二氧化硫是無色，有刺激性氣味的氣體，然而其在遭受污染的大氣中易被氧化形成  $\text{SO}_3$ ，再與水分子結合生成硫酸分子；經過均相或非均相成核作用，形成硫酸氣膠，並同時發生化學反應生成硫酸鹽。硫酸和硫酸鹽可形成硫酸煙霧和酸性降水，造成較大的危害。 $\text{SO}_2$  被視為重要的大氣污染物，主要在於它參與了硫酸煙霧和酸雨的形成。空氣中三氧化硫的存在期很短(大約  $10^{-6}$  秒)，產生後在  $10^{-6}$  秒內立刻和水蒸氣反應形成硫酸。

3. 氮氧化物( $\text{NO}_x$ )：氮氧化物的來源主要也是來自於燃料燃燒和工業製程排放，燃燒時氮氧化物依其生成機構可分為熱式氮氧化物(thermal  $\text{NO}_x$ )、燃料式氮氧化物(fuel  $\text{NO}_x$ )及瞬間式氮氧化物(prompt  $\text{NO}_x$ )等三種，其中會隨著燃燒溫度的升高而增加，且其所產生的廢氣中  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的比例約為 9:1~19:1。氮氧化物會形成 7 種不同的化合物，包括  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  等，然而只有  $\text{NO}$  及  $\text{NO}_2$  是較重要的空氣污染物，大氣的  $\text{NO}$  及  $\text{NO}_2$  的濃度一般以  $\text{NO}_x$  濃度表示。在大氣中只有  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  及  $\text{NO}_3$  能以較穩定的狀態存在。而  $\text{N}_2\text{O}$  為自然排放的氮氧化物，其在同溫層化學物質中具重要性。這些滯留

於大氣中的氮氧化物，主要是會形成化學煙霧機構的中間物，因此對空氣品質的影響就顯得較重要。形成硝酸( $\text{HNO}_3$ )是大氣中氮的重要沈降，而硝酸也是酸雨的主要成分之一。

4. 揮發性有機污染物(Volatile Organic Compounds, VOCs)：一般所指之 VOCs 係在標準狀態下( $20^\circ\text{C}$ , 760 mmHg)，蒸氣壓大於 0.1 mmHg 以上的有機化合物。此外，在「揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」及「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」中對揮發性有機物定義為：係指有機化合物成份之總稱。但不包括甲烷、一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳化物、碳酸鹽、碳酸銨等化合物。大部份之 VOCs 具有高度之光化學反應能力，即在陽光下經由紫外線之照射，排放於大氣中之 VOCs 很容易被氧化，而氧化所形成之游離基(Radicals)，會再與大氣中其他化學成份。在所有之 VOCs 中，並非每一種 VOC 皆有相同之光化學臭氧形成潛勢(Photochemical OzoneCreation Potential, POCP)。美國環保署列舉了 11 種不易參與光化學反應之化合物，扣除這 11 種化合物之外的 VOCs，統稱為反應性 VOC，然而，由於一般環境空氣品質中碳氫化合物之自動連續監測儀器，其監測項目只有總碳氫化合物(Total Hydrocarbon, THC)、甲烷(Methane,  $\text{CH}_4$ )及非甲烷碳氫化合物(Non-methaneHydrocarbon, NMHC)，而 THC 為  $\text{CH}_4$  及 NMHC 之和，其中 NMHC 並未再予以細分，故一般即將 NMHC 等同為 VOCs。整體而言，廣義之 VOCs 即指以氣態方式存在於大氣中之所有有機化合物；狹義言之則為扣除  $\text{CH}_4$  及 CFC 等 11 種非光化反應性之有機化合物。其來源包括在煉油、石化等工業，各種氧化、蒸餾等單元程序與單元操作中的製程排放口與設備元件軸封處等，皆有可

能逸散排放出化學反應狀態中之 VOC；或者在煉油廠、油庫、加油站之貯槽，可能因日夜溫差效應及進出料作用，而由呼吸閥逸散出大量的油品。此外，在加油站加油之同時，或車輛的油箱以及曲軸箱，亦有可能逸散出油品。

## (二) 石化業排放源分析

### 1. 固定源排放

- (1) 燃燒排放廢氣:石化廠中最大廢氣產生源即為燃燒源排氣，包括蒸汽鍋爐、廢熱鍋爐、加熱爐、裂解爐、焚化爐等直接燃燒之熱源，其主要污染排放物為懸浮微粒、硫氧化物，氮氧化物、一氧化碳及微量碳氫化合物。
- (2) 熱排氣:為在製程中需要以空氣或鈍性氣體作乾燥、脫附、純化及冷卻等功能時之製程排氣，其特性即為排氣量大，所含污染物成份極微，主要為有機溶劑、未反應單體或微細粉塵。
- (3) 製程尾氣:製程尾氣種類繁多，其成份亦各異，一般而言，未完全反應之單體或經反應產生之副產品，皆具回收價值。而在製程中加入之載運氣體（CARRIER GAS）或清除用氣體（PURGE GAS），因有機物含量較低，不具回收價值。
- (4) 廢氣燃燒塔:燃燒緊急排放之廢氣，平時點燃母火。

### 2. 逸散性排放

- (1) 儲槽排氣:為石油類高揮發性液體儲存所造成之碳氫化合物排放，主要來源為固定頂槽之透氣與工作損失、浮頂槽之靜置損失與卸料損失；壓力槽及冷凍槽只要有完善之維修，其逸散排放可忽略。

(2) 元件洩漏:煉油／石化製程是由許多設備及管路接合而成，在運轉中時，製程流體（Process Stream）中的揮發性有機物（Volatile Organic Compound），易於從各類機械接合點的隙縫中逸洩出來。

(3) 冷卻水及廢水處理逸散:冷卻水可能因熱交換器設備元件洩漏而受污染，並逸散出來；廢水處理廠亦可能有碳氫化合物之逸散。

### (三) 防止石化業空汙之辦法

#### 1.點排放源之控制

(1) 能源節約與潔淨措施:在製程設計時應用熱交換網路規劃技術，使能源予以充份利用，減少燃料或蒸汽使用量及污染物排放量。另外，燃料優先使用本廠自產不含硫份之燃料氣或天然氣，輔以含硫量 0.5wt% 以下之低硫燃油，可顯著降低污染物之排放量。

(2) 懸浮微粒之控制:不以煤為燃料，故燃燒排放廢氣中懸浮微粒之含量並不高。至於熱排氣部份，因出口溫度較低，可使用旋風集塵器（Cyclone）、溼式集塵器（Wet Scrubber）或袋濾機（Bag Filter）處理。

(3) 硫氧化物控制:設置排煙脫硫設備去除公用廠排氣中之硫氧化物，脫硫率可達 90-95%，使鍋爐排氣中之硫氧化物濃度保持在容許值以下。其他加熱爐裂解爐等則以自產不含硫份之燃料氣、天然氣或低硫燃油為原料，以減少硫氧化物之產生。

(4) 氮氧化物控制:鍋爐或加熱爐皆使用低 NO<sub>x</sub> 燃燒器，以二段燃燒法降低火燄溫度，可減少氮氧化物之產生。而公用廠之燃油鍋爐除裝置低 NO<sub>x</sub> 燃燒器外，另將加裝 SCR 脫硝設備，使鍋爐排氣中之氮氧化物保持在容許值以下。

(5) 碳氫化合物:製程尾氣經回收系統處理後，依其特性可再由下列方式處理。

A. 焚化爐:有害有機物質在中心溫度達 1,000°C 以上之焚化爐中焚化燃燒，破壞去除效率可達 99.99% 以上。

B. 觸媒轉化爐:部份有害有機物質在觸媒轉化下，於 400~600 °C 溫度即可轉化成毒性較低之有機物質，再將之焚化破壞，其去除效率可達 99.99% 以上。

C. 廢氣燃燒塔:緊急排放系統排放之廢氣藉由廢氣燃燒塔將之焚化破壞，其去除率可達 98% 以上。廢氣燃燒塔之控制系統均備有緊急備用電源，且其輔助燃料係由壓力輸送，不致因停電而影響其功能。

## 2. 逸散性排放源之控制

(1) 儲槽排氣控制:石化廠內設置之儲槽有常壓儲槽、壓力儲槽與低溫冷凍儲槽等三類，其排氣控制分別如下：

A 常壓儲槽:儲存蒸汽壓大於 0.5psi 液體之儲槽，採內浮頂儲槽設計；部分固定頂槽則採接送管冷凝回收至製程中或收集至工廠燃氣系統處理。

B 壓力儲槽:儲存物多為氣體，儲槽設有安全閥，超壓時氣體自動經由安全閥排出，經冷凝回收至製程或收集至工廠燃氣系統處理。

C 冷凍儲槽:槽身覆以保冷材，並設置有冷凝系統，將揮發之氣體予以冷凝回收；無法完全冷凝之少量氣體，經密閉管路送至工廠燃氣系統處理。

(2) 設備元件洩漏控制:採用洩漏較低之元件，加強維修管理，並定期以 VOC 攜帶式儀器檢測。

(3) 冷卻水及廢水逸散控制:定期對循環冷卻水進行碳氫化合物之檢測；對較可能產生揮發性氣體的廢水處理單元，採加蓋及密閉抽氣處理，收集至工廠燃氣系統處理。

#### **(四) 處理方式及設備**

對於石化廠排放之廢氣，除採行控制措施以減少廢氣之排放外，對於大型污染源亦有監測系統及措施。

##### **1. 排放源處理系統**

(1) 點排放源：點排放源之廢氣處理方式及設備摘要，見表 1.2-11。

(2) 逸散源：對於逸散排放源，將採行之控制措施，見表 1.2-12。

##### **2. 監測系統**

(1) 點排放源監測：將於焚化爐及大型蒸汽、熱媒鍋爐等設備之廢氣排放管道上，設置自動連續監測系統，監測項目包括不



透光率、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、氧氣、排氣溫度及速度等。

(2) 逸散源監測系統：廠區內將規劃適當地點設置氣體連續監測系統，可監測可燃性氣體及有毒氣體等，所有偵測器的信號全部集中至控制室，且設有警報裝置。

表 1.2-11 石化廠點排放源之廢氣處理方式

排放源	處理方式	處理設備
公用廠蒸汽鍋爐	1.採用低氮氧化物燃燒器，供應不足量燃燒用空氣，降低火焰溫度，減少 NO <sub>x</sub> 之產生，鍋爐出口再加裝 SCR 設備，注入 NH <sub>3</sub> ，利用觸媒將 NO <sub>x</sub> 分解成 N <sub>2</sub> ，使最後廢氣中 NO <sub>x</sub> 濃度更為降低。 2.由 SCR 排放之廢氣進入靜電集塵器中除去粒狀物（必要時）。 3.最後通過 FGD 減少 SO <sub>x</sub> 之排放，而藉 FGD 吸收劑之水洗作用，可再去除部分之 TSP，使濃度更為降低。	1.低 NO <sub>x</sub> 燃燒器 2.SCR 設備 3.靜電集塵器(必要時) 4.排煙脫硫設備
燃油蒸汽鍋爐、加熱爐、再沸器、焚化爐等	採用低氮氧化物燃燒器供應不足量燃燒用空氣，降低火焰溫度，減少 NO <sub>x</sub> 之產生。	低 NO <sub>x</sub> 燃燒器
各製程再生塔、反應器	廢氣經焚化爐高溫破壞後經由廢熱回收設備回收熱能，生產中壓蒸汽供製程使用。	1.廢氣焚化爐或廢液焚化爐 2.廢熱回收設備
製程尾氣	利用觸媒之催化作用降低氧化溫度，將有機物、有害物等燃燒轉化成 CO <sub>2</sub> 及 H <sub>2</sub> O。	觸媒轉化爐
乾燥機	以集塵設備去除粉塵。	多段離心式旋風分離器、濕式洗滌器或袋濾機
各製程尾氣之緊急排放系統	1.以廢氣燃燒塔燃燒後直接排放。 2.部分製程之尾氣先經冷凍回收後，再以廢氣燃燒塔處理。	1.廢氣燃燒塔 2.冷凍機

資料來源：環保署石化業環境影響報告書，台灣綜合研究院整理。

表 1.2-12 石化廠點排放源之廢氣處理方式

逸散	控制措施
泵浦	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.採雙機械軸封(內含高於製程壓力之阻隔流體)，或是具有排氣裝置之軸封(可將外洩氣體導至廢氣處理系統)，或逕採罐型馬達式泵浦或隔膜式泵浦等。</li> <li>2.若無採用前述措施者，定期以 VOC 偵測器(在背景濃度下靈敏度須可測得 500ppmV 之洩漏)檢測或是裝設自動軸封失效檢知器。</li> <li>3.發現洩漏之 VOC 濃度超過美國 40CFR part 60 之規定或以目測發現洩漏時(如液體滴落)則加以標識並予換新或修護，並需在發現後 15 日內修好。</li> </ol>
壓縮機	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.採雙機械軸封(內含高於製程壓力之阻隔流體)，或是具有排氣裝置之軸封(可將外洩氣體導至廢氣處理系統)。</li> <li>2.同泵浦 2。</li> <li>3.同泵浦 3。</li> </ol>
釋壓閥	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.除了緊急釋壓期間外，在一般正常操作情況下，必須不得檢測出有任何的排放(其檢測儀器之靈敏度須在背景濃度下可測得 500ppmV 之洩漏)。</li> <li>2.緊急釋壓結束後，必須在 5 天之內將此釋壓閥回復到正常使用狀態，並加以監測以確保沒有任何排放產生。</li> <li>3.對於芳香烴等類具有優先列管之化合物，其相關之釋壓閥以管線導入廢氣燃燒塔或其他處理系統。</li> </ol>
採樣系統	採密閉循環式採樣系統或採線上分析系統
管線末端之閥或開口管線	在正常生產操作期間需隨時保持在開口管線端加裝雙重閥、蓋子、盲板或塞子。
法蘭	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.依照各種不同化學品之特性慎選墊圈材質。</li> <li>2.以目視、聽覺或嗅覺方法予以定期檢漏。</li> <li>3.同泵浦 3。</li> </ol>
管線上的閥	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.依照各種不同化學品之特性，慎選軸封材質及閥的種類。</li> <li>2.在核准操作前所有管線接頭皆應在最大操作壓力以上做通水或通氣試驗，以確保無洩漏之虞，在做通水或通氣試驗前，各種新裝之閥也須事先加以測試，以防止在其試驗過程中發生洩漏。</li> <li>3.定期以 VOC 偵測器(在背景濃度下，靈敏度須可測得 500ppmV 之洩漏)檢測，以防止洩漏之發生。</li> <li>4.同泵浦 3</li> </ol>
廢水處理	較可能產生揮發性氣體的單元，採用密閉抽氣處理。
冷卻水循環	定期取樣做碳氫化合物之檢測。

逸散	控制措施
儲槽	易揮發之碳氫化合物分別設置氮氣密封或浮頂式儲槽、壓力儲槽、冷凍儲槽，控制措施則包括將排氣抽至廢氣處理系統(如燃燒爐、燃燒塔、滌洗器、吸附槽)或加裝冷凝回收、平衡管設施。
罐裝作業	同儲槽控制措施

資料來源：同表 1.2-11。