

出國報告（出國類別：實習）

赴日本弘前大學學習放射性廢棄物處理相關技術出國報告

服務機關：核能研究所

姓名職稱：郭任淵 助理研究員

派赴國家：日本

出國期間：106年3月10日~106年4月23日

報告日期：106年5月24日

摘 要

本次出國實習目的為赴日本弘前大學官国清教授實驗室學習放射性廢棄物處理相關技術，實習期程自民國 106 年 3 月 10 日至 4 月 23 日，主要在官教授實驗室進行流體化床技術之研究工作，包括相關流體化床系統實驗操作以及參與研究團隊之例行討論，並於公差期間安排行程至東京筑波 AIST、The University of Tokyo 及 Tokyo University of Agriculture and Technology 與學者、教授學術交流，學習設計概念和應用。流體化床技術應用層面廣泛，藉由本次國外實習，提升筆者對於流體化床技術發展之能力，也與國外學者建立交流管道、拓展國際視野，回國後將學習到的知識、技術及實驗研究結果討論紀錄於此公差報告，並歸納實習心得以及建議事項，後續盼積極尋求合作以強化本所在流體化床技術之相關開發與應用。

目 次

摘 要.....	i
一、目的.....	1
二、過程.....	2
三、心得.....	30
四、建議事項.....	33
五、附錄.....	35

一、目的

放射性廢棄物處理、貯存與管理是核能研究所重要任務之一，本所低放射性廢棄物處理廠內建有焚化爐及液體處理廠處理固體、液體放射性廢棄物，配合政府非核家園政策，我國將首次進行核電廠除役作業，可預期未來我國放射性廢棄物處理技術之需求將持續增加，本所亦積極投入核電廠除役及放射性廢棄物處理相關技術研發。

流體化床技術被應用在固/氣、固/液異相間物理或化學程序，流體化操作可使固態粉粒體表現出如流體般地翻滾運動、充分混和，其特色在於具有廣大固相與氣相間接觸面積，提供良好的熱傳與質傳效率，能連續式操作固體物料，應用範圍包括焚化、熱裂解、吸附劑吸附、燃燒、氣化、乾燥、化學反應等等。日本弘前大學官国清教授及其研究團隊具有流體化床技術研究、設計之相關經驗及設備，本次出國實習目的為流體化床系統之操作並以分析儀器進行產物分析，參與研究團隊之討論會議，學習流體化床相關技術發展及其應用。藉由實際參與流體化床實驗設計與實作，並與團隊成員討論實驗過程之現象結果，可獲得不少相關知識，對本所後續發展低放射性廢棄物處理相關技術和環境能源領域開發可作為應用之參考。

二、過 程

(一)行程概要

官国清教授以 North Japan Research Institute for Sustainable Energy (NJRISE) 名義接受筆者至弘前大學北日本新能源研究中心進行流體化床技術訪問研習，提供實驗室資源並請王俊兩老師與筆者一同進行實驗工作，期間隨官教授前往東京於 AIST、The University of Tokyo 及 Tokyo University of Agriculture and Technology 學術交流。

官教授的研究團隊致力於生質物裂解 / 氣化技術 (Biomass pyrolysis/gasification technology) 開發、生質精煉 (Biorefinery) 以及能源材料 (Energy-related material) 之研究，擁有多項反應器設備及分析儀器，如流體化床反應器、快速裂解爐、高壓釜反應器、固定床反應器、Surface area & pore size analyzer (BET)、觸媒分析裝置、氣相層析質譜儀、傅立葉轉換紅外線光譜儀、熱重分析等等，其研究團隊的辦公室及實驗室位於弘前大學北日本新能源研究中心，筆者除 3/13~3/17 前往東京外的研習工作與實驗均在此進行。

日期	行程內容概述
106/3/10 (五)	去程
106/3/11 (六) ~ 106/3/12 (日)	於弘前大學北日本新能源研究所進行研習工作
106/3/13 (一) ~106/3/17 (五)	至 AIST、The University of Tokyo 及 Tokyo University of Agriculture and Technology，進行學術交流、學習設計概念和應用
106/3/18 (六) ~106/4/22 (六)	於弘前大學北日本新能源研究所進行研習工作
106/4/23 (日)	回程



圖 1 筆者攝於弘前大學北日本新能源研究中心。

(二)流體化床之特色與應用

流體化床相較於固定床的優勢在於顆粒混合佳以及溫度控制，流體化的固體顆粒得以直接線上添加或移除以調整觸媒活性、節省更換觸媒的時間，流體化的固體顆粒也有助於反應槽間的輸送、進而達成連續式操作，其它優點還包括系統內溫度較易達到均一無熱點、可將固體循環於雙流體化床達到觸媒連續再生、優良的氣固間質量傳遞及熱量傳遞、因顆粒運動劇烈而可應於處理某些具凝聚性的顆粒。缺點則有：**bubbling bed** 存在氣體 **bypass** 的情形而減少固氣接觸、**riser** 顆粒累積於近壁面處導致不良的固氣接觸、複雜的流態與混合現象使得製程放大不易、顆粒與氣體的 **backmixing** 會導致轉化率低與產物選擇性差、固體粒子動能太大會造成內部構造被侵蝕、觸媒顆粒磨耗損失、粒子挾帶損失或空氣汙染。

通常選擇流體化床的考量在於對系統溫度均勻有需求、高度吸/放熱反應、固體顆粒小、連續式操作、固氣相接觸時間短暫，流體化床操作條件常取決於輸送現象與反應動力學，對於反應迅速的情況會操作於 **fast fluidization regime**，對

於反應較慢的情況則操作於 **bubbling fluidization regime**。工業應用例子包括熱交換、乾燥、**particle coating**、吸附、顆粒分離等物理操作，合成氣製備汽油、鄰苯二甲酸酐合成、1,2-二氯乙烷合成、**Sohio** 法生產丙烯腈等化學合成，氧化鐵還原、二氧化鈦製備、氫氧化鋁燒結等冶金工程，以及煤的燃燒、煤的氯化、流體化床催化裂解、焚化、生質物熱裂解等程序。

低放射性廢棄物處理的目的是將廢棄物轉變為更加穩定的型態、令體積減少、使其中的放射性核種濃縮，以利於後續處理或是更有效率的運輸、貯存與管理並與公眾隔離。放射性廢棄物處理方式的選擇可從技術性與非技術性層面來考量，技術性層面如廢棄物特性(物性、化性、放射性、毒性、生物性影響)、廢棄物總量或產生的速率會影響設施規模、可行的處理技術方案與相容性、處理技術本身的成熟度與安全性、技術的複雜性與維護考量、所用技術對環境的衝擊評估、是否產生二次廢棄物以及其後續處理、廢棄物經處理後體積的增減、性質、是否可排放、會否妨礙其進一步處理等。非技術性的考量則有經費來源、所採用的處理方式其是否合乎經濟效益、考慮能降低成本的辦法、國家政策、是否取得相關管理單位核可、是否有來自民眾、媒體或非政府組織的反對意見。

放射性廢棄物處理方式大致可分為非破壞性(**non-destructive**)及破壞性(**destructive**)，前者如乾燥、蒸發、蒸餾、萃取、吸收、壓縮(**compaction**、**supercompaction**)等，後者如焚化(**incineration**)、裂解、玻璃化(**vetrification**)、電漿處理、氧化、酸處理、溼式氧化(**wet oxidation**)、高級氧化程序(**Advanced oxidation processes**)等。流體化床焚化爐(**fluidized bed incinerator**)以高溫將廢棄物進行燃燒，焚化後產物包括二氧化碳、水、其它氧化物如硫、磷、金屬氧化物等，焚化可有效減少廢棄物體積及重量，一些有毒性的有機物也能被破壞，並將廢棄物轉變為較穩定的型態、不受生物分解，利於進一步安定化處理如固化、玻璃化等，可處理之廢棄物型態很廣泛，液體、固體如塑膠、織物、木材、油、廢紙等均可應用，但需控管廢棄物氯、磷、硫的含量，避免發生氯離子、**P₂O₅**、硫酸等腐蝕現象，

廢棄物燃燒熱不足時可外加輔助燃料以維持溫度，可以加入石灰石到流體化床中吸收酸性氣體，流體化床上方 **disengaging zone** 的設計可確保完全燃燒。廢氣的處理需特別留意，因破壞結構的同時可能產生 **dioxine**、放射性物質釋放，氣流也會挾帶顆粒粉塵，需要廢氣處理設備來防止汙染，**cyclone** 是流體化床常用的固/氣分離裝置，後續尚須裝設 **scrubber**、過濾器、**HEPA** 濾網，並且建立於負壓以避免周遭設施被汙染，另外應確保尾氣降溫以免燒毀過濾器。產生的 **ash** 通常以固化(如水泥)處理以進行後續存放或處置，產生的二次廢棄物包括廢氣處理系統中 **scrubber** 的液體或鹽類、處理尾氣用的過濾器。焚化法硬體成本及維護成本較高，副產物有環境汙染方面的疑慮，雖然有防止汙染的技術，但也增加處理成本。除了流體化床焚化爐外，流體化床蒸氣重組(**steam reforming**)也有被用來嘗試處理低放廢棄物，**THOR®** 設計的處理程序由兩個階段的反應器以及尾氣處理系統構成，第一階段重組器 **Denitration and Mineralization Reformer (DMR)**，操作於約 **725°C**，通入過熱蒸氣使床料流體化，反應器中的液體被蒸發、有機物被破壞分解、硝酸鹽與亞硝酸鹽被轉化為氮氣。固體產物與添加矽酸鋁土 (**aluminosilicate clay additive**) 反應轉化為溶出率低的型態(主要為 **alkali aluminosilicates**)。第一階段形成的氣體(二氧化碳及少量的一氧化碳、氮氣及碳氫化合物(主要是甲烷)等)及挾帶的碳粒會被導入第二階段反應器：**Carbon Reduction Reformer (CRR)**，殘餘的有機物在此階段被反應殆盡，離開的氣體主要為蒸汽、氮氣及二氧化碳。

(三)至 **AIST**、東京大學及東京農工大學進行學術交流

筆者於研習期間隨官教授至位於東京的 **AIST**、東京大學及東京農工大學，與該研究機構的教授及研究人員交流，學習流體化床設計概念和應用。

1. 東京筑波 AIST(產業技術綜合研究所，National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)：筑波在這帶的開發本就為了打造研發重鎮，所以集結了許多研究單位，包括「宇宙航空研究開發機構(JAXA)」、「物質・材料研究機構(NIMS)」、「氣象研究所」等等。筆者隨官教授拜訪筑波 AIST 的 Department of Energy and Environment / Research Institute of Energy Frontier / 碳素資源轉換程序團隊。碳素資源轉換程序團隊由松岡浩一博士帶領，松岡博士先對 AIST 研究機構進行簡介，AIST 的研究院所分布於整個日本，主要功能是作為連結學術研究與工業化之間的橋樑(valley of death)，研究領域廣泛(7 大領域)，每領域下有許多部門，部門下又有許多研究團隊，松岡博士的研究團隊的研究題目包括煤炭氣化(使用雙流體化床)、加壓流體化床燃燒爐處理污水污泥(pressurized fluidized bed combustor to treat sewage sludge)、甲烷轉製苯(catalytic conversion of methane to benzene in fluidized bed)等，其實驗室有幾組流體化床包括 pressurized fluidized bed。張戰国博士也帶領我們參觀了實驗室，並介紹許多甲烷轉製苯方面的研究，流體化床反應器可應用於此程序，利於一面反應一面再生，張博士也有進行脫氮(NO_x)方面的研究、製備脫氮材料。
2. 東京大學(The University of Tokyo)：筆者隨官教授拜訪生產技術研究所、能源工學連攜研究中心、機械/生体系部門堤敦司教授的研究團隊，堤教授是日本知名的流體化床研究方面的大師，他們和筆者分享了 downer、bubbling fluidized bed、riser 三者組成的流體化床系統建造經驗，以及熱回收於其中的應用，也介紹實驗室中的設備如 Biomass dryer (fluidized bed dryer)、CO₂ 吸附流體化床、不同溫度下生質物分解產生的液體產物的分析設備，堤教授的團隊正嘗試結合生質物氣化爐與固態氧化物燃料電池(SOFC)，預期發電效率可比使用 heat engine 還好。

3. 東京農工大學(Tokyo University of Agriculture and Technology)：筆者隨官教授拜訪化學工程系伏見千尋教授，伏見教授的研究議題主要有二：(1) Efficient Utilization of Coal by Gasification、(2) Bio-fuel Production from Microalgae with Nutrients Recycle。第一個研究議題目 Efficient Utilization of Coal by Gasification 利用 downer 將煤炭進行熱裂解產生氣體、tar 及固體 char，結合廢熱利用以提高發電效率(Energy recuperation)。其中 tar 的分離與處理是挑戰之一，tar 需分離、移除以免對流體化床造成影響，或者阻塞，並需進一步處理轉製(例如 tar reforming)成其它產物(氣體或生質油)來利用。目前教授完成 downer，其它部分還有待開發。另一研究主題 Bio-fuel Production from Microalgae with Nutrients Recycle 乃是提供陽光、養分養殖 microalgae、提取 bio-oil 並轉化為 biofuel。

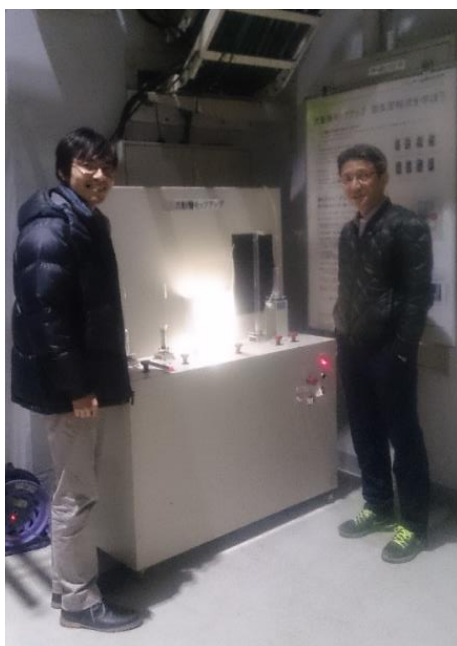


圖 2 與松岡浩一博士(左)、張戰国博士(右上)及研究人員合影。

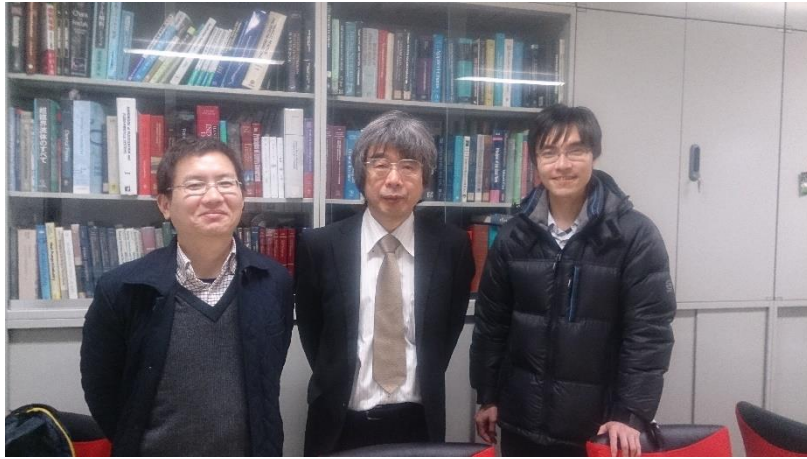


圖 3 與堤敦司教授(中)、官国清教授(左)合影。

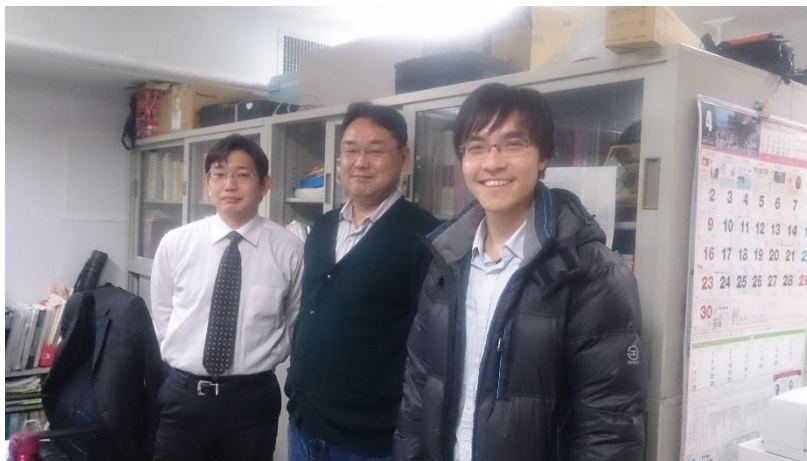


圖 4 與菅蔗寂樹教授(左)、石束真典研究員(中)合影。

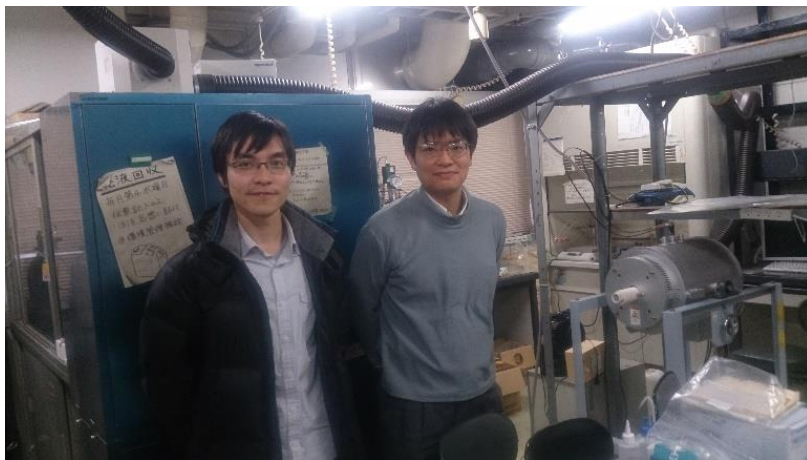


圖 5 與伏見千尋教授合影於實驗室。

(四)流體化床系統實驗研究

筆者和王俊麗老師使用官教授實驗室內的流體化床系統進行焦炭(char)氣化實驗。生質物氣化有兩種主要操作模式：direct process 以及 indirect process，direct process 之 gasification agent 由純氧氣或空氣或水蒸氣組成，部分原料可經由燃燒反應(combustion)產生熱以供給氣化反應(屬吸熱反應)所需能量，故反應器可為自熱式(autothermal)；indirect process 的 fluidizing agent 通常為水蒸氣，可產生低位發熱量(Lower heating value)較 direct process 為高的氣相產物，但程序需外部供熱(allothermal)。本實驗以自熱式流體化床反應器(autothermal fluidized bed reactor)作為操作條件設定，目的為產生低位發熱量達發電目標之氣相產物。

1. 焦炭前處理與組成分析

實驗使用的焦炭(岩手切炭)先經過破碎、過篩，控制大小於 0.5~1 mm 或 0.25~0.5 mm，床砂為矽砂，平均粒徑 0.19 mm 或 0.3 mm。使用前以 100 °C 烘箱乾燥。焦炭經過熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)結果如圖 6，從 DTA 曲線可知前期略為失重部分為水分及 Volatile matter，溫度區間 400~600 °C 可以觀察到放熱現象，此區間之失重為 Fixed carbon 發生燃燒所致，焦炭之 Proximate analysis 列於表 1。

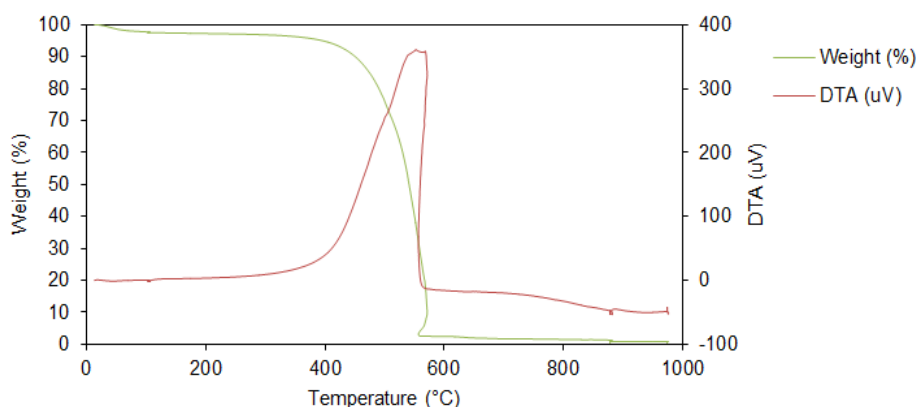


圖 6 焦炭熱重分析。

表 1 焦炭之 Proximate analysis

Proximate analysis (% wt, wet basis)	
Moisture	2.5
Volatile matter	0.7
Fixed carbon	96.0
Ash	0.8

2. 流體化床系統介紹

流體化床系統如圖 7 所示。流體化床反應器位於電熱管加熱裝置之中，藉由溫控器設定及測量反應器外圍電熱管溫度，另有一熱電偶位於反應器內，量測反應器內實際溫度。氣體來源目前有氮氣、氧氣以及水蒸氣，氮氣由「氮氣發生器」提供，氧氣來自高壓氣體鋼瓶，水蒸氣以水蒸氣產生器提供，並可調節水蒸氣量。床砂、料源位於流體化床上方，以 screw pump 入料，控制泵轉速來決定入料速度，反應器的床高由一側管控制，過高會排出，入料和出料達平衡時可使床高固定。氣流由下而上進入流體化床反應器，原料與床砂在反應器內發生流體化的現象，受熱並與水蒸氣或氧氣發生反應，氣體產物由上方出口經過旋風分離器(cyclone)，所挾帶的固體顆粒被分離而出，氣體產物經過三級冷凝裝置(三個 impinger)降溫，接上抽氣泵將少量氣體通往 GC 以在線測定其組成成分，剩餘絕大部放氣體產物則繼續流向乾燥劑、冷凝器，以確保其中的液體均被除去，乾燥的氣體產物最後由 dry air flowmeter 量測流量。

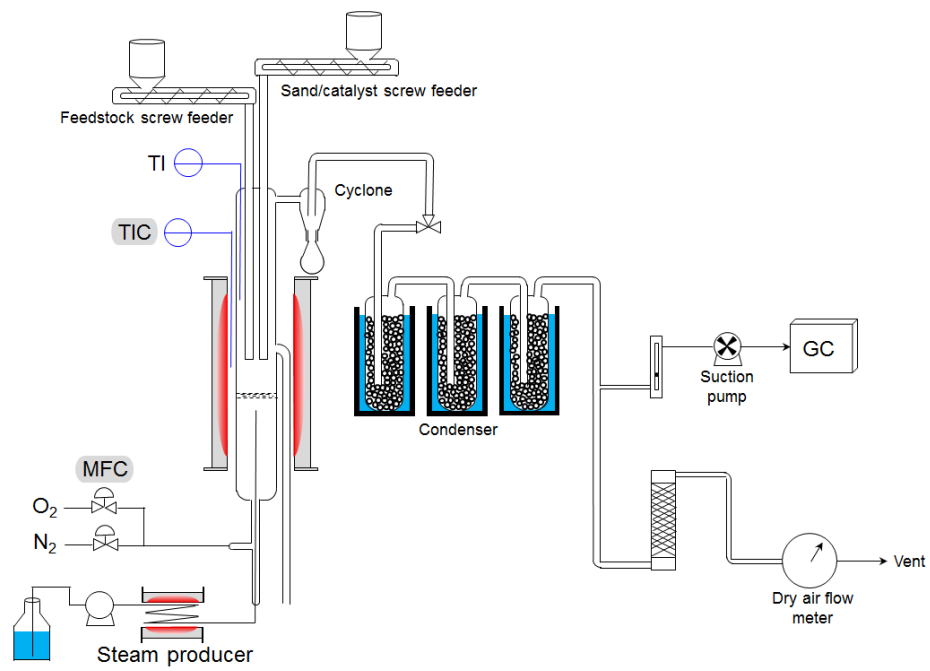


圖 7 流體化床系統示意圖。

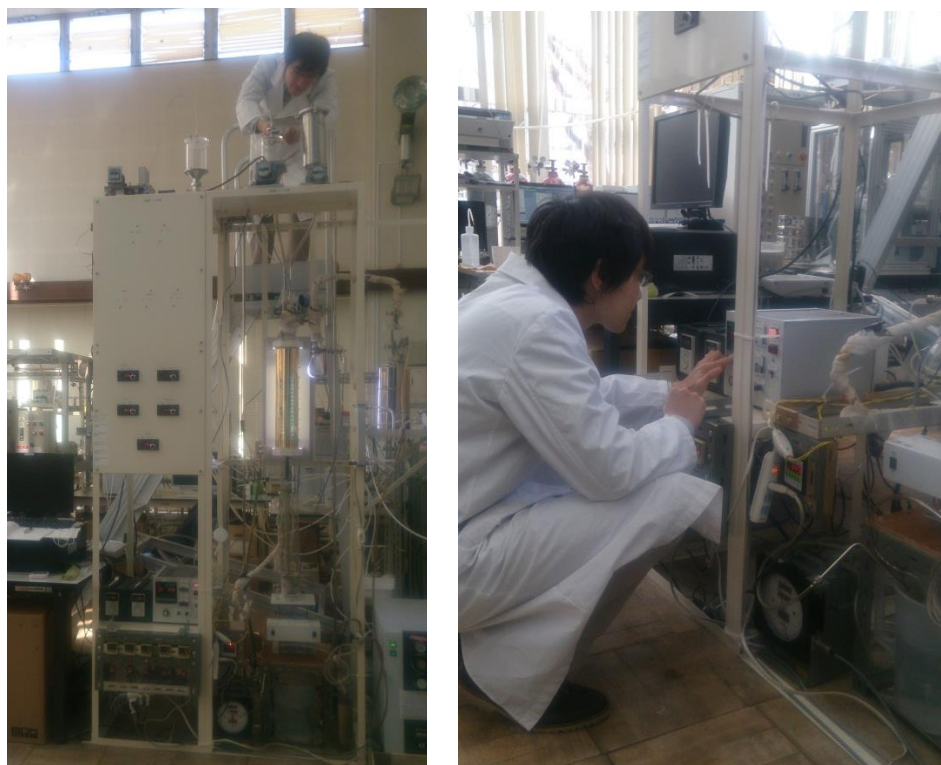


圖 8 流體化床實驗操作。



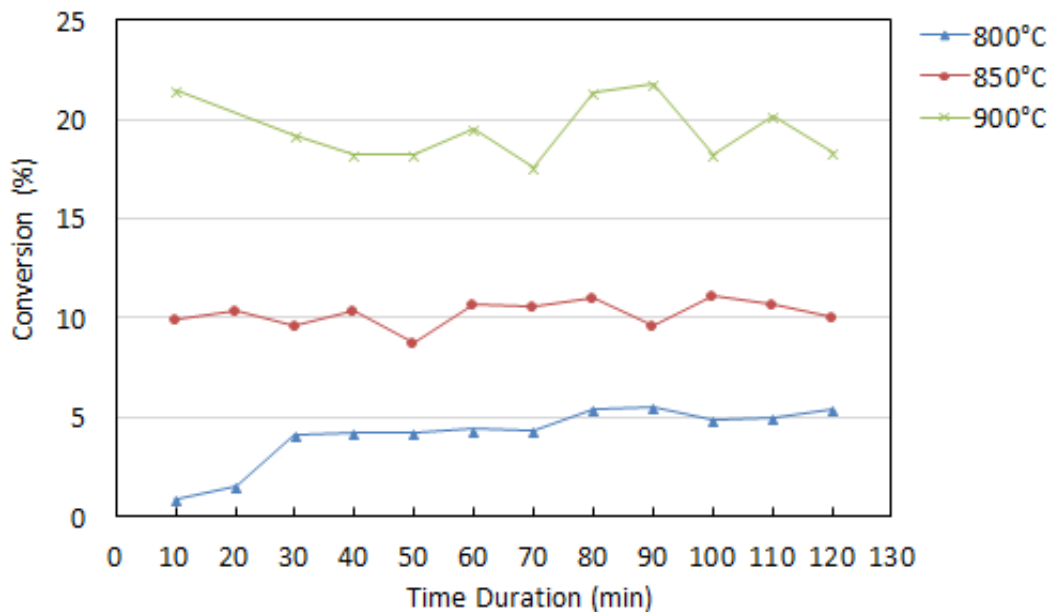
圖 9 氣相產物 GC-MS 分析。

表 2 實驗操作條件

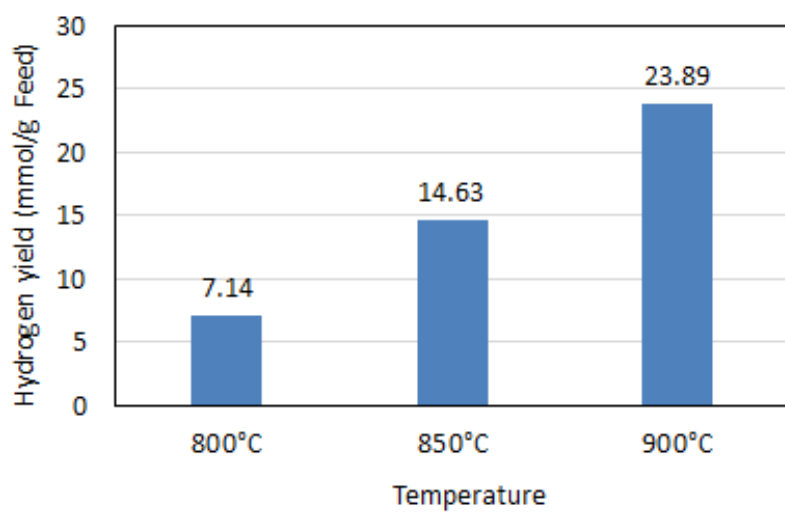
編號	焦炭		底砂		N ₂ 流量 (L/min)			設定溫度 (爐外溫度) (°C)	爐內溫度 (°C)	水蒸氣流量 (mL/min)	O ₂ /C mole ratio	結果圖
	粒徑 (mm)	入料速度 (g/min)	平均粒徑 (mm)	入料速度 (g/min)	反應器	char 進料器	Sand 進料器					
1	0.5~1	0.068	0.19	0.708	0.75	0.434	0.445	800 850 900	782 833 883	0.1	0	圖 10
2	0.5~1	0.068	0.19	0.708	0.75	0.434	0.445	900	883	0.1 0.05	0	圖 11
3	0.5~1	0.0495 0.0495 0.0693 0.0693 0.0693 0.0693	0.19	0.708	0.75	0.15	0.15	900	883 887 883 887 887 887	0.1	0 0.28 0 0.2 0.225 0.25	圖 12
4	0.5~1	0.0495 0.099 0.099 0.099 0.099 0.099	0.3	0.694	1.2	0.15	0.15	900	884 884 888 890 892~897 894~905 -	0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1 0.2	0 0 0.2 0.3 0.5 0.63 0.2	圖 13
5	0.25~0.5	0.102	0.19	0.708	0.75	0.15	0.15	900	889 891 885~896 900 906~908	0.2	0.15 0.2 0.3 0.5 0.7	圖 14
6	0.25~0.5	0.102	0.19	0.708	0.75 0.75 0.75 0.75 0 0	0.15	0.15	900	890 891 890 890 889 890 883	0.15 0.2 0.25 0.3 0.4 0.5 0.5	0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0.2 0	圖 15

3. 不同溫度下進行氣化實驗之結果比較

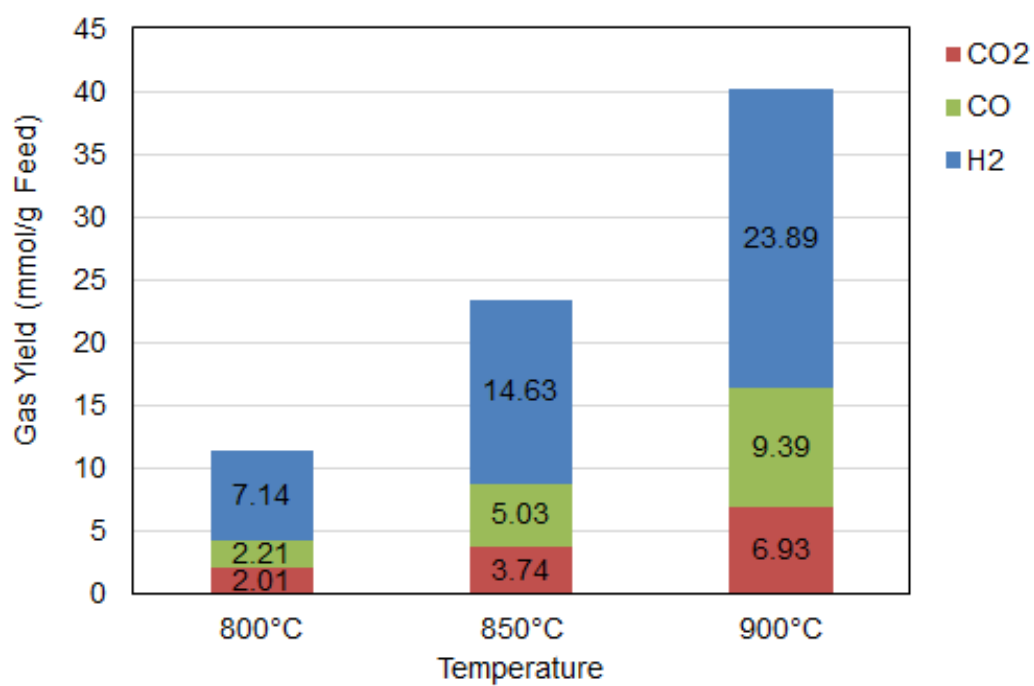
設定溫度於 800 °C、850 °C、900 °C 時焦炭轉化率隨時間的變化如圖 10(a)，三者之中 900 °C 的條件下有最高的焦炭轉化率，取穩態(溫度達設定值一小時之後)的實驗結果計算平均值，設定溫度 800 °C、850 °C、900 °C 下的焦炭轉化率分別是 5.06%、10.52%、19.47%，較高的轉化率意味著較多的氣體產物。圖 10(b)是在各設定溫度下每公克焦炭入料量產生的氫氣(mmol/g Feed)，其趨勢和轉化率一致，溫度提高則轉化率上升，氫氣產率也隨之增加，圖 10(c)是整體氣相產物產率隨溫度之變化(將氮氣除外)，氫氣、CO 和 CO₂ 是最主要的成分，且同樣在 900 °C 時產量最大，各成分所占比例如圖 10(d)所示，組成比例隨溫度的變化並不明顯。依據實驗結果計算低位發熱量(Lower heating value)，設定溫度 800 °C、850 °C、900 °C 時之低位發熱量分別為 0.1、0.22、0.37 MJ/m³，焦炭轉化率及氣體產物如氫氣、CO 產率之提升有助於增加低位發熱量，不過以 gas engine 順利發電所需熱值 4.6 MJ/m³ 而言，目前氣相產物產率均過低。由於 900 °C 下有最高的轉化率、氣體產率及熱值，因此可選定此溫度以進行後續實驗並調整其它參數。



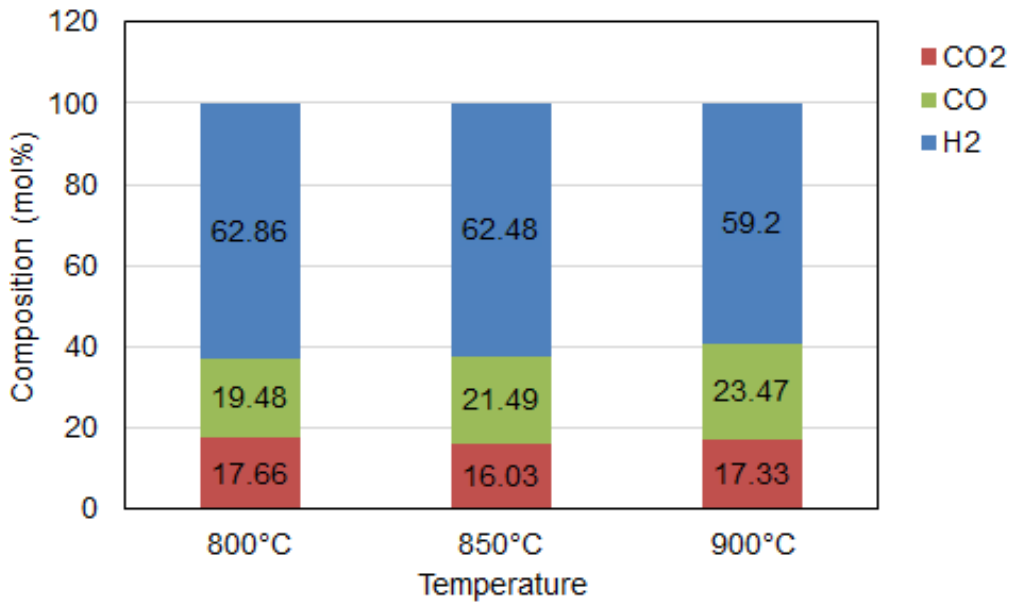
(a)



(b)



(c)



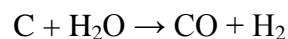
(d)

圖 10 (a)不同溫度對半焦轉化率之影響。(b)不同溫度下之氫氣產率。

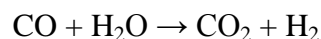
(c)不同溫度下之氣相產物產率。(d)不同溫度下之氣相產物組成。

4. 不同水蒸氣流量進行氣化實驗之結果比較

水蒸氣是焦炭氣化的反應物之一，其流量勢必影響焦炭氣化程度，圖 11 (a) 是在設定溫度 900 °C 時，水蒸氣流量為 0.05 及 0.1 mmol/min 之焦炭轉化率，考慮焦炭進料速率為 0.06825 g/min，並假設焦炭組成元素為碳，則在水蒸氣流量為 0.05 及 0.1 mmol/min 時之 H₂O/C 莫耳比分別約為 0.5 及 1，實驗結果顯示水蒸氣流量 0.1 mmol/min 之焦炭轉化率明顯高於 0.05 mmol/min。圖(b)、圖(c)、圖(d)分別是氫氣產率、整體氣相產物產率、氣相產物組成，氫氣產率、整體氣相產物產率均在水蒸氣流量 0.1 mmol/min 時較高，CO 和 CO₂ 的產率也都增加，考量氣化反應：



這解釋了氫氣和 CO 產率的提升，不過水蒸氣流量調升時可能也促進了 water-gas-shift reaction：



而造成 CO_2 的產率也增加。提高水蒸氣流量有助於氣化反應發生，除了當量比外，應尚與氣流中水蒸氣濃度有關，濃度提高理論上也有助於氣化，這代表著水蒸氣流量仍有上調的空間。

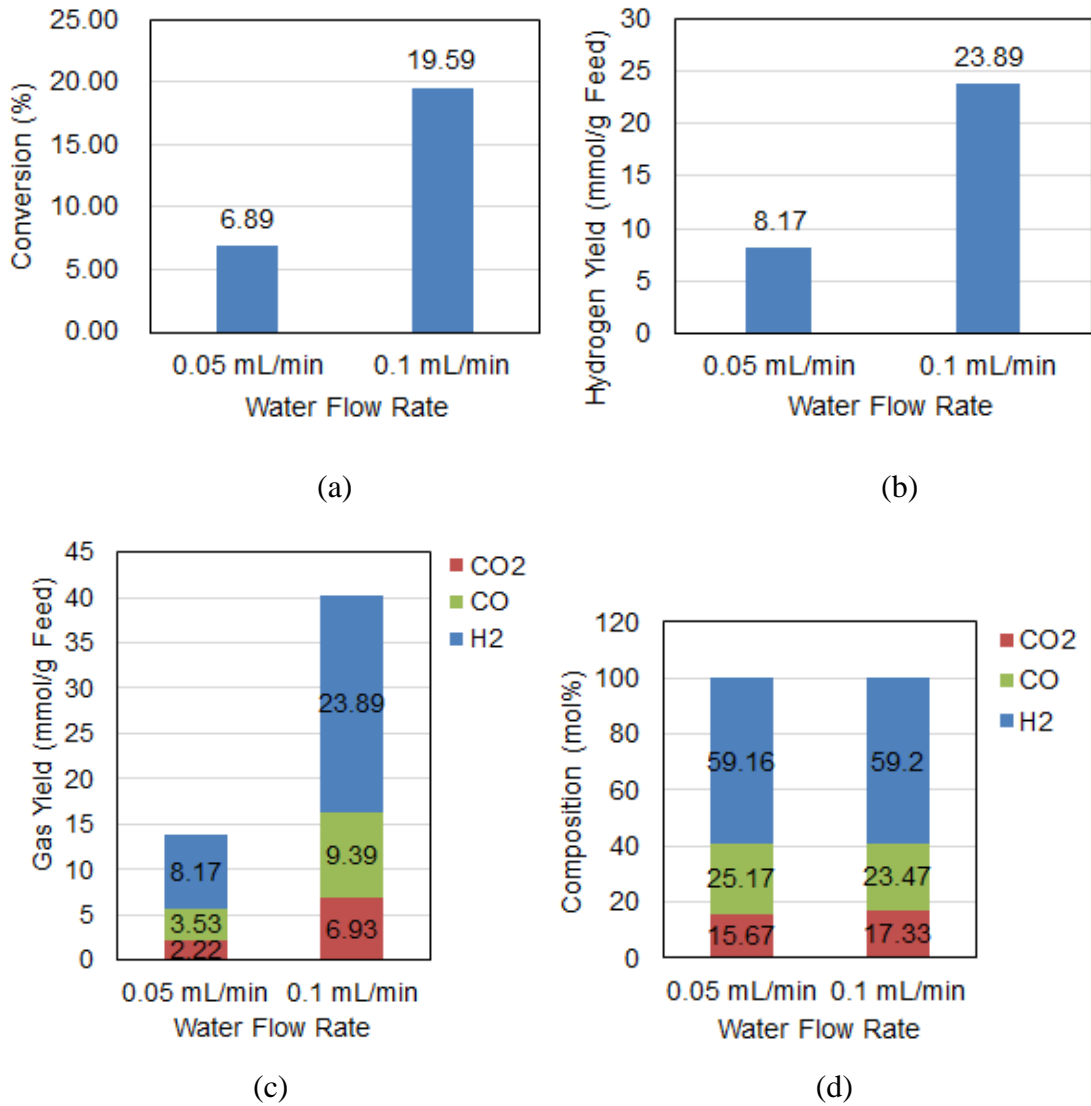
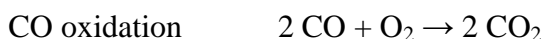
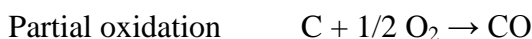


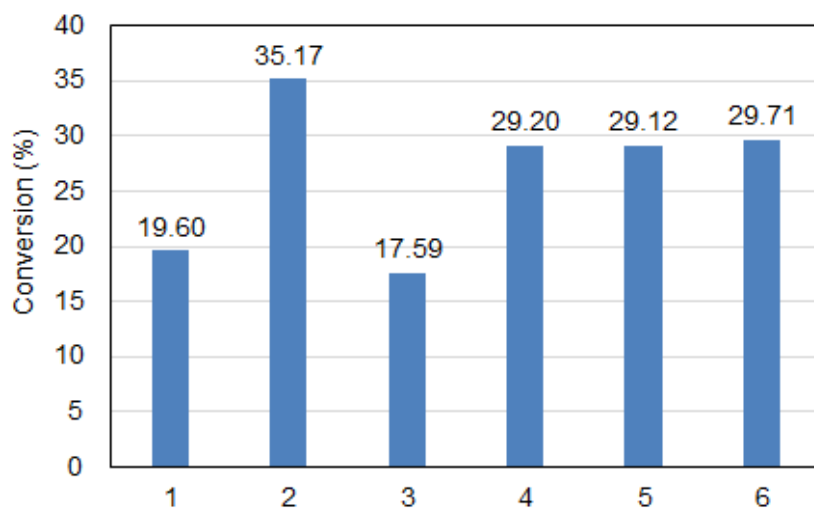
圖 11 (a)水蒸氣量對半焦轉化率之影響。(b)水蒸氣量對氫氣產率之影響。(c) 水蒸氣量對氣相產物產率之影響。(d)不同水蒸氣量之氣相產物組成。

5. 氧氣/碳莫耳比(Oxygen-to-char ratio)對氣化之影響

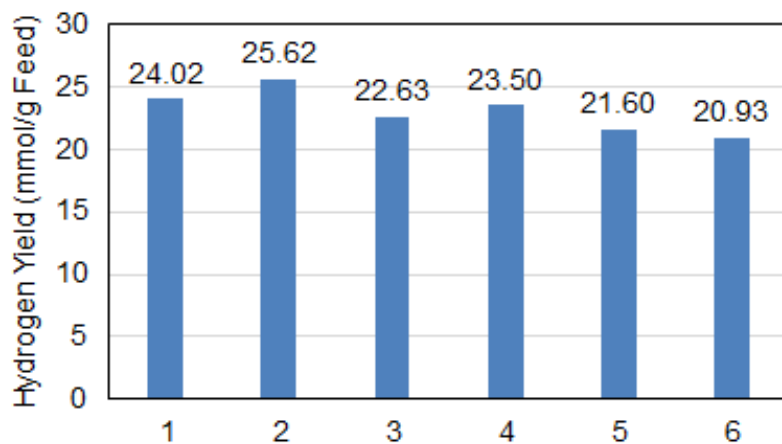
若在氣流中加入氧氣，依氧氣量的多寡會發生不完全燃燒甚至完全燃燒，包括下列氧化反應：



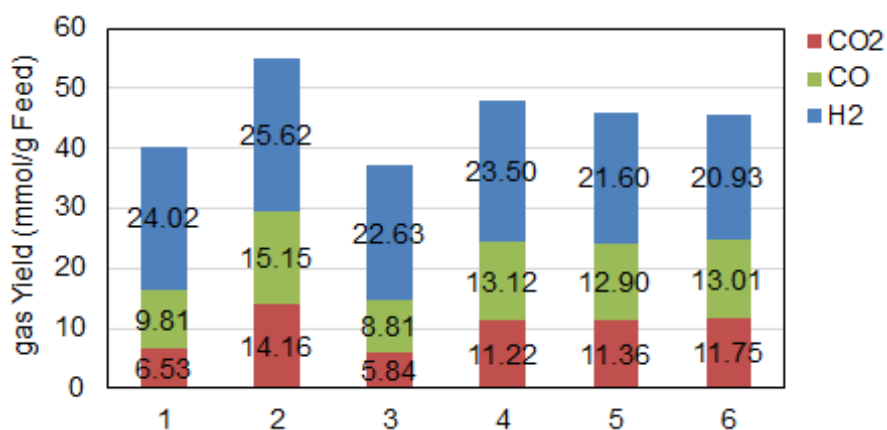
以不同的氧氣/碳莫耳比進行氣化之焦炭轉化率如圖 12(a)，加入氧氣之後，轉化率明顯提升，圖 12(b)是每公克焦炭的氫氣產量，在焦炭入料量 0.0693 g/min 下，氧氣/碳莫耳比 0.2 時氫氣產率最高，莫耳比增加至 0.225、0.25 則氫氣產率逐步下降甚至低於不加入氧氣的組別，在焦炭入料量 0.0495 g/min 下，氧氣/碳莫耳比 0.28 時氫氣產率有所提升，此趨勢和焦炭入料量 0.0693 g/min 時有所出入，推測影響氫氣產率的可能因素並不只是莫耳比，尚包括氧氣或水蒸氣在氣流中的濃度，若氣流中氧氣濃度增加，則有利於碳發生燃燒反應或不完全燃燒反應而產生 CO_2 、 CO ，但適量的氧氣可能有利於氫氣產生。從圖 12(c)可以發現只要加入氧氣， CO_2 、 CO 的產率均明顯提高，這說明焦炭轉化率提高主因是碳和氧進行反應，圖 12(d)氣相產物組成也明顯改變，這和 CO_2 、 CO 產率提高的結果是一致的。須提醒的是，焦炭入料量 0.0693 g/min 時氣相產物產率雖不如入料量 0.0495 g/min，但整體產量(g Gas product/min)仍因入料量增加而提高，如圖 12(e)低位發熱量所示。



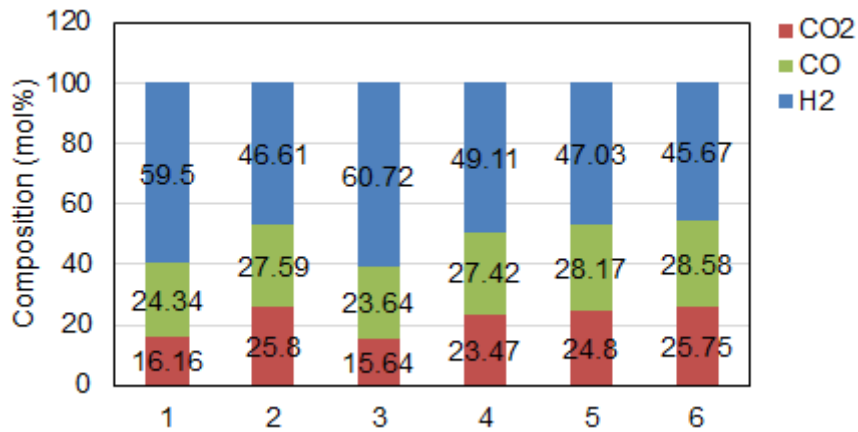
(a)



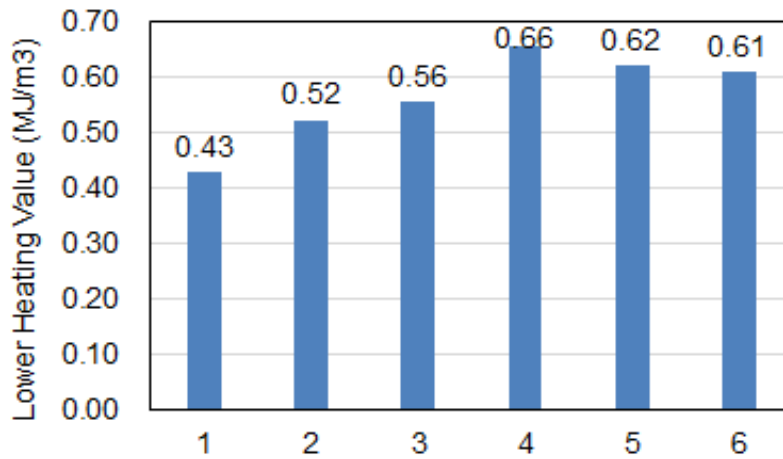
(b)



(c)



(d)



(e)

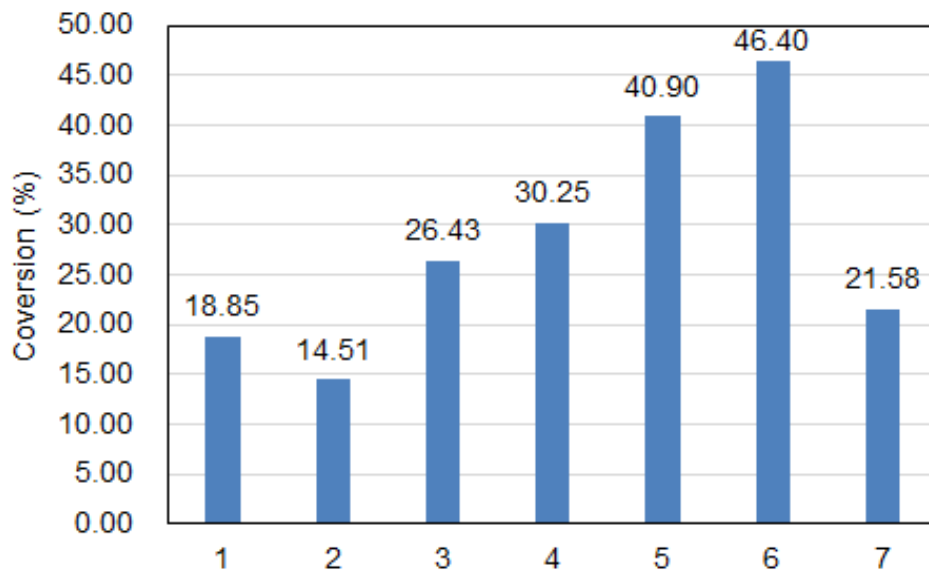
圖 12 (a)氧氣/碳莫耳比對半焦轉化率之影響。(b)氧氣/碳莫耳比對氫氣產率之影響。(c)氣相產物產率。(d)氣相產物組成。(e)氣相產物低位發熱量。1~6 組實驗結果之操作條件分別是：0.0495 g Char/min、0.0495 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.28、0.0693 g Char/min、0.0693 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.2、0.0693 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.225、0.0693 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.25。

6. 氧氣/碳莫耳比對氣化之影響——探討更高的氧氣/碳莫耳比

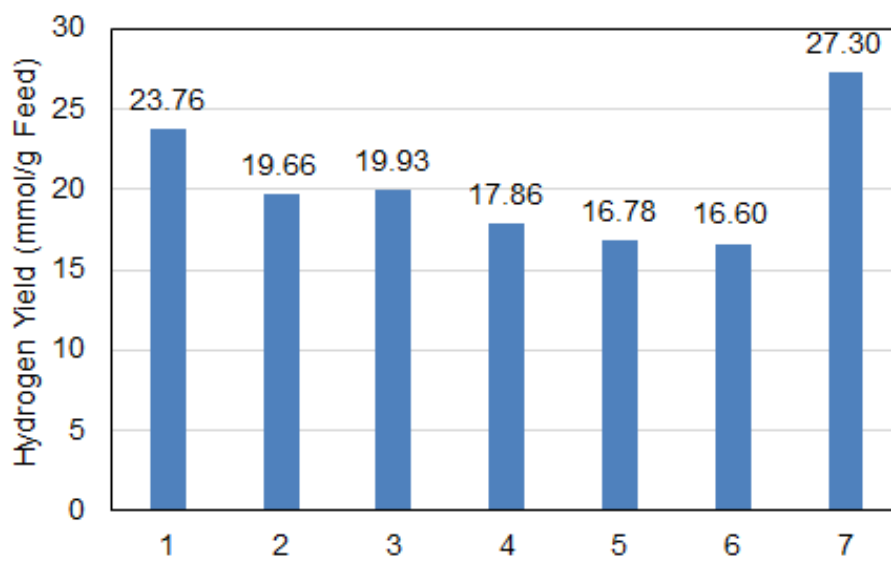
為了提高氣相產物低位發熱量以及嘗試自熱式的氣化爐，將入料量增加為 0.099 g/min 並更進一步提高氧氣/碳莫耳比與水蒸氣流量。固定水蒸氣流量，大幅調整氧氣/碳莫耳比，焦炭轉化率如圖 13(a)的第 1~6 組，提高氧氣/碳莫

耳比可以有效增加焦炭轉化率，配合圖 13(c)可知更多的碳進行氧化產生 CO_2 、 CO ，此放熱反應有效提供熱量予氣化爐，因爐內溫度從無氧氣時的 $884\text{ }^\circ\text{C}$ 一路上升到氧氣/碳莫耳比 0.63 時的 $905\text{ }^\circ\text{C}$ ，就達成自熱式氣化的觀點來看，提升氧氣/碳莫耳比是有利的，不過氫氣產率卻下降，從圖 13(d)也能明顯發現氣相產物組成明顯改變，正是氫氣產率下降及 CO_2 、 CO 產率提升所造成，基本上，這些趨勢和前次實驗結果一致，且本次實驗仍然觀察到適量的氧氣有利於氫氣產生。氣相產物的低位發熱量如圖 13(e)，氧氣/碳莫耳比 0.3 時低位發熱量最小，因為此時氫氣產量減少， CO 產量雖有提升仍不足以彌補，氧氣/碳莫耳比 0.5 及 0.63 時， CO 產量顯著增加，但氫氣產量也顯著減少，導致低位發熱量僅略微提升。整體而言，提高氧氣流量雖有利於達成自熱式氣化操作，但對低位發熱量無明顯助益，而氣相產物組成則從氫氣為主轉向 CO_2 、 CO 為主。基於目前結論，選擇了氧氣/碳莫耳比 0.2 的條件下，將水蒸氣流量提升為 0.2 ml/min (圖 13 第 7 組實驗結果數據)，此時 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 莫耳比為 1.35，不論焦炭轉化率、氫氣產率、氣相產物低位發熱量均顯著提升。

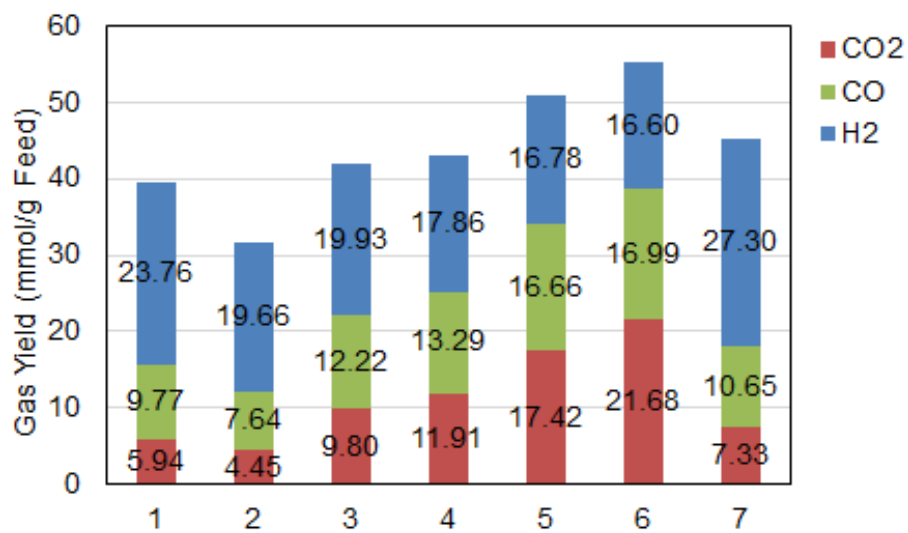
在水蒸氣流量為 0.2 ml/min 時，分別調整氧氣/碳莫耳比為 0.15、0.2、0.3、0.5、0.7，焦炭轉化率如圖 14(a)，氧氣愈多，轉化率愈高，不過氫氣產率是下降的，轉化率的提升主要來自氧化反應生成 CO_2 、 CO ，又以 CO_2 為主，氣相產物低位發熱量以氧氣/碳莫耳比 0.2 時最高。



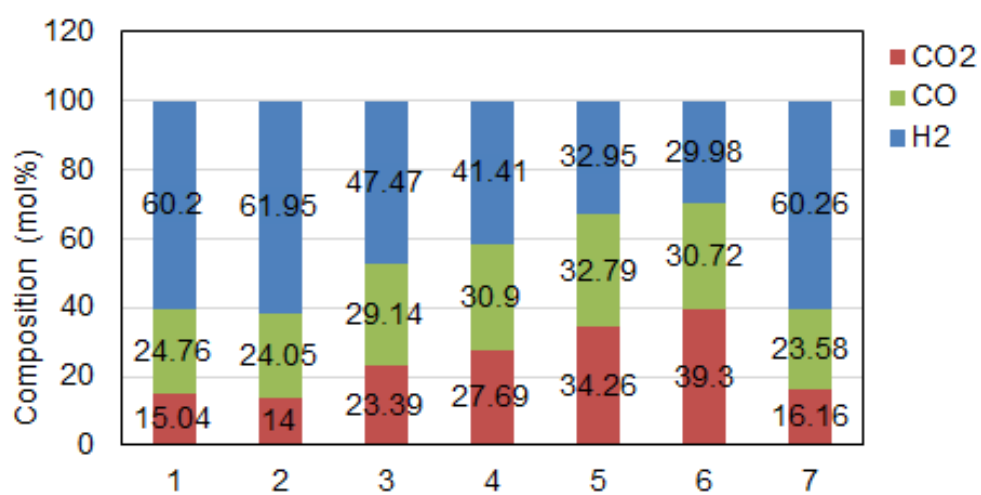
(a)



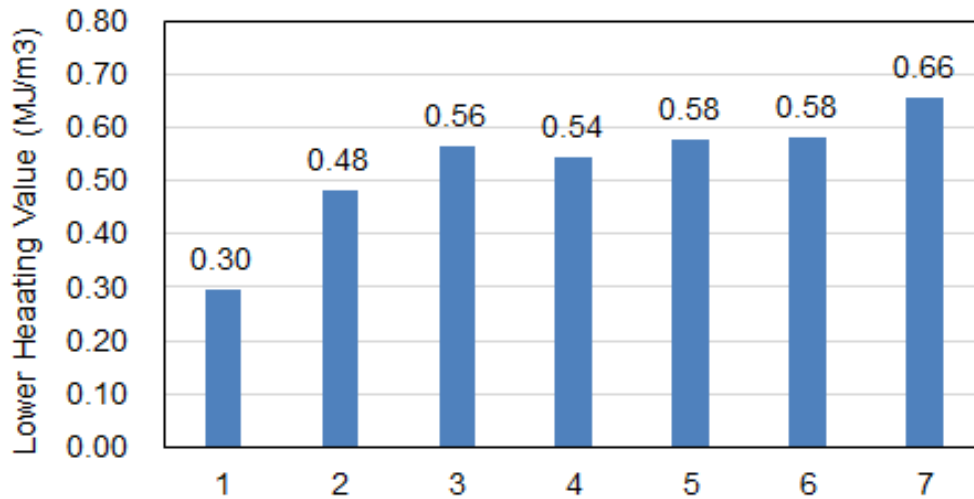
(b)



(c)

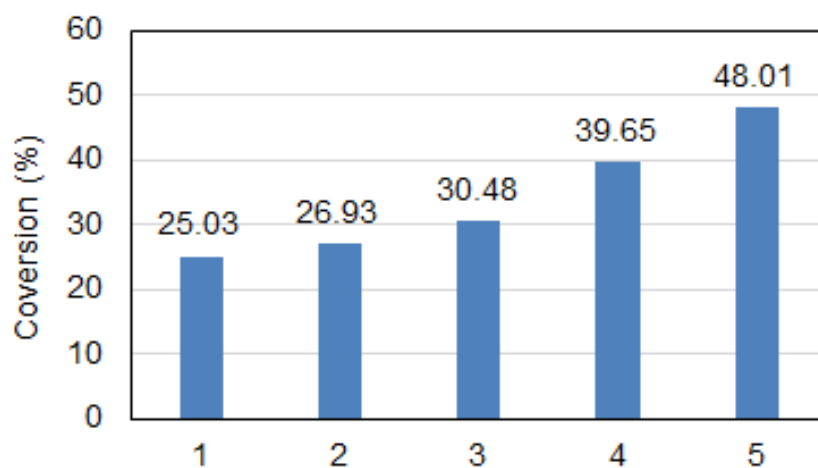


(d)

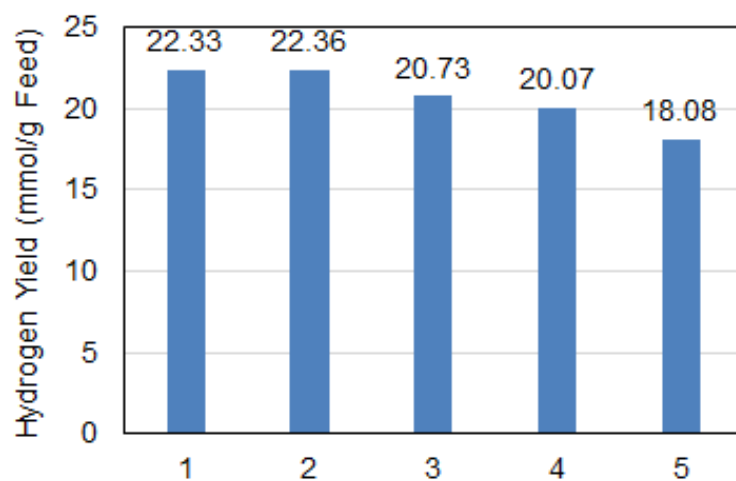


(e)

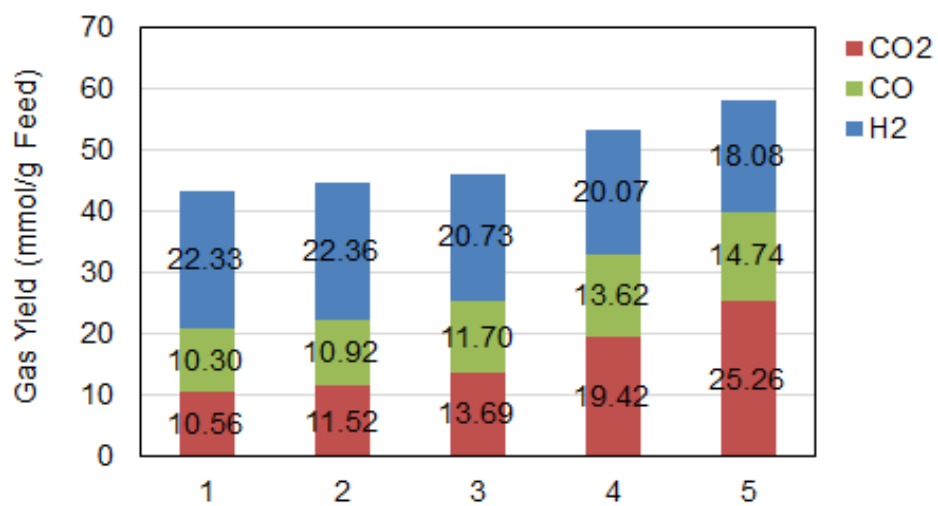
圖 13 (a)氧氣/碳莫耳比對半焦轉化率之影響。(b) 氧氣/碳莫耳比對氫氣產率之影響。(c)氣相產物產率。(d)氣相產物組成。(e)氣相產物低位發熱量。1~7 組實驗結果之操作條件分別是：0.0495 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0、0.099 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0、0.099 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.2、0.099 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.3、0.099 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.5、0.099 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.63、0.099 g Char/min & O₂/C mole ratio = 0.2 & Water flow rate = 0.2 ml/min。



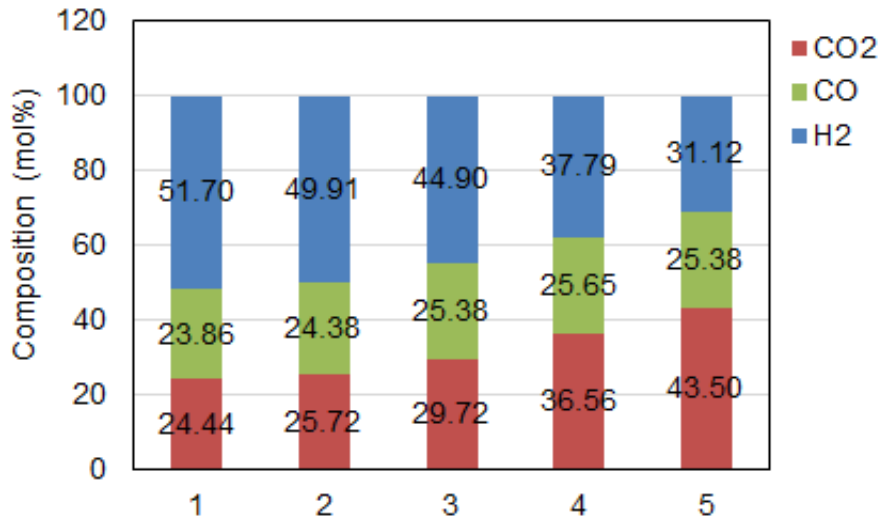
(a)



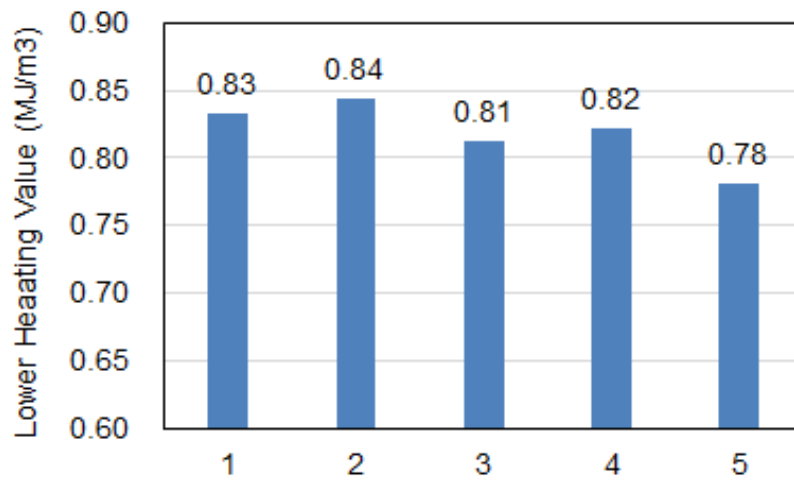
(b)



(c)



(d)

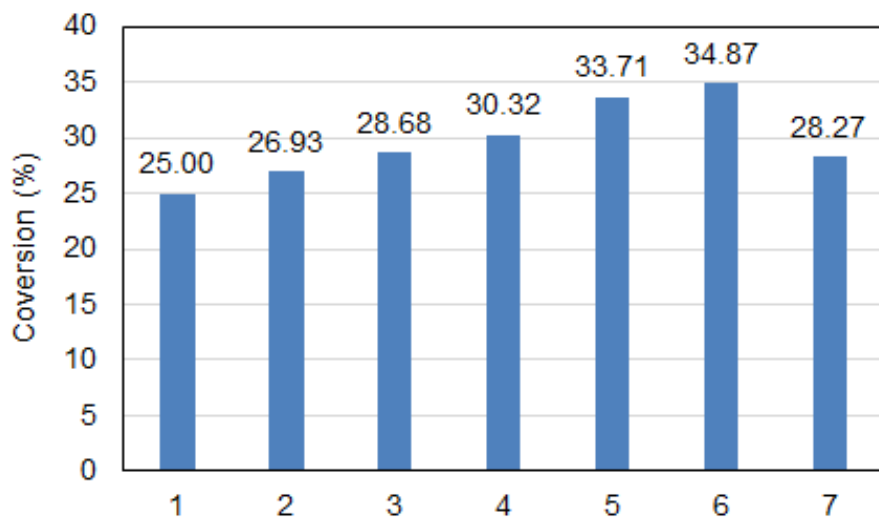


(e)

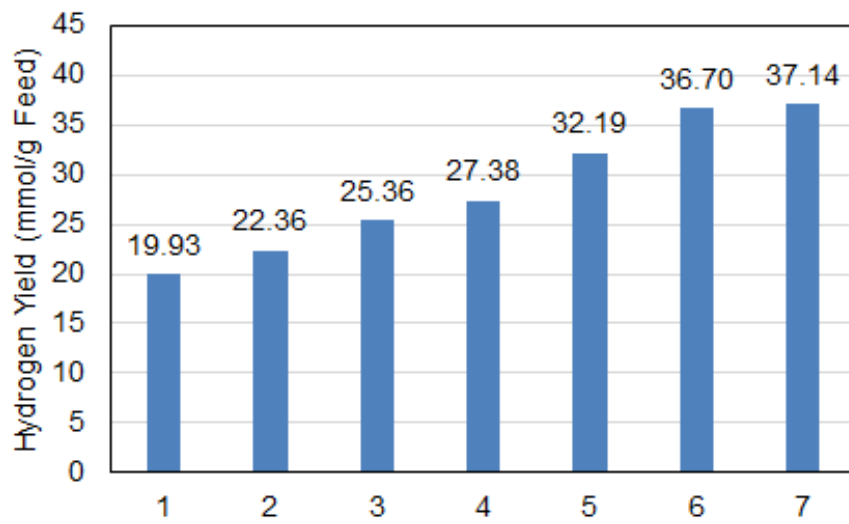
圖 14 (a)氧氣/碳莫耳比對半焦轉化率之影響。(b)氧氣/碳莫耳比對氫氣產率之影響。(c)氣相產物產率。(d)氣相產物組成。(e)氣相產物低位發熱量。1~5 組實驗之 O_2/C mole ratio 分別是 0.15、0.2、0.3、0.5、0.7。

7. 不同水蒸氣流量進行氣化實驗之結果比較——氧氣/碳莫耳比 0.2 時

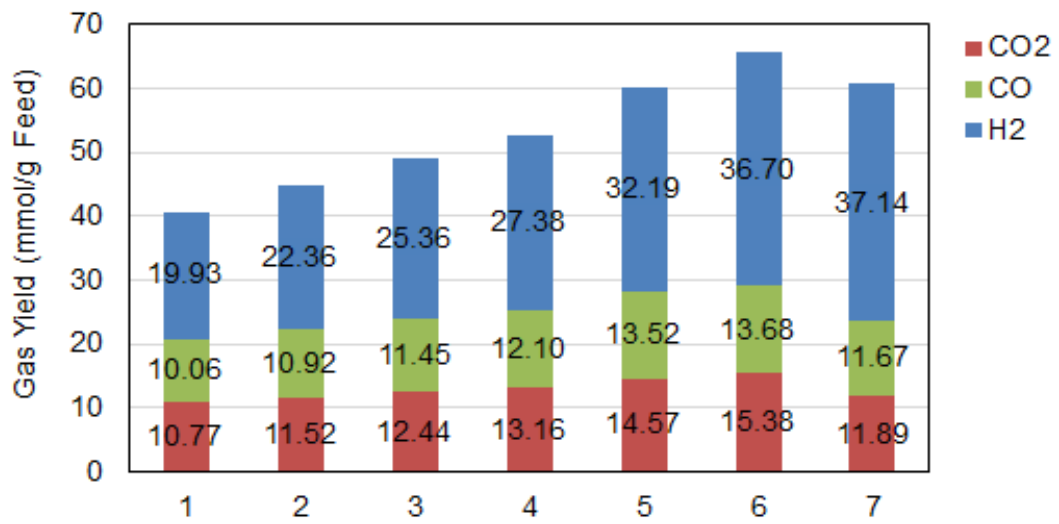
將氧氣/碳莫耳比固定 0.2，調整水蒸氣流量於 0.15~0.4 ml/min，隨著水蒸氣流量增加，焦炭轉化率(圖 15(a)第 1~5 組)、氫氣產率(圖 15(b))、CO 及 CO₂ 產率(圖 15(c))均提升，其中又以氫氣產率提升最為明顯，氫氣佔氣相產物組成比例持續攀升，在整體氣相產物產率均提升的趨勢下，低位發熱量也呈現同樣的趨勢(圖 15(e))。在水蒸氣流量為 0.5 ml/min 時(圖 15 第 6 組)，將反應器氫氣流量關閉(從 0.75 L/min 調整為 0 L/min)，焦炭轉化率、氫氣產率更進一步提升，CO 及 CO₂ 產率也略有提升，變化最明顯的是產物低位發熱量，少掉通入反應器的氫氣故低位發熱量顯著提高；在此條件下將氧氣流量關閉(圖 15 第 7 組)，則 CO 及 CO₂ 產率下降，氫氣產率微幅提高，因此焦炭轉化率下降。就氣相產物低位發熱量來看，僅使用水蒸氣及氧氣將床砂及焦炭流體化，可使氣相產物有較高的低位發熱量，又以不通入氧氣時最高，可達 3.46 MJ/m³，不過這項結果還可以實驗再確認，因為比照先前實驗觀察，推測通入適量氧氣可提升焦炭轉化率及 CO、CO₂ 產率且不減少 H₂ 產率，應可提高低位發熱量。



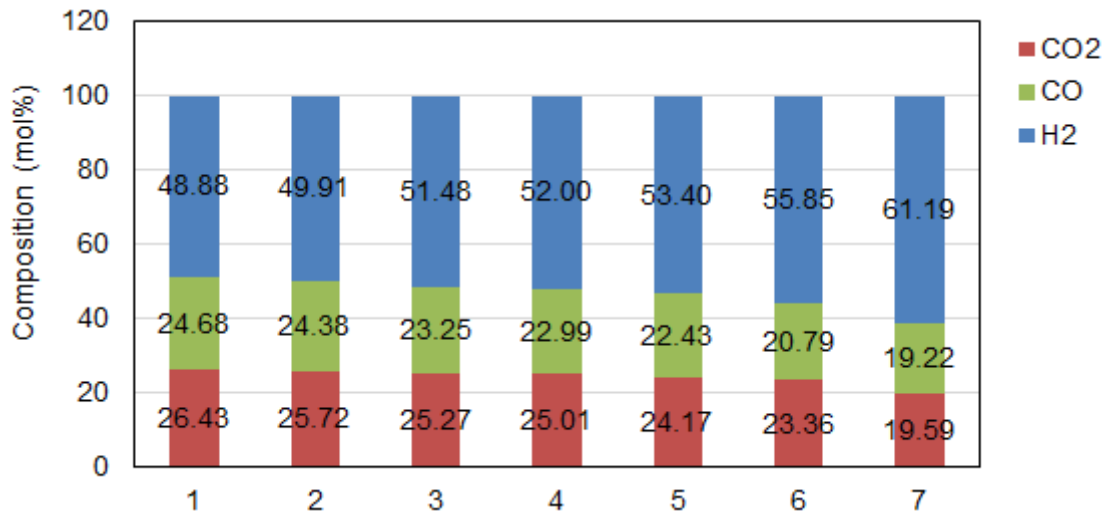
(a)



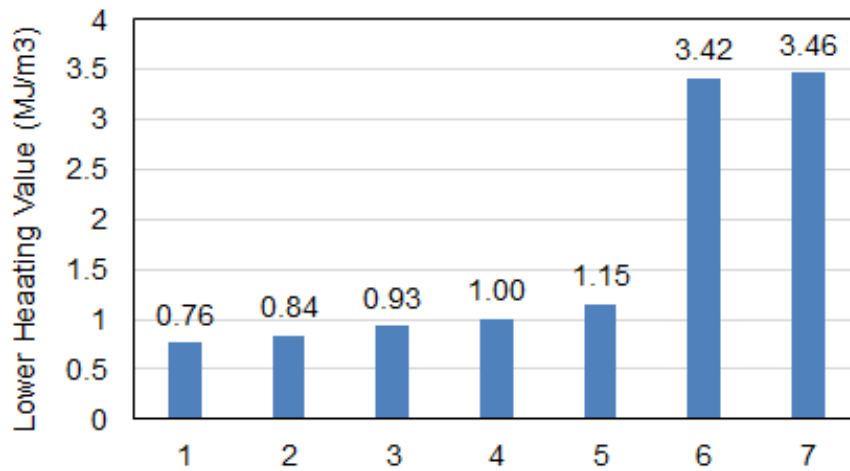
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 15 (a)水蒸氣流量對半焦轉化率之影響。(b)水蒸氣流量對氫氣產率之影響。(c)氣相產物產率。(d)氣相產物組成。(e)氣相產物低位發熱量。1~7 組實驗之操作條件「O₂/C mole ratio、水蒸氣量、反應器 N₂ 流量」依次分別為：① 0.2、0.15 ml/min、0.75 L/min ② 0.2、0.2 ml/min、0.75 L/min ③ 0.2、0.25 ml/min、0.75 L/min ④ 0.2、0.3 ml/min、0.75 L/min ⑤ 0.2、0.4 ml/min、0.75 L/min ⑥ 0.2、0.5 ml/min、0 L/min ⑦ 0、0.5 ml/min、0 L/min。

8. 結論

實驗結果顯示提高溫度或增加水蒸氣流量均有助於焦炭氣化，可增加轉化率、提升整體氣相產物產率，低位發熱量也隨之提高。自熱式氣化程序需通入氧氣，也可選擇通入空氣，本研究調整不同氧氣及氫氣流量進行實驗，以提高低位發熱量為目的而言，氫氣本身無發熱量應愈少愈好，避免稀釋氣相產物。增加氧氣流量會促進氧化反應產生 CO 及 CO₂，藉此提升焦炭轉化率，另一優點在於可朝向自熱式氣化爐的方向設計，但須注意氧氣增加對氫氣產率不利，所以低位發熱量不見得能夠提高，推測氧氣在一定濃度範圍間不會降低氫氣產率，可找出低位發熱量達最大值的操作條件。

提升低位發熱量或氫氣、CO 產率的方式尚包括調整焦炭粒徑、床砂改成使用催化劑如 CaO、加入焦炭的前處理步驟例如浸泡含鹼金族、鹼土金族離子之溶液(例如碳酸鈉水溶液)。

本實驗使用岩手切炭屬於較難氣化的焦炭種類，使用生質物或生質精煉程序產生的焦炭進行氣化應有更高的轉化率。

三、心得

以氣體通過固體顆粒使固體表現出彷彿如流體流動之行為即流體化床(圖 16)。流體化床的探討常從固體顆粒的性質開始，顆粒的體積、密度、體積分布影響流體化行為，也基本限制了能夠操作的 fluidization regime，即 bubbling fluidization、turbulent fluidization、fast fluidization、pneumatic transport 等，故而將固體顆粒分成了 Geldart C、A、B、D 四大類，考量用途及化學反應特性，可決定適合的顆粒及 fluidization regime，加上處理量及操作條件，設計概念便從流體化床反應器本體擴展到整套流體化床系統，包括了氣體分散器、internals、氣固分離、循環管路等甚至雙流體化床組合，每一樣都有許多學問在裏頭。

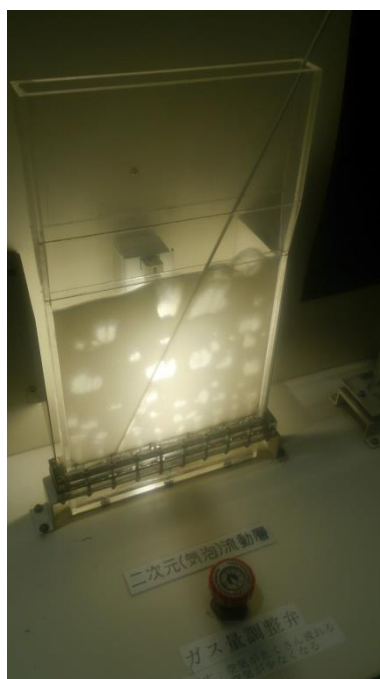


圖 16 二維流體化床之流體化現象。(拍攝於東京筑波 AIST)。

典型的流體化床由一管柱(即反應器)、氣體分散器、旋風分離器、expanded section、熱交換器、internals 組成。氣體分散器讓 fluidizing gas 分散並盛載床內顆粒，一般而言氣體分散器須建立一最小壓力差以確保氣流通過時均勻分散，氣

體分散器有很多種設計形式，例如 sandwiched、porous、cap type、dished 等等，若操作在 bubbling fluidization regime，氣體分散器的幾何形狀將影響氣泡初始形成的大小進而影響床內氣泡大小。旋風分離器用來分離出口氣體與挾帶的固體顆粒，可設置於床內或床外，並可串連多級旋風分離器，或設置過濾器。Expanded section 位於流體化床上方，減低氣流的直線速度以利於固體顆粒沉降，視固體氣體分離的狀況可以不設計 expanded section。交換器藉由冷或熱流體來移除流體化床產生的熱量或提供所需熱量，可以設置於 dense bed 或 freeboard。Baffle 是常用的 internals 之一，適當的設置 baffle 可將氣泡沫壞，有助於提升氣固間接觸及減少挾帶現象，baffle 可以設置為直立的、橫的、鰭狀等等，baffle 對於 Geldart Groups B、D (較粗顆粒)流體化床的效果會比 Group A 顯著。如果氣流大到挾帶現象顯著，則須設置 solids recycle loop，或循環式流體化床(circulating fluidized bed)，riser (或 downer)、氣固分離器、standpipe、solids flow control device 是組成循環式流體化床的主要部位。氣固分離器一般也是使用旋風分離器，其分離效率影響顆粒大小組成以及循環速率。Standpipe 提供 holding volume 以及靜壓予固體顆粒回流至 riser，也可以當作運輸管道將顆粒送至熱交換器或觸媒再生裝置。對於循環式流體化床而言，氣流速度以及固體顆粒循環速率式兩項重要的操作變數，solids flow control device 的兩個重要功能是阻擋 riser 的氣流流向 standpipe 以及控制顆粒循環速率，種類可以是機械式閥件如 sliding valve、butterfly valve，或非機械式閥如 L-valve、J-valve、V-valve、seal pot。

設計一座流體化床的基本流程如圖 17。流體化床反應器設計須對化學反應充分了解，包括反應動力學、轉化率、產率、選擇性、熱力學、操作條件，為了得到這些資訊需進行相關實驗，從微分反應器(differential reactor)可得到 intrinsic kinetics，有助於分析反應器的表現，從小型的流體化床或 pilot 級的流體化床得到的反應動力學參數則包含了輸送現象影響在裡頭，最理想的情況是先進行微分反應器的實驗並再以 pilot fluidized bed 檢驗比較。流體動力學(hydrodynamics)的

研究也是必要的，以得知流態、混合、粒子磨耗、質傳與熱傳、操作穩定性等資訊。建立一個 **pilot fluidized bed** 系統包括進料、觸媒回收等設備，並操作於未來商業化系統的操作條件，藉以得知製程放大設計所需資料。**Pilot fluidized bed** 不宜太大，以保持操作彈性，但也應足夠大以提供放大設計所需參數。模擬常用於 **pilot fluidized bed** 的設計以及商轉規模放大設計，以經驗式或半經驗式、配合適當的假設來預測產率、濃度、溫度等，並透過實驗來檢驗模擬結果。實際上，設計流體化床時因應不同的程序有各自的關鍵要素，像是固體顆粒選擇與觸媒設計、**flow regime** 選擇、程序上的需求等等。

流體化行為是很複雜的現象，而且流體化程度受到很多因素影響，有時在放大設計上並不容易，儘管如此，能夠讓固體進行連續式操作、有效率的熱傳避免熱點發生，這些頗具吸引力的優勢使得工業願意採用流體化床技術。

最後在此感謝官教授、王老師和研究團隊成員們的指導與協助，讓我這段實習的日子知性而充實。

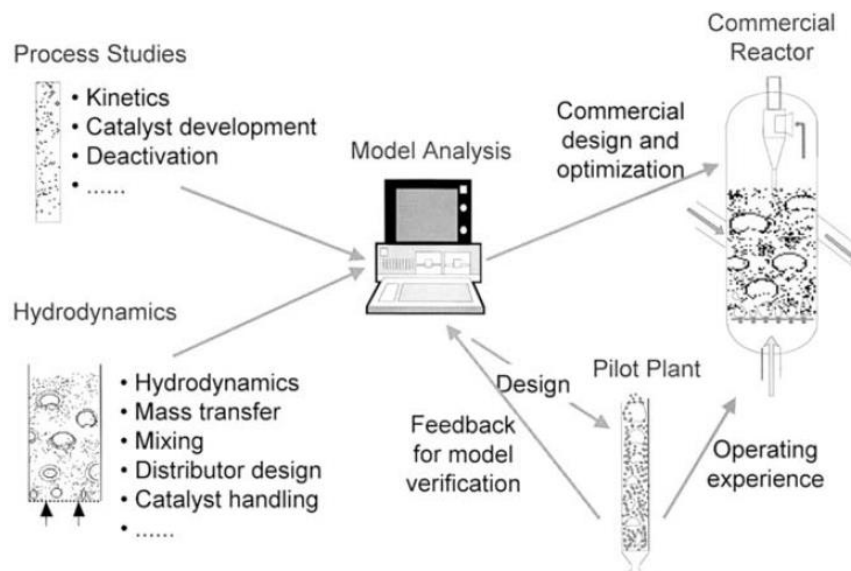


圖 17 流體化床設計之基本流程。(Wen-Ching Yang, “Hand Book of Fluidization and Fluid-Particle Systems”)

四、建議事項

(一)基礎實驗研究結合軟體模擬提升放大設計成功率。

實習期間操作的流體化床可以觀察到反應器內部的情況，並且隨著溫度愈高，內部的情況愈清楚可見，非常有利於觀察床砂及原料流體化的狀態，實驗過程中隨時都會注意流體化行為，穩定的流體化行為是分析數據變動幅度趨於平穩的關鍵，筆者也曾經遇到過流體化現象時而不明顯、時而噴發的狀況，這時就要特別留意進料狀況是否有異(包括氣流、水蒸氣產生器的輸水管路、固體進料、床砂進料等是否順暢)、甚至反應器內床料是否團聚而結塊。流體化床的現象複雜，雖有許多經驗式或半經驗式描述其現象，但仍然需要很多的實驗觀察驗證，充足的經驗也有助於設計流體化床系統，透過冷模測試取得重要參數如最小流體化速度、壓降等，以及實驗室級設備的實驗實作，結合製程模擬軟體如 Aspen plus 模擬相關參數、Computational fluid dynamics 軟體模擬流動狀況，能夠提升放大設計的成功率。

(二)善用流體化床技術之特色，發展未來工業應用。

流體化床能夠讓固體進行連續式操作，有效率的熱傳更均勻的溫控可避免熱點發生在觸媒失活速度快的程序中，使用流體化床可以使觸媒線上再生並循環回反應器繼續催化反應，快速熱裂解程序也能夠以流體化床技術操作，流體化床已在許多產業扮演重要角色。現今煤、生質物、廢棄物氣化技術是取代石化能源兼顧環境保護的重要科技，流體化床是氣化技術的重要方式之一，有許多以流體化床技術為主的氣化方法持續被開發中，像是 chemical looping gasification，或是結合其它能源技術以達到更有效率的能源轉換，例如與固態氧化物燃料電池(SOFC)作結合，或是針對程序的熱能回收方式改善，節省能源消耗，提高氣化的經濟效益。

(三)流體化床系統設計與操作注意事項。

流體化床在設計時即應考慮卸除反應器內物料的方式以及移除團聚物的辦法，筆者遭遇過團聚的問題，矽砂團聚成一塊狀物(並非燒結，因為一碰觸即粉碎)，然而進料氣流不足以沖散之，使得流體化行為僅發生在團塊之外，團塊之上的區域則無流體化現象，最後是用了些手段將床料清空來解決問題。床料團聚(甚至燒結)是導致流體化現象失效的一大威脅，也是設計流體化床反應器時應當特別顧慮的重點，除了充分了解固體物料本身特性、化學反應、是否發生共熔組成物等之外，也能從移除結塊的設計方式下手，例如有些專利的氣體分散器具備移除團塊的設計。

流體化床因操作上的需求經常使用體積在微米範圍的固體顆粒，加上氣流流通帶動顆粒運動並可能挾帶、顆粒消耗或磨耗為更細微的粉塵，因此務必注意粉塵外釋的危害，應視需要設置反應器之後的固/氣分離程序如 cyclone、packed tower scrubber、venturi scrubber、過濾器、HEPA 濾網，此外操作時除了確認系統密閉無洩漏，人員也應戴上口罩。

固體顆粒有機會在下料管路阻塞造成回堵，尤其下料管路有轉彎處或管徑改變時，可以通入適量氣流或是裝設震動器改善。

(四)持續與學校、研究機構交流，互相分享與學習，創造合作機會。

本次實習與官教授、王老師時常討論實驗內容，前往東京參訪其他學研機構時也和數位學者、教授交流，聆聽他們分享相關經驗以及大膽創新的想法。長時間在官教授的實驗室進行研究，學習到不少實驗方法與技巧，行有餘力時還可以觀摩其他團隊成員的研究，他們有各自的研究課題，因此也能見識到流體化床以外的實驗方式。適當的安排參訪國內外學研機構的實驗室或實習能夠獲得許多寶貴的知識，並能拓展視野、建立人脈、創造合作契機。

五、附 錄

(一)邀請函



Professor Dr Guoqing Guan
North Japan Research Institute for Sustainable Energy (NJRISE)
Hirosaki University
2-1-3 Matsubara, Aomori City, Aomori 030-0813, Japan
Tel: +81-17-762-7756; Fax: +81-17-735-5411
E-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp

07th January, 2017

Mr. Jen-Yuan Kuo
Institute of Nuclear Energy Research
Taiwan

Dear Mr. Kuo,

We are pleased to learn of your intended visit to our institute and your interest in research in fluidized bed and its applications. I would like to extend an invitation to you to North Japan Research Institute for Sustainable Energy, Hirosaki University in the period from 10 March to 23 April, 2017 to view the facilities and study our achievement. We are going to visit AIST Tsukuba, The University of Tokyo and Tokyo University of Agriculture and Technology from 13 to 17 March. You are also welcome to join this 5-day visit.

Looking forward to seeing you soon.

Sincerely yours,
(Signature)

Professor

North Japan Research Institute for
Sustainable Energy
Hirosaki University


(二)筆者前往東京進行學術交流介紹核能研究所與本分組現況

 行政院原子能委員會
核能研究所
Institute of Nuclear Energy Research
Atomic Energy Council, Executive Yuan

An Introduction to INER and Process Design Group







Jen-Yuan Kuo
Assistant researcher
Chemical Engineering Division, Institute of Nuclear Energy Research
NO. 1000, Wenhua Rd., Jiaan Village, Longtan District, Taoyuan City 32546, Taiwan
TEL:886-3-4711400 Ext. 5603 Email:KuoJY@iner.gov.tw

 **INER**

About INER

Institute of Nuclear Energy Research
Atomic Energy Council, R.O.C.
<http://www.iner.gov.tw/>



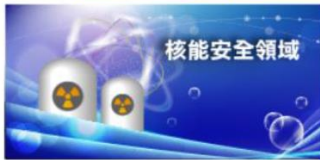
 2



About INER

RESEARCH

Nuclear Safety Technologies



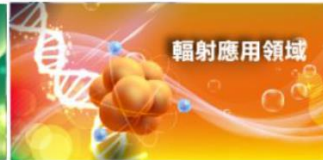
- Nuclear Facility Decommissioning
- Radioactive Wastes Management
- etc.

Renewable and New Energy Technologies



- Solar cell
- High concentration photovoltaic systems
- Wind turbine systems
- Cellulosic ethanol pilot plant
- Solid oxide fuel cells
- Micro grid
- etc.

Biomedical Application of Radiation Technologies

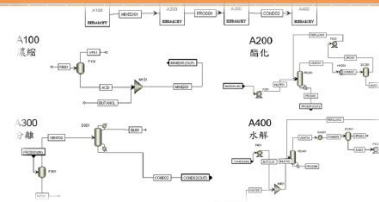
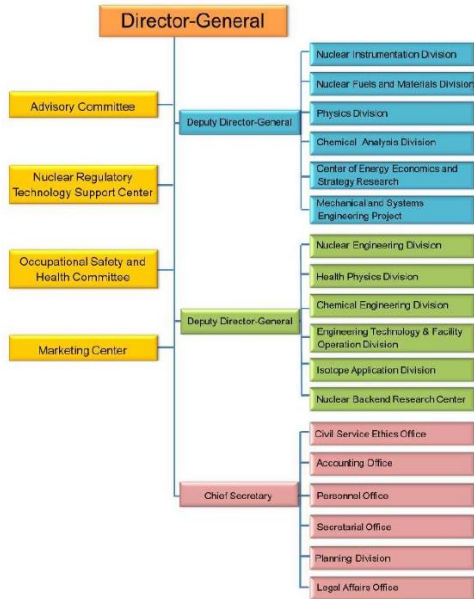


- Medical radioisotope development
- New nuclear medicine development
- Irradiation therapeutic technology for diagnosis and therapeutic demands
- etc.



Process Design Group

Organization Chart of INER

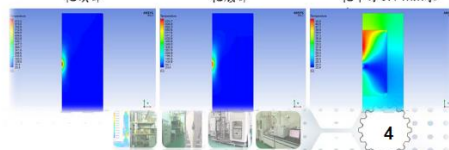


Process Design Group

Group leader: 梁國超 (Kuo-Chao Liang, PhD)

Members: 陳又平、徐勇演、莊禮環、李佩蓁、郭賢章、蘇昱銘、黃靜滢、郭任淵 (It's me~)

利用 Ansys Fluent 設計中子源之散熱水道，以解決局部過熱問題
靶頂部 靶底部 靶下方 0.1 mm 水





Process Design Group

RESEARCH

Carbon-based Fuel Gasification

- Process simulation.
- Design and construction of fluidized bed gasifier.

Cellulose Fermentation

- Process design and scale up for lactic acid production.
- Construction of a PLA synthesis experimental plant and scale up evaluation.

Lignin Valorization

- Research on depolymerization of lignin for the production of chemicals and biofuel.

Design of Two-Phase Reverse Loop Thermosyphon

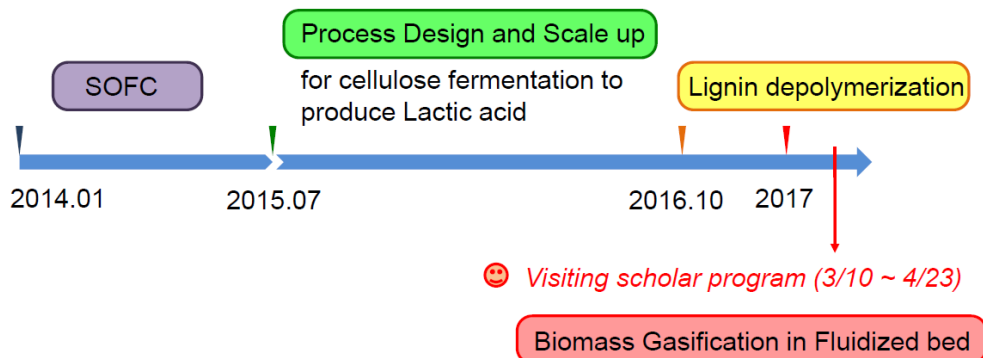
- CFD modeling of a two-phase reverse-loop thermosyphon.



5



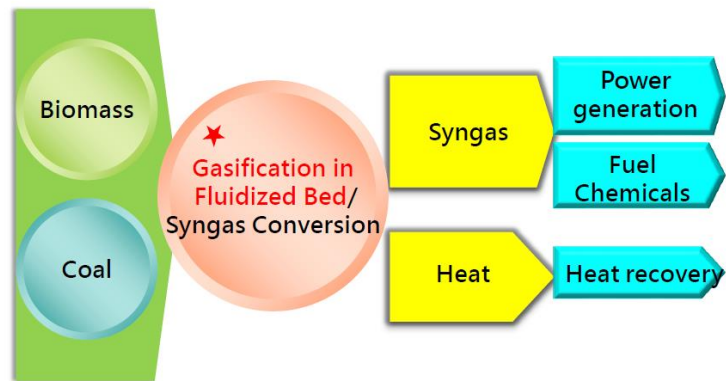
About me



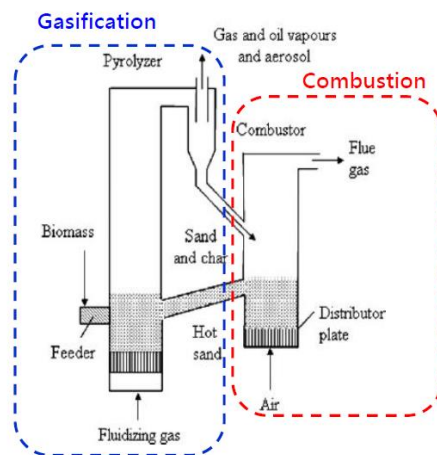
6



We Want to Develop Biomass/Coal Gasification Technology

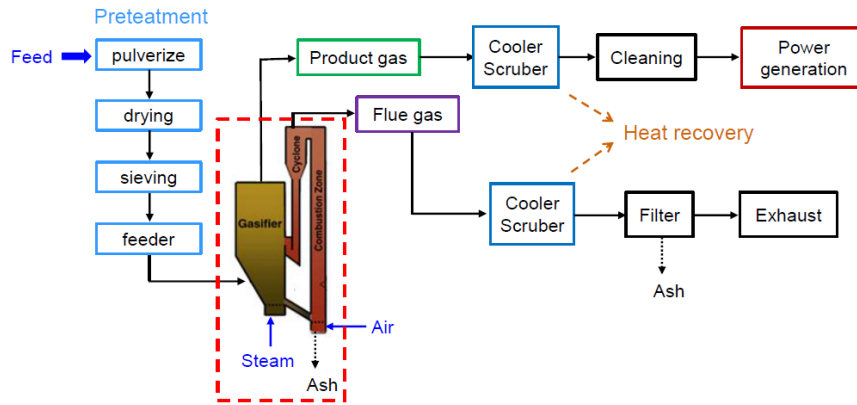


Our Goal : Design and Construction a Dual Fluidized Bed Gasifier





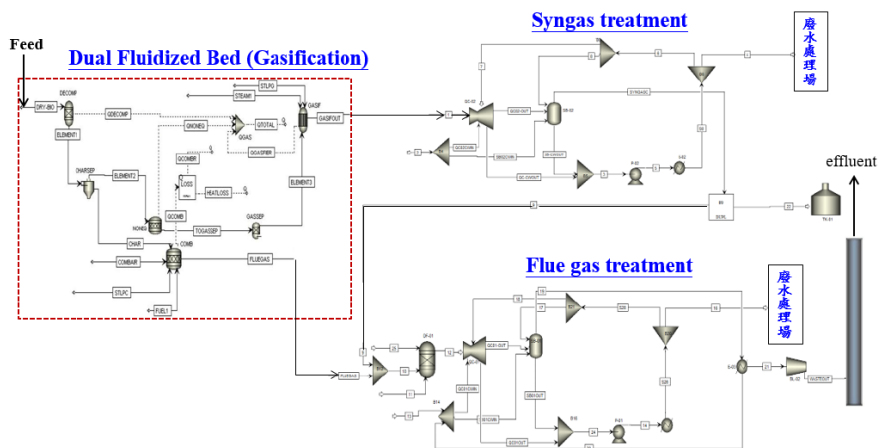
Schematic View of Gasification Process



9



Process Design and Simulation by Aspen plus



10



Thank you for your attention!

Carbon based fuel gasification is an efficient process to produce power, hydrogen and heat. From the perspective of sustainable development, climate and ecology, the advantage of gasification is that it is potentially more efficient than combustion of fuel, besides, using biomass as an energy source off-sets the carbon dioxide released from gasification.

Biomass/coal gasification in a fluidized bed is our group's main research direction. It is our hope to have interaction and cooperation with you in the future.

