

# 廢氣燃燒塔進氣管線中氣體總熱值檢測方法－燃燒直測法

中華民國 104 年 2 月 4 日環署檢字第 1040010637 號公告

自中華民國 104 年 5 月 15 日生效

NIEA A213.70B

## 一、方法概要

本檢測方法為燃燒直測法，針對現場廢氣燃燒塔進氣管線中氣體進行總熱值測定，從廢氣燃燒塔進氣管線所預留之取樣管連接樣品傳輸管連續抽出氣體引導至總熱值分析系統，利用熱電偶感測廢氣經燃燒反應溫度的變化，計算廢氣燃燒塔進氣管線中氣體總熱值，樣品分析時間約為 90 秒。

## 二、適用範圍

本方法適用於測定廢氣燃燒塔進氣管線中氣體總熱值之檢測，檢量線性範圍約 20-1770 BTU/Nft<sup>3</sup> (0.745-69.37 MJ/Nm<sup>3</sup>)，樣品之總熱值範圍應介於檢量線最高點濃度 20~80% 之間。

## 三、干擾

- (一) 樣品傳輸管應保溫至 120°C，以防止過濾器因粒狀污染物、高沸點或高黏度物質堵塞，以及水分凝結。
- (二) 檢測系統之樣品傳輸管易受高沸點物質沈積污染，使用時，需確實進行空白試驗以測試系統是否受污染，若無法通過空白試驗，則需更換或清洗之。

## 四、設備及材料

燃燒直測法檢測系統如圖一所示，所有元件均為防爆等級，其主要裝置說明如下：

- (一) 樣品傳輸管線：包括過濾器、管線材料、直徑和長度由連接鋼瓶之壓力調整器總熱值分析設備決定，可採用前端開口 1/2 英吋或 1/4 英吋之不銹鋼管、鐵氟龍或其他耐熱材料。
- (二) 燃燒總熱值分析儀：分析儀之各項條件應符合本技術之設定要求，建議條件：火焰燃燒室( Flame Cell)設定溫度 120°C，空氣 4 kg/cm<sup>2</sup> 壓力，提供系統火焰燃燒時使用，廢氣進樣最佳條件須在微正壓

狀態下，約  $0.2 \text{ kg/cm}^2$ 。需具有防爆功能。

- (三) 氣體壓力調整器：用於總熱值分析系統氣體鋼瓶及標準氣體鋼瓶。
- (四) 紀錄器：工業級電腦能每分鐘一筆數據或具相同功能者，置於現場需具有防爆功能。
- (五) 配管：連接總熱值分析儀及其氣體鋼瓶，前端開口 1/4 英吋或 1/8 英吋不銹鋼管或鐵氟龍管。
- (六) 氣體流量計：準確性在  $\pm 2\%$  之乾式氣體流量計或質量流量控制器，用於控制標準氣體之輸出。
- (七) 樣品氣體歧管 (Sample gas manifold)：使一部分樣品氣體導入至分析儀並將多餘樣品由旁路出口排入樣品回收管線。樣品氣體歧管亦可將校正氣體直接導入分析儀。樣品氣體歧管應使用不與樣品氣體反應之材質。
- (八) 樣品流量控制：含控制閥及浮子流量計或相當之裝置，維持進樣流量固定在  $\pm 10\%$  以內。可選擇安裝一背壓調節閥 (Back-pressure regulator) 以維持樣品氣體歧管在固定壓力下操作，以保護分析儀避免壓力過大，使需要之流量調整減至最少。
- (九) 氣壓計：測量大氣壓力。
- (十) 快速接頭：可由兩個陽型接頭和兩個陰型接頭組成。
- (十一) 針閥：控制氣體流速。
- (十二) 真空泵：需為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之真空泵、隔膜型泵或具相同功能者。抽氣速率至少為  $1 \text{ L/min}$ 。

## 五、試劑

- (一) 乙烷氣體：純度 99.99% 以上，經確認品質須能符合我國國家標準或可追溯至 NIST 標準者，製造商應註明保存期限。
- (二) 檢量線標準氣體：參考 NIEA A722 七、(二) 1 節稀釋程序，配製包含純乙烷等 5 種不同濃度之標準氣體。
- (三) 查核標準氣體：與檢量線標準氣體不同來源或不同批次之乙烷標

準氣體，經確認品質須能符合我國國家標準或可追溯至 NIST 標準者，製造商應註明保存期限。

- (四) 高純度氮氣：純度 99.999 % 以上，用於稀釋、製備空白樣品及標準品。
- (五) 總熱值分析時所需氣體：
  - 1. 氫氣：用於助燃，純度 99.99% 以上。
  - 2. 空氣：用於助燃及作為載流氣體，總碳氫化合物濃度相對於乙烷濃度不得高於 0.1%。

## 六、採樣及保存

- (一) 樣品傳輸管線之準備及清潔度確認：樣品傳輸管取樣前須先經 95 % 酒精清洗後烘乾，並執行空白分析實驗，以確認其清潔度。
- (二) 總熱值分析系統及經確認已清洗乾淨之取樣裝置設置於採樣地點，並記錄取樣時間、地點、環境溫度及檢查是否有漏氣狀況。
- (三) 本方法為現場直接檢測，樣品無須保存及運送。
- (四) 本方法使用於有爆炸性氣體之場所，故應小心選擇適當之設備與組裝，檢測人員由工廠工安人員會同並注意檢測環境之安全衛生。

## 七、步驟

- (一) 連接廢氣燃燒塔進氣管線所預留之取樣管：若現場有安裝監測設備，直接以不鏽鋼管或鐵氟龍材質之連接器串接樣品傳輸管線；若現場無安裝監測設備，則由現場例行取樣之取樣管線串接。
- (二) 儀器組裝測試：將取樣管、樣品傳輸管及自動檢測儀等組裝完成後，系統至少需穩定 1 小時。
- (三) 檢量線在開始檢測前 2 小時內建立，以不同濃度乙烷標氣體進樣，建立乙烷燃燒之儀器實測值與理論值之線性關係（註 1），線性相關係數應大於 0.995，並以查核標準氣體進行分析以確認檢量線，確認誤差應小於 10%。
- (四) 現場檢測：在完成檢量線建立後，進行真實樣品檢測工作。

## 八、結果處理

- (一) 由於總熱值分析系統一般內建有微電腦處理系統可自行計算，使用者僅需將其結果輸出。
- (二) 單位換算：標準狀態下燃燒熱測值 = (儀器在 T°C 下表示燃燒熱測值) × 273 / (T + 273)
- (三) 檢測報告：內容應包括小時平均值 (必要時增列日平均值)、瞬間測值圖列、檢量線、檢量線確認及每日查核等結果。
- (四) 表一之理論值和實測值皆為總熱值，總熱值 (濕基高位發熱量) = 淨熱值 (乾基低位發熱量) + 水之汽化熱，但水之汽化熱可以忽略 (註 2)。

## 九、品質管制

- (一) 樣品傳輸管於清洗完畢後，需以零值空氣做空白試驗，不能超過檢量線第一點。
- (二) 自動檢測儀每日查核

自動檢測作業每隔 24 小時需進行一次每日查核，若總檢測時程不足 24 小時，則於檢測作業結束前需進行一次。每日查核之項目及步驟如下：

1. 檢量線查核：將中間濃度之乙烷標準氣體送入熱值分析系統，其分析值誤差應小於 10%。若檢量線查核結果誤差大於 10%，應檢查自動檢測設備後，重建檢量線，並放棄前日檢測數據。建議之檢量線濃度範圍為 20-1770 BTU/Nft<sup>3</sup>。
2. 品保查核：檢量線查核過後，陸續將零值空氣及中間濃度乙烷標準氣體送入總熱值分析系統，標準氣體需通過所有之進樣裝置，其零值空氣之分析結果應小於真實樣品濃度之 10% 或小於排放標準之 10%；中間濃度乙烷標準氣體之分析值誤差應小於 10%。
3. 若品保查核不符合標準，應檢查樣品傳輸系統，排除問題後，重新進行品保查核，並放棄前日檢測數據。

## 十、精密度與準確度

本技術以乙烯、二甲苯、二氯乙烷、硫化氫及氨等空氣污染物進行實驗，實驗內容包含單一成分、混和成分及水分干擾實驗等。依據驗證結果，各成分回收率（實測值/理論值 x100%）均在±20%以內，數據如表一。

單一實驗室於現場執行檢測時，將已確認濃度之標準氣體進行 7 次以上不同天之分析，其精密度與準確度結果如表二所示。精密度之定義為不同天分析結果回收率之相對標準差；準確度為平均回收率。

## 十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，排放管道排氣熱值之量測技術開發研究，EPA-101-1602-02-02，中華民國 101 年。
- (二) 行政院環境保護署，排放管道排氣各成份熱值含量調查技術開發，EPA-102-1602-02-03，中華民國 102 年。
- (三) 行政院環境保護署，廢氣燃燒塔廢氣組成與熱值相關性之探討，EPA-103-1602-02-01，中華民國 103 年。
- (四) ASTM. Standard test method for heating value of gases in natural gas range by stoichiometric combustion. D4891-89, 2006.
- (五) SCAQMD. Control of emissions from refinery flares. Rule 1118, 2005.

註 1：純乙烷理論燃燒總熱值為 1869.6 BTU/Nft<sup>3</sup> (73.28 MJ/Nm<sup>3</sup>) 或 1769.7 BTU/ft<sup>3</sup> at 15.6°C (69.37 MJ/Nm<sup>3</sup> at 15.6°C)

註 2：以燃燒直測法進行國內石化廠 12 場次之現場直測，同時並採集廢氣以實驗室 GC/MS 進行成分分析，結果顯示，國內廢氣燃燒塔廢氣之總熱值來源以氫氣、烷類和烯類為主，其濕基高位發熱量與乾基低位發熱量之差值在燃燒直測法的誤差範圍內 (±10%)。

表一 驗證回收率（15.6°C下總熱值單位表示）

次數	乙烷濃度 (%)	實測值 (BTU/ft <sup>3</sup> )	理論值 (BTU/ft <sup>3</sup> )	回收率
1	19.7	336	348	96.6%
2	19.7	332	348	95.4%
3	23.4	408	415	98.3%
4	23.4	417	415	100.5%
5	39.8	699	703	99.4%
6	39.8	709	703	100.9%
7	39.8	694	703	98.7%
			平均值	98.5%
			標準偏差	2.0%

資料來源：參考資料（三）。

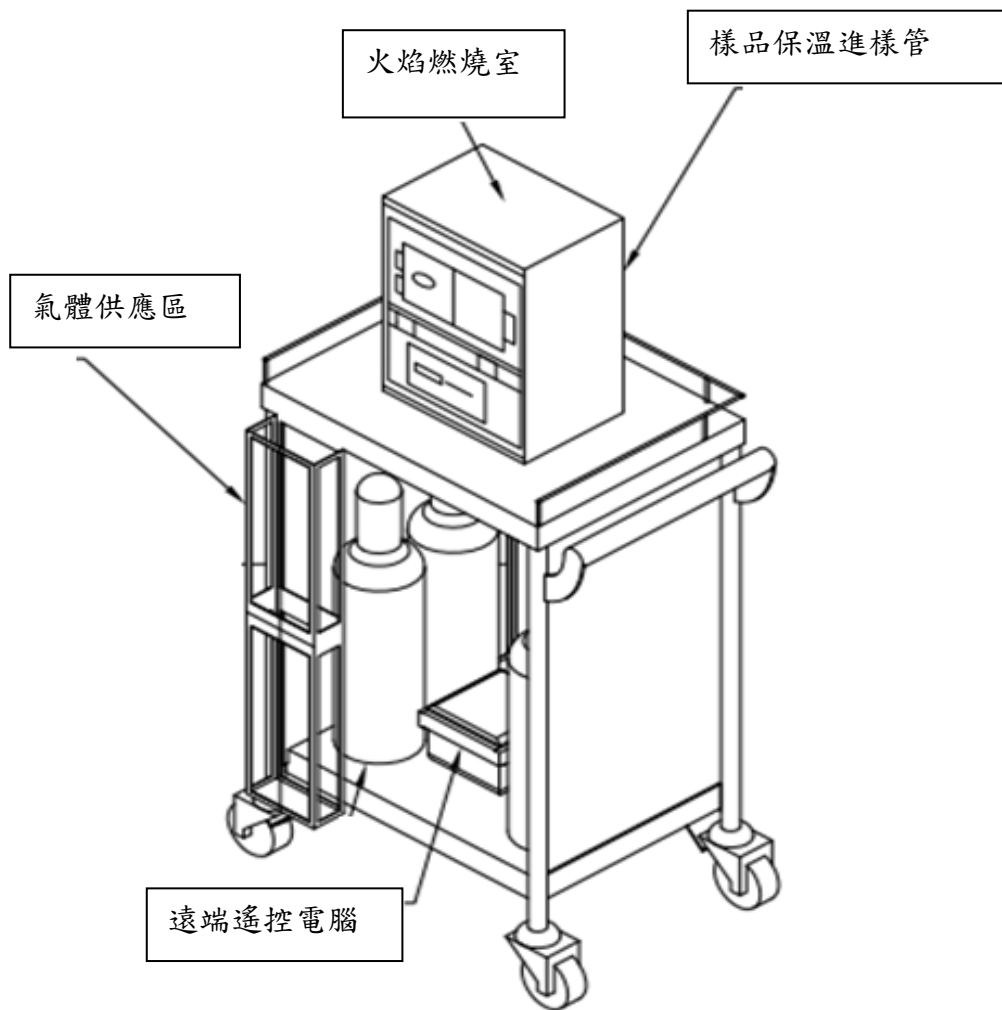
表二 各成分標準品總熱值精密度與準確度

	單一成分實驗	混合成分實驗	水分干擾實驗
乙烯	準確度:92.2% 精密度:0.5%	準確度:98.6% 精密度:0.8%	準確度:91.9% 精密度:0.6%
二甲苯	準確度:87.1% 精密度:4.0%	準確度:101.8% 精密度:3.5%	準確度:100.2% 精密度:3.6%
二氯乙烷	準確度:80.6% 精密度:1.5%	準確度:85.0% 精密度:1.5%	準確度:84.2% 精密度:2.3%
硫化氫	準確度:111.8% 精密度:1.5%	準確度:112.5% 精密度:1.6%	準確度:89.4% 精密度:2.9%
氨氣	準確度:109.2% 精密度:2.6%	準確度:110.0% 精密度:2.4%	準確度:109.1% 精密度:2.8%

\*準確度與精密度依據 USEPA SW-846 方法建立。

\*混合成分物種比例詳見參考資料（三）。

資料來源：參考資料（三）。



圖一 燃燒直測法總熱值分析系統示意圖

資料來源：參考資料(一)、(二)、(三)。