

水泥業邁向淨零排放技術研析—以碳捕獲與利用技術為例

周宜雄² 周麗芳³ 李堅明^{1*}

摘要

水泥產業面臨全球淨零排放挑戰與經營風險，發展碳捕獲與再利用技術將成為水泥產業綠色永續發展機會。本文依據水泥產業溫室氣體排放途徑，提出碳捕獲可行技術，包括：富氧氣燃燒技術、冷凍氨技術、薄膜液化二氧化碳技術、鈣循環技術。二氧化碳再利用技術則包括：直接利用二氧化碳、強化原油回收和強化煤床甲烷氣回收、二氧化碳轉化為化學品和燃料、礦物碳酸化及生質燃料等技術選項。本文進一步以微藻養殖再利用為案例，分析碳捕獲與再利用價值，提供水泥產業參考。上開技術，具有可複製性，有助技術推廣，以及加速國家淨零排放目標之達成。

關鍵詞：淨零排放，碳捕獲與利用，水泥產業，循環經濟

1. 前言

聯合國跨政府氣候變化專家小組(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, 2018)首開呼籲，全球應於2050年達到淨零排放(net zero emission)(或碳中和)(carbon neutral)，控制溫升1.5°C(相較於1860年)，之後，則需要進入負碳經濟(negative emissions economy)，避免氣候災難。IPCC於2021年8月發布第六版科學報告(Assessment Report, AR6)再度警告，未來幾十年內，必須大幅減少溫室氣體排放，達到淨零排放(或碳中和)，否則全球暖化幅度將在21世紀超過1.5°C及2.0°C。全球每年約排放524億噸CO₂e溫室氣體(United Nations Environment Program, UNEP, 2020)，主要來自能源燃燒(例如發電與交通運輸等)，與產品製造(例如鋼鐵與水泥製程等)，兩項經濟活動

(Ellen MacArthur Foundation, 2019)。可知，發展兼具負碳科技(carbon negative technology)與循環經濟(circular economy)的技術型態，例如碳捕獲與再利用與封存技術(carbon capture use and storage, CCUS)，將是因應全球淨零排放的機會。

水泥產業發展和人類的文明史有密切的關聯(Neville, 2011)，水泥的使用提升人類的居住品質，自19世紀中期開始，卜特蘭水泥(Portland cement)成為最重要的營建材料，全球水泥的年使用量不斷增加，2021年產量已超過41億噸(US Geological Survey, USGS, 2021)。水泥生產屬於能源與碳密集使用型的工業(Lena et al., 2017)，在全球工業能源消費產業中排名第三，占工業能源消耗7%(IEA, 2018)；在全球工業排放二氧化碳的產業中排名第二，水泥生產製程中，排放的二氧化碳約占全世界人為製

¹ 台灣綜合研究院 副院長；國立臺北大學自然資源與環境管理研究所 教授

² 臺灣科技大學化學工程系 名譽教授

³ 政治大學財政系 教授；綠色能源財經研究中心 主任

*通訊作者，電話：(02)8674-1111#67335/(02)86716313, E-mail: cmlee@mail.ntpu.edu.tw

收到日期：2021年08月31日

修正日期：2021年09月14日

接受日期：2021年09月23日

造的二氧化碳排放量7% (IEA, 2018)。水泥製程中，先進的乾式預熱與預煨燒旋窯系統，生料經煨燒程序，物料碳酸鈣(石灰石)轉化為氧化鈣(石灰)與二氧化碳，排放的二氧化碳約占整個水泥生產程序二氧化碳總排放量的60%，其餘40%是來自生產程序中，燃燒燃料所排放出來。水泥產業要永續經營，就必須改善能源使用與二氧化碳排放的問題。

在水泥工業領域裡，雖然近年來學界與業界探討許多項減少二氧化碳排放的策略與技術 (Lena *et al.*, 2019)，包含：(1) 使用低碳化石燃料(例如：天然氣)；(2) 使用碳中性燃料(例如：再生物質)；(3) 改進熱效率(例如：增加預熱階段的數量)；(4) 增加水泥中的添加物，減少熟料/水泥比率。但是，這些二氧化碳減少排放的潛力有限，因為沒有實質解決石灰石煨燒產生的排放問題。

全球淨零排放發展趨勢，已成為水泥產業永續經營的最重要轉型風險(transition risk)，然而，透過CCS可貢獻約61%減排量(Global CCS Institute, 2020)，如果再利用於具經濟價值產品，則可創造二氧化碳循環經濟價值。爰此，本文擬聚焦水泥產業的二氧化碳減少排放途徑，說明適用於水泥工業的碳捕獲方法，並進一步介紹有效利用捕獲的二氧化碳，開創水泥業低碳發展機會，並轉化為國家邁向淨零排放契機。

2. 水泥生產捕獲二氧化碳技術研析

歐盟積極推動水泥生產程序中捕獲二氧化碳計畫(Jordal, 2015；Jordal *et al.*, 2017)，評估的技術包含有：富氧氣燃燒(oxyfuel combustion)技術，冷凍氨(chilled ammonia)技術，利用薄膜液化二氧化碳(membrane-assisted CO₂ liquefaction)技術和鈣循環(calcium looping)技術。這些技術分述如下：

2.1 富氧氣燃燒技術

目前二氧化碳捕獲(CO₂ capture)的方法可分為三大類即：(1) 燃燒後(post combustion)捕捉：燃燒後的煙道氣，以後處理的方式來捕捉二氧化碳，透過適當的吸收劑、或吸附劑、或溶劑等和應用適當程序，將燃料燃燒所產生的二氧化碳加以分離與捕獲。(2) 燃燒前(pre combustion)捕捉：先利用化學重組或熱裂解的方式，使反應產生氫氣。即為燃料轉化為以一氧化碳和氫氣為主要成分的合成氣(syngas / synthesis gas)，一氧化碳再進一步與水蒸氣在催化反應器中反應，生成二氧化碳及更多的氫氣。最後富含高濃度的氣體(二氧化碳與氫氣)，可在燃燒前被分離成為二氧化碳與氫燃料。(3) 富氧氣燃燒(oxygen enriched combustion)捕獲：將傳統以空氣為氧化劑來源的燃燒方式，改用直接以純氧做為氧化劑進行燃燒反應，或再引入適當比例的二氧化碳(燃燒後的廢氣)，經回流到燃燒系統，以便控制火焰溫度，避免因使用純氧氣燃燒，所產生的火焰溫度過高的問題。

傳統燃燒的方式，主要是燃料與空氣混合，空氣提供燃燒所需的氧氣(占空氣的21%體積)，所以空氣可作為助燃劑，又因空氣中大量的氮氣(占空氣的78%體積)可以冷卻降溫，使得火焰不致於因直接與全純氧氣燃燒而溫度過高。但此燃燒方式，造成燃燒後廢氣中含有大量氮氣，導致二氧化碳所占濃度比例與分壓變得較低，不利於二氧化碳的捕獲。

富氧氣燃燒技術是被認為最直接而有效的二氧化碳捕捉方法。通常燃燒過程中，若提高空氣中的氧氣濃度，可降低氮氣比例，結果直接影響到燃燒後的煙道氣組成，生成的二氧化碳濃度增加，將有利於後端捕捉二氧化碳的效果。另外，富氧氣燃燒與一般燃燒比較，最重要的特點有：減少排氣的熱損失、增加燃燒爐的傳熱效果、提升火焰的溫度、降低排氣的污染以及增加燃燒爐的熱效率等特色(Chang *et*

al., 2015; Wall, 2007)。而富氧氣燃燒又可因提供的氧氣濃度不同，可分成三種，(1) 純氧氣燃燒(oxyfuel combustion)：以100%氧氣濃度提供的純氧燃燒，火焰溫度較高、溫度上升速率很快、節能效果良好。燃燒過後，僅生成水與高濃度的二氧化碳，為目前常見用來進行二氧化碳捕捉與封存的方式。(2) 空氣與氧氣燃燒(air-oxygen/fuel combustion)：將空氣與氧氣同時供應到燃燒室，可操作在較高的含氧氣濃度，但不是純氧氣燃燒，成本可以比純氧氣燃燒為低。(3) 微富氧氣燃燒(air enriched combustion)：空氣與氧氣事先進行混合，含氧氣濃度約在30%左右，優點在於燃燒爐體與燃燒機械結構、材質無需特別改造，並且相較於前面兩種富氧氣燃燒技術，氧氣消耗量低，降低製氧氣成本。

在水泥製程中，熟料生產主要是經由預熱系統、預煨燒系統、旋窯系統等設備進行預熱、煨燒、燒結等程序，因此使用大量的燃料燃燒以取得熱能。歐盟近年來積極推動燃燒後二氧化碳的補捉，提出純氧氣燃燒應用在水泥廠的最佳化操作研究，提供歐洲國家水泥廠作為節能減碳與永續經營的參考(Jamali *et al.*, 2018)。

純氧氣燃燒技術應用於爐窯系統，所得的富含二氧化碳氣流(二氧化碳濃度超過最少70%體積)，僅需要使用相對簡單的淨化程序即可用來捕獲二氧化碳。但是使用純氧氣燃燒技術，氣體特性不同於傳統爐窯操作中的氣體特性，對熟料燒結過程有相對應的影響。例如，因使用純氧氣燃燒技術於爐窯系統，燃燒溫度提高，造成熟料生產過程中的能量區域轉移，由於傳統使用空氣助燃，煙道氣中含有氫氣，使用純氧氣燃燒，現轉換為以二氧化碳為主導的煙道氣，由於煙道氣成分改變，煙道氣的熱容量(heat capacity)和輻射係數(radiation coefficient)亦改變，這些差異需要適當地評估與實驗，才能保持水泥熟料的品質。

基本上建議純氧燃燒技術可應用於不同範

圍的熟料煨燃過程(Jamali *et al.*, 2018)：

- (1) 部分純氧氣燃燒技術(partial oxyfuel technology)僅用於熟料生產過程的一部分，即煨燒爐和預熱器，其中大部分的二氧化碳可被捕獲，相當於煨燒產生的所有二氧化碳和60%的燃料燃燒。這種狀況，二氧化碳捕獲率最高約為70%。
- (2) 全純氧氣燃燒技術(full oxyfuel technology)運用於整個熟料生產過程，因此需要調整所有組件。捕獲率理論上可高達99%。

對翻新改造現有工廠，所需工程的複雜程度，對部分純氧氣燃燒與全純氧氣燃燒的工程差異不大，但使用部分純氧氣燃燒技術，僅能捕獲部分的二氧化碳，相對花費成本變成較高。因此，歐盟建議考慮採用純氧氣燃燒技術。基本上，純氧氣燃燒技術的水泥廠，除了熟料生產程序改變，其它與原來的設施相同，並沒有改變太多。純氧氣燃燒技術應用在熟料生產程序的說明流程如圖1 (Jamali *et al.*, 2018)所示。若翻新改造現有水泥廠，設備如：旋窯、預熱塔和煨燒爐等，其設施可保持不變，惟對於純氧氣燃料操作下所需的氣密性，與傳統的工廠操作相比，必須非常重視密封問題。

2.2 冷凍氨技術

冷凍氨程序(chilled ammonia process, CAP)是一種用於燃燒後捕獲二氧化碳的方法，具有發展前景的技術(Perez-Calvo *et al.*, 2017)。除與傳統的胺類(amine)吸收劑乙醇胺(monoethanolamine, MEA)比較，具有競爭優勢之外，因使用液態氨(aqueous ammonia)為溶劑，與多數胺類溶劑比較，在方便取得、環境足跡(environmental footprint)、成本等方面均占有優勢。另外，已知胺類會與雜質諸如SO_x和NO_x，形成有毒的降解產物(toxic degradation products)和腐蝕性溶液(corrosive solutions)，但液態氨溶劑在這些雜質存在下，仍然能保持化學穩定性(Perez-Calvo *et al.*, 2017)。

冷凍氨回收二氧化碳的技術應用，已經在

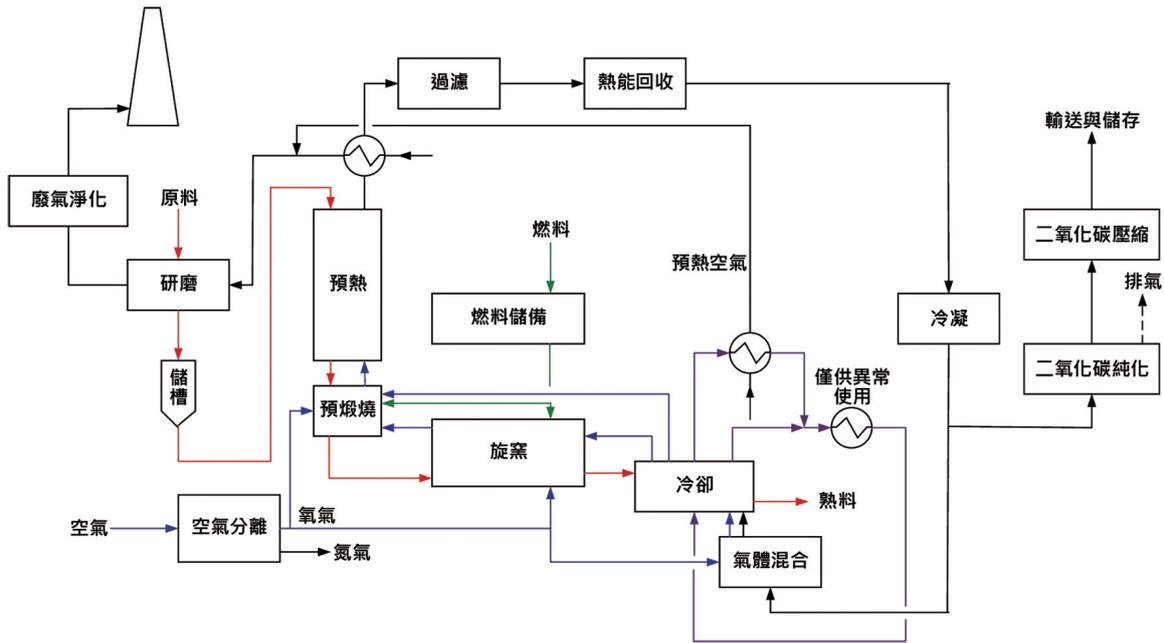


圖1 純氧氣燃燒技術應用於水泥爐窯系統(Jamali et al., 2018)

不同規模以及煙道氣含二氧化碳濃度3至16% (體積)等條件的天然氣電廠和燃煤電廠得到驗證(Bollinger et al., 2015 ; Baburao et al., 2015) , 惟目前將冷凍氨技術應用到水泥廠煙道氣二氧化碳濃度高達30%的狀況, 尚未實現測試與驗證(Perez-Calvo et al., 2017) 。歐盟科研計畫

H2020 CEMCAP 「冷凍氨程序最適化與試驗工廠測試比較」, 提出完整的程序設計與最適化操作條件(Perez-Calvo et al., 2017 ; Perez-Calvo et al., 2018) , 茲精簡整理說明應用冷凍氨程序進行二氧化碳補捉的流程於後, 如圖2 (Perez-Calvo et al., 2018)所示。整個冷凍氨回收二氧化

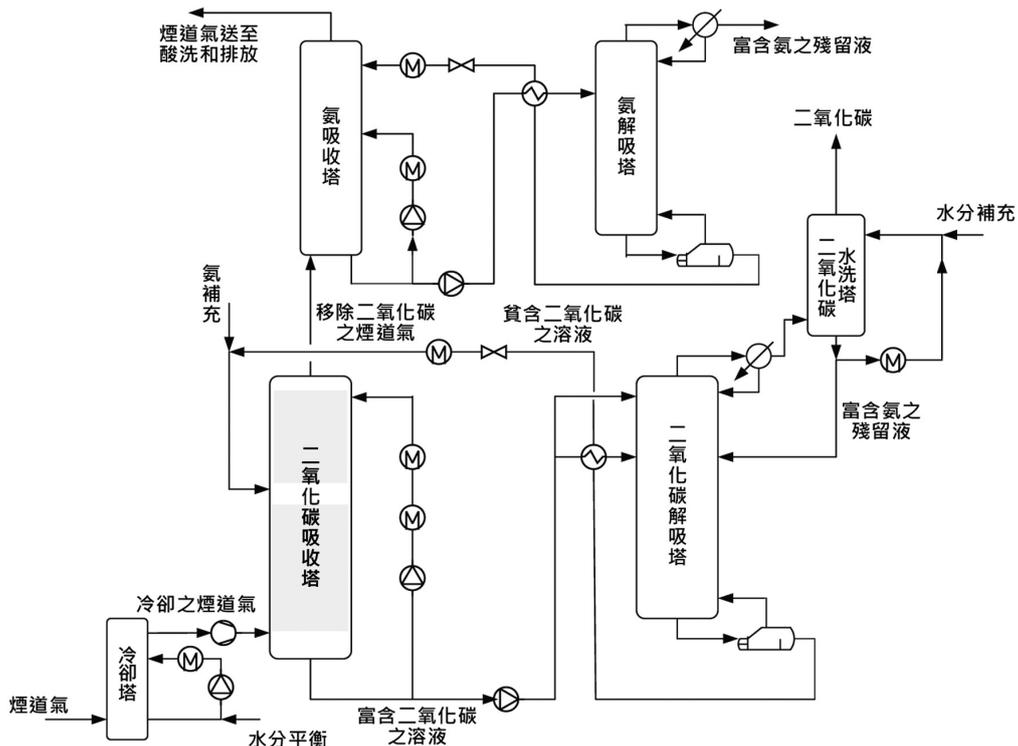


圖2 冷凍氨回收二氧化碳技術應用於水泥工廠(Perez-Calvo et al., 2018)

碳的程序可分成四大部分，即煙道氣冷卻、二氧化碳捕獲、煙道氣水洗及二氧化碳水洗。

- (1) 煙道氣冷卻：來自水泥廠的熱煙道氣進入直接接觸冷卻器。這部分有兩個目的：(i) 大約將煙道氣冷卻到環境溫度 (ii) 去除煙道氣中含有的水量。
- (2) 二氧化碳捕獲：冷卻的煙道氣進入二氧化碳吸收塔(CO₂ absorber)，氨溶液包含新鮮補充氨液和從二氧化碳解吸塔來的再生氨液也進入二氧化碳吸收塔，從塔底出來的富含二氧化碳的溶液，送到二氧化碳解吸塔(CO₂ desorber)進行再純化(氣提)，以得到清潔氣體；塔頂出來的貧含二氧化碳(CO₂ depleted)的煙道氣，進入氨吸收塔進行氨水洗。這部分是技術的核心，重要特徵是 (i). 二氧化碳吸收劑是使用富含氨的溶液，進行循環回流冷卻 (ii). 富含氨的溶液從吸收塔底部出來，被分成兩股：一股被冷卻、冷凍之後送回吸收塔頂部，即所謂循環回流冷卻，目的是最少化讓氨溶到煙道氣中。一股準備被送到二氧化碳解吸塔，目的是進行解吸塔的溫度調控，以限制在解吸塔頂部出口的氣流濃度(含氨的濃度)，因此進入二氧化碳解吸塔的這股氣流分成兩部分，一部分直接進入解吸塔頂部，一部分經過熱交換之後再進入解吸塔的上中段位置。
- (3) 煙道氣水洗：離開吸收器的貧含二氧化碳的煙道氣，其中亦含有少量的氨，所以這股氣

流需進一步以水洗來處理。煙道氣水洗裝置包含氨吸收塔和氨解吸塔，其程序設計的理念與二氧化碳捕獲的程序機理相似。

- (4) 二氧化碳水洗：離開二氧化碳解吸塔頂部的富含二氧化碳的氣流，為滿足二氧化碳氣體的純化規格，再送入冷水的水洗塔進行水洗氣體，底部則部分回流循環送到二氧化碳解吸塔，部分循環送回水洗塔。

2.3 薄膜液化二氧化碳技術

膜輔助二氧化碳液化(membrane-assisted CO₂ liquefaction)技術，主要是組合兩種不同的分離技術，因為這兩種技術若單獨使用，不能完全適用於煙道氣中低濃度的二氧化碳捕獲。若將這兩種分離技術組合起來，每種技術都可以在其有利的操作環境內，進行部分分離操作。膜輔助二氧化碳液化技術的最大優勢是程序不需要使用蒸氣，通常水泥廠沒有公用設施(utility)來提供蒸氣，所以非常適合於水泥廠使用，整個膜輔助二氧化碳液化程序只需要電力系統。

膜輔助二氧化碳液化的完整程序流程可參考(Berstad and Tradal, 2018)，簡化程序如圖3(Berstad and Tradal, 2018)所示。從水泥廠爐窯出來的煙道氣，通常含二氧化碳的濃度在常溫常壓下大約14%–35%。若使用薄膜分離技術，在進入薄膜分離前，需先經壓縮與冷卻處理，因煙道氣經壓縮後，可能溫度會上升，若

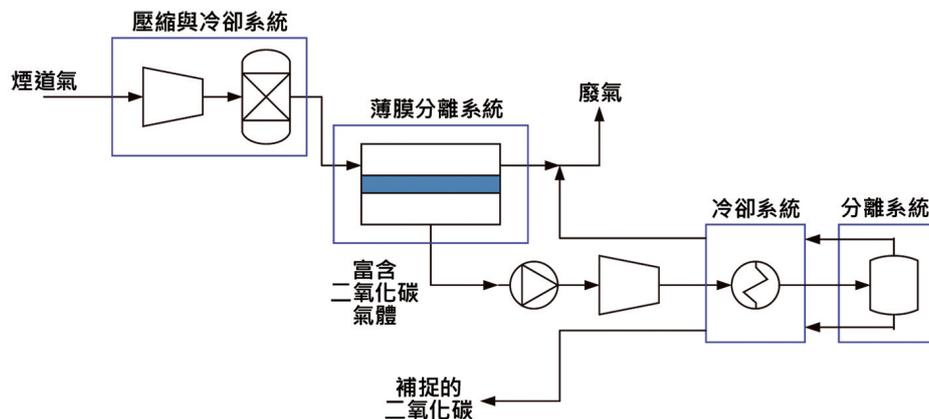


圖3 膜輔助二氧化碳液化技術應用於水泥工廠(Berstad and Tradal, 2018)

直接進入薄膜分離區，可能超出薄膜容許的溫度限制，所以須要壓縮後，即刻冷卻處理。通常冷卻處理可採用逆流式的接觸塔(counter-flow contactor column)，讓壓縮後的煙道氣與冷卻水逆向接觸，煙道氣從塔底部進入，冷卻水從塔頂部灑下，冷卻後的煙道氣再從塔頂離開，冷卻水也從塔底排出。冷卻後的煙道氣再進入薄膜分離系統，進入薄膜前大約在20%莫耳濃度，離開薄膜分離後大約在60%莫耳濃度，操作提高二氧化碳濃度的狀況，通常依薄膜面積、操作條件而異。貧含二氧化碳的煙道氣則經過適當處理後可排放，而富含二氧化碳的煙道氣(經過薄膜分離的滲透方permeate)再進入壓縮處理。經過數段壓縮、冷卻與分離系統，液化二氧化碳去除水分，可獲取高濃度的二氧化碳(Bouma *et al.*, 2017)。

2.4 鈣循環技術

鈣循環(calcium looping)捕捉二氧化碳的特色，乃是結合兩項技術：燃燒後捕獲之二氧化碳進行碳酸化反應、以及利用純氧燃燒來煅燒再生吸附劑，並利用蘊藏量豐富的石灰石(CaCO_3)作為原料。石灰石先經煅燒，成為石灰(CaO)之後可作為吸附劑(sorbent)，具有極高的吸附容量，可捕獲90%以上的二氧化碳。失去捕獲活性的吸附劑可完全作為水泥生產與排煙脫硫的原料，使吸附劑幾乎完全不需要成本，

亦無廢棄物衍生的問題，深具發展潛力。

鈣循環捕捉二氧化碳的程序如圖4 (Spinelli *et al.*, 2017)所示。程序上主要使用兩個交互相連的反應器進行連續性反應，傳統上是使用流體化床反應器(fluidized bed reactor)，最新則使用夾帶流動反應器(entrained flow reactor) (Spinelli *et al.*, 2017)。來自水泥廠排放含有二氧化碳的煙道氣，被引入碳酸化爐(carbonator)內，約在溫度 65°C (操作範圍 600°C – 700°C)和吸附劑(sorbent)氧化鈣(石灰， CaO)進行碳酸化反應，生成碳酸鈣(飽和吸收劑)。碳酸化的反應可以分成兩個階段(Arias *et al.*, 2011)，初期化學反應相當快速，主要是化學反應動力(chemical reaction kinetics)決定步驟；之後，反應速度變慢，乃因當氧化鈣表面反應生成的碳酸鈣厚度超過50 nm後，二氧化碳以擴散的方式，通過碳酸鈣層，進入氧化鈣的內層，再發生化學反應，所以擴散機制(diffusion mechanism)是主要決定步驟。碳酸化反應兩階段機制圖如圖5所示 (Arias *et al.*, 2011)。圖中橫座標代表時間，縱座標代表吸收劑的轉化率(conversion)，此處 X_N 代表氧化鈣的莫耳轉化率， X_K 是快速反應區的轉化率， X_D 是擴散控制區域的轉化率。化學反應快速如圖中1位置所示，對應到圖右邊1位置，代表二氧化碳很快在氧化鈣表面接觸及進入氧化鈣孔隙內接觸，所以反應速率快，當氧化鈣表面反應生成的碳酸鈣厚度漸漸增厚，反應速

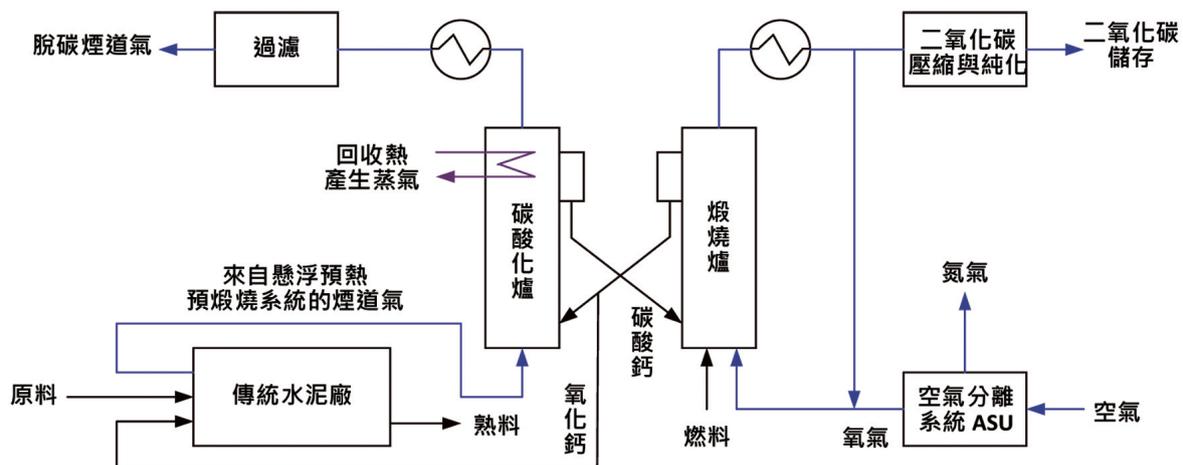


圖4 鈣循環捕捉二氧化碳技術應用於水泥工廠(Spinelli *et al.*, 2017)

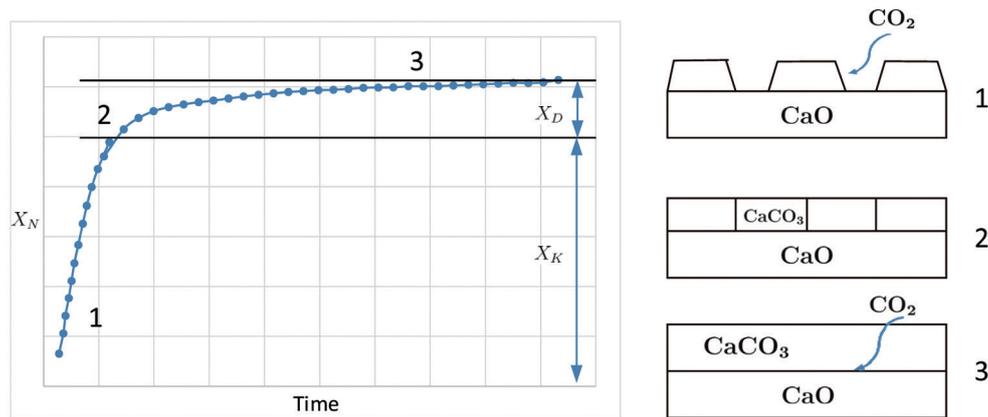


圖5 碳酸化反應兩階段機制圖(Arias *et al.*, 2011)

率漸漸變慢，如圖中2位置所示，當碳酸鈣厚度漸漸增加，超過50 nm之後，二氧化碳必須擴散通過碳酸鈣層，才能與氧化鈣反應，如圖中3位置所示，化學反應速率就非常慢。

進行碳酸化反應之後，已脫二氧化碳的煙道氣，經除塵後再排放。而反應器的固體出料即碳酸鈣(石灰石， CaCO_3)，則離開碳酸化爐，送入煅燒爐(calciner)進行再生，經約 900°C (操作範圍 850°C – 950°C)高溫脫附生成氧化鈣。煅燒反應是吸熱反應，需要外部提供熱源，通常採用純氧氣燃燒技術，使得再生程序中釋放出高濃度的二氧化碳煙道氣。捕捉高濃度的二氧化碳煙道氣，經壓縮、輸送，而後再貯存或其他再利用。所得的再生吸附劑氧化鈣，再送回碳酸化爐，又開始下一個循環。

固體吸附劑氧化鈣與二氧化碳反應成碳酸鈣，反應是放熱反應，反應熱可回收，作為製造蒸氣以供發電的能源。碳酸鈣可經過高溫煅燒再生為氧化鈣。程序如此反覆，碳酸化與煅燒交替操作，可將煙道氣中的二氧化碳捕獲，並提高濃度到90%以上。使用石灰石作為吸附材料，成本具有競爭性，且失去活性的氧化鈣，可作為水泥的原料，所以具有相當優勢。鈣循環捕獲二氧化碳技術還有另一特徵，即製程中的高溫廢熱，若能有效地進行熱回收，加以整合應用，如利用廢熱產生蒸氣，用於增加發電量，能使得其能源耗用可以較常用的化學吸收法(利用乙醇胺MEA為吸收劑)來得低(Fan,

2010; Hsu *et al.*, 2014)。

鈣循環捕獲二氧化碳技術，目前遭遇的瓶頸是吸附、脫附交替的過程中，吸附劑對二氧化碳的吸附能力，隨著循環次數的增加而快速遞減。吸附、脫附循環次數增加，通常大約在20次循環或30次循環之後，吸附劑活性約剩8–10% (Blamey *et al.*, 2010)，利用率顯著減低，即造成吸附容量快速遞減。此乃因吸附的效果與氧化鈣的粒子大小及表面孔隙度等因素有關，由於吸附劑經多次循環煅燒後，燒結使得表面的孔隙度減少，吸附劑粒子漸漸失去活性之故。燒結改變吸附劑的現象如示意圖6所示(Lysikov *et al.*, 2007)，其中暗深色代表碳酸鈣，淺色代表氧化鈣。當第一次煅燒，氧化鈣仍有非常高的孔隙與反應活性，第一次碳酸化之後，孔隙漸漸已有部分堵塞，但是經過數次循環之後，孔隙完全堵塞而失去活性。所以吸附劑操作一段時間之後，需要補充新鮮的吸附劑，以維持捕獲二氧化碳的效率。這現象會造成成本的增加，也會因新鮮吸附劑補充之前需要進行煅燒程序(由碳酸鈣轉為氧化鈣)，因而增加能源的耗損。

吸附劑循環煅燒後失去活性的現象引起研究改質的需求，從天然的吸附劑改善或從合成的吸附劑強化其性質等方向著手，都受到產業界與學術界關注(Erans *et al.*, 2016)。改善方向包含：利用以水合反應(hydration)製備氫氧化鈣吸附劑、中孔洞氧化鈣吸附劑等之製備，或將

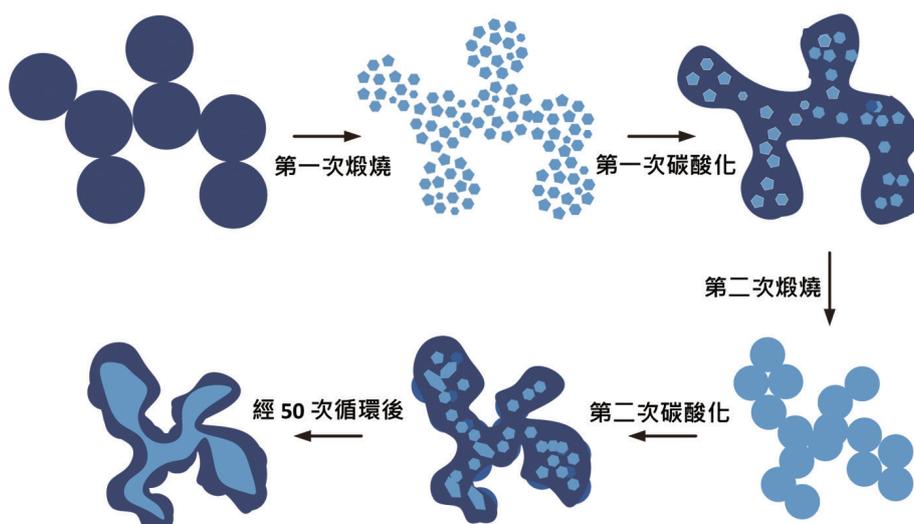


圖6 吸附劑經碳酸化與煨燒循環之後的結構變化(Lysikov *et al.*, 2007)

金屬鹽類、鹼金屬、以及耐溫且難溶的物質摻混於吸附劑等，或選用金屬或非金屬氧化物作為吸附劑之載體等方法(Hsu *et al.*, 2014)。

茲將歐盟H2020 CEMCAP所評估純氧氣燃

燒技術、冷凍氨技術、利用薄膜液化二氧化碳技術以及鈣循環技術，對應於水泥廠的各項指標作比較，結果整理如表1 (Jordal *et al.*, 2017)以供探討與評估。

表1 二氧化碳捕獲技術特徵(Jordal *et al.*, 2017)

項目	純氧氣燃燒	後燃燒		
		冷凍氨	膜輔助CO ₂ 液化	鈣循環
二氧化碳捕獲原理	氧氣燃燒(不是空氣)產生富含二氧化碳廢氣。經過凝結後壓縮和冷卻，二氧化碳被分離。	廢氣通過冷凍氨液，以吸收二氧化碳。經解吸塔分離氨，再經水洗塔洗滌，二氧化碳可分離。	廢氣經高分子薄膜，提濃二氧化碳濃度。經壓縮和冷卻，之後再冷凝，二氧化碳可分離出來。	氧化鈣顆粒與來自廢氣的二氧化碳反應，形成碳酸鈣。之後碳酸鈣煨燒，生成濃度高的二氧化碳，予以補獲。
需要水泥廠改造	可能改造燃燒器和熟料的冷卻器。	改造簡單，加熱整合小幅修改。	沒有須要改造水泥工廠。移除SO _x 、NO _x 及水份，上游需要安裝設備。	碳酸鈣/氧化鈣系統整合：捕獲程序的廢棄物是水泥的原料。
熟料品質	保持品質須要確認	沒有改變	沒有改變	熟料品質非常可能可被維持。
二氧化碳純度與捕獲率	需要二氧化碳純化裝置(CPU)。高捕獲率，二氧化碳純度與能量消耗有關。	二氧化碳純度非常高，可以捕獲NO _x 及SO _x 。可能具有高捕獲率。	二氧化碳純度高(少量二氧化碳雜質存在)。能源消耗與二氧化碳純度和捕獲率有關。	二氧化碳純度相當高(輕微/中等的二氧化碳雜質存在)。捕獲率高。

前所介紹捕獲二氧化碳的技術，包括有富氧氣燃燒技術，冷凍氨技術，利用薄膜液化二氧化碳技術和鈣循環技術。這些技術都具有發展潛力，適用於水泥產業(Jordal, 2015；Jordal *et al.*, 2017)。其中富氧氣燃燒技術和鈣循環技術，文獻上常發現他們的應用探討，也最常被評估其適用於水泥產業的可行性。鈣循環技術因以石灰石作為吸附材料，成本不高，且失去活性的氧化鈣，可作為水泥的原料，因此鈣循環技術最受水泥產業重視。到目前為止，鈣循環捕獲二氧化碳技術曾在石化(fossil)為燃料的發電廠，進行半工業規模(semi industrial scale)測試，但尚未在水泥廠中得到工業規模的驗證(Hornberger *et al.*, 2021)。鈣循環技術在發電廠的應用發展，其技術就緒指數(TRL)約到達6-7的層級，歐盟Horizon 2020計畫項目CEMCAP的鈣循環技術，提供水泥產業的應用示範技術，其技術就緒指數約為6(Hornberger *et al.*, 2017)。文獻報導，鈣循環技術應用在先導工廠有：加拿大CanmetENERGY 0.1 MWth、德國IFK 0.2 MWth、西班牙La Pereda 1.7 MWth、臺灣工研院1.9 MWth、德國Darmstadt 1MWth(Erans *et al.*, 2018)。鈣循環技術連結水泥產業的實驗測試則有：德國200 KWth(Hornberger *et al.*, 2017)、英國25 KWth(Erans *et al.*, 2018)、西班牙30 KWth(Alonso *et al.*, 2017)、臺灣工研院與台泥1.9 MWth(Hsu *et al.*, 2014)等。Hsu等人也整理報導全球鈣循環技術的主要發展團隊(Hsu *et al.*, 2014)。

3. 碳捕獲與利用

自1990年燃燒化石燃料排放的二氧化碳，全球過去20年以來，每年大約以2.7%成長(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。對照於2050年擬限制全球平均溫度上升2°C，估計二氧化碳排放至少須要減少50%(IPCC, 2013)。科技專家提出方案，期望達成減少二氧化碳排放及減緩氣候變遷，方案中包含有碳捕獲與儲存

(carbon capture and storage, CCS)策略。碳捕獲與儲存在應用實務上，面對許多技術與經濟的障礙，必須要克服，才能在大規模應用上發揮功能。其中最主要的經濟障礙，就是需要大量資本的投資，但卻沒有商業利潤(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。例如某些國家沒有激勵措施或對碳捕獲與儲存的補貼政策，所以造成其發展與部署的困難(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。在技術方面，二氧化碳洩漏率(leakage rates)是不確定性的問題。在某些國家，碳捕獲與儲存不是一個可行的選擇，因地質儲存能力有限，或僅在某些情況下，限制只可在海上使用，從而增加運輸和成本的費用(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。

最近，相關的替代方案，碳捕獲和利用(carbon capture and utilization, CCU)，已開始引起全球關注，因為它可以將二氧化碳排放轉化為有價值的產品如化學品和燃料，同時對減緩氣候變遷也能有所貢獻(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。碳捕獲和利用勝過於碳捕獲與儲存的優勢之一，即認為二氧化碳的利用，通常是一項有商業價值的投資，即產品可以出售。而且與傳統石油化工原料相比，二氧化碳是豐富的原料，具有優勢可成為一種再生的資源，其成本低且無毒。二氧化碳可以作為工作流體(working fluid)、超臨界溶劑(supercritical solvent)或冷凍劑(refrigerant)，或作為生產化學品或燃料的原料(Monteiro *et al.*, 2018)。

碳捕獲和利用，是指捕獲的二氧化碳可以直接使用或捕獲之後再使用。直接利用包括在食品和飲料工業以及強化原油回收(enhanced oil recovery, EOR)，二氧化碳也可以轉化為化學品或燃料。在現代水泥廠(BAT cement plant)(European IPPC Bureau, 2013)二氧化碳有兩種不同濃度的來源，一為未經過捕獲，直接從煙道氣，濃度約為20-25 mol%莫耳濃度，另一為經過捕獲純化後，接近100 mol%莫耳濃度(例如鈣循環捕獲)。對於採用富氧燃燒技術的二氧化碳濃度，則約80 mol%莫耳濃度(Monteiro *et al.*,

2018)。

3.1 直接利用二氧化碳

有些工業直接利用二氧化碳，如在食物和飲料工業，二氧化碳通常用作為碳酸化劑(carbonating agent)、防腐劑、包裝氣體和在萃取香料和脫咖啡因製程中作為溶劑。在製藥工業中，二氧化碳用作呼吸興奮劑或作為合成藥物的中間體。但是在這些應用，來自於廢氣流的二氧化碳，必需限制在高純度才能被允許使用(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。國際飲料技師協會(International Society of Beverage Technologists, ISBT)對食物和飲料工業所使用的二氧化碳有嚴謹的規範(ISBT, 2006)。

3.2 強化原油回收和強化煤床甲烷氣回收

強化原油回收(enhanced oil recovery, EOR)技術和強化煤床甲烷氣回收(enhanced coal-bed methane recovery, ECRM)技術是直接利用二氧化碳的案例，主要用於從油田萃取未完全汲取出來的原油或自煤礦床中提取困難開採或煤礦床中不可開採的天然氣。從油田萃取原油的應用已有40餘年歷史，如在挪威，加拿大和美國產油區廣泛使用(NETL, 2010)，自不可開採的煤礦床中提取天然氣的技術則尚未商業化(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。EOR是屬應用於第三次提取的技術，用於萃取因一般提取困難的石油井槽。它注入不同的藥劑進入井槽，包括有二氧化碳、氮氣、高分子聚合物(如聚丙烯醯胺)和表面活性劑，以去除被困在岩石中的原油。與初級和二級提取比較，EOR可以萃取30%–60%或更多油井中的原油，一般初級和二級提取20%–40%油井的原油。雖然可調配不同的藥劑，但最常用的成分，仍然是二氧化碳，因為成本低廉以及廣泛可資利用。在超臨界條件下注入二氧化碳，它可以與原油混合良好，而降低原油的粘度，從而可增加萃取產率。但是大多數二氧化碳與隨著泵送原油返

回到地面時，雖然經濟因素應該考慮回收二氧化碳，但部分氣體已被排放到大氣中，無法回收。

3.3 二氧化碳轉化為化學品和燃料

二氧化碳也可以轉化為化學品和燃料，通常利用羧化反應(carboxylation，將羧基官能團加到化合物上)來實現。二氧化碳分子常用作為有機化合物的前驅物，諸如：碳酸鹽，丙烯酸鹽和聚合物，或作為碳氧雙鍵斷裂的還原反應，以生產化學品，諸如：甲烷，甲醇，合成氣，尿素和尿素甲酸等(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。

有些化學品或燃料可以從二氧化碳作為原料，經化學反應轉化，可獲得代表性的產品如圖7所示(Quadrelli *et al.*, 2015)，圖中縱座標代表碳的氧化狀態，原子價從+4到-4價，橫座標代表碳鍵接的功能鍵。如圖所示，二氧化碳中的碳原子處於高氧化態(原子價+4)，這說明它是高度穩定的分子。降低碳原子的氧化態需要能量，所以利用二氧化碳轉化為化學品和燃料的製程，通常是能量密集型的化學反應程序。

二氧化碳亦可用於費雪-闕布希法製程(Fischer-Tropsch process，以合成氣即一氧化碳和氫氣的混合氣體為原料，在觸媒和適當條件下，合成液態的烴或碳氫化合物的製程技術)的原料。然而，儘管二氧化碳可以取代石化原料來生產化學品和燃料，缺點為它的轉換是能量密集和需要高選擇性的觸媒(催化劑)，因為二氧化碳在熱力學上是高度穩定的化合物(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。

3.4 礦物碳酸化

礦物碳酸化(mineral carbonation)是一種化學反應程序，二氧化碳與金屬氧化物諸如：鎂、鈣等，反應形成碳酸鹽。鎂、鈣通常在自然界中，以矽酸鹽礦物(silicate minerals)的形式存在如：蛇紋石(serpentine)、橄欖石(olivine)

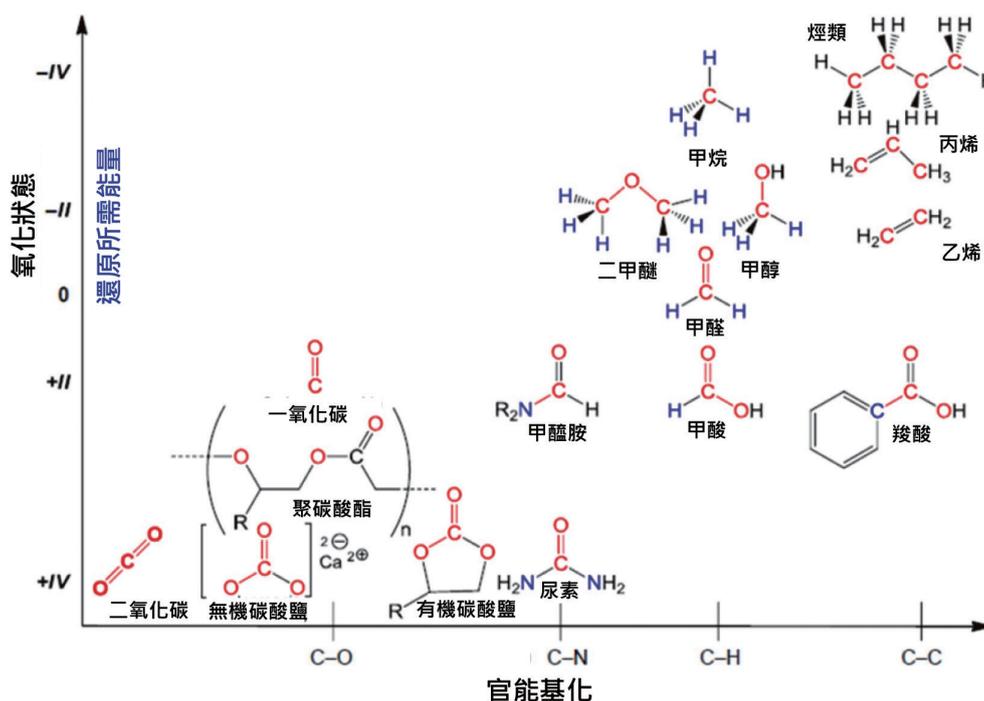


圖7 利用二氧化碳為原料可以得到的化學品與燃料(Quadrelli *et al.*, 2015)

和矽灰石(wollastonite)等。芬蘭、澳大利亞、葡萄牙和美國等地，皆有大量蘊藏這些礦物質 (Styring *et al.*, 2011)。

礦物碳酸化包括一系列化學反應，反應發生可以單一或多次步驟完成，也稱為直接碳酸化程序和間接碳酸化程序(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。單一步驟程序，是指在同一反應器內，同時完成從礦物堆中提取金屬和碳酸鹽沉澱。不管是在乾燥的條件或含水介質的條件操作，直接碳酸化都需在高壓下進行。以蛇紋石的碳酸化反應為例，蛇紋石 ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)與二氧化碳(CO_2)在高壓反應條件下，生成碳酸鎂($MgCO_3$)、氧化矽(SiO_2)和水(H_2O)。

多次或間接碳酸化程序是由三個主要化學反應構成。第一個反應涉及萃取劑如鹽酸或熔鹽存在的情況下，從礦物堆中分離金屬。接下來是一系列的氫化反應，以得到氫氧化物形態的金屬。最後，發生碳酸化反應，捕獲的二氧化碳與氫氧化態的金屬反應形成碳酸鹽。在理論上，碳酸化反應是放熱反應，釋放足夠的熱量以完成整個碳酸化過程。以蛇紋

石的碳酸化反應為例(Huijgen, 2007)，蛇紋石 ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)和鹽酸(HCl)反應，生成氯化鎂($MgCl_2$)、氧化矽(SiO_2)和水(H_2O)。之後，含結晶水的氯化鎂($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)脫水，生成氫氧化鎂($MgCl(OH)$)、鹽酸(HCl)和水(H_2O)。接著氫氧化鎂 ($MgCl(OH)$)分解成氫氧化鎂 ($Mg(OH)_2$)與氯化鎂($MgCl_2$)。最後在高壓下，氯化鎂($MgCl_2$)與二氧化碳(CO_2)反應形成碳酸鎂($MgCO_3$)。

礦物碳酸化程序中，可以不必要使用到純質的二氧化碳，因煙道氣中含有的雜質如氧化氮(NO_x)不會干擾到碳酸化反應。因此，捕獲二氧化碳之後，不需要進行純化二氧化碳的步驟，直接使用含有二氧化碳的廢氣。礦物碳酸化技術的主要優點是形成的碳酸鹽極為穩定，能夠長期儲存二氧化碳(幾十年到幾個世紀)，不會有二氧化碳洩漏的風險。對水泥行業而言，礦物碳酸化是熟悉的技術，與水泥同屬相似的固態處理。但是這項技術尚未完全開發到能適用於大規模的處理程序，其能源損耗仍然很大，而且成本仍高。此外採礦、運輸和礦物的準備也需要使用能量(Cuellar-Franca and

Azapagic, 2015)。

3.5 生質燃料

利用脂肪油(fatty oils)如大豆油、菜籽油、棕櫚油、玉米油、動物脂肪和廢烹飪油等含有三酸甘油酯(triglycerides)的成分，選用觸媒(鹼性觸媒、或酸性觸媒、或生物觸媒)，與甲醇進行轉酯化(transesterification)反應，就可以生產生質柴油(biodiesel)和甘油(glycerol)。生質柴油與從石油原料提煉的柴油性質相近，因此，可以作為燃料。

部分藻類為忍受不利的環境條件，在其細胞中能儲存含有三酸甘油酯的脂類(lipids)。微藻(microalgae)具有高油脂含量，其含量多寡取決於微藻物種。二氧化碳可用於培養微藻，作為微藻行光合反應的原料，再從富含油脂的微藻中萃取脂類，以用來生產生質燃料(biofuels)

(Singh and Dhar, 2019)，目前的科技可將大約 80%的微藻油脂轉化為生質柴油(Jajesniak *et al.*, 2014)。培養微藻可以直接應用煙道氣中的二氧化碳為原料，以及使用氮氣作為營養物。比較使用微藻作為生產生質柴油的資源，與其它從農作物作為資源，生產生質柴油，微藻較為容易培養，並且具有更高的生長速率和生產力。又不同的微藻物種可以適應各種不同的環境條件(Cuellar-Franca and Azapagic, 2015)。

微藻的生質(biomass)含有三個主要成分：蛋白質(proteins)，碳水化合物(carbohydrates)和脂類(lipids)。各種藻類的生質組成如表2 (Tebbani *et al.*, 2014)所示。其中，富油新綠藻(*Neochlorosis oleabundans*)是具有潛力的生質柴油原料(Mondal, 2017)。

通常培養微藻，選用單一特定菌株來生產。所以欲達到培養微藻的最大經濟好處，須

表2 微藻乾質的組成成分(Compositions of microalgae based on dry matter) (Tebbani *et al.*, 2014)

微藻種類	蛋白質(%)	碳水化合物(%)	脂類(%)
<i>Anabaena cylindrical</i> 圓柱形魚腥藻	43-56	25-30	4-7
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i> 水華束絲藻	62	23	3
<i>Arthrospira maxima</i> 極大節螺藻	60-71	13-16	6-7
<i>Botryococcus braunii</i> 布朗葡萄藻	8-17	8-20	21
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> 萊茵衣藻	48	17	21
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> 蛋白核小球藻	57	26	2
<i>Chlorella vulgaris</i> 小球藻	51-58	12-17	14-22
<i>Dunaliella bioculata</i> 杜氏藻	49	4	8
<i>Dunaliella salina</i> 鹽生杜氏藻	57	32	6
<i>Euglena gracilis</i> 細小裸藻	39-61	14-18	14-20
<i>Isochrysis sp.</i> 海洋微藻	31-51	11-14	20-22
<i>Neochloris oleoabundans</i> 富油新綠藻	20-60	20-60	35-54
<i>Porphyridium cruentum</i> 紫球藻	28-39	40-57	9-14
<i>Prymnesium parvum</i> 小定鞭藻	28-45	25-33	22-38
<i>Scenedesmus obliquus</i> 傾斜柵藻	50-56	10-17	12-14
<i>Spirogyra sp.</i> 水綿藻	6-20	33-64	11-21
<i>Spirulina maxima</i> 極大螺旋藻	60-71	13-16	6-7
<i>Spirulina platensis</i> 鈍頂螺旋藻	46-63	8-14	4-9
<i>Synechococcus sp.</i> 聚球藻	63	15	11
<i>Tetraselmis maculata</i> 斑點扁藻	52	15	3

依擬獲取的生質需求，選擇適合的微藻物種。一般培養微藻的條件，包括有：(A). 提供適當pH值和適當溫度的介質 (B). 提供必要的營養素，一般包含充足的氮源營養素(如氨和硝酸鹽)、礦物質和維生素等 (C). 提供定量的二氧化碳及充足的陽光照射。

培養微藻的方式，可採用開放系統或封閉系統(Tebbani *et al.*, 2014)。開放系統包含天然水域：是指利用戶外設施，可於池塘、瀉湖、深水渠、淺灘等地方以及人造水域：是指建造戶外設施，如人工池塘，跑道式池塘、水箱和水族箱等設施。開放式培養，由於管理和施工簡單，因此成本較為低廉，惟藻體易受污染、二氧化碳在培養液的擴散受限制、接受光照射面受限制、培養液面易蒸發損失、使用土地面積較大等問題，皆需克服。在密閉系統培養，微藻生長的環境與條件易於控制如pH值、溫度、光利用率、二氧化碳濃度、污染風險等，所需面積亦較小，開放式培養所遭遇的問題可以部分解決，但密閉系統的建構費用和操作費用則較高。

密閉系統光生物反應器的設計與需求，最主要是要保持足夠的光源(太陽光源或人造光源)能透入反應器內的藻類養殖區，使得光合作用能有效進行。為了達到此目的，通常反應器的表面積就要儘可能增大。光生物反應器的設計，需要考慮的因素包含有：反應器型態以能適合培養藻類、可維持藻類物種的純度、快速的二氧化碳和氧氣傳送、能保持和控制重要操作參數如pH值、溫度、介質成分、氣體濃度等。

通常培養不同的藻類，需要依藻類的特性、生長需求和生質需求規劃培養環境，設計不同的光生物反應器。一般光生物反應器可分為管狀，扁平狀等類型。管狀反應器包括有三種型態，即氣泡(bubble)或氣升(airlift)的垂直柱生物反應器、垂直或水平等型態的管狀反應器和螺旋反應器。這類生物反應器還包括定角度下傾斜管道、反應器的形狀如 α 字型、以及採

用聚乙烯材料充當反應器的器體，圖8精簡示意說明各種重要類型的光生物反應器(Płaczek *et al.*, 2017；Tebbani *et al.*, 2014；Chisti, 2007；Klinthong *et al.*, 2015)。

- (1). 氣泡柱光生物反應器(bubble photobioreactor)，圓筒柱型的生物反應器，藉由底部通入二氧化碳和空氣，產生氣泡來分散培養區，達到攪拌反應器的目的。表面積與體積比例高，裝置成本較低，熱量和溫度傳送率良好。
- (2). 氣升式光生物反應器(airlift photobioreactor)，圓筒柱型的生物反應器，內有兩個相互連接區域，一為上升管道(riser)，提供氣態混合(二氧化碳和空氣)擴散與液態由下向上流動，一為下降管道(downcomer)，提供由上升管道湧出的液體由上向下流動的空間。液體循環流動是由於流體密度的差異而自然進行，在上升管區域內，提供氣體進料的地方，混合物的密度低於下降管區。
- (3). 平板光生物反應器(flat-plate photobioreactor)，由透明矩形面板構成，其間有培養循環區域。優點是反應器有大的比表面積，方便的模塊化設計，適用於室外和室內養殖，有利於藻類固定，並且是相對便宜且易於清潔的光生物反應器。
- (4). 管式光生物反應器(tubular photobioreactor)，反應器裝置的材料，使用長透明玻璃或塑膠管以得到適當的光照，安裝可以安排成垂直、或水平、或螺旋、甚至是傾斜，整體反應器群亦可連接成環狀系統。適用於連續性的大型生質生產。

影響藻類培養的因素有環境、基質、生物參數、藻類物種固有特徵、及生產系統的幾何形狀等有關。這些參數不僅影響光合作用和生質的生產力，亦影響微藻的生理和微藻的代謝行為。其中最重要的參數有光照、溫度、pH、鹽度(salinity)、營養物和有毒物質。其他尚有與反應器的流體動力學行為有關的參數如培養

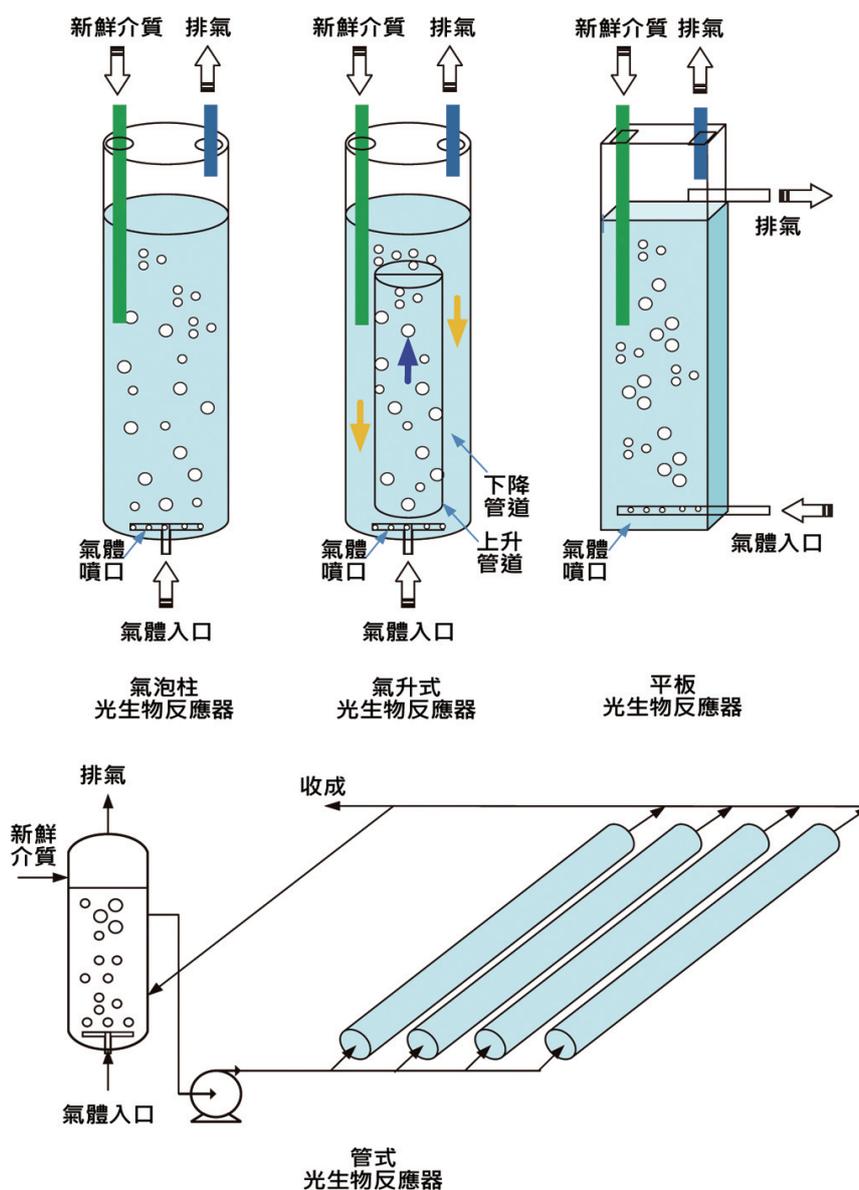


圖8 光生物反應器示意圖(Placzek *et al.*, 2017 ; Tebbani *et al.*, 2014 ; Chisti, 2007 ; Klinthong *et al.*, 2015)

時間、質量傳送速率(二氧化碳等)，培養基質的養分均勻程度等。

4. 微藻養殖再利用案例研析

利用培養微藻，直接從水泥製程的煙道氣中固定二氧化碳，可以減少二氧化碳排放量，同時微藻中含有豐富的酯類，可作為生產生質柴油的資源，又生質柴油是綠色能源，所以應用養殖微藻來捕獲與利用二氧化碳，可以達到綠色永續的目的。環顧國內案例，台泥

建置碳排放捕獲系統，並進行「戶外微藻固碳系統及高單價微藻培養研究」，於2017年起在台泥花蓮和平廠進行測試，建立實驗測試工廠(pilot plant)培養微藻，如培養雨生紅球藻(*Haematococcus pluvialis*)，期望從藻體中萃取得蝦紅素(astaxanthin)。蝦紅素具有極強的抗氧化能力，經濟價值高，可作為保健食品及保養品。又能以「微藻固碳與養殖」技術，開啟碳循環經濟商機，致力於2050年台泥混凝土產品達成碳中和目標(台灣水泥，2020；台灣水泥，2021)。

雨生紅球藻是一種單細胞綠藻(*green algae*)，在受環境脅迫之下能刺激細胞，產生並累積蝦紅素。雨生紅球藻的生長過程有四種類型的細胞，如圖9 (Wayama *et al.*, 2013 ; Khoo *et al.*, 2019)所示，包括鞭毛細胞、綠色球狀細胞、中間細胞及紅色的囊胞(Wayama *et al.*, 2013)。在鞭毛細胞階段的雨生紅球藻有二條鞭毛，可自由移動，主要由葉綠體、細胞壁、澱粉及其它碳水化合物所組成，綠色球狀細胞階段，在有利的環境下(例如光源適當、溫度適宜、營養源充足等條件)，細胞主要以綠色的能動細胞存在，可健康地生長。而在不利的環境下(例如光照、鹽度、溫度、pH、營養源改變等條件)，能動細胞逐漸發展成為不動細胞，並形成厚而堅硬的細胞壁，同時在細胞內積累蝦紅素，如中間細胞階段到紅色囊胞階段。

大規模培養雨生紅球藻的方法，主要依據藻體的生物特性與培養環境的適當調控，來獲取有價值的生質，同時養殖過程中，藉雨生紅球藻行光合作用，而能生物固氮(*biofixation*)從水泥廠煙道氣排放的二氧化碳。養殖雨生紅球藻，通常依據藻體的生物特性，有兩階段的養殖方法，第一階段的目的是要獲得最大量的藻體細胞，因此提供最適當的生長環境與條件，充足的營養源(碳源與氮源)，合宜的光照、鹽度、溫度、pH等，以獲取最大量健康的綠色雨生紅球藻。第二階段的目的是要獲得品質優良

的蝦紅素，因此調控養殖條件，誘導綠色藻體合成與累積蝦紅素，藻體也從綠色轉變為鮮紅色。

雨生紅球藻的生長和蝦紅素的累積受到下列因素的影響(Dominguez-Bocanegra *et al.*, 2004)。(1). 環境條件：(A). 光照：光照強度是重要的影響因素，光照強度過高不利於雨生紅球藻的生長。光照對雨生紅球藻的蝦紅素累積也有明顯影響，多數研究顯示高強度光照能誘導蝦紅素的累積，但光照強度過高也會導致藻細胞的大量死亡。(B). 溫度：通常雨生紅球藻生長適宜的溫度在20°C左右，當溫度超過30°C，藻體細胞的生長將受到限制，但對蝦紅素累積的誘導則有利。(C). pH值：雨生紅球藻的生長，適合在中性或偏弱鹼性的環境，而藻體蝦紅素的累積也會受到環境pH值的影響。(D). 鹽度：鹽度亦是影響生長的重要因素。適當增加鹽度能促進蝦紅素的累積，但不利於藻體細胞的生長，過高的鹽度還會造成細胞的死亡。(2). 營養源：(A). 碳源：培養液中二氧化碳的濃度會影響雨生紅球藻的生長、光合作用的進行以及蝦紅素的累積。(B). 氮源：氮營養分是植物生長的要素，研究顯示，適宜的氮源提供將會幫助雨生紅球藻的生長，高濃度的氮源環境則會抑制蝦紅素的合成，缺氮或低濃度的氮源環境，將會促進藻體蝦紅素的累積。(C). 磷源：研究顯示，磷缺乏會引起蝦紅素的

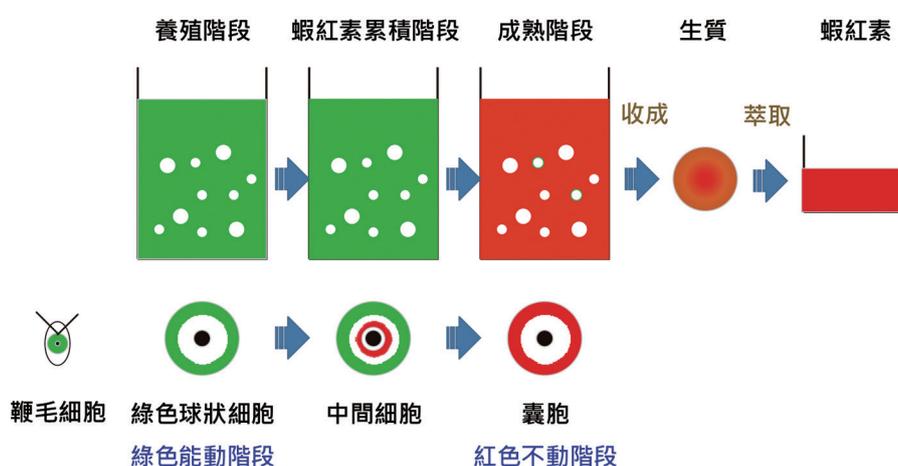


圖9 雨生紅球藻的生長過程與萃取蝦紅素(Wayama *et al.*, 2013 ; Khoo *et al.*, 2019)

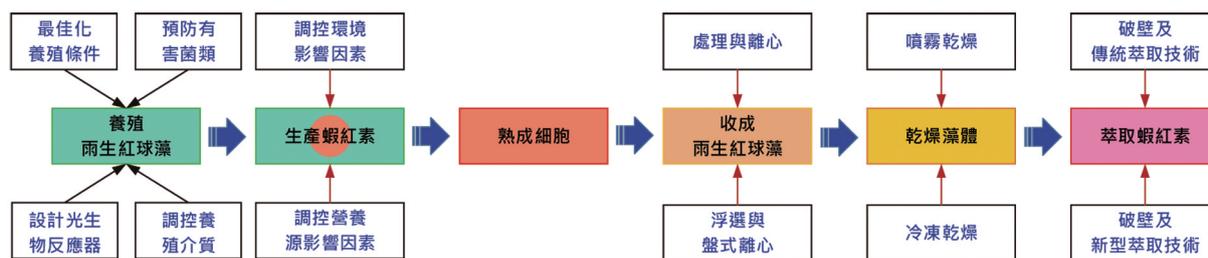


圖10 養殖兩生紅球藻生產蝦紅素程序(Khoo *et al.*, 2019)

累積，但其作用不若氮源的明顯。(3). 其它因素：研究顯示，尚有些維生素、微量元素如鐵、銅、鋅等對兩生紅球藻的生長和蝦紅素的累積可能有影響。

養殖兩生紅球藻獲取蝦紅素的程序如圖10所示(Khoo *et al.*, 2019)，經過養殖繁衍大量健康的兩生紅球藻之後，透過調控環境因素或調控營養源因素，誘導藻體細胞累積蝦紅素，待紅色囊胞成熟，即進行收成兩生紅球藻。收集過程中可利用離心方法，移除培養液，收集紅球藻。經過離心處理收集的兩生紅球藻粉，接著進行乾燥(可使用噴霧乾燥或冷凍乾燥)處理，之後可開始提取蝦紅素。由於兩生紅球藻的細胞壁較厚，因此直接使用溶劑提取，無法完全獲取蝦紅素，所以進行提取之前，需對兩生紅球藻進行破壁處理。目前破壁處理有物理方法與化學方法。物理破壁常用的方法是超音波、研磨等，化學方法常使用鹽酸來破壞細胞壁，即利用酸與細胞壁中醣類和蛋白質的作用改變細胞壁的空間結構，進而破壞細胞壁(Nagao *et al.*, 2003)。接著提取紅球藻，一般採用超臨界二氧化碳萃取、溶劑(乙醇或乙酸乙酯)萃取、離子液體萃取(ionic liquid-based extraction) (Khoo *et al.*, 2019)等方法。

5. 結 語

水泥業是支撐國家基礎建設及維持民生建築品質的重要產業，然而，水泥業的製程排放，將成為因應全球淨零排放發展的挑戰。發展碳捕獲與再利用技術，將成為水泥業低碳轉

型機會，同時，也具體實踐碳循環經濟。本文深入探討水泥業溫室氣體排放路徑，及可行的碳捕獲與再利用技術，提供水泥產業參考。進一步以微藻養殖再利用案例，分析碳捕獲與再利用價值。同時，本文提供的碳捕獲與再利用技術，具有可複製性，可以擴大技術規模及經濟規模，降低成本，有助水泥業碳捕獲技術的商業可行性。

有關不同碳捕獲與再利用技術的潛力與經濟成本，將是未來可進一步延伸的課題。

參考文獻

- 台灣水泥股份有限公司，2020。台灣水泥企業社會責任報告書。https://media.taiwancement.com/web_tcc/tw/report/csr/report_2020_all.pdf。
- 台灣水泥股份有限公司，2021。循環經濟網站。<https://www.taiwancement.com/tw/circular1.html>。
- Alonso, M., B. Arias, A. Mendez, F. Fuentes and J. C. Abanades, 2017. Screening CO₂ capture test for cement plants using a lab scale calcium looping pilot facility, *Energy Procedia*, 114, 53-56.
- Arias, B., J. C. Abanades and G. S. Grasa, 2011. An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves, *Chemical Engineering Journal*, 167, 255-261.
- Baburao B, P. Kniesburger and G. Lombardo, 2015. Chilled ammonia process operation

- and results from pilot plant at technology centre Mongstad, Presentation at TCCS-8, Trondheim, Norway.
- Berstad, D. and S. Tradal, 2018. Membrane-assisted CO₂ liquefaction for CO₂ capture from cement plants (D11.3), SINTEF Energy Research, Finland.
- Blamey, J., E. J. Anthony, J. Wang and P. S. Fennell, 2010. The calcium looping cycle for largescale CO₂ capture, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 260-79.
- Bollinger R, D. Muraskin, M. Hammond, F. Kozak, G. Spitznogle, M. Cage, B. Sherrick and M. Varner, 2015. CCS project with Alstom's chilled ammonia process at AEP's Mountaineer plant, Alstom technical report, paper No. 72.
- Bouma, R., F. Vercauteren, P. van Os, E. Goetheer, D. Berstad and R. Anantharaman, 2017. Membrane-assisted CO₂ liquefaction: performance modelling of CO₂ capture from flue gas in cement production, *Energy Procedia* 114, 72-80.
- Chang, Y. C., K. K. Wu, H. W. Chiao, K. H. Chien and O. Y. Shoung, 2015. Application and analysis of oxygen-enriched combustion technology, *Journal of Taiwan Energy*, 2, 323-331.
- Chisti, Y., 2007. Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 25, 294-306.
- Cuellar-Franca, R. M. and A. Azapagic, 2015. Carbon capture, storage and utilization technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts, *Journal of CO₂ utilization*, 9, 82-102.
- Dominguez-Bocanegra, A. R., I. G. Legarreta, F. M. Jeronimo and A. T. Campocosio, 2004. Influence of environmental and nutritional factors in the production of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*, *Bioresource Technology*, 92, 209-214.
- Ellen MacArthur Foundation, 2019. Completing the picture how the circular economy tackle climate change.
- Erans, M., M. Feremias, L. Zheng, J. G. Yao, J. Blamey, V. Manovic, P. S. Fennell and E. J. Anthony, 2018. Pilot testing of enhanced sorbents for calcium looping with cement production, *Applied Energy*, 225, 392-401.
- Erans, M., V. Manovic and E. J. Anthony, 2016. Calcium looping sorbents for CO₂ capture, *Applied Energy*, 180, 722-742.
- European IPPC Bureau, 2013. Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime, and magnesium oxide, Joint Research Centre, European IPPC Bureau.
- Fan, L. S., 2010. Chemical looping systems for fossil energy conversions, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Global CCS Institute, 2020. Global Status of CCS Report 2020.
- Hornberger, M., J. Moreno, M. Schmid and G. Scheffknecht, 2021. Experimental investigation of the carbonation reactor in a tail-end calcium looping configuration for CO₂ capture from cement plants, *Fuel*, 284, 118927.
- Hornberger, M., R. Spörl and G. Scheffknecht, 2017. Calcium looping for CO₂ capture in cement plants – pilot scale test, *Energy Procedia*, 114, 6171-6174.
- Hsu, H. W., W. C. Chen, M. H. Chang and Y. C. Chou, 2014. CO₂ capture technology with calcium looping, *Journal of Taiwan Energy*, 1, 145-155.
- Huijgen, W., 2007. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, *Energy Research*

- Centre, Wageningen University, The Netherlands.
- IEA, 2018. Cement technology roadmap plots path to cutting CO₂ emissions 24% by 2050, <https://www.iea.org/newsroom/news/2018/april/cement-technology-roadmap-plots-path-to-cutting-co2-emissions-24-by-2050.html>.
- IPCC, 2013. Climate change 2013: the physical science basis. intergovernmental panel on climate change, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- IPCC, 2018. Global Warming of 1.5°C, <https://www.ipcc.ch/sr15/download/>.
- IPCC, 2021. Climate Change 2021: The Physical Science Basis, <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/#FullReport>.
- ISBT, 2006. Fountain carbon dioxide quality guideline, International Society of Beverage Technologists, USA.
- Jajesniak, P., H. E. M. Omar Ali and T. S. Wong, 2014. Carbon dioxide capture and utilization using biological systems: opportunities and challenges, *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, 4, 155-170.
- Jamali, A., K. Fleiger, J. Ruppert, V. Hoenig and R. Anantharaman, 2018. Optimised operation of an oxyfuel cement plant (D6.1), VDZ GmbH, Germany.
- Jordal, K., 2015. CEMCAP – a horizon 2020 project on CO₂ capture from cement production, SCCS Workshop on Industrial CCS, SINTEF Energy Research, Finland.
- Jordal, K., M. Voldsund, S. Storset, K. Fleiger, J. Ruppert, R. Sporl, M. Hornberger and G. Cinti, 2017. CEMCAP-making CO₂ capture retrofittable to cement plants, *Energy Procedia*, 114, 6175-6180.
- Khoo, K. S., S. Y. Lee, C. W. Ooi, X. Fu, X. Miao, T. C. Ling and Show, P. L., 2019. Recent advances in biorefinery of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*, *Bioresource Technology*, 288, 1-11.
- Klinthong, W., Y. H. Yang, C. H. Huang and C. S. Tan, 2015. A review: microalgae and their applications in CO₂ capture and renewable energy, *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 712-742.
- Lena, E. D., M. Spinelli, I. Martínez, M. Gatti, R. Scaccabarozzi, G. Cinti and M. C. Romano, 2017. Process integration study of tail-end Ca-looping process for CO₂ capture in cement plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 67, 71-92.
- Lena, E. D., M. Spinelli, I. Martínez, M. Gatti, R. Scaccabarozzi, S. Campanari, S. Consonni, G. Cinti and M. C. Romano, 2019. Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 82, 244-260.
- Lysikov, A. I., A. N. Salanov and A. G. Okunev, 2007. Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 4633-4638.
- Mondal, M., 2017. Production of biodiesel from microalgae through biological carbon capture: a review, *3 Biotech*, 7, 99-120.
- Monteiro, J., E. Goetheer, E. Schols, P. van Os, J. Calvo, H. Hoppe, H. Bharadwaj, S. Roussanaly, P. Khakharia, M. Feenstra and A. de Jong, 2018. Post-capture CO₂ management: options for the cement industry (D5.1), TNO.
- Nagao, T., T. Fukami, Y. Horita, S. Komemushi, A. Sugihara and Y. Shimada, 2003. Enzymatic enrichment of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* cell extracts, *Journal of Oil & Fat Industries*, 80, 975-981.

- NETL, 2010. Carbon dioxide enhanced oil recovery, National Energy Technology Laboratory, USA.
- Neville, A. M., 2011. Properties of Concrete 5E, Pearson Education, Inc., Edinburg Gate, UK.
- Perez-Calvo, J. F., D. Sutter, M. Gazzani and M. Mazzotti, 2017. Application of a chilled ammonia-based process for CO₂ capture to cement plants, Energy Procedia 114, 6197-6205.
- Perez-Calvo, J. F., D. Sutter, M. Gazzani and M. Mazzotti, 2018. Chilled ammonia process optimization and comparison with pilot plant tests (D10.3), ETH Zurich, Switzerland.
- Plączek, M., A. Patyna and S. Witczak, 2017. Technical evaluation of photobioreactors for microalgae cultivation, E3S Web of Conferences, 19, 1-10.
- Quadrelli, E. A., K. Armstrong and P. Styring, 2015. Potential CO₂ utilization contributions to a more carbon-sober future: a 2050 vision. Elsevier B.V. The Netherlands.
- Singh, J. and D. W. Dhar, 2019. Overview of carbon capture technology: microalgal biorefinery concept and state-of-the-art, Frontiers in Science, 6, 1-9.
- Spinelli, M., I. Martínez, E. De Lena, G. Cinti, M. Hornberger, R. Spörl, J. C. Abanades, S. Becker, R. Mathai, K. Fleiger, V. Hoenig, M. Gatti, R. Scaccabarozzi, S. Campanari, S. Consonni, M. C. Romano, 2017. Integration of Ca-looping systems for CO₂ capture in cement plants, Energy Procedia, 114, 6206-6214.
- Styring, P., D. Jansen, H. de Coninck, H. Reith and K. Armstrong, 2011. Carbon capture and utilization in the green economy, Centre for Low Carbon Futures, The University of Sheffield, UK.
- Tebbani, S., F. Lopes, R. Filali, D. Dumur and D. Pareau, 2014. CO₂ biofixation by microalgae, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA.
- United Nations Environment Program (UNEP), 2020. Emissions gap report 2020, Nairobi.
- USGS, Mineral Commodity Summaries 2021. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>.
- Wall, T. F., 2007. Combustion procedures for carbon capture, Proceedings of the Combustion Institute, 31, 31-47.
- Wayama, M., S. Ota, H. Matsuura, N. Nango, A. Hirata and S. Kawano, 2013. Three-dimensional ultrastructural study of oil and astaxanthin accumulation during encystment in the green alga *Haematococcus pluvialis*, Plos One, 8, 1-9.

Technology Analysis for Cement Industry Towards Net Zero Emissions—Case of Carbon Capture and Use Technology

Yi-Shyong Chou² Li-Fang Chou³ Chien-Ming Lee^{1*}

ABSTRACT

The cement industry is facing global net zero emission challenges and transition risks. The development of carbon capture and use technologies will become a green growth opportunity for the cement industry. Based on the greenhouse gas emission pathways of the cement process, this paper introduces some feasible carbon capture technologies, including: oxyfuel combustion, chilled ammonia, membrane-assisted carbon dioxide liquefaction and calcium looping. The paper also introduces the beneficial reuse technologies of carbon dioxide, including: direct use of carbon dioxide, enhanced oil recovery and enhanced coal-bed methane recovery, carbon dioxide conversion into chemicals and fuels, mineral carbonation, and biodiesel and biofuel production. These technology options can be provided to the cement industry for reference. The above alternative technologies are duplicable, which helps to promote the technology and accelerate the achievement of the national net zero emission goal.

Keywords: Net Zero Emission, Carbon Capture and Use (CCU), Cement Industry, Circular Economy.

¹Deputy Director, Taiwan Research Institute & Professor, National Taipei University.

²Professor Emeritus, Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology.

³Professor, Department of Public Finance, National Chengchi University.

* Corresponding Author, Phone: +886-3-5913715, E-mail: yuwensu@itri.org.tw

Received Date: August 31, 2021

Revised Date: September 14, 2021

Accepted Date: September 23, 2021