

燃料油加氫脫硫與煙道氣脫硫之檢討

范祖懿*

一、前　　言

由於經濟的繁榮，科技的進步，帶給人們生活上的方便與享受，伴隨著物質文明而來的是環境的污染。初時不覺，等到大眾深受其害時，方謀求改善之道。最近，一連串的空氣污染事件，如新竹化工煤粉污染空氣品質，使附近居民無法忍受；臺金禮樂煉銅廠排放高濃度二氧化硫，使附近寸草不生，李長榮化工公司排放污染性廢水……等等，均已嚴重影響到國人的健康，引起國人對污染防治的注意。尤其臺灣是開發中國家，若能配合經建發展，同時積極注意防治，其所需花費的金錢與人力，要比先求經建發展，次求環境彌補來得便宜。

隣國日本，條件與臺灣類似：地小人多，工商密集。但是日本自從受到幾次水銀中毒，鎘中毒等公害教訓後，對於污染的問題就一直非常慎重。至今，日本已成為世界先進國家污染防治的楷模。

石化燃料的燃燒，為空氣中二氧化硫的主要來源，而發電廠鍋爐燃燒所排放的廢氣又佔大部份。本文將介紹有關降低煙道氣中二氧化硫的方法，包括燃料的加氫脫硫法與煙道氣脫硫法，並介紹美、日二國發電廠污染防治情形，以及我國現行的排放標準，最後並對降低燃料油煙道氣含硫量作經濟評估。

二、美日對二氧化硫污染之防治

降低煙道氣中二氧化硫含量有兩種方法。第一種是燃料油加氫脫硫法。燃料油在未燃燒前，先脫除硫份，再用做燃料，此種方法對使用者較方便。第二種是煙道氣脫硫，燃燒後的廢氣經由二氧化硫脫除設備去除二氧化硫，然後排放入空氣中。此種方法適合於大型的工廠，如火力發電廠；小型工廠若添加此等脫硫設備較不經濟。

以燃料油加氫脫硫法脫除燃料油中之含硫量，為煉油廠所採用，以美國發展最快；日本則採取技術合作方式設廠。利用煙道氣脫硫，日本較美國積極。日本在初期多為燃料油煙道氣脫硫，近年亦有燃煤煙道氣脫硫，而美國應用煙道氣脫硫，則僅限於用煤發電。美國在一九七八年採用煙道氣脫硫工廠有四十六座，發電容量為一千六百零五十四萬瓩，約占燃煤發電量百分之六；到一九八六年，全美將有一百三十九座煙道氣脫硫工廠，五千九百三十八萬瓩的發電容量，占百分之十五的火力發電容量。而日本在一九七八年已有五百座煙道氣脫硫工廠操作中，相當於二千七百五十萬瓩，其中發電鍋爐占二分之一。

在美國，各州所訂立的二氧化硫排放標準從零點二磅二氧化硫／每百萬英熱單位輸入熱量至六磅二氧化硫／每百萬英熱單位輸入熱量（對於二氧化硫的排放標準，換算的近似值是百分之一含硫量燃料油約等於一磅二氧化硫含量／每百萬英熱單位輸入熱量約等於五百 PPM 煙道氣含量

*中國石油公司企劃處化學工程師

)。有些州所訂立的二氧化硫排放標準更嚴格，因此近年來用煙道氏脫硫的小容量工業鍋爐日益增加。日本在人口密集，空氣污染嚴重的地區，更嚴訂煙道氣二氧化硫的濃度必須低於五十PPM以下，以致在這些地區的電力公司必須用石油腦或天然氣燃燒來發電。

三、現行之二氧化硫排放標準

我國行政院衛生署於七十一年七月一日起修正二氧化硫的排放標準如下：

一、對於一般工業鍋爐，臺北市、高雄市為一千PPM，臺北縣、高雄縣為一千一百PPM，其他地區為兩千PPM。

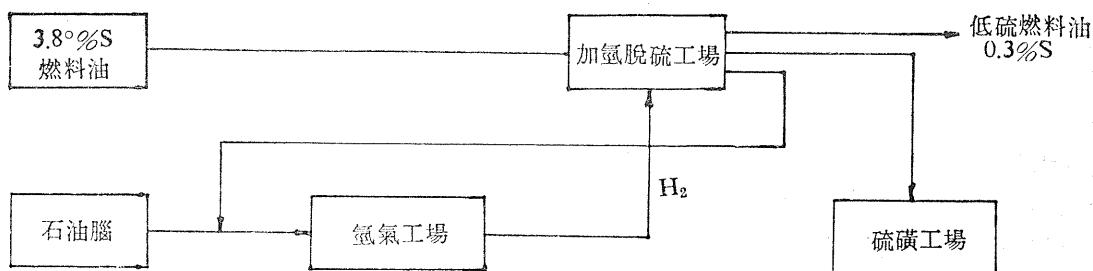
二、對於一般製程工業，二氧化硫排放標準為六百五十PPM。

三、對於硫酸工業，二氧化硫排放標準：七十一年一月一日以前設立的工廠為六百五十PPM。七十一年一月一日以後設立的工廠為四百PPM。

參考美、日二國二氧化硫排放標準，在都市地區燃料油含硫量均已降至百分之零點三以下。而我國的人口密度高過美、日二國，現行的二氧化硫排放標準顯然必須逐漸改善。尤其是臺灣地狹人稠，人口密度每年以每平方公里十人增加，而可利用土地愈來愈少，預料人口將來繼續增加後，能源消耗量必然相對增加，工業生產量以及廢棄污染也必然增加，是故空氣中二氧化硫的排放標準勢必更嚴格。

四、燃料油加氫脫硫

原油經蒸餾分離後可得蒸餾油與蒸餘油。蒸餾油為輕質油料，含硫量較少，脫硫較容易；在煉油廠內均已脫除硫份，因此輕質油料產品對空氣污染影響較小。而蒸餘油一般均做為燃料油，為重質油料，黏度高，含碳量多，不易脫硫。燃料油加氫脫硫工廠包括三個主要部份：(一)加氫脫硫部份(二)氫氣製造部份(三)硫磺回收部份。流程圖見圖(一)。其設備的投資及操作費用與脫硫程度有密切關連。脫硫程度愈大，操作壓力與溫度愈高，氫氣的耗用量也大增，觸媒的壽命却愈短，因此投資與操作費用均相對增加。



圖一 燃料油加氫脫硫法流程圖

以日處理五萬桶的重油脫硫工場為例，進料為含硫量百分之三點八，API比重十六的蒸餘油，以加氫脫硫處理後，產品有二千三百五十桶的石油以及四萬八千七百桶含硫量百分之零點三的

燃料油，其設備投資額約為一億零六百四十八萬美元。硫磺回收，估計每日回收二百五十公噸，設備投資額約為一千五百一十八萬美元。氫氣不另設廠，以購入成本計價，則加氫脫硫工廠重油脫硫成本為三十一點三五一美元／桶進料（見表一），硫磺回收操作成本為零點一四五二美元／桶進料，合計為三十一點四九六美元／桶進料。亦即將含硫量百分之三點八的燃料油以加氫脫硫法處理，使其含硫量降至百分之零點三，每桶產品為三十二點三三七美元，其中操作成本為五點二五八美元。

表一 重油脫硫部份製造成本分析

(每年操作330天)	項 目	US\$/日	US\$/桶進料
A. 進 料			
蒸 餘 油	50,000BPSD 169US\$/KL	1,350,470	27.01
補充氫氣	51.3MMSCFD 115.6US\$/1000NM ³	158,887	3.178
	小 計	<u>1,509,357</u>	<u>30.188</u>
B. 扣除石油腦	2,350Bbl/day 289US\$/MT	<u>— 82,592</u>	<u>— 1.6518</u>
C. 公用供應			
電	9.60KW 0.05US\$/KWH	10,991	0.2198
燃 料	52.1MMBTU/hr 2.0wt% S 7281.55 元／K1 (已扣貨物稅)	6,032	0.1206
冷 却 水	2,720GPM 0.025US\$/MT	370	0.015
鍋爐用水	155GPM 0.45US\$/MT	380	
	小 計	<u>17,773</u>	<u>0.3554</u>
D. 操作費用			
操作，每班 5 人，2US\$/人・小時	320		
工場管理，20%操作費用	64		0.00768
維護，2 %投資額	6,453		0.12907
觸媒，15.8MMUS\$/年	47,89		0.957613
其他直接成本	500		0.01
	小 計	<u>55,216</u>	<u>1.10435</u>
E. 其 他			
管 理	160		0.000032
保險與稅捐，1 %投資額	3,227		0.0645
折 舊 10%投資額／年	32,267		0.6453
週 轉 金 1 %投資額	3,227		0.0645
利 息 9 %／年	29,040		0.5808
	小 計		<u>1,35513</u>

總計：重油脫硫每桶進料為 31.351US\$

表二 硫礦回收場製造成本分析

	項 目	US\$/日	US\$/桶進料
A. 公用供應			
電	1,756KW 0.05US\$/KW-H	2,112	0.04224
蒸 汽	45,536kg/hr 20US\$/MT	21,895	0.4372
燃 料 氣	5,555×10 ³ KCal/hr 以7281.55元/KI燃料油價格換算	2,554	0.05109
冷 却 水	491m ³ /hr 0.025US\$/MT	294	0.00588
鍋爐用水	34,408kg/hr 0.45US\$/MT	371	0.007432
單乙醇胺	393kg/hr 48NT/kg	472	0.00944
扣回收冷凝水	68,119kg/hr 0.45US\$/MT	-736	-0.01471
	小 計	<u>26,926</u>	<u>0.53857</u>
B. 操作費用			
操作，5人／班，2US\$/人一小時	320		
工場管理，20%操作費用	64		0.00768
維護，2%投資額	916		0.0183
觸 媒	91		0.00182
其他直接成本	150		0.003
	小 計	<u>1,541</u>	<u>0.0308</u>
C. 其 他			
管 理	160		0.0032
保險與稅捐，1%投資額	458		0.00916
折 舊 10%投資額／年	4,578		0.0916
利 息 9%/年	2,266		0.04533
週 轉 金	458		0.00916
	小 計	<u>7,920</u>	<u>0.15845</u>
D. 扣硫礦回收	, 250MT/日	<u>-29,131</u>	<u>-0.5826</u>
	4,661NT/MT		
總計：硫礦回收部份操作費用	<u>0.14522US\$/桶進料</u>		

五、煙 道 氣 脫 硫

較普遍的煙道氣脫硫法有石灰石／石灰法（Limestone/Lime），雙鹼金屬法（Double Alkali）以及韋氏法（Wellman-Lord），現分述如下：

一、石灰石／石灰法：此方法乃用石灰石或用石灰漿來吸收煙道氣中的二氧化硫，使之形成鈣鹽而除去之。其反應如下：



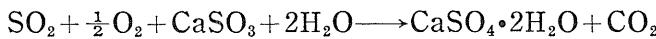
石灰石／石灰系統包括下列技術：

(一)以循環液及補充水洗滌煙道氣，使煙道氣溫度由華氏三百一十度冷卻至一百二十五度，以保護吸收塔的橡膠襯裏，並且可以避免固體粒子進入吸收塔。

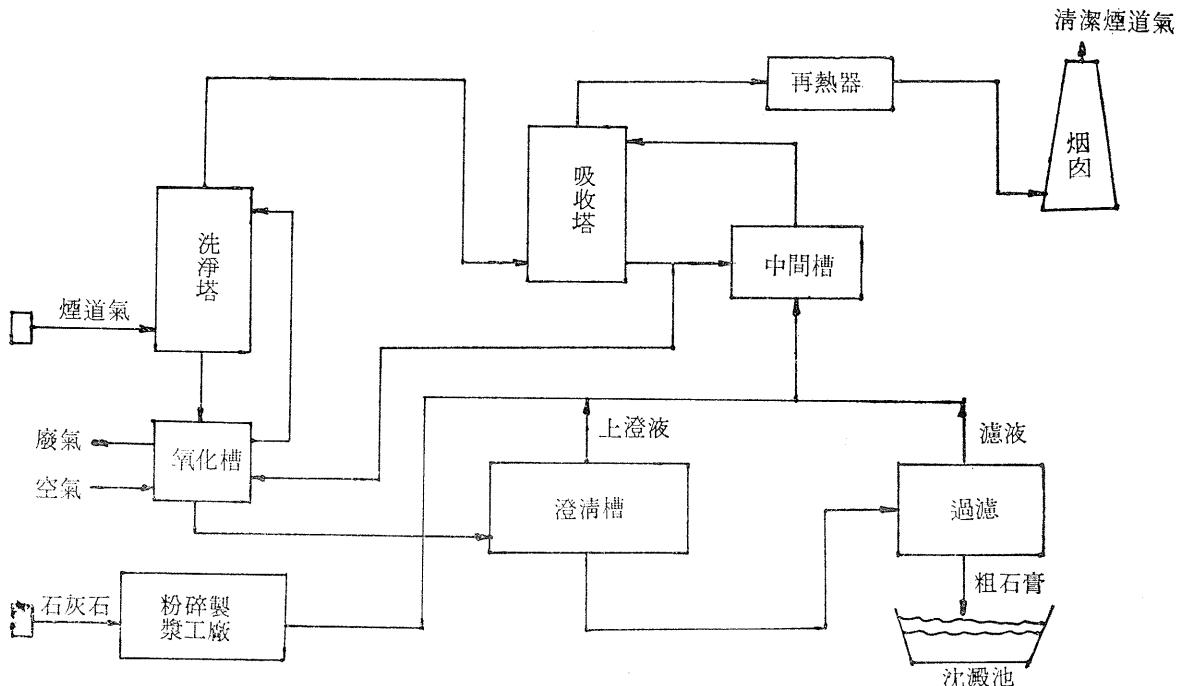
(二)洗滌液中加入鎂離子幫助洗滌，白雲石中的鎂鹽可以增加二氧化硫的洗滌效率，大大的降低結垢的趨向。

(三)洗滌塔用噴淋塔 (Spray Tower)，與同樣大小的填充塔比較，雖然洗滌效率較低，但可以避免結垢與阻塞，增大洗滌塔的設備及階數，可以增加洗滌效率。

(四)污泥強迫氧化法：將亞硫酸鈣強迫氧化成硫酸鈣 (石膏)。亞硫酸鈣的沉澱為平板狀，不易處理，難以去水；硫酸鈣則形成大的結晶，除水容易，減少含水量，故氧化後污泥處理較快，且含粒達百分之八十重量百分比。其氧化反應如下：

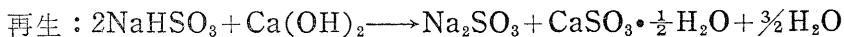
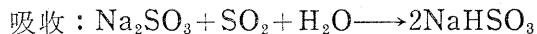


(五)污泥處置與穩定法：污泥可以添加煤灰，亦可不添加煤灰，用生石灰混合處理後，產生含水率低如黏土類的物質，最後運至偏遠地區掩埋。其流程圖見圖(二)：

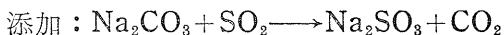


圖二 煙道氣脫硫——石灰石法流程圖

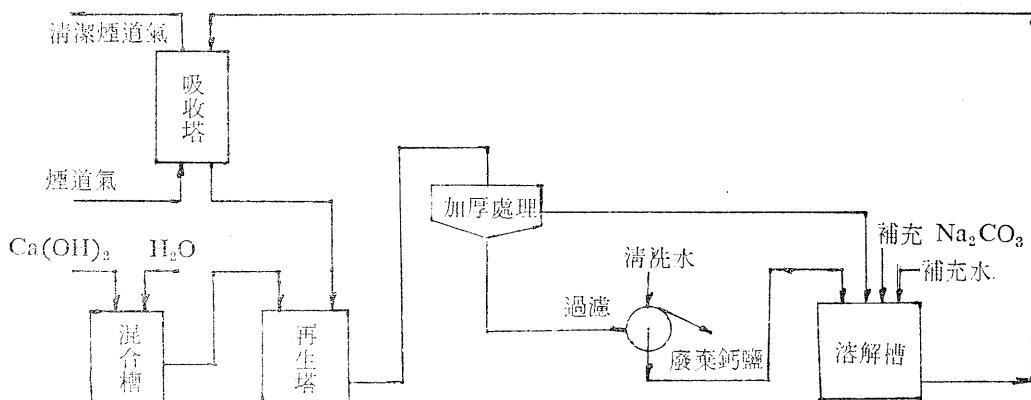
二、雙鹼金屬法：利用鹼金屬離子之高溶解性為清洗液，洗滌煙道氣中的二氧化硫，再用低溶解度的鹼土物質（石灰石／石灰）再生使用過的吸收溶液，產生亞硫酸鈣或硫酸鈣（亞硫酸鈣與煙道氣中的過剩空氣作用，部份氧化而產生。）的鈣鹽沉澱，其方程式如下：



添加少量碳酸鈉作為系統中鈉鹽的補充。



流程圖見圖(三)

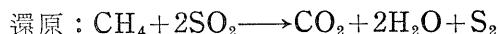
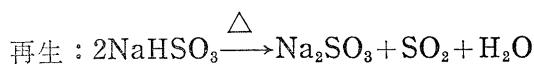
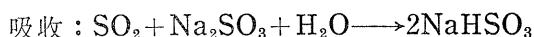


圖三 煙道氣脫硫——雙鹼金流法流程圖

石灰石／石灰法與雙鹼金屬法，稱為丟棄法(Throwaway)，不同收硫的成份。雙鹼金屬法可以避免石灰漿產生的結垢，且二氧化硫溶解率高，可以降低循環液之量。

三、韋氏再生法：此方法回收硫礦。

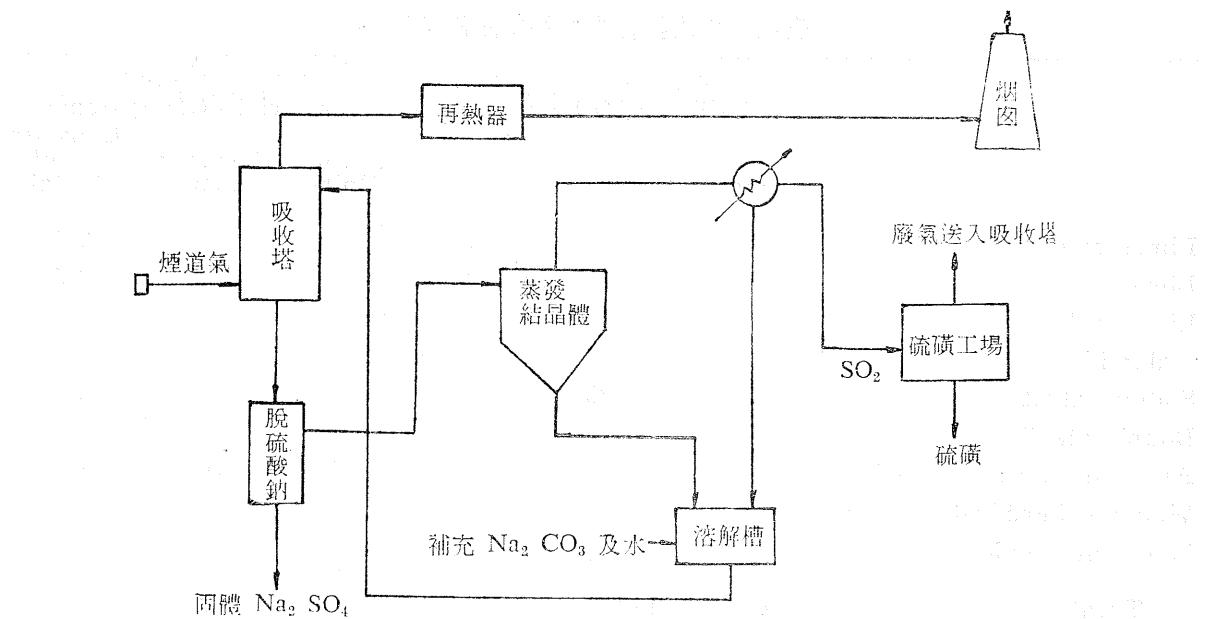
用亞硫酸鈉洗滌煙道氣，此反應為可逆，加熱後可使亞硫酸氫鈉分解成亞硫酸鈉及二氧化硫，其中亞硫酸鈉回收後可再使用。



流程圖見圖(四)。

由表(一)可知再生法投資額較丟棄法投資額高百分之五十以上，且操作費用亦偏高。石灰石（石灰）法因為投資成本較低，設計與操作容易，且經驗足夠，所以目前操作中的工廠，有百分之九十以上的發電廠都採用石灰石（石灰）法。見表(二)。因此本文擬對石灰石法之煙道氣脫硫做經濟分析。

以十四萬七千瓩火力發電廠，每小時需燃料油七萬七千五百磅之煙道氣脫硫工廠為例，燃料油原含硫量為百分之三點七一，以煙道氣脫硫後，可以脫除百分之九十的含硫量，投資額約為二千五百二十三萬六千美元。若以每年操作六千小時來估計，燃料油煙道氣脫硫的操作成本為每瓩一小時零點零零八三七美元，見表(五)，或每桶燃料油煙道氣脫硫操作成本為五點四〇四美元。



圖四 煙道氣脫硫——再生法流程圖

表三 煙道氣脫硫——各程序投資成本與操作成本比較

	Limestone	Lime	Double Alkali	Citrate	Wellman-Lord
Unit Capital Cost (\$/kw)					
50MW	231	210	191	329	371
100MW	175	154	144	250	280
200MW	133	117	109	188	212
Unit Operations Cost (mills/kwh)					
50MW	7.1	7.6	6.6	7.8	8.8
100MW	5.7	6.0	5.2	6.5	7.7
200MW	4.4	4.9	4.3	5.5	6.6

表四 美國操作中之煙氣脫硫工廠

	公用設備煙道氣脫硫系統 Utility FGD Systems			工業煙道氣脫硫系統 Industrial FGD Systems		
	No. of Units	Capacity MW	Capacity % of Total	No. of Units	Capacity MW	Capacity % of Total
Limestone	19	7,324	41	1	27	2.5
Lime	15	4,910	33	1	42	2.5
Lime or limestone/						
alkaline fly ash	5	2,590	11	—	—	—
Sodium alkali	3	375	6.5	24	2,072	62
Double alkali	—	—	—	6	296	15
Ammonia porcess solution	—	—	—	7	306	18
Wellman-Lord/Allied Chemical	3	735	6.5	—	—	—
Magnesium oxide	1	120	2	—	—	—
Total	46	16,054	100.0	39	2,743	100.0

表五 燃料油煙道氣脫硫工廠操作成本分析

	項 目	10 ³ US\$/年	0.001US\$/KWH
A. 人 工			
操 作	3人／班，2US\$/人一小時	52.56	0.05959
維 護	2%設備成本	449.94	
	設備成本：22,497,000US\$		
化 驗 費 用	20%操作費用	10.512	0.01192
	小 計	513.012	0.58161
B. 物 料			
石 灰 石	8.6×10 ³ lbm/hr 1.75US\$/MT	40.952	0.04642
白 雲 石	220lbm/hr 3.69US\$/MT	8.1953	0.009292
生 石 灰	700lbm/hr 60.5US\$/MT	115.238	0.13066
維 護	2%設備成本	449.94	0.5101
操 作	10%操作人工	5.526	0.00596
	小 計	619.58	0.70243
C. 公用供應			
蒸 汽	20US\$/MT	952.2	1.0796
水	0.45US\$/MT	80.119	0.09084
電	0.05US\$/KWH	60.013	0.06804

儀器空氣	40US\$/10 ³ SCF	14.384	0.016308
	小計	<u>1,106.716</u>	<u>1.2548</u>
D. 污泥運輸 運費	21.1×10 ³ lbm/hr 2NT/MT・km 路程：10km	28.707	0.03255
E. 工廠管理 保險與稅捐	直接操作成本 80%人工費用 2%固定資本投資額	計 410.41 504.72	2.57139 0.4653 0.5722
F. 管理與研究發展：	工廠成本 1.5%固定資本投資額	計 3,183.13 378.54	3.6089 0.4292
G. 折舊 週轉金利息 投資額利息	6%固定資本投資額 9%/年（週轉金376,764US\$） 9%/年	計 1,514.16 33.909 2,271.24	4.03808 1.7167 0.038446 2.5751
	總共操作費用	計 <u>7,381</u>	<u>8.3683</u>

六、結論

茲將加氫脫硫法與煙道氣脫硫法之操作費用比較於下：

加氫脫硫法：日煉五萬桶燃料油，年操作三百三十天，由百分之三點八含硫量脫硫至百分之零點三，操作成本為每桶五點二五八美元。

煙道氣脫硫（石灰石）法：十四萬七千瓩的燃料油發電廠，由含硫量百分之三點七一脫硫至百分之零點三七，年操作六千小時，其操作成本為每桶燃料油五點四零四美元。

以上估計，以目前火力發電廠年運轉六千小時計算，則使用低硫燃料油與燃料油煙道氣脫硫成本相當。若是發電容量大於十四萬七千瓩，或運轉時間每年高於六千小時，則以使用煙道氣脫硫較經濟。而對於一般小用戶，或發電容量較小的發電鍋爐，則使用加氫脫硫處理過的低硫燃料油，以達到改善空氣污染的目的較為廉宜。

參考資料

1. SRI International Sulfur Dioxide Removal From Flue Gases, Part I, 1980年3月。
2. E.D. Oliver and R.W. Vanscoy, "FLUE GAS DESULFURIZATION", ETEP Report No. 2, June 1977
3. 石人珪：「改善空氣污染的代價」石油通訊325期 p.2-7 67年9月1日。
4. 「第四硫磺工場操作手冊」中國石油公司高雄煉油總廠研究發展叢書，p. 35-39，p. 5-9，p. 58-61，70年7月。