

污染防治技術

無機性臭味氣體之吸收處理

顏秀慧* 鄭福田**

一、前 言

近年來由於民衆對生活環境品質之要求日趨嚴格，因此對於空氣品質之要求，不再僅止於要求粒狀物或毒性氣體排放之改善；對於各種生產操作程序或特殊排放源所產生之異味或惡臭問題，也漸漸引起注意。日本公害對策基本法中，即將惡臭列為典型七公害（大氣污染、水質污染、土壤污染、噪音、振動、地盤下陷、惡臭）之一⁽¹⁾。在台灣地區現階段空氣污染防治法中，則將「惡臭物質」定義為空氣污染物的一種，列為空氣污染管制重點之一⁽²⁾。

造成臭味問題之物質來源可分成兩類：

1. 生產操作程序中所產生、排放；
2. 人類活動或環境中特定來源所產生。

常見之惡臭物質見表 1-1 所列。我國空氣污染防治法所列舉之惡臭物質係指下列五類物質：氨、硫化氫、硫化甲基、硫醇類及甲基胺類。由於大部分的臭味問題發生濃度均較一般工業程序之操作濃度為低，且多為多成份複合氣體，因此其去除程序與控制效率與在高濃度單一成份之操作條件下有所不同，值得加以探討。

本研究主要內容包括以下三項：

- (1) 以氨及硫化氫為代表性無機臭味氣體，進行單一成份氣體之吸收實驗，比較物理吸收與化學吸收之特性，並比較不同化學吸收劑之處理效率。
- (2) 探討酸液或鹼液進行吸收作用後 pH 值之變化現象，並以 pH 值作為溶液循環吸收操作時更換吸收劑之指標。
- (3) 探討吸收程序操作條件，包括氣體入口濃度、液體流量等對吸收效率之影響。

二、實驗內容及設備

(一) 實驗氣體之選擇

本研究選取氨氣及硫化氫為代表性之無機臭味氣體，除基於其出現頻率較高外，亦考慮此二者具有以下數項不同性質，可供比較：

1. 氨氣為鹼性氣體，硫化氫為酸性氣體；

* 經濟部工業局技士

** 台灣大學環境工程學研究所教授

表 1-1 常見之惡臭物質⁽⁴⁾

分類	惡臭物質名稱	化學式	臭氣性質
(1) 硫化合物	甲硫醇	CH ₃ SH	腐敗洋蔥臭
	乙硫醇	C ₂ H ₅ SH	腐敗甘藍臭
	二甲基硫	(CH ₃) ₂ S	腐敗甘藍臭
	二乙基硫	(C ₂ H ₅) ₂ S	蒜臭
	硫化氫	H ₂ S	腐蛋臭
(2) 氮化合物	甲基胺	CH ₃ NH ₂	生魚臭
	乙基胺	C ₂ H ₅ NH ₂	氨般臭
	三甲基胺	(CH ₃) ₃ N	腐魚臭
	氨	NH ₃	刺激臭
(3)碳化氫	丁烯	C ₄ H ₈	烯臭
(4)脂肪族 化合物	丁酸	C ₃ H ₇ COOH	汗臭
	丙酮	CH ₃ ·CO·CH ₃	尿臭
	丙烯醛	CH ₂ ·CH·CHO	刺激臭

2. 氨氣極易溶於水，硫化氫略溶於水；

3. 氨氣與酸（如硫酸）之中和反應為不可逆反應⁽³⁾，硫化氫與鹼（如氫氧化鈉）之中和反應為可逆反應⁽⁴⁾。

有關氨氣及硫化氫的物理、化學性質列於表 2-1。

(一)吸收劑之選用

基於實驗操作及排水處理之考慮，本研究之吸收劑以水及酸、鹼性水溶液為主。選用之酸、鹼性水溶液吸收劑如表 2-2 所示，表中所列之四種酸、鹼吸收劑，均為常見之化學藥品。

以上所利用之酸、鹼水溶液均屬於化學吸收劑；物理吸收劑則以水為代表。

(二)實驗裝置

本實驗採用之吸收設備為填充塔。其規格如表 2-3 所列；填料性質請見表 2-4。

實驗裝置見圖 2-1。

(三)實驗操作變數之控制條件

1. 液體流量

由於流體流量會影響氣一液兩相之接觸時間，以及吸收器內質量平衡之關係，故為一重要之控制變因。吸收劑流量與氣體量之比例，即操作線之斜率，應控制於一必要值之上，以防氣提現象之發生。

本研究中氣體流量控制於 80 lpm；液體流量則控制於 145ml/min 至 820 ml/min 之間。

表 2-1 氨及硫化氫之基本性質 (5,6,7)

性 質 氣 體	氨	硫 化 氢
化 學 式	NH ₃	H ₂ S
分 子 量	17.03	34.08
沸 點	-33.35 °C	-60.75 °C
熔 點	-77.7 °C	-85.60 °C
溶 解 度 (對 水)	0 °C 42.8 wt % 20 °C 33.1 wt %	0.71 wt % 0.398 wt %
比 重 (Air = 1)	0.639	1.19
氣 味	具刺激性味	腐 蛋 味
亨 利 常 數 (對 水) (單位: atm/ mole fraction)	10 °C 0.460 20 °C 0.760 30 °C 1.21	3.6 × 10 ³ 4.8 × 10 ³ 6.1 × 10 ³
解 離 常 數 K _a , K _b	K _b = 1.8 × 10 ⁻⁵	K _{a1} = 1 × 10 ⁻⁷ K _{a2} = 1.3 × 10 ⁻¹³
閥 值 (ppm)	1 - 46.8	0.00047 - 0.7

表 2-2 選用之酸、鹼性水溶液吸收劑

電解度 臭味物質	強 電 解 質	弱 電 解 質
氨 氣	硫酸水溶液	磷酸水溶液
硫 化 氢	氫氧化鈉水溶液	碳酸鈉水溶液

表 2-3 填充塔設備規格

塔 別	填 充 塔 A
材 料	壓克力
尺 寸	15 cm $\phi \times 180$ cm
填 料 高	150 cm
通 氣 方 式	空氣壓縮機 (風量10 ~ 100 lpm)
填 料 名 稱	TR I - PACKS

表 2-4 填料性質

品 名	T P I - P A C K S N O . 1 / 2
材質	P P (Polypropene)
尺寸大小	1 吋
表面積 ($f t^2/f t^3$)	85
填充因子 ($1/f t$) (Packing Factor)	28
空隙度 (%)	89.5
重 量 ($1b/f t^3$)	6.2

2. 氣體入口濃度

一般造成臭味問題之氣體濃度約在數十~數百 ppm 以下，基於此範圍及閾值之考慮，本研究氣體入口濃度定為：

氨氣 - 30 ~ 250 ppm

硫化氫 - 5 ~ 50 ppm

3. 不同之吸收劑濃度

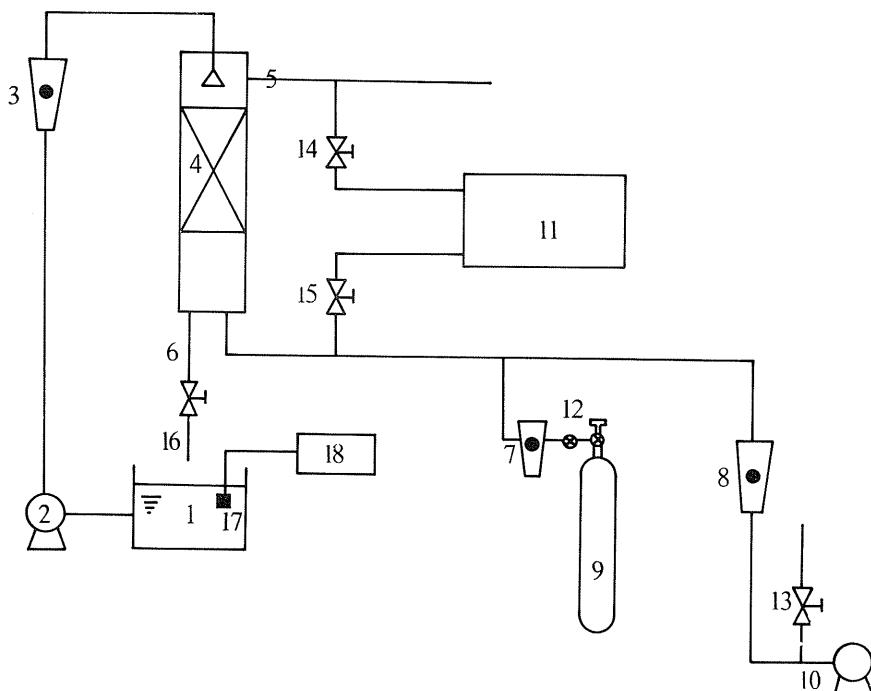
硫酸溶液及磷酸溶液以 v/v % 表示；氫氧化鈉溶液及碳酸鈉溶液以 w/w % 表示。基於安全考慮及經濟因素，對低濃度之臭味氣體進行吸收時，並不需太高之吸收劑濃度。本研究使用之吸收劑濃度範圍如下：

硫酸溶液 - 0.01 % ~ 0.1 %

氫氧化鈉溶液 - 0.001 % ~ 0.05 %

磷酸溶液 - 0.001 % ~ 0.1 %

碳酸鈉溶液 - 0.01 % ~ 0.5 %



- | | |
|-------------|--------------------|
| 1. 液體溶劑槽 | 9. 氣體鋼瓶 |
| 2. 液體泵 | 10. 空氣壓縮機 |
| 3. 液體流量計 | 11. 氣體分析儀器 |
| 4. 填充熔 | 12. 氣體壓力表及閥門 |
| 5. 氣體出口 | 13. 14. 15. 16. 閥門 |
| 6. 液體出口 | 17. pH 計 |
| 7. 8. 氣體流量計 | 18. 記錄器 |

圖 2-1 吸收實驗裝置

三、分析方法及處理效率表示法

(一) 氨氣之分析方法

氨氣之分析方法以紅外線分析儀為之。

廠牌：FOXBORD MIRAN 1A/1B PORTABLE AMBIENT AIR MONITOR

設定條件：波長 (Wave Length) — 10.9 μm

途徑長 (Path Length) — 20.25 m

(二) 硫化氫之分析方法

硫化氫之分析方法以手提式氣體色層分析儀為之（共有兩部）。

1.廠牌：Photovac 10S 50型

設定條件：注入溫度 (Injection Temperature) — 室溫

烘箱溫度 (Oven Temperature) — 室溫

偵測器 (Detector) — PID (Photoionization Detector)

攜帶氣體 (Carrier Gas) — 空氣 20ml/min

管柱 (Column) — PORAPAK TYPE QS $2' \times \frac{1}{8}''$ + Precolumn $3'' \times \frac{1}{8}''$ 或 SE-30 $4' \times \frac{1}{8}''$ + Precolumn $6'' \times \frac{1}{8}''$

2.廠牌：HNU 311型

設定條件：注入溫度 — 110 °C

烘箱溫度 — 40 °C

偵測器 — PID

攜帶氣體 — 氮氣 20 ml/min

管柱 — Chromosil 330, 8' (6' Packed) $\times \frac{1}{8}''$ OD Teflon (FEP)

(三)處理效率表示法：

處理效率以去除率 (%) 表示，定義如下：

$$\text{去除率} (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%$$

其中 C_o 為入口臭氣濃度 (ppm) C_e 為出口臭氣濃度 (ppm)

四、實驗結果與討論

(一)物理吸收劑—水

由於氨對水有很高的溶解度，故水對氨而言是很好的吸收劑。當溶劑循環使用時，其吸收過程之「去除率—時間圖」如圖 4-1 所示。圖中去除率曲線類似一拋物線，至開始吸收約五十分鐘後，才達到最高效率，其可能原因有二：一是紅外線分析儀 (I.R.) 之反應時間 (Response Time) 在濃度劇烈變化時拉長；二是吸收填充料尚未完全被潤溼，以致氣—液接觸不完全，未達最大效果。同時吸收劑之 pH 值亦迅速升到 9 以上，顯示吸收劑已因氨氣的溶解而呈鹼性。之後，由於吸收劑中氨氣成份增多而減低吸收驅動力，去除率逐漸降低。由此可知，以循環式的水吸收氨氣，只在短暫時間達到最高去除率 (約 85%)，雖全程時間拖延達 1000 分鐘，但具 80% 以上去除率之時間不到 100 分鐘。若以不循環式之水吸收氨氣，則可維持約 87% 之去除率，符合前述循環式吸收之最高值。

硫化氫對水之溶解度不大，與氨相比僅為 $\frac{1}{138}$ (重量比)，因此以水吸收硫化氫之效果不佳，其結果如圖 4-2 所示，去除率不超過 25%，pH 值的變動範圍甚小，不超過 pH =

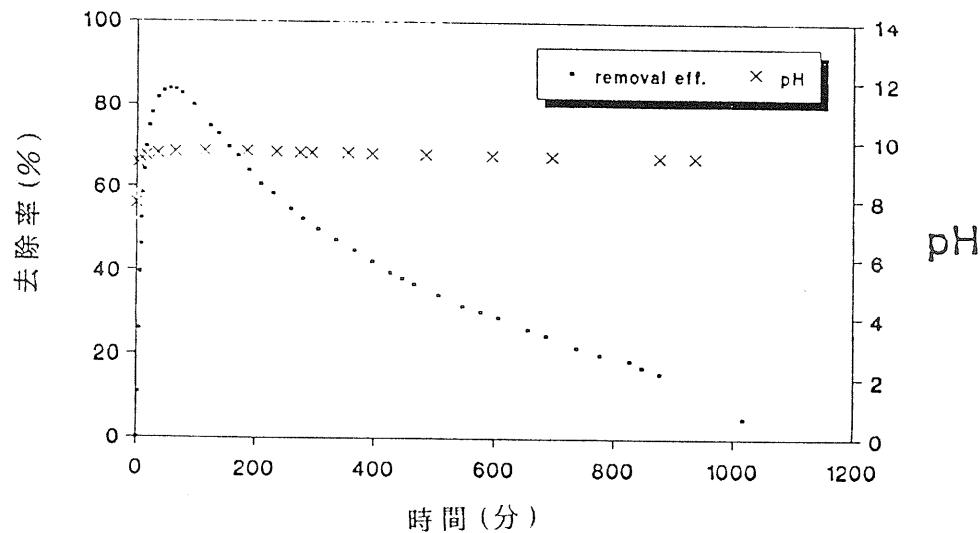


圖 4-1 以水吸收氨氣之結果

$\text{NH}_3 = 100 \text{ ppm}$

氣體流量 = 801pm (註)

液體流量 = 820ml/min (註)

註：以下各圖未特別註明者，流量均與此同

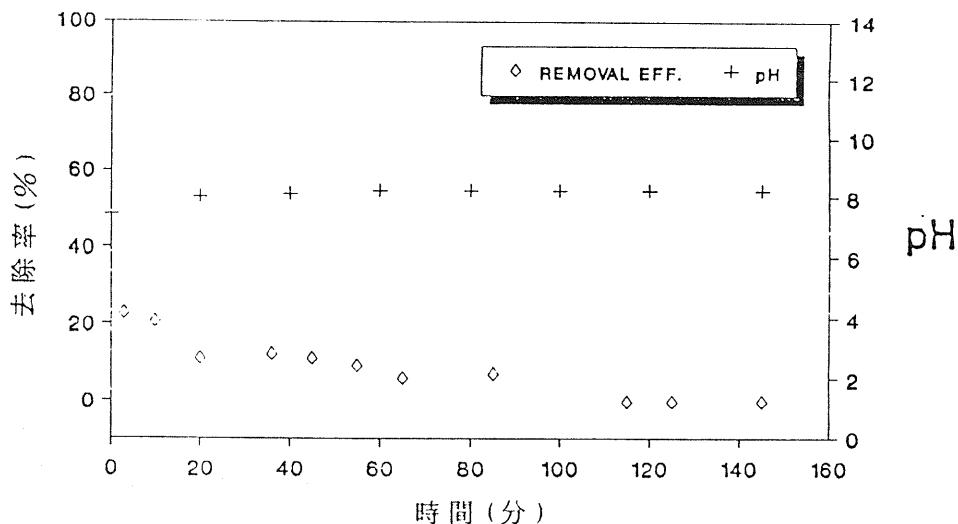


圖 4-2 以水吸收硫化氫之結果

$\text{H}_2\text{S} = 50 \text{ ppm}$

7.5 ± 1 的範圍。

(二) 強酸或強鹼吸收劑

當配合臭味氣體之酸鹼性使用強鹼或強酸之吸收劑時，即使循環使用，仍可在一定時間內維持高去除率。

圖 4-3 為以 0.05 % 的硫酸水溶液處理 240 ppm 氨氣之結果。在 400 分鐘內均可維持 90 % 以上之去除率。由圖中 pH 值的變化曲線可看出在去除率下降時，pH 值同時急速上升，由 pH = 3 越過中和點 (pH = 7)，到達 pH = 8.5 左右，再繼續緩慢上升。由此處氣相濃度上升及 pH 值超越中和點之跡象可知，此時硫酸溶液與氨氣之反應已達當量點。當量點過後，去除率呈緩慢下降，此時應更換吸收劑以維持去除率。

圖 4-4 為以 0.05 % 的氫氧化鈉溶液處理 45 ppm 硫化氫之結果。其中去除率可高達 99 %，但當吸收劑之 pH 值降到 10 左右，硫化氫之去除率就開始下降，而到達吸收之飽和點。 $H_2S - NaOH$ 系統一旦飽和，則很容易發生氣提 (Stripping) 現象，此乃由於硫化氫與氫氧化鈉進行可逆反應。由於 pH = 10 為硫化氫去除率下降之關鍵點，因此 pH < 10 之鹼液不適合採用為吸收液。

(三) 弱酸或弱鹼吸收劑

使用弱酸或弱鹼為吸收劑時，亦適合以循環式吸收。同濃度之磷酸溶液與硫酸溶液吸收結果之比較，如圖 4-5 所示。由於磷酸與硫酸所含質子數之不同，造成 pH 曲線型態之不同，但其最高去除率及可使用時間則相差不多。

以弱鹼碳酸鈉溶液吸收硫化氫，其結果如圖 4-6 所示。其 pH 值之變化趨勢與以氫氧化鈉溶液吸收時類似，但其去除率較無持續性。至於 pH 值與去除率下降之關係，並不如使用強鹼時明顯，但仍可以 pH = 10 為更換吸收劑之指標。

(四) 化學吸收劑濃度改變之影響

以不同濃度的磷酸溶液進行氨氣吸收，其結果如圖 4-7 所示。由圖中可見，太稀薄的酸液不適合用來循環使用；而酸液濃度的提高，對於最高去除率之提高並無助益。

以不同濃度的氫氧化鈉溶液進行硫化氫吸收時，結果見圖 4-8 與圖 4-7 之趨勢相類似。吸收劑濃度的增加使去除率曲線得以延伸，拉長吸收劑使用時間，但對於去除率之曲線型態並無影響。

(五) 入口濃度改變對化學吸收去除率之影響

改變入口濃度對去除率之影響，如圖 4-9 (氨氣) 及圖 4-10 (硫化氫) 所示。

圖 4-9 中，氨氣之入口濃度越高，則可達到之最高去除率越高。但氨氣入口濃度在 90 ppm 以上時，此趨向較不顯著，顯示 90 ppm 以下之氨氣吸收，受動力學速率式之控制較大。另一方面，入口濃度之增大亦使得吸收劑之使用時間減少。

圖 4-10 中，硫化氫改變入口濃度，對最高去除率並無影響，因其已高達 99%，但對吸收劑可用時間之影響仍可由圖看出，使用時間與入口濃度成反比。

(六) 液體流量改變之影響

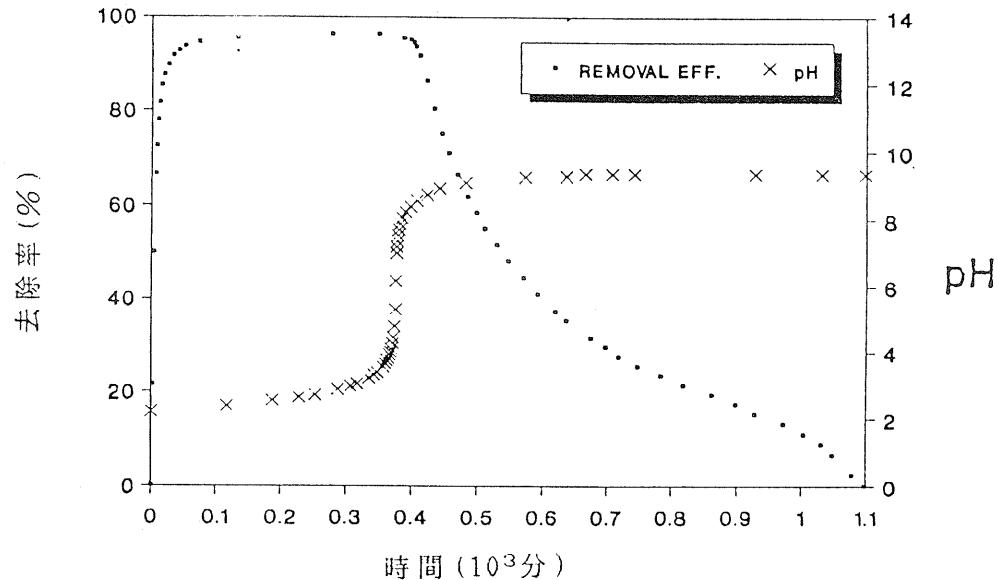


圖 4-3 以 0.05 % 硫酸溶液吸收氨氣之結果

$\text{NH}_3 = 250 \text{ ppm}$

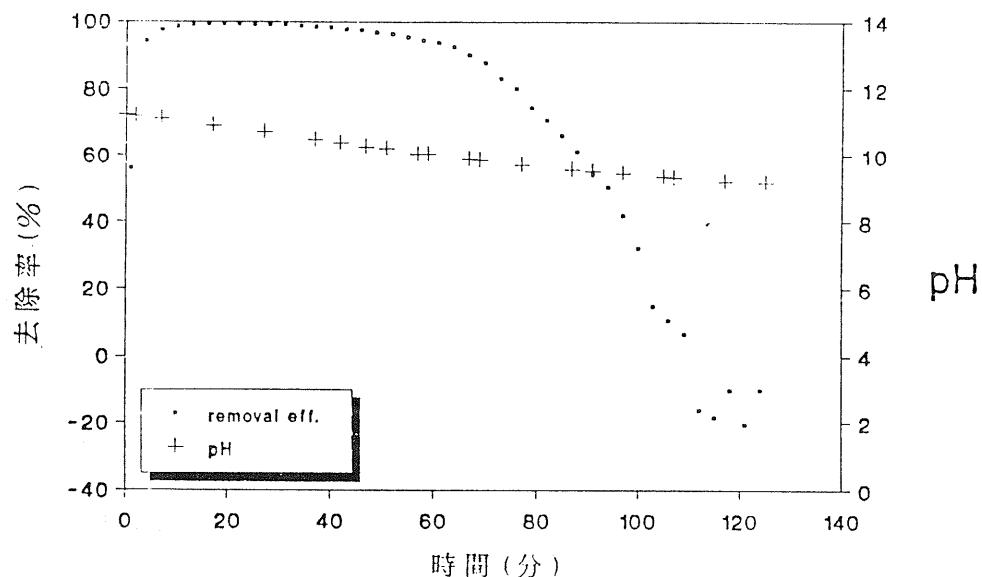


圖 4-4 以 0.01 % 氢氧化鈉溶液吸收硫化氫之結果

$\text{H}_2\text{S} = 45 \text{ ppm}$

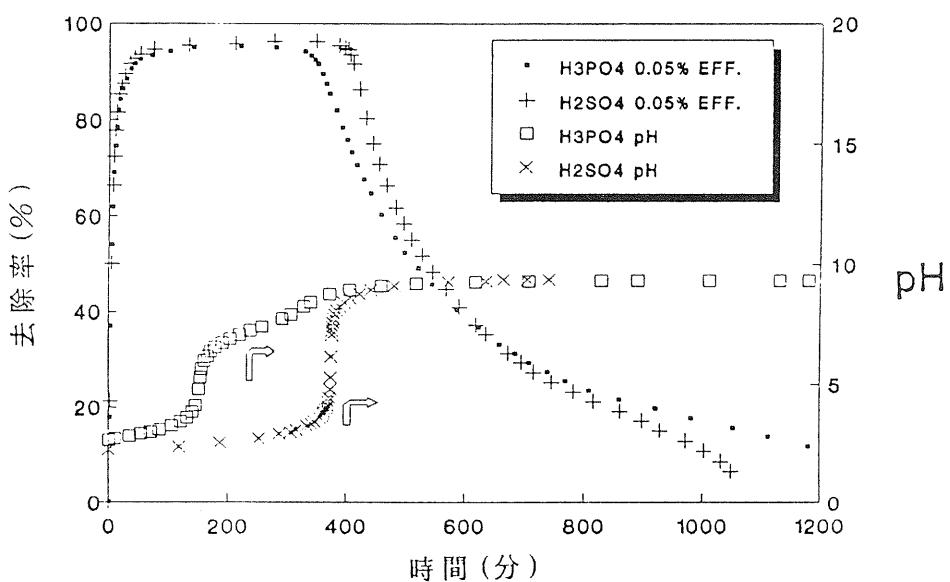


圖 4-5 磷酸溶液及硫酸溶液吸收結果之比較

NH₃ = 250 ppm

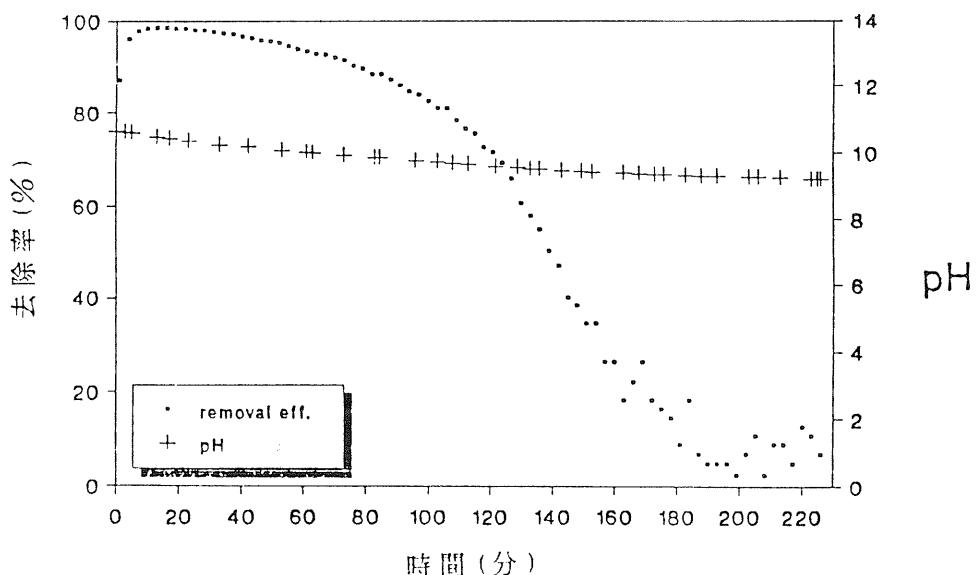


圖 4-6 以 0.05 % 碳酸鈉溶液吸收硫化氫之結果

H₂S = 45 ppm

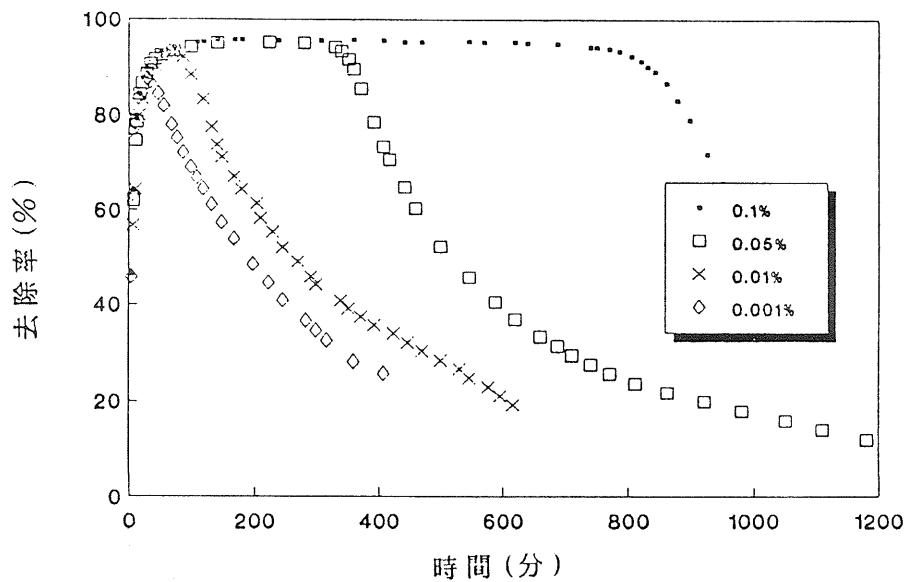


圖 4-7 不同濃度磷酸溶液吸收結果之比較

$\text{NH}_3 = 250 \text{ ppm}$

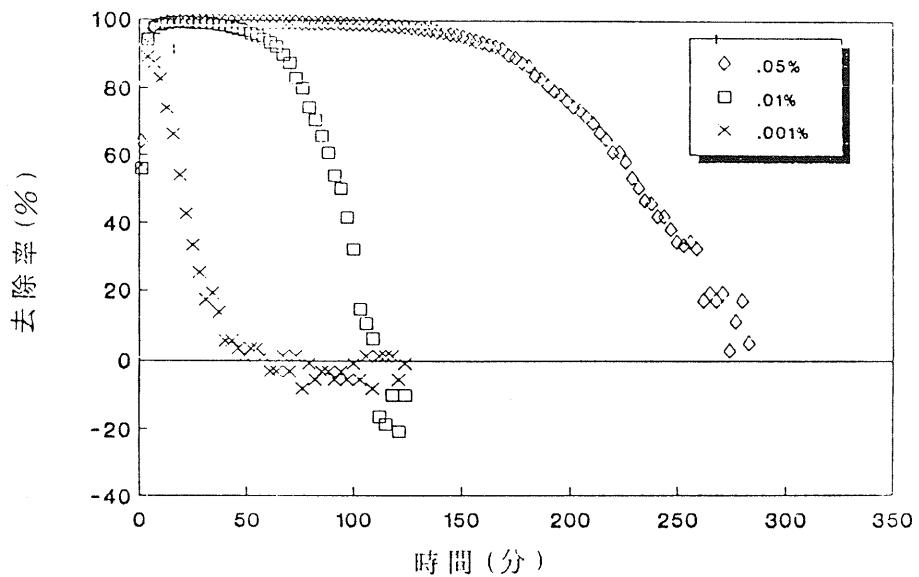


圖 4-8 不同濃度氫氧化鈉溶液吸收去除率之比較

$\text{H}_2\text{S} = 45 \text{ ppm}$

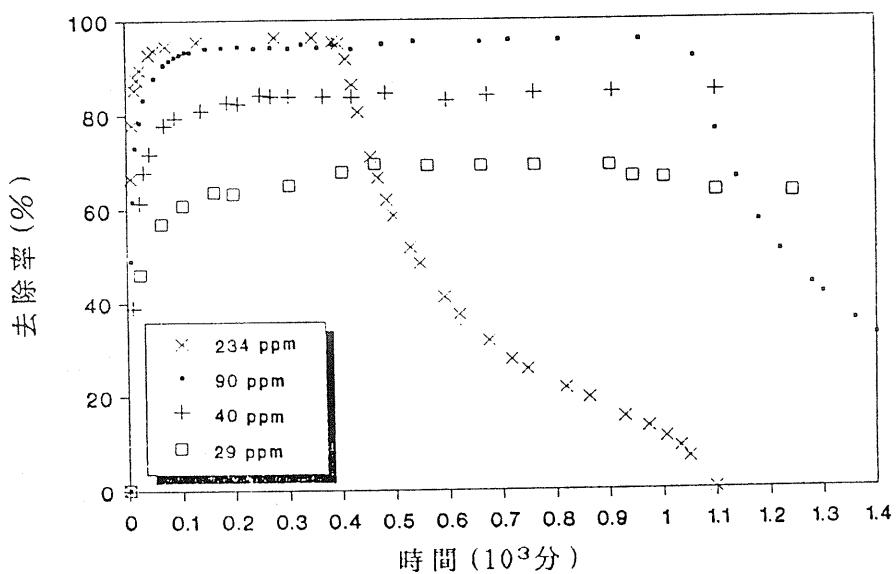


圖 4-9 不同氨氣濃度以 0.05 % 硫酸溶液吸收之結果比較

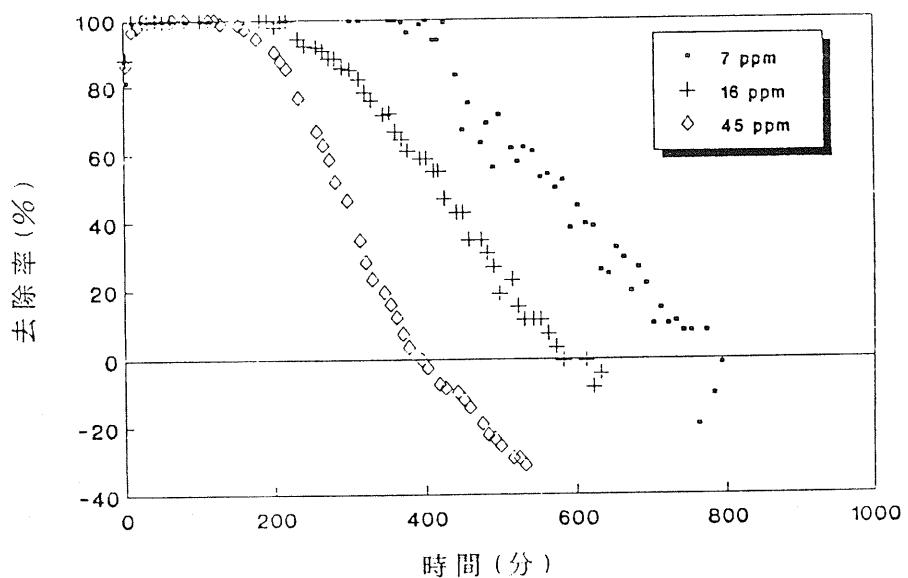


圖 4-10 不同硫化氫濃度以 0.05 % 氢氧化鈉溶液吸收之結果比較

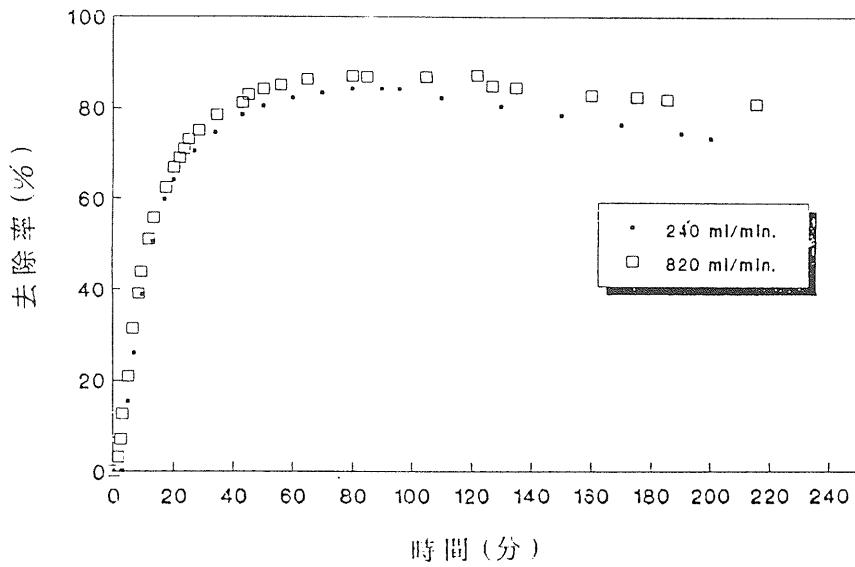


圖 4-11 改變液體流量對40 ppm 氨氣去除率之影響
(吸收劑：水)

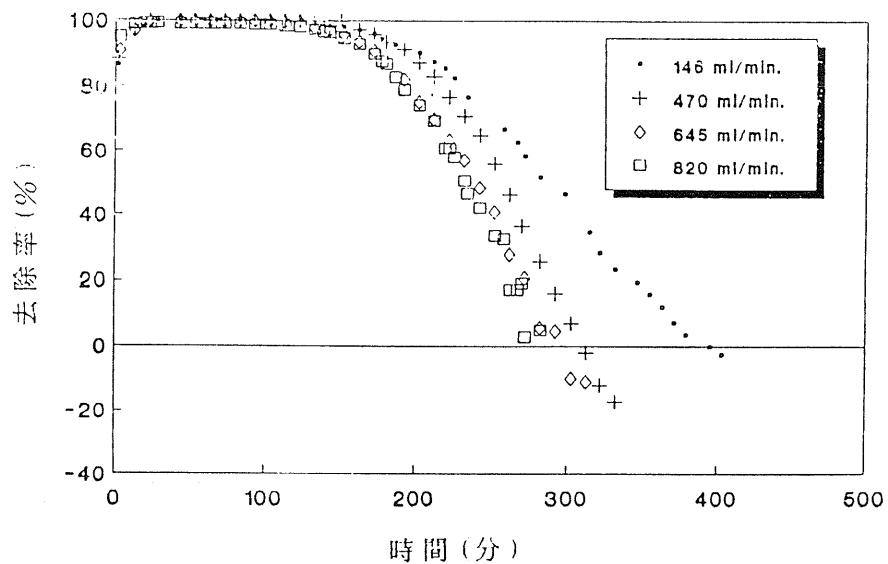


圖 4-12 改變液體流量對硫化氫去除率之影響
(吸收劑：0.5 % 氢氧化鈉溶液)

液體流量之增加，可促進吸收效率，如以水吸收氨氣之情形，見圖 4-11。但對發生可逆反應（如硫化氫與氫氧化鈉之反應）之吸收過程，則流量之增加未必有利於吸收，如圖 4-12 之情形，以 0.05 % 氢氧化鈉溶液吸收硫化氫時，較小之液流量反而有較令人滿意之結果。流量增加係增加氣液間之接觸，但對可逆反應而言，氣液間接觸影響反應速率以及平衡狀態之達成，影響層面相當複雜。有關最適流量之選取，有待進一步之研究。

五、結論

- (一) 利用物理吸收劑進行吸收時，必須採取不循環形式以達穩定去除率，故對給水及排水造成較大負荷。
- (二) 使用化學吸收劑時，可採取循環方式。為維持穩定之去除率，以酸液吸收氨氣時，宜於 pH 值超越中和點 ($pH > 7$) 後更換吸收劑；以鹼液吸收硫化氫時，宜於 pH 降到 10 時更換，可避免再度發生臭味之氣提現象。
- (三) 使用化學吸收液時，可依所需之使用時間選擇吸收液濃度。若濃度過低，則吸收結果與水相似，宜採不循環式吸收。
- (四) 入口濃度增大，對不同反應型態之化學吸收有不同之影響。對氨與硫酸之反應而言，入口濃度越大，則最高去除率越高；對硫化氫與氫氧化鈉之反應而言，入口濃度對最高去除率無影響。但受限於吸收劑之飽和反應量，此二種反應均有隨入口濃度增大而縮短可吸收時間之現象。
- (五) 液體流量改變對去除率之影響，亦因反應型態之不同而異。對氨氣之吸收而言，流量增加有助於水對氨之吸收率；但對具化學反應之氫氧化鈉溶液吸收硫化氫過程而言，則吸收去除率不依流量增加而增加，反有減降現象。此種牽涉複雜化學反應之吸收，其最適氣-液流量比，仍有待進一步研究。

六、參考文獻

1. 日本環境六法，1972。
2. 中華民國空氣污染防治法，1982。
3. Danckwerts, P. V., "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill Book Company, New York, N.Y., 1970。
4. 國部進著，“新しい脱臭技術”，2版，工業調査會株式會社，東京，1988。
5. Windholz, Martha ed. "The Merck Index", 10th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey, 1983。
6. 環保署譯，“惡臭防制技術參考手冊(I)～(IV)”，行政院環保署，1988。
7. 恩田格三郎，“ガス吸收”，化學工業社，東京，1981。

8. Astarita, G., Savage, David W. and Bisio, A., "Gas Treating with Chemical Solvents ", John Wiley & Sons, New York., N.Y., 1983.
9. Astarita, G. and Gioia, F., "Hydrogen Sulphide Chemical Absorption ", Chem. Eng. Sci., vol. 19, pp 963-971, 1964.
10. 於田晴夫等, "Absorption of Hydrogen Sulphide into Aqueous Ammonia and Sodium Hydroxide Solution," 化學工學, 第32卷, 第3號, pp. 278-285 , 1968.