

污染防治技術

濕式石灰石煙道氣除硫技術之研究

陳明德* 徐恆文**朱信***

摘要

能資所於民國79年完成國內第一座0.1MWe濕式煙道氣除硫(Flue Gas Desulfurization, FGD)實驗系統之安裝及建造，接著進行試運及實驗。本系統最大特色是吸收塔可輕易轉換為噴霧塔(spray tower)或篩板塔(sieve tray tower)；可利用不同種類吸收劑或不同程序進行除硫效率之研究。

本實驗分二個階段進行，第一階段燃燒天然氣做為煙氣，以純SO₂氣體調整進口濃度，石灰石漿液為吸收漿液。採用部份因素實驗設計法(partial factorial design)進行實驗，以評定各參數對除硫效率之影響，實驗參數包括：SO₂進口濃度、液—氣比(L/G ratio)、鈣／硫莫耳比與降載率(turn down ratio)。第二階段燃燒煤炭尋求除硫效率達90%之最適條件。

由部份因素實驗設計法之實驗結果得知，噴霧塔為吸收塔時，以液—氣比對除硫效率影響最大，其次為SO₂進口濃度，至於鈣／硫莫耳比及降載率對除硫效率的影響相較之下幾可忽略。篩板塔為吸收塔時，則以SO₂進口濃度的影響最大，液—氣比次之，鈣／硫莫耳比亦有相當的影響程度，至於降載率對除硫效率相較之下幾可忽略。燃煤產生煙氣時，除硫效率達90%，其條件為SO₂進口濃度約1,000ppm，液—氣比=12，鈣／硫莫耳比=1.0，煙氣流量=420m³/hr。

一、前言

濕式石灰石煙道氣除硫技術，在國外應用於商業化運轉已頗見成效，此法主要特色為吸收劑成本較低，而且可回收副產品—石膏，於FGD市場中其佔有率80%以上。

*工研院能資所空氣污染研究室副研究員

**工研院能資所空氣污染研究室副研究員

***成功大學環境工程研究所

目前國內對於FGD技術之研究甚少，能資所研究發展之濕式石灰石FGD技術，雖然不是最新的技術，但是對現階段技術發展的了解有其必要性。有了技術根基，再發展新的程序及技術，才能有效提昇國內環境工程及工業技術水準。

能資所於民國七十九年春完成0.1MWe濕式FGD實驗系統之安裝及建造，接著進行試俾及實驗。此實驗系統主要功能有：1.測試不同吸收劑及添加劑對除硫效率之影響。2.評估不同型態吸收塔（如噴霧塔或篩板塔）對除硫效率之影響。3.評估不同程序對除硫效率之影響。4.尋求最佳操作條件。5.吸收實際運轉及維修經驗，培養解決問題的能力。

此研究之主要目標如下：1.協助廠商設計、規劃FGD系統。2.協助已安裝FGD系統之廠商，進行最佳條件之選擇，提高除硫效率、節省成本及能源之耗用。3.針對不同產業，分別評估FGD之經濟效益。

二、濕式石灰石除硫原理

2.1 石灰石吸收SO₂反應原理

石灰石漿液吸收煙氣中SO₂而達到除硫目的請參見圖1，主要的吸收在吸收塔內藉著固、氣、液三相充分接觸而完成。除了吸收以外，石灰石與被吸收之SO₂進行反應而形成亞硫酸鈣(CaSO₃)，亞硫酸鈣再進一步強制氧化形成硫酸鈣(CaSO₄石膏)。

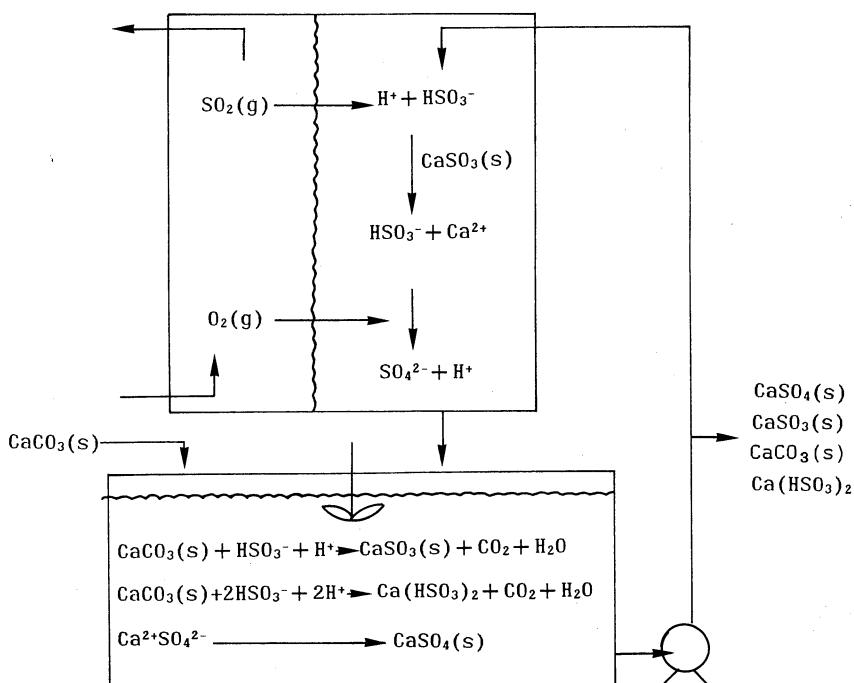


圖1 吸收塔內SO₂吸收反應過程

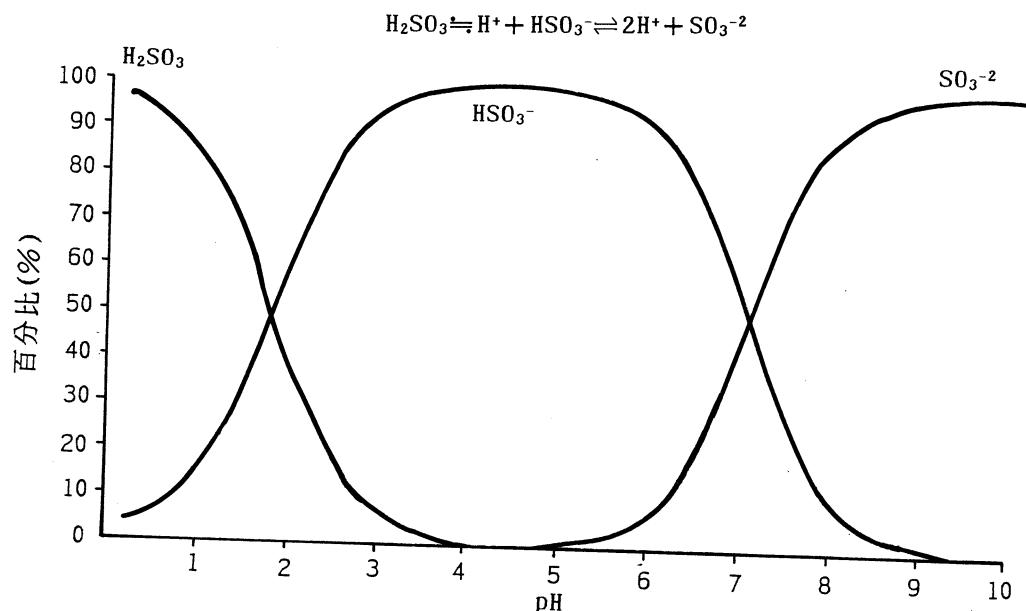


圖 2 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 、 H_2SO_3 隨 pH 變化情形

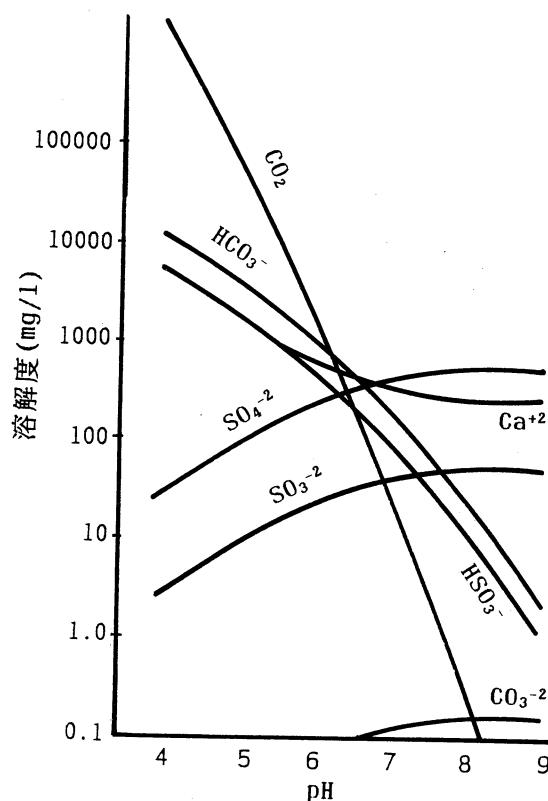


圖 3 CaSO_3 在 CaSO_4 與 CaCO_3 同時存在時 溶解度 隨 pH 變化情形 (cm² · sec)

2.2 吸收塔內質量傳遞(mass transfer)

煙氣中 SO_2 氣體經由質傳作用進入液相中，此質傳現象主要發生於氣、液接觸之界面上，可以利用雙膜理論 (two film theory) 來表示，主要包含三個速率過程：1. SO_2 擴散穿過氣膜 (gas film)。2. SO_2 擴散穿過液膜 (liquid film)。3. 與 CaCO_3 反應。氣、液界面之平衡關係，以下式表示。

其中

P_{SO_2i} = 氣膜中 SO_2 之分壓, (atm)

C_{SO_2} = 液膜中 SO_2 之濃度, (mol/l)

H =亨利常數 (Henry's Constant), (atm/mol-1)

在氣膜及液膜中 SO_2 之流通量 (N , gmole/cm² · sec) 相等，其流通量分別如下式：

其中 P_{SO_2} 與 C_{SO_2} 分別為 SO_2 在氣相與液相中之整體濃度 (bulk conc)，而 k_g 和 k_1^* 分別為氣、液相之質傳係數， ϕ 為修正因子 (enhancement factor)。

整理(11)、(12)、(13)式消去 C_{SO_2i} 和 P_{SO_2i} ，得：

$$\text{其中 } \frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{\phi k_1} \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

當($\phi k_1^\circ / Hk_g$) << 1時，液膜阻力大， SO_2 的質傳主要為液膜阻力所控制。反之，當($\phi k_1^\circ / Hk_g$)>>1時，氣膜阻力大，則為氣膜阻力所控制 SO_2 的質傳速率。石灰石漿液在吸收塔中，其中 k_1° / Hk_g 值約0.05~0.2，而修正因子約5~20時，氣膜與液膜阻力皆有相當的影響力，如修正因子大於20，則氣膜阻力有較大之影響。

在 SO_2 濃度較低時（約 100~500ppm）為氣膜阻力所控制。此時，漿液中化學組成上的改變無法加強 SO_2 的擴散，必須藉由改變吸收塔設計或操作條件等，來改善 SO_2 之擴散速率，進而提高 SO_2 之去除效率。當 SO_2 溶解於液膜中之濃度增加時，導致平衡蒸氣壓增加，直到接近 SO_2 氣膜中之分壓時，將降低 SO_2 擴散之驅動力，此時，液膜阻力將控制 SO_2 擴散速率。液膜阻力可藉由改變液相之化學組成，來改善 SO_2 之擴散，提高 SO_2 之去除效率。

一般吸收塔之操作，吸收塔進口處 SO_2 濃度較高屬於液膜阻力控制，而吸收塔出口處 SO_2 濃度低為氣膜阻力控制，但整體而言乃屬於液膜阻力控制機制，所以 SO_2 進口濃度及添加劑會影響除硫效率。

三、0.1WMe 濕式石灰石FGD研究

3.1 FGD 實驗系統簡介

能資所在79年度裝設了國內第一座濕式FGD 實驗設備如圖4所示，其流程如圖5所示。煙氣經過加熱器(heater)加熱模擬煙氣溫度，然後進入預洗滌塔(prescrubber)冷卻，再進入吸收塔(absorber)進行吸收及反應，以達到除硫目的，最後再將煙氣加熱至100°C 避免水份或SO₂冷凝而腐蝕煙囪。預洗滌塔中利用冷卻水，冷卻煙氣至絕熱飽合溫度。吸收塔內則噴入吸收漿液，此漿液由滯留槽(effluent tank)利用漿液泵(slurry pump)輸送至吸收塔。吸收塔底之漿液，則由另一部漿液泵送至氧化槽(oxidation tank)，槽內配置多孔管，充入空氣進行強制氧化，氧化槽漿液再利用溢流管(overflow)流入滯留槽，循環使用，此循環漿液滯留時間約七分鐘。新鮮吸收劑漿液，則由漿液槽(slurry tank)以定量泵(metering pump)打入滯留槽補充吸收劑，定量泵之流量乃根據鈣／硫莫耳比計算而得。滯留槽再利用液位控制將部份漿液排入濃縮槽(thickener tank)準備脫水。漿液最後再經由脫水機(centrifuge)固、液分離，可得石膏固體。

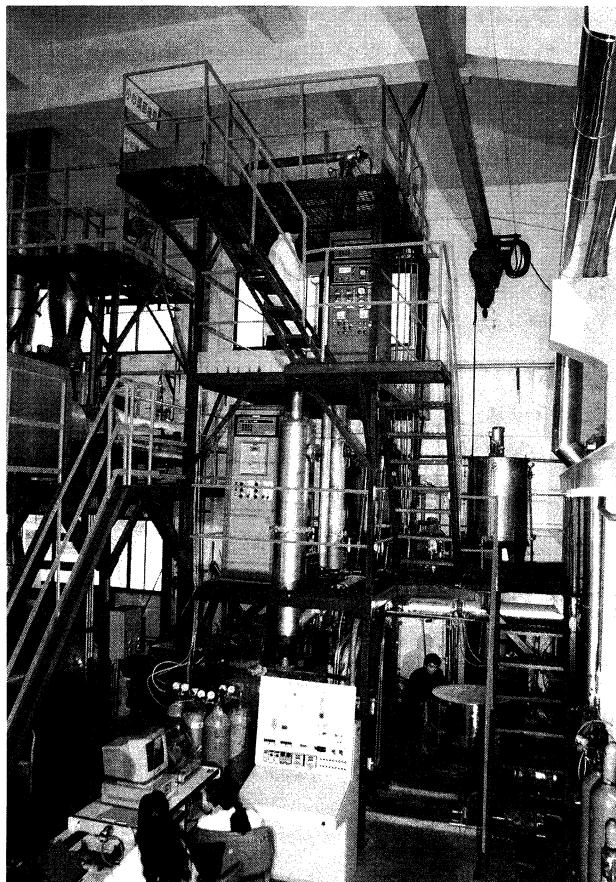


圖4 FGD實驗系統

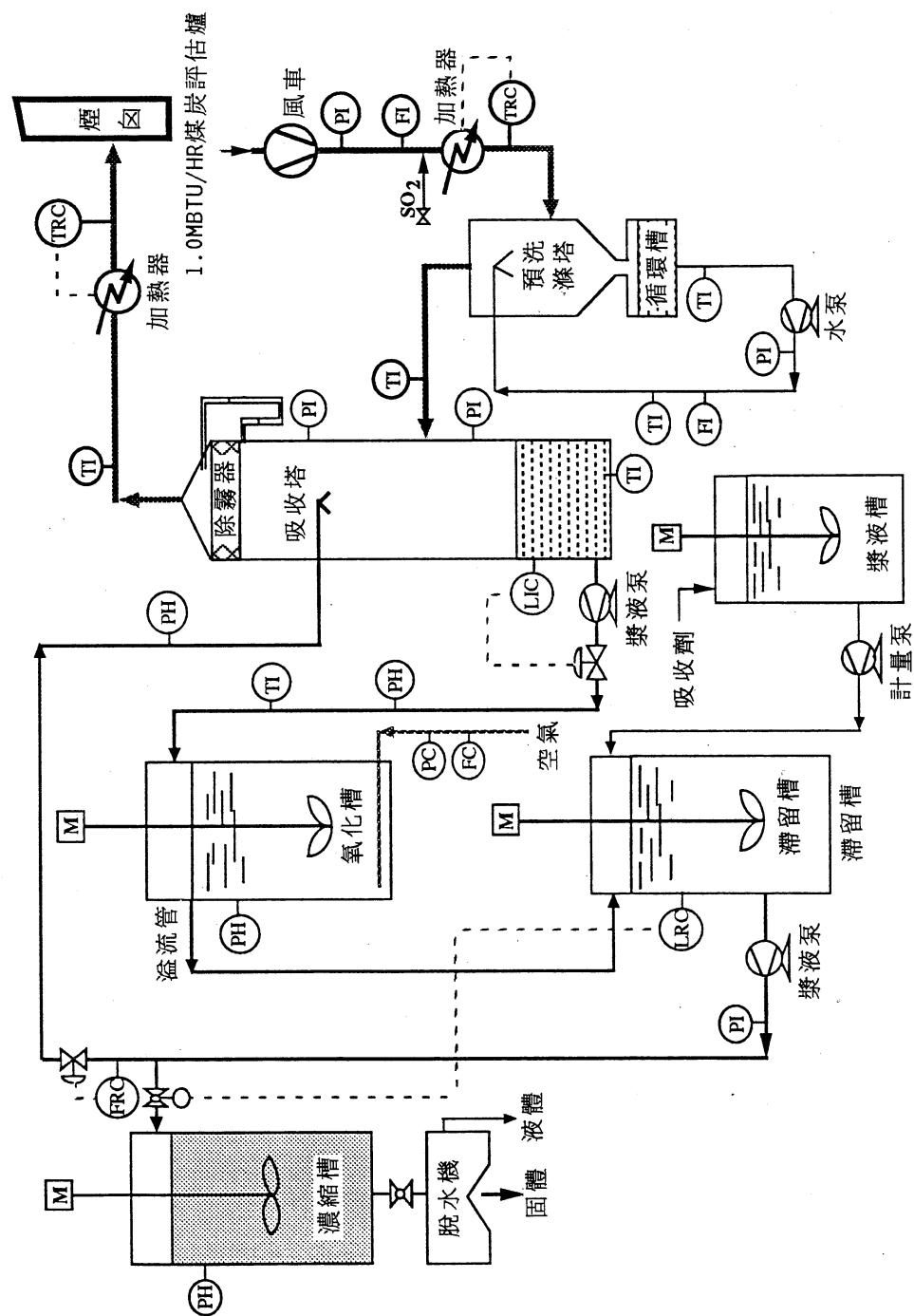


圖 5 煙道氣除硫實驗系統流程圖

FGD 實驗系統主要設備包括：風車、煙氣加熱器、預洗滌塔、吸收塔、氧化槽、滯留槽、漿液槽、濃縮槽、離心式脫水機、漿液泵、定量泵、水泵等，其中吸收塔已申請獲得專利。

儀控設備包括：溫度控制、液位控制、流量控制、壓力控制、pH控制等。資料接收器用來收集實驗過程中數據，再使用個人電腦分析整理結果，BECKMEN 氣體分析儀監測 O_2 與 SO_2 進、出口濃度。

3.2 試俾結果

FGD 實驗系統依煙氣與液體種類分成四個階段試俾：第一階段空氣與水的系統，其目的在於性能測試、系統查漏、了解設備運轉情形、儀控校正、控制參數設定、資料接收器試用。第二階段空氣中再注入 SO_2 與水的系統，其目的在於了解氣體分析儀之監測情形及 SO_2 進口濃度控制測試。第三階段利用煤炭評估爐燃燒天然氣產生煙氣同時注入 SO_2 調整進口濃度，仍然利用水為液體，測試風車抽取煙氣時對評估爐之影響，並比較天然氣與空氣之差異。最後階段仍使用天然氣為煙氣，以石灰石漿液吸收 SO_2 ，此階段在於了解漿液對設備及儀控之影響，同時初步測試石灰石除硫效率。

試俾過程曾經遭遇若干問題，同時提出相對應之改善方法，如下表所示：

問 題 點	對 策
煙氣採樣管未加熱，煙氣中水份與 SO_2 無法完全分離，影響 SO_2 分析結果	煙氣採樣管加裝加熱線，同時未進入分析儀之前將水份完全冷凝
煙氣中含有大量水份，並冷凝於浮子流量計上，造成氣體流量量測錯誤	利用差壓計量壓力差，再計算氣體流量
部份漿液管路堵塞	修改造成堵塞的管路
洩料閥堵塞，無法排放桶槽內漿液	洩料閥改用桶底閥，同時修改攪拌葉片，改善攪拌效果
翼車式漿液流量計，轉子磨損及堵塞而影響準確性	改用電磁式流量計，量測漿液流量
桶槽內 pH 感測計易故障	改用管路型 pH 感測計

3.3 研究方法與結果

3.3.1 研究方法

首先利用煤炭評估爐燃燒天燃氣製造煙氣，並注入 SO_2 氣體，調整濃度，分別使用噴霧塔及篩板塔吸收 SO_2 。利用部份因素實驗設計法，設計 9組實驗評估各參數對除硫效率之影響如附錄一，參數包括 SO_2 進口濃度，液—氣比，鈣／硫莫耳比與降載率。吸收劑為石灰石漿液，石灰石組成及粒徑分析結果如下：

石灰石組成	
CaO	53.88%
MgO	0.72%
Al_2O_3	0.13%
SiO ₂	0.58%

石灰石粒徑分析	
粒徑	累積分佈百分比
<10 μm	6%
<20 μm	58%
<30 μm	88%
<48 μm	100%

3.3.2 研究結果

噴霧塔為吸收塔之實驗結果及統計分析結果，表 1 所示表中 SO_2 去除效率最高可達 93%。經由除硫 F-測試統計法 (partial F-test for efficiency) 之顯著程度 (significance level)，愈趨近於零的參數對除硫效率影響愈大，因此參數對除硫效率影響程度之順序為：液—氣比 > SO_2 進口濃度 > 降載比 > 鈣／硫莫耳比，其中 SO_2 進口濃度低，及液—氣比高，除硫效率較高，降載率及鈣／硫莫耳比於實驗範圍內對除硫效率的影響相較下，幾可忽略。

表 1 噴霧塔部分因素實驗設計法實驗測試及分析結果

組別	SO ₂ 濃度 (ppm)	L/G	Ca/S	Tr	y
1	1800	15	1.2	1	0.84
2	1800	10	1	0.86	0.74
3	1800	8	0.9	0.71	0.64
4	1000	15	1	0.71	0.90
5	1000	10	0.9	1	0.84
6	1000	8	1.2	0.86	0.78
7	600	15	0.9	0.86	0.93
8	600	10	1.2	0.71	0.82
9	600	8	1	1	0.76

F - 測試統計法

顯著程度			
SO ₂ 濃度	L/G	Ca/S	Tr
0.0357	0.0078	0.5760	0.3471

各個獨立變數，95%可信賴區間

SO ₂ 濃度 (ppm)		L/G		Ca/S		Tr	
L	U	L	U	L	U	L	U
-0.2211	-0.0127	0.1398	0.4992	-0.3073	0.4797	-0.2057	0.4616

$$\text{除硫效率} = 0.863(\text{SO}_2)^{-0.1169} (\text{L}/\text{G})^{0.3195} (\text{Ca}/\text{S})^{0.0862} (\text{Tr})^{-0.1279}$$

篩板塔為吸收塔之實驗結果及統計分析結果如表 2 所示；SO₂ 去除效率最高可達 99.6%。參數影響順序為：SO₂ 進口濃度 > 液 - 氣比 > 鈣 / 硫摩耳比 > 降載率，其中降載率相較之下幾乎可以忽略。

表 2 篩板塔部分因素實驗設計法實驗測試及分析結果

組別	SO ₂ 濃度 (ppm)	L/G	Ca/S	Tr	y
1	1800	10	1.2	1.00	0.929
2	1800	8	1	0.86	0.885
3	1800	6	0.9	0.71	0.795
4	1000	10	1	0.71	0.996
5	1000	8	0.9	1.00	0.867
6	1000	6	1.2	0.86	0.924
7	600	10	0.9	0.86	0.980
8	600	8	1.2	0.71	0.985
9	600	6	1	1.00	0.920

F-測試統計法

顯著程度			
SO ₂ 濃度	L/G	Ca/S	Tr
0.0150	0.0184	0.0501	0.5680

各個獨立變數，95%可信賴區間

SO ₂ 濃度 (ppm)		L/G		Ca/S		Tr	
L	U	L	U	L	U	L	U
-0.1570	-0.0300	0.525	0.3253	-0.0001	0.4798	-0.2490	0.1579

$$\text{除硫效率} = 1.174 (\text{SO}_2)^{-0.0935} (\text{L}/\text{G})^{0.1889} (\text{Ca}/\text{S})^{0.2399} (\text{Tr})^{-0.0455}$$

除此之外，並經由回歸分析求得除硫效率方程式（如表 1、表 2），同時，由相關實驗結果來驗證此方程式的可信度，由圖 6、圖 7 所得之實驗結果除硫效率方程式契合情形，我們可以發現絕大部份的實驗點皆落於 95% 可信賴區間 (confidence interval) 中，證實此方程式在本實驗系統中，具有相當之可信度，將可應用於後續研究示範廠設計的依據。詳細計算方法如附錄。

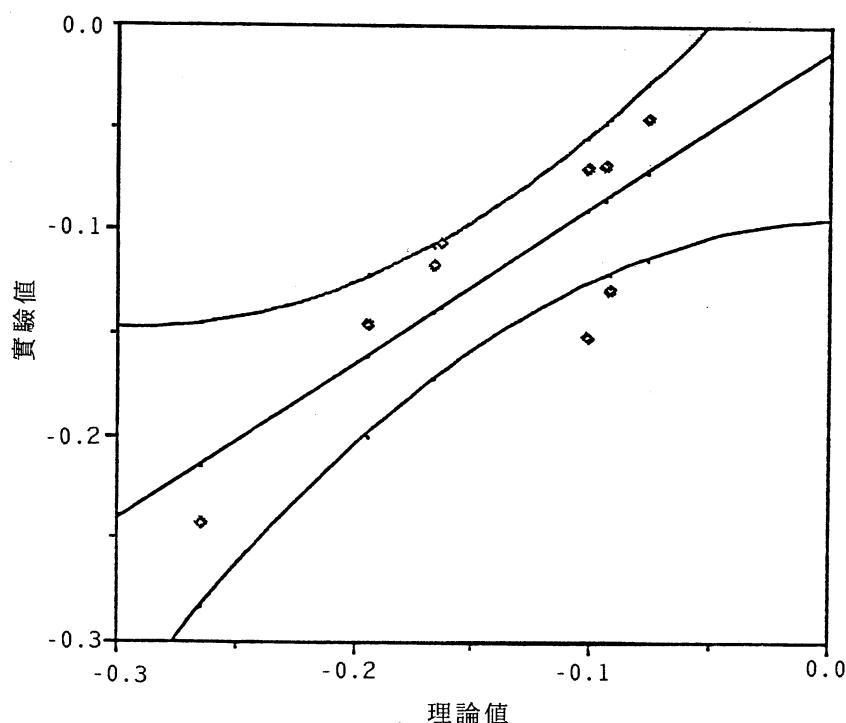


圖 6 噴霧塔實驗結果與除硫效率方程式在95%可信賴區間內契合的情形

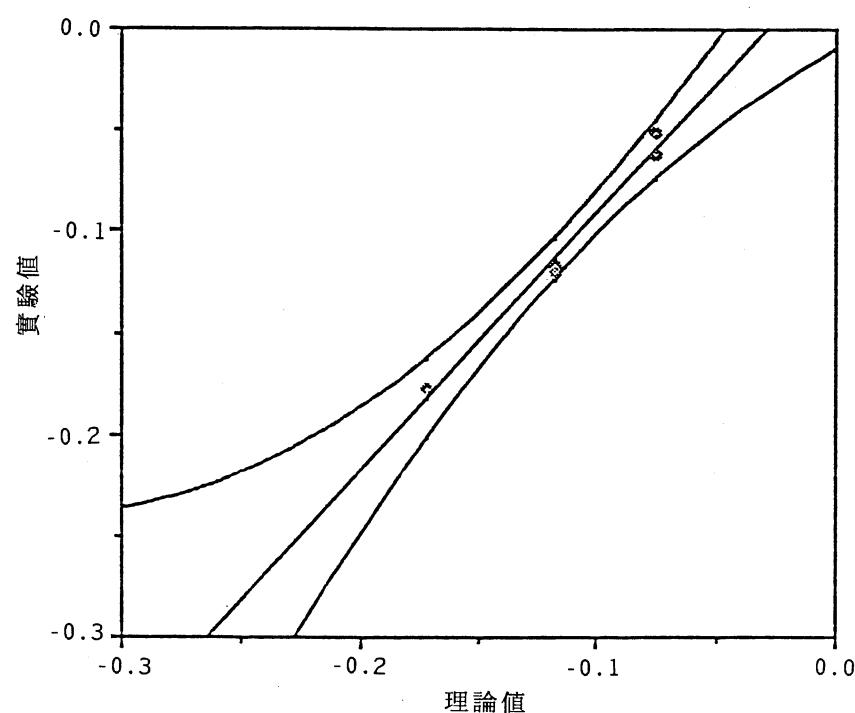


圖 7 篩板塔實驗結果與除硫效率方程式在95%可信賴區間內契合的情形

噴霧塔與篩板各變數對除硫效率影響有程度的差異，主要是因為吸收塔的直徑小（約21cm），噴霧塔限於噴嘴角度造成噴出的吸收漿液，於一定距離後即撞擊塔壁，即所謂之塔壁效應(wall effect)使吸收劑未能有效地與煙氣接觸，因而除硫效率降低，所以需較大的循環漿液流量（即高液一氣比），增加其質傳效果，方能達較佳的除硫效率，因此，液一氣比的變動影響除硫效率甚巨。而篩板塔則無所謂之塔壁效應，主要液／氣反應在於篩板上形成之液面，因此，液－氣接觸時間較噴霧塔來得長（但壓降較大）所以，液一氣比對除硫效率的影響不如噴霧塔來得大。至於SO₂進口濃度的影響，在SO₂氣體濃度較低時，SO₂在液相中幾乎完全被中和，於是其平衡蒸氣壓相當於零，此時為氣膜阻力所控制，可改變吸收塔設計，以增加接觸面積或延長接觸時間，來改善SO₂之去除能力。當SO₂濃度較高時，SO₂溶解在液膜中的濃度增加，導致氣相中平衡蒸氣壓增加，而降低SO₂擴散穿過液氣界面之驅動力(driving force)，此時液膜阻力將是控制機制，可改變液相之化學組成，來改善SO₂去除能力。

根據天然氣所得結果，改用燃煤製造煙氣，以噴霧塔為吸收塔，尋求除硫效率為90%之最適操作條件。所使用煤炭之煤質分析如表3所示，其硫含量約1.24% (Daf) 產生煙氣之SO₂濃度1,000ppm。由天然氣實驗結果得知液－氣比對硫效率影響較大，因此固定鈣／硫莫耳比為1.0，煙氣流量420m³/hr（降載率為1.0），改變液－氣比，測試結果如圖8及表4所示，當液－氣比為12時，即可達到90%除硫效率。

表3 煤炭組成分析表

煤質分析	As Received (%)	Daf (%)	煙氣	kg-mole
C	71.7	87.04	CO ₂	7.25
H ₂	3.99	4.84	H ₂ O	2.42
O ₂	3.58	4.35	O ₂	1.69
N ₂	2.09	2.54	N ₂	38.27
S	1.02	1.24	SO ₂	0.039
灰分(%)	16.23	—	—	—
水份(%)	1.39	—	—	—
合計	100	100		49.67

熱值：252000(Kcal/hr)

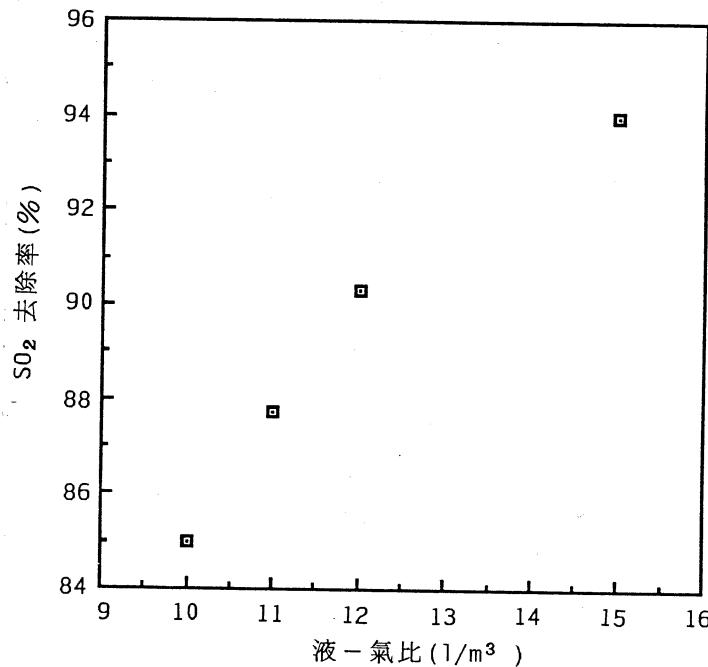


圖 8 燃煤，液-氣比與除硫效率之關係圖

表 4 噴霧塔，燃煤90%除硫效率最適條件測試結果

名稱	實驗順序			
	1	2	3	4
燃料	煤炭	煤炭	煤炭	煤炭
硫含量 (daf%)	1.24	1.24	1.24	1.24
鈣／硫莫耳比	1.0	1.0	1.0	1.0
液氣流量比 [L/G(L/M ³)]	10	11	12	15
漿液pH值	5.6	5.6	5.5	5.48
煙氣流量 (M ³ /hr)	420	420	420	420
煙氣進口溫度 (°C)	130	130	130	130
吸收塔進口溫度 (°C)	65	65	65	65
吸收塔出口溫度 (°C)	100	100	100	100
漿液固體含量 (%)	10	10	10	10
SO ₂ 去除效率 (%)	85	87.7	90.3	94

四、結語

FGD 系統相當於化工廠，以國內建廠施工能力而言，除了少部分設備材料及零件需進口外，大部份國內廠商皆有能力承製，唯欠缺的是整體規劃及設計的能力，這也正是工研院能資所，投資於FGD 技術研究與開發的主要目標之一。

能資所濕式FGD 實驗系統，由本所人員規劃。設計並配合國內廠商建造完成。雖然試俾期間曾經遭遇若干問題，但是都能順利解決，而且以石灰石為吸收劑時，在一般操作條件下，除硫效率可達90%以上。

由部份因素實驗設計法，評估參數對除硫效率的影響中，以液—氣比及SO₂ 進口濃度對除硫效率的影響較大。相同操作條件下，篩板塔比噴霧塔除硫效率高，但篩板塔壓降較大。

經過了兩年來的試俾及實驗，對濕式FGD 系統已經累積了部份經驗與技術，接著繼續進行各種添加劑的應用測試，如何控制反應物組成，防止結垢、堵塞，副產物利用及處理等問題研究，以落實濕式FGD 技術。

五、參考資料

- (1)P.S. Lowell, World Status of Flue Gas Desulfurization System, 煤炭燃燒與污染控制技術論文集，燃料燃燒技術研討會，台北，1991
- (2)陳明德、朱信等，濕式煙道氣除硫系統，能源發展基金技術報告，報告編號ERL-79-R109, 1990 o
- (3)D. S. Henzel. E. O. Smith, et al, Handbook for Flue Gas Desulfurization Scrubbing with Limestone, NDC, 1982 o
- (4)EPRI, Limestone FGD System Data Book, 1979.
- (5)Burns and Roe Company, Environmental Control Retrofit Feasibility Study Lin-Kou Thermal Power Station Units 1 and 2, Prepared for Taiwan Power Company, Draft Final Report, 1988.
- (6)Gibsin Engineer Ltd., EPDC International Limited, The Feasibility Study for Flue Gas Desulfurization System and Modification of Electrostatic Precipitators at Hsinta Thermal Power Station, 1987.
- (7)Proceedings: Ninth Symposium on Flue Gas Desulfurization Volumes 1 and 2, EPRI CS-4390, 1986.
- (8)Proceedings: Tenth Symposium on Flue Gas Desulfurization Volumes 1 and 2, EPRI CS-5167, 1987.
- (9)EPRI, FGD Chemistry and Analytical Methods Handbook, Volume 1, EPRI CS-3612, 1984.

⑩吳玉印，新版實驗計劃法，中興管理顧問公司，民國77年 8月。

附錄一

於煙道氣除硫系統實驗中，影響系統整體除硫效率的因素相當多，如吸收塔型式，煙氣流量，液體酸鹼度，二氧化硫進口濃度，液-氣比....等等。為求於較短的時間內取得大量有效的資料，因此引用田口式直交表實驗計劃法配置實驗。

首先選擇二氧化硫入口濃度(SO_2 conc.)、液-氣比(L/G)、鈣硫比(Ca/S)及降載率(TR)為控制因素，而每個控制因素有三個階次(三個實驗值)，以篩板塔為例如下所示：

SO_2 濃 度	1800, 1000, 600 (ppm)
L/G	10, 8, 6 ($1/\text{m}^3$)
Ca/S	1.2, 1.0, 0.9 (mole/mole)
TR	1.0, 0.86, 0.71 (m^3 / m^3)

選用L9 直交表配置實驗如下：

項目 次數	A	B	C	D	SO_2	L/G	Ca/S	TR	除硫 效率
1	1	1	1	1	1800	10	1.2	1.0	Y
2	1	2	2	2	1800	8	1.0	0.86	Y
3	1	3	3	3	1800	6	0.9	0.71	Y
4	2	1	2	3	1000	10	1.0	0.71	Y
5	2	2	3	1	1000	8	0.9	0.1	Y
6	2	3	1	2	1000	6	1.2	0.86	Y
7	3	1	3	2	600	10	0.9	0.86	Y
8	3	2	1	3	600	8	1.2	0.71	Y
9	3	3	2	1	600	6	1.0	1.0	Y

由田口式方法對每一種吸收劑及吸收塔，只要測試 9組實驗，其所得結果再經由統計的解析程序，即可獲得實驗中控制因素對系統除硫效率的影響大小。也能充分享受實驗計劃法中所得結果，再現性高，實驗次數少，配置容易及解析簡便等優點。