

廢氣處理

濕式石灰石排煙脫硫系統水的管理

薛少俊*

摘要

濕式石灰石排煙脫硫系統石膏脫水製程回收水源，可在系統中再行使用，補充石灰石研磨、漿液製備與再循環等方面的用水量，能兼具系統節約用水和減少廢水處理量的效果。

【關鍵字】

1. 排煙脫硫系統(Flue Gas Desulfurization System)
2. 強制氧化(Forced Oxidation)
3. 補充水(Make up Water)
4. 回收水(Recycle Water)
5. 零排放(Zero Discharge)

一、前言

燃煤電廠大部份濕式排煙脫硫系統設計於閉環或零液體排放的運轉方式，但很少數能達到目標。在失敗的情況下造成需花費水處理或未計劃性儲存池施工，可想像得到引起未處理水排放，甚者面臨法規取締，發電廠業者必須擔負繳交這筆罰款。

*益鼎工程公司資深工程師

64 濕式石灰石排煙脫硫系統水的管理

就整個電廠水平衡而言，排煙脫硫系統屬於一個主要的耗水者，其大部份補給水不需淨化。電廠設計自最淨化系統放流至下一個較髒的系統，接著一齊到達排煙脫硫系統吸收塔，負起所有系統零液體排放之責。設計儲槽、泵和管路處置廢水中高含量溶解性與懸浮性固體，則可適合排煙脫硫系統，對於其性能影響不大。本文的目的即在介紹濕式石灰石排煙硫運轉程序與其用水狀況，以作為水回收和再循環系統設計之參考。

二、商業運轉程序認知

濕式排煙脫硫系統中（見圖 1），煙氣與鹼性漿體或溶液於填充塔、托盤塔或噴霧塔接觸。漿體吸收二氧化硫煙氣和含有夾帶水滴的濕氣形成飽和，緊接煙氣通過除霧器至引風機與排出煙囪。在某些情況下，煙氣必須再加熱以遞減煙道、風機與煙囪腐蝕和煙霧的浮力，再熱可由單排蒸氣盤管、空氣注入加熱或熱煙氣迴流與再注入等來提供。靜電集塵器或袋濾器和濕式孔口洗滌器位於二氧化硫(SO_2)吸收塔前，自煙氣移除粒狀物污染物。

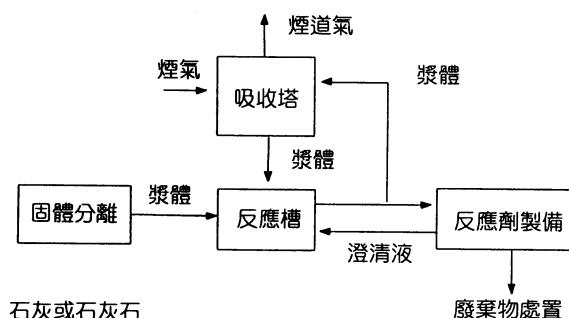


圖 1 濕式排煙脫硫系統

依據 EPRI GS-7193 "Economic Evaluatin of Flue Gas Desulfuriza-tion(FGD) Systems"選出介紹大型火力電廠的商業運轉程序（見表 1），茲說明如下：

表1 濕式石灰石排煙脫硫系統商業運轉程序

國別	公司名稱	電廠名稱	發電容量 (MW)	商業運轉 日期	燃 料	SO ₂ 移除率
石灰石壁板級石膏副產品排煙脫硫程序						
美國	Jacksonville Elec./Florida P&L	St. Jones River 1,2	2×600	1987,1988	煤炭, 2.0% S 2.0% S	90
	Semilo Electric	Platka Unit 1	620	1983	煤炭, 3.0% S	90
	Texas Utilities	Martin Lake 1,2,3	3×750	1977,1978	煤炭, 0.9% S	94
	TVA	Paradise 1,2	2×704	1983	煤炭, 3.2% S	84
		Widow Creek 7,8	2×520	1981,1977	煤炭, 4.5% S	96
二次酸強化石灰石排煙脫硫程序						
美國	Associated Electric	Thomas Hill 3	670	—	煤炭, 4.5% S	95
	Seminole Electric	Seminole 2	650	—	煤炭, 3.0% S	90
	Texas Power & Light	Sandow 4	545	—	煤炭, 1.6% S	74
	Indianapolis Power & Light	Petersburg 3	532	—	煤炭, 3.3% S	80
日本	Chiyoda CT-121排煙脫硫程序					
		Nanao-ohta	500	1995	煤炭	—
	Chubu Electric Power	Hekinan	700	1993	煤炭	—
淨氣排煙脫硫程序						
日本	Kansai Electric	Akoo	600	—	燃料油	—
	—	Bailly Station	600	—	高硫煤	—
Bischoff排煙脫硫程序						
西德	Ontario-Hydro	Lambton	2×500	—	—	—

66 濕式石灰石排煙脫硫系統水的管理

表1 濕式石灰石排煙脫硫系統商業運轉程序

國別	公司名稱	電廠名稱	發電容量 (MW)	商業運轉 日期	燃 料	SO ₂ 移除率
SHU排煙脫硫程序						
西德	Saarlandische Kraftwerks- gesellschaft mbH	Weiher Power Station, Unit III /B1,B2,B3	3×707	1979,1983, 1987	煤炭	82,95,95
	Verwaltungsgesell-scheft mbH, Ilse Bayernwerke En- ergieanlagen GmbH	Bexbach Station Unit B1,B2,B3	3×750	1983,1984, 1988	煤炭	90,95,95
	Preussische Elektrizitäts-AG	Hannover Heyden Power Station Unit IV	800	1,987	煤炭	95
石灰石強制氧化排煙脫硫程序						
美國	Jacksonville Electric	St. Jones 1,2	2×600	1987/1988	煤炭，低於 2% S	90
	Kansas Power & Light	Jefferey 1,2,3	3×730	8/1978,1/19 80, 5/1983	煤炭，3.2% S	80
	Louisville Gas & Electric	Trimble Country 1	500	1/1991	煤炭，4.5% S	N/A
	Northern States Power	Sherburne Country 1,2	2×750	3/1976,3/19 77	煤炭，0.5% S	90(改善前), 77(改善後)
	Tennessee Valley Authority	Paradise 1,2	2×704	5/1983,7/19 83	瀝青煤， 3.2% S	99以上
		Widows Creek 7,8	2×520	3/1981,5/19 77	煤炭，4.5% S	96
	Texas Power & Light	Sandow 4	545	12/1980	煤炭，1.7% S	75
	Texas Utilities	Martin Lake 1,2,3	3×750	1977 ~ 1978	煤炭，1% S	94

2.1 石灰石強制氧化排煙脫硫程序

傳統石灰或石灰石濕式排煙脫硫程序是火力電廠廣泛使用的二氧化硫移除製程，石灰或石灰石作為吸著劑依下降需求情況改良。

應用強制氧化充氣反應法易於脫水、產製石膏和遞減污泥形成。其一基本上即為石灰石強制氧化(LSFO, limestone forced oxidation process)排煙脫硫程序。程序分成四個基本步驟：石灰石漿體製備、煙道氣與漿體接觸、石灰石和二氧化硫反應、移除固體廢棄物，二氧化硫在吸收塔自煙氣移除，其主要化學反應如下：

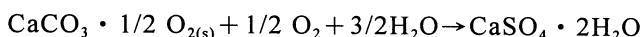


部份亞硫酸鹽自然氧化與水化形成硫酸鈣水合物($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$)，煙氣中的氧氣引發反應混合槽氧化反應



小量漿體液滴夾帶於煙氣藉除霧器收集，反應固體移除和脫水送至處置池或土地掩埋，清澈水回到製程。其二為石灰石壁板級石膏副產品排煙脫硫程序(limestone process FGD process with wallboard grade gypsum)，目的在於使用較低的石灰石進料速率，將亞硫酸鈣(CaSO_3)完全轉化成硫酸鈣(CaSO_4)的可用石膏。

使用己二酸、二元有機酸混合物、鎂和硫化硫酸鹽等添加劑強化吸附劑性能與遞減水垢(scaling)形成趨勢。以二元酸強化石灰石(dibasic acid enhanced limestone)排煙脫硫程序，在噴霧塔再循環槽中把二元酸視為緩和劑／觸媒，一方面移除溶液內過剩氫離子提昇二氧化硫移除率，第二方面降低二氧化硫回壓、系統運轉pH值和再循環速率，第三方面亞硫酸鈣轉化成有價值的石膏（硫酸鈣雙水合物）二元酸羧化大部份分解成短鍵碳化合物於吸收塔蒸發至煙氣，小部份則送到石膏流。



2.2 Chiyoda CT-121程序

本程序是日本Chiyoda化學工程建造公司發展，由擁有該程序技術美國執照的Bechtel National有限公司執行建造。煙氣首先通過氣－氣式熱交換器預

68 濕式石灰石排煙脫硫系統水的管理

冷降溫和移除粒狀污染物，其次使用單一噴流氣泡反應槽(JBR,jet bubbling reactor)一次完成吸收、氧化和中和、結晶等化學反應改良噴霧塔吸收煙道中二氧化硫的傳統濕式石灰石排煙脫硫法，簡化再循環泵、噴灑管嘴和集管、氧化槽和稠厚器分離等需求，此反應槽區分成噴氣泡區和反應區兩部份（見圖2），前者煙氣經由充氣器分散與石灰石反應產生－噴氣泡層，藉氣－液界面和液體湍流運動移除二氧化硫，主要反應為

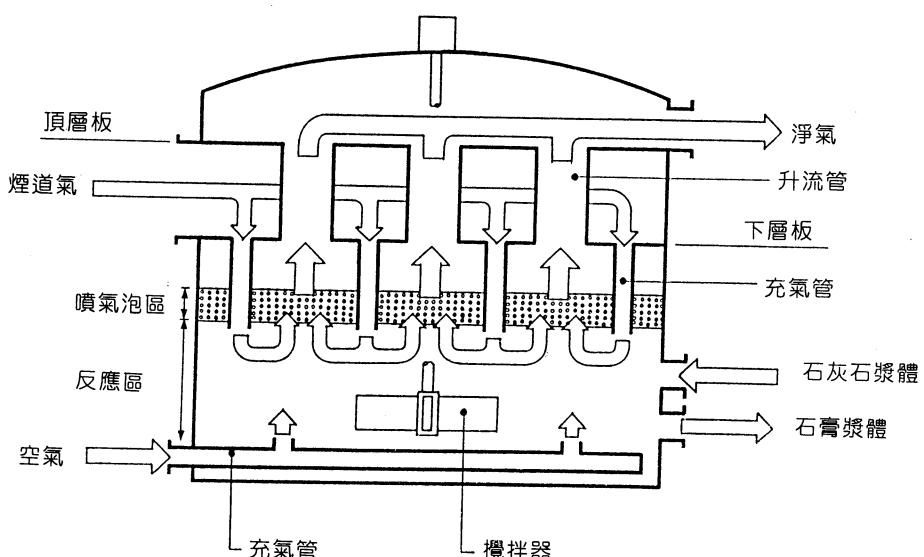
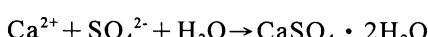
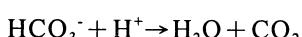
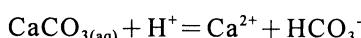
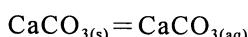
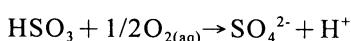
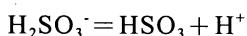
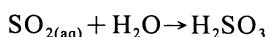
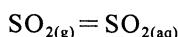
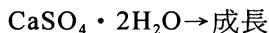
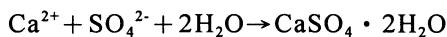
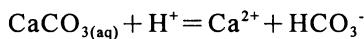
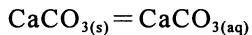
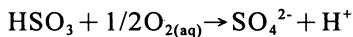
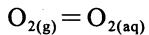
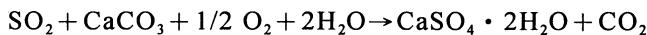


圖2 噴氣泡型反應槽結構

後者屬於反應槽液相的主體，進行氣體機械攪拌，空氣溶於液體，適量懸浮固體與足夠滯留時間提供固體處置區產製需求大小的石膏，反應後之石灰石以重力溢流方式送至石灰石漿體槽循環再生，其主要反應如下：



整個程序化學總反應式為



固體處置區回收水再循環回到石灰石漿體槽和煙氣預冷氣－氣熱交換器使用。

2.3 淨氣(Pure Air)

此程序隸屬美國能源部淨炭技術子計劃，其區別傳統濕式石灰石排煙脫硫法分成下列三部份說明：

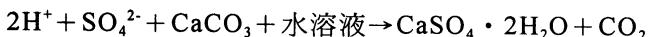
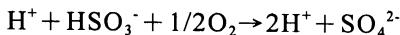
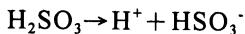
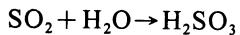
2.3.1 程序整合

傳統濕式排煙脫硫法在濕式石灰石洗滌塔中，二氧化硫與石灰石反應生成亞硫酸鈣，緊接氧化為無效用的石膏。系統中欲氧化的亞硫酸鈣，其必須於吸收塔的分離氧化槽實施，俗稱自然氧化。另外傳統濕式洗滌塔的性質是吸收塔前需裝設移除氯離子和顆粒的預聚冷器，此項聚冷器／吸收塔組合則為雙迴路。本程序目標在於整合二氧化硫吸收、亞硫酸鈣氧化成硫酸鈣於單一槽操作，即謂單一迴路強制氧化。

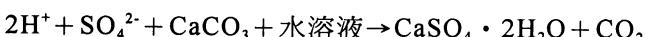
2.3.2 吸收塔區

傳統濕式石灰石排煙脫硫洗滌塔是逆流操作，煙氣從洗滌氣底部上升，向下經下降漿體噴霧流過，而淨氣程序則使用高速並流洗滌塔，所有塔內管子在開口柵排列，增加液／氣接觸面和煙氣更均勻分佈來提昇二氧化硫移除率，其反應方程式如下：

70 濕式石灰石排煙脫硫系統水的管理



洗滌塔污水坑視為再循環槽、氧化槽與石灰石溶解反應槽，鼓風機誘導空氣於污水坑，促使約99%以上亞硫酸鈣氧化成硫酸鈣，20~25%石灰漿體含量自污水坑流下後收集在調節槽俾便處理。氣體／漿體混合物送出開口柵和改變流動方向，重力分離兩相。煙氣通過多階除霧器，漿體間歇沖洗降至污水坑。所有收集傳輸物回到污水坑，淨氣流至煙囪，乾粉式石灰石動力輸送直接注入污水坑，此時發生強制氧化補給水自石膏脫水槽回收使用。



2.3.3 石膏與廢水

調節槽內石膏漿體藉重籃式離心機脫水，轉變成只含8~10%濕重的脫水石膏餅，可置於儲存銷售或土地掩埋。傳統濕式排煙脫硫系統離心出來的廢水在放流前無法收回製程使用，必須送至處置池或處理場，本程序則使用蒸發裝置將廢水蒸發傳回製程，含氯鹽、硫酸鹽等不純物由靜電集塵器移除，因此不會有廢水需再處理和處置的問題。

2.4 Bischoff程序

本程序應用石灰／石灰石處理方法和產製石膏，1977年歐洲第一座在Wilhemshaven電廠施工，發電容量770MW，起初處理311,000SCFM(500,000m³/h)煙氣，其後擴大為933,000SCFM(1.5million m³/h)，屬於單一洗滌塔的整合強制氧化流程，並在1982年運轉，第二座設計處理808,000SCFM(1.3million m³/h)與運轉於1985年，目前全世界運轉容量已高達17,000MW以上。煙氣自靜電集塵器脫出，其一方面熱煙氣通過軸流風扇至再生熱交換器，傳送其熱能清洗與冷卻煙氣，另一方面冷煙氣進入洗滌槽三分之一以上處，其餘處理步驟說明如下：

2.4.1 吸收器

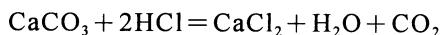
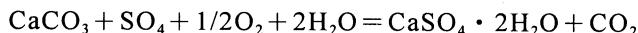
在洗滌塔吸收器階段，污染物從煙氣移除。煙氣藉向上流動經含有石灰或石灰石洗滌漿體在不同階層噴霧處理，其上層飽和部份通過除霧器蒸發移除自由水份，再由洗滌塔進入氣體混合器，緊接從再生熱交換器相反方向再熱後排出煙囪，而掉落洗滌塔底部的漿體部份則收集於污水坑。

2.4.2 污水坑(Sump)

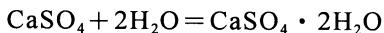
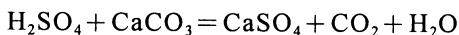
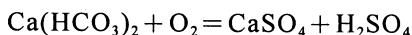
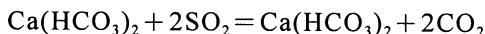
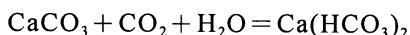
污水坑區分成強制氧化區和結晶區

1.強制氧化區：空氣吹入漿體輔助石膏顆粒的形成，反應劑使用石灰石，化學反應包括吸收與氧化過程如下：

總反應



二氧化硫吸收反應



2.結晶區：結晶區位於污水坑下層，滯留時間長得足使過飽和石膏分解。補給石灰或石灰石漿體促進再生洗滌漿體，甚至分佈污水坑各處和增高pH值，再循環泵可將漿體溶出送至吸收器的噴霧管嘴。

3.石膏脫水與儲存：當石膏在洗滌漿體成形時，部份漿體於強制氧化區移除和泵到石膏脫水站分離石膏與分離液，這些平行操作由旋風分離器執行。

4.廢水處理：旋風分離器小量溢流移出成為廢水，其必須防止氯化物成形不利程序運作，藉石灰或石灰石、氫氧化鈉溶液的石灰乳、亞硫酸鈉溶液分別處理重金屬移除、中和沉澱等步驟，緊接膠凝沉降，然後由壓濾機脫水，如圖3所示。

72 濕式石灰石排煙脫硫系統水的管理

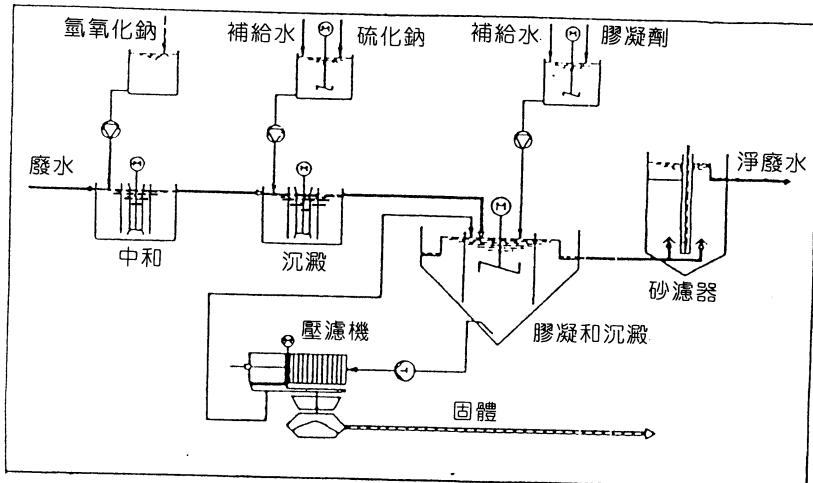
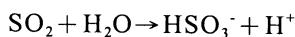


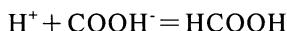
圖3 廢水處理流程圖

2.5 Saarberg Holter Umwelltechnik(SHU)程序

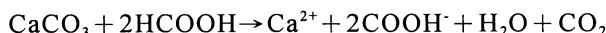
SHU程序第一個商業運轉機組為Weiher III/B1型707MW發電容量燃煤電廠，初期使用石灰為吸收劑，緊接是石灰石，以及添加有機酸促進二氧化硫的吸收能力，在1979年開始服役，最初除硫容量是 $625,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 煙道氣，稍後達到 $800,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 最適化容量。Volklingen電廠於1982年運轉，屬於德國運轉此程序的最早機組，結合冷卻水塔，不具再熱和煙囪裝置，目前西德境內這類機組運轉功率總共已超過7,000MW。煙氣首先由預洗滌器選擇控制鹽酸成份的吸收，其次吸收器頂端向下流與石灰石沖洗流體並流經第一階並流吸收器噴霧管嘴，石灰石沖洗流體和二氧化硫收集在污水坑，緊接煙氣繼續進入第二階逆流吸收器，吸收殘餘二氧化硫，處理過的氣體再熱後排至煙囪。煙氣中二氧化硫藉石灰石沖洗流體吸收反應生成亞硫酸氫鹽和氫離子。



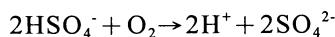
小量甲酸添入沖洗流體，溶液中甲酸鹽與氫離子慢速反應緩衝控制吸收器內pH值和石灰石溶解度，在噴霧區頂端、並流噴霧區底部、逆流噴霧區底部維持5.2、4.2、4.4



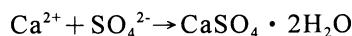
石灰石（或石灰）漿體添入沖洗流體是為鈣離子來源，其沉澱出含硫離子



本反應產出較傳統濕式石灰石排煙脫硫法高度鈣離子的沖洗流體，在噴霧區高度自然氧化，吸收器污水坑增添（強制）氧化不需酸化步驟，沖洗流體和溶解性氧反應生成硫酸根離子



溶液中鈣離子與硫酸根離子產製石膏。



三、用水狀況說明

排煙脫硫系統運轉時大部份水的損失來自兩大方面，首先漿液噴入熱煙氣來移除二氧化硫，大量的水被蒸發和攜至煙囪。第二方面，二氧化硫被噴漿移除而轉化成亞硫酸鈣或硫酸鈣的固體型式，這些固體自吸收塔移除後脫水及送至處置。脫水過程收回漿液中60~70%的水，其餘損失30~40%的水視為固體廢棄物的部份。在排出的煙氣與固體廢棄物中水份的損失由補充水取代，從不同的設備或系統進入排煙脫硫系統，典型的是漿液泵封、除霧器水洗系統、區域軟管沖洗、反應劑製備系統。只要輸入的水流等於輸出的水流，水平衡則能維持，排煙脫硫系統水平衡示意圖見圖4。理論上達到水平衡的觀念簡易，足量的補充水取代水的損失量即可，但實際卻難於平衡。

根據前節商業運轉程序的說明，石灰石排煙脫硫系統基本上在石灰石研磨機、漿液槽、酸添加劑槽、吸收塔、除霧器、帶濾器添加補充用水，其容量大致相近。回收用水源自石膏脫水的濾液，主要回收應用於吸收塔，而CT-121與SHU程序更運用在石灰石研磨機和漿液槽，見表2。可見只要善加水的管理利用，將能減少水的補充量。

74 濕式石灰石排煙脫硫系統水的管理

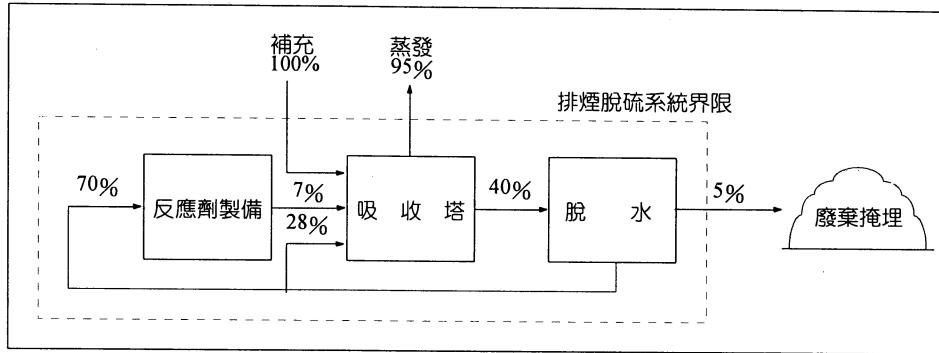


圖 4 水平衡示意圖

表2 用水狀況說明

單位 : Ton/hr

		1	2	3	4	5	6	7
損失量	蒸發	66.1	66.1	66.1	64.7	66.3	66.3	66.6
	廢棄	2.4	1.5	2.4	2.4	2.4	2.3	2.4
	合計	68.5	67.6	68.5	67.1	68.7	68.6	67
補充水量	研磨機	12.9	12.3	12.9	53	12.3	12.2	
	漿液槽	21.4	20.5	21.4		6.8	20.4	
	酸添加劑			0.0003				0.002
	吸收塔					16.2		
	除霧器	35.8	19.3	35.8	13.6	35.1	37.8	
	帶濾器		21.6					
回收水量	合計	70.1	73.7	70.1003	66.6	70.4	70.4	71.802
	研磨機				11.8			12.2
	漿液槽				15.3			12.2
	吸收塔	76.8	92.6	76.8	69.3	52	118.6	71.8
合計	76.8	92.6	76.8	96.4	52	118.6	96.2	

註1.300MW發電容量燃煤電廠與含硫量2.0%基準

註2.程序說明

1 : 強制氧化程序

5 : 淨氧程序

2 : 壁板級程序

6 : Bischoff程序

3 : 二元酸強化程序

7 : SHU程序

4 : CT-121程序

四、結論

石灰石濕式排煙脫硫系統水的管理方式，儘可能採取單一閉環系統，將石膏脫水的濾液循環回收至脫水設備，石灰石研磨機與吸收塔使用是為最佳抉擇，如圖5所示。原則上水平衡的設計需著重回收使用水量應低於補充用量，否則恐有放流水處理量之慮。

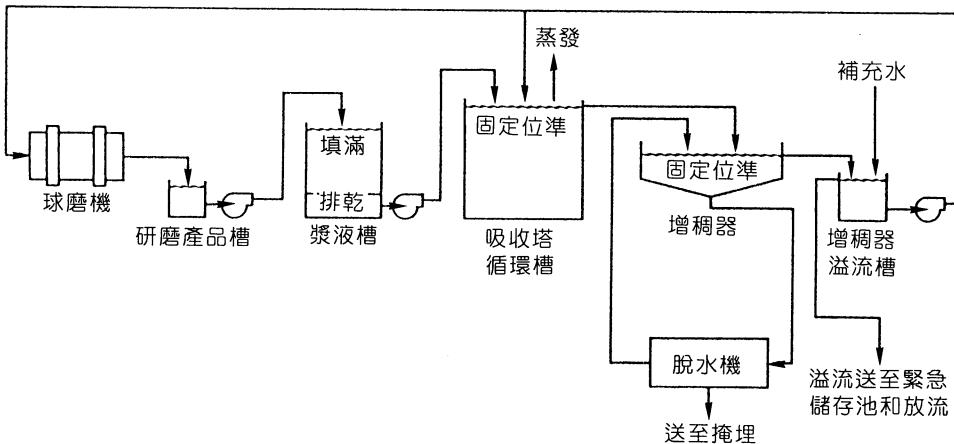


圖5 排煙脫硫系統簡化平衡圖

參考資料

1. EPRI GS-7193 "Economic Evaluation of Fuel Gas Desulfurization (FGD) Systems" April (1993).
2. Froelich, D.A., Hammontree, D.B. "Designing FGD Systems for reliability, availability & operability" REA Operators Conference June 9 (1981).
3. Hammantree, D.B., Landwehr, J.B. "FGD water management for closed-loop operation" Power Engineering, PP.27~29, December (1987).