

行政院及所屬各機關出國報告

(出國類別：實習)

研習海水法煙氣除硫暨除硫廢水處理技術

服務機關：台灣電力公司

出國人職稱：化學師

姓名：陳志聖

出國地區：日本

出國日期：91年5月12日至5月25日

報告日期：91年7月17日

G3/
C09/101949

行政院及所屬各機關出國報告提要

出國報告名稱：研習海水法煙氣除硫暨除硫廢水處理技術

頁數 20 附件：是否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話：台灣電力公司/人事處/陳德隆

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話：陳志聖/台灣電力公司/綜合研究所
/化學師/26815424-239

出國類別：1 考察2 進修3 研究4 實習5 其他

出國期間：91年5月12~25日

出國地區：日本

報告日期：91年7月17日

分類號/目

關鍵詞：煙氣除硫、除硫廢水、化學需氧量

內容摘要：(二百至三百字)

本公司因應未來愈趨嚴格之環保標準，各火力機組陸續加裝煙氣除硫系統勢在必行，目前林口、興達及台中電廠之煙氣除硫系統均為濕式石灰石/石膏法，該法需使用大量淡水及石灰石，且副產物石膏產量有日益過剩及價格下跌之情形。日本開發之海水法煙氣除硫系統，除硫效率可達90%以上，且已有運轉實績。該系統主要優點是使用海水，可大幅節省淡水資源，且沒有固

体廢棄物產生。本公司各火力電廠均在海邊，海水取用方便，海水除硫系統係一值得考慮之處理程序。

燃煤電廠目前運轉中之煙氣除硫系統廢排水，廢水中含化學需氧量及硝酸氮，有進一步處理之必要。日本方面之技術顯示，使用選擇性陰離子交換樹脂處理，可有效去除煙氣除硫系統廢水之化學需氧量；以生物脫硝法處理，可去除煙氣除硫系統廢水之硝酸氮。長期而言，宜使用薄膜及蒸發等方法，進行電廠廢水零排放規劃，可永久解決電廠廢水排放之環保問題，提升公司環保形象及營運績效。

本文電子檔已傳至出國報告資訊網 (<http://report.gsn.gov.tw>)

目錄

壹、 前言.....	1
貳、 出國行程.....	2
參、 煙氣除硫水處理技術.....	3
肆、 海水法煙氣除硫技術.....	13
伍、 結論與建議.....	20

壹、前言

本公司因應未來愈趨嚴格之環保標準，各火力機組陸續加裝煙氣除硫系統勢在必行，目前林口、興達及台中電廠之煙氣除硫系統均為濕式石灰石/石膏法，該法需使用大量淡水及石灰石，且副產物石膏產量有日益過剩及價格下跌之情形，未來增設之機組是否仍使用此法，值得進一步評估。

國外開發成功之海水法煙氣除硫系統，除硫效率均可達 90%以上，且已有運轉實績。該系統主要優點是使用海水，大幅節省淡水資源，且部份外國公司開發之系統沒有固体廢棄物產生。本公司各火力電廠均在海邊，海水取用方便，且台灣地區淡水資源短缺，本公司未來是否適合採用海水除硫系統，實有至國外原設計公司進一步研習、瞭解之必要。

燃煤電廠目前運轉中之煙氣除硫系統廢排水，因發現廢水中含化學需氧量及硝酸根等離子，有進一步處理之必要，本公司目前尚無相關經驗，需進一步至國外研習煙氣除硫相關廢水處理技術，可協助電廠解決廢水排放之環保問題，提升公司環保形象及營運績效。

海水除硫系統在台塑麥寮電廠已有實績，且運轉順利，該系統係由日本 Fujikasui 公司所設計，且該公司亦有使用不同添加劑之經

驗；另外，本公司燃煤電廠曾使用日本 Kurita 公司之樹脂，進行化學需氧量之減量，因此本次研習地點為日本 Fujikasui 及 Kurita 兩家公司。

貳、出國行程

本次赴日研習海水法煙氣除硫暨除硫廢水處理技術之行程及工作概要如下表所示。

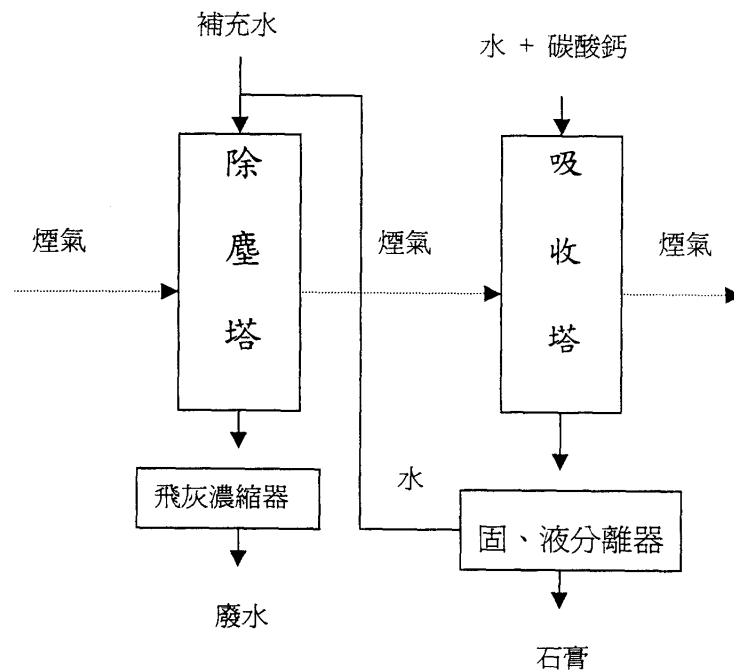
表 1、赴日實習行程概要表

日期	
91 年 5 月 12 日	去程，(台北→東京)
91 年 5 月 12~17 日	Kurita Water Industries Ltd. 研習煙氣除硫系統廢水處理技術。
91 年 5 月 18~24 日	東京 Fujikasui Engineering Co.Ltd(5/18-24) 研習海水法煙氣除硫技術
91 年 5 月 25	回程(東京→台北)

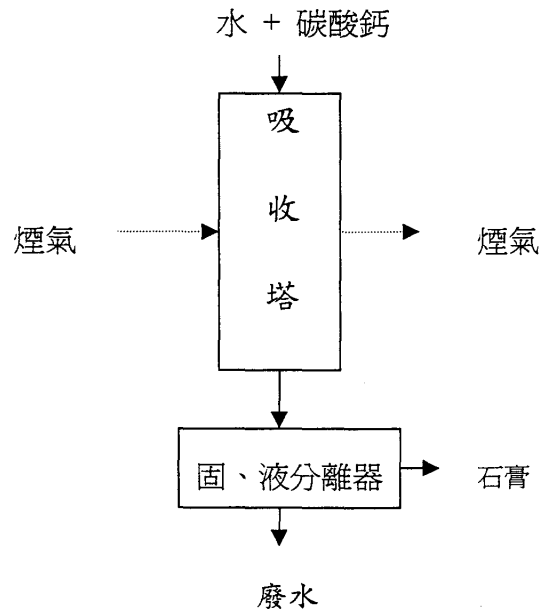
參、煙氣除硫廢水處理技術

3.1 程序說明

現有之石灰石-石膏法程序主要分含除塵塔及不含除塵塔兩種，其簡易流程圖如圖(1a)及(1b)所示。一般而言，為維護石膏之品質，若靜電集塵器(ESP)之除灰效果未達標準，則必須加裝除塵塔。

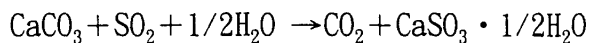


圖(1a)含除塵塔石灰石-石膏法程序簡易流程圖

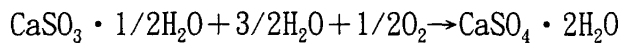


圖(1b)未含除塵塔石灰石-石膏法程序簡易流程圖

除塵塔之主要功能為利用水洗方式將煙氣中殘餘之飛灰去除，避免飛灰進入吸收塔影響石膏之品質。吸收塔之功能係利用石灰石漿液，將煙氣中之二氧化硫吸收，反應成亞硫酸鈣，再經強制氧化製備成石膏。其主要反應如下式所示：



再經強制氧化，則反應物為石膏



石膏之漿泥中含部份微細石灰石成份，經過固、液分離後，微細石灰石漿液再送回SO₂吸收塔，以吸收SO₂。

3.2 廢水來源及水質

為維持石膏之品質及腐蝕方面之考量，部份系統水須排出，並補充生水，以防止系統水質惡化，這些排放出之 FGD 系統水，即為 FGD 廢水。

根據日本方面之調查，FGD 程序有無除塵塔，其 FGD 廢水中數種水質項目亦明顯不同。表 2 為日本 FGD 廢水水質調查結果。

表 2、日本 FGD 廢水水質調查結果

FGD 型式		含除塵塔	不含除塵塔
電廠		EPDC(Matsushima) Tohoku(Sendai)(Noshiro) Kyushu(Mastuura)	EPDC(Takehara)(Ishikawa) (Mastuura) Tohoku(Haramachi) Kyushu(Minato)(Reihoku)
* 廢 水 水 質	pH	0.5~3	5-8
	COD	20~120	20~120
	SS	1000~10000	100~500
	Oil	1 \geq	1 \geq
	Fe	100~300	10~20
	F	100~1300	10~100
	Cl	3000~5000	3000~7000
	SO ₄	3000~8000	3000~8000
	Ca	200~1000	400~1500
	Mg	200~700	200~1200
Al	100~1000	10~20	

*除 pH 無單位外，其餘為 mg/l。

含除塵塔之 FGD 系統廢水，大部份來自除塵塔底部之排放液，由於煙氣中除飛灰被洗滌下來外，尚有 HCl、HF 及部份 SO₂

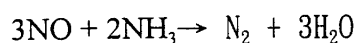
溶入沖洗水中，因此產生酸性廢水，此酸性廢水亦可將飛灰中之 Fe 及 Al 溶出，所以廢水中 Fe 及 Al 之濃度相對較高。不含除塵塔之 FGD 系統廢水，大部份來自吸收塔底部之排放液，吸收塔考慮吸收效率，其較佳之 pH 為 5~6，因此廢水接近中性，且因吸收塔中含大量之石灰石漿液，因此廢水中之 Ca 濃度亦較高。

3.3 廢水處理方法

日本方面已建立完整之 FGD 廢水處理方法，例如 pH 調整、氟離子及重金屬等處理，台電也有相關經驗，但氨氮、硝酸氮及 COD 之處理，本公司較少相關經驗，值得進一步瞭解學習。

3.3.1 FGD 廢水氨氮及硝酸氮之移除

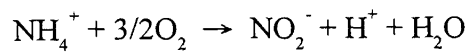
煙氣中除了含有 SO_x 外仍含有少量之 NO_x 氣體，這些 NO_x 氣體在進入 FGD 系統後部份溶解於水中形成硝酸根。此外，部份煙氣系統為降低 NO_x 含量，而加裝除硝系統，火力電廠最常用之除硝系統為 SCR 系統，即在選擇性觸媒存在下，於煙氣中注入氨氣，將 NO 氣體轉化成氮氣。其主要反應如下：



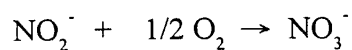
注入之氨氣因未完全反應，而有少量洩露至 FGD 系統，因此在含 SCR 除硝系統之 FGD 廢水含有微量之氨氮(NH₄⁺離子)。

氨氮之去除主要有下列數種處理方法，即硝化-解硝法

(nitrification-denitrification)、氨提除(ammonia stripping)、折點加氯法(breakpoint chlorination)及離子交換法等。因為含或不含 SCR 除硝系統，FGD 廢水都有微量硝酸根，因此採用硝化-脫硝法(nitrification-denitrification)法，可同時處理氨氮及硝酸氮，係最適之處理方法。硝化-脫硝法係一兩段式之生物處理法，第一段即硝化係利用微生物將氨氮轉化成硝酸氮，其主要反應如下：

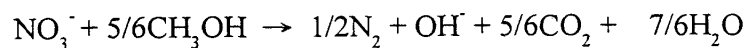


(Nitrosomonas 及 Nitrosocystis 等好氧菌下行反應)



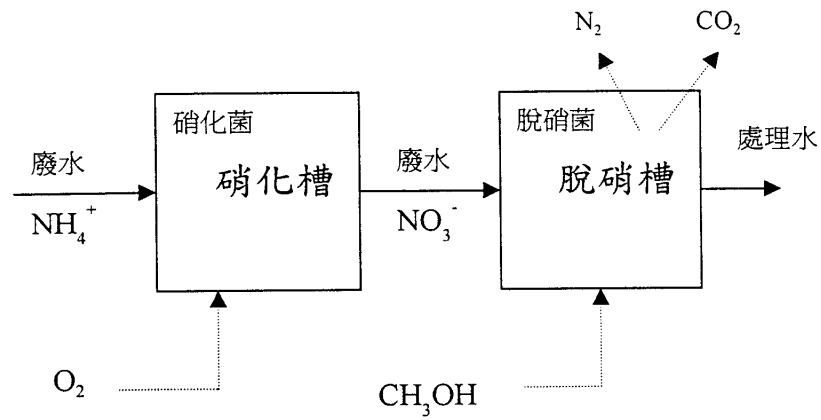
(Nitrobacter 及 Nitrosocystis 等好氧菌下進行反應)

第二段即脫硝係利用微生物將硝酸氮反應成氮氣，其主要反應如下：



(Achromobacter, Bacillus, Micrococcus 等脫硝厭氧菌下反應)

圖(2) 係廢水生物硝化-脫硝概念圖。可分為硝化反應及脫硝反應，說明如下：



圖(2) 廢水生物硝化-脫硝概念圖

a. 硝化反應

硝化反應係一好氧反應，其反應受到溶氧(DO)、有機物含量(organic loading)、溫度、pH 及毒性物質等影響。依理論計量值，要硝化 1g NH_4^+ 需 4.6g 之 O_2 ，一般而言，在適當之條件下，溶氧(DO)值 1-2 mg/l 時之硝化速率，較溶氧(DO)值 4-7 mg/l 時約低 10-50%；有機物含量(organic loading)高對硝化反應不利，低有機物含量($\text{BOD}_5=10\text{mg/l}$)可有較高之硝化速率。溫度影響硝化菌之新陳代謝、氣體(氧體)傳輸速率及污泥之沈降速率，相關研究發現，溫度低於 5°C 及高於 40°C 硝化反應速率均相當慢，最佳

之硝化溫度為 22-30°C；硝化反應偏好於中性及偏微鹼性，最佳之硝化 PH 為 8.4，PH=7.8-8.9 時硝化率可達 90%，PH 低於 7 及高於 9.8 則硝化率低於 50%；影響硝化菌之毒性物質包含有機物及無機物兩類如表 3 所示，若為金屬離子，一般可以氫氧沈澱法進行去除，有機物則可活性碳或活性污泥法去除，若毒性物質無法去除，為確保去除氨氮，可以折點加氯法進行氨氮之去除。

表 3、影響硝化反應之毒性物質

有機物	無機物
Thiourea	Zn
Allyl-thiourea	OCN ⁻
8-hydroxyquinoline	ClO ₄ ⁻
Salicyladoxine	Cu
Histidine	Hg
Amino acids	Cr
Mercaptobenzthiazole	Ni
Perchloroethylene	Ag
Trichloroethylene	
Abietec acid	

b. 脫硝反應

脫硝反應係一厭氧反應，其反應受到溶氧(DO)、有機物含量(organic loading)、溫度、pH 等影響。脫硝反應係厭氧反應，當氧氣充分時，脫硝反應將被抑制，溶氧量宜控制在 0.2mg/l 以下；脫硝反應之 PH 可介於 4-9.5 之間，最佳之環境為中性或弱鹼性；脫硝反應可在 0-50°C 下操作，而最佳之操作溫度為 30-36°C。

3.3.2 FGD 廢水 COD 之移除

A. FGD 廢水 COD 之來源及其成份

FGD 廢水中化學需氧量之可能成份有 $S_2O_6^{2-}$ 、氮硫化合物(N-S compound)及有機物等，其中有機物主要來補充水(例如自來水中之 humic acid 等)，而 $S_2O_6^{2-}$ 、氮硫化合物(N-S compound)，則因 SO_3 未完全氧化而生成之化合物。這些成份隨 FGD 程序不同，濃度亦明顯不同。如表 4 所示，未加除硝設備之 FGD 廢水，COD 之來源主要為氮硫化合物(N-S compound)，佔總 COD 含量一半以上；而含除硝系統之 FGD 廢水，COD 之來源主要為 $S_2O_6^{2-}$ ，佔總 COD 含量 60%以上。

表 4、FGD 廢水中化學需氧量之可能成份

FGD 型式	不含 Prescrubber	不含 Prescrubber	含 Prescrubber	含 Prescrubber
有否除硝設備	否	否	否	有
$S_2O_6^{2-}$ 引起之 COD(mg/l)	4.2 (佔 14%)	5 (佔 25%)	8.4 (佔 20%)	41 (佔 68%)
氮硫化合物 引起之 COD(mg/l)	21 (佔 68%)	12.5 (佔 62%)	33 (佔 77%)	15 (佔 25%)
有機物引起之 COD(mg/l)	5.8 (佔 19%)	2.5 (佔 13%)	1.6 (佔 4%)	4 (佔 7%)
COD 總量 (mg/l)	31	20	43	60

B. COD 處理方法之評估

FGD 廢水之 COD，無法以傳統之混凝沉降法將之移除，日本 Kurita

曾嘗試以不同之物理化學方法處理，結果如表 5 所示。

由表 5 可看出活性碳吸附法及化學氧化法，對 COD 之去除率均在 20% 以下，上述方法只對有機物之移除有效，但 FGD 廢水之 COD 中有機物部份只佔 20% 以下(參看表 4)。其他 80% 之 COD 成份主要為 $S_2O_6^{2-}$ 及其他氮硫化合物，因均為陰離子，因此使用陰離子交換樹脂具有良好之 COD 移除效果。

表 5、FGD 廢水以不同之物理化學方法進行 COD 處理結果

處理方法	原水之 COD_{MN} * (mg/l)	處理水之 COD_{MN} (mg/l)	去除率	其他
活性碳	23~67	22~62	1.5~15%	
臭氧	12~90	11~80	1~11%	
加氯氧化	12~90	10~83	10~20%	
H ₂ O ₂ +UV	25~61	23~59	5.7~6.5%	
電解	58	58	0	
活性污泥	58	58	0	
加熱	58	58	0	
陽離子交換樹脂	59	59	0	
陰離子交換樹脂	59	6	90	無法再生
合成吸收劑 (選擇性陰離子交換樹脂)	16~61	2~4	90~94%	可再生

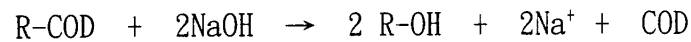
* COD_{MN} ：代表 COD 之測定係以高錳酸鉀法測定之。

日本 Kurita 開發之合成吸附劑（選擇性陰離子交換樹脂）宣稱 COD 之去除率在 90% 以上，且可有效再生，其主要吸附及再生反應如下：

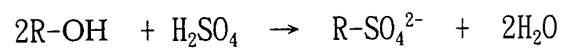
吸附反應：將 COD 物質吸附在陰離子交換樹脂上。



再生反應 1：利用 NaOH 將 COD 從樹脂上解離下來。



再生反應 2：利用 H_2SO_4 將 OH 型式之樹脂還原回原來 SO_4 之型式。



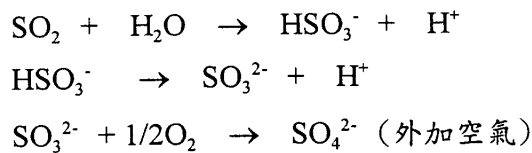
肆、海水法煙氣除硫技術

4.1 海水除硫之原理

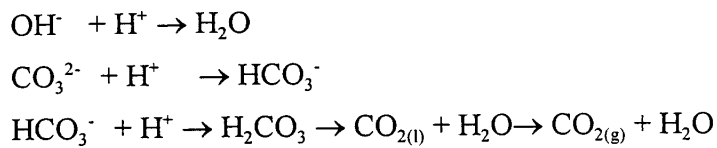
日本 Fujikasui 之除硫技術，依吸收劑不同分類，以海水為主搭配其他添加劑可分為三種，包括純海水吸收劑、海水+NaOH 為吸收劑及海水+Mg(OH)₂ 為吸收劑等。其反應原理分別如下：

1. 純海水吸收劑之作用原理

(1) 海水洗滌吸收反應：

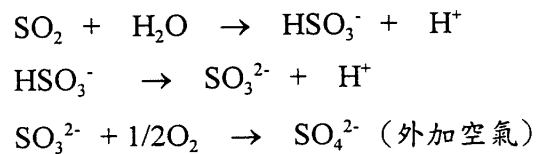


(2) pH 值中和反應

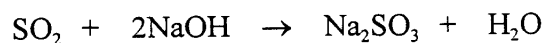


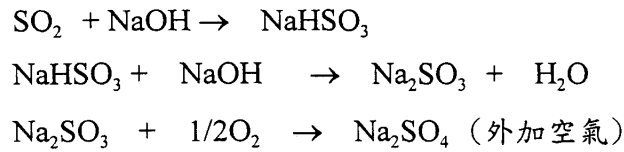
2. 海水+NaOH 為吸收劑之作用原理

(1) 海水洗滌吸收反應：

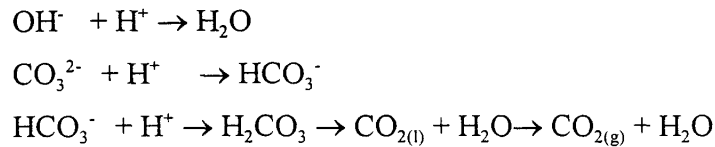


(2) 氫氧化鈉吸收反應



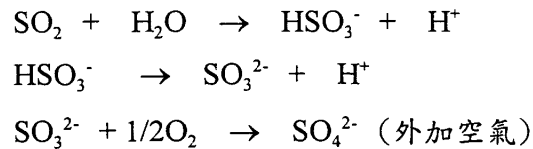


(3) pH 值中和反應

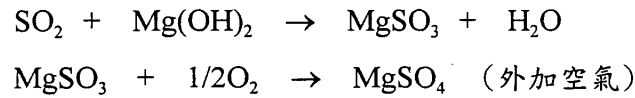


3. 海水+Mg(OH)₂ 為吸收劑之作用原理

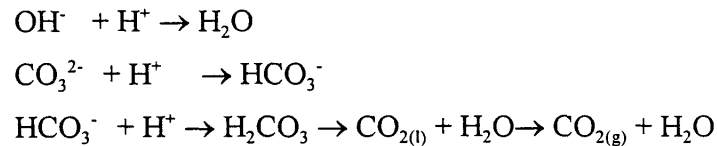
(1) 海水洗滌吸收反應：



(2) 氫氧化鎂吸收反應



(3) pH 值中和反應



根據上述反應，海水中可用以除硫之物質為 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 及 H_2O 等。在添加劑方面，氫氧化鈉及氫氧化鎂存在時，可增加 SO_2 之吸收，而海水吸收及 pH 中和反應仍然存在。因此氫氧化鈉及氫氧

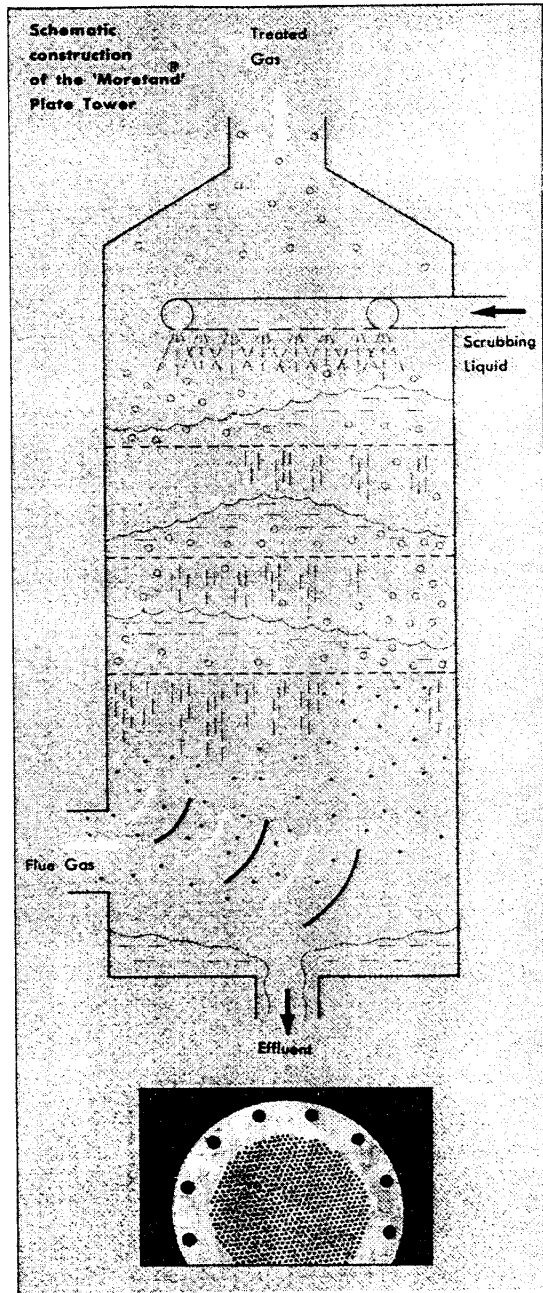
化鎂等添加劑存在，可增強煙氣除硫之效果。據估計，以純海水進行煙氣除硫，除硫效率可達 90-95%，若加入氫氧化鈉或氫氧化鎂，則除硫效率可達 97% 以上。

4.2 日本 Fujikasui 之 MORETANA 海水除硫技術

MORETANA 係一多孔板，沒有堰(weir)及溢流渠(overflow trench)等設計，構造極為簡單，MORETANA 多孔板之形狀及除硫示意圖如圖(3) 所示。

MORETANA 海水除硫技術有下列之優點：

- a. 構造簡單、裝置及運轉成本相對較低。
- b. 可在較高之煙氣運轉速度下操作，單塔之煙氣處理量可達 1,000,000 Nm³/h 以上。
- c. 多孔板作用類似流量分配器(current equilizer)，可避免渠流現象發生。
- d. 壓差(pressure drop)相對較低，且不須使用噴嘴，動力成本相對較低。
- e. 氣體及液體可劇烈混合，因此不會有飛灰附著及結塊之現象。



圖(3)海水法煙氣除硫系統示意

4.3 除硫後之海水對環境之影響

根據煙氣之性質，針對除硫後之海水可能污染海域之項目如 S.S. (懸浮固體量)、金屬離子、硫化物、PH、溫度、DO、COD 及懸浮泡沫等，說明如下：

a. S.S. (懸浮固體量)

除硫後之海水可能之 S.S 來源為飛灰，因此增加 EP 效率，可降低 S.S. 含量。此外，加裝除塵塔(prescrubber)於海水除硫吸收塔之前，也可防止飛灰污染海域。

b. 金屬離子

除硫後之海水可能之金屬離子來源為飛灰之溶出物，若能控制海水中飛灰濃度不致過高，則可避免金屬離子過高。此外，除硫後之海水 PH 若能控制在 6 以上，即使有少量飛灰，金屬離子亦不易由飛灰之中溶出。

c. 硫化物

經曝氣氧化後，煙氣中之硫化物，在被海水吸收後大多以硫酸根之型式存在。在海水鹽類中約含 89%之氯鹽及 10%之硫酸鹽，因此原海水中即存在大量之硫酸根離子。以質量平衡估算，經除硫後海水中之硫酸根離子只比原海水中之硫酸根

伍、結論及建議

1. 日本目前 FGD 廢水處理技術，可以解決目前 FGD 廢水排放問題；
例如氮化物以生物厭氧脫硝處理，化學需氧量可以活性碳先行
吸附有機物部份，再以選擇性樹脂吸附法處理無機之化學需氧
量。
2. 為因應愈趨嚴格之環保標準，FGD 廢水之處理，未來應以使用薄
膜法或蒸發法為主程序之零排放方式為主要方向，或整合廢水
收再利用之概念，以降低成本。
3. 海水脫硫法具簡單及價廉之優勢，處理後煙氣產生之白煙問
題，可以加裝 GGH(gas-gas heater)改善，脫硫後之海水若含
少量之飛灰，可以利用改善 EP 及增加 prescrubber(利用海水)
方式處理，通過 prescrubber 後之海水，再以沈澱或過濾法處
理之。
4. 海水脫硫法可大量減少使用淡水，節省水資源、降低限水壓力。
若能進一步整合海水脫硫及海水淡化，可降低海水脫硫污染海
域之疑慮，並可減少海水淡化之製水成本。