

地熱腐蝕流體(硫化氫)之控制

薛少俊

壹、前言

天然地熱蒸氣和高溫水其源自具有不純物之地下水源，當使用時甚至從大氣亦携回不純物。這些不純物主要為 SiO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 H_2BO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 等離子及 H_2S 、 CO_2 、 HCl 之氣體，不但對地熱發電廠造成腐蝕，而且亦會污染水源和大氣。對於這些不純物的處置，若不能適當地選擇和設計地熱管路系統相配合，將導致地熱發電區域非常匱乏，而結果造成地熱熱交換器內不同區域之性質的差別。雖然地熱熱交換器具有機械性的本質，也無法達到操作自如的目標。

本文的目的旨在介紹地熱流體內不純物硫化氫之處理方式，以作為地熱發電系統設計放大及污染、腐蝕防治作業之參考。

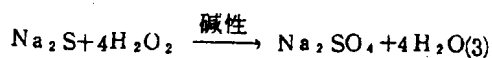
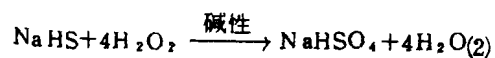
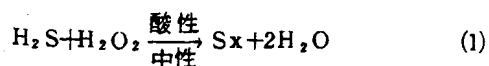
貳、硫化氫處理方法

一、過氧化氫處理法：

本法在 Geysers field 限制使用於低碱度冷凝液，但處於 Imperial Valley 之高碱度地熱流體似乎亦有利於過氧化物處理。冷凝液之組成範圍如下：

1. NH_4^+ : 69 ~ 235 ppm
2. SO_4^{2-} : 80 ~ 186 ppm
3. Ca^{2+} : 1 ~ 10 ppm
4. SiO_4^{2-} : 1 ~ 8 ppm
5. H_2BO_3^- : 1 ~ 27 ppm

過氧化氫和硫化物之氧化反應，在酸性和中性 T 形成膠質硫，而於碱性下形成硫酸氫鹽及 / 或硫酸鹽。PH 值大於 8.5 時，所有產物為硫酸氫鹽 / 硫酸鹽，反應方程式為

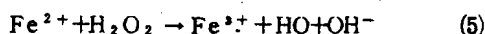
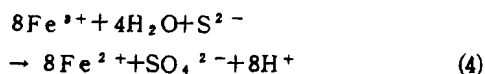


PH 小於 8.5 時， S_x/SO_4 比值隨着 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比值增加而增加。未催化反應中，速

率決定步驟相信於過氧化氫上成爲 HS^- 離子之親核性攻擊，且 OH^- 離子為離子原子團(5)。

當金屬催化劑之痕量 (Trace amounts) 諸如鐵鹽加入水溶液，反應速率迅速增加。Wasserman (6) 指出鐵鹽和其他溫度金屬相同，亦是過氧化氫分解反應之催化劑，但硫化物氧化速率較過氧化物分解速率快。

小部份 Fe^{3+} 離子轉化成 Fe^{2+} 離子，以下列方程式表示(1)：



後面式子硫化物氧化之自由基路徑。

基於水源、硫酸鐵、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ 莫耳 (mole) 比對硫化物移除率的影響分別討論如下：

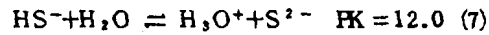
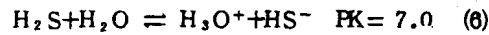
- (一) 水源：在固定反應時間下，低碱度冷凝液中硫化物被移除的效果較佳，如圖 1. 所示。
- (二) 硫酸鐵含量：硫酸鐵含量對移除硫化物作用亦有影響，見圖 2. 3.。在特定時間內，硫酸鐵含量愈高，移除硫化物效率愈佳。
- (三) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ 莫耳比：由圖 4. 可知，硫化物氧化反應亦可藉超量 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ 莫耳比來反應完全，而不需使用鐵鹽。

二、汽提 (Steam Stripping) 法(4)

在早期動力廠設施 (見圖 5.)， CO_2 、 HC 、 H_2S 無法隨蒸氣冷凝，而本法為一種更換之二級緩和製程，較過氧化氫處理法提出一些明顯的經濟效益 (見圖 6. 及表 1.)、在逆流汽提塔中藉直接接觸含有廢注射器蒸氣之地熱冷凝液來操作。冷凝液內包含硫化氫之揮發性混合物傳送至蒸氣相，同時隨着未冷凝蒸氣視為塔頂蒸氣來移除，然後汽提之硫化氫送至一級縮減 (abatement) 系統 (Streford 單元) 去處理，整個先導工廠流程圖如圖 7. 所示。

移除硫化氫之蒸氣汽提器效率與硫化氫溶解度成反比，依硫化氫蒸氣相分壓和水相 PH 值而定(8)，即使硫化氫為酸氣，在水溶

液中介離反應方程式如下(7)：



由圖 8 來看，高 PH 值時，只有硫化氫部份才呈現出未解離相。若硫化氫主要分佈於未揮發解離相中，則硫化氫溶解度增加而增加。

三、蒸發 (Evaporation) 法 (3)

此種方法為新型熱交換器製程(9)，在於移除硫化氫氣體及來自動力廠汽機之地熱蒸氣上流的未冷凝氣體，見圖 9。熱交換器的殼側和管側均為飽和狀況，管側之溫度和壓力稍低於殼側。此溫度差造成殼側至管側的熱傳送，而使得飽和蒸氣冷凝於殼側和飽和冷凝液蒸發於管側。此輸入之地熱蒸氣直接來自蒸氣支配源或水熱位置蒸氣—液體分離器的地熱井，幾乎完全冷凝。

由地熱蒸氣之氣體移除率，依進入蒸氣冷凝時溶於液相之氣體量而定。平衡中氣體吸收量由下列三個因素控制：

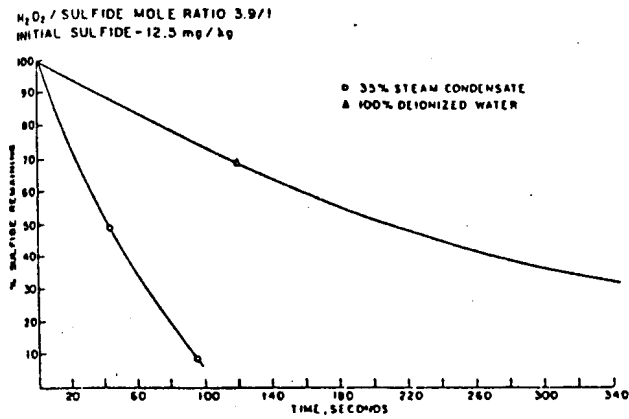
1. 蒸氣相內之氣體分壓。
2. 蒸氣與液體相互接觸之質量比。
3. 液體溶液之 PH 值。

由圖 10 及 11 可知， NH_3 不存在時，前者（98 % 蒸氣冷凝）可移除硫化氫的 97 %，而後者（90 % 蒸氣冷凝）約可移除 99 %。另外在 NH_3 高濃度下，將降低硫化氫之移除率，前者硫化氫之移除率為 91 ~ 96 %，後者則為 95 ~ 98 %。

當然硫化氫移除率亦深受熱交換器通風率的影響，在一定混合物濃度下，硫化氫移除率隨着熱交換器通風率增加而增加，見圖 12。整個混合物實驗組成，如表 2 所示。

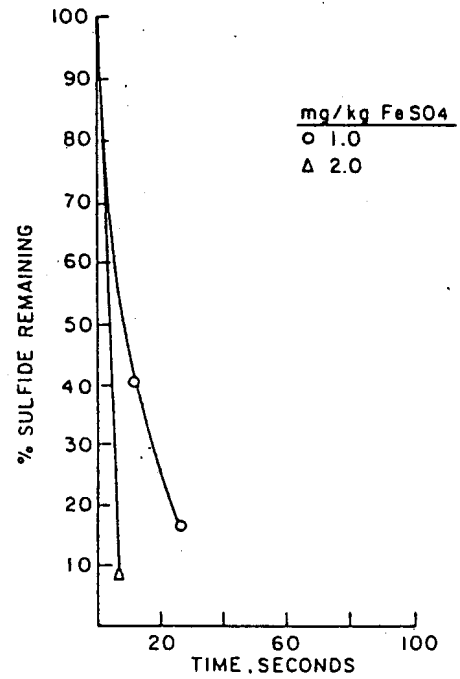
叁、結論

地熱動力廠之廢液處理，目前雖有多人廣泛研究，但在能源短缺及污染，腐蝕日益嚴重的今天，更需大力提倡具有經濟價的防治方法作為依歸。

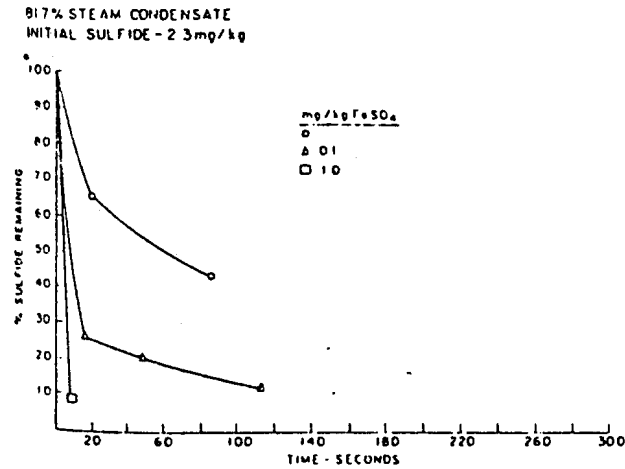


圖一 水源對過氧化氫氧化硫化物之影響 (PH = 7.1 ,
T = 52 °C)

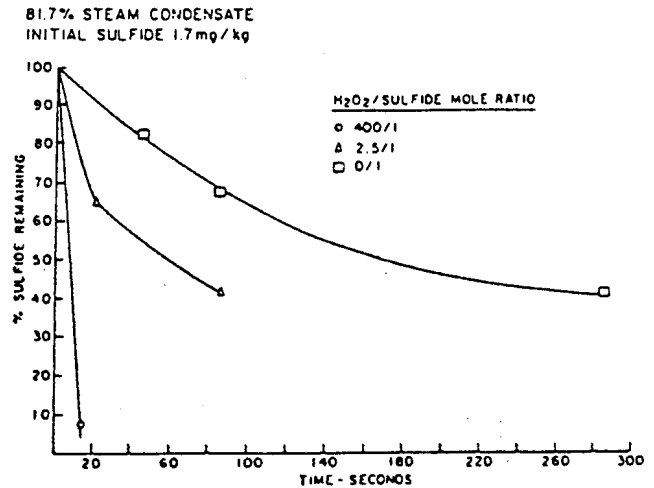
81.7% STEAM CONDENSATE
INITIAL SULFIDE - 2.5 mg/kg



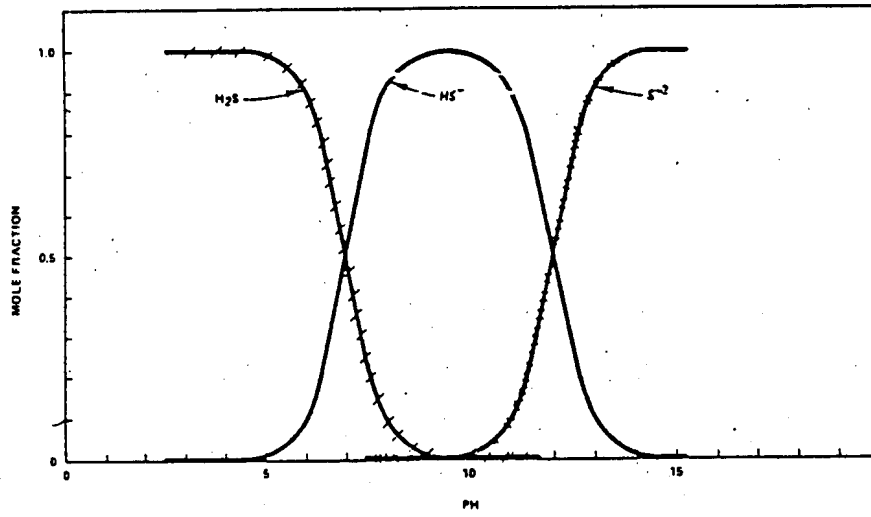
圖三 硫酸鐵對硫化物移除率之影響
(PH = 7.8 , T = 40 °C ,
H₂O₂ / S 莫耳比 = 2.3 : 1)



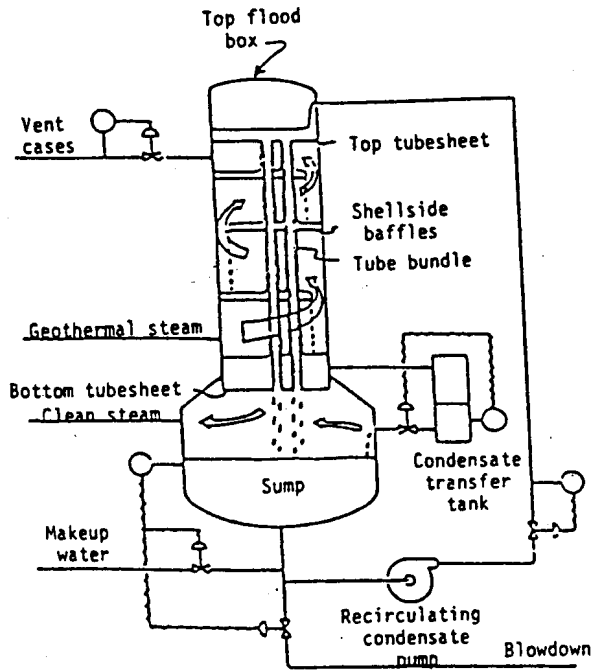
圖二 硫酸鐵對硫化物移除率之影響
(PH = 7.8 , T = 48 °C ,
H₂O₂ / S 莫耳比 : 2.3 : 1)



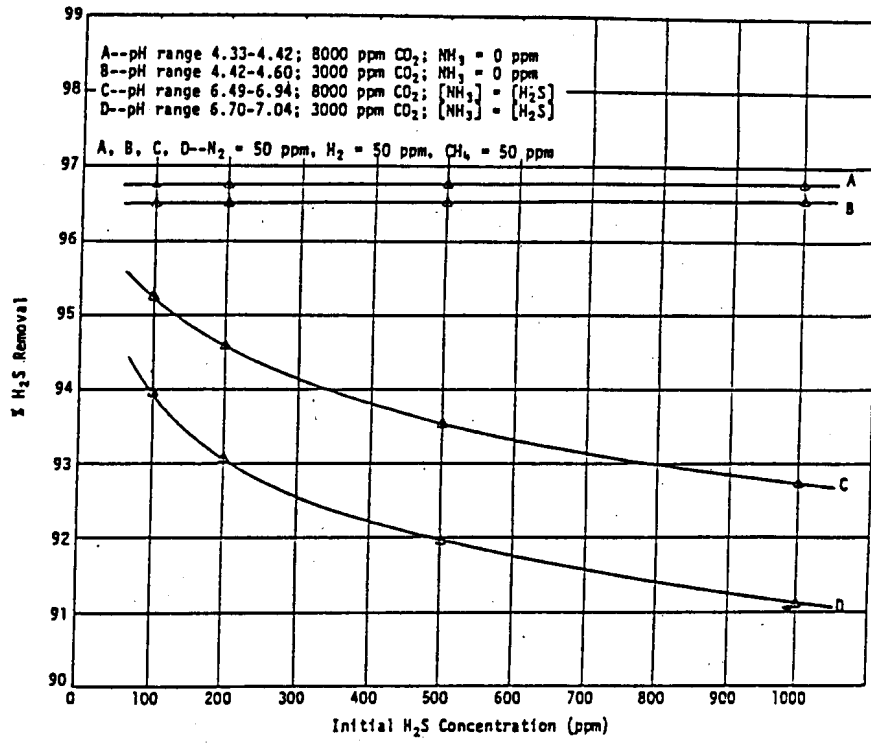
圖四 H₂O₂ / S 莫耳比對硫化氫移除率之影響 (PH = 7.8 , T = 48 °C , 無硫酸鐵存在)



圖八 硫化氫分佈對PH 值的影響

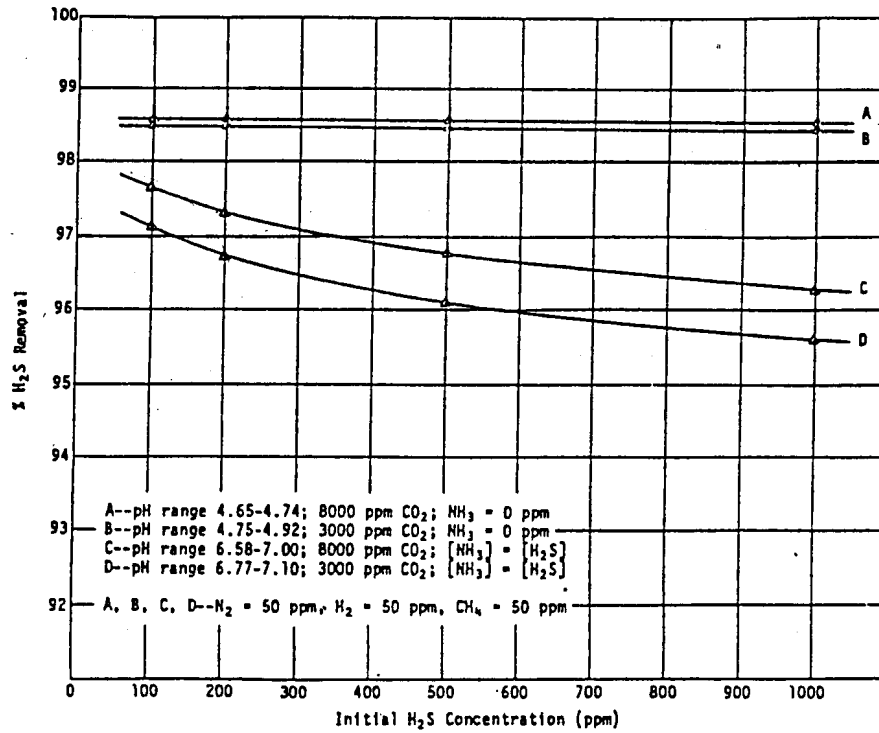


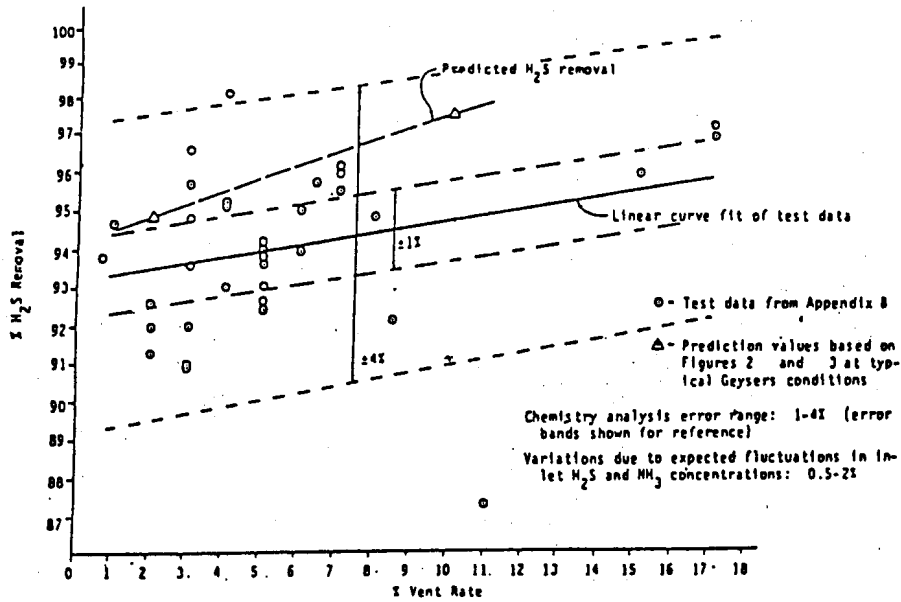
圖九 新型熱交換器製程



圖十 98%冷凝時硫化氫之移除情況

圖十一 90%冷凝時硫化氫之移除情況





圖十二 硫化氫移除率與通風率的關係

| Costs | Hydrogen Peroxide | Steam Stripping |
|--------------------------|-------------------|-----------------|
| Installed Capital, MMS | 0.35-0.50 | 2.0-3.0 |
| Capitalized Annual, MMS: | | |
| Chemicals | 10.1 | — |
| Steam | — | 1.0 |
| Electricity | 0.02 | 0.2 |
| Operation | 0.04 | 0.08 |
| Maintenance | 0.06 | 0.04 |
| Sum | 10.2 | 1.7 |

表一 過氧化氫處理法與汽提法之費用比較

- Notes: 1. Plant capacity factor of 0.8
 2. Treatment of 25 lb/hr H₂S in condensate
 3. 5 PPMV residual H₂S in condensate after treatment
 4. All costs estimated in 1984 \$

表二 地熱蒸氣之組成

| Component | Average Concentration (ppm) | Range (ppm) |
|------------------|-----------------------------|-------------|
| CO ₂ | 3000 | 300-6000 |
| H ₂ S | 220 | 70- 570 |
| NH ₃ | 100 | 10- 330 |
| CH ₄ | 200 | |
| H ₂ | 50 | |
| N ₂ | 50 | |
| B | 20 | |
| Total | 2610 | |