



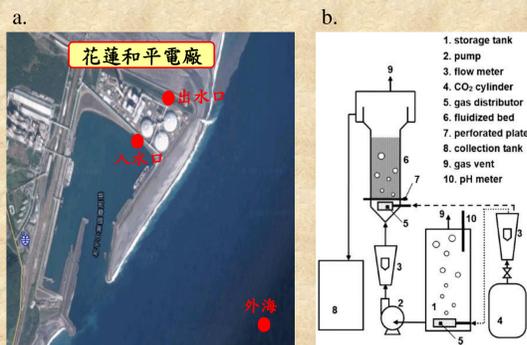
# 石灰石風化法 減緩電廠二氧化碳排放

國立台灣海洋大學 海洋環境化學與生態研究所 徐榮蔚 指導老師：周文臣

## 前言

自工業革命以來，由於人類大量使用化石燃料，導致大氣中二氧化碳濃度快速的增加，進而引發了氣候變遷與海洋酸化等現象。為有效減緩人為二氧化碳氣體直接排放進入大氣的量，近年來，科學家提出Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) 的方法，希望能減緩大氣中二氧化碳濃度的增加速率。然而，CCS需要較高的技術及資金門檻，可能很難在開發中國家被廣泛應用。此外，CCS法會對環境、海洋造成破壞，且封存的二氧化碳有可能逃逸回大氣。因此，開發新的方法來減緩二氧化碳在排放量的濃度，一直是科學界努力的目標與方向。Rau and Calderai (1999) 首先提出利用石灰石加速風化法 (accelerated weathering of limestone, AWL) 吸收電廠排放二氧化碳的概念其淨反應方程式如下： $CO_2(g) + H_2O(l) + CaCO_3(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)$ 。由於AWL技術及資金門檻相對較低，且師法自然界自身發生的反應，故一般認為此法對環境的衝擊會較CCS為低。因此，AWL被視為處理電廠二氧化碳排放可能的方法之一。本研究主要的目的是要測試、評估三款由工業技術研究所設計之AWL反應器（單、雙槽及放大反應器）對二氧化碳的吸收效能。

## 材料與方法

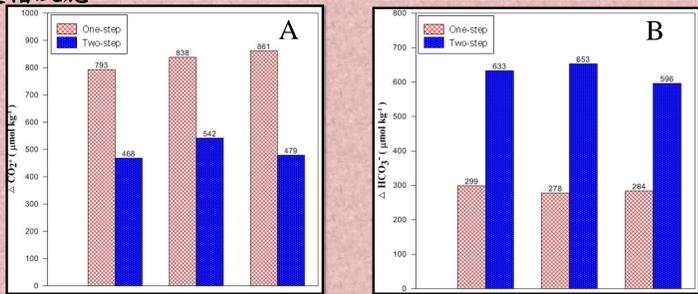


圖一、台灣花蓮和平電廠水樣採集站點及AWL反應器(左圖a、b)。採集表層水進行裝樣保存，在與工研院綠能與環境研究所合作，進行AWL在台灣海邊火力發電廠運用的可行性。採集電廠入水、出水口及外海三點進行分析(圖a)，測試及評估工研院所設計的AWL反應器，並統一石灰石(CaCO<sub>3</sub>)粒徑大小，依進樣方式可分單槽雙槽反應，及沿用雙槽進樣法與優化其條件的放大槽反應(圖b)。

採集入水口水口及外海水樣，並將水樣經由AWL反應後並採集，所有樣品皆採集後並加入氯化汞保存，後分析其溫度、鹽度、pH、溶解態無機碳(DIC)、總鹼度(TA)，並以Lewis and Wallace於1998年所建立的二氧化碳系統計算程式(CO<sub>2</sub> SYS)來計算二氧化碳分壓(pCO<sub>2</sub>=400)及碳酸鈣飽和度Ω<sub>calcite</sub>。鹽度是以導電度法進行測定，精確度為±0.003 PSU；pH則是以分光譜法測定，精確度為±0.005；DIC以非分散性紅外光譜法測定之，精確度為±0.25%；TA則採用「電位滴定法」來進行。精確度為±0.15%。

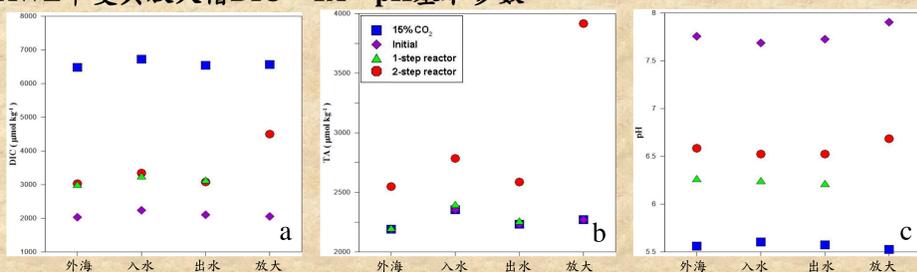
## 結果

### AWL 單雙槽反應



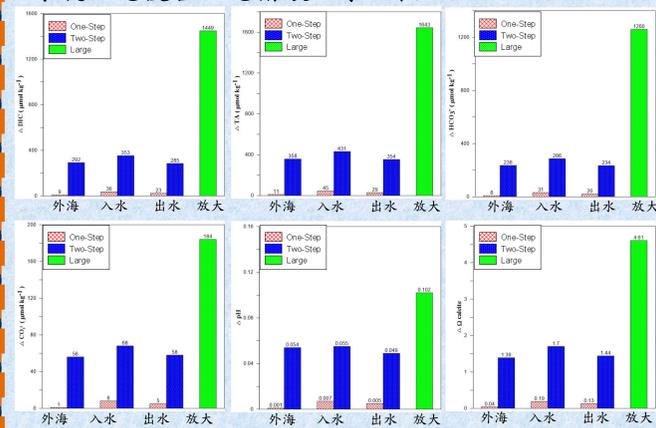
圖二、由上圖A可看出水中CO<sub>2</sub>\*單槽相對大於雙槽，表示二氧化碳單僅溶於水中，並碳酸鈣溶解作用產生不明顯。於B圖顯示水中HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>雙槽相對大於雙槽，表示碳酸鈣溶解作用於雙槽反應相對於單槽反應優。

### AWL單雙與放大槽DIC、TA、pH基本參數



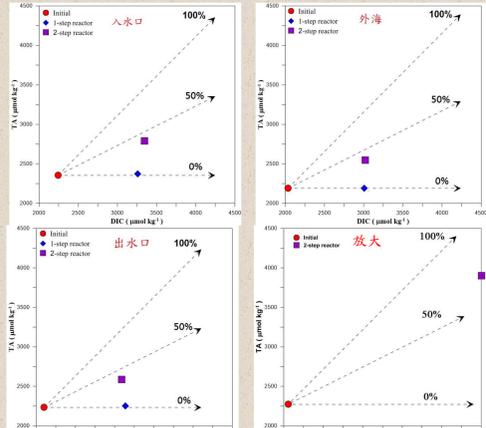
圖三、由AWL反應後採樣分析，圖a中得知DIC單雙槽均有增加，但放大槽的DIC增加量較與海水和15%CO<sub>2</sub>氣液平衡時DIC值較為接近(上圖a)。圖b中TA單槽反應只有些微的上升，但雙槽增加的TA比單槽來得多，放大槽增加幅度最大(上圖b)。圖c得知pH部分放大槽及雙槽反應均比單槽來得高，但與原水之pH值還有一段差距(上圖c)。

### 曝氣反應後各反應槽碳化學比較



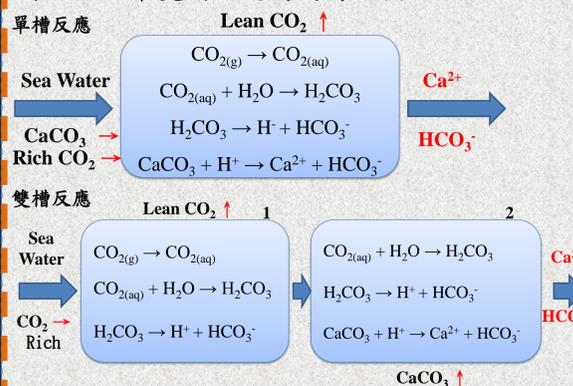
圖四、單雙槽曝氣反應結果由CO<sub>2</sub> SYS所求得，放大槽使用機器曝氣法而得。從左圖來看，經由曝氣反應後可得到淨二氧化碳捕捉量(曝氣-反應前)，得知雙槽反應均比單槽反應來得好，表示使用雙槽反應法可行。放大槽是延用雙槽反應法然後去優化反應條件，結果顯示放大槽相對比單雙槽效率提升許多。

### 經由AWL反應後CO<sub>2</sub>轉變成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>之效率



圖五、單雙槽反應使用入水口、出水口及外海海水進行反應，並由模擬結果設定出CO<sub>2</sub>轉變成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的理想線分為100%、50%、0%轉換。從左圖來看，經由AWL反應後得到DIC與TA參數放置理想線內，得知雙槽轉變效率均比單槽反應來得好，有此得知使用雙槽反應法惟可行方法。放大槽延用雙槽反應法並且去優化其反應條件而得，結果顯示僅放大槽效率值於50%以上，相較之下單雙槽轉變效率較低許多。

### 討論一、單雙槽反應為何有差異???



圖六、單槽反應僅發生CO<sub>2</sub>氣體溶解反應，雙槽反應則得到與單槽相同CO<sub>2</sub>的溶解量，別於單槽之碳酸鈣溶解有明顯提升。單槽反應與雙槽反應差別於，雙槽的碳酸鈣溶解效率相對於單槽高，水樣於雙槽時與石灰石反應較佳，因此將單步驟拆解成雙步驟，得到此方法為可行之步驟。

### 討論二、單雙槽及放大槽反應效率如何???

$$\Delta \text{DIC}_{\text{net}} = \Delta \text{DIC}_{\text{CO}_2} + \Delta \text{DIC}_{\text{CaCO}_3}$$

(單位: μmol / Kg)

$$\left( \frac{\text{水中CO}_2}{\text{總CO}_2 \text{進氣量}} \right) \times 100\% = \text{反應效率 \%}$$

圖七  
1、先將反應後水體帶入CO<sub>2</sub> SYS計算曝氣後(pCO<sub>2</sub>=400)的DIC及TA值再ΔDIC<sub>net</sub>(反應後-反應前)，再從Δ TA求得ΔDIC<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>由碳酸鈣所得來的DIC值，這兩項ΔDIC<sub>net</sub>減去ΔDIC<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>即可求得從CO<sub>2</sub>轉變成DIC的量，也就是的ΔDIC<sub>CO<sub>2</sub></sub>量(單位μmol / Kg)。求得單槽CO<sub>2</sub>轉變量為4~15 μmol / Kg，雙槽為112~137 μmol / Kg，放大槽為627.5 μmol / Kg。  
2、求得CO<sub>2</sub>轉變成DIC的量此為反應後海水中所封存量，將進入反應之CO<sub>2</sub>的總量求出，即可求得反應捕捉效率(水中CO<sub>2</sub>/總CO<sub>2</sub>進氣量)，進而得知單槽反應率為0.2%~0.86%，雙槽為0.87%~4.2%，其反應效率最佳的放大槽為9.3%。

### 討論三、入水、出水口及外海三個水樣選擇

	鹽度	溫度	TA	pCO <sub>2</sub>	DIC	pH	Ω <sub>cal</sub>	Revelle
外海	33.0	25	2190	400	2035	7.755	4.68	9.942
入水口	29.7	25	2354	400	2243	7.687	5.22	10.296
出水口	32.5	25	2232	400	2102	7.726	4.82	9.990

表一、上表三個海水樣品，同溫度同pCO<sub>2</sub>下進行比較，使用CO<sub>2</sub> SYS計算所求得(參數代入TA與pCO<sub>2</sub>)，結果為表之右邊藍色底，從Revelle Factor越低代表水體可容納CO<sub>2</sub>比值較多，得到外海水體相較於另外兩水體低，所以第一個反應選擇外海水體進行反應。於第二個反應槽時，入水口水體pH值越低，水體越酸有利於碳酸鈣溶解。

## 結論

- 1、單槽反應器僅發生二氧化碳氣體溶解反應，雙槽反應器碳酸鈣溶解量明顯提升，故可將較多的溶解態的二氧化碳轉變成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>長期保存於海水中，另可提升水體pH與Ω<sub>calcite</sub>值，有利於減緩海洋酸化問題。
- 2、將AWL反應放大，增進封存的效能，但反應效率仍有顯著的進步空間，若能持續改善封存的效能，AWL能吸收二氧化碳為實際可行的方法。
- 3、其中AWL放大槽封存消果最佳在海水中的二氧化碳為627.5 μmol/kg，可將電廠廢氣中的15%二氧化碳吸收1.4%。

### 參考資料

1、Rau, G.H., and K. Caldeira. 1999. Enhanced carbonate dissolution: a means of sequestering waste CO<sub>2</sub> as ocean bicarbonate. *Energ. Convers. Manage.* 40:1803-1813

### 感謝

工研院綠能與環境研究所共同合作、海大海洋中心 龔國慶老師實驗室、周文臣老師實驗室成員