

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

石灰石與二氧化硫低溫反應之動力學研究

Kinetic Studies of the Reaction of Limestone with SO₂ at Low Temperatures

計畫編號：NSC 89-2211-E002-030、89-2211-E-002-106

執行期限：88年08月01日至90年07月31日

主持人：施信民 國立臺灣大學化學工程研究所

計畫參與人員：楊文德、楊憲昌 國立臺灣大學化學工程研究所

一、中文摘要

本研究以微分固定床反應器，在模擬噴霧乾燥法煙道氣除硫系統之袋式集塵器的條件下，探討石灰石與二氧化硫之反應，並推導其在模擬煙道氣中反應的動力學模式。石灰石的反應速率隨比表面積、相對濕度和二氧化硫濃度增加而增加。二氧化碳存在與否不會影響反應。氧氣(5-21%)或氮氧化物(200-600ppm)的存在可大幅提升石灰石的反應速率，但反應不受氧氣或氮氧化物濃度的影響。在氧氣及氮氧化物存在下，溫度愈低，石灰石反應速率愈高。石灰石在模擬煙道氣體中和二氧化硫的反應為化學反應控制，在反應轉化率與時間呈直線階段，可用平板晶粒之反應描述其反應動力學。

關鍵詞：石灰石、煙道氣、二氧化硫、反應動力學

Abstract

A differential fixed-bed reactor was employed to study the reaction of limestone with SO₂ at low temperatures under the conditions similar to those in the bag filters of the spray-drying flue gas desulfurization system. The reaction rate of limestone increased as specific surface area, relative humidity or SO₂ concentration increased. The rate, being unaffected by the presence of CO₂, was significantly enhanced by the presence of NO_x (200-600ppm) or O₂ (5-21%), but the concentration of NO_x or O₂ had no effect on the reaction. With the presence of NO_x and O₂, the reaction rate increased as temperature decreased. The reaction under simulated flue gas was controlled by chemical reaction, and the constant reaction rate period could be well

described by the flat-plate grain model.

Key words : Flue gas, Sulfur dioxide, Limestone, Reaction kinetics

二、緣由與目的

二氧化硫是工廠排放廢氣中污染環境的主要氣體之一，目前工業界普遍採用煙道氣除硫法 (Flue gas desulfurization) 將廢氣中二氧化硫去除，所用的吸收劑主要為熟石灰。若用石灰石代替熟石灰，可以省去製備熟石灰所需的能源和成本，而降低除硫操作成本。有研究顯示，石灰石若具有與熟石灰相同大小的表面積，則其與二氧化硫的反應性與熟石灰(氫氧化鈣)相當(Klingspor et al., 1984)，但另有研究顯示石灰石的反應性甚低 (Jorgensen et al., 1987)。由於文獻上的結果並不一致，石灰石與二氧化硫的反應性，值得進一步研究、釐清。因此本研究擬探討在乾式和半乾式煙道氣除硫法的濾袋的操作條件下，石灰石比表面積、反應溫度、相對濕度、SO₂濃度、CO₂濃度、O₂濃度、NO_x濃度等對石灰石與二氧化硫反應的影響。本研究第一年進行石灰石在SO₂、H₂O和N₂組成的氣體下的反應動力學研究(楊, 2000; 施, 2000)；第二年探討其它廢氣成分的影響，並推導在一般廢氣組成下石灰石的反應動力學模式。

三、實驗與分析方法

本實驗是以微分固定床反應器來進行石灰石試樣與二氧化硫之反應。裝置參見 Ho and Shih (1992)。石灰石採自花蓮和平礦區，梅菱實業有限公司提供，碳酸鈣含量為 94.4±1 wt%。石灰石以球磨機磨至不同比表面

積(21.4 m²/g 為主), 每次實驗約取 40mg。反應氣體是以水蒸汽、氮氣、氧氣、氮氧化物、二氧化碳和二氧化硫等氣體成分調配, 模擬煙道氣體。水蒸汽由蒸發器供應, 其餘氣體均由高壓鋼瓶供應。總氣體流量約 4 L/min。石灰石的轉化率用離子層析、碘滴定及 EDTA 滴定法, 分別測定樣品 SO₄²⁻、SO₃²⁻及 Ca²⁺ 含量而求得。

四、結果與討論

(一) 比表面積、溫度對石灰石反應的影響
石灰石的反應速率與其比表面積成正比(施,2000; 楊,2000)。

由 Fig.1 可看出, 在氣體不含氮氧化物和氧氣下, 石灰石與 SO₂ 反應 1 小時的平均轉化率, 在 45°C 時似乎最大; 但在有氮氧化物和氧氣存在下, 轉化率隨溫度減少而增加。

(二) 添加二氧化碳對石灰石反應的影響

Fig.2 表示在 40°C, 80%RH, 1000ppmSO₂ 和不同 CO₂ 濃度下之轉化率和時間的關係圖。由圖可看出各種 CO₂ 濃度的結果之差異在實驗誤差範圍(±2.5%)內, 這顯示進料氣體中添加 CO₂ 對石灰石與 SO₂ 反應無明顯抑制作用。另外, 反應生成物為無結晶水的 CaSO₃, 與沒有 CO₂ 存在時的產物一樣(楊,2000)。

(三) 添加氮氧化物對石灰石反應的影響

在有 NO_x 存在下, 反應的生成物為亞硫酸鈣和硫酸鈣。由 Fig.3 可以看出, 加入氮氧化物對亞硫酸鈣的生成率沒有影響(Fig.3 (a)); 但對總轉化率有極顯著的增進作用(Fig.3 (b)), 其總轉化率從約 0.20 增至約 0.38, 此增加的轉化率是來自硫酸鈣的形成。另外, NO_x 濃度由 200ppm 變化至 600ppm, 對反應並無影響。

(四) 添加氧氣對石灰石反應的影響

在氧氣的存在下, 石灰石反應的結果如 Fig.4 所示。與 NO_x 對反應的影響結果(Fig.3) 比較, 可以發現兩者幾乎完全相同, 此可以推測 NO_x 和 O₂ 促進 SO₂ 吸收的機制應該相同。

(五) 同時添加氧氣和氮氧化物對石灰石反應的影響

在有氮氧化物和氧氣存在下, 反應後試樣中硫酸鈣和亞硫酸鈣的生成率和生成速率和單只添加氮氧化物或氧氣時大約相等, 其生成率之比例皆約為 0.8, 顯示同時添加兩種氣體氧化劑對硫酸鈣的形成並無加乘效果。

(六) 在模擬廢氣中石灰石的反應動力學分析

由 Figs.5,6 和 7 可看出, 在模擬廢氣中石灰石與 SO₂ 的反應速率隨相對濕度和 SO₂ 濃度的增加以及反應溫度的降低而增加; 轉化率與反應時間呈直線關係。此直線關係顯示石灰石與二氧化硫的反應為化學反應控制, 可用平板晶粒之縮核模式來描述其反應動力學。Figs.5-7 中的直線為模式所預測(最小平方法)。由直線之斜率可求得在各種反應條件下的速率常數, 再進而找出速率常數與 SO₂ 濃度、相對濕度和溫度的關係(楊,2001)。經由前述處理, 得到在模擬煙道氣中, 石灰石轉化率 X 與反應時間 t(min) 的關係式為:

$$X = 5.05 \times 10^{-7} \cdot S_g \cdot y^{0.7} \cdot e^{0.0727RH} \cdot e^{\left(\frac{2967}{T}\right)} \cdot t$$

其中 S_g 為晶粒之比表面積 (m²/g), y 是二氧化硫濃度 (ppm), RH 是相對濕度 (%), T 是絕對溫度 (K)。上式適用在轉化率與反應時間呈直線關係(化學反應控制)時, 在轉化率高於 80% 以上時, 需要考慮產物層的影響, 上式並不適用。由 Fig.8 可看出, 以模式計算之轉化率與實驗值相當吻合, 其差異大部份小於 3%。

(七) 反應產物

進料氣體未含氧氣和氮氧化物時產物為無水亞硫酸鈣 (CaSO₃); 含氧氣或氮氧化物時, 產物為含水亞硫酸鈣 (CaSO₃ · 1/2H₂O)、無水硫酸鈣 (CaSO₄) 和含水硫酸鈣 (CaSO₄ · 1/2H₂O)。石灰石在不含氧氣或氮氧化物下硫酸化後, 其顆粒外觀並未改變, 在含氧氣或氮氧化物下, 則轉化為密實的塊狀或片狀、圓柱狀顆粒。

(八) 石灰石與熟石灰吸硫能力比較

石灰石(21.4m²/g)在 Fig.7 的實驗條件和 40°C 下反應 2 小時, 總轉化率可達約 0.7。熟石灰在 Fig.7 的實驗條件和 60°C 下反應 1 小時, 其亞硫酸鈣和硫酸鈣生成率約 0.66。可見高比表面積的石灰石在低溫、高相對濕度下, 經過較長的反應時間, 可達到熟石灰的硫酸化轉化率。

五、結論

石灰石與二氧化硫在低溫潤濕條件下反應, 反應速率隨比表面積、二氧化硫濃度和相對濕度的增加而增加。二氧化碳存在與否對反應沒有影響。有氧氣或氮氧化物存在

時，反應速率大幅提升，兩種氣體的促進效果相同；但氧氣濃度(5-21%)和氮氧化物濃度(200-600ppm)並不影響反應。在有氧氣或氮氧化物存在時，反應速率隨溫度降低而增加。反應為化學反應控制，可用平板晶粒之縮核模式描述其動力學。高比表面積的石灰石在低溫、高相對濕度的廢氣中與 SO₂ 反應，在較長的反應時間可達到與熟石灰相等的轉化率。

六、成果自評

本計畫按原定內容及時程完成，達成預期目標。主要成果為找到適合於石灰石的除硫操作條件，此成果具有應用的價值；其次是了解氣體成分對反應的影響和提出反應動力學模式，此成果可在學術期刊發表。

七、參考文獻

Ho, C. S., and S. M. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1130 (1992).

Jorgensen, C., T. C. S. Chang, and T. G. Brna, *Environ. Prog.*, 6, 26 (1987).

Klingspor, J., A. Stromberg, H. T. Karlsson, and I. Bjerle, *Chem. Eng. Proc.*, 18, 239 (1984).

施信民, “石灰石與二氧化硫低溫反應之動力研究(1/2)”, NSC 89-2211-E-002-030, 研究進度報告。

楊文德, “石灰石與二氧化硫低溫反應之動力研究”, 碩士論文, 國立臺灣大學, 臺北, 臺灣 (2000)。

楊憲昌, “煙道氣體成分對石灰石與二氧化硫低溫反應之影響”, 碩士論文, 國立臺灣大學, 臺北, 臺灣 (2001)。

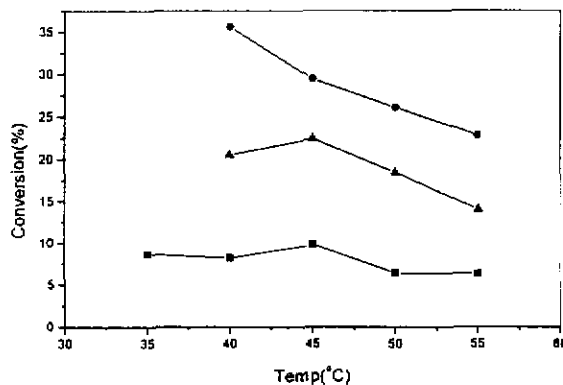


Fig.1 Effect of temperature on the sulfation of limestone ($S_g=21.4m^2/g$) for one hour. (■) 70%RH, 1000ppmSO₂; (▲) 80%RH, 1000ppmSO₂; (●) 80%RH, 12.5%CO₂, 5%O₂, 600ppmNO_x, 1000ppmSO₂.

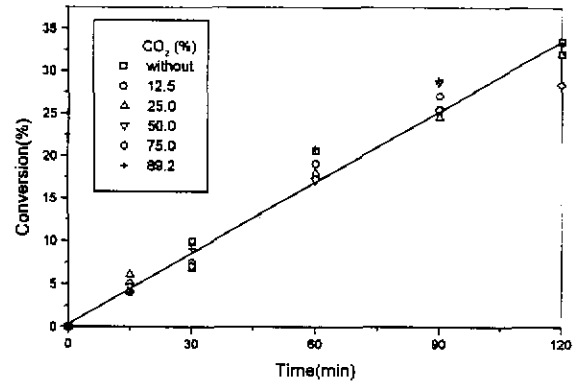


Fig.2 Effect of CO₂ concentration on the reaction of limestone ($S_g=21.4m^2/g$) with SO₂ at 40°C, 80%RH, and 1000ppm SO₂.

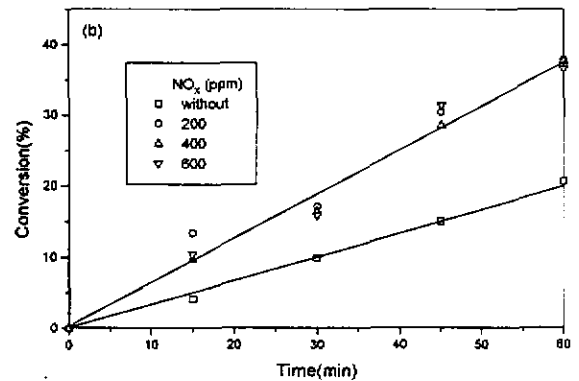
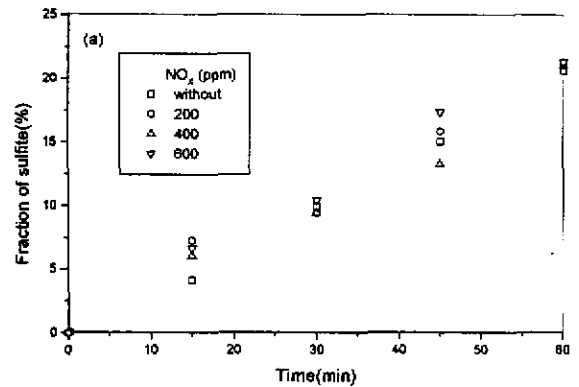


Fig.3 Effect of NO_x concentration on the reaction of limestone ($S_g=21.4m^2/g$) with SO₂ at 40°C, 80%RH, 1000ppm SO₂, and 12.5% CO₂. (a) Fraction of sulfite, (b) Conversion.

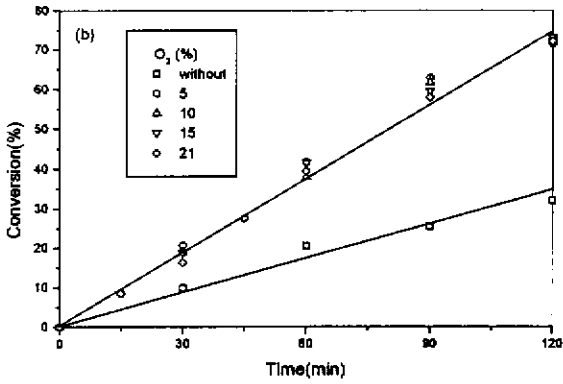
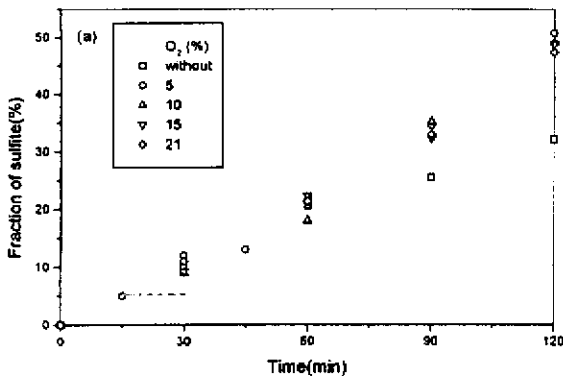


Fig.4 Effect of O_2 concentration on the reaction of limestone ($S_g=21.4m^2/g$) with SO_2 at $40^\circ C$, $80\%RH$, $1000ppm SO_2$, and $12.5\%CO_2$. (a)Fraction of sulfite, (b) Conversion .

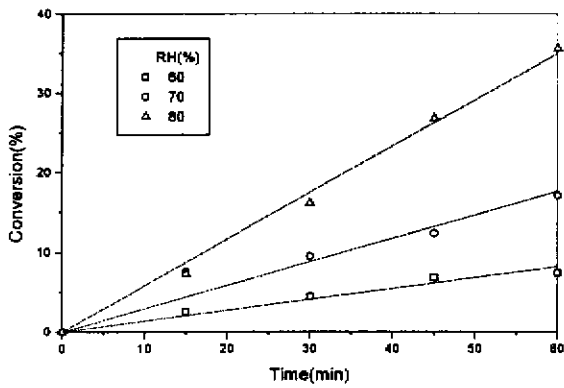


Fig.5 Effect of relative humidity on the reaction of limestone ($S_g=21.4m^2/g$) with SO_2 at $40^\circ C$, $1000ppm SO_2$, $600ppm NO_x$, $12.5\%CO_2$, and $5\% O_2$.

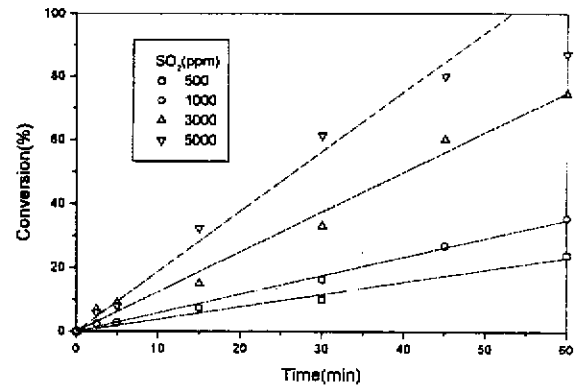


Fig.6 Effect of SO_2 concentration on the reaction of limestone ($S_g=21.4m^2/g$) with SO_2 at $40^\circ C$, $80\%RH$, $600ppm NO_x$, $12.5\%CO_2$, and $5\% O_2$.

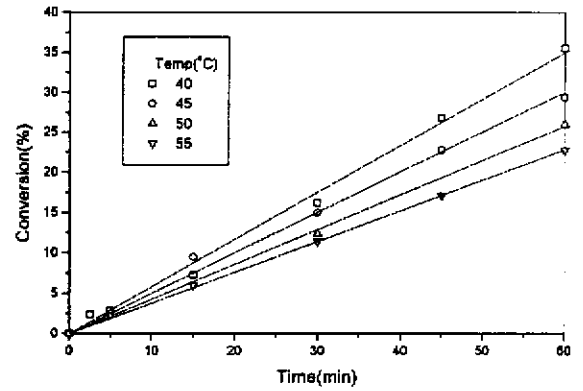


Fig.7 Effect of temperature on the reaction of limestone($S_g=21.4m^2/g$) with SO_2 at $80\%RH$, $1000ppm SO_2$, $600ppm NO_x$, $12.5\%CO_2$, and $5\%O_2$.

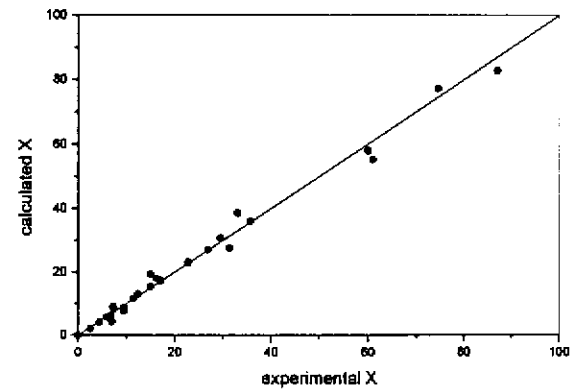


Fig.8 Comparison of calculated and experimental conversion values.