

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

廢玻璃製備二氧化硫吸收劑之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-027-

執行期間：92年08月01日至93年12月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：施信民

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 18 日

廢玻璃製備二氧化硫吸收劑之研究

The Study of SO₂ Sorbent Prepared from Recycled Glass

計劃編號：NSC 92-2214-E-002-027

執行期間：92年8月1日至93年12月31日

主持人：施信民 執行機構及單位名稱：國立台灣大學化學工程研究所

一、中文摘要

本研究以廢玻璃容器粉碎後之玻璃粉與氫氧化鈣製備二氧化硫吸收劑，以評估其用在乾式或半乾式煙道氣除硫法的可行性。玻璃粒徑越小，製備所得吸收劑對二氧化硫之反應性越高。吸收劑之鈣利用率隨著重量配比增加而增加，二氧化硫捕捉率則在配比 30/70 為最高。吸收劑反應性隨漿化溫度、時間與水/固比增加而增加，但在漿化溫度 90 °C、時間 8 小時及水/固比 10 之後，其增加對反應性的影響不大。吸收劑的 1 小時二氧化硫捕捉率大約與其比表面積成正比。
關鍵詞：廢玻璃、氫氧化鈣、二氧化硫、煙道氣除硫

Abstract

Sorbents were prepared from crushed recycled glass bottles and hydrated lime (HL), and the feasibility of using these sorbents in dry or semidry flue-gas desulfurization processes was evaluated. The sorbent reactivity toward SO₂ increased as the particle size of glass decreased. The Ca utilization for the sorbents increased with increasing glass/HL weight ratio, however, the sorbent with a glass/HL ratio of 30/70 had the maximum SO₂ capture. The sorbent reactivity increased as the slurring temperature, time, and water/solid weight ratio increased and leveled off when they reached 90 °C, 8h, and 10/1, respectively. The 1h SO₂ capture of a sorbent was proportional to its specific surface area in general.

Keywords: Recycled glass, Hydrated lime, SO₂, Flue gas desulfurization

二、緣由及目的

二氧化硫是常見的空氣污染物質，其主要來源為工廠和火力發電廠使用煤炭或重油為燃料燃燒所產生。使用乾式或半乾式煙道氣除硫法降低二氧化硫排放，有設備簡單、加裝容易、產物為固體的好處；然其缺點為吸收劑(一般為氫氧化鈣)的利用率較低。因此，如何提高吸收劑利用率為乾式和半乾式除硫法的一個重要課題。

一些研究結果顯示，將氫氧化鈣與含二氧化矽的物質經過漿化所製備的吸收劑，可有效地增加吸收劑之吸硫率及氫氧化鈣利用率[1,2,3,4]。其主要原因是，在吸收劑的製備過程中，含矽物質中的非晶質二氧化矽會與氫氧化鈣反應生成矽酸鈣水合物而使吸收劑的比表面積增大。玻璃含有大量的非晶質二氧化矽，因此回收的廢玻璃瓶應可用來製備高反應性二氧化硫吸收劑，但此一用途之研究，文獻上並不多[5]。廢玻璃容器若能用來製備二氧化硫吸收劑，不但可以降低除硫之成本，亦可以減少廢玻璃容器之廢棄量和處理

成本。本研究的目的即在製備此種吸收劑，並探討其製備條件與其反應性的關係。

三、實驗方法

廢玻璃瓶(透明、褐色、綠色)取自台灣玻璃公司春池回收場。本研究以透明玻璃為主，其成分為：72.87% SiO₂, 12.86% Na₂O, 10.52% CaO, 1.7% Al₂O₃, 0.77% MgO, 0.68% K₂O, 0.29% SO₃, 0.06% Fe₂O₃。瓶粉碎、研磨後，將其篩分為平均粒徑為 4.3(FG3)、10.7(FG2)和 37.2 μm(FG1)三批試樣，其比表面積分別為 3.5、1.15 和 0.32 m²/g。氫氧化鈣(HL)試料為試藥級(Hayashi, 純度 >95%)，平均粒徑為 8.1 μm，比表面積為 10.0 m²/g。

吸收劑的製備過程為：固定固體的總重量為 8g，將去離子水和固體試料依預定的水/固比(L/S)和玻璃/氫氧化鈣重量配比(glass/HL)秤取其重量，放入 250ml PP 三角錐瓶密封瓶口後放入恆溫槽中，在預定的溫度下，以磁石攪拌器攪拌泥漿至預定的時間，然後將泥漿放入烘箱(110 °C)中烘乾 8~10 小時，乾燥後試樣以研鉢粉碎後，置入試樣瓶密封備用。漿化溫度高於 100 °C 時，則將泥漿試樣置於 160ml Pyrex 玻璃杯，置入不銹鋼高壓鍋製備[6]。

與 SO₂ 反應的實驗是使用微分固定床反應器，反應條件模擬乾式和半乾式脫硫程序之濾袋之狀況，取在 60 °C, 70% RH 和 1000ppm SO₂。每次實驗取 30~40mg 吸收劑。N₂ 和 SO₂ 由鋼瓶提供，水氣則由蒸發器產生；實驗所用的總氣體流量為 4L/min(STP)。吸收劑反應前後之鈣含量由 EDTA 滴定測定，反應後之 SO₃²⁻ 含量由碘滴定求得。吸收劑之鈣利用率(X)為其反應後之 SO₃²⁻/Ca²⁺ 莫耳比，二氧化硫捕捉率(SC)為其捕捉之 SO₂ 重量與其反應前試樣重量之比[6]。

四、結果與討論

1. SEM 觀察

由 Fig.1(a)和(b)可看出，玻璃顆粒表面光滑且形狀不規則，經過漿化後與未漿化者相同。由 Fig.1(c)可看出 FG2/HL(30/70wt. ratio)吸收劑顆粒為多孔性，表面有箔片狀、片狀及粒狀物質。此吸收劑反應 1 小時後，顆粒外型並無大變化，但似乎表面變得較粗糙，所附著的小顆粒較多而緻密，如 Fig.1(d)所示。

2. 成分分析

Fig.2 為不同玻璃/氫氧化鈣重量比所製備的吸收劑(漿化時間 8 小時、漿化溫度 90 °C、水固比 10/1)之 XRD 圖形。由圖形(b)、(c)和(d)可到

水合所產生的矽酸鈣水合物(calcium silicate hydrate,C-S-H)的特性尖峰 上述試樣與二氧化硫反應(1h)後的 XRD 圖形,如 Fig.3 所示。由重量比為 0/100、30/70 和 70/30 的圖形可看到反應產物 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 的特性尖峰。另外,圖形中仍可看到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 的特性尖峰,顯示它們被反應物覆蓋而無法完全反應[7]。

3. BET 比表面積

玻璃/氫氧化鈣吸收劑之比表面積比玻璃和氫氧化鈣原料的增大許多,這是因為漿化過程中生成具有高比表面積的矽酸鈣水合物(Fig1.(c))所致。Fig.4 為不同粒徑玻璃在不同重量配比下製備所得的吸收劑之比表面積變化情況。從圖可看出,使用 FG2 和 FG3 者比表面積差不多,皆較使用 FG1 者大;整體而言,FG2/HL 比為 30/70 者製備所得的比表面積($39.3\text{m}^2/\text{g}$)最大。在固定的配比下,吸收劑比表面積隨漿化溫度(25-120)、漿化時間(0-32h)與水/固比(5/1-20/1)而變化,先是隨之增加而增加,但漿化溫度高於 90 之後,比表面積反而降低,而漿化時間與水/固比分別在 8 小時與 10/1 之後,其增加對比表面積並無明顯影響。造成這種現象的原因是,漿化初期,玻璃顆粒表層的 SiO_2 與 OH 離子反應而溶出,並與鈣離子生成水合產物沉積在玻璃顆粒周遭或表面,玻璃的溶解速率因顆粒表面被水合產物覆蓋而降低,因此隨漿化時間增加至一個程度,具反應性物質的總量增加非常緩慢。水/固比小時,水合產物愈易覆蓋顆粒。提高溫度應有助於水合產物的生成,但在高於 90 以上時,生成的水合物的型態可能不同。

4. 孔隙結構

吸收劑之吸附/脫附等溫線都類似 Type IV 吸附/脫附等溫線, Hysteresis 現象屬於 H3 型。由 Fig.5 可看出絕大部份孔隙小於 100nm,吸收劑的孔隙體積遠大於玻璃。玻璃之孔隙體積來自於其顆粒之間隙,而吸收劑來自於其顆粒內部。

5. 吸收劑製備條件對吸收劑與二氧化硫反應的影響

Fig.6 呈現以不同 FG/HL 配比所製得的吸收劑與 SO_2 反應 1 小時所得的鈣利用率與 SO_2 捕捉率。由 Fig.6a 可知,鈣利用率隨著配比增加而增加。在配比 90/10 和 100/0 者,其 X 值超過 1.0,這是因為玻璃中含有鈣以外的可以與二氧化硫反應的鹼性金屬化合物。另外,可看出在相同的玻璃/氫氧化鈣配比下,FG3 玻璃製備所得的吸收劑的鈣利用率稍高於使用 FG2 者,但明顯高於使用 FG1 者,這是因為使用 FG3 和 FG2 製備所得的吸收劑之比表面積彼此接近,且高於使用 FG1 的(Fig.4)。由 Fig.6b 可看出,二氧化硫捕捉率隨玻璃粒徑減小而增加,但使用 FG3 者只稍高於使用 FG2 者;這些吸收劑皆在重量比 30/70 時具有最大的二氧化硫捕捉率,其中使用 FG3 者之值為 $0.45\text{g SO}_2/\text{g sorbent}$ 。

由 Fig.7 可看出,玻璃/氫氧化鈣(30/70 wt. ratio, 90 °C, L/S=10/1)吸收劑與 SO_2 反應的速率在

反應時間 15min 之後就變為緩慢,這是因為反應產物會覆蓋反應面[7]。另外,一小時鈣利用率隨著漿化時間增加而增加;但其影響在 8 小時後就不顯著,時間由 8 增至 32 小時,鈣利用率之增加小於 0.05。

由 Fig.8 可看出,吸收劑的 1 小時鈣利用率與二氧化硫捕捉率皆隨漿化溫度增加而增加,鈣利用率由 0.44(25 °C)上升至 0.67(90 °C),但高於 90 °C 後,漿化溫度幾無影響。由 Fig.9 可看出,水/固比由 10/1 至 20/1 製備所得的吸收劑其反應性幾乎相同,高於水/固比 5/1。

另外,研究發現不同顏色(透明、褐色、綠色)玻璃製備的吸收劑,其反應性並無明顯差異。

6. 吸收劑反應性與其結構性質的關係

本研究吸收劑(配比 100/0 者除外)之一小時鈣利用率隨其 S_{go} 與 M (每莫耳鈣之未反應吸收劑重量)的乘積增加而增加,且在其值約 6000 之前,呈直線關係,如 Fig.10 所示。另由 Fig.11 可看出,除了使用 FG2 和 FG3 而配比為 90/10 者之外,吸收劑的 1 小時二氧化硫捕捉率與其初始比表面積大約成正比。

五、結論

玻璃與氫氧化鈣漿化後會生成矽酸鈣水合物,乾燥後得到多孔性顆粒。吸收劑結構性質主要受到玻璃/氫氧化鈣配比影響,比表面積隨配比不同而變。玻璃粒徑越小,製備所得吸收劑之反應性越高。吸收劑之鈣利用率隨著配比增加而增加,二氧化硫捕捉率則在配比 30/70 為最高。吸收劑反應性隨漿化溫度、時間與水/固比增加而增加,但在 90 °C、8 小時及 10/1 之後,其增加對反應性的影響不大。吸收劑的 1 小時二氧化硫捕捉率大約與其比表面積成正比。

六、計畫成果自評

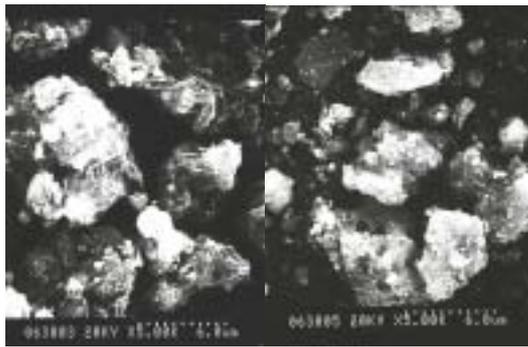
本計畫按原定計畫順利完成。其成果可發表於學術期刊。以本計畫之成果為基礎進一步研究,將有助於此種吸收劑之實際應用。

七、參考文獻

- [1] Jozewics, W. ; Rochelle G. T., *Environ. Prog.*, 5, 219 (1986).
- [2] Ho, C. S. ; Shih S. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31,1130 (1992).
- [3] Lin, R. B. ; Shih S. M., ; Liu C. F., *Chem. Eng. Sci.*,58,3659 (2003).
- [4] Liu, C. F. ; Shih S. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*,43,184-189 (2004).
- [5] Arthur, L. F.; Rochelle G. T., *Environ. Prog.*, 17, 86 (1998).
- [6] 戴健洲,“廢玻璃製備二氧化硫吸收劑之研究”,國立台灣大學化學工程研究所碩士論文 (2004).
- [7] Liu, C. F. ; Shih, S. M. ; Lin,R.B., *Chem.Eng. Sci.*,57,93 (2002).



(a) (b)



(c) (d)

Fig.1. SEM micrograph of (a) raw FG2,(b) treated FG2, (c) FG2/HL(30/70 wt. ratio) sorbent ,and (d)FG2 /HL(30/70 wt. ratio)sorbent reacted at 60 °C,70% RH,1000ppmSO₂ for 1h.Slurring conditions of samples of (b),(c), and (d):90 °C,L/S=10/1,and 8h.

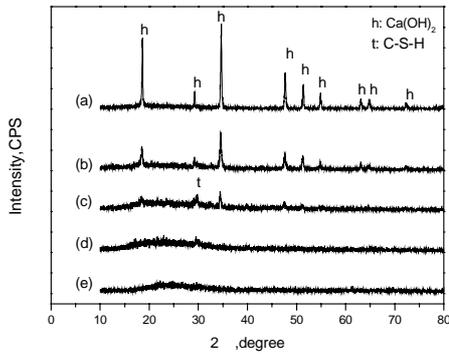


Fig.2. X-ray diffraction patterns of FG2/HL sorbents prepared at various weight ratios: (a)0/100, (b)30/70, (c)70/30, (d)90/10, (e)100/0 ;slurring conditions: 90 °C,L/S=10/1,8h.

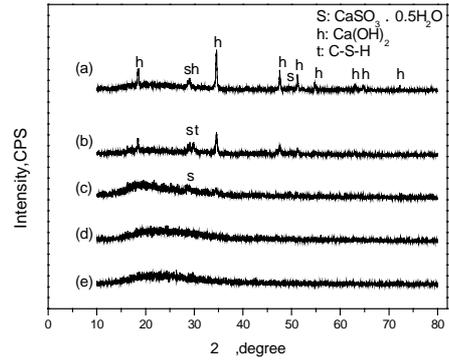


Fig.3. X-ray diffraction patterns of reacted FG2/HL sorbents prepared at various weight ratios:(a) 0/100, (b)30/70, (c)70/30, (d)90/10, (e)100/0; slurring conditions: 90 °C,L/S=10/1,8h.Reaction conditions: 60 °C,70% RH,and 1000ppm SO₂ for 1h.

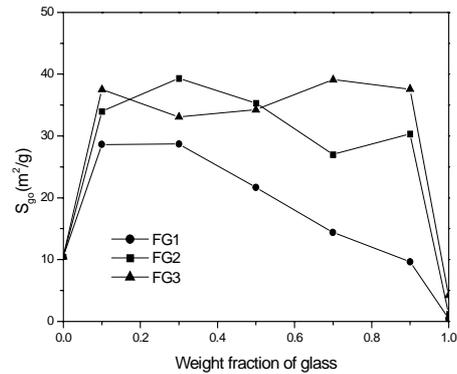


Fig.4. Effects of weight fraction and particle size of glass on the specific surface area for FG/HL sorbents. Slurring conditions:90 °C,L/S=10/1, and 8h.

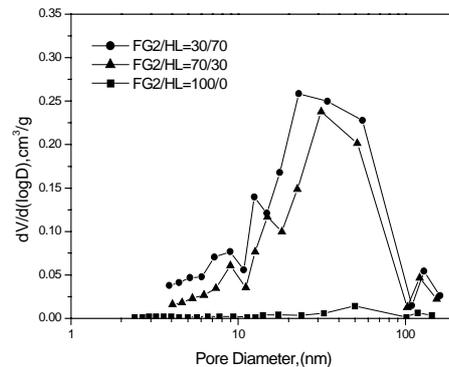


Fig.5. Pore volume distributions of FG2/HL sorbents ; slurring conditions : 90 °C,L/S=10/1,and 8h.

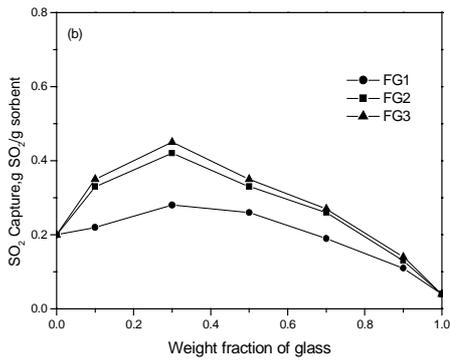
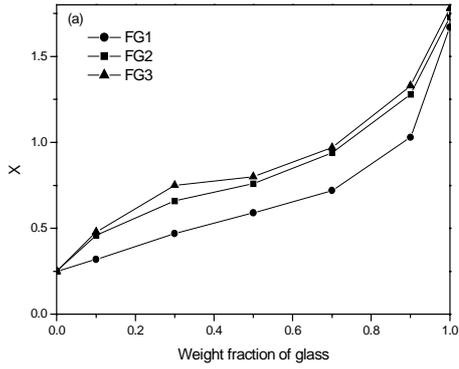


Fig.6. Effects of weight fraction and particle size of glass on the one hour (a) Ca utilization and (b) SO₂ capture for FG/HL sorbents; slurring conditions:90 °C, L/S=10/1, and 8h; reaction conditions:60 °C, 70%RH, and 1000ppm SO₂.

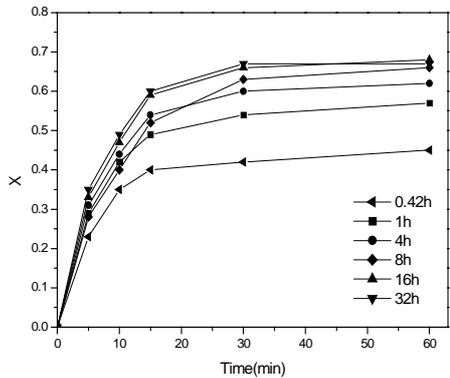


Fig.7. Effect of slurring time on the reaction of FG2/HL(30/70) sorbents with SO₂. Slurring conditions:90 °C, L/S=10/1. Reaction conditions:60 °C, 70%RH, and 1000ppm SO₂ for 1h.

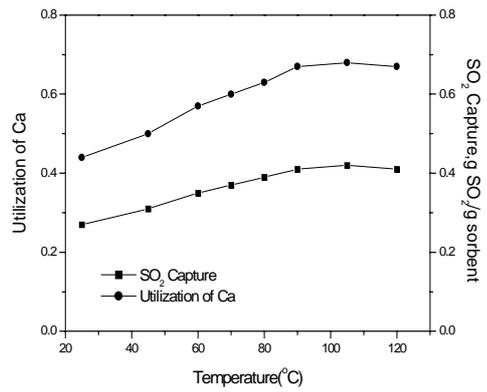


Fig.8. Effect of slurring temperature on the one hour utilization and SO₂ capture for FG2/HL (30/70) sorbents. Slurring conditions: L/S=10/1 and 8h. Reaction conditions:60 °C, 70%RH, and 1000ppm SO₂ for 1h.

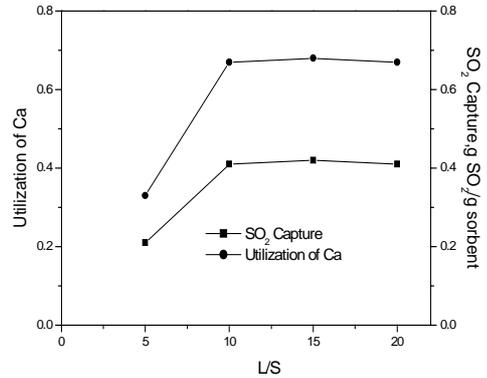


Fig.9. Effect of L/S on the one hour utilization and SO₂ capture for FG2/HL (30/70) sorbents. Slurring conditions:90 °C and 8h. Reaction conditions:60 °C, 70%RH, and 1000ppm SO₂ for 1h.

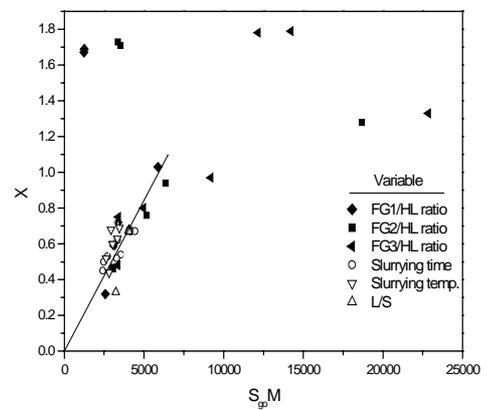


Fig.10. Relationship between the one hour utilization of Ca and S_{g0}M for FG/HL sorbents.

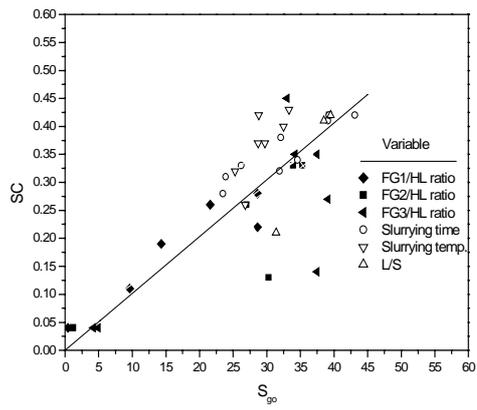


Fig.11. Relationship between the one hour SO_2 capture and S_{90} for FG/HL sorbents.