

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

煙道廢氣成分對爐石/氫氧化鈣吸收劑與二氧化硫低溫反應
之影響

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2218-E-002-139-

執行期間：93年08月01日至94年07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

計畫參與人員：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 95 年 2 月 6 日

煙道廢氣成分對爐石/氫氧化鈣吸收劑與二氧化硫低溫反應之影響

Effects of the Components of Flue Gas on the Reaction of Iron Blast Furnace Slag/Hydrated Lime Sorbents with SO₂ at Low Temperatures

計畫編號：NSC 93-2218-E-002-139

執行期限：民國 93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：施信民 執行單位：國立台灣大學化學工程研究所

一、中文摘要

本計畫以煉鐵高爐爐石與氫氧化鈣製備吸收劑，探討其在乾式或半乾式煙道氣除硫法的條件下，與煙道氣中二氧化硫反應的動力學。本研究探討反應溫度、氣體相對溼度、二氧化硫濃度、氣體成分與時間等，對爐石/氫氧化鈣吸收劑與二氧化硫反應的影響，並得到可適用於實際廢氣狀況的反應動力學模式。本研究的結果有助於二氧化硫吸收劑的開發與爐石的利用。

關鍵詞：爐石、氫氧化鈣、二氧化硫、煙道氣除硫、反應動力學

Abstract

The absorption of SO₂ from the flue gas by sorbents prepared from iron blast furnace slag and hydrated lime has been studied, with the aim to develop a kinetic model for the sorbents used in dry or semi-dry flue-gas desulfurization processes. The effects of temperature, relative humidity, SO₂ concentration, gas components, and reaction time on the reaction of SO₂ with sorbents were investigated and a kinetic model was proposed. The results of this research may contribute to the development of new SO₂ sorbents and the utilization of iron blast furnace slag.

Keywords: Iron blast furnace slag, Hydrated lime, SO₂, Flue gas desulfurization, Reaction kinetics

二、緣由及目的

二氧化硫是常見的空氣污染物，其主要來源為工廠和火力發電廠燃燒煤炭或重油所排放之廢氣。利用乾式或半乾式(噴霧乾燥)煙道氣脫硫法降低二氧化硫的排在工業界中被廣泛應用，然此法缺點為吸收劑(一般為氫氧化鈣)利用率低，因此如何提高吸收劑的利用率為一重要課題。

一些研究顯示，利用燃煤所產生的飛灰與氫氧化鈣製備所得的吸收劑可有效地增加氫氧化鈣利用率[1-10]。其原因主要是，在吸收劑的製備過程中，飛灰中的非結晶性物質

如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。煉鐵高爐所產生的爐石，其成分與飛灰相似，亦有高含量的非結晶性二氧化矽，且其CaO的含量高於飛灰。先前的研究顯示，以爐石和氫氧化鈣製備的吸收劑對SO₂也有很高的反應性[11-14]。爐石為煉鐵工業的廢棄物，若能用來製備除硫吸收劑，不但可降低除硫成本，亦為一種很有潛力爐石再利用的方法。本研究擬探討此種吸收劑在模擬煙道氣的條件下與二氧化硫反應的動力學，並推導其動力學模式，以利此種吸收劑的實際應用。

三、實驗方法

煉鐵高爐爐石(BFS)取自中聯爐石公司之高細度爐石。爐石成分為：42.00%CaO, 33.47%SiO₂, 13.78%Al₂O₃, 6.98%MgO, 0.39%Fe₂O₃, 0.42%SO₃, 1.67%燒失量, 1.87%鹽基度, 0.27%硫化物硫；比表面積為 1.5 m²/g；平均粒徑(d_p)為 5.9 μm。氫氧化鈣(HL)試料為試藥級(Hayashi, 純度 > 95%)，比表面積為 10.0 m²/g，平均粒徑為 6.0 μm。

吸收劑的製備過程是：依預定的爐石/氫氧化鈣之重量配比(BFS/HL)秤取其重量，總重量為 8g。將去離子水與固體試料依水/固重量比為 10/1，放入 250mL PP 三角錐瓶，密封瓶口；將三角錐瓶置於恆溫槽中，在 25°C 下，以磁石攪拌器攪拌泥漿 16 小時；然後將泥漿移入烘箱(110°C)，烘乾 8~10 小時；乾燥後試樣以研砵粉碎成粉末，置入瓶內密封備用。

反應實驗使用微分固定床反應器。反應條件模擬乾式和半乾式排煙脫硫程序之袋式過濾器之狀況。詳細裝置和操作程序參見文獻[14]。每次實驗取 30-40 mg 吸收劑。反應氣體為 SO₂，CO₂，NO_x(NO>97%)，O₂，N₂，H₂O 之混合氣，前五種氣體由鋼瓶提供，水氣則由蒸發器產生；各成分的濃度參照一般中硫煤燃燒所排放的廢氣之組成[15]。實驗所用總氣體流量約 4 L/min(STP)。

吸收劑反應後，亞硫酸鈣含量由碘滴定測定，硫酸鈣、硝酸鈣、亞硝酸鈣則由離子層析(IC)法測得。吸收劑中的總鈣量由 EDTA 滴定測定。由上述分析可求得亞硫酸鈣

(X_{S1})、硫酸鈣(X_{S2})、硝酸鈣(X_{N1})、與亞硝酸鈣(X_{N2})之莫耳分率。

四、結果與討論

1. BFS/HL吸收劑與SO₂反應

BFS/HL吸收劑在反應時間短於 1 小時即達最終轉化率(見圖 1)，因此可用反應 1 小時的結果來表示其反應性。吸收劑在 60°C、70%RH與 1000ppmSO₂反應 1 小時，所得的亞硫酸鈣分率(X_{S1})及二氧化硫捕捉率(SC, g SO₂/g sorbent)如表 1 所示。表 1 亦列出反應前吸收劑一克莫耳鈣的吸收劑重量(M)值。每一種吸收劑至少重覆兩次實驗， X_{S1} 的實驗誤差約為±0.03。由表 1 可知，含爐石與氫氧化鈣之吸收劑之 X_{S1} 均高於爐石或Ca(OH)₂本身之 X_{S1} 。在BFS/HL配比为 70/30 時， X_{S1} 達到最高(0.45)，SC則以 30/70 者最高(0.26 g SO₂/g sorbent)。若將實驗誤差列入考慮，則配比 30/70-70/30 者的 X_{S1} 可視為相同(0.42±0.03)。

2. 廢氣成分對BFS/HL吸收劑與SO₂反應之影響

表 2 列出不同BFS/HL配比的吸收劑在 60 °C、70%RH、1000ppmSO₂、以及不同廢氣組成下，反應 1 小時所得的結果。

比較表 1 與 2 可知，吸收劑與SO₂或與SO₂/O₂的反應不受CO₂是否存在的影響。當氣相中有O₂或NO_x存在時，吸收劑的吸硫量比O₂或NO_x不存在時略為增加，但增幅並不顯著；此時會有硫酸鈣生成，但產物仍以亞硫酸鈣為主。若O₂和NO_x同時存在，吸收劑的吸硫量明顯受到促進，其 X_{S1} 與SO₂單獨存在時約相同，然 X_{S2} 比吸收劑與SO₂/O₂或SO₂/NO_x反應時高出許多；由此可見，NO_x與O₂同時存在對吸收劑與SO₂反應的促進作用，主要呈現在硫酸鈣的增加。CO₂若與NO_x、O₂同時存在對BFS/HL配比为 0/100 和 100/0 的吸收劑的硫酸化反應有進一步促進的作用，但對其他配比的吸收劑之影響則可忽略；在此情況下，配比 30/70 至 70/30 者之硫酸化轉化率 $X(=X_{S1}+X_{S2})$ 高於其他配比，達 0.7 以上，其中以 30/70 者為最高，達 0.76。

吸收劑與SO₂的反應需要水氣的存在，水分子會吸附在吸收劑固體表面形成薄層，SO₂會與水結合，再與吸收劑反應生成亞硫酸鈣。當氣體中有O₂或NO_x(NO>97%)存在時，部分水層中的HSO₃⁻和SO₃²⁻會被氧化成SO₄²⁻，但其程度不高，因為O₂和NO的溶解度甚低。當氣體中O₂與NO_x同時存在時，因O₂/NO/NO₂反應系統趨向平衡的關係，NO₂的濃度會大幅增加[16]，NO₂在水中溶解度較O₂與NO為大，且其氧化能力更強[16]，所以會

有較多的NO₂溶入水層中，使更多的HSO₃⁻與SO₃²⁻變成SO₄²⁻，同時產生更多H⁺使更多的鈣溶出。此外，NO、NO₂也會與水反應生成NO₂⁻與NO₃⁻，而亞硝酸鈣與硝酸鈣具有潮解性，能吸收更多的水。水層增厚，能吸入的SO₂量增加，並延緩產物晶體覆蓋反應表面的時間。這應是在氣相中O₂和NO_x同時存在時， X_{S2} 會大幅增加的原因。CO₂也會與吸收劑反應生成碳酸鈣，但碳酸鈣隨後又會硫酸化，因此CO₂的存在亦有助於吸收劑的硫酸化。

3. 吸收劑在模擬一般廢氣中硫酸化反應動力學分析

BFS/HL 配比为 30/70 的吸收劑在模擬一般煙道廢氣組成[15]的氣體混合物中與二氧化硫反應，所得的硫酸化轉化率(X)對時間(t)的數據繪於圖 1。由圖 1 可看出，表面覆蓋模式(Surface Coverage Model)[17]所得的式子：

$$X=[1-\exp(-k_1k_2t)]/k_2 \quad (1)$$

可以很好地描述實驗結果。由式(1)可看出， k_2^{-1} 即為最終轉化率。將數據以式(1)模擬，經由非線性最小平方法求得的 k_1 與 k_2^{-1} 值列於表 3。由表 3 可知， k_1 與 k_2^{-1} 主要隨相對溼度增加而增加，溫度與SO₂濃度對此二值影響不大。經由詳細分析[14]， k_1 與 k_2^{-1} 的最佳表示式如下：

$$k_1 = \alpha_1 S_{g0} e^{\beta_1 RH} \quad (2)$$

$$k_2^{-1} = \alpha_2 S_{g0} M^{-1} RH^{\beta_2} \quad (3)$$

其中 S_{g0} 為比表面積(m²/g)，RH為相對溼度(%), R是氣體常數，T是反應溫度(K)， α_1 、 β_1 、 α_2 與 β_2 為參數。

式(2)與(3)中的參數可使用表 3 中的 k_1 與 k_2^{-1} 數據經由多變數迴歸法計算求得，其結果如下：

$$k_1(\text{min}^{-1}) = 8.2 \times 10^{-4} S_{g0} e^{0.044RH} \quad (4)$$

$$k_2^{-1} = 5.9 \times 10^{-3} S_{g0} M^{-1} RH^{1.53} \quad (5)$$

將由式(1)、(4)與(5)計算的 X 值與實驗值(包括氫氧化鈣和 BFS/HL 配比 30/70 之吸收劑)畫在圖 2 比較，可看出兩者相當吻合；兩者之間的標準偏差為 0.07，約為實驗誤差±0.03 的兩倍。因此，式(1)、(4)與(5)可以適當地描述 BFS/HL 吸收劑在一般廢氣中與二氧化硫反應的行為。

在不含NO_x/O₂/CO₂的氣體中，吸收劑與SO₂的反應亦可以式(1)描述[12]，但其k₁與k₂⁻¹則為：

$$k_1 = 7.79 \times 10^{-3} S_{g0} e^{0.0124RH} e^{-9500/RT} y^{0.31} \quad (6)$$

$$k_2^{-1} = 3.44 \times 10^{-2} S_{g0} M^{-1} RH^{0.96} \quad (7)$$

上二式顯示反應溫度和SO₂濃度只輕微影響初始反應速率，相對溼度則對初始反應速率和最終轉化率皆顯著影響；但相對濕度的影響仍較在一般廢氣中的情況為弱。

五、結論

吸收劑的硫酸化轉化率隨著相對溼度的增加而增加。在CO₂和NO_x不同時存在時，CO₂對吸收劑之硫酸化反應沒有影響；若同時存在，則有小幅促進作用。O₂或NO_x會將SO₃²⁻氧化成SO₄²⁻，使吸收劑吸硫率略增。若O₂與NO_x同時存在，氣體中的NO₂濃度大幅升高，而使更多的NO₂溶入水層中，促進SO₃²⁻的氧化、H⁺的生成以及含鈣物質的溶解，同時因亞硝酸鈣和硝酸鈣的潮解性，而使吸收劑吸收更多的水分，因此大幅促進吸收劑的吸硫率。BFS/HL吸收劑與SO₂的反應可用化學反應控制的表面覆蓋模式來描述。吸收劑的起始轉化速率與最終轉化率，明顯地隨氣相中相對溼度的增加而增加；在不含NO_x/O₂/CO₂的氣體中，反應溫度與SO₂濃度對起始轉化速率影響輕微，最終轉化率則不受此二因素的影響；在含有一般廢氣成分的氣體中，反應溫度和SO₂濃度的影響可忽略，但相對溼度的影響更為顯著。

六、計畫成果自評

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

七、參考文獻

- [1] Jozewicz, W. and G. T. Rochelle, *Environ. Prog.*, 5, 219 (1986).
- [2] Ho, C. S., "Reaction of Ca(OH)₂ and Fly Ash/Ca(OH)₂ Slurrying with SO₂", MS Thesis, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, (1987).
- [3] Martinez, J. C., J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, and J. Querol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2143 (1991).
- [4] Ho, C. S. and S. M. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1130 (1992).
- [5] Ho, C. S. and S. M. Shih, *Can. J. Chem. Eng.*, 71, 934 (1993).

- [6] Liu, C. F., "Kinetics of the Reaction of Ca(OH)₂/Silica Fume and Ca(OH)₂/Fly Ash Sorbents with SO₂", MS Thesis, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, (1999).
- [7] Liu, C. F., S. M. Shih, and R. B. Lin, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 93 (2002).
- [8] Lin, R. B., S. M. Shih, and C. F. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1350 (2003).
- [9] Liu, C. F., S. M. Shih, and R. B. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 4112 (2004).
- [10] Liu, C. F., S. M. Shih, and R. B. Lin, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 4653 (2004).
- [11] Brodnax, L. F. and G. T. Rochelle, *J. Air Waste Manage.*, 50, 1655 (2000).
- [12] Liu, C. F. and S. M. Shih, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 1001 (2004).
- [13] Liu, C. F. and S. M. Shih, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4451 (2004).
- [14] Liu, C. F., "Study on Iron Blast Furnace Slag/Ca(OH)₂ Sorbents for SO₂ Removal from the Flue Gas", Ph. D. Thesis, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, (2004).
- [15] Slack, A. V., G. A. Hollinden. *Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases*. Noyes Data Corp.: Park Ridge, NJ, 1975.
- [16] Littlejohn, D., Y. Wang, and S. G. Chang. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2162 (1993).
- [17] Shih, S. M., C. S. Ho, Y. S. Song, J. P. Lin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1316(1999).

Table 1. BFS/HL weight ratios, M's (g sorbent/mol Ca), initial specific surface areas, (S_{g0} m²/g), fraction of sulfite (X_{S1}), and SO₂ captures (SC, g SO₂/g sorbent) of sorbents. Slurrying conditions: 25 °C, L/S=10 mL/g and 16 h. Sulfation conditions: 60 °C, 70% RH, 1000 ppm SO₂, and 1h.

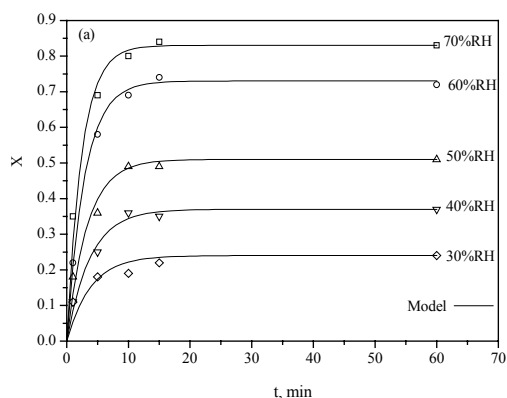
BFS/HL wt. ratio	M	S _{g0}	X _{S1}	SC
0/100	75	10.0	0.22	0.19
10/90	84	-	0.27	0.21
30/70	97	22.3	0.40	0.26
50/50	110	-	0.42	0.24
70/30	123	-	0.45	0.23
90/10	136	-	0.27	0.13
100/0	143	2.6	0.08	0.04

Table 2. Results of BFS/HL sorbents reacted at 60 °C, 70% RH, 1000ppm SO₂, and different gas compositions for 1 h.

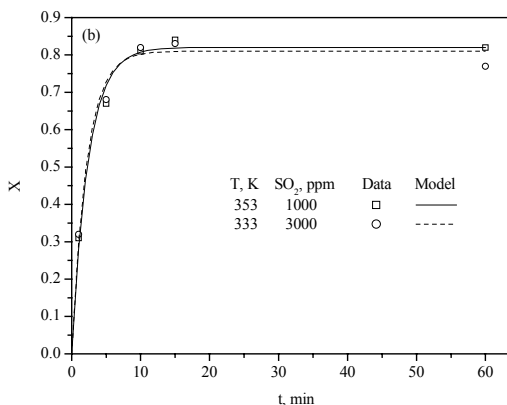
BFS/HL wt. ratio	NO _x ppm	CO ₂ %	O ₂ %	X _{S1}	X _{S2}	X _{N1}	X _{N2}
100/0	0	12.6	0	0.07	0	0	0
	0	0	5	0.06	0.04	0	0
	0	12.6	5	0.08	0.03	0	0
	600	0	0	0.09	0.04	0.03	0
	600	0	5	0.11	0.09	0.02	0.01
70/30	600	12.6	5	0.16	0.15	0.04	0.02
	0	12.6	0	0.43	0	0	0
	0	0	5	0.42	0.07	0	0
	0	12.6	5	0.40	0.09	0	0
	600	0	0	0.42	0.09	0.02	0.01
50/50	600	0	5	0.39	0.34	0.03	0.01
	600	12.6	5	0.40	0.33	0.04	0
	0	12.6	0	0.39	0	0	0
	0	0	5	0.38	0.06	0	0
	0	12.6	5	0.42	0.04	0	0
30/70	600	0	0	0.41	0.07	0.02	0
	600	0	5	0.38	0.30	0.04	0.02
	600	12.6	5	0.41	0.30	0.07	0.03
	0	12.6	0	0.42	0	0	0
	0	0	5	0.41	0.04	0	0
0/100	0	12.6	5	0.43	0.05	0	0
	600	0	0	0.39	0.08	0.02	0
	600	0	5	0.40	0.31	0.04	0.01
	600	12.6	5	0.43	0.33	0.08	0.03
	600	600	12.6	5	0.30	0.32	0

Table 3. Experimental conditions and values of k₁ and k₂⁻¹ in Eq. (1) for Ca(OH)₂ and BFS/HL (30/70 wt. ratio) sorbent with 10.0 and 22.3 m²/g of S_{g0} and 75 and 97 g/mol of M. Sorbent preparation conditions: 25°C, L/S=10/1, and 16h. Other sulfation conditions: 12.6%CO₂, 5%O₂, and 600ppm NO_x.

	RH, %	T, K	y, ppm	k ₁ , min ⁻¹	k ₂ ⁻¹
Ca(OH) ₂	70	333	1000	0.194	0.62
	50	333	1000	0.078	0.29
	30	333	1000	0.034	0.16
	70	353	1000	0.193	0.61
	70	333	3000	0.199	0.63
BFS/HL	70	333	1000	0.342	0.83
	60	333	1000	0.252	0.73
	50	333	1000	0.155	0.51
	40	333	1000	0.098	0.37
	30	333	1000	0.062	0.24
	70	353	1000	0.343	0.82
	70	333	3000	0.372	0.91



(a)



(b)

Figure 1. Conversion versus time for the reaction of BFS/HL(30/70 wt. ratio) sorbent. (a) At 60°C, 1000 ppmSO₂, 12.6% CO₂, 5% O₂, 600 ppm NO_x, and various relative humidities. (b) At 80 °C and 1000 ppm SO₂ and at 60°C and 3000 ppm SO₂; 70% RH, 12.6% CO₂, 5% O₂, and 600 ppm NO_x.

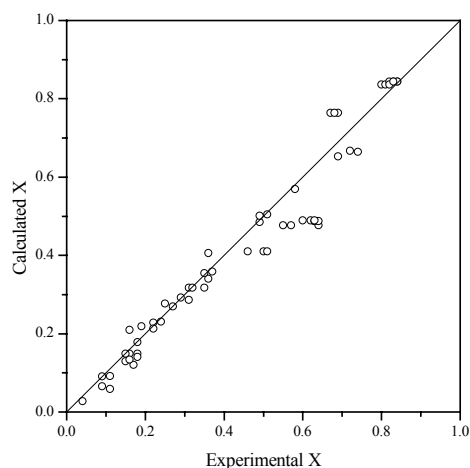


Figure 2. Comparison of the calculated and experimental conversion values.