

飛灰和氫氧化鈣混合物與二氧化硫反應的動力學研究(V)
Kinetic Studies of the Reaction of Fly Ash/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Sorbent with SO_2 (V)

計劃編號：NSC 87-2211-E-002-004

執行期限：86 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

主持人：施信民教授 國立台灣大學化學工程學系

一、中文摘要

本研究以微分反應器模擬噴霧乾燥法煙道氣除硫系統之袋式集塵器，針對氫氧化鈣/矽砂與氫氧化鈣/飛灰吸收劑，探討吸收劑與二氧化硫反應的動力學。吸收劑的製備方式乃將固體與水混合漿化後，再予以真空乾燥。吸收劑中含有高比表面積的矽酸鈣水合物。兩種吸收劑皆在重量配比 70/30(漿化溫度 65°C ，水固比 10，漿化時間 16 小時)時有最大二氧化硫捕捉率，鈣利用則隨重量配比之減少而增大。相對濕度愈高，吸收劑之反應速率愈快，鈣轉化率愈高。反應溫度對反應影響不大。二氧化硫濃度在相對濕度高於 70%RH 時影響方較顯著。吸收劑與二氧化硫的反應可用表面覆蓋模式很好地描述。

關鍵字：飛灰，氫氧化鈣，二氧化硫，反應動力學

Abstract

A differential fixed-bed reactor was employed to study the reactions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /silica fume and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /fly ash sorbents with SO_2 under the conditions prevailing in the bag filters of the spray-drying flue gas desulfurization system. Sorbents were prepared by slurring the solids with water and vacuum drying. Foil-like calcium silicate hydrates, which have high specific surface area, were found in the sorbents. The sorbents

prepared at $\text{Ca}(\text{OH})_2$ weight fraction of 0.7, slurring time of 16h, and slurring temperature of 65°C had the maximum SO_2 capture. The Ca utilization increased with decreasing $\text{Ca}(\text{OH})_2$ weight fraction. Increasing the relative humidity of the gas significantly increased the reaction rate and the Ca utilization. Temperature had a weak effect. The effect of SO_2 concentration became pronounced only when the relative humidity was above 70%. The kinetics of the reactions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /silica fume and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /fly ash with SO_2 were well described by the surface coverage model.

Keywords: Fly Ash, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SO_2 , Reaction Kinetics

二、緣由及目的

面對日漸嚴重的酸雨問題，減少二氧化硫的排放乃當務之急。利用噴霧乾燥法降低二氧化硫的排放在工業界中被廣泛應用，然此法最大缺點為吸收劑利用率過低，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，將燃煤飛灰加入氫氧化鈣泥漿所製備的吸收劑可有效地增加除硫效率及氫氧化鈣利用率(Jozewicz and Rochelle, 1986; Ho, 1987; Martinez et al., 1991; Ho and Shih, 1992)。一般咸信飛灰和氫氧化鈣在漿化過程中，飛灰中的二氧化矽會與氫氧化鈣反應生成矽酸鈣水合物(Calcium Silicate Hydrate)，而此物質的反應性較氫氧化鈣為

佳，因而提高氫氧化鈣利用率。本研究針對以氫氧化鈣/煅砂與氫氧化鈣/飛灰製備的吸收劑，在半乾式煙道氣除硫系統的濾袋之操作條件下，探討其反應動力學，並提出描述其反應的數學模式。

三、研究方法

本研究使用微分床反應器，反應條件模擬乾式和半乾式排煙脫硫程序之袋式過濾器的狀況。詳細裝置和程序參見 Ho and Shih(1992)。所用吸收劑與本論文系列 I 相同。

每次實驗取 20~30mg 吸收劑置入試料盤中。反應氣體為 SO_2 , N_2 , H_2O 之混合氣，前四種氣體由鋼瓶提供，水氣則由蒸發器產生。實驗所用總氣體流量約 4L/min(STP)。氫氧化鈣反應後之轉化率(X)主要由 EDTA 滴定(測定總鈣量)和碘滴定(測定 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 生成量)求得。

四、結果與討論

4.1 吸收劑配比對吸收劑與二氧化硫

反應的影響

於 65°C ，水/固=10/1，漿化 16 小時，不同氫氧化鈣/飛灰配比所製得的吸收劑，在 60°C ，70%RH 下與 1000ppm SO_2 反應，所得吸收劑的鈣利用率與二氧化硫捕捉率分別畫在 Fig.1 與 Fig.2。由 Fig.1 中可看出含有飛灰之吸收劑其鈣之初期轉化速率及最終利用率皆較氫氧化鈣大，且隨鈣含量減少而增加，這是因為吸收劑中有矽酸鈣水合物的生成，該物質的箔片狀結構使吸收劑比表面積和孔隙體積增加，而使鈣易於反應生成亞硫酸鈣。二氧化硫捕捉率(Fig.2)隨配比之減少，先是增加，再配比 70/30 達到最高，然後減少；低配比之捕捉率低是因為鈣含量少的緣故。

4.2 反應變數對吸收劑與二氧化硫反

應的影響

不同反應溫度($60\text{--}80^\circ\text{C}$)下，氫氧化鈣/煅砂與氫氧化鈣/飛灰(70/30 wt. ratio)吸收劑與二氧化硫反應的結果畫在 Fig.3。由圖中可看出溫度對吸收劑與二氧化硫反應的影響並不明顯，差異均在實驗誤差(2%)以內。

二氧化硫濃度(500~5000ppm)對反應的影響，可由 Fig.4 看出，在相對溼度 70%下，雖然二氧化硫有 10 倍的變化，但反應量隨濃度之升高只有些微升高，在反應初期(7.5 分鐘以前)最大與最小濃度之轉化率差異分別為 10%(氫氧化鈣/煅砂)與 7%(氫氧化鈣/飛灰)，而在 7.5 分鐘以後，差異變小，約在 4%左右。若將相對溼度提升至 80%，則濃度之影響變為較明顯。故在相對溼度小於 70%下，吸收劑與二氧化硫的反應受二氧化硫濃度的影響不大。

相對溼度對二種吸收劑反應的影響列分別在 Fig.5 與 Fig.6 中。由圖中可看出，反應受相對溼度的影響非常顯著，吸收劑的反應初期速率及較長反應時間所得轉化率皆隨著相對溼度的增加而增加。

4.3 反應動力學分析

氫氧化鈣/煅砂與氫氧化鈣/飛灰(70/30 wt. ratio)吸收劑與二氧化硫之反應為初期反應速率很快，然後反應速率驟減，並且受相對溼度影響顯著，受溫度與二氧化硫濃度影響輕微，此結果與氫氧化鈣與二氧化硫(Ho, 1987; Ho et al., 1996)或氫氧化鈣與二氧化碳(Shih et al., 1999)反應結果相同。由先前之動力學研究發現，表面覆蓋模式(Surface Coverage Model)最適合用來描述 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 與 SO_2 或 CO_2 之反應動力學，即：

$$X = \frac{1}{k_2} [1 - \exp(-k_1 k_2 t)] \dots\dots\dots(1)$$

式(1)中的 t 為時間， k_1 為反應速率常數， k_2 為表面積減退常數。將式(1)處理實驗數據可求得 k_1 和 k_2 ； k_2 為最終轉化率的倒數，可由實驗數據直接求得。式(1)計算所得的轉化率與實驗值之間的平均標準偏差分別為 0.03(煆砂)與 0.02(飛灰)，與本實驗之誤差(0.02)約相等。吸收劑之 k_1 、 k_2 與溫度(T)、 SO_2 濃度(y)和相對溼度(RH)的關係分別如下：

$$k_1 = 0.18y^{0.06} e^{1.45RH} e^{-374/T} \dots\dots\dots(2)$$

$$k_2 = 1.39y^{-0.01} RH^{-0.63} e^{-102/T} \dots\dots\dots(3)$$

與

$$k_1 = 0.414y^{0.066} e^{2.47RH} e^{-1022/T} \dots\dots\dots(4)$$

$$k_2 = 2.08y^{-0.011} RH^{-0.84} e^{-143/T} \dots\dots\dots(5)$$

式(2)和(3)及(4)和(5)分別為氫氧化鈣/煆砂和氫氧化鈣/飛灰 (70/30 wt. ratio)吸收劑的 k_1 和 k_2 。

Figs.3~6 為氫氧化鈣/煆砂與氫氧化鈣/飛灰 (70/30 wt. ratio)吸收劑利用上述式子計算所得轉化率與實驗數據的比較圖，可看出模式預測值與實驗值吻合程度相當好。

五、結論

氫氧化鈣/煆砂與氫氧化鈣/飛灰吸收劑與二氧化硫反應鈣之初期轉化速率與最終利用率，隨鈣含量之減少而增加；重量配比为 70/30 時有最佳的二氧化硫捕捉率。其反應性的提高是吸收劑含有矽酸鈣水合物使吸收劑比表面積和孔隙體積增加。

相對溼度是影響氫氧化鈣/煆砂與氫氧化鈣/飛灰吸收劑和二氧化硫反應最重要的參數，相對溼度愈高則反應速率及氫氧化鈣利用率愈高。其反應動力學可以表面覆蓋模式來描述。

飛灰的回收利用，除能提高氫氧化鈣的利用率、節省氫氧化鈣的使用外，亦可減少

飛灰的廢棄量和處理成本。

六、成果自評

本研究按原計劃完成，達成預期目標。主要成果為找到氫氧化鈣/飛灰吸收劑的最佳製備條件，此成果具有應用的價值；其次是反應動力學模式的導出，此成果可在學術期刊發表。

七、參考文獻

Ho, C. S., "Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Fly Ash/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Slurry with SO_2 ", MS Thesis, National Taiwan University, Taipei, Taiwan R.O.C (1987).

Ho, C. S., and S. M. Shih, "Ca(OH)₂/Fly Ash Sorbents for SO_2 Removal", Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1130 (1992).

Ho, C. S., S. M. Shih, and C. D. Lee, "Influence of CO_2 and O_2 on the Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under Spray-Drying Flue Gas Desulfurization Conditions", Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3915 (1996).

Jozewicz, W., and G. T. Rochelle, "Fly Ash Recycle in Dry Scrubbing", Environ. Prog., 5, 219 (1986).

Martinez, J. C., J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, and J. Querol, "Reactivation of Fly Ash and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Mixtures for SO_2 Removal of Flue Gas", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2143 (1991).

Shih, S. M., C. S. Ho., Y. S. Song, and J. P. Lin, "Kinetics of the Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with CO_2 at Low Temperature", Ind. Eng. Chem. Res, 38, 4, 1317(1999).

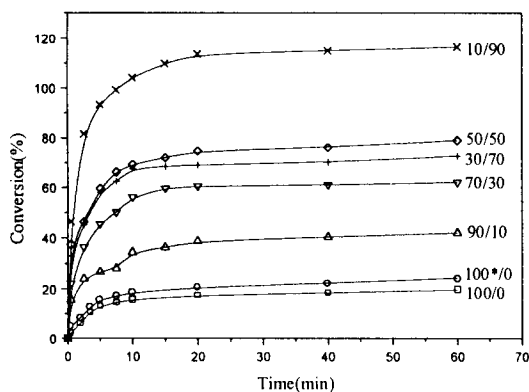


Fig. 1 Effect of Ca(OH)_2 /fly ash weight ratio on the conversion of Ca(OH)_2 for the sulfation of Ca(OH)_2 /fly ash sorbent.
Slurrying conditions: 65°C , $\text{L/S}=10/1$, 16h.
Sulfation conditions: 60°C , 70%RH, 1000ppm SO_2 .
*slurried

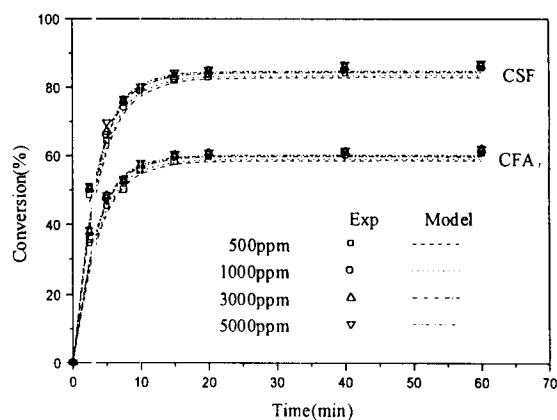


Fig. 4 Comparison between experimental results and model predictions for the reaction of sorbents with SO_2 . Effect of SO_2 concentration.
Reaction conditions: 60°C , 70%RH.
CSF: Ca(OH)_2 /silica fume(70/30 wt. ratio).
CFA: Ca(OH)_2 /fly ash(70/30 wt. ratio).

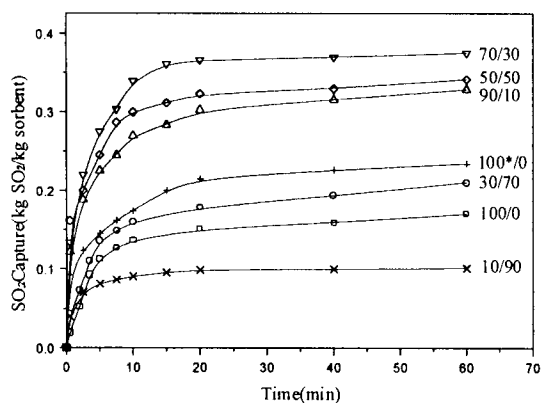


Fig. 2 Effect of Ca(OH)_2 /fly ash weight ratio on the SO_2 capture for the sulfation of Ca(OH)_2 /fly ash sorbent.
Slurrying conditions: 65°C , $\text{L/S}=10/1$, 16h.
Sulfation conditions: 60°C , 70%RH, 1000ppm SO_2 .

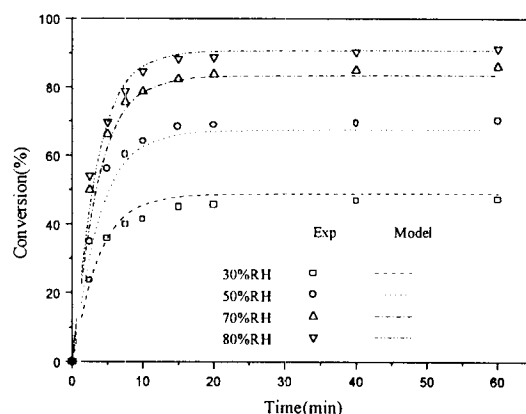


Fig. 5 Comparison between experimental results and model predictions for the reaction of Ca(OH)_2 /silica fume(70/30 wt. ratio)sorbent. Effect of relative humidity.
Reaction conditions: 60°C , 1000ppm SO_2 .

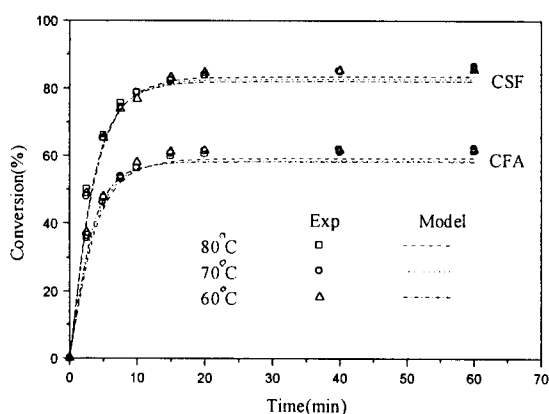


Fig. 3 Comparison between experimental results and model predictions for the reaction of sorbents with SO_2 . Effect of temperature.
Reaction conditions: 70%RH, 1000ppm SO_2 .
CSF: Ca(OH)_2 /silica fume(70/30 wt. ratio).
CSA: Ca(OH)_2 /fly ash (70/30 wt. ratio).

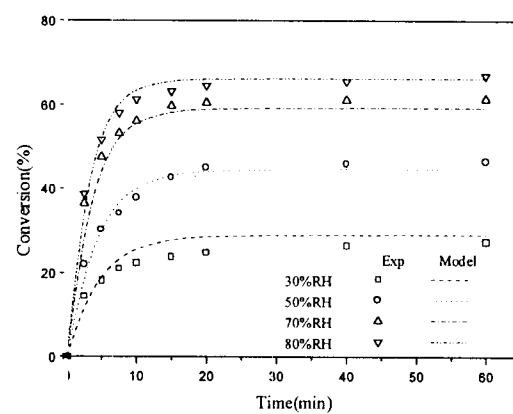


Fig. 6 Comparison between experimental results and model predictions for the reaction of Ca(OH)_2 /fly ash(70/30 wt. ratio)sorbent. Effect of relative humidity.
Reaction conditions: 60°C , 1000ppm SO_2 .