

爐石/氫氧化鈣吸收劑吸收二氧化硫之研究

Absorption of SO₂ by Iron Blast Furnace Slag/Hydrated Lime Sorbents

計畫編號：NSC 90-2211-E-002-036

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 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

計畫參與人員：劉瓊芳,張耿豪,李岳陽 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

本研究以煉鐵高爐之爐石與氫氧化鈣製備爐石/氫氧化鈣吸收劑，探討其用來吸收煙道氣中二氧化硫的反應，以評估其用在乾式或半乾式煙道氣除硫法的可行性。研究探討爐石/氫氧化鈣重量配比、爐石粒徑、水/固比、漿化溫度與漿化時間等製備條件對吸收劑與二氧化硫反應之能力的影響，以求得爐石/氫氧化鈣吸收劑之最佳製備條件。

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 by sorbents prepared from iron blast furnace slag and hydrated lime has been studied with the aim to evaluate the feasibility of using these sorbents in dry or semi-dry flue-gas desulfurization processes. The effects of sorbent preparation conditions, such as slag particle size, slag/hydrated lime wt. ratio, liquid/solid wt. ratio, slurring temperature and slurring time, on the reactivities of sorbents toward SO₂ were investigated, and the optimal preparation conditions were identified.

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產生。利用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，將燃煤所產生的飛灰加入氫氧化鈣所製備的吸收劑，可有效地增加吸收劑吸硫能力及氫氧化鈣利用率[1, 2, 3, 4, 5]。飛灰是一種卜若蘭物質(Pozzolan)，含有相當比例的非結晶二氧化矽和氧化鋁，在水存在下會與 Ca(OH)₂ 反應(Pozzolan Reaction)而生成如水泥成分的矽酸鈣水合物(Calcium Silicate Hydrates)，此生成物為箔

片狀或纖維狀物質[6]。含有矽酸鈣水合物的吸收劑具有較 Ca(OH)₂ 為大的比表面積和孔隙體積，以及較高的 SO₂ 捕捉能力。

煉鐵高爐所產生的爐石，其成分與飛灰類似，亦是一種卜若蘭物質，可以如飛灰一樣，與氫氧化鈣混合製備出除硫吸收劑，但此一用途之研究，文獻上尚不多[7]。以爐石製備吸收劑，不但可以降低除硫之成本，亦可以減少爐石之廢棄量和處置成本。本研究針對此種吸收劑探討其吸硫能力和最佳製備條件。

三、實驗方法

煉鐵高爐爐石(BFS)取自中聯爐石公司，有兩種細度。高細度爐石成分為：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。一般細度爐石成分為：41.32%CaO, 34.29%SiO₂, 14.52%Al₂O₃, 6.77%MgO, 0.18%Fe₂O₃, 0.44%SO₃, 0.64%燒失量, 1.83%鹽基度, 0.23%硫化物硫；比表面積為 1.2 m²/g；平均粒徑為 7.9 μm。除特別註明外，吸收劑是以高細度爐石製備。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：將去離子水和固體試料依預定的水/固比(L/S)和爐石/氫氧化鈣之重量比(BFS/HL)秤取其重量，放入 250ml PP 三角錐瓶，密封瓶口；將三角錐瓶置於恆溫槽中，在預定的泥漿溫度下，以磁石攪拌器攪拌泥漿至預定的時間；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。詳細裝置和程序參見[4]。每次實驗取 30-40 mg 吸收劑。反應氣體為 SO₂, N₂, H₂O 之混合氣，前二種氣體由鋼瓶提供，水氣則由蒸發器產生；實驗所用總氣體流量約 4 L/min(STP)。吸收劑反應後之鈣利用率(X)與 SO₂ 捕捉率(SC)由 EDTA 滴定(測定總鈣量)和碘滴定(測定 CaSO₃ · 1/2H₂O 生成量)求得[8]。

四、結果與討論

1. SEM 觀察

由 Fig.1(a)可看出，爐石顆粒表面光滑，形狀不規則。經過漿化之爐石，如 Fig.1(b)所示，顆粒表面有薄的箔片形成並附著小顆粒。由 Fig.1(c)可看出爐石/氫氧化鈣(30/70 wt. ratio)吸收劑顆粒為多孔性固體，其箔片狀物質即為矽酸鈣水合物。爐石/氫氧化鈣(30/70 wt. ratio)吸收劑反應 1 小時後，如 Fig.1(d)所示，多孔性顆粒變得較為緻密，箔片亦較厚。

2. BET 比表面積

爐石原料之比表面積為 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ ，爐石經漿化、乾燥後之試樣的比表面積增大為 $17.1\text{ m}^2/\text{g}$ ，這是由於爐石中的 CaO 與 SiO_2 形成具有較高比表面積的箔片狀的矽酸鈣水合物(Fig.1(b))所致。由 Fig.2 可看出，不同重量配比的爐石/氫氧化鈣(65°C ， $\text{L/S}=10/1$ ，16h)吸收劑的比表面積皆大於爐石與氫氧化鈣，且在重量配比为 50/50 時，比表面積($32.6\text{ m}^2/\text{g}$)最大。爐石/氫氧化鈣(30/70 wt. ratio)吸收劑在溫度為 25，65，與 85°C 下漿化 16 小時之比表面積分別為 22.3，28.9， $31.1\text{ m}^2/\text{g}$ ；在溫度 65°C 下漿化 25 分鐘，4 小時，32 小時之比表面積分別為 26.8，28.4， $30.9\text{ m}^2/\text{g}$ ，這顯示了較高的漿化溫度與較長的漿化時間下可得較高比表面積的吸收劑。

3. 孔隙結構

含爐石之吸收劑之吸附/脫附等溫線類型不隨製備條件而異都類似 Type IV 吸附/脫附等溫線，Hysteresis 現象屬於 H3 型，顯示其孔隙為裂縫形。由 Fig.3 可看出，爐石原料的孔隙體積很小，氫氧化鈣較大；爐石漿化 16 小時乾燥後與爐石/氫氧化鈣(30/70 wt. ratio)吸收劑，因有矽酸鈣水合物生成，孔隙體積大幅提昇，其中以中孔隙(2-50 nm)的體積提昇最為顯著，微孔隙體積很小。

4. 成分分析

由 Fig.4 之 XRD 圖形，可看出爐石漿化前後皆含有碳酸鈣，此外，皆為非結晶物質。Fig.5(a)之 XRD 尖峰顯示爐石/氫氧化鈣(30/70 wt. ratio)吸收劑中，含有氫氧化鈣、碳酸鈣與 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate, $2\theta=11.67^\circ$ ， 23.49°)；矽酸鈣水合物之特性尖峰在圖中並未發現，這是因為矽酸鈣水合物為不良結晶之故[6]。Fig.5(b)為吸收劑硫酸化後之 XRD 圖，可看到亞硫酸鈣的特性尖峰出現。

亞硫酸鈣、氫氧化鈣與吸收劑硫酸化前後的紅外線吸收光譜如 Fig.6 所示。由圖中可看出，爐石/氫氧化鈣吸收劑除了具有與原料試藥相同的官能基吸收帶外，另有 Si-O 拉伸吸收帶，由此可證明矽酸鈣水合物的存在。硫酸化後之吸收劑可觀察到 SO_3 的吸收帶。

5. 吸收劑製備條件對吸收劑與二氧化硫反應的影響

Figs.7-10 為在不同製備條件下所製得的爐石/氫氧化鈣吸收劑，與 SO_2 在 60°C ，70%RH，1000ppm SO_2 的條件下反應 1 小時，所得的吸收劑之鈣利用率與 SO_2 捕捉率的結果。

由 Fig.7 可知，爐石原料粒徑較小，爐石/氫氧化鈣吸收劑之鈣利用率與 SO_2 捕捉率較高。吸收劑之鈣利用率與 SO_2 捕捉率隨爐石/氫氧化鈣重量配比變化，在重量配比为 30/70 達到最大值；針對高細度爐石/氫氧化鈣，其值分別為 0.70 和 0.45 kg SO_2/kg sorbent。高細度爐石/氫氧化鈣吸收劑之鈣利用率和 SO_2 捕捉率分別在重量配比为 97/3 和 92/8 時與純氫氧化鈣相同(0.20, 0.17 kg SO_2/kg sorbent)；一般細度爐石/氫氧化鈣吸收劑則分別在 95/5 和 90/10 時與純氫氧化鈣相同。重量配比低於上述值時，吸收劑之反應性均較氫氧化鈣高。此種吸收劑在製備過程中有矽酸鈣水合物生成，其箔片狀結構使吸收劑的比表面積增加，但吸收劑的反應性並不完全正比於其表面積(Fig.2)，這可能是一方面 SO_2 未能進入細小孔隙反應，另一方面殘留的氫氧化鈣之反應性較矽酸鈣水合物高。所以在吸收劑爐石含量極高時，雖產生高比表面積之矽酸鈣水合物，但其鈣利用率與 SO_2 捕捉率並不高。

由 Fig.8 圖中可看出，爐石/氫氧化鈣(30/70 wt.ratio)吸收劑之鈣利用率與 SO_2 捕捉率隨漿化溫度的升高而增加，但在 65°C 以後變化便不明顯。水/固比對爐石/氫氧化鈣(30/70 wt.ratio)吸收劑之鈣利用率與 SO_2 捕捉率的影響，由 Fig.9 可看出，水/固比為 5/1 所得的值略小，其餘水/固比(10/1-20/1)的結果差異在實驗誤差(± 0.02)以內。

由 Fig.10 可看出，吸收劑之鈣利用率與 SO_2 捕捉率隨漿化時間增長而增加，但增幅隨著變小；由 25 分鐘至 16 小時，鈣利用率增加 0.10，由 16 小時至 32 小時，只增加 0.02。

五、結論

爐石/氫氧化鈣吸收劑在重量配比小於 90/10 以下時，其鈣利用率與 SO_2 捕捉率較純氫氧化鈣為高，可適合作為乾式或半乾式煙道氣除硫程序之吸收劑。此種吸收劑為含有箔片狀矽酸鈣水合物之多孔性顆粒。其反應性與吸收劑物理性質(比表面積、孔隙結構)及爐石/氫氧化鈣重量配比有關。其物理性質則與重量配比及爐石粒徑、水/固比、漿化溫度和漿化時間等製備條件有關。爐石/氫氧化鈣吸收劑與二氧化硫反應之鈣利用率與 SO_2 捕捉率在重量配比为 30/70 時達到最高，其值遠高於純氫氧化鈣之值；此二值亦隨爐石原料細度、漿化溫度、水/固比和漿化時間之增加而增加，但在溫度 65°C ，水/固比 10/1 和漿化時間 16 小時之後，其增加量不顯著。

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] Jozewicz, W. and G. T. Rochelle, *Environ. Prog.*, 5, 219, (1986).
- [2] Ho, C. S., "Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Fly Ash/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Slurrying with SO_2 ", MS Thesis, National Taiwan University, Taipei, Taiwan R. O. C. (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] Taylor, H. F. W., "The Chemistry of Cement", Vol. I & II, Academic Press, London (1964).
- [7] Brodnax, L. F. and G. T. Rochelle, *J Air Waste Manage*, 50, 1655, (2000).
- [8] 劉瓊芳, "氫氧化鈣/煙矽與氫氧化鈣/飛灰吸收劑與二氧化硫反應之動力學研究," 國立臺灣大學化學工程研究所碩士論文, (1999).

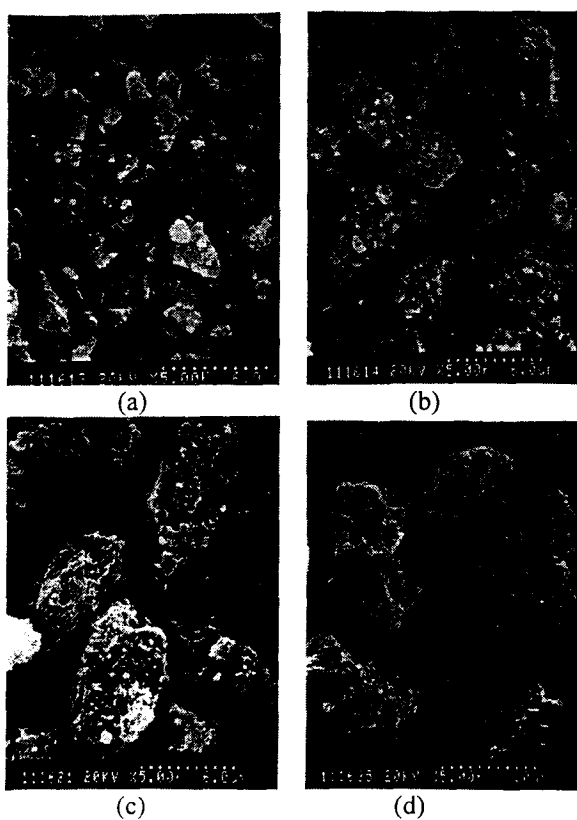


Fig.1 SEM micrographs of (a) blast furnace slag; (b) slurried blast furnace slag; (c) BFS/HL (30/70 wt. ratio) sorbent; (d) BFS/HL (30/70 wt. ratio) sorbent reacted at 60°C, 70%RH, and 1000 ppm SO_2 for 1h. Slurrying conditions of samples of (b), (c), and (d): 65°C, L/S=10/1, and 16h.

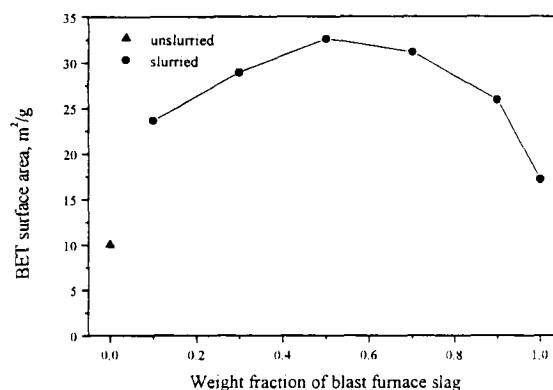


Fig.2 Effect of weight fraction of blast furnace slag on the surface area of BFS/HL sorbent; slurrying conditions: 65°C, L/S=10/1, and 16h.

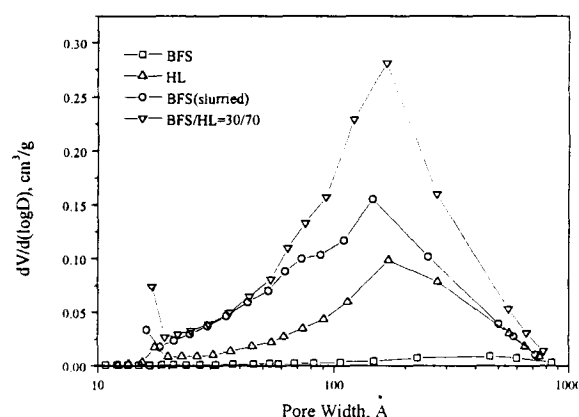


Fig.3 Pore volume distribution of BFS, HL, BFS(slurried), and BFS/HL(30/70 wt. ratio) sorbent; slurrying conditions: 65°C, L/S=10/1, and 16h.

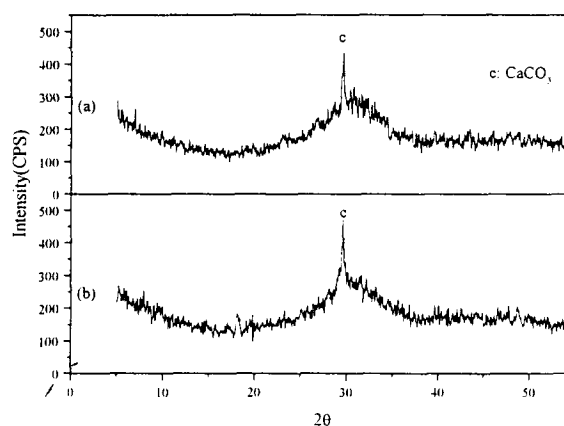


Fig.4 XRD patterns of (a) BFS and (b) BSF slurried at 65°C, L/S=10/1, and 16h.

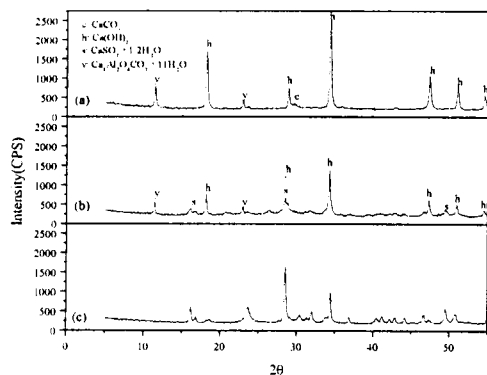


Fig.5 XRD patterns of (a) BFS/HL (30/70 wt. ratio) sorbent, (b) BFS/HL (30/70 wt. ratio) sorbent reacted at 60°C, 70%RH, and 1000 ppm SO₂ for 1h, and (c) CaSO₃ · 1/2H₂O.

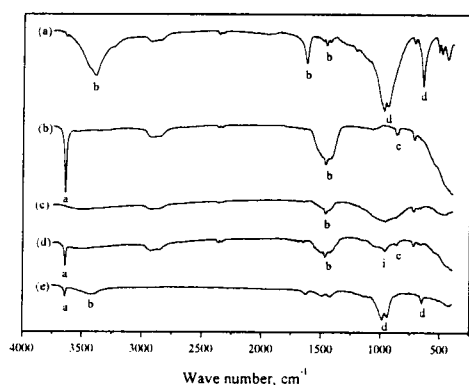


Fig.6 IR spectra of (a) CaSO₃ · 1/2H₂O, (b) Ca(OH)₂, (c) BFS, (d) BFS/HL (30/70 wt. ratio) sorbent, and (e) BFS/HL (30/70 wt. ratio) sorbent reacted at 60°C, 70%RH, and 1000 ppm SO₂ for 1h. (a: CaO-H, b: H₂O, c: O-H, d: SO₃, e: Si-O(silicate) stretching)

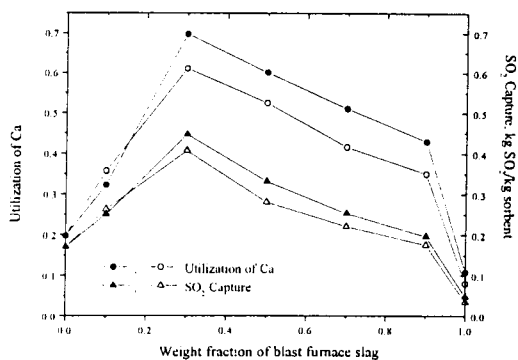


Fig.7 Effects of weight fraction and particle size of blast furnace slag on the utilization of Ca and the SO₂ capture for BFS/HL sorbents; slurring conditions: 65°C, L/S=10/1, and 16h; reaction conditions: 60°C, 70%RH, and 1000 ppm SO₂ for 1h. (solid symbol for d_p=5.9 μm, hollow for 7.9 μm)

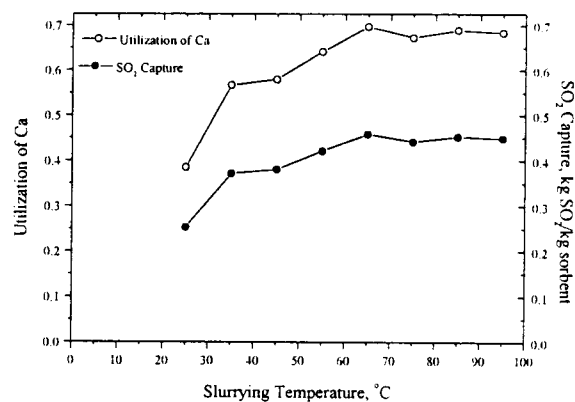


Fig.8 Effect of slurring temperature on the utilization of Ca and the SO₂ capture for BFS/HL(30/70) sorbents; slurring conditions: L/S=10/1 and 16h; reaction conditions: 60 °C, 70%RH, and 1000 ppm SO₂ for 1h.

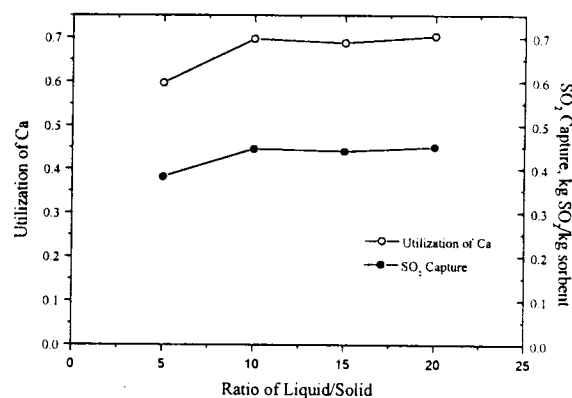


Fig.9 Effect of liquid/solid weight ratio on the utilization of Ca and the SO₂ capture for BFS/HL(30/70) sorbents; slurring conditions: 65°C and 16h; reaction conditions: 60°C, 70%RH, and 1000 ppm SO₂ for 1h.

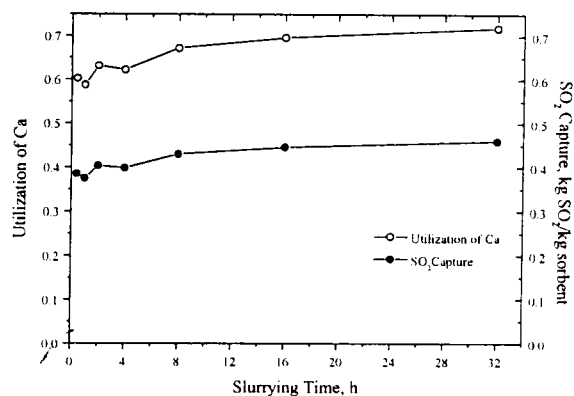


Fig.10 Effect of slurring time on the utilization of Ca and the SO₂ capture for BFS/HL(30/70) sorbents; slurring conditions: 65°C and L/S=10/1; reaction conditions: 60°C, 70%RH, and 1000 ppm SO₂ for 1h.