

# 排煙脫硫系統吸收劑最佳反應能力研究

李崑敏\* 吳振成\*\*

## 一、前　　言

近年來工業發展造成台灣地區空氣品質每況愈下，其中燃料燃燒所產生氮氧化物( $\text{NO}_x$ )及硫氧化物( $\text{SO}_x$ )為形成酸雨主要來源，有鑑於此，台灣電力公司為改善火力發電廠之廢氣排放品質，不惜投下巨資，興建排煙脫硫系統(簡稱 FGD)，以有效去除煙道氣中之二氧化硫，減低空氣污染。然 FGD 方法很多，依吸收劑及反應產物不同而分，主要有1. 濕式石灰石／石灰脫硫法(吸收劑為 $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$ )。2. 氧化鎂脫硫法(吸收劑為 $\text{MgO}$ )。3. 噴灑乾燥法(吸收劑為 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{CaO}$ )。4. 雙鹼法(吸收劑為 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 和 $\text{CaO}$ )。5. Wellman-Lord法(吸收劑為 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{NaOH}$ )。6. 海水／石灰法(吸收劑為海水及 $\text{CaO}$ )<sup>1,2,3</sup>。

據台電委託顧問公司調查，台灣地窄人多，可供大量廢棄物掩埋之土地有限，且台灣東部蘇澳及中央山脈東斜面盛產品質優良，價廉之結晶石灰岩可供作吸收劑，而副產物石膏可供國內水泥業，石膏板業等使用<sup>4</sup>，因此台電興達電廠選擇濕式石灰石－石膏排煙脫硫系統。

排煙脫硫效率高低影響操作費用、設備結垢、腐蝕，石膏純度<sup>5</sup>，而影響濕式石灰石－石膏排煙脫硫系統效率之主要因素為二氧化硫氣體擴散及吸收劑溶解，前者須改善吸收塔內部設備，以增加氣－液接觸面積，延長接觸時間或增加液／氣循環比<sup>6</sup>。後者則與石灰石礦區，組成，結晶構造，反應條件有密切關係<sup>7</sup>，國內所產石灰石尚無使用於 FGD 之研究報告，因此本研究即為配合台電新裝設之 FGD 設備，探討國產石灰石最佳反應條件，由於石灰石在水中溶解度很低，而石灰石反應能力與其溶解速率有相當的關係，所以本實驗即模擬 FGD 狀況，逐步探討二氧化硫去除率與石灰石溶解速率之關係，以得到石灰石最佳反應能力。

## 二、排煙脫硫化學理論

在濕式洗滌過程中， $\text{SO}_2$  被吸收與石灰／石灰石反應產生固體亞硫酸鈣或硫酸鈣，所發生的反應包含三種：

\*興達發電廠環保股長

\*\*國立成功大學化學研究所教授

1. 氣-液反應。2. 液-液離子交互反應。3. 液-固反應。

整個反應  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{SO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  平衡相關性如圖 1<sup>9</sup>；而三種反應之原理基礎如下：

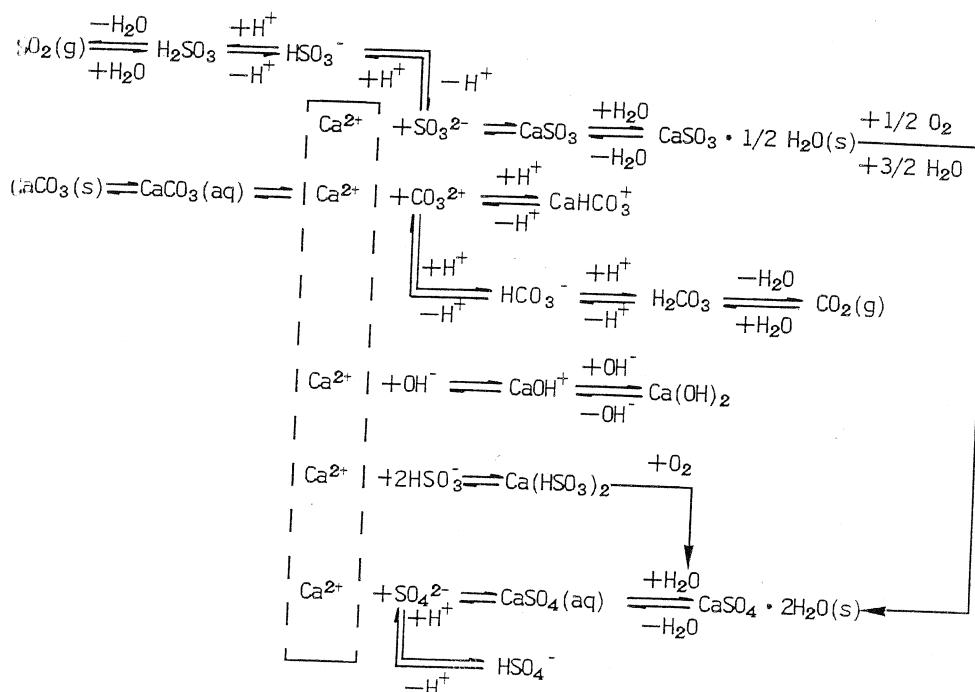


圖 1  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{SO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  相關平衡圖

## 2.1 氣-液反應 ( $\text{SO}_2$ 被液體吸收)

氣態  $\text{SO}_2$  被漿液吸收，包括  $\text{SO}_2$  分子從氣相轉移至液相，此轉移發生在氣相和液相之間之界面，且僅  $\text{SO}_2$  分子與界面接觸，質量轉移經氣-液界面通常可用雙膜理論說明。

按照表面更新理論<sup>10,11</sup>，對於  $\text{SO}_2$  物種整個成份其質量與電荷平衡式如下：

### 1. 質量平衡

$$\begin{aligned} D(\text{S}\text{O}_2) \frac{d^2[\text{SO}_2]}{dx^2} + D(\text{HSO}_3^-) \frac{d^2[\text{HSO}_3^-]}{dx^2} + D(\text{SO}_3^{2-}) \frac{d^2[\text{SO}_3^{2-}]}{dx^2} \\ = \frac{d[\text{SO}_2]}{dt} + \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} + \frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} \end{aligned} \quad (1)$$

### 2. 電荷平衡

$$\begin{aligned} D(\text{H}^+) \frac{d^2[\text{H}^+]}{dx^2} - D(\text{HSO}_3^-) \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dx} - 2D(\text{SO}_3^{2-}) \frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dx} \\ = \frac{d[\text{H}^+]}{dt} - \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt} - 2\frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} \end{aligned} \quad (2)$$

至界層條件， $x=0$ ， $[\text{SO}_2] = [\text{SO}_2]_i$

$$D(\text{H}^+) \frac{d[\text{H}^+]}{dx} - D(\text{HSO}_3^-) \frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dx} - 2D(\text{SO}_3^{2-}) \frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dx} = 0 \quad (3)$$

令  $\alpha = \frac{d[\text{H}^+]}{dt}$ ， $[\text{SO}_2] = [\text{SO}_2]_0$ ， $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0$

$$\text{SO}_2 \text{ 吸收速率}，N = K_{La} \cdot \phi ([\text{SO}_2]_i - [\text{SO}_2]_0) \quad (4)$$

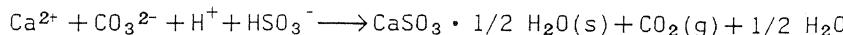
近似表面更新理論，增加因素

$$\phi = 1 + [\sqrt{D(HSO_3^-)}([HSO_3^-]_i - [HSO_3^-]_0) + \sqrt{D(SO_3^{2-})}([SO_3^{2-}]_i - [SO_3^{2-}]_0)] / [\sqrt{D(SO_2)}([SO_2]_i - [SO_2]_0)]$$

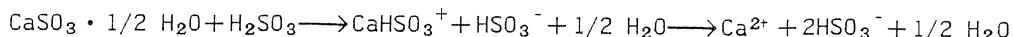
## 2.2 液相化學

化學物種以正負離子或中性電荷(離子對)存在於洗滌液中，例如Ca在洗滌液中可能是以Ca<sup>2+</sup>或離子對，如CaSO<sub>3</sub><sup>+</sup>，CaHSO<sub>3</sub><sup>+</sup>，CaOH<sup>+</sup>，Ca(OH)<sub>2</sub>，CaCO<sub>3</sub>，CaCl<sup>+</sup>，CaCl<sub>2</sub>，CaHC<sub>0</sub><sub>3</sub><sup>+</sup>和CaSO<sub>4</sub>存在，在洗滌塔吸收過程，溶解Ca<sup>2+</sup>和H<sup>+</sup>，HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>，反應如下：

依下列方程式反應



在石灰石不足情況下，CaSO<sub>3</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O固體物依下列方程式和H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>反應：



如此產生HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>而抑制SO<sub>2</sub>吸收。

## 2.3 液—固反應

在濕式洗滌過程中，碳酸鈣、碳酸鎂應溶於洗滌液，而亞硫酸鈣、硫酸鈣應在反應槽中沉澱，因此須控制影響沉澱和溶解的條件，以維持SO<sub>2</sub>去除效率，也就是必須有足夠Ca<sup>2+</sup>和SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>離子在液體中發生反應。

石灰石溶解度和它的可利用鹼度是影響SO<sub>2</sub>去除的一個影響石灰石溶解度之重要因素，而有石灰石粒徑、溫度、溶液組成(pH, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度，緩衝添加劑濃度)及石灰石粒子結晶構造和其它可溶物(Mg、Na)濃度對鹼度貢獻石灰石溶解度與效率有直接關係，其重要指標為吸收劑比或吸收劑利用率，吸收劑比為吸收劑飼入系統之鈣摩耳數和二氧化硫去除摩耳數之比。

吸收劑利用率 = SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 摩耳數 / Ca<sup>2+</sup> 摩耳數

石灰石溶解也可應用質量轉移模式來說明<sup>12</sup>，此模式是結合薄膜理論與平衡快速化學反應，在薄膜理論中指出，在石灰石四周表面有一層靜止液體薄膜存在，相鄰液體薄膜的整體溶液(bulk solution)，假設有良好的混合與平衡，含鈣與碳酸鹽物種(species)，為了到達整體溶液，須從溶解的石灰石表面經薄膜擴散，同樣地，酸性物種經此薄膜朝向石灰石表面擴散，由於薄膜的存在，相鄰於石灰石表面的液體組成與整體溶液不同，此濃度的差異提供化學物種經薄膜擴散的驅動力。

計量化學上，石灰石表面鈣通量等於碳酸鹽通量<sup>13,14,15</sup>

$$D(Ca^{2+})d[Ca^{2+}]/dx + D(CaCO_3)d[CaCO_3]/dx = \\ D(CO_3^{2-})d[CO_3^{2-}]/dx + D(HCO_3^-)d[HCO_3^-]/dx + D(CaCO_3)d[CaCO_3]/dx \quad (6)$$

式中，

$$F(Ca^{2+}) = F(CO_3^{2-}) = \sum D_j \Delta(C_j) / \delta \quad (7)$$

$D_j$ =鈣或碳酸鹽各物種之擴散係數

$\Delta(C_j)$ =各物種在液-固界面與整體溶液之濃度差

$\alpha$ =薄膜厚度

1982年 Gary T.Rochelle 假設圓形石灰石粒子為單一粒徑，則在靜止溶液之質量轉移係數等於擴散係數和粒徑之比，其溶解速率可以表示如下<sup>16</sup>：

$$\frac{dV_p}{dt} = K \cdot V_p^{1/3} \quad (8)$$

$V_p = \pi \cdot d_p^3 / 6$ ，溶解速率常數  $K(\text{cm}^2/\text{sec})$  被定義為

$$K = 3.63D \cdot \Delta C \cdot \pi^{2/3} / \rho_p = 8 D \cdot \Delta C / \rho_p$$

所以石灰石溶解速率在穩定狀態之質量轉移示為

$$\frac{dV_p}{dt} = -2D \cdot \Delta C \cdot \pi \cdot d_p / \rho_p \quad (9)$$

石灰石  $\rho_p = 0.0278 \text{ g mole/cm}^3$

Sherwood Number  $Sh = K_c \cdot d_p / D$ ，對非常小粒徑或在靜止溶液中， $Sh = 2$ ，所以

$$\frac{dV}{dt} = -Sh \cdot (D \Delta C) \cdot \pi \cdot d_p / \rho_p \quad (10)$$

積分後，未溶解石灰石分率

$$f_j = -V/V_0 = (1 - kt/dp^2)^{3/2} \quad (11)$$

對於多分佈粒徑的石灰石，其總未溶解率<sup>16,17</sup>

$$f = \sum \phi_j \cdot f_j = \sum \phi_j \cdot (1 - kt/dj \cdot dj + 1)^{3/2} \quad (12)$$

式中，

$\phi_j$ =最初石灰石各粒徑間重量分率(%)

$dj$ ， $dj + 1$ 為相鄰的兩個粒徑

### 三、實驗裝置與程序

#### 3.1 設備裝置

設備裝置請參見圖 2 所示。

#### 3.2 實驗程序

##### 1. 石灰石溶解速率測定<sup>18,19,20</sup>

(1) 配置  $0.024\text{mol/l Na}_2\text{SO}_4$  和  $0.025\text{mol/l HCl}$  混合酸性洗滌液 ( $\text{pH}=2$ )。

(2) 以石灰石飽和部份酸性洗滌液。

(3) 注入飽和濾液至反應器。

(4) 加  $10.0$  克石灰石至反應器。

(5) 設定控制器在自動位置，以便隨時補充酸液控制  $\text{pH}$ 。

(6) 從開始每  $30$  分鐘收集樣品，各取  $50\text{ml}$  做為分析用。

- (7) 當收集4L流出液後（至少6小時）停止試驗。
- (8) 分析固體物和濾液樣品中不純物、鈣和鎂。
- (9) 改變條件，如不同石灰石，溫度( $30, 40, 50^{\circ}\text{C}$ )，pH(6.0, 5.6, 5.2)步覆上述步驟。

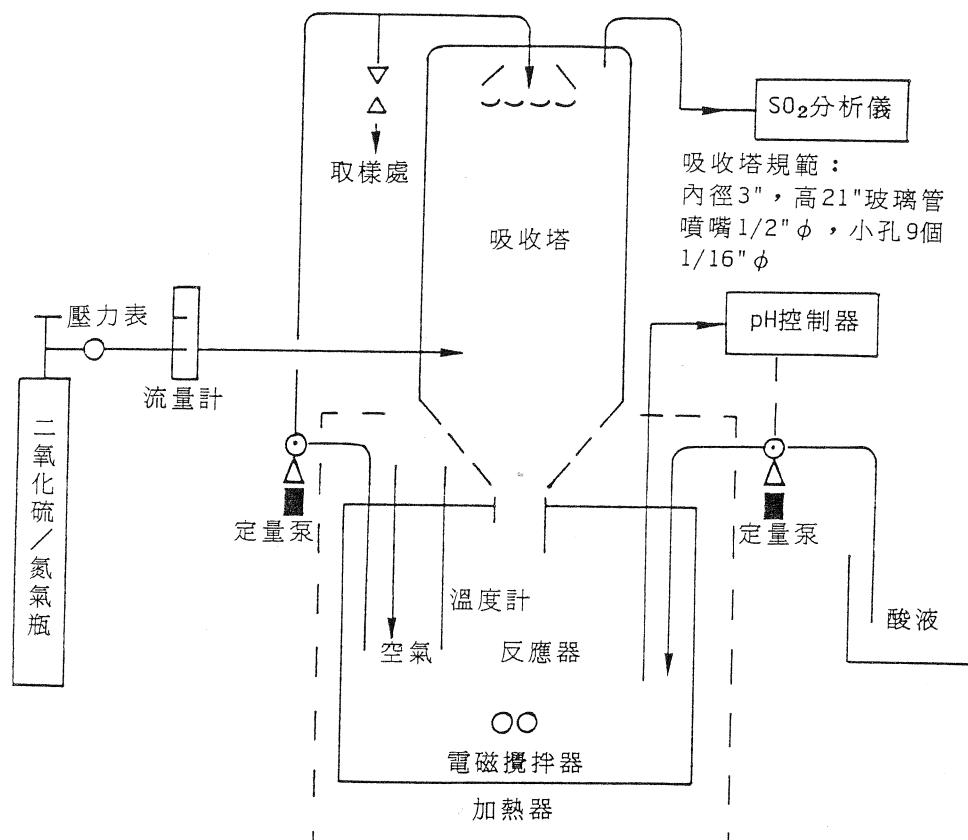


圖2 石灰石反應能力與二氧化硫去除效率測定裝置圖

## 2. 石灰石反應能力與二氧化硫去除效率測定

- (1) 打開 $\text{SO}_2/\text{N}_2$ 標準氣體瓶，調整壓力及流量，並直接經 $\text{SO}_2$ 分析儀，先測其濃度。
- (2) 反應器內裝3.0L純水，設定反應溫度及pH，並開始加溫，當溫度達設定值，加入10g石灰石並定速攪拌，立即起動酸液泵調整pH至設定值，起用pH控制器，pH控制在設定值。
- (3) 起動另一台計量泵，流量調整為 $30\text{ml}/\text{min}$ ，將石灰石漿液打至吸收塔頂端經噴嘴而下含 $1,800\text{ppm}$ ， $\text{SO}_2$ 標準氣體則由塔底通入，流量控制為 $1\text{L}/\text{min}$ 。在塔內與石灰石漿液逆向接觸，再由塔頂排出至 $\text{SO}_2$ 分析儀。 $(\text{L}/\text{G}=301/\text{m}^3)$
- (4) 反應其間，使用記錄器，記錄吸收塔出口 $\text{SO}_2$ 濃度。

- (5)反應其間，在取樣處可隨時取樣分析。
- (6)反應至沒有飼入酸液下，pH降至設定值而無法維持時，表示石灰石反應接近完全，即停止實驗（最多6小時），再以 $0.45\mu m$ 孔徑濾紙過濾，取濾液分析 $\text{Ca}^{2+}$  (EDTA滴定法)， $\text{SO}_3^{2-}$  (碘滴定法)， $\text{SO}_4^{2-}$  (離子層析法)<sup>18,23</sup>。
- (7)固體物經 $50^\circ\text{C}$ 乾燥12小時，再分析 $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{SO}_3^{2-}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ 。
- (8)改變反應條件，如pH、溫度、空氣流量等。
- (9)使用不同礦區石灰石依上述條件實驗。

#### 四、結果與討論

1.三種不同礦區之石灰石組成分析比較請參見表1，粒徑分析比較請參見表2。

表1 石灰石組成分析比較

組 成	廠 牌 礦 區	宜蘭A	蘇澳B	善化C
CaO (%)	花蓮大清水正德石礦	53.70	51.90	54.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		0.04	0.10	0.01
MgO (%)		0.96	1.12	0.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		0.03	0.09	0.13
其他不純物(%)		1.07	2.67	1.03

$$\text{平均粒徑依 } \bar{d_p} = 1/\sum_{j=1}^n (\phi_j / \bar{d_{p_j}}) \quad (13)$$

計算得三種石灰石粒徑在 $8.63\sim 10.68\mu m$ 之間。

$$\text{其表面依 } A_p = (6/\rho_p) \sum_{j=1}^n (\phi_j / \bar{d_{p_j}}) \quad (14)$$

$\bar{d_{p_j}} = [(d_{p_j}) + (d_{p_j} + 1)]/2$ ，計算得比表面積在 $0.253\sim 0.202\text{m}^2/\text{g}$ 之間。

2.溶解速率計算：以實驗記錄表3為例說明<sup>18,19,20</sup>

由反應時間T對Ca溶解比率作圖，可得一曲線關係，如圖3所示。

因此T與 $1-W_i/W_0$ 之數據適合幕次函數方程式 $1-W_i/W_0 = a(T)^b$  (15)

a, b均為常數方程式(15)取對數得

$$\ln(1-W_i/W_0) = \ln(a) + b \ln(T) \quad (16)$$

利用最小平方法原理解得a, b及曲線相關係數r。

表 2 石灰石粒徑分析比較

累積粒 徑(%)	廠 牌 礦 區	宜 蘭 A	蘇 澳 B	善 化 C
		花蓮大清水正德石礦	蘇澳台灣石粉礦場	花蓮和仁礦場
0.5 $\mu\text{m}$ 以下		0	0	0
1.0 $\mu\text{m}$ 以下		0.8	0.9	0
1.5 $\mu\text{m}$ 以下		1.6	1.5	1.5
2.0 $\mu\text{m}$ 以下		2.6	2.2	2.5
3.0 $\mu\text{m}$ 以下		5.2	3.5	5.0
4.0 $\mu\text{m}$ 以下		8.3	5.2	8.8
5.0 $\mu\text{m}$ 以下		11.9	6.5	12.8
6.0 $\mu\text{m}$ 以下		15.1	8.2	16.8
8.0 $\mu\text{m}$ 以下		22.3	10.1	24.6
10.0 $\mu\text{m}$ 以下		25.8	16.4	32.2
15.0 $\mu\text{m}$ 以下		38.9	33.1	51.1
20.0 $\mu\text{m}$ 以下		48.9	56.7	70.6
30.0 $\mu\text{m}$ 以下		68.5	79.5	83.9
40.0 $\mu\text{m}$ 以下		81.3	87.9	90.5
50.0 $\mu\text{m}$ 以下		88.7	92.6	94.2
60.0 $\mu\text{m}$ 以下		94.3	96.3	97.1
80.0 $\mu\text{m}$ 以下		100.0	100.0	100.0
表面 積( $\text{m}^2/\text{g}$ )		0.228	0.202	0.253

微分方程式(5)得  $-dW_i/dT = W_0 \cdot a \cdot b \cdot T^{b-1}$  (7)

$\text{CaCO}_3$  溶解速率(DR) =  $(-dW_i/dT)/W_i = (W_0 \cdot a \cdot b \cdot T^{b-1}) \cdot W_i$  (8)

如將  $1 - W_i/W_0$ , a, b 代入(5)得 T, 再將 a, b, T 代入(8)可得 DR

石灰石溶解實驗結果摘錄如表 4。

### 3. 粒徑對溶解速率之影響

1975年 Yong K.Kim<sup>23</sup>, 使用單一粒徑( $60 \mu\text{m}$ ,  $140 \mu\text{m}$ ,  $325 \mu\text{m}$ ) 同一樣品測石灰石溶解速率, 證明溶解速率與粒徑成反比, 本實驗所用的石灰石並未篩選粒徑大小, 而直接使用廠商所提供的多分佈(polydisperse)粒子, 由實驗顯示, 表面積愈大的石灰石, 其溶解速率愈快, 請參見圖 4。

表3 石灰石溶解速率實驗記錄表

實驗編號：NO.1  
攪拌速率：500rpm  
重量：10.0153g  
石灰石種類：B  
粒徑：0.202m<sup>2</sup>/g  
wt%不純物：4.98  
石灰石組成：wt%Ca：37.07  
wt%Mg：0.680  
pH：2.0±0.1  
酸液(mmol/L)：HCl：25  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：2.4  
體積：3 L  
反應溫度：50°C  
pH：6.00

反應時間(分)	酸液總時體積(mL)	體積差(mL)	鈣濃度(mg/L)	鈣溶解量△Ca(mg)	鈣剩餘量(mg)	鈣溶解率1-Wi/Wo
0	0	0	499	0	Wo=3,713	
30	1,320	1,320	491	653	Wi=3,059	0.17599
60	1,830	510	499	252	2,807	0.24398
90	2,310	480	512	243	2,564	0.30934
120	2,760	450	495	227	2,338	0.37037
150	3,165	405	504	202	2,135	0.42485
180	3,485	320	504	161	1,974	0.46829
210	3,715	230	503	116	1,858	0.49949
240	3,915	200	494	100	1,759	0.52634
270	4,115	200	487	98	1,660	0.55276
300	4,315	200	493	98	1,562	0.57916
330	4,465	150	485	73	1,489	0.59892
360	4,605	140	478	67	1,422	0.61707

a=0.0301913 溶解10% = 10min 60% = 315min

b=0.5197710 20% = 38min 70% = 423min

r=0.9974229 30% = 83min 80% = 547min

DR=0.0023462 40% = 144min 90% = 686min

(g/min/gCaCO<sub>3</sub>) 50% = 222min 100% = 841min

固體殘留物：3.8512g 最後固體物：wt%Ca : 35.1

wt%Mg : 1.38

wt%不純物 : 7.46

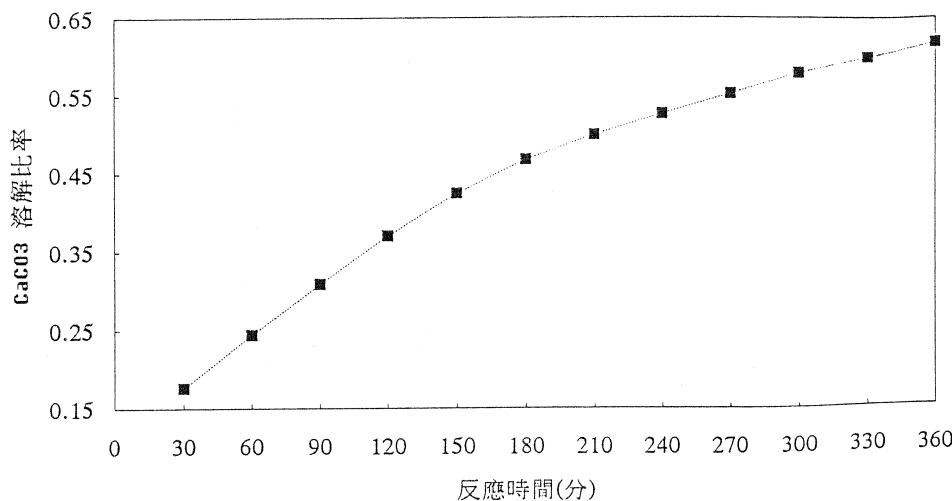
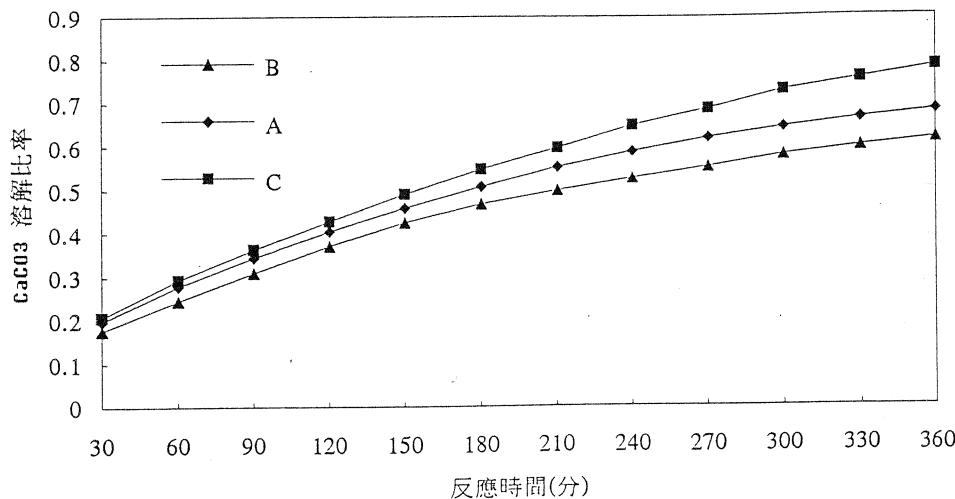
圖 3 CaCO<sub>3</sub>溶解比率與反應時間關係

圖 4 pH 6.0, 溫度50°C三種石灰石溶解比較

#### 4. pH對溶解速率之影響

碳酸鈣在吸收塔內操作pH範圍之溶解反應有下列三種型態：

- (1)  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
- (2)  $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
- (3)  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

本實驗為考慮實際操作設備材質問題，pH選擇5.2至6.0，反應式(3)較優先<sup>13,19</sup>，表示離子擴散和表面反應速率均影響溶解速率。圖5為pH對溶解速率的影響，以pH=6.0為基準，當pH降至5.6，其溶解速率增加1.23~1.45倍，pH降至5.2則增加2.12~2.36倍。

原因是： $H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$ ，pH值愈低， $[CO_3^{2-}]$ 減少， $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ 活性積減少，使得 $CaCO_3$ 較容易溶解。

表4 三種石灰石於不同溶解比率下之溶解速率(mg/min/g  $CaCO_3$ )

溶解比(%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	相關係數
B NO 1	51.7	13.6	6.24	3.59	2.35	1.64	1.22	0.95*	0.75	0.9974
	93.2	21.4	9.00	4.94	3.09	2.10	1.52	1.15	0.90	0.9984
	612	83.8	22.8	10.7	5.52	3.25	2.06	1.40	0.99	0.9409
	45.3	11.4	5.15	2.92	1.89	1.31	0.97	0.75	0.59	0.9994
	34.9	9.39	3.67	1.89	1.14	0.74	0.52	0.38	0.29	0.9982
A	64.4	16.7	7.64	4.35	2.82	1.98	1.46	1.13	0.90	0.9986
	163	33.5	13.2	6.83	4.08	2.69	1.89	1.40	1.06	0.9922
	677	86.2	26.4	11.7	5.99	3.50	2.22	1.50	1.06*	0.9747
	48.7	13.4	6.26	3.66	2.41	1.72	1.29	1.01	0.81	0.9981
	41.3	11.4	5.27	3.07	2.03	1.43	1.07	0.83	0.67	0.9969
C	66.9	18.7	8.94	5.30	3.56	2.53	1.91	1.50	1.21	0.9992
	182	36.3	14.4	7.35	4.39	2.89	2.02	1.48*	1.13*	0.9802
	1560	154	42.6	16.4	7.68	4.18	2.48	1.58*	1.06*	0.9302
	64.3	16.9	7.79	4.48	2.93	2.07	1.54	1.20	0.95	0.9990
	57.5	15.0	6.76	3.86	2.49	1.75	1.30	1.00	0.79	0.9988
備註：NO 1, 6, 11操作條件為pH=6.0，溫度=50°C										
NO 2, 7, 12操作條件為pH=5.6，溫度=50°C										
NO 3, 8, 13操作條件為pH=5.2，溫度=50°C										
NO 4, 9, 14操作條件為pH=6.0，溫度=40°C										
NO 5, 10, 15操作條件為pH=6.0，溫度=30°C										

##### 5. 溫度對溶解速率之影響

在相同pH 溫度由30°C增加至50°C時，溶解速率增加1.39~2.07倍，再根據實驗數據，將 $\ln(DR)$ 對 $1/T$ 作圖如圖6並依Arrhenius方程式計算各種石灰石反應活化能，按美國石灰石溶解之活化能依pH及礦區不同變化很大，可從1,400~14,000 cal/mol，本研究結果，在pH為6.0時，隨礦區不同其活化能也不一樣，為3,374至7,213 cal/mol，活化能較大的石灰石之溶解受溫度影響較大。

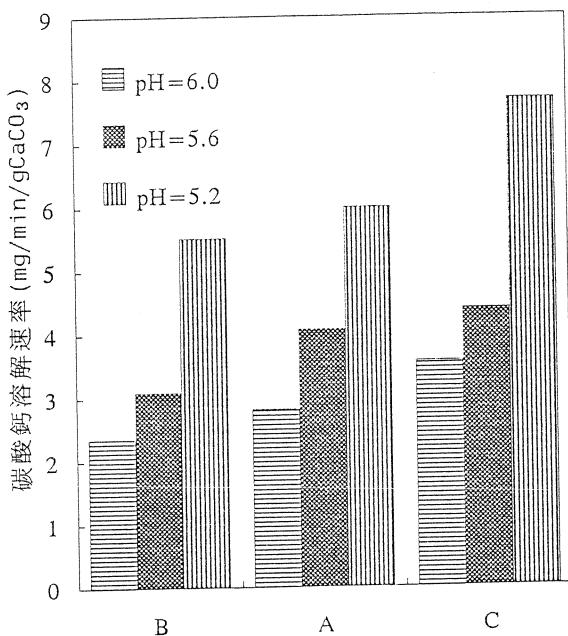


圖 5 pH對CaCO<sub>3</sub>溶解速率的影響

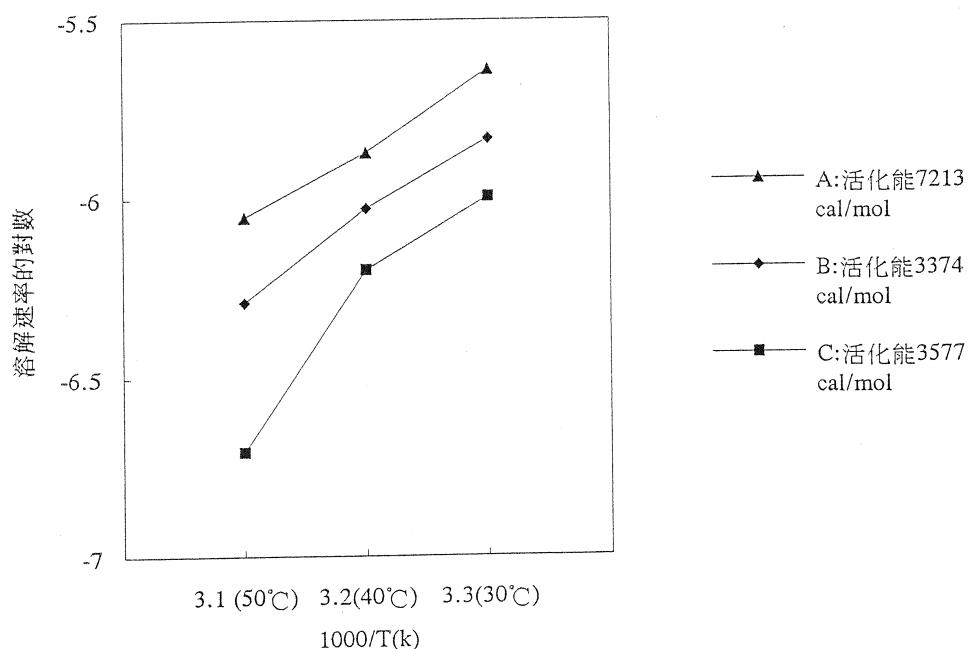


圖 6 溫度對溶解速率的影響

## 6. 石灰石反應能力與二氧化硫去除測定結果

### (1) 粒徑對二氧化硫吸收效率的影響

依圖7所示，pH為5.6，溫度40°C的條件下，二氧化硫逸出濃度與時間關係得知，在相同的反應條件下，二氧化硫吸收效率從78.12%增至90.29%，可能原因是，在pH一定時，吸收塔內反應性石灰石表面積一定，即1mole Ca<sup>2+</sup>與1mole SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>反應形成1mole CaSO<sub>3</sub>，本實驗中Ca<sup>2+</sup>溶解速率均比SO<sub>2</sub>被吸收的速率快，因此這三種石灰石對SO<sub>2</sub>吸收效率的不同與粒徑大小無關<sup>29</sup>，可能是地質的影響<sup>7</sup>。

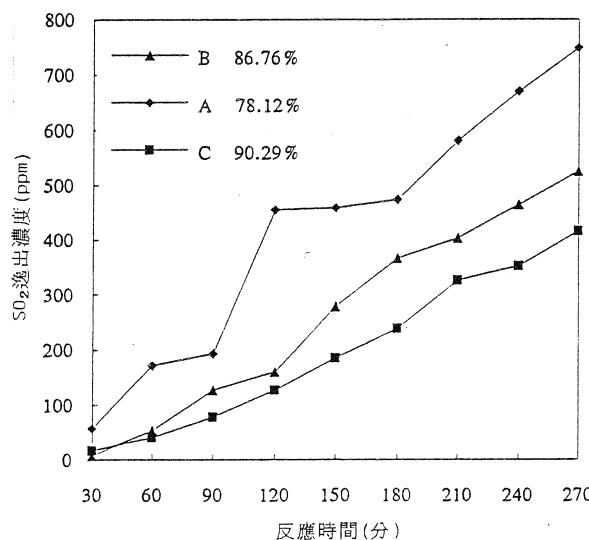


圖7 三種石灰石之SO<sub>2</sub>逸出濃度隨時間變化

### (2) pH對二氧化硫吸收效率的影響

由圖8得知pH5.2增加至6.0，每升循環液吸收二氧化硫mmol增加1.12倍至1.20。原因是SO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ⇌ H<sup>+</sup>+HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>，反應在較高pH下，H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>較易解離，使較多SO<sub>2</sub>被吸收。

又SO<sub>2</sub>吸收速率 = K<sub>a</sub> · ([SO<sub>2</sub>]<sub>i</sub> - [SO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>) 高pH時，H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>減少，[SO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>減少，SO<sub>2</sub>吸收速率增加。

### (3) 溫度對二氧化硫吸收效率的影響

理論上二氧化硫氣體在水中溶解度隨著溫度升高而降低，但本實驗結果從圖9知溫度對二氧化硫吸收效率的影響不大，原因是，實驗非在純水中進行，而是在石灰石漿液中進行，溫度升高，使石灰石溶解速率增加。剛好彌補二氧化硫溶解度降低之影響。

### (4) 強制氧化對二氧化硫吸收效率的影響

CaCO<sub>3</sub>溶解率隨著空氣增加而增加，原因是pH一定下，空氣趕走反應器內的二氧化碳，使碳酸鈣的相對飽和度降低，增加碳酸鈣的溶解驅動力。但二氧化硫的吸收效率反而隨著空氣量增加而減少，如圖10，可能原因是在反應器內的SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>被氧化成SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>形成CO<sub>2</sub>被趕出，使得用來中和液相H<sup>+</sup>之鹼度減少<sup>29</sup>。

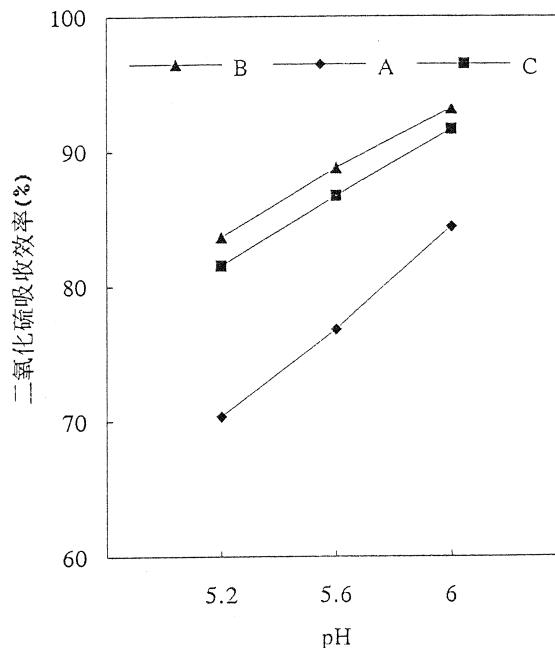


圖 8 溫度50°C時，pH對SO<sub>2</sub>吸收效率的影響

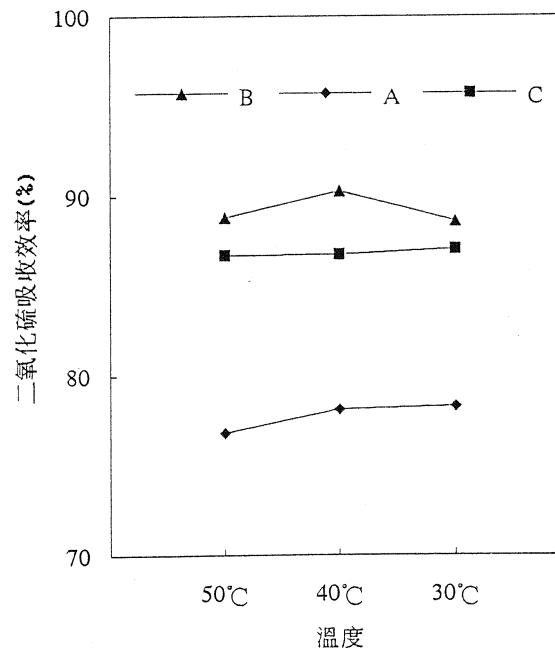


圖 9 pH=5.6時，溫度對SO<sub>2</sub>吸收效率的影響

#### (5)pH對石灰石利用率的影響

如圖11得知，溫度一定時pH愈高，石灰石利用率愈低，當pH=5.2，利用率为83.72%，pH=6.0，利用率为58.38%，下降70%左右，pH較低時，SO<sub>2</sub>吸收效率較低，且CaCO<sub>3</sub>溶解度愈大，不易形成CaSO<sub>3</sub>沉澱<sup>30</sup>，理論上利用率會降低，但由於pH低時，CaCO<sub>3</sub>溶解較快，而使利用率提升，依利用率定義為固體中總硫莫耳數與

度愈低， $\text{CaCO}_3$ 相對飽和度愈高，愈容易沉澱，結果溫度愈高，石灰石利用率愈高。

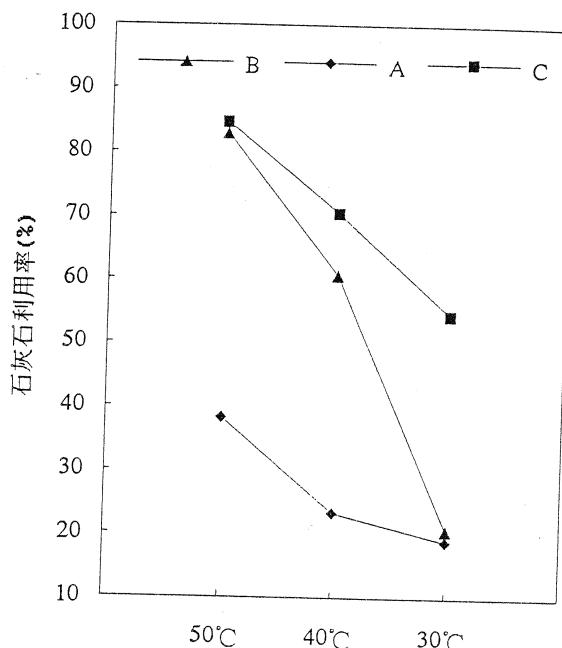


圖12 pH=5.6時，溫度對石灰石利用率的影響

## 五、結語

1. 使用相同石灰石，在相同溫度下，pH由6.0降至5.2時， $\text{CaCO}_3$  溶解速率由2.12倍增至2.36倍， $\text{SO}_2$  吸收效率上降到85%左右，石灰石利用率則增加1.43~1.55倍。
2. 使用相同石灰石，在相同pH下，溫度由30°C上升至50°C時， $\text{CaCO}_3$  溶解速率增加1.39倍至2.07， $\text{SO}_2$  吸收效率受影響甚小，石灰石利用率則增加1.56倍~4.01倍。
3. 當pH=6時三種石灰石之溶解活化能為3,374~7,213 cal/mol之間，具較高活化能之石灰石，溶解受溫度影響甚大。
4.  $\text{CaCO}_3$  溶解速率的實驗數據可用幕次函數方程式表示，並可計算出 $\text{CaCO}_3$  在各種溶解比率所需要之時間，此時間可作為現場實際操作時，反應槽中石灰石必需停留時間，以減少未溶解的石灰石同硫酸鈣被抽出。
5. 影響石灰石反應性因素有溶液組成、粒徑、溫度及pH，而以溫度及pH最重要<sup>15</sup>，且在實際操作過程中較容易控制，所以本研究暫以這兩個因素作實驗。
6. 配合工業上實際操作設備之材質問題，通常pH操作範圍為4.8~6.0，由於本研究的石灰石平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 左右，當pH低於5.2時，溶解速率太快，測定結果誤差大，因此反應pH選擇5.2~6.0，溫度30~50°C。
7. 石灰石反應性好壞可用石灰石的利用率來衡量，因它包含碳酸鈣溶解速率及二氧化氮吸收效率，綜合兩階段實驗結果，石灰石最佳反應能力之條件為當pH為5.2，溫度在50°C，三種石灰石樣品中，平均粒徑較細且分佈均勻， $\text{CaO}$ 含量高雜質少之石灰

總鈣莫耳數之比，顯然  $\text{CaCO}_3$  溶解比  $\text{SO}_2$  吸收效率重要。

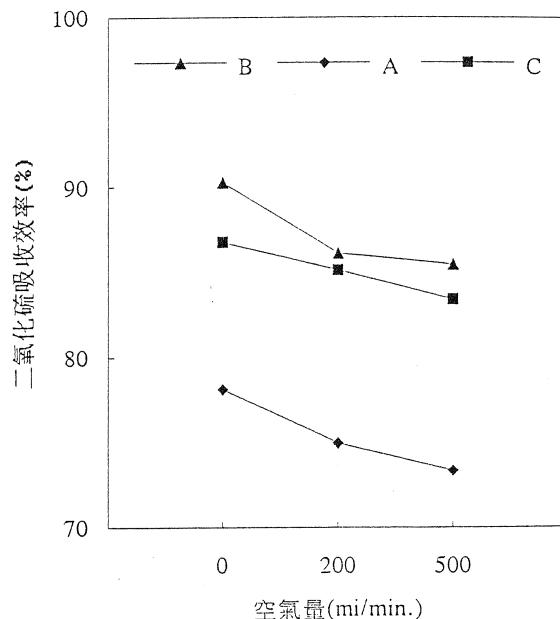


圖10 pH=5.6時，溫度40°C時，空氣量對 $\text{SO}_2$ 吸收效率的影響

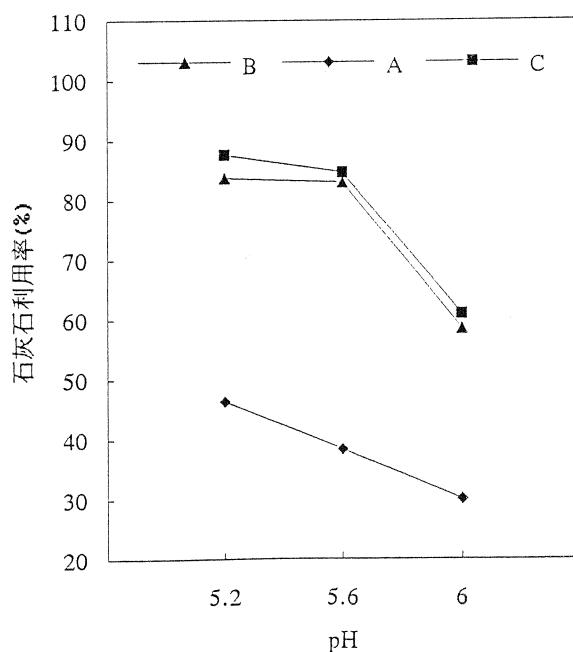


圖11 溫度50°C時，pH對石灰石利用率的影響

#### (6) 溫度對石灰石利用率的影響

如圖12溫度愈高，石灰石利用率愈高，溫度由30°C升至50°C時，利用率增加1.56~4.01倍，因溫度愈高， $\text{CaCO}_3$ 溶解愈快，但對 $\text{SO}_2$ 吸收效率無顯著影響，且 $\text{CaCO}_3$ 溶解度隨溫度而異， $\log(K_{\text{sp}}) = (838.3/T) - 9.7572^{17}$ ，即溫度愈高，溶解

石溶解速率最快，反應能力最好。

符號說明

- $A_p$  : 石灰石粒子表面積 ( $\text{cm}^2$ )  
 $C_j$  : 煤物種濃度 (M)  
 $D_j$  : 某物種擴散係數 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $F$  : 某物種擴散通量 ( $\text{g mole} \cdot \text{cm/sec L}$ )  
 $Kg_a$  : 氣相質量轉移係數 ( $\text{g mole/s bar}$ )  
 $K_{La}$  : 液相質量轉移係數 (L/s)  
 $Sh$  : Sherwood number =  $Kc \cdot dp/D$   
 $V_p$  : 石灰石粒子體積 ( $\text{cm}^3$ )  
 $W_1$  : 石灰石反應後 Ca 剩餘量 (mg)  
 $W_0$  : 石灰石反應前 Ca 含量 (mg)  
 $a, b$  : 常數  
 $dp$  : 石灰石粒徑 (cm)  
 $d_j, d_{j+1}$  : 相鄰粒徑  
 $f$  : 石灰石未溶解總分率 (%)  
 $f_j$  : 粒徑  $j$  未溶解分率 (%)  
 $k$  : 速率常數 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $Kc$  : 質量轉移係數 ( $\text{cm/sec}$ )  
 $t$  : 時間 (sec)  
 $u$  : 粒子相對於液體速度 ( $\text{cm/sec}$ )  
 $x$  : 薄膜厚度內某距離 (cm)  
 $\phi$  :  $\text{SO}_2$  吸收增加因素  
 $\delta$  : 薄膜厚度 (cm)  
 $\rho_p$  : 石灰石密度 ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $\phi_j$  : 石灰石粒徑間重量分率 (%)  
下標 o : 整體溶液  
i : 氣 - 液或固 - 液界面  
上標 ± : 正負離子數

## 參考文獻

1. D.Stewart, FGD Chemistry and Analytical Methods Handbook:Process Chemistry Sampling, Measurement, and Laboratory Guidelines, EFRI CS-3612, Vol.1.3, 1-18, 1984.
2. Presentation of Flue Gas Desulfurization technology, Black and Veatch International, 1986.
3. J.Z.Abrams, S.J.Zaczek, et al., Use of Sea Water in Flue Gas Desulfurization, JAPCA, 38, 969-974, 1988.
4. The Feasibility Study of Flue Gas Desulfurization System and Modification of Electrostatic Precipitators at Hsin Ta Thermal Power Station, Gibsin Engineers, Ltd., EPDC International Limited, 1987.
5. Hans T.Karlsson and Harvey S.Rosenberg, Technical Aspect of Lime/Limestone Scrubbers for Coal-Fired Power Plants, Part 1: Process Chemistry and Scrubber system, J.Air Poll. Control Assoc., 30, 710-714, 1980.
6. L.W.Naaen, R.E.West, and F.Kreith, Removal of SO<sub>2</sub> from Low Sulfur Coal Combustion Gases by Limestone Scrubbing, J.Air Poll. Control Assoc., 24, 29-38, 1974.
7. Chung-Shih Chang and J.Herbert Dempsey, Effect of Limestone Type and Grind on SO<sub>2</sub> Scrubber Performance, Environmental Progress, 1, 59-64, 1982.
8. 工技院能資所，台電FGD 系統吸收劑生料供應及副產品利用調查評計劃（期末報告），1990。
9. A.V.Slack, H.L.Falkenberry, and R.E.Harrington, Sulfur Oxide Removal from Waste Gas: Lime/Limestone Scrubber Technology, J.Air Poll. Control Assoc., 22, 159-166, 1972.
- 10 Chung Shin Chang and G.T.Rochelle, Effect of Organic Acid Additives on SO<sub>2</sub> Adsorption into CaO/CaCO<sub>3</sub> Slurries, AIChE Journal, 28, 261-265 (1982).
- 11 C.S.Chang and G.T.Rochelle, SO<sub>2</sub> Absorption into Aqueous Solution , AIChE Journal, 27, 292-267, 1981.
- 12 James B.Jarvis,et al., Development of a Predictive Model for Limestone Dissolution in Wet FGD System, First Combined Flue Gas Desulfurization and Dry SO<sub>2</sub> Control Symposium, EPRI GS-6307, Vol.1,(5)195-218, 1989.
- 13 Robert A.Berner and John W.Morse, Dissolution Kinetics of Calcium Carbonate in Sea Water IV. Theory of Calcite Dissolution, Am.Jour.Sci., 274, 108-117, 1974.

- 14 Cynthia L.Gage,Gary T.Rochelle Modeling of SO<sub>2</sub> Removal in Slurry scrubbing as a Function of Limestone Type and Grind Proceedings: 1990 SO<sub>2</sub> control Symposium, EPRI GS-6963, Vol.3, (P)143-162,1990.
- 15 Pui K.Chan and Gary T.Rochelle, Limestone Dissolution Effects of pH, SO<sub>2</sub> and Buffers Modeled by Mass Transfer, ACS Symposium Series,188,75-97,1982.
- 16 Anthony J.Toprac and Gary T.Rochelle, Limestone Dissolution in Stack Gas Desulfurization, Environmental Progress, 1, 52-58,1982.
- 17 Philip C.Tseng and Gary T.Rochelle, Dissolution Rate of Calcium Sulfite Hemihydrate in FGD Process, Environmental Progress, 5, 34-40,1986.
- 18 D.Stewart, FGD Chemistry and Analytical Methods Handbook: Chemical and Physical Test Methods, Revision 1,EPRI CS-3612, Vol.1, (B7)1-31,1988.
- 19 Frank B.Meserole and Robert L.Glover , Studies of The Major Factors Affecting Magnesium Limestone Dissolution, ACS Symposium Series,188,99-111 ,1982.
- 20 D.Stewart,J.Phillips, et, al.,Limestone Dissolution Studies, EPRI CS-4845, 1986.
- 21 John H.Perry Chemical Engineers' Handbook 4th Edition,1963.
- 22 D.Ottmers Jr., J.Phillips, et.al., A Theoretical and Experimental Study of The Lime/Limestone Wet Scrubbing Process, EPA-650/2-75-006,1974.
- 23 Young K.Kim,Melvin E.Deming, and John D.Hatfield, Dissolution of Limestone in Simulated Slurries for Removal of Sulfur Oxide from Stack Gases,Environ. Sci.and Technology, 9,949-952,1975.
- 24 Warren L.McCabe,Julian C.Smith, Unit Operation Chemical Engineering,中西書局,1967.
- 25 Bennet, Myers,Momentum, Heater and Mass Transfer, 歐亞書局,1971.
- 26 黃正義，空氣污染汚源與防治，淑馨出版社,1988。
- 27 Paul Barton and Terdthai Vatanatham, Kinetics of Limestone Neutralization of Acid Waters, Environ. Sci.and Technology, 10, 262-266,1976.
- 28 Robert E.Moser, Jack M.Burke, et al., Result of Wet FGD Testing at EPRIS High Sulfur Test Center, Proceeding :First combined Flue Gas Desulfurization and Dry SO<sub>2</sub> Control System, EPRI GS-6307, Vol.1,(5)137-166,1989.
- 29 Jack M.Burke, David R.Owens et al., Result From EPRIS' High Sulfur Test Center: Factors Affecting Limestone Use in Wet FGD System, Proceedings: 1990 SO<sub>2</sub> Control Symposium,EPRI GS-6963,Vol.3, (7B)29-47,1990.
- 30 Preliminary Training Manual-Flue Gas Desulfurization Plant" GEESI-C9500 1989.