

调质鸡蛋壳的脱硫性能

谢新媛, 张世兵, 唐守亮

(暨南大学化学系, 广东 广州 510632)

[摘要] 用NaOH、 C_2H_5OH 、 Na_2CO_3 和NaCl等对鸡蛋壳进行了调质,研究调质鸡蛋壳的脱硫效果,结果表明最佳的蛋壳调质剂为NaOH,经NaOH调质后蛋壳粉的最佳固硫温度为1 000℃,最佳 $n(Ca):n(S)=2:1$ 。实验比较了同一条件下NaOH调质蛋壳固硫剂、蛤壳和蚝壳等天然固硫剂在1 000℃下的脱硫效果,结果表明NaOH调质蛋壳的脱硫率最高,达到88.1%。SEM实验结果表明,氢氧化钠不但可以除去蛋壳的生物膜还能改善蛋壳表面的微观结构,有效地提高了蛋壳的脱硫率。

[关键词] 鸡蛋壳; 调质; 脱硫

[中图分类号] X701.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)05-0539-04

The desulfurization performance of modified eggshell

XIE Xin-yuan, ZHANG Shi-bing, TANG Shou-liang

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] NaOH, C_2H_5OH , Na_2CO_3 and NaCl were used to modified eggshell. The desulfurizing effect of modified eggshell in the combustion of coal was examined. The results indicated that the best modifying reagent for eggshell was NaOH. The best temperature for removing sulfur with NaOH modified eggshell was 1 000℃. The best $n(Ca)/n(S)$ ratio was 2:1. The removal ratio of NaOH modified eggshell reached 88.1% at 1000℃ which was better than that of testacean. SEM photographs showed that the NaOH could improve the microstructure of the eggshell surface which resulted in the increase of desulfurization ratio.

[Key words] desulfurizer; eggshell; modify

煤是我国的基本能源,电力工业中也以燃煤火电机组为主,煤的高效低污染燃烧是能源科学技术与环境科学技术研究中的交叉热点。煤的直接燃烧产生大量的 SO_2 ,是大气环境的主要污染源之一。治理 SO_2 的主要方法有3种:煤的预处理脱硫、燃烧过程脱硫和烟气脱硫。煤的预处理过程在脱除煤中所含硫分方面效率较低,难以满足环保要求。烟气脱硫技术发展与应用已较为成熟,但其昂贵的设备投资和运行费用极大地限制了它的广泛应用。而燃

烧脱硫技术则具有设备操作简单,占用空间小,投资少等优势,适合于对现行锅炉进行改进,但它在高温条件下的脱硫效果较差。我国目前中小型燃煤工业锅炉众多,短期内不可能进行改型,如能从技术上提高现有燃烧中固硫剂的利用率,不失为一条简便、经济、适合我国国情的好方法^[1-3]。

据统计我国是世界上养禽最多的国家,产蛋量已连续20年雄居世界之首。2003年我国禽蛋产量为2 560.7万吨,按蛋壳占蛋重的12%计算,中国年

[收稿日期] 2009-03-25

[基金项目] 广东省自然科学基金重点项目(05103295)

[作者简介] 谢新媛(1975-),女,讲师,博士,研究方向:硫的制理和生物化学

产300多万吨蛋壳,这些蛋壳被作为废弃物直接丢弃,不仅对环境造成污染,也是资源的浪费。若将蛋壳收集起来,进行综合利用,既增加了经济效益,又减少了环境的负担,这项工作很值得重视^[4-5]。

本实验利用以废治废的思想,采用廉价易得的生活废弃物——鸡蛋壳作为固硫剂展开研究。在一高温管式炉,以煤粉为原料,以鸡蛋壳和调质鸡蛋壳为固硫剂,在自行设计的燃烧舟上进行实验研究,并与贝壳粉作对比实验,研究温度、流量、钙硫比等实验条件对脱硫效率的影响,并利用SEM电镜观察鸡蛋壳形貌,阐明鸡蛋壳的脱硫机制。

1 实验部分

1.1 材料

实验时所用的材料有:NaOH、C₂H₅OH、Na₂CO₃和NaCl,均为分析纯;粉煤样(其煤质分析见表1)、鸡蛋壳、螺壳、蛤壳。后4种材料均经过研磨烘干。

表1 实验煤样的煤质分析

工业分析			元素分析		
成分	收到基%	分析基%	元素	干燥基%	分析基%
水分	11.55	1.09	C	65.76	65.04
灰分	12.57	14.06	H	3.98	3.94
挥发分	27.30	30.53	N	0.94	0.93
固定碳	48.58	54.33	S	1.27	1.26

1.2 实验设备和方法

实验装置如图1所示,主要由如下设备构成:高温管式炉、烟气分析仪、真空泵、流量计、热电偶等。粉煤样用燃烧舟盛装,推至管式炉内高温位置,另外一端管口接上硅胶管,连接采样装置,利用真空泵控制管内的气体在恒定的流速中流动,由串接在流路中的流量计可测得烟气的流量。使用KM940烟气分析仪(英国)实时检测烟气中的二氧化硫含量。

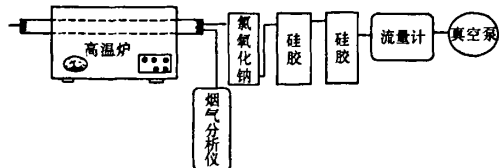


图1 固硫实验装置系统示意图

1.3 蛋壳粉的调质方法

使用C₂H₅OH、NaCl、Na₂CO₃和NaOH调质蛋壳粉。方法如下,配制一定浓度上述溶液于烧杯中,称取一定量已研磨成粉末状并用100目筛子筛选后的蛋壳粉,并小心转移至调质液中,用玻璃棒不断搅拌

10 min,静置24 h。过滤、干燥后得调质蛋壳粉。

2 实验结果

2.1 不同温度下原煤燃烧实验

从图2中可以看出,从800~1100℃,随着燃烧温度的升高,煤燃烧得越充分,在燃烧初期释放出的SO₂也越多。将煤样送进管式炉进行燃烧后,马上就释放出SO₂,所以在燃烧初期就有SO₂释放的峰值。而后随着燃烧时间的延长,SO₂的释放量逐渐降低,到300 s时几乎没有SO₂气体排放。约450 s时,又有少量的SO₂气体排放,这部分硫就是原煤样自身的固硫作用所滞留下来的硫酸盐硫和煤炭本身所含有的难分解硫,如噻吩类,在高温下发生分解,转变为SO₂而释放出来。

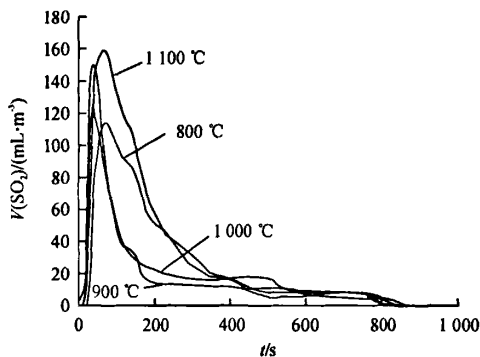


图2 不同温度下原煤的二氧化硫释放曲线

2.2 蛋壳煅烧实验

由图3可见,蛋壳的煅烧会放出一定量的硫氧化物,这对蛋壳的固硫是十分不利的。从蛋壳的成分可知有机物的质量分数是3.2%^[5],而就蛋壳壳体本身有机物含量是微乎其微的。经观察发现,一般禽类蛋壳在食用后仍会残留部分鸡蛋清和一层生物膜,不管是鸡蛋清还是这层生物膜,它们的主要成

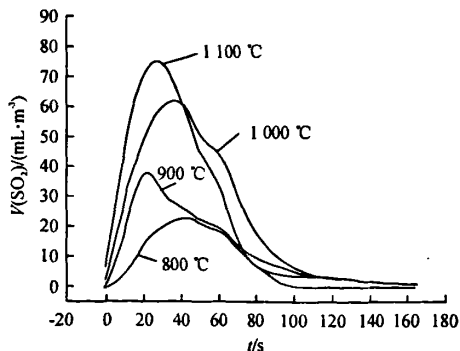


图3 蛋壳粉煅烧释放二氧化硫曲线

分是蛋白质,而蛋白质中含有一种巯基官能团($-SH$),在高温条件下燃烧氧化为 SO_2 。为去除蛋壳中生物膜,必须寻找一种试剂对蛋壳粉进行调质,以剔除含硫成分,提高蛋壳固硫率。

2.3 调质蛋壳粉煅烧实验

在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,称取一定量调质蛋壳粉进行煅烧实验,实验结果如图4所示。可见,蛋壳粉经无水 C_2H_5OH 、 $NaCl$ 溶液、 Na_2CO_3 溶液和 $NaOH$ 溶液调质后,其硫释放量比未调质蛋壳粉(图3)要低。而且,经热 $NaOH$ 调质后的鸡蛋壳,在煅烧过程中释放出的 SO_2 量最少,表明热 $NaOH$ 对鸡蛋壳的调质作用最佳。所以,我们选择 $NaOH$ 调质蛋壳粉进行燃烧固硫实验研究。

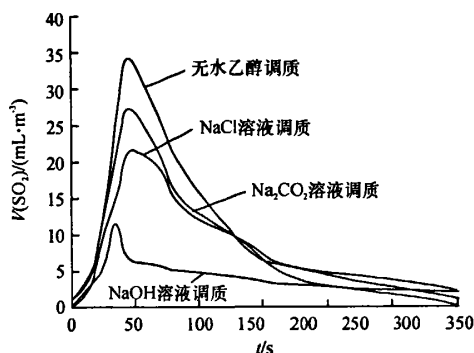


图4 调质蛋壳粉煅烧 SO_2 释放曲线图

2.4 调质固硫剂最佳固硫条件的确定

目前国内外公认的最佳固硫温度为 $800\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$,此后,随温度升高,固硫率明显下降。因此,本试验重点研究高温下的固硫作用,所采用的温度范围为 $900\sim 1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$,主要研究温度和钙硫比对固硫反应的影响。

(1) 最佳固硫温度的确定: $n(Ca):n(S)=2:1$,在不同温度下进行燃烧实验,结果如图5所示。

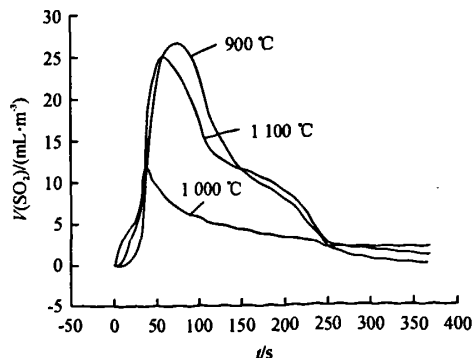


图5 不同温度固硫实验 SO_2 释放曲线图

由图5可见,当燃烧温度为 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,调质蛋壳粉的脱硫率最高,可达 88.1% 。随着温度的升高有所下降,这是因为固硫产物 $CaSO_4$ 分解产生 SO_2 所导致的。

(2) 最佳钙硫比的确定:在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,改变钙硫比进行燃烧实验研究,结果如图6所示。

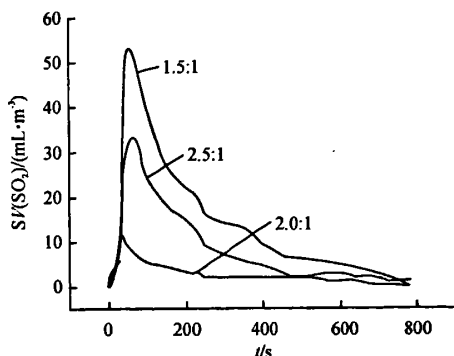


图6 不同钙硫比下固硫效果

由图6可见, $n(Ca):n(S)=2.0:1$ 时,脱硫率最高,达 88.1% 。 $n(Ca)/n(S)$ 比的高低决定了固硫剂加入量的多少,固硫剂加入得太多,会影响煤的燃烧效果,产生有毒气体 CO ,并且增加炉渣量,对固硫反应不利;固硫剂加入太少则脱硫效果低。

2.5 煤样平行固硫实验

我们的前期实验研究结果表明^[6]:鸡蛋壳在燃烧过程的脱硫效果优于钢渣、 CaO ,与贝壳类相当。为研究调质鸡蛋壳的脱硫效果,我们选择如下3种固硫剂:① $NaOH$ 调质蛋壳;② 蚝壳;③ 蛤壳。在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n(Ca)/n(S)$ 为 $2:1$ 时进行燃烧实验研究,实验结果如图7所示。

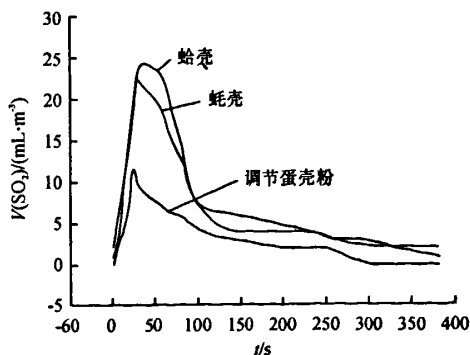


图7 煤样平行固硫实验

由图可以看出,调质蛋壳粉的固硫率明显高于蛤壳和蚝壳,达到 88.1% 。且随着温度的升高,仍能保持较高的固硫率。对此实验现象的机理,我们通

过扫描电镜进行进一步分析.

2.6 扫描电镜(SEM)分析

实验结果如图8和图9所示.

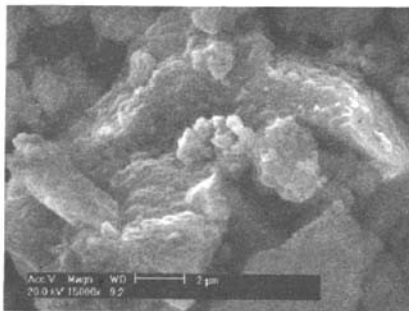


图8 未调质蛋壳粉SEM图

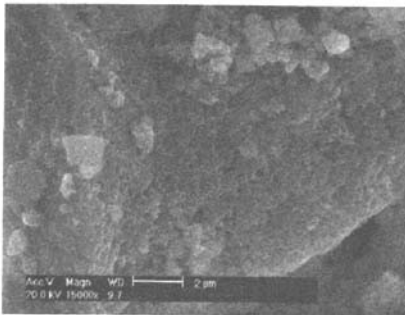


图9 调质蛋壳粉SEM图

SEM图表明,蛋壳呈松散的孔洞结构,内部有很多的孔径.由于蛋壳是生物材料,具有生物活性,在孵化过程中是进行呼吸的,所以具有一定的孔道结构.而NaOH的调质,改变了蛋壳的晶格结构,形成了很多的孔道,增大了蛋壳粉的比表面积,并且利于反应气体的扩散.固硫反应属于气固相反应,既受化学动力学因素影响,又受内扩散因素的制约,蛋壳粉比表面积的提高,提高了蛋壳粉的动力学反应

浓度,所以提高了CaO的利用率,表现为脱硫率的提高.

3 结论

以NaOH、NaCl、无水 C_2H_5OH 和 Na_2CO_3 等对蛋壳粉进行调质,研究调质后蛋壳粉固硫剂在燃烧过程的脱硫效率.结果表明:在 $900 \sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下,NaOH调质蛋壳粉固硫剂是最好的固硫剂,它的脱硫率达到88%,比其它一般的固硫剂高.原因在于,在加热条件下,NaOH不但对蛋壳生物膜具有强的溶解性,而且改变了蛋壳中的固硫成分的微观结构,使蛋壳中的固硫剂 $CaCO_3$ 的分解温度降低,新分解产生的CaO具有合适的孔径结构,反应活性好.因此具有良好的固硫物性. NaOH调质蛋壳粉的最佳固硫温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$,最佳 $n(\text{Ca}):n(\text{S})=2:1$.

[参考文献]

- [1] 张威,王梅,刘明,等. 燃煤高温固硫的机理及固硫影响因素探讨[J]. 环境保护科学, 2008, 34(3):4-7.
- [2] 程军,周俊虎,刘建忠,等. 电石渣和铝土粉的高温燃烧脱硫特性及微观分析[J]. 环境科学学报, 2003, 23(5): 641-646.
- [3] 谢新媛. 煤燃烧过程固硫剂的研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(10):1062-1066.
- [4] 宾冬梅,马美湖,易诚. 禽蛋蛋壳资源的开发利用[J]. 中国家禽, 2006, 28(24): 39-43.
- [5] 张瑞宇. 废弃蛋壳的利用价值及其资源化途径与技术[J]. 重庆工商大学学报, 2006, 23(6):551-555.
- [6] 谢新媛,何思铭. 一种新型天然固硫剂——鸡蛋壳的脱硫效果研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(5):68-70.

[责任编辑:黄建军]