

稻壳发电热解残渣稻壳灰对有机污染物的吸附

摘 要

稻壳发电作为一项成熟的稻壳资源利用技术，有着很好的发展前景。但稻壳发电留下的热解残渣——稻壳灰，如不加以处理和利用还会对环境造成一定的污染。目前虽然有不少学者就稻壳灰的应用作过研究，但这些研究大多偏重于稻壳灰样品的制备及其应用，而忽略了稻壳发电过程中产生的稻壳灰。由于稻壳发电过程中温度和时间等方面因素的限制，留下的热解稻壳灰在物理化学特性上与实验室可控条件下形成的稻壳灰样品有着较大的区别。

本研究以稻壳热解后的稻壳灰为实验材料，研究其物理及化学特性，并对其吸附性能作探索研究。吸附实验以苯酚作为有机污染物，研究稻壳灰在不同条件下对苯酚的吸附作用。吸附实验的结果表明，未经处理的稻壳灰样品对有机污染物的去除率只有 41.6%，吸附效果不够理想，而在经过碱洗处理后，其吸附性能有明显提高，有机物去除率提高至 78.5%。碱溶液的用量越多，稻壳灰样品对有机污染物的吸附效果越好。实验结果表明当样品与碱液比达到 1:7 时，碱液用量的增加对吸附效果的改善不明显。

通过仪器测定发现，碱处理前后，稻壳灰的表面基团的组成没有发生明显变化，但比表面积和总碳含量有明显的增加，通过对场扫描透射电镜照片的分析，稻壳灰中存在大量 SiO_2 团块状粒子，这些粒子堵塞了稻壳灰中的孔道。经碱处理后，稻壳灰孔道中的 SiO_2 粒子被浸溶出来，孔道结构有明显的改善。吸附实验发现，当溶液 pH 值小于 7 时，稻壳灰对有机污染物的吸附效果要好于 pH 值大于 7 时的吸附效果。

通过吸附实验的拟合，发现稻壳灰对苯酚的吸附等温线模型同时符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线模型，这说明稻壳灰对有机污染物的吸附属于多种吸附作用共同作用的结果。从实验数据来看，稻壳灰样品对苯酚的吸附容量最高可以达到 15.873 mg/g。

通过动力学实验，确定了稻壳灰对苯酚的动力学模型属于准二级动力学模型和颗粒内扩散模型。从实验数据可以看出，稻壳灰对苯酚的吸附行为可分为三个阶段：开始是一个快速吸附过程，随后是一个速度渐缓的吸附阶段，最后达到平衡。根据动力学方程的拟合结果，可以推定稻壳灰对苯酚的吸附属于快速吸附过程，该吸附过程的主要控制步骤为液膜扩散或者颗粒内扩散，但颗粒内扩散控制不是唯一的速率控制步骤。

关键词：稻壳灰；吸附剂；有机污染物

Physical and Chemical Properties of Rice Husk Ash Used for Adsorption of Organic Pollutant

ABSTRACT

Power generation from rice husk has a potential industrial value as a mature technology for recycling use. However, the residue of power generation, known as rice husk ash, needs to be carefully handled, or there is certain damage to our environment. The most of studied researches are based on the preparation of rice husk ash from rice husk under experimental condition. The rice husk ash left after the power generation has many differences in the physical and chemical nature with the prepared rice husk ash, because of the high temperature and long heat time in the power generation process.

It is studied that the rice husk ash of power generation is used to deal with the deep treatment of water pollutants as absorbent. The removal efficiency of organic pollutants is studied under different experimental conditions, which give a result that the rice husk ash has bad removal efficiency in comparison with the samples treated by alkaline cleaning. The removal efficiency is improved with the increase of alkaline quality used in the alkaline treatment.

The instrumental analysis give a series results of that no apparent difference of infrared spectrogram between the alkaline treated samples and the untreated sample. However, the total surface area and total carbon quality of rice husk ash determined by using relative instruments shows that they increased both after the alkaline cleaning. It is found from the scanning transmission electron microscope that the large amount of silicon dioxide particles filled in the pores of rice husk ash. The silicon dioxide decreased after alkaline cleaning for samples, which is supposed to be the result of chemical reaction of silicon dioxide and alkaline. The pH value show a strong influence on the removal results that when pH value is greater than 7 gives a better result than when the pH value less than 7.

It was proved in the adsorption study that the absorption model fits Langmuir and Freundlich isotherm model both, which proved that the adsorption belong to the combined action of different effects. It is also known that the adsorption capacity of rice husk ash can reach the highest 15.873 mg/L.

The experimental data proved that there were three progresses in the whole

adsorption, with quick adsorption first and secondly the slowing down adsorption progress, and the last balance phase. It can be concluded as the phase of adsorption on surface, intra-diffusion phase, and the balance phase. The kinetic study showed that rice husk ash adsorption kinetic model belongs to pseudo second order kinetic model and intra particle diffusion model.

Keywords: rice husk ash; adsorbent; organic pollutants

插图清单

图 1 稻壳气化发电示意图.....	2
图 2 稻壳灰制备白炭黑示意图.....	6
图 3 稻壳灰制备水玻璃示意图.....	7
图 4 稻壳灰制备硅胶工艺示意图.....	8
图 5 稻壳灰显微结构的三层次模型示意图.....	10
图 6 稻壳灰样品照片.....	19
图 7 稻壳灰样品的扫描电镜图片.....	20
图 8 稻壳颗粒的基本结构示意.....	21
图 9 稻壳灰样品 XRD 图.....	21
图 10 稻壳灰样品的红外光谱图.....	22
图 11 稻壳灰中硅氧化物结构示意图.....	23
图 12 稻壳灰样品对不同浓度苯酚的吸附效果.....	23
图 13 不同稻壳灰样品对苯酚的去除率.....	24
图 14 不同稻壳灰样品的红外光谱图.....	25
图 15 稻壳灰样品的比表面积变化.....	25
图 16 稻壳灰样品的总碳量.....	26
图 17 稻壳灰样品的扫描电镜照片.....	27
图 18 稻壳灰样品在不同 pH 值条件下的吸附效果.....	28
图 19 样品对苯酚去除率与吸附时间的关系.....	34
图 20 等温线实验数据拟合.....	34
图 21 样品对苯酚去除率与吸附时间的关系.....	40
图 22 颗粒内扩散方程拟合曲线.....	41
图 23 准二级动力方程拟合曲线.....	41

表格清单

表 1 稻壳的有机组成.....	1
表 2 稻壳灰的无机组成.....	9
表 3 不同温度下稻壳热解产物组成变化（热解时间 1 h）.....	11
表 4 不同时间稻壳热解产物组成变化（热解温度：500℃）.....	11
表 5 稻壳灰样品的化学成分分析.....	19
表 6 样品对苯酚吸附等温线实验.....	33
表 7 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程.....	35

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标志和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签字：谢杰 签字日期：2010年5月2日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅或借阅。本人授权合肥工业大学可以将学位论文的全部或部分论文内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文者签名：谢杰

导师签名：袁承松

签字日期：2010年5月2日

签字日期：2010年5月6日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：上海交通大学

电话：

通讯地址：xiejie@gmail.com

邮编：

致 谢

本人在研究生学习期间，导师庆承松、陈天虎两位教授在学习、思想、工作、生活等方面都给予本人莫大的关心和帮助；不仅帮助解决学习、生活和实验中遇到的困难，而且注重启发学习的主动性和实践的创新性。

在论文的选择、结构框架的安排、材料的收集整理及撰写、审阅、修改过程中，两位导师均倾注了大量的时间和精力，提出了大量中肯的意见和建议。他们严谨求实的治学态度、为人师表的风范、深厚的理论修养和勇于创新的科学精神使我受益非浅。在此，向两位老师表示由衷的感谢和诚挚的敬意！

同时，真诚感谢资源与环境学院的全体教师以及化工学院的吴雪平老师，他们的教诲为本文的研究提供了理论基础，并创造了许多必要条件和学习机会；感谢学院的领导和同仁们，在我课程学习和论文撰写期间，给予我的大力支持。感谢宋浩在实验方面给予我的指导，感谢各位同学在论文写作过程中为我解答相关问题。

作者：

年 月 日

第一章 绪论

稻壳是稻谷加工的主要副产品，约占稻谷重量的 20%左右。我国每年拥有稻壳量在 3.6 亿吨以上，属于量大价廉的再生资源。但目前我国利用稻壳水平较低，通常的利用方法主要有制作粗饲料供牲畜使用，作为日常生活燃料，作为建筑材料的填料等。稻谷加工业产生的这些稻壳产品如果不能合理的处理掉，那还会造成环境污染和安全隐患。因此，稻壳的利用不仅是资源的充分利用问题，在某种意义上讲，也是废弃物处理问题。因此，对稻壳产品加以利用开发，使其增值，就成为稻谷加工企业一个相当大的问题。提高稻壳的利用和开发的技术水平，使如此大量的稻壳真正物尽其用，最大限度地提高稻壳深加工的社会效益和经济效益，对于推动农产品的深加工，变废为宝，减少污染问题等都有重要意义^[1-2]。

1.1 稻壳发电的应用现状

稻壳是由外颖、内颖、护颖和小穗轴等几部分组成，外颖顶部之处长有鬃毛状的芒，由一些粗糙的厚壁细胞所组成，厚度为 24~30 μm 。其外形呈薄壳状，长约 5~10 mm，宽约 2.5~5 mm，厚度为 25~30 μm ；色泽呈稻黄色、黄金色、呈黄褐色和棕红色等。稻壳内外颖构成极为相似，其主要结构可分为四层：外表皮层、中表皮纤维细胞层、海绵状细胞层、内表皮层。稻壳的纤维组织覆盖着坚硬的硅酸物，细胞壁排列紧密，细胞表面硅酸物突起，细胞间宽度为 89.7 μm 。硅含量愈高，稻壳愈坚硬，耐磨性能也愈强^[3]。

稻壳的有机成分主要有以下三类物质^[4]：

- (1) 稻壳中的碳水化合物：主要有纤维素和半纤维素。半纤维素是一种木聚葡萄糖，主要是多缩戊糖，木聚葡萄糖可水解成木糖，不含淀粉。
- (2) 稻壳中的脂类：含量一般在 1%左右，含量高的可能是样品中有少许米糠。脂类的脂肪酸组成中，大多数为饱和脂肪酸。
- (3) 稻壳中的粗蛋白：蛋白质平均含量在 3%左右。

表 1 稻壳的有机组成

Table1 The organic components of rice husk

成分	水分	纤维	木质素	粗蛋白	脂类	多缩戊糖
含量(%)	7.5~15	35.5~45	21~26	2.5~5	0.7~1.3	16~21

表 1 是稻壳的有机组成成分，从中可以看出，由于稻壳的主要成分是纤维素、木质素和多缩戊糖，各占 26%~36%、20%~24%、16%~21%，而蛋白质的含量仅为 2%~5%，因此饲用价值不高。目前将稻壳还是主要作为燃料或者直接作为废物处理，综合利用率不足 10%，远未得以充分使用。

国内的稻谷产量如此巨大，全国各地的稻谷加工企业数量也很多，如果这些企业在加工生产过程中，不对稻壳资源作有效的利用，一方面是对资源的浪费，另一方面则会对环境造成的严重的污染。对稻壳常见的利用方式就是作为优良的能源燃料，其可燃成分达 70%以上，发热量 12.5~14.6 MJ/kg，约为标准煤的一半；稻壳挥发分高，达 50%以上，易着火燃烧^[5]。但直接燃烧方式对环境造成的污染也是显而易见的，所以随着环境法规日趋完善，低效、重污染的直接燃烧方式逐渐被禁止。

采用先进的、高效的稻壳气化燃烧发电技术，就地为稻米加工企业提供能源动力，或者联网供电，是稻壳作为能源燃料利用的有效方法，同时也是解决相关环境问题的有效途径。对于缺煤少电的产稻区，稻壳更是一种值得开发利用的廉价能源。通常每加工 1 t 大米所产生的稻壳可发电约 130 kWh，除满足生产所需耗电外，还可产生很大的经济效益。和其它生物质一样，稻壳含硫量极低，因此气化或燃烧时基本上无硫化物排放，其温室气体净排放量近似于零。此外，稻壳发电的残渣也可以再加以合理利用^[6-8]。因此，稻壳发电既可解决废物利用和环境污染问题，又可节约能源，其经济、环境和社会效益十分明显。

稻壳发电的主要原理是利用稻米加工过程中产生的废弃稻壳为原料，在煤气发生炉中燃烧产生煤气，用水过滤，净化成为纯净气体，再送入煤气发电机燃烧做功，带动发电机发电。稻壳发电技术主要有“稻壳煤气发电”和“稻壳蒸汽发电”两种技术路线，稻壳煤气发电主要由稻壳煤气发生炉、煤气净化器、气体内燃机、发电机等设备组成。稻壳在煤气发生炉中经过气化生成煤气，生成的煤气进入煤气净化器作进一步的净化，净化后的煤气通往气体内燃机中，为发电设备提供动力^[8]。

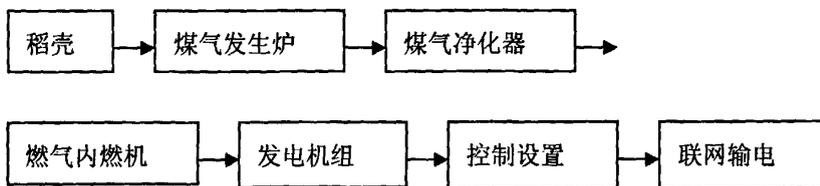


图 1 稻壳气化发电示意图

Fig.1 Power generation using rice husk gasification

稻壳蒸汽发电主要由稻壳锅炉、汽轮机、发电机等设备组成。相比于稻壳气化发电而言，由于没有小型汽轮机的原因，所以稻壳蒸汽发电的起点规模大，首次投资大。

与传统的发电方式相比，稻壳气化燃烧发电技术具有以下优越性^[9]：(1) 替代矿物燃料，生态效益显著。稻壳用作能源，1 t 稻壳将能代替 0.5 t 左右的标准煤；(2) 节省电费支出，经济效益良好；(3) 设备相对简单，操作维护方便；

(4) 投资省、回收快，具有很好的推广价值。稻壳气化燃烧发电机组的总投资，相当于同样装机容量水电站、火力发电厂投资的 1/3~1/2。

一般日产 15~20 t 的稻米厂可建 400 kW 电站。日产 20~25 t 的可建 600 kW 电站，日产 25~30 t 的可建 800 kW 电站，日产 30~40 t 的可建 1000 kW 电站。1969 年，在马里共和国一碾米厂首次投产使用输出 140 kW 的 6250 型中速稻壳煤气发电机组；80 年代联合国三次召开亚太地区有关人造煤气，生物汽化和谷糠发电的研讨会；80 年代末国内稻壳发电技术已达国际领先水平。目前，稻壳煤气发电机组生产厂商也越来越多。80 年代，重庆红岩内燃机厂将 6250 型柴油机变型，研发出 160GF-12 和 200GF-119-M 稻壳煤气发电机组，该机组发电机发电功率最大 200 kW。淄博柴油机厂也于 2002 年研发出 500 kW 大功率的气体燃气机，这对填补了国内大功率煤气发电机的技术空白。

与发电机组相配套的气化炉，目前也有不少参与研发的厂家。中科院广能所，镇江中科华电新能源有限公司和合肥天炎有限公司便是其中的三家。前两家 CFBGQD 系列发生炉可带动 1200 kW 的发电机组系为一拖六式（6 台 2000F119-N 发电机）；后一家 TY 系列最大为“一拖二”式。中国科学院广州能源研究所 1998 年在福建莆田华港米厂研建了 1MW 循环流化床谷壳气化发电系统，采用了我国目前较为先进的稻壳气化发电技术。该单位还在江苏省兴化市兴建的 4 MW 生物质气化燃气-蒸汽联合循环发电示范工程和准备兴建的 5 MW 稻壳燃烧发电站，为生物质稻壳资源发电技术在我国全面推广展示了广阔的前景^[8]。

近年来，我国稻谷加工业发展迅速，1997 年稻谷加工企业为 5400 多家，2002 年增至 8900 多家。如果包括那些小规模稻谷加工厂在内则超过 20000 家以上。随着企业规模大型化发展的趋势，日加工稻谷 100~300 t 及以上的企业数量会越来越多，这些加工厂每天需处理稻壳 20~80 t。如果利用这些稻壳发电，可以提高企业的经济效益，同时减轻稻壳对环境的污染，改善企业的生产条件。通过引导粮食加工企业实施稻壳发电项目，显著的经济和环保效益已经开始显现。据相关文献报道，安徽省内的稻谷加工企业，如舒城的友勇米业公司、毛集克福米面有限公司、肥西谷丰粮油贸易有限公司、望江安徽联河米业公司等，都已经通过引进稻壳发电项目，取得了显著的经济和环保效益。

据安徽省率先实施稻壳煤气发电项目的友勇米业公司介绍，目前，友勇米业有限公司正在使用的两组 200kw 稻壳发电机，日发电 8000kw·h，耗用稻壳 192 t，产生稻壳灰 5.8 t。稻壳发电 1 kw·h 电的成本价为 0.30 元，按 0.80 元/kw·h 电计算，每发 1 kw·h 电可节约电费 0.50 元，这样每天可节约电费 4000 元，全年有效工作日按 300 d 计算，可节约电费 120 万元，可节省因处理废弃稻壳所需的费用 12 万元。与此同时，稻壳发电所产生的稻壳灰，直接卖给合肥市炼

钢企业作为还原剂，深加工后可制成高质量的活性碳。每年因出售稻壳灰的收入就达 10 万元。通过计算，友勇米业仅稻壳发电项目 1 年增收 142 万元，这为企业的发展和参与市场竞争提供了有利的保障。安徽谷丰公司年产大米 6 万 t，收集稻壳 1.5 万 t 左右，进行稻壳能源清洁利用后，累计发电 50 万 kw·h，直接经济效益 30 万元。令人欣喜的是，过去被称为“黄色污染”的废弃稻壳被大米加工业转化为新能源、新材料，既解决了资源浪费、环境污染问题，又实现了增产节支，成为发展循环经济、构建节约型社会的新模式。实践证明稻壳发电项目是粮食加工行业改善企业环境，提高企业经济效益最理想的选择。

我国的稻壳发电技术（燃烧和气化）虽然刚起步，但发展速度较快。20 世纪 90 年代，湖南岳阳城陵矶粮库米厂建成 1500 kW 稻壳燃烧发电站，每年可发电 720 万 kWh，节约电费 72 万元，节约标准煤 4320 t，每年还可新增利润 60 万元。安徽舒城县胜荣精米加工厂 2003 年产大米 2010 t，耗电费用 9.8 万元，产生废弃稻壳 800 多吨，利用稻壳燃烧发电后，其每小时发电 80kWh，除供该厂 50 kW 加工机械使用外，还可供 100 户居民生活用电^[6-11]。

稻壳发电技术作为一项新兴的稻壳资源的利用技术，相比于其它生物质能源发电技术，在资源的合理利用及经济成本上都有着较大的优势。但在推广应用的过程中，人们也发现它有一些不利因素。

(1) 稻壳煤气中的煤焦油问题。煤气机工作时，所产生的煤气中含有一定量的煤焦油，对于环境会造成一定的污染。目前采用简单的处理方法，通过循环用水对煤焦油进行清洗、过滤等处理，沉淀收集干燥后再掺入稻壳燃烧。这种方法只是一种简单机械的处理方法，不能彻底解决煤焦油综合利用问题，而且需要定期（450 h）清理机组中的煤焦油。另一种方法是通过控制发电机组的运行条件，以减小煤气中的污染物质对环境的危害。通过控制煤气发生炉的温度，而使煤气中有害物质降低。另外，煤气发生炉采用下吸式，也可让焦油通过高温区时发生裂解而产生 CO 和 H₂，从而使焦油对环境的影响减少到最低限度。

(2) 稻壳发电的稳定性问题。籼稻壳热值高于粳稻壳，其使用效率高于粳稻壳。而粳稻壳焦质含量大，在燃烧中易结块，稻壳炭不易清出，同时产气不均匀，影响内燃机正常生产发电。因此，在稻壳发电过程中，合理地配置利用不同种类的稻壳，减少稻壳的积炭量，以保证发电的稳定性。

(3) 稻壳发电的残渣——稻壳灰的处理问题。目前不完全燃烧的炭化稻壳主要用作钢厂的保温材料。但大面积推广稻壳发电技术后，炭化稻壳用作保温材料的市场有限，完全燃烧后的稻壳灰，可以通过其它多种途径转化为有用的产品。常见用途是制作成白炭黑、活性炭、硅锰酸钾、涂料、预制混凝土等行业的填充剂，但投资成本高，回收期长。

1.2 稻壳发电残渣的利用现状

稻壳发电的主要原理是利用粮食加工过程中产生的废弃稻壳为原料，在煤气发生炉中燃烧产生煤气，用水过滤，净化成为纯净气体，再送入煤气发电机燃烧做功，带动发电机发电。用稻壳发电既可以为大米加工企业增加经济效益，又可解决环境污染问题。对大米加工企业而言，既有成熟技术保障，又有大量的稻壳资源，完全有条件开发稻壳发电项目。积极倡导和推广稻壳发电环保节能新技术，一定会取得较好的经济效益和社会效益。经长期试验和不断改进，我国稻壳煤气发电技术已经在集成创新和商业化应用方面取得了新进展。

虽然稻壳发电解决了稻壳资源的利用问题，但同时也留下了稻壳发电残渣——稻壳灰。每 10 吨稻壳燃烧后，最少会产生 2 吨的稻壳灰。按照现行的工程设计计算，4500 万吨稻壳燃烧可发电 450 万千瓦，同时会产生 900 万吨稻壳灰。目前国内正在运行的稻壳发电厂的总功率为 3000 千瓦，其每年可产生的稻壳灰约为 6000 吨。如何处理这么多的稻壳灰，对稻谷生产加工企业来说是一个极大的挑战^[12]。

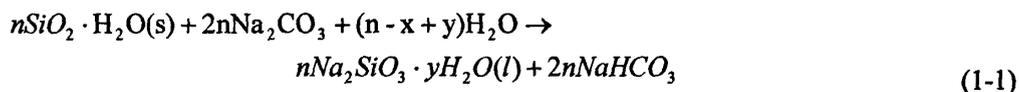
稻壳灰是稻壳经高温煅烧后的剩余物，一般为稻壳质量的 20%。稻壳灰的主要成分是 SiO_2 ，比例高达 87%~97%，另外还有少量的 K_2O ， Na_2O ， MgO ， Al_2O_3 等。稻壳灰的密度为 $200\sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，相对密度为 2.14。因为稻壳灰中含有大量的硅氧化物，而且稻壳灰中的硅氧化物以无定形硅的形式存在于灰分中^[13-18]，所以目前的对稻壳灰的利用研究大多集中于对稻壳灰中硅的研究。综合来看，这些研究大致可以分为两方面，一方面是以稻壳灰为原料，制备含硅产品，如水玻璃、白炭黑、稻壳水泥、高温耐火材料、硅橡胶等，另一方面是对稻壳灰进行特殊处理后，制备高纯硅产品，如多孔二氧化硅、高纯硅、硅肥、精细陶瓷等。

(1) 稻壳灰制备白炭黑^[19-21]

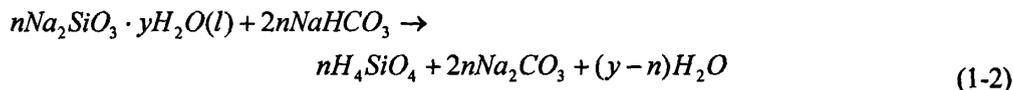
白炭黑的主要成分是二氧化硅，其中的二氧化硅是一种硅-氧四面体结构，硅在四面体的中心，四个顶点是氧，为了满足电中性的要求，四面体的四个顶点氧必须与另一四面体的顶点共点，这样就有四个方向由于共点逐渐发展成一维、二维、三维的线状、环状、链状及空间骨架点阵结构；如果硅-氧四面体的四个顶点共点愈多，说明晶体的骨架结构愈彻底，形成的结晶颗粒愈大，最后形成自然界存在的硅石，而白炭黑不能达到硅石那样大的共点数，它只能停留在线状、环状、链状的结构层次，在这些结构层次中存在大量游离的四面顶点氧。

稻壳灰中由于所含的磷、砷、锰、铜等杂质较少，而被认为是制备高级白炭黑的理想原料，国内外关于利用稻壳灰制备白炭黑的研究报道也很多。通常

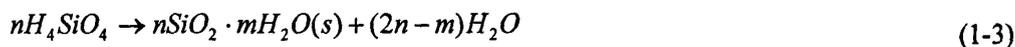
的制备方法是，首先将稻壳灰放于一定浓度的碳酸钠水溶液中，稻壳灰中的二氧化硅与碳酸钠在温度 T1 下发生如下反应：



二氧化硅以低模数可溶态硅酸钠（以偏硅酸钠计）形式溶解出来，并随之发生如下反应：



在温度 T1 条件下，经一定时间后，两反应达到平衡。反应平衡后，将溶解液在保湿条件下过滤，然后迅速降温到温度 T2，滤液中单硅酸深度将处于过饱和状态，从而发生水合二氧化硅沉淀相变析出过程：



在此析出过程中，包含了二氧化硅胶粒成核（脱水）、长大、聚集及沉淀等过程，最终形成白炭黑。白炭黑的制备过程如下图所示：

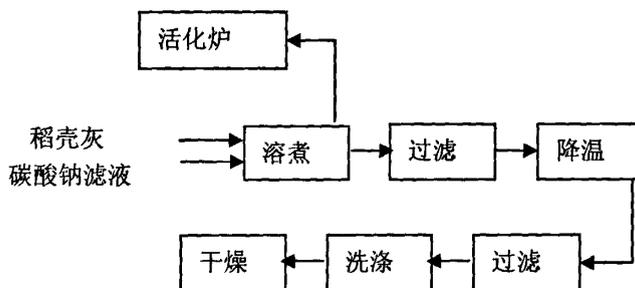


图 2 稻壳灰制备白炭黑示意图

Fig.2 Preparation of silica white using rice husk ash

制备的白炭黑是一种重要的化工原料，由于其具有补强性、分散性等多种性能，因此被广泛的应用于制鞋、橡胶、塑料、乳胶、涂料、农药、消防、电镀、牙膏、造纸、树脂、化妆品、医药及食品等领域。

(2) 稻壳灰制备水玻璃^[22-25]

水玻璃是由碱金属氧化物和二氧化硅结合而成的可溶性碱金属硅酸盐材料，又称泡花碱。水玻璃可根据碱金属的种类分为钠水玻璃和钾水玻璃，其分子式分别为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ 和 $\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ 。式中的系数 m 称为模数，即水玻璃中二氧化硅和碱金属氧化物的摩尔比。模数是水玻璃的重要性质参数，对水玻璃的粘度、密度、沸点及煮沸时的特征、冰点及冷冻时的特征以及化学性质都有影响。

自然界中矿物型 SiO₂ 大多数以晶体形式存在，它们不能与碱溶液发生水解反应。唯有稻壳、稻草、麦秸等禾本科植物含有 16%~21% 无定形 SiO₂，这种无定形 SiO₂ 与晶体 SiO₂ 性质差别很大，在温度和 OH⁻ 下，水合 SiO₂ 巨大硅氧四面体网状结构被水解成 Si(OH)₄ 而溶解。反应式如下：



用稻壳灰制水玻璃，特别是制高模数水玻璃，是现有水玻璃生产工艺难以实现的。由于稻壳灰中不含有砷、铅等有害健康重金属，经燃烧又排除农药等污染，所以由它制备水玻璃除模数可达到很高外，其产品水溶性、透明度、稳定性等，都优于火法制得水玻璃，所以它不仅扩大水玻璃使用范围，满足生产特殊产品需要，且可使由高模数水玻璃制得白炭黑、硅胶、硅溶胶等其它工业产品提高质量，不为降低成本，尤其可用于食品、医药等工业。

从目前文献报导来看，由稻壳灰制水玻璃生产一般都采用一步碱浸法。该工艺简单，SiO₂ 浸出率较高，但产品水玻璃模数最高不超过 3。

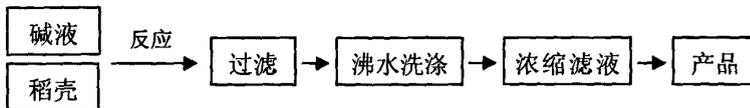


图 3 稻壳灰制备水玻璃示意图

Fig.3 Preparation of water glass using rice husk ash

碱量小所得产品模数高，但 SiO₂ 浸出率低；碱量大虽可提高 SiO₂ 浸出率，但却得不到模数高的水玻璃。为了既能保证 SiO₂ 高浸出率，又能制得高模数水玻璃，可采用“循环浸出的碱浸调整工艺路线”。该工艺即可制得模数小于 3 各种模数规格水玻璃，又能制得高模数（最高可达 4 以上）水玻璃；同时联产性能良好活性炭。其关键是将碱浸滤液按高模数产品要求加入适量稻壳灰，再在一定压力反应 3~4 小时，过滤，滤液经浓缩便得到高模数水玻璃，滤渣循环再进行碱浸。

(3) 稻壳灰制备硅胶产品^[26-28]

硅胶是具有三维空间网状结构二氧化硅干凝胶，属多孔物质，具有很大内表面积和特定微孔体积。这种特性使它成为重要干燥剂、吸附剂和催化剂载体等。随着石油化工、医药、生物化学、环保、涂料、轻纺、农药、造纸、油墨、塑料加工发展，硅胶自上世纪 60 年代以来，已逐步向精细化、专业化方向发展，并形成各种规格系列产品。

稻壳灰中大量的硅以二氧化硅的形式存在，且其是无定型的，可用碱溶液在一定温度下溶出。Kalapathy U. 等曾提出将稻壳灰碱液提取，酸法沉淀，可得到矿物质含量最小的硅胶^[30]。

工业上制备硅胶通常是用硅酸钠与各种无机酸(主要是硫酸)反应, 根据成胶时 pH 值不同, 可分为酸性成胶、中性成胶、和碱性成胶。一般来说, 酸性成胶可制备比表面积大, 孔容 0.4~1.0 ml/g 粗、细孔硅胶; 碱性成胶可制备比表面积小, 孔容 1.6~2.0 ml/g 大孔硅胶。

稻壳灰制备硅胶常见的工艺方法如下:

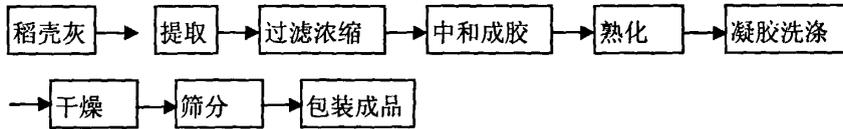


图 4 稻壳灰制备硅胶工艺示意图

Fig.4 Preparation of silica gel using rice husk ash

(4) 稻壳灰制备水泥^[31-35]

利用稻壳灰和石灰可生产稻壳水泥, 其主要原理是稻壳灰中硅与石灰在高温反应生成硅酸钙水合物。利用稻壳灰主要途径将其与硅酸盐水泥或石灰混合, 分别制成稻壳灰水泥、稻壳灰-石灰无熟料水泥。还有的研究是将稻壳灰作为硅酸盐水泥代用料, 用来配制砂浆和混凝土, 以取代部分水泥。

稻壳灰中残留碳对强度和凝结时间都有影响, 碳含量过高势必会导致强度降低。残留碳对凝结时间也有影响, 对于稻壳灰-石灰水泥, 碳含量增加使初凝、终凝时间延长; 而对于稻壳灰水泥, 残留碳增加使初凝、终凝时间缩短。稻壳灰水泥制得砂浆和混凝土有很强抗酸侵蚀能力, 这与其水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 减少有关。例如分别用稻壳灰水泥和硅酸盐水泥制成混凝土试件, 浸泡在 5% 盐酸溶液中 1500 小时, 硅酸盐水泥试件有 35% 重量损失, 而稻壳灰水泥试件重量损失仅为 8%。另外, 将稻壳灰-石灰水泥砂浆试件存放在 1% 醋酸溶液中长达五年仍保持完好, 而同样条件下硅酸盐水泥砂浆试件表面松散, 出现相当大重量损失, 因此稻壳灰胶凝材料可作为一种有效耐酸水泥。

将稻壳灰掺入水泥后, 还可以大大改善水泥的性能, 表现早期强度增高, 并有很好的抗压强度。低温稻壳灰比表面积大, 有超高的火山灰活性, 对混凝土有超强的增强改性作用含稻壳灰 30% 的水泥, 其前期 10 天的抗压强度要比水泥高出 40%, 90 天期高出 30%, 此外这种水泥在酸性环境中具有良好的耐久性, 所以美国在建筑行业考虑大量使用。Ajiwe-VIE 报道了稻壳经过预炭化, 再在电炉中除去碳得到稻壳灰的方法。取 24.5% 的此种方法制得的稻壳灰, 再混合以其它物质, 即可制得白硅酸盐水泥, 其多用来制造混凝土板。产品和商品水泥板相比较, 其物理特性和化学组成均符合标准。

1.3 稻壳灰的研究现状

稻壳灰是稻壳经高温煅烧后的剩余物，一般为稻壳质量的 20%。稻壳灰的主要成分是 SiO_2 ，比例高达 87%~97%，另外还有少量的 K_2O ， Na_2O ， MgO ， Al_2O_3 等。稻壳灰的密度为 $200\sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，相对密度为 2.14。稻壳灰具有较大的比表面积，通常为 $50\sim 60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，有时可高达 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。稻壳的灰分含量很高，主要是二氧化硅，从稻壳的外表皮到内表层， SiO_2 以一定的结构排列，其含量逐渐递减。一般来说，灰分中几种无机物的大致含量见表 2^[36]。

表 2 稻壳灰的无机组成

Table 2 The inorganic components in rice husk ash

化学组成	SiO_2	K_2O	MgO	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O
重量比/%	93.1	2.3	0.5	0.4	0.4	0.2	0.1

关于稻壳中硅的分布，一般认为硅主要是以一种无机键合形式存在，有学者提出，一些硅可能与有机基团相连接。随着近年来实验手段和仪器设备的不断完善和发展，采用扫描电镜、X 射线、红外光能谱、俄歇电子波谱等仪器，对稻壳中二氧化硅的分布情况进行分析，发现硅主要位于稻壳的外表皮和靠近米粒的内表层，且和多糖有部分结合，还发现这两个分布区域的结合性质有一定差别。另外，在两分布之间的厚壁细胞组织中也有一定量的二氧化硅^[14,36-37]。

稻壳灰的主要组成为非晶态的 SiO_2 ，其原子排列的基本结构是很清楚的，即 Si 原子处于四个 O 原子组成的正四面体中心，构成结构单元 SiO_4^{4-} 四面体。以约 50 纳米级直径的颗粒为基本拉子，松散粘聚并形成大量纳米尺度孔隙。欧阳东等学者对低温稻壳灰纳米尺度的显微结构进行过 SEM、TEM 的研究，首次发现稻壳灰由纳米尺度的 SiO_2 凝胶粒子 (~50 nm) 疏松地粘聚而成。研究还表明稻壳灰结构中除了以往报道过的微米尺度的蜂窝孔 (~10 μm) 外，还含有大量由 SiO_2 凝胶粒子非紧密粘聚而形成的纳米尺度孔隙 (<50 nm)。根据电镜结果，他推断出稻壳灰显微结构的三层次模型 (图 2)。由显微结构三层次模型可知，稻壳灰主要存在二种孔隙，一种是微米尺度 (~10 μm) 的蜂窝孔，由稻壳纤维板片交错形成，与稻壳组织结构有关而与焚烧过程无关，它主要对稻壳灰的粉磨性能产生较大的影响；另一种是纳米尺度 (~50 nm) 的 SiO_2 粒子间隙孔，由稻壳灰凝胶粒子非紧密聚集而成，与焚烧过程有关，它则对稻壳灰的比表面积和化学活性产生重大的影响^[37]。

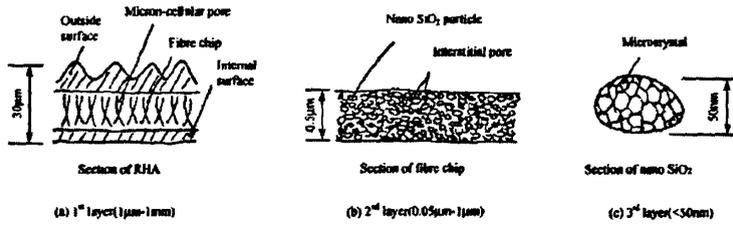


图 5 稻壳灰显微结构的三层次模型示意图

Fig.5 The micro structural model of rice husk ash

稻壳经热解后，其稻壳灰灰分中除了二氧化硅这一主要组成成分外，还有大量未完全燃烧的碳。稻壳经完全燃烧后，其所含碳元素将以二氧化碳形式释放，其灰分的化学成份如下： SiO_2 : 95.5%； CaO : 0.25%； MgO : 0.25%； SO_2 : 1.0%； K_2O : 1.0%； Fe_2O_3 : 0.3%，其无机组成以 SiO_2 为主。若控制稻壳经不完全燃烧，则可保留部分碳，得到的是炭化稻壳，也称为煤气稻壳。炭化稻壳是黑色闪光的小颗粒，经电子显微镜观察，颗粒部分仍保留稻壳的纤维网状结构，其余为焚烧过程中 SiO_2 烧结在一起的不规则块状物体。

有研究表明^[39-45]，炭化稻壳中的碳含量是随着炭化温度的升高而下降的，这是因为温度升高，稻壳中碳元素的氧化速率将会明显增加，从而使大部分碳氧化为 CO_2 释放出去。随着碳含量的降低， SiO_2 含量却逐步提高。当炭化温度达到 800 °C 时，所得到的稻壳灰中二氧化硅的含量达到 85 % 以上，此时的稻壳灰灰分中碳的含量就很少了。

一般在实验室研究中，通常采用如下方法制备炭化稻壳^[41]：将适量稻壳样品放在瓷坩埚中，放入马弗炉后，设置马弗炉温度，关闭炉门（中间不再开启），当温度升至设定温度时（不超过 800 °C），保温 30 min 后取出即可得到未完全燃烧的稻壳灰即炭化稻壳。对于炭化稻壳的评价目前尚未有统一的标准。一般认为，炭化稻壳需颗粒度整齐，有一定的硬度，表面光亮。其理化性能应达到如下标准：水分 0.5 % ~ 1.0 %，炭含量 30 % ~ 45 %，pH 值为 8 ~ 9，松散容量 $0.08 \text{ g/cm}^3 \sim 0.10 \text{ g/cm}^3$ ，密实容量 $0.13 \text{ g/cm}^3 \sim 0.15 \text{ g/cm}^3$ ， SiO_2 含量 60 % 左右，其它金属氧化物约为 2 %。

稻壳灰中碳含量以及比表面积的大小，与制备过程中的热解温度和时间有密切的关系。下表是 Y.Y Chang 等学者在不同温度，不同时间条件下对稻壳热解后 C、H、N 元素含量的研究数据^[46]。可以看到，随着温度和加热时间的增加，热解产物中碳含量也越来越小。当温度超过 500 °C，热解时间超过 1 h 时，热解产物中碳含量几乎为零。

表 3 不同温度下稻壳热解产物组成变化 (热解时间 1 h)

Table 3 The pyrolysis productions in different temperature (last for 1h)

Sample	C(%)	H(%)	N(%)
Rice hull	41.38	4.85	0.04
Rice hull ash (300°C)	43.49	1.87	-
Rice hull ash(400°C)	5.03	0.96	0.27
Rice hull ash(500°C)	0.34	0.31	0.00
Rice hull ash (600°C)	0.03	0.22	0.06
Rice hull ash(700°C)	0.16	0.13	0.00
Rice hull ash(800°C)	0.00	0.00	0.00
Rice hull ash(1000°C)	0.00	0.00	0.00

表 4 不同时间稻壳热解产物组成变化 (热解温度: 500°C)

Table 4 The pyrolysis production under different time conditions(500°C)

Sample	C(%)	H(%)	N(%)
Rice hull	43.85	4.85	0.04
Rice hull ash (6 min)	42.77	2.35	0.24
Rice hull ash (12 min)	17.79	1.48	0.40
Rice hull ash (18 min)	9.97	1.26	0.56
Rice hull ash (30 min)	0.32	0.35	0.00
Rice hull ash (60 min)	0.34	0.31	0.00
Rice hull ash (120 min)	0.11	0.28	0.00
Rice hull ash (180 min)	0.02	0.32	0.00

据卫延安等人的研究^[42], 炭化稻壳中的碳含量是随着炭化温度的升高而下降的, 这因为温度升高, 氧化速度将会明显提高, 从而使大部分有机物与氧反应。随着碳含量的降低, SiO_2 含量却逐步提高。当炭化温度达到 800 °C 时, 所得到的稻壳灰中二氧化硅的含量达到 85 % 以上, 此时的稻壳灰已不具备生产活性炭价值了。从 SiO_2 的溶出率可以看出, 随着炭化温度的增加, 其溶出率也由 600 °C 时的 90 % 下降至 800 °C 的 60 %。活性炭的吸附值在溶出率高时较高, 在 SiO_2 溶出率低时其值下降, 这可能是因为炭化温度过高时, 稻壳中的 SiO_2 由多孔形转为结晶性所致。

有学者试图研究炭化稻壳的吸附性能, 并积极开展相关研究工作。通过热解稻壳, 忽略活性炭的理论定义, 直接研究稻壳灰的吸附性能, 并称其为“硅碳复合物”, 研究粒度、燃烧程度等对其吸附性能的影响。国内外已经有不少学者就此作过深入研究^[47-54]。

李璞等人研究过稻壳灰在大豆油精炼过程中的脱色性能^[53]。他们对稻壳灰作碱液处理后, 再用硫酸活化, 制取得到大豆油精炼中的脱色剂。该研究探讨

了碱液浓度、硫酸浓度、活化时间、活化温度等因素对脱色剂脱色能力的影响，并对脱色剂的性能作了进一步的研究。

纪俊敏研究过酸化稻壳灰吸附剂对废煎炸油的脱色效果^[54]。该研究对稻壳灰作硫酸活化处理，从而制备得到酸化稻壳灰吸附剂，对废煎炸油进行吸附脱色实验，并与活性白土吸附法进行了对比。结果表明，酸化稻壳灰吸附剂具有明显的吸附脱色效果，其脱色最佳工艺条件为：酸化稻壳灰用量 7%，脱色温度 80℃，脱色时间 20~25min，脱色油平均色泽为 Y30、R5.9。

国外也有很多学者对炭化稻壳的吸附性能作过研究^[55-63]。Adam Farook 等人在 500℃下制得碱性稻壳灰，利用稻壳灰吸附饱和脂肪酸的研究^[55-56]。他们以稻壳灰为原料，分别以 1.0 mol/L 和 14.0 mol/L 的 HNO₃ 进行处理，用蒸馏水清洗后烘干样品。通过对比各样品的比表面积与孔径变化结果，发现样品比表面积的变化与平均孔径大小变化是一致的。通过对稻壳灰吸附饱和脂肪酸的进一步研究，各样品对饱和脂肪酸的吸附都符合朗格缪尔等温吸附方程。此外，Farook 还通过吸附实验数据对稻壳灰吸附脂肪酸的热力学模型进行过深入的研究。

Liew K.Y.等人也进行过酸处理稻壳灰吸附棕榈油中胡萝卜素的研究^[57]。他们以 300℃下制取的稻壳灰为原料，分别考察了经酸洗处理和未经酸洗处理的稻壳灰，对棕榈油的吸附活性。结果表明，经酸洗处理的稻壳灰对棕榈油的吸附效果接近商用漂白粘土，作者推断，这种结果可能是因为酸洗处理后，稻壳灰中的酸与棕榈油之间的化学作用而引起的。

Sathy C.等研究过用不同温度下制备的稻壳灰吸附亚甲基蓝的效果^[58]。作者以两种不同产地的稻壳作为原材料，在不同焚烧温度下制备稻壳灰，通过 XRD、FTIR、SEM 等手段，对比这两种稻壳灰的各种特性，并就它们对亚甲基蓝的吸附性能作了进一步的研究。研究结果表明，当焚烧温度超过 900℃时，稻壳灰的吸附容量有明显的降低，通过对吸附数据的数学拟合发现，两种稻壳灰样品对亚甲基蓝的吸附数据均同时符合 Langmuir 和 Freundlich 模型。

Chang Y.Y.等人也研究过不同温度和时间条件下制备的稻壳灰对胡麻油的漂白性能^[46]。他们在不同温度、不同焚烧时间等条件下制备出稻壳灰样品，并就其表面积、样品孔道结构以及漂白性能作了研究。实验结果表明，在一定温度之下，稻壳灰制备温度越高，其表面积和孔径也越大。

1.4 研究目的和意义

虽然国内外还有不少学者都对稻壳灰的各种用途加以研究，但这些研究大多侧重于以稻壳制备稻壳灰的研究。在稻壳发电工艺中，普通工业锅炉燃烧温度约为 1000℃，产生的稻壳灰碳含量较低，含量约为 10%左右，属于低碳稻壳灰；高碳稻壳灰（碳含量约 50%）需要在 N₂ 保护下低于 700℃干馏制备。

从实际应用来看，高碳稻壳灰的生产成本较高，对反应条件的要求比较严格，需要有复杂的生产控制技术。

稻壳发电过程中，稻壳炉的温度普遍较高，因而剩余的稻壳灰产品与实验室控制温度、空气等条件下制得的稻壳灰，在性能上有着不小的区别。稻壳发电剩余的稻壳灰中，有很多 SiO_2 熔结颗粒。这些熔结颗粒表面疏松，孔道结构较为突出，颗粒表面具有较强的化学活性，这些特性使得稻壳灰可以用作吸附剂，吸附污染有机物。不仅如此，稻壳在燃烧过程中，因为没有完全被燃烧成灰份，所以稻壳灰中还有大量未完全燃烧的稻壳小颗粒，这些稻壳颗粒中纤维素构成的小孔道很多，对于吸附有机污染物十分有利。

目前，在污水的深度处理中，常用的吸附剂是活性炭，虽然活性炭对有机污染物的吸附效果很好，但因为活性炭的成本高，而且回收利用工艺复杂，所以在实际应用中，考虑到经济成本，活性炭的应用范围要受到一定的控制。而稻壳灰作为稻壳发电的残渣，属于稻壳资源化利用后产生的固体废物，其产量很大，若不加以治理，则会对环境造成一定的危害。如果可以通过某些简单的处理工艺，使稻壳发电的残渣在应用在污水的深度处理中，这不仅可以解决稻壳发电残渣的利用问题，同时也会大大减小废水处理的成本，从而产生可观的经济效益和环境效益。

相比于其它活性炭替代材料，因为稻壳发电的稻壳灰属于固体废物，将其用作活性炭的替代材料的话，其原材料成本接近于零，又因为稻壳发电的稻壳灰的产量比较多，因而在实际使用中，完全可以不考虑吸附后的脱附再利用问题，也即稻壳灰的回收利用问题。这样一来，又节省了回收利用的成本，相比活性炭及其它的活性炭替代材料而言，稻壳灰在实际应用中有着更大的优势。

1.5 研究的主要内容

本课题试图在前人对稻壳活性炭研究的基础上，对如何利用稻壳发电残余的稻壳灰，使其用于吸附废水有机污染物，并就其对有机污染物的吸附性能等作进一步的研究。

课题研究内容主要有研究稻壳发电残渣稻壳灰的物理化学性状，通过多种表征手段认识稻壳灰的成分组成，表面基团的性质，以及对稻壳灰的进行电子显微镜观察研究。

通过吸附实验，了解稻壳灰对不同浓度苯酚溶液的吸附性能，根据吸附实验的结果以及其它学者对炭化稻壳的吸附研究结果，对稻壳灰样品作改性研究，以提高稻壳灰对苯酚溶液吸附性能，并就吸附性能的提高机理作进一步的探索研究。

根据相关吸附理论，研究改性稻壳灰对苯酚的吸附机理，并根据进一步的吸附实验，分析研究稻壳灰对苯酚的吸附等温线模型，根据吸附等温线模型解释吸附实验中

的相关问题。通过研究吸附时间与吸附性能的关系，可以得出稻壳灰对苯酚的吸附动力学研究数据，通过对实验数据的拟合，判定吸附动力学模型，并对吸附平衡时间和平衡吸附量的关系作分析研究。

第二章 稻壳发电残渣的理化特性及吸附性能

2.1 引言

我国的稻谷年产量约 1.27 亿吨，居世界第一，加工 100 t 稻谷约产生稻壳 20 t。由于稻壳的堆积密度大不便于运输，一般在当地作为燃料使用。如今在农村能源依然短缺，个人及集体食堂用稻壳烧水煮饭，砖瓦厂用稻壳烧窑制砖，有些地方利用稻壳干馏制取稻壳煤气，以供小型电厂发电。稻壳灰作为废料大量露天堆积，造成严重的土地占用和环境污染问题。虽然近年来随着粮食加工业的快速发展，现代化的稻米加工厂大量出现，为稻壳的大规模综合利用创造了条件，但是大量的研究和生产经验证明：燃烧产能还是最实用的稻壳处理方法。大规模的粮食加工厂都设置了燃烧稻壳的专业锅炉，为工厂提供能源，相关学者也就如何改进锅炉结构以改善稻壳燃烧效果方面做了大量研究，但是稻壳本身的特性限制了其燃烧性能。虽然这些大型专业锅炉相对于以前的农村小灶、露天燃烧来说在能源利用率、燃烧均匀程度方面有了极大的提高，稻壳灰中还是残留了 10%左右的碳，这种稻壳灰有其自身的独特性质，探索其合理利用的方法是必要的。

稻壳发电工艺中，普通工业锅炉燃烧温度约为 1000 °C，产生的稻壳灰碳含量在 10 %左右，属于低碳稻壳灰；高碳稻壳灰(碳含量约 50 %)需要在 N₂ 保护下低于 700 °C干馏制备，生产成本较高,反应条件不易控制。稻壳发电过程中，稻壳炉的温度普遍较高，因而剩余的的稻壳灰产品与实验室控制温度、空气等条件下制得的稻壳灰，在性能上有着不小的区别。

因为温度升高，稻壳中碳元素的氧化速率将会明显增加，从而使大部分碳氧化为 CO₂ 释放出去。随着碳含量的降低，SiO₂ 含量却逐步提高。当炭化温度达到 800 °C时，所得到的稻壳灰中二氧化硅的含量达到 85 %以上，此时的稻壳灰灰分中碳的含量就很少了。

稻壳灰这种特殊的结构，所以有学者尝试利用稻壳灰作吸附剂，并积极开展相关研究工作。通过热解稻壳，忽略活性炭的理论定义，直接研究稻壳灰的吸附性能，并称其为“硅碳复合物”，研究粒度、燃烧程度等对其吸附性能的影响。

稻壳发电剩余的稻壳灰中，有很多 SiO₂ 熔结颗粒。这些熔结颗粒表面疏松，孔道结构较为突出，颗粒表面具有较强的化学活性，这些特性使得稻壳灰可以用作吸附剂，吸附污染有机物。不仅如此，稻壳在燃烧过程中，因为没有完全被燃烧成灰份，所以稻壳灰中还有大量未完全燃烧的稻壳小颗粒，这些稻壳颗粒中纤维素构成的小孔道很多，对于吸附有机污染物十分有利。因此，若是对稻壳发电的残渣作合适处理，得到的稻壳灰样品就可以用于吸附有机物污染物。

因为稻壳灰中的 SiO₂ 熔结颗粒可能会对稻壳灰中的碳含量和比表面积有较大的影响, 因此在对稻壳灰的改性研究中, 需要考虑减少稻壳灰中的 SiO₂。根据前人研究以及本研究中对稻壳灰样品所作的表征结果可知, SiO₂ 在稻壳灰中以无定形的形式存在, 且含量占灰分的 90% 左右。因此本研究采用碱液清洗的方式, 以使 SiO₂ 从稻壳灰中浸溶出来。

2.2 实验材料与设备

2.2.1 实验试剂

稻壳灰	芜湖某粮油加工公司的发电厂
苯酚(AR)	浙江杭州双林化工试剂厂
氢氧化钠(AR)	淮南化学试剂厂
盐酸(AR)	宿州化学试剂厂
4-氨基安替比林(AR)	上海灵锦化工厂
铁氢化钾(AR)	汕头西陇化工厂

2.2.2 实验仪器

D/max-r B 型 XRD 分析仪	日本理学电机株式会社
H-800 型透射电镜	日本日立株式会社
Sirion200 场扫描电镜	荷兰 FEI 公司
FT-IRS16 型红外光谱仪	美国尼高力仪器公司
SA3100TM 型 BET 测定仪	美国贝克曼库特子公司
SP-1105UVP 型可见光分光光度仪	上海光谱仪器有限公司
FA2004N 电子天平	上海天平仪器厂
PHS-3B 精密 pH 计	上海雷磁仪器厂
SHY-2 恒温振荡器	金坛市梅香仪器有限公司
D4-2 低速离心机	北京医用离心机厂产品
SX2-4-10 型箱式电阻炉	上海实验仪器总厂
GZX-DH-3Nx 型电热恒温干燥器	上海跃进医疗器械厂

2.3 实验方法

2.3.1 稻壳灰样品的分析测试方法

(1) 样品中硅氧化物含量的测定方法

将稻壳灰样品洗净烘干后, 称量一定质量(m_1)的样品, 将样品用氢氟酸浸溶 1 h 后, 洗净烘干称量剩余产物的质量(m_2)。按下式计算样品中硅的含量。

$$\text{硅的含量}(\%) = m_1/m_2 * 100\% \quad (2-1)$$

(2) 样品中碳含量的测定方法

取一定质量(m_a)的洗净烘干的稻壳灰样品,将样品置于坩埚中后,称量坩埚质量,记为 m_t ,将样品放入电阻炉中,于 800°C 下煅烧 2 h 后取出,待冷却后,称量坩埚质量,记为 m_b 。按下式计算样品中炭含量。

$$\text{炭的含量(\%)} = (m_t - m_b)/m_a * 100\% \quad (2-2)$$

(3) 稻壳灰的堆积密度测定方法

取一定量洗净干燥的稻壳灰样品,将样品松散填充到 100 mL 量筒中,称取量筒与样品的总质量后,按下式计算样品的松散堆积密度。

$$\rho = (m_{t2} - m_{t1})/V \quad (2-3)$$

式中: ρ 为稻壳灰样品的松散堆积密度, g/L;

m_{t2} 为稻壳灰样品与量筒的总质量, g;

m_{t1} 为量筒的质量, g;

V 为样品总体积, L。

(4) 稻壳灰样品的 XRD 测定

样品的 XRD 测定使用 D/max-r B 型 XRD(X-Ray Diffraction)分析仪进行测定分析。测定过程中使用铜靶测定,分析仪电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速率 $4^{\circ}/\text{min}$ 。

(5) 稻壳灰样品的比表面积测定

样品的比表面积按氮气吸附法测定,使用 SA3100TM 型 BET 测定仪进行测定分析,测定数据由计算机进行处理后直接输出。

(6) 稻壳灰样品的 SEM 和 TEM 分析

样品 SEM 和 TEM 分别由 H-800 型透射电子显微镜和 Sirion200 场扫描电镜完成, H-800 型透射电镜的结果为底片拍照, Sirion200 场扫描电镜可以直接获得高清电子图片结果。

(7) 稻壳灰样品的红外光谱分析

样品的红外光谱使用 FT-IRS16 型傅立叶变换红外光谱仪进行测定。

2.3.2 样品的吸附实验方法

(1) 稻壳灰样品前处理

首先去除掉稻壳灰样品中较为明显的杂质颗粒物,然后用清水将样品洗净后,放入干燥箱烘干。

取出烘干后的样品,放入研钵中仔细研磨,以使稻壳灰样品中的颗粒尽可能的细小,以利于样品对有机物污染的吸附。

(2) 样品对不同浓度苯酚的吸附实验

分别称取 0.5 g 稻壳灰样品,将其分别放入装有 50mL 不同浓度 (5mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L, 200mg/L) 的苯酚溶液的锥形瓶中,轻微振荡锥形瓶以使样品与苯酚溶液完全混合后,将锥形瓶放进恒温水浴振荡箱

中，设定水浴温度 25℃，水浴振荡速率 200 r/min，12 h 后停止振荡，并取出锥形瓶。

将锥形瓶中的苯酚与稻壳灰混浊液倒入离心管中，调节离心机转速为最高转速（约 5000 r/min），把离心管放入离心机中，离心 5 min 后取出离心管。

取适量离心后的上清液，按 4-氨基铵替比林分光光度法测定苯酚浓度，并按下式计算样品对苯酚的去除率。

$$\eta = (c_0 - c_1) / c_0 * 100\% \quad (2-4)$$

式中： η 为苯酚去除率，%；

c_0 为苯酚初始浓度，mg/L；

c_1 为剩余苯酚浓度，mg/L。

(3) 碱洗处理对吸附效果的影响

取适量经前处理的稻壳灰样品，分别按质量体积比（g RHA/mL NaOH 溶液）1:0.7、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7 向稻壳灰样品中加入相应体积的 NaOH 溶液（1 mol/L），搅拌混匀稻壳灰，以使 NaOH 溶液可以很好地与稻壳灰发生化学反应，将稻壳灰中的硅氧化物浸溶出来。

将稻壳灰与 NaOH 溶液混匀反应 4 h 后，用清水反复清洗稻壳灰样品，直到样品 pH 值为 7 左右。烘干各样品并按顺序标记为 RHA1、RHA2、RHA3、RHA4、RHA5、RHA6、RHA7、RHA8。

按稻壳灰样品对苯酚的吸附实验方法，分别测定各样品对苯酚溶液（浓度为 100 mg/L）的吸附效率。

(4) 溶液 pH 值对吸附效果的影响

取适当数量的锥形瓶，分别加入 50ml 苯酚溶液（100 mg/L）后，分别调节各锥形瓶中溶液的 pH 值，使各锥形瓶的 pH 值分别为 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12。

分别称取 0.5 g 的稻壳灰样品，并加入到各锥形瓶中，按稻壳灰样品对苯酚的吸附实验方法，分别测定各样品对苯酚溶液（浓度为 100 mg/L）的吸附效率，对比分析不同 pH 值对吸附效果的影响。

2.4 实验结果与讨论

2.4.1 稻壳灰样品的理化特性

实验选用稻壳灰样品为芜湖某粮油加工企业的发电厂的残渣，样品颜色呈黑色，并有大量未完全燃烧的稻壳小颗粒，灰分中可发现少量白色颗粒，这些白色颗粒可能是灰分经过燃烧后，留下的 SiO₂ 颗粒。

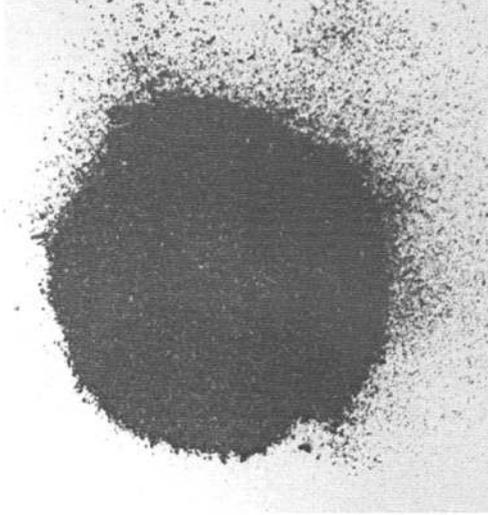


图6 稻壳灰样品照片

Fig.6 The rice husk ash sample

因为稻壳灰中存在大量未经完全燃烧的稻壳小颗粒，所以在做吸附实验前，有必要对其进行粉碎研磨，使颗粒变小，以利于吸附实验的进行。稻壳灰样品中的部分杂质也可以通过清水反复洗净的方法加以去除。

经测定得知研磨前、后稻壳灰样品堆积密度分别为 0.15 g/ml 和 0.17 g/ml。稻壳灰样品的堆积密度较小，意味着在一定容积的吸附罐中，可以容纳更多的吸附剂，因此对于提高相对吸附效果有着较大的影响。相比于其它活性炭吸附剂材料，稻壳灰在堆积体积上占有一定的优势。

对稻壳灰样品的化学成分分析如下表所示：

表5 稻壳灰样品的化学成分分析

Table 5 The chemical analysis of rice husk ash

成分	碳	硅氧化物	其它
含量(%)	9.3%	87.9%	2.8%

由上表可以看出，实验用的稻壳灰样品的含碳量偏低，只有 9.3%，其余大部分为硅的氧化物。因为稻壳发电过程中，锅炉温度接近 1000℃，所以稻壳中的大部分碳都转变成 CO_2 ，随烟气一起释放出来，而其中的硅在高温下发生氧化，转变成 SiO_2 ，稻壳中的其它金属元素也与硅类似，发生氧化作用。因为稻壳中原有的碳转变成 CO_2 ，所以剩下的稻壳灰中大部分为 SiO_2 。

相比于其他学者在实验室制备得到的稻壳灰，发电残渣的稻壳灰中的碳含量要少得多，而稻壳发电产生的这些残渣也正是环境保护中需要加以解决的产物，因此，对于如何利用这些稻壳灰，使其变废为宝有着积极而重要的意义。

使用扫描电子显微镜观察稻壳灰样品，可以对样品有直观的认识和了解。
下图是稻壳灰样品的 SEM 图片。

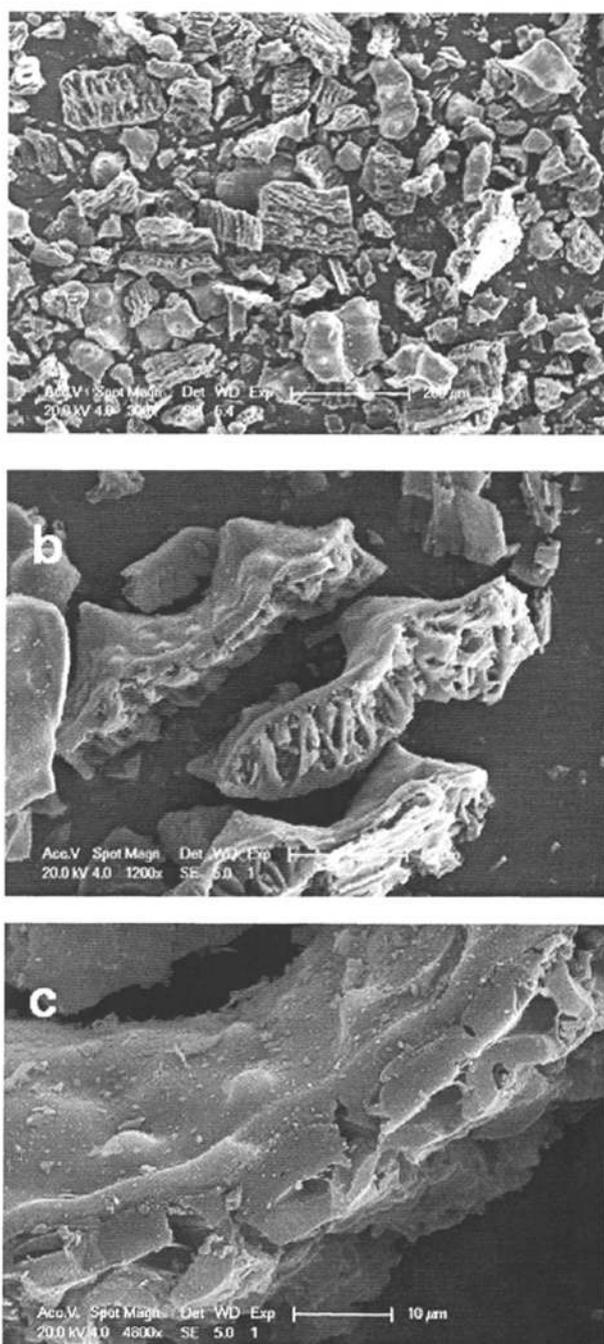


图 7 稻壳灰样品的扫描电镜图片

Fig.7 The SEM pictures of rice husk ash sample

图 7a 是在较低倍数下观察得到的扫描电镜图片，从中可以看到稻壳灰样品中存在较多的稻壳破碎颗粒，颗粒最大直径不超过 $200\mu\text{m}$ ，多数颗粒表面呈现出交错的孔道结构，这可能是因为焚烧中，稻壳颗粒因受热膨胀作用，上下表层分离后形成的。对稻壳灰颗粒作进一步放大观察（图 7b），可以发现，稻壳颗粒的基本结构为上下三层结构，整体厚度约 $30\mu\text{m}$ 。颗粒上下层分别为稻壳颗粒的外表层和内表层，类似于薄板状物质，中间可能为纤维素类物质构成的孔道结构。孔道结构较为复杂，呈蜂窝状，孔径约 $10\mu\text{m}$ 左右，这些孔道支撑着上下层的薄板，从而形成结实的稻壳颗粒结构。

图 7c 为对颗粒孔道的进一步放大观察，结果表明，构成孔道的类纤维素物质由许多极薄的板片构成，这些板片交叉重叠，形成复杂的多孔结构。根据扫描电镜的观察结果，大致可以推断出稻壳颗粒的基本结构，如下图所示：

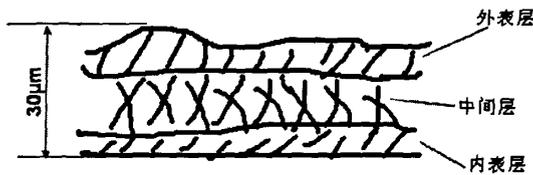


图 8 稻壳颗粒的基本结构示意图

Fig.8 The structural model of rice husk partical

稻壳颗粒外表层粗糙，间或有突起产生；中间层为细小薄板交错形成的孔道层，孔道类似蜂窝孔，平均孔径约 $10\mu\text{m}$ 左右；内表层相比外表层要光滑一点，内外表层厚度相似，颗粒总体厚度约为 $30\mu\text{m}$ 。

据分析，这些块状颗粒由饭粒状粒子松散粘聚而成。饭粒状粒子是构成稻壳在灰颗粒的基本粒子，由于这些饭状粒子的粒径大小在纳米材料的尺度范畴，所以有学者称之为纳米 SiO_2 凝胶粒子。凝胶粒子粒度如此之小（约 50nm ），以致其表面原子数占总原子数的比例较高，这对稻壳灰的化学活性非常有利。

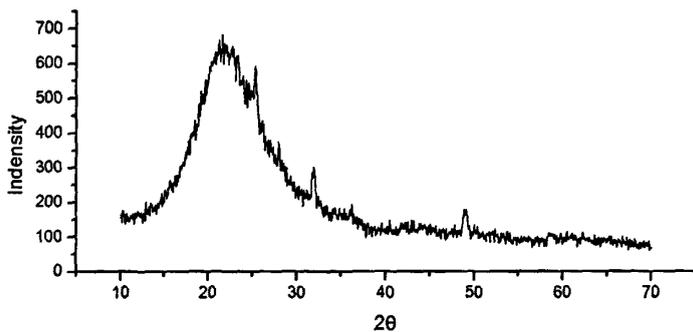


图 9 稻壳灰样品 XRD 图

Fig.9 The XRD picture of rice husk ash sample

借助 XRD 分析，可以了解稻壳灰样品的成分组成。下图是对稻壳灰样品进行 XRD 分析得到的图片：

从 XRD 图片分析可以看到，在以 $2\theta=22.5^\circ$ 为中心的范围内，有一个相当宽广的衍射峰，这些峰是由于稻壳灰中的非晶态 SiO_2 而产生的，这说明，稻壳中的硅元素在经过高温燃烧后，保持着无定形态存在于稻壳灰中。有学者曾就稻壳灰中无定形态的 SiO_2 作过进一步的研究^[63]，结果发现，稻壳灰中 SiO_2 纯度高达 99.95%，这种高纯硅氧化物可以用在制造太阳能发电中。

样品 XRD 图片中还存在其它几个明显的衍射峰，根据以往学者的研究结果，这些衍射峰为稻壳灰中的其它金属氧化物成分，如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 等。

通过分析样品的红外光谱，可以了解样品表面存在的有机基团，以及这些有机基团对样品吸附活性有着怎样的影响。下图是稻壳灰样品的红外光谱图：

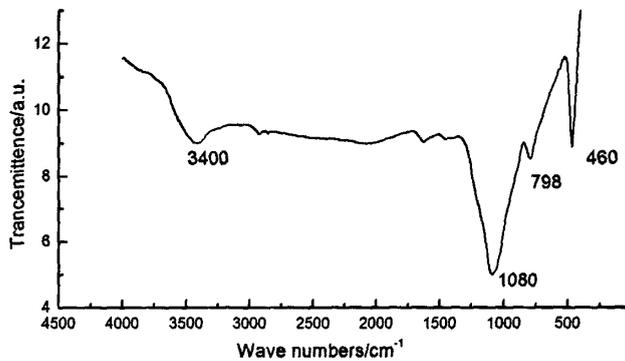


图 10 稻壳灰样品的红外光谱图

Fig.10 The IR analysis of rice husk ash sample

通过分析红外光谱图，我们可以知道样品的表面结构及官能团等信息。从光谱图中可以看出 RHA 样品在 3200cm^{-1} 到 3700cm^{-1} 之间有一个较为明显的宽峰，其吸收峰的峰谷位于 3400cm^{-1} ，它可能是由于样品中 O-H 基团的伸缩振动而产生的，O-H 基团可能是来自样品从空气中吸收的水分子，也可能是来自样品中纤维素、半纤维素、木质素中的 O-H 基团。位于 1620cm^{-1} 处有一个较小的吸收峰，这里的吸收峰是由水分子的变形振动产生的，这些小振动峰表示了氢键存在。

在 2900cm^{-1} 存在的不太明显的振动吸收峰，可能是由于 C-H 键的对称和非对称振动引起的，C-H 键可能来自于稻壳纤维素、半纤维素、木质素中的 $-\text{CH}_3$ 、 CH_2 基团。位于 1080cm^{-1} 处的强烈吸收峰，是由于硅氧四面体中 O-Si-O 键的伸缩振动而造成的。硅氧化物的四面体结构大致是硅在四面体的中心，四个顶点为氧，为了满足电中性的要求，四面体的四个顶点氧必须与另一四面体的顶

点共点，这样就有四个方向由于共点逐渐发展成一维、二维、三维的线状、环状、链状及空间骨架点阵结构。其结构示意图如下：

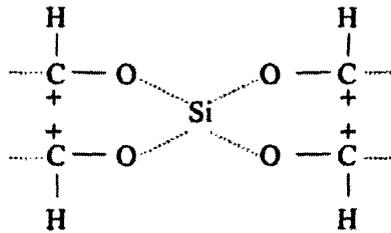


图 11 稻壳灰中硅氧化物结构示意图

Fig.11 The structure of silica oxides in rice husk ash

在稻壳灰中，如果硅-氧四面体的四个顶点共点愈多，说明晶体的骨架结构愈彻底，形成的结晶颗粒愈大，最后形成自然界存在的硅石，而白炭黑不能达到硅石那样大的共点数，它只能停留在线状、环状、链状的结构层次，在这些结构层次中存在大量游离的四面顶点氧。

通过分析硅氧化物的结构，可以知道，位于 798cm^{-1} 处的吸收峰也可能是由于 Si-O 键的对称振动引起的。而位于 460cm^{-1} 附近的吸附峰则可能是由于 Si-O-CH 的弯曲振动所引起的。

2.4.2 稻壳灰样品对苯酚的吸附效果

以苯酚溶液作为有机污染的模拟物，通过稻壳灰样品对苯酚的吸附实验，可以了解稻壳灰对有机污染物的吸附效果。实验中，分别选用了 5mg/L、10mg/L、20mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L 的苯酚溶液模拟不同浓度的有机污染物，以 0.5g 稻壳灰样品来吸附 50ml 不同浓度的苯酚溶液，从而得到稻壳灰对不同浓度有机污染物的吸附效果。

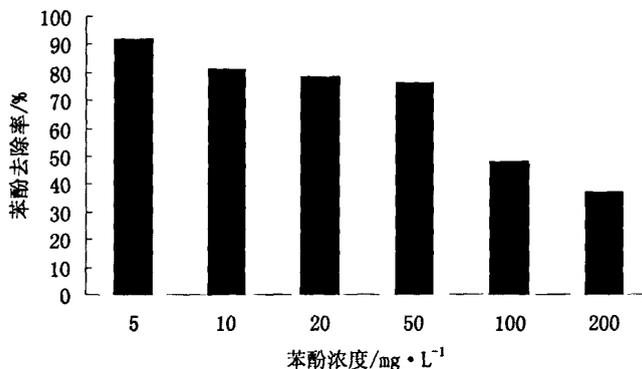


图 12 稻壳灰样品对不同浓度苯酚的吸附效果

Fig.12 The removal efficiency under different concentration conditions

从上图可以看出，稻壳灰样品对 5mg/L 的样品浓度具有较好的吸附效果。而随着苯酚浓度的增加，样品对苯酚的去除率越来越小。因为稻壳灰有一定的吸附容量，所以当苯酚浓度较低时，稻壳灰对苯酚的吸附去除率接近 100%，当苯酚浓度增加后，吸附去除率也随之减小。从上述结果可以看出，未作任何处理的稻壳灰样品不适合吸附较高浓度的有机污染物。

当苯酚浓度高于 50 mg/L 时，稻壳灰样品对苯酚的吸附效率只有 75.8%，对 100 mg/L 的苯酚的吸附效率更低，对 200 mg/L 的吸附去除率只有 36.9%。这可能是因为稻壳灰样品中有大量的 SiO_2 熔结状颗粒，这些颗粒将稻壳灰的孔道堵塞了，不利于稻壳灰的物理吸附。因此通过化学方法去除掉稻壳灰中的 SiO_2 颗粒，就可以提高稻壳灰对苯酚的吸附效果。

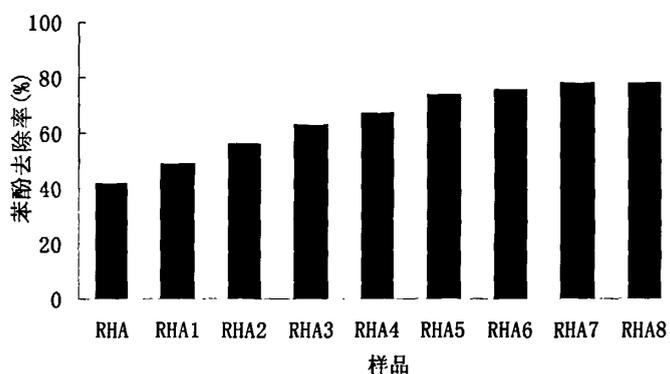


图 13 不同稻壳灰样品对苯酚的去除率

Fig.13 The remove efficiency of different samples

图 13 是经不同方法处理后的稻壳灰样品对苯酚的去除效果对比，其中 RHA 为未经碱洗处理的稻壳灰样品，其余样品为经过不同 NaOH 用量处理后的稻壳灰。可以看到未经处理的稻壳灰样品对苯酚（100mg/L）的吸附效果为 41.6%，而通过 NaOH 碱处理后，吸附效果有了明显的提高。当样品与 NaOH 用量比例（g RHA/ml NaOH）达到 1:7 时，样品对苯酚的吸附效率接近可达 78.5%。从上图中可以看到 RHA5、RHA6、RHA7、RHA8 等样品对苯酚的效率相差不多，这说明当 NaOH 使用量达到一定程度后，碱处理对提升样品的吸附效率并没有太大的差异。

考虑到样品表面基团可能对吸附产生的影响，所以利用红外光谱测定仪对各样品的红外光谱作进一步的对比。下图是红外光谱的对比图：

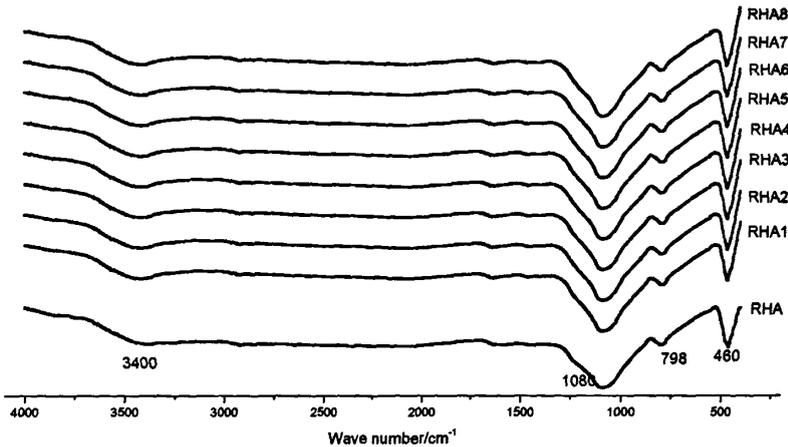


图 14 不同稻壳灰样品的红外光谱图
Fig.14 The IR analysis of different samples

稻壳灰中的官能团主要有来自于其中的纤维素、半纤维素、木质素中的-CH₃和CH₂,以及-OH基团,另外还有硅氧化物的O-Si-O基团。从各样品的光谱对比中可以看出,样品在经过碱洗处理后,其基团变化并不明显,因此可以推断,各样品对苯酚吸附效果的不同,并不是由于其表面的官能团变化引起的。

既然稻壳灰样品的表面基团没有发生明显的变化,那么引起这种吸附效果变化的原因就可能是稻壳灰的比表面积。下图对比了稻壳灰样品的比表面积变化。

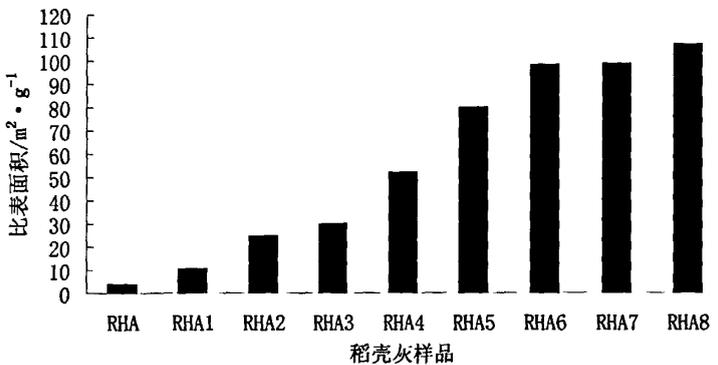


图 15 稻壳灰样品的比表面积变化
Fig.15 The specific surface area of different samples

从上图的对比中,可以看出稻壳灰样品在经过碱洗处理后,其比表面积变化十分明显。在未作处理前,稻壳灰 RHA 的比表面积只有 3.67 m²/g,而经过碱处理后,RHA 样品的比表面积就逐渐由 10.87 m²/g 增加到 107.28 m²/g。比表面积的增加对于稻壳灰吸附苯酚有着重要的作用。与稻壳灰样品对苯酚的效果

相对应地,当碱用量达到一定程度后,样品的比表面积变化不明显。样品 RHA6、RHA7、RHA8 三者之间的比表面积相差不到 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

稻壳灰的比表面积变化是由于其中的 SiO_2 与 NaOH 溶液发生化学反应, SiO_2 转变为 Na_2SiO_3 溶出,从而使得稻壳灰中的碳含量增加。下图是稻壳灰样品的碳含量对比。

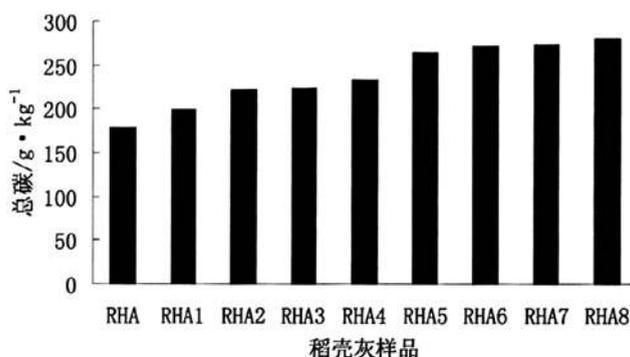
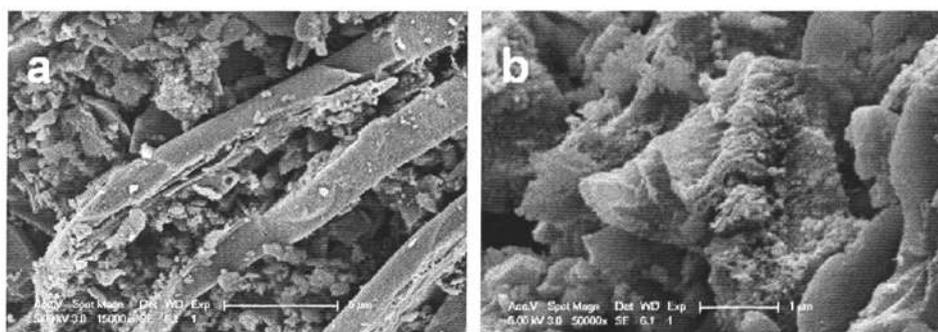


图 16 稻壳灰样品的总碳量

Fig.16 Total carbon quality of different samples

从上图可以看出,在未作处理之前,稻壳灰样品的总碳量为 178.3 g/kg ,而当使用 NaOH 处理后,样品的总碳量有明显的增加,从 199.2 g/kg 逐渐增加到 280.5 g/kg 。总碳的这种变化趋势与比表面积的变化基本一致,这说明随着 NaOH 用量的增加,稻壳中的 SiO_2 逐渐被 NaOH 浸溶出来,转变为 Na_2SiO_3 ,因为 SiO_2 的减少,稻壳灰中的碳相对含量提高了。

通过使用扫描电子显微镜观察稻壳灰样品前后的结构变化,可以更清楚的了解 NaOH 对稻壳灰样品的改变。下图是稻壳灰样品的 SEM 照片。



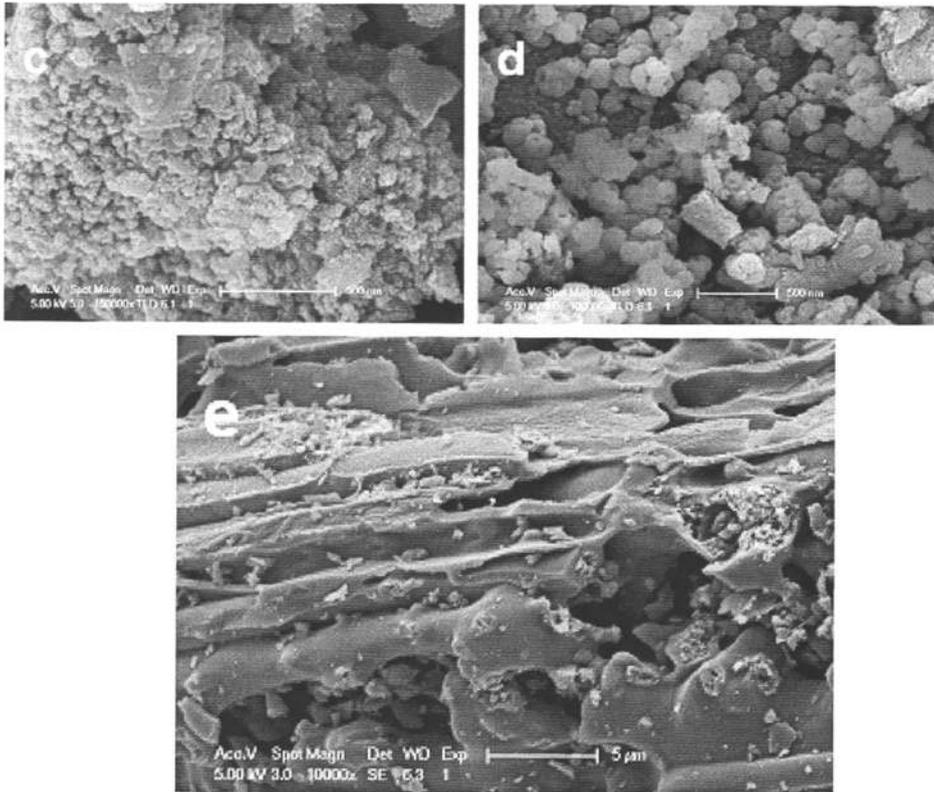


图 17 稻壳灰样品的扫描电镜照片
Fig.17 SEM pictures of different samples

上图是稻壳灰样品的扫描电镜照片，其中图 17a 是未经碱洗处理的稻壳灰样品 RHA 的电镜照片，拍照区域为稻壳颗粒的中间层薄板，从图中可以看出薄板交叉错叠，形成很多小孔道结构，而且孔道中间存在很多细小颗粒物。图 17b 是对薄板区域进一步放大后的观察结果，可以看到薄板上附着的是一层白色球状小颗粒，图 17c 和图 17d 是对颗粒物进一步放大的结果，从图中看出球状颗粒物粒径大约为 50nm 以下，它们相互粘合在一起，形成一整块颗粒聚合体。

据推断，这些颗粒是纳米 SiO_2 凝胶粒子，且这些粒子本身是由更细的微晶组成，微晶尺寸约为数纳米。这种细小的微晶结构，使得稻壳灰中 SiO_2 具有较高的界面体积分数，其化学性质与普通的 SiO_2 晶体大不相同，从而使得稻壳灰有超高的火山灰活性。

但这些 SiO_2 晶体聚合在一起，把稻壳灰中间层的孔道堵塞住，有可能降低了稻壳灰的比表面积，所以不利于对有机物的吸附作用。而这些粒子之所以会聚合在一起，则可能是因为在稻壳发电过程中，稻壳在经过高温焚烧，其中的

Si 转变为 SiO_2 , SiO_2 在高温作用下熔结在一起。当稻壳灰冷却后, 最终形成了这种形态特异的 SiO_2 凝结颗粒。

图 17e 是 RHA8 样品的颗粒照片。RHA8 是经过较多用量的 NaOH 碱洗后的样品, 可以从图中看出, 相比 RHA 样品, RHA8 样品颗粒中薄板上附着的 SiO_2 凝结颗粒较少, 而且孔道中的 SiO_2 凝结颗粒也明显减少, 孔道结构也更加开阔明朗。

因为 SiO_2 凝结颗粒的存在, 导致稻壳灰样品对有机污染物的吸附效果不够理想, 所以通过采取 NaOH 碱洗的办法, 将样品当中的 SiO_2 浸溶出颗粒, 使得颗粒中的原先被 SiO_2 堵塞的孔道结构重新显现出来, 并相对地提高了稻壳灰中碳的含量, 从而改善了稻壳灰对有机污染物的吸附效果。从以上实验结果来看, 样品经碱洗处理后, 其表面基团并没有发生明显的变化, 但比表面积, 总碳含量, 以及稻壳颗粒的孔道都有明显变化。因此推断, 正因为有这些变化, 才使得碱洗处理的样品对有机污染物的吸附性能有所提高。

2.4.3 pH 值条件对吸附效果的影响

考虑到 pH 值在吸附过程中对吸附效果的影响比较大, 所以在常温下 (25 $^{\circ}\text{C}$) 考察了不同 pH 值条件下样品的吸附效果。

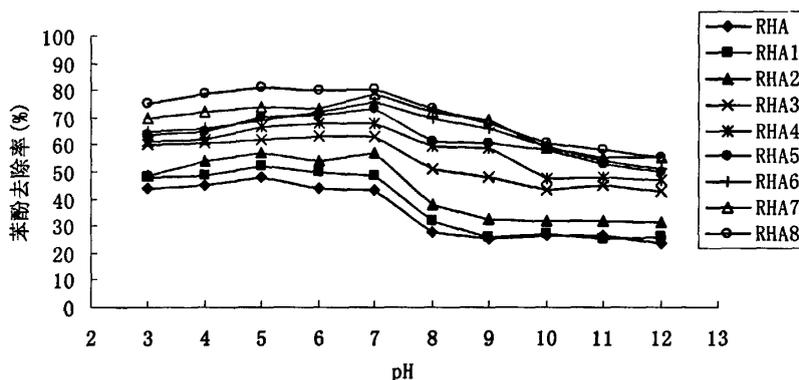


图 18 稻壳灰样品在不同 pH 值条件下的吸附效果

Fig.18 The removal efficiency of different samples under different pH value conditions

上图是各样品在不同 pH 值条件下对苯酚去除率的变化曲线。从图中可以看出, 样品 RHA 对苯酚的去除效果较差, RHA8 的吸附效果明显好于其它样品。另外, pH 值对吸附效果的影响也较为明显, 在 pH 值小于等于 7 的条件下, 各样品对苯酚的去除效果明显好于 pH 值大于 7 时的吸附效果。在 pH 值小于 7 的条件下, RHA8 样品对苯酚的去除率最高可达 81.6%, 而当 pH 值为 12 时, 去除率只有 55.1%。

因为 25℃时苯酚的解离系数 pK_a 值为 9.94,在 pH 值小于 5 的溶液中主要以分子形式存在,有利于稻壳灰对苯酚的吸附。当溶液变成碱性后,苯酚会水解成带负电的阴离子,而稻壳灰表面可能带有负电荷,所以导致苯酚离子与稻壳灰之间的静电排斥,从而不利于吸附的进行。

本章小结

从稻壳灰对苯酚的吸附实验结果看,稻壳灰样品在经过碱洗处理后,其对有机污染物的吸附效果有明显的改善。根据进一步的实验结果分析,这是因为稻壳灰中的 SiO_2 晶体聚合在一起,把稻壳灰中间层的孔道堵塞住,有可能降低了稻壳灰的比表面积,所以不利于对有机物的吸附作用。而这些粒子之所以会聚合在一起,则可能是因为在稻壳发电过程中,稻壳在经过高温焚烧,其中的 Si 转变为 SiO_2 , SiO_2 在高温作用下熔结在一起。当稻壳灰冷却后,最终形成了这种形态特异的 SiO_2 凝结颗粒。

通过采取 $NaOH$ 碱洗的办法,将样品当中的 SiO_2 浸溶出颗粒,使得颗粒中的原先被 SiO_2 堵塞的孔道结构重新显现出来,并相对地提高了稻壳灰中碳的含量,从而改善了稻壳灰对有机污染物的吸附效果。从以上实验结果来看,样品经碱洗处理后,其表面基团并没有发生明显的变化,但比表面积,总碳含量,以及稻壳颗粒的孔道都有明显变化。因此推断,正因为有这些变化,才使得碱洗处理的样品对有机污染物的吸附性能有所提高。

实验还考察了 pH 值条件对稻壳灰吸附苯酚的影响。通过实验结果可以看出,在 pH 值小于等于 7 的条件下,各样品对苯酚的去除效果明显好于 pH 值大于 7 时的吸附效果。

第三章 稻壳发电残渣的吸附等温线研究

3.1 引言

稻壳灰对有机物的吸附作用与活性炭大致相同，按吸附性质的不同大致可以分为三类，即物理吸附、化学吸附和离子交换吸附^[64-65]。

3.1.1 物理吸附

物理吸附是指吸附剂和吸附质之间的分子间的取向力、诱导力、色散力而聚集的，又称为范德华吸附。由于这种作用力较弱，对分子结构影响不大，所以也把物理吸附看成为凝聚现象。由氢键产生的吸附也属于物理吸附。产生物理吸附的原因是由于吸附剂的表面原子作用力不平衡，具有表面能。

物理吸附主要有以下特点：吸附作用力为分子间引力、无选择性、无需高活化能、吸附层可以是单层，也可以是多层、吸附和解吸附速度通常较快。

3.1.2 化学吸附

化学吸附是指由吸附剂和吸附质之间的化学键力而产生的吸附。阴离子聚合物可以靠化学键吸附在其表面上。化学吸附的最初阶段也是靠吸附剂和吸附质之间的作用力来达到吸附，经历物理吸附过程，但由于在两者之间形成化学键转变成化学吸附，物理吸附和化学吸附受温度的控制正好相反，温度越低越有利于物理吸附。化学吸附成键需要克服活化能，温度高有利于形成化学键，有利于化学吸附。物理吸附是分子间力作用，吸附过程放出热量小，约为 8.37~62.8 kJ/mol；化学吸附实质上是一种化学反应，化学吸附过程放出热量大，约为 125.6~418.68 kJ/mol。

相比物理吸附，化学吸附的特点是：吸附作用力为化学键合力，需要高活化能、只能以单分子层吸附，选择性强、吸附和解吸附速度较慢。

3.1.3 离子交换吸附：

离子交换吸附简称离子交换，固体表面通过静电引力吸附带相反电荷的离子，吸附过程发生电荷转移。

吸附热力学主要研究吸附过程所能达到的程度问题。吸附热力学主要通过吸附剂上吸附质在各种温度条件下吸附量的研究，得到各种热力学数据。吸附剂与流体相平衡时，吸附量与温度浓度间的关系可表示如下式：

$$q = f(T, C) \quad (3-1)$$

式中：T 表示温度，℃；

C 表示浓度，mol/L。

当固定温度或浓度时，平衡吸附量就是浓度或温度的单值函数。若 T 保持不变，即为吸附等温线。吸附等温线是描述吸附过程最常用的基础数据。测出吸附等温线，即可以了解吸附剂的静态吸附机理，是设计吸附过程的重要条件。

3.2 实验试剂与仪器

3.2.1 实验试剂

稻壳灰	芜湖某粮油加工公司的发电厂
苯酚(AR)	浙江杭州双林化工试剂厂
氢氧化钠(AR)	淮南化学试剂厂
盐酸(AR)	宿州化学试剂厂
4-氨基安替比林(AR)	上海灵锦化工厂
铁氢化钾(AR)	汕头西陇化工厂

3.2.2 实验仪器

SP-1105UVP 型可见光分光光度仪	上海光谱仪器有限公司
FA2004N 电子天平	上海天平仪器厂
PHS-3B 精密 pH 计	上海雷磁仪器厂
SHY-2 恒温振荡器	金坛市梅香仪器有限公司
D4-2 低速离心机	北京医用离心机厂产品
SX2-4-10 型箱式电阻炉	上海实验仪器总厂
GZX-DH-3Nx 型电热恒温干燥器	上海跃进医疗器械厂

3.3 实验方法

实验样品选用碱洗处理对吸附效果的影响实验中制备的 RHA8 样品，称取 6 份 0.5 g 样品，将其分别放入装有 50mL 不同浓度 (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L) 的苯酚溶液的锥形瓶中，轻微振荡锥形瓶以使样品与苯酚溶液完全混合后，将锥形瓶放进恒温水浴振荡箱中，设定水浴温度 25℃，水浴振荡速率 200 r/min，12 h 后停止振荡，并取出锥形瓶。

将锥形瓶中的苯酚与稻壳灰混浊液倒入离心管中，调节离心机转速为最高转速 (约 5000 r/min)，把离心管放入离心机中，离心 5 min 后取出离心管。取上清液，按 4-氨基安替比林法测定剩余苯酚的浓度。并按下式计算样品对不同浓度苯酚的吸附量。

$$q_e = V(\rho_0 - \rho_e) / m \quad (3-2)$$

式中：V 是苯酚溶液的体积，L；

m 是复合材料的质量，g；

ρ_0 是苯酚的初始质量浓度，mg/L；

ρ_e 是苯酚的吸附平衡质量浓度，mg/L。

3.4 实验结果与讨论

吸附等温线是描述吸附过程最常用的基础数据。测出吸附等温线，即可以了解吸附剂的静态吸附机理，是设计吸附过程的重要条件。目前，常用的吸附等温线模型主要有 Langmuir 单分子层吸附模型和 Freundlich 吸附模型。

Langmuir 分子吸附模型是根据分子间力随距离的增加而迅速下降的事实，提出气体分子只有碰撞固体表面与固体分子接触时才有可能被吸附，即气体分子与表面相接触是吸附的先决条件。Langmuir 单分子层吸附模型认为：(1) 在吸附剂的表面有一定数量的活化位置，每一个位置可以吸附一个分子，因而吸附是单分子层的。(2) 被吸附的分子与固体表面的相互作用可以是化学键力，也可以是物理吸附的作用力，但必须有足够的强度使被吸附分子不能移动。(3) 假定固体表面是均匀的，表面上各个吸附位置分布均匀，发生吸附时吸附热相同。(4) 被吸附分子之间的横向相互作用可以忽略。概括地说，Langmuir 吸附理论是理想的单层定位吸附理论。

根据 Langmuir 单分子层吸附模型的数学表达式为：

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b\rho_e}{1+b\rho_e} \quad (3-3)$$

式中： q_e 单位质量吸附剂对溶质的吸附量，即平衡吸附量，mg/g；

q_m 单层饱和吸附量，mg/g；

ρ_e 是苯酚的吸附平衡质量浓度，mg/L；

b 吸附平衡常数，L/mg。

对 Langmuir 模型的数学表达式进行简单的分解可以得到下式：

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (3-4)$$

Langmuir 关系式是一个理想得吸附公式，它代表了在均匀表面上吸附分子间彼此没有相互作用得情况下，单分子层吸附达到平衡时得规律。但由于它的假定是不够严格的，具有相当的局限性。因此 Freundlich 提出了多分子层不均匀吸附模型。

对于在等温情况下，吸附热随着覆盖率（即吸附量）得增加，呈对数下降得吸附平衡，Freundlich 提出下列公式：

$$q_e = k\rho_e^{1/n} \quad (3-5)$$

式中： q_e ：单位质量吸附剂对溶质的吸附量，即平衡吸附量，mg/g；

ρ_e ：吸附平衡浓度，mg/L；

n: 常数, 与吸附体系的性质有关;

k: 常数, 与温度、吸附剂种类、采用的计量单位有关。

若将上式改为直线式(两边取对数), 其线性化表达式为:

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (3-6)$$

以 $\ln q_e$ 对 $\ln \rho_e$ 作图, 由截距可求得常数 k , 由斜率可求得 n 。直线的斜率 $1/n$ 若在 $0.1 \sim 0.5$ 之间, 则表示吸附容易进行; 超过 2 时, 则表示吸附很难进行。

Freundlich 等稳吸附模型是经验公式, 适用于低浓度气体或的浓度溶液未知组成物的吸附。值得提出的是该式尤其适用与活性炭吸附处理各种废水时的情形, 此时吸附量和废水的出水浓度均能较好地满足上式。

通过实验, 可以获得样品在不同苯酚浓度条件下, 其对苯酚的吸附量, 从而可以通过简单的计算与数据拟合来考察吸附等温线。表 6 是实验数据。

表 6 样品对苯酚吸附等温线实验

Table 6 The isotherm data of rice husk ash

苯酚初始浓度 /mg · L ⁻¹	平衡浓度/mg · L ⁻¹	苯酚吸附量/g · kg ⁻¹
4.23	0.12	0.47
8.56	3.13	0.55
16.86	3.05	1.38
47.61	5.09	4.25
100.67	19.16	8.15
194.66	61.67	13.30

以苯酚吸附量为纵坐标, 苯酚吸附平衡浓度为横坐标作图, 即可得到常温下样品对苯酚的吸附等温线。

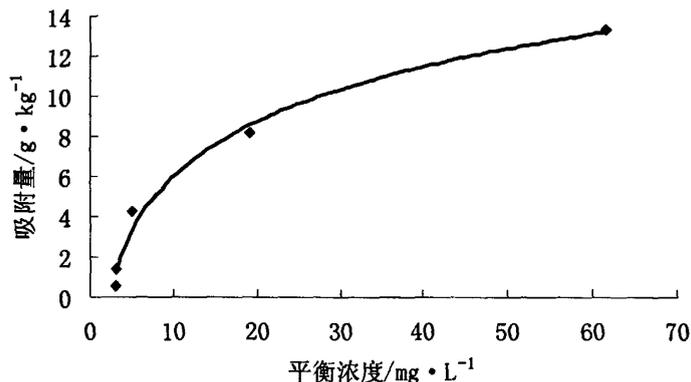
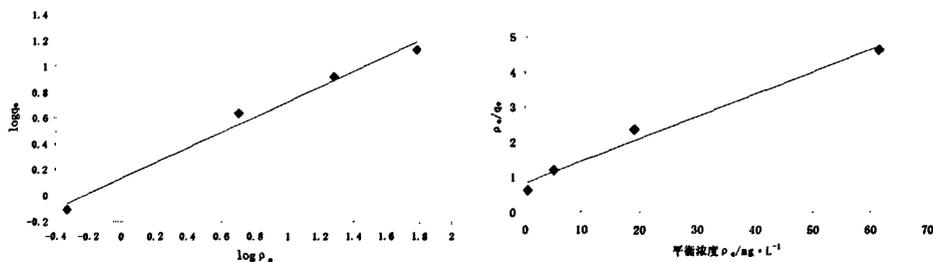


图 19 样品对苯酚去除率与吸附时间的关系
Fig.19 Fitting line of Isotherm model

根据前面对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的介绍, 通过实验数据计算得到 ρ_e/q_e , 以其为纵坐标, 以 ρ_e 为横坐标作图, 即可得到 Langmuir 的线性拟合方程。以 $\log\rho_e$ 为纵坐标, $\log q_e$ 为横坐标, 即可得到 Freundlich 的线性拟合方程。下图分别是 Langmuir 和 Freundlich 的拟合结果。



(a) Langmuir 线性拟合 (b) Freundlich 线性拟合

图 20 等温线实验数据拟合
Fig.20 Fitting line of Isotherm model

根据实验数据, 可以得到 Langmuir 和 Freundlich 的等温吸附模型的拟合方程, 表 8 分别为 Langmuir 和 Freundlich 的等温吸附方程拟合结果, 从表中拟合结果的相关系数 R^2 可以看出, Langmuir 和 Freundlich 方程都能较好地描述样品对苯酚的吸附过程。由此可以得知, 稻壳灰对苯酚的吸附作用不是单一的吸附作用, 而是多种吸附作用的结果。

表 7 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程
Table 7 Fitting results of Langmuir and Freundlich isotherm equation

Langmuir 线性拟合方程			Freundlich 线性拟合方程		
$y = 0.0632x + 0.8339$			$y = 0.5904x + 0.1277$		
$K_a/L \cdot mg^{-1}$	$q_m/mg \cdot g^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
0.0755	15.873	0.9824	1.342	0.5904	0.9844

从线性拟合方程的结果来看，对于 Langmuir 拟合方程，可以通过分离系数来判定其吸附性能。分离系数的数学表达式如下：

$$R_L = 1/(1 + K_a \rho_0) \quad (3-7)$$

式中： R_L 是分离系数；

K_a 是 Langmuir 等温线方程的常量；

ρ_0 是吸附有机物的初始浓度，mg/L。

一般情况下：当 $R_L > 1$ 时，吸附性质为非优惠吸附， $R_L = 1$ 时为线性吸附， $0 < R_L < 1$ 时为优惠吸附， $R_L = 0$ 时为不可还原的吸附。

通过实验数据计算得到不同浓度下的分离系数 R_L 可知，稻壳灰样品在各种浓度下的分离系数均位于 0 与 1 之间，因此可以推断，稻壳灰样品对苯酚的吸附属于优惠吸附。

有学者研究认为，当 R_L 的值小于 1 时，大致可以推断样品的吸附更偏向于化学吸附，而不是物理吸附。在本研究中， R_L 均介于 0.1 与 1 之间，并非远远小于 1 的情况，所以并不能断定化学吸附占主导地位。而从 Freundlich 拟合方程的结果，可以看到 $1/n$ 的值小于 1，这说明样品对苯酚的吸附并不是单一分子层的吸附，而可能是多种吸附形式共同起作用的结果。

Langmuir 拟合方程中的 q_m 和 Freundlich 拟合方程中的 K_F ，反映的是稻壳灰样品对有机物的吸附容量。从拟合结果可以看到，稻壳灰样品对苯酚的吸附容量最高可以达到 15.873 mg/g。

本章小结

稻壳灰对有机物的吸附作用与活性炭大致相同，按吸附性质的不同大致可以分为三类，即物理吸附、化学吸附和离子交换吸附。通过稻壳灰样品对苯酚的吸附实验，可以了解稻壳灰对苯酚的吸附特性，并确定其等温吸附模型。

实验结果表明，稻壳灰对苯酚样品的吸附特性并非单一分子层的吸附，而是多种吸附形式共同作用的结果。通过对等温吸附实验数据的拟合，结果发现稻壳灰的吸附模型既符合 Langmuir 等温吸附模型，又符合 Freundlich 等温吸附模型。从 Langmuir 等温吸附模型的参数来看，稻壳灰样品对苯酚的吸附属于优

惠吸附。从拟合结果可以看到，稻壳灰样品对苯酚的吸附容量最高可以达到 15.873 mg/g。

第四章 稻壳发电残渣的吸附动力学研究

4.1 引言

吸附动力学是研究吸附过程中吸附量和时间的关系的理论，即吸附速度和吸附动态平衡的问题。吸附速度和吸附动态平衡都涉及到物质的传递现象和物质的扩散速度大小，这些除了与温度、浓度等外界因素有关，还与吸附剂的孔结构、吸附剂颗粒的形状和大小以及吸附质的分子（或离子）性质等有关。

由前人的动力学研究可知，吸附过程包括以下三个步骤^[65]：

(1) 吸附质从流体的主体通过溶液扩散（分子扩散与对流扩散）到吸附剂颗粒的表面，称为外表面扩散（或膜扩散）。因为流体与固体接触时，在紧贴固体表面处有一层滞流膜，所以这一步的速率主要取决于吸附质以分子扩散通过这一层滞流膜的速率。

(2) 吸附质从吸附剂颗粒的外表面通过颗粒上的微孔扩散进入颗粒内部，达到颗粒的内部表面，称为内扩散（或颗粒内扩散）。

(3) 在吸附剂的内表面，吸附质被吸附（质量作用）。吸附质的传递在这三个阶段中受到的阻力是不相同的，某一阶段的阻力越大，克服此阻力产生的浓度梯度越大，这一阶段就成为整个过程的控制步骤。

为了描述固-液静态吸附的动力学行为，并探讨吸附过程的机理，建立了多种吸附动力学模型。在考察各类吸附剂吸附染料的研究领域中，主要报道有以下几种动力学模型：准一级动力学模型(pseudo-first order kinetic model)，准二级动力学模型(pseudo-second order kinetic model)，颗粒内扩散动力学模型(intra particle diffusion model)，Elovich 模型等。

(1) 质量扩散系数（液膜扩散系数）

根据 Fick 扩散定律

$$N_f = k_f S(\rho_t - \rho_s) \quad (4-1)$$

式中： N_f 液膜扩散通量，g/s；

k_f 液膜扩散系数，cm/s；

ρ_t 任意时刻溶液中染料的质量浓度，mg/L；

ρ_s 凹凸棒石表面的平衡质量浓度，(mg/L)；

S 凹凸棒石的表面积， m^2 。

根据质量平衡上式可以表示如下：

$$N_t = -VdC_t / dt = mdq_t / dt \quad (4-2)$$

微分方程的初始条件为：当 $t=0, \rho_t = \rho_0, \rho_s = 0$ ，因此：

$$(N_t)_{t \rightarrow 0} = k_f S \rho_0 \quad (4-3)$$

由此可以得到液膜扩散系数

$$k_f = mk_2 q_2^2 / (\rho_0 S) \quad (4-4)$$

(2) 准一级动力学模型

简单的动力学模型如一级和二级速率方程不能用来描述固-液吸附体系中的吸附，因为固体吸附剂表面的物理和化学性质并不是相同的，并且吸附是传质和吸附反应两过程，是不可分割的。

Lagergren 准一级动力学吸附方程是应用在固-液吸附体系中的第一个速率方程（以固体吸附量来计算），其微分方程为：

$$dq_t / dt = k_1 (q_1 - q_t) \quad (4-5)$$

积分、重排得：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (4-6)$$

式中： q_e 、 q_t 分别是平衡和任意时刻的吸附量，mg/g；

k_1 为准一级方程的吸附速率常数，1/min。

准一级动力学方程和一级动力学方程主要的不同之处有：

a) $k_1(q_e - q_t)$ 并不表示吸附剂未吸附的吸附位数目；

b) $\ln(q_e)$ 是校正参数项，Lagergren 一级动力学方程描述的是准一级反应过程，与一级动力学方程不同。其中 $\ln(q_e)$ 项在 $\ln(q_e - q_t) \sim t$ 线性拟合图中，有时并不等于直线的截距。

(3) 准二级动力学模型

Ho Y.S.提出的准二级吸附速率方程的微分方程为：

$$dq_t / dt = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (4-7)$$

积分、重排得：

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + t / q_e \quad (4-8)$$

则初始吸附速率

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4-9)$$

上式中： q_e 、 q_t 分别是平衡和任意时刻的吸附量，mg/g；

k_2 为准二级方程的吸附速率常数，g/mg·min；

h 为初始吸附速率，mg/g·min。

(4) 颗粒扩散动力学模型

颗粒内扩散方程数学表达式为：

$$q_t = K_p t^{1/2} \quad (4-10)$$

式中： K_p 为颗粒内扩散速率常数；

q_t 为某一时刻的吸附量，mg/g；

颗粒内扩散速率常数与颗粒粒径的关系为：

$$k_p = \frac{6q_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (4-11)$$

式中：R 为颗粒半径，cm；
 q_e 为平衡吸附量，mg/g；
 D 为颗粒内扩散系数；

4.2 实验试剂与仪器

4.2.1 实验试剂

稻壳灰	芜湖某粮油加工公司的发电厂
苯酚(AR)	浙江杭州双林化工试剂厂
氢氧化钠(AR)	淮南化学试剂厂
盐酸(AR)	宿州化学试剂厂
4-氨基安替比林(AR)	上海灵锦化工厂
铁氢化钾(AR)	汕头西陇化工厂

4.2.2 实验仪器

SP-1105UVP 型可见光分光光度仪	上海光谱仪器有限公司
FA2004N 电子天平	上海天平仪器厂
PHS-3B 精密 pH 计	上海雷磁仪器厂
SHY-2 恒温振荡器	金坛市梅香仪器有限公司
D4-2 低速离心机	北京医用离心机厂产品
SX2-4-10 型箱式电阻炉	上海实验仪器总厂
GZX-DH-3Nx 型电热恒温干燥器	上海跃进医疗器械厂

4.3 实验方法

分别称取 9 份 0.5g 稻壳灰样品，分别加入到 9 个装有 50ml 100mg/L 苯酚溶液的锥形瓶中，将锥形瓶置于恒温水浴振荡箱中，设定水浴温度为 25℃，振荡速率为 200r/min。分别于 5min、10min、30min、60min、120min、240min、480min 时取出锥形瓶中混浊液离心分离 5min 后，取上清液测定剩余苯酚浓度，并计算样品在不同时间内对苯酚的去除率。

按上述方法分别得出其它碱处理样品在不同时间内对苯酚的去除率。

4.4 实验结果与讨论

在研究固-液静态吸附动力学时，通常获得吸附量对时间的动力学曲线有以下两种方法：

(1) 有限液法。即配制足够大量的吸附初始溶液，一般是 800mL 以上。目的是为了降低每次用作检测的取样量总和对体系总量的影响。其缺点是对试样量的需求较大(一般是数毫升溶液)。

(2) 独立瓶法。即配制一系列初始浓度与体积相同的吸附溶液，在相同条件下进行实验，每个时间点的取样来自各个独立的溶液。此方法部分克服了第一种方法中吸附初始液总量太大的缺点，对操作要求较高。

实验中采用独立瓶法来研究稻壳灰样品对苯酚的吸附动力学。下图是各样品在不同时间内对苯酚的去除率变化。

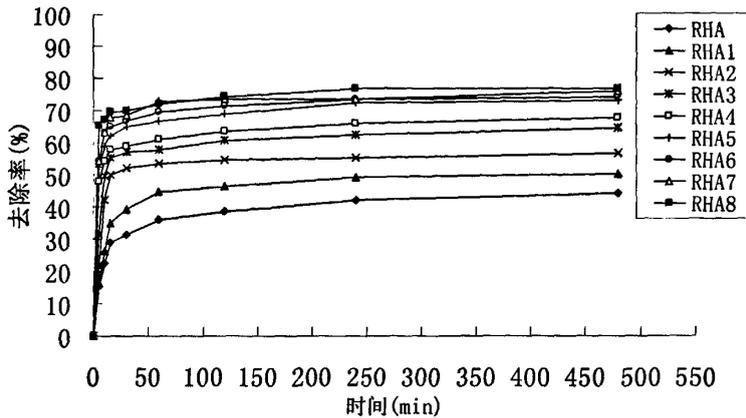


图 21 样品对苯酚去除率与吸附时间的关系

Fig.21 The removal efficiency versus shake time

在相同条件下，不同时间段内各样品对苯酚的去除率。从图中可以看出，各样品对苯酚的吸附过程大致相同，并且样品对苯酚的吸附效果与上述吸附实验得到的结果相一致，样品 RHA8 对苯酚的去除效果最好，最终去除率接近 80%，而样品 RHA 的去除效果最差。吸附过程大致可分为快速吸附、基本平衡和完全平衡三个阶段。在吸附开始的 10 min 内，样品对苯酚的吸附速率较大，其后吸附速率逐渐减小。10 min 后，样品对苯酚的吸附速率逐渐减小。60 min 后，苯酚去除率没有明显变化，样品对苯酚的吸附速率接近于零。从吸附速率来看，RHA、RHA1、RHA2、RHA3 等样品达到吸附平衡所需的时间要比其它样品长一点，它们大约在 240min 后达到吸附平衡。

稻壳灰对苯酚的吸附行为可分为三个阶段：开始是一个快速吸附过程，随后是一个速度渐缓的吸附阶段，最后达到平衡。这三个吸附过程可分别归纳为稻壳灰吸附剂的表面吸附，内扩散吸附和吸附平衡阶段。

因为稻壳灰样品中存在大量微孔，比表面积也较大，因而使其表面具有较多的吸附位，在初始吸附阶段，稻壳灰的孔道中可以接纳大量的苯酚分子，此时，稻壳灰对苯酚的吸附速率较大。但由于存在吸附和脱附的动态平衡，所以

在后一阶段，有一部分已被吸附的苯酚可能解吸出来，导致去除率达到最大后又略有下降。随着时间的推移，苯酚从稻壳灰的孔道表层向内孔扩散，并且逐渐稳定下来，此时吸附和脱附达到平衡，稻壳灰对苯酚的去除率趋于稳定。RHA、RHA1、RHA2、RHA3 等样品因为比表面积较小，刚开始的一段时间内只能接纳较少的苯酚分子。随后进入内扩散吸附阶段，因为稻壳灰样品孔道中留有大量 SiO₂ 凝结粒子，阻碍了苯酚分子在孔道内的扩散作用，因为这一阶段所需的时间较长，所以达到这些样品在吸附过程中，吸附和脱附动态平衡所需的时间比其它样品要稍长一点。

对动力学吸附实验数据进行处理后，以时间 $t(\text{min})$ 为横坐标，以 $\log(q_e - q_t)$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为纵坐标，即可得到各样品对苯酚吸附的准一级动力学方程的拟合曲线。而以时间 $t(\text{min})$ 为横坐标，以 $t/Q_t(\text{min} \cdot \text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$ 为纵坐标作图，即可以得到准二级动力学方程的线性拟合方程。以 $t^{1/2}$ 为横坐标，以吸附平衡浓度 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 作为纵坐标，即可得到颗粒内扩散的线性拟合结果。

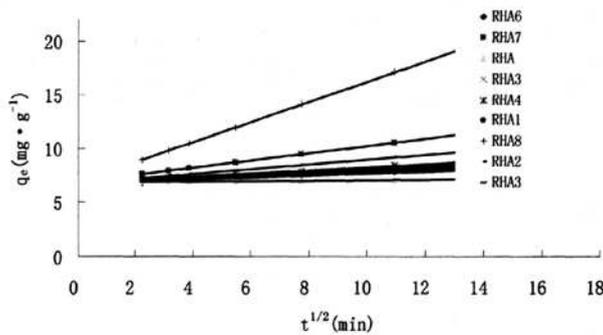


图 22 颗粒内扩散方程拟合曲线

Fig.22 Fitting line of partial intra-diffuse model

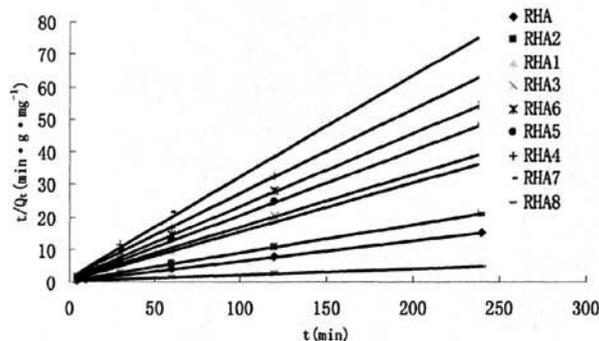


图 23 准二级动力学方程拟合曲线

Fig.23 Fitting line of pseudo-2nd equation model

各动力学方程的曲线拟合结果表明，准一级动力学方程的拟合度较差，而准二级动力学方程和颗粒内扩散方程的拟合结果的相关系数 R^2 均大于 0.9。这说明，稻壳灰对样品的吸附动力学过程更加符合颗粒内扩散模型和准二级动力学模型。下面分别是颗粒内扩散方程和准二级动力学方程的线性拟合曲线。

根据动力学方程的拟合结果，可以推定稻壳灰对苯酚的吸附属于快速吸附过程，该吸附过程的主要控制步骤为液膜扩散或者颗粒内扩散，但颗粒内扩散控制不是唯一的速率控制步骤。因此，也可以推定不同稻壳灰样品在吸附速率上的差别，主要是由于受颗粒内扩散速率的影响。

本章小结

吸附动力学是研究吸附过程中吸附量和时间的关系的理论，即吸附速度和吸附动态平衡的问题。通过对实验结果的分析，稻壳灰样品对苯酚的吸附属于快速吸附，不同样品对苯酚的吸附速率的差别较明显。通过动力学模型的分析，可以推断吸附速率上的差别主要是受颗粒内扩散速率影响的。稻壳灰样品中的凝结 SiO_2 越多，就越有可能将孔道堵塞，影响表面吸附的苯酚分子在孔道内的扩散，从而降低了稻壳灰对苯酚的吸附速率。

对动力学模型的拟合结果也说明，一级动力学模型不能很好地模拟稻壳灰对苯酚的吸附过程，准二级动力学模型和颗粒内扩散模型则可以较好地模拟这一过程。吸附过程的主要控制步骤为液膜扩散或者颗粒内扩散，但颗粒内扩散控制不是唯一的速率控制步骤。

结论与展望

结论

虽然稻壳发电解决了稻壳资源的利用问题，但同时也留下了稻壳发电残渣——稻壳灰。稻壳灰作为一种高活性的火山灰材料，其比表面积很大，而且 SiO_2 含量较高，因此对稻壳灰的开发利用也是稻壳资源综合利用中的一个重要环节。目前虽然已经有很多学者就稻壳灰的利用问题作过深入的研究，但这些研究大多使用实验室特定条件下制备的稻壳灰，并不是直接利用稻壳发电的残余物，因而在实际应用中，需要有合适的焚烧条件才能达到实验研究中的效果。

稻壳发电过程中，焚烧温度极高，生成的稻壳灰与上述实验研究中的稻壳灰在成分组成上有着很大的不同。实验研究中，稻壳灰的焚烧温度一般控制在 600°C 以下，在这种温度下，稻壳灰中的碳和硅含量都可以得到较好的控制。而在稻壳发电过程中，焚烧温度往往在 900°C 以上，经过高温焚烧的稻壳，其中的大部分碳转变成 CO_2 ，因而与实验中的稻壳灰相比，稻壳发电残余物——稻壳灰中的碳含量就要小一些。另外，在高温焚烧过程中，稻壳中的硅元素也会转变成 SiO_2 ，并且在高温作用下， SiO_2 会熔结成块状。正因为这样，所以稻壳发电的稻壳灰的比表面积，也要比实验中制备的比表面积小。

本课题试图在前人对稻壳活性炭研究的基础上，对如何利用稻壳发电残余的稻壳灰，使其用于吸附废水有机污染物，并就其对有机污染物的吸附性能等作进一步的研究。通过实验研究得出以下结论：

(1) 稻壳灰样品的含碳量偏低，只有 9.3%，其余大部分为硅的氧化物。稻壳灰样品中存在较多的稻壳破碎颗粒，颗粒最大直径不超过 $200\mu\text{m}$ ，多数颗粒表面呈现出交错的孔道结构。

稻壳灰样品中存在很多稻壳颗粒，在 TEM 下也可以看到这些块状颗粒物。块状颗粒由饭粒状粒子松散粘聚而成。饭粒状粒子是构成稻壳在灰颗粒的基本粒子，由于这些饭状粒子的粒径大小在纳米材料的尺度范畴，所以有学者称之为纳米 SiO_2 凝胶粒子。凝胶粒子粒度如此之小（约 50nm ），以致其表面原子数占总原子数的比例较高，这对稻壳灰的化学活性非常有利。

(2) 通过化学方法去除掉稻壳灰中的 SiO_2 颗粒，就可以提高稻壳灰对苯酚的吸附效果。使用 NaOH 溶液对稻壳灰进行碱洗处理，可以提高稻壳灰对苯酚的吸附效果。这可能是因为碱洗处理后，稻壳灰的比表面积，总碳含量和孔道结构发生了明显变化，从而提高了苯酚的去除率。但当碱用量达到一定程度时，吸附效果的增加不明显，这可能是受稻壳灰样品中的碳含量和孔道结构的限制。

(3) 在 pH 值小于等于 7 的条件下, 各样品对苯酚的去除效果明显好于 pH 值大于 7 时的吸附效果。在 pH 值小于 7 的条件下, RHA8 样品对苯酚的去除率最高可达 81.6%, 而当 pH 值为 12 时, 去除率只有 55.1%。

(4) Langmuir 和 Freundlich 方程都能较好地描述样品对苯酚的吸附过程。由此可以得知, 稻壳灰对苯酚的吸附作用不是单一的吸附作用, 而是多种吸附作用的结果。

通过实验数据计算得到不同浓度下的分离系数 R_L 可知, 稻壳灰样品在各种浓度下的分离系数均位于 0 与 1 之间, 因此可以推断, 稻壳灰样品对苯酚的吸附属于优惠吸附。

(5) 稻壳灰样品对苯酚的吸附属于快速吸附, 不同样品对苯酚的吸附速率的差别较明显。通过动力学模型的分析, 可以推断吸附速率上的差别主要是受颗粒内扩散速率影响的。

展望

由于时间的仓促以及个人能力的欠缺, 本课题尚有一些待解决的问题。本课题试图通过简单易用的方法, 直接以稻壳灰作为吸附材料用于废水有机污染物的吸附。但因为稻壳灰在经过高温焚烧后, 其对有机污染物的吸附性能较差, 因此, 通过实验确定 NaOH 碱洗处理对稻壳灰吸附效果的改善作用。

在碱洗处理过程中, 稻壳灰中的 SiO_2 被浸溶出来。稻壳灰中的 SiO_2 含量丰富, 如果在将稻壳灰作碱洗处理后, 没有对残液作进一步的利用和处理, 同样会对环境造成污染。因此, 探寻一种能够同时利用稻壳灰作为吸附剂, 又可以利用其中的 SiO_2 的工艺方法, 对于今后处理稻壳灰有着重要的意义。

另外, 本课题以苯酚溶液模拟污水中的有机污染物, 有一定的局限性。对于稻壳灰吸附剂对其它污染物的吸附作用, 如重金属离子、染料废水, 有毒有害物质等, 今后可以作进一步的研究。

参考文献

- [1] 黄宝祥. 稻壳利用现状[J]. 现代农业科技, 2007,(6):113-115.
- [2] 徐国梅, 江伟稻. 稻壳的资源化利用与节能减排的思考[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(7):141-146.
- [3] 熊文江, 马增奇, 钱海峰. 稻壳资源利用及常用稻壳炉[J]. 现代化农业, 2009, (1):36-37.
- [4] Siddique R. [M]. Waste materials and by-products in concrete, 2008:235-263.
- [5] 陆飞, 王永桥, 章静等. 稻壳燃烧特性与动力学模型的研究[J]. 新能源与材料, 2000, (5): 10-14.
- [6] 朱永义. 稻谷加工与综合利用[M].北京:中国轻工业出版社,1999.274
- [7] 虞国平, 朱鸿英. 我国水稻生产现状及发展对策研究[J]. 现代农业科技, 2009,(6):122-130.
- [8] 陈喜东, 张树学, 朱惠英等. 稻壳发电技术初探[J]. 北方环境, 2004,(6): 43-44.
- [9] 陈伯平. 稻壳发电技术简介[J]. 粮食工业,2007,32(3):40-41.
- [10] 鲁邦年, 朱红胜. 稻壳后处理工程方案[J]. 粮食与油脂, 2002,(3):43.
- [11] 周肇秋, 马隆龙, 李海滨等. 中国稻壳资源状况及其气化燃烧发电前景[J]. 可再生能源,2004,(6):7-9.
- [12] 蒋晶洁, 纪明艳, 王玉民等. 稻壳灰开发利用的研究[J]. 哈尔滨师范大学自然学报, 1995,11(1):50-51.
- [13] Chandrasekhar s., K.G. Satyanarayana, P.N. Pramada. Review processing, properties and applications of reactive silica from rice husk [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38:3159 – 3168.
- [14] Ikarm N., M.Akhter. X-ray diffraction analysis of silicon prepared from rice husk ash [J]. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 1988, 23: 2379-2381.
- [15] 郑典模, 朱升干. 稻壳制备超细二氧化硅新工艺[J]. 南昌大学学报, 2009, 31(2): 117-120.
- [16] 刘恒权, 孙时知, 于欣伟. 由稻壳发电剩余物—稻壳灰生产白炭黑研究[J]. 无机盐工业, 2009,32(5):41-43.
- [17] 刘成梅, 张彦军, 李傲等. 响应面分析法优化稻壳灰制备纳米级白炭黑工艺[J]. 南昌大学学报(理科版), 2009,33(5):438-444;
- [18] 王君, 王凤昆, 陈明强等. 从稻壳裂解残渣中提取二氧化硅的研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(3):37-39.

- [19]丁开宇, 张彦军, 刘成梅等, 稻壳灰制备高纯度白炭黑联产水玻璃影响因素研究[J]. 中国粮油学报, 2009,24(5):1-6.
- [20]卫延安, 朱永义, 朱春山等. 提高稻壳灰制备活性炭、白炭黑质量的方法研究[J]. 郑州工程学院学报, 2003,24(1):61-68.
- [21]叶芳, 刘英, 王展. 不同压力条件下稻壳灰制备硅酸钠的工艺研究[J]. 粮食与饲料工业, 2008, (2): 4-27.
- [22]汪淑英, 朱曙光, 刘心志. 以稻壳灰为硅源制备硅酸钙试验研究[J]. 现代冶金, 2009,37(2) : 11-13.
- [23]卢芳仪, 卢爱军. 稻壳灰制高纯二氧化硅的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2001, (6): 8-9.
- [24]Ahmed Y.M.Z., E.M. Ewais, Z.I. Zaki. Production of porous silica by the combustion of rice husk ash for tundish lining [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(3):307-313.
- [25]欧阳东, 陈楷. 稻壳灰显微结构及其中纳米 SiO₂ 的电镜观察[J]. 电子显微学报, 2003,22(5):390-394.
- [26]王立, 王领军, 姚惠源. 稻壳硅的综合利用[J]. 粮食与油脂, 2006, (4): 14-16.
- [27]王象民. 稻壳灰在硅橡胶中的应用[J]. 橡胶参考, 2002, 32(1):21-23.
- [28]李学伟, 李珪, 张赛镭等. 稻壳灰制备掺杂 TiO₂ 硅气凝胶研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007,36(1):43-45.
- [29]欧阳东. 用稻壳开发混凝土高活性掺合料[J]. 粮油仪器科技, 2003, 11(4): 41 - 43.
- [30]Kalapathy U., A. Proctor, A new method for free fatty acid reduction in frying oil using silicate films produced from rice hull ash [J]. JAOCS, 2000, 77(6): 593-598.
- [31]梁世庆, 孙波成. 稻壳灰混凝土性能研究[J]. 混凝土, 2009, (2):73-75.
- [32]Cordeiro G.C., R.D.T. Filho, E. M. R. Fairbairn. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete [J]. Materials and Structures, 2009, 42:983-992.
- [33]Costal H.M, D. R. Valéria. Design and analysis of single-factor experiments: Analysis of variance of the effect of rice husk ash and commercial fillers in NR compounds [J]. Polymer Bulletin, 2007, 58:597-610.
- [34]Roya K., G.C. Andrew. Effect of coupling agents on the crystallinity and viscoelastic properties of composites of rice hull ash-filled polypropylene [J]. Journal of Mater Science, 2007, 42: 10219-10227.
- [35]Das S., T. K. Dan, S. V. PRASAD, etc. Aluminum alloy-rice husk ash particle composites [J]. Journal of Materials Science Letters, 1986, (5): 562-564.

- [36] 欧阳东, 陈楷. 稻壳灰的显微结构研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003,21(5): 647-650.
- [37] 欧阳东, 陈楷. 低温焚烧稻壳灰的显微结构及其化学活性[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1121-1124.
- [38] Feng Qingge, Lin Qingyu, Tong Zhangfa, etc. Study on preparation of rice husk ash with high specific surface area and its chemical reactivity [J]. Chinese Journal of Chemistry Engineering, 2004, 12(5):711-715.
- [39] 洪庆慈. 新型吸附剂稻壳灰性能研究[J]. 中国油脂, 2002,27(1): 29-30.
- [40] 厉悦, 李湘洲, 刘敏. 稻壳基活性炭制备及表征[J]. 中南林业科技学报, 2007, 27(6):183-186.
- [41] 陈爱国. 稻壳制备活性炭的研究[J]. 新型炭材料, 1999,14(3):58-62
- [42] 卫延安, 朱春山, 蔡春等. 由稻壳灰制备活性炭的工艺及应用研究[J]. 中国粮油学报, 2003,18(3):29-33.
- [43] Genieva I. S. D., S. Ch. Turmanova, A. S. Dimitrova. Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93(2):387-396.
- [44] El-Hosiny F. I., S. A. Abo-El-Enein, H. E. Didamony. Effect of thermal treatment of rice husk ash on the surface properties of hydrated lime-rice husk ash binders [J]. Journal of Thermal Analysis, 1996, 46: 105-116.
- [45] Muthadhi A., S. Kothandaraman. Optimum production conditions for reactive rice husk ash [J]. Materials and Structures, 2010, (1):221-226.
- [46] Chang Y.Y., C.I. Lin, H.K. Chen. Rice hull ash structure and bleaching performance produced by ashing at various times and temperatures [J]. JAOCS, 2001, 78(6):657-660.
- [47] 王立, 王领军, 姚惠源. 稻壳吸附剂生产技术[J]. 粮食与油脂, 2006,(3): 16-18.
- [48] 郭玉鹏, 杨少凤, 赵敬哲, 等. 由稻壳制备高比表面积活性炭[J]. 高等学校化学学报, 2000,21(3):335-338.
- [49] 刘志生, 尹军, 张立国等. 炭化稻壳吸附去除水中硝基苯的试验[J]. 2008, 27(2): 190-192.
- [50] 耿敏, 丁开宇, 陈正行. 低碳稻壳灰碱法活化制备活性炭的研究[J]. 中国粮油学报, 2009,24(2): 139-143.
- [51] 陈景华, 侯贵华. KOH 作用下稻壳制备高比表面积活性炭的研究[J]. 材料导报: 研究篇, 2009,23(5):90-92.
- [52] 张辉, 刘艳华, 周兵, 等. 氢氧化钠为活化剂制备稻壳基高比表面积多孔炭[J]. 吉林大学学报(理学版), 2005,43(6):835-838.

- [53]李璞, 陈正行, 董梅. 稻壳灰制取大豆油精炼中脱色剂的研究[J]. 中国油脂, 2004,29(3): 30-32.
- [54]纪俊敏. 酸化稻壳灰吸附剂制备及脱色性能的研究[J]. 中国油脂, 2007, 32(8): 70-72.
- [55]Farook A., S. Ravendran. Saturated fatty acid adsorption by acidified rice hull ash [J]. JAOCS, 2000, 77(4):437-440.
- [56]Muhammad I.S., A. Farook. Adsorption isotherms of fatty acids on rice hull in a model system [J]. JAOCS, 1994, 71(12):1363-1366.
- [57]Liew K.Y., A.H. Yee, M.R. Nordin. Adsorption of carotene from palm oil by acid-treated rice hull ash [J]. JAOCS, 1993, 70(5):539-541.
- [58]Chandrasekhar S., P. N. Pramada. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature [J]. Adsorption, 2006, 12: 27–43.
- [59]Sevil Özgül Yücel, Selma Türkay. Purification of FAME by rice hull ash adsorption [J]. JAOCS, 2003, 80(4):373-376.
- [60]Proctor A., C. Adhikari, G.D. Blyholder. Mode of oleic acid adsorption on rice hull ash cristobalite [J]. JAOCS, 1995: 72(3):331-335.
- [61]Andrew P., S. Palaniappan. Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash [J]. JAOCS, 1990, 67(1):15-18.
- [62]Deeptangshu S. C., C. Margaret. An investigation into surface energetic of rice hull ash particles using Inverse Gas Chromatography [J]. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2005, 40: 4347–4353.
- [63]Proctor A., P.K. Clark. C.A. Parker. Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bleaching conditions [J]. JAOCS, 1995,72(4):459-462.
- [64]钱俊青, 陈铭. 稻壳吸附剂净化水中有机污染物的研究[J]. 环境工程, 1999,17(3): 69-72.
- [65]顾惕人, 朱步瑶, 李外郎. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

攻读硕士学位期间发表的论文

1. 谢杰, 陈天虎, 庆承松, 等, 稻壳发电残余物——稻壳灰对有机物的吸附作用, 农业工程学报, 录用待刊。