

稻壳焦 SiO_2 的提取、表征及负载镍铁 在稻壳热解中的应用研究

史训旺 辛 馨 路 遥 刘 照 李红霞 程群鹏 李建芬*

(武汉轻工大学化学与环境工程学院, 武汉 430023)

摘 要 以稻壳热解的副产物稻壳焦为原料,通过预处理、酸洗、焙烧、后处理等工艺流程,制备了结构细、纯度高的白色二氧化硅(SiO_2)固体粉末(RHCS),并对 RHCS 进行了表征与分析,采用均匀沉淀法以 RHCS 为载体制得镍铁催化剂($\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$),并采用热解炉考察该催化剂在稻壳中的催化热解活性。结果表明: SiO_2 主要为无定形结构,纯度达 96.5%;850℃ 高温煅烧后 SiO_2 结晶度约 62%,颗粒结构疏松均匀,粒径 1~10 μm ,比表面积 149 cm^2/g ,平均孔径 95nm; $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ 在稻壳热解中具有较高的催化活性,可有效提高产品燃气品质,气体产量为 0.36 m^3/kg 、 H_2 含量 9.18g/kg、可燃气体热值达到 12.72 kJ/m^3 ,具有较好的应用前景。

关键词 生物质,稻壳焦,二氧化硅,提取,表征,催化剂载体

Study on extraction of SiO_2 from rice husk char and catalysis of supported nickel and iron in rice husk pyrolysis

Shi Xunwang Xin Xin Lu Yao Liu Zhao Li Hongxia Cheng Qunpeng Li Jianfen

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University,
Wuhan 430023)

Abstract High purity white SiO_2 solid powder with ultra-fine structure (rice husk char silica, RHCS) was extracted from rice husk char through pretreatment, pickling, roasting, post-processing and other processes. Meanwhile, supported nickel catalyst $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ was prepared by homogeneous precipitation and its application on gasification of rice husk was also investigated. The results showed that the extracted SiO_2 was characteristic of amorphous structure with a purity of 96.5%. The crystallinity of SiO_2 was about 62% and the grain size of about 119nm after calcined by 850℃. The average particle size of SiO_2 was about 1~10 μm . The specific surface area was 149 m^2/g with a pore size of 95nm. The catalytic activity test showed that $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ catalyst had a good catalytic activity applied in pyrolysis of rice husk. It could obviously improve the gas quality, the gas yield was 0.36 m^3/kg , H_2 content 9.18g/kg, and the calorific value of gas reached 12.72 kJ/m^3 , which had a good application prospect.

Key words biomass, rice husk char, silicon, extraction, characterization, catalyst support

稻谷加工成稻米过程中,稻壳是最主要的副产物^[1]。稻壳生物质热解气化不仅可将生物质原料转化为以一氧化碳(CO)和氢气(H_2)为主的气体燃料,可直接转换实现燃气和热能的供给,而且可避免大量的稻壳资源被废弃或随意焚烧而造成环境污染^[2-3]。二氧化硅(SiO_2)是制造光导纤维、光学仪器 and 耐火材料的原料,是科学研究的重要材料,长期以来, SiO_2 的制备通常需要以昂贵的硅醇盐、硅酸盐类为硅源,成本极高^[4-5]。采用稻壳碳富含硅的特性

从中提取 SiO_2 不仅可以充分利用这种农业副产物,而且能产生一定的经济效益,变废为宝^[6-7],用它们制得的多孔氧化硅具有发达的孔隙结构,在吸附、分离和催化等领域具有广阔的应用前景^[8-10]。石红等^[11]研究了稻壳 SiO_2 应用于环氧树脂(EP)的协效阻燃作用,结果表明稻壳 SiO_2 显示出比较优异的协效作用。穆浩荣等^[12]采用稻壳 SiO_2 光催化降解亚甲基蓝溶液表现出较好的光催化活性。薄莹莹等^[13]采用稻壳 SiO_2 负载铁催化剂,催化苯酚双氧

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(20150135);湖北省技术创新重大项目(2017ABA155)

作者简介:史训旺(1991-),男,硕士,主要从事固废资源化的研究。

联系人:李建芬(1968-),男,博士,教授,主要从事固废资源化及无机材料的研究。

水直接羟基化反应表现出极好的催化活性。张蔚萍等^[14]研究了改性的稻壳 SiO_2 对水溶液中的铜和铅离子的吸附特性,结果表明改性的稻壳 SiO_2 对溶液中重金属离子有较好的去除效果。

然而,稻壳焦 SiO_2 作为载体制备催化剂应用到生物质热解中未见报道。本研究旨在制备稻壳焦 SiO_2 ,对其进行多种方式表征,并考察以其为载体制备的镍铁催化剂($\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$)在稻壳热解中催化性能,以期稻壳焦 SiO_2 的高附加值利用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂

硫酸、乙酸乙酯、氢氧化钠、硝酸镍、硝酸铁、尿素、去离子水、 SiO_2 ,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;稻壳,湖北武汉某农场,稻壳于自然状态下晾干后,密封保存。稻壳焦为上述稻壳热解后副产物,稻壳焦经破碎后粒径约 0.3mm^[15]。

1.2 仪器

马弗炉(MF-2.5-10A 型),上海笃特科学仪器有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;干燥箱(DHG 型),郑州予泽仪器设备有限公司;超声波仪(FR 型),杭州法兰特超声波科技有限公司;油浴锅(DF-101S 型),上海羌强实业发展有限公司;红外煤气分析仪(Gasboard-3100 型),湖北锐意自控系统有限公司;热解炉(BTF-1200C 型),安徽贝意克设备技术有限公司;元素分析仪(FLASH2000 型),美国赛默飞世尔科公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Niccolet IS10 型),美国尼高力仪器公司;X 射线荧光光谱仪(EDX,7000 型)、X 射线衍射仪(XRD,7000 型);日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM,S-3000N 型),日本日立公司;热重分析仪(TG-DSC, TGA2 型),瑞士梅特勒公司;化学物理吸附仪(BET, Autosorb-I-C 型),美国康塔仪器公司。

1.3 样品的制备

1.3.1 SiO_2 的提取

称取一定量预处理后的稻壳焦渣采用马弗炉(MF-2.5-10A 型,上海笃特科学仪器有限公司)600℃焙烧 2h,得白色固体粉末,称取白色固体粉末 10.0g,加入适量氢氧化钠溶液 5mol/L,然后将反应液过滤,往滤液中加入适量乙酸乙酯生成溶胶,再向溶胶溶液中缓慢滴加稀释为 30% 的浓硫酸溶液,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)进行搅

拌,将反应所得的凝胶进行多次离心后采用干燥箱(DHG 型,郑州予泽仪器设备有限公司)75℃烘干,得到白色粉体^[16-19];将白色粉末加入去离子水搅拌,采用超声波仪(FR 型,杭州法兰特超声波科技有限公司)超声振荡 30min 后,过滤、洗涤、干燥,即制得纯度较高的白色稻壳焦 SiO_2 (RHCS)。

1.3.2 催化剂的制备

称取硝酸镍 8.0g、硝酸铁 4.0g、尿素 30.0g、RHCS 10.0g、去离子水 150mL,放入 250mL 的三颈烧瓶,采用油浴锅(DF-101S 型,上海羌强实业发展有限公司)115℃加热反应 2h 后,冷却陈化,将前躯体过滤、水洗,然后采用干燥箱(DHG 型,郑州予泽仪器设备有限公司)110℃干燥 6h,最后采用马弗炉(MF-2.5-10A 型,上海笃特科学仪器有限公司)750℃煅烧 2h,即制得灰绿色 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ 催化剂。

1.4 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Niccolet IS10 型,美国尼高力仪器公司)观察白色粉末提取物中 SiO_2 分子的主要官能团。采用 X 射线荧光光谱仪(EDX,7000 型,日本岛津公司)对样品的晶体结构进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,S-3000N 型,日本日立公司)对样品的表面形貌进行测试。采用 X 射线衍射仪(XRD,7000 型,日本岛津公司)对样品进行测试。采用元素分析仪(FLASH 2000 型,美国赛默飞世尔科公司)对样品的元素组成进行测试。采用热重及同步热分析仪(TG-DSC, TGA2 型,瑞士梅特勒公司)分析 SiO_2 在空气中随温度变化的热损失量及热量波动变化情况。采用化学物理吸附仪(BET, Autosorb-I-C 型,美国康塔仪器公司)对样品进行比表面积和孔径结构的分析。

催化剂活性测试。采用热解炉(BTF-1200C 型,安徽贝意克设备技术有限公司)对催化剂的活性进行测试,将盛有秸秆样品和催化剂的瓷舟通过法兰口处送入热解炉中,通氮气吹扫以排除炉管内空气,对反应器进行程序升温,待到达设定温度后,推动反应器到生物质颗粒处,转动阀门用集气袋收集气体,采用红外煤气分析仪(Gasboard-3100 型,湖北锐意自控系统有限公司)对气体成分和含量进行分析。

根据 Scherrer 方程,计算 RHCS 晶粒的平均粒径(D 值)^[20],见式(1)。

$$D = K\gamma/B\cos\theta \quad (1)$$

式中, D 为晶粒垂直于晶面方向的平均粒径,

nm; K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; γ 为 X 射线波长, 为 0.154056 nm; B 为样品最强衍射峰半高宽度, rad; θ 为衍射角, $^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 稻壳炭和稻壳的元素及物质成分分析

稻壳和稻壳焦的元素和物质含量见表 1。从表 1 可知, 稻壳焦与稻壳相比, 稻壳焦的 C 元素为 57.82%、灰分为 35.43%、固定碳为 49.27%, 有较大幅度的增长, H 元素、N 元素、S 元素以及水分、挥发份大幅度下降。

表 1 稻壳和稻壳焦的元素和物质含量

样品	元素含量/%				
	C	H	O	N	S
稻壳	33.30	5.04	50.40	1.04	0.15
稻壳焦	57.82	2.53	4.08	0.11	0.03

样品	工业分析成分/%			
	水分	灰分	挥发份	固定碳
稻壳	12.54	10.08	62.97	14.41
稻壳焦	5.62	35.43	9.68	49.27

2.2 RHCS 的元素组成分析

RHCS 的元素组成见表 2。从表 2 可知, RHCS 中主要含有 Si、S、Na、K、Fe、Ti 等 9 种元素, 其中 Si 元素的含量最高为 96.528%, 其次为 S 元素含量 1.654%, 由于提取 SiO₂ 过程中需要加入硫酸, 在离心过程中硫酸仍未完全除尽, 导致 RHCS 中含有少量 S 元素; Zr 量最低为 0.002%。研究结果表明, 稻壳炭提取 RHCS 的纯度高达 96.5%。

表 2 RHCS 的元素组成

元素组成	Si	S	Na	K	Fe
含量/%	96.528	1.654	1.563	0.045	0.023

元素组成	Ti	Cu	Mn	Zr
含量/%	0.013	0.012	0.004	0.002

2.3 FT-IR 分析

RHCS 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 1062 cm⁻¹ 处强而宽的吸收带是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 958 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 Si—OH 的弯曲振动吸收峰, 798 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O 键对称伸缩振动峰, 1635 cm⁻¹ 附近的峰是水的 H—O—H 弯曲振动峰, 为典型白炭黑的特征峰^[21], 即 RHCS 主要是水合 SiO₂。

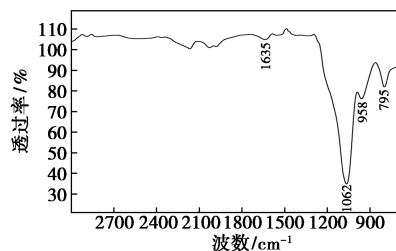


图 1 RHCS 的 FT-IR 谱图

2.4 XRD 分析

RHCS 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, 谱线(a)为未煅烧的 RHCS, 没有 SiO₂ 的特征峰, 主要为杂质硫酸钠特征峰(PDF2004/37—1465), 可以表明未煅烧的 RHCS 为无定形结构, 提取物中硫元素主要以硫酸钠的形式存在; 谱线(b)为 850℃ 煅烧后的 RHCS 在 2θ 为 22.01°、28.42°、36.04°、42.46°、48.78°、56.82°、64.02° 时出现强的吸收峰, 而这些峰为单质 SiO₂ 大部分的特征峰(PDF2004/39—1425), 因此可以证明煅烧 850℃ 后出现晶体 SiO₂, 通过计算, 850℃ 煅烧的 RHCS 结晶度约 61.69%。根据 Scherrer 公式计算, 经 850℃ 煅烧后的 RHCS 晶粒的平均粒径为 119 nm。

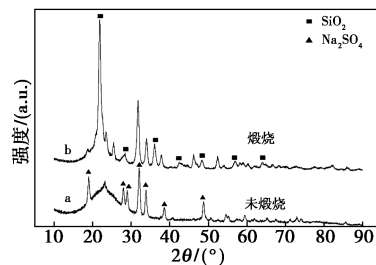


图 2 RHCS 的 XRD 谱图

2.5 TG-DSC 分析

RHCS 的 TG-DSC 曲线见图 3。从图可以看出, RHCS 的 TG 曲线中, 在室温至 120℃ 前有一段明显失重过程并伴随着体系的吸热, 该过程主要为 RHCS 的物理吸附 H₂O 的脱附^[22]; 在 120~1100℃ 温度段内 RHCS 仍呈缓慢失重态势, 这部分的失重主要为 SiO₂ 结合水失去和少量杂质的挥发; DSC 曲线中, 在高于 120℃ 条件下所反应的热效应主要为 RHCS 的晶型变化以及晶型变化过程中的羟基缩合脱去所致, 由于晶化过程是一个缓慢渐进的放热过程, 并不是在某一温度下转化完成^[23-24], 于是在 680~930℃ 温度段晶化放热大于脱水吸热, 故整体系统为放热, 并在 850℃ 出现 1 个明显的放热峰; 在 930℃ 后 RHCS 晶化过程仍在继续, 此时脱水吸热大于晶化放热, 系统表现为吸热; 在 980℃ 出现 1 个

明显的吸热峰,分析认为是硫酸盐杂质的熔融挥发吸热造成的。

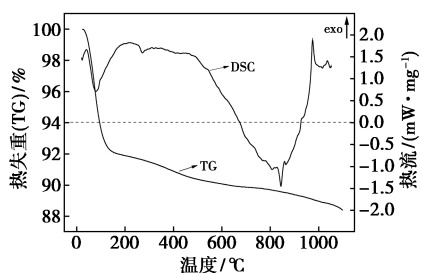


图3 RHCS的TG-DSC曲线图

2.6 SEM分析

RHCS的SEM图见图4。从图可以看出,RHCS颗粒出现一定团聚现象,造成粒径大小不一,但主要以小颗粒形式存在,粒径在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之间,在小颗粒周围还附带一些较大颗粒,颗粒整体呈球形或椭球形,表面凹凸不平,而且网状结构发达。这是因为在RHCS提取过程中,颗粒会经历布朗运动、范德华力和搅拌力等的作用下,相互靠近碰撞而不断产生团聚,因此RHCS具有相对多的孔结构和大的比表面积^[25]。

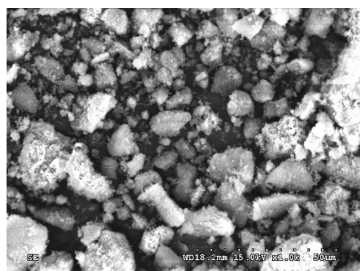


图4 RHCS的SEM图

2.7 孔结构分析

RHCS的 N_2 吸附-脱附等温线图见图5。从图可以看出,RHCS的 N_2 吸附-脱附曲线为Ⅳ型,说明材料孔结构中含有介孔结构,且由吸附-脱附等温线形成的滞后环形状可知介孔多为狭缝孔与堆积孔^[26],吸附总孔体积为 $0.51\text{cm}^3/\text{g}$,吸附平均孔径为 95nm ,比表面积为 $149\text{m}^2/\text{g}$ 。

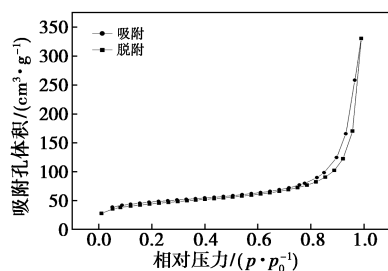


图5 RHCS的 N_2 吸附-脱附等温线图

RHCS的孔径分布图见图6。从图可以看出,RHCS的孔径分布在 $8\sim 339\text{nm}$ 范围内。

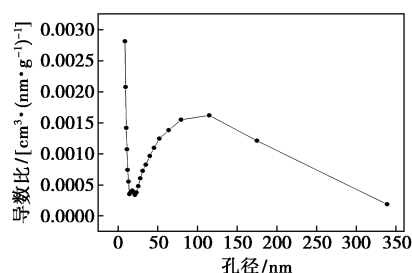


图6 RHCS的孔径分布图

2.8 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ 催化剂在稻壳热解中的应用评价

稻壳应用催化剂的燃气组成见图7。从图可以看出,稻壳在采用 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ 催化剂作用下,与没有采用催化剂的稻壳秸秆热解产生燃气中的 H_2 与 CO 含量均明显增加,比没有采用催化剂热解稻壳的 H_2 从21%(体积百分数,下同)提高到37%以上, CO 由19%提高到31.5%,表明 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ 催化剂在稻壳秸秆热解过程中,能调整气体成分,促进气体重整^[27],有利于 H_2 和 CO 气体的生成。

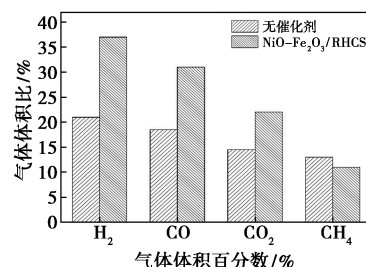


图7 稻壳应用催化剂的燃气组成图

稻壳应用催化剂的热解产物产率见表3。从表3可知,在无催化剂条件下,稻壳热解燃气产率 $0.20\text{m}^3/\text{kg}$,燃气中 H_2 含量为 $5.27\text{g}/\text{kg}$;在采用 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ 催化剂条件下,气体产量和 H_2 含量分别提高至 $0.36\text{m}^3/\text{kg}$ 、 $9.18\text{g}/\text{kg}$,可燃气体热值由 $9.75\text{KJ}/\text{m}^3$ 增加至 $12.72\text{KJ}/\text{m}^3$,研究结果说明 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$ 催化剂的催化性能好,有利于增加燃气产量与热值^[28]。

表3 稻壳应用催化剂的热解产物产率

指标	无催化剂	应用 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{RHCS}$
气体产量/ $(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	0.20	0.36
H_2 产量/ $(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	5.27	9.18
气体热值/ $(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3})$	7.75	10.72

3 结论

(1)采用来源广泛且廉价的稻壳热解稻壳炭为原料,制备了具有超细结构高纯度的无定形的 SiO₂ 白色粉末 RHCS,纯度达 96.5%,在 850℃ 高温煅烧条件下可转化为晶态,结晶度约 62%。制得的 RHCS 粉体颗粒大小比较均匀,粒径 1~10 μm,结构疏松,比表面积达 149 cm²/g,孔径 8~339 nm,平均孔径 95 nm。

(2)以 RHCS 为载体制得的负载型 NiO-Fe₂O₃/RHCS 催化剂,在稻壳热解中具有较高的催化活性,可有效提高产品燃气品质,气体产量、H₂ 含量、可燃气体热值分别达到 0.36 m³/kg、9.18 g/kg、12.72 kJ/m³。NiO-Fe₂O₃/RHCS 催化剂在稻壳秸秆热解过程中,能调整气体成分,促进气体重整,是一种新型良好的催化材料,在稻壳及其衍生物的应用领域具有较好的应用价值。

参考文献

- [1] 蒋金纯.一个崭新的绿色产业即将兴起—用稻壳灰制造二氧化硅及活性炭[J].化工学报,2009,60(4):1072-1072.
- [2] 刘建飞,曹妍,杨茂华,等.微波辅助 DMSO/AmimCl 复合溶剂预处理玉米秸秆的酶解影响[J].化学学报,2012,70(18):1950-1956.
- [3] 王玉珏,胡敏,王渝,等.秸秆燃烧排放 PM_{2.5} 特征及影响因素研究[J].化学学报,2016,74(4):356-362.
- [4] Rossi L M, Shi L, Quina F H, et al. Stöber synthesis of mono-dispersed luminescent silica nanoparticles for bioanalytical assays[J]. Langmuir, 2005, 21(10): 4277-4280.
- [5] Van B A, Van G J, Vrij A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 154(2): 481-501.
- [6] 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(工科版),2009,31(2):117-120.
- [7] 苏学军,宗春燕,韩蔚蓝,等.稻壳基二氧化硅的制备及应用研究进展[J].化学工程师,2016,30(7):57-60.
- [8] Witton T, Chareonpanich M, Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template[J]. Materials Letters, 2008, 62(10): 1476-1479.
- [9] Ahmed Y M Z, Eweis E M, Zaki Z I. 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): 310-313.
- [10] 李大伟,陈登宇,朱锡锋.稻壳炭基高比表面多孔氧化硅的表征及 Cu(II) 吸附特性[J].化工学报,2011,62(12):3434-

3439.

- [11] 石红,刘学清,杨志兰,等.稻壳二氧化硅对含磷环氧树脂的协效阻燃作用[J].塑料,2015,44(2):30-32.
- [12] 穆浩荣,张玲玲,白淑琴.稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性[J].环境工程学报,2015,9(9):4239-4244.
- [13] 薄莹莹,李秋潼,许兴友,等.稻壳二氧化硅负载铁催化剂对苯酚双氧水氧化反应的催化活性[J].常州大学学报(自然科学版),2012,24(3):21-25.
- [14] 张蔚萍,张怡人,胡庆华.氨基改性稻壳基介孔 SiO₂ 的制备及其吸附铅离子的研究[J].九江学院学报(自然科学版),2017(2):8-10.
- [15] 孔艳,姚常斌,曾鸣,等.稻壳制备活性炭联产二氧化硅工艺[J].过程工程学报,2015,15(4):670-676.
- [16] 李浩洋,汪海滨.从稻壳中提取二氧化硅和木糖的工艺研究[J].广东化工,2007,34(11):43-45.
- [17] Gabriel M, Philipssen C, Bard E K, et al. Rice husk bubbling fluidized bed combustion for amorphous silica synthesis[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2): 2278-2290.
- [18] Alvarez J, Lopez G, Amutio M, et al. Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon[J]. Bioresource Technology, 2014, 170: 132-137.
- [19] 李赢,石刚,张梁,等.高效利用稻壳联产木糖、多孔炭和二氧化硅[J].高等学校化学学报,2015,36(8):1461-1466.
- [20] 卜龙利,王晓昌,王妙刚,等.微波法制备活性炭负载金属催化剂的表征分析[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版),2008,40(4):532-537.
- [21] 郭树军,周新木,刘厚凡,等.稻壳制备高纯白炭黑的工艺研究[J].粮油食品科技,2010,18(5):13-16.
- [22] 吕岩,陈丰,刘成宝,等.二氧化硅膜的电纺合成工艺研究[J].江苏陶瓷,2017,50(1):23-27.
- [23] 徐泽丰,崔荣,金江,等.超高温烟尘过滤陶瓷滤料的制备[J].环境工程学报,2016,10(4):1951-1955.
- [24] 莫腾腾,宋宁,谢刚,等.高温下高纯二氧化硅的结晶过程研究[J].轻金属,2015(4):49-55.
- [25] 郑婧,林吟沁.化学沉淀法合成超细二氧化硅[J].硅酸盐通报,2016,35(9):2941-2945.
- [26] 李慧,孙青,吴翠平,等.用硼泥制备多孔二氧化硅及其性能表征[J].硅酸盐通报,2014,33(8):2124-2127.
- [27] Kuo H P, Pan S M, Hsu H T. Comparisons of the hydrogen-rich syngas compositions from wet rice husk slurry steam reforming reactions using different catalysts[J]. Biomass & Bioenergy, 2011, 35(7): 3025-3031.
- [28] Hou Z Y, Yashima T. Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂[J]. Appl Catal A (Gen), 2004, 261(2): 205-209.

收稿日期:2017-11-17

修稿日期:2019-01-13