

利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法

技术领域

本发明涉及稻壳的回收利用技术领域，具体地指一种利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法。

背景技术

我国是世界上稻谷生产第一大国，2008年水稻种植面积大约达到4.3亿亩，总产量约1.89亿吨，能产生近4000万吨的稻壳，而全球每年的稻壳总量达到6800多万吨。稻壳由水、有机质(木质素、纤维素、半纤维素)、无定型二氧化硅，还有少量金属离子组成。稻壳在以往往往只磨成糠添加到饲料中，随着科学技术不断发展，稻壳利用不断有新的突破，随之诞生了许多新的产业模式，稻壳发电、稻壳气化制油、稻壳制备纳米产品等，其中非常重要的一个应用产业为利用稻壳制取纳米二氧化硅。

现有利用稻壳制备二氧化硅的方法为，先将稻壳用强酸(如盐酸、硫酸、硝酸等)煮沸，再用超纯水洗涤，然后将其锻烧，去除大部分杂质，再经过强酸浸洗和高纯水洗涤，进一步降低杂质含量，待干燥后，经生物质电厂在一定条件下燃烧发电或化学热分解后，生成产物为纳米二氧化硅。

上述方法中采用强酸煮和浸洗稻壳的作用在于去除稻壳中的金属离子。这是因为稻壳中的金属离子是以吸附方式存在稻壳里，在酸性条件下可以从稻壳里分离出来。但是，强酸酸性大，易对人体造成伤害、和产生污染环境，且利用其处理稻壳后得到的废水无法直接排放，需要大量的后续处理工序以去除强酸，才能达到排放要求，所以该方法欠缺经济性。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术欠缺经济性的缺陷，提供一种高效、环保、经济性好的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法。

为实现上述目的，本发明所设计的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的

方法，是在蓄水反应池底部设有用于排放工业烟气的气体分散装置，将稻壳装袋并抛入所述蓄水反应池内，将袋装稻壳压入水面下，然后由气体分散装置将工业烟气喷入池内，利用蓄水反应池内的水压，使工业烟气中的二氧化碳在水中溶解度增大，溶解度为 100 克水溶 1 克二氧化碳，生成的碳酸溶液和稻壳中的金属离子发生反应生成沉淀物，反应完毕后，清洗稻壳并用无盐水清洗挤压，脱去稻壳上吸附的金属离子。

优选地，所述蓄水反应池的深度为 6~10m。蓄水反应池需具有适宜的深度，满足从池底喷出的工业烟气中的二氧化碳在水中溶解形成浓度适当的碳酸。

优选地，所述气体分散装置上开设有使水体横向或纵向涡旋搅动的喷气孔，且工业烟气从所述喷气孔中喷出。水体旋动时，可进一步增加二氧化碳气体在水中的分散程度，以增加碳酸的形成，利用气体喷射使水体涡旋搅动的实现方式可为将多个喷气孔环形排布，向外侧切向喷气等，为常用技术手段，此处不作赘述。

优选地，所述喷气孔高于池底 1.5m 以上。由于碳酸和稻壳在反应过程中会产生沉淀，为了避免沉淀堵塞喷气孔，将喷气孔设置在距离池底 1.5m 以上的位置。

优选地，所述喷气孔的孔径大小为 0.005~0.012mm。气体从喷气孔喷出时，符合拉普拉斯公式，既球形液面附加压强与表面张力系数成正比，与球面半径成反比；当表面张力系数一定时，半径越小，附加压强越大。喷头孔径越小，喷出的气泡越小，当小的二氧化碳气泡从喷气嘴喷出后，气泡增大，而表面张力迅速减小，气泡破裂，从而增大二氧化碳与水接触面积，提高水中碳酸形成速度。

优选地，所述气体分散装置上设置有多个微孔曝气头，且工业烟气从所述微孔曝气头中喷出。微孔曝气头同样是增加二氧化碳在水中溶解度的一种方式，可直接由市售购得。

本发明所设计的另一种利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，是在反应罐下部设置有带微孔曝气头的气体分布器，气体分布器下方的反应罐的

罐壁上设有循环液出口，在反应罐顶部设置有气体出口、底部设置有沉淀物出口，在反应罐的上部设置有液体分布器；使用所述反应罐时，先在反应罐内装填稻壳和水，并保持气体出口为关闭状态，工业烟气从气体分布器上的微孔曝气头中喷出，利用反应罐内的工业烟气本身的压力，使工业烟气中的二氧化碳在水中的溶解度增大，溶解度为 100 克水溶 4 克二氧化碳，生成的碳酸溶液和稻壳中的金属离子发生反应生成沉淀物，反应完毕后，清洗稻壳并用无盐水清洗挤压，脱去稻壳上吸附的金属离子。

上述利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法的原理为：利用工业烟气中的二氧化碳溶解在水中生成碳酸，酸化稻壳，与其中的铝、钙、镁、铁、锰等金属离子反应生成难溶盐，反应沉淀物主要为金属碳酸盐或者氧化物，从而能高效地去除稻壳中的金属离子。二氧化碳(CO_2)是非极性分子，但可以溶于极性较强的溶剂中，其溶解度大小与温度、压力和溶剂的性质有关，二氧化碳的溶解度随温度的升高而减少，常温常压下饱和水溶液中所溶解的二氧化碳的体积与水的体积比约为 1:1，大部分二氧化碳是以结合较弱的水合物分子形式存在的，只有一小部分形成碳酸，而该浓度的碳酸无法处理大批量的稻壳。当二氧化碳气体压力低于 0.5MPa 时，其溶解度与压力成正比，超过 0.5MPa 时，由于碳酸的形成，压力升高时，二氧化碳溶解度增加的幅度将会增大，所以要增加水中碳酸的浓度，以满足去除稻壳中金属离子的要求，提高二氧化碳的气体压力是关键。

为了增加二氧化碳在液面上的平衡压力，可采用三种方式：一种是利用水压，第二种是选取一些气体分散装置，第三种是选用封闭容器增加容器内液面上的气压。本发明所提供的设置蓄水反应池的方法即是利用水压和气体分散装置来提高水中二氧化碳的溶解度，而设置反应罐的方法是利用封闭容器来使容器内的液面上的二氧化碳达到高压，促使二氧化碳气体溶解。

设置蓄水反应池来去除稻壳中金属离子的方法具有处理稻壳总量大、设备简单、操作容易的特点，可脱去稻壳中金属离子及附着的灰尘等杂质，用于稻壳初次粗处理。

设置反应罐来去除稻壳中金属离子的方法具有条件可控、二氧化碳溶解

度大、处理稻壳效率高的特点，用于稻壳二次精处理。

与现有利用强酸去除金属离子的方法相比较，本发明的优势在于：

一、碳酸酸性弱，对环境污染小，而且采用含有大量二氧化碳的工业烟气（包括电站烟气或工业尾气）来进行稻壳中金属离子的去除反应，既节约成本，又能避免工业废气污染环境。一台 12MW 机组生物质电厂一年产生工业烟气总量 67.8 万吨，工业烟气中含二氧化碳量为 12%~15%，按 10% 计算一年二氧化碳总量 6.78 万吨，能合理利用这些工业烟气，其经济价值可观。

二、碳酸溶液在处理稻壳的过程中，析出沉淀物之后，碳酸溶液中还含有钠、钾、氮、磷、硫等可溶物，这些均为植物需要的营养元素，可将该碳酸溶液直接作为植物的营养液，反应沉淀物用于建筑或作为材料添加剂等用途，不造成水体污染。而强酸在处理完稻壳之后，直接排放会造成环境污染，回收处理则成本较高，欠缺经济性。

三、碳酸处理后的稻壳，在经过两次清洗后，再用无盐水清洗挤压，然后干燥，即可直接进入生物质电厂燃烧发电或化学热分解，生成产物为纳米二氧化硅，操作简单。而强酸处理后的稻壳还需高温煅烧，再经过强酸浸洗和高纯水洗涤，进一步降低杂质含量，然后干燥，才能进入生物质电厂燃烧制备纳米二氧化硅。

本发明的有益效果：将工业烟气通入水中使它含有的二氧化碳溶于水形成的碳酸，利用碳酸和浸泡在水中的稻壳发生反应，达到去除稻壳中金属离子的目的，处理后的稻壳经清洗和干燥之后，无需高温煅烧，既可直接进入生物质电厂燃烧发电或化学热分解，生成产物为纳米二氧化硅。本发明将原本可能会造成环境污染的工业烟气进行废物再利用，环保减排，具有低污染、低能耗，高效益的循环经济特点。

附图说明

图 1 为本发明中的蓄水反应池的剖视结构示意图。

图 2 为图 1 的俯视结构示意图。

图 3 为本发明中的反应罐的剖视结构示意图。

具体实施方式

以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细描述。

实施例 1

如图 1~2 所示，本发明实施例 1 提供了一种利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，步骤如下：

1、设置深度为 7m、长宽均为 100m 的蓄水反应池 1，在蓄水反应池 1 底部设有用于排放工业烟气的 25 个气体分散装置 2，气体分散装置 2 上开设有使水体横向或纵向涡旋搅动的喷气孔（图未示），且工业烟气从喷气孔中喷出。喷气孔高于池底 1.5m 以上，孔径大小为 0.01mm。气体分散装置 2 上还设置有多个微孔曝气头，且工业烟气从微孔曝气头中喷出。

2、将稻壳 5 装袋并抛入蓄水反应池 1 内，将袋装稻壳 5 利用压袋条 3 压入水面下。

3、生物质电厂排放的含二氧化碳的工业烟气经过除尘设备，进入气体总管 4，然后由气体分散装置 2 喷入 5.5m 深的池内，在这样压力作用下，工业烟气中的二氧化碳与水体的溶解量提高为常温常压时的 5 倍，溶解度为 100 克水溶 1 克二氧化碳，生成的碳酸溶液酸化稻壳 5，并与稻壳 5 中的金属离子发生反应生成沉淀物，反应完毕后，清洗稻壳 5 并用无盐水清洗挤压，脱去稻壳 5 上吸附的金属离子。

稻壳处理过程中，产生可溶物和反应沉淀两类，可溶物中富含氮、磷、钾、钠、小分子有机物等，反应沉淀物主要铝、钙、镁、铁、锰等金属碳酸盐或者氧化物，反应不溶物和烟气中的尘埃沉淀到池子底部形成沉淀层。反应池处理稻壳周期 6 天，经过两次清洗后，再用无盐水清洗挤压，脱去稻壳中 60%~75%的金属离子，一次能处理稻壳量 2500 吨。

实施例 2

如图 3 所示，本发明实施例 2 提供了另一种利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，步骤如下：

设置反应罐 13，其结构如图 3 所示，反应罐 13 高 15m，内容积 1000m³，在反应罐 13 下部设置有带微孔曝气头的气体分布器 7，气体分布器 7 下方的

反应罐 13 的罐壁上设有循环液出口 6, 在反应罐 13 顶部设置有气体出口 10, 反应罐 13 罐底为用来收集沉淀物的锥形部 9, 反应罐 13 底部设置有沉淀物出口 8, 在反应罐 13 的上部设置有除沫器 12 和液体分布器 11, 除沫器 12 设置在液体分布器 11 之上。

使用反应罐 13 时, 先在反应罐 13 内装填稻壳 5 和水, 稻壳 5 浮在水面上, 其位置应在液体分布器 11 之下, 并保持气体出口 10 为关闭状态, 工业烟气从气体分布器 7 上的微孔曝气头中喷出, 由于封闭的罐体和微孔曝气条件, 反应罐 13 内的工业烟气的压力急剧增加, 工业烟气中的二氧化碳与水的溶解量达到常温常压时的 20 倍, 溶解度为 100 克水溶 4 克二氧化碳, 生成的碳酸溶液和漂浮其上的稻壳 5 反应, 并通过液体分布器 11 喷洒在稻壳 5 上, 碳酸和金属离子反应生成沉淀物, 反应完毕后, 清洗稻壳 5 并用无盐水清洗挤压, 脱去稻壳 5 上吸附的金属离子。

反应罐 13 可以脱去稻壳中 80% 的金属离子, 一次可以处理稻壳量 100 吨。

将实施例 1 中的蓄水反应池 1 和实施例 2 中的反应罐联合使用, 蓄水反应池 1 作一次粗处理, 反应罐 13 作二次精处理, 再用无盐水三次清洗挤压, 可以脱去稻壳中 90% 的金属离子。

对实施例 1、2 和两种方法联合使用得到的预处理后的稻壳灰组成进行分析, 结果如下表:

样品	元素	组分 (%)												金属含量
		SiO ₂	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Cu	Zn	Ti	K	Na	其他	
未处理	含量 (Wt%)	80.5	3.80	0.44	0.2	2.71	3.56	0.027	0.003	0.31	2.8	1.53	4.12	15.38
实施例 1		88.3	1.3	0.2	0.1	1.0	1.1	0.025	0.002	0.2	1.4	1	2.4	6.33
实施例 2		94.7	0.7	0.18	0.06	0.5	0.6	0.015	0.001	0.15	0.5	0.6	2	3.30
两方案联合		97.5	0.4	0.1	0.03	0.2	0.2	0.01	0	0.1	0.2	0.3	1	1.54

上述结果表明, 本发明所提供的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法, 能够获得和现有技术使用强酸去除稻壳中金属离子一样的效果, 完全达到生物质电厂制备纳米二氧化硅的要求。

权 利 要 求 书

1、一种利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，其特征在于：该方法是在蓄水反应池（1）底部设有用于排放工业烟气的气体分散装置（2），将稻壳（5）装袋并抛入所述蓄水反应池（1）内，将袋装稻壳（5）压入水面下，然后由气体分散装置（2）将工业烟气喷入池内，利用蓄水反应池（1）内的水压，使工业烟气中的二氧化碳在水中溶解度增大，溶解度为 100 克水溶 1 克二氧化碳，生成的碳酸溶液和稻壳（5）中的金属离子发生反应生成沉淀物，反应完毕后，清洗稻壳（5）并用无盐水清洗挤压，脱去稻壳（5）上吸附的金属离子。

2、根据权利要求 1 所述的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，其特征在于：所述蓄水反应池（1）的深度为 6~10m。

3、根据权利要求 2 所述的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，其特征在于：所述气体分散装置（2）上开设有使水体横向或纵向涡旋搅动的喷气孔，且工业烟气从所述喷气孔中喷出。

4、根据权利要求 3 所述的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，其特征在于：所述喷气孔高于池底 1.5m 以上。

5、根据权利要求 4 所述的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，其特征在于：所述喷气孔的孔径大小为 0.005~0.012mm。

6、根据权利要求 1~4 任一项所述的利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，其特征在于：所述气体分散装置（2）上还设置有多个微孔曝气头，且工业烟气从所述微孔曝气头中喷出。

7、一种利用工业烟气去除稻壳中金属离子的方法，其特征在于：该方法是在反应罐（13）下部设置有带微孔曝气头的气体分布器（7），气体分布器（7）下方的反应罐（13）的罐壁上设有循环液出口（6），在反应罐（13）顶部设置有气体出口（10）、底部设置有沉淀物出口（8），在反应罐（13）的上部设置有液体分布器（11）；使用所述反应罐（13）时，先在反应罐（13）内装填稻壳（5）和水，并保持气体出口（10）为关闭状态，工业烟气从气体分布器（7）上的微孔曝气头中喷出，利用反应罐（13）内的工业烟气本身的压力，使工业烟气中的二氧化碳在水中的溶解度增大，溶解度为 100 克水溶 4 克二氧化碳，生成的碳酸溶液和稻壳（5）中的金属离子发生反应生成沉淀物，反应完毕后，清洗稻壳（5）并用无盐水清洗挤压，脱去稻壳（5）上吸附的金属离子。