doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.04.024

# 灼烧方式对稻壳灰形貌特征和成分的影响\*

李洪涛<sup>1,2</sup> 李炳熙<sup>1</sup> 徐有宁<sup>2</sup> 高晓燕<sup>1</sup>

(1.哈尔滨工业大学能源科学与工程学院,哈尔滨 150001;

2. 沈阳工程学院辽宁省洁净燃烧发电与供热技术重点实验室, 沈阳 110136)

摘要:通过改变灼烧温度和停留时间,研究了不同灼烧方式下稻壳灰形貌特征和成分的变化规律。采用先低温后高温灼烧方式可得到含碳量较低的稻壳灰,不同的灼烧方式形成的稻壳灰颗粒的微观形貌特征不同,直接高温燃烧成灰粒径明显大于其他方式成灰粒径。灼烧温度低于 575℃制取的稻壳灰中主要成分是非晶型的 SiO<sub>2</sub>,而灼烧温度达到 815℃制取的稻壳灰均有明显的 SiO<sub>2</sub> 晶体存在,采用先低温后高温的灼烧方式,稻壳灰中钾的含量低于其他灼烧方式。

关键词:稻壳灰 灼烧方式 形貌特征 成分 灰度 中图分类号:TK6;S216.2 文献标识码:A 文章编号:1000-1298(2013)04-0131-06

## Effect of Calcination Method on Morphological Characteristics and Composition of Rice Husk Ash

Li Hongtao<sup>1,2</sup> Li Bingxi<sup>1</sup> Xu Youning<sup>2</sup> Gao Xiaoyan<sup>1</sup>

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

2. Key Laboratory of Clean Combustion for Electric Generation and Heat Supply Technology of Liaoning Province, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang 110136, China)

Abstract: In order to obtain the best process for rice husk combustion, the morphological characteristics and composition of rice husk ash (RHA) were studied by changing calcination temperature and residence time. The research on morphology characteristics showed that the carbon content of RHA was lower when adopted the mode of first lower temperature combustion then higher temperature combustion. The microscopic morphology of RHA was different by using different calcination methods. The particle size of RHA by direct higher temperature combustion was significantly larger than that by other methods. For the component of RHA, the main ingredient of RHA was amorphous  $SiO_2$  by lower temperature ( $575^{\circ}C$ ) combustion while silica form crystal when preparation process existed in higher temperature ( $815^{\circ}C$ ) combustion stage, and the potassium content of RHA was relatively lower by using the mode of first lower temperature combustion.

Key words: Rice husk ash Calcination method Morphological characteristics Composition Gray value

引言 稻壳作为稻米加工的副产物,出壳率为20% 左 右,不仅产量大且易于收集,是一种不可忽视的生物 质资源,但稻壳是一种高灰分生物质燃料,灰分质量 分数在13%~29%之间,产生的灰分不加利用,会

收稿日期: 2012-10-17 修回日期: 2012-11-22

<sup>\*</sup>黑龙江省自然科学基金资助项目(1307396)和沈阳市科学技术计划资助项目(090102)

作者简介:李洪涛,博士生,沈阳工程学院讲师,主要从事生物质热化学转化技术研究,E-mail: lht9542@163.com

通讯作者: 李炳熙,教授,博士生导师,主要从事红外线辐射传输和能源有效利用研究, E-mail: libx@ hit. edu. cn

%

造成环境污染<sup>[1~8]</sup>。因此,稻壳灰的综合利用已成 为研究热点<sup>[9~15]</sup>。

稻壳采用直接燃烧和流化床气化产生的灰均为 黑色颗粒。Krishnarao 等提出稻壳灰中黑色颗粒的 存在是由于在温度达到 620 K 时 K,O 分解释放出的 K 引起灰熔化,碳颗粒被熔融物包裹起来,失去和空 气直接接触的机会而无法氧化去除[16]; Chandrasekhar 等通过改变停留时间和加热速率研 究了 500~1000℃ 范围内稻壳灰的形貌特征,得到 加热速率提高使得稻壳灰的颜色更黑的结论[17];蔡 瑞环利用先酸处理后燃烧的方式得到白度很高的稻 壳灰<sup>[18]</sup>;文献[17]指出控制燃烧条件的焚烧法是实 现稻壳灰产出规模化最有效的方法,并推荐以富足 的空气、较慢的升温速率和较低的焚烧温度(500~ 700℃)来制取稻壳灰。笔者前期的研究工作证实 足够的停留时间,灼烧温度低于650℃的稻壳灰颜 色要浅于灼烧温度高于 650℃ 的稻壳灰颜色<sup>[19]</sup>。 文献[17]所提出的燃烧方式是否为理想的灼烧模 式值得研究。本文对稻壳不同灼烧方式成灰的宏观 和微观特征进行研究,并对所成灰的成分进行分析, 以期寻求提高稻壳热量利用率和减低稻壳灰后期处 理工艺难度的理想灼烧方式,实现稻壳的高质利用。

#### 1 实验

#### 1.1 实验原料

以沈阳郊区稻米加工厂的稻壳粉作为实验原料,稻壳粉的粒径分布如图1所示。使用全自动氧 弹量热仪(PARR-6200型),参照GB/T213—2003 对原料的发热量进行测定,测得稻壳的收到基低位 发热量为14.35 MJ/kg。参照国家标准GB/T212— 2008,利用马弗炉(KSZN-K8型)对原料进行工业 分析。元素分析采用元素分析仪(Vario EL III型) 测定,其中氧元素由差值法计算,成分分析结果如 表1所示。





#### 1.2 实验仪器及方法

以表 1 中的样品为研究对象,称取(1.5 ± 0.02)g试样平铺于 60 mm × 30 mm 的刚玉瓷方舟

表1 稻壳的工业分析和元素分析

Tab.1 Proximate analyses and ultimate analyses

-		
of	rico	huek
<b>W</b>	LICE	nusn

工业分析			元素分析						
$M^{\mathrm{ar}}$	$\mathbf{A}^{\mathrm{ar}}$	$V^{ar}$	$C^{d}$	$\mathbf{H}^{d}$	$\mathbf{O}^{\mathrm{d}}$	$\mathbf{N}^{d}$	$\mathbf{S}^{\mathrm{d}}$		
6.8	16. 9	63.7	40.34	5.26	35.62	0.54	0.11		
注:8	ur 为收到	基,d 为	干燥基。						

内,采用 KSZN – K8 型智能马弗炉,改变灼烧温度和 停留时间,研究稻壳成灰的成分及形貌的变化规律。 将灼烧温度分为低温(275℃)、中温(575℃)和高温 (815℃)3 个特定温度,其具体的灼烧方式如表 2 所 示。不同灼烧方式下,稻壳灰的微观形貌特征由 Quanta200F 型场发射电子扫描显微镜测量(日本 FEI 公司),其加速电压为 20 kV,放大倍率为1000 倍。 采用 XRD – 6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津)来确 定稻壳灰的结构和物相,测试时 X 射线管阳极靶面 材料为 Cu $\alpha$ ,波长  $\lambda = 1.541$  8Å,发射电压 40.0 kV, 电流 50.0 mA,接收狭缝宽度 0.150 00 mm,扫描参 数为  $\theta ~ 2\theta$ 连续扫描,扫描速率 5.000 0(°)/min,步 长 0.020 0°。利用 Quanta200F 自带的能谱仪 (EDX)对稻壳灰中所含的硅、碳、钾和氧元素的质 量分数进行定性半定量分析。

表 2 稻壳成灰的灼烧方式

Tab. 2 Calcinations method of rice ash formation by changing temperature and residence time

树枝士	±1 #4	不同温度下停留时间/min							
<u> </u>	旭娟 ·	275 %	275 ~	E7E90	575 ~	01590			
式序亏	温度/し	275 C	575℃	373 L	815℃	815 C			
1	室温	30	Р	120	Ν	Ν			
2	275	30	Р	120	Ν	Ν			
3	275	0	Р	120	Ν	Ν			
4	室温	30	Р	0	Р	120			
5	275	30	Р	0	Р	120			
6	275	0	Р	0	Р	120			
7	815	Ν	Ν	无	Ν	120			
8	815	Ν	Ν	无	Ν	150			
9	室温	0	Р	150	Ν	Ν			
10	575	Ν	Ν	150	Ν	Ν			

注:N代表试样未添加或试样被取出,P代表试样被置于马弗 炉内。

#### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 灰分产率

表 3 为不同灼烧方式下稻壳的干燥基灰分产 率。由表 3 可知:采用灼烧方式 4 的灰分产率最低 为 17.12%,采用灼烧方式 3 的灰分产率最高为 18.54%;灼烧方式 3、9 和 10 的灰分产率基本相同, 灰分产率均较高,与其他灼烧方式的差异点在于未

不同灼烧方式下稻壳灰灰分的产率(干燥基) Tab. 3 Yield of rice husk ash by different calcination methods (dry basis)

灼烧方式序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
灰分产率/%	18.10	18.21	18.54	17.12	17.35	18.08	18.13	17.99	18.46	18.47

在低温段或高温段灼烧。由此可以得出结论:低温 灼烧和高温灼烧均可降低灰分的产率,而采用先低 温后高温灼烧方式灰分的产率最低。

表 3

#### 2.2 宏观形貌特征

图 2 为不同灼烧方式下稻壳成灰颜色的实物 图。图3为图2中所得实物图片处理后对应的灰 度,灰度反映黑白图像的颜色深度,灰度最大值为 255,最小值为零,即当灰度为255时,图片的颜色为 白色;反之,当灰度为零时,图片的颜色为黑色。由 图 2 和图 3 可看出:采用不同灼烧方式制取稻壳灰 时成灰的颜色存在明显的不同,大致可分4个区域, 即浅色区(方式1、方式4和方式5),较浅色区(方 式2和方式9),较深色区(方式3、方式6和方式 10) 及深色区(方式 7 和方式 8)。浅色区有一个共 同点,均在275℃停留30 min;方式2 和方式9 的成 灰的颜色相似,同处于较浅色区,但与浅色区工况比 较,总体灼烧时间短或最终灼烧温度低,使得稻壳灰 颜色深于浅色区稻壳成灰的颜色;较深色区的稻壳 成灰的起始温度分别为275℃和575℃,但起始温度 为275℃时,马弗炉内温度未保持恒定。陆飞等研 究表明稻壳着火温度在 275℃ 左右,存在稻壳进入 马弗炉持续燃烧的可能,从而使得稻壳灰的颜色较 深<sup>[20]</sup>;当稻壳直接高温成灰时,所成灰的颜色明显 深于其他方式成灰的颜色。稻壳燃料采取直接高温 灼烧成灰,稻壳灰的颜色为黑色,结合文献[19]的 结论,实际运行中的高温指超过650℃的温度;若稻 壳燃料在低于 275℃时停留一段时间,再进一步燃 烧,则成灰的颜色为浅色;当直接在低于650℃燃烧 时,成灰的颜色虽然深于先低温灼烧再高温灼烧成 灰的颜色,但浅于直接高温灼烧成灰的颜色。

#### 2.3 微观形貌特征

图 4 为场发射电子扫描显微镜放大倍率 1 000 倍 时不同灼烧方式下成灰的微观图像。由微观图像看 出:采用低于 575℃的成灰方式(方式1、方式2、方 式 3、方式 9 和方式 10),其灰颗粒粒径约为50 µm, 大多颗粒呈球形,且存在一些细小的散状颗粒;而采 用直接高温加热方式(方式7和方式8),其颗粒保 持明显的原始骨架,灰颗粒尺寸较大;采用先低温后 高温的加热方式(方式4、方式5和方式6)则为非球 形的颗粒,颗粒呈现熔融收缩状,且不存在细小的散 状颗粒。



图 2 不同灼烧方式下稻壳灰的宏观形貌特征 Fig. 2 Macro-morphology of RHA by different preparation methods



Fig. 3 Gray value of RHA by different preparation methods

#### 2.4 成分分析

图 5 为存在高温段稻壳灰的 XRD 谱图。根据 谱线检索,将存在高温段的灼烧方式4~8成灰的灰 样,对比国际粉末衍射中心(ICDD)发布的标准卡片 PDF39-1425,确定样品属于 SiO<sub>2</sub>结构, P41212 (92)点群。存在高温段灼烧方式的不同样品中各 级衍射峰及峰位、幅度信息均没有发生显著的变化, 说明只要存在高温段的灼烧方式,稻壳灰的基本相 结构基本相同。

图 6 为不存在高温段稻壳灰的 XRD 谱图。由 图 6 看出:灼烧方式不存在高温段的稻壳灰衍射图 谱中没有代表晶体的尖锐峰,只有一个处于衍射角 2θ为22°的宽大峰,表明灼烧温度不超过575℃制取 的稻壳灰的成分主要是非晶型的 SiO,。由 XRD 谱 图分析可知稻壳灰的主要成分是 SiO<sub>2</sub>,其他物质的





图 4 不同灼烧方式下稻壳灰的 SEM 图 Fig. 4 SEM micrographs of RHA by different preparation methods

含量未能明显由图谱获得。为此,利用能谱仪 (EDX)对材料表面成分进行了定性半定量分析。

图 7 为不同灼烧方式下,稻壳灰中碳元素的质 量分数变化规律。EDX 测试数据表明碳元素的质 量分数在 4.5% ~9.5% 之间。与不同灼烧方式所 对应的灰度进行对比发现:碳元素的质量分数与灰 度近似呈反比;方式 4 和方式 5 的灰度最高,碳元素 质量分数为 4.5% 左右;方式 7 和方式 8 的灰度最 低,对应的碳元素质量分数为 9.5% 左右。由此可认



为,稻壳灰中的黑色物质可能是存在碳元素,而采用先 低温后高温的燃烧方式会提高碳元素的转化率。

图 8 为不同灼烧方式,制取的灰中钾元素的质 量分数变化规律。由图 8 看出:采用不同灼烧方式 制成的稻壳灰样,钾的质量分数可以分为两个区域, 分别为低钾区(方式4、方式5和方式6)和高钾区 (其他方式);低钾区钾的质量分数为3%左右,高钾 区钾的质量分数为6%左右。采用直接高温及灼烧 温度不超过 575℃的灼烧方式制成的灰样,钾的质 量分数都处于高钾区;而采用先低温后高温灼烧方 式,钾的质量分数则处于低钾区。由此可推断:稻壳 灰中的钾,具有两种存在形式,低温灼烧时的钾,具 有一定活性,在温度达到一定温度时,活性的钾元素 会释放出去,仅采用低于 575℃灼烧时,活性的钾元 素释放率较低,残存于灰中;若直接高温灼烧成灰, 钾会形成一种络合物,失去了活性,虽然温度高,钾 元素的释放率也较低,同样存在于灰样。而采用先 低温后高温的成灰方式,钾元素释放率高,钾的质量 分数明显降低,在低温段停留时间长还能降低稻壳 灰中的碳含量。因此,先低温后高温的燃烧模式是



Fig. 6 XRD pattern of RHA without higher temperature

combustion



(a) 灼烧方式 10 (b) 灼烧方式 9 (c) 灼烧方式 3 (d) 灼烧
 方式 2 (e) 灼烧方式 1

稻壳成灰的最佳工艺,不仅可提高稻壳热量利用率, 还可制取纯度较高的 SiO<sub>2</sub>。



### 3 结论

(1)低温和高温灼烧方式均可降低灰分的产率,而采用先低温后高温灼烧方式灰分的产率最低。

(2)稻壳采用直接高温灼烧成灰的颜色为黑 色;若稻壳采用先低温后高温灼烧方式,则可得到含 碳量低的稻壳灰;灼烧温度不超过575℃的灼烧方 式,成灰的颜色虽然深于先低温后高温灼烧方式成 灰颜色,但浅于直接高温灼烧方式成灰的颜色。

(3)稻壳采用直接高温灼烧方式成灰的颗粒保持原始骨架,颗粒粒径较大;采用不超过575℃的灼烧方式的稻壳灰颗粒,其灰颗粒大多呈球形,粒径约为50µm,且存在一些更细小的散状颗粒;采用先低温后高温的灼烧方式,稻壳灰的颗粒为具有熔融收缩状的非球形颗粒,颗粒表面不存在散状颗粒。

(4)灼烧温度低于 575℃ 制取的稻壳灰中主要 成分是非晶型的 SiO<sub>2</sub>, 而灼烧温度达到 815℃ 制取 的稻壳灰均有明显的 SiO<sub>2</sub> 晶体存在。

(5)碳元素的质量分数与灰度近似呈反比,由 此推断稻壳灰中的黑色物质为碳元素,采用先低温 后高温的灼烧方式会提高碳元素的转化率。

(6)直接高温及灼烧温度不超过 575℃ 制成的 灰样,钾元素质量分数都相对较高,但两者形成的机 理不同,灼烧温度不超过 575℃ 的灼烧方式钾元素 质量分数高的原因是由于灼烧温度低使得活性的钾 元素释放率较低;直接高温灼烧方式,钾元素则以络 合物的形式残存于灰中。

(7)先低温后高温的燃烧模式是稻壳成灰的最 佳工艺,不仅可提高稻壳热量利用率,还可制取纯度 较高的 SiO<sub>2</sub>。

1 孙亮,孙清,接鑫,等. 稻壳热压成型工艺参数试验[J]. 农业机械学报, 2010,41(1):96~100.

Sun Liang, Sun Qing, Jie Xin, et al. Main technological parameters of rice hull hot briquetting [J]. Transactions of the Chinese

Society for Agricultural Machinery, 2010,41(1):96 ~ 100. (in Chinese)

- 2 马守祥,张兆嘉. 中国稻壳发电技术[J]. 农业机械学报,1991,22(3):97~99.
- 3 Rozainee M, Ngo S P, Salema A A. Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash [J]. Bioresource Technology, 2008,99(4):703 ~713.
- 4 Prasetyoko D, Ramli Z, Endud S, et al. Conversion of rice husk ash to zeolite beta [J]. Waste Management, 2006,26(10): 1 173 ~1 179.
- 5 Nehdi M, Duquette J, Damatty A E. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2003,33(8):1 203 ~ 1 210.
- 6 Chandrasekhar S, Pramada P N. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature [J]. Adsorption, 2006,12(1):27 ~ 43.
- 7 Kordatos K, Gavela S, Ntziouni A. Synthesis of highly siliceous ZSM 5 zeolite using silica from rice husk ash [J]. Micropor and Mesopor Materials, 2008,115(1~2):189~196.
- 8 Chandrasekhar S, Pramada P N, Majeed J. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash [J]. Journal of Materials Science, 2006,41(23):7926~7933.
- 9 陈龙,高枫,黄飞,等. 稻壳制备活性炭和二氧化硅的研究进展[J]. 辽宁化工, 2010,39(6):631~634. Chen Long, Gao Feng, Huang Fei, et al. Research progress in preparation of activated carbon and silica from rice husk [J]. Liaoning Chemical Industry, 2010,39(6):631~634. (in Chinese)
- 10 Nair D G, Fraaij A, Klaassen A A K, et al. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(6):861 ~ 869.
- 11 谢定,韩丹妮,欧阳建勋,等. 稻壳综合利用技术与经济浅析[J]. 粮食科技与经济, 2010,35(3):35~37.
- 12 陈应泉,王贤华,钱柯贞,等. 热解和灼烧温度对稻壳灰特性的影响[J]. 华中科技大学学报,2011,39(5):123~127. Chen Yingquan,Wang Xianhua,Qian Kezhen, et al. Influence of pyrolysis and combusting temperature on characteristics of rice husk ash[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2011,39(5):123~127. (in Chinese)
- 13 Paya J, Monzo J, Borrachero M V, et al. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method [J]. Cement and Concrete Research, 2001,31(2):227 ~231.
- 14 Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. Optimization of parameters for adsorption of metal ions onto rice husk ash using Taguchi's experimental design methodology [J]. Chemical Engineering Journal, 2008,140(1 ~ 3):136 ~ 144.
- 15 Chatveera B, Lertwattanaruk P. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash [J]. Journal of Environmental Management, 2009,90(3):1435 ~ 1441.
- 16 Krishnarao R V, Subrahmanyam J, Kumar T J. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001,21(1):99 ~ 104.
- 17 Chandrasekhar S, Satyanarayana K G, Pramada P N, et al. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview[J]. Journal of Materials Science, 2003,38(15):3159~3168.
- 18 蔡瑞环.高活性稻壳 SiO<sub>2</sub>的制备及其在超高性能混凝土中的应用[D]. 广州:暨南大学, 2008. Cai Ruihuan. Preparation of high active rice husk silica and it's application to the super high performance concrete [D]. Guangzhou: Jinan University, 2008. (in Chinese)
- 19 李洪涛,李炳熙,徐有宁,等. 稻壳灰显色特征试验研究[J]. 可再生能源,2011,29(4):53~57. Li Hongtao, Li Bingxi, Xu Youning, et al. Experimental study on color characteristics of rice husk ash[J]. Renewable Energy Resources, 2011,29(4):53~57. (in Chinese)
- 20 陆飞, 王永桥, 章静, 等. 稻壳燃烧特性与动力学模型的研究[J]. 能源研究与利用, 2009(5): 10~14.

(上接第117页)

- 15 李加念,洪添胜,冯瑞珏,等. 基于脉宽调制的文丘里变量施肥装置设计与试验[J]. 农业工程学报,2012,28(8):105~110. Li Jianian, Hong Tiansheng, Feng Ruijue, et al. Design and experiment of Venturi variable fertilizer apparatus based on pulse width modulation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2012,28(8):105~110. (in Chinese)
- 16 陈作炳,豆海建,陈思维,等. 文丘里管流场的数值研究[J]. 中国煤炭,2005(4):61~63.
  Chen Zuobing, Dou Haijian, Chen Siwei, et al. Numerical study of Venturi tube's flow field [J]. China Cement, 2005(4): 61~63. (in Chinese)
- 17 李久生,王迪,栗岩峰,等. 现代灌溉水肥管理原理与应用[M]. 郑州:黄河水利出版社,2008:10~16.
- 18 严海军,初晓一,王敏,等. 微灌系统文丘里施肥器吸肥性能试验[J]. 排灌机械工程学报,2010,28(3):251~255. Yan Haijun, Chu Xiaoyi, Wang Min, et al. Injection performance of Venturi injector in micro-irrigation system[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2010, 28(3):251~255. (in Chinese)
- 19 刘洪禄,吴文勇,郝仲勇,等. 一种施肥器智能测试装置:中国,CN101876596A[P]. 2010-11-03.
- 20 GB/T 21403—2008/ISO 15873:2002 喷灌设备 文丘里式差压液体添加射流器[S]. 2008.