

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201809147

# 预处理稻壳流化床燃烧制备纳米 SiO<sub>2</sub> 的小试实验

陈佩, 吴奥, 别如山

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 为研究预处理稻壳在流化床中燃烧制备纳米 SiO<sub>2</sub> 工艺可行性, 在小型流化床试验台上进行预处理稻壳的燃烧试验, 并得到活性稻壳灰样品. 采用扫描电镜仪 (SEM)、能谱仪 (EDS)、透射电镜 (TEM)、X 射线荧光光谱仪和比表面积及孔径分析仪等设备表征床料和稻壳灰的微观结构和理化特性, 深入研究酸预处理对稻壳流化床燃烧状态 and 稻壳灰性能的改善. 结果表明: 预处理稻壳在流化床内燃烧状况良好, 床料无粘结现象, 避免了高温下流化床的团聚问题; 所得稻壳灰理化特性大幅提高, 稻壳灰由 15~50 nm 的纳米颗粒聚集而成, 并具有丰富的约 4 nm 的介孔孔隙、≥98% 的 SiO<sub>2</sub> 纯度以及 ≤0.08% 的超低残炭质量分数; 低温条件下酸预处理可以大幅度消除燃烧温度对稻壳灰性能的制约, 但高于 800 °C 时温度制约逐渐显现. 酸预处理稻壳流化床燃烧可实现制备高纯高活性稻壳灰的目的, 且硫酸预处理效果优于柠檬酸.

**关键词:** 稻壳; 纳米 SiO<sub>2</sub>; 小型流化床; 预处理; 稻壳灰

**中图分类号:** TK6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0367-6234(2019)03-0046-09

## Experimental study on pretreated rice husk combustion in bench-scale fluidized bed for the production of nanosilica

CHEN Pei, WU Ao, BIE Rushan

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

**Abstract:** To investigate the feasibility of industrial preparation of nano-silica process by pretreated rice husk combustion in fluidized bed, the combustion test of pretreated rice husk was carried out in a bench-scale fluidized bed and active rice husk ash (RHA) samples were obtained. Scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray fluorescence spectrometer and specific surface area and pore size analyzer were used to characterize the microstructure and physicochemical properties of bed material and RHA, and then the effects of acid pretreatment on the combustion state of rice husk in fluidized bed and the performance of RHA were deeply studied. The results showed that the pretreated rice husk burned well in the bench-scale fluidized bed and the bed material's agglomeration was not happened. The obtained RHA consisted of 15-50 nm nanoparticles and had abundant mesoporous pores of about 4 nm, SiO<sub>2</sub> purity of higher than 98 wt.% and ultra-low residual carbon content of less than 0.08wt.%. Acid pretreatment greatly eliminated the limitation of combustion temperature on RHA properties under low temperature condition, however, the temperature constraints gradually appeared when temperature above 800 °C. In brief, the fluidized bed combustion of acid-pretreated rice husk could achieve the purpose of preparing high purity and high active RHA, and the pretreatment effect of sulfuric acid was better than citric acid.

**Keywords:** rice husk; nano-silica; bench-scale fluidized bed; pretreatment; rice husk ash

近年来, 无定形 SiO<sub>2</sub> (稻壳灰) 作为一种工业原材料被广泛应用于各行各业<sup>[1-7]</sup>. 稻壳通过燃烧在提供工业所需能源的同时可生产稻壳灰即无定形 SiO<sub>2</sub>, 是一种高效的资源化利用过程<sup>[8]</sup>; 但是当燃烧温度高于 750 °C 时, 稻壳中金属杂质尤其碱金属 K 在燃烧过程中会与 SiO<sub>2</sub> 发生共晶反应, 导致 SiO<sub>2</sub> 从无定形态转化为结晶态, 在稻壳表面形成低熔点玻璃状熔融层, 该熔融层阻碍了空气与稻壳内部碳的进一步氧化反

应, 导致大量未完全燃烧的碳被截留在稻壳灰 (rice husk ash, RHA) 中, 最终 RHA 呈黑色结晶态, SiO<sub>2</sub> 纯度也大幅降低<sup>[9-11]</sup>. 因此有必要在燃烧前采取预处理措施除去稻壳中金属杂质. Liu 等<sup>[12]</sup> 研究表明, 酸预处理能够去除稻壳中金属杂质, 对 RHA 的理化性能有很大帮助; Salas 等<sup>[13]</sup> 研究表明, 经 HCl 预处理后低温煅烧所得稻壳灰的火山灰活性大幅提升; Alyosef 等<sup>[14]</sup> 采用质量分数为 5% 的柠檬酸在 50 °C 和 80 °C 下各处理稻壳一定时间, 之后在马弗炉内分段燃烧, 得到纯度为 97% 的高活性纳米 SiO<sub>2</sub>. 虽然在实验室条件下酸预处理后稻壳在马弗炉中热处理可得到高纯

收稿日期: 2018-09-21

作者简介: 陈佩 (1990—), 女, 博士研究生;

别如山 (1965—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 别如山, rshan@hit.edu.cn

高活性 RHA<sup>[15-16]</sup>,但这些试验结果仅停留在实验室研究阶段,无法产业化,且存在燃烧温度不稳定、燃烧时间过长或分阶段燃烧过程过于复杂等问题,制约着稻壳预处理燃烧制备活性 SiO<sub>2</sub>工艺的工业应用。

若要大规模采用稻壳燃烧制备活性 RHA,循环流化床是最具优势的技术<sup>[17-18]</sup>;但由于稻壳含有高碱、高氯等物质,在流化床中燃烧时会引起结渣、团聚、流化停滞及受热面腐蚀<sup>[19-20]</sup>,所得 RHA 也存在含碳量过高、质量差等问题。如 Huang 等<sup>[21]</sup>在实验室用电加热流化床进行稻壳燃烧试验时发现,所得 RHA 含有 10% 以上的残炭,并且很难完全去除。酸预处理能去除稻壳中碱金属钾和氯等元素,在理论上可解决上述稻壳流化床燃烧存在的问题,使稻壳在流化床中高效燃烧。但目前还没有稻壳酸预处理与循环流化床燃烧相结合制备纳米 SiO<sub>2</sub>的研究报告。

本文提出稻壳酸预处理与流化床燃烧相结合的工艺,基于酸预处理在小型流化床试验台上进行稻壳燃烧试验制备 RHA,分析在流化床条件下酸预处理对 RHA 性能的影响以及酸预处理后燃烧温度对 RHA 性能制约的削弱程度。

## 1 实验

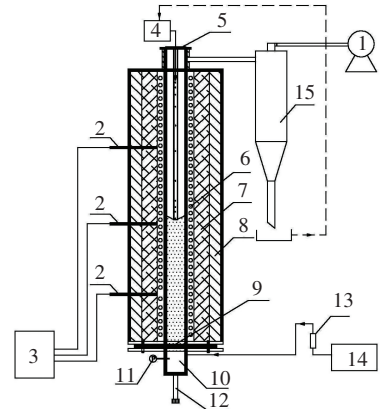
### 1.1 稻壳预处理

所用稻壳来自哈尔滨某大米加工厂,原始水分为 5%~7% (质量分数)。首先,将稻壳按照国家标准 (GB/T 1873—12012) 在鼓风恒温干燥箱中干燥 2 h ((105±5)℃) 后待用。作者在前期研究中已选择多种酸在不同参数下进行了金属浸出的正交试验,并通过方差回归分析得出最优预处理条件:0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、120 min。基于此,本文采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 进行稻壳酸预处理实验,并将柠檬酸预处理作为对照。首先,配制 500 mL、0.5 mol/L 的稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,称量 30 g 干燥稻壳放入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中充分搅拌并在室温下浸出 120 min。预处理后,滤出稻壳,用去离子水反复冲洗,直至清洗液 pH 值呈中性。将清洗后的稻壳样品在干燥箱中烘干至恒重 ((105±5)℃) 备用。

### 1.2 燃烧实验装置

小型流化床试验台见图 1,包括:流化床本体、温度控制系统、给料装置、送风系统以及取样循环系统。流化床本体总高为 2.2 m,炉体内部钢管内径为 80 mm,高度为 1.5 m。钢管外部包裹硅碳管,硅碳管外缠绕耐高温电阻丝(耐热温度可达 1 200℃)。电阻丝外部依次为耐火保温材料及钢板外壁。炉膛底部为布风板、风室和卸料口。送风系统包括 LZB 转子流量计、储气罐以及空气压缩机,并通过橡胶管与风室相连通。温度控制系统由 TDW 温度控制柜和 3

根 K 型热电偶组成,3 根热电偶分别布置在流化床炉膛的下、中和上部,测温范围 0~1 200℃。稻壳通过一个小型螺旋给料机从流化床试验台顶部给入,用一根内径为 12 mm、长为 1.1 m 的不锈钢管作为辅助装置,从流化床顶部插入炉膛,通过钢管可将稻壳直接送入炉膛中下部流化区域,保证稻壳充分燃烧。分离器下端口用于收集分离的稻壳灰,上部出口处布置多层细密的金属筛网,用于收集随烟气飞出的细小稻壳灰粉末。



1—引风机;2—热电偶;3—数显温控调节仪;4—给料机;5—入料观察口;6—电阻丝;7—耐火材料;8—保温材料;9—布风板;10—风室;11—压力表;12—卸料口;13—转子流量计;14—空气压缩机;15—分离器

图 1 小型流化床试验台

Fig. 1 Bench-scale fluidized bed

由于稻壳的堆积密度仅为 100~125 kg/m<sup>3</sup>,且为非颗粒形状,因此稻壳在流化床中难以单独流化<sup>[22]</sup>。为确保本实验中流化床的正常流化,并考虑到床料对稻壳灰中 SiO<sub>2</sub> 纯度的影响,选择粒度为 0.212~0.850 mm、纯度为 99% 的石英砂作为床料。石英砂床料粒径分布如表 1 所示,平均粒径为 0.364 mm。

表 1 石英砂床料的粒径分布

Tab. 1 Particle size distribution of quartz sand

粒径范围/mm	质量占比/%
0.212~0.250	8.66
0.250~0.300	30.88
0.300~0.500	35.01
0.500~0.850	25.45

### 1.3 实验方法

首先向流化床内加入石英砂床料,开启控温系统加热流化床升至设定温度(600、700、800 和 900℃)。待工况稳定后,酸预处理稻壳通过给料机缓慢送入流化床,给料速度约为 30 g/min。稻壳在炉内与石英砂充分混合并燃烧,燃烧后的 RHA 随烟气逸出炉膛,在分离器内进行分离,将收集的 RHA 混入稻壳中重新送入流化床内循环燃烧。连续给料 1 h 后停止给料,继续循环 RHA 燃烧约 30 min,结束燃烧试

验,降温后从分离器出口金属筛网处收集最终 RHA 粉末,从卸料口卸下床料。

#### 1.4 检测方法

通过对原始和酸预处理的稻壳进行硝酸消解处理后采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES (Optima 5300DV, USA) 和离子色谱仪 (ICS-3000, USA) 测定杂质含量,消解步骤见文献[23]。收集燃烧实验后的床料,对其进行宏观形貌观察,并通过场发射扫描电镜 FE-SEM (Quanta 200F, USA) 进行微观形貌分析和 EDS 能谱分析。采用扫描电镜 FE-SEM、透射电子显微镜 TEM (Tecnai G2 F30, USA) 获得流化床燃烧所得 RHA 样品的微观形貌信息;采用全自动比表面积及孔径分析仪 (ASAP 2020, USA) 通过  $N_2$  吸附方法获得孔隙结构特性,其中比表面积通过 BET 方程获得,孔径分布通过 BJH 方法获得;通过 X 射线荧光光谱仪 XRF (AXIOS-PW4000, Netherlands) 和元素分析仪 (Vario EL cube, Germany) 测定 RHA 样品的化学成分、 $SiO_2$  纯度和残炭含量。

表 2 稻壳样品的工业分析和元素分析(干燥基)

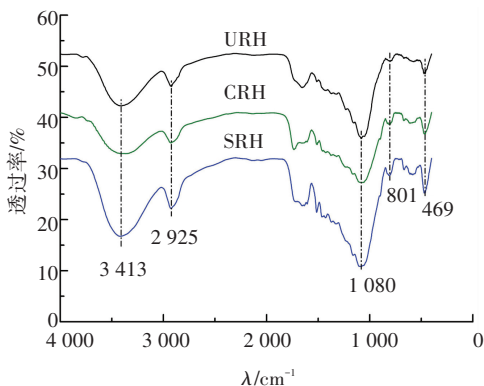
Tab.2 Proximate and ultimate analysis of rice husk samples (dry basis)

稻壳	工业分析(质量分数/%)			元素分析(质量分数/%)					HHV/ (MJ · kg <sup>-1</sup> )
	灰分	挥发分	固定碳	C	H	O	N	S	
未处理	16.01	68.63	16.36	40.31	5.10	37.90	0.55	0.13	14.98
硫酸预处理	15.31	68.86	15.83	39.41	5.11	39.78	0.30	0.09	14.79
柠檬酸预处理	15.20	68.75	16.05	39.70	5.30	39.17	0.57	0.06	14.74

表 3 稻壳样品的主要化学成分

Tab.3 Chemical components of rice husk samples

稻壳	质量分数/(mg · g <sup>-1</sup> )							
	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Cl
未处理	3.805	0.359	2.188	0.407	0.044	0.197	0.361	2.355
硫酸预处理	0.069	0.286	1.024	0.046	0.028	0.156	0.019	0.035
柠檬酸预处理	0.162	0.334	1.497	0.098	0.030	0.147	0.089	0.028



URH—未处理稻壳;SRH—硫酸预处理稻壳;  
CRH—柠檬酸预处理稻壳

图 2 稻壳样品的 FTIR 光谱

Fig.2 FTIR spectrum of rice husk samples

## 2 结果与讨论

### 2.1 预处理后稻壳的成分分析

原始和酸预处理后稻壳的干燥基元素分析及工业分析如表 2 所示。由表 2 可看出,酸预处理后稻壳中 C 和 S 含量有一定的降低,其他成分没有太大变化,因此酸预处理对稻壳的热化学性能影响不大。表 3 列出了预处理前后稻壳中金属杂质和 Cl 含量变化。由表 3 可看出,稻壳中 K、Mg 和 Mn 的去除率较高,其他金属杂质也有不同程度的浸出,同时非金属 Cl 元素基本全部去除。作者在文献[23]中已列出了稻壳浸出到浸出液中的化学成分,其中 S 和 P 的浸出量非常有限。表 2 中预处理前后稻壳的灰分含量略微下降(主要成分为  $SiO_2$ ),浸出液中也只检测到微量的 Si,此外图 2 FTIR 红外吸收光谱中预处理后稻壳中代表 Si—O 键 ( $1\ 080、801、469\ cm^{-1}$ ) 的所有吸收峰没有发生明显变化,均说明预处理期间 Si 并无明显浸出。

### 2.2 酸预处理对流化床中稻壳燃烧状况的改善

每个燃烧工况中床料粒径、静止床高、送风量均恒定,分别为  $0.364\ mm$ 、 $\approx 450\ mm$ 、 $1.5\ m^3/h$ ,以减少实验操作误差引起的 RHA 性能差异。表 4 为不同温度下稻壳在小型流化床试验台中燃烧时的实验参数,实际热态流化速度随设定温度逐渐升高,并且均大于临界流化速度,说明本实验能够保证流化床的正常流化。而且在  $600\sim 900\ ^\circ C$  整个设定温度范围内,床料的流化状况良好,稻壳燃烧非常稳定,没有出现床料粘结现象。

由于生物质中 K、Cl 等元素含量普遍较高,而碱金属在流化床粘结团聚过程中起到主要作用,甚至会导致流化床流化停滞<sup>[24-25]</sup>。采用石英砂为床料

时,一般运行温度超过 750 °C 就会加速稻壳流化床燃烧的粘结团聚问题. 为了研究酸预处理对稻壳流化床团聚问题的抑制作用,对硫酸预处理条件下 800 °C 燃烧所用石英砂床料进行形貌及性能测试. 图 3(a) 为石英砂的宏观形貌照片,可观察到 800 °C 条件下使用后的石英砂呈淡黄色,颗粒松散,表面没有明显的熔融层. 图 3(b) 为石英砂低倍 SEM 图,显示了明显分离的颗粒,并无团聚大颗粒出现. 图 3(c) 进一步给出了单个石英砂床料的高倍 SEM 图,石英砂表面没有出现光滑的硅酸盐熔融层,只有少量细小固体粉末(主要为 RHA)附着在石英砂表面. 图 3(d) 为图 3(c) 中相应选区的 EDS 元素分析图谱,石英砂除主要成分 Si 外,基本检测不到其他金

属元素峰. 从以上分析可得出,硫酸预处理稻壳在 800 °C 以石英砂为床料的小型流化床中燃烧并没有发生粘结团聚现象,说明酸预处理抑制了硅酸盐的低温熔融,改善了稻壳流化床燃烧状况.

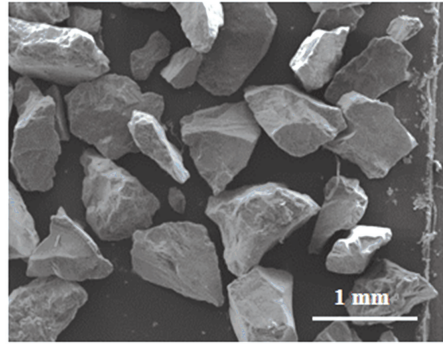
表 4 小型流化床试验台中稻壳燃烧试验参数

Tab.4 Parameters of rice husk combustion experiments in bench-scale fluidized bed

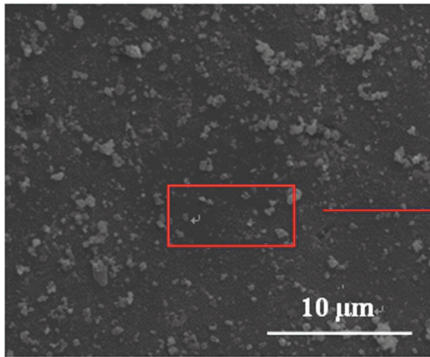
设定温度/°C	临界流化速度/ (m · s <sup>-1</sup> )	流化区域 实际温度/°C	热态实际 流化速度/ (m · s <sup>-1</sup> )	流化数
600	0.072	613	0.265	3.69
700	0.067	721	0.296	4.41
800	0.063	828	0.326	5.19
900	0.059	915	0.356	6.01



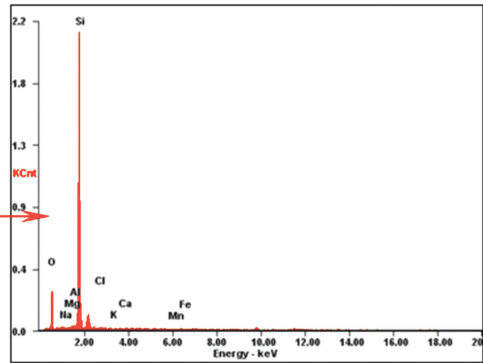
(a) 宏观形貌



(b) 低倍 SEM 图



(c) 高倍 SEM 图



(d) (c) 中选区 EDS 元素分析

图 3 硫酸预处理条件下稻壳 800 °C 燃烧后石英砂的结构表征

Fig.3 Structural characterization of quartz sand after rice husk combustion under sulfuric acid pretreatment at 800 °C

### 2.3 流化床所得稻壳灰的理化特性分析

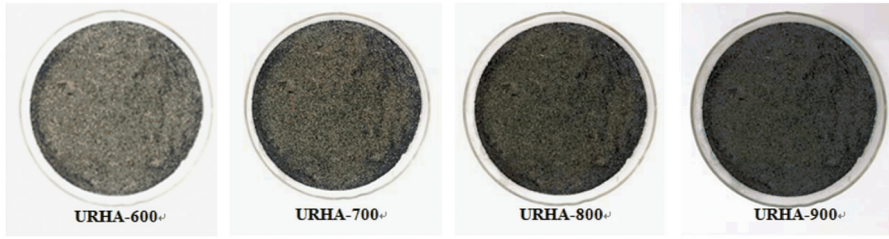
图 4 给出了未处理稻壳、硫酸预处理稻壳以及柠檬酸预处理稻壳在小型流化床中温度为 600、700、800 和 900 °C 下所得 RHA 的宏观形貌图. 未处理稻壳 (URH) 在小型流化床试验台 (采用刚玉床料) 燃烧所得稻壳灰 (URHA) 均为黑灰色粉末,并且随燃烧温度的升高,URHA 中黑色颗粒比例越来越高,这说明未处理稻壳在流化床燃烧过程中发生了碱金属和 SiO<sub>2</sub> 的共晶反应,形成低熔点盐,从而截

留了部分未燃尽碳在 URHA 中. 相反,不同燃烧温度下的 SRHA 和 CRHA 均为粉白色粉末,几乎不含杂质,这说明酸预处理促进了稻壳在流化床中的完全燃烧<sup>[26]</sup>.

在宏观形貌分析的基础上,采用扫描电镜进一步分析酸预处理后 RHA 的微观结构,如图 5 所示,分别为硫酸预处理后 600、800 和 900 °C 的 RHA 以及柠檬酸预处理后 600 °C 的 RHA. 图 5(a) SEM 图中低温 SRHA-600 和 CRHA-600 呈现交错网状或

板片状无定形结构,从插图高倍 SEM 图可看出该无定形结构由 SiO<sub>2</sub> 颗粒紧密排列而成,颗粒粒径约为 20~50 nm. 为了更好地观察 RHA 中纳米颗粒形态,图 5(b)给出了上述 RHA 的高倍 TEM 图像,SRHA-

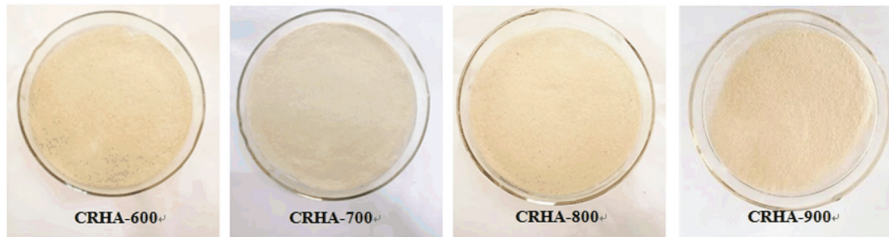
600 和 CRHA-600 是由类似球形纳米颗粒紧密聚集而成,具有较好的分散性<sup>[27]</sup>,同时,颗粒内部分布着大量的开放均匀纳米孔隙结构(白色孔洞),见 SRHA-600 插图<sup>[28]</sup>.



(a)未处理



(b)硫酸预处理

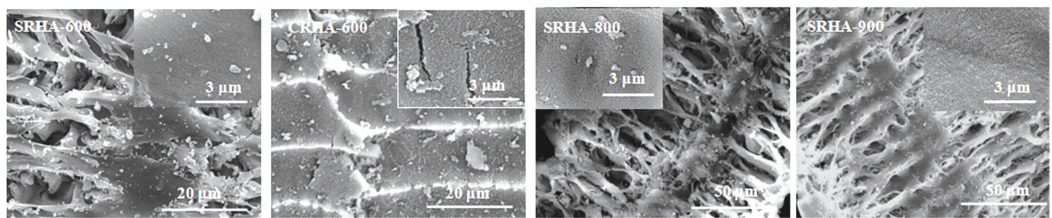


(c)柠檬酸预处理

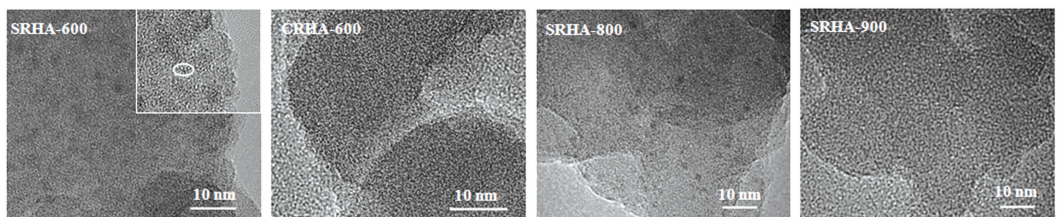
URHA—未处理稻壳所得稻壳灰;SRHA—硫酸预处理稻壳所得稻壳灰;CRHA—柠檬酸预处理稻壳所得稻壳灰

图 4 稻壳在小型流化床 600~900 °C 下所得 RHA 的宏观形貌

Fig.4 Macromorphology images of RHA obtained from rice husk combustion in bench-scale fluidized bed at 600~900 °C



(a)SEM图(插图为高倍SEM图像)



(b)高倍TEM图

图 5 稻壳在小型流化床中所得 4 种 RHA 的微观形貌表征

Fig.5 Micromorphology characterization of four RHAs obtained from rice husk combustion in bench-scale fluidized bed

图5中,与SHRA-600相比,SHRA-800和SHRA-900的SEM形貌没有发生明显变化,依然为类似球形纳米颗粒组成的无定形结构,这说明硫酸预处理后稻壳在小型流化床试验台中高温下( $\geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )燃烧并未出现结晶和熔融现象.但随着燃烧温度升高,SHRA-800和SHRA-900的高倍TEM图略有不同:纳米颗粒内部粒子尺寸逐渐长大,纳米孔隙分布密度逐渐减小,这意味着随温度升高RHA微观结构仍会受到温度影响.

图6(a)、(b)分别为不同燃烧温度下SRHA和CRHA的N<sub>2</sub>吸附等温线及孔径分布情况. SRHA和CRHA的N<sub>2</sub>吸附等温线均呈IV型吸附等温线特征.当 $p/p_0 \geq 0.4$ 时,吸附和解吸附曲线之间出现了H<sub>3</sub>型回滞环,这说明吸附过程发生了多孔结构的毛细管凝聚现象,并存在分布较宽的夹缝孔.该吸附行为表明酸预处理RHA的内部孔隙主要为介孔结构.插图BJH孔径分布曲线也证明4个温度下所得SRHA和CRHA的孔径分布规律完全一致:具有丰

富的介孔结构,分布范围较宽(1.7~50.0 nm),但绝大多数介孔主要集中在2~10 nm.

所得RHA的详细孔隙参数如图6(c)、(d)所示.由图6(c)可以看出,预处理后流化床所得RHA的比表面积均大于相同温度下马弗炉所得RHA的比表面积<sup>[15]</sup>.600~700 $^{\circ}\text{C}$ 时,CRHA与SRHA的比表面积相差不大,约为206~236 m<sup>2</sup>/g,但从700 $^{\circ}\text{C}$ 开始两者比表面积差值逐渐增大(尤其CRHA-900比表面积低至118.24 m<sup>2</sup>/g),这说明在低温下柠檬酸对RHA的改性效果与硫酸相当,但随燃烧温度升高,柠檬酸的改性效果逐渐弱于硫酸.图6(d)中RHA的孔体积与图6(c)比表面积的变化规律一致,两种酸预处理在600~800 $^{\circ}\text{C}$ 下的RHA孔体积相当,约为0.27~0.34 cm<sup>3</sup>/g,但CRHA-900的孔体积(0.171 cm<sup>3</sup>/g)远低于SRHA-900孔的体积(0.237 cm<sup>3</sup>/g).而SRHA和CRHA的平均孔径随温度变化较小(约4.2~4.7 nm).

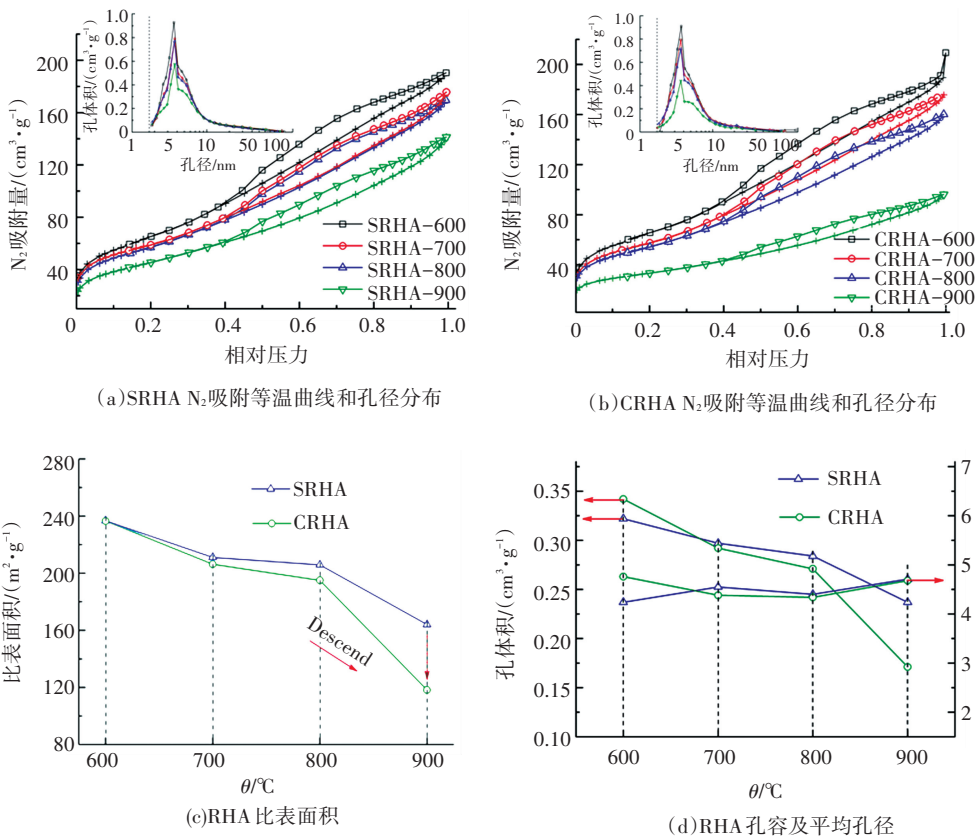


图6 不同RHA样品的孔隙表征曲线

Fig.6 Pore characterization curves of various RHA samples

表5为所得SRHA和CRHA化学成分及残炭含量.由表5可以看出,两种预处理条件下所有RHA的残炭含量(质量分数)均低至0.04%~0.08%,这说

明酸预处理促进了稻壳在流化床中的完全燃烧.两种酸预处理条件下,RHA的SiO<sub>2</sub>纯度均高于98%(CRHA-900除外),且SRHA中SiO<sub>2</sub>纯度整体高于

CRHA. RHA 中碱金属氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的质量分数均低于 0.1%,  $\text{MgO}$  质量分数也低至 0.03%. 但  $\text{CaO}$  质量分数较高, 约占 0.2%~0.4%, 说明酸预处理对稻壳中 Ca 的去除效果不甚理想, 同时燃烧过程中 Ca 不易逃逸, 导致最终截留在 RHA 中的  $\text{CaO}$

含量较高. 此外, 由于燃烧过程中床料与炉体钢管的流化磨损, 所得 RHA 中引入了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$  等杂质. 综合分析看来, 硫酸的整体预处理效果略高于柠檬酸预处理, 而且 800 °C 下 RHA 的纯度最高.

表 5 不同预处理条件和燃烧温度下所得 RHA 化学成分及残炭含量

Tab.5 Composition and unburnt carbon content of RHA obtained under different pretreatments and combustion temperatures %

化学 成分	硫酸预处理条件下燃烧温度/°C				柠檬酸预处理条件下燃烧温度/°C			
	600	700	800	900	600	700	800	900
$\text{SiO}_2$	98.030	98.310	98.830	98.220	98.060	98.150	98.120	97.860
$\text{Na}_2\text{O}$	0.046	0.052	-	0.026	0.024	-	0.019	0.022
$\text{MgO}$	0.024	0.023	0.020	0.029	0.027	0.028	0.040	0.038
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.493	0.578	0.354	0.311	0.644	0.681	0.524	0.532
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.140	0.135	0.120	0.187	0.220	0.187	0.154	0.230
$\text{SO}_2$	0.197	0.107	0.086	0.085	0.102	0.123	0.084	0.096
$\text{K}_2\text{O}$	0.084	-	0.049	0.078	0.079	0.084	0.095	0.091
$\text{CaO}$	0.401	0.204	0.160	0.205	0.390	0.372	0.465	0.393
$\text{TiO}_2$	0.034	0.111	0.023	0.024	0.038	0.048	0.044	0.047
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.051	0.042	-	-	0.050	0.020	0.043	0.039
$\text{MnO}$	0.050	0.040	0.036	0.062	0.057	0.046	0.063	0.094
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.345	0.342	0.277	0.697	0.253	0.220	0.304	0.517
$\text{NiO}$	0.043	0.013	0.007	0.027	0.015	0.008	0.013	0.007
$\text{CuO}$	0.008	0.005	0.008	0.006	0.004	0.004	0.006	0.006
$\text{ZnO}$	0.007	0.003	0.004	0.009	0.004	0.005	0.005	0.005
$\text{SrO}$	0.004	0.001	0.001	0.003	0.002	0.005	0.001	0.004
Cl	0.031	0.026	0.026	0.024	0.029	0.021	0.021	0.023
残炭	0.080	0.060	0.040	0.070	0.070	0.070	0.050	0.060

对上述酸预处理稻壳在小型流化床试验台不同温度下燃烧所得 RHA 进行了理化特性表征. 与 URHA 相比, 酸预处理后流化床所得 RHA 的微观形貌、孔隙结构以及纯度均有了大幅提升, 酸预处理对 RHA 性能的改善显而易见. 此外, 相同预处理条件下流化床所得 RHA 性能优于马弗炉<sup>[15]</sup>, 这说明在酸预处理基础上, 流化床的流化燃烧也有助于提高稻壳的燃烧效率及 RHA 性能. 综上所述, 酸预处理和流化床燃烧协同作用提高了稻壳的燃烧效率及 RHA 的理化特性.

## 2.4 燃烧温度对稻壳灰影响的弱化

燃烧温度严重影响 URHA 的理化性能, 甚至会导致 URHA 完全丧失活性. 下面从 RHA 随燃烧温度的理化特性表征变化来研究酸预处理后流化床燃烧温度对 RHA 性能影响的弱化程度. 从图 4(b)、(c) 和图 5(a) 可看出, 600~900 °C 内 SRHA 和 CRHA 宏观和微观形貌没有发生明显变化, 高温下

也无明显黑色颗粒出现, 说明酸预处理基本消除了阻碍稻壳燃烧的因素, 使稻壳即使在高温下也能完全燃烧. 但从图 5(b) TEM 图中可以看出, 随着燃烧温度升高, SRHA 内部纳米孔隙分布逐渐减少. 进一步分析不同温度下 SRHA 纳米颗粒尺寸变化, 见图 7. SRHA-600 中纳米颗粒尺寸约为 15~30 nm, 随着燃烧温度升高, 颗粒尺寸逐渐增大, 900 °C 时增加至约 >50 nm, 但颗粒形状没有发生明显变化, 说明 RHA 没有发生明显的结晶熔融现象.

对比不同温度下 RHA 的孔隙特性变化(图 6), SRHA 和 CRHA 的吸附等温线和孔径分布随温度升高逐次下移, BET 表面积和孔体积也随温度升高而逐渐降低, 说明经酸预处理后 RHA 的孔隙特性依然受到燃烧温度的影响. 低于 800 °C 时温度影响不大, 而 900 °C 时 RHA 的孔隙特性明显降低(尤其 CRHA-900), 说明此时预处理的改善作用已不能完全抵消燃烧温度对 RHA 的制约. 在 800 °C 以下时,

随燃烧温度的升高,SRHA 和 CRHA 中 SiO<sub>2</sub> 纯度略微上升,残炭含量略微降低(表 5),在 800 °C 时达到峰值,而后质量降低。这说明温度对 RHA 中 SiO<sub>2</sub> 纯度和残炭含量的制约只存在于高于 800 °C 的工况。

综合对比 RHA 微观结构、孔隙特性以及化学成分含量随燃烧温度变化,可见酸预处理大幅度削弱了流化床燃烧温度对 RHA 理化特性的制约。低于

800 °C 时,燃烧温度对 RHA 的制约作用基本可忽略;当高于 800 °C 时,燃烧温度的制约逐渐加强,尤其对孔隙结构。硫酸预处理对流化床燃烧温度制约的弱化效应优于柠檬酸,尤其体现在高温区。除酸预处理外,流化燃烧方式也消除了部分温度的制约作用。实验结果表明,流化床燃烧预处理稻壳制备高活性 RHA 工艺的优化温度为 700~800 °C。

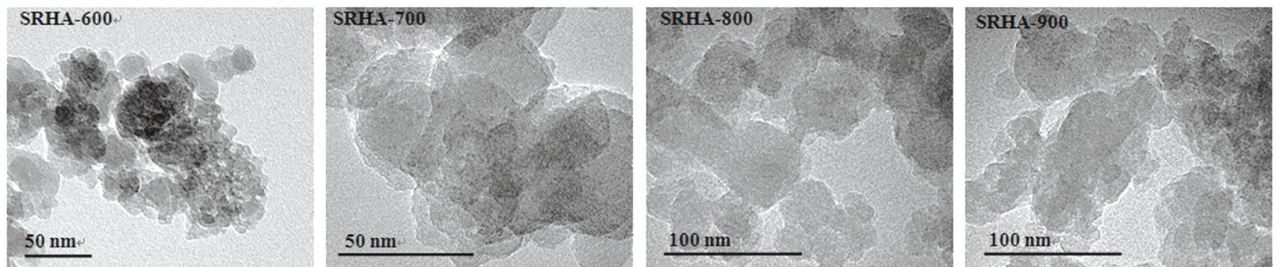


图 7 小型流化床不同温度所得 RHA 纳米颗粒的 TEM 图像对比(硫酸预处理)

Fig.7 TEM image comparison of nanoparticles in RHA obtained at different temperatures in bench-scale fluidized bed (sulfuric acid pretreatment)

### 3 结 论

1) 酸预处理稻壳在小型流化床试验台内燃烧状况良好,石英砂床料颗粒松散,无粘结现象,酸预处理阻止了稻壳中 SiO<sub>2</sub> 的熔融,避免了高温下流化床的团聚问题。

2) 酸预处理大幅提高了 RHA 的理化特性,两种酸预处理的 RHA 均由 15~50 nm 的纳米颗粒聚集而成,并含有约 4 nm 的丰富介孔孔隙、≥98% 的 SiO<sub>2</sub> 纯度以及 ≤0.08% 的超低残炭质量分数。

3) 低温下酸预处理大幅度消除了流化床燃烧温度对 RHA 理化特性的制约,但当温度高于 800 °C 时,温度的制约作用逐渐显现。硫酸预处理对流化床燃烧温度制约的整体弱化效应优于柠檬酸。同时得到了预处理稻壳流化床燃烧制备高活性 RHA 的优化温度为 700~800 °C。

### 参考文献

[1] PODE R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1468. DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.051

[2] 胡彦伟,程珙,李浩然,等.化学沉淀法制备纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒[J]. *化工学报*, 2016, 67(s1): 379. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160565

HU Yanwei, CHENG Gong, LI Haoran, et al. Synthesis of SiO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical precipitation[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(s1): 379. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160565

[3] VENKATANARAYANAN H K, RANGARAJU P R. Effect of grinding of low-carbon rice husk ash on the microstructure and perform-

ance properties of blended cement concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 55: 348. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.021

[4] LIU X, CHEN X, YANG L, et al. A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(2): 893. DOI: 10.1007/s11164-015-2061-y

[5] LIU N, HUO K, MCDOWELL M T, et al. Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(5): 1919. DOI: 10.1038/srep01919

[6] SUTAS J, MANA A, PITAK L. Effect of rice husk and rice husk ash to properties of bricks[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 32: 1061. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.02.055

[7] JEMBERE A L, FANTA S W. Studies on the synthesis of silica powder from rice husk ash as reinforcement filler in rubber tire tread part; replacement of commercial precipitated silica[J]. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2017, 6(1): 37. DOI: 10.11648/j.ijmsa.20170601.16

[8] GU S, ZHOU J, YU C, et al. A novel two-staged thermal synthesis method of generating nanosilica from rice husk via pre-pyrolysis combined with calcination[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 65: 1. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.11.045

[9] KRISHNARAO R V, SUBRAHMANYAM J, JAGADISH KUMAR T. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 1: 99. DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00170-9

[10] SARANGI M, BHATTACHARYYA S, BEHERA R C. Effect of temperature on morphology and phase transformations of nano-crystalline silica obtained from rice husk[J]. *Phase Transitions*, 2009, 82(5): 377. DOI: 10.1080/01411590902978502

[11] SHEN J, LIU X, ZHU S, et al. Effects of calcination parameters on the silica phase of original and leached rice husk ash[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(8): 1179. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.034



- [12] LIU X, BI X T. Removal of inorganic constituents from pine barks and switchgrass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(7): 1273. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.01.016
- [13] SALAS A, DELVASTO S, GUTIERREZ R M D, et al. Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(9): 773. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.05.006
- [14] ALYOSEF H A, EILERT A, WELSCHER J, et al. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk[J]. *Particulate Science and Technology*, 2013, 31(5): 524. DOI: 10.1080/02726351.2013.782931
- [15] CHEN P, GU W, FANG W, et al. Removal of metal impurities in rice husk and characterization of rice husk ash under simplified acid pretreatment process[J]. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2017, 36(3): 830. DOI: 10.1002/ep.12513
- [16] 李万海, 齐爱玖, 王红. 稻壳制备二氧化硅的研究[J]. *吉林化工学院学报*, 2008, 25(3): 47. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2853.2008.03.012  
LI Wanhai, QI Aijiu, WANG Hong. Study on preparation of silicon dioxide from rice husk[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2008, 25(3): 47. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2853.2008.03.012
- [17] YOON S J, SON Y I, KIM Y K, et al. Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a down-draft fixed-bed gasifier[J]. *Renewable Energy*, 2012, 42(1): 163. DOI: 10.1016/j.renene.2011.08.028
- [18] MADHIYANON T, SATHITRUANGSAK P, SOPONRONNARIT S, et al. Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC)[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(4): 347. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2009.09.014
- [19] SAIDUR R, ABDELAZIZ E A, DEMIRBAS A, et al. A review on biomass as a fuel for boilers[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(5): 2262. DOI: 10.1016/j.rser.2011.02.015
- [20] 杜胜磊. 生物质热化学利用过程中无机矿物质转化规律及灰熔融特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014  
DU Shenglei. Fundamental study on transformation behavior of inorganic components during thermochemical conversion of biomass and ash fusion characteristics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014
- [21] HUANG S, JING S, WANG J, et al. Silica white obtained from rice husk in a fluidized bed[J]. *Powder Technology*, 2001, 117(3): 232. DOI: 10.1016/S0032-5910(00)00372-7
- [22] WERTHER J, SAENGER M, HARTGE E U, et al. Combustion of agricultural residues[J]. *Process in Energy and Combustion Science*, 2000, 26(1): 1. DOI: 10.1016/S0360-1285(99)00005-2
- [23] CHEN P, BIE H, BIE R. Leaching characteristics and kinetics of the metal impurities present in rice husk during pretreatment for the production of nanosilica particles[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(9): 1911. DOI: 10.1007/s11814-018-0103-z
- [24] 尚琳琳. 生物质流化床燃烧粘结特性及控制研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所), 2012  
SHANG Linlin. Study on agglomeration characteristics and counteraction technology of biomass combustion in fluidized bed[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2012
- [25] SINGH R I, MOHAPATRA S K, GANGACHARYULU D. Studies in an atmospheric bubbling fluidized-bed combustor of 10 MW power plant based on rice husk[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(11): 3086. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.06.011
- [26] 陈佩. 稻壳预处理对稻壳灰的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014  
CHEN Pei. Effect of pretreatment on properties of rice husk ash[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014
- [27] LIU Y, GUO Y, ZHU Y, et al. A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1314. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.007
- [28] GU S, ZHOU J, LUO Z, et al. A detailed study of the effects of pyrolysis temperature and feedstock particle size on the preparation of nanosilica from rice husk[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 50(4): 540. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.08.004

(编辑 杨波)