

文章编号: 1001-3776 (2015) 05-0051-04

稻壳连续式炭化工艺及其性能研究

庄晓伟, 潘 忻, 陈顺伟, 蒋应梯

(浙江省林业科学研究院 浙江省森林资源生物与化学利用重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘要: 采用自主研制的连续式炭化炉进行了稻壳炭化试验, 对不同炭化温度和稻壳炭出料速度对炭化得率、稻壳醋液得率以及稻壳炭性能的影响进行分析, 结果表明: 最佳出料速度随炭化温度的升高呈上升趋势, 且两者呈线性相关, 其相关方程为 $y = 0.0125x - 2.25$, $R^2 = 1$; 炭化优化工艺对稻壳炭的 pH 值 (8.06~9.00)、热值 (19 350~20 980 J/g)、固定碳含量 (40.92%~45.15%) 等性能指标以及稻壳醋液性能的影响较小, 各处理稻壳炭能够符合栽培基质用途要求; 炭化温度 $260 \pm 10^\circ\text{C}$ 、10min 出料 1.00 L 时稻壳醋液得率 55.28%, 明显高于另外 3 个炭化工艺, 适合以稻壳醋液为主要目标产品的生产; 而炭化温度 $320 \pm 10^\circ\text{C}$ 、10 min 出料 1.75 L 时, 稻壳炭的生产效率最高, 适合以稻壳炭为主要目标产品的生产。

关键词: 稻壳; 连续式; 炭化工艺; 性能

中图分类号: TQ424.1⁺9

文献标识码: A

Experiments on Continuous Carbonization Technology for Rice Chaff and Properties of Product

ZHUANG Xiao-wei, PAN Xin, CHEN Shun-wei, JIANG Ying-ti

(Key Lab of Zhejiang Forest Resources Bio-chemical Utilization, Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Experiments were conducted on carbonization of rice chaff by indigenous R & D continuous carbonization furnace, as well as on effect of different carbonization temperature on yield of carbonization and rice chaff vinegar, and on properties of rice chaff carbon. The result demonstrated that the optimal outlet speed increased with carbonization temperature, they had linear correlation with the equation as: $y = 0.0125x - 2.25$, $R^2 = 1$. Different carbonization technologies had little influence on properties of rice chaff carbon and vine vinegar, and quality of rice chaff carbon could meet the demand for substrate. The technology with carbonization temperature of $260 \pm 10^\circ\text{C}$ and outlet of 1.00 L/10 minutes had yield of rice chaff vinegar of 55%, evidently higher than the other three tested technologies, while that with carbonization temperature of $320 \pm 10^\circ\text{C}$ and outlet of 1.75 L/10 minutes had the most yield of rice chaff carbon.

Key words: rice chaff; continuous carbonization technology; property

稻谷加工成大米过程中的主要副产品稻壳为大宗农业废料, 约占稻谷重量的 20%。据统计, 2013 年全国稻壳产量 4 000 余 t^[1], 目前综合利用率不足 10%, 稻壳的随意堆放和焚烧带来了严重的环境问题, 造成了资源浪费。对于这一生物质资源的利用, 相关学者进行了大量的研究^[2-4], 努力开拓新的应用领域, 其中通过高温裂解稻壳获得新型材料是稻壳资源进行综合利用的新热点^[5-7]。

稻壳理化特性与竹木材差异明显, 现有竹木材炭化工艺一致性不高, 生产上急需针对稻壳连续式炭化工艺,

收稿日期: 2014-12-13; 修回日期: 2015-03-21

基金项目: 浙江省科技厅公益项目 (2014C32039); 浙江省创新团队建设与人才培养项目 (2012F20048)

作者简介: 庄晓伟 (1979-), 男, 浙江瑞安人, 副研究员, 博士, 从事林化产品和炭素材料的研究与开发。

而以稻壳为原料，经连续式炭化工艺制备稻壳炭的研究尚未见报道。本文以自行研制的连续式炭化炉就出料速率和炭化温度对稻壳醋液得率和质量及稻壳炭质量的影响作试验研究，为进一步工业生产提供基础。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

材料：稻壳来自临安大米加工厂，含水率 10.90%，灰分含量 11.72%。

仪器：自主设计的小型连续式炭化炉，马弗炉 Nabertherm L9/11/SKM，德国 NETZSCH 公司 STA409 型热综合分析仪，上海欧锐 WELL8000 型多用量热仪。

1.2 试验方法

1.2.1 炭化工艺流程 稻壳连续式炭化工艺流程如图 1 所示，稻壳从加料口加入开始熏烟干燥、限温炭化(醋液收集)、导入少量空气炭化、冷却出料四个连续过程，完成稻壳炭化物的制备。

1.2.2 样品分析 炭化后样品均匀取样，粉碎过筛至 71 μm，烘至绝干后置于干燥器中备用。

稻壳炭挥发分含量、灰分含量、固定碳含量参照木炭标准 GB/T 17664-1999 所述方法测定；pH 值按参照活性炭标准 GB/T 12496-1999 所述方法测定。热值分析采用量热仪进行测定，样品量 0.50 ± 0.05 g。

稻壳醋液的总酸、溶解焦油、比重采用 Q/LSF02-2002《浙江省丽水中林高科有限公司竹醋液企业标准》所述方法进行分析。

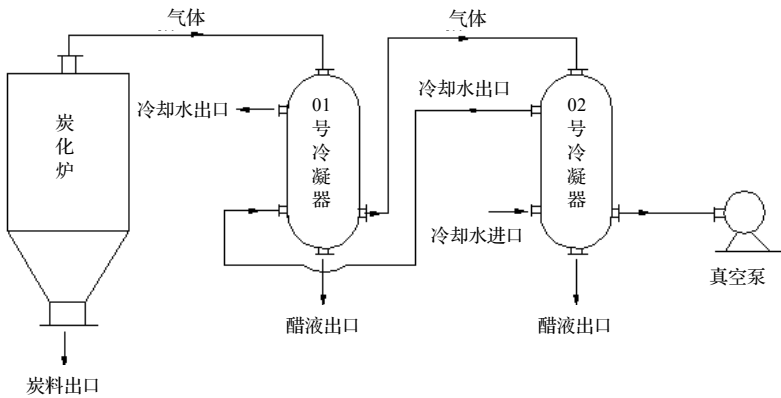


图 1 稻壳连续式炭化工艺流程示意图

Figure 1 Technology process of continuous carbonization of rice chaff

2 结果与讨论

2.1 炭化工艺优化

参照实验室间歇式炭化试验的炭化工艺，确定炭化温度范围为 250~350℃。结合自主设计的小型连续式炭化炉的温度波动情况，确定稻壳炭化试验的温度段分别为 $260 \pm 10^\circ\text{C}$ 、 $280 \pm 10^\circ\text{C}$ 、 $300 \pm 10^\circ\text{C}$ 、 $320 \pm 10^\circ\text{C}$ 。炭化时间通过稻壳炭化物的出料速度控制，结合效率优先的原则，探索不同温度段的最大出料速度，结果如表 1。

表 1 稻壳炭炭化情况和产品性能对照

Table 1 Effect of different carbonization temperature on properties of carbon

炭化温度 /℃	10min 出料 /L	炭化得率 /%	稻壳醋液得率 /%	炭 pH 值	炭热值 /J · g ⁻¹	挥发分含量 /%	灰分含量 /%	固定碳含量 /%	炭化情况
260 ± 10	1.00	55.29	55.28	8.89	19 457	26.93	27.92	45.15	良好
	1.25	—	—	—	—	—	—	—	不炭化
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
280 ± 10	1.25	52.24	38.19	8.06	20 980	33.36	23.21	43.44	良好
	1.50	—	—	—	—	—	—	—	不炭化
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300 ± 10	1.50	48.05	35.23	9.00	19 350	30.49	25.01	44.50	良好
	1.75	65.61	30.02	6.05	19 278	46.11	18.62	35.27	不完全
	2.00	70.30	30.67	5.53	18 654	49.85	17.62	32.53	不完全
320 ± 10	1.75	50.32	36.59	8.19	19 945	34.86	24.22	40.92	良好
	2.00	61.70	33.62	6.47	19 929	43.21	21.12	35.67	不完全
	2.25	73.13	26.68	6.22	19 880	45.04	19.81	35.15	不完全

出料速度过快易导致高温段火种的流失、温度降低，最终结果是炭化不完全，甚至出现样品不炭化的情况。

由表 1 可知, 炭化温度为 $260 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10 min 出料 $\geq 1.25\text{ L}$ 时, 存在不炭化情况, 即稻壳炭化物以原色调为主、基本不存在黑色颗粒。炭化工艺为炭化温度 $280 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 $\geq 1.50\text{ L}$ 时, 也同样存在不炭化情况。炭化工艺为炭化温度 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 $\geq 1.75\text{ L}$ 和炭化温度 $320 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 $\geq 2.00\text{ L}$ 时, 存在炭化不完全情况, 即稻壳炭化物以黑色颗粒为主, 但存在部分原色颗粒。因此, 确定稻壳炭化工艺为: 炭化温度 $260 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.00 L , 炭化温度 $280 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.25 L , 炭化温度 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.50 L , 炭化温度 $320 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.75 L ; 工业化生产则根据产品要求, 选择合适的炭化工艺。

2.2 炭化温度与最大出料速度的相关性

分析炭化温度对最大出料速度的影响, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 最大出料速度随炭化温度的升高呈上升趋势, 且炭化温度与最大出料速度之间呈线性相关, 其线性相关方程为 $y = 0.0125x - 2.25$, $R^2 = 1$ 。

2.3 炭化工艺对稻壳炭性能的影响

炭化温度和出料速度对稻壳炭得率和性能的影响如表 2。由表 2 可知不同炭化温度相对应的最大出料速度, 且炭化温度越高, 其出料速度也越快。

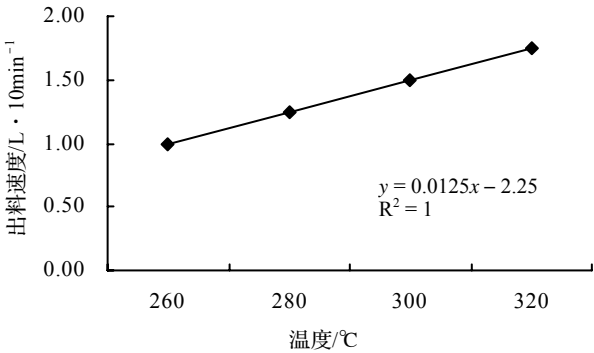


图 2 稻壳炭化温度与出料速度的相关性
Figure 2 Correlation between carbonization temperature and outlet speed

表 2 不同炭化工艺的稻壳炭化得率和性能
Table 2 Yield and properties of carbon manufactured by different technologies

标号	炭化温度 / $^{\circ}\text{C}$	10min 出料 / L	炭化得率 / $\%$	pH 值	热值 / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	挥发分含量 / $\%$	灰分含量 / $\%$	固定碳含量 / $\%$
1	260 ± 10	1.00	55.29	8.89	19 457	26.93	27.92	45.15
2	280 ± 10	1.25	52.24	8.06	20 980	33.36	23.21	43.44
3	300 ± 10	1.50	48.05	9.00	19 350	30.49	25.01	44.50
4	320 ± 10	1.75	50.32	8.19	19 945	34.86	24.22	40.92

2.3.1 炭化得率 表 2 可知, 炭化得率随着炭化温度的升高总体呈降低, 4 种工艺条件的平均值为 51.48%, 其中炭化温度 $260 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.00 L 时炭化得率最高为 55.29%, 炭化温度 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.50 L 时炭化得率最低为 48.05%, 两者差值最大为 7.24%。

2.3.2 pH 值 pH 值在 8.0~9.0, 稍偏碱性, 符合栽培基质用途要求, 其中炭化温度 $260 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.00 L 和炭化温度 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.50 L 时的 pH 值较高, 分别为 8.89 和 9.00。pH 值在一定范围内时 (如 pH 值 7.0~9.0), 是稻壳炭化程度的主要指标, pH 值越大, 则稻壳炭化越完全。因此, 从栽培基质用途来看, 炭化温度为 $260 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 和 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 时的出料速度还可适当增加。

2.3.3 热值 从表 2 可知, 热值与炭化温度和出料速度并无太大的相关性, 但与 pH 值形成了联动, 稻壳炭 pH 值越小, 热值越大。稻壳炭 pH 值在 8.0~9.0 时, 炭化温度 $280 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.25 L 和炭化温度 $320 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10min 出料 1.75 L 时热值相对较高, pH 值相对较低, 与栽培基质的要求相一致。

2.3.4 固定碳含量 固定碳含量处于 40.92%~45.15% 范围, 且随着炭化温度的升高大体呈降低趋势, 4 种工艺条件稻壳炭的固定碳平均值为 43.50%, 符合或高于栽培基质用途要求。炭化温度和出料速度对稻壳炭的挥发分含量和灰分含量影响情况较复杂, 其中出料速度对其影响更大。

2.4 炭化工艺对稻壳醋液性能的影响

炭化温度和出料速度对稻壳醋液得率和性能的影响, 如表 3。由表 3 可知, 炭化温度和出料速度对稻壳醋液得率都有一定的影响, 炭化温度为 $(260 \pm 10) \sim (320 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ 时, 炭化温度与稻壳醋液得率成正相关; 而出料速度的加快, 减少了物料的炭化时间, 稻壳醋液得率随之降低。从总体趋势来看, 稻壳醋液得率是下降的, 说明出料速度对其影响大于炭化温度。炭化温度为 $260 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 时, 醋液得率明显高于炭化温度 $280 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $320 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 时炭化工艺醋液得率, 后 3 种炭化工艺的醋液得率差异较小。

由表 3 可知, 随炭化温度升高, 稻壳醋液 pH 值下降, 而总酸含量和比重上升, 说明炭化温度的升高有利于

稻壳中酸性有机物的馏出；馏出有机物含量越高，其醋液的比重、pH值与总酸含量指标越好。但稻壳醋液的pH值、总酸含量和比重3个指标的差异较小，分别位于2.37~2.45、7.61%~7.96%和1.012~1.023 g/cm³。

表3 不同炭化工艺的稻壳醋液得率和性能
Table 3 Yield and properties of vinegar manufactured by different technologies

炭化温度/℃	10min 出料/L	醋液得率/%	醋液 pH 值	总酸含量/%	比重/g · cm ⁻³
260±10	1.00	55.28	2.45	7.61	1.012
280±10	1.25	38.19	2.40	7.74	1.015
300±10	1.50	35.23	2.39	7.79	1.017
320±10	1.75	36.59	2.37	7.96	1.023

3 结论

(1) 以连续式炭化炉为稻壳的炭化设备，不同炭化温度的最大出料速度为试验目标，确定优化工艺为：炭化温度260±10℃、10min出料1.00 L，炭化温度280±10℃、10min出料1.25 L，炭化温度300±10℃、10min出料1.50 L，炭化温度320±10℃、10min出料1.75 L。最大出料速度随炭化温度的升高而呈上升趋势，且炭化温度与最大出料速度之间呈线性相关，线性相关方程为 $y = 0.0125x - 2.25$ ， $R^2 = 1$ 。

(2) 不同炭化温度的优化工艺对稻壳炭性能的影响分析结果表明，稻壳炭的pH值为8.06~9.00、热值19350~20980 J/g、固定碳含量40.92%~45.15%，稻壳醋液pH值2.37~2.45、总酸含量7.61%~7.96%、密度1.012~1.023 g/cm³，炭化优化工艺对稻壳炭的等性能指标以及稻壳醋液性能的影响较小，前者符合栽培基质用途要求。

(3) 炭化温度260±10℃、10min出料1.00 L时稻壳醋液得率55.28%，明显高于另外3个炭化工艺，适合以稻壳醋液为主要目标产品的工业化生产。炭化工艺为炭化温度320±10℃、10min出料1.75 L时，稻壳炭的生产效率最高，适合以稻壳炭为主要目标产品的工业化生产。

参考文献：

- [1] 沈梦烨, 张艳群, 杨锟, 等. 稻壳的高值化利用研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2014(8): 27-31.
- [2] 陈龙, 高枫, 黄飞, 等. 稻壳利用制备活性炭和二氧化硅的研究进展[J]. 辽宁化工, 2010, 39(6): 632-634.
- [3] 蔡碧琼, 陈新香, 黄明增, 等. 稻壳的综合利用及研究进展[J]. 农产品加工(学刊), 2010, 6(4): 55-59.
- [4] 董梅. 国外稻壳综合利用的进展[J]. 粮食流通技术, 2004, 11(3): 32-35.
- [5] 候贵华, 罗驹华, 陈景文. 用稻壳灰为硅源合成有序介孔二氧化硅材料的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(4): 528-530.
- [6] Shelke V R, Bhagade S S, Mandavgane S A. Mesoporous silica from rice husk ash[J]. Bulletin Chem React Eng Catal, 2010, 5(2): 63-67.
- [7] Srivastava V C, Mall I D, Mishra I M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA [J]. J of Hazard Mater B, 2006, 13(4): 257-267.