



普通高等教育“十二五”规划教材  
粮油类专业教材系列

# 粮油副产品 加工技术

© 王俊国 杨玉民 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

粮油类专业教材系列

# 粮油副产品加工技术

王俊国 杨玉民 主编

王苏闽 魏贞伟 韩丹 副主编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书涉及内容包括：谷物副产品加工技术和油料油脂副产品加工技术两部分。主要介绍有关工艺操作及要点，并介绍了必要的原理和基础理论知识，力求做到以“够用、实用”为目的。具体讲述如下内容：稻壳的理化特性；稻壳的综合利用；碎米的综合利用；米糠的综合利用；麸皮的综合利用；麦胚的综合利用；玉米胚的综合利用；玉米皮的综合利用；油料皮壳的利用；油脂精炼副产品的利用；饼粕的利用；废白土的利用；其他副产品的利用等。

本书可作为普通院校相关专业教材使用，也可作为粮油加工企业从业人员的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

粮油副产品加工技术 / 王俊国, 杨玉民主编. — 北京: 科学出版社, 2012  
(普通高等教育“十二五”规划教材·粮油类专业教材系列)  
ISBN 978-7-03-031300-3

I .①粮… II .①王… ②杨… III .①粮食副产品-加工-高等学校-教材  
②食用油脂工业-副产品-加工-高等学校-教材 IV .①TS210.9②TS229

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 033358 号

责任编辑: 周 恢 / 责任校对: 马英菊  
责任印制: 吕春珉 / 封面设计: 东方人华平面设计部

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2012 年 3 月第一次印刷 印张: 16 1/2

字数: 382 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈 〉)

销售部电话 010-62134988 编辑部电话 010-62135235 (VP04)

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303

## 前 言

按照教育部《关于全面提高高等职业教育质量的若干意见》中提出的“加大课程建设与改革的力度，增强学生的职业能力”的要求，为适应我国职业教育课程改革的发展趋势，达到学以致用、培养职业技能型人才的目的。根据粮油类专业教材系列编写的原则，教材内容重点突出实践性内容，适当阐述基本原理和必要的基本理论，把学生应用能力的培养融汇于教材之中。因此，本书在编写过程中力求理论够用、实践应用为主的原则，以满足实际生产的需要。

粮油加工是传统加工产业，近年来，在技术和设备方面得到了长足的发展，为提高产品附加值，增加企业经济效益，粮油行业不断进行技术革新和新产品开发，特别在粮油副产品综合利用方面，取得了一批新成果，使企业综合效益得到了明显提高。进入21世纪，我国在节能减排、保护环境、降低污染、节约能源等方面加大了科技投入，并在政策上给予了一定的支持，因此，大力推进粮油副产品综合利用，具有重要的意义。为适应粮油企业的发展需要，培养市场需求的高技能型人才，由科学出版社组织编写了本书。

本书涉及内容包括：谷物副产品加工技术和油料油脂副产品加工技术两部分。在教材编写上以典型工艺为主线，主要介绍工艺操作及要点，并介绍了必要的原理和基础理论知识，力求做到以“够用、实用”为目的。具体讲述如下内容：稻壳的理化特性、稻壳的综合利用、碎米的综合利用、米糠的综合利用、麸皮的综合利用、麦胚的综合利用、玉米胚的综合利用、玉米皮的综合利用、油料皮壳的利用、油脂精炼副产品的利用、饼粕的利用、废白土的利用、其他副产品的利用等。

本书由吉林工商学院王俊国、杨玉民担任主编，江苏财经职业技术学院王苏闽、吉林工商学院魏贞伟和韩丹担任副主编，魏贞伟绘制了书中部分插图，全书由王俊国制定编写提纲并进行统稿。编写分工：第一、二、三章由杨玉民编写，第四章由王俊国、魏贞伟编写，第五章由王苏闽编写，第六章由王俊国、韩丹编写。

本书经教育部高等学校高职高专食品类专业教学委员会粮油分会审定。在编写过程中，得到了河南工业大学梁少华教授、东北农业大学于殿宇教授的大力支持和帮助，在编写过程中，参考了大量文献、资料，在此，谨代表本书编写人员对提供支持和帮助的同仁表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限，书中的错误和不妥之处敬请批评指正。

# 目 录

## 前言

## 上篇 谷物副产品加工技术

<b>第一章 稻谷加工副产物综合利用</b> .....	3
第一节 稻壳的利用 .....	4
第二节 米糠的利用 .....	22
第三节 碎米的利用 .....	41
第四节 米胚芽的利用 .....	47
<b>第二章 小麦加工副产品综合利用</b> .....	52
第一节 小麦麸皮与次粉的利用 .....	52
第二节 小麦胚芽的利用 .....	63
<b>第三章 玉米加工副产品综合利用</b> .....	81
第一节 概述 .....	81
第二节 浸泡液的综合利用 .....	88
第三节 麸质粉的综合利用 .....	94
第四节 玉米胚芽的综合利用 .....	99
第五节 玉米皮的综合利用 .....	103
第六节 玉米酒精糟液的综合利用 .....	107
第七节 二氧化碳的回收与利用 .....	113

## 下篇 油料油脂副产品加工技术

<b>第四章 油料皮壳的利用</b> .....	121
第一节 糠醛的生产 .....	121
第二节 活性炭的生产 .....	129
第三节 大豆膳食纤维的生产 .....	132
第四节 木糖和木糖醇的生产 .....	134
<b>第五章 油脂精炼副产品的利用</b> .....	138
第一节 磷脂的生产及应用 .....	138
第二节 皂脚脂肪酸的生产及应用 .....	153
第三节 谷维素的生产及应用 .....	171
第四节 棉酚的生产及应用 .....	183

---

第五节	蜡脂的生产及应用 .....	189
第六节	甾醇及生育酚的生产及应用 .....	199
第七节	肥皂的生产及应用 .....	206
第八节	油脂脱色废白土的应用 .....	210
第九节	生物柴油的生产 .....	213
第十节	天然维生素 E 的生产 .....	216
<b>第六章</b>	<b>饼粕的利用 .....</b>	<b>219</b>
第一节	大豆蛋白的生产 .....	219
第二节	花生蛋白粉的生产 .....	233
第三节	植酸钙和肌醇的生产 .....	236
第四节	大豆皂苷及异黄酮的生产 .....	243
第五节	大豆低聚糖的生产 .....	246
第六节	饼粕饲料的生产 .....	248
第七节	可食性蛋白膜的生产 .....	251
第八节	纺织用大豆蛋白纤维的生产 .....	253
<b>主要参考文献 .....</b>		<b>256</b>

# 上篇 谷物副产品加工技术



# 第一章 稻谷加工副产物综合利用

在稻谷制米过程中，除得到成品大米外，还将获得稻壳、米糠、米胚和碎米等副产品。这些副产品均含有较丰富的营养物质、多种微量元素和生物活性物质，通过机械、化学、生物等加工方法，将副产品中的功效成分加以分离提纯后制成各种新产品，既可以增加稻谷加工品种，延长稻谷加工产业链条，还可以提高稻谷资源利用率 and 产品附加值，在降低生产成本的同时，实现经济效益的最大化。因此，积极开展副产品综合利用，对于稻谷加工行业来说意义重大。

目前，我国稻谷加工副产品的主要开发途径如图 1.1 所示。

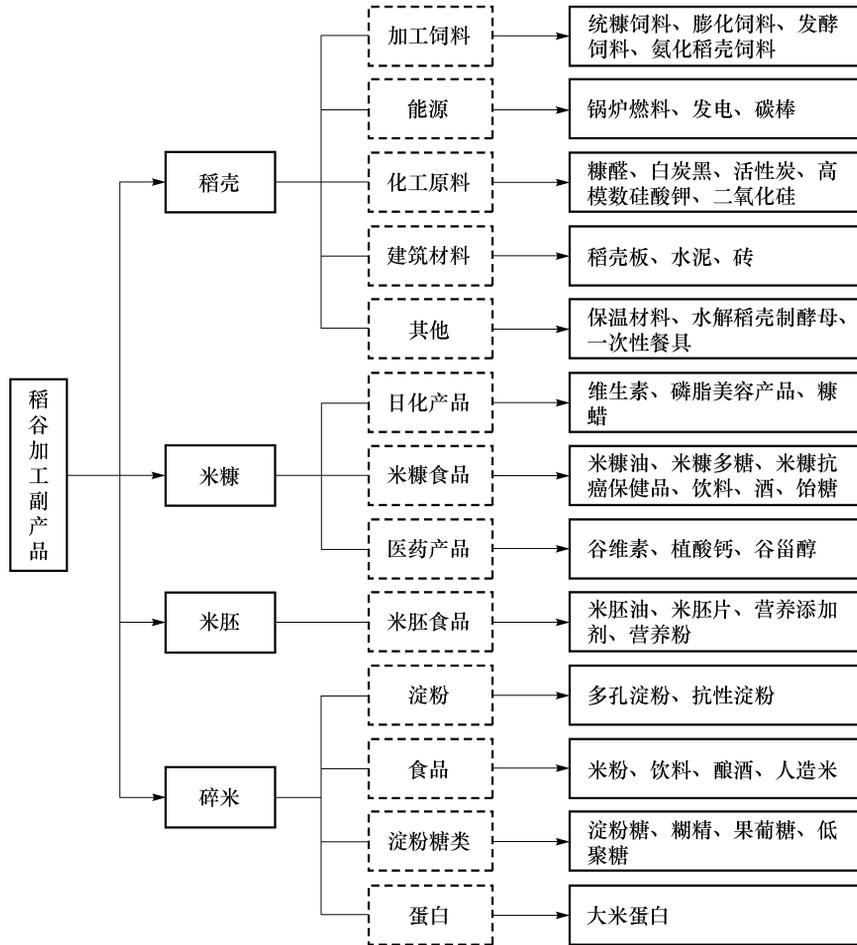


图 1.1 稻谷加工副产品开发途径

## 第一节 稻壳的利用

稻壳又名砻糠、毛糠或大糠，约占稻谷重量的 20%，我国每年的拥有量在 3500 万 t 以上，是一种量大、面广、价廉的可再生资源。稻壳坚韧粗糙，磨磋性强，木质化程度高，营养价值低。以往我国除少量稻壳用于饲料外，绝大部分稻壳未加以利用。目前，随着研究的深入，对稻壳的开发利用已相当广泛，除用于锅炉燃烧、能源发电和生产燃料棒、板材外，还用于生产糠醛、白炭黑、活性炭和高模数硅酸钾等化工产品。

### 一、稻壳的理化特性

#### (一) 稻壳的物理特性

稻壳由内颖及较大的外颖组成，内外颖通过两个钩状结构彼此连接，起保护糙米的作用。稻壳长 5~10mm、宽 2.5~5mm、厚 25~30 $\mu$ m，外表粗糙且不规则，其容重、密度和悬浮速度都比稻谷、糙米轻得多（表 1.1）。由于稻壳单位重量体积大、密度小、质地粗糙、流动性差（静止角 35°），因而不便于机械输送和堆放。

表 1.1 稻壳、稻谷、糙米的容重、密度和悬浮速度

物料名称	容重/(g/L)	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	悬浮速度/(m/s)
稻壳	96~160	0.2	2~3
稻谷	560~580	1.10~1.22	8~10
糙米	780~800	1.36~1.48	9~12

稻壳燃烧后剩下的稻壳灰一般为稻壳质量的 20%。稻壳灰的主要成分是二氧化硅，含量高达 87%~97%。稻壳灰的容重为 200~400kg/m<sup>3</sup>，相对密度为 2.14，热导系数为 0.062（碎石棉为 0.041，矿棉为 0.030，软木为 0.028），稻壳灰有较大的比表面积，通常为 50~60m<sup>2</sup>/g，有时可高达 100m<sup>2</sup>/g，稻壳中硅含量越高，则越坚硬，耐磨性能也越强。

#### (二) 稻壳的化学成分

稻壳的主要成分是纤维素、木质素和多缩戊糖等，见表 1.2。

表 1.2 稻壳的化学成分

单位：%

成分	水分	粗蛋白	粗脂肪	粗纤维	多缩戊糖	木质素	灰分
含量	7.5~15	2.5~3.0	0.04~1.7	35.5~45.0	16.0~22.0	21.0~26.0	13.0~22.0

稻壳中的碳水化合物主要有纤维素和半纤维素，半纤维素是一种木聚糖，主要为多缩戊糖，木聚糖可水解生成木糖。稻壳中不含淀粉，含 20%~22% 的半纤维素。木质素是由半纤维素化合而成。稻壳中粗蛋白平均含量一般在 3% 左右，粗脂肪平均含量一般在 1% 左右。

稻壳中主要维生素的品种与含量见表 1.3。

表 1.3 稻壳中主要维生素品种与含量

单位:  $\mu\text{g}/\text{g}$ 

名称	含量	名称	含量
硫胺素 B <sub>1</sub>	1.11 (0.84~1.350)	尼克酸	1.86 (1.40~2.51)
核黄素 B <sub>2</sub>	0.76 (0.62~0.93)	—	—

稻壳中无机物质组成见表 1.4。

表 1.4 稻壳灰中元素含量

单位: % (质量分数)

稻壳产地	K	Na	Cu	Mg	Fe	P	Mn	Zn
美国 <sup>①</sup>	0.73	0.02	0.08	0.04	—	0.04	—	—
西班牙 <sup>②</sup>	0.18	0.01	0.15	0.04	0.01	—	0.01	0.001

① 含水分的稻壳。

② 干基。

稻壳中灰分含量很高,其主要成分是二氧化硅,稻壳的灰分组成见表 1.5。

表 1.5 稻壳灰分组成

单位: %

名称	范围	名称	范围
SiO <sub>2</sub>	86.9~97.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0~0.54
K <sub>2</sub> O	0.58~2.5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2~2.85
Na <sub>2</sub> O	0.0~1.75	SO <sub>2</sub>	0.1~1.13
CaO	0.2~1.5	Cl	0.0~0.42
MgO	0.12~1.96	—	—

稻壳中二氧化硅的一般含量为 94%~96%,若灰分中二氧化硅含量小于 90%,可能是由于稻壳中混有了其他一些低硅含量物质所致。

稻壳含可燃物约为 83%,具有较好的燃烧性质,其发热值约为 12558kJ/kg。稻壳燃烧失去有机物质后,剩下的稻壳灰一般为稻壳量的 20%左右。

由于稻壳的堆积密度小,体积大,因而碾米厂应对其及时处理,否则,不仅影响生产和环境卫生,而且堆放过久易引起自燃,有发生火灾的危险。

## 二、稻壳在工业领域的应用

### (一) 加工饲料

#### 1. 统糠饲料

将 70%~80%的稻壳粉与米糠混合均匀,即成为统糠饲料。统糠饲料的营养价值取决于加入米糠的比例,米糠的比例大,营养价值就高,反之,营养价值就低,稻壳粉在统糠饲料中只起填充物的作用。

#### 2. 膨化饲料

由于稻壳的饲用营养成分含量很低,再加上稻壳表面木质素排列整齐密实,将粗纤维紧紧包围住,因而动物吃了不易消化,总消化率只能达到 5%~8%。为此,可将稻

壳进行膨化处理，使其纤维组织完全溃散成膨松状态，并使紧紧包围在纤维素外面的木质素全部被撕裂而脱落。这种立体组织之间很容易含水，最大容水量可达 415%。由于吸水性提高，各种营养成分的溶水机会也增多，故易被畜禽消化吸收，总消化率达 17%~20%。国外的研究表明，膨化稻壳喂牛后的排出量是 70%~80%，与稻草的排出量相当，因而其完全可以替代稻草作为牛饲料。

膨化稻壳的常用方法有以下几种：

(1) 将稻壳放入密闭容器中，边从外部加热边压缩，使内部压力上升，然后迅速解除内部压力，恢复常压。

(2) 将稻壳放入密闭容器中，从外部加热使内部压力上升，或从外部直接接入热源（如压入蒸汽或热空气），使内部温度和压力上升，然后迅速解除压力。

(3) 将稻壳在特定温度下加热压缩或只加压压缩，利用水分蒸煮稻壳，使稻壳发生强烈摩擦，然后迅速解除压力。

膨化处理时，稻壳水分含量一般为 10%~60%，最好是 30%~50%。如水分含量不足 10%，在压缩时稻壳易蒸煮不透或发生炭化或在急剧解除压力后膨化不彻底；如水分含量高于 60%，则稻壳的膨化温度难以控制，影响膨化效果。稻壳加热可采用多种方法，如蒸汽加热、电加热、燃烧加热和电子加热等，也可直接利用压缩时的机械摩擦热进行加热。无论哪种加热方法，加热温度均应在 150℃ 以上，最好在 200~300℃ 之间（该温度下的蒸汽压力为 1.5~8.7MPa）。稻壳边加热边压缩时，加压的时间因温度不同而异，在 200~300℃ 时为 5~20s，然后立刻解除压力。这种膨胀力能使稻壳膨胀软化，成为松软的网片状。

生产实例：取稻壳（水分 12%）500kg，加水 150kg，搅拌润湿后以 5kg/min 的流量连续投入电加热到 200~230℃ 的密闭型膨化装置中，以平均压力 1.5MPa 压缩 10s 左右后，急速解除压力，即可得到膨化稻壳 500kg（水分约 12%）。

膨化稻壳可直接与配合饲料使用，也可与其他畜禽饲料配合使用，膨化稻壳在其他饲料中的混合量应控制在 50% 以下，以 15%~20% 为宜。

### 3. 稻壳发酵饲料

稻壳发酵饲料是在以稻壳为主的原料中，添加适量的米糠、纤维素分解酶、种曲和无机氮化合物（磷酸铵等），经过发酵糖化而成的一种含高蛋白和高碳水化合物的新型饲料，它的生产工艺简单，成本低廉，不仅适口性好、增重快，而且既适用于饲养反刍动物，也可作为猪、鸡饲料的原料。稻壳发酵饲料的生产工艺流程如下：



生产实例：将 100kg 稻壳粉碎，添加米糠 20kg、磷酸氢铵 3kg、水 30kg、种曲 50g（酿造白酒用种曲）和纤维素酶 100g，充分混合拌匀，然后置于 30℃ 温度下培养 48h，便得到 145kg 的发酵饲料。

#### 4. 稻壳氨化

稻壳氨化是在稻壳中引进含氮基团，在一定的温度和压力下反应一段时间，通过搅动拌合，氮经过化学反应被固定在稻壳上，从而获得组织柔软、含氮量高的稻壳，稻壳中的组分（主要是纤维素类物质）通过氨化，可提高稻壳的含氮量、消化率和营养价值。

目前，稻壳氨化的工业化生产方法有三种：一是在室温条件下直接用氨水处理；二是在催化剂参与下，将稻壳加热到 170~180℃后，再通氨气于 1.7~1.8MPa 压力下进行氨化；三是先用亚氯酸钠对稻壳进行氧化处理，再进行氨化处理。三种方法比较，方法一简单易行，投资小，但花费时间较多，方法二和方法三制备的氨化稻壳具有较高的消化率和营养价值，所需的氨化时间也较短，但所需设备较多。氨化稻壳可作为牛、羊的饲料，但用量不得超过 20%，否则将产生毒性。

#### 5. 稻壳浓缩饲料

利用稻壳作为蘑菇菌的培养基，在栽培蘑菇的同时，使培养基富化，稻壳的营养价值和消化率也随着明显提高。由此，富化了的稻壳可加工成浓缩饲料。

工艺方法：稻壳粉碎后，添加少量石灰氮（CaCN<sub>2</sub>）和适量清水，搅拌调匀，放入料仓发酵 5~10d，然后在这种发酵过的稻壳混合物中，添加米糠、玉米麸皮等糠皮，少量腐殖酸和适量清水，充分搅拌调匀，再置于温度 120℃蒸汽锅中灭菌 1h，以减少杂菌污染。糠皮和水的添加量分别为稻壳重量的 10% 和 70%，腐殖酸的添加量通常是加水量的 0.1%~1.0%。把这种经过灭菌处理的稻壳混合物作为培养基来接种蘑菇菌，在适宜的温度、湿度条件下，蘑菇菌迅速生长繁殖，同时使培养基明显富化，培养基的不消化物质被分解、代谢，其营养价值和消化率得以显著提高，这样便把稻壳加工成了消化率高达 80% 的畜禽浓缩饲料。

#### 6. 颗粒饲料

用制粒机将稻壳粉制成颗粒状混合饲料，不仅家畜容易摄食，而且也便于稻壳的使用、运输和管理。

工艺方法：将稻壳粉（85%，质量分数）和蜂蜜（7.5%）和水（7.5%）搅拌混合后，送入制粒机中制粒，经冷却、过筛后，即得直径 8mm，长 7~20mm 的圆柱形颗粒饲料成品。

#### 7. 水解制饲料酵母

利用味精厂的酸性废水水解稻壳灰，可以制取酵母，其主要生产工序为

摇瓶培养 → 扩大培养 → 再扩大培养

工艺方法：

(1) 将稻壳灰与酸性废水按 5:100 混合，于 120℃下水解 1h，过滤，上清液即为

5% 稻壳灰水解液。

(2) 在 500mL 角瓶中装入摇瓶培养基 (由 5% 稻壳灰水解液 6 份, 碱性废水 1 份组成, 调 pH 为 3.2, 不需灭菌) 40mL, 接入酵母 I 号、III 号菌株, 在 30℃、pH3.2 条件下振荡培养 22h, 酵母湿菌体收率可达 3.95%, 作 200L 罐的种子用。

(3) 在 200L 种子罐中装入种子培养基 (与摇瓶培养基相同) 1200L, 接入湿株酵母 (接种量为 0.05%), 在 pH3.2、温度 32℃、通风量 1:0.8 的条件下培养 18~20h, 湿酵母收率达 48g/L, 作为 1500L 罐的种子用。

(4) 在 1500L 罐中装入酵母生产培养基 930L (酵母生产培养基由 5% 稻壳粉水解液 6 份, 碱性废液 1 份组成, 装液量 930L, 添加 0.05~0.08 工业磷酸补充酵母生长磷源, 调 pH 为 3.2, 不灭菌), 接入 0.5% 的酵母泥, 在 30℃、pH3.2, 通风量 1:1.1 的条件下, 培养 11~14h, 酵母收率为 17.8~19.3g/L (干物质), 平均为 18.9g/L。

此法的生产周期短、酵母产率高、工艺设备简单、成本低廉, 不仅处理了废水, 化害为利, 而且还节省了大量盐酸。此外, 稻壳水解后的大量残渣晒干后还可作燃料, 故颇有推广价值。

在欧美一些国家, 稻壳是制取饲料酵母的重要原料, 其年产量在数万 t 以上, 前苏联甚至达到 120 万 t, 但目前我国用稻壳生产饲料酵母的数量不大。

## (二) 制取化工原料

稻壳经水解可以得到木糖、糠醛, 进一步水解可制取酒精或乙酰丙酸, 综合利用还可获得醋酸钠、硅酸钠、活性炭、植物激素等。由糠醛出发, 可制取合成树脂、涂料、农药和医药等所需的多种化工原料 (图 1.2)。

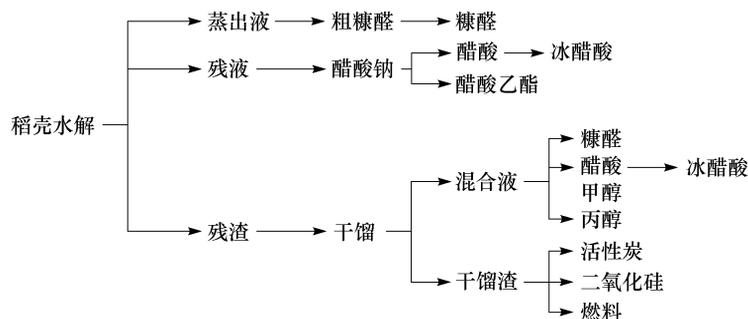


图 1.2 稻壳水解生成的化工原料

稻壳干馏后, 除了可从馏出液中制取糠醛等数种化工原料外, 燃烧后的稻壳灰中还含有大量的二氧化硅, 可用来制取二氧化硅、硅酸钠 (水玻璃) 等多种化工产品 (图 1.3)。

### 1. 制取糠醛和糠醇

对稻壳深度水解即可获得糠醛。糠醇则以糠醛为原料, 在铜、镉、钙等催化剂作用下, 经加氢还原而获得。糠醛和糠醇是迄今为止无法用石油化工原料合成而只能采用农作物纤维废料生产的两种有机化工产品, 它们的理化性质、用途及制取方法参见第四章。

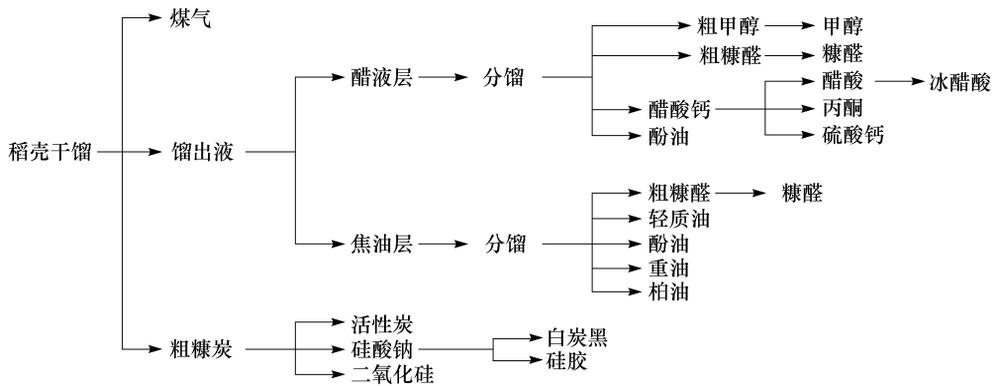


图 1.3 稻壳干馏生成的化工原料

## 2. 制取木糖和木糖醇

木糖是单糖的一种，但与日常食用的葡萄糖和果糖不同，它不能为人体提供热量，因而在食品、饮料中，作为无热量甜味剂，适用于肥胖及糖尿病患者。木糖以木聚糖的形式广泛存在于植物半纤维素中，用酸或酶降解木聚糖可获得木糖。木糖醇则以木糖为原料，经催化加氢、浓缩、结晶、离心分离、干燥等过程而获得。木糖与木糖醇在食品、医药、化工、皮革、染料等行业有着广泛的用途，木糖及木糖醇的性质、用途及制取方法参见第四章。

## 3. 制备二氧化硅系列产品

### 1) 制取白炭黑

二氧化硅是橡胶、塑料、油漆、油墨、造纸、农药及牙膏等行业不可缺少的优良助剂，特别是在橡胶工业中，二氧化硅已取代炭黑，成为最佳的增强补充剂，因而二氧化硅也被称为白炭黑。

白炭黑的化学名称为无定形水合二氧化硅，是一种重要的化工产品，由于其具有补强性、分散性等多种性能，因此被广泛地应用于精细陶瓷、光导纤维、太阳能电池、制鞋、橡胶、塑料、乳胶、涂料、农药、消防、电镀、牙膏、造纸、树脂、化妆品、医药及食品等工业领域。例如，高纯的白炭黑是  $\text{SiTiO}_3$  晶界层电容器材料的助烧结剂，多孔的高纯白炭黑可作为某些发光材料的载体，白炭黑还可作为制造高纯硅溶胶的原料。随着现代电子工业的发展，对高纯白炭黑的需求将日益增加。

稻壳灰的主要成分为二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )，其他矿物质杂质很少，尤其是放射性元素铀 (U) 和钍 (Th) 的含量特别低，因而稻壳灰是生产精细化工产品白炭黑和水玻璃的理想原料。

国内外关于用稻壳及稻壳灰制备白炭黑的研究报道较多，大致可分为气相法和沉淀法两类。气相法白炭黑的主要原料是四氯化硅 ( $\text{SiCl}_4$ )，是将四氯化硅 ( $\text{SiCl}_4$ ) 气体在氢气、氧气流中于高温下水解而制得。气相法由于设备要求高，成本高而限制了其应用范围，故目前关于白炭黑的工业化生产可行性研究大多采用传统的沉淀法。即首先将稻

壳灰与碱液反应，制备水玻璃，然后再与酸液进行沉淀反应，制备的沉淀物经洗涤、干燥得到白炭黑。

制备实例：将稻壳水洗，去除其中的泥土等杂质，晒干后再将干燥的稻壳于 500℃ 恒温燃烧 6h，回收热能。将稻壳灰和氢氧化钠溶液（14%）按 1 : 0.90 的质量比，常压下 100℃ 恒温反应 6h，过滤，滤液即为硅酸钠溶液。将调整至一定黏度的硅酸钠溶液搅拌加热至反应温度，滴加 14% 的硫酸溶液，维持体系的 pH 为 6~7，反应 2h，然后过滤，滤渣经水洗、干燥后即得白炭黑产品。

### 2) 制取高纯二氧化硅

由于稻壳中几乎不含铁、铝等无机杂质，因此制得高纯硅是进一步制取超高纯硅的良好原料。超高纯硅可应用于硅光电池、集成电路封装材料、半导体材料等。

高纯二氧化硅的制备方法为：在带搅拌的反应器中，按一定比例加入水、固体氢氧化钠、稻壳灰，保持压力约 0.55MPa、温度 160~165℃，在不断搅拌下反应 6h，然后将反应物料过滤，得硅酸钠溶液。在带搅拌的反应釜中，按一定比例加入预先配好浓度的硫酸和螯合剂（EDTA 或草酸），然后缓慢加入上述硅酸钠溶液，在常压下保持一定的温度进行反应，生成 SiO<sub>2</sub> 沉淀。待加完一定量的硅酸钠溶液后，保持 80℃ 熟化 2h，以使部分进入 SiO<sub>2</sub> 粒子内部的杂质逐渐溶出。然后将反应物料进行过滤，并用新鲜蒸馏水洗涤滤饼（SiO<sub>2</sub>），直至流出液为中性。将上述制得的 SiO<sub>2</sub> 置于洗涤釜中，加入一定浓度的硫酸和螯合剂，在不断搅拌下，保持 80~85℃ 进行酸洗，以使 SiO<sub>2</sub> 粒子内的杂质被溶出。酸洗 1~2h 后，将物料过滤，再用新鲜蒸馏水洗涤，然后将洗净后的 SiO<sub>2</sub> 于 110℃ 烘干，得到比表面积大于 300m<sup>2</sup>/g 的高纯二氧化硅，再经高温煅烧，将残存在 SiO<sub>2</sub> 内的杂质除去，可制得更高纯度的高纯二氧化硅。

### 3) 合成有序介孔二氧化硅

国际纯粹与应用化学协会（IUPAC）将材料孔径小于 2nm 的称为微孔，孔径大于 50nm 的称为大孔，孔径在 2~50nm 之间的称为介孔。有序介孔材料是指孔道规则且有序排列的材料，目前虽尚未获得大规模的工业化应用，但它所具有的孔道大小均匀、排列有序、孔径可在 2~50nm 范围内连续调节等特性，使其在分离提纯、生物材料、催化、吸附、新型组装材料等方面有着巨大的应用潜力。

用稻壳灰为硅源合成有序介孔二氧化硅的方法为：将稻壳用水洗净并在水中浸泡约 12h，然后用体积分数为 10% 的盐酸（HCl）溶液沸煮 4h，沸煮后的稻壳于 100℃ 干燥，接着在 540℃ 下分解，直至分解完全，得到白色细粉状物料稻壳灰（RHA）。反应方法分酸性和碱性反应两种。

酸法为：将 HCl 和 RHA 的水悬浮液依次缓慢滴加到持续搅拌的加有表面活性剂的水溶液中，反应物质的量比为  $n_{\text{CTAB}} : n_{\text{RHA}} : n_{\text{HCl}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8 : 2 : 9 : 130$ 。

碱法为：将 NaOH（分析纯）和 RHA 的水溶液依次缓慢滴加到持续搅拌的加有表面活性剂的水溶液中，反应物质的量比为  $n_{\text{CTAB}} : n_{\text{RHA}} : n_{\text{NaOH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8 : 2 : 2.5 : 100$ 。

以上两种反应完成后，将其分别移至装有聚四氟乙烯内衬的压力容器中，于 100℃ 水热处理 24h。经洗涤、过滤、干燥处理后，以 2.5% /min 的升温速率升到 540℃，并

在该温度保温 6h, 得到介孔  $\text{SiO}_2$ 。

#### 4) 热解制备纳米二氧化硅

纳米二氧化硅又称“超微细白炭黑”, 是极具工业应用前景的纳米材料, 它以其优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性, 作为添加剂、催化剂载体、脱色剂、消光剂、橡胶补强剂、塑料充填剂、油墨增稠剂、金属软性磨光剂、绝缘绝热填充剂、高级日用化妆品填料及喷涂材料等, 在化工、医药、环保等领域得以广泛的应用。

稻壳热解制备纳米二氧化硅的方法为: 稻壳用水浸泡 24h, 再反复冲洗稻壳 3~4 次, 以除去稻壳表面附带的泥土和其他污物, 保持在  $60^\circ\text{C}$  下通风干燥 4h, 然后把预处理过的稻壳先在  $100^\circ\text{C}$  保温 1h, 再在  $520^\circ\text{C}$  保温 2.5h, 最后将热处理过的稻壳放入反应器中与体积分数 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液共沸 1h, 并用蒸馏水冲洗 3 次。重复上述步骤 3 遍, 即可保证制备出的纳米  $\text{SiO}_2$  具有相当高的纯度。

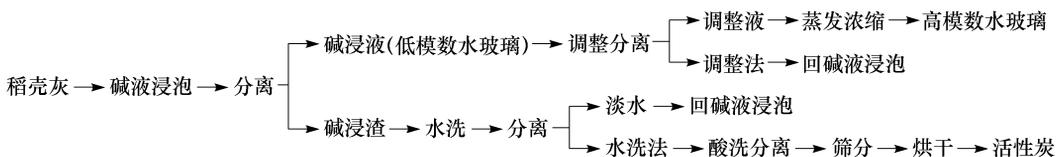
#### 4. 生产水玻璃 (硅酸钠、硅酸钾)

水玻璃俗称泡花碱, 是由碱金属氧化物和二氧化硅结合而成的碱金属硅酸盐材料, 其用途非常广泛, 几乎遍及国民经济的各个部门。水玻璃根据碱金属的种类分为钠水玻璃和钾水玻璃, 分子式分别为  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  和  $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 。分子式中的系数  $n$  称为水玻璃模数, 代表水玻璃中的氧化硅和碱金属氧化物的分子比 (或摩尔比)。水玻璃模数是水玻璃的重要参数, 一般在 1.5~3.5 之间。 $n$  值越大, 氧化硅含量越多, 水玻璃的黏性和强度越高, 但越难溶于水, 当  $n$  大于 3 时, 只能溶于热水中, 给使用带来麻烦。优质纯净的水玻璃为无色透明的稠状液体, 溶于水, 当含有杂质时呈淡黄色或青灰色。

水玻璃的生产有干法和湿法两种。干法用石英砂 ( $\text{SiO}_2$ ) 和纯碱 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 为原料, 磨细拌匀后, 在熔炉内于  $1300\sim 1400^\circ\text{C}$  温度下熔化, 反应生成固体水玻璃, 溶于水而制得液体水玻璃。

湿法生产以石英砂和烧碱为原料, 在高压蒸锅内 ( $0.2\sim 0.3\text{MPa}$ ) 进行压蒸反应, 直接生成液体水玻璃。

由稻壳灰制取水玻璃的生产有低模数 (最高不超过 3) 的一步碱浸法和高模数 (最高可达 4 以上) 的循环浸出碱浸法两种。一步碱浸法的工艺简单, 二氧化硅的浸出率较高, 但产品水玻璃的模数较低, 这是由于产品的模数与反应过程所用碱量的多少有关。碱量小所得产品的模数高, 但二氧化硅的浸出率低, 碱量大虽可提高二氧化硅的浸出率, 但却得不到模数高的水玻璃产品。为了既能保证二氧化硅的高浸出率, 又能制得高模数的水玻璃, 目前多采用循环浸出碱浸法, 其工艺过程如下:



该工艺既可制得模数小于 3 的各种模数规格的水玻璃, 又能制得模数大于 3 的水玻璃, 同时联产性能良好的活性炭, 工艺要点是将碱浸滤液按高模数产品的要求加入适量

的稻壳灰，再在一定压力下反应 3~4h，过滤，滤液经浓缩便得到高模数水玻璃，滤渣循环再行进碱浸。

由于稻壳灰中的二氧化硅是无定型的，具有较大的反应活性，且稻壳灰中不含有砷、铅等有害健康的重金属和燃烧后又排除了农药等的污染，因而稻壳灰是制造高模数水玻璃的最合适原料。由它制备的水玻璃除模数高外，其产品的水溶性、透明度、稳定性等，也都优于火法制得的水玻璃。

用稻壳灰制取水玻璃，不仅扩大了水玻璃的使用范围，满足生产特殊产品的需要，而且可提高由高模数水玻璃制得的白炭黑、硅胶、硅溶胶等其他工业产品的质量，降低成本，尤其是可用于食品、医药等工业。

### 5. 生产稻壳硅胶

硅胶是具有三维空间网状结构的二氧化硅干凝胶，属多孔物质，具有很大的内表面积和特定的微孔体积。这种特性使它成为重要的干燥剂、吸附剂和催化剂载体等。随着石油化工、医药、生物化学、环保、涂料、轻纺、农药、造纸、油墨、塑料加工的发展，硅胶自 20 世纪 60 年代以来，已逐步向精细化、专业化方向发展，并形成各种规格系列产品。

工业上制备硅胶通常是用硅酸钠与各种无机酸（主要是硫酸）反应，根据成胶时 pH 不同，可分为酸性成胶、中性成胶和碱性成胶。一般来说，酸性成胶可制备比表面积大，孔径 0.4~1.0mL/g 的粗、细孔硅胶；碱性成胶可制备比表面积小，孔径 1.6~2.0mL/g 的大孔硅胶。

稻壳硅胶的制取工艺流程如下：

稻壳 → 炭化 → 提取 → 过滤浓缩 → 中和成胶 → 熟化 → 凝胶洗涤 → 干燥、筛分和包装 → 成品

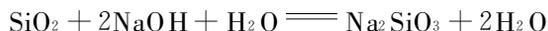
操作要点：

#### 1) 炭化

炭化的目的是热解去除稻壳中的有机物，同时回收热解产物燃烧放热产生的高温烟道气，用于反应釜加热和硅胶干燥等。一般最适宜的炭化温度为 500~700℃。炭化温度过低，挥发物不能完全去除，在后续提取二氧化硅时，残存挥发物将溶于碱液中，使制取的硅胶色泽发黄。炭化温度过高，稻壳中的硅晶结构将发生转变，出现玻璃体态，破坏炭化稻壳中的水合二氧化硅，影响其提取率。

#### 2) 提取

将炭化稻壳加入一定浓度的氢氧化钠溶液中，加压加热煮沸，溶解炭化稻壳中的水合二氧化硅，其反应方程式为



一般来说，氢氧化钠溶液的浓度、反应温度、反应压力和溶煮时间对炭化稻壳中水合二氧化硅的提取率有影响。当氢氧化钠溶液浓度大于 2.5mol/L，压力 0.6MPa，溶煮 2h，炭化稻壳中二氧化硅的溶出率可大于 90%。

#### 3) 过滤浓缩

将提取液趁热过滤，加热浓缩至所需浓度，冷却至室温。

#### 4) 中和成胶

根据产品要求不同,在反应釜中配制好不同浓度的稀硫酸,在沉淀罐中配制好不同相对密度和  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的稀硅酸钠溶液。将配制合格的酸和硅酸钠溶液经过计量后,分别放入酸、硅酸钠耐压储罐中,当工作压力达到一定时,开启阀门,使酸与硅酸钠按要求流速进入反应喷头,生成溶胶,控制 pH 和反应温度。

#### 5) 熟化

溶胶进入熟化槽中,经过一定时间凝胶,生成水凝胶在一定温度下熟化一定时间。

#### 6) 凝胶洗涤

熟化后将凝胶装入水洗槽,进行洗涤脱盐,除去硫酸钠。水洗后,根据硅胶产品孔径粗细要求不同,选择不同的处理方式。粗孔块状硅胶需用浓度为 0.13%~0.18% 的稀氨水浸泡至胶块内部含碱量达到 0.03% 以上,细孔块状硅胶则用浓度为 0.016%~0.020% 的稀硫酸浸泡至胶块中含酸量为 0.01%~0.015%。

#### 7) 干燥、筛分和包装

将洗涤脱盐加氨(酸)处理后的水凝胶捞出,置于干燥车上推入干燥室进行干燥,一次烘干至水分在 10% 以下,对出料进行筛分,再进行二次烘干,水分控制在 2% 以下,即可进行成品包装。

### 6. 制取氟硅酸钠

氟硅酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) 是无臭无味的白色颗粒或结晶性粉末,在建筑、建材工业,主要用做搪瓷助溶剂、玻璃乳白剂、耐酸胶泥和耐酸混凝土凝固剂、耐酸水泥的吸湿剂和木材防腐剂,是建筑、建材工业用量最大的氟硅酸盐品种。此外,氟硅酸钠还用于制造杀虫剂、乳胶凝固剂、塑料填充剂及饮用水的氟化处理等。

稻壳制取氟硅酸钠的方法是:将烧透的稻壳灰 100kg 与萤石粉(主要成分为氟化钙)放入耐酸缸内,加 40% 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 265kg,连续搅拌反应 2.5h,过滤后在滤液中加入含 132kg NaCl 的水溶液,并搅拌使之沉淀,过滤后,滤液经蒸发浓缩得到浓盐酸,滤渣用水冲洗至中性后,将其蒸发至结晶,干燥后即得氟硅酸钠产品。

### 7. 制取锂离子电池炭负极材料

随着锂离子电池的大量使用,人们对其性能提出更高的要求,不但要提高电池容量,而且还有降低成本,因此在电池原材料的选择上,人们把目光投向了天然或廉价的农业副产品,例如,通过糖、棉、杏仁壳等的热解作用得到一系列用于锂离子电池的负极材料。这类炭材料的首次充电容量均在 2160C/g 左右,比石墨的理论容量 (1339.2C/g) 高。

稻壳的主要成分是纤维素、木质素、硅化合物,在惰性环境热解后即生成含硅炭材料。由于硅与碳的化学性质相近,二者能很好地结合,而且在炭材料中纳米掺杂 Si 原子能提高炭材料的可逆容量,因此,稻壳是制备无定形含硅炭材料的廉价潜力能源。

稻壳制取锂离子电池炭负极材料的方法是:取洗净的干燥稻壳,用 3mol/L 的盐酸煮沸 1h,以除去其中的金属氧化物,然后用蒸馏水洗至中性,再用 2mol/L NaOH 溶液煮沸 2h,以除去稻壳中的  $\text{SiO}_2$ ,接着用蒸馏水洗至中性并在 120°C 下烘干。将上述

处理过的稻壳在  $N_2$  气保护下在程序控制加热炉中炭化，炭化升温速率控制在  $5^\circ C/min$ ，炭化最终温度为  $700^\circ C$ ，将炭化稻壳进一步洗涤、干燥、粉碎、筛分，即可得到电极用稻壳炭材料。

### （三）生物工程应用

稻壳特有的结构使其作为酶载体具有一些特殊的功效。研究发现，将稻壳放在马弗炉中以  $700^\circ C$  加热 2h，再用 10% 硫酸滤去其中的金属氧化物，得到的酸化稻壳灰可用来固定假丝酵母脂肪酶。固定的脂肪酶活性残留 30%，但其耐热性大大增加。另据报道，经过硫酸处理的稻壳灰也能增加牛血清白蛋白的固定能力。

此外，从稻壳中可以提取一些生物抑制剂如木质素等。如有人研究了稻壳中木质素及其硝基苯氧化单体的抗菌性，有人从稻壳中分离出可作为大多数革兰氏阴性菌和部分革兰氏阳性菌抗菌剂的 4-羟基苯甲酸和转 4-羟基肉桂酸，还有人则利用稻壳等物质研发出稻铁甲虫生物控制剂。

## 三、稻壳在环保领域的应用

吸附剂是能有效地从气体或液体中吸附其中某些成分的固体物质，一般有以下特点：大的比表面、适宜的孔结构及表面结构；对吸附质有强烈的吸附能力；一般不与吸附质和介质发生化学反应；制造方便，容易再生；有良好的机械强度等。吸附剂可按孔径大小、颗粒形状、化学成分、表面极性分类，如粗孔和细孔吸附剂，粉状、粒状、条状吸附剂，碳质和氧化物吸附剂，极性和非极性吸附剂等。工业上常用的吸附剂有硅胶、活性氧化铝、活性炭、分子筛等，另外还有针对某种组分选择性吸附而研制的吸附材料。

稻壳本身具有多孔结构的特性，再经化学改性，其吸附能力更强。将稻壳燃烧成灰后也可以利用其炭和无定形硅的吸附作用。以稻壳生产吸附剂的方法较多，一般来说，可以分为两大类：一类是以稻壳为原料；另一类是以经高温炭化（如燃烧或发电）后的稻壳灰为原料。

### （一）制取活性炭

活性炭作为一种无机化工产品，同一般的化学产品相比有其独有的特殊性，它是由微晶炭和无定形炭构成，含有数量不等的灰分，是一种黑色的多孔性固体，其最大特点是具有发达的孔隙结构和很大的比表面积及吸附能力。例如，木炭的比表面积一般只有  $100\sim 400m^2/g$ ，而活性炭比表面积高达  $1000\sim 3000m^2/g$ ，因而它对气体、溶液中的有机或无机物质以及胶体颗粒等有很强的吸附能力。由于活性炭作为一种优质吸附剂具有独特的孔隙结构和表面活性官能团，具有足够的化学稳定性、机械强度和耐酸、耐碱、耐热以及不溶于水和有机溶剂、使用失效后容易再生等良好性能，使它在各行各业有着广泛而重要的用途。

我国活性炭的年产量居世界第二位，仅次于美国，但年出口量是世界第一，是活性炭生产大国。目前我国活性炭的原料主要是煤、木屑以及果壳和果核等，随着工业技术

的发展,用稻壳、秸秆等制备活性炭的方法也越来越受到人们的重视。

稻壳生产活性炭的方法有高温水蒸气氧化法、氯化物附活法、碱金属活化剂干馏法等。高温水蒸气氧化法、氯化物附活法制取活性炭的原理及工艺过程参见相关章节,这里仅就碱金属活化剂干馏法制备高比表面积活性炭和利用稻壳灰制取活性炭、白炭黑和高模数硅酸钾的联产工艺加以阐述。

### 1. 稻壳制备高比表面积活性炭

传统方法制得的活性炭的比表面积一般小于  $1000\text{m}^2/\text{g}$ ,利用有机聚合物的碳化及高温活化制得的活性炭纤维的比表面积也只有  $1500\text{m}^2/\text{g}$ ,远不能达到日益发展的环保、电子、医药、化工和军事等领域的需要,故高比表面积活性炭的研制与开发已成为国内外科技工作者研究的热点之一。

以稻壳为原料,采用密闭干馏、高温活化处理(氢氧化钾为活化剂)可制备高比表面积活性炭,其比表面积超过  $3000\text{m}^2/\text{g}$ ,且孔径均一,孔分布较窄,工艺方法如下:

(1) 将稻壳洗净,烘干。

(2) 在一定温度和氮气保护下,对稻壳进行干馏。炭化温度为  $350\sim 450^\circ\text{C}$ ,保护气为普通氮气。

(3) 将炭化物粉碎后与一定质量的氢氧化钾(KOH)活化剂混合,研磨后在  $650\sim 850^\circ\text{C}$ 下活化。

(4) 研磨活化产物,水洗至中性,在  $120^\circ\text{C}$ 下烘干即得产品。

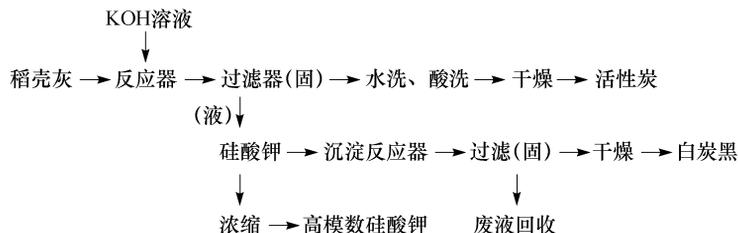
炭化时,温度的高低,升温的快慢都可能会对炭化产物的结构、性能产生影响,但对所制活性炭的性能影响不大。

活化时,升温速度如果太快,导致活化剂与炭化物混合不均匀,不能充分接触。可先在  $400^\circ\text{C}$ 下预处理 30min,再升至活化温度,这种方式制备的活化产物重复性好。

随着活化温度的升高,活化产物比表面积增大。在  $800^\circ\text{C}$ 时,活化产物的比表面积基本达到最大值,当温度超过  $800^\circ\text{C}$ 以后,比表面积略有下降,可见温度对此工艺是最关键性因素之一。

### 2. 用稻壳灰制取活性炭、白炭黑、高模数硅酸钾的联产工艺

利用稻壳灰同时生产活性炭、白炭黑和高模数硅酸钾三种化工产品的联产工艺布置灵活,可根据市场需求,随意切换生产流程,以改变三种产品的产量。工艺过程如下:



稻壳灰的化学组成直接影响三种产品的质量,此外,炭化条件和炭化前的除杂处理也十分重要。

炭化温度应不超过 600℃；稻壳灰与碱反应，需要再加压才能获得良好的 SiO<sub>2</sub> 溶出率，其中稻壳灰与碱的配比决定了硅酸钾模数高低；反应时间对溶出率有影响，应不低于 4h；影响白炭黑产品质量的主要因素有温度、絮凝剂、加酸方式等，一般采用均匀加酸方式、温度不超过 70℃时，所得产品质量较好。此外，若采用二次高温活化，即在较高温度下，对已得活性炭进行高温处理，可大大提高其亚甲蓝吸附值，改进产品质量。

稻壳作为炭化稻壳灰的原料，其中含有少量杂质，除含有纤维素等外，还含有少量的脂类物质。在炭化过程中，大部分有机物可以成为挥发成分而去除，但仍有少量会存在于稻壳灰中，与碱反应时，SiO<sub>2</sub> 被溶出，残余部分为活性炭原料，少量有机物及无机物杂质会影响硅酸钾的色泽以及白炭黑的白度。由于 SiO<sub>2</sub> 被溶出后而形成的微孔会吸附有机物，将导致活性炭的吸附值下降，因此应对稻壳原料进行炭化前处理，一般以 10% 的盐酸 (HCl) 浸洗较为合适。

稻壳灰制备活性炭、白炭黑和高模数硅酸钾的工艺过程中，影响因素较为复杂，为获得理想的结果，应综合考虑各方面因素，以求得最佳效果。

## (二) 制备去污剂

稻壳燃烧后的稻壳灰可用做清洁油污的去污剂。将稻壳灰、三聚磷酸钠、硼砂、烷基芳基磺酸盐按适当比例混合、研磨即成为去污粉。英国有研究者把稻壳灰添加到磨碎的玉米穗轴中制成清洁粉，其清除机器部件油污的效果非常好。

## (三) 制备一次性环保餐具

以稻壳和稻秆中提取的胶黏性淀粉为主要原料可生产一次性可降解餐具。稻壳等经过粉碎、混合、制片、成型、固化、表面喷涂等工序制得的这种新性餐具，在 -20~120℃ 间可保证不渗漏、不变形，具有安全、无毒、可降解、成本低、表面光洁、外形美观的特点，完全可以取代目前广泛应用、造成严重“白色污染”的塑料餐具。这种餐具使用之后易溶于水，无残留物，可做动物饲料，掩埋 3 个月后自然降解成有机肥料，具有很大的市场推广前景。

# 四、稻壳在农业领域的应用

## (一) 制备食用菌培养基

稻壳可替代木屑栽培平菇、金针菇、香菇等食用菌。稻壳中的粗蛋白、粗脂肪、粗纤维、无氮浸出物、粗灰分、水分等含量均优于稻草，且含有抗生素，加之稻壳大小均匀，透气性好，用其作为栽培食用菌的培养料，可使基质氧气充足、培养基中营养充分且易被菌种吸收，从而缩短生产周期。稻壳制备食用菌培养基的方法为：将稻壳用 3%~5% 的石灰水浸泡 24h，捞出后用水冲洗降碱，然后沥干，再与细米糠、石膏粉、蔗糖等混合，即可制成培养基。

## (二) 用做土壤改良剂

稻壳灰是一种很好的土壤改良剂，可保持土壤的疏松性和透气性，对水稻施稻壳灰

有机复合肥可起到壮秆、抗病、抗倒伏以及增产的作用。

稻壳炭（指由稻壳燃烧或热解转换而剩余的碳含量超过 1.5% 的残留物）用来改良秧苗、园艺、果树和菜园的土壤都具有很大优越性，它有助于促进作物加快生长和茁壮成长。适当配上这种稻壳炭，不仅使稻米更加可口，而且还能保持土壤水分，使产量增长 20% 以上，日本及湄公河流域的一些国家都用都用稻壳炭来培育秧苗和蔬菜秧苗。

### （三）制作苗床

农作物育苗时，用中度粉碎的稻壳覆盖苗床（稻壳不能粉碎过细，否则吸水和扩散能力差，易造成夹干层现象，导致水分不均，使出苗率下降），既能节土育苗，还能解决苗床杂草和药害问题（因稻壳中不含草籽，不用封闭灭草）。此外，由于稻壳比土壤的保暖性强，可使苗床温度平均比土壤育苗提高 1.5~2.0℃，使培育出的秧苗根多且长，可避免或减少在运苗过程中的散苗现象。

## 五、稻壳在能源领域的应用

稻壳可燃物达 70% 以上，燃烧时可产生热量 12976.6~15906.8kJ/kg，约为标准煤的一半；稻壳又是可再生的资源，1t 稻壳的价格约为标准煤的 1/6，因而与常规能源（石油、天然气、煤炭）相比，稻壳是一种廉价的可再生能源。对稻壳这一本质的认识，使联合国粮农组织早在 1971 年的报告中就指出：稻壳在可预见的将来，最实际的用途就是作为能源。

### （一）稻壳作燃料

稻壳中含有 50% 的纤维素和木质素的混合物，其挥发分高达 50% 多，因而稻壳的着火温度较煤低得多，最低着火温度只有 340℃，一般在 400℃ 左右即可投入稻壳燃烧，挥发分析出迅速而猛烈。与煤的着火特性相比，稻壳的预热时间短，而燃尽时间却未必比煤短，这是因为稻壳挥发分大部分析出后，所剩下的稻壳半焦燃烧速度缓慢。

稻壳因其良好的燃烧性能，被广泛用做燃料，除民间用于烧水烧饭、烧制砖瓦外，还有工厂用来烧锅炉（需采用专用锅炉），以提供生产所需的热能和蒸汽。

### （二）稻壳生产燃料棒（炭棒）

稻壳的堆积密度小（96~160kg/m<sup>3</sup>），如果加入黏结剂或助燃剂，通过压缩成型制成燃料棒，则能降低运输和贮存成本，方便使用并大大提高其燃烧效率。

#### 1. 燃料棒的生产原理

稻壳细胞中的木质素是具有芳香族特性的结构单体，为丙烷型的立体结构高分子化合物。当温度为 70~110℃ 时，木质素的黏合力开始增加，温度为 200~300℃ 时，会软化、液化，此时加以一定的压力，使其与纤维素紧密黏结并与相邻颗粒互相胶结，经冷却后即可固化成型。

## 2. 燃料棒的加工方法

燃料棒的成型方式主要有螺旋挤压棒状成型、活塞式挤压圆柱状成型、内压环模块状成型三种，相应得到六角柱形、圆柱形、块状的燃料棒产品。无论哪种成型方式，均需固化成型后炭化。燃料棒的生产工艺过程如下：

原料 → 原料干燥 → 挤压成型(燃料棒) → 炭化处理(炭化棒)

## 3. 操作要点

### 1) 原料准备

稻壳在挤压成型前，长度以 10~15mm、径度以 5~10mm 为宜（原料的粒度大小影响成型棒的质量，也影响生产效率和动力消耗）。一般情况下，因稻壳体积小，无需经过粉碎和筛选。进机时原料的含水量应在 6%~20%，含水量过高，在机内压缩时会产生高压水蒸气，导致棒料离机时出现裂缝，太湿的原料事前要经过风干或烘干。

### 2) 原料挤压

用挤压成型机压缩时要注意温度、压力和速度，三者都是压缩成型的关键条件，尤其是温度与压力要配合得当。一般通过控制温度来调节压力，压力不足应增温，压力太大要降温。挤压速度与产品质量优劣也有较大的关系，速度越慢，蒸汽越易排出，从而减少棒料开裂，速度以 10~30s 一根为宜。

### 3) 炭化处理

目前多采用干馏法来进行燃料棒的炭化。方法为：将燃料棒放入直立式干馏器中，密封后间接加热，逐渐升温至 350~500℃，干馏 5~6h，待达到最高温度时，迅速把棒料转移到与空气中的氧隔绝的冷却窑中，消火冷却约 10h 取出，获得成品炭棒。炭化时要注意不能过度，残留有机物不能过多，否则燃烧时会冒烟。

## (三) 稻壳发电

目前，利用稻壳发电主要有蒸汽发电和煤气发电两种方式。所谓蒸汽发电是采用专门可燃烧稻壳的锅炉，借助燃烧所产生的高压蒸汽来驱动汽轮发电机组发电；所谓煤气发电是利用气化技术、分离技术，将稻壳通过煤气发生炉产生煤气，以煤气驱动煤气内燃发动机，带动发电机组发电。这两种发电方式的技术路线与设备各自覆盖了不同的功率范围，稻壳煤气发电功率较小，为 60~350kW，而稻壳蒸汽发电一般为 750~1500kW。从技术上讲，稻壳煤气发电的使用技术较为复杂，保养维修比较频繁，而稻壳蒸汽发电则使用较为简单，发电稳定，但总投资较大。我国近年粮食加工日趋集中，稻谷日处理量在 100~300t 的加工厂越来越多，这种规模的工厂需日处理稻壳 30~100t，如果采用燃烧发电，规模太小，成本较高，因而稻壳煤气发电的方式较适宜我国国情。

稻壳煤气发电的工艺过程如下：

稻壳 → 煤气发生炉 → 煤气冷却净化 → 储气 → 混合空气 → 煤气机 → 煤气发电机

工艺流程示意图如图 1.4 所示。

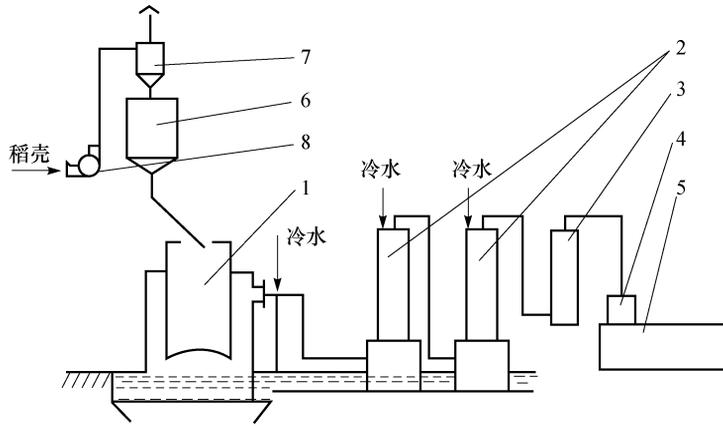


图 1.4 稻壳煤气发电工艺流程示意图

1. 干吸式煤气发生炉；2. 湍流塔；3. 储气罐；4. 空气混合器；  
5. 煤气机；6. 稻壳储罐；7. 旋风分离器；8. 风机

### 1. 煤气发生炉

煤气发生炉的原理如图 1.5 所示。产气过程为：空气自进料口随原料稻壳一起进入，先与炉内热的稻壳接触而被预热，然后进入下面正在燃烧的燃烧层。在此层空气中的氧与稻壳中的碳相作用，生成二氧化碳及少量的一氧化碳（ $C + O_2 = 2CO_2$ ， $C + 1/2O_2 = 2CO$ ），二氧化碳气体向下与炽热的碳层接触而被还原成一氧化碳（ $C + CO_2 = 2CO$ ）。同时在干燥过程中产生的水蒸气也加入反应，分解出一氧化碳和氢气（ $C + H_2O = CO + H_2$ ）。

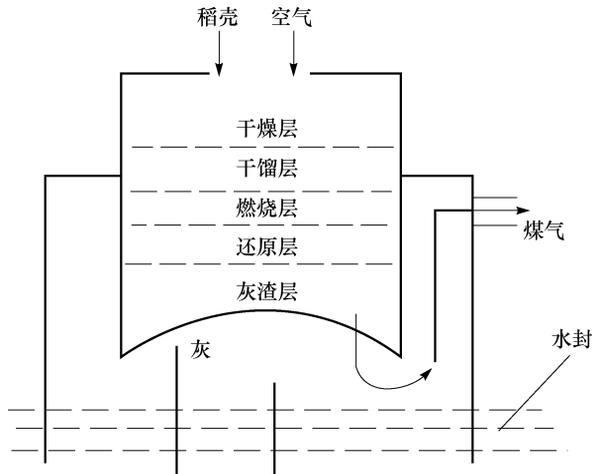


图 1.5 稻壳煤气发生原理图

设备点火时先排干密封水，再用稻草铺于炉底。点燃后均匀撒上稻壳，稻壳即被燃着，鼓风使火燃烧旺盛，继续进料直至加满炉子，开动冷水泵使水封池密封。待煤气质量符合要求时，开动煤气机，产生负压，不断把煤气吸走，并将稻壳不断吸入炉膛，空气也随之进入发生炉内。

## 2. 冷却塔（湍流塔）

冷却塔的作用是将发生炉中出来的煤气从 300℃ 降到 30℃，并除去煤气中所含焦油。煤气由塔下向上运动，冷却水通过装于塔顶的旋转螺旋喷头以 2.5kg/cm<sup>2</sup> 的压力向下喷淋，水与煤气逆流接触，通过湍动的塑料球层使水、气呈最佳接触状态，达到冷却的目的。

## 3. 储气罐

储气罐的作用是使煤气机的进气压力比较稳定，同时利用储气罐中的过滤层使煤气进一步过滤净化。

## 4. 空气混合器

空气混合器的作用是让煤气与空气按一定的比例混合均匀后再进入汽缸。

## 5. 煤气机

煤气机可用普通的柴油机改装而成。因煤气与空气混合后很容易成为爆炸气体，因此必须注意：整个煤气发生装置必须绝对严密，不让空气漏入管道内；减少管道阻力可防止漏气，故冷却和净化装置不应过多；煤气发生装置与煤气机、发电机等不要放在同一房间内；煤气发生装置附近严禁烟火。

稻壳煤气发电机组不仅装置简单、操作方便、易于管理，而且每 2~3kg 稻壳可发 1 度电，燃料费用仅为柴油机的 1/6，具有良好的经济效益，是稻壳利用的一种很好途径。

# 六、稻壳在建材领域的应用

## （一）稻壳加工板材

稻壳板是以稻壳为原料，采用合成树脂为胶黏剂，经混合热压形成的一种板材。具有吸音、隔热、阻燃、保温、抗白蚁、防鼠啃等优良性能，但也存在表面粗糙、边角强度低、易剥落、握钉力差、机械加工困难等不足。因此，一般用做室内墙板、天花板、家具侧板、衬板等。稻壳板的制造工艺简单，原料来源充足，造价低廉，产品适应性强、销路广，因而经济效益明显。

稻壳板的生产工艺有无黏结剂工艺和树脂黏结剂两种。

### 1. 无黏接剂工艺

无黏接剂工艺方法的工艺过程如下：

稻壳 → 粉碎 → 筛选 → 拌酸 → 铺装成形 → 热压 → 冷却 → 整形 → 稻壳板

稻壳表面形状很不规则,要使稻壳颗粒紧密接触而发生反应是很困难的。此外,稻壳中二氧化硅含量高达 20%~25%,使得板材吸收较高比率的水分,最终会引起板材强度下降。如果将稻壳研成粉末状可克服上述困难,稻壳粉末颗粒以 60 目为最佳。

操作要点:粉碎后的稻壳与硫酸(浓度 2%)充分混合(硫酸用量为稻壳质量的 5%~8%),然后置于阳光下干燥。将干燥后的混合物装入所需形状的模具中,用热压机缓慢地压制。在温度约 165℃、压力 6~7MPa 的作用下,可获得密度为 1.1~1.3g/cm<sup>3</sup> 的板材,加热加压时间为 20~25min,温度越高,热压时间越短。温度在 175~200℃时,热压时间需 12~15min。

## 2. 树脂黏接剂工艺

树脂黏接剂工艺方法的工艺过程为

稻壳 → 粉碎 → 筛选 → 加胶 → 搅拌 → 铺装 → 热压 → 冷却 → 整形 → 稻壳板

操作要点:稻壳先进行吸风分离,除去稻壳中的二氧化硅(存在于稻壳表面,形成表面疏水层,对压板极不利),然后粉碎筛选(一般粗细度为 20 目左右)。将稻壳粉与胶黏剂混合搅拌,胶黏剂一般为酚醛树脂或脲醛树脂(我国常用脲醛树脂),用量为稻壳重量的 7%~14%,然后进行干燥。将经过干燥的拌胶稻壳粉装入模具中,在热压机中缓慢压制,所需压力为 8.2MPa,温度 140~145℃,时间为 18~20min。经热压后自模具中脱出,再用平板冷压 24h 即得到所需的稻壳板。

使用树脂作为胶黏剂的主要优点是不需要任何催化剂,而且制成的板材使用寿命长,耐储性好。胶黏剂的性能直接影响到板材质量,而其成本又占稻壳板的一半以上,因此选择和制备性能好、价格低的黏接剂很重要。国外大都采用酚醛树脂作黏接剂。此外,也可用无机物作黏接剂。例如,将 100kg 稻壳与一个含 20kg 硅藻土、60kg 硅酸钠、10kg 氧化锌和 5kg 黄麻纤维的混合物混合,然后装入模具进行热压,可获得具有一定强度的板材。

### (二) 稻壳灰制水泥

稻壳内含有 20% 的无定形硅,因此将稻壳灰与硅酸盐水泥或者石灰混合(稻壳灰中的硅与石灰可高温反应生成硅酸钙水合物),可制成稻壳灰水泥、稻壳灰-石灰无熟料水泥。此外,还有人将稻壳灰作为硅酸盐水泥的代用料,用来配制砂浆和混凝土,以取代部分水泥。

工艺方法:取稻壳灰 50%~90%、石灰或熟石灰 10%~15% 进行混合加工,可以制成表面积大于 1000cm<sup>2</sup>/g 的水泥。

稻壳灰掺入水泥后,可大大改善水泥的性能。主要表现在水泥的早期强度高,且有较好的抗压强度;稻壳灰水泥在酸碱环境中具有良好的耐久性,是食品工业和储藏腐蚀性物质的理想建筑材料。

### （三）稻壳制砖

在制砖泥土中加入适量的稻壳粉，制作的砖坯容易干燥，而且在焙烧过程中很少产生裂纹。这种砖比一般砖重量轻，易于用胶泥结合，不仅具有很高的硬度和抗冲击性能，也具有极好的抗热性和耐冷性。用这种轻质砖作为墙体，能减轻建筑物的重量，提高隔热性能，节约材料，降低工程造价。

工艺方法：在普通砖的黏土中加入粉碎成一定细度的稻壳屑等可燃原料，经焙烧后，可燃原料被烧掉，形成多孔构造，即成稻壳砖。

### （四）炭化稻壳作保温材料

炭化稻壳是稻壳在炭化炉内经过加热至其着火点温度以下，使其不充分燃烧而形成的木炭化物质（黑色闪光的颗粒或颗粒粗粉），具有耐火温度高、绝热保温性能好、吸附能力强的特点。在冶金、铸造业上，采用炭化稻壳覆盖于钢水或铁水表面，可大大减少钢水或铁水辐射、对流、传导的热损失，在保证金属浇铸温度的前提下，可降低金属出炉温度，仅此就可使稻壳的利用价值提高 10 倍以上，经济效益非常显著。此外，炭化稻壳对土壤改良、升高地温、疏松土壤、调节土壤酸碱度、补充土壤中的硅酸盐具有良好的效果，在蔬菜、烟草、花卉培育、污水净化、空气脱臭等生产过程中也有有效的利用。

## 第二节 米糠的利用

米糠是糙米在碾米过程中被碾下的皮层及少量米胚和碎米的混合物，约占稻谷重量的 5%~7%。我国是世界第一的大米生产国，每年的米糠产量达 1500 万 t 以上。米糠营养丰富，除含有糖类、脂肪、蛋白质和维生素外，还含有近 100 种具有各种功能的生物活性因子。因此，国内外米糠的研究开发相当广泛和深入。据不完全统计，迄今为止，以米糠为原料开发出的产品有上百种之多，主要集中在食品、日化和医药三大行业。

### 一、米糠的组成和理化特性

#### （一）米糠的组成与分类

##### 1. 米糠的组成

米糠是糙米碾制过程中的碾下物，它包含了糙米皮层中大部分的果皮、种皮、外胚乳和糊粉层及少量的胚乳。此外，入机糙米中若含有未脱壳的稻谷粒，谷壳将混入米糠中（包括净糙米中混有的少量谷壳）。

米糠数量的多少和各组成部分的比例取决于大米的加工精度（去皮程度）和净糙含谷率。一般来说，大米加工精度越高，粒面留皮越少，米糠数量随之增加，米糠各组成部分的比例也相应随之增加；净糙含谷率越低，谷壳在米糠中的含量也越低。

## 2. 米糠的分类

通常按以下三种方式对米糠进行分类。

### 1) 全脂米糠和无胚米糠

全脂米糠是指未经提取米胚的米糠，而无胚米糠是指提取米胚后剩余的米糠。

### 2) 全脂质米糠、低脂米糠、脱脂米糠

全脂质米糠是指未经提取米糠油的米糠，其含脂量保持米糠固有的含量。低脂米糠是指提取米糠油后的饼粕，其含脂量一般在 7% 左右。脱脂米糠是指经有机溶剂浸出制取米糠油后的饼粕，其含脂量一般在 1% 以下。

### 3) 精糠和精白米糠

稻米的加工精度高低，直接反映米粒的碾磨深度。加工特等米以上的高精度大米时，多采用多机碾白、分层碾磨工艺，因而各道米机排出的米糠有所不同。所谓精糠是指头道或二道米机碾下的米糠，其碾磨深度一般碾至米粒的外胚乳或糊粉层，业内习惯称米糠。所谓精白米糠是指二道或三道、四道米机碾下的米糠，其碾磨深度一般已深及糊粉层或糊粉层内侧的淀粉细胞，业内习惯称白糠。

米糠和精白米糠的主要特点是：前者含脂质高，后者含脂质低，但蛋白含量高。因此，在深度开发上，前者宜用来制取米糠油及其油品与饼粕的综合利用，开发制取生化制品，提取功能食品因子。后者应用于开发以米糠蛋白为主的营养食品和功能性食品，提取功能食品因子。

美国将米糠分为食品级米糠和饲料级米糠两种。食品级米糠较为纯净，含稻谷加工的其他副产品及外来杂质较少，而饲料级米糠通常含有稻壳、尘土、碎米等。

## (二) 米糠的理化特性

### 1. 米糠的物理特性

碾米机排出的米糠，大部分是由果皮、种皮和糊粉层的碎片以及胚乳淀粉和胚组成。这些成分的粒度不同，能通过 100 目筛孔的一般称为糠粉。米糠的粒度与碾白方式有关，与碾白道数没有明显关系。擦离式碾米机生产的米糠，其粒度比碾削式碾米机生产的米糠要大。经湿热处理（气蒸 3min 后快速干燥和冷却）后的稳定化米糠，其颗粒产生团聚作用，粒度有所增加。此外，蒸谷米的米糠外观比普通米的米糠扁平且略大些。

米糠的容重为 0.2~0.4kg/L，体积质量为 272~275kg/m<sup>3</sup>，酸价为 3~10mg KOH/g，静止角在稻谷和小米静止角之间，一般为 38°。米糠吸水性强，具有吸湿和散湿的性质。新鲜的米糠呈黄色，呈鳞片状的不规则结构，具有米香味，

### 2. 米糠的化学成分与营养特性

米糠的化学成分随稻谷品种和成品米精度的不同而有较大差异，一般变化范围见表 1.6。

表 1.6 米糠的化学成分

单位: %

成分	粗脂肪	粗蛋白	粗纤维	无氮浸出物	灰分	水分
含量	15~20	12~16	6~8	35~41	8~10	10~14

一般情况下, 擦离碾白的米糠, 其脂肪含量要高于碾削碾白的米糠。随着碾白道数的增多, 米糠中无氮浸出物逐渐增加, 而蛋白质、脂肪、纤维素、灰分却逐渐减少, 见表 1.7。

表 1.7 不同碾白道数的米糠化学组成

碾白道数	第一道砂辊 (0~3) <sup>①</sup>	第一道砂辊 (3~6) <sup>①</sup>	第一道砂辊 (6~9) <sup>①</sup>	第一道砂辊 (9~10) <sup>①</sup>
蛋白质/%	17.03	17.63	16.97	16.74
脂肪/%	17.65	17.11	16.45	14.23
纤维素/%	10.51	10.73	5.72	5.67
灰分/%	9.82	9.37	8.35	7.49
无氮浸出物/%	45.0	45.2	52.5	55.9

① 括号内数字为碾减率。

米糠蛋白质中, 清蛋白约占 37%, 球蛋白约占 36%, 谷蛋白约占 22%, 醇溶蛋白约占 5%。米糠蛋白中氨基酸含量如表 1.8 所示。

表 1.8 米糠蛋白中氨基酸含量

单位: g/16.8g (氮)

氨基酸	含量	氨基酸	含量	氨基酸	含量
丙氨酸	7.1	异亮氨酸	4.9	苏氨酸	3.3
精氨酸	6.1	亮氨酸	9.2	色氨酸	1.4
天冬氨酸	9.6	赖氨酸	4.3	酪氨酸	5.0
胱氨酸	1.2	蛋氨酸	2.7	缬氨酸	5.6
谷氨酸	16.8	苯丙氨酸	6.1	氨	3.0
甘氨酸	4.1	脯氨酸	5.2	—	—
组氨酸	1.4	丝氨酸	5.2	—	—

米糠中脂肪的含量较高, 约为 20%, 是我国仅次于大豆的植物油资源, 所以米糠常用于制油。米糠脂肪的主要成分为中性脂质及磷脂, 此外还有一定的糖脂。中性脂质以甘三脂为主, 磷脂中含有 8 种物质, 其中卵磷脂、脑磷脂及肌醇磷脂含量最多。

米糠中无氮浸出物的大部分为纤维素和半纤维素, 含量分别为 8.7%~11.4% 和 9.6%~12.8%, 半纤维素分为水溶性和碱溶性两种, 米糠中水溶性半纤维素很少, 主要为碱溶性半纤维素。

米糠中矿物质含量受品种、土壤条件、生长环境及加工条件等影响而有所差异。米糠中矿物质以磷含量最多, 其次为钾、镁、硒等。米糠中的磷存在于植酸、核酸和一些无机磷中, 其中植酸中的磷占米糠总量的 89%。米糠中矿物质含量见表 1.9。