

木炭窑废气的 回收和利用

張景榜 許为快 合編

輕工業出版社

木炭窑廢气的回收和利用

許張 为景 快榜 合編

輕工业出版社版

1959年·北京

内 容 简 介

木炭生产在我国有悠久的历史，但对木炭窑废气的回收和利用还是一門新課題。在旧中国由於窑工受压迫，又加技术条件落后，根本没人考虑这一問題。解放以来，尤其在大跃进当中，国家对木材的綜合利用特別加以重視之后，各地創造了很多宝贵經驗，江西省曾創造了在木炭窑废气中回收制取大量貴重化工原料的經驗，这一經驗是值得在全国推广的。

本書特介紹了在我国大力开展木炭窑废气回收的重大意义，并詳細介紹了木炭窑废气的用途，以及回收中的工艺操作及簡易設備等等，很适合我国南方各省山区中的人民公社从事木炭生产时的参考，也可供一般林产化工技术人員和木炭厂的工作人員与窑工参考。

木炭窑废气的回收和利用

許 为 快 合 編
張 景 榜

輕工业出版社出版

(北京山農安門內白雲路)

北京市書刊出版登記證出字第099号

輕工业出版社印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行

各地新华書店經銷

787×1092毫米1/32×1.12 印張25.000字

1959年12月第1版

1959年12月北京第1次印刷 印數：1—1,500

統一書号：15042-912 定价：(10) 0.28元

目 錄

第一章	概論.....	(4)
第二章	木炭窑廢气的用途.....	(6)
第三章	大力开展木炭窑廢气回收的意义.....	(9)
第四章	木炭窑廢气回收的工艺和設備.....	(12)
第五章	醋石土法加工制造醋酸鈉和醋酸.....	(31)

第一章 概 論

木炭窑在燒炭时不断排出濃烟，一般人称为窑气。以往，木炭窑一般都以木炭作为唯一产品，不經營其他副产物。是以窑气不加利用，这样，有时也就被称为廢气。

生产木炭的历史，很悠久，大約已有几千年。但是窑气的利用，却是近百年来事。窑气最先用来点灯，作燃料。到了十九世紀末叶，由于技术的进步，分析化学的发展，窑气的成分逐渐被人们探悉，从这里面可以回收很多有用的化工产品。于是，窑气遂受到重視，并开始回收加工，从而也就把木炭工业引上了综合利用的道路。

炭窑上回收廢气，在初期，设备都很简单，回收率也不够高。当时受技术水平的限制，是一个因素，另一个原因还在于：为了便于砍伐和运输原木，木炭窑多設在高山深处，交通一般都很不方便，而且过一定时间之后，随着炭窑附近原木的砍伐程度，大約是三个季度到一年左右，窑址就得迁徙，流动性比较大，这样，在炭窑上設立复杂和庞大的回收设备，既不相宜，也有困难。因此，炭窑虽然开始了综合利用，但是在当时基本上仍是以經營木炭为主。

有机化学工业的发展，給炭窑廢气的利用带来了很大的促进作用。特别是在有机工业蓬勃发展，面醋酸和甲醇的直接合成生产方法尚未問世之前，这些化学原料都直接来源于窑气的回收。在这样要求之下，以往木炭生产时偶或附带經營一些副产品的局面，已远远无法适应客观的需要，这样不仅窑气沒有充分利用，而且为木炭的产量所左右。往后随着科学的进展，

木炭燒成的理論比以往多一些，也充實了一些，于是就出現了以取得窑氣為主，而木炭為輔的木材干餾工業。大規模地從木材熱裂過程中生產有關的化工原料，有目的地提高這些產品的收得率，使木炭以外的產品在整個價值中一躍占有主要的地位。由於科學不斷的發展，有關木炭副產品的生產技術也被充實為具有工業內容的一門單獨學科——木材熱解化學。

第一次世界大戰時期，醋酸等化工原料甚感缺乏，因此大大刺激了木材干餾工業的發展，當時真可謂盛極一時。但是，大戰結束後不久，由於有機化學直接合成的興起，特別是醋酸、甲醇用合成方法的生產開始之後，木材干餾工業遂遭到了很大的打擊。一來用木材生產以上幾種化工產品，價格嫌高；二來耗費了林業資源。於是木材干餾工業便呈現了冷落的傾向。

木材干餾工業要發展，就必須先解決上述的矛盾和障礙。在工業和日常生活中，或多或少有一些廢木，例如煤礦礦井中的廢坑木，森林地區的不成材木料，以往多做為柴薪之用。在量少的地方，問題還不大；但是，在量多而且集中的地方，就有点可惜和顯得不合理了。利用這些材料，在附近開辦木材干餾廠，就很有條件，木材干餾工業就在這樣新的情況下又恢復了起來。不僅克服了矛盾，而且，相應地還作到了物盡其用。

醋酸甲醇等化工原料，其來源在這樣的情況下，一直也就依靠兩個方面：直接合成和木材熱解。雖然各個所占的比重，隨各個國家具體條件而定，但是，從木材熱解得來却一直是個不可忽視的源泉。

木炭工業是木材熱解之一。我國每年木炭產量很大，約有幾千萬噸。木炭以往多用於日常生活方面。去年，隨著煉鋼運動的開展，木炭在工業上顯出了巨大的作用，產量更是突飛猛

進。在這一新的局面下，就給如何綜合利用木材資源提出了一個新的任務。我們今天不是為提取醋酸等化工原料而燒炭，正相反不管利用不利用副產品，木炭總歸要燒。這樣，開展或不開展窖氣回收，不影響木炭原有的產量。而在大量副產品有用的化工原料可資利用的面前，為了滿足國家建設的需要我們有必要進行回收，以期合理地利用這些有用的資源。這樣，自木材生產有機化學產品，在我國是具有巨大意義的了。

第二章 木炭窖廢氣的用途

炭窖廢氣的成分，豐富而複雜，大大小小不下180多種。若從外觀形態區分，窖氣可以分為可凝縮的氣體和不可凝縮的氣體。也就是說，通過一般冷凝方法可以凝縮為液體和不能凝縮為液體的兩大部分。前者稱木餾液，後者稱木煤氣。木煤氣的主要成分是 CO_2 （二氧化碳）、 CO （一氧化碳）、 CH_4 （甲烷，也稱沼氣）、 C_2H_4 （乙烯）、 H_2 （氫氣）等。木餾液的成分，從化學組成上看，可以區分為八大項：有機酸、醇、醚、醛、酯、酚和他的酯、內酯、炭水化合物。從外形上來說，則分為木醋液和木焦油。前者主要成分是水、醋酸、甲醇和丙酮，後者主要為輕油、重油、瀝青和酚。

由於成分複雜、多樣，是以在窖氣的化學組成中，難免有些成分占的比重很少。因此，窖氣的利用，實際上只考慮那些量比較多的主要成分。就總的方面說，主要是木醋液、木焦油和木煤氣的利用。

組成木煤氣的幾種成分中，除了 CO_2 以外，其他的都能燃燒，可以用做燃料。古代利用木煤氣點燈，也就是這個道

理。近代可作为动力，或者用来发电。不过，实际上除木材干馏工厂加以利用外，山上的炭窑对木煤气都不加利用，而讓之散逸空中。其原因第一是，山上柴薪很多，而且方便，燒窑时又不需要柴火，不象干馏厂要把木煤气用作加热燃料。第二，窑工燒炭的技术，一般都是代代相傳下来的。假如要对木煤气加以利用，那么，在工艺条件上必要的改变（例如空气進气量的控制和对炭化过程的影响等問題）可能对窑工产生困难，引起生产上的損失。而且对土窑，現在这方面的經驗也还不多。第三，山上炭窑很分散，木煤气量不多，而且炭窑是間隙操作，木煤气产量断断续續，使用不便。第四，若压缩或做为动力，則在山上安置这样的設備又有困难。因此，一般炭窑对木煤气就不加利用。

木醋液的主要成分是醋酸、甲醇、丙酮。木焦油則含瀝青及芳香族化合物等。他們在工业上用途都很广，而且还都是很重要的化工原料之一。在窑气的整个組成中，除水外醋酸占的比重最大，因此，在回收上它是主要的对象。

廢气冷凝下来的木醋液，含有大量水份，醋酸含量仅約 5~10% 左右。适宜于設置在山上的設備，很难把木醋液中的醋酸和水分开。这样，要提炼木醋液，就得把含有大量水分的木醋液运下山来加工。但这样做，很不經濟。因此，在山上为了把木醋液的水分去掉，往往就把木醋液制成醋石（醋酸鈣）或其他醋酸盐，然后再运下山進行進一步的加工，制成醋酸，或冰醋酸、醋酐、丙酮和各种醋酸盐。

醋酸在有机化学工业上，可以說是基本原料之一。除了广泛用作有机溶剂之外，更重要的是自醋酸加工可以制造出一系列衍生物，应用于化学工业上。例如与各种不同醇类化合就可以生成各不相同的醋酸酯。醋酸酯一般都是很有用的有机溶

剂，大量使用在油漆工业等各方面；其次，各种醋酸酯都带有一定的特殊味道，因而也可作为香料，例如人造香蕉油，实际上也就是醋酸戊酯。

醋酸在染料工业上，也是制造各种染料的基本原料之一。

醋酸的另—重要用途，是制成冰醋酸和醋酐。这两种东西用途很广，除了制造醋酸纤维外，在医药工业上也是一项重要原料。醋酸纤维是塑料原料，制成的塑料俗称赛璐珞，可以制造电影胶片片基和压制各种日用品。在性质上和硝酸纤维比较，有一项最主要差别，那就是醋酸纤维不燃，而后者易燃，有危险性。因此，自从冰醋酸等工业发展之后，早期的硝酸纤维制成的影片片基，今天已大部分为醋酸纤维所取代。

醋酸或醋石加热分解，可以制造丙酮。丙酮是主要有溶剂之一，大量使用于喷漆工业上用来溶化醋酸纤维及硝酸纤维。在医药工业方面，丙酮也是一项很有用原料，例如制造氯仿（一种用途很广的麻醉剂）和制造索弗拿（一种安眠药）。在染料工业上，丙酮也是主要原料之一，可以制造多种染料和染料中间体。丙酮的用途是，除了在以上所列的几项工业外，在近代的塑料工业中，它还可以与甲醇合成一种透明塑料——甲基丙烯酸甲酯，商品名称为有机玻璃，是航空工业上一项主要材料。

甲醇，俗称木精。也是有机化学基本原料之一。广泛用于医药、染料、塑料以及其它各个方面。甲醇可以制成甲醛及尿素，而这些东西又是塑料工业的基本原料。甲醇与水杨酸结合可制成水杨酸甲酯，也称人造冬青油，既是医药用品也是香料。此外，甲醇本身可作为燃料，而且也是很好的防冻剂。

木焦油的主要成分是沥青，其次是芳香族化合物。木焦油经过加工，可制成抗聚性木焦油，作合成橡胶阻聚剂和重裂化汽油阻氧剂；制成本酊油（一种非常有价值的化工药剂，如可

制防腐劑、消毒劑)；制成中油，中油經過脫酚和除去不飽和烴之後，可作橡膠溶劑及代輕質柴油作燃料；制成輕油，輕油經裂化後可制成汽油；最後，木瀝青加工，還可制成混凝土增塑劑，離子交換劑以及鋪設馬路等等。

炭窑廢氣中的180多種化學組成，這裡我們擇要地路述了其中幾項主要成分和它們的主要用途。在此介紹的雖然不多，但是也足以看出：它們都是有機化學工業上很主要的原料，而且用途是極其重要而廣泛的。從此可以肯定，炭窑廢氣實際上不應是廢氣，而是一項很有用的氣體。

第三章 大力開展木炭窑廢氣 回收的意義

我國木炭產量以往就很大，自從去年大搞鋼鐵之後，產量益加猛增。這樣，相應產生的大量副產品就為化學工業提供了一個豐富而廣闊的原料來源。從用途上看，炭窑廢氣在工業上具有不可低估的地位。這樣一些豐富的副產品就不應等閑視之了。

物盡其用，把廢物變成寶，是多快好省地建設社會主義方針的具體內容。而充分利用這些副產品，實際上就是對以上方針的具體貫徹。資源的綜合利用，是辦工業應該考慮的問題。資源綜合利用得好，不僅可以增加財富，降低成本，而且還可促進工業的全面發展。

我國山區炭窑的生產，基本上都還是以木炭作為主要經營對象。其發展隨木炭的需要量而轉移。雖然，大量發展木炭生產和綠化山區並不矛盾，因為綠化也是為了建設，為了生產。不過，

处在对木炭迫切大量需要的现实面前，需要有计划地砍伐一些杂木来烧炭，因而木炭工业也就有它一定的存在地位。木材既然来之不易，我们就更有必要充分利用其副产品，来提高木材的使用价值。因此，在扩大木炭生产的同时，充分开展副产品窑气的回收利用，有一定的必要性。此其一。

其次，人民公社建立之后，工农业同时并举。在人民公社中大办工业，不仅可以巩固人民公社，而且可以有力地促使集体所有制向全民所有制过渡，也是加速社会主义建设的重要措施之一。人民公社大办工业，特别是在我国南方各省山区中的人民公社大办工业，炭窑废气的回收和利用应该列为必办工业之一。一般来说，炭窑多属公社经营，也适合公社经营，既是副业，又是工业。在炭窑的原有基础上开展窑气回收，也就是为公社办工业增添了新的项目。

再其次，化学工业在国民经济部门中，是重要方面之一。今后，化学工业在我国将有快速发展，特别是有机合成工业，例如塑料等等。窑气的成分和用途，我们在上面已经提及，它是有机化学工业基本原料的来源之一。制此，为了配合化学工业的发展，窑气的回收和利用与化学工业的发展有密切关系。有机化学工业，以往在我国基础较比薄弱，特别是在合成工业方面更差。从窑气中来的几种产品，在工业发达的国家已大部分用合成方法进行生产，但在我国却还仅在开端。用合成方法生产醋酸、甲醇等产品，虽然今后是我们发展的方向，但是在目前情况下，远水救不得近火。一方面是用合成方法生产还满足不了需要；而另一方面在木炭工业上，却有很大一笔财富没有利用。我们没有理由不从综合利用资源的角度出发，迅速考虑木炭窑废气的利用。

最后，开展木炭窑废气回收，不仅促进了工业，而且在经

济收益上好处很大。以江西省贵谿县一带的炭窑为例，每次出炭1,500斤的炭窑，若开展回收，每窑次可收得醋石120斤，全年折合9,600斤。仅木醋液一項，每年对窑上工人，可以增加收入640元，并还可为国家增加积累939元。在产值方面，較原来仅生产木炭时，約增加80%。其具体情况，茲作分析如下：

每百斤醋石售价（最高22元，最低16元）	18.00元
每百斤醋石成本	9.05元
計开：石灰44斤	0.88元
窑气（补贴烧炭工）	1.00元
工人工資（3.7个工）	5.00元
工具設備折旧費	0.67元
運費（窑上到交貨地点，按15里計算）	0.87元
稅	0.63元

相抵：国家积累 $18 - 9.05 + 0.63 = 9.58$ 元

工人收入 $0.8 + 5.00 + 0.87 = 6.67$ 元

我国每年木炭产量，若以2,000万吨計，如果全部开展回收，不仅能增加大量化工产品，而且經过加工，还可为国家积累五十亿元财富，从而也大大繁荣了山区經濟。

因而开展窑气回收和利用在經濟方面的意义是巨大的。另一方面，我們可以采用土法上马，用就地取材的簡易設備进行生产，这就为窑气回收的普遍推广提供了可能性，大大加速了这一工作的开展。

总的來說，綜合利用資源，充分回收和利用炭窑廢气，是有百利而无一害的。对国家的建設有極大好处，因此值得提倡。

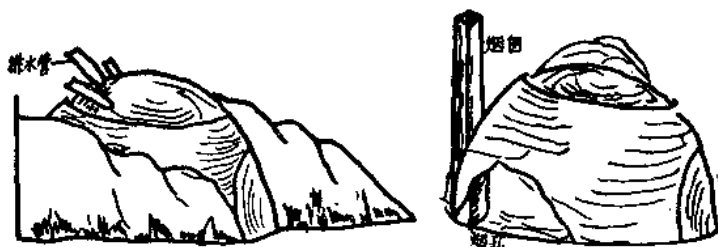
第四章 木炭窑废气回收的工艺和设备

木炭和窑的种类

木炭的种类很多，主要有黑炭、白炭、青炭、烏鋼炭等几种。其区别在于木材的种类、不同燒炭的工艺过程和不同形式的炭窑。黑炭質疏，不耐燒；白炭、青炭、烏鋼炭質密而硬，燒时还会发出鏗鏘的金属声音，并且耐用。但是在木炭收得率方面，約比黑炭低30%。黑炭在工艺过程中，~~并~~經過精炼阶段，同时是用窑內熄火法。即木材在窑內燒至一定程度后封閉窑門，停止進风，使木炭在窑內自行悶熄。其余几种炭，則均在窑內經過高溫精炼阶段，而且都在窑外熄火。即木材燒至一定程度后，从窑內耙出，用木炭末和黃泥粉混和复盖，将火熄掉。

木炭窑根据长期沿用的习惯，有三种形式：圓窑（农民叫土窑）、菱角窑和长方形窑（又名改良窑）。在江西一带，菱角窑使用得較少，而以圓窑及长方形窑为多。圓窑燒黑炭，长形窑一般則燒白炭、青炭、烏鋼炭。在这三种窑中，长方形窑最好，它不仅可燒白炭，还可燒黑炭；同时，装柴方便，点火容易。从回收廢气來說，由于烟孔出烟較集中，也易回收。

建圓窑，一般在山坡上，沿山坡地形挖一个坑。除了窑門前面要求有較平坦的地形外，其余各面均傍山坡地形砌筑。根据当地窑工习惯，排气位置有两种格式：一种是烟孔設在窑頂，另一种則烟孔設在炭窑下部，然后再經小烟囱排出（見图1）。这样，在安装回收設備就有所不同。烟孔安設位置的不同，是否会影响木炭質量，对此尚未有什么发现。



甲、排烟孔在顶部的圆窑

乙、排烟孔在底部的圆窑

图1 圆窑

长方形窑的砌筑，在位置要求上和圆窑不同。它不象圆窑在山坡上挖坑，然后以坑壁做为窑牆，它是在山坡較平坦的地面上砌筑。因为在窑的侧面（长形的一边）开有3~4个出炭門，这样在该侧平坦的地方就要求大一些，以便木炭自窑內耙出后在该处熄火。

窑的容量可大可小，根据江西一带山区情况，长形窑每次大約可出炭1,500~2,000斤，圆窑每次的出炭500~800斤，但也有达2,500斤的。

燒白炭、青炭、烏鋼炭，工艺上完全相同；所不同的是木材的种类。白炭用一般硬木，有些和黑炭所用的一样；青炭用櫟木；烏鋼炭則用烏鋼树。烏鋼树产量不多，而且多在石壁上。因此在产量上和以上几种比較，占的比重最小，且价格最高。

窑气的来源

木材的組成，从化学元素的角度上来看，基本上是炭、氫、氧三种。由这三种元素組成各种不同的化合物，再結合而成为木材。

把木柴中各种化合物，通过一部分木柴本身燃燒的热或外

来的热進行分解，將氫氧等成分作為窑氣趕掉，而把炭素作為木炭留下來，這種目的，也就是燒炭的基本原理和窑氣生成的原因。

在實際的燒炭過程中，由於化學動力學的動平衡，以及不同的操作方法，上述的想法，僅僅是個理想。木柴中這些化合物不是都完全分解的，例如黑炭生成時的分解程度就比白炭差些，不是分解得干干淨淨的；其次，看這些分解出來的東西，其成分有很多還是碳和氫氧組合的。這些東西由於窑內溫度高，或者本身就是氣體，遂匯合成窑氣而排出窑外。因此，在實際燒炭中，木柴中一部分炭素轉為窑氣。從窑氣的成分上看，他們也不僅僅是只包含氫、氧元素，而是有許多不同比例的與炭素結合的化合物。

木柴中三個元素，組成各不相同的化合物，在種類上很複雜。因而由複雜的化合物分解而成的窑氣，在成分上就更複雜了。

在燒炭的過程里，木柴中的某些成分轉變為窑氣里的另一些成分，相互之間有一定的連系性和規律性。例如醋酸，主要就是來源於木材中的乙酰基（ CH_3CO ）；甲醇，來源於木材中的甲氧基（ CH_3O ）；焦油，可溶性的來源於木材中的碳水化合物；沉淀性的則來源於木材中的木質素。至於丙酮，蘇聯科學家曾在真空熱解的實驗中沒有發現丙酮生成。這樣，窑氣中丙酮的來源，應該說是窑內二次反應的生成物。

二次反應的意義是，木材初次分解和生成出來的化合物，由於窑內存在着某些適宜的物理條件，例如高溫 and 催化劑（熾熱的本炭），這些化合物又進行了反應。這樣的反應就稱二次反應，這樣反應的產物則稱二次反應產物。

廢氣中丙酮來源於窑內的醋酸蒸汽。窑內在 400°C 左右以及

有催化剂存在的情况下，醋酸分解生产丙酮的现象甚为显著。

窑内的二次反应，除了醋酸分解生成丙酮外，二次反应中也有从其他成分生成醋酸的迹象。甲醇在二次反应上，有分解为CO及H₂的倾向。二次反应对于焦油，则促使它分解为不凝缩的气体。

据科学家探悉，窑气是木材热解时一次及二次反应里产生的各种化合物，在高温下的气体混合物。冷凝下来的液体成分一般是：醋酸5~10%，甲醇1.5~3%，丙酮0.1~0.5%。

回收的路线

收集气体，方式很多。可以用液体和固体吸收，也可以用机械的压缩和冷凝，使气体凝为固体和液体。具体采用哪种方法最适宜，决定于设备和投资，经济效果和技术的可行性。

气的成分，前面已经叙述过。除了木煤气我们暂不利用，不去谈之外，木馏液的主要成分是水、醋酸、甲醇、丙酮和焦油。这些东西，它们都有这样一个特性：在常温常压下，除了沉淀性焦油是胶体外，其余的都是液体。根据这一性质，我们对于在窑内受了高温变为气态的窑气，就可以单独用致冷的办法把它们冷凝下来，恢复它在常温、常压下的状态，从而进行收集。

冷凝有各种各样的方式。不同的冷凝设备（如结构和材料），以及致冷剂，都会影响回收率的高低。良好的冷凝设备所应用的材料，导热系数应该是大的；良好的致冷剂，温度应该低而且具有大的吸热能力。在实际应用当中，我们不仅仅应考虑这一因素，而且还要考虑其他的客观因素。炭窑多位于荒僻山区，而木炭工业的规模又不会大，这就要求我们采用简单的技术和设备，以及采用投资少的冷凝方法。根据这一原则，对于致

冷劑我們便選擇了自然空氣或水。冷凝設備的原材料，我們採用了山上的毛竹，其具體情況將在下節里介紹。用這樣的方法，實際證明了很適合多快好省的原則。

回收下來的木醋酸，絕大部分是水，醋酸只占到5~10%。為了減少運輸量，應該把水分在山上排除掉，而把醋酸等留下來。在這裡我們採用了化學的方法：向木醋酸中加入石灰中和，使其中的醋酸與石灰結合，變為溶解度很小的醋石。加熱蒸發水分時，醋石隨液體而濃縮，變為固體，並將其炒干。最終我們保留下有效的醋酸成分。假如不中和就直接把木醋酸加熱蒸發，那麼醋酸跟水分一起跑掉，最終將一無所獲。

木醋酸中和後除去水分，可以用真空蒸發或者開口（常壓）蒸發。前者效率高，但設備複雜，投資大；後者效率雖較低，但技術及設備簡單，用幾口普通煮飯的鍋就解決問題，因此比較適合於目前炭窑的條件。

蒸發出來的水分，含有甲醇及丙酮等成分。這些東西，目前炭窑一般尚未加以利用，而在濃縮木醋酸時，隨水分跑掉。所以這樣，主要是因為在窑上進行這一工作還有一定困難。要加添很多設備，首先是當木醋酸蒸餾時，出來的氣體要有較好的設備進行冷凝，才能較完整地回收甲醇、丙酮。其次，也就是分餾塔的問題，有這樣的設備才能將甲醇、丙酮和水分分開。在工藝方面，要求有大量的冷水。對炭窑來說，有時這也是一個很大的問題。因此，除了前幾年在廣東省龍門縣民益醋酸廠見到這種設備外，一般還尚未普及。下一節里，我們只先著重介紹開口鍋濃縮的生產工藝，至於上述的一種方式，俟適合山區的蒸餾設備技術成熟後，再行補充。

總的來說，把熱的窑氣冷卻凝成固體或液體，再將其中水分就地去掉，只留下有用的成分做為商品。這個過程就是炭窑