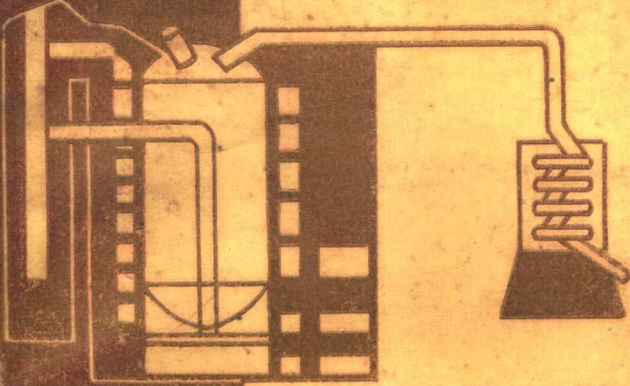




谷壳的综合利用

(干馏部分)

贵州省粮食厅科学研究所编写

贵州人民出版社

谷壳的综合利用

(干餾部分)

貴州省糧食厅科学研究所編写

貴州人民出版社

1960年3月·貴阳

谷壳的综合利用

(干 留 部 分)

贵州省粮食厅科学研究所编写

*

贵州人民出版社出版

(贵阳市延安中路3号)

(贵州省书刊出版业营业许可证出字第1号)

贵州省新华书店发行 各地新华书店经售

贵州人民印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 印张: 2 号 字数: 51,000

1960年3月第1版

1960年3月第1次印刷

印数: 00,001—3,140册

统一书号: 15115 · 98

定 价: (9) 五 角 (1275)

前 言

谷壳综合利用是一門新的科学。对谷壳进行干餾，可以得到固态的糠炭、液态的混合液和气态的糠煤气。混合液經過分餾，可以得到多种宝贵的化工产品；糠炭可以制取活性炭和作为玻璃原料；糠煤气可以用作燃料。综合利用谷壳，有极大的经济价值。

我省黔西等地进行了谷壳综合利用的試驗，获得很大的成績，在这个基础上建立了谷壳干餾厂，生产了十多种产品，仅以分餾混合液和利用糠炭得到的产品計算，每万斤谷壳就获得純利1200元。以此推算，我省約年产18亿斤谷壳，如全部利用起来，就可为国家創造大量財富，积累2亿余元的資金。

目前，我省各地正在大力开展谷壳综合利用的群众运动，从谷壳中提取各种化工产品，以及利用谷壳酿酒、熬糖，粉碎做飼料、做燃料、肥料等。为了更好地协助各地开展这一运动，我們搜集和整理了省内外关于谷壳干餾技术的部分資料，編写成这本小册子，供各地参考。由于我們的水平所限，錯誤之处在所难免。望讀者批評指正。

編 者

1960年2月

目 录

前 言

第一章 概述	(1)
第一节 谷壳的化学成分	(1)
第二节 谷壳干馏	(2)
第二章 各种干馏炉的构造及操作	(5)
第一节 内燃式干馏炉	(5)
第二节 外燃式干馏炉	(10)
第三节 操作中应注意的事项	(16)
第三章 糠醋液的加工	(17)
第一节 分馏概述	(17)
第二节 糠醋液中主要物质的性质	(17)
第三节 分馏设备	(19)
第四节 甲醇、丙酮的提取	(21)
第五节 醋石的制取	(22)
第六节 糠醛的提取	(23)
第七节 用糠醋液制造醋酸铜	(24)
第八节 糠醋液分馏产品的复制	(27)
第四章 糠焦油的加工	(30)
第一节 概述	(30)
第二节 脱水和第一、二次蒸馏	(31)
第三节 中性油的提取, 羧酸钙和羧酸的制取	(32)
第四节 酚油的提取	(34)

第五章 糠炭和糠煤气的利用 (35)

第一节 糠炭的成分 (35)

第二节 用糠炭制活性炭 (35)

第三节 用糠炭制玻璃 (36)

第四节 用糠炭制水玻璃 (39)

第五节 用糠炭制氟硅酸钠 (41)

第六节 用稀水玻璃制硅胶 (42)

第七节 糠煤气的利用 (43)

附录: 一、用谷壳制硅酸肥料 (45)

二、用谷壳熬糖 (46)

第六章 干餾产品的檢驗方法 (46)

第一节 甲醇的分析 (46)

第二节 醋酸含量的測定 (48)

第三节 醋石的分析 (50)

第四节 糠醛的分析 (53)

第五节 酚油中酚值的測定 (55)

第六节 丙酮的分析 (57)

第七节 甲醛的分析 (58)

第八节 活性炭的測定 (60)

第九节 水玻璃的分析 (61)

第十节 醋酸鈉的分析 (63)

第十一节 輕油和中油的測定 (65)

第十二节 瀝青的測定 (67)

第一章 概 述

第一节 谷壳的化学成分

将稻谷加工成大米时，可以得到约占稻谷重量20%左右的谷壳。过去，我省各地都把谷壳当作燃料或肥料。其实，谷壳是一种极为有用的廉价的化工原料，从谷壳里可以提取很多宝贵的化学产品来支援社会主义建设。

根据国内和国外的有关文献记载，谷壳的化学成分如下：

水分：9~11%；

纤维素：20~36%；

木质素：20~24%；

含氮量：0.2~0.5%；

粗脂肪：0.4~0.8%；

多缩戊糖：16~20%；

糠醛：11.4%左右（绝对干稻谷的含量）；

淀粉：5.7%；

灰分：11~23%。

谷壳燃烧后，其灰烬的化学成分是：

二氧化硅：95%；

氧化钙：0.25%；

氧化镁：0.25%；

氧化钾：1.0%；

二氧化硫：1.0%；

五氧化二磷：0.3%。

从上面所列的化学成分中，可以看出谷壳內含有大量的纖維素、木質素及較多的灰分，而灰分中絕大部分又是二氧化硅。这就說明，如果谷壳以其原来状态存在，就不能直接从中提取化学产品。同时，又由于谷壳的体积很大，并含有多量的二氧化硅和水分（包括化合水与游离水），因而也減低了谷壳的普通燃烧价值。因此，綜合利用谷壳，必須从除去其中的水分，并使其中的有机物質（纖維素、木質素）分解着手。要达到这个目的，最好的办法，就是对谷壳进行干餾。谷壳干餾后可以得到下列产品：

甲醇：0.2%； 糠醛：0.005%；

丙酮：0.1%； 輕油：0.08%；

醋石：1.4%； 酚油和中性油：0.6%；

瀝青：1.4%； 谷壳煤气：13立方米 / 100市斤谷壳；

活性炭：20%。

上述这些产品的数量，都是按目前生产水平的最低产率計算的。从每百斤谷壳中获得的上述各种产品的經濟价值，超过谷壳本身价值的許多倍。綜合利用谷壳，不仅能給国家提供許多化工原料，而且也能大大增加群众的收入。

第二节 谷壳干餾

干餾也称为热解（即加热分解）或裂化，是指将分子結構复杂的有机物質放入密閉的容器內（即干餾釜），在不通空气的条件下加热而使之分解的过程。

谷壳干餾时，在热的作用下发生的一系列复杂的化学反

应，直到现在还没有研究清楚。一般说来，谷壳干馏时的化学反应有以下三种情况，即：①分子结构复杂的有机物质生成分子结构较简单的物质；②部分已经生成的分子结构较简单的物质又化合成分子结构较复杂的物质；③个别物质在干馏过程中保持原有性质。

谷壳干馏后生成的气体，一部分经过冷凝变成混合液；另一部分不能成为液体的就是糠煤气。糠煤气的主要成分为：一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、乙烯(C₂H₄)等。在混合液中有些不溶于水的成分，呈悬浮状态存在，经过静置后，就沉淀在容器底部，这时，混合液的上层为糠醋液，下层为糠焦油。这时，有一部分不能沉淀的轻质焦油仍浮于醋液面上；一部分可溶性的糠焦油，则由于糠醋液中酸、酚和酮的作用，而溶解于醋液中，待分馏制取其他产品时才能分离出来。干馏后留在干馏釜内的残渣(固体)称为糠炭，谷壳在干馏炉热解，最后变成糠炭的过程，称为炭化。

影响干馏过程的有以下几个因素：

1. 谷壳的含水量：谷壳中含水量的多少，直接影响着谷壳的干馏过程。含水量多的谷壳，在干馏过程中，要经过很长的时间才能干燥，影响谷壳中有机物质的分解和谷壳的炭化；会增加混合液的含水量，给分离提纯时增添麻烦；同时，为了蒸发水分，还要多消耗燃料，增加生产成本。因此，准备干馏的谷壳，水分最好在10%左右。

2. 加热时间和干馏温度：加热时间和干馏温度对所得混合液的数量和质量影响很大。高温干馏(700~800°C)时，谷壳的分解过程进行得很快，谷壳炭化完全，糠焦油和糠煤气产量大，但甲醇、丙酮及醋酸等在高温的情况下会发生热解(甲醇分解为水和烃类，丙酮分解为一氧化碳和甲烷，醋酸分解为甲

烷、丙酮、二氧化碳)，产量将降低。

干馏温度在 $500\sim 520^{\circ}\text{C}$ 以下时，混合液的产量随干馏温度的升高而增加，但一超过这个界限，便开始下降。当干馏温度在 500°C 以下时，如适当延长炭化时间，糠炭的产量可以增加，干馏温度如果超过 $500\sim 520^{\circ}\text{C}$ ，其产量也趋于下降。

根据北京大学试验的结果，认为干馏谷壳时温度上升的速度不宜太快，特别是在 $240\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间，升温不能过快，如能将温度控制在这一范围，可以增加混合液的产量；如温度迅速提高，混合液的产量就会降低。另据苏联及其他国家资料，认为干馏温度最好控制在 $330\sim 350^{\circ}\text{C}$ ，而糠炭临出炉以前，炉内温度宜控制在 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，以防止馏出物热分解。

在生产中，如谷壳干馏温度高，炭化时间便应缩短；干馏温度低，炭化时间就应适当延长。

3. 密闭程度与冷凝装置：干馏炉应当密闭良好，这样能够得到较多的混合液。冷凝装置也应当保证充分冷却，使混合液中的低沸点物质不致逸去。

4. 谷壳的品种：不同地区、不同品种的谷壳，所含化学成分不同，干馏所得的混合液数量也不同。

第二章 各种干馏炉的构造及操作

第一节 内燃式干馏炉

谷壳的干馏可采用两种加热方法，即内部加热法和外部加热法。

内部加热法是利用煤炭成堆干馏的原理，将谷壳投入内燃炉内，点燃谷壳，借谷壳本身燃烧所产生的热能为热源，使谷壳热解。当谷壳在内燃炉内燃烧时，炉内的谷壳形成了三层：下层为燃烧层；中层为干馏层；上层为预热层。当燃烧层燃烧所产生的热能促使干馏层发生热解反应时，一部分余热使得干馏层以上的谷壳也开始预热和干燥。当干馏层干馏完毕，残余的炭又开始燃烧，预热层的谷壳就开始热解。这样连续地由底部逐渐向上的燃烧，直到使全炉谷壳干馏完毕。

内部加热法的优点，主要是可以连续不断生产，不耗费煤炭。同时由于谷壳的干馏是在較低的温度下进行的，所以获得的醋酸較多。它的缺点是甲醇等低沸点物质容易在炉内被烧掉。

内燃干馏炉又分为自然通风式、鼓风式和吸风式三种。

1. 自然通风式内燃干馏炉：

炉子的结构简单，不用鼓风机设备，能就地取材，筑炉快，所以为各地广泛采用。

图1所示是地下式自然通风内燃干馏炉，每炉可装谷壳

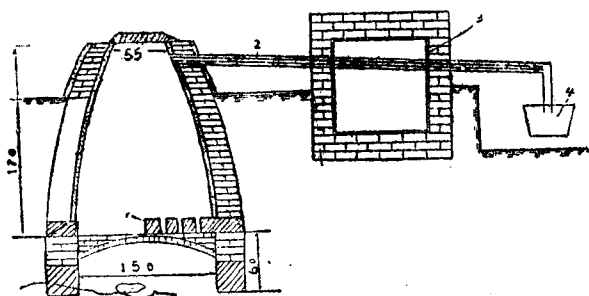


图1 自然通风式内燃干馏炉 (单位: 厘米)

1. 炉桥; 2. 导气管; 3. 冷却水池; 4. 贮液缸。

200~300斤, 一般在20~25小时左右就可以炭化完毕。干馏100斤谷壳, 一般可得混合液30斤左右, 最高可达38~40斤。

构造: 从地平面向下挖一个深210厘米、底部直径190厘米左右的圆坑, 并将坑壁夯实, 从坑底开始, 沿坑壁砌青砖, 砌成炉子。整个炉子高230厘米, 炉底到地平面高170厘米, 炉底直径150厘米, 炉顶直径55厘米。在炉的正面开一通风道, 宽150厘米、高60厘米。加料时由炉顶加入, 加料后用直径60厘米、厚10厘米的石板盖严。在离坑底60厘米处安装条石炉桥8根 (15×20厘米条石), 炉桥空隙6厘米。在炉的顶部炉墙上开一导气孔, 将数根长3~4米的竹管 (用陶管或铁管更好) 连接成的导气管伸入导气孔, 安装牢固。导气管通过冷却水池, 另一端伸入贮液缸。冷却水池可用石砌或砖砌, 也可用木桶制成, 但冷却必须良好。

炉子的内壁先用黄泥50%、煤炭灰50%配成的混合泥浆涂抹一层, 厚约3厘米; 再用黄泥35%、煤炭灰30%、谷壳灰25%、河沙10%配成并加入头发或纸筋 (多少不限) 的泥浆, 涂抹一层, 厚度也为3厘米。然后用泥掌子压紧压平, 用小卵

石捶紧,再用泥掌子压平,如此反复两次,使炉壁不起裂纹。

操作:先在炉桥上面铺一层稻草(或木柴),稻草上铺一层4~5厘米厚的谷壳,然后点燃稻草,待稻草全部烧完后,再继续加入谷壳,一直装到距导气管2~3厘米处。这时立即盖上顶部石板,并用黄泥密封,不使漏气。不久,便有混合液流出。当出液口不再滴油而冒青烟时,则表示炭化完毕,即可将炉顶石板打开,加入谷壳,继续干馏。出炭时,炉内的炭灰不应完全掏净,以便利用炉内余火引燃加入的谷壳,继续干馏。所留炭灰量不宜过多,只要不漏谷壳即可。

2. 鼓风式内燃干馏炉:

这种炉子有从炉底鼓风的,也有从炉顶鼓风的,一般多用前者。这种炉子的优点是:能节约燃料,干馏产物能迅速抽出,不致继续分解或氧化,可保证混合液质量。图2是采用较普遍的鼓风式内燃干馏炉。

构造:炉身为方形,用普通砖砌成,高127厘米,每边长120厘米。炉膛似蛋形,底部直径为70厘米,中部直径为80厘米,上部直径为60厘米。炉子的内壁抹上用黄沙、耐火泥、焦炭屑、谷壳灰、食盐等配制成的混合泥浆,使炉壁耐火、耐酸,并不会漏气。炉底放一铁筛板作炉桥(用其他炉桥也可),在炉桥以下的正面炉壁上开一孔,接上鼓风机的风管,另在背面开一口作为出炭口,平时堵住,清除炭灰时打

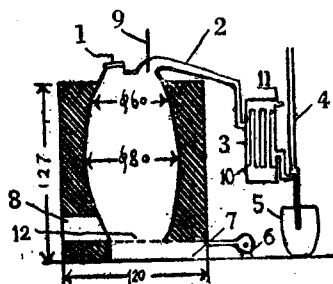


图2 鼓风式内燃干馏炉
(单位:厘米)

- 1. 加料口; 2. 导气管; 3. 冷凝器;
- 4. 排气管; 5. 贮液缸; 6. 鼓风机;
- 7. 通风道; 8. 出炭口; 9. 温度计;
- 10. 进水口; 11. 排水口; 12. 炉桥。

开。炉頂用圓錐形鉄皮作盖子（如无鉄皮可用瓦鉢代替），蓋子上开两个口，一个作加料口，一个接导气管。导气管用白鉄做成，也可以用陶瓷管或竹管代替，管口装一溫度計。导气管的另一端連接冷凝器。

操作：将稻草、柴片等引火物鋪在炉桥上，点火燃烧，燃烧旺盛后，密封出炭口，从炉頂加料口加入谷壳。待谷壳裝至炉膛四分之三的高度时，立即封閉加料口，开始鼓风。开始时，风量要大（約为80~120立方米/小时），使下层谷壳充分燃烧，产生大量热能，供給中层谷壳干餾和上层谷壳預热的需要。鼓风20分鍾后，应調整风量，风量的大小以能維持谷壳的干餾为原则。这时，正常的风量約为20~40立方米/小时。炉内谷壳經干餾热解后，干餾蒸气通过冷凝器被冷却为混合液，流入貯液缸内。不能冷凝的糠煤气則从排气管排出。

連續鼓风2小时以后，即停止鼓风，向炉内加添谷壳，至炉膛裝滿。加料以后10分鍾内应加大风量，使炉内溫度迅速提高，然后再恢复正常风量。約經2小时，当炉頂溫度上升至110°C时，即表示谷壳将近燃尽，这时可停止鼓风，进行出炭。出炭完毕后，封閉出炭口，再加入新料。此后每隔2小时加料一次，4小时出炭一次，如此繼續生产。

3. 吸风式內燃干餾炉：

这种炉子的构造，基本上与鼓风式內燃干餾炉相同，只是在从冷凝器引出的导气管上安装一个分液箱，分液箱上又裝置导气管，与吸风机連接，依靠吸风机的吸力将不能冷凝的气体吸出。

构造（見图3）：将两只砂缸的缸口合在一起，一只缸底朝下，一只缸底朝上。在上面一只缸的缸底凿一个直径10厘米的圓口，作为加料口，并在距缸底20厘米处开一个直径8厘米

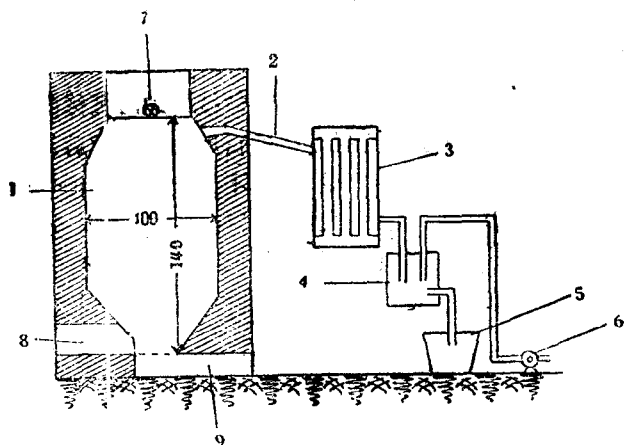


图3 吸风式内燃干馏炉 (单位: 厘米)

1. 干馏炉; 2. 导气管; 3. 冷凝器; 4. 分液箱; 5. 贮液缸;
6. 吸风机; 7. 加料口; 8. 出炭口; 9. 通风道。

的圓孔, 作为导气孔。下面一只缸的缸底基本上凿去, 仅在缸底的边缘留約 2 厘米寬的边, 上面安装炉桥。两缸的合口处直径为 100 厘米, 上缸底和下缸底的直径各为 60 厘米, 两缸总高度为 140 厘米。缸的四周用砖砌成正方形的炉墙, 炉墙高出上缸底, 在炉墙底部离地面 40 厘米处开一个 22 厘米見方的方形出炭口。这种炉子上安装 1 ~ 2 馬力的吸风机。馬达和吸风机应分开安装, 以免混合液进入馬达影响运转。

一般可将 4 ~ 8 只这种炉子修建在一起, 合成一組进行生产, 炉与炉之間用导气管貫通, 这样, 几只炉子可以合用一台吸风机和一套冷凝设备。

操作: 这种炉子每炉可装谷壳 150 斤左右。先在炉内点火, 然后加入占炉膛容积 60 % 左右的谷壳, 并开动吸风机进行干

餾。以后每隔2小时左右加入谷壳40~50斤。当炉桥上漏出的糠炭不冒烟时，就可以出炭一次。

这种炉子有以下几个优点：①能够使炉内气体向外散发，炉内气压较低，便于谷壳炭化；每百斤谷壳干餾后，平均可得混合液42.05斤。②操作便利，可以不停吸风机連續生产，即連續加料，連續出炭。③由于炉内气压低，气体不会向炉壁渗透，減輕了炉壁的受压强度，使炉子不易发生裂縫和损坏。④工作环境比較清洁。

第二节 外燃式干餾炉

外燃式干餾炉是采用外部加热法干餾谷壳的设备。外部加热法就是将谷壳装入干餾釜内，使之与外部空气隔絕，从外部进行加热，使谷壳受传热的作用进行热解。这种方法的优点是产量稳定，混合液質量較好，甲醇等低沸点物質的損失較小。缺点是不能連續进行生产，设备利用率低，耗費燃料多，建炉时需用較多的鋼鉄材料。

外燃式干餾炉的炉型虽有多种多样，但組成部分不外以下各部分：

干餾釜：干餾釜装置在干餾炉上面，一般用鉄鑄成或用陶瓷罐改制，容积不宜过大，要能耐高溫。干餾釜上开有側門和加料口，便于加料和出料。

干餾炉：用耐火材料或普通青砖砌成。干餾炉应能够使干餾釜的各部分都能受热，并保証煤炭燃烧旺盛，使炉溫达到500℃左右。

冷凝装置：用白鉄管制成(也可用黑鉄管或白鉄皮焊制)，盘成蛇形，安装在水桶(或水池)内。水桶的下部开有孔眼，使

冷水由孔内进入，热水由上部流出。

导气管：用铁管制成，一端连接干馏釜，一端连接冷凝管。

现将外燃式干馏炉的各种炉型，介绍如下：

1. “小土草”干

馏炉：这种炉子构造简单，既不需钢材料，也不要耐火材料，建炉快，造价低，技术容易掌握，产量稳定，出液率达35%，混合液质量较好。这种炉子不仅可在城市推广，而且也适于在农村使用。

构造(见图4)：

炉子的干馏釜用口径8寸口小肚子大的耐高温的瓦坛做成，坛口下3寸处开一小圆口，作安装导气管用。瓦坛安砌在用红

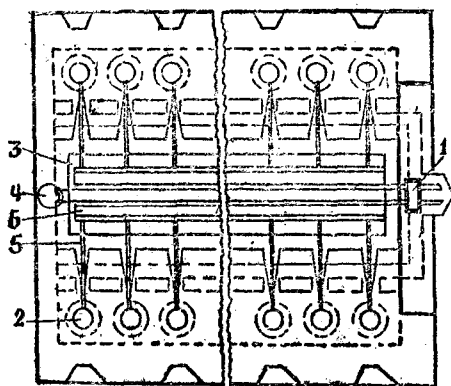


图4a 土炉群平面图

1. 烟窗；2. 壕口；3. 冷凝水池；4. 贮液缸；
5. 玻璃管；6. 接干馏液道。

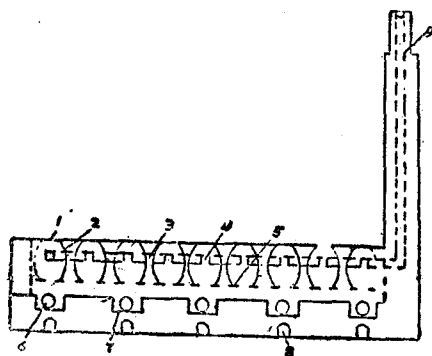


图4b 土炉群侧视图

1. 壕口；2. 壕灶之间距离；3. 烟道；4. 烟道口；
5. 铁条；6. 炉门；7. 炉桥；8. 灶洞；9. 烟囱。

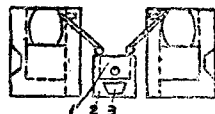


图4c 土炉左侧视图

1. 冷水；2. 冷凝水池；
3. 贮液缸。