

全民办化学工业参考资料

农产品的综合利用

(五)

从土窖烧炭制取化工原料

陶紹棣 編



化学工业出版社

2/4

“农产品的综合利用”是一套陸續出版的、汇编性質的書，其內容系貫徹小型为主、土法先行的化学工业发展方針，主要介绍小型生产，使我国丰富的农产品及其副产品能在化学工业的領域中得到充分、广泛的利用，促进全民办化学工业。

本書介绍从土窑燒炭制取化工原料的过程、方法以及所用的設備和产品的檢定法。

全民办化学工业参考資料

农产品的综合利用

(五)

从土窑燒炭制取化工原料

陶紹棣 編

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版业營業許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘·1/32

1959年2月第1版

印张： $\frac{26}{32}$

1959年2月第1次印刷

字数：13千字

印数：1—25000

定价：(9) 0.08元

書号：15063-0431

目 录

一、概述	1
二、木材干馏的原理	1
三、木材干馏的方法	3
冷凝法收集化工产品——木馏液	3
(1) 气冷式冷凝法	4
(2) 水冷式冷凝法	5
四、烧炭的方法和步骤	7
五、木材干馏液的处理	8
1. 醋石的规格(以醋酸含量计)及快速鉴定法	10
2. 醋石的检定法	10
六、木材的干馏产物及其主要用途	11
1. 木材的干馏产物及其产量	11
2. 木材干馏产品的用途	12
七、对改良土窑结构和改进烧炭技术的意见	12
八、木材干馏的经济价值及其发展远景	14
1. 木材干馏的经济价值	14
2. 木材干馏发展的远景	14

一、概 述

在我国的农村中多用土窖烧木炭，但是烧炭过程中从木材分解出的气体和液体，如果任其向天空飞散是极可惜的。因为这些东西，不是废物，而是含有许多化工产品的气体，只要将烧炭的土窖稍稍改良一下，便可大部分收回。经过加工，可制造很多种的化工原料，其价值比烧出来的木炭本身的价值还要大。

以全国年产木炭 300 万吨计，如果改良半数的炭窖，则每年可收回醋石 180 万吨，以每吨值 320 元来算，每年可为全国农民增加收入 576,000,000 元。而同时收回其他化学产品的价值尚未包括在内。

改良土窖不仅可以增加山区农民的经济收入，而且还可以把每年向天空飞掉的几百万吨的化工原料收回来，支援工业建设。因此，只要有烧炭的地方，我们就应该推广收回炭窖废烟来制造化工原料——醋石（醋酸石灰）、木焦油的工作。这样对于木炭的质量是毫无影响的，因为收回化工原料是利用烧木炭时的废物——“烟”，对于烧炭的部分毫未触动，烧炭技术亦没有改变。化工原料的回收可以值烧炭者增加收入 50~80%，这对于发展山区经济，增加山区农民收入，提高山区农民的生活水平，支援祖国社会主义工业建设，是有着十分重大的意义。

利用炭窖烧炭时发生出来的气体制造化工原料——醋石和木焦油的设备是非常简单的，其操作技术亦易于掌握，比掌握烧炭技术还容易得多。一个有烧炭经验的人，化不了数小时就能掌握全部的技术。

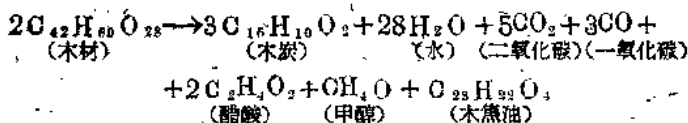
二、木材干馏的原理

如果把木材放在密闭器或炭窖中加热，使木材燃烧起分解和炭化作用。这时，木材的物理和化学性能就完全改变，分解为许多

新产品——含炭的固体物(木炭)、液体产物(甲醇、醋酸、丙酮、木焦油等)、和木气(一氧化碳、二氧化碳、氢和甲烷等)。木材在隔绝空气的条件下,受高温的作用而分解的现象,称为木材干馏。烧炭亦属于木材干馏工业这一部门。

当木材加热时,如不供给空气,则木材不起燃烧而行炭化,此时构成木材的种种有机物如纤维素、半纤维素、木质素等均受热分解。构成有机物的元素如碳、氢、氧等因化学的亲合力和互相结合成各种碳水化合物,这些碳水化合物更因受热而起缩合与复分解作用,以致形成种种复杂的化合物挥发逸散。因此,如将木材置于密闭的干馏器或在炭窑中加热,使其炭化,则气体挥发逸出,而木炭余存于干馏器或炭窑中。如将挥发的气体导入冷凝器,其中凝缩性的气体凝结成液体,不凝缩性的气体即为木气。

木材含水量对炭化反应虽不很重要,但对木材在工业上进行高温炭化却是很重要的。因为高温炭化所生成的产物的产量,随木材含水量而变异。木材含水量增加后,将大大增加炭化前蒸发水分所需的热量。根据喀莱生氏等研究,木材在400°C 高温下炭化时,其反应如下:



木材受热分解过程,随着温度的不同,大致可分为如下的几个阶段:

1. **水分蒸发期** 将木材加热至 100~170°C,从其中放出的主要是水分,木材仅有轻微的分解;

2. **炭化诱导期** 木材加热至 170~270°C 之间,发生显著的分解。放出少量的醋酸及气体,气体中 $\frac{2}{3}$ 为二氧化碳, $\frac{1}{3}$ 为一氧化碳以及极少量的甲醇和木焦油的蒸汽;

3. **炭化期** 当温度继续升至 $270\sim 380^{\circ}\text{C}$ 时，木材可以自行发出热量进行炭化。此时木气的生成量急速减少，但木醋液及木焦油于此时大量馏出；

4. **炭化完成期** 温度升高至 400°C 以上炭化即已完成。

当温度从 380°C 升高到 500°C 时，所分离出来能凝结的干馏产品的数量已经不很多了；这一阶段，仅有重木焦油形成。当温度达近 400°C 时，醋酸和甲醇的生成，即停止。对于干馏阔叶树种的木材来说，这一温度就已经够了；若以干馏针叶树种的木材，温度应稍超过 400°C ，这样，才能蒸馏出副产的重木焦油。

三、木材干馏的方法

干馏木材所用的设备，式样很多，但其主要部分可分为干馏器和冷却器。此外还有若干附加设备。炭窑亦是干馏器的一种形式，它的干馏器就是窑室。烧炭过程中，主要能制取三种化工原料，即醋石、甲醇、木焦油。所用的设备和工艺操作，首先决定于制取那一种化工原料。若仅收取醋石，其所用的设备简单，操作技术掌握亦易。

将醋石、甲醇、木焦油三种原料同时收回，其所用的设备较多，操作技术亦就较复杂。现在仅介绍制取醋石的方法和所用设备。

冷凝法收集化工产品——木醋液

为了使烧炭过程中，所收集的化学产品的质量有所提高，将原来结构的炭窑和烧炭技术稍加改进，便能更符合收集化工产品的要求。

冷凝法所用的冷凝器的种类很多，但适合于炭窑收集化工原料使用的冷凝器为直管式冷凝器。直管式冷凝器依其结构分类可分为单管式和多管式（亦称束管式）。按其放置、安装分类可分为立式和卧式。按其冷却的方式可分为气冷式和水冷式。制造冷凝器所用

的材料有金属、竹、木、陶器，或者几种材料混合制造。各地应以就地取材为原则，根据自己的条件选择采用。不管采取什么形式和材料，只要达到构造简单、操作方便、材料易取，能把炭窑中发生的气体冷凝为液体，而且收液率高就行。现在仅以目前应用较广泛和收液率又高的两种冷凝器介绍于下：

(1) 气冷式冷凝法

气冷式冷凝器是借空气将炭窑发出来的气体冷凝为液体。其方法简单，只要在炭窑的排烟口上附装冷凝设备及受器即可。冷凝设备所用的材料，以就地取材为原则，其结构和安装分述于下：

(一) 导管用瓦新管或竹筒(打去内节)均可。长度1~2米，直径与排烟窗一样大(一般8~10厘米)。导管应稍有倾斜，其弯曲部分要缓和，导管的一端和烟道相接，另一端与冷凝桶相接(如图1所示)。

(二) 冷凝桶亦称蓄气桶，用木制或陶土缸均可。高1~1.2米，直径约75~80厘米。桶盖为一多孔板(16~20个孔)，用以安装

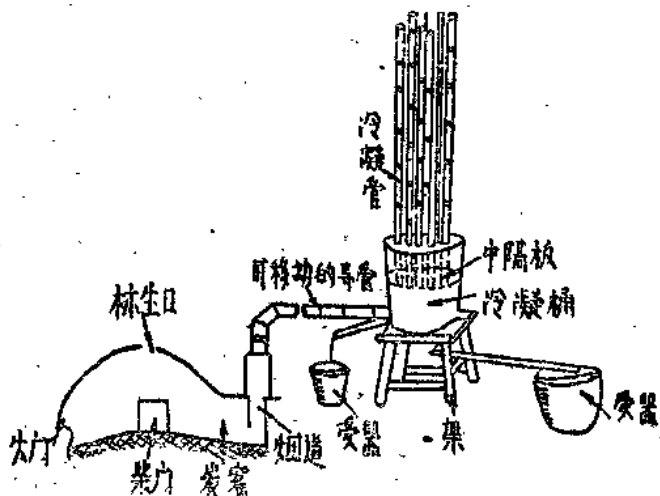


图1 气冷式冷凝法制取醋石的流程图

冷却管。离桶底约 10~15 厘米处开一入气孔，其孔径应稍大于导管，以便安装导管，并与炭窑的烟道口相连。桶下旁及桶底各开一小孔以便木馏液流出。桶的中部有一中隔板，中隔板上开 16~20 个孔（孔数应与桶盖相同），以便插入冷凝管，其孔径依冷凝管而定。中隔板的作用是使冷凝管插得牢，即使遇到大风也不致被吹塌。中隔板的制造较复杂，需工较多。因此可采用其他的结构，例如做 1~2 根较长的冷凝管，将管端切成斜形或切一缺口（以便气体通入），插到桶底。用小木条在管的周围钉紧。其余的冷凝管则仅插在桶盖的多孔板上，再用小麻绳把它们和插入桶底的两根冷凝管连贯扎紧。这样亦能使冷凝管牢固而不被风吹塌。桶盖的直径较桶的内径稍大，安装时沿桶口内侧刨掉一圈，以便桶盖嵌入桶口。

（三） 冷凝管用长 2~3 米，直径 2.5~3 厘米打去内节的毛竹 16~20 枝制成。将毛竹管插入冷凝桶的多孔板盖及中隔板上（两板相距约 20 厘米）。再在桶盖上用小麻绳把它们互相连贯捆扎，并以桐油灰将各缝隙密封，以免漏气。管与管之间的距离应均匀。如毛竹不易取用时，可用镀锌铁皮制冷凝管，规格如上述，如镀锌铁皮长度不够，可将两管焊在一起。

用毛竹做冷凝管，适于就地取材，造价低廉，但在木馏液的收率方面较用镀锌铁皮制的少些。

（四） 支架的作用是垫高冷凝桶使木馏液能顺利地流入受器内。因此支架用木制或砖石均可。如果在安置受器的地方是土质的，可以不用支架，锄一深坑，以放置受器，这样就更为简便。

（五） 受器容器用瓦缸、木桶均可。容量应为 150~200 公斤。一般安装两个容器（一个在导管下部，另一个在出液口下）。

在水源缺乏的地区此法极为适用。在制作技术与方法上亦非常简便。但是木馏液的收率约比水冷式冷凝法低 20~30%。

（2） 水冷式冷凝法

水冷式冷凝器是借水将炭窑排出来的气体冷凝为液体。水冷式

冷凝法可分为儲水法和流水法两种。现在介绍的是流水冷却法。图2所示为水冷式臥管槽形冷却器，它是由蓄气室、蓄水槽、排气室、冷凝管等四部分组成。冷却器全长1.7米，闊40厘米，高65厘米。冷却管共39支，直径2.5厘米，长1.1米。蓄气室长40厘米，排气室长20厘米。不凝縮性气体排出管可用打去内节的楠竹制成，其长度为1.8~2米，直径約8~10厘米。蓄气室的末端有一孔，其直径

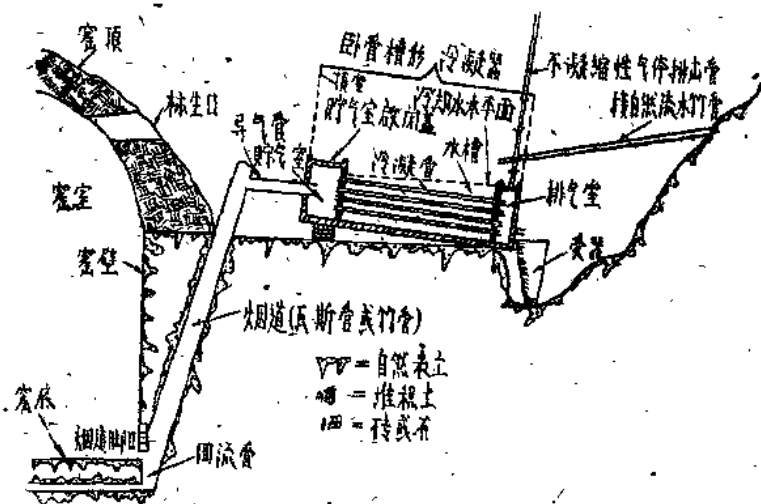


图2 水冷式冷凝法制取醋石的流程图

以能安装接于烟道口的导管为准。頂室是一个活动的盖，当烟道气进入前，将它开放，以便水蒸汽逸出。蓄水槽有进水竹管，在其侧壁下部有排水孔，水从蓄水槽的上部进入水槽，以冷却冷凝管。热水则由排水孔排出。蓄气室及排气室下端分别有一孔，以便木馏液流出。室的上端各有一活动的盖，以免烟道气不經冷凝而跑掉，也便于开启检查 and 修理冷凝管。在排气室的上端有一抽气管，以帮助排气室把那些通过冷凝管而不冷凝的不凝气体排出。冷凝管连接于蓄气室和排气室之間，并置于水槽中，使来自窑中的气体通过冷凝管冷凝为液体。冷凝管可用打去内节的毛竹做成(或用鋅鉄皮亦可)，冷

凝器的其余部分可用2~2.5厘米厚的木板制。惟制造时須謹慎在每个接縫上涂布桐油灰，以防漏水，同时应經常浸水以資保护。水冷式冷凝法的优点是效率高、体积小，便于搬遷，其缺点是制造技术較复杂，工料費支出較大。在缺乏水源的炭窑，虽可代替气冷式冷凝器使用，但收液率較少。

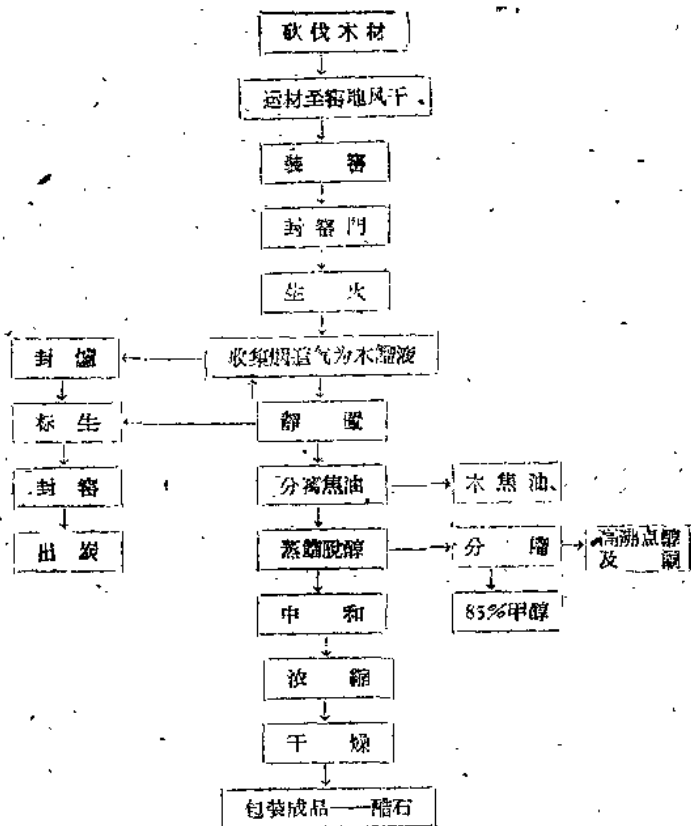
冷凝器有很多种，主要是使烟道气冷凝为液体便可，希望各地从生产实践中不断地加以改进，从而达到成本低、构造簡單、冷凝效果好的目的。

四、燒炭的方法和步驟

燒炭时，在火門点火，并封閉窑門，从通风口、火口通入空气。待炭材已在窑內燃燒，即将通风口关闭一部分，使其略通空气。如此繼續燃燒約40~50小时，即封閉通风口。火口及烟囱封閉三天以后，炭窑內已完全熄火并冷却。再打开柴門将木炭取出。取木炭时应預先准备好工具，由两个人輪流入窑，每次在窑內的时间不宜过长，以防中毒。

木炭炭化的程度，一般可以观察烟色来鉴别。从点火至熄火，烟色的变化情况如下：

1. **黑烟** 点火时冒出浓黑的烟；
2. **白烟** 炭材开始燃燒，烟中含有大量水蒸汽；
3. **木醋烟** 炭材开始炭化，烟色暗紫，略带刺激的酸辣气和臭气。此时就可以回收冷凝；
4. **木胶烟** 炭化至高温，发出白色而有焦臭味的烟；
5. **青烟** 炭化快完，蒸气漸少，焦臭变弱，烟色变青；
6. **无烟** 炭化終了，蒸气全无，不现烟色，此时炭材已全部炭化完毕，应立即灭火。若在夜間看不清烟色，可以用手探摸烟囱內壁，至无水滴时，即示窑內已全部炭化完毕。



冷凝法收集炭窑副产品的工艺流程图

五、木材干馏液的处理

每烧100公斤的木炭得木馏液约120~140公斤。为了减少木馏液所占容积，必须及时制成醋石。每100公斤的木馏液可提制醋石6~8公斤，其制造过程如下：

把收集来的木馏液静置2~3天后，自行分为三层：上层为黑褐色的油状液称为轻木焦油、中层为棕黄色的木醋液（其中仍会有

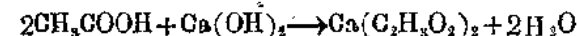
少量的悬浮木焦油)，下层为黑色浓稠的沉淀木焦油。由于这三层液体的比重不同，在进行处理前，可以利用分液法或倾泻法使其分离。

分离后的木醋液再按下述方法制取醋石，制取醋石的过程是经过中和、浓缩、干燥等加工手续。现在分述于后。

用石灰乳中和木醋液。石灰乳的制配是将生石灰用木醋液稀释而成。通常两者的比例是生石灰 1 公斤，木醋液 5~6 公斤。然后用细铁丝网过滤，除去液内不溶性的土砂和夹杂物，用瓢子送至中和槽。如能连接一个直径 3~4 厘米的小管送至中和槽，则更为方便。

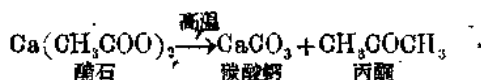
中和时，先将木醋液置于中和槽中，其量约达全槽的 $\frac{1}{3}$ 。加入之生石灰乳液必须用木瓢不断的搅动，使其充分均匀，并注意适度的中和。如果加入石灰乳液的量过多，则浓缩至快干时所成的醋酸石灰呈树脂状，妨碍搅拌进行，同时招致木醋液的损失。如石灰乳液注入量不足时，则木醋液中仍有多量的游离酸存在。倘若中和槽由铜或铁制成，则易受其侵蚀，同时所生成的醋石的质量低劣。中和是否完全，通常可观察加入生石灰乳后，木醋液稍呈粘性而带紫葡萄色。并在不断搅拌下至泡沫成褐色，且其消失很慢时，即为中和完毕。一般来说，每 100 市斤木醋液加入生石灰乳 2.5 市斤即可。在中和过程中最好不时用石蕊试纸试之，这样就比较准确。使用试纸时，将试纸的一端浸入液中迅速取出，观察其颜色是否改变。当溶液呈酸性时，蓝石蕊试纸变红色，当溶液呈碱性时，红石蕊试纸变蓝色。当试验木醋液是否中和时，可用红石蕊试纸和蓝石蕊试纸同时试验，至两者的颜色变成相似时，即告中和。

加石灰中和木醋液时，所起的化学反应如下：



将已中和的木醋液滤去不溶解性的砂土等夹杂物后，用直接火加热，将水分蒸发，即得粗制的醋石。于其中含有微量的木焦油，该油往往浮游在液面上成泡沫状，可设法用瓢除去。如果所加的石灰量过多，木焦油被溶解而分离不出，那末可加适量的盐类，重新使

木焦油浮游而出，設法瓢去，并勤加攪动。待其快要浓缩为胶状时，火力要慢一些，用鍋鏟炒干。最后干燥得灰色粒状醋石，如土壤的团粒结构一样，若醋石为黑色，是混有焦油，质量较差。应该格外注意的是在蒸发中和液至糊状时，宜用文火。温度应保持在 140°C 以下，切不可过高。否则即会生成丙酮与碳酸钙了。



若要制取甲醇，首先将木醋液用蒸馏法分离甲醇后，再用石灰乳中和，以制醋石，或先行中和木醋液然后蒸馏分离甲醇。中和脱醇和不中和脱醇各有好处，中和脱醇因木醋液已成中性的醋石液，它对蒸馏器无腐蚀作用，但制得醋石是灰黑色含有较多的焦油。木醋液未经中和，而先行蒸馏脱醇，可以制得灰白或微黄色的醋石，但蒸馏时木醋液的酸性会腐蚀蒸馏器。这一过程较为繁杂，且木醋液中含甲醇量较少。如无所需的设备，可不提取甲醇而按上述方法制取醋石。

另外一种操作方法是：炭窑着火后，燃烧炉可封口不加燃料。窑中自发反应热增加，可提高醋石收得量。每烧 100 公斤木炭普遍产醋石 6~8 公斤，如用本操作法可制取的醋石还多一些，但烧炭时间要比普通烧炭时间长左右。

1. 醋石的规格(以醋酸含量计)及快速鉴定法。

甲級——醋酸含量达 50% 以上的醋石，灰黄色，质地轻松。可以全溶于水，无渣。

乙級——醋酸含量达 45% 以上的醋石。灰黑色，质地稍硬，能溶于水，但有渣。

丙級——醋酸含量达 40% 以上的醋石，灰白色，质地坚硬，能溶于水，但多渣。

2. 醋石的检定法

(1)、滴定法：称取醋石试样 5 克，加水 50 毫升及浓磷酸(比

重: 1.2) 50 毫升; 同置于蒸餾瓶中, 用水蒸汽蒸餾法蒸餾。收集餾出液 25~50 毫升, 于其中取一定量用濃度 4% 的氫氧化鈉溶液滴定(以酚酞作指示劑)至呈粉紅色時為止。

因為 1 毫升 1 當量濃度的氫氧化鈉約等於 0.079 克醋石。

所以醋石 % = 體積 $\times$ N NaOH $\times$ 0.079 $\times$ 100

(2) 比重法: 稱取一定量醋石試樣, 加水溶解成 100 毫升, 用比重計測定溶液的比重。其計算方法如下:

$$\text{醋石 \%} = \frac{\text{溶液濃度} \times 100}{\text{試樣重}}$$

六. 木材的干餾產物及其主要用途

1. 木材的干餾產物及其產量(絕對干燥木材的重量百分數)列于下表。

表 1

干 餾 產 物	闊 葉 樹 類		針 葉 樹 類	
	赤 楊	水青岡	松 樹	樺 樹
木 炭	31.8	34.97	37.8	37.8
水	27.8	26.58	22.3	25.7
醋 酸	7.1	6.04	3.5	3.2
甲 醇	1.6	2.07	0.9	1.0
丙 酮	0.9	0.20	0.2	0.2
溶解在木醋液中的木焦油	8.1	5.89	8.4	7.9
木 焦 油	7.93	8.11	11.8	8.0
二氧化碳	10.0	10.90	10.1	10.3
一氧化碳	3.3	4.22	3.7	3.7
甲 烷	0.5	0.47	0.6	0.2
不飽和烴	0.2	0.2	0.2	0.6
各種損耗	0.8	0.35	0.9	1.4
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0

除上述所列的产品外，在木材热处理时通常生成其它的有机化合物——酸、醛、醇、酮、醚、酚等。从表中可看出，阔叶树类的木材经热分解后，醋酸的收率较针叶树类的木材多。

2. 木材干馏产品的用途

木材干馏因原料和树种的不同而异，但按木材炭化生成物的形态来说，可分为气体、液体和固体三大类。第一类是不凝缩性的木气，第二类是棕褐色具有酸辣味的粗木醋液，第三类是黑色而硬固的木炭。由于木炭窑的生产设备简单，因此一般回收利用的只是第二类及第三类物质。现详述于表2。

七、对改良土窑结构和改进烧炭技术的意见

烧炭是最原始的木材炭化工作，在我国已有四千多年的历史。广大山区农民兄弟对烧炭累积有丰富的经验，我国各地烧炭的方式方法有多种多样，以加热的方法可分明火和暗火。从工具上分有堆积烧炭和窑室法烧炭。窑室烧炭又可根据筑窑的材料分为石窑、砖窑、土窑、铁窑。土窑又因构筑的不同分为掘窿筑窑、填材筑窑、棚架筑窑……………等。我们认为以棚架式筑的土窑最符合多快好省的建窑方针。

除了采用棚架式筑窑法筑大型窑之外，同时在窑的结构上应稍加改变，就是在窑顶设2~3个标生口^①。烟道下部为喇叭形，烟道脚采用一狭长形，加高窑顶，尽量缩短烟道口和冷凝器的距离。每个烟道脚下加回流管，回流管最少深入窑底一尺，经汇流管流出。火嘴要小（直径约10厘米，相当于拳头一样粗大），角度要直。这样火力才集中，火路才能射到顶。如果窑上有三个烟道口，则在火嘴口对面的一个烟道口上安装冷凝设备，其他在旁的两个烟道口

① 标生：是烧炭的一个术语，指窑内炭材热解炭化即将完成之时，窑内因炭材收缩，而有許多空隙的地方，为了利用这些地方，把预先准备好标生用的炭材从标生口迅速投入窑内。

可不要，这样便不致于发生某一边生熟的现象。冷凝用的毛竹管（或镀锌管）的总口径要相当于烟道口的大小。否则，就有可能发生死火现象。

任何木材都可以烧炭，不过用软材制得的炭质没有用硬材制得的好。在收回化工原料的收率方面，也随树木的种类不同而异。一般阔叶树材所得的木醋液约含甲醇3%及醋酸10%。针叶类木材的木醋液含甲醇1.5%及醋酸4%以下的（以木材重量为基准）。所以无论在炭的质量上，以及所得的化工原料的数量上，都是以硬性阔叶树为佳。一般烧炭都用壳斗科的常绿栲类，或橡、榆、樱、枣、山茶、洋槐、水青冈、槭类、赤杨类等。但作为废木利用的途径——烧炭来说，多是从如何利用废木出发的，因此任何打枝和间伐材，或伐木造材锯下的任何树枝，清理林场的废木都可选作烧炭或辅助烧炭之用。一般用作烧炭的木材，以6~10厘米粗，长度不超过1米为佳。锯枝材时最好斜锯，并将锯好的木材架积约一个月左右，待相当干燥后才用。否则炭材含水量过多，会使烧炭时间延长。过干则全部易于脱皮，且产品收取量减少。弯曲多节和大的木材，放在窑内上层，细短的枝桠可用作燃料。

八、木材干馏的经济价值及其发展远景

1. 木材干馏的经济价值列于表3。

2. 木材干馏发展的远景

从土窑烧炭，既可增加农民收入，又支援了国家社会主义工业建设。近年来浙江、江苏、广东、广西等省已先后利用炭窑的废烟制造醋石，很有成效。极应在全国范围大力加以推广。

由于木材受热分解，可以制得多种重要的化工原料，工业上特立一部门称为木材干馏。烧炭亦属于木材干馏工业这一部门，但过去唯一的产品是木炭，而没有回收极有用的化工原料，是极为可惜的。近数十年来，由于木材干馏的化学产品，已为成本低廉的合成