

全国高等林业院校教材

# 木材热解工艺学

(第2版)

黄律先 主编

中国林业出版社

全国高等林业院校教材

# 木材热解工艺学

(第2版)

黄律先 主编

林产化学加工专业用

中国林业出版社  
·北京·

**主编 黄律先**

**编写 (以姓氏笔画为序)**

**吴新华 周雄尊 郭幼庭 黄律先**

**图书在版编目(CIP)数据**

**木材热解工艺学/黄律先主编.-2版.-北京:中国林业出版社, 1995.12**

**全国高等林业院校教材**

**ISBN 7-5038-1503-5**

**I . 木… II . 黄… III . 木材热解-工艺学-高等学校:专业学校 IV . TQ351.2**

**中国版本图书馆CIP数据核字(95)第10011号**

**中国林业出版社出版**

**(100009 北京西城区刘海胡同7号)**

**北京市卫顺印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行**

**1996年8月第2版 1996年8月第1次印刷**

**开本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 12.5**

**字数: 294千字 印数: 1—1000册**

**定价: 9.80元**

## 第2版前言

本书从编写至今已逾十载，在过去的十年中，科学技术不断地更新和发展，木材热解工业也有不少进展，特别是活性炭工业，在生产能力、产品种类和质量方面都有较大提高。因此，教材的内容有必要进行修订，使能更好地适应当前教学的需要。

在最初编写本书的过程中，除了参考已引列于《主要参考文献》中的资料外，还参考了我国高等林业院校当时所用的以下几种教学讲义：1973年南京林产工业学院水解热解教研组马元庚编写的《活性炭生产》讲义，1976年福建林学院林工系林化工艺教研组吴新华、胡淑宜编写的《活性炭讲义(试用)》；1977年4月南京林产工业学院林化系水解热解教研组周雄尊编写的《活性炭(临时讲义)》；1977年8月东北林学院林产化工系郭幼庭、张世润编写的《活性炭(全国活性炭短训班教材)》；1977年10月东北林学院林产化工系郭幼庭、张世润等编写的《全国活性炭生产技术短训班活性炭补充教材》；1979年南京林产工业学院林化系水解热解教研组马元庚、郁金霞、周雄尊、高尚愚、黄律先编写的《活性炭讲义》。借这次修订教材的机会列举说明，并向参加以上教学讲义编写工作的同志们表示衷心的感谢。

在本书修订过程中，南京林业大学、福建林学院、北京林业大学、东北林业大学的林化专业部分师生对本书提出了许多宝贵意见，在此，我们表示衷心的感谢。

这次修订对“木材在各种介质中的热分解”、“活性炭的结构和性质”和“化学药品活化法生产活性炭”等部分作了较大的修改和补充，并将本书原有非法定计量单位改为国际制(SI)单位。担任本书修订工作的具体分工如下：南京林业大学黄律先主编并负责编写第一章和第四章，东北林业大学郭幼庭负责编写第三章和第五章，福建林学院吴新华负责编写第二章第一节和第七章，南京林业大学周雄尊负责编写第二章第二节和第六章。

编 者

1993年10月

## 第1版前言

本书根据1979年全国林产化学加工专业教学计划审订会议的教材编写计划和1980年4月全国高等林业院校林产化学加工专业教材编审委员会第一次会议上审订的统编教学大纲组织编写。本书初稿经过1980年11月召开的林产化学加工专业教材编审委员会第二次会议审定并作了修改。参加审定的有南京林产工业学院周慧明、王传槐，北京林学院姜浩，东北林学院郭凤兰，中国林业科学研究院林产化学工业研究所谢庚年，北京光华木材厂晋孚曾，四川省林业科学研究所赵道彬。

本书分为木材热解和活性炭两部分。木材热解部分包括木材热解的过程和产物，各种因素和介质对木材热解过程的影响等木材热解的理论基础，烧炭、木材干馏和木材气化等木材热解工艺，还详细介绍了木炭的性质和用途；活性炭部分包括活性炭的结构和性质、气体活化法和药品活化法的生产工艺和活性炭的应用和再生。

本书由南京林产工业学院黄律先主编。担任本书各章节编写工作的具体分工如下：黄律先负责编写第一章和第四章，东北林学院郭幼庭负责编写第三章和第五章，福建林学院吴新华负责编写第二章第一节和第七章，南京林产工业学院周雄尊负责编写第二章第二节和第六章。

由于编者水平有限，内容难免有不足和错误之处，希望读者指正。

编者

1981年9月

## 目 录

绪论 .....	(1)
第一章 木材热分解及其产物的形成过程 .....	(3)
第一节 木材热解的过程和产物 .....	(3)
一、木材热解的几个阶段 .....	(3)
二、木材热解的产物 .....	(4)
第二节 木材及其主要组分的热分解 .....	(6)
一、纤维素的热分解 .....	(6)
二、半纤维素的热分解 .....	(8)
三、木质素的热分解 .....	(9)
四、木材的热分解 .....	(10)
第三节 木材热解主要产物的形成过程 .....	(11)
一、醋酸和它的同系物 .....	(11)
二、甲醇 .....	(13)
三、醛类 .....	(15)
四、酮类 .....	(16)
五、酚类 .....	(16)
六、焦油 .....	(17)
七、水分 .....	(18)
第二章 木材热解条件对热解过程的影响 .....	(20)
第一节 影响木材热解过程的因素 .....	(20)
一、木材炭化的最终温度 .....	(20)
二、炭化的速度 .....	(21)
三、压力 .....	(22)
四、木材的含水率 .....	(22)
五、木材的大小 .....	(23)
六、木材的腐朽 .....	(24)
第二节 木材在各种介质中的热分解 .....	(25)
一、木材在过热水蒸汽介质中的分解 .....	(25)
二、木材在其他气体介质中的分解 .....	(27)
(一) 木材在氢气中的分解 .....	(27)
(二) 木材在氧气或空气中的分解 .....	(28)
(三) 木材在不凝缩性气体中的分解 .....	(29)
三、木材在各种液体介质中的分解 .....	(29)
(一) 木材在水介质中的分解 .....	(29)
(二) 木材在碳氢化合物介质中的分解 .....	(29)
(三) 木材在有机溶剂中的热溶 .....	(31)

四、木材附加无机化学药品时的分解	(31)
<b>第三章 木材热解工艺</b>	<b>(35)</b>
<b>第一节 木材热解的原料</b>	<b>(35)</b>
一、原料的种类	(35)
二、原料的干燥	(35)
(一)木材干燥的基本理论	(35)
(二)木材干燥设备	(37)
<b>第二节 木材和果壳的炭化</b>	<b>(39)</b>
一、炭窑烧炭	(39)
二、移动式炭化炉	(40)
三、果壳炭化炉	(40)
四、废材烧炭	(41)
<b>第三节 木材干馏</b>	<b>(44)</b>
一、车辆式干馏釜	(44)
二、内热立式干馏釜	(46)
<b>第四节 明子干馏</b>	<b>(50)</b>
一、明子原料	(51)
二、明子干馏过程	(51)
三、混合原油的加工	(52)
<b>第五节 木炭的性质与用途</b>	<b>(54)</b>
一、木炭的性质	(54)
(一)木炭的元素组成	(54)
(二)木炭的固定碳	(54)
(三)木炭的挥发分	(55)
(四)木炭的反应能力	(55)
(五)木炭的机械强度	(56)
(六)木炭的比重和孔隙度	(57)
(七)木炭的发热量、导热性和热容	(57)
(八)木炭的灰分	(59)
(九)木炭的电性质	(59)
(十)木炭的自然及其预防	(60)
二、木炭的用途	(60)
(一)冶金工业	(60)
(二)渗碳剂的制造	(61)
(三)二硫化碳生产	(62)
(四)木炭砖的压制	(62)
<b>第六节 木材气化</b>	<b>(63)</b>
一、木材气化过程及其化学反应	(64)
二、气化炉中炭化过程的特点	(65)
三、影响发生炉操作的因素	(65)
四、煤气发生炉的结构	(67)

五、气化法处理废材的工艺流程	(68)
<b>第四章 活性炭的结构和性质</b>	(70)
第一节 活性炭的结构	(70)
一、炭的结构	(70)
(一)碳的同素异形体	(70)
(二)活性炭的基本结构	(71)
二、活性炭的孔隙和密度	(74)
(一)活性炭的孔隙形状	(74)
(二)活性炭的密度	(74)
(三)活性炭的比孔容积和孔隙率	(75)
三、毛细凝聚和滞后现象	(76)
(一)毛细凝聚和开尔文方程式	(76)
(二)滞后现象	(76)
(三)吸附滞后回线和孔结构类型	(78)
四、活性炭的孔隙大小和孔径分布	(80)
(一)孔隙的大小及作用	(80)
(二)孔径分布	(82)
第二节 活性炭的化学组成	(82)
一、活性炭的元素组成	(82)
二、活性炭的表面化学结构	(83)
第三节 活性炭的吸附性能	(87)
一、吸附作用和吸附热	(87)
(一)物理吸附和化学吸附	(87)
(二)吸附热	(88)
二、吸附曲线和吸附等温线	(90)
(一)吸附曲线	(90)
(二)吸附等温线方程式	(92)
三、活性炭吸附的主要特点	(96)
(一)属于非极性吸附剂	(96)
(二)比表面积大	(96)
(三)有较发达的孔隙结构	(97)
(四)活性炭的表面特性	(97)
(五)活性炭的催化性质	(97)
(六)性质稳定、容易再生	(97)
四、影响活性炭吸附的主要因素	(98)
(一)气相吸附的影响因素	(98)
(二)液相吸附的影响因素	(99)
<b>第五章 气体活化法生产活性炭</b>	(101)
第一节 气体活化的基本理论	(101)
一、活化原理	(101)
二、气体活化剂的作用	(102)

(一) 水蒸汽活化	(102)
(二) 氧(或空气)活化	(103)
(三) 二氧化碳活化	(103)
(四) 混合气体活化	(104)
<b>三、影响气体活化的主要因素</b>	<b>(104)</b>
(一) 活化剂对活化过程的影响	(104)
(二) 活化剂流速对活化的影响	(105)
(三) 活化温度的影响	(105)
(四) 原料炭化温度的影响	(106)
(五) 炭中无机成分的影响	(106)
(六) 炭的粒度	(107)
<b>第二节 多管炉水蒸汽活化法</b>	<b>(108)</b>
<b>一、工艺流程</b>	<b>(108)</b>
<b>二、工艺操作</b>	<b>(109)</b>
(一) 原料准备	(109)
(二) 活化	(109)
(三) 活化料的后处理	(112)
<b>三、原材料消耗定额与多管炉的优缺点</b>	<b>(113)</b>
(一) 原材料消耗定额	(113)
(二) 多管炉的优缺点	(113)
<b>第三节 鞍式炉活化法</b>	<b>(114)</b>
<b>一、用椰壳炭和杏核炭为原料生产不定型颗粒炭</b>	<b>(114)</b>
(一) 工艺流程	(114)
(二) 工艺操作	(114)
(三) 生产不定型颗粒炭的原材料消耗和产品质量	(120)
<b>二、用煤为原料生产定型颗粒炭</b>	<b>(121)</b>
(一) 工艺流程	(121)
(二) 工艺操作	(121)
(三) 定型颗粒炭的质量指标及主要原材料消耗	(123)
<b>三、鞍式炉的优缺点</b>	<b>(124)</b>
<b>第四节 回转炉活化法</b>	<b>(124)</b>
<b>一、工艺流程</b>	<b>(124)</b>
<b>二、工艺操作</b>	<b>(124)</b>
(一) 原料	(124)
(二) 破碎、球磨	(125)
(三) 涼和	(125)
(四) 成型	(125)
(五) 干燥、炭化	(125)
(六) 活化	(125)
(七) 筛选、包装	(128)
<b>三、原材料消耗及产品质量</b>	<b>(128)</b>

<b>第五节 其他气体活化法</b>	(128)
一、焖烧法	(128)
(一)工艺流程	(128)
(二)工艺操作	(128)
(三)主要原材料消耗和焖烧法的优缺点	(130)
二、沸腾炉空气水蒸汽活化法	(130)
(一)工艺流程	(130)
(二)工艺操作	(130)
三、沸腾炉烟气水蒸汽活化法	(132)
<b>第六章 化学药品活化法生产活性炭</b>	(134)
<b>第一节 化学药品活化原理概述</b>	(134)
一、化学药品活化作用概述	(134)
(一)氯化锌的润胀作用	(134)
(二)氯化锌的脱水作用	(134)
(三)氯化锌的芳构化作用	(135)
(四)氯化锌的骨架作用	(135)
(五)其他化学药品的特殊影响	(135)
(六)非碳元素的作用	(135)
二、影响氯化锌法活化过程的主要因素	(136)
(一)原料的影响	(136)
(二)锌屑比的影响	(137)
(三)活化温度的影响	(137)
(四)活化时间的影响	(137)
(五)氯化锌溶液的酸度的影响	(138)
<b>第二节 氯化锌活化法的生产工艺</b>	(138)
一、连续式(回转炉法)生产粉状活性炭	(138)
(一)原材料	(138)
(二)工艺流程	(140)
(三)工艺操作	(141)
(四)主要原材料消耗定额及技术质量指标	(146)
(五)回转炉法的工艺改进	(146)
二、间歇式生产粉状活性炭	(149)
(一)原材料	(149)
(二)工艺流程	(149)
(三)工艺操作	(149)
(四)主要原材料消耗定额及技术质量指标	(151)
(五)间歇炭化与活化炉的改进	(151)
三、连续式炭、活化生产颗粒活性炭	(151)
(一)原材料	(153)
(二)工艺流程	(153)
(三)工艺操作	(153)

(四) 主要原材料消耗定额和产品质量	(156)
<b>第三节 其他化学药品活化法和特制品</b>	<b>(156)</b>
一、磷酸法	(156)
二、硫酸钾和硫化钾法	(157)
三、白云石法	(158)
四、苛性碱、硫氰酸盐和硫化物法	(158)
五、其他特制品	(158)
(一) 活性炭纤维	(158)
(二) 炭分子筛	(159)
(三) 氮化活性炭	(159)
(四) 拟活性炭	(159)
<b>第七章 活性炭的应用及再生</b>	<b>(160)</b>
<b>第一节 活性炭的应用</b>	<b>(160)</b>
一、活性炭在气相吸附中的应用	(160)
(一) 回收溶剂	(160)
(二) 精制气体	(162)
(三) 分离烃类	(162)
(四) 其他应用	(163)
二、活性炭在液相吸附中的应用	(164)
(一) 食品工业液相精制	(165)
(二) 医药工业液相精制	(166)
(三) 化学工业及其他工业液相精制	(166)
(四) 液相回收和分离	(166)
三、活性炭在环境保护中的应用	(168)
(一) 水处理	(168)
(二) 防止大气污染	(171)
四、活性炭在催化及其他方面的应用	(175)
(一) 活性炭作催化剂或催化剂载体	(175)
(二) 活性炭在电池中的应用	(177)
(三) 活性炭在农业及其他方面的应用	(178)
<b>第二节 活性炭再生</b>	<b>(179)</b>
一、再生的理论基础和分类	(179)
(一) 再生范围与分类	(179)
(二) 再生的依据	(179)
(三) 再生效果评价	(180)
二、再生方法	(180)
(一) 回转炉法	(180)
(二) 盘式炉法	(181)
(三) 管式炉法	(182)
(四) 流化床再生法	(183)

(五)多层炉法 .....	(183)
(六)电流法再生 .....	(184)
(七)其他再生法 .....	(185)
<b>主要参考文献 .....</b>	<b>(188)</b>

## 绪 论

我国有不少薪炭林和天然次生林资源；在森林抚育和间伐作业中有许多零散木材；在木材采运和加工过程中的枝丫、梢头、锯末、板皮、截头等剩余物约占原木材积的50%—60%；此外，还有果壳、果核等森林副产品的废弃物。如何充分利用这些森林资源和剩余物是一个非常重要的任务。木材热解生产就是充分利用森林资源，发展木材综合利用的重要方法之一。

木材热解是在隔绝空气或通入少量空气的条件下，使木材或其他植物原料受热分解制取各种热解产品的方法。它包括烧炭、木材干馏、木材气化、活性炭制造、松根干馏、桦皮干馏等。烧炭是薪炭材在炭窑或烧炭炉中，通入少量空气进行热分解制取木炭的方法。木材干馏是原料木材在干馏釜中，在隔绝空气的条件下热解，制取醋酸、甲醇、木焦油抗聚剂、木馏油、木炭等产品的办法。木材气化是以森林采伐和木材加工剩余物（或木炭）为原料，在煤气发生炉内热加工，使转变成煤气的方法。活性炭制造是用植物原料（木屑、木炭、果壳、果核等）、煤和其他含碳工业废料作原料，在炭化、活化炉中进行热加工制取活性炭的方法。松根干馏或桦皮干馏是以松根（明子）或桦皮作原料，在干馏设备内热解，制取松焦油、选矿油、干馏松节油或桦皮焦油等产品的办法。

木材热解的产品用途广泛。木炭中硫、磷的含量很少，因此，可用来制造硫、磷含量低的铸铁，并进一步炼制高级钢；由于木炭的灰分含量很小（1.2%—1.5%），并且电导率只为焦炭的1/10—1/15，因此，它是电炉炼制铁合金的很好的还原剂；此外，在冶金工业上还用于制造铝和金属镁。木炭的反应能力大，用于人造纤维工业中的二硫化碳生产和活性炭制造上；木炭还用于制造木炭球、渗碳剂、黑火药、固体润滑剂、电极炭制品等，以及用于钢制零件的抛光和代替石墨作为塑料制品的填料。木材干馏除了可以得到木炭以外，还可以得到液体产品木醋液和木焦油。木醋液经加工可以制得醋酸、醋酸盐、醋酸酯、甲醇和溶剂等产品；木焦油加工后可以制得木焦油抗聚剂、杂酚油、木馏油、浮选起泡剂、木沥青粘结剂等产品，应用在合成橡胶、化工、医药、选矿、铸造等工业部门。

活性炭是一个用途非常广泛的产品，它在液相吸附中作为食品、医药、化学等工业中溶液的脱色、精制、回收和分离等；在气相吸附中作为回收溶剂、精制气体、分离烃类等用途；在环境保护中用于净化用水和废水处理，净化空气，除去生产中排放的有害气体，防止污染。此外，在有机合成工业上作为催化剂和载体，在国防科学上用来防除原子能设施放出的放射性物质。因此，活性炭已成为国民经济中不可缺少的重要产品，目前，世界各国的活性炭生产和消费量都在逐年增长。

烧炭在我国已有两千以上的悠久历史。在我国长沙马王堆出土的汉墓中，用木炭填塞木椁四周及上部，外用白膏泥填塞封固，使尸体葬具等经2100多年仍然保存完整。墓中木炭层厚30—40cm，共约5千多kg，这说明我国早在公元前一百多年，已经开始生产木炭。目前，我国交通不便的边远山区，为了充分利用薪炭材和采伐剩余物，还常用烧炭的方法制取木

炭。

解放后，我国曾建立了一些木材干馏厂，生产木焦油抗聚剂、木馏油、醋酸钠、醋酸钙、溶剂和木炭等产品，应用在合成橡胶、医药、化学和冶金等各个部门，基本上满足了生产部门对这些产品的需要。

在东北和南方的松根干馏厂，用松根明子作原料，经干馏生产松焦油、浮选油、干馏松节油和松根炭，应用于橡胶、油漆、冶金等部门，松根炭炭质疏松，是制造活性炭的好原料。

我国的活性炭生产是解放后才逐步发展起来的，时间虽然不长，但也建立了回转炉、鞍式炉、管式炉、平板炉等，用氯化锌法、水蒸汽法和混合气体活化法生产各种粉状活性炭（如糖用炭、工业用炭、味精炭）和颗粒活性炭（如催化剂载体炭、吸附炭、回收炭、净水炭等），近年来还试制了球形炭等。目前，基本上形成了一个具有多种工艺，多种设备，多种产品的活性炭工业体系。

在国外，至今仍有用炭窑烧炭法生产木炭，也用炭窑从木屑等碎料生产木屑炭。有些国家仍在发展木材干馏工业，从木材干馏生产醋酸及其同系物、酯类、木醇溶剂、木焦油抗氧剂、木焦油抗聚剂、杂酚油、浮选油等液体产品，木炭和木沥青加工产品等。近年来，研制了一些新产品如氧化木炭（一种多官能团的阳离子交换剂）、金属碳素纤维物（作选择性催化剂）、吸附一活性物料和活性填料、皂化木焦油（作空气吸收剂和增塑剂的添加物）以及左旋葡萄糖等。

自从出现了世界性的石油危机以来，世界各国都非常重视能源的研究工作，积极开展木质能源研究。研究利用废材如树皮屑、锯屑等制成块状或棒状燃料，以及研究用木材等作原料，生产气体燃料和液体燃料，代替石油。由于木材是可以不断再生的资源，如果对森林能合理经营，就可以成为源源不断的原料资源的供应基地，从长远的角度来看，是具有战略意义的。

目前国外生产活性炭的主要有美国、日本、前苏联、德国、荷兰和法国等。制造活性炭所用的原料有果壳和果核（如椰子壳、油棕果壳、胡桃壳、桃核、杏核、葡萄籽等）、木炭（如桦木炭、松炭等）、木屑、烟煤、无烟煤、泥炭、石油残渣、纸浆废液以及其他含碳的工业废料等。在美国、日本、前苏联和东欧国家等，用木炭作原料仍占较大比重；在日本、朝鲜、波兰等国家，木屑原料也占一定地位。在活性炭的制造方法方面，日本和西欧各国氯化锌法仍占一定地位，也用水蒸汽活化法。美国则以水蒸汽法为主，也有用磷酸法。使用的活化炉型有回转炉、移动床炉和流化床炉等。

国外活性炭的科研动向着重于研究如何扩大原料资源，解决活性炭生产本身造成的污染，增加品种，扩大应用领域。同时通过新仪器和新技术的应用，研究活性炭的表面物理化学性质、结构，活性炭的进一步加工（包括浸渍炭等）及其在使用过程中的作用机理。

总之，木材热解是森林资源综合利用的重要方法之一，它受到各方面的重视。木材热解产品广泛地应用在各个生产部门，随着工农业生产的发展，对这些产品的需求将日益扩大。同时，在解决能源问题，消除环境污染，造福人类方面，也将是一个重要方向。

# 第一章 木材热分解及其产物的形成过程

## 第一节 木材热解的过程和产物

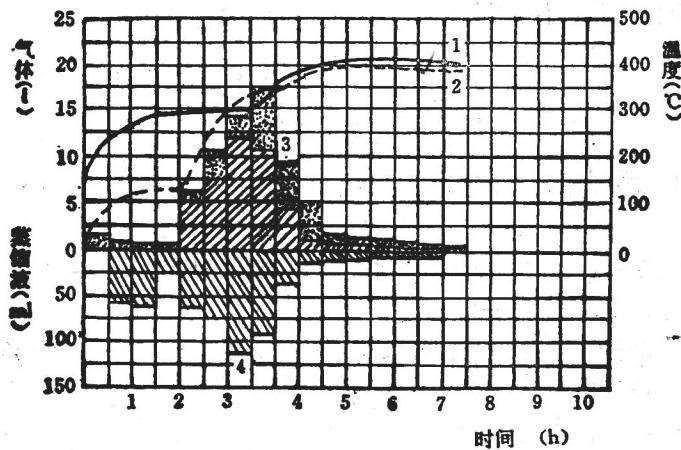
### 一、木材热解的几个阶段

当木材长时间加热时，可以在100℃以下开始热分解，但是，分解作用是极不明显的。木材在120℃加热时，约一个月，它的弹性模量降低了10%，如果在140℃加热时，只要一星期就达到同样的结果。木材的弹性模量是木材的强度指标之一。如果不是由于含水率增大而引起木材强度的下降，上述木材弹性模量下降的情况，只能解释为是由于木材组分的热分解而引起的变化。

由实验可知，木材在100—150℃长时间加热时（几天至几星期），发现木材中戊聚糖的含量降低了，但是一般在150℃以下，木材的热分解过程是比较缓慢的。

据研究，当木材在隔绝空气的条件下加热到160℃时，由于生成挥发产物而造成的重量损失为2%，并且随着温度的上升，木材残留物的重量也不断降低。这表明木材明显的热分解作用是在160℃左右开始的。

据克拉松(Klason)等的研究，木材在高温下分解的情况如图1—1。



1. 釜外温度曲线
2. 釜内温度曲线
3. 气体产物量(格子中斜线部分表示CO<sub>2</sub>量，有黑点部分表示可燃性气体量)
4. 液体产物量

由图1—1可以看出，在最初2h内，虽然釜外温度迅速上升到290℃左右，但釜内温度却保持在150℃以下，由生成的分解产物可以看出，木材的热分解作用并不显著。从釜内温度以及在1.5h以后液体流出速度的下降，可以看出液体馏出物中大部分是木材中原来所含的水分。虽然难于解释为什么在气体产物中存在可燃性气体，但是从2h之内产量有所下降这

一个事实，说明它不是木材热分解的主要反应生成的。约2h以后，木材中的水分显然已蒸发完毕，虽然釜外温度保持在290—300℃左右，釜内温度却急剧上升，并超过釜外温度，说明木材热解过程中发生了放热反应。这时生成大量的可燃性气体和二氧化碳，液体馏出物中含有醋酸、焦油和甲醇等。

根据木材热分解过程的温度变化和生成产物的情况等特征，可以把木材干馏过程大体上划分为下列四个阶段。

**(一) 干燥阶段** 这个阶段的温度在120—150℃以下，热解速度非常缓慢，主要是木材中所含水分依靠外部供给的热量进行蒸发，木材的化学组成几乎没有变化。

**(二) 预炭化阶段** 这个阶段的温度为150—275℃，木材的热分解反应比较明显，木材的化学组成开始发生变化，木材中比较不稳定的组分(如半纤维素)分解生成二氧化碳、一氧化碳和少量醋酸等物质。

以上两个阶段都要外界供给热量来保证热解温度的上升，所以又称为吸热分解阶段。

**(三) 炭化阶段** 这个阶段的温度为275—450℃，在这个阶段中，木材急剧地进行热分解，生成大量的分解产物。生成的液体产物中含有较大量的醋酸、甲醇和木焦油，生成的气体产物中二氧化碳量逐渐减少，而甲烷、乙烯等可燃性气体逐渐增多。这一阶段放出大量的反应热，所以又称为放热反应阶段。

**(四) 煅烧阶段** 温度上升到450—500℃，这个阶段依靠外部供给热量进行木炭的煅烧，排出残留在木炭中的挥发物质，提高木炭中的固定碳含量。这时，生成的液体产物已经很少。

应当指出，实际上这四个阶段的界限难于明确划分，由于干馏釜各个部位受热的情况不同，木材的导热系数较小，因此，釜内木材所处的位置不同(如釜底或釜顶)，甚至大块木材的内部和外部，也可能处于不同的热解阶段。但是，在间歇式干馏釜中，可以看出放热反应阶段的明显的温度变化，这时候，虽然燃烧炉的加热强度没有多大变化，但釜内温度却迅速上升。

## 二、木材热解的产物

木材热解时可以得到固体、液体和气体三类初产物(木材气化时，固体产物也转变成气态产物)。

在实验室条件下，桦木、松木和云杉木材热解得到的产物见表1—1。试验是在小型干馏釜中进行的。釜中每次可装木材1—1.5kg。每次干馏的总时间为8h。

**(一) 固体产物** 木材热解时残留在干馏釜内的是固体产物木炭。木炭疏松多孔，是制造活性炭、二硫化碳等的原料，其性质和用途详见第三章木材热解工艺。

**(二) 液体产物** 从木材干馏设备中导出的蒸汽气体混合物经冷凝分离后，可以得到液体产物(粗木醋液)和气体产物(不凝性气体或木煤气)。

粗木醋液是棕黑色液体，除了含较大量的水分外，还含有200种以上的各种有机物，其中一些化合物如下：

1. 饱和酸：醋酸、蚁酸、丙酸和丁酸
2. 不饱和酸：丙烯酸( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ )
3. 醇酸：乙醇酸( $\text{CH}_3\text{OHCOOH}$ )
4. 杂环酸：糠酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOOH}$ )

表 1-1 三种木材在最终温度为400℃时的热分解产品产量(对绝干木材重量%)

树 种	桦	松	云 杉
木炭	33.66	36.40	37.43
木醋液:			
沉淀木焦油(沉积木焦油)	3.75	10.81	10.19
其他物质:			
溶解木焦油	10.42	5.90	5.13
挥发酸(以醋酸计算)	7.86	3.70	3.95
醇(以甲醇计算)	1.83	0.89	0.88
醛(以甲醛计算)	0.50	0.19	0.22
酯类(以醋酸甲酯计算)	1.63	1.22	1.30
酮(以丙酮计算)	1.13	0.26	0.29
水	21.42	22.61	23.44
气体:	木醋液共计	48.34	45.58
二氧化碳		11.19	11.17
一氧化碳		4.12	4.10
甲烷		1.51	1.49
乙烯		0.21	0.14
氢		0.03	0.04
损耗	气体共计	17.06 0.94	16.93 1.09
	总计	100	100

5. 饱和醇: 甲醇

6. 不饱和醇: 丙烯醇( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ )

7. 酮类: 丙酮、甲乙酮、甲丙酮和环戊酮( $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CO}$ )

8. 醛类: 甲醛、乙醛和糠醛

9. 酯类: 甲酸甲酯和乙酸甲酯

10. 酚类: 苯酚、甲酚、邻苯二酚、愈疮木酚( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ )和连苯三酚 1, 3-二甲醚( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3)$ )

11. 内酯: 丁内酯 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ )



12. 芳香族化合物: 苯、甲苯和萘

13. 杂环化合物: 吲哚和  $\alpha$ -甲基吲哚( $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}_3$ )

14. 胺类: 甲胺( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )

阔叶材干馏时得到的粗木醋液澄清时分为两层, 上层为澄清木醋液, 下层为沉淀木焦油。澄清木醋液是黄色到红棕色的液体, 有特殊的烟焦气味。比重为1.020—1.050。其中含有80%—90%的水分和10%—20%的有机物。澄清木醋液进一步加工可以得到醋酸(或醋酸盐)、丙酸、丁酸、甲醇和有机溶剂等产品。

沉淀木焦油是黑色、粘稠的油状液体, 相对密度为1.01—1.10, 其中含有大量的酚类物质,