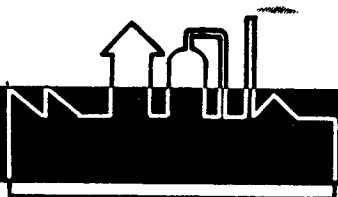


化工普及丛书



木材干燥工业

謝賡年 編著

上海科学技术出版社

化工普及丛书

木材干餾工業



上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书对木材干馏工业作了全面的介绍,从木材化学基础理论到木材干馏产品的加工都作了必要的叙述。书末还特别列出一章,对我国广大炭窑的利用问题提供了一些意见。

本书是“化工普及丛书”之一,文字较浅显,有理论,也有生产技术,可供具有初中文化程度的工人和有关干部阅读。

化工普及丛书

木 材 干 馏 工 业

謝 賢 年 編 者

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

商务印书馆上海印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张2 14/32 插页2 字数51,000

1961年7月第1版 1961年7月第1次印刷

印数1—2,000

统一书号: 15119 • 1574

定 价: (九) 0.26 元

目 录

第一章 概論	1
第一节 木材的化学加工.....	1
第二节 木材热解工艺.....	2
第三节 木材干餾工业的发展.....	3
第二章 木材干餾的基本概念	5
第一节 木材的物理性质和化学性质.....	5
第二节 木材热解的化学反应.....	9
第三节 木材的放热反应.....	12
第三章 木材干餾的原料和干餾过程	14
第一节 干餾用的木材.....	14
第二节 木材的干燥.....	16
第三节 木材的干餾.....	18
第四章 干餾釜型及其生产过程	20
第一节 外热式間歇干餾釜和生产过程.....	21
第二节 外热式半連續干餾釜組合和生产过程.....	23
第三节 內热式間歇干餾釜和生产过程.....	25
第四节 內热式連續干餾釜和生产过程.....	27
第五节 利用反应热的干餾釜和生产过程.....	30
第五章 木材干餾产物的加工	32
第一节 木炭的再加工.....	33
第二节 木醋液的初步加工.....	35
第三节 粗甲醇的加工.....	36

第四节	木煤气的利用	39
第六章	脱醇木醋液的加工	40
第一节	中和法制成醋酸盐	41
第二节	萃取法制取醋酸	44
第三节	直接酯化法制成各种有机溶剂	52
第七章	木焦油的加工	54
第一节	木焦油的脱水和分馏	55
第二节	木焦油阻氧剂馏份的精馏	61
第三节	粗木馏油馏份的加工	62
第四节	轻油馏份的加工	63
第五节	木沥青的利用	64
第八章	炭窑的利用和改进	63
第一节	炭窑利用的经济意义	66
第二节	土炭窑废气回收与加工利用的一般情况	67
第三节	炭窑作业的改进	70

第一章 概 論

第一节 木材的化学加工

木材是一种重要資源,几千年前,我們的祖先就已利用木料建成房屋和制造舟車,并且很早就把木材燒成炭,用来冶炼銅和鉄。

木材的利用在今日更加广泛了,因为經過化学处理及机械加工的木材,可制成耐高温、耐高压和耐腐蝕的特种木材,在工业上及国防上均有良好效用。木材制浆后,是造紙的优良原料。利用碎木材可制成各种用途的木材纖維板。木材更是制造人造纖維的原料。木材經過化学处理,可提炼出很多种化工原料,例如葡萄糖、酒精、丙酮、醋酸和甲醇等。有的直接可供食用,有的經過再加工,可制成其他产品。

木材化学加工的工艺,一般可分为三大类:第一类是浸提,其产品有单宁与芳香油等。它們在用适宜的溶剂浸提后,再經蒸餾、濃縮或干燥等工序,把木材中含有的許多成份,提炼成为純淨的成品。第二类是木材水解,就是将木材纖維加硫酸或盐酸(作为催化剂),在常压或高压下进行水解,使木材的纖維素和半纖維素轉化为糖类,再經過釀酵(或濃縮、結晶等工序)制成酒精、葡萄糖等产品。第三类是木材热解,就是木材經過加热分解,得到木炭、醋酸、甲醇和木焦油等产品。本书所談的木材干餾,属于木材热解工艺的一种。

第二节 木材热解工艺

木材热解工艺可分为三种不同方式。

1. 燒炭 把木材装入一个用泥土和石块筑成的密闭窑内，将小部分木材点火燃烧，通入空气，其他大部分木材，即受热而起热分解作用，但必须调节空气流入量，使木材能在不完全燃烧的情况下碳化而成木炭。这就是我国土炭窑的生产方式，已有数千年历史和丰富的经验，产品质量一般都是很好的。

2. 木材干馏 木材干馏一般因所用木材树种的不同，分为以松、杉等针叶树材为原料的木材干馏，和以桦、槭、山毛榉等阔叶树材为原料的木材干馏二类。干馏所得的产物都相同，主要是固态的木炭，液态的木醋液与由二氧化碳、一氧化碳等组成的混合气体即木煤气。现分述于后。

(1) 针叶树材的干馏：一般采用针叶树的废材或松根为原料。把它们劈成小块，装入一个密闭的铁釜中，在外面加热。釜内的木块受热后，先蒸出松节油，然后分解出木醋液和松焦油，另外有木煤气产生，最后留在釜内的木块成为木炭。木醋液主要由醋酸与甲醇等组成，故可利用所含的醋酸制成醋石。松焦油经过精馏，可得到以酸类为主要成份的轻油与重油，故干馏产物都是重要的化工原料。我国在接近松林的地区，已办有这种小型工厂进行生产。

(2) 阔叶树材的干馏：阔叶树材，如桦、槭、山毛榉等的干馏，可利用其薪材或非商品材作为原料。把它们锯成小块或短棒，装入铁制的或其他耐火材料筑成的炉内，用外加热或内加热的方式，使木材热解。它们的馏出物，除松节油外，与针叶树材干馏所得的相同，即木醋液、木焦油和木煤气，残留

在炉内的是木炭。木醋液再经过化学加工，可制得醋酸、甲醇、丙酮。木焦油加工后，可得木焦油阻氧剂及木馏油。残留的木沥青可制成水泥增塑剂。阔叶树材的干馏范围较广，经济意义较大。本书以下所介绍的，主要是这种热解工艺。

3. 木材气化 这是木材干馏工业中的一种新的木材热解工艺。这种工艺的目的是制取木煤气以作动力之用，其法是利用林区采伐后的许多废材，装入木材气化炉内，通入空气，使木材碳化后大部转化为木煤气，其发热量很高，可直接用作燃料，以供发电。在苏联每一层积立方米废材，经过气化得到的木煤气，可生产215瓩小时的电力，同时仍可得到木醋液和木焦油，为林区废材的利用，开辟了一个新的途径。我国在今后也应利用大量的林区废材，来进行木材气化，将所产生的木煤气供林区人民在生产建设事业和生活中使用。

第三节 木材干馏工业的发展

烧炭是一种古老的事业。我国早在数千年以前，由于冶金的需要，就已发明了烧炭技术。不过以前烧炭只是以取得木炭为主，而不知道很好地去利用木材热解时放出的“废气”，因此，热分解出来含有许多宝贵成份的气体，都白白地由窑的烟囱排出。这种情况在近一百年以前几乎没有什么改变。后来由于对有机工业原料需要的增长，有些国家逐渐在木材热解时回收宝贵的木材热解产物，并建立了工厂。这就是木材干馏工业的开始。

木材干馏工业的发展大约在二十世纪初，由于当时一些主要的化工原料如醋酸和甲醇等，唯一的来源是从木材热解产物中提取。因此在这一时期，木材干馏工业就不断发展。许多国家都设厂生产甲醇和醋酸。譬如象德国，它虽然是一

个森林资源比较贫乏的国家，但也并不例外。后来由于发明了合成醋酸和合成甲醇的方法，丙酮也可以用淀粉发酵的方法生产，而在冶金工业中，可以用焦炭来代替木炭，因此许多国家都放弃了依靠木材干馏取得这些化工原料的方法。

苏联在十月革命后，为了更好地利用本国丰富的森林资源，将资本家手中的木材干馏企业收归国有。大型的工厂先归最高国民经济委员会领导，后归苏联林业人民委员会林产化学总局领导，手工业工场，则参加工艺合作社系统。这样，就为木材干馏工业的发展创造了优越的条件。多年来，苏联有些工厂扩充了或部分地经过改建；此外也建立了新的、现代化的林产化学联合工厂，用完全新型的装备和工艺过程进行生产。这些新型工厂的木材干燥工序采用了立式连续作业的干燥室来进行，木材干馏则在立式连续作业的干馏釜中进行。这种装备的优点为：(1)金属和有色金属的需用量少；(2)热能的消耗量少，可利用本身木煤气的燃烧气体来循环加热碳化，无需其他补充燃料；(3)短细的薪材都可作为干馏原料；(4)车间的建设投资比外热间歇作业的釜型节约一半；(5)醋酸产量较高；(6)所需的劳动力较少。

最近二十年来，也有一些国家的木材干馏工业，在利用废材、改进干馏釜型、提高木焦油的精馏技术和充分利用木焦油分馏物等方面作了一些努力，出现了不少新型木材干馏工厂。木材干馏工业在综合利用自然资源方面日益起着重要作用，因此可以认为，木材干馏工业虽然是一个古老的工业，然而也是一个有发展前途的林产化学工业。

在1935年以前，我国几乎没有一个木材干馏工厂。抗日战争期间，在内地和沦陷区有少数小型木材干馏工厂出现，但大都设备简陋，产量很低。解放后在党的领导下，林产工业有

了很大的发展,木材干餾工业得到了重視。在最近数年中,又在黑龙江、吉林和安徽等省建立了一些有最新型的干餾設備、以新的工艺流程进行生产的工厂。此外,許多林区人民公社在土洋并举方針的指导下,也都建立了小型木材干餾厂。与此同时,我国原有数以万計的土炭窑,目前已有許多装置了回收設備,以回收木醋液。这种方法如果普遍推广,就可大大增加燒炭的收入,同时也为国家增产許多化工原料。

我国有許多森林廢材和工业廢材,都可以用作木材干餾的原料。因此我国木材干餾工业的潜在資源很多,前途发展无可限量,有待于我們在党的领导下作更大的努力,爭取为国家創造更多的財富。

第二章 木材干餾的基本概念

为了便于了解木材干餾的工艺过程,这里先来叙述木材的物理性质和化学性质,以及木材热解时的化学反应,这些都是木材干餾的基本概念。

第一节 木材的物理性质和化学性质

木材干餾是木材热解工艺之一,和木材的物理和化学性质有密切的关系。对于木材干餾来說,最重要的木材物理特性是它的比重、含水率、吸湿性和发热量。

木材的比重可以分为实质比重与容积比重两种。木材的实质比重就是除去木材孔隙后的木质比重,各种木材的实质比重平均約为 1.51~1.55。木材的容积比重是指 1 立方厘米木材的重量(克),这种比重随木材的孔隙度和含水率的不

同而异。木材的实质比重、容积比重和孔隙度的关系可由下列公式表示：

$$c = \left(1 - \frac{\gamma}{d}\right) \times 100$$

式中： c ——孔隙度(%)；
 γ ——木材的容积比重；
 d ——木质比重。

绝对干燥、空气干燥或新伐的各种树木 1 立方米重量的公斤数列于表 1。

表 1

树 种	绝对干燥	空气干燥	新 伐
橡 树		760	1020
樟 木	354	650	878
落 叶 松	385	590	833
山 杨	205	510	760
云 杉	250	450	794
红 松	285	440	800

木材的含水率分为绝对含水率和相对含水率两种。含水量与木材初重相比的含水率称为相对含水率(W_o)，与木材全干重量相比的含水率称为绝对含水率(W_a)。

$$W_o = \frac{G - G_1}{G} \times 100$$

$$W_a = \frac{G - G_1}{G_1} \times 100$$

式中: W_o ——相对含水率(%);

W_a ——绝对含水率(%);

G ——木材最初(含水时)重量;

G_1 ——木材全干重量。

绝对含水率换算为相对含水率,或相对含水率换算为绝对含水率的公式为:

$$W_o = \frac{100 \times W_a}{100 + W_a}$$

$$W_a = \frac{100 \times W_o}{100 - W_o}$$

木材的含水率对木材热解有很大关系,木材含水率愈高,则碳化时得到的木醋液浓度愈低,木醋液进一步加工时消耗的热量也愈多。

根据有关资料,1层积立方米的树木,它的湿度和重量的关系如表2。

表 2

湿 度 种 类	湿 度 (%)	橡 树 (公斤)	樺 木 (公斤)	山 楊 (公斤)	欧洲松 (公斤)	云 杉 (公斤)
干 燥 的	10	455	389	297	315	278
干 燥 的	15	477	417	318	338	298
干 燥 的	20	507	443	338	359	316
干 燥 的	25	540	472	360	383	337
未 干 燥 的	30	578	506	386	410	361
未 干 燥 的	35	623	545	415	442	389
未 干 燥 的	40	675	590	450	478	422
湿 的	45	736	644	491	522	460
湿 的	50	810	708	540	574	560

木材的发热量可根据木材元素分析资料,应用 Д. И. 門捷列夫公式計算得出:

$$Q_{\text{最低}} = 81C + 246H - 26(O - S) - 6W_0$$

式中： $Q_{\text{最低}}$ ——1 公斤含有水份和灰份燃料的最低发热量；

C——碳的含量(%)；

S——硫的含量(%)；

H——氢的含量(%)；

W_0 ——相对含水率(%)；

O——氧的含量(%)。

木材发热量也可用实验的方法测得。将精确称量的木材在含有氧的瓶内用电点燃后，以上升的温度，来计算出木材的发热量。这个方法比较准确。

1 公斤各种极干木材的发热量，一般在 4400~5000 千卡。气干木材平均发热量在 3500 千卡以下；半干木材在 3000 千卡以下；新伐木材只有 2000 千卡左右。

木材的吸湿性即是干燥的木材从空气中吸收水份的能力。在 70~80°C 下人工干燥的木材，比未经人工干燥的木材所含的水份约少 2%。在高于 100°C 温度下烘干的木材，从空气中吸收水份极慢。

木材是由三个主要成份组成的：纤维素、木质素和半纤维素。

纤维素约占木材总重的 50%，主要是由有胶体特性的高分子聚糖所组成，它的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，不溶于水与酒精等普通溶剂，而能溶于氢氧化铜铵溶液与浓酸中。纤维素经化学处理，可制得硝化纤维素与醋酸纤维素等产品。它们在工业中的用途很广。

木质素在针叶树中的含量为 20~28%。在阔叶树中含有 19~24%。虽然木质素的发现已有 100 年的历史，但它的分子结构到现在尚未确定。木材中约有 85~90% 的甲氧基与

木质素相结合,其余 10~15% 的甲氧基与碳水化合物(总纤维素)相结合。木材加热分解或水解时,木质素中的甲氧基部分地分离而成甲醇。

半纤维素的化学成份和纤维素相近似,同样也属于聚糖类。它与纤维素不同之点是:半纤维素容易被稀酸水解,或被弱碱溶液提取,不溶于水,但亦能溶于冷的氢氧化钠溶液中,成胶体溶液。半纤维素在针叶树中占有 14~21%,在阔叶树中占有 24~36%。

第二节 木材热解的化学反应

在木材热解时,上述三种组份所起的化学变化如下:

1. 纤维素的热解 当纤维素加热到 100°C 左右时,虽然没有化学变化,然而已起物理变化。如果继续加热到 100~120°C,就能起乙酰化和水解的化学反应。纤维素的碳化在 162°C 开始,放热反应在 275°C 开始,它放出的热量可以使自身温度再升高 80°C 以上。

现将不同树种木材的纤维素在同一条件下分别进行热解,所得的产品百分率如表 3 所示。

从表 3 可以看出,纤维素热解,几乎没有甲醇产生;云杉热解时有少量甲醇存在,但这是由于云杉的纤维素中残留木质素所致。纤维素热解产生的水比较多。醋酸的产量,属于阔叶树的樺比属于针叶树的松和云杉为多。

2. 半纤维素的热解 当半纤维素加热到 180°C 时,即开始分解,到 270°C 时已分解終了。在 135°C 經长时间的加热,也能引起热解。

由樺木锯屑分出的半纤维素,經热解后得到的产品百分率如表 4 所示。

表 3

热解产品	由纤维素得出的%		
	松	云杉	桦
木炭	36.93	34.86	33.39
木煤气			
其中: CO ₂	12.83	11.94	11.14
CO	3.40	3.92	3.49
CH ₄	0.27	0.22	0.47
C ₂ H ₄	0.21	0.19	0.41
木醋液			
其中: 甲醇	—	0.07	—
酮	0.08	0.13	0.15
酯	2.18	2.79	3.89
其他有机物	4.22	8.50	7.72
木焦油	4.85	6.28	9.58
水	34.17	29.99	29.35
损耗	0.86	1.11	0.41
总 计	100.00	100.00	100.00

表 4

桦木半纤维素热解产品	%
木炭	37.00
焦油	11.1
酸液和其他有机物	33.6
气 体	18.1
酸液含酸:	
乙 酸	0.29
甲 酸	0.17

半纤维素的热解产物中,醋酸及同系酸的得量很低,这是因为半纤维素热解时,失去了形成醋酸的乙酰基所致。

3. 木质素的热解 木质素对热的抵抗性最强,它在

250°C 附近才开始分解。400~420°C 为分解最剧烈的阶段。

不同树种的木质素热解后得到产物的百分率如表 5。

表 5

热 解 产 品	木 质 素			水 解 产 品
	松	白 楊	樅	
木 炭	50.64	44.00	45.66	55.8
焦 油	13.00	14.25	13.83	7.15
馏 出 水	15.75	30.5	29.15	—
醋 酸	1.09	1.28	1.26	0.48
其他同系酸	0.20	—	—	—
甲 醇	0.90	0.87	0.83	1.92
酮	0.29	0.27	0.18	—
气 体	14.00	8.04	7.05	24.70

由木质素水解得到的甲醇量比松和白楊木质素热解时所得的多一倍多,但焦油则少一半。

木质素甲氧基含量随热解温度的上升而减少,但甲氧基产物的产量则随热解温度的上升而增加(表 6)。

表 6

热 解 温度(°C)	甲 氧 基 (OCH ₃) 含量(%)	甲 氧 基 产物产量(%)
105	5.87	—
220	4.72	—
240	4.19	—
260	2.33	0.68
280	1.94	0.93
270~400	—	2.25

松木及松木纤维素、半纤维素和木质素,在同一条件下热解的结果如表 7。

表 7

热解产物	松 木 (%)	松木纤维素 (%)	松木木质素 (%)	松木半纤维素 (%)
木 炭	37.83	36.93	50.64	37.00
沉底焦油	11.79	4.55	13.0	11.10
可溶性焦油及 其他有机物	8.03	4.22	—	—
醋 酸	3.5	2.18	1.29	0.29
甲 醇	0.88	—	0.90	—
丙 酮	0.18	0.03	0.19	—
醋 酸 甲 酯	0.01	—	—	—
水	22.27	34.17	15.75	33.31
木 煤 气	14.69	16.71	14.00	18.10
其中: CO ₂	10.13	12.83	1.34	未分析
CO	3.74	3.40	7.13	未分析
CH ₄	0.59	0.27	5.25	未分析
C ₂ H ₄	0.23	0.21	0.28	未分析
损 耗	0.82	0.86	4.23	0.2

第三节 木材的放热反应

在木材干馏进行到了 270~300°C 时,分解最为剧烈。这是木材分解的放热阶段。

依据热解产品的百分率和它的热容量及燃烧的热化学数据,可以计算出木材热解的反应热,即放热反应所产生的热量。榉木热解产品的百分率和各产品的发热量见表 8。