

木材热解工艺学

Б.Н. 柳兹洛夫 著
А.А. 瓦茨基

上册

中国林业出版社

木材热解工艺学

上册

苏联B.H.柯兹洛夫、A.A.尼蒙威茨基著

黄律先 章元济 程 芝译

中国林业出版社

本書系根据苏联森林工業和造紙工業出版社（Гослесбумиздат）1954年出版的、В·Н·柯茲洛夫（Козлов）和А·А·尼蒙威茨基（Нимвицкий）著“木材热解工艺学”（Технология пирогенетической Переработки Древесины）一書譯出。原書經苏联高等教育部审定为高等林業学校林化系教科書。

書中系統地介紹了木材热解的理論、产品加工的工艺过程和設備的構造等。原書分兩部分，第一部分介紹木材热加工的基本理論和木材初步热解的設備及初制产品的处理；第二部分介紹木材热解初制产品的加工。中譯本分上下兩冊出版，上冊包括原書第一部分的内容，下冊包括原書第二部分的内容。

本書除了可供木材化学工艺專業作教材以外，对于木材热解方面的科学工作者、工程师和其它实际工作人員都有参考价值。

本書上冊的第二章和第三章由南京林学院木材化学工艺專業程芝同志翻譯，第八章和第九章由浙江省应用化学研究所章元济同志翻譯，其余各章均由南京林学院木材化学工艺專業黃律先同志翻譯。

前 言

木材热解工业是林产化学工业的一个重要部门，它能生产重要的工业产品，诸如醋酸、醋酸酯溶剂、阻氧化剂、浮选剂和其他产品。

木材热解工业是一个大的需材部门，它可以利用在大小、形状或质量上不适于机械加工的木材。因此，有了木材热解工业就可以使木材得到充分的利用。

由于木材热解工业的原材料(木材)和初制产品(焦油和木醋液)的化学组成复杂，有可能制取大量各种不同的产品。但是，为此必需要有完善的加工理论。因此，在本书中详细地讲解了目前应用的工艺过程和設備，簡要地叙述了现在已不适用而在当时有重要意义的工艺过程和設備，并且指出了目前还不成熟的、但有助于改进和发展木材热解工业的新的問題和新的方法及設備。此外，也注意到木材热解理论的基本原理。

本书内容应该是有助于林化系的学生們掌握这一門功課，有助于林化工程师們熟悉本厂的業務，和有助于科学研究工作者們選擇与拟定对木材热解工业具有现实意义的研究題目。

只有具备高深的理論知識，并善于在实际生产中加以应用，才能推动木材热解工艺学向前發展。如果“木材热解工艺学”一書，对林化專家們在这一方面順利的工作有所帮助，那么就达到了作者預定的目的。

上册目录

前言

第一章 总論	1
燒炭	2
木材干餾	3
木材气化	5
焦油松节油和樺皮焦油的制造	6
木材热解的發展道路	7
第二章 木材的物理性質和化学性質。热解的原料	9
木材的物理性質	9
木材的化学性質	20
热解用的原料	32
第三章 木材热解工艺	37
木材的預先干燥	37
热分解	47
木炭的冷却	66
第四章 木材热解的产品	68
木炭	68
不凝縮性气体	93
液体产物	99
第五章 各种条件对木材热解过程的影响	105
木材炭化的最終(最高)温度	105
炭化的速度	109
压力	110
木材的含水率	112
木材的腐朽	115

木材的碎分.....	115
第 六 章 木材周圍的介質对分解产品产量的影响.....	119
木材在烟气流中的分解.....	119
木材在不凝縮性气体流(木材分解产物)中的热分解.....	123
木材在蒸汽气体流(木材分解产物)中的热分解.....	124
木材在碳氢化合物介質中的热分解.....	125
木材在过热水蒸汽流中的分解.....	126
木材在水蒸汽和气体流中的分解.....	128
木材、纖維素和木素在水的介質中的分解.....	130
木材、纖維素、木素和半纖維素在氫的气氛中的分解.....	132
木材附加化学藥品时的分解.....	133
第 七 章 木材热解产品的形成过程.....	136
甲醇.....	136
揮發酸.....	138
醛类.....	141
酮类.....	143
酯类.....	143
焦油.....	144
水蒸汽.....	146
甲烷.....	146
二氧化碳.....	148
一氧化碳.....	150
氫.....	150
不飽和碳氢化合物.....	151
第 八 章 木材热解用的窑內和設備內蒸汽气体的循环.....	152
各种窑的特点.....	152
自然循环窑.....	152
强制循环窑.....	154
間歇式炭化窑.....	157
連續式炭化窑.....	158

窑的生产率	161
窑的规格	162
燃料消耗量	162
第九章 木材热解设备	164
堆积烧炭法	164
固定式木材热解设备	167
间歇操作的炭化窑	185
连续式炭化窑	194
第十章 焦油松节油生产和桦皮焦油制造	230
焦油松节油生产	230
桦皮焦油制造	255
第十一章 木材气化	261
主要的气化反应	264
木材气化时所得到的气体的组成	265
顺行过程的煤气发生炉设备及其操作	268
发生炉煤气的净化	269
净化木材发生炉煤气时制得的林化产品	271
顺行过程的木炭煤气发生炉	273
逆过程的煤气发生炉	275
克特-12型集材拖拉机的煤气发生炉设备	277
煤气发生炉燃料的含水率	280
装有煤气发生炉的拖拉机或汽车的开动	281
木炭煤气发生炉设备	282
第十二章 森林采伐中的废材和非商品薪材的利用	285
森林采伐机械化的发展	285
森林采伐中废材的数量	286
废材的加工方法	287
第十三章 木材炭化的蒸汽气体产物的利用	304
从蒸汽气体中分出焦油	305
蒸汽气体产物的冷却	312

木材热解初制产品的制取

第一章 总論

在通入少量空气或不通入空气的情况下，以加热木材到高温为基础的木材加工是一个非常复杂的、分成各个不同阶段的过程。

在干燥阶段和放热反应开始以前的炭化阶段中，木材的加热主要是物理过程，而木材热分解的阶段则是化学过程。

焦油水的加工主要包括下列各物理过程：加热、蒸發、冷却、蒸汽的冷凝、澄清、浸提、精餾等。因此，要使木材热解的工艺过程能正确地进行，必需很好的掌握有机化学、物理化学和化学工艺学的知識。

在我国，生产的目的是为了滿足人民和国民經济对产品的需要。木材热解工業在苏联国民經济中之所以重要是由于各方面对它的需要，以及这些需要是項目繁多和極其重要的。

木材热解工業的产品种类繁多，因此它和許多工業部門如黑色和有色冶金工業、化学工業、紡織工業、油漆塗料工業、食品工業、制藥工業、香料工業和其他的工業部門，以及农業都有密切的关系。

这些生产部門及其制造工艺决定对木材热解工業产品的需求及其技术規範，从而决定它的生产量和制造工艺。因此木材热解將被認為是在国民經济中占有特定地位、并有一定生产方法以完成所負任务的工業部門。

虽然木材热解工業的創立由来以久，但是它的發展是很慢的。所以目前除了有現代技术和最新設備的热解工厂外，在这个工業部門中

(燒炭和木精醋石工厂)还存在着旧技术和旧設備。这种情况就責成我們不仅要研究現有的方法和設備，而且要研究行將用来更換現行生产方法和設備的生产方法和設備，在这个基础上將詳尽地研究連續式炭化窑的結構、直接从木醋液抽提醋酸的方法等。

木材热解学主要研究原料的組成和性質、它的半成品和产品、生产理論和工艺。具有这些知識，就可以了解、研究和掌握生产工艺和生产設備。

燒 炭

燒炭的唯一的和主要的产品是木炭。以前，在黑色冶金工業上只用木炭作为还原剂和燃料。燒炭和黑色冶金工業有着密切的关系，黑色冶金工業的發展决定着燒炭事業的發展。

俄国还在十四世紀时就开始用木炭，在“土高爐”里煉制“原鉄”(СЫРОДУТНОЕ ЖЕЛЕЗО)①。十五世紀时在欧隆聶茨基州、諾夫哥罗得和土拉地区，都用这种“土高爐”煉鉄。

十七世紀初，随着烏拉尔黑色冶金工業的發展，燒炭事業也發展起来了。第一个煉鉄工厂(有四个“土高爐”的尼尽斯基工厂)創建于1630年。

十八世紀初，烏拉尔的黑色冶金工業很快地發展起来了。建立了許多官办的和私营的工厂，用木炭在煉鉄爐內熔煉鑄鉄并用木材燃料煉成精煉鉄。十八世紀末，烏拉尔每年能煉出167000吨鑄鉄和73760吨精煉鉄，共燒去637000吨木炭。在十九世紀的前半期燒去的木炭量平均每年为四百万立方米。

十九世紀，烏拉尔的黑色冶金工業繼續發展，精煉法已为攪拌煉鉄法所代替，而在十九世紀末出現了馬丁爐。木炭(几乎只用堆积法燒制)的耗用量每年达83万吨。

間歇式室狀窑出現在1850年，但在1890年只有20%的木炭由間歇式室狀窑燒制，而80%的木炭用堆积法燒制。1890—1910年室狀窑木炭代替了堆积法木炭。1910年在室狀窑內燒制的木炭占80%，堆积法

燒制的木炭占20%；以后，堆积法燒炭就完全停止了。

1913年是过去木炭燒制量最大的一年(666万立方米或靠近一百万吨)。由于第一次帝国主义战争和俄国的国内战争，烏拉尔的燒炭量急剧的縮減。1920—1921年只燒制了348000立方米(約52200吨)木炭，而1934年木炭的燒制量达到了頂点——650万立方米(約97.5万吨)。

1951年，由于木炭为更廉价的焦炭所代替，只燒制160万立方米(約24万吨)木炭。

在烏拉尔主要在間歇式室狀窑內燒制木炭。1914年在烏拉尔开始試驗在連續式炭化窑內燒制木炭，但經過長時間的試驗都沒有成功。目前只在烏拉尔中部用連續式炭化窑制取木炭，而在烏拉尔南部用車輛式干餾釜制取木炭。由于燒炭轉为木材干餾，于制取木炭的同时也制取液体的产品。

过去烏拉尔的燒炭法是有規律地改变的。首先用長木材在“堆垛”中燒制，然后用短木材用堆积法燒制，进一步在間歇式室狀窑中用短材燒制，最后在連續式炭化窑內用短材和木塊燒制。只有連續式炭化窑才是机械化的。

堆积燒炭法是建筑在农奴劳动的基础上的。随着农奴制度的廢除，堆积燒炭法也已为室狀窑燒炭法所代替，室狀窑燒炭的劳动生产率比堆积燒炭法为高。目前非机械化的室狀窑，完全不能适应社会主义工業所要求的正常的劳动条件，而不可避免地為劳动生产率較大的、机械化的連續式炭化窑所代替。

木 材 干 餾

木材干餾在俄国大約开始在1800年，首先制造醋酸和它的鹽类，主要是鋁鹽、鉄鹽和銅鹽(碱性醋酸銅)，鋁鹽和鉄鹽当时用作印染織物的媒染剂，而銅鹽則用作顏料。

第一批工厂是屬於地主和商人私有的；到十九世紀末，才开始創辦股份公司性質的工厂；許多手工業者的小型工厂也出現了。

干餾工厂主要分布在俄国的欧洲部分的中部地区。

工厂的生产力是不大的。例如最大的私营工厂，每年只制造 330 吨醋石，而手工業工厂只能制造50吨。

大型工厂到十九世紀末才开工生产。例如科斯特罗馬州的德米特里耶夫斯基工厂1893年开工，尼热哥罗德斯基州的沃斯克烈斯基工厂1890年开工。

在俄国，甲醇的制造比醋酸的制造要迟一些，在1850年才开始。甲醇用以制造假漆，三份甲醇和一份松节油的混合物叫做“Камфил”，用于照明灯上。当时甲醇主要在俄国欧洲部分中部地区的大型私营工厂生产。而在其他地区（例如科斯特罗馬州）的一些小型手工業工厂也有生产甲醇的。

十月革命以后，干餾工厂收归国有。大型工厂先归最高国民經济會議领导，然后归苏联林業人民委员会林产化学总局领导，而手工業工厂参加工艺合作社系統。某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（1932年在烏拉尔南部的阿莎，1937年在高尔基州的夏瓦）。德米特里耶夫斯基工厂经过大大扩充，这个厂用醋石加工成醋酸，制造醋酸酯溶剂和醋酸鈉。焦油蒸餾和福馬林工厂也出现了。

工艺合作社的工厂也扩大了，部分进行了改建；大量的新工厂在許多地区（直至西伯利亞东部地区）出现了。这些工厂制造醋石和焦油。

因此，目前木材干餾的主要产品是用以制造假漆的醋酸酯溶剂（醋酸丁酯和醋酸乙酯）和由甲醇制取福馬林（用以制造化学塑料）以及由焦油加工制成的产品，例如防止裂化汽油在儲存时的破坏作用的阻氧化剂，有色金属选矿的起泡浮选剂等。

干餾工厂的制造方法大大地改变了。

根据H·斯澤格洛夫(ЩЕГЛОВ)(1830年)的記述^②，醋酸用下述方法加工。在間歇式的橫臥干餾釜中加工白樺薪材得到木醋液。木醋液进行澄清，分出沉淀木焦油，澄清后的木醋液用白堊飽和并蒸發至干，將醋酸鈣微热之以使焦油物質分解并溶解于水中。溶液中加入硫酸鈉，沉去石膏。將所得到的醋酸鈉淨制、結晶并用硫酸在微热下分

解；將醋酸蒸餾并冷凝。

1850—1860年醋酸的生产大大地簡化和改进了，开始在附設有銅冷凝器的銅蒸餾釜中用硫酸分解工業醋酸鈣（醋石）。除去沉淀木焦油以后的木醋液，不进行蒸餾或經過蒸餾以除去可溶性木焦油，用石灰中和并蒸發至干。木醋液不进行蒸餾时得到褐醋石（低級醋石）；而經過蒸餾的木醋液可制得灰醋石（高級醋石）。用硫酸分解醋石的設備有了很大的改进。

这种制造醋酸的方法現在仍被应用着。

目前大型的干餾工厂（阿杏斯基工厂等）使用車輛干餾釜，并用抽提法加工木醋液而直接抽提醋酸，外喀尔巴阡的一些工厂有磚砌和鋼制的車輛干餾釜。有一个工厂用恒沸点法加工木醋液，也是直接抽提醋酸。

除了用上述旧式方法制取醋石外，目前也从大型連續循环炭化窑的木材炭化室放出的蒸汽气体中直接制取醋石（在洗滌器中用醋石的水溶液洗滌蒸汽气体）；得到的酸性醋石溶液用石灰乳中和、澄清，并在噴霧干燥器內蒸發干燥。

在干餾工厂中也可以得到甲醇和其他产品。在这些工厂中用新的加工方法，例如將醋酸加工成醋酸酯溶剂，甲醇加工成福馬林，木焦油加工成阻氧化剂和浮选油。

木 材 气 化

在固定的煤气發生爐中直接燃燒木材以制取發生爐煤气始于1850年。当时在黑色冶金工業上用以加热爐子和用于玻璃的制造上。这些煤气發生爐起初是燒薪材而目前則燒木片。

有一个燒木片的最大的煤气發生站，从發生爐煤气中抽提焦油（用电濾器）和制取醋石（在洗滌器中用醋石溶液洗滌气体）。

1930年，移动式的、逆燃燒过程的、用木片作燃料的煤气發生爐（在有內燃发动机的汽車、拖拉机和汽艇上使用）受到很大的重視。

焦油松节油和樺皮焦油的制造

十二世紀，俄国已开始有松焦油制造。焦油向西欧輸出。使用焦油最多的是造船部門。焦油用于木壳船的防腐，以及用以塗抹纜繩、繩索和油布帆。1850年以前，俄国的和外国的商船和战艦都是木制的和有帆的。俄国加工許多焦油和焦油瀝青，供应国内市場和輸出国外。十八世紀初，俄国对焦油和瀝青特別感到需要，因为当时彼得一世建立了俄国艦队。

焦油也用来制造潤滑油，瀝青蜡（BAP）（用于縫制皮鞋）、瀝青和碳黑。1850年开始用焦油制造油毡紙。

焦油用以制造馬車和其他大車車軸的潤滑油，以及用以浸漬皮革（制造所謂軟皮）。

松焦油制造开始在瓦加河、北德温那河支流一帶地区，然后傳播到其他地区。十八世紀末，許多焦油运入沃洛果达、阿尔汗格尔斯克和彼捷尔布尔格斯克州。在十九世紀末，松焦油制造普遍地分布在俄国欧洲部分的北部、西部和中部地区。

当时工業式的松焦油制造企业很少。例如在沃洛果达州有一座每年能生产100吨瀝青和6.5吨碳黑（1882年的資料）的工厂也是屬於私商的。几乎所有的松焦油和樺皮焦油是由小手工業工場熬制的，松焦油和樺皮焦油的熬制在这些工場里只当作副業生产而不是主要生产。

焦油最初是在坑內和火堆（堆）內用明子餾取的，并且附帶制取木炭。十八世紀，在沃洛果达州开始用陶制罐進行松焦油制造。坑燒法和用陶制罐餾取焦油的方法，以手工業的形式在北部和其他地区保留到十九世紀末。

过去也用樺皮在坑內或陶制罐內餾取樺皮焦油。从1815年起，尼支聶哥罗德斯基州开始用鑄鉄罐。1860年在該州的中部地区用这种鑄鉄罐制造混合焦油（樺皮焦油和松焦油的混合物）。

十八世紀末，在北方各州用圓柱形的直立磚制窑（罩式窑）（Печи кожуховки）制造松焦油。1850年在这些地方开始建造四边形的

的罩式窑。不久，这些爐子不仅用来制造焦油而且用来制取松节油。

十九世紀中叶，开始利用横臥式或直立式鑄鉄的或鉄制的干餾釜（干餾鍋）。常常用有磚襯的横臥的鉄制鍋。这种鉄鍋不仅用于松焦油制造，而且用于樺皮焦油制造。

过了一段时期，除了上述的设备外，在各个地区还出现了其他的设备——魏特盧斯克窑，烏亞特斯克釜，明斯克干餾釜。

远在十八世紀末，就用焦油加工成瀝青和碳黑。瀝青〔皮靴蜡、普通瀝青、鏡鉄瀝青（ШПИГЕЛЬ-ПЕК）〕的制取是在銅制的或鑄鉄的鍋內加热焦油并蒸出輕焦油和松节油；后来才开始使蒸出的松节油冷凝。

十月革命以后，焦油松节油制造和樺皮焦油制造在工艺合作社的领导下实行了許多改革。目前制造焦油和松节油的主要设备是附設有經改良的冷凝裝置的明斯克干餾釜和烏亞特斯克釜。烏亞特斯克釜的裝料（裝入明子）和卸料（卸出木炭）作業已部分实行机械化。

1952年开始用明斯克干餾釜制取醋石。現在工艺合作社也进行干餾松节油的淨制和用松焦油加工成各种制成品。

木材热解的發展道路

木材热解主要产品的需要量是很大的，同时随着工業部門的發展，对这些产品的需要还会增大。但是应当指出，这些重要的产品，像醋酸和甲醇，目前都用有机合成法制造。

因此，苏联木材热解工業的發展前途，有賴于較快的和合理的解决关于降低产品成本和减少基本投資的問題。

热解原料（木材）的价格應該相当低。

森林采伐作業目前已实行机械化和电气化，因此木材热解工業可以指望得到数量足够的和价格比用人工采伐时为低的木材作原料。

木材的等級应当改变。由于建筑材和經濟材需要量日益增加，木材热解工業应当只限于使用森林采伐的廢材（梢头木、树枝、小枝和薪材）作原料。

根据既定的国民經济發展計劃，森林采伐工業要向木材蓄积量較丰富的新地区轉移。因此，木材热解工業也勢必要轉移基地。

目前，在木材热解工業中存在着許多不同的、相距很大的技术过程，以及各种不同的設備。对它們的評價必須估計到产品的成本、質量和銷售的可能性。

烏拉尔大部分的燒炭業对貴重的化学产品不加利用。結果，木炭的成本高。为了降低木炭的成本，必需用連續式的炭化窑来代替間歇式的室狀炭化窑。

用木炭冶金的情况如果不是在鼓風的熔鉄爐中，而是在电熔爐中是非常有利的，在电熔爐中木炭的需用量比在鼓風的熔鉄爐中要少三分之二。在电熔爐中木炭只是用来还原矿石中的鉄，而需要的热量由电流供給。

当木炭在冶金工業上沒有銷路或对木炭的需要减少时，必需寻求木炭的其他用途，例如用以制造鉄合金、鋼制另件滲炭作用的滲炭剂、制造电极、金屬鎂、二硫化碳、活性炭或研究使用木炭作为化学工業原料的方法。

此外，还可以在固定式煤气發生裝置使木炭气化以便利用爐煤气。而爐煤气可以作为动力和照明电力站的燃料，以及在拖拉机的煤气發生爐上应用。

本章附注說明

① 見П·М·魯克揚諾夫：“俄国化学業与化学工業史”卷3第8章，苏联科学院出版社，莫斯科1951年版。

② 同上，卷3第551頁。

第 二 章

木材的物理性質和化学性質。热解的原料

木材的物理性質

本章只研究跟木材采伐、保存、干燥和炭化比較有关的一些性質。

木材的孔隙度

木材由細胞組成，因此有很多的孔隙。如果把一塊木材的总体积作为100%，那末細胞壁与細胞腔体积間的比例如表 1 所示。

木材的孔隙度

表 1

树 种	体 积 (%)	
	細 胞 壁	細 胞 腔
松.....	33	67
云杉.....	28	72
樺.....	39	61

孔隙度影响木材的比重、吸湿性、导热性和其他的物理性質。孔隙度的大小可以根据容积重算出。孔隙度的大小影响到木材热解产品——木炭，使制得的木炭具有比木材大得多的孔隙度。

比重或容积重

木質的比重和作为物体的木材的比重或容积重是有差別的。

不同树种的木質的比重平均約为1.55。

木材的比重或容积重是指1立方厘米木材重量的克数(通常以克/立方厘米表示)。它主要由木材的孔隙度和含水量决定。孔隙度随着树木的种类、年龄、生长条件和其它条件的不同而变化。

由于木材的容积重是由含水量决定的，因此通常把木材分为绝对干燥的、空气干燥的和新伐的三种。绝对干燥的木材的平均比重列于表2。

绝对干燥的木材的比重(容积重) 表 2

树 种	比 重	树 种	比 重
松	0.47	樺	0.56
云杉	0.40	山楊	0.45

绝对干燥的木材的容积重与孔隙度之间存在着下列关系：

$$C = \left(1 - \frac{\gamma}{d} \right) \cdot 100 \qquad (1)$$

式中：

- C——孔隙度(%)；
- γ ——木材的容积重；
- d ——木质的比重。

同一树种的木材的容积重因树木生长条件、树龄、树脂含量和其他条件的不同而有很大的差异。例如，桦木的容积重为0.51—0.74，松木为0.31—0.71，云杉为0.35—0.60(绝对干燥的木材)。同一株树木的木材由于在树干中的部位不同，比重也不一样：树枝基部最大，树干基部比梢头大，心材较边材大。

1 层积立方米的薪材，当木材的实积度为68%时，换算成绝对干燥木材的重量为：松——285公斤，云杉——253公斤，冷杉——250公斤，落叶松——385公斤，杨——265公斤，桦木——354公斤。

含 水 率

木材中的水分存在于细胞腔内和浸润着细胞壁。因此木材中的水