

竹加工废弃物炭化 实用技术

Shujiagong Feiqiwu Tanhua Shiyong Jishu

盖希坤 单胜道 李 翀 著



X/ 86600

竹加工废弃物炭化 实用技术

盖希坤 单胜道 李 翀 著



中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

竹加工废弃物炭化实用技术 / 盖希坤, 单胜道, 李
翀著. —北京: 中国农业出版社, 2016. 9
ISBN 978-7-109-22319-6

I. ①竹… II. ①盖… ②单… ③李… III. ①制材—
废弃物—炭化 (炼焦) IV. ①X72

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 277483 号

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码 100125)
责任编辑 王黎黎

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行
2016 年 9 月第 1 版 2016 年 9 月北京第 1 次印刷

开本: 880mm×1230mm 1/32 印张: 3.25

字数: 100 千字

定价: 15.00 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

前 言

竹产业被称为我国现代林业的四大朝阳产业之一。目前,我国的竹制品生产企业在生产过程中普遍存在劳动力密集、生产效率低等问题,竹材利用率只有 30%~40%,大量的竹加工剩余物作为燃料被烧毁,造成了极大的资源浪费。将竹加工废弃物炭化,生产竹炭、竹醋液等高附加值产品,是竹加工业可持续发展的一个重要策略。

本书是在作者多年教学经验和科研实践的基础上,参考大量文献资料后编著而成。全书对竹加工废弃物炭化技术做了比较全面的介绍和分析,共分 5 章。第一章对我国竹加工产业及竹加工废弃物利用的发展现状及存在问题进行了分析总结,进而对竹炭产业的发展提出建议。从第二章到第四章详细介绍了热解炭化、水热炭化以及微波、催化炭化等辅助炭化技术原理、工艺特征、关键设备等。在介绍各种炭化技术基本理论、基本方法 and 应用实例的同时,力求反映各项技术的最新成果和发展动向,结合国家在生物质能源尤其是竹加工领域的方针政策,启发和激励读者能够在竹加工废弃物炭化领域进行更深入的研究和创新。第五章主要介绍了竹加工废弃物炭化产品的理化性质和应用。本书适合从事竹炭生产的技术人员和组织管理人员阅读,可作为竹材及其他生物质能源炭化领域科技工作者的参考资料,也可作为高等院校相关专业师生的参考用书。

本书由盖希坤副教授、单胜道教授、李翀博士共同完成。撰写过程中所参考的主要著作和论文已列入每一章后的参考文献以便读者进一步审阅,对于这些文献作者对本书的贡献,谨

致衷心感谢。另外，本书的著成，得到了浙江科技学院、浙江农林大学有关领导的关心支持，特别要感谢浙江农林大学周国模教授多年以来的悉心指导，还有浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心、浙江省废弃生物质循环利用与生态处理重点实验室和浙江省森林生态系统碳循环与固碳减排重点实验室的大力支持，本书涉及的部分研究工作得到了浙江省重点科技创新团队“种养废弃物循环利用与污染防控技术（2013TD12）”和科技部国际合作专项“废弃生物质水热炭化及功能炭材料制备研究（2014DFE90040）”、浙江省重点研发项目“农业固废新型炭化技术及土壤水体修复剂研发（2015C33006）”的资助，在此一并表示感谢！

由于著者水平有限，书中缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

著 者

2016年8月

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 我国竹加工产业的发展	1
1.1.1 竹类资源与竹加工产业的现状	1
1.1.2 竹加工产业存在的问题	2
1.2 竹加工废弃物的组成及利用方式	3
1.2.1 竹加工废弃物的组成	3
1.2.2 竹加工废弃物的利用方式	4
1.3 竹炭产业发展现状及对策	7
参考文献	9
第二章 热解炭化技术	11
2.1 热解炭化原理	11
2.2 热解炭化影响因素	15
2.3 热解炭化工艺	19
2.3.1 竹炭生产工艺	20
2.3.2 竹炭棒生产工艺	23
2.4 热解炭化设备	24
2.4.1 炭化窑	25
2.4.2 可移动式干馏设备	27
2.4.3 连续式炭化炉	32
2.5 结语	39
参考文献	39

第三章 水热炭化技术	41
3.1 水热炭内涵	41
3.1.1 水热炭的定义	41
3.1.2 水热炭化原理	42
3.2 水热炭化影响因素	43
3.2.1 原料的影响	44
3.2.2 水热温度的影响	44
3.2.3 其他因素的影响	44
3.3 竹加工废弃物水热炭化工艺	45
3.3.1 间歇式水热炭化	45
3.3.2 连续式水热炭化	47
3.4 竹加工废弃物水热炭化设备	48
3.5 结语	52
参考文献	53
第四章 竹加工废弃物辅助炭化技术	54
4.1 微波辅助炭化技术	54
4.1.1 微波加热的特点	54
4.1.2 微波炭化技术的应用	56
4.2 催化炭化技术	64
4.2.1 催化热解炭化技术	64
4.2.2 催化水热炭化技术	71
4.3 多步炭化技术	71
4.4 结语	73
参考文献	73
第五章 竹加工废弃物炭化产品的理化性质和应用	75
5.1 热解竹炭	75
5.1.1 热解竹炭的种类	75

5.1.2 热解竹炭的性质和成分	76
5.1.3 热解竹炭的应用	84
5.2 竹水热炭	87
5.2.1 竹水热炭的性质	88
5.2.2 竹水热炭的应用	90
5.3 竹醋液	91
5.3.1 竹醋液的组成	92
5.3.2 竹醋液的应用	92
5.3.3 竹醋液的精制	93
5.4 竹炭气	94
5.5 结语	95
参考文献	95

第一章 绪 论

竹子是一种木质化多年生禾本科植物，生长快、成材早，单位种植面积的资源量大于一般的木材，是一种重要的生物质能源，被公认为是巨大的、绿色的、可再生的资源库和能源库，并且具有培育战略性新兴产业和发展循环经济的巨大潜力，被誉为 21 世纪最有发展前景的植物。竹产业是我国林业重点鼓励发展的新兴产业，国家林业局制定的《林业发展“十三五”规划》指出：大力发展竹子加工产业，提高竹产业集约化经营水平，到 2020 年，竹产业总产值达到 3 000 亿元。目前，竹产品已被广泛应用于能源、化工、环境和纺织等各个领域。

1.1 我国竹加工产业的发展

1.1.1 竹类资源与竹加工产业的现状

我国竹类资源丰富，被誉为“竹子王国”^[1,2]。据统计，我国在竹材种类、种植面积、蓄积量、竹产品总量和出口额等方面均居世界第一，拥有 40 余属 500 余种竹类资源，种植面积达 673 万 hm^2 ，年产竹材 15.39 亿根，约相当于 2 300 万 m^3 的木材量^[3]，如此丰富的竹类资源为我国竹材加工技术和产品研发提供了天然的基础优势。因此，合理高效地开发利用这些竹类资源，将为我国经济发展和生态环境建设做出巨大的贡献。

20 世纪 80 年代中后期至 90 年代末，张齐生院士针对我国竹资源的特点和市场需求现状先后提出了以“竹材软化展平”^[4]和“竹木复合”^[5]的发展思路，引导并推动了我国竹材加工产业的发展。其中，在以“竹材软化展平”为核心的竹材加工阶段出现了被

广泛用于各类汽车车厢底板、地板的竹材胶合板系列产品，竹材胶合板生产技术开创了我国竹材工业化利用的先河，在此基础上，竹材加工工业得到了迅速发展。此后，在以“竹木复合”理念指导下的竹材加工阶段，张齐生院士带领团队开发了竹木复合集装箱底板等系列产品，创新性地建立并完善了竹木复合结构理论体系，标志着我国竹材加工技术步入成熟。

进入 21 世纪后，竹材加工利用产业的技术和产品继续发生着巨大变化，主要表现在 4 个方面，一是竹材加工方式及产品用途继续得到拓展，如出现了竹材展平、竹单板及其饰面材料制造技术等新技术，以及大片竹束帘、薄竹复合板和竹单板贴面人造板等新产品；二是竹材加工技术的机械化、自动化和信息化程度大大提高，如出现了竹材加工数控机床并得到了成功推广；三是竹材化学加工技术日趋成熟，如竹炭、竹醋液、竹纤维的制备及利用等^[6]；四是竹保健品产业异军突起，具有更加良好的发展趋势，比如从竹叶中提取的竹叶黄酮以及从竹笋、笋箨中提取的膳食纤维、低聚糖等产品正越来越受到大众的认可与喜爱。

我国在竹工机械、竹基板材与竹基材料等方面一直处于国际前沿，竹材产品涉及家居、装饰、材料、化工等各个领域，并大量出口至美国、日本、韩国和欧洲等地，已经产生了广泛的影响力。随着我国在竹加工领域研究的深入，竹加工产业已经成为一个集经济、文化、生态、社会效益为一体的绿色朝阳产业。据统计，2014 年我国竹产业总产值超过 1 800 亿元，增加就业岗位约 1 000 万个，竹产业已经成为我国竹资源丰富的地区实现经济发展的一个稳定的经济增长点^[7]。

1.1.2 竹加工产业存在的问题

竹材的物理、化学性能及加工工艺均有别于木材。因此，竹加工产业的发展过程不能简单地“以竹代木”，必须充分了解并结合竹材的特殊性能生产各种竹制品。经过 20 多年来的探索，我国竹加工产业已经取得了长足发展，但仍存在许多问题，主要表现在以

下几个方面^[8]。

(1) 竹材加工企业总体规模偏小，产业链短，产品同质化突出。据统计，我国竹加工企业中年产值低于 500 万元的企业约占总数的 60%，产值超亿元的企业不到企业总数的 1%。此外，部分企业在产品开发上不重视对科研的投入，造成原料综合利用率和机械化程度低、产品组成单一、科技含量低、经济效益不高等问题。

(2) 不同地区间技术水平差异大。竹产业整体技术水平发展不平衡，其中，浙江、福建等东部沿海地区的竹产业技术水平明显高于贵州、云南等内陆省份的竹产业技术水平。

(3) 竹加工利用方式粗放，竹加工废弃物利用率低。目前，我国竹加工企业基本属于劳动密集型企业，工人工作环境差，竹材利用率低。竹材利用率仅为 40%，不仅造成了竹资源的浪费，还造成了环境污染。

此外，随着近年来网络商业信息交流的便捷，竹产品的价格变得更加透明，出现了竹产品恶性竞争压价严重的现象，给竹加工企业带来了巨大冲击。

1.2 竹加工废弃物的组成及利用方式

竹材加工过程中产生了大量废弃物，例如在传统的竹地板、竹材胶合板、竹凉席及其他竹制日用品生产工艺中，竹材的利用率低于 40%，超过 60% 的竹材在加工过程中变成剩余物被废弃^[9]。如何实现竹加工废弃物的循环利用、提高竹材利用率一直是竹加工产业研究的重点。

1.2.1 竹加工废弃物的组成

竹加工废弃物与竹子的化学成分一致，主要由纤维素（40%~60%）、半纤维素（14%~25%）及木质素（16%~34%）组成，此外还含蛋白质、氨基酸、脂肪、糖、矿物质（钾、钠、钙、镁、锌、锰、铁、铜、硒、硅等）等营养成分，此外，竹加工废弃物还

含有包括挥发性成分、多糖、酚及甾醇类等多种次生代谢产物，如竹叶中含有黄酮，竹笋中含有果胶多糖、半纤维多糖、硼多糖复合物，笋壳中含有苜蓿素、紫杉叶素、黄酮等。表 1.1 列出了不同竹加工废弃物的组分分析，由表 1.1 和表 1.2^[10-12]可以看出，不同原料的含量因竹种、竹部位的不同呈现出一定的差异。

表 1.1 毛竹加工废弃物的组分分析

	纤维素 (%)	半纤维素 (%)	木质素 (%)	苯乙醇抽 提物 (%)	灰分 (%)
毛竹竹材废料	47.50	18.8	23.72	9.51	1.61
毛竹竹屑	41.27	—	23.00	6.05	1.04

表 1.2 笋壳的组分分析

废弃物种类	粗纤维 (%)	粗蛋白 (%)	粗脂肪 (%)	可溶性糖 (%)	灰分 (%)
毛竹笋的笋壳	31.14	12.17	0.71	11.05	3.54
雷竹笋的笋壳	30.41	16.25	1.91	10.03	1.67

1.2.2 竹加工废弃物的利用方式

竹材加工后产生的剩余物，如竹枝、竹梢、竹节和竹屑等，一般被用作普通燃料或直接遗弃在山林，造成了巨大的资源浪费。目前常用的利用方式有：通过萃取等技术得到竹叶提取物，直接制成成型燃料，进行热化学转化得到竹炭、竹醋液，通过物理化学法制造活性炭等。

(1) 竹叶提取物。据估计，我国拥有约 500 万 hm^2 竹林，以每公顷竹林年产约 750kg 干竹叶计算，每年可产出 375 万 t 的干竹叶^[13]，故竹叶资源丰富，拥有巨大的开发利用价值。但是，目前竹子被砍伐后，竹叶基本都遗落在山林，腐烂后成为优质有机肥，造成了极大的资源浪费。竹叶中可以提取出丰富的功能成分，具有凉心缓脾、清爽止渴等功效，以其独特的品质、明显的功效和极大

的安全性，在医药保健品和功能性食品领域有着广阔的应用前景。竹叶提取物中的主要成分及其作用如下。

①竹叶黄酮。竹叶中含有约 8%（按干青叶计算）的黄酮，具有优良的抗自由基、抗氧化、抗衰老、抗菌、抗病毒、降血脂和降血清胆固醇等功效。浙江圣氏生物科技有限公司作为国家高新技术企业，长期致力于竹类资源有效成分的研发与应用，已经发展为全球最大的竹叶黄酮制造商。

②竹叶活性多糖。竹叶中含有 0.1%~0.7%（按干青叶计算）的活性多糖，具有明显的抗癌活性，对鼻咽癌、上腭癌、腹腔癌、胃癌和肉瘤等具有不同程度的疗效。

③竹叶矿质元素。竹叶中含有人体必需的多种矿质元素，主要包括 Fe、Ca、Si 等常量元素和 Zn、Mn、Cu、Mo、V、Ni 等微量元素，具有一定的生理和药理作用。

④竹叶特种氨基酸。竹叶中含有特种氨基酸 δ -OH-Lys，具有显著的生物抗氧化活性。

⑤竹叶叶绿素及其盐类。竹叶中含有 0.52%~0.81%（按干青叶计算）的叶绿素；叶绿素盐类可用于食品、饮料和化妆品行业。

⑥竹叶芳香成分。竹叶中含有以醛、呋喃、酮类为主的挥发性成分，在食品添加剂、化妆品和空气清新剂等领域具有很大的应用潜力。

⑦竹叶残渣。竹叶被提取出功能成分后，剩下占原料 75%~85% 的残渣，残渣中含有大量纤维素、半纤维素、多糖、蛋白质和矿物质等，是一种优良的植物蛋白资源，可直接用于配合饲料的生产。

(2) 制备成型燃料^[14] 竹加工废弃物制备成型燃料是指在高温（>100℃）、高压（49~98MPa）条件下将竹加工废弃物经过粉碎、干燥、压缩等工序制成具有一定形状（棒状或颗粒状）且质地坚硬的成型燃料。

①竹材细胞壁物质的化学组成满足燃料成型条件。竹材的细胞

壁主要由纤维素、半纤维素、木质素以及少量其他物质组成。其中,纤维素由葡萄糖单体聚合而成,纤维素分子在细胞壁中以微纤丝状态存在,主要起到骨架支撑作用;半纤维素由木糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖和葡萄糖等组成,以无定形状态渗透在骨架物质中,起基体的黏接作用;木质素则由一种非结晶性的、三维网状结构高聚物苯基丙烷构成,填充在纤维素和半纤维素之间,使细胞壁坚硬。燃料成型过程中,竹材中的木质素在一定含水率下出现软化点降低,软化后形成胶体物质并起到黏附和聚合竹材成型燃料的作用,从而提高了竹材成型燃料的强度。

②竹材的显微构造满足燃料成型条件。竹材的细胞壁由初生壁和次生壁组成。初生壁的微纤丝以无定形的网状结构排列,次生壁按其微纤丝角的排列方向均分为3层。竹材细胞壁可分解成大纤丝、微纤丝、纤维素分子链、纤维素分子和构成纤维素的分子团。在竹材压缩初期,传递至竹材颗粒的压力使其颗粒内部空隙率减小。随着外部压力的逐渐增加,大粒径的竹材粒子开始破碎成细小的粒子,并且充填至颗粒内部的空隙中,粒子间通过分子吸引力或静电引力连接起来并互相啮合,形成桥接。竹材颗粒变形过程中,部分残余应力被贮存于燃料内部,更加强化了粒子间的结合。

(3) 制备活性炭^[15] 活性炭被广泛应用于环保、化工、食品、医药、水处理等领域,扩大原料来源和活性炭性能以满足日益增长的不同领域对活性炭的需求已成为当前研究的热点。采用竹加工剩余物通过化学法、蒸气法等制备活性炭已被证实能够实现工厂化生产,且工艺技术成熟,可以进行全面推广和技术转让。

(4) 热化学转化 竹加工废弃物的热化学转化有多种途径,一种是将竹加工废弃物气化,使其转化成合成气;另一种是将其进行高温热解、高压液化或者深度热解和抽提,制备液体燃料;或者将其炭化,制备竹炭。竹加工废弃物的热化学转化技术可以将这些竹材废料和未被利用的原料转化为固、液、气3类产品,其中,固体产物一般为竹炭,可广泛应用于食品保鲜、环境除臭、调湿和污水处理等领域,还可加工成活性炭;液体产物主要为竹醋液,可制成

叶面肥或杀菌剂等；气体产物含有大量可燃气体成分，可用于发电或直接供给锅炉。竹加工废弃物的热化学转化技术实现了竹资源的全利用，可以缓解当下紧张的能源危机，同时实现环境与经济上的双赢，具有广阔的发展前景。但是，目前我国的竹加工废弃物的热化学转化技术基本还处于实验研究阶段，工业化程度不高，实现竹加工废弃物热化学转化的自动化和工业化是今后研究的发展方向。

1.3 竹炭产业发展现状及对策

世界范围内，竹炭产业的发展和科学研究主要集中在中国、韩国、日本、印度、哥斯达黎加等国家，在竹炭的烧制工艺、设备及应用等方面均已取得了丰硕的成果。在竹炭的烧制工艺和设备方面，主要采用炭化窑、移动式干馏设备和连续式炭化炉等；在竹炭的应用方面，主要通过对竹炭的结构和性能优化开发新材料、新产品，如开发竹炭基陶瓷面砖、竹炭基水杯内胆、竹炭基超级电容电极材料等。竹炭的不同用途可以通过控制原料质量、炭化温度和产品精制等来实现。

目前，竹炭产业的发展和研究仍存在很多薄弱环节亟待提高，比如如何提高现有炭化技术的产业化、规模化、自动化水平，开发新的工艺与设备并尽快投入实际生产，从而全面提升竹加工废弃物资源的价值和功能，实现竹资源的“零”剩余。为此，提出以下对策^[16]。

(1) 尽快争取财税优惠措施，保护竹炭产业发展。竹炭产业的发展是一项长期系统的工程，并不是几个企业就能发展起来的，在当前竹炭产业普遍存在生产技术优势不明显、市场竞争混乱的背景下，要保证产业的可持续发展必须争取财税优惠政策。希望政府能够尽快出台相关的扶持政策，比如政府出台落实专项配套资金，每年安排一定资金对技术含量高、市场前景好的相关企业技术开发和技术改造项目进行贴息或奖励；对相关企业合法扩建使用土地给予最低价优惠等。

(2) 创新制炭加工工艺, 提高炭产品附加值。竹加工废弃物的主要成分和特性与木柴有很大差异, 因此, 炭化过程中所需要的条件与木柴炭化也有很大差别。为了提高竹加工废弃物炭化效率、提升竹炭等产物的品质, 必须开发创新新型竹加工废弃物炭化技术和设备。依据原料的特点, 优化工艺条件; 通过炭化设备的开发, 解决炭化过程中的关键问题; 通过工艺的改进达到降低生产能耗和成本, 提高产品收率和品质的目的。此外, 要注重加强生产的自动化研究, 努力实现工艺的智能控制, 争取早日实现工艺生产的自动化、标准化。目前, 竹炭加工企业仍以生产低附加值或低技术含量的竹炭、粗竹醋液等传统产品或半成品为主, 导致竹加工废弃物的精深加工产品种类、数量都较少, 产品附加值不高, 企业效益也不高。如何对炭化初级产物进行精深加工, 提高产品附加值成为当前企业面临的挑战。

(3) 合理布局制炭企业, 降低收集与预处理成本。竹加工废弃物包括竹加工剩余物(竹屑、竹沫、竹节等)、竹笋加工剩余物(笋壳等)以及采伐剩余物(竹梢、竹枝、竹箨等), 约占全竹重量的40%。竹加工废弃物资源分散、不易收集, 加上体积较大、不易贮存和运输, 破碎或粉碎困难等, 造成其收集利用的巨大困难。因此, 在竹加工废弃物的利用上, 首先要解决原料的收集和预处理技术, 比如出台鼓励收集采伐剩余物的优惠政策, 开发新的破碎技术和破碎机械, 以便原料能够有效地进行收集和预处理, 减小贮运和加工的压力。

(4) 普及竹炭科学, 推广竹炭产品。目前, 竹炭在韩国、日本等国家非常受欢迎, 相反, 在国内则没有引起人们的关注。我国每年生产的竹炭及其副产品主要销往日本、韩国和中国台湾地区等, 仅有1/3销往内地市场。因此, 如何普及竹炭科学, 让老百姓认识竹炭、接受竹炭, 是当前竹炭企业必须重视的问题, 需要相关部门、行业协会、社会媒体对竹炭在日常生活不同领域的功效进行大力宣传, 让竹炭走进千家万户, 使竹炭产业尽快发展壮大起来。

(5) 重视环保建设, 促进制炭副产物的综合利用。竹加工废弃

物炭化过程中,生成了大量气相产物及其他副产物,目前的工艺技术难以完全利用。为了提高工艺能效、降低对环境的影响,必须对这些副产物进行合理的利用,如可以充分利用竹炭气富含甲烷等可燃气体、热值高的特点,先通过预处理除去竹炭气中的焦油及粉尘,再送至发电机进行发电;此外,在竹加工废弃物炭化及发电过程中,炭化设备出口的废热也可以得到再利用,比如通过换热器将废热转换成温热水,从而实现竹加工废弃物炭化工艺中物料、水蒸汽、热能的全利用。

参 考 文 献

- [1] 刘露霏. 机遇就蕴藏在挑战中——中国工程院院士、南京林业大学教授张齐生解读新常态下我国竹产业发展趋势 [N]. 中国绿色时报, 2015-04-06 (B02).
- [2] 杨开良. 我国竹产业发展现状与对策 [J]. 经济林研究, 2012, 30 (2): 140-143.
- [3] 国家林业局. 全国竹产业发展规划 (2013—2020) [R]. 2013.
- [4] 张齐生. 竹材胶合板的研究-I. 竹材的软化与展平 [J]. 南京林业大学学报, 1988, 20 (4): 13-20.
- [5] 张齐生, 孙丰文. 我国竹材工业化利用的几种途径 [J]. 林业科技开发, 1997, 11 (3): 13-14.
- [6] 张齐生, 姜树海. 重视竹材化学利用 开发竹炭应用技术 [J]. 南京林业大学学报 (自然科学版), 2002, 26 (1): 1-4.
- [7] 2014 年全国林业统计年报分析报告. <http://www.forestry.gov.cn/portal/cylhh/s/3849/content-769107.html>
- [8] 李延军, 许斌, 张齐生, 等. 我国竹材加工产业现状与对策分析 [J]. 林业工程学报, 2016, 1 (1): 2-7.
- [9] 刘志坤. 竹材加工剩余物综合利用研究 (一) [J]. 竹子研究汇刊, 2003, 22 (1): 55-59.
- [10] 罗爱香, 刘玉环, 万益琴, 等. 竹废料微波裂解的实验研究 [C] // 第二届中国资源生物技术与糖工程学术研讨会论文集, 中国威海, 2007: 15-18.
- [11] 周建钟, 徐光辉. 竹屑成分测定及其精度分析 [J]. 实验室研究与探