

生物质转化技术与应用研究进展

摘要：论述了利用热化学转化和生物化学转化将生物质进行转化利用的技术，介绍了利用这些新技术在生物质发电、制取乙醇、甲醇、氢气、沼气等燃料方面的应用前景。

随着人类对能源需求的不断扩大，主要为人类提供能量的化石燃料资源正在迅速地减少，化石能源的过度开发利用带来环境污染和全球气候异常的问题也日益突出。因此，寻找和开发新型可再生能源迫在眉睫。生物质能恰恰能满足这些要求，因为它具有不断的可再生性、对环境的友好性和能够抑制全球气候异常。生物质资源十分丰富，据估计，全球每年水、陆生物质产量约为目前全球总能耗量的6~10倍左右。

目前生物质已成为仅次于煤炭、石油、天然气的第四大能源，约占全球总能耗的14%。在发展中国家则更为突出，生物质能占总能耗的35%。据预测，到2050年，生物质能用量将占全球燃料直接用量的38%，发电量占全球总电量的17%。因此，许多发达国家和一些发展中国家将生物质看作是对环境和社会有益的能源资源，加快了生物质能源的产品化进程。生物质转化新技术主要是热化学转化和生物化学转化。目前，中国的大部分农业废弃物就地焚烧，导致资源浪费和环境污染。因此，充分利用现代新技术，将生物质能进行转换，对于建立可持续发展的能源体系，促进社会和经济的发展以及改善生态环境具有重大意义。

1 生物质转化技术

1.1 生物质热化学转化技术

1.1.1 生物质气化技术

生物质气化技术是通过热化学反应，将固态生物质转化为气体燃料的过程。生物质气化技术已有100多年的历史。最初的气化反应器产生于1883年，它以木炭为原料，气化后的燃气驱动内燃机，推动早期的汽车或农业排灌机械。生物质气化技术的鼎盛时期出现在第2次世界大战期间，当时几乎所有的燃油都被用于战争，民用燃料匮乏。因此，德国大力发展了用于民用汽车的车载气化器，并形成了与汽车发动机配套的完整技术。

二战后随着廉价优质的石油广泛被使用，生物质气化技术在较长时期内陷于停顿状态。但第二次石油危机后，使得西方发达国家重新开始审视常规能源的不可再生性和分布不均匀性，出于对能源和环境战略的考虑，纷纷投入大量人力物力，进行可再生能源的研究。作为一种重要的新能源技术，生物质气化的研究重新活跃起来，各学科技术的渗透，使这一技术发展到新的高度。

按照使用介质的温度差异，将生物质气化分为常温气体气化和高温空气气化。常温气体气化是气化介质温度相对较低的气化反应，包括空气气化、氧气气化、水蒸气气化、水蒸气—氧气混和气化和氢气气化。

通常常温气体气化反应产气热值不高，热效率较低，要产生高热值的气体，气化条件将相对苛刻。高温空气气化技术则克服了传统的生物质气化技术通常存在的气化效率及燃气热值低，燃料利用范围小，灰渣难于处理，易形成焦油苯酚等化合物的缺点。因此，国外许多国家开发了这种高温空气气化技术。

高温空气气化工艺流程为其气化剂为1000℃以上的高温空气，空气里伴以10%~20%的水蒸气，空气过剩系数控制在0.3~0.5之间。高温空气气化系统由气化器、集渣器、余热锅炉、燃气净化装置等组成。

1000℃以上的空气和10%~30%100℃的蒸气混合。1000℃以上的混合气体输入气化器。气化器由泡化床区和厚而有间隙的卵石床区组成。通过控制低热值燃料流量，使气化器内空气过剩系数保持在0.3~0.5之间。低过剩空气系数使得泡化床区发生高温空气不完全燃烧，生成的燃气和熔渣穿过卵石床进入集渣器。合成燃气先经余热锅炉释放显热以产生气化系统所需的蒸气，再经净化处理去除硫化氢、氯化氢和烟尘，最终的纯净燃气供给热能或电能发生系统。

1.1.2 生物质热裂解技术

生物质热裂解是利用热能切断大分子量的有机物、碳氢化合物，使之转变成为含碳数更少的低分子量物质的过程，包括大分子的键断裂、异构化合小分子的聚合等反应。最后生成各种较小的分子。其中主要产品可通过控制反应参数，如温度、反应时间、加热速率、活性气体等加以控制。低温慢速裂解一般在400℃以下，主要得到焦炭(30%)；快速热裂解是在500℃，高加热速率(1000℃·s⁻¹)，短停留时间的瞬时裂解，主要得到气体产物(80%以上)。

在生物质热裂解的各种工艺中，不同研究者采用了多种不同的试验装置，然而在所有热裂解系统中，反应器都是其主要设备，因为反应器的类型及其加热方式的选择在很大程度上决定了产物的最终分布，所以反应器类型的选择和加热方式的选择是各种技术路线的关键环节。反应器可分为机械接触式反应器、间接式反应器、混合式反应器和真空热裂解反应器4类。

1.1.3 生物质液化技术

生物质液化是在低温(250 ~ 400)及高的反应气体压力(15MPa)下将生物质转化为稳定的液态碳氢化合物，可分为直接液化和间接液化。直接液化是在高温、高压和催化剂的共同作用下，在H₂、CO或其混合物存在的条件下，将生物质直接液化生成液体燃料。间接液化一般是先将生物质转化为适合化工生产工艺的合成燃料气，再通过催化反应合成碳氢液体燃料。生物质液化技术是最具有发展潜力的生物质能利用技术之一。国外已有多家机构开展了生物质液化的研究，并取得了阶段性成果。

1.2 生物质生物化学转化技术

1.2.1 生物质厌氧发酵技术

厌氧发酵是指在隔绝氧气的情况下，通过细菌作用进行生物质的分解。将有机废水(如制药厂废水、人畜粪便等)置于厌氧发酵罐(反

应器、沼气池)内，先由厌氧发酵

细菌将复杂的有机物水解并发酵为有机酸、醇、H₂、CO₂

等产物，然后由产氢产乙酸菌将有机酸

和醇类代谢为乙酸和氢，最后由产CH₄菌利用已产生的乙酸和H₂、CO₂等形成CH₄。可产生CH₄

(体积分数为55% ~ 65%)和CO₂

(体积分数为30% ~ 40%)气体混合物。埋在填埋场的城市废弃物的厌氧发酵产生的沼气，若不进行回收利用，垃圾填

埋场产生的沼气最终将进入大气。若将开有小孔的管道插入到填埋场，可以将填埋场产生的沼气抽出作为能源使用，

还可避免沼气逸入大气而加剧大气温室效应。垃圾填埋场经过特殊设计，可有利于厌氧发酵。在填埋垃圾之前，可预先铺设收集气体的管道，使气体产量得以优化。

许多专性厌氧和兼性厌氧微生物，如丁酸梭状芽孢杆菌、拜式梭状芽孢杆菌、大肠埃希氏杆菌、产气肠杆菌、褐球固氮菌等，能利用多种底物在氮化酶或氢化酶的作用下将底物分解制取氢气。底物包括：甲酸、丙酮酸、CO和各种短链脂肪酸等有机物、硫化物、淀粉纤维素等糖类。这些物质广泛存在于工农业生产的污水和废弃物中。厌氧发酵有机物产氢的形式主要有2种：一是丙酮酸脱氢系统，在丙酮酸脱氢脱氢生成乙酰的过程中，脱下的氢经铁氧还原蛋白的传递作用而释放出分子氢；二是NADH/NAD平衡调节产氢，当有过量的还原力形成时，以质子作为电子沉池而形成氢气。

研究发现，在产氢过程中反应器的pH值在4.7 ~ 5.7之间时生物质产氢率最高，其体积含量约60%左右。另外，分解底物的浓度对氢气的产量也有很大的影响。厌氧发酵制氢的过程是在厌氧条件下进行的，因此氧气的存在会抑制产氢微生物催化剂的合成与活性。由于转化细菌的高度专一性，不同菌种所能分解的底物也有所不同。因此，要实现底物的彻底分解并制取大量的氢气，应考虑不同菌种的共同培养。厌氧发酵细菌生物制氢的产率较低，能量的转化率一般只有33%左右。为提高氢气的产率，除选育优良的耐氧菌种外，还必须开发先进的培养技术才能够使厌氧发酵有机物制氢实现大规模生产。

1.2.2 生物质水解发酵技术

乙醇可以从含有糖、淀粉和纤维素的生物质制取。乙醇最主要的原料是甘蔗、小麦、谷类、甜菜、洋姜、木材。生物质原料的选择很重要，因为原料价格构成了最终产品乙醇销售价的55% ~ 80%。乙醇的生产过程(发酵流程)为先将生物质碾碎，通过催化酶作用将淀粉转化为糖，再用发酵剂将糖转化为乙醇，得到的乙醇体积分数较低(10% ~ 15%)的产品，蒸馏除去水分和其他一些杂质，最后浓缩的乙醇(一步蒸馏过程可得到体积分数为95%的乙醇)冷凝得到液体。

通过蒸馏可将乙醇提纯，1t干玉米可以生产450L乙醇。乙醇可用于汽车燃料。发酵过程中产生的固体残留物可为发酵过程提供热量，因为在蒸馏阶段需要很多热能，特别是对于生产乙醇体积分数为99%以上的复杂蒸馏过程。残留物也可作为动物饲料。对于蔗糖，其残留物可作为锅炉燃料或者是气化原料。淀粉类生物质通常比含糖生物质便宜，但需要进行额外的处理。由于存在长链的多聚糖分子以及将其通过发酵转化为乙醇之前需要酸化或者是酶化水解，木质

纤维素生物质(木材和草)的转化较为复杂,其预处理费用昂贵,需将纤维素经过几种酸的水解才能转化为糖,然后再经过发酵生产乙醇。这种水解转化技术目前正处于实验研究阶段。

1.2.3 生物质生物制氢技术

光合微生物制氢主要集中于光合细菌和藻类,它们通过光合作用将底物分解产生氢气。1949年,GEST等首次报道了光合细菌深红螺菌(*Rhodospirillum rubrum*)在厌氧光照下能利用有机质作为供氢体产生分子态的氢,此后人们进行了一系列的相关研究。目前的研究表明,有关光合细菌产氢的微生物主要集中于红假单胞菌属、红螺菌属、梭状芽孢杆菌属、红硫细菌属、外硫红螺菌属、丁酸芽孢杆菌属、红微菌属等7个属的20余个菌株。

光合细菌产氢的机制,一般认为是光子被捕获得光合作用单元,其能量被送到光合反应中心,进行电荷分离,产生高能电子并造成质子梯度,从而形成腺苷三磷酸(ATP)。另外,经电荷分离后的高能电子产生还原型铁氧还原蛋白(Fd red),固氮酶利用ATP和Fdred进行氢离子还原生成氢气。微藻光制氢的过程可以分为2个步骤:首先微藻通过光合作用分解水,产生质子和电子,并释放氧气;然后微藻通过特有的产氢酶系(蓝藻通过固氮酶系和绿藻通过可逆产氢酶系)的电子还原质子释放氢气。

2 生物质转化技术的应用

2.1 生物质发电

2.1.1 生物质气化发电

生物质气化技术是利用生物质作为高品位能源的一种新技术,近年来欧洲很多研究人员对生物质气化发电技术进行了大量的研究,并取得了相当的成果。生物质气化发电技术的基本原理是把生物质转化为可燃气,再利用可燃气推动燃气发电设备进行发电。它既能解决生物质难于燃用,而且分布分散的缺点,又可以充分发挥燃气发电设备紧凑而且污染少的优点。所以,气化发电是生物质能最有效、最洁净的利用方法之一。

气化发电过程主要包括3个方面:一是生物质气化,在气化炉中把固体生物质转化为气体燃料;二是气体净化,气化出来的燃气都含有一定的杂质,包括灰分、焦炭和焦油等,需经过净化系统把杂质除去,以保证燃气发电设备的正常运行;三是燃气发电,利用燃气轮机或燃气内燃机进行发电,有的工艺为了提高发电效率,发电过程可以增加余热锅炉和蒸汽轮机。

生物质气化发电技术在发达国家已受到广泛重视,如奥地利、丹麦、芬兰、法国、挪威、瑞典和美国等国家生物质能在总能源消耗中所占的比例增加相当迅速。奥地利成功地推行了建立燃烧木材剩余物的区域电站的计划,生物质能在总能耗中的比例由原来的3%增到目前的25%,已拥有装机容量为1~2MW的区域供热站90座。瑞典和丹麦正在实施利用生物质进行热电联产的计划,使生物质能在转换为高品位电能的同时满足供热的需求,以大大提高其转换效率。一些发展中国家,随着经济发展也逐步重视生物质的开发利用,增加生物质能的生产,扩大其应用范围,提高其利用效率。菲律宾、马来西亚以及非洲的一些国家,都先后开展了生物质能的气化、成型固化、热解等技术的研究开发,并形成了工业化生产。

美国在利用生物质气化发电方面处于世界领先地位。美国建立的Battelle生物质气化发电示范工程代表生物质能利用的世界先进水平,可生产中热值气体。这种大型生物质气化循环发电系统包括原料预处理、循环流化床气化、催化裂解净化、燃气轮机发电、蒸汽轮机发电等设备,适合于大规模处理农林废物。国内很多单位也进行了此方面的研究,如中国科学院广州能源研究所,成功地把流化床技术应用到生物质气化发电方面,使用木屑或稻壳的1MW流化床发电系统已经投入商业运行,取得了良好的经济和社会效益。

2.1.2 沼气发电

世界各发达国家都对利用沼气发电十分重视。为了减少20%温室气体排放,德国充分利用垃圾填埋场的沼气发电。日本还通过食品废弃物再生法的实施,促进了食品废弃物发酵堆肥技术的推广,并研究从沼气中提取氢气供燃料电池热电联供作燃料。朝日、麒麟等几个大啤酒厂都配套建成了200kW的燃料电池发电机组;东芝公司与中国广东省番禺县猪场联合建设的200kW燃料电池项目已于2001年投产。

日本政府已规定电力公司必须给用生物质能发的电优惠上网,并在研究其他鼓励政策。沼气发电从1990年的5000GW·h增长到2000年的12048GW·h。虽然在20世纪90年代早期,几乎所有的沼气发电都是由美国提供的,然而,现在最

大的沼气发电国家已经转移到了OECD(经济合作与发展组织)国家,它们占沼气发电总量的54.5%。英国在2000年的沼气发电量为2556GW·h,在OECD国家中位居第二。

虽然美国以4984GW·h的发电量保持着第一的位置,它的增长速度却仅为年均6.4%,明显低于许多欧盟国家的增长速度。德国的年均增长速度为23.4%(2000年达到1683GW·h),意大利增长速度为60.3%(566GW·h),法国为14.4%(346GW·h)。可以预见在不久的将来,利用沼气发电的较快增长将会出现在欧盟成员国国家。

2.2 生物质制取燃料

2.2.1 生物质制取液体燃料

生物质是唯一可以直接转化为液体燃料的可再生能源。由于生物质的多样性和转化技术的多样性,生物液体燃料种类也各种各样。目前技术较成熟、开发利用达到一定规模的生物液体燃料主要是燃料乙醇和生物油。燃料乙醇的应用由来已久,早在1908年,美国福特公司就研制出既能烧汽油,又能烧纯乙醇的汽车。但随着廉价石油的大量开采和应用,这些车辆逐渐消失了。20世纪70年代石油危机后,很多国家重新加强了乙醇燃料的开发和利用。巴西是世界上最早实施乙醇燃料计划的国家。

巴西乙醇燃料的生产以甘蔗、砂糖为原料。目前巴西年产乙醇燃料近800万t,约占汽油总耗量的1/3,使用乙醇燃料的车辆达370多万辆,成为世界上最大的乙醇燃料消费国。美国是世界上另一个大量生产使用乙醇燃料的国家。与巴西不同的是,美国主要用玉米为原料生产乙醇,所耗玉米占全国玉米总产量的7%~8%。1990年美国乙醇燃料销售量为265万t,到2000年达到559万t,年均增产率达8%。

除此之外,欧共体和日本等国家也有开发利用乙醇燃料的计划。1993年欧共体建议提高燃料级乙醇生产量,要求汽油掺混乙醇燃料不低于5%,并将生物乙醇燃料的税率降低到相当于矿物燃料税率的水平。日本从1983年开始实施燃料乙醇开发计划,重点开发以农村废弃物为原料直接生产乙醇的技术。20世纪90年代,用可再生资源替代石油资源,并用生物技术取代化工制备生物燃料已成为世界各大化学公司发展战略的热点。中国政府一直重视乙醇燃料的研究与开发,特别是利用非粮食原料生产乙醇燃料的战略

储备性研究与开发,一直被科技部列为国家重点科技攻关课题和“863”计划。20世纪80年代以来,“甜高粱”的育种技术和乙醇燃料的生产技术得

到一定发展,到2001年其试产规模达到5000t·a⁻¹

。近几年,随着石油进口压力的增加,以粮食(主要是玉米)为原料的乙醇燃料生产也提到了日程上。经国务院批准,投资29亿元在吉林省新建60万t燃料乙醇项目,河南年产20万t、黑龙江年产10万t2个变性燃料乙醇项目也相继投产。

生物柴油是一种洁净的生物燃料。借助酶法即酯酶进行酯交换反应,可将废食用油转变为生物柴油,混在反应物中的游离脂肪酸和水对酶的催化效应无影响。反应液静置后,脂肪酸甲酯即可与甘油分离,从而可获得较为纯净的柴油。为提高柴油生产效率,采用酶固定化技术,并在反应过程中分段添加甲醇,更有利于提高柴油的生产效率。生物柴油于1988年诞生,由德国聂尔公司发明。生物柴油主要是把植物和动物油脂与甲醇或乙醇等低碳醇用酸性或碱性催化剂在230~250℃下进行酯化反应,生成以脂肪酸甲酯或乙酯为主要成分的生物柴油。生物柴油有良好的环保性(含硫量低),较好的发动机低温启动性(无添加剂时冷凝点达-20℃),较好的安全性(闪点高),良好的燃料性能(十六烷值高,燃烧性能优于普通柴油),最重要的是它是一种可再生能源。基于以上优点,生物柴油具有广阔的发展前景。

生物柴油使用最多的是欧洲,份额已占到成品油市场的5%。德国现有8家生物柴油生产厂,生产能力为25万t·a⁻¹,拥有300多个生物柴油加油站,并制定了生物柴油标准DIN V51606,对生物柴油免税。法国有7家生物柴油生产厂。总生产能力为40万t·a⁻¹

。意大利有9个生物柴油生产厂,总生产能力为33万t·a⁻¹

。奥地利有3个生物柴油生产厂,总生产能力为5.5万t·a⁻¹

。比利时有2个生物柴油生产厂,总生产能力为24万t·a⁻¹

。欧盟确定了较高的生产目标,2010年达830万t。美国从20世纪90年代初就开始将生物柴油投入商业性应用,生物柴油已成为其产量增长最快的替代燃油。另外,日本、巴西、泰国、韩国等国家也积极推广和使用生物柴油。目前中国生物柴油研究开发尚处于起步阶段。先后由上海内燃机研究所、中国农业工程研究设计院、辽宁省能源研究所、中国科技大学、云南师范大学等单位都对生物柴油作了不同程度的研究。并取得了可喜的成绩。生物柴油在今后几十年中会迅速发展起来,形成生物柴油产业。

生物质快速裂解生产生物油被认为是最经济的生物质生产液体燃料的路线。快速裂解技术自20世纪80年代提出以来

, 得到了迅速的发展。现已发展了多种工艺, 加拿大Watedoo大学流化床反应器、荷兰Twente大学旋转锥反应器、瑞士自由降落反应器等均达到最大限度地增加液体产品收率的目的。生物质快速裂解液体产率可高达70%~80%。快速裂解条件比较难控制, 条件控制不好。

对产率影响较大。生物油是一种液体含氧混合物, 主要包括羧酸、酚和醛酮等含氧化合物。由于生物油独特的性质, 导致其不稳定。尤其是它的热不稳定性, 限制了其直接应用的范围。同时也正因为此, 生物油的精制比较困难。不同于原油馏分及煤液化组分的精制。所以, 为了提高其使用性能, 生物油精制方法的研究开发仍然是一个亟待解决课题之一。王树荣等进行了快速热裂解制取生物油的试验, 生物油产率高达60%。美国乔治亚技术研究所生物油的产率已达到70.6%, 生产规模达到日产200t。加拿大CastleCapital公司生产的成套生物油设备已投放市场。近年来, 国际上提出了生物油精制的可能处理方法包括催化裂化和催化加氢。

催化裂化主要以HZSM-5为催化剂, 生成芳烃含量较高的精制油。但催化剂易发生结焦反应而使催化剂失活。催化加氢是在高压加入氢, 采用过度型金属催化剂, 在供氢溶剂存在下进行加氢处理, 可使氧含量减少。

此外, 生物质还可制成甲醇, 二甲醚等液体燃料。甲醇是能量密度较高的液体燃料, 而且其燃烧要比乙醇干净, 燃烧时只释放二氧化碳和水蒸气。生物质制甲醇主要是气化法, 首先是原料进行加氢气化反应, 产生富含甲烷的气体。经热解生成含一氧化碳和氢的合成气, 在催化剂的条件下生成甲醇。由于生物甲醇价格相对较高。所以, 一些国家只是为了保护环境出发, 而将其在舰艇等方面进行了使用。

由广州能源研究所生物质合成燃料实验室开展的生物质催化制氢及液体燃料合成新工艺研究项目已经取得新进展, 实现了在小型装置上由生物质一步法合成绿色燃料二甲醚的连续运行。目前, 由生物质合成气制备液体燃料二甲醚, 使用固定床反应器, CO单程转化率已经达到80%以上, 在低压就具有比较高的产率, 利用浆态床合成二甲醚的工作也已展开, 将会进一步提高产率。二甲醚作为对石油资源的补充, 可作为汽车燃料。研究表明, 大规模生产二甲醚的成本不会高于柴油, 成本和污染都低于丙烷。因此, 二甲醚作为汽车燃料发展前景诱人。

2.2.2 生物质制取气体燃料

生物质热化学转化制氢是通过热化学方式将生物质转化为富含氢气的可燃气, 然后通过气体分离得到纯氢。某些技术路线与煤气化制氢相似, 从化学组成角度考虑, 生物质的硫含量和灰分含量较低, 氢含量较高, 应该比煤更适合于热化学转化工艺。生物质原料质量密度和能流密度低等物理特性是实施生物质制氢技术的难点。

生物质催化气化制氢得到的产品气中主要成分有氢、一氧化碳和少量二氧化碳, 然后再借助水蒸气与一氧化碳反应产生更多的氢气, 最后分离提纯。由于生物质气化产生较多的焦油, 许多研究人员在气化后采用催化裂解的方法来降低焦油含量并提高燃气中氢的含量。

意大利LAquila大学的RAPAGNA等人利用二阶反应器(一级为流化床反应器, 一级为固定床催化变换反应器)进行了杏仁壳的镍基催化剂催化气化实验, 产生的燃气中氢气的体积含量可达60%。美国夏威夷大学和天然气能源研究所合作建立的一套流化床气化制氢装置, 以水蒸气为气化介质, 其产品气中氢含量可高达78%, 再采用变压吸附或膜分离技术进行气体分离, 最终得到纯氢气体。吕鹏梅等利用流化床催化气化制氢, 产氢率可达 $130.28\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

MCKINLEY等研究了对生物质进行热化学处理以得富氢燃气; KINOSHIT等[在富氧条件下研究了生物质的水蒸气

气化反应, 单位生物质产氢量达 $60\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。HAUSEMAN采用木灰为催化剂研究了生物质水蒸气气化制氢的效果, 木灰为生物质气化后的产物, 在650 和0.24 MPa压力条件下, 获得含氢52%的富氢燃气。生物质热裂解制氢是对生物质进行间接加热, 使其分解为可燃气体和烃类物质(焦油), 然后对热解产物进行第二次催化裂解, 使烃类物质继续裂解以增加气体中的氢含量, 再经过变换反应产生更多的氢气, 然后进行气体的分离提纯。虽然通过生物质气化及热裂解技术制取富氢气体在最近10多年才被提出, 而且各种技术路线均处在理论研究和实验室阶段, 但是初步的试验结果却显示了较好的技术前景。

发酵产氢是利用厌氧活性污泥中的微生物, 特别是产氢产酸菌在酸性介质(pH=4.0~6.5)中, 发酵有机物而产生氢气。李白昆等以白糖为底物, 对不同纯菌、混菌及厌氧活性污泥的产氢率、产氢稳定性进行研究表明, 由于菌种间的协同作用, 纯菌的产氢能力不如混合菌种, 其中厌氧活性污泥具有最大的产氢能力, 最大产氢率达 $76.4\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

除pH值外, 温度、COD浓度及反应器具也对产氢率有影响。哈尔滨建筑大学的任南琪教授等人先后研究了有机废水制氢技术, 他们研究了利用活性污泥发酵产氢的技术, 其结果表明, 活性污泥产氢的较佳条件为, COD浓度为 $430\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

, pH值为5.0, 发酵温度为36。在处理有机废水时, 与传统的上流厌氧污泥床反应器(UASB)相比, 任南琪等发明的连续流搅拌槽式反应器(CSTR)具有较高的产氢性能, 是UASB产氢的2.7倍。

研究结果显示, 利用厌氧活性污泥发酵产氢, 具有启动容易、操作管理简单、易于工业化的特点, 为实现连续产氢和实际应用提供了重要科学依据。上海交通大学在南通发酵厂建成了日处理 3×10^3 kg规模的光合细菌处理中试装置, 其COD去除率达94.4%, BOD去除率达97.3%, 色度及总氮均去除80%以上, 同时菌体本身具有较高的营养价值。光合细菌体蛋白质含量高达60%以上, 并富含多种维生素, 特别是叶酸、生物素的含量是酵母的几千倍。尤希凤等进行了红假单胞菌利用猪粪产氢的研究, 猪粪污水COD为 $5687 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产氢率为 $23.7 \text{mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

沼气的开发应用主要有4类: 农业沼气、工业沼气、城市下水道污水沼气和城市垃圾沼气。中国在沼气应用方面比较广泛, 大型沼气工程成套技术的研究, 成功地用于发电和处理猪厂等高浓度有机废水, 农村居民用气“四位一体”及综合利用达1

2万户, 户均年收入在4000元

以上。2000年中国户用沼气池764万多个, 年产沼气25.9亿

m^3 , 兴建大中型沼气工程1000多处(含工业有机废水处理), 年产沼气10亿 m^3 。

浙江浮山养殖场利用UASB型厌氧消

化装置处理鸡、猪粪便, 日产沼气 500m^3

, 上海长江农场利用上流式厌氧污泥床处理猪粪

便, 日产沼气 5350m^3

。据统计, 全国每

年约有255万t干粪物质用于农村户用

沼气池和大中型沼气站的原料, 产生13亿 m^3

沼气的用途。德国沼气利用也比较领先, 德国FEL公司已初步研制开发出了沼气燃料电池的生产技术, 但目前这种电池成本很高, 德国EBC公司进行了沼气液化的研究, Bekon公司在有机垃圾干发酵方面取得成功。

3结语

1)传统的热解气化方法, 燃气被焦油和颗粒物所污染, 并且燃气热值相对较低, 这将极大的影响燃气的后续利用。另外, 不能灵活的使用多样化的生物质燃料, 并且大规模的生物质应用, 在经济和环境上也是不可行的。导致这些技术大部分难以普及。HZSM-5喷流床热解、高温空气气化和循环流化床、多级循环流化床热解和气化的联合技术。这些技术的共同优点是产生中高热值的燃气、产气清洁、可实现规模化并且经济效益好。这些技术的进一步研究和实践, 将为生物质利用的普及推广铺平道路。

2)利用廉价的生物质产氢, 是解决能源危机, 实现废物利用, 改善环境的有效手段。随着对能源需求量的日益增加, 对氢气的需求量也不断加大, 改进旧的和开发新的制氢工艺势在必行。利用人畜粪便等有机废弃物产氢, 既可获得氢气, 又处理了废物, 现已引起人们极大的重视。虽然从试验研究到应用开发, 尚有很长的路, 但是, 未来的时代必将是氢能的时代, 而以生物质为原料发酵产氢是最重要的组成。基因工程的发展和应用于生物制氢技术开辟了新途径, 通过对产氢菌进行基因改造, 提高其耐氧能力和底物转化率, 可以提高产氢量。就产氢的原料而言, 从长远来看, 利用生物质制氢将会是制氢工业新的发展方向。

3)由于液体产品便于贮存、运输, 可以取代化石能源产品, 因此从生物质中经济高效地制取乙醇、甲醇、合成氨、生物油等液体产品, 必将是今后研究的热点。如水解、生物发酵、快速热解、高压液化等工艺技术研究, 以及催化剂的研制、新型设备的开发等等都是科学家们关注的焦点, 一旦研究获得突破性进展, 将会大大促进生物质能的开发利用。

4)生物质能作为一种可再生能源, 在能源结构系统中的地位越来越重要。由于化石燃料的不可再生性和使用过程中对环境的影响, 生物质能将成为21世纪的主要能源之一, 生物质转化利用技术将成为这一转变的关键。目前有关生物质转化利用的成套技术已经出现, 但是由于实用性和经济性无法统一, 导致这些技术大部分难以普及。随着研究的不断深入, 这种状况必定会得以解决。同时也会出现更多的生物质转化利用新技术。(蒋国良, 袁超, 史景钊, 褚伟, 王淮东 河南农业大学, 河南郑州450002)

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/81027.html>