

生物质能源转化技术与应用()

蒋剑春

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏南京210042)

摘要:生物质能源是唯一可再生、可替代化石能源转化成液态和气态燃料以及其它化工原料或者产品的碳资源。随着化石能源的枯竭和人类对全球性环境问题的关注, 生物质能替代化石能源利用的研究和开发, 已成为国内外众多学者研究和关注的热点。本文综述了我国年可获得生物质资源量达到3.14亿吨煤当量, 其中秸秆和薪材分别占54%和36%; 现有180多亿吨林木生物质资源量、8~10亿吨可获得量和3亿吨可作为能源的利用量。生物质能转化利用的主要途径是: 热化学高效转化利用的热解气化发电(供热、供气)、快速热解制备液体燃料和生物质气化合成液体燃料, 以及生物化学转化技术等。同时, 论述了目前已经进行的生物质研究开发技术和产业化利用进展。

石油、煤炭和天然气等化石能源的不可再生性, 以及使用过程所带来的环境恶化效应, 迫使人们不得不重新审视和调整长期以来实行的化石能源发展战略。可再生的生物质能源成为人类社会21世纪能源研究发展的热点。我国中长期科技发展规划已把生物质资源的开发利用作为可持续发展的战略重点。2006年1月1日开始正式实施的我国第一部《可再生能源促进法》, 大大地推动包括生物质能源在内的可再生能源的开发利用。本文综述林业生物质能资源和利用技术现状。

1 生物质能源的地位

生物质是直接或间接地来源于植物光合作用而产生的各种有机体, 包括动植物和微生物。生物质能是绿色植物通过叶绿素将太阳能转化为化学能而蕴藏在生物质内部的一种能量形式, 是一种以生物质为载体的能量, 是可再生的绿色能源。在各种可再生能源中, 生物质能源是唯一可再生、可替代化石能源转化成液态和气态燃料以及其它化工原料或者产品的碳资源。生物质能源通常是指: 各种速生的能源林、薪炭林、经济林、用材林、灌木林, 木材及森林工业废弃物; 农业生产和加工剩余物; 水生植物; 油料植物; 城市和工业有机废弃物; 动物粪便等。生物质能源的应用研究开发几经波折, 在第二次世界大战前后, 欧洲的木质能源应用研究达到高峰, 然后随着石油化工和煤化工的发展, 生物质能源的应用逐渐趋于低谷。到20世纪70年代由于中东战争引发的全球性能源危机以来, 可再生能源——包括木质能源在内的开发利用研究, 重新引起了人们的重视。

1.1 具有丰富的可持续发展的生物质能资源

我国具有丰富的生物质能资源, 主要来自于农林资源。理论生物质能资源约有50亿吨煤当量(tce), 是我国目前总能耗的4倍左右。根据资料介绍, 目前我国年可获得生物质资源量达到3.14亿tce, 其中秸秆和薪材分别占54%和36%, 见表1。以国家发展和改革委员会所作的粮食生产预测、我国畜牧业发展规划和林业发展规划、我国主要能源作物亩产水平和我国土地资源面积等为参照进行预测, 到2050年, 年可获得的生物质能资源潜力有9.04亿tce, 比2003年的3.14亿tce增加了2倍。我国有5700万hm²宜林地和荒沙荒地, 还有1亿hm²不适宜发展农业的边际土地资源, 充分开发利用我国的土地资源, 在不与农林作物(粮油棉)等争土地的条件下, 发展林木生物质能源潜力巨大。

表 1 我国主要生物质能资源

Table 1 The primary biomass energy resource in China

品种 type	资源总量 亿 t resource gross	可获得量 亿 t available gross	可获得量 万 tce available gross	比例 / % ratio
工业有机废水、废渣 industry organic waste water and waste residue	25.94	107.5亿 m ³ (工业沼气 industry firedamp)	920	3
禽畜粪便 livestock waste	14.70	130亿 m ³ (农业沼气 agriculture firedamp)	930	3
秸秆及农业加工剩余物 stalk and agricultural process remainder	7.20	3.6	17000	54
薪材及林业加工剩余物 fuel wood and forestry process remainder	2.00	2.0	11400	36
城市生活垃圾 city life garbage	1.49	0.6	800	3
能源植物 energy plant	0.56 (甜高粱秆 sorgo stalk)	0.035 (乙醇 alcohol)	300	1
合计 total			31350	100

现有农业生物质能种类分布见图1。林业生物质能的种类和可获得资源量, 根据调查和分析测算见表2。其中林业生物质不仅仅品质高于农业生物质, 而且具有巨大的发展空间。

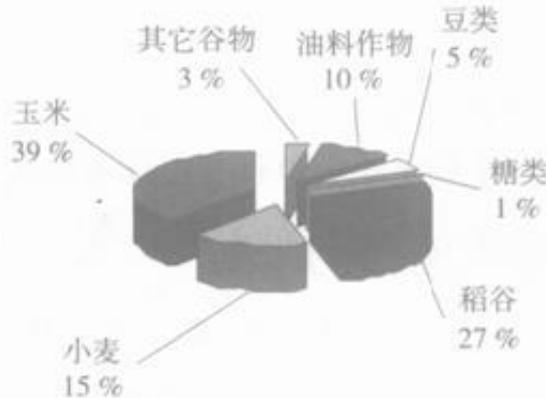


图 1 中国秸秆资源类型

Fig 1 Agricultural stalk types in China

表 2 中国森林资源类型以及生物量测算表

Table 2 The types of forestry resource in China and computable table of biomass

林木质资源类型 the types of wood biomass resources	蓄积 面积 volume/ area	总生物量 亿 t total biomass	可获得生物量 / (亿 t a ⁻¹) available wood biomass
森林 forestry	124. 6亿 m ³ /14200万 hm ²	153~166	6~7 (用材、防护、特有和能源林 timber, protection, unique and energy forest)
成熟、过熟林 mature and overmature forest	27. 4亿 m ³ /1470万 hm ²	36~40	3~3. 5 (采伐剩物和死木清理 fell remainder and clean dead tree)
近成熟林 near mature forest	50亿 m ³ /3540万 hm ²	62~66	1. 8~2 (抚育修枝 tending, pruning)
中龄林 middle aged forest	34. 3亿 m ³ /4430万 hm ²	40~42	1~1. 2 (抚育间伐 tending and thinning)
幼龄 young aged forest	12. 9亿 m ³ /4760万 hm ²	15~18	0. 2~0. 3 (抚育 tending)
各种林地 diversified woodlands	3300万 hm ²	9~12	0. 4~0. 8
经济林 commercial forest	2140万 hm ²	6~7	0. 1~0. 2 (修剪 pruning)
竹林 bamboo forest	500万 hm ²	1~2	0. 1~0. 2 (剩余物 remainder)
四旁、散生、疏林 four sides, disperse and savanna forest	660万 hm ²	2~3	0. 2~0. 4 (抚育修枝等 tending, pruning etc)
灌木林 shrub	4530万 hm ²	3~4	0. 8~1 (隔年轮平茬 cutting by annular ring)
其他 others		15~18	0. 8~1. 2
林下灌丛 undergrowth shrub		8~9	0. 4~0. 5
苗圃苗木 nursery stock		3~4	0. 2~0. 3 (截杆 cut stalk)
城市绿化、绿篱 afforestation of city, hedgerow		4~5	0. 2~0. 3 抚育修剪等 tending, pruning etc)

1.2 生物质能源利用与环境友好

能源是现代生活赖以生存和国民经济发展的基础。作为能源支柱的化石能源已对人类的生存环境带来严重的污染, 石油、煤、天然气等化石能源是不可再生的, 资源是有限的, 正面临着逐渐枯竭的危险。20世纪80年代后期, 由于燃烧产生大量的SO₂、CO₂等气体, 严重污染环境。大气中90%以上的污染物NO_x和SO_x以及90%以上的酸雨都来自于煤和石油的使用, 温室效应气体CO₂的排放已造成对生态环境的威胁。如果不采取有效措施控制二氧化碳的排放, 全球持续变暖将会给人类赖以生存的地球带来灾难性的后果。使用生物质能, 几乎不产生污染, 使用过程中几乎没有SO₂产生, 产生的CO₂气体又为生物质的生长所吸收, 形成所谓的二氧化碳平衡循环。

我国是一个人口大国, 又是一个经济迅速发展的国家, 随着经济的发展, 生活水平的提高, 环境保护意识的加强, 化石能源逐渐减少, 对包括生物质能源在内的可再生资源的合理、高效地开发利用, 必然愈来愈受到人们的重视。有关专家估计, 生物质能源极有可能成为未来可持续能源系统的组成部分, 到21世纪中叶, 采用新技术生产的各种生物质替代燃料将占全球总能耗的40%以上。生物质能源利用技术和化石燃料的利用方式具有很大的兼容性, 以生物质作为原料经过能量转换制造高品位的气体燃料和液体燃料, 不但可以弥补化石燃料的不足, 缓解过分依赖大量进口石油的被动局面, 实现我国能源安全战略, 而且达到保护生态环境的目的。因此改变能源生产和消费方式, 开发利用生物质等可再生的清洁能源资源对建立可持续的能源系统, 促进国民经济发展和环境保护具有重大意义。

2 生物质能源主要转化技术

各种生物质能源在利用时均需转化, 由于不同生物质资源在物理化学方面的差异, 转化途径各不相同, 除人畜粪便的厌氧处理以及油料与含糖作物的直接提取外, 多数生物质能要经过转化过程。生物质能源转换技术的研究开发工作主要包括物理、化学和生物等三大类转换技术, 将可再生的生物质能源转化为洁净的高品位气体或者液体燃料, 作为化石燃料的替代能源用于电力、交通运输、城市煤气等方面。生物质能源转换的方式, 涉及到固化、直接燃烧、气化、液化和热解等技术。其中, 直接燃烧是生物质能源最早获得应用的方式。生物质的热解气化是热化学转化中最主要的一种方式。生物质能源转换技术和产品如图2所示。

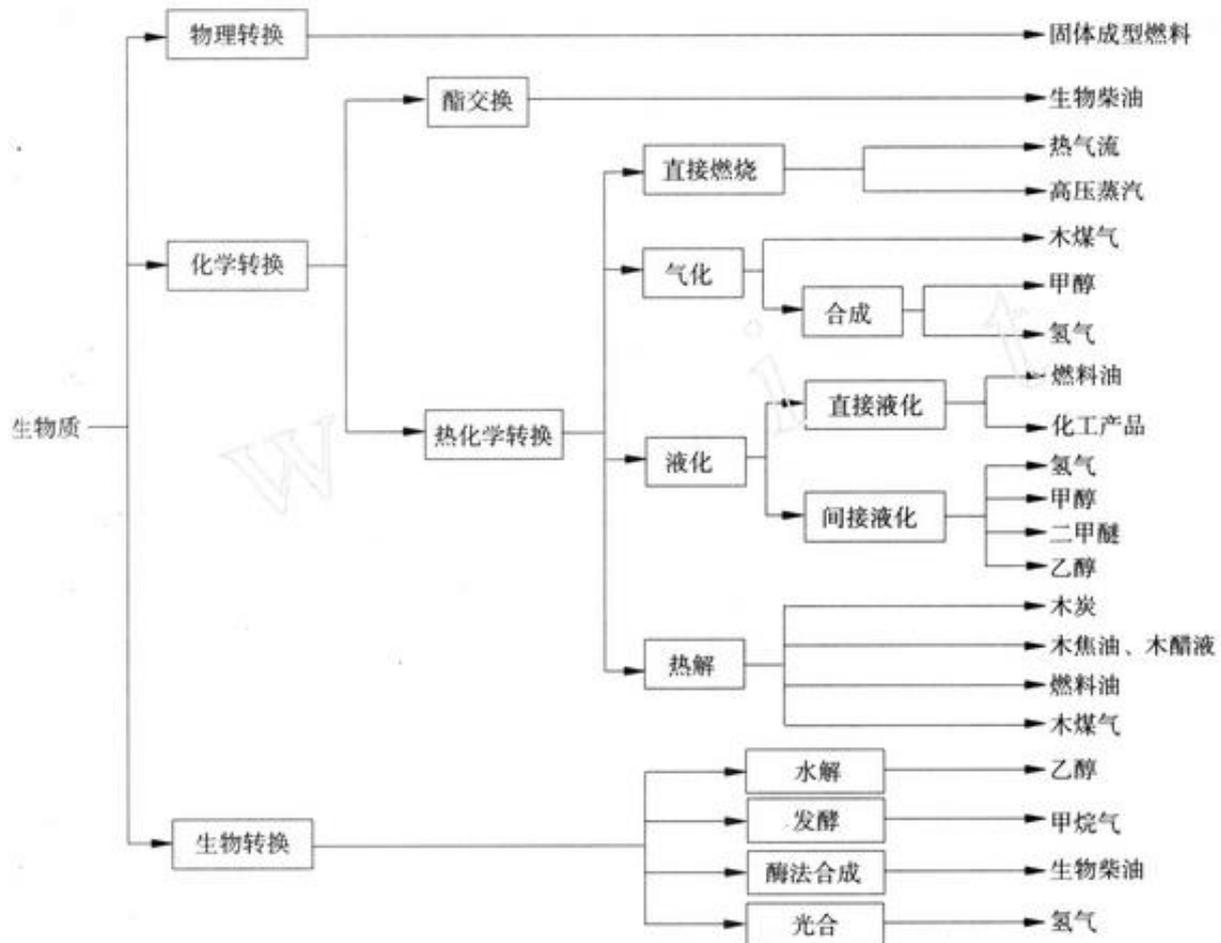


图 2 生物质能源转换技术及产品

Fig 2. Biomass energy conversion technology and products

2.1 物理转换技术(压缩成型技术)

压缩成型就是将松散的生物质原料, 经过高压/高温压缩成一定形状且密度大的成型物, 以实现减少运输费用、提高使用设备的有效容积燃烧强度、提高转换利用的热效率。日本1948年申报了利用木屑为原料生产棒状成型燃料的第一个专利, 并且实现了棒状成型机的商品化; 20世纪70年代初, 美国研究开发了内压滚筒式颗粒成型机, 并在国内形成大量生产, 年生产颗粒成型燃料达80万吨以上。日本、瑞士、瑞典等发达国家也先后研究开发了颗粒压缩成型燃料

技术,主要作为家用燃料和工业发电的原料。中国的成型燃料生产始于20世纪80年代,现在已经开发的技术主要是棒状和颗粒状成型燃料,比较成熟的技术是棒状及其炭化成型炭,产品出口到日本、韩国等地。颗粒成型燃料技术和设备的研究开发也已经引起了人们的重视,但是技术还需要进一步成熟。

2.2化学转换技术

生物质化学转换可分为传统化学转换和热化学转换。生物质热化学转换法,可获得木炭、焦油和可燃气体等品位高的能源产品,该方法又按其热加工的方法不同,分为高温干馏、热解、高压液化、快速热解、高温气化等方法。在热化学转化方面,大体上可分为下述几方面:一是直接燃烧,二是气化提供燃料气或用于发电,三是液化制取液体产品,这种产品便于储存和输送,可部分替代燃料油,还可进一步生产其它化学品。

2.2.1气化 生物质气化是指固体物质在高温条件下,与气化剂反应得到小分子可燃气体的过程,气化主要反应是生物质碳与气体之间的非均相反应和气体之间的均相反应。通常所说的气化,还包括生物质的热解过程。热解气化原理见图3所示。所用气化剂不同(如空气煤气、水煤气、混合煤气以及蒸汽——氧气煤气等),得到的气体燃料组分也不同,产出的气体主要有CO、H₂、CO₂、CH₄、N₂以及C_nH_m等烷烃类碳氢化合物。生物质的气化利用又可分为气化供气/供热/发电、制氢和间接合成,生物质转换得到的合成气(CO+H₂),经催化转化制造洁净燃料汽油和柴油以及含氧有机物如甲醇和二甲醚等。生物质的气化制氢是指把气化产品中的氢气分离并提纯,所得产品可作燃料电池用氢。

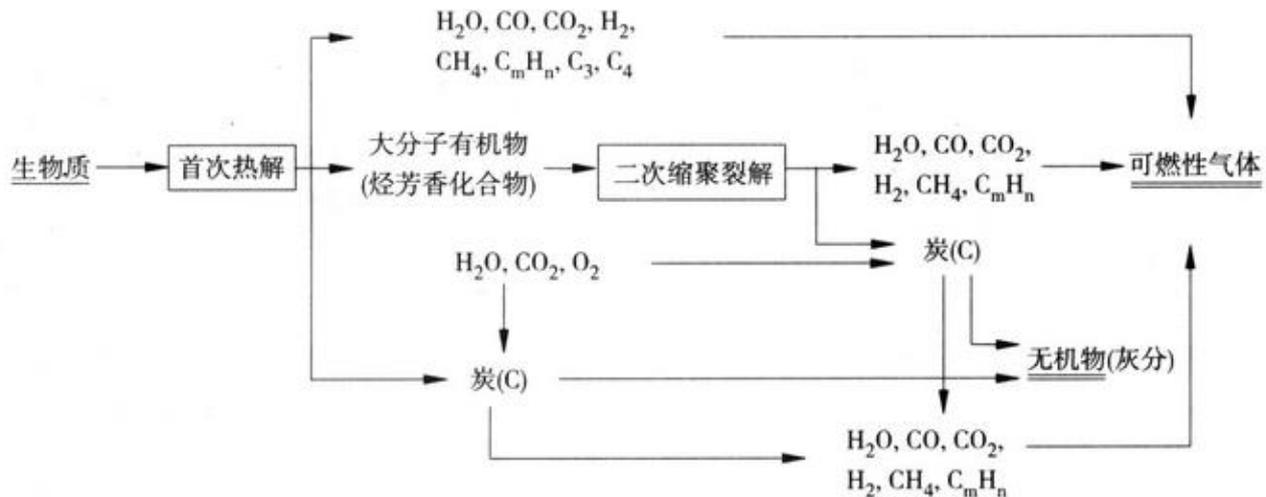


图 3 生物质热解气化原理

Fig 3 The principle of biomass gasification

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。第二次世界大战期间,是生物质气化技术的鼎盛时期。

2.2.2液化 液化是指通过化学方式将生物质转换成液体产品的过程。液化技术主要有直接液化和间接液化两类。直接液化是把生物质放在高压设备中,添加适宜的催化剂,在一定的工艺条件下反应,制成液化油,作为汽车用燃料或进一步分离加工成化工产品。间接液化就是把生物质气化成气体后,再进一步进行催化合成反应制成液体产品。这类技术是生物质的研究热点之一。生物质中的氧含量高,有利于合成气(CO+H₂)的生成,其中的N、S含量和等离子体气化气体中几乎无CO₂、CH₄等杂质存在,极大地降低了气体精制费用,为制取合成气提供了有利条件。我国虽然对费托合成进行了多年研究,但至今未工业化。催化剂的开发及反应器系统的研究与开发是进一步放大的关键,特别是针对生物质合成气的特点(如气体组成,焦油等),必须研究反应机理,对已有的技术及催化剂进行改造,提高产品品质及过程的经济性,才有望使之工业化。

2.2.3热解 生物质在隔绝或少量供给氧气的条件下,利用热能切断生物质大分子中碳氢化合物的化学键,使之转化为小分子物质的加热分解过程通常称之为热解,这种热解过程所得产品主要有气体、液体、固体三类(产品产品比例

根据不同的工艺条件而发生变化), 如图4所示。

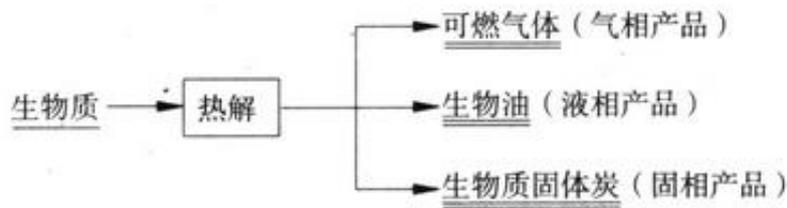


图 4 生物质热解的主要产品

Fig 4 The leading products of biomass pyrolysis

按照升温速率又分为低温慢速热解和快速热解。一般在400 以下, 主要得到焦炭(30%); 国外研究开发了快速热解技术, 即在500 , 高加热速率(1000 /s), 短停留时间的瞬时裂解, 制取液体燃料油。液化油得率以干物质计, 可高达70%以上, 液化油的热值为 1.7×10^4 kJ/kg, 是一种很有开发前景的生物质应用技术。快速裂解条件比较难控制, 条件控制不好对产率影响较大。生物油是一种液体产品, 有高的氧含量及低的氢碳比, 由于生物油的独特性质, 导致其不稳定, 尤其是它的热不稳定性。需要经催化加氢、催化裂解等处理才能用作燃料。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。我国从“十五计划”开始快速热解的相关研究工作, 目前仍然处于实验室和中间实验研究阶段。

2.3生物化学转化技术

2.3.1生物质水解技术 生物质制取乙醇最主要的原料是:糖液、淀粉和木质纤维素等。生物技术制备乙醇的生产过程为先将生物质碾碎, 通过化学水解(一般为硫酸)或者催化酶作用将淀粉或者纤维素、半纤维素转化为多糖, 再用发酵剂将糖转化为乙醇, 得到的乙醇体积分数较低(5% ~ 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。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。这种化学水解转化技术能耗高, 生产过程污染严重、成本高, 缺乏经济竞争力。目前正开发用催化酶法水解, 但是因为酶的成本高, 尚处于研究阶段。

2.3.2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、 H_2 和 CO_2

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 CH_4 菌利用已产生的乙酸和 H_2 、 CO_2 等形成 CH_4 , 可产生 CH_4

(体积分数为55% ~ 65%)和 CO_2

(体积分数为30% ~ 40%)气体混合物。许多专性厌氧和兼性厌氧微生物, 如丁酸梭状芽孢杆菌、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。厌氧发酵制氢的过程是在厌氧条件下进行的, 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。

2.3.3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(Fdred), 固氮酶利用ATP和Fdred进行氢离子还原生成氢气。

3主要应用产品

3.1 固体产品

成型物的形式主要有棒状、颗粒两大类。生物质的固体产品主要是通过压缩成型后,成型产物作为工业锅炉、民用炉灶和工厂、家庭取暖炉以及农业暖房的燃料,也可进一步加工成木炭。

3.2 液体燃料油

3.2.1 生物油 生物油主要是指通过化学转换方式将生物质转换成液体产品,如可替代化石燃料的汽油、煤油和柴油及含氧燃料添加物甲醇和二甲醚等液体产品。

3.2.2 燃料乙醇 利用玉米等粮食发酵生产酒精,是酿酒工业的基础,我国已有数千年的历史。我国目前生产燃料乙醇的原料,主要是玉米、木薯和糖(如甘蔗和甜高粱汁)。“十五”期间经过国家发改委批准,已经完成建设10万t的4个燃料乙醇生产企业:吉林燃料乙醇公司、河南天冠企业集团、安徽丰原生化有限公司和黑龙江华润金玉酒精公司。这些企业2006年已经生产了100万t燃料乙醇和900万t普通汽油掺兑后成为1000万t生物汽油,占全国消费量的1/5以上。

3.2.3 生物柴油 传统概念的狭义的生物柴油根据美国标准ASTMD6751定义为:由植物油脂或者动物油脂制备的含有长链脂肪酸单烷基酯燃料。脂肪链长在8~22的各种动植物油脂均可用于制备生物柴油。世界上首套生物柴油工业生产装置(产能1万t/a,菜籽油作为原料)是于1990年在奥地利建成投产的。2005年,全球生物柴油产量已达240万t。而且,正进入快速增长期,预期2010年产能将达到1350万t。新概念的广义的生物柴油的定义应该为:以生物质为原料,经过物理、化学和生物技术方法,制备成具有与化石柴油相似性质,并且可以替代化石柴油应用于交通运输等行业的液体燃料油。如德国Choren是专门生产生物质液体燃料的集团公司,从1998年进行新型生物质气化工艺试验,2002年开展各种原料合成液体燃料的研发和工业化生产,经过多年的研发和试制,形成了较为成熟的技术、工艺和生产设备,并建成了示范工厂和小规模的生产车间,目前正与我国山东合作,计划建造可以大规模工业化生产生物质液体燃料生产基地。

国内有关生物柴油装置投产的报道也屡见不鲜。根据报道统计现在应该具有100万t的生产能力的装置,但是真正建设完成并且正常运行的生产能力,2006年应该在10万t左右。福建龙岩卓越新能源公司已有2万t/a生物柴油生产装置,2006年达到基本满负荷生产。我国目前生物柴油装置基本上均以地沟油和油脚等作为原料,由于很多企业一哄而上,结果本来可以用来生产的原料就不多,导致地沟油价格已从2006年初的1800元/t上涨到年底的3000元/t左右。目前,全国废弃油脂总量约在500万t/a左右,其中相当比例要用于化工生产。因此,生物柴油的生产,除了还有许多技术问题需要解决外,其原料的供应是当务之急。林业具有潜在的丰富资源。如黄连木和麻疯树籽等林业生物质的含油量高达50%。国家林业局计划发展2亿亩林地种植生物能源树基地。预计到2015年,可以提供1000万吨生物柴油原料。

3.3 气体产品

生物质气化供气,作为家庭生活的气体燃料,已经推广应用了400多套小型的气化系统,主要应用在农村,规模一般在可供200~400户家庭用气,供气户数4万余户。用于木材和农副产品烘干的有800多台。生物质气化发电技术也得到了应用,第一套应用稻糠发电的小型气化机组是在1981年,1MW级以上生物质气化发电系统已推广应用20多套。气化得到的气体热值为4~10MJ/m³,气化的热效率一般为70%左右,发电的热效率比较低,小型的气化系统只有12%左右,MW级的发电效率也不到18%。研究开发的气化设备主要是下吸式固定床、上吸式固定床、流化床和循环流化床。

4 结论

生物质能源是唯一可再生、可替代化石能源转化成液态和气态燃料以及其它化工原料或者产品的碳资源。我国现有180多亿吨林木生物质资源量、8~10亿吨可获得量和3亿吨可作为能源的利用量。生物质能源转化技术主要是:压缩成型、化学转换和生物化学转换等高效转化过程。目前生物质能源转化利用主要在气化发电(供热、供气);乙醇、生物柴油和成型燃料等方面;生物化学转化技术、生物质快速热解和合成液体燃料是未来的产业化发展方向。生物质能源的开发需要加强扶持,应引起人们的高度重视。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/81369.html>