链接:www.china-nengyuan.com/tech/97930.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

秸杆的利用与深加工

张雪松,朱建良

(南京工业大学制药与生命科学学院, 江苏南京210009)

摘要:综述了将秸杆转化为能源的研究和应用研究进展,介绍了秸杆的基本利用技术和一些具有深远意义的深加工技术,表明了秸杆作为可再生能源的重要性以及在工业生产中的广泛应用前景。

全世界每年产农作物秸秆约1000~2000亿t,我国每年达7亿t以上。利用现代生物技术将纤维素材料转化为饲料、酒精等产品,不仅可以作为新资源、新能源为人类造福,同时也可以缓解或解决农作物资源对环境污染的问题,因而成为世界各国竞相开展的研究课题,具有重大的战略意义。

随着农村经济的发展和能源供应的改善,农民对秸秆的燃烧利用逐渐减少,部分经济较发达地区出现了田间直接焚烧秸秆的现象,造成了严重的环境污染问题。

其实,秸秆作为农业的副产品,是一种有用的资源。秸秆中有机质含量平均为15%,平均含碳44.22%、氮0.62%、 磷0.25%、钾1.44%,还含有镁、钙、硫等元素,这些都是农作物生长所必需的营养元素。秸秆中含有的碳水化合物、 蛋白质、脂肪、木质素、醇类、醛、酮和有机酸等,大都可被微生物分解利用,经过处理后可以加工成饲料供动物食 用。秸秆的主要成分是碳水化合物,如果燃烧充分,是一种清洁和可再生的能源。

1秸秆能源利用技术

目前,我国在秸秆能源利用技术的研究上取得了一些成果,有些技术已趋于成熟,并得到一定程度的推广。现行主要的秸秆能源利用技术有秸秆气化集中供气技术、秸秆压块成型及炭化技术以及秸秆直接燃烧供热技术。

1.1气化

生物质能气化是指固体物质在高温条件下,与气化剂(空气、氧气和水蒸气)反应得到小分子可燃气体的过程。所用气化剂不同,得到的气体燃料种类也不同,如空气煤气、小煤气、混合煤气以及蒸气——氧气煤气等。目前使用最广泛的是空气作为气化剂。产生的气体主要作为燃料,用于锅炉、民用炉灶、发电等场合,也可作为合成甲醇的化工原料。

1.2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。液化技术主要有间接液化和直接液化两类。间接液化就是把生物质气化成气体后,再进一步合成反应成为液体产品;或者采用水解法,把生物质中的纤维素、半纤维素转化为多糖,然后再用生物技术发酵成为酒精。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。

1.3热解

生物质在隔绝或少量供给氧气的条件下,加热分解的过程通常称之谓热解,这种热解过程所得产品主要有气体、液体、固体3类产品。其比例根据不同的工艺条件而发生变化。最近国外研究开发了快速热解技术,即瞬时裂解,制取液体燃料油。液化油得率以干物质计,可达70%以上。是一种很有开发前景的生物质应用技术。

秸秆气化技术是一种生物质热解气化技术,其工艺流程为:将玉米秸、麦秸、棉秆等生物质原料铡成小段送入气化炉,隔绝空气的条件下进行热解反应,生成以CO和H2为主的可燃性气体,燃气经过滤后通过风机进入储气拒,最后通过输配管网送到用户。它的副产品木质炭(用于冶炼,作载体、供暖)、木焦油(作防腐剂和提取药物中间体)、木醋液(作添加剂和提取醋酸及醋酸盐)也十分有用。

1.4压块成型及炭化技术

压块成型就是将秸秆粉碎,用机械的方法在一定的压力下挤压成型。这种技术能提高能源密度,改善燃烧特性,实



链接:www.china-nengyuan.com/tech/97930.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

现优质能源转化。现在一般为棒状压块成型,密度1200kg $/m^3$

,热值14~20MJ/kg,接近于中质煤。炭化技术就是利用炭化炉将生物质压块进一步加工处理,生产出可供烧烤等使用的木炭。试验表明,造成的环境污染较小,因此被称为"生物煤"。经过我国科研单位和生产厂家的不断努力,已经研制出了连续运行时数超过1000h的秸秆压块成型及炭化设备。

1.5直接燃烧供热技术

秸秆直接燃烧供热技术是以秸秆为燃料,以专用的秸秆锅炉为核心形成供热系统。整个供热系统由秸秆收集、前处理、秸秆锅炉和秸秆灰利用几部分组成,具有如下特点: 采用了螺旋下伺式进料方式,大大延缓了挥发分的集中析出,从而使燃烧更加稳定,保证了清洁燃烧; 桔杆锅炉采用双燃烧室及挡火拱的结构、通过强化辐射换热,保证了在含水率较大的情况下燃料的顺利燃烧和挥发分的燃烬; 通过扩散作用,清除了烟气中携带的大部分碳粒和灰分,同时有效改善了燃烧与换热的矛盾; 采用烟、火管的形式,将辐射换热面与对流换热面适当地进行分配,保证炉体紧凑、结构简单。

秸秆直接燃烧供热技术可以在秸秆主产区为中小型乡镇企业、乡镇政府机关、中小学校和相对比较集中的乡镇居民提供生产、生活热水和冬季采暖之用。应用此项技术不仅可以有效地消耗农村大量的剩余秸秆,而且可以将废弃秸秆转化成商品燃料,成为农民新的经济来源。

2秸秆肥料利用技术

我国农业发展历史上有应用有机肥的传统,主要包括秸秆直接还田、堆沤还田等。在堆沤还田中采用以下技术:

(1)催腐剂堆肥技术

催腐剂就是根据微生物中的钾细菌、氨化细菌、磷细菌、放线菌等有益微生物的营养要求,以有机物(包括作物秸杆、杂草、生活垃圾等)为培养基,选用适合有益微生物营养要求的化学药品配制成定量N、P、K、Ca、Mg、Fe、S、CI等营养的化学制剂,有效改善了有益微生物的生态环境,加速了有机物分解腐烂。该技术在玉米、小麦秸秆的堆沤中应用效果很好,目前在我国北方一些省市开始推广。

(2)速腐剂堆肥技术

秸秆速腐剂是在301菌剂的基础上发展起来的。将速腐剂加入秸秆中,能在短期内将秸杆粗纤维分解,施入土壤后迅速培肥土壤,减轻作物病虫害,刺激作物增产,实现用地养地相结合。

(3)酵素菌堆肥技术

酵素菌是由能够产生多种酶的好(兼)气性细菌、酵母菌和霉菌组成的有益微生物群体。利用酵素菌产生的水解酶的作用,在短时间内,可以把作物秸秆等有机质材料进行糖化和氨化分解,产生低分子的糖、醇、酸,这些物质是土壤中有益微生物生长繁殖的良好培养基,可以促进堆肥中放线菌的大量繁殖,从而改善土壤的微生态环境,创造农作物生长发育所需要的良好环境。

3秸秆饲料利用技术

为了提高秸秆的消化率和适口性,农业科技人员研制出了一系列秸秆处理方法。处理后的秸秆,其营养价值与中等水平的牧草相当。秸秆生产饲料方面的技术主要有:秸秆氮化技术、固态发酵制取粗蛋白饲料技术、农作物桔秆、粮食加工剩余物生产单细胞蛋白技术、农村废弃物生产饲料用复合酶技术等。

- (1)秸秆青贮技术 青贮秸秆青绿多汁、适口性好、营养较丰富、容易消化,是牲畜的好饲料。目前常用的青贮方法 有窖贮、塔贮和袋贮3种。青贮窖有地下式和半地下式两种。前者适于地下水位较低、土质较差的地区。
- (2)秸秆氨化处理技术目前,我国广泛采用的秸杆氨化方法有堆垛法、窖(池)法和氨化炉法3种,每种方法又可以用不同的氨源(如液氨、尿素、碳铵和氨水)进行氨化。
- (3)秸秆饲料工厂化生产技术 英国国际饲料有限公司研制了一种名为"维顿"的秸秆颗粒饲料。据介绍,"维顿"



链接:www.china-nengyuan.com/tech/97930.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

颗粒饲料与未处理的作物秸秆相比,体积仅为原来的11%,营养价值是原来的150%。

国内,机电部呼和浩特牧业机械研究所研制了93JH—400型秸秆化学处理机,首先通过机械搓擦和撞击作用,将秸杆纤维物质纵向分解,接着通过同步化学处理剂的作用,使木质素溶解,纤维素、半纤维素水解或降解,从而提高秸秆的消化性。据介绍,秸杆经该机处理后,含氮量增加1.4倍,营养价值为0.45(饲料单位)比kg.处理稻草的干物质和粗纤维消化率达到70.5%和64.4%,分别比末处理稻草高12.5%和31.6%,与原料稻草相比,动物采食量可提高48%,产奶量提高20.7%,日增重提高100%,达到0.8kg/d。

4秸杆工业原料利用技术

随着科学技术的发展,秸秆的工业利用得到了长足的发展,其经济效益和环境效益显著。

(1)制浆造纸目前我国造纸制浆原料中,1/3来源于秸秆,其制浆具有成本低廉、成纸平滑度好,容易施胶等优点,但纸浆质量差、效率低、污染重,可通过改进制浆技术得到不同程度的克服和补偿。

汽爆制浆作为一种有发展前途的新技术受到世界各国的高度重视。国内外对汽爆制浆的研究局限在半化学汽爆制浆 ,仍然有污染;并且很难综合利用。

(2)用秸秆生产有机产品及燃料技术 秸秆的主要成分是纤维质,研究发现利用微生物可将秸秆中的纤维素水解为葡萄糖,半纤维素水解为木糖。再利用葡萄糖和木糖可以发酵生产乙醇、丙酮、丁醇等一系列产品,由此取代传统原油

(3)利用秸秆生产轻型建材替代木材和粘土砖 秸秆富含纤维素、木质素,是生产建材的优良原料。秸秆与化学剂混合,经热压可生产轻型建材。技术路线是,将秸秆粉碎后按一定比例加入轻粉、膨润土作为粘合剂,再加入阻燃剂和其他配料,以机械搅拌、挤压成型,恒温固化,制成了防水,防火、防虫、防老化、防震并达到国家规范的轻质建筑材料———五防轻体隔墙板。

(4)利用秸秆生产可降解包装缓冲材料技术用秸秆生产的缓冲包装材料,在自然条件下,可以迅速降解为有机肥。 西安建筑科技大学应用麦秸秆、稻草等多种天然植物纤维素材料为主要原料,配以多种安全无毒物质开发出完全可以 降解的缓冲包装材料。这种材料具有体积小、重量轻、压缩强度高的特点,同时又有一定的柔韧性,制造成本与发泡 塑料相当,大大低于纸制品和木质制品。在自然环境中,一个月左右即可全部降解成有机肥。

西北农业大学用玉米秸秆热压工艺成型生产出瓦楞纸芯,已投入小批量生产。此类产品比纸制品成本低,完全可以 替代纸制品。

(5)秸秆作为食用菌培养基的利用目前国内利用熟料麦秸作为培养基,生产食用菌技术已成熟,平均生产1kg食用菌(平菇、香菇、金针菇)可消耗秸秆1kg左右,菌渣还可以还田作有机肥料。此项技术简单易行,推广容易。

(6)生产纤维素酶、半纤维素酶 利用稻草粉作碳源固体发酵生产纤维素酶已得到普遍应用。纤维素酶应用最大的潜力,是降解纤维质原料成葡萄糖,用以代替淀粉作为工业发酵的原料。

我国半纤维素酶的研究主要在食品工业、果蔬加工、天然产物提取和淀粉加工行业。特别指出的是,低(无)纤维素酶活力的半纤维素酶的应用有着诱人的前景,它可以应用于生物制浆、生物漂白、废纸2次纤维回收、废纸脱墨、纸张表面处理等、我国在这方面的研究尚处于起步阶段。

5秸杆的深加工

5.1快速裂化技术

世界各国生物质燃烧技术比较成熟,应用也比较广泛,气化技术正在逐渐推广和应用。但是,快速裂化技术即使是在发达的欧美国家也属于高新技术,还处在试验和示范阶段。生物质快速裂化技术有很多优点,最主要的是生产的裂化油可以贮藏和长距离运输。

加拿大魁北克省热工学院的C.ROY教授及其同事已经设计开发出了生物质原料的综合裂化循环技术(IPCC),能量转换效率很高,发电效率比直接燃烧树枝增热18%,提高到45%。IPCC电力输出增加的原因主要是,系统中生物原料可



链接:www.china-nengyuan.com/tech/97930.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

有效地转化成裂化油、裂化气和木炭。另外,IPCC系统运行全过程所需要的几乎全部能量都来自系统本身生产的少部分裂化油和木炭及裂化气的燃烧,因此,不需要外部能量的输入。

5.2生产燃料酒精

5.2.1原理

秸秆里含有丰富的纤维素、半纤维素和木质素,纤维素和半纤维素可作为乙醇发酵的原料。利用产纤维素酶的微生物或纤维素酶先将纤维素水解成可发酵性糖,再利用酵母将其发酵成乙醇。产纤维素酶的微生物有真菌、酵母菌和细菌。典型的真菌产纤维素酶是由葡聚糖内切酶、葡聚糖外切酶、p-葡萄糖苷酶3个主要成分组成的诱导型复合酶系。EG和CBH主要溶解纤维素,BG主要将纤维二糖转化为葡萄糖,当3个主要成分的活性比例适当时,就能完成纤维素的降解。一般地,嗜热厌氧细菌在生长速度和纤维素代谢速度上比其他菌株快,同时它所产生的纤维素酶的稳定性也有很大的提高。

5.2.2工艺

(1)预处理借助化学的、物理的方法进行预处理,使纤维素与木质素、半纤维素等分离开;使纤维素降低聚合度;半纤维素被水解成木糖、阿拉伯糖等单糖。经预处理后,有的纤维素的酶法降解速率甚至可以与淀粉水解相比。常见的预处理方法见表1。

表1 木质纤维素材料的几种预处理方法

方法	例证
热机械法	碾磨,粉碎,抽提
自动水解法	蒸气爆破(Steeam explosion)、超临界 CO ₂ 爆破
酸处理法	稀酸(H ₂ SO ₄ ,HCl),浓酸(H ₂ SO ₄ ,HCl),乙酸等
碱处理法	NaOH,碱性过氧化氢,氨水
有机溶剂处理法	甲醇,乙醇,丁醇,苯
生物法	木素过氧化物酶,Mg 依赖过氧化物酶

(2)纤维素发酵生产乙醇 在工业上,纤维素经酸解或酶解预处理后,释放出的葡萄糖可进入乙醇发酵途径。

(3)木糖发酵生产乙醇 迄今为止已发现100多种微生物能代谢木糖发酵生成乙醇,包括细菌、真菌、酵母菌。其中酵母的木糖发酵能力最强,目前人们研究最多且有工业应用前景的木糖发酵产乙醇的微生物有3种酵母菌种即管囊酵母、树干毕赤酵母和休哈塔假丝酵母。

5.3制氢

生物质制氢包括两种方法:一是生物转化制氢法。以秸秆为例,秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素通过复杂的方式连接形成,这3种物质的基本成分都是小分子糖类。但由于天然纤维素的结晶结构十分复杂,难以降解,因而很难被微生物所利用。陈洪章等采用气爆方法对秸秆进行处理,破坏木质纤维素的天然结晶结构,并使其中的半纤维素和木质素部分降解,从而易于被微生物分解利用。发酵方式采用压力脉动固态发酵法,能够充分利用原料,且大大降低废水排放量,在环境保护方面具有极大的优势。二是生物质气化法。将生物质通过热化学转化方式转化为高品位的气体燃气或合成气,产品气主要是H₂、CO、少量CO₂

、水和烃。相对来说,生物质气化技术已比较完善,但存在着制取成本高,气体净化困难,副产物(煤焦油等)污染环 境等缺点,还有待工艺的进一步改进。

5.4单细胞蛋白的生产

生物转化秸秆等植物质原料生产单细胞蛋白,主要有4种途径: 原料先燃料化使之变为烃类,再生产单细胞蛋白



链接:www.china-nengyuan.com/tech/97930.html

来源:新能源网 china-nengyuan.com

。 纤维素分解菌直接分解底物或生产纤维素酶,然后进行酶解反应的一步生物法。 首先进行植物质酶解过程,再通过发酵生产单细胞蛋白的两段法。酶解过程可直接应用糖化酶等酶。植物质经酶解糖化后再遴选单细胞蛋白生产菌通过发酵生产单细胞蛋白。 双菌混合发酵方法,它是现代发酵技术的发展趋势。该方法的核心是选取分解纤维素和半纤维素较强的菌种和酵母菌同时糖化发酵。

5.5桔秆制取木糖醇

木糖醇是一种重要的食品添加剂,其甜度与蔗糖一样,能量值比蔗糖低,木糖醇由于其特殊的生理功能而被人们广泛地接受,木糖醇在特殊人群的食品制造行业的应用,市场日益扩大。利用农村废弃物化学法生产木搪醇的工艺已经十分成熟,主要包括水解,分离、氢化和结晶4步。但化学法存在设备要求高、投资大、成本高等缺点。近年来利用微生物生物转化制取木糖醇得到了发展。

5.6功能性食品添加剂的制备

目前,日本已形成工业化生产规模的低聚糖品种多达10几种。而我国低聚糖开发尚处于起步阶段,随着消费者对保健意识的增强,功能性低聚糖的需求量将越来越大,市场前景将普遍看好。我国利用秸秆等农村废弃物开发出低聚木糖的帕拉金糖等。其它功能性低聚糖及糖醇的开发是未来植物资源高附加值利用的一个重要的方面。

6小结

农作物秸秆是地球上非常丰富的可再生资源,过去往往作为废物抛弃或低级燃料燃烧,这样不仅浪费了宝贵的生物 质资源,而且严重污染了环境,成为社会一大公害。

秸杆的预处理关系到后续工序和物料转化利用率、产品得率、成本等。预处理技术通常有物理法(机械磨碎、蒸气处理、电离辐射)、化学法(酸、碱、有机溶剂、过氧化物氧化)、生物法(酶处理)、综合法(氨蒸爆处理)。围绕这些预处理方法人们做了大量的工作,也取得了不少成绩,但一个共同的缺点是植物原料经预处理后,只利用了分离提取出的一部分原料,其它则浪费掉或造成了2次污染。

近年研究表明,要获得技术上的重大突破还有以下难题:(1)纤维素大部分为结构紧密的结晶态,并被半纤维素和木质素所包埋,酶和酸分子要与纤维素中的糖苷键作用,受到传质上的层层障碍。需要开发低能耗、无污染的预处理方法去除木质素和半纤维素的保护作用,破坏纤维素的晶体结构,降低纤维素水解反应的传质阻力。(2)纤维素酶水解受到产物的强烈抑制,酶水解的糖浓度一般不超过6%~7%。而纤维素酶的生产成本高,酶的成本要占总成本的一半左右。(3)半纤维素和木质素的应用技术不配套、不成熟,如该部分原料不加以综合利用,使得生产总成本难以过关。

原文地址: http://www.china-nengyuan.com/tech/97930.html