

木醋液利用技术

MUCUYE LIYONG JISHU

许英梅 张秋民 等编著

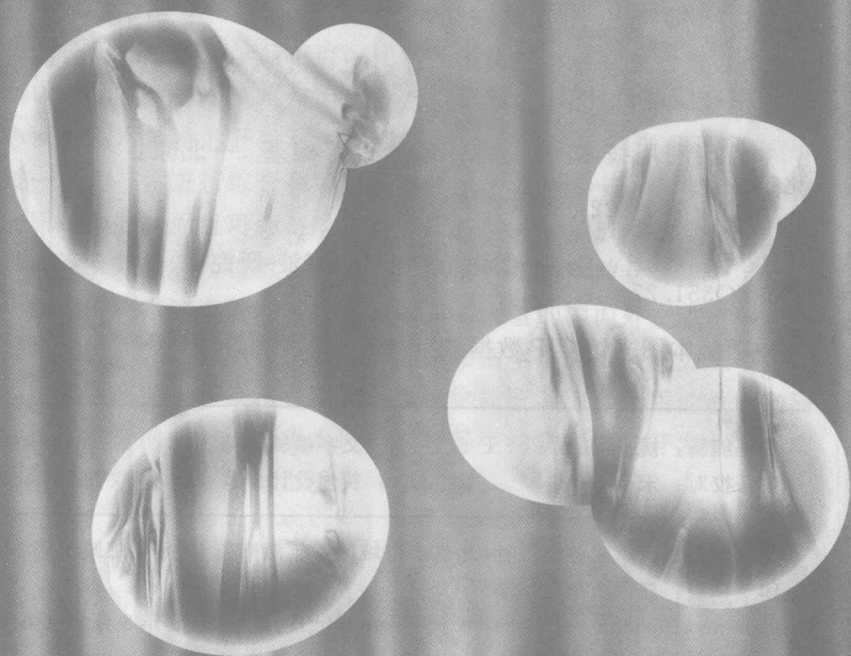


化学工业出版社

木醋液利用技术

MUCUYE LIYONG JISHU

许英梅 张秋民 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

木醋液利用技术

MUCCI LIYONG JISHU

张秋民 侯玉周 许英梅 著

图书在版编目 (CIP) 数据

木醋液利用技术/许英梅, 张秋民等编著. —北京:
化学工业出版社, 2008. 6
ISBN 978-7-122-03028-3

I. 木… II. ①许…②张… III. 木醋液-研究
IV. TQ351.27

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 081596 号

责任编辑: 侯玉周
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 陈 元
装帧设计: 蔡 擎

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂

720mm×1000mm 1/16 印张 8 字数 140 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

化学工业出版社

序

通过生物质热解气化反应,可制取木煤气,用于炊事燃气、供热或发电,是一项可再生植物能源利用技术。在生产燃气的同时还产生相当量的木炭、木焦油和木醋液等副产品。目前,在我国农村,生物质热解气化主要生产可燃气,供居民作为炊事燃气,副产物很少加以利用,经济效益较差,严重制约着生物质热解技术的发展和生物质能的开发利用。同时,木醋液作为比例较大的主要副产品,成分比较复杂,难以处理,对环境也构成了较大的威胁。事实上,木醋液等副产品的处理问题已成为生物质热解气化技术发展的瓶颈。

围绕这一技术难题,作者做了大量工作,在辽宁省自然科学基金的资助下,研究成功了由木醋液制醋酸钙镁盐(Calcium Magnesium Acetate, CMA)类环保型融雪剂的新技术(中国专利号:ZL 2005 1 0054964.5)。由于CMA类环保型融雪剂是被国际公认的绿色化学品,可取代氯盐融雪剂,根除氯盐融雪作业所造成的氯害,所以,这项研究成果不仅为工业上生产低成本的绿色环保融雪剂提供了技术支撑,而且为木醋液的开发利用提供了一个新思路。作者的研究表明,木醋液可以通过一定的技术进行综合利用,该项技术不仅有利于解决生物质热解气化技术发展的瓶颈问题,而且可为冬季道路除雪提供一种低成本的绿色环保融雪剂,获得较好的经济效益和环境效益,具有广阔的开发利用前景。

在本书中,作者围绕木醋液的利用技术,收集了大量的国内外文献资料,介绍了国内外的研究成果、先进技术以及相关原理。相信本书的出版将为从事生物质热解气化技术相关研究的工程技术人员、从事生物质资源综合利用的教学和研究人员提供理论指导和帮助,并将对废木屑、秸秆等生物质资源的开发利用,实现工业转化,提高经济效益,在技术上提供科学依据。

中国可再生能源学会生物质能专业委员会

秘书长 袁振宏

2008年6月

序 二

三年前,许英梅老师从我这拿走了一些木醋液,要进行研究。我很高兴,因为多年来木醋液问题一直是我头痛的问题。1989年进行研究生物质无氧条件下热解,1991年通过了小试鉴定,1992年完成了中试,1993年开始建厂,1994年一座为1000户农民供应生活燃气的生物质燃气厂投产了。燃气厂获得了可喜的经济技术指标:1000kg生物质(木屑或秸秆)热解后可得到300m³木煤气、300kg木炭、100kg木焦油、250kg木醋液,但运行一段时间,问题来了,木焦油、木醋液销售不出去。特别是木醋液的量很大,是原料的四分之一,不但造成很大的经济损失,而且不能排放,含有很多种有机物的木醋液排放了会对环境造成污染。木煤气优于城市煤气,农民用得很好,但由于木醋液销售不出去,燃气厂不赚钱,又无法解决木醋液出路,燃气厂不得不停产。多少年来,由于这个问题,使得生物质热解工艺推广受到了限制。通过资料知道,国外对木醋液利用得比较好,特别在日本,各种木醋液产品比比皆是,价格很高。而在我国,不但没有应用的,从事研究的也寥寥无几。在这种情况下,许老师带领课题组进行木醋液应用研究,真是对生物质热解气化工程的雪中送炭。许老师这一课题——木醋液制醋酸钙镁盐(CMA)类环保型融雪剂,得到了辽宁省自然科学基金的资助,取得了成功,并获得了国家专利。在研究过程中,许老师查阅和收集了大量的国内外有关木醋液文献资料,结合所研究的成果,许老师要出本书,更使我喜出望外。但许老师又担心这本书深度和广度不够。我鼓励她,这是我国第一部木醋液书籍,就凭这个“第一”就很了不起,凡事开头难,开了头,再发展、再提高。若干年后,研究木醋液的人多了,木醋液应用广了,那时候再看看这个“第一”就会理解它的历史意义。

我相信,这本书的问世,将会激励一些人从事木醋液研究工作,将会鼓励和指导一些部门和单位应用木醋液,将会对我国生物质热解工程的推广起到促进作用。这本书对从事和关心生物质能开发工作的人们以及从事和关心废物综合利用工作的人们提供理论指导和帮助。

国家环境保护农业废弃物综合利用工程技术中心

总工程师 南方

2008年3月20日于大连

前言

利用农林生物质原料(废木屑、秸秆等)进行热解气化反应,产生的木煤气供居民生活用气、供热和发电,同时副产木炭并产生大量的废液(俗称粗木醋液),粗木醋液是一种棕黑色液体,含有水相和油相,分离后可得木醋液和木焦油。分离出木焦油后的木醋液是一种红褐色液体,含有200多种有机物,其醋酸含量可达10%左右,另外还含有少量的丙酸、甲酸、苯酚等,是一种有价值的化工原料。另外,木醋液中还含有多种氨基酸等,对植物生长具有促进作用。木醋液中的多种成分所起的作用各不相同,因此木醋液的用途也很多,广泛用作医药、食品添加剂、染料、脱臭剂、土壤改良剂和植物生长促进剂的原料,是一种有价值的再利用资源。

生物质热解中,木醋液作为主要副产品,其生产量很大。不同的热解温度,其产物分配量也不同。例如1000kg玉米秸秆经高温热解干馏后可获得300m³可燃气、350kg木醋液、50kg木焦油和300kg木炭。通常900℃时,生物质热解产物分配量为:可燃气30%~35%,木醋液30%~35%,木焦油5%~10%,木炭28%~30%。热解温度越高,其可燃气产量和粗木醋液的产量越大。可见,木醋液开发利用得好,将获得很大的经济效益,但我国目前对木醋液的开发利用与发达国家相比差距甚远,严重制约着生物质热解技术的发展和生物质能的开发利用。

几年来,作者围绕木醋液的利用技术,查阅、收集了大量的国内外著作和文献,进行了相关的研究工作,并获得辽宁省自然科学基金资助项目(20052199):一类生物质能源废液的再利用及其吸附脱色的动力学研究。提出了木醋液再利用的一种新技术,即将木醋液转化成醋酸钙镁盐(CMA)类环保型融雪剂(无腐蚀、低成本、融雪温度低)的工艺方法。此融雪剂作为NaCl的良好替代品,用于冬季除雪,一方面根除了氯害,降低了成本,使环保型融雪剂取代氯盐在经济上成为可能(中国专利号:ZL 2005 1 0054964.5 环保型融雪剂及其制备方法)。另一方面此项研究将为实现工业化在技术上提供理论根据,为木醋液的再利用提供一个新思路,对可持续发展有现实意义。

本书系统介绍了木醋液的组成、性质、精制分离技术以及围绕不同用途的木醋液利用技术,并以实例的方式比较全面地介绍了国内外的先进技术,特别是作者及课题组在这方面的研究成果以及日本在木醋液应用领域的研究开发成果。旨

在通过本书为从事和关心生物能开发工作的人们（包括科研技术人员和大专院校的师生）提供一些帮助。由于作者的水平所限和科学技术的迅猛发展，在本书的编写过程中，难免有疏漏和不当之处，特别是第4章的内容是我们新的研究成果，有关工业设计内容是根据实验室的结果进行的初步工艺设计，距离实际生产还有一定距离，敬请读者谅解、批评指正。

在本书的撰写过程中，张伟参与了第4章的编写校核工作；姜慧明参与了第5章的编写校核工作，张树彪、安晓雯、仇春华等也参与了部分编写工作。另外研究中还得到了南方等专家的帮助以及孙天竹、安秀吉、那立艳等领导和同事的支持，值此书出版之际，表示最衷心的感谢。

编者

2008年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 能源的种类及其特征	1
1.2 生物质能源的利用	2
1.2.1 国外对生物质能源的开发利用	3
1.2.2 国内对生物质能源的开发利用	4
1.3 生物质热解气化技术	7
1.4 我国开发利用木醋液的意义	9
第 2 章 木醋液的组成与性质分析	10
2.1 木醋液的种类和特征	10
2.1.1 不同木醋液的紫外-可见光谱特征	10
2.1.2 不同木醋液的组分特征	13
2.2 木醋液的化学成分分析	14
2.2.1 GC/MS 法测定木醋液的化学成分	14
2.2.2 木醋液中酚类物组分分析	14
2.3 木醋液的理化性质分析	18
2.4 精制木醋液的安全性	19
第 3 章 木醋液的精制分离技术	20
3.1 吸附法	20
3.1.1 吸附种类	20
3.1.2 吸附过程	21
3.1.3 常用吸附剂	21
3.1.4 吸附剂的基本特性	24
3.1.5 工业吸附对吸附剂的要求	25
3.2 有机络合萃取法	25
3.2.1 实验方法	26
3.2.2 不同萃取剂对木醋液中醋酸的萃取平衡影响	26
3.2.3 络合萃取历程的表征	28
3.3 其他方法	30
3.3.1 静置法	30

3.3.2 蒸馏法	30
3.3.3 过滤法	31
3.3.4 分配法	31
第4章 由木醋液制环保型融雪剂的工艺技术	32
4.1 由木醋液制环保型融雪剂的工艺方法	33
4.1.1 原理	34
4.1.2 工艺方案选择的基本原则	34
4.1.3 分析方法	34
4.2 常用设备	36
4.2.1 反应搅拌釜	36
4.2.2 过滤机	37
4.2.3 蒸发器	39
4.3 用活性炭作吸附剂的脱色工艺技术	44
4.3.1 脱色工艺方法	44
4.3.2 不同的脱色工艺对脱色效果的影响	45
4.3.3 木醋液吸附脱色动力学模型	46
4.3.4 木醋液(转化液)脱色的工业设计	46
4.3.5 木醋液脱色厂区设计	48
4.3.6 木醋液脱色工艺特点及注意事项	51
4.4 由木醋液制环保型融雪剂的干燥工艺技术	51
4.4.1 干燥基础理论	51
4.4.2 喷雾干燥的工艺流程	53
4.4.3 工艺计算	56
4.4.4 辅助设备选型设计	68
4.5 木醋液中醋酸钙(镁)盐的结晶方法	69
4.5.1 结晶过程的原理	69
4.5.2 木醋液(转化液)中结晶醋酸钙(镁)盐的工艺方法	70
4.6 由木醋液制CMA环保型融雪剂的性能及应用前景	75
4.6.1 最低融雪温度	75
4.6.2 融雪效率	76
4.6.3 腐蚀性与毒性	76
4.6.4 由木醋液制CMA环保型融雪剂的应用前景	78
第5章 木醋液的其他应用技术	81
5.1 从木醋液中制取醋酸	81
5.1.1 粗木醋液预蒸馏	81

5.1.2	木醋液的萃取	81
5.1.3	粗醋酸精馏	82
5.2	由木醋液制醋酸钠	83
5.2.1	由木醋液直接制粗品醋酸钠	84
5.2.2	粗品醋酸钠的精制	84
5.3	木醋液在农业方面的应用技术	84
5.3.1	用木醋液防治作物或果树病害	84
5.3.2	用木醋液促进作物生长及减少农药用量	85
5.3.3	将木醋液应用于农业生产的专利技术	87
5.4	木醋液在其他方面的应用技术	95
5.4.1	日本将木醋液用于渔业养殖	95
5.4.2	木醋液具有天然抗生素的作用	96
5.4.3	木醋液能促进食用菌生长	96
5.4.4	木醋液对落叶松种子的催芽作用	97
5.4.5	从木醋液制取药物产品	97
5.4.6	用木醋液治疗脚癣的方法	102
5.4.7	将木醋液用于动物饲料的防腐剂	102
第6章	木醋液的研究开发新动向	103
6.1	木醋液对植物生长的调节机理研究	103
6.1.1	木醋液对植物中氨基酸含量的影响	103
6.1.2	木醋液对植物形态指标的影响	104
6.1.3	木醋液对水稻产量因子的影响	105
6.1.4	木醋液对植物生理指标的影响	105
6.1.5	木醋液对大豆生化指标的影响	107
6.1.6	木醋液对大豆生长的作用机理	107
6.2	日本的森林生产和林产学动向	109
6.2.1	日本的森林生产	109
6.2.2	木材的理学研究	111
6.2.3	木材的化学研究	112
6.2.4	锯屑的综合利用研究	113
参考文献		115

第1章 绪 论

1972 年第一颗地球资源卫星的发射成功,使人类可以从空中跨国界审视整个地球。由于种种因素的制约,可供人类利用的资源总是有限的。人类必须合理利用和保护资源,以实现资源的可持续发展。1980 年 3 月世界自然保护联盟(IUCN)发表了《世界保护战略:可持续发展的生命资源保护》。1984 年世界环境与发展委员会成立,并在 1987 年发表了《共同的未来》,该报告明确提出了大同世界的“可持续发展”是一既满足当代人的需要,又不对后代人满足其需要的能力构成危害的发展。人类与自然和谐相处,以自然资源可持续利用为核心的可持续发展观已成为当代资源科学的主流观念。

1.1 能源的种类及其特征

能源可分为一次能源和二次能源。一次能源是指从自然界取得后未经加工的能源,它有三个初始来源:太阳光、地球固有的物质和太阳系行星运行的能量。二次能源是指经过加工与转换而得到的能源。能源又可分为可再生能源和不可再生能源。不可再生能源是指需要经过漫长的地质年代和具备一定的条件才能形成的能源,具有可耗尽性和不可再生性。而可再生能源与此相对应,具有可再生性,是可以再生的能源。新能源一般是指在新技术基础上加以开发和利用的能源;常规能源或传统能源是指早已被人们广泛利用的能源(见表 1-1)。

表 1-1 常见能源分类

一 次 能 源		二 次 能 源
可 再 生 能 源	不 可 再 生 能 源	
①常规能源:水能等 ②新能源:生物质能、太阳能、海洋能、风能、潮汐能等	①常规能源:天然气、原油、原煤等 ②新能源:油页岩、核燃料等	煤气、沼气、液化气、氢气、蒸汽、汽油、柴油、煤油、重油、焦炭、木炭、电力、酒精等

不可再生能源的利用是以消耗地球资源为代价的。例如石油和天然气目前的消耗量占全球能源消耗的 50%左右,预测在 21 世纪中叶将消耗殆尽。目前占全球能源消耗量 25%的煤还可以继续开采使用,对我国而言,煤的储量相对较多(占世界第二),特别是那些含油率低的油页岩等,未被很好地开发利用,但要求

依赖高新技术并做好废弃物的综合利用。然而从根本上不可再生能源所包含的耗竭性和不可逆性，始终威胁着经济社会发展的可持续性。随着环保问题和能源短缺问题的日益突出，目前占全球能源消耗总量 22% 的可再生能源成为化学工业关注的焦点。在可再生能源中，生物质能占全球能源消耗总量的比例为 14.4%（见表 1-2），特别是在农村，生物质能的利用更是占有主导地位，例如，在发展中国家生物质能约占农村用能的 90%。美国、巴西和日本在这方面的应用技术已比较先进，而我国在这方面的开发利用技术还有待于提高。为保护人类赖以生存的地球生态环境，为使我国经济走可持续发展之路，发展可再生能源特别是开发利用生物质能源具有重大的战略意义。

表 1-2 全球可再生能源消耗占能源消耗总量的比例

可再生能源	比例	可再生能源	比例
风能	0.1%	水能、波能、潮汐能	6.3%
地热能、海洋能	0.2%	生物质能	14.4%
太阳能	1.0%	总计	22.0%

1.2 生物质能源的利用

生物质能源的利用，大致有以下几种：

- ① 将生物质直接燃烧，可获得热能；
- ② 将生物质发酵可获得可燃气及进行化工产品的生产；
- ③ 将生物质气化，可获得可燃气；
- ④ 将生物质热解，可获得可燃气、炭、焦油及木醋液；
- ⑤ 通过生物质的化学反应，可获得多种化工原料。

生物质能的利用历史最长。100 多万年以前，原始人就懂得使用火，并以草和树木枯枝作燃料来取暖、照明和煮食。实际上各种生物质都有一定的能量。例如，人们肉眼看不到的微生物，不仅能使有机质发酵，酿成酒，而且能提炼出乙醇作燃料，这比薪柴燃烧时发出的热能要大得多。现在地球上的生物多达 25 万多种，每年生长的植物总量约为 1400 亿~1800 亿吨（干重），把它换算成燃料，大约相当于目前世界总能耗的 10 倍。目前可被人们利用的生物质大致包括以下 6 类：

- ① 木质素：主要包括木块、木屑、树枝、根和叶等；
- ② 农业废弃物：主要是秸秆、果核、玉米芯、蔗渣等；
- ③ 水生植物：如藻类、水葫芦等；

④ 油料作物：如棉籽、麻籽、乌桕、油桐等；

⑤ 加工废弃物：包括食品厂、屠宰厂、酒厂、纸厂的排放物和垃圾等；

⑥ 粪便。

生物质能不仅储量大，而且由于含 S 量低，充分燃烧后有害气体排放极低，几乎不产生污染。另一方面，生物质能源的利用可以保护和改善生态环境，而且可以变废为宝，产生的 CO_2 气体与植物生长所需 CO_2 在数量上保持平衡，所以又被称为 CO_2 中性燃料。生物质能源是一种理想的可再生能源，其开发利用要依赖于生物质能源转化技术的发展。

1.2.1 国外对生物质能源的开发利用

随着生物质能源转化技术的发展，以及人们对于改善环境要求的提高，生物质能的开发利用得到了很大的发展。20 世纪 70 年代开始，生物质能的开发利用研究已成为世界性的热门研究课题。许多国家都制定了相应的开发研究计划，如日本的阳光计划、印度的绿色能源工程、美国的能源农场和巴西的酒精能源计划等，各国纷纷投入大量的人力和资金，从事生物质能的研究开发。

(1) 利用生物质能发电 美国在生物质能的利用方面处于世界领先地位。目前，美国有 350 多座生物质发电站，发电装机总容量达 700MW，提供了大约 6.6 万个工作岗位；奥地利成功地推行建立燃烧木质能源的区域供电计划，目前已有八九十个容量为 1000~2000kW 的区域供热站，年供热 $10 \times 10^9 \text{ MJ}$ ；瑞典和丹麦利用生物质能进行热电联产计划，使生物质能在提供高品位电能的同时，满足供热的要求。

在生物质气化、热解反应的工艺和设备研究方面，流化床技术是科学家们关注的热点之一。印度 Anna 大学新能源和可再生能源中心研究开发出用流化床气化农林剩余物和稻壳、木屑、甘蔗渣等，建立了流化床系统，气体用于柴油发电机发电。1995 年美国 Hawaii 大学和 Vermont 大学在国家能源部的资助下开展了流化床气化发电工作，建造并试运行达到预定的生产能力。Vermont 大学建立了气化工业装置，其生产能力达到 200t/d，发电能力为 50MW，现已进入正常运行阶段。在今后的数年内，利用生物质发电将成为一种新型、经济且具有极高环境效益的能源供应方式。

(2) 利用生物质能制乙醇 加拿大用木质原料生产的乙醇产量为每年 17 万吨；比利时每年以甘蔗渣为原料制取的乙醇量达 3.2 万吨以上；美国每年以农村生物质和玉米为原料生产乙醇约 450 万吨，计划到 2010 年，每年可再生的生物质可提供约 5300 万吨乙醇。

(3) 利用生物质能制液化油 美国、新西兰、日本、德国、加拿大等国先后

开展了从生物质制取液化油的研究工作；欧盟组织以生物质为原料，利用快速热解技术制取液化油，已经完成 100kg/h 的试验规模，并拟进一步扩大至生产应用。

1.2.2 国内对生物质能源的开发利用

我国对生物质能的应用技术研究，是从国家“六五”计划设立研究课题开始的，主要在生物质气化、固化、热解等方面进行了重点攻关。

(1) 生物质气化技术 生物质气化技术是利用农林生物质原料进行热解气化反应，产生的煤气供居民生活用气、供热和发电方面。中国林业科学研究院林产化学工业研究所从 20 世纪 80 年代初期开始研究开发木质原料和农业剩余物的气化和成型技术。先后承担了国家、部、省级重点项目和国际合作项目近 10 项，研究开发了以林业剩余物为原料的上吸式气化炉，已先后在黑龙江、福建等建成工业化装置，气化炉的最大生产能力达 $6.3 \times 10^6 \text{ kJ/h}$ （消耗木片量为 300kg/h）。产生的木煤气作为集中供热和居民家庭用气燃料，从原料计算气化热效率达到 70% 以上。同时在出热量达 $4.18 \times 10^4 \text{ kJ/h}$ 的中试装置中，进行了气化发电试验研究，电的转化率为 13% 左右。广州能源研究所开发了外循环流化床生物质气化技术，制取的木煤气作为干燥热源和发电，已完成了目前国内最大发电能力为 1MW 的气化发电系统，为木材加工厂提供附加电源。辽宁能源所与意大利合作引进了一套下吸式气化炉发电装置，发电能力 30kW。另外，北京农业机械化科学研究院、浙江大学热能工程研究所和大连市环境科学研究院等单位先后开展了生物质气化技术的研究工作。

(2) 生物质固化技术 生物质固化技术是将纤维素生物质（锯末、木屑、稻壳、秸秆等）经压缩成型和炭化，加工成燃料的技术。不仅解决了纤维素生物质分布散、形体轻、储运困难、使用不便等问题，而且提高了容重和热值，改善了燃烧性能。成型燃料最早是在英国研制成功的，之后，美国、日本等国又相继研究出了新的生物质压缩成型设备。我国的生物质固化技术开始于“七五”期间，1993 年前后，从国外引进了近 20 条生物质压缩成型生产线，达到了工业化的生产规模。目前国内还开发完成了两大类固化成型设备：棒状成型机和颗粒状成型机。主要采用的是螺旋挤压成型技术，例如，辽宁省能源研究所生产的 LNJ-11 型压缩成型机、昆明植物纤维制炭机厂生产的 XTJ-63A 型、黑龙江尚武农机厂生产的 GXJ-55 型等。

(3) 生物质热解技术 国内从 20 世纪 50 年代至 60 年代对生物质热解技术进行了大量的研究工作。中国林科院林化所在北京光华木材厂建立了一套生产能力为 500kg/h 的木屑热解工业化生产装置，在安徽芜湖木材厂建立年处理能力

达万吨以上的木材固定床热解系统。黑龙江铁力木材干馏厂曾从前苏联引进了年处理木材 10 万吨大型木材热解设备，这些生产装置的目标均是为了解决当时我国石油资源紧缺问题。随着石油化工的迅速崛起，以木材为原料制取化工产品的生产成本高，难以与石化产品竞争，这些装置纷纷下马和转产。研究工作也转向以热解产品的深加工开发，如活性炭、木醋液等应用研究领域。由大连市环境科学设计研究院高级工程师南方主持的“生物质能源工程技术”利用农村的秸秆、杂草及木屑等生物质经过一系列干馏热解过程，生产出优质的可供居民生活用气的可燃气、工业用的优质木炭、木焦油及木醋液等副产品，并于 1993 年 5 月与旅顺燃气设备公司联合兴建了中试规模的燃气厂，称为“可再生的植物能源工程”。该技术荣获 93 中国新科技成果、专利技术、专利产品博览会金奖，被国家科委列为“八五”国家科技攻关计划项目——大型生物质气化工程关键技术研究，并于 1995 年建成了一座可供 1000 户农民生活用燃气的生物质热解加工厂，通过了国家科委、国家环保局的技术鉴定和工程验收，对 115 户农民实行了管道燃气的供应。生物质热解技术是农村燃气化的最佳技术路线，在中国农村有广阔的应用市场。另一方面，该技术由于利用了秸秆、杂草及木屑等生物质废料作原料，所以生产的燃气比煤气成本低。我国目前的城市煤气生产、供应系统全部是赔钱经营的，都是采取政府财政补贴的办法。煤质煤气的生产成本一般为 $1.5 \sim 2.0$ 元/ m^3 ，可见，政府补贴额是很大的。随着石油、煤炭价格的上涨，城市煤气的生产成本还将不断地提高。据专家预测，2010 年人工煤气成本将达 5 元/ m^3 以上，届时，以秸秆等农作物废料为原料的生物质能源工程生产的燃气-人工木煤气将是廉价的优质燃料。另外，由于副产优质炭等，该技术经济效益可观，现在已与美国合资，生产规模扩大了 10 倍。

(4) 生物质燃料乙醇技术 我国关于生物质水解制取乙醇的工艺和设备研究是从 20 世纪 50 年代开始的，主要是利用木材加工剩余物制取乙醇和饲料酵母，设计生产能力为年产 4000t 乙醇，产生的木质素作为生产活性炭的原料。但由于工艺设备较之用粮食淀粉水解制乙醇复杂得多，难以和粮食酒精匹敌，其发展受到一定限制。但无论怎样，乙醇的生产不能与人争粮食。在 2007 年 6 月 9 日的“中国生物燃料乙醇产业化发展战略研讨会”上提出：中国将停止在建粮食乙醇燃料项目，在不得占用耕地，不得消耗粮食，不得破坏生态环境的原则下，坚持发展非粮燃料乙醇。国家发改委相继发布《关于加强生物燃料乙醇项目建设管理，促进产业健康发展的通知》和《关于加强玉米加工项目建设管理的紧急通知》。国家发改委明确表示，对一些地方盲目发展玉米加工乙醇燃料能力不予支持，同时表示我国将“坚持非粮为主，积极稳妥推动生物燃料乙醇产业发展。”生物燃料乙醇项目建设需经国家投资主管部门核准，“十五”期间建设的 4 家以

消化陈化粮为主的燃料乙醇生产企业(1999年,吉林燃料乙醇有限公司、黑龙江华润酒精有限公司、河南天冠燃料集团和安徽丰原燃料酒精股份有限公司成为国家首批燃料乙醇定点生产企业)未经国家核准不得增加产能,并将逐步转入非粮替代能源。目前,以生物燃料乙醇或非粮生物液体燃料等名目提出的意向建设生产能力已超过千万吨,生物燃料乙醇产业正处在一个关键的发展时期。我国秸秆资源极为丰富,干物质总量不低于10亿吨/年,相当于3亿多吨石油当量。由于收获季节农作物秸秆产量很大,保存困难,许多地区就地焚烧秸秆,既浪费能源,又导致环境污染。面对这种形势,安徽丰原集团全力拓展燃料乙醇生产所需原料和相关技术的创新,创造性地提出了秸秆原料生产乙醇先分离后发酵的工艺路线,并与国内相关高校和科研院所合作进行系统工程研究。经过协同攻关,目前,丰原集团发酵技术国家工程中心已成功突破秸秆利用的两项重大技术瓶颈——纤维素水解酶的系列开发以及用于五碳糖发酵技术工程的菌株开发。试验显示,每4t秸秆(玉米秸秆、麦草秸秆等)可生产1t燃料乙醇,如果每吨秸秆按400元计算,其全部生产加工成本比玉米转化成燃料乙醇每吨低300多元。同时,试验还证明,利用秸秆不仅可以生产出燃料乙醇,还可转化生产出生物基乙烯、聚乳酸生物可降解塑料、纺织品原料聚乳酸聚酯、无毒增塑剂、油漆涂料的无毒溶剂等新型生物能源和生物材料,具有极高的经济社会价值和极好的开发利用前景。

2006年岁末,由清华大学、中国粮油集团公司、内蒙古巴彦淖尔市五原县政府共同完成的甜高粱秸秆生产乙醇中试项目喜获成功。中试结果显示:发酵时间为44h,比目前国内最快的工艺缩短了28h;精醇转化率达94.4%,比目标值高出44个百分点;乙醇收率达理论值的87%以上,比目标值高出7个百分点。该成果的取得,意味着我国以甜高粱秸秆生产乙醇的技术取得重大突破。这是我国采用固体发酵形式进行糖转醇的研究以来,首次成功实现乙醇收率超过预期指标。业内专家表示,该项目采用的发酵工艺与装备可行,为甜高粱秸秆制燃料乙醇进行工业化示范提供了科学的依据。该技术的中试成功无疑给乙醇汽油产业发展提供了新的选择。以此项目为契机,内蒙古河套地区计划建设3万吨/年的绿色生物燃料乙醇生产基地。未来3~5年,我国的东北、华北、西北和黄河流域部分地区共18个省市区的2678万公顷荒地和960万公顷盐碱地将成为甜高粱的生产基地,加上我国每年产生7亿多吨的作物秸秆,这些地区将成为我国生物燃料乙醇工业丰富的原料基地。

(5) 我国对可再生资源的生 产首次实行配额制 《可再生能源中长期发展规划》要求当前和今后一个时期,要加快水电、太阳能、风能、生物质发电、沼气的开发利用,并对可再生资源的生 产首次实行配额制。该规划强调,开发利用可

再生能源,对于保障能源安全、保护生态环境、实现可持续发展具有重要意义,要把发展可再生能源作为一项重大战略举措,切实抓紧抓好。总的目标是,提高可再生能源在能源结构中的比重,解决偏远地区无电人口供电问题,改善农村生产、生活条件,推行有机废弃物的能源化利用,推进可再生能源技术的产业化发展。颇为引人注目的一个亮点是,该规划首次提出了可再生能源生产的配额制,强制要求能源企业在其所生产销售的能源产品中,可再生能源要占一定的比例。根据估算,我国可再生能源每年的可获得量至少相当于70多亿吨标准煤,是目前我国年煤炭产量的3倍。但是目前我们开发使用的量还不足1/10。以大型火力发电企业为例,配额制规定,在2010年前,企业必须发展一定数量不烧煤炭的发电机组,所占的比例必须达到5%,到2020年企业用可再生能源发电的装机要达到10%。达不到标准的企业将受到相关政策的制约。可再生能源主要是指风能、太阳能和以秸秆为主的生物质能等。国家发改委能源局可再生能源处处长史立山表示:“国家通过市场的配额制约所有的大型的能源企业和电网企业,必须要生产和销售一部分的可再生能源,来给可再生能源发展提供一个必要的市场。”

综上所述,我国在生物质能转换技术的研究开发和政策方面做了许多工作,取得了明显的进步,但与发达国家相比还有一定差距。

1.3 生物质热解气化技术

通过生物质热解制可燃气即为生物质热解气化技术。生物质热解是指生物质在隔绝空气条件下进行热分解,即生物质的干馏。生物质热解的产物有3种形态:可燃性气体、粗木醋液(木醋液和木焦油)、固体炭。

(1) 可燃性气体 可燃性气体的主要成分有: CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 H_2 等,热值为 $15\sim 20\text{MJ}/\text{m}^3$,属于中热值可燃气。可见其成分、热值都与城市人工煤气相似,故称为木煤气,其特点是不含硫化物和氮化物,是一种优质煤气,可直接作为民用煤气使用。

(2) 粗木醋液 粗木醋液是用木材或木材加工废弃物(如木屑)、木材加工剩余物和采伐剩余物以及森林抚育采伐获得的枝桠和枝条等炭材,在干馏设备中导出的蒸气混合物经冷凝分离后得到的液体产物。粗木醋液是棕黑色液体,含有水相和油相,水相中的水来源于物料所携带的水分和反应所生成的水分,因此物料不同,水相中含水量就不同。水相中还含有许多重要的有机化学成分,如乙酸、丙酸、甲醇、羟基丙酮等,可以进行回收利用。油相的组成是以生物油为主的黑色黏稠状物质,元素含量与木屑相似,故称木焦油。沉淀木焦油经加工后可以得到杂酚油、木馏油、木焦油抗聚剂、木沥青等产品。分离出木焦油后的木醋