

# 生物质 液化原理及技术应用

BIOMASS

UTILIZATION FOR

PRODUCTION

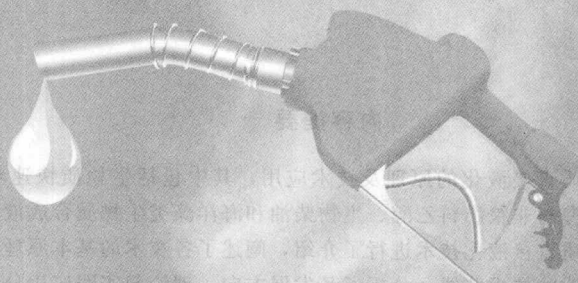


NLIC2970876824

骆仲泱 王树荣 王琦 周劲松 编著



化学工业出版社



# 生物质

## 液化原理及技术应用

### BIOMASS

UTILIZATION FOR LIQUID FUEL PRODUCTION

骆仲泱 王树荣 王琦 周劲松 编著



化学工业出版社

·北京·

## 内 容 提 要

本书重点阐述了生物质直接液化的原理及技术应用,其中包括生物质快速热裂解液化、生物质加压液化、传统燃料乙醇与非粮燃料乙醇、生物柴油和海洋藻类生物质合成液体燃料技术。系统地对生物质的概念、生物质直接液化技术进行了介绍,阐述了各技术的基本原理,并提供了国内外研究机构提出的与商业实践的技术路线,分析了其发展方向,理论与实践应用分析相结合,书中还穿插了作者在相关领域的最新研究成果。在相关技术介绍的基础上,对国内外生物质液体燃料发展的政策、规划与发展路线进行了介绍,使读者了解生物质直接液化技术在世界范围内发展的总体概况和未来发展趋势。

本书适用于生物质能源化利用研究领域的高校师生和科研人员、石油化工和农林能源行业的科研及管理人员。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

生物质液化原理及技术应用/骆仲决等编著. —北京:  
化学工业出版社, 2013. 2  
ISBN 978-7-122-16169-7

I. ①生… II. ①骆… III. ①生物燃料 IV. ①TK6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 317991 号

责任编辑: 郑宇印 戴燕红  
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 李 瑾  
装帧设计: 张 辉

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  
710mm×1000mm 1/16 印张 15½ 字数 337 千字 2013 年 4 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: 58.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

当前，人类面临着经济增长和环境保护的双重压力。能源是现代社会赖以生存和发展的基础，清洁燃料的供给能力关系着国民经济的可持续发展，是国家战略安全保障的基础之一。我国是能源消耗大国，2010年，能源消费总量达32.5亿吨标准煤，比2009年增长5.9%，据预计，到2050年我国需要年消耗能源51.7亿吨标准煤。改变能源的生产方式和消费方式，用现代技术开发利用包括生物质能在内的可再生能源资源，对于建立持续发展的能源系统，促进社会经济的发展和生态环境的改善具有重大意义。生物质能是可再生能源的重要组成部分，我国的生物质资源非常丰富，我国目前现有生物质能资源折合约5.4亿吨标准煤，可用生物质能资源量约为2.9亿吨标准煤。今后随着造林面积的扩大和社会经济的发展，估计2050年我国可供清洁能源化利用的生物质能资源潜力最高可达8.9亿吨标准煤。开发利用我国丰富的生物质能资源，对于我国能源结构多元化、缓解化石能源供应压力、保障能源安全具有极其重要的作用。生物质能具有储量巨大、易储存运输和使用的特点，能够在所有国家和地区较廉价地获得，在其利用过程中不会形成大量的 $\text{SO}_x$ 和 $\text{NO}_x$ ，且 $\text{CO}_2$ 零排放，对环境造成的污染较小，其高效洁净利用能够大幅度减低大气污染物及温室气体的排放，有助于解决化石能源消耗带来的环境问题。

2011年我国石油净进口2.51亿吨，是世界上第一大石油净进口国，同时也是仅次于美国的第二大石油消费国。据估计到2020年，我国石油对外依存度将达到60%。随着国民经济快速发展和人民生活水平提高，液体燃料的安全保障越来越重要。生物质能是唯一可以直接转换生产含碳液体燃料的可再生能源，其利用技术和化石燃料的利用方式具有很大的兼容性。从改善我国能源结构、增加稀缺能源品种供应的角度考虑，发展生物质能源产业应该优先。我国政府和社会公众对生物质能源给予了高度重视，出于能源、环保和经济发展等不同角度的考虑，我国政府自2000年开始就在积极推动生物燃料产业的发展，先后制定了《可再生能源法》、《可再生能源发展专项资金管理暂行办法》、《B100生物柴油标准》等法规、标准和管理办法来规范行业的发展。根据2006年公布的《生物燃料乙醇及车用乙醇汽油“十一五”发展专项规划》，发改委还专门制定了《车用乙醇汽油扩大试点工作实施细则》以规范生物乙醇产业。2007年国务院发布的《可再生能源中长期发展规划》中，把生物液体燃料技术作为生物质能利用的重点发展技术之一，并明确规划到2020年生物燃料乙醇

年利用量达到 1000 万吨，生物柴油年利用量达到 200 万吨。“十一五”期间，我国发展以生物质为原料的生物能源已成为必然趋势，其中能源植物、燃料乙醇、生物柴油以及生物质发电和供热已列为重点专项。预计到 2020 年，我国生物燃料消费量将占到全部交通燃料的 15% 左右，建立起具有国际竞争力的生物燃料产业。

本书共分 7 章，从生物质液化获得生物液体燃料入手，重点阐述了生物质直接液化的原理及技术应用，其中包括生物质快速热裂解液化、生物质加压液化、传统燃料乙醇与非粮燃料乙醇、生物柴油和海洋藻类生物质合成液体燃料技术。系统地对生物质的概念、生物质直接液化技术进行了介绍，阐述了各技术的基本原理，并提供了国内外研究机构提出的与商业实践的技术路线，分析了其发展方向，理论与实践应用分析相结合，有助于读者的理解；其中还穿插了写作团队几年来在相关领域的最新研究成果。在相关技术介绍的基础上，对国内外生物质液体燃料发展的政策、规划与发展路线进行了介绍，使读者了解生物质直接液化技术在世界范围内发展的总体概况和未来发展趋势。编者在编著过程中注重基本原理与最新研发利用相结合，力求采用最新的数据，充分体现生物质直接液化技术的系统性、时效性，使读者全面了解相关液化技术的基本原理、最新的研究动态与发展方向，为读者提供有价值的参考。本书适用于生物质能源化利用研究领域的教学科研人员、石油化工和农林能源行业的科研及管理人员阅读、参考。

本书的编著者是具有多年从事相关领域研究及开发经验的专业人员。第 1 章和第 5 章由骆仲泱编写；第 2 章和第 4 章由王树荣编写；第 3 章和第 6 章由王琦编写；第 7 章由周劲松编写。

本书的撰写得到了浙江大学能源清洁利用国家重点实验室老师和同学的大力支持。在编写过程中，李信宝、周岩、尹倩倩、郭文文、茹斌、王相宇、郭金凤、王誉蓉等参与了资料收集、插图编排和文字校核工作。在此，一并致以衷心的感谢。

由于编著时间及编著者专业方面的局限，书中疏漏之处在所难免，敬请有关专家和广大读者批评指正。

编著者

2012 年 10 月

# 目 录

<b>第 1 章 生物质液化概述</b> .....	1
1.1 生物质基本概念 .....	1
1.1.1 生物质 .....	1
1.1.2 生物质能简介 .....	8
1.1.3 生物质能开发利用的意义 .....	10
1.1.4 生物质能利用技术分类 .....	13
1.2 生物质资源利用状况 .....	16
1.2.1 国外生物质资源利用现状 .....	16
1.2.2 中国生物质资源利用现状 .....	18
1.3 生物质能源化利用展望 .....	19
1.3.1 国外生物质能源利用展望 .....	20
1.3.2 中国生物质能源利用展望 .....	21
1.4 液化技术分类 .....	23
参考文献 .....	26
<b>第 2 章 生物质热裂解液化制取生物油</b> .....	28
2.1 生物质快速热裂解液化技术 .....	28
2.1.1 生物质热裂解基本概念 .....	28
2.1.2 生物质热裂解类型 .....	28
2.1.3 生物质热裂解的工艺过程 .....	29
2.1.4 生物质快速热裂解液化反应器 .....	30
2.2 生物质快速热裂解液化原理 .....	36
2.2.1 生物质快速热裂解液化反应原理 .....	36
2.2.2 影响生物质热裂解过程及产物组成的因素 .....	43
2.3 生物质快速热裂解生物油特性及应用 .....	48
2.3.1 生物油的理化特性 .....	48
2.3.2 生物油的燃料特性及应用 .....	51
2.3.3 生物油精制改性 .....	54
2.4 生物质热裂解液化技术研究及开发现状 .....	61

2.4.1	国内外快速热裂解技术的研究现状	61
2.4.2	生物质快速热裂解液化技术商业化进展	62
2.4.3	生物质快速热裂解液化技术的经济性分析	65
	参考文献	66
<b>第3章</b>	<b>生物质加压液化技术</b>	<b>72</b>
3.1	生物质加压液化技术的基本概念	72
3.2	生物质加压水热液化	74
3.2.1	临界区域水的性质	75
3.2.2	生物质加压水热液化的机理	79
3.2.3	生物质加压水热液化的影响因素	84
3.2.4	生物质加压水热液化的产物	91
3.3	生物质加压液化技术的研究与应用进展	93
3.3.1	国外研究与应用进展	93
3.3.2	国内研究与应用进展	98
	参考文献	100
<b>第4章</b>	<b>生物质生化转化制取燃料乙醇技术</b>	<b>106</b>
4.1	乙醇燃料	106
4.1.1	乙醇的特性及应用	106
4.1.2	乙醇汽油	107
4.1.3	燃料乙醇的原料来源	108
4.2	淀粉类生物质原料生化转化制取燃料乙醇的基本原理	108
4.2.1	淀粉类生物质的特性	109
4.2.2	淀粉类原料的预处理	110
4.2.3	粉碎后原料的蒸煮	111
4.2.4	淀粉糖化	114
4.2.5	糖发酵制取乙醇	117
4.3	木质纤维素类生物质制取燃料乙醇的基本原理	122
4.3.1	木质纤维素原料的预处理	123
4.3.2	纤维素和半纤维素的水解及发酵制取燃料乙醇	129
4.3.3	木质素的分解	137
4.4	乙醇的提纯制取	138
4.4.1	乙醇的蒸馏特性	138
4.4.2	杂质的分离	139
4.4.3	乙醇蒸馏工艺流程	140
4.5	生物质生化转化制取乙醇的副产物的应用	142
4.6	生物质制取燃料乙醇的经济性分析	143
	参考文献	145

<b>第 5 章 生物质转酯化制取生物柴油</b> .....	150
5.1 生物柴油的特性及评价标准 .....	150
5.1.1 生物柴油的特性 .....	151
5.1.2 生物柴油的质量标准 .....	151
5.2 制取生物柴油的原料 .....	154
5.2.1 原料的种类 .....	155
5.2.2 原料的加工 .....	156
5.3 生物柴油制备技术方法 .....	157
5.3.1 直接混合法 .....	158
5.3.2 微乳法 .....	158
5.3.3 高温热裂解法 .....	159
5.3.4 酯交换法 .....	159
5.3.5 生物酶法 .....	160
5.3.6 超临界法 .....	160
5.4 转酯化制取生物柴油技术 .....	162
5.4.1 转酯化制取生物柴油的基本原理 .....	162
5.4.2 转酯化技术的常用催化剂 .....	163
5.4.3 不同的转酯化方法的基本原理 .....	167
5.5 转酯化制取生物柴油生产工艺 .....	171
5.5.1 间歇法生物柴油生产工艺 .....	171
5.5.2 连续法生物柴油生产工艺 .....	173
5.6 生物柴油高值化技术发展 .....	176
5.6.1 生物柴油原料高值化技术 .....	177
5.6.2 生物柴油产品品质改良 .....	178
5.6.3 生物柴油加工衍生产品 .....	179
5.6.4 副产品甘油高值化技术 .....	179
5.7 生物质转酯化制取生物柴油的经济性分析 .....	181
参考文献 .....	183
<b>第 6 章 藻类生物质制取液体燃料</b> .....	187
6.1 藻类生物质 .....	187
6.1.1 藻类生物质的特点 .....	187
6.1.2 藻类制取燃料的历史和面临的挑战 .....	189
6.2 微藻的种类及生物结构 .....	190
6.2.1 微藻的种类 .....	190
6.2.2 产油微藻的概念和种类 .....	192
6.2.3 产油微藻的筛选 .....	192
6.2.4 产油微藻合成油脂途径 .....	194
6.3 微藻培养技术 .....	194



6.3.1	自养	195
6.3.2	异养	195
6.3.3	兼养	196
6.4	微藻培养反应器	196
6.4.1	敞开式培养系统	196
6.4.2	封闭式光生物反应器培养系统	196
6.4.3	微藻培养系统的比较	199
6.5	微藻的收获和干燥	199
6.5.1	絮凝和沉淀	200
6.5.2	絮凝和气浮	200
6.5.3	过滤技术	201
6.5.4	离心技术	201
6.5.5	其他收获技术	201
6.5.6	干燥	201
6.5.7	工艺的集成与优化	202
6.6	微藻制取液体燃料技术	202
6.6.1	微藻制取生物柴油	203
6.6.2	快速热裂解技术	206
6.6.3	直接液化技术	208
6.6.4	超临界液化技术	208
6.6.5	微波热解技术	209
6.6.6	发酵制取乙醇技术	209
6.7	微藻制取液体燃料各种技术方法的比较	210
6.8	微藻制取液体燃料技术产业化现状与经济性分析	212
6.8.1	产业化现状与发展前景	212
6.8.2	经济性分析	214
	参考文献	215
<b>第7章 生物质液体燃料的政策法规与发展规划</b>		<b>218</b>
7.1	发展生物质液体燃料的意义	218
7.2	国外生物质液体燃料的政策和发展现状	220
7.2.1	各国生物质能源机构介绍	220
7.2.2	各国生物质液体燃料政策与发展	221
7.3	我国生物质液体燃料的政策和发展现状	230
7.3.1	我国生物质液体燃料政策与发展	230
7.3.2	我国给予生物质液体燃料的财政支持	232
7.3.3	我国生物质液体燃料存在的主要问题和建议	233
	参考文献	239

# 第1章 生物质液化概述

能源是人类生存与发展的前提和基础,人类文明的每一步跨越和进步都与能源的发展及其利用方式紧密相连。当今人类对化石能源极其依赖,而且化石能源的过度消耗,造成了严重的环境问题,如 $\text{CO}_2$ 的大量排放造成的温室效应、 $\text{SO}_2$ 造成的酸雨现象等,并且由于化石能源的逐渐匮乏,能源问题必将成为未来社会的潜在危机。面对化石能源的枯竭和环境污染的加剧,寻找一种洁净的新能源成为全世界迫在眉睫的问题。因此,各国政府和科学家对资源丰富、可再生性强、有利于改善环境和可持续发展的生物质资源的开发利用给予了极大的关注。生物质能利用前景十分广阔,但真正实际应用还取决于生物质的各种转化利用技术能否有所突破。随着研究的不断深入,人们有理由期待研制开发出经济性合理的生物质能应用工艺,使得这种清洁的可再生能源成为最有竞争力的能源之一。

## 1.1 生物质基本概念

### 1.1.1 生物质

国内外关于生物质概念定义的内涵基本一致。维基百科定义生物质为可用作燃料或工业生产的活生物体或者近期死亡的生物体,通常包括用于发电或生产生物燃料的能源植物,用于生产纤维、化学品或者热量的动植物,以及可通过燃烧作为燃料的生物可降解废弃物,但不包括有机物质经过地质过程形成的新物质,如煤或石油等。美国能源部认为,生物质不仅包括用于食物和能源用途的淀粉、糖和油料作物,而且还包括其他所有植物以及来源于植物体的物质,如动物粪便等。我国农业部则把生物质定义为通过光合作用而形成的各种有机体,包括所有的动植物和微生物。总结起来,生物质一般指除化石燃料及其衍生物之外的有机物质,包括所有的动物、植物、微生物以及由这些生命体所派生、排泄和代谢出来的各种有机物质,如农林作物及其残体、水生植物、人畜粪便、城市生活和工业有机废弃物等。地球上生物量的潜力决定着开发利用生物质能的可靠程度。地球上每年通过植物所固定的太阳能产生的有机物相当于 $3 \times 10^{11} \text{J}$ 的能量,为现实能源消费的10倍左右。在理想状况下,地球上的生物质潜力可达到现实能源消费的180~200倍<sup>[1]</sup>。

生物质的种类按照其来源可分为:薪材及林产加工业废弃物,农业废弃物,禽畜

粪便和有机废水及生活污水，城市固体有机垃圾及能源植物等。

(1) 薪材及林产加工业废弃物

薪材及林产加工业废弃物是森林生长和林业生产过程提供的生物质能源，主要是薪材、森林工业的一些残留物及林产加工的废弃物。

(2) 农业废弃物

农业废弃物指的是农业生产过程中的废弃物，如玉米秸、高粱秸、麦秸、稻草、豆秸和棉秆等，以及农业加工业的废弃物。我国主要的农作物是水稻、玉米和小麦，其产生的秸秆是我国主要的生物质能源之一，也是我国农村的传统燃料。

(3) 禽畜粪便和有机废水

禽畜粪便也是一种重要的生物质能源，是其他形态生物质（主要是粮食、农作物秸秆和牧草等）的转化形式。有机废水指的是含丰富有机物质的排放废水，包括工业污水、农业污水以及生活污水等。工业有机废水资源主要来自食品、发酵、造纸工业等行业。

(4) 城市固体有机垃圾

城市生活垃圾主要是由居民生活垃圾，商业、服务业垃圾和少量建筑垃圾等废弃物所构成的混合物，成分比较复杂。中国大城市的垃圾构成中有机物含量接近 1/3 甚至更高，其中食品类废弃物是有机物的主要组成部分。

(5) 能源植物

现代生物质能资源主要指专门为能源生产工业提供生物质原料而发展的生物质能资源，包括生长迅速、轮伐期短的薪炭林；可用于制取乙醇的草本作物如甜高粱、木薯、甘薯和芭蕉芋；以及大豆、向日葵等植物性油料作物等。

### 1.1.1.1 生物质的元素分析组成

生物质作为天然的有机燃料，是化学组成极为复杂的高分子物质，至今仍不十分清楚其结构和性质。在工程技术中，可根据不同的使用目的，用不同的方法研究和了解生物质燃料的组成和特性，为生物质热化学转化提供基本数据，例如可用作燃烧计算的原始数据、估算燃料热值等。生物质热化学工程技术中的应用分析，主要有元素分析组成和工业分析组成两种。

元素分析组成是指组成燃料的各种元素，不反映由元素结合成的化学组成与结构。元素分析组成是用元素分析法得出的组成生物质的各种元素（主要是可燃成分的有机元素如碳、氢、氧、氮和硫等）含量的多少，各元素含量加上水分和灰分其总量为 100%。不同来源的生物质化学成分不尽相同，但主要元素都为碳、氢、氧、氮这 4 种元素，合计占到生物质质量的 95% 以上（表 1-1）<sup>[2]</sup>。其中碳元素的含量最高，一般在 50% 左右，其次为氧，含量一般超过 40%，两者合计占 90% 以上。硫的含量比较少，另还有少量钾和其他微量元素<sup>[3]</sup>。

碳是生物质中最重要的元素，含碳量的多少决定着热值高低，也决定着生物质作为能源来开发的品质。纯碳不易燃烧，一般煤炭中碳元素的含量随着煤化程度的增加可以达到干燥无灰基的 90% 以上，生物质中碳元素的含量比煤炭低得多，因此相对于

表 1-1 不同种类生物质的化学元素含量及热值

样品	C <sub>ad</sub> /%	H <sub>ad</sub> /%	O <sub>ad</sub> /%	N <sub>ad</sub> /%	S <sub>ad</sub> /%	热值 Q <sub>b,ad</sub> /(GJ/t)
樟子松	45.92	5.95	47.70	0.10	0.03	18.84
花梨木	44.32	6.37	48.80	0.16	0	17.07
竹	45.32	3.11	47.03	0.82	0.04	17.54
象草	44.45	5.59	47.05	0.31	0.16	16.65
稻秆	36.89	4.69	40.91	1.19	0.20	13.87
稻壳	40.0	5.03	42.05	0.53	0.13	14.57
海藻	34.17	5.65	46.89	2.16	1.04	12.65

注：ad 表示收到基，由于生物质的外部水分变化很大，在进行生物质的分析时，常把生物质进行自然干燥，使其失去外部水分，以此为基准进行分析得到的成分，称为分析基成分。

煤更容易点燃和燃尽。氢在生物质中以烃类化合物形式存在，其含量越多，越容易燃烧。磷和钾都可燃，燃烧后分别形成植物生长所需要的磷肥和钾肥。硫元素燃烧后会生成有害物质 SO<sub>2</sub> 或 SO<sub>3</sub>，然后进一步与水蒸气发生化学反应生成亚硫酸或硫酸，不仅会危害植物生长而且会对建筑物等造成腐蚀破坏。大多数生物质的热值范围为 13~19GJ/t，远低于煤炭的 29GJ/t，石油的 42GJ/t，天然气的 55GJ/t<sup>[4]</sup>。生物质的平均能量密度较低，热值约相当于标准煤的一半左右，可近似把 2 个单位质量的生物质折算成 1 个单位质量的标准煤。大部分生物质原料比煤炭更易气化、反应和点火，因此更易发生热化学反应，用于热值更高燃料的生产。生物质中灰分的含量比煤炭低，硫的含量远低于化石燃料，燃烧后对环境的污染也明显小于化石燃料。

### 1.1.1.2 生物质的工业分析组成

生物质的元素分析不能反映生物质在热化学转化时的某些性质。工业分析组成使用工业分析法得出燃料的规范性组成，该组成可给出固体燃料中可燃成分和不可燃成分的含量。可燃成分的工业分析组成为挥发分和固定碳，不可燃成分为水分和灰分。可燃成分和不可燃成分都以质量分数来表示，其总和应为 100%。

#### (1) 生物质中的水分

由于水是维持生物质生存必不可少的物质之一，所以生物质都含有一定的水分，并且随生物质的种类、产地不同而有很大变化。生物质中的水分以其不同的形态分为游离水分、化合结晶水。前者附着于生物质颗粒表面及吸附于毛细孔内，后者和生物质中矿物质成分化合。游离水又分外在水分和内在水分。生物质外在水分是以机械方式附着在生物质的表面上以及在较大毛细孔（直径 $>10^{-5}$  cm）中存留的水分。生物质中以物理化学结合力吸附在生物质的内部毛细管（直径 $<10^{-5}$  cm）中的水分为内在水分。通常生物质水分用干燥法测定，即将生物质在一定温度下缓慢干燥 1h 后，再计算生物质失去的质量，从而得到生物质水分，一般所讲的生物质中的水分就是指外在水分和内在水分的和。

#### (2) 生物质中的挥发分

生物质样品与空气隔绝的条件下加热到一定温度，并在该温度下停留一定时间，由生物质中有机物质分解出来的液体（此时为蒸气状态）和气体产物的总和称为挥发分。挥发分与水分不同，不是生物质中的固有物质，而是在特定条件下受热分解的产

物,包括饱和的和未饱和的芳香族烃类化合物,以及生物质中结晶水分解后蒸发的水蒸气等,并不包括燃料中游离水分蒸发的水蒸气。挥发分的数量和成分随加热条件不同而异,只有在一定规范条件下分析测定的挥发分数据才具有可比性。无论在科学研究或工业生产中,生物质的挥发分都是一个重要的指标,挥发分与燃料的有机质的组成和性质有密切关系,它是用以反映燃料最好、也是最方便的指标之一。

### (3) 生物质中的灰分

生物质中的灰分是指将生物质中所有可燃物在一定温度下(850℃左右)完全燃烧以及其中矿物质在空气中经过一系列分解、化合等复杂反应后所剩余的残渣,主要由CaO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等组成。生物质中灰分来自矿物质,但它的组成或质量与生物质中矿物质不完全相同,因为灰分中的矿物质在高温燃烧条件下有一部分可能已经发生化学变化。灰分是不能燃烧的物质,但其中的碱金属等矿物质对生物质热裂解转化有着不能忽略的影响,在一些热裂解过程中可以起到催化剂的作用。

### (4) 生物质中的固定碳

生物质中的固定碳是指从生物质中除去水分、灰分和挥发分的残留物。生物质挥发分逸出后的残留物称为焦渣,生物质式样燃烧后,其中的灰分转入焦渣中,焦渣质量减去灰分质量,就是固定碳质量。与灰分一样,固定碳也不是生物质中的固有成分,是相对于挥发分中的碳而言的,与生物质中的碳元素是两个不同的概念。固定碳是燃料中以单质形式存在的碳,燃点很高,需要在较高温度下才能着火燃烧,所以燃料中固定碳的含量越高,则燃料越难燃烧,着火燃烧的温度也就越高。

不同种类生物质的工业组成分析见表1-2。

表 1-2 不同种类生物质的工业组成分析

样品	水分/%	灰分/%	挥发分/%	固定碳/%
樟子松	13.90	0.30	73.74	12.06
花梨木	13.45	0.35	71.07	15.13
竹	5.40	3.68	75.70	15.22
象草	8.21	2.44	73.09	16.26
稻秆	11.21	16.12	61.36	11.31
稻壳	12.30	12.26	60.98	14.46
海藻	16.30	10.09	60.39	13.22

#### 1.1.1.3 生物质化学组成

生物质是由多种复杂的高分子有机化合物组成的复合体,主要由纤维素、半纤维素和木质素三大组分组成,还含有少量的果胶、含氮化合物和无机成分等。其中纤维素和半纤维素由碳水化合物组成,木质素则由碳水化合物通过一系列生物化学反应合成。不同种林业类生物质中纤维素、半纤维素和木质素的含量如表1-3所示<sup>[5]</sup>。碳水化合物通常称为糖类,是绿色植物通过光合作用合成的,由碳、氢和氧三种元素组成,其中氢和氧的比例为2:1。碳水化合物一般分为单糖、低聚糖和多糖三类。地球上生物质总量中葡萄糖聚合物占到50%以上,是储存太阳能和支持生命活动的重要化学物质<sup>[4]</sup>。

表 1-3 不同林业生物质中各组分含量 单位:% (质量分数)

样品	生物质组分计算结果				
	纤维素	半纤维素	木质素	抽提物	不溶灰分
杉木	48.90	11.94	31.21	7.70	0.25
白松	53.26	12.27	26.66	7.61	0.20
红松	50.53	5.15	29.92	14.17	0.23
落叶松	52.10	15.36	27.45	4.89	0.20
樟子松	47.80	17.70	25.50	8.70	0.30
速生杨	60.70	19.06	14.80	2.94	2.50
花梨木	53.62	16.80	21.08	8.43	0.07
水曲柳	56.42	25.64	13.47	4.33	0.14
西南桦	53.13	20.39	17.21	8.92	0.35
黑桦	53.95	28.97	9.43	7.59	0.06

纤维素由法国科学家 Anselme Payen 在 1838 年将木材经硝酸、氢氧化钠溶液交替处理后分离得到,纤维素的聚合物形式直到 1932 年才由高分子科学奠基人——德国化学家 Staudinger 确定。纤维素是天然有机高分子,是由 D-吡喃糖酐以  $\beta$ -1,4-糖苷键连接而成的(图 1-1)<sup>[6]</sup>,结构通式为  $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。天然纤维素的聚合度  $n$  通常在 500~15000 之间,相对分子质量在  $8.1 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^6$  之间。纤维素是自然界中含量最为丰富的碳水化合物,是植物细胞壁的主要成分。

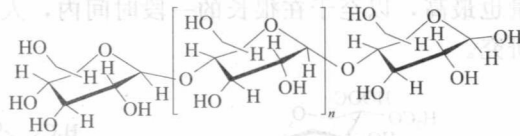


图 1-1 纤维素的分子结构单元

纤维素大分子是由  $\beta$ (1-4) 连接的 D-葡萄糖酐构成的线形链状高分子聚合物,与其他聚合物大分子相比,纤维素分子的重复单元是简单而均一的。在纤维素大分子聚合物聚集时,一部分的分子排列比较整齐,有规则,形成了纤维素的结晶区;另一部分的分子排列不整齐,较松弛,但其取向大致与纤维轴平行,这部分构成了纤维素的无定形区。从结晶区到无定形区是逐步过渡的,没有明显的界线,一个纤维素分子链可以含有多个结晶区和无定形区。每一个结晶区称之为微晶体,结晶区的特点是纤维素分子链取向良好,很紧密,密度较大 ( $1.588\text{g}/\text{m}^3$ ),分子间的结合力最强,故结晶区对强度的贡献最大;无定形区的纤维素分子链取向较差,分子排列无序,因此分子间距离较大,密度较低 ( $1.500\text{g}/\text{m}^3$ ),且分子间氢键结合数量少,故非结晶区对强度的贡献小。

据估算,地球上仅由植物产生的纤维素总量就达 2600 亿吨,在自然界构成的有机体的碳元素中,纤维素碳占 40%~50%。纤维素和半纤维素、木质素、树脂等伴生在一起构成了植物细胞壁的主要组成部分。植物体是纤维素的主要生长源,绝大部分的植物都长有一定量的纤维素。其中,棉花中纤维素的含量最高,可以达到 90%;其次是一些双子叶植物的韧皮部分,纤维素的含量在 60%~85%;再次是木材,含

量在 40%~47%；草本植物的纤维素含量普遍较低，仅占 10%~25%，但在小部分的草本植物中纤维素的含量也较高，如竹子、芒秆、芦苇、龙须草、蔗渣和麦草，其纤维素的含量都高于 40%<sup>[7]</sup>。

半纤维素横向分布在细胞壁各层，这些聚糖混合物将植物细胞壁中的纤维素和木质素紧密地贯穿在一起。半纤维素的平均含量高达一年生和多年生生物质作物总含量的 50%。由于半纤维素在化学结构上具有支链，所以它的物理结构是无定形的，聚合度很低，基本没有结晶结构，因此，它不如纤维素稳定，在各种剧烈环境中都容易降解。半纤维素在针叶木中含量为 10%~15%，阔叶木中含量约为 18%~23%，而在草本植物中含量较高约为 20%~25%。

半纤维素与纤维素不同，是一群复合聚糖（木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖等）的总称。原料不同，构成半纤维素的复合聚糖的组分也不同。组成半纤维素的结构单元（糖基）主要有：D-木糖基、D-甘露糖基、D-葡萄糖基、D-半乳糖基、L-阿拉伯糖基、4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸基、D-半乳糖醛酸基和 D-葡萄糖醛酸基等，还有少量的 L-鼠李糖基、L-岩藻糖基以及各种带有氧-甲基、乙酰基的中性糖基。这些结构单元在构成半纤维素时，一般不是由一种结构单元构成一种均一的聚糖，而是由 2~4 种结构单元构成的不均一聚糖<sup>[8]</sup>。半纤维素的聚合度一般为 50~400 个结构单元，比纤维素分子要小。半纤维素的典型代表物木聚糖（xylan）和甘露糖（mannose）的主要化学结构如图 1-2 所示。在半纤维素中，以木聚糖基为主链的木聚多糖在自然界中分布最广，存在量也最高，以至于在很长的一段时间内，人们对于半纤维素的研究主要是对木聚糖的研究。

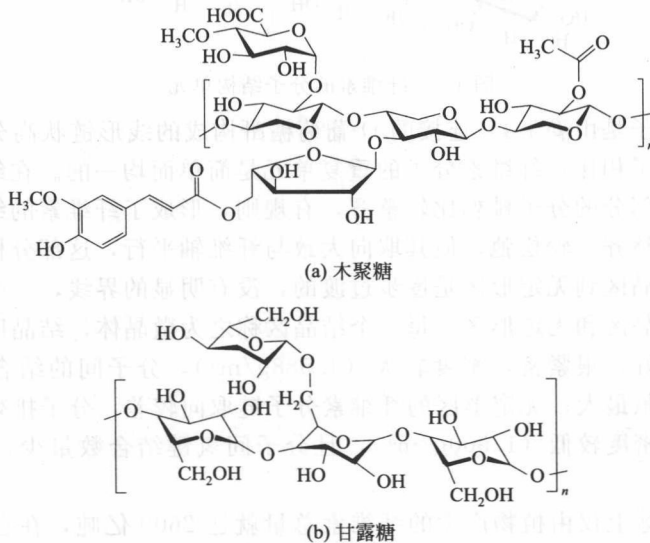


图 1-2 半纤维素典型代表物木聚糖和甘露糖的化学结构

木质素是植物界中仅次于纤维素的最丰富的有机高分子聚合物，广泛存在于具有维管束的植物（多指蕨类）中，是裸子植物和被子植物所特有的化学成分。木质素是

一种无定形的、分子结构中含有氧代苯丙醇或其衍生物结构单元的芳香性高聚物，木质素的结构与纤维素或半纤维素相比，缺少重复单元间的规则性和有序性，是最为复杂的天然聚合物之一。木质素通常与纤维素和半纤维素共生，与纤维素和半纤维素一起构成植物骨架的主要部分。估计每年全世界由植物生长产生的木质素约为 1500 亿吨。按照植物种类的不同，木质素一般可分为阔叶材木质素、针叶材木质素和草木质素三种<sup>[7]</sup>。依据丙烷侧链取代基的不同，它又可分为愈疮木基型、紫丁香基型和对羟基基型三种不同形式，如图 1-3 所示。木质素虽然只有三种基本结构单元，但每一种结构单元的苯环上有不同的官能团，具有不同的反应活性，从而造成了木质素结构的复杂性。不同植物或者植物的不同部分木质素的含量有所不同，木本植物木质素的含量在 20%~40%，而禾本植物在 15%~20%。木质素组成植物细胞壁中坚韧的成分，其结构非常稳定，一般的溶剂很难将其溶解，也是天然木质纤维素酶解的主要阻力之一。

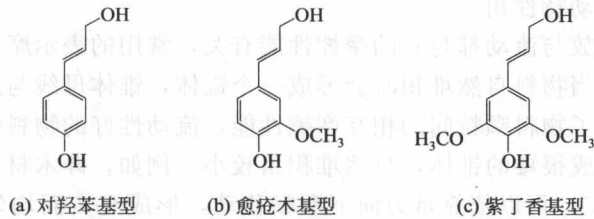


图 1-3 木质素结构单元示意

#### 1.1.1.4 生物质的物理特性和热性质

生物质作为固体颗粒状物料，一些物理特性，如粒度、粒度分布、颗粒形状、密度、流动特性及其热性质对生物质的热化学转换过程也有较大的影响。

##### (1) 粒度、形状和粒度分布

粒度是指颗粒的大小，用其在空间范围所占据的线性尺寸表示，是固体颗粒物料最基本的几何性质。生物质作为固体颗粒状物料，是由大量的不规则单颗粒组成的颗粒群，其粒径可按某种规定的线性尺寸表示，如采用球体、立方体或长方体的代表尺寸。此外，人们还定义了各种现象相对应的当量直径表示其大小。对于多颗粒系统一般将颗粒的平均大小称为粒度。由于实际的生物质颗粒系统并不是颗粒大小一致的单粒度体系，而是由粒度不等的颗粒组成，称为多粒度体系。因此，其粒度分布也是一个很重要的参数。

描述颗粒形状的方法可分为语言术语和数学语言两类。如球状、针状、纤维状、粒状、片状、枝状和不规则状等属于语言术语，只能定性地描述颗粒的形状。在使用数学语言描述颗粒形状的方法中，最常用的是颗粒的形状系数，它是通过测量得到的颗粒的大小与颗粒的面积或体积之间的关系，在进行生物质的传热传质分析计算时需要用到这一指标。

##### (2) 生物质的密度

生物质的密度通常有三种表示方法，即堆积密度、表观密度和真密度，同一种生



物质这三种密度的数值依次增大。堆积密度是指单位体积（既包括颗粒间的空隙，也包括颗粒内部空隙）生物质的质量，它反映了在自然堆积状态下单位体积生物质物料的质量；表观密度指包含颗粒本身空隙在内的单个颗粒的密度；真密度指不包括颗粒本身空隙在内的颗粒物质的实有密度。

在生物质热化学转化中，计算物料的堆积容积、确定料仓的尺寸、设计进料装置和反应器时都用粒群的堆积密度。根据生物质的堆积密度可将生物质分为两类：一类为硬木、软木、玉米芯等木质生物质，它们的堆积密度在  $200\sim 350\text{kg/m}^3$  之间；另一类为玉米秸秆、棉秆等农作物秸秆，它们的堆积密度小于木质生物质。另外生物质的堆积密度远远低于煤炭的堆积密度，例如，已切碎的农作物秸秆的堆积密度是  $0\sim 120\text{kg/m}^3$ ，锯末的堆积密度为  $240\text{kg/m}^3$ ，木屑的堆积密度为  $320\text{kg/m}^3$ ，煤炭的堆积密度为  $560\sim 600\text{kg/m}^3$ ，较低的堆积密度，不利于农作物秸秆的收集和运输，而且需要占用大量的堆放空地。

### (3) 摩擦和流动特性角

颗粒物料的堆放与流动都与它的摩擦性能有关，常用的表示摩擦性能的参数包括堆积角和滑动角。当物料自然堆积时会形成一个锥体，锥体母线与底面的夹角叫做自然堆积角，它反映了物料颗粒间的相互摩擦性能，流动性好的物料颗粒在很小的坡度就会滚落，只能形成很矮的锥体，自然堆积角较小。例如，碎木材一类原料的自然堆积角一般不超过  $45^\circ$ ，可以依靠重力向下顺畅移动，形成充实而均匀的反应层。而玉米秸和麦秸即使铡成小段也能堆成垛，甚至于它们的自然堆积角能够超过  $90^\circ$  而成为钝角，所以常出现架桥、穿孔现象。另外一个评价颗粒物料流动性的重要指标是滑动角，将载有颗粒物料的平板逐渐倾斜，当颗粒物料开始滑动时的最小倾角，即平板与水平面的夹角称为滑动角，表示颗粒物料与固体壁面的摩擦性能。颗粒物料的堆积角和滑动角也是设计生物质料斗的锥度、管路斜度的重要依据。

### (4) 比热容和导热性

生物质的比热容不是恒定的，它随生物质种类、水分、灰分变化而变化，它与温度的变化关系大体如下：在  $0^\circ\text{C}$  与某一温度之间，比热容随温度增加而增加，超过某一温度，比热容则随温度增加而下降。生物质是多孔性物质，空隙中充满空气，空气是热的不良导体，所以生物质的导热性较小。

## 1.1.2 生物质能简介

生物质能是世界第四大消费能源，位于石油、煤和天然气三大常规能源之后，占世界一次能源消耗的  $14\%$ <sup>[9,10]</sup>。有关生物质能的概念定义不一，对于已有的概念主要可以归纳为两种：一是从生物学角度出发，强调生物质能的自然属性，认为生物质能是太阳能以化学能形式储存在生物质中的能量形式，即以生物质为载体的能量；另一方面是从能源角度出发，强调生物质体内能量的能源化利用，认为生物质能是能被直接或间接利用的生物质体内的能量。《可再生能源法》中把生物质能定义为利用自然界的植物、粪便以及城乡有机废物转化成的能源<sup>[11]</sup>。

生物质能按照其能否大规模替代常规化石能源又可以分为传统生物质能和现代生