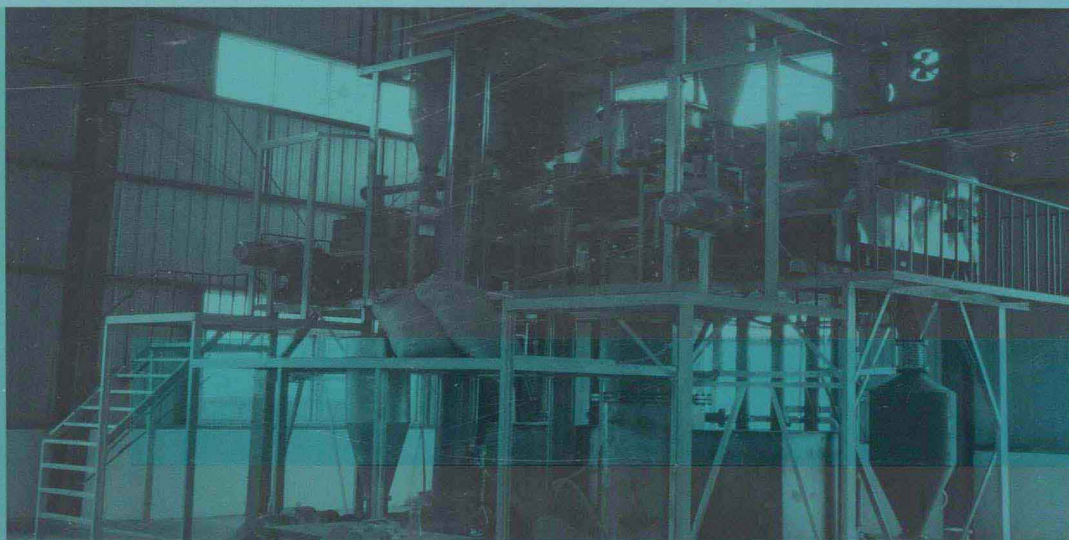


生物油制备技术与应用

Preparation and Application of Bio-oil

朱锡锋 等编著



化学工业出版社

前言

能源是人类社会赖以生存和发展的重要物质基础。纵观人类社会发展的历史,人类文明的每一次重大进步都伴随着能源的改进和更替。

改革开放以来,随着我国经济和社会的快速发展,我国能源消耗平均以 6.9% 的年增长率快速增长,现已成为世界上第一大能源生产国和第二大能源消费国。2010 年,我国一次能源生产总量和消费总量分别为 29.6 亿吨标煤和 32.5 亿吨标煤。与此同时,2010 年我国二氧化碳排放总量达 70 余亿吨,居世界首位。但另一方面,我国人均能源资源拥有量在世界上却处于较低水平,其中煤炭资源人均拥有量相当于世界平均水平的 50%,石油和天然气的人均资源量仅为世界平均水平的 5%~6%。因此,在我国大力研究和推广应用包括生物质能在内的各种可再生能源,意义十分重大。

生物质能本质上是绿色植物通过光合作用转换和储存下来的太阳能,也是唯一一种具有碳源的可再生能源。我国生物质资源十分丰富,主要有各种农作物秸秆、薪柴和森林废弃物、能源植物、工业有机废弃物和生活有机垃圾等。采用快速热解等现代生物炼制技术将这些生物质资源转化为液体燃料和化学品,既可以减少石油等化石资源的消耗,又能够在保护生态环境的同时,开拓新的经济增长点和促进美好乡村的建设。

生物质快速热解技术因具有工艺过程短、原料适应性强、反应迅速、转化率高、易于工业化等诸多优点而备受人们的广泛关注。为进一步推动该项技术的研究与应用,编著者基于多年的研究积累编写了本书。全书内容共分八章,分别讲述我国的能源形势和生物质能特点,生物质的组成、结构和性质,生物质的热解原理,生物油制备技术,生物油的组成和性质,生物油的品质改良与燃烧应用,生物油的分离与精制,以及生物油水蒸气重整制氢等。

全书较好地构成了一套完整的生物质热解与生物油制备的技术体系。因此,本书可以作为高等院校和科研院所相关专业的研究生和高年级本科生的教材,也可以作为生物质能领域工程技术人员的参考资料。

本书由朱锡锋主要编写,李文志和李全新参与编写。其中,朱锡锋编写第一章至第六章,李文志编写第七章,李全新编写第八章,最后由朱锡锋统稿。

在本书的编写过程中,编著者广泛参考了国内外已出版和发表的有关资料。在此,对本书所借鉴的研究成果的完成者表示衷心的感谢!

中国科学技术大学生物质洁净能源实验室的很多老师和研究生对于本书的编写给予了大力支持和热情帮助,尤其是朱清时院士和郭庆祥教授长久以来一直给予我导师般的关爱和支持,在此谨向他们表示衷心地感谢和诚挚的谢意!

本书研究成果是在过去 10 余年时间内持续不断攻关取得的,研究工作得到了国家 973 计划(2007CB210203)、国家 863 计划(2012AA051803)、国家科技支撑计划(2007BAD34B02)、国家自然科学基金(50576091、50876099 和 50930006)、中科院知识创新工程和中科院重点部署项目等科学基金的宝贵资助。本书在编写和出版过程中获得了同行专家和化学工业出版社的很多鼓励和帮助,在此一并致以深深的谢意!

限于编著者水平,书中难免存在不足之处,恳请读者不吝赐教。

朱锡锋

2013 年 5 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 能源及其分类	1
第二节 我国的能源形势	2
第三节 生物质能及其特点	4
一、光合作用与生物质能	4
二、生物质能的特点与意义	7
第四节 我国的生物质能资源	9
一、农作物秸秆	9
二、其他生物质能资源	11
第五节 生物质能源转换技术	12
一、成型燃料技术	13
二、直接燃烧技术	13
三、气化技术	14
四、热解液化技术	14
五、沼气技术	14
六、燃料乙醇技术	14
七、生物柴油技术	14
参考文献	15
第二章 生物质的组成、结构与性质	16
第一节 生物质的组成和结构	16
一、碳水化合物	16
二、纤维素	17
三、半纤维素	18
四、木质素	18
五、淀粉	19
六、蛋白质	19
七、提取物	19
八、灰分	20
第二节 生物质元素分析	20
一、碳和氢元素	20
二、氮元素	21
三、硫元素	21
四、氧元素	22
五、其他元素	22
第三节 生物质工业分析	23

一、生物质中的水分	23
二、生物质中的灰分	24
三、生物质中的挥发分	25
四、生物质中的固定碳	25
五、分析结果的表示方法和基准换算	25
第四节 生物质的物理性质	26
一、生物质的密度	26
二、堆积角、内摩擦角和滑落角	27
三、炭的机械强度	28
四、生物质的比表面积	28
五、生物质的比热和导热系数	29
第五节 生物质的燃烧特性	29
一、生物质的燃烧	29
二、生物质的发热量	30
三、生物质燃料的化学当量比	31
参考文献	33
第三章 生物质的热解原理	34
第一节 木质纤维素的热解	34
一、纤维素的热解	34
二、半纤维素的热解	36
三、木质素的热解	37
第二节 生物质的热解机理	38
一、从生物质组成成分分析	38
二、从反应进程分析	39
三、从物质、能量的传递分析	40
第三节 生物质热解影响因素分析	41
一、反应条件的影响	41
二、原料特性的影响	46
参考文献	49
第四章 生物油制备技术	51
第一节 概述	51
第二节 生物质原料预处理	51
一、破碎预处理	51
二、干燥预处理	53
第三节 生物质进料系统	59
一、螺旋进料系统概述	59
二、螺旋进料系统的动力学分析	60
三、螺旋进料器的设计	62
第四节 热解液化反应器	63
一、流化床式热解反应器	63

二、非流化床式热解反应器	66
三、典型热解反应器的设计计算	68
第五节 热解产物气固分离	72
一、概述	72
二、旋风分离器	73
三、过滤式除尘器	75
四、气固分离装置的发展趋势	77
第六节 热解气冷凝与生物油收集	77
一、热解气的组成	77
二、热解气的冷却与冷凝	78
三、喷雾降膜冷凝的机理	79
参考文献	83
第五章 生物油的组成、结构与性质	85
第一节 生物油的化学组成	85
一、生物油元素组成	85
二、生物油组分分析	85
三、生物油的平均分子量	88
四、生物油的蒸馏特性	88
五、生物油的乳化特性	89
第二节 生物油的理化性质	89
一、含水量	90
二、热值	91
三、黏度和流变特性	91
四、闪点、凝点和浊点	92
五、固体颗粒和灰分	93
六、着火特性	94
七、密度	94
八、表面张力	95
九、毒性	95
第三节 生物油的腐蚀特性	96
一、腐蚀特性测量方法	96
二、生物油腐蚀速率	97
三、腐蚀前后金属表面元素组成	98
四、腐蚀前后金属表面有机物的存在形式	99
五、腐蚀前后金属表面金属元素的存在形式	100
第四节 生物油的润滑特性	101
一、润滑性能实验	101
二、不同生物油试样及其添加助剂后的润滑性分析	102
三、生物油及其与柴油乳化油的润滑性分析	104
第五节 生物油的微生物降解特性	107

一、生物油的降解性能	107
二、生物油的微生物降解	107
三、生物油降解的评价	107
参考文献	109
第六章 生物油品质改良与燃烧应用	111
第一节 生物油的老化	111
一、概述	111
二、生物油的老化机理	111
三、生物油的过激老化实验	112
第二节 生物油品质改良	114
一、添加轻质醇类	114
二、钙基改性生物油	115
第三节 生物油的热重特性	117
一、热分析技术简介	117
二、动力学分析方法	118
三、生物油的热解和燃烧特性	119
四、生物油乙醇混合燃料的热重特性	121
五、钙基改性生物油的热重特性	122
第四节 生物油雾化燃烧	124
一、概述	124
二、生物油雾化特性	126
三、生物油的燃烧机理	128
四、生物油雾化燃烧试验技术	129
第五节 生物油燃烧数值模拟	133
一、数理模型	134
二、锅炉燃烧数值模拟	135
三、窑炉燃烧数值模拟	137
第六节 生物油的燃烧应用	141
一、共燃	141
二、直接燃烧	141
三、混合燃烧	143
参考文献	144
第七章 生物油分离与精制	148
第一节 生物油的高效分离	148
一、甘油辅助蒸馏	148
二、有机溶剂萃取	150
三、短程分级分馏	155
第二节 生物油乳化	157
一、乳化原理与技术	157
二、乳化油燃料特性	160

第三节 生物油催化加氢	164
一、硫化 Co-Mo、Ni-Mo 催化剂	165
二、贵金属催化剂催化加氢	165
三、两步催化加氢	166
四、在线催化加氢	166
五、原位加氢精制生物油	167
六、金属络合物均相催化精制生物油	168
七、生物油轻质组分催化加氢	168
第四节 生物油催化裂解	170
一、沸石分子筛类催化剂	170
二、热解气在线催化裂解	174
第五节 精制生物油的应用	175
一、内燃机燃料	175
二、制备化学品	176
参考文献	179
第八章 生物油水蒸气重整制氢	183
第一节 生物油水蒸气重整制氢催化剂	183
一、概述	183
二、生物油水蒸气重整制氢催化剂的制备	184
三、生物油水蒸气重整制氢催化剂的表征	184
第二节 生物油水蒸气重整制氢反应器	185
一、固定床催化重整制氢	185
二、流化床催化重整制氢	187
第三节 生物油水蒸气重整制氢技术和反应机理	188
一、生物油水蒸气重整制氢反应过程	188
二、生物油水蒸气催化重整制氢工艺	189
三、生物油低温电催化重整制氢工艺	190
第四节 生物油模型化合物催化重整制氢	192
一、乙醇催化重整制氢	192
二、乙酸水蒸气重整制氢	195
三、乙二醇重整制氢	196
四、丙三醇重整制氢	198
五、其他生物油模型化合物水蒸气重整制氢	199
第五节 生物油水蒸气重整制氢应用	200
一、生物油水蒸气重整合成气制甲醇	200
二、生物油水蒸气重整合成气制低碳混合醇	201
三、生物油水蒸气重整合成气制费-托液体燃料	203
四、生物油水蒸气重整制氢在制备直接还原铁中应用	205
参考文献	205

第一章 绪 论

第一节 能源及其分类

能源的开发利用极大地推动了世界经济和人类社会的发展。凡是自然界存在的、通过科学技术手段能够转换成各种形式能量（热能、机械能、电能、化学能等）的资源都被称为能源。其中，凡自然界原来就存在、没有经过加工或转换的能源称为一次能源，如煤、石油、天然气、水能、风能、太阳能等；由一次能源经过加工或转换得到的能源称为二次能源，如焦炭、煤气、汽油、柴油和电等。

地球上的一次能源主要来源于三个方面^[1]。

一是来自地球以外天体中的太阳辐射能。这方面的能量 30% 以短波辐射的形式直接反射和散射到宇宙空间，其余 70% 被大气、海洋、陆地、生物等接收。这 70% 中有 47% 左右直接转变成热能，再以长波辐射的形式离开地球；其余约 23% 成为一次能源的来源。作为一次能源的太阳辐射能绝大部分使地表的水蒸发成为蒸汽上升至高空，在随大气环流过程中遇到冷空气凝结成雨雪又降落到地面而形成河流，河流水落差而生成的势能就是水能；另一部分照射大气层导致各处由于气温不同而产生气压差别并形成风能，或照射海洋使海水产生温差而引起密度不同并形成海流；还有一部分通过光合作用被植物吸收而生成生物质能，这些植物若被长久沉积在地下，就形成矿物燃料，如煤、石油和天然气等。人类和动物由食物中取得的能量都直接或间接来自于太阳的辐射能。

二是来自地球本身的能量。如地热能、火山能、地震能，以及核燃料（铀、钍、钚）等。这方面的能源目前可以利用的主要是地下热水、地下蒸汽、热岩等地热能，以及地壳和海洋中蕴藏的各种核燃料。这类能源目前多数尚未得到大量应用，但其前景非常可观，据估计能源总量约为全部煤炭能量的一亿多倍，如海水中每克重氢（氘）在聚变反应中可释放出 $10^{15} \text{ kW} \cdot \text{h}$ 的能量。

三是地球和其他天体相互作用而产生的能量。如在天体运动中，太阳和月亮对地球表面的水有着吸引力作用而产生的潮汐能就属于这一类能源。

能源可以根据它们是否能够再生分为可再生能源和不可再生能源两类。可再生能源是指能够重复产生的自然能源，它可供人类长期使用而不会枯竭，如太阳能、风能、水能、海洋能、潮汐能、地热能和生物质能等。不可再生能源是指那些不能重复产生的自然能源，这些能源用一点就少一点，在短期内不会重复产生并最终会枯竭，如煤炭、石油、天然气、核燃料等。

能源按其是否具有物质形态可以分为燃料能源和非燃料能源两类。燃料能源有矿物燃料（煤、石油、天然气等）、生物燃料（柴草、木材、沼气、有机废弃物等）、化工燃料（丙烷、甲醇、酒精、废旧塑料制品等）和核燃料（铀、钍、钚、³H 等）四种。非燃料能源多数具有机械能，如风能、水能、潮汐能、波浪能等，有的含有热能，如地热能和太阳能等。

能源按其使用的普及情况可以分为常规能源和新能源两类。常规能源是指在现有的科学

技术水平下已被广泛使用的能源,如煤炭、石油、天然气、水能等。那些虽然早已被利用,或已引起人们重视,但尚未广泛被利用,或在利用技术方面尚待完善或正在研究中的能源,都称为新能源。随着科学技术的发展,新能源的技术日益完善并被逐渐广泛采用,新能源也就成为常规能源。在我国现阶段,核能、太阳能、风能、地热能、生物质能、海洋能等都被列为新能源。

能源按其对环境 的保护情况又可以分为清洁能源和非清洁能源两类。一般而言,可再生能源如太阳能、风能、水能、海洋能、潮汐能、地热能 和生物质能等都属于清洁能源,而不可再生能源如煤炭、石油、天然气、核燃料等都属于非清洁能源。

表示能源的量和单位时间内的能源量主要有焦耳(J)、千焦(kJ)、兆焦(MJ)、吉焦(GJ)、太焦(TJ)、拍焦(PJ)、艾焦(EJ)、瓦(W)、千瓦(kW)、兆瓦(MW)、吉瓦(GW)、太瓦(TW)、拍瓦(PW)、艾瓦(EW),以及国家标准已废除、但工程上还常使用的卡(cal)和大卡(kcal)等。

能源的种类不同,计量单位也不同,如煤炭、石油等按吨计算,天然气、煤气等按立方米计算,电力按千瓦时计算。因此,为了求出不同品种和不同含热量的能源的总量,需要将它们按各自不同的含热量折合成标准含量的统一计算单位的能源——煤当量或油当量。

煤当量是按标准煤的热值计算各种能源量的换算指标,油当量是按标准油的热值计算各种能源量的换算指标。国际能源机构(IEA)规定:1kg煤当量=7000kcal/kg=29307kJ/kg或29.3GJ/t;1kg油当量=10000kcal/kg=41868kJ/kg或41.9GJ/t。

第二节 我国的能源形势

从能源资源来看,截至2010年底,我国已探明的化石能源资源可采储量折合成标准煤为1553亿吨,其中煤炭1455亿吨、石油45亿吨、天然气53亿吨(参见表1-1)。我国的能源资源总量虽然比较丰富,但存在的问题也比较突出,主要表现在以下几个方面^[2,3]。

表 1-1 截至 2010 年底我国化石能源资源可采储量

能源种类	可采储量	折合标准煤/亿吨	矿产比例/%	人均资源占世界平均水平的比例/%
煤炭	2040 亿吨	1455	93.7	50
石油	31.4 亿吨	45	2.9	6
天然气	3.9 万亿立方米	53	3.4	5
合计	—	1553	100	—

注:标准煤折算比例为煤炭 0.71 吨标煤/吨、石油 1.43 吨标准煤/吨、天然气 1.33 吨标准煤/千立方米。

一是能源资源结构不理想。我国已探明的煤炭资源可采储量占化石资源总的可采储量的93.7%,而石油和天然气分别只占2.9%和3.4%,煤炭资源比重偏大,石油、天然气资源相对较少。

二是人均能源资源拥有量较低。我国人口众多,人均能源资源拥有量在世界上处于较低水平。煤炭资源人均拥有量相当于世界平均水平的50%,石油和天然气的人均资源量仅为世界平均水平的5%~6%。

三是资源储存与能源消费地域存在明显差别。我国能源资源分布广泛但不均衡,煤炭资源主要储存在华北、西北地区,石油和天然气资源主要储存在东、中、西部地区和海域,而

我国主要能源消费地区集中在东南沿海经济发达地区，大规模、长距离的北煤南运、北油南运、西气东输、西电东送是我国能源流向的显著特征和能源运输的基本格局。

四是能源资源开发难度较大。与世界相比，我国煤炭资源地质开采条件较差，大部分储量需要井下开采，极少量可供露天开采；石油天然气资源地质条件复杂，埋藏深，勘探开发技术要求较高。

从能源生产和消费来看，目前我国已经成为世界上第一大能源生产国和第二大能源消费国。由表 1-2 可见，2010 年我国一次能源生产总量为 29.6 亿吨标准煤，其中煤炭占 77.5%、石油占 9.4%、天然气占 3.84%、其他（水电、核电、风电等）占 9.3%；由表 1-3 可见，2010 年我国一次能源消费总量为 32.49 亿吨标煤，其中煤炭占 69.6%、石油占 18.67%、天然气占 3.93%、其他（水电、核电、风电等）占 7.8%。

表 1-2 我国一次能源生产总量及构成

年份	能源生产总量 /亿吨标准煤	占能源生产的比重/%			
		煤炭	石油	天然气	其他
1995	12.90	75.30	16.60	1.90	6.20
1996	13.26	75.20	17.00	2.00	5.80
1997	13.24	74.10	17.30	2.10	6.50
1998	12.43	71.90	18.50	2.50	7.10
1999	12.59	72.60	18.15	2.66	6.59
2000	12.90	71.95	18.05	2.80	7.20
2001	13.75	71.80	17.04	2.93	8.23
2002	14.38	72.25	16.59	3.02	8.14
2003	16.38	75.07	14.79	2.84	7.30
2004	18.73	75.96	13.42	2.94	7.68
2005	20.59	76.50	12.60	3.20	7.70
2006	22.11	76.68	11.94	3.52	7.86
2007	23.54	76.60	11.30	3.90	8.20
2008	26.00	76.70	10.44	3.88	8.98
2009	28.00	77.10	9.90	3.87	9.13
2010	29.60	77.50	9.40	3.84	9.26

表 1-3 我国一次能源消费总量及构成

年份	能源消费总量 /亿吨标准煤	占能源消费的比重/%			
		煤炭	石油	天然气	其他
1995	13.12	74.60	17.50	1.80	6.10
1996	13.89	74.70	18.00	1.80	5.50
1997	13.78	71.70	20.40	1.70	6.20
1998	13.22	69.60	21.50	2.20	6.70
1999	13.38	69.09	22.57	2.14	6.20
2000	13.86	67.75	23.21	2.35	6.69
2001	14.32	66.68	22.87	2.55	7.90
2002	15.18	66.32	23.41	2.56	7.71
2003	17.50	68.38	22.21	2.58	6.83
2004	20.32	67.99	22.33	2.60	7.08
2005	22.47	69.10	21.00	2.80	7.10
2006	24.63	69.40	20.40	3.03	7.17
2007	26.56	69.50	19.70	3.50	7.30
2008	28.50	68.67	18.68	3.76	8.89
2009	30.50	70.10	18.70	3.85	7.35
2010	32.49	69.60	18.67	3.93	7.80

在我国的一次能源生产和消费结构中,煤炭所占比例一直都在三分之二以上,我国是世界上少有的以煤炭为主的能源消费大国。煤炭的大量开发利用是造成环境污染并导致土地资源迅速减少的主要原因之一。据统计,全国采煤沉陷面积已达40万公顷;每年产生煤矸石约4亿吨,累计堆存50多亿吨,占用土地已经超过20万亩,部分煤矸石自燃和淋溶水还造成了严重的大气和水资源污染;每年排出的矿井水量达30亿立方米,直接影响到区域水文地质条件,造成部分地区人畜饮水困难,水利工程破坏,农业生产受到影响;每年采煤过程中的瓦斯爆炸就夺去数千名矿工的生命,使上万个矿工家属失去生活来源并给他们造成难以治愈的精神创伤;煤炭运输已经占了我国货运的45%以上,给交通运输带来巨大的压力;燃煤排放的 CO_2 将会导致温室效应,2010年我国二氧化碳排放总量达70余亿吨,已超过美国居世界第一位;燃煤排放的 SO_x 、 NO_x 和所形成的包括多环芳烃在内的气溶胶造成了极其严重的环境污染,也是形成酸雨的重要因素。

自1993年成为石油净进口国以来,我国石油进口数量逐年增加。海关数据显示,2010年我国石油表观消费量4.44亿吨,石油净进口量2.39亿吨,石油对外依存度达到53.8%;预计到2015年,我国石油需求将突破5亿吨,2020年将增加到6亿吨,而2015~2020年国内原油产量将保持在2亿吨左右,届时我国石油对外依存度将从2010年的53.8%上升到2015年的62%左右和2020年的68%左右。一个国家的石油对外依存度是指该国的石油进口量占石油消耗量的百分比,它是衡量国家能源战略安全的一项重要指标。按照国际通行的说法,当石油对外依存度达到30%以上时,这个国家的石油供应将处于“黄色警报”状态;当石油对外依存度达到50%以上时,这个国家的石油供应将处于“红色警报”状态。由此可见,石油安全已经成为我国国家战略安全的重要构成之一。

长期以来,能源利用效率不高也一直影响着我国的能源供需。据统计,目前我国的总体能源利用效率只有32%,比发达国家约低10个百分点;我国火力发电每千瓦时耗煤平均为0.35kg左右,比美国和日本高出20%;我国单位国民生产总值的能耗为日本的6倍、美国的3倍、韩国的4.5倍;主要耗能产品的单位能耗远远高于工业发达国家,平均煤炭利用效率只有30%左右,比国际平均水平低10个百分点。

我国能源形势严峻的另一方面是,在今后相当长时间内我国经济仍将高速增长,能源需求随之也将呈高速增长态势。21世纪以来,能源供应由于需求拉动,出现超高速增长,我国即将成为世界第一能源消费大国。如果我国能源消费保持本世纪以来平均8.9%的增速,则2020年国家的能源消耗将超过70亿吨标准煤,占目前世界能源消费总量的一半以上。即便考虑到我们能够持续实现每五年GDP单耗下降20%,届时我国的能源消费也将占世界的30%以上。

我们必须清醒地认识到,与发达国家相比,我国的发展不再具备发达国家工业化时所拥有的宽松能源条件,不得不面对短缺的化石资源、激烈的国际竞争、严格的气候变化约束等。因此,我们必须坚持传统能源与新能源开发并举,大力开展包括生物质能在内的可再生能源技术的研究和开发,推动能源结构多元化、低碳化,提高能源开发利用效率。

第三节 生物质能及其特点

一、光合作用与生物质能

一切直接或间接利用绿色植物光合作用形成的有机物质统称为生物质。它包括植物、动

物、微生物及其排泄与代谢物等^[4]。

各种生物质之间存在着相互依赖和相互作用的关系。生物质对人类有着广泛而重要的用途：①用作食物；②用作工业原料；③用作能源；④改善环境、调节气候、保持生态平衡。

生物质按其来源可分为生产资源型和残余废弃物两大类，如图 1-1 所示。

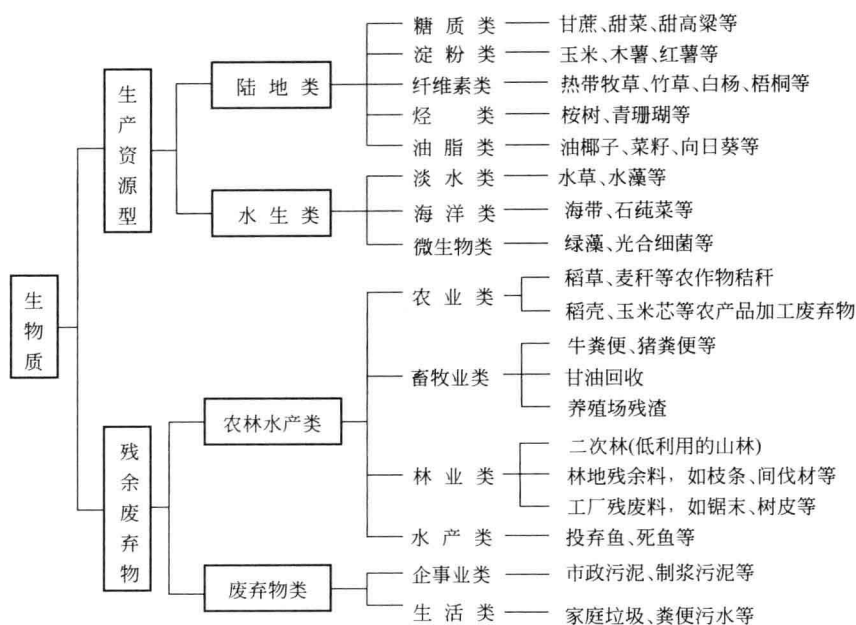


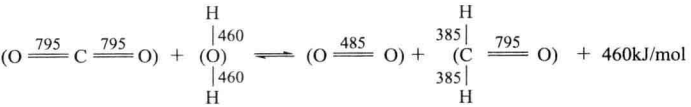
图 1-1 生物质资源的分类

从广义上讲，一切生物质都源自于绿色植物的光合作用。光合作用是绿色植物吸收日光能还原二氧化碳并释放氧气的过程，该过程的总反应式为



光合作用是地球上制造有机物的重要途径，全球的绿色植物通过光合作用每年约吸收 $7 \times 10^{11} \text{ t}$ 二氧化碳和合成 $4.7 \times 10^{11} \text{ t}$ 有机物。正是因为有了光合作用，地球上的 60 多亿人类和近 200 万种生物（其中：动物 150 多万种、植物 30 多万种）的生命活动所需的食物才能不断地得到供应。从能量利用角度来看，光合作用又是一个巨型的能量转换过程，它是地球上唯一能够大规模地将太阳能转变成可以贮存的化学能的生物学过程。虽然通过光合作用固定的太阳能大约只占到达地球表面太阳能的千分之一，但其每年合成的有机物所蕴含的能量非常巨大，约为世界每年所耗能量的 10 倍。

为什么光合作用能把太阳能转变为化学能贮存起来呢？这是因为化合物的能量实际上可以看作是形成化合物的原子之间的化学键所贮藏的。从上述光合作用总反应式可以看出，反应前和反应后的碳原子、氢原子和氧原子的数目都没有变化，只是这三种元素作了重新排列，即原子的结合不同了。不同结合的原子之间的化学键所贮藏的能量是不同的，氢氧原子之间的键能（H—O）每摩尔为 460kJ、氧氧原子之间的键能（O—O）每摩尔为 485kJ、氧碳原子之间的键能（O—C）每摩尔为 795kJ、碳氢原子之间的键能（C—H）每摩尔为 385kJ，这样就可算出光合反应前二氧化碳和水的总键能是 2510kJ，而光合反应后氧气和碳水化合物的总键能是 2050kJ，如下式所示：



因此，反应后氧气和碳水化合物里的键能比反应前二氧化碳和水里的键能小。键能小，就是所处的化学势位高，容易向键能大、化学势位低的方向转化，而这种转化趋势就是化学能。光合作用在这里所得到的化学能是每摩尔 460kJ。我们利用有机物时，例如将有机物燃烧时，只要把 1mol 的碳水化合物和 1mol 的氧气结合起来，变成更稳定的 1mol 的二氧化碳和 1mol 的水，就可以同时获得 460kJ 的能量。

表 1-4 列出了世界上一些作物的干物质生产与光能利用率。植物的光合作用实际上只在植物的叶和茎中进行。叶绿素细胞上有许多叶绿体，叶绿体上分布着许多叶绿素分子，它吸收光能后就互相传递并引发一系列的化学反应，如发生光化反应生成氧气、发生光合磷酸化反应生成腺三磷、发生二氧化碳同化反应生成碳水化合物等。

表 1-4 世界上一些作物的干物质生产与光能利用率

作物	国家或地区	干物质生产/g · m ⁻² · d ⁻¹	光能利用率/%
温带			
高平茅	英国	43	3.5
黑麦	英国	28	2.5
羽衣甘蓝	英国	21	2.2
大麦	英国	23	1.8
玉米	英国	24	3.4
小麦	荷兰	18	1.7
豌豆	荷兰	20	1.9
玉米	美国肯塔基	40	3.4
亚热带			
马铃薯	美国加利福尼亚	37	2.3
松树	澳大利亚	41	2.7
棉花	美国佐治亚	27	2.1
水稻	澳大利亚	23	1.4
甘蔗	美国德克萨斯	31	2.8
玉米	美国加利福尼亚	52	2.9
热带			
木薯	马来西亚	18	2.0
水稻	菲律宾	27	2.9
紫狼尾草	萨尔瓦多	39	4.2
甘蔗	美国夏威夷	37	3.8
玉米	泰国	31	2.7

注：这里的光能利用率是指作物光合产物中贮藏的能量占照射到地面能量的比例（%）。

植物的种类繁多，光合作用的方式和光合作用的效率也各有差异。植物按其光合作用中碳的同化过程来区分，可以分为三碳（C₃）植物和四碳（C₄）植物两种。

大多数植物同化二氧化碳的途径都一样，即二氧化碳进入叶子后，先与腺三磷生成一种叫做磷酸甘油酸的中间化合物，然后再经若干次反应生成碳水化合物。由于磷酸甘油酸是一种具有三个碳原子的化合物，因此这一类型的植物都叫着三碳（C₃）植物。另有一些起源于热带地区的植物，它们的碳同化过程在开头还要先生成一种比较稳定的叫做草酰乙酸的中间化合物，这个中间化合物经过一些变化后放出二氧化碳，然后再如三碳植物一样，通过磷

酸甘油酸而发生一系列同化反应，最后生成碳水化合物。由于先生成的中间化合物草酰乙酸有四个碳原子，因此这一类型的植物就叫四碳（ C_4 ）植物。高粱、玉米和甘蔗等都是四碳植物。因四碳植物比三碳植物多了一个二氧化碳吸收和放出的过程，故其光合作用效果比三碳植物好，产量也比三碳植物高。

绿色植物是光能转换器，碳水化合物是光能储藏库，生物质是光能循环转化的载体。生物质能源（简称生物质能）是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量，它直接或间接地来源于绿色植物的光合作用，是一种取之不尽、用之不竭的可再生能源，同时也是一种无害的、唯一可再生的碳源。

地球上植物生物质资源的现存量和年产量列于表 1-5。地球每年经光合作用产生的物质有 1730 亿吨，其中蕴含的能量相当于全世界能源消耗总量的 10 倍以上，但目前的利用率不到 3%。

表 1-5 地球上植物生物质资源的现存量和年产量

生态系	面积 / 10^9 ha	现存量(干物质) / 10^9 t $\cdot$ y $^{-1}$	年产量(干物质) / 10^9 t $\cdot$ y $^{-1}$
陆生植物			
热带多雨林	17.0	765	37.4
热带季节林	7.5	260	12.0
温带常绿林	5.0	175	6.5
温带落叶林	7.0	210	8.4
亚寒带林	12.0	240	9.6
疏林、低木林	8.5	50	63.0
热带稀树干草原	15.0	60	13.5
温带草原	9.0	14	5.4
苔原高地草林	8.0	5	1.1
沙漠低木林	18.0	13	1.6
沙漠	24.0	0.5	0.67
耕地	14.0	14	9.1
沼地、沼泽	2.0	30	6.0
合计	147.0	1837	108.7
水生植物			
湖泊、河流	2.0	0.05	8.8
外洋	322.0	1.0	41.1
涌升流域	0.4	0.0	0.2
大陆架	26.6	0.3	9.0
藻类珊瑚礁	0.4	1.2	1.6
入海口	1.4	1.4	2.1
合计	363.0	3.95	63.8
全球总计	510	1841	173

二、生物质能的特点与意义

1. 生物质能是取之不尽的太阳能仓库

前已述及，生物质能本质上是绿色植物通过光合作用而转化贮存下来的太阳能。因此，哪里有阳光、土壤、空气和水分，哪里就有绿色植物，而且，只要太阳辐射能存在，绿色植物的光合作用就永远不会停止、生物质能源也就永远不会枯竭。事实上，生物质能是人类利用最早、最多和最直接的一种能源，迄今世界上仍有 10 亿以上的人口以生物质能作为主要生活能源。在矿物能源日渐枯竭的今天，人们意识到我们需要重新依靠以绿色植物为来源的

生物质能源，它们包括以生产能源为目的的薪炭林和林木培育、采伐及加工过程中的剩余物和废弃物、各种农作物秸秆和谷物加工残余废弃物等。根据国外报道，人工种植的杂交草产量可高达每公顷 6t；热带天然林的年生长量为每公顷 0.9~2t 石油当量，印度尼西亚的加里曼森林就可以提供相当于其现有的石油产量；目前正在试验栽培的速生人工林，生长期短、产出率高，在短时间内就可以产生效益；法国试验的杨树人工林生物质产量为每年每公顷 40t 干物质。现在，全球森林生物质存有量为 1650×10^9 t 干物质。

2. 生物质可以转化为液体燃料

从长远看，液体燃料短缺将是未来困扰人类发展的重大问题之一。因此，生物质作为一种唯一可以转化为液体燃料的可再生资源，其重要性正越来越为人们所重视。

能源植物油是一类贮存于植物器官中、可以直接或间接加工成燃料油（碳氢化合物和醇类化合物）的油性物质。现代能源油料植物的研究起始于 20 世纪 60 年代，发展于 70 年代。自 80 年代以来，包括植物燃料油在内的生物质能研究得到快速发展。可用于生产燃料油的植物有很多，如绿玉树、三角戟、续随子等，这些植物中含有大量类似石油的碳氢化合物。巴西的苦配巴树，树液只需简单加工便可作为柴油使用；澳大利亚有一种桉树，含油率高达 4.2%；东南亚地区的银合欢树，分泌的乳液中碳氢化合物含量也很高；巴西有一种香胶树，割开树皮就可以得到化学成分与石油极其相似的物质，可以直接代替柴油使用。除树木外，人们还发现许多野草也含有“燃油”，如美国加州生长的黄鼠草富含碳氢化合物，每公顷野生的黄鼠草可以提取 1t “燃油”。

纯乙醇或乙醇与汽油的混合物都可用作汽车燃料。早在 1908 年美国福特公司就生产出既能用汽油又能用纯乙醇的汽车；在二次世界大战期间的一段时间里，欧洲曾有 400 万辆汽车使用乙醇与汽油的混合燃料；20 世纪 70 年代石油危机后，很多国家又开始了对燃料乙醇的开发和利用。目前，巴西汽车普遍使用乙醇与汽油的混合燃料或 100% 的燃料乙醇，该国以蔗糖和糖蜜（制糖工业的副产品）为原料每年大约生产 125 亿升乙醇；美国 2000 年生产 50 亿升玉米乙醇，其运输部门每年消耗的乙醇相当于汽油消耗量的 1%；中国近些年也开展了燃料乙醇的应用，并已在吉林、黑龙江、河南和安徽建立了 4 个试点厂，以陈化粮为原料生产燃料乙醇，再将其和汽油配制成混合燃料（汽油醇）供汽车使用。

以糖类或粮食为原料生产燃料乙醇虽然工艺简单，但其产量的增加有一定限度，成本也难以显著降低。含木质纤维素的生物质是生产燃料乙醇的另一个原料来源，如农作物秸秆、林业加工废料、甘蔗渣及城市垃圾中所含的有机废弃物等。方法是把原料中的纤维素水解为单糖，然后再把单糖发酵成乙醇。

木质纤维素类生物质还可以经过快速热解直接转换成一种品位较低的液体燃料如生物油等，也可以通过气化/合成气催化合成为液体燃料如甲醇和柴油等。

3. 生物质能可以降低 CO₂ 温室气体的效应^[5]

图 1-2 所示为矿物燃料通过燃烧或降解把原为地下的固定碳释放出来，并以 CO₂ 的形式累积于大气环境，从而造成温室效应。图 1-3 所示为自然界以绿色植物为纽带的碳循环，从中可以看出，自然界的碳经过光合作用进入到生物界，生物界的碳通过燃烧、降解和呼吸又回到自然界，从而构成碳元素循环链。但碳元素在这个循环链中是否能够保持总量平衡，抑或是增加还是减少，根本还是取决于人类自身的活动。若人类毫无节制地毁林开荒或毫无节制地使用矿物燃料，自然界中的碳只会越来越增加，温室效应导致的全球性环境灾难的出现将不可避免。反之，如果人类大力利用宜林荒山、荒地和滩涂来种植速生高效的绿色植

物,用更多的生物质能源来替代矿物燃料的使用,则大气中的 CO_2 不仅不会继续增加,反而还会减少,因为有越来越多的固定碳可以贮存在绿色植物之中。

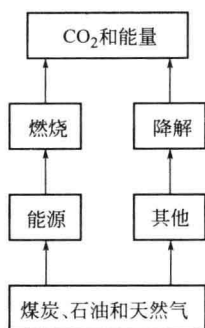


图 1-2 矿物燃料释放 CO_2 和能量

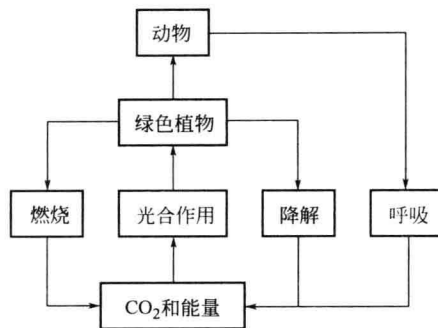


图 1-3 自然界碳和能量的循环

4. 生物质能对生态环境具有保护作用

以生物质能源代替化石燃料,不仅可以减少 CO_2 温室气体的排放,还可以减少因为矿物燃料使用而排放的 SO_2 、 NO_x 等污染物,从而起到保护和改善环境的作用。例如,从生态循环角度而言,每利用 1000t 秸秆来替代煤炭,在减少 1400t CO_2 排放的同时,还可减少 4t SO_2 和 10t 烟尘的排放。

随着农村经济的发展和农民收入的增加,农村生活用能采用秸秆的比例越来越小,致使“富余”秸秆量逐年增加,许多地区已达秸秆总量的 60%以上,导致农村大量焚烧秸秆的现象延续多年而屡禁不止,既浪费资源、又污染环境。特别是这种污染在收获季节集中排放,使大气质量在短时间内严重恶化,极易造成航空机场关闭和高速公路追尾撞车事故的发生。所以,利用新型的生物质高效转换技术,将废弃农作物秸秆转换为高品位的商品能源如燃油和燃气等,不仅可以提高农业产出和增加农民收入,还可减少环境污染和促进生态良性循环。

5. 生物质能对国家能源安全建设具有重要作用

我国最大也最迫切的能源安全问题是石油供需的严重不平衡。历经过去数十年,由于经济迅速发展,我国石油消费量年均增长达到了 6.66%;而同期我国石油的产量因受国内资源及开采条件的约束,年均增速仅为 1.75%。据海关统计数据,2010 年我国石油消费量 4.44 亿吨,石油净进口量 2.39 亿吨,石油对外依存度达到 53.8%,预计 2020 年我国石油对外依存度将很可能要超过 60%。若我国木质纤维素类生物质年资源总量 7 亿吨中的 30% 被用来转化为液体燃料,则每年可以获得 1 亿多吨石油当量的液体燃料,从而可以有效降低我国石油的对外依存度。

第四节 我国的生物质能资源

我国拥有丰富的生物质能资源。目前可供开发利用的生物质能主要有各类农作物秸秆、薪材及森林废弃物、能源植物、工业有机废弃物、生活有机垃圾、畜禽粪便等。

一、农作物秸秆^[6]

农作物秸秆是指在农业生产过程中,收获了稻谷、小麦、玉米等农作物以后,残留的不能食用的茎、叶等副产品,以及一些农产品加工后剩余的皮壳,如稻壳和花生壳等。我国农

作物秸秆数量大、种类多、分布广。但近年来,随着秸秆产量增加、农村能源结构改善和各类替代原料应用,加上秸秆资源分布不集中、体积能量密度低、收集运输成本高,以及综合利用经济性差、产业化程度低等原因,秸秆出现了地区性、季节性和结构性的过剩,大量秸秆资源未被有效利用。

秸秆的资源量可分理论资源量和可收集资源量两种。

秸秆理论资源量是指某一区域秸秆的年总产量,表明理论上该地区每年可能生产的秸秆资源量。因为农作物分布得比较分散,并与当地的自然条件、生产情况有关,统计起来比较困难,一般是根据农作物产量和各种农作物的草谷比,大致估算出各种秸秆的产量,即秸秆理论资源量=农作物产量×草谷比。

据调查,2009年全国农作物秸秆理论资源量为8.20亿吨(风干,含水量为15%)。从品种上看,稻草约为2.05亿吨,占理论资源量的25%;麦秸为1.50亿吨,占18.3%;玉米秸为2.65亿吨,占32.3%;棉秆为2584万吨,占3.2%;油料作物秸秆(主要为油菜和花生)为3737万吨,占4.6%;豆类秸秆为2726万吨,占3.3%;薯类秸秆为2243万吨,占2.7%,具体见图1-4。

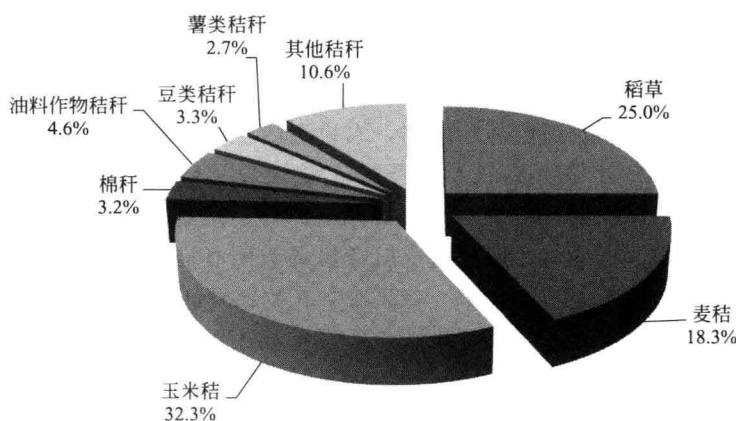


图 1-4 各种农作物秸秆占总资源量比例

从区域分布上看,华北区和长江中下游区的秸秆资源最为丰富,理论资源量分别约为2.33亿吨和1.93亿吨,占总量的28.45%和23.58%;其次为东北区、西南区和蒙新区(指内蒙和新疆),分别约为1.41亿吨、8994万吨和5873万吨,占总量的17.2%、10.97%和7.16%;华南区和黄土高原区的秸秆理论资源量较低,分别约为5490万吨和4404万吨,占总量的6.7%和5.37%;青藏区最低,仅468万吨,占总量的0.57%。

秸秆的可收集资源量是在其理论资源量的基础上,考虑到许多农作物在收获过程中需要留茬收割、在秸秆收集和运输过程中会造成损失等因素而估计得到的。

秸秆的可收集资源量不仅受农作物品种、收集方式、气候等因素的影响,而且还与收集技术和收集半径等因素有关。据估算,2009年全国农作物秸秆可收集资源量约为6.87亿吨,占理论资源量的83.8%。

自古以来,秸秆一直是农民的基本生产、生活资料,是保证农民生活和农业发展的宝贵资源,可用作肥料、饲料、生活燃料、食用菌基料以及造纸等工业原料等,其用途十分广泛。但是,随着农村经济快速发展和农民收入的提高,秸秆的传统利用方式正在发生转变。调查结果表明,秸秆作为肥料使用量约为1.02亿吨(不含根茬还田,根茬还田量约1.33亿