

中国生物质能开发与 二氧化碳减排

张培栋 杨艳丽/著



科学出版社

中国生物质能开发与二氧化碳减排

张培栋 杨艳丽 著

科学出版社
北 京

内 容 简 介

本书分为资源、产业、环境、展望四个篇章，其中资源篇详细介绍了我国生物质资源储量、综合利用现状及其能源化利用潜力；产业篇介绍了生物能源产业国内外发展现状、存在问题以及我国典型生物质能产业(沼气)发展的区域差异及影响因素；环境篇以碳减排为主线，从生物能源利用的碳排放、典型生物质能产业(沼气)利用的碳减排效应及其减排量的数值模拟等方面予以介绍；展望篇从当前生物质能产业发展的质疑之声出发，提出未来生物质能源产业发展的资源趋势、技术趋势和产业趋势。

本书适合从事生物质能源领域的科研人员和政府决策人员阅读参考，也可作为环境科学、环境工程、环境管理以及能源系统工程等专业的大中专院校教师、学生的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

中国生物质能开发与二氧化碳减排 / 张培栋, 杨艳丽著. —
北京: 科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-048088-0

I. ①中… II. ①张… ②杨… III. ①生物能源—研究—中国
IV. ①F426. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 085642 号

责任编辑: 陈 亮 / 责任校对: 代露坤
责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 无极书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 5 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2016 年 5 月第一次印刷 印张: 17 1/2

字数: 350 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

生物质是一种重要的可再生能源资源，也是唯一一种可直接转化为液体燃料的可再生资源，且生物质合成过程中，可通过光合作用吸收大气中的 CO_2 （二氧化碳），被誉为碳中性资源。在当前能源供应日益紧缺、环境污染日趋严重、气候异常现象日益凸显的背景下，生物质能的开发利用在国内外政府界、科研界和企业界均越来越受到重视。但历经十几年的实践检验，生物质能产业发展仍面临诸多瓶颈问题。因此，基于当前的社会经济背景，以生物质资源储量和发展潜力为起点，以碳减排为主线，探讨我国生物质能产业发展现状、存在问题以及未来发展趋势具有重要的现实意义。

全书以生物质能源可持续发展为主线，重点介绍了生物质资源潜力、产业发展现状及影响因素、碳减排效应及未来发展趋势。全书共分 4 篇 10 章，包括资源、产业、环境和展望 4 篇，具体包括：绪论 1 章；资源篇的资源储量、资源综合利用现状和发展潜力 3 章；产业篇的生物质能源产业发展现状和典型产业发展的区域差异规律 2 章；环境篇的生物质能利用的碳排放、典型生物质能产业利用的碳减排效应和减排量的数值模拟 3 章；展望篇的生物质能发展前景与趋势 1 章。

本书由张培栋和杨艳丽合著完成。杨静参与了第 7 章内容撰写，钞振华参与了图形制作与处理工作，编著过程中参考了大量国内外前辈和同行的书籍和期刊论文资料，在此一并表示感谢。

本书得到国家自然科学基金项目（40901063、41201578）资助，特此向国家自然科学基金委员会表示感谢。

目前生物质能产业发展较快，其本身也是由多学科组成的交叉学科。由于时间仓促和作者水平所限，书中难免存在不足和疏漏，敬请读者批评指正。

作者

2016 年 4 月 20 日于青岛

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 生物质及生物质能	1
1.2 生物质能开发利用的国内外政策环境	13
1.3 中国发展生物质能的现实意义	15

【资源篇】

第 2 章 中国生物质资源储量及地理分布	21
2.1 农业废弃物资源量及地理分布	21
2.2 禽畜粪便资源量及地理分布	38
2.3 林木生物质资源量及地理分布	51
2.4 有机废水资源量及地理分布	54
2.5 城镇生活垃圾资源量及地理分布	59
2.6 能源植物资源量及分布	64
第 3 章 中国生物质资源综合利用现状	72
3.1 农作物秸秆综合利用现状	72
3.2 加工废弃物综合利用现状	84
3.3 禽畜粪便综合利用现状	92
3.4 林木生物质综合利用现状	95
3.5 生活垃圾综合利用现状	97
3.6 城镇污水/污泥综合利用现状	98
第 4 章 中国生物质资源能源化利用潜力	104
4.1 生物质资源能源化利用估算方法	105
4.2 中国生物质资源能源化估算参数	107
4.3 中国生物质资源能源化利用潜力分析	113

【产业篇】

第 5 章 生物能源产业国内外发展现状与对策	121
5.1 生物能源产业国际发展现状	121
5.2 我国生物能源产业发展现状	127

5.3	中国生物能源产业发展的困境	146
5.4	中国生物能源产业发展建议	149
第6章	中国沼气产业发展的区域差异及影响因素	152
6.1	中国沼气开发建设现状	153
6.2	基于总量指标的中国沼气发展空间分异格局	155
6.3	基于普及率的中国沼气产业发展区域差异	172

【环境篇】

第7章	中国生物质资源利用的碳排放	191
7.1	CO ₂ 排放量估算方法	191
7.2	主要生物质能利用现状	197
7.3	主要生物质能利用的 CO ₂ 排放量	201
7.4	中国农村生物能源利用的 CO ₂ 排放量空间分布特征分析	207
7.5	中国农村生物能源利用的 CO ₂ 排放量的影响因素差异分析	222
第8章	中国沼气利用对温室气体减排的贡献研究	228
8.1	沼气利用温室气体减排量估算方法	228
8.2	农村户用沼气建设对 CO ₂ 减排的贡献	230
8.3	大中型沼气工程建设对 CO ₂ 、CH ₄ 减排的贡献	233
8.4	沼气利用温室气体减排效益的对比分析	237
第9章	中国沼气产业发展对碳减排的模拟与预测	238
9.1	沼气产业发展碳减排量模拟方法	239
9.2	沼气产业发展碳减排影响因素	239
9.3	沼气行业 CO ₂ 减排量的回归模拟	241
9.4	沼气产业发展碳减排量的预测分析	246
9.5	沼气产业发展的建议	247

【展望篇】

第10章	中国生物质能发展前景与趋势	251
10.1	关于生物质能发展的几点争议	251
10.2	中国生物质能发展的整体趋势	254
10.3	中国生物质资源发展趋势	256
10.4	中国生物质能技术发展趋势	258
10.5	中国生物质能产业发展趋势	259
参考文献		261

第 1 章 绪 论

1.1 生物质及生物质能

1.1.1 生物质及其特点

生物质(biomass)是指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以及由这些生命体排泄和代谢的有机物质。从生物学角度来看,生物质可分为植物性和非植物性两类。植物性生物质是指植物体以及人类利用植物体过程中产生的植物废弃物;非植物性生物质是指动物及其排泄物,微生物体及其代谢物,以及人类在利用动物、微生物过程中产生的废弃物。从能源资源角度来看,生物质可分为森林资源、农业资源、水生生物质资源和城乡工业与生活有机废弃物资源四种;从生物质开发利用历史角度来看,生物质分为传统生物质和现代生物质两类。其中传统生物质主要是指薪柴、稻草、稻谷、粪便及其他废弃物。现代生物质着眼于可进行规模化利用的生物质,如林业或其他工业的木质废弃物、制糖工业与食品工业的加工废弃物、城市有机垃圾、大规模种植的能源植物、能源作物和薪炭林等(程备久, 2008)。

据估计,地球上的植物每年通过光合作用可固定碳 2.0×10^{11} 吨,贮存于植物体内的太阳能达 3 泽($1 \text{ 泽} = 1 \times 10^{21}$)焦耳,相当于全球能源年消耗量的 10 倍左右(Mukherji et al., 2002)。在各种可再生能源中,生物质能具有可再生、储量巨大、分布广以及低硫、低氮含量等特点,且可在生长过程中吸收大气圈中的 CO_2 ,形成碳汇;而生物质又经过直接利用或转化为现代化能源产品进行燃烧,这一过程释放 CO_2 ,形成碳源;这种由生物质作为载体的碳源碳汇转换过程对大气碳库净增量具有一定的影响。目前,生物质能利用同样存在仅限于小规模利用、植物光合作用太阳能转化效率低、单位土地面积有机物能量获取率低、缺乏适合栽种能源植物的土地、有机物的水分含量较高、燃料密度低以及长途运输困难等问题。

作为一种能源资源,与化石能源相比,生物质资源主要具有以下几个特点。

1) 时光无限性

生物质产生不受地域限制,在符合光照条件前提下也不受时间限制,这种对

时空的无限制性是化石能源无可比拟的。

2) 可再生性和减少 CO₂ 排放的特性

在太阳能转化为生物质能的过程中, CO₂ 与 H₂O 是光合作用的反应物, 在生物质能消耗利用时 CO₂ 和 H₂O 又是最终产物。生物质的可再生性表明, 利用生物质能可实现温室气体的零排放。实际生物质能开发利用过程中, 需投入一定外在能量, 若这些能量全来自于生物质能, 则生物质能利用可实现 CO₂ 零排放。若这些能量来自于化石能源, 且能量投入产出比小于 1, 则生物质能利用虽不能实现 CO₂ 零排放, 但可替代化石能源利用, 具有减少 CO₂ 排放的特性; 若能量投入产出比大于 1, 则生物质能利用不仅不能实现 CO₂ 零排放, 反而会增加 CO₂ 排放。目前, 生物质现代化利用方式中, 投产运行的项目基本上需满足“投入产出比小于 1”的条件, 即具有减排 CO₂ 的特性。

3) 洁净性

生物质资源是一类清洁的低碳燃料, 其含硫量和含氮量都较低, 同时灰分含量很小, 因此生物燃料燃烧产生的 SO_x(硫氧化物)、NO_x(氮氧化物) 和粉尘排放量均比化石燃料少, 是一种清洁燃料。以秸秆为例, 1×10⁴ 吨秸秆与能量相当的煤炭比较, 其使用过程中, SO₂(二氧化硫) 排放量减少 40 吨, 烟尘减少 100 吨。

4) 低能源品味性

生物质的化学结构更多属于碳水化合物类, 即化合物中的氧元素含量高, 可燃性元素 C、H 所占比例远低于化石能源, 能源密度低。此外, 以生物体形式体现的生物质含水量可高达 90%。因此生物质在利用前需要经过预处理和提高能源品位等过程, 从而增加了生物质能利用的实际成本。

5) 分散性

除规模化种植的能源作物及大型工厂、农场的废弃物资源外, 生物质资源分布极为分散。这种分散性增加了生物质的收集难度, 延长了运输距离, 大大提高了生物质转化成本, 使生物质能源难以快速成为能源资源系统的主流能源。生物质的集中处理必然加大运输成本比例, 这是目前生物质能在能源系统中所占比例不高的重要原因(程备久, 2008)。

1.1.2 生物质能及其特点

生物质能(bioenergy)是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量形式, 即以生物质为载体的能量。它直接或间接地来源于绿色植物的光合作用, 可转化为常规的固态、液态和气态燃料, 是一种清洁的可再生能源, 也是唯一可再生的碳源和唯一可直接转化为液体燃料的可再生资源, 是未来有可能解决能源危机的有效途径之一。在世界能源消耗中, 生物质能约占 14%, 在不发达地区可占

60%以上。

生物质能的优点是易燃烧、污染少、灰分低，缺点是热值及热效率低(直接燃烧生物质的热效率仅为10%~30%)、体积大而不易运输。另外，生物质能与化石能源均属于以碳氢为基本组成的含碳能源，这种化学组成上的相似性也带来利用方式的相似性，故生物质能的利用、转化技术可在已经成熟的常规能源技术基础上发展和改进。

1.1.3 生物质能现代化开发利用技术及研发进展

生物质能利用最为简单和原始的方法是直接燃烧，人类对化学能的利用也起源于生物质燃烧，目前在发展中国家直接燃烧仍是生物质能利用的主要方式。为提高生物质燃烧利用效率，可采用现代化的锅炉燃烧技术，或将生物质压缩为固体燃料，采用传统燃煤设备燃烧。将燃烧与发电相结合形成的生物质发电技术是生物质现代化利用的一条重要途径。目前，气体燃料和液体燃料是现代社会最为通用的能源，生物质制取燃料气、燃料油和相应化工原料亦是目前生物质能利用的重要方向。总体看来，生物质能转化利用途径主要包括直接燃烧、热化学转化以及生物化学转化三大类(图1-1)，产品包括热量、电力、固体燃料(木炭或成型燃料)、液体燃料(生物柴油、生物原料、甲醇、乙醇和植物油等)和气体燃料(氢气、沼气等)。

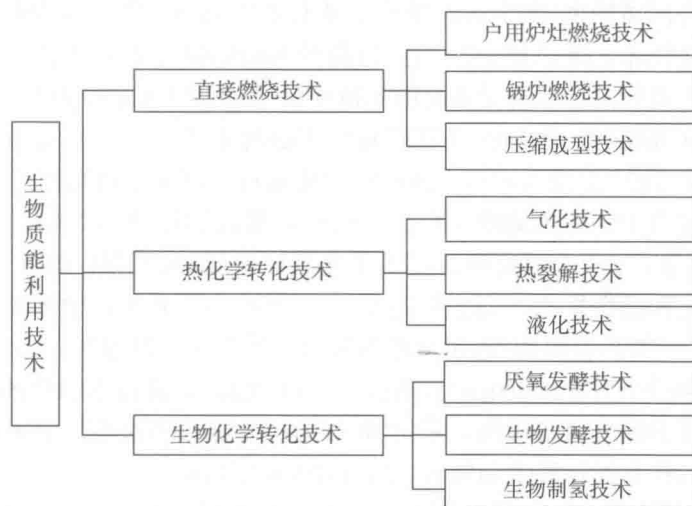


图 1-1 生物质能转化利用技术

1. 直接燃烧技术

生物质直接燃烧是利用历史最悠久、应用最广泛的一种生物质能转化利用方式，包括户用炉灶燃烧技术、锅炉燃烧技术和压缩成型技术。

1) 户用炉灶燃烧技术

户用炉灶燃烧操作简单、投资较小,但利用效率低(15%~20%),造成生物质资源的严重浪费,但在我国经济欠发达的农村特别是中西部地区仍是主要的生活用能方式。

2) 锅炉燃烧技术

锅炉燃烧采用先进的燃烧技术,提高了生物质利用效率,适用于大规模利用生物质进行集中发电或供热,在经济发达的欧美国家和巴西应用较多。奥地利 Arbesthal 集中供热系统、美国宾夕法尼亚州 Viking 木材发电厂,都是世界上成功运行的先例(袁振宏等,2005)。瑞典、丹麦、德国等国在流化床燃烧生物质燃料技术方面具有较高水平,生物质燃烧净能量转化效率可达 20%~40%。1988 年丹麦 BWE 公司建成世界上第一座秸秆燃烧发电厂,目前丹麦范围内生物质直燃发电厂已达 130 座,成为全球生物质直燃发电技术发展最成熟、应用最广泛的区域。除生物质直燃发电外,许多燃煤和燃气电厂也逐渐转变为化石燃料与生物质混合发电。据初步统计,目前全球约有 230 多套煤与生物质混烧发电设备,其中 170 套在欧盟国家,芬兰最多,其次为德国、英国和瑞典;40 多套在美国,其余在澳大利亚和加拿大。单机容量(电功率)通常在 50~800 兆瓦,所用生物质种类主要包括农林剩余物、能源植物、草本和木本生物质,掺烧比例为 1%~20%。混合燃烧的主要设备是煤粉炉,亦有发电厂使用层燃炉和采用流化床技术,另外,将固体废物(如生活垃圾或废旧木材等)放入水泥窑中焚烧也是一种生物质混合燃烧技术,并已得到应用。以荷兰 Gelderland 电厂为例,它是欧洲在大容量锅炉中进行混合燃烧最重要的示范项目之一,以废木材为燃料,锅炉机组选用 635 兆瓦煤粉炉,木材燃烧系统独立于燃煤系统,对锅炉运行状态没有影响。该系统于 1995 年投入运行,现已商业化运行,每年平均消耗约 6×10^4 吨木材(干重),相当于锅炉热量输入的 3%~4%,替代燃煤约 4.5×10^4 吨,输出电力 20 兆瓦,为未来混合燃烧项目提供了直接经验(陈汉平等,2009)。我国在生物质直燃发电和混燃发电方面也进行了相关尝试。2006 年,中国龙基电力有限公司引进丹麦 BWE 公司的“超超临界锅炉”和“生物质能发电”技术,在山东单县建设了我国第一个生物质发电示范项目(1×24 兆瓦)。在技术引进的同时,以浙江大学为代表的国内科研机构,紧扣国际前沿,结合我国国情,成功研发了基于循环流化床的秸秆燃烧技术和装置,并于 2006 年在宿迁成功建设了世界上首个以农作物秸秆为燃料的循环流化床(circulating fluidized bed, CFB)直燃发电示范项目。阳光凯迪新能源集团有限公司采用自主研发的 CFB 生物质燃烧发电技术,总装机容量达到 5.76×10^5 千瓦,年发电量达到 1.72×10^9 千瓦时。在混燃发电技术上,我国有山东枣庄华电国际十里泉电厂(5#机组)和上海协鑫(集团)控股有限公司下属的 7 个热电厂。虽然我国生物质直燃和混燃发电技术已得到示

范推广,但在高温超高压锅炉、汽机和发电机的整体国产化以及碱金属结渣等方面的问題仍未解决。

3) 压缩成型技术

生物质压缩成型技术是在一定温度和压力作用下,利用木质素充当黏合剂,将松散的秸秆、树枝和木屑等农林生物质压缩成棒状、块状或颗粒状成型燃料的生产技术,可提高运输和储存能力、改善燃烧特性、提升生物质利用品位。美国于20世纪30年代就开始研究压缩成型技术,并研制了螺旋压缩机,可在 $80^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、100兆帕的条件下把木屑和刨花压缩成固体成型燃料。1978年,美国太阳能公司投资1.2亿美元建造了一座日产300吨的肥料压缩块工厂。日本于20世纪50年代从国外引进技术后进行了改进,并发展成了日本压缩成型燃料工业体系,从20世纪80年代开始,日本开始对生物质压缩成型燃料的机理进行探讨,对压缩过程中的动力消耗、压膜结构与大小、燃料含水率、压缩温度、压力以及原料颗粒大小等进行了试验研究,进一步改进了压缩成型燃料的成型工艺与技术,使成型燃料更为实用化。20世纪70年代后期,由于出现了全球性的能源危机,石油价格上涨,西欧许多国家如芬兰、比利时、法国、德国、意大利等也开始重视燃料技术的研究,泰国、菲律宾和马来西亚等第三世界国家也相继开发出棒状成型燃料。目前美国、荷兰和德国的生物质成型燃料均已经实现了工厂化和产业化,原料从收集、干燥、粉碎、包装和销售等环节全部实现了生产线生产,自动化程度高,秸秆压块燃料的生产规模都在2吨/小时以上,成型机由螺旋式棒状挤压成型转向液压式压块成型,实现生产线生产后,秸秆生物质压块燃料的生产单位产品能耗由原来的100~125千瓦时/吨降为90~100千瓦时/吨。在欧洲,生物质能已成为冬季采暖最主要的燃料。随着生物质压缩技术的开发利用,美国、瑞典和奥地利生物质转型能源的用量日益增长,在国家能耗中分别达到4%、16%和10%。我国生物质压缩成型技术研发始于20世纪80年代,在国内科研机构进行科技攻关的同时,引进了国外先进的机型,并经消化、吸收,研制出各种类型的适合我国国情的生物质压缩成型机,用以生产棒状、块状和颗粒生物质成型燃料。截至目前,国内科研机构研发出的生物质成型设备主要有螺旋杆式连续挤压成型机、机械驱动冲压式成型机和液压驱动冲压式成型机等型号。其中,螺旋挤压式成型机是最早研制成功的成型设备,具有运行平稳、生产连续、产品易燃等特性,一直占据我国成型机市场的主导地位。但其商业化利用仍存在以下主要问题:①单位产品能耗高。目前国内现有的螺旋式成型机主要依靠螺旋杆转动推进生物质逐层成型,在整个推挤过程中,螺旋杆的前段和头部与生物质之间做相对高速运动,增加了单位产品能耗,一般为100~125千瓦时/吨。②成型部件寿命短。螺旋杆的端部摩擦使温度升高,磨损速度加快,导致其平均寿命仅有60~80小时,而新螺旋杆造价达1000元/个。螺旋式成型机成型生产

过程的维修或故障状态比较长,从而导致其运行效率降低。另外,原料含水率高难以控制、配套设备性能差、自动化管理程度较低等问题的存在,导致其难以形成规模效益,无法满足商业化利用的需要。活塞冲压式成型机改变了成型部件与原料的作用方式,很好地解决了螺旋成型机的问题,在大幅度提高成型部件使用寿命的同时,显著降低了单位产品能耗,单位能耗在 80~140 千瓦时/吨,使用寿命在 200 小时以上,同时活塞式冲压成型机对原料含水量的允许值可提升至 20% 左右,避免原料的加热烘干过程,降低产品成本。但活塞冲压成型设备仍存在产品质量不稳定、机器运行稳定性差、润滑油污染严重等缺点,其生产率虽较螺旋杆成型机有所提升,但仍然偏低,仅约 300 千克/时,且造价太高,约 10 万元/台。模辊挤压成型机一般不需要外部加热,依靠物料挤压成型时所产生的摩擦热,即可使物料软化和黏合。模辊挤压成型机主要生产颗粒成型燃料,成型时要求含水率在 10%~40%,以当前设备生产的成本价格计算,固定成本为 150~200 元/吨(郝永俊等,2011)。与螺旋挤压式和活塞冲压式成型技术相比较,模辊式成型技术工艺实现了产品自然含水率较高、生物质不用任何添加剂可在常温下压缩成型、生产率较高的要求,具备了规模化、产业化发展的条件;但仍存在产品耐湿性较差、遇水容易松散、设备能耗较高、模具磨损较为严重的问题。整体看来,生物质成型燃料技术已得到市场推广,但距离真正的商业化仍具有一段距离,主要障碍是部件磨损严重和能耗过高。

2. 热化学转化技术

生物质热化学转换技术是指在加热条件下,用化学手段将生物质转换成燃料物质的技术,包括燃烧、气化、热裂解及直接液化等。其中直接燃烧已单独叙述,此处热化学技术是指气化、热裂解及直接液化三种转化方式。

1) 气化技术

生物质气化是利用空气中的氧气或含氧物质作气化剂,将固体燃料中的高聚物质经氧化、还原或重整生成可燃气体如 H_2 (氢气)、CO(一氧化碳)及低分子烃类等可燃气体的过程。气化也可看做热解技术的一部分,只是气化技术增加了反应温度以得到高气体产量,同时排放出较少的 CO_2 ,且具有精确的燃烧过程控制、较高的热效率、占地空间小、使用设备简单等特点,使生物质气化过程得到很好发展,是目前较为成熟的生物质规模化利用技术之一,不仅可实现居民生活集中供气、供热,还能实现内燃机发电,是高效、先进的生物质能利用技术。生物质气化研究已经有近百年历史,研究成果可以从以下几个方面进行分类:从气化介质上可分为空气气化、氧气气化及水蒸气气化;从反应压力上可分为常压和增压;从反应器上可分为固定床反应器和流化床反应器,其中流化床反应器又可以分为鼓泡床、循环流化床和双床系统。根据对欧洲、美国和加拿大的 50 家提供生物质气化设备的厂家进行统计发现,现有的设备中 75% 为固定床、20% 为

流化床、2.5%为上流型设备,还有2.5%的其他设计。整体看来,欧美生物质气化技术处于国际领先水平。美国研制出生物质整体气化联合循环技术(biomass integrated gasification combined cycle, BIGCC),气化效率保持在75%左右,输出能量可达到 4×10^4 兆焦耳/时,采用该技术的30~60兆瓦发电厂能量利用效率可以达到40%~50%。最近出现的整体气化联合循环(integrated gasification combined cycle, IGCC)和热空气汽轮机循环(humid air turbine cycle, HATC)作为先进的生物质气化发电技术,已在世界不同地区建成示范装置,规模为0.5~3兆瓦(HATC)、7~30兆瓦(IGCC),发电效率达35%~45%。但与常规电站相比,在装置放大、高温煤气除尘脱硫以及燃气轮机设备耐高温和耐腐蚀等方面仍存在技术瓶颈。我国许多单位在生物质气化方面也开展了相关研究,并取得了较为显著的成果。中国农业机械化科学研究院开发了ND系列生物质气化炉和家用小型生物质煤气炉灶,山东省能源研究所研制出燃烧农作物秸秆(以玉米秆为主)的固定床气化炉,中国科学院广州能源研究所研制出上吸式气化炉,并在三亚建成大型1兆瓦生物质(木屑)气化发电厂,目前已投入使用。与发达国家生物质气化技术相比,我国生物质气化技术主要集中于中小型规模的气化炉和气化工艺研究,且系统在稳定运行、焦油清除、气体净化等技术上有待提高。

2) 热裂解技术

生物质热裂解是指在没有空气、氧气存在或者是只提供有限氧的条件下,将生物质加热到500℃左右,通过热化学反应将木质素、纤维素、半纤维素等生物质大分子物质分解成较小分子的燃料物质,产出可燃气、生物油、固体炭的一种热化学的转化过程。根据反应条件可将其分为慢速热裂解、快速热裂解和闪裂解三种。

(1)慢速热裂解是将生物质在较慢升温速度(57开尔文/分钟)下热分解,一般得到的产品中液态燃料和气态燃料较少,炭化产品占大多数。但通过改进相关工艺,能提高产品中液态燃料的收率。Putun等(2001)在不同的温度条件下,按照加热速率为7开尔文/分钟,分别将太阳花和榛子壳在固定床反应器中热分解。当反应温度从673开尔文升温至973开尔文时,产品中炭化物和液态油含量都有所增加;当增加氮气流速时也会得到相似的结果。Ozbay等(2001)以7℃/分钟的升温速度将棉籽饼在管状反应器中慢速热分解,当反应温度升至600℃时,液态油的收率一直升高,但750℃左右液态油收率开始下降。炭化物的收率则随着温度的升高不断降低,当氮气流速达到100立方厘米/分钟时,液态油的收率达到最大。

(2)快速热裂解的加热速度一般为300开尔文/分钟,产物为高级生物油。流化床反应器因其升温速度快、反应过程易控制、产品易收集等优点成功应用于快速热分解。各种反应器像网格反应器、真空熔炉反应器、旋风反应器、循环流化

床反应器等用来快速热分解。Onay 等(2001)在固定床反应器中将油菜籽快速热分解,在反应温度为 550℃、颗粒大小为 0.6~0.85 毫米、加热速率为 300℃/分钟和氮气流速为 100 立方厘米/分钟条件下,液态油的收率达到 68%。Onay 等(2001)又研究了温度、加热速率、粒径大小、氮气流速在油菜籽的快速热裂解中对产品收率的影响。从中可以看出随着温度的升高,炭化物的收率由 27%下降到 14.5%。在温度为 550℃~600℃、粒径大小为 0.6~1.25 毫米、氮气流速为 100 立方厘米/分钟时,液态油收率最大为 73%(Onay and Kockar, 2003)。

(3)闪裂解过程的反应时间只有几秒甚至更短,升温速率非常高,因此需要特殊结构的反应器,如夹带流反应器和流化床反应器。任何生物质的闪裂解需要快速加热、并且颗粒大小必须在 105~250 微米。闪裂解的类型有:①氢热解。其是指在氢气环境中 20 兆帕的压力下进行的闪裂解。②快速加热过程。在很短的加热保留时间(30 毫秒~1.5 秒)内的热转换过程,在 400℃~950℃发生快速的解聚作用和裂化。此过程可以消除副反应而得到相对较黏的柴油。③太阳能闪裂解。太阳能可以通过像太阳能塔、太阳能反应堆等设备来收集,汇聚的太阳能可用于闪裂解。④真空闪裂解。该过程是在真空条件下进行热分解,可以限制次级降解反应的发生,从而提高柴油收率、降低气体产生。真空闪裂解有利于将可压缩产品从热反应系统中分离出来,且可以避免进一步的分解反应。也有很多研究者通过生物质的闪裂解过程来增加液体和气体产品的收率。Horne 和 Williams (1996)将木材废料在流化床反应器中闪裂解,反应温度分别为 400℃、450℃、500℃和 550℃,结果表明:当气态产品明显增加时,液态油产品增加的比较小,炭化物收率则随着温度的升高而降低。整体看来,虽然欧美等地区的发达国家在生物质热裂解工业化方面开展的研究较多,但生物质热裂解理论研究始终严重滞后,很大程度制约了该技术水平的提高与发展。我国也开展了生物质热裂解的相关研究,建立了热裂解循环流化床、旋转锥闪速热裂解、等离子体热裂解、快速热裂解液化等生物质热裂解反应装置,并开展了热裂解小试及中试研究,但研究工作还处于起步阶段,未有商业化装置应用。

3) 液化技术

生物质高压液化技术是指在较高压力、一定温度、溶剂和催化剂等存在的条件下对生物质进行液化反应的生物质转化技术。影响生物质高压液化的因素主要包括液化温度、生物质类型、溶剂、停留时间、催化剂、还原性气体或供氢剂、加热速率、生物质颗粒大小以及反应压力等,其中温度、生物质类型和溶剂种类是其主要影响因素。

(1)反应温度。一般来说,随着温度的升高,生物质内的聚合物更容易分解成小分子,因此能提高液体产率。不过随着温度的升高,液体产率有一个最大值,随后继续升高温度液体产率反而降低,主要是高温下二次反应活性比较高,

分解反应产生气体、缩聚反应产生固体，这导致液体产率降低，因此太高的温度($>400^{\circ}\text{C}$)不适合生物油的制备。适中的液化温度通常会得到比较高的液化产率，不过不同的生物质获得最高液化产率的温度也是不同的。在温度低于 280°C 时，由于生物质的不完全分解，导致生物油的产率也相对不高。而在大于 350°C 的水热条件下，木质素和纤维素都会很快分解。因此可以认为， $300^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的温度范围是生物质高压液化的最佳温度范围。

(2) 生物质类型。木质纤维素类生物质的主要化学组成为纤维素、半纤维素和木质素，它们的受热分解区间各不相同，对生物质受热分解过程中产物的分布也有一定影响。三类聚合物都会影响液化产物的成分以及生物油的产率，其中木质素的影响较大。例如，以樱桃树(软木)为液化原料生产的生物油要比以柏树(硬木)为原料生产的多，这是因为后者的木质素含量更高。不过也有研究者得出了相反结论，认为木质素的含量越高，液化效果越好。蛋白质和油脂会影响动物类、水藻类生物质的液化产率及组成分布，即蛋白质将会提高液体产物的氮含量，而油脂会提高液化产率。

(3) 溶剂种类。溶剂是影响生物质液化过程的一个非常重要的因素，研究者所采用的溶剂有水、醇、酮、有机酸、四氢萘、酚、酯等。水具有廉价、无毒、不污染环境等优点。以水为溶剂对生物质进行水热液化，氧以脱羧的形式而非以脱水的形式脱除，这样既可以降低氧含量，又可以不影响液化产物的氢碳比。水热液化的缺点是所需温度、压力高，所得生物油热值偏低、酸值偏高等。与水相比，有机溶剂具有较低的临界温度和压力，能够为生物质的超临界液化提供较温和的反应条件，易溶解分子质量相对较大的液化产物，而且有些溶剂(如甲醇)可以提高生物油热值、降低生物油酸值。采用有机溶剂进行液化时效果显著，但大量有机溶剂的使用提高了液化的生产成本，同时会增大对环境的污染。除了溶剂种类对生物质液化会产生影响外，溶剂的用量也会有影响，产物中固体残留物的含量、液体产物中高聚物的含量随生物质/溶剂比值的升高而升高，反应速率随生物质/溶剂比值的升高而降低。例如，Wang 等(2008)研究发现，高的生物质/溶剂比值会降低固体残留物的量。不仅如此，还有文献认为由于生物质化学组成的特点，溶剂用量高会降低气体产量(Boocock and sherman, 1984)。现有的液化工艺都不能直接获取可供直接使用的车用运输燃料，需要通过脱水、萃取、蒸馏等操作得到生物油，再经进一步加工才能得到车用燃料及化学品。生物油有轻油和重油之分，常温下轻油溶解于水，重油则处于与固体残渣相混合的状态。不管是轻油还是重油，都是通过对生物质液化产物的分离精制而得到的。在高压液化工业化研发方面，德国联邦森林和林产品研究中心(German Federal Forest and Forest Products Research Center)开发了一步法催化加氢液化技术，其试验在由3个1升的高压釜组成的系统内进行，在氢压20兆帕和温度 380°C 的反应

条件下, 所得产品(正己烷)氧质量分数约为 12%。荷兰代夫特科技大学(Delft University of Technology)物理化学和热力学研究中心也提出了一步法加氢工艺, 由供料系统、反应系统、分离系统、加氢精制系统和热交换系统 5 部分组成。Zhong 等(2002)对该过程进行了评价, 认为生物质中的氧大部分以 CO_2 的形式脱除, 制备的生物油能量密度可以和化石燃料相媲美。整体看来, 虽然国内外学者生物质高压液化技术研发方面做了大量工作, 但高压液化技术对设备和操作条件要求较高, 导致生物质直接液化技术仍不成熟, 其工业化实现还存在一定的经济困难和技术困难。

3. 生物化学转化技术

生物质的生物化学转化是指利用微生物发酵将生物质转化成便于利用的燃料形式, 发酵一般在接近常温常压的条件下进行。该方法的应用包括: ①生物质在沼气池中厌氧发酵, 将有机物分解为含 CH_4 (甲烷)和 CO_2 且热能很高的沼气。②利用酵母将生物质中的糖类发酵分解形成乙醇, 不过生物化学转化反应时间过长, 产品后处理复杂、副产物对发酵影响较大、生产成本较高, 这些均是目前生物化学转化技术规模化发展的主要障碍。

1) 生物发酵技术

生物发酵主要包括利用淀粉类和糖蜜类物质为原料和利用纤维素物质(农业废弃物、工业废弃物、城市废弃物及林业废弃物等)为发酵原料的两种类型。目前, 工业上利用粮食如含糖或淀粉的甘蔗、玉米和甘薯等原料发酵生产乙醇技术已趋于成熟并规模化应用。从长远来看, 为保证“不与人争粮、不与粮争地”, 利用杂草、秸秆等含大量纤维素的植物性生物质发酵生产乙醇是生物燃料乙醇发展的必然趋势。

纤维素类物质制取生物燃料乙醇是把木质纤维素水解制取葡萄糖, 然后将葡萄糖发酵生成燃料乙醇的技术。纤维素水解只有在催化剂存在的情况下才能有效进行, 常用的催化剂是无机酸和纤维素酶, 由此分别形成了酸水解工艺和酶水解工艺。其中, 酸水解技术比较成熟, 应用广泛, 但存在酸回收困难、副产物多以及设备易腐蚀等问题。酶水解因具有强选择性、降解产物少、葡萄糖得率高、反应温度温和、能耗较低等特点, 被视为最有潜力降低纤维素制液体燃料和化学品生产成本的突破口。但木质纤维素原料组成复杂, 质地疏松, 浸水性差, 导致酶解过程转化效率低、原料消耗大, 且发酵产物浓度低, 生产成本低。提高水解效率、降低生产成本的两个关键问题是寻找高效产酶微生物和开发低成本的产酶工艺。目前大多数商业纤维素酶都产自木霉, 小部分产自黑曲霉, 但存在难以同时兼顾高纤维素酶活性和高纤维素二糖酶活性的问题, 添加半纤维素酶和果胶酶进行多酶复配是提高水解效率的重要途径。同时, 酸酶结合尤其稀酸预处理与酶水解联合工艺也是提高水解效率、降低生产成本的有效途径。此外, 水相重整催化

合成技术、超临界流体技术及其与酸解、酶解的耦合也是纤维素水解研究的新方向。我国在这方面开展了许多研究工作,在生物质酸碱预处理和酶预处理工艺、超高酶活性纤维素酶以及利用基因工程、代谢工程技术构建能同时高效利用五碳糖和六碳糖的高产乙醇的基因重组酵母和其他基因工程细菌等方面已取得了重要进展,开发出的蒸馏爆破、稀酸预处理等技术可有效破坏植物纤维素结构,酶解效率达90%以上(胡良豪等,2008)。山东大学利用NAN-127工程菌可使木糖利用率达到82.1%,乙醇发酵产量达到52.1克/升。已建成或在建多套纤维质原料乙醇中试生产线,如中粮集团以玉米秸秆为原料的500吨/年纤维素乙醇中试装置,河南天冠集团3000吨/年和5000吨/年纤维素乙醇生产线以及10000吨/年的纤维素燃料乙醇产业化示范项目等(高凤琴等,2009)。总体来看,纤维素类物质发酵生产燃料乙醇的技术还不成熟,仍处于中小型试验研究阶段,未来需更多地集中到大规模反应系统的设计与组建方面,从宏观和经济角度开展对木质纤维素水解反应研究。同时,深入剖析水解机理,通过设计新型反应器减弱产物抑制和底物抑制,提高水解效率、降低生产成本,以实现纤维素基液体燃料和化学品的产业化。

2) 厌氧发酵技术

厌氧发酵技术是将工业有机废液、人畜粪便、农作物秸秆以及杂草枯叶等生物质发酵分解产出燃气的一种技术,是目前发展最为成熟、应用最为普遍的生物质能转化技术之一。瑞典PURAC公司对利用动物加工副产品、动物粪便和食物废弃物等生产的沼气进行净化后,经压缩送到城市加油站供天然气汽车使用。目前,在瑞典的Linkping地区有64辆公交车和520辆轿车以这种沼气为燃料。德国还开发了小型沼气燃气发电技术,大大提高了沼气的应用水平,沼气发电站数量成倍增加。中国沼气开发利用技术在国际上处于领先地位,研发应用较多的主要为有机废水、禽畜粪便等含水量大的生物质,规模化应用存在反应速度慢、操作复杂、耗水量大等问题。近几年,以农作物秸秆等固体有机废弃物为原料的固态厌氧发酵技术是目前的研究热点。固态厌氧发酵是指一定湿度的水不溶性固态基质在没有或几乎没有自由水存在的状态下借助一种或多种厌氧微生物而发生的一个生物反应过程,与液态厌氧发酵的本质区别是以气相而非液相为连续相,具体表现在基质中游离水的含量。因基质性质差异大,固体浓度分界点定义不一,以20%区分较典型。相对液态厌氧发酵,固态厌氧发酵技术对原料适应性强,处理负荷大;设备投资较少、管理方便;过程能耗较低;产物后处理简单且基本无废水排放。随着高效前处理技术、特效菌种的研发以及过程控制技术水平的提高,传统过程存在的原料利用率不高、固体废物排放量大和工业放大可行性程度不高等问题将逐步被克服,其优势和潜能会越来越明显。迄今在欧洲,固体废物中约有 4.30×10^6 吨采用固态厌氧发酵进行处理,比重可达10%,超过液态厌氧