

# 纤维素类生物质炼制燃料乙醇的多产品共生模式研究

宋金涛<sup>1</sup>, 梁日忠<sup>1,2</sup>

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200072; 2. 上海大学循环经济研究院, 上海 200072)

**摘要:** 利用纤维素类生物质炼制燃料乙醇是世界可再生能源发展的主要趋势。以纤维素类生物质玉米秸秆为研究对象, 在系统工程、生态工业指导思想下, 对纤维素类生物质炼制燃料乙醇副产物资源化过程开展研究。通过对生物质玉米秸秆炼制燃料乙醇过程主要副产物资源化的利用方案比较论证, 综合技术、经济、环境、市场等因素, 提出了纤维素类生物质炼制燃料乙醇生产过程的副产物 CO<sub>2</sub>、预处理废液、木质素、酒精废糟液资源化利用的多产品共生模式。并对该共生模式的能量和水进行了集成分析, 提出了该共生模式的生态环境风险防范措施。

**关键词:** 纤维素类生物质; 玉米秸秆; 燃料乙醇; 多产品共生模式

**中图分类号:** TK6; S216; TQ35

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2009)07-0080-05

## Study on a multi-product symbiosis scheme of fuel ethanol production from cellulosic-based biomass

SONG Jin-tao<sup>1</sup>, LIANG Ri-zhong<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Institute of Circular Economy, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** Cellulosic-based biomass will be used more in the future to produce fuel ethanol for renewable energy development throughout the world. Based on the research object of biomass corn stalk, a recycling process of by-products, produced using cellulosic-based biomass to produce fuel ethanol, is studied by applying the principles of systems engineering and eco-industry in this paper. Through the use of main by-products, a multi-product symbiotic scheme is mapped out, at the same time the technology, economy, environment and market are considered to utilize carbon dioxide, pretreatment liquid, lignin and distillery waste in using corn stalk to produce fuel ethanol. The integration of energy and water in the multi-product symbiotic scheme is analyzed. The preventive measures against the ecological environmental risks are analyzed too.

**Key words:** cellulosic-based biomass; corn stalk; fuel ethanol; multi-product symbiosis mode

在各种可再生资源中, 生物质能特别是木质纤维素原料是地球上唯一能够固定碳的清洁的可再生能源, 是各国新资源战略的重点。它具有量大、面广、开发潜力大的特点。农作物秸秆是生物质能资源的重要组成部分, 如何开发利用秸秆已成为生物质能利用的重要问题。在我国, 随着可持续农业、环境保护和循环经济的快速发展, 生物质能源将得到日益广泛的应用。

燃料乙醇由于其成熟的生产应用技术和丰富的原料来源成为世界各国首选的生物能源。目前, 燃料乙醇主要由粮食转化而来, 它们虽属可再生能源, 但其生产受到粮食产量的限制。我国人多地少, 基

于粮食为原料的燃料乙醇生产必将加重粮食危机。有文献报道每公顷谷物产糖量远低于每公顷谷物秸秆中纤维素、半纤维素的产糖量<sup>[1]</sup>。开发以农作物秸秆为代表的各类木质纤维素生物质原料替代粮食资源的燃料乙醇技术, 被认为是未来解决燃料乙醇原料成本高、原料有限的根本出路。当前, 非粮乙醇技术得到快速的发展, 预计未来数年里将实现大规模的生产。我国是一个农业大国, 各种纤维素原料资源非常丰富, 仅玉米秸秆年产量大约 2 亿 t<sup>[2]</sup>, 但由于存在难于高效地分离木质素、五碳糖和六碳糖共发酵及生产成本高等问题<sup>[3]</sup>, 严重制约了玉米秸秆炼制燃料乙醇的发展。开发利用秸秆炼制燃料乙

收稿日期: 2009-05-19

作者简介: 宋金涛(1984-), 男, 硕士生, 研究方向为生态工业、环境工程; 梁日忠(1965-), 男, 博士, 副教授, 从事循环经济、生态工业以及化学工程方面研究, 通讯联系人, liangrz@staff.shu.edu.cn。

醇过程的副产物、延长产业链、应用先进的节能节水技术等是解决目前秸秆炼制燃料乙醇经济效益低的重要途径,而且能降低污染、减轻环境负担,对我国经济和社会的可持续发展具有重要的意义。

本文以木质纤维素原料玉米秸秆炼制燃料乙醇为研究对象,对燃料乙醇生产过程中副产物资源化过程开展研究。综合技术、环境、经济、市场等因素,通过定性分析 CO<sub>2</sub>、木质素、预处理废液资源化利用途径,定量分析酒精废糟液资源化利用途径,将燃料乙醇生产中的废渣、废液、废气有机地综合到一个共生系统中,提出纤维素类生物质玉米秸秆炼制燃料乙醇的多产品共生模式,并对该共生模式能量和水的集成、生态环境风险预防进行分析。

## 1 玉米秸秆炼制燃料乙醇的多产品共生模式

玉米秸秆基本成分为纤维素、半纤维素和木质素等,其质量分数分别为 38%、32%、17%<sup>[4]</sup>。纤维素可水解为葡萄糖,半纤维素可水解为木糖和半乳糖等,葡萄糖、木糖等进一步发酵成乙醇。

玉米秸秆炼制燃料乙醇过程中的副产物有 CO<sub>2</sub>、木质素、预处理废液、酒精废糟液等。每生产 1 t 乙醇要消耗约 5.88 t 秸秆,产生 1 t CO<sub>2</sub>、1~2 t 木质素、100 t 预处理废液、10~15 t 酒精废糟液<sup>[5-8]</sup>。

### 1.1 CO<sub>2</sub>、木质素、预处理废液资源化方案定性分析

乙醇发酵产生的 CO<sub>2</sub> 纯度较高,一般可达到 99% 以上,所含杂质数量较少,只需对这些杂质进行简单的提纯处理,便可获得高纯度的 CO<sub>2</sub>。木质素是一种可溶性的天然高分子化合物,木质素及其改性产品具有良好的分散性和表面活性,可用于多种工业领域。预处理废液中含有半纤维素及其水解产物木糖、阿拉伯糖和蒸汽爆破预处理过程中的副产物,具有很高的利用价值。

这里,对 CO<sub>2</sub>、木质素、预处理废液资源化途径仅做定性分析。其资源化利用途径分析见表 1。

二氧化碳和环氧丙烷在催化剂的作用下发生共聚反应生成可降解塑料 PPC<sup>[9]</sup>。

在木质素中只要添加少量的碱即可成为具有一定强度的膜,它可作为一种地膜,可以解决现在聚乙烯塑料地膜的白色污染问题<sup>[7]</sup>。

蒸汽爆破过程生成的副产物会阻碍后续水解和发酵,因此要用水洗掉这些副产物,同时也洗去了大部分可溶于水的半纤维素及其水解产物木糖、阿拉伯糖,这些物质与水洗副产物混合在一起难于分离,

表 1 CO<sub>2</sub>、木质素、预处理废液资源化综合分析表

副产物利用途径	技术条件	经济效益	投资额	环境效益	利用途径选定
CO <sub>2</sub>					
可降解塑料	简单	好	一般	好	可降解塑料
液体二氧化碳或干冰	简单	较好	一般	较好	
纯碱	复杂	一般	一般	差	
轻质碳酸钙	简单	一般	较少	一般	
木质素					
燃料	简单	差	少	一般	液体地膜
液体地膜	简单	较好	较少	好	
植物生长调节剂	简单	一般	较少	一般	
饲料添加剂	简单	一般	较少	一般	
活性炭	一般	好	一般	较好	
橡胶用补强剂	复杂	好	一般	一般	
酚醛树脂	复杂	好	一般	好	
预处理废液					
木糖醇	复杂	好	高	一般	单细胞蛋白
糠醛	复杂	好	较高	一般	
低聚木糖	复杂	好	较高	一般	
单细胞蛋白(SCP)	简单	较好	一般	好	

利用它们作碳源进行单细胞蛋白(SCP)的生产是简便有效的预处理废液处理途径<sup>[7]</sup>。

### 1.2 酒精废糟液资源化方案定量分析

酒精废糟液是燃料乙醇生产中的最主要副产物,酒精废糟液的利用途径在经济和环境上对整个燃料乙醇副产物利用方案都具有决定性的影响。

下面对酒精废糟液潜在的利用途径进行定量分析比较。具体方法为:分析每一方案的物质、能量、资源输入输出情况,计算各方案的环境和经济效率指标,并综合考虑各方案的技术成熟度和市场情况,以确定炼制燃料乙醇过程副产物的适宜资源化途径。

以年产 1.5 万 t 的燃料乙醇为例,乙醇和酒精废糟液比例按 1:15 计算,大约年产生 22 万 t 酒精废糟液。通过对酒精废糟液利用途径及其技术、市场和经济状况调查,玉米秸秆酒精废糟液主要有以下几种成熟的利用途径:①分离酒精酵母制饲料酵母;②厌氧发酵制取沼气发电;③酒精废糟液全回流;④酒糟干燥后生产饲料;⑤酒精残渣用于造纸。

目前,针对酒精废糟液处理方法大多数是单一处理。由于滤液和滤渣都有很高的利用价值,为了

充分使酒精废糟液资源化,逐级利用酒精废糟液价值更高。

综合以上 5 种酒精废糟液利用途径笔者提出以下方案:A,乙醇-饲料酵母-沼气发电-饲料;B,乙醇-饲料酵母-沼气发电-造纸;C,乙醇-饲料酵母-全回流-饲料;D,乙醇-饲料酵母-全回流-造纸;E,乙醇-饲料酵母-沼气发电-部分回流-饲料;F,乙醇-饲料酵母-沼气发电-部分回流-造纸。

上述方案除了涉及造纸外均较好地实现了废物的零排放。在定量计算过程中,方案 E、F 采用 50% 回流量进行计算。

对以上各方案进行物流、能流的定量分析,并将产品的产量、产值、成本、资源消耗量、废物产生量、能源消耗量等指标进行汇总,结果见表 2。

表 2 各方案物质、能源、资金利用情况汇总

项目	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D	方案 E	方案 F
年产量/t	47690	42890	45990	41190	46840	42040
年产值/万元	12333	17913	12147	17727	12240	17820
年总成本/万元	9712	14818	9680	14786	9696	14802
年资源消耗量/t	88200	88400	88200	88400	88200	88400
年废物产生量/t	0	5000	0	5000	0	5000
年能源消耗量/t 标煤	5511	14491	5861	14841	5686	14666
投资估算/万元	8000	10000	5500	6500	7500	8000

根据表 2 计算原料有效利用率、废物产生率、吨产品能耗(标煤)、万元产值资源消耗量、万元产值废物产生量、万元产值能耗(标煤)、资金投入产出比、利税等系统效率指标,结果见表 3。

表 3 各方案物质、能源、资金效率指标计算结果

项目	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D	方案 E	方案 F
原料有效利用率	0.541	0.485	0.521	0.466	0.531	0.476
废物产生率	0	0.057	0	0.057	0	0.057
吨产品能耗/t 标煤	0.116	0.338	0.127	0.360	0.121	0.349
万元产值资源消耗量/t	7.152	4.935	7.261	4.987	7.206	4.961
万元产值废物产生量/t	0	0.280	0	0.282	0	0.281
万元产值能耗/t 标煤	0.447	0.809	0.482	0.837	0.465	0.823
资金投入产出比	1.270	1.209	1.255	1.199	1.262	1.204
年利税/万元	2621	3095	2467	2941	2544	3018

由于表 3 中的指标数量级不同。有的指标越大越好,如原料有效利用率和资金产出投入比,有的指

标则是越小越好,如吨产品能耗等。为了对不同方案的各类指标进行综合比较,进行归一化处理:

(1)对于越大越好的指标

$$I' = 1 - \frac{\max(I) - I}{\max(I) - \min(I)} = \frac{I - \min(I)}{\max(I) - \min(I)}$$

(2)对于越小越好的指标

$$I' = \frac{\max(I) - I}{\max(I) - \min(I)}$$

经过归一化处理,则同类指标中最佳值为 1,最差值为 0,其他介于[0,1]。

表 3 中前 6 个指标属于环境效率指标,后 2 个属于经济指标。经济评价除了考虑投入资金投入产出比、利税以外,需考虑投资规模。为对方案进行全面综合评价,还需考虑技术成熟度和产品市场情况。由于对各方案的投资、技术成熟度和产品市场情况难以进行定量评价,因此采用分等级的评价方法:评价共分好、较好、一般、较差、差 5 个等级,分别对应的评判分数为 1、0.75、0.5、0.25、0。综合评价结果如表 4 所示,表中括号内的数据为指标权重。

表 4 酒精废糟液各方案系统综合评价结果

指标(权重)	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D	方案 E	方案 F
	环境效率分指标归一化值					
原料有效利用率(1/6)	1	0.253	0.733	0	0.867	0.133
废物产生率(1/6)	1	0	1	0	1	0
吨产品能耗(1/6)	1	0.090	0.955	0	0.980	0.045
万元产值资源消耗(1/6)	0.047	1	0	0.978	0.024	0.989
万元产值废物产生(1/6)	1	0.007	1	0	1	0.004
万元产值能耗(1/6)	1	0.072	0.910	0	0.954	0.036
环境效率综合指标	0.841	0.237	0.766	0.163	0.804	0.201
环境效率综合指标归一化值(0.25)	1	0.109	0.890	0	0.945	0.056
经济评价分指标归一化值						
资金产出投入比(0.5)	1	0.141	0.789	0	0.887	0.070
利税(0.3)	0.245	1	0	0.755	0.123	0.877
投资(0.2)	0.25	0	1	0.75	0.50	0.25
经济综合指标	0.624	0.370	0.594	0.376	0.580	0.348
经济综合指标归一化值(0.25)	1	0.080	0.894	0.102	0.843	0
技术评价指标(0.25)	0.50	0.75	0.25	0.50	0.25	0.25
市场评价指标(0.25)	0.50	1	0.25	0.50	0.50	0.75
综合评价	0.750	0.485	0.571	0.275	0.635	0.264

根据评价结果,酒精废糟液利用方案的优劣排序为:A、E、C、B、D、F。方案A为最佳方案,即酒精废糟液先分离提取酒精酵母,再经过过滤,滤渣生产饲料,滤液发酵制沼气发电。

玉米秸秆炼制乙醇过程中还有少量的糠醛<sup>[10]</sup>、杂醇油和醛酯生成<sup>[8]</sup>,对其加以回收将会进一步增加经济效益,这里不做讨论。

综合以上分析,笔者提出如图1所示的玉米秸秆炼制燃料乙醇的多产品共生方案。

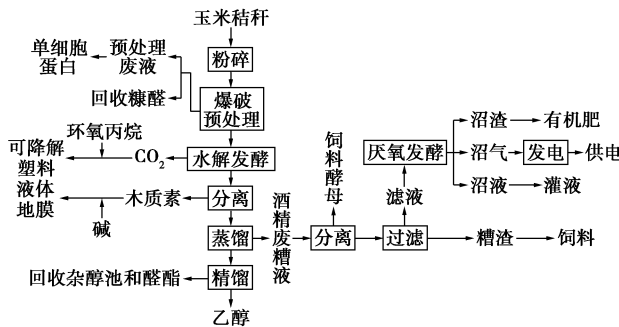


图1 玉米秸秆炼制乙醇的多产品共生方案

多产品共生方案有效地利用玉米秸秆炼制燃料乙醇过程产生的副产物资源,从资源及副产物利用的深度和广度拓展产业结构,采用高新技术,综合利用CO<sub>2</sub>、木质素、预处理废液、酒精废糟液及生产过程中的余热等潜在的资源 and 能源,延伸和深化资源加工产业链。

## 2 多产品共生模式的能量与水的集成

能量集成是基于对整个多产品共生方案能量供求关系进行分析,从全局观点出发,进行能量的有效匹配,合理利用能量,并对环境影响最小。该方案主要通过以下途径进行能量集成:①酒精废糟液发酵制沼气,利用沼气再进行发电;②发电产生的蒸汽用于蒸汽爆破预处理或乙醇蒸馏和精馏;③利用沼气发电所产热水加热进料;④蒸馏工段的能耗相当大,约占乙醇生产的60%,做好蒸馏工段的余热回收再利用对整个乙醇生产总能耗至关重要。可利用精馏塔塔顶的余热驱动吸收式制冷机对乙醇发酵液进行冷却<sup>[11]</sup>,蒸馏阶段高温馏出液用于加热进料<sup>[12]</sup>;⑤乙醇浓度是决定蒸汽消耗量的关键因素,采用无机膜工艺将酶解产生的糖质量分数由6%提高到20%~24%,可使发酵所产生的乙醇质量分数提高到10%(传统工艺仅为5%),从而使蒸汽消耗量大大降低<sup>[5]</sup>。多产品共生模式的能量集成见图2。

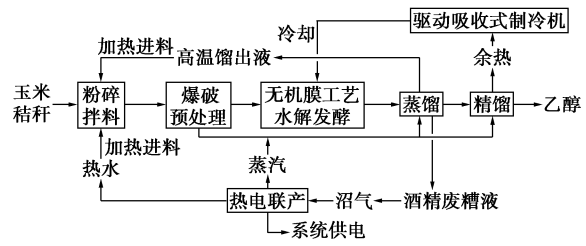


图2 多产品共生模式的能量集成

燃料乙醇发酵生产过程耗水量很大,对秸秆燃料乙醇行业的水集成思路是:①在各个用水环节注意节约用水;②回用冷却水,如冷却水用于清洗秸秆;③收集清洗秸秆水和预处理废液生产单细胞蛋白过程的废水,经处理后回用;④沼气发电的余热(热水)用作拌料;⑤沼气发酵后的沼液用于农业灌溉;⑥蒸馏过程排放的高温馏出液用于加热进料。多产品共生模式的水集成见图3。

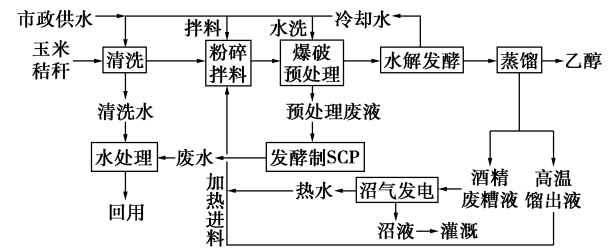


图3 多产品共生模式的水集成

## 3 多产品共生模式的生态环境风险防范

纤维素类生物质炼制燃料乙醇是利于环境保护的,但其加工转化是典型的工业过程,生产过程产生的酒精废糟液、预处理废液、二氧化碳、木质素等如处理不当会对环境造成较大的破坏。

酒精废糟液中含有大量的有机物,化学耗氧量(COD)质量浓度高达50 000 mg/L左右,属高浓度有机废液,它们进入水体后会大量引起微生物繁殖,使水体发黑、发臭。利用酒精废糟液发酵制沼气发电,产生的沼液可直接用于灌溉,沼渣用作有机肥调节土壤。

发酵阶段产生了大量的CO<sub>2</sub>,可以利用CO<sub>2</sub>生产可降解塑料,减少温室气体的排放,并且CO<sub>2</sub>降解塑料属完全生物降解类,在自然界中可完全降解。

预处理废液量是相当大的,其有机物含量也较高。预处理废液作碳源进行单细胞蛋白(SCP)的生产,生产废水再经过处理回用于生产,避免了预处理废水对环境的破坏。

木质素属于天然有机高分子物质,大量堆积不

仅占用土地,也会由于腐烂造成污染。木质素作原料生产地膜,还可解决当前聚乙烯塑料地膜的白色污染问题。

纤维素类物质炼制燃料乙醇在发酵阶段需要大量的冷却水,若直接排放这些水体,将会对自然水体造成热污染。该方案通过能量和水的集成回收利用余热资源,避免了热污染。

通过采取以上措施,纤维素类物质玉米秸秆炼制燃料乙醇过程基本实现了废物的零排放,避免了传统燃料乙醇生产过程对生态环境的破坏。

#### 4 结论

本文以木质纤维素玉米秸秆为研究对象,对玉米秸秆炼制燃料乙醇副产物的资源化利用途径开展研究。对燃料乙醇生产过程中的副产物预处理废液、CO<sub>2</sub>、木质素资源化途径进行定性分析,对主要副产物酒精废糟液资源化途径从经济、技术、环境、市场等因素进行定量分析。在生态工业的指导思想上,通过各种资源的横向耦合共生和产业链的纵向延伸发展以及副产物的循环利用,提出了一种纤维素类物质炼制燃料乙醇的一种多产品共生模式。多产品共生模式体现了工业发展与环境、社会和谐的思想,为纤维素类物质炼制燃料乙醇产业指出了一条可行的道路。

#### 参考文献

[1] Carlo N Hamelinck, Geertje van Hooijdonk, Andre PC Faaij. Ethanol

from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short, middle and long term[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28: 384 - 410.

[2] 武秀琴,马灿玲.玉米秸秆发酵生产燃料酒精研究现状及前景[J].现代农业科技,2008,13:240 - 241.

[3] Hui Li, Nag-Jong Kim, Min Jiang, et al. Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid-acetone for bioethanol production[J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 3245 - 3251.

[4] Jacobus P H Van Wyk. Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development[J]. TREND in Biotechnology, 2001, 5(19): 172 - 177.

[5] 张学峰,兰玉成.对植物秸秆酒精生产工艺的介绍[J].酿酒,2002,29(4):37 - 38.

[6] 方亚叶,石贵阳.酒精废糟液的综合处理[J].酿酒,2003,30(1):74 - 77.

[7] 刘荣厚,梅晓岩,颜涌捷.燃料乙醇的制取工艺与实例[M].北京:化学工业出版社,2007:217 - 257.

[8] 马晓健,李洪亮,刘利平.燃料乙醇生产与应用技术[M].北京:化学工业出版社,2007:40 - 166.

[9] 钱伯章,朱建芳.二氧化碳合成可降解塑料的现状与进展[J].橡塑资源利用,2008,2:34 - 37.

[10] 张强,陆军,侯霖,等.玉米秸秆制酒精[J].酿酒科技,2004(4):57 - 58.

[11] 郭素荣.生态工业园建设的物质和能量集成[D].上海:同济大学,2006.

[12] 周海峰,吕锡武,王新刚,等.酒精行业循环经济模式研究[J].安全与环境工程,2007,3(14):1 - 5. ■

### 汉高中国推出粘合剂与密封剂产品新网站

近日,汉高中国宣布向广大中国用户推出乐泰®(Loctite)粘合剂与密封剂产品新网站(<http://zh.iloctite.com>)。越来越多的国内客户选择使用乐泰®粘合剂与密封剂产品,用于螺纹锁固、螺纹密封、固持、及平面密封,网站旨在为客户建立一个全新通道,以便客户获得培训、参与活动、互相交流。此网站内容以多种语言呈现,除了有简体中文,还提供了英语、韩语、日语、繁体中文、泰语等。

iLoctite 社区博客是网站上非常独特的一个板块,用户可通过该论坛针对粘合剂应用问题进行咨询,亦可发表评论描述成功应用案例。网站上还有其他资源,包括专家培训、停工预防措施、成功案例、产品选择器、常见问题解答等。

“这一全新网站以 6 种语言呈现,囊括厌氧型粘合剂专门知识,是我们与全亚太客户加强伙伴关系的重要一步。网站的建立表明我们对亚太客户的坚定承诺将持续不断,也意味着我们在工程粘合剂市场领导地位的加强,”汉高乐

泰®与一般工业亚太区业务总经理 Michael Olosky 表示。

自 1953 年乐泰®发明厌氧型粘合剂以来,乐泰®品牌一直代表着革新技术、可靠性能、成本节约。今天,乐泰®已拥有 5 000 多种独特产品,成为世界领先的工程粘合剂与密封剂品牌。乐泰®的经销网络触及全球 125 个国家,为各国客户提供创新技术的粘合剂产品和专门的化学解决方案,客户来自各个行业,如家用电子业、汽车业、医疗业、航空航天业、制造业、建筑机械业等。

乐泰®坚持与各个行业的客户建立坚实的伙伴关系,为客户提供种类繁多的现场研讨交流会、合作设计项目、及以降低成本为目的的工厂调研活动。汉高亚太区市场总监 Ken Martindale 说:“我们秉着以客户为本的思想进行网站设计,实现乐泰®客户与我们密切合作的愿望,为客户提供产品知识和创新理念,帮助客户降低成本、提高最终产品和设备的可靠性。总而言之,乐泰®可以帮助客户取得行业前沿地位。”(王冠若)