

生物活性物质提取生产中固形剩余物的生态化学利用

杨磊, 刘婷婷, 王化, 夏禄华, 祖元刚

(东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 论述了目前我国生物活性物质提取产业发展所面临的“瓶颈”之一——生物活性物质提取的固形剩余物生态化利用问题。重点介绍了生物活性物质提取固形剩余物热化学转化利用的现状与发展趋势, 提出了通过生物质固化成型与热化学转化技术处理固形剩余物, 将生物活性物质提取生产中固形剩余物转化为生物质炭、生物质焦油、生物质醋液和生物质燃气等具有市场价值的产品, 在利用过程中不产生二次污染, 实现清洁生产, 并论证了这一生态化利用技术的经济价值以及现实意义。

关键词: 生物质; 固形剩余物; 生态化利用; 热化学转化

中图分类号: TQ9

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2009)01-0010-06

Eco-utilization of residues in extraction of active substances from biomass

YANG Lei, LIU Ting-ting, WANG Hua, XIA Lu-hua, ZU Yuan-gang

(Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: As one of the bottlenecks faced by the industry of active substances extracted from biomass in the process of the development in China, the problems of eco-utilization of residue production are discussed in this paper. It's focused on the present situation and development trend of thermo-chemical conversion of residue production in active substances extraction. The technology of biomass briquetting and thermo-chemical directional conversion for the treatment of residue production in active substances extraction is proposed, by which the residue production is transformed into the product such as bio-char, bio-oil, biomass vinegar, biomass gas and so on. This technology carries out cleaner production in use, not emitting secondary pollution, and the economic value and practical significance of this ecological method is also demonstrated as well.

Key words: biomass; residue production; eco-utilization; thermo-chemical conversion

近年来,以生物质为主要原料提取活性物质的植物提取业作为我国具有悠久历史的特色产业,已经成为我国发展最快的行业之一。据我国海关统计,2005年我国植物提取物出口额已达到2.93亿美元,同比增长31.37%;2006年累计出口额4.77亿美元,同比增长46.14%;2007年植物提取物出口额达到4.8亿美元,创历史新高^[1-3]。与此同时,植物提取物生产厂家的数量也随之剧增,生产中产生大量的固形剩余物,给环境带来严重的污染,同时也造成生物质资源的严重浪费,如何使生产中固形剩余物得到生态化利用是目前植物提取行业急需解决的问题。

以生物质为原料生产生物产品的生物产业,其工业生产过程的每个环节都与其所处的生态环境发

生密切关联的相互作用。生产过程中所产生的“三废”对环境的污染,将会使以生物质为原料生产生物产品的生物产业的负面作用对人类的生产、生活和健康产生严重的影响。以生物质为原料生产生物产品的生物产业无论在资源采收、人工培植和深度加工等各个环节,都要求人与自然的和谐相处,为子孙后代留下更大的生存和发展空间。因此,在植物活性物质提取和生物质的化学利用的工业化进程中,必须遵循生态学的原理,坚持节约资源、环境友好的生态文明建设主线,切实实行生物质的生态化学利用。

1 生物质的内涵

生物质(Biomass)是指通过光合作用而形成的

收稿日期:2008-10-27

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD18B04)和国家林业局重点科学技术研究项目(2006-58)资助

作者简介:杨磊(1964-),男,博士,副教授,从事天然产物分离和生态化工工艺研究工作;祖元刚(1954-),博士,教授,博士生导师,主要从事植物资源生态化工研究,通讯联系人,zygorl@126.com。

各种有机体,包括所有的动植物和微生物^[4]。它直接或间接地来源于绿色植物的光合作用,具体地讲,生物质是指生物有机体在特定时空中通过自身的生物代谢作用所积累及派生的全部生物分子化合物的总称。广义的生物质包括所有植物、动物和微生物等自身拥有及派生的全部生物物质,狭义的生物质仅指植物在特定时空中通过自身的初生代谢和次生代谢作用所积累的生物高分子和生物小分子等全部生物分子化合物。一般说来,植物在初级代谢

过程中所积累的纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、核酸等生物高分子属于丰量生物质,这些丰量生物质可作为原料通过化学利用途径制备出生物基物质;同样,植物在次生代谢过程中所积累的萜类、酚类、生物碱、苯丙素、甾类、脂类等生物小分子属于痕量生物质,这些痕量生物质也可作为原料通过化学利用途径制备出对自身或其他生物有机体具有靶点功效的生物活性物质。因此,无论是生物基物质,还是生物活性物质,均是生物物质的重要组成部分(见图1)。

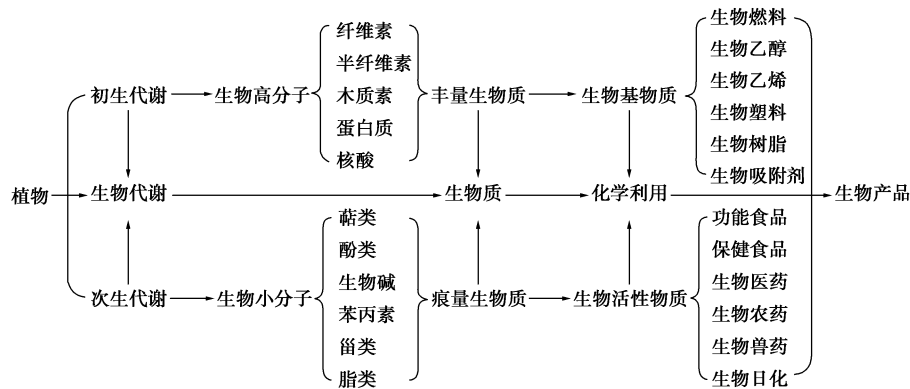


图1 生物质组成及化学利用途径理论模式

2 我国生物质利用的产业现状

2.1 我国生物质资源

我国拥有种类繁多的植物资源,其中承载着十分丰富的生物活性物质和生物基物质。据统计,我国仅高等植物就有3万多种,仅次于巴西和马来西亚,居世界第3位,这些植物中富含的纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质和核酸等生物基物质以及萜类、酚类、含氮化合物等生物活性物质,是我国发展生物产业的极其宝贵的战略性生物资源,因而具备优先快速发展以生物质为原料的生物产业的物质基础。此外,我国人口众多,是以生物基物质和生物活性物质为原料的生物产品的消费大国。从生物活性物质产品的消费情况看,目前我国约有5亿人食用功能食品和保健食品,约有1.3亿人服用生物医药制品,是世界上最大的生物活性物质产品的消费市场。为此,我国政府高度重视生物产业的发展,国家发展和改革委员会编制了《生物产业发展“十一五”规划》提出,到2020年,我国生物产业的增加值要突破20000亿元人民币,约占我国GDP比重的4%以上,成为我国国民经济的主导产业之一。由此可见,我国欲要发展以生物质为原料通过化学利用的途径来生产生物基物质产品和生物活性物质产品的生物

产业就必须要走技术密集型、资金密集型和劳动密集型为产业特征的工业生产道路。

2.2 我国生物质利用的产业现状及发展趋势

2.2.1 我国生物质利用的技术瓶颈

由于历史的原因,特别是科技水平的限制,我国以生物质和生物活性物质为原料生物产品的生物产业尚存在一些制约产业发展的技术瓶颈问题,特别是在植物新品种的筛选、植物资源的培育、生物活性物质的分离、生物基物质的转化和炼制、生物产品的制备、相关工业装备的制造等方面缺乏具有自主知识产权的核心技术和以节约资源和环境友好为生态特征的共性关键技术。主要表现在:一是野生植物资源的采收强度过大,造成野生植物资源的严重濒危;二是对野生植物含有的生物基物质和生物活性物质的筛选分析工作薄弱,致使生物基物质和生物活性物质的利用度不够,造成资源浪费;三是只重视野生植物资源的原料生产,不重视生物基物质和生物活性物质的分离、转化和炼制,因而使生物物质的利用深度不够、附加值不高;四是对野生植物资源进行人工培植时,不重视生物基物质和生物活性物质的增量,同时大量使用化学农药和污水灌溉,致使植物体内的生物基物质和生物活性物质含量不高,农残和重金属含量严重超标;五是对植物体内的生物基

物质和生物活性物质进行分离、转化和炼制时多采用传统工艺,粉尘大、传质慢,废水、废气和废渣排放量大,环境污染严重;六是生物基物质和生物活性物质的终高端产品类型少、档次低,功能检测能力弱,因而造成经济回报率低下;七是生物基物质和生物活性物质开发利用的专用装备少,性能差,因而不能开展规模化、高效率的产业化生产等。在核心技术和共性关键技术方面,我国作为生物质资源大国,除存在上述 7 个方面的共性问题外,还在以生物基物质和生物活性物质为原料生产生物产品的生物产业发展方面存在一些突出的技术瓶颈问题,主要表现在:一是虽然蕴藏着十分丰富的富含各类生物基物质和生物活性物质的植物资源,但长期以来仅以过度利用的野生植物资源的采收业和经营粗放的粮食作物、经济植物的种植业为主,经营方式以原料生产或粗加工生产为主,致使野生植物资源遭到破坏、生产效率不高、经营粗放、产品的附加值低;二是在粮食作物和经济植物的人工种植方面以及生物基物质和生物活性物质的分离、转化和炼制方面,缺乏立体种植和高效利用,土地利用率低、目的生物基物质和目的生物活性物质的得率低、原料的综合利用率低,致使企业的经济效益不高;三是生物基物质和生物活性物质的高端产品在生物产业中的产品结构比例失调,自主创新的技术独占性差,产业的发展后劲严重不足。

2.2.2 针对我国生物质利用的技术瓶颈所采取的对策

按照“十七大”报告中提出的关于“建设生态文明,基本形成节约能源资源和保护生态环境的产业结构、增长方式、消费模式”的精神来推进生物质化学利用的工业化进程。我们不难看出,以生物质为原料生产生物产品的生物产业,其工业生产过程的每个环节都与其所处的生态环境发生密切关联的相互作用。植物的生长发育不仅要依赖所处的生态环境,而且还要有一定的环境容量,诸如过量采收植物资源、生态环境中农药和重金属残留在植物体内的富集以及加工生产过程中所产生的“三废”对环境的污染,都会使以生物质为原料生产生物产品的生物产业的负面作用对人类的生产、生活和健康产生严重的影响。以生物质为原料生产生物产品的生物产业无论在资源采收、人工培植和深度加工等各个环节,都要求人与自然的和谐相处,为子孙后代留下更大的生存和发展空间。因此,在推进以生物质为原

料,通过化学利用途径生产生物产品的生物产业的工业化进程中,必须遵循生态学的原理,在生物质的化学利用中坚持节约资源、环境友好的生态文明建设主线,切实实行生物质的生态化学利用。

2.3 生物质的生态化学利用

生物质生态化学利用,是生态学与化学相互交叉,在生物质工业利用领域形成的一个新的产业发展方向。具体地说,生物质生态化学利用就是建立起以生态工业的原理和技术为核心内容的生态产业模式,即模拟生态系统的功能,建立起相当于生态系统的“生产者、消费者、还原者”的工业生态链,使其工业结构生态化,进一步把以生物质为原料生产生物产品的生物产业工业结构规划成“资源生产”、“加工生产”、“还原生产”三大工业部分构成的工业生态链。其中,资源生产部门相当于生态系统的初级生产者,主要承担不可更新资源、可更新资源的生产和永续资源的开发利用,并以可更新的永续资源逐渐取代不可更新资源为目标,为工业生产提供初级原料和能源;加工生产部门相当于生态系统的消费者,以生产过程无浪费、无污染为目标,将资源生产部门提供的初级资源加工转换成满足人类生产生活需要的工业品;还原生产部门将各副产品再进行资源化或无害化处理,或转化为新的工业品,实现生物质生态化学利用。

实行生物质生态化学利用,必须遵循“再减量(Reduce)、再利用(Reuse)、再循环(Recycle)、再制造(Remmanufacture)”(即 4R)的发展生态工业所必须遵循的原则^[5]。

“再减量”针对是输入端,旨在减少进入生产和消费过程中物质和能源流量,它的实质是要求在生产或消费的源头上考虑节约资源、提高利用率、防止废物产生,而不是把眼光放在产生废物后的治理上;“再利用”要求以尽可能多的方式重复使用物质,延长产品和服务的时间强度,防止过早成为垃圾;“再循环”关键是输出端,使一次使用后产生的废物作为下一次使用的原料,以减少最终处理量,能把剩余物再次变成资源;“再制造”要求充分挖掘废旧产品中蕴涵的原材料、能源、劳动付出等附加值,对其进行彻底资源化利用,减少材料和能源消耗,增加附加值。由此可见,遵循“再减量、再利用、再循环、再制造”(即 4R)的生态工业原则来实施生物质生态化学利用,就必须在其生物基物质和生物活性物质的生态化学利用过程中采用生态化多级利用工艺(见图 2)。

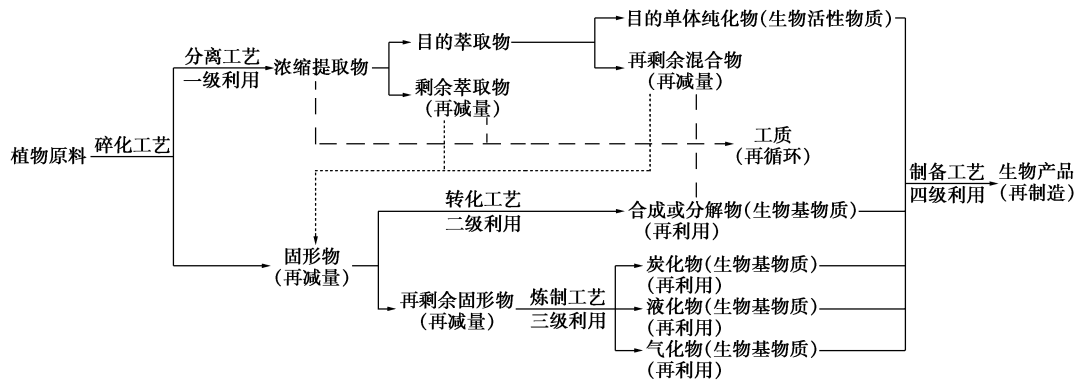


图2 基于“4R”原则的生物质生态化学多级利用理论模式

3 我国生物质提取活性物质生产中固形剩余物的利用现状

生物质提取活性物质生产中固形剩余物是指在生产过程中植物原料经溶剂提取活性物质后剩下的生物基物质以及在溶剂萃取、浓缩过程中产生的无用的固态或半固态的浸膏,这些固形剩余物主要成分为纤维素、半纤维素、木质素和一些低分子质量的有机化合物。生物活性物质作为目的有效物质一般在植物体内含量都不高,例如长春碱在长春花中的含量为十万分之四;喜树碱在喜树中的含量为万分之一,为了得到一定数量的生物活性物质,往往需要加工大量的植物原料,同时也就造成固形剩余物数量巨大。对于生物质提取活性物质的生产企业来说,生产中的固形剩余物属于工业“三废”中的废渣,如果处理不当,会对生产企业造成严重的经济损失,同时尤为重要是对生态环境将造成污染和对人类健康造成威胁。能够将剩余物生态化利用,为生物质提取活性物质的生产企业带来良好的经济效益,同时对环境不造成危害的资源化利用技术是目前生物质提取活性物质的生产企业的—个重要的发展课题。

剩余物的处理一直都是生物质提取活性物质生产企业的棘手问题,早期处理的形式主要包括填埋、焚烧等。填埋处理只是对剩余物做了无害化处理,需要占用大量的土地,因此,目前该法主要用于对环境和人体健康有严重影响的固体废物,如易溶难分解、易爆、放射性废物的处理。焚烧处理虽然解决了剩余物的大量占地问题,但没有考虑到生态化利用问题,对于剩余物燃烧过程中产生的热量是一种能源的浪费。目前这2种方法仅属初级处理方式,并没有达到剩余物生态化利用升值或者是根本上解决剩余物处理问题。

在全球提倡可持续发展战略的大环境下,发展资源化利用,变废为宝,提高产品附加价值已经成为剩余物再生利用发展的新思路。

4 生物质提取活性物质生产中固形剩余物的热化学转化利用

4.1 生物质热化学转化技术的发展现状

生物质热化学转化技术是实现生物基物质高值转化的一种技术,是一种有着良好发展前途的生态技术^[6-9]。生物质热解是在完全无氧或有限供氧条件下进行的生物质降解反应,利用热能切断生物基物质大分子的化学键,使之转变为低分子物质的过程,主要产物有生物质炭、生物质焦油、生物质醋液和生物质燃气^[10-11]。主要产品生物质炭可以作为木炭的替代品用于民用和工业金属冶炼等方面,还可以用于铸造脱模、农作物土壤改良剂,制成活性炭可用于处理污水和吸附剂等,经深加工可制成橡胶用炭黑。还可做燃料用于高档食品烧烤;生物质焦油是橡胶行业不可缺少抗聚剂的唯一原料,生物质焦油再加工可以得到柴油、汽油等产品,这种利用模式可以降低对石油的依赖;生物质醋液是一种对环境有着良好调节功能的产品,具有空气杀菌、消毒、除臭等功效,可以用来调节植物生长,作为植物叶面肥料和绿色驱虫剂;生物质燃气是一种洁净的气体燃料,具有热值高、含硫量低、燃烧后不产生有害气体等特点,同时生物质燃气主要含有CO和H₂,可以作为合成甲醇、乙醇等液体化学品的优良原料。

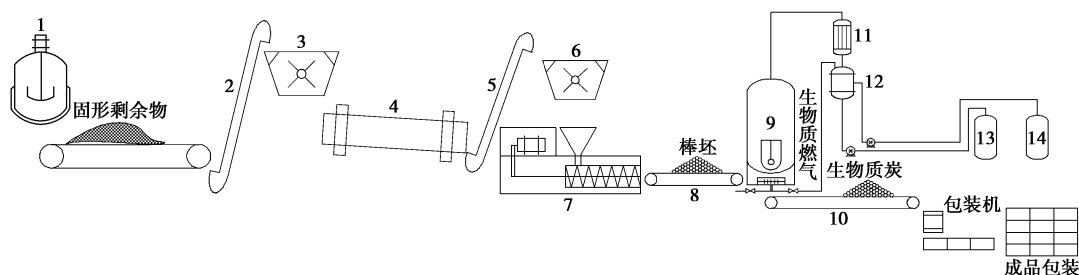
中国是一个木材极度匮乏的国家,现阶段对木材的使用有着严格的法律法规,林产化工行业中,以木材热解生产木炭、木焦油、木醋液、木煤气也受到严格的控制。而生物质提取活性物质的固形剩余物热化学转化利用这一生态化工艺,不以木材为原料,而是在剩余物资源化利用的基础上,生产出生物质

炭、生物质焦油、生物质醋液和生物质燃气,实现了创造出更大的经济价值的目的,发展前景可观^[12-16]。

4.2 生物活性物质提取生产中固形剩余物热解生态化利用的工艺流程

生物质提取活性物质生产中固形剩余物通过碎化后经过溶剂萃取剩余的固形剩余物在回转炉等干燥设备内进行干燥,降低其含有的水分,含水率过高将会造成固化成型工艺不能正常进行,当干燥后水分含量达到固化成型工艺的要求后,就可以送入固化成型工艺阶段,在固化成型工艺阶段,植物残渣装入生物质固化成型机的料斗,启动固化成型机的加

热系统,当固化成型系统温度达到设定温度时,启动螺旋推进器进行固化成型操作,从出料口得到生物质固化成型棒,将固化成型棒装入无氧热解釜内,加热热解釜进行无氧热解,热解产生的气态产物从热解釜顶部进入冷凝、冷却系统,可凝成分即生物质馏出液被冷凝冷却后流入储罐,通过低温、快速沉降分离出生物质醋液和生物质焦油;不凝成分生物质燃气经过冷却、洗涤和静电除焦后通过风机送入生物质燃气储罐;热解操作结束后热解固体产物即生物质炭在无氧热解釜内降温到室温后取出,如图 3 所示。



1—提取罐;2、5—提升机;3—湿料储槽;4—回转炉干燥机;6—干料储槽;7—制棒机;8—棒坯输送机;9—无氧热解炉;
10—生物质炭输送机;11—冷凝器;12—冷却器;13—生物质焦油储罐;14—生物质醋液储罐

图 3 生物质提取活性物质的固形剩余物热化学转化利用示意图

4.3 固化成型技术与热解技术的原理及应用

固化成型技术将剩余物这种粒度小、堆密度低、能量密度低的生物质原料转化为高能量密度的生物质棒坯,成型后的燃料主要有如下优点:①棒坯密度大,使原来的松散物料“致密无间”,从而限制了挥发物的逸出速度,热解产生的挥发物质通过冷凝分离得到生物质炭和焦油 2 种能源产品,能量得以积聚,同时还可获得作为植物生长调节物质的醋液等副产品;②因成型棒坯质地密实,挥发物逸出后剩余的炭结构也紧密,运动气流不能将其解体,可充分利用。在生物质炭燃烧过程中可清楚地观察到蓝色火焰包裹着明亮的炭块,炉温大大提高,燃烧时间明显延长。

生物质提取活性物质生产中固形剩余物通过高温挤压成型原理在于^[17]:利用其中含有的木质素属非晶体的特性,具体是指木质素由于是天然高分子化合物,没有熔点但有软化点,当温度为 70~110℃ 时粘合力开始增加,木质素在适当温度下(200~300℃)会软化、液化,适当的水分作用下软化点降低和粘合力增大。此时加以一定的压力使其与纤维素紧密粘接并与相邻颗粒互相胶接,冷却后即可固化成型^[9,16],因此采用热压法成型可不用任何添加剂、

粘接剂,大大降低了加工成本,利用木质素的高温软化、粘结的特性,在特制的高温螺旋推进挤压成型设备中,将粉末状的剩余物挤压成型制棒坯,得到中空柱状的生物质成型棒坯,而且利用木质素软化、液化的特点,适当提高热压成型时的温度有利于减小挤压动力。这种生物质成型棒坯一般外径为 8~12 cm,内径为 3~6 cm,生物质成型棒坯的长度可以根据使用条件随意调节,密度为 1 000~1 300 kg/m³。

利用无氧热解设备对生物质成型棒坯进行快速热解,得到热解产物生物质炭、生物质焦油、醋液及燃气。无氧热解设备主要由两部分构成,即热解装置和产物回收装置。热解装置包括热解炉和热解釜,将生物质成型棒坯装入热解釜中,通过热解炉对热解釜进行加热,达到热解温度后,热解釜中的生物质发生快速热解反应,生成大量气态热解产物并释放热能,气态热解产物进入产物回收装置。产物回收装置包括多级冷凝冷却系统、馏出液储罐、洗涤罐和气体储罐等部分。气态热解产物经冷凝冷却后得到液体馏出物,再经低温沉析后得到生物质焦油和生物质醋液,不凝性气体经洗涤或静电除焦后得生物质燃气。热解反应结束后,热解釜内得到生物质炭,待热解釜温度降至常温后出料。

近年来,笔者将固化成型技术与热解技术运用到多种生物质提取活性物质生产的固形植物源剩余物的处理中,取得了满意的效果,将剩余物全部转化为生物质炭、生物焦油等能源产品和生物质醋液植物生长调节产品,并且无二次污染产生,实现了植物资源的生态化利用,其中部分实验结果如图4。笔者及笔者所在实验室近年来利用该技术处理提取茄尼醇、喜树碱、长春碱、原花青素后的烟草、喜树果实和叶片、长春花、落叶松和橡碗剩余物作为配套技术多次获得省部级奖励,受到专家的认可。

随着生物质提取活性物质产业的蓬勃发展,随着绿色经济理念的深入人心,如何能实现对剩余物的生态化利用也将成为生物质提取活性物质产业的新的研究点,并将受到越来越多的关注。剩余物生态化利用将呈现多样化发展,针对不同剩余物生态化利用方案也将不同,而研究的根本落脚点仍要遵循以下几个方面:解决剩余物污染问题;解决剩余物处理问题并保证不产生二次污染;实现剩余物的生态化利用,创造更大的经济效益;实现剩余物批量处理,便于技术和设备推广。

5 结语

利用热化学转化技术对生物质提取活性物质的固形剩余物进行生态化利用,有着处理能力大、处理速度快、产品附加值高等优势,对生物质提取活性物质产业走可持续发展、寻求循环经济模式有着重要的作用。围绕我国在发展创新型生物产业方面和生态文明建设方面的重大战略需求,坚持以目的生物基物质和目的生物活性物质的含量、增量、纯度、得率、利用度为其工艺技术主线,建立生物质生态化学利用工程理论与技术创新体系,强化生态观念,将节约资源和环境友好落实到了生物质生态化学利用工程的各个环节;必须发展工程科技,综合技术方向,有机地将生物质生态化学利用工程的各个环节紧密连接成工业生态链,形成一体化的产业发展模式,有效促进生产资料和生产关系的高效结合,保证实质性的经济附加值不断增值的同时,放大工程的经济、生态和社会效应;必须重视原始自主创新,加强自主知识产权保护,对整个生物质生态化学利用的清洁生产过程实施全程质量监控,力争通过生物质生态化学利用技术上的先进性和独立自主的创新性来参与国外的激烈竞争,为我国生物质生态化学利用工程的发展提供强大的技术支撑。

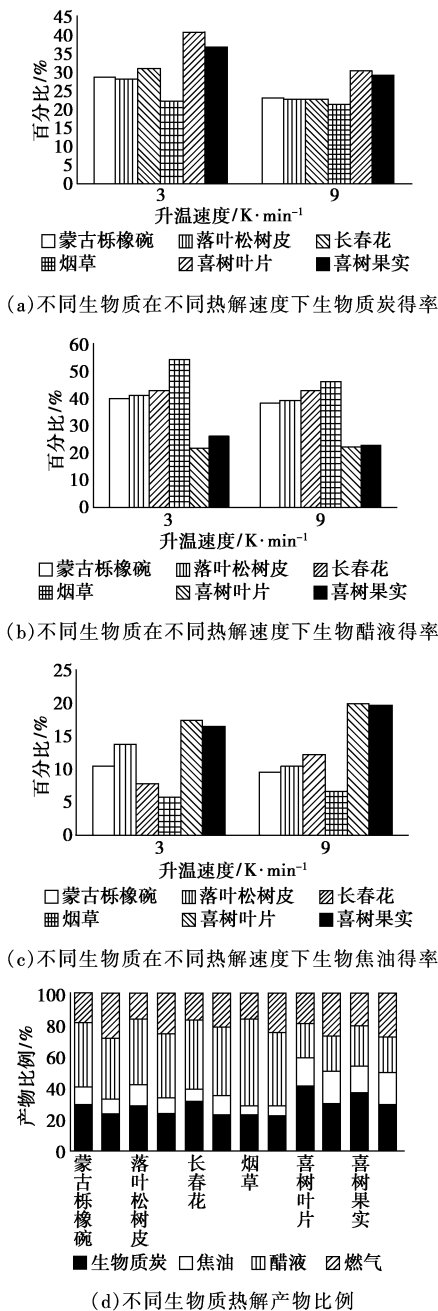


图4 利用热化学转化技术对部分生物质提取活性物质的固形剩余物热化学转化结果

参考文献

- [1] 祖元刚, 罗猛, 牟瑞松. 植物生态提取业的现状与发展趋势[J]. 现代化工, 2007, 27(7): 1-4.
- [2] 张中朋, 刘张林. 我国植物提取物出口快速增长[N]. 中国医药报, 2007-06-26(3).
- [3] 张中朋, 刘张林. 植物提取物出口创新高: 2007年上半年提取物出口形势分析及展望[N]. 中国中医药报, 2007-08-09(7).
- [4] 王久臣, 戴林, 田宜水, 等. 中国生物质能产业发展现状及趋势分析[J]. 农业工程学报, 2007(9): 276-282.
- [5] 徐匡迪. 我国中长期科技发展的五项重点任务[J]. 当代经济, 2007(12): 1.

谷物生产乙醇的效率更高。纤维素乙醇排放的温室气体二氧化碳比谷物原料乙醇少得多。纤维素乙醇排放二氧化碳比一般的汽油要少 80%，而谷物基乙醇仅少 20%。

2 秸秆乙醇生产技术

由于秸秆纤维素类物质的组成成分复杂、稳定，使得其生物降解难以迅速进行。在秸秆类纤维素的微小构成单位周围被半纤维素及木质素层的鞘所包围。木质素虽然对纤维素分解物质(如酶等)反应没有阻碍作用，但它阻止纤维素分解物对纤维素的作用。因此，人们不得不借助化学的、物理的方法进行预处理，使纤维素与木质素、半纤维素等分离；半纤维素被水解成木糖、阿拉伯糖等单糖。经预处理后，有的纤维素的酶法降解速率甚至可以与淀粉水解速率相比。

2.1 秸秆原料预处理技术

常用的秸秆原料预处理方法有稀酸预处理法、碱预处理法等方法。稀酸预处理法可破坏纤维素的结晶结构，使原料结构疏松，从而有利于酶水解。按照美国国家可再生能源实验室(National Renewable Energy Laboratory)的稀硫酸工艺，秸秆经研磨后加入预处理反应器，在 190℃ 和质量分数为 1.1% 的硫酸中，约有 90% 的半纤维素转化为木糖。虽然经过稀酸处理后可以显著提高纤维素的水解速率，但容易产生抑制乙醇发酵的糠醛、乙酸等有害物质。碱处理法是利用木质素能够溶解于碱性溶液的特点，用稀氢氧化钠或氨溶液处理生物质原料，破坏其中木质素的结构，从而便于酶水解的进行。稀 NaOH 处理引起木质纤维原料润胀，导致内部表面积增加，聚

合度降低，结晶度下降，木质素和碳水化合物之间化学键断裂，木质素结构受到破坏。

也有通过剧烈体积变化和较高温度来破坏纤维素木质素致密结构、部分降解半纤维素的工艺，如蒸汽喷爆、氨气处理等，这些工艺设备大多较复杂，成本也较高。目前，秸秆无污染汽爆方法中，秸秆预处理费用占到了燃料乙醇生产成本的 15%。

2.2 秸秆纤维素水解技术

预处理后的纤维素需要进一步水解成单糖，才能被微生物利用发酵生产乙醇，目前主要采用酸水解工艺和酶水解工艺。酸水解工艺是利用无机酸进行催化，使纤维素转化为单糖，温度一般在 100 ~ 300℃，时间较短，催化剂的成本较低。但酸水解纤维素过程中，水解得到的单糖会进一步发生副反应，得到副产物，其主要成分为有机酸、酚类和醛类化合物，这些副产物往往对微生物发酵过程是有害的，会降低发酵效率。酸水解工艺还会产生大量的含酸废水，增加了环保治理难度。酶水解工艺是利用纤维素酶将纤维素水解成单糖，酶水解工艺的优点在于：可在常温下反应，水解副产物少，糖化得率高，不产生有害发酵物质，并且可以和发酵过程耦合。但是现有技术生产的纤维素酶酶活低，所以酶的使用成本很高，阻碍了纤维素乙醇的商业化。

美国国家可再生能源实验室在经过稀酸预处理过的含半纤维素的秸秆水解产物中加入纤维素酶，稀释后约有 20% 的固体，然后在 65℃ 的糖化反应器中停留 36 h，约 90% 的纤维素转化为葡萄糖。

目前，美国杰能科国际有限公司(Genencor International, Inc.)声称已经将纤维素酶的生产成本降低到原先的 1/30，达到 5.284 ~ 7.926 美分/L。丹麦诺

(上接第 15 页)

- [6] Ayhan Demirbas. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals[J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(7): 1357 - 1378.
- [7] Bridgwater A V, Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. *Organic Geochemistry*, 1999(30): 1479 - 1493.
- [8] Atul Sharma, Rao T R. Kinetics of pyrolysis of rice husk[J]. *Biore-source Technology*, 1999, 67: 53 - 59.
- [9] Alman S, Stubington J F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1992, 5(2): 115 - 120.
- [10] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1 - 10, 77 - 93.
- [11] 祖元刚, 等. 一种利用中药或植物药提取固体废弃物制造机制炭的方法: 中国, 1803981A[P]. 2006 - 07 - 19.
- [12] 李建政, 汪群慧. 废物资源化与生物能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 4 - 12.
- [13] 吴剑之, 马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 3 - 4.
- [14] Ken-ichi Kuroda, Kokki Sakai. Analysis of lignin by pyrolysis-gas chromatography: II. Effect of borosilicate glass fibers on pyrolysis product composition[J]. *Makuzai Gakkaishi*, 1993, 39(5): 584 - 589.
- [15] Hasan Ferdi Gerçel. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002(23): 307 - 314.
- [16] Fanda Ates, Ayse E putun. Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005(46): 421 - 432.
- [17] 何光设, 蒋恩臣. 生物质成型材料干馏裂解工艺试验[J]. *农业工程学报*, 2006(S1): 129 - 131. ■