

技术进展

作物秸秆能源转化技术研究进展

张荣成, 李秀金

(北京化工大学环境工程系, 北京 100029)

摘要:利用作物秸秆生产可再生能源是解决秸秆环境污染和开辟新的能量资源的重要途径之一。作物秸秆能源转化技术主要有热解/气化、厌氧消化、液化、乙醇化、直接燃烧和固化等。简要介绍了我国作物秸秆的资源量及利用现状,着重对国内外作物秸秆能源转化技术的发展、研究现状及工业化应用情况进行了详细介绍。通过对各技术特点和存在问题的分析,探讨了未来发展趋势。建议加强作物秸秆液化与乙醇化技术的系统性研究以及工艺过程的开发。

关键词:作物秸秆;能源转化;热解/气化;厌氧消化;液化;乙醇化;固化

中图分类号:TK6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)06-0014-04

Advances in research on energy conversion technologies for crop stalks

ZHANG Rong-cheng, LI Xiu-jin

(Department of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Conversion of crop stalks into renewable energy through various technologies is one of effective methods to reduce environmental pollution and develop new energy resources. Energy conversion technologies currently available mainly include followings: pyrolytic gasification, anaerobic digestion, liquefaction, ethonalization, direct combustion, and solidification. The amount of crop stalks useable and the utilization situation nowadays are introduced briefly. The advances, current research and applications in regard to energy conversion technologies for crop stalks at home and abroad are discussed. The development trend in future is discussed by the analysis of characteristics and existing problems of every technology above. It is suggested that the systematic research for crop stalks on liquefaction and ethonalization processing and the development of technical process should be strengthened.

Key words: crop stalks; energy conversion; pyrolytic gasification; anaerobic digestion; liquefaction; ethonalization; solidification

目前,现代社会赖以生存与发展的化石能源正日渐枯竭,已成为制约未来社会发展的潜在危机。开发清洁可再生生物质能是解决能源危机、减少环境污染、走可持续发展道路的重要途径之一。为此,自 20 世纪 70 年代以来,工业发达国家对生物质能开展了许多研究,如日本的“阳光计划”、美国的“能源农场”和巴西的“酒精能源计划”等。

我国是一个能源短缺的国家,也是生物质资源大国。其中,作物秸秆就是最大的生物质资源之一,占我国生物质资源总量的近一半。因此,利用现代技术将作物秸秆转化为高效、洁净、方便的高品位能源,对缓解我国常规能源紧张状况,促进社会经济的可持续发展和生态环境的改善都具有重要意义。

1 我国作物秸秆的产生和利用现状

作物秸秆通常指小麦、水稻、玉米、薯类、油料、棉花、甘蔗和其他农作物收获籽实后的废弃物。我国是世界上最大的农业国,也是秸秆资源最为丰富的国家之一。2002 年,我国各类农作物秸秆的资源量及分布情况如表 1 所示^[1-2]。

目前,我国农作物秸秆主要用于农村生活用能(约占 45%)、饲料、秸秆还田、造纸原料等,秸秆利用率约为 60%。其余大部分秸秆转向露天燃烧而造成了严重的环境问题,燃烧排放的 CO₂ 属温室气体,排放的烟雾直接影响了民航、铁路、高速公路的正常运营,还导致了火灾的发生。据统计,黑龙江省

收稿日期:2005-02-01;修回日期:2005-04-28

基金项目:农业部可再生能源专项研究项目(020304)

作者简介:张荣成(1963-),男,博士,副教授,主要从事教学与精细化学品研究;李秀金(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事固体废物处理与资源化研究,通讯联系人,010-64427356, xjli@mail.buct.edu.cn。

每年有近3 000万t的秸秆被焚烧,折算损失的化肥价值高达5.8亿元^[3]。因此,研究开发作物秸秆利用技术是非常急迫的。

表1 2002年中国主要农作物秸秆量

作物	产量/ 10 ⁶ t	秸秆与粮 食质量比	秸秆量/ 10 ⁶ t	占秸秆 总量/%	折合标准 煤/万 t
水稻	174.54	0.97	169.30	28.11	7262.97
小麦	90.29	1.03	93.00	15.44	4650.00
玉米	121.31	1.37	166.19	27.60	8791.45
高粱	2.83	1.44	4.08	0.68	215.83
谷子	2.02	1.51	3.05	0.51	161.34
其他杂粮	7.00	1.60	11.20	1.86	560.00
大豆	22.41	1.71	38.32	6.36	2080.78
薯类	36.66	0.61	22.36	3.71	1086.70
花生	14.82	1.52	22.53	3.74	1191.84
油菜	10.55	3.00	31.65	5.26	1674.29
芝麻	0.90	0.64	0.58	0.10	30.68
向日葵	1.77	0.60	1.06	0.18	56.07
棉花	4.92	3.00	14.76	2.45	801.41
麻类	0.96	1.70	1.63	0.27	86.23
甘蔗	90.11	0.25	22.53	3.74	164.93
合计			602.24		28814.52

2 国内外作物秸秆能源转化技术研究进展

作物秸秆能源转化技术大体可分为直接燃烧技术、热解气化技术、液化技术、厌氧消化技术和固化技术等。下面就这5种技术的发展、特点和研究进展情况进行评析。

2.1 热解气化技术

自20世纪70年代起,美国开始研究以城市生活垃圾、木材、秸秆为原料的热解回收能量技术。热解气化所得可燃气体可直接燃烧,用于供暖、做饭、城市煤气和燃气发电。欧、美国家生物质气化发电技术处于领先水平,美国总装机容量已达 9×10^3 MW,单机容量达10~25 MW,预计2020年将达 3×10^5 MW;丹麦建有许多小型的利用木材和秸秆的气化炉,用于家庭冬季供暖;瑞典能源中心采用生物质气化和联合循环发电等先进技术,在巴西建立了一座装机容量为20~30 MW的蔗渣发电系统。

1980年后,我国在南方地区开始利用丰富的稻壳资源发电,每台发电机组容量为60~160 kW^[4],共有92套装置在运行。1992年,肖乔梓和南方^[5]开

发了以秸秆、谷物皮核、杂草、树枝叶、木屑等为原料的中试规模燃气厂,通过热解气化生产可燃气体、焦油和其他化工产品。山东等地还开发出了以作物秸秆为原料的热解气化装置,可用于农户或村级规模的用户。在农业部支持下,我国在山东、四川等地建立了相当数量的村级规模的气化站,实现了以村为单位的集中供气。四川省农业机械研究所(现四川省农业机械研究设计院)研制的设备还出口到了埃及等国家。我国小型热解气化技术已比较成熟,但热解气化装置的质量还较差,大型热解气化技术与国外还有一定的差距。

热解气化技术存在的主要问题是燃气热值低、焦油量多、需要较高的温度,导致热能利用效率低、投入产出效益差,对管理的要求也较高;此外,焦油的处理和利用、可燃气体的燃气装置和发电装置的研究等也是需要解决的重要问题。

2.2 厌氧消化技术

我国是世界上开展沼气技术研究最早的国家之一。至1996年底,全国建有沼气池的农户在600万户以上,建成大中型沼气池460多座。仅大中型沼气池年处理有机废物就达3 000万t左右,其中主要是动物粪便和作物秸秆。

目前,厌氧消化技术主要向如下几方面发展:一是大型化、工业化;二是开发以作物秸秆为“主”原料的厌氧消化技术;三是沼气的工业化应用。我国小型户用沼气技术已相当成熟,无论在技术上还是在推广使用上,在国际上都处于领先地位,但大中型沼气项目比较少,无法适应工业化的需求。

北京化工大学在农业部的支持下,在山东省泰安市建立了我国也是世界上第一个以作物秸秆为“主”原料的大规模厌氧消化装置。建设9个反应器,总反应体积450 m³,年可消耗玉米秸288 t、牛粪360 t,其中玉米秸的使用量占干物质总量的60%以上。年可生产沼气69 120 m³,可为全村180户农户提供生活用能,同时还可生产出104 t的有机肥料。该项目在技术上有2个重要突破:一是对难生物降解的玉米秸进行化学预处理,明显提高了玉米秸的可厌氧消化性;二是利用太阳能加热反应器,提高消化温度和效率,使得反应器在春、秋季可实现中温消化,在夏季可实现高温消化。结果显示,与一般的厌氧消化系统相比,该系统的消化效率和产气量可提高1倍以上。

2.3 液化技术

最早从事生物质液化技术研究的是美国矿物局

匹兹堡能源研究中心(Pittsburgh Energy Research Center of U.S. Bureau of Mines),在 350℃、高压 CO 条件下,以碳酸钠为催化剂,把木屑转化成了重油^[6]。近年来,欧洲等国在生物质液化技术方面开展了大量的研究。其中,德国在此方面处于较高的研究水平,如德国的 Choren 工业公司于 2002 年在 Freigerger 建立了一个大型的生物质液化示范工厂,使用的原料主要是木屑和秸秆。该工厂已生产出高品质的生物燃油,已达车用燃油要求,生产成本已接近同热值的化石燃料。

目前,有关液化技术的研究主要集中在如何提高液化产物收率,寻求高效精制技术,降低运行成本,实现产物的综合利用和工业化生产等方面。Lappas 等^[7]采用循环流化床反应器对木质素类生物质进行快速直接液化,发现在生物质中加入一定比例的二氧化硅和 ZSM-5 后,生物质能有效地被催化裂解成液体产物,液体产物的收率高达 70% 以上;同时该技术与常规液化技术相比,液体中有机物的含量明显提高,而副产物水、焦炭和气体产物的比例明显降低。

作物秸秆的种类不同,其物理结构和化学组成差别很大,液化过程参数和效果也有很大的差异(见表 2)。由表 2 可知,油菜秸的生物油收率较高(68.0%),麦秸的只有 27.4%,两者差别很大。

表 2 不同作物秸秆在固定床或管式反应器中的液化结果^[8-11]

作物 秸秆	颗粒尺寸/ mm	加热 速度/ K·min ⁻¹	惰性气体 流速/ mL·min ⁻¹	液化 温度/ ℃	生物油 得率/ %
稻秸	0.42~0.85	5	200	550	35.86
油菜秸	0.6~1.8	300	100	550	68.0
棉花秸		500	200	550	39.51
芝麻秸	0.224~1.8	500	200	550	37.20

在液化工艺参数研究方面,土耳其 Demirbas^[12-13]采用高温分解、液化、超临界液体萃取和催化技术制取“生物油”。结果表明,使用催化剂和溶剂(或混合溶剂)萃取,能有效提高生物油收率;催化剂能显著提高液体产物的收率,NaOH、Na₂CO₃ 和 K₂CO₃ 是对液化过程最有效的催化剂;较适宜的反应温度为 498~820 K。并且证明:制取的生物燃油中加入 10% 的乙醇,辛烷值可提高 8%,而产生的气体量却很少。Onay 和 Koçkar^[9,14]通过实验证明,适宜的加热速度、液化温度、颗粒尺寸、惰性气体流速

以及通入方式能提高油菜秸的产物收率并改变其化学组成。研究还发现^[7-8,15-16]:在液化过程中通入蒸汽以维持适宜的液化压力能提高生物油的收率,液体产物可做为燃油和化学原料使用;作物秸秆灰分中碱金属、碱土金属(K、Na、Ca、Mg)和过渡金属(Fe、Zn)等的存在,会增加液体产物中甲酸、乙酸等酸的含量和低分子质量组分,降低生物油收率而增加焦炭与气体的生成量;麦秸含水量增加也能提高生物油收率,降低液化温度。

我国开展作物秸秆液化技术的研究起步较晚。张全国等^[17]利用玉米秸液化技术制得生物焦油,它是由烃类、酚类、酸类、醛类、酯类等多种有机成分组成的混合物。蒸馏所得 140~200℃ 轻质馏出物,各方面性能指标与车用柴油相近,可做为发动机燃料的替代品;而 200℃ 以上重质馏出物可进一步加工制造焦油抗聚剂、抗氧剂、工业杂酚和生物沥青增塑剂等化学品。2004 年, Song 等^[18]利用热重分析法对玉米秸液化技术进行了深入研究,发现碳酸钠对液化过程有明显的促进作用。当碳酸钠加入量高于 1.0% 时,液化的活化能随之降低,差热重量分析(DTG)曲线由 2 个峰变为 1 个峰;在 3 mL/min 水溶剂与 25 MPa 压力下对玉米秸进行液化时,其液化率可达 95% 以上,生物油的收率可提高到 47.2%。徐保江等^[19]开发了作物秸秆液化制生物油旋转锥式生物质热解系统,该模型可为所需固体滞留期设计出适宜的反应器锥角、结构尺寸、热载体、粒径等工艺参数,提高了生物质油的收率和液化反应器的设计能力。

间接液化与直接液化相比,该技术还不成熟,成本偏高。现正开发的等离子体气化技术可制得高品位合成气^[20],提高了资源利用率,为间接液化技术提供了良好的发展前景。目前国内外对合成气制备燃料都进行了大量的研究,如丹麦 Topsøe、美国 APC 和日本钢管公司等开展了合成气制备二甲醚的研究,研究规模在 50~5 000 kg/d 不等。中国科学院广州能源研究所根据对生物质间接液化合成二甲醚燃料工艺的探索性试验结果,提出了生物质间接液化的工艺路线设想^[21]。浙江大学催化研究所采用固定床催化反应器,在自行研制的铜催化剂上,进行了半水煤气合成二甲醚的研究^[22],结果 CO 的单程转化率可达到 83%,二甲醚和甲醇的选择性约为 95%,并建立了 5 t/d 的工业化示范装置,为我国开展间接液化技术研究积累了宝贵经验。

我国在作物秸秆液化技术方面的研究进展缓

慢,主要是因为研究以单项技术为主,缺乏系统性,与欧、美等国相比还有较大差距。特别是在高效反应器研发、工艺参数优化、液化产物精制以及生物燃油对发动机性能的影响等方面存在明显差距,同时我国也未见商业化应用报道。

2.4 乙醇化技术

乙醇可以通过含糖、淀粉或纤维素的生物质发酵过程得到,但以作物秸秆为原料生产乙醇的技术难度就大多了,主要的解决方法是对作物秸秆进行各种处理,以提高纤维素酶的水解效率。一个最有希望的途径是,通过基因工程技术培养出能产生高效纤维素水解酶的生物新菌种。

尽管以作物秸秆为原料生产乙醇还有很大的难度,但国内外在此方面还是进行了很多的研究。在美国环保署的支持下,2001年在加州建立了一个大型的以作物秸秆为原料生产乙醇的示范工厂,以评价这种技术和工艺的经济性和应用的可行性。中国农业大学也正进行秸秆生产乙醇的探索性研究。可以预见,在纤维素水解酶获得突破时,以作物秸秆为原料生产乙醇技术投入实用的时间就不会太远。

2.5 固化技术

目前,作物秸秆的一个最大用途是用作农村炊事和取暖等生活用能。据统计,我国每年直接燃烧的作物秸秆和薪柴约合2亿t标煤,炉灶燃烧效率只有18%左右,通常每个农户1年要烧掉8t左右秸秆,可见能源浪费是很大的。通过固化处理可以解决此问题。

Zubac等^[23]利用含纤维素与木质素的作物秸秆加工成煤砖,可直接作为燃料或生活用能。采用该技术可将秸秆加工成高密度燃料棒或颗粒,比传统的直接燃烧的效率要高数倍,其燃烧方式、热值与煤炭接近,基本属无污染物排放的高品位清洁能源,并且储存、运输和使用也非常方便。由秸秆加工成的高密度燃料棒或颗粒还可进一步加工成炭棒,既可作为燃料直接使用,也可用于其他方面,使用面更广,利用价值更高。

3 结语

我国是世界上最大的农业国家,作物秸秆资源非常丰富,以作物秸秆为原料生产生物能源是解决其环境污染和实现资源化利用的重要途径。各种转化技术各有特点,应根据我国以及我国不同地区的

情况加以研究和应用。目前,厌氧消化和固化技术比较成熟,有较大的推广空间;热解气化技术也比较成熟,但应用效果并不理想;由于液体燃料的优点,秸秆液化和乙醇化技术在未来会有较大的吸引力,一旦在技术上获得突破,将具有非常重要的意义。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2003[M]. 北京: 中国统计出版社, 2003.
- [2] 韩鲁佳, 闫巧娟, 刘向阳, 等. [J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 8
- [3] 刘娅. [J]. 辽宁农业科学, 2003, (1): 18 - 23.
- [4] 张止敏, 邓可蕴, Overend R. 中国生物质能技术商业化策略设计 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [5] 肖乔梓, 南方. [J]. 辽宁城乡环境科技, 1997, 17(5): 53 - 55.
- [6] 常杰. [J]. 现代化工, 2003, 23(9): 13 - 18.
- [7] Lappas A A, Samolada M C, Iatridis D K, et al. [J]. Fuel, 2002, 81(16): 2087 - 2095.
- [8] Ayse E P, Esin A, Ersan P. [J]. Energy, 2004, 29(12 - 15): 2171 - 2180.
- [9] Onay O, Koçkar Ö M. [J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 26(3): 289 - 299.
- [10] Ayse E P. [J]. Energy Sources, 2002, 24(3): 275 - 285.
- [11] Ateş F, Pütün E, Pütün A E. [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71(2): 779 - 790.
- [12] Demirbas A. [J]. Energy Conversion and Management, 1998, 39(7): 685 - 690.
- [13] Demirbas A. [J]. Energy Conversion and Management, 2000, 41(16): 1741 - 1748.
- [14] Onay O, Koçkar Ö M. [J]. Renewable Energy, 2003, 28(15): 2417 - 2433.
- [15] Raveendran K. [J]. Fuel and Energy, 1997, 38(1): 38.
- [16] Radlein D. [J]. Fuel and Energy, 1997, 38(2): 79.
- [17] 张全国, 张梅峰, 刘圣勇, 等. [J]. 热科学与技术, 2002, 1(2): 155 - 158.
- [18] Song Chuncai, Hu Haoquan, Zhu Shengwei, et al. [J]. Energy & Fuels, 2004, 18(1): 90 - 96.
- [19] 徐保江, 李美玲, 曾忠, 等. [J]. 上海理工大学学报, 2000, 22(1): 16 - 19.
- [20] 何孝军, 孙天军, 邱介山, 等. [J]. 大连理工大学学报, 2004, 44(3): 376.
- [21] 王铁军, 常杰, 吕鹏梅, 等. [J]. 煤炭转化, 2003, 26(4): 25.
- [22] 杨明霞, 费金华, 郑小明. [J]. 燃料化学学报, 2004, 32(2): 210 - 214.
- [23] Zubac M. Procedure for processing of fresh biomass in ecological briquettes as fuel and fodder, conveying assembly with tool for application of the procedure and ecological briquettes as fuel and fodder, as the products resulted from the procedure [P]. WO 01/19942A2, 2001 - 03 - 22. ■