生物质能大整理

By 22 新能源 应宇哲

引言

这门课只能用逆天🤭来形容...

根据书本（包括思考作业题目）＋PPT＋课堂内容整理了以下的内容

急速复习法：过一遍所有内容，重点看高亮的内容（课后习题）

满绩复习法：全背下来...

最后得分（88/100）这个课考的太偏了 拼尽全力无法战胜

第一章+lzy 补充

能源的概念与分类

能量及能源

1. 能量被视为某一个物理系统对其他的物理系统做功的能力
2. 能源的定义：具有多种形式，可以相互转化的能量来源；简而言之，就是自然界中为人类提供某种形式能量的物质资源。

能源的分类

- 按照能源的起源分

1. 来自地球外的太阳能：直接（光伏、光热）、间接（化石能源、生物质能、水能、风能、海洋能、雷电等）
2. 地球自身蕴含的能量：地热资源、原子能燃料
3. 地球与其他天体相互作用：潮汐能

- 按获取的形式

1. 一次能源：天然存在，可直接取得不改变其能源形态（煤炭、石油、天然气、太阳能、风能、生物质能、地热能、海洋能）
2. 二次能源：需要加工转换成为另一种形态（电能、煤气、蒸汽、沼气、各种石油制品）

- 是否可再生

1. 可再生能源：在一个比较小的时间尺度内可循环再生（太阳能、水能、风能、生

物质能）

2. 不可再生能源：在一个比较小的时间尺度内不可循环再生（煤炭、石油、天然气、核燃料、油页岩）

- 按能源使用的历史

1. 常规能源：在相当长的历史时期和一定的科技水平下，被熟知并广泛利用的能源，是当前的主要能源（煤炭、石油、天然气、水力）

2. 非常规能源（新能源）：常规能源以外的能源形式，刚开始开发或正在积极研究、有待推广（太阳能、生物质能、风能、海洋能、地热能、核能）

ps.1981 年对新能源的建议：以新技术和新材料为基础，使传统的可再生能源得到现代化的开发和利用，用取之不尽、周而复始的可再生能源取代资源有限、对环境有害的化石能源，重点开发太阳能、风能、生物质能、潮汐能、地热能、氢能和核能。

- 按对环境的影响（划分依据是相对的）

1. 清洁能源：无污染或者污染小

2. 非清洁能源：污染较大

习题 1.1：能源可以按照哪几种方式进行分类？

回答：

按照能源的起源、获取的形式、是否可再生、使用的历史、对环境的影响分类，具体从略...

生物质能的定义和范畴

生物质能的定义

- 生物质：指利用大气、水、土壤等通过光合作用产生的各种有机体，即一切有生命的可以生长的有机物质，包括所有的植物、微生物及以植物、微生物为食的动物及其产生的废弃物。

- 代表性的生物质：农作物、农作物废弃物、木材、木材废弃物、动物粪便

- 生物质能：太阳能以化学能形式储存在生物质中的能量形式，即以生物质为载体的能量。它间接或直接地来源于绿色植物的光合作用，可转化为常规的固态、气态和液态燃料，取之不尽用之不竭。生物质能是一种可再生能源，也是唯一一种可再生的碳源。

- 广义上来讲，生物质能是太阳能的一种表现形式。

习题 1.2：生物质和生物质能的定义分别是什么？

回答：

生物质指利用大气、水、土壤等通过光合作用产生的各种有机体，即一切有生命的可以生长的有机物质，包括所有的植物、微生物及以植物、微生物为食的动物及其产生的废弃物。

生物质能指太阳能以化学能形式储存在生物质中的能量形式，即以生物质为载体的能量，它间接或直接地来源于绿色植物的光合作用，可转化为常规的固态、气态和液态燃料，取之不尽用之不竭；生物质能是一种可再生能源，也是唯一一种可再生的碳源，广义上来讲，生物质能是太阳能的一种表现形式。

生物质能的来源

- 光合作用：即光能合成作用，是植物（发生在茎、叶）、藻类和某些细菌在可见的照射下，经光反应和暗反应，利用光合色素和酶将二氧化碳和水转化为有机物并释放氧气的生化过程。
- 光合作用重要性：

1. 生物界赖以生存的基础，地球碳氧循环的重要媒介
2. 将太阳能转为化学能并储存有机物，是直接（植物）或间接（食草动物）的有机物和能量来源
3. 化石能源是古代植物光合作用合成的有机物的一种形式
4. 是地球生命活动中最基本的物质代谢和能量代谢
5. 是地球上唯一大规模利用太阳能转变为有机物的化学能的生物学过程

生物质的范畴

- 历史最悠久的能源
- 生物质能种类最丰富，依据来源不同可分为：

1. 林业资源：森林生长和林业生产过程中提供的生物质能源
2. 农业资源：农业作物，包括农业生产的废弃物（秸秆）、农业加工业的废弃物（剩余稻壳、畜禽粪便）
3. 生活污水和工业有机废水：粪便污水；屠宰有机废水
4. 城市固废
5. 能源作物：草本、木本、油料、制碳氢化合物植物

6. 藻类：能源作物的一种，真核、原核两大类，光合作用效率高

- 转化的产品和工艺流程最丰富

1. 生物质以实物存在，与其他能源形式相比，是唯一可储存运输的能源

2. 转化利用技术包括(括号内为其二次能源)：燃烧(热、电)、热化学法（气化为生物质燃气、热解为生物炭或生物油、直接液化为液化油）、生化法（水解发酵为乙醇、沼气技术变为沼气）、化学法（间接液化为甲醇甲醚、酯化为生物柴油）、物理化学法（压缩成型为成型燃料）

ps.后续章节也是依此展开的

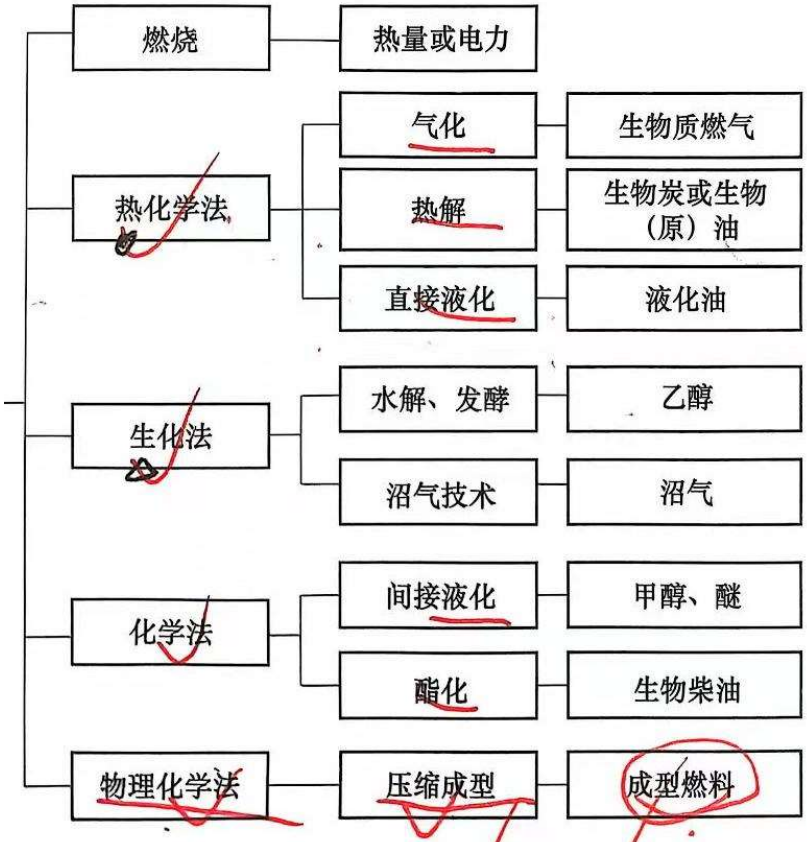


图 1-2 生物质能主要转化利用途径

习题 1.3：生物质能有哪些利用途径？你认为哪一种利用途径最有利用的前景和价值？

回答：

利用途径包括燃烧、热化学法、生化法、化学法、物化法五种，可转化为对应的二次能源。

燃烧：转化为热量或者电力

热化学法：气化为生物质燃气；热解为生物炭和生物（原）油；直接液化为液化油

生化法：水解、发酵为乙醇；利用沼气技术变为沼气

化学法：间接液化为甲醇、甲醚；酯化为生物柴油

物理化学法：压缩成型为成型燃料

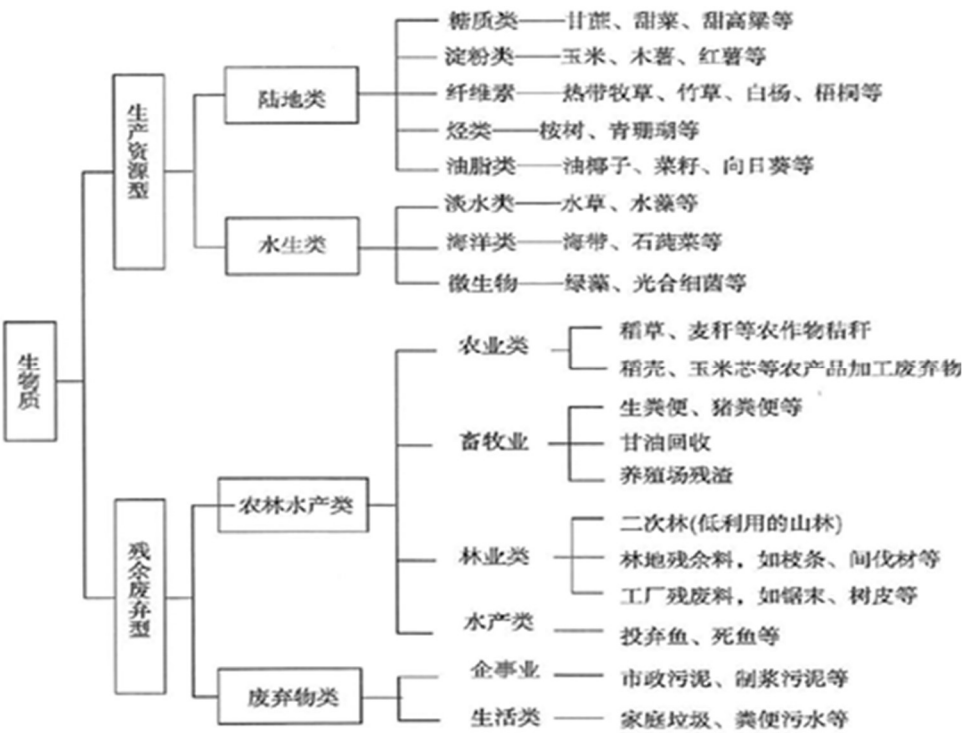
前景分析（生物柴油为例）：

从能源替代和市场需求角度看，生物柴油作为生物质能的一种利用途径颇具前景和价值。随着全球对交通运输燃料的需求持续增长以及环保要求的日益严格，生物柴油因其具有与传统柴油相似的性能，可直接应用于现有的柴油发动机，无需对发动机进行大规模改造，在能源替代方面优势显著。其原料来源广泛，包括废弃油脂等，既能有效处理废弃物，又减少了对石油资源的依赖，符合循环经济理念。而且，生物柴油燃烧后的尾气排放物中，有害污染物如硫氧化物、颗粒物等含量相对较低，有助于改善空气质量。目前，虽然生物柴油的生产成本仍有待进一步降低，但随着技术的不断进步和生产规模的扩大，其市场竞争力将逐渐增强，有望在未来能源市场中占据重要地位，成为传统柴油的有力替代品，为实现能源的可持续发展做出重要贡献。

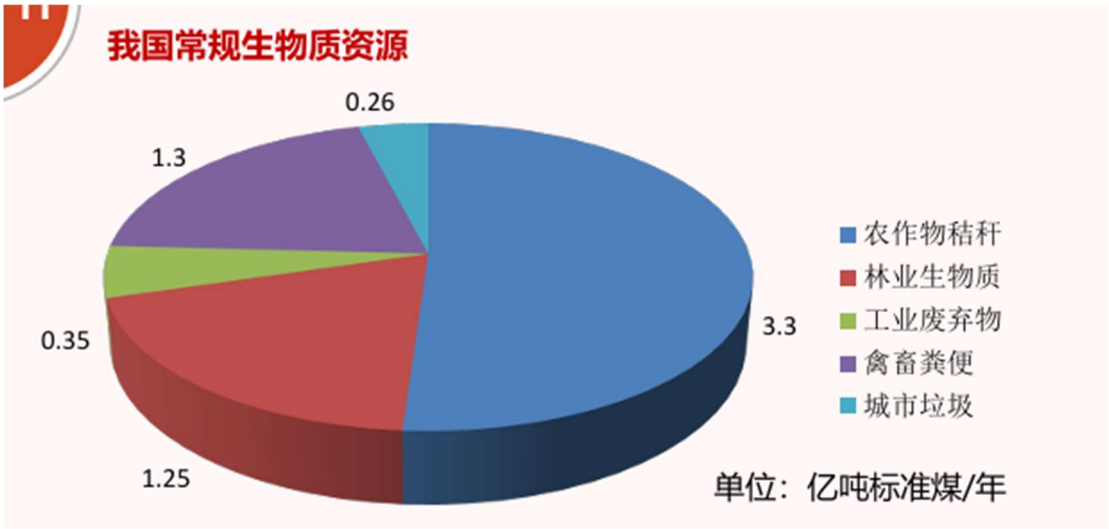
生物质能资源种类和特点

生物质资源与分类

- 从能源角度评价生物质资源时，可以把生物质大致分为两类：一类是生产资源型，另一类是残余废弃型



PPT 补充：不考虑种植，木质纤维素类生物质是我国生物质资源的主体，其中农作物秸秆占一半以上，这是我国生物质资源的重要特征



习题 1.4：生物质能资源种类有哪些？

回答：

我国目前可供能源开发利用的生物质资源主要有各类秸秆、薪柴和林业废弃物、能源作物、工业有机废弃物、城市固体废物、畜禽粪便、藻类等

- 生物质能能源具有以下特点：

1. 原料可再生，具有广泛性和多样性的特点
2. 为低碳燃料，燃烧时的 CO2 可被等量的植物光合作用吸收，进而实现零碳排放（甚至负碳排），可缓解温室效应
3. 生物质 S、N 和灰分较少，产生更少的 SO2、NOx、烟尘，减小了对环境的污染
4. 挥发分高，易于燃烧（PPT 补充）
5. 生物质是目前唯一可转化为液体燃料的碳基能源

农作物秸秆

- 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、差异大。
- 秸秆的两大特性：

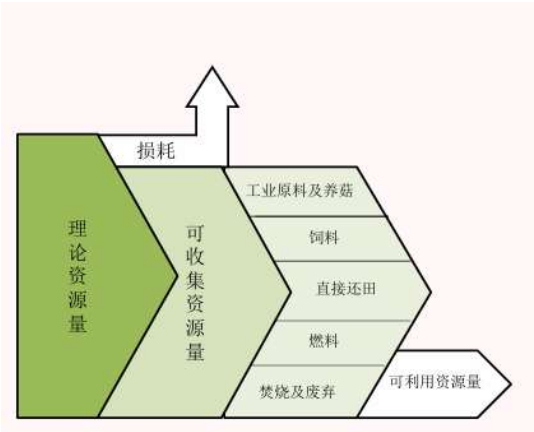
1. 含水量：外水和内水的综合，含水量高的秸秆发热量下降，用烘干法测量
2. 草谷比：农作物单位面积秸秆产量与籽粒产量之比，与含水量密切相关

- 秸秆理论资源量：

秸秆理论资源量=农作物产量×草谷比

农作物产量=播种面积×单位面积产量

- 秸秆可收集系数：某一区域内通过现有收集方式可供实际利用的农作物秸秆的数量（考虑到留茬与收运过程的损耗）
- 秸秆可利用系数：某一区域内可供实际利用的农作物秸秆数量，主要包括家庭燃用、废弃焚烧的秸秆资源量
- 三者关系图：



薪柴及林业废弃物

- 林业生物质资源包括:

1. 森林生长和林业生产过程中所提供的能源， 包括薪炭林、在森林抚育和间伐作业中的零散木材、残留的树枝、树叶和木屑等
2. 木材采运和加工过程中的枝丫、锯末、木屑、梢头、板皮和截头
3. 林副产品的废弃物，如果壳和果核
4. 木本油料作物

- 我国森林资源近年特点

1. 森林总量持续增长
2. 森林质量不断提高
3. 天然林稳步增长
4. 人工林快速发展

- 我国森林资源消耗三部分:

1. 木制品
2. 工业原料
3. 直接燃烧

能源植物

习题 1.5：能源作物有哪些？如何分类？

回答:

能源作物是指以直接提供能源作为目的的植物，按照其所含主要物质包括:

①糖类能源作物：如甘蔗、甜高粱、甜菜等，用于生产糖类原料，经发酵生产燃料乙醇

②淀粉类能源作物：如木薯、甘薯、玉米、菊芋，用于生产淀粉类原料，经水解和发酵生产燃料乙醇

③纤维素类能源作物：如速生林和芒草，经水解和发酵生产燃料乙醇，也可通过其他技术获得气态、液态、固态燃料

④油料能源作物：如油菜、向日葵、棕榈、花生等，提取的油脂可用于生成生物柴油

⑤烃类能源作物：如续随子、绿玉树、古巴香胶树、银胶菊、西谷椰子和西蒙德

木，提取含烃汁液可以生产接近石油成分的燃料。

- 提供淀粉、糖和植物油必然同时大量产出木质纤维素类生物质
- 木质纤维素类生物质对土地适应性广，能量转化率最高
- 谷类原料是人类生活的主要粮食，一般情况下只使用陈化粮作为能源使用
- 中国能源作物利用红线：不与人争粮，不与粮争地

工业有机废弃物

- 工业有机废弃物分为工业固体有机废弃物和工业有机废液两类。其中，工业固体有机废弃物主要来自木材加工厂、造纸厂、糖厂和粮食加工厂等，包括木屑、树皮、蔗渣、谷壳等；工业有机废液是酒精、酿酒、制糖、食品、制药、 造纸和屠宰等行业生产过程中排出的废水。

城市固体废物

习题 1.6：什么是城市固体废弃物？有哪些危害？资源化利用途径？

回答：

固体废物通常是指人类在生产、加工、流通、消费及生活等过程中提取有用的成分后，废弃的固体状和泥浆状物质。

城市固体废物（municipal solid waste，MSW）主要是由城镇居民生活垃圾，商业、服务业垃圾和少量建筑垃圾等固体废物构成，亦称城市垃圾。

危害包括侵占土地、污染土壤、污染水源、污染大气

资源化利用途径包括：

能源化利用：发电、热解、产沼气

物质回收利用：金属、塑料、纸张、玻璃回收

建材生产：砖、水泥、墙板生产

畜禽粪便

- 禽畜粪便是禽畜排泄物的总称，它是其他形态生物质（主要是粮食、农作物秸秆和牧草等）的转化形式，包括禽畜排出的分辨、尿及其与垫草的混合物。
- 除了在牧区有少量的直接燃烧外，禽畜粪便主要是作为沼气的发酵原料。

藻类

- 包括微藻、大型海藻、蓝藻（蓝细菌）
- 分布广泛、油脂含量高、环境适应能力强、生长周期短、产量高
- 我国水域资源丰富，包括内陆水域资源和海洋水域资源
- 藻类规模化生产应不与渔业发展争水域，不占用生态保护水域

生物质能作为未来能源的地位和前景

习题 1.7：生物质作为能源有哪些优点？哪些缺点？如何克服？

回答

优点：

原料可再生，具有广泛性和多样性的特点；

为低碳燃料，燃烧时的 CO2 可被等量的植物光合作用吸收，进而实现零碳排放（甚至负碳排），可缓解温室效应；

生物质 S、N 和灰分较少，产生更少的 SO2、NOx、烟尘，减小了对环境的污染；挥发分高，易于燃烧（PPT 补充）；

生物质是目前唯一可转化为液体燃料的碳基能源；

可生产固液气等高品位能源代替化石燃料，为人类生产生活提供电力、交通燃料、热能、燃气等终端产品，发展潜力巨大；

缺点：

受到经济性、技术性、低品位、室内污染等因素制约；

传统直燃不卫生、收集耗时，被化石能源替代；

通过生物质能转化技术获得的优质能源，总体转化效率仍然相对较低，成本高，难以与传统化石燃料竞争；

能量密度低，导致在收集、运输和储存过程中成本较高，效率较低；

生物质的产生具有明显的季节性和地域分散性；

大规模种植能源作物可能会占用大量的土地和水资源，如果管理不当，可能会对粮食安全和生态环境造成负面影响。

解决方案：

推广清洁燃烧技术，建立专业化收集服务体系；

持续技术创新与优化，降低生物质能源成本；

发展高效压缩与预处理技术，优化能源转化与存储方式；

发展分布式能源系统，建立多元化的能源储备体系；

科学规划能源作物种植，推广节水与高效种植技术；

未来发展的前景：

良好的宏观政策形成；环境及能源危机客观因素；技术水平的提高和发展

随着技术水平的发展和提高，在能源、生态环境和发展经济三大要素拉动下，生物质能在不远的将来 一定会走向能源的主流舞台，为解决源短缺、生态环境恶等问题做出巨大贡献。

剩余习题与补充思考题目

习题 1.8：在人类社会发展的历史上，经历过哪几次能源的改进和更替？这些能源属于什么类型？这些能源利用种类和方式的改进，造成了哪些深远的影响？

柴薪时代

在人类社会早期，柴薪作为主要能源登上历史舞台，其属于生物质能类型。

人们通过简单地收集树木、枝叶等植物材料并进行直接燃烧，用于烹饪食物、抵御寒冷以及在夜间照明，满足了最基本的生存需求。这种能源利用方式虽然原始，但它使得人类得以告别茹毛饮血的生活，逐渐定居下来，形成了早期的部落和村落，开启了群居生活的篇章，为人类文明的萌芽提供了稳定的环境基础。然而，柴薪的大量使用也导致森林资源的逐渐减少，局部地区生态平衡受到破坏，水土流失等问题开始显现，这在一定程度上制约了人类进一步发展的空间和资源储备。

煤炭时代

随着工业革命的兴起，煤炭取代柴薪成为主要能源，煤炭属于化石能源。

通过开采和燃烧煤炭，产生的热能被广泛应用于驱动蒸汽机，为工厂的机器运转提供动力，推动了纺织、钢铁等工业行业的大规模发展，使得生产力得到了前所未有的提升，人类社会正式步入工业时代，城市化进程迅速加快，大量人口涌入城市。同时，煤炭用于发电，为社会提供了更稳定的电力供应，进一步改变了人们的生活和生产方式。但煤炭燃烧过程中释放出的大量二氧化碳、二氧化硫等污染物，造成了严重的空气污染和酸雨问题，不仅对人类的健康产生了极大的危害，还对建筑物、土壤和水体等生态环境要素造成了广泛而持久的破坏，引发了社会对环境问题的关注和反思。

石油时代

20 世纪中叶以来，石油成为能源领域的主角，石油同样是化石能源。

石油经过炼制加工后，汽油、柴油等燃料为汽车、飞机等现代交通工具提供了强大的动力，彻底改变了人们的出行方式和货物运输模式，使得全球范围内的人员流动和贸易往来更加便捷高效，世界经济的联系变得更加紧密，推动了全球化的快速发展。此外，石油作为化工原料，衍生出了塑料、橡胶、化纤等众多产品，极大地丰富了人们的物质生活，渗透到了日常生活的方方面面。然而，石油资源在全球分布不均，其重要的战略地位引发了频繁的地缘政治争端和冲突，一些产油地区局势长期动荡不安，同时石油的大规模使用也继续加重了全球的环境负担，加剧了温室效应和气候变化问题，促使国际社会更加积极地寻求能源转型的解决方案。

新能源时代

进入 21 世纪，面对日益严峻的环境问题和传统化石能源的逐渐枯竭，太阳能、风能、水能、核能、生物质能等新能源开始蓬勃发展。

太阳能通过光伏电池将太阳光直接转化为电能，风能利用风力发电机将风能转化为电能，水能借助水力发电站将水流的能量转化为电能，核能则是通过核反应堆中核燃料的裂变反应产生热能进而转化为电能，生物质能通过生物转化技术制成生物燃料或直接燃烧产生热能和电能等。新能源的广泛应用有助于减少对传统化石能源的依赖，大幅降低碳排放，缓解全球气候变化压力，为人类社会的可持续发展开辟了新的道路。新能源产业的崛起带动了相关技术研发、装备制造和储能等新兴产业的发展，创造了大量就业机会，推动了全球产业结构的优化升级，从根本上改变了能源的生产和消费模式，提高了能源的安全性和稳定性，使人类社会朝着更加绿色、低碳、可持续的方向发展，开启了能源利用的新篇章，对人类未来的发展方向和生活方式产生了深远而积极的影响

习题 1.9：生物质能发展中有哪些机遇与挑战？如何抓住机遇应对挑战，给出自己的建议。

机遇

- 能源需求增长与政策支持：随着全球能源需求的持续攀升以及对环境保护的高度重视，各国纷纷出台鼓励政策，如补贴、优惠电价等，为生物质能产业的成长营造了良好的政策环境。
- 资源丰富多样：生物质能的原料来源广泛，涵盖农作物秸秆、林业废弃物、畜禽粪便、城市生活垃圾等多种有机废弃物，可实现资源的循环利用，有效降低对传统化石能源的依赖。
- 技术创新推动：先进的转化技术不断涌现，如生物质直燃发电技术、生物质气

化技术、生物柴油生产技术等，显著提高了生物质能的转化效率和利用水平，拓展了其应用领域和市场空间。

- 环境与社会效益显著：生物质能在生产和使用过程中能够大幅减少二氧化碳、二氧化硫等污染物的排放，有助于改善环境质量，同时还能带动农村经济发展，增加农民收入，促进就业。

挑战

- 成本较高：生物质能的前期建设和运营成本较高，包括原料收集、运输、储存以及转化设备的购置和维护等环节，这在一定程度上限制了其大规模商业化发展。
- 技术有待突破：尽管技术在不断进步，但目前生物质能的转化效率仍相对较低，部分技术在稳定性和可靠性方面存在不足，且生物质能的能量密度较低，给储存和运输带来了不便。
- 原料供应不稳定：生物质能的原料供应受季节性、地域性和分散性等因素的影响较大，难以保证持续稳定的供应，这对生物质能的大规模生产和利用构成了制约。
- 市场认知与接受度低：公众对生物质能的认知相对有限，对其安全性、可靠性和经济性存在疑虑，市场需求尚未充分激发，影响了生物质能产业的推广和应用。

建议

- 加强政策扶持与引导：政府应进一步完善补贴政策，加大对生物质能产业的资金投入，引导社会资本参与，同时建立健全生物质能的标准体系和市场监管机制，为产业发展提供稳定的政策环境和规范的市场秩序。
- 持续推进技术创新：加大对生物质能技术研发的投入，鼓励企业与科研机构合作，开展关键技术攻关，提高转化效率和降低成本，同时加强对生物质能储能技术的研究和应用，解决能量密度低和储存运输难的问题。
- 建立稳定的原料供应体系：通过政府引导、企业参与和农民合作等方式，建立规模化、标准化的原料种植基地和收集网络，优化原料收集、运输和储存环节，提高原料供应的稳定性和质量。
- 提高市场认知与推广：加强对生物质能的宣传教育，提高公众对生物质能的认知度和接受度，通过示范项目和成功案例展示生物质能的优势和可靠性，同时鼓励企业开拓市场，创新商业模式，提高生物质能的市场竞争力。

习题 1.10（+补充第三题）：我国生物质能开发和利用有哪些优势与不足？您认为

目前制约我国生物质发展的主要问题是什么？

我国生物质能开发和利用的优势与不足如下：

优势

- **资源丰富**：我国是农业大国，农作物秸秆、林业剩余物等生物质资源年产量巨大，据估算超过 35 亿吨，为生物质能的开发提供了充足的原料基础。
- **环境友好**：生物质能属于清洁能源，在其生产和使用过程中，二氧化碳排放量近似于零，可实现二氧化碳的循环排放，能有效减少人类二氧化碳的净排放量，降低温室效应，有助于缓解全球气候变化压力。
- **分布广泛**：生物质能的原料来源广泛且分散，在全国各地都有分布，不受地理条件限制，无论是农村还是城市都有可利用的生物质资源，可因地制宜地进行开发和利用，提高能源的供应稳定性和安全性。
- **能源形式多样**：生物质能可转化为常规的固态、液态和气态燃料，如生物质成型燃料、生物天然气、生物柴油、燃料乙醇等，能满足不同领域和用户的能源需求，具有较高的能源利用灵活性。
- **带动农村发展**：生物质能的开发和利用可以充分利用农村的废弃物资源，为农民创造就业机会和增加收入来源，促进农村经济的发展，同时改善农村的能源供应结构和环境质量，推动农村的现代化建设。

不足

- **技术水平有限**：与发达国家相比，我国生物质能的转化技术和设备仍相对落后，转化效率较低，能源密度较小，导致生产成本较高，经济性较差。部分技术在稳定性和可靠性方面存在不足，限制了生物质能的大规模商业化发展。
- **成本较高**：生物质能的前期建设和运营成本较高，包括原料收集、运输、储存以及转化设备的购置和维护等环节。生物质能的能量密度较低，给储存和运输带来了不便，进一步增加了成本。
- **原料供应不稳定**：生物质能的原料供应受季节性、地域性和分散性等因素的影响较大，难以保证持续稳定的供应。在收获季节，原料供应过剩，而在其他季节则可能出现短缺，这对生物质能的大规模生产和利用构成了制约。
- **市场认知度低**：公众对生物质能的认知相对有限，对其安全性、可靠性和经济性存在疑虑，市场需求尚未充分激发。此外，生物质能产品的市场推广和销售渠道也不够完善，影响了生物质能产业的推广和应用。

制约我国生物质能发展的主要问题

- **政策落实不到位**：虽然中央出台了多项支持生物质能产业的政策，但部分政策在地方落实不到位，补贴资金难以及时足额到位，一些未“入库”的生物质能项目无法获得补贴，导致企业资金链紧张，影响了产业的发展。
- **产业定位不准确**：社会对生物质能产业的公共服务属性认识不足，过于注重经济效益，忽视了其在解决农林废弃物、有机废弃物等对生态环境的破坏和影响方面的重要作用，导致产业发展方向出现偏差。
- **部门协调困难**：生物质能的开发利用涉及农业、林业、环保、能源等多个部门，各部门之间的协调难度较大，政策之间缺乏衔接和协同，在原料收集、项目审批、市场监管等方面存在诸多问题，影响了产业的整体效率。
- **技术创新能力不足**：我国在生物质能技术研发方面的投入相对较少，企业的创新能力不足，缺乏核心技术和自主知识产权，难以实现技术的突破和升级，限制了生物质能产业的竞争力和发展潜力。
- **市场机制不完善**：生物质能市场的价格机制、交易机制和补偿机制等还不够完善，无法充分体现生物质能的环境价值和社会效益，导致市场主体的积极性不高，产业发展缺乏市场动力。

补充一、二题：为什么生物质能是一种零碳能源？如何利用生物质实现碳的负排放？

为什么生物质能是一种零碳能源

- 光合作用的碳循环过程：生物质能来源于植物通过光合作用吸收二氧化碳并将其转化为有机物质的过程。在光合作用中，植物利用太阳能将二氧化碳和水转化为碳水化合物等有机物质，并释放出氧气。当这些有机物质作为生物质能的原料被利用时，无论是通过燃烧、发酵还是其他转化方式，所释放出的二氧化碳量与植物在生长过程中吸收的二氧化碳量基本相等，整个生命周期内二氧化碳的净排放量近似为零，因此被认为是一种零碳能源。
- 对环境的碳平衡作用：与化石燃料不同，生物质能的使用不会增加大气中二氧化碳的总量，不会打破地球的碳平衡。它只是将植物在生长过程中固定的碳在较短的时间内重新释放回大气中，而植物又会继续吸收二氧化碳进行生长，从而形成一个相对稳定的碳循环过程，对缓解全球气候变化具有重要意义。

如何利用生物质实现碳的负排放

- 生物炭的应用：生物炭是生物质在缺氧条件下热解产生的一种富含碳的固体产

物。将生物质转化为生物炭并将其储存于土壤中，可以实现长期的碳固定。生物炭具有高度的稳定性和抗分解性，能够在土壤中保存数百年甚至上千年，从而将碳从短期的碳循环中分离出来，实现碳的长期封存，达到碳负排放的效果。

- 先进的生物质转化技术：采用先进的生物质转化技术，如生物质气化联合循环发电技术（BGCC）和生物质制氢技术等，可提高生物质能的转化效率和能量产出，减少在转化过程中的能量损失和二氧化碳排放。同时，将生物质能与碳捕获、利用与封存技术（CCUS）相结合，在生物质能转化过程中捕获并储存产生的二氧化碳，实现碳的负排放。
- 增加生物质能源林的种植：通过大规模种植专门用于能源生产的生物质能源林，如速生柳树、杨树等，可以增加植物对二氧化碳的吸收和固定。在能源林的种植和管理过程中，采用科学的方法提高树木的生长速度和生物量，进一步增强其对二氧化碳的吸收能力。当这些能源林的生物质被用于能源生产后，即使在燃烧或转化过程中有二氧化碳排放，由于在其生长过程中吸收的二氧化碳量大于排放的二氧化碳量，整体上仍可实现碳的负排放。
- 有机废弃物的循环利用：将农业废弃物、林业废弃物、城市有机垃圾等有机废弃物作为生物质能的原料进行回收利用，不仅可以减少这些废弃物对环境的污染，还能通过生物质能的转化实现碳的循环利用。在有机废弃物的处理过程中，采用厌氧发酵、好氧堆肥等技术将其转化为沼气、生物柴油等生物质能产品，同时将产生的二氧化碳进行捕获和储存，从而实现碳的负排放。

第二章+ycj 补充

简介与回顾（ycj）

狭义与广义的生物质能(ycj 的理解)

- 从最广义的角度，生物质是指直接或间接利用光合作用形成的有机物质，包括所有动物、植物和微生物，以及由这些有生命物质派生、排泄和代谢的有机质。
- 狭义的生物质则指绿色植物直接利用光合作用合成的有机质，往往指农林业生产、加工领域中涉及的物质，包括木质纤维素类生物质、淀粉类生物质、糖类生物质、油料类生物质、烃类汁液生物质、藻类

光合作用

光合作用的基本概念与意义

- 光合作用：绿色植物借助光合色素和酶，吸收太阳能，同化二氧化碳，并利用水及一些简单的无机物，制造有机物并释放出氧气的过程；也可以是光合细菌其细胞本身，以硫化氢或有机物为供氢体，把二氧化碳还原为葡萄糖，并析出硫磺或其他有机物的过程。
- 光合作用本质上是一个氧化还原反应，H2O 是电子供体(还原剂)，被氧化到 O2 的水平;CO2 是电子受体(氧化剂)，被还原到糖的水平，氧化还原反应所需的能量来自光能。
- 光合作用产生的有机物主要是糖类，贮存着能量。是地球上进行的最大的有机合成反应
- 光合作用的两种变化过程：

1. 物质的转变：无机物变为糖类
2. 能量的转变：太阳能变为有机物中化学能

补充题：光合作用的意义？

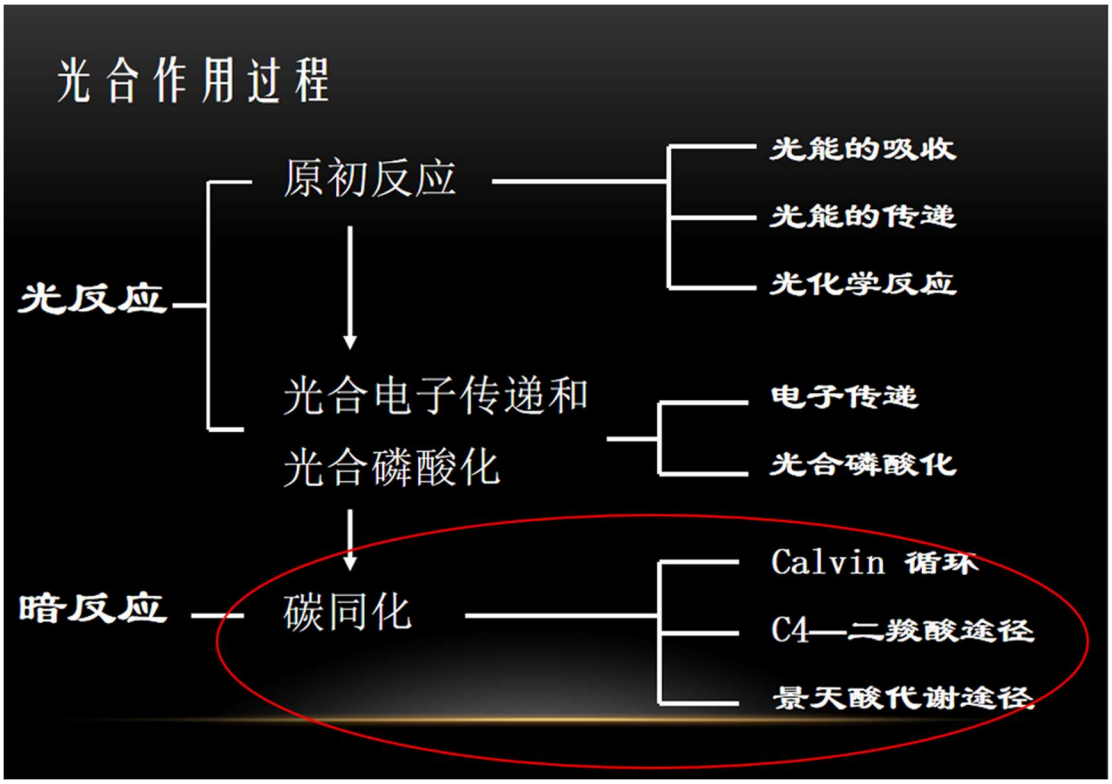
回答：

将无机物转变成有机物；将光能转变成可贮存的化学能，是巨型能量转换占；维持大气 O2 和 CO2 的相对平衡。三个角度

光合作用是生物界获得能量、食物和氧气的根本途径光合作用，是“地球上最重要的化学反应”

光合作用的机制

- 分为光反应（在类囊体膜上进行）与暗反应（在叶绿体基质中进行）
- 过程图



- 过程与能量转变图

习题 2.1：碳同化的基本概念是什么？高等植物的碳同化有那几条路径？

回答:

二氧化碳同化，简称碳同化，是指植物利用光反应中形成的同化力（ATPh 和

NADPH)，将 CO2 转化为糖类的过程

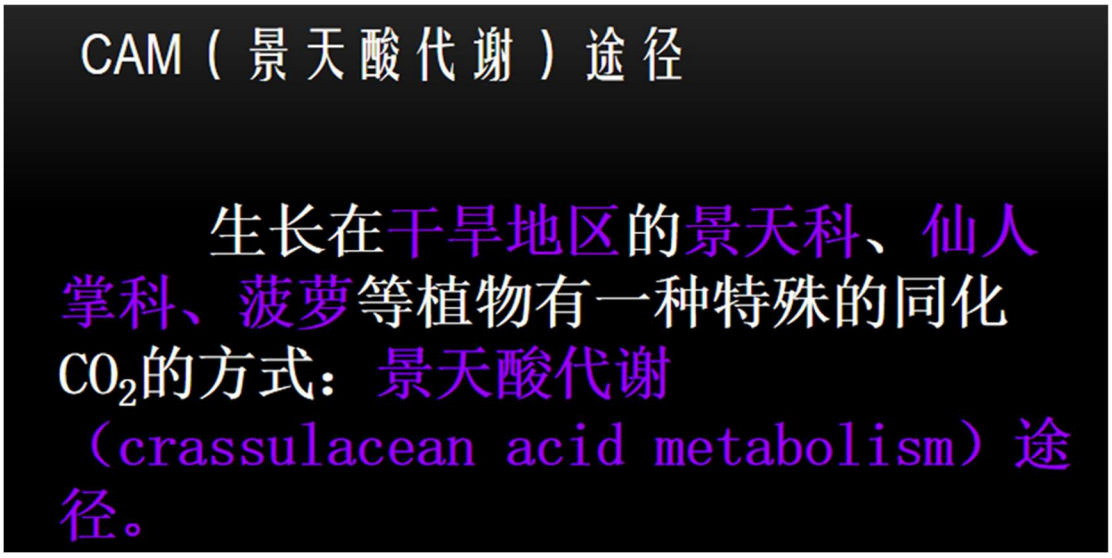
高等植物的碳同化途径有三条：C3 途径、C4 途径、CAM 途径(景天酸代谢)

其中，只有 C3 途径具备合成淀粉、蔗糖、葡萄糖、果糖等产品的能力，是碳同化最基本最普遍的路径；C4 和 CAM 途径都是 C3 途径的辅助形式，只起到固定、转运、浓缩 CO2 的作用，不能单独形成淀粉等碳水化合物。

- C3 途径的机制：最初产物为三碳酸，受体为五碳糖，产物为三碳糖；CO2、ATP、NADPH（双电子载体）的比例为 1：3：2
- C4 途径的机制：最初产物为 OAA(四个碳的二羧酸，苹果酸、天冬氨酸)
- 具有 C4 路径的植物：甘蔗、玉米、高良；只有 C3 路径的植物：水稻
- C4 路径的意义：

1. C4 植物起源于热带，强光、高温干燥环境下光合速率大于 C3 植物
2. 气候干燥时，气孔开度变小，进入叶肉的 CO2 也变小,减小暗反应活性
3. 高气温使细胞液中 CO2/O2 比减小，因为 CO2 溶解度降低更迅速，减小活性
4. C4 植物的浓缩 CO2 机制促进羧化反应，降低光呼吸；此外高光强也满足 C4 路径对能力的额外需求
5. 在光强及温度较低的情况下，其光合效率并不高于 C3 植物。只是在高温、干燥和低 CO2 条件下，C4 植物才显示出高的光合效率来。可见 C4 途径是植物光合碳同化对热带环境的一种适应方式

- CAM 路径(了解即可)：



- 光合作用的直接产物：包括糖类、氨基酸、蛋白质、脂肪酸、有机酸等

习题 2.2：简述光合作用两个过程的区别和联系。

光合作用包括光反应阶段和暗反应阶段，它们的区别和联系如下：

区别

- **发生场所**
  - **光反应阶段**：在叶绿体的类囊体薄膜上进行。类囊体薄膜上含有多种光合色素和酶，为光反应提供了必要的物质和场所。
  - **暗反应阶段**：在叶绿体基质中发生。叶绿体基质中含有与暗反应相关的多种酶，这些酶催化暗反应的一系列化学反应。
- **反应条件**
  - **光反应阶段**：需要光照，只有在光照条件下，光合色素才能吸收光能，并将其转化为化学能，推动光反应的进行。
  - **暗反应阶段**：有光无光都能进行。暗反应主要利用光反应阶段产生的[H]和ATP，不需要直接依赖光照，但需要多种酶的催化。
- **物质变化**
  - **光反应阶段**：水分子被氧化，$NADP^+$被还原为 NADPH，ADP 与磷酸结合生成 ATP。
  - **暗反应阶段**：二氧化碳与五碳化合物（C_5）结合，生成 2 分子三碳化合物（C_3）；然后在[H]和 ATP 的作用下，C_3被还原形成有机物和 C_5。
- **能量转化**
  - **光反应阶段**：将光能转化为活跃的化学能，储存在 ATP 和 NADPH 中。这些活跃的化学能是暗反应阶段中有机物合成的能量来源。
  - **暗反应阶段**：ATP 和 NADPH 中活跃的化学能量转化为有机物中稳定的化学能，形成糖类等有机物，实现能量的储存。

联系

- **光反应为暗反应提供物质和能量**：光反应阶段产生的 ATP 和 NADPH 是暗反应中三碳化合物还原的必需物质，为暗反应提供了能量和还原力。如果没有光反应产生的 ATP 和 NADPH，暗反应就无法进行。
- **暗反应为光反应提供物质基础**：暗反应阶段固定二氧化碳生成的有机物，一部分用于合成植物自身的结构物质和储存物质，另一部分则可以通过呼吸作用等过程

为光反应提供 ADP、Pi 和 $NADP^+$等物质，使光反应能够持续进行。

- **二者相互协调，共同完成光合作用**：光反应和暗反应是一个紧密联系、相互依存的整体，共同完成了将二氧化碳和水转化为有机物并储存能量的光合作用过程。任何一个阶段受到影响，都会影响到整个光合作用的效率和产物的生成。

木质纤维素类生物质简介

木质纤维素类生物质

- 木质纤维素类生物质是生物质资源的主体，资源量最大，利用潜力也最大
- 由纤维素、半纤维素和木质素三大组分为主体构成(构成了细胞壁的主要成分)
- 和其他类型的生物质相比，该类生物质有机质结构在大自然漫长的进化过程中演变出最为强韧的结构，具有很强的抗生物降解能力

木质素类生物质宏观结构

- 生物质由不同形态与功能的细胞所组成，细胞是生物质内部构造在形态上可以辨别的基本单位，每个细胞包裹在自身细胞壁内，依靠胞间物质粘连在一起
- 细胞生长发育过程中历经分生、扩大、胞壁加厚等阶段成熟。
- 作为原料的生物质材料红多数细胞已失去生命机能而死亡
- 即由细胞壁和中空的细胞腔组成

木质纤维素类生物质的组分分布

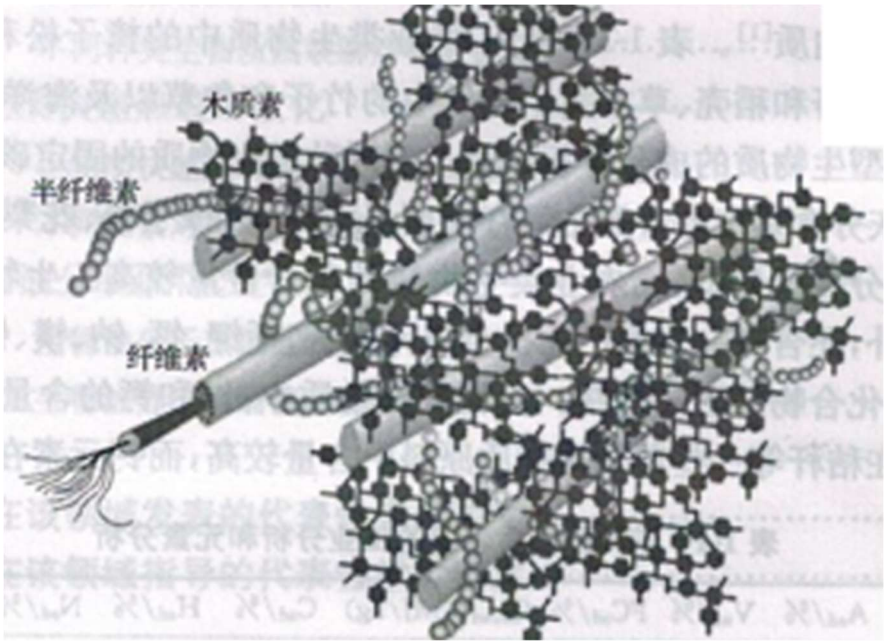
- 纤维素、半纤维素和木质素不均匀地分布在细胞壁形成骨架物质、缔结物质和硬固物质：

1. 纤维素分支排列紧密并聚集成束，组成强韧微纤维，是植物细胞壁的骨架物质
2. 其中间隙被非结晶的缔结组织半纤维素和硬固物质木质素填充

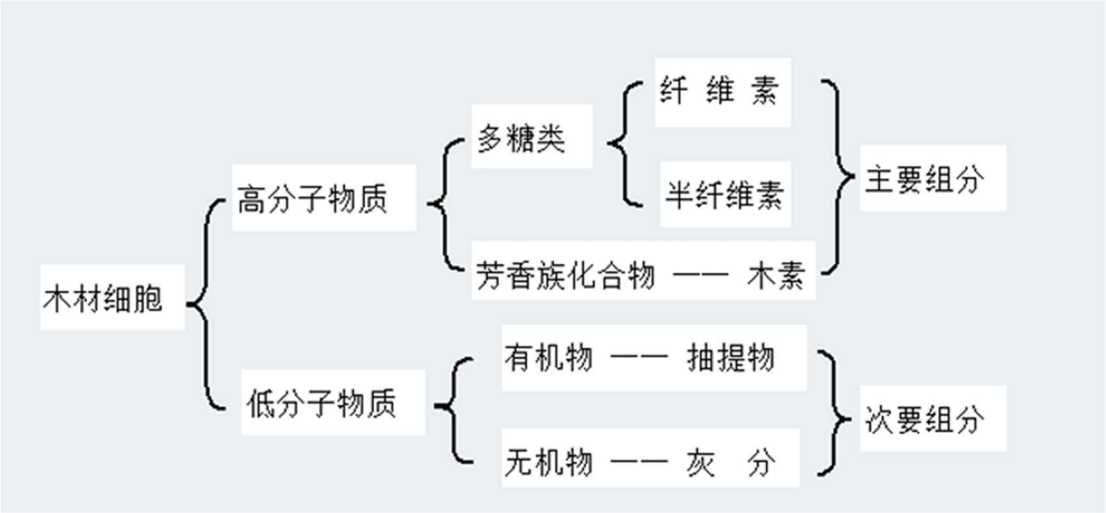
补充题：如何理解纤维素、木质素、半纤维素类似于钢筋混凝土的结构？

回答：

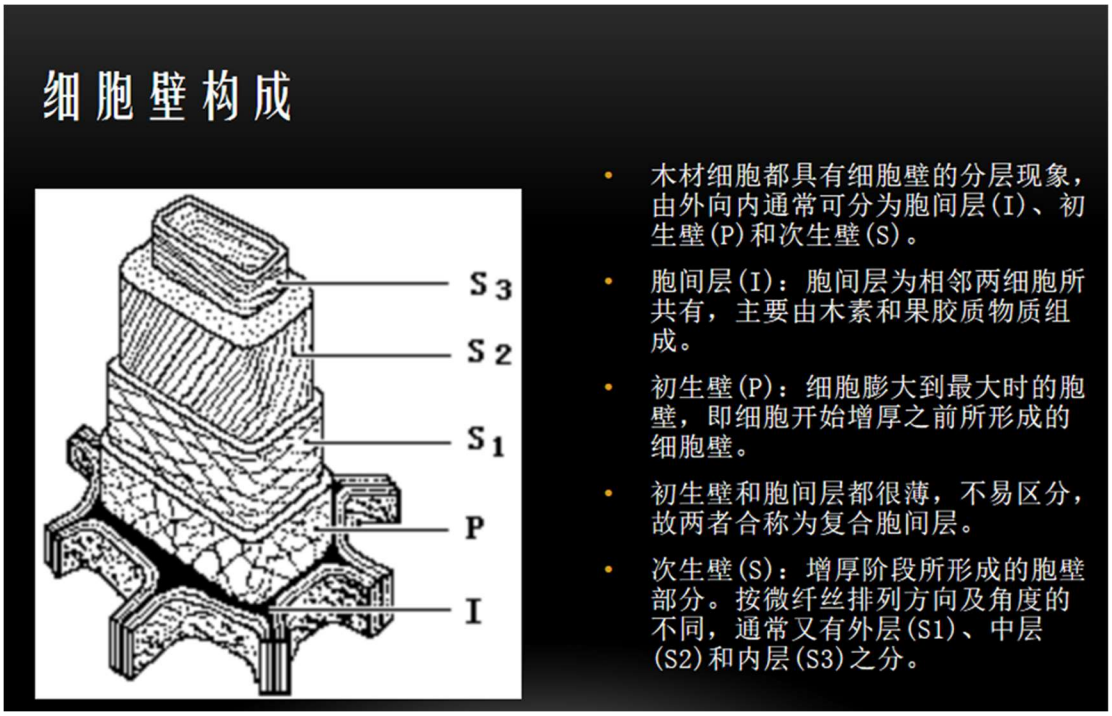
先描述上述的各类结构的关系+如果把生物质细胞比作钢筋混凝土结构，可以近似说，纤维素是建筑中的钢筋，木质素是混凝土,半纤维素就是钢筋与混凝土间的连接物。



- 纤维素和半纤维素分子间的连接主要靠氢键；半纤维素和木质素之间除氢键的连接外还存在共价键的结合
- 此外，生物质含有可被极性或者非极性有机溶剂提取的游离化合物（抽提物）与少量的无机金属盐
- 可归结为此图（化学组成）



细胞壁构成图（了解）



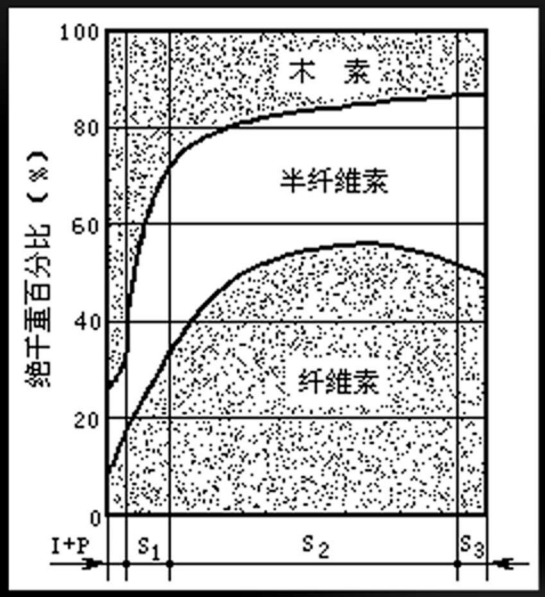
- 细胞壁=胞间层（I）+初生壁(P)+次生壁（S=S1+S2+S3 外中内）
- 由于 P 和 I 度很薄，不易区分，故称其为复合胞间层

表　各壁层的相对厚度及纤丝角

壁　层	相对厚度(%)	纤丝角(°)
初生壁(P)	>1	无规则
次生壁外层(S1)	10－22	50－70
次生壁中层(S2)	70－90	10－30
次生壁内层	2－8	60－90

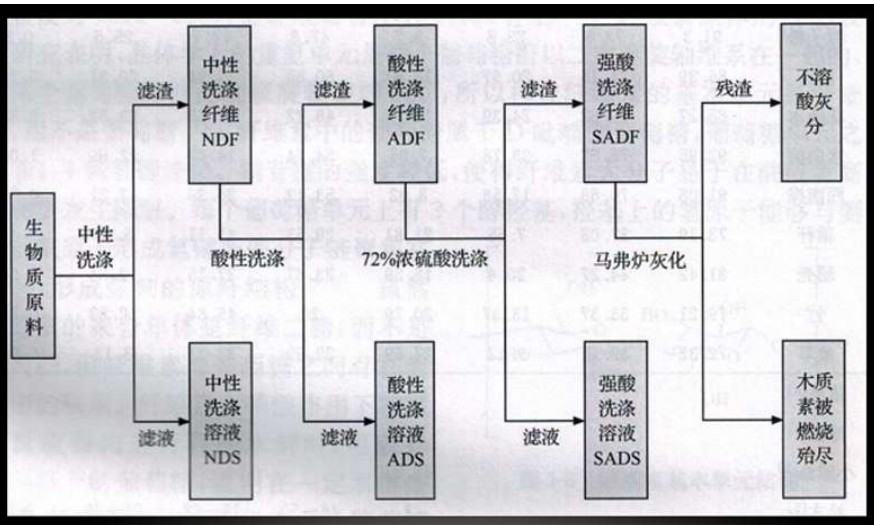
- 细胞壁中纤维素呈纤丝状存在：40 个纤维素分子组成基本纤丝，若干基本纤丝构成微纤丝，若干微纤丝再构成纤丝。

三大组分含量分析



- 细胞壁化学组分在各壁层中的分布不尽相同，并随生物质品种及在植株中的部位不同而存在很大的变异性。
- 右图给出了针叶材细胞各壁层中纤维素、半纤维素和木素的近似分布情况。
- 各种生物质典型的平均含量：纤维素40-80%，半纤维素15-30%，木质素10-25%

- 分离与定量方法：采用一系列的酸性或者碱性溶剂通过萃取依次去除某一组分并称量计算得到各组分的含量。
- 最常用的有范式组分分析法。



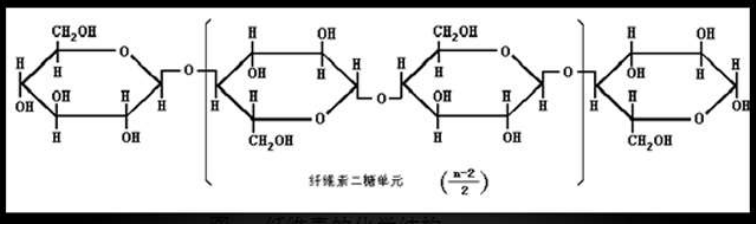
纤维素具体性质

基本性质

- 最丰富的有机质，在植物界中国广泛分布

- 由长束状的微纤丝存在，是细胞壁的骨架物质，影响生物质物理、力学性质
- 线形长链大分子，分子式 (C6H10O5)n

纤维素为D－吡喃型葡萄糖的缩水聚合物。式中n为葡萄糖基的数目称为聚合度，其值可为数百、数千甚至数万以上，这主要取决于纤维素的来源、制备方法。木材中纤维素的聚合度约为7000－10000。故纤维素分子为极长的链状分子。



- 酸解特性

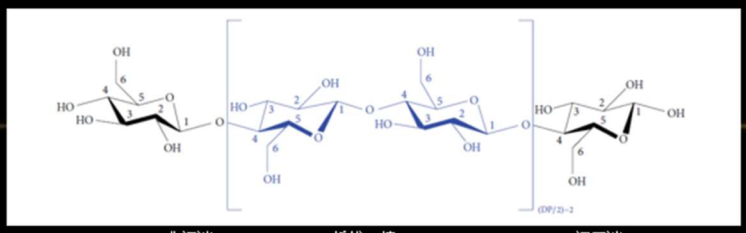
实验证明，将纤维素溶解于40%盐酸或72%硫酸，放置12－24小时，然后冲稀成含酸量不足1%的水溶液，再煮沸数小时，则纤维素几乎按下式水解成葡萄糖：

$$(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

分子结构特性

1. 单体三个游离羟基的影响
2. 两端潜在还原性不同，具有极性和方向性
3. 糖苷键的存在使其高温和酸性下可以水解
4. 为结构均匀的线性大分子，因羟基存在而反应能力强

- 纤维素在分子中的每个葡萄糖基均包含三个游离的醇羟基，分别位于２、３和６碳原子上，所以纤维素的分子式可以表示为〔C6H7O2（OH）3〕n。其中第２、３碳原子上的羟基为仲醇羟基，第６碳原子上的羟基为伯醇基，它们的化学反应能力不同，对纤维素的性质具有决定性的影响，可以发生氧化、酯化、醚化、吸湿、润胀、分子间形成氢键和接枝共聚等。
- 纤维素分子有两个末端基，其性质不同。一端的葡萄糖末端基(C1上的苷羟基)具有潜在还原性，固有隐形醛基之称。另一端（C4位上的羟基）为非还原性末端基。由于纤维素每一链分子只有一端具有隐性醛基，所以整个大分子具有极性和方向性。
- 纤维素分子链的基环之间由于苷键存在，纤维素分子链对水解作用的稳定性降低，在酸或高温下与水作用使苷键断裂，从而使纤维素大分子降解。
- 纤维素为结构均匀的线型大分子。分子表面没有与大分子垂直的基团，所以表面平滑。因为大分子表面具有羟基，所以反应能力较强。



物理结构特性

1. 氢键为主要结合键形（存在羟基），空余的羟基可吸附水分子（吸湿特性）

2. 沿微纤丝长度方向存在晶区（排列紧密，晶格）与非晶区（疏松）两相体系，非晶区有大吸湿性

3. 纤维素分子→基本纤丝→微纤丝（内部有结晶区、非结晶区）→大纤丝→薄层→细胞壁各层

- 在植物细胞壁中，纤维素线状大分子链聚集成长束状的微纤丝形态而存在。在微纤丝内，纤维素分子链大致相互平行排列，**氢键是纤维素大分子间的主要结合键型**。在纤维素大分子之间之所以能形成氢键，是以纤维素大分子存在羟基为先决条件，当相邻纤维素大分子中的羟基相距0.28－0.30nm以下时，即可形成氢键。存在空余的羟基可吸附极性水分子决定了纤维素具有**吸湿特性**。
- 木材细胞壁中纤维素长分子链之间借氢键侧向聚集成束状微纤丝。沿着微纤丝长度方向**存在着晶区和非晶区两相体系**。在结晶区，纤维素分子链的排列有序、紧密，具有完全的规整性，靠侧面的氢键缔合构成一定的结晶格子，呈现清晰的X射线衍射图。在非晶区，纤维素分子链的排列松散不呈定向有序，规则性不强。晶区与非晶区之间无严格的界面，是逐渐过度的。非结晶区是吸湿的主要区间。
- 在植物细胞壁内，纤维素分子链组成**各级大小程度不同的纤丝单元系统**。最小的纤丝状单元叫基本纤丝，约包含４０条平行的纤维素分子链。基本纤丝断面尺寸为几个ｎｍ数量级。再由这样的基本纤丝聚集合成直径为几十ｎｍ的较大一级的微纤丝，微纤丝的周围是半纤维素和木素。微纤丝内具有结晶区与非结晶区，微纤丝进一步聚集构成大纤丝。大纤丝组成薄层。薄层再组成细胞壁的各层。

4. 纤维素是由结晶区和非结晶区交错联接而成，是具有空隙系统的两相体系。大分

子排列方向相同时，定向程度好，形成氢键可能性大，结构牢靠，密度大，吸湿性低，力学强度高

纤维素内的氢键

- 当氢原子以主价态键与电负性很强的原子结合再以副价键与另一电负性很强的原子结合所成的键。
- 纤维素大分子形成氢键的条件：

1. 存在羟基
2. 相邻大分子的羟基距离小于 0.3nm，不然只有范德华力，没有氢键

- 氢键影响纤维素：吸湿性、溶解度、力学强度

- 氢键键能虽小，其总和非常大，对纤维素和木材的性质影响很大，尤其对木材的吸湿性、溶解度影响很大。氢键与木材加工工艺的关系密切
- 纤维板成板的理论基础（一是氢键结合理论，二是木素结合理论）
- 木材力学强度之所以在纤维饱和点以下随水分减少而增大，纤维素大分子之间形成的氢键是主要原因之一。
- 干燥过程中，木材水分初期易蒸发，后期不易蒸发也和水分与木材之间形成的氢键有关。

纤维素的化学性质

- 反应引起聚合度和聚合物结构的变化，降解不形成新聚合物，交联后由线型结构变为体型结构
- 反应物不均一性，由于不同羟基（伯、仲羟基活性不同），大分子间的氢键和范德华力不同，纤维素内部和表面的反应能力不同。因而纤维素反应产物不均一

纤维素的降解——水解

- 农林废弃物等木质纤维素可以作为我国生产燃料乙醇的主要原料,利用纤维素原料生产燃料乙醇,首先要将其水解成葡萄糖,纤维素制燃料乙醇的难点在于纤维素的水解。
- 目前已己有的水解方法包括：浓酸水解法、酶水解法、烯酸水解法

1. 浓酸水解

浓酸水解

浓酸水解指在浓度为41% - 42% 的盐酸、65%- 72% 的硫酸或80% - 85% 的硝酸中将生物质水解成单糖的方法。

原理：结晶纤维素在较低的温度下可完全溶解于72%的硫酸或42% 的盐酸中，转化成含几个葡萄糖单元的低聚糖（主要是纤四糖）。把此溶液加水稀释并加热，经一定时间后就可把纤四糖水解为葡萄糖，且产率较高。

浓酸水解的特点：

- 糖的回收率高，最高可达90%以上；
- 所需时间长；
- 所用的酸必须回收；
- 对设备的腐蚀严重，环境污染大。

浓硫酸水解的研究比较早，技术较为成熟。但由于浓酸的使用及酸的回收较为困难，限制了该方法的发展。

2. 酶水解

酶水解

酶水解始于20世纪50年代的生化反应，是较新的生物质水解技术。它主要利用纤维素酶对生物质中的纤维素进行水解进而发酵生成乙醇。

原理：纤维素酶不是单一物质，其主要成分为内切葡萄糖酶、外切葡萄糖酶和β-葡萄糖苷酶。其中内切葡萄糖酶的作用是随机地切割β- 1，4葡萄糖苷键，使纤维素长键断裂；外切葡萄糖酶的作用是从纤维素长链的还原端切割下葡萄糖和纤维素二糖；β-葡萄糖苷酶的作用是把纤维二糖和短链低聚糖分解成葡萄糖。

酶水解的特点：

- 在常温下进行，过程能耗较低；
- 酶的选择性高，糖产率高，可大于95%；
- 提纯过程简单，无污染。
- 所需时间长，一般需要几天；
- 酶的成产成本高，水解原料须经预处理。

虽然有着较多的优点，但要实现大规模应用，必须极大地降低酶的生产成本。所以，目前还没有得到较大地推广。

3. 烯酸水解

稀酸水解

稀酸水解指用10%以内的硫酸或盐酸等无机酸为催化剂将纤维素、半纤维素水解成单糖的方法。目前既可以作为生物质直接水解的方法，也可以作为酶水解最经济的预处理方法。

机理：在纤维素的稀酸水解中，水中的氢离子可和纤维素上的氧原子相结合，使其变得不稳定，容易和水反应，使纤维素长链在该处断裂，同时又放出氢离子。但是，所得的葡萄糖还会进一步反应，生成副产品乙酰丙酸和甲酸。

稀酸水解的特点

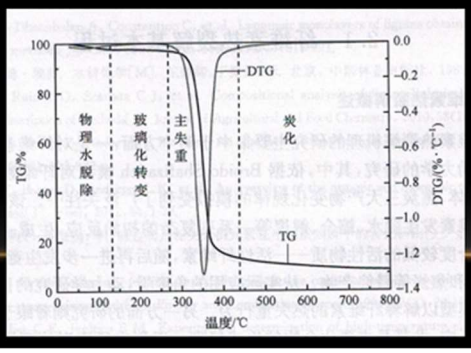
- 反应温度较高，条件剧烈（温度为90～200℃，54.4个大气压）
- 会得到对发酵有害的副产物；
- 影响因素较多，包括原料粉碎度、液固比、反应温度、时间、酸种类和浓度等；
- 糖产率较低，约为50% ~ 70% 。

稀酸水解是研究最广泛的纤维素水解方法，因为其使用酸的浓度较低，因此可以不用回收。且随着新型抗腐蚀材料的开发，设备的腐蚀问题也基本得到解决。因此，目前企业大多采用该法进行纤维素水解。

纤维素的降解——热解

纤维素的降解——热解

纤维素在220~260℃时，纤维素的结晶结构明显地受到破坏，聚合度下降。在325 ~ 375℃时，纤维素热解迅速，生成大量的挥发性产物（小分子气体和大分子可凝性挥发分）；500℃以上时，逐步形成石墨化结构（形成焦炭）。



纤维素的降解——其他作用

- 生物降解:

从自然界筛选纤维素分解菌是构建高效纤维素生物分解技术的基础性工作。某些微生物可自木材分解出纤维素和半纤维素，而保留木素，这类微生物通常称为褐腐菌。

- 光降解（两种）:

光对纤维素的降解作用有两种类型：

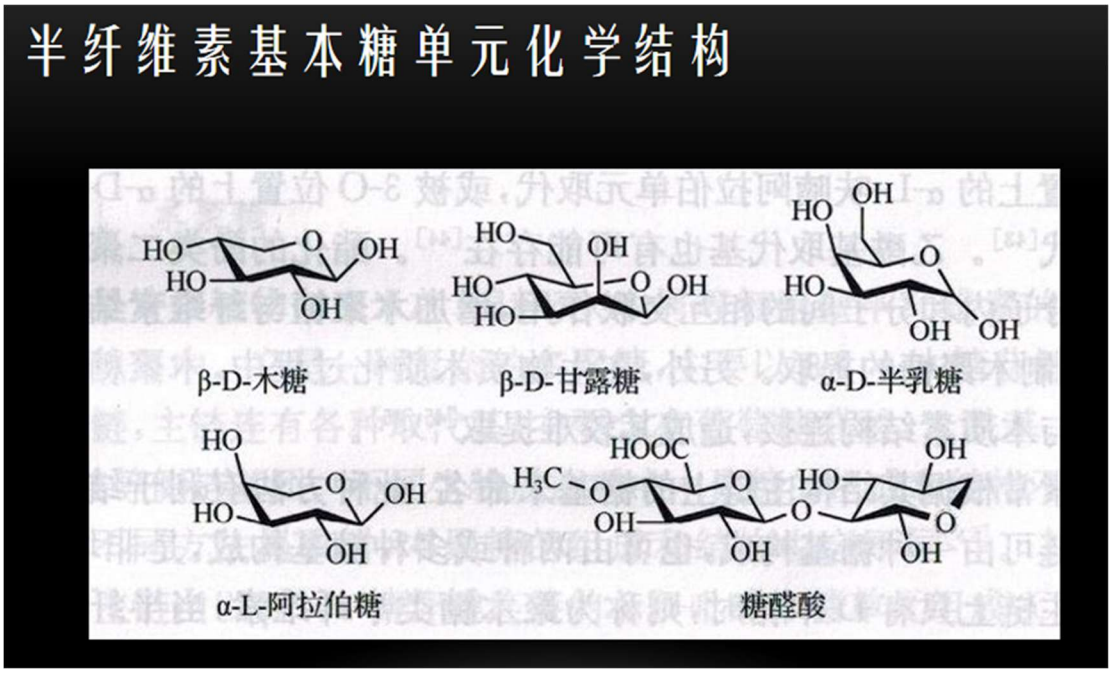
(1)光解作用:光照对化学键的直接破坏，与氧的存在无关；

(2)光敏作用:由于光敏物质的存在，在氧及水分同时存在时，才能使纤维素发生破坏（光催化降解生物质，通过光能来激发催化剂形成高活性还原或氧化物种，以此来作用于作用于纤维素而发生降解反应。）。

半纤维素具体特性

基本性质

- 半纤维素是木材的主要组分之一，是一种分子量较低的非纤维素碳水化合物，与木质素、纤维素一起存在于植物细胞壁内
- 与纤维素不同，半纤维素是由不同糖基组成的共聚物，半纤维素是一类共聚体的总称
- 大多数半纤维素具有短而多的支链，主要还是线性的，其主链一般不超过150~200 个糖基，与纤维素相比分子量颇小
- 基本化学结构



从细胞壁构造看

- 是粘结物质，半纤维素是钢筋和混凝土间的连接物
- 半纤维素与纤维素之间无化学联接，仅有次价结合力（氢键等）；而半纤维素和木质素之间存在化学键联接形成复合体（醚键、苯基糖苷键、缩醛键）
- 针叶树材和阔叶树材的半纤维素区别

- 针叶树材与阔叶树材的半纤维素：
  - 阔叶树材的半纤维素高聚糖主要有：木糖和葡甘聚糖。
  - 针叶材的半纤维素高聚糖主要有：①半乳糖基葡萄糖基甘露聚糖。②阿拉伯糖基-4-氧-甲基-葡萄糖醛酸基木聚糖，前者约占15-35%，后者约占10-15%

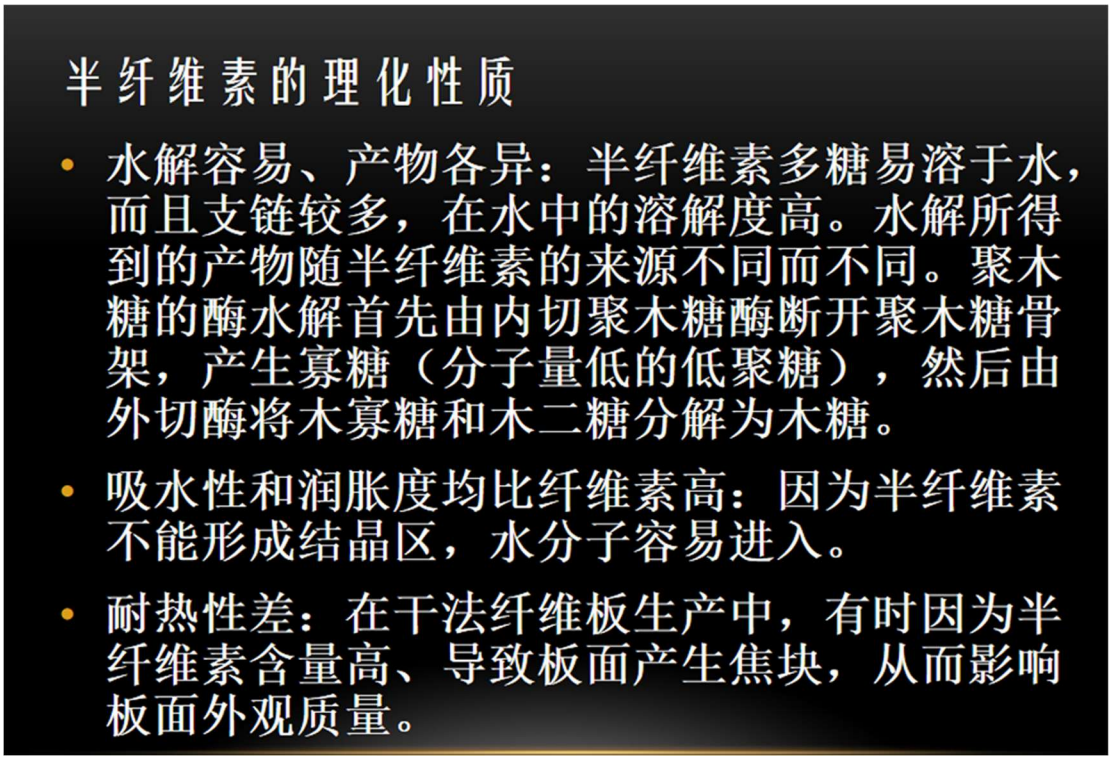
从分子结构看

- 纤维素为均一聚糖；半纤维素为非均一聚糖
- 半纤维素具有丰富羟基侧链（无定形物质），吸湿性与润胀度大于纤维素（纤维素中只有非结晶区有水进入）
- 由于多支链，半纤维素易溶于 NaOH 水溶液，甚至易溶于水；而纤维素不溶于水和 NaOH
- 由于侧链丰富、聚合度低、无定形，试剂对半纤维素的可及性与反应性高，易于水解但产物复杂
- 与纤维素对比图

	纤　维　素	半　纤　维　素
①糖基种类：	单糖基构成的高聚物	两种或两种以上的糖基构成
②结构型（分子形态）	典型的线型高聚糖无侧链	支链型，线型短但带短侧链
③物理结构	由结晶区和无定形区交错	一般无结晶区
④聚合度	平均7000～15000	仅含150-200个糖基
⑤在细胞壁中的作用	骨架物质	基本物质
⑥吸湿性和润胀度	吸附水只能进入无定形区，结晶区对润胀有限制作用	水分子容易进入，吸湿性和润胀度比纤维素高。

半纤维素理化性质

- 耐热性差（其余均提到过）



半纤维素的应用

- 制浆造纸中的应用
- 乙醇生产
- 生产木糖和木糖醇

半纤维素的利用

1. 在制浆造纸中的应用 ：有利于半纤维的分丝帚化和细纤维化，提高纤维结合力，对提高纸张的裂断长，耐破度和耐折度等。

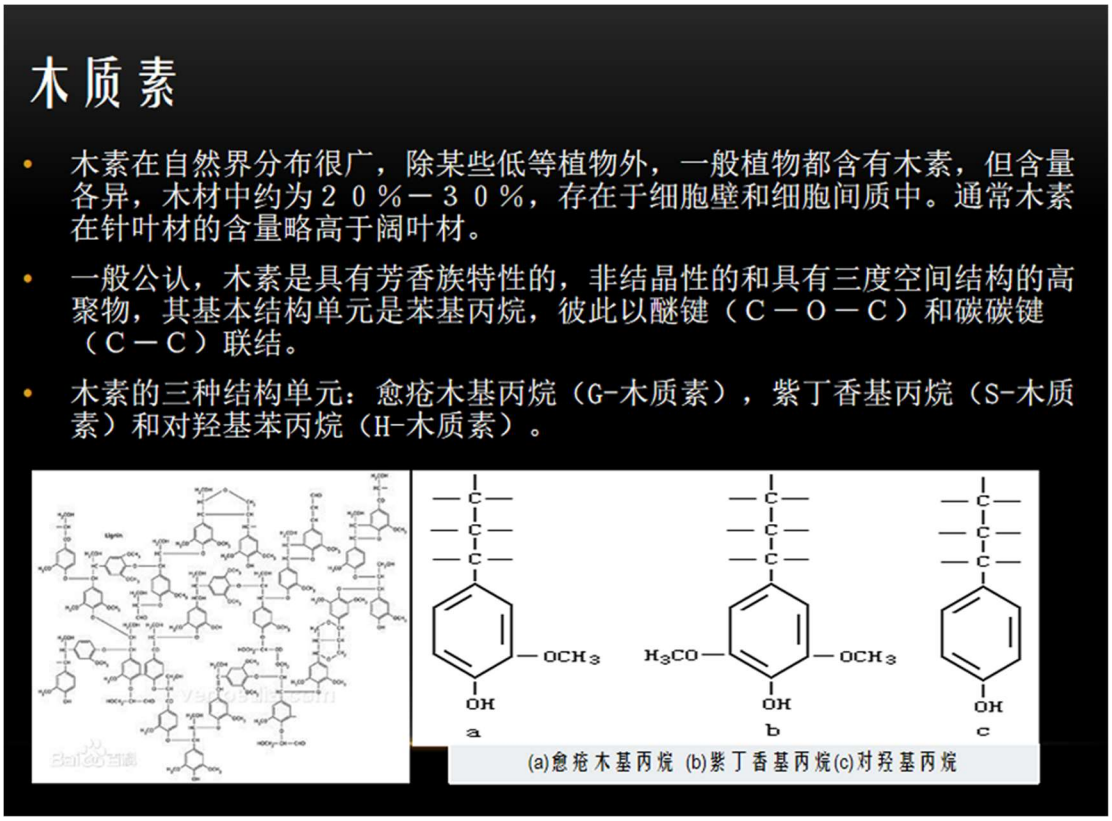
2. 生产乙醇 ：半纤维素水解得到己糖和戊糖，通过发酵和蒸馏得到乙醇。

3. 生产木糖和木糖醇：木聚糖完全水解后可制得结晶的木糖，用作食品添加剂。不完全水解得到的低聚糖，又称寡糖。包括有水苏糖、棉子糖、麦芽糖、低聚木糖和低聚半乳糖等。纯化后制取的木糖，再经过催化氢化、柱层析、重结晶等加工得到木糖醇，它是近年发展起来的一种新型甜味剂。

木质素具体特性

基本特性

- 分布广泛，一般植物都有但含量各异，存在于细胞壁与细胞间质中，针叶高于阔叶
- 具有芳香特性、非结晶性、三维空间结构的高聚物，基本单元为苯基丙烷，彼此以醚键和碳碳键联接
- 三种结构单元



物理性质

- 无定形的淡黄至深褐粉末
- 折光系数高，证实其具有芳香族的特性；紫外吸收谱特殊，认为是芳香族聚合物
- 比重 1.33~1.45
- 元素分析

木质素与生物质物性关联

- 与材料强度有关，无木质素强度下降
- 与材料电化学性质有关，依此可以介电测量无损测定木质素含量
- 与导热系数相关
- 高温与有水分情况下，木质素发生软化，木质素在软化状态当收到机械应力的作用时，纤维可以压缩致密，颗粒燃料成型基于此原理。

木质素化学性质

- 包括三种：丙烷侧链的反应、苯核的反应、木质素的降解反应
- 木质素热解(高焦炭)

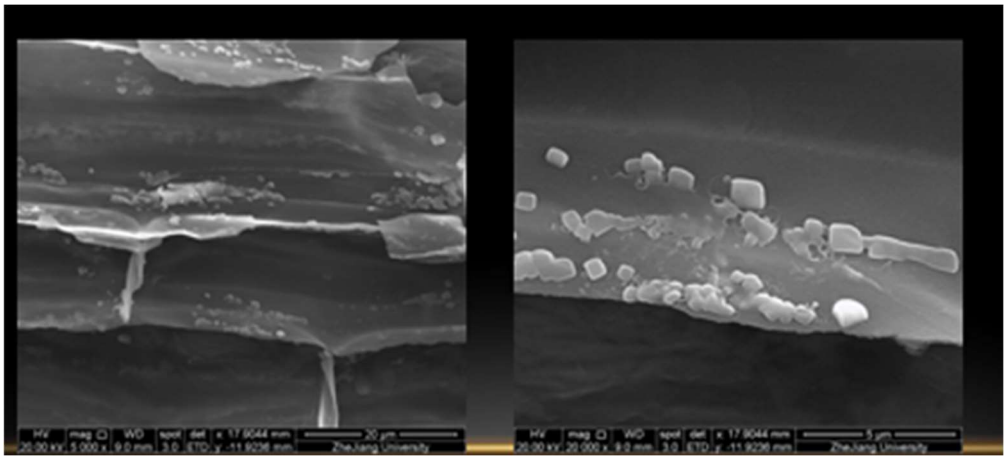
木质素热解

- 木质素热解复杂性
- 木质素热解范围较宽，一般发生在200-500度
- 有研究认为：木质素在200-275发生分解，在400左右生成大量酚类物质，在500度以后初始热解产物中的芳香环结构分解并缩合生成小分子物质
- 木质素热解产物主要可分为焦油、小分子气体产物和焦炭三部分，对应的产率大概为20-30%、30-40%、30-45%
- 焦油主要由酚类物质组成，含其他醛类酸类物质，气体产物包括CO，CO2，CH4和H2（苯甲烷侧链断裂和苯环上官能团的脱除）
- 相比纤维素和半纤维素，木质素热解的焦炭含量较高

抽提物(了解即可)

基本性质

- 抽提物是指生物质有机体中除构成细胞壁的纤维素、半纤维素和木素以外，经中性溶剂如水、酒精、苯、乙醚、或氯仿、水蒸汽，或用稀碱稀酸溶液抽提出来的物质（如树脂、树胶、单宁、挥发油、色素等）的总称。其中包含除细胞壁以外，存在于细胞腔中或细胞间隙的淀粉粒，草酸钙等。
- 抽提物含量随不同生物质差异很大。少的只有１％，多者高达４０％以上，例如，有些桉树心材中，多元酚醛类抽提物的含量可以达到３０％以上，抽提物的含量随植物品种、生长年龄、位置以及生长的立地条件不同而有差异。



典型抽提物

- 多元酚类化合物
- 树脂类化合物

- 生物碱
- 黄酮类化合物
- 碳水化合物

- 多元酚类化合物 ：单宁是植物中多元酚类化合物的衍生物。单宁经过浸提、浓缩处理和干燥后得到的工业品称为栲胶，主要用于制革工业，锅炉除垢。落叶松栲胶还可代替苯酚制造酚醛树脂胶。
- 树脂类化合物：包括树脂酸、脂肪酸及其酯类、萜类、醇类等化合物。
- 生物碱：是存在于树木体内具有重要生理活性的一类天然化学物质。如金鸡钠树含有奎宁，可用于治疟疾。黄波萝韧皮的生物碱用于治疗白喉、肠胃病等。紫杉醇是从红豆杉中发现的二萜生物碱，结构新奇，对多种癌症具有明显疗效。
- 黄酮类化合物 ：属于天然色素物质 。对治疗和预防心血管疾病具有相当的功效。
- 碳水化合物 ：主要有糖类、淀粉类和果胶类等。

抽提物理化性质

- 抽提物的颜色与气味
  - 抽提物与材料颜色：材色除与木素有关外，还与抽提物有关，品种不同、材色各异。
  - 抽提物与材料气味：材料中的气味多来自抽提物。例如：
    - 香味：檀香木，降香黄檀，花梨木。
    - 樟脑味：樟木。
    - 酸臭味：红酸枝，爪哇吉贝，香榧。
- 抽提物对吸湿性的影响：抽提物经抽提之后木材吸湿性降低，体积稳定性提高。
- 抽提物对材料表面耐候的影响：抽提物会促进木材表面光降解程度。
- 抽提物对加工的影响：
  - 对刀具影响：磨损、腐蚀、夹锯。
  - 会使胶合性能变差。
  - 抽提物会使漆膜变色，油漆早期变坏。
  - 抽提物对工人身体健康的影响：过敏反应，皮肤病：湿疹、红疹、水泡等

生物质中的无机物

- 无机盐由根系从地下吸入，含量低；主要对应于灰分，不同植物或植物的不同部位无机盐含量不同
- 含各类元素，含量各异无明显规律（木本含钙高、草本含硅高）

- 以不同机理作用于热化学反应，产生各类催化效果
- 钾钠氯结合进入热解的挥发相；钙、硅稳定不挥发

1. 钾

典型无机物——钾

- 钾是植物生长过程中所必需的营养物质，在秸杆和一些草本生物质原料中含量较高。
- 植物对钾元素的摄入具有高度的选择性，该过程与作物机体的新陈代谢活动密切相关。钾元素在调节透过细胞膜的渗透压和细胞质内离子电位等生命活动中起重要作用，并参与作物内的酶激活、膜传输和气孔调节等生理过程。
- 鉴于其在植物生理过程中所起的作用，钾元素一般富集在植物生长最旺盛的区域，例如新叶、芽苞和嫩枝中，而在成熟的茎干等部位的含量较低。
- 生物质原料中的钾可以以水溶盐的形式存在于生物质内在水中，也可以以离子吸附的形式附于羧基和其他官能团或一些复杂离子以及化学吸附物质上
- 总体说来，对几乎所有的生物质原料，大部分钾都存在于可溶于水或可离子交换的物质中，具有非常高的可移动性，并倾向于在热解过程中进入挥发相

2. 钠

典型无机盐——钠

- 钠元素一般不被认为是植物成长所必需的元素，虽然对一些特定作物，低浓度的钠可以在一定程度上取代钾元素在部分生理活动中起积极的作用，但对大多数植物来说，过高的钠含量对机体是有毒性的。
- Na在生物质中的存在形式和在热解过程中的行为与K非常类似，也基本上存在于一些易于挥发的物质中，只是其含量通常要比K小得多。

3. 氯

典型无机物——氯

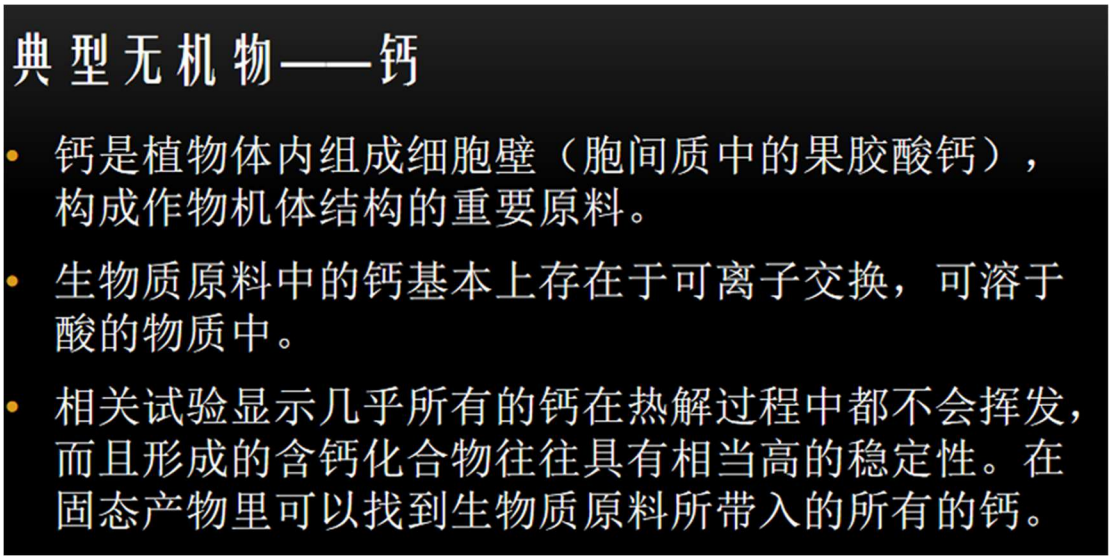
- 氯主要在植物生长的物质平衡过程中起作用，由于作物对氯元素的需求通常远小于土壤所能提供的数量，不同作物中的氯含量受土壤情况影响不大，主要受作物生理情况影响，在不同生物质中其浓度可以从少于100mg/kg一直到7000mg/kg以上。
- 氯在生物质原料中存在的最主要的形式是氯离子（Cl^-）。研究表明，生物质中氯的存在对于碱金属在热解中的析出至关重要，由于氯元素可以和生物质中的碱金属物质反应生成相对稳定且易挥发的碱金属氯化物，所以往往是氯的含量而不是碱金属含量决定了挥发相中碱金属的浓度。
- 氯是高度挥发性的元素，几乎所有的氯在热解过程中都进入了气相，除了与碱金属结合形成KCl、NaCl蒸气外，HCl也是一种重要的析出形式

4. 硫

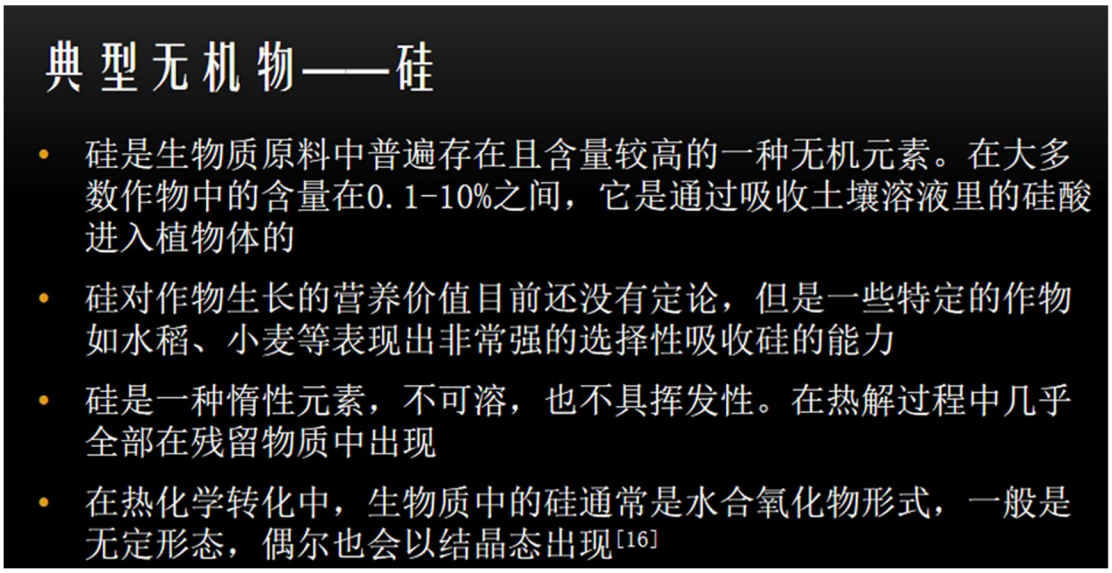
典型无机物——硫

- 硫元素通过吸收大气中的SO_2和土壤中的硫酸盐溶液进入植物体内，其中对硫酸盐溶液的吸收是主要途径。
- 硫在生物体中所起的作用与氮相似，主要构成氨基酸、蛋白质和酶等，不同之处在于，硫可以不经还原，以硫酸盐的形式被利用，直接作用于植物结构
- 硫在生物质原料中的主要存在形式也有两种：在生物质有机结构如氨基酸、蛋白质及辅酶中的有机硫和以各种硫酸盐形式存在的无机硫。前者对硫酸盐的供应情况不敏感，而后者取决于营养供应中硫的含量

5. 钙



6. 硅



糖类

糖类的界定

- 多羟基醛酮及其低聚物

糖类

糖类：（也称碳水化合物）是由C、H、O三种元素组成的有机化合物。

糖类
- 单糖（葡萄糖、果糖）
- 低聚糖（麦芽糖、蔗糖、甘蔗、甜菜）
- 多糖（纤维素、淀粉）

糖类发酵

生物化学转化制取乙醇

葡萄糖等单糖或者能直接被微生物利用的低聚糖可以通过发酵，生成乙醇。

$$C_6H_{12}O_6 + nH_2O \longrightarrow 2C_2H_5OH + CO_2$$

乙醇

以甘蔗、甜菜等为原料，经过物理方法预处理后，采用发酵蒸馏的方法生产燃料乙醇。

糖类合成机制及其影响因素

习题 2.3：简述糖类的合成机制及其关键因素。

回答：

糖类合成的酶位于细胞质中，由供体糖基、受体糖基与酶共同作用形成糖类。糖链合成不包括了糖基的供体、糖基的受体、酶（糖基转移酶和糖苷酶等因素在内），不仅受酶基因表达调控还受其活性影响。其中，单糖可按照羰基位置（醛糖、酮类）、分子内碳数、手性结构进行分类。

淀粉类

界定

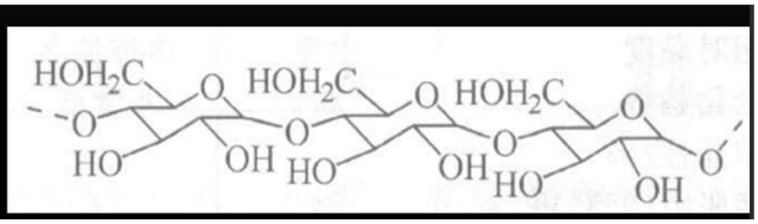
淀粉主要存在于植物的种子和块根里。主要来源有薯类（甘薯、木薯、马铃薯等）和谷物（玉米、小麦、大麦、高粱等）。

- 大米、小麦、马铃薯分别占 80%、70%、20%

淀粉的结构

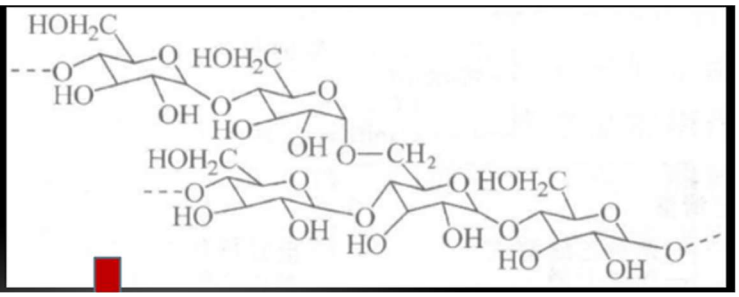
- 直链淀粉（遇碘蓝色）

直链淀粉是D—吡喃葡萄糖通过α-1,4-糖苷键连接起来的直链分子。



- 支链淀粉（遇碘紫红）

支链淀粉是D-葡萄糖通过α-1,4-糖苷键连接成一直链，此直链上又通过α-1,6-糖苷键形成侧链，在侧链上还有分支。



- 两者共同单体为葡萄糖

- 淀粉是一种天然多晶体，包括结晶区和无定形区（支链淀粉两部分区分不明显）
- 淀粉在叶绿体中合成，包括 ADPG 途径和淀粉磷酸化酶的途径

植物油类

简述

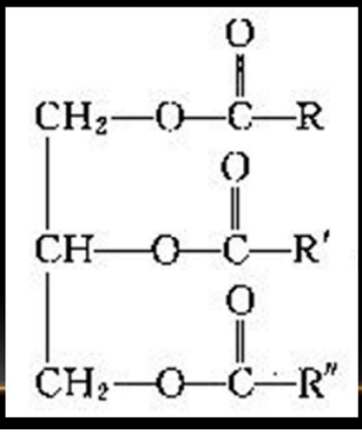
世界上富含油的植物达万种以上，我国有近千种以上，其中有的含油率很高，如木姜子种子含油率达66.4%，黄脉钓樟种子含油率高达67.2%，还有苍耳子等植物。

根据油品组分不同，有些植物油可以作为食用油，但有些只能用和工业原料，甚至有些可以直接用作液体燃料。

结构特性

- 主要化学成分：脂肪酸甘油酯与少量的非酯物质

植物油因植物种类、生长地区的不同存在着一些差别。从总体上看，植物油的主要化学成分**是脂肪酸甘油酯**（由直链高级脂肪酸和甘油化合而成的化合物）以及少量非酯物质，含有碳原子、氢原子与氧原子，脂肪酸有饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸。



习题 2.4：简述植物油脂形成的主要因素。

回答：

自身遗传特性和外界环境。油的形成和累积从盛花期开始，直到果实完全成熟。不同植物油脂来源不一样，但都主要是由糖类合成（流入的部分糖）此外酶对于油脂的合成也至关重要

植物油的燃烧特性

- 热值高，接近柴油（约 87%~89%）,可用于替代柴油

热值：
植物油具有比较高的热值(大于30MJ/ kg)，是柴油的87%～89%，从热值上看植物油可以替代柴油作燃料；

- 粘度高，为柴油的 10~20 倍，通过加温、掺柴油的方式调质

粘度：
在常温下，植物油的粘度一般比柴油高10～20倍，这是植物油直接用作燃油的一个最不利因素。
但可以增加温度使植物油粘度迅速降低，也可采取掺入柴油的方式来降低植物油粘度；

- 挥发性低，着火困难，但运输、贮存安全

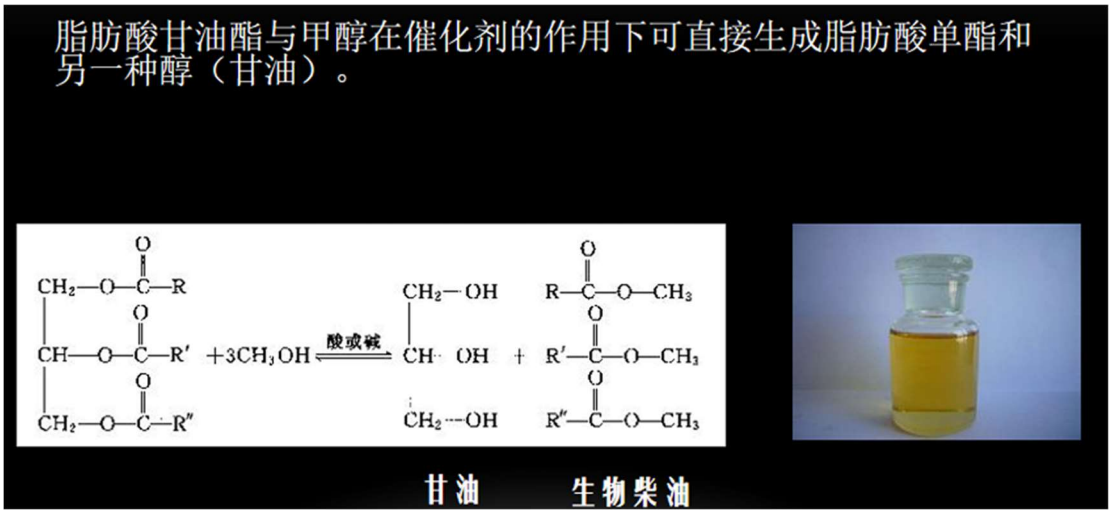
挥发性：
柴油的闪点一般为60℃左右，而植物油不易挥发，闪点高达234～293℃，故其着火点比柴油高(除桉树油外)，易出现点火困难的现象，但运输、贮存更为安全。

- 抗爆性低，使起动困难

抗爆性：
柴油机要求十六烷值在40～60之间，植物油十六烷值一般为35～40，若柴油机直接使用植物油作燃料，则往往起动困难，运转粗暴。

植物油与生物柴油

- 植物油作为一种酯类，可发生酯交换反应，形成脂肪酸单酯(生物柴油)和甘油



- 正是利用植物油的能酯交换化学性质，可以其为原料生产生物柴油。
- 脂肪酸的碳链为长链脂肪酸，当其碳链为 12~18 时，其甲酯就是生物柴油的基本成分

藻类养殖

- 分大藻养殖（制藻胶、碘）和单细胞藻类养殖（家畜、水产养殖饲料）两类
- 育苗方法：自然育苗、半人工育苗、全人工育苗

习题 2.5：总结藻类光合作用的独到之处。

回答：

藻类具有独特的光合作用系统，其色素除叶绿素、胡萝卜素外，还有色素蛋白，按照吸收波长的差异分为藻红蛋白和藻蓝蛋白。其光合作用为其他微生物的需氧降解供氧，还能解决水质富营养化的问题。仅有浅水可光合增氧。光合作用降低了水的 PH，可起到消毒杀菌的作用，抑制有害微生物。

藻类通过底物水平磷酸化、氧化磷酸化、光合磷酸化三种作用将其转化为高能有机物。前两来自于呼吸系统（或线粒体）的能量，后一种能量来源于光能。磷酸化过程可以吸收污水中的氮、磷和尿素等有机分子作为养料；甚至可以消除水体中的氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、重金属、有机化合物（作为碳源，包括碳氢化合物、有机碳、农药等有机污染物）

第三章 + ycj 补充

生物质能的化学基础简述

- 包括化学热力学、化学动力学以及催化化学
- 目的：优化反应历程、选取高效催化剂实现高效转化

化学热力学基础

化学热力学概述

- 热力学是研究自然界中与热现象相关的个追踪状态变化和能量转化。将其应用于化学变化及其相关 1 的物理变化，构成了化学热力学。
- 化学热力学解决问题

1. 判断反应在一定限度下是否可能进行，确定化学变化及相变化的方向与限度
2. 化学过程与化学变化相关的物理过程的能量效应，进行能量衡算

- 基础：热一和热二定律

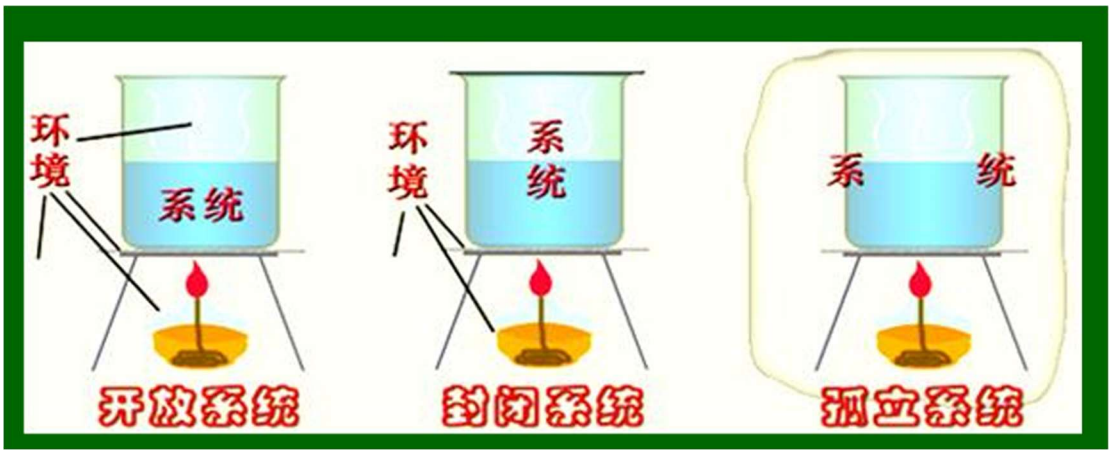
习题 3.1：试用文字和表达式相结合的方法描述化学热力学第一定律和第二定律

回答：
热力学第一定律，能量守恒，Q=W + ΔQ

热力学第二定律，孤立系统熵增，$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$,克劳修斯（高温到低温）开尔文（单一热源吸热不变）

基本概念

- 系统：开口、闭口、孤立



- 环境：系统外的

- 状态和状态函数

- 系统所处的状态是系统的一切宏观性质的综合表现

  系统状态⟷宏观性质 一一对应

- 各种与**系统状态**有单值对应关系的**性质**称为状态函数或状态性质

系统状态改变时，状态函数的改变值只决定于系统的始、终态，而与变化所经历的具体途径无关

- 平衡态：当不受环境影响时，系统的各种性质都 不会随时间而改变，这种状态为热力学平衡态、简称平衡态。通常热力学中所提到的状态都是指平衡态，系统只有处于平衡态时它的各种性质才会有确定的数值。 包括热平衡、力平衡、相平衡、化学平衡

- **热平衡**：系统各处温度相同。
- **力平衡**：系统内部各处压力相等，且与环境压力也相等。如果系统与环境间的界面不会移动，这种界面叫刚性壁。
- **相平衡**：系统中各相的数量和组成不随时间而变化。
- **化学平衡**：系统中各组分间的化学反应达到平衡，系统的组成不随时间而变化。

- 过程的概念

- 系统状态发生的任何变化称为过程。描述一个过程，不仅要指明系统状态的变化，还应包括环境的特点以及环境与系统间的相互作用
- 在同样始、终态之间发生的过程，若经历的途径不同，系统各种状态函数的变化值相同，但系统与环境间交换的热与功往往不同。

焓变与盖斯定律

- 等温等压下化学反应热Q_p等于体系焓变
- 盖斯定律：一个反应，在等温等压下，无论一步完成还是分步完成，反应焓变和反应热相同。即总反应方程式的焓变等于各部分分布反应按一定系数相加的焓变和。
- 标准摩尔生成焓的应用（盖斯定律）
- 压力变化对焓变不影响，温度会影响

物质的标准熵与化学反应熵变

- 混乱度与熵：熵是一种表征混乱度的状态函数
- 熵增的情况(多为自发过程)

- 物质的三态

  固态 < 液态 < 气态

- 溶解的过程

  溶质的分子与溶剂的分子混合到一起

- 化学反应

  反应前后，气态物质的总分子数增加

  $CaCO_3 = CaO + CO_2$

- 温度

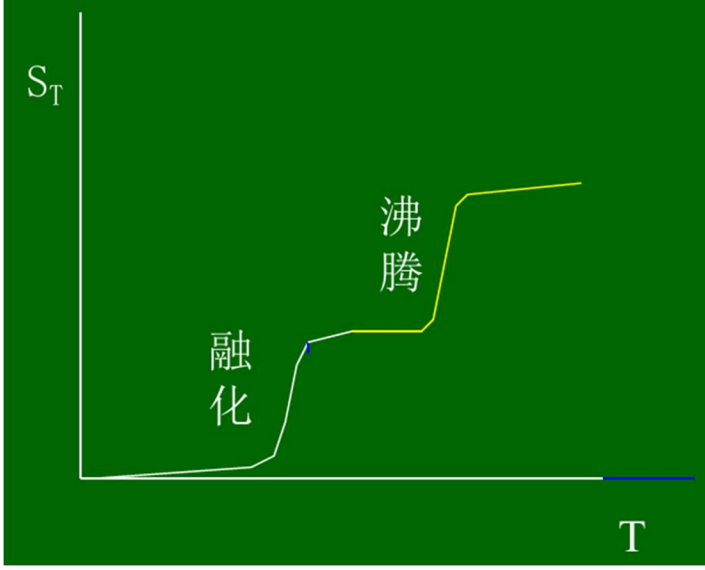
  温度越高，混乱度越大，熵值越大

- 热三与标准摩尔规定熵

1. 热三：任何物质的完美晶体（无缺陷，微粒整齐列于晶格），在绝对零度（0K）时熵为 0

2. 标准摩尔规定熵

有了熵的这个“零点”，则可通过热力学的方法，求出某一状态下的物质的绝对熵S_T(Absolute Entropy, 又称规定熵）：



$\Delta S = S_T - S_0$

所以：

$S_T = \Delta S + S_0$

$= \Delta S + 0$

$= \Delta S$

在标准状态下（100kPa), 1 mol纯物质的规定熵，称为该物质的标准摩尔规定熵，以符号$S_m^{\ominus}(T)$表示。单位：$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

- 化学反应的标准摩尔熵变

化学反应的标准摩尔熵变的计算：

$$aA + bB = dD + eE$$

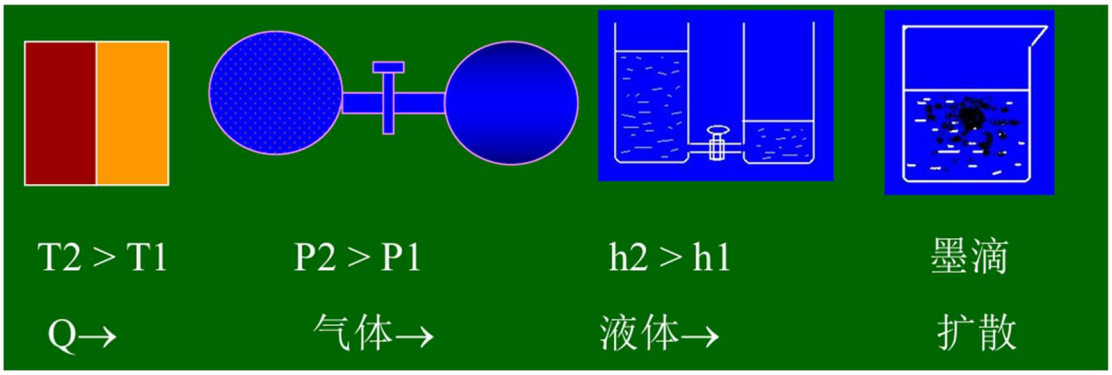
$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum \nu S_m^{\ominus}(\text{生成物}) - \sum \nu S_m^{\ominus}(\text{反应物})$$

- 熵变与化学反应进行方向（热二定律）：孤立系统$\Delta S_{孤立} > 0$

- 不是孤立系统时应考虑体系 + 环境

吉布斯自由能和化学平衡

- 自发过程：无需外界干预就能进行下去



- 化学反应方向：化学反应能自发进行的方向
- 自发过程的特点：1.逆向非自发 2.存在限度 3.推进力：低能量、高混乱度
- 新状态函数吉布斯自由能 G

- 吉布斯自由能适用条件及判据

ΔG判据全面可靠，其适用的条件是等温、等压，大部分的化学反应都可归入到这一范畴之中。化学热力学告诉我们：**在等温、等压、不做非膨胀功的条件下，自发的化学反应总是向着体系吉布斯自由能降低的方向进行。**

ΔG判据：

$\Delta G < 0$, 能自发进行

$\Delta G > 0$ 不自发进行，要进行需外力推动，

但反向是自发的。

$\Delta G = 0$ 处于平衡状态。

- 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变

a) 物质的标准生成吉布斯自由能$\Delta_f G_m^\circ$

与焓一样，在特定状态下物质（所含）的吉布斯自由能的绝对值是无法求得的。人们采取的办法是求取其相对值。规定：

在标准状态下，由最稳定的单质生成单位量（1 mol）的纯物质的反应过程中的标准吉布斯自由能变，为该物质的**标准生成吉布斯自由能**,记作：$\Delta_f G_m^\circ$

注意：单位：KJ mol^{-1}

前面所述$\Delta_f H_m^\circ$与温度的关系不大，但$\Delta_f G_m^\circ$与温度密切相关，有表可查，物化手册所列为298K时的$\Delta_f G_m^\circ$值。

b) 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\circ$ 及其计算

$$aA + bB = dD + eE$$

当反应体系中的所有物质都处于热力学标准状态时，反应的吉布斯自由能变化，称为该反应的**标准吉布斯自由能变** $\Delta_r G^\circ$

当反应进度等于 $\xi=1$时，称为该反应的**标准摩尔吉布斯自由能变**，记作 $\Delta_r G_m^\circ$。

标准摩尔吉布斯自由能变的计算

$$\Delta_r G_m^\circ = \Sigma \nu \Delta_f G_m^\circ(\text{生成物}) - \Sigma \nu \Delta_f G_m^\circ(\text{反应物})$$

或：

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$$

- 注意点

<u>注意</u>　用标准生成吉布斯自由能计算化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变，其形式与计算标准摩尔焓变、标准摩尔熵变完全一样，但有一个根本性的区别，必须牢记：化学反应的标准摩尔焓变、标准摩尔熵变随温度的变化很小，可以忽略不计。但 $\Delta_r G_m^\circ$ 是一个温度的函数，同一个反应，在不同的温度下，有不同的 $\Delta_r G_m^\circ$ 值。

- 应用举例

ΔH	ΔS	ΔH— T ΔS= ΔG		举例
—	+	—	自发	$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$
+	—	+	不自发	$2CO = 2C + O_2$
—	—	+（高温）	不自发	$HCl + NH_3 = NH_4Cl$ $T < T_{转}$
		—（低温）	自发	
+	+	+（低温）	不自发	$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $T > T_{转}$
		—（高温）	自发	

习题 2.2：题目略

回答：

1）算出来石墨到金刚石的吉布斯自由能变大于 0

2）石墨更稳定

化学反应的可逆性与化学平衡

- 什么是可逆反应：既能正向进行又能逆向进行,几乎所有化学反应都是可逆的

- 什么是“化学反应的可逆性”？

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

也可以： $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$

合起来写： $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

——既能正向进行，又能逆向进行的反应，叫“可逆反应”。化学反应的这种性质，称为化学反应的“可逆性”。

*几乎所有的化学反应都是可逆的。所不同的只是程度上的差别，有的可逆程度大些（如上例），有的可逆程度小些（例如：$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$)。很少有化学反应能“进行到底”

- 什么是化学平衡：

1. 正向速度等于逆向速度

2. 反应物浓度不变

3. 动态平衡而非停止

- 化学平衡常数

平衡常数

1、什么是“平衡常数”？

对于一个特定化学反应 $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{(p_D/p^{\ominus})^d(p_E/p^{\ominus})^e}{(p_A/p^{\ominus})^a(p_B/p^{\ominus})^b}$$

当反应达到平衡状态，有$\Delta rGm(T) = 0$

即：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{(p_D/p^{\ominus})^d(p_E/p^{\ominus})^e}{(p_A/p^{\ominus})^a(p_B/p^{\ominus})^b} = 0$$

其中：p_A、p_B、p_D、p_E是指*在平衡时的分压*

范特霍夫方程：用ΔrGm^o只能判断反应体系中各物质都处于标准态，亦即各物质的活度恰好为1时，反应自发进行的方向。当反应体系中各种物质的活度是任意的人为选定值时，必需用ΔrGm^o与ΔrGm的关系为：$\Delta rGm=\Delta rGm^o+RT\ln J$

- 平衡常数与热力学状态函数的关系

对上式进行变换：

$$RT\ln\frac{(p_D/p^{\ominus})^d(p_E/p^{\ominus})^e}{(p_A/p^{\ominus})^a(p_B/p^{\ominus})^b} = -\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$$

令：

$$\frac{(p_D/p^{\ominus})^d(p_E/p^{\ominus})^e}{(p_A/p^{\ominus})^a(p_B/p^{\ominus})^b} = K^{\ominus}(T) \quad (\text{平衡常数})$$

则有：

$$\boxed{RT\ln K^{\ominus}(T) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}$$

- 溶液中反应类似地有

如果是溶液中的反应，可依此类推：

$$RT\ln\frac{(c_D/c^{\ominus})^d(c_E/c^{\ominus})^e}{(c_A/c^{\ominus})^a(c_B/c^{\ominus})^b} = -\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$$

令：

$$\frac{(c_D/c^{\ominus})^d(c_E/c^{\ominus})^e}{(c_A/c^{\ominus})^a(c_B/c^{\ominus})^b} = K^{\ominus}(T)\quad（平衡常数）$$

则有：

$$\boxed{RT\ln K^{\ominus}(T) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}$$

- 关于平衡常数的注意要点

1. 表征完全进行程度
2. 由实验测定
3. 同温下，平衡常数不随压力变化而变化
4. 平衡常数与反应的标准吉布斯自由能相关，是化学反应的热力学性质之一

- 平衡常数与温度的关系

平衡常数与温度的关系

$$RT\ln K^{\ominus}(T) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(T) - T\,\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$$

（吉布斯-赫姆霍兹公式）

代入上式：

$$-\Delta_r H_m^{\ominus}(T) + T\,\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = RT\ln K^{\ominus}(T)$$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$、$\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 近似不随温度改变，则：

$$\ln K^{\ominus}(T_1) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R}$$

$$\ln K^{\ominus}(T_2) = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R}$$

两式相减得：

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_1)}{K^{\ominus}(T_2)} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)$$

化学平衡移动

- 什么是平衡移动：化学平衡是一个相对的、有条件的状态。 一旦平衡的条件发生了变化，“平衡”就被打破，化学反应就要向某个方向进行，然后在这一新的条件下重新达到平衡。这种由于平衡条 件的变化，旧的平衡打破，新的平衡建立的过 程，就称做“化学平衡移动”
- 平衡移动的因素：浓度、温度、压力

浓度的影响：

增加反应物浓度、减小生成物浓度，平衡向正反应方向进行。

减小反应物浓度、增加生成物浓度，平衡向负反应方向进行。

$$aA + bB \leftrightarrow dD + eE$$

压力的影响：

对于有气态物质参加的反应，增加反应体系的总压力，平衡向气态分子数减少的反应方向移动；降低总压力，平衡向气态分子数增加的反应方向移动。如果反应前后气体分子的总数不变，则总压力的变化，对化学平衡没有影响。

气态分子总数增加的反应： $CaCO_3 = CaO + CO_2$

气态分子总数不变的反应： $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

温度的影响：

温度升高，平衡向吸热（$\Delta H > 0$)的反应方向移动；

温度降低，平衡向放热（$\Delta H < 0$)的反应方向移动。

例如： $2\ NO\ (g) + O_2\ (g) = 2\ NO2\ (g)$

$\Delta_r H_m = -114\ kJ/mol$

- 平衡移动的一般规律：吕·查德里原理

当体系达到平衡后，如果改变体系的平衡条件之一（如：温度、压力、浓度等），平衡就向着减弱这个改变的方向移动。

A system in equilibrium that is subjected to a stress will react in a way that tends to counteract the stress.

吕. 查德里原理的应用：预测化学平衡移动的方向

- 计算化学平衡的两种方法：平衡常数法和吉布斯自由能最小法（无需知道具体的化学反应）

- Gibbs自由能最小化法认为在平衡状态时，系统的总的Gibbs自由能是最小的，系统总的Gibbs自由能定义如下：

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i$$

式中n_i是组分i的摩尔数，μ_i是组分i的化学势，其定义如下

$$\mu_i = \Delta_f G_i^0 + RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)$$

商用软件用于解决复杂化学平衡问题

- Factsage 简介

- FactSage©，化学热力学领域中世界上完全集成数据库最大的计算系统之一，创立于2001年，是FACT-Win/F*A*C*T和ChemSage/SOLGASMIX两个热化学软件包的结合。
- FactSage是加拿大Thermfact/CRCT (加拿大，蒙特利尔) www.crct.polymtl.ca 和 GTT-Technologies (德国，阿亨) www.gtt-technologies.de超过20年合作的结晶。

- 软件特点：界面友好、数据库全、功能多
- 应用例子

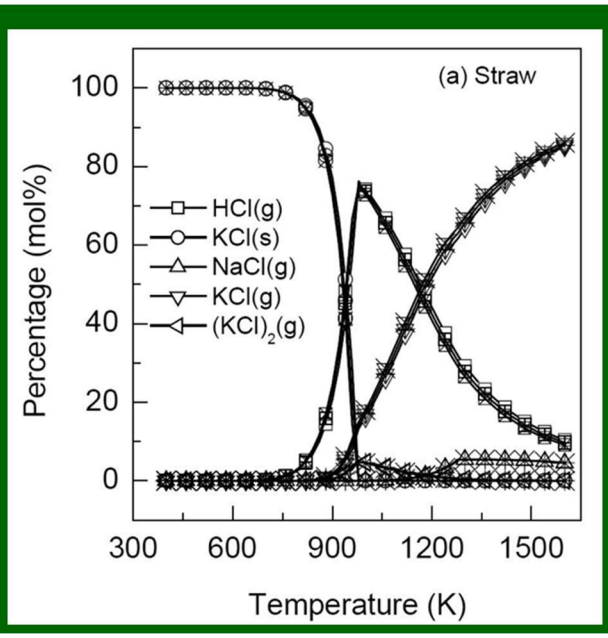
生物质燃烧过程中Cl 及碱金属逸出的化学热力学平衡分析

背景：

生物质含有较多水溶性的碱金属和Cl等元素。热转化过程中会发生（1）碱金属以气态产物形态逸出冷凝形成团聚物，导致反应器腐蚀，阻碍传热、降低换热效率以及阻塞流道造成机械损害和运行故障的问题；(2) 释放的含HCl 气体腐蚀反应器，并导致酸雨形成，恶化环境.

需要研究生物质燃烧过程中燃烧特性和气态污染物释放规律为确保生物质燃烧设备稳定高效运行提供依据.

- 结果



- 温度低于800 K 时秸秆的含Cl 组元主要以KCl(s)形式存在
- 温度在800~1000 K 范围时，HCl(g)含量逐渐增多并达到最大值，同时KCl(s)在1000 K 时减少为0
- 可以推断HCl(g)是由KCl(s)转化而来
- 温度高于1000 K 时，HCl(g)含量单调下降，而KCl(g)则单调上升，同时有少量的$(KCl)_2$(g)和NaCl(g)生成

- 计算局限性

FACTsage 化学热力学平衡计算局限性

- 当燃烧区域温度较高、有足够的停留时间时，体系可达到化学热力学平衡状态；但如果燃烧区域温度较低，即使有足够的停留时间，整个体系也无法达到化学热力学平衡状态
- 实际燃烧由于混合及传热限制，燃烧反应物存在温度梯度及浓度梯度，可以在局部范围内达到平衡，但整体上难以达到平衡造成偏差
- 实际燃烧过程中可能生成的所有相关化学物质在平衡计算中都必须考虑到，但是软件无论是数据库还是平行处理产物数都有限制从而导致偏差.

- 尽管有局限，计算结果对实际生 物质燃烧过程氯和碱金属的迁徙 转换和排放仍具有良好指导作用

化学动力学基础

化学动力学基本概念

- 基本任务：研究物质转换的实际路径和速率，并研究各类条件对其的影响

化学动力学基本任务

- 考察反应过程中物质转化的实际途径；
- 研究反应进行的条件（如温度、压力、浓度、介质、催化剂等）对化学反应过程速率的影响；
- 揭示化学反应能力之间的关系。从而使人们能够选择适当反应条件，掌握控制反应的主动权，使化学反应按所希望的速率进行。

- 三个研究层次:

- 唯象动力学——在总反应层次上研究化学反应的速率。即研究温度、浓度、介质、催化剂、反应器等对反应速率的影响。
- **基元反应动力学**——研究基元反应的动力学规律和理论，及从基元反应的角度去探索总反应的动力学行为。
- 分子反应动态学——从分子反应层次上研究化学反应的动态行为，直至态-态反应研究一次具体的碰撞行为。

- 基元反应的定义:

- 把那些能一步完成的化学反应称为基元反应(elementary reaction)。所谓一步完成，系指反应物的分子、原子、离子或自由基等通过一次碰撞(或化学行为)直接转化为产物。

化学反应速率

- 化学反应速率的基本定义(仅适用于均相反应系统)

- 基本定义

化学反应速度是在单位时间内由于化学反应而使反应物质(或反应产物)的浓度改变率，一般常用符号w来表示。

$$w = -\frac{dC}{d\tau}$$

- 影响因素：最基本的是浓度与温度

主要因素有：反应物、产物、催化剂等的浓度；系统的温度、压力以及反应环境（包括溶剂性质、离子强度等）。

其中最基本的是**浓度与温度**。化学动力学主要考虑这两个因素影响反应速率的规律，其它因素的影响方式一般都比较复杂，在针对具体问题讨论中才能有所涉及

- 质量作用定律

当温度不变时，某化学反应的反应速度是与该瞬间各反应物浓度的乘积成正比例，如果该反应按某化学反应方程式的关系一步完成，则每种反应物浓度的方次即等于化学反应方程式中的反应比量系数

$$w = -kC_1^{a_1}C_2^{a_2}$$

ps.仅适用于基元反应

- 反应级数的概念

$$w = kC_{A1}^{a}C_{A2}^{b}C_{A3}^{c}$$

- 反应级数n即为各浓度方次之和，即
- n=a+b+c……

- 反应速率系数

- 物理意义是各反应物的浓度均等于单位浓度时的反应速率。
- k 在确定速率方程的实验条件下应该是一个与浓度无关的常数，因此它在考察其它因素的影响时格外有用。

阿伦尼乌斯公式

$$\ln\{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\{A\}$$

- 其中，k 为反应速率常数；T 为热力学温度；Ea 为活化能；R 为摩尔气体常数；A 为常数，称为指前因子

习题 3.3：题目略

指前因子形式类似，活化能关系为取对数后关系（根据阿伦尼乌斯公式就可以推得）

习题 3.4：阿伦尼乌斯经验公式的适用条件是什么？实验活化能 Ea 对于复杂反应和基元反应的含义有什么不同？

回答：

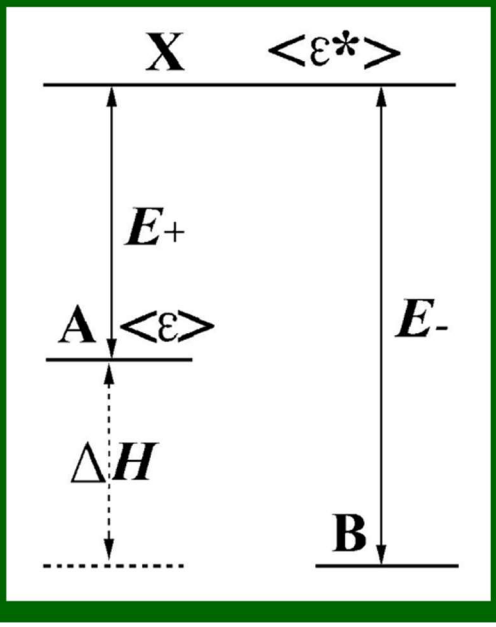
适用条件：温度范围内反应速率方程形式、活化能、指前因子不变。定律是对基元反应速率受温度影响行为的定量描述。复杂反应动力学中使用该定律只是借用其形式描述反应速率与温度的关系。

不同含义：

基元反应中 Ea 是指活化分子平均能量与普通分子平均能量的差值，具有实际物理含义；而复杂反应中，实际上是组成该反应的各基元反应活化能之和，没有明确物理含义。

- 活化状态的概念与统计学解释

- 从能量的角度看反应物A必须获得足够的能量达到活化状态才有可能变成产物B，这个能垒就是E+。相反，产物B只有克服E- 的能垒才能使逆反应发生。反应物A经历活化状态变为产物的整个过程中，系统能量得失关系ΔrHm = E+ - E-



活化能的统计解释

- Arrhenius活化能E_a实质上是发生反应活化分子的摩尔平均能量与所有反应物分子摩尔平均能量之差。

基元反应速率理论

- 碰撞理论(解释了阿伦尼乌斯公式)

对气相双分子基元反应 A + B → P ，简单碰撞理论认为：

- 气体分子A 和B必须经过碰撞才能发生反应。通常把相撞的A 和B分子称为相撞分子对，简称分子对；只有碰撞时的相对平动能在质心连线方向的分量大于某能量阈值的分子对才能发生反应，这种能够发生反应的碰撞叫做有效碰撞。
- 气体分子A 和B 均视为无相互作用（独立子）、无内部结构完全弹性的硬球。在反应进行过程中，气体分子运动速率与能量仍然保持Boltzmann平衡分布。

- 简单碰撞理论定量解释了Arrhenius定律中指前系数与活化能的物理意义，得到的反应速率系数表达式与Arrhenius 方程的形式相同，但它比几乎完全是经验总结的Arrhenius定律大大向前了一步。
- 过于简单的刚球碰撞模型与真实分子间反应的情况相距太远，加上理论本身无法确定阈能Ec及概率因子P，必须依靠实验数据，所以简单碰撞理论实际并未彻底解决活化能与指前系数的计算问题，因此该理论只是半经验的。

- 过渡状态理论（以统计力学和量子力学为基础）
- 认为反应物分子不是简单碰撞直接形成产物，而是经过一个高能络合物的过渡状态

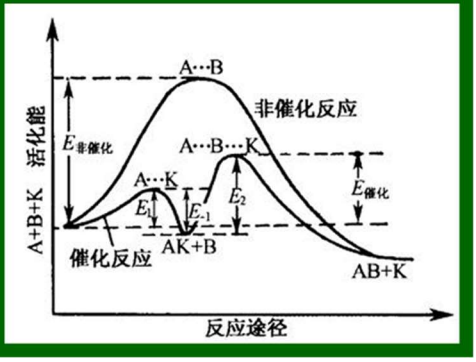
- 化学反应是分子内与分子间的某些化学键的断裂和重新建立过程，是原子间的重排作用。如果将参加反应的多个原子作为一个系统，该系统的势能是原子间距离的函数，那么化学反应便可以被视作一个代表点在多原子系统势能空间中的运动。这便是过渡状态理论（transition state theory 简写为TST）的基本出发点

- 其他的反应机理：锁链反应

- 有些化学反应即使在低温的条件下,其化学反应速度亦会自动加速。由于这些不能用阿累尼乌斯定律和分子碰撞理论来解释的现象的存在,不得不寻求化学动力学的新的理论--即链锁反应及催化作用的理论。

催化反应

- 催化剂能改变化学反应速率而自身在反应前后的数量与化学性质都不发生变化。催化剂的作用是通过改变反应途径、降低反应活化能，从而改变化学反应的速率。由于催化剂不能改变反应的**标准摩尔吉布斯自由能变**，故催化剂的加入不能改变平衡常数。
- 催化反应的机理很复杂，涉及到多个学科领域（包括表面化学、结构化学、固体物理等等）的内容，有不同的分类方法，如，均相催化、多相催化、酶催化等。具体催化反应，只有结合机理，才能进行分析讨论。



习题 3.5：何为催化反应？多相催化剂的历程有哪些特点？

回答：

有催化剂参与，引起反应速率改变的反应，就叫催化反应。

均相催化反应的反应物与催化剂同相；非均相催化剂的反应物与催化剂不同相，反应在相界面上进行。

对于多相反应，反应物从与催化剂接近开始，历经一系列的物化过程，包括吸附、脱附、物理传输、化学变化等才能完成整个化学反应，这就是多相催化剂的反应机理。

多相催化剂在固体催化剂表面进行。因而流体相的反应物必须传递到催化剂表面，

再进行反应，反应产物也必须不断从催化剂表面传递到流体相中。

具体而言，反应物需要克服流体-固相界面膜的阻力而扩散达到催化剂颗粒表面，其中大部分还需要克服催化剂颗粒内阻力达到内表面（占催化剂表面的绝大部分）所有的大孔、中孔和微孔中，这就是外扩散和内扩散的构成的物理传输过程；化学物种达到催化剂表面后，与表面上吸附位发生吸附作用形成吸附物种，进而在表面上反应，变成吸附态的产物物种；产物物种再从表面脱附、经内扩散和相间扩散等物理传输过程进入流体相。

- 催化剂的组成：载体、活性成分、助催化剂
- 催化剂的特点：参与反应但本身在反应前后不变；在热力学上可能的反应加速（降活化能），不能改变方向和移动平衡；有选择性；

复杂反应的动力学研究方法

唯象动力学

- 复杂反应包含有若干个基元反应步骤，通常所写的化学方程式并不代表反应的真正历程，而仅是代表各基元反应的总结果。
- 唯象动力学研究的主要目的就是了解反应系统的速率变化特征（而不去探究反应过程的细节），即通过实验找到各种因素对总反应速率产生影响的具体形式。

通过动力学实验找出代表反应系统特征的速率系数k_{exp}，反应级数n_B和实验活化能E_{exp}，是唯象动力学研究的最普遍课题。

- 研究方法

- 浓度对总反应速率的影响——利用实验测定反应级数
- 研究温度对总反应速率的影响
  - 在唯像动力学中仍然使用Arrhenius公式作为表征总反应实验速率系数与反应温度关系的经验定律。Arrhenius公式除了适合基元反应，也适用一些复杂反应。只是指前系数与活化能已不再具有应用于基元反应时的物理意义了，只有表观意义

准机理模型

- 热解本征化学模型：包括单步全局动力学模型和半全局动力学模型
- 准机理模型(笼统地分类):

由于热解过程中并行或者顺序发生的反应数目众多，实际上不可能、对工程应用来说也没有必要建立一个考虑了所有这些反应的详尽的动力学模型。因此，该领域内的研究者关注的大多是所谓的“准机理模型（pseudo-mechanistic model）”，在这一类模型中热解产物被笼统地划分为挥发分、轻质气体等几大类。

- 单步全局模型

- 单步全局模型是最简单的纤维素热解准机理模型，它将热解产物简单地划分为两大类：挥发性产物和不可挥发性产物

$$\frac{d\,\mathrm{w}}{dt} = K \times \mathrm{w} \quad where \quad \mathrm{w} = \frac{m(t) - m_\infty}{m_0 - m_\infty} \qquad K = A \times \exp(-\frac{E}{RT})$$

- 热解反应活化能在130-260KJ/mole的范围内变化，指前因子的变化范围达到 $6.3\times10^{2}\ s^{-1}$-$3.1\times10^{27}\ s^{-1}$。

- 半全局动力学模型

半全局动力学模型通常引入了复杂的多步反应系统，它对热解产物的划分比较细致，可以对热解过程进行较全面地描述，并能预测焦油、轻质气体和半焦等重要产物的产率。半全局动力学模型中采用的反应方案多种多样，可以是平行式反应、连续式反应、核衰变式反应或者它们之间的各种组合，

- 案例

B-S模型

纤维素 $\xrightarrow{K_1}$ 活性纤维素 $\xrightarrow{K_2}$ 挥发分（可凝性焦油）

活性纤维素 $\xrightarrow{K_3}$ n 半焦 + (1-n)不凝性轻质气体

反应序号I	A_i [s^{-1}]	E_i [kj/mole]
1	2.8e19	242.8
2	3.17e14	198.0
3	1.32e10	150.7

求解B-S模型

$$\frac{dW}{dt} = -K_1 \times W \qquad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = 0.35 \times K_3 \times A \qquad (3)$$

$$\frac{dA}{dt} = K_1 \times W - (K_2 + K_3) \times A \qquad (4)$$

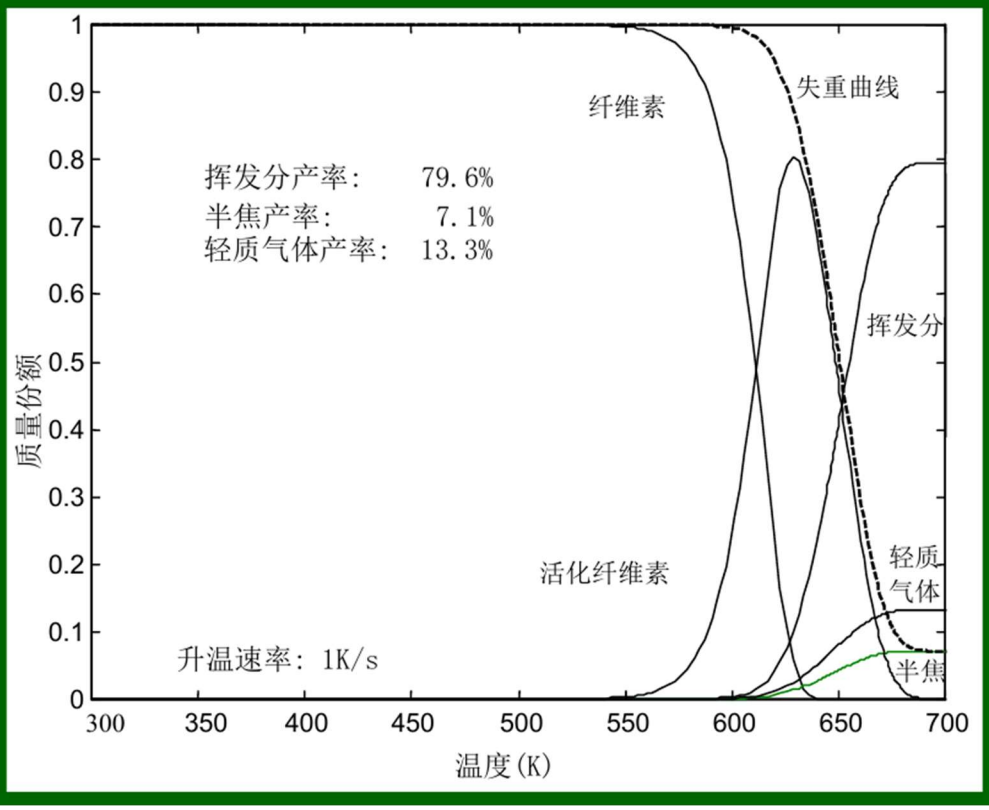
$$\frac{dV}{dt} = K_2 \times A \qquad (5)$$

$$\frac{dG}{dt} = 0.65 \times K_3 \times G \qquad (6)$$

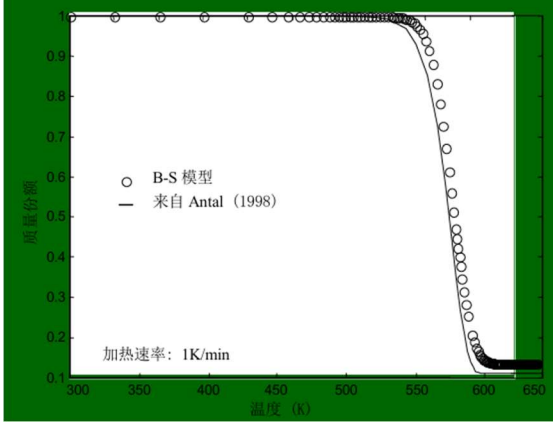
$$K_i = A_i \exp\left(-E_i / RT\right) \qquad i = 1,2,3 \qquad (7)$$

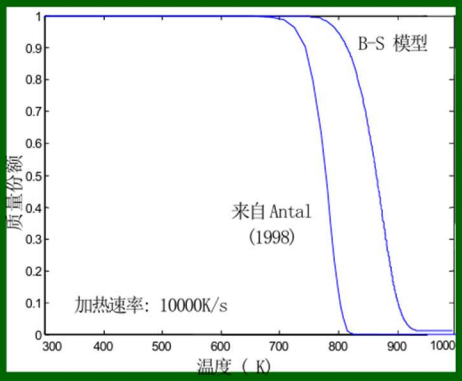
分别描述纤维素、半焦、活化纤维素、挥发分和轻质气体的转化过程，

模型结果

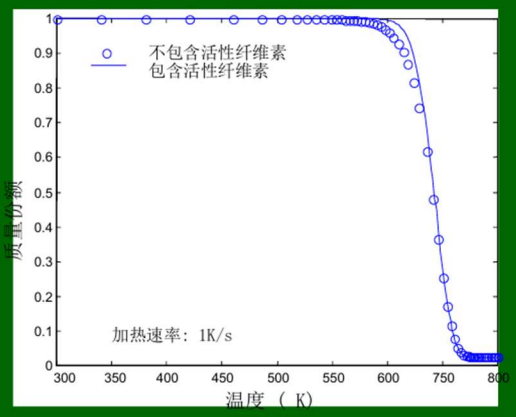


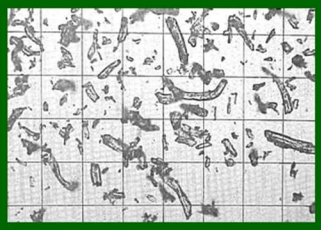
对动力学参数的修正





活性纤维素



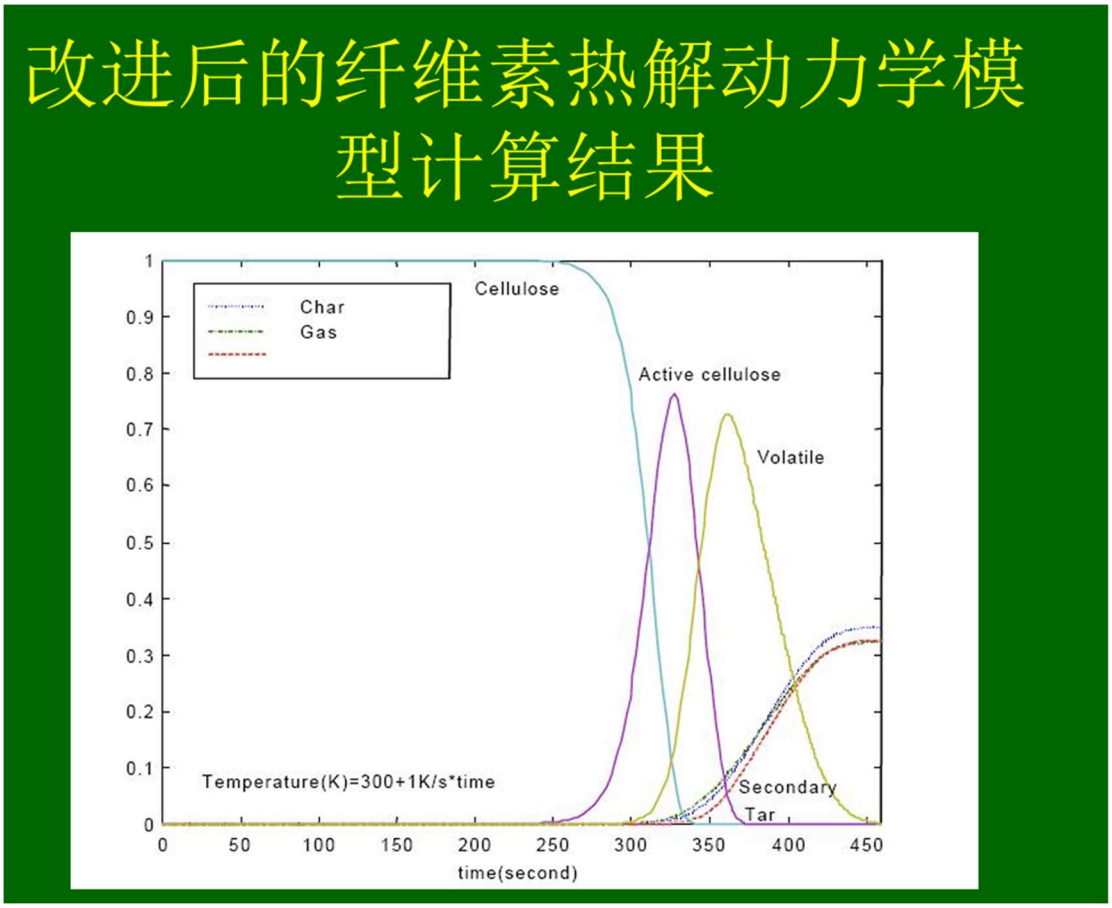


增加挥发分二次反应途径

$$\text{Volatile (Condensable Tar)} \xrightarrow{K_4} \alpha\text{Char} + \beta\text{Gas} + \gamma\text{Secondary Tar}$$

$$W(w) \xrightarrow{K_1} A(a) \xrightarrow{K_2} V[v] \xrightarrow{K_4} i\,C[c] + j\,G[g] + (1-i-j)\,T2[t2]$$

$$A(a) \xrightarrow{K_3} n\,C[c] + (1-n)\,G[g]$$



第四章+ycj 补充

- ycj 是把第二章和第四章杂糅起来了，所以前文中提及的一些内容就在此省略

生物质特性概述

书上的几点内容

- 木质纤维素类生物质包括：纤维素、半纤维素、木质素、抽提物、无机盐等组分
- 氧含量大（45%~50%），发热量低；氮、硫含量低于煤炭；碳中性
- 堆积密度小，秸秆类小于木质燃料；不利于收储运

以下为 ycj 的内容，已经涉及的部分作小回顾和补充

研究重要性

- 生物质原料作为能源使用的品位是由生物质的物理、化学性质和热化学性质决定的，这些性质对于生物质原料利用转化技术的适 用和产品性能影响极大。
- 包括水分含量、密度形貌、化学组成和特性、热化学特性、无机杂质特性、灰渣特性

组分分布与定量分离

- 纤维素含量最高（40%~80%）
- 常用范式组分分析法

习题 4.2：试比较林业生物质与农业生物质的物质组成区别

林业生物质和农业生物质在物质组成上存在一定区别，主要体现在以下几个方面：

纤维素

- **林业生物质**：纤维素含量较高，一般在 40%-50%左右，且纤维素的聚合度较高，分子链较长，结晶度也相对较高，这使得林业生物质中的纤维素具有较高的强度和稳定性，是构成木材等林业生物质主要结构的重要成分。
- **农业生物质**：纤维素含量相对较低，通常在 20%-40%之间，其纤维素的聚合度和结晶度一般低于林业生物质，分子链相对较短，结构相对较松散，这使得农业生物质的纤维素在物理和化学性质上与林业生物质有所不同。

半纤维素

- **林业生物质**：半纤维素含量一般在 20%-35%左右，主要由木聚糖、甘露聚糖等组成，其结构相对复杂，支链较多，与纤维素和木质素之间存在着较强的相互作用，对维持木材的结构和性能起着重要作用。
- **农业生物质**：半纤维素含量在 20%-30%左右，组成成分较为多样，除木聚糖等常见成分外，还含有较多的阿拉伯聚糖等，其结构和性质因农作物种类而异，与纤维素和木质素的结合方式相对较为松散。

木质素

- **林业生物质**：木质素含量较高，通常在 20%-30%左右，是一种复杂的芳香族聚合物，主要由松柏醇、芥子醇和对香豆醇等单体聚合而成，在木材中起到填充和粘结纤维素和半纤维素的作用，使木材具有较高的硬度和抗压强度，同时也增加了木材的耐久性和抗腐蚀性。
- **农业生物质**：木质素含量相对较低，一般在 10%-20%左右，其结构和组成与林业生物质中的木质素有所不同，相对较为简单，且在农作物中的分布和作用也与木材中的木质素存在差异，在农业生物质中的主要作用是增强植物的机械强度和抵御病虫害。

提取物

- **林业生物质**：含有多种提取物，如树脂、单宁、色素等，这些提取物的含量和种类因树种而异，对木材的性质和用途有一定影响，例如，树脂含量较高的木材具有较好的防腐性能，单宁含量高的木材可用于提取单宁等化工原料。
- **农业生物质**：提取物含量相对较少，但种类繁多，包括油脂、蛋白质、淀粉、糖类等，这些提取物在农业生产和农产品加工中具有重要的经济价值，如从油料作物中提取油脂，从粮食作物中提取淀粉和蛋白质等。

灰分

- **林业生物质**：灰分含量较低，一般在 0.5%-2%左右，主要成分包括钙、钾、镁、硅等矿物质元素，这些元素在树木的生长过程中起到一定的生理作用，但在林业生物质的能源利用和其他工业应用中，灰分含量低有利于减少设备的磨损和腐蚀等问题。
- **农业生物质**：灰分含量相对较高，通常在 2%-10%左右，这是因为农业生物质在生长过程中吸收了较多的土壤中的矿物质元素，且不同农作物的灰分含量和成分差异较大，在农业生物质的燃烧和其他转化过程中，较高的灰分含量可能会带来一些问题，如降低燃烧效率、增加灰渣处理难度等。

纤维素

- 单体是纤维二糖，因为其原始合成以及降解过程都生成二糖
- 纤维素中的葡萄糖属于 D-吡啶型，单体中彼此螺旋 180°；但连接都是 β-1,4-糖苷键，降解也是去破坏这键
- 双折射现象，紫外线发荧光；结晶区与非结晶区交替；吸水性；氢键
- 反应包括水解、氧化、光裂解（光敏、光解）、羟基被酯化或醚化

半纤维素

- 非均一聚糖混合物，包括木糖、甘露糖、阿拉伯糖、半乳糖、鼠李糖（前四主要，其中前俩五糖、后俩六糖），呈现带短侧链的长链
- 最主要的为木糖
- 结晶性较少，随侧链数量上升而下降；亲水性好；小部分可溶于水
- 酸碱反应特性：酸解，碱性水解 + 剥皮
- 酶解特性：应用于生物漂白

木质素

- 填充粘结物质，藻类中一般认为不存在
- 以苯丙烷单元联接的非糖高分子，具有芳香特性、非结晶性、三维空间结构特性
- 包括甲氧基、羰基、羟基等官能团
- 具有分散性、难溶、不定形（热塑性），也是成型燃料的基础
- 显色反应、氧化反应、还原反应、降解

习题 4.4：简述纤维素、半纤维素、木质素的物化性质

回答：见上分析

习题 4.3：查阅相关资料，比较不同生物质中半纤维素和纤维素的结构区别

回答，见下图片

- 针叶树材与阔叶树材的半纤维素：
  - 阔叶树材的半纤维素高聚糖主要有：木糖和葡甘聚糖。
  - 针叶材的半纤维素高聚糖主要有：①半乳糖基葡萄糖基甘露聚糖。②阿拉伯糖基-4-氧-甲基-葡萄糖醛酸基木聚糖，前者约占15-35%，后者约占10-15%

在含量上，阔叶木半纤维素和纤维素含量更高

- 木素在自然界分布很广，除某些低等植物外，一般植物都含有木素，但含量各异，木材中约为２０％－３０％，存在于细胞壁和细胞间质中。通常木素在针叶材的含量略高于阔叶材。

一般认为藻类不存在木质素

抽提物

- 脂肪类（醇酯）、萜类、分类

无机盐类

- 木材中无机盐类较少，农业类无机盐较高（稻壳灰分占 25%）
- 包括碱金属、碱土金属等

生物质中的水分

水的来源

- 根系吸收、渗入木材内部、干生物质吸湿

- 植物在生长过程中，其根部从土壤中吸收含有矿物营养的水分，通过特定结构输送到作物机体各个器官；活体生物质中的水分以汁液形式出现，是矿物质和有机质的混合液，水分含量随作物品种、季节和部位的不同而异。
- 此外由于生物质是多孔体，在储存、运输、预处理过程中，水均可渗入木材内部。
- 较干的生物质还能从空气中吸收蒸汽状态的水分。

含水量测定与表示

- 含水率：水分重量与木材自重之比，分绝对含水率与相对含水率两种

- 以全干木材的重量为计算基准的称为**绝对含水率**
- 以湿木材的重量为计算基准的称为**相对含水率。**

$$M = \frac{G_M - G_0}{G_0} \times 100\%$$

$$M' = \frac{G_M - G_0}{G_M} \times 100\%$$

式中：M — 绝对含水率；　　M' — 相对含水率；

G_0— 全干生物质重量(g)；　G_M — 测定时生物质重量(g)。

- 测定方法：烘干法（105℃）、电测法

含水率的测定方法-烘干法（重量法）

- 取一定量生物质试样；称取初重G_M
- 放入烘箱，先低温，后逐步使温度上升到103±2℃（105±5℃），保持恒温
- **烘至试样全干**，称取全干重量G_0
- 将G_M 和G_0代入上式即可计算出原料的含水率

☆判断试样是否达到全干的方法是：在试样放入烘箱 6 — 8 h 后，每隔 2 h 试称一次，至最后两次称重之差极小（不超过0.3%），即可认为达到全干。

电测法

- 电测法是根据生物质中水分含量与如**电导率、介电常数、损耗角正切**等电学性质之间的关系设计出测定仪来测定原料中的含水率。
- 电测法的特点是简便迅速，不破坏试件；但能测定的深度较浅，测定含水率范围受到限制（含水率在7－23%范围内较准确），精度较低（需作温度和原料密度、原料品种等修正）

水的存在形式

- 自由水、吸着水、化合水

生物质中水分按存在状态可分自由水、吸着水和化合水：

- 以游离态存在于生物质细胞的胞腔、细胞间隙和纹孔腔这类**大毛细管**中的水叫自由水（外在水），它包括液态水和腔内水蒸汽两部分；

（大毛细管对水分的束缚力较微弱，水分的蒸发和移动与水在自由界面的蒸发和移动相近）

- 以吸附状态存在于细胞壁中微毛细管的水称**吸着水（内在水）**；（氢键）
- 与生物质细胞壁组成物质呈化学结合的水称**化合水（结晶水）**。

- 纤维饱和点的定义（区分吸水和吸湿的区别）

- 干生物质(木材)在潮湿空气中会吸湿，若空气的相对湿度饱和，则全部微毛细管内充满毛细管凝结水，即木材细胞壁完全被水饱和，而细胞腔中没有水，这种含水率状态称为**纤维饱和点**。（自由水刚刚蒸发完毕，结合水呈饱和状态）

- 木材的纤维饱和点随树种和温度的不同而异，约在23～32%之间，**通常取30%为平均值**。
- 当含水率在纤维饱和点以上，木材只能吸水，而不能吸湿（不能吸附空气中的水蒸汽）；
- 在纤维饱和点以下时，视大气条件木材可以是吸湿，亦可是解吸，而且还能依靠大毛细管吸收液态水，即能吸水。

- 平衡含水率的定义

- 生物质（木材）长期暴露在一定温度和相对湿度的空气中，最终会达到相对恒定的含水率，即吸湿与解吸的速度相等，此时材料所具有的含水率称平衡含水率
- 平衡含水率随大气温度和湿度的不同而异，因此不同地区、不同季节的平衡含水率也不尽相同。我国北方地区年平均平衡含水率约为12%，南方约为18%，长江流域约为15%。

表 部分地区年平均平衡含水率(%)

地 区	平衡含水率	地 区	平衡含水率	地 区	平衡含水率	地 区	平衡含水率
拉 萨	8.6	银 川	11.8	哈尔滨	13.6	福 州	15.6
呼和浩特	11.2	乌鲁木齐	12.1	西 安	14.3	成 都	16.0
兰 州	11.3	天 津	12.1	桂 林	14.4	南 昌	16.0
北 京	11.4	郑 州	12.4	南 京	14.9	上 海	16.0
西 宁	11.5	长 春	13.3	广 州	15.1	杭 州	16.5
太 原	11.7	沈 阳	13.4	武 汉	15.4	长 沙	16.5
济 南	11.7	昆 明	13.5	贵 阳	15.4	海 口	17.3

水分存在对生物质利用的影响

1. 降低生物质热值
2. 增加其黏附特性，影响其流动性，引起喂料器堵塞
3. 着火困难，影响燃烧速度，降低炉温，提升机械和化学不完全燃烧热损
4. 增大烟气体积，增加排烟热损与引风机能耗

其他特性

密度与堆积密度

- 多用单位体积的生物质重量代表生物质的密度(注明含水率)

- 密度、容积重和比重的概念是有区别的，但通常不作区分。现多用单位体积生物质的重量来表示生物质的密度：

$$\rho = \frac{G}{V}$$

式中： ρ 为密度(g/cm³)；G为重量（g）；V为体积（cm³）

- 由于生物质的体积和重量都是**随含水率的变化而变化**的，因此表示生物质的密度时应注明测定时的含水率。

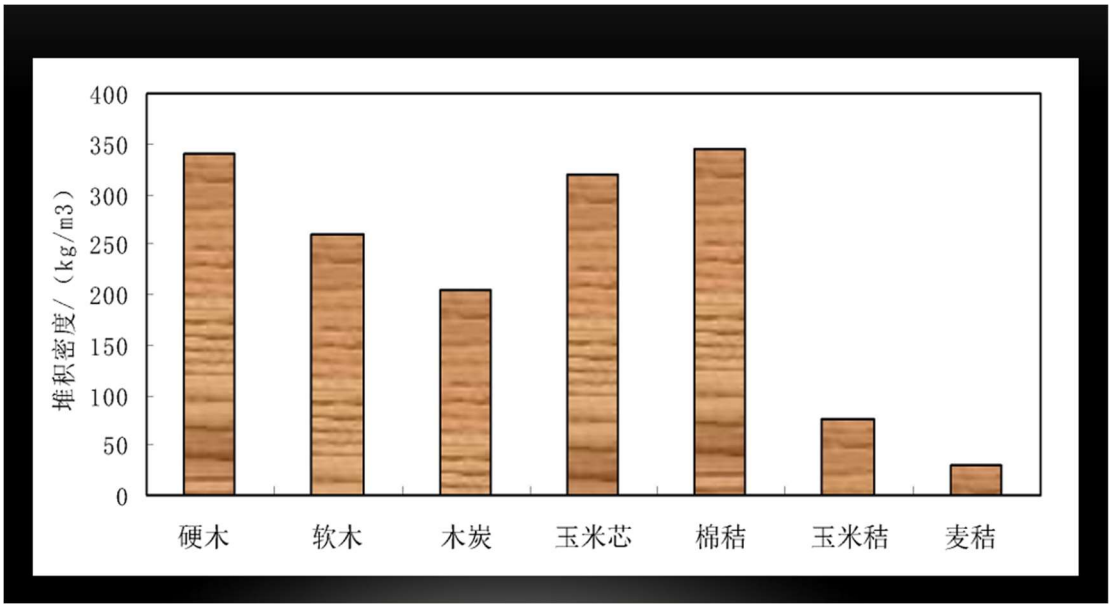
- 堆积密度是指在自然堆积情况下，包含生物质颗粒空间在内的密度，反映单位体积重生物质的质量

- 真实密度（即一般情况下所述的密度）：认为颗粒间空隙为 0

- **堆积密度**是指在自然堆积情况下包括生物质颗粒空间在内的密度，反映了单位体积中生物质的质量
- 真实密度：即通常所说的物质的密度，是指颗粒间空隙为零时计算的物质密度（比较难界定，一般认为木材的真密度约1.5，秸秆的真密度约1.2）

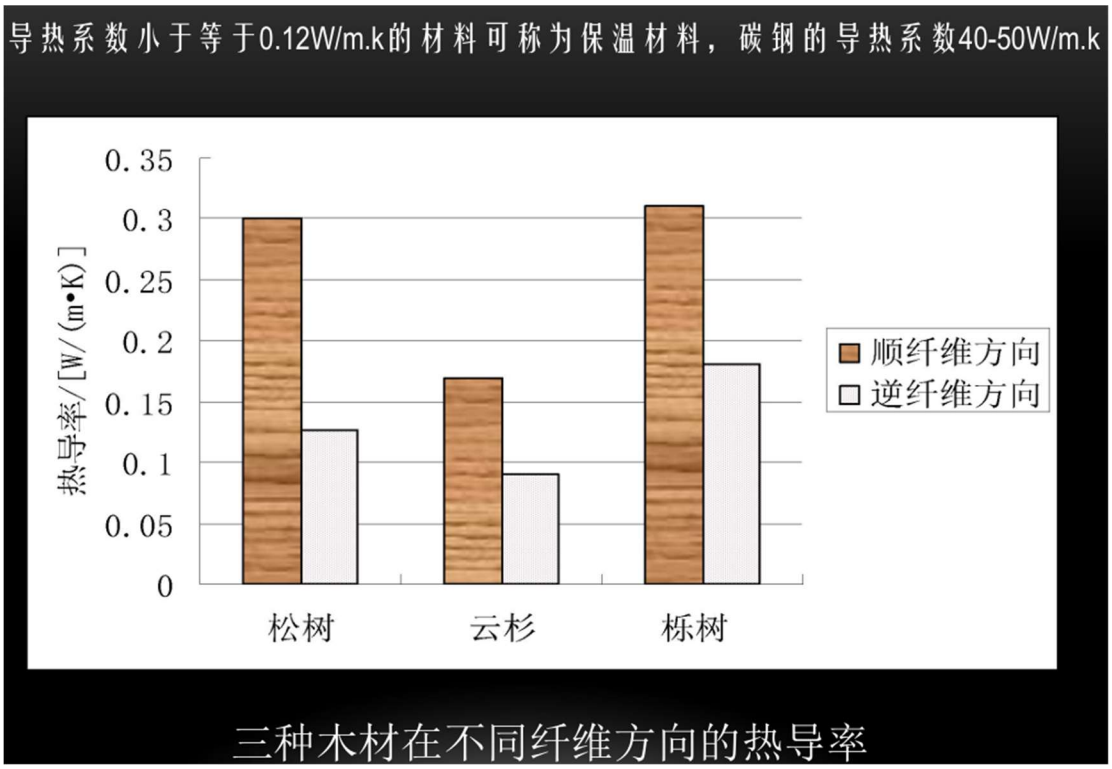
褐煤560～600 kg/m³；烟煤800～900 kg/m³。生物质的堆积密度远远低于煤的堆积密度。玉米秸秆的堆积密度为30~50kg/m³

- 部分生物质的堆积密度



热特性——导热性能

- 认为生物质能为多孔物质，导热性小
- 此外导热性还取决于温度、材质密度、含水率、纤维方向
- 导热性能与密度、含水率正相关



热特性——比热容

- 木材的比热仅受温度和含水率的影响，而与树种、木材密度和在树干中的部位无

关。因为水的比热远大于木材和空气的比热，所以木材的比热随木材中含水 率的增加而加大。

生物质的工业分析与元素分析

补充题（必考）：什么是生物质的工业分析和元素分析？

回答：

工业分析是指用工业分析法得出生物质燃料的规范性组成，该组成可给出固体燃料中可燃成分和不可燃成分的含量。可燃成分包括挥发分和固定碳，不可燃成分为水分和灰分。可燃成分和不可燃成分都是以质量分数来表示，其总和应为 100%。

元素分析组成是用元素分析法得出的组成生物质各种元素含量的多少。主要包括 C、H、O、N、S 等，其中氧含量用差减法确定。

习题 4.1：查阅资料，给出生物质组分分析、工业分析、元素分析的原理和操作过程。

回答：

范式组分分析法：

用 NDS 溶去脱除抽提物（蛋白类、脂肪类），得到 NDF(含有三素和灰)；

用 ADS 去除半纤维素得到 ADF(含有纤维素、木质素、灰)；

用 SADS 溶去纤维素得到 ASDF(含有木质素、灰)；

将剩余残渣在马弗炉中燃尽得到灰分含量

工业分析方法：

通过直接测量或计算得到生物质中的水分、挥发分、灰分和固定碳的含量

水分测定：将一定量的生物质样品在 105℃-110℃的烘箱中干燥至恒重，根据干燥前后的质量差计算出水分含量。

挥发分测定：把样品与空气隔绝在一定的温度下，加热到一定时间后，从生物质中有机物质分解出来的液体和气体产物的总和称为挥发分。通常将生物质样品放在马弗炉中，在隔绝空气的条件下，以一定的升温速率加热到规定温度，并保持一定时间，然后根据样品质量的减少计算挥发分含量。

灰分测定：生物质中的灰分是指生物质中所有可燃物在一定温度下完全燃烧后所剩余的残渣。将生物质样品在马弗炉中高温燃烧至恒重，根据燃烧前后的质量差计算灰分含量。

固定碳计算：生物质试样燃烧后，其中的灰分转入焦渣中，焦渣质量减去灰分质

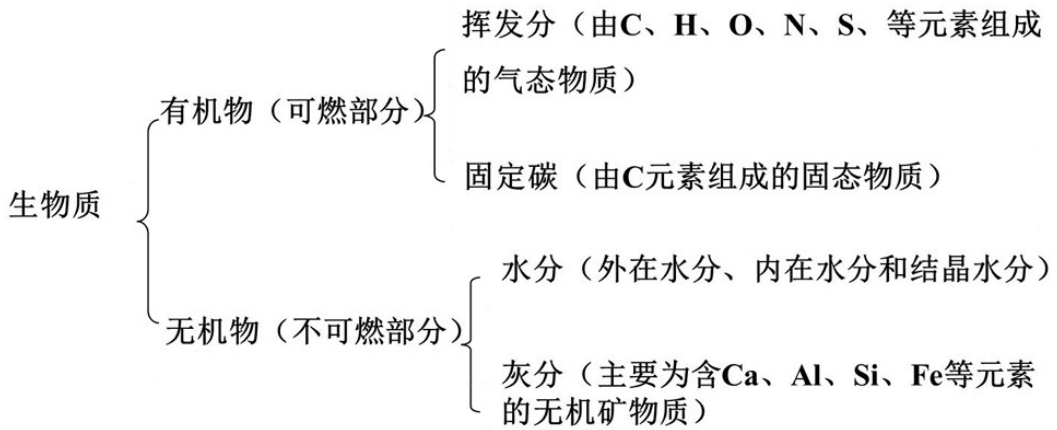
量，就是固定碳质量。或者通过计算 100 减去水分、挥发分和灰分的含量得到固定碳含量。

元素分析方法：

原理：样品经过粉碎研磨后，通过锡囊包裹，经自动进样器进入燃烧反应管中，向系统中通入少量的纯氧以帮助有机或无机样品燃烧，燃烧后的样品经过进一步催化氧化还原过程，其中的有机元素碳、氢、氮、硫和氧，全部转化为各种可检测气体，混合气体经过分别色谱柱进一步分别，最终通过热导检测器完成检测过程。

操作过程：首先用镊子取锡纸一个，并将其制成制杯状，将做好的锡纸杯放到电子天平上去皮，称取一定量的生物质样品，如 40mg。称量完毕后，用镊子将锡纸杯的开口封好，放入压样器的中心，将其压成小块状。压好后，将其放入元素分析仪中进行分析，分析好后，关闭仪器。在整个过程中，注意不要用手触碰样品，以免引起误差。

工业分析概念



水分（全水）

- 全水 M=外水 + 内水

◆ 外在水分（Surface moisture）

- 概念：是指以机械方式附着在生物质的表面上以及在较大毛细孔（直径＞10^{-4}mm）中存留的水分。
- 自然干燥可去除。外在水分的蒸汽压与空气中水蒸汽压力相平衡时失去的水分即外在水分。
- 外在水分的数值随测定时空气湿度和温度而变化。

◆ 内在水分（Inherent moisture）

- 概念：生物质中以物理化学结合力吸附在生物质内部毛细管(直径＜10^{-5} cm)中的水分为内在水分。
- 内在水分的蒸汽压力小于同温度下纯水的蒸汽压力，所以很难在室温下除去，必须在105～110℃的温度下干燥才能除去

◆化合结晶水（Decomposition moisture）

- 结晶水在生物质中含量很少。超过200℃时，才会分解逸出，如$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$等分子中的结晶水。
- 但是温度超过200℃时，生物质中的有机质也开始分解，所以结晶水不可能用加热的方法单独地测出，它的值不列入生物质的水分之中，与挥发物一道计入挥发分。

- 全水测定方法：生物质样品在 105℃（ 2）下并鼓风干燥至恒重失去 的重量

挥发分

- 定义：将生物质在限定的条件下隔绝空气加热后，所得挥发性有机物质的产率为挥发分。主要组分：永久性气体（H_2、CO、CH_4 等可燃气体和少量的 H_2O、O_2、N_2、CO_2 等不可燃气体） 和焦油蒸汽，是生物质中有机质热分解的产物。

- 特点：

1. 占比 60%~80%,含量高

生物质挥发分含量特点——高

燃料种类	挥发分含量（质量分数）/%
秸秆	63 ~ 80
木材	72 ~ 78
无烟煤	≤10
烟煤	20 ~ 40

2. 本质是热解，但不同温度、不同停留时间下不同，因而需要控制

- 测定方法：生物质样品（<1mm，1g)在隔绝空气条件下加热到 900±10℃)，约 7 分钟所失去的重量减去该样品的水分含 量

灰分

- 定义：生物质有高温（550℃）灼烧后留下的残余物即为灰分。称量残留物的重量即可计算出样品中总灰分的含量；一般地，生物质中灰分含有：Ca、Al、Mg、Na、K、Fe、O、Si、Cl 等，还有少量的 Zn、P 等。

- 来源：原生矿物质（碱金属、碱土金属 1~2%）、外来矿物质（收储运过程中掺入的杂质，包括 SiO2 等）、

■ 生物质中的灰来源有两类：

✓ 原生矿物质：植物本身所含的矿物质，主要为碱金属及碱土金属的盐类，1~2%。

✓ 外来矿物质：原来不在生物质中，在收获、储运、预处理过程时混入的无机杂质。主要成分为：SiO2、Al2O3、CaCO3、CaSO4、FeS2等。可以用物理方法除去。

- 测定：生物质灰分来源生物质中的无机矿物质，在空气气氛下被氧化、分 解，并失去结晶水后产生，和煤炭工业分析高温灼烧（815±10℃） 相比，生物质工业分析推荐采用较低的灼烧温度。

固定碳

- 定义：挥发分析出后剩下的残渣除去灰分。主要成分 为碳，但也含有少量的氧、

氮、硫等

- 测定方法：采用差减法计算
- 补充说明：固定碳是相对于挥发分中碳而言的，例如在灰渣中包含的未燃烧的碳一般就是这种碳。固定碳的燃点很高， 需在较高温度下才能着火燃烧，所以燃料中固定碳的含量越高，则燃料愈难燃烧，着火燃尽所需的温度也就越高。和煤炭相比，在柴草等生物质中固定碳的含量较少（14% ~ 25%），挥发分较多，因此容易点燃，也容易燃尽。

元素分析概念

由于很难测定生物质的有机化学结构及存在形态，实际应用时，通常用**元素分析**的方法来了解生物质的有机组成

- 生物质的元素分析(ultimate analysis)
  - 概念：对生物质中**碳、氢、氧、氮、硫**五种元素的总称
  - 结果表示：用各种元素的质量百分数表示。
  - **可燃质**：C，H，S(SO_2，SO_3) （有机，无机，硫酸盐硫）
  - **不可燃质**：N(NO_x)，O *（内部废物）*
  - 应用：原料特性研究，工业利用过程计算，环境评价

碳

碳

- 碳是燃料中最基本的可燃元素，1kg碳完全燃烧时生成二氧化碳，可释放出大约33858kJ热量，固体燃料中碳的含量基本决定了燃料热值的高低。
- 生物质中C_{daf} 44%～58%，而煤的形成年代愈长，碳元素含量愈高，泥煤C_{daf} 50%～60%，褐煤C_{daf} 60%～77%，无烟煤C_{daf} 90%～98%。
- 碳在燃料中一般与H、O、N、S等元素形成复杂的有机化合物，在受热分解（或燃烧）时部分以挥发物的形式析出（或燃烧）。
- 此外有单质形式固定碳和残留灰渣中的碳。

氢

- 氢是燃料中仅次于碳的可燃成分，1kg氢完全燃烧时，能放出约125400kJ的热量，**相当于碳的3.5～3.8倍**。
- 氢含量多少直接影响燃料的热值，着火温度以及燃烧的难易程度。氢在燃料中主要以碳氢化合物形式存在，当燃料被加热时，碳氢化合物以气态挥发出来，所以**燃料中含氢越高，越容易着火燃烧，燃烧得越好**。
- 含有大量氢的固体燃料在储藏时易于风化，风化时会失去部分可燃元素，其中首先失去的是氢。
- 氢在固体燃料中的含量很低，煤中约为2%～8%，并且随着碳含量的增多逐渐减少；生物质中约为5%～7%。
- 在固体燃料中有一部分氢与氧化合形成结晶状态的水，该部分的氢是不能燃烧放热的；而未和氧化合的那部分氢称为“自由氢”，它和其他元素（如碳、硫等）化合，构成可燃化合物，在燃烧时与空气中的氧反应放出很高的热量。

3 方法原理

一定量的空气干燥固体生物质燃料试样在氧气流中燃烧，生成的水和二氧化碳分别用吸水剂和二氧化碳吸收剂吸收，根据吸收剂质量的增量计算生物质燃料中碳和氢的含量。硫和氯对碳测定的干扰用铬酸铅和银丝卷消除。氮对碳测定的干扰用粒状二氧化锰消除。

氧、氮、硫

氧的含量按下式计算：

$$O_{ad}=100-C_{ad}-H_{ad}-N_{ad}-S_{t,ad}-M_{ad}-A_{ad}$$

将固体生物质燃料一般分析试样与艾士卡试剂混合灼烧，使试样中硫全部转化为可溶性硫酸盐，然后使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀，根据硫酸钡的质量计算固体生物质燃料中全硫的含量。

称取一定量的空气干燥固体生物质燃料试样，加入混合催化剂和硫酸，加热分解，氮转化为硫酸氢铵。加入过量的氢氧化钠溶液，把氨蒸出并吸收在硼酸溶液中。用硫酸标准溶液滴定，根据硫酸的用量，计算固体生物质燃料中氮的含量。

氧、氮、硫

- 氧存在于生物质有机和无机组分中，和煤相比含量较高，对热值无贡献
- 氮是生物体内重要的营养元素，富含在植物体内生长旺盛的部位。
- 氮在高温下与O_2发生燃烧反应，生成NO_2或NO，统称NO_x。NO_x排放造成环境污染。但氮在较低温度（800℃）与O_2燃烧反应时产生的NO_x显著下降，而是呈游离态氮气N_2状态。
- 生物质中含硫量极低，一般少于0.3%，有的生物质甚至不含硫。1kg硫完全燃烧时，可放出9033kJ的热量。生物质中的硫主要是有机硫，来源于植物中蛋白质和微生物中蛋白质，由硫醚或硫化物等组成。生物质中可能夹带硫酸盐硫，这部分硫性质稳定不计入元素分析的硫份中，而归于灰分中

生物质组成的计算基准

- **收到基**-As Received(ar):生物质在所收到状态下各成分的质量百分组成；（应用基）
- **空干基**—Air Dry (ad):在室温20℃，相对湿度60%下经干燥后各成分的质量百分组成；（分析基）
- **干燥基**—Dry (d):把生物质中水分除去后的各组份质量百分组成；
- **干燥无灰基**—Dry and Ash Free(daf):把生物质中水分、灰分除外的各组份质量百分组成（可燃基）

生物质的组成基准

水分 M		挥发分 V					固定碳 Fc	灰分 A	
M_f	M_{ad}	S_r	O	N	H	C	C	S_{1y}	A
							干燥无灰基（daf)		
							干燥基(d)		
							空气干燥基(ad)		
							收到基(ar)		

M_f外部水分，M_{ad}内部水分，S_r可燃硫（有机硫），S_{1y}硫酸盐硫（归入灰分）

元素分析

生物质元素分析计算基准

- 收到基（应用基）：as received basis

$C_{ar}+H_{ar}+O_{ar}+N_{ar}+S_{ar}+A_{ar}+M_{ar}=100\%$

- 空气干燥基（分析基）：air dried basis

$C_{ad}+H_{ad}+O_{ad}+N_{ad}+S_{ad}+A_{ad}+M_{ad}=100\%$

- 干燥基： dry basis

$C_{d}+H_{d}+O_{d}+N_{d}+S_{d}+A_{d}=100\%$

- 干燥无灰基（可燃基）：dry ash-free basis

最稳定的基准，燃料分类依据

$C_{daf}+H_{daf}+O_{daf}+N_{daf}+S_{daf}=100\%$

工业分析

生物质工业分析计算基准

- 收到基：as received basis

$M_{ar}+FC_{ar}+V_{ar}+A_{ar}=100\%$

- 空气干燥基（分析基）：air dried basis

$FC_{ad}+V_{ad}+A_{ad}+M_{ad}=100\%$

- 干燥基： dry basis

$FC_{d}+V_{d}+A_{d}=100\%$

- 干燥无灰基（可燃基）：dry ash-free basis

$FC_{daf}+V_{daf}=100\%$

基准换算

生物质计算基准的换算

- 不同应用时基准不同
- 锅炉设计计算以**收到基**为基准
- 换算：新基准x=换算系数K×原基准x_0
- 换算原则：（1）换算系数是根据质量不变的原则推倒出来的；（2）找2个基的共同点

已知成份	脚码	所求成份			
		收到基	空干基	干燥基	干燥无灰基
收到基	ar	1	$\frac{100-M_{ad}}{100-M_{ar}}$	$\frac{100}{100-M_{ar}}$	$\frac{100}{100-M_{ar}-A_{ar}}$
空干基	ad	$\frac{100-M_{ar}}{100-M_{ad}}$	1	$\frac{100}{100-M_{ad}}$	$\frac{100}{100-M_{ar}-A_{ar}}$
干燥基	d	$\frac{100-M_{ar}}{100}$	$\frac{100-M_{ad}}{100}$	1	$\frac{100}{100-A_d}$
干燥无灰基	daf	$\frac{100-M_{ar}-A_{ar}}{100}$	$\frac{100-M_{ad}-A_{ad}}{100}$	$\frac{100-A_d}{100}$	1

- 依据：质量守恒

生物质能燃料的特性

生物质的发热量

- 概念（区别热量和发热量）

单位质量的物质**完全燃烧**时所放出的热量，称为该物质的发热量（或称**热值**）。

发热量是以焦/克（J/g）或兆焦/千克（MJ/kg）为单位。1MJ/kg=1000J/g。

注意：热量和发热量（或称热值）是两个不同概念。

■ 概念：$\frac{\text{生物质完全燃烧发热量(kJ)}}{\text{单位质量生物质(kg)}}$

用于定量衡量生物质中可燃物燃烧放出热量（C, H, S）

- 和锅炉原理类似，有氧弹发热量、高位、低位发热量

测定方法（氧弹法）

- 原理
- 当要测某种可燃物质的热值时，只需将一定量的该物质置于量热体系中燃烧，测出量热体系的温升值，即可算出该物质的热值。

将一定量的生物质样品放在一个密闭的容器中（俗称氧弹），在过剩高压氧存在的条件下（2.2-3.5*10^6Pa）使其完全燃烧放热，并冷却到燃料的原始温度状态下的放热量。

- 氧弹发热量与高位（低位）发热量

氧弹发热量和高位（低位）发热量

$Q_{gr}=Q_b-S$、N生成酸的校正值

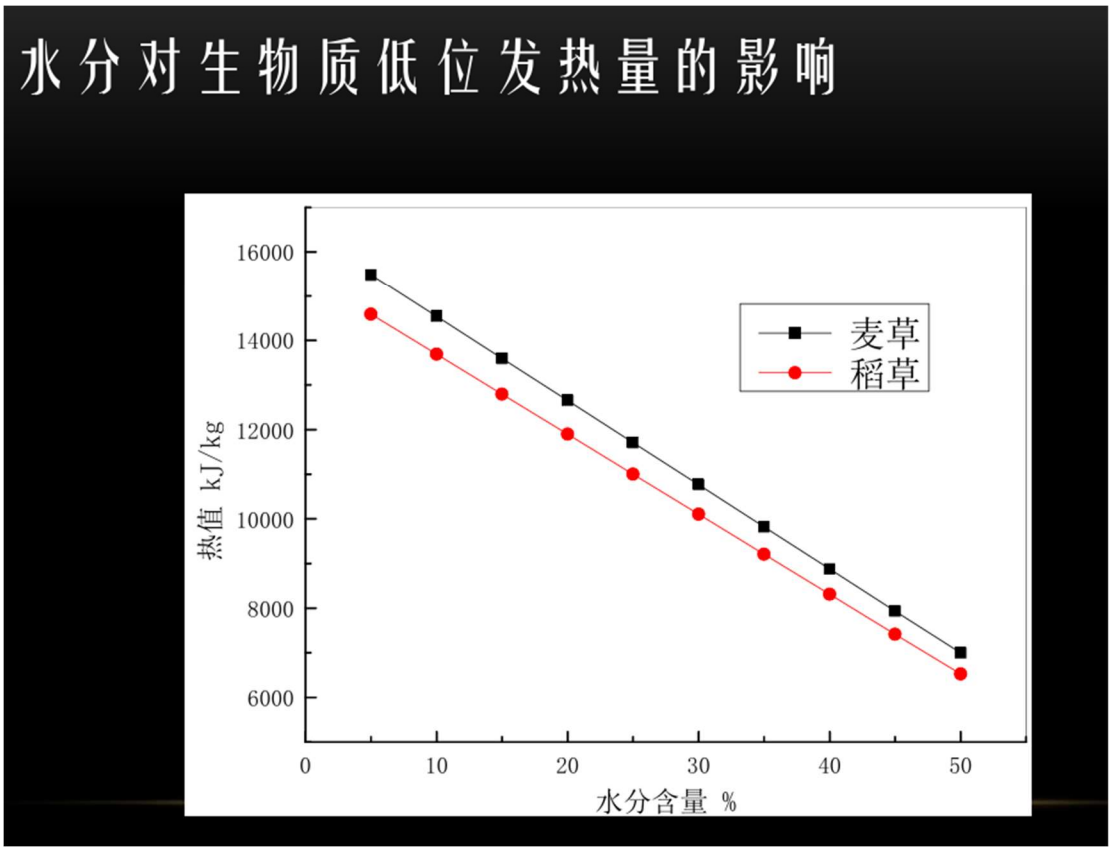
$Q_{ad,gr}=Q_{ad,b}-(95S_{ad,b}+\alpha Q_{ad,b})$ （ α 为硝酸放热比例）

- 高位发热量（Q_{gr}）：将燃烧后所产生水蒸汽的潜热计入
- 低位发热量（Q_{net}）:不计水蒸气潜热

关系：$Q_{net}=Q_{gr}-25(M+9H)$

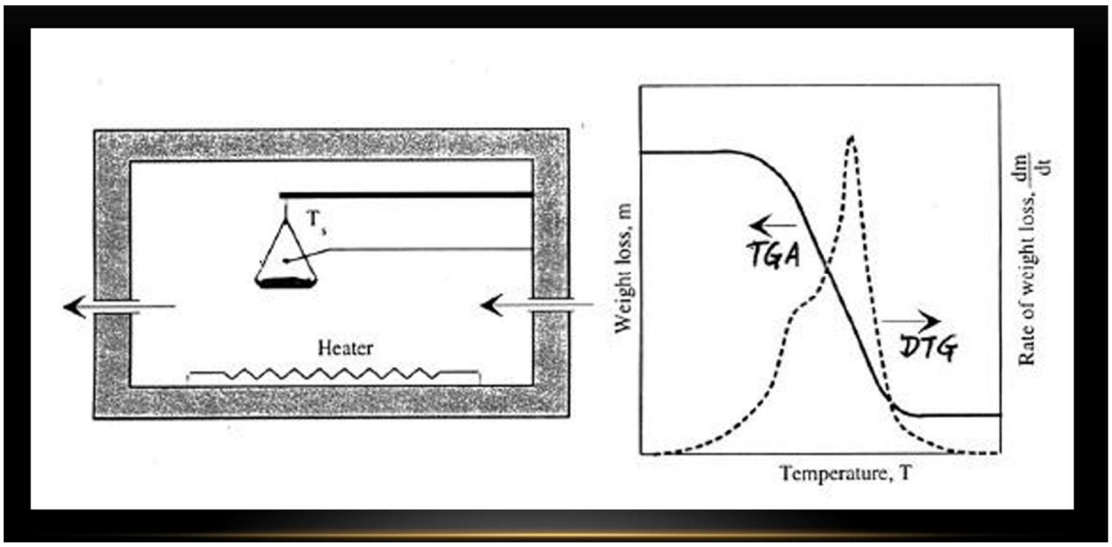
由于锅炉排烟温度下烟气中的水蒸汽不会凝结，所以可利用热量一般为Q_{net}

- 氧弹发热量减去酸发热量=高位；高位减去水蒸气=低位



生物质热解和燃烧活性

- 热重分析测试方法



生物质中无机杂质及分析检测

- 生物质的无机杂质主要汇集在生物质的灰分中，灰成分是表征燃 料特性的一项非常重要的指标
- 用于判断灰的融熔特性与结渣玷污特性

- 四个温度：变形温度、软化温度、半球温度、熔化温度（DT、ST、HT、FT）

通过燃料的灰成分组成可以判断灰的熔融特性和燃料在炉内的结渣沾污特性等。

- ✓ 对于最常见的燃料煤来说，基于对其成灰过程的深入研究和大量经验数据积累，在特定条件下，甚至可以利用煤的灰成分计算煤灰熔融的4个特征温度（DT、ST、HT、FT），另外还有大量基于煤灰成分分析数据的经验判据，如酸碱比、结渣指数等，可以直接指导燃烧装置设计或者配煤作业。
- ✓ 对于生物质的灰成分分析目前一般沿用煤炭灰分析的方法和标准

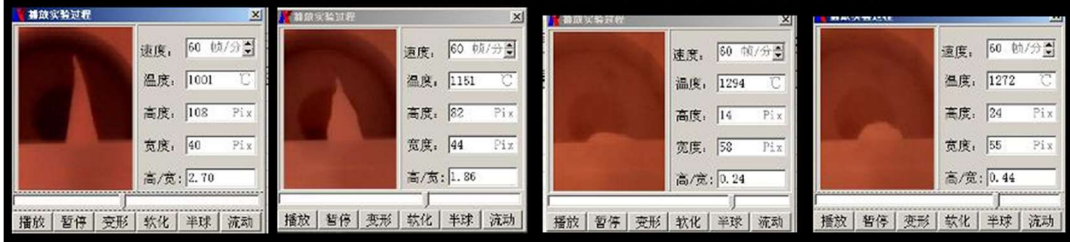
- 成分分析

- 将燃料灰中的含量比较大的元素含量折算成氧化物的形式来表示，再将这些氧化物按照质量百分比进行计算而得。
- 在常规燃料特性分析中，Si、Ca、Fe、Mg、Al、Ti、K、Na这8种元素是分析标准中统一要求的测试项目，而对Mn、C、S、Cl、P这几种元素因为在灰中含量较少，不同的标准有不同的要求
- 灰成分测试较多采用XRF方法（X射线荧光光谱分析） X射线照在物质上而产生的次级 X射线被称为X射线荧光.利用X射线荧光原理，理论上可以测量元素周期表中的每一种元素。在实际应用中，有效的元素测量范围为11号元素 （Na）到92号元素（U）。
- X射线荧光应用及分析
- a)X射线用于不同元素的分析，是一种新的分析技术，但在经过二十多年的探索以后，现在已完全成熟，已成为一种广泛应用于冶金、地质、有色、建材、商检、环保、卫生等各个领域。
- b)每个元素的特征X射线的强度除与激发源的能量和强度有关外，还与这种元素在样品中的含量。
- c)根据各元素的特征X射线的强度，也可以获得各元素的含量信息。这就是X射线荧光分析的基本原理。

- 一般认为，K、Na、Si 的共同存在是生物质灰熔点较低的主要因素；它们通过复杂的络合反应形成了熔点较低的硅酸盐化合物；它们的共熔效应使灰熔点进一步降低，进而导致熔融结渣现象

生物质灰熔点特性

- 燃料在燃烧中的风险主要通过灰熔点或者灰的烧结温度的测试来预测
- 对化石燃料煤来说，根据标准GB/T212-2001，通过800℃成灰，将煤灰制成标准的灰锥，通过灰锥在升温的过程中的变形程度来确定4个特征温度DT、ST、HT、FT等，对燃煤工业判断煤的燃烧结渣风险有较强指导作用。



对生物质来说，根据标准GB/T 28731-2012，通过550℃成灰，根据《GB/T 30726-2014固体生物质燃料灰熔融性测定方法》将灰制成标准的灰锥，通过灰锥在升温的过程中的变形程度来确定4个特征温度DT、ST、HT、FT等

- 局限性

灰锥法应用于生物质的局限性

- 成灰过程导致的测试误差，宜采用低温成灰而不是高温成灰。
- 采用550℃对稻草进行低温成灰，按照ASTM标准在600℃制成灰锥后利用智能灰熔点测试仪（5E-AF）针对稻草灰进行灰熔点测试，得到稻草灰的变形温度约为1000℃，软化温度约为1150℃，明显高于实际的稻草灰烧结熔融温度（约760℃）
- 前述方法都是先进行燃料成灰，然后对的进行相关测试，即成灰与灰的结渣熔融是通过两步来完成的，两步中灰所处的环境条件是不同的，这个可能是造成预测不准的主要原因。

- 改进方法

改进的评判办法——烧结熔融指数的建立

- **对于轻度熔融的散灰：**

燃料粉碎到80目以下进行成灰，记下成灰前的瓷舟质量m_p和成灰后瓷舟与灰的总质量m_t。成灰后将瓷舟倒扣在80目筛子上并轻弹瓷舟，使没有粘连在瓷舟上的灰落到筛子上，然后在振筛机中筛灰到没有灰颗粒继续下落为止。此时记下落下的灰质量m_a，那么烧熔强度指数：

$SII=1-[m_a/(m_t-m_p)]$，$SII\in[0，1]$

- **对烧结熔融程度比较严重、已经结渣或者成块的灰样：**

参考莫氏（Friedrich mohs，1882）硬度的方法，利用熔融灰的硬度来衡量熔融程度

参比物	海绵条	白粉笔	HB铅芯	滑石笔	方解石	钼片	不锈钢刀片
SII值	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0

第五章+ycj 补充

- 书本感觉写的不如 ycj 的 PPT，因而复习思路为先放三个思考题在依照 ycjPPT 整理，最后汇总解释思考题目

习题 5.1：为什么我国生物质电厂采用稻、麦秸秆为燃料进行发电比例不高？

回答：

生物质能的收集是生物质能高效转化的第一步，是构成生物质原料成本、决定生物质能项目竞争力的关键一环。在我国生物质能收集这个环节集中体现了传统农林类生物质和现代生物质能源产业之间的矛盾，需要努力攻克。

我国常见的生物质中，农林废弃物堆积密度较高，且多为林业深加工副产品，易于集中获取、季节性不强，收集难度适中；而秸秆为代表的农业废弃生产物，随绝对资源远大于林业废弃物，但收集难度要大的多，即作为原料的附加成本高于林业废弃物。

因而，我国生物质直燃产业发展至今，燃烧发电中林业废弃物占比高于农业废弃物。

生物质能收储运技术发展背景

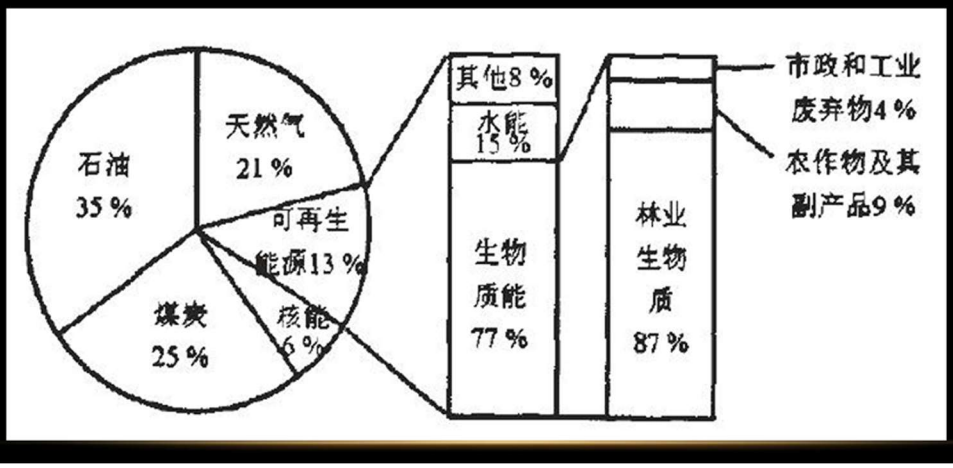
- 生物质能源化利用的前序环节：生物质收储运

- 生物质能源化利用的是个新兴的现代化产业，其核心特性为高效和大规模
- 生物质原料的收储运是现代能源工业和较为传统的农林业生产相结合的一个**交叉领域**
- 由于以农林业生物质为基本原料，收储运必然具有鲜明的**地域特色**并受农林业产业特点影响
- 现代生物质能产业起步较晚，相关设备技术正处于**快速发展完善**过程中

生物质原料类型（国内和国际）

- 全球:

- 全球一次能源供应中，可再生能源占13%，其中生物质能源占可再生能源的77%。在生物质能源消费中，**林业生物质能占绝对优势，达87%**。世界范围内林业生物质能源在生物质能源总量以及可再生能源中起着非常重要的作用。



- 中国（农作物秸秆最多）

- 农作物秸秆总量为7.05亿吨/年
- 农业加工残余物约为0.84亿吨/年
- 薪材及林业加工剩余物合理资源量为1.58亿吨/年
- 人畜粪便生物质资源总量为4.43亿吨/年
- 城市生活垃圾污水中有机物约0.56亿吨/年

- 木质生物质包括:

- 能源用木材（非用材）
- 薪柴（能源林）
- 木加工下脚料（锯末、树皮、木块）
- 林业生产残余（平茬修剪枝条）
- 废木材（建筑模板）

- 非木质生物质包括:

- 农业生产废弃物（各种秸秆）
- 二次加工废弃物（稻壳、棕榈壳、玉米芯）
- 其他废弃物（菌菇棒、糠醛渣）

我国能源化利用秸秆潜力

我国能源化利用秸秆潜力

- 中国主要农业生物质资源的最大发电潜力为68332.31MW，净剩余资源发电潜力为12210.98MW。
- 玉米、稻谷和小麦3种大宗农作物秸秆及加工剩余物的发电潜力较大，占净剩余资源总发电潜力的77．51％。
- 河南、黑龙江、山东、河北、吉林、新疆、安徽、四川、江苏、湖南、湖北和内蒙古等省区的净剩余资源发电潜力在500MW以上，占净剩余资源总发电潜力的72．73％

生物质原料的收集

- 书中总结为：资源分散、密度低、收获期短、商品化程度低

收集难度总体特点

- 集中、密度大的生物质收集难度低

- 资源集中收集难度低

  ——有前序工艺预集中的（稻壳、糠醛渣、菌菇棒、木加工下脚料等）几乎不存在收集问题，直接面对的是从资源所在地到利用场所的运输问题
- 能量密度大收集难度低

  ——木材，树根由于密度较大，和林业采伐以及轮重作业等传统工艺过程结合，收集成本非常容易控制

- 分散轻质的生物质原料难度大

- 生物质收集的难度体现在收集处理分散轻质的生物质原料方面

  ——森林抚育平茬，果木种植修剪枝条（细小的枝条、地形障碍）

  ——各种农作物秸秆（尤以质地轻软的稻麦秸秆最困难，后面集中论述）

秸秆资源收集难点

1. 秸秆资源分散性

我国广大农村，土地实行以农民家庭为单位承包经营，每家3-5亩不等，各家各户相对独立，种植农作物种类多样、自由，统筹性差，资源相对分散，这给燃料厂大规模机械化的秸秆收集造成巨大的困难。同时，这种小块土地经营种植，秸秆买卖时，牵扯到各家利益分配难，易发生纠纷，同样给企业大规模收集秸秆带来不便

2. 秸秆资源商品化低

以秸秆等农业废弃物为原料，以前很少进行买卖，没有现成的价格。另外，秸秆的交易途径、模式以及质量控制均无定式可循，因此秸秆的收集只能是在实践中不断完善，漫长的完善过程中难免会有不必要的损失。

3. 秸秆堆积密度低

堆积密度小，要求储藏空间大，即便是在田间或者田头暂存也涉及占地的问题。原生态的秸秆膨松，堆积密度小（<0.1t/m3），体积庞大装卸困难，人工成本高，不适合打车装运，影响后续农业生产进行。

4. 秸秆收获期短

尤其是对于两季种植的地区，需要及时收集，以便翻整耕地，一般仅有20天左右的时间，将秸秆一把火在田间烧掉是大多数农民的选择。

秸秆收集发展趋势

- 影响秸秆收集的两个最重要因素：收割机械条件和采购组织模式

- 和其他生物质原料相比，由于收集难度大，储运成本高，秸秆作为生物质能源的原料的**附加成本较高是客观事实**
- 从资源量和环保角度出发，农作物秸秆的大规模利用是大势所趋
- 不同地域由于秸秆特性、土地模式和耕作制度的不同，必须因地制宜寻找最佳的收集模式
- **收割机械条件**和**采购组织模式**是影响秸秆收集最重要的两个因素

- 国外收集情况（丹麦为例）：机械化程度高、标准化程度高、人工消耗少、处理量大
- 国内收集情况：由于农业生产户种植面积小、农产品品种多、种植制度复杂、机械化程度低、配套机械发展不成熟、农村经济发展落后等因素，人工收割占大部分，人工堆垛、捆扎并短途运输是目前我国农作物秸秆收集的重要方式；此外考虑到土地周转性，来不及收集的秸秆直接露天燃烧，造成大量污染

生物质原料的预处理

- 包括除杂、破碎、干燥，预处理程序难度大，很多情况下直接影响生物质转化利用的安全稳定以及转化效率， 在无法在合理成本条件下做到有效预处理时甚至需要改变转化工艺与之相适应！

生物质的破碎

- 意义

1. 一定程度上克服生物质原始状态能量密度小、存放体积大、运输不便的缺点
2. 对于生物质能源工业的储存运输和物料供给至关重要
3. 可降低粒度、提高比表面积，利于燃烧

- 生物质破碎设备的发展

- 生物质物料的破碎强度较建材、矿山等领域内物料的**强度要小得多**，有其自身的特点，因而不宜沿用建材、矿山等领域的破碎机
- 目前针对生物质的**粗破碎机**一般是田间作业的联合收割类型和青饲破碎，细破碎机械则用于食品领域制备微细粉或超细粉。
- 对**大处理量，且要求对软硬生物质都可破碎**的场合，很多时候沿用垃圾破碎的技术方法，功耗大、维护要求高且破碎效果不佳。
- 国内对生物质的离线粗破碎和细破碎，还没有形成成熟的技术，尤其是对于**散乱的软质秸秆**的破碎还有合适的兼顾功耗和破碎质量的破碎方法。该方面的发展将对生物质的利用起到很好的催化和铺垫效果

- 破碎产业线评价指标：功耗低、出力高、粒度均

生物质的干燥

- 干燥的必要性：

1. 高水分燃料易霉变，储存周期短，热值损耗严重（增加给料系统负荷）
2. 易腐败，损失热值，存在自燃风险
3. 湿物料粘结性强，流动性差，易使给料系统堵料

✓ 湿物料粘结性强，流动性差，易造成给料不均匀，给料不均是影响锅炉燃烧稳定性最关键的因素。燃烧不稳定易造成炉膛负压波动大，炉内空气动力场波动大，分离器分离效果下降，飞灰含碳量增加。

4. 热化学转化中有效能含量下降，低位发热量
5. 烟气水蒸气含量大，烟气体积流量大

- ✓ 烟气水蒸气份额增加，降低了水露点温度和烟气露点温度，易造成低温腐蚀。
- ✓ 烟气量增加致使引风机能耗增大，甚至造成引风机出力不足。
- ✓ 烟气量增加，为保证锅炉负压，必然会增大引风机出力，致使烟气流速提高，造成对流受热面吸热量增加，从而导致以对流传热为主的过热器超温趋势增加。

- ✓ 烟气量增加，烟气流速提高，势必会加重受热面管壁的磨损，造成受热面管壁由于磨损爆管的机率增加。
- ✓ 烟气体积流量的增加，势必会造成进入除尘器的烟气量骤升，除尘器阻力增加，导致除尘效率下降。
- ✓ 烟气量增加，造成烟气流速增加，换热偏离设计值，势必会造成锅炉排烟温度高，同时，机组运行热效率明显下降。
- ✓ 另外由于生物质燃料含水量增加，势必会造成炉膛截面温度降低，同时，延长入炉燃料的着火时间，造成部分燃料来不及燃尽即飞出炉膛进入尾部受热面，在尾部受热面上聚集造成二次燃烧，造成尾部受热面超温。

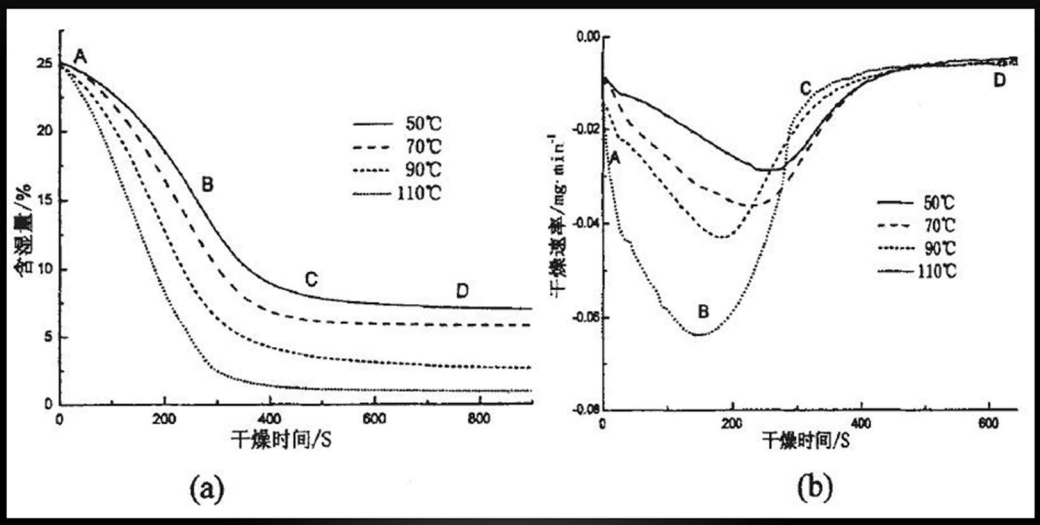
- 干燥的过程

干燥过程

- 在对流干燥过程中，作为干燥介质的热空气将热能传到物料表面，再由表面传到物料内部，这是两步传热过程。水分从物料内部以液态或气态透过物料传递到表面，然后通过物料表面的气膜扩散到空气流的主体，这是两步传质过程。可见物料的干燥过程为传热和传质相结合的过程。它包含物料内部的传热传质和物料外部的传热传质
- 在外部，传热和传质在对流条件下进行，其阻力都集中在成为气膜的边界层中。传热的推动力为干燥介质和物料表面的温度之差，传质推动力为表面水蒸气压与空气中水蒸气分压之差。
- 在内部，物料以热传导方式传热，遵循傅立叶定律，而传质机理比较复杂，可以是下面几种机理的一种或几种的结合：
  - ✓ 液态扩散，物料表面的含水量低于物料内部含水量时，此含水量之差推动着水分由物料内向表面扩散
  - ✓ 气态扩散，随着干燥的深入，水的汽化面逐渐由物料表面向内部移动，气化面与物料表面之间的水蒸气压差推动着水汽向物料表面扩散，此时的传质阻力一般比液态扩散大
  - ✓ 毛细管流动，在多孔性物料中，孔穴之间由截面不同的毛细管孔道沟通，由表面张力引起的毛细管力可引起水分的毛细管流动
  - ✓ 热流动，物料表面的温度和物料内部温度之差，会产生水的化学势差，推动水的流动。

- 干燥过程分析

棉花杆不同温度干燥实验（热天平）



- 干燥过程可分为三个阶段，以干燥速率最大值点(B)为分界点分为**升速干燥段**(AB)和降速干燥段(BD)，降速干燥段可分为**第一降速**(BC)和**第二降速干燥段**(CD)，三个阶段均成曲线下降。在升速段，秸秆由室温逐渐升温至干燥温度并稳定，表面水分不断蒸发，内部自由水分很快向表面扩散以满足表面水分汽化的需要，水分以水蒸汽的形式大量逸出，含水率迅速下降，干燥速率逐渐增大。大部分自由水分在这一阶段除去，当水分扩散速率和表面水分蒸发速度相当时，干燥速率达到最大值。随后自由水分不足，内部结合水参与扩散过程，干燥速率被由内部扩散到表面的水分扩散所主导，干燥过程进入降速干燥段。此时，物料水分汽化面移入物料内部，汽化的水蒸气要穿过已干的固体层而传递到空气中，从而使热、质传递途径加长，阻力增加。水分扩散速率大幅下降，干燥速率快速降低。出现降速干燥段，一方面由于水分与秸秆的结合力大幅增加，水分扩散所需克服的阻力变大，另一方面也是除去结合水分所需时间和能量的增加。当水分扩散阻力与动力相当时，干燥速率缓慢下降并趋近零

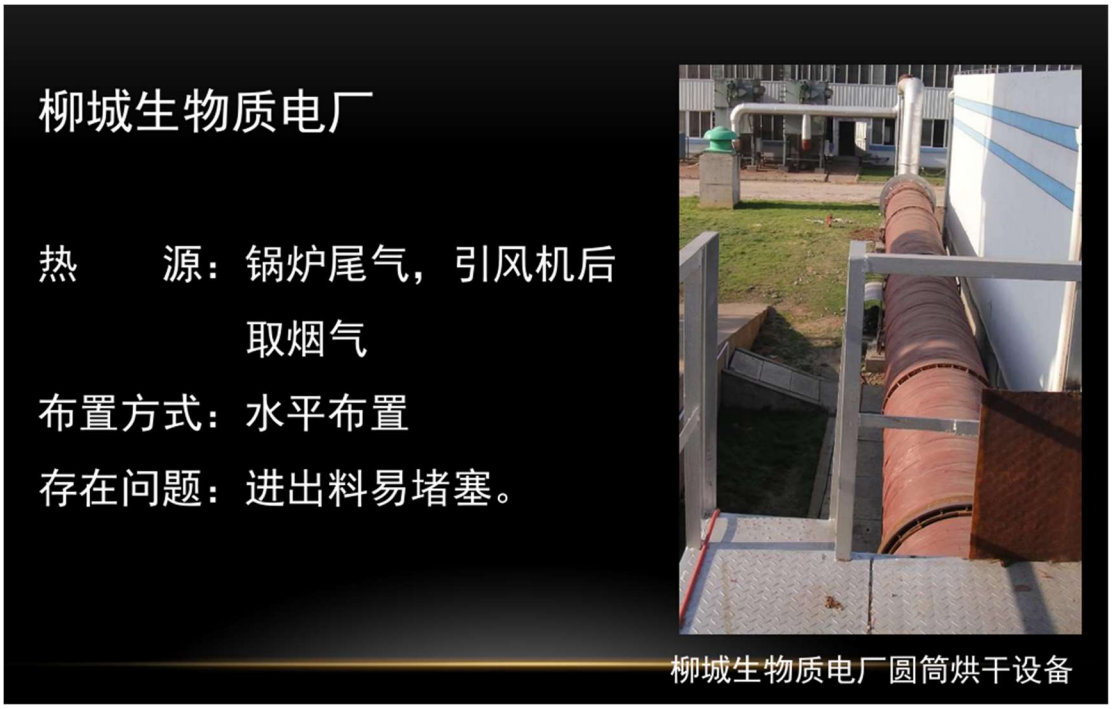
- 干燥技术概况:

1. 自然晾晒（暴露于大气，利用太阳能、风进行干燥）
2. 人工干燥（利用外界热源以干燥设备强制驱离水分）、

自然晾晒：就是让生物质燃料暴露在大气中，通过自然风、太阳光照射等方式去除水分。这是最古老、最简单、的一种生物质干燥方法

人工干燥：通过干燥设备对生物质燃料进行干燥，利用外界强制热源给生物质加热，从而将水分驱除的技术。

- 回转单筒式干燥设备为例



- 生物质干燥设备的难题：

1. 生物质给料大、含水率高，所需能量大，附加热源不经济
2. 热源为电厂烟气时，直接接触式换热仅利用烟气显热，工作能力不足；若用间壁式换热器则成本太高
3. 烟气中带水，存在凝露和排放水雾的特点，排放物中具有含陈物、酸性气相物、凝露，不能直接排放，送回烟囱则需评估其送风与防腐蚀能力尘物
4. 生物质体积大，干燥设备也相应大，造价高

生物质的储运

- 生物质原料的储运其实是个原料供应方案的优化问题，不同地域、不同原料、不同采购主体，不同运行工艺、不同厂区条件都会影响储运方案的制订

常见储运模式

- “工厂 + 专业户”模式：
- ”工厂 + 基地“模式：

- **“工厂+专业户”模式**：家里有车的农民，在农闲时专门收集秸秆，然后销售给燃料厂获取利益，工厂对每个专业户分别登记立户，便于联系管理。该模式化整为零，激动灵活，管理方便节约成本。另外，农民利用农闲获得额外利润，积极性高，是工厂运用最广泛的原料收集模式，该方案下原料运输由农户负责，厂区需要有较大的存储能力以应对供应波动。
- **“工厂+基地”模式**：在离工厂较远的原料富产地，建立原料基地，对原料进行收集、铡切、晾晒、打包等预处理，根据工厂生产需求对原料进行统一调配。基体到厂区的运输可以专业化管理，预处理也比较有保障。但是基地建设的运行费用会增加燃料成本。
- 以上两种模式的混合或者变异

ps.一个有收储站，一个说农民直接送到厂里

原料储存

- 根据工艺可能需要：破碎、铡切或打捆。打捆后的原料形体分明，密度高，便于储存和管理。
- 包料捆料的堆垛
  - ✓ 要求垛基宽5.5米，位置比料场地面高15-20cm，硬化，可用侧转平铺；垛基两侧均设计排水道，水道宽60cm，水道要求硬化（卧砖平铺，水泥浇筑）：两个垛位一组，每组垛位之间留4.5米。玉米秸秆码放要求：根部朝外，梢部朝里，以防着火；垛中间必须压实，不得留有虚坑，以防雨水渗透；垛顶层秸秆根部朝里，梢部朝外码放成弓形或斜坡状，以便于雨水外泄。
- 散料垛位
  - ✓ 垛宽10米，采用低围墙架高木板设计，地面硬化，地基比料场高15-20cm。散料码放要层层踩实，以防雨水渗透，必要时用铲车往高处堆放。
- 秸秆属于易燃易腐物，储存过程中不仅要高度防火，还要防雨防腐，然而庞大的堆放面积，给秸秆的防护工作带来高额成本和巨大的困难。

堆厂设计

习题 5.2：生物质能源项目为什么要建设原料储存设施，储存设施的设计需要考虑哪些因素？

回答：

为了解决生物质原料的季节性和供应可靠性问题，保障生产安全，因而一般生物质能源项目都设有分散或集中的原料储存设施。考虑到季节、气候、传统节假日对生物质资源供应连续性的影响，应储存一个月左右的量

考虑的因素包括防着火、防雨、防腐蚀；具体根据气候降雨条件、燃料品种、预处理水平、土建成本、运行效率

场地硬化：增加承压能力

未经破碎的打捆秸秆码放时，根部朝外，梢部朝里（防着火）；垛顶压实，不能留虚坑，防漏水；垛顶根部里，梢部外放成弓形、斜坡状，便于雨水外泄

散料堆场要留有车辆行通道和消防通道。露天破碎秸秆下雨吸水易腐败，降低热值，提高自燃风险

- 降低堆储成本的方法：

1. 通过收储组织方式优化所需储存量
2. 改进料场布局，提高储存能力
3. 改变堆储形式，提升物料储存堆积密度

生物质原料的送给

基本概念

- 连接原料堆场和原料处理设备的中间环节
- 需要适应生物质原料的各种特性，在各类情况下具备足够上料能力
- 具有高可靠性与一定冗余，以灵活适应负载
- 具有一定的原料缓存空间，确保一般设备故障情况下设备的可用性

难度大

- 原料品种、品质变化大
- 质地柔软，有韧性、破碎难度大
- 密度小、易缠绕、表皮不光滑，流动性差
- 运料规模大，尤其是体积流量大
- 缺乏经验与可靠的辅助设备供应

三类原料给送技术路线

A. 成捆上料，生物质包直接入炉模式

B. 成捆上料，炉前破碎后入炉的模式

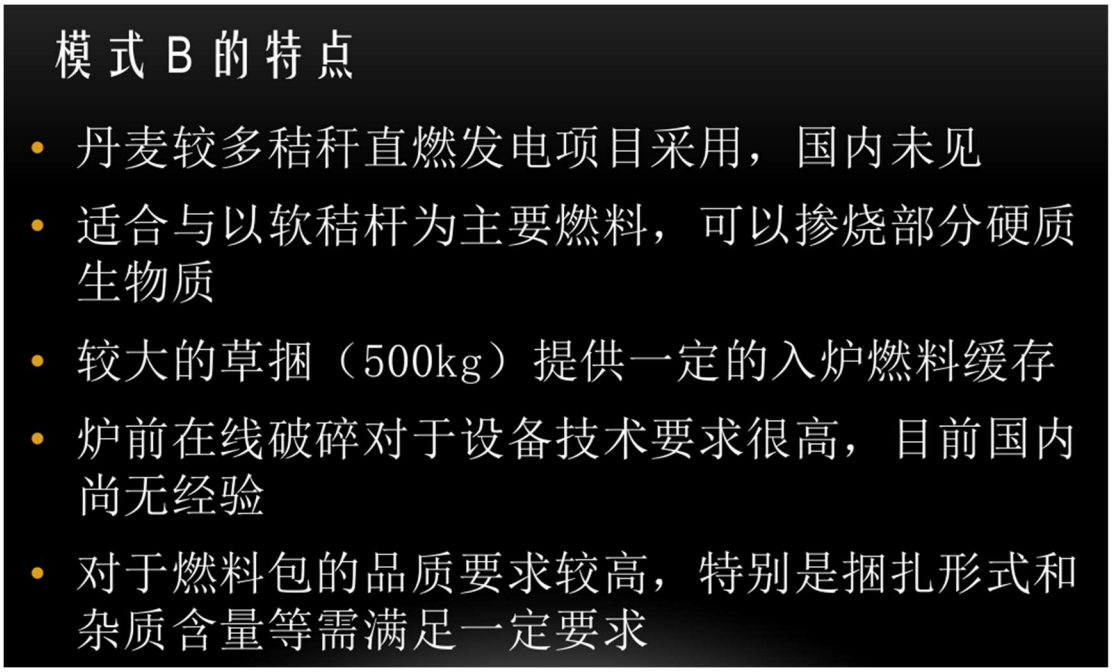
C. 完成破碎预处理后的原料经过料仓入炉的模式

1. 模式 A(不破碎、无料仓)

模式A的特点

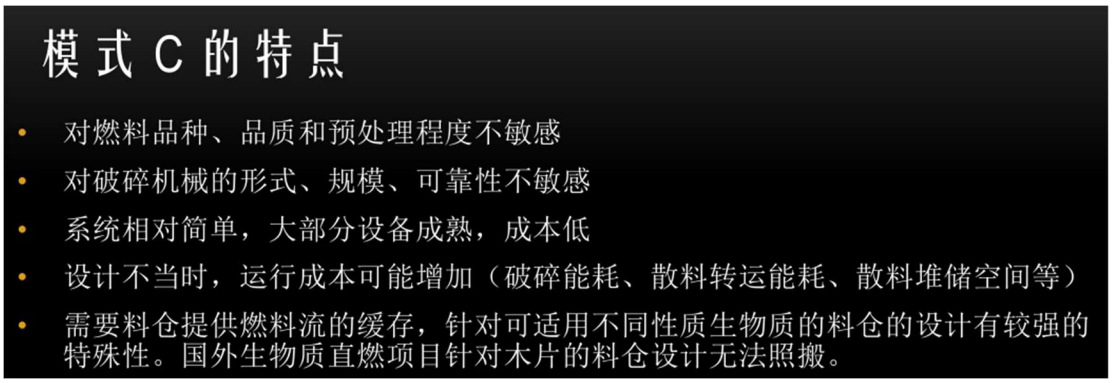
- 丹麦的小型秸秆直燃发电项目采用，国内国电东海生物质电厂采用，但是在原理上适合热功率较小的应用场合
- 适合以100%软质秸秆为燃料的场合，限制了采用多种燃料的可能性
- 炉前防火道内排列的多个大草捆（单个500kg）提供一定的入炉燃料缓存量
- 无需破碎，避免了破碎设备投资和运行电耗
- 对于燃料包的品质要求很高，主要体现在对于包捆密度和几何尺寸有严格的要求

2. 模式 B（破碎、无料仓）



3. 模式 C（破碎、有料仓）：多种燃料、分散破碎、散料转运、配备料场

构成类似传统的燃煤电厂模式，国外生物质电厂（非秸秆燃料）和我国大多数生物质直燃电 厂采用该模式。



- 模式 C 中料仓的设计：

1. 国外生物质直燃以木质燃料为主，料仓设计可借鉴煤仓设计。
2. 也有采用直筒形式的生物质料仓设计
3. 料仓底部采用各种形式蛟龙可以顺利完成出料
4. 如果考虑木质枝条破碎后依然存在较强缠绕性以及软质生物质燃料的使用料仓必须有特殊的设计

补充问题：什么是搭桥和结拱问题？它和生物质的什么性质有关？

回答：

生物质原料比重轻、外表粗糙，大多数常见农林废弃物类生物质具有比较特殊的形状与质地，物料自身的缠绕、黏附倾向明显或易在破碎过程中呈絮状或纤维状，因而生物质原料堆积后易形成搭桥与结拱的现象。

搭桥与结拱指的是静止的物料在下落流出时出现妨碍顺利下料的拱形物或平板的现象。

根据不同原因分为四类：

啮合型拱，颗粒状物料因相互啮合达到力平衡状态形成的料拱

压缩型拱，易压缩的颗粒物受到仓压力的作用，使固结强度上升而起拱

黏结型拱，黏结性强的物料因为含水、吸潮、静电作用，加强物料间或物料与仓壁的黏附力而起拱

气压平衡拱，料仓内料层气密性好，下部仓压增加使料层受力平衡。

对生物质而言主要是前三种的单独或者复合机制

习题 5.3：生物质料仓的设计中哪些参数会导致物料的搭桥问题？

回答：

出料口附近漏斗形轮廓角度 A，越大越容易

下料口尺度 W，越小越容易

料仓高度与堆积高度 H，越大越容易

颗粒间流动性，越差越容易

- 下口较大的倒梯形出料口可缓解仓内搭桥；设置螺旋机组（绞龙），但是造价高、结构复杂、易损、运行维护要求大

宿迁项目的经验教训

经验教训

经验

- 上料环节比较少，可靠、成本低
- 除料仓外，各环节运行正常，对燃料品种变化适应性好
- 对燃料品质适应性强（高水分、含石块、尘土和其他杂质等）
- 运行模式灵活，对于打包或者不打包，已破碎或者未破碎的入场燃料都可以处置

教训

- 燃料破碎效果差，特别是对于软秸杆，给后续工序增加压力
- 料仓设计中底部的螺旋组没有达到设计预期效果
  - 刚性弱，加防跳器后导致料仓搭桥
  - 仓底物料流动频繁引发局部挤压，导致蛟龙转动受阻，部件损坏
  - 对于缠绕性物料出力不足，大多数情况空转而不能把仓内的料送出
- 入炉落料管在入炉燃料有缠绕成团的情况

- 秸秆切割设备问题

秸秆切割设备问题

- 秸秆切割不到合适粒度造成的纠结是后续一系列问题发生的根源。
- 对于纵横交错的原始秸杆难以如想象那样整齐破碎。
- 如果最后做到满足基本为5-7cm的粒度，估计大部分秸秆会呈现粉或者丝的状态，破碎电耗也很可观
- 考虑到进口设备昂贵，建议把包打散然后初步破碎（含相当的长秸秆、纠结状）即可，在后续工序做改进

- 搭桥问题(防跳器造成)


料仓内搭桥问题
搭桥
主要由于无轴蛟龙的防跳器造成，属于仓底蛟龙问题的衍生问题

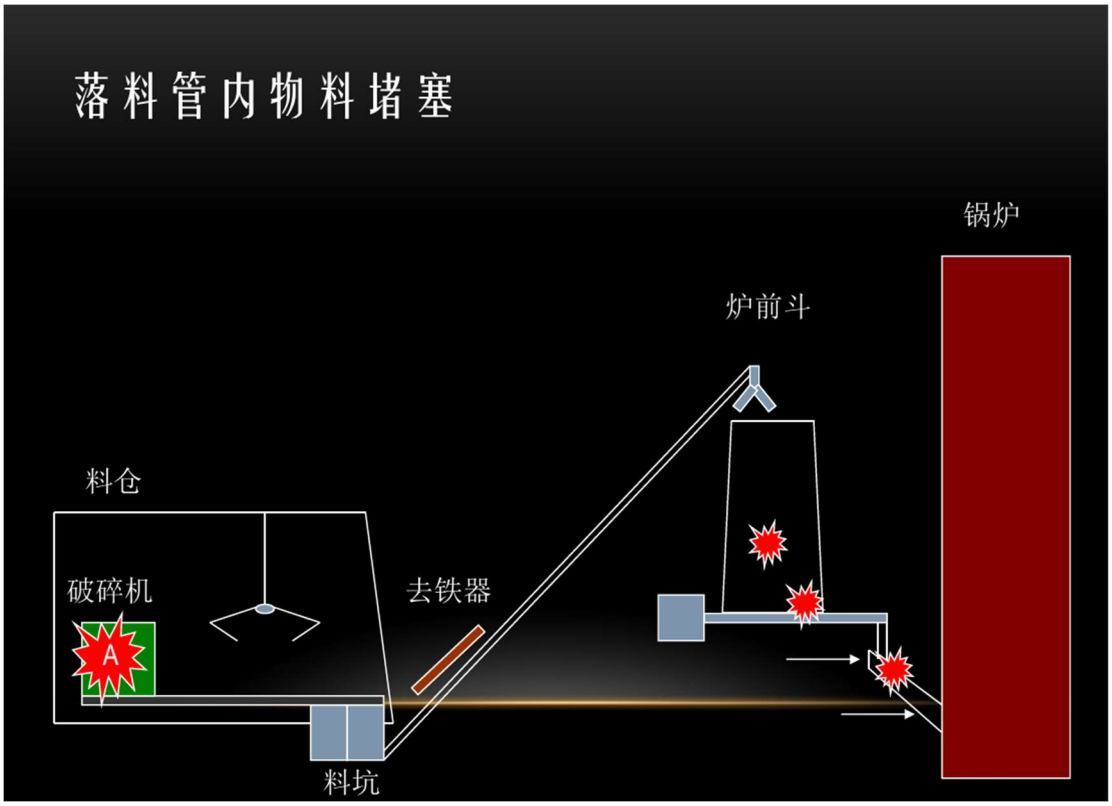
- 螺旋受阻（绞龙变形）


螺旋转动受阻问题
生物质易挤压

- 给稻壳和草都存在螺旋卡死的情况
- 生物质虽然质软易压缩，但是压缩后强度很大
- 无轴螺旋确实有防止缠绕的作用，但是刚性太差，一卡死就变形损坏。
- 料仓内的料位越高，压在蛟龙上的重量越大，蛟龙卡死的几率越大

- 落料馆内物料堵塞

草纠结结团后整团落下是主要原因 书 5-7 图



思考与改进

补充题：书本 5-7 的送料系统的问题？

回答：

图 5-7 中这种看似合理的设计在实际运行中依然存在很多问题。

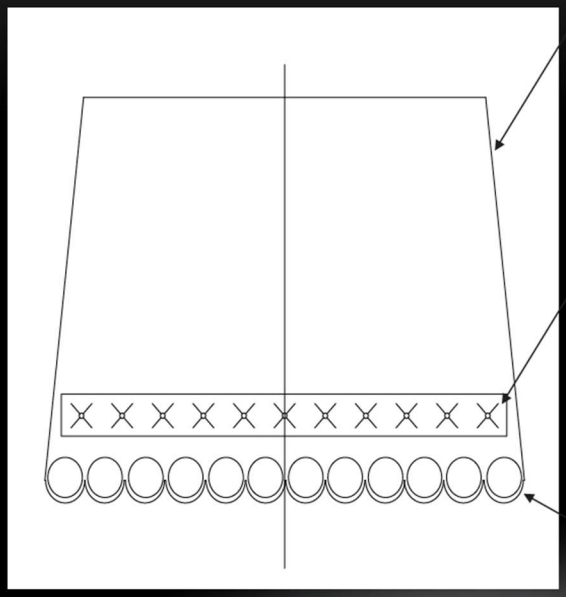
首先是料仓内的搭桥问题:料仓内存储的物料和仓底部的螺旋出料结构之间必须没有任何固定不动的部件或者结构，否则该部位就会支撑上部的物料充当仓内物料搭桥发展的策源地;

此外对于湿度大、具有较强自身黏性的物料，例如新鲜的树皮之类生物质，如果料仓底部尺寸较小，较大的物料堆积高度会压缩底部物料，促进物料间相互黏接，可能会形成横跨整个料仓宽度的整体搭桥，如图 5-6(f)所示。

另外，图 5-7 中仓底螺旋在出料端上部的 A 区域会产生严重的物料挤压情况，严重时可以导致螺旋驱动超载跳闸、螺旋轴或叶片扭曲断裂，有时甚至会由于造成局部生物质摩擦发热引发自燃。A 区的物料挤压形成的直接原因如图 5-7 中仓内底部的箭头所示，绞龙带动仓底物料向出料方向移动，但是仅有部分物料能被携带进人出料通道，绞龙上部被携带前行的物料在 A 区形成挤压，对于流动性好的物料，这种挤压会形成如图 5-7 中箭头所示的仓内物料沿仓壁向上流动，将物料向上方推送以缓解 A 区挤压，但是实践证明对于绝大多数常见生物质原料，尤其是质地较为轻软含水量较高的生物质，其流动性均不足以形成仓内箭头所示流动，而是在 A 处不断堆积挤压，危害螺旋的正常运行。

此外，纤维状的生物质物料在螺旋叶片驱动过程中会出现缠绕结团，尤其是对长短不一、破碎均匀性较差的软质生物质物料，这种现象会大大破坏出料的均匀性，导致料仓内给出的物料质量流率波动大，威胁主设备的运行稳定，甚至会由于瞬间大团物料的推出引起料仓后续给料管的堵塞

- 针对性的解决方法：引入拨料器层



梯形仓体，从理论上杜绝仓内物料由于仓壁面作用而搭桥、起拱。

播料设备层，铺满整个料仓截面。作用为：

A.可以将上部的物料支撑住，

B.可控流量地将上方纠结挤压的燃料拨下落入下部空间

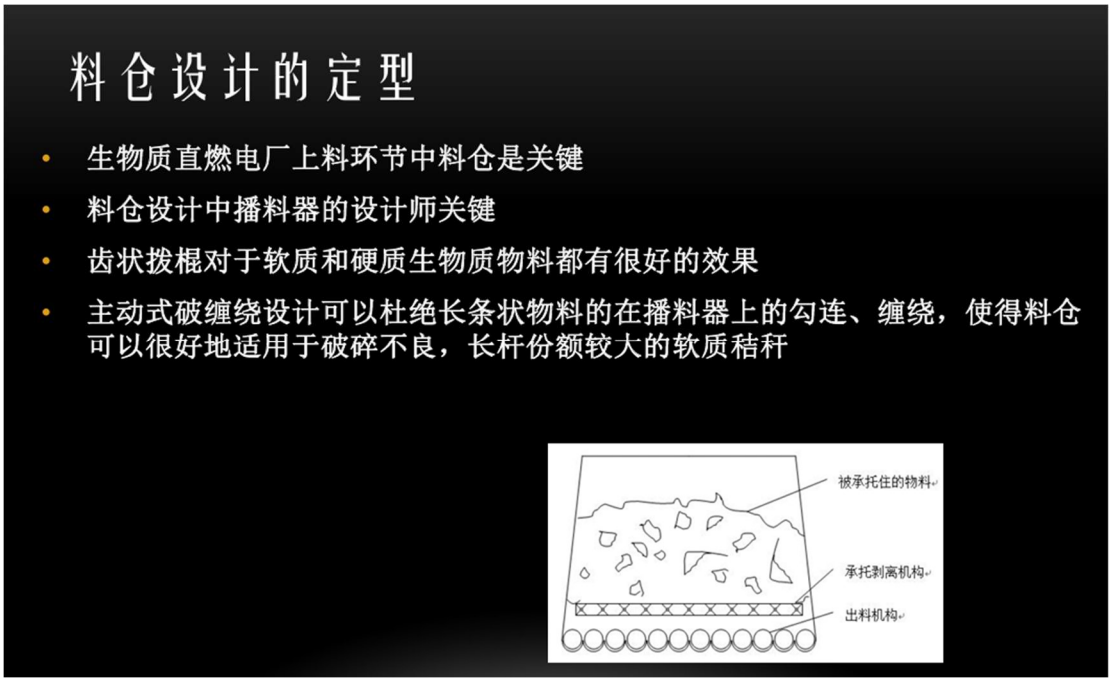
C.保证截面上各处的物料都能下落，避免存在滞料区导致其上部物料搭桥

可以是合适形状的链板、皮带或者其他输送装置，将上部落下的疏松分散状态的燃料向炉前方向送出

拨料器设计是关键

- 承担料仓内所有物料的重量，有一定的结构强度
- 密布与料仓下部截面，在播料器不转动的情况下能稳定承载上部物料，没有物料自流下落情况
- 对于生物质燃料常见的纠结缠绕以及在料层重力作用下呈挤压状态的物料通过播料器旋转可实现有效剥离并将其拨下
- 对于燃料中的石块、绳索等杂质有较强的耐受性
- 可以有效避免长绳状物料在播料器本体机构上的缠绕

- 料仓设计定型



第六章+ycj 补充

- 预处理包括：破碎、干燥·、烘焙、蒸汽爆破，其中破碎和干燥前文已有提及，只考虑思考回答
- 两种干燥设备：回转式和带式

习题 6.1：为什么要对生物质进行破碎？

回答：

一定程度上克服生物质原始状态能量密度小、存放体积大、运输不便等缺点，降低其孔隙率，提升堆积密度

对生物质能源工业中的储运和送给过程顺利进行至关重要

降低粒度，提升表面积，提升转化速度，优化各类转化工艺

习题 6.2：为什么说生物质是亲水性原料？

回答：

微观层面上，构成植物有机体基元的细胞的细胞壁由纤维素、半纤维素、木质素三部分组成，含有大量轻水基团，会以化学键，主要是氢键的形式束缚水分子而显示出强烈的吸水性；在稍大的尺度上，构成植物的细胞内容主要呈现液相溶胶态，才能保证其正常活动，蛋白质溶于水呈现胶体性质；在宏观层面上，秸秆、木质秸秆等大多数生物质都具有各种分布的孔隙结构，其孔隙内外表面可以束缚容纳大量的

水分。即便在植物生命活动停止后，仍然蓄有大量水

习题 6.3：能源行业的水分高可能带来的危害？

回答：

高水分生物质原料易发霉变质，储存周期短

易发生腐败，一方面损失能量，另一方面存在自燃风险

流动性差，输送难度大

热化学转化中有效能降低，低位发热量下降

在燃烧工艺中，威胁其工艺过程：

影响燃烧和炉膛传热，蒸发水分所需的额外热量降低了炉隆平均温度，妨碍了燃料的着火和燃尽过程，一方面降低了炉膛吸热量，另一方面使燃烧区域后移，导致后部受热面超温;同样负荷情况下，高水分燃料产生更大体积的高水蒸气份额烟气，这会出现加剧低温腐蚀、增加引风机能耗、提高烟道内烟气流速导致受热面磨损、增加排烟温度导致锅炉效率减低、使除尘设备超负荷运行导致除尘效率降低等现象。

习题 6.4：从干燥原理的角度分析采用自然摊晒技术的优缺点

回答：

自然晾晒，即让生物质燃料暴露在大气中，通过自然风吹拂、太阳光照射等方式去除水分。这是最古老、最简单的一种生物质干燥方法。这种方法并不依赖大幅度提高物质温度来促进生物质中水分蒸发，而是采用摊平原料，促进原料中水分向周围环境自然传质过程的方法来促进干燥，当然在有条件的情况下阳光也是一种廉价但是有效的温和加热手段，受阳光照射后物料温度得到几摄氏度或者几十摄氏度的提升，会显著促进干燥速度。显然这种干燥是依靠大空间、长时间以及低强度的直接太阳能来实现干燥。

其过程成本低，但是效率低，占地面积大，干燥速度慢，且受自然条件影响极大，与大规模连续工业生产并不吻合。

习题 6.5：在生物质能源行业采用大规模干燥技术对原料进行干燥的主要障碍？

回答：

1. 生物质给料大、含水率高，所需能量大，附加热源不经济

2. 热源为电厂烟气时，直接接触式换热仅利用烟气显热，工作能力不足；若用间壁式换热器则成本太高

3. 烟气中带水，存在凝露和排放水雾的特点，排放物中具有含陈物、酸性气相物、凝露，不能直接排放，送回烟囱则需评估其送风与防腐蚀能力尘物

4. 生物质体积大，干燥设备也相应大，造价高

生物质干燥（略）

生物质破碎（略）

生物质烘焙

基本概念

- 生物质水分含量高、亲水性强、能量密度低、不易储存、产量的季节性关系以及产地分散等特点，大规模利用过程有诸多困难，属于一种品位较低的能源资源
- 目前生物质预处理方法包括：干燥、粉碎、制粒、固化成型、热解、烘焙预处理、微生物预处理以及一些物理化学预处理（蒸汽爆破等）
- 烘焙的定义：烘焙可以通过热处理将原生生物质转为一种外观类似煤炭的物质（一种预处理方法，又叫碳化），和原生生物质比具有更好的燃烧特性。其本质是低温热解，即在无氧或缺氧的条件下将生物质加热到 200~300℃，脱除生物质的水分和部分轻质挥发分的过程

烘焙的特点

1. 除去了生物质中原有的水分，提高了生物质原料的低位发热量并使其成为外观类似煤的产物，具有良好疏水特性

2. 降低了新鲜生物质在储存中由于微生物降解导致的腐败变质情况，优化了其储存性能

3. 得到的半焦物质能量密度更高，利于降低储运成本，如果将烘焙产物进一步成型可以进一步提升能量密度

4. 破坏了原生生物质的木质纤维素结构，使其可磨性大幅提升，烘焙产物制取的粉体流动性更好有利于实现其在煤粉炉或煤粉气化炉的大规模混用

5. 在后续气化过程中产生的焦油含量低于原生生物质

烘焙过程的产物分布

- 主要为固体产物，失去 30%原始质量，但能量损耗仅 10%

烘焙工艺处理后的产物分布

- 棉花秆、小麦秸秆分别在200℃、250℃、300℃下经过热解预处理，产物有固体焦、液体成分(水和焦油)、气体成分(主要是CO2、CO)

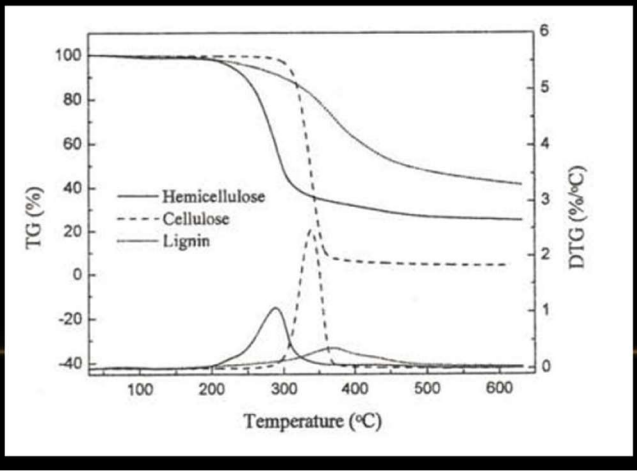
样品	温度/℃	固体产率/%	液体产率/%	气体产率/%	转化率/%
棉花秆	200	89.89	3.14	6.97	10.11
	250	75.80	9.92	14.28	24.20
	300	58.04	17.28	24.68	41.96
小麦秆	200	87.56	4.93	7.51	12.44
	250	71.24	11.69	17.07	28.76
	300	52.61	18.57	29.82	48.39

生物质烘焙产物分布 （重量百分比）

三素的热解曲线

烘焙——化学过程

- 生物质加热过程半纤维素首先分解，温度范围225～325℃，纤维素分解的温度范围240 ～350℃，而木质素最后分解且持续时间长，温度范围280～500℃



- 生物质低温热解过程(烘焙)主要是半纤维素的热裂解，伴随纤维素和木质素的部分分解，在 200 ~ 300℃温度范围内，含木聚糖的半纤维素发生了脱水反应、脱羧基反应和脱乙酰反应。

- 析出的气体产物主要是 H2O、CO、CO2

产物——生物质半焦

生物质半焦

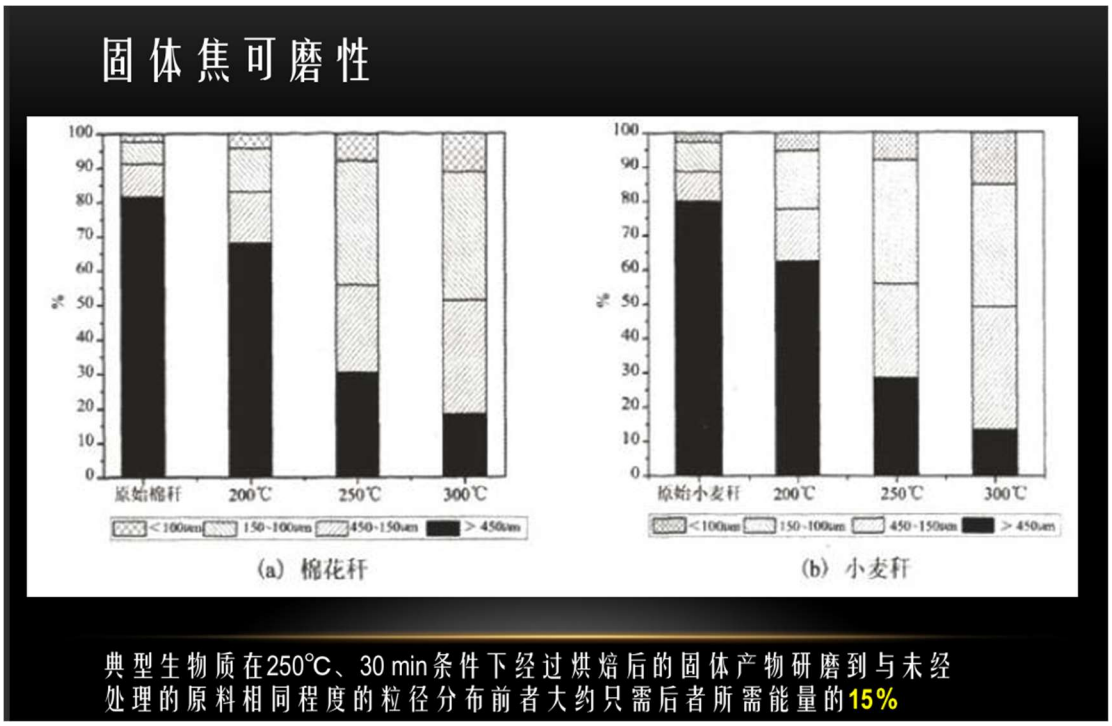
- 随着热解温度的升高，固体焦的颜色由黄褐色逐渐变成黑色，表观体积明显缩小，而且固体的产物变得脆而易碎，其形状向圆柱形或球形方向发展。
- 由于同体产物脱去了大部分的水分和挥发分，其能量密度得到了提高，而且这种产物具有疏水性
- 烘焙温度越高，吸水速率越慢，平衡吸水率越低，经过260℃烘焙预处理，相比原样其平衡吸水率降低40%

  -水分主要吸附于细胞壁或以氢键连接在细胞构成大分子的羟基上，烘焙减少了氢和氧含量，并使得半纤维素发生了脱羟基反应。这些羟基化合物的大量减少，使得烘焙固体产物可吸附的水分明显降低

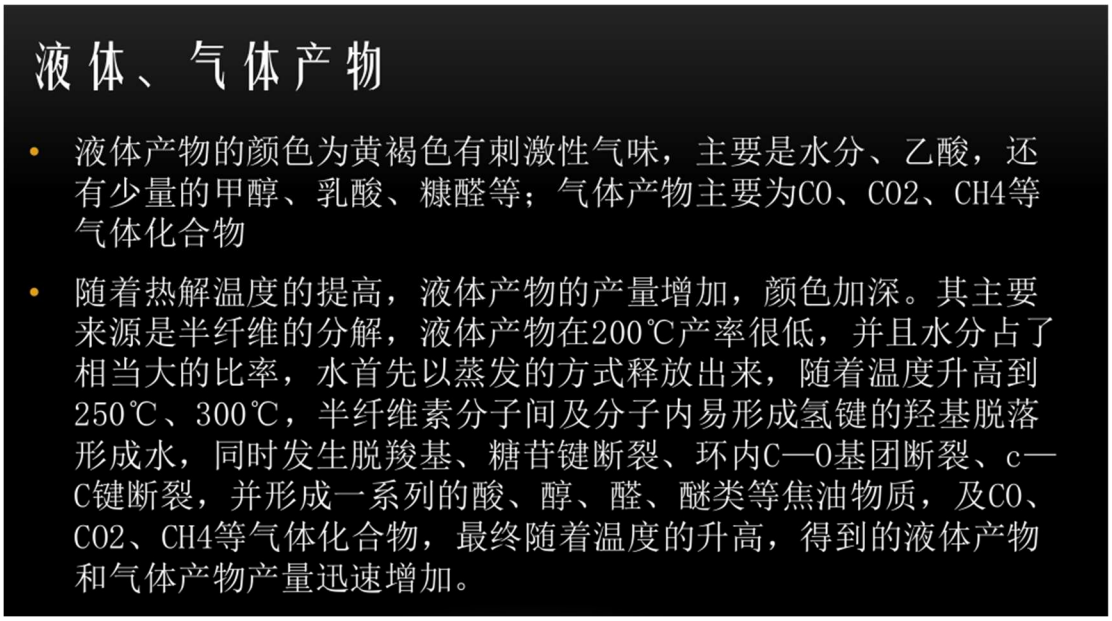
- 元素分析与工业分析

烘焙时间/min torrefaction time	烘焙温度/℃ torrefaction temperature	元素分析/% elemental analysis					工业分析/% industrial analysis				低位热值/(kJ·kg⁻¹) LHV
		C	H	O	N	S	水分 moisture	灰分 ash	挥发分 Volatile fraction	固定碳 Fixed carbon	
未烘焙原料 unbaked material		40.85	6.17	39.07	0.03	0.05	13.45	0.38	73.15	13.02	17096
20	230	44.89	5.08	37.23	0.65	0.27	3.54	8.34	69.24	18.88	19089
	250	46.52	4.99	35.74	0.69	0.28	3.15	8.63	66.69	21.53	19453
	270	48.74	4.78	33.32	0.74	0.31	2.77	9.34	61.54	26.35	20435
	290	51.47	4.62	29.21	0.76	0.32	2.35	11.27	55.21	31.17	20881
30	230	45.92	5.20	37.01	0.53	0.28	2.44	8.62	69.1	19.84	19366
	250	47.16	5.01	35.52	0.55	0.29	2.26	9.21	64.79	23.74	19496
	270	50.67	4.77	30.81	0.65	0.32	2.15	10.63	57.07	30.15	21065
	290	52.22	4.41	27.72	0.71	0.33	2.07	12.54	49.68	35.71	21384

1. 挥发分含量略下降，仍为 50%~60%
2. H、O 比例下降；S、N 上升
3. 产物疏水，与外界平衡后含水率仅 2%~3%
4. 碳含量提高，发热量提高，显著高于原生生物质
5. 较彻底分解半纤维素，一定程度上破坏木质素、纤维素；木质素的提高使其粘连性下降，可磨性上升，降低磨损所需能耗



产物——气相和液相



烘焙能量效率

习题 6.6：生物质烘焙的能量效率怎么定义？

回答：

实际工艺过程中大多数能量主要用于烘干水分以及提升固体的温度。考虑到大部分烘焙工艺都是采用气相产物燃烧供应烘焙所需热量，目能达到整体工艺自供热而无

需外加能量，在能量效率计算中只需要简单地计算输入原料和输出产物的质量和发热量即可。

随着烘焙程度增加，工艺的整体能量效率表现出显著的降低趋势。这主要是由于深度烘焙过程中大量能量以挥发分形式析出，降低了分配到固相产物中的能量份额。当然，进行较深度烘焙温度,℃的优势在于可以获得能量密度更高的固体产物。因此在工艺能效以及产物品质两方面存在一个适当的平衡、这需要根据实际应用条件来确定

- 能量效率

可行性分析

- 综合考虑各类因素

- 以较合理的250℃、30 min烘焙为例，对比原始生物质和生物质半焦的特性

样品	固体产率/%	相对热值/%	研磨后相对体积	研磨相对能耗/%	运输相对成本/%	储存相对成本
棉花秆	75.80	114.3	1/3～1/4	17～34	8.5～11.3	1/3～1/4
小麦秆	71.24	116.0	1/3～1/4	17～34	10.3～13.7	1/3～1/4

烘焙工业化概况

回转式和带式烘焙（用烟气加热）

习题 6.7：生物质烘焙工艺的意义和价值，及其可能的工业化应用场合

1. 除去了生物质中原有的水分，提高了生物质原料的低位发热量并使其成为外观类似煤的产物，具有良好疏水特性

2. 降低了新鲜生物质在储存中由于微生物降解导致的腐败变质情况，优化了其储存性能

3. 得到的半焦物质能量密度更高，利于降低储运成本，如果将烘焙产物进一步成型可以进一步提升能量密度

4. 破坏了原生生物质的木质纤维素结构，使其可磨性大幅提升，烘焙产物制取的粉体流动性更好有利于实现其在煤粉炉或煤粉气化炉的大规模混用

5. 在后续气化过程中产生的焦油含量低于原生生物质

由于烘焙工艺能在现有的生物质的基础上提升其能量密度，尤其是将烘焙后的生物质压缩成型后，其在运输和储存方面的成本已经接近煤炭等化石燃料。根据目前的发展趋势，不久的将来可能在生物质替代化石燃料领域发生重要的作用，例如替代煤炭在小型热电厂中作为燃料，在大型燃煤发电厂中替代部分煤炭实现煤与生物质混烧，或者在生物质气化以及其他高生物质高品位燃料制备工艺中作为燃料使用。

生物质蒸汽爆破

预处理的技术背景

- 纤维素的聚合度很大,其聚合度可因来源的不同在 1000 ~ 14000 不等,线形的纤维素大分子有规则地排列在一起,并且其多糖分子上的羟基几乎全部包含于氢键中,形成的总氢键能非常大。通过链内和链间的氢键, 加强了纤维素分子间的相互作用,使纤维素的微晶结构很难打开。正是这些氢键的大量存在,使得纤维素分子链彼此高度牢固地键合在一起,成为刚性的高度不溶的微纤丝和纤丝,这是限制纤维素酶对其降解作用的一个主要限制因素。、
- 木质素因其高芳香化的结构几乎无法生物降解,更让人头疼的是大量的纤维素、半纤维素被难以降解的木质素包裹,这使得微生物难以接近可以被生物分解的纤维素和半纤维素
- 就是纤维素大分子间氢键结构与木质素的芳香族结构是利用的两大难点
- 为提高降解和转化效率，预处理十分必要，包括:

1. 物理预处理

✓物理预处理法包括机械粉碎(球磨、压缩球磨)，冷冻粉碎，高温蒸煮、爆碎处理、超声波、微波处理和高能辐射等

2. 化学预处理

✓化学预处理中主要有酸水解、碱水解、臭氧分解、有机溶剂分解、氧化降解木质素等方法

3. 物理化学预处理

✓将化学药品添加到蒸汽爆破处理的物料中(化学处理与物理处理相结合)，达到相互弥补缺陷的目的，从而提高预处理效果

4. 生物预处理

✓生物处理是利用分解木质素的微生物除去木质素，以解除其对纤维素的包裹作用。

- 宏观上看，预处理可以减小颗粒大小，增加生物质降解表面积，提高处理过程均匀度；化学上，可以改变其中有机物成分的性质，使其易于被分解
- 蒸汽爆破作为生物质预处理技术的一种，即是为了解决上述问题提出的

蒸汽爆破定义与两个阶段

- 定义：蒸汽爆破主要是利用高温高压水蒸汽处理纤维原料，并通过瞬间泄压过程实现原料的组分分离和结构变化。
- 两大过程：

1. 首先是具有细胞结构的植物纤维原料在高压、高温介质下气相蒸煮，半纤维素和木质素产生一些酸性物质，使半纤维素降解成可溶性糖，同时复合胞间层的木质素软化和部分降解，从而削弱了纤维间的粘结,为爆破过程提供选择性的机械分离。

2. 其次是爆破过程，突然减压，介质和物料共同完成物理的能量释放过程。物料内的汽相介质喷出，瞬间急速膨胀，同时物料内的高压液态水迅速暴沸形成闪蒸,对外做功，使物料从胞间 层解离成单个纤维细胞。

- 包括物理分离与化学预降解两个方面的内容，破坏原料细胞壁结构，提高纤维素的可及性

蒸汽爆破对木质纤维素类生物质的作用

1. 类酸性水解和热降解作用

蒸汽爆破过程中，高压热蒸汽进入纤维原料中，并渗入纤维内部的空隙。由于水蒸汽和热的联合作用产生纤维原料的类酸性降解以及热降解，低分子物质溶出，纤维聚合度下降。

2. 类机械断裂作用

在高压蒸汽释放时，已渗入纤维内部的热蒸汽分子以气流的方式从较封闭的孔隙中高速瞬间释放出来，纤维内部及周围热蒸汽的高速瞬间流动，使纤维发生一定程度上的机械断裂。

3. 氢键破坏作用

在蒸汽爆破过程中，水蒸气渗入纤维各孔隙中并与纤维素分子链上的部分羟基形成氢键。同时高温、高压、含水的条件又会加剧对纤维素内部氢键的破坏，游离出新的羟基，增加了纤维素的吸附能力。瞬间泄压爆破使纤维素内各孔隙间的水蒸气瞬间排除到空气中，打断了纤维素内的氢键。分子内氢键断裂同时纤维素被急速冷却至室温，使得纤维素超分子结构被冻结，只有少部分的氢键重组。大幅度提升后续工艺溶剂分子与纤维素大分子链的反应能力。

4. 结构重排作用

在高温、高压下，纤维素分子内氢键受到一定程度的破坏，纤维素链的可动性增加，有利于纤维素向无序结构变化。同时纤维素分子链的断裂，使纤维素链更容易再排列

习题 6.8：从物理和化学两个层面说明蒸汽爆破对生物质的预处理作用

回答：

见上四点

蒸汽爆破的改进

- 单纯的水蒸汽爆破法具有半纤维素损失率高、木质素去除率低和有毒副产物浓度高的缺点，会影响乙醇发酵的产量。在蒸爆过程中添加少量化学催化剂如SO2 、CO2和NH3等，可以大大降低能耗，并提高残渣的酶解率，这主要是因为在酸性或碱性环境下，木质纤维素类生物质的半纤维素和木质素更容易被去除。特别是在碱性条件下，如氨爆预处理的反应温度可以降低到90℃，大约有20～50%的木质素被去除，纤维素酶解率可以达到90%。

其他利用场合

蒸汽爆破的利用场合

- 制取纤维素酒精的预处理程序，蒸汽爆破条件是3. 5 MPa ,2 min
- 作为环保吸附材料，利用汽爆处理秸秆提升原料比表面积，充当活性炭的廉价替代物用于污水处理，压力1. 2～1. 7 MPa ,维压时间5～10 min 条件
- 用于饲料生产，汽爆处理的秸秆发酵效果大大好于没经处理的秸秆,所得产品富集了蛋白和纤维素酶,具有丰富的营养
- 用于生产有机肥料及腐殖酸，秸秆中的木质素是生物与化学联合固氮的最好载体，木质素在缓慢的微生物降解中,可产生植物生长激素,对苗木的生长具有奇特的功效。
- 用于制取纸浆及醋酸纤维素，制备醋酸纤维素的汽爆适宜条件是123 ℃,2h 硫酸催化剂用量为7 %

第七章 + ycj 补充

概述

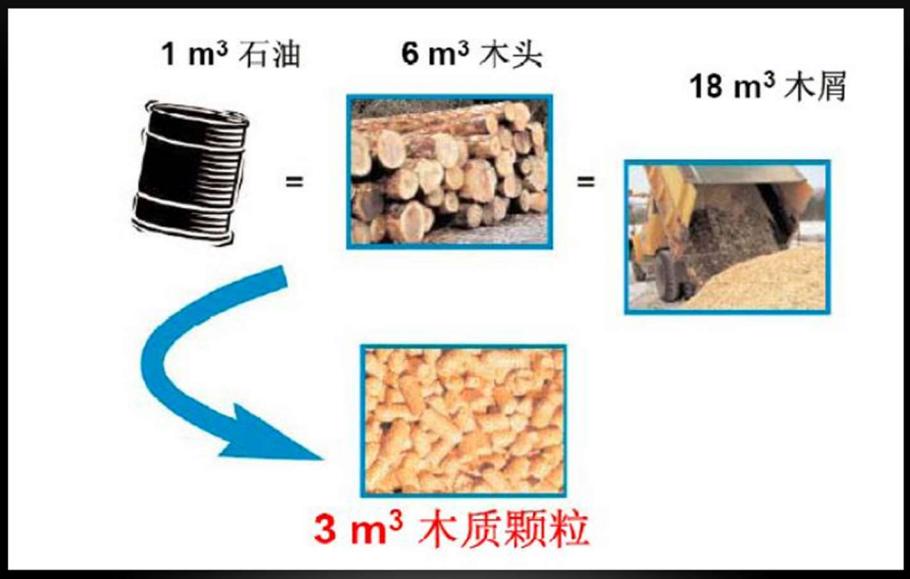
理念的提出与意义

- 生物质作为一种能源资源与化石能源相比的最大缺点：能量密度低（质量能量密度低，体积能量密度更低）
- 它给生物质收集、储存、运输、预处理、给送带来诸多不利

典型燃料的热值

各种物料的热能值（MJ / kg干物质）	
芦苇草	17.2
秸秆	17.4
柳树	18.3
锯屑	19.2
木头颗粒	19.2
木头	19.2
泥煤	21.5
煤	27.2
石油	42.7

按照体积估算的热值



- 因而提出致密成型这一技术路径

习题 7.1：根据常识估算一辆大型厢式/板车（货舱尺寸：长 9.6m×宽 2.3m×高 2.7m）运载以下的运输量和运输物料的总能量：破碎后的稻草、打捆的稻草、木颗

粒、煤炭

回答：见图片（AI 生成）

1. **破碎后的稻草**
   - **运输量估算**：
     - 稻草的堆积密度约为 $70-150kg/m^3$，我们取中间值 $110kg/m^3$。
     - 车厢容积为 $V=9.6\times2.3\times2.7=59.616m^3$。
     - 则运输量约为 $m=\rho V=110\times59.616\approx6558kg$。
   - **总能量估算**：
     - 稻草的低位发热量约为 $13-17MJ/kg$，取平均值 $15MJ/kg$。
     - 总能量约为 $E=m\times q=6558\times15=98370MJ$。
2. **打捆的稻草**
   - **运输量估算**：
     - 打捆稻草的密度比破碎后的稻草小，堆积密度约为 $40-80kg/m^3$，取 $60kg/m^3$。
     - 运输量约为 $m=\rho V=60\times59.616\approx3577kg$。
   - **总能量估算**：
     - 打捆稻草的低位发热量和破碎后的稻草相近，约为 $15MJ/kg$。
     - 总能量约为 $E=m\times q=3577\times15=53655MJ$。
3. **木颗粒**
   - **运输量估算**：
     - 木颗粒的堆积密度约为 $600-700kg/m^3$，取 $650kg/m^3$。
     - 运输量约为 $m=\rho V=650\times59.616\approx38750kg$。
   - **总能量估算**：
     - 木颗粒的低位发热量约为 $17-18MJ/kg$，取 $17.5MJ/kg$。
     - 总能量约为 $E=m\times q=38750\times17.5=678125MJ$。
4. **煤炭**
   - **运输量估算**：
     - 煤炭的堆积密度约为 $800-900kg/m^3$，取 $850kg/m^3$。
     - 运输量约为 $m=\rho V=850\times59.616\approx50674kg$。
   - **总能量估算**：
     - 煤炭的低位发热量约为 $20-30MJ/kg$，取 $25MJ/kg$。
     - 总能量约为 $E=m\times q=50674\times25=1266850MJ$。

这些数据是基于常识和经验估算的，实际的运输量和能量会因物料的具体性质（如湿度、颗粒大小等）而有所不同。

各种燃料的运费比较

物料	热能值（MJ / kg干物质）	容重	MJ / dm³	运费/MJ
煤	27.2	1.2	32.64	1
木头颗粒	19.2	0.6	11.52	2.8
锯屑	19.2	0.2	3.84	8.5
秸秆	17.4	0.2	3.48	9.4

1. 设煤的运费为1;　　2. 以装满车辆为计算原则

原料分散，难于收集
密度太小，储运困难
水分较大，易于腐烂
容易燃烧，火灾隐患

解决办法

致密成型

- 其技术路径优势:

1. 破解生物质资源分散、难以收集实现大规模集中使用的困局
2. 单位能量所需的体积下降，大幅降低储运成本
3. 成型后的生物质含水率低，不易腐烂变形，低位发热量高
4. 不易自燃，安全性好

村级规模的实现意义

- 理想的生物质成型产业模式

- 小型、廉价、适应性好的固体成型设备

（产量0.5-1t/h，设备成本3-5万元，无需过于繁复的预处理工艺，一家一户可以买得起，放得下，干得了）

实现小规模（农户规模）的生物质成型燃料加工，避免秸秆远距离运输，克服秸秆收集困难

- 意义

1. 存储不难

- **存储不难**—— 大量分散农户加工使生物质燃料分散存储于农户家中，容易实且经济合理

2. 运输不难

- **运输不难**——成型燃料密度约1吨/立方米，和煤类似，运输成本大幅降低

3. 防火不难

- **防火不难**——成型燃料不宜点燃，堆放防火压力骤降，尤其是分散存储后

4. 入炉不难

- **入炉不难**——压缩后形状规整、密度大，输运过程无搭桥卡堵问题，入炉环节的难题轻松克服

国内外成型差异

习题 7.2：试分析我国生物质成型产业和国外的差异点

回答：

国外（欧美国家）多用木颗粒，因木质生物质资源丰富且以及建立了成熟的生物质商品能源市场体系；国内以秸秆等农业废弃物为主体，森林资源匮乏，对木料的需求旺盛且加工工艺进步使林业废弃物含量少（农林废弃物 60%；林业废弃物低于 15%）

从产业发展角度，以秸秆为代表的农业废弃物作为我国生物质资源主体，必会成为我国生物质压缩成型的主要原料；另一方面，成型工艺对质地疏松、易燃易腐的农林废弃物更加适用，可大幅提升其品味，将其能量密度提升到与木质成型原料相近的水平

但农林废物物成型的产业发展不能照搬国外已有经验，因为：

1.秸秆的成型工艺和木质素成型工艺有所不同，主要体现在木质素含量不同造成的成型机理差异、含灰量和灰特性导致的压缩特性不同以及秸秆多样性引发的设备原料适应性不足和预处理难度增加

2.原生秸秆极低的能量密度提升了收储成本，制约成型工厂的生产规模。典型的木颗粒生产规模可以轻易达到十吨到数十吨的年产量，但是农业废弃物由于资源丰度低、难以长途运输和大量储存，其成型燃料必然是就地小规模生产，例如农村、镇覆盖范围的小规模生产

3.农业生物质的季节性和多样性会要求成型设备具有较强的原料适用性和可移动性，从而适应农业生物质多变的组合，提高设备的利用率，只有这样才能提高经营经济效益以确保其可持续发展

4.成型的秸秆等农业废弃物燃料的密度、水分、灰分、尺寸、成型强度、碱金属量等较木颗粒有一定差距，这会对成型燃料的燃烧过程产生影响，因而在应用测也要作相应的改进与研发，不能照搬欧美木颗粒产业发展的经验和模式

生物质成型原理

基本概念

- 在一定温度和压力作用下，利用木质素充当黏合剂，将各类分布散、形体轻、储运困难、使用不便的生物质原料经压缩成型工艺，加工成具有一定几何形状(粒状、棒状、块状)、密度较大的成型燃料，以提高燃料的能量密度，改善燃烧性能，使之成为商品能源(用作家庭取暖炉、小型热水锅炉、热风炉、小型发电设施)。

- 成型过程的核心是在外力作用下，使松散物料的颗粒先后历经重新排位、机械变形和塑性流变等阶段，使其体积大幅减小并保持一定的压缩形状
- 也称为“压缩致密成型”、“致密固化成型”、“生物质压块”

生物质压缩成型燃料：

- 松散的秸杆、籽壳、树枝、锯末等木质纤维质类生物质废料经热挤压工艺制成的固形燃料。

成型燃料特点

生物质压缩成型燃料特点

- **密度高、强度大**：体积缩小6~8倍，密度约为1.1~1.4t/m³；
- **热值高**：热值可达到16.7MJ/kg（含水率低），能源密度相当于中质烟煤；
- **燃烧性能好**：使用时火力持久，炉膛温度高，燃烧特性明显得到改善；
- **形状和性质均一**：便于运输和装卸、适应性强、燃料操作控制方便等；
- **强度**：具备一定强度满足运输、使用过程中不破碎，但是容易吸湿丧失原有的密实状态

木质素的关键作用

- 木质素属于非晶体，没有熔点但是有**软化点**，当温度为70-110℃时粘合力开始增加，**木素在适当温度下（160-170℃）会软化液化**，此时加以一定的压力使其与纤维素紧密粘结并与相邻颗粒相互**胶结**，冷却后即可**固化成型**，因此采用热压成型秸秆（或者木屑等）可以**不用任何添加剂、粘结剂**，大大降低加工成本，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少挤压动力。

生物质压缩成型的两个阶段

1. 第一阶段，在压缩初期，较低的压力传递至生物质颗粒中，使原先松散堆积的固体颗粒排列结构开始改变，生物质内部空隙率减少。

2. 第二阶段，当压力逐渐增大时，生物质大颗粒在压力作用下破裂，变成更加细小的粒子，并发生变形或塑性流动，粒子开始充填空隙，粒子间更加紧密地接触而互相啮合，一部分残余应力贮存于成型块内部，使粒子间结合更牢固

影响粒子变化的因素

- 含水量(若冲压成型，水蒸气因压缩快速蒸发膨胀可能对设备造成安全隐患)

- **含水率**。生物机体内适量的结合水和自由水是一种润滑剂，使粒子间的内摩擦变小，流动性增强，从而促进粒子在压力作用下滑动而嵌合。但是过高的水分虽然可以保证粒子在垂直于主应力的方向上充分延展，过多的水分被挤出后分布于粒子层间，使粒子层间不能紧密贴合，因而不能成型

- 颗粒尺寸

- **颗粒尺寸**。构成成型块的粒子越细小，粒子间充填程度就越高，接触越紧密；当粒子的粒度小到一定程度(几百至几微米)后，成型块内部的结合力方式和主次甚至也会发生变化，粒子间的分子引力、静电引力和液相附着力(毛细管力)开始上升为主导地位。

压缩成型各组分的作用

1. 木质素是生物质固有的最好的内在粘连剂

木质素100℃才开始软化，160℃开始类似熔融形成胶体物质。在压缩成型过程中，木质素在温度与压力的共同作用下发挥粘结剂功能，粘附和聚合生物质颗粒，提高了成型物的结合强度和耐久性。

2. 水分是一种必不可少的自由基

水分流动于生物质团粒间，在压力作用下，与果胶质或糖类混合形成胶体，起粘结剂的作用。
水分还有降低木质素的玻变(熔融)温度的作用，使生物质在较低加热温度下成型。

3. 半纤维素与纤维素的作用

半纤维素水解转化为木糖，也可起到粘结剂的作用。纤维素分子连接形成的纤丝，在粘聚体内发挥了类似于混凝土中“钢筋”的加强作用，成为提高成型块强度的“骨架”。

4. 其它化学成分的作用

生物质所含的腐殖质、树脂、蜡质等对压力和温度比较敏感。当采用适宜的温度和压力时，也有助于在压缩成型过程中发挥粘结作用。

习题 7.3：简述水分在生物质压缩成型中的作用

回答：

包含两方面的作用：

生物机体内适量的结合水和自由水是一种润滑剂，使粒子间的内摩擦变小，流动性增强，从而促进粒子在压力作用 下滑动而嵌合。水分流动于生物质团粒间，在压力作用下，与果胶质或糖类混合形成胶体，起粘结剂的作用。 水分还有降低木质素的玻变(熔融)温度的作用，使生物质在较低加热温度下成型。含水率若过低，成型也很困难，因为微量水分对木 质素的软化、塑化有促进作用。

但是过高的水分虽然可以保证粒子在垂直于主应力的方向上充分延展，过多的水分被挤出后分布于粒子层间， 使粒子层间不能紧密贴合，因而不能成型；对于冲压成型，产生的蒸汽还会对设备造成危害。当原料水分过高时，加热过程中产生的蒸汽不能顺利 地从燃料中排出，造成表面开裂，严重时会伴有爆鸣

成型过程的关键参数

- 包括成型压力、原料含水率、原料颗粒度、原料种类、温度、粘连剂

- 压力的作用：
  破坏原生物质的物相结构，组成新的物相结构；
  加强分子间的凝聚力，提高成型体的强度和刚度；
  为生物质在模具成型提供必要的动力。

- 当压力较小时，密度随压力增加而增加的幅度较大，当压力增加到一定值以后，成型物密度的增加就变得缓慢。
- 成型压力与模具的形状尺寸有密切的关系。

原料含水率

- 当原料水分过高时，加热过程中产生的蒸汽不能顺利地从燃料中排出，造成表面开裂，严重时会伴有爆鸣。
- 但含水率若过低，成型也很困难，因为微量水分对木质素的软化、塑化有促进作用。

含水率（%）	4	6	8	10	12	14
木屑	不成型	成型	成型	成型	成型	不成型
秸秆	不成型	成型	成型	成型	不成型	不成型

原料颗粒度

- 在相同的压力及实验条件下，原料粒径越小，越易成型。
- 原料粒度还影响成型机的效率及成型物的质量。

原料粒度较大时，能耗大，产量小。

原料粒度形态差异较大时，成型物表面易产生裂纹。

但对有些成型方式，如冲压成型时，要求原料有较大的尺寸或较长的纤维。

原料的种类

- 不同种类原料的压缩成型特性差异很大。
  原料的种类不但影响成型质量，而且影响成型机的产量及动力消耗。

- 在不加热条件下，木材废料一般较难压缩，而纤维状植物秸秆和树皮等容易压缩。
  但在加热条件下，木材废料反而容易成型，而植物秸秆和树皮等不易成型。

温度

- 影响原料成型，而且影响成型机的工作效率。一般到控制在150 ～ 300 ℃，可根据原料形态进行调整。

加热的作用：

使原料中含有的木质素软化，起到粘结剂的作用，

使原料本身部分组分变软，变得容易压缩。

加热温度过低，不但原料不能成型，而且功耗增加；

加热温度过高，电机功耗减小，但原料分解严重，输送过快，不能形成有效压力，颗粒挤压不实，密度变小，容易断裂破损。且燃料表面过热，容易烧焦，烟气较大。

温度(℃)	180	200	220	240	260	280
木屑	不成型	不成型	成型较慢	成型较快	成型快	成型快
秸秆	不成型	不成型	成型较快	成型快	成型快	表面碳化严重

黏结剂

- 要求：必须能够保证成型炭块具有足够的强度和抗潮解性，而且在燃烧时不产生烟尘和异味，最好黏结剂本身能够燃烧。

- 常用的黏结剂

①无机黏结剂：水泥、黏土、水玻璃等；

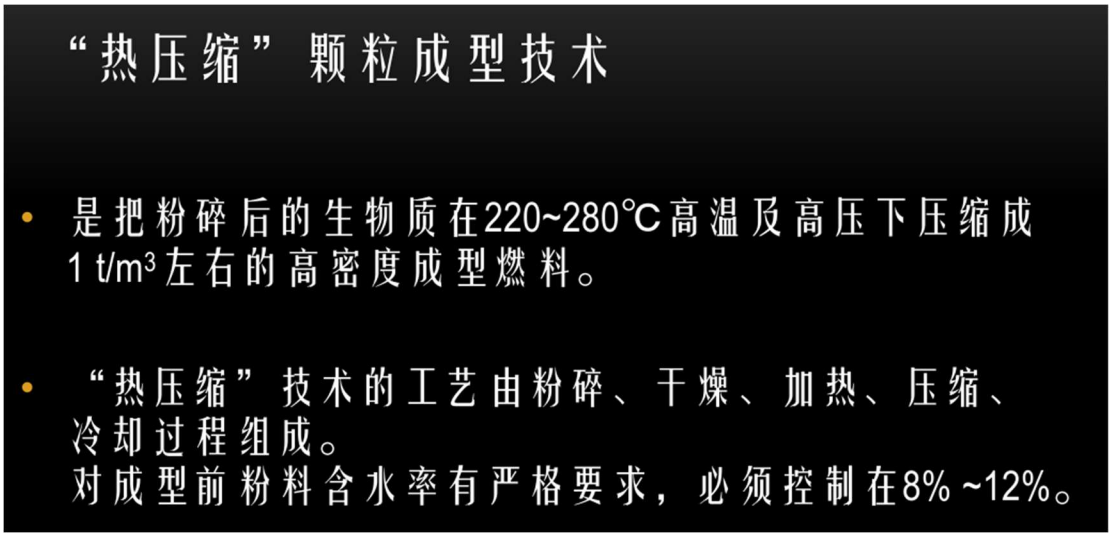
②有机黏结剂：焦油、沥青、树脂、淀粉等；

③纤维类黏结剂：废纸浆、水解纤维等；

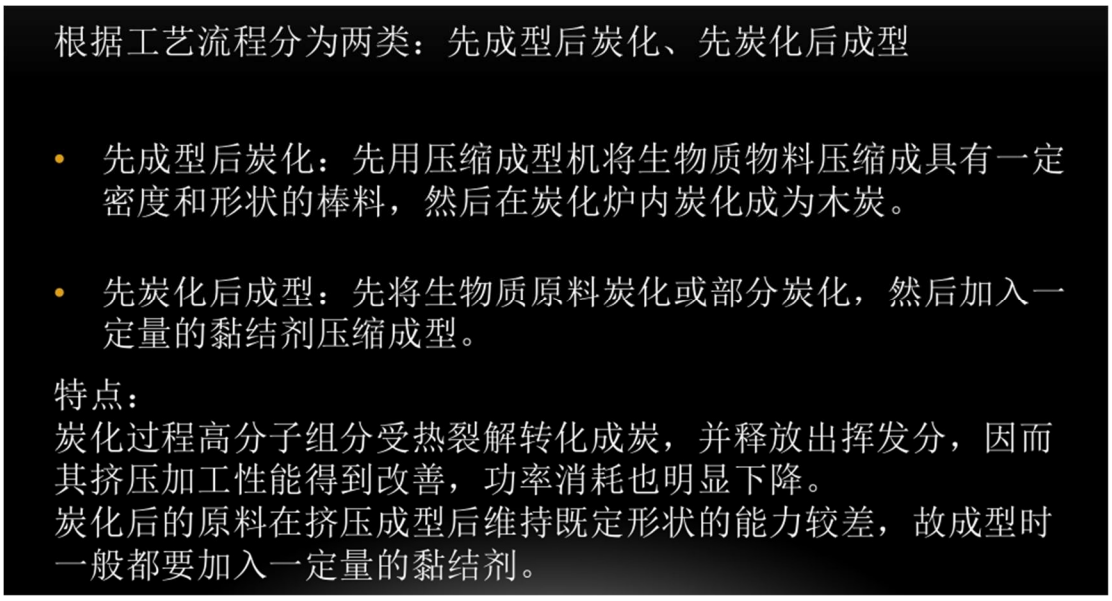
生物质成型技术与设备

三类成型技术（按机理分）

- 热压缩(主流技术)成型：较高温度下进行，利用高温下木质素的塑化特性实现高密度压缩并保持成型



- 冷压缩成型：常温下进行，一类使用含水量高原料；另一类使用利用特定挤压（压辊式）方式挤压破碎的生物质
- 碳化成型技术：原料为热解拖挥发分后的半焦（生物碳）



习题 7.4：试给出烧烤点常用的碳棒的生产工艺流程，并简述烧烤店采用碳棒作燃料的合理性。

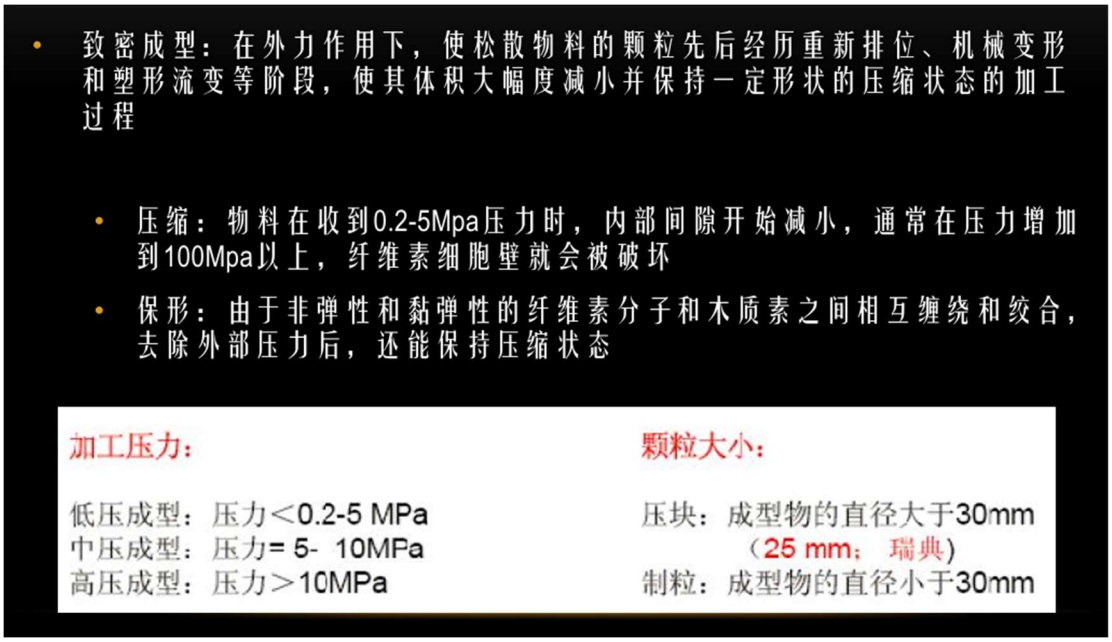
大体上采用碳化成型技术，具体而言是碳化后成型技术；碳化后的生物质挤压缩性能得到改善，可被压缩为致密的炭棒，具有很高的能量密度，但需要加入一定量的粘结剂以维持形状。

烧烤店用这种碳棒的能量密度高，较为耐用，而且易于点燃，安全环保；此外，生物质成型燃料密度较大，挥发分的析出速 度和燃尽速度都比原生生物质大大降低；燃烧开始时挥发分慢慢分解，燃烧处于动力区，随着挥发分燃烧逐渐进入过渡区和扩散区，燃烧速度适中；挥发分燃烧完毕，剩余的焦炭骨架结构紧密，运动的气流

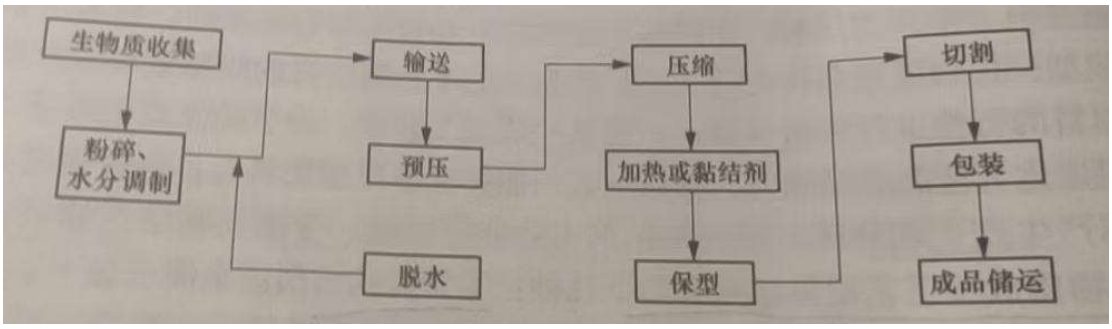
不能使骨架悬浮，骨架保持层状燃烧，形成层状燃烧核心。

工艺流程

- 致密成型的定义与分类



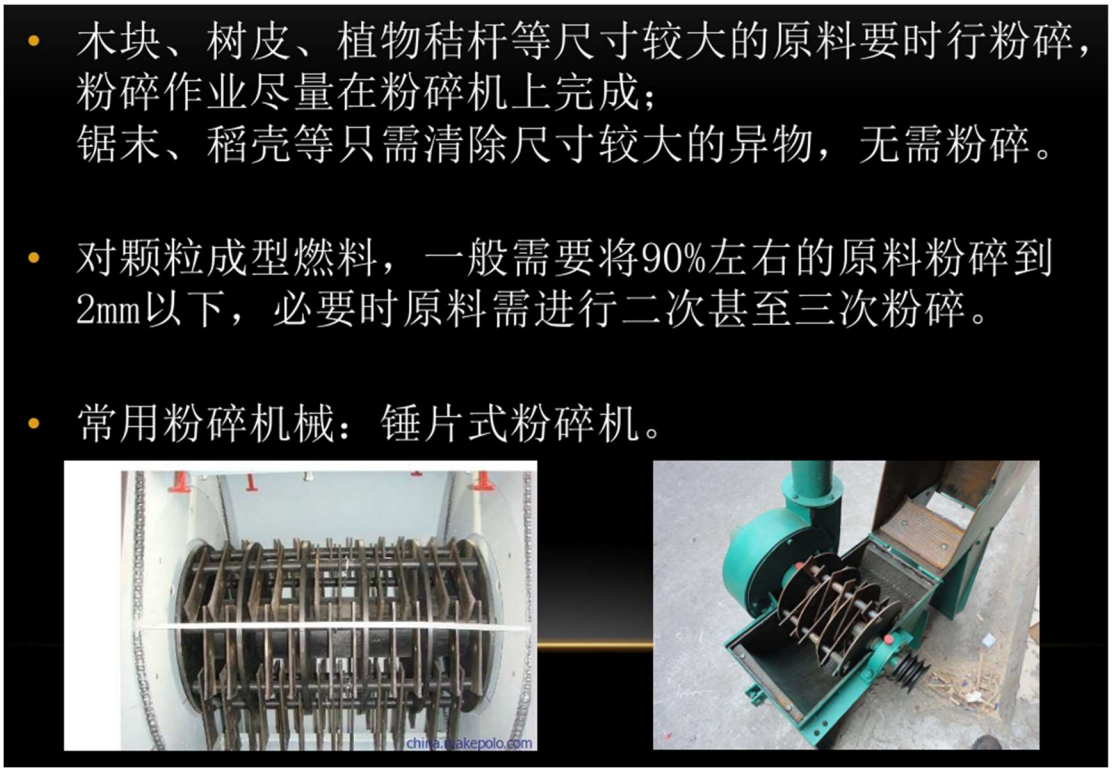
- 工艺流程图



1. 生物质收集(老毛病)

两个解决方法：减小加工规模、降低所需秸秆量；移动式成型设备

2. 物料粉碎



3. 干燥

- 干燥处理的原因：
  水分含量低于或者超过经验值上限时都会使物料难以成型，或者降低成型质量。
- 物料湿度一般要求在10～15%之间，间歇式或低速压缩工艺中可适当放宽。
- 常用干燥机有回转圆筒干燥机、立式气流干燥机。

- 回转式干燥机

回转圆筒干燥机：

构造：

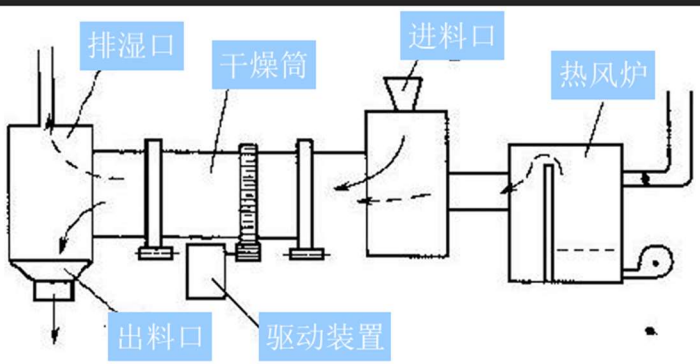


图 5-7　回转圆筒式干燥机

优点：
生产能力大，运行可靠，操作容易，适应性强，流体阻力小，动力消耗低。
缺点：
设备复杂，体积庞大，一次性投资高，占地面积大。

干燥过程：
原料进入干燥筒；
干燥筒作低速回转运动。干燥筒向出口方向下倾2～10°，并在筒内安装有抄板。
物料在随干燥筒回转时被抄起后落下，由热风发生炉产生的热风加热干燥；由于干燥筒的倾斜及回转作用，原料被移送到出料口排出机外。

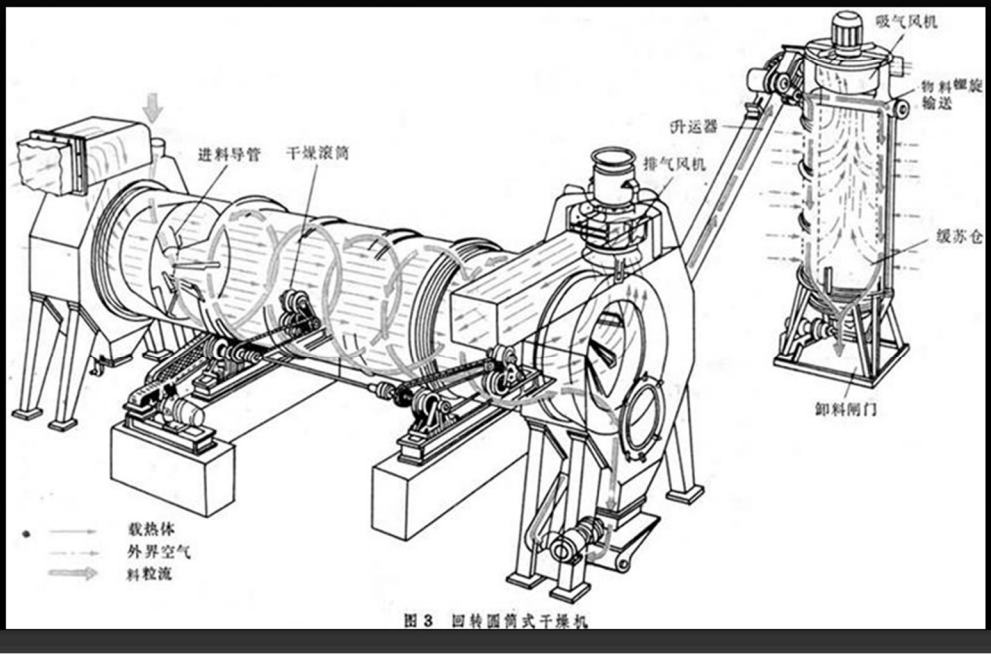


图3 回转圆筒式干燥机

干燥筒内操作方式：

- 逆流操作—干燥器内传热与传质推动力比较均匀，适用于不允许快速干燥的热敏性物料。干燥处理后物料含水率较低。
- 顺流操作—适用于原料含水量较高，允许干燥速度快，在干燥过程中不分解，能耐高温的非热敏性物料。

- 立式气流干燥设备

立式气流干燥设备：

- 构造：

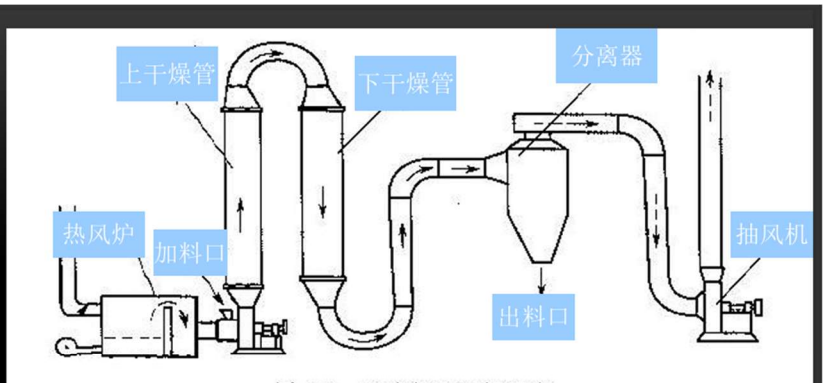


图 5-8　立式气流干燥设备

特点：

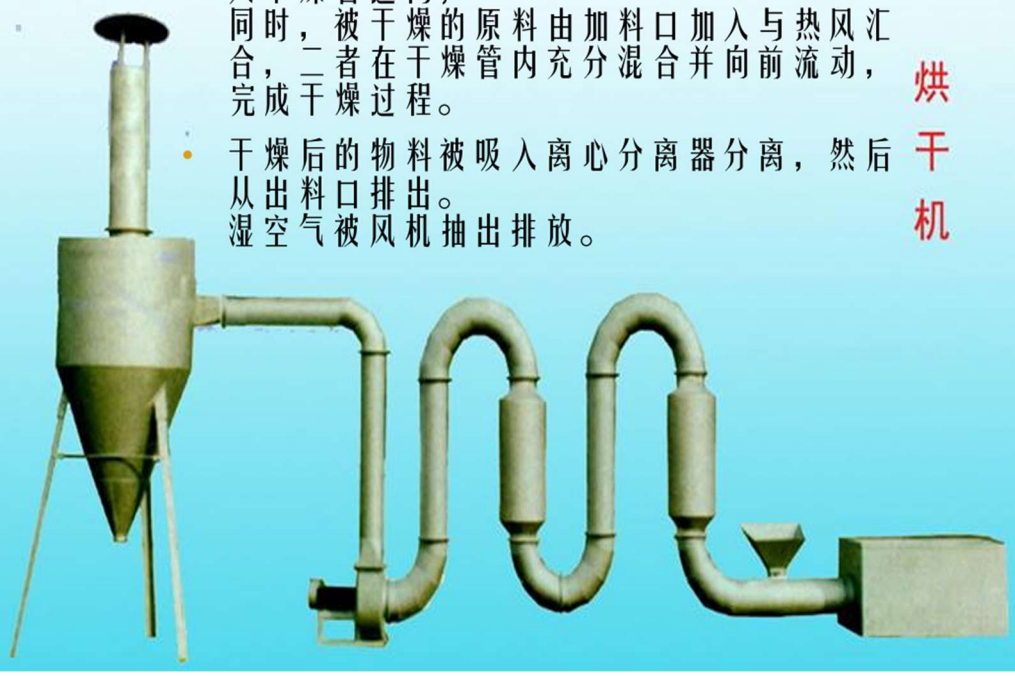
原料在气流中分散性好，故干燥的有效面积大，干燥强度高，生产能力大，从而干燥时间大大缩短；

干燥过程中采用顺流操作，入口处气温高而原料湿度大，能充分利用气体的热能，故热效率高；

设备简单，占地面积小，一次性投资少，可同时完成输送作业，工艺流程简化，便于实现自动化作业。

- 干燥过程：
- 热风发生炉产生的热风在抽风机作用下被吸入干燥管道内；同时，被干燥的原料由加料口加入与热风汇合，二者在干燥管内充分混合并向前流动，完成干燥过程。
- 干燥后的物料被吸入离心分离器分离，然后从出料口排出。湿空气被风机抽出排放。

烘干机



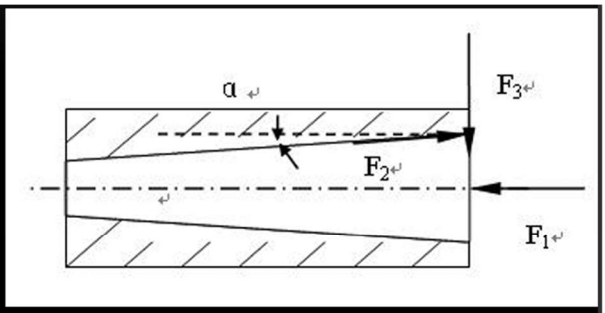
4. 预压缩

- **预压缩**
- 为提高生产率，在推进器进刀前先把松散的物料预压一下，然后再推入成型模具。多采用螺旋推进器、液压推进器。

5. 压缩

- 压缩

F_1—机器主推力，
F_2—摩擦力，
F_3—模具壁的向心反作用压力，
α—模具内壁的倾斜夹角。



影响F_1大小的是F_2和料块的密度、
影响F_2大小的是α和模具的温度。
α是成型模设计的关键因素，它随着料块的直径、密度、原料类型而有不同的要求。α的确定需要经过试验，一般从3°开始，用插入法进行调试。
模具设计有内模和外模，外模是不变的，内模可以调换。

6. 加热加粘结剂

加热

- 棒形成型机的加热温度一般在150~300℃之间；
  颗粒成型机没有外热源加热，但成型过程中原料与机器工作部件之间的摩擦作用可将原料加热到100℃左右。

加热方式：

- **电阻丝加热、导热油加热**。应先预热后开机。
- 也可加大成型模内壁的夹角，利用挤压过程中产生**摩擦热加热**。
  但动力消耗大，螺旋头和模具磨损加剧，一般30~50h就得更换螺旋头。

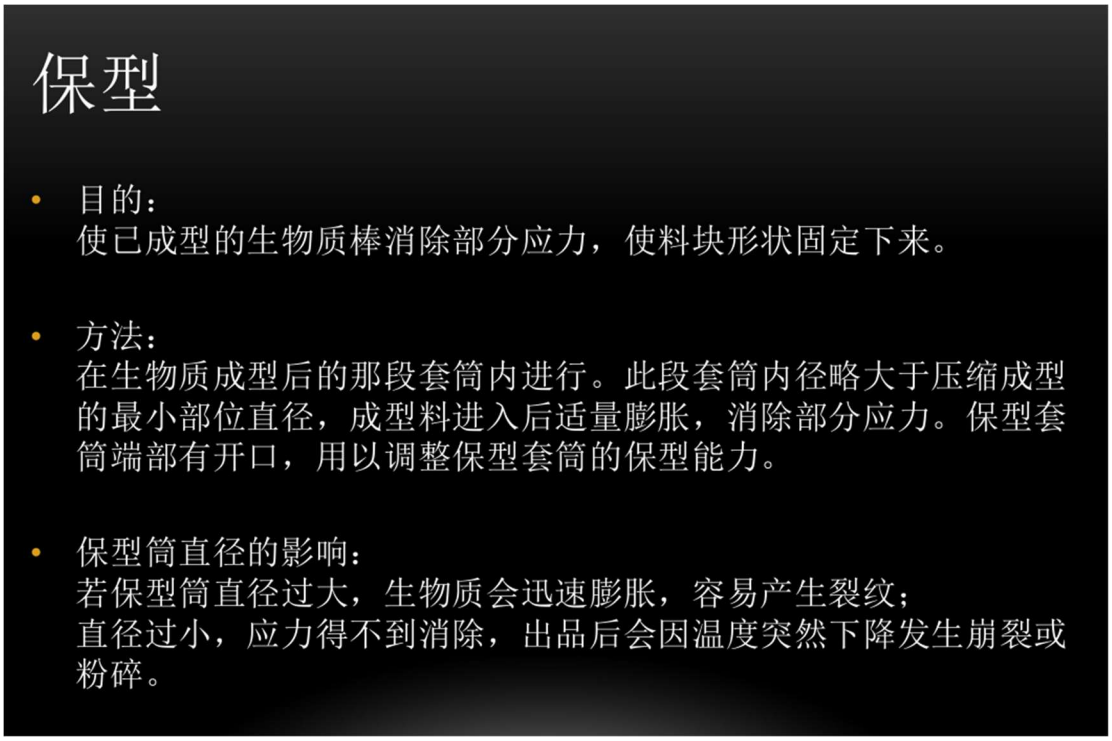
添加黏结剂

目的：

- 增加压块的热值，同时增大黏结力。
  方法：加入10%~20%的煤粉或煤焦油。
  注意事项：添加要均匀，避免因相对密度不同造成不均匀聚结；

- 纯增加黏结力，减少动力输入。
  要求：生物质颗粒尺寸要小，便于黏结剂均匀接触。一般在预压前输送的过程中添加，以便于搅拌。

7. 保型



习题 7.5：简述生物质成型燃料生产过程中保型工艺的意义和必要性

回答：

使以及成型的生物质棒消除部分应力，使其料块形状固定下来。

习题 7.6：估算生物质木颗粒的成本构成，并给出成本份额前三的流程

回答：

成本构成包括：生物质收集、破碎与水分调制、输送、预压、压缩、加热或粘连剂、保型、切割、包装、成品输送

前三（AI）为生物质收集、破碎、压缩

压缩成型技术及设备

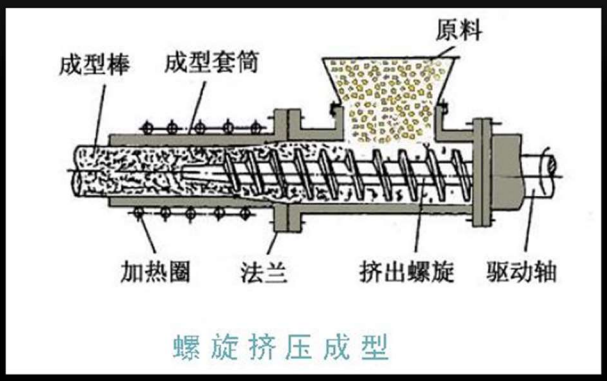
- 总概念图

生物质压缩成型技术与设备

- 螺旋挤压成型技术
  - 双螺杆挤压机
  - 单螺杆挤压机
  - 加热螺旋挤压机
- 活塞冲压成型技术
  - 机械驱动活塞压缩机
  - 液压驱动活塞压缩机
- 压辊式成型技术 —— 压辊成型机

- 螺杆挤压

- （一）螺旋挤压机类型
- (1)双螺杆挤压机
- (2)单螺杆挤压机
- (3)加热螺旋挤压机
- 大型机：纯压缩型锥形螺杆压缩机、双螺杆压缩机
- 小型机： 外部加热成型螺旋挤压机

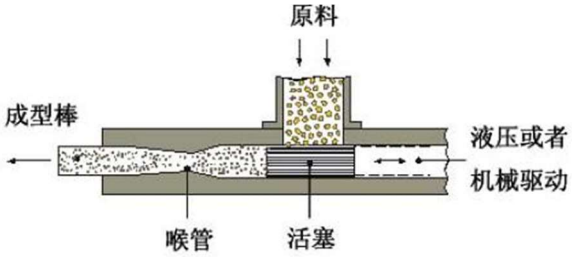


螺旋挤压成型

- 锥形螺杆挤压的工艺条件：
- 成型压力60～100Mpa，成型棒的密度为1.2～1.8t/m³。
- 为了降低螺旋压缩成型设备的功耗，可以在成型原料中加人粘结剂。
  物料在高压下密度增大，并在粘结剂的作用下成型。
- 特点：
  螺旋头和模具磨损严重，寿命短（如花生壳原料100h，稻壳300h），需采用硬质合金，维修费用高。

- 活塞冲压成型

活塞冲压成型技术



活塞冲压成型

- 活塞冲压原理：
  生物质原料的成型是靠活塞的往复运动实现的。
- 当**活塞后退**时，粉碎的生物质原料从入料口进入套筒，**活塞前进**时把原料压紧到减缩的锥形模具内成型。
- 在压缩过程中由于**摩擦生热**作用，生物质会被加热，从而使生物质中的木质素软化起黏结作用；
- 也可以采用对模具**外部加热**的方式增强木质素的黏结作用。

- 活塞冲压的生产工艺：

- 成型温度为140~200℃。
  进料和出料都是间歇进行的，即活塞每工作一次可以形成一个压缩块。
- 成型燃料块长度为10～30cm，离开成型机后在自重的作用下自行分离。
  产品通常为实心燃料棒或燃料块，密度在1.0～1.2t/m³之间。

- 活塞冲压的特点

- 优点：
  与螺旋挤压相比，改变了成型部件与原料的作用方式，冲头与生物质原料间没有相对滑动，故磨损小，成型部件使用寿命大幅度提高，单位产品能耗降低。

- 缺点：
  但作用时为间断式冲击，有不平衡现象，产品不适宜炭化。

活塞冲压技术的类型
根据驱动力不同，活塞压缩成型技术可分为**机械驱动**压缩和**液压驱动**压缩2种。

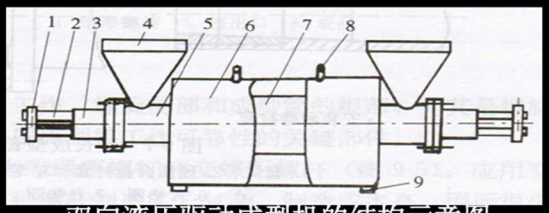
(1) 机械驱动活塞压缩
依靠存储于飞轮中的转动动能，通过曲柄连杆机构带动活塞做高速往复运动，压缩成型原料。
生产能力大，产品密度大，但设备庞大，震动强烈且噪音剧烈。

(2) 液压驱动活塞压缩装置
利用液压油缸所提供的压力，带动活塞冲压生物质成型。
运行稳定性得到极大提高，噪音也小，明显改善了操作环境。
根据液压驱动方式分为**单向驱动**和**双向驱动**。

液压驱动活塞压缩装置

- ①单向液压驱动成型机：
  进料、压缩和出料都是间歇进行的，即活塞往复运动一次，形成一个成型棒或成型块。
  特点：机器的运行稳定性得到极大改善，而且产生的噪音也小，明显改善了操作环境。但活塞的运动速度较低，活塞往复运动间歇成型，导致装置生产率不高。

1.夹紧套 2.保型筒 3.成型筒 4.进料口
5.活塞冲杆套（内装冲杆） 6.外罩
7.双向油缸 8.油管接头 9.机架



双向液压驱动成型机的结构示意图

- ②双向液压驱动成型机：
  油泵将油通过换向阀泵入油缸的一腔，驱动活塞向一端运动，原料在机械压力和温度的作用下挤压成型；在换向阀的作用下，油被泵入油缸的另一腔，则活塞另一端运动，完成另一端成型。
  特点：生产效率较单向液压驱动成型机有明显提高，而且运行平稳，对操作者技能的要求也不高，成型机的液压件易实行标准化生产、液压系统易实现自动化控制等。

- 压辊式(冷压缩)

压辊式成型技术

- 成型模具直径较小，而且每一个压模盘片上有很多成型孔，主要用于生产**颗粒成型燃料**。
- (一)基本构件与主要类型：
  由**压辊**和**压模**组成。
- 压辊绕自己的轴转动，外周一般加工成齿状或槽状，使原料不打滑。
- 压模有**平模**与**环模**两种，压模上加工有成型孔。

压辊式平模成型机

- 采用**水平圆盘压模**与压辊压缩成型。
- 基本构件：
  水平圆盘压模，在圆盘压模与压辊接触的圆周上加工有成型孔，压模上有4～6个压辊。

平模制粒机

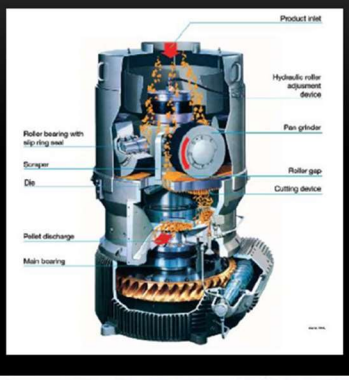
按磨辊的形状
- 锥辊式
- 直辊式

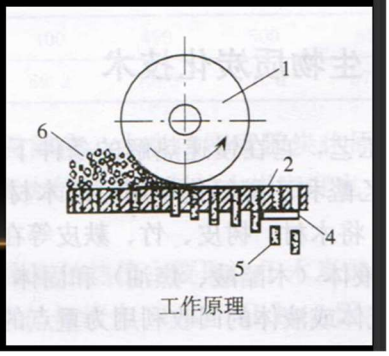
按执行部件的运动状态
- 动辊式　一般用于较大机型
- 动模式
- 模辊双动式

常见于小型平模成型机

压辊式平模成型机工作原理

- 工作时，压辊可随压辊轴做圆周运动。压辊通过减速机构，在电机驱动下在压模上滚动。
- 原料从料斗加入成型机内，由于压辊和压模之间存在相对滑动，原料在压辊和压模间受到挤压被粉碎，
  同时粉碎的原料被压入压模成型孔内压成圆柱形或棱柱形，从压模成型孔中挤出，
  切割刀将压模成型孔中挤出的压缩条按需要长度切成颗粒，颗粒被排出机外。
- 在工作过程中，由于压辊和压模之间存在相对滑动，对原料可起到磨碎的作用，所以允许使用粒径稍大的原料。

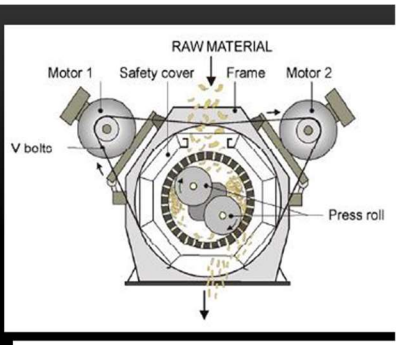


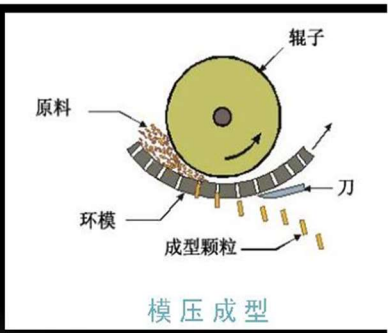


工作原理

压辊式环模成型机

- 采用**环形压模**和圆柱形压辊压缩成型。
  根据结构布置方式不同可分为**立式**和**卧式**两种。
- **卧式**环模成型机的工作原理：
  主轴转动使环模旋转，原料经进料刮板被卷入环模和压辊之间，并带动压辊旋转。环模与压辊相对旋转对原料逐渐挤压，并挤入环模成型孔成型，并不断向孔外挤出，再由切刀按所需长度切断成型颗粒。
- 特点：压模的更换保养方便，样机容易进行放大等。





立式环模成型机的压模和压辊的轴线都为垂直设置，此机型具有构造简单、结构紧凑、使用方便等特点。

压辊式成型特点：

- 依靠物料挤压成型时所产生的摩擦热使物料软化和黏合，一般不需要外部加热。
  若原料中木质素含量低，可添加少量黏结剂。
- 压辊压缩速度较低，使原料中所含空气和水在成型孔中有足够的时间逸出，故对原料含水率要求较宽，在10～14%之间。

习题 7.7：简述压辊式成型机中具有不同结构特性的分类情况

回答：

分为轧辊式平模成型机和环模成型机两种

平模： 采用水平圆盘压模与压辊压缩成型，基本构件： 水平圆盘压模，在圆盘压模与压辊接触的圆周上加工有成型孔，压模上有 4～6 个压辊。

工作时，压辊可随压辊轴做圆周运动。压辊通过减速机构，在电机驱动下在压模上

滚动。原料从料斗加入成型机内，由于压辊和压模之间存在相对滑动，原料在压辊和压模间受到挤压被粉碎，同时粉碎的原料被压入压模成型孔内压成圆柱形或棱柱形，从压模成型孔中挤出，切割刀将压模成型孔中挤出的压缩条按需要长度切成颗粒，颗粒被排出机外。在工作过程中，由于压辊和压模之间存在相对 滑动，对原料可起到磨碎的作用，所以允许使 用粒径稍大的原料。

环模：采用环形压模和圆柱形压辊压缩成型。 根据结构布置方式不同可分为立式和卧式两种。卧式环模成型机的工作原理：主轴转动使环模旋转，原料经进料刮板被卷入环 模和压辊之间，并带动压辊旋转。环模与压辊相 对旋转对原料逐渐挤压，并挤入环模成型孔成型， 并不断向孔外挤出，再由切刀按所需长度切断成 型颗粒。特点：压模的更换保养方便，样机容易进行放大等。立式环模成型机的压模和压辊的轴线都为垂直设置，此机型具有 构造简单、结构紧凑、使用方便等特点。

生物质成型产品的性能指标

两方面内容

- 生物质成型燃料生产原料的种类不同， 成型方式各异，使得燃料的品质特性 差异较大。生物质成型燃料的品质特 性包括成型块的物理特性和燃烧特性

物理特性

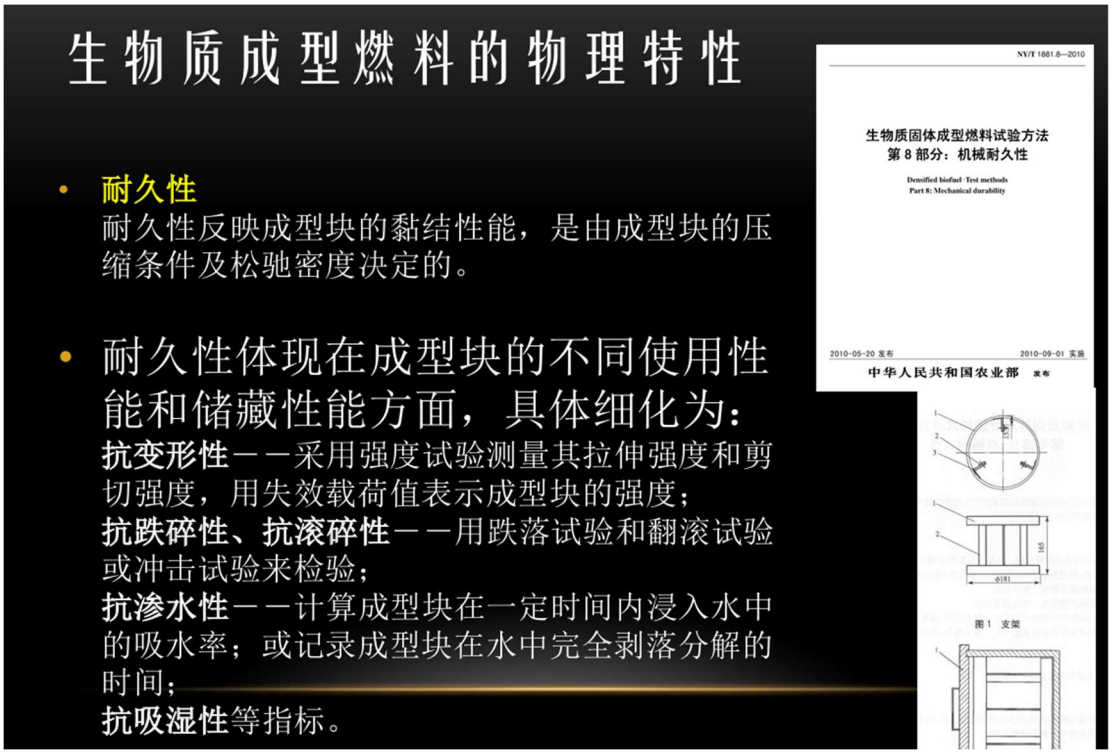
- 直接决定成型燃料的使用要求、运输要求和收藏条件。
  衡量指标：松驰密度、耐久性

- 松弛密度

- **松驰密度**
  生物质成型块在出模后，由于弹性变形和应力松驰，其压缩密度逐渐减小，一定时间后密度趋于稳定，此时成型块的密度称为松驰密度。
  与生物质的种类、压缩成型的工艺条件有密切关系。
  生物质的含水量、组成成分也有显著影响。

- 提高松驰密度密度的途径：
  ①采用适宜的压缩时间，控制成型块在模具内的应力松驰和弹性变形，阻止成型块出模后压缩密度的减小趋势；
  ②生物质粉碎，尽可能减小粒度，并适当提高生物质压缩成型的压力、温度或添加黏结剂，最大限度降低成型块内部的空隙率，增强结合力。

- 耐久性



习题 8：生物质成型燃料的耐久性如何衡量？

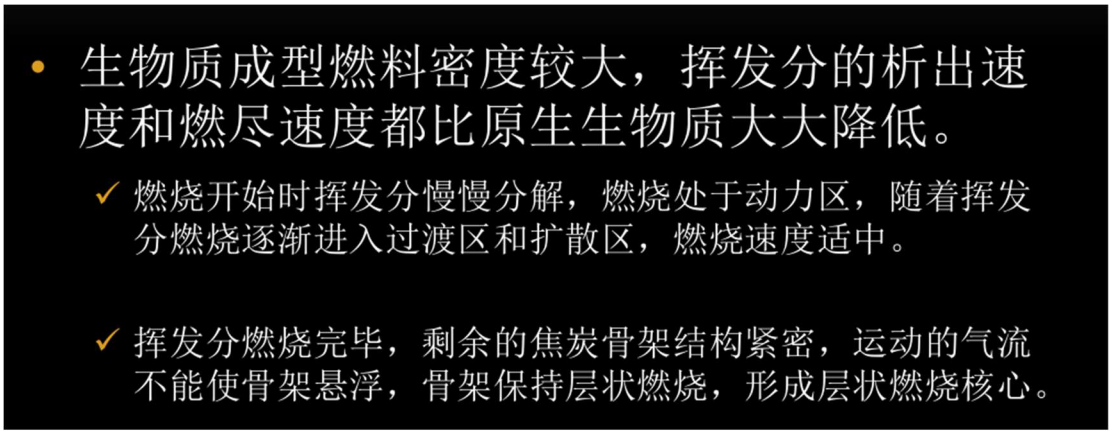
回答：

耐久性反映成型块的黏结性能，是由成型块的压缩条件及松驰密度决定的。

耐久性体现在成型块的不同使用性 能和储藏性能方面，具体细化为：

抗变形性，采用强度试验测量其拉伸强度和剪 切强度，用失效载荷值表示成型块的强度；抗跌碎性、抗滚碎性，用跌落试验和翻滚试验 或冲击试验来检验；抗渗水性，计算成型块在一定时间内浸入水中的吸水率，或记录成型块在水中完全剥落分解的时间；抗吸湿性。

燃烧特性



- 和烧烤店那个思考题结合

第八章+ycj 补充

习题 8.1：什么叫燃烧，燃烧的要素有哪些？

回答：

可燃物和空气中的氧气或其他氧化剂发生剧烈的氧化反应，同时产大量光、热的过程。燃烧的要素包括可燃物、助燃剂、引火源。

引入

- 本章主要涉及是木质生物质类原料燃烧，属于典型的固体有机物燃烧
- 燃料机理包括：生物质热解、挥发分燃烧、半焦燃尽以及灰渣高温特性
- 规模上涉及小型民用生物质燃烧、大型动力领域燃烧供电
- 技术上涉及燃烧反应器选择

生物质燃烧原理

生物质燃料特性（与煤比）

习题 8.2：从燃烧特性来看，生物质和煤炭的主要区别有哪些？

回答：

1. 表观物理来看，形态多样化、密度低，气固两相反应的影响对生物质更加明显，需要破碎等预处理环境
2. 本质是植物有机体的细胞壁，其中空结构导致其密度低，此外堆积环节增加其

孔隙，导致收储运成本过高，能量密度低

3. 高挥发分、低灰分，更易着火，着火温度低
4. 灰分中碱金属含量高，易结渣、沉积、高温腐蚀
5. 含氧量高，热化学活性高，但发热量低；含硫量低，无需考虑硫氧化物排放问题
6. 易吸水，降低低位发热量

生物质燃烧过程

三个角度看

- 化学

- **从化学角度：**构成生物质的有机物质与空气中的氧气发生剧烈氧化反应并放出热量的过程

- 能量

- **从能量角度：**蕴含在生物质中的化学能通过氧化反应转化成热能的过程

- 宏观

- **从宏观过程：**属于气固相反应，包含干燥、热解、挥发份燃烧和半焦燃烧阶段，耦合了化学反应、传热、传质及流动等过程。

元素分析

$$C_{x1}H_{x2}O_{x3}N_{x4}S_{x5} + n_1H_2O + n_2\left(O_2 + 3.76N_2\right) = n_3CO_2 + n_4H_2O + n_5N_2 + n_6NO_x + n_7SO_2 + \text{Energy}$$

实际过程更加复杂，产物中通常还含有过量空气带入的O_2，未完全燃烧产生的CO、HC以及碱金属氯化物、硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐等复杂的灰相物质。

挥发分析出与燃烧

- 挥发份与氧气的燃烧反应是气相燃烧，将形成火焰
- 根据燃烧理论，气相燃烧与否取决于挥发份氧气的浓度和体系所处的温度水平
- 挥发份从固相表面向外扩散，固相表面浓度最高，随着距离增加浓度不断降低；固相受气流加热，温度梯度和浓度梯度相反，当温度和浓度都超过一定极限后会着火，着火位置既不在固相表面也不会远离

- 着火空间受多方面因素影响
  - 生物质含水量
  - 生物质挥发分的反应活性
  - 生物质颗粒大小
  - 加热速率和气相流场
- 着火后挥发份火焰即向颗粒和颗粒周围空间两个方向蔓延，直到氧气或者挥发份浓度低到不能维持燃烧为止，根据挥发份的析出速度和氧气扩散情况，存在稳定的火焰区域，一般颗粒周围的火球直径远远大于颗粒自身直径，随着挥发份析出率降低，火焰逼近颗粒表面，特定情况下可以接着发生煤焦燃烧反应
- 火球形状不对称的必然性

习题 8.4：生物质热解脱挥发分发生的温度范围，和挥发分主要成分？

回答：

大量挥发分在生物质温度到达 200℃后迅速析出进入气相，一直持续到 400℃左右才变化，400℃以后挥发分析出速度显著下降。包括氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、水蒸气、轻质烃类、永久气体、芳香中小分子有机物蒸汽。

生物质半焦燃烧

- 挥发分与半焦的燃烧

生物质不论是在何种系统中燃烧，不论是在固定床、流化床或是在粉煤悬浮状态下燃烧，**实质是焦炭的燃烧并伴以先行的、并行或相继进行的挥发物燃烧**。焦炭的燃烧所需时间远远大于挥发分，因而为了确保生物质燃尽，必须深入认识焦炭燃烧反应过程并掌握其影响因素。

- 半焦气固相燃烧过程

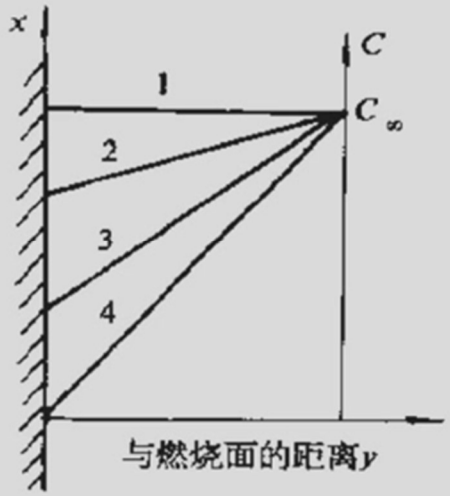
1. 反应分子扩散到表面

2. 分子在表面发生吸附作用
3. 被吸附分子在表面发生化学反应
4. 生成物从表面解吸附
5. 生成物扩散离开表面

- 影响因素：氧气向碳粒表面扩散与碳氧化学反应中较慢的那个

- 碳粒与氧燃烧时“反应分子在表面发生吸附作用”和“生成物从表面解吸附”非常快。
- 反应分子扩散和生成物扩散属同一数量级。
- 碳粒燃烧过程的反应速度，实际上是**由反应分子(氧气)向碳粒表面的扩散过程和在碳粒表面氧和碳进行的化学反应过程**来决定的。

- 三类燃烧状态



- 碳燃烧时在碳表面附近氧的浓度分布可以知道，在动力区碳表面的氧浓度等于远处环境氧浓度。在扩散区碳表面的氧浓度等于零，而在过渡区碳表面的氧浓度则介于零和远处环境氧浓度之间。

习题 8.5：简述扩散燃烧和动力燃烧的概念以及如何实现两种类型燃烧的转化。

回答：

动力燃烧：当化学阻力比物理阻力大得多时，燃烧速度取决于化学反应速度，故称动力燃烧，碳表面氧气浓度接近于周围气流氧浓度。相当于较低温度下的燃烧情

况，由于化学反应速度慢，从远处扩散到碳表面的氧消耗少，使得碳表面氧气浓度等于远处环节氧浓度

扩散燃烧：当物理阻力比化学阻力大得多时，燃烧速度取决于氧分子的扩散速度，故称扩散燃烧。此时，碳表面的氧气浓度接近零。相当于高温的燃烧反应，此时温度很高，话 u 邪恶反应能力远大于扩散能力，使得所有扩散到碳表面的氧全部反应掉，碳表面氧浓度为 0

过渡燃烧：当化学阻力与物理阻力在同一数量级时，两者均不可忽略。燃烧工况处于动力燃烧与扩散燃烧之间，称为过渡燃烧。

减小碳粒：加强气体扩散，使动力燃烧可在高温下进行，进入扩散燃烧时间推迟，扩散燃烧温度较高

改变温度：高温下为扩散燃烧

例如直径为10 mm的煤粒在1000℃以上进入扩散燃烧模式，但直径为0.1mm的煤粉在1700℃时才处于扩散燃烧。所以**对于细度为小于10mm，温度低于1000 ℃的生物质燃烧，在燃烧中一般均处于动力燃烧或过渡燃烧状态**。因此提高燃烧温度一般可以大大加速燃烧过程。

碳气化与碳燃烧

- 碳的氧化反应是强烈的放热反应。氧化反应得到强化，放热更多，温度升高，反应更趋强烈。即氧化反应的强化是自我促进的。而碳的气化反应则与此相反，它是强烈的吸热反应。气化反应得到强化吸热增多，温度降低，反应减慢。气化反应的强化是自我抑制的。

- 如果考虑反应时气相浓度的影响，气化反应较有利，通常 在碳的表面上二氧化碳的浓度比氧的浓度要大。在碳的燃尽阶段，氧已燃烧殆尽而二氧化碳浓度相对比较显著，对气化反应就更为有利。因此在温度较高时、碳粒表面上的气化反应比氧化反应迅速，碳主要是靠气化反应烧掉的。

温度低于700度

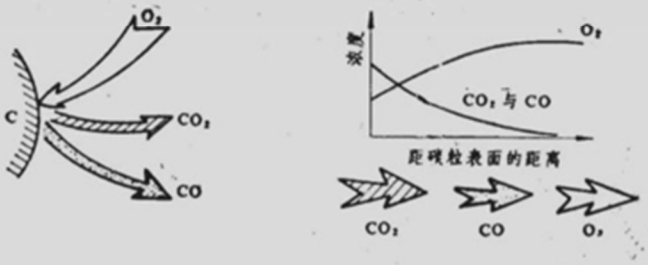


图 9-8 当温度低于 700℃ 时，碳粒的燃烧情况

- 初级反应进行
- 但是二氧化碳在碳表面的还原不能进行
- 一氧化碳和氧的燃烧也不能进行

温度800-1200度

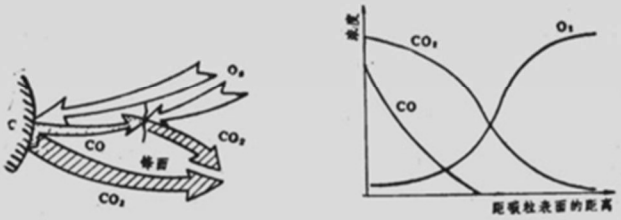


图 9-7 当温度为 800～1100℃ 时，碳粒的燃烧情况

- 二氧化碳的还原还是不能迅速进行
- 一氧化碳和氧燃烧，生成二氧化碳，形成火焰前锋

温度高于1200-1300度

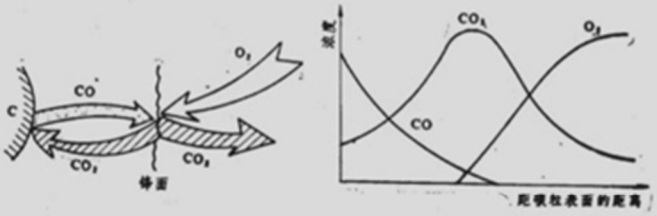


图 9-8 当温度高于 1200～1300℃ 时，碳粒的燃烧情况

- 二氧化碳还原反应发生
- 一氧化碳燃烧迅速
- 氧气不能到达碳表面

多孔性的影响

- 化学反应只是在碳粒表面进行的情况只适用于碳粒内部很密实，表面平滑而反应气体不能渗入内部的情况。实际上生物质焦碳是一种多孔性物质，因此反应不仅在外表面进行，而且在物质的内部进行

- 当温度较低时，碳和氧只有一次反应，且反应速率很慢，此时氧向碳粒孔隙内部的扩散速率远远大于碳粒孔隙内表面上的反应速率．因此内表面上各处的氧浓度都相同，且等于碳粒外表面的氧浓度$C_{O2\cdot 0}$

- 当碳球温度很高时，碳和氧的反应速度很快．因此氧向碳球内部的扩散速率远远小于碳球内部化学反应的需要。这时内表面氧气浓度接近为零，亦就是碳球内表面停止了碳和氧的一次反应。只有碳球外表面能和氧发生反应。

其他考虑因素

- 焦炭颗粒空隙的发展变化
- 焦炭中灰层的形成发展
- 灰分对燃烧的催化和影响
- 颗粒群燃烧过程互相影响
- 燃烧反应器层面影响因素

小总结

习题 8.3：简述生物质燃烧基本过程。

回答：

从化学角度，构成生物质的有机物质与空气中的氧气剧烈氧化并放热；从能量角

度，蕴含在生物质中的化学能通过氧化反应变为热能；宏观上看属于气固相反应，包含干燥、热解、挥发分燃烧、半焦燃烧阶段，耦合了化学反应、传热、传质及流动等过程

具体地，

1. 木质纤维素燃料升温至 200℃以上开始热解，析出气体挥发分（前面还有个干燥的过程），大于 60%为挥发分，使其燃烧特性更像液体燃料
2. 挥发分燃烧，一类是温度非常高且气相混合良好，挥发分燃烧速度极快，决定性因素为挥发分析出速度（大粒径）；挥发分快速析出，但温度不高或者气相混合一般，这时候根据燃烧动力学决定（小粒径）（工业中为第一种情况）。存在“冒正压”问题，恶化传热，使燃烧不充分发，可加多停留时间以及通入足量空气。
3. 生物质半焦燃烧，分为动力燃烧、过渡燃烧、扩散燃烧三类

计算

- 过量空气系数

- 实际送入炉膛的空气量一般要大于理论值。将实际供入锅炉的空气量与理论空气量之比称为**过量空气系数**，对于生物质考虑到其固体燃烧的本质以及较差的破碎特性，实际工程中对于大型电站规模生物质燃烧场合，采用的**过量空气系数一般为1.15~1.2**，对于小规模燃烧场合由于炉膛容积和高度等限制，选取的过量空气系数会更高

- 烟气量

- 1 kg燃料完全燃烧产生的烟气量也可采用同一原则进行计算。在供应理论空气量V_0条件下完全燃烧前提下，每1kg生物质燃料产生的烟气量V_y可按下式计算

$$V_y = V_y^0 + (\alpha - 1)V^0 + 0.0161(\alpha - 1)V^0, Nm^3/kg$$

习题 8.7：让你算理论空气量的...

回答：

$$V_0 = 0.0899(C_{ar} + 0.375S_{ar}) + 0.265H_{ar} - 0.0333O_{ar}$$

单位为m^3/kg

习题 8.8：简述对燃烧过程中烟气量计算的作用

回答：

在生物质燃烧组织和燃料装置设计计算中，烟气量是用于计算炉膛和烟道尺寸的重要依据。合适的炉膛容积一方面可保证燃料有足够的停留时间以完全燃尽，另一方面可方便炉膛受热面的布置以通过炉膛热平衡达到合理的燃烧室温度分布；对于烟道而言，由于燃烧后的烟气中携带着燃料燃烧释放的热能流经烟道、烟气量和烟气焓值决定了尾部烟道的几何尺寸和构造，在一定的烟气量条件下，烟道截面尺寸影响各级受热面中烟气流动速度，从而决定歌姬受热面的换热能力与烟气流动阻力，烟道的长度决定能布置多少受热面，最终能将烟气中的热量利用到什么程度。显然对烟气量的计算是生物质燃烧组织过程中的核心要素。

传统炉灶及其改进

- 这边 ycj 上课没讲，但是出于强迫症还是把这边的题目做了

习题 8.6：典型的农村灶台中燃烧秸秆会出现什么问题，一般怎么解决？

回答:

1. 偏离最佳工况，难以高水平运行
2. 挥发分逸出，燃烧效率低，污染，安全隐患
3. 排烟温度高，热损大

解决方案看下面

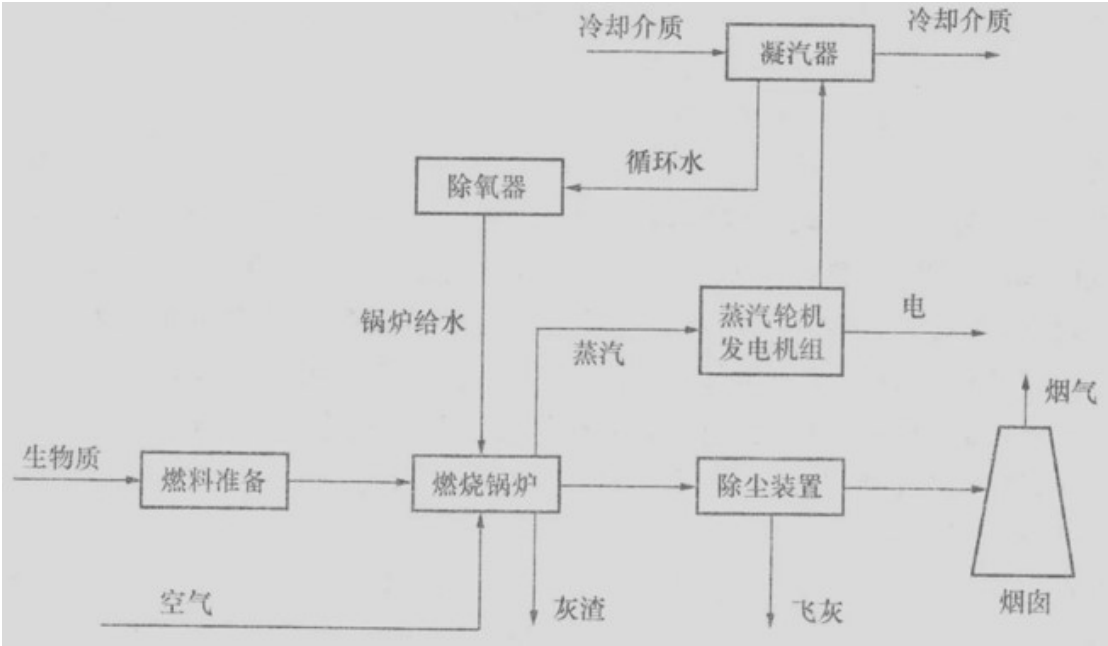
习题 8.9：如何提升民用炉灶的效率？

回答:

1. 配风方案优化
2. 适当延长烟道燃烧流道
3. 合理布置受热面
4. 避免燃烧中碱金属问题
5. 用成型燃料

生物质直燃发电（ycj 的隐藏副本）

引入与技术概述



- 生物质燃烧发电是现阶段产业化程度最高、利用规模最大的生物质能转化途径

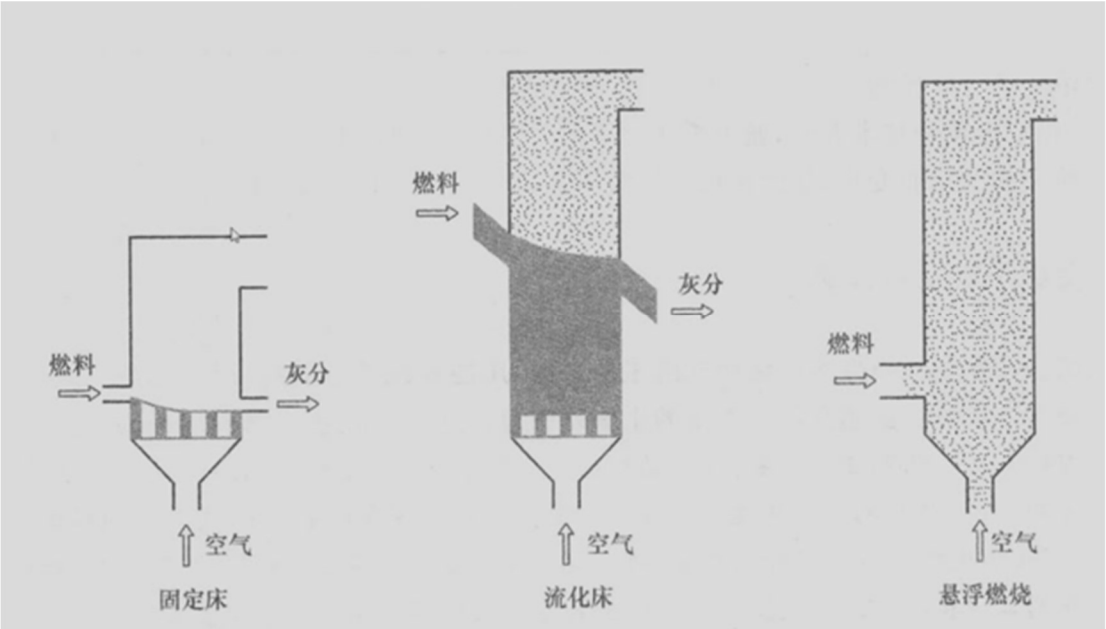
- 高效率、大规模、高可靠的生物质能
- 其实就和电厂直燃锅炉差不多

生物质直燃发电（电站锅炉）

- 生物质直接燃烧发电是由生物质锅炉利用生物质直接燃烧后的热能产生蒸汽，再利用蒸汽推动汽轮机等发电系统进行发电的一种技术。
- 由原料收集系统、预处理系统、储存系统、给料系统、燃烧系统、热利用系统和烟气处理系统组成。

三种典型燃烧组织模式

- 固定床反应器燃烧、流化床燃烧、悬浮燃烧



习题 8.11：对比三种典型固体燃烧组织模式的特性差异

回答：

固定床反应器燃烧：固体燃料送进炉膛后在炉膛底部的炉箅上堆积，燃烧所需空气从炉箅下透过炉箅向上流动和燃烧反应接触。燃料与炉箅相对静止，被称为固定床

反应器，也被称为炉排炉反应器。机械移动式炉箅，一端进料，一端出料，炉排上燃烧主要在燃料层上表面，其上不同燃尽程度的生物质按规律分布，又叫层燃燃烧。

流化床燃烧：在一定的密度和粒径下，提高下部给风，流体对燃烧进行拖拽和扰动使其颗粒运动，进入流化态，呈现类似于流体的性质。进入流化态后空气与颗粒接触剧烈，传质传热强化，有利于劣质固态燃料的燃尽。燃烧过程发生在颗粒浓度高的整个炉膛内，随反应进行，重质灰分从底部或测口排出，轻质灰分以飞灰形式排出。

悬浮燃烧：风速大于重力时，颗粒进入悬浮状态，颗粒自上而下燃烧，随后灰分随烟气排出，实现稳定燃烧。燃烧空气间存在速度差，传质传热条件好。

生物质工业规模燃烧与发展现状

- 工业锅炉：65t/h 以下
- 电站锅炉：65t/h 以上
- 生物质发电锅炉主要采用层燃燃烧技术和流化床燃烧技术

1. 层燃适合小规模的生物质燃烧，依赖于燃料层均匀分布、粒度不均难燃尽、半焦易被带走造成热损...实际运行中燃料特性波动、料层厚度不均、破碎粒径不匀、炉膛内空气动力场不合理，维持高效燃烧难，且难改善

2. 流化床燃烧，由于生物质颗粒密度低、粒径大，不易流化，因此需要外加床料。流化床内有大量床料可积蓄大量热量，便于低值燃料的快速干燥、点火，同时由于床内高温炽热颗粒的剧烈运动，强化气固混合，使燃料表面灰分剥落，有利于充分燃烧。由于换热好，可实现“低温燃烧”，炉温可控性好，便于用石灰石脱硫。炉内温度分布均匀，缓解氮氧化物与碱金属问题。

3. 流化床根据炉内气流流化程度，分为鼓包流化床（有明显气固分界）、循环流化床（无明显气固分界，仅浓淡差）

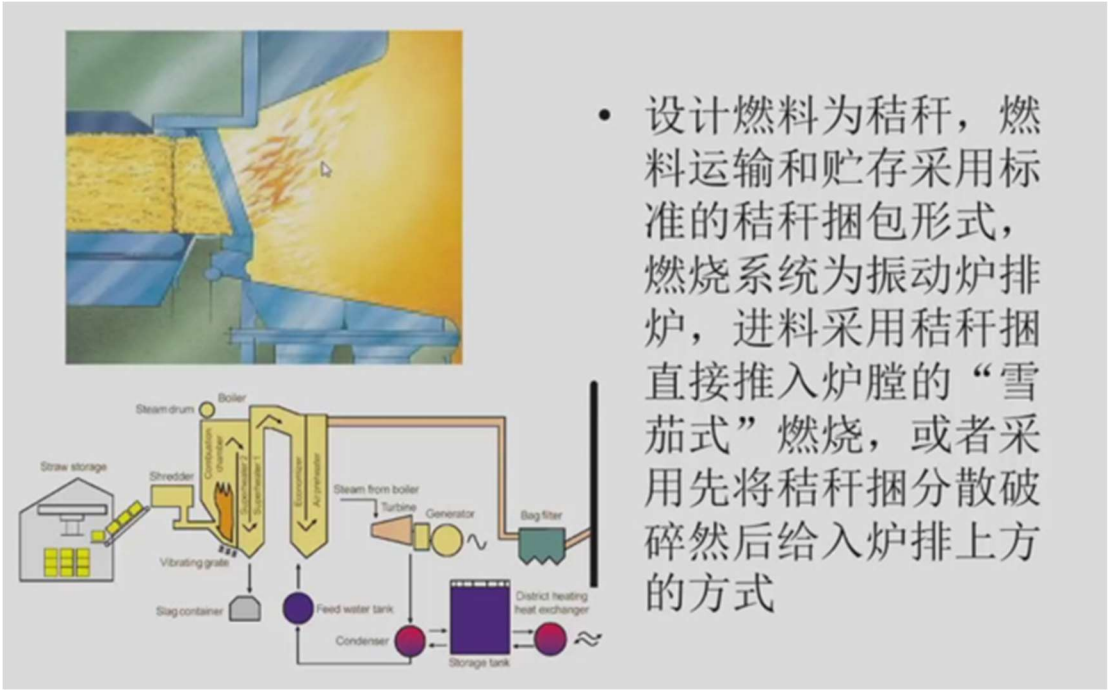
4. 流化床配备气固分离装置，使半焦和床料回来

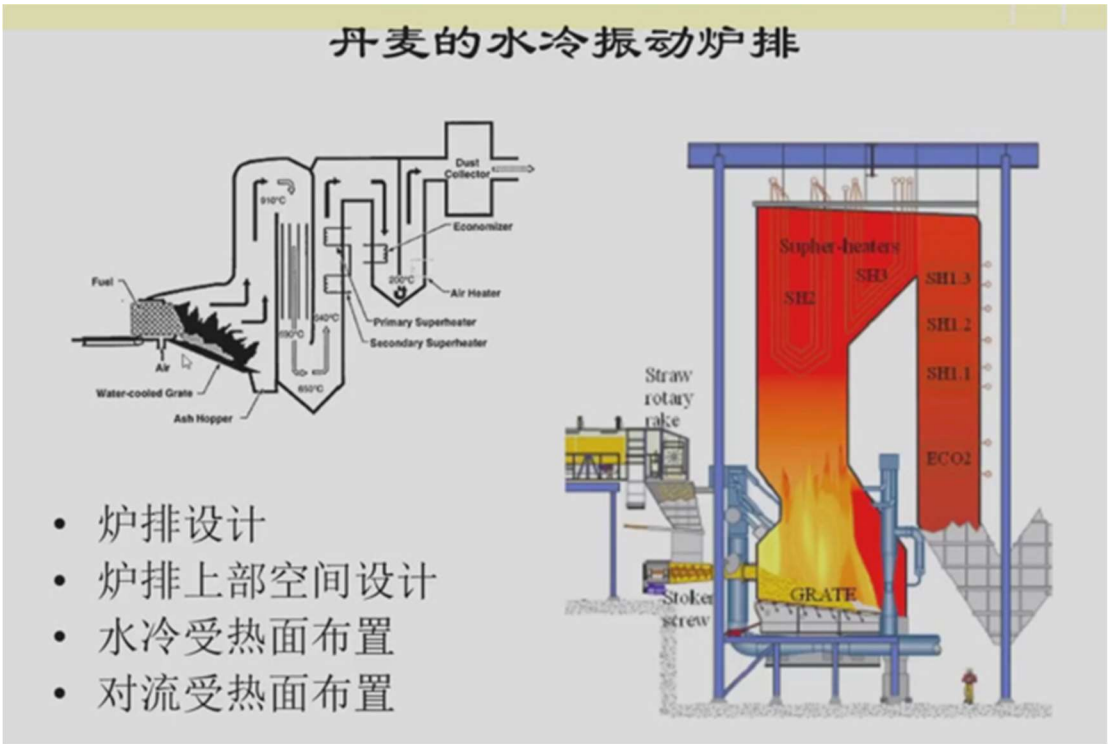
5. 生物质灰分不高，用布袋除尘就好

6. 低硫分、弱碱性加流化床技术，硫氧化物排放问题得以解决

7. 主要问题是氮氧化物，分燃料形、热力形、快速形，主要考虑燃料形状，采用空气分级以缓解

丹麦的图


Boiler
Steam drum
Straw storage
Shredder
Vibrating grate
Slag container
Steam from boiler
Turbine
Generator
Bag filter
Feed water tank
Condenser
District heating heat exchanger
Storage tank
• 设计燃料为秸秆，燃料运输和贮存采用标准的秸秆捆包形式，燃烧系统为振动炉排炉，进料采用秸秆捆直接推入炉膛的“雪茄式”燃烧，或者采用先将秸秆捆分散破碎然后给入炉排上方的方式


丹麦的水冷振动炉排
Dust Collector
Economizer
Air Heater
Fuel
Air
Water-cooled Grate
Ash Hopper
Primary Superheater
Secondary Superheater
Supher-heaters
SH2
SH3
SH1.3
SH1.2
SH1.1
ECO2
Straw rotary rake
Stoker screw
GRATE
• 炉排设计
• 炉排上部空间设计
• 水冷受热面布置
• 对流受热面布置

浙江大学的流化床

秸秆直燃发电专题

常规适应特性

1. 收储运、预处理、给料上的困难
2. 燃料辅助送风采用冷风，燃料入炉段采用冷风气力的方式，用大量的冷风确保入炉前不热解
3. 二次风额和二次风合理布局在时间和空间上配合挥发分燃烧
4. 足够炉膛空间以保证燃料进入后大量析出挥发分的充分燃烧
5. 秸秆半焦轻软的物理特性在锅炉设计中，特别是气流对燃料携带和气固相混合特性需要予以注意

碱金属问题

习题 8.10：简述秸秆燃烧过程中常见的碱金属问题和成因。

回答：

碱金属问题源于原理中的钾和氯，表现形式多种多样，秸秆类生物质燃烧过程中的碱金属问题是所有生物质燃料中最严重的，也是其技术难点与特殊性所在。

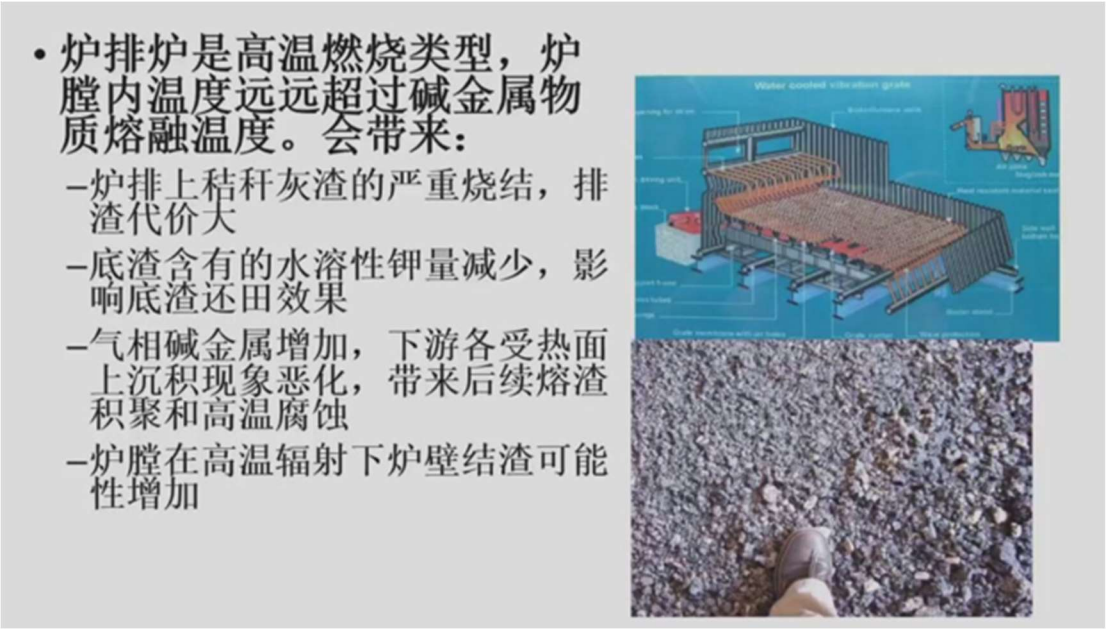
1. 由于燃料灰分含钾量较高，熔融温度较低，在高温的炉膛内灰渣发生熔融并黏附在烟气侧受热面，进而出现结渣问题。水冷壁结渣影响锅炉出力，此外结渣一旦发生只会越来越严重，进而产生大渣块

2. 高温腐蚀问题，秸秆中 KCl 的性质活泼，炉膛内在高温下升华或者以其他方式进入汽相，在烟气中形成氯化钾蒸汽。而在温度较低对流受热面就灰方式方式凝结或以固态盐的方式沉积在管壁上，对金属造成极其严重的腐蚀

3. 受热面沉积问题，结渣由半熔的灰粒黏附在受热面并不不断生长、聚集；积灰则是金属表面的碱金属盐，在受热面上凝结、吸附沉降固体灰颗粒，进而影响传热

水冷振动炉排

- 传统炉排炉的局限性



- 水冷振动炉排特点：时刻保持较低的壁面温度，即使发生熔融，也会在接触炉排时被冷却，同时依靠可靠的机械振动有效防止冷凝灰渣在炉排上的黏结，以保证其顺利排出

- 设计时需考虑的要点：

1. 利用大节距屏式受热面冷却烟气，防止对后续对流受热面的危害

2. 尾部受热面采用多折回烟道提供充裕空间

3. 调整过热器流程，如将高过布置在烟气温度次高的位置

- 局限性

- 水冷振动炉排昂贵，维护成本高，设计难度大
- 炉膛的燃烧组织由于高温和低熔点的灰这一对不可避免的矛盾难度很大
- 维持炉膛正常运行，对与运行的要求高

流化床燃烧技术简介

- 生物质能用这个的原因：温度影响碱金属问题，而生物质挥发分高本身就可用实现低温燃烧
- 技术特色：采用低风速高流化速的中高倍率流化态方案，利用惰性床料作为蓄热介质吸收缓冲炉膛内挥发分剧烈燃烧的高温区域；采用中温分离方案，在分离器前布置量级过热器降低物理循环回路温度，保证物料循环的通畅；利用较低温度的返料实现了对炉膛下部区域的温度控制，避免聚团对流化的影响

习题 8.12：为什么使用流态化燃烧比较适合秸秆？

回答：

秸秆碱金属含量高，以发生碱金属问题。温度是碱金属问题造成各种危害的核心要素，温度越高灰熔融越严重，碱金属析出进入气相后诱发沉积、腐蚀的趋势明显；而生物质本身具有极高的燃烧活性可实现较低温度下的燃尽，将生物质燃烧的温度作适当降低不会对燃烧带来不利影响，还可以遏制各种碱金属问题的发生。因而采用流化床技术。

它具有以下特点：

1. 燃料适应性强，通过在循环燃烧，实现高燃烧效率与高适应性
2. 炉膛燃烧温度低，可遏制碱金属问题
3. 循环流化床内炉内颗粒流动缓解受热面沉积问题
4. 制造简单、成本低
5. 气相排放物特性好，秸秆中高 N，低温燃烧遏制了热力 NOx 的生成；SO 与碱性物质反应
6. 灰渣利用效率高，可实现钾的循环
7. 适用于大规模生物质直燃应用，燃烧发生在整个容积中

燃烧方式考虑小结

- 炉排炉从原理上是一种高温燃烧类型，炉膛内存在温度远远超过碱金属低熔物熔点的高温区，对于后续的受热面沉积和相应的高温氯腐蚀不利。

- 流态化燃烧具有对燃料优异的适应性以及炉内优越的气固相化学反应条件以及独特的低温燃烧能力，在高碱生物质燃烧中对于解决燃料差异对燃烧影响和碱金属带来的沉积、腐蚀问题有非常积极的意义

第九章 + ycj 补充

概述

- 生物质混烧技术：生物质燃料只占燃烧装置所用全部燃料的一部分
- 总体而言最大的意义和价值：利用现有的大规模化石能源燃烧利用装置，以尽量小的代价改造代价实现生物质能源的高效利用

习题 9.1：和纯烧生物质相比，生物质混烧的优势？

回答：

1. 混烧可以充分利用现存的燃煤电厂设施，我国目前大型先进燃煤电厂与许多生物质资源富集点重合，工期建设周期短、投资成本、操作成本低
2. 燃料组织形式灵活可靠，体现在掺烧比可灵活调控，避免了对生物质资源供应的依赖，可面对其受气候、季节、人为等因素的波动
3. 可低成本获取合理数量的生物质废弃物，提高了生物质能源利用水平，实现生物质向电能的高效转化，避免农林废弃物的浪费
4. 混烧可以避免传统纯烧生物质的碱金属问题，技术上可行
5. 农林废弃物具有燃烧活性好、挥发性强、硫和灰较低的特点，掺烧可改善整体燃烧的着火特性，提高总体燃尽率；大量挥发分利于强化炉膛内还原性气氛，改善 NOx 的排放；生物质含硫量低（低一个量级），此外弱碱性的灰可一定程度上帮助脱硫，降低硫氧化物的排放；低灰生物质代替煤炭可降低烟气中飞灰浓度，减少除尘设备负担（一般放到下一点）。

习题 9.2：混烧对原有燃煤锅炉的污染物排放有什么影响？

回答：

农林废弃物具有燃烧活性好、挥发性强、硫和灰较低的特点，掺烧可改善整体燃烧的着火特性，提高总体燃尽率；大量挥发分利于强化炉膛内还原性气氛，改善 NOx 的排放；生物质含硫量低（低一个量级），此外弱碱性的灰可一定程度上帮助脱硫，降低硫氧化物的排放；低灰生物质代替煤炭可降低烟气中飞灰浓度，减少除尘设备负担。

混烧技术挑战

习题 9.3：混烧的实现在技术上的主要挑战是什么？

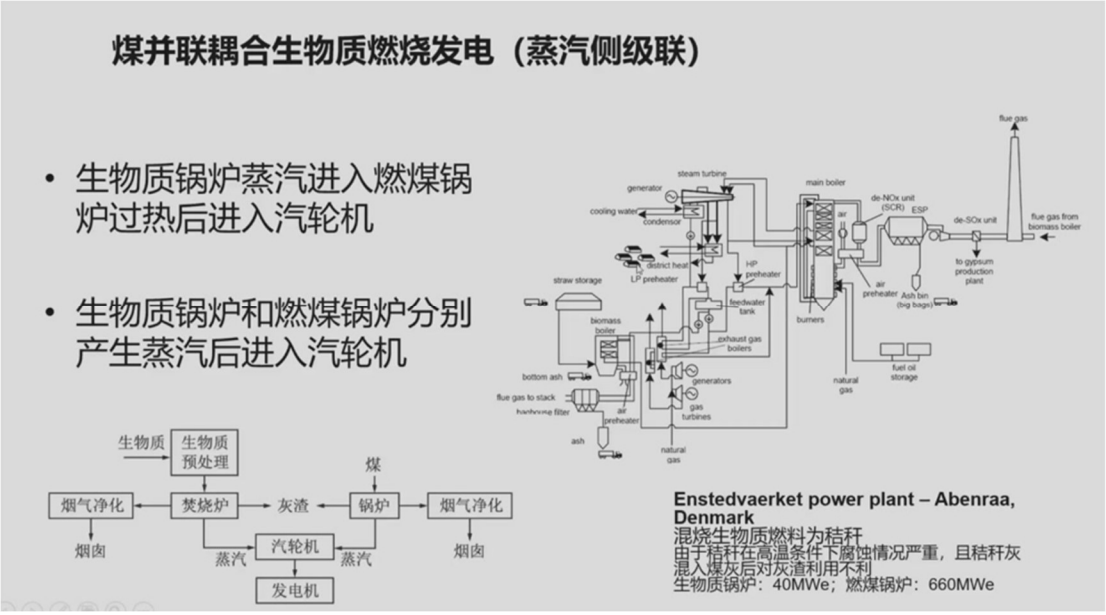
回答：

1. 生物质燃烧在现有燃煤电厂中预处理和储存各环节的实现与优化。包括破碎设备的效率、储存场地的布置规划等
2. 生掺入生物质的特殊燃料特和锅炉设备之间相互适应的经验获取（燃料品质变动、混合和燃尽）
3. 生物质燃烧碱金属问题导致的受热面沉积与腐蚀问题
4. 灰特性改变影响对燃煤电厂现有的烟气净化机制的工作效率影响，还会影响灰的二次利用，如生产的水泥的品质降低
5. 收到政策和法规层面的影响(详见下)。

- 经济方面问题：缺乏政策鼓励，燃料价格不确定、市场开放等
- 法律方面的问题：飞灰在水泥行业中的利用，如何决定绿色电力份额，排放立法等
- 公众对混烧的接受程度
- 项目获得许可的难度
- 中国：优惠政策落实过程中监管和定量评估困难

混烧基本形式

- 总体而言有三个技术路径：直接混烧、简介混烧、平行混烧（蒸汽侧级联）
- 直接混烧：原生生物质燃料经过一定物理层面的预处理，送入锅炉和煤炭一起用
- 间接混烧：原生生物质经过一些化学转化过程，如气化、裂解等得到产物送入锅炉混烧
- 平行混烧(了解)：主要应用于大份额高碱秸秆燃料，但灵活性差、投资成本高



直接混烧

流化床直接混烧

习题 9.4：为什么燃煤循环流化床锅炉比较容易实现较大份额的混烧？

回答：

生物质在煤炭的循环流化床中的混烧模式非常类似生物质在外加沙石惰性床料的单一生物质燃料流化床中燃烧，对燃料力度不敏感，因而简单破碎后的生物质燃料就可以直接加入流态化炉膛中得到充分的燃烧，无需像在煤粉炉中混烧那样需要先粉碎，因而从燃烧组织形式角度，简单破碎的生物能可直接兼容燃煤循环流化床锅炉

此外，循环流化床锅炉以较低的燃烧温度为特征，燃煤循环流化床的典型运行温度为 850℃~900℃,大幅度小于煤粉炉，非常有利于抑制高温诱发的碱金属问题。此外混烧过程中煤炭燃烧产生的新床料也起到了稀释碱金属、抑制碱金属问题的作用。

因而可大份额混烧

煤粉炉直接混烧

- 直接与煤混合送到制粉系统，不破碎
- 成型后送到磨煤机
- 独立磨粉，共用一共炉烧
- 独立磨粉，独立锅炉，烧出来的烟气送到锅炉

间接混烧

生物质气化间接混烧

- 优势

1. 气化产生的燃气可方便地以管道运输，灵活布置
2. 气体燃烧高效便捷，所需燃烧器结构简单，改造难度低
3. 灰分和碱金属留在残渣中，不会被带入
4. 流量检测方便

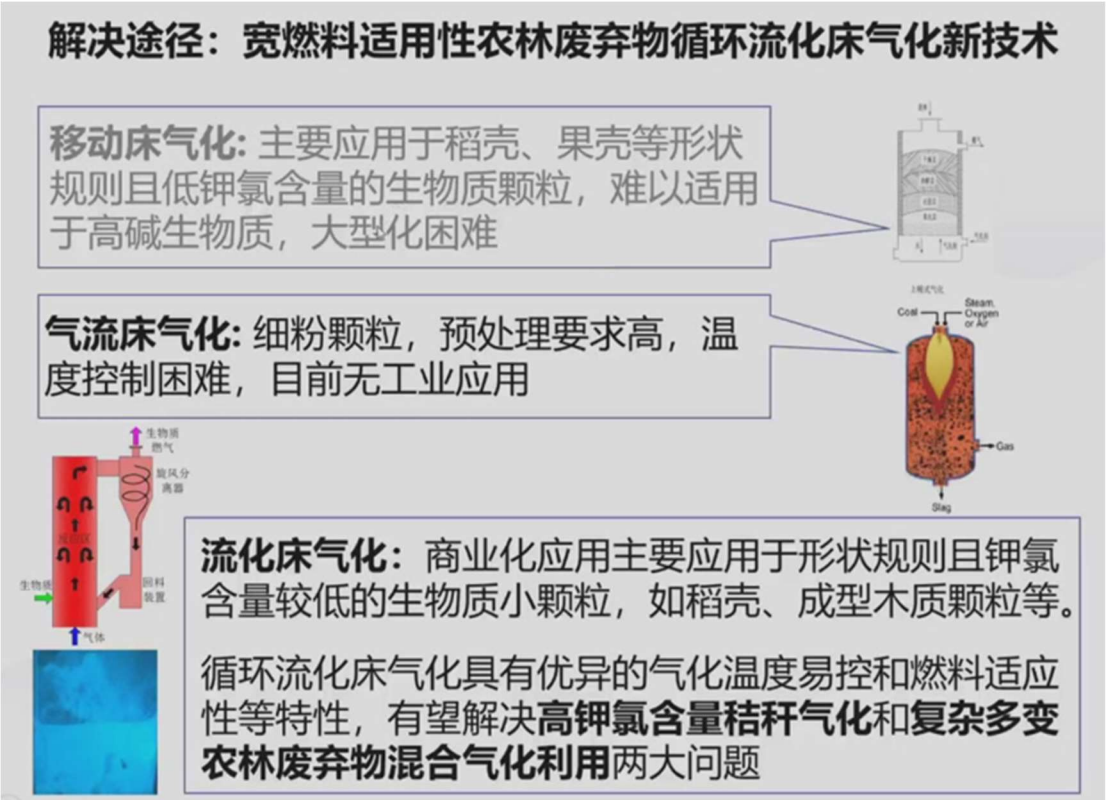
- 挑战

习题 9.5：利用生物质气化能实现生物质间接混烧的技术难点有哪些？

回答：

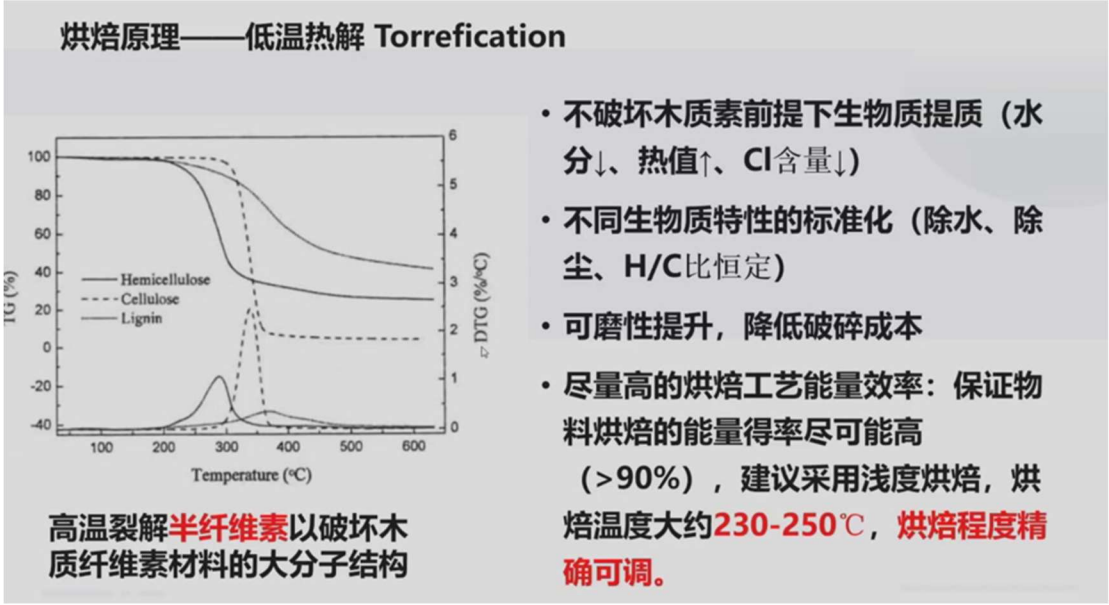
1. 如何提高气化技术的气化效率与适用性
2. 高氯钾秸秆气化设备结渣、沉积、腐蚀问题
3. 多种不同特性农林废弃物混合气化技术开发
4. 含焦油高温燃气输送与冷却（若冷却就降低热效率）；高温燃气入炉燃烧（高温所需大口径管道与昂贵保温措施，与炉膛送煤粉管路不兼容）
    a. 生物质发电量在线计算问题；生物质复杂多变，计数困难；高温燃气热值计算问题

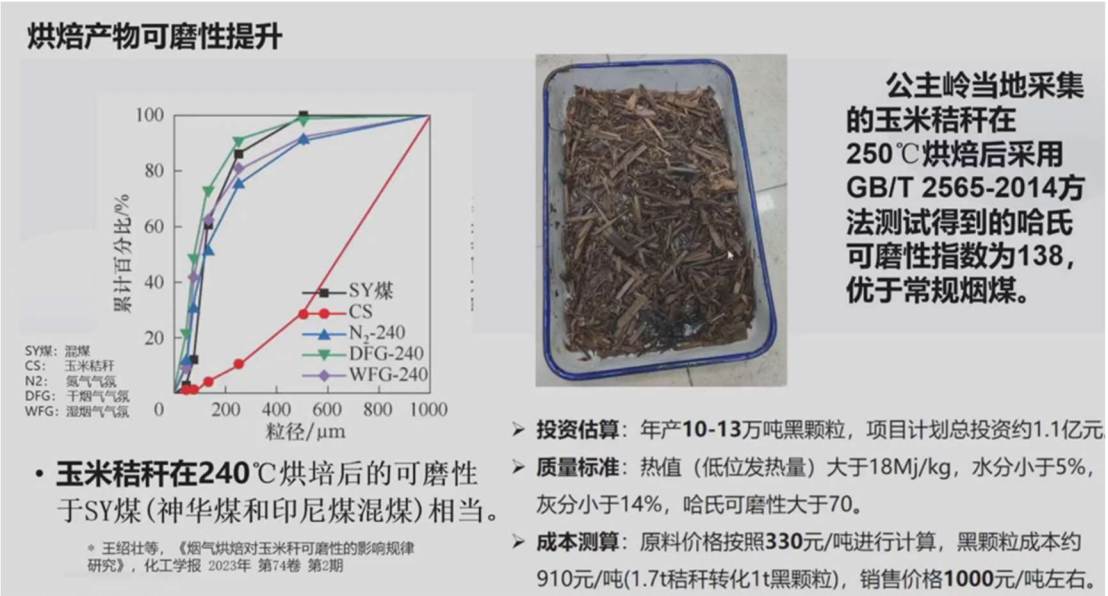
- 解决方法



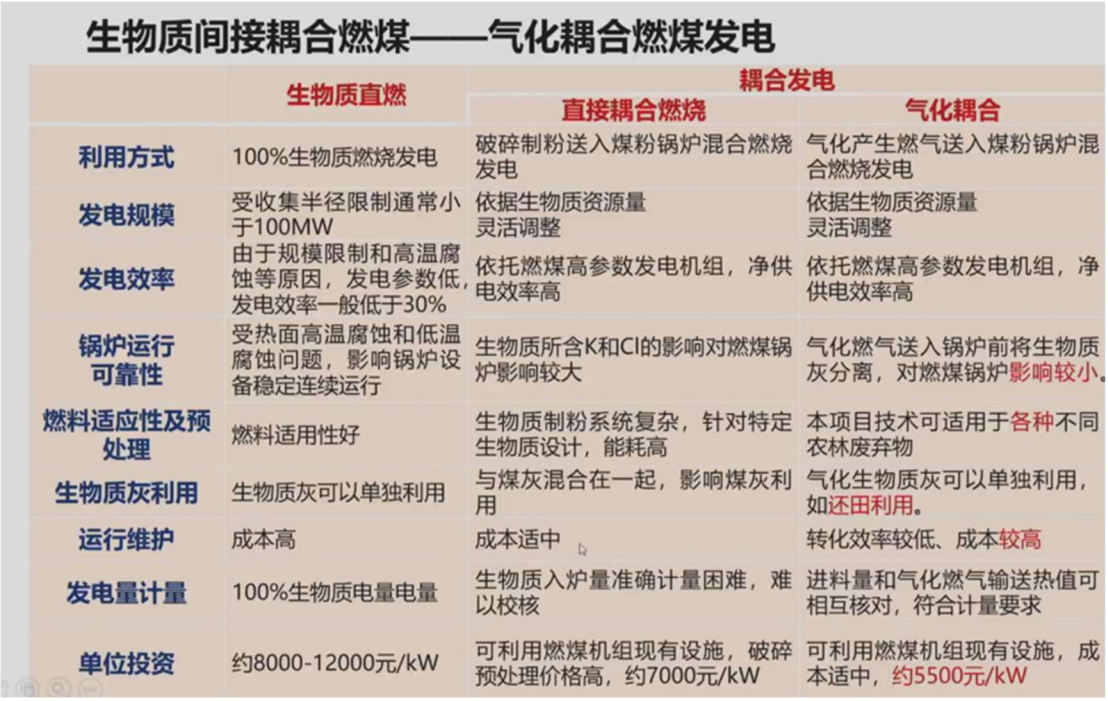
其他间接混烧

- 生物油间接混烧
- 烘焙





混烧对比与总结



生物质间接耦合燃煤——气化耦合燃煤发电

	生物质直燃	耦合发电	
		直接耦合燃烧	气化耦合
利用方式	100%生物质燃烧发电	破碎制粉送入煤粉锅炉混合燃烧发电	气化产生燃气送入煤粉锅炉混合燃烧发电
发电规模	受收集半径限制通常小于100MW	依据生物质资源量灵活调整	依据生物质资源量灵活调整
发电效率	由于规模限制和高温腐蚀等原因，发电参数低，发电效率一般低于30%	依托燃煤高参数发电机组，净供电效率高	依托燃煤高参数发电机组，净供电效率高
锅炉运行可靠性	受热面高温腐蚀和低温腐蚀问题，影响锅炉设备稳定连续运行	生物质所含K和Cl的影响对燃煤锅炉影响较大	气化燃气送入锅炉前将生物质灰分离，对燃煤锅炉影响较小。
燃料适应性及预处理	燃料适用性好	生物质制粉系统复杂，针对特定生物质设计，能耗高	本项目技术可适用于各种不同农林废弃物
生物质灰利用	生物质灰可以单独利用	与煤灰混合在一起，影响煤灰利用	气化生物质灰可以单独利用，如还田利用。
运行维护	成本高	成本适中	转化效率较低、成本较高
发电量计量	100%生物质电量电量	生物质入炉量准确计量困难，难以校核	进料量和气化燃气输送热值可相互核对，符合计量要求
单位投资	约8000-12000元/kW	可利用燃煤机组现有设施，破碎预处理价格高，约7000元/kW	可利用燃煤机组现有设施，成本适中，约5500元/kW

第十章+wsr 授课

概述

基本概念

- 热化学转化包括燃烧、气化、热解、直接液化等（概论里面单独把燃烧分为一类），

以获得高品位气液燃料或者化工原料为目的

- 什么是热解：隔绝空气或者通入少量空气的情况下，利用热能切断生物质大分子的化学键，使其变为低分子的过程

技术分类与现状

- 最终产物为：生物油、生物炭、生物质燃气
- 一般来说产物与工艺相关：

1. 低温慢速热裂解（小于 500℃），产物主要为炭
2. 高温闪速热裂解（700~1100℃），产物以燃气为主
3. 中温快速热裂解（500~650℃），以生物油为主

- 根据产物热解条件与产物不同分以下工艺：

1. 烧炭：放在炭窑中通少量空气，热解制炭，操作时间长达几天
2. 干馏：木材在干馏釜中隔绝空气加热，制醋酸、甲醇、木焦油抗聚剂、木馏油、炭。分为低温干馏、中温干馏、高温干馏
3. 快速裂解：把林业肥料（木屑、树皮）和农副产品（甘蔗渣、秸秆）在缺氧的情况下快速加热，迅速冷却为液态生物油

生物质热解原理

生物质热解过程

- 生物质热解过程：包含键断裂、异构化、小分子聚合等复杂化学反应，以及物理上的传热与传质
- 中速热解的一次反应与二次反应的概念，即挥发分中的可凝结气体再次裂解；快速热解直接反应并淬冷，得油率高

习题 10.1：生物质热解一般分为几个阶段？温度和产物分别是什么？

回答：
这题有问题，因为它也没说是哪种生物质...木材类生物质看书 P133 最下面

如果是本书中一般的生物质类型，即木质纤维素类生物质，有以下三个阶段：

1. 脱水阶段（室温~100℃）。这一阶段秸秆只发生物理变化，主要是失去水分
2. 主要热解反应阶段（100℃~380℃）。这一阶段秸秆在缺氧条件下受热分解，随温度升高，各种挥发分析出，原料发生大部分热量损失

3. 炭化阶段（>380℃）。这一阶段发生的热解非常缓慢，产生的质量损失比第二阶段小的多，通常被认为是 C-C 键和 C-H 键进一步裂解所造成的

生物质组分热解行为

- 主要指纤维素、木质素、半纤维素的热解（假设独立进行），可简单分为两阶段：一次热解、二次热解

1. 纤维素热解：以左旋葡萄糖出现为标志，反应在 300℃以上
2. 半纤维素热解：三组分中活性最强，在 150~350℃迅速反应
3. 木质素热解：最复杂、了解最少、最稳定；软化温度 200℃；木材热解的大部分炭的来源

生物质热解主要影响因素

习题 10.2：影响生物质热解的影响因素有哪些？是怎么产生影响的？

回答：

分为两大类，一是反应条件的影响，二是原料特性的影响。

反应条件：

1. 温度的影响，低温慢热解产炭，常规热解（600℃以下）三组分差不多，高温快速热解（500~650℃之间），油变多，温度进一步提高（700℃），主要是燃气
2. 固相和挥发分滞留时间，滞留时间的控制对特定产物产率提高有帮助
3. 含水量，直接影响热解的时间和所需热量
4. 压力，影响挥发分滞留期，进而影响二次热解
5. 升温速率，速度大焦油产率大，炭低
6. 反应气氛，助于提高特定产物得率
7. 灰分（指外界给的盐），增加炭产率，减少生物质燃气，可能由于其阻碍传热。制备油时，盐分应越小越好。
8. 催化剂

原料特性的影响：

1. 原料种类，典型地，藻类产油高
2. 原料物理特性，木材是多孔非均相结构，挥发分沿纹理释放
3. 颗粒粒径，粒径大传热降低，多炭少油

4. 颗粒形状

快速热解工艺

基本流程

- 定义：生物质在缺氧条件下，在极短的时间（0.5~5s）内加热到 500~540℃，然后将产物快速冷却的热解过程，产物主要是液体燃料（生物油），发热量为燃油的一半，有一定的应用空间。

习题 10.3：请简要概括生物质快速热解工艺流程。

回答：

1. 生物质首先需要进行干燥，将含水量降至 10%以内；然后进行粉碎，粒径小于 2mm，以确保反应速率。
2. 以及粉碎后的生物质进入流化床反应器进行热解反应，温度控制在 500℃以内，滞留时间小于 2s。
3. 热解气体包括不可凝气体、水蒸气、生物油和炭，经过除尘器将炭分离，一般用炭为干燥和热解过程提供热量
4. 除尘器上部出来的气体经过冷凝器快速冷却，得到尽可能多的液体产物——生物油。
5. 余下的不可凝气体包括可燃气和惰性气体，用于供热或者作为流化介质

典型反应器与工艺

- 流化床反应器：包括循环流化床和鼓包流化床
- 反应装置包括：供热设备、生物质给料装置、流化床反应器、收集装置
- 此外还有烧蚀反应器、携带床反应器、旋转锥反应器、真空移动床反应器（了解就可）

生物质热解碳化

- 也叫慢速热解，隔绝空气下进行，目标产物为炭，包括炭烧与干馏两大类工艺。
- 包括四个阶段：干燥、预炭化、炭化、煅烧
- 特点：较小温升、较低温度、较长气体滞留时间
- 炭有白炭、黑炭

- 炭的应用：民用燃料转为固体燃料、冶金、产晶体硅、掺碳剂改性金属、造二硫化碳、造石墨、农林吸附剂、活性炭

习题 10.4：查阅文献，了解活性炭、制备复合肥等农业应用的生物质炭性质和制备方法。

回答：

AI 生成：

一、生物质炭性质

1. **活性炭在农业中的性质**
    - **高比表面积**：活性炭具有巨大的比表面积，一般可以达到 500 - 1500m²/g。这使得它能够吸附大量的气体、溶质和杂质。在农业应用中，它可以吸附土壤中的农药残留、重金属离子等有害物质。例如，对于土壤中过量的铜离子，活性炭的表面可以通过物理吸附和化学吸附作用将铜离子固定，减少其对植物的毒害。
    - **多孔性**：活性炭含有丰富的微孔（孔径小于 2nm）、中孔（孔径 2 - 50nm）和大孔（孔径大于 50nm）。这些孔隙结构为微生物提供了良好的栖息场所。在土壤环境中，微生物可以附着在活性炭的孔隙表面，有利于土壤中有机物质的分解和养分循环。同时，孔隙结构也有助于保持土壤的通气性和持水性。例如，在花卉种植土壤中添加活性炭，能够改善土壤的通气性，防止花卉根部缺氧腐烂。
    - **化学稳定性**：活性炭具有较好的化学稳定性，在不同的酸碱度环境下都能保持其结构。在农业土壤中，它可以抵抗土壤中各种化学物质的侵蚀，长期发挥其吸附和改良土壤的作用。

2. **生物质炭（用于制备复合肥）的性质**
    - **富含养分元素**：生物质炭本身含有一定量的养分元素，如碳、氢、氧、氮、磷、钾等。其中，碳含量较高，一般可以达到 40% - 80%。这些养分元素可以为植物生长提供基础的营养支持。例如，在制备复合肥时，生物质炭中的钾元素可以补充土壤中钾肥的不足，促进植物的光合作用和抗逆性。
    - **改良土壤结构**：生物质炭具有良好的团聚性，能够改善土壤的结构。它可以使土壤颗粒更好地团聚在一起，增加土壤的孔隙度。这有利于土壤通气性和透水性的提高，促进植物根系的生长。例如，在质地黏重的土壤中添加生物质炭，能够降低土壤的黏性，使土壤变得疏松，有利于农作物根系的呼吸和对水

分、养分的吸收。

- **吸附性能**：生物质炭具有一定的吸附性能，能够吸附土壤中的养分和有害物质。它可以吸附铵态氮等养分，减少养分的淋失，起到缓释肥料的作用。同时，它也能够吸附土壤中的有机污染物和重金属，降低其生物有效性。例如，在被重金属污染的农田土壤中，生物质炭可以吸附镉、铅等重金属离子，减少植物对这些重金属的吸收。

二、制备方法

3. 活性炭的制备方法

- **物理活化法**
  - **原理**：物理活化法是利用高温下的气体（如二氧化碳、水蒸气等）对炭质原料进行活化。在高温条件下（一般在 800 - 1000℃），气体与炭质原料发生反应，刻蚀炭材料的表面，形成孔隙结构。例如，当水蒸气与炭材料反应时，主要反应式为：$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$，这个反应过程会不断消耗炭材料内部的碳原子，从而形成孔隙。
  - **流程**：首先将原料（如木材、椰壳等）进行炭化处理，一般炭化温度在 400 - 600℃，使原料形成初步的炭结构。然后将炭化后的材料放入活化炉中，通入活化气体（如二氧化碳或水蒸气），在高温下反应一定时间（通常 2 - 6 小时），最后冷却、洗涤、干燥得到活性炭。
- **化学活化法**
  - **原理**：化学活化法是利用化学试剂（如氢氧化钾、磷酸等）对原料进行活化。化学试剂与原料中的有机物发生化学反应，在炭化过程中抑制焦油的生成，同时促进孔隙的形成。以氢氧化钾为例，它与炭材料反应可以生成活性中间体，这些中间体会在炭化过程中分解，从而形成孔隙。反应式如：$4KOH + C \rightarrow K_2CO_3 + K_2O + 2H_2 + 2C$，新生成的碳结构会增加活性炭的孔隙率。
  - **流程**：将原料与化学活化剂按照一定的比例混合（如原料与氢氧化钾的质量比为 1:3 - 1:4），在一定温度下（通常 400 - 800℃）进行活化处理，活化时间根据原料和活化剂的种类而定，一般为 1 - 3 小时。之后，通过洗涤除去化学活化剂残留，再进行干燥得到活性炭。

4. **生物质炭（用于制备复合肥）的制备方法**
    - **慢速热解法**
        - **原理**：慢速热解法是在较低的升温速率（一般小于 10℃/min）和较长的停留时间（数小时至数天）下对生物质进行热解。在这个过程中，生物质中的有机成分在无氧或缺氧的条件下发生分解，生成生物质炭、生物油和可燃性气体。生物质中的纤维素、半纤维素和木质素等成分会逐渐分解，碳元素逐渐富集形成生物质炭。
        - **流程**：将生物质原料（如农作物秸秆、林业废弃物等）放入热解反应装置中，在无氧或微氧（氧气含量小于 5%）的环境下，以较低的升温速率加热到 300 - 700℃，并保持一定时间（如 2 - 8 小时）。热解完成后，收集生成的生物质炭，经过研磨等后续处理即可用于复合肥的制备。
    - **水热炭化法**
        - **原理**：水热炭化法是在高温高压的水溶液中对生物质进行处理。在水热条件下（温度一般为 180 - 300℃，压力为 2 - 10MPa），生物质中的有机成分发生水解、脱水、缩合等一系列反应，形成具有特定结构的生物质炭。这个过程类似于地质环境中煤的形成过程，通过水热反应使生物质中的成分重新组合，形成富含碳的生物质炭。
        - **流程**：将生物质原料与水按照一定的比例（如 1:5 - 1:10）放入高压反应釜中，密封后加热到设定的水热温度，反应一定时间（通常 0.5 - 5 小时）。反应结束后，冷却反应釜，取出产物，经过分离、洗涤和干燥等步骤得到生物质炭，用于复合肥的加工。

第十一章+zjs 补充

基本概念

- 定义：生物质气化(Biomass gasification)是在高温条件下使生物质原料与气化剂发生部分氧化反应，通过热化学反应将生物质燃料转化为可燃气的过程。
- 生物质气化产生可燃气主要有效成分为 CO、H2 和 CH4 等小分子不可凝气体称为生物质燃气。
- 可将低品位的固态生物质转化为高品位的燃气

气化原理

- 与燃烧的区别：是否供给足量氧气，本质是不完全燃烧，将化学能的载体从固态

到气态

- 与热解的区别：是否需要氧气
- 热解和气化相互依存，热解被认为是气化反应的第一步

气化基本反应

- 是高温、多相条件下的物化相互作用过程
- 可被分为：热干燥、热解、气固反应、气相反应

- 氧化**Oxidation:**
  $C+O_2 \rightarrow CO_2+392.5kJ$
  $2C+O_2 \rightarrow 2CO+221.34kJ$
  $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2+565.94kJ$
  $2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O+483.68kJ$
  $CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O+890.36kJ$
- 碳气化**Boudouard:**
  $C+CO_2 \rightarrow 2CO-172.43kJ$
- 水煤气**Water gas reaction:**
  $C+H_2O(g) \rightarrow CO+H_2-131.72kJ$
  $C+2H_2O(g) \rightarrow CO_2+2H_2-90.17kJ$
- 水煤气变换**Water-gas shift reaction:**
  $CO+H_2O(g) \rightarrow CO_2+H_2+41.13kJ$
- 水蒸气重整**Steam reforming:**
  $CH_4+H_2O(g) \rightarrow CO+3H_2-205.9kJ$
  $CH_4+2H_2O(g) \rightarrow CO_2+4H_2 -164.7kJ$
- CO_2重整**CO_2 reforming:**
  $CH_4+CO_2 \rightarrow 2CO+2H_2 -247.0kJ$
- 加氢重整**H2 reforming:**
  $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O+205.9kJ$
- 甲烷化**Methanation:**
  $C+2H_2 \rightarrow CH_4+74.6kJ$

- 纯碳气化

以煤或焦碳等含碳的物质为原料，空气和水蒸气为气化剂，在常压固定床煤气发生炉内进行气化，所得的可燃气被称为发生炉煤气

- **三个基本假设条件**
  - **气化原料为纯碳，且最终碳全部转化为CO；**
  - **气化剂（空气和水蒸气）按化学计量方程式供给，完全彻底地反应，无过剩；**
  - **整个气化过程无热损失，自身实现热平衡。**
- **气化过程的几个阶段**

C燃烧反应： $C + O_2 + 3.76N_2 = CO_2 + 3.76N_2 + 393.8MJ$

CO_2还原反应： $C+CO_2 = 2CO - 172.6MJ$

H_2O分解反应： $C + H_2O = CO + H_2 - 131.4MJ$

- **总反应式：**

$3.68C+O_2+1.68H_2O+3.76N_2 = 3.68CO+1.68H_2+3.76N_2+0.4MJ$

- 化学反应平衡分析

- 化学反应平衡常数
  - 与反应温度和反应压力有关

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$c_1 \quad c_2 \quad c_3 \quad c_4$$

式中，c_1、c_2、c_3、c_4 相应为 A 、B 、C 和 D 的浓度

$$v_1 = k_1 c_1 c_2$$

$$v_2 = k_2 c_3 c_4$$

式中，k_1 和 k_2 为反应速度常数

$$k_1 c_1 c_2 = k_2 c_3 c_4$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_3 c_4}{c_1 c_2} = K$$

表 5-8 燃烧和气化化学反应平衡常数计算式

反应	平衡常数 K_r	平衡常数计算式
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\frac{CO_2}{O_2}$	$\lg K_r = \frac{20\,582.8}{T} - 0.302 \lg T + 0.021\,43T - 0.0724T^2 + 0.622$
$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	$\frac{(CO)^2}{O_2}$	$\lg K_r = \frac{11635.1}{T} + 2.165 \lg T - 0.0894T + 0.088\,76T^2 + 3.394$
$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$	$\frac{(CO_2)^2}{(O_2)(CO)^2}$	$\lg K_r = \frac{29\,530.5}{T} - 2.769 \lg T + 0.001\,225T - 0.061\,356T^2 - 2.15$
$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	$\frac{(H_2O)^2}{(O_2)(H_2)^2}$	$\lg K_r = \frac{25\,116.1}{T} - 0.9466 \lg T - 0.087\,216T + 0.081\,618T^2 - 1.714$
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$\frac{(CO)^2}{CO_2}$	$\lg K_r = \frac{8947.7}{T} + 2.467\,5 \lg T - 0.001\,0824T + 0.061\,16T^2 + 2.772$
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$\frac{(CO)(H_2)}{H_2O}$	$\lg K_r = \frac{6740.5}{T} + 1.556\,1 \lg T - 0.081\,092T - 0.063\,71T^2 + 2.554$
$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	$\frac{(CO)(H_2)^2}{(H_2O)^2}$	$\lg K_r = \frac{4533.3}{T} + 0.644\,6 \lg T + 0.083\,646T - 0.081\,858T^2 + 2.336$
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$\frac{(CO)(H_2O)}{(H_2)(CO_2)}$	$\lg K_r = \frac{2207.2}{T} + 0.911\,5 \lg T - 0.097\,38T + 0.081\,487T^2 + 0.098$
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	$\frac{CH_4}{(H_2)^2}$	$\lg K_r = \frac{3348}{T} - 5.957 \lg T + 0.001\,867T - 0.061\,059T^2 + 11.79$

- **$C+CO_2 \rightarrow 2CO-172.43kJ$**
  - 当反应温度小于850°C时，其逆反应速度很快，因此二氧化碳很难还原为一氧化碳；当反应温度高于850°C时，则还 原反应生成的一氧化碳迅速增加；当温度升高到1200°C以上时，相比之下逆反应速度极为缓慢，二氧化碳则可基本上全部还原为一氧化碳。
  - 提高反应温度是增加一氧化碳含量的主要措施之一
- **$C+H_2O(g) \rightarrow CO+H_2-131.72kJ$**
  - 当温度高于850°C时，此反应的正反应速度高于逆反应速度，故有利于生成氢气。为有利于此反应的进行，通常要求反应温度高于900°C
- **$C+2H_2 \rightarrow CH_4+74.6kJ$**
  - 随着温度的上升，逆反应速度加快，不利于甲烷的生成。常压气化时，此反应的适宜温度一般认为800℃左右。

- 气化动力学

- **均相反应A(g)+B(g)→C+D，反应速率为**

$$V_i = k_{gi} C_A C_B$$

$$k_{gi} = k_{g0i} e^{-E_a/RT}$$

式中：k_{gi} 为气体反应速率常数；C_A、C_B 分别为反应物A、B 的浓度；E_a 为反应活化能，kJ/mol；R 为气体常数，其数值为8.314 J / (mol · K)；T 为生物质颗粒温度。

表 11–1　　各气化反应动力学参数

类型	反应式	频率因子 k_{gi} / s^{-1}	活化能 E_a / (kJ / mol)
均相反应	$CO+H_2O(g) \longrightarrow CO_2+H_2$	2.978×10^{12}	3.695×10^5
	$CO_2+H_2 \longrightarrow CO+H_2O(g)$	6.245×10^{14}	3.983×10^5
	$2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2$	3.09×10^4	9.976×10^4
	$2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O$	8.83×10^8	9.976×10^4
	$CH_4+2O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O(g)$	3.552×10^{14}	9.304×10^5

- **非均相反应A(s)+B(g)→C+D，反应速率为**

$$V_i = k_{gi} C_B$$

$$k_{gi} = k_{g0i} e^{-E_a/RT}$$

式中：k_{gi} 为气体反应速率常数；C_B 为气相反应物B的浓度。E_a 为反应活化能，kJ/mol；R 为气体常数，其数值为8.314 J / (mol · K)；T 为反应温度。

表 11–1　　各气化反应动力学参数

类型	反应式	频率因子 k_{gi} / s^{-1}	活化能 E_a / (kJ / mol)
非均相反应应	$C+H_2O(g) \longrightarrow CO+H_2$	0.0833	1.214×10^5
	$C+CO_2 \longrightarrow 2CO$	5.55×10^3	3.061×10^5
	$C+2H_2 \longrightarrow CH_4$	0.208	2.33×10^5
	$C+O_2 \longrightarrow 2CO_2$	2.25×10^4	1.113×10^5

- 气相之间的均相反应速率远高于碳与气相之间的非均相反应
- 动力学反应区：当气化反应温度不太高（<600℃）、碳与气相反应物之间的化学反应速度不快时，气体总反应速度完全取决于化学反应速度且较缓慢
- 扩散反应区：随着温度的升高（>800℃），非均相反应的化学反应速度急剧加快，气化反应总速度将取决于碳粒表面上的扩散速度
- 当反应温度超过1200℃时，气相反应物的消耗主要取决于气流特性、气流速度和碳粒形状等。
- 在实际气化过程中，并没有明显的动力学反应区和扩散反应区，而是在介于这两个区域之间的中间过渡区或毗邻于某个边界区进行

气化反应历程

- 一颗固态生物质燃料颗粒经历的气化反应可以分为加热干燥、热解、气固反应和气相反应四个阶段。

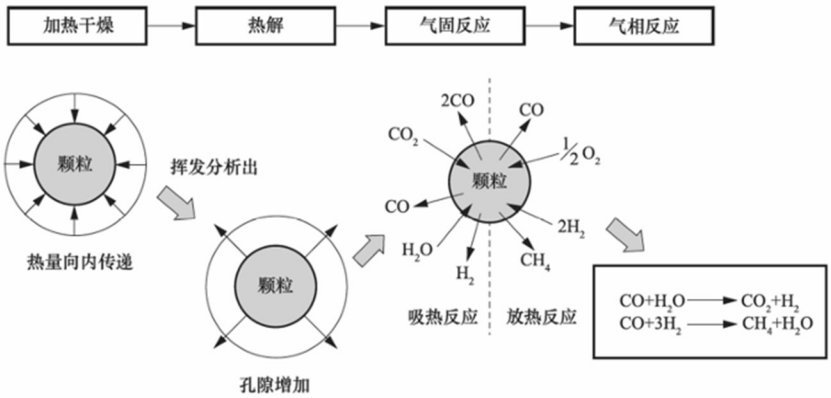


图 11-1　生物质气化过程原理示意

典型生物质气化原理

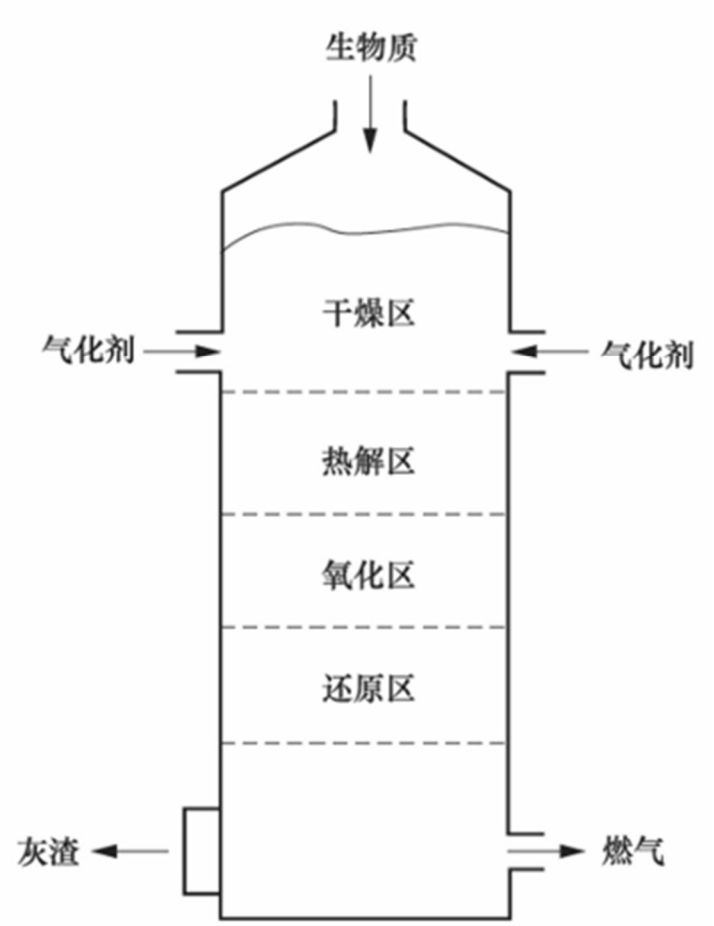


图 11–2　下吸式固定床气化区域分布图

习题 11.1：什么是生物质气化，典型的生物质气化过程分那几个阶段？分阶段简述生物质气化的基本原理

回答：

生物质气化(Biomass gasification)是在高温条件下使生物质原料与气化剂发生部分氧化反应，通过热化学反应将生物质燃料转化为可燃气的过程。

典型的生物质气化分为原料干燥、热解阶段、氧化反应阶段、还原反应阶段。具体而言，生物质原料经过干燥、热解析出挥发分、与气化剂进行氧化反应和还原反应，提供气化所需热量并完成从固体燃料到气体燃料的转变。

1. 原料干燥阶段，生物质内水分脱出，含水量降至 5%以下（吸热）
2. 热解阶段，有机物大分子热解反应析出挥发分，留下碳（吸热）
3. 氧化反应（放热反应），生物质部分燃烧放热供能，生成的热气体进入还原区进一步反应
4. 还原反应，热解得到的碳与气流中的 CO、CO2、H2 发生还原反应生成可燃性

气体，完成固到气的转变，过程吸热

通常把氧化和还原反应统称为气化反应，干燥和热解过程称为燃料预处理过程。固定床中气化，炉中分界明显。

生物质气化反应影响因素

习题 11.2：生物质气化反应的影响因素有哪些，如何影响？

回答：

生物质气化特性是挥发分高、固定碳低、炭反应性高、灰分少、含硫量低

挥发分影响：挥发分越高，燃气热值越高，挥发分中除气体产物外，还包括焦油和合成水分，影响燃气热值

原料反应性和结渣性：反应性好的原料可在低温下操作，气化不易结渣、还有利于甲烷生成；矿物质起到催化作用

原料粒度与粒径分布：小颗粒原料反应剧烈但使气化炉压降上升。颗粒粒度均匀性影响气流分布，一般最大粒度和最小粒度之比不超过 8（固定床气化）

气化条件：包括反应温度、反应压力、物料特性、气化设备结构

- 补充了解（气化当量比）

- 当量比ER是指气化实际供给空气量与生物质完全燃烧理论所需空气量之比

$$ER=\frac{AR}{SR}$$

  - AR为气化时实际供给的空气量与生物质量之比(kg/kg)，简称实际空燃比， 其值取决于运行参数
  - SR为所供生物质完全燃烧最低所需要的空气量与生物质量之比(kg/kg)，简称化学当量比，其值取决于生物质的燃料特性
  - SR=(1.866C+5.55H+0.7S+0.70)/0.21
- 最佳ER控制在0.2~0.4

气化主要工艺参数

- 包括气化强度、气体产率、气体发热量、气化效率、气化热效率、碳转化率等

1. 气体强度

- **气化强度P 是指单位时间内，单位横截面积的气化反应器处理生物质原料的能力**

$$P=\frac{W_b}{A}\left[\mathrm{kg}/(\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{h})\right]$$

式中：W_b为生物质进料速率，kg/h；A 为气化炉横截面积，m^2。

2. 气体产率

- **气体产率**
  - **气体产率G_P是指单位质量生物质气化后所获得的气体燃料在标准状态下的体积**

$$G_P=\frac{V_g}{M_b}\quad(\mathrm{m}^3/\mathrm{kg})$$

式中，V_g为气化气体在标准状态下的体积(m^3)；M_b为气化生物质的质量(kg)。

3. 气体发热量

$$Q_g=126CO+108H_2+359CH_4+665C_mH_n\ (\mathrm{kJ/m^3}，标准状态下)$$

式中：CO、H_2、CH_4和C_mH_n分别代表CO、H_2、CH_4和C_mH_n在燃气所占的体积百分比，%。

4. 气化效率与气化热效率

- **单位质量的生物质气化后，气化气体所包含的化学能与气化 原料所包含的化学能之比**

$$\eta=\frac{Q_g\cdot G_p}{Q_b}\times100\%$$

式中：Q_b是指生物质原料的发热量，kJ/kg，；Q_g是指燃气的发热量，kJ/m^3（标准状态下）；G_P是指燃气的产率，m^3/kg（标准状态下）

- **气化热效率反映能量的利用程度，也称热煤气效率**

$$\eta_{th}=\frac{Q_g+KQ_R}{Q_{coal}+Q_{air}+Q_{steam}}\times100\%$$

式中：η_{th}为气化热效率，%；Q_{air}为气化单位原料空气带入的热量，kJ/kg；Q_{steam}为气化单位原料水蒸气所带入的热量，kJ/kg；Q_R为气化单位原料可回收的热量，kJ/kg；K 为热量有效回收系数。

5. 碳转化率

- 碳转化率
  - 单位质量的生物质气化后，气化气体所含的碳与原料中所含的碳之比

$$\eta_C=\frac{C_{CO}+C_{CO_2}+C_{CH_4}+2.5C_{C_nH_m}}{12/W_{CH_xO_y}}\cdot G_p$$

式中，C_{CO}、C_{CO_2}、C_{CH_4}、$C_{C_nH_m}$ 分别代表相应的气体在气化气体中所占的体积百分比；$W_{CH_xO_y}$ 是指生物质特征分子式的分子量。

- 气体组分

- 气体组分
  - 可燃（CO、H_2、CH_4和C_nH_m）和不可燃（CO_2、N_2和O_2）、杂质(H_2S，NH_3)
  - CO毒性、O2安全
- 焦油含量

习题 11.6：计算，作业题里有

假设在某工况下进行氧气气化实验，使用的原料为麦秆，给料量360g，其收到基元素分析数据如下：C：45.17%，H：5.75%，O：25.66%，N：0.86%，S：0.14%。获得的合成气冷却到标准状况体积为3.65L，组分体积分数分别为：H_2： 34.12%，CO： 30.93%，CO_2： 29.62%，CH_4： 5.30%。请问该过程碳转化率是多少？查阅各气体组分的低位热值，估算合成气的低位热值。

解：

原料中碳含量：

$m_{C1} = 360g \times 45.17\% = 162.612g$

合成气中的碳含量

$m_{C2} = \frac{3.65L}{22.4L/mol}[12\times30.93\% + 12\times29.62\% + 12\times5.3\% + 12\times25\times0.0$

$= 1.2891g$

$\Rightarrow \eta = \frac{m_{C2}}{m_{C1}}\times100\% = 0.793\%$

合成气的低位发热量：

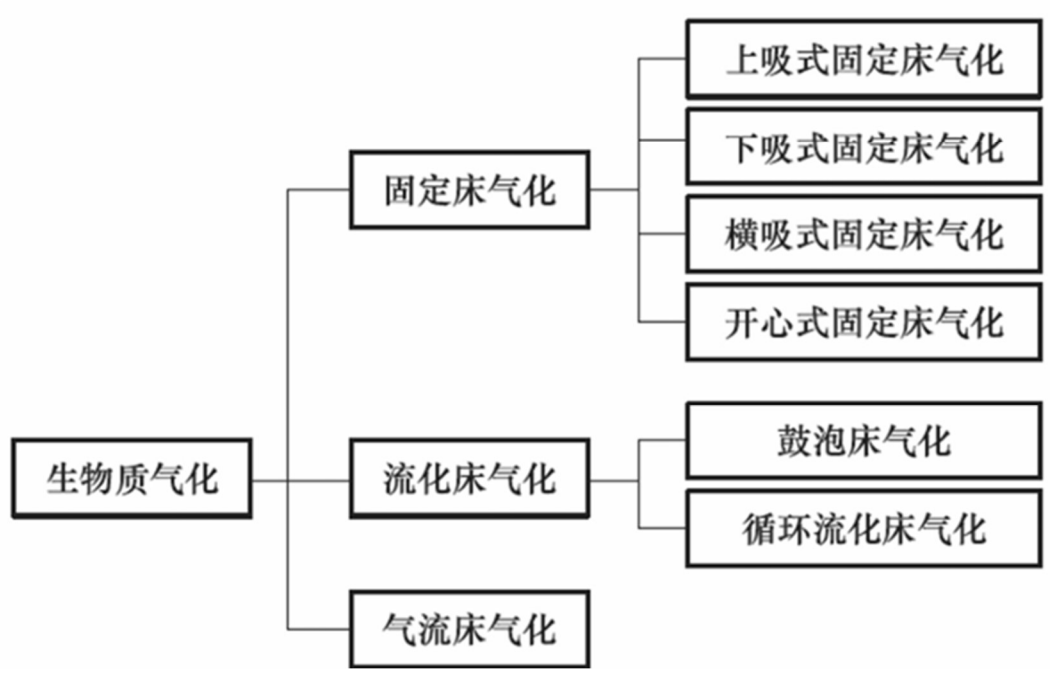
$Q_g = 126\times30.93\% + 108\times34.12\% + 359\times5.3\% + 665\times0.03\%$

$= 95.05\ kJ/m^3$

生物质气化技术工艺

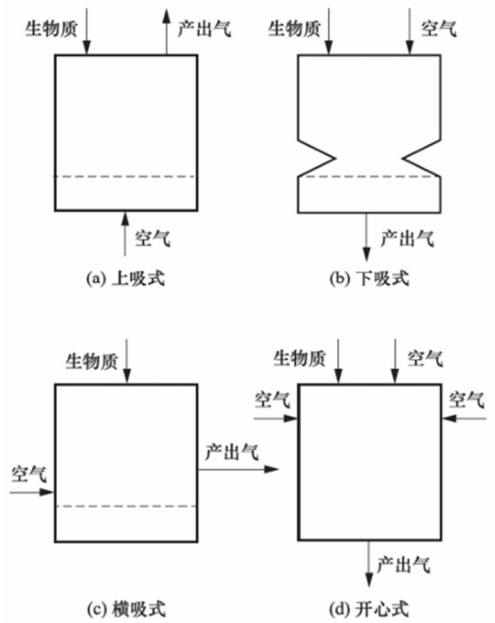
- 按气化炉分类

➢ 按流动形式

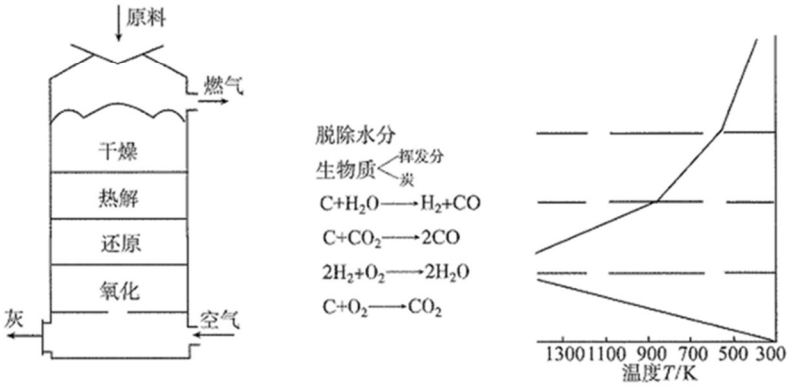


- 具体介绍（考了我吃好吧）

➢ 固定床气化炉是指气流在通过物料层时，物料相对于气流处于静止状态



- 生物质原料移动方向与气体流动方向相反
- 热量利用较充分，气化效率较高，燃气热值较高
- 原料中的水分由燃气带出气化炉，不参于反应，减少了H2的产出
- 焦油含量较高



- 焦油含量较低，因为挥发分中的焦油在氧化层和还原层得到了一定程度的氧化和裂解
- 微负压运行
- 出炉煤气温度高，热利用效率较低
- 热解层和氧化层易发生局部穿透（秸秆和草类等物料）

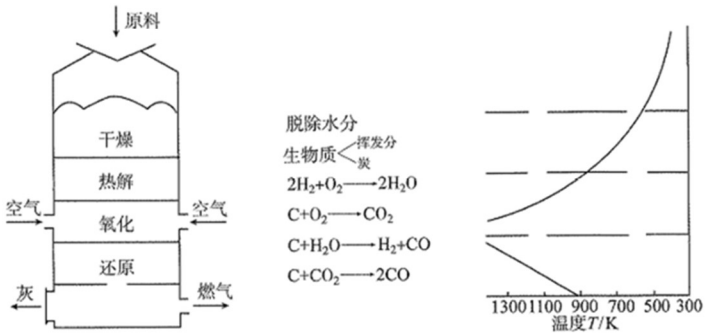


图 5-19　下吸式固定床气化炉

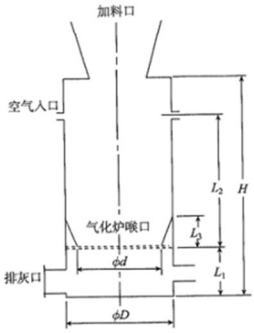


图 5-21　秸秆气化用下吸式固定床气化炉

- 适合于木灰和含灰量较低物料

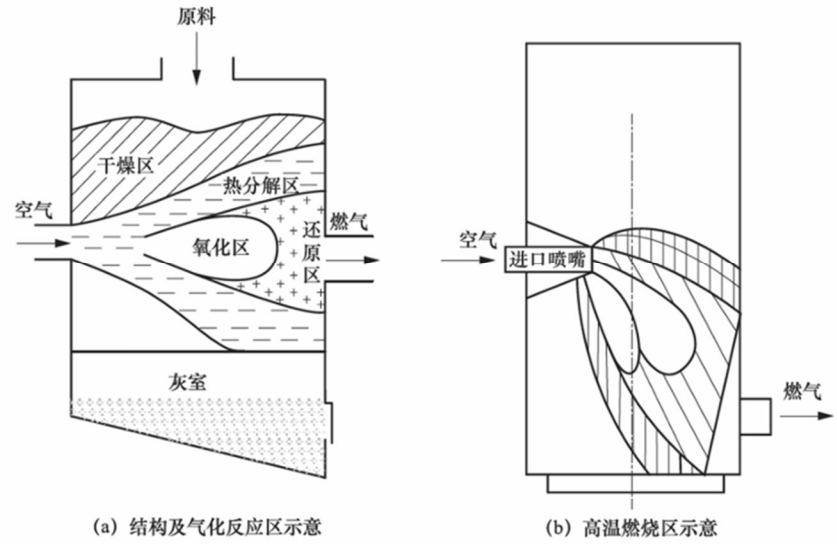


图 11-9 横吸式固定床气化炉

- 没有缩口，炉栅中间隆起
- 以转动炉栅代替高温喉管区

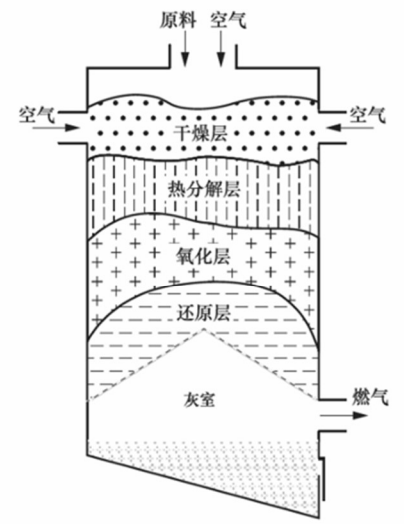


图 11-10 开心式固定床气化炉结构及气化反应区示意

- 固定床气化特点

1. 制造简单、成本低、操作简便
2. 气化过程难于控制，物料易搭桥从此形成空腔
3. 气化强化与气化最大能力较低

- 流化床气化

- 流化床气化炉具有传热传质效率高的优点
- 气化强度约为固定床气化炉的2~3倍，反应温度一般在750-900°C，其气化反应和焦油裂解均在床内进行，原料适应性广，可大规模应用

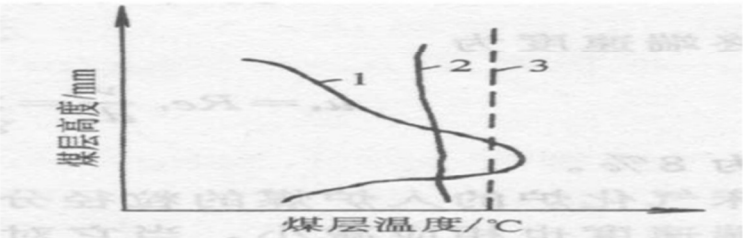


图 5-8 固定床和流化床中温度分布

1—固定床 2—流化床

3—成渣的温度界线

- 与固定床气化相比，优点：
  - ①由于生物质物料粒度较细和剧烈的气固混合流动，床层内传热传质效果较好，因而气化效率和气化强度都比较高；
  - ②由于流态化的操作范围较宽，故流化床气化能力可在较大范围内进行调节，而气化效果和气化效率不会明显降低；
  - ③由于床层温度不是很高且比较均匀，因而灰分熔融结渣的可能性大大减弱。飞灰和炭颗粒夹带严重

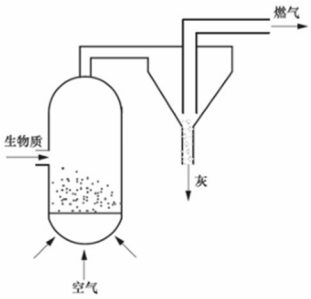
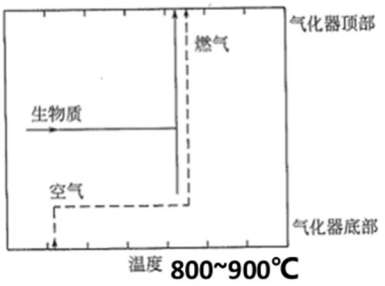


图 11-11 鼓泡床气化炉



- 与固定床气化相比，缺点主要有：
  - ①由于气体出口温度较高，故产出气体的显热损失较大；
  - ②由于流化速度较高、物料颗粒又细，故产出气体中的固体带出物较多；
  - ③流化床要求床内物料、压降和温度等分布均匀，故而启动和控制较为复杂；
  - ④对于鼓泡床气化，最好在床层内添加一些热容量比较大的惰性热载体，否则气化效率和气化强度

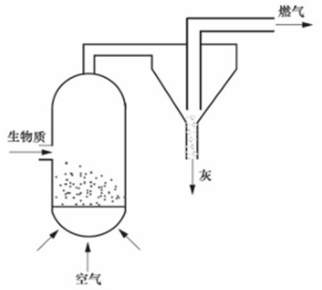
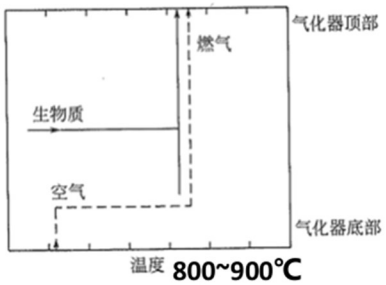
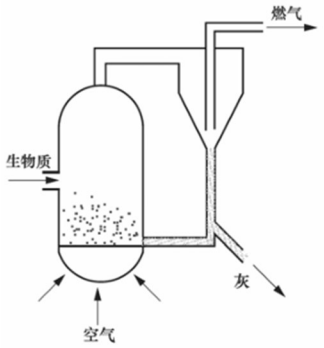


图 11-11 鼓泡床气化炉



- 与单流化床气化相比，优点主要有：
  - ①由于操作气速可以明显提高而不必担心碳的转化率，故气化效率尤其是气化强度可以得到进一步提高；
  - ②可以适用更小的物料粒径，在大部分情况下可以不加流化热载体，运行较为简单。
- 其缺点主要是回流系统控制较难，料脚容易发生下料困难，且在炭回流较少的情况下容易变成低速携带床。



- 生物质原料破碎成粉体状颗粒且不使用惰性床料
- 由气化剂直接将粉体生物质原料载入后进行燃烧和气化
- 运行温度高达1100~1300°C，气化速度非常快，气体在炉内的滞留时间只需1~2s
- 出口煤气中的焦油及可冷凝物含量很低，碳转化率接近100%

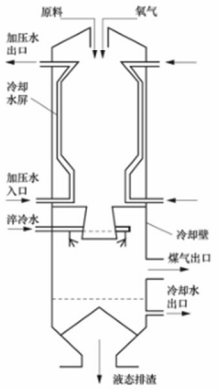


图 11-14 气流床气化炉结构示意

几类比较

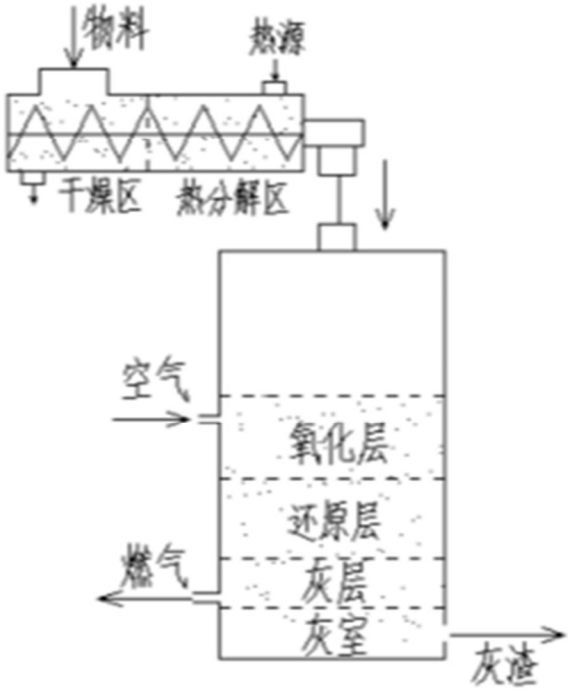
指标	固定床（移动床）		流化床		气流床
	上吸式	下吸式	鼓泡床	循环流化床	
原料类型	固体	固体	固体	固体	气、液和固体
固体颗粒粒度 / mm	5~100	5~100	0.5~5	0.5~5	＜0.1
气化温度 / ℃	500~800	500~800	750~1000	750~1000	1300~1500
气体出口温度 / ℃	400~500	400~500	700~900	700~900	900~1400
原料停留时间	15~30min	15~30min	5~50s	5~50s	1~10s
焦油含量	12000mg/m^3	90~150g/m^3	2000mg/m^3	2000g/m^3	＜50mg/m^3
气化效率	60%~70%	70%~80%	75%	75%~80%	80%

续表

指标	固定床（移动床）		流化床		气流床
	上吸式	下吸式	鼓泡床	循环流化床	
碳转化率	较高	较高	80%~90%	＞90%	90%~100%
H_2/CO	0.88	0.66	1~1.5	1.52	2（O_2、水蒸气）
灰渣排放	固态排渣	固态排渣	灰渣含碳较高	灰渣含碳较高	液态熔渣
原料适应性	原料不需预处理，可适用于含水量高生物质	大块原料不经预处理可直接使用	适用各种生物质，但原料需预处理	适用各种生物质，但原料需研磨成细颗粒	适用各种生物质，但原料需各种预处理
设备实用性（单炉生产能力，结构复杂程度）	生产强度小，结构简单，加工制造容易	生产强度小，结构简单，容易实现连续加料	生产强度是固定床4倍，但受气流速度限制	生产强度是固定床8~10倍，流化床的2倍	单位容积的生产能力最大
与费托合成系统匹配性	燃气需催化重整，后续要加压设备，适合小规模生产	燃气需催化重整，后续要加压设备，适合小规模生产	燃气需催化重整，后续要加压设备，适合较大规模生产	燃气需催化重整，气化炉可加压，适合大规模生产	不需催化，气化炉本身加压，适合大规模生产合成气

- 其他炉形

➢ 将热解和气化过程分开



➢ 将燃烧和气化过程分开

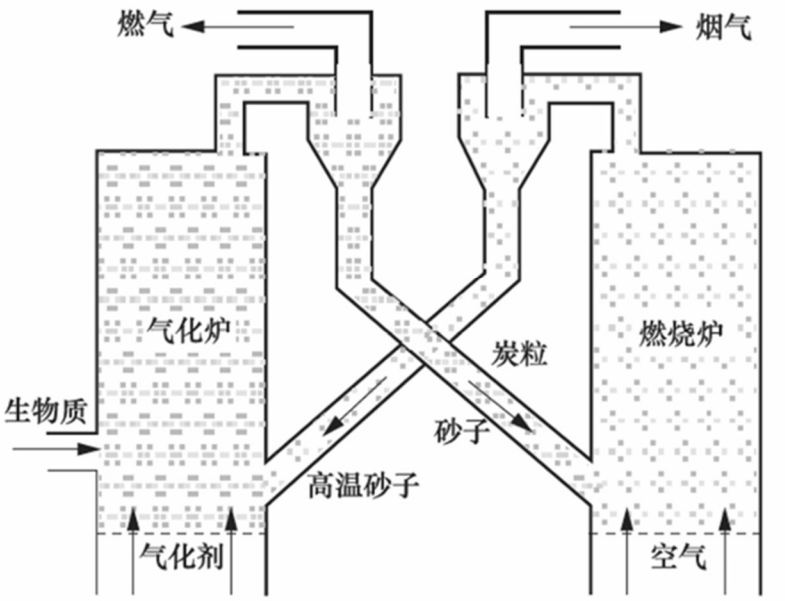
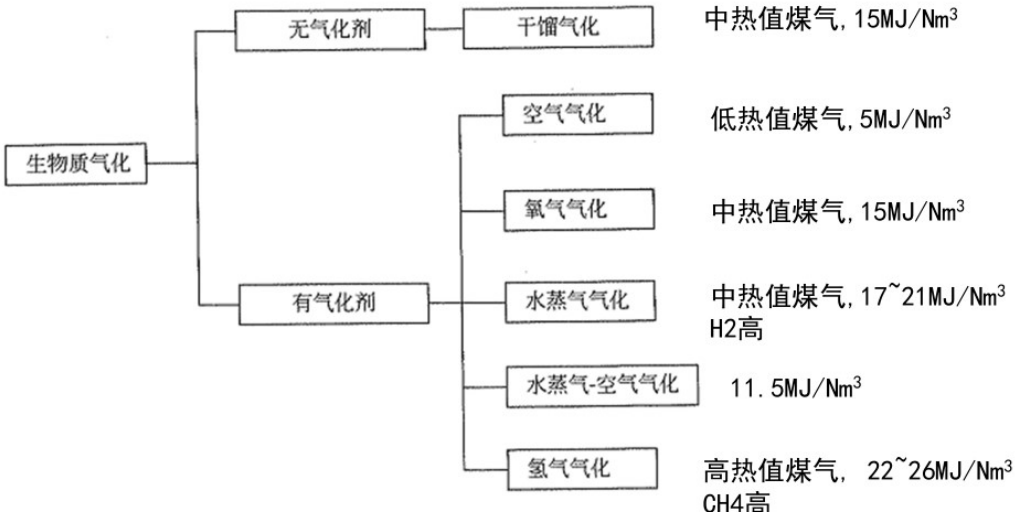


图 11–13　双流化床气化炉工作原理图

- 气化介质

➢ 按气化剂分



习题 12.3：生物质气化可以使用的气化介质有哪些？简述各类气化介质对得到的燃气组分影响？

回答：见上

生物质燃气净化

习题 12.4：为什么需要对生物质气化得到的燃气进行净化？主要净化手段有哪些？各对应哪些杂质？

回答：

气化炉出口燃气含杂质，为粗燃气，包括固体杂质（含碳灰粒）、液体杂质（常温下凝结的焦油、水分）和少量微量元素

主要有物理净化方法，包括旋风分离法、湿式净化、干式过滤，除焦油和灰尘；热化学转化法，包括热裂解法、催化热裂解法，除焦油

生物质气化技术的应用

- 包括气化供热、气化集中供气、气化发电、气化合成液体燃料（间接液化）、制氢

习题 11.5：生物质气化技术有哪些应用？根据所学，任选一个简要谈谈你对生物质气化技术应用前景的看法。

回答：

包括气化供热、气化集中供气、气化发电、气化合成液体燃料（间接液化）、气化制氢。

以下为为对生物质气化技术各应用的详细介绍（AI）：

1. 气化供热

- **原理与过程**：生物质在气化炉中经过热化学反应转化为可燃气体，这些可燃气体可以直接在燃烧器中燃烧，产生的热量用于工业生产过程中的加热，如烘干、蒸煮等环节，或者用于建筑物的供暖。
- **优势**：与传统的煤炭供热相比，生物质气化供热更加清洁。生物质作为可再生能源，在燃烧过程中二氧化碳的排放可以看作是碳循环的一部分，其净碳排放相对较低。并且生物质资源来源广泛，如农作物秸秆、林业废弃物等，能够就地取材，减少运输成本。
- **应用场景**：在一些木材加工厂、农产品加工企业等有大量生物质废弃物产生的地方，采用生物质气化供热可以有效利用这些废弃物，实现资源的循环利用。同时，在农村地区，生物质气化供热系统可以为居民住宅提供供暖服务，取代传统的散煤取暖，减少空气污染。

2. 气化集中供气

- **原理与过程**：生物质在气化炉中生成的可燃气体，经过净化、冷却等一系列处

理后，通过管道输送到用户端，用于炊事、热水供应等。

- **优势**：可以将农村地区分散的生物质资源集中利用，为居民提供清洁的燃气。和传统的液化气相比，生物质气的成本可能更低，并且可以减少对化石能源的依赖。
- **应用场景**：在农村的集中居住区域或者小型城镇，建立生物质气化集中供气站，可以有效解决居民用气问题。同时，这种供气方式可以和农村的生态环境建设相结合，促进农村的可持续发展。

3. 气化发电

- **原理与过程**：生物质气化产生的可燃气体在燃气轮机或者内燃机中燃烧，驱动发电机发电。
- **优势**：生物质发电是一种可再生能源发电方式，能够增加电力供应的多样性。和其他可再生能源发电（如太阳能、风能）相比，生物质发电相对更加稳定，不受天气等自然因素的直接影响。并且生物质发电可以和其他发电方式相结合，形成互补的能源供应系统。
- **应用场景**：在一些生物质资源丰富的地区，如大型农场、林场周边，可以建立生物质气化发电厂，将生物质资源转化为电能，输送到电网中，满足当地的用电需求。

4. 气化合成液体燃料（间接液化）

- **原理与过程**：生物质气化后的合成气（主要成分是一氧化碳和氢气），经过一系列复杂的化学合成反应，如费托合成，可以转化为液体燃料，如生物柴油、生物汽油等。
- **优势**：所生产的液体燃料具有能量密度高、便于储存和运输的特点。可以作为传统化石燃料的替代品，用于交通运输等领域，减少对石油的依赖。
- **应用场景**：在石油资源短缺或者环保要求较高的地区，生物质气化合成液体燃料技术可以发挥重要作用。这些生物液体燃料可以直接应用于汽车、船舶等交通工具，降低交通运输行业的碳排放。

5. 气化制氢

- **原理与过程**：生物质气化产生的合成气经过分离、提纯等过程，可以制取氢气。氢气是一种清洁的能源载体，在燃料电池等领域有广泛的应用。
- **优势**：相比于传统的化石能源制氢（如煤气化制氢、天然气重整制氢），生物质气化制氢具有可再生、低碳排放的优势。

- **应用场景**：在氢燃料电池汽车逐步推广的背景下，生物质气化制氢可以为加氢站提供氢气来源，促进氢能产业的发展。同时，在一些对氢气纯度要求较高的工业生产过程中，如电子工业，生物质气化制氢也有潜在的应用前景。

以下是对生物质气化发电应用前景的看法：

生物质气化发电具有广阔的应用前景。随着全球对可再生能源的需求不断增加和对环境保护的日益重视，生物质气化发电作为一种清洁能源发电技术受到越来越多的关注。

从能源供应的稳定性角度来看，生物质气化发电不像太阳能、风能等发电方式会受到自然环境因素的强烈限制。只要有稳定的生物质原料供应，就可以持续稳定地发电。例如，在一些农业和林业发达的地区，可以充分利用农作物秸秆、林业剩余物等作为原料，保障发电站的原料供给。

在技术进步方面，近年来生物质气化发电技术不断发展。新型气化炉的研发提高了气化效率，降低了焦油等杂质的生成，同时，发电设备的性能也在不断优化，使得生物质气化发电的效率逐步提高。这不仅提高了能源转换效率，还降低了发电成本，增强了其在能源市场中的竞争力。

从政策环境来看，许多国家和地区都出台了支持可再生能源发电的政策，如补贴、优惠电价等。这些政策措施为生物质气化发电的发展提供了有力的支持，使得生物质气化发电项目在经济上更具可行性。

然而，生物质气化发电也面临一些挑战。生物质原料的收集和储存需要一定的成本和空间，并且原料的供应受季节等因素影响。同时，生物质气化发电的整体规模相对较小，在电网接入等方面可能会遇到一些技术和管理上的问题。但随着技术的进一步发展和相关配套设施的完善，生物质气化发电有望在未来的能源领域发挥更重要的作用。

第十二章+zjs 补充

- 共有五大生理类群的细菌参与沼气发酵过程
- ①发酵性细菌
  - 被微生物分泌的胞外酶（如纤维素酶和脂肪酶等）酶解成可溶于水的小分子化合物
  - 即纤维素、淀粉等碳水化合物水解成糖类，糖类再分解成丙酮酸；
  - 蛋白质水解成氨基酸，再经脱氨基作用形成有机酸和氨；
  - 脂类水解后形成甘油和脂肪酸
- ②产氢产乙酸菌
- ③耗氢产乙酸菌
- ④食氢产甲烷菌
- ⑤食乙酸产甲烷菌
  - 生产非常缓慢、严格厌氧、在中性偏碱或适宜温度的环境条件

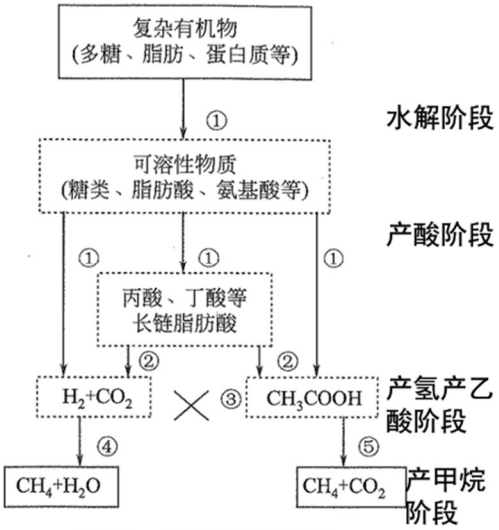


图 3-1 沼气发酵过程中五群细菌的作用

沼气发酵的生物学基础

习题 12.1：何为沼气发酵，简要说明沼气发酵的生物学基础

回答：

生物燃气，又称沼气，是指生物质在厌氧条件和一定的湿度、温度、酸碱度的条件下，经过厌氧性微生物的分解分解代谢形成可燃性混合气体，主要成分为甲烷和二氧化碳。

生物质沼气发酵分为四个阶段，包括水解、酸化、乙酸化和甲烷化四个阶段。

水解阶段：也叫液化阶段，有机大分子在细菌保外被胞外酶分解为可溶于水的小分子化合物（发酵型细菌直接无法利用复杂有机物），参与菌种为水解菌等发酵菌种

酸化阶段：有机化合物在产酸菌的作用下进一步分解，形成乙酸、丙酸、丁酸等短链脂肪酸，伴随二氧化碳和水的生成（受中间产物氢的影响）

乙酸化阶段：挥发性有机酸、乳酸和醇类等酸化产物被乙酸菌转化为沼气前体物质，如乙酸、氢气、二氧化碳（产乙酸菌必须和产甲烷菌处在同一封闭群落，不然会导致中间产物堆积）

甲烷化阶段：乙酸、氢气、二氧化碳被严格厌氧的产甲烷菌转为甲烷。食氢产甲烷菌用二氧化碳和氢气；食乙酸产甲烷菌利用乙酸产甲烷

发酵微生物菌落的相互作用

- 全部微生物分为不产甲烷菌和产甲烷菌两大类。

补充：菌群间作用？

回答：

1. 产酸发酵菌向胞外释放水解酶，将大分子转化为小分子水溶物再将其进一步转化为有机酸、二氧化碳、氢气等，包括转性厌氧菌和兼性厌氧菌
2. 产氢产乙酸菌为严格厌氧菌，将发酵产酸菌产生的小分子酸进一步转为乙酸、二氧化碳、氢气，为产甲烷菌群提供底物（生态位上位于发酵产酸菌和产甲烷菌之间，承上启下）
3. 同型产乙酸菌，又叫耗氢产乙酸菌，属于混合型营养菌，可代谢二氧化碳和氢气产乙酸，也可代谢糖类（不产氢），主要作用是维持低的氢分压，促进反应过程进行
4. 产甲烷菌为严格厌氧菌，包括食氢产甲烷菌和食乙酸产甲烷菌，最终产物为甲烷和二氧化碳

作用总结：相互依赖、相互制约使发酵处于平衡状态

1. 不产甲烷菌为产甲烷菌提供生长繁殖的底物，为产甲烷菌提供生长代谢所需的碳源、电子供体、氮源
2. 不产甲烷菌为产甲烷菌创造适宜的氧化还原反应，通过需需氧和兼性厌氧微生物的活动消耗空气中的氧
3. 不产甲烷菌为产甲烷菌创造了合适的生长环境，解除有毒物质对其毒害
4. 产甲烷菌为不产甲烷菌的生化反应接触反馈抑制，避免中间产物的累积影响
5. 不产甲烷菌和产甲烷菌共同维持环境中适宜的 pH。包括不产甲烷菌的氨化细菌与产甲烷菌的消耗酸与二氧化碳
6.

沼气发酵潜力（计算）

习题 12.3：做过计算，较简单

题目：

牧草青贮参数如下表所示，请计算每千克该牧草的沼气产量和甲烷含量。

牧草青贮参数

干物质DM（%）	35
粗灰分（CA）（g/kg DM）	102
粗蛋白（CP）（g/kg DM）	112
CP降解系数DC_{CP}（%）	62
粗脂肪（CL）（g/kg DM）	37
CL降解系数LDC_{CL}（%）	69
粗纤维（CF）（g/kg DM）	296
CF降解系数DC_{CF}（%）	75
不含氮提取物（NFE）（g/kg DM）	453
NFE降解系数DC_{NFE}（%）	73

沼气含量：

$$L_{zq} = [CP * DC_{CP} * 0.7 + CL * DC_{CL} * 1.25 + CF * DC_{CF} * 0.79 + NFE * DC_{NFE} * 0.79] * 0.35$$

即：

$$L_{zq} = [48.608 + 30.9125 + 175.38 + 261.2451] * 0.35 = 180.651L$$

其中 CH_4 的含量：

$$L_{CH_4} = [8.608 * 0.71 + 30.9125 * 0.68 + (175.38 + 261.2451) * 0.5] * 0.35 = 95.846L$$

沼气发酵工艺

习题 12.2：简述沼气发酵应具备的条件与物质。

回答：

1. 严格的厌氧环境
2. 营养物质，包括常量元素（N、P）和微量元素
3. 发酵原料，C 是物质基础，N 合成核酸蛋白质。适合的 C/N 比，约为 10~30 可正常发酵。原料分为水分和总固体，总固体又分灰分和挥发分
4. 接种物（富含沼气微生物的物质）和厌氧活性污泥
5. 发酵温度，对酶活性、有机物反应、污泥性质、工艺能耗等
6. pH 值，6.6~7.8 间适宜于产甲烷
7. 沼气的有机负荷，废水处理中每单位体积废水或发酵罐单位容积每天去除的有

机物数量

8. 毒性化合物，低浓度促进，高浓度抑制
9. 搅拌，有效接触，充分反应，避免渣沉积

沼气发酵工艺及厌氧消化反应器

- 发酵工艺包括：原料收集预处理、接种物选择富集、沼气发酵装置启动、日常操作管理

习题 12.4：简述厌氧反应器的分类依据，并说明各类反应器优缺点。

回答：

工艺上

1. 以发酵温度分高温发酵、中温发酵、常温发酵
2. 以投料方式分连续发酵、半连续发酵、批量发酵
3. 按发酵阶段分单相发酵、两相发酵
4. 按发酵浓度分液体发酵、干发酵

根据水力滞留期（MRT）、固体滞留期(SRT)、微生物滞留期（HRT）不同分

1. 常规型
2. 污泥滞留型
3. 附着膜型

表 12–5　　厌氧消化器分类

类型	滞留期特征	消化器举例
常规型	MRT = SRT = HRT	常规消化器 全混合式消化器 塞流式消化器
污泥滞留型	MRT 和 SRT > HRT	固体回流式反应器 升流式厌氧污泥床 升流式固体反应器 内循环式厌氧反应器
附着膜型	MRT > SRT 和 HRT	厌氧滤器 流化床或膨胀床反应器

- 常规型消化器
  - 常规消化器
  - 全混合式消化器（continuous stirred tank reactor，CSTR）
    - 中温发酵时负荷为 3~4 kg COD/(m^3·d)，高温发酵为 5~6 kg COD/(m^3·d)
  - 塞流式消化器(Plug Flow Reactor，PFR)

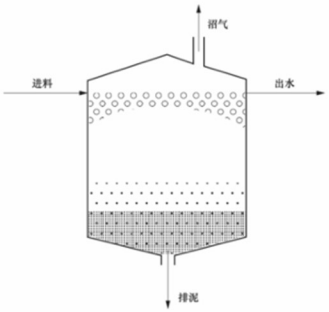


图 12-4 常规消化器示意

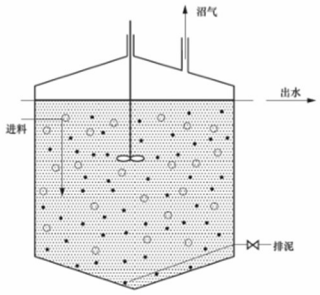


图 12-5 全混合式消化器示意

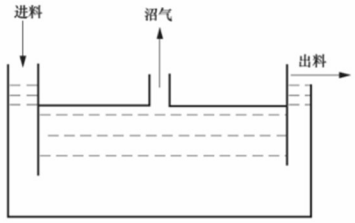


图 12-6 塞流式消化器示意

- 污泥滞留型消化器
  - 固体回流式（continuous stirred tank reactor，简称CSTR）
  - 升流式固体反应器（upflow solids reactor，USR）
    - 其 VS 负荷为 1.6~9.6kg /(m^3·d)，甲烷产率为 0.6~3.2 m^3/(m^3·d)

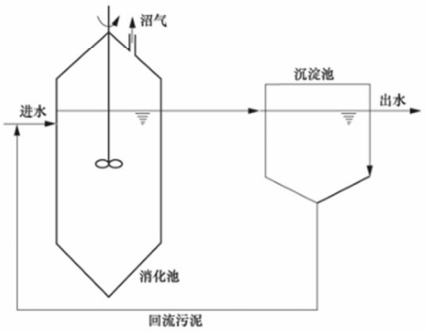


图 12-7 固体回流式反应器 CSTR 示意

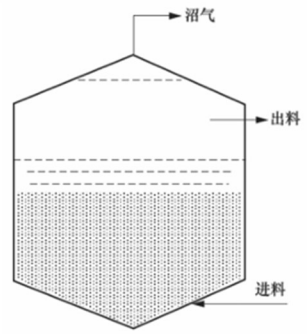


图 12-9 升流式固体反应器示意

- 污泥滞留型消化器
  - 升流式厌氧污泥床（Upflow Anaerobic sludge bed， UASB）
    - 一般进水SS不超过3500 mg/L
  - 内循环厌氧反应器（ Internal Circulation，IC）

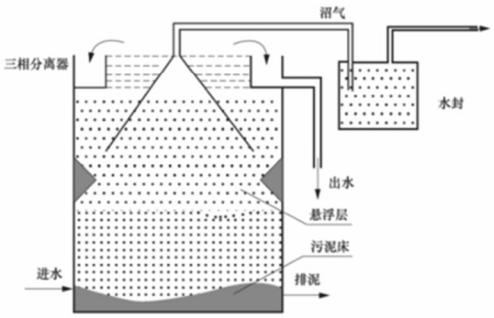


图 12-8 UASB 消化器结构示意

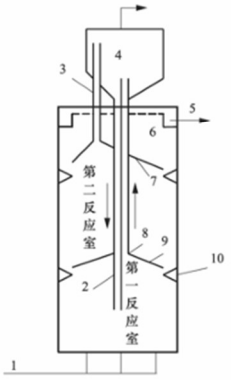


图 12-10 IC 反应器结构示意
1—进水管；2—回流管；3—集气管；4—气液分离器；5—出水管；6—沉淀区；7—第二反应集气罩；8—提升管；9—第一反应集气罩；10—气封

- 附着膜型消化器
  - 厌氧滤器（anaerobic filter，AF）
  - 流化床反应器（fluidized bed reactor，FBR） 和膨化床反应器（expanded bed reactor，EBR）

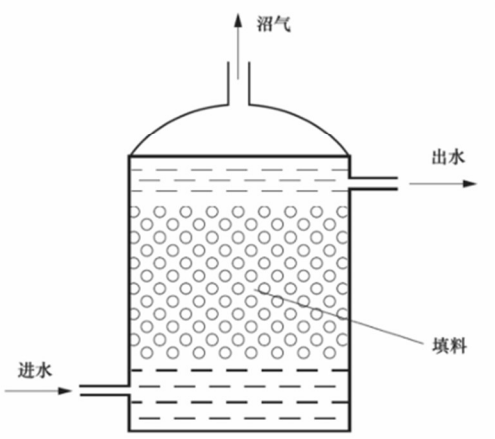


图 12-11 厌氧滤器示意

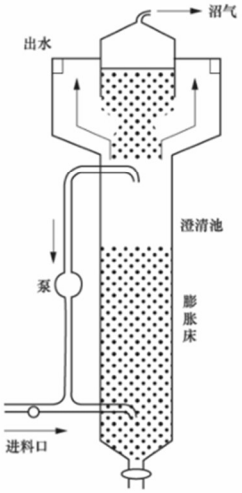


图 12-12 流化床和膨胀床反应器结构示意

- 选择依据:

- 对于高浓度发酵原料，一般选择完全混合式反应器（CSTR）、厌氧接触反应器（ACR）、塞流式厌氧反应器（PFR）、升流式厌氧固体反应器（USR）工艺

- 适用于较低浓度发酵的厌氧装置，比如升流式厌氧污泥床反应器（UASB）、内循环反应器（IC）等

- 干发酵工艺及反应器
  - 干法厌氧发酵(Dry anaerobic digestion)又称固态发酵(solid-state fermentation)，以固体有机废弃物为原料，反应体系中的 TS 含量一般为 20% ~ 40%。相较于湿法发酵具有原料利用范围广、有机负荷高、污水处理量少、能耗低、工程占地少、投资费用低等优势。

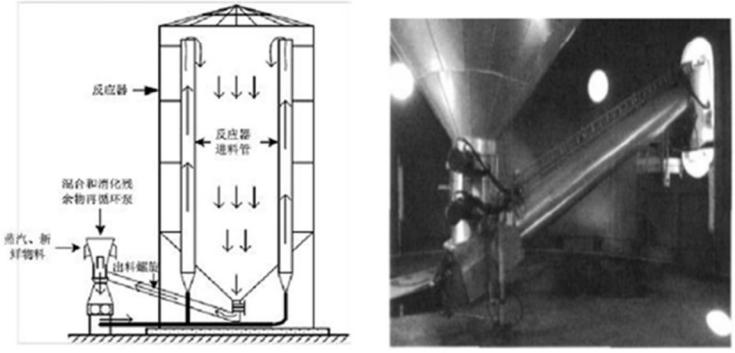


图 4-18 Dranco 工艺示意图及实物图

沼气提纯

- 脱水（冷凝、吸附、吸收）、脱硫（干法、湿法、生物）、脱碳（物化吸收、分子筛、膜分离）

沼气应用

- 热电联产、车用生物质燃气、管道集中供气

习题 12.5: 简述我国沼气利用技术存在的不足与我国沼气发展方向。

回答:

AI 生成的

一、我国沼气利用技术存在的不足

（一）产气效率方面

- **原料转化率较低**
  - 我国目前沼气发酵原料以畜禽粪便和农作物秸秆为主。但在实际发酵过程中，由于原料预处理技术不够完善，例如秸秆木质纤维素结构复杂，难以被微生物高效分解利用，导致原料的产气潜力没有得到充分挖掘。许多沼气池的原料产气率仅能达到理论值的 40% - 60%左右。
- **发酵条件控制不精准**
  - 沼气发酵是一个复杂的微生物学过程，对温度、pH 值、搅拌等条件要求严格。然而，很多小型沼气池缺乏有效的温度调节装置。在我国北方地区，冬季气温较低，沼气池内温度随之下降，微生物活性受到抑制，产气率大幅降低甚至停止产气。另外，一些沼气池没有配备合适的搅拌设备，使得发酵原料和微生物不能充分接触，也会影响产气效率。

（二）设备与技术方面

- **沼气池建造技术有待提升**
  - 部分农村沼气池由于建造时施工不规范，存在密封性能差的问题。这不仅会导致沼气泄漏，造成能源浪费，还存在安全隐患。而且沼气池的设计在某些情况下没有充分考虑当地的地质、气候等条件，例如在地下水位较高的地区，沼气池可能因地下水渗透而损坏。
- **沼气净化与储存技术不完善**
  - 沼气中含有硫化氢等杂质，其会腐蚀设备并且燃烧后会产生有害气体。我国在沼气净化技术方面，如脱硫技术，虽然有多种方法，但一些小型沼气工程的脱硫效果不理想。在沼气储存方面，传统的湿式储气柜存在占地面积大、维护成本高以及存在泄漏风险等问题，而新型的干式储气技术在我国还未得到广泛应用和优化。

（三）产业化和规模化方面

- **产业化程度较低**
  - 沼气产业的上下游产业链衔接不紧密。例如，沼气生产后的沼渣、沼液的综合利用缺乏有效的产业模式。许多沼气工程只是简单地将沼渣、沼液作为肥料直接出售，没有对其进行深度加工，开发高附加值的产品，导致整个沼气产业的经济效益不高。

- **规模化发展受限**
  - 我国沼气工程规模化发展面临诸多挑战。一方面，建设大型沼气工程需要大量的资金投入，包括前期的工程建设、设备购置以及后期的运营管理等。另一方面，原料的收集和运输成本较高，尤其是对于以农作物秸秆为原料的沼气工程，秸秆分布分散，收集半径大，这使得规模化沼气生产的成本增加，限制了其发展。

二、我国沼气发展方向

（一）技术创新方向

- **高效发酵技术研发**
  - 加大对新型发酵工艺的研究，如高温固态发酵技术。这种技术能够处理高固体含量的原料，并且在高温条件下发酵速度快，产气效率高。同时，研发高效的微生物菌群，通过基因工程等手段筛选和培育具有高分解能力、适应多种原料和环境条件的微生物菌株，提高原料转化率。
- **智能监控与自动化技术应用**
  - 利用物联网、传感器等技术，对沼气池的温度、pH 值、气压等参数进行实时监控。通过自动化控制系统，根据监测数据自动调节沼气池的运行条件，如自动加热、搅拌等，保证沼气发酵过程稳定高效地进行。

（二）设备升级方向

- **新型沼气池设计与建造**
  - 开发具有良好密封性、耐腐蚀性和适应不同地质条件的沼气池结构。例如，采用新型的复合材料建造沼气池，提高沼气池的使用寿命和安全性。同时，沼气池的设计要更加紧凑合理，减少占地面积。
- **高效净化与储存设备开发**
  - 研发高效、低成本的沼气净化设备，如新型的脱硫吸附剂和生物脱硫技术，提高沼气质量。在沼气储存方面，推广应用干式储气罐，它具有体积小、储存压力高、维护简单等优点，并且要进一步优化干式储气技术，降低成本，提高安全性。

（三）产业化和综合利用方向

- **构建完整的产业链**
  - 加强沼气产业上下游企业之间的合作，形成“原料收集 - 沼气生产 - 产品销售 - 沼渣沼液综合利用”的完整产业链。例如，将沼渣加工成有机肥料、生物基质等产品，将沼液通过浓缩、提取有效成分等方式生产生物农药、叶面肥等，提高沼气产业的附加值。
- **多元化能源利用模式**
  - 探索沼气与其他能源的协同利用模式，如沼气 - 太阳能 - 风能互补发电系统。同时，发展沼气燃料电池技术，将沼气中的化学能直接转化为电能，提高能源利用效率，拓展沼气在分布式能源供应中的应用。

第十三章+zjs 补充

- 和第十章是梦幻联动的，重点主要在习题。

生物质热解油的特性

生物质热解油组分与分析

- 生物质快速裂解产生的生物质热解油是一种具有刺激性气味的棕黑色液体，含氧量高、碳氢比低

性质

习题 13.1：生物质热解油的化学性质有哪些特点？目前有哪些改性手段？（题目里说是化学性质，此处都有介绍分析）

回答：

1. 含水分多，为最多组分、
2. pH 低，含大量有机酸，有腐蚀性
3. 粘度大，随老化程度增加
4. 发热量低
5. 存在灰分与固体不溶物
6. 闪点与凝点（了解概念）
7. 着火特性差

改性指提高生物油的品质，包括提高发热量、降低粘度、改善燃烧特性、提油品稳定性

方法包括物理改性与化学改性两类

物理方法：乳化，借助一定的乳化剂将生物油和柴油掺混制成乳化油（乳化指一种或几种液体以微小的液滴或者液晶的形式均匀分布在互不相溶的液体现象，乳化液是一种较稳定的多相分散体系胶体。

化学方法：催化提质，包括加氢脱氧、催化裂解、超临界态催化、催化酯化等

加氢脱氧缺点：产油率低，产气率过高；高压设备需求；氢气消耗，投入产物效率低；催化剂易失活

提质方法（了解）

- 它这部分写的很迷离啊，就让 AI 回答一下思考题吧

习题 13.2：比较生物质热解油不同提质改性手段，分析优缺点

生物质热解油是生物质在热解过程中产生的液体产物，含有多种有机化合物。为了提高其品质，使其能更好地应用于能源等领域，有多种提质改性手段，以下是对它们的比较：

1. 加氢处理

优点

- **品质提升显著**：加氢处理可以有效降低热解油中的含氧量，将其中的含氧化合物（如酚类、醛类、羧酸类等）转化为烃类化合物。这使得热解油的化学稳定性增加，能量密度大幅提高，更接近传统的石油燃料。例如，经过加氢处理后，热解油的热值可以从原始的 16 - 19MJ/kg 提高到 35 - 40MJ/kg 左右，接近柴油的热值（约 42 - 45MJ/kg）。
- **降低腐蚀性**：热解油中的酸性成分（如有机酸）会对储存和使用设备造成腐蚀。加氢处理能够去除这些酸性成分，减少热解油的腐蚀性，延长设备的使用寿命。例如，未经处理的热解油在金属容器中储存时，可能会因为酸性物质的存在而导致容器内壁出现腐蚀现象，而加氢处理后的热解油则能有效避免这种情况。
- **改善流动性**：加氢处理可以改变热解油的化学组成，降低其黏度。较低的黏度有利于热解油在管道中的输送和在发动机中的喷射，使其在燃烧过程中能够更好地雾化，提高燃烧效率。

缺点

- **工艺复杂**：加氢处理需要高温（一般在 300 - 400℃）、高压（10 - 20MPa）的反应条件，并且需要使用氢气作为反应气体。这就要求专门的高压反应设备和氢气供应系统，设备投资成本高。同时，操作过程需要严格控制反应条件，包括温度、压力、氢气流量等参数，操作技术难度较大。
- **成本较高**：氢气的制备和供应成本较高，并且在加氢过程中还需要使用催化剂（如贵金属催化剂），这些因素导致加氢处理的成本较高。据估算，加氢处理的成本可能会使热解油的生产成本增加 30% - 50%左右，这在一定程度上限制了其大规模应用。

2. 乳化处理

优点

- **简单易行**：乳化处理是将热解油与乳化剂和水混合，形成乳液。这种方法操作简单，不需要复杂的化学反应设备。一般只需要在常温常压下，通过搅拌等简单操作就能实现。例如，在实验室中，使用常见的乳化剂（如十二烷基硫酸钠），将热解油与水按照一定比例（如 1:1 - 1:3）混合，在搅拌速度为 500 - 1000r/min 的条件下搅拌 10 - 30min，就可以得到较为稳定的乳液。
- **成本较低**：乳化剂的成本相对较低，而且乳化过程不需要高温、高压等苛刻条件，能源消耗少。相比于加氢处理等复杂的提质改性方法，乳化处理的成本优势明显。
- **降低黏度和提高稳定性**：通过乳化处理，热解油以微小液滴的形式分散在水相中，能够有效降低其黏度，使其在储存和输送过程中更加方便。同时，乳化剂可以在液滴表面形成一层保护膜，提高乳液的稳定性，防止液滴聚并。

缺点

- **能量密度降低**：由于乳化处理是将热解油与水混合，会导致乳液的能量密度低于纯热解油。这意味着在相同体积或质量下，乳化后的热解油所能提供的能量减少。例如，纯热解油的能量密度为 16 - 19MJ/kg，而乳化后的热解油能量密度可能会降低到 8 - 12MJ/kg 左右，这对于以能量输出为主要目的的应用场景（如燃烧发电）不太有利。
- **稳定性有限**：虽然乳化剂可以提高乳液的稳定性，但乳液在长期储存或受到高温、剧烈振动等外界因素影响时，仍有可能发生破乳现象。一旦乳液破乳，热解油和水会分离，就会影响其使用性能。

3. 催化裂解

优点

- **提高油品质量**：催化裂解可以将热解油中的大分子化合物（如木质素衍生的多环芳烃等）分解为小分子的烃类化合物，如汽油、柴油等馏分的组分。这可以改善热解油的化学组成，使其更适合作为燃料使用。例如，催化裂解可以将热解油中的一些重质组分转化为沸点较低的轻质烃类，提高热解油中轻质馏分的比例。
- **灵活性高**：通过选择不同的催化剂和反应条件，可以对热解油的裂解方向进行调控。例如，使用酸性催化剂（如 HZSM - 5 分子筛）可以促进芳烃的生成，而使用碱性催化剂可能会有利于烯烃的生成。这种灵活性使得催化裂解能够根据市场需求和具体应用要求来调整产品的组成。

缺点

- **催化剂易失活**：在催化裂解过程中，热解油中的杂质（如焦炭、金属离子等）可能会沉积在催化剂表面，导致催化剂失活。这就需要频繁地对催化剂进行再生或更换，增加了生产成本和操作的复杂性。例如，热解油中的碱金属离子（如钾离子、钠离子等）可能会与催化剂的酸性位点发生反应，使催化剂的活性降低。
- **二次污染风险**：催化裂解过程中可能会产生一些副产物，如焦炭、轻烃气体等。如果这些副产物不能得到有效的处理，可能会造成二次污染。同时，催化剂本身在制备和废弃处理过程中也可能会带来一定的环境风险。

习题 13.3：选择一条生物质热解油提质改性路径，通过查阅文献调研分析该路径当前研究热点以应用前景（以催化裂解为例）

生物质热解油催化裂解提质改性路径：研究热点与应用前景

一、研究热点

（一）新型催化剂的开发

1. **分子筛催化剂的优化**

   - 研究人员一直在对 HZSM - 5 分子筛等传统催化剂进行改性。例如，通过金属离子（如 Zn、Ni、Co 等）掺杂来调节催化剂的酸性和孔结构。掺杂后的催化剂能够改变热解油催化裂解的反应路径，提高产物中芳烃和烯烃的选择性。这是因为金属离子的引入可以改变分子筛的酸性位点分布，使得热解油中的大分子化合物更容易在这些位点上发生裂解反应，生成更有价值的小分子烃类。

   - 对分子筛的晶粒尺寸和形貌也进行了深入研究。纳米级的 HZSM - 5 分子筛由于其较短的扩散路径和较大的外表面积，能够有效减少积炭的形成，提高催化剂的稳定性。例如，当将 HZSM - 5 分子筛的晶粒尺寸从微米级减小到纳米级时，在催化裂解热解油过程中，其抗积炭性能可以提高 30% - 50%。

2. **复合催化剂的探索**

   - 开发由不同类型催化剂组成的复合催化剂是当前的一个热点方向。例如，将金属氧化物（如 γ - Al_2O_3）和分子筛（如 HZSM - 5）复合。金属氧化物可以提供较大的比表面积和良好的吸附性能，有助于热解油的预吸附和初步裂解，而分子筛则可以进一步将初步裂解产物转化为目标产物（如汽油、柴油馏分）。这种复合催化剂能够充分发挥不同催化剂的优势，提高热解油的转化率和产物品质。

   - 研究还涉及生物炭 - 催化剂复合材料。生物炭具有丰富的孔隙结构和良好的吸附性能，将其与催化剂结合，可以为热解油的催化裂解提供更好的反应场所。同时，生物炭的存在还可以吸附热解油中的杂质，减少催化剂的中毒现象，延长催化剂的使用寿命。

（二）反应机理的深入研究

3. **大分子裂解过程**

   - 借助先进的分析技术（如原位红外光谱、核磁共振等），研究人员正在深入研究热解油中大分子化合物（如木质素衍生的多环芳烃）在催化剂表面的裂解过程。通过对反应中间体的捕捉和分析，确定了不同化学键的断裂顺序和反应活性位点。例如，在木质素热解油的催化裂解中，发现苯环之间的醚键是比较容易断裂的位点，其断裂后生成的酚类中间体可以进一步发生脱羟基、脱甲基等反应，最终生成小分子烃类。

4. **产物选择性调控机制**

   - 研究重点在于如何通过控制反应条件和催化剂性质来调节产物的选择性。例如，对于 HZSM - 5 分子筛催化剂，通过改变反应温度、空速等条件，可以

影响热解油裂解产物在汽油馏分（C_5 - C_{12}）和柴油馏分（C_{13} - C_{20}）之间的分布。当反应温度升高时，产物中汽油馏分的比例会增加，这是因为高温有利于小分子烃类的生成。同时，催化剂的酸性和孔结构也对产物选择性有重要影响，酸性较强的催化剂有利于芳烃的生成，而具有合适孔径的催化剂可以限制大分子产物的生成，提高小分子烃类的选择性。

（三）反应过程的优化与集成

5. **与热解过程的耦合**

   - 目前，将生物质热解和热解油催化裂解过程进行耦合是一个研究热点。通过优化热解反应器和催化裂解反应器的连接方式和操作条件，可以实现热解产物的直接进入催化裂解单元，减少中间产物的损失和能量消耗。例如，采用双床反应器，将生物质在第一个床层进行热解，热解油蒸汽直接进入第二个床层进行催化裂解，这种一体化的设计可以提高整个过程的能源效率和热解油的转化率。

6. **多阶段催化裂解工艺**

   - 开发多阶段催化裂解工艺，根据热解油的不同成分和反应特性，在不同阶段采用不同的催化剂和反应条件。例如，在第一阶段采用具有较强吸附和初步裂解能力的催化剂，将热解油中的大分子化合物初步分解为中等分子量的化合物，然后在第二阶段采用具有高选择性的分子筛催化剂，将中等分子量的化合物进一步转化为目标产物。这种多阶段工艺可以更精细地控制反应过程，提高产物质量。

二、应用前景

（一）能源领域

7. **液体燃料生产**

   - 催化裂解后的热解油可以生产高质量的液体燃料，如汽油、柴油和航空煤油的替代品。随着全球对可再生能源的需求不断增加，生物质热解油经过催化裂解提质后，有望在一定程度上缓解传统化石燃料的供应压力。例如，在一些交通运输领域，经过催化裂解的热解油可以与传统柴油混合使用，减少对化石柴油的依赖。并且，通过进一步优化催化裂解工艺，生产出符合严格质量标准的燃料，有望直接应用于先进的发动机系统。

8. **生物能源发电**

- 提质后的热解油可以作为高效的生物能源用于发电。在一些分布式能源系统中，热解油催化裂解产物可以在燃气轮机或内燃机中燃烧发电。与传统的生物质直接燃烧发电相比，热解油催化裂解产物的能量密度更高，燃烧性能更好，能够提高发电效率。例如，在小型热电联产系统中，使用催化裂解后的热解油作为燃料，可以使发电效率从生物质直接燃烧的 20% - 30%提高到 30% - 40%左右。

（二）化工原料领域

9. **芳烃和烯烃生产**
   - 催化裂解过程能够选择性地生产芳烃和烯烃，这些化合物是重要的化工原料。芳烃可以用于生产塑料、橡胶、纤维等高分子材料，烯烃则是合成洗涤剂、润滑油等化工产品的关键原料。通过生物质热解油的催化裂解，可以开辟一条可再生的芳烃和烯烃生产途径，减少对石油化工原料的依赖。例如，从热解油催化裂解产物中提取的苯、甲苯和二甲苯等芳烃，可以用于生产聚苯乙烯等塑料产品，为化工行业提供可持续的原料供应。
10. **精细化学品合成**
   - 热解油催化裂解产物中的一些特殊化合物可以作为精细化学品的原料。例如，含有特定官能团（如羟基、羰基等）的小分子化合物可以用于合成香料、医药中间体等精细化学品。随着对绿色化学和可持续原料的重视，生物质热解油催化裂解产物在精细化学品领域的应用前景广阔。

第十四章 + zjs 补充

引入

燃料乙醇

- 燃料乙醇的定义：未加入变性剂的、可作为燃料使用的无水乙醇
- 乙醇燃料性质：无色透明、吸湿性，易挥发燃烧，可与水以任意比例混合产热
- 可代替汽油机、柴油机

- 在燃料乙醇方面，美国和巴西产量位于世界第一和第二位，两国产量之和约占全球总产量的85%
  - 美国燃料乙醇以玉米为主要原料
  - 巴西的燃料乙醇以甘蔗为主要原料
  - 中国主要以陈化粮和木薯为原料生产燃料乙醇

生物质发酵原理

- 生物乙醇（Bio-Ethanol）以可再生的生物质资源为原料，可由不同的生物质和转化技术制得，是一种重要的可再生绿色替代能源。生物乙醇作为动力燃料使用时称为燃料乙醇。
- 乙醇主要来源如下：

①利用微生物发酵淀粉质原料（小麦和玉米）、甜菜或糖料作物中的糖；

②发酵非糖木质纤维素原料如含纤维素农作物秸秆、能源草和树木等；

③化学法通过乙烯（来源于石油）水合反应；

④通过费托法催化合成或生物转化成混合醇。

- 燃料乙醇制备基本过程图（重要）

- **预处理阶段、乙醇发酵阶段、乙醇回收阶段**

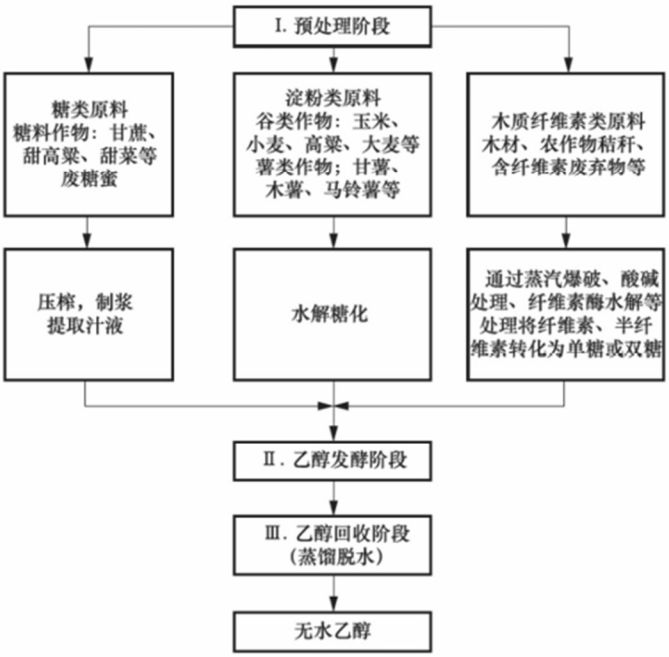


图 14–1　生物燃料乙醇制备过程

- 淀粉、纤维素和半纤维素等碳水化合物不经水解直接发酵存在一定的难度，大多数乙醇发酵菌不具备 水解多糖的能力，在乙醇生产过程，一般通过化学 或生物方式将

原料降解为单糖再用于微生物发酵

- **淀粉原料的降解**

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{\text{酸或淀粉酶，}H_2O} \alpha\text{-}1,4\text{-寡聚葡萄糖}$$

$$\alpha\text{-}1,4\text{-寡聚葡萄糖} \xrightarrow{\text{酸或淀粉酶，}H_2O} nC_6H_{10}O_5\text{（葡萄糖）}$$

- **纤维质原料的降解**
- 纤维素是由葡萄糖通过β-1,4糖苷键连接而成的线性长链高分子聚合物，纤维素分子间的醇羟基形成有力的氢键聚集成为微纤维，使其结晶度很强。半纤维素主要由木糖、阿拉伯糖、甘露糖等组成，易被酸水解为单糖，无晶体结构。木质素通过醚键-碳氢连接成以苯丙烷为结构单元的具有三度空间结构的高聚物，不能被水解。
- 木质纤维素水解前常用物理、化学、物理化学结合法和生物法等对原料进行预处理以破坏纤维素、半纤维素之间的连接、降低纤维素的结晶度、提高水解效率。

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{\text{酸或纤维素酶, }H_2O} \beta\text{-}1,4\text{-寡聚葡萄糖}$$

$$\beta\text{-}1,4\text{-寡聚葡萄糖} \xrightarrow{\text{酸或纤维素酶, }H_2O} nC_6H_{10}O_5\text{（葡萄糖）}$$

$$(C_5H_8O_4)_m \xrightarrow{\text{弱酸，}H_2O} mC_6H_{12}O_6\text{（木糖）}$$

微生物发酵法

- 发酵过程就是酵母等微生物以糖类物质为营养，通过体内特定代谢酶，经过复杂的生化反应过程进行新陈代谢，生产酒精及其他副产物的过程。
- 酵母可在无氧条件下经过EMP途径将六碳糖转化为乙醇并获得能量；木糖等五碳糖通过比葡萄糖更为复杂的代谢过程可转化为乙醇和其他副产物。

$$\text{原料} \xrightarrow{\text{降解转化}} \text{糖} \xrightarrow{\text{微生物发酵}} \text{乙醇}$$

习题 14.3：请列出生物质乙醇发酵的主反应式和副反应式，简述反应条件及影响因素。

回答：

书上这都没写，肯定不考。

- **主反应式**
  - **糖质原料发酵**：$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{酶} 2C_2H_5OH + 2CO_2$ [3]。
  - **淀粉质原料发酵**：先进行淀粉水解，$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{淀粉酶、糖化酶} nC_6H_{12}O_6$；再进行发酵，$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{酶} 2C_2H_5OH + 2CO_2$。
  - **纤维素原料发酵**：先进行纤维素水解，$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{纤维素酶} nC_6H_{12}O_6$；然后发酵，$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{酶} 2C_2H_5OH + 2CO_2$。
- **副反应式**
  - **生成甘油**：$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{酶} C_3H_8O_3 + C_3H_6O_3 + CO_2$。
  - **生成杂醇油**：以生成正丙醇为例，$C_6H_{12}O_6 + NH_3 \xrightarrow{酶} CH_3CH_2CH_2OH + CO_2 + H_2O$。
  - **生成乙酸**：$C_6H_{12}O_6 + 2O_2 \xrightarrow{酶} 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$。
- **反应条件**
  - **温度**：一般来说，最适发酵温度为 30-35℃。温度过高，会使酶的活性降低甚至失活，还可能导致微生物细胞内的蛋白质变性，影响发酵进程；温度过低，酶的活性受到抑制，反应速率减慢，发酵时间延长。
  - **pH 值**：通常最适 pH 值为 4.5-5.5。pH 值过高或过低都会影响酶的活性和微生物的生长繁殖。例如，酸性过强会抑制微生物的生长，碱性过强可能会使某些酶的活性受到抑制，进而影响发酵产物的生成。
  - **氧气**：生物质乙醇发酵通常在厌氧条件下进行，但在发酵初期，适当通入少量氧气，有利于微生物的生长繁殖，增加微生物的数量，为后续的发酵过程提供足够的菌体。但在发酵的主要阶段，则需要严格控制氧气含量，避免氧气过多导致乙醇被氧化等副反应的发生。
- **影响因素**
  - **原料特性**：不同的生物质原料，如玉米、甘蔗、木薯等，其成分和结构不同，发酵效率和产物质量也会有所差异。例如，原料中淀粉、纤维素、半纤维素的含量以及它们的聚合度、结晶度等都会影响水解和发酵的难易程度。
  - **微生物种类与活性**：用于发酵的微生物，如酿酒酵母、运动发酵单胞菌等，其种类和活性对发酵至关重要。微生物的活性受到自身遗传特性、培养条件等多种因素的影响，活性高的微生物能够更高效地将糖类转化为乙醇。
  - **营养物质**：微生物的生长和发酵需要一定的营养物质，如氮源、磷源、微量元素等。氮源不足会影响微生物的生长和酶的合成，进而影响发酵；而某些微量元素如镁、锌等，是微生物体内一些酶的激活剂，缺乏这些元素会影响酶的活性，从而影响发酵过程。

相关微生物及其选育

- 乙醇工业中常用的微生物主要有两种：一种是生产水解酶（淀粉酶或纤维素酶）的微生物，一般为霉菌；另一种是乙醇发酵菌，主要有酵母菌、细菌和霉菌。
- （一）基于糖平台乙醇发酵有关微生物
- 酵母菌：兼性厌氧微生物，在有氧情况下，繁殖旺盛，但产乙醇少；无氧时，繁殖较弱，但产乙醇较多；最适 pH 为 3.8～5.5；28～34℃
- 细菌：嗜热厌氧微生物，代谢速率快；中性 pH 环境；利用多种糖类，但其发酵液中副产物多，乙醇产量和浓度都较低
- 戊糖乙醇发酵菌：效率很低；天然木糖代谢酵母菌必须在限制性供氧条件下发酵；五碳糖的代谢受到六碳糖的抑制
- （二）基于合成气平台乙醇发酵微生物
- 合成气发酵是一种潜在的高效利用生物质和有机废弃物的方法。很多时候乙酸的产量要高于乙醇

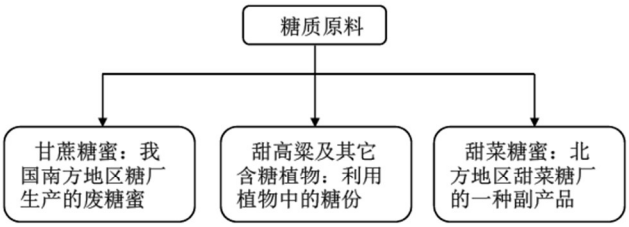
- 耐高浓度乙醇菌种
- 耐高温菌种
- 戊糖发酵菌种
- 具有糖化功能的菌种
- 合成气发酵微生物选育

生物质燃料乙醇工艺（重要）

- 这一块是重点内容，重点是要了解不同原料的技术路径区别，包括糖类、淀粉类、纤维素类

糖类

- 利用糖质原料生产乙醇其工艺过程和设备简单，转化速度快、发酵周期短，与淀粉质原料生产乙醇相比，可以省去蒸煮、制曲、糖化等工序，是一种成本较低，工艺操作简便的乙醇生产方法。



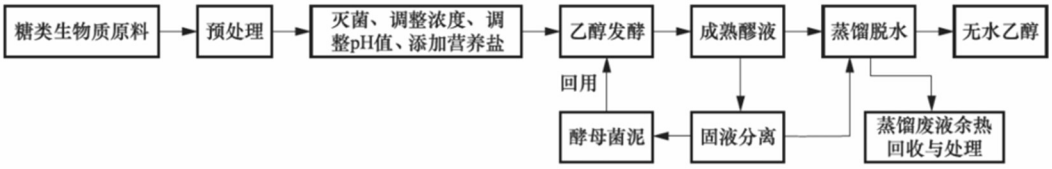


图 14–3　糖类生物质原料乙醇发酵工艺过程

- 甜高粱茎秆制乙醇

1. 优势

- ①用甜高粱生产燃料乙醇，比用玉米和甘蔗优势更明显、更经济。甜高粱生产乙醇的工艺和用甘蔗生产乙醇相似。由于我国甘蔗主要用于食糖，不可能象巴西一样以甘蔗作为燃料乙醇的主要原料。
- ②甜高粱茎秆生产液体燃料不会引起粮食安全问题。目前，我国燃料乙醇中的80%来自粮食。但是，随着人口增加和耕地资源的减少，我国粮食供应紧张的局面还没有根本改变。保证我国的粮食安全是社会稳定的基础。为避免燃料乙醇耗粮对粮食市场供求造成冲击，扩大原料来源，使其多样化。
- ③甜高粱具有更多优势，籽粒可作为粮食，茎秆含糖量高，可作为能源、饲料。甜高粱有着极高的光合效率，是一种高能作物，具有生长快、产量高、抗逆性强的特点。甜高粱茎杆含糖锤度为15～21%，高于甜菜，可与甘蔗媲美，是一种糖料作物。

2. 流化床工艺

➢ 流化床生物反应器发酵工艺

- ➢ 发酵开始阶段通入无菌空气，使酵母快速增殖达到要求后用二氧化碳取代无菌空气
- ➢ 流化床：甜高粱茎秆汁液+固定化酵母粒子，二氧化碳搅
- ➢ 乙醇发酵快速进行

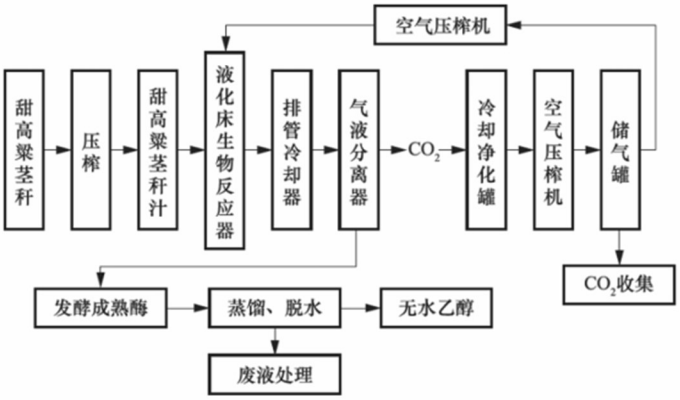
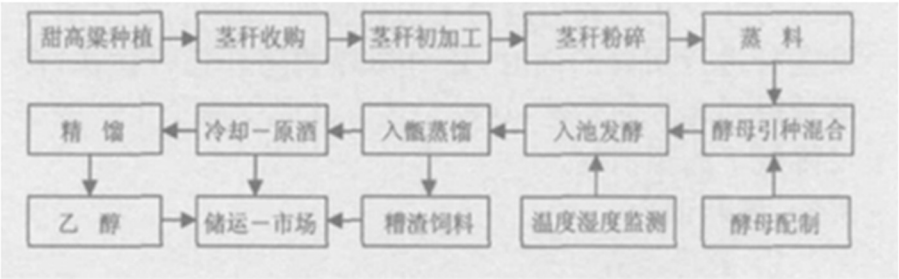


图 14–4　固定床酵母流化床生物反应器发酵甜高粱茎秆汁液生产乙醇工艺流程

3. 固态发酵工艺

➢ 固态发酵工艺

- ➢ 适合在我国东北、华北、西北等地区推广应用
- ➢ 可采用固态发酵分散生产粗乙醇，集中进行蒸馏
- ➢ 发酵周期为1.5～2.5d左右（60h）



淀粉类

- 主要区别：加了淀粉糖化环节

- 与糖类发酵工艺的主要区别是增加了淀粉糖化的环节

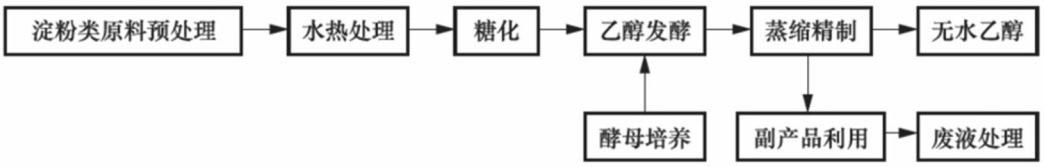


图 14-5　淀粉类生物质原料生产乙醇工艺流程

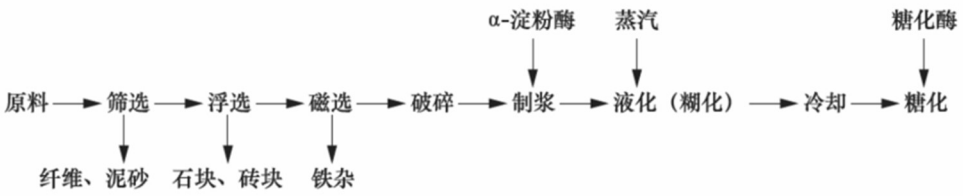


图 14-6　淀粉类生物质原料预处理一般工艺流程

- 原料预处理
  - 清理：去除砂石、泥土、杂草及金属等杂质
  - 粉碎（1.5～2. 5mm）：释放淀粉，增加原料表面积
  - 干式粉碎法一般适合于含水量低于15%的原料
  - 湿式粉碎常用于粉碎湿度比较大的原料
- 水热处理
  - 不溶状态的淀粉变成可溶状态的淀粉、糊精、低聚糖）
  - 吸水膨化、糊化、液化
  - 高温高压处理和常压处理等
- 糖化
  - 使可溶淀粉转化成葡萄糖等可发酵性糖
  - 基本是由糖化酶来实现糖化过程
  - 酸水解导致一部分糖的进一步分解，并产生对乙醇发酵微生物不利的有害物质

- 乙醇发酵
  - 前发酵期(10h)、主发酵期(12-15h)和后发酵期(40h)
  - 间歇式发酵工艺：连续添加法、一次加满法、分次添加法、主发酵醪分割
  - 半连续式发酵工艺：主发酵阶段采用连续发酵，后发酵阶段采用间歇发酵
  - 连续式发酵工艺采用阶梯式发酵罐组
  - 发酵过程中除主要生成乙醇外，还生成少量的其他副产物，包括甘油、有机酸（主要是琥珀酸）、杂醇油（高级醇）、醛类、酯类等。

纤维素类原料

习题 14.1：图文结合简述纤维素制备乙醇工艺流程

回答：

木质纤维素→预处理→水解→发酵→净化得乙醇、残渣、废水，固态残渣用于发电、产蒸汽（供给净化与预处理）

- 预处理

纤维素原料预处理

- 打破紧密的纤维素—半纤维素—木质素结构，降低纤维素的结晶度和聚合度，去除木质素的位阻，增大物料表面孔径和表面积

方法	过程	特点
蒸汽爆破法	饱和蒸汽（160～290℃）在0.69～4.85MPa压力下，反应几秒或几分钟，然后瞬间减压	半纤维素去除率80～100%，其中45～65%木糖回收率，纤维素有一定的分解，木质素去除较少，残渣酶解率大于80%，糖降解副产物多
氨爆法	1～2kg氨水/kg生物质90℃，30min，压力1～1.5MPa，然后减压	无明显半纤维素去除，纤维素有一定的分解，木质素去除率20～50%，残渣酶解率大于90%，糖降解副产物少，但需要氨回收
CO2爆破法	4kg CO2/kg物料，压力5.62MPa	残渣酶解率大于75%，糖降解产物少
高温液态水法	高温液态水（200℃左右），压力大于5MPa，反应时间在10～60min，物料浓度小于20%	半纤维素去除率80～100%，其中80%左右木糖回收率，纤维素有一定的分解，木质素去除较少，残渣酶解率大于90%，糖降解副产物少
稀酸水解	0.01～5%H2SO4、HCl、HNO3或甲酸和马来酸等有机酸，物料浓度5～10%，反应温度160～250℃，反应压力小于5MPa	半纤维素去除率100%，其中80%左右木糖回收率，纤维素分解比较剧烈，木质素去除较少，残渣酶解率大于90%，糖降解副产物比较多
碱法	1%～5%NaOH，24h，60℃；饱和石灰水，4h，120℃；2.5～20%氨水，1h，170℃	相对酸水解，反应器成本降低；50%以上的半纤维素被去除，其中60～75%木糖回收率，纤维素被转化，约55%木质素被去除，残渣酶解率高于65%，糖降解产物少，需要碱回收
有机溶剂法	甲醇、乙醇、丙酮、乙二醇和四氢糠醇或者它们的混合物，185℃以上处理30～60min；或者加入1% H2SO4或HCl	几乎所有的半纤维素和木质素可以被去除并回收，但处理成本较高，需要有机溶剂回收
生物处理法	白腐菌和白蚁等	通过产生木质素氧化酶来降解木质素，具有耗能低，反应条件温和和无污染等优点；缺点是反应周期长，对纤维素和半纤维素也有一定的损耗，需要借助其他预处理手段来达到最佳效果

- 水解

- 纤维素和半纤维素转化为可发酵性糖是乙醇发酵的前提，理论上，每162kg纤维素水解可得180kg葡萄糖，每132kg半纤维素水解可得150kg木糖
- 常用水解催化剂是无机酸和纤维素酶
- 纤维类生物质水解工艺
  - 浓酸水解
  - 稀酸水解
  - 酶水解
    - 分别水解和发酵工艺（SHF）
    - 同时糖化和发酵工艺（SSF）
  - 快速裂解结合水解的工艺

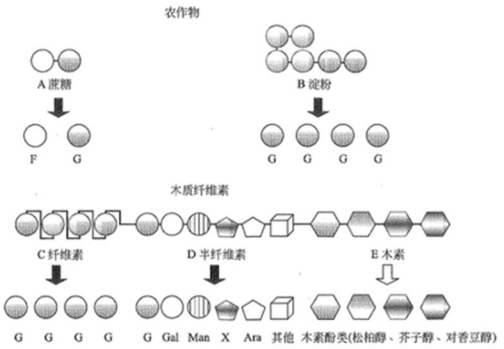


图 10-12 糖质、淀粉质和木质纤维素类生物质水解产物中糖分组成的差异

F—果糖；G—葡萄糖；Gal—半乳糖；Man—甘露糖；X—木糖；Ara—阿拉伯糖

- 典型工艺流程(秸秆、木屑)

- 秸秆预处理
- 酶水解
- 发酵种子培养
- 酒精发酵
- 醪液分离
- 蒸馏脱水
- 木糖制备

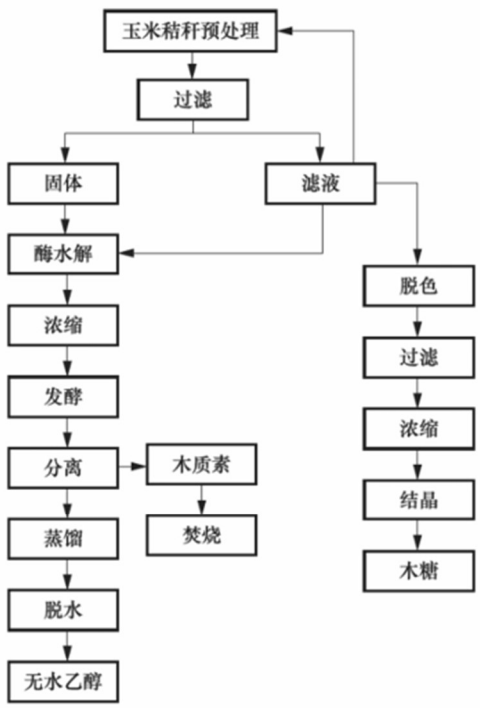


图 14–8 玉米秸秆制燃料乙醇的工艺流程图

- 并流稀酸预处理后接SSCF酶水解
- SSCF把经预处理的纤维素水解成葡萄糖，并将其和在稀酸预处理中生其他糖发酵成酒精

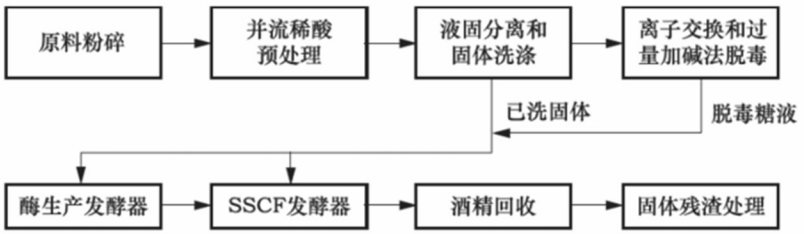


图 14–9　SSCF 酶水解制酒精的基本工艺流程图

生物醇类燃料技术应用发展

- 案例:

1. 甜高粱秸秆制取燃料乙醇
2. 纤维素产乙醇及其经济性分析
3. 生物丁醇
4. 低碳混合醇

习题附加

习题 14.4：一个糖醇比换算，比较简单，略

习题 14.3：简述燃料乙醇在生活（汽车）的应用，从专业角度上就“燃料乙醇是生物质的翻身之战？”谈谈你的看法

回答:

AI 生成

一、燃料乙醇在汽车中的应用

（一）作为汽油添加剂

- **提高辛烷值**：燃料乙醇的辛烷值较高，一般能达到 108 - 110 左右，将其添加到

汽油中，可以有效提高汽油的抗爆性。例如，在普通汽油中加入 10%的燃料乙醇（E10），能使汽油的辛烷值提高 2 - 3 个单位，这使得发动机可以采用更高的压缩比，从而提高燃油效率。

- **减少尾气污染物排放**：燃料乙醇含有氧原子，在燃烧过程中能够使燃料燃烧得更充分。当它添加到汽油中时，可以降低汽车尾气中一氧化碳（CO）和碳氢化合物（HC）的排放量。研究表明，使用 E10 汽油的汽车，一氧化碳排放量可降低 30%左右，碳氢化合物排放量可降低 10% - 20%。

（二）作为灵活燃料汽车（FFV）的燃料

- **灵活燃料汽车技术**：这类汽车的发动机可以使用不同比例的汽油和乙醇混合燃料，如 E85（85%乙醇和 15%汽油）。车辆的燃油喷射系统和发动机控制单元能够根据燃料中乙醇的比例自动调整点火时间和燃油喷射量等参数，保证发动机的正常运行。

- **应用优势**：在一些地区，E85 燃料的价格可能相对较低，车主可以根据当地燃料供应和价格情况灵活选择燃料。而且，使用高比例乙醇燃料有助于进一步减少温室气体排放，相比传统汽油，E85 燃料燃烧产生的二氧化碳排放量可以降低 30% - 40%（考虑到乙醇生产过程中的碳排放）。

二、燃料乙醇是生物质的“翻身之战”的看法

（一）从能源利用角度

- **拓宽生物质利用途径**：过去，生物质（如农作物秸秆、林业废弃物等）大部分被直接丢弃、焚烧处理，不仅浪费资源还会造成环境污染。燃料乙醇的生产为生物质提供了一个高价值的转化途径，将生物质中的碳水化合物（如纤维素、淀粉等）通过发酵等工艺转化为燃料乙醇，实现了生物质从传统的低价值利用向能源领域的转变。

- **缓解能源危机**：随着全球对化石燃料的依赖以及石油资源的逐渐枯竭，燃料乙醇作为一种可再生能源，可以在一定程度上替代汽油等化石燃料。以美国为例，大量使用燃料乙醇作为汽油添加剂，每年可减少数千万桶石油的进口，提高了能源的自给率，这使得生物质在能源领域的地位得到显著提升。

（二）从环境效益角度

- **降低温室气体排放**：与化石燃料相比，生物质燃料乙醇在整个生命周期内（从原料种植、生产到使用）具有较低的温室气体排放。在原料生长过程中，植物通过光合作用吸收二氧化碳，在燃烧时释放的二氧化碳在很大程度上可以被生长过程中

吸收的二氧化碳所抵消。据研究，使用生物质燃料乙醇代替汽油，在全生命周期内可显著降低温室气体排放，对于应对气候变化具有积极意义。

- **减少其他污染物排放**：如前面所述，燃料乙醇在汽车中的应用可以减少一氧化碳、碳氢化合物等污染物的排放。这有助于改善空气质量，特别是在城市等交通密集区域，对于减少雾霾等环境问题有一定的作用。

（三）从经济和农村发展角度

- **促进农业经济增长**：燃料乙醇的生产带动了农业产业的发展。对于农民来说，种植用于生产燃料乙醇的农作物（如玉米、甘蔗等）增加了农产品的市场需求，稳定了农产品价格，提高了农民的收入。同时，生物质原料的收集、运输等环节也创造了大量的就业机会，促进了农村经济的繁荣。

- **产业带动效应**：燃料乙醇产业的发展还带动了上下游相关产业的发展，如发酵设备制造、生物质预处理技术研发、运输等行业。形成了一个完整的产业链，为经济增长提供了新的动力。

（四）面临的挑战

- **生产成本相对较高**：目前，燃料乙醇的生产成本仍然高于传统汽油，这主要是由于生物质原料的收集、预处理和发酵等过程较为复杂，能源消耗较大。例如，生物质原料的分散性导致收集成本较高，而且纤维素类生物质的水解需要特殊的酶和工艺条件，这些都增加了生产成本。

- **原料供应的可持续性和稳定性**：虽然生物质资源丰富，但要实现大规模的燃料乙醇生产，需要保证原料的持续稳定供应。在一些地区，可能会出现原料供应不足的情况，或者因为自然灾害等因素影响原料的产量。同时，大量使用粮食作物（如玉米）生产燃料乙醇可能会引发粮食安全问题，需要合理规划原料来源。

- **基础设施建设不足**：与传统汽油相比，燃料乙醇的基础设施（如储存、运输和加油站设施等）还不够完善。例如，乙醇具有腐蚀性，需要特殊的储存和运输设备，目前很多加油站还没有配备能够供应高比例乙醇燃料（如 E85）的设施，这限制了燃料乙醇的广泛应用。

燃料乙醇的发展为生物质的利用提供了广阔的前景，在能源、环境和经济等多个方面都具有重要意义，但要真正实现生物质的“翻身”，还需要克服诸多技术、经济和基础设施等方面的挑战。

第十五章+zjs 补充

背景

- 生物柴油的特点

1. 经济性
2. 环保性
3. 可再生性
4. 燃烧性能好
5. 良好的润滑性能
6. 闪点高，安全性能好
7. 有利于缓解温室效应，实现低碳经济

- 缺点：

1. 成本高、能耗高，生产酸碱污染
2. 发热量略低于石化柴油
3. 弱酸性，腐蚀

4. 季节性供应问题

- 质量指标：了解
- 排放特性：了解

习题 15.1：什么是生物柴油？如何制备？

回答：

生物柴油是以动植物、微生物油脂为原料，在催化剂参与下，与烷烃醇经由酯交换翻译制备的脂肪酸单烷基酯，最终变成可供柴油机使用的液体燃料。可以单独或成一定体积比（2~30%）与柴油混合在柴油发动机上使用，具有良好的稳定性、安全性和环境友好性。

生物柴油原料

- 生物柴油的原料

1. 植物油脂：草本、木本油料
2. 动物油脂
3. 微生物油脂和工程微藻
4. 废弃油脂

- 目前我国生物质柴油生产原料以动植物油脂和废弃油脂为主

生物柴油生产原理与制备方法

习题 15.2：生物柴油有哪些制备方法？它各自有什么特点

回答：

由物理法、化学法、高温裂解法三种

化学法即酯交换法\酯交换法，具体特性考了我吃...

化学法

习题 15.3：简述化学制备法制备生物柴油的原理，以及化学法成为目前柴油工业生产主流工艺的主要原因

回答：

化学法是指将动植物油脂进行化学转化，改变其分子结构，使主要组成为脂肪酸甘

油酯的油脂转化为分子量仅为其$\frac{1}{3}$的脂肪酸低碳烷基酯，根本上改善其流动性与黏度，成为完全均匀的液态产品，能与石化柴油以任意比例互溶，形成单一的均相体系。

而物理法的柴油为多相体系，稳定性差，指标难以把控；高温裂解裂解能耗大，生产安全性要求高，且副产物多。

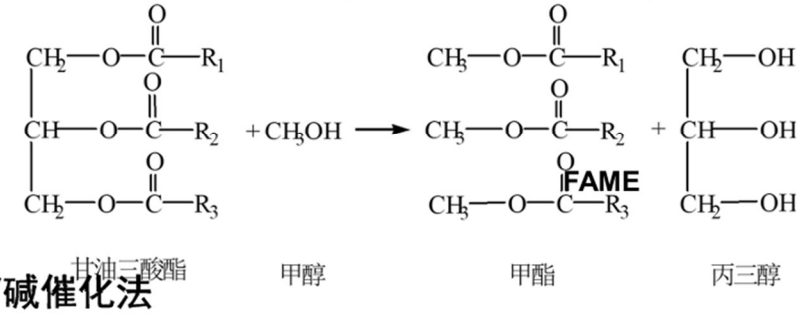
酯化反应

- 酯化反应(esterification)是指醇和羧酸或含氧无机酸反应生成酯和水的反应。
- 酯化反应是可逆的，它的逆反应是水解反应。在通常情况下，该可逆反应需要很长时间才能达到平衡。为了缩短反应时间，通常采用浓硫酸，磷酸，盐酸等无机酸作为催化剂，工业上也可能用阳离子交换树脂作为酯化反应的催化剂。
- 为后续酯交换反应除去游离脂肪酸

$$R{-}COOH + R'OH \overset{\text{酸催化剂}}{\rightleftharpoons} R{-}COOR' + H_2O$$

酯交换法

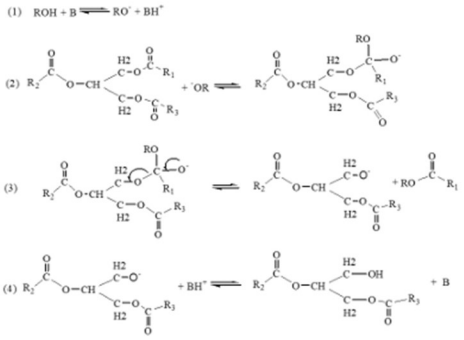
- 酯交换反应（又称酯的醇解，简称醇解）是指将一种酯与另一种脂肪酸、醇、自身或其他酯混合并伴随羧基交换或分子重排生成新酯的反应。
- 用短链醇和动植物油的甘油酯进行酯交换反应(transesterification)，合成脂肪酸单酯，即生物柴油。



- 酸/碱催化法
  - 碱性催化剂，如NaOH、 KOH、 $NaOCH_3$、有机碱等
  - 酸性催化剂，浓硫酸和磺酸或其混合物
- 无催化剂的超临界法
- 生物酶法

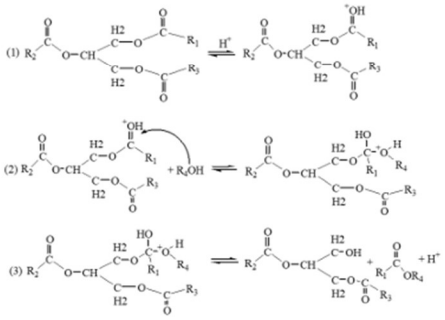
1. 酸碱催化法（酸碱对比、均相非均相）

- **碱催化酯交换反应：**
  - 甲氧阴离子攻击甘油三酯的羰基碳原子，形成一个四面体结构的中间体，然后这个中间体分解成一个脂肪酸甲酯和一个甘油二酯阴离子，这个阴离子与甲醇反应生成一个甲氧阴离子和一个甘油二酯分子，后者会进一步转化成甘油单酯，然后转化成甘油。
  - 碱性催化剂是目前酯交换反应使用最广泛的催化剂。使用碱性催化剂的优点是反应条件温和、反应速率快。
  - 一些废弃油脂，需要经过脱酸或预酯化后才能进行碱催化酯交换反应



碱催化酯交换反应原理

- **酸催化酯交换反应：**
  - 质子先与甘油三酯的羰基结合，形成碳阳离子中间体。亲质子的甲醇与碳阳离子结合并形成四面体结构的中间体，然后这个中间体分解成甲酯和甘油二酯，并产生质子催化下一轮反应。



酸催化酯化反应机理

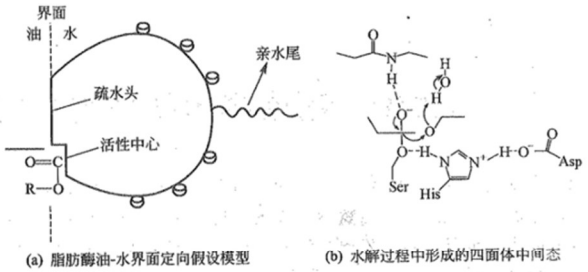
- **均相催化剂：**
  - 反应速度快、转化率高
  - 催化剂回收困难、不利于连续生产和产生二次污染等问题

	酸催化剂	碱催化剂
常用原料	浓H_2SO_4、浓HCl、苯磺酸和H_3PO_4	甲醇钠，氢氧化钠，氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾
反应速度	很慢	很快
反应温度	较高	较低
醇耗量	较大	较少
效率	低	高
加工原料	高酸值原料	游离脂肪酸需少，否则易皂化
其他	有水转化率大大降低，需注意脱水	

- **非均相催化剂：**
  - 催化剂可重复使用，对设备无腐蚀，无环境污染
  - 固体超强酸、金属氧化物及其复合物、沸石分子筛、杂多酸、阳离子交换树脂
  - 金属氧化物及碱性金属氧化物、负载型固体碱催化剂、阴离子型层柱材料催化剂

2. 生物酶法

- **利用脂肪酶能够催化转酯化反应的功能，完成酯交换反应**



(a) 脂肪酶油-水界面定向假设模型　(b) 水解过程中形成的四面体中间态

图 11-3　酶催化酯交换反应机理

- **具有条件温和，无污染排放的优点**
- **对甲醇及乙醇的转化率低，一般仅为40%～60%，由于目前脂肪酶对长链脂肪醇的酯化或转酯化有效，而对短链脂肪醇如甲醇或乙醇等转化率低。**
- **甲醇及乙醇等短链醇对脂肪酶的毒性问题，导致脂肪酶容易失活**

3. 超临界法

- 超临界酯交换法是指在不添加催化剂的条件下，油脂和甲醇在甲醇的超临界状态下（512.4K，8.09MPa）下进行的酯交换反应
- 超临界流体具有不同于气体和液体的性质，它的密度接近于液体，黏度接近于气体，而热导率和扩散系数则介于气体或液体之间。
- 油脂和甲醇能够很好的互溶，是酯交换过程在均相中进行，从而大大加快酯交换反应速率，提高产率。
- 需高温高压，甲醇耗量大

几类酯交换对比

表 15–10　　生物柴油生产方法评价对比

方法	超临界法	生物催化法	化学催化法
催化剂	无	酶	酸或碱
反应条件	≥ 300℃、40~60MPa	30~60℃、常压、需醇	40~80℃、常压、需醇
反应时间	数分钟	10h 左右	40min 左右
产率	≥ 98%	≥ 88%	≥ 95%
原料要求	很低	一般	对酸值和水分有严格要求
皂化	无	无	有
醇油比	40	3~4	6~10
催化剂分离	不需要	不需要	需要

习题 15.4：酯交换法是目前最常用的制备生物柴油的方法，简述其原理，根据不同的催化剂剂可分为哪几大类

回答：

酯交换法是指将一种酯与另一种脂肪酸、醇、自身或其他酯混合，并伴随羧基交换或者分子重排重新生成酯的反应。根据催化剂不同可分为液相（均相）酸碱催化法、固体（非均相）酸碱催化法、生物酶催化法、超临界法（无催化剂）

生物柴油生产工艺与技术

- 目前主流为酯交换法，产品主要为脂肪酸单烷基酯
- 工艺上分连续法与间歇法两种

习题 15.5：我国生物柴油产业存在哪些问题需要改善？简要谈谈你对我国生物柴油

发展前景的看法

回答:

AI 生成

我国生物柴油产业存在以下问题需要改善:

- **成本与经济性问题**
  - **原料收集成本高**：我国废弃油脂等生物柴油原料来源分散，收集体系不完善，导致收集成本较高。同时，原料供应的稳定性不足，影响生产计划和成本控制。
  - **生产成本居高不下**：生产工艺和技术设备有待进一步优化，部分企业生产效率较低，能源消耗较大，使得综合生产成本难以降低，在与传统柴油的价格竞争中处于劣势。
  - **价格缺乏竞争力**：即便有政府补助，生物柴油的出厂价仍远超加油站柴油的零售价，市场接受度较低，难以依靠自身经济性实现大规模推广。
- **政策支持问题**
  - **政策执行与监管不到位**：虽然有一些支持生物柴油发展的政策，但在实际执行过程中，存在监管不力、落实不到位的情况，例如对生物柴油生产企业的补贴发放不及时、不规范等。
  - **缺乏强制掺混政策**：与欧美国家相比，我国尚未出台全国性的强制生物柴油掺混政策，使得生物柴油在国内市场的需求难以得到有效刺激，市场规模受限。
  - **标准体系不完善**：现行标准多针对一代酯基生物柴油，二代烃基生物柴油缺乏国家标准，导致其在市场推广、质量监管、税收政策等方面面临诸多障碍，制约了产业的升级和发展。
- **市场与贸易问题**
  - **出口受限**：欧盟等主要出口市场对我国生物柴油实施反倾销调查和贸易限制措施，加征临时反倾销税，导致出口价格受冲击，出口量下降，企业利润受损，国际市场份额被挤压。
  - **国内市场开发不足**：国内对生物柴油的认知度和接受度较低，消费者对其性能和环保优势了解不够，市场推广难度较大。此外，生物柴油生产企业与终端用户之间的沟通和合作机制不完善，销售渠道不畅。
- **技术与创新问题**

- **先进技术应用不足**：部分企业仍采用相对落后的生产技术和设备，导致产品质量不稳定，生产效率低下，资源利用率不高。对先进的生产工艺和技术的研发投入不足，创新能力较弱，难以满足产业发展的需求。
- **产学研合作不紧密**：科研机构、高校与企业之间的合作不够紧密，技术转化效率较低，很多科研成果无法及时应用到生产实践中，制约了生物柴油产业的技术升级和创新发展。

对于我国生物柴油发展前景的看法：

- **机遇**
  - **政策支持力度加大**：在“双碳”战略目标背景下，国家对可再生能源的重视程度不断提高，将出台更多鼓励和支持生物柴油产业发展的政策，如税收优惠、补贴政策、强制掺混标准等，为产业发展提供有力的政策保障。
  - **环保意识增强**：随着公众环保意识的不断提高，对清洁能源的需求日益增加，生物柴油作为一种绿色、可再生的替代燃料，其环保性能和减排效果将受到更多关注和认可，市场需求有望进一步扩大。
  - **原料供应保障提升**：垃圾分类政策的深入实施与强制执行，将使废弃油脂等生物柴油原料的收集更加规范和高效，为产业发展提供稳定且充足的原料供应。
  - **技术创新与进步**：随着科技的不断发展，生物柴油生产技术将不断创新和完善，生产成本有望进一步降低，产品质量和性能将得到提升，从而提高生物柴油在市场中的竞争力。
- **挑战**
  - **国际市场竞争加剧**：全球生物柴油产业发展迅速，国际市场竞争激烈。我国生物柴油企业在技术、成本、品牌等方面与国际先进水平仍存在一定差距，需要不断提升自身竞争力，以应对来自国际市场的竞争压力。
  - **原材料价格波动**：生物柴油的原材料价格受市场供求关系、季节变化、政策调整等因素影响较大，价格波动频繁，给企业的生产成本控制和经营效益带来一定的不确定性。
  - **公众认知与接受度有待提高**：尽管生物柴油具有诸多优点，但部分消费者对其性能和安全性仍存在疑虑，需要加强宣传和推广，提高公众对生物柴油的认知度和接受度，为产业发展营造良好的市场氛围。

习题 15.6：计算的，很简单，略

第十六章 + zjs 补充

生物制氢技术

背景

- 氢气重要性：

1. 氢是宇宙最丰富元素
2. 燃烧热值高
3. 使用清洁无污染
4. 化学性简单
5. 应用范围广

- 一些制氢方法

表 16-2 主要制氢途径及其特点[1]

用水制氢	化石能源制氢	生物质制氢
水电解制氢：产品纯度高，操作简便，但电能消耗高	煤制氢：生产投资大，易排放温室气体，新型技术正在研发	热化学转化技术：有生物质热解制氢、气化制氢、超临界气化制氢等方法。产氢氣和经济性是选择工艺的关键所在
热化学制氢：能耗低，可大规模工业生产，可直接利用反应堆的热能，效率高，反应过程不易控制	气体原料制氢：是化石能源制氢工艺中最为经济合理的方法。主要有 4 种方法，工艺过程仍需改进	
高温热解水制氢：过程复杂，成本高	液体化石能源制氢：甲醇、乙醇、轻质油及重油制氢工艺过程各有利弊	微生物转化技术：对于光合细菌产氢，如何提高光能转化效率是关键；厌氧发酵制氢产率较低，先进的培养技术有待开发

生物质水热化学制氢

- 水热化学制氢定义：以生物质为原料，以氧气（空气）、水蒸气作为气化剂，在高温条件下通过热化学反应将生物质中的可以燃烧的部分转化为可燃气的过程.进一步分离为更加纯的氢气。

- 包括：气化制氢、热裂解制氢、生物油催化制氢、水相催化制氢

习题 16.1：生物质制氢一般分别为哪几个阶段？温度和产物分别是什么？

回答：

这题目明显语病，驴唇不对马嘴，不予解答

你硬要把“阶段”理解为方法，就是

包括水热化学制氢和微生物法制氢。

其中水热化学制氢法温度高（800℃），产物为含氢气的可燃气；微生物制氢法在常温下进行，产物为氢气和其他气体（CO2 等）

1. 气体（催化）制氢：

- 生物质气化制氢与单纯的气化过程相类似
- 白云石和镍基催化剂等催化剂

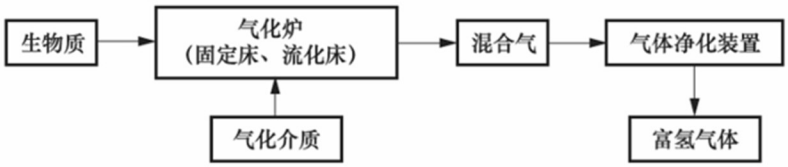


图 16–1　生物质气化制氢工艺

焦油、CH4，CnHm等重整

$$C + H_2O = H_2 + CO$$
$$CO + H_2O = H_2 + CO_2$$
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$
$$C + 2H_2 = CH_4$$
$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

- 新型催化剂很重要，可提高氢气产量，降低热解温度，促进焦油二次裂解
- 在气化炉中发生，以流化床生物质反应器最为常用。主要是生物质碳与氧气的氧化反应，碳与 CO2，水的还原反应，以及生物质的热分解。炉内分干燥、热解、氧化、还原四层。

2. 热裂解制氢(CO 变换)

- 在隔绝空气或者少量空气下发生

- **生物质热裂解制氢就是对生物质进行加热使其分解为可燃气体和烃类，增加气体中的氢含量，然后对热解产物再进行催化裂解，使烃类物质继续裂解，再经过变换将CO 也转化为氢气，最后进行气体的分离**
- **与气化制氢比，反应条件更温和**

- 气化制氢，裂解制氢对比（气化更加剧烈，氧气用量大）

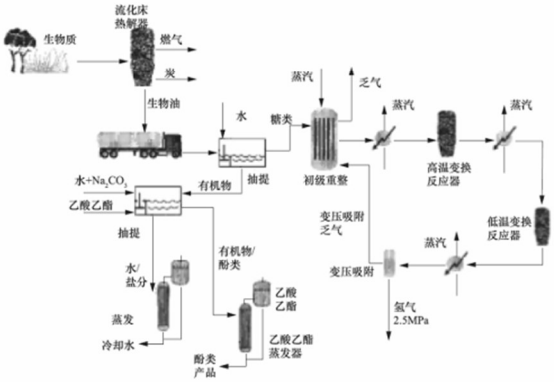
表 16–3　　两种生物质制氢工艺产率

工艺途径	H_2 产率 / %（质量分数）	H_2 高位发热量 / 生物质发热量 / %
热解 + 催化重整	12.6	91
气化 + CO 变换	11.5	83

3. 生物油催化裂解

- 生物油稳定性差（碳氧双键），长期放置或者受热易聚合，生成大分子聚合物，进而分层、絮凝、积碳；含酸量高，含水量高。不宜作为动力燃料，适宜提质处理为优质燃料或者转化为氢气。

- **在催化剂和水蒸气存在下，生物油通过高温重整得到氢气的过程** $C_nH_mO_k + (2n-k)H_2O \rightarrow nCO_2 + (2n+\frac{m}{2}-k)H_2$
- **经估算，100 kg生物油可得到6 kg（不经水气变换反应）或10 kg（经水汽变换反应）H2**



4. 水相催化制氢

- **水相重整是指加压使水在反应温度下呈液态条件，与反应物在催化剂上进行重整反应。**
  - **此技术与水蒸气重整反应相比各有特点：水蒸气重整反应温度高（600℃以上），涉及大量的水气转换，能耗大，适合容易气化的小分子有机物，如甲醇、乙醇和乙酸等；而水相重整一般采用高压反应釜，反应温度较低，但是单程转化率较低，并对设备有耐压要求，适合不易气化多碳有机物，如多元醇、糖类等。该技术主要用于生物质衍生物的多元醇转化制氢，如乙二醇、丙三醇、山梨醇和葡萄糖等。**

习题 16.2：影响生物质热化学制氢的因素由哪些？是怎么样产生影响的？

回答：

这个问题也问的很迷离...大致解答一下

首先是转化的工艺，包括气化催化制氢、CO 热裂解制氢、生物油催化重整制氢、水相催化制氢。

其中各工艺各自的因素分别有，气化的氧含量，气化设备等；裂解的工艺，隔绝空气的程度，水蒸气含量；设备压力。

共同因素有催化剂、温度、原材料性质。

看看 AI 怎么回答的...

影响生物质热化学制氢的因素有很多，以下是具体介绍：

1. **原料特性**
   - **种类**：不同种类的生物质，其化学组成和结构不同，制氢效果也不同。例如，木质素含量低的生物质原料在超临界水气化制氢中，产氢量相对较高。
   - **粒度**：一般来说，原料颗粒越小，比表面积越大，与反应介质或催化剂的接触面积就越大，反应速率和制氢效率会相应提高。如在热解制氢中，减小花生壳粉等原料的粒度有利于提高氢气产率。
   - **含水率**：过高的含水率会稀释反应体系中的有效成分，降低反应温度，增加能量消耗；但适量的水分在某些情况下可促进反应进行。例如在生物质气化中，适量水蒸气可参与反应生成更多氢气，但如果生物质本身含水率过高则会产生不利影响。
2. **反应温度**
   - **热解制氢**：温度升高有利于打破生物质大分子的化学键，使热解反应更充

分，气体产物增多，氢气产量通常也会增加。但温度过高可能导致焦油等副产物增多，且能耗增加。例如，在烟杆热解制氢中，700℃时热解转化率最高。

- **气化制氢**：一般需要较高温度来促进生物质的分解和气化反应，提高氢气产率。但温度过高可能会使设备成本增加，还可能导致灰分烧结等问题。如秸秆低温催化气化制氢，温度在 600-700℃较为适宜。

- **生物油重整制氢**：温度对反应的平衡和速率有重要影响，合适的温度范围能促进生物油的分解和重整反应，提高氢气选择性和产量。温度过低，反应速率慢，转化不完全；温度过高，可能会引发积碳等副反应。

3. **反应时间**：在一定范围内，延长反应时间可以使生物质热化学转化更充分，从而提高氢气产量。但过长的反应时间可能导致过度反应，使产物发生二次反应，降低氢气的选择性和产率，还会增加能耗和降低生产效率。例如在某些生物质热解实验中，适当增加反应时间可提高氢气产率，但超过一定时间后，氢气产率不再明显增加甚至下降。

4. **催化剂**

- **种类**：不同类型的催化剂对生物质热化学制氢的催化效果差异很大。如在生物质气化中，Ni 基催化剂对活化 C-C 键、O-H 键、C-H 键以及水蒸气转移反应表现出优良的活性；而 Cr_2O_3在秸秆和锯屑热解制氢中，催化效果优于其他一些金属氧化物催化剂。

- **添加量**：催化剂的添加量存在一个最佳范围。添加量过少，催化作用不明显；添加量过多，可能会导致成本增加，且在一些情况下会引起副反应或使催化剂的活性位点被覆盖，反而降低制氢效率。比如在某些复合催化剂体系中，特定的催化剂配比才能使氢气产量达到最大。

5. **气化介质**

- **空气**：作为气化介质成本低，但会导致气化后燃气中含有大量氮气，稀释了氢气浓度，降低燃气热值，同时增加了氢气分离的难度。

- **氧气**：能使生物质气化反应更剧烈，提高氢气产量，但制备纯氧需要消耗大量能量，成本较高。

- **水蒸气**：可参与气化反应，促进水煤气反应等，有利于提高氢气产量。但水蒸气的加入量需要控制在合适范围，过量可能会降低反应温度，影响反应进行。

6. **压力**

- **超临界水气化制氢**：压力对反应有显著影响。在超临界状态下，压力的变化会影响水的物理化学性质，进而影响反应速率和产物分布。一般来说，适当

提高压力有利于提高氢气产率，但过高的压力会增加设备要求和运行成本。

- **其他热化学制氢过程**：虽然压力的影响不像在超临界水气化中那么显著，但在一定程度上也会影响反应的平衡和速率。例如在生物油重整制氢中，压力比 Psys/PH_2O 会影响 H_2选择性、CH_4选择性、积碳以及原料转化率。

由此看出这个问题问的有多史...

微生物法制氢

- 基本原理

> ➢ 微生物制氢是利用微生物自身的新陈代谢途径生产氢气的方法。在常温、常压和接近中性的温和条件下进行的。
>
> ➢ 能够产氢的微生物主要有两个类群：暗发酵细菌和光合发酵细菌
>
> ➢ 暗发酵制氢
>
> ➢ 光合发酵制氢
>
> ➢ 暗-光合微生物联合制氢

- 特点：常温、常压、中性

1. 暗发酵技术：发酵细菌利用多种底物在固氮酶和氢化酶的作用下分解底物制氢，多为连续型，也有间歇发酵

> ➢ 通过厌氧微生物将有机物降解制取氢气
>
> ➢ 底物：甲酸、丙酮酸、一氧化碳和各种短链脂肪酸等有机物、硫化物、淀粉纤维素等糖类
>
> ➢ 产氢的菌种，能够发酵有机物产氢的细菌包括专性厌氧菌和兼性厌氧菌，如丁酸梭状芽孢杆菌、大肠埃希杆菌、褐球固氮菌、根瘤菌等

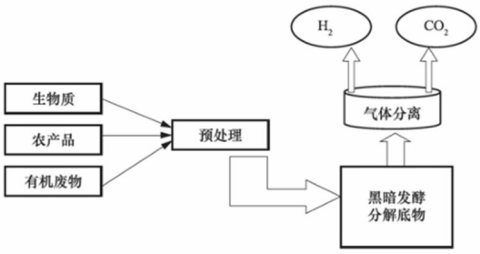


图 16-4　暗发酵制氢示意

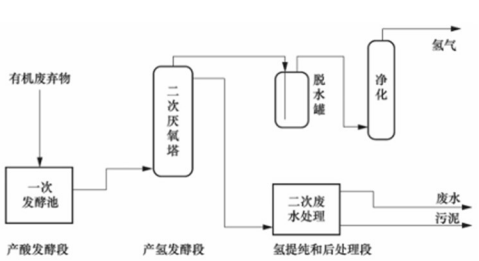


图 16-6　两相厌氧处理工艺的产氢工艺流程

2. 光合发酵制氢

- 光解水制氢

➢ 在厌氧条件下，通过光合作用分解水产生氢气和氧气

➢ 蓝细菌和绿藻

➢ 产氢酶是所有生物产氢的关键因素

➢ 间接光解水产氢途径，克服氧气对产氢酶的抑制效应

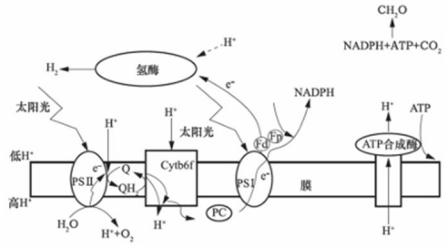


图 16–7 藻类光合产氢过程电子传递示意

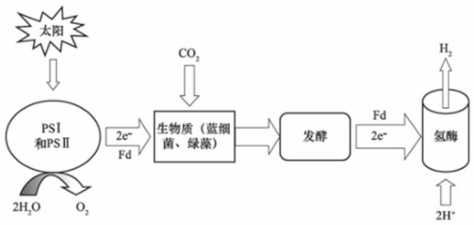


图 16–8 间接光解水产氢示意

- 光合细菌产氢

➢ 光合细菌简称PSB（photosynthetic bacteria），是一群能在厌氧光照或好氧黑暗条件下利用有机物作供氢体兼碳源，进行光合作用的细菌

➢ 厌氧光合放氢过程不产氧，只产氢

➢ 可利用多种有机酸、食品加工和农产品加工的下脚料产氢

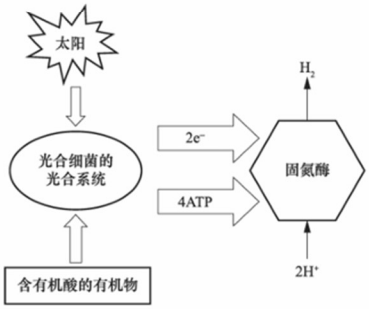


图 16–9 光合细菌产氢原理示意

习题 16.3：请简要概括光合发酵制氢的工艺流程

回答：

包括光解水制氢和光合细菌产氢两种，机理不同，前者用产氢酶，后者固氮酶。

AI 生成工艺流程：

1. **原料准备**：选择合适的有机底物，如农业废弃物、工业有机废水、糖类等。这

些底物需要进行预处理，如粉碎、水解、过滤等，以使其更易于被微生物利用。

2. **微生物培养与接种**
    - **微生物选择**：挑选具有高效产氢能力的光合微生物，如光合细菌（如深红红螺菌、红假单胞菌等）或藻类。
    - **培养**：在特定的培养基中培养所选微生物，提供适宜的温度、光照、pH 值等条件，使微生物大量繁殖，达到一定的生物量。
    - **接种**：将培养好的微生物接种到发酵反应器中，与准备好的底物混合。
3. **发酵反应**：将接种后的反应器置于合适的环境条件下进行发酵反应。这包括提供充足的光照，以满足光合微生物进行光合作用的能量需求；控制温度在微生物生长和产氢的适宜范围内；调节 pH 值，使其保持在有利于产氢反应的水平；确保反应器内有适当的气体环境，如厌氧或低氧条件，因为多数光合发酵制氢过程在厌氧或微氧环境下进行得更有效。
4. **氢气收集与分离**：在发酵过程中，微生物产生的氢气会释放到反应器内的气相中。通过特定的气体收集装置，将含有氢气的气体收集起来。然后，采用物理或化学方法对收集到的气体进行分离和纯化，以获得高纯度的氢气，如变压吸附、膜分离等技术。
5. **产物后处理**：对发酵后的剩余物料进行处理，如分离和回收未反应的底物、微生物细胞以及可能产生的其他代谢产物。处理后的物料可以根据情况进行进一步的利用或处置，以减少对环境的影响并提高资源利用率。

3. 暗-光合微生物联合制氢

- 一个分解大分子，一个处理小分子

- 暗厌氧发酵产氢和光合细菌产氢联合起来组成的产氢系统称为混合产氢途径
- 利用发酵细菌可以分解几乎所有的有机物为小分子有机酸的特点，将原料利用发酵细菌进行预处理，接着用光合细菌进行氢气的生产，是一种双赢的结果

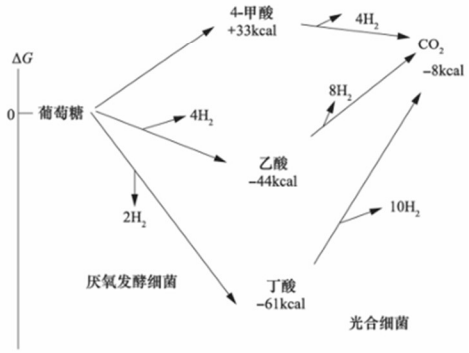


图 16–12　发酵细菌和光合细菌联合产氢途径

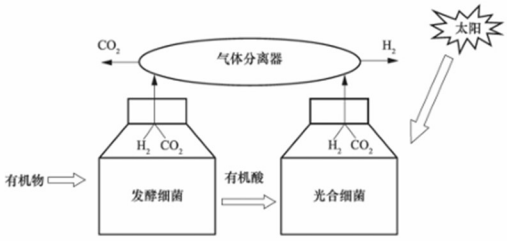


图 16–13　发酵细菌和光合细菌联合产氢示意

习题 16.5：影响微生物产氢的内部外部因素有哪些？

影响微生物产氢的因素主要包括内部因素和外部因素两个方面（AI 生成）：

- **内部因素**
  - **微生物种类与菌株特性**：不同种类的微生物产氢能力和机制差异很大。如绿藻、蓝细菌、光合细菌以及发酵型细菌等产氢效率、对底物的利用能力及对环境的适应能力各不相同。例如，产氢古菌拥有独特的还原酶系统，能高效催化氢离子的还原反应产生氢气。
  - **基因与遗传特性**：微生物的产氢相关基因决定了其产氢的潜力和特性。通过基因工程技术对产氢菌株进行改造，可提高氢气产率、耐受极端环境和扩大底物范围。如对产氢藻类进行基因改造，可提升其氢气产生能力和耐受性。
  - **代谢途径**：微生物产氢的代谢途径多样，主要有发酵途径和光合途径等。不同代谢途径的产氢效率和对环境条件的要求不同，如发酵型细菌通过发酵途径在厌氧条件下分解有机物产氢；而光合细菌则在光照、厌氧条件下通过光合途径分解有机物产氢。
- **外部因素**
  - **培养基组成**：
    - **碳源**：有机碳源（如葡萄糖、蔗糖）和无机碳源（如\(CO_{2}\)、甲酸）均可作为底物，但不同菌种对碳源的利用效率不同，一般来说，易于

降解的有机酸（如葡萄糖、乳酸等）比复杂的有机物（如纤维素、木质素等）产生氢气的效率更高。

- **氮源**：氨氮（铵盐）和硝氮（硝酸盐）均可用，但氨氮的氢气产率相对更高。
- **微量元素**：铁、镍、钼等微量元素对微生物氢气产生过程中的酶活性至关重要，缺乏这些微量元素可能会影响产氢效率。

- **环境条件**：
  - **温度**：产氢菌株有特定的适应温度范围，通常在 30-40℃之间，极端温度会影响酶的活性和微生物的代谢速率，进而影响氢气产率。
  - **pH 值**：发酵液的 pH 值影响微生物的酶活性、底物利用率以及产物析出，不同微生物产氢的适宜 pH 值有所不同，如污泥厌氧发酵产氢的 pH 值一般保持在 7-8 之间。
  - **溶解氧**：对于厌氧和兼性厌氧产氢微生物，氧气的存在会抑制产氢过程，严格厌氧的发酵型细菌对氧气尤为敏感；而好氧发酵产氢菌则需要在有氧条件下进行发酵产氢。
  - **光照**：对于光合产氢微生物，如绿藻、蓝细菌和光合细菌等，光照强度、光质和光照时间等对其产氢有重要影响，它们需要在一定的光照条件下才能进行光解水或光合产氢反应。
- **发酵条件**：
  - **搅拌速度**：影响发酵液中的氧气传递和底物与微生物的接触，过高或过低的搅拌速度都会影响氢气产率。
  - **底物浓度**：一般底物浓度升高，产氢速度加快，但过高浓度会导致反应器内部压力升高，抑制微生物代谢活动，使氢气产率降低。

习题 16.6：微生物产氢应用有哪些？根据所学，任选一个简要谈谈你对这种应用前景的看法。

1. **微生物产氢的应用领域**
   - **能源领域**：
     - 微生物产氢可作为一种清洁的可再生能源生产方式。氢气作为一种高能量密度的能源载体，燃烧产物只有水，无污染。微生物制氢可以利用有机废弃物（如农业废弃物、食品加工废水等）作为原料，实现废弃物的资源化利用，同时生产清洁能源氢气，用于燃料电池汽车、分布式发电站等

领域。

- **化工领域**：
  - 氢气在化工行业是重要的原料，用于合成氨、甲醇等化工产品。微生物产氢可以为化工生产提供一种新的、更环保的氢气来源。与传统的化石燃料重整制氢相比，微生物产氢过程中碳排放较低，符合化工行业向绿色低碳转型的趋势。
- **环境领域**：
  - 在废水处理过程中，微生物产氢可以和废水处理相结合。通过微生物分解废水中的有机物，同时产生氢气，达到去除污染物和生产能源的双重目的。例如，在食品加工废水、造纸废水等有机废水处理中应用微生物产氢技术，既可以降低废水的化学需氧量（COD），减轻对环境的污染，又可以回收氢气资源。

2. **以能源领域应用为例谈前景看法**

- **优势方面**：
  - **可持续性**：微生物产氢的原料来源广泛，如农业废弃物（秸秆、稻壳等）、工业有机废水等可再生资源。地球上的生物质资源丰富，只要合理利用，微生物产氢可以持续为能源供应做出贡献。例如，我国每年产生大量的农作物秸秆，如果利用微生物将其中一部分转化为氢气，不仅能减少秸秆焚烧带来的环境污染，还能产生大量清洁能源。
  - **环境友好性**：氢气作为能源使用时，燃烧产物只有水，没有二氧化碳等温室气体排放。微生物产氢过程本身也是相对绿色的过程，相比传统的煤炭、石油等能源生产方式，对环境的压力较小。这对于应对全球气候变化，减少碳排放具有重要意义。
  - **分布式能源应用潜力**：微生物产氢可以在小规模、分布式的场景下应用。例如，可以在农村地区建立小型微生物制氢站，利用当地的生物质废弃物生产氢气，为农村的分布式发电、燃料电池车辆等提供能源。这种分布式能源供应方式可以提高能源供应的可靠性和灵活性，减少对集中式能源供应网络的依赖。
- **挑战方面**：
  - **产氢效率较低**：目前微生物产氢的效率相对较低，与传统的制氢方法（如天然气重整制氢、水电解制氢等）相比，单位时间和单位原料的产氢量不高。这限制了微生物产氢在大规模能源供应中的应用。需要通过微生

物筛选、基因工程改造、优化反应条件等方式来提高产氢效率。

- **技术复杂性和成本**：微生物产氢技术涉及微生物学、化学工程等多个学科领域，技术复杂。并且，微生物培养、反应设备、氢气分离和纯化等环节的成本较高。例如，为了维持微生物产氢所需的严格厌氧或光照等条件，需要特殊的设备和能源投入，这使得微生物产氢的成本在现阶段难以与传统制氢方法竞争。

- **稳定性和规模化难题**：微生物产氢过程容易受到环境因素（如温度、pH 值、底物浓度等）的影响，导致产氢过程的稳定性较差。在规模化放大过程中，会出现诸如微生物菌群失调、传质传热不均匀等问题。需要进一步研究和开发有效的控制策略和规模化技术，以实现微生物产氢的稳定、高效和大规模应用。

总体而言，微生物产氢在能源领域的应用前景广阔，但要实现大规模、商业化应用，还需要克服诸多技术和经济上的障碍。随着科学技术的不断进步，微生物产氢有望在未来的清洁能源供应体系中发挥重要作用。

生物燃料电池（MFC）

背景

- 概念(注意此处仍然用“阳极”，作为电池来讲这个是负极)

  - **微生物燃料电池（Microbial Fuel Cell，MFC）是一种以生物电化学方式将化学能转化为电能的体系或装置。**
  - **其基本工作原理是：在阳极室厌氧环境下，有机物在微生物作用下分解并释放出电子和质子，电子依靠合适的电子传递介体在生物组分和阳极之间进行有效传递，并通过外电路传递到阴极形成电流，而质子通过质子交换膜传递到阴极，氧化剂（一般为氧气）在阴极得到电子被还原与质子结合成水。**

习题 16.4：简述生物质燃料电池的原理。

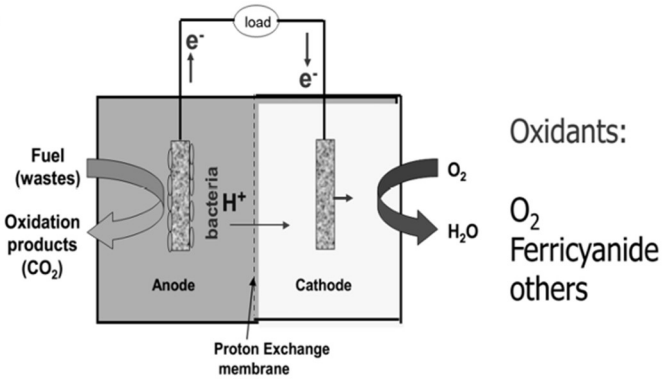
回答：

微生物燃料电池（MFC）是一种以生物电化学方式将化学能转化为电能的体系或装置（定义打头）。在阳极室厌氧环境下，有机物在微生物 作用下分解并释放出电子和质子，电子依靠合适的电子传递 介体在生物组分和阳极之间进行有效传递，并通过外电路传 递到阴极形成电流，而质子通过质子交换膜传递到阴极，氧 化剂（一

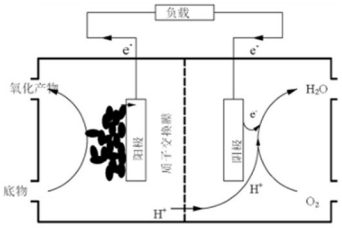
般为氧气）在阴极得到电子被还原与质子结合成水(具体看下面这个)

- 具体见下

- 一般含有两个槽体，分别为阳极槽、阴极槽，以质子交换膜相隔；
- 其中阳极室为厌氧槽，阴极室为好氧槽。MFC槽内的微生物将基质降解后，释放质子和电子。电子经由外部回路到达阴极，质子将从阳极出发，通过质子交换膜到达阴极，在阴极表面电子、质子与氧结合产生水。



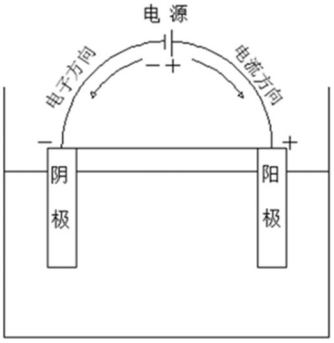
- 阳极反应：$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O = 6CO_2 + 24H^+ + 24e^-$
  - 在厌氧微生物的催化作用下
  - 反应所产生的电子附着在微生物膜上，并传给阳极，再经导线传到阴极
  - H^+通过质子交换膜到达阴极表面
- 阴极反应：$24H^+ 24e^- + 6O_2 = 12H_2O$
  - 在铂（Pt）等催化剂作用下促成质子氢和外电路传来的电子和电子受体（如氧气作为电子受体）一起反应
- 总的氧化还原反应$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O +$电能



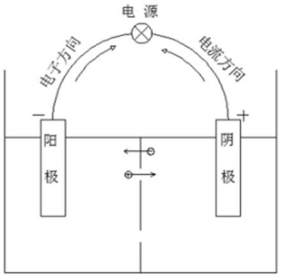
工作原理

- 电解池和原电池

- 利用电能以发生化学反应的装置称为电解池
- 在电解池中，正极缺乏电子，就进行给出电子的氧化反应，故为阳极，负极电子过剩，应进行得到电子的还原反应故为阴极
- <u>电势高的为正极，电势低的为负极</u>
- 电解质溶液的导电过程包括电极反应及电解质溶液中离子的定向迁移



- 利用两极的电极反应以产生电流的装置称为原电池或自发电池
- 在阳极发生失去电子的氧化反应，阴极发生得到电子的还原反应
- 失去的电子由阳极通过外线路流向阴极，相当于电流由阴极通过外线路流向阳极
- 阴极提供电子给还原反应，本身缺乏电子，故电势高；而氧化反应把失去的电子给了阳极，故阳极电子过剩而电势低
- 电池的阴极即为正极，阳极则为负极



产电微生物

- 产电微生物是一类具有特殊代谢方式的菌种，它们可以自身代谢产生电子，直接或间接地将电子传递到细胞外
- 产电细菌
  - 希万氏菌，兼性厌氧菌，可氧化乳酸、葡萄糖、果糖、抗坏血酸等
  - 地杆菌，厌氧菌，可降解乙酸盐、氧化芳香族化合物
  - 梭菌属，可利用淀粉、纤维素等复杂有机物
  - 沼泽红假单胞菌，利用醋酸、乳酸、乙醇、戊酸、酵母提取物、延胡索酸、甘油、甲酸、丁酸、丙酸等
  - 铁还原红育菌，直接彻底氧化葡萄糖
  - 大肠杆菌，利用葡萄糖
  - 脱硫弧菌，利用乳酸生长的同时还原硫酸盐
- 真菌
  - 可以利用葡萄糖
- 绿藻
  - 氢电联产

底物

- 小分子有机酸
  - $CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$
  - 乙酸与其他小分子有机酸相比，在MFC中能产生更大的功率输出和电流密度
- 醇类
  - 乙醇
  - 木糖醇、半乳糖醇、阿拉伯糖醇、核糖醇、甘露醇和山梨糖醇
- 糖类
  - 单糖、双糖及多糖
- 有机废水
  - 淀粉、糖类、脂肪和蛋白质及这些有机物的代谢产物

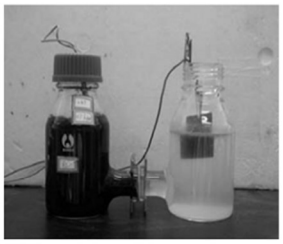
电池材料

- 阳极材料
  - 易于产电微生物附着、电阻小、导电性强、比表面积大、无生物毒性、耐腐蚀、价格低廉等特点
  - 碳布、碳棒、碳纸泡沫碳和玻璃碳等碳基材料
  - 石墨棒、石墨板、石墨片、石墨毡、石墨泡沫、石墨颗粒、石墨纤维和石墨刷等石墨材料
  - 碳纳米管、颗粒活性炭、石墨烯、活性炭纤维等多种碳纳米材料
- 阴极材料
  - 碳纸、碳布、石墨、石墨毡、石墨颗粒及石墨刷等均是阴极常用的基本材料
  - 电极的材料和表面积以及阴极溶液中溶解氧的浓度影响着电能的产出
  - 使用高活性催化剂 Pt 或 Pt-Ru催化剂可降低阴极反应活化电势，提高了阴极效率
- 膜
  - 质子交换膜、阴离子交换膜及阳离子交换膜
  - 质子交换膜可有效传输质子，同时抑制反应气体的渗透，但价格昂贵

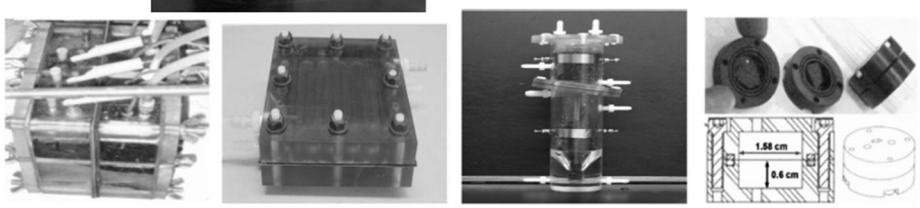
几类构型

- 两室和单室

- **两室MFC**
- **基本构型包括阳极室、阴极室以及将两室隔开的质子交换膜**



H型MFC



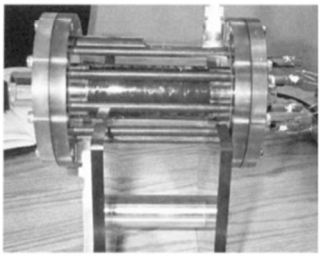
A B C D

（A：立方型MFC；B:平板式MFC；C: 上升流式MFC；D：微型MFC）

- 单室MFC
- 在结构上仅有一个反应室
- 阴极和质子膜压合的“二合一”或阳极、质子膜和阴极依次压合的“三合一”的空气阴极MFC

底泥MFC

空气阴极MFC

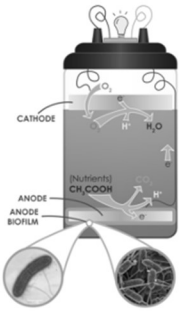


圆筒MFC

应用

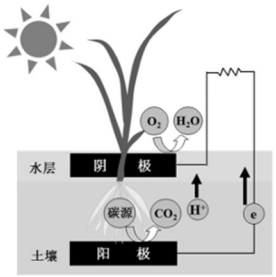
- 产电

- 富含可利用有机质的物质以及能够产生可利用有机质的生物，都能用于产电
- 沉积物微生物燃料电池（sediment microbial fuel cells, SMFC）
  - 多为采用海底底泥发电



SMFC

MFCs诱捕昆虫产生电能供LED照明

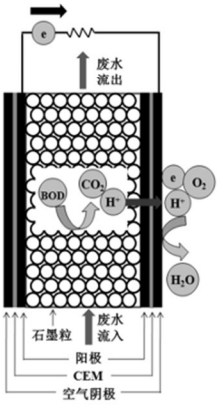


植物微生物燃料电池

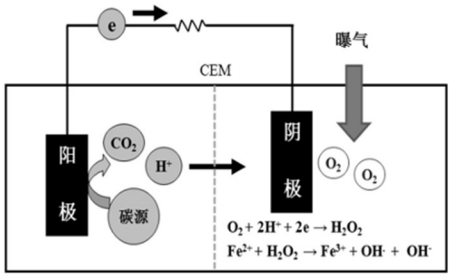
- Ieropoulos等利用细菌分解尿液产生的电能为手机充电
- Mink等制造了体积只有25 μL的MFCs，有可能成为以唾液或血糖驱动的便携的医疗诊断装置
- 植物微生物燃料电池

- 废水处理

- MFCs处理废水的优势还在于去除过程不消耗能量，相反还产生少量电能
- 针对MFCs具有较好的BOD去除效果但产生的电能较低这一特点将有机废水分为两步处理，先进行发酵产氢，再将发酵废液采用MFCs处理，也不失为一种选择。



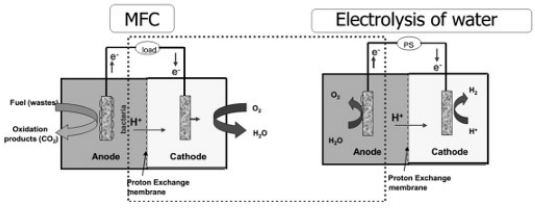
上流式空气阴极MFCs运行示意图

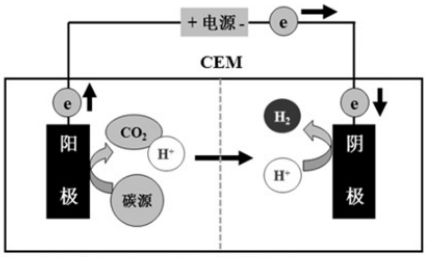


MFCs驱动的生物电Fenton系统示意图

- 产氢

- 利用微生物电解池（microbial electrolysis cells, MECs）可以实现生物质制氢





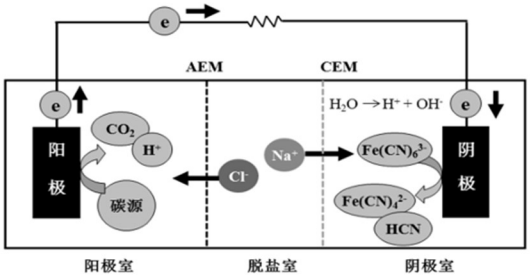
- MECs的阳极反应与MFCs相同，但pH7的条件下，阴极反应：

  $H^+ + e \rightarrow H_2$ $E = -0.414$ V

- 阳极电子供体为乙酸（标准电极电势约为-0.28 V）时，要进行析氢反应，需外加一个理论值约为0.13 V的电压。
- 通过MECs分解有机碳源产氢，获得的氢能可以达到所输入的电能的4倍
- 微生物电合成（microbial electro-synthesizer）在阴极附近以HCO_3^-为底物合成乙醇、甲酸、乙酸等

- 海水淡化

- 微生物脱盐电池（microbial desalination cells，MDCs），为海水淡化提供了新方法
- MDCs包含阳极室、脱盐室和阴极室。阳极室和脱盐室由阴离子交换膜隔开；脱盐室和阴极室由阳离子交换膜隔开。产电菌在阳极室分解碳源，产生的电子由外电路到达阴极；质子被阴离子交换膜阻挡不能迁移到阴极室，为达到电荷平衡，脱盐室Cl-通过阴离子交换膜迁移至阳极室；在阴极室，$Fe(CN)_6^{3-}$与水解离生成的H^+以及电子结合生成$Fe(CN)_4^{2-}$和HCN，OH^-吸引脱盐室的Na+通过阳离子交换膜迁移至阴极室以维持电荷平衡。在这一过程中，脱盐室的海水得到淡化。脱盐过程不仅不需要任何能量输入，反而还产生电能。



AEM：阴离子交换膜；CEM：阳离子交换膜

第十七章 + ycj 补充

生物质项目资源规划

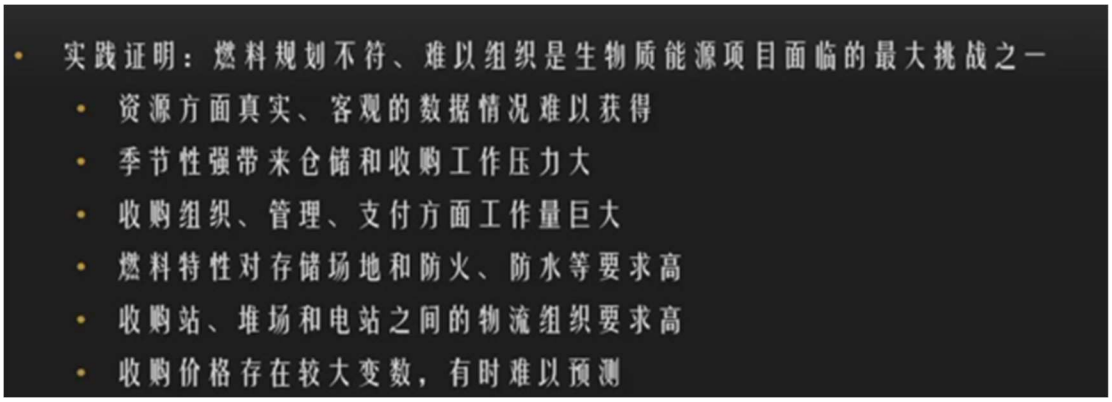
重要性与方法

习题 17.1：论述生物质箱项目资源规划调查的意义和主要方法

回答：
在生物质项目前期，由于作为生物质能源项目原料的生物质的获取和生产特性与常规能源差异大，如果不作资源规划或者规划得到错误的结论，会给项目实施带来风险。存在资源分布地域性、资源丰度限制、能量密度低输运不便、资源可靠性差等问题.

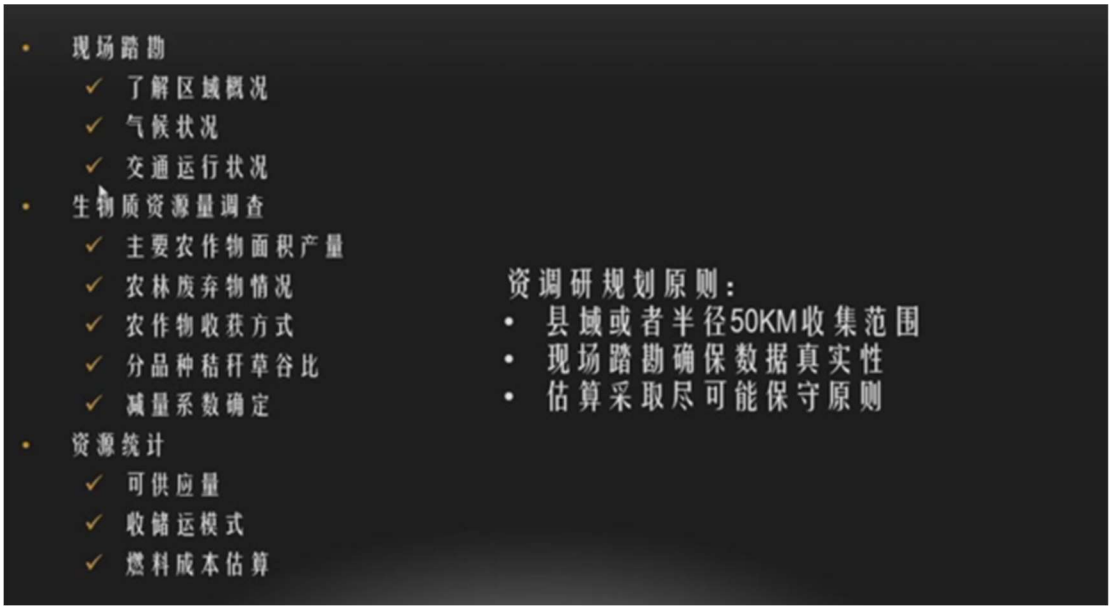
主要方法包括现场勘探、资源量调查、资源量统计分析、收储运模式分析优化

难度



资源调研规划思路

还有收储运模式分析优化这一点



现场勘探

习题 17.2：简述资源规划调查中现场勘探的目的与意义

回答：

主要目的是了解区域概况、气候和交通运行情况，包括实地考察掌握项目所在行政区域的范围、山地或者水域和项目点之间的关系。

通过资料、现场调研及分析获取可靠的项目所在地的人口、经济发展水平、收入水平、劳动力充足程度；查阅气候包括降水量、降雨季节、洪涝、冰冻、湿度、台风及平均气温水平在内的信息，并在现场考察时通过观察和访谈再次核实确认；需要了解农林业现状包括农林种植现状（品种、面积、亩产、收获制度）和中长期种植面积与产业发展规划趋势预测；交通运输包括路网情况、路网通行限制、县道乡道

发展建设情况，常见交通工具，本地拥有量、利用制度，公路收费情况，超宽高车辆通行限制，本地运输市场发育情况

资源量调查

- 目的：筛选可用生物质资源相关主要农作物的面积产值、农林废弃物产生概况、农作物获取方法、草谷比、折减系数等关键参数

习题 17.3：如何在资源调查中尽可能降低日后工程运行中可能遭遇的分析

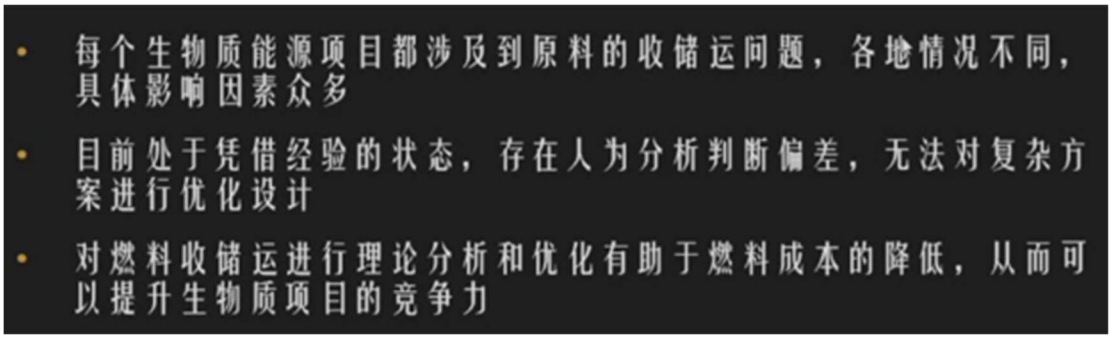
回答：

要求落实真实可用的生物质资源量，尽可能将影响可收集量的因素都考虑进去，为减少以后工程投运后的分析，在一些难以明确的环节需要采用保守原则处置。

资源量统计

- 目的：评估可供应量、收储运模式、燃料成本估算

收储运模式分析和优化



生物质能项目技术经济分析

基本概念

- 技术和经济

技术和经济

技术通常可理解为：劳动工具、劳动对象，劳动者技能、各种科学理论在生产系统中的应用以及各种管理方法的总称。可分为硬技术和软技术两类。

经济的含义，一指生产关系，如经济制度、经济基础。二指社会的各种生产和管理活动，如计划经济、物质生产、交换、分配等经济活动。三指节省、节约、经济实惠等。故技术经济分析中的经济是第二个定义中的经济，包括宏观和微观经济。

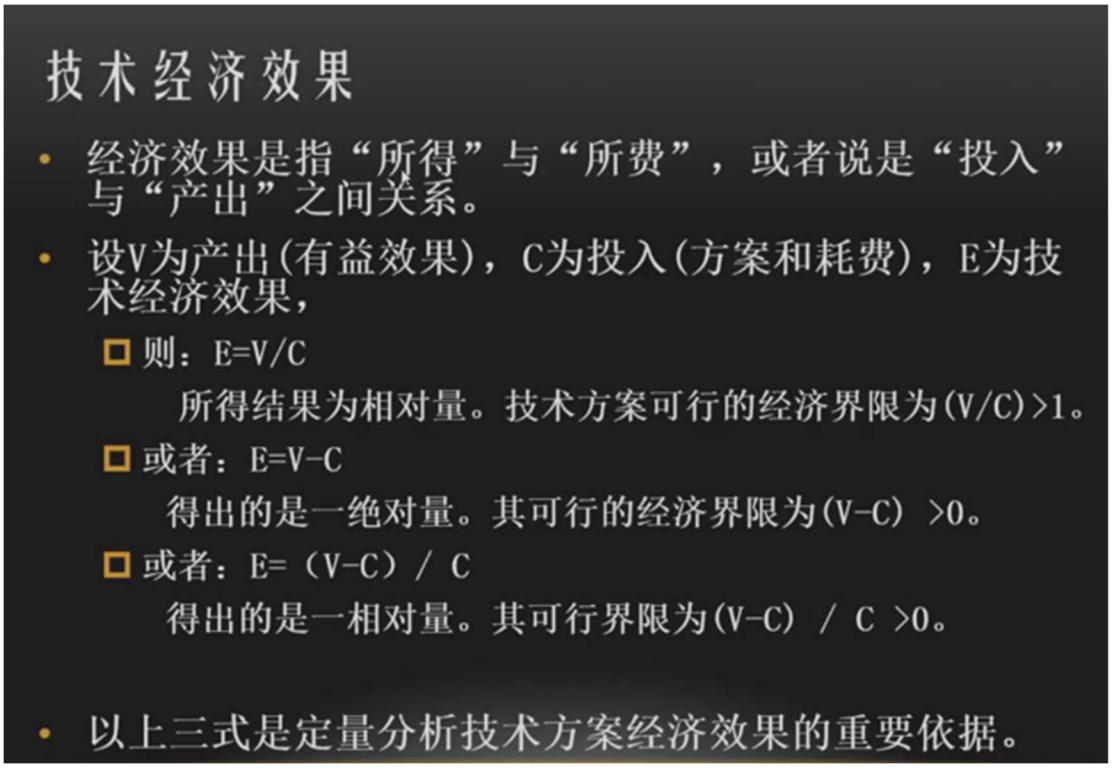
技术与经济在人类社会实践中相辅相成作用。

- 技术经济分析

技术经济分析

- 技术进步离不开经济发展。先进技术的应用要有投资和费用支出，因此，它受经济发展水平的制约。经济发展为技术进步和发展提供支撑条件。
- 经济发展离不开技术进步。要实现经济目标就要有一定的技术基础。技术进步促进经济繁荣，是经济发展的动力和重要条件。
- 揭示技术与经济的内在联系，研究两者协调发展的客观规律，促使技术上的先进性和经济上的合理性得到统一，是技术经济分析的任务。
- 技术经济分析是对某项技术方案的优劣评价的论证。

- 技术经济效果：投入（cost）、产出(V)、技术经济效果（effect）



- 技术分析的指标体系

习题 17.4：简述技术经济分析中的指标体系。

回答：

技术经济分析的指标体系指相互联系、相互补充、全面评价技术方案经济效果的一系列指标所构成的整体，主要构成要素有总投资费用、内部收益率、净现值率、净现值、投资偿还期、年净现金流等

上述指标体系是技术经济分析的核心内容，作用如下：用于评价各技术经济方案是否先进合理的依据和标准；评价企业生产能力发挥程度，生产技术水平发展及经济效果好坏的尺度；企业加强管理、提高质量、降低能耗、改进技术和实行目标控制的手段，企业主管部门评价和审查技术经济效果的更具。

经济技术分析的基本方法

- 现值法
- 年值法
- 投资内部收益率法
- 投资回收期法
- 投资收益率法（略）
- 投资方案的比较与选择（略）
- 技术经济综合评价方法（略）

- 净现值法

一、净现值法

概念：净现值（Net Present Value，NPV）是指技术方案在寿命期内各年的净现金流量，按照基准折现率或者期望收益率折算到方案寿命期初的现值之和。

公式：

$$NPV=\sum_{t=0}^{n}(CI-CO)_t(1+i_c)^{-t}==\sum_{t=0}^{n}(CI-CO)_t(P/F,i,n)$$

式中，NPV —— 净现值；

(CI-CO)t ——第t年的净现金流量，其中CI为现金流入,CO为现金流出；

n——该方案计算期或寿命期；

i_0——基准收益率或者基准折现率。

(P/F，i_0，t) ——整付现值系数

现值法的判断准则：

对单方案：NPV≥0 经济上可行，NPV＜0 经济上不可行；

对多个方案：取NPV最大值为最优方案

研究周期的确定，一般采用以下两种方法：

（1）最小公倍数法（方案重复法）

（2）研究期法

概念-复利现值系数

- (P/F,i_0,n)这个叫现值系数,可通过直接查表获得。
- 复利现值指未来一定时间的特定资金按复利计算的现在价值，或者说是为取得将来一定复利现值系数本利和现在所需要的本金。
- P=F*1/(1+i)^n其中的1/(1+i)^n就是复利现值系数。记作（P/F，i,n）.其中i是利率（折现率），n是年数。

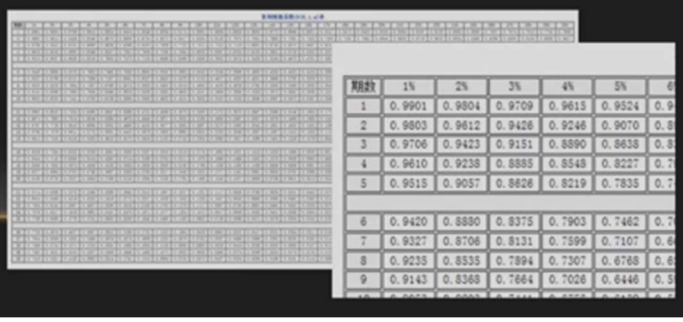
拟在5年后获得本利10000元，假设投资报酬率为10%，目前应投入多少元?

P=S×(P/F，i，n)

=10000×(P/F，10%，5)

=10000×0.621

=6210(元)



期数	1%	2%	3%	4%	5%	6
1	0.9901	0.9804	0.9709	0.9615	0.9524	0.9
2	0.9803	0.9612	0.9426	0.9246	0.9070	0.8
3	0.9706	0.9423	0.9151	0.8890	0.8638	0.8
4	0.9610	0.9238	0.8885	0.8548	0.8227	0.7
5	0.9515	0.9057	0.8626	0.8219	0.7835	0.7
6	0.9420	0.8880	0.8375	0.7903	0.7462	0.7
7	0.9327	0.8706	0.8131	0.7599	0.7107	0.6
8	0.9235	0.8535	0.7894	0.7307	0.6768	0.6
9	0.9143	0.8368	0.7664	0.7026	0.6446	0.5

概念-年金现值系数

- (P/A,i_0,n)这个叫年金现值系数,可通过直接查阅年金现值表”获得。
- 年金是每隔相等时间间隔收到或支付相同金额的款项，如每年年末收到净收益10000元，即为年金。年金现值是指按照利率把发生期收到的年金利息折成价值之和。
- 年金现值系数公式：P/A =1/i-1/[i (1+i)^n]

在银行里面每年年末存入1200元，连续5年，年利率10%的话，你这5年所存入资金的现值计算如下：

$=1200/(1+10\%)+1200/(1+10\%)^{-2}+1200/(1+10\%)^{-3}+1200/(1+10\%)^{-4}+1200/(1+10\%)^{-5}=$

$1200*3.7908=4548.96$

1200元就是年金，4548.96就是年金现值，

$1/10\%-1/10\%*1.1^{-5}=3.7908$就是年金现值系数

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%
1	0.9901	0.9804	0.9709	0.9615	0.9524	0.9434	0.9346	0.9259	0.9174
2	1.9704	1.9416	1.9135	1.8861	1.8594	1.8334	1.8080	1.7833	1.7591
3	2.9410	2.8839	2.8286	2.7751	2.7232	2.6730	2.6243	2.5771	2.5313
4	3.9020	3.8077	3.7171	3.6299	3.5460	3.4651	3.3872	3.3121	3.2397
5	4.8534	4.7135	4.5797	4.4518	4.3295	4.2124	4.1002	3.9927	3.8897
6	5.7955	5.6014	5.4172	5.2421	5.0757	4.9173	4.7665	4.6229	4.4859
7	6.7282	6.4720	6.2303	6.0021	5.7864	5.5824	5.3893	5.2064	5.0330
8	7.6517	7.3255	7.0197	6.7327	6.4632	6.2098	5.9713	5.7466	5.5348
9	8.5660	8.1622	7.7861	7.4353	7.1078	6.8017	6.5152	6.2469	5.9952
10	9.4713	8.9826	8.5302	8.1109	7.7217	7.3601	7.0236	6.7101	6.4177
11	10.3676	9.7868	9.2526	8.7605	8.3064	7.8869	7.4987	7.1390	6.8052
12	11.2551	10.5753	9.9540	9.3851	8.8633	8.3838	7.9427	7.5361	7.1607
13	12.1337	11.3484	10.6350	9.9856	9.3936	8.8527	8.3577	7.9038	7.4869
14	13.0037	12.1062	11.2961	10.5631	9.8986	9.2950	8.7455	8.2442	7.7862
15	13.8651	12.8493	11.9379	11.1184	10.3797	9.7122	9.1079	8.5595	8.0607

运用净现值法或净现值指标，要注意的主要问题：

1、NPV与折现率 i之函数关系

同一净现金流量的净现值NPV随折现率i的增大而减小

常用的基准收益率主要有行业财务基准收益率和社会折现率。

- 费用现值法

费用现值法

概念： 费用现值或者现值成本（Present Cost， PC）是指将方案寿命周期内的投资和各成本费用折现后的代数和。利用费用现值来对备选方案的优劣进行对比分析的评价方法称为费用现值法。

计算公式：

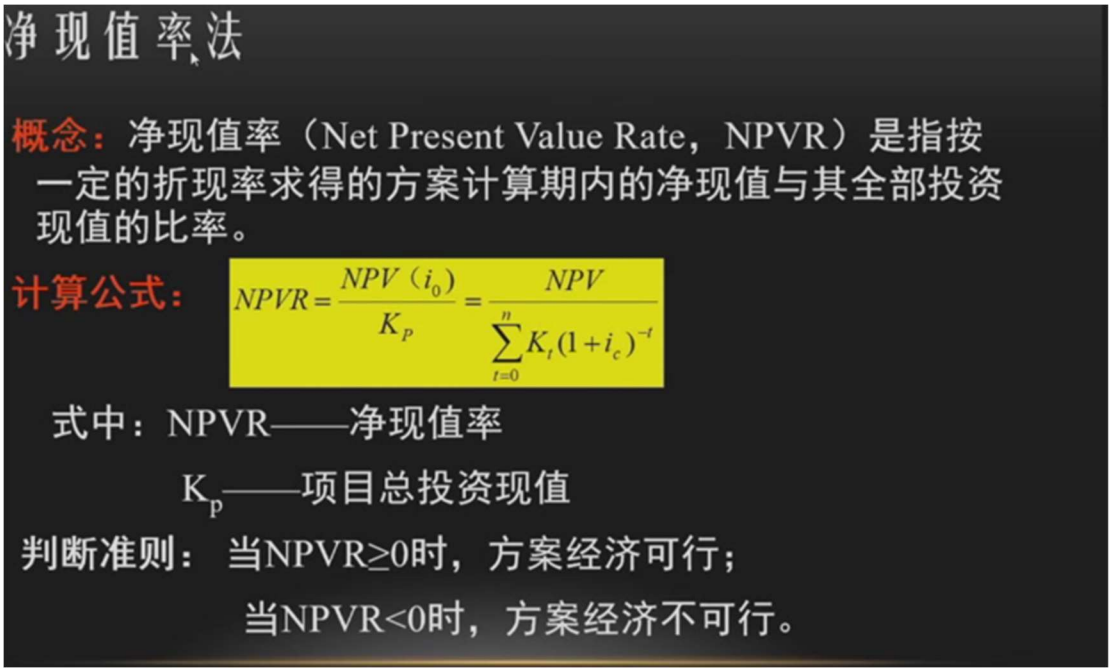
$$PC(i_0)=\sum_{t=0}^{n}CO_t(P/F,i_0,t)=\sum_{t-0}^{n}(K+C-S-W)_t(P/F,i_0,t)$$

式中： COt——第t年的现金流出

判断准则： 备选方案的费用现值越小，其方案经济效益越好，费用现值最小者为优方案。

适用范围： 只能用于多方案优劣的比较，而不能判断单个方案的经济可行性。

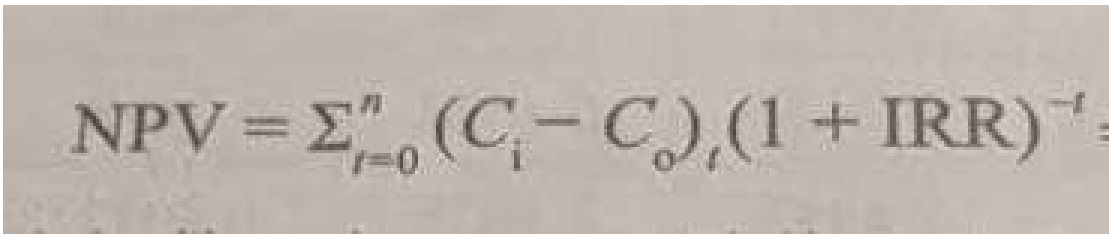
- 净现值率法



习题 17.5：什么是内部收益率，试用公式表征。

回答：

又叫内部报酬率，指的是方案在寿命周期内收入现值总额等于支出现值总额时的收益率，即项目寿命期内净现值为 0 时的折现率



习题 17.6：请尽可能列举出影响生物质电厂技术经济评估的相关参数

回答：

税前（后）财务内部收益率、投资回收期、项目财务净现值

影响因素有：

1. **原料相关参数**
    - **原料种类**
    - **原料供应稳定性**
    - **原料收购价格**
    - **原料含水量**

    - 原料灰分含量
2. 发电设备相关参数
    - 锅炉类型和效率
    - 汽轮机效率
    - 发电设备的装机容量
    - 设备可靠性和维修成本
3. 运行成本相关参数
    - 人员工资和福利
    - 燃料运输成本
    - 厂用电率
    - 维护和保养成本
    - 灰渣处理成本
4. 经济和政策相关参数
    - 上网电价
    - 投资成本和折旧年限
    - 税收政策和补贴政策
    - 资金成本和融资渠道

第十八章 + lzy 补充

LCA 方法四个步骤：

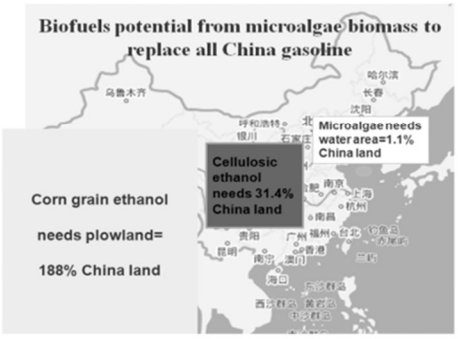
- 目标清单确定
- 清单分析
- 影响评价
- 结果解释

藻类番外+wjs 补充

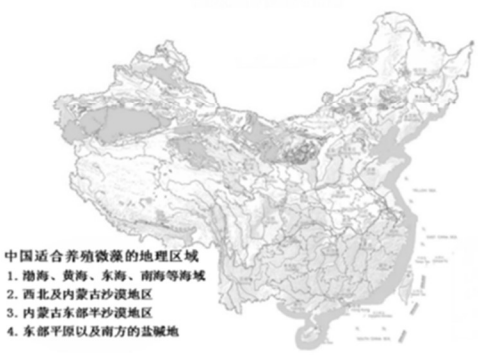
背景

- 效率高、产量大、途径多、潜力大

微藻能源的潜力



- If 3.62% of China's marine area (3×10^6 km^2) is used to cultivate microalgae, 4.38 billion tons of CO_2 can be fixed in microalgae biomass and converted into 449 million tons of biodiesel every year, which can replace all petroleum consumption in China in 2010.



微藻

- 微藻（ Microalgae)是单细胞原核或真核光合微生物。很多微藻以中性脂为储藏物质，中性脂占细胞干重的20%~50%, 少数微藻可达75%。
- 优点

① 环境适应能力强，生长要求简单，营养需求低，可直接转化利用CO2、无机盐和有机废水等。

② 光合效率高，倍增时间短，单位面积的产率高出高等植物数十倍。

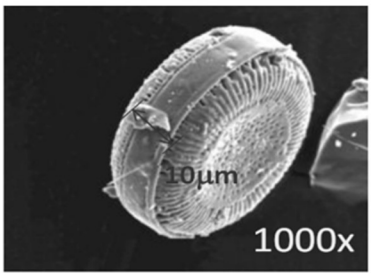
③ 培养不占用耕地，可以利用海滩、盐碱地和荒漠等土地进行大规模培养，以及利用海水、盐碱水和有机废水等进行培养。

④ 油脂含量很高，特别是一些微藻在异养或营养限制条件下脂肪含量可高达20%~70%，按藻细胞含30%油脂（干重）计算， $1hm^2$ 土地的年油脂产量是玉米的341倍，大豆的132倍，油菜籽的49倍。

⑤ 没有根、茎、叶的分化，不产生无用生物量，加工工艺相对简单。

⑥ 能高效固定CO_2，有助于减缓温室气体排放。

硅藻（高含油量）



微藻藻种选育和培养方法

藻种

- 微藻中的金藻纲、黄藻纲、硅藻纲、绿藻纲、隐藻纲和甲藻纲中的藻类都能产生高含量不饱和脂肪酸。
  - 作为生物柴油原料的微藻主要集中在绿藻、硅藻和部分蓝藻

序号	藻种类别	微藻藻种	油脂含量(干重)/%
1	硅藻门	筒柱藻(*Cylindrotheca*)	16～37
2		菱形藻(*Nitzschia*)	45～47
3		三角褐指藻(*Phaeodactylum tricornutum* Bohlin)	20～30
4	绿藻门	布朗葡萄藻(*Botryococcus*)	25～75
5		小球藻(*Chlorella*)	28～32
6		杜氏藻(*Dunaliella*)	23
7		微小绿藻(*Nannochloris*)	20～35
8		微绿球藻(*Nannochloropds*)	31～68
9		绿藻的一种(*Neochloris oleoabundans*)	35～54
10		亚心形扁藻(*Tetraselmis*)	15～23
11		栅藻(*Scenedesmus obliquus*)	35～55
12	金藻门	等鞭金藻(*Isochrysis*)	25～33
13	黄藻门	单肠藻(*Monallanthus salina*)	>20
14	甲藻门	隐甲藻(*Crypthecodinium*)	20
15	卵菌门	裂壶藻(*Schizochytrium*)	50～77

藻种选育

- 期望藻种

- 高产油率、高生长速率、低成本；
- 耐高浓度CO2、高温及高强度光照等条件

- 三大选育方法：选择育种、诱变育种、基因工程

- 选择育种
  - 人为地对微藻自然变异或人工变异进行选择和繁殖，从而培育出新品系过程
  - 采用驯化与自然分离方法
  - 易行，变异概率小，周期长
- 诱变育种
  - 通过物理（射线照射等）和化学（诱变剂）方法使藻类发生变异，从中选优
  - 时间短
- 基因工程
  - 通过分子生物学技术阻断或修饰代谢过程，创制具有商业价值的工程藻株和开发高价值的微藻产品

培养方式

- 自养、异养

- **自养培养**
  - 直接利用太阳光能及无机养料在开放式池塘或封闭式光生物反应器中培养
  - 充分利用自然光源，利用工业废水、养殖废水等、CO_2
- **异养培养**
  - 在自养培养基中加人有机碳源或有机氮源，在黑暗条件下进行的需氧发酵生长，这样消除了光对细胞生长的影响

表 11-3　两种微藻培养模式优缺点比较

培养模式	优点	缺点	应用
自养	能耗少，成本低，容易生长，可以有效利用CO_2和有机废水等，减缓气候变暖	易受外在环境影响，存在细胞密度较低、产率也较低、采收成本偏高、占地面积较大、生长周期偏长等问题	已实现产业化的微藻及饵料微藻主要培养模式
异养	生长较快，不受光照影响，产率较高，生长周期较短	不能直接利用太阳能和CO_2，能耗较高，培养成本较高，排放CO_2	主要用于生产高附加值脂肪酸

- 开放式与封闭式

开 放 式 培 养 系 统

- 具有建设费用低、容易清洗、维持费用低、 CO_2消耗量少、技术相对成熟、容易扩大规模等优点。
- 存在易受外界环境影响、易受灰尘和昆虫及杂菌污染、光能及CO_2利用效率不高、占地面积较大等缺点。

跑道式

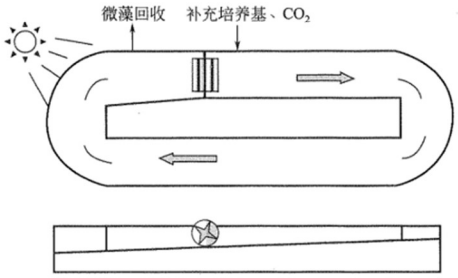


图 11-5　开放式跑道池简图

封闭式培养系统

- 具有不易受杂菌污染、生产效率高、占地面积小、细胞浓度高、光能和CO_2利用率较高、耗水较少等优点
- 具有建设成本高、表面容易形成生物膜、维护成本高、CO_2消耗量大、技术不成熟、放大困难等缺点

板式　　管式　　环式

采收与藻油提取

采收

- 难点：个体小，浓度低
- 方法：预处理、富集分离技术

- 预处理
  - 利用物理或化学方法使微藻表面性质或悬浮液的溶液化学环境发生变化的过程。常用的方法有预氧化、化学絮凝和电场絮凝等
- 富集与分离技术
  - 沉降法、过滤法、离心法、泡载法和气浮法

- 寻找一种绿色高效、低成本、低能耗的微藻采收技术将是未来微藻生物燃料产业化需要解决的一个关键问题

藻油提取

- 常规将微藻干燥后，经压榨和（或）萃取得到微藻植物油
- 微藻破壁
  - 为了提取微藻中的油脂，必须将微藻细胞的细胞壁破除，使得里面的油脂释放出来后再进行后续的精炼
  - 微波破碎、超声波破碎、玻璃珠破碎等
- 油脂的提取
  - 溶剂浸提法、超临界流体提取法、加速溶剂提取法均需要对微藻进行干燥处理
  - 亚临界水提取法可直接从微藻生物质中获取油脂

微波通过使电磁场中的极性分子或偶极子的快速摆动产生类似摩擦的作用而获得能量，给介质加热的，可用于高效快速选择性加热。

- 副产品（了解）

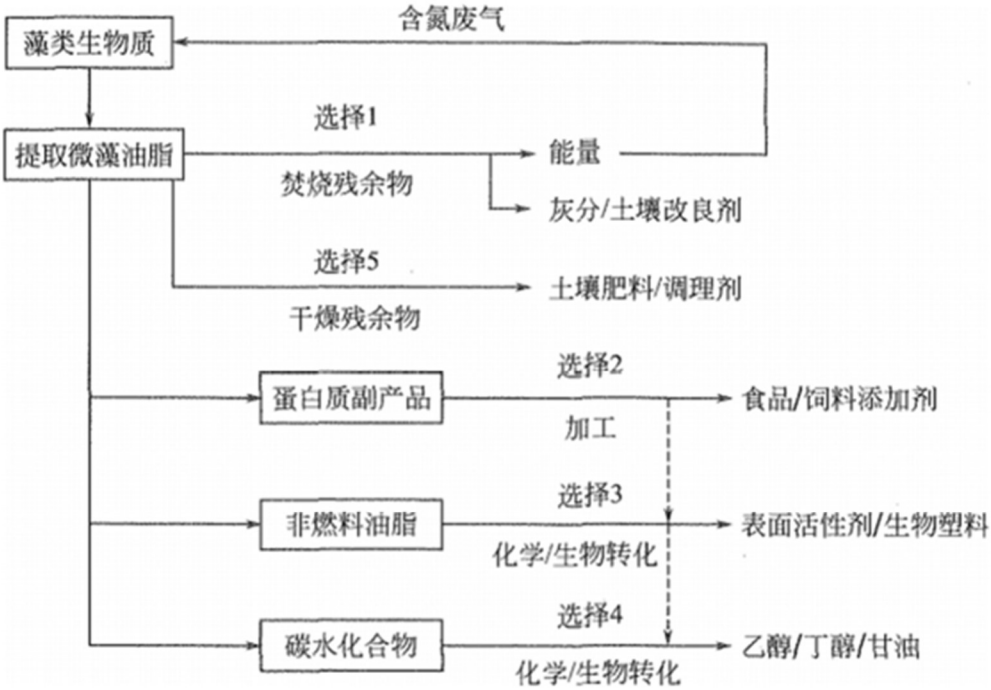


图11-7副产品回收利用的5种潜在选择

应用与发展

- 液体燃料
- 固碳制油

补充题目：你认为目前制约藻类生物质产业化发展的关键因素是什么？

回答：

品种选育问题、规模化养殖、采收成本、提取成本、产物提质利用等

生物质液体燃料专题

问题：目前生物质制取液体燃料的途径都有哪些？各自有什么优缺点？选择一种途径论述其发展前景

回答：

AI

目前生物质制取液体燃料的途径主要有以下几种：

热解油

- **优点**：
  - **原料广泛**：可以利用各种农林废弃物、木材加工剩余物等作为原料，实现资源的有效利用。
  - **反应速度快**：快速热解技术能够在短时间内将生物质转化为液体产物，提高生产效率。
  - **产品用途多样**：热解油可进一步加工成燃料或化学品，如通过加氢脱氧等工艺可提质为高品质的液体燃料，也可从中提取酚类等化工原料。
- **缺点**：
  - **生物油品质差**：粗生物油含氧量高、成分复杂，含有大量的酚类、醇类、酸类等含氧化合物，导致其热值低、稳定性差、腐蚀性强，需要进一步提质改性。
  - **催化剂成本高**：为了提高生物油品质，在热解或提质过程中常需要使用催化剂，而一些高效催化剂成本较高，且容易失活，增加了生产成本和工艺复杂性。
  - **能量效率有待提高**：整个热解过程需要消耗一定的能量，包括原料干燥、加热等环节，目前部分热解技术的能量效率还有提升空间。

生物柴油

- **优点**：
  - **环保性能好**：生物柴油含硫量低，燃烧时产生的二氧化硫等污染物少；且生物柴油具有良好的生物降解性，对环境的污染较小。
  - **可再生性**：以动植物油脂、废食用油等为原料，这些原料可以通过生物的生长不断再生。
  - **润滑性能好**：生物柴油的润滑性能优于普通柴油，可降低发动机部件的磨损，延长发动机使用寿命。
- **缺点**：
  - **原料供应受限**：大规模生产需要大量的油脂原料，可能会面临原料供应不足的问题，特别是当以食用油脂为原料时，可能会与粮食安全等问题产生冲突。
  - **低温性能差**：在低温环境下，生物柴油的流动性和雾化性能可能会变差，导致发动机启动困难等问题。
  - **生产成本高**：生产过程中需要进行酯交换等反应，且原料成本较高，使得生物柴油的生产成本相对较高，在市场价格上缺乏竞争力。

直接液化

- **优点**：
  - **原料适应性广**：可以使用多种生物质原料，包括高水分的生物质，如湿的农作物秸秆、有机污泥等，预处理相对简单，无需像热解油生产那样严格的干燥过程。
  - **液体产品质量较好**：与生物质快速热解制油得到的液体产品相比，直接液化得到的生物油氧含量较低，热值更高。
  - **工艺相对简单**：反应过程相对直接，不需要像间接液化那样先进行气化再合成，设备相对简单，工业放大时可以避免许多设备上的问题。
- **缺点**：
  - **反应条件苛刻**：需要在高温（150 - 400℃）、高压（5 - 30MPa）下进行，对设备的要求高，设备投资和运行成本高，且存在一定的安全风险。
  - **催化剂依赖**：为了提高反应效率和产品质量，通常需要使用催化剂，而合适的催化剂研发和成本控制是关键问题。
  - **产物分离复杂**：反应生成气、液、固三种产物，产物分离和提纯过程较为

复杂，增加了工艺难度和成本。

间接液化

- **优点**：
  - **产品质量高**：通过费托合成等反应生成的液体燃料主要是碳氢化合物，产品质量接近传统化石燃料，如合成柴油的十六烷值高，燃烧性能好，且不含硫、氮等杂质，环保性能优越。
  - **原料灵活性高**：可以利用各种类型的生物质原料，甚至包括一些难以直接液化或热解的生物质，如木质素含量高的原料。
  - **产物选择性好**：可以通过调整反应条件和催化剂等，灵活控制产品的种类和链长分布，根据市场需求生产不同的液体燃料，如汽油、柴油或其他化学品。
- **缺点**：
  - **工艺复杂**：包括生物质气化、合成气净化和费托合成等多个环节，每个环节都需要严格控制工艺条件，系统复杂，投资成本高。
  - **气化效率和成本问题**：生物质气化过程中，存在气化效率有待提高、合成气中二氧化碳含量较高等问题，这会影响后续合成反应的效率，且二氧化碳的脱除会增加成本。
  - **能量损失较大**：从生物质到合成气再到液体燃料的过程中，能量转化环节较多，能量损失相对较大，整体能量效率有待提升。

燃料乙醇

- **优点**：
  - **清洁环保**：燃烧产物主要是二氧化碳和水，相比传统汽油，可减少有害气体排放，有助于改善环境质量。
  - **辛烷值高**：能提高发动机的热效率和动力性，可采用高压缩比，且蒸发潜热大，能提高发动机的进气量，提升动力。
  - **可再生**：可由粮食及各种植物纤维等加工而成，原料来源广泛，尤其是第二代以农作物秸秆等废弃植物纤维为原料的乙醇生产技术，解决了与粮争地的问题。
- **缺点**：

- **能量密度低**：乙醇的能量密度约为汽油的三分之二，使用相同体积的燃料乙醇，车辆行驶里程相对较短。
- **生产效率和成本问题**：第一代以粮食为原料的生产工艺成熟，但存在粮食安全问题；第二代以木质纤维素为原料的技术，虽然原料丰富，但转化效率有待提高，且预处理和酶解等过程成本较高。
- **吸水性强**：燃料乙醇具有较强的吸水性，会导致燃料系统中水分增加，可能引起腐蚀、相分离等问题，对储存和运输条件要求较高。

以下选择燃料乙醇来论述其发展前景：

- **发展前景良好**：
  - **能源需求与环保压力推动**：随着全球能源需求的持续增长和对环境保护的日益重视，传统化石燃料的使用受到限制，燃料乙醇作为可再生的清洁能源，能够在一定程度上缓解能源短缺和减少环境污染，其需求将不断增加。特别是在一些对环保要求高、能源对外依存度大的国家和地区，燃料乙醇的推广应用具有重要战略意义。
  - **技术进步与成本降低**：目前，燃料乙醇的生产技术在不断发展和创新。第二代燃料乙醇生产技术逐渐成熟，以农作物秸秆等木质纤维素为原料的转化工艺不断取得突破，提高了转化效率，降低了生产成本，减少了与粮食生产的竞争。同时，第三代以藻类等为原料的燃料乙醇技术也在研发中，未来有望实现大规模应用，进一步拓展原料来源和降低成本。
  - **政策支持力度大**：许多国家和地区都出台了一系列政策来支持燃料乙醇的发展，如补贴政策、强制掺混政策等。例如，美国制定了可再生燃料标准（RFS），要求逐年增加燃料乙醇在运输燃料中的掺混比例；中国也在多个省份推广乙醇汽油，出台了相关的财政补贴和税收优惠政策，这些政策为燃料乙醇产业的发展提供了有力保障。
  - **与其他技术协同发展潜力大**：燃料乙醇可以与其他新能源技术如电动汽车等协同发展。在一些地区，已经开始探索将燃料乙醇用于分布式发电、热电联产等领域，提高能源利用效率，实现能源的多元化供应。此外，与生物柴油等其他生物燃料混合使用，也可以发挥各自的优势，提高燃料的综合性能。