

生物质制汽油两种工艺的环境影响分析

薛庆涛*, 朱颖颖*, 李尊民

(宁波大学 海运学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 本文以 1 hm^2 土地种植生产的玉米秸秆为基准, 研究了生物质转化为生物质汽油过程中的能源效率和污染物排放。综合分析了玉米农作物在种植生长、收储运和转化阶段的能量投入和环境贡献值, 比较了直接法和间接法制生物质汽油这两种技术的能源与环境效益。结果表明直接法制汽油技术的能量投入低, 间接法单位排污量相对少但能量投入高。相比直接法, 间接法制汽油所投入的能量多 22.45%, 单位能量产生的全球变暖潜值和酸化效应分别减少 23.24% 和 5.92%。

关键词: 生物质; 全球变暖潜值; 酸化效应

中图分类号: TK06

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 05-0115-06

近一个世纪以来, 由于石油、煤炭等自然资源的大量使用, 造成不可再生资源短缺和严重的环境污染问题, 因而大力发展绿色环保的可再生能源已成为当今世界的主题。生物质作为全球唯一可转化为液体烃类燃料的绿色能源, 在 21 世纪的能源结构中占据主导地位。据估计, 地球上每年通过光合作用产生的生物质总量可达 $1.730 \times 10^{11} \text{ t}$, 其中纤维素和半纤维素占 $8.50 \times 10^{10} \text{ t}$ ^[1], 但是目前对生物质能总的利用率还不到 3%^[2]。我国每年作为燃料利用的农作物秸秆折合约 $1.5 \times 10^8 \text{ t}$ 标准煤^[3]。因此, 为了加快生物质能源的产业化利用, 有必要对生物质资源在利用过程中的能源转化效率, 以及在此过程中的污染物排放问题展开研究。

Jones 等^[4]建立了将生物质转化为甲醇汽油的工艺流程, 研究了合成甲醇汽油的反应条件、物质能量投入情况, 使甲醇汽油的选择性达到最大。Zhu 等^[5]运用生命周期评价原理, 建立了玉米秸秆合成乙醇燃料的评价模型, 分别分析了玉米秸秆在 F-T 合成乙醇燃料和甲醇合成乙醇燃料过程中的能源投入和环境影响潜值。Tan 等^[6]分析了以纤维素为原料合成甲醇汽油过程中的能量投入, 结果表明高温蒸汽和电力投入在总能量投入中所占的比重最大, 分别达到 45% 和 31%。Daystar 等^[7-8]

利用能值分析法研究了生物质制乙醇汽油的工艺, 得到了各个工艺阶段污染物排放的环境贡献值, 结果表明使用生物质乙醇燃料相比化石燃料可减少温室气体 60% 以上, 酸性气体减排 5% 左右。瞿婷婷等^[9]以生物质热解提质制取液体燃料为研究对象, 结果表明生物质制取汽油的过程中产生的温室气体比化石燃料制取汽油降低 121%。

由此可见, 使用经处理、转化得到的生物质燃料, 更有利于环境保护和实现能源的清洁利用。然而上述研究均未给出在制取生物质燃料过程中各阶段的环境影响潜值。本文以 1 hm^2 土地种植生产的玉米秸秆为基准, 比较直接法和间接法两种生物质汽油制取技术的能源消耗和污染物排放, 并对制取生物质汽油燃料的各阶段进行评价分析。

1 评价模型

本模型基于 GaBi 评价分析软件, 研究以玉米秸秆作为原材料制取液体燃料产品过程中各阶段的环境影响效应, 比较分析产生环境影响效应的关键环节, 为清洁、高效的制取生物质汽油提供参考途径。基于此, 把评价系统划分为玉米农作物种植生长阶段、玉米秸秆从田间到工厂的收储运阶段、玉米秸秆的转化阶段共 3 个阶段展开研究。

收稿日期: 2017-03-06.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金 (51406093); 浙江省自然科学基金 (LQ13E060003); 浙江省教育厅科研项目 (Y201120967)。

第一作者: 薛庆涛 (1987-), 男, 山东济宁人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 新能源开发与环境保护。E-mail: xueqingtao177@163.com

*通信作者: 朱颖颖 (1982-), 女, 山东泰安人, 博士/副教授, 主要研究方向: 新能源开发与环境保护。E-mail: zhuyingying@nbu.edu.cn

1.1 评价指标的建立

通过环境影响因子确立能源消耗和污染物排放作为评价指标. 对各阶段的能量消耗进行计算时, 着重分析生物质生长阶段的物质投入和生物质制汽油全过程的能量投入, 均以 MJ 为统一计量单位. 本论文主要选取全球变暖潜值(GWP)和酸化潜值(AP)作为环境评价指标, 并且分别以单位 MJ 产生的 CO_2 当量值和 H^+ 当量值为核算标准, 具体环境影响物质如表 1 所示. 根据美国国家环保局(EPA)的研究报告显示^[10], 对于每种环境影响潜值可以用公式进行系统的表示为:

$$E = \sum E_i = \sum (Q_i \times F_i),$$

式中, E 为系统对某种潜在环境影响的贡献; E_i 为第 i 种排放物对该系统潜在环境影响的贡献; Q_i 为第 i 种物质的排放量; F_i 为第 i 种排放物质对该系统潜在环境影响的当量因子.

表 1 两种类型的环境影响物质及其基准物质^[11]

影响类型	影响物质	基准物质
GWP	CO_2 、 CH_4 、 N_2O	CO_2 当量
AP	SO_x 、 NO_x 、 NH_3	H^+ 当量

1.2 评价模型的建立

以 1 hm^2 土地种植生产的玉米秸秆为例, 建立直接法与间接法生产生物质汽油的数据模拟流程图, 如图 1 所示. 并且分析生产汽油过程中的污染物排放对环境的贡献值. 其中, 直接法是指玉米秸秆通过气化后得到以 CO 、 CO_2 、 H_2 等为主要

物质的合成气, 然后经过重整作用得到满足要求的合成气原料来生产生物质汽油; 间接法利用玉米秸秆制取的生物质基合成气经过重整作用, 得到满足比例要求的合成气先合成甲醇原料, 然后以甲醇作为中间产物经过分离、转化得到生物质汽油的工艺过程.

2 模型各阶段划分

2.1 种植生长阶段

以山东冬小麦—夏玉米轮作的种植模式为研究对象, 在玉米种植过程中, 需要含水量为 12% 的种子 $42.2 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 化肥投入为 $525 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 其中主要含 N、P、K 等各种复合肥料, 每种肥料所占的比重根据 Liang 等^[12]的研究选择. 在玉米生长过程中, 其中氮氧化物排放到环境中的 NO_2 占投入量的 1.05%^[13], 因此 N 元素的损失量按 $5.5 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 计算. 由于 P 和 K 主要通过植物根部吸收, 所以释放到空气中的很少, 故损失量不做统计.

从玉米种植到生长成熟的过程中所用农药(以杀虫剂、除草剂为主)为 $10.5 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 投入的水力按 $85\,000 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 计算^[14], 电力为 $407 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{hm}^{-2}$. 在生物质的收获阶段, 玉米籽粒的产量为 $9\,917 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 收获玉米秸秆湿重为 $22\,500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 2015 年玉米秸秆在全国的收集率为 74.1%, 而山东的收集率明显高于全国水平, 所以在计算中按 85% 计入^[15].

2.2 收储运阶段

玉米秸秆采用欧三型柴油卡车运输, 额定载重为 9.3 t, 最大载重 14 t, 油耗量为 $0.05 \text{ L} \cdot (\text{t} \cdot \text{km})^{-1}$, 其能量强度为 $38.72 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[16]. 在秸秆运输期间由于外界因素(如: 暴晒、丢失、秸秆呼吸消耗等因素)的影响造成的能量损失按 15% 计算^[17]. 由于玉米秸秆能量密度低, 分布分散, 所以玉米秸秆收集区域假设为一个以收储站为中心的圆形区域. 参考收集半径模型计算公式得出秸秆的收集半径为 50~70 km. 收集半径模型^[18]计算公式为:

$$R^2 = M / (\pi M_0 \alpha \beta),$$

其中 R 为原料的收集半径, m; M 为年秸秆收集量, kg; M_0 为每 hm^2 秸秆产量, $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$; α 为玉米种植面积比例; β 为秸秆用于能源的比例, 我国年秸秆用于能源的总量占总秸秆量的 43%^[19].

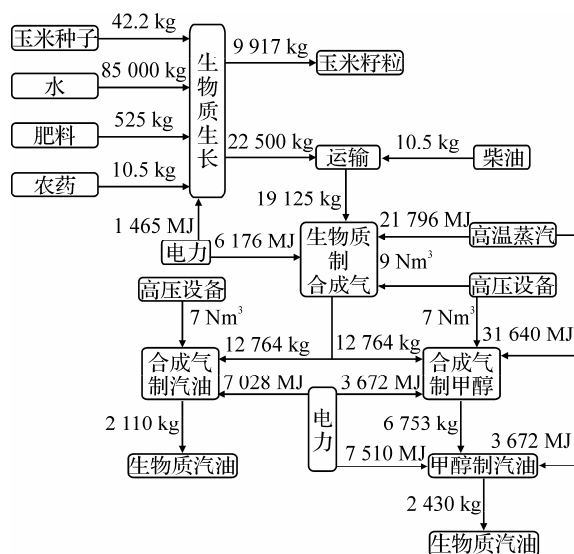


图 1 生物质制汽油流程

2.3 转化阶段

生物质在转化液体燃料的过程中, 需要一定量的外界能量与物质的投入, 对于不同的转化工艺和不同的反应条件所得中间产物均有差异. 王树荣等^[20]人分别采用 BIO-STG(生物质费托法)和 BIO-MTG(生物质甲醇法)制汽油工艺, 综合分析了 BIO-MTG 和 BIO-STG 的各阶段的能量消耗和污染物的排放量, 并且计算出采用 BIO-MTG 工艺方法比 BIO-STG 方法产出的汽油多 14%. 朱灵峰等^[21]人利用下吸式固定床气化炉, 通过对玉米秸秆除氧、分解焦油和配氢等工艺, 制备出优质的低热值秸秆甲醇合成气, 实验表明在 5 MPa 反应条件下得到 1 t 甲醇需要 8.87 t 玉米秸秆, 并且研究了最佳的甲醇时空收率为 $0.24\text{ kg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$. 结合以上研究数据, 分别计算出直接法与间接法在投入所需要的电力能量(按混合电力计算)、高温水蒸气(800 °C 以上^[22])、高压设备等条件下, 所产出的生物质汽油和复合废弃物的质量. 根据转化阶段能量和物质的输入与输出情况, 利用 GaBi 软件计算出生物质汽油在转化阶段的部分能耗分布和物质产出, 如表 2 所示.

3 结果与分析

3.1 能量转化与投入

玉米秸秆通过直接法与间接法生产燃料汽油的过程中, 转化与投入的能量当量值如图 2 所示.

直接法和间接法生产生物质汽油过程中的能量总投入分别为 365 640 MJ 和 425 410 MJ, 其中转化阶段的能量投入分别占直接法和间接法能量总投入的 72%和 78%. 玉米秸秆的含能值为 $14.6\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 单位质量的玉米秸秆和玉米籽粒含能比值为 0.33, 在 1 hm^2 土地上生产的玉米秸秆的含能量值为 386 462 MJ, 玉米籽粒含能量值为 439 323 MJ. 由此可见, 对玉米秸秆的能量重新转化利用, 既可以解决利用粮食生产燃料引起与人争食的弊端, 又可以节约不可再生资源.

由图 2 可知, 生物质制汽油在整个转化过程中, 直接法的能量投入要明显低于间接法. 主要原因是在生物质经间接法制汽油的过程中, 合成气制甲醇阶段需要的 H_2 和 CO 由生物质经高温蒸汽气化提供, 而且合成气中 C 和 H 等物质的比例调配也

表 2 生物质汽油在转化阶段的能源资源输入及物质产出

转化过程	输入	输出
生物质气化	高压设备 9 Nm^3	合成气 $12\,764\text{ kg}$
	秸秆颗粒 $19\,125\text{ kg}$	秸秆残渣 $6\,650\text{ kg}$
	高温蒸汽 $8\,072\text{ kg}$	废水 $4\,830\text{ kg}$
	能量当量 $53\,270\text{ MJ}$	废气 $2\,460\text{ kg}$
合成气重整	高压设备 9 Nm^3	CO $13\,024\text{ kg}$
	合成气 $12\,764\text{ kg}$	H_2 $1\,593\text{ kg}$
	高温蒸汽 $5\,748\text{ kg}$	CO_2 517 kg
	能量当量 $6\,310\text{ MJ}$	废水 $2\,718\text{ kg}$
合成气制甲醇 ¹⁾	高压设备 7 Nm^3	甲醇 $6\,753\text{ kg}$
	CO $13\,024\text{ kg}$	甲烷 $2\,578\text{ kg}$
	H_2 $1\,864\text{ kg}$	丁二醇 0.163 kg
	能量当量 $3\,672\text{ MJ}$	有机碳 0.492 kg
		亚胺酸盐 0.041 kg
		废水 $3\,840\text{ kg}$
甲醇制汽油 ¹⁾		废气 $3\,925\text{ kg}$
	甲醇 $6\,753\text{ kg}$	汽油 $2\,430\text{ kg}$
	能量当量 $7\,510\text{ MJ}$	甲烷 5.556 kg
		碳化氢 0.004 kg
		甲烷 5.345 kg
		废水 $3\,930\text{ kg}$
合成气制汽油 ²⁾	高压设备 7 Nm^3	汽油 $2\,110\text{ kg}$
	CO $13\,024\text{ kg}$	碳化氢 0.143 kg
	H_2 $1\,936\text{ kg}$	醇类 35.192 kg
	能量当量 $7\,208\text{ MJ}$	废水 $7\,534\text{ kg}$
		废气 $5\,126\text{ kg}$

注: 1)为间接转化; 2)为直接转化.

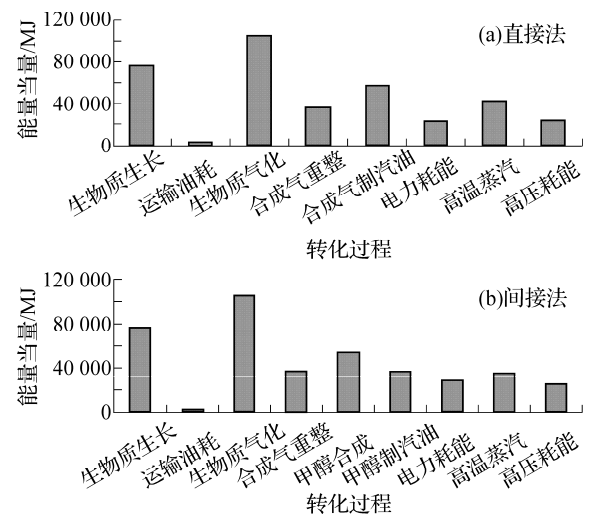


图 2 生物质制汽油的能量当量值
需要外界能量的投入, 从而来提高生物质汽油的

油品和产量.由此可见,电力和高温蒸汽的消耗是导致间接法能量投入增加的主要原因.

3.2 全球变暖潜值(GWP)

在生物质制汽油的评价体系中, CO_2 、 CH_4 和 N_2O 是造成温室效应的主要原因, 根据全球变暖潜值计算公式^[23]为:

$$V_{\text{GWP}} = \text{CO}_2 + 23 \text{CH}_4 + 296 \text{N}_2\text{O}.$$

分析直接法与间接法两种生产生物质汽油的工艺对环境的影响潜值, 在不考虑光合作用的情况下, 3 种气体的排放情况如图 3 所示.

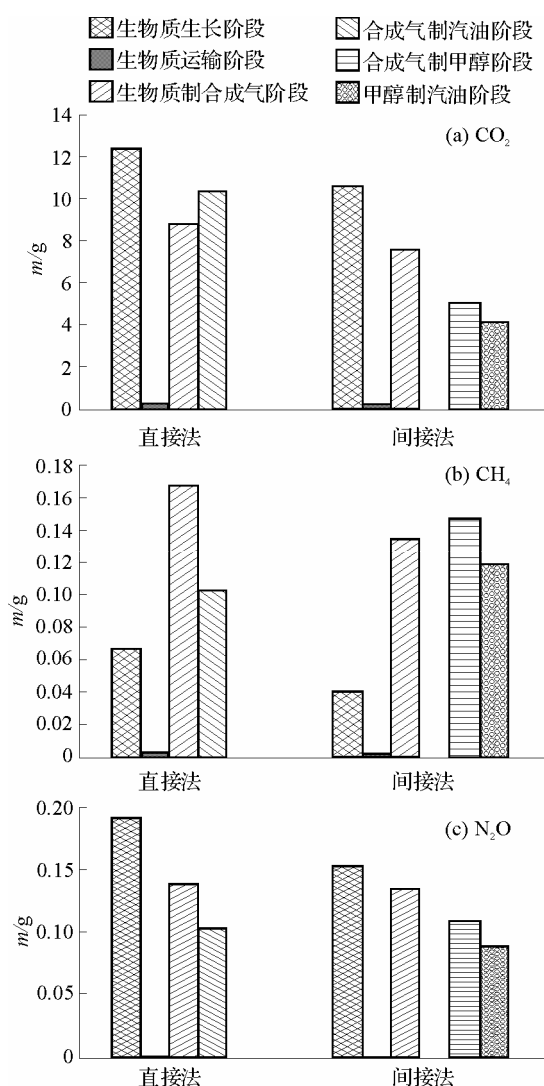


图3 生物质直接/间接法制汽油的温室气体排放

由图3可知, 在直接法与间接法合成生物质汽油的过程中, 间接法每单位 MJ 能量排放的 CO_2 约为 28.1 g, 其中直接法是间接法的 1.22 倍. 在考虑光合作用的情况下, 生物质生长固定的 CO_2 合成

自身生长所需的有机物, 与当作燃料作物使用排放的 CO_2 气体对 GWP 的贡献值为零, 在整个系统中遵守能量守恒原理.

CH_4 的产生主要集中在生物质制汽油的转化过程中, 其中直接法从生物质经合成气到汽油的两个转化过程产生的 CH_4 占总排放量的 79.3%; 间接法从生物质经合成气到甲醇再到汽油的三个转化过程产生的 CH_4 占总排放的 88.4%, 并且得出在合成气转化甲醇阶段中排放的 CH_4 占有最大值, 约占总排放量的 34%左右. 所以在生物质制汽油的过程中, 可以通过对转化方式和革新技术的改进, 特别是通过优化合成甲醇的工艺途径来减少 CH_4 的排放.

另外, N_2O 也是一种重要的温室气体, 在大气中可以参加多种光化学反应, 并具有较长的停留时间进而破坏大气的臭氧层^[24]. 含氮肥料使用量的增加是导致大气中 N_2O 浓度增大的主要原因^[25], 在生物质的生长阶段中 N_2O 的排放量均达到首位. 根据全球变暖潜值计算公式综合考虑, 得出直接法和间接法生产生物质汽油的 GWP 值分别为 0.1676 和 0.1360 CO_2 当量, 所以使用生物质甲醇合成汽油工艺可以更有效减少温室气体的排放.

3.3 酸化潜值(AP)

SO_x 、 NO_x 和 NH_3 等气体是产生酸化效应的主要原因, H^+ 是酸化效应的直接反应, 所以以 H^+ 的物质的量作为酸化潜值的评价标准, 如图 4 所示.

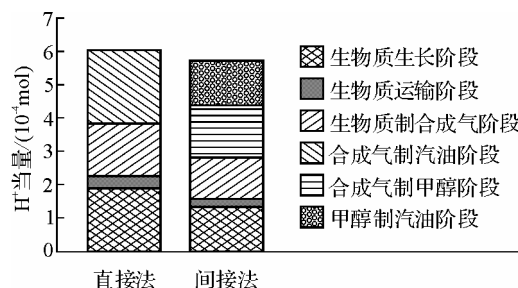


图4 生物质直接/间接法制汽油中 H^+ 量

生物质直接法与间接法制汽油产生的酸性气体的酸化潜值分别为 5.749×10^{-4} 和 $5.211 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{MJ}^{-1} \text{H}^+$ 当量, 由于间接法生产的汽油总量大于直接法, 综合考虑, 间接法产生的酸化潜值比直接法低, 所以采用间接合成汽油技术更有利于减少酸性气体的排放. 在生物质的种植生长阶段, 由于施肥等因素的影响, 生物质在成长过程中释放

出一定量的酸性气体,其贡献值约占系统酸化潜值的27%左右。在直接法与间接法转化汽油的过程中,产生的酸化潜值分别占到了整个评价系统的62.68%和71.86%,由此可见,酸化效应的影响主要集中在生物质制汽油的转化过程中。所以在大力发展生物质制液体燃料技术的同时,更应该及时革新脱硫脱硝技术,实现能源的绿色可持续发展。

4 总结

通过建立环境影响因子评价模型,系统分析了玉米秸秆在转化生物质汽油过程中的能源消耗与污染物排放对环境的影响潜值,重点研究了生物质制汽油直接法与间接法的环境效益。分析结果表明,在 1 hm^2 的土地上生产玉米秸秆22.5 t的情况下,采用直接法与间接法可分别生产生物质汽油2.11 t和2.43 t,以及直接法制汽油的当量净增能产生的GWP值和AP值分别是间接法的1.319倍和1.178倍。并且对温室气体和酸性气体产生的主要阶段进行了研究,表明 CO_2 、 NO_x 和 SO_x 等气体的产生主要集中在生物质制汽油的转化过程中。因此,对转化工艺的改进是减少环境污染物排放的主要措施,所以应该寻找更合理的催化剂和转化工艺,特别是对废弃能源物质的回收利用,达到生物质汽油能耗低、产量大、品质优的目标。

参考文献:

- [1] 余兴莲,王丽,徐伟民.纤维素酶降解纤维素机理的研究进展[J].宁波大学学报(理工版),2007,20(1):78-82.
- [2] 石元春.决胜生物质[M].北京:中国农业大学出版社,2011:25-45.
- [3] 段佳,罗永浩,陈祎.生物质燃料再燃研究进展[J].热能动力工程,2006,21(3):227-230.
- [4] JONES S B, ZHU Y. Techno-economic analysis for the conversion of lignocellulosic biomass to gasoline via the methanol-to-gasoline (MTG) process[C]. Report No. PNNL, 2009:2-41.
- [5] ZHU L J, GUO W W, WANG S R, et al. Comparative life cycle assessment of ethanol synthesis from corn stover by direct and indirect thermochemical conversion processes[J]. Energy Fuels, 2015, 29(12):7998-8005.
- [6] TAN E C D, TALMADGE M, DUTTA A, et al. Process design and economics for the conversion of lignocellulosic biomass to hydrocarbons via indirect liquefaction[EB/OL]. [2016-09-10]. <http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/62402.pdf>.
- [7] DAYSTAR J, TREASURE T, REEB C, et al. Environmental impacts of bioethanol using the NREL biochemical conversion route: multivariate analysis and single score results[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2015, 9(5):484-500.
- [8] WANG H W, ZHANG X B, YANG M G. Energy and environmental life-cycle assessment of passenger car electrification based on Beijing driving patterns[J]. Science China (Technological Sciences), 2015, 58(4): 659-668.
- [9] 瞿婷婷,肖军,沈来宏.生物质制取高品位液体燃料的生命周期评价[J].太阳能学报,2014,35(9):1700-1707.
- [10] 吴伟强,吴安琪.美国国家环保局(EPA)温室气体清单编制机制[J].科学与管理,2012(2):11-21.
- [11] TURHOLLOW A F, PERLACK R D. Emissions of CO_2 from energy crop production[J]. Biomass & Bioenergy, 1991, 1(3):129-135.
- [12] LIANG L, CHEN Y Q, GAO W S, et al. Life cycle environmental impact assessment in winter wheat-summer maize system in north China plain[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(8):1773-1776.
- [13] ZHANG Q, JU X T, ZHANG F S. Re-estimation of direct nitrous oxide emission from agricultural soils of China via revised IPCC 2006 guideline method[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2010, 18(1):7-13.
- [14] 梁龙,陈源泉,高旺盛.华北平原冬小麦—夏玉米种植系统生命周期环境影响评价[J].农业环境科学学报,2009(8):1773-1776.
- [15] 左旭,王红彦,王亚静,等.中国玉米秸秆资源量估算及其自然适宜性评价[J].中国农业资源与区划,2015(6):5-10.
- [16] 张治山.玉米燃料乙醇生命周期系统的热力学分析[D].天津:天津大学,2005.
- [17] XIA D J, REN Y L, SHI L F. Measurement of life-cycle carbon equivalent emissions of coal-energy chain[J]. Statistical Research, 2010, 27(8):82-89.
- [18] HUO L L, TIAN Y S, MENG H B, et al. Life cycle assessment analysis for densified biofuel[J]. ACIA Energy Solaris Sinica, 2011, 32(12):1875-1880.
- [19] 崔明,赵立欣,田宜水,等.中国主要农作物秸秆资源能源化利用分析评价[J].农业工程学报,2008,24(12):291-296.
- [20] 郭金凤,王树荣,尹倩倩,等.生物质经甲醇法和费托法制取汽油的生命周期评价[J].太阳能学报,2015(9):

- 2052-2058.
- [21] 朱灵峰, 梁庚白, 朱金梭, 等. 秸秆燃气催化合成甲醇技术[J]. 天津大学学报, 2005, 38(11):966-969.
- [22] 别如山, 李炳熙, 陆慧林, 等. 燃生物废料流化床锅炉[J]. 热能动力工程, 2000(4):344-347.
- [23] PAN Y, ZHEN L, YANG L, et al. Ecological consequences of changing fuel wood consumption patterns in remote villages of northwestern China[J]. *Applied Ecology & Environmental Research*, 2012, 10(3): 207-222.
- [24] DELGADO J A, MOSIER A R. Mitigation alternatives to decrease nitrous oxides emissions and urea-nitrogen loss and their effect on methane flux[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(5):1105-1111.
- [25] 张强, 巨晓棠, 张福锁. 应用修正的 IPCC2006 方法对中国农田 N_2O 排放量重新估算[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1):7-13.

Analysis on environmental impact based on two techniques from biomass to gasoline

XUE Qing-tao, ZHU Ying-ying*, LI Zun-min

(Faculty of Maritime and Transportation, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this paper, the total cornstalk yield of one hectare is used as the baseline of comparison, and analysis of energy efficiency and total pollutant emissions during gasoline synthesis from biomass is performed. The energy consumption and environmental impact during corn growth, cornstalk harvest, transportation and conversion to gasoline is analyzed. The energy consumption and environmental benefits of direct and indirect conversion process of biomass is compared. The results show that direct conversion process consumes less energy, while indirect conversion process has less environmental impact but higher energy consumption. Indirect conversion of cornstalk consumes 22.45% more energy but has 23.24% less global warming potential (GWP) and 5.92% less acidification potential (AP) than those of direct method.

Key words: biomass; global warming potential; acidification potential

(责任编辑 韩 超)