

• 专 论 •

中药废弃物的能源化利用策略

龙 旭, 郭 惠, 靳如意, 唐于平*, 高 静, 孟庆华, 张 拴

陕西中医药大学 陕西省秦岭中草药应用开发工程技术研究中心, 陕西 西安 712046

摘 要: 生物质能具有可再生、资源丰富、碳中性、环境友好等优点, 将典型生物质的中药废弃物高附加值转化为能源, 循环应用于工业生产, 既可实现废弃物的处理转化, 又能达到取代化石燃料、节能降耗、增加企业利润的目的。分析中药废弃物能源化的利用策略(直接燃烧、发酵制沼气和乙醇、热解气化等), 为后续深入探索和开发中药废弃物的能源高值化利用模式及拓展资源的利用途径和层次提供参考。

关键词: 中药废弃物; 生物质; 能源; 热解; 气化; 液化

中图分类号: R28 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)07-1505-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.07.001

Strategies for energy utilization of Chinese materia medica residue

LONG Xu, GUO Hui, JIN Ru-yi, TANG Yu-ping, GAO Jing, MENG Qing-hua, ZHANG Shuan

Shaanxi Qinling Chinese Herbal Medicine Application Development Engineering Technology Research Center, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xi'an 712046, China

Abstract: The biomass energy has been recognized as a clean fuel due to its advantages of regeneration, rich resource, carbon neutral, and environmental benignity. Meanwhile, the Chinese materia medica (CMM) residue is a typical biomass. Therefore, the CMM residue converted into energy and recycled for industrial production has been recognized as a higher-value utilization mode. Obviously, this model can not only realize disposal and transformation of residues, but also replace fossil fuels to reduce consumption and increase enterprise profits. The energy utilization strategies of herb residue have been reviewed based on all kinds of strategies such as direct combustion, fermentation for biogas and ethanol, pyrolysis. This paper can provide a reference for further exploiting and developing of higher-value energy utilization mode of herb residue and expanding of resource utilization approaches and levels.

Key words: Chinese materia medica residue; biomass; energy; pyrolysis; gasification; liquidation

能源是人类赖以生存和发展的重要物质基础, 其合理、高效的利用是社会可持续发展的重要标志。当今世界能源是以煤、石油、天然气等为主的化石燃料, 其具有不可再生、分布不均、储量有限、开发和使用过程会引起环境污染等缺点, 限制了社会和经济的可持续发展^[1-2]。因此, 解决能源短缺、环境污染和可持续发展方面的问题, 寻求并发展绿色环保的新能源迫在眉睫。

在各种能源形式中, 生物质能具有可再生、资源丰富、碳中性、环境友好等优点, 近年来受到了

广泛的重视和发展^[2-7]。生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体, 包括植物、动物和微生物, 以及由这些生物产生的排泄物和代谢物, 其化学组成主要是纤维素、半纤维素、木质素、淀粉、蛋白质、脂肪、灰分等^[4-6], 可通过燃烧、热化学法、生化法和物理化学法等转化为二次能源, 如热力、电力、木炭、成型燃料、生物柴油、甲醇、乙醇、二甲醚、植物油、氢气、生物质燃气和沼气等^[4-12], 生物质能源转化模式见图 1。生物质资源不仅储量丰富且种类繁多, 每年光合成有机物产生的能量相当于世

收稿日期: 2019-01-24

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(31600320); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20170208); 陕西中医药大学 2017 年度自然科学培育项目(2017PY27)

作者简介: 龙 旭(1984—), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事中药废弃物能源化利用的研究。E-mail: longxu@sntcm.edu.cn

*通信作者 唐于平, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事中药功效物质基础研究。E-mail: yupingtang@sntcm.edu.cn

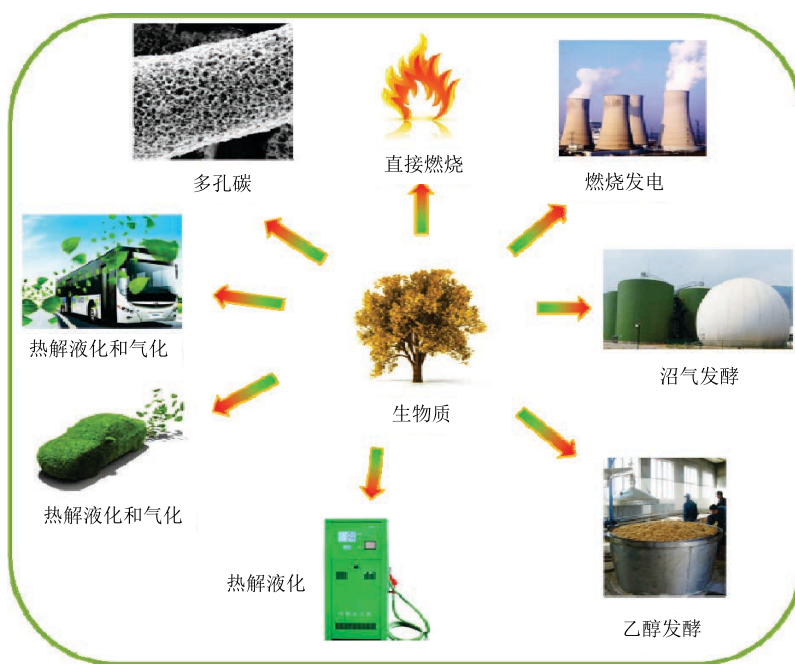


Fig. 1 Biomass with typical processing steps for energy products

界总能源需求量的 10 倍,而现在利用率仅为总量的 7%^[3-5]。中药废弃物属于典型的生物质,所以将中药废弃物转化为生物质能源,是实现中药废弃物循环利用的重要途径。

中药主要由植物、动物和部分矿物类药材组成,其中植物类药材占 87%以上^[13]。近年来我国中药及天然药用生物资源生产面积已超过 $2.40 \times 10^6 \text{ hm}^2$,药材产量可达 $5.40 \times 10^6 \text{ t}$,而中药废弃物高达 $1.1 \times 10^7 \sim 1.6 \times 10^7 \text{ t}$ 。中药废弃物主要来源于中药材生产过程产生的废弃植株、茎叶、须根、栓皮、果核等非药用部位及加工过程形成的下脚料,以及中药材深加工过程中形成的大量废渣、废水、废气等^[14-19]。同时,以中药制药为主体的中药资源产业化过程中产生的废弃组织器官、废渣等高达数百万吨,废渣、废水、废气的排放和处理已成为制约行业发展的棘手问题^[14-19],见图 2。基于中药废弃物来源多样,并考虑其安全性、废弃物所含成分、实际情况、开发利用途径、投入成本、生产工艺、防止二次污染和便于技术推广应用等因素^[17,19],在中药废弃物资源化利用的诸多备选方案中将中药废弃物能源化再循环应用于生产能耗,这既符合国家的能源、环保和产业政策,又能节能降耗,发展循环经济,产生良好的经济效益和社会效益,对于制药企业的持续健康发展具有较大的推动作用^[20]。

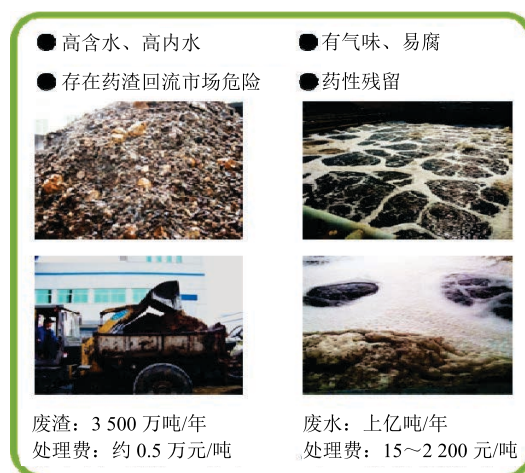


Fig. 2 Current situation of CMM residues

综上所述,结合我国能源结构现状及中药废弃物高附加值转化需求,将中药废弃物转化为生物质能源,可以充分依托资源集中的特点,实现中药废弃物的规模化转化,所制备的能源直接用于生产过程,既实现了废弃物的处理转化,又实现节能减排、降低生产成本、增加企业利润的目的,是一条中药废弃物循环利用的重要途径。

1 直接燃烧

中药药渣具有高残留有机质、高含水量、易腐烂变质、药渣回流市场危险等特点。最简单、直接

的能源利用方式是通过高温热处理技术，将废弃物当成固体燃料燃烧分解而实现无害化、减量化、资源化利用。研究者基于浙江某制药企业药渣堆放场地容量不足、厂区环境恶化、环保要求提高、药渣处理费用提高等缺点，开发设计特种流化床焚烧处

理装置对药渣进行焚烧处理，焚烧产生的热能循环供给生产使用（图 3），烟气中的二噁英含量经石灰和活性炭处理后小于排放标准^[21-22]。但存在焚烧炉投资成本高，不利于中药渣充分燃烧，排气中有毒、有害物质无法焚毁，易产生二次污染等问题。

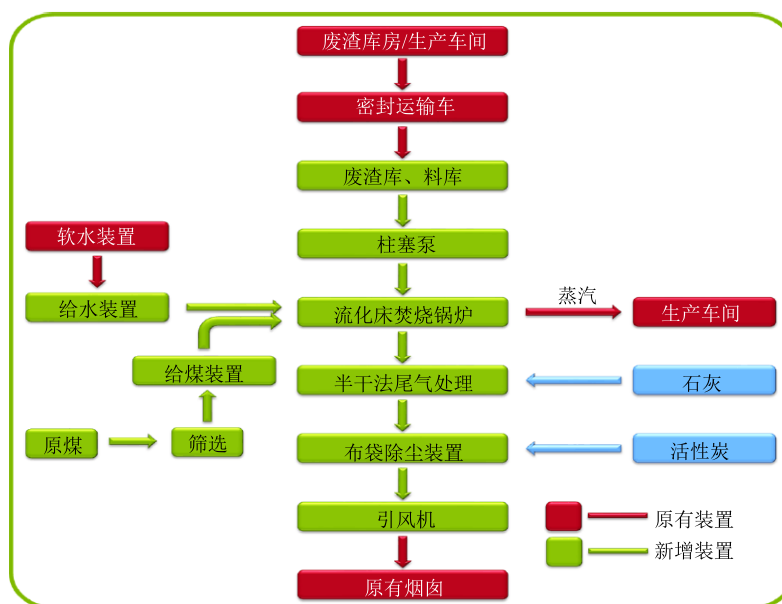


图 3 中药渣焚烧工艺流程

Fig. 3 Incineration process for CMM residue

基于直接焚烧药渣产生热值低、燃烧不稳定及释放大量烟气等缺陷，庄修政等^[23]采用水热提质法处理王老吉凉茶药渣后再考察药渣的燃烧性能。结果表明，水热处理促使残留有机物发生水解反应，含量下降，含碳中间产物通过碳化作用形成 C=C 双键，药渣热值从 19.4 MJ/kg 增加到 26.2 MJ/kg，煤化程度随温度提高而增加甚至可达烟煤水平，其燃烧过程稳定性有所提高、残留量有所下降。

直接燃烧可将废弃物中的化学能转化为热能等能源方式，但存在生物质集中度高、效率低、投资高、烟尘排放量大、污染环境等缺点，从而限制直接燃烧法的推广应用。因此，将中药废弃物中的生物质能环保、高效的转化成燃料的方法还需进一步探索。

2 生物转化技术

中药废弃物采用传统堆放、填埋和焚烧等处理模式不仅造成资源浪费，而且会带来严重环境污染。发酵作为一种重要的生物质能转化技术，适合处理高有机质含量的底物，并且以沼气、乙醇和沼肥等方式回收利用，经济价值较高。

2.1 厌氧发酵制沼气

厌氧发酵技术是实现中药废弃物资源化、减量化、无害化处理的一种新趋势。厌氧发酵也称为厌氧消化，是有机物在一定温度、水分和厌氧条件下通过微生物分解代谢生成沼气的复杂生化过程。姚利等^[24]以鲁南厚普制药公司的混合药渣（山楂、麦冬、槟榔、枳实、黄芪、枇杷叶、党参、何首乌等）作为发酵原料，考察以沼液（以鸡粪、牛粪、秸秆为原料）和 NaOH 用于药渣堆沤预处理后对发酵过程的影响。结果表明经过沼液堆沤处理后，药渣在发酵瓶中 2 d 即可进入发酵高峰期，最高日产气量达 3 840 mL，发酵高峰时长 2~10 d，此阶段产气为总产气量的 95% 以上。其中以秸秆沼液预处理后的药渣产气量最高，为 11 940 mL，原料产气率为 54.4 L/kg 干药渣。利用 NaOH 预处理可破坏药渣中木质素、纤维素等难降解成分的结构，显著提高药渣产气潜力，且发酵持久，总产气量高。用上述 2 种方法处理药渣可满足药厂的需要，若应用于工程，可采用滞留期短、发酵罐容积小的工艺，效率较高。

刁彦花等^[25]以人参、赤芍和桂皮混合中药渣作

为发酵原料,采用全混式厌氧反应器,在 $(35\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 下通过半连续厌氧发酵工艺,考察发酵过程中不同有机负荷、pH 值、甲烷含量、沼气日产气量、挥发有机酸和总无机碳等参数变化规律。实验结果显示,在全混式厌氧反应器中对中药渣进行半连续厌氧发酵,可稳定运行的最高有机负荷量是 $8\text{ g}\cdot\text{TS}/(\text{L}\cdot\text{d})$,容积产气率为 $1.68\text{ L}/(\text{d}\cdot\text{L})$,原料产气能力为 $262\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{TS}\cdot\text{d})$,挥发性固体去除率为 20.69% 。张云飞等^[26]以天冬、防己和生地混合中药渣作为发酵原料,分别采用固态和湿式发酵技术对经过微生物强化预处理的药渣和未处理的药渣进行沼气发酵。对比发现通过微生物强化预处理可大幅提高中药渣的产气率,混合中药渣经预处理后采用湿式发酵工艺具有较好的产气率,总固体产气率为 $0.346\text{ m}^3/\text{kg}$ 。微生物强化预处理及工艺调整能够提高水解菌群的数量及挥发性脂肪酸含量,从而提高中药渣的产气量,中药湿式发酵工艺具有良好的产气潜力,能够应用于中药渣资源化利用。

2.2 生物酶转化制乙醇

生物乙醇被誉为 21 世纪的“绿色能源”,可由含

糖丰富的生物质通过厌氧发酵制得,其具有降解容易、毒性低、燃烧后污染物排放量少等特点。发酵是向粉碎的生物质中添加各种酶解的酶,在一定温度下溶解出多糖,将多糖经高温灭菌后,再于无氧条件下接种活化酵母进行发酵生产乙醇的过程^[27],工艺流程见图 4。厌氧发酵过程中,酵母的作用至关重要。张英等^[28]采用黄芪药渣作为原料,运用筛选出的融合子 D2 菌株,分别考察分步糖化发酵、同步糖化共发酵、改进同步糖化共发酵、两步同步糖化共发酵 4 种工艺路线生产乙醇的情况。结果显示两步同步糖化共发酵法制备的乙醇体积分数最高,为 20.4 g/L ,其次按照分步糖化发酵>改进同步糖化共发酵>同步糖化共发酵的次序逐级递减。Yu 等^[29]以木通草药渣作为原料发酵制备乙醇,分别考察 5 种半纤维素衍生酸的低共熔溶剂对木质素清除率等的影响,其中经过氯化胆碱-甲酸预处理的木通草药渣葡聚糖保留率为 97.8% ,木质素去除率为 40.7% ,乙醇收率为 100% 。Nguyen 等^[30]考察了姜黄废弃物经酸水解获得乳糖和乙醇的收率情况,在 4.91% 硫酸、 122.68°C 发酵 50 min 的最佳条件下,乙醇收率可达 30.57% 。

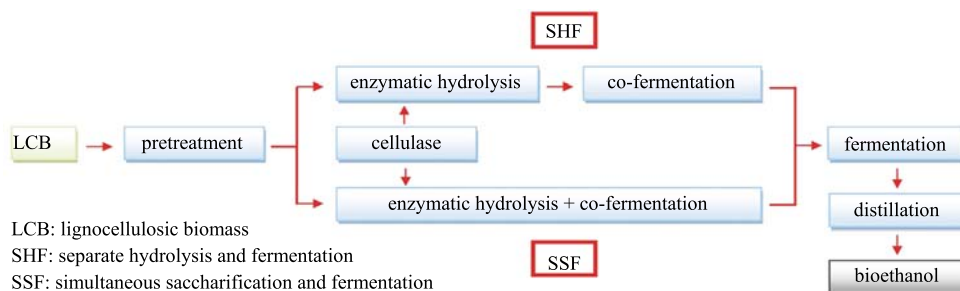


图 4 生物乙醇制备流程

Fig. 4 Feedstocks for bioethanol production

我国生物质转化获得沼气、甲醇、乙醇和液态物质等产品有着悠久的历史,小型沼气、乙醇工程具有较大规模,但没有形成集成优势,对于产业的进一步开发和市场竞争不能达到集聚效应。同时,还存在能源产出率较低、投资较大、耗时较长、运行成本较高、经济效益差、不具竞争力、发酵后遗留的下游产品未能高效利用等问题,均有待于进一步解决。

3 热化学转化技术

热化学转化技术包括干馏技术、气化得到生物质燃气、热解液化获得生物质油(图 5)^[31]。生物质中挥发成分含量较高,通过干馏技术将其中的气体

和半焦成分提取出来,这些产物能够在其他方向得到广泛应用^[32]。生物质气化的目的是生产可燃气,单位可燃气的热量受不同技术手段影响,气化得到的燃气既可作为家用燃气,又可在工业领域得到应用。热解液化制油是把固体的原料转化为生物质油。

3.1 干馏热解技术

干馏热解是在一定容器中加热生物质使其利用热能将大分子中化学键断开,再进行物质降解,生产燃料的过程^[32]。这一过程首先进行的是热传递使生物质内部温度升高,当温度达到一定值时,部分成分挥发产生焦炭。高温挥发成分和低温未降解生物质之间产生热传递,一部分挥发成分便液化成液

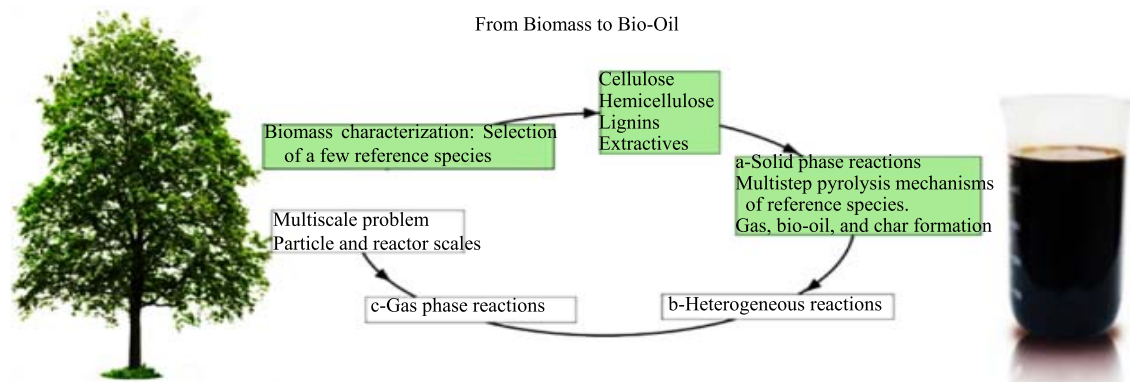


图 5 生物质热解获得生物油

Fig. 5 Biomass pyrolysis for bio-oil

体油。根据反应时间的长短主要分为快速热解和慢速热解,快速热解是获得液体燃料的主要热解方法,这些燃料在常温下稳定性好、便于储存、运输和进行热运用;慢速热解以制备生物炭为目的,在较低的温度、加热速率以及较长的停留时间下进行^[32]。

3.1.1 生物质炭 生物质热解的固体产物是一种比煤炭更纯的木炭,其特点是灰分含量低、反应性能好、比表面积大、吸附能力强。宋艳艳等^[33]以祖卡木颗粒药渣作为制备生物质炭的原料,考察炭化温度的变化对生物质炭产率、pH 值和灰分的影响。随着炭化温度升高,药渣生物质炭产率反而下降;pH 值增大,灰分含量升高,生物质炭芳香化程度升高,微孔结构形成趋于完善。程扬等^[34]以三桠苦药渣作为原料,通过高温、慢速、热解制备生物质炭,并与玉米秸秆制备的生物质炭进行比较,考察其吸附污水中四环素的效果与作用机制。结果表明,生物质炭对四环素的吸附性能随制备温度的升高而增加,800 °C 制备的三桠苦药渣生物质炭吸附性能最佳。三桠苦药渣生物质炭比表面积 (409.10 m²/g) 比同温度下制备的玉米秸秆生物质炭 (356.28 m²/g) 大,结构更规整,极性更强。Shang 等^[35-36]以黄芪药渣作为原料制备磁性生物质炭应用于水中 Cr(VI) 的吸附,水溶液的 pH 值对 Cr 的吸附量影响较大,而磁性多孔生物质炭通过外部磁场易与水分离,能有效地应用于水中重金属的回收。

3.1.2 木醋液 木醋液是利用木材或木材加工废弃物(如木屑)、采伐剩余物、枝桠和枝条等炭材,在干馏设备中导出的蒸汽混合物经冷凝分离后获得的液体产物(图 6)^[32]。Ma 等^[37]分别采用新鲜迷迭香叶、风干迷迭香叶和精油提取后风干迷迭香叶作为原料裂解制备木醋液,利用不同有机溶剂,如甲

醇、甲酸乙酯、二氯甲烷、噻吩和四氢呋喃对热解后的木醋液进行提取,并进一步考察木醋液的抗氧化活性、自由基清除率和木醋液还原铁效果。其中,二氯甲烷萃取的木醋液显示出优良的抗氧化活性。肖水水等^[38]以枣核为原料对制备的粗提木醋液、精制木醋液和食用级木醋液进行顶空固相微萃取及气相色谱-质谱联用分析,检测其挥发成分,探究不同精制程度枣核木醋液的成分差异。

3.1.3 木焦油 木醋液中以生物质油为主的黑色黏稠状油相物质,其元素含量与木屑相似,故称木焦油。Li 等^[39]利用富含金属氧化物的高灰分造纸污泥催化中药渣热解达到提高燃气产率并降低焦油产率的目的,考察了热解温度和造纸污泥与药渣混合比对热解产物(气体、焦油、炭)产率及组成的影响,实验流程见图 7。结果表明,造纸污泥对中药渣热解具有显著的加速热解催化作用,使气体产率增加,焦油产率下降。Xu 等^[40]采用浸渍法制备不同含量的 Ni/CaO 催化剂应用于药渣催化热解反应和 CO₂ 循环吸收性能的研究。掺杂 Ni 的 CaO 催化剂在吸收 CO₂ 的循环过程中催化剂失活速率下降,10% Ni/CaO 可有效去除气体产物中的 CO₂,减少焦油的产率。

3.2 液化技术

液化是在高温、高压条件下加入适当的溶剂,使固体生物质在高压釜中发生一系列的反应,生成液体燃料的过程。液化的产物非常多,如汽油、生物柴油等高热值产品,也可生产甲醇、乙醇等清洁燃料。液化根据其操作方式可分为直接液化和间接液化。中药废弃物液化制备柴油、汽油、甲醇、乙醇、二甲醚等液体燃料研究较少,而生物质相关研究较多。Zhang 等^[41]为了探索反应气氛对热解产物

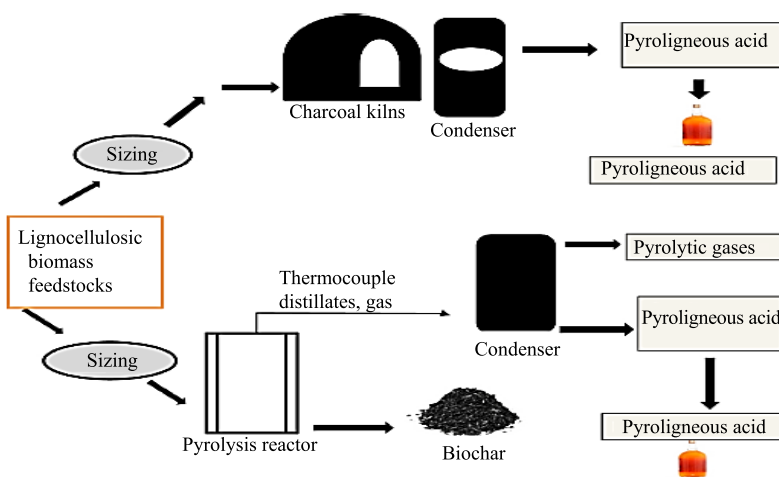


图 6 生物质制备木醋液

Fig. 6 Production of pyrolygneous acid from biomass

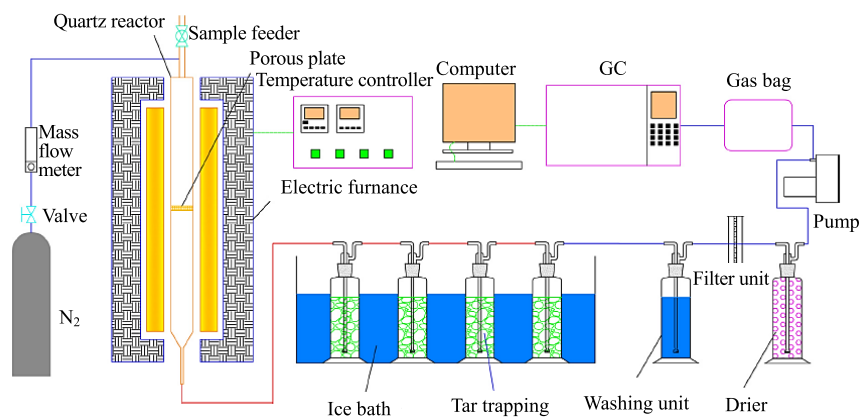


图 7 造纸污泥催化中药渣的实验流程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of experimental flow of papermaking sludge catalytic CMM residue

收率和生物油化学成分的影响规律,采用微波诱导法以 ZSM-5 作为催化剂催化中药渣快速热解制备生物燃料。 CO 气氛导致总液体产率降低、产水量增高,生物油中烃类物质的相对含量按此气氛规律 $\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{H}_2 \approx \text{N}_2$ 逐级递减,而含氧化合物的变化规律与此相反。Kwon 等^[42]研究了一种从碳中性纤维素中获得山梨糖醇并进一步合成汽油类燃料的方法,考察磷酸铝负载不同双金属 (Pt-Pd、Ru-Pd、Ni-Pd、Fe-Pd、Co-Pd、W-Pd) 制备的复合催化剂的汽油烃产率催化性能,其中 W-Pd/ZrP 催化剂表现出最佳催化活性,汽油收率约为 70%。Martín 等^[43]以柳枝作为原料生产甲醇 (图 8) 并电解制氢,该设施每年可生产甲醇 207 Mgal,氧气 318 kt。

3.3 热解气化技术

热解气化技术是在不完全燃烧的条件下,利用

空气中的氧气或含氧物质作为气化剂,在较高温度下将低品位的固体生物质转化为 CO 、 H_2 、 CH_4 等小分子可燃气体的过程^[32]。目前相关文献报道主要集中在反应体系及催化剂的研究方面,而中药废弃物气化过程的机制研究较少。Zhan 等^[44]通过 X 射线光电子能谱和热重分析监测 2 种中药废弃物,即花草茶废渣和青霉素菌丝废渣在管式反应器中热解过程 NO_x 的变化情况。结果表明,产物收率和产物比例受内因——热量的影响,影响程度为高温快速热解 > 高温慢速热解 > 低温快速热解 $\approx$ 低温慢速热解。高温快速热解时废渣粒度增加或水分降低会导致总收率分别降低 5%~11% 和 4%~6%。

Guan 等^[45]以中药渣作为原料,采用双循环流化床作为反应器,考察气化温度、原料含水率、空气当量比和蒸汽与药渣质量比等因素对气化特性的

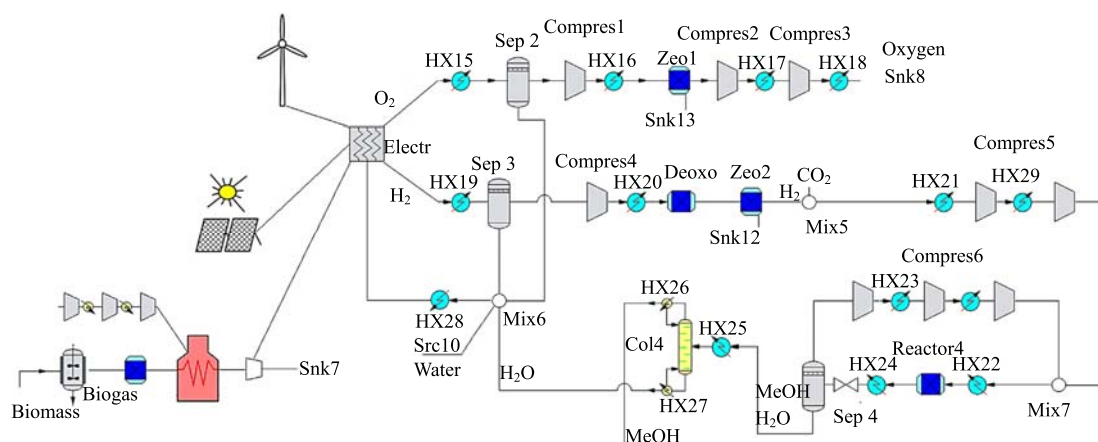


图 8 生物质制备甲醇

Fig. 8 Biomass for methanol production

影响。结果表明, 气化温度升高可促进气化反应产气量和气化效率提高。当原料含水率控制在 5%~10%, 气化温度在 750~800 °C, 空气当量比在 0.23~0.26, 蒸汽与药渣质量比在 0.4~0.6 时, 双循环流化床(图 9)中的中药废渣表现出良好的气化特性。Zeng 等^[46]在原有研究的基础上设计一种包括热解流化床和输送流化床汽化器组成的自热流化床两级气化法, 以气化生物质用于低焦油含量的燃料气体生产, 当热解炉和汽化炉的反应温度分别控制在 700 °C 和 850 °C 左右时, 燃气热值可达 1 200 kcal/nm³, 燃料气中的焦油含量约为 0.4 g/nm³。Zhan 等^[47]分别研究了中密度纤维板废料、中药渣和茶籽

3 种生物质木质纤维素废弃物在水平石英管反应器中热解制备氮化物的反应过程, 利用化学吸收分光光度计、X 射线光电子能谱和热重分析等检测反应产物中 NH₃ 和 HCN 产率的变化规律。

中药废弃物气化过程中催化剂相关研究也较多, Xu 等^[40]采用浸渍法制备一系列负载不同含量 Ni 的 Ni/CaO 催化剂, 利用固定床反应器对催化剂在中药渣热解过程中的催化性能及循环过程的 CO₂ 吸收性能进行评价。结果表明, 随着循环次数的增加, CaO 对 CO₂ 的吸附性能逐渐下降, 但是负载 Ni 后 CaO 的失活速率开始减慢。第 8 次循环时 10% Ni/CaO 对 CO₂ 的吸收率达到 0.7, 比纯 CaO 的吸收

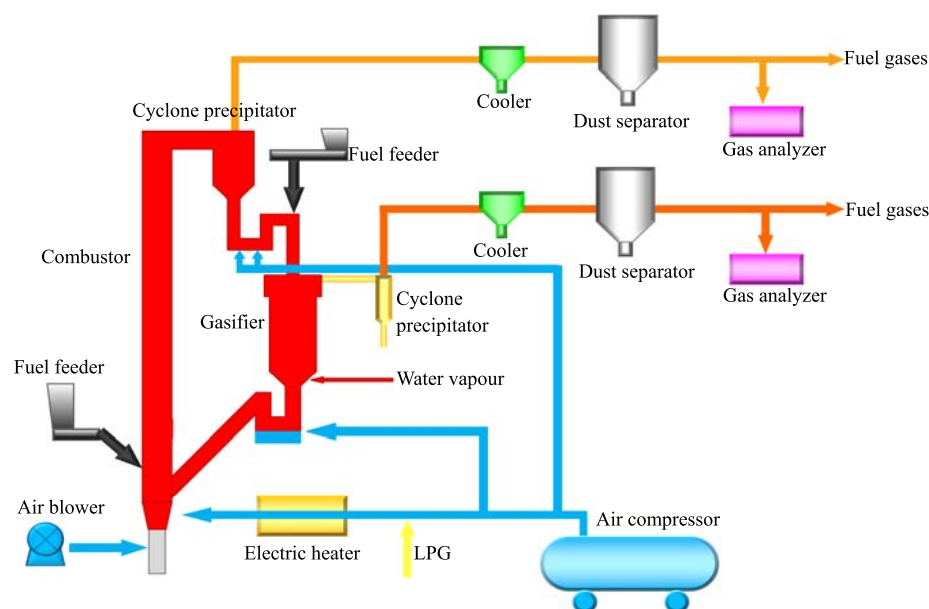


图 9 双循环流化床示意图

Fig. 9 Schematic layout of dual fluidized bed system

率高 22.8%。中药渣热解产物分析结果说明,添加 CaO 和 10% Ni/CaO 可以有效降低产物中 CO₂ 的产率,显著提高低热值,减少液体产物(如焦油)的产率。在 700 °C 条件下,10% Ni/CaO 催化的药渣热解产物中气体含量为 325.3 mL/g,低热值为 18.6 MJ/m³。Ding 等^[48]将 CaO 催化剂应用于中药废弃物热解制备生物质燃气反应中,分别对催化剂的催化性能进行考察,并利用热力学模拟技术研究生物质热解机制。热重和红外分析结果表明,CaO 可以促进生物质热解、水煤气变换、甲烷化和大分子转化等反应,能够显著提高催化裂解气的质量。机制研究表明,CaO 对 CO₂ 的捕获降低了高温甲烷化的热力学限制,促进水煤气变换反应,降低气体中 CO₂ 和 CO 的体积含量,提高 H₂ 和 CH₄ 浓度,从而获得高质量裂解气。

中药废弃物热解技术虽然取得了一定的成就,但仍然存在多种缺陷:干馏技术设备简单,可生产生物质炭和多种化工产品,但是利用率较低,实用性较小;热解液化制生物质油可获得油品燃料,作为石油替代品,但是存在不稳定、含氧量高、热值低、十六烷值低、腐蚀性强、成本较高、燃烧性能差等缺点;热解气化得到生物质燃气利用效率高、方便、清洁、用途广泛,但是生成的燃气不便运输和储存。

4 讨论

面对能源危机和环境污染的双重压力,世界各国都将目标瞄准了可再生能源,其中生物质能是重点发展的领域之一。生物质能在欧、美等国已经实现产业化并有着相对稳定的市场(如生物燃料乙醇,生物柴油,气化生产水煤气,甘蔗、玉米等制备乙醇等),在中国也有长足的发展。美国政府推出《国家生物经济蓝图》,欧盟发布了“创新可持续发展:欧洲生物经济”,日本将“生物技术产业立国”战略作为新的国家目标,韩国出台了《2025 年构想》等^[4]。

生物质能的利用是一个全球关注的问题,也是我国经济发展的重要领域,结合市场和政策分析,目前作为典型生物质的中药废弃物能源化过程存在如下问题:①政策体系不完善。中药废弃物能源产业从中药材的种植、采收、制药至销售,所有残余物均可得到再利用,全程不会产生工业废物。因此需形成完整的产业链,才能产生足够的经济、生态效益,这需要大量资金投入。但政府在制定政策时,

缺乏中药废弃物能源产业在市场、技术、资金方面的全面分析,在财税、市场开发及投、融资等方面的政策经常出现变化,导致资源利用无序化。②原料分散化。由于大多数中药废弃物原料分散,企业面临原料难以收集导致成本过高的问题,产业规模很难实现快速扩张。③产业化技术水平滞后。中药废弃物能源产业化利用技术尚不成熟,还需在参数修正、工艺条件、技术标准、产业综合评估、规范规程制定、行业准入等方面进行深入研究。即便是成熟技术,要进行产业化推广利用,也需设计配套的工艺和设备。

针对上述问题,分析生物质能源化模式,从政策的战略定位、重点技术研发、产业布局、相关财税、产业支持等角度,探讨解决中药废弃物能源产业化利用的对策及建议如下:①完善政策体系。首先优化政策制度,健全法律法规;其次完善激励政策,制定切实可行的补贴方案;再争取政府投资政策扶持。②针对原料分散化问题,应充分利用中药废弃物产生之地作为能源的生产基地,从而降低终端产品的生产成本,加大投入,提高原料生产开发技术。③我国中药废弃物能源化技术尚不成熟,需加大先进科学技术投入,加快中药废弃物产业技术发展。可依托高校和科研机构研究成果,致力于中药废弃物加工和转化技术的研发。设立专项基金和课题,鼓励科研成果转化为现实生产力,加快中药废弃物资源化进程,坚持走技术先行,产、学、研相结合的低碳、可持续发展道路。

中药生物质能资源种类繁多、生物量大、燃烧值高、资源丰富,且具有可再生性,但现阶段开发利用率低,产业发展潜力巨大。依据中药废弃物所含资源型物质的不同理化性质与资源化潜力、不同利用价值等,其资源再利用主要包括:再提取其他有效成分、作造纸原料、作絮凝剂、作吸附剂、作动物饲料或饲料添加剂、堆肥育苗、栽培食用菌等^[17-19],这些方法虽然在一定程度上可以回收利用中药废弃物,但均属于低值化利用方式,存在成分复杂、分离困难、发酵周期长、可能含有毒物质及利用率不高等诸多问题,没有实现对中药废弃物的综合利用,且可能会出现二次污染^[17,19]。转化增效资源化模式是通过酶转化技术、微生物转化技术、细胞生物转化技术等^[18-19,49],使中药废弃物转化为利用价值较高的资源性物质,以提高产品附加值。这些方法虽在一定程度上提高了中药废弃物的资源利用率,但存在

分离困难、部分增值转化利用生产工艺复杂、发酵时间长和易于产生二次污染等诸多问题。基于中药废弃物来源多样,再利用时要充分考虑其安全性,需根据废弃物所含成分、实际情况等因素确定开发利用途径,将中药废弃物能源化再循环应用于生产能耗,即符合国家的能源、环保和产业政策,又能节能降耗,发展循环经济,产生良好的经济效益和社会效益,对于制药企业的持续健康发展具有较大的推动作用。

5 展望

基于化石能源日益枯竭、能源需求量和油价逐步上升、环境压力日益沉重的现状,发展生物质能有效替代传统化石能源,对于优化能源结构,减少对外依存度,保障国家能源安全,稳定能源供给体系具有重要意义。中药废弃物是生物质的一种,传统中药废弃物堆肥育苗、栽培食用菌、作动物饲料、造纸等低值化利用模式已不能满足社会发展的需求。因此,将中药废弃物能源化再循环应用于生产能耗,既符合国家的能源、环保和产业政策,又能节能降耗,发展循环经济,产生良好的经济效益和社会效益。中药废弃物能源化今后的研究重点应集中在高附加值产物提取、高效精制技术、新型热解工艺,以及性能好、转化率高、结焦率低的催化剂开发,高效反应器研发等方面,达到降低生产成本、简化生产工艺、实现大规模、产物综合利用和工业化生产经济效益最大化的目的。

参考文献

- [1] Bajwa D S, Peterson T, Sharma N, *et al.* A review of densified solid biomass for energy production [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 96: 296-305.
- [2] Dhyani V, Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Renew Energy*, 2018, 129: 695-716.
- [3] 穆献中, 余漱石, 徐 鹏. 农村生物质能源化利用研究综述 [J]. *现代化工*, 2018, 38(3): 9-15.
- [4] 贾 苹, 孙玉玲, 石 昕. 生物质转化与利用产业资讯报告 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [5] Pang S S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals [J]. *Biotechnol Adv*, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.11.004.
- [6] Wang S, Dai G, Yang H, *et al.* Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review [J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2017, 62: 33-86.
- [7] Sikarwar V S, Zhao M, Fennell P S, *et al.* Progress in biofuel production from gasification [J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2017, 61: 189-248.
- [8] Liu Q M, Chmely S C, Abdoulmoumine N. Biomass treatment strategies for thermochemical conversion [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31: 3525-3536.
- [9] 陈 曦, 韩志群, 孔繁华, 等. 生物质能源的开发和利用 [J]. *化学进展*, 2007, 19(7/8): 1091-1097.
- [10] 普 罗. 生物质能源产业发展现状与展望 [J]. *绿色科技*, 2018(10): 172-179.
- [11] Knápek J, Králík T, Valentová M, *et al.* Effectiveness of biomass for energy purposes: A fuel cycle approach [J]. *WIREs Energy Environ*, 2015, 4: 575-586.
- [12] Sheldon R A. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, 422: 3-12.
- [13] 杨 冰, 丁 斐, 李伟东, 等. 中药渣综合利用研究进展及生态化综合利用模式 [J]. *中草药*, 2017, 48(2): 377-383.
- [14] 李 洁, 申俊龙, 段金彪. 中药资源产业副产品循环利用模式研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(1): 1-7.
- [15] 段金彪, 宿树兰, 郭 盛, 等. 中药资源化学研究与资源循环利用途径及目标任务 [J]. *中国中药杂志*, 2015, 40(17): 3395-3401.
- [16] 段金彪, 张伯礼, 宿树兰, 等. 基于循环经济理论的中药资源循环利用策略与模式探讨 [J]. *中草药*, 2015, 46(12): 1715-1722.
- [17] 朱华旭, 段金彪, 郭立玮, 等. 基于膜科学技术额度中药废弃物资源化原理及其应用实践 [J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(9): 1728-1732.
- [18] 段金彪, 宿树兰, 郭 盛, 等. 中药资源产业化过程废弃物的产生极其利用策略与资源化模式 [J]. *中草药*, 2013, 44(20): 2787-2797.
- [19] 李 峰, 王 娜, 张师愚, 等. 中药药渣的综合利用及其研究进展 [J]. *中国医药工业杂志*, 2016, 47(10): 1322-1326.
- [20] 段金彪. 中药废弃物资源化利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [21] 张晓虹, 王 勤. 某制药企业药渣洁净焚烧资源化处置的研究 [J]. *杭州化工*, 2014, 44(2): 28-30.
- [22] 王 勤, 张晓虹. 流化床药渣焚烧系统主要设备设计及运行 [J]. *通用机械*, 2015(5): 35-38.
- [23] 庄修政, 詹 昊, 黄艳琴, 等. 两类药渣的水热提质效果及其燃烧特性研究 [J]. *燃烧化学学报*, 2018, 46(8): 940-949.
- [24] 姚 利, 王艳芹, 边文范, 等. 中药药渣预处理厌氧发酵产沼气初步研究 [J]. *可再生能源*, 2013, 31(11): 89-93.
- [25] 刁彦花, 张丽萍, 崔冠慧, 等. 中药渣不同有机负荷厌氧发酵工艺参数分析 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4):

- 2433-2438.
- [26] 张云飞, 陈璐, 郭旭晶, 等. 中药渣微生物强化预处理效果及产气潜力 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 4925-4930.
- [27] Dalena F, Senatore A, Iulianelli A, *et al.* Ethanol from biomass: Future and perspectives [A] // Basile A, Iulianelli A, Dalena F, *et al.* *Ethanol: Science and Engineering* [M]. Amsterdam: Elsevier Inc., 2019.
- [28] 张英, 郑清炼, 周裕权, 等. 融合菌株转化黄芩药渣生产乙醇的工艺 [J]. 中成药, 2016, 38(6): 1421-1424.
- [29] Yu Q, Zhang A, Wang W, *et al.* Deep eutectic solvents from hemicellulose-derived acids for the cellulosic ethanol refining of *Akebia* herbal residues [J]. *Bioresource Technol*, 2018, 247: 705-710.
- [30] Nguyen C M, Nguyen T N, Choi G J, *et al.* Acid hydrolysis of curcuma longa residue for ethanol and lactic acid fermentation [J]. *Bioresource Technol*, 2014, 151: 227-235.
- [31] Ranzi E, Debiagi P E A, Frassoldati A. Mathematical modeling of fast biomass pyrolysis and bio-oil formation. Note I: Kinetic mechanism of biomass pyrolysis [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 2867-2881.
- [32] Grewal A, Abbey L, Gunupuru L R. Production, prospects and potential application of pyroligneous acid in agriculture [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2018, 135: 152-159.
- [33] 宋艳艳, 庞珊娇, 周晓英. 炭化温度对祖卡木颗粒药渣生物炭特性的影响 [J]. 中国中医药信息杂志, 2018, 25(10): 84-87.
- [34] 程扬, 沈启斌, 刘子丹, 等. 两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素 [J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1328-1336.
- [35] Shang J G, Pi J C, Zong M Z, *et al.* Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue [J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 68: 289-294.
- [36] Shang J G, Zong M Z, Yu Y, *et al.* Removal of chromium (VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar [J]. *J Envir Managt*, 2017, 197: 331-337.
- [37] Ma C H, Song K G, Yu J H, *et al.* Pyrolysis process and antioxidant activity of pyroligneous acid from *Rosmarinus officinalis* leaves [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2013, 104: 38-47.
- [38] 肖水水, 董秀萍, 李江阔, 等. 不同精制程度枣核木醋液挥发性成分分析 [J]. 食品工业, 2016, 37(6): 264-268.
- [39] Li T T, Guo F Q, Li X L, *et al.* Characterization of herb residue and high ash-containing paper sludge blends from bed pyrolysis [J]. *Waste Manag*, 2018, 76: 544-554.
- [40] Xu A Z, Zhou W H, Zhang X D, *et al.* Gas production by catalytic pyrolysis of herb residues using Ni/CaO catalysts [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2018, 130: 216-223.
- [41] Zhang B, Zhang J. Influence of reaction atmosphere (N₂, CO, CO₂, and H₂) on ZSM-5 catalyzed microwave-induced fast pyrolysis of medicinal herb residue for biofuel production [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31: 9627-9632.
- [42] Kwon E E, Kim Y T, Kim H J, *et al.* Production of high-octane gasoline via hydrodeoxygenation of sorbitol over palladium-based bimetallic catalysts [J]. *J Envir Manag*, 2018, 227: 329-334.
- [43] Martín M, Grossmann I E. Towards zero CO₂ emissions in the production of methanol from switchgrass. CO₂ to methanol [J]. *Comp Chem Eng*, 2017, 105: 308-316.
- [44] Zhan H, Li Y X, Qin H Y, *et al.* Characteristics of NO_x precursors and their formation mechanism during pyrolysis of herb residues [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, 45(3): 279-288.
- [45] Guan H B, Fan X X, Zhao B F, *et al.* An experimental investigation on biogases production from Chinese herb residues based on dual circulating fluidized bed [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 12618-12626.
- [46] Zeng X, Shao R Y, Wang F, *et al.* Industrial demonstration plant for the gasification of herb residue by fluidized bed two-stage process [J]. *Bioresource Technol*, 2016, 206: 93-98.
- [47] Zhan H, Yin X, Huang Y Q, *et al.* Comparisons of formation characteristics of NO_x precursors during pyrolysis of lignocellulosic industrial biomass wastes [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31: 9557-9567.
- [48] Ding W J, Zhang X D, Zhao B F, *et al.* TG-FTIR and thermodynamic analysis of the herb residue pyrolysis with insitu CO₂ capture using CaO catalyst [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2018, 134: 389-394.
- [49] 江曙, 刘培, 段金殿, 等. 基于微生物转化的中药废弃物利用价值提升策略探讨 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2014, 16(6): 1210-1216.