



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2022-2293

“双碳”目标背景下广东农林废弃物综合利用技术进展

徐漓¹, 吴玉锋¹, 张元甲², 胡双清²(¹ 北京工业大学循环经济研究院, 北京 100124; ² 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 广东农林废弃物资源丰富, 推动农林废弃物多途径资源化利用符合国家节能减排、绿色循环发展的要求, 也是广东城乡环境保护及治理的重大任务, 对助力国家“双碳”目标也具有重要意义。本文综述了农林废物直燃/气化发电、制备沼气/绿氢、制备能源化学品及电化学应用等资源化利用工艺路径, 解析了不同技术路径发展现状及存在问题, 探讨了农林废弃物多途径资源化利用的发展前景, 提出了促进农林废弃物资源化利用行业发展的建议。广东农林废弃物多途径高效资源化利用的发展, 以期为实现我国“双碳”目标约束条件下生物质能源转型发展提供普适模型和理论支撑。

关键词: 废物处理; 化学过程; 再生能源; 甲烷; 电化学转化

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2023) 11-5648-13

Progress of comprehensive utilization technology of agricultural and forestry wastes in Guangdong under the background of “carbon peaking and carbon neutrality”

XU Li¹, WU Yufeng¹, ZHANG Yuanjia², HU Shuangqing²(¹ Institute of Circular Economy, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; ² Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Guangdong is rich in agricultural and forestry waste resources. Promoting the multi-channel resource utilization of agricultural and forestry waste conforms to the national requirements of energy conservation, emission reduction and green development, and is a major task of environmental protection and governance in urban and rural areas of Guangdong. It is also of great significance to help the “double carbon” strategy. This paper reviews the energy and chemicals production from agriculture and forestry waste resource *via* the technology route of direct combustion/gasification power generation, methane, green hydrogen, biodiesel fuel and methanol preparation as well as the electrochemical application. Also, the development and challenges of different technical paths are analyzed to reveal the utilization prospects of agricultural and forestry wastes resource. Finally, we propose suggestions to promote the development of agriculture and forestry waste resource utilization. It is expected to provide a universal model and theoretical support for the conversion and development of biomass energy under the constraint of “carbon peaking and carbon neutrality” goals, promoting the multi-channel efficient resource utilization of agricultural and forestry wastes in Guangdong.

收稿日期: 2022-12-11; 修改稿日期: 2023-04-21。

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC2902505)。

第一作者: 徐漓 (1985—), 男, 博士研究生, 研究方向为生物质高值化转化利用。E-mail: 94471442@qq.com。

通信作者: 吴玉锋, 教授, 博士生导师, 研究方向为资源环境与循环经济。E-mail: wuyufeng3r2@126.com。

引用本文: 徐漓, 吴玉锋, 张元甲, 等. “双碳”目标背景下广东农林废弃物综合利用技术进展[J]. 化工进展, 2023, 42(11): 5648-5660.

Citation: Xu Li, Wu Yufeng, Zhang Yuanjia, et al. Progress of comprehensive utilization technology of agricultural and forestry wastes in Guangdong under the background of “carbon peaking and carbon neutrality”[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(11): 5648-5660.

Keywords: waste treatment; hydrogen production; chemical processes; methane; electrochemical conversion

随着全球经济社会的快速发展，能源需求迅速增长，化石燃料燃烧导致的温室气体排放问题日趋严重。根据英国BP石油公司发布的《世界能源统计年鉴 2021》，2020 年全球碳排放量达 322.8 亿吨^[1]。“双碳”目标背景下发展清洁可再生能源对中国具有更重要的意义，不但可以降低温室气体排放，改善生态环境，还有利于降低我国能源对外依存度，保障国家能源安全。广东地处中国大陆南部，气温高、阳光及降雨充足等气候条件，非常适合各种农业作物及林业生长，农林废弃物资源丰富，而传统就地焚烧等粗放方式处理农林固废，不仅造成资源大量浪费，还对生态环境造成严重污染^[2]。充分利用丰富的农林废弃物资源既符合国家节能减排、绿色发展的要求，也是缓解广东能源安全和减少环境污染的有效途径，对助力“双碳”目标 also 具有重要意义。

1 广东农林废弃物主要来源及种类

广东农林废弃物主要来源于稻草、蔬菜瓜果、甘蔗、花生、中草药等农业作物生产加工废物及森林、绿地相关加工修剪废弃物。根据广东省统计局数据（表 1），2021 年全省稻谷播种面积为 3319.5 万亩，总产量 1279.9 万吨，同比增长 0.9%。甘蔗、油料、木薯、药材等经济作物产量 1469.33 万吨，蔬菜产量 3855.73 万吨，瓜果产量 131.06 万吨^[3]。此外，根据广东省林业局数据，全省森林面积 1.58 亿亩，森林覆盖率达 58.74%。基于当前行业水平，农林作物在生产、加工等环节弃物产量超过原料 20%，每亩林地年产林业废弃物超过 0.6 吨，可推算广东省年产秸秆、蔗渣、林业等废物超过 3000 万吨。农林废弃物资源化利用需求迫切。基于广东地域特色，积极发展农林废弃物清洁发电、制备燃料化学品等资源化利用技术^[4-5]，不但可降低废弃物露天堆放、焚烧等带来的环境污染风险，对于改善广东能源结构、提高资源利用效率、促进经济绿色循环发展有重要的战略意义。此外，伴随着国家“无废城市”理念和《乡村振兴战略规划（2018—2022 年）》实施，农林废弃物资源化利用也是广东城乡环境保护及治理的重大任务。当前典型农林废弃物如秸秆、稻壳、蔗渣、林木废物等资源化利用技术在广东已有研究，部分还进入到商业化应用

表 1 广东主要农作物生产统计

| 农作物 | 收获面积/万亩 | 亩产公斤/亩 | 总产量/万吨 |
|----------|---------|--------|---------|
| 经济作物 | 3427.98 | | |
| 甘蔗/糖蔗 | 225.16 | 5803 | 1306.60 |
| 油料作物/花生 | 536.16 | 219 | 117.30 |
| 麻类 | 0.09 | 212 | 0.02 |
| 烟叶 | 23.77 | 163 | 3.88 |
| 中草药材 | 84.57 | 491 | 41.53 |
| 蔬菜及食用菌 | 2088.37 | 1846 | 3855.73 |
| 瓜果类（果用瓜） | 64.70 | 2026 | 131.06 |
| 其他农作物/木薯 | 405.16 | — | — |
| 粮食作物 | 3471.80 | | |
| 稻谷 | 3319.50 | 386 | 1279.90 |
| 玉米 | 120.08 | 303 | 54.54 |
| 大豆 | 31.79 | 183 | 8.71 |
| 小麦 | 0.42 | 233 | 0.15 |

阶段，涉及燃烧/气化发电、热解制备生物油和化学品、气化合成液体燃料等工艺。推动农林废弃物多途径高效资源化利用，可为实现我国“双碳”目标约束条件下生物质能源转型发展提供普适模型和理论支撑。

2 广东农林废弃物资源化利用途径

2.1 农林废弃物燃烧/气化发电

农林废弃物燃烧/气化发电是当前国内外资源化利用的主要途径之一，相比于传统化石能源发电，农业废弃物燃烧/气化发电产生的氮氧化物（NO_x）和硫氧化物（SO_x）排放量大大降低，可以有效降低发电过程温室气体和污染物排放^[6-8]。其为分布式发电系统，具有设备紧凑、污染少、能量利用率高、清洁高效的特点。目前，发展的农林废弃物发电技术主要包括以下两类：①中小型燃烧气化发电系统。采用小型农业废弃物气化发电系统，通过规模为几千瓦到 3 兆瓦不等的简单燃气发电机组发电，发电效率为 15%~20%；②大型农业废弃物气化耦合发电系统，在燃气发动机动力发电机组的基础上，利用余热蒸汽驱动的辅助汽轮机，形成一个容量在 5MW 以上的燃气气化一体化联合循环系统，发电效率为 26%~30%^[9]。典型的农林废弃物燃烧/气化发电工艺流程图如图 1 所示。

广东省农林废弃物资源量总量巨大，有较高的

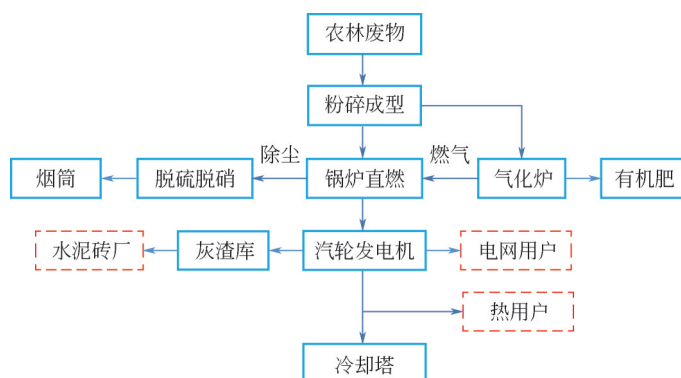


图1 农林废弃物燃烧/气化发电工艺

发电潜力。2021年中国生物质发电累计装机量为3798万千瓦, 同比2020年增长28.66%。其中, 广东生物质发电量达206.6亿kW·h, 位居全国第一。中国科学院广州能源研究所^[10]在国内较早地开展了生物质气化发电的研究和商业化应用, 先后采用稻壳、秸秆等农林废弃物作为原料通过直燃、掺烧或气化燃烧等方式进行了生物质发电技术示范, 先后在国内、欧洲和东南亚等地建立30多个发电厂, 总容量超过50MW。此外, 如表2所示, 广东粤电集团、韶能集团、华润集团等多家国企、上市公司在湛江、潮州、珠海、韶关等地也开展了生物质发电的商业化推广应用, 广东粤电湛江生物质发电厂总装机容量达100MW, 韶能集团新丰旭能生物质能发电工程装机总容量为120MW, 农林废弃物燃烧气化发电发展前景广阔。从项目投资主体来看, 当前生物质发电投资主体为大型国企/央企, 行业补贴政策是促进生物质发电规模化商用的重要动力。

2.2 农林废弃物热解制备生物油及化学品

伴随着农林废弃物燃烧发电的快速发展, 农林废弃物热解制备生物油品和化学品等研究应用在广东也有开展^[11]。这些转化技术在提高产品附加值和减少温室气体排放方面具有较好优势, 但也存在若

干亟待解决的技术难题, 目前主要处于实验研究及小规模示范应用阶段。自20世纪70年代的石油危机以来, 人们在生物质转化为液体燃料和化学品方面不懈努力, 近100种类型的生物质已被测试, 涉及稻草、橄榄核、坚果壳、杂草和高粱等^[12-13], 常规生物质热解制备生物油品及化学品工艺流程如图2、图3所示。生物油中含有羧酸、醇、醚、氢化糖、呋喃类、酚类、醛和酮类等多种化合物^[14-17], 具体组成与使用原料和反应条件有关, 生物质原料、热解温度、粒径、热解反应器类型、冷凝系统对生物油收率和化学成分存在重要影响^[12, 18]。此外, 还可以通过对生物油中间产物进一步热解转化等方式来获得柴油燃料^[19], 主要涉及碳链的重组(如通过醚化或酯化)和极性分子的缩减(通过氢化或低聚物)等反应。Loh^[20]和 Ahmad等^[21]研究了棕榈树不同部分的组成热解后油品的特性, 发现综合回收油棕产业的各种副产品能够实现其高附加值利用, 有助于实现零废物和零排放的产业方案。Pinheiro等^[22]研究表明木质纤维素快速热解获得的生物油是当今可以生产的最复杂且最便宜的原料油之一, 但因缺乏市场需求, 生物油商业化应用还受到限制。新型生物油提炼方法通过分离生物油馏分和化学品将它们转化为高附加值产品, 是农林废弃

表2 广东生物质直燃/气化发电工程

| 单位项目 | 地点 | 装机容量/MW | 原料 |
|--------------------------|-----|--------------|--------------------------|
| 广东粤电湛江生物质发电有限公司 | 湛江 | 2×50, 直燃发电机组 | 树皮、枝叶、树根、秸秆、甘蔗叶、皮壳等农林废弃物 |
| 韶能集团新丰旭能生物质能发电工程 | 韶关 | 120, 直燃发电机组 | 树皮、枝叶、树根、秸秆、甘蔗叶、皮壳等农林废弃物 |
| 潮州市环保发电厂项目 | 潮州 | 35 | 生活垃圾 |
| 珠海市环保生物质热电工程项目 | 珠海 | 60 | 生活垃圾 |
| 茂名电白绿能环保发电项目 | 茂名 | 50 | 生活垃圾 |
| 信宜市绿能环保发电项目 | 茂名 | 24 | 生活垃圾 |
| 汕头市澄海洁源垃圾发电厂扩建项目 | 汕头市 | 25 | 生活垃圾 |
| 汕头市潮阳区生活垃圾焚烧发电厂BOT二期扩建项目 | 汕头市 | 25 | 生活垃圾 |

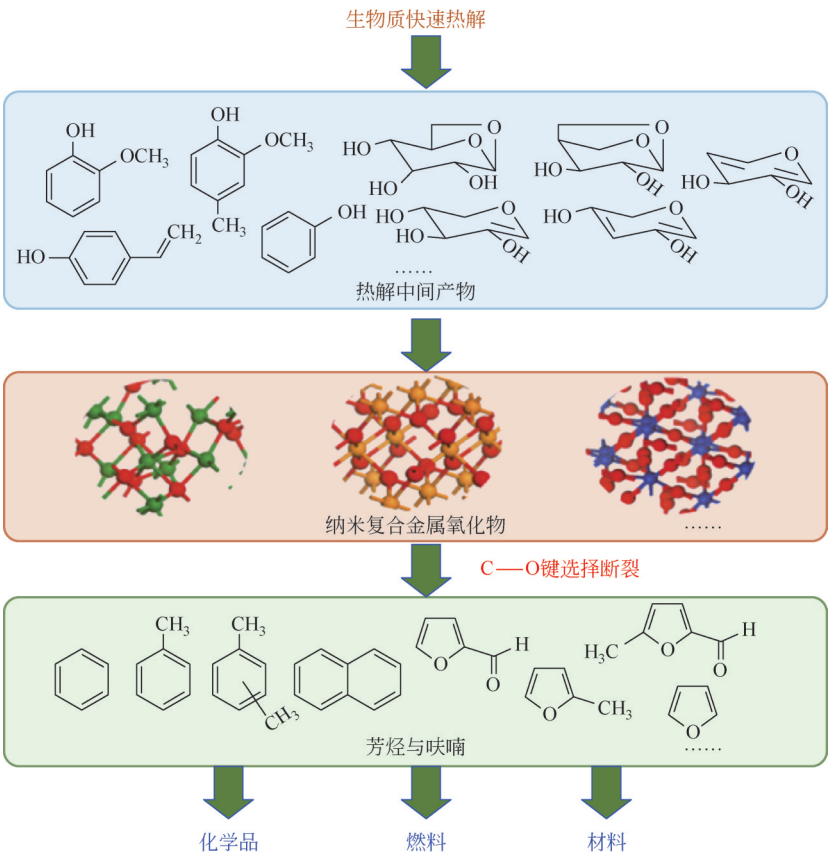


图2 生物质热解制备生物油及化学品流程图

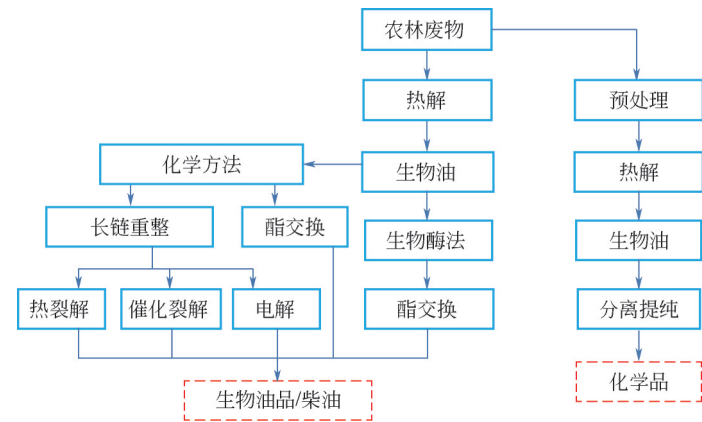


图3 农林废物热解制备生物油及化学品工艺

物热解高值化利用的重要途径。Elliot^[23]和 Wang^[24]等使用来自石油加工的NiMo/Al₂O₃和CoMo/Al₂O₃催化剂开展了生物油催化加氢/加氧/裂化实验研究，获得了富含碳氢化合物的油料产品，但是过程氢耗较高，每100kg生物油耗氢量为4~6kg。综合来看，目前广东省生物质液体燃料技术多处在技术研发阶段，还未开始大规模商业化生产和应用，存在成本较高、产物分离困难、提质效率低等瓶颈问题，但省内多家生物质利用企业开始投入重金开发相关技

术，如广州迪森生物质能源集团、佛山正合生物能源有限公司、河源市卓越生物柴油厂等企业已开展农林废弃物类生物质制备液体燃料技术的研发和应用，有望实现跨越式发展。

2.3 农林废弃物气化成液体燃料和化学品

农林废弃物的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素等，富含C、H、O元素。农林废弃物转化为生物燃料的核心是去除碳水化合物中的氧元素以获得烃类碳氢化合物，可通过气化后获得合成气，

再经分离、提纯、水气变换后进入费托合成工序制备甲醇、乙醇、二甲醚等液体燃料和化学品^[25], 农林废弃物通过气化制化学品的工艺路径如图4所示^[26]。当前广东省农林废弃物气化合成制备化学品工艺还处于实验研发或中试阶段(表3)。中国科学院广州能源研究所、天津大学、武汉大学等科研单位和高校开展了农林废弃物(玉米芯)气化合成甲醇、生物航油等燃料中试示范, 证实了该工艺的良好可行性, Diao等^[27]设计制备了 $\text{Mo-Co}_9\text{S}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并将其应用于木质素脱氧加氢制备芳烃过程, 催化剂的转化效率达到99.8%。武汉大学Xu等^[28]在*Science*上报了核壳型 FeMn@Si 催化剂用于将合成气(CO 、 H_2)通过费托合成直接转化烯烃研究结果, 该多功能催化剂可将 CO_2 和 CH_4 的总选择性抑制在22.5%以下, 烯烃产率可达36.6%, CO

转化率为56.1%。此外, 该课题组Ding等^[29]还报道了钾修饰 Cu-Fe 催化剂强化生物质合成气制备高级醇燃料的研究结果, 发现催化剂可以产生“约束效应”, 使产物分布向 C_2 化合物方向转化。广东工业大学王铁军等^[30]也证实了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂通过费托合成可直接将生物合成气转化为汽油燃料。其他国内外研究人员^[31-35]也对生物质气化合成气制备甲醇、二甲醚、航油等燃料进行了报道, 证实了生物质经气化后经费托合成制备燃料和化学品技术的可行性, 并推进了技术的应用发展。不过总体而言, 农林废弃物气化合成气用于锅炉燃烧发电、供热在广东商业化发展较为成熟, 而农林废弃物气化制备燃料及化学品技术在产业化应用方面还存在成本、技术等限制, 当前发展还处于起步阶段, 需要政策方面给予更多支持。

2.4 农林废弃物发酵制备沼气

生物质制备沼气研究在国内外开展较早, 目前生物质发酵制备沼气研究热度还在不断增加, 为生物质资源制备气体燃料开辟了新的途径。农林废弃物发酵制沼气发展相对成熟, 但受气候、温度等条件限制较多, 能源转化效率和发酵成本是制约其推广应用的重要因素。因农林废弃物以固体为主, 在发酵中无法像液体发酵技术一样随着规模的扩大而大幅度降低成本。农林废弃物制备沼气工艺包括粉碎、预处理、水解、厌氧发酵等程序, 可以将农林废弃物转化为沼气的同时获得有机肥料。发酵获得

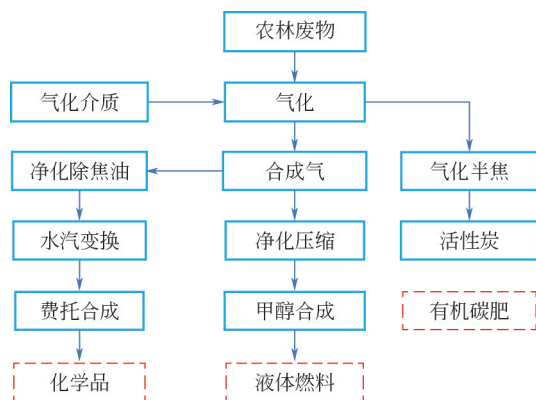


图4 农业种植废弃物气化合成化学品工艺路线

表3 农林废弃物热解/气化制备燃料和化学品

| 研究者 | 研究内容 | 研究成果 |
|---------------------------------|------------------|---|
| Vispute等 ^[36] (2010) | 生物质快速热解制备生物油及化学品 | 采用加氢和沸石催化相结合的综合催化方法, 将生物质热解油转化为化学品原料 |
| Cheng等 ^[37] (2012) | 生物质催化热解制备化学品 | 采用双功能 Ga/ZSM-5 催化剂快速催化热解木质纤维素生物质制备芳香族化合物 |
| Zhang等 ^[38] (2015) | 生物质微波转化制备化学品 | 研究了微波辅助下木质素模型化合物在离子液体中转化为芳香族化合物 |
| Yang等 ^[39] (2007) | 生物质热解特性 | 解析了纤维素、半纤维素和木质素热解特征及演化规律 |
| Wang等 ^[40] (2017) | 生物质热解机理 | 解析了生物质热解机理模型及反应路线 |
| Li等 ^[41] (2017) | 生物质气化制氢 | 钙基和镍基吸附强化玉米秸秆水蒸气气化制氢 |
| Lu等 ^[42] (2018) | 生物质热解机理 | 纤维素快速热解特征链端和脱水单元的作用机理 |
| Dou等 ^[43] (2020) | 生物质热解制液体燃料 | $\text{Co-Zn-}\beta$ 沸石催化剂催化转化硫酸盐木质素制备液体燃料 |
| Shan等 ^[44] (2018) | 生物质催化热解制备液体燃料 | 铜、钾催化农林废弃物制备生物油及生物柴油 |
| Xing等 ^[45] (2016) | | |
| Lang等 ^[10] (2019) | 生物质气化兆瓦级应用 | 1MW固定床生物质气化飞灰及焦油脱除 |
| Zhuang等 ^[46] (2019) | 生物质气化制合成气及氢焦 | 生物废物衍生氢焦结构-反应关系对后续热解气化性能影响 |
| Wang等 ^[47] (2016) | 生物质气化合成二甲醚及液体燃料 | 生物质气化制备二甲醚、汽油为一体的生物质制液体燃料的实验装置 |
| Zhang等 ^[48] (2017) | 生物质合成气催化合成汽油 | 采用 Ni/ASA 催化剂将生物质合成气低聚反应制备富烯烃汽油系列碳氢化合物 |
| Wei等 ^[49] (2022) | 生物质化学链气化 | 基于负碳排放的生物质化学链气化制备合成气, 裂解 CO_2 |
| Zhang等 ^[50] (2018) | 生物质制低碳烯烃 | Fe 改性 ZSM-5 催化剂催化生物质向制备低碳烯烃 |

的粗沼气经吸附/去除杂质，特别是硫化氢（H₂S）和二氧化碳（CO₂），可以大大改善沼气品质，使其进一步作为清洁可再生能源燃料使用。农林废弃物制备沼气工艺流程如图5所示。沼气的生产和升级依赖于原料类型、发酵条件、微生物的种类、净化方法以及各种添加剂的应用。为了提高厌氧发酵性能，原料选择是一个关键参数，其中可被转化为沼气的基质含量尤为重要^[51]，有研究表明利用不同的原料如污水污泥、食物残渣和农业废弃物生产沼气产量增加，同时副产有机肥料、生物炭、土壤改良剂等^[52-54]。农林废弃物作为生物原料的来源产生沼气，发酵过程获得的沼液/沼渣副产品还可以作为有机肥料和生物炭的原料，后续可用于改善农田土壤^[55]。此外，利用禽畜粪便结合木质纤维素产生沼气在能源生产方面被称为第二代发酵技术，Zhang等^[56]进行了第二代发酵技术实验，发现木质纤维素废物与富含氮的原料共同发酵有助于保持碳氮比，从而提高通过发酵过程生产沼气的产量和稳定性，为改进养殖固废发酵制备沼气工艺提供了理论基础。广东地区针对农林废弃物发酵制备沼气及发电技术已经开始商业化应用。鹤山市绿湖生物能源有限公司在广东省江门市鹤山市宅梧镇投资建设

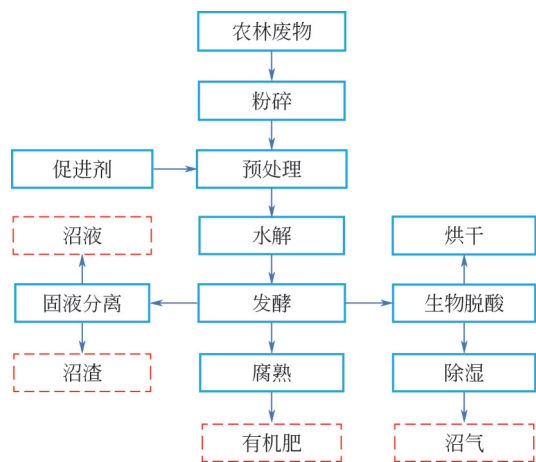


图5 农林废弃物发酵制沼气工艺流程图

了生物质沼气发电联产综合利用项目，第一期2.8MW机组已经试运行，规划装机容量10MW（图6）。广州东部固体资源再生中心生物质综合处理厂日处理生物质量2040t，日产沼气8.5×10⁴m³，日发电量24×10⁴kW·h，日回收余热蒸汽150t，日产生生物肥料约200t。“双碳”目标背景下，具有负碳排放特性的沼气产业具有良好的发展前景。

2.5 农林废弃物制备绿氢

氢能被视为21世纪的清洁能源，具有来源广泛、低碳（或零碳）、零污染等特性^[57]，广泛应用于能源、工业、交通和建筑等领域，是当今世界主要经济体竞相争夺的未来战略性新兴产业。大力发展农林废弃物制备绿氢是优化国家能源结构、保证能源供应安全的重要支撑，也是实现碳中和的重要途径（表4）。当前，生物质制氢途径主要涉及气化制氢、超临界制氢、发酵制氢、光分解制氢、化学链制氢等。土耳其Tezer等^[58]综合分析了生物质气化制氢的反应机理、炉型、影响因素及技术经济性，给出提高氢气产量的改进方法。中科院发展研究所Guo等^[59]提出新的多生物质耦合制氢过程，优化了生物质制氢供应链。美国纽约大学Davis等^[60]综述了近年来生物质光催化制氢研究进展，指出光催化生物质制氢是利用生物质碳源和清洁光能的有效途径，开发未加工的生物质作为基材及合成新型光催化剂材料具有更好的应用前景（图7、图8）。

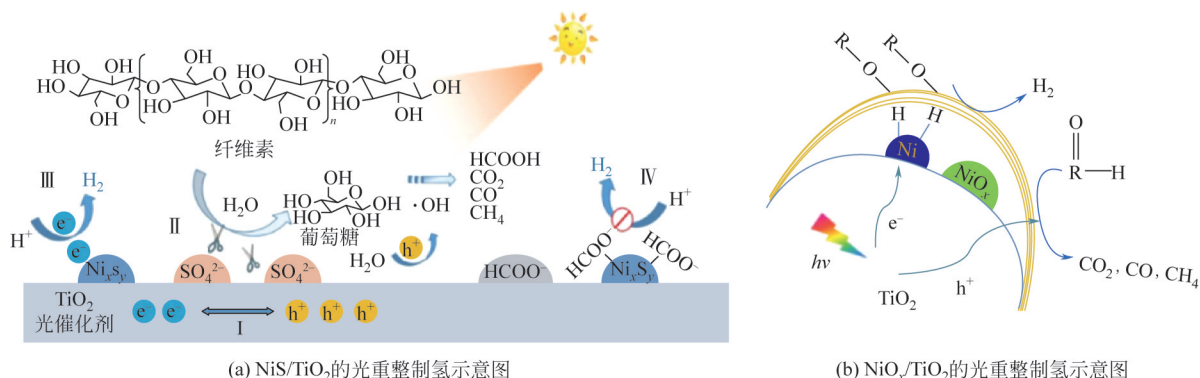
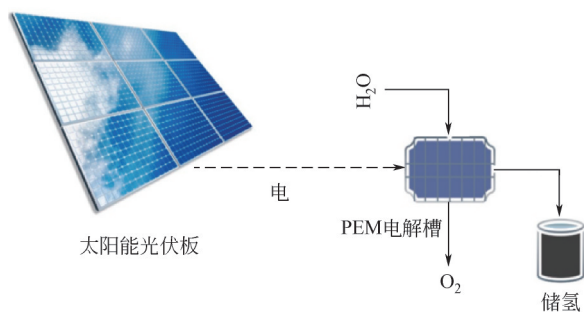
德国航空航天中心Mathias等^[61]提出电解和热化学分解二步法制备绿色氢气，采用混合离子和电子导电钙钛矿作为阳极在电解槽分解水制备氢气。产氢成本可比高温电解低7%。此外，生物质生化法制氢研究当前也有开展，Vigneshwar等^[62]以念珠藻为生物质原料，经光催化重整制得绿色氢气，氢气单次产率可达27%，连续5次循环的累计氢气产率为76%。Sivaramakrishnan等^[63]利用少孢根霉处理米糠进行厌氧发酵产氢，产氢量5.4mmol H₂/g，研究证实根霉预处理米糠可提高无营养条件下的产氢



图6 广东鹤山市沼气发电项目

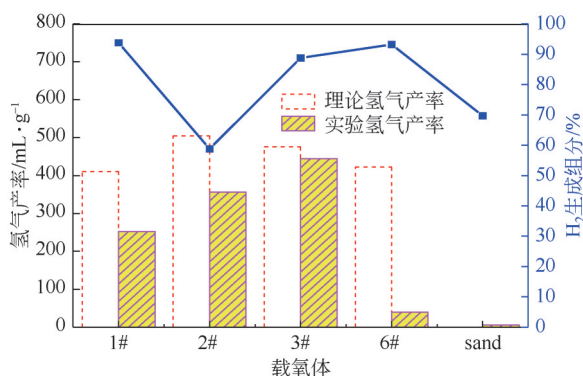
表4 不同制氢路径对比分析

| 制氢过程 | 制氢成本/CNY·kg ⁻¹ | 制氢纯度 | 制氢排放/kg CO ₂ ·kg H ₂ ⁻¹ | 特点 | 参考文献 |
|---------------|---------------------------|-----------|--|----------------------------|-----------|
| 煤气化制氢 | 11~20 (无/有 CCS) | 35%~40% | 20 | 工艺成熟, 成本较低, 产物纯度需后续提高 | [76~78] |
| 甲烷重整制氢 | 18~24 (无/有 CCS) | 75%~90% | 10 | 工艺成熟, 反应速率快, 蒸汽重整需外供热 | [79~80] |
| 电解水制氢 | 35~46 | 超过 99.99% | 30 | 产物纯度好, 但能耗相对较高, 能量利用率低 | [81] |
| 可再生能源发电-电解水制氢 | 28~85 | 超过 99.99% | 低于 4.9 | 过程清洁, 发电及电解水效率受限制 | [74] [82] |
| 生物质气化制氢 | 30~33 | 35%~40% | 近零 | 反应速率快, 能耗低, 环境友好 | [83~86] |
| 生物质化学链制氢 | 12~15 | 超过 99.9 % | 近零 | 反应速率快, 能耗低, 产物纯度高 | [87~88] |
| 生物质发酵制氢 | — | 超过 40 % | 近零 | 适用于液相重整制氢, 存在生物质解聚及反应速率等瓶颈 | [62~63] |
| 生物质光催化制氢 | — | 66.7%左右 | 近零 | 无污染, 有工业化潜力, 但光能转化效率及氢产率不高 | [60] |

图7 基于催化剂NiS/TiO₂和NiO_x/TiO₂的光重整制氢示意图图8 太阳能发电-电解水制氢^[74]

率, 降低生产成本。山东理工大学刘静等^[64]采用溶胶-凝胶法制备了尖晶石铁氧体催化剂, 开展沼气催化重整制氢研究, 在800℃时, 尖晶石CuFe₂O₄获得氢气和一氧化碳选择性达87.60%和89.79%。上述不同的生物质制氢路径, 对于促进生物质资源清洁高值化转化起到了重要的促进作用, 但制氢纯度和制氢效率也存在需改进之处。已有研究表明化学链制氢是清洁、高效、低成本地获取高纯氢气的有效途径^[65-66]。中科院广州能源研究所^[67]前期合成了层状双氢氧化物(LDH)衍生Fe/Ni/Al氧载体, 并利用生物质热解气开展化学链制氢研究, 获得H₂纯度超过96.56%, H₂瞬时生成速率达34.70mL/min

(图9)。东南大学Yan等^[68]采用Al₂O₃/BaFe₂O₄氧载体与木粉开展化学链制氢研究, 在850℃、O/B为0.6时获得富氢气体。昆明理工大学Zhu等^[69-70]也对Ce修饰铁基氧载体化学链制氢反应机理、循环特性、产物影响机制等进行了系统研究。华北电力大学Zheng等^[71]也报道了采用铁基氧载体通过含K₂CO₃的乙醇化学链制氢, H₂产率为1.71L, 碳转化率为83.8%。东南大学Cui等^[72]开发Cu-Fe-Al-O氧载体用于化学链制氢研究, 氢产率超过10mmol/g, 制氢性能是Fe₂O₃氧载体的3倍。奥地利格拉茨理工大学Bock^[73]等搭建了10kW固定床化学链制氢反应器, 产氢纯度超过99.997%, 证实了化学链制氢具有二氧化碳负排放特性, 与其他分散制氢系统相比具有很强的竞争力。2022年3月国家发展和改革委员会、国家能源局联合印发《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》, 提出构建协同高效的氢能创新体系, 推进可再生能源制氢等低碳前沿技术攻关, 加强氢能生产、储存、应用关键技术研发、示范和规模化应用。广东省也出台相关培育政策, 重点支持氢能及燃料电池行业前沿技术研发。2022年8月12日, 广东省发展和改革委员会等部

图9 化学链制氢产物纯度数据^[75]

门联合印发《广东省加快建设燃料电池汽车示范城市群行动计划（2022—2025年）》，提出“十四五”期间广东将布局建设300座加氢站，建设燃料电池示范城市群超200座，提升氢能及燃料电池全产业链核心竞争力。采用农林废弃物作为原料制备氢气，不但可以扭转当前氢能主要来源于煤、石油、天然气等化石能源的现状，实现清洁、可持续的绿氢制备，还可以有效减少碳排放，改善生态环境，助力广东绿色循环发展。

2.6 农林废弃物在电化学转化中应用

近年来，超级电容器在电化学储能和新能源汽车等方面有着良好的应用前景。生物质碳材料具有孔隙多、比表面积大、官能团丰富等优势，是制备超级电容、电极材料的良好选择^[89-90]（图10）。东南大学程宇等^[91]，以生物质稻壳为原料以不同的金属盐作为活化剂和石墨化催化剂，制备出了多孔石墨化碳材料，在1A/g的电流密度下，比电容为354.8F/g，在5A/g的电流密度下循环10000次后，比电容为起始值的85.5%，表现出良好的倍率性能和循环稳定性。上海大学李云猛^[92]以天然生物基材料开心果壳和核桃壳为碳源，采用绿色环保方法制备了生物质多孔碳材料，在0.5A/g时具有232F/g（260F/cm³）的高电容，循环10000次之后，比电容保持率在90%以上。Biswal等^[93]以印楝树叶为原料，通过高温热解制得了功能性微孔碳材料，其比表面积高达1230m²/g，在0.5A/g时的能量密度和比电容分别为55Wh/kg和400F/g。农林废弃物与电化学反应耦合制备化学品也显示了良好的可行性。电解水制氢是获取绿色高纯氢气的有效途径之一，但当前电解技术仍存在电解效率低、成本高的问题，主要原因是其缓慢的半反应析氧反应（OER）过程带来的高过电位。另外，阳极产生的氧气与阴极产生的氢气相互混合时，还存在爆炸的潜在风险^[94]。

为解决该瓶颈问题，研究人员提出电解水制氢耦合氧化（EHCO）来提高制氢效率，降低阳极反应的过电位，并且通过氧化有机小分子来获得高附加值的产品，带来更高的经济效益，电解过程中氢气与氧气混合所带来的安全问题也可以得到有效解决。农林废物热解产物如糠醛、5-羟基呋喃等是电解水制氢耦合氧化研究的热点，这些化合物来源广泛，并且拥有较低的理论氧化电位，可降低整体反应电压。因此，通过电解水制氢耦合氧化策略，不但可以降低水分解的过电位，减少电池电压和制氢能耗，同时还可以实现高附加值产品的联产（如呋喃二甲酸），具有良好的经济和环境效益，应用前景广阔。此外，农林废弃物应用于液流电池领域也开展了研究，广东工业大学^[95]开展了甘蔗渣为直接燃料的生物质液流燃料电池研究（图11），电池的测试温度90℃、测试流速10mL/min时，运行性能较

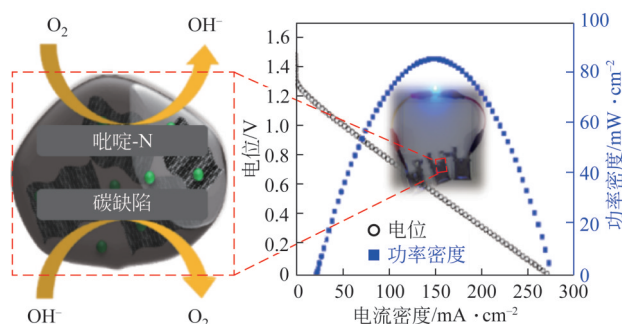


图10 生物质多孔碳电化学特性

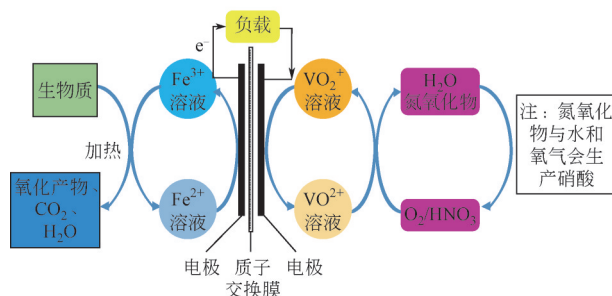
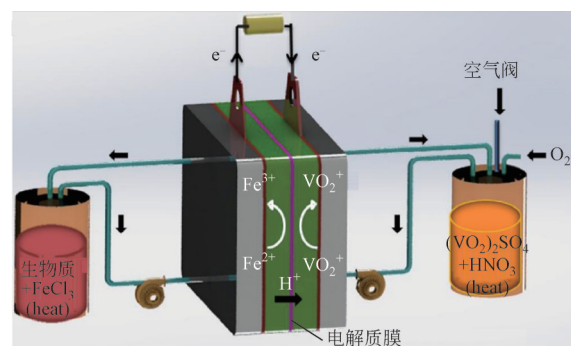


图11 生物质液流电池示意图

佳, 即开环电压 0.7V、最大电流密度 1500mA/cm²、最大功率密度达到 240mW/cm², 证实了甘蔗渣通过燃料电池转化为电能的可行性。

综合来看, 农林废弃物在电化学转化领域应用当前还处于基础研究与技术开发阶段, 广东省在电池、新能源车等领域具有良好的产业基础, 如比亚迪、广汽集团等不断投入资金推进新型电池的研发及应用。在电解水制氢方面, 广州市在 2020 年也发布了《广州市氢能产业发展规划(2019—2030 年)》, 提出瞄准建设粤港澳大湾区氢能产业中心、网络枢纽和氢能交易中心的战略定位, 推动氢能基础设施建设及示范应用。因此, 农林废弃物在电化学方面的应用在可预见的将来是一个重要的高值化转化方向。

3 广东省农林废弃物资源化利用瓶颈问题

上述农林废弃物多途径资源化利用对于提高广东农林资源利用效率, 改善能源结构, 促进绿色循环发展具有重要的战略意义, 有望为实现国家“双碳”目标约束条件下生物质能源转型发展提供普适模型和理论支撑。然而, 在产业发展中也存在农林废弃物原料/技术统计分类不充分、产品附加值低、工艺基础薄弱、行业发展政策匮乏等瓶颈问题。

(1) 农林废弃物资源种类、数量、分布等数据缺乏系统的统计分类。广东农林废弃物种类多、产量大, 不同区域、不同类别的农林废弃物种类、数量及时空分布缺少系统和准确的分类统计数据。

(2) 农林废物原料及其适宜的转化利用工艺也未达成清晰的共识, 整体技术基础薄弱, 不同工艺适用的原料、应用场景及优化的利用途径也需要深入研究探索。当前广东省农林固废资源化利用转化方式主要包含直燃/气化发电、制备沼气/绿氢、制备生物柴油等能源和化学品等, 实际发展中存在瓶颈问题需要克服。虽然广东生物质发电量居全国首位, 但是农林废物发电还存在原料收集分散、设备制造和维护成本高、企业盈利能力弱等问题。农林固废制备燃料和化学品存在过程复杂, 需提纯、分离、合成等环节, 难以降低生产成本。农林固废制备沼气也存在核心预处理及发酵技术薄弱, 配套设计和装备制造能力不足, 管理体制不完善等问题。

(3) 农林废物转化利用途径的经济效益、碳排放和环境效益等分析评价不充分。当前针对农林废弃物资源化利用不同路径的综合评价研究相对较

少, 缺乏系统全面的模型构建及综合利用途径优选研究, 碳排放方法学不健全。

(4) 针对农林废物利用行业发展的补贴政策和项目投资策略相关研究也较少。在融资及行业政策激励方面, 农林废弃物资源化利用属于新兴产业, 前期技术开发及市场推广所需资金量较大, 当前主要靠政府及国有企业投入, 融资渠道比较单一, 受国家及地方政府的财政限制, 农林废弃物资源化项目缺少固定的资金来源。同时, 当前行业的激励政策也相对匮乏, 生物质转化等项目存在投资风险较高、销售渠道不健全等问题, 制约了农林废弃物资源化利用行业的快速发展。

4 结语与展望

广东地处热带与亚热带, 气温高, 阳光及降雨充足, 农林废弃物资源丰富, 而传统就地焚烧等粗放方式处理农林固废, 不仅造成资源大量浪费, 还对生态环境造成严重污染。充分利用农林废弃物资源既符合国家节能减排、绿色发展的要求, 也是缓解广东能源安全和减少环境污染的有效途径。当前广东省农林废弃物资源化利用方式主要包含直燃/气化发电、制备沼气/绿氢、制备生物柴油/甲醇等能源和化学品等, 其中直燃/气化发电及沼气发电已经开始商业化运行, 但也存在技术、管理及装备等问题, 需进一步推进农林废弃物原料技术分类统计评价, 强化农林废弃物产品多元化利用, 完善配套行业财税激励政策, 以推动农林废弃物资源化利用产业健康有序发展。农林废弃物多途径资源化利用可为实现我国“双碳”目标约束条件下生物质能源转型发展提供普适模型和理论支撑, 项目前景广阔。

(1) 完善分类统计, 建立收集储运体系。针对广东农林废弃物种类多、产量大、分类统计不健全的现状, 推进省内农林固废资源种类、数量、分布的统计研究, 获取不同类别、不同区域、不同时间的农林废弃物产量及分布数据, 明晰典型农林固废转化利用技术应用场景及比例, 结合地域特色建立农林废弃物收集、储运体系, 保障农林废弃物原料稳定供给。

(2) 推进综合评价, 构建多联产技术。充分理清广东省典型农林固废多元转化技术路径所面临的共性问题及发展潜能, 构建广东典型农林固废利用转化过程生命周期能量-环境-成本评价体系。探究农林固废制甲醇、沼气、绿氢和发电等典型工艺

路径特征,考虑不同的政策场景,从全生命周期环境影响、能源利用效率和经济性三方面对农林固废利用技术进行综合评价。通过建立“双碳”目标约束下碳汇交易价格、能源市场波动及税收政策情景在不同阶段的综合评价模型,分析农林固废在环境、能效和经济效益方面利用转化过程的最优途径。加强农林固废产品多元化和综合利用研究,推进农林固废发电-化学品联产、氢-醇联产等多联产技术体系,是提高农林废弃物资源利用效率和产物附加值的有效方法,应用前景广阔,建议优先发展。

(3) 加强财税激励,完善补贴政策。深入研究不同能源环境政策下碳汇交易价格、能源价格波动等关键参数对农林固废物转化技术效益的影响,解析“双碳”目标背景下技术配套政策对不同农林固废利用途径的综合影响和调控机制,提出广东省短-中-长期农林固废能源转化过程的关键技术节点要求及相关补贴政策。从市场引导、政府扶持等多方面支持生物质相关产业发展。主管部门提供政策指导和经济杠杆调控,对农林废物开发利用予以支持,简化不必要审批程序,强化融资支撑,有序引导社会资本进入,完善技术和产业服务体系,加大对产品补贴力度,对农林废弃物技术研发、设备制造等企业实施税收优惠等,促进农林废弃物资源化利用行业发展。

(4) 推进技术创新,加快产业链建设。重视农林废弃物利用、相关人才培养与引进,强化国内外技术交流,掌握不同转化工艺的核心技术装备设计、生产与制造,不断推进技术升级创新。发展农林废弃物原料收集、装备设计制造、生产转化、产品销售等完善产业链,培育链主企业,优化产业链参与单位布局,提高生产效率与产物附加值,降低生产成本,打造农林废弃物低碳循环产业园区,推进整个区域农林废弃物清洁、高效、资源化利用。

参考文献

- [1] BP PLC. Statistical review of world energy 2020[R]. London: BP PLC, 2021.
- [2] 张晟义, 张杰, 王童, 等. 我国农业生物质发电潜力评估及环境效益分析[J]. 云南农业大学学报(社会科学版), 2021, 15(4): 51-60.
ZHANG Shengyi, ZHANG Jie, WANG Tong, et al. The Potential Assessment and Environment Benefit Analysis of Agricultural Biomass Power Generation in China[J]. Journal of Yunnan Agricultural University (Social Science), 2021, 15(4): 51-60.
- [3] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴-2021 [R/OL]. [2022-12-11]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2021/indexch.htm>.
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China

- statistical yearbook-2021 [R/OL]. [2022-12-11]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/2021/indexch.htm>.
- [4] DO Truong Xuan, YOUNGIL Lim, HEEJUNG Yeo, et al. Techno-economic analysis of power plant *via* circulating fluidized-bed gasification from woodchips[J]. Energy, 2014, 70(3): 547-560.
- [5] 张岳琦, 廖翠萍, 谢鹏程, 等. 广东省生物质发电应用的影响因素分析[J]. 新能源进展, 2020, 8(6): 525-532.
ZHANG Yueqi, LIAO Cuiping, XIE Pengcheng, et al. Influence factors analysis of biomass power generation application in guangdong province[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2020, 8(6): 524-532.
- [6] YANG Haiping, LIU Biao, CHEN Yingquan, et al. Application of biomass pyrolytic polygeneration technology using retort reactors[J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 64-71.
- [7] LEE Uisung, BALU Elango, CHUNG J N. An experimental evaluation of an integrated biomass gasification and power generation system for distributed power applications[J]. Applied Energy, 2013, 101: 699-708.
- [8] NAKYAI Teeranun, AUTHAYANUN Suthida, PATCHARAVORACHOT Yaneeporn, et al. Exergoeconomics of hydrogen production from biomass air-steam gasification with methane co-feeding[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 140: 228-239.
- [9] ZHOU Zhaoqiu, YIN Xiuli, XU Jie, et al. The development situation of biomass gasification power generation in China[J]. Energy Policy, 2012, 51: 52-57.
- [10] LANG Lin, YANG Wenshen, XIE Jianjun, et al. Oxidative filtration for flyash & tar removal from 1.0 MW_{th} fixed-bed biomass air gasification [J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 122: 145-155.
- [11] ZHENG Anqing, HUANG Zhen, WEI Guoqiang, et al. Controlling deoxygenation pathways in catalytic fast pyrolysis of biomass and its components by using metal-oxide nanocomposites[J]. iScience, 2020, 23(1): 100814.
- [12] ADENIYI A G, OTOIKHIAN K S, IGHALO J O. Steam reforming of biomass pyrolysis oil: A review[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2019, 17(4): 1-25.
- [13] KUMAR Sachin, SANI Rajesh. Biorefining of biomass to biofuels: Opportunities and perception[M]. Berlin: Springer International Publishing, 2018.
- [14] HERTZOG J, MASE C, HUBERT-ROUX M, et al. Characterization of heavy products from lignocellulosic biomass pyrolysis by chromatography and fourier transform mass spectrometry: A review[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(22): 17979-18007.
- [15] LEE Eun Hwa, PARK Rae-su, KIM Hannah, et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Pt loaded zeolitic materials[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37: 18-21.
- [16] RESASCO Daniel E, CROSSLEY Steven P. Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel[J]. Catalysis Today, 2015, 257: 185-199.
- [17] LEE Hyung Won, PARK Sung Hoon, JEON Jong-Ki, et al. Upgrading of bio-oil derived from biomass constituents over hierarchical unilamellar mesoporous MFI nanosheets[J]. Catalysis Today, 2014, 232: 119-126.
- [18] OASMAA Anja, FONTS Isabel, PELAEZ-SAMANIEGO Manuel Raul, et al. Pyrolysis oil multiphase behavior and phase stability: A review [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(8): 6179-6200.
- [19] HUANG C W, NGUYEN B S, WU J C S, et al. A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water[J]. International Journal of

- Hydrogen Energy, 2020, 45(36): 18144–18159.
- [20] LOH Soh Kheang. The potential of the Malaysian oil palm biomass as a renewable energy source[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 141: 285–298.
- [21] AHMAD Farah B, ZHANG Zhanying, DOHERTY William O S, et al. The outlook of the production of advanced fuels and chemicals from integrated oil palm biomass biorefinery[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 109: 386–411.
- [22] PINHEIRO PIRES Anamaria Paiva, ARAUZO Jesus, FONTES Isabel, et al. Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(6): 4683–4720.
- [23] ELLIOTT Douglas C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(3): 1792–1815.
- [24] WANG Huamin, MALE Jonathan, WANG Yong. Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(5): 1047–1070.
- [25] KUCHEROV Fedor A, ROMASHOV Leonid V, GALKIN Konstantin I, et al. Chemical transformations of biomass-derived C₆-furanic platform chemicals for sustainable energy research, materials science, and synthetic building blocks[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 8064–8092.
- [26] PETRUS Leo, NOORDERMEER Minke A. Biomass to biofuels, a chemical perspective[J]. Green Chemistry, 2006, 8(10): 861–867.
- [27] DIAO Xinyong, JI Na, LI Xinxin, et al. Fabricating high temperature stable Mo–Co₉S₈/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of lignin to arenes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 305: 121067.
- [28] XU Yanfei, LI Xiangyang, GAO Junhu, et al. A hydrophobic FeMn@Si catalyst increases olefins from syngas by suppressing C₁ by-products[J]. Science, 2021, 371: 610–613.
- [29] DING Mingyue, MA Longlong, ZHANG Qian, et al. Enhancement of conversion from bio-syngas to higher alcohols fuels over K-promoted Cu–Fe bimodal pore catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 159: 436–441.
- [30] TU Junling, DING Mingyue, WANG Tiejun, et al. Direct conversion of bio-syngas to gasoline fuels over a Fe₃O₄@C fischer–tropsh synthesis catalyst[J]. Energy Procedia, 2017, 105: 82–87.
- [31] HUA Yuxi, GUO Xiaoming, MAO Dongsan, et al. Single-step synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over CuO–ZnO–MO_x (M=Zr, Al, Cr, Ti)/HZSM–5 hybrid catalyst: Effects of MO_x [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 540: 68–74.
- [32] INSYANI Rizki, KIM Min–Kyeong, CHOI Jae–Wook, et al. Selective hydrodeoxygenation of biomass pyrolysis oil and lignin-derived oxygenates to cyclic alcohols using the bimetallic NiFe core–shell supported on TiO₂[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136578.
- [33] ZHAO Shangqing, LI Haiwei, WANG Bo, et al. Recent advances on syngas conversion targeting light olefins[J]. Fuel, 2022, 321: 124124.
- [34] SUNDARAM Smitha, KOLB Gunther, HESSEL Volker, et al. Energy-efficient routes for the production of gasoline from biogas and pyrolysis oil–process design and life-cycle assessment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(12): 3373–3387.
- [35] KUMAR R. Nirmal, AARTHI V. From biomass to syngas, fuels and chemicals—A review[C]//National Conference on Energy and Chemicals from Biomass, Neech, 2020.
- [36] VISPUTE Tushar P, ZHANG Huiyan, SANNA Aimaro, et al. Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Integrated Catalytic Processing of Pyrolysis Oils[J]. Science, 2010, 330: 1222–1227.
- [37] CHENG Yuting, JAE Jungho, SHI Jian, et al. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM–5 catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(6): 1387–1390.
- [38] ZHANG Bo, LI Changzhi, DAI Tao, et al. Microwave-assisted fast conversion of lignin model compounds and organosolv lignin over methyltrioxorhenium in ionic liquids[J]. RSC Advances, 2015, 5(103): 84967–84973.
- [39] YANG Haiping, YAN Rong, CHEN Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781–1788.
- [40] WANG Shurong, DAI Gongxin, YANG Haiping, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 62: 33–86.
- [41] LI Bin, YANG Haiping, WEI Liangyuan, et al. Absorption-enhanced steam gasification of biomass for hydrogen production: Effects of calcium-based absorbents and NiO-based catalysts on corn stalk pyrolysis–gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(9): 5840–5848.
- [42] LU Qiang, HU Bin, ZHANG Zhenxi, et al. Mechanism of cellulose fast pyrolysis: The role of characteristic chain ends and dehydrated units [J]. Combustion and Flame, 2018, 198: 267–277.
- [43] DOU Xiaomeng, JIANG Xiao, LI Wenzhi, et al. Highly efficient conversion of Kraft lignin into liquid fuels with a Co–Zn–beta zeolite catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268: 118429.
- [44] SHAN Rui, LU Lili, SHI Yueyue, et al. Catalysts from renewable resources for biodiesel production[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 178: 277–289.
- [45] XING Shiyu, YUAN Haoran, QI Yujie, et al. Characterization of the decomposition behaviors of catalytic pyrolysis of wood using copper and potassium over thermogravimetric and Py–GC/MS analysis[J]. Energy, 2016, 114: 634–646.
- [46] ZHUANG Xiuzheng, ZHAN Hao, SONG Yanpei, et al. Structure–reactivity relationships of biowaste-derived hydrochar on subsequent pyrolysis and gasification performance[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 199: 112014.
- [47] WANG Zhiqi, HE Tao, LI Jianqing, et al. Design and operation of a pilot plant for biomass to liquid fuels by integrating gasification, DME synthesis and DME to gasoline[J]. Fuel, 2016, 186: 587–596.
- [48] ZHANG Qian, WANG Tiejun, LI Yuping, et al. Olefin-rich gasoline-range hydrocarbons from oligomerization of bio-syngas over Ni/ASA catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 167: 702–710.
- [49] WEI Guoqiang, DENG Lifang, YUAN Haoran, et al. Enhanced chemical looping gasification of biomass coupled with CO₂ splitting based on carbon negative emission[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 260: 115597.
- [50] ZHANG Shihong, YANG Mingfa, SHAO Jingai, et al. The conversion of biomass to light olefins on Fe-modified ZSM–5 catalyst: Effect of pyrolysis parameters[J]. Science of the Total Environment, 2018, 628/629: 350–357.
- [51] ANGELIDAKI Irini, TREU Laura, TSAPEKOS Panagiotis, et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives[J]. Biotechnol Adv, 2018, 36(2): 452–466.
- [52] KUMAR Manish, DUTTA Shanta, YOU Siming, et al. A critical review on biochar for enhancing biogas production from anaerobic digestion of food waste and sludge[J]. Journal of Cleaner Production, 2021: 127143.
- [53] DONG Lili, CAO Guangli, GUO Xianzhang, et al. Efficient biogas production from cattle manure in a plug flow reactor: A large scale long term study[J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 450–455.
- [54] WANG Pixiang, PENG Haixin, ADHIKARI Sushil, et al.

- Enhancement of biogas production from wastewater sludge *via* anaerobic digestion assisted with biochar amendment[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 309: 123368.
- [55] MILTNER Martin, MAKARUK Alexander, HARASEK Michael. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 1329–1337.
- [56] ZHANG Le, ZHANG Jingxin, LOH Kai-Chee. Activated carbon enhanced anaerobic digestion of food waste—Laboratory-scale and pilot-scale operation[J]. *Waste Management*, 2018, 75: 270–279.
- [57] 曾升, 李进, 王鑫, 等. 中国氢能利用技术进展及前景展望[J]. *电源技术*, 2022, 46(7): 716–722.
- ZENG Sheng, LI Jin, WANG Xin, et al. Progress and prospect of hydrogen energy utilization technology in China[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2022, 46(7): 716–722.
- [58] TEZER Özgün, KARABAĞ Nazlıcan, ÖNGEN Atakan, et al. Biomass gasification for sustainable energy production: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(34): 15419–15433.
- [59] GUO Jianxin, TAN Xianchun, ZHU Kaiwei, et al. Integrated management of mixed biomass for hydrogen production from gasification[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 179: 41–55.
- [60] DAVIS Kayla Alicia, YOO Sunghoon, SHULER Eric W, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from biomass conversion[J]. *Nano Conver*, 2021, 8(1): 6–24.
- [61] PEIN Mathias, NEUMANN Nicole Carina, VENSTROM Luke J, et al. Two-step thermochemical electrolysis: An approach for green hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(49): 24909–24918.
- [62] VIGNESHWAR Sivakumar Shri, SWETHA Authilingam, GOPINATH Kannappan Panchamoorthy, et al. Photo-catalytic reforming of aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction of *Nostoc ellipsosporum* for bio - hydrogen production[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(14): 19909–19920.
- [63] SIVARAMAKRISHNAN Ramachandran, RAMPRAKASH Balasubramani, RAMADOSS Govindarajan, et al. High potential of *Rhizopus* treated rice bran waste for the nutrient-free anaerobic fermentative biohydrogen production[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124193.
- [64] 周亮, 姚金刚, 易维明, 等. 尖晶石 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}$) 催化沼气重整制氢研究[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 34(5): 1–6, 10.
- ZHOU Liang, YAO Jingang, YI Weiming, et al. Hydrogen production from biogas reforming over spinel MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}$) catalysts[J]. *Journal of Shandong University of Technology(Natural Science Edition)*, 2020, 34(5): 1–6, 10.
- [65] WEI Guoqiang, ZHAO Weina, MENG Junguang, et al. Hydrogen production from vegetable oil *via* a chemical looping process with hematite oxygen carriers[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 200: 588–597.
- [66] ZHU Xing, IMTIAZ Qasim, DONAT Felix, et al. Chemical looping beyond combustion—A perspective[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(3): 772–804.
- [67] WEI Guoqiang, HUANG Jie, FAN Yuyang, et al. Chemical looping reforming of biomass based pyrolysis gas coupling with chemical looping hydrogen by using Fe/Ni/Al oxygen carriers derived from LDH precursors[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 179: 304–313.
- [68] YAN Jingchun, SUN Rong, SHEN Laihong, et al. Hydrogen-rich syngas production with tar elimination *via* biomass chemical looping gasification (BCLG) using $\text{BaFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ as oxygen carrier[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124107.
- [69] ZHU Xing, ZHANG Mingyue, LI Kongzhai, et al. Chemical-looping water splitting over ceria-modified iron oxide: Performance evolution and element migration during redox cycling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 179: 92–103.
- [70] ZHU Xing, LI Kongzhai, NEAL Luke, et al. Perovskites as geo-inspired oxygen storage materials for chemical looping and three-way catalysis: A perspective[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 8213–8236.
- [71] ZHENG Zongming, LUO Laixing, CHEN Shubo, et al. Activating Fe_2O_3 using K_2CO_3 -containing ethanol solution for corn stalk chemical looping gasification to produce hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41): 21004–21013.
- [72] CUI Dongxu, QIU Yu, LI Min, et al. Cu–Fe–Al–O mixed spinel oxides as oxygen carrier for chemical looping hydrogen generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(21): 11908–11915.
- [73] BOCK Sebastian, ZACHARIAS Robert, HACKER Viktor. Co-production of pure hydrogen, carbon dioxide and nitrogen in a 10 kW fixed-bed chemical looping system[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(3): 1417–1426.
- [74] ISHAQ H, DINCER I. Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135: 110192.
- [75] WEI Guoqiang, WU Xianshuang, MENG Junguang, et al. Performance evaluation of hematite oxygen carriers in high purity hydrogen generation from cooking oil by chemical looping reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43: 20500–20512.
- [76] 阳国军, 刘会友. 现代煤化工与绿电和绿氢耦合发展现状及展望[J]. *石油学报(石油加工)*, 2022, 38(4): 995–1000.
- YANG Guojun, LIU Huiyou. Status and prospect for the coupling development of modern coal chemical industry with green[J]. *Electricity and Green Hydrogen Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2022, 38(4): 995–1000.
- [77] 郭文萍, 胡力. 煤制氢装置联产燃料气工艺路线对比[J]. *大氮肥*, 2022, 45(2): 133–139.
- GUO Wenping, HU Li. Comparison of process routes for co production of fuel gas from coal based hydrogen production units[J]. *Large Scale Nitrogenous Fertilizer Industry*, 2022, 45(2): 133–139.
- [78] 周天, 赵叶静, 刘志强, 等. 生物质制氢与煤制氢过程的技术经济分析与生命周期评价[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(7): 2733–2745.
- ZHOU Tian, ZHAO Yejing, LIU Zhiqiang, et al. Techno-economic analysis and life cycle analysis of biomass-to hydrogen and coal-to-hydrogen[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2022, 53(7): 2733–2745.
- [79] 刘慧敏, 黄兴, 赵博宇, 等. 甲烷水蒸气重整制氢研究进展[J]. *石油与天然气化工*, 2022, 53(1): 53–61.
- LIU Huimin, HUANG Xing, ZHAO Boyu, et al. Research progress of methane steam reforming for hydrogen production[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2022, 51(1): 53–61.
- [80] HE Feng, LI Fanxing. Hydrogen production from methane and solar energy—Process evaluations and comparison studies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(31): 18092–18102.
- [81] GROENEMANS Hugo, SAUR Genevieve, MITTELSTEADT Courtney, et al. Techno-economic analysis of offshore wind PEM water electrolysis for H_2 production[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2022, 37: 100828.
- [82] LEE Jung Min, LEE Sang Hyun, BAIK Joon Hyun, et al. Techno-

- economic analysis of hydrogen production electrically coupled to a hybrid desalination process[J]. *Desalination*, 2022, 539: 115949–115966.
- [83] PALANISAMY Abirami, SOUNDARRAJAN Nivedha, RAMASAMY Govindarasu. Analysis on production of bioethanol for hydrogen generation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(45): 63690–63705.
- [84] LEPAGE Thibaut, KAMMOUN Maroua, SCHMETZ Quentin, et al. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 144: 105920.
- [85] CUI Peizhe, YAO Dong, MA Zhaoyuan, et al. Life cycle water footprint comparison of biomass-to-hydrogen and coal-to-hydrogen processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145056–145064.
- [86] ROSA Lorenzo, MAZZOTTI Marco. Potential for hydrogen production from sustainable biomass with carbon capture and storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 157: 112123–112132.
- [87] EDRISI Abdolaziz, MANSOORI Zohreh, DABIR Bahram. Urea synthesis using chemical looping process—Techno-economic evaluation of a novel plant configuration for a green production[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 44: 42–51.
- [88] FAN Junming, HONG Hui, ZHU Lin, et al. Thermodynamic and environmental evaluation of biomass and coal *co*-fuelled gasification chemical looping combustion with CO₂ capture for combined cooling, heating and power production[J]. *Applied Energy*, 2017, 195: 861–876.
- [89] LI Denian, CHEN Huibing, ZHANG Yuyuan, et al. Upcycling biomass tar into highly porous, defective and pyridinic-*n*-enriched graphene nanohybrid as efficient bifunctional catalyst for Zn-air battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137319.
- [90] HU Mengliang, WANG Zhinan, LI Mingli, et al. Nanosheet MoS₂-decorated MoO₃ on porous carbon as electrodes for efficient hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(6): 8175–8183.
- [91] 程宇, 熊源泉. 稻壳基碳材料制备及其电化学性能研究[J]. *电源技术*, 2021, 45(12): 1620–1623, 1635.
- CHENG Yu, XIONG Yuanquan. Preparation of rice husk-based porous graphitized carbon material and its electrochemical performance [J]. *Chinese Journal of Power Source*, 2021, 45(12): 1620–1623, 1635.
- [92] 李云猛. 生物质基多孔碳材料的绿色制备及其超电容性能研究 [D]. 上海: 上海大学, 2019.
- LI Yunmeng. Green preparation and supercapacitance properties of biomass-based porous carbon materials[D]. Shanghai: Shanghai University, 2019.
- [93] BISWAL Mandakini, BANERJEE Abhik, DEO Meenal, et al. From dead leaves to high energy density supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1249–1259.
- [94] YUAN Haoran, CHEN Huibing, LI Denian, et al. Catalytic synthesis and simultaneous *co*-doping of hierarchically porous carbon with *in-situ* coated graphene from biomass tar as efficient catalyst for ORR[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 100: 52–59.
- [95] 孙乐乐. 甘蔗渣为直接燃料的生物质液流电池研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
- SUN (Le/Yue)(Le/Yue). Study of Biomass liquid flow fuel cell by using bagasse as direct fuels[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019.