



Преобразование отходов лесопереработки в водород методом двухстадийного пиролиза

В соответствии с мировой тенденцией к декарбонизации современной экономики, возникшей вследствие опасности глобального изменения климата, возрос интерес к развитию водородной энергетики. Опасность заключается в приросте глобальной средней температуры, вызванной выбросами в окружающую среду парниковых газов, являющихся продуктами сжигания и химических превращений ископаемых топлив. Водород — один из наиболее многообещающих источников энергии, который может ограничить глобальные выбросы парниковых газов. К существующим способам производства водорода относятся паровой реформинг метана, газификация угля и биомассы, электролиз с использованием «зелёного» электричества, а также получение водорода как побочного продукта на нефтехимических комплексах [1].

В настоящее время 96 % всего потребляемого водорода производится на основе схем с использованием ископаемого топлива, что приводит к выбросам диоксида углерода и других парниковых газов [2]. Производство «зелёного» водорода электролизом воды с использованием возобновляемой энергии хотя и образует «зелёные» H_2 и O_2 , является энергоёмким и имеет высокие производственные затраты по сравнению с существующими системами получения H_2 [3]. Термохимическое преобразование растительной биомассы, включая газификацию и пиролиз, имеет ряд значительных пре-

имуществ. Во-первых, биомасса является углерод-нейтральным сырьём, поскольку выделяемый CO_2 в процессе получения водорода из биомассы используется во время фотосинтеза для роста растений. Во-вторых, лигноцеллюлозная биомасса, такая как древесина, побочные продукты лесопереработки, деревообработки, сельскохозяйственные отходы, включая растительные остатки и отходы агропромышленного комплекса, широко распространены и легкодоступны. Помимо этого, они являются побочными продуктами и подлежат утилизации. Таким образом, использование биомассы в качестве сырья для производства водорода решает другую экологическую проблему, связанную с утилизацией отходов.

В настоящее время 96 % всего потребляемого водорода производится на основе схем с использованием ископаемого топлива, что приводит к выбросам диоксида углерода и других парниковых газов

Согласно статистике, за 2019 год в России при переработке древесины было образовано 5924,385 тыс. тонн отходов [4]. Поскольку отходы не могут перерабатываться централизованно, они являются значительным ресурсом для энергетики местного назначения. В России около

Рецензия эксперта на статью получена 15.03.2022 [The expert review of the article received on Mart 15, 2022].

УДК 66.092-977; 662.63; 662.769.2. Научная специальность: 05.14.01; 05.14.08.

Преобразование отходов лесопереработки в водород методом двухстадийного пиролиза

В. М. Зайченко; Ю. М. Фалеева, [Объединённый институт высоких температур Российской академии наук \(ОИВТ РАН, г. Москва\)](#)

В статье представлено исследование коры различных деревьев в качестве сырья для производства синтез-газа с высоким содержанием водорода методом двухстадийной пиролизической конверсии. Перспективными материалами для производства водорода данным методом являются кора берёзы и кора осины. Кора сосны, кора ели, кора клёна, кора тополя дают равное содержание водорода и окиси углерода в синтез-газе.

Ключевые слова: возобновляемая энергия, водород, синтез-газ, пиролиз.

UDC 66.092-977; 662.63; 662.769.2. The number of scientific specialty: 05.14.01; 05.14.08.

Conversion of wood industry waste into hydrogen by two-stage pyrolysis

V. M. Zaichenko, Yu. M. Faleeva, [Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences \(JIHT, Moscow city\)](#)

The article presents a study of the bark of various trees as a raw material for the production of synthesis gas with high hydrogen content by the method of two-stage pyrolytic conversion. Birch bark and aspen bark are promising materials for hydrogen production by this method. Pine bark, spruce bark, maple bark, poplar bark give equal content of hydrogen and carbon monoxide in synthesis gas.

Key words: renewable energy, hydrogen, synthesis gas, pyrolysis.



70 % территории, на которой проживают около 20 млн человек, не имеющих централизованного энергоснабжения. Обеспечение энергоснабжения этих территорий, либо территорий, для которых недостаточно сетевого обеспечения, является главной задачей развития распределённого энергоснабжения. Организация надёжной распределённой генерации позволит снабжать автономные территории необходимыми тепловой и электроэнергией, а также способствовать их экономическому развитию, создавая рабочие места.

Существующие способы термической конверсии биомассы в газ в зависимости от подачи кислорода классифицируются на газификацию и пиролиз. Газификация — это термохимическое преобразование твёрдого топлива (например, биомассы) в присутствии газифицирующего агента с образованием синтез-газа. В качестве окислительного агента могут служить кислород, воздух, углекислый газ или паровоздушная смесь. Продуктами газификации являются смесь газов (азот, монооксид углерода, водород, двуокись углерода, метан) и водяной пар. Продукты в своём составе также имеют определённое количество конденсируемых органических соединений (смола), что создаёт серьёзную проблему для дальнейшего использования синтез-газа по практическим и экологическим причинам. Использование схем с очисткой газа от жидкой фракции требует значительного усложнения и удорожания процесса. Кислородная газификация даёт более «чистый» газ, содержащий больше H_2 и меньше азота и смолы. Однако стоимость кислорода делает процесс слишком дорогим для реализации в промышленных масштабах [5]. Пиролиз — разложение биомассы при более низких температурах и без окислителя. Продуктами пиролиза также являются смесь неконденсируе-

мых газов, угольный остаток (биоуголь) и жидкая фракция (вода, смолы, различные кислоты, спирты, фенолы и фураны). Поскольку целевыми продуктами пиролиза в зависимости от параметров являются жидкая фракция или биоуголь, выход пиролизного газа сравнительно ниже, чем при газификации.

В Объединённом институте высоких температур РАН разработана технология двухстадийной термической конверсии биомассы, позволяющая преобразовывать жидкие продукты пиролиза в синтез-газ, увеличивая его выход [6]. На первом этапе происходит пиролиз биомассы с образованием биоугля и парогазовой смеси, состоящей из неконденсируемых газов и жидкой фракции в парообразном состоянии. На втором этапе одновремен-

Способы термической конверсии биомассы в газ в зависимости от подачи кислорода классифицируются на газификацию и пиролиз. Газификация — это термохимическое преобразование твёрдого топлива (биомассы) в присутствии газифицирующего агента с образованием синтез-газа



но протекают гомо- и гетерогенные процессы: крекинг смол и летучих продуктов и газификация биоугля под действием этих окислителей при 1000°C . В отличие от традиционного процесса газификации, этот метод термохимической конверсии не требует подачи внешнего окислителя. Результатом является высокая степень конверсии биомассы и бездымный синтез-газ, содержание смол в котором не превышает $30\text{--}40\text{ мг/м}^3$.

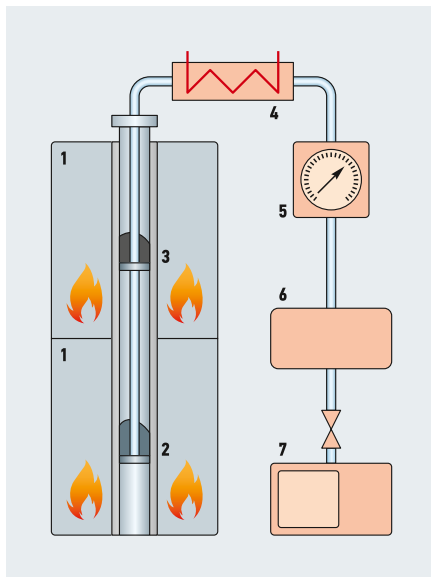
В предыдущих работах были выполнены многочисленные экспериментальные исследования по переработке различных видов отходов растительного происхождения (отходы сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности) с целью изучения состава синтез-газа [7, 8]. Было обнаружено, что образующаяся смесь газов на $96\text{--}99\text{ об.}\%$ состоит из H_2 и CO . При этом отношение объёмных долей этих газов H_2/CO варьируется в пределах $0,9\text{--}3$ в зависимости от вида биомассы. Выход синтез-газа составил $1,1\text{--}1,4\text{ м}^3/\text{кг}$. Таким образом, при переработке некоторых видов растительных отходов данным методом можно будет получать синтез-газ, который на $3/4$ состоит из водорода.

В данной работе были проведены исследования по переработке коры следующих деревьев: берёзы, осины, тополя, клёна, сосны и ели. Кора является крупным отходом лесной промышленности, поскольку составляет значительную долю (от 6 до 25 %) от общего объёма дерева, а окорка древесины — обязательный процесс её обработки перед дальнейшим использованием. Согласно данным Росстата за 2020 год, в нашей стране было произведено 141 млн плотных кубометров необработанных лесоматериалов [9]. Нетрудно посчитать, что количество ежегодно образующейся коры варьируется в пределах от нескольких миллионов до нескольких десятков миллионов кубометров. При этом на многих предприятиях по переработке древесины кора является обременительным отходом, то есть не имеет дальнейшего пути использования. Разрабатываемый подход утилизации коры в энергетических целях позволит решить эту проблему. Кора по сравнению с сердцевиной и заболонью дерева отличается по химическому составу, содержит большее количество лигнина и меньше — целлюлозы [10]. Именно из коры берёзы в предыдущих исследованиях [7] было получено отношение H_2/CO , равное 3,0. Собранные для исследования образцы коры различных деревьев были вымыты и высушены при температуре $103 \pm 2^\circ\text{C}$ до содержания влаги $1\text{--}2\%$.

Экспериментальные данные получены на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Реактор выполнен в виде трубы диаметром 37 мм и высотой 850 мм. В нижней и верхней половине реактора установлены чаши для размещения исследуемого материала (зона пиролиза 2) и биоугля (зона газификации 3). Реактор размещён в двухсекционной печи 1, оборудованной двумя автономными нагревателями. Перед экспериментом установку продували аргоном для обеспечения инертной среды. В начале эксперимента зону крекинга нагревали до температуры $1000 \pm 5^\circ\text{C}$, которую поддерживали далее на постоянном уровне. Установку ещё раз продували аргоном, поддерживая температуру 105°C в нижней секции. Затем температуру в зоне пиролиза повышали до 1000°C со скоростью $7^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Температура в зонах пиролиза и газификации контролировалась при помощи термопар. Проходя через теплообменник 4, выделявшаяся смесь газов охлаждалась. Объём синтез-газа измерялся в газовом счётчике 5. После эксперимента собранный в газгольдере 6 синтез-газ подавался в анализатор газа 7 (Vario Plus Industrial, MRU GmbH) для определения состава.

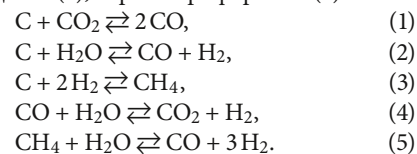
В табл. 1 приведены результаты двухстадийной термической конверсии коры различных деревьев: компонентный состав полученного синтез-газа, его выход, низшая теплота сгорания. Как видно из табл. 1, отношение H_2/CO варьируется в диапазоне 1,1–3,9, при этом максимальное отношение (3,9) соответствует переработке берёзовой коры. Далее по убыванию следует кора осины (2,1), остальные виды коры имеют одинаковое отношение H_2/CO (1,1). Вместе с тем доля водорода в полученном синтез-газе из коры берёзы и осины близки по процентному значению (66,77 и 65,06 об. %, соответственно). Расхождение почти вдвое в отношении H_2/CO для берёзы и осины возникает из-за процентного содержания CO в полученном газе (17,31 и 30,6 об. %). Однако стоит отметить, что выход синтез-газа из берёзовой коры несколько ниже, чем



... Рис. 1. Схема экспериментальной установки (1 — печь; 2 — зона пиролиза; 3 — зона газификации; 4 — теплообменник; 5 — газовый счётчик; 6 — газгольдер; 7 — анализатор газа)

из коры осины (1,22 и $1,37 \text{ м}^3/\text{кг}$). Таким образом, если посчитать абсолютное значение количества водорода в газе, получится, что объём водорода из коры осины несколько превысит аналогичный показатель для коры берёзы.

Существенным отличием синтез-газа из берёзовой коры является высокое содержание метана (15,59 об. %). Это говорит о том, что часть элементарного водорода, содержащегося в исходном материале, перешла в CH_4 . После первичного разложения материала в зоне пиролиза, основными реакциями, происходящими на второй стадии процесса, можно считать гомогенные и гетерогенные реакции: реакция Будуара (1), паровая газификация (2), газификация водорода (3), конверсия водяного пара или реакция сдвига (4), паровой риформинг (5):



Присутствие метана в газе свидетельствует о гетерогенной реакции взаимодействия водорода с углеродом биоугля [реакция по формуле (3)]. Тем не менее, если создать условия, в которых весь элементарный водород исходной биомассы превращался бы в H_2 , можно увеличить отношение H_2/CO в синтез-газе.

Выводы

Исследование синтез-газа, полученного методом двухстадийного пиролиза коры различных деревьев, позволяет сделать вывод о целесообразности дальнейшего изучения параметров процесса и поиска других видов растительной биомассы, выход газа из которых был бы столь же богат водородом, как из коры берёзы и осины. Предстоящее изучение состава исходной биомассы и создание модели процесса с использованием теоретических расчётов откроет новые возможности для производства водорода из различных видов растительных отходов в стране. ●

Исследование синтез-газа, полученного методом двухстадийного пиролиза коры различных деревьев, позволяет сделать вывод о целесообразности дальнейшего изучения параметров процесса и поиска других видов растительной биомассы со столь же богатым выходом газа

... Характеристика синтез-газа из коры различных деревьев

табл. 1

Материал	Содержание газов, об. %				H_2/CO	Выход газа, $\text{м}^3/\text{кг}$	Низшая теплота сгорания при 25°C , $\text{МДж}/\text{м}^3$
	CO_2	CO	H_2	CH_4			
Кора берёзы	0,34	17,31	66,77	15,59	3,9	1,22	13,96
Кора осины	0,33	30,60	65,06	4,01	2,1	1,37	11,48
Кора сосны	1,26	46,87	51,34	0,53	1,1	1,24	10,86
Кора ели	1,75	45,64	52,14	0,47	1,1	1,24	10,77
Кора клёна молодого	1,22	47,18	51,19	0,41	1,1	1,30	10,84
Кора клёна старого	2,06	47,43	50,00	0,52	1,1	1,26	10,78
Кора тополя	1,64	46,29	51,60	0,47	1,1	1,27	10,80

- Seo S.-K., Yun D.-Y., Lee C.-J. Design and optimization of a hydrogen supply chain using a centralized storage model. *Applied Energy*. 2020. Vol. 262.
- Kumar S.S., Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis — A review. *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. Vol. 2. No. 3. Pp. 442–454.
- Kazi M.-K., Eljack F., El-Halwagi M.M. et al. Green hydrogen for industrial sector decarbonization: costs and impacts on hydrogen economy in Qatar. *Computers & Chemical Engineering*. 2021. Vol. 145.
- От массового потребления к массовой цикличности: переработка вторичной древесины как одно из направлений развития ЛПК [Электр. текст]. PR-агентство MediaWood. Режим доступа: mediawood.ru. Дата обращения: 12.03.2022.
- Lepage T., Kammoun M., Schmetz Q. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economic assessment. *Biomass and Bioenergy*. 2021. Vol. 144.
- Zaichenko V.M., Sytchev G.A., Faleeva Y.M. Fuels derived from papermaking and coffee wastes. *Coke and Chemistry*. 2019. Vol. 62. No. 11. Pp. 539–543.
- Зайченко В.М., Фалеева Ю.М. Получение синтез-газа из различных видов биомассы / Энергосбережение — теория и практика: Труды IX Межд. школы-семинара молодых учёных и специалистов (Москва, 5–12 октября 2018 г.). — М.: Изд-во МЭИ, 2018. 576 с.
- Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А. и др. Двухстадийная пиролизная конверсия различных видов биомассы в синтез-газ // Теплофизика высоких температур, 2016. Т. 54. №6. С. 950–956.
- Сельское хозяйство, охота и лесное хозяйство. Производство необработанной древесины в РФ (годовые данные с 2017 г.) [Электр. текст]. Федеральная служба государственной статистики (Росстат). Режим доступа: rostat.gov.ru. Дата обращения: 15.03.2022.
- Nosek R., Holubcik M., Jandacka J. The impact of bark content of wood biomass on biofuel properties. *BioResources*. 2016. No. 11. Pp. 44–53.

References — see page 80.

Conversion of wood industry waste into hydrogen by two-stage pyrolysis. Pp. 66–68.

Viktor M. Zaichenko, Julia M. Faleeva, [Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences \(JIHT, Moscow city\)](#)

1. S.-K. Seo, D.-Y. Yun, C.-J. Lee. Design and optimization of a hydrogen supply chain using a centralized storage model. *Applied Energy*. 2020. Vol. 262.
2. S.S. Kumar, V. Himabindu. Hydrogen production by PEM water electrolysis — A review. *Materials Science for Energy Technologies*. 2019. Vol. 2. No. 3. Pp. 442–454.
3. M.-K. Kazi, F. Eljack, M.M. El-Halwagi et al. Green hydrogen for industrial sector decarbonization: costs and impacts on hydrogen economy in Qatar. *Computers & Chemical Engineering*. 2021. Vol. 145.
4. *Ot massovogo potreblenija k massovoj ciklichnosti: pererabotka vtorichnoj drevesiny kak odno iz napravlenij razvittija LPK* [From mass consumption to mass cyclicity: processing of recycled wood as one of the directions for the development of the timber industry]. "MediaWood" PR agency. Web-source: mediawood.ru. Access data: Mart 12, 2022. [In Russian]
5. T. Lepage, M. Kammoun, Q. Schmetz. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*. 2021. Vol. 144.
6. V.M. Zaichenko, G.A. Sytchev, Y.M. Faleeva. Fuels derived from papermaking and coffee wastes. *Coke and Chemistry*. 2019. Vol. 62. No. 11. Pp. 539–543.
7. V.M. Zajchenko, Ju.M. Faleeva. *Poluchenie sintez-gaza iz razlichnykh vidov biomassy* [Obtaining synthesis gas from various types of biomass]. *Jenergoberezenie — teorija i praktika: Trudy IX Mezhd. shkoly-seminara molodykh uchenykh i specialistov* [Energy saving — theory and practice. Proc. of the IX International School-Seminar for Young Scientists and Specialists]. October 5–12, 2018. Moscow. *Izd-vo MJeI* [Publishing House of Moscow Power Engineering Institute]. 2018. 576 p. [In Russian]
8. V.A. Lavrenov, O.M. Larina, V.A. Sinel'shnikov et al. *Dvuhstadijnaja piroliticheskaja konversija razlichnykh vidov biomassy v sintez-gaz* [Two-stage pyrolytic conversion of various types of biomass into synthesis gas]. *Teplofizika vysokih temperature* ["Thermophysics of high temperatures" Magazine]. 2016. Vol. 54. No. 6. Pp. 950–956. [In Russian]
9. *Sel'skoe hozjajstvo, ohota i lesnoe hozjajstvo. Proizvodstvo neobrabotannoj drevesiny v RF (godovye daniye s 2017 g.)* [Agriculture, hunting and forestry. Production of raw wood in the Russian Federation (annual data from 2017)]. *Federal'naja sluzhba gosudarstvennoj statistiki (Rosstat)* [Federal State Statistics Service (Rosstat)]. Web-source: rosstat.gov.ru. Access data: Mart 10, 2022. [In Russian]
10. R. Nosek, M. Holubcik, J. Jandacka. The impact of bark content of wood biomass on biofuel properties. *BioResources*. 2016. No. 11. Pp. 44–53.