

ОТХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИТРУСОВОЙ БИОМАССЫ КАК ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЦЕННЫЙ ПРОДУКТ

¹Мисюкова А.Д., ²Янковский С.А., ¹Горшков А.С.

¹ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»,
Кемерово, e-mail: jankovsky@tpu.ru;

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: adm14@tpu.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований технических характеристик и времен задержки зажигания отходов цитрусовой биомассы (апельсиновая и мандариновая цедра) и биоуглерода, полученного из этих отходов. Технический анализ показал, что биомасса характеризуется более низким значением теплоты сгорания по сравнению с биоуглеродом. Установлено, что процессы воспламенения биоуглерода из апельсиновой цедры в среднем на 40,89% происходят быстрее по сравнению с воспламенением биомассы апельсиновой цедры. Для углерода из мандариновой цедры этот процесс на 51,97% быстрее по сравнению с исходной биомассой. Установлено, что профили термогравиметрической кривой биомассы и биоуглерода имеют существенные отличия. Определены температуры начала процесса интенсивного окисления, для образца биоуглерода апельсиновой цедры этот показатель составил 150°C. Для биомассы апельсиновой цедры – 194°C. Для образцов биоуглерода и биомассы мандариновой цедры эти значения составили 272°C и 126°C соответственно. С помощью дифференциального термовесового анализа были определены изменения максимальных скоростей реакций и смещение соответствующей температуры. Также из анализа дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что процесс окисления всех рассматриваемых образцов проходил в экзотермическом режиме.

Ключевые слова: биомасса, биоуглерод, цитрусы, пиролиз, технический анализ, калорийность

WASTE OF CITRUS BIOMASS PROCESSING AS AN ENERGY VALUABLE PRODUCT

¹Misyukova A.D., ²Yankovskiy S.A., ¹Gorshkov A.S.

¹T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, e-mail: nib.free@gmail.com;

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: kaltaevalbert@gmail.com

The results of experimental studies of the technical characteristics and ignition delay times of citrus biomass waste (orange and tangerine peel) and bio-carbon obtained from these waste are presented. Technical analysis has shown that biomass has a lower calorific value than bio-carbon. It was found that the processes of ignition of bio-carbon from orange peel, on average, 40.89% faster than the ignition of biomass of orange peel. For carbon from tangerine peel, this figure was 51.97% faster than the original biomass. It was found that the profiles of the thermogravimetric curve of biomass and bio-carbon have significant differences. The temperatures of the beginning of the intensive oxidation process were determined; for a sample of bio-carbon of orange peel, this indicator was 150°C. For orange peel biomass – 194°C. For samples of biocarbon and biomass of tangerine peel, these values were 272°C and 126°C, respectively. Differential thermal-weight analysis was used to determine the changes in the maximum reaction rates and the shift of the corresponding temperature. It was also established from the analysis of differential scanning calorimetry that the oxidation process of all the samples under consideration took place in an exothermic mode.

Keywords: biomass, bio-carbon, citrus, pyrolysis, technical analysis, calorie content

Уголь является основным топливом для энергетической отрасли во всем мире, на сегодняшний день 36,6% производства электроэнергии осуществляется при его сжигании [1]. Выбросы антропогенных газов таких электростанций – существенная экологическая нагрузка на окружающую среду. За последние несколько лет концентрация углекислого газа в атмосфере увеличилась на 42,8% [2], в том числе и от тепловых электрических станций. Поэтому поиск альтернативных способов, помимо традиционных, по снижению антропогенного воздействия ТЭС является одной из основных задач

как для энергетического, так и для научного сообществ. Одним из таких альтернативных способов может стать переработка пищевых отходов, биомассы, в высокоэнергетический и экологически чистый биоуглерод с последующим смешением с традиционными углями. Совместное сжигание угля с биоуглеродом приведет к существенному снижению вредных выбросов в окружающую среду, к снижению зольности таких топлив, но при этом не приведет к снижению калорийности таких топливных смесей [3, 4].

Поэтому сжигание угля совместно с биоуглеродом, получаемым из различных отхо-

дов биомассы, на данный момент является актуальным и приоритетным направлением для исследований в научном и энергетическом сообществах.

В настоящее время в мире производится 92000 млрд т цитрусовых, из которых 68 % потребляется, а 22 % используется при дальнейшей переработке в различные продукты [5]. Лидерами по производству цитрусовых являются Индия, Китай и Бразилия.

В Бразилии ежегодно утилизируется до 8 млн т апельсиновой цедры, тогда как эти отходы могли бы стать сырьем для топливного производства.

Согласно оценке IndexBox [6], которая основывается на данных USDA, мировой объем производства апельсинов вырастет более чем на 8% в 2022 г., что приведет к увеличению отходов цитрусовой цедры.

В большинстве случаев отходы цитрусовой биомассы отправляют на свалки, где они гниют, выделяя при этом вредные антропогенные газы, такие как индол, скатол, метан и сероводород [7]. Альтернативой этому способу утилизации является получение биоуглерода из этих отходов методом пиролиза и совместное сжигание их с углем. Конверсия таких отходов не только сократит использование ископаемого топлива, но и сможет продвигать небольшие биоперерабатывающие заводы, которые могут использовать в замкнутом цикле синтез-газ при пиролизе биомассы и производить энергетически ценный биоуглерод с минимальной зольностью и высокими энергетическими характеристиками.

Целью исследования является сравнение технических характеристик и времен задержек зажигания биомассы и биоуглерода, полученного методом пиролиза, отходов апельсиновой и мандариновой цедры.

Материалы и методы исследования

Перед началом экспериментов биомасса подсушивалась (до влажности не более 5,5%), далее измельчалась механическим способом и с помощью сит просеивалась (средний размер частиц менее 200 мкм).

Углерод получали методом пиролиза в инертной среде при температуре до 600 °C [8].

Исследование технических характеристик цитрусовой биомассы и биоуглерода (влажность, зольность, выход летучих, calorificity) проводилось в соответствии с методиками, описанными в ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009), ГОСТ 11022-95, ГОСТ 27314-91 (ISO 589-81), ГОСТ 6382-2001. Результаты технического анализа представлены в таблице.

Результаты анализа технических характеристик исходных топливных компонент (теплота сгорания, влажность, зольность и выход летучих)

| Биомасса и биоуглерод | A^d | W^a | V^{daf} | Q_i^a |
|-----------------------|--------|-------|-----------|---------|
| | Мас. % | | | МДж/кг |
| Апельсин | 2,44 | 5,5 | 79,73 | 16,33 |
| Мандарин | 2,70 | 5,5 | 79,56 | 15,27 |
| Углерод апельсина | 8,74 | 1,2 | 18,25 | 26,36 |
| Углерод мандарина | 6,45 | 1,2 | 17,61 | 26,33 |

Анализ таблицы позволяет сделать вывод, что calorificity биоуглерода из апельсиновой цедры выросла на 38,05% по сравнению с calorificity самой апельсиновой цедры и на 42,01% для биоуглерода из мандариновой цедры по сравнению с исходной биомассой. Зольность для биоуглерода подросла в среднем в 2,9 раза из-за удаления из общего состава топлив летучих горючих компонент.

С целью установления изменения характеристик биоуглерода, были выполнены экспериментальные исследования по определению времен задержек зажигания самой биомассы в сравнении с биоуглеродом. Времена задержки зажигания определялись в широком диапазоне температур от 400 °C до 800 °C. На держатель с координатным механизмом помещалась навеска с топливом массой не более 5 г. Держатель плавно с помощью координатного механизма помещался в печь, и одновременно с началом перемещения держателя начиналась видеорегистрация процессов термического разложения топлива. Началом времени отсчета считался момент попадания навески топлива непосредственно в печь, а процесс воспламенения фиксировался в момент свечения частиц топлива. Принципиальная схема экспериментального стенда для определения времен задержки зажигания биомассы и биоуглерода представлена на рис. 1.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты зависимости времен задержки зажигания от температуры приведены на рис. 2.

Анализ рис. 2 позволяет сделать вывод, что при температуре в печи равной 400 °C биоуглерод из апельсиновой цедры воспламеняется на 62,78% быстрее, чем исходная биомасса, а биоуглерод из мандариновой цедры воспламеняется на 59,13% быстрее по сравнению с навеской топлива из мандариновой цедры. С увеличением температуры более 400 °C разница времен

задержки зажигания не столь существенна, учитывая, что в биоуглероде отсутствуют летучие горючие компоненты, то и процессы воспламенения незначительно замедлились по сравнению с исходной биомассой.

На рис. 3 приведены результаты термического анализа биомассы апельсиновой и мандариновой цедры, а также биоуглерода, полученного методом пиролиза исходных компонент.

Анализируя рис. 3, можно отметить, что профили ТГ биомассы и углерода обоих образцов имеют существенные отличия, что связано с различным содержанием

летучих соединений в данных образцах. Температура начала интенсивного окисления T_i для образца биоуглерода апельсиновой цедры составляет 150°C . Для биомассы апельсиновой цедры окисление начинается при температуре 194°C . Для образцов биоуглерода и биомассы мандариновой цедры эти значения составляют 272°C и 126°C соответственно. Так как исследования проводились в среде воздуха, то изменение потери массы до 1000°C на ТГ кривой отличаются несущественно.

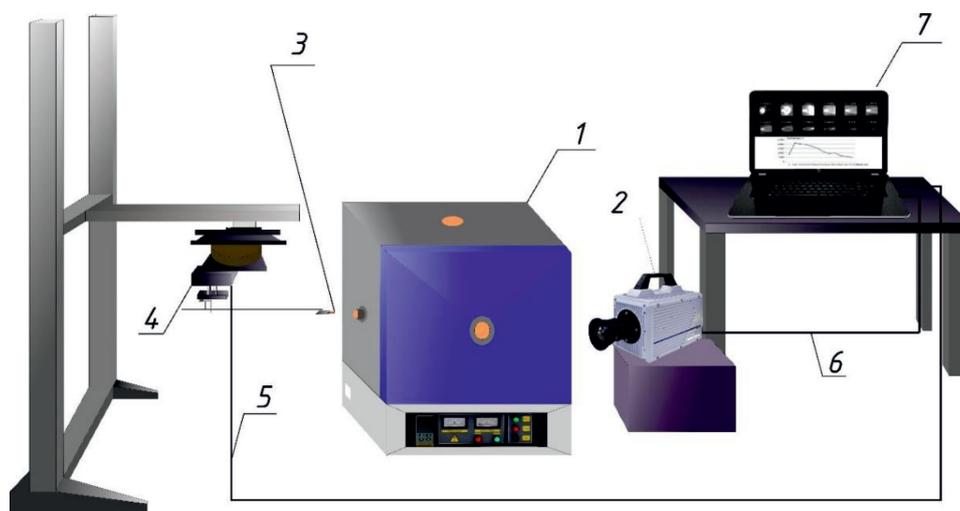


Рис. 1. Экспериментальный стенд для определения времен задержки зажигания биомассы и биоуглерода: 1 – печь с регулируемой температурой; 2 – высокоскоростная камера; 3 – держатель с топливной навеской; 4 – координатный механизм; 5 – канал связи координатного механизма с компьютером; 6 – канал связи камеры с компьютером; 7 – компьютер

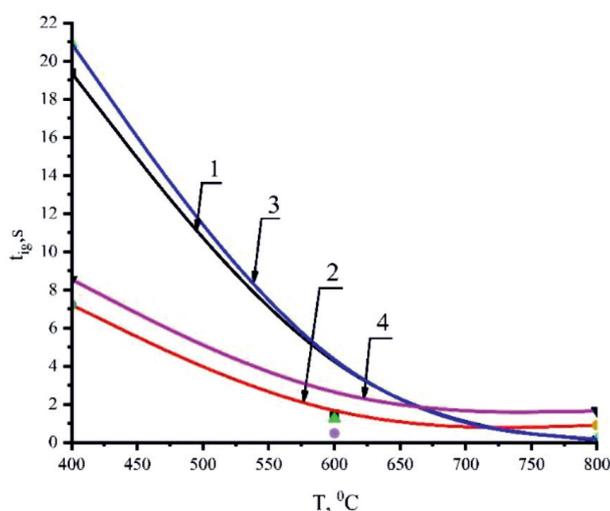


Рис. 2. Зависимость времен задержки зажигания топливных навесок из биомассы и биоуглерода от температуры среды 400, 600, 800 °C. 1 – биомасса апельсиновой цедры; 2 – биоуглерод из апельсиновой цедры; 3 – биомасса мандариновой цедры; 4 – биоуглерод из мандариновой цедры

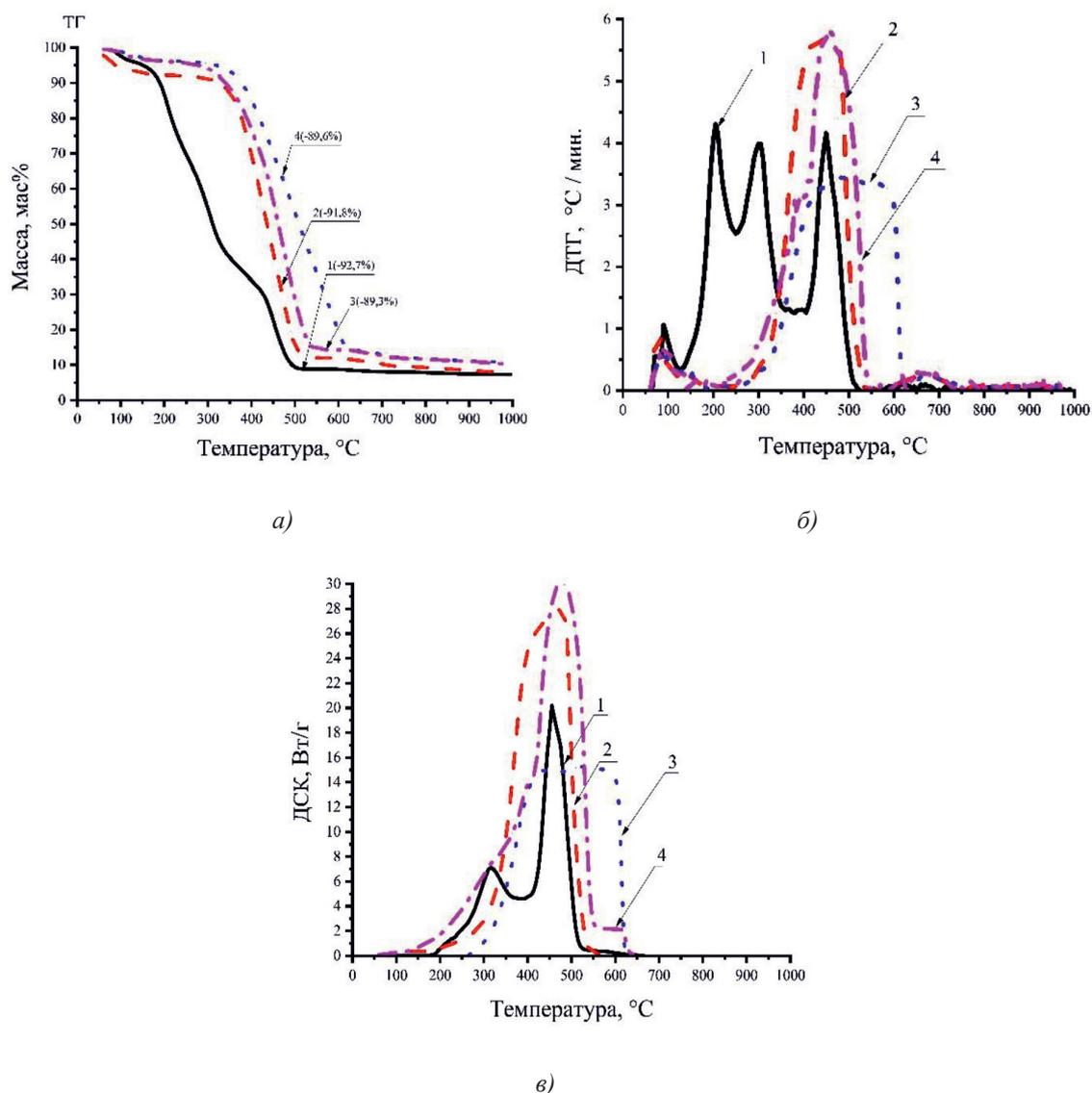


Рис. 3. Данные ТГ (а), ДТГ (б) и ДСК (в) исследуемых образцов; а) 1 – биомасса апельсиновой цедры; 2 – биоуглерод из апельсиновой цедры; 3 – биомасса мандариновой цедры; 4 – биоуглерод из мандариновой цедры; б) 1 – биомасса апельсиновой цедры; 2 – биоуглерод из апельсиновой цедры; 3 – биомасса мандариновой цедры; 4 – биоуглерод из мандариновой цедры

Из рис. 3, б, видно, что для образцов биомассы и биоуглерода апельсина ДТГ профиль имеет бимодальный вид с изменением максимальной скорости реакции w_{\max} и смещением соответствующей температуры T_{\max} .

При этом при анализе данных ДТГ видно, что для образца биоуглерода из апельсиновой цедры наблюдается наибольшее значение $w_{\max} = 5,7^\circ\text{C}/\text{мин}$ при температуре $T_{\max} = 437^\circ\text{C}$. Для образца биомассы апельсиновой цедры w_{\max} составило $4,2^\circ\text{C}/\text{мин}$ при $T_{\max} = 450^\circ\text{C}$. Для образца биоуглерода мандарина значение w_{\max} составило $5,75^\circ\text{C}/$

мин при температуре $T_{\max} = 458^\circ\text{C}$. Для образца биомассы мандарина w_{\max} составило $3,4^\circ\text{C}/\text{мин}$ при $T_{\max} = 504^\circ\text{C}$.

По данным ДСК (рис. 3, в) было установлено, что процесс окисления рассматриваемых образцов проходил в экзотермическом режиме. Установлено, что максимальный пик выделения энергии при разложении апельсиновой цедры составил $20\text{ Вт}/\text{г}$, а для биоуглерода из этой же цедры – $28\text{ Вт}/\text{г}$. Максимальный пик выделения энергии при термическом разложении биомассы мандариновой цедры составил $15\text{ Вт}/\text{г}$, а биоуглерода – $30\text{ Вт}/\text{г}$.

Увеличение энергетической ценности биоуглерода также подтверждено техническим анализом (таблица).

Заключение

В работе исследованы физико-химические характеристики биомассы и биоуглерода цитрусовых отходов.

По результатам технического анализа установлено, что теплота сгорания биоуглерода существенно, в 1,6 раз, выше, чем у отходов цитрусовой биомассы. Установлено, что наиболее эффективно воспламеняется биоуглерод при температуре 400 °С. С увеличением температуры эффект менее существенен по сравнению с исходной биомассой. Термический анализ показал, что биоуглерод термически разлагается также с большим выделением энергии. Температура начала термического разложения биоуглерода сдвинута в область более низких температур по сравнению с биомассой из апельсиновой и мандариновой цедры.

Результаты исследований позволяют обосновать энергетическую ценность применения биоуглерода из отходов апельсиновой и мандариновой цедры как углерод нейтральной добавки с целью снижения негативного воздействия энергоустановок на окружающую среду, не снижая энергетической ценности самого угля.

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением № 075-03-2021-138/3 о предо-

ставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

Список литературы

1. Nobre C., Alves O., Longo A., Vilarinho C., Gonçalves M. Torrefaction and carbonization of refuse derived fuel: Char characterization and evaluation of gaseous and liquid emissions. *Bioresour Technol.* 2019. Vol. 285. P. 285.
2. Laimon M., Mai T., Goh S., Yusaf T. Energy sector development: System dynamics analysis. *Appl Sci.* 2020. Vol. 10. P. 134.
3. Amarasekara A., Tanzim F.S., Asmatulu E. Briquetting and carbonization of naturally grown algae biomass for low-cost fuel and activated carbon production. *Fuel.* 2017. Vol. 208. P. 612–617.
4. Asmatulu E. Biologically assembled systems for CO₂ reductions using green-nanomaterials: sustainable energy and environmental remediation. RSC Publishing. *Green Photo-Active Nanomaterials.* 2020. P. 274–293.
5. Energy Agency I. // Key World Energy Statistics. 2019. [Electronic resource]. URL: https://iea.blob.core.windows.net/assets/1b7781df-5c93-492a-acd6-01fc90388b0f/Key_World_Energy_Statistics_2020.pdf (date of access: 01.11.2021).
6. Fruit expo2021 & World fruit industry conference. 2021. Vol. 1. [Electronic resource]. URL: <https://allretail.ua/ru/news/69650-v-tekushchem-sezone-mirovye-proizvodstvo-apel-sinov-i-mandarinov-vyrastet> (date of access: 25.10.2021).
7. Abnisa F., Arami-Niya A., Daud W.W., Sahu J. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. *BioEnergy Res.* 2020. Vol. 6. P. 830–840.
8. Misyukova A.D., Galaktionova A.A., Fedorko K.D., Yankovskiy S.A. Thermal conversion of BSG to produce high-calorie bio-carbon. *AIP Conference Proceedings*, 2021. Vol. 2242.