

4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса (технические науки)

doi:10.18286/1816-4501-2026-2-173-181

УДК 66.092-977; 620.952

Исследование химического состава и горения пиролизной жидкости и её дистиллята, полученного из лузги подсолнечника

А. Н. Загиров✉, аспирант кафедры «Переработка древесных материалов»

В. Г. Сотников, кандидат технологических наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов»

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет

420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68

✉aidarzagirov98@mail.ru

Резюме. В работе рассмотрены возможности получения и первичной топливной оценки жидких продуктов пиролиза агросырья на примере лузги подсолнечника. Актуальность исследования обусловлена ростом доли биотоплива в мировом энергобалансе и поиском доступных источников устойчивой энергии из возобновляемого сырья. Целью проводимых исследований является изучение химического состава и горючих свойств пиролизной жидкости лузги подсолнечника и её дистиллятов для оценки возможности их использования в производстве котельного топлива. Исследование проводилось на лабораторных установках по пиролизу и сепарации, выполнены пиролиз лузги при 500 °С с конденсацией пиролизных газов и раздельная отгонка дистиллята по диапазонам температур кипения; исследование составов проведено методами хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Исходная пиролизная жидкость охарактеризована как многокомпонентная смесь, в которой доминируют «уксусная кислота» (~70 %), существенную долю составляют «2-пропанон, 1-гидрокси» (~10,27 %), «метилвый эфир уксусной кислоты» (~5,33 %) и ацетон (~3,12 %); всего идентифицировано 19 соединений по базе NIST. Проведено разделение дистиллята на температурные фракции; для первой и второй фракций, по данным ГХ-МС, установлено преобладание ацетона (~39,82 % и ~32,24 %) и метилового эфира уксусной кислоты (~21,42 и ~24,39 %). Для третьей и четвёртой фракций показано доминирование уксусной кислоты (~79,74 % и ~86,40 % соответственно). Горючие свойства отобранных фракций проверены экспериментально: воспламеняемость продемонстрировала только первая фракция (90...96 °С), при этом её объёмная доля в дистилляте составляет порядка 13...15 % (в зависимости от влажности сырья). По компонентному составу в первой фракции выявлено 28 соединений, из них 19 – горючие, суммарной долей около 80,2 %. Полученные результаты указывают на существование «топливного окна» в низкокипящих продуктах дистилляции пиролизной жидкости из лузги подсолнечника и подтверждают перспективность их использования как компонента жидкого биотоплива либо котельного топлива после доведения до нормативных показателей.

Ключевые слова: пиролизная жидкость, дистиллят, пиролиз, сепарация, несконденсировавшиеся газы.

Для цитирования: Загиров А. Н., Сотников В. Г. Исследование химического состава и горения пиролизной жидкости и её дистиллята, полученного из лузги подсолнечника // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. 2026. № 2 (74). С. 173-181. doi:10.18286/1816-4501-2026-2-173-181

A study of the chemical composition and combustion of pyrolysis liquid and its distillate obtained from sunflower husks

A.N. Zagirov✉, **V.G. Sotnikov**

FSBEI HE Kazan National Research Technological University

420015, Kazan, Karl Marx St., 68

✉aidarzagirov98@mail.ru

Abstract. This paper examines the potential for obtaining and initially assessing the fuel value of liquid products from the pyrolysis of agricultural raw materials using sunflower husks as an example. The relevance of this study is driven by the growing share of biofuels in the global energy balance and the search for affordable sources of sustainable energy from renewable raw materials. The objective of this research is to study the chemical composition and combustible properties of sunflower husk pyrolysis liquid and its distillates to assess their potential usage in boiler fuel production. The study was conducted on laboratory pyrolysis and separation units, pyrolysis of husks at 500°C with condensation of pyrolysis gases and separate distillation of distillate over boiling point ranges were performed; the compositions were studied using chromatograph mass spectrometry (GC-MS). The initial pyrolysis liquid was characterized as a multicomponent mixture in which "acetic acid" dominates (~70%), a significant proportion is made up of "2-propanone, 1-hydroxy" (~10.27%), "methyl ester of acetate" (~5.33%) and acetone (~3.12%); a total of 19 compounds were identified according to the NIST database. The distillate was separated into temperature fractions; for the first and second fractions, GC-MS data revealed the predominance of acetone (~39.82% and ~32.24%) and methyl acetate (~21.42 and ~24.39%). For the third and fourth fractions,

the dominance of acetic acid was shown ($\approx 79.74\%$ and $\approx 86.40\%$, respectively). The flammability properties of the selected fractions were verified experimentally: only the first fraction ($90-96\text{ }^\circ\text{C}$) demonstrated flammability, while its volume fraction in the distillate is approximately 13-15% (depending on the moisture content of the raw material). According to the component composition, 28 compounds were identified in the first fraction, 19 of which were flammable, with a total share of about 80.2%. The obtained results indicate the existence of a "fuel window" in the low-boiling products of sunflower husk pyrolysis liquid distillation and confirm the potential for their usage as a component of liquid biofuel or boiler fuel after being brought up to the standard parameters.

Keywords: pyrolysis liquid, distillate, pyrolysis, separation, uncondensed gases.

For citation: Zagirov A. N., Sotnikov V. G. A study of the chemical composition and combustion of pyrolysis liquid and its distillate obtained from sunflower husks // Vestnik of Ulyanovsk state agricultural academy. 2026. 2 (74): 173-181 doi:10.18286/1816-4501-2026-2-173-181

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-26-00043,
<https://rscf.ru/project/25-26-00043/>

Введение

На сегодняшний день в энергетической отрасли набирает популярность применение технологий, связанных с получением и использованием «зеленой» энергии. В 2023 г. применение возобновляемой энергии составило 26,8% от общего числа применяемой энергии, и этот показатель продолжает расти. Большая часть возобновляемых видов энергии связана с получением электроэнергии, единственным исключением является биоэнергетика, которая применяется в производстве как электрической, так и тепловой энергии [1-5].

Биоэнергетика основана на получении энергии из биотоплива. Все биотопливо принято разделять на три вида: твердое биотопливо (дрова, топливные гранулы), [6-8] жидкое биотопливо (биоэтанол, биометанол, биодизель), газообразное биотопливо (биогаз, биоводород, метан).

На данный момент происходит активное развитие технологий получения и расширения спектра применения различных видов биотоплива в биоэнергетике [9-12]. Согласно сценарию международного энергетического агентства (МЭА), количество применяемого биотоплива увеличится с 4 % в 2023 г. до 8,7 % в 2030 г. и 14,3 % в 2050 г.

Одним из перспективных направлений развития биоэнергетики является получение жидкого биотоплива и связующих из биосырья. Основным способом получения данных продуктов является термическая переработка растительного сырья методом пиролиза с получением дистиллята и смол и их последующей обработки [13, 5]. В результате чего авторами было принято решение о проведении исследований по получению компонентов для производства жидкого биотоплива из лузги подсолнечника [7-8].

Цель – проведение исследований по изучению химического состава и горючих свойств пиролизной жидкости лузги подсолнечника и её дистиллятов для определения возможности их использования в производстве котельного топлива

Материалы и методы

Проведение экспериментальных исследований с целью получения жидкого биотоплива проводилось на лабораторных экспериментальных установках по пиролизу, сепарации и анализу свойств пиролизной

жидкости, описанных далее [16, 17]. В качестве исходного сырья выступала лузга семян подсолнечника.

Методика проведения эксперимента по термическому разложению растительного сырья проходит следующим образом (рис. 1): в пиролизную камеру 1, расположенную в муфельной печи 2, загружали растительное сырье. В муфельной печи происходит нагрев пиролизной камеры и сырья до $500\text{ }^\circ\text{C}$, в результате начинается термическое разложение сырья на уголь и пиролизные газы. Пиролизные газы покидают пиролизную камеру через подогреваемый патрубок 3 (патрубок подогревают во избежание коксования при конденсации пиролизных газов) и попадают в первый конденсатор 4. В конденсаторе 4 под воздействием охлаждающего агента происходит охлаждение большей части газов с их конденсацией в жидкость, которая стекает в колбу 5. Несконденсировавшиеся газы из колбы 5 отводятся через патрубок во второй конденсатор 6, где происходит дополнительная конденсация пиролизных газов в жидкость, которая собирается во второй мерной колбе 7. Несконденсировавшиеся газы во втором конденсаторе сжигаются.

Во время проведения эксперимента фиксируется время t , температура T_n и объем пиролизной жидкости $V_{ж}$. Эксперимент заканчивается по окончании выхода пиролизной жидкости и газов. После окончания эксперимента определяется масса пиролизной жидкости $m_{ж}$ и масса угля $m_{\text{у}}$.

Процесс по сепарации пиролизной жидкости заключается в том, что пиролизную жидкость, полученную при термическом разложении растительного сырья, подвергают нагреву и последующей дистилляции [18-20].

Проведение эксперимента по сепарации пиролизной жидкости начинается с того (см. рис. 2), что в емкость 2 заливают пиролизную жидкость, полученную после термической переработки сырья. Ёмкость закрывают крышкой 9, к которой присоединен термометр 3 для определения температуры. К крышке 9 приварен канал отвода газов 4. Ёмкость 2 устанавливают на нагревательную плиту 1. После чего запускают нагревательную плитку и начинают нагрев пиролизной жидкости до точки кипения, где из неё

выделяются газообразные компоненты, которые отводятся через канал 4 в конденсатор 5. В конденсаторе 5 происходит конденсация пиролизных газов посредством хладагента (воды).

Сконденсировавшийся пиролизный дистиллят 7 стекает в мерную колбу 6. Несконденсировавшиеся газы отводятся из мерной колбы 6 в атмосферу.

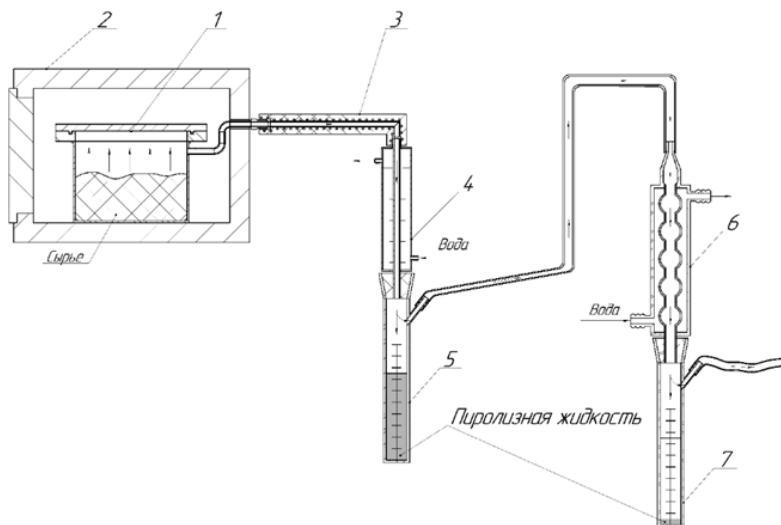


Рис. 1. Схема экспериментальной установки пиролиза: 1-пиролизная камера; 2- муфельная печь; 3 – подогреваемый патрубок; 4 – первый конденсатор; 5 – первая колба; 6 – второй конденсатор; 7 – вторая колба

При сепарации пиролизной жидкости на фракции дистиллята задается диапазон температур, при которых получают данную фракцию [19-20]. Когда значение температуры достигает максимального значения в диапазоне и не наблюдается выход дистиллята, происходит смена мерной колбы на новую.

Исследование свойств пиролизной жидкости и продуктов её сепарирования проводилось в комплексной лаборатории «Наноаналитика» ФГБОУ ВО КНИТУ, на хроматографе газовом с масс-спектрометрическим детектором марки «Хроматэк-Кристалл». В качестве проб были использованы: 1 проба – пиролизная жидкость лужги подсолнечника; 2 проба – 1 фракция после разделения дистиллята, полученная при температуре 9196,9 °С; 3 проба – 2 фракция после разделения дистиллята, полученная при температуре 97...99,9 °С; 4 проба – 3 фракция после разделения дистиллята, полученная при температуре 100...109,9 °С; 5 проба – 4 фракция после разделения дистиллята, полученная при температуре 101...106°С.

Проверка всех фракций дистиллятов лужги подсолнечника на возможность обладания горючими свойствами проводилась стандартным методом определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса на аппарате ТВЗ-А-ПХП.

Результаты

В результате проведенных исследований были получены данные: по анализу продуктов пиролиза, по анализу состава и свойств пиролизной жидкости и продуктов её сепарации.

На рисунке 3 приведены результаты хромато-масс-спектрометрии пиролизной жидкости лужги подсолнечника, полученные в результате пиролиза при температуре 500°С.

На основании хроматограммы, изображенной на рисунке 3, составлена таблица 1, в которой отображены все компоненты, входящие в состав пиролизной жидкости лужги подсолнечника с их процентным количеством.

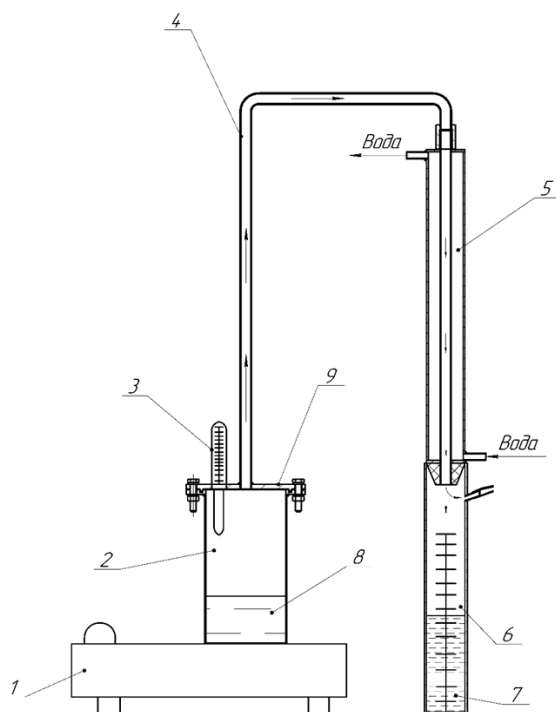


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по сепарации: 1- нагревательная плита; 2 – емкость; 3 – термометр; 4 – канал отвода газов; 5- конденсатор; 6 – мерная колба; 7 – дистиллят; 8 -пиролизная жидкость; 9 – крышка.

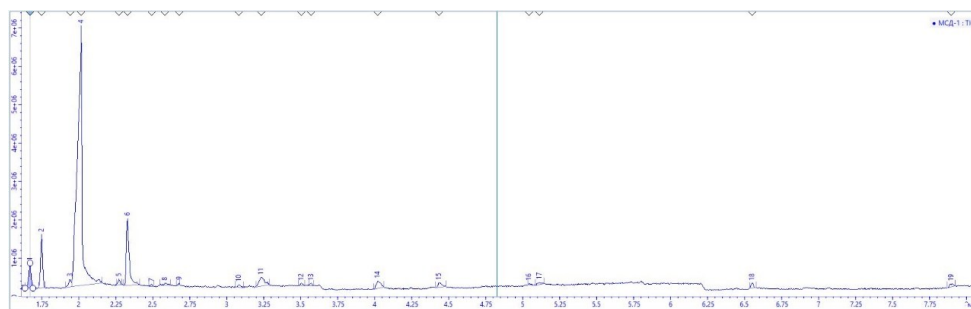


Рис. 3 Хроматограмма анализа пиролизной жидкости лузги подсолнечника

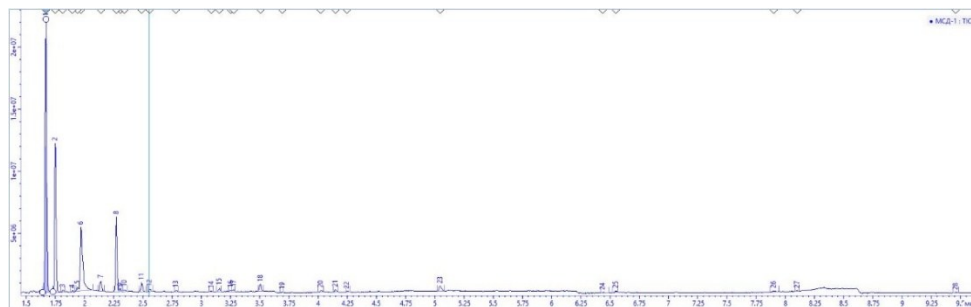


Рис. 4. Хроматограмма анализа 1 фракции дистиллята из лузги подсолнечника при пиролизе в 500°C

Таблица 1. Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «пиролизная жидкость»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Ацетон	3,12
2	1,749	Метилвый эфир уксусной кислоты	5,33
3	1,942	Этениловый эфир уксусной кислоты	0,93
4	2,017	Уксусная кислота	70,00
5	2,272	Пропан, 2,2-диметокси	0,64
6	2,329	2-Пропанон, 1-гидрокси-	10,27
7	2,494	2-Пентанон	0,24
8	2,583	Пропановая кислота	0,71
9	2,677	Ацетоин	0,18
10	3,081	2-Метокситетрагидрофуран	0,42
11	3,232	2-Бутанон, 1-(ацетилокси)	2,60
12	3,504	Циклопентанон	0,36
13	3,569	Гексан, 2-нитро-	0,31
14	4,020	3-Циклопентен-1-ацетальдегид, 2-оксо-	1,63
15	4,436	2-пропанон, 1-(ацетилокси)-	1,10
16	5,045	2-Циклопентен-1-он, 2-метил-	0,24
17	5,113	Бутиролактон	0,48
18	6,550	2-Фуранол, тетрагидро-2-метил	0,85
19	7,897	Фенол, 2-метокси-	0,57

Анализируя данные рисунка 3 и таблицы 1, можно сделать вывод, что пиролизная жидкость лузги подсолнечника состоит из 19 компонентов. Наибольшую долю объема составляет компонент «уксусная кислота», составляющая 70 %, вторым по объёму компонентом является «2-пропанон, 1-гидрокси-» в количестве 10,27 %. Третьим по объёму компонентом является «метилвый эфир уксусной кислоты» в количестве 5,33 %, четвёртым по объёму компонентом является «ацетон» в количестве 3,12 %. Пятое место по общему количеству занимает «2-бутанон, 1-(ацетилокси)» в количестве 2,60 %, после него на шестом месте идёт «3-циклопентен-1-ацетальдегид, 2-оксо-» с количественным объёмом

1,63 % от объёма пиролизной жидкости, и на седьмом месте находится «2-пропанон, 1-(ацетилокси)-» в количестве 1,10 %. Оставшиеся 13 компонентов пиролизной жидкости присутствуют в количестве менее 1 %.

Таблица 2. Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «1 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Ацетон	39,82
2	1,749	Метилвый эфир уксусной кислоты	21,42
3	1,813	2-Пропен-1 ол (Аллиловый спирт)	0,29
4	1,845	Эпоксид изобутилена	0,07
5	1,896	Пропаннитрил	0,22
6	1,971	Метилглиоксаль	16,89
7	2,139	Метилпропионат	1,90
8	2,272	Пропан, 2,2-диметокси	10,74
9	2,308	2-Бутанон, 3-метил-	0,36
10	2,340	2-пропанон, 3-метил-	0,31
11	2,490	2-пентанон	1,53
12	2,558	2,3-Пентандион (ацетилпропионил)	0,23
13	2,784	Метилвый эфир бутановой кислоты	0,22
14	3,085	2-Метокситетрагидрофуран	0,11
15	3,157	2,2-Диметоксибутан	0,52
16	3,253	2-Бутанон, 1-(ацетилокси)	0,22
17	3,275	Толуол	0,29
18	3,508	Циклопентанон	1,31
19	3,694	2-Бутен, 1,1-диметокси	0,07
20	4,024	2-Циклопентен-1-он	0,31
21	4,149	Циклопентанон, 2-метил	0,44
22	4,250	Циклопентанон, 3-метил	0,22
23	5,045	2-Циклопентен-1-он, 2-метил-	1,15
24	6,439	2-Циклопентен-1-он, 2,3-метил-	0,21
25	6,550	2-Фуранол, тетрагидро-2-метил	0,54
26	7,901	Фенол, 2-метокси-	0,34
27	8,101	Эйкозан, 3-метил-	0,07
28	9,459	Креозол	0,18

В результате хромато-масс-спектрометрии пиролизной жидкости из лузги подсолнечника можно сделать вывод, что основным составляющим данного вещества является уксусная кислота, составляющая 70 % объёма от всей пиролизной жидкости.

После экспериментов по пиролизу полученную пиролизную жидкость из лузги подсолнечника подвергли сепарации с целью разделения пиролизной жидкости по температурам кипения. В результате данного процесса были получены четыре фракции дистиллята.

На рисунке 4 представлены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа 1 фракции дистиллята лузги подсолнечника, полученного в

результате пиролиза при 500°C. Первая фракция дистиллята была получена при повторной сепарации в диапазоне температур 91...96,9 °C.

На основании данных хроматограммы составлена таблица 2 с описанием полученных компонентов.

На рисунке 5 изображена хроматограмма по анализу 2 фракции дистиллята из лузги подсолнечника, полученная при повторной сепарации в диапазоне температур 97...99,9 °C.

На основании данной хроматограммы на рисунке 5 составлена таблица 3 с описанием полученных компонентов.

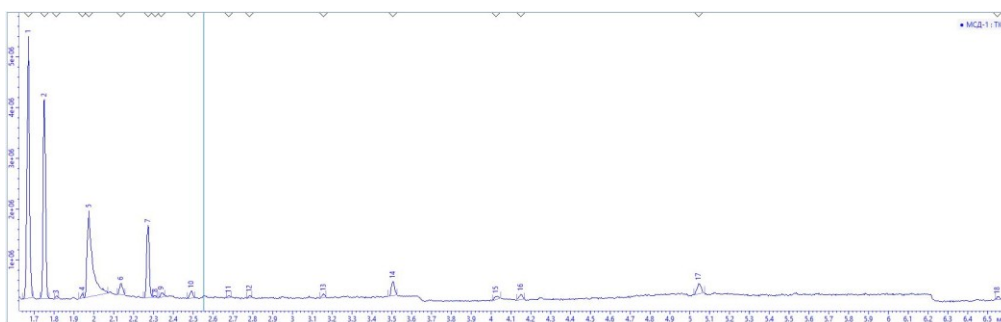


Рис. 5. Хроматограмма анализа 2 фракции дистиллята из лузги подсолнечника при пиролизе в 500°C

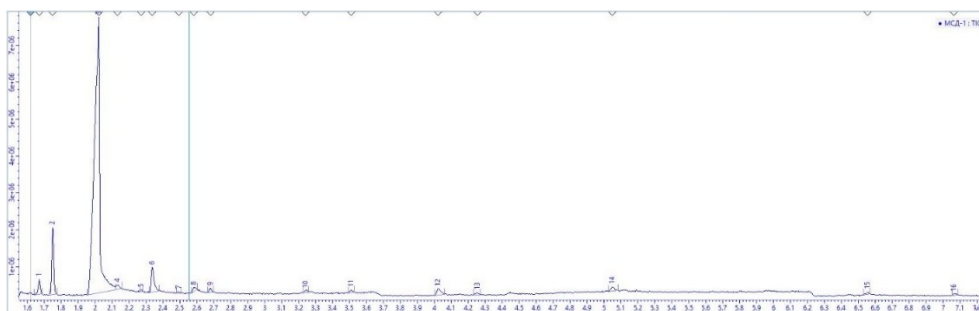


Рис. 6. Хроматограмма анализа 3 фракции дистиллята из лузги подсолнечника при пиролизе в 500°C

Таблица 3. Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «2 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Ацетон	32,24
2	1,752	Метилвый эфир уксусной кислоты	24,39
3	1,810	2-Пропен-1 ол	0,29
4	1,942	Этениловый эфир уксусной кислоты	0,42
5	1,974	Уксусная кислота	22,12
6	2,136	Метилпропионат	1,83
7	2,272	Пропан, 2,2-диметокси	9,59
8	2,308	2-Бутанон, 3-метил-	0,24
9	2,340	Уксусная кислота, гидразид	0,60
10	2,490	2-Пентанон	1,11
11	2,680	Ацетоин	0,24
12	2,784	Метилвый эфир бутановой кислоты	0,29
13	3,157	2,2-Диметоксибутан	0,46
14	3,504	Циклопентанон	2,30
15	4,024	2-Циклопентен-1-он	0,57
16	4,149	Циклопентанон, 2-метил	0,87
17	5,045	2-Циклопентен-1-он, 2-метил-	2,12
18	6,550	Декан	0,31

Проведя хромато-масс-спектрометрию 2 фракции дистиллята, мы получили 18 компонентов, входящих в состав данной фракции. Основными компонентами, составляющими большую часть 2 фракции, являются: ацетон 32,24 %, метилвый эфир уксусной кислоты 24,39 %, уксусная кислота 22,12 %, пропан, 2,2-диметокси 9,59 %, циклопентанон 2,30 %, 2-циклопентен-1-он, 2-метил- 2,12 %, метилпропионат 1,83 % и 2-пентанон 1,11 %, количество остальных компонентов не превышает и 1 % для каждого.

На рисунке 6 изображена хроматограмма анализа 3 фракции дистиллята лузги подсолнечника, полученного при температуре 100...100,9 оС.

На основании результатов анализа хроматограммы, изображенной на рисунке 6, составлена таблица 4.

В результате исследования 3 фракции на хроматографе в таблице 4 мы можем наблюдать 16 компонентов. Основным компонентом является уксусная кислота, которая составляет 79,74 %, после нее идет

4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса (технические науки)

метилвый эфир уксусной кислоты в количестве 7,80 %. Третьим по количеству идет «2-пропанон, 1-гидрокси», также известный как «гидроксиацетон», в количестве 4,10 %. Последующими компонентами являются: ацетон 1,79 %, «2-Циклопентен-1-он» в количестве 1,30 % и пропановая кислота в количестве 1,07 %.

Таблица 4. Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «3 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Ацетон	1,79
2	1,749	Метилвый эфир уксусной кислоты	7,80
3	2,021	Уксусная кислота	79,74
4	2,132	Метилпропионат	0,78
5	2,272	Пропан, 2,2-диметокси	0,15
6	2,336	2-пропанон, 1-гидрокси	4,10
7	2,494	2-Пентанон	0,19
8	2,583	Пропановая кислота	1,07
9	2,680	Ацетоин	0,51
10	3,239	1-Гидрокси-2-бутанон	0,39
11	3,511	Циклопентанон	0,36
12	4,024	2-Циклопентен-1-он	1,30
13	4,253	Декановая кислота, 2-гидрокси	0,42
14	5,049	2-Циклопентен-1-он, 2-метил-	0,80
15	6,553	Декан	0,30
16	7,062	2-Циклопентен-1-он, 2,3-метил-	0,29

На рисунке 7 представлена хроматограмма 4 фракции дистиллята из лузги подсолнечника.

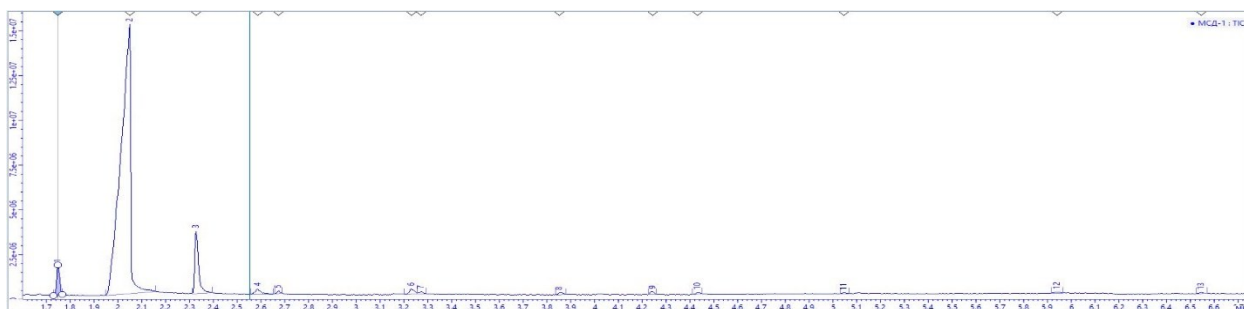


Рис. 7 Хроматограмма анализа 4 фракции дистиллята из лузги подсолнечника при пиролизе в 500°C

Анализируя таблицы 2, 3, 4 и 5, можно наблюдать картину того, что в 1 фракции было самое большое количество компонентов, и оно постепенно уменьшалось до 4 фракции, из чего можно сделать вывод, что большая часть легколетучих компонентов входит в состав 1 фракции и выпаривается при температуре 91...96,9 °C. Небольшая часть этих компонентов, попавшая во 2 фракцию, выпаривается в первой половине температурного диапазона 97...99,9 °C, скорее всего, выпаривание оставшихся легколетучих компонентов происходит при температуре 97 °C. Учитывая, что 3 фракция была получена при температуре 100...100,9 °C, самым большим компонентом является уксусная кислота в количестве 79,74 %, можно предположить, что данная кислота смешана с водой. Тоже можно сказать про 4 фракцию, полученную при

Данную фракцию получили при температуре кипения 101-106°C.

Проведя анализ и обработку хроматограммы на рисунке 7, составлена таблица 5 с описанием полученных компонентов и их количеством.

Таблица 5. Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «4 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,749	Метилый эфир уксусной кислоты	2,64
2	2,050	Уксусная кислота	86,40
3	2,329	2-пропанон, 1-гидрокси	7,60
4	2,587	Пропановая кислота	0,55
5	2,673	Ацетоин	0,25
6	3,232	1-Гидрокси-2-бутанон	0,80
7	3,271	1,3,5-Циклогептатриен	0,31
8	3,852	Пиридин, 2-метил	0,30
9	4,242	Этан, 1,1,1-триметокси	0,37
10	4,432	2-Пропанон, 1-(ацетилокси)	0,24
11	5,045	Пиридин, 2-этил-	0,12
12	5,941	2-Циклопентен-1-он, 3-метил-	0,24
13	6,546	Декан	0,16

Анализируя данные рисунка 7 и таблицы 5, мы получаем 13 компонентов, входящих в состав 4 фракции. Всего наблюдается три основных компонента: уксусная кислота 86,40 %, 2-пропанон, 1-гидрокси 7,60 % и метилый эфир уксусной кислоты 2,64. Количество остальных компонентов не превышает и 1 %.

температуре 101...106°C, где основным компонентом является уксусная кислота в количестве 86,40 %. В 3 и 4 фракциях присутствуют легколетучие горючие компоненты, как и в 1 фракции, но их содержание составляет не больше 14 %.

После того, как было произведено разделение дистиллята на разные фракции по температуре кипения, было произведено исследование полученных фракций на определение горючих свойств с целью определения возможности использования в производстве биотоплива. Исследование фракций было проведено на автоматическом аппарате для определения температуры вспышки ТВЗ-А-ПХП.

В результате проведенного исследования было выявлено, что горючими свойствами обладает 1 фракция дистиллята, полученная при температуре

кипения 90...96 °С, при этом её объём составляет 13...15 % в зависимости от влажности сырья. Первая фракция состоит из 28 компонентов, из которых 19 обладают горючими свойствами, и их общая доля в жидкости составляет 80,2 %. К данным веществам относятся: ацетон; метиловый эфир уксусной кислоты; 2-пропен-1 (аллиловый спирт); пропаннитрил; метилпропионат; пропан, 2,2-диметокси; 2-бутанон, 3-метил-; 2-пропанон 3-метил; 2-пентанон; 2,3-пентандион (ацетилпропионил); метиловый эфир бутановой кислоты; толуол; циклопентанон; 2-циклопентен-1-он; циклопентанон 2-метил; циклопентанон 3-метил; фенол, 2-метокси-; эйкозан 3-метил-; креозол.

Исследование по определению горючих свойств проводилось и для других фракций, но они оказались не горючими. Хотя хромато-масс-спектрометрический анализ позволил выявить, что из 18 компонентов 2 фракции 13 обладают горючими свойствами и составляют 72,86% от общего количества, но из-за присутствия уксусной кислоты, смешанной с водой в количестве 22,12%, реакция горения не начинается. Компонентный анализ 3 фракции показал, что 10 компонентов из 15 обладают горючими свойствами, но суммарное количество этих компонентов составляет 13,98%. Горению данных компонентов препятствует вода, смешанная с уксусной кислотой и составляющая количественного объёма 79,74%. В 4 фракции только 3 компонента из 13 обладают горючими свойствами и составляют 3,05% от общего количества, и их количества очень мало для возгорания даже без учета уксусной кислоты и воды в количестве 86,40 %.

Обсуждение

Высокое содержание уксусной кислоты (70 %) в исходной пиролизной жидкости лузги подсолнечника значительно превышает показатели для древесины или соломы 12...20% по данным [6]. Второй по содержанию компонент – гидроксиацетон типичен для пиролиза целлюлозы и коррелирует с данными [15, 17]. При фракционной дистилляции получены четыре фракции в интервалах 91...106 °С; первая фракция содержит 28 компонентов с преобладанием ацетона, метилового эфира уксусной кислоты и метилглиоксаля, тогда как в последующих фракциях резко возрастает доля уксусной кислоты, что связано с отгонкой легколетучих соединений и последующим переходом смеси уксусной кислоты и воды. Это полностью соответствует физико-химическим закономерностям сепарации, описанным в [1, 2, 4]. Горючими свойствами обладает только первая фракция, что подтверждено методом Пенски-Мартенса, что делает фракцию пригодной для использования в качестве котельного биотоплива. Выход горючей фракции (13...15 %) выше, чем в работах [8] (5...10 %), что объясняется спецификой сырья и режимом пиролиза. Вторая, третья и четвёртая фракции не воспламеняются из-за высокого содержания уксусной кислоты, связанной с водой, что подтверждает выводы [8] о подавлении горения при концентрации кислоты >20...25 %. Показано, что лузга подсолнечника

является высококислотным сырьём, что ограничивает прямое использование био-масла, но позволяет выделять ценные фракции: горючая фракция может служить котельным топливом, а остаток (85...87 %) – концентрированный раствор уксусной кислоты – может быть направлен на химическую переработку [16], что соответствует двухцелевой схеме утилизации отходов, повышающей экономическую эффективность процесса [12]. Высокий выход метилглиоксаля в первой фракции свидетельствует о фрагментации сахаров с разрывом связей С–С, что характерно для пиролиза целлюлозосодержащих материалов [15, 17]. Представленные результаты количественно определяют границы перехода горючей фракции в негорючую в зависимости от содержания уксусной кислоты и воды, а также доказывают возможность получения из лузги подсолнечника 13...15 % легколетучего биотоплива, пригодного для котельных. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию дистилляции и испытания топлива в реальных горелках.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что из пиролизной жидкости лузги подсолнечника можно извлечь 13...15 % горючих компонентов, которые можно использовать для производства котельного биотоплива. Из оставшейся не горючей фракции можно выделить ценные в химической промышленности компоненты.

Литература

1. Сафин Р. Г., Сотников В. Г., Загиров А. Н. Исследование сепарирования пиролизных газов при различном влагосодержании растительного сырья // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2023. № 3(101). С. 155-160. doi: 10.37670/2073-0853-2023-101-3-155-160. EDN WIBZVD.
2. Методика расчёта двухступенчатой системы сепарации установки для производства биотоплива / В. Г. Сотников, Р. Г. Сафин, Н. Ф. Тимербаев и др. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2024. Т. 86. № 3. (101). С. 30-36. doi: 10.20914/2310-1202-2024-3-30-36. EDN SVEWXW.
3. Переработка органических отходов в пиролизное топливо / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников, А. Н. Загиров и др. // Системы. Методы. Технологии. 2022. № 4(56). С. 116-125. doi: 10.18324/2077-5415-2022-4-116-125. EDN UZPNDX.
4. Конденсатор смешения для разделения пиролизных газов / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников, Д. Г. Рябушкин и др. // Деревообрабатывающая промышленность. 2021. №4. С.45-55.
5. Production of bio- oil from alfalfa stems by fluidized-bed fast pyrolysis / A. A. Boateng, C. A. Mullen, Neil Goldberg, et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. 47. P. 4115–4122. doi:10.1021/ie800096g

6. Gaojin Lyu, Shubin Wu, Hongdan Zhang / Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions // *frontiers in Energy Research*. Vol. 3. 2015. doi:10.3389/fenrg.2015.00028.

7. Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study // Huang X., Cheng D., Chen F. et al. // *Renew Energy*. 2016. Vol. 96. P. 490–497.

8. Oasmaa A., Elliott D. C., Korhonen J. Acidity of Biomass FastPyrolysis Bio-oils // *Energy & Fuels*. 2010. 24. P. 6548-6554.

9. Safin R.G., Sotnikov V.G. & Zagirov A.N. Study of the Separation of Pyrolysis Gases at Different Moisture Content of Vegetable Raw Materials // *Theor Found Chem Eng*. 2024. Vol. 58. P. 818–822 doi:10.1134/S0040579524601614

10. Обзор существующих установок для производства пиролизного топлива / В. Г. Сотников, А. Н. Загиров, Д. А. Гурьянов и др. // *Системы. Методы. Технологии*. 2023. № 3(59). С. 117-122. doi: 10.18324/2077-5415-2023-3-117-122.

11. Использование органических отходов в качестве сырья для различных методов получения биотоплива (обзор) / А. Д. Горбенко, М. А. Каплан, А. В. Квитко и др. // *Достижения науки и техники АПК*. 2023.Т. 37. № 4. С. 61-68. doi: 10.53859/02352451_2023_37_4_61. EDN ZYTQIJ.

12. Паланкоев Т. А., Дементьев К. И., Хаджиев С. Н. Перспективные процессы производства биотоплива типа "drop in" и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 3. С. 315-324. doi:10.1134/S0028242119030110. EDN YYYKER.

13. Сафин Р. Г., Сотников В. Г. Теплофизическое обоснование медленного кондуктивного пиролиза растительного сырья за счет внутренних источников энергии термического разложения // *Известия Дагестанского ГАУ*. 2024. № 1(21). С. 270-278. doi: 10.52671/26867591_2024_1_270. EDN TDMNGX.

14. Пиротопливо - продукт быстрого пиролиза растительной биомассы / Д. В. Тунцев, Ф. М. Филиппова, Р. Г. Хисматов и др. // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. № 9. С. 1381-1384. EDN HUFIBC.

15. Кинетические характеристики пиролиза биомассы / Р. Б. Табакаев, Д. Б. Алтынбаева, К. Т. Ибраева, и др. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2020. Т. 331. № 12. С. 117-130. EDN QDPYRS.

16. Продукты пиролиза биомассы - сырье для нефтехимического синтеза / Е. Ю. Сердюкова, Ю. В. Кожевникова, А. Э. Махмудова, и др. // *Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина*. 2021. № 2(303). С. 95-105. doi: 10.33285/2073-9028-2021-2(303)-95-105. EDN MLTUFD.

17. Зайченко В. М., Лавренов В. А., Фалеева Ю. М. Исследование медленного пиролиза лигнина, гемиллюлозы, целлюлозы и эффекта их взаимодействия в растительной биомассе // *Химия твердого*

топлива. 2023. Т. 98, № 6. С. 66-74. doi:10.31857/S0023117723060105. EDN BSGBTS.

18. Грачев А. Н. Исследование быстрого пиролиза биомассы растительного происхождения // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51. № 12. С. 110-113. EDN JUDZJI.

19. Энергетический потенциал использования биомассы растительного и животного происхождения применительно к процессу ее термической переработки / А. В. Астафьев, К. Т. Ибраева, И. Д. Димитрюк и др. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2024. Т. 335. № 7. С. 43-57. doi: 10.18799/24131830/2024/7/4605. EDN IPPIXN.

20. Харьков В. В., Тунцев Д. В., Кузнецов М. Г., Термохимическая переработка лузги подсолнечника // *Вестник Казанского государственного аграрного университета*. 2018. Т. 13. № 4(51). С. 130-134. doi:10.12737/article_5c3de39d111083.70940804. EDN YWHBZJ.

References

1. Safin R. G., Sotnikov V. G., Zagirov A. N. Study of pyrolysis gas separation with different moisture contents of plant raw materials // *Vestnik of the Orenburg State Agrarian University*. 2023. No. 3 (101). P. 155-160. doi: 10.37670/2073-0853-2023-101-3-155-160. EDN WIBZVD.

2. Methodology for calculating a two-stage separation system for a biofuel production plant / V. G. Sotnikov, R. G. Safin, N. F. Timerbaev, et al. // *Vestnik of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2024. Vol. 86. No. 3. (101). P. 30-36. doi: 10.20914/2310-1202-2024-3-30-36. EDN SVEWXW.

3. Processing of organic waste into pyrolysis fuel / R. G. Safin, V. G. Sotnikov, A. N. Zagirov, R. A. Miftakhov // *Systems. Methods. Technologies*. 2022. No. 4(56). P. 116-125. doi: 10.18324/2077-5415-2022-4-116-125. EDN UZPNDX.

4. Mixing condenser for separation of pyrolysis gases / R.G. Safin, V.G. Sotnikov, D.G. Ryabushkin, et al. // *Woodworking industry*. 2021. No. 4. P. 45-55.

5. Production of biooil from alpha alpha stems by fluidized-bed fast pyrolysis / A. A. Boateng, C. A. Mullen, N. Goldberg, et al. // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2008. 47. P. 4115-4122. doi:10.1021/ie800096g

6. Gaojin Lyu, Shubin Wu, Hongdan Zhang / Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions // *frontiers in Energy Research*. Vol. 3. 2015. doi:10.3389/fenrg.2015.00028

7. Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study // Huang X., Cheng D., C Hen F. et al. // *Renew Energy*, 2016. Vol. 96. P. 490-497.

8. Oasmaa A., Elliott D.C., Korhonen J. Acidity of Biomass FastPyrolysis Bio-oils // *Energy & Fuels*. 2010. 24. P. 6548-6554.

9. Safin R.G., Sotnikov V.G. & Zagirov A.N. Study of the Separation of Pyrolysis Gases at Different Moisture

Content of Vegetable Raw Materials // Theor Found Chem Eng. 2024. Vol. 58. P. 818-822 doi:10.1134/S0040579524601614

10. Review of existing pyrolysis fuel production plants / V. G. Sotnikov, A. N. Zagirov, D. A. Guryanov, et al. // Systems. Methods. Technologies. 2023. No. 3(59). P. 117-122. doi: 10.18324/2077-5415-2023-3-117-122.

11. Use of organic waste as raw materials for various methods of producing biofuels (review) / A. D. Gorbenko, M. A. Kaplan, A. V. Kvitko, et al. // Achievements of science and technology in the agro-industrial complex. 2023. Vol. 37. No. 4. P. 61-68. doi: 10.53859/02352451_2023_37_4_61. EDN ZYTQIJ.

12. Palankoev T. A., Dementev K. I., Khadzhiev S. N. Promising processes for production of drop-in biofuels and petrochemical products from renewable raw materials (review) // Petrochemistry. 2019. Vol. 59. No. 3. P. 315-324. doi:10.1134/S0028242119030110. EDN YYYKEP.

13. Safin R. G., Sotnikov V. G. Thermophysical substantiation of slow conductive pyrolysis of plant materials due to internal energy sources of thermal decomposition // Vestnik of the Dagestan State Agrarian University. 2024. No. 1(21). P. 270-278. doi: 10.52671/26867591_2024_1_270. EDN TDMNGX.

14. Pyrofuel - a product of fast pyrolysis of plant biomass / D. V. Tuntsev, F. M. Filippova, R. G. Khismatov, et al. // Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. No. 9. P. 1381-1384. EDN HUFIBC.

15. Kinetic characteristics of biomass pyrolysis / R. B. Tabakaev, D. B. Altyndaeva, K. T. Ibraeva, et al. // Vestnik

of Tomsk Polytechnic University. Georesources Engineering. 2020. Vol. 331. No. 12. P. 117-130. EDN QDPYRS.

16. Biomass pyrolysis products - raw materials for petrochemical synthesis / E. Yu. Serdyukova, Yu. V. Kozhevnikova, A. E. Makhmudova, et al. // Proceedings of the Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin. 2021. No. 2 (303). P. 95-105. doi: 10.33285/2073-9028-2021-2 (303) -95-105. EDN MLTUFD.

17. Zaychenko V. M., Lavrenov V. A., Faleeva Yu. M. Study of slow pyrolysis of lignin, hemicellulose, cellulose and the effect of their interaction in plant biomass // Chemistry of solid fuels. 2023. Vol. 98. No. 6. P. 66-74. doi:10.31857/S0023117723060105. EDN BSGBTS.

18. Grachev A. N. Study of fast pyrolysis of plant biomass // News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology. 2008. Vol. 51. No. 12. P. 110-113. EDN JUDZXJ.

19. Energy potential of using biomass of plant and animal origin in relation to the process of its thermal processing / A. V. Astafiev, K. T. Ibraeva, I. D. Dimitryuk, et al. // Vestnik of Tomsk Polytechnic University. Georesources Engineering. 2024. Vol. 335. No. 7. P. 43-57. doi: 10.18799/24131830/2024/7/4605. EDN IPPIXN.

20. Kharkov V. V., Tuntsev D. V., Kuznetsov M. G., Thermochemical processing of sunflower husks // Vestnik of Kazan State Agrarian University. 2018. Vol. 13, No. 4(51). P. 130-134. doi:10.12737/article_5c3de39d111083.70940804. EDN YWHBZJ.