УДК 622.23.054.53

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

КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОГАЗОВЫХ ПРОДУКТОВ МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА ЛУЗГИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА И АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Сотников Виктор Георгиевич
к.т.н, доцент
vcvcvc12345678@gmail.com
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Зиатдинов Радис Решидович
к.т.н, доцент
ZiatdinovRR@corp.knrtu.ru
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Приведены количественные результаты исследования конденсации парогазовых продуктов медленного пиролиза лузги семян подсолнечника. В температурной серии 300–600 °C выход твёрдого остатка снизился с 58 до 24 мас. %, доля газа возросла с 25 до 61 мас. %, а максимальный выход жидких продуктов составил 21 мас. % при 400 °C. Для конденсата, полученного при 500 °C, методом ГХ-МС установлено преобладание уксусной кислоты (70,00 отн. % площади пиков); последовательное фракционирование позволило выделить летучие ацетон-эфирные и кислые фракции. Обосновано раздельное технологическое использование несконденсированного газа, органической жидкой фракции, кислой водной фазы и тяжёлой смолы

Ключевые слова: ЛУЗГА СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА; МЕДЛЕННЫЙ ПИРОЛИЗ; ПАРОГАЗОВЫЙ ПОТОК; КОНДЕНСАЦИЯ; НЕСКОНДЕНСИРОВАННЫЙ ГАЗ; ГОРЮЧАЯ ЖИДКАЯ ФРАКЦИЯ; ВОДНАЯ ФАЗА ПИРОЛИЗНОГО КОНДЕНСАТА; ПИРОЛИЗНАЯ СМОЛА; ХЛАДАГЕНТ; ГРАНУЛИРОВАННЫЙ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-222-029

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

UDC 622.23.054.53

4.3.1. Technologies, machinery and equipment for the agro-industrial complex (technical sciences)

CONDENSATION OF VAPOR-GAS PRODUCTS OF SLOW PYROLYSIS OF SUNFLOWER SEED HUSK AND ANALYSIS OF THEIR TECHNOLOGICAL USE

Sotnikov Viktor Georgievich
Cand.Tech.Sci., Associate Professor
vcvcvc12345678@gmail.com
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Ziatdinov Radis Reshidovich
Cand.Tech.Sci., Associate Professor
ZiatdinovRR@corp.knrtu.ru
Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Quantitative results are presented for condensation of the vapor–gas products formed during slow pyrolysis of sunflower seed husk. In the 300–600 °C series, the solid residue yield decreased from 58 to 24 wt.%, the gas fraction increased from 25 to 61 wt.%, and the maximum liquid-product yield was 21 wt.% at 400 °C. GC–MS analysis of the condensate obtained at 500 °C showed acetic acid to be the dominant identified component (70.00 relative % of normalized peak area). Sequential fractionation separated volatile acetone/ester-rich fractions from acid-rich fractions. The results support separate technological use of non-condensable gas, the combustible organic liquid fraction, the acidic aqueous phase, and heavy pyrolysis tar

Keywords: SUNFLOWER SEED HUSK; SLOW PYROLYSIS; VAPOR-GAS STREAM; CONDENSATION; NON-CONDENSED GAS; COMBUSTIBLE LIQUID FRACTION; AQUEOUS PHASE OF PYROLYSIS CONDENSATE; PYROLYSIS RESIN; COOLANT; GRANULAR ACTIVATED CARBON

Acknowledgments: The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation, No. 25-26-00043, https://rscf.ru/project/25-26-00043/

Введение. Медленный пиролиз лузги семян подсолнечника является одной из стадий получения карбонизата, используемого далее для

производства гранулированного активированного угля. В процессе термического разложения образуется не только твёрдый углеродный остаток, но и парогазовый поток, содержащий газовую часть, пары влаги, органические соединения различной летучести и смолистые компоненты [1, 5].

Парогазовый поток, выходящий из зоны пиролиза, не является готовым горючим газом. Это неочищенная смесь, которая требует охлаждения и разделения. После конденсации из неё выделяются конденсируемые продукты, а оставшаяся газовая часть образует несконденсированный газ. Именно несконденсированный газ после отделения жидкой фазы может рассматриваться как поток, пригодный для сжигания и возврата теплоты в технологический процесс [2-4].

Конденсируемая часть парогазового потока также неоднородна. Она включает жидкую горючую фракцию, пиролизную воду и пиролизную смолу. Пиролизная вода представляет собой водную фазу пиролизного конденсата, формируемую за счёт исходной влаги сырья и воды, образующейся при термическом разложении лигноцеллюлозных компонентов. При этом данная фаза содержит растворённые органические кислоты и низкомолекулярные кислородсодержащие соединения, поэтому её необходимо рассматривать отдельно от органической части конденсата [5].

Жидкая горючая фракция представляет собой органическую часть пиролизного конденсата и может использоваться как дополнительный энергетический продукт после отделения водной фазы и тяжёлых смолистых компонентов. Пиролизная смола, в отличие от жидкой горючей фракции, является более вязкой тяжёлой органической фракцией. В технологии гранулированного активированного угля она может выполнять функцию связующего и дополнительного углеродсодержащего компонента при формовании материала [4, 6].

Таким образом, конденсация парогазовых продуктов медленного пиролиза лузги семян подсолнечника должна рассматриваться не только как операция охлаждения, но и как стадия разделения продуктов по их дальнейшему технологическому назначению. Такой подход позволяет более полно использовать побочные продукты пиролиза и повысить комплексность технологии получения гранулированного активированного угля.

Цель работы — проанализировать продукты конденсации парогазового потока медленного пиролиза лузги семян подсолнечника и определить направления использования несконденсированного газа, жидкой горючей фракции, пиролизной воды и пиролизной смолы в технологии получения гранулированного активированного угля.

Методы и материалы исследования. Объектом исследования являлись продукты медленного пиролиза лузги семян подсолнечника и конденсат парогазового потока. Для определения материального баланса использовали подготовленную лузгу после сушки, измельчения и формования; выходы продуктов пересчитывали на массу сухого сырья.

Опыты проводили в герметичной стальной реторте из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 50 мм и высотой 100 мм. Навеска материала составляла 50,0 ± 0,1 г. Перед нагревом реторту продували аргоном в течение 10 мин при расходе 200 мл/мин для удаления воздуха. Пиролиз проводили при атмосферном давлении; для температурной серии, представленной в работе, использовали 300, 400, 500 и 600 °С.

Реторту помещали в муфельную печь СНОЛ 7,2/1300, предварительно стабилизированную при заданной температуре. Температурную серию материального баланса выполняли в изотермической постановке: программно задаваемая линейная скорость нагрева в этой серии не использовалась как независимый фактор, а фактический темп прогрева определялся нестационарным теплообменом

между печью, стенкой реторты и навеской. Изотермическую выдержку продолжали до прекращения интенсивного газовыделения; критерием окончания считали отсутствие пузырьков в гидрозатворе в течение 5 мин. После опыта реторту охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры.

Парогазовый поток отводили через змеевиковый конденсатор, охлаждаемый проточной водой при 15 ± 2 °С. Конденсат собирали в предварительно взвешенную мерную колбу вместимостью 250 мл, а несконденсированный газ после гидрозатвора направляли в газометр вместимостью 5 л. Карбонизат после охлаждения взвешивали с точностью 0,1 мг.

Выход твёрдого остатка определяли как отношение массы карбонизата к массе сухого исходного сырья; выход жидких продуктов — по приросту массы приёмной колбы; выход газообразных продуктов — по разности материального баланса. Для каждого температурного режима выполняли три параллельных опыта; в таблице и на рисунке приведены средние значения, округлённые до целых массовых процентов. По данным первичных журналов испытаний экспериментальная погрешность определения выходов не превышала ±2 процентных пунктов.

Для углублённой характеристики жидкой фазы исследовали конденсат, полученный при 500 °С. Пиролизную жидкость фракционировали на лабораторном аппарате разгонки АРН-2 по ГОСТ ISO 3405-2013; объём исходной пробы составлял 100 мл, скорость отбора дистиллята — 4–5 мл/мин. Последовательно отбирали четыре фракции, различающиеся летучестью и составом.

Компонентный состав исходной пиролизной жидкости и четырёх фракций дистиллята определяли методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием на комплексе «Хроматэк-Кристалл 9000» с идентификацией соединений по библиотеке NIST. Анализ

выполнен по протоколу испытаний № 117-Хр-25 от 23.04.2025. В работе приведены нормализованные относительные площади хроматографических пиков, выраженные в процентах.

Технологическую оценку продуктов выполняли с учётом их количественного выхода и компонентного состава. При этом водную кислую фазу не отождествляли с чистой водой, а энергетическое использование жидкой органической фракции рассматривали только после отделения водной и тяжёлой смолистой составляющих.

Результаты и обсуждение. Температурный режим существенно изменяет материальный баланс пиролиза лузги семян подсолнечника. Полученные значения позволяют количественно разделить влияние температуры на образование карбонизата, конденсируемой жидкости и несконденсированного газа.

На рис. 1 и в табл. 1 представлена зависимость выходов основных продуктов от температуры. Точки соответствуют средним значениям трёх параллельных опытов, вертикальные интервалы показывают экспериментальную погрешность ±2 процентных пункта. Значения на рисунке дублированы в таблице для количественного сопоставления и проверки материального баланса.

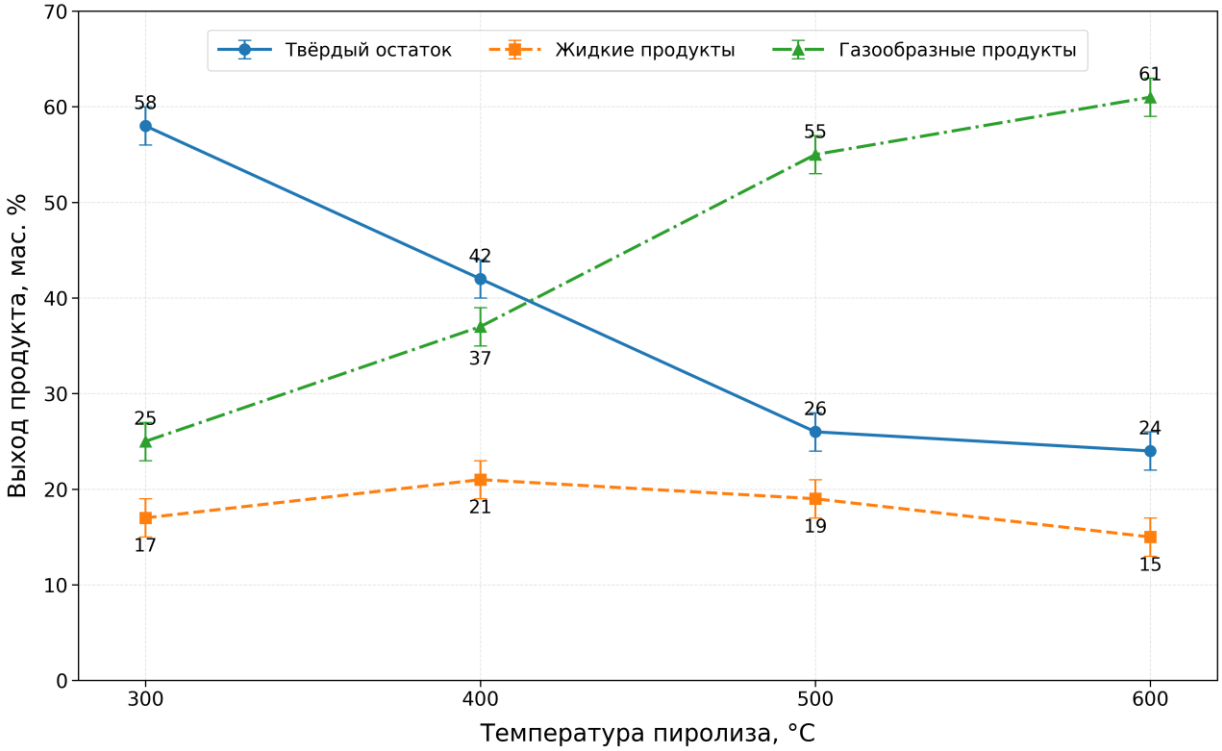


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов пиролиза лузги семян подсолнечника от температуры, мас. % на сухое сырьё.

При 300 °C выход твёрдого остатка составлял 58 мас. %, жидких продуктов — 17 мас. %, газа — 25 мас. %. При 400 °C наибольшее среднее значение выхода жидких продуктов составило 21 мас. %, а выход твёрдого остатка снизился до 42 мас. %. При 500 °C соотношение составляло соответственно 26, 19 и 55 мас. %, а при 600 °C — 24, 15 и 61 мас. %. Таким образом, при повышении температуры от 300 до 600 °C газовая доля возросла на 36 процентных пунктов, а выход твёрдого остатка уменьшился на 34 процентных пункта.

Положение наибольшего среднего выхода жидкой фазы сопоставимо с данными Zabaniotou et al. [1], где для подсолнечных остатков выход масла около 21 мас. % получен при 400 °C, а выход газа около 53 мас. % — при 500 °C. Следует учитывать различие экспериментальных условий: в работе [1] использован реактор с фиксированным образцом (captive-sample), гелий как газ-носитель и существенно более высокая скорость

нагрева. Поэтому совпадение температурной тенденции рассматривается как качественное согласование, а не как прямое количественное подтверждение идентичности процессов.

Температура 500 °C была выбрана для детального анализа конденсата, поскольку при ней сохраняется значимая доля жидких продуктов (19 мас. %) и одновременно формируется интенсивный поток неконденсируемого газа. Это позволяет оценить не только материальный баланс, но и реальную неоднородность конденсируемой части.

До конденсации выходящий из реторты поток представляет собой многокомпонентную парогазовую смесь. Для технологической интерпретации процесса разделения использовали следующие температурные интервалы охлаждения: 350–200 °C — снятие перегрева парогазового потока; 200–100 °C — преимущественное выделение тяжёлых смолистых компонентов; 100–40 °C — конденсация воды и лёгкой кислородсодержащей органики; ниже 40 °C — доохлаждение с формированием остаточного несконденсированного газа. Эти интервалы характеризуют организацию разделения потоков и не заменяют покомпонентный фазовый анализ.

Такое разделение принципиально важно: объединение всех конденсируемых компонентов в одну жидкость повышает её неоднородность, кислотность и склонность к изменению свойств при хранении. Поэтому водную кислую фазу, летучую органическую часть и тяжёлую смолу следует учитывать как отдельные технологические потоки.

Таблица 1. Выход основных продуктов пиролиза лузги семян подсолнечника при различных температурах

Температура пиролиза, °C	Твёрдый остаток, мас. %	Жидкие продукты, мас. %	Газообразные продукты, мас. %
300	58	17	25
400	42	21	37
500	26	19	55
600	24	15	61

Примечание — значения представлены как средние трёх параллельных опытов; материальный баланс нормирован на 100 мас. %.

Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что жидкая фаза при 500 °C имеет выраженно кислородсодержащий характер. В исходной пиролизной жидкости доминировала уксусная кислота — 70,00 отн. % площади пиков; далее следовали 1-гидрокси-2-пропанон (гидроксиацетон) — 10,27 %, метилацетат — 5,33 % и ацетон — 3,12 %. Значения представляют нормализованные площади хроматографических пиков и не являются массовыми долями компонентов. Основные компоненты исходного конденсата и последовательных фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2. Основные компоненты пиролизной жидкости и фракций дистиллята при 500 °C по данным ГХ-МС

Образец	Компонент 1, отн. %	Компонент 2, отн. %	Компонент 3, отн. %
Пиролизная жидкость	Уксусная кислота — 70,00	Гидроксиацетон — 10,27	Метилацетат — 5,33
Фракция 1	Ацетон — 39,82	Метилацетат — 21,42	Метилглиоксаль — 16,89
Фракция 2	Ацетон — 32,24	Метилацетат — 24,39	Уксусная кислота — 22,12
Фракция 3	Уксусная кислота — 79,74	Метилацетат — 7,80	Гидроксиацетон — 4,10
Фракция 4	Уксусная кислота — 86,40	Гидроксиацетон — 7,60	Метилацетат — 2,64

Примечание — отн. % соответствует нормализованной площади хроматографических пиков и не является массовой долей; приведены три компонента с наибольшей долей для каждого образца.

Фракционирование привело к выраженному перераспределению компонентов. Во фракции 1 содержание ацетона составляло 39,82 %, метилацетата — 21,42 %, метилглиоксаля — 16,89 %; во фракции 2 соответственно 32,24, 24,39 и 22,12 % уксусной кислоты. Напротив, во фракциях 3 и 4 доля уксусной кислоты возрастала до 79,74 и 86,40 %. Следовательно, конденсат не является одной однородной «пиролизной жидкостью»: последовательный отбор реально меняет его компонентный состав.

Преобладание уксусной кислоты согласуется с работой Casoni et al. [2], где для пиролизного масла из необработанной лузги подсолнечника также отмечены высокая концентрация уксусной кислоты и низкая стабильность при хранении. Результаты Casoni et al. [3] показывают, что предварительная обработка сырья существенно изменяет состав жидких продуктов. В рассматриваемой технологической схеме это обосновывает раздельный сбор потоков. Несконденсированный газ может рассматриваться как энергетический поток; лёгкая органическая фракция — как потенциальное дополнительное топливо после отдельного определения содержания воды и теплоты сгорания; тяжёлая смола — как потенциальное связующее после контроля вязкости, содержания воды и кислотности; кислая водная фаза — как оборотный технологический поток только после очистки и контроля состава.

Выводы. В температурном диапазоне 300–600 °C установлено количественное перераспределение продуктов пиролиза лузги семян подсолнечника: выход твёрдого остатка снизился с 58 до 24 мас. %, а доля газообразных продуктов возросла с 25 до 61 мас. %. Наибольшее среднее значение выхода жидкой фазы — 21 мас. % — получено при 400 °C. Экспериментальная погрешность определения выходов по данным первичных журналов испытаний не превышала ±2 п.п.

При 500 °C материальный баланс составил 26 мас. % твёрдого остатка, 19 мас. % жидких и 55 мас. % газообразных продуктов. ГХ-МС исходной пиролизной жидкости показала преобладание уксусной кислоты (70,00 отн. % площади пиков), гидроксиацетона (10,27 %) и метилацетата (5,33 %).

Последовательное фракционирование подтвердило неоднородность конденсата: первые фракции обогащались ацетоном и метилацетатом (до 39,82 и 24,39 % соответственно), тогда как в третьей и четвёртой фракциях доля уксусной кислоты достигала 79,74 и 86,40 %. Это является количественным основанием для раздельного сбора фракций.

Направление температурной зависимости сопоставимо с литературными данными [1], а высокое содержание уксусной кислоты соответствует известным результатам для пиролиза необработанной лузги подсолнечника [2]. Тем самым полученные данные не только описывают направление изменения выходов, но и сопоставимы с независимыми исследованиями.

Технологически целесообразно разделять четыре потока: несконденсированный газ, летучую органическую жидкую фракцию, кислую водную фазу и тяжёлую смолу. Полученные в работе данные подтверждают различие их состава и количественного вклада, однако окончательное назначение жидких потоков должно определяться после отдельного контроля теплоты сгорания, содержания воды, кислотности и реологических характеристик. Такой подход исключает перенос качественной классификации на свойства, непосредственно не измеренные в данной серии опытов.

Таким образом, конденсация парогазового потока является не вспомогательной операцией охлаждения, а самостоятельной стадией фракционного разделения, связывающей материальный и энергетический контуры технологии получения гранулированного активированного угля.

Библиографический список

1. Zabaniotou A.A., Kantarelis E.K., Theodoropoulos D.C. Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. No. 8. P. 3174–3181. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.060.
2. Casoni A.I., Bidegain M., Cubitto M.A., Curvetto N., Volpe M.A. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils // Bioresource Technology. 2015. Vol. 177. P. 406–409. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.105.
3. Casoni A.I., Gutierrez V.S., Volpe M.A. Conversion of sunflower seed hulls, waste from edible oil production, into valuable products // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7. Article 102893. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102893.
4. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // Fuel. 2007. Vol. 86. No. 12–13. P. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
5. Diebold J.P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2000. 59 p. NREL/SR-570-27613.
6. Сафин Р.Г., Сотников В.Г. Характеристики гранулированного активированного угля из смеси отходов растительного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. № 7. С. 196–205. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4386.

References

1. Zabaniotou A.A., Kantarelis E.K., Theodoropoulos D.C. Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. No. 8. P. 3174–3181. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.060.
2. Casoni A.I., Bidegain M., Cubitto M.A., Curvetto N., Volpe M.A. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils // Bioresource Technology. 2015. Vol. 177. P. 406–409. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.105.
3. Casoni A.I., Gutierrez V.S., Volpe M.A. Conversion of sunflower seed hulls, waste from edible oil production, into valuable products // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Vol. 7. Article 102893. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102893.
4. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // Fuel. 2007. Vol. 86. No. 12–13. P. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
5. Diebold J.P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2000. 59 p. NREL/SR-570-27613.
6. Safin R.G., Sotnikov V.G. Harakteristiki granulirovannogo aktivirovannogo uglja iz smesi othodov rastitel'nogo syr'ja // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov. 2024. T. 335. № 7. S. 196–205. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4386.