

УДК 62-664.2

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

© Ю.В. Караева^{1*}, С.С. Тимофеева¹, М.Ф. Гильфанов¹, Р.Ф. Камалов¹, Е.А. Марфин^{1,2}

¹ Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 (Россия), e-mail: julieenergy@list.ru

² Институт физики Казанского (Приволжского) федерального
университета, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 (Россия)

В работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса термохимической конверсии лузги подсолнечника методом пиролиза при температуре 550 °С и скорости нагрева 10 °С/мин. Основные физико-химические характеристики этого растительного сырья соответствуют коммерческим видам топлива. В минеральной части преобладают оксиды калия (38.7%), кальция (26.9%) и железа (13.6%). При термохимической конверсии лузги подсолнечника образуется 56.49% пиролизной жидкости, 29.26% углеродистого остатка и 14.25% газа. Получены экспериментальные данные зависимости вязкости пиролизной жидкости от температуры в интервале от –6 до +23.5 °С. В результате ГХ-МС анализа были получены масс-спектры 90 веществ органической природы, из которых идентифицировано 77.3% от всей фракции. В пиролизной жидкости содержатся кислоты, спирты, сложные эфиры, кетоны, амиды, альдегиды, алкены, фенолы. С учетом температур кипения компонентов, входящих в состав жидкой фракции, установлено, что целесообразно выделять уксусную кислоту и метанол. В исследуемой пиролизной жидкости содержание уксусной кислоты достигает 31.98%, а метанола – 12.05%. Следует отметить достаточно высокое содержание этилового эфира 2-оксипропановой кислоты (6.2%), но его температура кипения совпадает с рядом других компонентов, поэтому перегонка этого компонента нецелесообразна. Таким образом, полученная пиролизная жидкость является источником сырья для получения, как минимум, двух продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Ключевые слова: лузга подсолнечника, пиролиз, материальный баланс, пиролизная жидкость, динамическая вязкость, химический состав.

Введение

Подсолнечник однолетний (*Helianthus annuus* L.) является травянистым растением рода *Helianthus* L. семейства *Asteraceae*, которое широко культивируется в мире с целью получения масла. В Российской Федерации выращивается около 20.3% от мировых посевов подсолнечника, так как он представляет одну из основных продовольственных и технических культур страны [1]. В производственном процессе на маслоэкстракционных заводах образуется большое количество отходов в виде лузги, которая является крупнотоннажным источником вторичного сырья. В настоящее время ее используют в энергетике, сельском хозяйстве, медицине,

пищевой и химической промышленности.

Особый интерес представляет термохимическая конверсия сырья, позволяющая получить продукты с высокой добавленной стоимостью. Возможна торрефикация, сжигание, газификация и пиролиз лузги подсолнечника. Торрефикация позволяет получить биотопливо с лучшими теплотехническими характеристиками, такими как: теплотворная способность, механическая прочность, водопоглощение, биоразлагаемость [2]. Сжигание лузги подсолнечника осуществляется в твердотопливных котлах с целью получения тепловой энергии. В связи с тем, что это крупнотоннажное сырье, то существует возможность его использования

Караева Юлия Викторовна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, e-mail: julieenergy@list.ru

Тимофеева Светлана Сергеевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, e-mail: zvezdochka198512@mail.ru

Гильфанов Марат Фанильевич – младший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, e-mail: zaex@mail.ru

Камалов Рустем Фаритович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических систем и технологий, e-mail: rustemran@mail.ru

Марфин Евгений Александрович – кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории теплофизики и волновых технологий, e-mail: marfin76@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

на мини-ТЭЦ в качестве местного возобновляемого топлива. Газификация позволяет получить синтез-газ, который целесообразно направлять в газотурбинные или парогазовые установки. Пиролиз лузги направлен на получение трех видов продуктов: твердый углеродистый остаток, пиролизная жидкость и газ. Все продукты используются в энергетических целях. Углеродистый остаток в зависимости от состава можно применять как добавку, улучшающую структуру и свойства почвы. Пиролизная жидкость имеет многокомпонентный состав, поэтому из нее можно извлечь наиболее ценные химические вещества. Экологические требования к современным технологиям, которые должны развиваться с учетом принципов зеленой химии, способствуют проведению исследований химических превращений растительного сырья в продукты с высокой добавленной стоимостью [3].

Оценка влияния размера частиц лузги, катализаторов – алюмосиликатных материалов на характеристики пиролиза с целью увеличения доли газообразных продуктов исследовалось в работе [4]. В результате были определены оптимальные условия процесса: температура 500 °С; размер фракции сырья от 0.25 до 0.45 мм, наиболее активный и доступный катализатор – монтмориллонитовая глина.

В исследовании [5] проводили быстрый пиролиз лузги семян арбуза, тыквы и подсолнечника при 600 °С скорости нагрева 10 °С/с. Проведен анализ всех продуктов и сравнение их характеристик. Выход бионефти (пиролизной жидкости) из лузги подсолнечника составил 64.84%. Основными компонентами ее являлись кислоты (39.28%) и кетоны (20.02%). Пиролиз лузги проводили также при 400 °С в инертной среде для получения ценных химических продуктов из бионефти [6]. Анализировали химический состав и устойчивость к старению полученных пиролизных жидкостей. При температурном интервале от 300 до 600 °С пиролиз лузги подсолнечника в закрытом реакторе периодического действия показал, что максимальный выход газа около 53% был получен при 500 °С, а максимальный выход бионефти 21% был получен при 400 °С [7]. Целью этого исследования была оценка возможностей получения жидкого биотоплива.

Пиролиз лузги подсолнечника при низкой температуре 280 °С проводили для получения углеродистого остатка и оценки его потенциала в качестве комплексного улучшителя почвы и регулятора естественного роста растений [8]. Производство древесного угля из лузги подсолнечника, выращенного в Венгрии, рассмотрено в работе [9]. Ход и влияние параметров процесса термохимической конверсии с целью получения высококалорийного угля из лузги при 800 °С описано в исследовании [10].

Цель данной работы – исследование процесса термохимической конверсии лузги подсолнечника методом пиролиза при температуре 550 °С и скорости нагрева 10 °С/мин, направленное на определение материального баланса процесса и оценку возможностей использования продукта пиролиза с наибольшей массовой долей.

Экспериментальная часть

Объект исследования. Объектом исследования являлась лузга подсолнечника, выращенного в Республике Татарстан. Влажность, зольность и выход летучих веществ определены согласно ГОСТ Р 52911-2008, ГОСТ Р 56881-2016 и ГОСТ Р 55660-2013, элементный состав – на анализаторе серии EA 3000 («EuroVector», Италия), содержание макро- и микроэлементов – на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 («Shimadzu», Япония) полуколичественным методом.

Содержание фиксированного (связанного) углерода в лузге подсолнечника определяется путем вычитания процента влаги, летучих веществ и золы от начальной массы образца. Это сухой остаток, который образуется в коксовом остатке результате удаления летучих веществ. Содержание фиксированного углерода FC определялось в соответствии с ASTM D7582:

$$FC = 100 - (VM + W^P + A^P)$$

где VM – выход летучих веществ, %; W^P – рабочая влажность, %; A^P – рабочая зольность, %.

Значение высшей теплоты сгорания HHV , МДж/кг, определялось по соотношению [11]:

$$HHV = 0,00355 \times C^2 - 0,232 \times C - 2,32 \times H + 0,0512 \times C \times H + 0,131 \times N + 20,6$$

где C , H , N – содержание углерода, водорода, азота (мас.%) соответственно.

Установка пиролиза. Пиролиз лузги подсолнечника проводили в металлическом трубчатом реакторе. С целью удаления воздуха перед началом эксперимента осуществляли продувку системы инертным газом – азотом. Длина реактора составляет 280 мм, а внутренний диаметр – 34 мм. Лузга перед термохимической конверсией не подвергалась обработке. Длина частиц лузги – от 5.2 до 12.1 мм, ширина частиц лузги – от 1 до 5 мм. Навеску растительного сырья массой 50 г, взвешенную с точностью до 0.0001 г, загружали в реактор. Далее реактор помещали в печь, а выходной патрубок реактора подключали к системе конденсации. Начальной температурой была температура окружающей среды 25 °С, скорость нагрева составляла 10 °С/мин, конечная температура нагрева 550 °С. При достижения 550 °С в реакторе поддерживали стационарный температурный режим до прекращения выхода пиролизного газа. Затем реактор охлаждали в печи до температуры окружающей среды. Выход газа фиксировался счетчиком. После каждого эксперимента жидкие и твердые продукты пиролиза собирали для массового баланса и анализа. В результате экспериментов по исследованию пиролиза лузги подсолнечника были получены 3 продукта – газ, пиролизная жидкость и твердый углеродистый остаток.

Анализ состава пиролизной жидкости. Химический состав пиролизной жидкости был определен методом газовой хроматографии. Газовая хромато-масс-спектрометрия проводилась на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra («Shimadzu», Япония) на колонке RTX-5MS (0.25 мкм, 0.32 мм, 30 м) с параметрами: газ-носитель – гелий А; температура инжектора 280 °С; скорость потока через колонку 2 мл/мин; режим с делением потока (150). Температурная программа термостата – градиентное повышение температуры: с 60 до 180 °С с шагом 10 °С/мин и выдерживание в течение 10 мин; с 180 до 230 °С с шагом 10 °С/мин и выдерживание в течение 5 мин; с 230 до 280 °С с шагом 10 °С/мин и выдерживание в течение 5 мин.

Диапазон сканируемых масс – 16–600 m/z. Проба вводилась в количестве 0.5 мкл. Количественное определение соединений проводилось с учетом того, что площадь пика прямо пропорциональна концентрации каждого соединения. Идентификация компонентов проводилась в соответствие с библиотекой масс-спектров NIST.

Анализ реологических свойств пиролизной жидкости. Для определения реологических характеристик пиролизной жидкости использовался вибрационный вискозиметр SV-10 (A&D, Япония). Прибор состоит из 2 тонких сенсорных пластин, которые приводятся в действие электромагнитной силой на частоте 30 Гц, вибрируя с постоянной синусоидальной вибрацией в обратной фазе, как камертон. Электромагнитный привод контролирует вибрацию сенсорных пластин, поддерживая постоянную амплитуду. Между пластин находится миниатюрный температурный датчик с чувствительностью 0.01 °С. Управляющий электрический ток, представляющий собой возбуждающую силу, будет определяться по величине вязкости, возникающей между сенсорными пластинами и пробой жидкости.

Результаты исследований

Для оценки возможности применения лузги подсолнечника в качестве топлива были рассмотрены основные физико-химические характеристики. Зольность составила 3.52%, а влажность 1.92%, что соответствует диапазону значений, характерных для коммерческих топлив из биомассы (зольность до 9.8%, влажность до 25.6%) [12]. Так как лузга подсолнечника характеризуется низкими показателями влажности и зольности, то в случае создания технологии утилизации или переработки лузги подсолнечника стадия предварительной подготовки с сушкой не требуется. Лузга подсолнечника содержит 81.7% летучих веществ, соответственно, она подходит для различных термохимических процессов вследствие высокой горючести. Элементный состав и фотография лузги представлены на рисунке 1. Соотношение кислорода к углероду O/C составляет 0.62, а водорода к углероду H/C – 1.75, что соответствует биомассе.

Элементный состав совпадает с данными по лузге подсолнечника, выращенной в России [13] и в Китае [5]. Следует отметить, что состав минеральной части при этом может значительно отличаться даже для российских образцов, так как условия среды обитания растений разные. Содержание макро- и микроэлементов в исследуемой лузге подсолнечника представлено в таблице 1. Для зольных остатков, полученных из сырья (страна происхождения – Молдавия) также отмечается высокая массовая доля оксидов калия и кальция [14]. Образцы плодовых оболочек подсолнечника, отобранные в Ростовской и Волгоградской областях, Алтайском и Краснодарском крае, включают от 20.8 до 39.15% оксида калия и от 10.38 до 20.05% оксида кальция. В этих образцах также содержатся оксиды железа, магния, фосфора, кремния, цинка, меди, никеля [15].

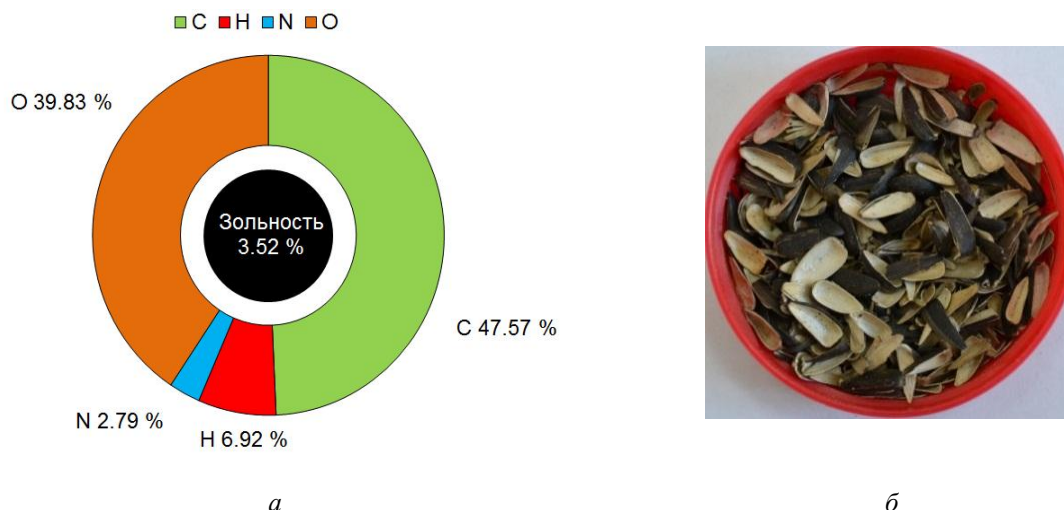


Рис. 1. Лузга подсолнечника: *а* – элементный состав и зольность; *б* – фотография

Фиксированный углерод в лузге подсолнечника составляет 22.8%. Степень реактивности топлива характеризуется соотношением $FC : VM$. При значении $FC : VM$ выше 1.5 процесс воспламенения затрудняется. Рассчитанное значение $FC : VM$ для лузги подсолнечника составило 0.28, что свидетельствует о возможности использования лузги в качестве сырья для термохимической переработки. При прямом сжигании процессы воспламенения и горения будут характеризоваться высокой скоростью. Низкие значения FC в образцах увеличивают выход пиролизной жидкости при термохимической конверсии [16].

Теплота сгорания лузги подсолнечника составила 19.4 МДж/кг. Таким образом, исследуемые образцы уступают традиционным энергоносителям. Следует отметить, что они сопоставимы с растительной и древесной биомассой, у которой значение HHV находится в диапазоне от 12 до 20 МДж/кг [17].

Продукты пиролиза лузги подсолнечника представлены на рисунке 2. Известно, что выход продуктов при термохимической конверсии зависит от типа и влажности исходного сырья, а также режимных параметров проведения процесса. Полученные значения согласуются с экспериментальными данными других авторов, проводивших пиролиз измельченной лузги подсолнечника из Тверской области [4] и из Китая [5]. Массовая доля пиролизной жидкости в продуктах пиролиза лузги составила 56.49%. В процессе пиролиза лузги подсолнечника, выращенного в Аргентине, выход газа составил 39%, пиролизной жидкости 34% и углеродистого остатка 27% [6]. Расхождение данных по материальным балансам обусловлено низкой температурой термохимической конверсии 400 °С, высокой скоростью нагрева (быстрый пиролиз) и меньшим размером частиц лузги от 142 до 476 мкм.

Жидкий продукт пиролиза представляет собой темно-коричневую маслянистую жидкость, для которой характерен запах дыма. Было установлено, что пиролизная жидкость, полученная из лузги подсолнечника, является однородной. Плотность составила 1035 кг/м³. Динамическая вязкость μ значительно зависит от температуры, поэтому для ее отображения на оси ординат используется логарифмическая шкала (рис. 3). При нагреве жидкости в интервале от -6 до +23.5 °С значение динамической вязкости экспоненциально уменьшается. Зависимость динамической вязкости от температуры хорошо описывает следующее уравнение:

$$\mu = 368,1 \times e^{-0,131 \times t}$$

где μ – динамическая вязкость, мПа·с, t – температура, °С.

Величина достоверности аппроксимации равна 0.984. При 20 °С динамическая вязкость пиролизной жидкости равна 31.5 мПа·с, а подсолнечного масла – 54.78 мПа·с.

В результате ГХ-МС анализа были получены масс – спектры 90 веществ органической природы, из них идентифицировано 77.3% компонентов (табл. 2), которые были объединены в следующие группы:

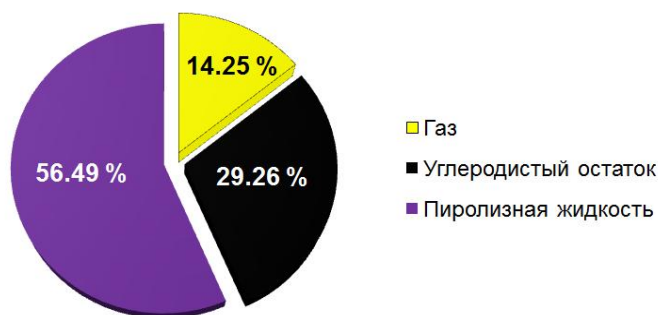
- I – низкомолекулярные кетоны, альдегиды и кислоты (менее 4 атомов углерода);
- II – фураны, кетоны, альдегиды и спирты (более 4 атомов углерода);
- III – фенольные и ароматические вещества;
- IV – высокомолекулярные кислоты и сложные эфиры.

В I группу входит 33.34% всех соединений, во II группу – 30.87%, в III группу – 3.89%, а в IV группу – 9.20% от идентифицированных соединений. В состав пиролизной жидкости входят органические кислоты, спирты, сложные эфиры, кетоны, амиды, альдегиды, алкены, фенолы (рис. 4). Следует отметить, что максимальная массовая доля соответствует кислотам.

Основные компоненты пиролизной жидкости получают, главным образом, в результате реакций деполимеризации и фрагментации трех основных составляющих биомассы: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. В лузге подсолнечника содержится от 18 до 27% гемицеллюлозы, от 31 до 40% целлюлозы и лигнина от 20 до 30% [18, 19]. Максимальная массовая доля уксусной кислоты, которая образуется при разложении гемицеллюлозы, в пиролизной жидкости составляет 31.98% [20]. Многочисленные исследования показали, что целлюлоза является наиболее распространенным органическим линейным полимером, входящим в состав растительного сырья. По мнению авторов [21], разложение целлюлозы происходит двумя способами: деполимеризацией с образованием CO, CO₂, а также углеродистых остатков при низких температурах и объединением связей при высокой температуре с образованием жидкого продукта. Термическое разложение лигнина происходит в интервале температур от 100 до 900 °С, при этом основной этап деструкции начинается при температурах выше 400 °С [22]. В процессе пиролиза протекает большое количество последовательных и параллельных химических реакций с образованием различных низкомолекулярных соединений. Например, при термической деструкции лигнина образуются фенолы [23]. При этом глубина пиролиза целлюлозы и лигнина зависит от температуры процесса [24]. Как правило, при температурах выше 500 °С происходит пиролиз уже выделившихся в процессе термического разложения продуктов.

Таблица 1. Состав минеральной части лузги подсолнечника (мас.%)

K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Cl	CuO	ZnO	Ni ₂ O
38.7	26.9	13.6	8.5	5.0	4.6	1.2	0.7	0.3	0.2	0.2



а

б

Рис. 2. Пиролиз лузги подсолнечника: а – материальный баланс процесса; б – фотография твердого углеродистого остатка

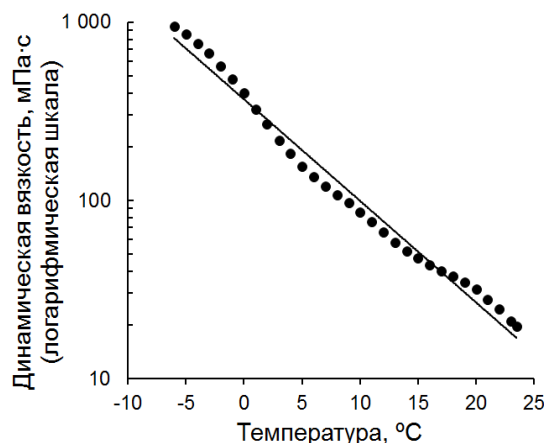


Рис. 3. Вязкость пиролизной жидкости из лузги подсолнечника в зависимости от температуры

Таблица 2. Результаты ГХ-МС анализа пиролизной жидкости из лузги подсолнечника

№	Время удерживания, мин	Площадь пика, %	Наименование	Группа
1	1.043	12.05	Метанол	II
2	1.340	31.98	Уксусная кислота	I
3	1.419	6.20	Этиловый эфир 2-оксопропановой кислоты	IV
4	1.600	3.33	Этиловый эфир муравьиной кислоты	II
5	1.924	2.60	1-гидрокси-2-бутанон	II
6	2.038	0.26	Ацетамид	IV
7	2.812	2.10	2-фуранметанол	II
8	2.905	1.00	1-(ацетилокси)-2-пропанон	II
9	3.535	1.92	Бутиролактон	IV
10	5.325	1.41	3-метил-1,2-циклопентандион	II
11	6.270	4.27	5-этил-2-фуральдегид	II
12	6.396	2.60	Пентаналь	II
13	6.766	1.08	<i>транс</i> -2-нонен	II
14	6.840	1.36	1-гидрокси-2-пропанон	I
15	8.719	1.91	1,2-бензолдиол	III
16	8.807	0.25	1,4-диоксан-2,3-диол, диацетат	IV
17	10.122	1.88	2,6-диметоксифенол	III
18	10.986	0.1	4-этилкатехин	III
19	11.228	0.57	Пентиловый эфир уксусной кислоты	IV
20	12.457	0.43	1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-пропанон	II



Рис. 4. Химический состав пиролизной жидкости

С учетом температур кипения компонентов, входящих в состав полученной жидкой фракции, целесообразно выделять уксусную кислоту и метанол. Следует отметить, что эти химические вещества являются продуктами с высокой добавленной стоимостью. Общий объем мирового рынка уксусной кислоты в 2021 году достиг 16.7 млн тонн, в том числе российского 190 тыс. тонн. В настоящее время уксусная кислота признана одним из наиболее важных компонентов в промышленности для производства продуктов питания, фармацевтических препаратов, полимеров и красителей [25]. Содержание метанола в исследуемой пиролизной жидкости достигает 12.05%, что превышает в 2 раза выход этого компонента из древесины [26]. Он является основой для производства большого количества продуктов, например, возобновляемого топлива для ДВС и реактивных двигателей, растворителя в химической промышленности и другого сырья [27]. Метанол может быть выделен путем переработки спиртовой фракции, выделяемой при обесспиртовывании пиролизной жидкости, посредством ректификации и очистки от примесей. Этиловый эфир 2-оксопропановой кислоты также содержится в большом количестве в пиролизной жидкости (6.2%), но его температура кипения совпадает с рядом других компонентов, поэтому перегонка этого компонента нецелесообразна. Это химическое вещество было также обнаружено в жидком продукте пиролиза травянистого растения *Salicornia bigelovii* [28]. Авторами исследования отмечается, что дегидратация целлюлозы приводит к образованию производных фурана, таких как 2-фуранметанол, 5-этил-2-фуральдегид.

Выводы

1. Основные физико-химические характеристики лузги подсолнечника соответствуют коммерческим видам топлива. Зольность сырья составила 3.52%, влажность – 1.92%, а содержание летучих веществ –

81.7%. В минеральной части содержится 38.7% оксидов калия, 26.9% оксидов кальция и 13.6% оксидов железа. Соотношение кислорода к углероду O/C составляет 0.62, а водорода к углероду H/C – 1.75, что соответствует растительному сырью. Установлено, что лузга подсолнечника подходит для различных термохимических процессов вследствие высокой горючести.

2. При пиролизе лузги подсолнечника со скоростью 10 °C/мин и температуре 550 °C образуется 56.49% пиролизной жидкости, 29.26% углеродистого остатка и 14.25% газа. Материальный баланс процесса показал, что образуется большое количество жидкой фракции, которая может служить сырьем для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью.

3. На основе анализа экспериментальных данных получена аппроксимирующая зависимость динамической вязкости от температуры для пиролизной жидкости из лузги подсолнечника.

4. Из пиролизной жидкости целесообразно выделять уксусную кислоту и метанол, являющиеся ценными продуктами с высоким рыночным спросом. Наибольшие значения массовых долей в составе пиролизной жидкости соответствуют уксусной кислоте (31.98%), метанолу (12.05%) и этиловому эфиру 2-оксипропановой кислоты (6.2%).

Список литературы

1. Дьякова Н.А., Дронова А.В. *Helianthus annuus* L. Применение и перспективы (обзор) // Химия растительного сырья. 2022. №2. С. 35–50. DOI: 10.14258/jcprm.20220210658.
2. Исламова С.И., Добрынин А.Б. Переработка подсолнечной лузги методом окислительной торрефикации // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 325–334. DOI:10.14258/jcprm.20220110226.
3. Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Орлова С.А., Тужиков О.О. Исследование состава продуктов микроволнового пиролиза древесины // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2021. №5 (252). С. 32–36. DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-32-36.
4. Луговой Ю.В., Чалов К.В., Шиманская Е.И., Степачева А.А., Сульман Э.М. Влияние природных алюмосиликатных материалов на процесс термической переработки отходов растительной биомассы // Бюллетень науки и практики. Электронный журнал. 2017. №12 (25). С. 62–69.
5. Xiao L., Wen H., Shubin W. Characterization of Thermo-Chemical Degradation and Pyrolysis Properties for Three Kinds of Biomass Residues // BioResources. 2016. Vol. 11(4). Pp. 8806–8819. DOI: 10.15376/biores.11.4.8806-8819.
6. 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. Pp. 406–409. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.105.
7. 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(8). Pp. 3174–3181. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.060.
8. Silva M.P., Nieva Lobos M.L., Piloni R.V. et al. Pyrolytic biochars from sunflower seed shells, peanut shells and Spirulina algae: their potential as soil amendment and natural growth regulators // SN Applied Sciences. 2020. Vol. 2. Article 1926. DOI: 10.1007/s42452-020-03730-x.
9. Antal M.J., Wade S.R., Nunoura T. Biocarbon production from Hungarian sunflower shells // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007. Vol. 79(1–2). Pp. 86–90. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.09.005.
10. Kazimierski P., Januszewicz K., Godlewski W., Fijuk A., Suchocki T., Chaja P., Barczak B., Kardaś D. The Course and the Effects of Agricultural Biomass Pyrolysis in the Production of High-Calorific Biochar // Materials. 2022. Vol. 15(3). Article 1038. DOI: 10.3390/ma15031038.
11. Максимук Ю.В., Крук В.С., Антонова З.А., Пономарев Д.А., Сушкова А.В. Расчет теплоты сгорания древесного топлива по элементному составу // Лесной журнал. 2016. №6. С. 110–121. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110.
12. García R., Pizarro C., Lavín A.G., Bueno J.L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use // Bioresource Technology. 2012. Vol. 103. Pp. 1249–1258. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.10.004.
13. Шумовский А.В., Горлов Е.Г., Ношин М.А. Процесс получения металлургического кокса пиролизом смесей торфа, биомассы и гудрона // Химия твердого топлива. 2020. №1. С. 30–37. DOI: 10.31857/S0023117720010090.
14. Paleckienė R., Sviklas A.M., Šlinkšienė R., Štreimikis V. Complex Fertilizers Produced from the Sunflower Husk Ash // Polish Journal of Environmental Studies. 2010. Vol. 19(5). Pp. 973–979.
15. Ковехова А.В., Земнухова Л.А., Арефьева О.Д. Неорганические компоненты плодовых оболочек подсолнечника // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. №3. С. 9–18. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-3-9-18.
16. Pattanayak S., Hauchhum L., Loha Ch., Sailo L. Selection criteria of appropriate bamboo based biomass for thermochemical conversion process // Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. Vol. 10. Pp. 401–407. DOI: 10.1007/s13399-019-00421-5.
17. Karaeva J.V., Timofeeva S.S., Bashkirov V.N. et al. Thermochemical processing of digestate from biogas plant for recycling dairy manure and biomass // Biomass Conversion and Biorefinery. 2021. Vol. 13. Pp. 685–695. DOI: 10.1007/s13399-020-01138-6.

18. 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. Pp. 406–409. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.105.
19. Феллер Е.Ю., Копылова О.И., Авдеева Д.А., Ефанов М.В., Беушев А.А., Коньшин В.В. Зависимость росто-мулирующих свойств от химического состава оболочек овса, лузги подсолнечника и торфа // *Ползуновский вестник*. 2019. №1. С. 128–131. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.01.023.
20. Zhao C., Jiang E., Chen A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin // *Journal of the Energy Institute*. 2017. Vol. 90(6). Pp. 902–913. DOI: 10.1016/j.joei.2016.08.004.
21. Szwaja S., Magdziarz A., Zajemska M., Poskart A., Musial D. Investigation on Thermal Decomposition of Biogas Digestate to Producer Gas // *2nd International Conference on the Sustainable Energy and Environmental Development IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 214. Article 012140. DOI: 10.1088/1755-1315/214/1/012140.
22. Zhang J., Sekyere D.T., Niwamanya N., Huang Y., Barigye A., Tian Y. Study on the Staged and Direct Fast Pyrolysis Behavior of Waste Pine Sawdust Using High Heating Rate TG-FTIR and Py-GC/MS // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7(5). Pp. 4245–4256. DOI: 10.1021/acsomega.1c05907.
23. Марьяндышев П.А., Кангаш А.И., Покрышкин С.А., Любов В.К., Тувэ Г., Брийард А., Брийак Ж.Ф. Исследование биотоплив методом пиролитической газохроматографии // *Химия твердого топлива*. 2021. №3. С. 29–36. DOI: 10.31857/S0023117721030099.
24. Кузьмина Р.И., Штыков С.Н., Панкин К.Е., Иванова Ю.В., Панина Т.Г. Высокотемпературная переработка пищевых отходов // *Пищевая промышленность*. 2010. №7. С. 21–22.
25. Sarchami T., Batta N., Berruti F. Production and separation of acetic acid from pyrolysis oil of lignocellulosic biomass: a review // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2021. Vol. 15. Pp. 1912–1937. DOI: 10.1002/bbb.2273.
26. Тунцев Д.В., Халигов А.З., Грачёв А.Н. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза и его влияния на конструкционные материалы // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. №9. С. 103–109.
27. Kamarudin S.K., Shamsul N.S., Ghani J.A., Chia S.K., Liew H.S., Samsudin A.S. Production of methanol from biomass waste via pyrolysis // *Bioresource Technology*. 2013. Vol. 129. Pp. 463–468. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.016.
28. Iaccarino A., Gautam R., Sarathy S.M. Bio-oil and biochar production from halophyte biomass: effects of pre-treatment and temperature on *Salicornia bigelovii* pyrolysis // *Sustainable Energy & Fuels*. 2021. Vol. 5. N8. Pp. 2234–2248. DOI: 10.1039/D0SE01664K.

Поступила в редакцию 1 августа 2022 г.

После переработки 8 декабря 2022 г.

Принята к публикации 9 декабря 2022 г.

Для цитирования: Караева Ю.В., Тимофеева С.С., Гильфанов М.Ф., Камалов Р.Ф., Марфин Е.А. Термохимическая конверсия лузги подсолнечника // *Химия растительного сырья*. 2023. №2. С. 335–344. DOI: 10.14258/jcrpm.20230211738.

Karaeva J.V.^{1}, Timofeeva S.S.¹, Gilfanov M.F.¹, Kamalov R.F.¹, Marfin E.A.^{1,2}* THERMOCHEMICAL CONVERSION OF SUNFLOWER HUSKS

¹ Institute of Power Engineering and Advanced Technologies, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, ul. Lobachevskogo, 2/31, Kazan, 420111 (Russia), e-mail: julieenergy@list.ru

² Institute of Physics, Kazan (Volga region) Federal University, ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008 (Russia)

The article presents the results of experimental studies of the process of thermochemical conversion of sunflower husk by pyrolysis at a temperature of 550 °C and heating rate of 10 °C/min. The main physico-chemical characteristics of this plant raw material correspond to commercial fuels. Ashes are dominated by potassium (38.7%), calcium (26.9%) and iron (13.6%) oxides. Thermochemical conversion of sunflower husks produces 56.49% of pyrolysis liquid, 29.26% of carbonaceous residue and 14.25% of gas. Experimental data of pyrolysis fluid viscosity dependence on temperature in the range from –6 to +23.5 °C were obtained. As a result of GC-MS analysis mass spectra of 90 substances of organic nature were obtained, of which 20 were identified, which corresponds to 77.3% of the entire fraction. Pyrolysis fluid contains acids, alcohols, esters, ketones, amides, aldehydes, alkenes, phenols. Taking into account boiling points of the components included in the liquid fraction, it was found that it is reasonable to extract acetic acid and methyl alcohol. The acetic acid content in the pyrolysis liquid under study reaches 31.98% and the methanol content 12.05%. It should be noted that the content of propanoic acid, 2-oxo-, ethyl ester (6.20%) is high enough, but its boiling point coincides with a number of other components, so distillation of this component is inexpedient. Thus, the obtained pyrolysis liquid is a source of raw materials for obtaining at least two high added value products.

Keywords: sunflower husks, pyrolysis, material balance, pyrolysis fluid, dynamic viscosity, chemical composition.

References

1. D'yakova N.A., Dronova A.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 35–50. DOI: 10.14258/jcprm.20220210658. (in Russ.).
2. Islamova S.I., Dobrynin A.B. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 325–334. DOI: 10.14258/jcprm.20220110226. (in Russ.).
3. Tuzhikov O.I., Hohlova T.V., Orlova S.A., Tuzhikov O.O. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universitet*, 2021, no. 5 (252), pp. 32–36. DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-32-36. (in Russ.).
4. Lugovoj Yu.V., Chalov K.V., Shimanskaya E.I., Stepacheva A.A., Sul'man E.M. *Byulleten' nauki i praktiki. Elektronnyj zhurnal*, 2017, no. 12 (25), pp. 62–69. (in Russ.).
5. Xiao L., Wen H., Shubin W. *BioResources*, 2016, vol. 11 (4), pp. 8806–8819. DOI: 10.15376/biores.11.4.8806-8819.
6. Casoni A.I., Bidegain M., Cubitto M.A., Curvetto N., Volpe M.A. *Bioresource Technology*, 2015, vol. 177, pp. 406–409. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.105.
7. Zabaniotou A.A., Kantarelis E.K., Theodoropoulos D.C. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99 (8), pp. 3174–3181. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.060.
8. Silva M.P., Nieva Lobos M.L., Piloni R.V. et al. *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, article 1926. DOI: 10.1007/s42452-020-03730-x.
9. Antal M.J., Wade S.R., Nunoura T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, vol. 79 (1–2), pp. 86–90. DOI: 10.1016/j.jaap.2006.09.005.
10. Kazimierski P., Januszewicz K., Godlewski W., Fijuk A., Suchocki T., Chaja P., Barczak B., Kardaś D. *Materials*, 2022, vol. 15(3), article 1038. DOI: 10.3390/ma15031038.
11. Maksimuk Yu.V., Kruk V.S., Antonova Z.A., Ponomarev D.A., Sushkova A.V. *Lesnoy zhurnal*, 2016, no 6, pp. 110–121, DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.110. (in Russ.).
12. García R., Pizarro C., Lavín A.G., Bueno J.L. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 103, pp. 1249–1258. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.10.004.
13. Shumovskij A.V., Gorlov E.G., Noshin M.A. *Himiya tverdogo topliva*, 2020, no. 1, pp. 30–37, DOI: 10.31857/S0023117720010090. (in Russ.).
14. Paleckienė R., Sviklas A.M., Šlinkšienė R., Štreimikis V. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2010, vol. 19 (5), pp. 973–979.
15. Kovekhova A.V., Zemnuhova L.A., Arefeva O.D. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya*, 2017, no. 3, pp. 9–18. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-3-9-18. (in Russ.).
16. Pattanayak S., Hauchhum L., Loha Ch., Sailo L. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, vol. 10, pp. 401–407. DOI: 10.1007/s13399-019-00421-5.
17. Karaeva J.V., Timofeeva S.S., Bashkirov V.N. et al. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, vol. 13, pp. 685–695. DOI: 10.1007/s13399-020-01138-6.
18. Casoni A.I., Bidegain M., Cubitto M.A., Curvetto N., Volpe M.A. *Bioresource Technology*, 2015, vol. 177, pp. 406–409. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.105.
19. Feller E.Yu., Kopylova O.I., Avdeeva D.A., Efanov M.V., Beushev A.A., Kon'shin V.V. *Polzunovskij vestnik*, 2019, no. 1, pp. 128–131. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.01.023. (in Russ.).
20. Zhao C., Jiang E., Chen A. *Journal of the Energy Institute*, 2017, vol. 90(6), pp. 902–913. DOI: 10.1016/j.joei.2016.08.004.

* Corresponding author.

21. Szwaja S., Magdziarz A., Zajemska M., Poskart A., Musial D. *2nd International Conference on the Sustainable Energy and Environmental Development IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 214, article 012140. DOI: 10.1088/1755-1315/214/1/012140.
22. Zhang J., Sekyere D.T., Niwamanya N., Huang Y., Barigye A., Tian Y. *ACS Omega*, 2022, vol. 7 (5), pp. 4245–4256. DOI: 10.1021/acsomega.1c05907.
23. Mar'yandyshev P.A., Kangash A.I., Pokryshkin S.A., Lyubov V.K., Tuve G., Brijard A., Brijak Zh.F. *Himiya tverdogo topliva*, 2021, no. 3, pp. 29–36. DOI: 10.31857/S0023117721030099. (in Russ.).
24. Kuz'mina R.I., Shtykov S.N., Pankin K.E., Ivanova Yu.V., Panina T.G. *Pishchevaya promyshlennost'*, 2010, no. 7, pp. 21–22. (in Russ.).
25. Sarchami T., Batta N., Berruti F. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2021, vol. 15, pp. 1912–1937. DOI: 10.1002/bbb.2273.
26. Tuncev D.V., Halitov A.Z., Grachyov A.N. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 9, pp. 103–109. (in Russ.).
27. Kamarudin S.K., Shamsul N.S., Ghani J.A., Chia S.K., Liew H.S., Samsudin A.S. *Bioresource Technology*, 2013, vol. 129, pp. 463–468. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.016.
28. Iaccarino A., Gautam R., Sarathy S.M. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, vol. 5, no. 8, pp. 2234–2248. DOI: 10.1039/D0SE01664K.

Received August 1, 2022

Revised December 8, 2022

Accepted December 9, 2022

For citing: Karaeva J.V., Timofeeva S.S., Gilfanov M.F., Kamalov R.F., Marfin E.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 335–344. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230211738.