Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

На правах рукописи



Загиров Айдар Ниязович

ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КОТЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Сафин Рушан Гареевич

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ…….11
1.1 Биомасса и способы её конверсии в энергию…….……..11
1.2 Термическая переработка растительного сырья……..13
1.3 Химический состав и свойства пиролизной жидкости……17
1.4 Сепарация пиролизных жидкостей……24
1.5 Технологии получения биотоплива……...28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКОГО БИОТОПЛИВА, ПОЛУЧЕННОГО В РЕЗУЛЬТАТЕ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ 34
2.1 Подбор и подготовка сырья для экспериментальных исследований 34
2.2 Описание экспериментальных установок 35
2.3 Методика проведения экспериментальных исследований по пиролизу растительного сырья и сепарированию пиролизной жидкости 42
2.4 Методика определения качества полученного биотоплива на соответствие ГОСТ..... 44
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ……46
3.1 Анализ результатов исследований процесса медленного пиролиза растительного сырья…….46
3.2 Анализ результатов исследований процесса сепарации пиролизной жидкости…….63
3.3 Анализ исследования пиролизного дистиллята на горючесть и влиянине присадок 93
3.4 Анализ качества полученного биотоплива на соответствие ГОСТу 99
ГЛАВА 4. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ЖИДКОЕ БИОТОПЛИВО……102

4.1 Описание пилотной установки для производства котельного биотоплива……...102
4.2. Описание опытно-промышленной установки для производства котельного топлива……..……...108
4.3. Аппаратурное оформление узлов установки для производства котельного биотоплива……...111
4.4 Технико-экономическое обоснование термохимической переработки растительного сырья в котельное биотопливо……...…..123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……...126
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ……..128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……..129
ПРИЛОЖЕНИЯ……..144
Приложение А. Протокол испытаний ГХ-МС образцов пиролизной жидкости и пиролизного дистиллята…….…….145
Приложение Б. Статистическая обработка результатов……..155
Приложение В. Расчет затрат на изготовление опытно-промышленной установки……..161
Приложение Г. Патент на изобретение……...……..168
Приложение Д. Диплом……...……...169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время в энергетической отрасли востребованы технологии, связанные с получением и использованием «зеленой» энергии. В 2025 году применение возобновляемой энергии составило 26,8 % от общего числа, и данный показатель продолжает расти.

В настоящее время активно развиваются технологии получения и расширение спектра применения различных видов биотоплива в биоэнергетике. Согласно прогнозу международного энергетического агентства (МЭА), количество применяемого биотоплива увеличится с 4 % в 2027 году до 8,7 % в 2035 году и до 14,3 % к 2050 году.

Перспективным направлением развития биоэнергетики является получение жидкого биотоплива и связующих из биосырья. Одним из основных способов получения данных продуктов является термическая переработка растительного сырья методом пиролиза с получением дистиллята и смол и их последующей обработкой. В России ежегодно образуется около 8 млн тонн древесных отходов (из которых 25 % составляет щепа сосны), 2 млн. тонн лузги подсолнечника и 28 тыс. тонн скорлупы грецкого ореха. Данные отходы имеют низкую плотность, высокую зольность и склонность к слеживанию, что делает их непригодными для прямого сжигания в стандартном оборудовании и экономически невыгодными для транспортировки на полигоны.

В связи с этим термическая переработка щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха представляет собой интерес, так как позволяет не только утилизировать данные отходы, но и получать биоуголь и пиролизную жидкость. Известны исследования, связанные с получением из данных отходов активированного угля. При этом вопрос утилизации или переработки пиролизной жидкости в жидкое в топливо изучен мало. В связи с этим в данной диссертационной работе рассматривался процесс переработки пиролизной жидкости в котельное топливо.

Работа выполнялась в рамках следующих грантов:

– грант РНФ «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами» на тему «Научные основы технологии термической переработки растительных отходов» (соглашение № 23-26-00036, 2023–2024 г.);

– грант ФСИ «Студенческий стартап» по теме «Разработка комплексной установки по переработке твердых бытовых отходов в биотопливо» (договор № 2733ГССС15-L/93019 от 20.06.2024 г.);

– грант РНФ «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами» на тему «Научное обоснование процесса получения гранулированного активированного угля из отходов растительного происхождения с применением модифицированной пиролизной смолы в качестве связующего» (соглашение № 25-26-00043, 2025–2026 г.).

Степень разработанности темы. Изучению способов переработки и применения жидких продуктов пиролиза посвящены работы А.Н. Грачева [29, 62], В.Н. Башкирова [4, 62], С.А. Забелкина [31, 32], L. Gaojin [99], A.V. Bridgwater [94], S. Morales [111], M.N. Uddin [126] и др.

Методам проектирования технологий пиролитической переработки сельскохозяйственных отходов посвящены работы В.М. Зайченко [35], Р.Г. Сафина [69, 118, 119], Al Arni [88], A. Basch [92], S. Wang [129], Zhen Fang [131] и др.

Исследованиями по термической переработке лузги подсолнечника занимались В.Г. Сотников [65, 66], С.К. Мустафаев [49], В.В. Бутяйкин [9], П.В. Аркушевски [2], С.С. Тимофеева [36, 76], А.Х. Шаяхметов [83].

Вопросам термической переработки скорлупы грецкого ореха посвящены работы А.Д. Севастьянова [70], Г.Б. Камбарова [38], Г.Б. Токторбаева [77], Е. А. Фарберова [80], К.В. Ладыгина [47].

Результаты исследований термической переработки биомассы представлены в работах И.К. Гиндулина [30], Н.И. Богдановича [6, 60], Ю.Л. Юрьева [30, 85], В.Н. Клушина [72], В.М. Мухина [51, 50],

В.Н. Пиялкина [57, 58, 59], Д. В. Тунцева [78, 81], A.B. Akwasi [87], F. Borges [93], A.V. Bridgwater [94], H. Goyal [101], S. Morales [111], X. Hu [104], Shurong Wang [122].

Множество исследований посвящено получению угля из древесных отходов. В связи с этим требуются дальнейшие исследования по получению жидких продуктов пиролиза из растительного сырья для последующего их использования в производстве биотоплива.

Цель работы заключается в создании способа переработки жидких продуктов, полученных при медленном пиролизе растительных отходов, в жидкое котельное топливо.

Задачи исследования:

1. Аналитическое исследование вопроса возможности получения котельного топлива из щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха.
2. Определение рационального температурного режима для получения котельного топлива с оптимальными теплотехническими характеристиками.
3. Проведение исследований по фракционированию жидких продуктов медленного пиролиза из щепы сосны, лузги подсолнечника, скорлупы грецкого ореха и определение их компонентного состава с долей горючей фракции.
4. Установление влияния присадок на свойства полученного топлива и сроки его хранения.
5. Разработка методики расчёта аппаратурного оформления технологии термической переработки растительных отходов с получением жидкого котельного топлива.

Объект исследований: щепа сосны, лузга подсолнечника, скорлупа грецкого ореха, жидкие продукты их термической переработки и фракционирования.

Предметом исследований являются рациональные режимы и конструкционные параметры процесса переработки жидких продуктов медленного пиролиза, влияющие на технико-экономические показатели разработанного способа.

Научная новизна:

1. Выявлена зависимость выхода котельного топлива с теплотой сгорания 26970 ± 2 кДж/кг от температурных режимов процесса медленного пиролиза щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха.

2. Выявлено влияние присадок с депрессорными и стабилизирующими свойствами на снижение кислотного числа, увеличение температуры вспышки, снижение вязкости и увеличение сроков хранения котельного топлива.

3. Разработан энергоэффективный способ получения котельного топлива из щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха, отличающийся тем, что сепарация жидких продуктов пиролиза ведется фракционной перегонкой с последующим введением присадок.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в выявлении новых закономерностей для получения котельного топлива из растительного сырья путем сепарации и введением добавок, улучшающих характеристики котельного топлива. Практическая значимость исследования заключается в разработке технологического и аппаратурного оформления процесса получения котельного топлива из жидких продуктов пиролиза. Разработана инженерная методика расчёта аппаратурного оформления процесса медленного пиролиза щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха с получением котельного топлива.

Методология и методы исследования. Использован анализ научных материалов российских и зарубежных исследователей. Эксперименты проводились с использованием стандартных методик исследования. Жидкие продукты медленного пиролиза и сепарации проверялись на хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Хроматэк-Кристалл 9000. Качественные показатели топлива оценивались по следующим нормативным документам: кислотное число по ГОСТ 5985, температура вспышки по ГОСТ 6356 и ГОСТ 4333, вода и осадок по ГОСТ 2477, коксуемость по ГОСТ 32332, зольность по ГОСТ 1461, фракционный состав по ГОСТ ISO 3405, вязкость по

ГОСТ 33-2016, цетановое число по ГОСТ 32508, теплота сгорания по ГОСТ 21261, плотность по ГОСТ Р ИСО 3675 и ГОСТ 33364. Анализ полученных результатов проводился с применением программы Microsoft Excel.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов сбора и анализа информации. Достоверность экспериментальных исследований основана на применении стандартных методик проведения исследований на сертифицированном оборудовании. Расхождение экспериментальных и расчетных данных, полученных при математическом моделировании, не превышает 6 %.

Личный вклад автора заключается в разработке способа комплексной переработки жидких продуктов пиролиза, проведении исследований по сепарированию пиролизной жидкости, изучении свойств пиролизного дистиллята на горючесть, выявлении возможности применения горючей фракции пиролизного дистиллята в производстве пиролизного топлива для котельных установок, разработке пилотной установки и методики расчёта отдельных узлов опытно-промышленной установки, изложении результатов исследований в научных публикациях.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты исследований, выносимые на защиту, относятся к п. 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований по термической переработке растительного сырья (щепы сосны, лузги подсолнечника, скорлупы грецкого ореха) в пиролизную жидкость с последующим выделением из неё горючей фракции.

2. Результаты исследования возможности применения горючей фракции дистиллята из щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха в качестве котельного топлива после смешения с присадками.

3. Результаты исследования влияния присадок на эксплуатационные характеристики полученного котельного топлива.

4. Способ переработки жидких продуктов пиролиза щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха в котельное топливо.

5. Аппаратурное оформление термической переработки щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха для получения котельного пиролизного топлива.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях: Всероссийской научно-технической конференции «Эколого-ресурсосберегающие технологии в науке и технике» (Воронеж, 2021 г.), Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Новые материалы и перспективные технологии лесопромышленного комплекса» (Воронеж, 2022 г.), XIV международной научно-технической конференции «Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2023 г.), Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023 г.), VII Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология» (Казань, 2024 г.), Двенадцатой Российской студенческой научно-технической конференции «Вакуумная техника и технология» (Казань, 2025 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований автором опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК Минобрнауки России, из них 2 статьи по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного

хозяйства и переработки древесины, 1 статья в издании, индексируемом в базе данных Scopus, 1 монография, 1 патент Российской Федерации на изобретение № 2783823, 8 работ в прочих изданиях.

Структура и объём диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, включает 43 рисунка и 26 таблиц. Список литературы включает 131 наименование цитируемых работ российских и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

1.1 Биомасса и способы её конверсии в энергию

«Биомасса» – более промышленный, чем научный термин. Обычно она ассоциируется с материалами растительного происхождения. Однако термин «биомасса» может охватывать любую биологически образованную материю. Приблизительное количество биомассы, доступной ежегодно, составляет 105 миллиардов тонн углерода. Около половины этого количества производится на суше. Другая половина формируется в океане, например, биомасса из водорослей [8].

Древесина является значительным источником биомассы для различного применения [39]. Также биомасса формируется сельскохозяйственными отходами (см. рис. 1.1), например, это жом сахарного тростника, рисовая солома, стебли хлопка, пшеничная солома. Муниципальные отходы также считаются биомассой [41, 44].



Рисунок 1.1 – Виды растительных отходов

Выбор конкретных типов биомассы для энергетических целей определяется региональными особенностями, степенью доступности ресурсов

и экономическими условиями [35]. Вместе с тем в глобальном масштабе биомасса представляет собой значимый возобновляемый источник энергии, отличающийся как экономической целесообразностью, так и экологической эффективностью [7, 43].

Конверсия биомассы в энергию реализуется несколькими способами, из которых можно выделить следующие [40]:

1. Термические установки – оборудование, в котором органические материалы подвергаются термохимической трансформации с образованием газа или жидкого топлива.

2. Биогазовые установки – системы, где разложение органики происходит за счет микроорганизмов в анаэробных условиях. Образующийся в процессе биогаз содержит водород, метан и углекислый газ и может использоваться для комбинированной выработки электрической и тепловой энергии [41].

3. Генерация электроэнергии через паротурбинный цикл: биомасса сжигается в котле, полученный пар вращает турбину, которая приводит в действие электрогенератор.

4. Производство биотоплив – процесс переработки биомассы в жидкое или газообразное топливо (биодизель, биометан), пригодное в качестве альтернативы нефтяным топливам для автотранспорта и иных средств передвижения [61].

Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и ограничения, которые также зависят от региональной специфики, ресурсной базы и экономических факторов. Например, биогазовые технологии предпочтительны для районов с преобладанием сельскохозяйственных отходов, в то время как производство биотоплива может оказаться более оправданным в условиях ограниченной ресурсной обеспеченности [82].

Использование биомассы в энергетике обеспечивает следующие преимущества:

– экологичность: биомасса представляет собой органический, биоразлагаемый материал, не содержащий токсичных компонентов [46];

– возобновляемость: сырье получают из растительной и животной массы, восстановление которой происходит за счет природных процессов, что исключает риск исчерпания [43];

– снижение зависимости от внешних энергопоставщиков: поскольку биомасса производится локально из местных ресурсов, ее применение сокращает потребность в импорте энергоносителей.

1.2 Термическая переработка растительного сырья

В отсутствие кислорода при повышенных температурах растительное сырьё подвергается термическому разложению. Данный процесс называется пиролизом. Это необратимый процесс, который приводит к изменению химического состава и физического состояния растительного сырья [30].

При пиролизе органических веществ образуются три продукта: твердый остаток, богатый углеродом (известный как уголь или биоуголь) [113], который может содержать также некоторые примеси, например, ароматические соединения; газообразные продукты, включая окись углерода и водород (в промышленности известный как синтез–газ), метан, газы с короткой углеводородной цепью и диоксид углерода; жидкие продукты (известные в промышленности и экономике как бионефть и смолы), включая алифатические и ароматические соединения, фенолы, альдегиды и левоглюкозан, гидроксиацетальдегид, углеводородные цепи и воду [10, 88].

Смола представляет собой вязкую жидкость черного или темно-коричневого цвета. Она состоит из углеводородов и свободного углерода. Бионефть состоит из органических соединений с более низкой молекулярной массой, чем смола. Таким образом, бионефть менее вязкая и чище смолы [109]. Сырую бионефть подвергают очистке, пока она не достигнет товарного качества. Не существует строгого научного определения смол, некоторые ученые рассматривают смолы как все продукты пиролиза, молекулярная масса которых выше бензола.

Пиролиз растительного сырья обычно начинается при температуре 200 – 300 °С. Целлюлоза, присутствующая в древесине, при пиролизе подвергается разложению двумя химическими путями. Первый путь включает разрыв цепи полимерной целлюлозы путем разрыва связей между единицами глюкозы, составляющими целлюлозу [128]. Получают левоглюкозан. Второй химический путь сохраняет углеродную цепь неповрежденной и неразрывной, приводя, в основном, к алифатическим углеводородным цепям, а также к диоксиду углерода, моноксиду углерода и воде. Лигнин, присутствующий в растительном сырье, разлагается при пиролизе с образованием фенольных соединений в виде бионефти. Строительные блоки гемицеллюлозы (например, ксилоза, арабиноза и манноза) разлагаются с образованием фурфуролов в бионефти [101, 125].

Карбонизация растительного сырья приводит к образованию биоугля, который определяют как неполное сгорание органического вещества, то есть при термическом воздействии происходит отделение водорода и кислорода из органического вещества, так что остаток представляет собой, в основном, углерод [60]. Органические вещества, используемые для обугливания, могут включать синтетические полимеры, растительное сырьё или биологические ткани [37, 130].

Приблизительные значения тепла, выделяемого растительным сырьём, биоуглем и некоторыми другими видами топлива, представлены ниже [127]:

– сухая древесина 19 кДж/г;

– уголь (минерал окаменевшего углерода) 28 – 33 кДж/г;

– кокс (изготовленный из угля бездымный) 28 – 30 кДж/г;

– биоуголь (из древесины) 29 – 30 кДж/г;

– керосин 46 кДж/г.

На данный момент развитие технологий пиролиза биомассы получило широкое распространение. Пиролизом можно получать не только уголь, пиролизный газ и жидкие продукты, но и водород, фурфурол [42, 115]. Прогнозируется, что объединение солнечного пиролиза с производством

водорода станет самым экологически чистым и энергетически осуществимым процессом в будущем. Также получают продукты пиролиза из экзотической биомассы [90, 124].

Производство водорода путем пиролиза биомассы

Водород является энергоэффективным и экологичным видом топлива, так как при сжигании образуется только вода без вредных веществ. На текущий момент большая часть производимого водорода зависит от паровой конверсии природного газа, который состоит из метана с небольшим количеством других углеводородных газов. Поэтому существует интерес к преобразованию биомассы в водород [108].

Исследования по переработке такой биомассы, как жом сахарного тростника, пшеничной соломы и рисовой шелухи с целью получения водорода основаны на двухстадийном процессе пиролиза и парового риформинга (процесс преобразования углеводородов в водород и монооксид углерода путем обработки углеводородов паром при высокой температуре в присутствии катализатора) [110]. Первым шагом был пиролиз биомассы; вторым этапом была паровая конверсия летучих и жидких продуктов пиролиза. Было исследовано несколько катализаторов парового риформинга. Оптимальным является 10 % Ni–доломит. Рисовая шелуха дает самый высокий выход водорода [116].

Производство фурфурола путем пиролиза биомассы

При быстром пиролизе биомассы с использованием гетерогенных катализаторов (соединений титана (TiN, TiO_2 и $TiOSO_4$) и нитридов металлов (MoN, GaN и VN)) было экспериментально исследовано получение фурфурола для трёх видов биомассы: кукурузного початка, пшеничной соломы и стебля хлопка. Кукурузный початок показал более высокий выход фурфурола из–за более высокого содержания холоцеллюлозы, тогда как пшеничная солома показала более высокую селективность по фурфуролу [114]. Результаты измерений показали, что катализаторы TiN и GaN способствуют образованию соединений фурфурола, главным образом, за счет прямого разложения

олигосахаридов. Образование фурфурола протекало быстрее при увеличении количества катализатора TiN. Выход образовавшегося фурфурола при массовом соотношении TiN/целлюлоза 4 % был примерно в 5,5 раз больше, чем при некаталитическом пиролизе. Выход фурфурола уменьшался при пиролизе древесного сырья, а время реакции увеличилось с 10 до 30 с, что позволяет предположить иные реакции, допускающие образование 1,6–ангидро–бета–Д–глюкопираноза вместо образования фурфурола. TiN как катализатор быстрого пиролиза для производства фурфурола может быть эффективно применен к остаткам сельскохозяйственной биомассы [59].

Пиролиз экзотической биомассы

Хлопковая скорлупа как источник бионефти. Мгновенный пиролиз хлопковой скорлупы был изучен с целью определения её перспективы в качестве источника бионефти. При пиролизе с температурой 450 °C, из неё было получено 51,25 % бионефти [130].

Кофейная гуща как источник биомасла. Проведённые экспериментальные исследования по пиролизу кофейной гущи показали возможность получения сырой бионефти. Эксперименты были проведены при различных температурах пиролиза. Максимальный выход биомасла составил 59 % и был получен при температуре пиролиза 550 °C со скоростью подачи кофейной гущи 17,7 кг/ч [100]. В многоступенчатом конденсаторе выход и свойства биомасла были разными на каждой ступени конденсатора. Более высокая теплотворная способность сырого биомасла из первичного конденсатора составила 7157 ккал/кг, что примерно на 60 % выше, чем у биомасла, полученного из древесины.

Солнечный пиролиз биомассы

Солнечный пиролиз происходит от концентрированной солнечной энергии как источника тепла, необходимого для реакций пиролиза биомассы. Эта модификация энергии происходит за счет хранения солнечной энергии в химических связях в производимых продуктах пиролиза (биогаз, бионефть и биоуголь). Энергия солнца добавляется к химической энергии, уже запасенной

в биомассе, которая относится к энергии, выделяемой при обычном сжигании биомассы в присутствии кислорода [111].

Плазменный пиролиз биомассы

Горячая плазма используется для пиролиза биомассы и имеет много преимуществ. Высокая энергия и температура плазмы способствуют быстрым реакциям пиролиза, тем самым увеличивая выделение газа и уменьшая образование тяжелых смол [123].

Совместный пиролиз биомассы и синтетических полимеров

Из-за низкого содержания водорода и высокого содержания кислорода в биомассе пиролиз неэффективен для получения ароматических углеводородов. Эту проблему можно преодолеть совместным пиролизом биомассы с органическими соединениями с высоким содержанием водорода, например, спиртами или пластиками. Проводилось исследование по совместному пиролизу полистирола с биомассой. Исследовали два типа биомассы (скорлупа грецкого ореха и косточки персика). Полистиролу удалось стимулировать производство ароматических углеводородов [106, 117].

1.3 Химический состав и свойства пиролизной жидкости

Бионефть состоит из молекул разного размера, образующихся в основном в результате реакций деполимеризации и фрагментации трех ключевых строительных блоков биомассы, то есть целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, в результате чего ее состав и свойства значительно отличаются от нефтяных мазутов. Несмотря на свой темно-коричневый вязкий вид, элементарный анализ бионефти показывает, что она содержит относительно мало серы и азота, но имеет высокое содержание кислорода, обычно около 40 % по массе [81, 91, 112]. Биомасла представляют собой сложные смеси с высоким содержанием кислорода, вязкие, относительно нестабильные и подверженные старению. Кроме того, органические кислоты в биомаслах

оказывают сильное коррозионное воздействие на обычные строительные материалы [121, 127].

С химической точки зрения бионефть представляет собой чрезвычайно сложную смесь органических компонентов, включающую различные виды кислородсодержащих органических соединений, полученных из компонентов пиролиза целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, таких как органические кислоты, сложные эфиры, спирты, альдегиды, кетоны, фураны, фенолы и дегидратированные углеводы [98, 100].

Гаоджин Лю, Шубин Ву и Хундан Чжан провели экспериментальные исследования выбрав в качестве материалов четыре вида сырья биомассы: багасса (отход сахарного тростника), кукурузный початок, ель и сосна [99]. Образцы перед экспериментом по пиролизу были высушены при температуре 105 °С в течение 8 часов в сушильном шкафу до влажности около 6 %. Результаты экспериментов показаны в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химический, фракционный и структурный состав биомасс

Образец	**Химический состав, %**					**Фракционный состав, %**			**Структурный состав, %**			
	C	**H**	**O_2**	**N**	**S**	**Летучие вещества**	**Углерод**	**Зола**	**Гемицеллюлоза**	**Целлюлоза**	**Лигнин**	**Экстрактивные вещества**
Багасса	47,74	5,60	46,52	0,08	0,06	85,96	11,36	2,68	27,98	45,92	20,72	3,73
Кукурузный початок	47,23	5,95	46,34	0,47	0,01	80,98	15,87	3,15	31,60	37,63	20,77	8,10
Ель	49,11	6,14	44,62	0,08	0,05	83,77	16,02	0,21	13,28	47,15	36,03	1,87
Сосна	49,18	5,83	44,95	0,02	0,02	86,10	12,60	1,30	21,66	46,97	27,65	2,70

После большого количества экспериментов по пиролизу в псевдоожиженном слое и соответствующей корректировки и оптимизации процесса получены биомасла из багассы, кукурузных початков, ели и сосны, которые с максимальным выходом при 520 °С были качественно и

количественно проанализированы, сравнены и показаны на рисунке 1.2 [33, 99].

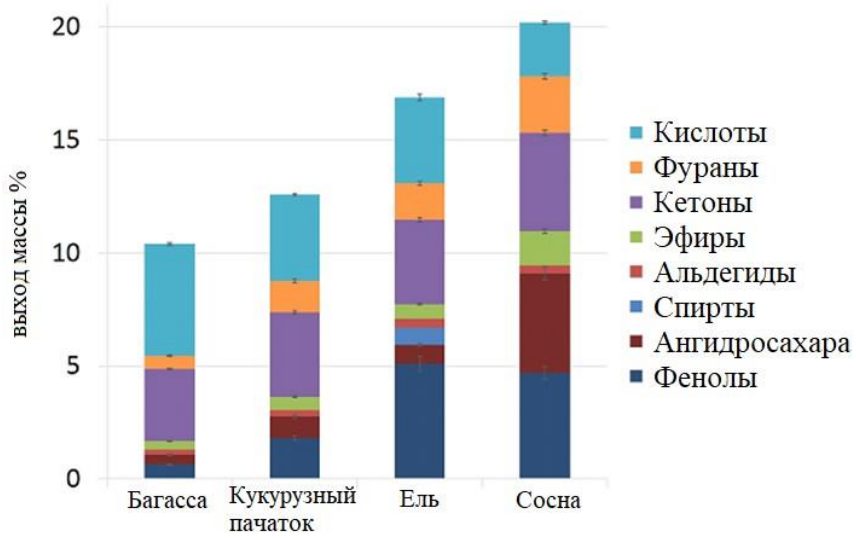


Рисунок 1.2 – Химический состав жидких продуктов пиролиза из различного растительного сырья

Из результатов видно, что общее количество легких органических компонентов, определенных с помощью газовой хроматографии, составило 10 – 20 % массы бионефти. Среди них биомасла, полученные при пиролизе травяных материалов, содержат относительно низкое количество органических веществ, тогда как пиролизные масла ели и сосны имеют их в большем количестве. Эти различия в обеих основных категориях и в содержании каждого отдельного соединения бионефти могут быть связаны с различиями в химическом составе и структуре сырья. Травянистая биомасса обычно содержит больше гемицеллюлозы и меньше лигнина, чем древесная биомасса, в результате чего образуется больше неконденсируемых газообразных продуктов. Кроме того, минеральное вещество биомассы в сочетании с органическим составом играет важную роль в выходах и распределении продуктов пиролиза. Высокая зольность может ускорять вторичную деполимеризацию летучих компонентов пиролизной жидкости и приводить к образованию низкомолекулярных газовых частиц [99, 102].

В целом, основными компонентами четырех образцов биомасла были кислоты, кетоны, фенолы и фураны, за которыми следовали ангидросахара,

тогда как содержание спиртов, альдегидов и сложных эфиров было относительно низким [103]. Основной органической кислотой была уксусная кислота, и ее доля обычно составляла наибольшую часть объёма. Биомасло из багассы имело самое высокое содержание уксусной кислоты – 4,8 %, тогда как содержание уксусной кислоты в пиролизной жидкости ели и сосны было относительно низким, около 2,3 %.

Гаоджин Лю и др. [99] уделили основное внимание влиянию низкотемпературной предварительной обработки на изменение химического состава биомасла при ступенчатом пиролизе в сравнении с составом прямого пиролиза. Полученные биомасла анализировали и сравнивали. Выход различных продуктов при ступенчатом пиролизе в сравнении с выходом при прямом пиролизе представлен на рисунке 1.3.

Из рисунка 1.3 видно, что низкотемпературная предварительная обработка (низкотемпературное высушивание биомассы) позволяет обогащать пиролизную жидкость легкими компонентами по сравнению с прямым пиролизом. Общий выход улучшился на 50 – 90 %, то есть достиг 31 – 38 % в расчете на массу полученных бионефтей. Основные категории соединений, такие как фенолы, кетоны, фураны и ангидросахара, были значительно увеличены [99].

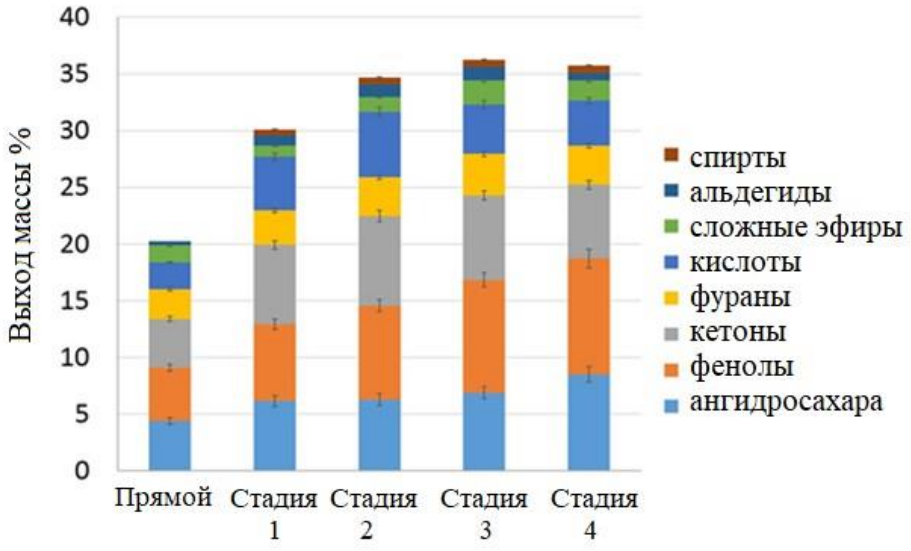


Рисунок 1.3 – Химический состав соснового биомасла, полученного в результате прямого и ступенчатого пиролиза стадии 1, 2, 3 и 4

В основном это связано с низкотемпературной предварительной обработкой, в результате которой в сосновом сырье была удалена большая часть свободной и частично связанной воды, а гемицеллюлоза разложилась в разной степени в зависимости от температуры обработки.

В результате своих исследований Гаоджин Лю, Шубин Ву и Хундан Чжан определили более 50 соединений, а выход легколетучих компонентов составил до 40 %. Выход каждого химического элемента и отдельного компонента сильно коррелирует с исходным сырьем и температурами пиролиза. Кроме того, низкотемпературная предварительная обработка биомассы обеспечивает хорошее обогащение биомасла легкими компонентами, общий выход которых повышается на 50 – 90 % в зависимости от температуры предварительной обработки [99].

Российскими исследователями проводились работы, направленные на определение состава и характеристик пиролизной жидкости. В ходе этих исследований установлено, что состав продуктов пиролиза древесной биомассы, накапливающихся к конечной стадии процесса, определяется главным образом реакциями образующихся свободных радикалов. Это объясняется тем, что у свободных радикалов, в отличие от обычных, энергия активации равна нулю, тогда как обычные радикалы характеризуются высокой реакционной способностью [4]. Поскольку параллельные реакции термодеструкции имеют разные температурные коэффициенты скорости, появляется возможность влиять на их вклад в общий процесс разложения, а значит регулировать выход целевых продуктов и их качество. Из результатов изучения свободно-радикального механизма термического распада древесины следует, что максимальное количество радикалов образуется в диапазоне температур 400 – 500 °С, причем этот максимум совпадает с пиком выхода летучих веществ [6, 78].

Жидкие продукты пиролиза состоят из смолистых соединений, жидких легколетучих компонентов и воды [79]. Количество выделяемых во время пиролиза жидких продуктов зависит от породы и влажности древесины, а

также вида пиролиза и может достигать 50 % от всего остатка. В состав пиролизной жидкости входят кетоны, смолы, альдегиды, спирты, сложные эфиры, вода и уксусная кислота.

Содержание легколетучих компонентов в продуктах пиролиза достигает 6,5 % от общей их массы [45]. С целью установления качественного и количественного состава труднолетучих соединений растительное сырьё подвергали экстракции хлористым метиленом. Далее полученный экстракт очищали и медленно выпаривали. В ходе анализа удалось идентифицировать более ста индивидуальных веществ. Групповой химический состав (в % по массе) оказался следующим: органические кислоты – 14,15; сложные эфиры – 1,85; спирты – 3,75; кетоны – 5,2; альдегиды – 10,3; фенолы – 7,75; гваяколы – 8,65; сиринголы – 5,15; сахара – 9,4; фураны – 6,3; алкены – 0,7; вода – 26,8 (рис. 1.4) [5, 10].

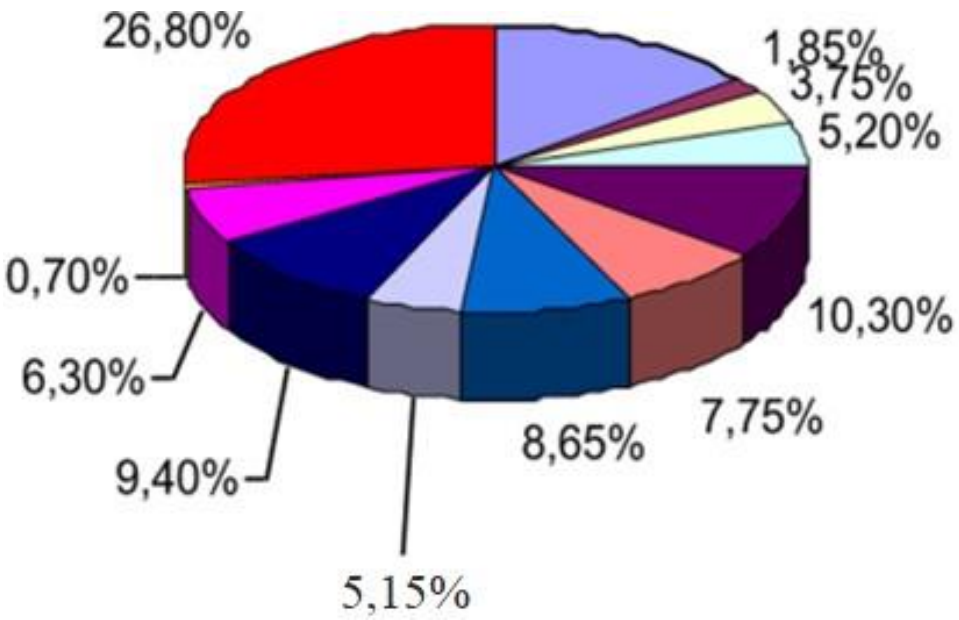


Рисунок 1.4 – Химический состав жидкого продукта быстрого пиролиза

Полученные данные по химическому составу жидкой фазы хорошо согласуются с результатами, которые приводит ряд зарубежных авторов. Это позволяет предположить, что многие физико-химические характеристики пиролизной жидкости, определенные российскими исследователями, близки к

аналогичным свойствам жидкости, полученной зарубежными коллегами. Содержание воды в пиролизной жидкости, измеренное методом титрования по Карлу–Фишеру, составляет 26,8 %. При этом важно отметить, что в эту величину входит как исходная влага самого растительного сырья (10 %), так и 16,8 % влаги, которая неизбежно образуется в процессе термического разложения [28, 31].

Из данных молекулярного анализа следует, что в жидких продуктах быстрого пиролиза присутствует значительное количество карбоксильных кислот, в том числе уксусной и муравьиной [11, 31]. С учётом этого обстоятельства проводят измерения показателя активности ионов водорода (pH) пиролизной жидкости. Измерения выполняют на приборе pH-метре/милливольтметре. При температуре исследуемой жидкости 20 °C величина pH составляет 2,4 – 3,6, что свидетельствует о высокой кислотности среды и, как следствие, о возможности коррозии металлических элементов используемого оборудования.

Основные физико-химические характеристики пиролизной жидкости, определённые в ходе различных исследований [32], представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Физико-химические характеристики пиролизной жидкости

Характеристика	**Пиролизная жидкость**
Плотность, кг/м^3	1220
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	10,2
Температура потери текучести, °C	–9/–36
Температура вспышки, °C	113
Температура воспламенения, °C	110–120
pH	2.43
Содержание золы, % (мас.)	0,14
Содержание воды, % (мас.)	26,8
Элементарный состав, %: углерод; кислород; водород; азот; сера	48,5; 45; 6,4; 0,1; 0

Основываясь на данных таблицы 1.2, можно сделать вывод об основных физико-химических свойствах пиролизной жидкости, но стоит учитывать, что эти значения могут измениться из-за вида сырья или режима пиролиза.

1.4 Сепарация пиролизных жидкостей

Переработка растительных отходов в жидкое биотопливо осуществляется методом быстрого пиролиза, в результате которого возможно получение пиролизного топлива. Полученное в результате пиролиза топливо не является готовым продуктом, в его состав входит много побочных компонентов [1]. Поэтому существует необходимость разделять пиролизное топливо на отдельные фракции, которые уже являются готовыми продуктами. Существуют следующие способы сепарации: гравитационное отстаивание, центробежная сепарация, фракционная перегонка, жидкостная экстракция.

Гравитационное отстаивание – это процесс разделения неоднородной жидкости путем выделения более плотных и вязких частиц под действием гравитационной силы. Данный процесс можно применять для разделения суспензий или эмульсий, и он имеет низкую скорость протекания. Гравитационным отстаиванием не представляется возможным полностью разделить неоднородную смесь, но из-за простого аппаратурного оформления и низких энергетических затрат данный метод получил широкое распространение в различных отраслях промышленности. Само гравитационное отстаивание протекает в устройствах, называемых гравитационными сепараторами [95]. Все гравитационные сепараторы можно разделить на два вида: горизонтальные и вертикальные сепараторы. Все виды гравитационных сепараторов имеют некоторые общие элементы, которые можно назвать секциями. Секция первичной сепарации содержит различные входные конструкции, наиболее распространенными из которых являются циклон и направляющая пластина. Некоторые вертикальные сепараторы используют тангенциальный вход для проведения первичной инертной сепарации. Секция вторичного разделения, а именно секция осаждения, является основным органом гравитационного разделения газа и капель жидкости [71].

Центробежная сепарация – это процесс разделения неоднородной жидкости под действием центробежной силы. Принцип действия данного процесса заключается в том, что к неоднородному потоку жидкости придается центробежная сила, в результате которой более тяжелые соединения перемещаются к краю вращения, в то время как более лёгкие соединения перемещаются к центру вращения. Устройство для применения центробежной сепарации называют центрифугой. В зависимости от конструкции центрифуги в ней проводят процессы центробежного осаждения или центробежного фильтрования [63].

При центробежном осаждении применяются центрифуги, в конструкции которых имеется ротор со сплошной стенкой. Принцип действия данной центрифуги основан на том, что твердая фаза с более высокой плотностью осаждается на сплошной стенке центрифуги, в то время как более лёгкая (жидкая) фаза перемещается ближе к оси вращения, образует кольцевой слой, после чего выводится из аппарата [63].

При центробежном фильтровании жидкость фильтруется через перфорированную стенку, на которой задерживаются твердые частицы, образуя осадок. Образовавшийся на стенке осадок выгружают в непрерывном или периодическом режиме.

Суспензии можно сепарировать в центрифугах обеих конструкций, а для сепарирования эмульсий применяются только устройства со сплошной стенкой.

Жидкостная экстракция – это извлечение жидких веществ из исходного жидкого сырья при помощи экстрагента, который не растворяется и не смешивается с исходной жидкостью [1, 48].

Жидкостная экстракция под давлением (PLE), особенно с использованием воды в качестве растворителя, является новой более экологичной технологией по сравнению с традиционными методами экстракции. Этот метод включает экстракцию с использованием жидких растворителей при повышенной температуре и давлении, что повышает

эффективность экстракции по сравнению с методами, выполняемыми при температуре, близкой к комнатной, и атмосферному давлению [37].

Достоинством использования растворителей при температурах выше их температуры кипения при атмосферном давлении являются улучшенная растворимость и характеристики массообмена.

Существует два основных вида проведения PLE: статический и динамический виды экстракции. В установке динамического типа экстракционный растворитель непрерывно прокачивается через экстрактор. В процессе жидкостной экстракции под высоким давлением (35 – 200 бар) может применяться широкий диапазон температур экстракции, обычно он составляет 18 – 200 °C.

Жидкостная экстракция под давлением находит широкое применение для разделения веществ, при этом на экстракцию влияют следующие факторы: тип растворителя, время экстракции, температура, размер частиц и содержание воды в образце.

Процесс жидкостной экстракции нашёл широкое применение в промышленности, например, в процессе переработки нефти для разделения ароматических и алифатических углеводородов, очистке продуктов и полупродуктов от примесей, синтезе лекарственных веществ, очистке сточных вод и др.

Фракционная перегонка (дистилляция) – это способ разделения жидкой неоднородной смеси, в основе которого лежит принцип разделения веществ за счет разности их температур кипения. Процесс фракционной перегонки протекает путём частичного испарения жидкости и превращения её в пар с последующей конденсацией. Отогнанная фракция (дистиллят) обогащена относительно более летучими (низкокипящими) компонентами, а не отогнанная жидкость (кубовый остаток) – менее летучими (высококипящими). При фракционной перегонке контролируются: количество жидкости в аппарате, температура ее кипения, по которой судят о составе, и скорость отгонки дистиллята. Регулируемые параметры: количество исходной

смеси; расход теплоносителя, подаваемого в дистилляционный аппарат; расход хладагента, используемого для конденсации отгоняемого пара и охлаждения конденсата [52].

В промышленности фракционная перегонка применяется прежде всего для физического разделения жидкости, не требующего использования катализатора. Также фракционную перегонку можно применять для разделения жидких продуктов, полученных на основе биосырья [97]. Преимущество применения фракционной перегонки биосырья состоит в том, что жидкие продукты его переработки можно разделять и потенциально включать в существующие цепочки поставок топлива.

Фракционная перегонка является перспективным методом определения характеристик жидкого биотоплива. Горючесть и химическая структура топлива определяют его состав. Также дистилляция полезна для снижения сложности анализа сырой бионефти за счет разделения ее на несколько фракций перед газовой хроматографией, совмещённой с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Такое сокращение количества соединений может помочь ГХ-МС стать наиболее популярным методом определения характеристик биотоплива, поскольку он имеет некоторые ограничения, включая большие фоновые сигналы из-за сложной природы всей сырой бионефти и низкоэффективного разделения. Дистилляция может помочь в химическом анализе за счет уменьшения количества соединений в пробе, таким образом, вместо сложной жидкой бионефти, в целом, можно анализировать отдельные фракции [52].

Существуют исследования, в которых сообщается о пиролизной перегонке сырой бионефти. Способность дистилляции обеспечивать точный химический анализ была выявлена в исследованиях, в которых проводился комплексный анализ химических характеристик с использованием продуктов дистиллята. Исследования по дистилляции пиролизной жидкости можно разделить на две основные группы. Первая группа – это простая перегонка, при которой обычно используются лабораторные перегонные аппараты, в которых пиролизная жидкость разделяется на два или три дистиллята. Хотя

есть исследования с более чем тремя дистиллятными фракциями, тем не менее, этот вид перегонки не является оптимальным для разделения пиролизной жидкости на несколько фракций из-за отсутствия равновесных стадий и тарелок или насадки. При простой перегонке легколетучая фракция (водная фаза) содержит, в основном, водорастворимые полярные соединения, а более тяжелая смолистая фракция содержит больше неполярных соединений, что демонстрирует улучшение качества по сравнению с бионефтью. Вторая группа использует насадочные или тарельчатые колонны для проведения фракционной перегонки, в основном в соответствии с ASTM D2892, в которых биотопливо делится на несколько фракций [89].

При фракционной перегонке, включающей несколько фракций, анализ является более сложным, и можно использовать те же методы, что и для анализа сырой нефти. Наиболее распространенными методами анализа сырой нефти являются ГХ-МС, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), элементный анализ и термогравиметрический анализ (ТГА). Существуют и другие аналитические методы, которые применяются в некоторых исследованиях для определения характеристик биотоплива, включая (ЯМР) спектроскопию, количественный анализ ГХ с пламенно-ионизационным детектором (GC-FID)[89].

1.5 Технологии получения биотоплива

Биотопливо можно классифицировать по перерабатываемому сырью: биотопливо первого, второго, третьего и четвертого поколения [109]. Классификация биотоплив по исходному сырью представлена в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Классификация биотоплива по технологиям получения

Поколение	**Сырье**	**Примеры**
1	***2***	***3***
Первое поколение биотоплива	Сахар, крахмал, растительные масла или животные жиры	Биоспирты, растительное масло

Продолжение таблицы 1.3

1	*2*	*3*
Второе поколение биотоплива	Непищевые культуры, пшеничная солома, кукуруза	Растительное масло, биодизель, дизель Фишера-Тропша
Третье поколение биотоплива	Древесина, твердые отходы, энергетические культуры водоросли	Биодизель, биоводород, бионефть, биогаз
Четвертое поколение биотоплива	Растительное масло	Биобензин

Термин «жидкое биотопливо» относится к преобразованию биомассы в жидкое топливо (BTLF). Жидкое биотопливо является заменителем нефти [12, 110]. Разница между биотопливом и нефтяным сырьем заключается в содержании кислорода.

Есть два вида жидкого транспортного биотоплива, которые могут заменить бензин и дизельное топливо: это биоэтанол и биодизель, соответственно. Биодизель используется в качестве замены нефтяного дизельного топлива, а биоэтанол используется в качестве замены бензина [96].

Часто используется этанол, полученный из кукурузы, сахарного тростника или зерна; его часто называют биоэтанолом. Ожидается, что в ближайшие 10 лет спрос на этанол вырастет более чем вдвое. Производство этанола в мире из сырья сахарных культур составляет около 60 % [101].

Биодизель представляет собой любое биотопливо, по своим характеристикам эквивалентное традиционному дизельному топливу. Обычно его получают из растительных масел или животных жиров. Данное топливо может применяться непосредственно, что требует некоторых конструктивных доработок двигателя, либо использоваться в смеси с нефтяным дизельным топливом. В последнем случае допустима эксплуатация в дизельных двигателях без существенных модификаций или с минимальными изменениями [105].

Бионефть содержит 35 – 50 % по массе кислорода и обладает теплотворной способностью 15 – 25 МДж/кг, в отличие от нефти <1 % по массе с теплотворной способностью 42 – 47 МДж/кг. Высокое содержание

кислорода обеспечивает более низкое содержание энергии, плохую термическую стабильность, более низкую летучесть, более высокую коррозионную активность и склонность к полимеризации с течением времени. По сравнению с бионефтью, полученной в результате быстрого пиролиза, бионефть, полученная в результате гидротермального сжижения, имеет более высокую энергетическую ценность и более низкое содержание влаги, но требует более высоких капитальных затрат. Типичные условия гидротермального сжижения находятся в диапазоне от 550 до 650 К, от 70 до 20 МПа, при наличии жидкой воды и протекании реакции в течение 10 – 60 мин [109].

В настоящее время биодизель получают путем переэтерификации растительных масел и животных жиров, а этанол путем ферментации глюкозы [123]. Разрабатываются процессы эффективного пиролиза и сжижения биомассы для производства бионефти [116].

Бессмертных А.В. предложил «Способ пиролизной переработки биомассы с получением высококалорийных газообразного и жидкого топлив и углеродных материалов», схема которого приведена на рисунке 1.5 [54]. Данное изобретение относится к энергетике и может применяться для получения из биомассы высококалорийных газообразного и жидкого топлив, а также углеродных материалов.

Исходную биомассу сначала гранулируют, затем загружают в расходный бункер, откуда она поступает в одну из вертикальных металлических реторт, работающих непрерывно. Все реторты заключены в общую теплоизоляционную оболочку. Внутри реторты гранулы движутся сверху вниз под действием силы тяжести [74]. Необходимую для пиролиза теплоту передают биомассе через стенки реторт – от продуктов сгорания пиролизного топлива, которые идут снизу вверх по каналам обогрева. В нижней части реторт предусмотрен выход пиролизного газа; оттуда газ направляют на конденсацию. В качестве хладагента используют атмосферный воздух или воду: под их действием пиролизные газы конденсируются в жидкое топливо

[74]. Часть этого жидкого топлива из конденсатора отдают сторонним потребителям, а другую часть сжигают в топке. Продукты сгорания из топки поступают в каналы обогрева реторт. Неконденсирующиеся охлаждённые пиролизные газы используют для охлаждения угольного остатка.

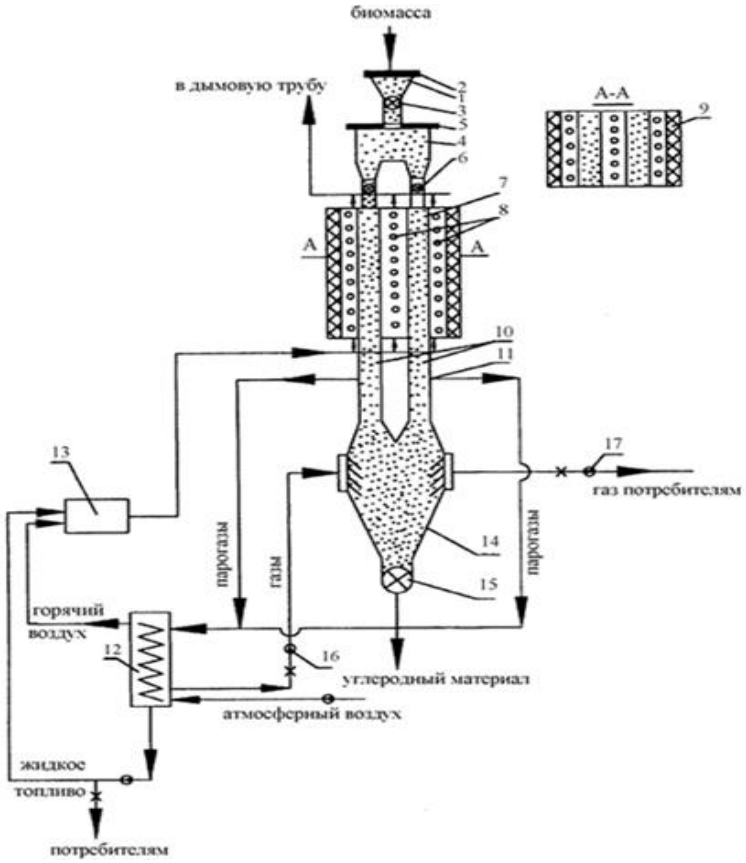


Рисунок 1.5 – Способ пиролизной переработки биомассы с получением высококалорийных газообразного и жидкого топлив и углеродных материалов: 1 – расходный бункер; 2 – верхняя газоплотная крышка; 3 – верхний дозатор-разгружатель; 4 – второй расходный бункер; 5 – верхняя газоплотная крышка; 6 – дозатор-разгружатель; 7 – реторты; 8 – каналы; 9 – теплоизоляционная оболочка; 10 – движущийся слой горячих частиц; 11 – каналы для вывода пиролизных газов; 12 – устройство конденсации; 13 – топка; 14 – устройства для охлаждения угольного остатка; 15 – дозатор-разгружатель для угольного остатка; 16, 17 – тягодутьевые устройства

По мнению автора, достоинства такого способа – высокая калорийность получаемого из биомассы топлива и непрерывность всего технологического процесса [74].

Главный недостаток установки связан с узлом конденсации, который выполнен как поверхностный теплообменник. При конденсации образуется

тяжёлая и вязкая смола, которая забивает теплообменник. Из-за этого оборудование приходится регулярно чистить, а значит, тратить дополнительное время на обслуживание [67].

Сами пиролизные газы представляют собой многокомпонентные аморфные смеси из множества химических соединений. При охлаждении большая их часть конденсируется. Полученный дистиллят содержит пиролизный лигнин, кислоты, фенолы, альдегиды, фураны, спирты, углеводы, эфиры, алкены и кетоны [74]. Пиролиз, в зависимости от режима и вида сырья, идёт при высоких температурах 500 – 1300 °C, поэтому пиролизный газ очень горячий. Но при быстром охлаждении смолистые компоненты оседают и быстро выводят из строя системы сепарации [74].

Ниже приведена одна из разработок в области разделения жидкостей и газов, которую можно использовать как для сепарации пиролизных газов, так и для разделения пиролизной жидкости на лёгкую и тяжёлую фракции [74].

В.Г. Цегельский разработал схему жидкостно-газового сепаратора, предназначенного для разделения жидких сред с разным удельным весом, а также для выделения из этих сред газов [55].

Принцип работы жидкостно-газового сепаратора (см. рисунок 1.6) следующий. По трубопроводу газожидкостная смесь подаётся внутрь аппарата, затем стекает по сливному лотку – на этом этапе происходит частичное отделение газа от жидкости – и попадает в корзину. В корзине, заполненной кольцами Рашига, реализуется уже полное разделение фаз. После отделения газа жидкость поступает в жалюзийный пакет, где под действием гравитации происходит её расслоение на лёгкую и тяжёлую фракции. Далее каждая из фракций выводится через собственный штуцер [55].

К достоинствам устройства можно отнести возможность эффективного разделения жидких и газообразных сред. Недостаток же заключается в том, что при работе со смолосодержащими жидкостями корзина с кольцами Рашига неизбежно забивается смолами.

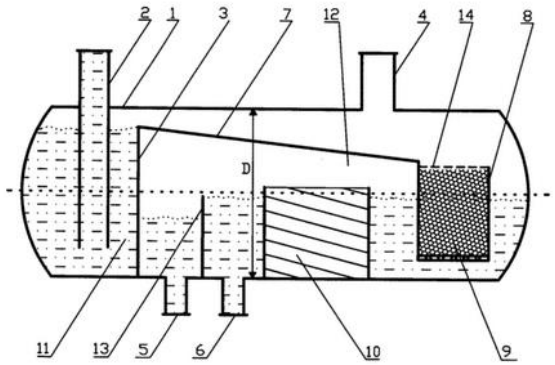


Рисунок 1.6 – Схема жидкостно-газового сепаратора: 1 – корпус; 2 – трубопровод; 3 – перегородка; 4 – патрубок вывода газообразной среды; 5 – патрубок вывода лёгкой жидкой фракции; 6 – патрубок вывода тяжёлой жидкой фракции; 7 – сливной лоток; 8 – корзина; 9 – кольца Рашига; 10 – жалюзийный пакет; 11 – входная секция жидкости; 12 – выходная секция жидкости; 13 – переливная перегородка

Аналитический обзор показал, что растительная биомасса является доступным возобновляемым источников энергии, а пиролиз – перспективным методом получения жидкого биотоплива. Однако пиролизная жидкость характеризуется высокой кислотностью, коррозионной активностью, низкой теплотой сгорания и склонностью к смолообразованию, что исключает её прямое использование без предварительной подготовки. Среди методов сепарации пиролизной жидкости наиболее эффективным является фракционная перегонка, но вопросы фракционирования пиролизной жидкости щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха для получения горючих веществ и их использования с целью получения жидкого топлива изучены мало. Также мало изучен процесс влияния присадок на данное топливо, что обуславливает необходимость экспериментального исследования процессов пиролиза растительного сырья (щепа сосны, лузга подсолнечника, скорлупа грецкого ореха), сепарации пиролизной жидкости, определение состава фракций и влияния присадок на характеристики и сроки хранения биотоплива, чему посвящена вторая глава диссертации.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКОГО БИОТОПЛИВА, ПОЛУЧЕННОГО В РЕЗУЛЬТАТЕ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Получение жидкого биотоплива в результате термического разложения биомассы – достаточно сложный процесс, протекающий в несколько этапов, в частности, это подготовка сырья, его сушка, пиролиз, сепарирование пиролизных газов и пиролизной жидкости, извлечение полезных компонентов, модификация пиролизной жидкости с целью получения биотоплива [68].

Целью экспериментальных исследований является изучение и описание процессов получения пиролизной жидкости, а также возможностей их применения [68].

2.1 Подбор и подготовка сырья для экспериментальных исследований

При проведении исследований по определению и изучению свойств жидких продуктов пиролиза растительного сырья в качестве лабораторных образцов использовали следующие виды сырья: щепа сосны, лузга семян подсолнечника и скорлупа грецкого ореха и [75].



а *б* *в*

Рисунок 2.1 – Растительное сырьё, применяемое в исследовании: а – щепа сосны; б – лузга подсолнечника; в – скорлупа грецкого ореха

Выбор указанных образцов связан с увеличением количества отходов, образующихся при переработке семян подсолнечника и грецкого ореха на масло. Среди регионов России, где произрастает грецкий орех, лидирует

Краснодарский край – около 6,3 тыс. тонн (22 % общего сбора); на Дагестан и Ставропольский край приходится по 19 %, на Ростовскую область – 13 %. Для лузги подсолнечника лидерами по образованию являются Саратовская (около 2311 тыс. т), Оренбургская (примерно 1914 тыс. т) и Самарская (около 1248 тыс. т) области. В Татарстане потенциальный объём образования лузги подсолнечника достигает 160 тыс. т в год. Щепа сосны образуется в большом количестве в республике Марий Эл и Кировской области. Для исследований лузга подсолнечника собиралась Республике Татарстан, скорлупа грецкого ореха в Самарской области, щепа сосны в Республике Марий Эл. Структурный состав исследуемого сырья приведён в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Структурный состав исследуемого сырья

Образец	**$U_н$, %**	**Структурный состав, %**			
		гемицеллюлоза	**целлюлоза**	**лигнин**	**липиды**
Щепа сосны	20	21,7 – 30,2 (26)	38,5 – 46,7 (43)	22,4 – 28,1 (29)	1,9 – 3,6 (2)
Лузга подсолнечника	12	18 – 35 (21)	24 – 59 (40)	23 – 35 (37)	0,5 – 5 (2)
Скорлупа грецкого ореха	14	10 – 30 (24)	25 – 35 (31)	40 – 55 (41)	1 – 4 (4)

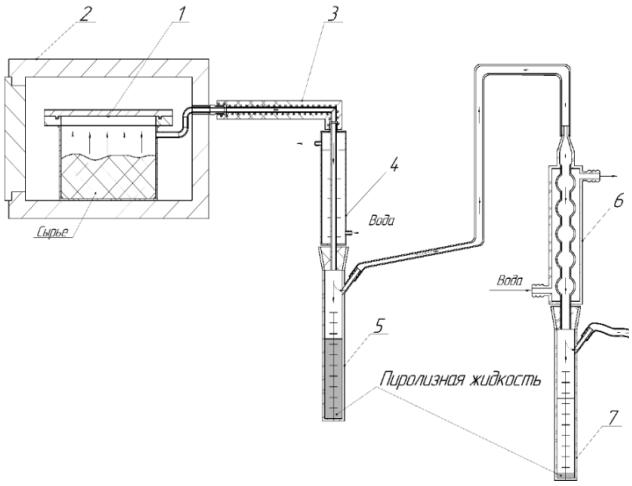
* в скобках приведен структурный состав используемого сырья

Перед проведением пиролиза древесная щепа и скорлупа грецкого ореха подвергалась измельчению до фракции размером 2 мм. После чего сушились в сушильном шкафу (рисунок 2.5) до достижения воздушно-сухого состояния при постоянной температуре 105 °С [68].

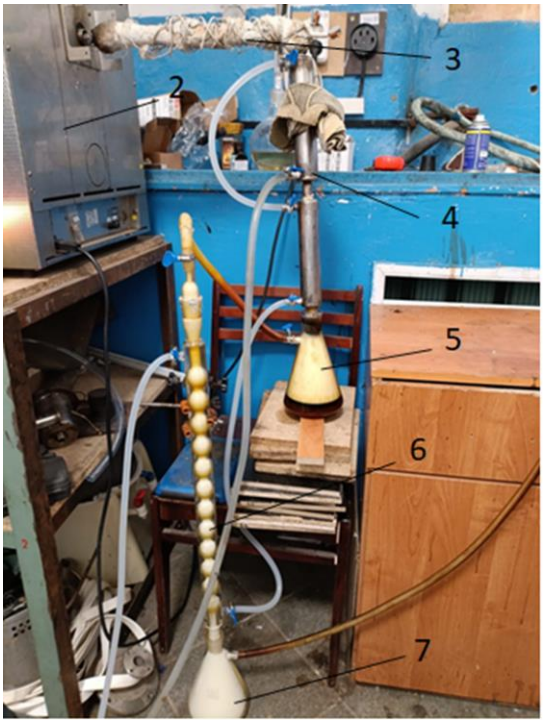
2.2 Описание экспериментальных установок

Экспериментальные исследования с целью получения жидкого биотоплива проводились на лабораторных установках по пиролизу, сепарации и анализу свойств пиролизной жидкости, представленных ниже.

Экспериментальная установка по термическому разложению растительного сырья, изображенная на рисунке 2.2, состоит из следующих элементов: пиролизной камеры 1, закрывающейся фланцем; муфельной печи 2, используемой для получения тепла; подогреваемого патрубка 3; первого конденсатора 4 для конденсации пиролизных газов и колбы 5 для их улавливания; колба 5 соединена со вторым конденсатором 6, предназначенным для доулавливания пиролизных газов и колбой 7 для их сбора [120].



а

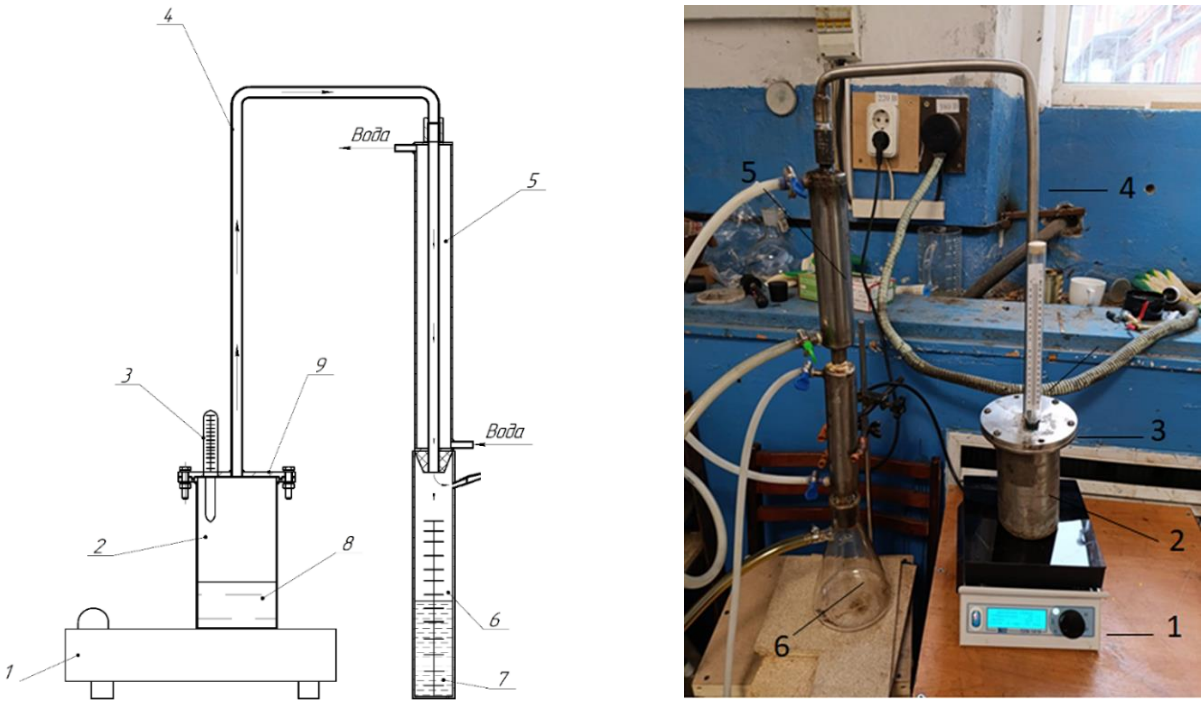


б

Рисунок 2.2 – Схема (а) и внешний вид (б) экспериментальной установки пиролиза: 1 – пиролизная камера; 2 – муфельная печь; 3 – подогреваемый патрубок; 4 – первый конденсатор; 5 – первая колба; 6 – второй конденсатор; 7 – вторая колба

Экспериментальные исследования по сепарации пиролизной жидкости проводились на лабораторной установке, изображенной на рисунке 2.3. Лабораторная установка состоит из нагревательной плитки 1, на которой располагается стеклянная емкость 2, закрывающаяся крышкой 9. К крышке 9 присоединен термометр 3 для определения температуры паров. Также к крышке 9 приварен канал отвода паров 4, который соединен с конденсатором

5 при помощи резьбового соединения. К конденсатору 5 присоединена мерная колба 6, в которую стекает дистиллят 7 [34].



а б

Рисунок 2.3 – Схема (а) и внешний вид (б) 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

Исследование свойств пиролизной жидкости и продуктов её сепарирования проводилось в комплексной лаборатории при ФГБОУ ВО «КНИТУ» на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором марки «Хроматэк-Кристалл». Данный хроматограф предназначен для определения компонентов в газах и жидкостях и состоит из отдельных элементов, называющихся блоками. Хроматограф совместно с программным обеспечением и устройствами ввода пробы и пробоподготовки, вспомогательными устройствами является аппаратно-программным комплексом для реализации методик измерений, в том числе для контроля микропримесей методом концентрирования в соответствии с аттестованными методиками измерений.

Хроматограф, используемый для исследования свойств пиролизной жидкости и дистиллята, оснащен масс-спектрометрическим детектором. Принцип действия хроматографа основан на разделении компонентов пробы методом газо-адсорбционной или газожидкостной хроматографии с последующим детектированием и обработкой хроматографических сигналов с помощью программного обеспечения.

Сушка экспериментального сырья проводилась в лабораторном сушильном шкафу, изображенном на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Лабораторный сушильный шкаф

Сушильный шкаф состоит из корпуса, блока управления и нагревательного элемента. Шкаф развивает максимальную температуру 300 °С. Показания заданной и текущей температуры отображаются на дисплее.

Помимо основных экспериментальных установок во время исследований применялись вспомогательные устройства, а именно муфельная печь, нагревательная плитка, лабораторные весы и колбодержатели.

Муфельная печь (рисунок 2.5) применялась для нагрева пиролизной камеры.



Рисунок 2.5 – Муфельная печь

Муфельная печь состоит из корпуса, блока управления, нагревательного элемента и обеспечивает температуру до 1500 ºС, настройка температуры осуществляется кнопками на панели управления с отображением на дисплее. Размеры рабочей камеры муфельной печи составляют (ШхГхВ) 250 х 300 х 170 мм.

Нагревательная плитка (рисунок 2.6) применялась для нагрева ёмкости с пиролизной жидкостью. Она состоит из корпуса, плоскости нагрева, панели управления и обеспечивает температуру в диапазоне 40 – 500 ºС. Возможны два режима работы: первый режим – нагрев без контроля времени до заданной температуры с поддержанием тепла, второй режим – нагрев до определённой температуры с временным поддержанием тепла. Управление плиткой выполняется на панели управления через энкодер, все режимные параметры высвечиваются на дисплее.



Рисунок 2.6 – Нагревательная плитка

На лабораторных весах, изображенных на рисунке 2.7, проходило измерение массы получаемых продуктов пиролиза растительного сырья, сепарации пиролизной жидкости и исходного сырья.

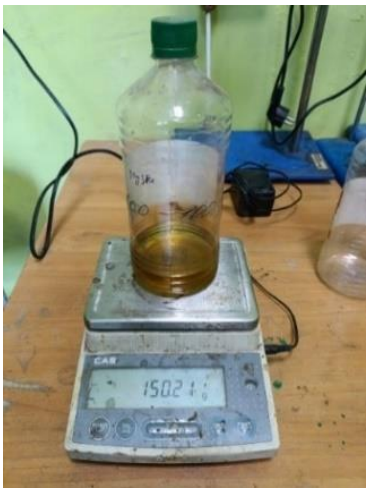


Рисунок 2.7 – Лабораторные весы

Лабораторные весы состоят из корпуса, плоскости измерения, панели управления. Весы позволяют взвешивать предметы массой до 3 кг с точностью до двух знаков после запятой. Присутствует функция обнуления веса, необходимая для измерения массы жидкости, то есть вначале замеряется масса ёмкости, после чего она обнуляется, необходимая жидкость заливается в ёмкость и наблюдется масса жидкости без учета ёмкости.

Центробежный сепаратор (рисунок 2.8) применялся для разделения пиролизной жидкости.



Рисунок 2.8 – Лабораторный центробежный сепаратор

Центробежный сепаратор состоит из корпуса, панели управления и ротора. Панель управления состоит из энкодера для регулирования скорости оборотов с панелью отображения и энкодера для задания времени центрифугирования. Пробирки с образцами располагаются во вращающемся роторе под углом, единовременно в роторе можно поместить 12 пробирок. Максимальное время центрифугирования 30 минут, максимальная скорость вращения 5000 об/мин.

Молотковая дробилка (рисунок 2.9) применялась для измельчения скорлупы грецкого ореха.



Рисунок 2.9 – Молотковая дробилка

В состав дробилки входят загрузочный бункер, крышка, основание, ротор, электродвигатель и опора. Камера дробления образована внутренней поверхностью крышки, частью основания и разгрузочной решеткой, установленной в основании. Внутри камеры дробления смонтирован ротор. Он представляет собой вал, на котором установлены два диска. В отверстия, выполненные по периферии дисков, вставлены шесть осей, на которых шарнирно подвешены плоские молотки, изготовленные из закаленной стали.

Вибрационный сепаратор (рисунок 2.10) применялся для разделения измельченной скорлупы грецкого ореха на фракции.



Рисунок 2.10 – Вибрационный сепаратор

Вибрационный сепаратор состоит из колонны с ситами для фракций 3 мм, 2 мм, 1 мм и менее 1 мм, а также пульта управления.

2.3 Методика проведения экспериментальных исследований по пиролизу растительного сырья и сепарированию пиролизной жидкости

Методика проведения эксперимента по термическому разложению растительного сырья заключается в следующем (рисунок 2.2). Высушенное растительное сырьё взвешивали, после чего загружали в пиролизную камеру 1. В муфельной печи происходит нагрев пиролизной камеры и сырья до 400, 500 и 600 °С, в результате начинается термическое разложение сырья на уголь и пиролизные газы. Пиролизные газы охлаждали в конденсаторах, превращая их в пиролизную жидкость и несконденсировавшиеся газы, которые сжигали после конденсации [69]. Из конденсаторов пиролизная жидкость отводилась в колбы.

Во время проведения эксперимента фиксируется время t, температура $T_п$ и объем пиролизной жидкости $V_ж$. Эксперимент заканчивается по завершении выхода пиролизной жидкости и газов. После окончания эксперимента определяется конечная масса пиролизной жидкости $m_ж$ и масса угля $m_у$.

Процесс сепарации пиролизной жидкости заключается в том, что пиролизную жидкость, полученную при термическом разложении растительного сырья, подвергают нагреву и последующей дистилляции.

Проведение эксперимента по сепарации пиролизной жидкости начинается с того, что в емкость 2 заливают пиролизную жидкость, полученную после термической переработки сырья, и ведут нагрев пиролизной жидкости до точки кипения, где из неё выделяются пары компонентов, которые отводятся в конденсатор 5. В конденсаторе 5 происходит конденсация паров пиролизной жидкости посредством хладагента (воды). Сконденсировавшийся пиролизный дистиллят 7 стекает в мерную колбу 6. Неконденсирующиеся газы отводятся из мерной колбы 6 в атмосферу [68].

Во время проведения эксперимента фиксируется время t, температура кипения жидкости T_k и объем дистиллята $V_ж$. Благодаря этому мы можем разделить пиролизную жидкость на фракции. Эксперимент заканчивается при перегонке 90 % пиролизной жидкости, потому что оставшиеся 10 % образуют смолистый остаток. После окончания эксперимента определяется окончательная масса пиролизного дистиллята $m_д$ и масса смолы m_c [68].

Исследование свойств пиролизной жидкости и дистиллята проводилось в комплексной лаборатории на хроматографе Хроматэк-Кристалл 9000.

В качестве проб были использованы (см. рис. 2.11):

1 проба – пиролизная жидкость щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха;

2 - 5 пробы – фракция дистиллята щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха после разделения дистиллята по температурам кипения.



а *б* *в*

Рисунок 2.11 – Образцы проб для исследования: а – лузга подсолнечника; б – скорлупа грецкого ореха; в – щепа сосны

Исследование пиролизного дистиллята на горение проводилось на лабораторной спиртовой горелке следующим образом: фракции, полученные после сепарации дистиллята по температуре кипения, в небольшом количестве последовательно заливали в лабораторную спиртовую горелку, после чего поджигали фитиль и наблюдали, будет ли гореть пламя.

После этого проводилось исследование о влиянии присадок на улучшение характеристик пиролизного дистиллята с горючими свойствами для использования в качестве топлива, а также его поведение в течение определенного промежутка времени. Дистилляты первой фракции смешивали с присадками: OFI 1010 и BioStable DCI–11. Результаты исследования представлены в главе 3 (раздел 3.3).

2.4 Методика определения качества полученного биотоплива на соответствие ГОСТ

Определение качества биотоплива, полученного в результате исследований, проводили согласно ГОСТ 33131 «Смеси биодизельного топлива (В6 – В20)», ГОСТ 10585 «Топливо нефтяное. Мазут» и ГОСТ 305 «Топливо дизельное» [13, 17, 20].

Испытания проводились следующим образом:

1. Кислотное число определяли в соответствии с ГОСТ 5985 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа» [24].
2. Температуру вспышки определяли согласно ГОСТ 6356 «Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле», ГОСТ 4333 «Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле» [25, 23].
3. Содержание воды и осадка определяли по ГОСТ 2477 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды» [16].
4. Содержание коксового остатка (коксуемость) определяется по ГОСТ

32332 «Нефтепродукты. Определение коксового остатка по Рамсботтому» [18].

5. Определение зольности осуществлялось согласно ГОСТу 1461 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности» [14].

6. Фракционный состав определяют по ГОСТ ISO 3405 «Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении» [26].

7. Вязкость определяют по ГОСТ 33–2016 «Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости» [21].

8. Цетановое число определяли по ГОСТ 32508 «Топлива дизельные. Определение цетанового числа» [19].

9. Определение теплоты сгорания осуществлялось по ГОСТ 21261 «Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания» [15].

10. Для определения плотности использовали ГОСТ Р ИСО 3675 «Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторный метод определения плотности с использованием ареометра», также можно применять ГОСТ 33364 «Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром» [27, 22].

Результаты исследований по определению качества полученной фракции приведены в главе 3 (раздел 3.4).

Таким образом в данной главе предложены методики для определения характеристик получаемого топлива и лабораторные установки для осуществления исследований по пиролизу и сепарации. Полученные результаты исследований представлены в главе 3.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

3.1 Анализ результатов исследований процесса медленного пиролиза растительного сырья

Результаты исследований по медленному пиролизу растительного сырья приведены в таблице 3.1. В качестве сырья для исследований применялись щепа сосны, лузга подсолнечника и скорлупа грецкого ореха [68].

Таблица 3.1 – Удельный выход продуктов пиролиза

Сырьё	**Температура пиролиза, °С**	**Полученные вещества**	**Удельная доля, %**	**Выход продукта**	
				Масса, гр	**Объём, мл**
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***
Щепа сосны	400	Исходное сырьё	100	540	–
		Уголь	38	167,71	–
		Пиролизная жидкость	37	235,14	199
		Газ	25	137,15	–
	500	Исходное сырьё	100	540	–
		Уголь	31	158,85	–
		Пиролизная жидкость	43	248,14	210
		Газ	26	133,01	–
	600	Исходное сырьё	100	540	–
		Уголь	29	145,85	–
		Пиролизная жидкость	46	261,14	221
		Газ	25	133,01	–
Лузга подсолнечника	400	Исходное сырьё	100	1258,16	–
		Уголь	38	463,48	–
		Пиролизная жидкость	36	464,61	368
		Газ	26	330,07	–
	500	Исходное сырьё	100	1258,16	–
		Уголь	32	395,16	–

Продолжение таблицы 3.1

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
		Пиролизная жидкость	42	539,06	401
		Газ	26	323,94	–
	600	Исходное сырьё	100	1258,16	–
		Уголь	30	368,15	–
		Пиролизная жидкость	44	564,60	420
		Газ	26	325,41	–
Скорлупа грецкого ореха	400	Исходное сырьё	100	201,14	–
		Уголь	38	76,58	–
		Пиролизная жидкость	36	73,93	58
		Газ	26	50,63	–
	500	Исходное сырьё	100	201,14	–
		Уголь	34	67,73	–
		Пиролизная жидкость	42	86,03	65
		Газ	24	50,38	–
	600	Исходное сырьё	100	201,14	–
		Уголь	28	58,01	–
		Пиролизная жидкость	46	92,75	69
		Газ	26	50,38	–

На основании результатов исследования процесса пиролиза щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецких орехов, приведенных в таблице 3.1, были построены совмещённые кинетические зависимости удельного выхода пиролизной жидкости для исследуемых видов растительного сырья, представленные на рисунке 3.1 [34].

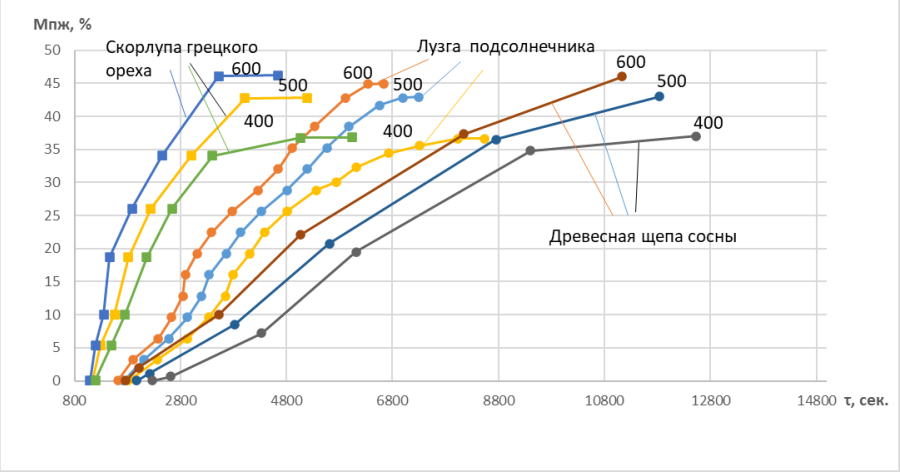


Рисунок 3.1 – Кинетические зависимости удельного выхода пиролизной жидкости исследуемых видов растительного сырья при температуре пиролиза 400, 500, 600 °С

Сравнительным анализом кинетических зависимостей, представленных на рисунке 3.1, выявлены различия в поведении лигноцеллюлозного сырья. Для количественного описания этих различий в результате математической обработки получены зависимости выхода пиролизной жидкости для щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха от температуры пиролиза для которых различие между расчетными и экспериментальными данными составило 6 %:

– щепа сосны

$$\mathrm{M_{пж}} = -0{,}17 + 0{,}00195\mathrm{T} - 1{,}5 * 10^{-6}T^2; \quad (3.1)$$

– лузга подсолнечника

$$\mathrm{M_{пж}} = -0{,}3083 + 0{,}00253\mathrm{T} - 2{,}12 * 10^{-6}T^2; \quad (3.2)$$

– скорлупа грецкого ореха

$$\mathrm{M_{пж}} = -0{,}1354 + 0{,}00178\mathrm{T} - 1{,}315 * 10^{-6}T^2. \quad (3.3)$$

Кинетическая кривая скорлупы грецкого ореха имеет вид с выраженным крутым участком, плавно переходящим в стадию замедления и выходом на плато, что типично для процессов, лимитируемых протеканием химической реакции. В отличие от этого, кинетика пиролиза лузги подсолнечника носит более сложный, нелинейный характер. Кривая демонстрирует участки с меняющейся скоростью процесса, что может быть обусловлено последовательным разложением различных биополимерных компонентов (гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина), сопровождающихся процессами массо- или теплообмена. Кинетические кривые щепы сосны выглядят более пологими и растянутыми во времени, чем у ореха и подсолнечника. Выход на плато у сосны занимает существенно больше времени. Это обусловлено тем, что плотная структура древесины замедляет прогрев и выход летучих веществ.

Количественно предельные выходы жидких продуктов для трёх видов сырья при сопоставимых температурах находятся в близких диапазонах: 42 – 46 % при 500 – 600 °C и около 36 % при 400 °C. Повышение температуры с 500 до 600 °C обеспечивает прирост выхода на 2 – 4 %, в то время как ее снижение до 400 °C приводит к значительному падению на 6 %.

Температура 600 °C, хотя и обеспечивает максимальный выход, связана с большими энергетическими затратами, а дополнительный прирост массы жидкости происходит преимущественно за счет увеличения фракции тяжелых смол, что может снизить качество пиролизного топлива. Температура 400 °C является экономически и кинетически неэффективной, обеспечивая минимальный и наиболее медленный выход. Таким образом, температура 500 °C является оптимальной: она обеспечивает высокий и стабильный выход целевой жидкой фракции (около 42 – 44 %) при приемлемых скоростях процесса и рациональных энергозатратах, минимизируя при этом нежелательные вторичные реакции глубокого крекинга и уплотнения, ведущие к образованию смол [67].

Полученные после пиролиза при 500 °C пиролизные жидкости были проверены на химический состав. В таблице 3.2 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа пиролизной жидкости древесной щепы сосны, полученной при температуре 500 °C.

Таблица 3.2 – Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «пиролизная жидкость» щепы сосны

№ п/п	**Наименование вещества согласно базе данных NIST**	**Выход, %**	**Плотность, г / см^3**	**Температура кипения, °C**	**Растворимость в воде**	**Горючесть**
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***
1	Ацетон	4,48	0,7845	56,1	+	+
2	Винилацетат	2,6	0,93	72,7	+	+
3	Водный раствор уксусной кислоты	60,9	1,0492	118,1	+	–
4	Ацетол	2,23	1,082	145	+	+
5	Пропионовая Кислота	1,54	0,99	141	+	+
6	1-ацетилокси-2-пропанон	2,2	0,813	56,5	+	–
7	Водный раствор муравьиной кислоты	19,5	1,2196	100,7	+	–
8	2,3-пентандион	0,52	0,959	111	+	+
9	2-бутанон	1,19	0,805	79,6	+	+
10	Бутановая кислота	1,02	0,9563	163	+	+
11	2-метоксифенол	1,18	1,128	181,84	+	–
12	Ацетальдегид	0,01	0,784	20,2	+	–
13	2-гидрокси-3-циклопентен	0,7	1,312	170	+	+
14	Глюкоза	0,57	1,562	345	–	+

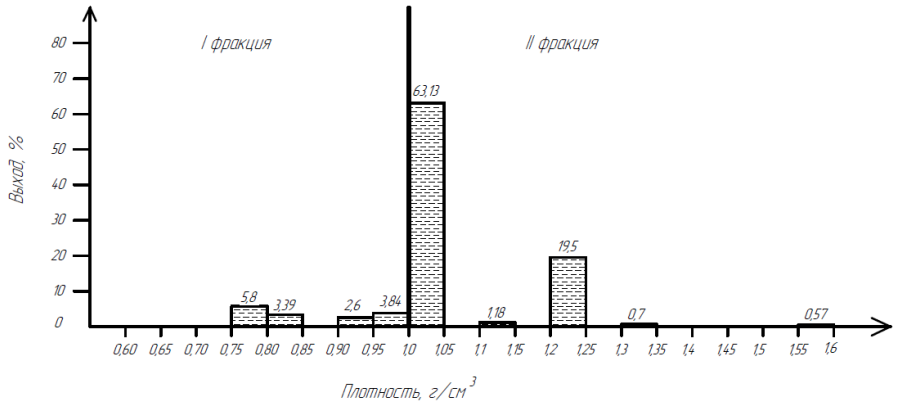
Продолжение таблицы 3.2

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
15	Этанол	0,53	0,78945	78,39	+	+
16	Метанол	0,78	0,7918	64,7	+	+
17	Метилформиат	0,05	0,97	31,8	+	+

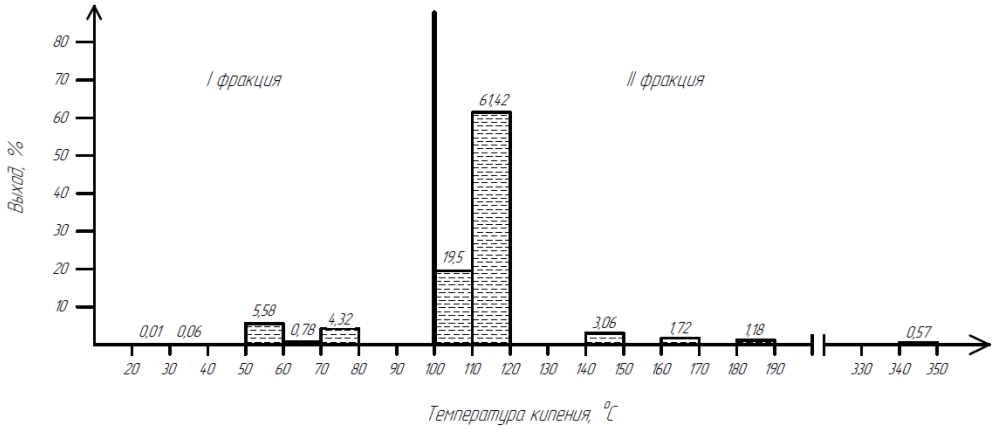
Анализируя данные таблицы 3.2, можно сделать вывод, что оценка состава пиролизной жидкости щепы сосны методом хромато-масс-спектрометрии позволила определить 17 компонентов. Установлено, что основным компонентом исследуемой жидкости является водный раствор уксусной кислоты, доля которого составляет 60,9 %. Кроме того, значительную часть образца формирует водный раствор муравьиной кислоты 19,5 %. Суммарное содержание водно-кислотной фазы достигает 80,4 %, что классифицируется как негорючий балластный материал, не участвующий в энерговыделении и требующий дополнительных затрат тепла на испарение при сжигании. Высокое содержание воды и органических кислот предопределяет сильную коррозионную активность продукта по отношению к конструкционным материалам топливной аппаратуры. Анализ оставшихся 19,6 % состава показывает присутствие широкого спектра органических соединений. К горючим компонентам относятся легковоспламеняющиеся вещества с низкой температурой кипения: ацетон (4,48 %), винилацетат (2,6 %), ацетол (2,23 %), 2-бутанон (1,19 %), бутановая кислота (1,02 %), метанол (0,78 %), этанол (0,53 %), 2-гидрокси-3-циклопентен (0,7 %), а также различные кетоны, сложные эфиры и спирты. Суммарное содержание этих фракций теоретически способно обеспечить воспламенение смеси. Однако общая доля горючих веществ не компенсирует преобладание негорючей водно-кислотной основы. Особенностью данного образца является присутствие муравьиной кислоты в значительной концентрации, что усиливает коррозионную агрессивность, а также наличие глюкозы (0,57 %) с высокой температурой кипения (345 °C) и фенольных соединений (2-метоксифенол 0,61 и 0,57 %), способствующих смолообразованию и повышающих риск формирования нагара в камерах сгорания. Значительная

часть компонентов классифицирована как негорючая, либо обладает ограниченной растворимостью и высокими температурами кипения. Таким образом, несмотря на присутствие в составе пиролизной жидкости щепы сосны разнообразных горючих компонентов (кетоны, эфиры, спирты), доминирование водных растворов уксусной и муравьиной кислот делает невозможным её прямое использование в качестве жидкого топлива без предварительной обработки. С целью удаления воды, нейтрализации кислот, снижения содержания кислорода и выделения горючих фракций для получения компонента моторных топлив.

Пиролизную жидкость щепы сосны также следует сепарировать подобно другим образцам, поэтому на основе данных таблицы 3.6 построены гистограммы выхода компонентов пиролизной жидкости по плотности (а) и по температуре кипения (б) (рисунок 3.2).



а



б

Рисунок 3.2 – Дифференциальные гистограммы выхода компонентов пиролизной жидкости щепы сосны: а – по плотности; б – по температуре кипения

На основе обработки приведенных дифференциальных гистограмм были построены интегральные гистограммы выхода пиролизной жидкости щепы сосны по плотности (а) и по температуре кипения (б), представленные на рисунке 3.3.

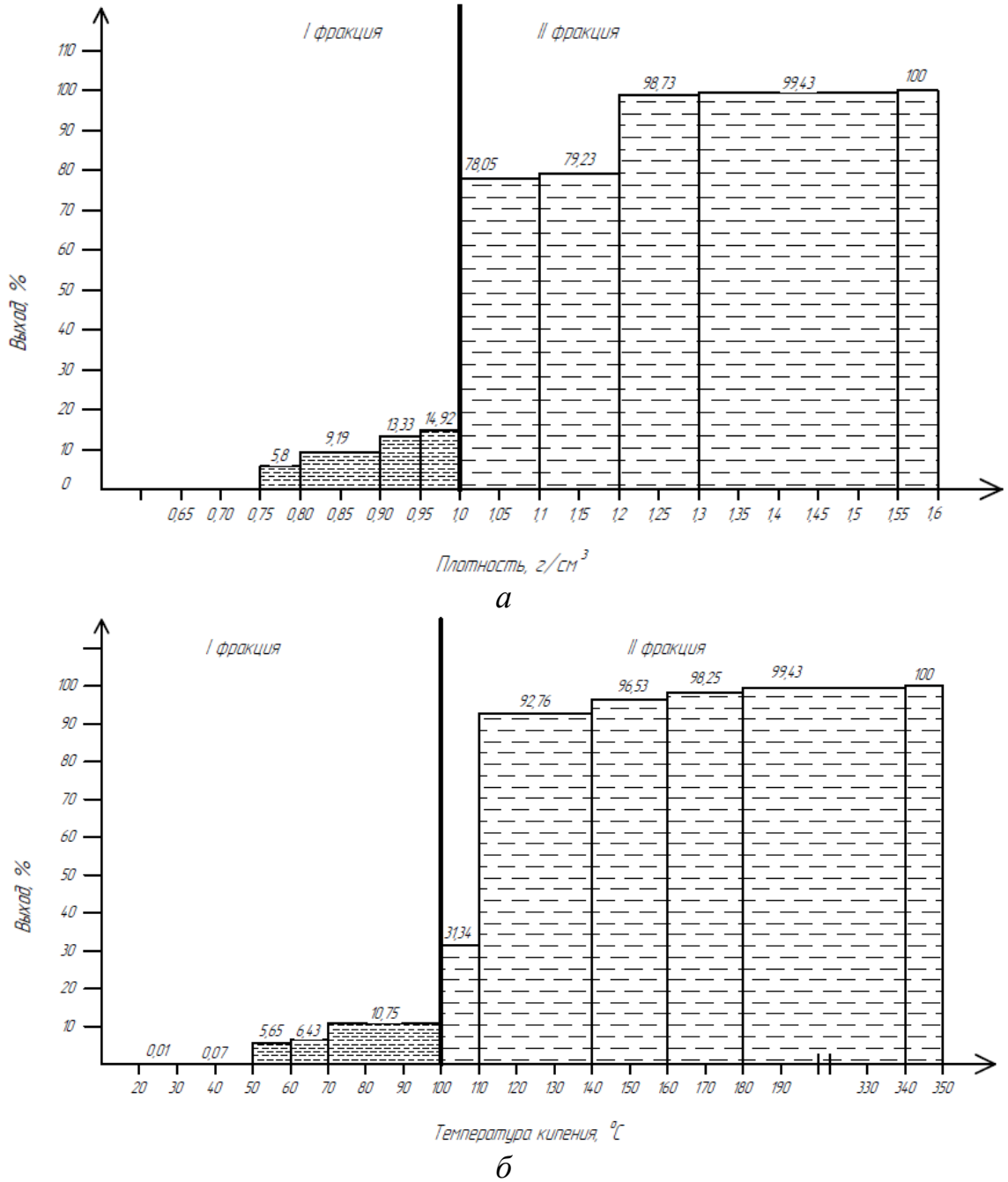


Рисунок 3.3 – Интегральные гистограммы выхода пиролизной жидкости щепы сосны: а – по плотности; б – по температуре кипения

Анализ интегральных гистограмм по щепе сосны показал, что при сепарации по плотности можно получить две фракции, как и в других образцах. В первую фракцию с плотностью 0,75 – 1,0 г/см^3 попадает 10,71 %

горючих компонентов, во второй фракции с плотностью 1,0 – 1,6 г/см^3 количество горючих компонентов составляет 5,5 %.

При сепарации по температуре кипения получилось также две фракции. В первую фракцию выделили компоненты с температурой кипения ниже 100 ^{o}C, в которую попадает 10,73 % горючих компонентов.

Помимо щепы сосны пиролизная жидкость из лузги подсолнечника также была повергнута анализу. В таблице 3.3 приведены результаты хромато-масс-спектрометрии, в которой отображены компоненты, входящие в состав пиролизной жидкости лузги подсолнечника с их процентным количеством.

Таблица 3.3 – Результаты хромато-масс-спектрометрии пиролизной жидкости из лузги подсолнечника

№ п/п	**Наименование вещества согласно базе данных NIST**	**Выход, %**	**Плотность, г/см^3**	**Температура кипения, ^{o}C**	**Растворимость в воде**	**Горючесть**
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***
1	Ацетон	3,12	0,7845	56,1	+	+
2	Метиловый эфир уксусной кислоты	5,33	0,9330	57,1	+	+
3	Этениловый эфир уксусной кислоты	0,93	0,93	72,7	+	+
4	Водный раствор уксусной кислоты	70,00	1,0492	118,1	+	–
5	2,2-диметоксипропан	0,64	0,85	83	Мало растворим	+
6	1-гидрокси-2-пропанон	10,27	1,082	145	+	+
7	2-Пентанон	0,24	0,8062	102	Мало растворим	+
8	Пропановая кислота	0,71	0,99	141	+	+
9	Ацетоин	0,18	1,012	148	+	+
10	2-Метокситетрагидрофуран	0,42	0,854	80,2	+	+
11	1-ацетоксибутан-2-он	2,60	1,0320	81	–	+
12	Циклопентанон	0,36	0.95	131	+	+
13	2-Нитро-гексан	0,31	0,755	214,93	–	–
14	2-оксо-3-циклопентен-1-ацетальдегид	1,63	0,781	47	–	–
15	1-ацетоксипропан-2-он	1,10	0,813	56,5	+	–
16	2-метил-2-циклопентен-1-он	0,24	0,9437	248	–	–
17	Бутиролактон	0,48	1,144	204	+	–

Продолжение таблицы 3.3

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
18	Тетрагидро-2-метилфуран-2-ол	0,85	1,073±0,06	155,1±8	–	–
19	2-метоксифенол	0,57	1,128	181,84	+	–

Анализируя данные таблицы 3.3, можно сделать вывод, что оценка состава пиролизной жидкости лузги подсолнечника методом хромато-масс-спектрометрии позволила определить 19 компонентов. Прежде всего, привлекает внимание крайне высокое содержание (70 %) водного раствора уксусной кислоты. Это является критическим фактором, так как более двух третей состава жидкости представляют собой балласт, не участвующий в процессе горения. Наличие большого количества водного раствора уксусной кислоты также обуславливает высокую коррозионную активность продукта. Анализ оставшихся 30 % состава показывает, что среди идентифицированных компонентов присутствует ряд веществ, обладающих горючестью (24 %). К ним относятся легковоспламеняющиеся низкокипящие соединения: ацетон (3,12 %), метиловый эфир уксусной кислоты (5,33 %), а также различные кетоны (2-пентанон, циклопентанон) и сложные эфиры. Наличие этих соединений могло бы обеспечить относительно низкую температуру вспышки топливной смеси. Однако их суммарное содержание ограничено и не компенсирует высокую долю негорючего остатка. Существенным недостатком состава с точки зрения топливных характеристик является присутствие значительного количества полярных кислородсодержащих соединений (спиртов, кетонов, кислот, эфиров), многие из которых растворимы в воде. Это, во-первых, объясняет гигроскопичность и, вероятно, нестабильность смеси при хранении, во-вторых, ведет к низкой теплоте сгорания, характерной для биомасляного сырья, по сравнению с углеводородными топливами. Кроме того, в составе присутствуют компоненты, которые сами по себе классифицированы как негорючие, либо имеют высокие температуры кипения (например, 2-метил-2-циклопентен-1-он и 2-нитро-гексан), что может приводить к образованию смолистых отложений и нагара в топливной аппаратуре и камерах сгорания. Наличие нитросоединений

(2-нитро-гексан) может влиять на токсичность выхлопных газов. Таким образом, несмотря на присутствие в смеси горючих компонентов (кетоны, эфиры), суммарная доля негорючего водного раствора уксусной кислоты и других негорючих, либо высококипящих полярных соединений делает использование пиролизной жидкости лузги подсолнечника в качестве заменителя традиционного жидкого топлива невозможным без предварительной переработки.

Для использования пиролизной жидкости лузги подсолнечника её следует сепарировать. Сепарация пиролизной жидкости возможна по плотности или температуре кипения, поэтому на основе полученных данных построены гистограммы выхода компонентов пиролизной жидкости по плотности (а) и по температуре кипения (б), изображенные на рисунке 3.4.

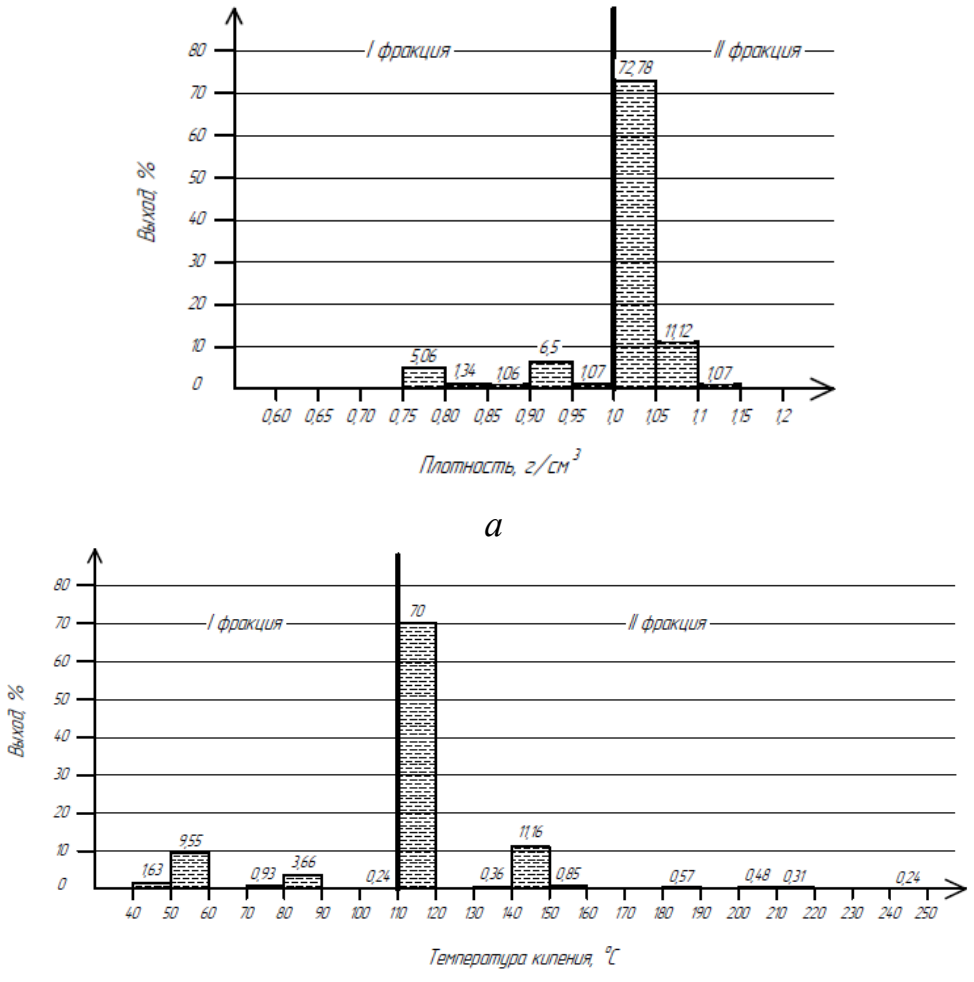
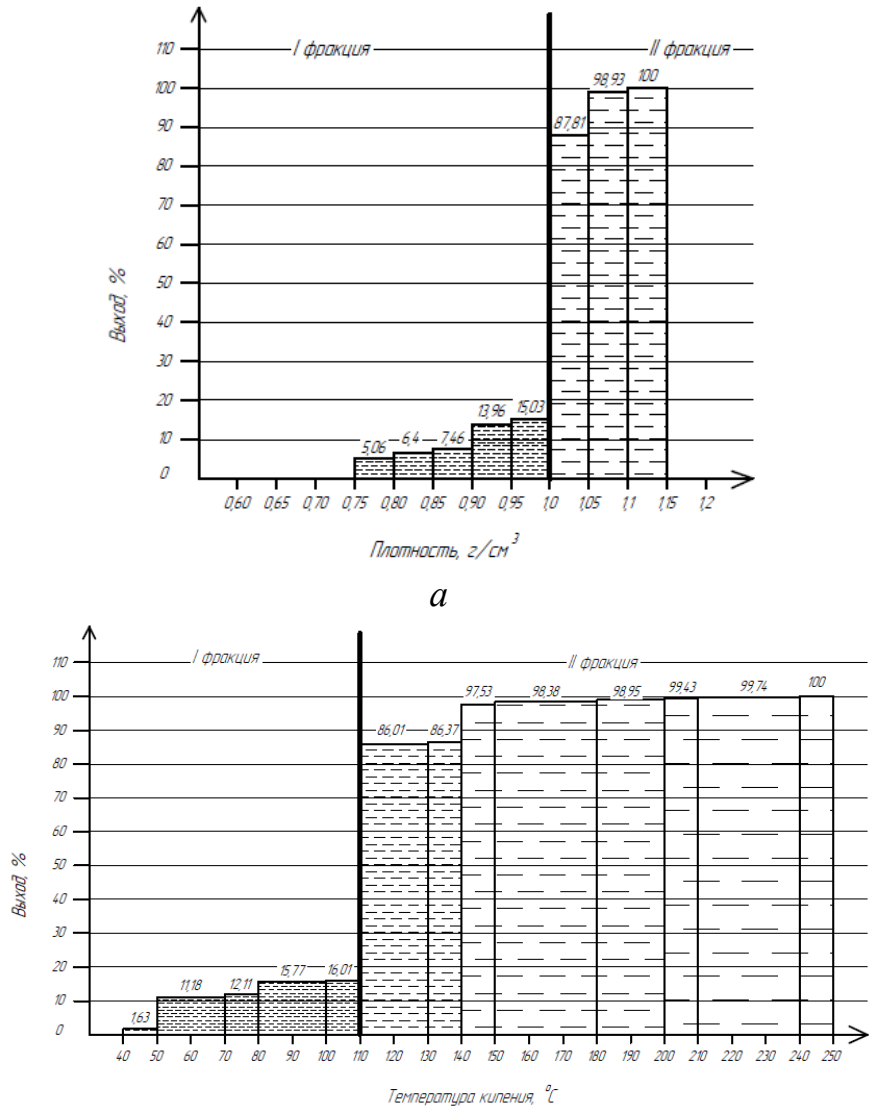


Рисунок 3.4 – Дифференциальные гистограммы выхода пиролизной жидкости лузги подсолнечника: а – по плотности; б – по температуре кипения

Обработка приведенных дифференциальных гистограмм позволила построить интегральные выходы по плотности (а) и по температуре кипения (б), изображенные на рисунке 3.5.



а

б

Рисунок 3.5 – Интегральные гистограммы выхода пиролизной жидкости лузги подсолнечника: а – по плотности; б – по температуре кипения

Анализ приведенных интегральных гистограмм показал, что при сепарации пиролизной жидкости лузги подсолнечника по плотности можно получить две фракции. В первую фракцию попадает 15 % с плотностью 0,7 – 1,0 г/см^3, из них 11,75 % составляют горючие компоненты, а во второй фракции с плотностью 1,0 – 1,2 г/см^3 количество горючих компонентов составляет 13,05 %.

При сепарации по температуре кипения в первую фракцию (16 %) выделили компоненты с температурой кипения ниже 102 °С, в которую попадают 13,28 % горючих компонентов. Таким образом, анализируемая пиролизная жидкость лузги подсолнечника является промежуточным сырьём, требующим дальнейшей обработки для получения товарного энергоносителя.

Пиролизная жидкость скорлупы грецкого ореха также была подвергнута хромат-масс-спектрометрическому анализу. В таблице 3.4 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа пиролизной жидкости скорлупы грецких орехов, полученной при температуре 500 °С.

Таблица 3.4 – Результаты хромато-масс-спектрометрии пиролизной жидкости из скорлупы грецкого ореха

№ п/п	**Наименование вещества согласно базе данных NIST**	**Выход, %**	**Плотность, г/см^3**	**Температура кипения, °С**	**Растворимость в воде**	**Горючесть**
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***
1	Диэтилпирокарбонат	0,8	1,101	93	+	–
2	Метан, (метилсульфинил)(метилтио)-	1,51	1,2±0,1	157,8	Мало растворим	–
3	Ацетон	5,26	0,7845	56,1	+	+
4	Метиловый эфир уксусной кислоты	4,89	0.9330	57,1	+	+
5	2-пропен-1-ол	0,7	0,854	97	+	+
6	2,3-Пентандион	0,52	0,959	111	+	+
7	Диметилдисульфид	2,01	1,06	110	–	+
8	2-бутанон	1,19	0,805	79,6	+	+
9	Водный раствор уксусной кислоты	67,01	1,0492	118,1	+	–
10	1-гидроксипропан-2-он	1,78	1,082	145,5	+	+
11	1-(ацетилокси)пропан-2-он	1,21	1,025	121,1	+	+
12	2-Пентанон	1,56	0,8062	102	Мало растворим	+
13	1-Пропилгидразин	1,36	1,004	113,5	+	+

Продолжение таблицы 3.4

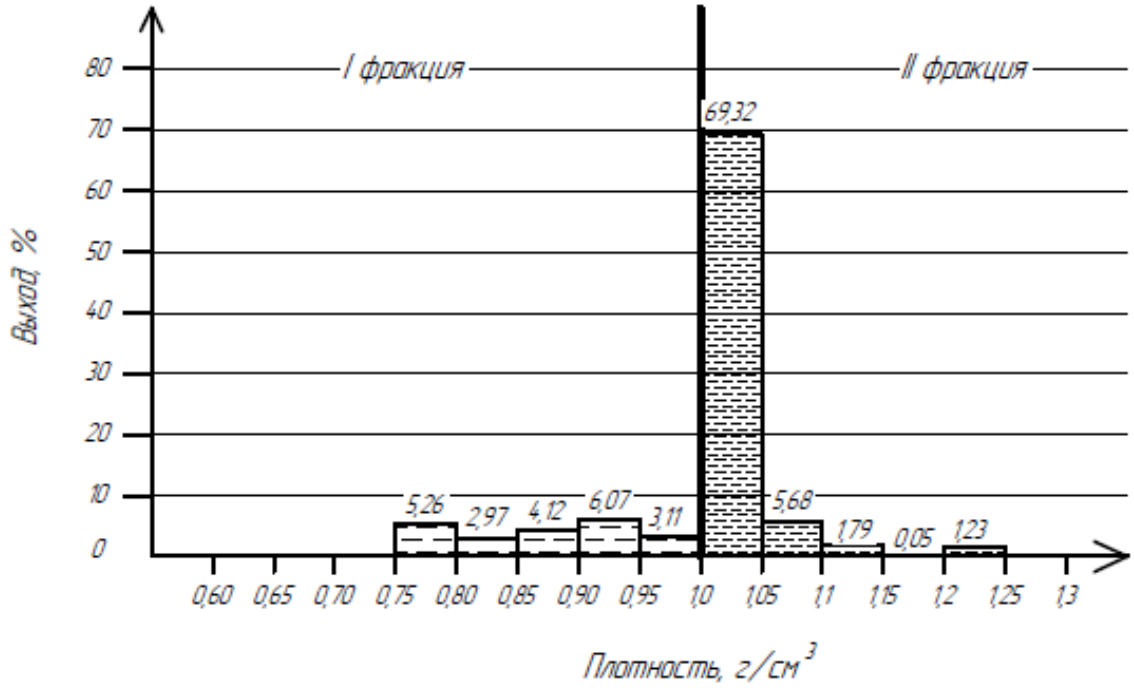
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
14	Метиловый эфир бутановой кислоты	1,69	0,898	102	Низкая растворимость	+
15	3-Пентен-2-он	0,52	0,86	121	Слабо растворимый	–
16	Бутановая кислота	0,91	0,9563	163	+	+
17	Пропановая кислота, 2-гидрокси-, пропиловый эфир	0,08	0,99	141	+	+
18	2,6,7-Триметилдекан	0,22	0,83	174,1	–	–
19	Толуол	0,93	0,86694	110,6	+	+
20	Циклопентанон	1,6	0,95	131	+	+
21	Карбаминовая кислота, (1-циано-2-гидроксиэтил)-, 1,1-диметилэтиловый эфир	0,12	1,23	253,9	+	–
22	2-Метокситетрагидрофуран	0,28	0,854	80,2	+	+
23	Циклогексанон, 3-(гидроксиметил)-, п-толуолсульфонат	0,05	1,19	155	+	
24	2,4-Диметилфуран	1,18	0,917	95,18	–	+
25	2-Циклопентен-1–он, 3,4–диметил–	0,68	1,079	140	–	–
26	2-Циклопентен-1-он, 2,5-диметил-	0,42	1,021	138	–	–
27	2-метоксифенол	0,99	1,128	181,84	+	–
28	Креозол	0,21	1,097	221	Слабо растворимый	–

Анализируя данные таблицы 3.4, можно сделать вывод, что оценка состава пиролизной жидкости скорлупы грецкого ореха методом хромато-масс-спектрометрии позволила определить 28 компонентов. Установлено, что основным компонентом исследуемой жидкости является водный раствор уксусной кислоты 67,01 %. Данное вещество классифицируется как негорючее, что делает две трети состава балластным материалом, не участвующим в энерговыделении и требующим значительных затрат тепла на испарение при сжигании. Высокое содержание воды в кислоте предопределяет

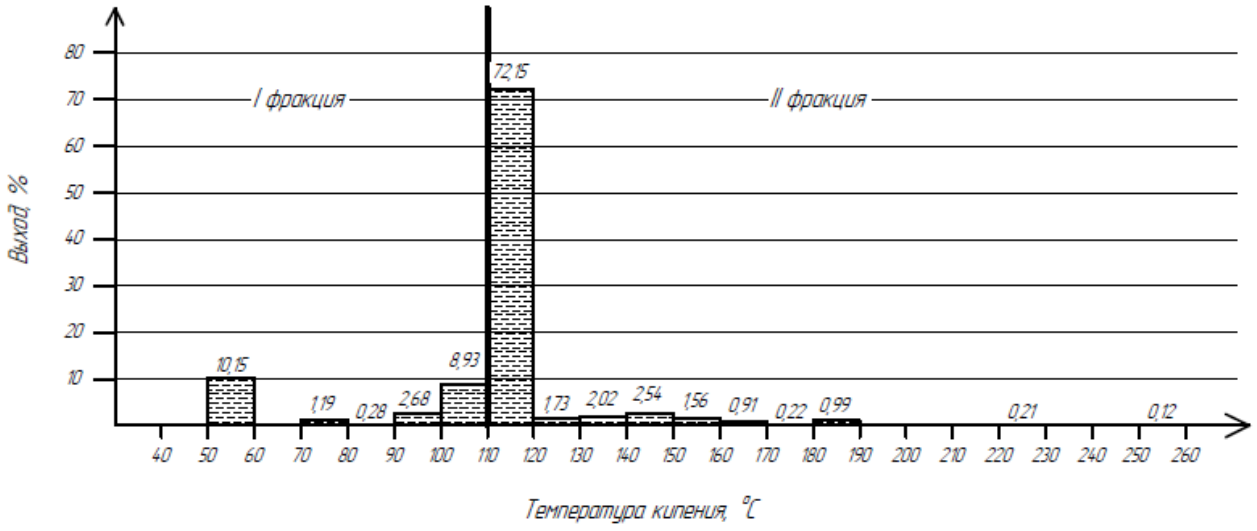
сильную коррозионную активность продукта по отношению к конструкционным материалам топливной аппаратуры. Анализ оставшихся 34 % состава показывает присутствие широкого спектра органических соединений. К горючим компонентам относятся легковоспламеняющиеся вещества с низкой температурой кипения: ацетон (5,26 %), метиловый эфир уксусной кислоты (4,89 %), 2-бутанон (1,19 %), а также различные кетоны, спирты и сложные эфиры. Суммарное содержание этих фракций теоретически способно обеспечить воспламенение смеси. Однако общая доля горючих веществ не компенсирует преобладание негорючей водно-кислотной основы. Особенностью данного образца является наличие серосодержащих (диметилдисульфид – 2,01 %) и азотсодержащих соединений (1-пропилгидразин – 1,36 %; производные карбаминовой кислоты). Хотя диметилдисульфид является горючим, его присутствие, наряду с другими гетероатомными соединениями, при сгорании может приводить к образованию токсичных оксидов серы и азота, что существенно ухудшает экологические характеристики потенциального топлива. Значительная часть компонентов классифицирована как негорючая, либо обладает ограниченной растворимостью и высокими температурами кипения. Наличие фенолов и высококипящих циклопентенонов способствует смолообразованию и повышает риск формирования нагара в камерах сгорания. Таким образом, несмотря на присутствие в составе пиролизной жидкости скорлупы грецкого ореха разнообразных горючих компонентов (кетоны, эфиры, спирты), доминирование водного раствора уксусной кислоты делает невозможным её прямое использование в качестве жидкого топлива без предварительной обработки с целью удаления кислорода, серы и азота для получения компонента моторных топлив.

Пиролизную жидкость скорлупы грецкого ореха для использования также следует сепарировать подобно пиролизной жидкости лузги подсолнечника, поэтому на основе данных таблицы 3.4 построены

гистограммы выхода компонентов пиролизной жидкости по плотности (а) и по температуре кипения (б), изображенные на рисунке 3.6.



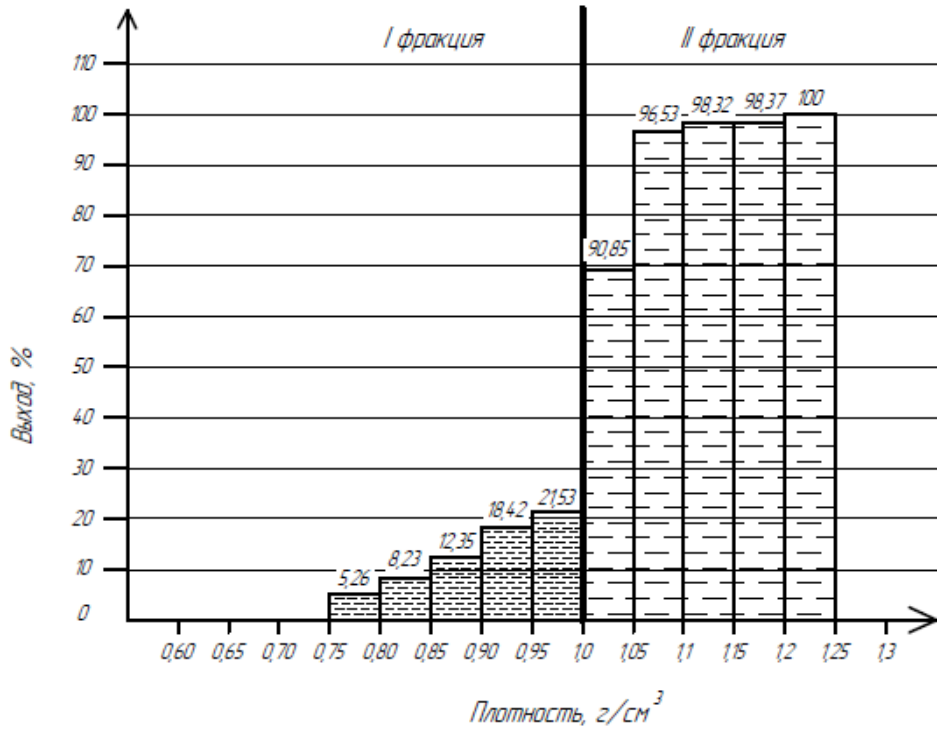
а



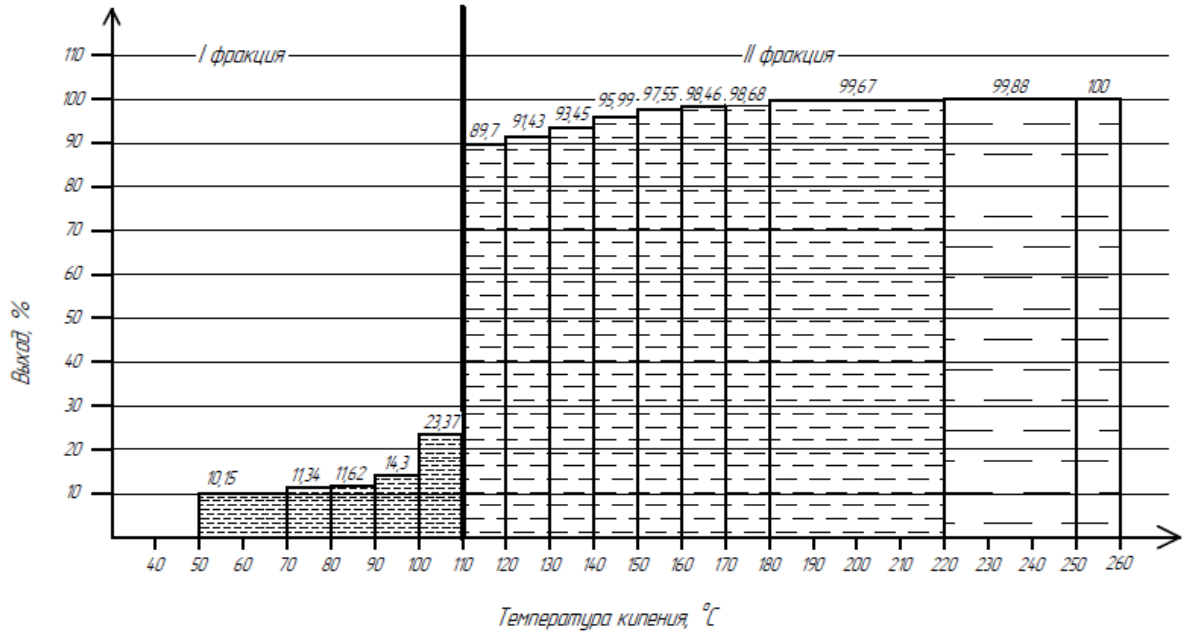
б

Рисунок 3.6 – Дифференциальные гистограммы выхода компонентов пиролизной жидкости скорлупы грецкого ореха: а – по плотности; б – по температуре кипения

На основе обработки приведенных дифференциальных гистограмм были построены интегральные гистограммы выхода пиролизной жидкости скорлупы грецкого ореха по плотности (а) и по температуре кипения (б), изображенные на рисунке 3.7.



а



б

Рисунок 3.7 – Интегральные гистограммы выхода пиролизной жидкости скорлупы грецкого ореха: а – по плотности; б – по температуре кипения

Анализ интегральных гистограмм по скорлупе грецкого ореха показал, что при сепарации по плотности можно получить две фракции, как и в лузге подсолнечника. В первую фракцию с плотностью 0,75 – 1,0 г/см^3 попадает

20,79 % горючих компонентов, во второй фракции с плотностью 1,0 – 1,25 г/см^3 количество горючих компонентов составляет 7,36 %.

При сепарации по температуре кипения в первую фракцию выделили компоненты с температурой кипения ниже 110 ^{o}C, в которую попадает 21,39 % горючих компонентов.

Сопоставление данных по сепарации пиролизных жидкостей щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха свидетельствует об однотипном распределении компонентов: в лёгкую и низкокипящую фракцию переходит основная часть горючих веществ, тогда как тяжёлая и высококипящая фракция обделена ими. Для щепы сосны при сепарации по плотности, в первую фракцию с плотностью 0,75 – 1,0 г/см³ попадает 10,71 % горючих компонентов, во вторую 5,5 %. При сепарации по температуре кипения в первую фракцию с температурой меньше 100 °С попадает 10,73 %. Для лузги подсолнечника при сепарации по плотности в первую фракцию с плотностью 0,7 – 1,0 г/см³ попадает 11,75 % горючих компонентов, во вторую 13,05 %. При сепарации по температуре кипения в первую фракцию с температурой кипения ниже 102 °С попадает 13,28 %. Для скорлупы грецкого ореха в первую фракцию с плотностью до 1,0 г/см³ попадает 20,79 % горючих компонентов, во вторую (1,0 – 1,25 г/см³) 7,36 %. При сепарации по температуре кипения в первую фракцию с температурой ниже 110 °С попадает 21,39 %. По содержанию горючих компонентов в лёгкой фракции образцы образуют ряд: скорлупа грецкого ореха, лузга подсолнечника, щепа сосны. Ни в одном случае лёгкая фракция не становится преимущественно горючей: сохраняется значительная доля воды, органических кислот и иных негорючих веществ. Следовательно, исследованные пиролизные жидкости являются промежуточным сырьём, требующим дальнейшей переработки. Наиболее перспективна для использования скорлупа грецкого ореха, наименьший выход горючих фракций характерен для щепы сосны. Сепарация по температуре кипения показала лучшие результаты выхода горючих веществ, поэтому в дальнейшем исследовании лучше применять её.

На основании анализа трех образцов пиролизной жидкости, полученных из различных видов растительного сырья (щепа сосны, лузга подсолнечника, скорлупа грецкого ореха), методом хромато-масс-спектрометрии установлена общая закономерность, характеризующая их состав и физико-химические свойства. Во всех исследованных образцах доминирующим компонентом является водный раствор органических кислот – преимущественно уксусной (60,9 – 70 %), а в случае щепы сосны также муравьиной (19,5 %). Суммарное содержание водно-кислотной фазы достигает 60 – 80 %, что классифицирует ее как негорючий балластный материал, требующий дополнительных затрат на испарение и обусловливающий высокую коррозионную активность по отношению к конструкционным материалам. Несмотря на присутствие в оставшейся части горючих низкокипящих соединений, их суммарная доля (19,6 – 34 %) не компенсирует преобладание негорючей водно-кислотной основы. Кроме того, во всех образцах идентифицированы высококипящие полярные соединения, а также гетероатомные примеси, что способствует смолообразованию, нагарообразованию и повышает токсичность продуктов сгорания. Таким образом, для всех видов пиролизной жидкости характерна общая тенденция: наличие значительной негорючей балластной фракции и ограниченное содержание горючих компонентов делают невозможным их прямое использование в качестве заменителя традиционного жидкого топлива. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости предварительной переработки.

3.2 Анализ результатов исследований процесса сепарации пиролизной жидкости

После экспериментов по пиролизу полученную пиролизную жидкость из щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха подвергли сепарации для разделения на жидкую и смоляную фракции. Результаты исследований сепарации растительного сырья приведены в таблице 3.5 [67].

Таблица 3.5 – Удельный выход жидких продуктов после сепарации пиролизной жидкости

Сырьё	**Температура пиролиза, °С**	**Полученные вещества**	**Удельная доля, %**	**Выход продукта**	
				Масса, гр	**Объём, мл**
Щепа сосны	400	Исходное сырьё	100	235,14	199
		Дистиллят	72	171,99	165
		Смола	28	62,15	34
	500	Исходное сырьё	100	248,14	210
		Дистиллят	73	178,74	170
		Смола	27	71,40	40
	600	Исходное сырьё	100	261,14	221
		Дистиллят	68	178,27	173
		Смола	32	81,86	48
Лузга подсолнечника	400	Исходное сырьё	100	464,61	368
		Дистиллят	72	267,65	263
		Смола	28	196,96	105
	500	Исходное сырьё	100	539,06	401
		Дистиллят	71	303,4	288
		Смола	29	235,66	113
	600	Исходное сырьё	100	564,6	420
		Дистиллят	69	305,5	290
		Смола	31	259,1	130
Скорлупа грецкого ореха	400	Исходное сырьё	100	73,93	58
		Дистиллят	90	64,64	54
		Смола	10	16,04	4
	500	Исходное сырьё	100	85,97	65
		Дистиллят	88	66,82	57
		Смола	12	19,15	8
	600	Исходное сырьё	100	91,26	69
		Дистиллят	84	62,16	58
		Смола	16	29,10	11

На основании данных по исследованию процесса сепарации пиролизной жидкости на дистиллят и смолу, представленных в таблице 3.5, составлены совмещённые кинетические зависимости удельного выхода дистиллята и смолы, представленные на рисунке 3.8.

Сравнение кинетических зависимостей, представленных на рисунке 3.8, для щепы сосны, скорлупы грецких орехов и лузги подсолнечника демонстрирует принципиальные различия как в количественных показателях, так и в характере протекания процесса. Количество получаемого дистиллята зависит от вида сырья и находится в диапазоне 67 – 73 % для щепы сосны, 69 – 72 % для лузги подсолнечника и 84 – 90 % для скорлупы грецких орехов.

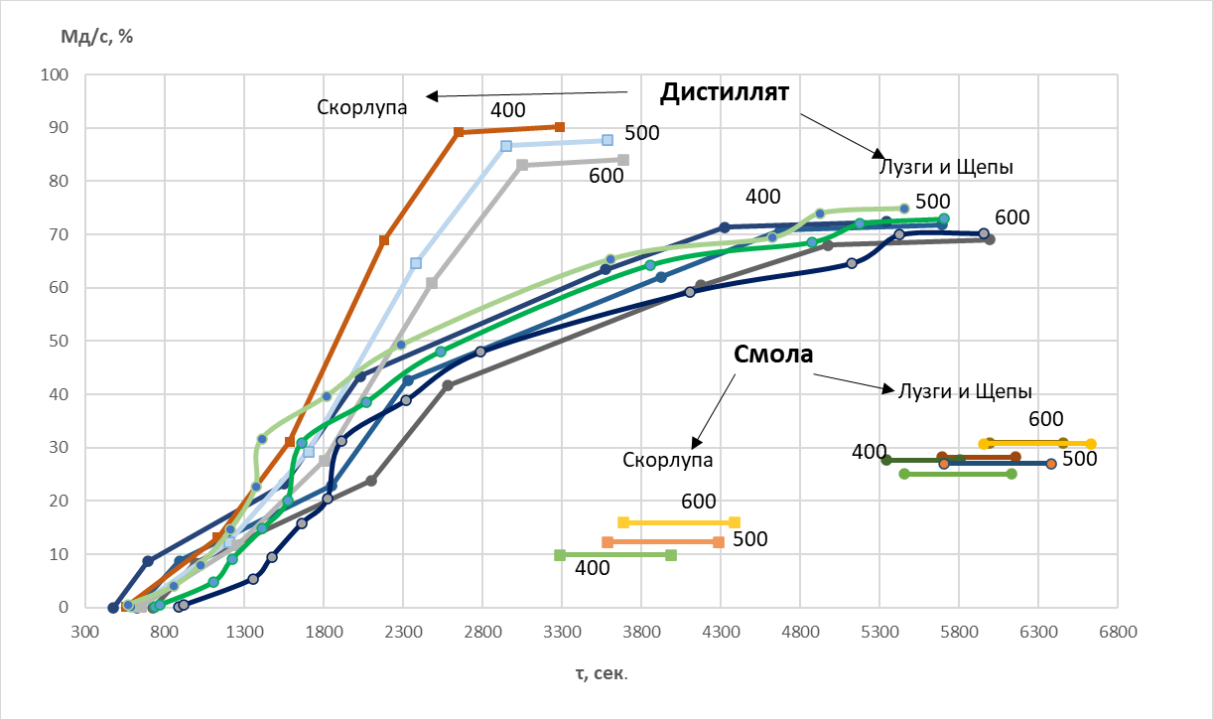


Рисунок 3.8 – Кинетические зависимости удельного выхода дистиллята и смолы из пиролизной жидкости исследуемых видов растительного сырья, полученных при температурах пиролиза 400, 500 и 600

Столь значительное повышение выхода целевой фракции для скорлупы указывает на принципиально иной химический состав её пиролизной жидкости, в которой содержится наибольшее количество летучих компонентов, не склонных к вторичным реакциям конденсации и образованию смолистых соединений. Качественный анализ кинетических кривых подтверждает это заключение. Для лузги подсолнечника и щепы сосны характерен скачкообразный, нелинейный процесс сепарации, свидетельствующий о сложном многокомпонентном составе жидкости и протекании конкурентных реакций. В то же время для скорлупы грецких орехов кинетические кривые отличаются большей плавностью и стабильностью, что отражает более гомогенный состав продуктов пиролиза и их последовательное, упорядоченное выделение [67, 68].

Влияние температуры имеет общую тенденцию для всех видов сырья, но разную степень выраженности. Повышение температуры пиролиза от 500 до 600 °C закономерно приводит к снижению выхода дистиллята и увеличению доли смолы за счёт интенсификации вторичных процессов, ведущих к

образованию более тяжёлых соединений. Для лузги подсолнечника и щепы сосны это снижение составляет около 3 – 5 % для дистиллята с соответствующим ростом смолообразования. Для скорлупы грецких орехов значения выхода дистиллята остаются существенно выше (84 – 90 %), однако общая негативная тенденция с ростом температуры на снижение дистиллята также сохраняется.

Таким образом, вид сырья является определяющим фактором, влияющим на выход и качественный состав жидких продуктов пиролиза. Скорлупа грецких орехов, обеспечивающая максимальный выход дистиллята (84 – 90 %) и более стабильную кинетику его выделения, представляет собой более предпочтительное сырьё для получения лёгких фракций. Щепа сосны и лузга подсолнечника дают близкие выходы дистиллята (67 – 73 % и 69 – 72 %, соответственно), но у сосны несколько выше смолообразование, особенно при 600 °C. Полученные данные имеют важное значение для оптимизации пиролизных процессов и выбора сырья, направленного на максимизацию выхода целевых продуктов.

После отделения смолы проводились эксперименты по повторной сепарации с целью разделения пиролизной жидкости по температурам кипения [67, 75]. Результаты данных исследований представлены в таблице 3.6.

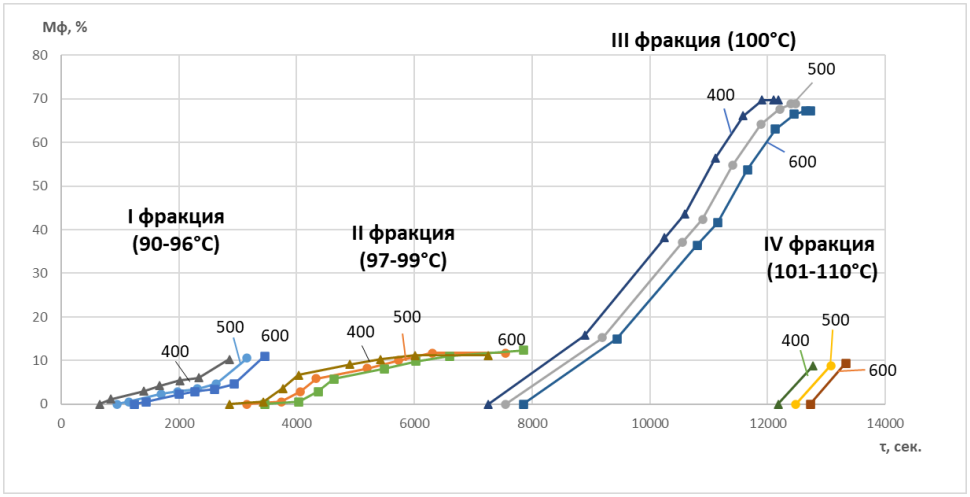
Таблица 3.6 – Удельный выход фракций после сепарации дистиллята по температуре кипения

Сырьё	**Температура пиролиза, °C**	**Полученные вещества**	**Удельная доля, %**	**Температура кипения, °C**	**Выход продукта**	
					Масса, гр	**Объём, мл**
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***
Щепа сосны	400	Исходный дистиллят	100	–	174,1	165
		1 фракция	10,30	85,6 – 96,9	19,48	17
		2 фракция	11,17	97 – 99,9	20,72	19
		3 фракция	69,69	100 – 100,9	117,64	115
		4 фракция	8,84	101 – 102,2	16,26	14
	500	Исходный дистиллят	100	–	179,6	170

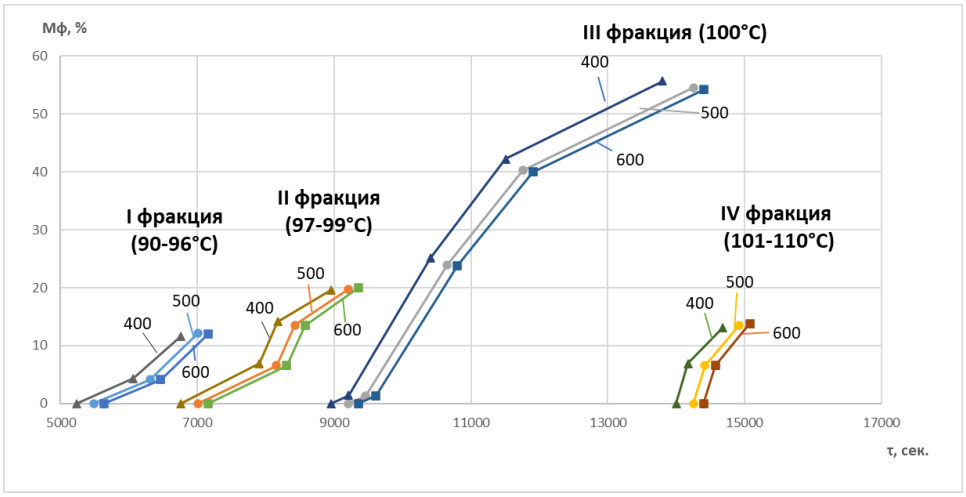
Продолжение таблицы 3.6

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
		1 фракция	10,58	86,9 – 96,9	20,84	18
		2 фракция	11,76	97 – 99,9	22,1	20
		3 фракция	68,82	100 – 100,9	119,02	117
		4 фракция	8,84	101 – 102,2	17,64	15
	600	Исходный дистиллят	100	–	182,9	173
		1 фракция	10,98	88,2 – 96,9	21,94	19
		2 фракция	12,35	97 – 99,9	23,2	21
		3 фракция	67,26	100 – 100,9	119,02	117
		4 фракция	9,41	101 – 102,2	18,74	16
Лузга подсолнечника	400	Исходный дистиллят	100	–	285,8	263
		1 фракция	11,64	90 – 96,9	32,99	29
		2 фракция	19,63	97 – 99,9	55,86	51
		3 фракция	55,64	100 – 100,9	159,81	150
		4 фракция	13,09	100 – 106	37,14	33
	500	Исходный дистиллят	100	–	299,4	288
		1 фракция	12,16	90 – 96,9	36,39	35
		2 фракция	19,79	97 – 99,9	59,26	57
		3 фракция	54,51	100 – 100,9	163,21	157
		4 фракция	13,54	101 – 106	40,54	39
	600	Исходный дистиллят	100	–	301,5	290
		1 фракция	12,07	90 – 96,9	36,39	35
		2 фракция	20	97 – 99,9	60,31	58
		3 фракция	54,14	100 – 100,9	163,21	157
		4 фракция	13,79	100 – 106	41,59	40
Скорлупа грецкого ореха	400	Исходный дистиллят	100	–	60,81	54
		1 фракция	13,64	89 – 96,9	8,6	7,5
		2 фракция	10	97 – 99,9	6,65	5,5
		3 фракция	53,63	100 – 100,9	30,66	29
		4 фракция	22,73	101 – 103	14,9	12
	500	Исходный дистиллят	100	–	62,82	57
		1 фракция	14,05	90 – 96,9	9,1	8
		2 фракция	10,52	97 – 99,9	7,06	6
		3 фракция	52,63	100 – 100,9	31,16	30
		4 фракция	22,80	101 – 103	15,5	13
	600	Исходный дистиллят	100	–	63,83	58
		1 фракция	13,79	90 – 96,9	9,11	8
		2 фракция	12,08	97 – 99,9	8,06	7
		3 фракция	51,72	100 – 100,9	31,16	30
		4 фракция	22,41	101 – 103	15,5	13

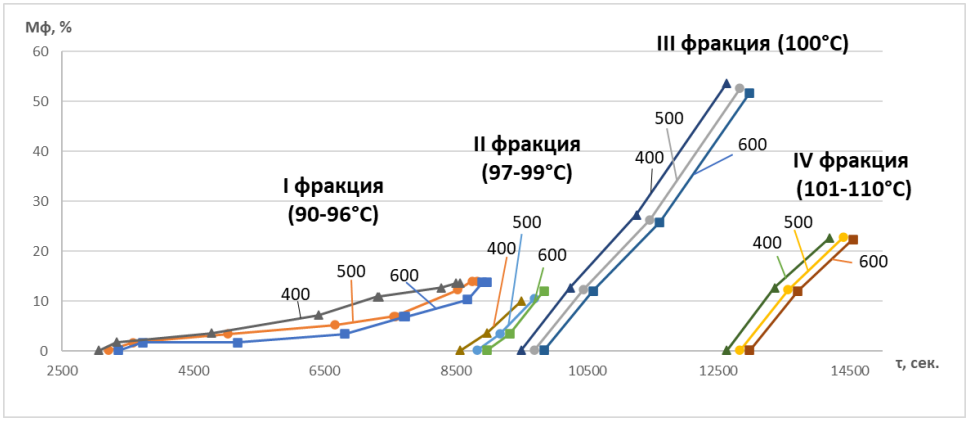
На основании таблицы 3.6 построены кинетические зависимости объёмного выхода фракций дистиллята после разделения по температурам кипения, изображенные на рисунке 3.9.



а



б



в

Рисунок 3.9 – Кинетические зависимости удельного выхода фракций дистиллята после сепарирования по температурам кипения при пиролизе с температурой 400, 500 и 600 °С: а – щепа сосны; б – лузга подсолнечника; в – скорлупа грецкого ореха

Анализ кинетических зависимостей, представленных на рисунке 3.9а, для щепы сосны при температурах пиролиза 400, 500 и 600 °С позволяет выявить закономерности фракционного распределения дистиллята. Первая фракция (90 – 96,9 °С) характеризуется наиболее пологим начальным участком кинетической кривой и невысоким конечным выходом, составляющим 10 – 11 % для всех исследованных температур. Вторая фракция (97 – 99,9 °С) имеет близкий выход (10 – 12 %) и также не обнаруживает резкого возрастания скорости выделения. Основная масса продукта сосредоточена в третьей фракции (100 – 100,9 °С), выход которой достигает 66 – 70 %. Кинетические кривые этой фракции характеризуются заметным ускорением, что, вероятно, обусловлено накоплением небольшого количества химических компонентов и большого объёма водяных соединений. Четвёртая фракция (101 – 110 °С) занимает последнее место по объёму (8 – 9 %), её выделение начинается поздно и сопровождается быстрым ростом. Сопоставление данных для трёх температур показывает, что форма кинетических кривых соответствующих фракций практически не изменяется, а различия в конечных выходах незначительны. Полученные результаты свидетельствуют о слабой зависимости фракционного состава дистиллята от температуры пиролиза в диапазоне 400 – 600 °С. При этом основная часть жидких продуктов концентрируется в третьей фракции, тогда как суммарный вклад первой и второй фракций минимален.

На основании анализа кинетических зависимостей, представленных на рисунке 3.9б, и данных таблицы 3.5 можно сделать вывод, что повторная сепарация жидких продуктов пиролиза лузги подсолнечника, полученных при температурах 400, 500 и 600 °С, позволила выделить четыре фракции по температурам кипения, причём количественное распределение фракций демонстрирует близкие значения для всех исследуемых температур пиролиза, что указывает на слабую зависимость фракционного состава вторичного дистиллята от первичной температуры пиролиза в данном диапазоне. Основной объём продукта составляет третья фракция (температура кипения

100 – 100,9 °C) с выходом 54,14 – 55,64 %, кинетика которой характеризуется высокой и постоянной скоростью образования до достижения накопленного выхода ~40 %, после чего наблюдается значительное снижение скорости процесса. Второй по величине является вторая фракция (97 – 99,9 °C) с выходом 19,63 – 20,00 %, чья кинетическая кривая имеет S-образный характер: после начальной средней скорости наблюдается ускорение при ~6 % накопленного выхода с последующим замедлением после достижения ~13 %. Выход четвёртой фракции составляет 13,09 – 13,79 %, для которой характерна высокая начальная скорость выхода, существенно снижающаяся после достижения ~7 % накопленного продукта. Наименьший выход продемонстрировала первая фракция (90 – 96,9 °C) 11,64 – 12,16 %, кинетика которой отличается низкой начальной скоростью, заметно возрастающей после достижения ~5 % накопленного выхода. Таким образом, кинетические кривые выхода фракций имеют нелинейный характер с выраженными точками изменения скорости процесса, что связано, вероятно, с исчерпанием легкокипящих компонентов в каждой температурной группе в ходе дистилляции.

На основании анализа кинетических зависимостей, представленных на рисунке 3.9в, где показан удельный выход фракций дистиллята от времени для скорлупы грецкого ореха, можно сделать вывод, что кривые демонстрируют характер изменения выхода четырёх фракций, выделенных по температурам кипения из жидких продуктов (ПЖ) пиролиза, проведённого при трёх различных температурах (400, 500, 600 °C). Первая фракция (90 – 96,9°C) для всех температур пиролиза характеризуется наиболее пологим начальным участком кинетической кривой, что свидетельствует о замедленной начальной скорости её выделения по сравнению с последующими фракциями; её конечный удельный выход составил 14,05 % для дистиллята от пиролиза при 500 °C; 13,79 % при 600 °C; 13,64 % при 400 °C. Вторая фракция (97 – 99,9 °C) имеет кинетические зависимости, приближающиеся к линейным для всех режимов, что указывает на практически постоянную скорость её выхода в течение процесса, и демонстрирует наименьший объём: 10,52 % (500 °C),

12,08 % (600 °C), 10,00 % (400 °C). Третья фракция (100 – 100,9 °C) показывает наиболее интенсивный рост выхода, коррелирующий с её максимальным конечным содержанием в дистилляте: 52,63 % (500 °C), 51,72 % (600 °C), 53,63 % (400 °C), причём кинетика её выделения, как и у второй фракции, близка к постоянной, без выраженных скачков. Четвёртая фракция (101 – 104 ºC) по величине выхода занимает второе место (22,80 % при 500 °C; 22,41 % при 600 °C; 22,73 % при 400 °C), а её кинетика также отличается стабильным характером [68]. Сравнительный анализ показывает, что изменение температуры пиролиза в диапазоне 400 – 600 °C не приводит к качественным изменениям формы кинетических кривых для соответствующих фракций, а количественные различия в их конечных выходах незначительны, что указывает на слабую зависимость фракционного состава дистиллята (по температурам кипения) от температуры пиролиза исходной биомассы в указанном диапазоне, при этом основная масса жидких продуктов концентрируется в третьей и четвёртой фракциях.

На рисунке 3.10 представлены совмещённые кинетические зависимости удельного выхода фракций дистиллята после разделения по температурам кипения из образцов исследуемого сырья.

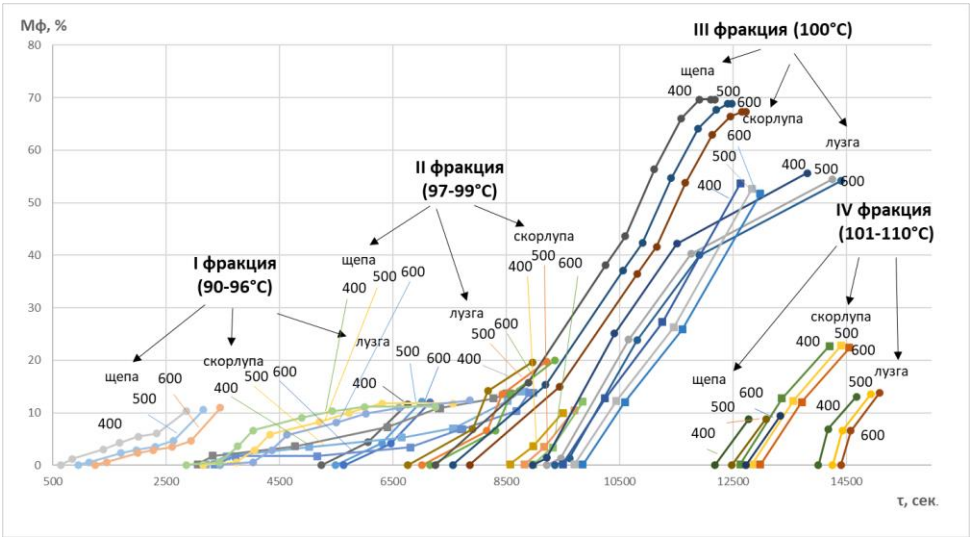


Рисунок 3.10 – Кинетические зависимости удельного выхода фракций дистиллята после разделения по температурам кипения: при пиролизе с температурой 400, 500 и 600 ºC для щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха

На основании сопоставительного анализа кинетических зависимостей удельного выхода фракций дистиллята для щепы сосны, лузги подсолнечника, скорлупы грецкого ореха при температурах пиролиза 400, 500 и 600 °С позволяет выявить общие закономерности и различия. Все кинетические кривые имеют нелинейный характер с выраженными участками изменения скорости. Первая фракция (90 – 96 °С), содержащая легкокипящие соединения, характеризуется наиболее пологим начальным участком; её выход составляет 10 – 15 % для лузги и скорлупы и 10 – 12 % для щепы. Вторая фракция (97 – 99 °С) имеет близкий выход (10 – 20 %) и кинетику, приближающуюся к линейной. Основная масса продукта сосредоточена в третьей фракции (100 °С): выход достигает 66 – 70 % для щепы, 52 – 56 % для скорлупы и 54 – 56 % для лузги. Кривые этой фракции отличаются наиболее интенсивным и устойчивым ростом. Четвёртая фракция (101–110 °С) занимает второе место по объёму: 13 – 23 % для скорлупы и лузги, и последним для щепы 8 – 9 %. Её выделение начинается позже и сопровождается быстрым ростом. Для всех трёх видов сырья форма кинетических кривых соответствующих фракций практически не изменяется при варьировании температуры пиролиза в диапазоне 400 – 600 °С, а различия в конечных выходах незначительны. Это указывает на слабую зависимость фракционного состава дистиллята от температуры первичного пиролиза. Основная часть жидких продуктов концентрируется в третьей фракции. Полученные данные важны для оптимизации процессов сепарации пиролизной жидкости [75, 120].

После сепарации по температуре кипения полученные образцы фракций дистиллята щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха были подвергнуты хромато-масс-спектрометрическому анализу для определения их химического состава. В таблице 3.7 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа первой фракции щепы сосны, полученной при температуре 90 – 96,9 °С.

Таблица 3.7 – Результаты хромато-масс-спектрометрии первой фракции дистиллята из щепы сосны

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Ацетон	39,59
2	Винилацетат	3,43
3	2-Пропен-1-ол (Аллиловый спирт)	0,29
4	2,2-диметилоксиран	0,07
5	Ацетальдегид	0,01
6	Пропаннитрил	0,22
7	Метилглиоксаль	0,79
8	Метилпропионат	1,01
9	2,2-диметоксипропан	16,74
10	3-метилбутан-2-он	0,36
11	2-пропанон, 3-метил-	0,31
12	2-пентанон	0,53
13	2,3-Пентандион (ацетилпропионил)	0,23
14	Метиловый эфир бутановой кислоты	15,11
15	2-Метокситетрагидрофуран	0,11
16	2,2-Диметоксибутан	0,52
17	1-(ацетилокси)бутан-2-он	0,22
18	Пропионовая кислота	0,71
19	Этанол	0,29
20	Циклопентанон	6,31
21	1,1-диметоксибут-2-ен	0,07
22	2-Циклопентен-1-он	0,31
23	Метанол	0,78
24	Ацетол	8,84
25	2-метилциклопентанон	0,44
26	3-метилциклопентанон	0,22
27	2-метилциклопент-2-ен-1-он	1,15
28	2,3-диметилциклопент-2-ен-1-он	0,21
29	2-метилтетрагидрофуран-2-ол	0,54
30	2-метоксифенол	0,34
31	3-метилэйкозан	0,07
32	Креозол	0,18

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии первой фракции дистиллята из щепы сосны показывает, что это сложная многокомпонентная смесь, практически полностью состоящая из горючих органических веществ. Ключевые компоненты: ацетон (39,59 %), 2,2-диметоксипропан (16,74 %), метиловый эфир бутановой кислоты (15,11 %), ацетол (8,84 %) и циклопентанон (6,31 %) суммарно составляют 86,59 %. Данный состав фракции представляет как возможности, так и недостатки для применения в

качестве жидкого топлива. Высокая доля легколетучих кетонов и эфиров обеспечивает хорошую воспламеняемость и полноту сгорания, но кислородсодержащие соединения снижают удельную теплоту сгорания на 10 – 20 % по сравнению с традиционными топливами, что приводит к его повышенному расходу. Высокая летучесть даёт крайне низкую температуру вспышки, создавая риск пожара и взрыва, а также значительные потери от испарения при хранении и подаче. Химическая нестабильность обусловлена наличием ацеталей, гидролизующихся при контакте с влагой, что исключает длительное хранение. Присутствие пропионовой кислоты и фенольных соединений (креозол, 2-метоксифенол) может вызывать коррозию элементов топливной системы. Ненасыщенные альдегиды и кетоны способствуют смолообразованию. Данная фракция может применяться как низкокалорийное котельное топливо после введения стабилизирующих и антикоррозионных присадок в специально адаптированных теплогенераторах или как добавка (5 – 10 %).

В таблице 3.8 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа второй фракции щепы сосны, полученной при температуре 97 – 99,9 °С.

Таблица 3.8 – Результаты хромато-масс-спектрометрии второй фракции дистиллята из щепы сосны

№ п/п	**Наименование вещества согласно базе данных NIST**	**Выход, %**
1	***2***	***3***
1	Ацетон	15,17
2	Винилацетат	10,39
3	2-Пропен-1-ол (Аллиловый спирт**)**	0,29
4	Этениловый эфир уксусной кислоты	0,42
5	Водный раствор уксусной кислоты	19,5
6	Ацетальдегид	0,01
7	Метилпропионат	1,83
8	2,2-диметоксипропан	14,59
9	Водный раствор муравьиной кислоты	22,12
10	3-метилбутан-2-он	0,24
11	2-Пентанон	5,11
12	Ацетоин	0,24
13	Метиловый эфир бутановой кислоты	0,29
14	2,2-Диметоксибутан	0,46

Продолжение таблицы 3.8

1	*2*	*3*
15	Циклопентанон	2,3
16	1-ацетилокси-2-пропанон	2,2
17	Пропионовая Кислота	1,54
18	Циклопентанон, 2-метил	0,87
19	2-метилциклопент-2-ен-1-он	2,12
20	Декан	0,31

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии второй фракции дистиллята из щепы сосны показывает, что это сложная многокомпонентная смесь с преобладанием кислородсодержащих соединений и воды. Ключевые компоненты: водный раствор муравьиной кислоты (22,12 %), водный раствор уксусной кислоты (19,5 %), ацетон (15,17 %), 2,2-диметоксипропан (14,59 %) и винилацетат (10,39 %) суммарно составляют 81,77 %. Данное сочетание создаёт много сложностей для топливного применения. Присутствие водных растворов муравьиной и уксусной кислот (в сумме 41,62 %) является серьёзным недостатком. Они вызывают интенсивную коррозию металлов топливной системы, помимо этого вода резко снижает теплоту сгорания и затрудняет воспламенение. Высокая концентрация кислородсодержащих соединений также означает, что энергоёмкость смеси будет в разы ниже, чем у стандартных топлив. Ацетали, в частности, 2,2-диметоксипропан, гидролизуются при контакте с водой, что исключает длительное хранение. Высокая летучесть ацетона и винилацетата создаёт риск потерь от испарения. С другой стороны, ацетон и винилацетат являются горючими компонентами, и после нейтрализации кислот, удаления воды и стабилизации их можно было бы вовлечь в низкокалорийное котельное топливо, однако их суммарная доля (25,56 %) невелика, а затраты на подготовку делают такой путь экономически нецелесообразным. При этом винилацетат является ценным сырьём для производства поливинилацетата и сополимеров, поэтому его выделение представляет интерес. Кроме того, винилацетат склонен к полимеризации при нагревании, что может приводить к смолообразованию в топливной аппаратуре. Таким образом, данная фракция не является топливом и должна рассматриваться только как сырьё для химической

переработки, для выделения уксусной и муравьиной кислот, ацетона, винилацетата и других продуктов.

В таблице 3.9 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа третьей фракции щепы сосны, полученной при температуре 100 – 100,9 °С.

Таблица 3.9 – Результаты хромато-масс-спектрометрии третьей фракции дистиллята из щепы сосны

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Ацетон	0,79
2	Винилацетат	0,98
3	Водный раствор уксусной кислоты	75,06
4	Метилпропионат	0,78
5	2,2-диметоксипропан	0,15
6	1-гидроксипропан-2-он	2,1
7	Водный раствор муравьиной кислоты	12,6
8	2-Пентанон	0,19
9	Пропановая кислота	1,07
10	Ацетоин	0,51
11	1-Гидрокси-2-бутанон	0,39
12	1-ацетилокси-2-пропанон	2,2
13	Циклопентанон	0,36
14	2-Циклопентен-1-он	1,3
15	2-гидроксидекановая кислота	0,42
16	2-метилциклопент-2-ен-1-он	0,7
17	Декан	0,3
18	2-метоксифенол	0,1

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии третьей фракции дистиллята из щепы сосны показывает, что её состав резко отличается от предыдущих фракций. Основу массы здесь составляет водный раствор уксусной кислоты – 75,06 %. Второй по значимости компонент – это водный раствор муравьиной кислоты 12,6 %. В сумме на эти два вещества приходится 87,66 %, а с учётом пропионовой кислоты доля кислот достигает почти 89 %. Остальное – небольшое количество кислородсодержащих соединений, суммарная доля которых не превышает 11 %.

Для применения в качестве жидкого топлива такой состав абсолютно непригоден: вода и кислоты не дают энергии, снижают теплоту сгорания и

вызывают коррозию, а горючих компонентов слишком мало для устойчивого горения. Таким образом, третью фракцию нельзя рассматривать как топливо, так как это химическое сырьё, которое лучше перерабатывать для выделения уксусной и муравьиной кислот, а также небольших количеств ацетона, винилацетата и других продуктов.

В таблице 3.10 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа четвёртой фракции щепы сосны, полученной при температуре 101 – 103 °С.

Таблица 3.10 – Результаты хромато-масс-спектрометрии четвертой фракции дистиллята из щепы сосны

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Метиловый эфир уксусной кислоты	0,64
2	Водный раствор уксусной кислоты	82,38
3	Водный раствор муравьиной кислоты	6,36
4	1-гидроксипропан-2-он	1,9
5	Пропановая кислота	0,55
6	Ацетоин	0,25
7	1-Гидрокси-2-бутанон	1,37
8	1,3,5,7-Тетроксан	0,88
9	2-Бутеналь, (Z)-	0,87
10	2-гидрокси-3-циклопентен	0,7
11	1,1,1-триметоксиэтан	0,94
12	1-(ацетилокси)пропан-2-он	0,81
13	3-метилциклопент-2-ен-1-он	0,85
14	Декан	0,78
15	2-метоксифенол	0,72

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии четвёртой фракции дистиллята из щепы сосны позволил определить состав, в котором абсолютно доминирует водный раствор уксусной кислоты 82,38 %. Вторым по количеству компонентом является водный раствор муравьиной кислоты 6,36 %. В сумме данные кислоты дают 88,74 %, а с учётом пропановой кислоты доля кислот превышает 89 %. Для применения в качестве жидкого топлива данная фракция не подходит: вода и кислоты являются балластом, который не даёт энергии, и снижает теплоту сгорания в 2,5 – 3 раза по сравнению с дизельным топливом. Кроме того, водные растворы уксусной и муравьиной

кислот вызывают сильную коррозию металлов, из-за чего топливная аппаратура быстро выходит из строя. Горючие компоненты присутствуют в слишком малых количествах, чтобы обеспечить устойчивое горение. Поэтому четвёртую фракцию нельзя рассматривать как топливо – это, скорее, химическое сырьё, которое необходимо переработать для выделения уксусной и муравьиной кислот, а также других ценных компонентов.

Совокупный анализ результатов хромато-масс-спектрометрии четырёх фракций дистиллята из щепы сосны выявил устойчивую тенденцию к изменению состава: от первой к четвёртой фракции доля водных растворов кислот и воды закономерно возрастает, тогда как содержание горючих органических компонентов снижается. Первая фракция характеризуется преобладанием кислородсодержащих горючих соединений (ацетон, 2,2-диметоксипропан, метиловый эфир бутановой кислоты, ацетол, циклопентанон – суммарно 86,59 %). Несмотря на это, её энергетические характеристики уступают традиционным топливам, высокая летучесть обусловливает пожароопасность, ацетали подвержены гидролизу при хранении, а присутствие пропионовой кислоты и фенольных производных способствует коррозии. В связи с этим первая фракция может рассматриваться лишь как низкокалорийное котельное топливо для специально адаптированных теплогенераторов после введения стабилизирующих и антикоррозионных присадок, либо как добавка (5 – 10 %) к основному топливу. Вторая, третья и четвёртая фракции для топливного применения непригодны, поскольку в них доминируют водные растворы уксусной и муравьиной кислот (от 41,62 % во второй до 88,74 % в четвёртой). Эти компоненты не являются энергоносителями, снижают теплоту сгорания в 2,5 – 3 раза и вызывают интенсивную коррозию металлов, а содержание горючих веществ недостаточно для устойчивого горения. Следовательно, указанные фракции следует квалифицировать как химическое сырьё, предназначенное для выделения уксусной и муравьиной кислот, ацетона, винилацетата и других ценных продуктов. Таким образом, ни одна из четырёх

фракций не является полноценным жидким топливом: первая обладает ограниченным потенциалом как низкокалорийное котельное топливо или добавка, остальные экономически и технически целесообразнее направлять на химическую переработку.

В таблице 3.11 представлены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа первой фракции дистиллята лузги подсолнечника, полученного в результате пиролиза при 500 °С. Первая фракция дистиллята была получена при повторной сепарации в диапазоне температур 90 – 96,9 °С [75].

Таблица 3.11 – Результаты хромато-масс-спектрометрии первой фракции дистиллята из лузги подсолнечника

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Ацетон	39,82
2	Метиловый эфир уксусной кислоты	21,42
3	2-Пропен-1-ол (Аллиловый спирт)	0,29
4	Эпоксид изобутилена	0,07
5	Пропаннитрил	0,22
6	Метилглиоксаль	16,89
7	Метилпропионат	1,90
8	2,2-диметоксипропан	10,74
9	3-метилбутан-2-он	0,36
10	2-пропанон, 3-метил-	0,31
11	2-пентанон	1,53
12	2,3-Пентандион (ацетилпропионил)	0,23
13	Метиловый эфир бутановой кислоты	0,22
14	2-Метокситетрагидрофуран	0,11
15	2,2-Диметоксибутан	0,52
16	1-(ацетилокси)бутан-2-он	0,22
17	Толуол	0,29
18	Циклопентанон	1,31
19	1,1-диметоксибут-2-ен	0,07
20	2-Циклопентен-1-он	0,31
21	2-метилциклопентанон	0,44
22	3-метилциклопентанон	0,22
23	2-метилциклопент-2-ен-1-он	1,15
24	2,3-диметилциклопент-2-ен-1-он	0,21
25	2-метилтетрагидрофуран-2-ол	0,54
26	2-метоксифенол	0,34
27	3-метилэйкозан	0,07
28	Креозол	0,18

Анализ данных таблицы 3.11 показывает, что первая фракция лузги подсолнечника является горючей, но непригодной для использования в качестве классического моторного топлива. Её состав, более чем на 90 % состоящий из лёгких кислородсодержащих соединений (ацетон – 39,82 %, метиловый эфир уксусной кислоты – 21,42%, метилглиоксаль – 16,89 %, 2,2-диметоксипропан – 10,74 %), определяет ключевые недостатки. Во-первых, это низкая энергоёмкость: атомы кислорода в молекулах данных оксигенатов выступают балластом, снижая ожидаемую теплоту сгорания примерно на 12 – 17 % по сравнению с дизельным топливом. Во-вторых, состав обуславливает опасность: высокое содержание легколетучих веществ (таких как ацетон) ведёт к крайне низкой температуре вспышки, создавая риск пожара и взрыва, а присутствие, например, пропаннитрила (0,22 %) может вызывать образование токсичных оксидов азота (NO_x) при сгорании. Таким образом, применение первой фракции в двигателях внутреннего сгорания исключено. Однако после модификации пакетом специализированных присадок, возможно её ограниченное использование в качестве добавки (до 10 – 15 %) к традиционным топливам. Ключевыми компонентами такого пакета должны стать: стабилизаторы (антиоксиданты) для подавления окисления и полимеризации, ингибиторы коррозии для защиты металлических деталей, а также цетановые корректоры при необходимости. Использование первой фракции без глубокой модификации возможно в качестве низкокалорийного котельного топлива в специальных теплогенераторах при соблюдении мер безопасности. При этом применение минимального пакета присадок (ингибитора коррозии и антиоксидантов) является мерой безопасности и эксплуатационной необходимости, так как предотвращает быстрое разрушение оборудования и повышает стабильность топлива при хранении.

В таблице 3.12 представлен анализ второй фракции дистиллята из лузги подсолнечника, полученной при повторной сепарации в диапазоне температур 97 – 99,9 °С.

Таблица 3.12 – Результаты хромато-масс-спектрометрии второй фракции дистиллята из лузги подсолнечника

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Ацетон	32,24
2	Метиловый эфир уксусной кислоты	24,39
3	2-Пропен-1-ол	0,29
4	Этениловый эфир уксусной кислоты	0,42
5	Водный раствор уксусной кислоты	22,12
6	Метилпропионат	1,83
7	2,2-диметоксипропан	9,59
8	3-метилбутан-2-он	0,24
9	Ацетилгидразид	0,60
10	2-Пентанон	1,11
11	Ацетоин	0,24
12	Метиловый эфир бутановой кислоты	0,29
13	2,2-Диметоксибутан	0,46
14	Циклопентанон	2,30
15	2-Циклопентен-1-он	0,57
16	Циклопентанон, 2-метил	0,87
17	2-метилциклопент-2-ен-1-он	2,12
18	Декан	0,31

На основе анализа данных хромато-масс-спектрометрии второй фракции можно сделать вывод, что данная жидкость обладает ограниченным потенциалом для использования в качестве стандартного жидкого топлива. Состав фракции на 88,34 % представлен четырьмя основными кислородсодержащими компонентами: ацетоном (32,24 %), метиловым эфиром уксусной кислоты (24,39 %), водным раствором уксусной кислоты (22,12 %) и 2,2-диметоксипропаном (9,59 %), что обуславливает её недостатки как для топлива. Во-первых, высокое содержание водного раствора уксусной кислоты (более 22 %) является главным отличием и серьёзным недостатком, так как это вещество не обладает горючими свойствами и вызывает коррозию металлических частей любой топливной системы и двигателя. Во-вторых, преобладание оксигенатов в целом приводит к низкой удельной теплоте сгорания смеси; ожидается, что она будет на 15 – 20 % ниже, чем у традиционного дизельного топлива из-за «балласта» из негорючих атомов кислорода в молекулах. В-третьих, высокая доля легколетучих веществ означает крайне низкую температуру вспышки, создавая постоянный риск

пожара и взрыва паров, а присутствие азотсодержащих соединений может привести к образованию токсичных оксидов азота (NO_x) в выхлопных газах. Таким образом, прямое использование второй фракции в любых типах двигателей внутреннего сгорания не рекомендуется из-за её разрушительного коррозионного воздействия и низкой энергоэффективности. Её применение возможно в качестве низкокалорийного печного топлива в специально предназначенных для агрессивных сред теплогенераторах, выполненных из коррозионностойких материалов.

В таблице 3.13 представлен анализ третьей фракции дистиллята лузги подсолнечника, полученной при температуре 100 – 100,9 °С.

Таблица 3.13 – Результаты хромато-масс-спектрометрии третьей фракции дистиллята из лузги подсолнечника

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Ацетон	1,79
2	Метиловый эфир уксусной кислоты	7,80
3	Водный раствор уксусной кислоты	79,74
4	Метилпропионат	0,78
5	2,2-диметоксипропан	0,15
6	1-гидроксипропан-2-он	4,10
7	2-Пентанон	0,19
8	Пропановая кислота	1,07
9	Ацетоин	0,51
10	1-Гидрокси-2-бутанон	0,39
11	Циклопентанон	0,36
12	2-Циклопентен-1-он	1,30
13	2-гидроксидекановая кислота	0,42
14	2-метилциклопент-2-ен-1-он	0,80
15	Декан	0,30
16	2,3-диметилциклопент-2-ен-1-он	0,29

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии третьей фракции показывает, что уксусная кислота составляет абсолютно преобладающую долю (79,74 %). В совокупности с другими кислородсодержащими соединениями, такими как метиловый эфир уксусной кислоты (7,80 %) и 1-гидроксипропан-2-он (4,10 %), это определяет недостатки, как и у второй фракции, связанные с низкой удельной теплотой сгорания (около 14 МДж/кг против 42 – 45 МДж/кг у бензина) и с сильно выраженными коррозионными

свойствами. Кроме того, низкая температура вспышки легколетучих компонентов (ацетон, эфиры) и потенциальное образование токсичных продуктов при сгорании также являются существенными недостатками, исключающими использование третьей фракции в качестве топлива. Единственным направлением её использования может являться переработка для выделения уксусной кислоты или других химических веществ.

В таблице 3.14 представлен анализ четвертой фракции дистиллята из лузги подсолнечника. Данную фракцию получили при температуре кипения 101 – 106 °С.

Таблица 3.14 – Результаты хромато-масс-спектрометрии четвертой фракции дистиллята из лузги подсолнечника

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Метиловый эфир уксусной кислоты	2,64
2	Водный раствор уксусной кислоты	86,40
3	1-гидроксипропан-2-он	7,60
4	Пропановая кислота	0,55
5	Ацетоин	0,25
6	1-Гидрокси-2-бутанон	0,80
7	1,3,5-Циклогептатриен	0,31
8	2-метилпиридин	0,30
9	1,1,1-триметоксиэтан	0,37
10	1-(ацетилокси)пропан-2-он	0,24
11	2-этилпиридин	0,12
12	3-метилциклопент-2-ен-1-он	0,24
13	Декан	0,16

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии четвертой фракции показывает, что водный раствор уксусной кислоты составляет 86,40 %, определяя все ключевые свойства смеси. Высокая концентрация водного раствора уксусной кислоты превращает жидкость в активный коррозионный агент. Даже с учетом других компонентов: 1-гидроксипропан-2-он (7,60 %), метиловый эфир уксусной кислоты (2,64 %) – общая энергоемкость фракции будет в 2,5 – 3 раза ниже, чем у стандартных топлив, делая её сжигание

энергетически нецелесообразным. Дополнительный риск создают соединения, содержащие азот (например, 2-метилпиридин – 0,30 %), что может привести к образованию высокотоксичных оксидов азота (NO_x) при сгорании. Таким образом, четвертая фракция представляет собой концентрированный кислотный раствор. Единственным применением данной фракции являются утилизация или использование в качестве химического сырья, например, для выделения уксусной кислоты.

На основании анализа четырёх фракций дистиллята лузги подсолнечника установлено, что ни одна из них не является готовым жидким топливом. Их объединяет один критический недостаток – преобладание кислородсодержащих соединений (оксигенатов), приводящих к низкой энергоёмкости, повышенной пожароопасности и риску токсичных выбросов. Однако фракции различаются по потенциальному применению. Первая фракция (наиболее лёгкая), состоящая в основном из ацетона (39,82 %) и сложных эфиров, имеет основной недостаток в виде низкой теплоты сгорания. Её применение возможно только после модификации пакетом присадок в качестве небольшой добавки к традиционному топливу или как низкокалорийное котельное топливо. В то время как фракции 2 – 4 (тяжёлые, кислотные), характеризующиеся высоким содержанием водного раствора уксусной кислоты (22 – 86 %), обладают сильными коррозионными свойствами и низкой энергетической ценностью. Их прямое использование в качестве топлива невозможно; единственным рациональным направлением применения для них является химическая переработка в качестве источника кислоты или определённого вида сырья. Таким образом, для энергетических целей пригодна только первая фракция после подготовки, в то время как фракции 2 – 4 лучше рассматривать исключительно как химическое сырьё.

В таблице 3.15 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа первой фракции скорлупы грецких орехов полученной при температуре 90 – 96,9 °C.

Таблица 3.15 – Результаты хромато-масс-спектрометрии первой фракции дистиллята из скорлупы грецкого ореха

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	***2***	***3***
1	Диэтилпирокарбонат	0,80
2	Азодикарбонамид	0,51
3	Ацетон	18,74
4	Метиловый эфир уксусной кислоты	14,89
5	2-пропен-1-ол	0,73
6	2-фтор-2-метилпропан	0,55
7	2,3-бутандион	13,95
8	2-бутанон	19,19
9	Водный раствор уксусной кислоты	0,03
10	Этилоксиран	1,78
11	2-Бутеналь, (Z)	1,21
12	2-Пентанон	1,56
13	1-пропилгидразин	1,01
14	3-метил-3-бутен-2-он	2,73
15	2-пропоксиэтанол	1,73
16	2,3-Пентандион	2,91
17	Пропиловый эфир 2-гидроксипропановой кислоты	0,08
18	Метиловый эфир бутановой кислоты	0,22
19	3-Пентен-2-он	0,31
20	2-метокситетрагидрофуран	0,43
21	Толуол	0,93
22	1,1-диметокси-2-метилпропан	0,13
23	6-дезокси-L-галактоза	0,78
24	Циклопентанон	1,60
25	Карбаминовая кислота, (1-циано-2-гидроксиэтил)-, 1,1-диметилэтиловый эфир	0,12
26	3-фуральдегид	0,28
27	4-гидроксипентан-2-он	0,05
28	3-фуральдегид	7,18
29	Ацетат α-гидроксиизомасляной кислоты	0,68
30	2-метилциклопентанон	0,40
31	3-метилциклопентанон	0,09
32	2,2,4-Триметил-3-пентанон	0,19
33	3,3-Диметокси-2-бутанон	0,14
34	1,2-Этандиол, диацетат	0,05
35	2,4-Гексадиеналь, (E, E)-	0,04
36	(2,5-диметил-1,3-диоксан-4-ил)метанол	0,04
37	2-метилциклопент-2-ен-1-он	1,12
38	1-(фуран-2-ил)этанон)	0,39
39	Метил-2-метоксипропеноат	0,03
40	1,1,3-триметоксибутан	0,26
41	5-метил-2-фуранкарбоксальдегид	0,24
42	2,4-Диметилфуран	0,03
43	3,4-диметил-2-циклопентен-1-он	0,16
44	2-метилтетрагидрофуран-2-ол	0,06

Продолжение таблицы 3.15

1	*2*	*3*
45	3-Ацетилтимин	0,07
46	2,3-Диметил-2-циклопентен-1-он	0,14
47	2-метоксифенол	0,90
48	Креозол	0,21

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии первой фракции показывает, что состав фракции является сложной многокомпонентной смесью, в которой 84,59 % составляют горючие вещества, а ключевыми компонентами являются 2-бутанон (19,19 %), ацетон (18,74 %), 2,3-бутандион (13,95 %), метиловый эфир уксусной кислоты (14,89 %) и 3-фуральдегид (7,18 %). Данный набор обуславливает как возможности, так и недостатки для топливного применения. С одной стороны, высокая доля легколетучих кетонов и эфиров гарантирует воспламеняемость смеси, а отсутствие единственного доминирующего коррозионного компонента (водный раствор уксусной кислоты 0,09 %) является преимуществом. С другой стороны, основные компоненты являются кислородсодержащими соединениями, атомы кислорода в которых выступают «балластом», что приводит к более низкой удельной теплоте сгорания по сравнению с традиционными топливами – ожидаемое снижение составляет 13 – 16 %. Кроме того, высокое содержание легколетучих веществ означает крайне низкую температуру вспышки, создавая постоянный риск пожара и взрыва. Наличие токсичных и нестабильных примесей, таких как 1-пропилгидразин (1,01 %) и азодикарбонамид (0,51 %), вызывает опасение из-за возможного образования токсичных оксидов азота (NO_x) при сгорании. Также присутствие ненасыщенных альдегидов способствует смолообразованию. Таким образом, данная фракция может применяться в качестве низкокалорийного печного топлива в специально адаптированных теплогенераторах или в качестве добавки (не более 5 – 10 %) к основному топливу после введения пакета стабилизирующих и антикоррозионных присадок.

В таблице 3.16 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа второй фракции скорлупы грецких орехов, полученной при температуре 97 – 99,9 °С.

Таблица 3.16 – Результаты хромато-масс-спектрометрии второй фракции дистиллята из скорлупы грецкого ореха

№ п/п	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Выход, %
1	Этиловый эфир карбоцилоридиновой кислоты	0,36
2	Ацетон	2,86
3	Метиловый эфир уксусной кислоты	26,6
4	2-Пропен-1-ол	0,13
5	Метан, (метилсульфинил)(метилтио)-	0,23
6	Водный раствор уксусной кислоты	40,05
7	Диметилдисульфид	20,09
8	N-dI-лейцилглицин	0,17
9	1-гидроксипропан-2-он	1,32
10	3-Метил-3-бутен-2-он	0,38
11	2-пропоксиэтанол	0,31
12	Пропионовая кислота	0,79
13	(3-Метил-оксиран-2-ил)-метанол	0,10
14	Метиловый эфир бутановой кислоты	0,09
15	2-Метокситетрагидрофуран	0,05
16	1-Метиловый эфир пропановой кислоты	0,70
17	Толуол	0,42
18	3,5-дипропил-1,2,4-триоксолан	0,09
19	Циклопентанон	0,25
20	3-Фуральдегид	3,63
21	1-(ацетилокси)пропан-2-он	0,09
22	2,5-диметокситетрагидрофуран	0,2
23	2-Метил-2-циклопентен-1-он	0,32
24	1-(2-фурил)-1-пентанон)	0,19
25	β-метокси-(S)-2-фуранэтанол	0,06
26	3-(гидроксиметил)циклогексанон, п-толуолсульфонат	0,03
27	2,6,7-триметилдекан	0,08
28	Гексанальдиметил ацеталь	0,04
29	Бицикло[3,1,1]гептан-2-он	0,09
30	2-метоксифенол	0,26

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии второй фракции показывает, что более 86 % массы фракции представлено тремя компонентами: водный раствор уксусной кислоты (40,05 %), диметилдисульфид (20,09 %) и метиловый эфир уксусной кислоты (26,39 %). Данное сочетание формирует недостатки. При сгорании серосодержащих соединений образуются оксиды серы (SOx), которые вызывают тяжелейшую коррозию деталей двигателя. Кроме того, выбросы оксидов серы относятся к категории высокотоксичных поллютантов, наносящих вред окружающей среде. Высокая концентрация водного раствора уксусной кислоты, как уже

отмечалось, вызывает интенсивную коррозию металлов топливной системы. Преобладание этих кислородсодержащих соединений также означает, что общая энергоёмкость смеси будет в разы ниже, чем у любого стандартного топлива. Таким образом, данная фракция не является топливом и должна классифицироваться как химическая смесь, которую можно рассматривать только как сырьё для химической переработки.

В таблице 3.17 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа третьей фракции скорлупы грецких орехов, полученной при температуре 100 – 100,9 °С.

Таблица 3.17 – Результаты хромато-масс-спектрометрии третьей фракции дистиллята из скорлупы грецкого ореха

№ п/п	**Наименование вещества согласно базе данных NIST**	**Выход, %**
1	***2***	***3***
1	2-хлорэтилметилсульфоксид	0,39
2	Метилформиат	0,46
3	Этанол	0,13
4	Ацетон	1,78
5	Метиловый эфир уксусной кислоты	10,13
6	(Метилсульфинил)(метилтио)метан	0,31
7	Водный раствор уксусной кислоты	63,67
8	Диметилдисульфид	10,70
9	Метилпропионат	1,45
10	2-(1,1-Диметилэтил)-1,3-диоксолан	0,11
11	1-гидроксипропан-2-он	2,33
12	2-Пентанон	0,11
13	Пропионовая кислота	0,79
14	Ацетоин	0,09
15	Метиловый эфир бутановой кислоты	0,11
16	2-Метокситетрагидрофуран	0,09
17	Карбоновая кислота, бис(2-гидроксиэтил)-, 1,1-диметилэтиловый эфир	0,69
18	Толуол	0,27
19	Циклопентанон	0,16
20	3-Фуральдегид	4,72
21	1-(ацетилокси)пропан-2-он	0,10
22	2,5-диметокситетрагидрофуран	0,07
23	1-изотиоцианатопропан	0,05
24	2-метил-2-циклопентен-1-он	0,37
25	(S)-β-метокси-2-фуранэтанол	0,52

Продолжение таблицы 3.17

1	*2*	*3*
26	4,7-диметилундекан	0,06
27	2-метоксифенол	0,35

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии третьей фракции показывает, что её состав характеризуется высокой долей трёх ключевых компонентов: водного раствора уксусной кислоты (63,67 %), диметилдисульфида (10,70 %), что в сумме с третьим основным компонентом – метиловым эфиром уксусной кислоты (10,13 %) составляет более 84 % массы и определяет такие же недостатки, как и у второй фракции. Поэтому третью фракцию следует классифицировать как сырьё для химической переработки.

В таблице 3.18 приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа четвёртой фракции скорлупы грецких орехов, полученной при температуре 101 – 103 °С.

Таблица 3.18 – Результаты хромато-масс-спектрометрии четвертой фракции дистиллята из скорлупы грецкого ореха

№ п/п	**Наименование вещества согласно базе данных NIST**	**Выход, %**
1	Ацетон	0,19
2	Метиловый эфир уксусной кислоты	2,42
3	(Метилсульфинил)(метилтио)метан	0,11
4	Водный раствор уксусной кислоты	83,48
5	1-гидроксипропан-2-он	6,23
6	Пропионовая кислота	1,09
7	Ацетоин	0,22
8	2-Метокситетрагидрофуран	0,07
9	1-гидроксибутан-2-он	0,91
10	Сукциндиальдегид	0,07
11	2-оксо-3-циклопентен-1-ацетальдегид	2,06
12	1,1,1-триметоксиэтан	0,51
13	1-(ацетилокси)пропан-2-он	0,17
14	2,5-диметокситетрагидрофуран	0,06
15	2-метил-2-циклопентен-1-он	0,07
16	(S)-β-метокси-2-фуранэтанол	0,78
17	2,5-диметокситетрагидрофуран	0,07
18	Бицикло[3.1.1]гептан-2-он	0,09
19	2-метоксифенол	1,13
20	Креозол	0,24
21	4-этил-2-метоксифенол	0,05

Анализ данных хромато-масс-спектрометрии четвёртой фракции дистиллята из скорлупы грецкого ореха показывает высокое содержание водного раствора уксусной кислоты, которое составляет 83,48 %. Даже с учётом присутствия других компонентов, таких как 1-гидроксипропан-2-он с выходом 6,23 % и метиловый эфир уксусной кислоты (2,42 %), общая энергоёмкость данной фракции будет в 2,5 – 3 раза ниже, чем у традиционного дизельного топлива. Важным преимуществом этой фракции является отсутствие в её составе сернистых соединений, в частности, диметилдисульфида, что исключает риск образования при сгорании токсичных серной и сернистой кислот, способных наносить серьёзный вред окружающей среде и оборудованию. Однако несмотря на этот положительный аспект, четвёртая фракция по-прежнему непригодна для использования в качестве жидкого топлива из-за крайне низкой теплоты сгорания и высокой коррозионной активности, обусловленной доминированием водного раствора уксусной кислоты. Таким образом, единственным направлением её использования является химическая переработка как технологического сырья для выделения ценных компонентов.

На основании проведённого анализа четырёх фракций дистиллята скорлупы грецкого ореха установлено, что их состав и пригодность к использованию различаются. Первая фракция состоит преимущественно из легколетучих компонентов (около 84 %), что обеспечивает воспламеняемость, однако высокая доля кислорода снижает теплоту сгорания на 10 – 16 %. Большое количество лёгких компонентов создает пожароопасность и требует осторожности из–за наличия токсичных примесей. Поэтому данную фракцию можно использовать как низкокалорийное котельное топливо или добавку (5 – 10 %) к основному топливу с присадками. Вторая и третья фракции схожи между собой, поскольку их основа (более 84 %) – это водный раствор уксусной кислоты (40 – 64 %), метиловый эфир уксусной кислоты и диметилдисульфид (10 – 20 %). Присутствие сернистого соединения делает их крайне опасными при сжигании из-за образования токсичных оксидов серы и кислот, а высокая

концентрация кислоты вызывает сильную коррозию, вследствие чего данные фракции не являются топливом и могут быть только сырьём для химической переработки. Четвертая фракция на 83,48 % состоит из водного раствора уксусной кислоты с примесями, но полностью лишена серы, что экологически благоприятно, однако из-за низкой энергоемкости (в 2,5 – 3 раза ниже дизтоплива) и высокой коррозионной активности она также непригодна как топливо и представляет интерес лишь для выделения химических компонентов. Таким образом, только первая фракция имеет топливный потенциал после модификации комплексом стабилизирующих присадок, остальные фракции пригодны исключительно как химическое сырье.

Обобщение результатов хромато-масс-спектрометрического анализа четырёх фракций дистиллятов, полученных из щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха, позволяет выявить общие закономерности фракционирования и оценить перспективы использования в качестве топлива. Во всех случаях первая, наиболее лёгкая фракция обогащена легколетучими кислородсодержащими соединениями, что обеспечивает воспламеняемость, но одновременно снижает теплоту сгорания и создаёт пожароопасность. Такая фракция не является готовым топливом: её применение возможно лишь в качестве низкокалорийного котельного топлива в адаптированных теплогенераторах или в качестве добавки (5 – 10 %) к традиционному топливу после введения стабилизирующих и антикоррозионных присадок. Для фракций со второй по четвертую всех изученных видов сырья характерно доминирование водных растворов уксусной и муравьиной кислот (от 40 до 88 %), что означает низкую энергоёмкость, интенсивную коррозию металлов и невозможность устойчивого горения. Присутствие сернистых соединений в отдельных фракциях (например, диметилдисульфида в дистиллятах скорлупы грецкого ореха) дополнительно повышает экологическую опасность из-за образования оксидов серы, тогда как их отсутствие в сосновых фракциях улучшает экологический профиль, но не меняет принципиальной непригодности для

топливных целей. Единственным рациональным направлением использования фракций 2 – 4 является химическая переработка с выделением уксусной и муравьиной кислот, винилацетата и других ценных продуктов. Таким образом, ни один из рассмотренных дистиллятов не может служить полноценным жидким топливом. Топливный потенциал ограничен первой фракцией и реализуется только после соответствующей подготовки с добавлением присадок, тогда как остальные фракции следует рассматривать исключительно как химическое сырьё.

После сепарации дистиллята на фракции было проведено определение плотности фракций, представленное на рисунке 3.11. Определение плотности проводилось согласно методике, описанной в разделе 2.4.

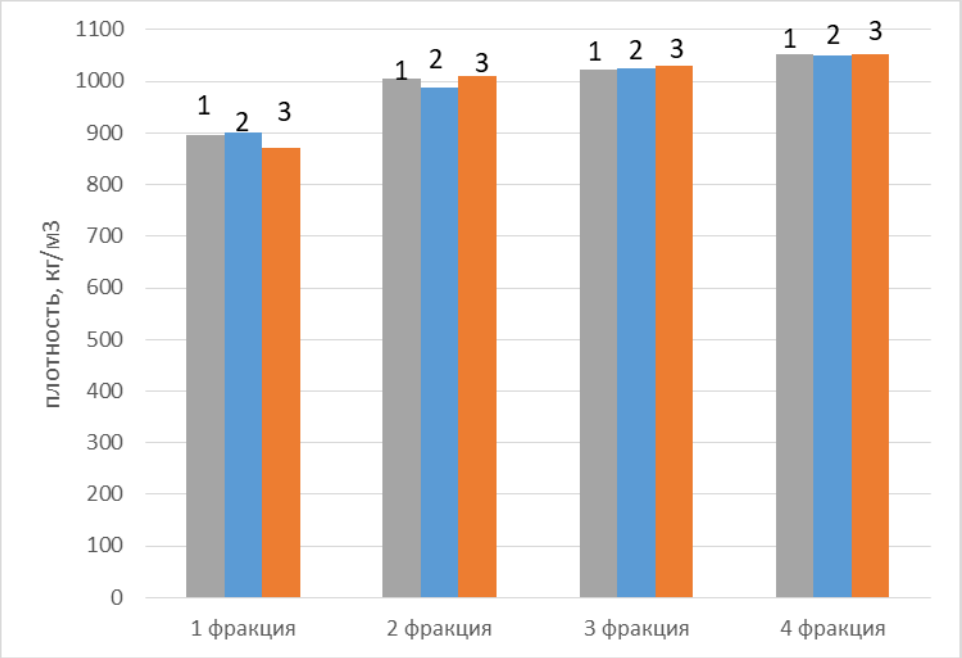


Рисунок 3.11 – Гистограмма плотности фракций после сепарации по температуре кипения: 1 – щепа сосны; 2 – лузга подсолнечника; 3 – скорлупа грецкого ореха

Анализ гистограммы показывает, что для всех трёх видов сырья (щепа сосны, лузга подсолнечника и скорлупа грецкого ореха) плотность фракций закономерно возрастает от первой к четвёртой. Фракция 1 имеет наименьшую плотность (870 – 900 кг/м³), фракция 2 около 1000 кг/м³, фракции 3 и 4

1020 – 1050 кг/м³, при этом различия между источниками сырья постепенно сглаживаются.

Для котельного топлива плотность важна, но не является определяющей: она влияет на распыление, полноту сгорания и энергетическую плотность. Решающую роль играют химический состав, теплота сгорания, содержание воды, кислот и смол. Сопоставление с данными хромато-масс-спектрометрии показывает, что низкая плотность первой фракции согласуется с преобладанием легколетучих кислородсодержащих соединений. Такая фракция обладает ограниченным потенциалом как низкокалорийное котельное топливо или добавка к основному топливу после стабилизации. Более высокая плотность фракций со второй по четвертую обусловлена значительным содержанием водно-кислотных соединений, что резко снижает энергетическую ценность и вызывает коррозию, делая их непригодными для прямого сжигания. Таким образом, гистограмма подтверждает выводы химического анализа: только первая фракция имеет ограниченный топливный потенциал, тогда как фракции 2 – 4 целесообразно рассматривать как химическое сырьё. Единый характер тенденции для всех видов сырья свидетельствует о закономерности фракционирования.

3.3 Анализ исследования пиролизного дистиллята на горючесть и влияние присадок

После сепарации дистиллята на разные фракции по температуре кипения, было проведено исследование полученных фракций на наличие горючих свойств с целью определения возможности использования полученных фракций в производстве биотоплива.

В результате проведенного анализа выявлено, что первая фракция, обладающая энергетической эффективностью, требует модификации, поэтому было проведено её смешение с присадками: OFI 1010 (для улучшения низкотемпературных свойств и как депрессорная для биотоплив) и BioStable

DCI-11 (стабилизатор и ингибитор коррозии для различных видов топлива, в том числе для биодизеля). Полученное первоначально топливо смешивали согласно рекомендованному производителями количеству присадок по требованиям. На 20 мл добавляли OFI 1010 0,5 % к массе и BioStable DCI-11 0,03 % к объему. После чего увеличивали концентрацию присадок для поиска самой оптимальной рецептуры. В результате на 20 мл добавляли OFI 1010 0,9 % к массе и BioStable DCI-11 0,07 % к объему. Дальнейшее повышение концентрации присадок не привело к повышению характеристик топлива. Результаты данного анализа представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Свойства топлива с наличием присадок

Наименования показателя	**Проверяемые образцы**		
	Топливо без присадок	**Топливо с присадкой рекомендованной производителями концентрации (OFI 1010 0,5 % мас; BioStable DCI-11 0,03 % к объёму)**	**Топливо с присадкой оптимальной концентрации (OFI 1010 0,9 % мас; BioStable DCI-11 0,07 % к объёму)**
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,403 – 0,404	0,323 – 0,324	0,301 – 0,302
Температура вспышки, °С, не менее	44 – 45	48 – 51	54 – 55
Вязкость при 20 – 40 °С, мм^2/с	5,1 – 6,5	4,4 – 5,8	3,9 – 5,3
Цетановое число, не менее	40 – 41	40 – 41	40 – 41

Анализ данных таблицы 3.19 показывает, что использование присадок оказывает избирательное и ограниченное влияние на характеристики полученного топлива. Зафиксировано снижение кислотного числа с 0,403 – 0,404 до 0,301 – 0,302 мг КОН/г, что свидетельствует о повышении антикоррозионной стабильности. Температура вспышки топлива при рекомендуемой концентрации присадок возрастает с 44 – 45 до 54 – 55 °С, улучшая безопасность топлива, тогда как малая дозировка дает нестабильный результат (48 – 51 °С). Вязкость снижается с 5,1 – 6,5 до 3,9 – 5,3 мм²/с, что улучшает распыление топлива. Ключевой параметр – цетановое число –

остаётся неизменным, подтверждая, что присадки не влияют на энергетическую ценность. Таким образом, оптимальная концентрация присадок повышает стабильность и безопасность топлива и позволяет использовать его применение в качестве низкокалорийного котельного топлива или как добавку (не более 5 – 10 %) к основному топливу.

Для демонстрации влияния присадок на полученное топливо (см. таблицу 3.19) представлены зависимости на рисунках 3.12 – 3.14.

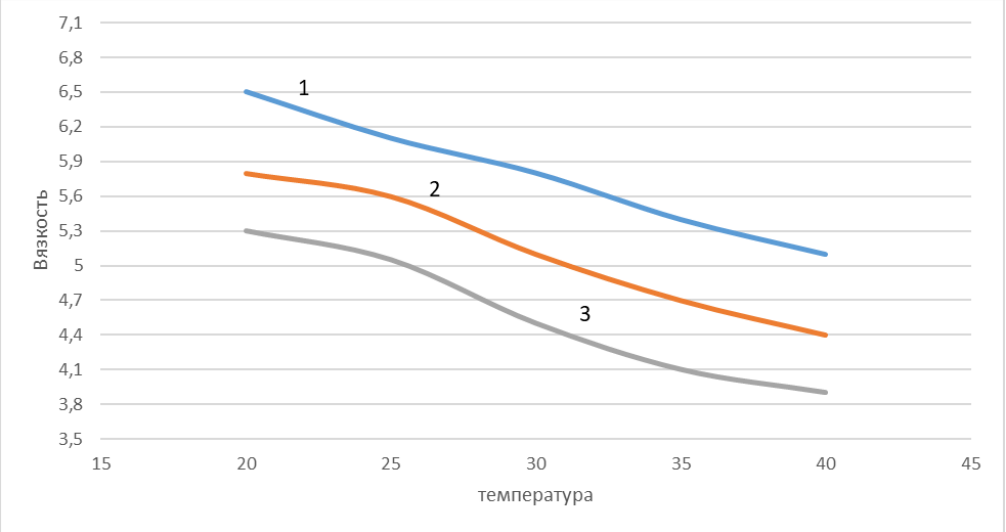


Рисунок 3.12 – Зависимость вязкости полученного топлива от температуры: 1 – без присадок; 2 – с присадкой рекомендованной концентрации; 3 – с присадкой оптимальной концентрации

На рисунке 3.12 представлена зависимость изменения вязкости топлива от температуры для трех образцов: без присадок, с регламентируемой и рекомендуемой концентрацией присадок OFI 1010 и BioStable DCI-11. Для всех образцов зафиксировано монотонное снижение вязкости с ростом температуры. Топливо без присадок демонстрирует наибольшие значения: при 20 °C 6,5 мм²/с, при 40 °C 5,3 мм²/с (падение 1,2 мм²/с). Рекомендованная концентрация снижает вязкость до 5,7 мм²/с при 20 °C и 4,4 мм²/с при 40 °C (падение 1,3 мм²/с). Оптимальная концентрация обеспечивает минимальные значения: 5,3 мм²/с при 20 °C и 3,9 мм²/с при 40 °C (падение 1,4 мм²/с). Оптимальная концентрация присадок дополнительно уменьшает вязкость на 0,4 – 0,5 мм²/с относительно регламентируемой и на 1,2 – 1,4 мм²/с относительно чистого топлива во всем диапазоне температур, при этом характер кривых сохраняется, что подтверждает

неизменность физической природы топлива. Таким образом, использование оптимальной концентрации присадок улучшает низкотемпературную прокачиваемость топлива, снижает нагрузку на топливный насос и оптимизирует распыление, что способствует более полному сгоранию и потенциальному уменьшению отложений в камере сгорания.

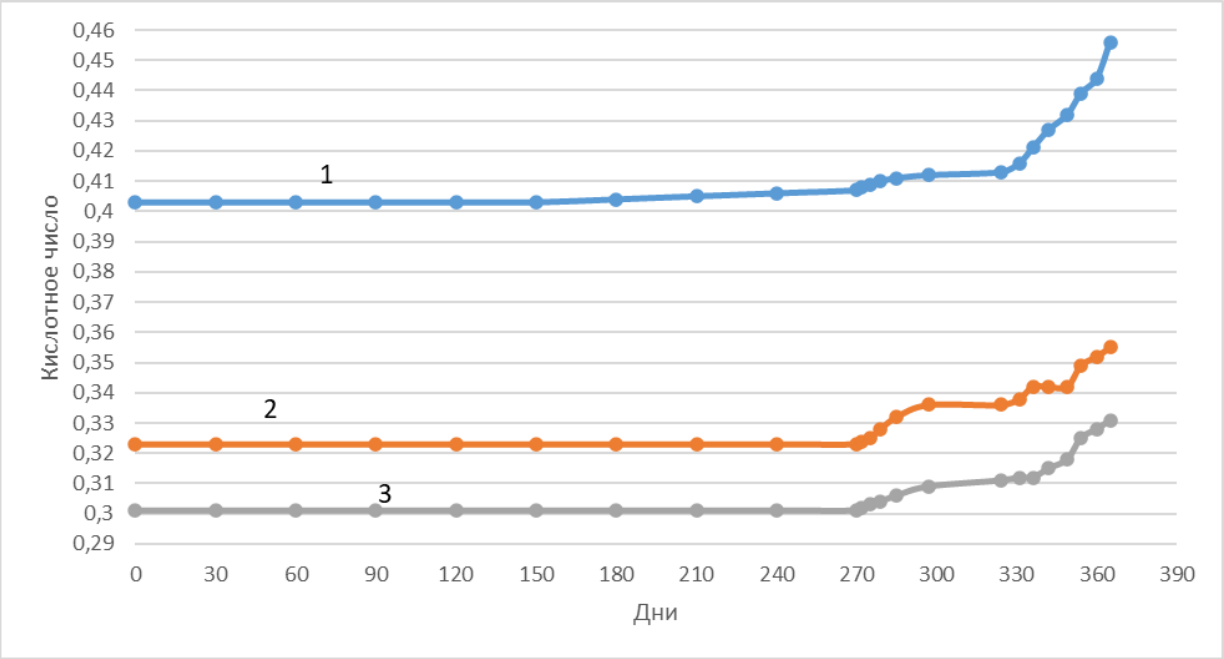


Рисунок 3.13 – Кинетическая зависимость кислотного числа полученного топлива: 1 – без присадок; 2 – с присадкой рекомендованной концентрации; 3 – с присадкой оптимальной концентрации

На рисунке 3.13 представлена кинетическая зависимость кислотного числа трёх образцов топлива: без присадок, с рекомендованной и оптимальной концентрацией присадок. В результате математической обработки получены зависимости изменения кислотного числа, для которых различие между расчетными и экспериментальными данными составило 5 %:

– топливо без присадок:

$$K = 0{,}4 - 2{,}7 * 10^{-4}d + 4{,}303 * 10^{-6}d^2 - 2{,}16 * 10^{-8}d^3 + 3{,}5 * 10^{-11}d^4; \quad (3.4)$$

– топливо с присадкой рекомендованной концентрации:

$$K = 0{,}32 - 8{,}78 * 10^{-6}d + 3{,}22 * 10^{-7}d^2 - 2{,}97 * 10^{-9}d^3 + 7{,}62 * 10^{-12}d^4; \quad (3.5)$$

– топливо с присадкой оптимальной концентрации:

$$K = 0{,}3 - 9{,}25 * 10^{-5}d + 1{,}6 * 10^{-6}d^2 - 8{,}98 * 10^{-9}d^3 + 1{,}6 * 10^{-11}d^4. \quad (3.6)$$

Как видно из рисунка 3.13, в течение первых 180 дней кислотное число всех образцов оставалось практически неизменным. После 180-го дня начался медленный рост с постепенным ускорением показателя у образца без присадок. Для образцов с присадками изменение наступило только после 270-го дня. Наибольший прирост зафиксирован для топлива без присадок – 0,053 мг КОН/г (к 365 дню). Для образца с рекомендованной концентрацией прирост составил 0,032 мг КОН/г, а абсолютный уровень кислотного числа был ниже, чем у топлива без присадок. Лучшие результаты показало топливо с оптимальной концентрацией присадок: его кислотное число увеличилось всего на 0,03 мг КОН/г, достигнув к 365-му дню 0,331 мг КОН/г – наименьшего значения среди всех образцов. Таким образом, введение присадок замедляет накопление кислых продуктов. Прослеживается дозовая зависимость: повышение концентрации присадки снижает конечное кислотное число и скорость его роста. Следовательно, применение присадок в оптимальной концентрации повышает антикоррозионную стабильность топлива, продлевая срок его хранения и эксплуатационные характеристики.

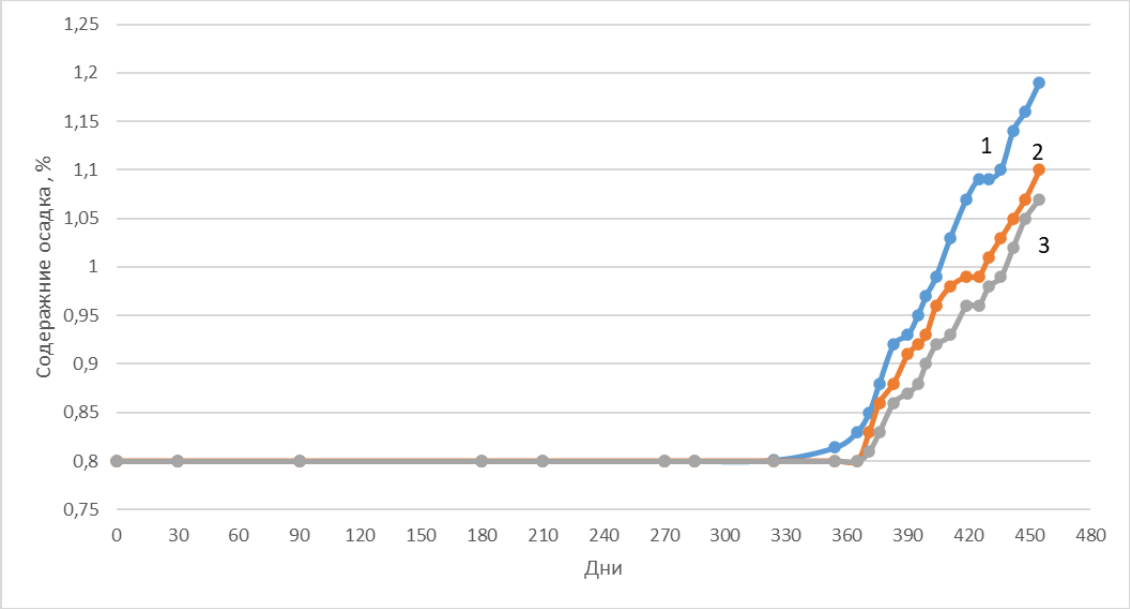


Рисунок 3.14 – Кинетическая зависимость изменения содержания осадка и воды в топливе: 1 – без присадок; 2 – с присадкой рекомендованной концентрации; 3 – с присадкой оптимальной концентрации

В результате математической обработки получены зависимости изменения содержания осадка и воды для которых различие между расчетными и экспериментальными данными составило 6 %:

– топливо без присадок:

$$C = \begin{cases} 0{,}8 & 0 \le d \le 324 \\ 0{,}8 + 0{,}22\left(e^{0{,}0077(d-324)} - 1\right); & d > 324 \end{cases}; \quad (3.7)$$

– топливо с присадкой рекомендованной концентрации:

$$C = \begin{cases} 0{,}8 & 0 \le d \le 365 \\ 0{,}8 + 0{,}01(d - 365)^{0{,}75}; & d > 365 \end{cases}; \quad (3.8)$$

– топливо с присадкой оптимальной концентрации:

$$C = \begin{cases} 0{,}8 & 0 \le d \le 365 \\ 0{,}8 + 0{,}0029(d - 365); & d > 365 \end{cases}. \quad (3.9)$$

На рисунке 3.14 представлена кинетическая зависимость содержания осадка для трёх образцов топлива: без присадок, с рекомендованной и оптимальной концентрацией присадок. Согласно данным, в течение первых 324 дней все образцы сохраняют содержание осадка на уровне 0,80 %, что соответствует периоду индукции. После 324-го дня начинается рост показателя у образца без присадок. Образцы с присадками не изменяются до 365-го дня. Наибольшее осадкообразование зафиксировано для образца без присадок: с 0,8 % (на 324-й день) до 1,20 % (к 455-му дню). Образцы с присадками демонстрируют более лучшие результаты: к 455-у дню содержание осадка составляет 1,1 % для рекомендованной и 1,08 % для оптимальной, что ниже, чем у чистого топлива. На протяжении всего периода образец с оптимальной концентрацией показывает результаты на уровне или незначительно лучше образца с рекомендованной концентрацией (например, 0,98 % на 404-й день для рекомендованной против 0,98 % на 430-й день для оптимальной). Таким образом, введение присадок замедляет появление химических процессов, ведущих к осадкообразованию. Прослеживается дозовая зависимость: повышение концентрации присадки снижает интенсивность химических процессов, приводящих к повышению содержания осадка, особенно после 400 дней. Применение присадок в оптимальной концентрации повышает стабильность топлива к протеканию химических процессов при длительном хранении, приводящих к осадкообразованию, улучшая его эксплуатационные свойства и увеличивая сроки хранения.

Таким образом, на основании данных, представленных на рисунках 3.13 и 3.14,

установлено, что оптимальная концентрация присадок позволяет замедлить рост кислотного числа до 0,03 мг КОН/г к 365-дню, а так же позволила снизить содержание осадка и воды до 1,08 % к 455-у дню, и позволила увеличить срока хранения полученного котельного топлива: со 180 до 270 дней.

3.4 Анализ качества полученного биотоплива на соответствие ГОСТу

Полученные в результате исследования образцы первой фракции дистиллята, смешанные с присадками в оптимальной концентрации (OFI 1010 0,9 % мас; BioStable DCI-11 0,07 % к объёму) были проверены согласно методике, описанной в разделе 2.4, а результаты сведены в таблицу 3.20.

Таблица 3.20 – Сравнение полученного топлива на соответствие ГОСТу

Наименование показателя	**Метод испытаний**	**Полученное топливо**	**Требования к топливу**				
			Биодизель марок В6–В20	**Мазут топочный 40**	**Дизельное топливо**		
					Л – летний	**Е– межсезонный**	**З – зимний**
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***
Кислотное число, мг КОН/г, не более	По ГОСТ 5985	0,301 – 0,302	0,3	–	0,06		
Вязкость при 20 – 40 °С, мм^2/с	По ГОСТ 33	3,9 – 5,3	1,9 – 4,1	59,0 (при 80°С)	2,0 – 6,0	2,0 – 6,0	1,4 – 5,0
Температура вспышки, °С, не менее	По ГОСТ 6356, ГОСТ 4333	54 – 55	52	90 (в открытом тигле)	40	40	30
Фракционный состав: температура отгона 90 % об, °С не более	По ГОСТ ISO 3405	344	343	–	360	360	360
Коксуемость на 10 %-ом остатке, % масс, не более	По ГОСТ 32332	0,36	0,35	–	0,20		
Цетановое число, не менее	По ГОСТ 32508	40 – 41	40	–	45		

Продолжение таблицы 3.20

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*
Зольность, % масс, не более	По ГОСТ 1461	0,011	0,01	0,12	0,01		
Содержание осадка и воды, % об, не более	По ГОСТ 2477	0,8	0,05	1,0	0,02		
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо, кДж/кг, не менее	По ГОСТ 21261	26970± 2	37270	39900 – 40740	42620		
Плотность при 15 °С, кг/м^3, не более	ГОСТ Р ИСО 3675	870 – 901	860 – 900	Не норми-руется опреде ление обязате льно	863,4	863,4	863,4

Анализируя таблицу 3.20, видим, что кислотное число немного повышено и выходит за диапазон приведённых значений других видов топлива, но его отклонение не оказывает значимого влияния, поэтому принято решение не проводить процессы, связанные со снижением его содержания. Значение показателя вязкости при температуре 20 – 40 °С находится в требуемом диапазоне значений для жидкого топлива. Температура вспышки полученного топлива превышает значение дизельного и биодизельного топлив, но соответствует показателям топочного мазута, используемого в котельных установках. Фракционный состав находится в требуемых диапазонах для топлива. Значение показателя коксуемости на 10 %-ом остатке на 0,01 % превышает показатель биодизеля, но существенного влияния не оказывает. Значение цетанового числа, зольности, содержание осадка и воды находятся в диапазоне показателей для жидкого топлива. Плотность полученного топлива находится в требуемом диапазоне значений для жидкого топлива. Теплота сгорания полученного топлива меньше по сравнению с промышленными

аналогами, поэтому возможно использование полученного топлива в качестве низкотемпературного котельного.

На основании анализа данных таблицы 3.20 можно сделать вывод, что полученное топливо (первая фракция, смешанная с присадками в оптимальной концентрации), может быть использовано как топливо для котельных агрегатов.

Таким образом проведён анализ результатов экспериментальных исследований, который показал, что рациональная температура медленного пиролиза растительного сырья (щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха) составляет 500 °С, обеспечивая выход жидких продуктов 42 – 46 %; установлено, что только первая (лёгкая) фракция дистиллята обладает горючими свойствами с теплотой сгорания 26970 ± 2 кДж/кг и объёмной долей 10 – 15 %, тогда как фракции 2 – 4 представляют собой водные растворы уксусной кислоты (60 – 70 %) и непригодны как топливо; введение присадок OFI 1010 и BioStable DCI-11 в оптимальной концентрации снижает кислотное число с 0,403 – 0,404 до 0,301 – 0,302 мг КОН/г, повышает температуру вспышки с 44 – 45 до 54 – 55 °С, уменьшает вязкость с 5,1 – 6,5 до 3,9 – 5,3 мм²/с и увеличивает срок хранения топлива с 6 до 9 месяцев, а анализ на соответствие ГОСТ подтвердил возможность использования полученного топлива (первой фракции с присадками) в качестве низкокалорийного котельного топлива.

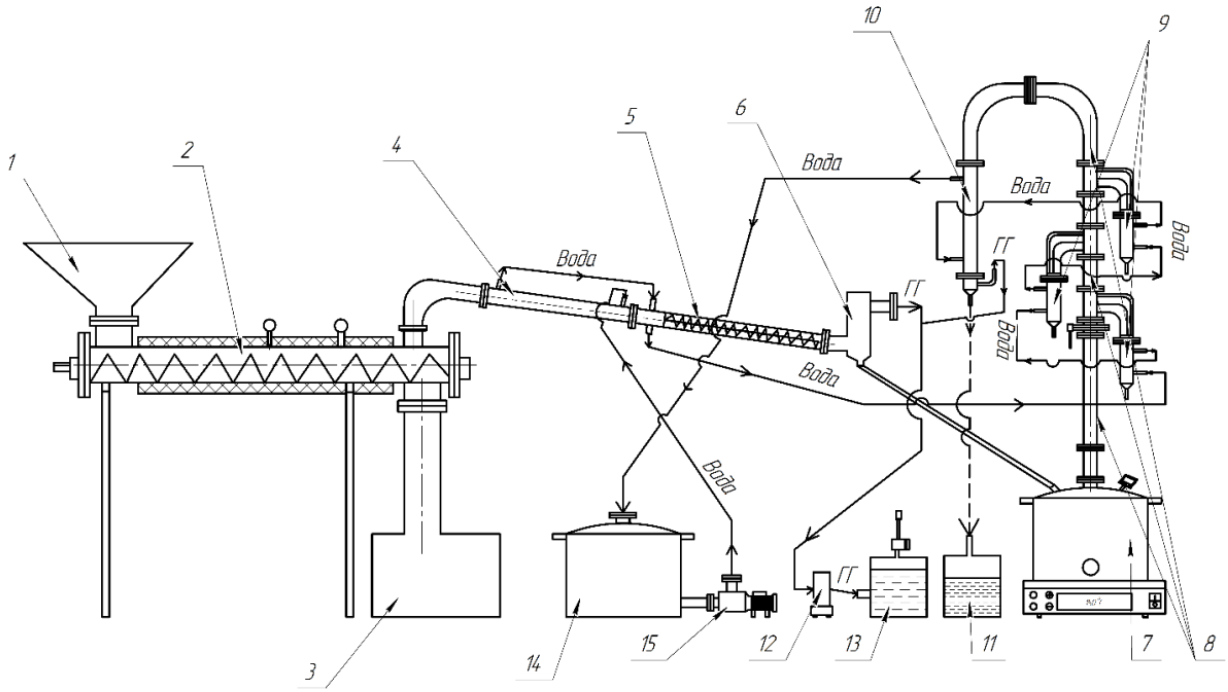
ГЛАВА 4. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ЖИДКОЕ БИОТОПЛИВО

Разработка методов переработки растительных отходов в биотопливо представляет собой актуальное направление, поскольку позволяет рассматривать такое топливо как альтернативу классическим нефтяным продуктам. Использование термической переработки растительных отходов даёт предприятиям лесопромышленного и агропромышленного комплексов возможность безопасно утилизировать данные отходы с получением дополнительных доходов. В данном разделе приведено описание пилотной установки и установки для производства котельного биотоплива, аппаратурное оформление её основных узлов, а также технико-экономическое обоснование термохимической переработки растительного сырья (щепа сосны, лузга подсолнечника и скорлупа грецкого ореха) в жидкое биотопливо [56].

4.1 Описание пилотной установки для производства котельного биотоплива

На основании экспериментальных исследований была разработана и изготовлена пилотная установка для получения котельного биотоплива. Схема данной установки представлена на рисунке 4.1а.

Опытно-промышленная установка состоит из следующих узлов: 1 – бункер загрузки сырья; 2 – пиролизная камера с рубашкой для теплоносителя; 3 – ёмкость для сбора угля; 4 – первый конденсатор; 5 – второй конденсатор; 6 – сепаратор для разделения пиролизной жидкости и несконденсировавшихся газов; 7 – ёмкость для сбора пиролизной жидкости; 8 – ректификационная колонна; 9 – пробоотборники; 10 – конденсатор ректификационной колонны; 11 – ёмкость для сбора горючего биотоплива; 12 – газодувка; 13 – гидрозатвор с газовой горелкой; 14 – ёмкость для охлаждающей жидкости; 15 – насос для перекачки охлаждающей жидкости.



а



б

Рисунок 4.1 – Схема (а) и внешний вид (б) пилотной установки по получению пиролизного топлива: 1 – бункер загрузки сырья; 2 – пиролизная камера с рубашкой для теплоносителя; 3 – ёмкость для сбора угля; 4 – первый конденсатор; 5 – второй конденсатор; 6 – сепаратор для разделения пиролизной жидкости и несконденсировавшихся газов; 7 – ёмкость для сбора пиролизной жидкости; 8 – ректификационная колонна; 9 – пробоотборники; 10 – конденсатор ректификационной колонны; 11 – ёмкость для сбора горючего биотоплива; 12 – газодувка; 13 – гидрозатвор с газовой горелкой; 14 – ёмкость для охлаждающей жидкости; 15 – насос для перекачки охлаждающей жидкости

Принцип действия установки: через бункер 1 сырьё попадает в пиролизную камеру 2, где при температуре 500 °С происходит термическое разделение сырья на уголь и пиролизные газы. Уголь отводится в ёмкость для сбора угля 3, пиролизные газы отводятся в первый конденсатор 4. В первом конденсаторе 4 происходит охлаждение пиролизных газов и их частичная конденсация в пиролизную жидкость, после чего газы и пиролизная жидкость попадают во второй конденсатор 5, где часть газов конденсируется в жидкость. Несконденсировавшиеся газы и пиролизная жидкость поступают в сепаратор 6, где происходит их разделение. Пиролизная жидкость направляется в ёмкость 7, а несконденсировавшиеся газы отводятся газодувкой 12 в гидрозатвор 13, где происходит их абсорбция, неабсорбированные газы сжигаются в горелке. В ёмкости 7 пиролизная жидкость подвергается нагреву при температуре 90 – 110 °С с целью сепарации горючих компонентов биотоплива от смолы. В результате нагрева происходит испарение горючих компонентов биотоплива, после чего они попадают в ректификационную колонну, где происходит сепарирование от негорючих компонентов. Легкокипящие компоненты попадают в конденсатор 10, где происходит их охлаждение и конденсация в жидкое котельное биотопливо, которое собирается в ёмкости 11. В качестве охлаждающей жидкости для конденсаторов используется вода с температурой 10 – 17 °С. Охлаждающая жидкость находится в ёмкости 14 и подаётся в конденсаторы по шлангам через насос 15.

По результатам испытаний пилотной установки были построены циклограмма её работы (рисунок 4.2) и кинетические зависимости, изображенные на рисунках 4.3 и 4.4.

Циклограмма (см. рисунок 4.2) наглядно показывает распределение во времени основных операций и узлы установки, где они реализуются. По оси абсцисс отложено время процесса t в минутах, что позволяет фиксировать очередность и длительность стадий; по вертикали перечислены аппаратные узлы: пиролизный реактор, конденсаторы, накопитель пиролизной жидкости,

а также узлы пробоотбора и конденсатор для контроля качества и отбора продукта.

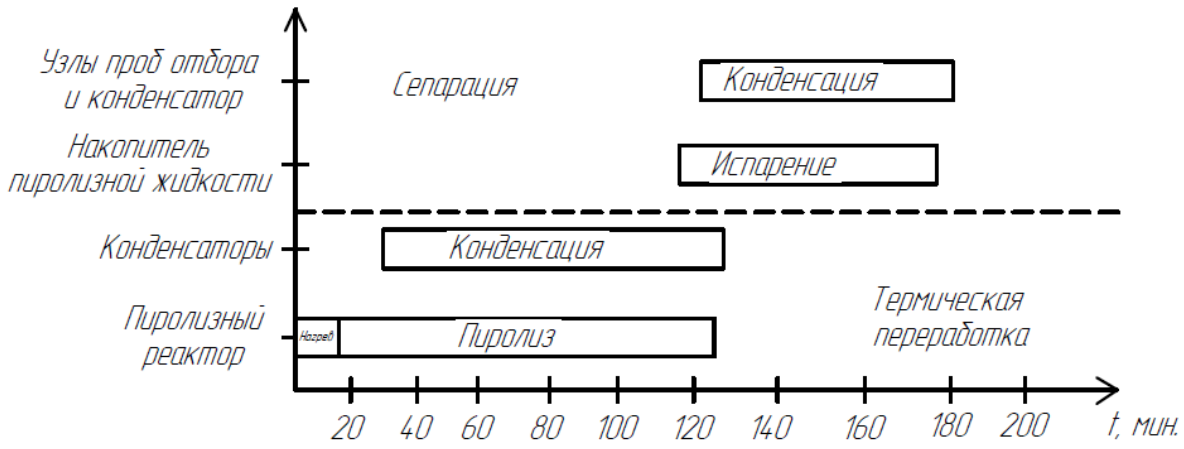


Рисунок 4.2 – Циклограмма процесса работы пиролизной установки

Последовательность стадий соответствует технологии термохимической переработки: после нагрева следует пиролиз, затем в холодном тракте осуществляется конденсация летучих компонентов с переводом их в жидкую фазу; завершающие стадии: испарение и конденсация предназначены для выделения легколетучих компонентов из жидкой фазы и обеспечения раздельного сбора.

Пунктирная горизонтальная линия визуально разделяет процессы переработки сырья и сепарации полученного жидкого продукта, подчёркивая переход от переработки растительного сырья к сепарированию пиролизной жидкости для получения биотоплива.

Встраивание интервалов по времени позволяет оценить перекрытие операций, выявить узкие места и согласовать режимы теплообмена и отбора проб.

На графике (рисунок 4.3) показан температурно-временной профиль охлаждения пирогазовой смеси и перехода конденсируемых компонентов в жидкую фазу; по оси абсцисс отложено время процесса t (мин), по оси ординат – температура T (°C) в характерном диапазоне 20 – 150 мин и 500 – 10 °C.

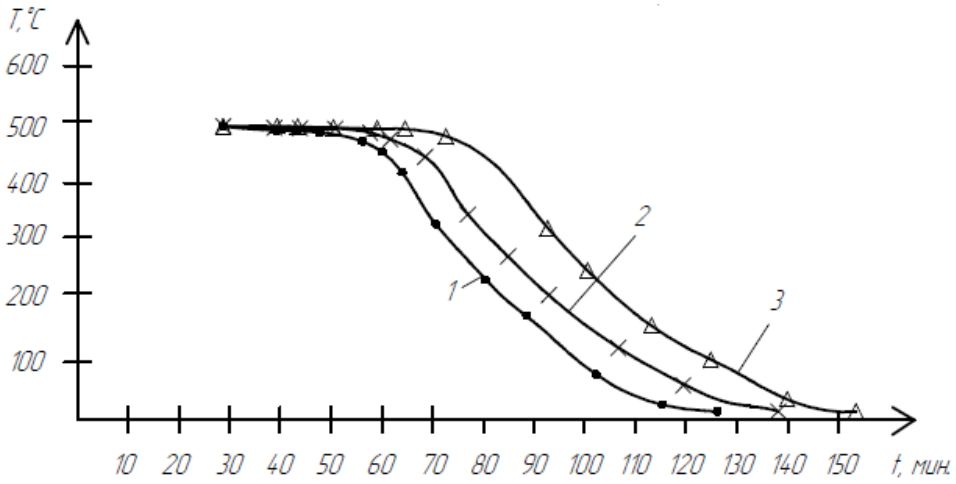


Рисунок 4.3 – Кинетическая зависимость температуры пиролизных газов в конденсаторе: 1 – процесс с шеститрубчатым конденсатором; 2 – процесс с трёхтрубчатым конденсатором; 3 – процесс с однотрубчатым конденсатором

Три кривые 1 – 3 отражают серии опытов с тремя видами конденсаторов. Начальный участок каждой кривой близок к плато. Температура держится около 500 °C, что соответствует участку с высоким теплоподводом из горячей зоны реактора. Заметная конденсация на этом этапе минимальна. Далее следует основной интервал падения температуры (в интервале 60 – 120 мин), где наблюдается наибольшая скорость охлаждения и интенсивный выпад фракций с возрастающей летучестью: сначала тяжёлые смолистые компоненты, затем средние и лёгкие углеводороды. Изменение уклона кривых указывает на температурные интервалы конденсации преобладающих компонентов. Завершающий этап (≈120 – 150 мин) характеризует остаточную конденсацию при малых градиентах температуры газового потока.

Сопоставление кривых 1–3 позволяет количественно оценить: (1) время начала массовой конденсации и (2) время охлаждения. Эти критерии полезны для проектирования конденсаторов (площадь поверхности, ступенчатый контур охлаждения, выбор теплоносителя) и для выбора режима отбора фракций. Практически целесообразно выделять температурные коридоры селективного улавливания (тяжёлая, средняя, лёгкая фракции) и синхронизировать с циклограммой работы установки и материальным балансом конденсата.

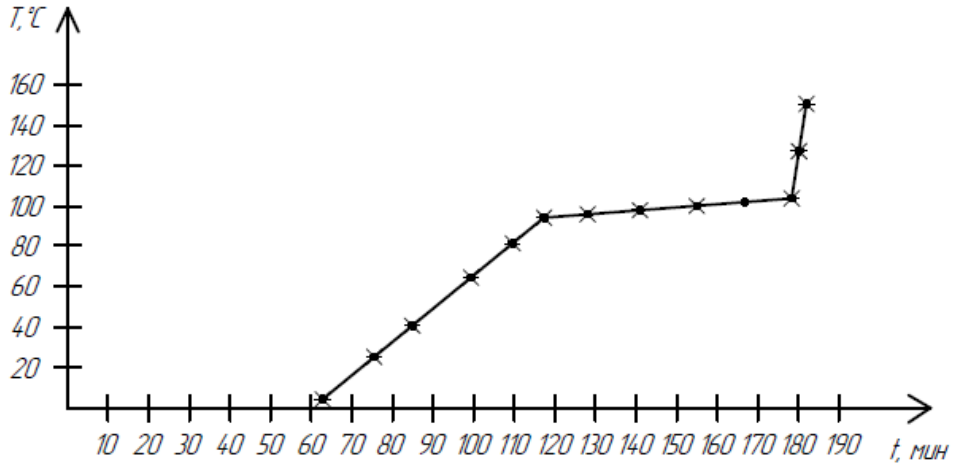


Рисунок 4.4 – Кинетическая зависимость температуры пиролизной жидкости при её нагреве

На рисунке 4.4 отражены три характерные зоны процесса: разгон – монотонный рост температуры от начальных значений к области кипения; изотермическое плато (около 95 – 106 °C) – участок активного испарения летучей фракции при практически постоянной температуре за счёт затраты подводимой энергии на скрытую теплоту парообразования; пост-плато с подъёмом температуры (до 107 – 150 °C) – стадия исчерпания основного летучего компонента, когда остаточная жидкость (высококипящая) нагревается без существенного испарительного охлаждения.

Практическая интерпретация: момент выхода на плато фиксирует начало кипения и задаёт расчётную нагрузку на конденсатор; длительность плато эквивалентна времени удаления основной летучей фазы при данном тепловом потоке; резкий рост температуры после плато маркирует сухой остаток к перегреву, служа естественным критерием отключения нагрева, чтобы избежать термодеструкции продукта. Для автоматизации рекомендуется контролировать выход на плато и положительный скачок на выходе из него. По начальному наклону участка разгона оценивают эффективный удельный подвод тепла и тепловую инерцию аппарата; сопоставление положения переломов с циклограммой процесса позволяет синхронизировать режимы отбора паров и рециркуляции хладагента.

4.2. Описание опытно-промышленной установки для производства котельного топлива

По результатам исследований, проведенных на пилотной установке, была разработана схема опытно-промышленной установки, в которой изменена система конденсации. Первый конденсатор выполнен в виде скруббера, он служит для охлаждения пиролизных газов, которые уже будут полностью улавливаться во втором конденсаторе. В качестве второго конденсатора предложено использовать эжектор.

Схема опытно-промышленной установки для получения котельного топлива изображена на рисунке 4.5 [56].

Принцип действия установки заключается в следующем (см. рисунок 4.5). Исходное сырьё (ИС), предварительно измельченное до размера 5 – 10 мм поступает в накопительный бункер 1. Из накопительного бункера 1 ИС поступает в канал подачи частиц 2, откуда оно поступает в сушильную камеру 3 шахтного типа, где происходит конвективная сушка топочными газами. Высушенное ИС поступает в пиролизный аппарат 6. Внутри пиролизного аппарата под воздействием температуры (500 ^{o}C) происходит пиролиз и ИС распадается на уголь и пиролизный газ. Горячий уголь подаётся в камеру охлаждения угля 10 и охлаждается орошением сепарированной водой из коллектора 36. Охлажденный уголь поступает на ленточный транспортёр 12, откуда он направляется в накопитель угля 13. Пиролизные газы сразу поступают через канал отвода газообразных продуктов пиролиза 11 в конденсатор первой ступени 14, где под действием хладагента, подаваемого из коллектора 15, пиролизные газы сепарируются на первичный конденсат и несконденсировавшиеся газы. Первичный конденсат отводится через канал отвода 16 в конденсатор второй ступени 17.

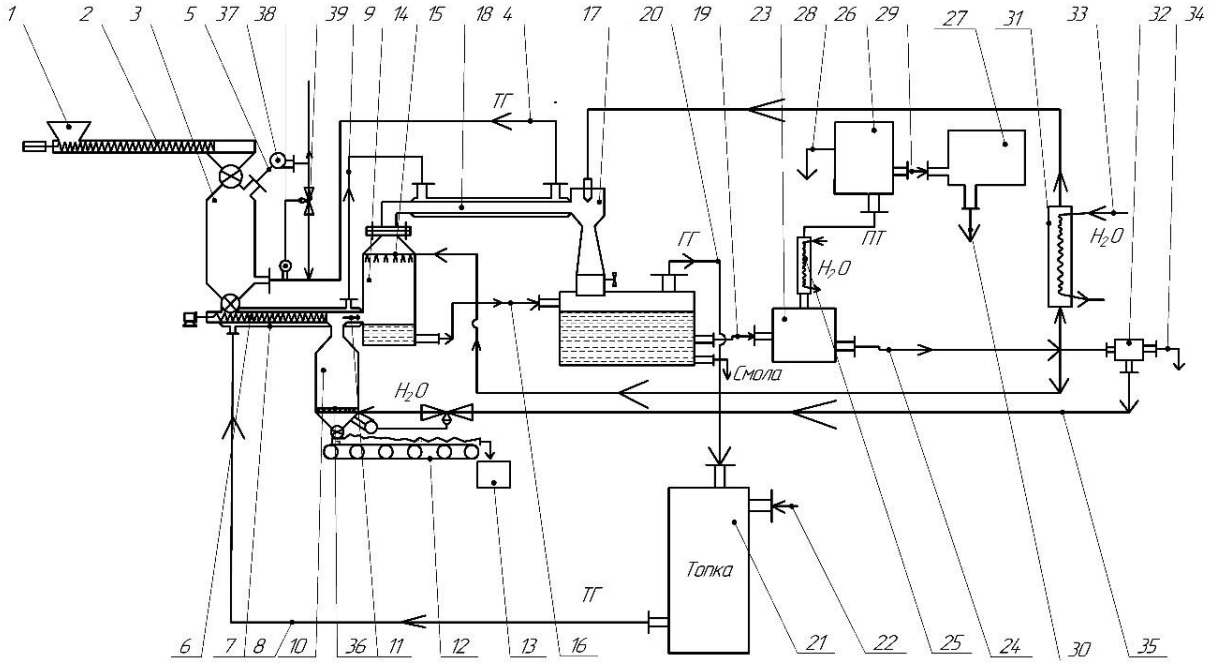


Рисунок 4.5 – Схема опытно-промышленной установки для производства котельного топлива: 1 – бункер сырья; 2 – канал подачи частиц; 3 – сушильный аппарат шахтного типа; 4 – канал подачи топочного газа; 5 – канал отвода топочного газа из сушильного аппарата; 6 – пиролизная камера; 7 – рубашка пиролизной камеры; 8 – канал подвода топочного газа в рубашку пиролизной камеры; 9 – канал отвода топочного газа из рубашки пиролизной камеры; 10 – камера охлаждения угля; 11 – канал отвода газообразных продуктов пиролиза из пиролизной камеры; 12 – ленточный транспортёр; 13 – накопитель угля; 14 – конденсатор первой ступени; 15 – коллектор подачи хладагента конденсатора первой ступени; 16 – канал отвода первичного конденсата; 17 – конденсатор второй ступени; 18 – всасывающая линия конденсатора второй ступени; 19 – канал отвода вторичного конденсата; 20 – канал отвода несконденсировавшихся газов; 21 – камера сгорания; 22 – канал подачи воздуха; 23 – перегонный куб; 24 – канал отвода воды перегонного куба; 25 – конденсатор перегонного куба, 26 – блок очистки; 27 – блок стабилизации; 28 – канал отвода загрязняющих веществ; 29 – канал отвода пиролизного топлива; 30 – канал отвода готового котельного топлива; 31 – водяной теплообменник; 32 – буферная ёмкость для воды; 33 – циркуляционный контур охлаждающей воды; 34 – канал отвода воды в очистное сооружение; 35 – канал отвода воды в коллектор камеры охлаждения угля; 36 – коллектор подачи хладагента камеры охлаждения угля; 37 – газодувка; 38 – датчик температуры (хромель-копелевая термопара); 39 – регулируемая задвижка

Несконденсировавшиеся газы отводятся через всасывающую линию 18 в конденсатор второй ступени 17 эжекцией переохлажденной водой. Последовательная конденсация пиролизного газа сначала охлажденной водой в конденсаторе первой ступени, а затем переохлажденной водой в

конденсаторе второй ступени, позволяет сократить энергозатраты на создание переохлаждённого хладагента в водяном теплообменнике. Всасывающая линия 18 для предотвращения конденсации пиролизных газов снабжена рубашкой с каналами для подвода и отвода теплоносителя. В конденсаторе второй ступени 17 пиролизный газ разделяется на конденсат и несконденсировавшиеся газы, которые отводятся в камеру сгорания 21 через канал отвода 20. В камере сгорания несконденсировавшиеся газы смешиваются с подогретым воздухом, поступающим из канала 22, и сгорают, образуя топочный газ, который последовательно проводят через канал подвода топочного газа 8 в рубашки пиролизного аппарата 6 и всасывающей линии 18. Затем топочные газы отводят через канал 4 в сушильный аппарат 3 в качестве теплоносителя. Из сушильной камеры топочные газы отводятся через канал 5 в газодувку 37. Часть отработанного топочного газа из газодувки 37 подают обратно в сушильный аппарат на рециркуляцию для поддержания заданной температуры, а другую часть отработанного топочного газа выбрасывают в атмосферу. Температура сушильного агента измеряется хромель-копелевой термопарой 38 и регулируется задвижкой 39, которые установлены в рециркуляционном контуре отработанного топочного газа. Из конденсатора второй ступени вторичный конденсат (без смолы) отводится через канал отвода 19 в перегонный куб 23. В нем происходит сепарирование вторичного конденсата на пиролизное топливо и воду, посредством выпаривания топлива при температуре 90 – 96 ^{o}C. Пиролизное топливо отводится в блок очистки 26, где происходит удаление через канал 28 загрязняющих веществ из пиролизного топлива. В блоке очистки 26 происходит выделение углеводородной смеси, содержащей бензиновую и дизельную фракции. Очистка происходит под избыточным давлением 10 атм, нагнетаемым насосом 25 с применением катализатора: кобальтового, с цеолитсодержащим носителем ЦВМ (Co = 32 %, MgO = 3 %, ЦВМ – носитель) и кизельгуровым носителем (Co = 32 %, MgO = 3 %, ZrO_2 – носитель). Из блока очистки 26 пиролизное топливо отводится через канал 29 в блок стабилизации

27. В блоке стабилизации 27 производится ввод присадок для доведения характеристик до стандартных требований, предъявляемых к фракционному составу котельного топлива, и требуемого октанового числа.

Из блока стабилизации котельное топливо отводится через канал 30 в ёмкость для сбора готового котельного топлива. Сепарированная вода из перегонного куба 23 параллельно отводится через канал 24 в коллектор подачи хладагента 15 конденсатора первой ступени 14, в водяной теплообменник 31 и в буферную ёмкость 32. Охлажденная сепарированная вода из теплообменника 31 эжектирует вторичные пиролизные газы в конденсаторе второй ступени. Из буферной ёмкости 32 сепарированная вода отводится через канал 35 в коллектор подачи хладагента 36 камеры для охлаждения угля 10, а избыток воды отводится через канал отвода 34 в очистные сооружения [56].

4.3. Аппаратурное оформление узлов установки для производства котельного биотоплива

Установка для производства котельного топлива состоит из следующих взаимно связанных элементов: накопительного бункера, сушильного аппарата шахтного типа, пиролизного реактора, камеры охлаждения угля, ленточного транспортера, конденсатора первой ступени, всасывающей линии, конденсатора второй ступени, перегонного куба, насоса пиролизного топлива, блока очистки пиролизного топлива, блока стабилизации котельного топлива, водяного теплообменника, камеры сгорания [56].

Пиролизный реактор представлен в виде шнекового транспортёра с каналами отвода газообразных и твердых продуктов пиролиза, поверх которого надета рубашка с каналами подвода и отвода теплоносителя. Конденсатор первой ступени выполнен в виде скруббера, а конденсатор второй ступени представляет собой эжектор. Между конденсаторами располагается всасывающая линия, снабженная рубашкой для подвода и отвода теплоносителя. Блок очистки пиролизного топлива представлен в виде

цилиндрического бака с расположенным внутри катализатором. Блок стабилизации, как и блок очистки, представляет собой цилиндрическую емкость с мешалкой. Камера сгорания выполнена в виде вертикальной квадратной колонны, внутри которой происходит беспламенное сжигание горючей смеси при помощи катализатора [56].

Узлы подготовки, сушки, пиролиза сырья и охлаждения угля

Узел подготовки сырья (см. рисунок 4.6) состоит из накопительного бункера 1 и канала подачи частиц 2, который сообщается с сушильной камерой. Накопительный бункер выполнен в виде открытого сверху куба, который снизу выполнен в форме перевёрнутой трапеции, которая крепится к каналу подачи частиц, выполненному в виде шнекового транспортёра.

Узел конвективной сушки выполнен в виде сушильной камеры шахтного типа 3, где под воздействием топочных газов с температурой 120 – 200 ^{o}C происходит конвективная сушка [84]. Сушильный аппарат сообщен с каналами подачи 4 и отвода 5 сушильного агента. К каналу отвода топочного газа крепится газодувка 15, снабженная датчиком температуры 16, предназначенная для рекуперации части топочного газа.

Узел пиролиза представляет собой шнековый транспортёр 6 с рубашкой для теплоносителя 7. Пиролизный аппарат представляет собой трубу диаметром 250 мм, внутри которой располагается шнек. Поверх трубы располагается рубашка с каналами подвода и отвода теплоносителя. Все комплектующие зоны пиролиза выполнены из жаропрочной стали. Пиролизный аппарат последовательно сообщен с камерой охлаждения угля и конденсатором первой ступени [74].

Узел охлаждения угля представляет собой бункер 10, внутри которого расположен коллектор для распыления хладагента 14 с целью охлаждения угля. Бункер сообщен с ленточным транспортёром 12, по которому охлаждённый уголь поступает в бункер для накопления угля 13 [56].

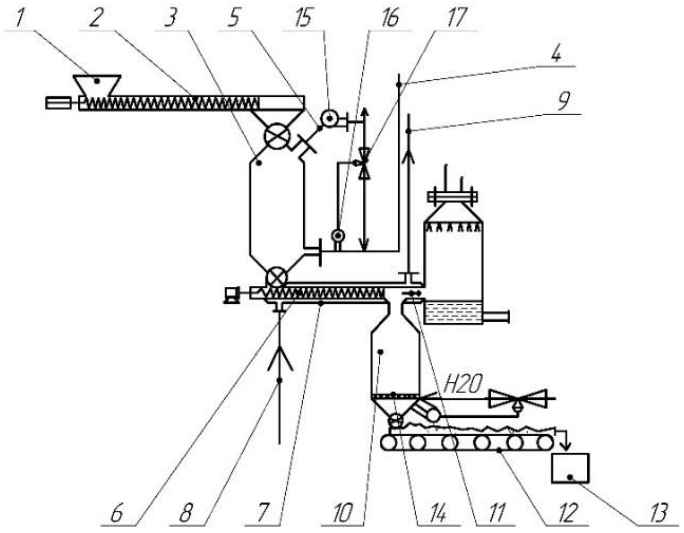


Рисунок 4.6 – Аппаратурное оформление зоны подготовки, сушки, пиролиза сырья и охлаждения угля: 1 – накопительный бункер; 2 – канал подачи частиц; 3 – сушильный аппарат; 4 – канал подачи топочного газа; 5 – канал отвода топочного газа; 6 – пиролизная камера; 7 – рубашка пиролизной камеры; 8 – канал подвода топочного газа в рубашку пиролизной камеры; 9 – канал отвода топочного газа из рубашки пиролизной камеры; 10 – камера охлаждения угля; 11 – канал отвода газообразных продуктов пиролиза из пиролизной камеры; 12 – ленточный транспортёр; 13 – накопитель угля; 14 – коллектор подачи хладагента; 15 – газодувка; 16 – датчик температуры;17 – регулируемая задвижка

Камера пиролиза выполнена в виде шнека и снабжена патрубками для подвода и отвода теплоносителя. Камера сушки, камера пиролиза и камера охлаждения угля выполнены из жаропрочной стали марки 20Х23Н18, предназначенной для эксплуатации в агрессивных средах и при температурах до 1000 °С [73].

Зона эжекционной двухступенчатой сепарации пиролизных газов

Зона эжекционной двухступенчатой системы сепарации (см. рисунок 4.7) предназначена для работы с веществами, обладающими высокими температурами (до 650 °С), из-за чего корпус и элементы установки требуется изготовить из стали 20Х23Н18, так она обладает сопротивляемостью к высоким температурам и агрессивным средам [73]. Конденсатор первой ступени выполнен в виде скруббера, который осуществляет функцию первичной очистки и конденсации пиролизных газов. Конденсатор второй ступени представляет собой эжектор, функцией которого является всасывание

несконденсировавшихся газов из конденсатора первой ступени и их последующее охлаждение хладагентом с целью получения вторичного пиролизного конденсата [64].

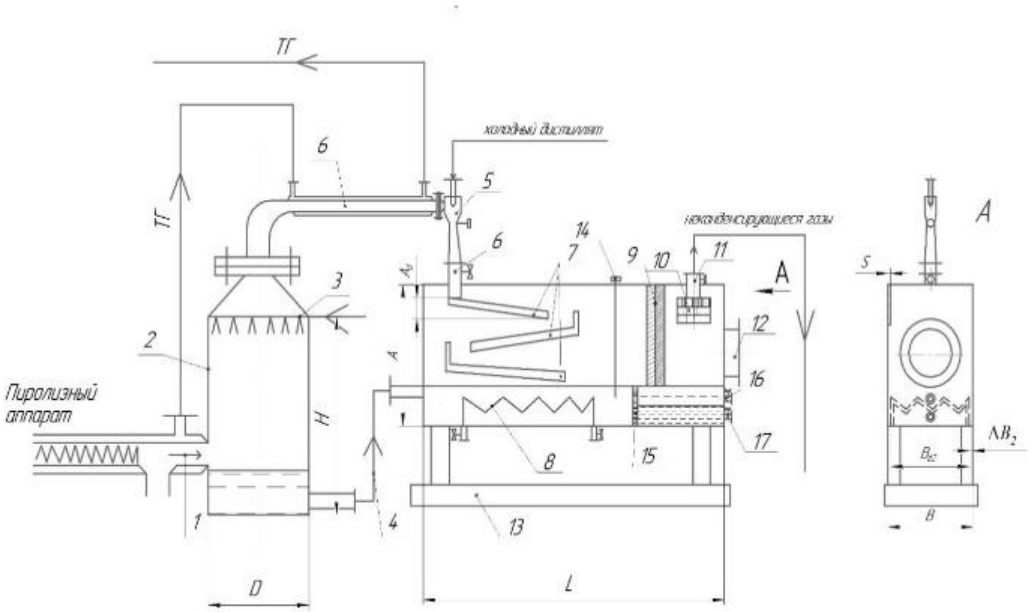


Рисунок 4.7 – Схема двухступенчатой системы сепарации: 1 – канал отвода газообразных продуктов пиролиза из пиролизной камеры; 2 – конденсатор первой ступени; 3 – коллектор подачи хладагента; 4 – канал отвода первичного конденсата; 5 – конденсатор второй ступени; 6 – всасывающая линия конденсатора второй ступени; 7 – ступенчатые желоба-дефлекторы; 8 – змеевик; 9 – каплеотбойник; 10 – туманоуловитель; 11 – патрубок выхода газа; 12 – лаз; 13 – стойки; 14 – уровнемер; 15 – перфорированная решетка; 16 – патрубок отвода лёгкой фракции; 17 – патрубок отвода тяжёлой фракции (смолы)

Геометрические параметры конденсаторов первой и второй ступени рассчитывают на основе материального баланса. Для его определения необходимы следующие данные: массовый расход пиролизных газов на данной ступени (G), а также процентное содержание газовой (g) и жидкой (j) фазы. Индексами 1 и 2 обозначены, соответственно, конденсатор первой ступени и конденсатор второй ступени [73].

Зная процентное соотношение фаз, можно рассчитать расход жидкости Gj (кг/ч) и расход газа Gg (кг/ч). Расчёты ведутся по формулам, указаным ниже:

$$G_{j1} = j_1 * G_1; \quad (4.1)$$

$$G_{j2} = j_2 * G_2; \quad (4.2)$$

$$G_{g1} = g_1 * G_1; \quad (4.3)$$

$$G_{g2} = g_2 * G_2. \quad (4.4)$$

Определив по формулам 4.1 и 4.2 расходы жидкости и газа, а также зная значение плотности жидкости ρ_j и газа ρ_g (кг/м^3), можно определить объёмную производительность V_g и Vj (м^3/ч):

$$V_{g1} = \frac{G_{g1}}{\rho_{g1}}; \quad (4.5)$$

$$V_{g2} = \frac{G_{g2}}{\rho_{g2}}; \quad (4.6)$$

$$V_{j1} = \frac{G_{j1}}{\rho_{j1}}; \quad (4.7)$$

$$V_{j2} = \frac{G_{j2}}{\rho_{j2}}. \quad (4.8)$$

Используя данные материального баланса, определяют основные размеры конденсатора второй ступени (высота A_2 и ширина B_2 в метрах) по формулам:

$$A_2 = 1{,}5 * \sum A_{d2}, \quad (4.9)$$

где A_{d2} – высота вмонтированного дефлектора с учетом количества единиц и угла наклона, м:

$$B_2 = B_{d2} + 2\Delta B_2, \quad (4.10)$$

где B_{d2} – ширина змеевика, зависящая от объёмной производительности по жидкости, м; ΔB_2 – зазор, м.

Диаметр бака конденсатора первой ступени D (м) и его высота H (м), а также длина емкости бака конденсатора второй ступени L (м) вычисляются по формулам:

$$D = \sqrt{\frac{4000 * V_{g1}}{\omega_{\text{пг}} * \pi}}; \quad (4.11)$$

$$H = \left(k_p * 3\right) * D_1; \quad (4.12)$$

$$L = \frac{V_{\text{пд}}}{A_2 * B_2} * \left(k_з + k_p\right), \quad (4.13)$$

где k_P – безразмерный коэффициент сжатия газа (0,6 – 0,85); $V_{\text{пд}}$ – объём пиролизного дистиллята, м^3; $k_з$ – коэффициент запаса, зависящий от степени

наполнения бака конденсатора адсорбирующими элементами, (1 – 1,7).

Для определения толщины стенок резервуара конденсатора S (м) используется формула:

$$S = \frac{P * \left(\frac{D_1}{2}\right)}{2*[\sigma]_T} + kc, \quad (4.14)$$

где $[\sigma]_T$ – допускаемое напряжение, МПа; kc – прибавка на коррозию; P – давление газа, МПа.

Работа конденсатора второй ступени построена на принципе действия газожидкостного эжектора. Эффективность таких эжектирующих устройств определяется коэффициентом эжекции β, который может принимать значения от 0,1 до 0,9. Изменение этого коэффициента происходит вследствие увеличения или уменьшения расхода эжектирующей жидкости. Когда скорость потока жидкости растёт, коэффициент эжекции снижается, и тогда количество пиролизной жидкости, остающейся на стенках эжектора, уменьшается [74].

Конструкция газожидкостного эжектора приведена на рисунке 4.8.

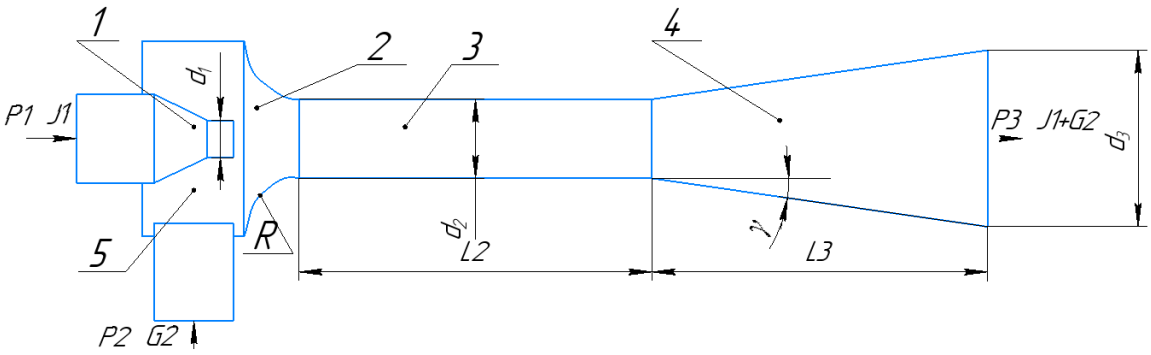


Рисунок 4.8 – Газожидкостный эжектор: 1 – сопло; 2 – входной участок; 3 – камера смешения; 4 – диффузор; 5 – приемная камера

Для расчёта эжекционной системы конденсатора второй ступени необходимо определить выводное сечение рабочего сопла f_{p1} ($м^2$). Однако предварительно следует рассчитать удельный объём эжектирующей жидкости υ_p ($м^3$/кг) [73]:

$$\upsilon_p = \frac{1}{p_i}; \quad (4.15)$$

$$f_{p1} = \frac{V_{j2}}{\varphi} / \sqrt{\frac{\upsilon_p * J1}{2\Delta P_{BX}}}, \quad (4.16)$$

где φ – коэффициент скорости (0,95); J_1 – скорость охлаждающей жидкости, м/с; ΔP_{BX} – давление на входе в сопло, кг/м*с^2.

Одним из важнейших параметров является диаметр выводного сечения рабочего сопла d_1 (м):

$$d_1 = 2\sqrt{\frac{f_{p1}}{\pi}}. \quad (4.17)$$

Перед расчетом площади торцевого сечения камеры смешения необходимо рассчитать коэффициенты:

$$c = 1.19 * (1 + \beta^2); \quad (4.18)$$

$$b = -(0.975 + c - 0.78 * \beta^2); \quad (4.19)$$

где β – коэффициент эжекции.

После нахождения коэффициентов производится расчёт площади торцевого сечения камеры смешения f_2 (м^2) по формуле:

$$f_3 = \frac{-b+\sqrt{b^2-4ac}}{2a} * f_{p1}, \quad (4.20)$$

где a – коэффициент для расчета площади торцевого сечения камеры смешения (0,95) [73].

Диаметр камеры смешения d_2 (м) рассчитывается по соотношению:

$$d_2 = 2\sqrt{\frac{f_3}{\pi}}. \quad (4.21)$$

Радиус входного участка рассчитывается по соотношению:

$$R = 0.8 * d_2. \quad (4.22)$$

Диаметр диффузора d_3 (м) и длина диффузора L_3 (м) рассчитываются по формулам:

$$d_3 = 4\sqrt{\frac{f_2}{\pi}}; \quad (4.23)$$

$$L_3 = tg\gamma * \left(\frac{d_3}{2} - \frac{d_2}{2}\right). \quad (4.24)$$

Длина камеры смешения L_3 (м) определяется из соотношения [73]:

$$L_2 = 8 * d_2. \quad (4.25)$$

Узел очистки пиролизного топлива

Аппаратурное оформление узла очистки пиролизного топлива представлено двумя устройствами: первым является перегонный куб (рисунок 4.9), предназначенный для отделения горючей фракции веществ за счет разности температур (90 – 96 °С). Второй блок – очистки (рисунок 4.10), в котором при помощи кобальтового катализатора с цеолитсодержащим носителем ЦВМ (Co = 32 %, MgO = 3 %, ЦВМ – носитель) и кизельгуровым носителем (Co = 32 %, MgO = 3 %, ZrO_2 – носитель) происходит очистка пиролизного топлива от загрязняющих веществ и остатков воды [56]. Оба блока выполнены из коррозионностойкой стали, предназначенной для работы с агрессивными средами. Также в зоне очистки пиролизного топлива располагается насос для перекачки жидкости и создания давления в блоке очистки.

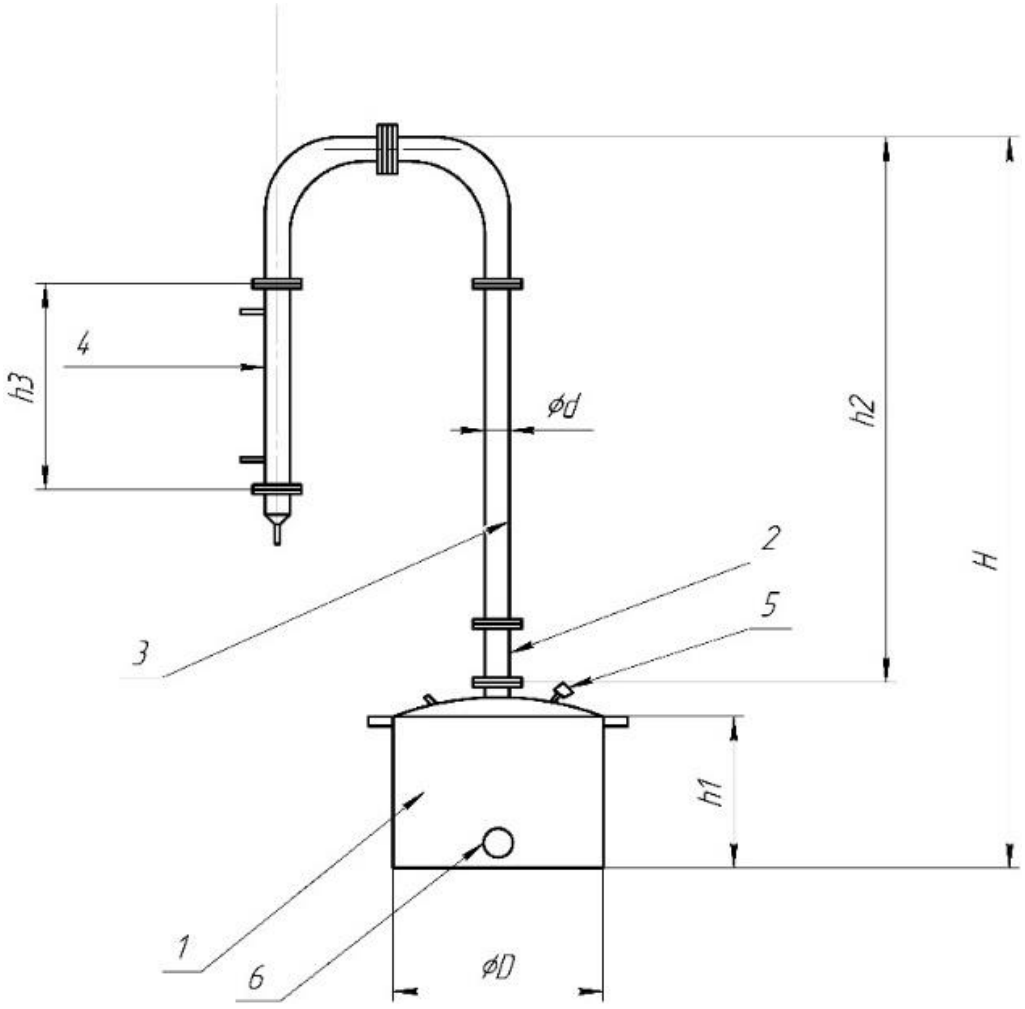


Рисунок 4.9 – Перегонный куб: 1 – ёмкость; 2 – смотровое окно; 3 – колонна; 4 – конденсатор; 5 – термометр; 6 – канал отвода воды

Объём и производительность перегонного куба зависят от количества поступающей пиролизной жидкости.

При расчёте блока катализаторной очистки (рисунок 4.10) определяется диаметр резервуара:

$$d_{\text{опт}} = 0{,}8 * \sqrt[3]{V}. \quad (4.26)$$

Затем происходит вычисление высоты корпуса резервуара при плоских днищах:

$$l_{\text{ф}} = \frac{V}{\pi * r^2}. \quad (4.27)$$

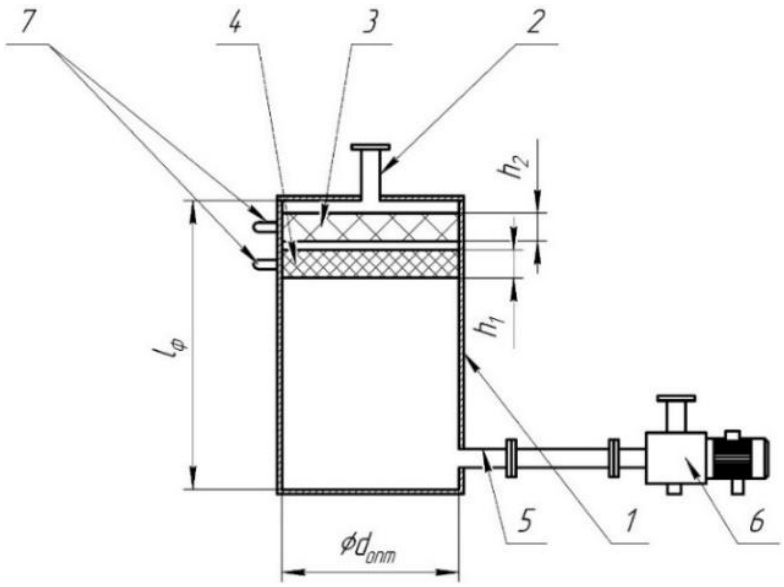


Рисунок 4.10 – Блок катализаторной очистки: 1 – корпус; 2 – патрубок подвода пиролизного топлива; 3 – слой кобальтового катализатора с цеолитсодержащим носителем; 4 – слой кобальтового катализатора с кизельгуровым носителем; 5 – патрубок отвода очищенного топлива; 6 – насос для дизельного топлива; 7 – ручки для изъятия и смены катализаторов

Расчёт минимального объёма применяемого катализатора определяется выражениями:

$$V_{\text{к1}} = \frac{Q_{\text{ж}}}{\omega_{\text{ж}}}; \quad (4.28)$$

$$V_{\text{к2}} = \frac{Q_{\text{ж}}}{\omega_{\text{ж}}}, \quad (4.29)$$

где $Q_{\text{ж}}$ – объемный расход очищаемого пиролизного топлива, м^3/ч; $\omega_{\text{ж}}$ – скорость обезвреживания топлива, ч$^{-1}$; $V_{\text{к1}}$ и $V_{\text{к2}}$ – минимальный объём катализаторов с цеолитсодержащим и кизельгуровым носителем, соответственно, м^3.

Определение высоты катализаторных слоев осуществляется по выражениям:

$$h_1 = \frac{V_{к1}}{d_{опт}}; \quad (4.30)$$

$$h_2 = \frac{V_{к2}}{d_{опт}}. \quad (4.31)$$

Блок стабилизации биотоплива

Блок стабилизации (рисунок 4.11) выполнен в виде вертикального цилиндрического бака со встроенной электромешалкой для тщательного перемешивания присадок и котельного топлива и снабжен каналами подачи и отвода котельного топлива, а также каналом подачи присадок. Помимо блока стабилизации присутствует бак с требуемыми присадками и насосом для их транспортировки [56].

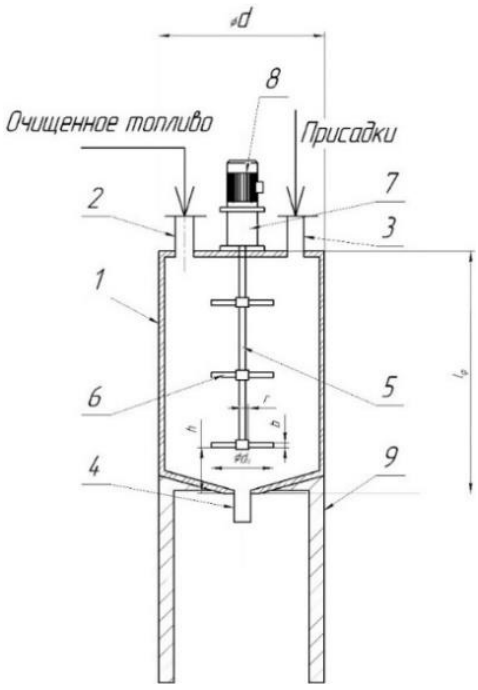


Рисунок 4.11 – Аппаратурное оформление зоны стабилизации биотоплива: 1 – блок стабилизации; 2 – канал подвода котельного топлива; 3 – канал подачи присадок; 4 – канал отвода готового котельного топлива; 5 – мешалка; 6 – лопасти мешалки; 7 – привод; 8 – электродвигатель; 9 – опоры блока стабилизации

Расчёт блока стабилизации, так же как и блока очистки, начинается с определения оптимального диаметра резервуара:

$$d_{опт} = 0{,}8 * \sqrt[3]{V}. \quad (4.32)$$

Затем происходит вычисление заданной высоты корпуса резервуара при плоских днищах:

$$l_{\text{ф}} = \frac{V}{\pi * r^2}. \quad (4.33)$$

После расчета параметров корпуса блока стабилизации происходит расчёт мешалки. Диаметр мешалки определяется выражением:

$$d_{\text{м}} = 0.7 * d_{\text{опт}}. \quad (4.34)$$

Определение ширины лопасти мешалки происходит по формуле:

$$b = 0.14 * d_{\text{м}}. \quad (4.35)$$

Расстояние от днища резервуара до последней лопасти мешалки определяется выражением:

$$h = 0{,}1 * d_{\text{м}}. \quad (4.53)$$

Зная расстояние от днища до лопасти мешалки, можно определить длину самой мешалки:

$$H = l_{\text{ф}} - h, \quad (4.36)$$

где $l_{\text{ф}}$ – фактическая высота резервуара, м.

Узел сжигания пиролизных газов

Аппаратурное оформление узла сжигания несконденсировавшегося пиролизного газа (рисунок 4.12) представляет собой вертикальную квадратную колонну, состоящую из следующих структурных частей: зоны нагрева горючей смеси 1, зоны нагрева воздуха 2, топочного пространства 3, стадии каталитического окисления 4, распределителя горючей смеси в зоне каталитического окисления 5, газовой горелки 6, змеевикового теплообменника.

Зоны нагрева горючей смеси и воздуха представляют собой стандартные трубчатые теплообменники, зависящие от поступающих веществ. В топочном пространстве располагается змеевиковый теплообменник, размер которого зависит от количества нагреваемых насыщенных паров, а также патрубка отвода части топочных газов.

Важнейшей характеристикой любой горелки является ее тепловая мощность $Q_Г$ (кВт):

$$Q_{\text{Г}} = Q_{\text{н}}^{\text{С}} * V_{\text{г}}, \quad (4.37)$$

где $Q_н^C$ – низшая теплота сгорания сухого газа, кДж/м^3; $V_г$ – расход газа через горелку, м^3/с.

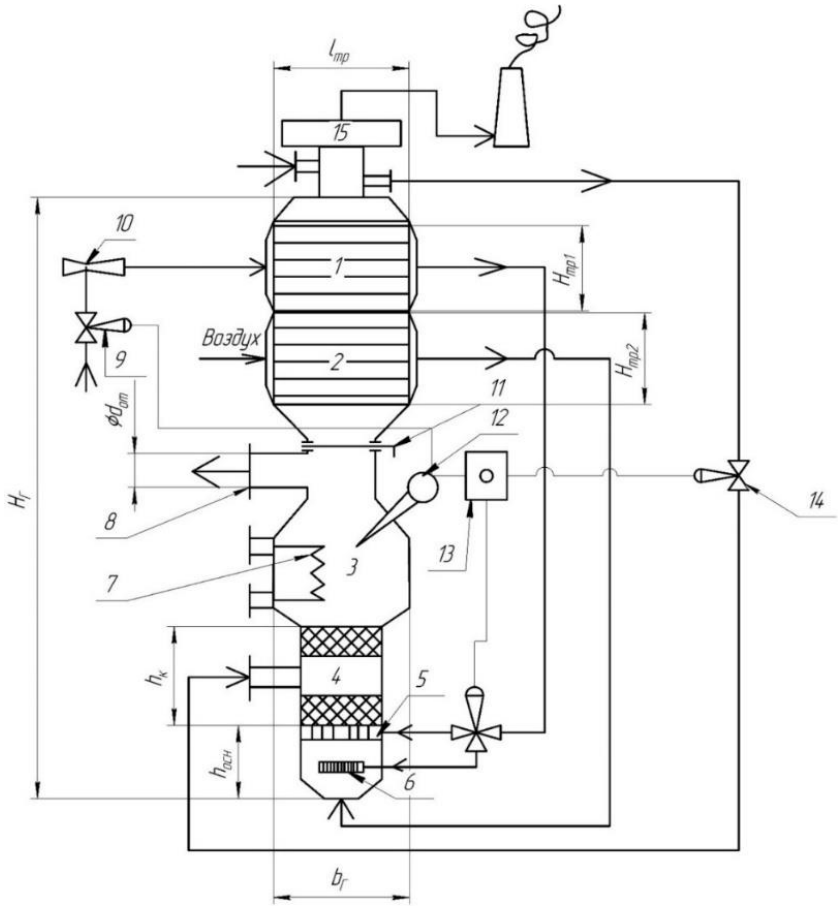


Рисунок 4.12 – Аппаратурное оформление зоны сжигания пиролизных газов: 1 – зона нагрева горючей смеси; 2 – зона нагрева воздуха; 3 – топочное пространство; 4 – стадия каталитического окисления; 5 – распределитель горючей смеси в зоне каталитического окисления; 6 – горелка; 7 – змеевиковый теплообменник; 8 – патрубок отвода первой части топочных газов; 9 – регулятор расхода горючей жидкости; 10 – конфузорно-дифузорный смеситель; 11 – задвижка; 12 – датчик температуры; 13 – блок управления; 14 – регулятор расхода отработанных топочных газов; 15 – система очистки отработанных топочных газов

В зависимости от тепловой мощности подбирается горелка.

Расчёт минимального объёма применяемого катализатора определяется выражением:

$$V_к = \frac{Q_ж}{\omega_{ок}}, \quad (4.38)$$

где $Q_ж$ – объёмный расход горючего топлива, м^3/ч; $\omega_{ок}$ – скорость химической реакции окисления, ч$^{-1}$; $V_к$ – минимальный объём катализаторов с цеолитсодержащим и кизельгуровым носителем, м^3.

Определив минимальный объём катализатора, можно вычислить высоту катализаторного слоя по выражению:

$$h_к = \frac{V_к}{S} + d_{птг}, \quad (4.39)$$

где $h_к$ – высота слоя катализатора, м; $V_к$ – минимальный объём применяемого катализатора, м^3; $d_{птг}$ – диаметр патрубка для подвода топочных газов в зону катализаторного слоя, м; S – площадь основания катализаторного слоя, м^2.

Учитывая, что камера сжигания имеет форму прямоугольного куба, её размеры будут зависеть от размеров трубчатых теплообменников, топочного пространства, горелки и катализаторного слоя, внутри которого они располагаются.

4.4 Технико-экономическое обоснование термохимической переработки растительного сырья в котельное биотопливо

Материальный баланс способа производства котельного топлива, получаемого на опытно-промышленной установке за 1 час, представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Материальный баланс опытно-промышленной установки производительностью 100 кг в 1 час

Статья	**Ед. изм.**	**Количество**	**Электро-энергия, кВт/ч**	**Тепло-вая энергия, кДж/кг.**	**Цена, руб.**	**Сумма, руб.**
1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***
Сырьё						
Сырьё (растительные отходы: щепа сосны, лузга подсолнечника, скорлупа грецкого ореха)	кг	100	–	–	4	400

Продолжение таблицы 4.1

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Продукты пиролиза при оптимальном режиме в 500°С						
Уголь	кг	34	25,65	193 628 *	48 (себесто-имость) (7 руб. за энергию)	1632
Газ	кг	22			–	–
Смола	кг	8,8			–	–
Пиролизная жидкость	л	35,2			–	–
Сепарация пиролизной жидкости до 96 °С						
Котельное топливо	л	5,28	9,31	–	30 (себесто-имость) (17 руб. за энергию)	158,4
Водная фракция (хим. компоненты)	л	29,92	–		–	–
Общий расход						1790,4
Финансовые показатели						
Котельное топливо	л.	5,28	–	–	35	184,8
Уголь	кг.	34	–	–	70	2380
Общий доход	руб.	–	–	–		2564,8
Прибыль	руб.	–	–	–	–	774,4

*тепловая энергия, необходимая на сушку (30 080 кДж/ч) и на пиролиз (163 548 кДж/ч); тепловая энергия, получаемая при сжигании газа на установке производительностью 100 кг/ч, составляет 360 000 кДж/ч, что полностью покрывает затраты

Из анализа материального баланса следует, что суммарный выход продуктов (топливо, уголь, газ, смола, вода) соответствует 100 кг исходного сырья с учётом плотности топлива; производство рентабельно: прибыль за час составляет 774,4 руб., что при годовой загрузке 7776 часов даёт около 6 млн руб. прибыли.

Рассчитанные технико-экономические показатели установки по производству котельного топлива приведены в таблице 4.2. Результаты получены на основании данных и формул, приведенных в приложении В.

Таблица 4.2 – Расчет технико-экономических показателей опытно-промышленной установки для производства котельного топлива

Наименование параметра	Расчётные показатели
Общие затраты на изготовление установки, млн руб.: – стоимость оборудования, млн руб.; – транспортно-заготовительные расходы, млн руб.; – затраты на монтаж, млн руб.; – среднеотраслевой процент затрат на сборку и монтаж установки, млн руб.; – накладные расходы, млн руб.	**30,55** 12,68 0,25 6,88 4,13 6,60
Производительность установки, тонн/год	777
Электроэнергия, млн руб. (за год)	2,236
Расходы на сырьё, млн руб. (за год)	3,108
Годовой фонд заработной платы, млн руб.	9,240
Годовой выпуск котельного топлива, л	42 000
Себестоимость котельного топлива, руб./л	30
Цена оптовая котельного топлива, руб./л	35
Средняя прибыль с 1 л продукции, руб./л	5
Годовая прибыль по котельному топливу, руб.	210 000
Годовой выпуск угля, тонн	264
Себестоимость угля, руб.	48
Оптовая цена угля, руб./ кг	70
Средняя прибыль с 1 кг угля, руб./кг	22
Годовая прибыль по углю, млн руб.	5,808
Общая годовая прибыль по котельному топливу и углю, млн руб.	6,018
Срок окупаемости, год	5,07

В себестоимость котельного топлива, получаемого из растительных отходов, входят общие расходы на изготовление опытно-промышленной установки, затраты на сырьё, электроэнергию и заработную плату персонала. При оптовой цене реализации котельного биотоплива 35 рублей за литр и угля 80 рублей за килограмм, расчёты дают следующие результаты. Чистая прибыль от биотоплива, произведённого на предлагаемой установке (годовая производительность 42 000 литров), составит 210 000 рублей. Чистая прибыль от реализации угля при годовой производительности 264 тонн – 5 808 000 рублей. Суммарная чистая прибыль, таким образом, достигает 6,018 млн рублей. Срок окупаемости установки при внедрении в производство – 5 лет и 1 месяц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании аналитического исследования установлена возможность получения пиролизного топлива и химических компонентов – кислот, ароматических углеводородов, метанола и фенолов, применяемых в промышленности – из отходов растительного сырья, в том числе щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха.

2. В результате экспериментальных исследований выявлено:

- рациональная температура медленного пиролиза 500 ^{o}C, обеспечивающая максимальный выход жидких продуктов при приемлемых энергозатратах;
- компонентный состав жидких продуктов медленного пиролиза: для щепы сосны – 17 компонентов, для лузги подсолнечника – 19 компонентов, для скорлупы грецкого ореха – 28 компонентов.

3. В результате исследований по фракционированию жидких продуктов медленного пиролиза щепы сосны, лузги подсолнечника и скорлупы грецкого ореха получены четыре фракции дистиллята, из которых горючими свойствами обладает первая (горючая) фракция дистиллята каждого исследуемого сырья. В ней присутствуют горючие компоненты, кетоны, эфиры и спирты в суммарном количестве 84 – 88 %. Горючие фракции обладают теплотой сгорания 26970 ± 2 кДж/кг и их объёмы составляют: для щепы сосны 10 %, для лузги подсолнечника 13 %, для скорлупы грецкого ореха 15 %. Наибольшую долю во фракциях со второй по четвёртую занимает водный раствор уксусной кислоты в суммарном количестве: для щепы сосны 60 %, лузги подсолнечника 70 %, для скорлупы грецкого ореха 67 %.

4. Установлено, что использование оптимальных концентраций присадок OFI 1010 и BioStable DCI-11 оказывает влияние на характеристики полученного котельного топлива:

- происходит снижение кислотного числа с 0,403 – 0,404 до 0,301 – 0,302 мг КОН/г;

- возрастает температура вспышки с 44 – 45 °С до 54 – 55 °С, улучшая безопасность топлива;

- снижается вязкость с 5,1 – 6,5 до 3,9 – 5,3 мм²/с, что улучшает распыление топлива;

- увеличивается срок хранения полученного котельного топлива с 6 месяцев до 9 месяцев.

5. Разработаны инженерные методики расчёта отдельных узлов опытно-промышленной установки для производства котельного топлива из растительного сырья: зоны двухступенчатой сепарации газов, зоны очистки топлива, зоны стабилизации готового котельного топлива.

На основании теоретических расчётов определены ключевые конструктивные и технологические параметры опытно-промышленной установки для получения котельного топлива производительностью 100 кг/ч по сырью.

Проведённый технико-экономический анализ показал, что котельное топливо, полученное методом медленного пиролиза, остаётся рентабельным при расчётной производительности 100 кг/ч по сырью. Срок окупаемости установки составляет 5 лет 1 месяц, а годовая прибыль от работы достигает 6,018 млн рублей.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с переработкой второй, третьей и четвертой фракций, получаемых в процессе производства котельного пиролизного топлива из вторичного растительного сырья (щепа сосны, лузга подсолнечника, скорлупа грецкого ореха), и внедрением опытно-промышленной установки непрерывного действия для получения котельного топлива.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЛПК – лесопромышленный комплекс;

АПК – агропромышленный комплекс;

ПЖ – пиролизная жидкость;

ГГ – горючий газ;

ТГ – топочный газ;

ПТ – пиролизное топливо;

ГХ-МС – газовая хроматография, совмещённая с масс-спектрометрией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аппазов, А. Ю. Получение высококачественных дизельных топлив методом жидкостной экстракции / А. Ю. Аппазов, Н. В. Пыхалова, У. А. Баламедова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 2. – С. 71-73.

2. Аркушевски, П. В. Исследование термических превращений лузги подсолнечника при получении углеродных материалов / П. В. Аркушевски, М. А. Середина // Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности (ИНТЕКС-2018) : сборник материалов Международной научной студенческой конференции, Москва, 17–19 апреля 2018 года. – Москва : РГУ им. А. Н. Косыгина, 2018. – Ч. 1. – С. 222-225.

3. Афанасенко В. Г. Использование сил центробежной сепарации в процессе улавливания мелкодисперсной капельной жидкости в градирнях / В. Г. Афанасенко, С. П. Иванов, Е. В. Боев, Е. А. Николаев // Химическая промышленность сегодня. – 2008. – № 2. – С. 38–41.

4. Башкиров, В.Н. Перспективы промышленного использования жидких продуктов быстрого пиролиза растительной биомассы / В.Н. Башкиров, Г.М. Бикбулатова, А.А. Гатауллина // Евразийское научное объединение. – 2018. – №. 12–3. – С. 207-210.

5. Бикбулатова, Г.М. Химические продукты, полученные при разделении жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / Г.М. Бикбулатова, А.Р. Валеева, А.И. Сабирзянова // Молодежь и XXI век. – 2021. – Курск : 2021. – С. 326-329.

6. Богданович Н.И. Термохимический синтез новых углеродных материалов на основе технических лигнинов / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Л.Н. Кузнецова, Н.В. Орлова // Физикохимия лигнинов. – 2005. – С. 100-105.

7. Брюханов А.Ю. Концепция управления экологической безопасностью агроэкосистем / А.Ю. Брюханов, В.Д. Попов, Э.В. Васильев, Э.А. Папушин // АгроЭкоИнженерия. – 2022. – № 4(113). – С. 4-18.

8. Брюханов, А.Ю. Методы решения экологических проблем в сельскохозяйственном производстве / А.Ю. Брюханов, В.Д. Попов, Э.В. Васильев // Известия Международной академии аграрного образования. – 2023. – № 65. – С. 167-171.

9. Бутяйкин, В.В. Технология хранения и переработки сельскохозяйственной продукции / В. В. Бутяйкин. – Саранск : Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 2012. – 161 с.

10. Воронцова, С.С. Исследование методов пиролиза древесного сырья / С.С. Воронцова, А.Ю. Павлова // Высокие технологии и инновации в науке – Нижнекамск : ГНИИ «Нацразвитие», 2020. – С. 294-299.

11. Вураско А.В. Химия растительного : учеб. пособие / А. В. Вураско, А. Р. Минакова, А. К. Жвирблите, И. А. Блинова. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2013. – 90 с.

12. Гелетуха, Г.Г. Обзор современных технологий получения жидкого топлива из биомассы быстрым пиролизом. Часть 1. / Г.Г. Гелетуха, Т.А. Железная // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000 – № 2 – С. 3-4.

13. ГОСТ 10585-2013 Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 17 с.

14. ГОСТ 1461-2023 Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности – Москва: Российский институт стандартизации, 2024. – 12 с.

15. ГОСТ 21261-2021 Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 33 с.

16. ГОСТ 2477-2014 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 12 с.

17. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 15 с.

18. ГОСТ 32332-2013 Нефтепродукты. Определение коксового остатка по Рамсботтому. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 19 с.

19. ГОСТ 32508-2013 Топлива дизельные. Определение цетанового числа. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 42 с.

20. ГОСТ 33131-2014 Смеси биодизельного топлива (В6–В20). Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 20 с.

21. ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 39 с.

22. ГОСТ 33364-2015 Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 20 с.

23. ГОСТ 4333-2021 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. – Москва: Российский институт стандартизации, 2021. – 28 с.

24. ГОСТ 5985-2022 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 12 с.

25. ГОСТ 6356-25 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. – Москва: Российский институт стандартизации, 2025. – 5 с.

26. ГОСТ ISO 3405-2022 Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 42 с.

27. ГОСТ Р ИСО 3675-2007 Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторный метод определения плотности с использованием ареометра. – Москва: Стандартинформ, 207. – 15 с.

28. Грачев А.Н. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты / А. Н. Грачев, А. А. Макаров, С. А. Забелкин, В. Н. Башкиров // Вестник технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 21. – С. 109-111.

29. Грачев, А.Н. Исследование физико-химических свойств и оценка

возможности энергетического использования жидкого пиротоплива из отходов древесины. / А.Н. Грачев [и др.] // А.Н. Грачев [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2009. – №4. – С. 24-26.

30. Евдокимова, Е. В. Пиролиз спелой и тонкомерной осиновой древесины / Е. В. Евдокимова, И. К. Гиндулин, Ю. Л. Юрьев // Леса России и хозяйство в них. – 2020. – № 4(75). – С. 33-38.

31. Забелкин С.А., Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование / С. А. Забелкин, А. Н. Грачев, В. Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 24. – С. 39-42.

32. Забелкин, С.А. Энергетическое использование жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / С.А. Забелкин, Д.В. Тунцев, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Лесной вестник. – 2010. – №4. – С.79-83.

33. Забродский, С.С. Гидродинамика и теплообмен в псевдоожиженном слое. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 488 с.

34. Загиров, А. Н. Современное состояние комплексной переработки жидких продуктов пиролиза: монография / А. Н. Загиров, В. Г. Сотников, Р. Г. Сафин. – Казань : Школа, 2024. – 129 с.

35. Зайченко В.М. Направления развития энергетики / В. М. Зайченко, А. А. Чернявский, В. В. Кувшинов [и др.] // Энергетические установки и технологии. – 2019. – Т. 5, № 3. – С. 53-61.

36. Исламова, С. И. Кинетическое исследование термического разложения лузги гречихи / С. И. Исламова, С. С. Тимофеева, Ю. В. Караева // Химия растительного сырья. – 2026. – № 2. – С. 369-380.

37. Исмаилова, Л. Б. Жидкостная экстракция / Л. Б. Исмаилова // Школа Науки. – 2019. – № 14(25). – С. 11-13.

38. Камбарова Г. Б. Химическая переработка отходов биомассы местного растительного сырья / К. А. Сартова, Г. Б. Камбарова, Г. М. Арапбаева, А. М. Усубалиева // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2020. – № 3(55). – С. 433-437.

39. Клименко В.В. Рост потенциала возобновляемых источников энергии в России в условиях глобального потепления / В. В. Клименко, А. Г. Терешин, Е. В. Федотова // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2019. – Т. 25, № 3. – С. 6-27.

40. Ковернинский И.Н. Комплексная химическая переработка древесины : учебник / И. Н. Ковернинский [и др.]. – Архангельск : Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2002. – 347 с.

41. Кожухов Н.И. Вопросы ресурсосбережения и использования кусковых отходов лесопиления / Н.И. Кожухов, Е.В. Сазанова // Лесной журнал. – 2000. – №21. – С. 69-74.

42. Крапивницкая Т.О. Экспериментальное исследование СВЧ-пиролиза торфа / Т. О. Крапивницкая, А. А. Богдашов, А. Н. Денисенко [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. – Т. 9, № 4. – С. 750-758.

43. Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – №19. – С. 77-85.

44. Кузьмина Р.И. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян / Р. И. Кузьмина, С. Н. Штыков, К. Е. Панкин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2010. – № 3. – С. 61-65.

45. Куликов К.В Получение и исследование жидких биотоплив из биомассы дерева методом пиролиза / К. В. Куликов, В. В. Литвинов, В. Н. Пиялкин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 13. – С. 197-200.

46. Куликов К.В. Получение и исследование жидких биотоплив из биомассы дерева методом пиролиза / К. В. Куликов, В. В. Литвинов, В. Н. Пиялкин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 13. – С. 197-200.

47. Ладыгин К.В. Ореховая скорлупа - не отход, а товарный сорбент / К. В. Ладыгин, Ю. Л. Спектор, С. И. Стомпель, Д. С. Янковой // Твердые бытовые отходы. – 2017. – № 8(134). – С. 36-37.

48. Лещев С.М. Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла отработанных автомобильных шин при его компонентном и количественном ГХ-МС анализе / С. М. Лещев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 401-409.

49. Мустафаев, С. К. Отходы очистки семян подсолнечника как перспективное вторичное сырье / С. К. Мустафаев, Е. О. Смычагин // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2017. – № 4(358). – С. 10-13.

50. Мухин В.М. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе / под общей ред. д.т.н. В.М. Мухина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы». – 2003. – 278 с.

51. Мухин В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В.М. Мухин, В.Н. Клушин // М.: Российский химико-технологический университет им. М.В. Менделеева, 2012. – 308 с.

52. Названова Г. Ф. Очистка и идентификация органических соединений. Часть I. Перегонка: Методические указания. / Г.Ф. Названова – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 30 с.

53. Онофрейчук А. О. Фракционная перегонка пиролизного дистиллята // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 5. – С. 238-240.

54. Патент № 2380395 C1 Российская Федерация, МПК C10B 47/30, C10B 53/00. Способ пиролизной переработки биомассы с получением высококалорийных газообразного и жидкого топлив и углеродных материалов: № 2008131755/1: заявл. 01.08.2008: опубл. 27.01.2010 / А. В. Бессмертных, В. М. Зайченко, В. Ф. Косов, В. А. Синельщиков; заявитель ОИВТ РАН – 7 с.

55. Патент № 2759751 C1 Российская Федерация, МПК B01D 19/00, B01D 17/028, E21B 43/34. Жидкостно–газовый сепаратор: № 2021111517:

заявл. 22.04.202 : опубл. 17.11.2021 / В. Г. Цегельский; заявитель Цегельский В.Г. – 7 с.

56. Патент № 2783823 C1 Российская Федерация, МПК C10B 49/10, C10G 9/00, B01J 8/00. Установка для производства пиролизного топлива: № 2021138320: заявл. 22.12.2021: опубл. 18.11.2022 / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников, А. Н. Загиров [и др.]; заявитель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – С. 11.

57. Пиялкин В.Н. Методика расчета температурных критериев при ультрапиролизе древесного сырья / В.Н. Пиялкин, В.И. Ширшиков, В.В. Литвинов – Санкт–Петербург: СПбГЛТА, 2010. – 187 с.

58. Пиялкин В.Н. Роль температурно–временных факторов при ультрапиролизе древесного сырья / В.Н. Пиялкин, А.Я. Киповский, С.А. Прокопьев, И.И. Белоусов // Известия ВУЗов: Лесной журнал. – 2004. – №24. – С. 85-92.

59. Пиялкин В.Н. Сырье и продукты пирогенетической переработки биомассы дерева / В.Н. Пиялкин, А.С. Иванов, С.А. Прокопьев. – Санкт-Петербург: СПбГЛТА. – 2007. – 208 с.

60. Плахина Д.С Активные угли из соломы масленичных культур / Д. С. Плахина, Н. И. Богданович, З. А. Канарская, А. В. Канарский // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 12. – С. 98-102.

61. Рахманкулов Д.Л. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомасс / Д.Л. Рахманкулов, Ф.Ш. Вильданов, С.В. Николаева, С.В. Денисов // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – №. 2. – С. 36-52.

62. Сабирзянова, А. И. Прочность пенополиуретана от вида и процентного содержания пиролизной жидкости в составе гидроксилсодержащего компонента / А.И. Сабирзянова, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров и др. // Актуальные проблемы науки о полимерах. – 2018. – С. 78-78.

63. Самойлов В.А. Сепараторы жидкостные центробежные Г9 – КОВ, ВСМ, ОСН – С, А1 – ОЦМ – 5, А1 – ОЦМ – 15: метод. указания для выполнения

практических работ / В.А. Самойлов; Краснояр. гос. аграр. ун – т. – Красноярск, 2010. – 24 с.

64. Сафин Р. Г. Конденсатор смешения для разделения пиролизных газов / Р.Г. Сафин, В.Г. Сотников, Д. Г. Рябушкин [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2021. – № 4. – С. 84-91.

65. Сафин Р. Г. Термическая переработка твердых растительных отходов методом медленного кондуктивного пиролиза / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников, Д. Ф. Зиатдинова // Экология и промышленность России. – 2023. – Т. 27, № 11. – С. 9-14.

66. Сафин Р. Г. Характеристики гранулированного активированного угля из смеси отходов растительного сырья / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335, № 7. – С. 196-205.

67. Сафин Р.Г. Исследование сепарирования пиролизных газов при различном влагосодержании растительного сырья / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников, А. Н. Загиров // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2023. – № 3(101). – С. 155-160.

68. Сафин Р.Г. Переработка органических отходов в пиролизное топливо / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников, А. Н. Загиров, Р. А. Мифтахов // Системы. Методы. Технологии. – 2022. – № 4(56). – С. 116-125.

69. Сафин Р.Г. Экспериментальное исследование влияния давления при пиролизе древесины / Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин, И.А. Валеев // Вестник Казанского технологического университета // N91. – 2005. – С. 256-260.

70. Севастьянова, А. Д. Сорбционные материалы из биомодифицированной скорлупы грецкого ореха / А. Д. Севастьянова, Ю. Г. Базарнова // Технологии живых систем. – 2026. – Т. 23, № 1. – С. 87-97.

71. Семернин, А. Н. Гравитационное отстаивание дизельных топлив / А.Н. Семернин, Н. А. Семернин // Bulletin d'Eurotalent–FIDJIP. – 2013. – № 2. – С. 27-30.

72. Со В.М. Способность к фиксации дизельного топлива с

поверхности воды карбонизатом и активным углем на основе скорлупы кокосового ореха / В. М. Со, Е. Н. Зо, А. В. Нистратов, В. Н. Клушин // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 12(274). – С. 161–163.

73. Сотников В.Г 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.

74. Сотников В.Г. 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.

75. Сотников В.Г. Повышение эффективности выхода горючей фракции пиролизной жидкости из растительного сырья / В. Г. Сотников, Р. Г. Сафин, А. Н. Загиров, Д. А. Ахметова // Тракторы и сельхозмашины. – 2025. – Т. 92, № 4. – С. 326-335.

76. Тимофеева С.С. Термохимическая конверсия биомассы и органических отходов / С. С. Тимофеева, Ю. В. Караева, О. А. Сидоркина, М. Ф. Гильфанов // Экологическая химия. – 2025. – Т. 34, № 6. – С. 380-386.

77. Токторбаева Г.Б. Определение содержания йода в скорлупе ореха методом пиролиза в интервале температур 100 – 550 °С / Г. Б. Токторбаева, Ы. Т. Ташполотов // Бюллетень науки и практики. – 2020. – Т. 6, № 7. – С. 247-250.

78. Тунцев Д. В. Переработка лузги подсолнечника в угольные брикеты высокой прочности / Д. В. Тунцев, В. В. Харьков, М. Г. Кузнецов // Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2019. – Т. 14, № 4 –2(56). – С. 86-90.

79. Файзрахманова Г.М. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов / Г. М. Файзрахманова, С. А. Забелкин, А. Н. Грачев, В. Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 15. – С. 101-103.

80. Фарберова Е.А Получение гранулированного активного угля из отходов растительного сырья / Е. А. Фарберова, Е. А. Тиньгаева, А. Д. Чучалина [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61, № 3. – С. 51-57.

81. Харьков В.В. Термохимическая переработка лузги подсолнечника / В. В. Харьков, Д. В. Тунцев, М. Г. Кузнецов // Вестник Казанского государственного аграрного университета. – 2018. – Т. 13, № 4(51). – С. 130-134.

82. Чу Конг Нгьи Получение активированного угля из стеблей бамбука / Чу Конг Нгьи, А. А. Спицын, Д. А. Пономарев // Евразийский Союз Ученых. 2020. – №3-3 (72). – С. 73-76.

83. Шаяхметова, А. Х. Лузга подсолнечника и отходы деревообработки как альтернативное биотопливо / А. Х. Шаяхметова, А. Л. Тимербаева, А. В. Сафина // Деревообрабатывающая промышленность. – 2015. – № 2. – С. 41-45.

84. Юнусов Л.Р. Исследование процессов конвективного тепломассообмена в условиях вакуумно-конвективных сушильных камер : специальность 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Юнусов Ленар Ринатович. – Иваново, 2008. – 16 с.

85. Юрьев, Ю. Л. Получение и использование березового активного угля для доочистки питьевой воды / Ю. Л. Юрьев // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2020. – № 3(375). – С. 169-175.

86. Afzal M.Z. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads / M. Z. Afzal, X.F. Sun, J. Liu, C. Song, S.G. Wang, A. Javed // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 639. – P. 560-569.

87. Akwasi A. B. Production of bio-oil from alfalfa stems by fluidized-bed fast pyrolysis / A. B. Akwasi, A. M. Charles, G. Neil, B. H. Kevin // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Vol. 47. – P. 4115-4122.

88. Al Arni, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting

biomass into fuel / S. Al Arni // Renewable Energy. – 2018. – Vol. 124. – P. 197-201.

89. Altay Ö. Principles of distillation process / Ö. Altay [et al.] // Mass Transfer Operations in the Food Industry. – 2025. – Vol. 107. – P. 45-81.

90. Antal M. J. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production / M. J. Antal, M. Grønli // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – Vol. 42. – P. 1619-1640.

91. Aslan M. Adhesive characteristics and bonding performance of phenol formaldehyde modified with phenol-rich fraction of crude bio-oil / M. Aslan, G. Özbay, N. Ayrilmis // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2015. – Vol. 29, No. 24. – P. 2679-2691.

92. Basch A. Influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose. III. The influence of orientation / A. Basch, M. Lewin // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1974. – Vol. 12, No. 9. – P. 2053-2063.

93. Borges F. C. Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent / F. C. Borges, Z. Du, Q. Xie [et al.] // Bioresource Technology. – 2014. – Vol. 156. – P. 267-274.

94. Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading / A. V. Bridgwater // Biomass and Bioenergy. – 2012. – Vol. 38. – P. 68-94.

95. Castonguay A.C. Gravitational settling of active droplets / A. C. Castonguay [et al.] // Physical Review E. – 2023. – Vol. 107, No. 2. – P. 24-28.

96. Czernik S. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil / S. Czernik, A. V. Bridgwater // Energy & Fuels. – 2004. – Vol. 18, No. 2. – P. 590-598.

97. Dimitrijević D. Liquid-Liquid Phase Separation of Two Non-Dissolving Liquids – A Mini Review / D. Dimitrijević, M. Bösenhofer, M. Harasek // Processes. – 2023. – Vol. 11, No. 4. – P. 23.

98. Effendi A. Production of renewable phenolic resins by thermochemical

conversion of biomass: A review / A. Effendi, H. Gerhauser, T. Bridgwater // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2008. – Vol. 12, No. 8. – P. 2092-2116.

99. Gaojin Lyu Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions / Gaojin Lyu, Shubin Wu, Hongdan Zhang // Frontiers in Energy Research. – 2015. – Vol. 3. – P. 28.

100. Goldfarb J. L. Biomass-based fuels and activated carbon electrode materials: An integrated approach to green energy systems / J. L. Goldfarb, G. Dou, M. Salari, M. W. Grinstaff // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – P. 3046-3054.

101. Goyal H. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review / H. Goyal, D. Seal, R. Saxena // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2008. – Vol. 12. – P. 504-517.

102. Gronli M.G. Mathematical model for wood pyrolysis – comparison of experimental measurements with model predictions / M. G. Gronli, M. C. Melaaen // Energy and Fuels. – 2000. – Vol. 14, No. 4. – P. 791-800.

103. Guedes, R.E. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review / R. E. Guedes, A. S. Luna, A. R. Torres // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2018. – Vol. 129. – P. 134-149.

104. Hu, X. Progress of the applications of bio-oil / X. Hu, M. Gholizadeh // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2020. – Vol. 134. – P. 110-124.

105. Huang, X. Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study / X. Huang, D. Cheng, F. Chen, X. Zhan // Renewable Energy. – 2016. – Vol. 96. – P. 490-497.

106. Huber G.W. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering / G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106, No. 9. – P. 4044-4098.

107. Kan, T. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters / T. Kan, V. Strezov, T. J. Evans //

Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Vol. 57. – P. 1126-1140.

108. Kumar, R. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels / R. Kumar, V. Strezov, H. Weldekidan, J. He // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2020. – Vol. 123. – P. 109-123.

109. Mika L. Requirements for transportation of fast pyrolysis bio-oil in Finland / L. Mika, K. Antti, R. Tapio // International Journal of Sustainable Energy. – 2016. – Vol. 35, No. 10. – P. 933-943.

110. Mohan, D. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review / D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20. – P. 848-889.

111. Morales S. Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities / S. Morales, R. Miranda, D. Bustos [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2014. – Vol. 109. – P. 65-78.

112. Mota F.A.S Pirólise da biomassa lignocelulósica: Uma revisão / F. A. S. Mota, A. A. S. Lima, F. F. P. Santos [et al.] // Revista Gestão Inovação e Tecnologias. – 2015. – Vol. 5, No. 4. – P. 251-255.

113. Nanda S. Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials / S. Nanda, A. K. Dalai, F. Berruti, J. A. Kozinski // Waste and Biomass Valorization. – 2016. – Vol. 7. – P. 201-235.

114. Oasmaa A. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils / A. Oasmaa, D. C. Elliott, J. Korhonen // Energy & Fuels. – 2010. – Vol. 24. – P. 6548-6554.

115. Oasmaa A. Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid / A. Oasmaa, E. Kuoppala, Y. Solantausta // Energy & Fuels. – 2003. – Vol. 17. – P. 433-443.

116. Park W.C. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis / W. C. Park, A. Atreya, H. R. Baum // Combustion and Flame. – 2010. – Vol. 157, No. 3. – P. 481-494.

117. Rosendahl L. Direct thermochemical liquefaction for energy

applications. Part 1.1. Fast pyrolysis (Pattiya A.) / L. Rosendahl. – Woodhead Publishing, 2017. – P. 380.

118. Safin R.G. A mathematical model of thermal decomposition of wood in conditions of fluidized bed / R. G. Safin, S. Barcik, D. V. Tuntsev, R. R. Safin, R. G. Hismatov // Acta Facultatis Xylologiae. – 2016. – Vol. 58, No. 2. – P. 141-148.

119. Safin R.G. Optimizing the Structure of a Production System for Activated Carbon / R. G. Safin, R. R. Ziatdinov, V. G. Sotnikov, D. G. Ryabushkin // Russian Engineering Research. – 2022. – Vol. 42. – P. 867-870.

120. Safin, R.G. Study of the Separation of Pyrolysis Gases at Different Moisture Content of Vegetable Raw Materials / R. G. Safin, V. G. Sotnikov, A. N. Zagirov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 58. – P. 818-822.

121. Sensoz, S. Slow pyrolysis of wood barks from Pinus brutia Ten. and product compositions / S. Sensoz // Bioresource Technology. – 2003. – Vol. 89, No. 3. – P. 307-311.

122. Shurong Wang Pyrolysis of Biomass / Shurong Wang, Zhongyang Luo. – Berlin : De Gruyter ; Beijing : Science Press, 2017. – P. 268.

123. Siti N.S. Wood Waste Management and Products / Siti Noorbaini Sarmin, Mohammad Jawaid, Rob Elias. – Singapore : Springer Nature, 2023. – 242 p.

124. Solar, J. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor / J. Solar, I. De Marco, B. M. Caballero [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2016. – Vol. 95. – P. 416-423.

125. Thaker A.H. Experimental investigations of liquid-liquid disengagement in a continuous gravity settler / A. H. Thaker [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2018. – Vol. 139. – P. 174-187.

126. Uddin, M.N. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies / M. N. Uddin, K. Techato, J. Taweekun // Energies. – 2018. – Vol. 11. – 24 p.

127. Vamvuka D. Bio-oil, solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes – An overview / D. Vamvuka // International Journal of Energy Research.

– 2011. – Vol. 35. – P. 835-862.

128. Wang L. Effect of torrefaction on physiochemical characteristics and grindability of stem wood, stump and bark / L. Wang, E. Barta-Rajnai, Q. Skreiberg [et al.] // Applied Energy. – 2018. – Vol. 227. – P. 137-148.

129. Wang S. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review / S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo // Progress in Energy and Combustion Science. – 2017. – Vol. 62. – P. 33-86.

130. Xu Rui Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis / Xu Rui, Lorenzo Ferrante, Kristen Amanda Hall, Cedric Briens, Franco Berruti // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2011. – Vol. 91. – P. 55-66.

131. Zhen Fang, Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis / Zhen Fang, Richard L. Smith Jr, Lujiang Xu. – 1st ed. – Singapore : Springer, 2020. – 456 p.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Протокол испытаний ГХ-МС образцов пиролизной жидкости и образцов пиролизного дистиллята исследуемых образцов

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)
Аналитический исследовательский центр (АИЦ)
Юридический адрес: 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Фактический адрес: 420107, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
Телефон: +7 (843) 227 40 93 E-mail: nanoanalitika@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ
Начальник АИЦ
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
_____ Р.И. Саяхов
«23» 04 2025 г.

Экз. №1

Протокол испытаний № 117-Хр-25

23.04.2025 г.

1. **Наименование Заказчика, адрес:** Загиров Айдар Ниязович, аспирант каф.ПДМ, 420015, РТ, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
2. **Основание для проведения испытаний:** НИР Заявка
3. **Объект(ы) испытаний:** жидкость
4. **Количество проб:** 15
5. **Место проведения испытаний:** РТ, г. Казань, ул. Петербургская, д. 50, корп. 26
6. **Наименование методов испытаний:** Газовая хроматография с масс-спектрометрией
7. **Дата или период проведения испытаний:** 31.03.2025 – 23.04.2025
8. **Основные средства измерения:**

№	Наименование СИ	Сведения о поверке (наименование, № документа, срок действия)
1	Хроматограф газовый Хроматэк-Кристалл 9000 с масс-спектрометрическим детектором	Свидетельство о поверке № С-АМ/26-11-2024/394844032 до 25.11.2025 г.

9. **Результаты испытаний:**

Таблица 1

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «пиролизная жидкость» (лаб. № 672)

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	2	3	4
1	1,670	Acetone	3,12
2	1,749	Acetic acid, methyl ester	5,33
3	1,942	Acetic acid ethenyl ester	0,93
4	2,017	Acetic acid	70,00
5	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	0,64
6	2,329	2-Propanone, 1-hydroxy-	10,27
7	2,494	2-Pentanone	0,24
8	2,583	Propanoic acid	0,71
9	2,677	Acetoin	0,18
10	3,081	2-Methoxytetrahydrofuran	0,42
11	3,232	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	2,60
12	3,504	Cyclopentanone	0,36
13	3,569	Hexane, 2-nitro-	0,31
14	4,020	3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2-oxo-	1,63

Продолжение таблицы

1	2	3	4
15	4,436	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	1,10
16	5,045	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,24
17	5,113	Butyrolactone	0,48
18	6,550	2-Furanol, tetrahydro-2-methyl-	0,85
19	7,897	Phenol, 2-methoxy-	0,57

Таблица 2

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «1 фракция» (лаб. № 673)

№ п/п	**Время, мин**	**Наименование вещества согласно базе данных NIST**	**Нормализация, отн %**
1	2	3	4
1	1,670	Acetone	39,82
2	1,749	Acetic acid, methyl ester	21,42
3	1,813	2-Propen-1-ol	0,29
4	1,845	Isobutylene epoxide	0,07
5	1,896	Propanenitrile	0,22
6	1,971	Methyl glyoxal	16,89
7	2,139	Methyl propionate	1,90
8	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	10,74
9	2,308	2-Butanone, 3-methyl-	0,36
10	2,340	2-Propanone, 1-hydroxy-	0,31
11	2,490	2-Pentanone	1,53
12	2,558	2,3-Pentanedione	0,23
13	2,784	Butanoic acid, methyl ester	0,22
14	3,085	2-Methoxytetrahydrofuran	0,11
15	3,157	2,2-Dimethoxybutane	0,52
16	3,253	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	0,22
17	3,275	Toluene	0,29
18	3,508	Cyclopentanone	1,31
19	3,694	2-Butene, 1,1-dimethoxy-	0,07
20	4,024	2-Cyclopenten-1-one	0,31
21	4,149	Cyclopentanone, 2-methyl-	0,44
22	4,250	Cyclopentanone, 3-methyl-	0,22
23	5,045	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1,15
24	6,439	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,21
25	6,550	2-Furanol, tetrahydro-2-methyl-	0,54
26	7,901	Phenol, 2-methoxy-	0,34
27	8,101	Eicosane, 3-methyl-	0,07
28	9,459	Creosol	0,18

Таблица 3

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «2 фракция» (лаб. № 674)

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Acetone	32,24
2	1,752	Acetic acid, methyl ester	24,39
3	1,810	2-Propen-1-ol	0,29
4	1,942	Acetic acid ethenyl ester	0,42
5	1,974	Acetic acid	22,12
6	2,136	Methyl propionate	1,83
7	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	9,59
8	2,308	2-Butanone, 3-methyl-	0,24
9	2,340	Acetic acid, hydrazide	0,60
10	2,490	2-Pentanone	1,11
11	2,680	Acetoin	0,24
12	2,784	Butanoic acid, methyl ester	0,29
13	3,157	2,2-Dimethoxybutane	0,46
14	3,504	Cyclopentanone	2,30
15	4,024	2-Cyclopenten-1-one	0,57
16	4,149	Cyclopentanone, 2-methyl-	0,87
17	5,045	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	2,12
18	6,550	Decane	0,31

Таблица 4

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «3 фракция» (лаб. № 675)

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Acetone	1,79
2	1,749	Acetic acid, methyl ester	7,80
3	2,021	Acetic acid	79,74
4	2,132	Methyl propionate	0,78
5	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	0,15
6	2,336	2-Propanone, 1-hydroxy-	4,10
7	2,494	2-Pentanone	0,19
8	2,583	Propanoic acid	1,07
9	2,680	Acetoin	0,51
10	3,239	1-Hydroxy-2-butanone	0,39
11	3,511	Cyclopentanone	0,36
12	4,024	2-Cyclopenten-1-one	1,30
13	4,253	Decanoic acid, 2-hydroxy-	0,42
14	5,049	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,80
15	6,553	Decane	0,30
16	7,062	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,29

Таблица 5

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «4 фракция» (лаб. № 676)

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,749	Acetic acid, methyl ester	2,64
2	2,050	Acetic acid	86,40
3	2,329	2-Propanone, 1-hydroxy-	7,60
4	2,587	Propanoic acid	0,55
5	2,673	Acetoin	0,25
6	3,232	1-Hydroxy-2-butanone	0,80
7	3,271	1,3,5-Cycloheptatriene	0,31
8	3,852	Pyridine, 2-methyl-	0,30
9	4,242	Ethane, 1,1,1-trimethoxy-	0,37
10	4,432	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	0,24
11	5,045	Pyridine, 2-ethyl-	0,12
12	5,941	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,24
13	6,546	Decane	0,16

Таблица 1

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования образца «1 проба» (лаб. № 1674)

№ п/п	Компонент согласно базе данных NIST	Время выхода, мин	Нормализация, % отн.
1	2	3	4
1	Diethyl pyrocarbonate	1,53	0,80
2	Azodicarbonamide	1,56	1,51
3	Dimethyl ether	1,61	0,34
4	Acetone	1,67	16,26
5	Acetic acid, methyl ester	1,75	11,89
6	2-Propen-1-ol	1,80	0,70
7	Propane, 2-fluoro-2-methyl-	1,84	0,52
8	2,3-Butanedione	1,93	11,95
9	2-Butanone	1,96	17,19
10	Acetic acid, methoxy-	1,99	8,09
11	Oxirane, ethyl-	2,13	1,78
12	2-Butenal, (Z)-	2,24	1,21
13	2-Pentanone	2,29	1,56
14	Hydrazine, propyl-	2,33	1,49
15	3-Buten-2-one, 3-methyl-	2,38	2,73

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
16	Ethanol, 2-propoxy-	2,48	1,73
17	2,3-Pentanedione	2,54	2,91
18	Propanoic acid, 2-hydroxy-, propyl ester	2,66	0,08
19	Butanoic acid, methyl ester	2,77	0,22
20	3-Penten-2-one	2,92	0,31
21	2-Methoxytetrahydrofuran	3,06	0,43
22	Toluene	3,25	0,93
23	Propane, 1,1-dimethoxy-2-methyl-	3,36	0,13
24	L-Galactose, 6-deoxy-	3,40	0,78
25	Cyclopentanone	3,48	1,60
26	Carbamic acid, (1-cyano-2-hydroxyethyl)-, 1,1-dimethylethyl ester, (.+-.)-	3,59	0,12
27	3-Furaldehyde	3,76	0,28
28	2-Pentanone, 4-hydroxy-	3,81	0,05
29	3-Furaldehyde	3,99	7,18
30	α-Hydroxyisobutyric acid, acetate	4,04	0,68
31	Cyclopentanone, 2-methyl-	4,12	0,40
32	Cyclopentanone, 3-methyl-	4,23	0,09
33	2,2,4-Trimethyl-3-pentanone	4,31	0,19
34	3,3-Dimethoxy-2-butanone	4,35	0,14
35	1,2-Ethanediol, diacetate	4,40	0,05
36	2,4-Hexadienal, (E,E)-	4,48	0,04
37	(2,5-Dimethyl-[1,3]dioxan-4-yl)-methanol	4,92	0,04
38	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	5,01	1,12
39	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5,08	0,39
40	Methyl 2-methoxypropenoate	5,33	0,03
41	Butane, 1,1,3-trimethoxy-	5,47	0,26
42	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5,86	0,24
43	2,4-Dimethylfuran	5,90	0,03
44	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	6,41	0,16
45	2-Furanol, tetrahydro-2-methyl-	6,51	0,06
46	3-Acetylthymine	6,76	0,07
47	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	7,03	0,14
48	Phenol, 2-methoxy-	7,84	0,90
49	Creosol	9,40	0,21

Таблица 2

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования образца «2 проба» (лаб. № 1675)

№ п/п	Компонент согласно базе данных NIST	Время выхода, мин	Нормализация, % отн.
1	2	3	4
1	Carbonochloridic acid, ethyl ester	1,53	0,36
2	Dimethyl ether	1,62	0,21
3	Acetone	1,67	2,86
4	Acetic acid, methyl ester	1,75	26,39
5	2-Propen-1-ol	1,80	0,13
6	Methane, (methylsulfinyl)(methylthio)-	1,84	0,23

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
7	Acetic acid	2,01	32,05
8	Trichloromethane	2,10	28,09
9	N-dl-Leucylglycine	2,29	0,17
10	2-Propanone, 1-hydroxy-	2,33	1,32
11	3-Buten-2-one, 3-methyl-	2,39	0,38
12	Ethanol, 2-propoxy-	2,48	0,31
13	Propanoic acid	2,54	0,79
14	(3-Methyl-oxiran-2-yl)-methanol	2,66	0,10
15	Butanoic acid, methyl ester	2,77	0,09
16	2-Methoxytetrahydrofuran	3,07	0,05
17	Propanoic acid, 1-methylethyl ester	3,22	0,70
18	Toluene	3,25	0,42
19	1,2,4-Trioxolane, 3,5-dipropyl-	3,40	0,09
20	Cyclopentanone	3,49	0,25
21	3-Furaldehyde	3,99	3,63
22	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	4,40	0,09
23	Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	4,63	0,12
24	Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	4,86	0,08
25	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	5,01	0,32
26	1-Pentanone, 1-(2-furanyl)-	5,09	0,19
27	2-Furanethanol, β-methoxy-(S)-	5,77	0,06
28	Cyclohexanone, 3-(hydroxymethyl)-, p-toluenesulfonate	6,41	0,03
29	Decane, 2,6,7-trimethyl-	6,51	0,08
30	Hexanal dimethyl acetal	6,85	0,04
31	Bicyclo[3.1.1]heptan-2-one	7,04	0,09
32	Phenol, 2-methoxy-	7,84	0,26

Таблица 3

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования образца «3 проба» (лаб. № 1676)

№ п/п	Компонент согласно базе данных NIST	Время выхода, мин	Нормализация, % отн.
1	2	3	4
1	2-Chloroethyl methyl sulfoxide	1,53	0,39
2	Methyl formate	1,57	0,46
3	Ethanol	1,61	0,13
4	Acetone	1,67	1,78
5	Acetic acid, methyl ester	1,75	36,13
6	Methane, (methylsulfinyl)(methylthio)-	1,84	0,31
7	Acetic acid	2,02	44,67
8	Trichloromethane	2,10	3,70
9	Methyl propionate	2,12	1,45
10	1,3-Dioxolane, 2-(1,1-dimethylethyl)-	2,26	0,11
11	2-Propanone, 1-hydroxy-	2,33	2,33
12	2-Pentanone	2,48	0,11
13	Propanoic acid	2,54	0,79
14	Acetoin	2,66	0,09

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
15	Butanoic acid, methyl ester	2,77	0,11
16	2-Methoxytetrahydrofuran	3,06	0,09
17	Carbamic acid, bis(2-hydroxyethyl)-, 1,1-dimethylethyl ester	3,22	0,69
18	Toluene	3,25	0,27
19	Cyclopentanone	3,48	0,16
20	3-Furaldehyde	3,99	4,72
21	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	4,40	0,10
22	Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	4,63	0,07
23	Propane, 1-isothiocyanato-	4,86	0,05
24	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	5,01	0,37
25	2-Furanethanol, β-methoxy-(S)-	5,77	0,52
26	Undecane, 4,7-dimethyl-	6,50	0,06
27	Phenol, 2-methoxy-	7,84	0,35

Таблица 4

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования образца «4 проба» (лаб. № 1677)

№ п/п	Компонент согласно базе данных NIST	Время выхода, мин	Нормализация, % отн.
1	Acetone	1,67	0,19
2	Acetic acid, methyl ester	1,74	2,42
3	Methane, (methylsulfinyl)(methylthio)-	1,83	0,11
4	Acetic acid	2,03	83,48
5	2-Propanone, 1-hydroxy-	2,31	6,23
6	Propanoic acid	2,53	1,09
7	Acetoin	2,66	0,22
8	2-Methoxytetrahydrofuran	3,06	0,07
9	1-Hydroxy-2-butanone	3,21	0,91
10	Succindialdehyde	3,33	0,07
11	3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2-oxo-	3,99	2,06
12	Ethane, 1,1,1-trimethoxy-	4,20	0,51
13	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	4,39	0,17
14	Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	4,62	0,06
15	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	5,01	0,07
16	2-Furanethanol, β-methoxy-(S)-	5,76	0,78
17	Furan, tetrahydro-2,5-dimethoxy-	5,83	0,07
18	Bicyclo[3.1.1]heptan-2-one	7,03	0,09
19	Phenol, 2-methoxy-	7,83	1,13
20	Creosol	9,39	0,24
21	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	10,62	0,05

Таблица 1

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «пиролизная жидкость»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	2	3	4
1	1,670	Acetone	3,12
2	1,749	Acetic acid, methyl ester	5,33
3	1,942	Acetic acid ethenyl ester	0,93
4	2,017	Acetic acid	70,00
5	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	0,64
6	2,329	2-Propanone, 1-hydroxy-	10,27
7	2,494	2-Pentanone	0,24
8	2,583	Propanoic acid	0,71
9	2,677	Acetoin	0,18
10	3,081	2-Methoxytetrahydrofuran	0,42
11	3,232	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	2,60
12	3,504	Cyclopentanone	0,36
13	3,569	Hexane, 2-nitro-	0,31
14	4,020	3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2-oxo-	1,63
15	4,436	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	1,10
16	5,045	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,24
17	5,113	Butyrolactone	0,48

Таблица 2

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «1 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	2	3	4
1	1,670	Acetone	39,82
2	1,749	Acetic acid, methyl ester	21,42
3	1,813	2-Propen-1-ol	0,29
4	1,845	Isobutylene epoxide	0,07
5	1,896	Propanenitrile	0,22
6	1,971	Methyl glyoxal	16,89
7	2,139	Methyl propionate	1,90
8	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	10,74
9	2,308	2-Butanone, 3-methyl-	0,36
10	2,340	2-Propanone, 1-hydroxy-	0,31
11	2,490	2-Pentanone	1,53
12	2,558	2,3-Pentanedione	0,23
13	2,784	Butanoic acid, methyl ester	0,22
14	3,085	2-Methoxytetrahydrofuran	0,11
15	3,157	2,2-Dimethoxybutane	0,52
16	3,253	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	0,22
17	3,275	Toluene	0,29
18	3,508	Cyclopentanone	1,31
19	3,694	2-Butene, 1,1-dimethoxy-	0,07
20	4,024	2-Cyclopenten-1-one	0,31
21	4,149	Cyclopentanone, 2-methyl-	0,44
22	4,250	Cyclopentanone, 3-methyl-	0,22
23	5,045	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1,15
24	6,439	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,21
25	6,550	2-Furanol, tetrahydro-2-methyl-	0,54
26	7,901	Phenol, 2-methoxy-	0,34
27	8,101	Eicosane, 3-methyl-	0,07
28	9,459	Creosol	0,18

Таблица 3

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «2 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Acetone	32,24
2	1,752	Acetic acid, methyl ester	24,39
3	1,810	2-Propen-1-ol	0,29
4	1,942	Acetic acid ethenyl ester	0,42
5	1,974	Acetic acid	22,12
6	2,136	Methyl propionate	1,83
7	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	9,59
8	2,308	2-Butanone, 3-methyl-	0,24
9	2,340	Acetic acid, hydrazide	0,60
10	2,490	2-Pentanone	1,11
11	2,680	Acetoin	0,24
12	2,784	Butanoic acid, methyl ester	0,29
13	3,157	2,2-Dimethoxybutane	0,46
14	3,504	Cyclopentanone	2,30
15	4,024	2-Cyclopenten-1-one	0,57
16	4,149	Cyclopentanone, 2-methyl-	0,87
17	5,045	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	2,12
18	6,550	Decane	0,31

Таблица 4

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «3 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Acetone	1,79
2	1,749	Acetic acid, methyl ester	7,80
3	2,021	Acetic acid	79,74
4	2,132	Methyl propionate	0,78
5	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	0,15
6	2,336	2-Propanone, 1-hydroxy-	4,10
7	2,494	2-Pentanone	0,19
8	2,583	Propanoic acid	1,07
9	2,680	Acetoin	0,51
10	3,239	1-Hydroxy-2-butanone	0,39
11	3,511	Cyclopentanone	0,36
12	4,024	2-Cyclopenten-1-one	1,30
13	4,253	Decanoic acid, 2-hydroxy-	0,42
14	5,049	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,80
15	6,553	Decane	0,30
16	7,062	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,29

Таблица 3

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «2 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Acetone	32,24
2	1,752	Acetic acid, methyl ester	24,39
3	1,810	2-Propen-1-ol	0,29
4	1,942	Acetic acid ethenyl ester	0,42
5	1,974	Acetic acid	22,12
6	2,136	Methyl propionate	1,83
7	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	9,59
8	2,308	2-Butanone, 3-methyl-	0,24
9	2,340	Acetic acid, hydrazide	0,60
10	2,490	2-Pentanone	1,11
11	2,680	Acetoin	0,24
12	2,784	Butanoic acid, methyl ester	0,29
13	3,157	2,2-Dimethoxybutane	0,46
14	3,504	Cyclopentanone	2,30
15	4,024	2-Cyclopenten-1-one	0,57
16	4,149	Cyclopentanone, 2-methyl-	0,87
17	5,045	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	2,12
18	6,550	Decane	0,31

Таблица 4

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «3 фракция»

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,670	Acetone	1,79
2	1,749	Acetic acid, methyl ester	7,80
3	2,021	Acetic acid	79,74
4	2,132	Methyl propionate	0,78
5	2,272	Propane, 2,2-dimethoxy-	0,15
6	2,336	2-Propanone, 1-hydroxy-	4,10
7	2,494	2-Pentanone	0,19
8	2,583	Propanoic acid	1,07
9	2,680	Acetoin	0,51
10	3,239	1-Hydroxy-2-butanone	0,39
11	3,511	Cyclopentanone	0,36
12	4,024	2-Cyclopenten-1-one	1,30
13	4,253	Decanoic acid, 2-hydroxy-	0,42
14	5,049	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,80
15	6,553	Decane	0,30
16	7,062	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,29

Таблица 5

Результаты хромато-масс-спектрометрии образца «4 фракция» (лаб. № 676)

№ п/п	Время, мин	Наименование вещества согласно базе данных NIST	Нормализация, отн %
1	1,749	Acetic acid, methyl ester	2,64
2	2,050	Acetic acid	86,40
3	2,329	2-Propanone, 1-hydroxy-	7,60
4	2,587	Propanoic acid	0,55
5	2,673	Acetoin	0,25
6	3,232	1-Hydroxy-2-butanone	0,80
7	3,271	1,3,5-Cycloheptatriene	0,31
8	3,852	Pyridine, 2-methyl-	0,30
9	4,242	Ethane, 1,1,1-trimethoxy-	0,37
10	4,432	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	0,24
11	5,045	Pyridine, 2-ethyl-	0,12
12	5,941	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,24
13	6,546	Decane	0,16

10. Сведения о приеме проб: Акт приёма проб №109 от 31.03.2025

11. Исполнитель(и): Инженер I категории, Николаев К.Г.

12. Примечания: протокол отпечатан в 2х экземплярах. Экземпляр № 1 передан Заказчику, экземпляр № 2 передан в архив АИЦ. Пробы отобраны Заказчиком. За отбор проб, доставку и транспортировку АИЦ ответственности не несет. Результаты распространяются только на предоставленные к испытанию образцы.

Менеджер по качеству З.З. Ганиева

Конец протокола

Приложение Б

Статистическая обработка результатов

Количественная оценка расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

Для количественной оценки расхождений между расчетными и экспериментальными значениями по известным методикам рассчитаны (формулы приведены на примере удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах):

– среднее арифметическое отклонение:

$$\delta' = \frac{\sum_{i=1}^{n} |M_{yi} - M_{yэi}|}{n};$$

– среднее арифметическое относительное отклонение:

$$\delta_0' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{M_{yi} - M_{yэi}}{M_{yн} - M_{yк}} \right| 10^2;$$

– среднее квадратичное отклонение:

$$\sigma' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (M_{yi} - M_{yэi})^2}{n-1}};$$

– среднее квадратичное отклонение среднего арифметического:

$$\sigma_0' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (M_{yi} - M_{yэi})^2}{n(n-1)}}.$$

Результаты расчетов сведены в таблицах 1 – 9.

Таблица 1 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 500 °С (щепа сосны)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1970,00	0,02	0,38	0,36	0,14	0,84	0,32	0,13	0,21	0,08
2	2216,00	1,09	0,84	0,26		0,60		0,07		
3	3828,00	8,53	8,50	0,03		0,07		0,00		
4	5610,00	20,79	20,86	0,07		0,16		0,01		
5	8752,00	36,54	36,47	0,07		0,17		0,01		
6	11830,00	43,00	43,04	0,04		0,08		0,00		
Σ				0,83		1,93		0,21		

Таблица 2 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис 3.1 – температура пиролиза 600 °С (щепа сосны)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1770,00	0,02	0,50	0,48	0,46	1,05	0,99	0,23	0,53	0,22
2	2016,00	1,97	1,33	0,64		1,38		0,40		
3	3528,00	10,05	10,60	0,55		1,20		0,30		
4	5060,00	22,06	21,49	0,57		1,24		0,33		
5	8152,00	37,35	37,71	0,36		0,78		0,13		
6	11130,00	46,00	45,86	0,14		0,31		0,02		
Σ				2,74		5,95		1,41		

Таблица 3 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 400 °С (щепа сосны)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1969,00	0,01	0,38	0,34	0,12	0,79	0,30	0,11	0,19	0,05
2	2215,00	1,07	0,84	0,24		0,58		0,05		
3	3827,00	8,50	8,50	0,01		0,02		0,00		
4	5618,00	20,59	20,86	0,07		0,13		0,01		
5	8751,00	36,52	36,47	0,04		0,15		0,01		
6	11829,00	42,00	41,04	0,01		0,04		0,00		
Σ				0,83		1,89		0,19		

Таблица 4 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 500 °С (скорлупа грецкого ореха)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1144,00	0,07	2,56	2,49	2,63	5,19	6,15	6,22	3,09	1,09
2	1293,00	5,35	6,25	0,90		1,88		0,82		
3	1556,00	10,02	11,82	1,80		3,74		3,22		
4	1813,00	18,71	16,41	2,30		4,79		5,30		
5	2240,00	26,06	22,78	3,28		6,84		10,79		
6	3001,00	34,08	31,58	2,50		5,21		6,27		
7	4018,00	42,77	40,36	2,41		5,02		5,81		
8	5196,00	42,77	48,10	5,33		11,10		28,41		
Σ				21,02		43,77		66,83		

Таблица 5 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 600 °С (скорлупа грецкого ореха)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1094,00	0,07	4,55	4,48	3,55	8,60	7,70	20,10	4,06	1,44
2	1193,00	5,35	7,40	2,05		3,94		4,22		
3	1356,00	10,02	11,62	1,60		3,06		2,55		
4	1463,00	18,71	14,12	4,59		8,81		21,08		
5	1890,00	26,06	22,55	3,51		6,74		12,34		
6	2451,00	34,08	31,11	2,97		5,70		8,83		
7	3518,00	46,11	43,01	3,10		5,95		9,61		
8	4646,00	46,11	52,17	6,06		11,63		36,72		
Σ				28,37		54,45		115,45		

Таблица 6 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 400 °С (скорлупа грецкого ореха)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1194,00	0,07	2,24	2,17	3,10	5,18	8,46	4,72	3,82	1,35
2	1493,00	5,35	7,73	2,38		5,69		5,68		
3	1756,00	10,02	11,71	1,69		4,02		2,84		
4	2163,00	18,71	16,82	1,89		4,51		3,57		
5	2640,00	26,06	21,70	4,36		10,40		19,02		
6	3401,00	34,08	27,93	6,15		14,67		37,82		
7	5068,00	36,76	37,71	0,95		2,27		0,90		
8	6036,00	36,76	42,00	5,24		12,50		27,46		
Σ				24,83		59,22		102,02		

Таблица 7 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 500 °С (лузга подсолнечника)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1720,00	0,01	0,00	0,01	1,62	0,02	3,77	0,00	2,03	0,51
2	2105,00	3,20	2,86	0,34		0,81		0,12		
3	2579,00	6,41	8,58	2,17		5,07		4,71		
4	2935,00	9,61	12,82	3,21		7,48		10,27		
5	3197,00	12,82	15,77	2,95		6,89		8,70		
6	3341,00	16,02	17,32	1,30		3,02		1,68		
7	3660,00	19,23	20,53	1,30		3,03		1,69		
8	3935,00	22,43	23,07	0,64		1,48		0,40		
9	4320,00	25,64	26,28	0,64		1,49		0,41		
10	4813,00	28,84	29,83	0,99		2,30		0,97		
11	5197,00	32,05	32,20	0,15		0,35		0,02		
12	5563,00	35,25	34,17	1,08		2,53		1,18		
13	5979,00	38,46	36,10	2,36		5,51		5,57		
14	6556,00	41,66	38,34	3,32		7,76		11,05		
15	6991,00	42,84	39,72	3,12		7,28		9,73		
16	7292,00	42,84	40,55	2,29		5,35		5,24		
Σ				25,87		60,38		61,76		

Таблица 8 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 600 °С (лузга подсолнечника)

№	τ, с	$M_{уэ}$, %	$M_{ур}$, %	$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$	δ'	$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$	δ'_0	$(M_{уэ} - M_{ур})^2$	σ'	σ'_0
1	1620,00	0,01	0,00	0,01	1,31	0,02	2,92	0,00	1,58	0,40
2	1905,00	3,21	0,98	2,23		4,96		4,95		
3	2379,00	6,41	7,83	1,42		3,16		2,01		
4	2635,00	9,62	11,70	2,08		4,64		4,34		
5	2847,00	12,82	14,76	1,94		4,32		3,75		
6	2891,00	16,03	15,38	0,65		1,45		0,42		
7	3110,00	19,23	18,34	0,89		1,99		0,80		

Продолжение таблицы 8

8	3385,00	22,44	21,78	0,66		1,47		0,44		
9	3770,00	25,65	26,06	0,41		0,92		0,17		
10	4263,00	28,85	30,68	1,83		4,07		3,34		
11	4647,00	32,06	33,68	1,62		3,62		2,63		
12	4913,00	35,26	35,48	0,22		0,48		0,05		
13	5329,00	38,47	37,92	0,55		1,22		0,30		
14	5906,00	42,74	40,62	2,12		4,73		4,51		
15	6341,00	44,88	42,24	2,64		5,88		6,97		
16	6642,00	44,88	43,19	1,69		3,77		2,86		
Σ				20,96		46,71		37,54		

Таблица 9 – Результаты статистической обработки удельного выхода пиролизной жидкости при различных температурных режимах (рис. 3.1 – температура пиролиза 400 °С (лузга подсолнечника)

№	**τ, с**	**$M_{уэ}$, %**	**$M_{ур}$, %**	**$\lvert M_{уэ} - M_{ур} \rvert$**	**δ'**	**$\left\lvert \frac{M_{уэ} - M_{ур}}{M_{умах} - M_{умin}} \right\rvert 10^2$**	**δ'_0**	**$(M_{уэ} - M_{ур})^2$**	**σ'**	**σ'_0**
1	1820,00	0,01	0,07	0,06	1,73	0,16	4,72	0,00	2,14	0,53
2	2355,00	3,21	4,60	1,39		3,81		1,94		
3	2929,00	6,41	10,13	3,72		10,16		13,82		
4	3335,00	9,62	13,79	4,17		11,40		17,40		
5	3647,00	12,82	16,39	3,57		9,74		12,71		
6	3791,00	16,03	17,52	1,49		4,07		2,22		
7	4110,00	19,24	19,86	0,62		1,70		0,39		
8	4385,00	22,44	21,71	0,73		2,00		0,54		
9	4820,00	25,65	24,34	1,31		3,58		1,71		
10	5363,00	28,86	27,14	1,72		4,69		2,94		
11	5747,00	30,06	28,83	1,23		3,36		1,52		
12	6113,00	32,27	30,25	2,02		5,51		4,07		
13	6729,00	34,41	32,27	2,14		5,83		4,56		
14	7306,00	35,54	33,80	1,74		4,76		3,04		
15	8041,00	36,61	35,34	1,27		3,47		1,61		
16	8542,00	36,61	36,17	0,44		1,20		0,19		
Σ				27,61		75,45		68,67		

Приложение В

Расчет затрат на изготовление опытно–промышленной установки

В стоимость изготовления опытно–промышленной установки входят: материалы, стандартные изделия, изготовление деталей, сборка и накладные расходы. Затраты на сборку опытно-промышленной установки производительностью 100 кг/ч по сухим отходам представлены в таблице В.1.

Таблица В.1 – Затраты на комплектующие для установки по производству пиролизного топлива

Наименование изделия	**Наименование материала, узла/ покупное изделие**	**Ед. измерения**	**Количество**	**Цена за единицу, руб.**	**Сумма, руб.**
Газодувка	Покупное изделие	шт.	1	42 000	42 000
Камера сушки	Покупное изделие	шт.	1	2 300 000	2 300 000
Перегонный куб	Покупное изделие	шт.	1	1 000 000	1 000 000
Шнековый транспортер жаропрочный	покупное изделие	шт.	1	230 000	230 000
Шлюзовый питатель жаропрочный	покупное изделие	шт.	3	73 000	219 000
Ленточный транспортёр	покупное изделие	шт.	1	213 229	213 229
Водяной теплообменник	покупное изделие	шт.	1	43 000	43 000
Датчик температуры	покупное изделие	шт.	5	1500	7500
Жидкостной насос	покупное изделие	шт.	3	127 170	381 510
Камера охлаждения угля	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	6	43 200	259 200
	Труба D–1000 Сталь 20Х23Н18	м.	0,4	21 800	8720
	Патрубок с фланцем 300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	1	75 929	75 929
	Коллектор подачи хладагента	шт.	4	2000	8000
Камера пиролиза	Шнековый транспортёр	шт.	1	230 000	230 000
	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	17	43 200	734 400

Продолжение таблицы В.1

	Патрубоксфланцем300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	2	75 929	151 858
	Опоры жаропрочные 400х10 Сталь 20Х23Н18	м.	10	8000	80 000
Конденсатор 1–ой ступени	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	5	43 200	216 000
	Фланцем Ø1000 Сталь 20Х23Н18	шт.	1	260 156	260 156
	Коллектор подачи хладагента	шт.	1	90 000	90 000
	Патрубок с фланцем 300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	2	75 929	151 858
Всасывающая линия	Труба D–1000 Сталь 20Х23Н18	м.	1	41 800	41 800
	Фланцем Ø1000 Сталь 20Х23Н18	шт.	1	260 156	260 156
	Патрубок с фланцем 300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	2	75 929	151 858
	Труба D–1500 Сталь 20Х23Н18	м.	1	52 800	52 800
	Опоры жаропрочные 400х10 Сталь 20Х23Н18	м.	10	8000	80 000
Конденсатор 2–ой ступени	Эжектор	шт.	1	250 953	250 953
	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	3	43 200	129 600
	Патрубок с фланцем 300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	2	75 929	151 858
	Патрубок с фланцем 500х300 Сталь 20Х23Н18	шт.	1	195 656	195 656
Блок отчистки топлива	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	3	43 200	129 600
	Патрубок с фланцем 300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	2	75 929	151 858
	Стальные ручки	шт.	2	2345	4 690
	Перфорированные решётки Сталь 20Х23Н18	шт.	4	13 585	54 340
Блок стабилизации топлива	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	3	43 200	129 600
	Патрубок с фланцем300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	2	75 929	151 858
	Мешалка с электродвигателем	шт.	1	112 500	112 500
	Опоры	м.	20	1800	36 000

Продолжение таблицы В.1

Буферная ёмкость	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	4	43 200	172 800
	Патрубок с фланцем 300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	3	75 929	227 787
Трубопроводы	Труба D–300Сталь 20Х23Н18	м.	50	11 000	550 000
Трубопроводы	Труба D–500Сталь 20Х23Н18	м.	15	20 900	313 500
Регулируемый вентиль	Покупное изделие	шт.	1	214 070	214 070
Металлические стойки для сушильной камеры	Покупное изделие	м.	20	1800	36 000
Металлические стойки для системы конденсации	Металлические стойки	м.	30	3500	105 000
	Лист 5х1000х2000 Сталь 20Х23Н18	шт.	6	43 200	259 200
Металлические стойки для теплообменника	Покупное изделие	шт.	20	1800	36 000
Горелка	Трубчатый теплообменник	шт.	2	128 000	256 000
	Змеевиковый теплообменник	шт.	1	153 000	153 000
	Перфорированные решётки Сталь 20Х23Н18	шт.	4	13 585	54 340
	Патрубок с фланцем 500х300 Сталь 20Х23Н18	шт.	1	195 656	195 656
	Патрубок с фланцем 300х200 Сталь 20Х23Н18	шт.	7	75 929	531 503
	Регулируемые вентили	шт.	3	214 070	642 210
	Датчик температуры	шт.	3	1500	4500
	Блок управления	шт.	1	30 000	30 000
	Опоры	м.	20	1800	36 000
	Задвижка Сталь 20Х23Н18	шт.	1	10 000	10 000
	Газовая горелка	шт.	1	61 462	61 462
Всего $З_м$				8 172 557	12 676 515

Транспортно-заготовительные расходы берутся в размере 2 – 3 % от стоимости материалов и покупных изделий:

$$З_{тр}=0,02 \cdot З_м= 12\ 676\ 515 \cdot 0,02=253\ 530,3 \text{ руб.}$$

В таблице В.2 представлены основные работы на изготовление и сборку опытно-промышленной установки для получения котельного топлива из растительного сырья производительностью 100 кг/ч.

Таблица В.2 – Затраты на изготовление опытно-промышленной установки для пиролизного топлива

Наименование узла	**Вид работы**	**Трудоёмкость н/ч**	**Сумма, Руб.**
Установка производства котельного биотоплива	Сварочная	Сдельная	1 800 000
	Слесарная	Сдельная	600 000
	Слесарно-сборочная	Сдельная	500 000
	пусконаладочная	Сдельная	30 000
Каркас установки производства котельного биотоплива	Сварочная	Сдельная	1 100 000
	Слесарно-сборочная	Сдельная	500 000
БАПС	Монтажные	Сдельная	2 000 000
	Пусконаладочные	Сдельная	350 000
$З_и$			6 880 000

Затраты на окончательную сборку опытно-промышленной установки производства котельного топлива в сварном каркасе и внедренной БАПС определяют как процент от суммы затрат на материалы, покупные изделия и полуфабрикаты. Среднеотраслевой процент затрат на сборку и монтаж установки составляет 60 %:

$$З_{сб}=0,06 \cdot З_и=6\ 880\ 000 \cdot 0,6 = 4\ 128\ 000 \text{ руб.}$$

Накладные расходы

Накладные расходы составляют 60 % от суммы на изготовление и сборку установки:

$$З_н=0,6 \cdot (З_{сб}+ З_и)=0,6 \cdot (6\ 880\ 000+4\ 128\ 000) = 6\ 604\ 800 \text{ руб.}$$

Общие затраты на изготовление установки

$З_О= З_м+ З_{тр}+ З_и+ З_{сб}+ З_н=12\ 676\ 515+ 6\ 880\ 000 + 4\ 128\ 000+ 6\ 604\ 800 + 253\ 530,3=30\ 542\ 845,3$ руб.

Затраты на производство котельного топлива из растительных отходов включают в себя затраты на основные и вспомогательные материалы, энергозатраты, амортизационные отчисления по оборудованию, заработную плату, общепроизводственные расходы.

После запуска опытно-промышленная установка для производства котельного топлива работает непрерывно, а ее производственный цикл рассчитывается исходя из того, что установка работает 324 дня в году 24 часа в сутки и перерабатывает 100 кг/ч. Исходя из этого находим годовой расход сырья в тоннах:

$$Р_с=В·24·324=100·24·324 = 777 \text{ тонн/год.}$$

Для производства котельного топлива в установке могут использоваться различные виды растительных отходов без ее технологической перенастройки, поэтому в качестве ценового показателя сырья берется усредненная цена по видам используемых отходов. Ценовые показатели отходов представлены в таблице В.3.

Таблица В.3 – Затраты на сырье

№	Наименование материала	Единица измерения	Цена за единицу измерения, руб.
1	Щепа сосны	т.	4 000
2	Скорлупа грецкого ореха	т.	5 000
3	Лузга подсолнечника	т.	3 000
Цена средняя $Ц_о$			4 000

Расходы на сырье в годовом выражении составят:

$$З_с= Ц_о·Р_с=4\,000*777= 3\,108\,000 \text{ руб.}$$

При определении теоретической потребляемой мощности учитывают установленную мощность электрического оборудования и время, необходимое для производства котельного топлива за смену. Теоретический расход электроэнергии опытно–промышленной установки производства котельного топлива при полной комплектации представлен в таблице .

Таблица В.4 – Затраты энергии на работу установки для получения котельного топлива

Наименование оборудования	Мощность, кВТ	Количество, шт.	Рабочая смена, ч.	Потребляемая электроэнергия, кВТ*ч
1	*2*	*3*	*4*	*5*
Жидкостные насосы	3	3	24	216
Шнековые транспортёры	1,5	2	24	72

Продолжение таблицы В.4

1	*2*	*3*	*4*	*5*
Шлюзовые питатели	1,1	3	24	79,2
Электродвигатель	5,5	2	24	264
Газодувка	2,6	1	24	62,4
Перегонный куб	3	1	24	72
Мешалка с электродвигателем	3,1	1	24	74,4
Ленточный транспортёр	2,75	1	24	66
Всего $Э_{тер}$				906

Фактический расход электроэнергии рассчитывается с учетом коэффициента использования мощности ($К_U$=0,7):

$$Э_{факт}= Э_{теор}\cdot К_U=1122\cdot 0,7= 634,2 \text{ кВт·ч.}$$

Суточная стоимость электроэнергии определяется умножением фактического потребления электроэнергии на стоимость одного киловатта $Ц_э$ =10,88 руб.:

$$З_Э= Э_{факт}\cdot Ц_Э=634,2 \cdot 10,88= 6901 \text{ руб.}$$

С учетом годового фонда рабочего времени (324 дня), годовые затраты электроэнергии для одной опытно-промышленной установки производительностью в 100 кг/ч по сухим отходам составят 2 235 940 руб. Данные затраты могут быть значительно сокращены путем установки дизельных двигателей на оборудование. Тепловая энергия будет поступать от несконденсированных горючих газов, полученных при сепарации пиролизных газов.

Сумма амортизационных отчислений рассчитывается на основании стоимости оборудования установки и годовых норм амортизации, которая составляет 14 %. Для установки производства котельного топлива сумма амортизации составит 1 844710 рубля за год.

Процесс производства котельного топлива в разрабатываемой установке автоматизирован и необходимости в большом штате работников нет. Затраты на зарплатный фонд представлены в таблице В.5.

Таблица В.5 – Фонд заработной платы

Штат	**Списочная численность работников всего**	**Оклад, руб./ мес.**	**З/п общая, руб./ мес.**	**Годовой фонд з/п, руб.**
Директор	1	100 000	100 000	1 200 000
Бухгалтер	1	85 000	85 000	1 020 000
Оператор установки	4	65 000	260 000	3 120 000
Инженер-технолог	2	85 000	170 000	2 040 000
Водитель	2	65 000	130 000	1 560 000
Упаковщик	3	65 000	195 000	2 340 000
Всего $З_{зп}$				9 240 000

Приложение Г

Патент на изобретение



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2783823

Установка для производства пиролизного топлива

Патентообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)***

Авторы: ***Сафин Рушан Гареевич (RU), Сотников Виктор Георгиевич (RU), Загиров Айдар Ниязович (RU), Родионов Алексей Сергеевич (RU), Мифтахов Руслан Аликович (RU)***

Заявка № **2021138320**
Приоритет изобретения **22 декабря 2021 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **18 ноября 2022 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **22 декабря 2041 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68c80077b14c4010a94edbd24145d5c7
Владелец Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

Приложение Д

Диплом

