

Технология получения и физико-химические характеристики карбонизата лузги подсолнечника в качестве функциональной технологической добавки резинотехнических изделий

А.К. Кайайдарова¹, В.В. Боброва²,
Ф.П. Погоров¹, С.В. Нечипуренко¹, Н.А. Забара^{1*},
А.В. Касперович², С.А. Ефремов¹, С.Н. Лежнев³,
Б.Б. Ермухамбетова¹, М.М. Буркитбаев¹

¹Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Белорусский государственный
технологический университет,
Минск, Беларусь

³Рудненский индустриальный университет,
Рудный, Казахстан

*E-mail: nzs.zabara@gmail.com

Исследована возможность переработки лузги подсолнечника в углеродсодержащий материал — карбонизат, перспективный для использования в качестве функциональной технологической добавки при производстве резинотехнических изделий. Карбонизат получали методом термической конверсии лузги подсолнечника в инертной атмосфере с последующей оценкой его состава и физико-химических характеристик. Термогравиметрический анализ показал, что основные процессы разложения компонентов биомассы протекают в диапазоне 200–550°C, что определяет выбор температурного режима карбонизации. Анализ продуктов пиролиза методом ГС выявил образование газовой, жидкой и твердой фракций. Газообразные продукты содержали энергетически ценные компоненты — H₂, CO, CH₄ и легкие углеводороды; их высшая теплота сгорания составила 14,27 МДж/нм³. Жидкая фракция была представлена преимущественно кислородсодержащими и ароматическими соединениями, а её теплота сгорания составила 13,71 МДж/кг. Полученный карбонизат характеризовался содержанием углерода 48,12 мас.%, низкой зольностью 3,5 мас.%, щелочным характером поверхности (pH = 9), удельной площадью поверхности 27,3 м²/г и умеренным развитием микропор. Средний размер частиц после измельчения составил 18,89 мкм, что соответствует требованиям к дисперсным наполнителям. Также разработана опытно-промышленная технология карбонизации биомассы производительностью не менее 150 кг/час, подтверждающая возможность масштабирования процесса.

Ключевые слова: сельскохозяйственные отходы; лузга подсолнечника; биокomпозиты; пиролиз; утилизация растительных отходов; безотходное производство; функциональные технологические добавки.

Technology for producing sunflower husk carbonizate and its physicochemical characteristics as a functional technological additive for rubber products

A.K. Kaiaydarova¹, V.V. Bobrova²,
F.P. Pogorov¹, S.V. Nechipurenko¹, N.A. Zabara^{1*},
A.V. Kasperovich², S.A. Efremov¹, S.N. Lezhnev³,
B.B. Yermukhambetova¹, M.M. Burkitbayev¹

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus

³Rudny Industrial University, Rudny, Kazakhstan

*E-mail: nzs.zabara@gmail.com

The possibility of processing sunflower husk into a carbon-containing material carbonizate was investigated. This material is considered promising for use as a functional technological additive in the production of rubber technical products. The carbonizate was obtained by thermal conversion of sunflower husk in an inert atmosphere, followed by evaluation of its composition and physicochemical characteristics. Thermogravimetric analysis showed that the main thermal decomposition processes of biomass components occur in the temperature range of 200–550°C, which determines the choice of the carbonization temperature regime. Gas chromatographic analysis of the pyrolysis products revealed the formation of gas, liquid, and solid fractions. The gaseous products contained energy-rich components, including H₂, CO, CH₄, and light hydrocarbons; their higher heating value was 14.27 MJ/Nm³. The liquid fraction consisted mainly of oxygen-containing and aromatic compounds, with a heating value of 13.71 MJ/kg. The obtained carbonizate was characterized by a carbon content of 48.12 wt.%, low ash content of 3.5 wt.%, an alkaline surface character (pH = 9), a specific surface area of 27.3 m²/g, and a moderate degree of micropore development. The average particle size after grinding was 18.89 µm, which meets the requirements for dispersed fillers. In addition, a pilot-scale biomass carbonization technology with a processing capacity of at least 150 kg/h was developed, confirming the feasibility of scaling up the process.

Keywords: agricultural waste; sunflower husk; biocomposites; pyrolysis; plant waste utilization; zero-waste production; functional technological additives.

Резеңке-техникалық бұйымдарға арналған функционалдық технологиялық қоспа ретінде күнбағыс қауызы карбонизатын алу технологиясы және оның физика-химиялық сипаттамалары

А.К. Кайайдарова¹, В.В. Боброва²,
Ф.П. Погоров¹, С.В. Нечипуренко¹, Н.А. Забара^{1*},
А.В. Касперович², С.А. Ефремов¹, С.Н. Лежнев³,
Б.Б. Ермухамбетова¹, М.М. Буркитбаев¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан

²Беларусь мемлекеттік технологиялық
университеті, Минск, Беларусь

³Рудный индустриалды университеті,
Рудный, Қазақстан

*E-mail: nzs.zabara@gmail.com

Күнбағыс қауызын көміртеққұрамды материал — карбонизатқа қайта өңдеу мүмкіндігі зерттелді. Бұл материал резеңке-техникалық бұйымдар өндірісінде функционалдық технологиялық қоспа ретінде қолдануға перспективалы болып табылады. Карбонизат күнбағыс қауызын инертті атмосферада термиялық конверсиялау әдісімен алынды, кейін оның құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары бағаланды. Термогравиметриялық талдау биомасса компоненттерінің негізгі термиялық ыдырау процестері 200–550°C температура аралығында жүретінін көрсетті, бұл карбонизацияның температуралық режимін таңдауға негіз болады. Пиролиз өнімдерін ГС әдісімен талдау газ, сұйық және қатты фракциялардың түзілетінін анықтады. Газ тәрізді өнімдердің құрамында энергетикалық құнды компоненттер — H₂, CO, CH₄ және жеңіл көмірсутектер болды; олардың жоғары жану жылуы 14,27 МДж/нм³ құрады. Сұйық фракция негізінен оттеққұрамды және ароматты қосылыстардан тұрды, ал оның жану жылуы 13,71 МДж/кг болды. Алынған карбонизат көміртек мөлшерінің 48,12 масс.%, күлділігінің төмен болуымен — 3,5 масс.%, бетінің сілтілік сипатымен (pH = 9), меншікті бет ауданының 27,3 м²/г болуымен және микрокеуектердің орташа дәрежеде дамуымен сипатталды. Ұнтақтаудан кейінгі бөлшектердің орташа өлшемі 18,89 мкм құрады, бұл дисперсті толтырғыштарға қойылатын талаптарға сәйкес келеді. Сонымен қатар өнімділігі кемінде 150 кг/сағ болатын биомассаны карбонизациялаудың тәжірибелік-өнеркәсіптік технологиясы әзірленді, бұл үдерісті өнеркәсіптік ауқымда масштабтау мүмкіндігін растайды.

Түйін сөздер: ауыл шаруашылығы қалдықтары; күнбағыс қауызы; биокomпозиттер; пиролиз; өсімдік қалдықтарын кәдеге жарату; қалдықсыз өндіріс; функционалдық технологиялық қоспалар.



Технология получения и физико-химические характеристики карбонизата лузги подсолнечника в качестве функциональной технологической добавки резинотехнических изделий

А.К. Кайайдарова¹ , В.В. Боброва² , Ф.П. Погоров¹ , С.В. Нечипуренко¹ ,
Н.А. Забара^{1*} , А.В. Касперович² , С.А. Ефремов¹ , С.Н. Лежнев³ ,
Б.Б. Ермухамбетова¹ , М.М. Буркитбаев¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы 050040, Казахстан

²Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, Минск 220006, Беларусь

³Рудненский индустриальный университет, ул. 50 лет Октября 38, Рудный 111500, Казахстан

*E-mail: nzr.zabara@gmail.com

1. Введение

Современная аграрная индустрия сталкивается с критическим вызовом: ежегодные процессы мелиорации и сбора урожая генерируют колоссальные объемы растительных отходов, традиционная утилизация которых: сжигание или захоронение на полигонах, что наносит серьезный ущерб экосистемам [1-6]. В условиях глобального перехода к модели циклической экономики стратегическим приоритетом становится трансформация этой биомассы в высокотехнологичную продукцию с высокой добавленной стоимостью. Такой подход не только минимизирует антропогенное воздействие на атмосферу, но и радикально снижает зависимость промышленности от невозобновляемых ресурсов.

Актуальность перехода на возобновляемое сырье подтверждается устойчивым ростом спроса на экологически чистые материалы в мировом производстве. Сельскохозяйственные отходы сегодня рассматриваются не просто как побочный продукт, а как перспективные инженерные материалы, внедрение которых диктуется технологической целесообразностью и социальными запросами [7-10]. Систематические исследования доказывают, что данный класс биоматериалов является эффективной альтернативой традиционным коммерческим аналогам. Применение инновационных решений на основе растительных остатков позволяет достичь положительных

эффектов: от существенного снижения себестоимости и энергозатрат до полной оптимизации производственных циклов и минимизации экологической нагрузки [11-18]. Накапливающаяся на полях и в процессе переработки биомасса требует дополнительной утилизации [19]. В качестве перспективного сырья рассматривается лузга подсолнечника, образующаяся при производстве подсолнечного масла. Сегодня лузга подсолнечника находит применение в производстве удобрений [20], кормов для животных [21], спеченных панелей, а также при экстракции ксилоты [22] и синтезе фурфурола [23], однако преобладающим направлением остается ее использование в качестве топлива [24,25]. Согласно результатам исследований, содержание волокнистой фракции в лузге семян подсолнечника составляет от 41% до 50% [26-28].

Рациональным решением проблемы утилизации и переработки лузги подсолнечника является ее конверсия в высоколиквидные продукты, что сопоставимо с практикой переработки шелухи арахиса [29].

В исследованиях установлено, что карбонизат лузги подсолнечника имеет следующий элементный состав: С (51,97 мас. %), О (36,65 мас. %), Mg (1,64 мас. %), Al (0,65 мас. %), Si (0,50 мас. %), P (0,66 мас. %), S (1,40 мас. %), Ca (0,89 мас. %), K (0,64 мас. %), Zn (5,02 мас. %) [30]. Присутствие серы (S) и цинка (Zn) в количествах, достаточных для направленного регулирования реологических и кинетических параметров вулканизации эластомерных

композиций, позволяет классифицировать данный материал как функциональную технологическую добавку. Так, в работе Вагана Д. и др., биоматериал на основе мягкой древесины успешно применялся в качестве функционального ингредиента для натурального каучука; авторами зафиксировано усиление резин, обусловленное хемосорбцией каучука на поверхности природного наполнителя [31]. В другом исследовании была доказана эффективность использования скорлупы тамаринда в качестве экологически безопасной добавки к натуральному каучуку, способствующей сокращению времени подвулканизации и оптимума отверждения смеси [32].

Соответственно направлением данной статьи является переработка лузги подсолнечника путем её пиролиза, исследование физико-химических характеристик и получение опытной партии карбонизата для дальнейших исследований в области резинотехники в качестве наполнителей или функциональных технологических добавок. Предполагается, что применение карбонизированной лузги подсолнечника, полученной при различных температурно-временных режимах, в качестве новой функциональной технологической добавки в эластомерных композициях для производства резинометаллических формовых изделий позволят направленно регулировать технологические свойства резиновых смесей и технические свойства изделий.

2. Эксперимент

2.1 Исходное сырье

Исходным сырьем для производства карбонизатов выступала лузга подсолнечника (*Helianthus annuus* L.) Восточно-Казахстанской области. Выход лузги при производстве подсолнечного масла составляет более 12-15% от общей массы.

2.2 Термогравиметрический анализ (ТГА) лузги подсолнечника

ТГА-анализ проводили на приборе Netzsch STA 449F3 (производитель NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) в атмосфере азота с расходом 50 мл/мин, скорость нагрева 10 К/мин, тигли из оксида алюминия.

2.3 Процесс карбонизации в лабораторных условиях

2.3.1 С целью расчёта массового баланса процесса пиролиза лузги подсолнечника при получении карбонизата проведен эксперимент в трубчатой печи с неподвижным слоем [33]. Схема установки представлена на рисунке 1.

В качестве инертного газа-носителя использовали аргон, подаваемый из баллона (1) через расходомер (2) со скоростью $0,12 \text{ л·мин}^{-1}$ во входную часть реактора. Реактор представлял собой кварцевую трубку (4) длиной 1 м и внутренним диаметром 60 мм, размещённую в печи с внешним нагревом (3). В центральной зоне трубки располагали керамическую лодочку (5) размером $10 \times 1 \text{ см}$ с исследуемым образцом (6), после которой устанавливался слой кварцевой ваты (7) для предотвращения выноса частиц. Газообразные и конденсируемые продукты направлялись в охлаждающую систему, состоящую из двух последовательно соединённых импиджеров (8), содержащих по 50 мл изопропилового спирта. Неконденсируемые газы после охлаждения собирались в мешок Tedlar (9) и далее подвергались анализу.

Температурная программа пиролиза включала четыре последовательные стадии:

- 1) Нагрев от 25 до 300°C в течение 28 мин со скоростью $9,8^\circ\text{C/мин}$.
- 2) Выдержка при 300°C в течение 5 мин, во время которой подключали газосборный мешок, остававшийся открытым до завершения цикла;
- 3) Последующий нагрев от 300 до 800°C в течение 50 мин со скоростью 10°C/мин .
- 4) Выдержка при 800°C в течение 15 мин.

Далее для возможности понимания применения газовых и жидких продуктов пиролиза лузги подсолнечника при получении целевого карбонизата проведен их GC анализ, результаты которого представлены на рисунках 3-5.

2.3.2. При получении опытной лабораторной партии карбонизата для исследований его характеристик лузга подсолнечника подвергалась пиролизу в наклонной вращающейся трубчатой печи с устройством подачи и выгрузки GSL 1100 XL (производитель Henan Synthe Corporation, China). Лузга через питательный шнек загружалась во вращающуюся реторту. Реторта проточная, скорость вращения составляла 5 об./мин, угол наклона

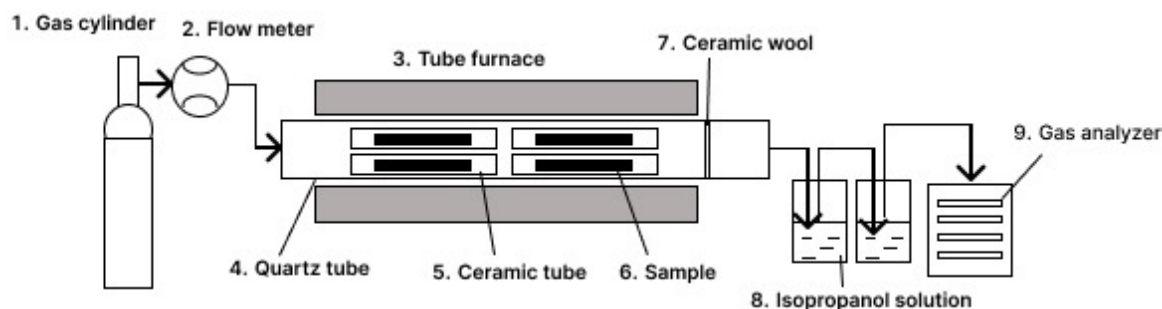


Рисунок 1 – Схема пиролиза лузги подсолнечника в трубчатой печи с неподвижным слоем

реторты 18 градусов. Карбонизацию в реторте печи проводили в течение 30 мин при температуре 650-700°C, что является достаточным для полного удаления летучих и формирования углеродной матрицы. Измельчение продуктов карбонизации проводилось на лабораторной шаровой мельнице МШЛ-7 (производитель НПК «Механобр-техника», Россия). Частота вращения барабана составляла 68 об/мин, время измельчения 60 мин.

2.4 Анализ размера частиц

Исследование проводилось на передовом лазерном анализаторе размера частиц Horiba Partica LA-960 (Япония), предназначенном для точного определения распределения частиц по размерам в диапазоне от 10 нм до 5 мм.

Образцы предварительно диспергировали в воде под действием ультразвука (5 мин, 100% мощность) и вводили в прибор в виде суспензии.

2.5 Исследование удельной поверхности и пористой структуры

Исследование удельной поверхности и пористой структуры образцов проводилось на волюметрическом оборудовании Quantachrome Autosorb iQ (производитель Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота в области относительных давлений $10^{-3} < P/P_0 < 0,995$. Перед измерениями образцы подвергались активации путем ступенчатого (со скоростью нагрева 5 К/мин) прогрева в вакууме сначала при 100°C в течение 30 мин, затем при 125°C 30 мин и при 150°C – 8 ч. Площадь поверхности рассчитывалась с использованием модели БЭТ. Распределение пор по размерам проводилось по десорбционной ветке методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.6 Элементный анализ

Элементный анализ был проведен на приборе Vario MicroCube (производитель Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Испытание основано на каталитическом сжигании образца в трубке, избирательной абсорбции газовых компонентов, разделении измеряемых газовых компонентов в адсорбционной колонке и детектировании теплопроводности катарометром (TCD). Эксперимент проводился в трёх параллелях. Результаты автоматически отображались в программе в виде процентного содержания элементов. Используемые газы – гелий (He), чистота 99,996%, кислород (O₂), чистота 99,995%. Для режима анализа CHNS рабочая температура трубки сжигания 1150°C и трубки восстановления 850°C. Точность исследования не менее 0,1% абс. / стандартное отклонение эквивалентно 0,1% абс. Прибор соответствует стандартам CE в соответствии с директивами ЕС: EMC 89/336/ЕЕС и LVD 73/23/ЕЕС.

2.7 GC анализ жидких и газообразных продуктов карбонизации

Жидкие и газообразные продукты пиролиза анализировались с помощью GC аналогично [33], с целью идентификации полученных веществ.

GC-MS анализ фракции, уловленной изопропанолом.

Фракции, уловленные изопропанолом, анализировали с использованием газовой хроматографии, совмещённой с масс-спектрометрией (GC-MS) (Agilent 7890A/5975C, США).

GC-TCD анализ газообразных продуктов. 500 мкл газообразных продуктов из 15-литровых газовых мешков вводили в GC-TCD (Agilent, США). Анализы проводились с использованием двух отдельных методов. GC-TCD был оснащён капиллярной колонкой Carboxen® 1010 PLOT (30 м × 0,53 мм, средняя толщина пленки 30 мкм; Supelco, США) для определения водорода и лёгких углеводородов, включая CO, CH₄, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈.

2.8 Процесс карбонизации в опытно-промышленных условиях

Термическая обработка лузги подсолнечника производится во вращающейся печи с замкнутым циклом переработки при температуре 650-700°C в течение 45 мин. Образовавшиеся во время термического разложения газы и смолы отправляются обратно в топку и сгорают до полного разложения. В конечном счете, в атмосферу из продуктов разложения выбрасывается только углекислый газ. Учитывая эти факторы, нами совместно с научно-производственной компанией ООО «СПЛАЙН-М», РФ, г. Пенза, был спроектирован и создан комплекс карбонизации лузги подсолнечника «МОДУЛЬ КАРБОНИЗАЦИИ БИОМАССЫ. Тип СП - K400», производительностью не менее 150 кг/час продукта. Модуль карбонизации состоит из следующих функциональных блоков: 1) блок подачи материала, 2) блок карбонизации, 3) блок управления.

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Термогравиметрический анализ (ТГА) лузги подсолнечника

Для определения температурного режима пиролиза лузги подсолнечника был проведен ТГА-анализ исходного сырья (график представлен на рисунке 2). Согласно ТГА-анализа можно выделить следующие основные температурные зоны:

1) до 150°C наблюдается потеря массы около 7%, связанная преимущественно с удалением физически связанной и адсорбированной влаги;

2) 200-320°C начинается интенсивная термическая деструкция органической составляющей сырья. Потеря массы в данном температурном диапазоне составляет около 31% и связана преимущественно с разложением гемицеллюлоз, а также началом термической деструкции целлюлозы. В результате протекания данных процессов происходит образование и выделение летучих органических соединений и низкомолекулярных газов;

3) 320-400°C протекает наиболее интенсивная стадия термического разложения целлюлозы с перекрывающимся вкладом остаточного разложения гемицеллюлоз и лигнина. Потеря массы в данном интервале составляет около 25%, при этом максимальная скорость потери массы наблюдается при температуре около 335°C;

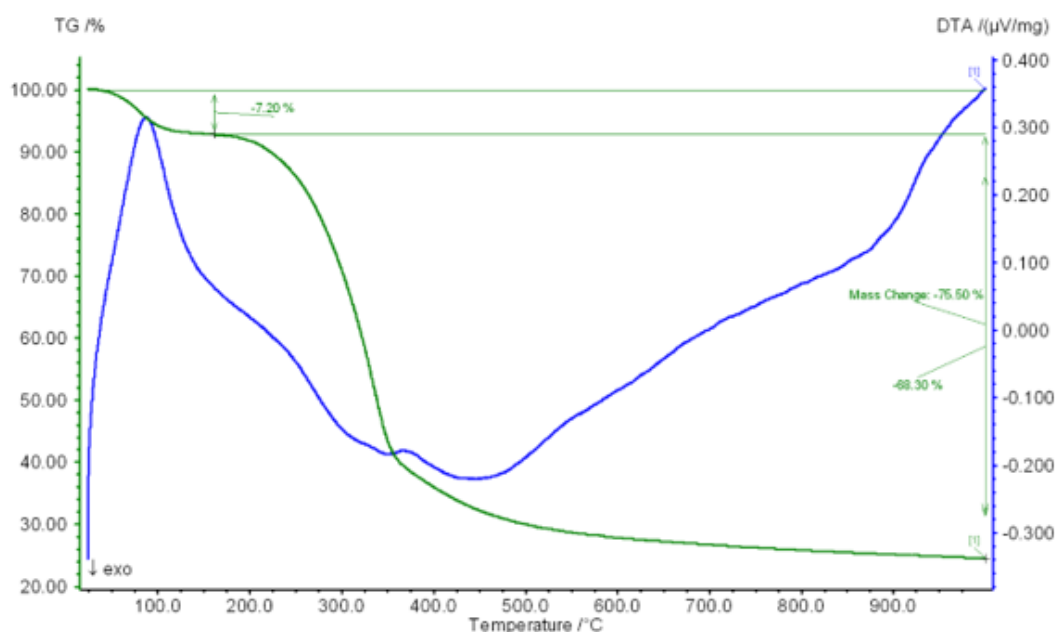


Рисунок 2 – ТГА-анализ лузги подсолнечника

4) выше 400°C интенсивность потери массы существенно уменьшается и начинается стадия карбонизации, сопровождающаяся медленным разложением термостабильной части лигнина и формированием твердого углеродистого остатка. В диапазоне 400-550°C дополнительная потеря массы составляет около 7%;

5) выше 550°C ТГА-кривая постепенно выходит на область медленного изменения массы. Дальнейшая потеря массы связана с завершением термической деструкции наиболее термостабильных органических структур и карбонизацией остатка. При 650-700°C остаточная масса составляет около 26,7% (твердый углеродистый материал и минеральная составляющая сырья).

Масса зольного остатка лузги подсолнечника, как было определено далее, составляет 3,45%. Данные, полученные в результате ТГА-анализа, коррелируют с аналогичными работами по исследованию процессов пиролиза различной биомассы [34-40]. В результате проведения ТГА-анализа и изучения литературных сведений установлено, что для пиролиза лузги подсолнечника оптимальной будет температура 650-700 °C.

3.2 Массовый баланс пиролиза и ГС анализ жидких и газообразных продуктов карбонизации

На рисунке 3 представлены результаты по выходу угля, воска, масла и газа при пиролизе лузги подсолнечника в трубчатой печи с неподвижным слоем в трех параллелях

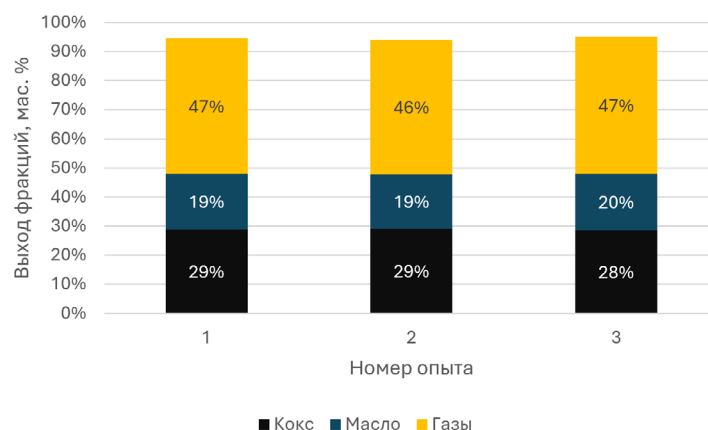


Рисунок 3 – Массовый баланс пиролиза

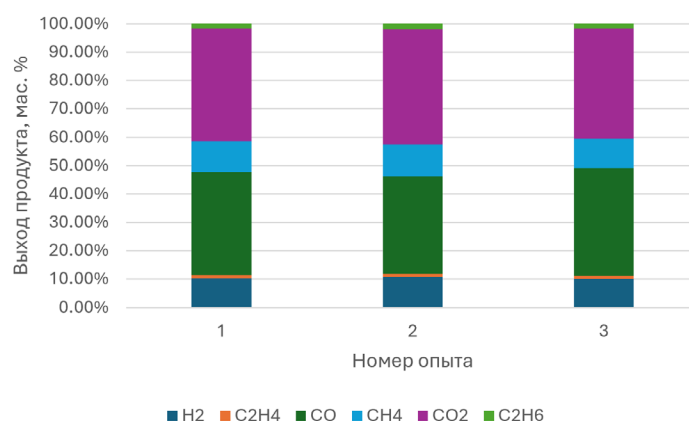


Рисунок 4 – Состав газовой фракции пиролиза

(Пункт 2.3.1). Указанные массовые доли фракций не суммируются до 100% из-за неизбежных потерь при термической деградации сырья. Отмечается почти 50% выход газа по массе на исходное сырье. Треть приходится на образование кокса и в наименьшей степени выход масла и воска.

Рисунок 4 показывает анализ состава полученной газовой фракции пиролиза. Обнаружено высокое содержание угарного и углекислого газа вследствие декарбоксилирования веществ в составе сырья. Однако около 10% приходится на водород и метан, что говорит о реакциях дегидрирования и деалкилирования во время пиролиза, что доказывается также меньшим содержанием этана и этилена.

На рисунке 5 приведено относительное процентное содержание пиролизного масла. По результатам GC-MS анализа жидкой фракции, выявлено высокое содержание стирола, которое достигает 50%. В жидкой пробе также идентифицированы вода, которая образовалась

вследствие дегидратации, бензол и уксусная кислота. В меньшей степени содержатся другие ароматические соединения, метанол и фурановое производное.

Для возможности применения отходящего газа в качестве энергоносителя в экспериментальной опытно-промышленной установке был произведен расчёт высшей теплотворной способности (HHV_{GAS}) с помощью уравнения 1 по аналогии [41]:

$$HHV_{GAS} \left(\frac{MJ}{Nm^3} \right) = \frac{1}{100} \cdot (12,63 \cdot Y_{CO} + 12,75 \cdot Y_{H_2} + 39,82 \cdot Y_{CH_4} + 63,41 \cdot Y_{C_2H_4} + 70,29 \cdot Y_{C_2H_6}) \quad (1)$$

где Y_{CO} , Y_{H_2} , Y_{CH_4} , $Y_{C_2H_4}$ и $Y_{C_2H_6}$ – объемные доли монооксида углерода, водорода, метана, этилена и этана.

Газовая фракция характеризовалась средним $HHV_{GAS} = 12,16 \text{ MJ/Nm}^3$, что указывает на наличие значительного энергетического потенциала за счёт содержания горючих компонентов (H_2 , CO , CH_4 и лёгких углеводородов).

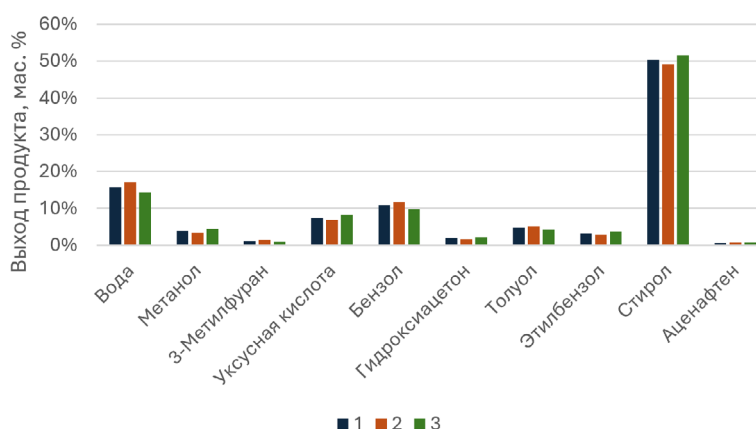


Рисунок 5 – Результаты анализа GC-MS пиролизного масла

Несмотря на высокое содержание CO_2 , являющегося негорючим компонентом и снижающего теплотворную способность газа, присутствие CH_4 и $\text{C}_2\text{--C}_3$ углеводородов обеспечивает сохранение энергетической ценности газового продукта.

3.3 Элементный анализ пиролизного масла

Элементы, входящие в состав пиролизного масла, также анализировались с помощью CHNOS анализатора Vario MicroCube для возможности рассмотрения данного продукта в качестве энергоносителя. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – CHNOS анализ пиролизного масла

Элемент	Массовая доля, мас. %
C	37,64
H	5,24
O	57,12
N	0,00
S	0,00

Полученные значения элементного анализа (C, H, O) были использованы для расчета высшей теплотворной способности жидкой фракции пиролиза ($\text{HHV}_{\text{liquid}}$) по уравнению 2 [41]:

$$\text{HHV}_{\text{liquid}} \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) = \frac{124,3 \cdot H + 34 \cdot C - 9,8 \cdot O}{100} \quad (2)$$

Расчетное значение высшей теплоты сгорания жидкого продукта пиролиза составило 13,71 МДж/кг. Полученное значение ниже характерных значений для лигноцеллюлозной биомассы и лузги подсолнечника, для которой в литературе приводятся значения порядка 18–20 МДж/кг. Относительно невысокая теплота сгорания жидкой фракции может быть связана с высоким содержанием кислородсодержащих соединений и присутствием воды. Высокая доля кислорода в составе жидкого продукта снижает его энергетическую плотность. В связи с этим непосредственное использование данной жидкой фракции в качестве топлива возможно, однако повышение ее энергетических характеристик может потребовать дополнительной обработки или облагораживания [42,43].

Таблица 2 – Текстульные характеристики образцов

Образец	Удельная площадь поверхности (ВЕТ), m^2/g	$V_{\text{пор}}$, мл/г a	b	$V_{\text{адс}}(\text{N}_2)$, мл(н.у.)/г ^a
Карбонизат лузги подсолнечника	27,3	0,031	0,024	20,0

^a измерено при $P/P_0 = 0,95$; ^b измерено при $P/P_0 = 0,8$.

3.4 Анализ размера частиц

Далее была получена лабораторная партия карбонизата массой 1 кг в наклонной вращающейся трубчатой печи с устройством подачи и выгрузки GSL 1100 XL для исследования его физико-химических характеристик. Полученный карбонизат измельчали на лабораторной шаровой мельнице МШЛ-7.

Полученный карбонизат проанализировали на лазерном анализаторе размера частиц Horiba Partica LA-960. По результатам анализа установлено, что медианный размер составил 8,03 мкм, средний размер 18,89 мкм, диаметр частиц по интегральному 10,00 % - 2,83 мкм и 90,00 % - 51,19 мкм. Данный параметр соответствует дисперсности, предъявляемой к наполнителям РТИ согласно ГОСТ 7885-86.

3.5 Исследование удельной поверхности и пористой структуры

Полученная изотерма адсорбции азота при 77 К представлена на рисунке 6. Согласно официальной классификации IUPAC данная изотерма относится ко II типу, характерная для непористых или макропористых материалов с неограниченной моно- и мультислойной адсорбций. На изотерме наблюдается характерная точка перегиба (так называемая точка В), соответствующая заполнению монослоя. Рассчитанные параметры пористой структуры (удельная площадь поверхности и объем пор) приведены в таблице 2. Поскольку на карбонизате наблюдается неограниченная адсорбция, то объем пор рассчитан при двух относительных давлениях 0,8 и 0,95 P/P_0

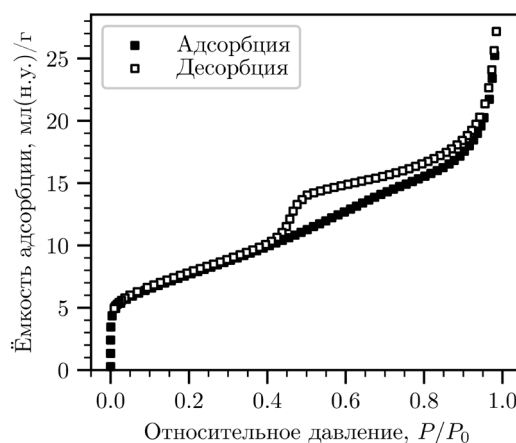


Рисунок 6 – Изотерма адсорбции–десорбции азота при 77 К карбонизатом лузги подсолнечника

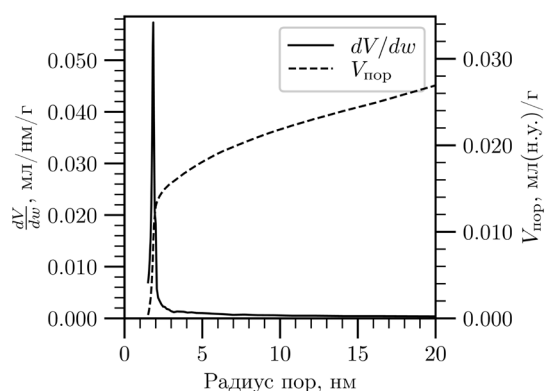


Рисунок 7 – Кривые распределения пор по размерам и суммарного объёма пор, рассчитанные методом ВН для карбонизата лузги подсолнечника

P_0 , что позволяет оценить вклад микро- и мезопор в общую пористость.

Карбонизат демонстрирует гистерезис адсорбции-десорбции типа H4, свидетельствующий о наличии в образце узких микропор с практически параллельными стенками. Распределение пор по размерам рассчитано методом ВН по десорбционным веткам изотерм и представлено на рисунке 7.

Образцы, для которых $C \geq 100$ можно считать микропористыми (содержащими микропоры) основываясь на рисунке 8. К таким образцам можно отнести и карбонизат лузги подсолнечника.

Далее для возможности использования полученного карбонизата в технологии изготовления резинотехнических изделий (РТИ) исследованы его элементный состав с помощью CHNOS анализатора Vario MicroCube (таблица 3) и такие показатели как содержание летучих веществ [44], pH, зольность, йодное число и адсорбция дибутилфталата [45] (таблица 4).

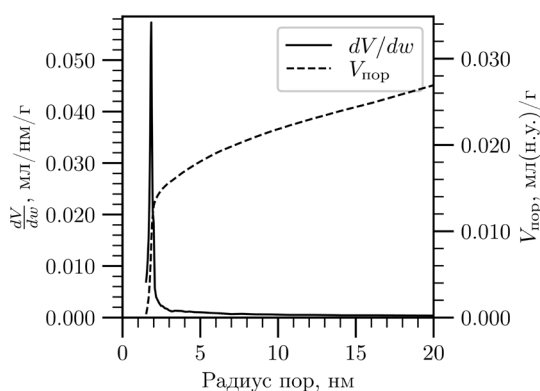


Рисунок 8 – Детали расчёта удельной площади поверхности методом БЭТ для карбонизата лузги подсолнечника

Таблица 3 – CHNOS анализ карбонизата лузги подсолнечника

Элемент	Массовая доля, мас. %
C	48,12
H	6,83
O	40,04
N	2,35
S	0

Таблица 4 – Характеристики карбонизата лузги подсолнечника

Параметр	Значение
Выход летучих веществ, мас. %	1,6
pH водной суспензии	9
Йодное число, г/кг	25,2
Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100 г	61,3
Зольность, мас. %	3,5

Данные, представленные в таблицах 3 и 4, характеризуют полученный карбонизат как потенциальную функциональную технологическую добавку при производстве резинотехнических изделий. Полученные параметры сопоставимы, предъявляемым к наполнителям РТИ согласно ГОСТ 7885-86.

3.6 Процесс карбонизации в опытно-промышленных условиях

Следующим этапом работы было получение укрупненной опытной партии карбонизата лузги подсолнечника на экспериментальной опытно-промышленной установке «МОДУЛЬ КАРБОНИЗАЦИИ БИОМАССЫ. Тип СП - K400» [46]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 9.

Параметр	Значение
Диапазон давления	0,05–0,3
Угловой коэф-т	3,550
Пересечение	0,02449
R^2	1,000
$C_{\text{вет}}$	145,931
Ёмкость монослоя, mmol·g ⁻¹	0,282
Уд. пов. BET, m ² ·g ⁻¹	27,29±0,08

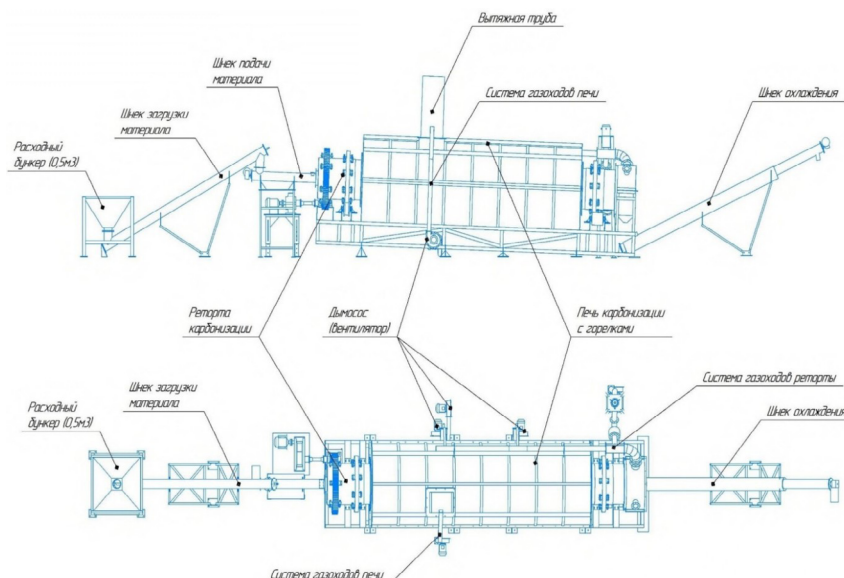


Рисунок 9 – Принципиальная схема комплекса карбонизации лузги подсолнечника «МОДУЛЬ КАРБОНИЗАЦИИ БИОМАССЫ. Тип СП - К400»

Регламент ведения технологического процесса карбонизации лузги подсолнечника на установке, происходит в следующем режиме. Исходное сырье с помощью загрузочной емкости и шнековых питателей подается в переднюю часть реторты карбонизации, проходит через камеру нагрева печи карбонизации, которая служит для нагрева реторты карбонизации и материала, находящегося в ней. Материал, проходя по реторте карбонизации и нагреваясь, подвергается стадии карбонизации и выделения пиролизных газов. Пиролизные газы заворачиваются на горелки и тем самым поддерживают необходимую температуру для дальнейшего процесса. По окончании процесса материал попадает в разгрузочную камеру реторты карбонизации, откуда выгружается с помощью шнека с охлаждением.

В результате получена опытная партия карбонизата лузги подсолнечника массой 300 кг для дальнейших исследований по внедрению в производство и корректировке рецептур резинотехнических изделий с отработкой технико-экономической эффективности.

4. Заключение

В рамках проведенного исследования разработан подход к переработке лузги подсолнечника в углеродсодержащий карбонизат с перспективой его использования в качестве функциональной технологической добавки для резинотехнических изделий. Проведенный термогравиметрический анализ показал, что интенсивное разложение основных компонентов растительной биомассы происходит в температурном диапазоне 200–550 °С, при этом температура выше 550 °С

обеспечивает формирование стабильной углеродной структуры и практически полное удаление летучих компонентов.

Экспериментальная карбонизация позволила получить твердый углеродистый продукт с выходом около 27% от исходной массы сырья. Анализ газовой и жидкой фракций показал, что процесс сопровождается образованием значительного количества пиролизного газа, содержащего CO , CO_2 , H_2 , CH_4 и легкие углеводороды. Рассчитанная теплота сгорания газовой фракции (12,16 МДж/м³) подтверждает возможность её использования в качестве энергетического ресурса для обеспечения теплового режима процесса карбонизации. Жидкая фракция характеризовалась повышенным содержанием кислородсодержащих соединений, что обусловило значение HHV на уровне 13,71 МДж/кг и определяет необходимость её дальнейшей переработки или энергетического использования.

Полученный карбонизат обладает комплексом характеристик, необходимых для применения в качестве функционального наполнителя: содержанием углерода 48,12%, низким количеством летучих веществ (1,6%), зольностью 3,5%, удельной поверхностью 27,3 м²/г и размером частиц, соответствующим требованиям дисперсных материалов. Наличие щелочной поверхности и минеральных компонентов растительного происхождения может способствовать улучшению взаимодействия наполнителя с эластомерной матрицей и регулированию процессов вулканизации.

Разработанный опытно-промышленный комплекс карбонизации лузги подсолнечника производительностью не менее 150 кг/час демонстрирует технологическую

реализуемость предложенного подхода и возможность перехода от лабораторных исследований к промышленному производству. Таким образом, использование луги подсолнечника в качестве сырья для получения карбонизата позволяет одновременно решить задачи утилизации агропромышленных отходов, снижения потребления традиционных углеродных материалов и создания новых экологически ориентированных компонентов для резинотехнической промышленности. Потенциальная перспективность внедрения полученного карбонизата подтверждается аналогичными работами в данной области [31-32, 47-49].

Благодарности

Данное исследование профинансировано Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP26101951).

Описание вклада авторов CRediT

С.В. Нечипуренко – курирование данных, методология исследования, визуализация, написание - оригинальный черновик; А.В. Касперович – курирование данных, методология исследования, визуализация; С.А. Ефремов – курирование данных, методология исследования, визуализация; А.К. Кайайдарова – обработка данных, методология исследования, визуализация, написание - оригинальный черновик; В.В. Боброва – обработка данных, методология исследования, визуализация; Ф.П. Погоров – обработка данных, методология исследования, визуализация; Н.А. Забара – обработка данных, методология исследования, визуализация; С.Н. Лежнев – методология исследования, визуализация; Б.Б. Ермухамбетова – методология исследования, визуализация; М.М. Буркитбаев – методология исследования, визуализация.

References

- Attia T (2019) Int J Compos Mater Manuf 9:24-31. <https://doi.org/10.5923/j.cmaterials.20190901.04>
- Noryani M, Sapuan SM, Mastura M, et al. (2019) J Mater Res Technol 8:2865-2879. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.019>
- Gholampour A, Ozbakkaloglu T (2020) J Mater Sci 55:829-892. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>
- Todor MP, Kiss I, Puchianu M, et al. (2019) IOP Conf Ser Mater Sci Eng 477:012004. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/477/1/012004>
- Joshi S, Drzal LT, Mohanty AK, et al. (2004) Compos Part A Appl Sci Manuf 35:371-376. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.016>
- De Azevedo ARG, Marvila MT, Cecchin D, et al. (2021) Agron Res 19:1387-1395. <https://doi.org/10.15159/AR.21.140>
- Ofem MI, Ubi PA (2021) Eur J Mech Eng Res 8:36-47.
- Ubi PA, Abdulrahman AS (2015) Int J Mater Metall Eng 9:203-208.
- Ubi PA, Okon KE, Akpabio EI, et al. (2024) Sci Rep 14:3055. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-53742-5>
- Ubi PA, Akpabio EI, Okon KE, et al. (2022) Niger J Technol 41:879-886. <https://doi.org/10.4314/njt.v41i5.8>
- Rajak DK, Pagar DD, Kumar R, et al. (2019) Polymers 11:1667. <https://doi.org/10.3390/polym11101667>
- Ofem MI, Ubi PA (2020) Indian J Eng 17:450-461.
- Dufresne A (2019) Curr For Rep 5:76-89. <https://doi.org/10.1007/s40725-019-00088-1>
- Anosike-Francis EN, Agu CE, Obianyo II, et al. (2022) Appl Sci 12:713. <https://doi.org/10.3390/app12020713>
- Azammi AMN, Sapuan SM, Ishak MR, et al. (2018) Def Technol 14:268-277. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.05.009>
- Ferreira FV, Cividanes LS, Duarte KF, et al. (2019) J Compos Sci 3:51. <https://doi.org/10.3390/jcs3020051>
- Ohijeagbon I, Okuovwo S, Odiari E, et al. (2023) Rev Compos Mater Av 33:211-218.
- Ferreira FV, Lona LMF, Thielemans W (2017) Polym Eng Sci 59:7-15. <https://doi.org/10.1002/pen.24770>
- Shamtsyan MM, Golovanova GV, Danilova EV, et al. (2011) Russ Chem J LV:1. (In Russian)
- Yefanov MV, Galochkin AI, Bakhvalova EA, et al. (2002) Chem Plant Raw Mater 2:47-51. (In Russian)
- Zemnukhova LA, Shkorin DV, Fedorishcheva GA, et al. (2009) Chem Plant Raw Mater 3:147-149. (In Russian)
- Plotnikov NP, Chelysheva IN (2021) Syst Methods Technol 1:86-89. (In Russian)
- Kleshchevnikov LI, Akhtyamov AG, Galimova AR, et al. (2015) Bull Technol Univ 18:19. (In Russian)
- Alemdar A, Sain M (2008) Compos Sci Technol 68:557-565. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.05.044>
- Alves JS, Dos Santos WN, De Araújo EM, et al. (2015) Carbohydr Polym 115:215-222.
- Bondeson D, Mathew A, Oksman K (2006) Cellulose 13:171-180. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>
- Dolgikh OG, Ovcharov SN (2009) Ecol Ind Russ 11:4-7. (In Russian)
- Khusid SB, Lysenko YA, Shlyakhov VN, et al. (2015) Sci J Kuban State Agrar Univ 107:2-14. (In Russian)
- Malik A, Wulandari D, Purwanto A, et al. (2023) Int J Des Nat Ecodyn 18:457-463. <https://doi.org/10.18280/ijdene.180225>
- Bunga ES, Setyaningsih D, Hambali E, et al. (2024) Int J Des Nat Ecodyn 19:259-265. <https://doi.org/10.18280/ijdene.190128>
- Barana D, Ali M, Salanti A, et al. (2018) ACS Sustain Chem Eng 6:11843-11852. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02145>
- Intiya W, Kaabbuathong N, Saetung N, et al. (2024) Polymers 16:493. <https://doi.org/10.3390/polym16040493>
- Nechipurenko S, Mamyrbekova A, Burkitbayev M, et al. (2025) Polymers 17:2963. <https://doi.org/10.3390/polym17212963>
- Yogalakshmi KN, Poongothai S, Kavitha S, et al. (2022)

- Chemosphere 286:131824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>
- 35 Zheng Q, Han Y, Hu J, et al. (2022) Chem Eng J 437:135316. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135316>
- 36 Rizwan M, Ali M, Khan S, et al. (2025) J Anal Appl Pyrolysis 192:107342. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107342>
- 37 Giudicianni P, Cardone G, Ragucci R (2021) Energy Fuels 35:5407-5478. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04046>
- 38 Zou X, Huang Y, Wang X, et al. (2024) J Anal Appl Pyrolysis 179:106463. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106463>
- 39 Fan Y, Yang H, Wang X, et al. (2022) Bioresour Technol 360:127648. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127648>
- 40 Ma H, Wang Y, Li J, et al. (2026) ACS Omega 11:2800-2809. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c08593>
- 41 Lim HY, Chew JJ, Khoo CG, et al. (2024) Chem Eng Trans 112:271-276. <https://doi.org/10.3303/CET24112046>
- 42 Kluska J, Matej-Lukowicz K, Nawrot N (2024) Sustainability 16:11234. <https://doi.org/10.3390/su162411234>
- 43 Larina OM, Sinelshchikov VA, Sytchev GA (2016) J Phys Conf Ser 774:012137. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012137>
- 44 GOST 6382-2001. Solid mineral fuel. Methods for determination of volatile matter yield. (In Russian)
- 45 GOST 7885-86. Carbon black for rubber industry. Specifications. (In Russian)
- 46 Technological line for biomass carbonization (furnace). Carbonization module type SP-K400: passport SP-K400.00.00.00 PS / LLC "Spline-M". (2022) 14 p. (In Russian)
- 47 Bobrova VV, Zakharov NS, Kanafina AA, et al. (2025) Polymers 17:2070. <https://doi.org/10.3390/polym17152070>
- 48 Bobrova V, Zakharov N, Kanafina A, et al. (2025) J Compos Mater 59:907-931. <https://doi.org/10.1177/00219983241303395>
- 49 Bobrova V, Zakharov N, Kanafina A, et al. (2024) Polym Polym Compos 32:09673911241287860. <https://doi.org/10.1177/09673911241287860>

Информация об авторах:

А.К. Кайайдарова – PhD-докторант 2-го курса КазНУ им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: aigerim_ko@list.ru);

В.В. Боброва – к.т.н., научный сотрудник Белорусского государственного технологического университета (Минск, Беларусь; e-mail: bobrova@belstu.by);

Ф.П. Погоров – студент бакалавриата 4-го курса КазНУ им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: frogorov@gmail.com);

С.В. Нечипуренко – к.т.н., профессор кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов КазНУ им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: nechipurenkos@mail.ru);

Н.А. Забара – PhD-докторант 1-го курса (Алматы, Казахстан; e-mail: nzs.zabara@gmail.com);

А.В. Касперович – к.т.н., доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов Белорусского государственного технологического университета (Минск, Беларусь; e-mail: andkasp@belstu.by);

С.А. Ефремов – д.х.н., профессор кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов КазНУ им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: efremsa@mail.ru);

С.Н. Лежнев – к.т.н., профессор кафедры металлургии и горного дела Рудненского индустриального университета (Рудный, Казахстан; e-mail: sergey_legnev@mail.ru);

Б.Б. Ермухамбетова – к.х.н., ведущий научный сотрудник КазНУ им. аль-Фараби, РОО Национальная инженерная академия РК (Алматы, Казахстан; e-mail: baya_yert@mail.ru);

М.М. Буркитбаев – доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии КазНУ им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: mukhambetkali.burkitbayev@kaznu.edu.kz).