

Кулик М.И.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина***ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССОВ СОАПСТОКА**

Введение. Наличие и рациональное использование энергоресурсов влияет на состояние энергетики, экономики в государстве, решение проблем социальной сферы и уровень жизни человека. По причине истощения и удорожания первичных ископаемых энергоносителей, а также значительного ухудшения экологической ситуации на планете особое внимание во всем мире уделяют вопросам производства альтернативных энергоресурсов и эффективным методам утилизации органических отходов.

Несмотря на низкий уровень развития возобновляемой энергетики сегодня, Украина имеет хорошие предпосылки для развития этого направления в будущем. Общий годовой технически достижимый энергетический потенциал возобновляемых источников Украины в пересчете на условное топливо составляет около 98 млн. т у.т. Наибольшую долю при этом имеют биомасса и геотермальная энергия – более 30 % [1]. Экономически целесообразный энергетический потенциал биомассы в Украине составляет порядка 25 – 30 млн т у.т./год и зависит главным образом от урожайности основных сельскохозяйственных культур [2].

Согласно Директиве по ВИЭ 2009/28/ЕС на 2020 год Европейский Союз запланировал обеспечить 10 % топлив на транспорте за счет возобновляемых источников энергии. Достижение этой цели предполагает использование агрокультур для получения жидких и газообразных биотоплив. Выращивание энергетических культур интенсивно развивается в последние годы и имеет большой потенциал [3].

Перспективным видом биотоплива для дизельных двигателей считается биодизель, получаемый путем переэтерификации молекул масел и животных жиров. Основным сырьем для производства биодизеля являются растительные масла и

жиры. По предварительной экспертной оценке экономически целесообразный потенциал биодизеля (из рапса) в 2013 г. составил 0,47 млн т у.т. [2, 4].

При производстве как различных рафинированных растительных масел так и биодизеля на стадии рафинации жиров образуются значительные объемы жидких отходов. Соапсток – это продукт взаимодействия свободных жирных кислот, глицеридов и др. омыляемых примесей со щелочными растворами (отстой). Соапсток имеет сложный и непостоянный состав, зависящий от природы масла или жира и его свойств (кислотного числа, количества сопутствующих веществ и др.), а также метода рафинирования и точности осуществления технологического процесса. Соапсток содержит водный раствор мыл, масло, соединения фосфора, триглицериды, глицерин, красящие вещества, минеральные и механические примесей и др. [4 – 7].

Утилизированную часть соапстока составляют, в основном, соли жирных кислот (мыла), нейтральный жир и луг, низкая концентрация которых (в сумме 8 – 30%) является причиной того, что они напрямую не находят широкого применения в народном хозяйстве. На предприятии средней мощности еженедельно образуется около 30 тыс. тонн соапстока после рафинации подсолнечного масла. Соапсток, образованный в результате щелочного рафинирования растительных масел, является относительно недорогим отечественным сырьем [5].

В общем, любые отходы можно рассматривать как вторичное сырье. Но на данном этапе развития не все отходы экономически обосновано преобразовывать. Однако повторное использование отходов позволило бы уменьшить техногенную

нагрузку на окружающую среду, истощения полезных ископаемых и энергоносителей [6].

Органические отходы представляют особый интерес. На сегодня самыми распространенными методами обращения с собранными и отсортированными органическими отходами является захоронение или депонирование, компостирования и сжигания с захоронением остатков. Традиционные методы их переработки приводят к значительным химическим и биологическим загрязнениям. Некоторые отходы, такие как soapstock, можно утилизировать с производством энергоносителей – жидких биотоплив, пиролизного, генераторного газа, биогаза, тепловой и электрической энергии [6, 7].

Поэтому на сегодняшний день актуальным является, с одной стороны, разработка новых экологически безопасных и экономически выгодных технологий утилизации указанных отходов; с другой, провести исследования по возможности использования soapstock, как энергетического сырья. Выше приведенное обусловило интерес к изучению термоокислительного процесса биотоплива.

Целью исследования является исследование термическое разложение и процесс термоокислительной деструкции soapstock методами термогравиметрии и термометрии, а также сопоставить полученные результаты с показателями мазута М40. В связи с поставленной целью определялись изменение массы (ТГ), тепловые эффекты реакции (ДТА), скорость изменения массы (ДТГ) и скорость повышения температуры (Т).

Методы исследования. Термогравиметрический анализ (ТГА), регистрирует изменение массы, в данном случае жидкости, в зависимости от температуры. Применение метода основано на том, что в большинстве веществ при нагревании происходят химические реакции, сопровождающиеся выделением летучих веществ. Выделение летучих веществ приводит к потере массы исследуемой жидкости. Производится отсчет потери массы. В методе ДТГ (дифференциальная термогравиметрическая кривая) регистрируется изменение массы пробы по времени в функции температуры. Методом ДТГ точно определяется температура начала, максимальная скорость и завершение реакции. Метод дифференциального термического анализа (ДТА) основан на сравнении термических свойств пробы исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона. Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании пробы с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры пробы, эталона или нагревателя [8, 9]. Рассматриваемый метод находит широкое применение в качественных исследованиях твердых и жидких топлив [10 – 11].

В качестве экспериментальных образцов взят soapstock, полученный при рафинации рапсового масла в процессе получения биодизеля, а также мазут М40, для сравнения. Средняя масса образца для наполнения тигля, помещаемого в экспериментальную установку, составляла 20 мг.

В данной работе для проведения термоаналитических исследований использовался дериватограф М-1500 (Венгрия), работающем в интервале температур 20 – 1500 °С.

Результаты исследования. Результаты термического анализа для soapstock при его нагреве со скоростью 3 °С/мин представлены на рис. 1.

Ход кривой ТГ показал, что разложение soapstock начинается при температуре 94 °С, а оканчивается при температуре 595 °С. Тогда интервал реакции составляет 501 °С, т.е. разность конечной температуры и начальной. В процессе разложения (кривая ДТА) присутствуют два экзотермических эффекта реакции с температурами в максимуме 387 °С и 571 °С, также на кривой ДТА присутствуют два эндотермических эффекта реакции, минимума при температуре 121 °С и 442 °С, что может быть связано с различными реакциями окисления, происходящими при нагреве. Максимальная потеря массы вещества происходит при температуре 403 °С (кривая ДТГ).

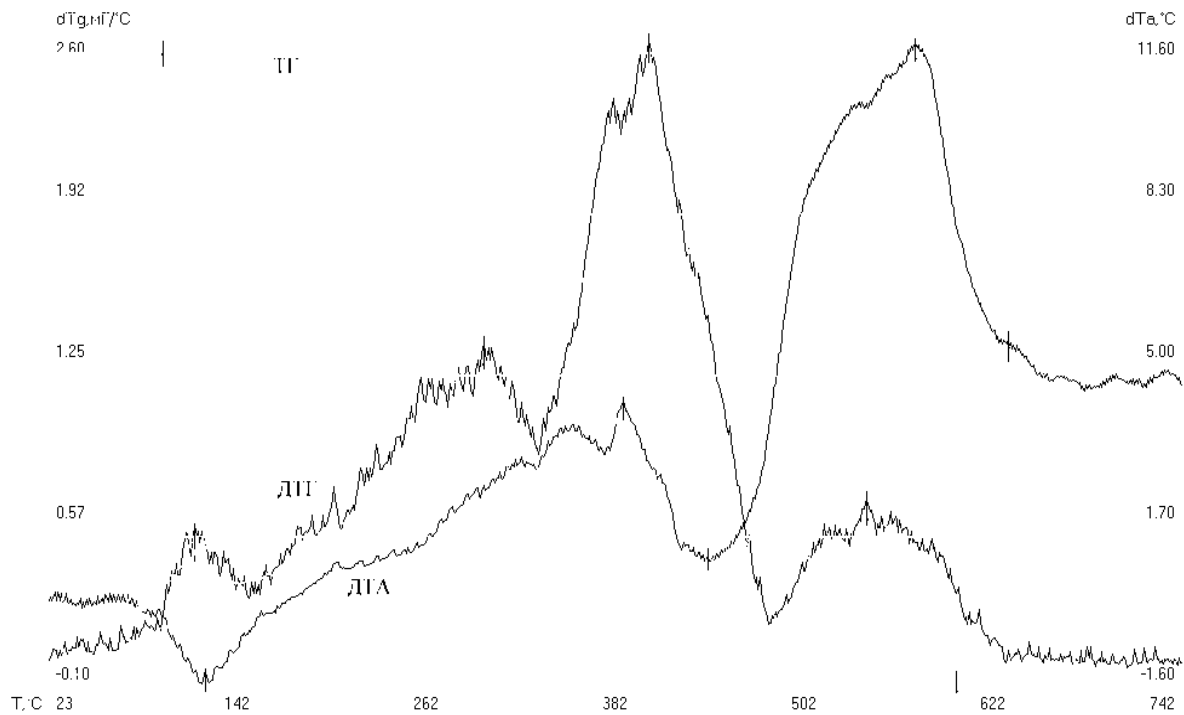


Рис. 1. Кинетические кривые термического анализа сапстока

Для сравнения процессов, протекающих при нагреве с минеральным топливом, выполнен термический и термогравиметрический анализ мазута М40, который выполнялся со скоростью нагрева 3 град/мин. Результаты проведенного термического и термогравиметрического анализа сапстока и мазута представлены в табл. 1.

Отличие между образцами при нагреве наблюдается при температурах начала и конца разложения (сапсток начинается разложение на 66 градусов раньше), интервалом реакции почти на 100 градусов, скорости выделения летучих веществ, величины экзотермических тепловых эффектов, наличием в сапстока двух эндотермических пиков, и их отсутствием в мазуте.

Схожесть между образцами наличием двух экзотермических пиков, но с разными температурами в максимуме для сапстока 387 °С и 571 °С, а для мазута 340 °С и 515 °С. У последнего наличие двух пиков можно объяснить тем, что для получения данного мазута М 40 используют смесь мазута М 100 и газолена.

Полученные дериватограммы исследуемых образцов дали возможность опре-

делить значения потери массы в % от температуры при их нагреве. Результаты анализа кривых ТГ приведены в табл. 2.

Таблица 1 – Термоаналитические характеристики исследуемых образцов

Наименование характеристики	Значение характеристики	
	Сап-сток	Мазут М40
Температура начала разложения, °С	94	160
Температура окончания разложения, °С	595	565
Интервал реакции, °С	501	405
Количество экзотермических пиков (ДТА)	2	2
Температура в максимуме пиков при экзотермическом эффекте реакции (ДТА), °С	387	340
	571	515
Количество эндотермических пиков (ДТА)	2	–
Температура минимума на кривой ДТА при эндотермическом эффекте реакции, °С	121	–
	442	
Температура максимальной потери массы, °С	403	340

Таблица 2 – Значение потери массы от температуры

Потеря массы, %	Температура, °С	
	Соапсток	Мазут М40
1	94	160
5	141	210
10	193	240
20	251	270
30	291	300
50	364	337
75	410	407

Анализируя полученные ТГ кривые для разных образцов можно сделать вывод, что процесс разложения соапстока начинается значительно раньше при 94 °С, а мазута – 160 °С, поскольку в мазуте находятся, в основном тяжелые углеводороды. Начиная с 30% потеря массы в обоих образцах идет при температурах имеющих не большую разницу. Соапсток теряет 70 % своей массы при температуре 403 °С, а М40 – 395 °С. Полученные сведения о потере массы исследуемых топлив, дают возможность судить о количестве летучих компонентов, о кинетике процессов разложения с ростом температуры.

Выводы. Вопрос производства энергоносителей и повышения эффективности их использования в Украине является первоочередным. Одним из перспективных энергоресурсов имеющим большой потенциал есть биомасса, а особое внимание следует уделять органическим отходам производств. Такие отходы необходимо утилизировать перспективными методами с производством энергоносителей. Так образованный в результате щелочного рафинирования растительных масел соапсток, является относительно недорогим отечественным сырьем.

Проведенный термический и термогравиметрический анализ позволил изучить кинетику термоокислительных процессов соапстока и определить его кинетические параметры с целью исследования механизма окисления. Проведенное сравнение процессов, протекающих при нагреве у соапстока и минерального энергетического топлива, дает возможность говорить о наличии схожих процессов.

Полученные результаты можно использовать при выборе оптимальной технологической схемы энергетического использования соапстока.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кулик М.И. Анализ энергетических ресурсов Украины / М.И. Кулик // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – №1 С. 101 – 109.
2. Гелетуха Г.Г. Состояние и перспективы развития биоэнергетических технологий в Украине / Г.Г. Гелетуха, Т. А. Железная // Экология предприятия. – 2014. – №4. – С. 32 – 41.
3. Гелетуха Г.Г. Перспективы выращивания и использования энергетических культур в Украине / Г.Г. Гелетуха, Т. А. Железная, А.В. Трибой // Экология предприятия. – 2015. – №1. – С. 66 – 77.
4. Семенов В.Г. Биодизель. Физико-химические показатели и эколого-экономические характеристики работы дизельного двигателя / В.Г. Семенов. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2002. – 253 с.
5. Безденежных Л.А. Одержання біопалива на основі соапстоку / Л.А. Безденежных, Н.О. Перфілова, Т.В. Мартинова, М.І. Сокур // Екологічна безпека. – 2014. – № 1(17). – С. 98 – 102.
6. Степанов Д.В. Оцінка можливостей отримання енергоносіїв з органічних відходів з урахуванням техногенного навантаження на навколишнє середовище // Д.В. Степанов, С.Й. Ткаченко, А.П. Ранський // Наукові праці ВНТУ. – 2012. – № 1. – С. 1 – 7.
7. Селіванов С.Є. Утилізація відходів – соапстоков при виробництві біодизеля / С.Є. Селіванов, М.І. Кулик // III-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2011): Збірник наукових статей. Том 1. – Вінниця: Вінницький національний технічний університет (ВНТУ). 2011. – С. 255 – 258.
8. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
9. Топор Н.Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н.Д. Топор, Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова. – М.: МГУ, 1987. – 190 с.
10. Кулик М.И. Изучение кинетики термического и термоокислительного процесса дизельного и альтернативного топлива / М.И. Кулик // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2007. № 2/3(26) – С. 50 – 53.

11. Марьяндышев П.А. Экспериментальное исследование процесса термической подготовки и воспламенения биотоплива / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Н.В. Шкаева, В.К. Любов // Международный

журнал экспериментального образования. – 2013. – № 11 – С. 71 – 76.

УДК 539.3

Сізова Н.Д., Гречко Н.В.

Харківський національний університет будівництва та архітектури

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТІЙКОСТІ СТЕРЖНЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Вступ. При роботі конструкцій різного призначення, зокрема, стержнів у результаті деформації може відбутися їх руйнування, яке викликано втратою стійкості, тобто втратою первісної форми. Втрата стійкості є найбільш складним видом руйнування конструкції. Для надійної роботи стержневої конструкції необхідно, щоб усі її елементи були стійкі: вони повинні при дії навантажень деформуватися в таких межах, щоб характер їх роботи залишався незмінним. Тому є актуальним перевірка конструкції на стійкість [1,2].

Постановка задачі. Математичне формулювання стійкості стержня представляється наступною розрахунковою схемою (рис. 1) і описується системою рівнянь

$$\begin{cases} -Ry'' = Py, & x \in (0, l), \\ y(0) = 0 \\ y(l) = 0 \end{cases} \text{ крайові умови,} \quad (1)$$

де $R=EJ(x)$ – жорсткість балки, P і $y(x) \neq 0$ підлягають визначенню, тобто необхідно знайти стиснену силу P на статично визначену балку, яка викликає згин стержня.

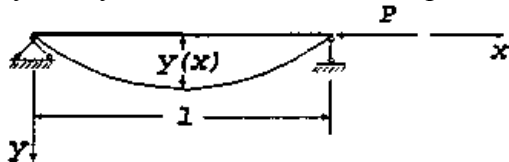


Рис. 1. Розрахункова схема для визначення стійкості стержня

Відомо, що при будь-якому P прогин $y(x)=0$ є розв'язком, величина P , при якій прогин $y(x) \neq 0$, носить назву критичної сили, а $y(x)$ – є формою втрати стійкості.

Для задачі (1) величина P є власним значенням оператора крайової задачі, а $y(x)$ – власною функцією цього оператора.

Аналітичний розв'язок даної задачі існує лише при $R=const$, в інших випадках задача розв'язується тільки чисельно, зокрема, методом кінцевих різниць.

За алгоритмом використання методу кінцевих різниць необхідно розбити відрізок $(0, l)$ на $n+1$ частину (рис.2) з величиною $h=l/(n+1)$ – довжина відрізка розбиття (крок), де $i=0, 1, \dots, n, n+1$ номери точок розбиття балки довжиною l ; x_i – координата i -ї точки розбиття; $y_i = y(x_i)$ – значення функції в i -й точці, $R_i = R(x_i)$.

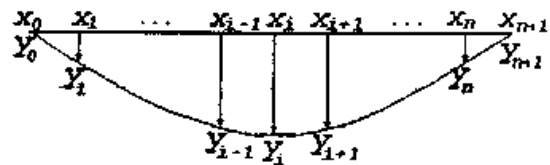


Рис. 2. Схема методу кінцевих різниць

Замінивши в формулі (1) другу похідну у внутрішніх точках відрізка:

$$y'' = y''(x_i) \approx \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2},$$

одержимо

$$-R_i \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} = Py_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2)$$

для граничних точок:

$$\begin{cases} y_0 = 0, \\ y_{n+1} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Для внутрішніх точок балки з урахування множника h^2/R і крайових умов (3)