

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕРМІНУ ЗБЕРІГАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

*к.т.н. Р. Паславський, к.т.н. О. Миронюк
Львівський національний аграрний університет*

Аналіз проблеми. Нафтові вуглеводні мають значно більшу хімічну стабільність, ніж метилові ефіри та інші складники біодизельного палива. Тому термін зберігання біопалива суттєво впливає на економічність та надійність роботи двигунів, трудомісткість технічного обслуговування.

Через щорічне зростання площ вирощування ріпаку та інших олійних культур закономірно збільшуватиметься обсяг виробництва біодизельного палива, яке може накопичуватись для виконання сезонних робіт.

Огляд основних досліджень та публікацій. Виявлено [1, 3], що закономірності зміни параметрів біодизельного палива, синтезованого із різних олій, під час зберігання збігаються. Це стосується таких показників, як присутність фактичних смол і механічних домішок, кислотного числа. Найнижчу стабільність під час зберігання має паливо, виготовлене з лляної олії. Це пов'язують з високою концентрацією метилової ефіролінолевої кислоти, яка сприяє утворенню великого спектра продуктів окиснення. Найстабільнішим вважають біодизельне пальне, синтезоване зі соняшникової олії. Через наявність близько 21% ефірів насичених кислот зменшується інтенсивність окиснення і полімеризації.

Стабільність під час зберігання біодизельного палива досліджувалась, моделюючи зберігання рідкого палива в лабораторних умовах за температури 100°C у присутності мідної пластини, яка виконує функцію каталізатора [2]. Проте таку пластину здебільш застосовують щоб виявити сірку та сірчисті сполуки або корозійність палива. Тому цей метод моделювання окиснення палива дещо зменшує точність результатів досліджень, які стосуються термінів зберігання.

Хімічна стабільність – це здатність палива протидіяти хімічним змінам під час зберігання, транспортування і використання [4]. Хімічна стабільність біодизельного палива залежить від складу і будови вуглеводнів. Найсхильніші до окиснення ненасичені вуглеводні. Зменшити швидкість окиснювальних і деструктивних процесів у біодизельному паливі можна, додаючи синтетичні низькомолекулярні ефіри насичених аліфатичних кислот і спиртів [5].

Постановка завдання. Для уточнення тривалості зберігання біопалива запропоновано застосувати методи визначення індукційного періоду та наявності фактичних смол. Оскільки для виготовлення біодизельного палива в основному використовують ріпакову олію, то досліджували ріпаково-метиловий ефір та його суміші з дизельним паливом.

Виклад основного матеріалу. Індукційний період – це час, упродовж якого антиокиснювач гальмує окиснення вуглеводнів, після чого швидкість окиснення різко

збільшується. Він характеризує схильність палива до окиснення і смолоутворення під час тривалого зберігання.

У результаті пришвидшеного окиснення на установці визначення індукційного періоду утворюються потенційні смоли, кількість яких є непрямим показником стабільності палива під час тривалого зберігання. Установа містить сталеву бомбу, кисневий балон з редуктором, кисневий манометр і водяну баню [4].

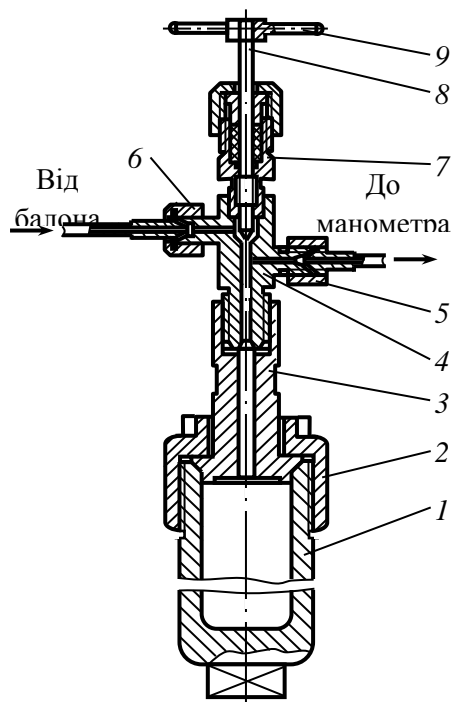
На установці визначають час, упродовж якого досліджуване паливо в середовищі кисню під тиском 0,7 МПа і за температури 100°C практично не окиснюється. Бомба (рис. 1) виконана з нержавіючої сталі та складається з корпусу 1, кришки 2 і головки, що містить грибок 3, трійник 4 з нижнім 5 і верхнім 6 штуцерами, і вентиля 7 з голчастим клапаном 8 та ручкою 9. Штуцер 6 призначений для заповнення бомби киснем із балона. Для з'єднання штуцера з редуктором служить мідна трубка з накидними гайками. До штуцера 5 за допомогою скрученої у спіраль сталеві трубки діаметром 5 мм і товщиною стінки 1 мм приєднують кисневий манометр. Зі штуцером трубку з'єднують конусом і гайкою.

Кришка бомби вільно рухається вздовж стрижня грибка і обертається над його розширеною частиною, яка пришліфована до корпусу бомби. Закручуючи кришку, розширена частина грибка герметично закриває корпус бомби.

Рис. 1. Бомба для окиснення палива:
1 – корпус; 2 – кришка; 3 – грибок;
4 – трійник; 5 і 6 – штуцери; 7 – вентиль;
8 – голчастий клапан вентиля;
9 – ручка вентиля.

Шкала кисневого манометра розрахована на тиск 1,6 МПа з поділками через 0,02 МПа. У водяній бані з електричним обігрівом виконані гнізда для занурення бомб. Для досліджуваного біодизельного палива застосовують склянки. Зібрана бомба повинна витримувати гідравлічні випробування під тиском 2 МПа. Її герметичність перевіряють у баку з водою.

Перед випробуванням внутрішню частину корпусу бомби промивають бензолом і сушать повітрям. Кришку та інші деталі її головки протирають фільтрувальним папером. У склянку наливають 100 мл відфільтрованого палива, встановлюють її усередині бомби і закривають годинниковим склом. Бомбу закручують кришкою і з'єднують мідною трубкою з кисневим балоном. Ручкою 9 піднімають голчастий клапан 8 і не менше як 3 хв заповнюють бомбу киснем до тиску 0,2 МПа. Далі ручкою опускають голчастий клапан і відкручують гайку, за допомогою якої бомбу з'єднують з мідною трубкою.



Обережно відкривають вентиль, повільно випускаючи кисень, тобто продувають бомбу. Далі знов її наповнюють киснем до тиску 0,75 МПа і від'єднують мідну трубку.

Наповнену киснем бомбу опускають у бак з водою, що має температуру 15...20°C, і перевіряють її герметичність. Зменшують тиск всередині бомби до 0,7 МПа, воду у бані доводять до кипіння. Бомбу занурюють у киплячу баню до верхнього краю кришки. Момент занурення приймають за початок окиснення палива і фіксують час та початковий тиск, а через кожні 5 хв – тиск у бомбі. Внаслідок нагріву кисню і палива в початковий період тиск зростає, а потім, досягнувши максимального значення, деякий час утримується постійним і після цього починає безперервно знижуватися. Випробування завершують, коли тиск зменшиться на 0,06 МПа від максимального значення. За кінець індукційного періоду приймають початок безперервного падіння тиску.

Після окиснення бомбу обережно виймають з киплячої бані і занурюють на 15...20 хв у бак з водою, температура якої 15...20°C. Далі її встановлюють на підставку і випускають з неї кисень. Обтирають кришку і головку бомби сухим рушником, відкручують кришку, піднімають її і витирають виступальну частину грибка 3 фільтрувальним папером. Далі кришку з головкою знімають з корпусу бомби, виймають тигельними щипцями годинникове скло і склянку з окисненим паливом. Тривалість періоду окиснення палива приймають як різницю між часом завершення індукційного періоду і часом початку окиснення. Оскільки досліджуване паливо у бомбі нагрівається поступово і досягає температури 100°C через деякий проміжок часу, то тривалість індукційного періоду не збігається з тривалістю періоду окиснення. Тому під час визначення індукційного періоду вводять поправку, яка враховує відставання температури палива від 100°C. Експериментально встановлена поправка для описаної конструкції бомби складає 55 хв.

Під час досліджень максимального індукційного періоду 1200 хв досягнула суміш ріпаково-метилового ефіру (РМЕ) та дизельного палива другого класу марки А в пропорції 1:1, яка зберігалась у спеціалізованій тарі в присутності інертного газу. Індукційний період зразків біодизельного палива коливався в межах 540...1020 хв (див. таблицю). Зразки палива зберігались у звичайній тарі та спеціалізованій з нітридним покриттям.

Результати досліджень індукційного періоду

Зразки палива	Середній індукційний період, хв (спеціалізована тара)	Середній індукційний період, хв. (звичайна тара)
ДП марка – А	1340	980
РМЕ	640	540
Суміш РМЕ і ДП, 1:1	1020	810
Суміш РМЕ і ДП, 2:1	960	780
Суміш РМЕ і ДП, 3:1	710	600

Під час радикального окиснення складників біодизельного палива утворюються ненасичені і дикарбонові кислоти, швидкість декарбоксілювання яких набагато вища. Протікання реакції декарбоксілювання демонструє принципову відмінність схеми окиснення палива. У результаті відщеплення карбоксильної групи формуються ненасичені сполуки, здатні вступати в реакції полімеризації з утворенням високомолекулярних сполук. Тому продовжували досліджувати окиснені зразки палива на вміст фактичних смол.

Термостатом ТОС-1 (рис. 2) забезпечували необхідний температурний режим випаровування палива за методикою визначення концентрації фактичних смол у моторному паливі, використовуючи як теплоносій повітря [4].



Рис. 2. Термостат ТОС-1.

Пристрій розміщували у витяжній шафі на горизонтальній поверхні. Перемикач РЕЖИМ ВИПАРОВУВАННЯ встановлювали у положення, яке відповідає температурі досліджуваного палива 225°C. Тумблер МЕРЕЖА – у верхнє положення, при цьому засвічується однойменний світлодіод. Якщо температура термоблока нижча від встановленої перемикачем РЕЖИМ ВИПАРОВУВАННЯ, то засвітиться світлодіод НАГРІВ, якщо вона наближена до неї, – то світлодіод РЕЖИМ, у випадку перегріву світлодіоди НАГРІВ і РЕЖИМ гаснуть. Температуру перевіряють контрольним термометром ТН-2М, встановленим у спеціальне гніздо у центрі бані.

У заздалегідь підготовлені і зважені з похибкою не більше 0,0002 г склянки наливають проби одного виду палива об'ємом 25 см³. Склянки з пробой палива обережно переносять у гнізда випарної бані термоблока, температурний режим якої відповідає встановленому значенню.

За допомогою спеціального пристосування конічні сопла встановлюють, щоб вони були концентрично направлені на поверхню проб. Випаровують упродовж 30 хв. Якщо досліджують одну пробу палива, то відразу після встановлення конічних сопел над контрольною склянкою і склянкою з паливом натискають кнопку ПУСК/СКИДАННЯ, наприклад, таймера. Засвітиться індикатор таймера, який через 30 хв погасне, і прозвучить короткий сигнал – закінчення випаровування. Конічні сопла знімають за допомогою пристосування і встановлюють у штатив. Лабораторними щипцями виймають склянки і переносять в ексікатор. Через 40 хв проби зважують аналітичною вагою з похибкою не більше 0,0002 г.

Концентрацію фактичних смол X (мг на 100 см^3 палива) у кожній склянці визначали за формулою

$$X = (m_2 - m_1)100/V,$$

де m_1 і m_2 – маси чистої сухої склянки і склянки зі смолами відповідно, мг;
 V – об'єм налитого в склянку палива, см^3 .

Максимальний вміст фактичних смол становив $48 \text{ мг на } 100 \text{ см}^3$ у зразках біодизельного палива з найменшим індукційним періодом. Зростання індукційного періоду свідчило про його пряmlinійну залежність від зменшення вмісту фактичних смол до $30 \text{ мг на } 100 \text{ см}^3$ (рис. 3).

Проведені експериментальні дослідження виявили, що біодизельне паливо гігроскопічніше, ніж нафтове дизельне. Суміш вуглеводнів нафтового палива – найбільш гідрофобна система, практично не поглинає воду навіть під час зберігання впродовж шести місяців.

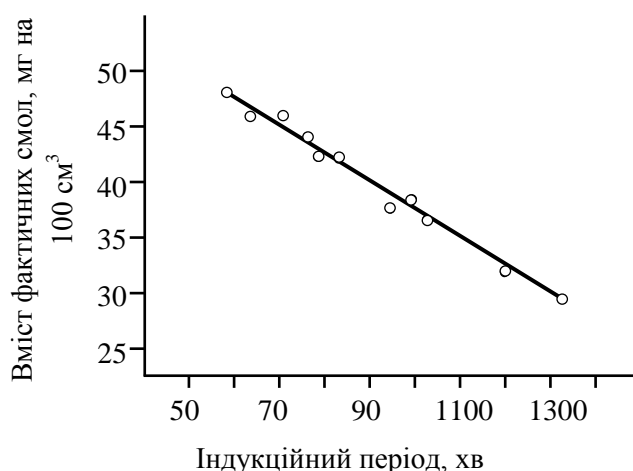


Рис. 3. Залежність зміни вмісту фактичних смол від індукційного періоду.

Складні ефіри біодизельного палива полярніші, тому під час контакту з біодизельним паливом упродовж шести місяців поглинання води склало $0,23 \text{ об.}\%$. Для суміші палива, що містить $50 \text{ об.}\%$ біодизельного і $50 \text{ об.}\%$ нафтового дизельного палива, поглинається $0,28 \text{ об.}\%$ води. Присутність води у біодизельному паливі може призвести до розвитку мікроорганізмів, які сприяють біологічному його розкладанню.

Висновки. Для зберігання біодизельного палива придатні металеві сховища і баки, виготовлені з нержавіючої сталі або звичайної сталі з нітридним покриттям, а також ємності з фторированого поліетилену і пропілену, а також тефлону. Біодизельне паливо, виготовлене з ріпакової олії у сталених циліндричних резервуарах може зберігатися без спеціальних покриттів не довше шести місяців. Для збільшення терміну його зберігання в металевих резервуарах без внутрішніх стійких до дії ефірів, покриттів доцільно зберігати його під шаром інертного газу (наприклад, азоту). Біодизельне паливо слід тримати в герметично закритих резервуарах, щоб виключити попадання туди води, механічних

домішок і обмежити контакт з киснем повітря. Деталі ущільнень, шланги і рукави необхідно виготовляти з матеріалів, сумісних з біодизельним паливом: тефлону, вітону, фторированих пластиків, нейлону.

Бібліографічний список

1. Нагорнов С. А. Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией растительного сырья / С. А. Нагорнов, С. В. Романцова, С. И. Дворецкий и др. // Вопросы современной науки и практики. – 2009. – № 6(20). – С. 83–94.
2. Романцова С. В. Стабильность биодизельных топлив при хранении / С. В. Романцова, И. А. Рязанцева, К. С. Малахова // Весник ТГУ. – 2009. – Т. 14, вып. 1. – С. 63–66.
3. Схаляхов А. А. Производство биотоплива из масел и жиров / А. А. Схаляхов, Х. Р. Блягоз, Е. П. Кошевой. – Майкоп. гос. технол. ун-т, 2008. – 131 с.
4. Паславський Р. І. Практикум з паливно-мастильних та інших експлуатаційних матеріалів / Р. І. Паславський, О. С. Миронюк, С. Й. Ковалишин. – Львів : Українські тех.нології, 2005. –243 с.
5. Agarwal A. K., Bijwe J., Das L. M. Effect of Biodiesel Utilization of Wear of Vital Parts in Compression Ignition Engine // Transactions of the ASME. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2003. – 125, № 2. – P. 604–611.

Р. Паславський, О. Миронюк. Визначення оптимального терміну зберігання біодизельного палива.

Досліджено оптимальний термін зберігання біопалива, виготовленого на ріпаковій олії, на основі індукційного періоду та вмісту фактичних смол. Подані рекомендації для зберігання палива в умовах агропромислового виробництва.

Ключові слова: біодизельне паливо, метилові ефіри, стабільність, термін зберігання.

R. Paslavskij, O. Muronyuk. Investigation of optimum term storage of biodiesel fuel.

The optimum term of biodiesel fuel storage, made on a rape oil, on the basis of induction period and maintenance of actual resins is explored. Recommendations in relation to storage of fuel in the conditions of agroindustrial production are given.

Keywords: biodiesel fuel, methyl ethers, stability, term of storage.

Р. Паславский, О. Миронюк. Исследование оптимального срока хранения биодизельного топлива.

Исследован оптимальный срок хранения биодизельного топлива, зготовленного из рапсового масла, на основании индукционного периода и содержания фактических смол. Предложены рекомендации по хранению топлива в условиях агропромышленного производства.

Ключевые слова: биодизельное топливо, метиловые эфиры, стабильность, срок хранения.