

АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ БІОДИЗЕЛЬНИХ ПАЛЬНИХ

Д.П. Журавель, д.т.н.,

Таврійський державний агротехнологічний університет імені Дмитра Моторного, м. Мелітополь, Україна

Постановка проблеми. Відповідно до обговорюваних на всіх рівнях стратегії розвитку АПК, ключовою проблемою є продовольча безпека України і забезпечення раціональних норм харчування населення [1,8]. Однак, варто враховувати, що останнім часом все більшу актуальність здобуває проблема енергетичної незалежності. Для аграрного сектора економіки ця проблема проявляється в дефіциті та високій вартості нафтопродуктів, використовуваних для забезпечення функціонування мобільної енергетики.

Враховуючи те, що Україна забезпечує свою потребу нафти на 85-90% за рахунок імпорту, а ціна на світовому ринку на неї постійно росте, це не могло не позначитися на критичному збільшенні собівартості сільськогосподарської продукції, зокрема продуктів харчування. Тому першочерговою проблемою нині виступає необхідність пошуку шляхів заміни нафтової сировини для виробництва пально-мастильних матеріалів на сировину з поновлювальних джерел.

Основні матеріали дослідження. Біодизель – це метиловий ефір, що одержується в результаті хімічної реакції із будь-яких рослинних олій та тваринних жирів. Технологія виробництва біопалива із нової рослинної олії полягає у наступному. Молекули жиру складаються із тригліцеридів – сполук трьохвалентного спирту гліцерину із трьома жирними кислотами. Задача полягає у тому, щоб позбавитися від гліцерину і перетворити їх у естери [2-5].

Процес починається із очищення олії. Наступною операцією є змішування олії із метиловим (або етиловим) спиртом та каталізатором (луг). Процес називається переетерифікацією, при якому спирт замінює гліцерин під час хімічної реакції. Для отримання біодобавки до дев'яти масових одиниць рослинної олії додається одна масова доля метанолу та невелика кількість каталізатору. Отриманий ефір має добру властивість спалаху, що забезпечується високим октановим числом. Особливістю цього процесу є необхідність безперервного постачання чистою рослинною олією, що можливе лише при великих засіяних площах технічних культур. Зазвичай у такому процесі виробництва біопалива використовуються ємності, в яких і проходить хімічна реакція. Вони називаються біореакторами.

Отриманий продукт має назву метиловий ефір рослинної олії, що застосовується як біодобавка до мінерального дизельного палива. При

такому змішуванні отримане пальне маркується латинською буквою В із зазначенням вмісту біодомішки. Так наприклад В100 – чистий біодизель, В2 – вміщує 2% біодизеля та 98% дизельного пального.

Сьогодні розроблено низку технологічних процесів виробництва біодизельного палива на основі рослинних олій. Процес отримання біодобавки із олій рослинного походження передбачає застосування широкого спектру олійних культур.

Існують наступні технології виробництва біопалива:

виготовлення із чистої олії, виробленої з зерен олійних культур;

виготовлення із відпрацьованої олії та тваринних жирів;

змішування різних олій рослинного походження – кавітаційна технологія;

виробництво біоетанолу.

Група вчених розробила принципово нову плазмохімічну технологію виробництва біодизеля. За новою технологією метил-ефіровий розчин виготовляється в плазмохімічному реакторі із ріпакової олії. В стандартному шару гетерополікислотного каталізатора генерується щільна мікрохвильова плазма, яка активує систему каталізатор – реагент, в шару каталізатора здійснюється прямий процес етерифікації ацилгліцеридів ріпакової олії із метиловим спиртом при температурі 60-64,5°C в присутності їдкою калію. В результаті проведення каталітичного процесу етерифікації отримується суміш метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії.

Технологія отримання біопалива із відпрацьованих масел тваринного жиру є не менш вигідним. Технологія виробництва біопалива із відпрацьованої рослинної олії полягає у наступному. На відміну від процесу виробництва біопалива із чистої олії, отримання біодобавки із використаної олії більш трудомістке. Цей процес несе назву трансетерифікації – процес відділення гліцерилу та приєднання на його місце більш легкого спирту (метанол, етанол). Олію необхідно перевірити на наявність вмісту у ній води. Використана олія завжди вміщує воду, а вода буде реагувати із лугом і в результаті отримується желе. Лише 0,5% води робить хімічну реакцію такою, що не може закінчитися. Перевірити чи є вода в олії можливо при підігріві її до температури 50°C, при цьому спостерігається специфічний тріскіт. Для видалення води необхідно олію підігріти до температури 120°C і тримати до повної відсутності води.

Плазмохімічна технологія виробництва біодизеля відрізняється високою продуктивністю, простотою, низькими трудовими та енергетичними витратами. Для організації промислового виробництва біопалива за новою технологією необхідні суттєво більш низькі витрати, ніж для виробництва рідких палив нафтового походження.

В традиційних технологіях неможливо одразу отримати біодизель належного стану. Тому його вимушені мити або застосовувати сорбенти, щоб видалити усі домішки. Це вимагає додаткового обладнання

для мийки біодизеля і додаткову установку, так звану термовакуумну сушку.

Використана олія потребує більше лугу для трансетерифікації, щоб нейтралізувати вільні жирні кислоти (FFA), які формуються при перегріванні олії та заважають в подальшому процесі. Олія повинна бути досліджена у лабораторії, щоб визначити вміст вільних жирних кислот у ній – процес титрування, за яким визначається кількість необхідного лугу. Для цього необхідно скористатися вимірювачем кислотності рН, і методом екстраполяції визначити кількість необхідного лугу. Подальші операції виробництва біодизеля аналогічні процесу виробництва із нової олії.

За рахунок процесу кавітації виконується технологія виробництва біопалива із застосуванням змішування олій. Кавітація – утворення розривів в рідині в результаті місцевого спаду тиску. Ефект кавітації супроводжується мікрровибухами, ультразвуком, а також механічними зрізами та співударями при впливі сотень ріжучих пар. Пари, які називаються ріжучими, рухаються назустріч один одному із великою лінійною швидкістю, величина досягає декількох десятків метрів за секунду, що забезпечує розріз диспергуємих речовин на дрібні мікрочастки.

На практиці використовують також один з видів кавітації – акустичну кавітацію. Ця кавітація уявляє собою ефективний засіб концентрації енергії звукової хвилі низької щільності у високу щільність енергії, що пов'язана із пульсаціями. Під дією змінних тисків, що виникають у звуковій хвилі рідина розривається в напівперіод розрядження із утворенням кавітаційних порожнин, а потім в напівперіод стискання ці порожнини закриваються. Під впливом акустичної кавітації, речовина у мікроскопічній області нагрівається до високих температур, іонізується, а при поверненні в початкове положення накопичена енергія вивільнюється у вигляді спалаху світла. Таким чином, при розширенні та стисканні кавітаційної порожнини протікає своєрідна трансформація потужності, тиск і температура іонізованого газу в результаті протікаючих процесів досягають значних величин (до 10000атм. та 10000°С).

Застосування магнітоімпульсної кавітації надає такі ж самі характеристики виробництва біопалива із застосуванням змішування олій. Магнітоімпульсна високочастотна кавітація відрізняється від звичайного кавітаційного процесу впливом магнітного поля на мікроплазмові утворення, які виникають при активній кавітації. Завдяки можливості впливати на кавітаційну область магнітним полем стало можливим вирішити основну технологічну задачу – збільшення довговічності робочих поверхонь кавітаційного обладнання, а також збільшення інтенсивності кавітаційного впливу на середовище у результаті магнітного фокусування кавітаційної лінзи.

Високочастотна гідродинамічна обробка дизельного палива в гідродинамічних змішувачах призводить до цілої низки позитивних змін,

які впливають на його калорійність та якість згорання. Молекулярні полімерні ланцюги органічного палива розриваються, при цьому утворюється велика кількість активних молекул, які вступають в процес окислення одночасно і значно швидше. При подрібненні молекул за допомогою гідродинаміки (ежекції) виникає розрив зв'язків самих молекул із утворенням вільних радикалів, які мають набагато більшу здатність до горіння, ніж замкнені молекули. Полімерні ланцюги молекул води розриваються, вода переходить в дрібнодисперсний стан із утворенням радикалів Н і ОН, які беруть участь в процесі горіння значно активніше та утворюють нестабільні, легкоокислюємі поєднання із вільними радикалами органічного палива. Сірка та парафін у процесі гідродинамічного змішування утворюють поверхнево-активні речовини, які як контейнер оточують мікрочастки емульсії та протистоять їх подальшому злипанню.

Звичайне паливо крім вуглеводів вміщує також молекули води, парафіни, молекули сірки та механічні домішки. Більша частина палива знаходиться в полімеризованому стані. При підпаленні такої суміші процес горіння буде гальмуватися при стиканні із водяними полімерними молекулами, а згорання парафінів або сірки буде неповним, що призведе до уповільнення горіння, токсичним відходам та неповному згоранню паливної суміші в цілому.

Гідродинамічна обробка може бути застосована для отримання вискодисперсних сумішей дизельного та біодизельного палив, з необхідними параметрами, як за кількісним складом компонентів (високоточна дотація) так і за якісним складом, через можливості введення у суміш необхідних присадок і депресорів на молекулярному рівні. Результат такого впливу на оброблюєме середовище – довгострокове зберігання наперед заданих фізико-хімічних показників отриманого комбінованого палива. При гідродинамічному методі отримання біодизеля ні мийка ні сушка кінцевого продукту не вимагається, відповідно немає необхідності утилізувати використану воду або сорбент.

Виробництво біопалива засноване не тільки на використанні рослинних олій для виробництва біодизельних палив, а для процесу виробництва біоетанолу із подальшим змішуванням із бензином. Отриманий продукт за аналогією із біодизельних паливом з рослинних олій маркується латинською літерою Е (Е100 тощо). Культурами для виробництва етанолу виступають кукурудза, цукровий буряк, цукрова тростина. Нині у більшості розвинутих країнах світу існують державні програми по виробництву етанолу на державних спиртових заводах.

Біопаливом, більш близьким за своїми фізико-хімічними властивостями до вуглеводневого дизельного паливу є суміш метилових ефірів жирних кислот рослинної олії, що отримала назву біодизель, який використовують в якості біодобавки до нафтодизеля у різних співвідношеннях. Головною перевагою біодизеля є те, що його виробляють із ресурсів, які швидко відновлюються.

На сьогодні розроблено цілу низку технологічних процесів виробництва біодизельного палива на основі рослинних олій. Серед них можна виділити операції, які мають в усіх відомих технологіях приготування біодизельного палива: приготування суміші каталізаторів; змішування рослинної олії із сумішшю каталізатору; відділення від рослинної олії, одержаного в результаті хімічної реакції, гліцерину [6-9]. Однією із найскладніших є операція з перемішування рослинної олії і групи каталізаторів.

Для отримання біодизельного палива зазвичай використовується ріпакова олія – вона найдешевша із рослинних. З кожної тони ріпаку можливо отримати приблизно 450кг (45%) ріпакової олії, а із нього – приблизно 400кг біодизеля. В якості каталізатора найчастіше використовується гідроксид натрію або калію. Час необхідний для реакції до 8 годин. Найшвидше протікає при 64,5°C – температурі кипіння спирту. Зі зменшенням температури на 10°C швидкість реакції уповільнюється вдвічі.

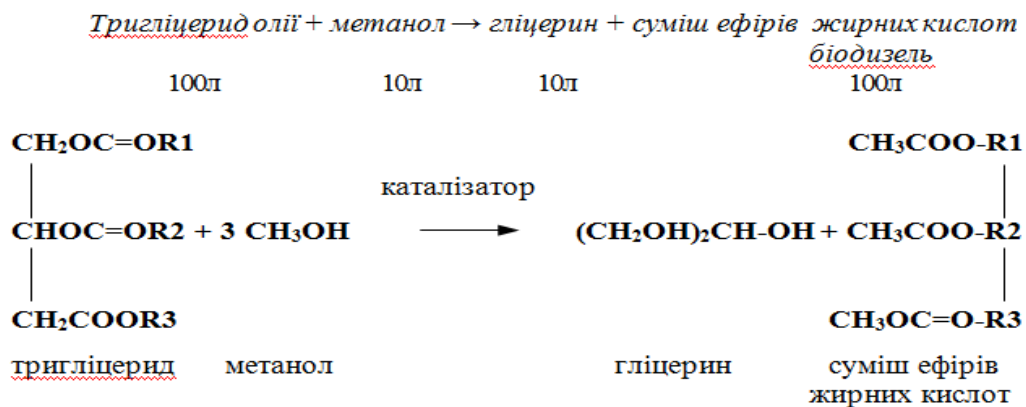
Хімічно переестерифікований біодизель – це суміш моно-алкілових ефірів жирних кислот. Найпоширенішим для виробництва метилових ефірів є використання метанолу так, як він є найдешевшим зі спиртів, хоча етанол теж може використовуватись для виробництва етилових ефірів біодизелю. Так само можуть використовуватись вищі спирти ізопропанол та бутанол. Побічний продукт переестерифікації гліцерінова суміш.

На самому початку існує молекула рослинної олії або жиру тваринного походження – тригліцерид. Кожна молекула складається із трьох ланцюгів жирних кислот пов'язаних молекулою гліцерину. Трансестерифікація – процес відділення гліцеролу та приєднання на його місце більш легкого спирту. Отримується три молекули естерів замість однієї більш важкої молекули тригліцериду. Але відділення тригліцериду проходить поступово. Спочатку в одному із ланцюгів замінюється спирт. Отримується дигліцерід та метиловий естер. Далі – моногліцерід та дві молекули метилового естеру, і насамкінець три молекули метилового естеру. Саме тут може виникнути проблема – незакінчена реакція: може не вистачити метанолу або каталізатору і в біодизелі будуть знаходитися дигліцерід, який не горить, та моногліцерід, що призводить до корозії матеріалів. За існуючими стандартами ЄС їх вміст не повинен перевищувати 0,1%.

Для різних видів олії необхідно 110...160мл метанолу на літр олії (теоретично), але на практиці для завершення реакції необхідно приблизно на 20% більше. Більша частина цього метанолу може бути відновлена та повернена у кругообіг процесу виробництва. На відміну від етанолу, метанол не утворює із повітрям сполук і в цілому відмінно підходить для повторного використання.

Для протікання реакції необхідно 3,5г NaOH, щоб перетворити 1л нової олії у біодобавку. Використана олія потребує більшої кількості

лугу для нейтралізування вільних жирних кислот. Ці кислоти при взаємодії із лугом перетворюються у мило. Якщо лугу буде забагато, то його буде важко видалити, а якщо замало – реакція не пройде до кінця – не вся олія буде використана. На рис. 1 наведено хімічний процес отримання ефірів жирних кислот біодизеля.



R1, R2, R3 – довгі ланцюги атомів вуглецю та водню.

Рис.1. Хімічний процес отримання ефірів жирних кислот

На кафедрі технічного сервісу та систем в АПК розроблено технологію отримання метилових ефірів із рослинної сировини, яка використовується в навчальному процесі при вивченні технічних дисциплін рис.2.



Рис.2. Зразки метилових ефірів для біодизельних паливних із рослинної сировини

Для отримання метилового ефіру до дев'яти масовим одиницям рослинної олії додається одна масова доля метанолу – 9:1 [1,8]. Все це перемішується в реакторних колонах із додаванням каталізатору. В результаті хімічної реакції утворюється, в першу чергу, метиловий ефір, а також побічний продукт – гліцерин, який широко використовується у

фармацевтичній та лакофарбовій промисловості. Отриманий ефір має добру властивість до горіння, що забезпечується високим метановим числом. Якщо для мінерального дизпалива метанове число 45, то метанове біодизеля не менше 51. Отримана біодобавка акумулюються у спеціальних ємностях. Із одної тони рослинної олії, 111кг спирту та 12кг каталізатора, отримується приблизно 970кг (1100 літрів) біодизеля.

Висновок. Аналізуючи технології отримання біодизельних палив слід звертати увагу не тільки на якісні їх хімотологічні показники а і на триботехнічні властивості. Таким чином, важливим моментом у виробництві та наступному продажу біодизельного палива є адаптація його до матеріалів деталей функціональних систем сільськогосподарської техніки. Для цього використовувати необхідно так звані депресанти. Депресанти – спеціальні присадки, що знижують температуру фільтрування та застигання палива. Їх додають у біодизель за допомогою спеціальних гідродинамічних змішувачів.

Список використаних джерел

1. Девянин С. Н., Марков В. А., Семенов В. Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. Х.: Новое слово, 2007. 452 с.

2. Журавель Д.П., Бондар А.М., Паніна В.В. Методологія оцінювання надійності дизельних двигунів при експлуатації на біодизелі. Вісник Українського відділення Міжнародної академії аграрної освіти. Вип. 7. Херсон: ОЛДІ-ПЛЮС, 2019. С.30-39.

3. Журавель Д.П., Мілько Д.О., Бондар А.М. Використання біологічної оливи для сільськогосподарської техніки. Механізація та електрифікація сільського господарства : загальнодержавний збірник / ННЦ «ІМЕСГ». Глеваха, 2019. Вип. № 10 (109). С. 125-131.

4. Дидур В.А., Надикто В.Т., Журавель Д.П., Юдовинский В.Б. Особенности эксплуатации мобильной сельскохозяйственной техники при использовании биодизельного топлива. Тракторы и сельхозмашины. 2009. № 3. С. 3-6.

5. Дидур В.А., Журавель Д.П. Надежность мобильной сельскохозяйственной техники при использовании биологических топливо-смазочных материалов. Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. К., 2016. Вип. 251. С.67-75.

6. Журавель Д. П. Особливості використання олив біологічного походження для мобільної техніки. Вісник Українського відділення Міжнародної академії аграрної освіти: зб. наук. праць / УВ МААО. Запоріжжя, 2014. Вип. 2. С. 157-165.

7. Журавель Д. П. Обґрунтування методу прогнозування ресурсу мобільної техніки при експлуатації її на біопаливі. Праці ТДАТУ: наукове фахове видання. ТДАТУ. Вип. 12. т. 3. Мелітополь, 2012. С. 109-119.

8. Журавель Д.П., Юдовинський В.Б. Знос матеріалів в середовищі біопалив. Праці ТДАТУ. Вип. 10, т.2. Мелітополь, 2010. С. 77-90.

9. Журавель Д. П. Оцінка зносу трибоспряжень в середовищі біопаливо-мастильних матеріалів. Праці ТДАТУ. Мелітополь, 2012. Вип. 12, т.2. С. 28-33.