

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З РІПАКОВОЇ ОЛІЇ

У зв'язку із загрозою глобальної екологічної кризи, скороченням розвіданих запасів та об'ємів видобування нафти провідне місце займає пошук альтернативних, екологічно чистих джерел енергії. В XXI столітті пріоритетними напрямками в цьому питанні буде раціональне використання первинних сировинних ресурсів рослинного і тваринного походження, серед яких перспективними в технічному відношенні є олії рослинного походження як найбільш дешеві й поновлювані.

Відомо, що зі зростанням витрат енергії дуже швидко збільшується ціна мінерального палива. До того ж порушується екологічний баланс. Оскільки бензин та дизельне паливо застосовуються на автотранспорті майже 100 років і є основними видами моторних палив, виникає потреба поліпшити їхню якість згідно з вимогами щодо токсичності транспортних засобів: в першу чергу обмежити в бензинах вміст сірки, бензолу та ароматичних вуглеводів, а в дизельному паливі - значно зменшити вміст сірки. Це сприятиме запобіганню утворення смогів та кислотних опадів [1].

Усе більше уваги приділяється застосуванню на транспортних засобах альтернативних видів палив. Пошук можливих та перспективних замінників традиційних нафтових палив здійснюється за такими показниками: прийнятні властивості їх як моторних палив, достатні запаси та можливість добування і переробки без значних додаткових витрат.

У зв'язку з дефіцитом моторних палив нафтового походження, зокрема, у країнах, де запаси нафти незначні, зростає інтерес до використання в якості моторних палив продуктів переробки рослинної сировини. Як альтернатива бензинові розглядаються суміші бензинів зі спиртами, зокрема, етиловим, як альтернатива дизельному паливу - рослинні олії та їх ефіри [2].

Для розвитку виробництва альтернативного поновлюваного джерела енергії цього напрямку в межах України в першу чергу необхідно використовувати

вітчизняну сировину, а саме, у якості біопалива використовувати не метилові, а **етилові ефіри**, отримані з ріпакової олії та етилового спирту.

Перед початком створення новітніх технологій та обладнання для виробництва біопалива із сировини рослинного походження необхідно провести дослідження основних технологічних процесів для вирішення таких задач, як інтенсифікація процесів тепломасообміну, зниження енергоємності, металоємності, забезпечення універсальності обладнання та виконати техніко-економічне обґрунтування.

Згідно з існуючими технологіями в жировій промисловості було запропоновано послідовність обробки ріпакової олії для отримання етилового ефіру. Основним технологічним процесом при виробництві біопалива із рослинних олій є тепломасообмінний процес в хімічній реагуючій системі (переетерифікації жирних кислот олії зі спиртами в присутності каталізатора). Сам процес являє собою рівноважну екзотермічну реакцію, яка проходить у два етапи при робочій температурі від 40°C до 70°C при атмосферному тиску:

- 1) олія+(спирт+каталізатор) \rightleftharpoons гліцерин+(ефір+залишок олії);
- 2) (ефір+залишок олії)+(спирт+каталізатор) \rightleftharpoons гліцерин+ефір.

Як показано вище, на першому етапі процесу утворюється "чорний" гліцерин і ефір, змішаний з олією, що не прореагувала. Для уникнення зворотного напрямку реакції обов'язковою умовою є відведення утвореного гліцерину. Для цього суміш відстоюють, у результаті чого гліцерин, як речовина з більшою густиною, осаджується на дно реакційної ємності. На рисунку 1 зображено робочий реактор для проведення тепломасообмінного процесу переетерифікації.

На другому етапі забезпечується взаємодія олії, яка не прореагувала, зі спиртом з утворенням відповідної кількості "чорного" гліцерину.

Взагалі, у результаті двох етапів

тепломасообмінного процесу переетерифікації утворюється до 20% гліцерину від об'єму олії. Для дослідження тепломасообмінного процесу переетерифікації й подальшої обробки отриманого ефіру створено дослідний стенд, показаний на рис. 2.

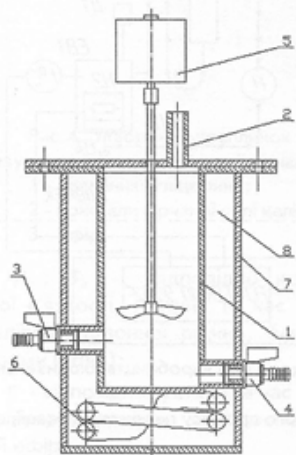


Рис.1. Реактор для проведення процесу переетерифікації ріпакової олії:

- 1 - робоча ємність;
- 2 - вхідний патрубок;
- 3 - вихідний патрубок для ефіру;
- 4 - вихідний патрубок для гліцерину;
- 5 - пристрій для перемішування;
- 6 - електричний нагрівач;
- 7 - термостат;
- 8 - теплоносій термостату етиленгліколь ЕПГ-400.

Стенд являє собою два блоки, що забезпечують проведення та вивчення наступних основних технологічних та теплофізичних процесів:

- блок тепломасообмінного процесу переетерифікації Р1:

- 1) підготовка сировини;
- 2) проведення тепломасообмінного процесу переетерифікації;
- 3) обробка отриманих продуктів (нагрівання, випарювання спирту, вологи, відстоювання).

- блок промивки ефіру РМ1 - видалення з отриманого ефіру залишків гліцерину, солі, мила, спирту.

Динаміка процесу досить сильно залежить від робочої температури і надлишку спирту. Надлишок спирту є необхідною умовою процесу переетерифікації, оптимальний надлишок спирту визначений у кількості 50 %

від об'єму спирту, необхідного на два етапи процесу переетерифікації (необхідна кількість спирту складає 13...16 % від об'єму олії).

Визначення оптимальної температури процесу і відповідного часу, потрібного для завершення реакції, є однією з основних задач, необхідних для розробки вітчизняної новітньої технології виробництва біопалива із рослинних олій. На рис.3 зображено дані дослідження тепломасообмінного процесу переетерифікації при різних температурних режимах та тривалості процесу. За об'ємом утвореного гліцерину оцінювалася швидкість та оптимальний час завершення реакції переетерифікації.

Після отримання ефіру і гліцерину (закінчення другого етапу) і їх розділення, з ефіру треба вивести надлишковий спирт, а також залишки солей і мила, що утворилися в результаті нейтралізації лужного каталізатора сірчаною кислотою (рис.4).

Спирт виводиться з ефіру шляхом випарювання для повернення його в рециркуляційний цикл. Таким чином, з урахуванням кількості вилученого надлишкового спирту з отриманого ефіру визначається кількість спирту, яка вступила в реакцію з жирними кислотами рослинної олії.

Видалення не розчинних в ефірі залишків солей і мила, які не були виведені разом з гліцерином і які погіршують його реологічні властивості, можливе завдяки їх розчиненню у підігрійтій воді, якою промивають отриманий ефір. Процес вилучення домішок з ефіру проводиться в реакторі РМ1 (рис. 2).

Основними характеристиками біодизельного палива є теплота згорання, вміст домішок, цетанове число, питома вага, а також в'язкість, густина і т.ін. В'язкість - один з параметрів, який суттєво впливає на процес згорання біопалива в камері внутрішнього згорання автомобіля. Тому в першу чергу було запропоновано вести контроль біопалива за коефіцієнтом динамічної в'язкості в порівнянні зі стандартом [3] (динамічна в'язкість $\eta = 2,97 \dots 4,25$ МПа·с при температурі $t = 40^\circ\text{C}$). Схема установки, що реалізує даний метод визначення в'язкості рідин, показана на рис.5.

В'язкість визначається за часом витікання рідини з розширення віскозиметра через капіляр. Розрахунок динамічної в'язкості етилового ефіру проводився за формулою [4]:

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{\tau}{\tau_0} \quad (1)$$

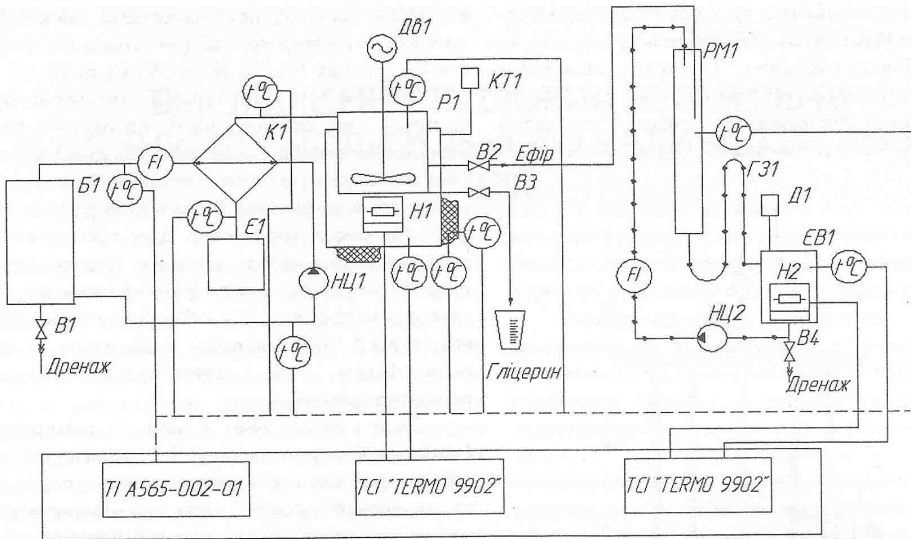


Рис.2. Стенд для дослідження тепломасообмінних процесів при виробництві біодизельного палива:

- P1 - робочий реактор для проведення тепломасообмінного процесу переетерифікації;
- K1 - поверхневий конденсатор;
- B1 - холодильник охолоджуючої води;
- PM1 - реактор масообміну;
- Дв1 - електричний двигун Д7-Л1;
- EB1 - ємність миючої води;
- Е1 - ємність для сконденсованого спирту;
- КТ1 - компенсатор тиску в термостаті;
- НЦ1, НЦ2 - циркуляційні насоси 1ЭНЦ2,5-12;
- FI - ротаметр скляний типу РМ-ІІ ЖУЗ;
- V1...V4 - зажимні вентилі; ГЗ1 - гідрозатвор;
- Д1 - дихало;
- H1 - електричний нагрівач, P=2,2 кВт;
- H2 - електричний нагрівач, P=200 Вт;
- П - пульт керування та вимірювання.

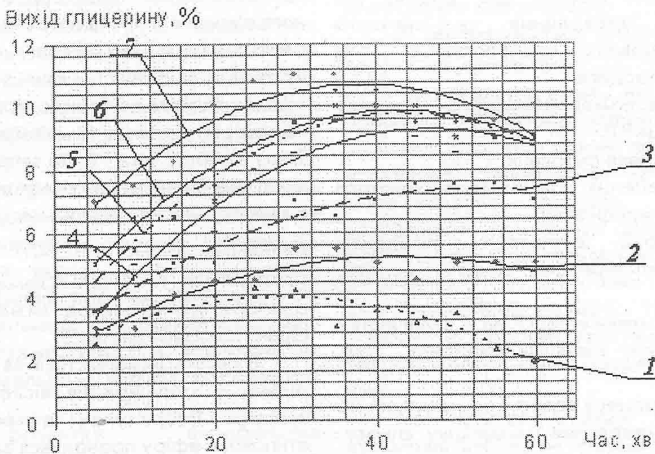


Рис.3. Залежність утворення гліцерину від тривалості тепломасообмінного процесу переетерифікації та робочої температури в реакторі:

1 - 30°C; 2 - 35°C; 3 - 40°C; 4 - 45°C; 5 - 50°C; 6 - 55°C; 7 - 60°C.



Рис.4. Утворення краплинок гліцерину та кристалів сірчаної солі калію в об'ємі ефіру в результаті його нейтралізації сірчаною кислотою (фотографія з мікроскопа):

- 1 - краплинки гліцерину;
- 2 - кристали сірчаної солі калію;
- 3 - ефір.

де η_0 , ρ_0 , τ_0 - відповідно коефіцієнт динамічної в'язкості, густина та час витікання через капіляр еталонної рідини, близької за параметрами (вода);

ρ , τ - відповідно густина та час витікання через капіляр речовини, яка досліджується (етиловий ефір).

На рис.6 наведено порівняння коефіцієнта динамічної в'язкості етилового ефіру з в'язкістю традиційного мінерального дизельного палива. Як видно з рисунка, в'язкість біопалива при температурі 40°C відповідає вимогам стандарту [3], однак при більш низьких температурах в'язкість біопалива більша за в'язкість дизпалива на 40...45%.

Додатково було проведено експериментальні дослідження з визначення теплоти згорання біопалива на калориметрі для вимірювання теплоти згорання палива моделі КТС-2 у відділі теплометрії Інституту технічної теплофізики.

Прилад КТС-2 є бомбовим анероїдним ізопериметричним калориметром теплового потоку. Діапазон вимірювань - від 10 до 40 кДж з похибкою $\pm 0,2\%$. Теплота згорання визначається шляхом спалювання зразка речовини в калориметричній бомбі, заповненій киснем при тиску 2,5 МПа [5].

Методика випробувань. Етиловий ефір - речовина, яка легко займається, тому для запобігання контакту з киснем до підпалення речовини її розташовували в герметично запааяній ампулі з поліетиленової плівки. Теплоту згорання плівки визначено попередньо за допомогою цього ж калориметра та враховано під час оброблення результатів дослідів.

Питома теплота згорання палива в бомбі розраховується за формулою:

$$q = \frac{[q_{\text{пл}} - q_{\text{др}}(m_1 - m_2) - q_{\text{пл}}m_{\text{пл}}]}{m_3}, \quad (2)$$

де $q_{\text{др}} = 2510$ Дж/г - питома теплота згорання запального дроту;

$q_{\text{пл}} = 46714$ Дж/г - питома теплота згорання поліетиленової плівки;

$q_{\text{пл}}$ - вища питома теплота згорання речовини, яка досліджується, Дж/г;

$q_{\text{пл}}$ - питома теплота згорання поліетиленової плівки, Дж/г;

$m_{\text{пл}}$ - маса поліетиленової плівки, г;

m_1 - маса запального дроту до згорання, г;

m_2 - маса залишку дроту, що не згорів, г;

m_3 - маса проби речовини, яка досліджується, г.

Оскільки дослідні зразки не мають у своєму складі сірки, а поправка на теплоту розчинення оксиду азоту в бомбі не перевищує 30 кДж/кг, можна вважати, що вища теплота згорання речовини (біопалива) практично дорівнює теплоті згорання в бомбі.

Нижчу теплоту згорання палива можна визначити за формулою [6]:

$$q_{\text{н}} = q_{\text{в}} - 24,42(8,94 \cdot H^{\text{a}} - W^{\text{a}}), \quad (3)$$

де 24,42 - теплота пароутворення при температурі вимірювання 25°C із розрахунку на 1% утвореної води, кДж/кг;

8,94 - перерахунковий коефіцієнт масової частки водню на воду;

H^{a} - масова частка водню в дослідному

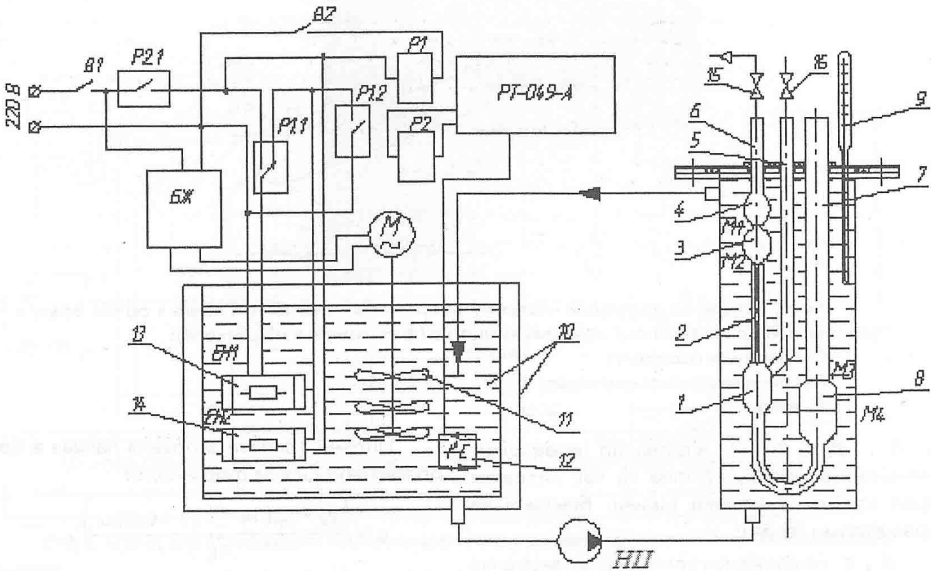


Рис.5. Схема дослідної установки для визначення динамічної в'язкості рідин:
 1 - віскозиметр; 2 - капіляр; 3, 4 - розширені резервуари; 5, 6, 7 - трубки віскозиметра;
 8 - резервуар завантаження; 9 - термометр спиртовий; 10 - термостат; 11 - мішалка;
 12 - термоперетворювач опору ТСМ-1288;
 13, 14 - електричний нагрівач потужністю 1500 Вт;
 15, 16 - крани зажимні.

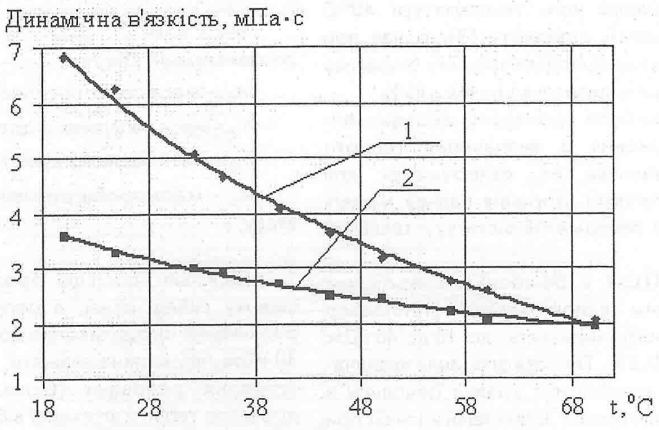


Рис.6. Залежність коефіцієнта динамічної в'язкості етилового ефіру та мінерального дизельного палива від температури:
 1 - етиловий ефір;
 2 - мінеральне дизельне паливо.

продукті згідно з ГОСТ 2408.1 (дозволяється визначати методом елементного аналізу);
 W^a - масова частка води в дослідному продукті згідно з ГОСТ 2477, %.

В результаті обробки дослідних даних отримана нижча теплота згорання біопалива складала $q_H = 36...34,5$ МДж/кг, що на 4...8% нижче нижньої теплоти згорання за даними стандарту [3].

Висновки

Створено експериментальний стенд для дослідження тепломасообмінних процесів виробництва біодизельного палива на базі вітчизняної сировини. Отримані дослідні дані визначають вихідні дані співвідношення речовин та вихідні режимні параметри для одержання поновлювального біодизельного палива. На створеному стенді для визначення динамічної в'язкості рідин та калориметрі для вимірювання теплоти згорання палива було доведено відповідність отриманого продукту стандарту якості біопалива, що виробляється в Німеччині.

Література

1. Грабов Л. Н., Мерций В. И., Грабова Т. Л., Чаплыгин С. М. Современное состояние науки и техники и перспективы развития производства биотоплива как источника возобновляемого вида энергии // Пром. теплотехника. - 2003. - Т. 25. - № 4. - С. 265 - 267.

2. Мхитарян Н.М. Энергетика нетрадиционных и возобновляемых источников, опыт и перспективы. - Киев, Наукова думка, 1999.
3. Німецький стандарт біопалива DIN V 51606.
4. Чиркин В.С. Теплофизические свойства веществ. М., Физматгиз, 1979. - 356 с.
5. ГОСТ 30619-98 (ДСТУ 3756-98) Энергосбережение. Преобразователи теплового потока термоэлектрические общего назначения. Общие технические условия.
6. ГОСТ 21261-91 Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисления низшей теплоты сгорания.- М.: Из-во стандартов, 1992.- 23 с.