

Експресен анализ на биодизелово гориво

Красимир Цонев, Васил Стоянов

Express, qualitative detection status of biodiesel. The paper justifies the necessity qualitative determination of the status of biodiesel. There are two main problems with the quality of biodiesel. The first is the quality of production and expressed as percent conversion / conversion. The second issue is the storage and subsequent oxidation of the fuel. Both problems can lead excessive clogging of filters and even engine damage.

Key words: status , biofuels, oxidation, engine damage, attempts

ВЪВЕДЕНИЕ:

С изчерпване на залежите от петрол и повишаване на изискванията за природосъобразност се търсят заместители на конвенционалните нефтени продукти. Растителните масла и мазнини са една добра алтернатива за производството на биогориво. Биодизелово гориво може да се добие от соево, палмово, репично, слънчогледово, царевично масло, животински и растителни мазнини, отпадни кухненски мазнини чрез преестерификация, както и от талаш и други дървесни отпадъци, микроводорасли, селскостопански растителни остатъци чрез пиролиза. У нас се използва биодизел за транспортни и други цели. При биологичното земеделие, животновъдството, селскостопанският транспорт и механизираните производства се използват също органични горива (биодизел, етанол, биогаз), които не замърсяват почвата, повърхностните води и въздуха и по този начин се гарантира екологично чисто производство. В България има условия и се произвеждат биодизелови горива. Независимо от предимствата, биодизеловото гориво има и недостатъци. В него могат да протичат ускорени процеси на стареене, при което се влоша качество му. На ползвателите на биодизелово гориво се налага да търсят и прилагат експресни методи за оценяване на качеството му преди неговата употреба.

Целта на изследването е като се използват експресни методи за контрол, да се изследва качеството на произведени у нас биодизелови горива.

ИЗЛОЖЕНИЕ

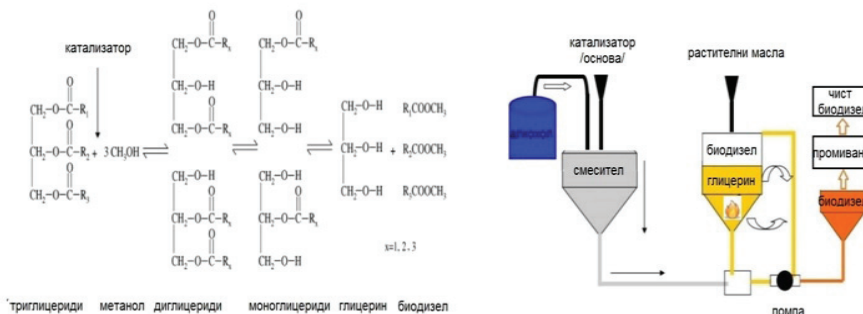
Качеството на биодизела е проблем за търговската мрежа. От направени проучвания е установено, че повече от една трета от биогоривата в дистрибуторските вериги не отговарят на стандартите [1, 6, 7].

Има два основни проблема свързани с качеството на биодизеловото гориво:

Първият е качеството на произведеното гориво. Той се проявява при непълно превръщане на изходната суровина в биогориво. Когато растително масло се превръща в биодизел е невъзможно то да се преобразува 100% в биогориво [1,2]. Това е така, защото химическите реакции са обратими (фиг.1)

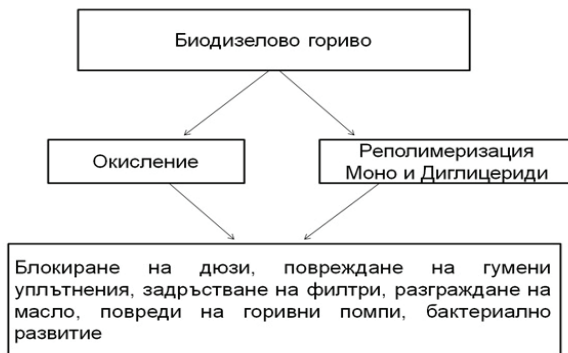
В края на химичните реакции се получава биодизелово гориво и глицерин (глицерол). В реакторите той (фиг.1) се отделя над глицерина. Глицеринът е малка молекула, не тежи много в сравнение с биодизела или растителните масла и част от него може да остане в горивото. По БДС общото количество на глицерина в биогоривото не трябва да надвишава 0,25 % [9] В биогоривото може да присъстват също нежеланите моноглицериди, диглицериди и триглицериди. Това са глицеринови молекули без прикачените към тях, една, две или три мастни киселини [5]. Те присъстват в горивото или поради това, че не е доведена реакцията на преобразуване в гориво до край, или поради протичане на обратима реакция (реполимеризация).

Вторият проблем, свързан с качеството на произведеното биодизелово гориво е неговото правилно съхранение и последвалото окисление. При окисление на горивото се получават органични киселини, които водят до ускорено износване на детайлите.



фиг. 1 Процес на получаване на биодизелово гориво

И двата проблема водят до нарушаване на нормалната работа и повреждане на двигателите (фиг.2) Това е свързано със задръстване на филтрите и блокиране на дюзи. Биогоривото може да разгради гумените уплътнения в горивната система. По природа, химията на биодизеловото гориво е такава, че може да повлияе на работата на противозадирните добавки в двигателното масло. Цинковият диалкилдитиофосфат (Zinc dialkyldithiophosphate - ZDDP) е полярна присадка, която се адсорбира към металните повърхности на дизеловия двигател за да образува противоизносен слой. Полярните съставки в биодизеловото гориво (попаднало в маслото) хващат молекулите на цинковите противоизносни присадки и ги правят неустойчиви да предпазват детайлите на двигателя и повишават скоростта на износване [10].



фиг.2 Биодизелово гориво и неговото разрушаване

Определянето на съдържанието на глицерин, моноглицериди, диглицериди и триглицериди при производството на горивото се извършва в лабораторни условия, на базата на стандарти БДС EN 14105, ASTM6584. Когато горивото старее, то се разрушава чрез окисление като се получават свободни мастни киселини. Степента на окисление се оценява лабораторно чрез киселинното число, (броя на милиграмите калиев хидроокис,необходим за неутрализиране на свободните масни киселини в един грам гориво) БДС EN 14104, ASTM D664) [2, 5, 7, 8].

Един вариант за бърз химичен анализ (качествен) на биодизелово гориво е смесване на вода и биодизел. В стъклен съд се наливат равни количества вода и биодизел. След разклащане и утаяване се наблюдава междинния слой между гори-

вото и водата. Ако той не е огледален а е емулгиран, това е показател за наличие на глицериди [5, 6].

Ако към водата се добави оцветител, то по отчетливо се открива наличието на емулгирания слой. Емулсията се получава благодарение на взаимодействието на водата с моно и диглицеридите. Молекулите на моно и диглицеридите адсорбират водни молекули и горивото става мътно.

За откриване на свободни мастни киселини от стареене се използва боя разтворена във вода, но чувствителна на Ph. На практика боята, с която се оцветява водата за откриване на глицериди е Ph чувствителна [5, 6].

МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ И АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

За оценяване на биодизелови горива произведени в страната ни е използван Ph "Phenol Red" индикатор с концентрация във вода 0.04 % [11].

В епруветка се наливат равни количества индикаторна течност и биодизел. След десеткратно леко разклащане сместа се оставя да престои десет минути. Проверката започва с откриване на замътненост на горивото. Замътнеността на горивото е признак за наличие на нежеланите глицериди. Ако горивото е бистро, тогава се проверява границата между червената течност и биодизела. Ако биодизела е качествен то тази граница ще отразява образите като огледало

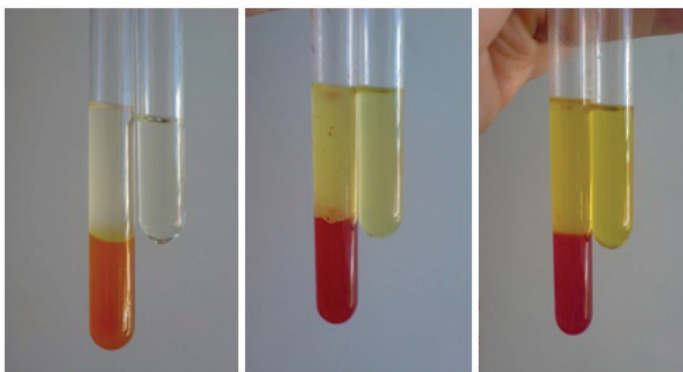
Следи се дали червеният индикатор е сменил цвета си от стареенето. Старо или окислено гориво ще предизвика промяна на цвета от червен към жълт.

Ако червената зона стане мътна, това е признак за наличие на сапуни от не добро промиване на горивото при неговото производство.

С помощта на описаната методика бяха проверени биодизелови горива произведени в Сливо поле - фирма „Астра Биоплант“ ЕООД и в химическата лаборатория на Русенски университет при катедра „Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии“

Резултатите от изпитването са показани на фиг.3. На фиг.3а е резултатът от биодизеловото гориво произведено в Русенски университет и е съхранявано три години. Вижда се, че горивото е помътняло, разделителната повърхност не е огледална. Това е показател за наличие на моно и диглицериди. Водата с разтворения в нея Ph индикатор е с променен цвят. Промяната на червения цвят е доказателство, че Ph е по ниско от 6.8. В горивото има органични киселини

Резултатите на фиг.3б и фиг.3в са на горивата произведени в „Астра Биоплант“ ЕООД. Горивото на фиг. 3б е произведено през 2010 година, а на 3в през 2013 година. И при двата случая горивата са станали мътни, което е признак за наличие на моно и диглицериди. Цветът на индикаторната течност е непроменен - в горивото няма органични киселини.



фиг.3а

фиг.3б

фиг.3в

Получените резултати са на базата на експресен химичен (качествен) анализ. Те показват, че има отклонения от нормите, но не и степента на отклонение. Когато резултатите от експресния анализ са негативни, следва да се направи прецизен лабораторен химичен анализ (количествен)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Предложеният метод за експресен анализ може да се ползва от ползвателите на горивата/земеделски кооперации, транспортни фирми/. Направените изследвания показват, че има съмнения в качеството на произведеното гориво - за органични киселини, моно и диглицериди.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1]. www.make-biodiesel.org/Quality-Testing/the-biodiesel-phlip-test.html
- [2]. <http://www.brevo-biodiesel.com>
- [3]. <http://bg.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B8%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%B7%D0%B5%D0%BB>
- [4]. доц. М.Николов, доц.В.Стоянов - Основи на поддържане на машините
- [5]. Kim J, D. N. Kim, S. H. Lee, S.H. Yoo, S. Lee, Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake, Food Chemistry, Volume 118, Issue 2, 15 January 2010, Pages 398-402
- [6]. Schucardt, U., R. Sarcheli, R.M. Vargas, Transesterification of Vegetable Oil: aReview, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No 1, pp. 199-210, 1998.
- [7]. Wagner H., R. Luther, T. Mang, Lubricant base fluids based on renewable rawmaterials their catalytic manufacture and modification, Applied Catalysis A: General 221(2001) 429–442
- [8]. Yunus.R., A. Fakhru'l-Razi, T.L. Ooi, D.R.A. Biak, S.E. Iyuke, Kinetics of Transesterification of Palm Based Methyl Esters with Trimethylolpropane, JAOCS, Vol. 81, no. 5 (2004) 497-503
- [9] Биодизел-Метилови естери на мастни киселини] Държавен вестник 2009 година брой 76 стр.31
- [10]. <http://www.polarislabs.com/pdf/biodiesel-fuel-dilution.pdf>
- [11]. Phenol red 0.04% (w/v) Aqueous, pH 6.8-8.2

За контакти:

Инж. Красимир Цонев, Доц. д-р Васил Стоянов, Катедра "Ремонт, надеждност, механизми, машини, логистични и химични технологии", Русенски университет "Ангел Кънчев", e-mail: mstsonov@abv.bg, тел: 082/888-480, 082/888-488

Докладът е рецензиран.