«НАУКА В ЦЕНТРАЛЬНОЙ РОССИИ» **«SCIENCE IN THE CENTRAL RUSSIA»**
Научно-производственный периодический журнал **The research-and-production periodic magazine**
№3, 2013 г.
Основан в 2012 г. **It is based in 2012.**
Выходит 6 раз в год **There are 6 times a year**

Учредитель и издатель журнала:
государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук
(ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

ЗАЗУЛЯ Александр Николаевич — главный редактор, д-р техн. наук, директор ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

НАГОРНОВ Станислав Александрович — зам. главного редактора, д-р техн. наук, профессор, зам. директора по научной работе ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

ГОЛУБЕВ Иван Григорьевич — д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки Московской области, зав. отделом ФГБНУ «Росинформагротех»

ГОРБАЧЕВ Иван Васильевич — член-корреспондент Россельхозакадемии, д-р техн. наук, профессор, академик-секретарь Отделения механизации, электрификации и автоматизации Россельхозакадемии

ДИДМАНИДЗЕ Отари Назирович — член-корреспондент Россельхозакадемии, академик ГАСХН, д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ, зав. кафедрой ФГБОУ ВПО «МГАУ им. В.П. Горячкина»

ЕРОХИН Михаил Никитьевич—академик Россельхозакадемии, заслуженный деятель науки РФ, д-р техн.наук, профессор, лауреат премии Правительства РФ, Президент ФГБОУ ВПО «МГАУ им. В.П.Горячкина»

ЖАЛНИН Эдуард Викторович — д-р техн. наук, профессор, лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники; зав. отделом ГНУ ВИМ Россельхозакадемии

ЗАВРАЖНОВ Анатолий Иванович — академик Россельхозакадемии, д-р техн. наук, профессор, Президент ФГБОУ ВПО МичГАУ

ИВАНОВ Юрий Анатольевич — член-корреспондент Россельхозакадемии, д-р с.-х. наук, профессор, директор ГНУ ВНИИМЖ Россельхозакадемии

ЛАРЮШИН Николай Петрович — д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заслуженный работник сельского хозяйства, профессор кафедры ФГБОУ ВПО «Пензенская ГСХА»

ЛЯЛЯКИН Валентин Павлович — д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, зам. директора по инновационной деятельности ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии

МИЩЕНКО Сергей Владимирович — д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, лауреат премии Правительства РФ в области образования, член Национального комитета по теплофизическим свойствам веществ РАН, ректор ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

ПОПОВ Владимир Дмитриевич — академик Россельхозакадемии, д-р техн. наук, профессор, президент Региональной областной организации "Санкт-Петербургская ассоциация инженеров сельского хозяйства – СПА-ИСХ", член Правления Ассоциации содействия полевым экспериментам и исследованиям, директор ГНУ СЗНИИМЭСХ Россельхозакадемии

СТРЕБКОВ Дмитрий Семенович — академик Россельхозакадемии, действительный член Международной академии безопасности и РАЕН; д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, член Научного Совета РАН по проблеме «Методы прямого преобразования видов энергии в электрическую»; председатель Российской секции Международного общества Солнечной энергии, заместитель председателя Российского комитета по использованию возобновляемых источников энергии, председатель рабочей группы Европейского бюро ЮНЕСКО по образованию в области солнечной энергии, директор ГНУ ВИЭСХ Россельхозакадемии

ФЕДОРЕНКО Вячеслав Филиппович — член-корреспондент Россельхозакадемии**,** д-р техн. наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, директор ФГБНУ «Росинформагротех»

Редакция

Адрес редакции: **392022, г. Тамбов, пер. Ново-Рубежный, 28, к. 21,** тел. 8(4752)440-241; e-mail: naukacr@yandex.ru

Технический редактор: Левина Эмма Владимировна**, тел. +7 (920) 246-20-64**

Компьютерное макетирование: Левин Максим Юрьевич**, тел. +7 (920) 240-71-96**

© «Наука в центральной России», 2013

««НАУКА В ЦЕНТРАЛЬНОЙ РОССИИ» **«SCIENCE IN THE CENTRAL RUSSIA»**

Научно-производственный периодический журнал **The research-and-production periodic magazine**

№3, 2013 г.

Основан в 2012 г. **It is based in 2012.**

Выходит 6 раз в год **There are 6 times a year**

Учредитель и издатель журнала:

государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук

(ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии)

ЭКСПЕРТНЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

агропромышленные инновационные технологии (в животноводстве и растениеводстве)

КУРГУЗКИН Владимир Николаевич — д-р с.-х. наук, зав. лабораторией технологии производства молока и говядины ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

ШУЛАЕВ Геннадий Михайлович — канд. с.-х. наук, зав. лабораторией технологии производства свинины ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

моделирование и управление в технических системах

ДОРОВСКИХ Владимир Иванович – к-т техн. наук, зав. лабораторией управления качеством технологических процессов в животноводстве ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

современные энергосберегающие технологии, в том числе нанотехнологии

ПЕТРАШЕВ Александр Иванович — д-р техн. наук, главный научный сотрудник лаборатории организации хранения и защиты техники от коррозии ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

фундаментальные и прикладные приоритетные исследования

ТИШАНИНОВ Николай Петрович — д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией управления качеством технологических процессов в сельском хозяйстве ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

экология и рациональное природопользование

ПРОХОРЕНКОВ Вячеслав Дмитриевич — д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией организации хранения и защиты техники от коррозии ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

экономика сельскохозяйственного производства

САЗОНОВ Сергей Николаевич — д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией использования производственных ресурсов в фермерских хозяйствах ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

эффективное использование нефтепродуктов

ОСТРИКОВ Валерий Васильевич — д-р техн. наук, зав. лабораторией использования смазочных материалов и отработанных нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

эффективное использование альтернативных энергоносителей

ШУВАЛОВ Анатолий Михайлович — д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией использования альтернативных источников энергии взамен жидкого топлива ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

эффективное использование отечественной и зарубежной сельскохозяйственной техники

ТЫРНОВ Юрий Алексеевич — д-р техн. наук, профессор, зав. лабораторией использования машинно-тракторных агрегатов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

ЕРОХИН Геннадий Николаевич — к-т техн. наук, зав. лабораторией эксплуатационных требований к сельхозтехнике ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии

Статьи, поступающие в редакцию, рецензируются. За достоверность сведений, изложенных в статьях, ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов материалов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.
Материалы публикуются в авторской редакции.

© «Наука в центральной России», 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Тишанинов Н.П., Калиниченко С.Г., Анашкин А.В.
УНИВЕРСАЛЬНАЯ ДРОБИЛКА КОМПОНЕНТОВ КОРМОВ 4
Романцова С.В.
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ХРАНЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ 10
Романцова С.В.
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛОЖНЫХ СМЕСЯХ 19
Романцова С.В.
СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО И БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА 26
Романцова С.В.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ТОПЛИВЕ ПРИ ХРАНЕНИИ 31
Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Быковская Л.И.
ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БИОТОПЛИВ ДЛЯ ДИЗЕЛЕЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ МАШИН 36
Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Маркова В.В.
ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СИЛОВЫХ УСТАНОВОК С АВТОТРАКТОРНЫМИ ДВИГАТЕЛЯМИ 53
Левин М.Ю.
КРИТЕРИИ ВЫБОРА АРХИТЕКТУРЫ НЕЙРОННОЙ СЕТИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА БИОДИЗЕЛЯ 72
Мещерякова Ю.В.
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛИ 726

УДК 631.636

ТИШАНИНОВ Н.П., КАЛИНИЧЕНКО С.Г., АНАШКИН А.В.

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ДРОБИЛКА КОМПОНЕНТОВ КОРМОВ

Аннотация. *Дано описание универсальной дробилки компонентов кормов, приведены зависимости удельной энергоемкости и качественных показателей от конструктивных и режимных параметров дробилки.*

Ключевые слова: *дробилка; энергоемкость; дробильная камера; режимы работы; модуль помола; параметры.*

TISHANINOV N. P., KALINICHENKO S.G., ANASHKIN A.V.

UNIVERSAL CRUSHER OF COMPONENTS OF FORAGES

Abstract. *The description of a universal crusher of components of forages is given, dependences of specific power consumption and quality indicators on design and regime data of a crusher are given.*

Keywords: *crusher; power consumption; crushing camera; operating modes; grinding module; parameters*

Существующие молотковые дробилки обладают высокой энергоемкостью процесса - 5…7кВт-ч/т. Их производительность неприемлемо высока относительно реальных потребностей хозяйств в измельченном жмыхе. Поэтому они могут быть загружены не более чем на 5%. Кроме того, использование молотковых дробилок на разных видах измельчаемых продуктов (зерно, жмых) осложнено необходимостью замены рабочих органов - в хозяйствах этого не делают. Широкий спектр мини дробилок, предлагаемых сельским товаропроизводителям, не отвечает основным технико-экономическим требованиям. Они не приспособлены к измельчению крупнокусковых материалов и обладают чрезвычайно высокой энергоемкостью процесса измельчения - до 40 квтч/т (ДЗ-Т-1, «Илек», «Таврия», МКД-Ф-1-1, МКДВ) [1].

Традиционные направления поиска резервов снижения энергоемкостей процесса измельчения твердых тел и сыпучих материалов определены законами Бонда, Кирпичева-Кика, Риттингера, Ребиндера. Рассматриваемая ими взаимосвязь – «энергия разрушения→ степень измельчения» не обладает инвариантностью относительно условий протекания процесса. Поэтому анализ указанной взаимосвязи недостаточно продуктивен в поиске резервов снижения энергоемкости процесса.

В реальных технологических процессах, отличающихся поточностью, энергия разрушения в большей мере определяется величиной циркулирующей массы и режимами циркуляции, зависящими от массообмена в дробильной камере, которая практически не изучена. На основе анализа исследований процессов измельчения твердых тел и патентного поиска нами разработана универсальная дробилка компонентов кормов, конструктивно-технологическая схема, которой представлении на рисунке 1.

Конструкция дробилки обеспечивает управляемость массообмена в дробильной камере и создает предпосылки существенного сокращения энергозатрат на измельчение продукта.

Дробилка работает следующим образом. Корм (например – жмых) загружают в приемный бункер 1. Далее он по наклонному днищу 2 поступает на сопрягаемую с ним поверхность деки 3 с прямоугольными прорезями 4, имеющими разомкнутый П-образный контур из секторных пластин 5. Дека 3 образована пластинами секторной формы, которые жестко соединены с цилиндрическим кожухом 6, образуя межсекторные камеры 7. Ножи 8 враща-

ющегося барабана 9 захватывают куски и продавливают их через прямоугольные прорези 4 деки 3 в межсекторные камеры 7. При этом происходит частичное дробление (первая стадия измельчения) кусков жмыха.

Затем предварительно измельченный материал ножами 8 вращающегося барабана 9 подается через горловину 10 в цилиндрический корпус 11, где ножевым ротором 13 отводится к его периферии. Частицы увлекаются ножевым ротором 13 во вращательное движение и, ударяясь об отбойники 12 и решетный шибер 14, разрушаются. При достижении необходимой степени размола они воздушным потоком и инерционными силами выносятся из цилиндрического корпуса 11 через решетный шибер 14 и выгрузное устройство 15.

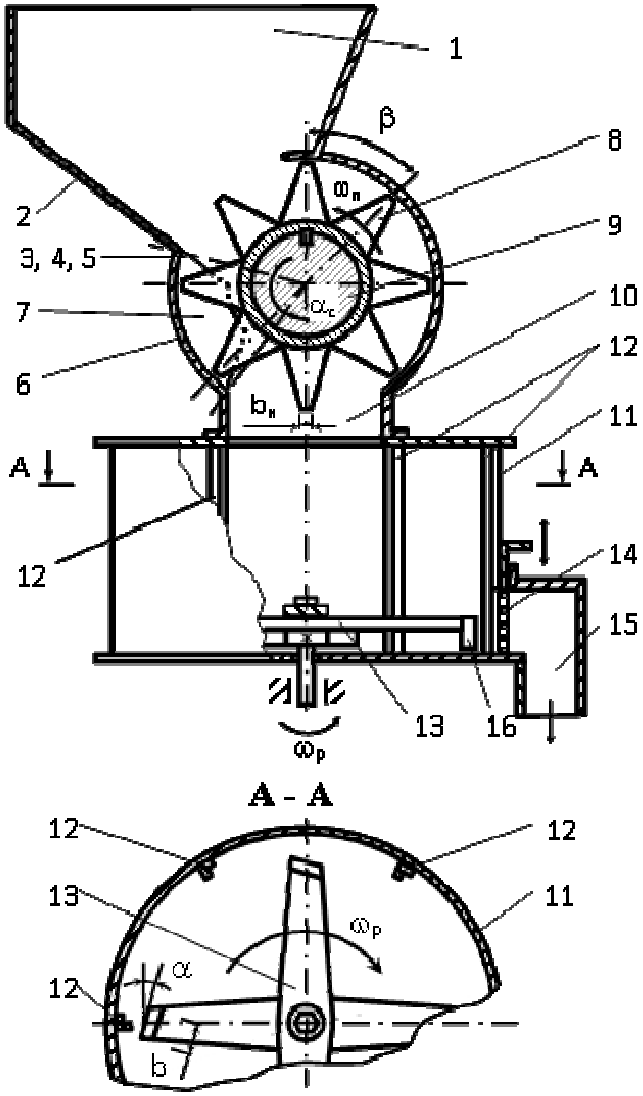


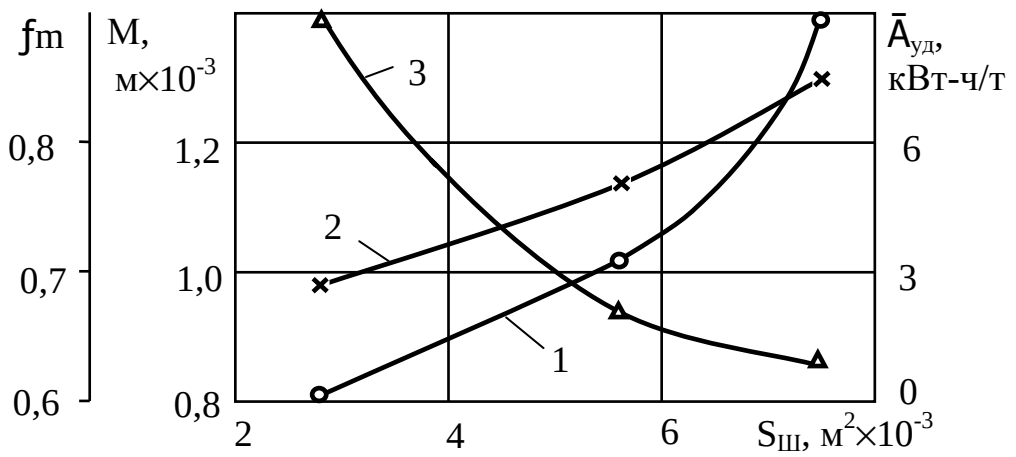
Рисунок 1 - Конструктивно-технологическая схема дробилки компонентов кормов:

ный бункер; 2 – наклонное днище: 3 – дека; 4 – П-образные прорези; 5 – пластины секторной формы; 6 – цилиндрический кожух; 7 – межсекторные камеры; 8 – ножи; 9 – барабан; 10 – горловина; 11 – цилиндрический корпус; 12 – отбойники; 13- ножевой ротор; 14 – решетчатый шибер; 15 – выгрузное устройство; 16 – вертикальная стенка ротора

Вертикальные стенки 16 ножевого ротора 13 за счет угла атаки α активизируют эвакуацию измельченного продукта из дробильной камеры.

В результате экспериментальных исследований установлено, что первая стадия измельчения выполняет лишь вспомогательные функции – предварительное крошение жмыха и регламентированную его подачу в дробильную камеру.

На первом этапе эксперимента частота вращения ротора сохранялась на уровне ω_P =301,4 c^{-1}. При максимальных размерах вертикальной стенки ротора (h =35,7x10^{-3} м, b = 69x10^{-3}м) и угле атаки $\alpha = 20^0$ получены зависимости удельной энергоемкости $\overline{A}_{уд}$, модуля помола M и коэффициента разгрузки f_m от площади живого сечения решетных шиберов $S_Ш$ (рисунок 2).



1 – M=f($S_Ш$); 2 – fm=f($S_Ш$); 3 – $\bar{A}_{уд}$=f($S_Ш$)

Рисунок 2 - Закономерности изменения $\bar{A}_{уд}$, M и fm от $S_Ш$

При этом подача – $W_П$ = 586 кг/ч, а скорость ротора $\vartheta_Л$ = 65 м/с. Из рисунка 2 видно, что с увеличением $S_Ш$ в 2,7 раза удельная энергоемкость процесса (средняя по циклам измерений) снизилась в 7,5 раза, а величина циркулирующей массы снизилась от 2,38 кг до 1,36 кг. Эти результаты подтверждают обоснованность выбранного направления исследований и его результативность.

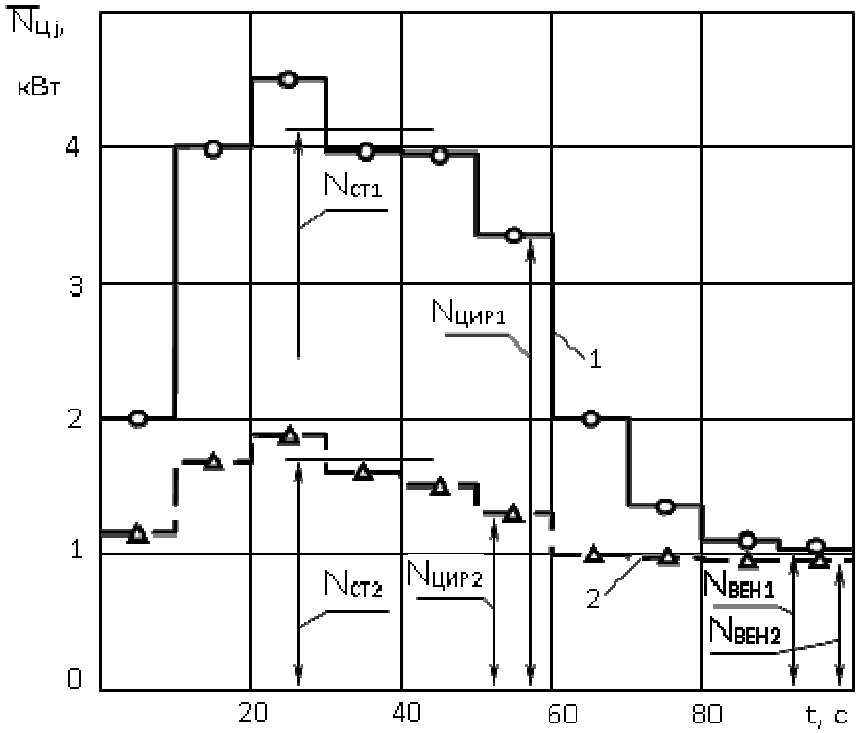
Они опровергают традиционные представления о линейной взаимосвязи подачи $W_П$ и циркулирующей массы $m_Д$ и зависимости производительности от площади решет. Отводящая способность шиберов ($S_Ш$) в зоне работоспособного состояния не лимитирует производительность, но существенно влияет на энергоемкость процесса и другие результативные показатели:

$$\overline{A}_{уд} = e^{\left(6{,}9176/S_Ш - 97{,}6\times10^{-3}S_Ш\right)};\ f_m = e^{-1{,}1508/S_Ш};$$

$$M = \ln\left(37{,}612\times10^{-3}S_Ш^2 + 1{,}977\right). \quad (1)$$

Причем, в предложенном решении площадь решетных поверхностей в сравнении с молотковыми дробилками (в относительном измерении – относительно цилиндрической поверхности дробильной камеры) уменьшена в 8,6…51,4 раза, удельная отводяшая способность при α >0 оказалась в 5…6 раз выше. Диаметрально противоположное размещение двух одинаковых решетных шиберов в сравнении с одним снижает энергоемкость процесса в 2,25…4,5 раза в зависимости от диаметра отверстий ($d_{ОТВ}$) в них.

Результаты исследований структуры потребляемой мощности (по элементам технологического процесса) при работе дробилки с одним (диаграмма 1) и двумя (диаграмма 2) решетными шиберами представлены на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что мощность, затрачиваемая на циркуляцию продукта в дробильной камере ($N_{цир}$), составляет 79…82 % общей мощности на стабильном участке протекания технологического процесса ($N_{ст}$).



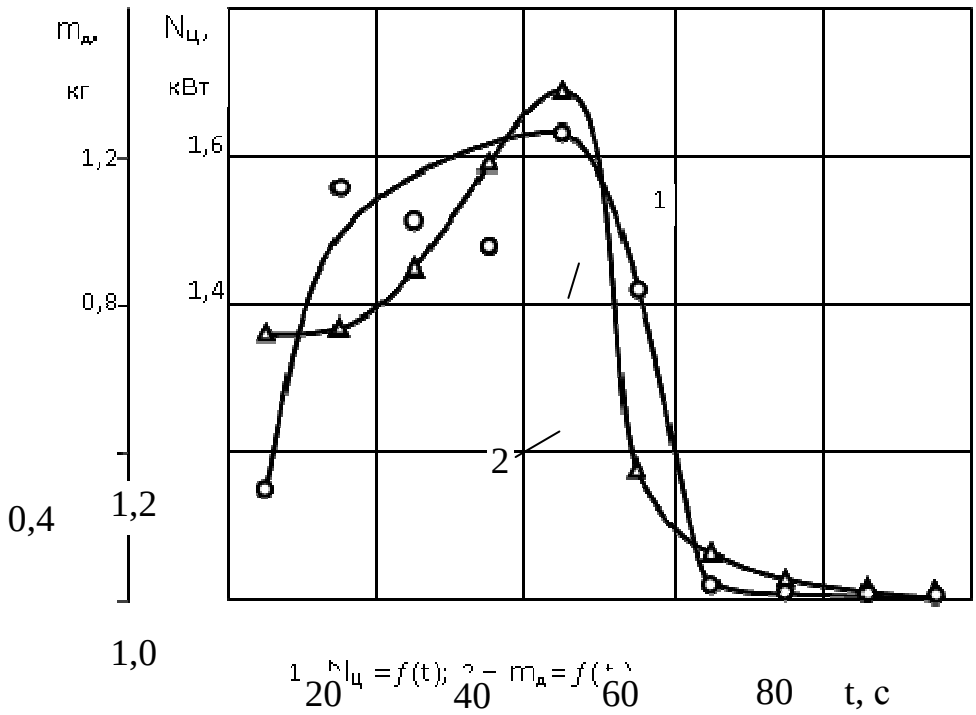
1 – один шибер; 2 – два шибера

Рисунок 3 - Структура потребляемой мощности по элементам технологического процесса

Разница ($N_{СТ}$ - $N_{ЦИР}$) характеризует затраты мощности на разрушение продукта ударом ($N_{ЦИР}$ измеряли после отключения питателя), она сопоставима с затратами мощности на вентиляцию дробильной камеры ($N_{ВЕН}$) после полного отвода из нее измельченного продукта.

Выявленное соотношение величины затрачиваемой мощности указывает на недостаточную продуктивность анализа взаимосвязи ($A_{УД} \rightarrow M$), полученной при частных вариантах силового воздействия на разрушаемый образец [2…4]. Эти взаимосвязи не могут служить объективной основой совершенствования техники и технологий с реальными и многообразными условиями протекания процесса.

Высокая корреляционная связь величины циркулирующей массы ($m_Д$) с потребляемой мощностью ($N_Ц$), регистрируемой в интервалах (циклах) продолжительностью 10 с, представлена на рисунке 4.



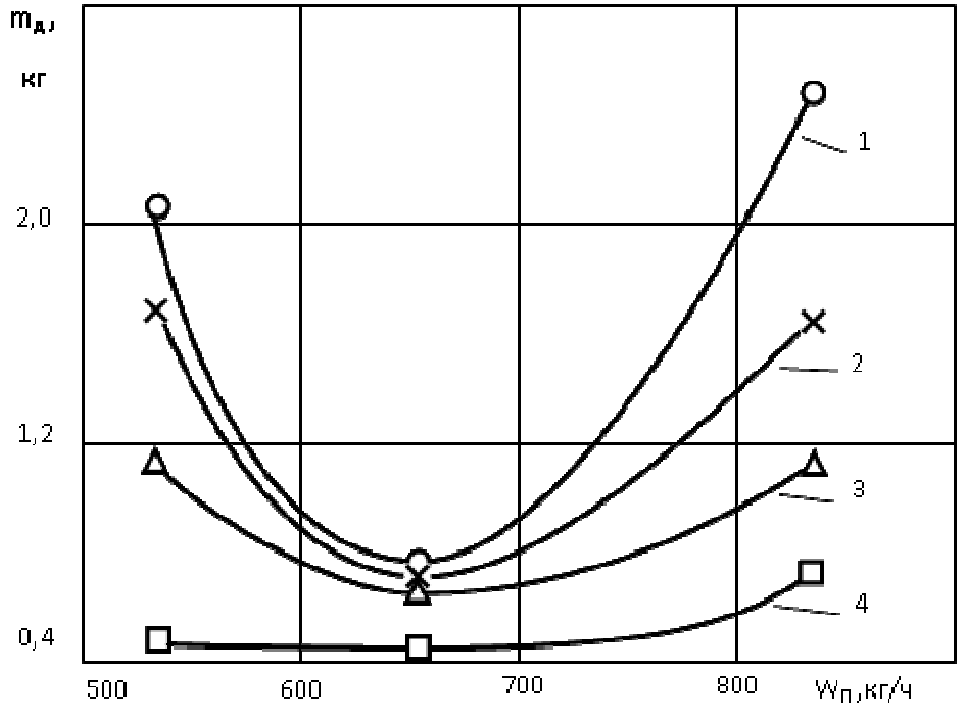
1 – Nц = f(t); 2 – mд = f(t)

Рисунок 4 - Взаимосвязь величины mд с Nц

Эти результаты получены при $\alpha = 30^0$. Увеличение угла атаки вертикальных стенок ротора интенсифицирует отвод измельченного продукта, что приводит к снижению потребляемой мощности на 6,1% и удельных энергозатрат - на 9,1%. При этом модуль помола увеличивается на 22% .

Поэтому дальнейший поиск резервов снижения энергоемкости процесса проводили при понижении α и h с тем, чтобы сохранить величину модуля помола в пределах требований при росте $W_П$. Установлено, что при $h = 18{,}2\times10^{-3}$ м и $\alpha = 12^0$ удельные энергозатраты в 1,1…1,77 раза ниже, чем при $h = 27{,}5\times10^{-3}$м и $\alpha = 20^0$. А уменьшение числа ножей ротора от двух до одного позволяет дополнительно снизить энергоемкость процесса на 24,5…26,3%. Это объясняется тем, что двух ножевой ротор более интенсивно воздействует на циркуляционный слой и диффузия частиц в балластный объем увеличивается, а циркулирующая масса возрастает.

Изменение величины подачи ($W_п$) неизмельченного жмыха в дробильную камеру в диапазоне 536…837 кг/ч позволило установить ее оптимальную величину для конкретных условий измельчения ($\omega_Р = 301{,}4 c^{-1}$, $h=18{,}2 \times10^{-3}$ м, $\alpha = 12^0$), равную 650…680 кг/ч, которая соответствует минимальным значениям циркулирующей массы (рисунок 5).



1 – Ø 6 ; 2 – Ø 7,9 ; 3 – Ø 9,3 ; 4 – Ø 12

Рисунок 5 - Зависимость величины $m_д$ от ($W_п$) и $d_{отв}$

В оптимальном диапазоне $W_П$ новые порции жмыха, поступающие в дробильную камеру, подавляют восходящие потоки частиц от асимметричных ударов ротора. При этом зона активного размола и отвода продукта из дробильной камеры локализуется, а величина циркулирующей массы уменьшается. Чем больше $d_{ОТВ}$, тем меньше масса продукта в дробильной камере ($m_Д$).

Предшествующие этапы исследований подтвердили возможность и целесообразность дальнейшего снижения интенсивности воздействия на циркуляционный слой. С этой целью на последующих этапах мы понижали частоту вращения ротора ($\omega_Р$) при существенном повышении подачи ($W_П$).

При $\omega_Р$ = 238 $с^{-1}$ и $\overline{W}$ =921 кг/ч удельная энергоемкость процесса снизилась на 22…46% и достигла 0,45 кВт-ч/т (без учета затрат на холостой ход и привод питателя). При этом модуль помола увеличился на 7,8…34%, но не превысил допустимых значений. Характер протекания процесса несколько изменился – возросла степень зависимости $A_{УД}$ от $S_Ш$.

При дальнейшем снижении $\omega_Р$ до 175$с^{-1}$ и подаче $W_П$ = 871 кг/ч измельчение жмыха одноножевым ротором (h = 18,2 x 10^{-1} м, $\alpha = 12^0$) оказалось наименее энергоемким ($A_{УД}$ = 0,27 кВт – ч/т без затрат энергии на холостой ход и привод питателя). Но модуль помола при $d_{ОТВ}$= 12 x 10^{-3}м достиг предельной величины. В зависимости от $d_{ОТВ}$ он изменялся в диапазоне 1,36…2,5 x 10^{-3} м. Коэффициент разгрузки дробильной камеры при уменьшении $\omega_Р$ снизился - f_m= 0,74…0,88, что привело к росту циркулирующей массы ($m_Д$). Но степень зависимости энергозатрат от скорости ротора выше, чем от величины циркулирующей массы. Поэтому $A_{УД}$ при $\omega_Р$ = 175 $с^{-1}$ оказался минимальной.

Таким образом, удельная энергоемкость процесса предложенного измельчителя без учета затрат энергии на холостой ход составляет 0,35…0,39 кВт-ч/т. Минимальному значению $A_{УД.}$ при $d_{ОТВ}$=6x10^{-3}м соответствует окружная скорость $\vartheta_Л$ = 50…55 м/с. При $d_{ОТВ}$=

9,3…12х10^{-3}м $A_{УД.}$ снижается непрерывно с уменьшением $\vartheta_Л$ до 39 м/с. Применение дробилки эффективно на фермах с поголовьем до 400 дойных коров.

Список литературы

1. Пилипенко А. Н., Тимановский А. В. Механизация переработки и приготовления кормов в личных подсобных хозяйствах. – М.: Росагропромиздат, 1989. – 144с.

2. Сыроватка В. И. Основные закономерности процесса измельчения зерна в молотковой дробилке / Электрификация сельского хозяйства. – Научные труды ВИЭСХ. – М.: Колос, 1964. – С.89…157.

3. Мельников С. В. Механизация и электрификация животноводческих ферм. – Л.: Колос. Ленингр. отд., 1978. – 560 с.

4. Макаров А. П. Исследования технологического процесса измельчения фуражного зерна в дробилках / Электрификация сельского хозяйства. – Научные труды ВИЭСХ. – М.: Колос, 1964. – С.66…88.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

Тишанинов Николай Петрович*, зав. отделом управления качеством технологических процессов в сельском хозяйстве, доктор технических наук, профессор, ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии), Ново-Рубежный пер. 28, г. Тамбов, 392022, Россия.*

Калиниченко Сергей Георгиевич*, старший научный сотрудник лаборатории управления качеством технологических процессов в сельском хозяйстве, кандидат технических наук, ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии), Ново-Рубежный пер. 28, г. Тамбов, 392022, Россия.*

Анашкин Александр Витальевич*, ведущий научный сотрудник лаборатории управления качеством технологических процессов в сельском хозяйстве, кандидат технических наук, ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии), Ново-Рубежный пер. 28, г. Тамбов, 392022, Россия.*

РЕЦЕНЗЕНТ

Курочкин Иван Михайлович*, профессор кафедры Автомобильная и Аграрная техника, кандидат технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет.*

УДК 631.246

РОМАНЦОВА С.В.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ХРАНЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Аннотация*. Показаны направления совершенствования методов хранения моторных топлив на нефтескладах АПК. Предложена схема современного нефтесклада.*

Ключевые слова*: топливо, технология, хранение, нефтесклад.*

ROMANTSOVA S.V.

METHODS FOR IMPROVEMENT OF MOTOR FUELS STORAGE

Abstract*. The directions of improving the methods of motor fuels storing at agricultural oil depots are show. The scheme of modern oil depot is proposed.*

Keywords*: fuel, technology, storage, oil depot.*

Эффективность функционирования системы нефтепродуктообеспечения во многом предопределяет такие показатели, как:

– урожайность сельскохозяйственных культур, качество продукции и её потери, определяемые возможностью выполнения полевых работ в оптимальные агротехнические сроки;

– интенсивность потока отказов автотракторной и сельскохозяйственной техники, уровень эксплуатационных затрат;

– уровень затрат на доставку, хранение и отпуск нефтепродуктов;

– величину потерь топливно-смазочных материалов;

– экологическую безопасность применения нефтепродуктов в АПК.

Исследование, а тем более модернизация такой сложной системы как нефтепродуктообеспечение АПК на практике является очень трудной задачей. Помощь в её решении может оказать логистический подход.

Эффективное функционирование логистической системы зависит от уровня всех стадий нефтепродуктообеспечения: не только добычи, переработки и транспортирования нефтепродуктов, но и складского хозяйства. Рассмотрим с точки зрения логистического подхода функционирование нефтесклада сельскохозяйственного производителя.

Правильно организованное складское хозяйство способствует сохранению качества хранимого топлива и минимизации его потерь; повышению ритмичности и организованности аграрного производства, прежде всего работы сельскохозяйственной техники; снижению простоев машин и транспортных расходов; высвобождению работников от непроизводительных работ для использования их в основном производстве.

Современный нефтесклад представляет собой комплекс зданий, резервуаров, аппаратов и разнообразных устройств, оснащенных специальным технологическим оборудованием. Он служит для реализации комплекса операций по приему, хранению и выдаче ТСМ. Это транспортирование и хранение нефтепродуктов; отпуск нефтепродуктов для заправки тракторов, комбайнов, автомобилей и других нужд; контроль качества нефтепродуктов; сохранение и восстановление качества нефтепродуктов; сбор, хранение и направление на утилизацию отработанных нефтепродуктов и нефтешламов, образующихся при зачистке резервуаров.

Склады образуют одну из основных подсистем логистической цепи. Логистическая система формирует организационные и технико-экономические требования к складам, устанавливает цели и критерии их оптимального функционирования. В свою очередь организация нефтесклада, выбор методов хранения и улучшения качества топлив, оказывает заметное влияние на издержки сельскохозяйственного производства [1,2].

Нефтесклад должен рассматриваться как интегрированный компонент логистической системы, такой подход обеспечит успешное выполнение его основных функций. При этом надо понимать, что логистика охватывает все основные функциональные области нефтесклада, рассматриваемые на микроуровне. Следовательно, логистический процесс на нефтескладе является понятием более широким, чем технологический процесс.

Технология хранения топлив представляет собой совокупность используемых методов хранения и материалов, необходимых для их обеспечения. Логистический процесс включает выбор поставщика, контроль за поставками, транспортирование нефтепродуктов, их разгрузку, прием и выдачу, внутрискладское перемещение топлив и смазочных материалов, собственно хранение ТСМ, очистку резервуаров и поиск предприятий для утилизации нефтешламов, информационное обслуживание склада.

Условно весь процесс можно разделить на три части: операции, направленные на координацию функций поступления ТСМ; операции, непосредственно связанные с хранением, анализом и документированием; операции, направленные на координацию выдачи нефтепродуктов.

Координация функций закупки осуществляется в ходе операций по снабжению нефтепродуктами и посредством контроля за ведением поставок [3]. Одна из важных задач при этом – выбор системы управления запасами.

Цель логистической системы управления запасами – непрерывное обеспечение сельскохозяйственного производителя топливо - смазочными материалами. Для этого необходимо решить следующие задачи:

– учет текущего уровня запаса на нефтескладе;

– определение размера гарантийного (страхового) запаса;

– расчет размера заказа;

– определение интервала времени между заказами.

Существуют две основные системы управления запасами: с фиксированным размером заказа и с фиксированным интервалом между заказами.

Система управления запасами с фиксированным объемом заказа является более предпочтительной в случаях значительных издержек хранения и при наличии ограничений на объем поставки. Размер заказа строго фиксирован, и не меняется ни при каких условиях работы системы. Следовательно, основной задачей, решаемой при работе с этой системой, является определение объёма заказа. Оптимальный размер заказа рассчитывается по формуле Вильсона:

$$C_{OP} = \sqrt{\frac{2 \cdot A \cdot S}{i}}, \qquad (1)$$

где C_{OP} – оптимальный размер заказа, т., А – затраты на поставку тонны топлива, руб., S – потребность в заказываемом продукте, т., i – затраты на хранение единицы заказываемого продукта, руб./т.

Система управления запасами с фиксированным интервалом между заказами более предпочтительна при наличии ограничений на использование транспортных средств и ограничений по срокам поставки. Определить интервал времени между заказами можно с учетом оптимального размера заказа. Расчет интервала времени между заказами можно производить следующим образом:

$$I = N \cdot S / C_{OP}, \qquad (2)$$

где N – количество рабочих дней в году, дни, S – потребность в заказываемом продукте, т., C_{OP} - оптимальный размер заказа, т.

Полученный с помощью формулы интервал времени между заказами не может рассматриваться как обязательный к применению. Он может быть скорректирован на основе экспертных оценок.

Расчет размера заказа в системе с фиксированным интервалом времени между заказами производится по формуле:

$З = З_{MAX} – З_Т + П_О$, (3)

где З – размер заказа, т., $З_{MAX}$ – желательный максимальный заказ, шт.; $З_Т$ – текущий заказ, т.; $П_О$ – ожидаемое потребление за время

Основные системы управления запасами базируются на фиксации одного из двух возможных параметров – размера заказа или интервала времени между заказами, что оправдано в условиях отсутствия отклонений от запланированных показателей и равномерного потребления запасов.

На практике чаще встречаются более сложные ситуации. Так, в сельскохозяйственном производстве спрос на нефтепродукты значительно колеблется, встречаются и ситуации с нарушением сроков поставки.

При наличии систематических сбоев в поставке и потреблении основные системы управления запасами становятся неэффективными. Для таких случаев проектируются прочие системы управления запасами, например, система с установленной периодичностью пополнения запасов до постоянного уровня или система «минимума - максимума» [3].

В системе с установленной периодичностью пополнения запасов до установленного уровня, входным параметром является период времени между заказами. В отличие от основной системы, она ориентирована на работу при значительных колебаниях потребления. Чтобы предотвратить завышение объемов запасов, содержащихся на складе, или их дефицит, заказы производятся не только в установленные моменты времени, но и при достижении запасом порогового уровня.

Постоянно рассчитываемым параметром системы управления запасами с установленной периодичностью пополнения запасов до постоянного уровня является размер заказа.

Расчет размера заказа в рассматриваемой системе производится либо по формуле 3 (в зафиксированные моменты заказов), либо по формуле 4 (в момент достижения порогового уровни):

$З = З_{MAX} – У_П + П_О$, (4)

где З – размер заказа, т.; $З_{MAX}$ – максимальный желательный заказ, т.; $У_П$ – пороговый уровень запаса, т.; $П_О$ – ожидаемое потребление до момента поставки, т.

Как видно из формулы, размер заказа рассчитывается таким образом, что при условии точного соответствия фактического потребления (до момента поставки) прогнозируемому потреблению, поставка пополняет запас на складе до максимального желательного уровня.

Система «минимума - максимума» ориентирована на ситуацию, когда затраты на учет запасов и издержки на оформление заказа велики и соизмеримы с потерями от дефицита запасов. Поэтому заказы производятся при условии, что запасы на складе в этот момент оказались равными или меньше минимального уровня. Размер рассчитывается так, чтобы поставка пополнила запасы до максимального желательного уровня. Таким образом, данная система работает лишь с двумя уровнями запасов – минимальным и максимальным, чему она и обязана своим названием.

Постоянно рассчитываемым параметром системы «минимума - максимума» является размер заказа, его расчет производится по формуле 4.

Для снабжения сельскохозяйственных нефтескладов наилучшей является система с установленной периодичностью пополнения запасов до установленного уровня.

Рассмотрим вторую часть логистического процесса: операции, непосредственно связанные с хранением и анализом топлив.

С точки зрения логистического подхода, существенной складской операцией является приемка поступившего топлива по количеству и по качеству. Решения по управлению материальным потоком принимаются на основании обработки информационного потока, который не всегда адекватно отражает количественный и качественный состав материального потока. В ходе различных технологических операций в составе материального потока могут происходить изменения, которые носят вероятностный характер, такие, как ухудшение качества и хищение топлив, сверхнормативная убыль и др. [4]. Кроме того, не исключены ошибки персонала поставщика при формировании партий отгружаемого топлива, в результате которых образуются недостачи, излишки, несоответствие марок топлива или несоответствие фактических физико-химических характеристик значениям, заявленным в паспорте качества. В процессе приемки с логистических позиций должна происходить сверка фактических параметров прибывшего груза с данными товарно-сопроводительных документов. Это дает возможность скорректировать информационный поток.

К сожалению, этой операцией, существенной с точки зрения совокупного логистического процесса, на сельских нефтескладах, как правило, пренебрегают из-за отсутствия средств контроля качества поступающих топлив и низкой квалификации сотрудников нефтесклада. Для проведения входного и периодического контроля качества топлива, можно использовать экспресс-лаборатории типа ЭЛТ-1, разработанной в ГНУ ВНИИТиН (рис. 1).

Рис. 1 Комплектность экспресс-лаборатории ЭЛТ-1

Лаборатория позволяет определять плотность, кинематическую вязкость, содержание фактических смол, присутствие механических примесей, воды и водорастворимых кислот и щелочей. Для анализа биодизельного топлива лаборатория дополнительно комплектуется реактивами для обнаружения глицерина (по реакции комплексообразования) и оборудования для обнаружения метанола (по температуре вспышки).

Проведение приёмки на всех этапах движения материального потока от источника сырья до потребителя позволяет постоянно актуализировать информацию о его количественном и качественном составе. Принятое по количеству и качеству топливо перемещается в зону хранения.

Хранение топлива – одна из основных логистических операций, характеризующая работу нефтесклада, и способствующая сохранению качества хранимого топлива и минимизации его потерь.

Для эффективного осуществления технологического процесса хранения, в ходе которого выполняются все логистические складские операции, нами проведён анализ современных

методов предотвращения ухудшения качества и потерь моторных топлив при хранении. Выбраны методы, наиболее подходящие для сельскохозяйственных нефтескладов:

– добавление полифункциональных присадок для снижения скоростей окислительных, полимеризационных и электрохимических реакций, приводящих к ухудшению качества топлива [5];

– использование простых по конструкции и надёжных вихревых аппаратов для создания низких температур в установках улавливания паров нефтепродуктов; эти же аппараты можно использовать для конденсации паров воды, содержащихся в атмосферном воздухе, чтобы в резервуар хранения попадал осушенный воздух [6];

– добавление эфирной композиции для улучшения экологических и эксплуатационных свойств современных дизельных топлив, отвечающих требованиям стандартов «Евро» [7];

– своевременная зачистка резервуаров от нефтешламов и утилизация шламов методами, позволяющими использовать их углеводородную составляющую [8].

С учётом всех перечисленных методов составлена схема современного нефтесклада (рис. 2).

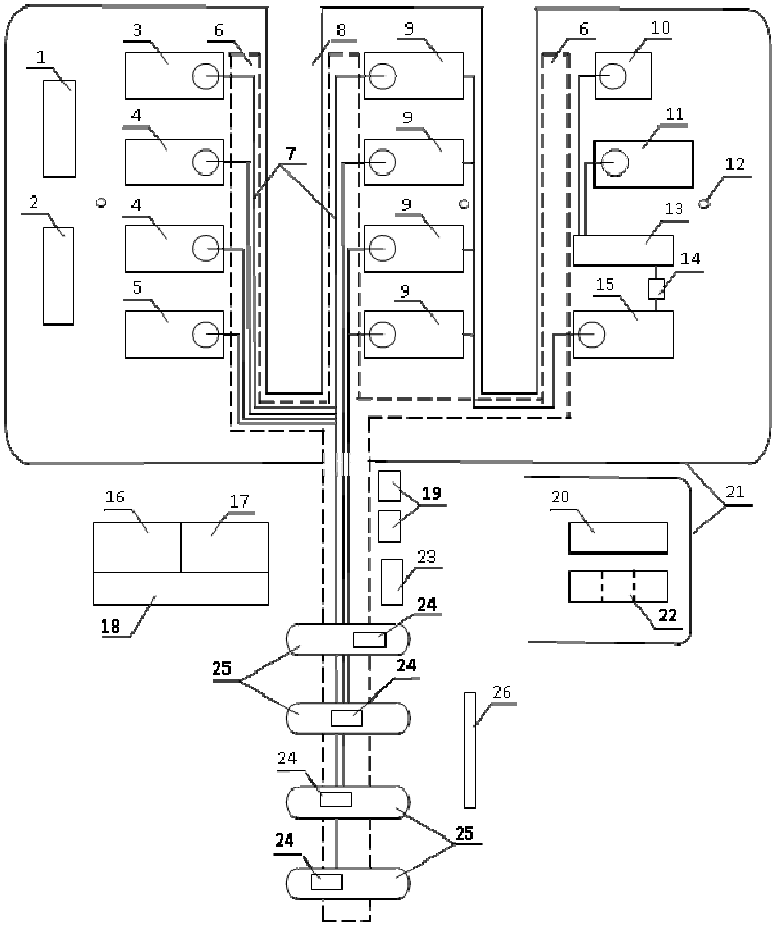


Рис. 2 Схема нефтесклада для хранения моторного топлива:

1 – пожарный резервуар; 2 – резервуар с пенообразователем; 3 – резервуар хранения бензина марки «Премиум»; 4 – резервуар хранения бензина марки «Регуляр»; 5 – аварийный резервуар; 6 – технологический канал; 7 – трубопроводы; 8 – технологический проезд; 9 – резервуар хранения дизельного топлива с дополнительными компонентами; 10 – резервуар хранения эфирной композиции; 11 – резервуар хранения нефтяного дизельного топлива; 12 – молниезащита; 13 – роторный аппарат для смешения дизельного топлива и эфирной компо-

зиции; 14 – устройство для введения полифункциональной присадки; 15 – резервуар хранения дизтоплива с дополнительными компонентами; 16 – лаборатория; 17 – операторская; 18 – склад масел и смазок; 19 – приёмные коллекторы для слива нефтепродуктов; 20 – накопительная ёмкость для нефтесодержащих стоков; 21 – обваловка резервуаров; 22 – очистные сооружения; 23 – насосная станция; 24 – топливораздаточные колонки; 25 – островок; 26 – щит пожарный с ящиком для песка.

В составе резервуарного парка присутствуют резервуары для хранения бензина марок «Регуляр» и «Премиум», дизельного топлива, эфирной композиции, аварийный резервуар. Трубопроводная обвязка резервуаров и насосной станции обеспечивает возможность перекачки продуктов из любого резервуара в аварийный в случае экстремальной ситуации.

Резервуары для хранения бензина и нефтяного дизельного топлива – наземные стальные. Каждый резервуар устанавливается на два фундамента. Нижний фундамент выполнен из дорожной плиты, верхняя седловидная часть – из керамического кирпича. Наружные поверхности фундаментов, находящиеся в грунте, защищены битумом. Обваловка резервуарного парка и очистных сооружений выполняется из блоков по ГОСТ 13579-86 [9].

Для хранения эфирной композиции более целесообразно использовать резервуары, изготовленные из пластика, например, контейнеры «Biotank» или горизонтальные резервуары (рис. 3).

Рис. 3 Внешний вид контейнера «Biotank» (слева и в центре) и пластикового резервуара (справа), производимого ООО «Анион»

Применение пластиковых резервуаров позволяет значительно снизить потери качественных показателей хранимой эфирной композиции при относительной невысокой их стоимости.

Для забора эфирной композиции из бака в монтажные комплекты входит топливо заборник с поплавком. Для резервуаров с эфирной композицией не обязательно применение дыхательных клапанов, достаточно использовать предохранительные клапаны или компенсаторы давления типа «DAE», в конструкцию которого входит буферная ёмкость, которая заполняется при увеличении объёма паров топлива.

Оборудование, установленное на резервуаре (краны шаровые, люки, дыхательные клапаны, огнепреградители, хлопушки, указатели уровня) позволяют содержать его в исправном эксплуатационном состоянии.

Кроме того, на резервуаре устанавливается каскад вихревых аппаратов, разработанных в ГНУ ВНИИТиН, предотвращающих обводнение топлива и способствующих снижению его потерь от испарения.

Вместо водогрязеспускной пробки предлагается использовать разработанное в ГНУ ВНИИТиН устройство для удаления отстоя из резервуара, гидравлическая схема которого приведена на рис. 4.

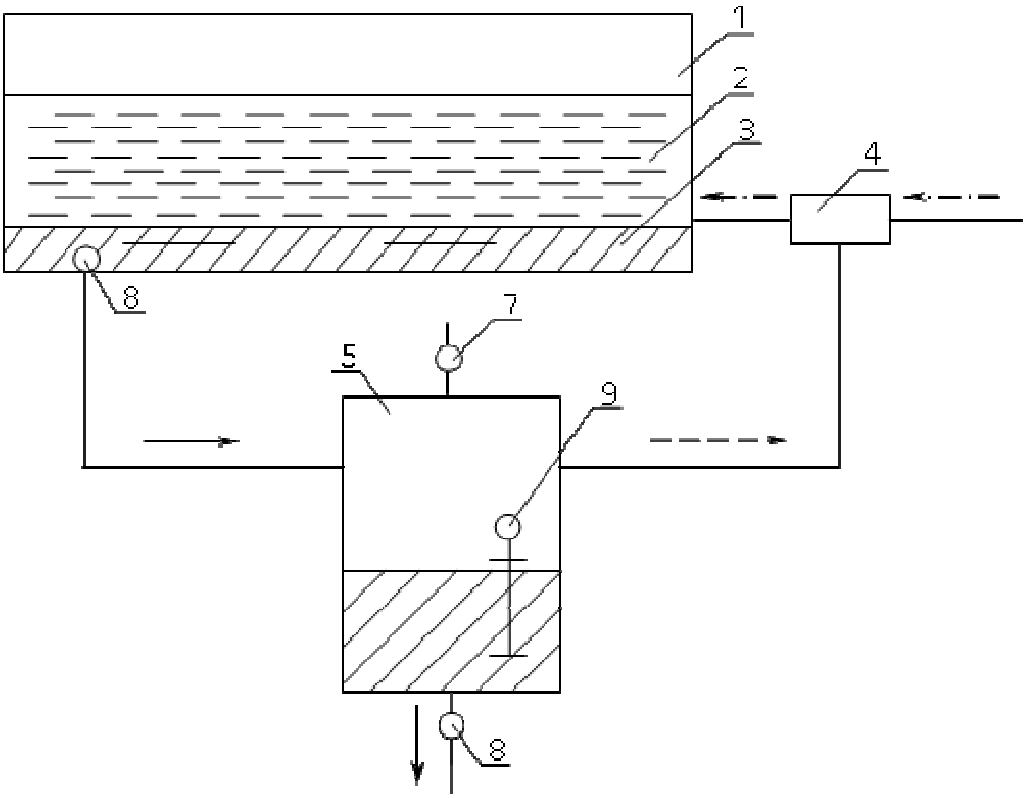


Рис. 4 Гидравлическая схема устройства для удаления отстоя из резервуара: 1 – резервуар; 2 – нефтепродукт; 3 – отстой; 4 – эжектор; 5 – накопитель; 6 – датчик плотности; 7 – атмосферный клапан; 8 – сливной клапан; 9 – датчик уровня отстоя; поток нефтепродукта; поток отстоя; поток воздуха.

Насосно-измерительная система выделена в отдельный блок, что дает возможность устанавливать насосно-измерительные блоки в непосредственной близости от резервуаров, сокращая гидравлические потери и потребляемую мощность электродвигателей, создает благоприятные условия для обслуживания и ремонта.

Лаборатория позволяет осуществлять контроль качественных показателей топлива на всех этапах хранения, приема и выдачи.

Молниезащита резервуаров топлива выполнена одиночными тросовыми молниеотводами. Пожаротушение предусматривается воздушно-механической пеной средней кратности. Для хранения концентрированного пенообразователя и воды для приготовления пены и охлаждения резервуаров предусматриваются стальные резервуары.

На площадке нефтесклада существует дождевая канализация для сбора нефтесодержащих стоков с территории, для очистки которых предлагается установка для очистки ливневой и талой воды (УОЛТВ).

Установка представляет комплекс из трёх отдельных блоков очистки: успокоитель стока, коалесцентный сепаратор и адсорбер. В очищенных стоках содержание нефтепродуктов не выше 0,05 мг/л, а взвешенных веществ – не более 5 мг/л; они выводятся через выходной патрубок.

Одна из необходимых стадий технологии хранения топлив – зачистка резервуаров, которая производится для обеспечения нормальной эксплуатации резервуаров, работы приборов учета, отбора проб и т.п.; при смене сорта топлива; для освобождения резервуаров от скопившихся при хранении отходов (шламов); для ремонта. Сроки зачистки определяются в зависимости от вида продукта, но не реже одного раза в год.

Выбор методов утилизации нефтесодержащих отходов основывается, прежде всего, на данных анализов (углеводородный состав, физико-химические свойства). При этом особенное внимание необходимо уделять способам, позволяющим не просто уничтожить отходы, а использовать органические компоненты смеси для получения товарной продукции или улучшения ее качества.

Нефтеотходы, образующиеся при зачистке резервуаров, без дополнительной переработки могут быть использованы как компоненты органоминеральной смеси для улучшения водоотталкивающих свойств технологических площадок, подходов к ним, дорожек к фермам и т.д. Для предотвращения вымывания нефтепродуктов из такой смеси талыми и дождевыми водами, в состав смеси входят адсорбенты (например, зола-унос ТЭЦ), в присутствии которых содержание нефтепродуктов в промывной воде снижается с 0,2…0,3 мг/л (без адсорбента) до 0,035 мг/л, что ниже значения ПДК. Такое использование способствует утилизации экологически опасных нефтеотходов и экономии асфальта.

Нефтеотходы, в составе которых высока доля тяжелых углеводородов, могут быть окислены до битумов, что приводит к экономии товарных не окисленных битумов и гудронов до 40 % и сокращению себестоимости асфальтобетонов. Для реализации процесса не требуется крупных капиталовложений и достаточно оборудования небольшого асфальтового завода.

Нефтеотходы, содержащие значительное количество летучих компонентов, могут использоваться как выгорающие компоненты сырьевой смеси для изготовления керамических кирпичей. Применение нефтеотходов в этом случае позволяет, наряду с утилизацией экологически опасных веществ, снизить на 21 % транспортные расходы и на 13 % – технологические затраты, связанные с производством кирпича, сохраняя при этом физико-механические характеристики изделия и даже улучшая прочность на сжатие и морозостойкость. Добавка также позволяет добиться улучшения качества наружной поверхности кирпича.

Смешение нефтеотходов с растительными остатками и брикетирование полученной смеси позволяет получить топливные брикеты, которые горят в обычных топках для твердого топлива. Применение нефтешламов в качестве связующего вещества при прессовании растительных отходов позволяет получить дешевые топливные брикеты, т.к. используются фактически два вида отходов – растительные и нефтесодержащие. Замена твердого топлива (уголь, торф) такими брикетами позволяет экономить эти ресурсы.

Третья часть логистического процесса – операции, направленные на координацию выдачи нефтепродуктов.

Для её эффективного функционирования на нефтескладе предусмотрено применение топливораздаточных колонок с системой улавливания и возврата паров нефтепродукта, предотвращения переполнения баков и разлива топлива, что позволяет максимально снизить потери при заправке машин. Многорукавные колонки с самостоятельными гидравлическими системами сокращают площадь, необходимую для их установки, и время заправки техники.

Список литературы

1. Ельдештейн, Ю.М. Логистика. Электронный учебно-методический комплекс / Ю.М. Ельдештейн. – Режим доступа: http://www.kgau.ru/
distance/fub_03/eldeshtein/logistika/02_04.html

2. Никифоров, В. Логистика. Транспорт и склад в цепи поставок / В. Никифоров. – Режим доступа: http://modernlib.ru/books/nikiforov_valentin / logistika_transport_i_sklad_v_cepi_postavok/read

3. Алесинская, Т.В. Основы логистики. Функциональные области логистического управления / Т.В. Алесинская. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2009. – 79 с.

4. Логистика складирования. Режим доступа: http://www.xcomp.biz/tema-7-logistika-skladirovaniya.html

5. Романцова, С.В. Полифункциональные присадки для смесевых топлив / С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, В.И Вигдорович // Вестник Тамбовского гос. технич. ун-та. – 1999. – Т. 5. – Вып. 4. – С. 570 – 574.

6. Романцова, С.В. Предупреждение обводнения топлив при хранении / С.В. Романцова, С.С. Павлов // XVIII Державинские чтения: материалы Общероссийской научной конференции январь-февраль 2013 г., г. Тамбов/ Вестник Тамбовского ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 2013. – Т.18. – Вып. 1. – С. 253 – 255.

7. Романцова, С.В. Эфирная композиция для улучшения свойств дизельного топлива / С.А. Нагорнов, С.В. Романцова // Наука в центральной России. – 2013. № 2. – С. 35 – 43.

8. Романцова, С.В. Отходы в брикетах / О.В. Матвеев, С.В. Романцова, С.А. Нагорнов // Сельский механизатор. – 2002. – № 2. – С. 46.

9. ГОСТ 13579-78 Блоки бетонные для стен подвалов. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 10 с.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРЕ

Романцова С.В.*, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; к.х.н., доцент.*

Организация: государственное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии)

Адрес организации: пер. Ново-Рубежный, 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация

РЕЦЕНЗЕНТ

Якунина Ирина Викторовна*, доцент Тамбовского государственного технического университета, к.х.н.*

УДК 543.42

РОМАНЦОВА С.В.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛОЖНЫХ СМЕСЯХ

Аннотация. *Показана возможность использования спектрофотометрических методов для определения содержания биофлавоноидов в чае и биодизельного топлива в смеси с дизельным топливом.*

Ключевые слова: *спектрофотометрические методы, флавоноиды, биодизельное топливо*

ROMANTSOVA S.V.

APPLICATION PHOTOMETER FOR THE DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN COMPLEX MIXTURES

Abstract. *Spectrophotometric methods can be used to determine the content of flavonoids in tea and biodiesel mixed with diesel fuel.*

Keywords: *spectrophotometric methods, flavonoids, biodiesel.*

Физико-химические методы анализа имеют ряд преимуществ перед классическими химическими методами. Они основаны на использовании как физических, так и химических свойств веществ, отличаются экспрессностью, избирательностью, высокой чувствительностью.

Фотометрический метод анализа основан на способности определяемого вещества, поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Концентрацию поглощающего вещества определяют, измеряя интенсивность поглощения. Поглощение при определенной длине волны является информацией о качественном и количественном составе смеси органических веществ.

Традиционно цвет настоя чая определяют по его интенсивности, которая не имеет количественной оценки, а характеризуется такими определениями, как «очень крепкий», «крепкий», «выше среднего», «средний», «ниже среднего», «слабоватый», «слабый».

Однако при промышленном производстве (а значит, и при многократном определении качества чая) необходимо использовать не только качественные, но и количественные характеристики. Поэтому в настоящее время для оценки качества чая все чаще применяют различные объективные методы (химические, физические, биохимические), которые проводят в конце каждого процесса производства на основании характерных физико-химических изменений, свойственных данному этапу обработки чайного листа. Биохимический анализ позволяет установить состав чая. Используются также такие физико-химические методы анализа чая, как рефрактометрический метод количественного определения экстрактивных веществ, спектрофотометрический метод определения кофеина в чае.

Нами исследована возможность использования спектрофотометрического метода для определения цвета настоя чая. Для определения оптической плотности настоя использовали цифровой фотоэлектрический колориметр АР-101. Путём сканирования по длине волны выявлен участок, где показания прибора по возможности наибольшие и отличаются высокой стабильностью при параллельных опытах: 540 и 600 нм.

Исследованы несколько образцов черного чая «Принцесса Нури», «Майский», «Беседа» и «Curtis». Для определения интенсивности настоя 2 г чая помещали в химический стакан объемом 150 мл и экстрагировали его 80мл кипящей воды в течение 5 минут, после чего настой охлаждали в эксикаторе с ледяной водой до 20 °С и фотометрировали относительно воды. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Оптическая плотность настоя чая

Длина волны, нм	Торговая марка чая			
	Принцесса Нури	Майский чай	Curtis	Беседа
540	1,055	0,640	0,680	0,419
600	0,798	0,327	0,320	0,190

Чай «Принцесса Нури» имеет самый темный цвет настоя, и самую большую оптическую плотность настоя. Самую маленькую оптическую плотность имеет чай «Беседа».

Более интенсивная окраска настоя может свидетельствовать о большем содержании природных пигментов – теарубигенов и теафлавинов, которые при заваривании придают чаю соответственно красно-коричневые тона и золотисто-желтую гамму. Но высокая оптическая плотность может свидетельствовать и о присутствии искусственно синтезированных красителей. Для определения содержания последних мы исследовали водные вытяжки, полученные в холодной воде, без заваривания. Экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2. Оптическая плотность водного экстракта чая

Длина волны, нм	Торговая марка чая			
	Принцесса Нури	Майский чай	Curtis	Беседа
540	0,197	0,244	0,263	0,141
600	0,089	0,012	0,116	0,062

Видно, что меньше всего как природных, так и искусственных красителей содержится в чае «Беседа». Больше всего красителей в чае «Curtis».

Чай является не только средством для утоления жажды, но и источником биологически активных веществ, в том числе флавоноидов. Интерес к флавоноидам велик ввиду присущего им широкого спектра биологического действия и антиоксидантной активности. Смесь биофлавоноидов различного строения обозначают термином «витамин Р». В основе строения веществ Р-витаминного действия лежит ядро флавона. К ним относятся рутин, эриодиктин, гесперидин, кверцетин и другие (рис. 1). Одним из наиболее активных соединений является рутингликозид флавона – кверцетина и дисахарида рутинозы. Витамин Р нормализирует состояние капилляров повышает их прочность, снижает проницаемость стенок сосудов. Биофлавоноиды помогают сохранить структуру капилляров, обладают антибактериальным эффектом и улучшают кровообращение, способны бороться с аллергией и астмой. Основная роль витамина Р – участие в обмене белков, он в частичности, необходим для синтеза коллагена.

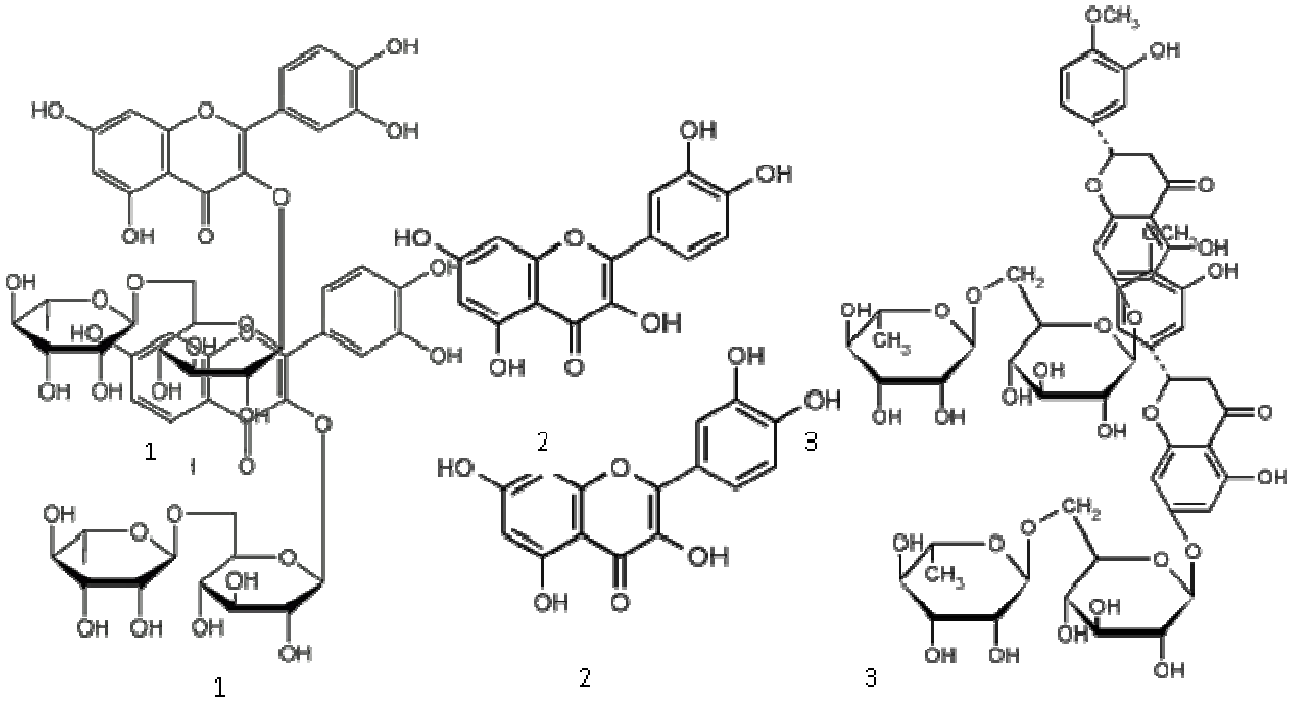


Рис. 1 Строение биофлавоноидов: 1 – рутин; 2 – кверцетин; 3 – гесперидин

В настоящее время для определения рутина и кверцетина в чае используется перманганатометрия. К недостаткам перманганатометрии относятся: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении.

Нами исследована возможность использования спектрофотометрического метода для определения содержания биофлавоноидов в чае.

Методика эксперимента. Около 0.5 г (точная навеска) чая помещают в колбу со шлифом вместимостью 100 мл, прибавляют 50 мл 70% этилового спирта. Колбу взвешивают с погрешностью ±0.01 г, присоединяют к обратному холодильнику и нагревают при темпера-

туре 60 °С 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры колбу вновь взвешивают и доводят до первоначальной массы 70% этиловым спиртом. Содержимое колбы фильтруют через воронку с вложенным ватным тампоном, отбрасывая первые 20 мл фильтрата.

В мерную колбу вместимостью 25 мл, предварительно взвешенную, переносят 1 мл анализируемого экстракта, взвешивают. В колбу добавляют 4 мл 5% раствора хлорида алюминия. Для приготовления раствора сравнения во вторую колбу вместимостью 25 мл переносят аликвоту 1 мл анализируемого экстракта, после чего объем обеих колб доводят до метки 70% спиртом и оставляют на 30 мин. В случае помутнения растворов их фильтруют через бумажные фильтры в чистые стаканы.

Оптическую плотность измеряли в интервале 408-616 нм на длине волны максимума поглощения в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм (рис. 2).

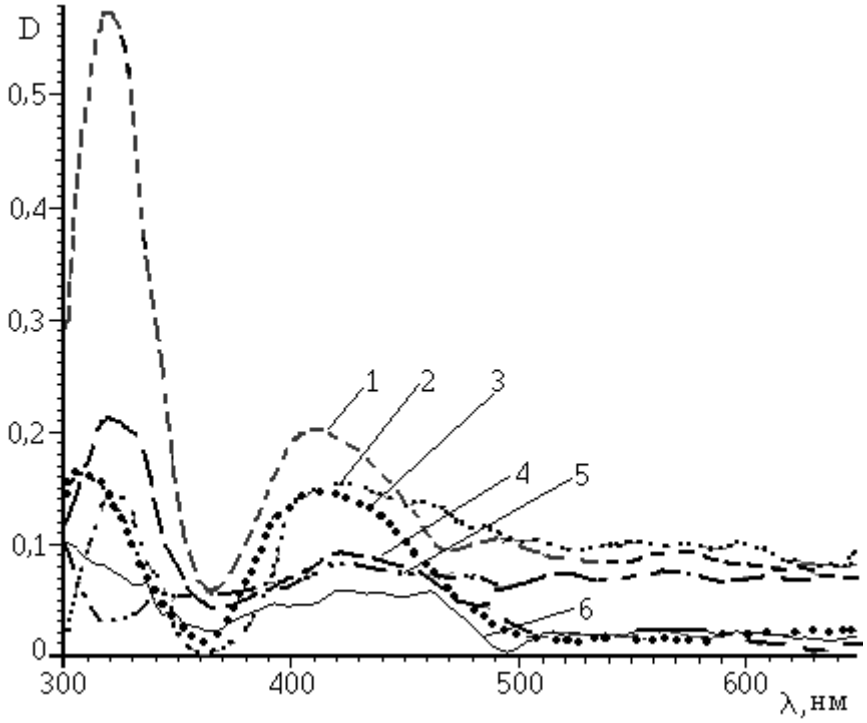


Рис. 2 Спектры поглощения комплексов $AlCl_3$ с экстрактами чая: 1 – зелёного «Curtis»; 2 – чёрного «Curtis»; 3 – белого «Curtis»; 4 – черного «Беседа»; 5 – чёрного «Майский чай»; 6 – чёрного «Принцесса Нури»

Максимум поглощения расположен в области 412 нм, поэтому в качестве стандарта использовали ГСО рутина. Массовую долю суммы биофлавоноидов в исследуемых экстрактах в пересчете на рутин в мг/100г (X) вычисляли по формуле:

$$X = D_ч \cdot 10^5/[D_{ГСО} \cdot (100 - W)],$$

где: $D_ч$ – оптическая плотность раствора комплекса экстракта чая;

$D_{ГСО}$ – оптическая плотность раствора комплекса ГСО рутина;

10^5 – коэффициент пересчета в мг/100г; W – влажность образцов чая.

Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание биофлавоноидов в чае, мг/100 г

Содержание биофлавоноидов (мг/100 г) в чае торговых марок					
Curtis зелёный	Curtis белый	Curtis чёрный	Беседа	Майский чай	Принцесса Нури
555,2	368,2	366,7	166,2	137,7	38,4

Максимальное содержание биофлавоноидов, в пересчёте на рутин, в не ферментирован-

ных зелёном и белом чае. Полностью ферментированный чёрный чай торговых марок «Беседа» и «Майский чай» содержат в 2 раза меньше витамина Р, а марки «Принцесса Нури» – в 10 раз меньше.

Из растительного сырья в настоящее время получают биодизельное топливо (метиловые эфиры высших карбоновых кислот) как компонент для улучшения качества дизельного топлива (ДТ). Биодизельное топливо можно использовать без изменений в конструкции двигателя в виде смеси с ДТ. В России допускается добавка 5 об. % биодизеля [1], за рубежом довольно распространена смесь, содержащая 20 % метиловых эфиров. Оптимальный процентный состав такой смеси зависит от особенностей конкретного двигателя [2]. Поэтому необходим метод, позволяющий количественно определять наличие биодизельного топлива в смеси.

Методика эксперимента. Готовят серию смесей (не менее 3 растворов для каждой точки) с заданной концентрацией: от 1 до 50 об. % биодизельного топлива. С помощью спектрофотометра СФ-2000 измеряют оптическую плотность D растворов (кюветы с рабочей длиной l =10 мм, эталонная жидкость — дистиллированная вода).

Выявляют такую длину волны λ, где поглощение светового потока наибольшее, и по полученным данным строят калибровочный график $D = f(C)$. Результаты измерений аппроксимируют калибровочной функцией в аналитической форме. После этого проводят измерение D для анализируемого раствора и по графику или соответствующей формуле определяют его концентрацию в смеси.

Нами были исследованы смеси нефтяного летнего дизельного топлива с метиловыми эфирами, полученными из масел крамбе двух сортов (МЭМК1 и МЭМК2), масла рыжика (МЭМР) и рапсового масла (МЭРМ).

Обсуждение результатов.

Визуально нефтяное дизельное топливо и биодизельное топливо, полученное из масла рыжика — прозрачные жидкости жёлтого цвета, биодизельные топлива, синтезированные из рапсового масла и масла крамбе, имеют зеленоватый оттенок. Для всех смесей были получены электронные спектры, максимум поглощения во всех случаях находился в интервале длины волны λ = 450 ± 5 нм. В качестве примера на рисунке 1 приведены спектры растворов МЭКМ1 в дизтопливе.

Из рисунка 1 видно, что для смесевого топлива, содержащего МЭМК1 наибольшая чувствительность прибора наблюдается при длине волны λ = 450 ± 5 нм. При λ < 400 нм работа прибора становится неустойчивой, а при длинах волн λ > 500 нм чувствительность прибора настолько уменьшается, что измерения становятся неприемлемыми. Максимум поглощения в спектрах смесевых топлив, содержащих МЭМК2, МЭРМ и МЭМР, приходится на тот же интервал, однако абсолютные значения оптической плотности для смесей с МЭМР намного ниже (рис. 2).

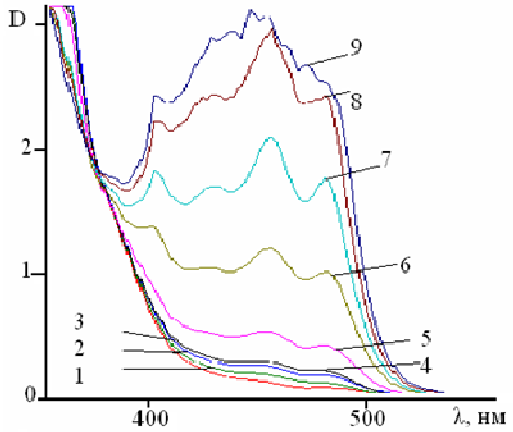


Рисунок 1 Зависимость оптической плотности от длины волны для растворов с концентрацией МЭМК 1 в дизтопливе: 1 – 1 об.%, 2 – 2 об.%, 3 – 4 об.%, 4 – 5 об.%, 5 – 10 об.%, 6 – 20 об.%, 7 – 30 об.%, 8 – 40 об.%, 9 – 50 об.%

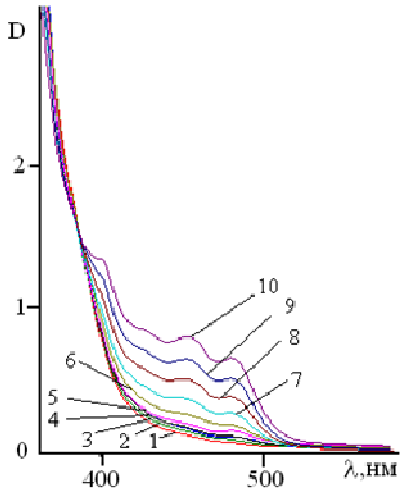


Рисунок 2 Зависимость оптической плотности от длины волны для растворов с концентрацией МЭМР в дизтопливе:

1 – 1 об.%, 2 – 2 об.%, 3 – 3 об.%, 4 – 4 об.%, 5 – 5 об.%, 6 – 10 об.%, 7 – 20 об.%, 8 – 30 об.%, 9 – 40 об.%, 10 – 50 об.%

Осреднённые результаты калибровочных опытов для всех смесевых топлив приведены на рисунке 3.

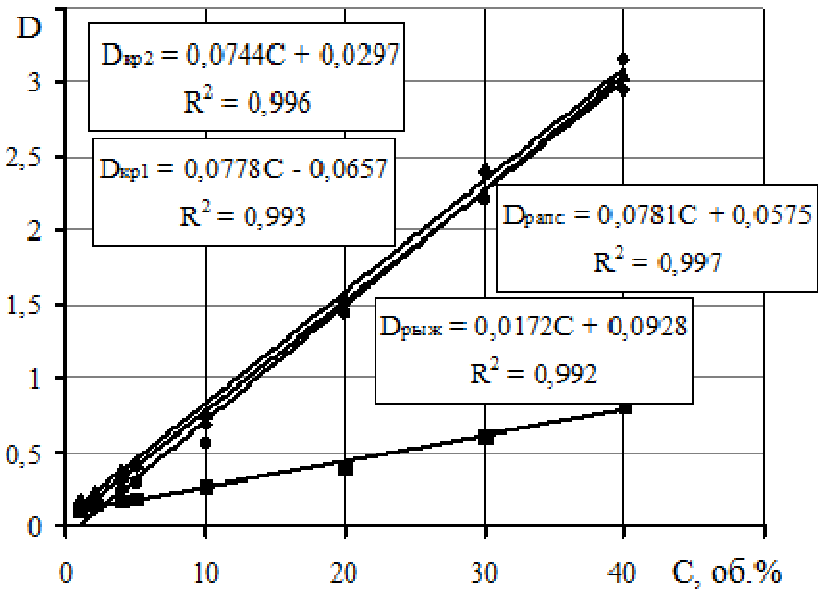


Рисунок 3 – Зависимость оптической плотности *D* смесевого топлива от концентрации *C* биодизельного топлива: – МЭМР; – МЭРМ; – МЭМК1; – МЭМК2.

Анализ представленных данных показывает, что с высокой степенью точности все приведенные калибровочные зависимости удовлетворяют линейной аппроксимации и исследованные смеси подчиняются закону Бэра, поскольку величины коэффициентов парной корреляции *R* (на графиках приводится значения R^2) весьма близки к единице.

В результате проведенных исследований подтверждается высокая эффективность применения метода спектрофотомерии для определения объёмной концентрации растворов, и это позволяет рекомендовать его для практического применения.

Список литературы

1. ГОСТ Р 52368-2005 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2005. – 34 с.

2. Макаров В.А. Работа дизелей на нетрадиционных топливах / В.А. Макаров, А.И. Гайворонский, Л.В. Грехов. – М.: Легион, 2008. – 236 с.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРЕ

***Романцова С.В.**, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; к.х.н., доцент.*

Организация: государственное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии)

Адрес организации: пер. Ново-Рубежный, 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация e-mail: viitin-adm@mail.ru

РЕЦЕНЗЕНТ

***Вервекина Наталья Владимировна**, доцент Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент.*

УДК 547

РОМАНЦОВА С.В.

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ДИЗЕЛЬНОГО И БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Аннотация. *Сформулированы требования к структуре полифункциональных присадок к дизельным топливам. Установлено, что этим требованиям отвечают 2,2'-диазосоединения. Исследованы условия синтеза этих присадок.*

Ключевые слова: *полифункциональные присадки, дизтопливо, синтез, нуклеофильное замещение.*

S.V. ROMANTSOVA

SYNTHESIS OF POLYFUNCTIONAL ADDITIVES FOR DIESEL AND BIODIESEL

Abstract. *Requirements for the structure of multifunctional additives for diesel fuels are formulated. The structure of 2,2'-dihydroxyazocompounds corresponds to these requirements. Conditions of synthesizing these compounds are investigated.*

Keywords*: polyfunctional additives, diesel fuel, synthesis, nucleophilic substitution.*

Длительная эксплуатация дизельного двигателя возможна только при использовании качественного топлива. Физико-химические характеристики топлива могут ухудшаться при его транспортировании и хранении не только в результате испарения и загрязнения, но и из-за протекания окислительных, коррозионных, коагуляционных процессов.

Для снижения скорости нежелательных реакций широкое применение получили присадки, использование которых не требует больших капитальных затрат и тщательной подготовки защищаемой поверхности, возможно в условиях ограниченных замкнутых объемов. Актуальной задачей является создание полифункциональных присадок и расширение сырьевой базы их синтеза.

Однако выбор структуры полифункциональных присадок не должен быть случайным. Проведенный анализ закономерностей окисления нефтяных топлив, антикоррозионных и стабилизирующих свойств органических веществ позволил сформулировать систему требований к структуре полифункциональных присадок к топливам [1].

– в состав молекулы полифункциональной присадки должны входить функциональные группы, способные отщеплять протон (например, гидрокси- или аминогруппы); активность присадки увеличивают электронодонорные заместители (амино- и гидроксигруппы, метиламино и метоксигруппы, метильные и другие углеводородные радикалы);

– структура присадки должна включать развитую сопряженную π- электронную систему (в том числе ароматические фрагменты);

– молекула присадки должна быть способна образовывать с катионами металлов внутрикомплексные соли хелатного строения;

– полифункциональные присадки должны быть дифильными молекулами и, с одной стороны, обладать сродством к неполярным углеводородам нефтяных топлив, а с другой стороны, должны быть способны самопроизвольно переходить из объёма топлива в самую коррозионноагрессивную фазу — подтоварную воду.

Требованиям, предъявляемым к структуре полифункциональных присадок, отвечают 2,2'-дигидроксиазосоединения. Молекулы соединений располагают двумя ароматическими фрагментами, развитой системой сопряжения. Известно, что молекулы, содержащие гидрок-

сильные группы в о- положении к азогруппе, способны образовывать прочные хелатные комплексы с ионами металлов переменной валентности [2].

Установлено, что эти соединения повышают химическую и физическую стабильность нефтяного и биодизельного топлива при хранении [1].

Первой стадией синтеза 2,2'-дигидроксиазосоединений является диазотирование соответствующих аминофенолов. Полученные диазосоединения далее вступают в реакцию азосочетания.

Для расширения сырьевой базы синтеза присадок, диазосоставляющую можно получать путем диазотирования о-замещенного анилина с последующей заменой о-заместителя в диазосоединении на гидроксил.

Изучено влияние строения субстрата, pH среды и температуры на протекание замещения нитрогруппы и атома галогена в солях 2 - нитро -4- хлор- и 2- нитробензолдиазония.

Экспериментальная часть.

2-Нитро-4-хлоранилин и о-нитроанилин диазотировали по методике [3,4]. Полученные растворы солей диазония нейтрализовывали 10 % раствором гидроксида натрия (ρ = 1,109 г/см^3) при различной температуре или выдерживали при различной температуре в кислой среде.

Синтезированные замещённые и незамещённые бензохинондиазиды экстрагировали хлороформом и разделяли на хроматографических пластинах. Выделенные соединения высушивали при 20 мм рт.ст. и определяли их спектральные характеристики.

Спектральные характеристики 4-хлор-2,1-бензохинондиазида. Спектр ПМР (ДМСО - d_6), δ, м.д.: 7.69 д (1H), 6.68 д (1H), 6.36 дд (1H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2128, 2184 (CN_2),1608 (CO). Электронный спектр ($CHCl_3$), нм, (lg ε): 330 пл (3.56), 475 (3.80).

Спектр ПМР 2-нитро-4,1-бензохинондиазида (ДМСО - d_6), δ, м.д.: 8.96 д (1H), 8.48 д (1H), 8.73 дд (1H).

Спектральные характеристики 2,2' - динитро - N,N' - дифенилтриазена. Спектр ПМР (ДМСО - d_6), δ, м.д.: 12.42 с (1H), 8.01 д (2H), 7.76 т (4H), 7.43 д (2H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 1528, (NO_2),1504 (-N=N-). Электронный спектр (C_2H_5OH), нм, (lg ε): 390 (4.14). Масс-спектр M^+: 287.

Спектральные характеристики 2 – бензохинондиазида. Спектр ПМР (ДМСО - d_6), δ, м.д.: 7.58 дд (1H), 7.38 м (1H), 6.56 дд (1H), 6.33 м (1H). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν, см$^{-1}$: 2128, 2168 (CN_2),1608 (CO). Электронный спектр ($CHCl_3$), λ, нм, (lg ε): 245(3.99), 405 (3.43).

Обсуждение результатов

Нами установлено, что замещение в 2-нитро-4-хлор-бензолдиазонии протекает с образованием двух продуктов (рисунок 1): 4-хлор-2,1- бензохинондиазида (II) и 2-нитро-4,1-бензохинондиазида (III).

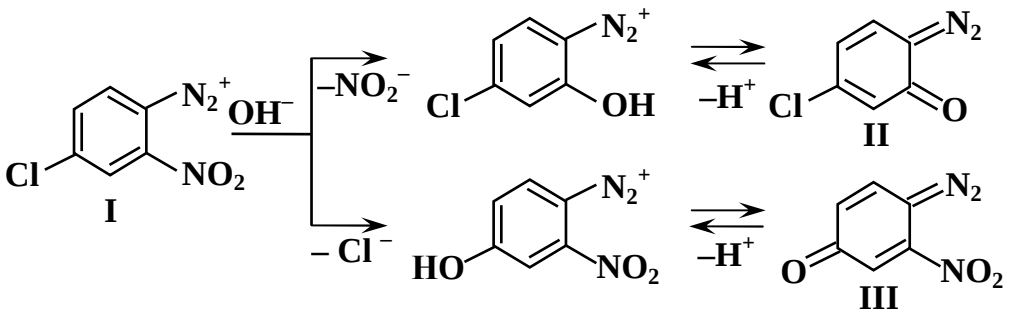


Рисунок 1 Нуклеофильное замещение в катионе 2-нитро-4- хлорбензолдиазония

В слабощелочной среде (pH = 8) конверсия соединения (I) достигается в течение 1,5 часов, общий выход по реакции — 88 % от теоретического. Соотношение продуктов (II) и (III) составило 82 к 18 соответственно; т.е. выход 4-хлор-2,1-бензохинондиазида составляет 72 %.

Замещение в кислой среде характеризуется еще меньшей скоростью. Полная конверсия 2-нитро-4-хлор-бензолдиазония при pH = 1...2 и температуре 20 °С не достигается даже в течение нескольких месяцев. При повышении температуры до 60 °С реакция заканчивалась в течение 3 часов, но увеличение скорости разложения диазосоединения снизило общий выход по реакции замещения до 43 % от теоретического. Доля соединения (II) в продуктах реакции составила при этом 90 %.

В отличие от других заместителей электроноакцепторного характера, диазониевая группа способна непосредственно реагировать с нуклеофильным реагентом, образуя диазогидраты, диазотаты и другие соединения вплоть до отщепления азота и разложения диазосоединения.

В катионе о-нитробензолдиазония (IV) реакция может активироваться только диазониевой группой. В литературе [5,6] для этого соединения исследуется, в основном, кислотно-основные превращения; авторы работы [7] продуктами «гидролиза» 2-гидроксибензолдиазония считают 2- нитрофенол и 2,2'-динитро-N,N'-дифенилтриазен.

Проведенные исследования показали, что при протекании реакции в нейтральной среде имеет место ряд параллельно протекающих процессов (рис. 2):

— образование 1,2-бензохинондиазида (V);

— образование диазотата 2-нитробензолдиазония (VI);

— образование 2,2'-динитро-N,N'-дифенилтриазена (VII).

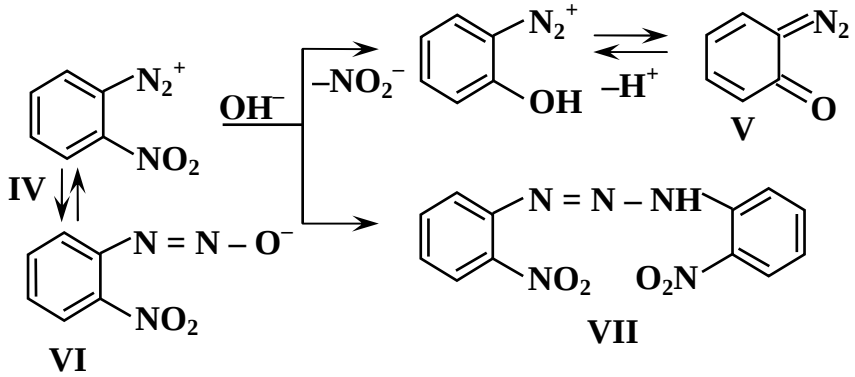


Рисунок 2 Взаимодействие о-нитробензолдиазония с гидроксид-ионом

При добавлении к диазосоединению раствора гидроксида натрия до pH = 7 выход триазена составляет 18,6 % от теоретического, выход продукта замещения (V) — 3,3 %. Низкий выход в этих условиях 2- бензохинондиазида объясняется, видимо, смещением равновесия в

сторону образования диазотата (VI), т.е. в нейтральной среде равновесная концентрация активной формы диазосоединения в реакционной массе невелика.

Для увеличения выхода продукта замещения изменили порядок проведения реакции. Кислый раствор диазосоединения прибавляли к охлажденному до 0...5 °С разбавленному раствору едкого натра (5 % масс.), так чтобы после прибавления всего диазораствора pH реакционной массы составил 8...9. Предполагалось, что гидроксид-ион, являющийся более сильным нуклеофильным реагентом, чем вода, способен активнее замещать нитрогруппу в молекуле диазосоединения. Реакцию вели 8 часов при температуре 0...5 °С. В этих условиях триазен (VII) образовывался в небольших количествах, добиться полной конверсии соединения (VIII) не удалось. Выход продукта замещения составил 18,9 %. Замещение в описанном эксперименте происходило при постоянном изменении pH среды. Согласно литературным данным [8] оптимальное значение pH при проведении реакции замещения можно определить как (pKa + pKв)/2.

Для о-нитробензолдиазония значение (pKa + pKв)/2 = 8,2 [6], поэтому представлялось интересным провести замещение при этом фиксированном значении pH. Для этого к буферному раствору с pH = 8,2 при температуре 0...5 ^{0}С прибавляли раствор соединения (VIII), предварительно переведенный в область значений pH = 5...5,5. Однако и в этом случае провести замещение до конца в течение нескольких суток не удается. Выход продукта замещения составляет в этом случае 25 %.

Повышение температуры замещения до 10 °С приводит к активному разложению диазосоединения, что можно объяснить его низкой устойчивостью в щелочной среде. Таким образом, при проведении реакции замещения в щелочных средах вследствие быстро устанавливающегося равновесия диазокатион — диазотат достижение высокой степени превращения 2-нитробензолдиазония в 2-бензохинондиазид невозможно.

Для того, чтобы исключить возможность образования диазотата (VI) и триазена (VII), реакцию необходимо вести в кислой среде, но скорость замещения при низких pH невелика даже для более активных диазосоединений. Полная конверсия 2-нитробензолдиазония при pH = 1, температуре 70 °С была достигнута в течении 40 часов, выход хинондиазида (V) составил 10 % от теоретического.

Соотношение продуктов реакции нуклеофильного замещения в катионе о- нитробензолдиазония представлено в таблице 1.

Из приведенных данных видно, что при переходе от кислой среды замещения к нейтральной и щелочной скорость реакции увеличивается. С ростом pH среды увеличивается доля продуктов разложения, а количество не прореагировавшего диазосоединения уменьшается. Процесс образования триазена замедляется при прибавлении раствора диазосоедиенния к щелочи; максимальное количество 1,2-бензохинондиазида образуется при проведении реакции при pH = 8,2.

Таблица 1 Порядок проведения замещения, pH среды, температура (t, ^{0}С), продолжительность выдержки (τ, ч), соотношение продуктов (%) при нуклеофильном замещении в катионе о-нитробензолдиазония

pH	Порядок прибавления реагентов	t	τ	Содержание, %			
				V	VI	VII	продукты разложения
1	—	70	40	10	—	—	90
7	щёлочь к раствору	0…5	8	3,3	61,7	18,6	16,4

	диазосоединения						
8,2	диазосоединение к раствору щёлочи	0…5	8	25,0	48,0	2,6	24,4
8,5	диазосоединение к раствору щёлочи	0…5	8	18,9	44,1	1,0	36,0

Т. о., проведенные исследования показали, что путем нуклеофильного замещения в катионе бензолдиазония можно получить 1,2- бензохинондиазид с максимальным выходом 25 %, выход 4-хлор-2,1- бензохинондиазида достигает 72 %. На протекание реакции нуклеофильного замещения оказывает влияние строение субстрата, pH и температура реакционной среды.

Список литературы

1. Нагорнов, С.А. Предотвращение качественно-количественных потерь топлив при хранении / С.А. Нагорнов, С.В. Романцова // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 49 – 55.

2. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – С. 362 – 369.

3. Saunders, R.H. Aromatic Diazo Compounds. III Ed / R.H. Saunders, L.M. Allen. – Baltimore: Edward A. – 1985. – 900 p.

4. Николенко, Л.Н. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям / Л.Н. Николенко. – М.: Химия. – 1965. – 344 с.

5. Багал, И.Л. Основные закономерности химии ароматических диазосоединений: автореферат дисс. - докт. хим. наук. – Л.: ЛХТИ, 1988.

6. Matrka, M. Zur allgemeinen Gultigkeit der hydrolytischen Reaktion aromatischer Diazoverbindungen zu salpetriger Saure und die Triazenverbindung / M. Matrka, Z. Sagner, V. Chmatal, V. Sterba // Collection Czechoslovakei Chemische Communikation. – 1967. – V. 32. – S. 2679 – 2682.

7. Hollenstein, R. ^{13}C - and ^{1}H - NMR Spectra of ortho – Benzoqunones. On the Assignment Problem im ^{13}C- Spectra / R. Hollenstein, von W. Philipsborn // Helvetica Chimica Acta. – 1973. – V. 56. – № 1. – P. 320 – 322.

8. Цоллингер Г. Химия азокрасителей / Г. Цоллингер. – Л.: Химия. – 1986. – 363 с.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРЕ

***Романцова С.В.**, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; к.х.н., доцент.*

Организация: государственное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии)

Адрес организации: пер. Ново-Рубежный, 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация e-mail: viitin-adm@mail.ru

РЕЦЕНЗЕНТ

***Синютина Светлана Евгеньевна**, доцент Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент.*

УДК 544.01

РОМАНЦОВА С.В.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ТОПЛИВЕ ПРИ ХРАНЕНИИ

Аннотация. *Проведён термодинамический анализ процессов, происходящих при хранении моторного топлива. Показано, что процессы испарения, окисления и осадкообразования тесно связаны между собой и могут привести к изменению фракционного, химического и фазового состава топлив. Теоретически обосновано снижение испаряемости смесевых дизельных топлив, содержащих в качестве компонента биодизельное топливо.*

Ключевые слова: *дизельное топливо; хранение; химический потенциал; фазовый переход; энтропия; энтальпия.*

ROMANTSOVA S.V.

THE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PROCESSES OCCURRING DURING STORAGE OF FUELS

Abstract*. A thermodynamic analysis of the processes takes place during the storage of motor fuel. It is shown that the processes of evaporation, oxidation and precipitation are closely related and may lead to a change in fractional, chemical and phase composition of the fuels. Reducing of the volatility of mixed diesel fuels containing biodiesel as a component is justified theoretically.*

Keywords*: diesel, storage, the chemical potential, the phase transition, the entropy, the enthalpy.*

В Стратегии машинно-технологической модернизации сельского хозяйства на период о 2020 г. в качестве одной из целей указана необходимость оптимизации затрат материально-технических ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции. В документе констатируется, что моторное топливо – дорогой ресурс, стоимость его ежегодно в производстве продукции растениеводства увеличивается на 15…18 % и в структуре ее себестоимости иногда превышает 20 % [1]. Поэтому предотвращение качественных и количественных потерь топлив при хранении является в настоящее время одним из наиболее актуальных вопросов рационального расходования топливно-энергетических ресурсов. Для этого необходимо совершенствование методов хранения моторных топлив.

Методы хранения можно охарактеризовать как совокупность технологических операций, обеспечивающих сохранность топлива путём создания и поддержания соответствующих режимов хранения, а также способов размещения и обработки топлив. Совокупность используемых методов, процессов и материалов представляет собой технологию хранения топлив.

Анализ существующих методов хранения топлив позволил нам разработать их классификацию (рис. 1).

Для обеспечения эффективной работы сельскохозяйственной техники необходимо выбрать наиболее подходящие для сельскохозяйственных нефтескладов методы хранения топлив и создать технологию хранения, обеспечивающую снижение качественных и количественных потерь. Для того, чтобы выбрать наиболее эффективные методы хранения топлив, необходимо понять, какие процессы протекают в топливе во время хранения.

В резервуарах хранения моторных топлив присутствует многокомпонентная полифазная система. Основной объём резервуара занимает жидкая топливная фаза. Её нельзя считать гомогенной системой, в которой лишь в процессе окисления возникает твердая фаза — осадок. Не окисленные топлива являются дисперсными коллоидными системами, дисперсной фазой

в которых служат природные высокомолекулярные гетероатомные соединения, присадки и вода. Основу топлив составляют неполярные соединения, поэтому их можно отнести к олеодисперсным системам [2]. Особенностью дисперсных сред таких систем является то, что межмолекулярные взаимодействия в них, в основном, определяются ван-дер-ваальсовыми силами. Из трех составляющих энергии такого взаимодействия одна (ориентационная) пропорциональна четвертой степени дипольного момента, а другая (индукционная) — второй степени. Даже небольшие отклонения дипольного момента, произошедшие из-за изменения структуры и состава неполярных жидкостей (например, в результате окисления компонентов топлива), существенно отражаются на межмолекулярных взаимодействиях. Несмотря на низкие значения межмолекулярного взаимодействия углеводородов (по сравнению с полярными средами), возможно образование значительных ассоциатов молекул, что приводит к их коагуляции и осаждению.

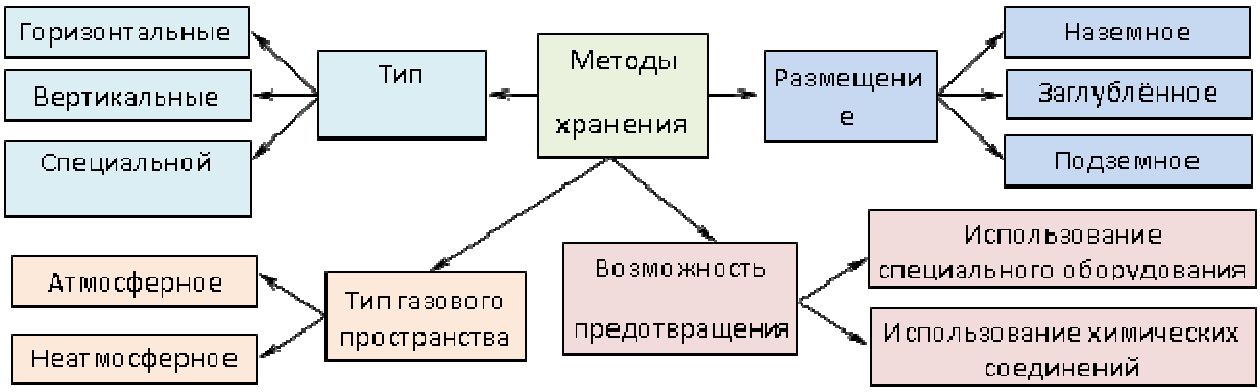


Рисунок 1 Классификация методов хранения топлив

В паровоздушном пространстве резервуара кроме паров топлив присутствуют компоненты воздуха (в основном, азот и кислород) и водяные пары. В результате «дыханий» резервуара и суточных перепадов температур, создаются условия для конденсации влаги на внутренней поверхности резервуара. Наличие водной пленки, насыщенной кислородом воздуха, вызывает коррозионное поражение стенок резервуара. Результатом «дыханий» резервуара является и выброс в атмосферу паров нефтепродуктов, что приводит к потере хранимого топлива, изменению его фракционного состава (из-за испарения лёгких фракций) и загрязнению биосферы.

На границе раздела газообразной и жидкой фаз активно протекают процессы окисления топлива, вызываемые контактом органических компонентов топлив с окислителем — кислородом воздуха. Растворение кислорода воздуха в топливе ускоряет реакции окисления в его объеме, а проникновение воды способствует протеканию коррозии на стенках в тонкой пленке воды, содержащей растворенный кислород, минеральные кислоты и соли, продукты окисления углеводородов топлив.

Окислительные процессы протекают не только на границе раздела топливо – паровоздушная среда, но и на границе раздела двух жидких фаз топлива и подтоварной воды, скапливающейся в придонной зоне резервуара. Растворимость компонентов нефтяных топлив в воде очень мала (порядка 0,001 % масс.). Микроскопические исследования образцов подтоварной воды показали, что исследуемые жидкости представляют собой высокодисперсную эмульсию типа «масло в воде», где дисперсной фазой выступают неполярные молекулы топлива. Кроме того, в воде растворены различные низкомолекулярные электролиты, наличие которых ускоряет процесс электрохимической коррозии металлической оболочки резервуара. В придонной области находятся также колонии различных микроорганизмов, продукты

их жизнедеятельности также ускоряют коррозионные процессы, которые могут привести к разрушению отдельных участков резервуара, что приводит к потере хранимого топлива и загрязнению почв в результате пролива [3].

Интенсивность процессов, протекающих при хранении моторных топлив, определяется как внешними, так и внутренними факторами. К внешним относятся конструкционные (тип и расположение резервуара), атмосферные (пыль, влага, температура) и эксплуатационные (частота и скорость заполнения, соблюдение правил эксплуатации). К внутренним факторам можно отнести материал резервуара, наличие покрытия и его состояние, и, конечно, молекулярный состав топлив, который можно охарактеризовать как с химической, так и с термодинамической точки зрения.

Углеводородные системы характеризуются внутренней энергией U, энтальпией H, энтропией S, изохорным F и изобарным G потенциалами. Каждую из этих функций можно представить в виде различных переменных, определяющих состояние системы. В системах, состоящих из индивидуальных углеводородов, каждому из них можно приписать две переменные, естественные для той или иной функции. В этом случае функция становиться характеристической. Через ее производные различных порядков выражают в явном виде различные свойства системы. Процесс испарения, например, относится к фазовым переходам первого рода, сопровождается поглощением теплоты и для него характерно увеличение энтальпии $dH > 0$. Энтропия системы в результате такого перехода возрастает, $dS > 0$. Направление фазового перехода определяется соотношением изобарных потенциалов фаз. Переход совершается в направлении уменьшения изобарного потенциала, $dG < 0$.

Скорость перехода вещества из жидкого состояния в газообразное зависит от скорости подвода теплоты. Нефтяные топлива представляют собой многокомпонентную смесь углеводородов и гетероатомных соединений различного строения и состава.

Равновесие гетерогенной системы топливо – пар зависит от условий ее существования — температуры, давления, концентрации компонентов и др.

Важнейшей характеристикой системы является химический потенциал составляющих ее фаз (μ) — термодинамическая функция, определяющая состояние какого-либо компонента в фазе известного состава при определенных внешних воздействиях [4].

Если изобарный потенциал выражает термодинамическое свойство индивидуального вещества, то химический потенциал есть мера изменения свободной энергии системы в зависимости от изменения массы данного компонента. Химический потенциал зависит как от концентрации данного компонента, так и от природы остальных компонентов фазы и их концентраций.

Химический потенциал вещества, находящегося в жидкой фазе, выражается уравнением [4]:

$$\mu_{iж} = \mu^{o}_{iж} + R \cdot T \cdot \ln a_i, \qquad (1)$$

где a_i — активность вещества; $\mu^{o}_{iж}$ — химический потенциал вещества при a = 1; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Давление паров над топливом в условиях хранения далеко от критического, поэтому газовую фазу системы топливо – пар можно рассматривать как смесь идеальных газов и химический потенциал i-го компонента в газовой фазе $\mu_{iг}$ можно выразить уравнением:

$$\mu_{iг} = \mu^{o}_{iг} + R \cdot T \cdot \ln p_i \qquad (2)$$

где $\mu_{iг}^{o}$ — химический потенциал компонента i при стандартных условиях, p_i — парциальное давление компонента i.

Разность химических потенциалов является движущей силой при переходе вещества из одной фазы в другую. Рассмотрим процессы, протекающие на границе жидкой и газообразной фаз.

Химический потенциал данного компонента в жидкой фазе $\mu_{iж}$, в газовой — $\mu_{iг}$, причем $\mu_{iж} > \mu_{iг}$. В системе самопроизвольно совершается переход i-го вещества в направлении уменьшения химического потенциала из жидкой фазы в газообразную.

По мере перехода i-го компонента из одной фазы в другую потенциал $\mu_{iж}$ уменьшается, а потенциал $\mu_{iг}$ возрастает, и скорость перехода v_1 компонента из жидкой фазы в газообразную уменьшается. Одновременно с этим скорость v_2 обратного процесса возрастает. При достаточной длительности процесса $\mu_{iг} = \mu_{iж}$, $v_1 = v_2$ и достигается состояние равновесия между фазами. Состоянию равновесия отвечает строго определенное распределение вещества i между двумя фазами. Термодинамическим условием равновесного распределения i-го компонента между жидкостью и паром при данных температуре и давлении является равенство химических потенциалов компонента в обеих фазах:

$$\mu_{iж} = \mu_{iг} \qquad (3)$$

Равенство химических потенциалов не означает обязательного равенства концентраций компонентов в обеих фазах. Химический потенциал является мерой, характеризующей способность компонента переходить в данную фазу или ее покидать, являться движущей силой фазового перехода.

Согласно закону Рауля, химический потенциал i-го компонента в паре можно выразить через его мольную долю x_i в жидкой фазе:

$$\mu_{iг} = \mu_{iг}^{o} + R \cdot T \ln x_i \cdot p_i \qquad (4)$$

где p_i - давление пара чистого компонента при температуре T.

Химический потенциал того же компонента в жидкой фазе так же может быть выражен через его мольную долю:

$$\mu_{iж} = \mu_{iж}^{o} + R \cdot T \ln \gamma_i \cdot x_i \qquad (5)$$

где γ_i - коэффициент активности.

Из этих уравнений можно сделать вывод о том, что изменение мольной доли компонента в топливе в результате реакции окисления или коагуляции вызовет изменения его химического потенциала, а значит и сдвиг равновесия в системе на границе раздела фаз.

Для того чтобы определить направление этого сдвига, кроме равновесия жидкость – пар необходимо рассматривать и равновесие жидкость – твердая фаза.

Низкотемпературное окисление кислородом воздуха химически неустойчивых соединений, входящих в состав топлива, окислительная полимеризация и поликонденсация высокомолекулярных соединений вызывают образование полярных соединений, их коагуляцию и осаждение. Эти процессы влияют и на испаряемость топлива. По мере образования осадка часть высокомолекулярных компонентов удаляется из системы, доля высококипящих компонентов снижается, а низкокипящих — увеличивается, что приводит к сдвигу равновесия жидкость – пар и изменению парциального давления паров топлива.

Увеличение мольной доли низкокипящих компонентов приводит к большему росту энтропии системы при неизменной скорости увеличения температуры кипения. А изменение энтропии системы ΔS_n связано с фазовым переходом соотношением [3]

$$\Delta S_n = \Delta H_{исп}/\Delta T \qquad (6)$$

Следовательно, рост ΔS_n будет определяться увеличением $\Delta H_{исп}$ — энтальпии испарения. Согласно уравнению Клайперона-Клаузиуса имеем:

$$dlnP/dT = \Delta H_{исп}/R \cdot T_2 \qquad (7)$$

где P — давление насыщенных паров нефтепродуктов.

Увеличение правой части соотношения (7) определяет рост dlnP/dT, что приводит к увеличению скорости испарения легкокипящих компонентов.

Таким образом, видно, что процессы испарения, окисления и осадкообразования тесно связаны между собой, могут привести к изменению фракционного, химического и фазового состава топлив. Это, в свою очередь, приводит к ухудшению качества топлив в процессе хранения.

Однако долю низкокипящих компонентов в топливе можно снизить, например, при введении в него высококипящих компонентов. Это происходит, например, при получении смесевого дизельного топлива, в состав которого кроме нефтяных компонентов входит и биодизельное топливо.

Преимущества биодизельного топлива перед нефтяным топливом хорошо известны [5].

Во-первых, биодизельное топливо обладает лучшими экологическими характеристиками:

– оно практически не содержит серы и ароматических углеводородов; при использовании чистого биодизельного топлива производится примерно на 80 % меньше выбросов диоксида углерода и практически отсутствуют выбросы диоксида серы и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в том числе канцерогенного бенз-α-пирена;

– за счёт атомов кислорода, содержащихся в молекулах биодизельного топлива, достигается более полное его сгорание, значительно уменьшается количество несгоревших углеводородов и сажи в отработанных газах.

Во-вторых, биодизельное топливо более безопасно при хранении и транспортировке, поскольку имеет высокую температуру вспышки и легко разлагается микроорганизмами при попадании в почву.

В-третьих, биодизельное топливо обладает высокими смазывающими свойствами и цетановым числом (не менее 51), что улучшает его эксплуатационные характеристики. Вследствие улучшенной смазки облегчается пуск двигателя, цилиндровая группа и топливная аппаратура служат дольше. Улучшение смазывающих свойств особенно актуально в последнее время в связи с производством топлив, удовлетворяющих экологическим требованиям стандартов «Евро». Для улучшения экологических характеристик топлива, оно дополнительно подвергается процессам гидроочистки и обессеривания. В результате этих операций из топлива удаляются нативные гетероатомные соединения, определяющие смазывающие свойства топлива и являющиеся природными ингибиторами окислительных и полимеризационных процессов.

Ещё одно преимущество биодизельного топлива состоит в том, что его введение снизит потери дизельного топлива при хранении. Компонентами биодизельного топлива являются метиловые эфиры высших алифатических кислот, имеющие более высокие температуры кипения, чем углеводороды нефтяного топлива. При создании смесевого топлива мольная доля

низкокипящих нефтяных компонентов топлива снижается, что приведёт к меньшему росту энтропии системы и, как следствие (в соответствии с уравнением 6) к уменьшению энтальпии испарения. Уменьшение правой части соотношения (7) определяет снижение dlnP/dT, что приводит к уменьшению скорости испарения легкокипящих углеводородных компонентов.

Список литературы

1. Стратегии машинно-технологической модернизации сельского хозяйства на период до 2020 года / Ю.Ф. Лачуга и др. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. – 80 с.

2. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Софиева. – М.: Химия, 1990. – 226 с.

3. Романцова, С.В. Окислительные и коррозионные процессы в резервуарах хранения нефтепродуктов / С.В. Романцова, С.А. Нагорнов, В.И. Вигдорович // Вестник Тамбовск-го ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 2000. – Т. 5. – Вып. 1. – С. 3-8.

4. Беляев, В.В. Физическая и коллоидная химия / В.В. Беляев, К.И. Киенская. М.: Академия, 2012. – 288 с.

5. Девянин, С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семенов. – М.: Изд-во МГАУ им. В. П. Горячкина, 2007. – 340 с.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРЕ

***Романцова С.В.**, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; к.х.н., доцент.*

Организация: государственное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии)

Адрес организации: пер. Ново-Рубежный, 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация

РЕЦЕНЗЕНТ

***Вервекина Наталья Владимировна**, доцент Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент.*

УДК 621.436

МАРКОВ В.А., ДЕВЯНИН С.Н., НАГОРНОВ С.А., БЫКОВСКАЯ Л.И.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БИОТОПЛИВ ДЛЯ ДИЗЕЛЕЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ МАШИН

***Аннотация**. Биотоплива, получаемые из растительных масел, находят все большее применение в дизельных двигателях. В статье проведен анализ физико-химических свойств нефтяного дизельного топлива и биотоплив различного состава. Разработана методика оптимизация состава многокомпонентных смесевых биотоплив для дизельных двигателей сельскохозяйственных машин. Определен оптимальный состав смеси дизельного топлива, рапсового масла и бензина АИ-80, обеспечивающий наилучшее сочетание показателей топливной экономичности и токсичности отработавших газов. Проведенные оптимизационные*

расчеты позволили подобрать состав многокомпонентного смесевого биотоплива для двигателя типа Д-245.12С, устанавливаемого на отечественные сельхозмашины.

Ключевые слова: *дизельный двигатель, дизельное топливо, рапсовое масло, бензин, многокомпонентное смесевое биотопливо*

MARKOV V.A., DEVYANIN C.N., NAGORNOV S.A., BYKOVSKAYA L.I.

OPTIMIZATION OF MULTICOMPONENT MIXED BIOFUELS' COMPOSITION FOR AGRICULTURAL DIESEL ENGINES

Abstract*. Based on vegetable oil biofuels become more commonly used in diesel engines. The analyses of physicochemical properties of diesel fuel and biofuel of various compositions is presented. The methodology of multicomponent mixed biofuel composition optimization for agricultural machinery diesel engines is proposed. The optimal composition of diesiel fuel, rapseed oil and petrol AI-80 mixture providing the best combination of fuel efficiency and burnt gases toxicity measures is introduced. Optimization computations allowing to select multicomponent mixed biofuel for vehicle diesel engine (type D-245.12S) mounted on Russian agricultural machinery are proposed.*

Keywords: *diesel engine, diesel fuel, rapeseed oil, gasoline, multicomponent biofuel mixture*

В последние годы в связи с обостряющимся энергетическим кризисом и нарастающим дефицитом нефтяных энергоносителей повышенный интерес проявляется к топливам, получаемым из возобновляемых энергетических ресурсов растительного происхождения, сырьевой запас которых практически неограничен. Применительно к дизельным двигателям транспортного и сельскохозяйственного назначения перспективными считаются биотоплива, производимые из растительных масел [1, 2, 3].

Для условий европейской части России наиболее перспективными представляются топлива на основе рапсового масла (РМ). Рапс отличается сравнительно неплохой урожайностью и с агрономической точки зрения рапс является желательной культурой для улучшения севооборота (он улучшает структуру и плодородие почвы). Использование биотоплив на базе рапсового масла позволит не только заместить нефтяные моторные топлива альтернативными, но и улучшить показатели токсичности отработавших газов (ОГ). При работе дизельных двигателей на биотопливах, как правило, отмечается заметное уменьшение эмиссии токсичных компонентов ОГ. В первую очередь это относится к дымности ОГ и выбросам других продуктов неполного сгорания топлива, которые при использовании биотоплив снижаются в 1,5-2 раза [1]. Кроме того, использование топлив растительного происхождения обеспечивает кругооборот углекислого газа в атмосфере, поскольку при сжигании биотоплив в двигателях внутреннего сгорания в атмосферу выбрасывается примерно такое же количество углекислого газа, которое поглощается в процессе выращивания сырья для производства биотоплива. Это приводит к уменьшению выброса в атмосферу парниковых газов.

Вместе с тем, биотоплива имеют физико-химические свойства, отличающиеся от свойств нефтяного дизельного топлива (ДТ) [1, 4, 5]. Поэтому при переводе двигателей, изначально адаптированных к работе на ДТ, на биотоплива возникает ряд проблем, связанных с организацией рабочих процессов, в первую очередь – процессов топливоподачи, распыливания топлива, смесеобразования и сгорания. При этом возможно нарушение исходных регулировок двигателя, ухудшение ряда эксплуатационных показателей дизельных двигателей, увеличение износа деталей двигателей и уменьшение ресурса их работы. Поэтому необходима адаптация двигателей к работе на этом виде топлива. Одним из эффективных путей адап-

тация двигателей к работе на биотопливах является применение смесевых биотоплив – смесей дизельного топлива и рапсового масла.

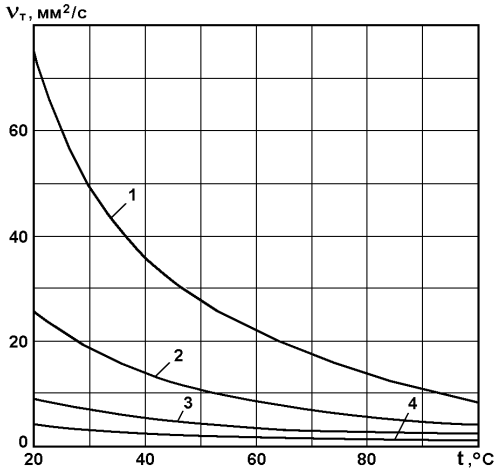
Одной из наиболее острых проблем, возникающих при работе дизеля на растительном масле (в частности, на рапсовом), является его повышенная вязкость (рис. 1,*а*). Наибольшее приближение физических свойств биотоплив к свойствам нефтяного дизельного топлива достигается при использовании смесевых многокомпонентных биотоплив [1, 6]. При этом желательна добавка в смесевое топливо легких компонентов – бензина, диметилового эфира и др. [7]. Для анализа их свойств использованы данные работы [8], в которой исследованы многокомпонентные смесевые биотоплива следующих составов – смесь 85% ДТ, 5% РМ и 10% бензина АИ-80, смесь 80% ДТ, 10% РМ и 10% бензина АИ-80 и смесь 70% ДТ, 20% РМ и 10% бензина АИ-80. Некоторые свойства этих смесей представлены в табл. 1 и на рис. 1,*б*. Исследуемый бензин АИ-80 при 20 ^{o}C имел плотность ρ=756 кг/м^3 и вязкость ν=0,73 мм^2/с, что существенно меньше плотности и вязкости исследуемых ДТ и РМ (см. табл. 1). Поэтому разбавление смесей ДТ и РМ бензином АИ-80 позволило заметно снизить повышенные плотность и вязкость исходных смесей.

Таблица 1. Физико-химические свойства исследуемых топлив

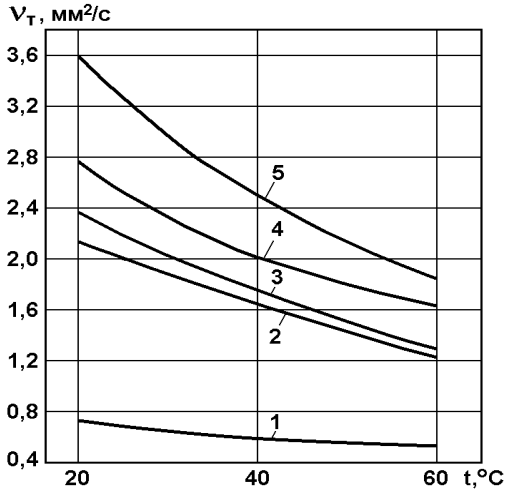
Физико-химические свойства	Топливо						
	ДТ	РМ	АИ-80	80% ДТ и 20% РМ*	85% ДТ, 5% РМ и 10% АИ-80	80% ДТ, 10% РМ и 10% АИ-80	70% ДТ, 20% РМ и 10% АИ-80
Плотность при 20 ^{o}C, кг/м^3	805	913	756	848	807	815	823
Вязкость кинематическая при 20 ^{o}C, мм^2/с	2,37	75,0	0,73	9,0	2,127	2,771	3,599
Коэффициент поверхностного натяжения при 20 ^{o}C, мН/м	27,1	33,2	22,0	-	-	-	-
Теплота сгорания низшая, кДж/кг	42500	37300	44000	41500	42400	42000	41500
Цетановое число	45	36	20	-	-	-	-
Температура самовоспламенения, ^{o}C	250	318	400	-	-	-	-
Температура помутнения, ^{o}C	-25	-9	-	-	-	-	-
Температура застывания, ^{o}C	-35	-20	-55	-	-	-	-
Количество воздуха, необходимое для сгорания 1 кг вещества, кг	14,3	12,5	14,8	14,0	14,3	14,2	14,0
Содержание, % по массе							
C	87,0	77,0	85,5	85,0	86,4	85,9	84,9
H	12,6	12,0	14,5	12,5	12,8	12,7	12,6
O	0,4	11,0	0,0	2,5	0,8	1,4	2,5

Общее содержание серы, % по массе	0,20	0,002	0,05	0,16	0,175	0,165	0,145
Коксуемость 10 %-ного остатка, % по массе	0,2	0,4	-		-	-	-

Примечание: «-»– свойства не определялись; для смесей указано объемное процентное содержание компонентов; * – по данным работы [1]



а



б

Рис. 1. Вязкостно-температурные характеристики двухкомпонентных (*а*) и многокомпонентных (*б*) топлив: *а*: 1 - РМ; 2 - смесь 50% ДТ и 50% РМ; 3 - смесь 80 % ДТ и 20% РМ; 4 - ДТ; *б*: 1 - АИ-80; 2 - смесь 85% ДТ, 5% РМ и 10% АИ-80; 3 - ДТ; 4 – смесь 80% ДТ, 10% РМ и 10% АИ-80; 5 – смесь 70% ДТ, 20% РМ и 10% АИ-80

Вязкостно-температурные характеристики, представленные на рис. 1,*а* свидетельствуют о том, что при нормальной температуре (t=20 ^{o}C) вязкость РМ на порядок выше, чем у нефтяного ДТ [1]. В частности, в представленных ниже исследованиях использовалось дизельное топливо «З» по ГОСТ 305-82 и рапсовое масло отечественного производства имеющие кинематическую вязкость соответственно $\nu_т$=2,37 и 75 мм^2/с (табл. 1).

Существенно меньшей вязкостью обладают смеси РМ и ДТ. Так, по данным рис. 1,*а* вязкость смеси, содержащей 80% ДТ (по объему) и 20% РМ при t=20 ^{o}C составляет $\nu_т$=9 мм^2/с. Но и такая вязкость смесевого биотоплива заметно превышает вязкость ДТ (в соответствии с ГОСТ 305-82 вязкость летнего дизельного топлива составляет $\nu_т$=3-6 мм^2/с). Многокомпонентные биотоплива работы [8] при 20 ^{o}C имели плотность от 807 до 823 кг/м^3 и вязкость от 2,127 до 3,599 мм^2/с, что вполне укладывается в допустимый диапазон изменения плотности и вязкости нефтяного ДТ (см. табл. 1).

В работе [8] проведено определение основных показателей топливной экономичности и токсичности ОГ дизеля типа Д-245.12С (4 ЧН 11/12,5), работающего на нефтяном ДТ и многокомпонентных биотопливах. Результаты этих исследований представлены на рис. 2 и 3 и в табл. 2.

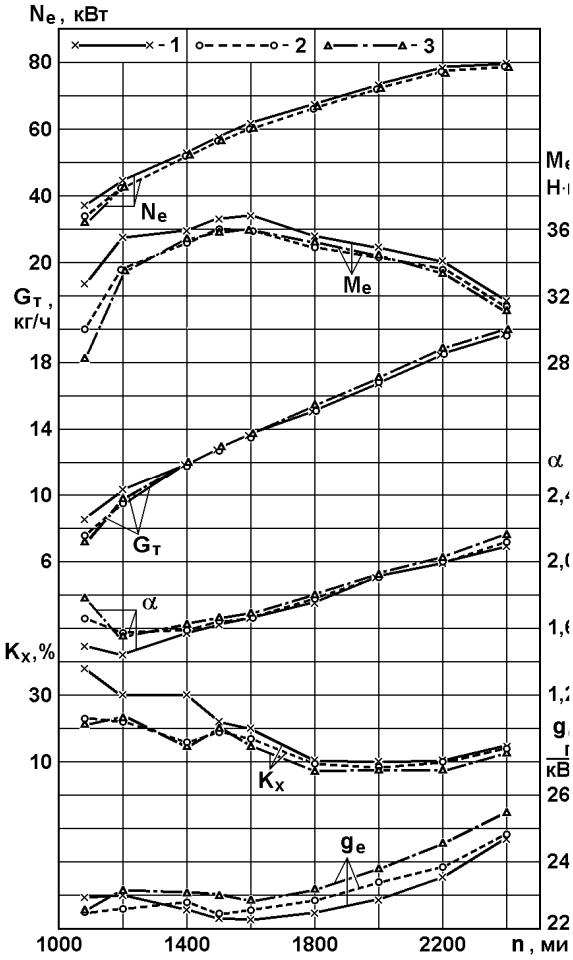
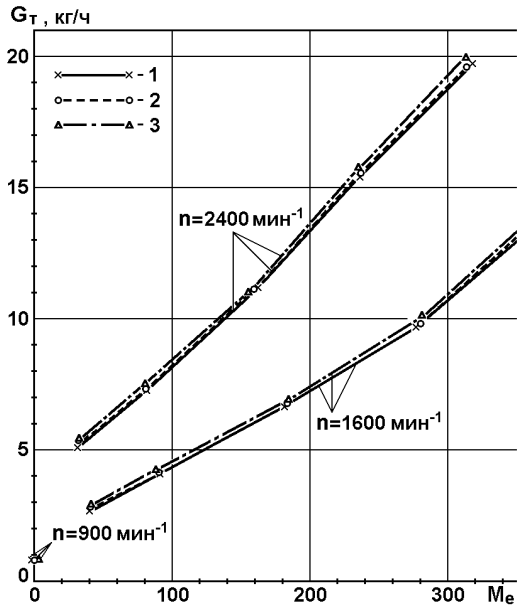
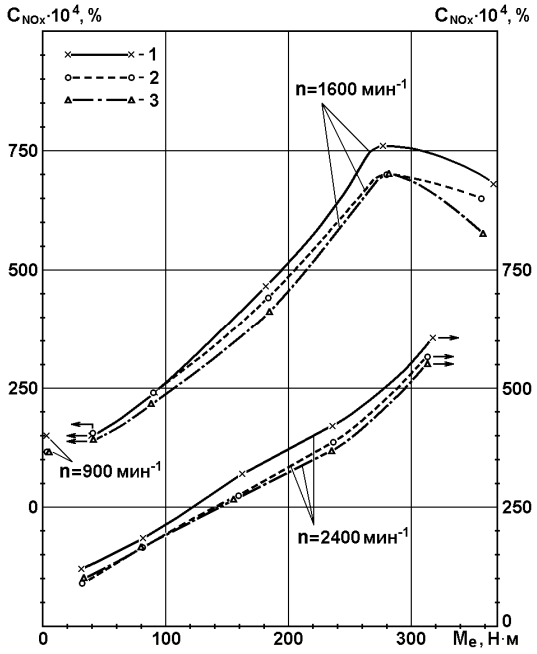


Рис. 2. Зависимость эффективной мощности N_e, крутящего момента M_e, расхода топлива $G_т$, коэффициента избытка воздуха α, дымности ОГ K_x и удельного эффективного расхода топлива g_e от частоты вращения n коленчатого вала дизеля Д-245.12С на режимах внешней скоростной характеристики: 1 – ДТ; 2 – биотопливо № 1 (85% ДТ, 5% РМ, 10% АИ-80); 3 – биотопливо № 2 (70% ДТ, 20% РМ, 10% АИ-80)



А



Б

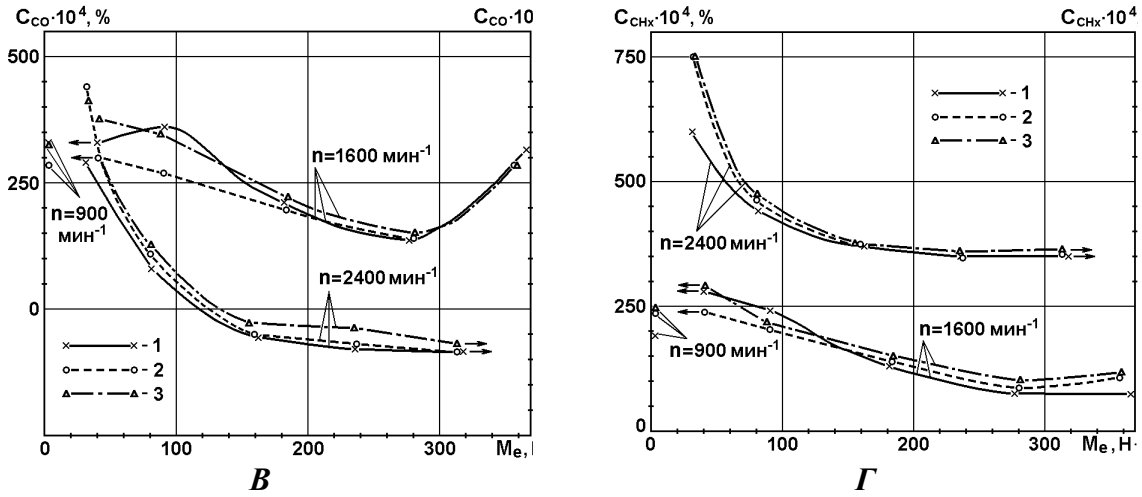


Рис. 3. Зависимость часового расхода топлива $G_т$ (*а*), объемной концентрации в ОГ оксидов азота C_{NOx} (*б*), монооксида углерода C_{CO} (*в*), углеводородов C_{CHx} (*г*) от частоты вращения *n* и крутящего момента M_e дизеля Д-245.12С на режимах тринадцатирежимного испытательного цикла *ECE R49* при использовании различных топлив: 1 – ДТ; 2 – биотопливо № 1 (85% ДТ, 5% РМ, 10% АИ-80); 3 – биотопливо № 2 (70% ДТ, 20% РМ, 10% АИ-80)

Таблица 2. Показатели дизеля Д-245.12С, работающего на нефтяном ДТ и многокомпонентных биотопливах на режимах внешней скоростной характеристики и тринадцатирежимного испытательного цикла *ECE R49*

Показатели дизеля	Топливо		
	ДТ	Биотопливо № 1 (85% ДТ, 5% РМ, 10% АИ-80)	Биотопливо № 2 (70% ДТ, 20% РМ, 10% АИ-80)
Часовой расход топлива $G_т$, кг/ч - на режиме максимальной мощности - на режиме максимального крутящего момента	 19,70 13,72	 19,65 13,53	 19,94 13,74
Крутящий момент дизеля M_e, Н·м: - на режиме максимальной мощности - на режиме максимального крутящего момента	 317 368	 314 359	 311 359
Удельный эффективный расход топлива g_e, г/(кВт·ч): - на режиме максимальной мощности - на режиме максимального крутящего момента	 246,8 222,6	 249,2 225,5	 254,6 228,4
Эффективный КПД дизеля η_e: - на режиме максимальной мощности - на режиме максимального крутящего момента	 0,343 0,381	 0,341 0,377	 0,341 0,380
Дымность ОГ K_x, % по шкале Хартриджа: - на режиме максимальной мощности - на режиме максимального крутящего мо-	 14,5 20,0	 14,0 17,0	 12,5 14,5

мента			
Условные (средние) показатели топливной экономичности дизеля на режимах тринадцатирежимного цикла: - эффективный расход топлива $g_{e\ усл}$, г/(кВт·ч) - эффективный КПД $\eta_{e\ усл}$	 243,24 0,348	 245,53 0,346	 249,95 0,347
Интегральные удельные выбросы токсичных компонентов на режимах тринадцатирежимного цикла, г/(кВт·ч): - оксиды азота e_{NOx} - монооксид углерода e_{CO} - несгоревшие углеводороды e_{CHx}	 6,630 2,210 0,580	 6,451 2,123 0,663	 6,154 2,313 0,722

Интегральные на режимах тринадцатирежимного испытательного цикла *ECE R49* удельные массовые выбросы оксидов азота e_{NOx}, монооксида углерода e_{CO} и легких несгоревших углеводородов e_{CHx} определены по общепринятой методике с использованием экспериментальных данных рис. 3,*б*,*в*,*г* и выражений [9]

$$e_{NO_x} = \frac{\sum_{i=1}^{13} E_{NO_x\,i} \cdot K_i}{\sum_{i=1}^{13} N_{e\,i} \cdot K_i}; \; e_{CO} = \frac{\sum_{i=1}^{13} E_{CO\,i} \cdot K_i}{\sum_{i=1}^{13} N_{e\,i} \cdot K_i}; \qquad e_{CH_x} = \frac{\sum_{i=1}^{13} E_{CH_x\,i} \cdot K_i}{\sum_{i=1}^{13} N_{e\,i} \cdot K_i}, \qquad (1)$$

где $E_{NOx\,i}$, $E_{CO\,i}$ и $E_{CHx\,i}$ – массовые выбросы оксидов азота, монооксида углерода и легких несгоревших углеводородов на *i*-том режиме, г/ч; $N_{e\,i}$ – эффективная мощность двигателя на *i*-том режиме, кВт; K_i – весовой коэффициент, отражающий значимость этого режима – долю времени работы двигателя на *i*-том режиме.

Оценка эксплуатационного расхода топлива проведена по среднему на режимах этого цикла (условному) удельному эффективному расходу топлива, который определен с использованием данных рис. 3,*а* и зависимости [9]

$$g_{e\ усл} = \frac{\sum_{i=1}^{13} G_{т\,i} \cdot K_i}{\sum_{i=1}^{13} N_{e\,i} \cdot K_i}, \qquad (2)$$

где $G_{т\ i}$ – часовой расход топлива на *i*-том режиме. Поскольку смесевые биотоплива имеют меньшую теплотворную способность, топливная экономичность дизеля при его работе на этих топливах оценивалась не удельным эффективным расходом топлива g_e, а эффективным КПД двигателя η_e. Причем, для интегральной оценки работы дизеля на режимах тринадцатирежимного цикла использован условный эффективный КПД, определяемый из соотношения

$$\eta_{e\ усл} = \frac{3600}{H_U \cdot g_{e\ усл}}, \qquad (3)$$

где H_U – низшая теплота сгорания топлива (для ДТ принята равной H_U = 42,5 МДж/кг). Результаты расчетов интегральных показателей топливной экономичности и токсичности ОГ представлены в табл. 2. Эти данные подтверждают возможность заметного улучшения эко-

логических показателей дизеля Д-245.12С при его переводе с ДТ на многокомпонентные биотоплива. Так, при переводе дизеля с ДТ на биотоплива № 1 и 2 на режимах тринадцатирежимного цикла удельный массовый выброс оксидов азота e_{NOx} снизился с 6,630 до 6,451 и 6,154 г/(кВт·ч), т.е. на 2,7 и 7,2 %, соответственно. При этом изменения выброса монооксида углерода e_{CO}, не превысили 3-4% (как в сторону уменьшения при работе на биотопливе № 1, так и в сторону увеличения при работе на биотопливе № 2). Максимальная дымность ОГ (на режиме максимального крутящего момента при n=1600 мин$^{-1}$) снизилась на 27,5 %. При использовании многокомпонентных биотоплив отмечен рост выброса несгоревших углеводородов. Эффективный КПД оказался слабо зависимым от вида применяемого топлива.

Как отмечено выше, наибольшего приближения свойств биотоплив к свойствам нефтяного ДТ можно достичь путем использования многокомпонентных биотоплив. При оптимизации состава этих топлив удается обеспечить наилучшие показатели топливной экономичности и токсичности ОГ дизелей. Но при этом необходимо учитывать реальное распределение режимов их работы в условиях эксплуатации. В процессе эксплуатации дизельные двигатели могут работать на различных режимах, каждый из которых характеризуется частотой вращения коленчатого вала и нагрузкой на двигатель. Причем, при выполнении сельхозмашинами основных технологических операций распределение режимов работы их двигателей существенно отличаются от режимов работы дизелей транспортных средств, эксплуатируемых в условиях интенсивного городского движения [10, 11, 12].

Распределение режимов работы транспортных дизелей зависит от условий эксплуатации транспортного средства, его особенностей (конструкция и число передач трансмиссии, масса перевозимого груза и др.), характеристики дороги, квалификации водителя и стиля вождения [10, 13]. Типичным является приведенное на рис. 4 поле распределения режимов дизеля типа КамАЗ-740 (8 ЧН 12/12), полученное в условиях интенсивного городского движения грузового автомобиля КамАЗ-5320 [14]. Двигатель установлен на полностью загруженный автомобиль общей массой 16 тонн. В каждой подобласти этого поля указано относительное время работы дизеля в процентах. Основную долю времени (62%) двигатель работает в диапазоне частот вращения n=0,48-0,67 $n_{ном}$, а в области номинальной частоты вращения – не более 2,5% (продолжительность работы дизеля на режиме номинальной мощности не превышает 0,4%). Время работы дизеля на режимах с полной нагрузкой (режимы внешней скоростной характеристики) составляют около 30% от общего времени эксплуатации.

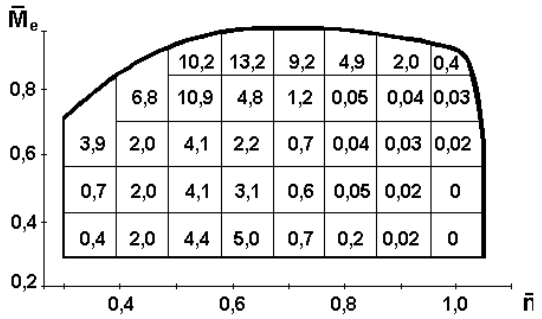
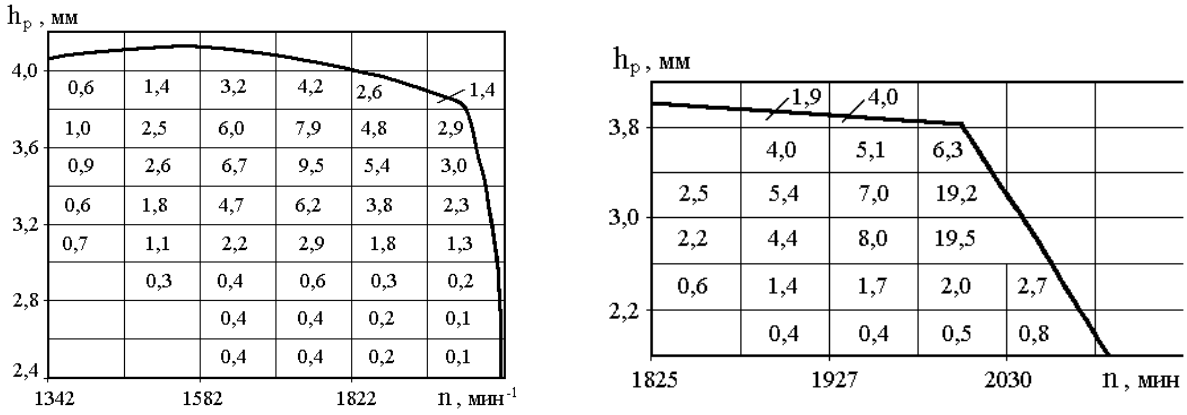


Рис. 4. Распределения режимов работы дизеля типа КамАЗ-740 грузового автомобиля в условиях городского движения: n – частота вращения коленчатого вала двигателя; M_e – крутящий момент двигателя

Некоторые особенности имеют распределения режимов работы автотракторных дизелей сельскохозяйственных машин. Распределение режимов дизеля, установленного на трактор или зерноуборочный комбайн, зависит от характеристики поля и урожайности сельскохозяйственных культур, технологических приемов пахоты или уборки, конструктивных особенностей сельхозмашины и стиля ее вождения [10, 15, 16, 17]. Но определяющее влияние на рас-

пределение режимов оказывает характер выполняемых работ. Для сельскохозяйственных машин наиболее характерны транспортные операции и основные технологические режимы. При выполнении транспортных работ (движение сельскохозяйственных машин к месту работы) дизель эксплуатируется в широком диапазоне частот вращения коленчатого вала, а доля режимов с полной подачей топлива (режимы внешней скоростной характеристики) составляет лишь 2-3%. Ряд технологических операций также происходит при работе двигателя в достаточно широком диапазоне скоростных режимов. Например, выгрузка зерна в процессе движения комбайна Дон-1500, оснащенного дизелем типа СМД-31 (6 ЧН 12/14), проводится на режимах с частотами вращения коленчатого вала n=1300-2100 мин$^{-1}$ при средней частоте вращения n=1600-1700 мин$^{-1}$ (рис. 5,*а*) [10]. При этом средняя эксплуатационная мощность дизеля составляет 80-90% от его полной мощности.



а ***б***

Рис. 5. Распределения режимов работы дизеля типа СМД-31 комбайна Дон-1500, полученные в процессе выгрузки зерна (*а*) и в технологическом процессе уборки кукурузы (*б*): n – частота вращения коленчатого вала двигателя; $h_р$ – положение дозирующего органа системы топливоподачи, характеризующее подачу топлива и нагрузочный режим работы двигателя

При выполнении основных технологических операций (прямое комбайнирование, пахота и др.) дизель типа СМД-31 комбайна Дон-1500 работает, в основном, на режимах с большой частотой вращения (вблизи предельной регуляторной характеристики) со средней загрузкой 70-80% от максимальной (рис. 5,*б*) [10]. При этом доля режимов предельной регуляторной характеристики и близких к ним режимов с максимальной частотой вращения вала двигателя в этом технологическом процессе составляет около 50 %. Представленные распределения режимов работы тракторного дизеля существенно отличаются от режимов восьмирежимного испытательного цикла стандарта *ISO 8178-4*, регламентирующего токсичность ОГ дизелей внедорожных транспортных средств (рис. 6,*а*) [13]. Этот испытательный цикл наряду с режимом холостого хода при n=0,3 $n_{ном}$ (15 % времени работы) включает семь нагрузочных режимов при номинальной частоте вращения коленчатого вала $n_{ном}$ частоте вращения n=0,6 $n_{ном}$, соответствующей максимальному крутящему моменту. Причем, доля номинального режима составляет 15 % от общего времени работы двигателя.

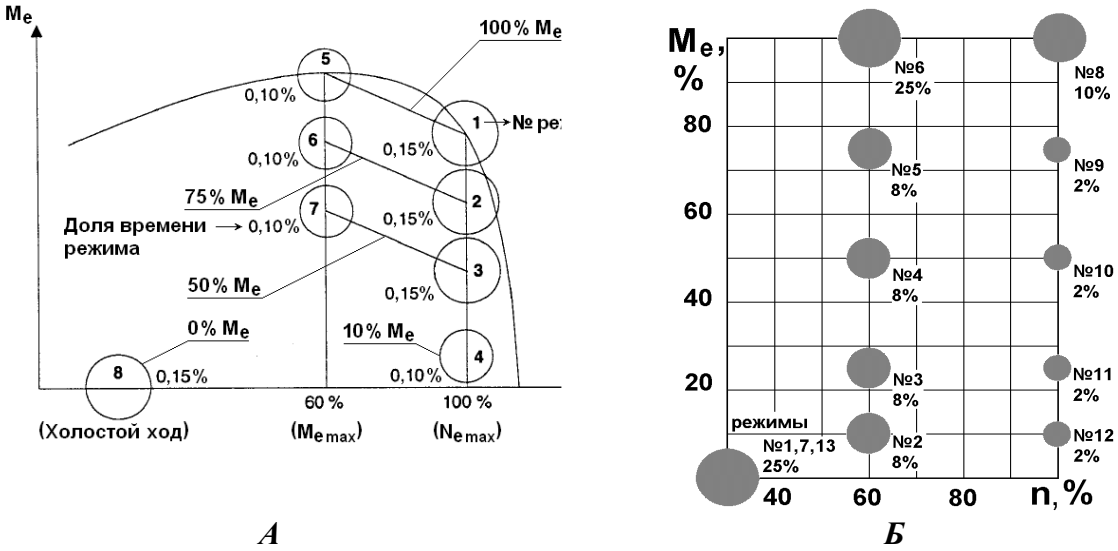


Рис. 6. Восьмирежимный испытательный цикл стандарта *ISO* 8178-4 для дизельных двигателей внедорожных транспортных средств (*а*) и тринадцатирежимный испытательный цикл *ECE R49* для оценки токсичности ОГ автомобильных дизелей в стендовых условиях (*б*)

При оценке токсичности ОГ дизелей используются и другие испытательные циклы, в той или иной степени, отражающие реальные режимы работы в условиях эксплуатации. В Германии разработан пятирежимный испытательный цикл применительно к двигателям сельскохозяйственной техники [18]. Основным режимом этого цикла (31 % времени работы) является режим с номинальной частотой вращения и высокой нагрузкой (около 85 % от полной нагрузки). Исследуется и режим холостого хода при частоте вращения коленчатого вала n=0,4 $n_{ном}$ (12 % времени работы). Этот цикл не узаконен, но в ряде случаев он используется для оценки токсичности дизелей сельскохозяйственных тракторов. В Европе дизели грузовых автомобилей грузоподъемностью более 3,5 т (для автобусов с числом посадочных мест свыше 9) до 2000 г. испытываются в стендовых условиях на установившихся режимах, соответствующих режимам тринадцатирежимного цикла *ECE R49* (рис. 6,*б*) [19]. Этот испытательный цикл включает 13 установившихся режимов: три режима холостого хода с минимальной частотой вращения коленчатого вала n=0,25-0,3 $n_{ном}$ (всего 25 % времени работы), пять нагрузочных режимов (10, 25, 50, 75, 100 % нагрузки) при номинальной частоте вращения $n_{ном}$ и пять нагрузочных режимов (10, 25, 50, 75, 100 % нагрузки) при частоте вращения $n_{M\max}$=0,6-0,7 $n_{ном}$, соответствующей максимальному крутящему моменту двигателя. Доля номинального режима составляет 10 % от общего времени работы. При испытаниях в конце каждого из режимов определяются средние значения концентраций NO_x, CO, CH_x в ОГ и эффективная мощность дизеля N_e. При оценке интегральной токсичности ОГ двигателя на режимах цикла *ECE R49* на каждом режиме определяются концентрации в ОГ токсичных компонентов (C_{NOx}, C_{CO}, C_{CHx}) и рассчитываются их часовые массовые выбросы (E_{NOx}, E_{CO}, E_{CHx}). Полученные значения вредных выбросов суммируют за весь цикл по каждому компоненту (с учетом коэффициентов K_i, отражающих долю времени каждого режима) и затем делением на условную среднюю мощность дизеля за испытательный цикл $\Sigma(N_{ei}\cdot K_i)$ определяют удельные выбросы вредных веществ по формулам (1). Полученные значения удельных выбросов токсичных компонентов, отнесенные к единице вырабатываемой мощности (e_{NOx}, e_{CO}, e_{CHx}, $e_{ТЧ}$), сравниваются с предельно допустимыми нормами табл. 3.

Таблица 3. Нормы токсичных выбросов с ОГ дизелей серийных автомобилей полной массой более 3,5 т

Нормативный документ	Год введения		Нормы выбросов, г/(кВт·ч)			
	в Европе	в России	CO	CH_x	NO_x	ТЧ
ОСТ 37.001.234-81	-	1982	9,5	3,4	18,35	-
Правила ЕЭК ООН *R 49*	1989	1995	14,0	3,5	18,0	-
Правила ЕЭК ООН *R 49-01*	1991	1996	11,2	2,4	14,4	-
Правила *R 49-02A* (*EURO-1*)	1993	1999	4,5	1,1	8,0	0,36
Правила *R 49-02B* (*EURO-2*)	1997	2006	4,0	1,1	7,0	0,15
EURO-3	2000	2008	2,0	0,6	4,5	0,10
EURO-4	2005	2010	1,5	0,5	3,5	0,08
EURO-5	2008	2012	1,0	0,5	2,0	0,05

Примечание: «-» – параметр не нормируется

Проведенный анализ испытательных циклов, используемых для оценки токсичности ОГ дизелей различного назначения, и реальных распределений их режимов работы в условиях эксплуатации показал, что указанные испытательные циклы недостаточно точно отражают реальные эксплуатационные условия. Это необходимо учитывать при оценке токсичности ОГ дизелей сельскохозяйственных машин в этих условиях.

Следует отметить, что в работе [8] оценка токсичности ОГ проведена с использованием методики определения интегральных показателей на режимах цикла *ECE R49* (см. рис. 6,*б*), более пригодного для оценки токсичности ОГ дизелей транспортного назначения. Для оценки токсичности ОГ дизелей сельскохозяйственных машин больше подходит восьмирежимный испытательный цикл стандарта *ISO* 8178-4 для двигателей внедорожных транспортных средств (см. рис. 6,*а*). Но этот испытательный цикл недостаточно точно отражает реальное распределение режимов работы дизелей сельскохозяйственных машин, выполняющих основные технологические операции. Кроме того, в работе [8] не проведена оптимизация состава многокомпонентных смесевых биотоплив с использованием обобщенного критерия, интегрально характеризующего показатели топливной экономичности и токсичности ОГ исследуемого дизеля. Это не позволяет однозначно определить наилучший состав многокомпонентного смесевого биотоплива. Поэтому необходима разработка методики оптимизации состава многокомпонентных смесевых биотоплив для дизелей сельскохозяйственных машин.

Серьезной проблемой, возникающей при оптимизации состава многокомпонентных смесевых биотоплив, является практическое отсутствие стандартизованных испытательных циклов для дизелей сельскохозяйственных машин, выполняющих основные технологические операции. Поэтому при разработке указанной методики оптимизации необходимо не только определить вид целевой функции (критерия оптимизации), но и предложить испытательный цикл, адекватно отражающий реальное распределение режимов работы двигателей в реальных условиях эксплуатации.

Как отмечено выше, имеет место несоответствие между реальным распределением режимов работы дизелей сельскохозмашин, выполняющих основные технологические операции (пахота, уборка урожая и др. см. рис. 5,*б*), и распределением долей времени работы дви-

гателя на каждом режиме тринадцатирежимного испытательного цикла *ECE R49* для автомобильных дизелей в стендовых условиях (см. рис. 6,*б*). Для оценки токсичности ОГ дизелей сельхозмашин в большей степени подходит испытательный цикл стандарта *ISO 8178-4* для дизельных двигателей внедорожных транспортных средств (см. рис. 6,*а*). Но следует отметить некоторое несоответствие и этого испытательного цикла с режимами работы сельхозмашин. Так в соответствии со стандартом *ISO 8178-4* время работы двигателя на режиме холостого хода при минимальной частоте вращения составляет 15%, а при выполнении сельхозмашиной основных технологических операций время работы двигателя на этом режиме близко к нулю. Суммарная доля режимов испытательного цикла *ISO 8178-4* при номинальной частоте вращения равна 45%, а, в частности, доля режимов близких к режимам с номинальной частоты вращения для дизеля типа СМД-31 комбайна Дон-1500 в технологическом процессе уборки кукурузы составляет 51 % (см. рис. 5,*б*).

Таким образом, различные нагрузочные режимы при номинальной частоте вращения коленчатого вала и близкие к ним скоростные режимы являются преобладающими режимами работы сельскохозяйственных машин, выполняющих основные технологические операции. Необходимо, также учитывать, что наибольший расход ОГ, содержащих вредные вещества, также характерен для этих режимов. В связи с этим предлагается оценку токсичности ОГ дизелей сельскохозяйственных машин проводить с учетом выбросов вредных веществ на указанных режимах. С учетом распределения нагрузочных режимов при номинальной частоте вращения, представленных на рис. 5,*б*, для этих двигателей предлагается четырехрежимный испытательный цикл, показанный на рис. 7. Он включает четыре нагрузочных режима при номинальной частоте вращения, соответствующих нагрузкам 100%, 75%, 50% и 25%. Весовые коэффициенты этих режимов (доля времени работы на каждом режиме) равны соответственно 10%, 40%, 40% и 10%. Преимуществом применения этого испытательного цикла для оценки токсичности ОГ дизелей сельхозмашин является возможность использования экспериментальных данных, полученных на режимах тринадцатирежимного испытательного цикла *ECE R49* для автомобильных дизелей (см. рис. 6,*б*). Следует отметить также сравнительно небольшой объем вычислений при определении интегральных показателей токсичности ОГ на режимах этого цикла в связи с тем, что число исследуемых режимов минимально (всего четыре режима).

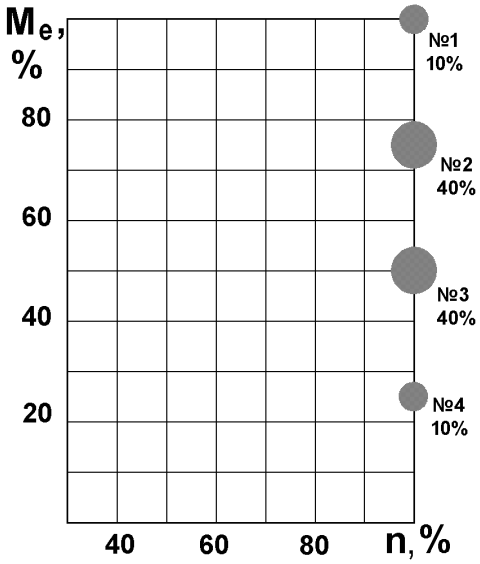


Рис. 7. Предлагаемый четырехрежимный испытательный цикл для оценки токсичности ОГ дизелей сельхозмашин

Результаты экспериментальных исследований дизеля типа Д-245.12С на режимах предложенного испытательного цикла, полученные в работе [8], представлены в табл. 4. На основании результатов этих исследований определены интегральные показатели исследуемого дизеля на режимах предложенного четырехрежимного испытательного цикла (см. рис. 7) с использованием формул (1), (2) и (3). Полученные расчетные показатели дизеля приведены в табл. 5. Экспериментальные данные табл. 4 и 5 использованы для оптимизации состава смесевого многокомпонентного биотоплива для дизеля типа Д-245.12С, устанавливаемого и на сельскохозяйственные машины (на тракторы типа «Беларусь»).

Таблица 4. Показатели дизеля Д-245.12С, работающего на нефтяном ДТ и многокомпонентных биотопливах на режимах четырехрежимного цикла (рис. 7)

N режима	n, мин$^{-1}$	N_e, кВт	M_e, Н·м	$G_т$, кг/ч	E_{NOx}, г/ч	E_{CO}, г/ч	E_{CHx}, г/ч
Нефтяное дизельное топливо							
1	2400	79,9	318,1	19,70	566,8	91,9	29,4
2	2400	59,3	236,1	15,40	366,1	86,5	26,3
3	2400	40,7	162,0	11,18	252,3	87,5	28,3
4	2400	20,5	81,6	7,26	134,3	135,4	39,8
Смесь 85% ДТ + 5% РМ + 10% АИ-80							
1	2400	78,7	313,3	19,58	538,0	91,9	30,3
2	2400	59,6	237,3	15,55	343,1	93,1	26,2
3	2400	40,0	159,2	11,10	220,7	92,2	29,6
4	2400	20,2	80,4	7,30	120,8	149,8	45,1
Смесь 80% ДТ + 10% РМ + 10% АИ-80							
1	2400	75,4	300,2	19,25	525,2	96,1	42,3
2	2400	57,8	230,1	15,51	308,1	99,7	36,5
3	2400	37,7	150,1	10,75	196,4	94,9	36,5
4	2400	20,5	81,6	7,47	106,2	148,3	52,6
Смесь 70% ДТ + 20% РМ + 10% АИ-80							
1	2400	78,8	313,7	19,93	532,6	99,9	32,8
2	2400	59,1	235,3	15,74	330,6	107,9	29,0
3	2400	39,0	155,3	10,97	215,1	100,0	29,6
4	2400	20,2	80,4	7,50	125,4	155,5	47,3

Таблица 5. Интегральные показатели дизеля Д-245.12С, работающего на нефтяном ДТ и многокомпонентных биотопливах на режимах четырехрежимного цикла (рис. 7)

Показатели дизеля	Топливо			
	ДТ	Смесь 85% ДТ + 5% РМ + 10% АИ-80	Смесь 80% ДТ + 10% РМ + 10% АИ-80	Смесь 70% ДТ + 20% РМ + 10% АИ-80
Условные показатели топливной экономичности дизеля на режимах 4-режимного цикла:	266,35	268,41	275,71	273,24

- эффективный расход топлива $g_{e\ усл}$, г/(кВт·ч) - эффективный КПД $\eta_{e\ усл}$	0,318	0,316	0,311	0,317
Интегральные удельные выбросы токсичных компонентов на режимах 4-режимного цикла, г/(кВт·ч): - оксиды азота e_{NOx} - монооксид углерода e_{CO} - несгоревшие углеводороды e_{CHx}	 6,344 1,845 0,575	 5,860 1,976 0,600	 5,544 2,140 0,810	 5,781 2,212 0,640
Обобщенный критерий оптимальности J_o	5,52	5,54	6,01	5,77
Относительный обобщенный критерий оптимальности $J_{o\ отн}$	1,000	1,004	1,089	1,045
Относительный частный критерий оптимальности по выбросам оксидов азота $J_{NOx\ отн}$	1,000	0,924	0,874	0,911

Для проведения указанной оптимизации состава многокомпонентных биотоплив разработана методика, базирующаяся на составлении обобщенного комплексного критерии оптимизации, предложенного в работе [9]. Эта методика предусматривает формирование обобщенного критерия оптимальности J_o в виде суммы частных критериев, характеризующих основные показатели топливной экономичности и токсичности ОГ. В качестве частного критерия оптимальности, характеризующего топливную экономичность, предложено отношение эффективного КПД дизеля, работающего на ДТ ($\eta_{e\ ДТ}$), к эффективному КПД дизеля, работающего на рассматриваемом смесевом биотопливе ($\eta_{e\ i}$). Необходимо отметить, что в настоящее время показатели токсичности ОГ стали одними из наиболее значимых показателей работы двигателей внутреннего сгорания [9, 10, 20, 21]. В качестве частных критериев, отражающих показатели токсичности ОГ, выбраны отношения концентраций оксидов азота, монооксида углерода и несгоревших углеводородов в ОГ дизеля, работающего на исследуемом смесевом биотопливе (соответственно $C_{NOx\ i}$, $C_{CO\ i}$, $C_{CHx\ i}$), к соответствующим концентрациям дизеля, работающего на ДТ (соответственно $C_{NOx\ ДТ}$, $C_{CO\ ДТ}$, $C_{CHx\ ДТ}$). При таком подходе к оптимизации состава смесевого биотоплива выражение для обобщенного критерия оптимальности J_o принимает вид:

$$J_o = a_{\eta_e} J_{\eta_e} + a_{NO_x} J_{NO_x} + a_{CO} J_{CO} + a_{CH_x} J_{CH_x} =$$

$$= a_{\eta_e} \frac{\eta_{e\ ДТ}}{\eta_{e\ i}} + a_{NO_x} \frac{C_{NO_x\ i}}{C_{NO_x\ ДТ}} + a_{CO} \frac{C_{CO\ i}}{C_{CO\ ДТ}} + a_{CH_x} \frac{C_{CH_x\ i}}{C_{CH_x\ ДТ}}. \qquad (4)$$

Коэффициенты $a_{\eta e}$, a_{NOx}, a_{CO}, a_{CHx}, входящие в выражение (4), являются весовыми коэффициентами частных критериев оптимальности. При этом весовой коэффициент $a_{\eta e}$, относящийся к эффективному КПД двигателя, принят равным единице, а весовые коэффициенты a_{NOx}, a_{CO}, a_{CHx}, характеризующие выброс нормируемых токсичных компонентов, определялись в виде отношений действительной эмиссии токсичных компонентов ОГ дизеля, работающего на дизельном топливе (e_{NOx}, e_{CO}, e_{CHx}), к предельным величинам эмиссии, определяемым нормами на токсичность ОГ ($e_{NOx\ пр}$, $e_{CO\ пр}$, $e_{CHx\ пр}$). При расчетных исследованиях весовые коэффициенты a_{NOx}, a_{CO}, a_{CHx} определялись при ограничениях на эти выбросы, наклады-

ваемых нормами *EURO*-4. С использованием принятых допущений получены следующие значения весовых коэффициентов частных критериев оптимальности:

$$a_{\eta_e} = 1{,}0 \qquad a_{\mathrm{NO_x}} = e_{\mathrm{NO_x}} / e_{\mathrm{NO_x\ пр}} = 6{,}630/3{,}5 = 1{,}89;$$

$$a_{\mathrm{CO}} = e_{\mathrm{CO}} / e_{\mathrm{CO\ пр}} = 2{,}210/1{,}5 = 1{,}47;$$

$$a_{\mathrm{CH_x}} = e_{\mathrm{CH_x}} / e_{\mathrm{CH_x\ пр}} = 0{,}580/0{,}5 = 1{,}16. \qquad (5)$$

Эти значения весовых коэффициентов приняты постоянными для всех исследуемых видов топлива и для всех исследуемых режимов работы.

По представленной методике оптимизации состава смесевого биотоплива следует отметить, что на режиме максимальной мощности дизель, работающий на дизельном топливе имеет дымность ОГ K_x=14,5 % по шкале Хартриджа (см. рис. 2), тогда, как допустимая дымность ОГ на этом режиме составляет K_x=48,3 % по шкале Хартриджа. При работе дизеля на этом режиме на исследуемых смесевых биотопливах дымность ОГ еще ниже. Три других режима с меньшей нагрузкой четырехрежимного цикла на рис. 7 отличаются ничтожно малой дымностью ОГ. В связи с этим выражение (4) для обобщенного критерия оптимальности J_{o} не содержит слагаемого, характеризующего дымность ОГ.

Сравнение токсичности ОГ и топливной экономичности дизеля, работающего на исследуемых топливах, проведено с использованием относительного обобщенного критерия оптимальности $J_{\mathrm{o\ отн}}$, представляющего собой отношение критерия J_{o}, полученного для данного смесевого топлива, к значению этого критерия $J_{\mathrm{o\ дт}}$, соответствующему работе на ДТ, т.е.

$$J_{\mathrm{o\ отн}} = J_{\mathrm{o}} / J_{\mathrm{o\ дт}}. \qquad (6)$$

При анализе результатов исследований кроме относительного обобщенного критерия оптимальности $J_{\mathrm{o\ отн}}$ введен показатель $J_{\mathrm{NOx\ отн}}$. Он представляет собой отношение удельного массового выброса наиболее значимого токсичного компонента ОГ оксидов азота $e_{\mathrm{NOx}\ i}$ дизеля, работающего на исследуемом биотопливе, к удельному массовому выбросу оксидов азота $e_{\mathrm{NOx\ дт}}$ дизеля при его работе на дизельном топливе, т.е.

$$J_{\mathrm{NOx\ отн}} = e_{\mathrm{NOx}\ i} / e_{\mathrm{NOx\ дт}}. \qquad (7)$$

При проведении оптимизационных расчетов по дизелю Д-245.12С по выражениям (4), (5), (6), (7) и экспериментальным данным табл. 4 получены результаты, приведенные в табл. 5 и на рис. 80. Эти данные свидетельствуют о том, что перевод дизеля Д-245.12С с нефтяного дизельного топлива на многокомпонентные биотоплива с добавкой бензина АИ-80 позволил заметно снизить выброс с ОГ оксидов азота (рис. 8,*а*). Так, при работе дизеля на режимах предложенного четырехрежимного испытательного цикла и переходе с нефтяного дизельного топлива на смесь 80 % ДТ, 10 % РМ и 10 % бензина АИ-80 достигнуто максимальное снижение выброса с ОГ оксидов азота – с 6,344 до 5,544 г/(кВт·ч), т.е. на 12,6 %. Но при этом увеличивается эмиссия монооксида углерода CO и несгоревших углеводородов $\mathrm{CH_x}$. Максимальное увеличение выброса с ОГ монооксида углерода – с 1,845 до 2,212 г/(кВт·ч), т.е. на 19,9 % – отмечено при переводе дизеля на смесь 70 % ДТ + 20 % РМ + 10 % АИ-80. Максимальный рост выброса с ОГ несгоревших углеводородов – с 0,575 до 0,810 г/(кВт·ч), т.е. на 40,9 % – отмечен при переводе дизеля на смесь 80 % ДТ + 10 % РМ + 10 % АИ-80. При этом отмечено и максимальное снижение эффективного КПД дизеля – с 0,318 до 0,311,

т.е. на 2,2 %.

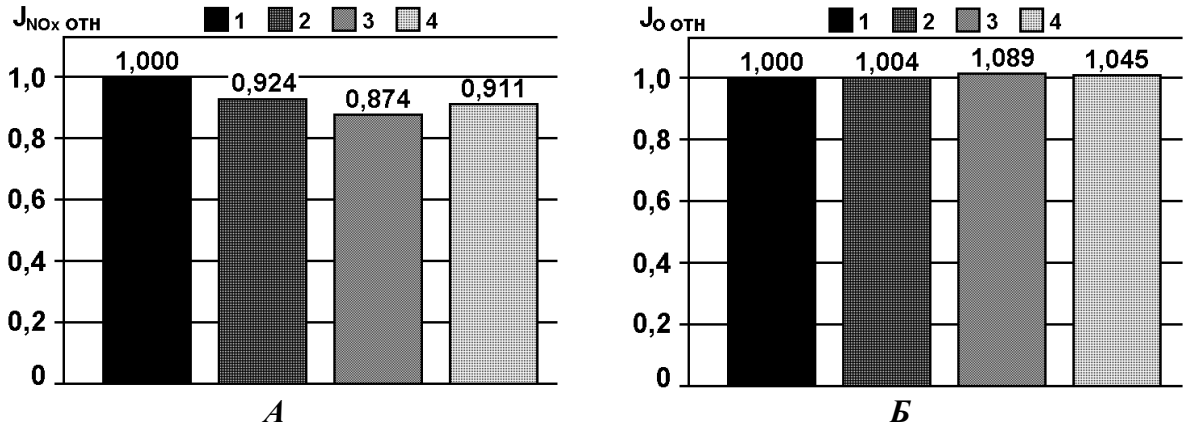


Рис. 8. Относительный частный критерий оптимальности по выбросам оксидов азота $J_{NOx\ отн}$ (*а*) и относительный обобщенный критерий оптимальности $J_{о\ отн}$ (*б*) и при работе дизеля типа Д-245С на различных топливах: 1 – ДТ; 2 - смесь 85% ДТ, 5% РМ и 10% бензина АИ-80; 3 - смесь 80% ДТ, 10% РМ и 10% бензина АИ-80; 4 - смесь 70% ДТ, 20% РМ и 10% бензина АИ-80

Предложенный выше относительный обобщенный критерий оптимальности $J_{о\ отн}$ примерно одинаков для всех исследуемых топлив: его наименьшее значение ($J_{о\ отн}$=1,000) соответствует работе дизеля Д-245.12С на нефтяном ДТ, а наибольшее значение ($J_{о\ отн}$=1,089) – работе на смеси 80 % ДТ + 10 % РМ + 10 % АИ-80 (рис. 8,*б*). Среди рассматриваемых смесевых биотоплив наилучшее сочетание параметров топливной экономичности и токсичности ОГ обеспечивает смесь 85% ДТ, 5% РМ и 10% АИ-80. При работе дизеля на этой смеси обобщенный критерий оптимальности $J_{о\ отн}$ имеет наименьшее значение ($J_{о\ отн}$=1,004) по сравнению с другими многокомпонентными биотопливами. В этом случае выброс оксидов азота снижается на 7,6 %, выброс монооксида углерода увеличивается на 7,1 %, выброс несгоревших углеводородов возрастает на 4,3%, эффективный КПД снижается на 0,6 %.

Проведенные расчетные исследования подтвердили эффективность разработанной методики оптимизации состава многокомпонентных смесевых биотоплив для дизельных двигателей сельскохозяйственных машин и эффективность использования этих топлив в отечественных дизелях.

Список литературы

1. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.Г. Семенов и др. М.: ООО НИЦ «Инженер», ООО «Онико-М», 2011. 536 с.

2. Девянин С.Н., Марков В.А., Семенов В.Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. М.: Издательский центр ФГОУ ВПО МГАУ, 2008. 340 с.

3. Льотко В., Луканин В.Н., Хачиян А.С. Применение альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания. М.: Изд-во МАДИ (ТУ), 2000. 311 с.

4. Гуреев А.А., Азев В.С., Камфер Г.М. Топливо для дизелей. Свойства и применение. М.: Химия, 1993. 336 с.

5. Кулиев Р.Ш., Ширинов Ф.Р., Кулиев Ф.А. Физико-химические свойства некоторых растительных масел // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 4. С. 36-37.

6. Марков В.А., Девянин С.Н., Быковская Л.И. Использование в дизелях многокомпонентных смесевых биотоплив // Грузовик. 2010. № 5. С. 41-47.

7. Zhong S., Wyszynski M.L., Megaritis A. et al. Experimental Investigation into HCCI Combustion Using Gasoline and Diesel Blended Fuels // SAE Technical Paper Series. 2005. № 2005-01-3733. P. 1-12.

8. Марков В.А., Девянин С.Н., Шустер А.Ю. Работа транспортного дизеля на многокомпонентных биотопливах // Автомобильная промышленность. 2010. № 4. С. 12-15.

9. Марков В.А., Баширов Р.М., Габитов И.И. Токсичность отработавших газов дизелей. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 376 с.

10. Грехов Л.В., Иващенко Н.А., Марков В.А. Системы топливоподачи и управления дизелей: Учебник для ВУЗов. Второе издание. М.: Изд-во «Легион-Автодата», 2005. 344 с.

11. Костин А.К., Пугачёв Б.П., Кочинев Ю.Ю. Работа дизелей в условиях эксплуатации: Справочник / Под ред. А.К. Костина. Л.: Машиностроение. 1989. 284 с.

12. Режимы работы двигателей энергонасыщенных тракторов / Н.С. Ждановский, А.В. Николаенко, В.С. Шкрбак и др. Л.: Машиностроение, 1981. 240 с.

13. Mayer A., Ulrich A., Czerwinski J. et al. Retention of Fuel Borne Catalyst Particles by Diesel Particle Filter Systems // SAE Technical Paper Series. 2003. № 2003-01-0287. P. 1-7.

14. Капралов Б.И., Красильников А.С., Мазинг М.В. Оптимизация параметров топливной аппаратуры дизеля грузового автомобиля // Двигателестроение. 1987. № 5. С. 20-22.

15. Взоров Б.А., Молчанов К.К., Трепененков И.И. Снижение расхода топлива с.-х. тракторами путем оптимизации режимов работы двигателей // Тракторы и сельхозмашины. 1985. № 6. С. 10-14.

16. Оптимизация системы регулирования тракторной моторной установки / С.Р. Зоробян, П.Д. Лупачев, А.В. Кирилюк и др. // Тракторы и сельскохозяйственные машины. 1989. № 7. С. 14-16.

17. Парсаданов И.В. Повышение качества и конкурентоспособности дизелей на основе комплексного топливно-экологического критерия. Харьков: Изд-во Харьковского политехнического института, 2003. 244 с.

18. Krahl J., Vellguth G., Munack A. et al. Exhaust Gas Emissions and Environmental Effects by Use of Rape Seed Oil Based Fuels in Agricultural Tractors // SAE Technical Paper Series. 1996. № 961847. P. 1-14.

19. Bosch: Системы управления дизельными двигателями: Пер. с немецк. М.: изд-во «За рулем», 2004. 480 с.

20. Кульчицкий А.Р. Токсичность автомобильных и тракторных двигателей. Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета, 2000. 256 с.

21. Лиханов В.А., Сайкин А.М. Снижение токсичности автотракторных дизелей. М.: Колос, 1994. 224 с.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

Марков Владимир Анатольевич*, профессор кафедры «Теплофизика», доктор технических наук, профессор, МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 5, г. Москва, 105005, Российская Федерация*

Девянин Сергей Николаевич*, зав. кафедрой «Тракторы и автомобили», доктор технических наук, профессор, МГАУ им. В.П. Горячкина, ул. Тимирязевская, д. 58, г. Москва, 127550, Российская Федерация*

***Нагорнов Станислав Александрович**, зам. директора института по научной работе, доктор технических наук, профессор, ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, пер. Ново-Рубежный, д. 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация*

***Быковская Лариса Игоревна** - аспирант кафедры «Тракторы и автомобили» Московского государственного агроинженерного университета им. В.П. Горячкина (МГАУ им. В.П. Горячкина), ул. Тимирязевская, д. 58, г. Москва, 127550, Российская Федерация*

РЕЦЕНЗЕНТ

***Романцова Светлана Валерьевна**, доцент Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент, ул. Интернациональная, д. 33, г. Тамбов, 392000, Российская Федерация*

УДК 621.436

МАРКОВ В.А., ДЕВЯНИН С.Н., НАГОРНОВ С.А., МАРКОВА В.В.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СИЛОВЫХ УСТАНОВОК С АВТОТРАКТОРНЫМИ ДВИГАТЕЛЯМИ

***Аннотация**. Представлена методика оценки токсичности отработавших газов дизельных двигателей, работающих на различных топливах. Показаны преимущества использования в дизелях биотоплив, производимых на основе растительных масел.*

***Ключевые слова:** дизельный двигатель, дизельное топливо, подсолнечное масло, токсичность отработавших газов*

MARKOV V.A., DEVYANIN S.N., NAGORNOV S.A., MARKOVA V.V.

ENVIRONMENTAL SAFETY ASSESSMENT FOR POWER INSTALLATIONS WITH AUTOMOTIVE ENGINES

***Abstract**. A method of exhaust gases toxicity assessment for diesel engines running on various fuels has been presented. Advantages of using biofuel produced on the basis of vegetable oils in diesel engines are shown.*

***Keywords:** diesel engine, diesel fuel, sunflower oil, exhaust gases toxicity*

Современный этап развития двигателестроения характеризуется непрерывным ужесточением требований к экологическим показателям двигателей внутреннего сгорания (ДВС), в первую очередь – к показателям токсичности их отработавших газов (ОГ). Вводятся в действие новые, более жесткие нормы на выбросы с ОГ нормируемых токсичных компонентов, оксидов азота NO_x, монооксида углерода CO, легких несгоревших углеводородов CH_x, твердых частиц (ТЧ). Динамика ужесточения норм на выбросы этих токсичных веществ представлена в табл. 1. [1].

Таблица 1. Нормы токсичных выбросов с ОГ дизелей серийных автомобилей полной массой более 3,5 т

Нормативный документ	Год введения		Нормы выбросов, г/(кВт·ч)			
	В Европе	в России	CO	CH_x	NO_x	ТЧ
EURO-2	1997	2006	4,0	1,1	7,0	0,15
EURO-3	2000	2008	2,0	0,6	4,5	0,10
EURO-4	2005	2010	1,5	0,5	3,5	0,08

EURO-5	2008	2012	1,0	0,5	2,0	0,05

Следует отметить, что для дизельных двигателей одним из наиболее значимых токсичных компонентов ОГ считаются твердые частицы, состоящие, в основном, из сажи. Это обусловлено тем, что, в отличие от автомобильных бензинов, содержащих легкокипящие углеводороды, нефтяное дизельное топливо включает фракции, выкипающие в диапазоне температур от 160-240 до 320-360 ^{o}C. В этих фракциях присутствуют высокомолекулярные углеводороды, которые отличаются плохой испаряемостью, что приводит к ухудшению качества процесса смесеобразования, негомогенности рабочей смеси и к снижению полноты сгорания топлива. В результате неполного сгорания топлива образуется сажа.

Первичные сажевые частицы имеют диаметр около 0,02-0,17 мкм, а в ОГ дизелей сажа находится в виде образований неправильной формы, большая часть которых имеют размер от 0,2 до 5 мкм. При этом сажевые частицы имеют очень развитую поверхность, равную около 90 м^2 на 1 г сажи [2]. На этой поверхности адсорбируются высокомолекулярные углеводороды (в том числе полициклические ароматические углеводороды – ПАУ), альдегиды, серосодержащие соли – сульфаты и аэрозоли несгоревших топлива и смазывающего масла.

При вдыхании сажи ее частицы оказывают вредное воздействие на дыхательные органы человека. Они достигают альвеол легких или откладываются в носовых пазухах, трахеях или бронхах. Крупные частицы сажи (2-10 мкм и более) легко выводятся из организма, а мелкие (0,5-2 мкм) – задерживаются в легких, вызывая хронические заболевания. При этом углерод сажи не обладает значительной токсикологической агрессивностью, а основные токсические свойства сажи обусловлены не углеродом, а присутствием на ней канцерогенных ПАУ. Следует отметить, что относительный условный коэффициент агрессивности сажи составляет A_i = 200 (при работе двигателя на дизельном топливе, табл. 2), в то время как для оксидов азота NO_x этот коэффициент равен 41,1, для монооксида углерода CO – 1,0, легких для несгоревших углеводородов CH_x – 3,16. Такой высокий коэффициент агрессивности сажи обусловлен косвенным учетом присутствия на частицах сажи полициклических ароматических углеводородов и других вредных веществ.

Таблица 2. Относительная токсичность компонентов ОГ дизелей и их относительный условный коэффициент агрессивности

Компонент ОГ	Относительная токсичность компонентов ОГ с учетом ПДК, $ПДК_{CO}$ / $ПДК_i$			Относительный условный коэффициент агрессивности A_i
	среднесуточной	рабочей зоны	максимальной разовой	
Монооксид углерода CO	1	1	1	1,0
Оксиды азота NO_x	75	10	58,8	41,1
Углеводороды CH_x	2	0,5	1	3,16
Твердые частицы (сажа C)	60	5	33,3	300 (бензины) 200 (дизельные топлива)
Оксиды серы SO_x	60	2	10	22

Примечание: ПДК – предельная допустимая концентрация токсичных веществ

Для сравнительной оценки токсической значимости различных компонентов ОГ автотракторных двигателей используется коэффициент их агрессивности A_i (см. табл. 2) [1]. Он учитывает не только отношения ПДК, но и вероятность накопления в атмосфере вредных веществ, их вторичных химических превращений, оседание твердых частиц на поверхность земли, воздействие токсичных компонентов ОГ на сельскохозяйственные растения и животных. В соответствии с этим подходом к определению суммарной токсичности ОГ токсикологическая значимость CO, NO_x, CH_x, твердых частиц и оксидов серы SO_x оценивается как отношение 1:41,1:3,16:200:22 [1].

В последние годы в технической литературе опубликованы работы, указывающие на серьезную опасность выбросов ПАУ с ОГ ДВС для организма человека [3, 4, 5, 6, 7]. Однако напрямую наличие в ОГ полициклических ароматических углеводородов не учитывается. Поэтому при разработке методики оценки экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями, необходимо напрямую учесть и выбросы этих токсикологически значимых компонентов ОГ.

Известны тысячи полициклических ароматических соединений, каждое из которых отличается как количеством и расположением ароматических колец, так и расположением различных боковых цепей, представляющих собой углеводородные радикалы типа CH_3 (метиловый радикал), C_2H_5 (этиловый радикал) и др. В выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания обнаружено более 20 различных ПАУ. В ОГ дизелей содержатся, в основном, углеводороды, в молекулы которых входят две, три и четыре кольцевые структуры и 12-20 атомов углерода. Наиболее представительными из них являются не канцерогенные пирен, флуорантен и слаботоксичный хризен, а наиболее опасными – имеющий сравнительно высокую концентрацию в ОГ фенантрен $C_{14}H_{10}$, бензо(*b*)флуорантен, бензо(*j*)флуорантен, бензо(*k*)флуорантен, дибенз(*a*,*h*)антрацен, дибенз(*a*,*j*)антрацен, дибензо(*a*,*h*)пирен, дибензо(*a*,*i*)пирен и, особенно, бензо(*a*)пирен $C_{20}H_{12}$ [8, 9, 10]. Бензо(*a*)пирен, несмотря на его невысокую концентрацию в ОГ, – наиболее токсичный и стабильный из перечисленных углеводородов. Доля бензо(*a*)пирена в суммарном выбросе ПАУ составляет до 3,7 % у дизелей и 2,1-3,3 % – у бензиновых двигателей. Дизельное топливо может содержать до 1-4 % полициклических ароматических углеводородов [11]. В отличие от нефтяных топлив растительные масла практически не содержат ПАУ [12], что и является основной причиной существенно меньшего содержания ПАУ в ОГ дизелей, работающих на биотопливах, получаемых из растительных масел.

Основой полициклических ароматических углеводородов является структура, называемая бензольным ядром, в которую входят шесть атомов углерода, соединенных в кольцо, с тремя одинарными и тремя двойными связями. Некоторые ПАУ кроме бензольных шестигранных структур ядра включают пятигранную кольцевую структуру – циклопентановое кольцо, одну или несколько боковых цепей. В молекулах ароматических соединений могут находиться и кольцевые структуры, содержащие не только атомы углерода и водорода, но и атомы других элементов (кислорода, азота или серы – молекулы дибензофурана, 1,2,5,6-дибензакридина). Последние из перечисленных соединений называют гетероароматическими или гетероциклическими соединениями.

Полициклические ароматические углеводороды присутствуют в нефти, каменном угле, отложениях смолы, а также образуются как побочные продукты при сгорании топлива (вне зависимости ископаемое ли это топливо или топливо, полученное из биомассы). Эти углеводороды образуются в результате пиролиза или неполного сгорания органического вещества,

содержащего углерод и водород. При высоких температурах в результате пиролиза органических соединений образуются фрагменты молекул и радикалы, которые соединяются и образуют ПАУ. Состав конечного продукта пиролизного синтеза зависит от топлива, температуры и от времени пребывания в зоне горения. Причем, максимальное содержание ПАУ в ОГ отмечается при температурах 1800-2000 К [14].

Физико-химические свойства ПАУ (табл. 3) в значительной степени обусловлены строением их молекул, в которые входят два и более кольцевые структуры. Так, например, молекулы индена C_9H_8 включают соединенные между собой пятичленную и шестичленную кольцевые структуры. Молекулы нафталинов содержат два объединенных бензольных кольца, не склонных к распаду в КС дизелей. При этом химическая стабильность ПАУ объясняется наличием сопряженных электронов в сочленениях этих кольцевых структурах. Поэтому нафталины имеют еще более низкие цетановые числа (ЦЧ) по сравнению с углеводородами парафинового, олефинового и нафтенового рядов (групп). В частности, 1-метилнафталин (α-метилнафталин) $C_{11}H_{10}$ имеет ЦЧ, принимаемое равным нулю, и применяется в качестве эталона при оценке воспламеняемости дизельных топлив. Из-за низкой воспламеняемости ПАУ, содержащиеся в топливе, не сгорают полностью в камере сгорания (КС) дизелей, что приводит к повышенному содержанию сажи в ОГ. Следует также отметить повышенное по массе содержание углерода С и пониженное содержание водорода Н (большое значение отношения С/Н, см. табл. 3) в молекулах ПАУ. Это приводит к тому, что теплота сгорания ПАУ заметно меньше теплоты сгорания других групп углеводородов (парафинов, олефинов, нафтенов).

Таблица 3. Физико-химические свойства ПАУ

ПАУ	Формула состава	Молекулярная масса	Плотность при 20 °С	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Содержание, % по массе, С/Н
Инден	C_9H_8	116,16	996,6	-2,6	182,4	93,1/6,9
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,18	1140	80,3	217,7	93,7/6,3
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152,20	895,8	92,0	265,0	94,7/5,3
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	166,22	1181,0	116,0	293,5	93,9/6,1
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178,24	1180,0	101,0	340,1	94,3/5,7
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178,24	1255,0	216,6	342,3	94,3/5,7
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202,26	1270,0	156,0	393,0	95,0/5,0
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202,26	1230,0	111,0	375,0	95,0/5,0
Бензо(*g*,*h*,*i*)флуорантен	$C_{18}H_{10}$	226,29	-	149,0	432,0	95,5/4,5
Бензо(*a*)антрацен	$C_{18}H_{12}$	228,30	-	158,9	438,0	94,7/5,3
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228,30	1274,0	256,0	448	94,7/5,3
Бензо(*a*)пирен	$C_{20}H_{12}$	252,32	1351,0	176,5	496,0	95,2/4,8
Бензо(*e*)пирен	$C_{20}H_{12}$	252,32	-	176,5	493,0	95,2/4,8
Бензо(*b*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	-	168,0	481,0	95,2/4,8
Бензо(*j*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	-	-	-	95,2/4,8

Бензо(*k*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	-	217,0	480,0	95,2/4,8
Перилен	$C_{20}H_{12}$	252,32	-	273,4	497,0	95,2/4,8
Холантрен	$C_{20}H_{14}$	254,32	-	-	-	94,5/5,5
Коранулен	$C_{20}H_{12}$	252,32	-	-	-	95,2/4,8
Антантрен	$C_{22}H_{12}$	276,34	-	-	547,0	95,6/4,4
Инде-но(1,2,3,*cd*)пирен	$C_{22}H_{12}$	276,34	-	-	534,0	95,6/4,4
Бензо(*g*,*h*,*i*)перилен	$C_{22}H_{12}$	276,34	-	277,0	550,0	95,6/4,4
Дибенз(*a*,*j*)антрацен	$C_{22}H_{14}$	278,35	-	-	-	94,9/5,1
Дибенз(*a*,*h*)антрацен	$C_{22}H_{14}$	278,35	1282,0	266,0	524,0	94,9/5,1
Дибензо(*a*,*e*)пирен	$C_{24}H_{14}$	302,37	-	234,0	-	95,3/4,7
Дибензо(*a*,*h*)пирен	$C_{24}H_{14}$	302,37	-	308,0	-	95,3/4,7
Дибензо(*a*,*i*)пирен	$C_{24}H_{14}$	302,37	-	281,0	-	95,3/4,7

Примечание: «-» – данные не приведены

В нормальных условиях ПАУ представляют собой твердые вещества с очень низкой летучестью. При химических реакциях происходит замещение атома водорода, либо происходят присоединительные реакции, при которых наблюдается насыщение молекул. В целом, система колец сохраняется. ПАУ растворимы во многих органических растворителях, но растворимость в воде очень низкая и уменьшается с возрастанием веса молекулы.

Некоторые их этих углеводородов (особенно бензо(*a*)пирен $C_{20}H_{12}$) обладают ярко выраженными канцерогенными свойствами. То, что канцерогенные ПАУ вступают в реакцию с другими веществами, не обязательно обозначает, что они инактивируются как канцерогенные вещества; напротив, многие ПАУ, содержащие заместители, намного более канцерогенны, чем соответствующее материнское соединение. Так, при наличии в ОГ других канцерогенов, олефиновых углеводородов CH_x и оксидов азота NO_x неканцерогенные ПАУ в ряде случаев становятся более опасными, чем канцерогенные ПАУ. Они способствуют образованию особо ядовитых нитропроизводных ПАУ [15, 16]. Большинство ПАУ фотоокисляемы, реакция, имеющая большое значение для удаления ПАУ из атмосферы.

Рассмотрим токсикологическое действие ПАУ на организм человека. Полициклические ароматические углеводороды являются токсичными веществами и при вдыхании воздуха, содержащего ПАУ, немедленно воздействуют на слизистые оболочки, на кожу, центральную нервную и мышечную системы, вызывают желудочно-кишечные расстройства, воздействуют на процессы кровообращения, вызывая острую гемолитическую анемию, сопровождающуюся повреждениями печени и почек (табл. 4). Но кроме этого они являются канцерогенами и оказывают отдаленное во времени мутагенное или тератогенное воздействия, вызывая генетические нарушения в отношении широкого ряда организмов [15, 17, 18, 19].

Таблица 4. Токсикологические свойства ПАУ и их опасность для здоровья

ПАУ	Формула состава	Класс опас-ности	ПДК рабочей зоны, мг/м^3	Немед-ленное воздей-ствие	Отдаленное воздействие	Пути воздействия и симптомы
Нафталин	$C_{10}H_8$	IV	20	Централь-	Лейкоцитоз	Желудочно-

				ная нервная система, почки, желудочно-кишечный тракт		кишечные расстройства, острая гемолитическая анемия, сопровождающаяся повреждениями печени и почек
Аценафтилен	$C_{12}H_8$					Действует на кожу, слизистую оболочку
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	II	0,8		Сильный канцероген	Лейкоцитоз, нарушения функции печени
Антрацен	$C_{14}H_{10}$			Глаза, кожа, дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт	Фотодерматит, эритема	Ингаляция: кашель, затрудненное дыхание, воспаление горла. Кожный покров: может впитываться, покраснение. Глаза: покраснение, боли. Прием внутрь: абдоминальные боли
Пирен	$C_{16}H_{10}$	I	0,03		Неканцерогенный	Лейкоцитоз, нарушения функции печени
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$				Неканцерогенный	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля
Бензо(*g*,*h*,*i*)флуорантен	$C_{18}H_{10}$			Данных о воздействии на организм недостаточно	Неканцерогенный	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля и через кожу
Бензо(*a*)антрацен	$C_{18}H_{12}$				Слабый канцероген	Кожный покров: может впитываться
Хризен	$C_{18}H_{12}$				Характеризуется слабой канцерогенной активностью	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля
Бензо(*a*)пирен	$C_{20}H_{12}$	I	0,00015		Очень сильный канцероген. Вы-	Воздействие на процессы кровообращения, цен-

					зывает генетические нарушения и родовые дефекты	тральную нервную и мышечную системы
Бензо(*b*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$				Сильный канцероген, вызывает генетические нарушения	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля и через кожу
Бензо(*j*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$				Сильный канцероген, вызывает генетические нарушения	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля и через кожу
Бензо(*k*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$				Сильный канцероген, вызывает генетические нарушения	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля и через кожу
Бензо(*g*,*h*,*i*)перилен	$C_{22}H_{12}$				Токсикологическое действие не изучено	Кожный покров: может впитываться
Дибенз(*a*,*h*)антрацен	$C_{22}H_{14}$			Глаза; кожа; дыхательные пути	Сильный канцероген. Воздействие на кожу	Кожный покров: фотосенсибилизация. Глаза: покраснение, боли
Дибенз(*a*,j)антрацен	$C_{22}H_{14}$				Сильный канцероген.	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля
Дибензо(*a*,*h*)пирен	$C_{24}H_{14}$				Сильный канцероген	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля
Дибензо(*a*,*i*)пирен	$C_{24}H_{14}$				Сильный канцероген	Всасывается в организм при вдыхании аэрозоля

Низкомолекулярные ароматические углеводороды, как правило, не являются канцерогенными; ПАУ с более высокой молекулярной массой, содержащие от 4 до 7 колец, обычно менее токсичны, но многие из них канцерогенны, особенно ПАУ, содержащие от четырех до шести ароматических колец. Наиболее выраженным канцерогенным воздействием обладают

бензо(*a*)пирен, а также бензо(*b*)флуорантен, бензо(*j*)флуорантен, бензо(*k*)флуорантен, дибенз(*a*,*h*)пирен, холантрен (табл. 5) [10].

Таблица 5. Канцерогенные свойства ПАУ

ПАУ	Формула состава	Молекулярная масса	Сокращенное обозначение	Канцерогенность
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202,26	*PYR*	Неактивный
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202,26	*FLU*	Неактивный
Бензо(*g*,*h*,*i*)флуорантен	$C_{18}H_{10}$	226,29	*BGF*	Неактивный
Бензо(*a*)антрацен	$C_{18}H_{12}$	228,30	*BAA*	слабо активный
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228,30	*CHR*	слабо активный
Бензо(*b*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	*BFL*	сильно активный
Бензо(*j*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	*BFL*	сильно активный
Бензо(*k*)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252,32	*BFL*	сильно активный
Бензо(*a*)пирен	$C_{20}H_{12}$	252,32	*BAP*	сильно активный
Бензо(*e*)пирен	$C_{20}H_{12}$	252,32	*BEP*	очень слабо активный
Перилен	$C_{20}H_{12}$	252,32	*PER*	Неактивный
Индено(1,2,3,*cd*)пирен	$C_{22}H_{12}$	276,34	*IND*	слабо активный
Бензо(*g*,*h*,*i*)перилен	$C_{22}H_{12}$	276,34	*BGP*	слабо активный
Дибенз(*a*,*h*)антрацен	$C_{22}H_{14}$	278,35	*DBA*	слабо активный
Дибенз(*a*,*j*)антрацен	$C_{22}H_{14}$	278,35	*DBAJ*	слабо активный
Коронен	$C_{24}H_{12}$	300,36	*COR*	очень слабо активный

При попадании в организм полициклические углеводороды под действием ферментов образуют эпоксисоединение, реагирующее с гуанином, что препятствует синтезу ДНК, вызывает нарушение или приводит к возникновению мутаций, способствующих развитию раковых заболеваний, в том числе таких видов рака, как карциномы и саркомы. Канцерогенные свойства ПАУ настолько выражены, что даже при периодическом контакте кожи человека с этими углеводородами, содержащимися в топливе, отмечены предраковые образования кожи – кератозы, папилломы и др.

Среди полициклических ароматических углеводородов наиболее сильным канцерогеном является бензо(*a*)пирен $C_{20}H_{12}$ представляет собой в нормальных условиях кристаллическое вещество, а в ОГ дизеля он может находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях [20]. Бензо(*a*)пирен (как и некоторые другие ПАУ, см. табл. 4), содержащийся в воздухе, при его вдыхании человеком воздействует на процессы кровообращения, центральную нервную и мышечную системы. Бензо(*a*)пирен может попадать в организм человека и через кожный покров. Кроме того, вместе с осадками бензо(*a*)пирен попадает в почву и водоемы, и откладывается в растительной массе сельскохозяйственных культур. В частности, наибольшие концентрации бензо(*a*)пирена отмечаются в пробах белокочанной капусты [1, 21]. При по-

треблении сельскохозяйственной продукции человеком ПАУ аккумулируются клетками, постепенно накапливаясь до критических концентраций. Как отмечено выше, ПАУ обладает и отдаленным во времени действием – вызывает генетические нарушения и родовые дефекты.

Исследованию содержания ПАУ в ОГ дизельных двигателей посвящено большое количество работ. При этом рассматривались как двигатели, работающие на традиционных нефтяных топливах [8, 10, 22, 23], так и двигатели, работающие на альтернативных топливах, в частности, на биотопливах [11, 14, 24, 25]. По данным работ [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32], в которых представлены результаты экспериментальных исследований целого ряда дизельных двигателей, наибольшим массовым содержанием в ОГ обладают следующие ПАУ: флоурантен, пирен, антрацен, фенантрен, флуорен. Это подтверждается и данными работы [33] (табл. 6).

Таблица 6. Концентрации ПАУ в ОГ дизельных двигателей по данным различных авторов

Полициклические ароматические углеводороды	Концентрация ПАУ в ОГ (мкг/м^3) по данным авторов					
	Israel [28]	*Mills* [30]	*Lopes* [29]	*Williams* [32]	*Abbass* [27]	*Wajsman* [31]
Флуорен	-	40	1,2	-	-	32,3
Фенантрен	-	100	1,0	74	59	89
Антрацен	-	10	0,1	-	-	13,2
Флоурантен	42	20	0,1	74	42	4,3
Пирен	39	10	0,07	78	30,8	14,24

Более подробные данные по процентному содержанию различных ПАУ в ОГ дизельных на рис. 1 [33]. Эти данные подтверждают, что среди ПАУ, содержащихся в ОГ дизелей, наиболее представительными являются флуорантен и пирен, а также хризен, бенз(*a*)антрацен и бенз(*g*,*h*,*i*)перилен.

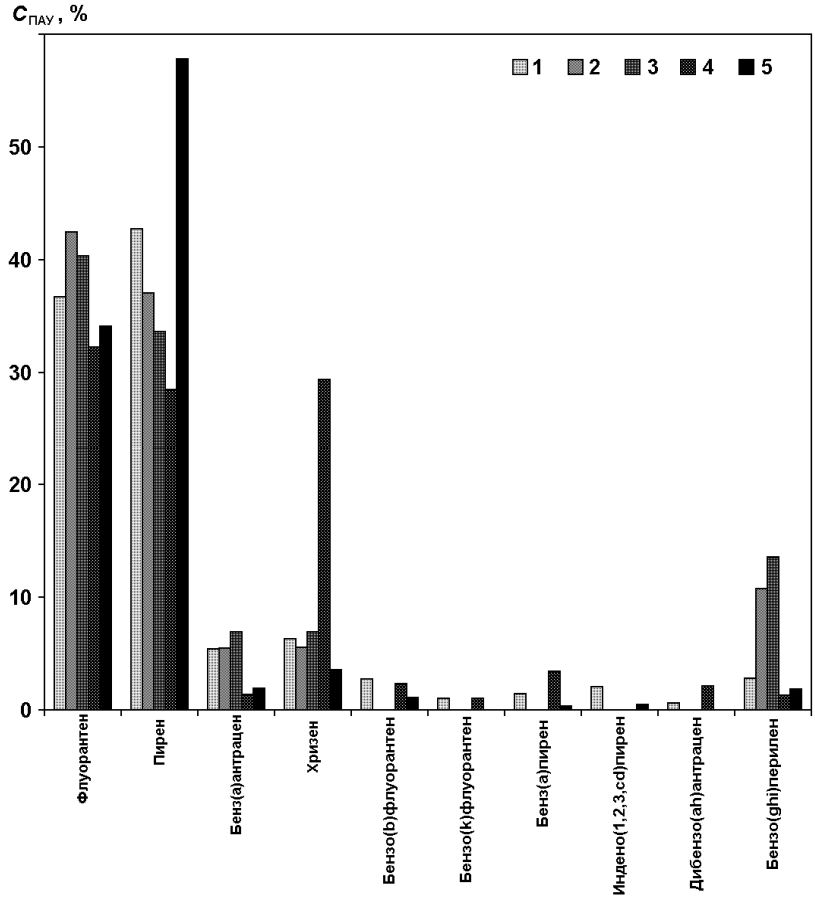


Рис. 1. Процентное содержание различных ПАУ в ОГ исследованных *LopesMills* (топливо, содержащем 10 % ароматических углеводородов), *Mills* (топливо, содержащем 30 % ароматических углеводородов), *Wajsman* (1995 г.), *Wajsman* (1996 г.).

Значительный интерес представляет зависимость содержания ПАУ в ОГ дизелей от скоростного и нагрузочного режима работы двигателя. В работе [30] исследован дизельный двигатель, работающий на дизельном топливе, содержащем 30 % ароматических углеводородов. Данные о влиянии скоростного режима на эмиссию ПАУ, представленные на рис. 2,*а*, свидетельствуют о том, что на режимах с полной нагрузкой (крутящий момент M_e = 100 %) общее содержание полициклических ароматических углеводородов (определенное по 14-ти ПАУ) в ОГ исследуемого дизеля минимально на скоростном режиме с частотой вращения коленчатого вала n=2000 мин$^{-1}$ и составляет $C_{ПАУ}$≈350 мкг/м^3. Как следует из данных рис. 2,*б* о влиянии нагрузочного режима на выбросы ПАУ, на скоростном режиме с частотой вращения коленчатого вала n = 2350 мин$^{-1}$ наименьшая концентрация ПАУ в ОГ ($C_{ПАУ}$≈420 мкг/м^3.) отмечена на режиме с половинной нагрузкой (крутящий момент M_e = 50 %).

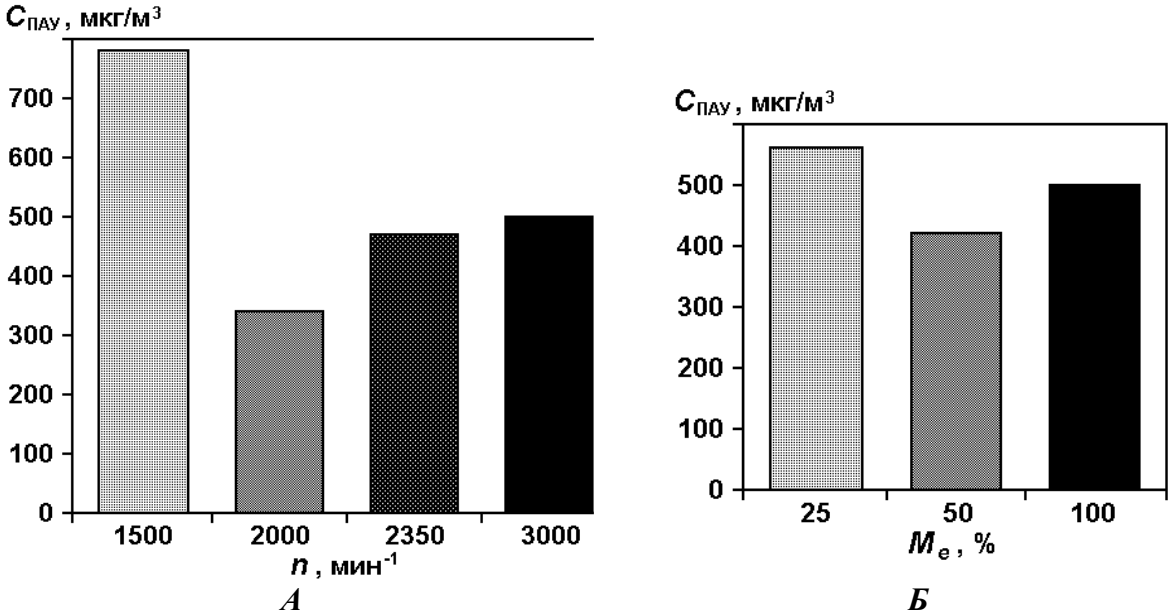


Рис. 2. Зависимость общего содержания ПАУ в ОГ исследуемого дизеля от частоты вращения коленчатого вала (*а*) и нагрузки – крутящего момента (*б*):

а: режимы с полной нагрузкой (M_e = 100 %);

б: режимы с частотой вращения коленчатого вала n = 2350 мин$^{-1}$

Результаты обширных экспериментальных исследований содержания ПАУ в ОГ дизеля представлены в работе [33]. Исследован дизельный двигатель с турбонаддувом и непосредственным впрыскиванием топлива, работающий на дизельном топливе. На рис. 3 *а*, *б* представлены результаты, отражающие влияние скоростного и нагрузочного режима работы дизеля на эмиссию ПАУ. Они свидетельствуют о том, что наименьшее содержание ПАУ в ОГ наблюдается на режиме с частотой вращения коленчатого вала n=2000 мин$^{-1}$ и половинной нагрузкой (крутящий момент M_e = 88 Н·м) и составляет $C_{ПАУ}$≈95 мкг/м^3.

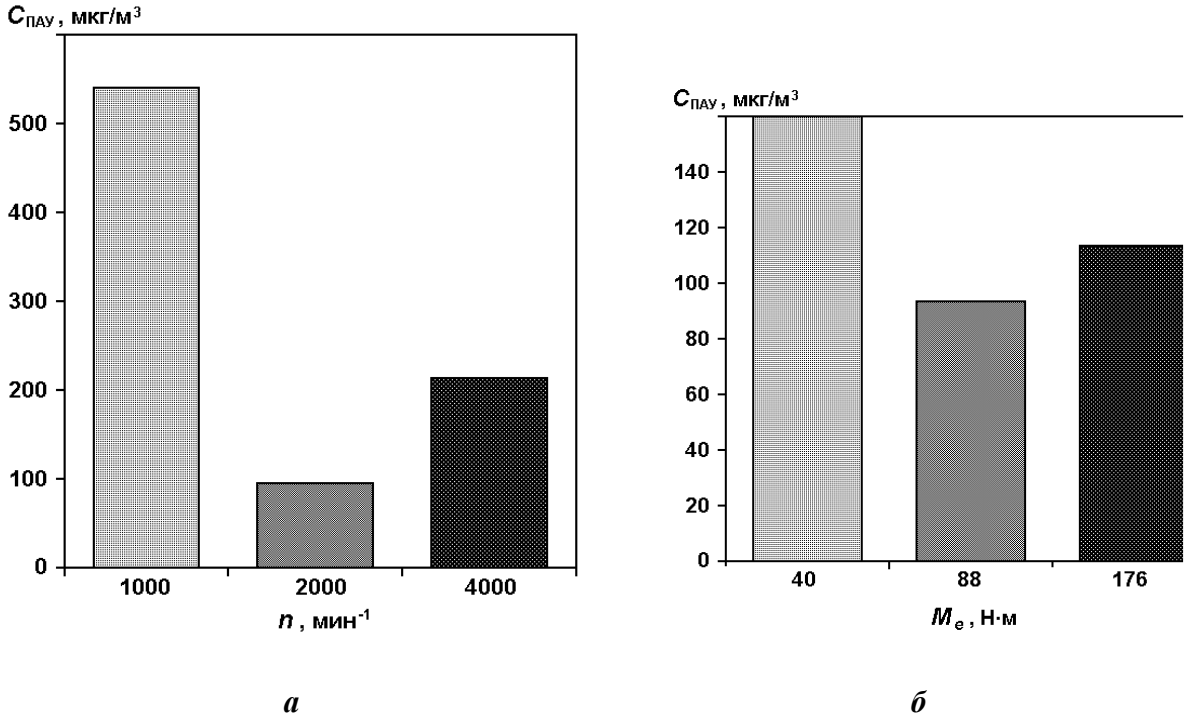


Рис. 3. Зависимость общего содержания ПАУ в ОГ исследуемого дизеля от частоты вращения коленчатого вала (*а*) и нагрузки – крутящего момента (*б*):

а: режимы с половинной ной нагрузкой (M_e = 88 Н·м);

б: режимы с частотой вращения коленчатого вала n = 2000 мин$^{-1}$

Распределение указанного выброса ПАУ с ОГ исследуемого дизеля между индивидуальными углеводородами представлено на рис. 4 [33]. Эти данные хорошо согласуются с данными, представленными на рис. 1, и подтверждают преимущественное содержание в ОГ фенантрена, флуорантена и пирена, а также аценафтена, флуорена, антрацена и хризена среди других ПАУ. Следует также отметить близкий характер распределения содержания указанных ПАУ в ОГ по скоростным и нагрузочным режимам работы исследуемого дизеля.

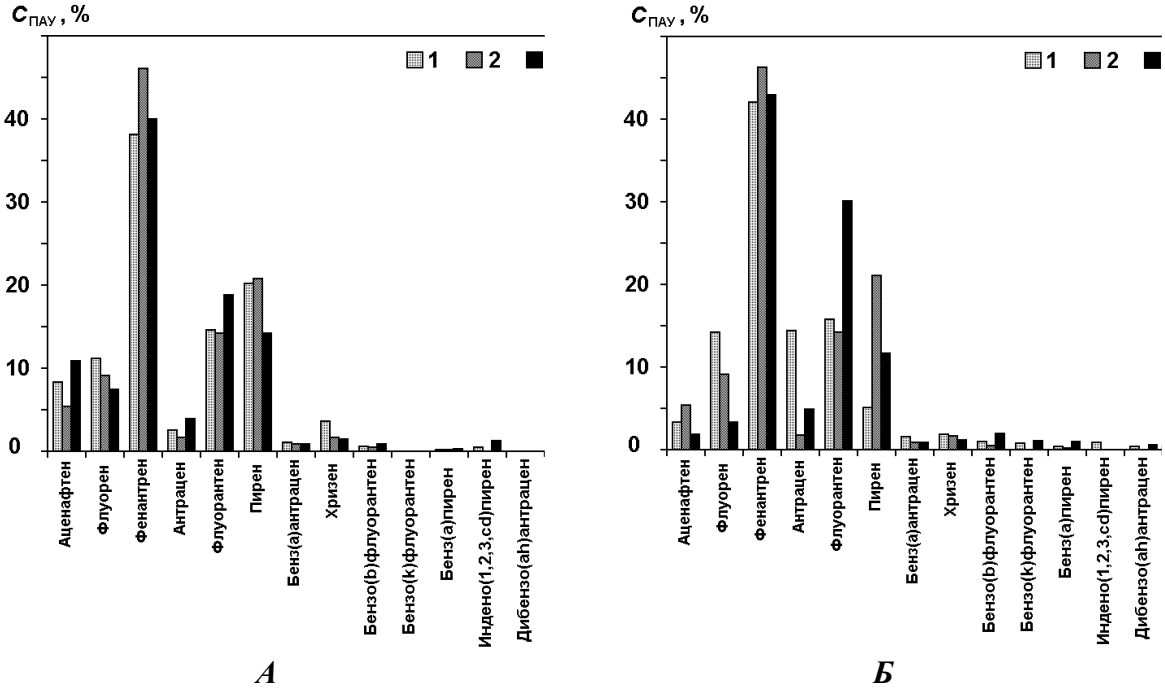


Рисунок 4. Зависимость относительного содержания в ОГ исследуемого дизеля различных ПАУ от частоты вращения коленчатого вала (*а*) и нагрузки – крутящего момента (*б*):

а: крутящий момент двигателя M_e = 88 Н·м; *1* – n = 1000 мин$^{-1}$; *2* – n = 2000 мин$^{-1}$; *3* – n = 4000 мин$^{-1}$;

б: частота вращения коленчатого вала n = 2000 мин$^{-1}$; *1* – M_e = 40 Н·м; *2* – M_e = 88 Н·м; *3* – M_e = 176 Н·м

На рис. 5 представлена зависимость распределения содержания (в мкг/м^3) в ОГ исследуемого дизеля различных ПАУ от нагрузки – крутящего момента на скоростном режиме с n = 2000 мин$^{-1}$ (которое в % представлено на рис. 4,*б*). Эти данные показывают, что для наиболее массовых ПАУ – флуорена, фенантрена, антрацена максимальное их содержание в ОГ отмечается на режимах с низкой нагрузкой (при M_e = 40 Н·м), отличающихся низким качеством процесса смесеобразования.

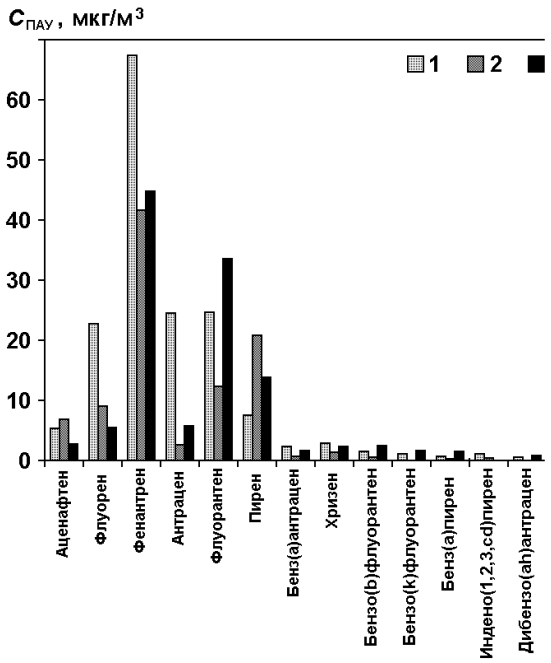


Рисунок 5. Зависимость содержания в ОГ исследуемого дизеля различных ПАУ от нагрузки – крутящего момента при частоте вращения коленчатого вала n = 2000 мин$^{-1}$; *1* – M_e = 40 Н·м; *2* – M_e = 88 Н·м; *3* – M_e = 176 Н·м

Приведенные выше данные свидетельствуют о серьезной опасности, которую представляют полициклические ароматические углеводороды для здоровья человека, и о необходимости разработки методики оценки экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями, работающими на различных топливах (включая биотоплива), учитывающей выбросы ПАУ с ОГ. При разработке такой методики учитывалось, что индивидуальные углеводороды, присутствующие в ОГ дизелей, имеют различную токсикологическую значимость [1, 21], причем, она может быть охарактеризована действующими предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) токсичных веществ в воздухе рабочей зоны. Следует отметить, что простейший полициклический ароматический углеводород – нафталин $C_{10}H_8$ имеет такую же ПДК рабочей зоны, как и монооксид углерода ($ПДК_{CO}$=$ПДК_{C10H8}$=20 мг/м^3). Его токсикологическая значимость принята за базовую, а токсикологическая значимость других ПАУ приводится к нафталину.

При таком подходе выражение для приведенной концентрации *i*-того полициклического ароматического углеводорода $\overline{Ci}$ (учитывающей его относительную агрессивность по сравнению с нафталином) можно оценить по формуле:

$$\overline{C}_i = \frac{ПДК_{C_{10}H_8}}{ПДК_i} C_i \qquad (1)$$

где $ПДК_{C10H8}$, $ПДК_i$ – предельно допустимые концентрации нафталина $C_{10}H_8$ и *i*-того полициклического ароматического углеводорода; C_i – концентрация последнего в ОГ. Просуммировав эти относительные приведенные концентрации отдельных ПАУ, получим показатель, характеризующий суммарное содержание полициклических ароматических углеводородов в ОГ двигателей внутреннего сгорания с учетом их различной токсикологической значимости.

Этот показатель отражает экологичность сжигания в двигателях того или иного вида топлива, что позволяет использовать его для сравнительной оценки экологических качеств различных топлив.

Для оценки эффективности использования этого показателя и сравнительной оценки экологической опасности ОГ дизельного двигателя, работающего на нефтяном дизельном топливе и топливах, получаемых из растительных масел, использованы данные работы [11].

В этой работе приведены результаты экспериментального исследования одноцилиндрового дизеля с непосредственным впрыскиванием топлива, степенью сжатия ε=19 и углом опережения впрыскивания топлива θ=30 град. поворота коленчатого вала до верхней мертвой точки. Двигатель исследовался на режимах 13-ступенчатого испытательного цикла *JA* 349, показанного на рис. 6.

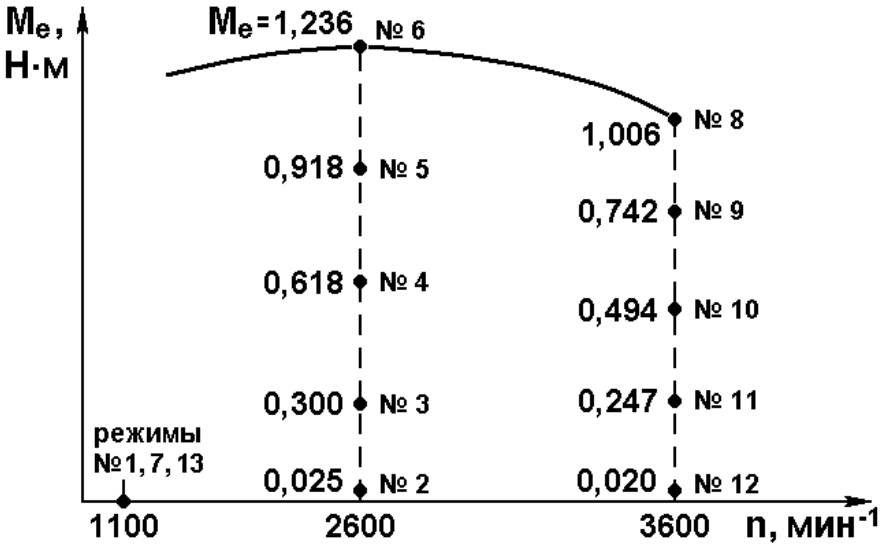


Рис. 6. Тринадцатиступенчатый испытательный цикл *JA* 349

Исследуемый двигатель работал на нефтяном дизельном топливе (ДТ), рафинированном, очищенном от щелочей подсолнечном масле (ПМ), а также на смеси этих топлив в пропорции 50 % ДТ и 50 % ПМ (по объему). Физико-химические свойства исследуемых топлив приведены в табл. 7.

Таблица 7. Физико-химические свойства исследуемых топлив

Физико-химические свойства	Топлива	
	ДТ	ПМ
Цетановое число	45,4	39,5
Плотность при 20 °С, кг/м^3	850	920
Вязкость кинематическая, мм^2/с при 38 °С	2,4	29,4
Теплота сгорания низшая, МДж/кг	42,7	37,0
Температура застывания, °С	-50,0	-23,3
Содержание, % по массе:		
С	86,9	78,2
Н	12,5	11,6
О	0,6	10,2
Общее содержание серы, % по массе	0,20	0,5
Зольность, %	менее 0,01	0,01
Содержание воды и осадков	Незначительно	незначительно

При экспериментальных исследованиях дизеля на моторном стенде проводился газовый анализ ОГ с определением содержания в ОГ основных нормируемых токсичных компонентов, а также различных углеводородов. Описание экспериментальной установки, измерительной аппаратуры, методики проведения испытаний и измерений приведены в работе [11]. Результаты измерений общего содержания ПАУ в ОГ исследуемого дизеля, работающего на

режимах 13-ступенчатого испытательного цикла на различных топливах, приведены в табл. 8, а интегральное содержание в ОГ индивидуальных ПАУ представлено в табл. 9. По данным табл. 8 следует отметить, что максимальное содержание ПАУ в ОГ наблюдалось на режимах холостого хода (режимы № 1, 7 и 13), отличающихся недостаточной интенсивностью движения воздушного заряда, плохим качеством процессов распыливания топлива и смесеобразования, относительно низкими температурами и давлениями сгорания. Отмечено, что практическое отсутствие ПАУ в исходном растительном масле приводит к тому, что и в ОГ двигателя, работающего на ПМ, содержание этих углеводородов незначительно.

Таблица 8. Общее содержание ПАУ в ОГ исследуемого дизеля, работающего на режимах 13-ступенчатого испытательного цикла на различных топливах

Номер режима 13-ступенчатого цикла (см. рис. 7)	Концентрации ПАУ в ОГ, мкг/г топлива		
	ДТ	50 % ДТ +50 % ПМ	ПМ
1	4,9038	3,3627	1,2853
2	-	-	-
3	1,5973	0,4925	0,2715
4	0,2385	0,0606	0,0487
5	0,3674	0,3526	0,1090
6	1,8642	0,2359	0,2006
7	4,9038	3,3627	1,2853
8	0,8074	0,0601	-
9	0,2219	0,0807	-
10	0,3784	0,2431	0,0136
11	2,2169	1,0157	-
12	3,1651	1,9711	0,2170
13	4,9038	3,3627	1,2853

Примечание: «-» – очень малая концентрация

Таблица 9. Интегральное содержание индивидуальных ПАУ в ОГ исследуемого дизеля, работающего на режимах 13-ступенчатого испытательного цикла на различных топливах

ПАУ	Концентрации ПАУ в ОГ, мкг/г топлива		
	ДТ	50 % ДТ +50 % ПМ	ПМ
Нафталин $C_{10}H_8$	0,0751	0,0247	0,0112
Аценафтилен $C_{12}H_8$	0,0852	0,0644	0,0178
Фенантрен $C_{14}H_{10}$	1,4391	1,2811	0,9215
Антрацен $C_{14}H_{10}$	0,2462	0,0004	0
Флуорантен $C_{16}H_{10}$	4,0489	2,3988	0,8320
Пирен $C_{16}H_{10}$	1,4261	0,9799	0,9487
Бензантрацен $C_{18}H_{12}$	1,1607	0,0036	0,0002
Бензо(*а*)пирен $C_{20}H_{12}$	0,0757	0,0509	0,0052

С использованием описанной методики и представленных в табл. 9 экспериментальных данных проведена оценка экологической безопасности силовой установок с автотракторным двигателем, работающим на нефтяном дизельном топливе, подсолнечном масле, и на смеси этих топлив в пропорции 50 % : 50 %. При этом следует отметить, что среди индивидуальных ПАУ, содержащихся в ОГ исследуемого дизеля, ПДК рабочей зоны установлены лишь

для нафталина, фенантрена, пирена и бензо(*а*)пирена. Приведенные к нафталину концентрации этих индивидуальных ПАУ, определенные по формуле (1), сведены в табл. 10. После суммирования этих приведенных концентраций получена суммарная приведенная концентрация ПАУ $\Sigma\overline{C}_i$, являющаяся критерием, характеризующим экологическую безопасность ОГ дизельного двигателя, работающего на различных топливах (см. табл. 10).

Таблица 10. Содержание индивидуальных ПАУ в ОГ дизеля, работающего на различных топливах, и экологические характеристики ПАУ и ОГ дизеля

ПАУ	ПДК рабочей зоны, мг/м^3	Отношение ПДК$_i$/ПДК$_{C_{10}H_8}$	Концентрации ПАУ в ОГ C_i, мкг/г топлива			Приведенная концентрация $\overline{C}_i$, формула (1), мкг/г топлива		
			ДТ	50 % ДТ + 50 % ПМ	ПМ	ДТ	50 % ДТ + 50 % ПМ	ПМ
Нафталин $C_{10}H_8$	20,0	1	0,0751	0,0247	0,0112	0,0751	0,0247	0,0112
Аценафтилен $C_{12}H_8$	-	-	0,0852	0,0644	0,0178	-	-	-
Фенантрен $C_{14}H_{10}$	0,8	25	1,4391	1,2811	0,9215	36,0	32,0	23,0
Антрацен $C_{14}H_{10}$	-	-	0,2462	0,0004	0	-	-	-
Флуорантен $C_{16}H_{10}$	-	-	4,0489	2,3988	0,8320	-	-	-
Пирен $C_{16}H_{10}$	0,03	667	1,4261	0,9799	0,9487	951,2	653,6	632,8
Бензантрацен $C_{18}H_{12}$	-		1,1607	0,0036	0,0002	-	-	-
Бензо(*а*)пирен $C_{20}H_{12}$	0,00015	133333	0,0757	0,0509	0,0052	10093,3	6786,6	693,3
Суммарная приведенная концентрация ПАУ $\Sigma\overline{C}_i$, мкг/г топлива						11080,6	7472,2	1349,1
Показатель экологической опасности по бензо(*а*)пирену $\overline{C}_{АЇ}$, мкг/г топлива						10093,3	6786,6	693,3

Приведенные в табл. 10 данные свидетельствуют о том, что наибольший суммарный показатель экологической опасности $\Sigma\overline{C}_i$ отмечен при работе исследуемого дизеля на нефтяном ДТ, а наименьший – при работе на ПМ. В первом случае этот показатель равен 11080,6 мкг/г топлива, а во втором случае – 1349,1 мкг/г топлива (графически полученные значения

суммарной приведенной концентрация ПАУ $\Sigma\overline{C}_i$ в ОГ исследуемого дизеля представлены на рис. 8,*а*). При этом следует отметить, что наибольшее влияние на суммарный показатель $\Sigma\overline{C}_i$ оказывает выброс бензо(*а*)пирена $C_{20}H_{12}$. Поэтому экологическую опасность ОГ двигателя, работающего на том или ином виде топлива можно оценивать только по выбросу выброс бензо(*а*)пирена $C_{20}H_{12}$. Приведенные в табл. 10 показатели экологической опасности по бензо(*а*)пирену (его приведенные концентрации $\overline{C}_{БП}$ в ОГ) для исследуемого двигателя также свидетельствует о преимуществах использования биотоплив, получаемых из растительных масел: для нефтяного ДТ этот показатель равен 10093,3 мкг/г топлива, а для ПМ – 693,3 мкг/г топлива (графически полученные значения приведенной концентрации бензо(*а*)пирена $\overline{C}_{БП}$ в ОГ исследуемого дизеля представлены на рис. 7,*б*).

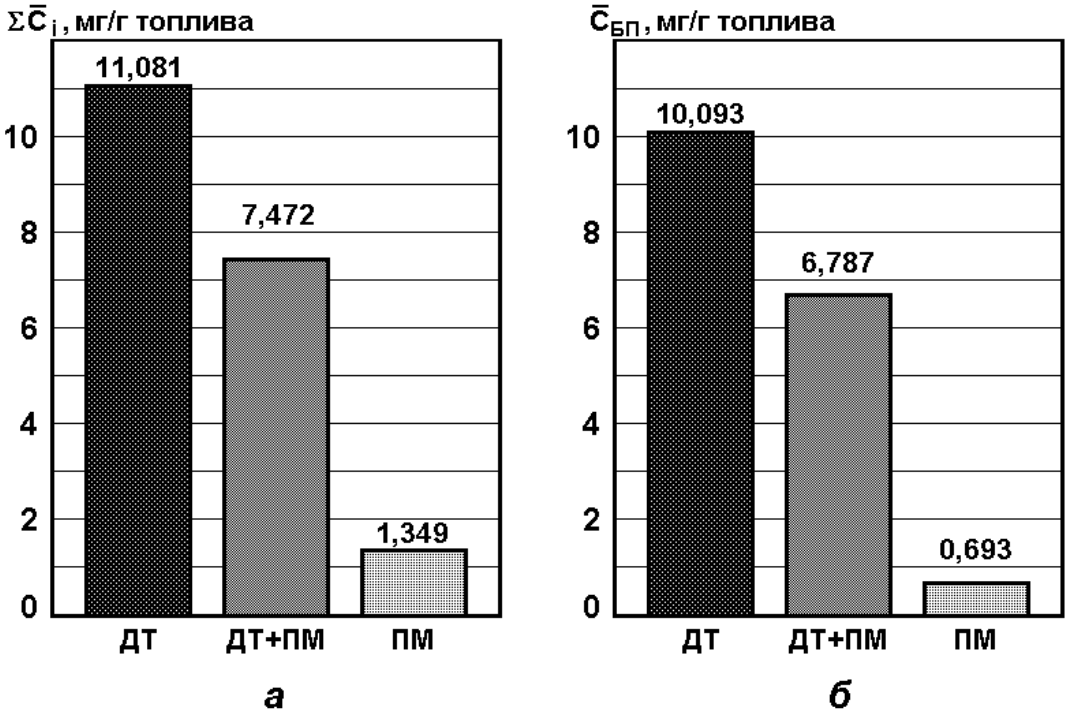


Рис. 7. Суммарная приведенная концентрация ПАУ $\Sigma\overline{C}_i$ (*а*) и показатель экологической опасности по бензо(*а*)пирену $\overline{C}_{АЇ}$ (*б*) при работе испытываемого дизеля на дизельном топливе (ДТ), смеси 50 % ДТ и 50 % ПМ (ДТ+ПМ) и подсолнечном масле (ПМ) на режимах тринадцатиступенчатого испытательного цикла *JA* 349

Проведенные исследования показали эффективность использования предложенной методики для оценки экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями, работающими на различных топливах (включая биотоплива), учитывающей выбросы ПАУ с ОГ. При исследованиях отмечен меньший выброс ПАУ при работе исследуемого дизеля на биотопливах с использованием подсолнечного масла.

Список литературы

1. Марков В.А., Баширов Р.М., Габитов И.И. Токсичность отработавших газов дизелей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 376 с.

2. Работа дизелей на нетрадиционных топливах / В.А. Марков, А.И. Гайворонский, Л.В. Грехов и др. М.: Изд-во «Легион-Автодата», 2008. 464 с.

3. Канило П.М., Соловей В.В., Костенко К.В. Проблемы загрязнения атмосферы городов канцерогенно-мутагенными супертоксинами // Вестник ХНАДУ. 2011. Вып. 52. С. 47-53.

4. Лач А. Канцерогенный эффект полициклических ароматических углеводородов. Лондон: Империал Колледж Пресс, 2005. 225 с.

5. Пурмаль А.П. Антропогенная токсикация планеты // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 9. С. 46-51.].

6. Экологическое и токсикологическое воздействие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на окружающую среду / Т.Н. Нгандже, Э.А. Абара, К.А. Ибе et al. // http://www.jurnal.org/articles/2009/ecol2.html.

7. Morishima A., Narushima T., Moriwaki H. et al. Experimental and Numerical Studies on Particulate Matter Formed in Fuel Rich Mixture // SAE Technical Paper Series. 2003. № 2003-01-3175. P. 1-10.

8. Akasaka Y., Sakurai Y. Effects of Fuel Properties on Exhaust Emission from DI Diesel Engine // Transactions of the JSME. Ser. B. 1997. Vol. 63. № 607. P. 1091-1097.

9. Harrung A., Lies K.-H. Schnellverfahren zur Bestimmung der PAK-Werte // MTZ. 1990. Jg.51. № 1. S. 12-17.

10. Lepperhoff G., Schommers J. Einfluss des Schmierols auf die PAN-Emissionen von Verbrennungsmotoren // MTZ. 1986. Jg.47. № 9. S. 367-371.

11. Ziejewski M., Goettler H.J., Gook L.W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emissions from Plant Oil Based Alternative Fuels // SAE Technical Paper Series. 1991. № 911765. P. 1-8.

12. Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.Г. Семенов и др. М.: ООО НИЦ «»Инженер», 2011. 536 с.

13. Narushima T., Morishima A., Moriwaki H. et al. Experimental and Numerical Studies on Soot Formation in Fuel Rich Mixture // SAE Technical Paper Series. 2003. № 2003-01-1850. P. 1-9.

14. Kitamura T., Ito T., Senda J. et al. Detailed Chemical Kinetic Modeling of Diesel Spray Combustion with Oxygenated Fuels // SAE Technical Paper Series. 2001. № 2001-01-1262. P. 1-19.

15. Barale R., Bulleri M., Cornetti G. et al. Preliminary Investigation on Genotoxic Potential of Diesel Exhaust // SAE Technical Paper Series. 1992. № 920397. P. 1-15.

16. Mitchell K., Steere D.E., Taylor J.A. et al. Impact of Diesel Fuel Aromatics on Particulate, PAH and NitroPAH Emissions // SAE Technical Paper Series. 1994. № 942053. P. 1-29.

17. Bagley S.T., Gratz L.D., Johnson J.H., McDonald J.F. Effects of an Oxidation Catalytic Converter and a Biodiesel Fuel on the Chemical, Mutagenic, and Particle Size Characteristics of Emissions from a Diesel Engine // Environmental Science & Technology. 1998. Vol. 32. № 9. P. 1183-1191.

18. Krahl J., Vellguth G., Munack A. et al. Exhaust Gas Emissions and Environmental Effects by Use of Rape Seed Oil Based Fuels in Agricultural Tractors // SAE Technical Paper Series. 1996. № 961847. P. 1-14.

19. McMillian M.H., Cui M., Gautam M. et al. Mutagenic Potential of Particulate Matter from Diesel Engine Operation on Fischer-Tropsch Fuel as a Function of Engine Operating Conditions and Particle Size // SAE Technical Paper Series. 2002. № 2002-01-1699. P. 1-16.

20. Takada K., Yoshimura F., Ohga Y. et al. Experimental Study on Unregulated Emission Characteristics of Turbocharged DI Diesel Engine with Common Rail Fuel Injection System // SAE Technical Paper Series. 2003. № 2003-01-3158. P. 1-8.

21. Лиханов В.А., Сайкин А.М. Снижение токсичности автотракторных дизелей. М.: Колос, 1994. 224 с.

22. Sakai T., Kashiwakura K. Basic Investigation of Particulate Matter (O-PM) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted by Two-stroke Mororcycles // SAE Technical Paper Series. 2002. № 2002-32-1846. P. 1-4.

23. Takada K., Ikezawa H., Kotani Y. Determination of Polyaromatic Hydrocarbons in Particulate Matter with HPLC and 3D-Detector // SAE Technical Paper Series. 2001. № 2001-01-3318. P. 1-6.

24. Ahrenfeldt J., Henriksen U., Schramm J. et al. Combustion Chamber Deposits and PAH Formation in SI Engines Fueled by Producer Gas from Biomass Gasification // SAE Technical Paper Series. 2003. № 2003-01-1770. P. 1-8.

25. Ball J.C., Hilder D.L., Wolf L.R. et al. Emissions of Toxicologically Relevant Compounds Using Dibutyl Maleate and Tripropylene Glycol Monomethyl Ether Diesel Fuel Additives to Lower NOx Emissions // SAE Technical Paper Series. 2005. № 2005-01-0475.

26. Abbass M.K., Andrews G.E., Williams P.T. Diesel particulate composition changes along an air cooled exhaust pipe and dilution tunnel // SAE Technical Paper Series. 1989. № 890789. P. 1-8.

27. Abbass M.K., Andrews G.E., Ishaq R.B. A comparison of the particulate's composition between turbocharged and naturally aspired DI Diesel engines // SAE Technical Paper Series. 1991. № 910733. P. 1-9.

28. Israel G.W., Zierock K.H., Mollerauer K. Grossenverteilung und chemische Zusammensetzung der Partikelemissionen verschiedener Dieselmotoren // VDI Berichte. 1982. № 429. S. 279-286.

29. Lopez B., Masclet P., Person A. Emissions Diesel. Analyse des polluants non reglementes // Colloque «pollution de l'air par les transports» Edition INRETS. 1987. P. 77-85.

30. Mills GA, Howarth J.S. The effect of Diesel fuel aromaticity on polynuclear aromatic hydrocarbons exhaust emissions // Journal of the Institute of Energy. 1984. P. 273-286.

31. Wajsman J., Champoussin J.C., Hayyani M. Mesure en gaz bruts des hydrocarbures aromatiques polycycliques emis par le moteur Diesel // Entropie. 1995. An. 31. № 191. P. 15-19.

32. Williams P.T., Andrews G.E. The influence of lubricating oil on Diesel particulate PAH emissions // SAE Technical Paper Series. 1989. № 890825. P. 1-7.

33. Wajsman J., Champoussin J.C., Dessalces G. et al. Measurement Procedures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Undiluted Diesel Exhaust Gases // SAE Technical Paper Series. 1996. № 960248. P. 79-87.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

Марков Владимир Анатольевич, *профессор кафедры «Теплофизика», доктор технических наук, профессор, МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 5, г. Москва, 105005, Российская Федерация*

Девянин Сергей Николаевич, *зав. кафедрой «Тракторы и автомобили», доктор технических наук, профессор, МГАУ им. В.П. Горячкина, ул. Тимирязевская, д. 58, г. Москва, 127550, Российская Федерация*

Нагорнов Станислав Александрович, *зам. директора института по научной работе, доктор технических наук, профессор, ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии, пер. Ново-Рубежный, д. 28, г. Тамбов, 392022, Российская Федерация*

Маркова Вера Владимировна, *аспирант, МГАУ им. В.П. Горячкина, ул. Тимирязевская, д. 58, г. Москва, 127550, Российская Федерация*

РЕЦЕНЗЕНТ

***Романцова Светлана Валерьевна**, доцент Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент, ул. Интернациональная, д. 33, г. Тамбов, 392000, Российская Федерация*

УДК 620.95

ЛЕВИН М.Ю.

КРИТЕРИИ ВЫБОРА АРХИТЕКТУРЫ НЕЙРОННОЙ СЕТИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА БИОДИЗЕЛЯ

Аннотация.

Цель: *выбор архитектуры нейронной сети для прогнозирования параметров качества биодизеля по физико-химическим показателям исходного сырья*

Метод или методология проведения работы: *изучено влияние архитектуры многослойной персептронной сети на результаты прогноза плотности биодизеля при температуре 15°С, кинематической вязкости биодизеля при температуре 40°С, содержания механических примесей в биодизеле по физико-химическим показателям исходного сырья.*

Результаты: *определена архитектура нейронной сети, обеспечивающая наименьшую ошибку прогноза параметров качества биодизеля.*

Область применения результатов: *оптимизация режимов получения биодизеля, оценка качества биодизеля.*

Ключевые слова*: нейронная сеть, качество биодизеля.*

LEVIN M.Y.

ARCHITECTURE OF NEURAL NETWORKS FOR PREDICTION OF QUALITY BIODIESEL

Abstract*.*

Purpose*: choice of architecture of the neural network to predict the quality parameters of biodiesel on physico-chemical parameters of raw materials*

Methodology*: The effect of multilayer perceptron network architecture on the results of the forecast density of biodiesel at 15 ° C, the kinematic viscosity of biodiesel at 40 ° C, the content of mechanical impurities in biodiesel on physico-chemical parameters of raw materials.*

Results*: the architecture of the neural network, which provides the lowest forecast error parameters of quality biodiesel.*

Practical implications*: optimization of biodiesel production, quality assessment of biodiesel.*

Keywords*: neural network, the quality of biodiesel.*

Особое место в технологическом процессе изготовления биодизеля отводится его испытаниям и контролю качества. Если при проверке топливо не соответствует положительной оценке, оно подвергается доработке с последующим повторным испытанием [1].

Биодизель может быть получен разными способами. Для этого растительные масла или жиры преобразуются в жирные кислоты, которые в свою очередь преобразуются в эфиры. Масла или жиры могут также непосредственно преобразовываться в метиловый или этиловый эфиры, используя кислоту или ускоренную каталитическую реакцию. Самый обычный метод получения биодизеля, известный как "трансэфиризация", состоит в расщеплении молекулы глицерольного эфира жирной кислоты на молекулы метилового эфира.

Получение биодизеля представляет собой сложный технологический процесс, качество конечного продукта в котором определяется в первую очередь качеством исходного сырья. Прогнозирование параметров качества биотоплива по физико-химическим показателям исходного сырья является важной задачей в химической промышленности.

В литературе описаны практические разработки применения нейронных сетей для моделирования различного рода инженерных систем [2]. Показано, что нейросетевые модели – это универсальный механизм для моделирования функций и классификации объектов. Нейронные сети – исключительно мощный метод моделирования, позволяющий воспроизводить чрезвычайно сложные зависимости. В частности, нейронные сети нелинейны по своей природе [2, 3, 4].

В работе построена оптимальная архитектура нейронной сети для прогнозирования плотности, кинематической вязкости, содержания механических примесей по физико-химическим показателям исходного масла (для исследований принято рапсовое масло в качестве исходного сырья).

Для оценки эффективности прогноза параметров качества биодизеля многослойной нейронной сетью с различной архитектурой был сформирован массив данных, содержащий информацию с показателями рапсового масла по ГОСТ 8988-2002 и показателями биодизеля по европейскому стандарту на метиловые эфиры жирных кислот для дизельных двигателей EN14214:2003. Принято, что физико-химические показатели рапсового масла изменяются по закону нормального распределения в пределах от марки Р до марки Т. Прогнозируемые параметры биодизеля также меняются по нормальному закону распределения (таблица 1). В массив добавлены шумовые значения.

Структурная идентификация нейросетевой модели состоит в выборе используемых функций активации, количества слоев сети и количества нейронов в каждом слое [2]. Выбор вида функции активации зависит от задач, для решения которых предполагается использовать синтезируемую нейросетевую модель. Обычно в качестве функции активации выбирают логистическую функцию или гиперболический тангенс. Эти функции применимы для широкого круга задач [3, 4].

Таблица 1.Характеристики массива данных

Параметр	**Значение параметра**		
	Минимальное	**Максимальное**	**Среднее**
Перекисное число, ммоль активного кислорода/кг	9	10	9,5
Цветное число, мг йода	85	95	89,81
Кислотное число, мг КОН/г	4,0	6,0	4,96
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	0,25	0,27	0,26
Массовая доля нежировых примесей, %	0,15	0,20	0,17
Массовая доля эруковой кислоты в масле, % к сумме жирных кислот	4,5	5	4,75
Температура вспышки экстракционного масла, °С	230	234	232
Плотность биодизеля при температуре 15°С, кг/м^3	860	900	879,22
Кинематическая вязкость биодизеля при	3,50	5,0	4,22

температуре 40°С, мм^2/с			
Содержание механических примесей в биодизеле, мг/кг	0	24	11,61

Структурная идентификация нейросетевой модели состоит в выборе используемых функций активации, количества слоев сети и количества нейронов в каждом слое [2]. Выбор вида функции активации зависит от задач, для решения которых предполагается использовать синтезируемую нейросетевую модель. Обычно в качестве функции активации выбирают логистическую функцию или гиперболический тангенс. Эти функции применимы для широкого круга задач [3, 4].

Функции активации чаще всего выбирают одинаковыми для всех формальных нейронов, входящих в сеть. Такая сеть называется однородной. Выбор вида функции активации зависит от задач, для решения которых предполагается использовать синтезируемую нейросетевую модель. Обычно в качестве функции активации выбирают логистическую функцию или гиперболический тангенс. Эти функции применимы для широкого круга задач [5].

Многослойный персептрон может обучаться быстрее, если сигмоидальная функция активации является антисимметричной, а не симметричной. К антисимметричной функции относится гиперболический тангенс, формула гиперболического тангенса в общем виде $y = a \cdot th(b \cdot x)$, где a и b – константы. Практически важными значениями для констант а и b являются следующие: a = 1,7159 и b = 2/3. Определенная таким образом функция гиперболического тангенса имеет ряд полезных свойств [5]. Строго определенной процедуры для выбора количества нейронов и количества слоев в сети нет. Чем больше количество нейронов и слоев, тем шире возможности сети в смысле отражения сложных зависимостей нелинейного типа между входом и выходом. Однако это влечет снижение интенсивности её обучения и темпа работы.

При определении количества нейронов и слоев приходится учитывать множество факторов: сложность решаемой задачи, объемы имеющихся данных для обучения, количество требуемых входов и выходов сети, объемы ресурсов вычислительного устройства (память и быстродействие), на котором синтезируется сеть, моделирующая объект

В работе изучалось влияние количества нейронов в скрытом слое на ошибку прогноза. А в качестве функции активации нейронов использовался гиперболический тангенс. При прогнозе с использованием нейронной сетью были использованы архитектуры сети с 4, 7, 10, 13, 15 и 21 нейроном в скрытом слое. Для выбора архитектуры нейронной сети была использована теорема Колмогорова, согласно которой для реализации нейронной сети с N входными параметрами достаточно использовать скрытый слой с (2N + 1) нейронами. Имея 7 входных параметров, мы получаем, что количество нейронов достаточных для реализации нейронной сети равно 15. Остальные эксперименты проводились со случайным числом нейронов в скрытом слое большим или меньшим 15.

При всех видах архитектуры сети был использован алгоритм переменной метрики как метод минимизации целевой функции.

Результаты прогнозирования параметров биодизеля с применением нейронной сети различной архитектурой сведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты прогнозирования параметров качества биодизеля нейронной сетью с различной архитектурой

Вид сети	**Среднеквадратичная ошибка прогноза**		
	Плотности	**Кинематической вязкости**	**Содержания механических примесей**
7-4-3	1,03	0,05	0,45
7-7-3	0,81	0,09	0,65
7-10-3	2,48	0,07	0,92
7-13-3	1,13	0,29	1,41
7-15-3	0,64	0,07	0,76
7-21-3	2,12	0,13	1,33

В кодовом обозначении «Вид сети» первые цифры обозначают количество входных параметров, последние – количество выходов; вторая цифр показывает количество нейронов в слое.

Графическое представление результатов расчета средней квадратичной ошибки при прогнозировании плотности биодизеля нейронной сетью с различной архитектурой представлено на рисунке 1.

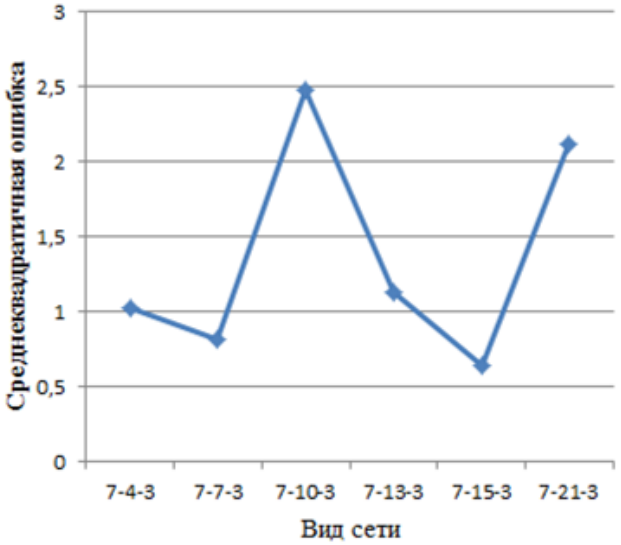


Рис.1. Среднеквадратическая ошибка плотности биодизеля при температуре 15°С, кг/м^3

Таким образом, нейронная сеть способна прогнозировать плотность, кинематическую вязкость, содержание механических примесей по физико-химическим показателям исходного масла и может быть использована для оптимизации режимов получения биодизеля.

Список литературы

1. Смирнова Т.Н., Подгаецкий В.М., «Биодизель - альтернативное топливо для дизелей. Получение. Характеристики. Применение. Стоимость» - ФГУП «НИИ двигателей», http://engine.aviaport.ru/issues/49/page32.html.

2. Оссовский С., Нейронные сети для обработки информации / Пер. с польского И.Д. Рудинского. – М.: Финансы и статистика, 2004. – 344 с.

3. Круглов В.В., Дли М.И., Голунов Р.Ю. Нечеткая логика и искусственные нейронные сети. –М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 2001.–224 с.

4. Хайкин, Саймон. Нейронные сети: полный курс, 2-е изд., испр.: пер. с англ. – М.: ООО «И.Д. Вильяме», 2006. – 1104 с. : ил.

5. М.Ю. Левин, В.В. Шкатов, «Применение нейронных сетей для прогнозирования механических свойств горячекатаной листовой стали» Липецкий государственный технический университет //Вести высших учебных заведений Черноземья, 2011 г.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРЕ

Левин Максим Юрьевич*, кандидат технических наук, преподаватель кафедры «Физики и биомедицинской техники» ЛГТУ*

РЕЦЕНЗЕНТ

Нагорнов Станислав Александрович*, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией, доктор технических наук, профессор.*

Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук пер. Ново-Рубежный, 28, г. Тамбов, 392022, Россия

УДК 577.115.083:582.26

МЕЩЕРЯКОВА Ю.В.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛИ

Аннотация. *В статье представлены основные этапы получения биодизельного топлива из микроводоросли Chlorella vulgaris ИФР № С-111.*

Ключевые слова*: биомасса микроводоросли; биодизельное топливо; экстракция; разрушение клеточной оболочки.*

MESHCHERYAKOVA YU.V.

TECHNOLOGY FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM MICROALGAE BIOMASS

Abstract. *The article presents the main stages of biodiesel production from microalgae Chlorella vulgaris ИФР № С-111.*

Keywords: *biomass of microalgae; biodiesel extraction; the destruction of the cell membrane.*

Для получения биомассы микроводоросли используется штаммы микроводоросли Chlorella vulgaris ИФР № С-111. В отличие от морских водорослей этот штамм не требователен к питательной среде и механическому перемешиванию. Штамм культивируется в фотобиореакторе при оптимальных условиях на стандартной среде Тамия. Осуществляется постоянное снабжение воздухом, который служит источником углекислого газа, кислорода и создает дополнительное перемешивание суспензии, а также осуществляется постоянное освещение лампами.

Под биодизельным топливом понимается сложный метиловый эфир с качеством дизельного топлива, получаемый из масла растительного или животного происхождения и используемого в качестве топлива [1].

Так, реакция получения метиловых эфиров растительных масел известна еще с 1900 г. и ее схема может быть условно представлена в виде (рисунок 1):

Рисунок 1. Схема получения биодизельного топлива

Технология получения биодизельного топлива из микроводорослей состоит из следующих этапов:

1. Культивирование микроводоросли в фотобиореакторе

Оптимальным представляется культивирование в трубчатых фотобиореакторах. В задачу культивирования входит получение достаточного количества биомассы хлореллы с высоким содержанием липидных компонентов. Однако, что бы добиться высокого выхода липидов, необходимо создавать специальные стрессовые условия, которые противоречат условиям получения максимального урожая.

2. Фильтрование суспензии микроводоросли

Осуществляется под вакуумом в воронке Бюхнера и колбе Бунзена, в центрифугах. Получаемый фильтрат имеет светло зеленый цвет либо бесцветный, который опять отправляется в фотобиореактор.

3. Сушка полученного растительного сырья

Осуществляется в сушильных шкафах. На этом этапе предварительно происходит разрушение клеточной мембраны.

4. Экстракция растительного сырья, разрушение клеточной оболочки хлореллы

Процесс экстракции осложняется наличием клеточной оболочки, мембран, которые снижают скорость проникновения растворителя внутрь клетки и выход экстрактивных веществ наружу. Поэтому одним из путей повышения эффективности экстракции является предварительная подготовка сырья, заключающаяся в сушке и одновременной обработке в аппарате вихревого слоя с ферромагнитными частицами, что с одной стороны интенсифицирует процесс удаления влаги, а с другой стороны увеличивает пористость стенок клетки. Под действием вращающегося электромагнитного поля степень дробления клеточных оболочек достигает 90 %. Время основного процесса снижается с 20-30 минут, характерного для зарубежных аналогов, до 10 с.

Эффективность экстракции, т.е. полнота и скорость извлечения липидов зависит от ряда факторов: температура процесса, определяемой физико-химическими свойствами извлекаемого продукта и растворителя и физико-химическими свойствами исходного сырья, т.е., его структурой и пористостью.

В качестве экстрагента используют органические растворители (нефрас-С 2-70/85, хлороформ, четыреххлористый углерод). При этом происходит экстрагирование липидной фракции. В экстракт переходит 92% липидов, содержащихся в клетке.

5. Отгонка экстрагента

После окончания экстрагирования разделяют экстракт и обезжиренную биомассу, путем центрифугирования, выпаривания. Обезжиренная биомасса содержит смесь остатков оболо-

чек и клеточного белка в легкоусваиваемой форме, которую можно использовать в качестве белковой кормовой добавки.

6. Проведение реакции метанолиза (синтез биодизельного топлива)

В настоящее время практически всё биодизельное топливо получают с помощью гомогенного катализа. Использование гомогенных катализаторов позволяет провести реакцию метанолиза липидного сырья (сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот) со спиртом в мягких условиях. Частично по причине коррозионной безопасности, частично по кинетическим параметрам, наиболее предпочтительным из гомогенных систем является выбор щелочных катализаторов. Этот вид катализатора в настоящее время является самым распространённым.

Процессы, использующие гетерогенные (например, цеолитные) катализаторы, пока находятся в стадии проработки на лабораторном уровне (такие исследования проводили совместно ГНУ ВИИТиН и ГНУ ВИЭСХ), они требуют очень высоких температур (200 – 220 °С) и давлений (20 – 22 атм.), чтобы обеспечить эффективность метанолиза. Объёмная скорость течения масла через 1 литр гетерогенного катализатора в биореакторе не должна превышать 1 литра в час. Регенерация катализатора предполагает его прокаливание в муфеле на воздухе при 550 °С в течение 3 часов. Нагрев со скоростью не более 10 °С/мин. Охлаждать также желательно медленно, без доступа воздуха, чтобы не образовывались на поверхности катализатора карбонаты. После охлаждения катализатор помещается в биореактор или ёмкость для хранения и герметизируется. Это одно из перспективных направлений, а основной проблемой является поиск наиболее оптимального катализатора [3].

Условно все эти этапы можно представить в виде схемы (рисунок 2):

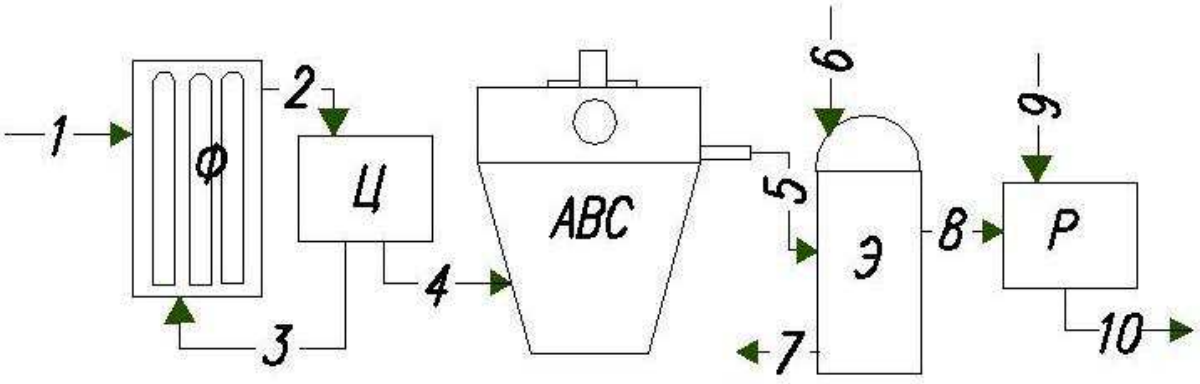


Рисунок 2. Схема получения биодизельного топлива из микроводорослей

Ф - фотобиореактор; Ц – центрифуга; АВС – аппарат вихревого слоя; Э – Экстрактор; Р – реактор для синтеза топлива; 1 – соли для культивирования; 2 – суспензия микроводоросли; 3 – фильтрат; 4 – растительная биомасса; 5 - растительная биомасса после АВС; 6 – экстрагент; 7 – обезжиренная биомасса; 8 – экстракт; 9 – катализатор, метанол; 10 – биодизельное топливо

Список литературы

1. Марков, В.А. Работа дизелей на нетрадиционных топливах / В.А. Марков, А.И. Гайваронский, Л.В. Грехов, Н.А. Иващенко. – М.: Изд-во «Легион-Автодата», 2008. – 464 с.

2. Лыков А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. – М., Из-во «Энергия», - 1968. – 472 с.

3. Схаляхов, А.А. Производство биотоплива из масел и жиров / А.А. Схаляхов, Х.Р. Блягоз, Е.П. Кошевой. – Майкоп: Майкоп. гос. технол. ун-т, 2008. – 131 с.

ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

Мещерякова Юлия Владимировна, *аспирант ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Россельхозакадемии, пер. Ново-Рубежный28, г. Тамбов, 392022 Россия*

РЕЦЕНЗЕНТ

Баронин Г. С., *д.т.н. профессор, директор НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН РАН "Твердофазные технологии" ФГБОУ ВПО "ТГТУ".*

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Отпечатано ООО «Максимал информационные технологии»
398017, г. Липецк, ул. Крупской, 4
Email: naukacr@yandex.ru. Тел. +7 (920) 246-20-64:
Подписано в печать 27.09.2013 Заказ № 60513-01
Формат 60x84/8. Бумага офсетная. Печать электрографическая.
Гарнитура Times. Объем – 11,5 усл. печ. л. Тираж 100 экз.