**«НАУКА В ЦЕНТРАЛЬНОЙ РОССИИ» «SCIENCE IN THE CENTRAL RUSSIA»**
**Научно-производственный периодический журнал The research-and-production periodic magazine**
**№4 (10), 2014 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, профессор, 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

**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

**КУШНАРЕВ Артур Сергеевич—**д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент УААН, заслуженный работник народного образования, заведующий кафедрой теоретической механики и теории машин и механизмов Таврического государственного агротехнологического университета, Украина

**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»

**AMBRISHAMBAF Reza —** PhD, University of Minho, Campus of AzurémGuimarães, Portugal

**HASHEMIPOUR Majid —** prof., PhD Manufacturing Engineering, Vise Rector for Technical Administration and International Affairs of Eastern Mediterranean University, Turkey

**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**
**Зав. отделом по развитию:** Левин Максим Юрьевич**, тел. +7 (920) 240-71-96**

© «Наука в центральной России», 2014

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

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

**№4 (10), 2014 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 ВНИИТиНРоссельхозакадемии)**

---

ЭКСПЕРТНЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

*агропромышленные инновационные технологии (в животноводстве и растениеводстве)*

КУРГУЗКИН Владимир Николаевич — д-р с.-х. наук, главный научный сотрудник лаборатории технологии производства молока и говядины ГНУ ВНИИТиНРоссельхозакадемии

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

*моделирование и управление в технических системах*

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

*современные энергосберегающие технологии, в том числе нанотехнологии*

ПЕТРАШЕВ Александр Иванович — д-р техн. наук, зав. лабораторией организации хранения и защиты техники от коррозии ГНУ ВНИИТиНРоссельхозакадемии

*фундаментальные и прикладные приоритетные исследования*

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

*экология и рациональное природопользование*

ПРОХОРЕНКОВ Вячеслав Дмитриевич — д-р техн. наук, ученый секретарь ГНУ ВНИИТиНРоссельхозакадемии

*экономика сельскохозяйственного производства*

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

*эффективное использование нефтепродуктов*

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

*эффективное использование альтернативных энергоносителей*

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

*эффективное использование отечественной и зарубежной сельскохозяйственной техники*

ЕРОХИН Геннадий Николаевич — к-ттехн. наук, зав. Лабораториейэксплуатационных требований к сельхозтехнике ГНУ ВНИИТиНРоссельхозакадемии

---

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», 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

**МАРТЫНОВА Н.К., УЛЮКИНА Е.А.**

МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ НА ОБЪЕКТАХ МАЛОЙ МОЩНОСТИ В ЭНЕРГЕТИКЕ ..5

**MARTYNOVA N.K., ULUKINA E.A.**

METHODS OF WATER TREATMENT FACILITIES LOW POWER ENERGY .....5

**РОМАНЦОВА С.В., ЛИКСУТИНА А.П.**

ПРОДУКТЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ .....11

**ROMANTSOVA S.V., LIKSUTINA A.P.**

PRODUCTS OF THERMAL AND ULTRASONIC TREATMENT OF VEGETABLE OILS.....11

**НАГОРНОВ С.А., РОМАНЦОВА С.В.**

СБАЛАНСИРОВАННЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА .....19

**NAGORNOV S.A., ROMANTSOVA S.V.**

BALANCED COMPOSITION OF THE ESTER COMPOSITION WHICH INCLUDES BIODIESEL .....19

**ЗАЗУЛЯ А.Н., РОМАНЦОВА С.В., ЛЕВИН М.Ю.**

СИНТЕЗ КОМПОНЕНТА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, УЛУЧШАЮЩЕГО ЕГО ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ .....27

**ZAZULJA A.N., ROMANTSOVA S.V., LEVIN M.YU.**

SYNTHESIS OF COMPONENTS OF DIESEL FUEL IMPROVES ITS ENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS OF .....27

**РОМАНЦОВА С.В., НАГОРНОВ С.А., ГАВРИЛОВА В.А., КОНЬКОВА Н.Г.**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСЛА РЫЖИКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА .....34

**ROMANTSOVA S.V., NAGORNOV S.A., GAVRILOVA V.A., KONKOVA N.G.**

USING FALSE FLAX OIL FOR BIODIESEL SYNTHESIS .....35

**ЗАЗУЛЯ А.Н., РОМАНЦОВА С.В., УЛЮКИНА Е.А.**

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА .....40

**ROMANTSOVA S.V., ZAZULJA A.N., ULUKINA E.A.**

EXPANSION OF RAW MATERIALS FOR THE SYNTHESIS OF BIODIESEL.....40

**РОМАНЦОВА С.В., ЛЕВИНА Е.Ю.**

СОСТАВ ВОДНО-БИОТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.....48

**ROMANTSOVA S.V., LEVINA E.YU.**

COMPOSITION OF AQUEOUS EMULSIONS OF BIOFUEL ..... 49

**МАРКОВ В.А., ДЕВЯНИН С.Н., НАГОРНОВ С.А., ЛЕВИНА Е.Ю.**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНО-ТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ТРАКТОРНЫХ ДИЗЕЛЯХ .... 54

**MARKOV V.A., DEVYANIN S.N., NAGORNOV S.A., LEVINA E.YU.**

THE USE OF WATER FUEL EMULSIONS IN TRACTOR ENGINES ..... 54

**ЗАЗУЛЯ А.Н., РОМАНЦОВА С.В., ЛЕВИН М.Ю., ЛЕВИНА Е.Ю.**

МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ..... 64

**ZAZULYA A.N., ROMANTSOVA S. V., LEVIN M.YU., LEVINA E.YU.**

METHODS OF MATHEMATICAL MODELLING OF PROCESSES OF RECEIVING BIODIESEL FUEL ..... 65

УДК 628.16:621.18

**МАРТЫНОВА Н.К., УЛЮКИНА Е.А.**

# МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ НА ОБЪЕКТАХ МАЛОЙ МОЩНОСТИ В ЭНЕРГЕТИКЕ

***Аннотация.*** *В статье приведен обзор существующих методов подготовки воды для нужд малой энергетики. Особое внимание уделено магнитной обработке воды как наиболее экологичному и экономичному методу.*

***Ключевые слова****: жесткость воды, накипеобразование, методы обработки воды, магнитная обработка воды.*

**MARTYNOVA N.K., ULUKINA E.A.**

# METHODS OF WATER TREATMENT FACILITIES LOW POWER ENERGY

***Abstract****. The article provides an overview of existing methods of water treatment for small energy needs. Special attention is paid to the magnetic treatment of water as the most environmentally friendly and cost effective method.*

***Keywords****: hardness, scaling, methods of water treatment, magnetic water treatment.*

Надежность и эффективность работы технологического оборудования в энергетике определяется не только оптимальным температурным режимом его использования, но и условиями его эксплуатации, а именно высоким качеством подводимых энергоресурсов [1-7]. Применение в качестве теплоносителя воды обусловлено ее высокими теплофизическими свойствами, доступностью и низкой стоимостью. В то же время примеси, содержащиеся в воде, могут привести к накипным отложениям, коррозии трубопроводов и теплообменного оборудования. Наиболее опасными для работы технологического оборудования являются соли жесткости.

Жесткость воды обусловлена наличием в ней солей кальция и магния, которые поступают в воду из омываемых ею грунтов. Соли кальция и магния образуют твердые отложения (накипь, шлам, водный камень) на поверхности котлов и теплообменников, что снижает экономичность их работы. Накипь обладает малой теплопроводностью, и ее наличие на нагревательных элементах обуславливает увеличение энергозатрат. На рис. 1 приведен график зависимости перерасхода топлива от толщины слоя накипи.

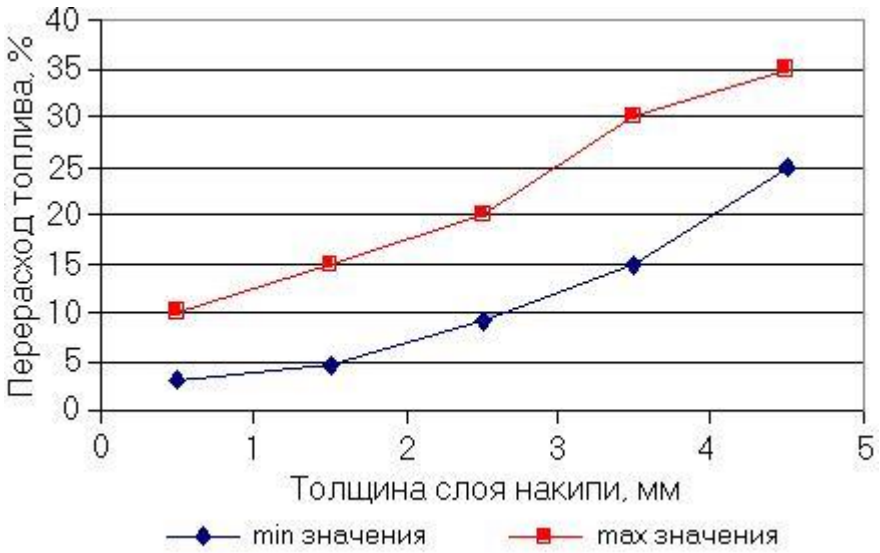



Рис.1. Зависимость перерасхода топлива от толщины слоя накипи.

Из рис. 1 видно, что увеличение толщины накипи от 0,5 до 5 мм приводят к перерасходу топлива от 5 до 30-35%. Вредное влияние накипи заключается также в повышении температуры стенки водогрейной (дымогарной или жаровой) трубы. На рис. 2 приведена зависимость температуры стенки водогрейной экранной трубы, размещенной в топочном пространстве (температура 1100 ºС), от толщины слоя накипи для различных величин теплопроводности накипи.

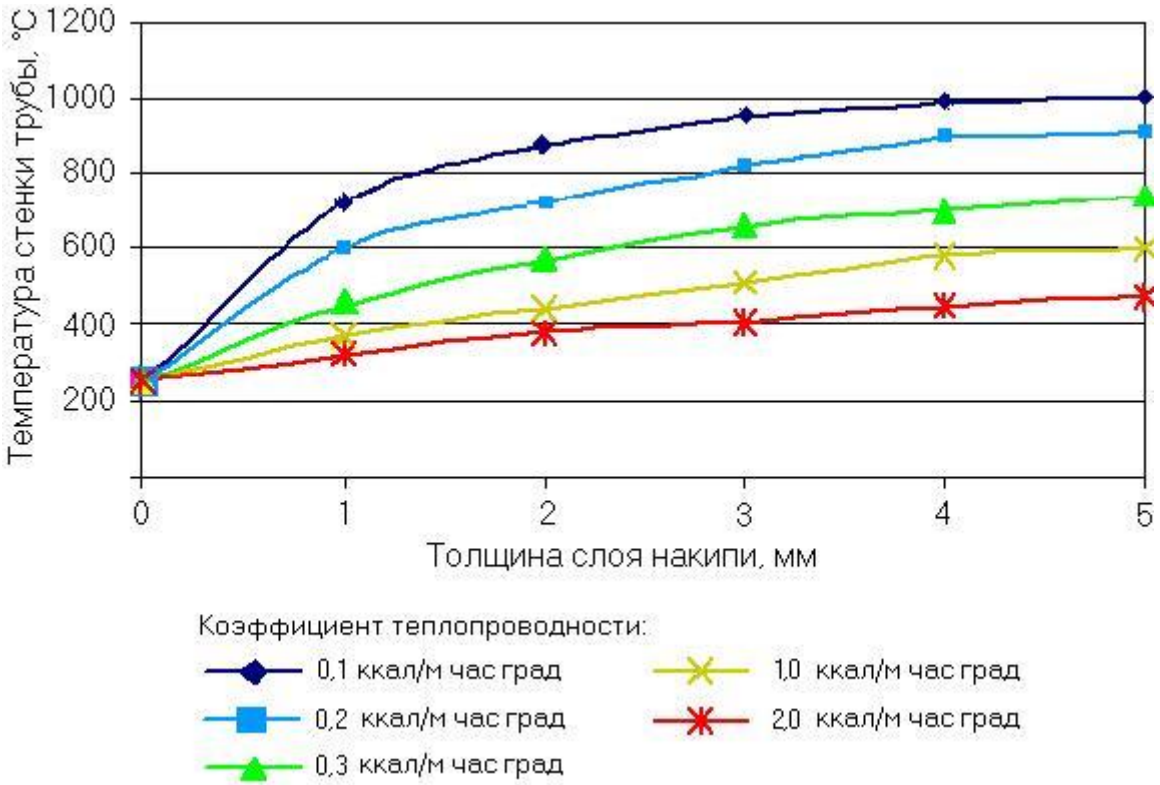



Рис. 2. Влияние толщины слоя накипи и ее теплопроводности на температуру стенки трубы.

Увеличение слоя накипи на поверхности нагрева котла со стороны воды существенно повышает температуру стенки водогрейных труб, а это в свою очередь, приводит к снижению предела прочности металла и предела его текучести. При этом образуются свищи, и происходит разрыв труб.

Все это приводит к необходимости проведения ремонтных работ, замены трубопроводов и оборудования и, конечно, требует значительных вложений денежных средств.

Существуют различные методы обработки воды, применяемые в энергетике [8]: термический, реагентный, ионный обмен, электродиализ, озоно-сорбционный метод, магнитная обработка и т.д. Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки.

При термическом методе воду нагревают до температуры выше 100 °С, при этом удаляется карбонатная и некарбонатная жесткости (в виде карбоната кальция, гидроксида магния и гипса). Недостатки метода: сложное оборудование, большой расход электроэнергии.

При реагентном методе в воду добавляют известь, устраняющую карбонатную и магниевую жесткость, а также соду, устраняющую некарбонатиую жесткость. Недостатки метода: большой расход реагентов, сложное оборудование.

При электродиализе исходная вода фильтруется через полупроницаемую мембрану. Недостатки: большой расход электроэнергии, засорение мембран при обессоливании сильноминерализованных вод.

Один из традиционных способов умягчения воды, применяемых в малой энергетике - использование ионообменных смол, когда ионы натрия, находящиеся в смоле, замещаются на ионы кальция и магния, растворенные в воде. При регенерации катионитов получается большое количество сточных вод, содержащих различные соли и избыток регенерационного раствора (хлористого натрия или кислоты). Количество таких вод значительно, оно зависит от производительности химводоочистки и качества исходной воды.

Мероприятия по переработке сточных вод от водоочисток обычно сложные и дорогие: испарение стоков с эвакуацией сухих солей, применение сложной электрохимической переработки стоков с возвратом воды и получаемых при этом реагентов в цикл. В маловодных районах сброс солей от водоочисток может заметно повлиять на солевой состав источников воды.

Метод озоно-сорбционной очистки воды основан на том, что атомарный кислород, образующийся при озонировании воды, уничтожает бактерии, споры, вирусы, разрушает растворенные в воде органические вещества. Озонирование воды в сочетании с фильтрацией позволяет осуществлять окисление и удаление из воды сложных органоминеральных комплексов различных металлов ($Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ag^{+}$, $Co^{2+}$ и др.) Приведенные в работе [9] данные показывают эффективность озоно-сорбционной технологии очистки воды, а разработанные установки обеспечивают хорошие органолептические показатели воды, насыщает ее кислородом, очищение от соединений железа, марганца, органических веществ и микробиологических загрязнений. Однако, при озонировании минеральный состав, жесткость, щелочность остаются неизменными, что является недостатком этого метода.

По сравнению с вышеприведенными методами магнитная обработка более проста, безопасна и экономична. Обработанная магнитным способом вода не приобретает никаких побочных, вредных для здоровья человека свойств и не меняет солевой состав, сохраняя вкусовые качества питьевой воды, не требуется расход химических реагентов. Обработка воды в магнитном поле распространена для борьбы с накипеобразованием [3]. Сущность

метода состоит в том, что при пересечении водой магнитных силовых линий накипеобразователи выделяются не на поверхности нагрева, а в массе воды. Образующиеся рыхлые осадки (шлам) удаляют при продувке. Метод эффективен при обработке вод кальциево-карбонатного класса, которые составляют около 80% вод всех водоемов нашей страны и охватывают примерно 85% ее территории.

Обработка воды магнитным полем получила широкое применение для борьбы с накипеобразованием в конденсаторах паровых турбин, в парогенераторах низкого давления и малой производительности, в тепловых сетях и сетях горячего водоснабжения и различных теплообменных аппаратах, где применение других методов обработки воды экономически нецелесообразно. По сравнению с вышеуказанными методами обработки воды основными преимуществами магнитной обработки являются простота, дешевизна, безопасность и почти полное отсутствие эксплуатационных расходов.

Принцип работы устройства для магнитной обработки заключается в предотвращении образования накипных отложений $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ на нагревательной поверхности за счет изменения в воде ее электропроводности, коллоидно-химического состояния, под действием магнитных полей сконфигурированных особым образом. В результате обработки, в потоке воды образуются центры кристаллизации (затравки). Это самопроизвольное выделение – один из эффективных способов предотвращения образования твердых отложений кальция и магния. Далее процесс интенсифицируется. На затравочных кристаллах образуются дополнительные места кристаллизации (сцепления) молекул солей кальция и магния. Образованные агрегатные структуры остаются во взвешенном мелкодисперсном состоянии и вымываются потоком воды. Рост кристаллов особенно наглядно проявляется при нагреве воды. При этом вода слегка мутнеет. Это обусловлено тем, что, медленно разрастаясь, кристаллы начинают рассеивать свет. Максимально их величина может достигать лишь тысячной доли миллиметра, что не дает им возможности образовывать твердые отложения в виде осадка и накипи. Обработанная таким образом вода сохраняет максимальный антинакипный эффект в течение 10-24 часов.

Противонакипный эффект зависит от состава воды, напряженности магнитного поля, скорости движения воды и продолжительности ее пребывания в магнитном поле и от других факторов. На практике применяют магнитные аппараты с постоянными стальными или феррито-бариевыми магнитами и электромагнитами. Аппараты с постоянными магнитами конструктивно проще и не требуют питания от электросети. В аппаратах с электромагнитом на сердечник (керн) наматываются катушки проволоки, создающие магнитное поле.

Магнитный аппарат монтируется к трубопроводам в вертикальном или горизонтальном положении с помощью переходных муфт. Скорость движения воды в зазоре не должна превышать 1 м/с. Процесс работы аппаратов может сопровождаться загрязнением проходного зазора механическими главным образом ферромагнитными примесями. Поэтому аппараты с постоянными магнитами необходимо периодически разбирать и чистить. Оксиды железа из аппаратов с электромагнитами удаляют, отключив их от сети.

При проектировании магнитных аппаратов для обработки воды задаются такие данные: тип аппарата, его производительность, индукция магнитного поля в рабочем зазоре или соответствующая ей напряженность магнитного поля, скорость воды в рабочем зазоре, время прохождения водой активной зоны аппарата, род и его напряжение для электромагнитного аппарата или магнитный сплав и размеры магнита для аппаратов с постоянными магнитами.

Магнитный аппараты должны иметь широкий диапазон магнитной напряженности в рабочем зазоре, легко настраиваться на воду любого качества и быть надежны в эксплуатации. На рис. 3 приведен электромагнитный аппарат для противонакипной обработки воды, обладающий этими качествами [10].

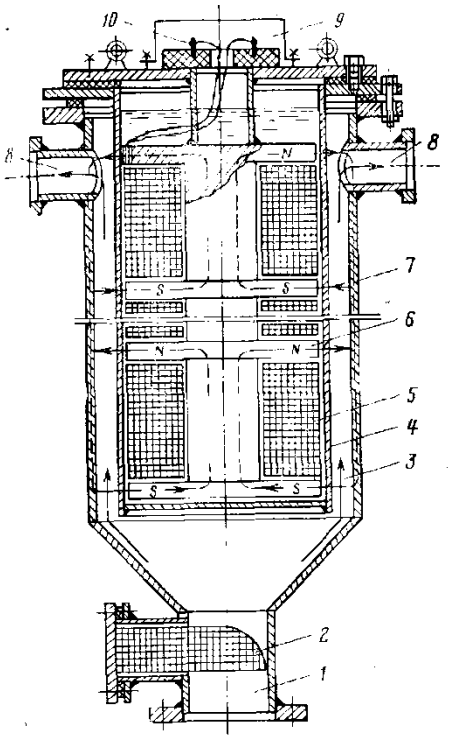



Рис. 3. Электромагнитный аппарат для противонакипной обработки воды, разработанный СКБ ВТИ: 1 - подача исходной воды; 2 - сетка; 3 - рабочий зазор для прохода омагничиваемой воды; 4 - кожух; 5 - намагничивающая катушка; 6 - сердечник; 7 - корпус; 8- отвод омагниченной воды; 9 - крышка; 10 – клеммы.

Для обработки сравнительно небольших объемов воды выпускаются также электронные преобразователи жесткости, например прибор «Термит» [11]. Это прибор настенного типа, состоящий из микропроцессорного блока и намотанных на трубопровод проволочных электродов. Вода при обработке не меняет жесткость, однако изменяется структура солей жесткости с образованием карбоната кальция хрупкой аргонитной формы. При этом прочная смесь аморфных отложений солей жесткости не образуется, а сформировавшиеся ранее отложения разрушаются и уносятся потоком воды. В последнее время также получили распространение аппараты с внешними намагничивающими катушками. Для омагничивания больших масс воды созданы аппараты с послойной ее обработкой.

Помимо предотвращения накипеобразования магнитная обработка может применяться для интенсификации процесса коагуляции и кристаллизации, ускорения растворения реагентов, повышения эффективности использования ионообменных смол, улучшения бактерицидного действия дезинфектантов.

В соответствии с Законом об охране окружающей среды [12] первоочередным вопросом является защита водоемов от загрязненных стоков, при этом важными показателями при оценке схем водоподготовки является количество и состав сбрасываемых вод, возможность их сброса в открытые водоемы без очистки и способы очистки. В связи с этим можно сделать вывод, что применение магнитной обработки воды в малой энергетике является экологически и экономически оправданным.

**Список литературы**

1 Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

2 Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

3 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

4 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

5 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

6 Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

7 Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

8 Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.

9 Коваленко, В.П. Очистка воды для технологических и бытовых целей на предприятиях сельскохозяйственного производства / В.П. Коваленко, Е.А. Улюкина, В.Б. Бабко, Е.Н. Пирогов, Ш.А. Давлетьяров // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. Агроинженерия. – 2008. – № 4 (29). – С.33-36.

10 Лапотышкина, Н.П. Водоподготовка и водно-химический режим тепловых сетей / Н.П. Лапотышкина, Р.П. Сазонов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 200 с.

11 Банников, В.Т. Нетрадиционный метод устранения накипи и солевых наслоений / В.Т.Банников, Л. Гаврилов// Наука и технология в промышленности. – 2002. – №2. – С. 94-96.

12 Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ (ред. от 25.06.2012) "Об охране окружающей среды"

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Мартынова Наталья Константиновна****, канд. техн. наук, доцент кафедры химии; контактный телефон 8 905 564 1272*

***Улюкина Елена Анатольевна,*** *доктор техн. наук, заведующая кафедрой химии. Контактный телефон 8 910 430 59 10*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный Агроинженерный университет им.В.П.Горячкина»*

*Адрес организации: 127550, Москва, Лиственничная аллея, 7.*

**РЕЦЕНЗЕНТ**

***Князева Лариса Геннадьевна**, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, доцент, Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии), Ново-Рубежный переулок, д. 28, г. Тамбов, Российская Федерация*

УДК 665.11

**РОМАНЦОВА С.В., ЛИКСУТИНА А.П.**

# ПРОДУКТЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

***Аннотация.*** *При термической и ультразвуковой обработке растительных масел происходят процессы деструкции, полимеризации и цис-транс-изомеризации молекул триацилглицеринов. Растительное масло после ультразвукового воздействия можно применять в качестве компонента моторных или котельных топлив, а также в качестве сырья для тонкого органического синтеза.*

***Ключевые слова**: растительное масло, термическое воздействие, ультразвуковые колебания, кавитация.*

**ROMANTSOVA S.V., LIKSUTINA A.P.**

# PRODUCTS OF THERMAL AND ULTRASONIC TREATMENT OF VEGETABLE OILS

***Abstract.*** *During the heat treatment and ultrasonic treatment oils processes of destruction and polymerization and cis-trans isomerization of molecules triacylglycerols occurs. Vegetable oil after ultrasonic influence may be used as a component of fuel or raw material for organic synthesis.*

***Keywords:*** *vegetable oil, heat treatment, ultrasonic vibration, cavitation.*

Начало нового тысячелетия характеризуется повышенным интересом к альтернативным источникам энергии, прежде всего, возобновляемым. Это объясняется как необходимостью экономии нефтяных ресурсов [1-7], так и ужесточением экологических требований к топливам для двигателей внутреннего сгорания [8-11]. Для сферы АПК основной интерес представляют альтернативные топлива из растительного сырья (например, растительных масел) для дизельных двигателей [12-15].

Использование растительных масел в качестве альтернативного дизельного топлива без изменения конструкции двигателя невозможно из-за его высокой вязкости и склонности к лако- и нагарообразованию. Даже при работе на смеси растительного масла и товарного нефтяного дизтоплива не удаётся избежать негативных последствий для двигателя. Причиной этих явлений, на наш взгляд, является термодеструкция растительных масел, обусловленная строением его компонентов.

Основным компонентом растительных масел являются триацилглицерины — сложные эфиры высших алифатических, в основном непредельных, кислот и трёхатомного спирта

глицерина. Триацилглицерины не являются природными полимерами, но их молекулярная масса довольно велика (колеблется в пределах 800…900 г/моль). Вследствие этого давление паров растительных масел очень мало и кипят они только в глубоком вакууме. Осуществить перегонку при атмосферном давлении и определить фракционный состав растительных масел невозможно — при атмосферном давлении они перегоняются с разложением, жидкость после перегонки представляет собой смесь продуктов деструкции, окисления и полимеризации.

Для исследования термодеструкции сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот применили термическую обработку рапсового и льняного масла в стандартном аппарате для определения фракционного состава. Исследовалось высокоолеиновое рапсовое масло с содержанием олеиновой кислоты 59,1 %. Олеиновая кислота содержит в углеводородном радикале только одну кратную связь. Льняное же масло отличается самым высоким содержанием линоленовой кислоты (три двойные связи) – 46,7 %.

Триацилглицерины льняного масла, содержащие остаток кислоты с большим числом кратных связей будет более подвержена термическому воздействию, чем триацилглицерины высокоолеинового подсолнечного масла. Большинство других растительных масел имеют в своём составе промежуточное количество олеиновой, линоленовой и линолевой (две двойные связи) кислот. Следовательно, изменение их свойств при термодеструкции будет укладываться в интервал, заданный продуктами деструкции подсолнечного и льняного масел.

Продукты термодеструкции отличались по своим физико-химическим характеристикам от исходных масел (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики растительных масел и продуктов их термодеструкции

| Физико-химические характеристики | Подсолнечное масло | | Льняное масло | |
|---|---|---|---|---|
| | исходное | продукт деструкции | исходное | продукт деструкции |
| Плотность при 20°С, кг/м$^3$ | 920,0 | 872,0 | 935,0 | 879,0 |
| Вязкость кинематическая 20 °С, мм$^2$/с | 60,3 | 15,3 | 58,6 | 14,8 |
| Кислотное число, мг КОН/1 г масла | 0,4 | 1,5 | 0,5 | 1,6 |
| Температура вспышки, °С | 170 | 132 | 166 | 128 |
| Температура застывания, °С | - 22 | - 15 | - 26 | - 13 |
| Йодное число, г $I_2$/100 г масла | 121 | 136 | 172 | 183 |

Температуры вспышки и застывания продуктов деструкции ниже, чем у исходных масел, что доказывает расщепление связей углерод-углерод и разукрупнение молекул триацилглицеринов. Молекулярная масса и размер молекул уменьшается, что влечёт за собой снижение плотности и кинематической вязкости по сравнению с исходными маслами. Но и плотность, и вязкость всё ещё сильно отличаются от соответствующих характеристик товарного нефтяного дизельного топлива.

Несколько увеличивается йодное число продуктов деструкции, что доказывает образование большего числа двойных связей, чем в исходных маслах.

Увеличение такого показателя как кислотность, показывает, что кроме реакций деструкции в присутствии кислорода воздуха протекают и реакции окисления образующихся органических соединений, это повышает коррозионную агрессивность продукта деструкции

как предполагаемого компонента смесевого дизельного топлива.

Поскольку физико-химические свойства продуктов термической деструкции растительных масел определяется их строением, изучили компонентный состав полученных продуктов, разделив продукты перегонки на 4 фракции.

Для определения строения продуктов термической обработки (в том числе идентификации функциональных групп) применяется метод инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра «Infralum FT-801» и метод электронной спектроскопии с использованием спектрофотометра «СФ 2000».

Анализ ИК-спектров льняного и подсолнечного масел показал их практическую идентичность, так как их составы довольно близки между собой, а функциональные группы, присутствующие в молекулах масел, абсолютно тождественны. Незначительно различаются на этих спектрах частотные характеристики сигналов, соответствующих углеродному скелету жирно-кислотных фрагментов молекулы, что легко объяснимо имеющимися различиями в количественном составе.

Спектры продуктов термической обработки заметно отличаются от спектров исходных масел

Так, в спектре первой фракции перегонки (плотность 814 кг/м$^3$, намного меньше плотности исходного масла) отсутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы (связи C=O), соответствующая сложным эфирам (1745 см$^{-1}$), но имеется новая интенсивная полоса, сдвинутая в низкочастотную область, что соответствует димерам карбоновых кислот: 1713 см$^{-1}$. Кроме того, наблюдаются характерные для кислот колебания гидроксильной группы, лежащие в области 3420 см$^{-1}$ (широкая слабая полоса). Можно сделать вывод о том, что впервые же минуты перегонки образуются карбоновые кислоты, увеличивающие коррозионную агрессивность масла как компонента смесевого топлива.

Одна из полос (при 3011 см$^{-1}$), отнесённая нами в спектре растительного масла к валентным колебаниям связи C – H непредельного соединения в цис-конфигурации в спектре продукта перегонки отсутствует, хотя полоса в области 724 см$^{-1}$, относящаяся к неплоским деформационным колебаниям той же связи становится менее интенсивной, но не исчезает. Одновременно с этим в спектре появляются новые полосы при 966 и 1287 см$^{-1}$, соответствующая неплоским и плоским деформационным колебаниям двойной связи в более устойчивой транс-конфигурации. Это является доказательством того, что в процессе термического воздействия происходит цис-транс-изомеризация двойных связей. Аналогичные процессы происходят при нагревании биодизельного топлива (метиловых эфиров растительных масел) [16-18]. Присутствие непредельных соединений в транс-конфигурации приводит к увеличению температуры плавления и кипения, что приводит к неполному сгоранию растительных масел в случае их использования как компонентов смесевого топлива. Слабая полоса при 2676 см$^{-1}$, вероятно относятся к колебаниям карбонильной группы алифатических альдегидов, являющихся промежуточными продуктами окисления углеводородов.

Полосы в области 911 и 941 см$^{-1}$ характеризуют неплоские деформационные колебания алкенов с концевой двойной связью. Уже в начале перегонки происходит термодеструкция углеводородных радикалов карбоновых кислот, входящих в состав триацилглицеринов, при этом в месте разрыва связи углерод-углерод возникает концевая двойная связь. Увеличение при высоких температурах содержания непредельных соединений в результате термодеструкции приведёт к увеличению скорости реакций полимеризации и

поликонденсации, следствием чего может являться нагаро- и лакообразование на деталях двигателя, если растительное масло используется в качестве топлива.

Так, в спектре второй фракции одновременно присутствуют полоса валентных колебаний карбонильной группы (связи C=O), соответствующая сложным эфирам (1745 $см^{-1}$), и ещё практически равная по интенсивности более низкочастотная полоса, соответствующая димерам карбоновых кислот: 1713 $см^{-1}$. Также наблюдаются характерные для кислот колебания гидроксильной группы, лежащие в области 3450 $см^{-1}$ (широкая слабая полоса). При повышении температуры продолжают образовываться карбоновые кислоты, но ещё более интенсифицируются полимеризационные процессы триацилглицеринов и образуются полимерные соединения, содержащие сложноэфирную связь. Образование полимеров подтверждается увеличением плотности этой фракции (954 $кг/м^3$, выше, чем у исходного масла).

Появившиеся в спектре первой фракции полосы при 966 и 1287 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям двойной связи в транс-конфигурации присутствуют и во второй фракции, значит, при увеличении температуры цис-транс-изомеризация двойных связей не прекращается.

Полосы в области 911 и 941 $см^{-1}$ практически исчезли, что может свидетельствовать или о замедлении процессов термодеструкции углеводородных радикалов карбоновых кислот и образования новых непредельных соединений с концевой двойной связью или о том, что вновь возникающие соединения вступают в реакции полимеризации как раз по этой связи.

При продолжающемся нагревании увеличения температуры выделяющихся фракций не отмечается. Напротив, температура паров снижается, при этом всё более интенсивной становится полоса при 1713 $см^{-1}$, характерная для карбоновых кислот. Следовательно, при продолжительном нагревании увеличивается скорость деструктивных и окислительных процессов, а значит и коррозионная агрессивность масел как компонентов смесевых топлив. Полимеризационные процессы при этом продолжаются, так как плотность последних фракций становится ещё выше (962 $кг/м^3$).

Также снижается интенсивность полосы, характерной для цис- конфигурации двойной связи, что может быть связано с продолжающейся при высоких температурах цис-транс-изомеризацией.

Таким образом, непосредственное использование растительного масла в качестве топлива для дизельных двигателей нецелесообразно.

Для того чтобы растительное масло можно было использовать в качестве компонента моторного или котельного топлива, необходимо разукрупнить молекул триацилглицеринов с образованием новых, не свойственных маслу соединений, имеющих другие физико-химические характеристики.

Для этого растительное масло можно подвергнуть физическому воздействию (например, ультразвуковому, генерирующему поле кавитации), приводящему к разрыву химических связей в молекулах триацилглицеринов высших непредельных алифатических кислот и к изменению как коллоидной, так и химической структуры растительных масел.

С этой целью можно использовать активатор, в состав которого входит ультразвуковой генератор. Рабочий узел активатора — трубчатый волновод из легированной стали 12Х18Н10Т. В центре трубчатого волновода установлен магнитострриктор ПМС-15-22, соединенный с ультразвуковым генератором УЗГ-3-4 генерирующего колебания мощностью

600 Вт. Система охлаждения магнитостриктора имеет замкнутый контур. Прокачивание охлаждающей жидкости осуществляется насосом с частотной регулировкой. Антенны, размещенные в рабочей зоне активатора, излучают ультразвуковые колебания. При этом происходит деструкция молекул триацилглицеринов растительных масел. В результате обработки масла ультразвуковым физическим воздействием изменяется радиус ядра и толщина адсорбционно-сольватной оболочки сложной структурной единицы, которая является элементом дисперсной системы. Изменение баланса сил между частицами дисперсной системы и уменьшение размеров дисперсных частиц вследствие комплексного физического воздействия позволяет изменить коллоидную структуру масла и приводит к образованию в жидкости разрывов, то есть мельчайших пузырьков, заполненных газом и паром. Как правило, кавитационные пузырьки долго не живут: уже следующая за разрежением фаза сжатия приводит к захлопыванию большей их части. При захлопывании кавитационного пузырька выделяется энергия, пропорциональная произведению массы движущейся жидкости на квадрат скорости ее движения. Поскольку выделяющаяся энергия превышает энергию связи атомов в молекуле, то связь разрывается. В первую очередь разрываются менее прочные связи. Для триацилглицеринов растительного масла это, в первую очередь, σ - связи углерод-углерод, находящиеся в β- положении к двойным связям C = C или C = O. В результате образуются непредельные соединения, имеющие меньшую молекулярную массу, чем исходные триацилглицерины. Воздействие на масло осуществляется в воздушной среде и сопровождается звукохимическими реакциями с образованием пероксидных соединений или реакциями крекинга углеводородов. Соединения такого типа неустойчивы, легко образуют радикалы и являются инициаторами радикальных реакций в органических средах. Следствием протекания звукохимических реакций в обрабатываемом растительном масле является разукрупнение молекул триацилглицеринов с образованием новых, не свойственных им органических соединений. Обработанное таким образом масло можно применять в качестве компонента моторных или котельных топлив, а также в качестве сырья для тонкого органического синтеза [2].

Обработка ультразвуковыми колебаниями рапсового масла привела к изменению его физико-химических характеристик. Изменяются такие показатели, как плотность, вязкость, фракционный состав (табл. 2).

Таблица2. Характеристики исходного и обработанного масла.

| Наименование показателей | Исходное масло | Обработанное масло |
|---|---|---|
| Плотность при 20 °С, кг/м$^3$ | 910 | 880 |
| Вязкость при 40 °С, мм$^2$/с | 27,0 | 12,1 |
| Фракционный состав, °С:<br>Начало кипения<br>50 % (об.)<br>96 % (об.)<br>Конец кипения | <br>300<br>перегоняется<br>15 %, далее -<br>разложение | <br>130<br>270<br>315<br>320 |

Качественный анализ обработанного и необработанного масла показал, что оба продукта дают идентичные аналитические реакции — присутствие двойных связей и сложноэфирной группы. Как и следовало ожидать от непредельных соединений, при контакте с маслом до и после обработки, происходит обесцвечивание бромной воды, а также изменение окраски нейтрального раствора перманганата калия, сопровождающееся выпадением коричневого

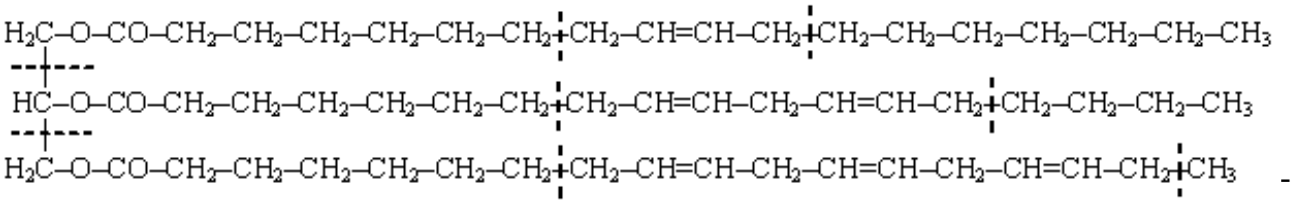
осадка оксида марганца (IV). Мгновенное исчезновение окраски брома и перманганата калия свидетельствует о наличии скорее двойной, а не тройной связи в соединениях. Но раствор брома также обесцвечивается соединениями, содержащими подвижный водород (фенолы, ароматические амины, третичные углеводороды). Однако при этом происходит реакция замещения с выделением бромоводорода, присутствие которого с помощью влажной индикаторной бумаги синего лакмуса или конго в продуктах обработки и исходном масле не обнаружено.

При анализе сложных эфиров используют их способность омыляться под действием щелочей. К анализируемым веществам прибавляют несколько капель фенолфталеина и 0,1 н. раствор гидроксида натрия в метаноле до появления малинового окрашивания смеси; нагревают на водяной бане. Исчезновение окрашивания указывает на связывание щелочи кислотой, образовавшейся в результате гидролиза сложного эфира. Эта реакция подтверждает присутствие в образце сложного эфира и даёт положительный результат как в необработанном, так и в обработанном образцах.

Реакция с гидроксидом меди (II) служит для определения в смеси двух-, трех- и многоатомных спиртов. Образования темно-синего раствора комплексной соли (глицерата меди) не наблюдается ни в одной пробе. Значит, разрыва σ- связи С – О с образованием глицерина не происходит.

Качественные реакции на другие функциональные группы (карбоксильные, карбонильные, фенольные и т.п.) отсутствуют.

Проведённые исследования физических свойств и аналитических реакций показали, что при комплексном физическом воздействии происходит, с одной стороны, разукрупнение молекул триацилглицеринов, что возможно только при разрыве связей углерод – углерод. Однако при этом качественные реакции обработанного и необработанного продуктов идентичны и выделения в чистом виде глицерина не происходит. Следовательно, разрыв происходит именно в β- положении к двойным связям С = С или С = О, с образованием новых непредельных углеводородов (из жирнокислотного радикала) и триацилглицеринов кислот меньшей молекулярной массы. Например, для смешанного триглицерида олеиновой, линолевой и линоленовой кислот основные возможные направления разрыва связей представлены на рис. 1:




линоленилглицерина

Масло, обработанное ультразвуковыми колебаниями, подвергали перегонке при атмосферном давлении. В процессе перегонки при атмосферном давлении обработанного масла образуется дистиллят изумрудно-зелёного цвета, аналитические реакции которого показывают наличие не только двойной связи и сложноэфирной группы, но и присутствие карбонильной и карбоксильной групп. Вероятно, при высоких температурах перегонки продолжаются и ускоряются химические реакции, начало которым было положено при комплексном физическом воздействии. Появление в процессе перегонки кислородсодержащих соединений косвенно подтверждает образование пероксидов на стадии

ультразвуковой обработки. Окисление пероксидов может привести к получению карбонильных соединений и карбоновых кислот. Для обработки нами использовалось нерафинированное рапсовое масло желтовато-зелёного цвета. Зелёный цвет обязан присутствием в нерафинированном масле хлорофилла, маскирует его и придаёт маслу желтоватый цвет β- каротин. Изумрудная окраска дистиллята может объясняться тем, что молекулы β- каротина, содержащие кратные связи, при нагревании разрушаются, а порфириновый комплекс хлорофилла в этих условиях более устойчив. Выпадение обильного белого осадка при добавлении раствора нитрата свинца свидетельствует о наличии в дистилляте карбоновых кислот, которые могли образоваться в процессе окисления. Образование осадка в присутствии фенилгидразина позволяет предположить наличие карбонильных соединений. Однако чёткую реакцию с реактивом Фелинга даёт только продукт, обработанный в течение менее 10 минут. Продукт 10 минутной обработки не даёт ни реакцию Фелинга, ни реакцию серебряного зеркала. Можно предположить, что при более длительной обработке масла интенсивнее происходят процессы изомеризации и, преимущественно, образуются кетоны, а не альдегиды. Судя по фракционному составу дистиллята, в его состав могут входить: метилаллилкетон ($T_{КИП}$ = 150 °С) 6-метил-5-гептен-2-он ($T_{КИП}$ = 174 °С), пеларгоновый альдегид ($T_{КИП}$ = 190-192 °С), 2-ундецен ($T_{КИП}$ = 193 °С), метилгептилкетон ($T_{КИП}$ = 194 - 196 °С), метилнонилкетон ($T_{КИП}$ = 226 – 228 °С), метилундецилкетон ($T_{КИП}$ = 263 °С), возможно, ундециленовая ($T_{КИП}$ = 257 °С) и гептандиовая кислоты, трибутират глицерина ($T_{КИП}$ = 315 °С).

Все эти соединения, выделенные путём фракционной перегонки, могут служить исходным сырьём для тонкого органического синтеза.

**Список литературы**

1 Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

2 Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

3 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

4 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

5 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

6 Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

7 Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

8 Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, К.С. Малахов // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – №

12. – С. 58-60.

9 Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Маркова В.В. Оценка экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 53-72.

10 Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях // Безопасность в техносфере.– 2011. – № 6 (ноябрь–декабрь). – С. 26-33.

11 Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Быковская Л.И. Оптимизация состава многокомпонентных биотоплив для дизелей сельскохозяйственных машин // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 36-53.

12 Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова, К.С. Малахов, И.А. Рязанцева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. –№ 10(24).– С. 55-60.

13 Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов, В.С. Акимов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25-31.

14 Битопливо для дизелей / С.А. Нагорнов, А.А. Макушин, С.В. Романцова, О.В. Матвеев, А.П. Ликсутина, Р.В. Фокин //Автомобильная промышленность. – 2006. – №10. – с. 34-36.

15 Технология получения биодизельного топлива с использованием гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева / С.И. Дворецкий, С.А. Нагорнов, А.А. Ермаков, С.В. Неизвестная // Вопросы современной науки и практики. Университет имени В.И. Вернадского. – 2012. – Специальный выпуск (39). – С. 136-143.

16 Нагорнов С.А., Романцова С.В., Дворецкий С.И., Таров В.П., Рязанцева И.А. Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией растительного сырья // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 6(20). – С.83-94.

17 Моделирование гидродинамики в реакторе с вихревым слоем ферромагнитных частиц при синтезе биотоплива / С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.И. Дворецкий, А.А. Ермаков // Вопросы современной науки и практики. Университет имени В.И. Вернадского. – 2010. – № 10(12). – С. 359-368.

18 Молекулярный и жирнокислотный состав биодизельных топлив, получаемых из растительных масел / В.А. Марков, С.А. Нагорнов, С.Н. Девянин, Л.И. Быковская // Грузовик. – 2011. – № 10. – С. 31-38.

19 Способ обработки растительных масел: пат. № 2319735 Рос. Федерация: С 11 В 3/00 / Нагорнов С.А., Романцова С.В., Матвеев О.В., Ликсутина А.П., Фокин Р.В. – Бюл. изобретений. – 2008. – № 8.

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

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

*e-mail: svromantsova@yandex.ru*

***Ликсутина А.П.****, с.н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ФГБНУ ВНИИТиН; к.т.н.*

*e-mail: liksutina68@gmail.com*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ФГБНУ ВНИИТиН)*

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

*e-mail: viitin-adm@mail.ru*

**РЕЦЕНЗЕНТ**

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

УДК 665.11

**НАГОРНОВ С.А., РОМАНЦОВА С.В.**

# СБАЛАНСИРОВАННЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

***Аннотация.** Предложена методика определения сбалансированного состава эфирной композиции, улучшающей физико-химические и экологические свойства биодизельного топлива. Основные характеристики, по которым корректируется состав эфирной композиции: фракционный состав; вязкость; плотность; теплота сгорания; температура помутнения; температура вспышки.*

***Ключевые слова:** биодизельное топливо, сложные эфиры*

**NAGORNOV S.A., ROMANTSOVA S.V.**

# BALANCED COMPOSITION OF THE ESTER COMPOSITION WHICH INCLUDES BIODIESEL

***Abstract**. Method of determining the balanced composition of the ester composition proposed. The ester composition of physico-chemical and environmental properties of biodiesel improves. Main characteristics to adjust the composition of the ester composition: distillation characteristic; viscosity; density; combustion value; cloud point; flash point.*

***Keywords**: biodiesel blends, esters*

В последние десятилетия в связи с удорожанием нефтепродуктов и ухудшением экологической обстановки [1-7] резко возрос интерес к использованию биодизельного топлива, получаемого из растительной биомассы. Использование биодизельного топлива, синтезируемого из возобновляемого растительного сырья [8-11], с одной стороны, приводит к экономии ресурсов нефти. Нефтяные углеводороды могут быть использованы как сырьё для основного органического синтеза для производства полимеров (в т.ч. пластмасс и резины), красителей, растворителей, ядохимикатов и т.д. С другой стороны, это позволяет улучшить экологическую обстановку за счет снижения вредных выбросов автотранспорта, в том числе сельскохозяйственной техники, большинство видов которой работает на дизельном топливе.

Основной проблемой широкого применения биодизельного топлива является недостаточная приспособленность к дизельным двигателям классической конструкции в

силу различий физико-химических и эксплуатационных свойств биодизельного и нефтяного топлива.

В таблице 1 представлены физико-химические характеристики биодизельного топлива, синтезированного из различных растительных масел.

Таблица 1. Физико-химические показатели дизельного топлива и биодизельного топлива, синтезированного из различных масел

| Наименование показателя | ДТ летнее (зимнее) | Величина показателя для биодизельного топлива, синтезированного из масла | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | рапсового | подсолнечного | кукурузного | льняного | редьки |
| Плотность при 20°С, кг/м$^3$ | не более 860 (840) | 883 | 879 | 881 | 888 | 877 |
| Вязкость кинематическая, 20 °С, мм$^2$/с | 3,0-6,0 (1,8-5,0) | 7,44 | 6,30 | 6,91 | 5,66 | 7,41 |
| Фракционный состав, °С | | | | | | |
| начало кипения | – | 320 | 280 | 296 | 280 | 159 |
| 50 % | не более 280 | 348 | 332 | 341 | 320 | 331 |
| 96 % | не более 360 | 342 | 320 | 338 | 310 | 328 |
| Температура помутнения, °С | не выше -5 (-25) | 0 | -1 | 0 | -3 | +3 |
| Температура застывания, °С | не выше - 10 (-35) | -8 | -8 | -7 | -9 | -12 |
| Температура вспышки, °С | не ниже 40 (35) | 161 | 140 | 152 | 153 | 121 |
| Кислотность, мг КОН / 100 см$^3$ | не более 0,5 | – | – | – | – | – |
| Кислотное число, мг КОН / г | – | 0,50 | 0,42 | 0,55 | 0,48 | 0,61 |
| Концентрация фактических смол, мг/100 см$^3$ | не более 40 (30) | 19 | 11 | 16 | 13 | 12 |

Заметные различия в величинах показателей, приведённых в таблице 1, определяются различием кислотного состава соответствующих масел. Основным компонентом масел являются триацилглицерины – сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. В результате синтеза в состав биодизельного топлива входят метиловые эфиры тех же высших кислот, что входили в состав триацилглицеринов исходных масел. Состав биодизельных топлив, полученных из различных растительных масел, приведён в табл. 2.

Таблица 2. Состав биодизельных топлив, синтезированных из различного растительного сырья

| Метиловый эфир | Содержание эфиров, % в топливе, полученном из масел | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | рапсового | подсолнечного | льняного | кукурузного | редьки |
| лауриновой кислоты | 0,06 | – | – | – | – |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| миристиновой кислоты | 0,08 | 4,46 | 7,56 | 1,76 | 10,64 |
| пентадекановой кислоты | – | 0,43 | 3,65 | 2,07 | – |
| пальмитиновой кислоты | 4,77 | 8,59 | 6,46 | 5,59 | 11,85 |
| пальмитоолеиновой к-ты | 0,32 | 0,50 | – | 3,85 | – |
| стеариновой кислоты | 2,04 | 4,67 | 2,25 | 30,93 | 3,54 |
| олеиновой кислоты | 59,23 | 49,37 | 7,89 | 51,79 | 31,82 |
| линолевой кислоты | 21,24 | 9,32 | 23,32 | 1,73 | 24,59 |
| линоленовой кислоты | 9,25 | 18,24 | 46,73 | 2,28 | 9,37 |
| арахиновой кислоты | 0,69 | 2,33 | 2,14 | – | – |
| гадолеиновой кислоты | 1,38 | 0,24 | – | – | – |
| бегеновой кислоты | 0,40 | 1,71 | – | – | – |
| эруковой кислоты | 0,19 | – | – | – | – |
| эйкозеновой кислоты | – | – | – | – | 8,19 |
| эйкозадиеновой кислоты | – | 0,14 | – | – | – |
| лигноцериновой кислоты | 0,17 | – | – | – | – |
| нервоновой кислоты | 0,18 | – | – | – | – |

Жирнокислотный состав различных образцов биодизельного топлива заметно различается [12-15]. Однако во всех образцах наиболее велико содержание эфиров олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. Эти соединения (в отличие от компонентов нефтяного топлива) содержат сложноэфирные группы, кратные связи и имеют высокую молекулярную массу, что приводит к различиям в физико-химических свойствах МЭРМ и нефтяного топлива (табл. 1).

Из приведённых данных видно, что такие физико-химические характеристики биодизельного топлива, как вязкость, плотность, фракционный состав, кислотное число, низкотемпературные свойства не соответствуют требованиям, предъявляемым к современным дизельным топливам. Поэтому в настоящее время биотопливо используется только в качестве компонента дизельного топлива. Так, в соответствии с ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия», разрешается добавка к нефтяному дизельному топливу не более 5 об.% биодизельного топлива.

Существенным недостатком смесей нефтяного и биодизельного топлив является наличие в их составе углеводородов нефти, сжигание которых приводит к значительному загрязнению окружающей среды. Кроме того, наличие дизельных нефтяных фракций определяет предрасположенность этих топлив к образованию парафинов при низких температурах. Это ухудшает их низкотемпературные характеристики, что приводит к необходимости применения депрессорных присадок. Применение нефтяных фракций обусловлено тем, что в состав биотоплива входят только высококипящие сложные эфиры метилового спирта и высокомолекулярных алифатических непредельных кислот. А для дизельных двигателей оптимальным является использование топлив с широким фракционным и групповым составом.

Таким компонентом топлива для дизельных двигателей могут быть эфирные композиции, получаемые при добавлении к биодизельному топливу сложных эфиров органических алифатических кислот и спиртов меньшей молекулярной массы [16,17]. Физико-химические свойства такой эфирной композиции близки к физико-химическим свойствам нефтяного дизельного топлива.

Существует множество сложных эфиров, которые теоретически можно использовать в составе эфирной композиции, их физико-химические свойства заметно различаются, как и свойства биодизельного топлива, синтезированного из различных растительных масел. Для использования в качестве топлива необходимо определить сбалансированный состав эфирной композиции.

Методика определения сбалансированного углеводородного состава эфирной композиции заключается в необходимости учёта комплекса физико-химических и эксплуатационных характеристик топлива, предназначенного для дизельных двигателей.

Основными характеристиками, по которым необходимо проводить корректировку углеводородного состава эфирной композиции, являются: фракционный состав; вязкость; плотность; теплота сгорания; температура помутнения; температура вспышки.

Фракционный состав определяет такие важнейшие эксплуатационные параметры топлива для дизельных двигателей, как воспламеняемость и испаряемость. Конструкция современных дизельных двигателей предполагает использование топлив широкого фракционного состава (температуры перегонки 160-380 °С). Использование биотоплив, производимых из растительного сырья, в действующих двигателях без изменения их конструкции возможно только в том случае, если фракционный состав биотоплива соответствует ГОСТ [18,19].

Из данных, представленных в таблице 1, видно, для создания эфирной композиции сбалансированного углеводородного состава к биодизельному топливу следует добавлять такие низкомолекулярные сложные эфиры, температура кипения которых позволит скорректировать температуры начала кипения и перегонки 10…50 % фракций биотоплива. Для этого теоретически можно использовать целый ряд низкокипящих сложных эфиров (табл. 3). Однако применение большинства из этих эфиров в составе композитного топлива нежелательно, т.к. их плотность (табл. 3) на 12 и более единиц превышает верхний предел, нормируемый для дизельного топлива (860 кг/м$^3$).

Таблица 3. Температуры кипения и плотности предельных алифатических сложных эфиров

| Сложный эфир | Плотность, кг/м$^3$, 20 °С | Температура кипения, °С |
|---|---|---|
| Гептиловый эфир муравьиной кислоты | 880 | 177 |
| Гексиловый эфир уксусной кислоты | 876 | 169 |
| Амиловый эфир масляной кислоты | 871 | 185 |
| Изоамиловый эфир масляной кислоты | 865 | 178 |
| Бутиловый эфир масляной кислоты | 873 | 166 |
| Пропиловый эфир валериановой кислоты | 875 | 167,5 |
| Пропиловый эфир капроновой кислоты | 870 | 185,5 |
| Этиловый эфир капроновой кислоты | 874 | 167 |
| Метиловый эфир гептановой кислоты | 884 | 172 |

Наиболее подходящим низкокипящим компонентом для корректировки начальных фракций перегонки при получении эфирной композиции является изоамиловый эфир масляной кислоты ($T_{КИП}$ = 178 °С, $\rho$ = 865 кг/м$^3$).

Для корректировки температур перегонки 30…50 % фракций по температурам кипения подходит ещё большее число сложных эфиров (табл. 4), однако использование части из них

так же невозможно из-за сравнительно высокой плотности (табл. 4). Наиболее подходящими для получения эфирной композиции сбалансированного состава являются октиловые эфиры масляной и валериановой кислот, гептиловые эфиры валериановой и капроновой кислот, октиловый эфир валериановой кислоты.

Таблица 4. Физико-химические характеристики сложных эфиров

| Сложный эфир | Плотность, кг/м$^3$, 20 °С | Температура кипения,°С |
|---|---|---|
| Октиловый эфир муравьиной кислоты | 877 | 198 |
| Октиловый эфир уксусной кислоты | 871 | 210 |
| Октиловый эфир пропановой кислоты | 867 | 226 |
| Октиловый эфир масляной кислоты | 862 | 242 |
| Октиловый эфир валериановой кислоты | 859 | 260 |
| Октиловый эфир капроновой кислоты | 858 | 275 |
| Гептиловый эфир уксусной кислоты | 875 | 191 |
| Гептиловый эфир пропановой кислоты | 870 | 208 |
| Гептиловый эфир масляной кислоты | 865 | 225 |
| Гептиловый эфир валериановой кислоты | 860 | 243 |
| Гептиловый эфир капроновой кислоты | 858 | 259 |
| Гептиловый эфир гептановой кислоты | 856 | 275 |
| Гексиловый эфир масляной кислоты | 868 | 205 |
| Гексиловый эфир валериановой кислоты | 866 | 224 |
| Амиловый эфир валериановой кислоты | 867 | 204 |
| Бутиловый эфир валериановой кислоты | 870 | 186 |
| Бутиловый эфир капроновой кислоты | 868 | 204 |
| Бутиловый эфир гептановой кислоты | 867 | 225 |
| Бутиловый эфир октановой кислоты | 866 | 240 |
| Пропиловый эфир гептановой кислоты | 868 | 206 |
| Пропиловый эфир октановой кислоты | 866 | 225 |
| Этиловый эфир гептановой кислоты | 872 | 181 |
| Этиловый эфир октановой кислоты | 870 | 205 |
| Метиловый эфир октановой кислоты | 880 | 193 |

При корректировке состава эфирной композиции необходимо обращать внимание и на фракционный состав биодизельного топлива, который различается в зависимости от сырья, использованного для синтеза (табл. 1).

Так, например, если биодизельное топливо получено метанолизом масла семян редьки, оно содержит достаточно фракций с температурой перегонки 160…180 °С, требуют коррекции фракции 20…50 % перегонки.

После создания эфирной композиции, максимально приближенной по фракционному составу к нефтяному дизтопливу, следует обратить внимание на такие показатели, как вязкость и плотность полученной смеси эфиров.

При этом следует обращать особенное внимание на вязкость биодизельного топлива, которая может довольно заметно различаться из-за различий в их строении (табл. 1,2). Вязкость биодизельного топлива из льняного масла практически не требует корректировки. Кинематическая вязкость биодизельного топлива, полученного из подсолнечного и

кукурузного масел, немного превышает верхний предел, нормируемый для дизельных топлив, а тот же параметр для биодизельного топлива из масла семян редьки и рапса заметно выше нормы. Поэтому при определении оптимального состава композитного топлива следует учитывать не только температуры кипения, но и вязкость низкотемпературных эфиров. Так, например, октиловый эфир масляной кислоты и гептиловый эфир валериановой кислоты имеют практически одинаковые температуры кипения (242 и 243 °С), но при этом вязкость их отличается практически в 2 раза (1,39 и 2,75 мм$^2$/с). Предпочтительнее в этом случае использование октилового эфира масляной кислоты.

После того, как подобран состав эфирной композиции, максимально близкий к фракционному составу товарного нефтяного дизтоплива и отвечающий требованиям ГОСТ [18,19] по кинематической вязкости, для полученной композиции проверяют такие характеристики, как плотность, температуры вспышки и помутнения.

Плотность большинства низкомолекулярных эфиров выше, чем соответствующие требования ГОСТ [18,19]. Эфиры с плотностью менее 860 кг/м$^3$ имеют достаточно высокие температуры кипения, их доля в композитном топливе не может превышать 10…20 % (об.), что не позволяет получить композитное топливо, абсолютно удовлетворяющее требованиям ГОСТ. Но этот показатель для низкомолекулярных предельных эфиров ниже, чем для чистого биодизельного топлива, поэтому их добавка улучшает качество эфирной композиции и позволяет ему приблизиться к нормируемым значениям.

Физические свойства органических соединений зависят от их строения и молекулярной массы. С увеличением молекулярной массы вещества возрастают такие его показатели, как температура плавления и кипения. Поэтому для снижения температуры помутнения предпочтительно включение в эфирную композицию как можно большего количества предельных эфиров низкой молекулярной массы, т.к. это позволит использовать такое топливо не только в летний, но и в зимний период. Однако использование более 60 % (об.) низкомолекулярных эфиров нецелесообразно, т.к. это приводит к снижению температуры вспышки эфирной композиции и увеличению её пожароопасности при хранении и транспортировке.

Введение в эфирную композицию низкомолекулярных эфиров снижает такой важный показатель топлива, как теплота сгорания.

Особенностью биодизельных топлив является присутствие в их составе достаточно большого количества кислорода (около 10 %). Для низкомолекулярных сложных эфиров массовая доля кислорода может достигать 20 %. Присутствие кислорода в молекулах топлив, синтезируемых из растительного сырья, снижает температуру их сгорания и существенно снижает содержание в отработанных газах продуктов неполного сгорания. С другой стороны, это приводит к уменьшению их теплоты сгорания по сравнению с нефтяным дизельным топливом [15,20,21].

Расчёт, проведённый по формуле Менделеева, показал, что теплота сгорания низкомолекулярных эфиров ниже теплоты сгорания нефтяного топлива на 20 % и введение более 50 % таких эфиров в смесевое топливо нецелесообразно. Таким образом, целесообразно использовать эфирные композиции, содержащие 50 % (по объёму) биодизельного топлива и 50 % (по объёму) низкомолекулярных алифатических эфиров.

Экологические характеристики эфирной композиции лучше, чем товарного дизельного топлива или чистого биодизельного топлива. Сравнительные моторные испытания, проведённые на тракторном дизеле 4Ч11/12,5 (Д-243) в штатной комплектации по

стандартной методике, показали, что при работе двигателя на эфирной композиции в зависимости от режима содержание оксида углерода (II) в выхлопных газах на 25…40 % ниже, чем при работе на нефтяном дизельном топливе и на 15…30 % ниже, чем при работе на биодизельном топливе. Соответствующие значения для выбросов углеводородов составят 20…35 % и 20…30 %, а для такого показателя, как дымность выхлопных газов это 15…20 и 10…15 % соответственно.

Использование эфирной композиции предлагаемого состава позволяет создавать технологии с высокими природоохранными характеристиками за счет исключения применения веществ нефтяного происхождения, уменьшать вредное воздействие мобильной энергетики на окружающую среду, повлиять на расширение сырьевой энергетической базы.

**Список литературы**

1 Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

2 Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

3 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

4 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

5 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

6 Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

7 Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

8 Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, К.С. Малахов // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – № 12. – С. 58-60.

9 Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова, К.С. Малахов, И.А. Рязанцева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. –№ 10(24).– С. 55-60.

10 Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов, В.С. Акимов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25-31.

11 Битопливо для дизелей / С.А. Нагорнов, А.А. Макушин, С.В. Романцова, О.В. Матвеев, А.П. Ликсутина, Р.В. Фокин //Автомобильная промышленность. – 2006. – №10. – с. 34-36.

12 Нагорнов С.А., Зазуля А.Н., Романцова С.В. О молекулярном составе биодизельного топлива // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2013. № 3. С.70-73.

13. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Гаврилова В.А., Конькова Н.Г. Определение состава смесевого топлива // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 2012. № 1. С. 28-29.

14 Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией возобновляемого растительного сырья /С.И. Дворецкий, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, И.А. Рязанцева, В.П. Таров //Вопросы современной науки и практики. Университет имени В.И. Вернадского. – 2009. – № 6(20). – С. 83-94.

15 Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Состав и теплота сгорания биотоплив, получаемых из растительных масел // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Естественные науки. – 2012. – № 2. – С. 65-80.

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

17 Нагорнов С.А., Зазуля А.Н., Романцова С.В. Сбалансированный состав экологически чистого топлива из растительного сырья как одно из условий механизации в садоводстве // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. – 2013. – № 3. – С.63-65.

18 ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 10 с.

19 ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное евро. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 34 с.

20 Систер В.Г., Нагорнов С.А., Романцова С.В., Чижиков А.Г. Определение теплоты сгорания биотоплива // Техника в сельском хозяйстве. – 2010. – № 1. – С.15-17.

21 Молекулярный и жирнокислотный состав биодизельных топлив, получаемых из растительных масел / В.А. Марков, С.А. Нагорнов, С.Н. Девянин, Л.И. Быковская // Грузовик. – 2011. – № 10. – С. 31-38.

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Нагорнов Станислав Александрович****, зам. директора ФГБНУ ВНИИТиН; д.т.н., профессор.*

*e-mail: snagornov@yandex.ru*

***Романцова Светлана Валерьевна****, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ФГБНУ ВНИИТиН; к.х.н., доцент.*

*e-mail: svromantsova@yandex.ru*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ФГБНУ ВНИИТиН)*

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

*e-mail: viitin-adm@mail.ru*

## РЕЦЕНЗЕНТ

***Панасенко Александр Иванович****, профессор Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент.*

УДК 665.11

**ЗАЗУЛЯ А.Н., РОМАНЦОВА С.В., ЛЕВИН М.Ю.**

# СИНТЕЗ КОМПОНЕНТА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, УЛУЧШАЮЩЕГО ЕГО ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

***Аннотация.*** *Проведён анализ воздействия компонентов выхлопных газов дизельных двигателей на организм человека. Описана технологическая схема синтеза биодизельного топлива, имеющего лучшие экологические характеристики по сравнению с нефтяным топливом.*

***Ключевые слова:*** *дизельное топливо, биодизельное топливо, выхлопные газы, токсичные вещества.*

**ZAZULJA A.N., ROMANTSOVA S.V., LEVIN M.YU.**

# SYNTHESIS OF COMPONENTS OF DIESEL FUEL IMPROVES ITS ENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS OF

***Abstract.*** *Effects of components of diesel exhaust on the human body are analyzed. Technological scheme for the synthesis of biodiesel fuel is described. Biodiesel has superior environmental performance compared to petroleum fuel.*

***Keywords:*** *diesel fuel, biodiesel fuel, exhaust gas, the toxic substances.*

Как бы странно это не звучало, но человечество кормит дизельное топливо. Поля, луга и сады, раскинувшиеся на миллионы гектаров, обрабатываются с помощью сельскохозяйственной техники, работающей на дизельном топливе. Мобильные и стационарные агрегаты, использующие дизтопливо, позволяют повысить эффективность и производительность труда в сфере АПК.

Для осуществления полного цикла сельскохозяйственных операций используются базовые тракторы, уборочная техника (различные комбайны, картофелекопатели и т.п.), посевная и почвообрабатывающая сельхозтехника, техника для заготовки кормов и обработки садов. Однако использование техники, работающей на нефтепродуктах, приводит к загрязнению почвы, воды и воздуха [1-8]. Вредные вещества, попадают на растения, в непосредственной близости которых проводятся различные механизированные работы, и переходят в ягоды и плоды, употребляемые в пищу; продукты сжигания топлива непосредственно попадают в организм человека из воздуха.

Под воздействием атмосферных осадков, содержащих продукты горения нефтяного топлива (соединения азота и серы), в почве могут происходить значительные изменения вплоть до необратимого подкисления. Корневая система в этих условиях утрачивает способность поглощать влагу из почвы, а сами растения не удерживают ее в листьях и теряют устойчивость к засухе. Загрязнение почвы нефтепродуктами приводит к значительным физико-химическим изменениям, выражающимся в изменении микроэлементного состава почвы, ее водно-воздушного и окислительно-восстановительного режимов.

К токсичным веществам, содержащимся в выхлопных газах, относятся канцерогенные вещества, в том числе полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), оксид углерода (II) CO, оксид серы $SO_2$, оксиды азота $NO_X$. Кроме перечисленных веществ, вредное воздействие на организм человека оказывают выделяемые при работе двигателей соединения тяжёлых металлов, сажа и альдегиды.

Патологические эффекты воздействия проявляются в том, что, например $NO_2$, делает человека более восприимчивым к патогенам, вызывающим болезни дыхательных путей. Длительное воздействие оксидов азота вызывает расширение клеток в мелких бронхах, а также расширение альвеол, снижает сопротивляемость к заболеваниям, вызывает кислородное голодание тканей, особенно у детей. Усиливает действие канцерогенных веществ, способствуя возникновению злокачественных новообразований.

В результате проведения опытов над животными и изучения профессиональных случаев заболевания раком определено, что вообще все ПАУ обладают бластомогенными свойствами, а многие из них, например бенз(α)пирен, канцерогенны. Бенз(α)пирен по степени воздействия на организм человека отнесен к I классу (вещества чрезвычайно опасные), его принято считать своеобразным индикатором и показателем канцерогенной опасности изучаемой среды, при наличии бенз(α)пирена в каждой конкретной среде подразумевается присутствие в ней большинства других ПАУ. В воздухе ПАУ преимущественно связаны с твердыми частицами атмосферной пыли, которые довольно быстро выпадают из воздуха вследствие седиментации (разрушение коллоида и выпадение осадка), а также с атмосферными осадками и переходят в грунт, растения, грунтовые воды и водоемы. Будучи химически сравнительно стойким, бенз(α)пирен может долго мигрировать из одних объектов в другие. В результате много объектов и процессов окружающей среды, которые не владеют способностью синтезировать бенз(α)пирен, сами становятся его вторичными источниками.

Бенз(α)пирен и другие ПАУ, попадая в атмосферу, взаимодействует с оксидами азота и под влиянием солнечной радиации образует фотохимические оксиданты — компоненты фотохимического смога, что является дополнительным фактором ухудшения экологической обстановки.

Интоксикации оксидом серы приводит к вегето-сосудистой дистонии, церебральной астении, вегето-сенсорной полинейропатии.

Главная опасность при вдыхании оксида углерода (II) состоит в образовании им прочного соединения с гемоглобином — карбоксигемоглобина, скорость диссоциации которого в 3600 раз меньше соответствующей скорости для оксигемоглобина. Этим и определяется быстрое образование карбоксигемоглобина в крови даже при низком содержании монооксида углерода во вдыхаемом воздухе, что сказывается на функционировании всех тканей организма. Мозг и мышцы (включая сердечную) не могут действовать в свою полную силу без достаточного поступления кислорода, и для того, чтобы компенсировать снижение поступления кислорода тканям, сердце и легкие вынуждены работать с большей нагрузкой, что вызывает проблемы с кровообращением

Снизить нагрузку на окружающую среду и сделать её более благоприятной для здоровья человека можно путём перехода на биотоплива. Например, биодизельное топливо представляет собой метиловые эфиры высших алифатических кислот, содержащихся в растительных маслах. Производится такое топливо из возобновляемого растительного сырья [9-12].

В продуктах сгорания биодизельного топлива не содержатся ПАУ, практически отсутствуют оксиды серы, ниже содержание оксида углерода (II), несгоревших углеводородов и сажи. Биотопливо подвергается практически полному биологическому распаду: в почве или в воде микроорганизмы за 28 дней перерабатывают 99 % биодизельного топлива. При сгорании биодизеля выделяется ровно такое же количество углекислого газа, которое было потреблено из атмосферы растением, являющимся исходным сырьём для производства масла, за весь период его жизни. Температура воспламенения для биодизеля превышает 140 °С, что снижает его пожароопасность при хранении.

В основе технологического процесса получения биодизельного топлива лежит реакция переэтерификации (или алкоголиза) растительных или животных жиров [13-20]. Основные компоненты жиров – триацилглицерины – представляют собой сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот. При взаимодействии их с каким-либо одноатомным спиртом образуются сложные эфиры этого спирта и высших кислот и глицерин. Из всех одноатомных спиртов легче всего в реакцию вступает метанол, реакция переэтерификации в этом случае называется метанолизом.

Общая схема технологического процесса представлена на рисунке 1.

Технологический процесс состоит из отдельных взаимозависимых стадий (рис. 1). Начальная стадия процесса – тонкая очистка семян от примесей на модернизированном (с целью уменьшения потерь маслосемян и снижения эксплуатационных затрат на их обработку) серийном оборудовании, предназначенном для получения за один пропуск семян первого класса.

Для увеличения степени извлечения масла подготовленные семена предварительно нагревают до 45-50 °С и подают на масловыжимной пресс с высоким коэффициентом извлечения. Полученное растительное масло сливается в резервуар хранения. Отходы, получающиеся в процессе извлечения растительного масла, являются ценнейшим протеиновым кормом для животноводства и птицеводства, и могут использоваться в виде жмыха или шрота (соответствуют ГОСТ 11246-96 – для подсолнечного шрота и ГОСТ 30257-95 – для рапсового).

Схема технологического процесса получения метилового эфира рапсового масла представлена на рисунке 2.

Отстоявшееся масло шестерённым насосом (9.2 рис. 2) через объемный счетчик для контроля расхода масла (на схеме не показан) подается в аппарат синтеза 1, в котором осуществляется реакция метанолиза. После подачи масла в аппарате включается привод мешалки 12, осуществляющей механическое перемешивание масла и включается его обогрев с помощью U-образных масложировых ТЭНов 13, которые нагревают масло до температуры 80 °С.

Для начала синтеза требуется введение в реагирующую смесь катализатора, интенсифицирующего реакцию метанолиза. В качестве катализатора использована гидроокись калия (КОН), возможно также применение гидроокиси натрия (NaOH). Для хранения катализатора использована специальная (герметичная) емкость 15. Метанол центробежным насосом (9.1 на рис. 2) через счетчик (объемного типа) закачивается из резервуара хранения и подается в аппарат растворения твердого катализатора (К1 на рис. 2). Наилучшие результаты получены при использовании 30 % (масс.) метанола и 1 % (масс.) гидроксида калия.

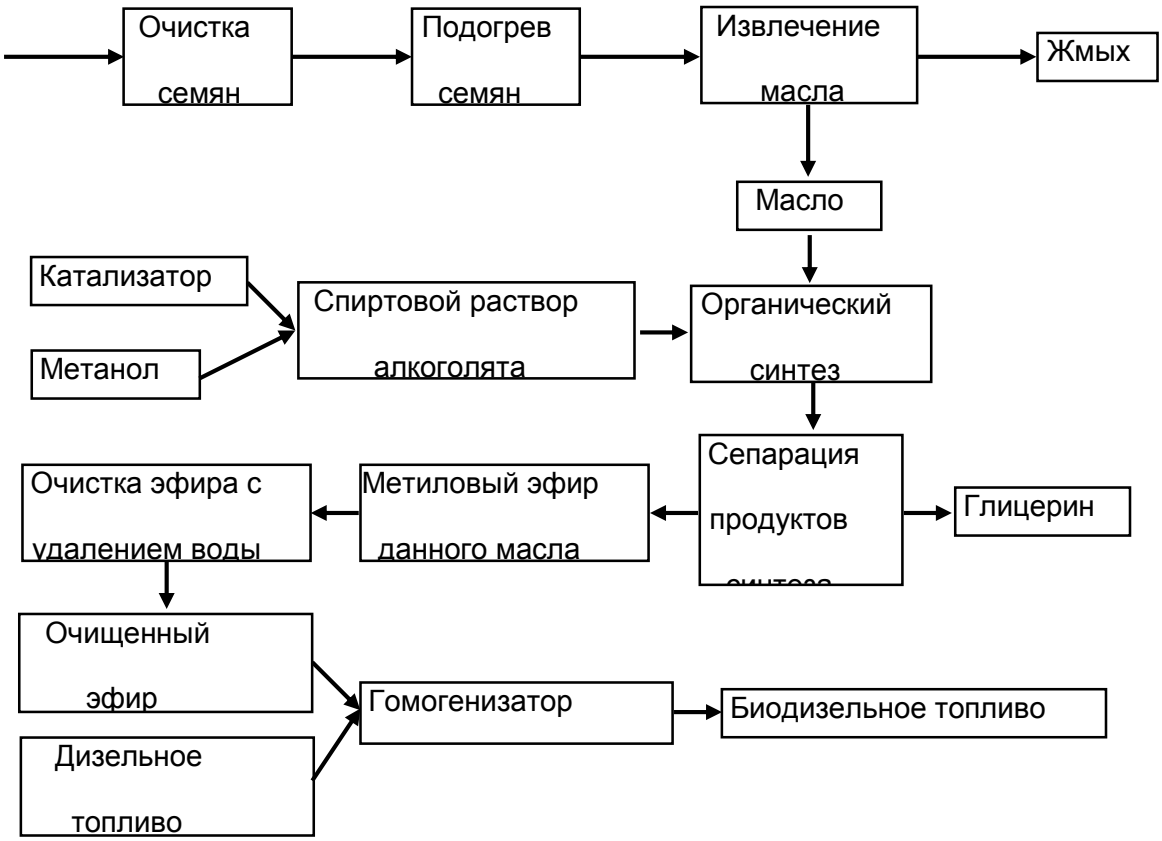
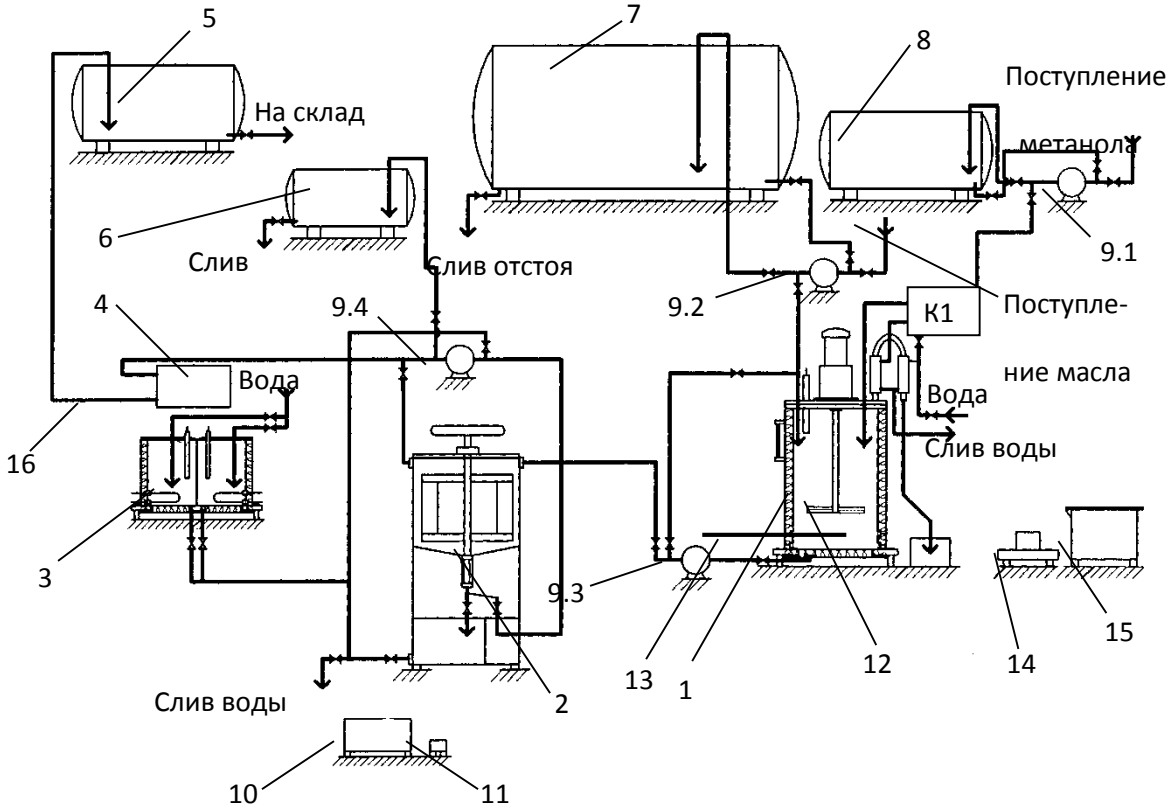



Рисунок 1. Общая схема процесса получение биодизельного топлива из растительных масел




1 – аппарат для синтеза; 2 – аппарат очистки; 3 – аппарат приготовления промывочных растворов; 4 – центрифуга; 5 – резервуар для хранения метиловых эфиров масел; 6 – резервуар

для хранения глицериновой фазы; 7 – резервуар для хранения растительного масла; 8 – резервуар для хранения метанола; 9 – насосы; 10 – емкость для хранения кислоты; 11 – мерник; 12 – мешалка; 13 – масложировые ТЭНы; 14 – весы; 15 – емкость для хранения катализатора; 16 – система технологических трубопроводов с арматурой; К1 – аппарат растворения твердого катализатора

Рисунок 2. Технологическая схема процесса получения метилового эфира рапсового масла

Для приготовления раствора катализатора в аппарат с метанолом подавалась гидроокись калия, дозированная подача которой осуществлялась с использованием электронных весов 14 типа ПВ-30. Полное растворение катализатора в метаноле достигалось с помощью механического перемешивания (мешалкой) при подогреве реагирующих веществ.

После полного растворения катализатора центробежным насосом раствор подается в нижнюю часть аппарата для синтеза 1 и благодаря работе мешалки 12 равномерно распределяется по всему объему нагретого рапсового масла. Такая подача алкоголята обусловлена тем, что плотность метанольного раствора меньше плотности масла, поэтому раствор необходимо вводить под слой масла. Температура при проведении синтеза остается неизменной во времени и равной 80 °С. При этой температуре метанол быстро доходит до кипения с выделением пара, поэтому одновременно с его подачей в аппарат начинает работать система охлаждения, в которой происходит конденсация пара и превращения его в жидкость. Жидкий метанол стекает самотеком в аппарат с горячим маслом и цикл повторяется.

Реакция метанолиза протекает в аппарате для синтеза при указанной температуре в течение 2 часов с выходом 93,5%.

После окончания синтеза реакционная смесь центробежным насосом (9.3 на рис. 2) подается в аппарат очистки 2, где отстаивается в течение 1,5…2,0 часов. Под действием силы тяжести она разделяется на две фазы: нижнюю (глицериновую или Г-фазу) и верхнюю (эфирную или Э-фазу) – происходит сепарация продуктов синтеза.

В глицериновой фазе содержится свыше 80% неочищенного глицерина, до 15% метанола, порядка 2% жирных кислот в виде мыла, остальное приходится на воду. Ограниченная растворимость глицерина в жирах и сложных метиловых эфирах облегчает его сепарацию из реактивной смеси: глицерин, как тяжелая фаза, оседает на дно аппарата. Для ускорения процесса сепарации целесообразно использовать центрифугу 4 с большим числом оборотов (порядка 8000-10000 об/мин). После разделения Г-фаза с помощью центробежного насоса (9.4 на рис. 2) перекачивается в емкость хранения 6.

Эфирная фаза представляет собой неочищенный метиловый эфир рапсового масла. После удаления Г-фазы включают мешалку и при нагреве до 80 °С испаряют оставшийся метанол из полученного эфира, который конденсируется в системе охлаждения и повторно используется в новом синтезе.

Одновременно с этим в аппарате для приготовления промывочных веществ 3 получают подкисленную воду. Для этого в воду, нагретую до 80 °С, добавляют с помощью мерника 11 из емкости 10 ортофосфорную кислоту $H_3PO_4$ в количестве 0,5% (масс.). Этот раствор необходим для нейтрализации остатков катализатора, присутствующих в полученной Э-фазе. После подачи подкисленной воды в аппарат 2 включают мешалку и интенсивно перемешивают жидкости, затем отключают мешалку и смесь отстаивается в течении 30

минут. За счет гравитационных сил происходит накапливание воды в нижней части аппарата и ее удаление.

Оставшаяся Э-фаза промывается дополнительно свежей водой при температуре 80 °С и после интенсивного перемешивания смесь отстаивается в течение 60 минут с последующим отделением воды и удалением ее из аппарата. Промытая Э-фаза центробежным насосом (9.4 на рис. 2) подается на центрифугу 4, где окончательно очищается от остатков воды и возможных примесей. Готовый метиловый эфир рапсового масла с помощью центробежного насоса (9.4 на рис. 2) подается емкость 5.

Полученный метиловый эфир рапсового масла совместно с дизельным топливом нефтяного происхождения подают в устройство для смешивания (или гомогенизации) поступающих потоков жидких компонентов любой вязкости (рис. 1). Герметичный смеситель представляет собой малогабаритный цилиндрический аппарат со встроенной насадкой, в котором отсутствуют подвижные узлы, вибрация и шум. Аппарат легко устанавливается в любом месте технологической схемы в вертикальном или горизонтальном положении, прост в обслуживании, а потери давления потока лишь немного выше потерь давления в пустой трубе такого же диаметра и длины, поскольку объем насадки не превышает 10-15% внутреннего объема аппарата.

Эффект интенсивного перемешивания и взаимодействия подаваемых веществ достигается за счет многократного деления и направленного закручивания потока на укрепленных в аппарате элементах специальной насадки в процессе движения потока внутри аппарата. При этом компоновка элементов насадки обуславливает непрерывное изменение направления закручивания потоков попеременно в противоположные стороны относительно оси смесителя. Степень измельчения и гомогенизации входящего потока определяются количеством встроенных элементов и их размерами. Так, при числе элементов насадки 15 исходный поток измельчается примерно в 50000 раз, а размеры слоев, полученных в результате деления, при диаметре аппарата 100 мм не превысят 5 микрон.

Малый объем аппарата обуславливает и очень малые времена пребывания потока в аппарате. При диаметре корпуса 100 мм (диаметр трубы), длине корпуса 2 м и нагрузке 20 $м^3$/час время нахождения частиц потока в смесителе не превышает 2-5 секунд. Такое сильное и быстрое (за секунды) перемешивание входящих потоков обеспечивает огромное развитие поверхности межфазного обмена, что приводит к резкому снижению диффузионных торможений и интенсивному взаимодействию подаваемых веществ. Потери давления для аппарата с указанными выше габаритами и нагрузкой при плотности потока 1000 кг/$м^3$ составят не более 0,1 - 0,3 кг/$см^2$. После проверки показателей качества полученное биодизельное топливо центробежным насосом подается на склад, в резервуар хранения топлива.

Применение в качестве моторного топлива продуктов переработки растительных масел является одним из наиболее перспективных направлений экономии энергоресурсов. В настоящее время ведутся работы по совершенствованию способов синтеза биодизельного топлива.

**Список литературы**

1 Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

2 Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

3 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

4 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

5 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

6 Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

7 Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

8 Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Маркова В.В. Оценка экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 53-72.

9 Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, К.С. Малахов // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – № 12. – С. 58-60.

10 Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова, К.С. Малахов, И.А. Рязанцева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. –№ 10(24).– С. 55-60.

11 Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов, В.С. Акимов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25-31.

12 Битопливо для дизелей / С.А. Нагорнов, А.А. Макушин, С.В. Романцова, О.В. Матвеев, А.П. Ликсутина, Р.В. Фокин //Автомобильная промышленность. – 2006. – №10. – с. 34-36.

13 Нагорнов С.А., Зазуля А.Н., Романцова С.В. О молекулярном составе биодизельного топлива // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2013. № 3. С.70-73.

14. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Гаврилова В.А., Конькова Н.Г. Определение состава смесевого топлива // Механизация и электрификация сельского хозяйства. 2012. № 1. С. 28-29.

15 Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией возобновляемого растительного сырья /С.И. Дворецкий, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, И.А. Рязанцева, В.П. Таров //Вопросы современной науки и практики. Университет имени В.И. Вернадского. – 2009. – № 6(20). – С. 83-94.

16 Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Состав и теплота сгорания биотоплив, получаемых из растительных масел // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Естественные науки. – 2012. – № 2. – С. 65-80.

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

18 Нагорнов С.А., Зазуля А.Н., Романцова С.В. Сбалансированный состав экологически чистого топлива из растительного сырья как одно из условий механизации в садоводстве // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. – 2013. – № 3. – С.63-65.

19 Систер В.Г., Нагорнов С.А., Романцова С.В., Чижиков А.Г. Определение теплоты сгорания биотоплива // Техника в сельском хозяйстве. – 2010. – № 1. – С.15-17.

20 Молекулярный и жирнокислотный состав биодизельных топлив, получаемых из растительных масел / В.А. Марков, С.А. Нагорнов, С.Н. Девянин, Л.И. Быковская // Грузовик. – 2011. – № 10. – С. 31-38.

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Зазуля Александр Николаевич****, директор ФГБНУ ВНИИТиН, д.т.н., профессор.*

***Романцова Светлана Валерьевна****, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ФГБНУ ВНИИТиН; к.х.н., доцент.*

***Левин Максим Юрьевич****, зав. отделом по развитию журнала «Наука в центральной России» ФГБНУ ВНИИТиН; к.т.н.*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ФГБНУ ВНИИТиН)*

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

## РЕЦЕНЗЕНТ

***Панасенко Александр Иванович****, профессор Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, к.х.н., доцент.*

УДК 662.636

**РОМАНЦОВА С.В., НАГОРНОВ С.А., ГАВРИЛОВА В.А., КОНЬКОВА Н.Г.**

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСЛА РЫЖИКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

***Аннотация****. Определены характеристики масличной культуры рыжик. Показано, что использование рыжика для получения сырья для биодизельного топлива по сравнению с рапсом является более дешевым и экологически чистым. Получено биодизельное топливо из масла рыжика, установлены его физико-химические характеристики. Показано, что синтезированное биодизельное топливо удовлетворяет требованиям, предъявляемым к этому виду продукции.*

***Ключевые слова**: рыжик (Camelina sativa (L.) Crantz.), масло рыжика, биодизельное топливо.*

**ROMANTSOVA S.V., NAGORNOV S.A., GAVRILOVA V.A., KONKOVA N.G.**

**USING FALSE FLAX OIL FOR BIODIESEL SYNTHESIS**

***Abstract**. The characteristics of oilseed false flax determined. It is shown that the use of false flax to produce raw materials for biodiesel fuel compared to canola is a cheaper and environmentally friendly. Obtained biodiesel fuel from oil false flax cap, installed its physical and chemical characteristics. It is shown that synthetic biodiesel meets the requirements for this type of product.*

***Keywords**: false flax (Camelina sativa (L.) Crantz.), false flax oil, biodiesel fuel.*

Сельскохозяйственное производство является одним из основных потребителей жидких моторных топлив, прежде всего дизельного [1-7]. Выбросы двигатели внутреннего сгорания являются одной из основных причин загрязнения окружающей среды, поэтому в последнее время всё более ужесточаются требования к качеству дизельного топлива. Кроме того, конструкция дизельных двигателей непрерывно совершенствуется, что также требует использования более качественного дизельного топлива [8,9].

В последнее время для улучшения качества дизельного топлива всё чаще применяются метиловые эфиры высших карбоновых кислот, получаемые из растительных масел – биодизельное топливо [9,10].

Биодизельное топливо синтезируется из возобновляемого сырья, в его составе отсутствуют ароматические углеводороды, содержание серы ниже, чем требования Евро-5, оно обладает более высоким цетановым числом и температурой вспышки [11-14]. Добавка биодизельного топлива улучшает экологические и эксплуатационные свойства нефтяного дизтоплива [15].

В мире постоянно расширяется ассортимент сырьевых источников для производства биодизельного топлива.

В 1990-м году в Германии была разработана технология переработки высокоэрукового масла в топливо для дизельных двигателей, при сгорании которого практически не выделяются канцерогены. В 1991-м году в Австрии был построен первый в мире завод по производству биодизелина. К 2002 году производство этого топлива в мире увеличилось в 10 раз. В Евросоюзе лидером по производству биодизелина является Германия. В 2003 году 23 работающие здесь фирмы произвели около миллиона тонн семян рапса для биогорючего, то есть половину от общего объема. Другая половина произведена во Франции, Италии, Чехии, Дании, Австрии, Швеции и Великобритании [16].

В настоящее время рапсовое масло в Европе составляет 80% сырья для биодизельного топлива. Однако безэруковое рапсовое масло является пищевым продуктом и его использование в технических целях нецелесообразно. Существуют высокоэруковые технические сорта и гибриды рапса, но их посевы ограничены, так как необходима пространственная и технологическая изоляция от пищевого рапса, чтобы избежать переопыления растений и механического смешивания семян. Увеличение площадей под рапсом сдерживается также необходимостью чередования рапса в севооборотах не чаще чем

раз в 4 года, учитывая другие капустные культуры и сахарную свеклу. Об этом свидетельствует экспансия европейских рапсосеющих фирм в страны СНГ. Немецкая кампания RAPOOL-RING GmbH организует посевы в Калининградской области и в Казахстане, Raps GbR – в России, Беларуси и Украине. Рапс – культура с высоким коэффициентом размножения. Но возделывание этой культуры требует определенных затрат в связи с неоднократным в течение вегетационного периода применением инсектицидов против многочисленных насекомых вредителей.

В связи с вышесказанным предпринято комплесное исследование нетрадиционных масличных культур, менее поражаемых вредителями, масло которых традиционно не используется в качестве пищевого. К таким культурам можно отнести рыжик, масло которого производят в России, и для него существует ГОСТ [17]. Масло получают путем холодного прессования. Жмых, получаемый в результате отжима масла, используют на корм птице на птицефабриках в виде гранул или муки.

Урожай семян рыжика ниже, чем у рапса, но более стабильный, масличность достигает значений ярового рапса. Рыжик более скороспелый, созревает на месяц раньше ярового рапса (таблица 1), его можно использовать в промежуточных посевах. Рыжик менее требователен к плодородию почвы и увлажнению.

Таблица 1. Характеристика рапса и рыжика по основным хозяйственным признакам

| Культура | Урожай семян, ц/га | Длина вегетационного периода, дни | Масличность, % |
|---|---|---|---|
| Озимый рапс | 20…47 | 290 | 35…48* |
| Яровой рапс | 10…30 | 100 | 32…46* |
| Рыжик | 6…20 | 65 | 33…41** |

*- каталог ВИР, вып.700; **- каталог ВИР, вып.783

Содержание эруковой кислоты в масле и глюкозинолатов в семенах не превышает требований к использованию жмыхов и шротов в кормах и в отличие от рапса не нуждается в дополнительной селекции (таблица 2).

Масло рыжика имеет более высокое йодное число (таблица 2), чем масло рапса, поэтому является более жидким и у него ниже температура застывания. Сумма полиненасыщенных жирных кислот (линолевой и линоленовой) у рыжика превышает 50%.

Таблица 2. Состав семян и физико-химические показатели масла рапса и рыжика

| Культура | Число омыления* | Йодное число** | Содержание эруковой кислоты, % от суммы жирных кислот | Содержание глюкозинолатов, мкмоль/г (обезжиренной муки) |
|---|---|---|---|---|
| Высокоэруковый рапс | 170-180 | 94-108 | 40- 60 | 55-75 |
| Безэруковый рапс | 170-180 | 110-131 | < 1 | 6-13 |
| Рыжик | 185-194 | 125-162 | 2-6 | 18-26 |

*-показатель содержания связанных и свободных жирных кислот, **- показатель степени ненасыщенности

Рапс поражается многими вредителями и болезнями. Несмотря на то, что созданы сорта с генетической устойчивостью к определенным расам возбудителей, рекомендуется комплекс защитных мер. Это предпосевное протравливание семян и обработки на всех стадиях развития растений от всходов до созревания препаратами на основе карбофурана, бета-цифлутрина, метконазола. Рыжик практически не поражается вредителями и болезнями, что снижает затраты и делает производство экологически безопасным.

Проведенные сотрудниками Всероссийского научно-исследовательского института растениеводства имени Н.И. Вавилова эколого-географические испытания в европейской части РФ показывают, что рыжик можно возделывать практически повсеместно, даже на засоленных почвах в Астраханской области (пос. Соленое Займище) без полива.

Во Всероссийском научно - исследовательском институте использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве проведен весь цикл исследований, связанных с получением биодизельного топлива из семян рыжика.

Отжим масла осуществлялся на шнековом экструдере. Влажность семян при отжиме составляла около 8 %. Выход масла составил 42,6 % (для рапсового масла – 44,2 %). Полученное масло прозрачное, светло-жёлтого цвета, без посторонних запахов. Плотность при 20 °С 920 кг/м$^3$, вязкость при той же температуре 56 мм$^2$/с, кислотное число 0,64 мг КОН/г, серосодержащие соединения в исследуемом масле отсутствуют.

Синтез биодизельного топлива (метиловых эфиров жирных кислот) из полученных масел осуществлялся по реакции алкоголиза с использованием щелочного катализатора на лабораторной установке. После выделения эфирной (биодизельной) фазы проводились стадии ее нейтрализации, промывки и обезвоживания.

Методом газовой хроматографии установлен жирнокислотный состав полученного биодизельного топлива [18]. Основную долю (67, 46 %) в нём составляет метиловый эфир олеиновой кислоты; к главным кислотам можно отнести также и арахиновую кислоту, содержание метилового эфира которой в топливе 17,9 %. Второстепенными кислотами в масле рыжика и в составе биодизельного топлива являются пальмитиновая (5,65 %), эруковая (4,12 %), линолевая (2,39 %) и гадолеиновая (1,6 %). Миристиновую и бегеновую кислоты можно считать минорными, доля их эфиров в составе топлива 0,29 и 0,59 % соответственно. Жирнокислотный состав топлива позволяет рассчитать элементный состав полученных эфиров и низшую теплоту сгорания. В составе исследуемого биодизельного топлива 77,2 % углерода, 12,3 % водорода и 10,5 % кислорода, низшая теплота сгорания, рассчитанная по формуле Менделеева, составляет 37,7 МДж/кг, что практически не отличается для значения, определённого для топлива из рапсового масла (37,5 МДж/кг).

Физико-химические показатели полученного биодизельного топлива приведены в таблице, где для сравнения приведены соответствующие характеристики биодизельного топлива, синтезированного из низкоэрукового рапсового масла и требования, предъявляемые к метиловым эфирам растительных масел в соответствии с ГОСТ Р 53605-2009 «Метиловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования» [19].

Таблица 1. Характеристики биодизельного топлива, синтезированного из рапсового масла и масла рыжика

| Параметры | Значения | | Значения по ГОСТ Р 53605 |
|---|---|---|---|
| | Рапс | Рыжик | |
| Плотность, при 15 °С, г/см$^3$ | 0,876 | 0,883 | 0,860-0,900 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Температура вспышки, °С | 165 | 158 | min. 120 |
| Температура помутнения, °С | – 4 | 2 | – |
| Температура замерзания, °С | – 12 | – 11 | – |
| Сульфатная зольность, % | 0,01 | 0,01 | max. 0,02 |
| Содержание воды, мг/кг | 56 | 89 | max. 500 |
| Содержание механических примесей, мг/кг | отс. | отс. | max. 24 |
| Кислотное число, мг КОН/г | 0,2 | 0,3 | max. 0,5 |
| Содержание метанола, % | 0,09 | 0,09 | max. 0,2 |
| Моноглицериды, % | 0,3 | 0,2 | max. 0,8 |
| Диглицериды, % | 0,08 | 0,09 | max. 0,2 |
| Триглицериды, % | 0,08 | 0,1 | max. 0,2 |
| Общее содержание глицерина, % | 0,11 | 0,10 | max. 0,25 |
| Вязкость, при 20 °С, мм$^2$/с | 7,61 | 6,88 | 5,0 – 8,0 |
| Содержание серы, мг/кг | отс. | отс. | max.10 |
| Коксуемость (10 % остаток дистиллята), % | 0,2 | 0,15 | – |
| Окислительная стабильность при 110°С, ч | 8 | 8 | min. 6 |

Как видно из представленных данных, биодизельное топливо, полученное из масла рыжика, удовлетворяет требованиям, предъявляемым стандартом [4], и может быть использовано в качестве топлива.

Таким образом, преимущества использования масла рыжика для синтеза биодизельного топлива заключаются в следующем:

– рыжик имеет более короткий вегетационный период по сравнению с яровым рапсом для тех же зон возделывания; соответственно его можно выращивать в зонах с более коротким периодом вегетации, а именно, более северных, высокогорных районах или в качестве второй культуры в южных регионах;

– рыжик является засухоустойчивой культурой, для его выращивания подходят регионы Северо-Запада, Центральная полоса, Северный Кавказ, Поволжье, Тюменская область, южные районы Сибири;

– рыжик практически не поражается вредителями, следовательно, его выращивание без применения инсектицидов является более дешевым и экологически чистым;

– биодизельное топливо, полученное из масла рыжика, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к этому виду продукции.

**Список литературы**

1 Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

2 Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

3 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

4 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для

ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

5 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

6 Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

7 Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

8 Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Маркова В.В. Оценка экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 53-72.

9 Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Использование смесей нефтяного дизельного топлива с растительными маслами и их эфирами в дизелях // Грузовик – 2011. – № 7. – С. 36-46.

10 Битопливо для дизелей / С.А. Нагорнов, А.А. Макушин, С.В. Романцова, О.В. Матвеев, А.П. Ликсутина, Р.В. Фокин //Автомобильная промышленность. – 2006. – №10. – с. 34-36.

11 Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, К.С. Малахов // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – № 12. – С. 58-60.

12 Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова, К.С. Малахов, И.А. Рязанцева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. –№ 10(24).– С. 55-60.

13 Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов, В.С. Акимов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25-31.

14 Технология получения биодизельного топлива с использованием гетерофазных катализаторов и СВЧ-нагрева / С.И. Дворецкий, С.А. Нагорнов, А.А. Ермаков, С.В. Неизвестная // Вопросы современной науки и практики. Университет имени В.И. Вернадского. – 2012. – Специальный выпуск (39). – С. 136-143.

15 Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Быковская Л.И. Оптимизация состава многокомпонентных биотоплив для дизелей сельскохозяйственных машин // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 36-53.

16 Гаврилова В.А., Конькова Н.Г., Дубовская А.Г. Перспективы и реальность использования масла в качестве биотоплива [электронный ресурс] – режим доступа: http://oilworld.ru/news.php?view=10999.

17. ГОСТ 10113-62. Масло рыжиковое (техническое). Технические условия. М.: Стандартинформ,. 2011. 3 с.

18. Гаврилова В.А., Конькова Н.Г., Нагорнов С.А., Романцова С.В. Рыжик – перспективная масличная культура для производства биодизельного топлива // Агро XXI, 2013. № 1-3. С. 43-44.

19. ГОСТ Р 53605-2009. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования. М.: Стандартинформ,. 2010. 13 с.

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Нагорнов Станислав Александрович****, зам. директора ФГБНУ ВНИИТиН; д.т.н., профессор.*

***Романцова Светлана Валерьевна****, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ФГБНУ ВНИИТиН; к.х.н., доцент.*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ФГБНУ ВНИИТиН)*

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

*e-mail: viitin-adm@mail.ru*

***Гаврилова Вера Алексеевна****, заведующая отделом генетических ресурсов технических и прядильных культур ГНУ ВИР д.б.н.*

***Конькова Нина Григорьевна****, с.н.с. ГНУ ВИР, к.б.н.*

*Организация: Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт растениеводства имени Н. И. Вавилова Российской академии сельскохозяйственных наук*

*Адрес организации: ул. Большая Морская, 42-44, г. Санкт-Петербург, 190000, Российская Федерация*

*e-mail: office@vir.nw.ru*

## РЕЦЕНЗЕНТ

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

УДК 662.636

**ЗАЗУЛЯ А.Н., РОМАНЦОВА С.В., УЛЮКИНА Е.А.**

# РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

***Аннотация.*** *Показано, что масла редьки масличной, рыжика и крамбе является перспективным сырьём для синтеза биодизельного топлива. Определены физико-химические параметры биодизельного топлива, синтезированного из масел редьки масличной, рыжика и крамбе. Получены спектральные характеристики биодизельного топлива, синтезированного из масел редьки масличной, рыжика и крамбе.*

***Ключевые слова:*** *биодизельное топливо, масличная редька, рыжик, крамбе, ИК-спектры поглощения, электронные спектры.*

**ROMANTSOVA S.V., ZAZULJA A.N., ULUKINA E.A.**

# EXPANSION OF RAW MATERIALS FOR THE SYNTHESIS OF BIODIESEL

***Abstract.*** *It is shown that the radish oil and false flax oil and crambe oil is a promising material for the synthesis of biodiesel. Defined physical and chemical properties of biodiesel*

*synthesized from radish oil and false flax oil and crambe oil. We obtain the spectral characteristics of biodiesel synthesized from radish oil and false flax oil and crambe oil.*

***Keywords:*** *biodiesel, oil radish, false flax, crambe, infrared absorption spectra, electronic spectra*

По мнению экспертов, через 15 лет на развитие технологий основное влияние будут оказывать такие факторы, как повышающиеся цены на нефть и газ. Цены на энергетическое сырьё обуславливают не только эффективность его использования, но и изменение структуры и потребления различных видов топлива. Следующим важным фактором, который повлияет на потребление топлива, будет изменение модели экономического развития ряда стран после 2030 г. В связи с этими прогнозами, для сельского хозяйства наиболее перспективными будут два направления: повышение эффективности использования углеводородного топлива [1-9] и переход на возобновляемые источники энергетического сырья [10-15].

Биоэнергетика — быстроразвивающаяся отрасль современной мировой энергетики, основанная на получении топлива и энергии из возобновляемого сырья — биомассы, а также из органических отходов растительного и животного происхождения. Для России, имеющей огромные запасы биомассы разных видов, их использование в топливно-энергетическом балансе регионов как доступных местных возобновляемых ресурсов чрезвычайно актуально. Это диктуется не только истощением мировых запасов углеводородных ресурсов и усложнением их добычи, но, прежде всего, необходимостью обеспечения устойчивого социально-экономического развития отдельных регионов, с укреплением национальной энергетической безопасности, повышением конкурентоспособности российских сельхозпроизводителей, а также глобальными экологическими проблемами.

В настоящее время ассортимент сырьевых источников для производства биодизельного топлива постоянно расширяется. К перспективным масличным культурам можно отнести рыжик [16], масличную редьку, и крамбе.

К преимуществам использования для синтеза биодизельного топлива масла рыжика можно отнести его более короткий вегетационный период по сравнению с яровым рапсом для тех же зон возделывания, засухоустойчивость и тот факт, что рыжик практически не поражается вредителями. Следовательно, возможно его выращивание без применения инсектицидов, что очень важно как в экологическом, так и в экономическом отношении [16].

Крамбе можно возделывать на самых разнообразных почвах, за исключением сухих песчаных и тяжелых глинистых. В севообороте крамбе размещают в пропашном поле после озимых зерновых и зернобобовых культур. Масло крамбе легко рафинируется, имеет низкое йодное число [17].

Масличная редька используется в сельском хозяйстве как эффективный сидерат (при севе в окультуренные почвы эффективно подавляет развитие сорняков). Она хорошо разрыхляет, структурирует, дренирует как обрабатываемый, так и глубокие слои почвы, повышает их воздухо- и влагоемкость. Наличие во всех частях редьки эфирных масел служит профилактическим средством от накопления вредителей (проволочника) и грибковых болезней (ризоктониоза, парши картофеля), подавляет нематоду [18].

Синтезированы образцы биодизельного топлива из масел масличной редьки, рыжика и крамбе и установлен жирнокислотный состав методом газовой хроматографии (табл. 1). Для

сравнения приведён состав биодизельных топлив, синтезированных и рапсового, подсолнечного и льняного масел [19].

Для большинства образцов основным компонентом является метиловый эфир олеиновой кислоты, для биодизеля из льняного масла преимущественным компонентом является метиловый эфир линоленовой кислоты (содержащий в углеводородном радикале три двойные связи), а в составе образцов, синтезированных из масел крамбе, преобладает метиловый эфир высокомолекулярной эруковой кислоты. В составе биодизеля из масла редьки содержится близкое количество эфиров олеиновой и линолевой кислот и довольно высоко содержание предельных миристиновой и пальмитиновой кислот. В биотопливе, синтезированном из масла рыжика, вторая главная кислота – не содержащая кратных связей арахиновая.

Таблица 1. Содержание метиловых эфиров высших кислот в образцах биодизельного топлива, синтезированного из различных масел.

| Состав биотоплива: метиловый эфир | Содержание эфиров в образцах, полученных из масел, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | рапса | подсол-нечника | льна | рыжика | крамбе1 / крамбе2 | редьки |
| миристиновой кислоты | 0,33 | 4,56 | 7,56 | 0,29 | 0,45 / 0,32 | 10,64 |
| пентадекановой кислоты | | | 3,65 | | | |
| пальмитиновой кислоты | 3,99 | 8,61 | 6,46 | 5,65 | 2,13 / 1,95 | 11,85 |
| пальмитоолеиновой | | 0,60 | | | | |
| стеариновой кислоты | | 4,77 | 2,25 | | | 3,53 |
| олеиновой кислоты | 59,53 | 49,25 | 7,89 | 67,46 | 26,97 / 33,25 | 31,82 |
| линолевой кислоты | 20,29 | 9,42 | 23,32 | 2,39 | 0,86 / 0,78 | 24,59 |
| линоленовой кислоты | 6,03 | 18,12 | 46,73 | | | 9,38 |
| арахиновой кислоты | 4,32 | 2,43 | 2,14 | 17,9 | 4,97 / 2,87 | |
| гадолеиновой кислоты | 0,66 | 0,34 | | 1,6 | 0,88 / 0,79 | |
| бегеновой кислоты | 0,25 | 1,73 | | 0,59 | 1,65 / 1,55 | |
| эйкозеновой кислоты | | 0,17 | | | | 8,19 |
| эруковой кислоты | 4,60 | | | 4,12 | 62,09 / 58,49 | |

ИК-спектры всех четырёх масел практически идентичны (рис. 1), спектры биотоплива (рис. 2,3) почти не отличаются друг от друга.

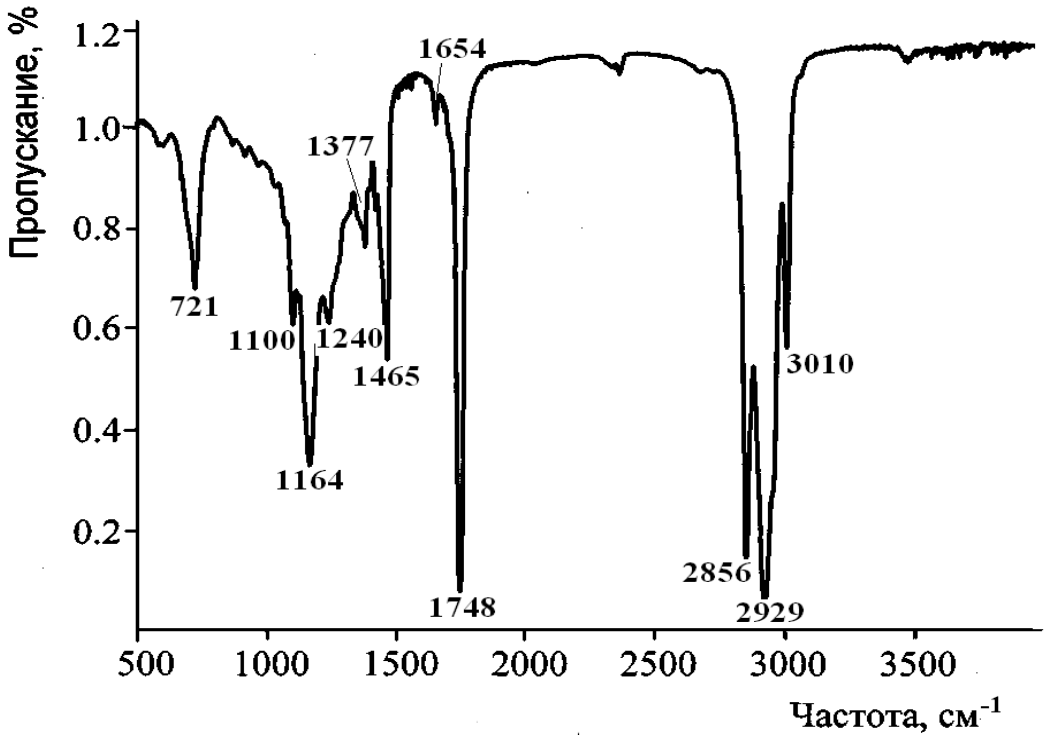



Рисунок 1. ИК-спектры масла рыжика

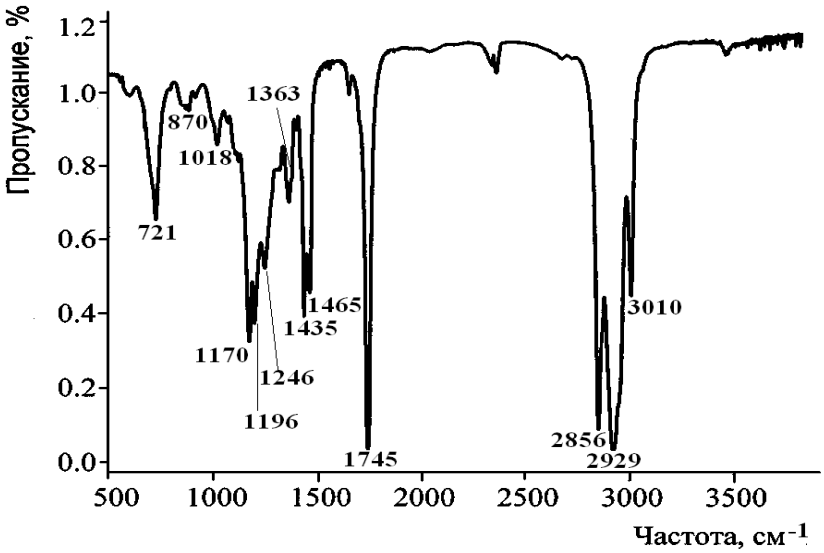



Рисунок 2. ИК-спектр битотоплива, полученного из масла рыжика

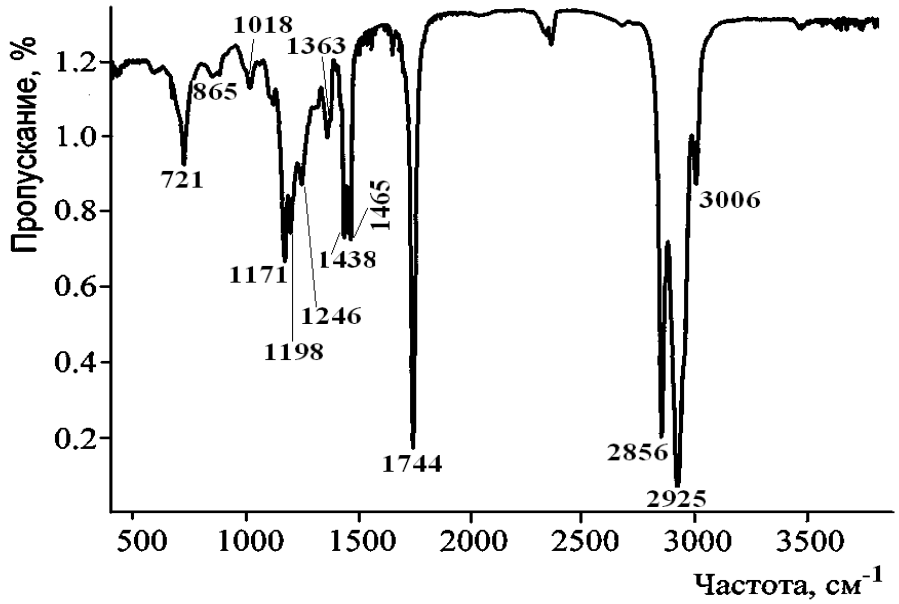



Рисунок 3. ИК-спектр битотоплива, полученного из масла крамбе

ИК спектры поглощения масел и биотоплива мало отличаются друг от друга, т.к. их составы довольно близки, а функциональные группы, присутствующие в молекулах масел, абсолютно идентичны. Некоторый сдвиг полос характеристических колебаний поглощения в биотопливе из масла крамбе можно объяснить имеющимися различиями в жирнокислотном составе (преимущественное присутствие карбоновых кислот с более длинным радикалом). Для сложных эфиров прежде всего характерны полосы валентных колебаний карбонильной группы (связи C=O). К ним следует отнести сильную полосу при 1744…1745 см$^{-1}$(биотопливо) и 1748 см$^{-1}$(масло). Для эфиров высших карбоновых кислот характерны также валентные колебания эфирной связи C–O–C в области 1200…1170 см$^{-1}$. Этим колебаниям в спектре эфиров соответствует полоса 1170…1171 см$^{-1}$, а в маслах вероятно 1164 см$^{-1}$. Сдвиг полосы в спектрах масел можно объяснить наличием в молекуле триацилглицерина пространственных затруднений. Для карбоновых кислот колебания карбонильной группы находятся в интервале 1725…1700 см$^{-1}$ (димеры кислот) или при 1760 см$^{-1}$ (мономеры кислот). Кроме того, для кислот характерны колебания свободной или связанной гидроксильной группы, лежащие в области 3550-3500 см$^{-1}$ (свободная группа), 3300…2500 см$^{-1}$ (широкая слабая полоса связанной гидроксильной группы), 955…890 см$^{-1}$ (любая гидроксильная группа). Характеристические полосы гидроксильной группы отсутствуют, можно с уверенностью отрицать наличие в маслах и биотопливе свободных карбоновых кислот.

Наличие двойных связей типа CHR = CHR' характеризуется набором соответствующих полос. Полосы деформационных колебаний располагаются, как правило, для транс-изомеров в области 1310…1290 см$^{-1}$, для цис-изомеров в области 1420…1400 см$^{-1}$. Полосы валентных колебаний располагаются и для транс-изомеров и для цис-изомеров в области 3040…3010 см$^{-1}$. Наличие в спектрах масел и эфиров полос при 1438, 1465 и 3009 см$^{-1}$ позволяют судить о наличии непредельных соединений преимущественно в цис-конфигурации, что характерно для природных жиров. Это свидетельствует о том, что в процессе синтеза биодизельного топлива цис-транс изомеризация радикалов непредельных кислот не происходит. Полосы колебаний при 2925…2929, 2856 и 1462 см$^{-1}$ следует отнести соответственно к асимметричным, симметричным и ножничным валентным колебаниям групп –$CH_2$–

поскольку в исследуемых соединениях присутствуют фрагменты высших алифатических кислот то в спектрах появляются колебания в области 721 см$^{-1}$, соответствующие маятниковым колебаниям нескольких связанных групп –$CH_2$–, к этим же колебания относится и полоса при 1196-1198 см$^{-1}$ у биодизельного топлива. Электронные спектры в УФ- и видимой области спектра (рис. 4-6) позволяют установить, что самая длинноволновая полоса поглощения (670,2 нм) присутствует в спектрах рапсового масла и масла крамбе.

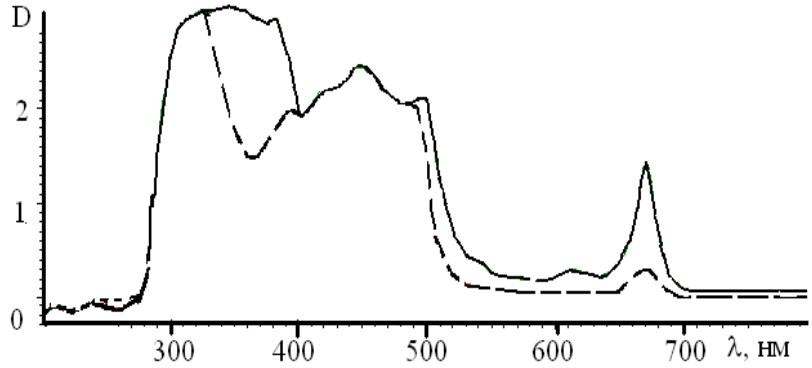



Рисунок 4. Спектры в УФ- и видимой области масла (—) и эфира (- - -) крамбе

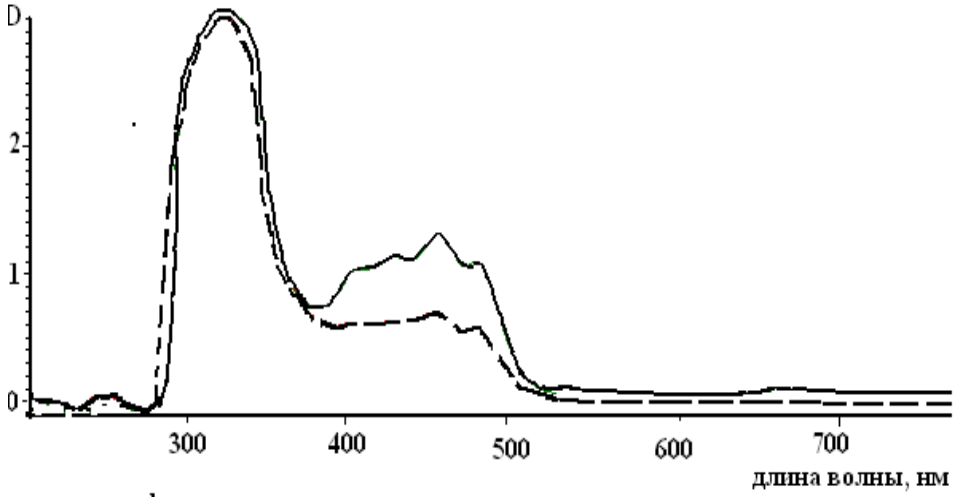



Рисунок 5. Спектры в УФ- и видимой области масла (—) и эфира (- - -) рыжика.

Самая длинноволновая полоса поглощения свидетельствует о наличии хлорофилла в рапсовом масле и масле крамбе и практическом отсутствии его в масле рыжика. В спектрах эфиров рапса и крамбе та же полоса присутствует, но интенсивность её в 5-6 раз меньше. Следовательно, в процессе синтеза биодизельного топлива по реакции метанолиза хлорофилл частично переходит в эфирную фазу.

В области 300…500 нм максимумы поглощения масел и соответствующих им эфиров совпадают, однако интенсивность поглощения эфиров несколько ниже, что может быть связано с уменьшением размера молекул биотоплива по сравнению с молекулами триацилглицеринов.

Нами были определены физико-химические характеристики биодизельных топлив, синтезированных из рапсового (МЭРпМ), подсолнечного (МЭПМ), льняного (МЭЛМ) масел, а также масел редьки (МЭРдМ), рыжика (МЭРжМ) и крамбе двух сортов (МЭКрМ1 и МЭКрМ2), они представлены в табл. 2-3. Для сравнения приведены требования к метиловым эфирам жирных кислот (МЭРМ) [20] и нефтяному дизельному топливу [21].

Таблица 2. Физико-химические показатели биодизельных топлив

| Наименование показателя | Величина показателя | | | |
|---|---|---|---|---|
| | МЭРМ | МЭРпМ | МЭПМ | МЭЛМ |
| Плотность при 15°С, кг/м$^3$ | 860-890 | 882 | 883 | 877 |
| Вязкость кинематическая, 40 °С, мм$^2$/с | 3,5-5,0 | 5,00 | 5,08 | 4,44 |
| Вязкость кинематическая, 20 °С, мм$^2$/с | – | 7,44 | 6,30 | 5,66 |
| Температура помутнения, °С | – | 0 | -1 | -3 |
| Температура застывания, °С | – | -8 | -8 | -9 |
| Температура вспышки, °С | не ниже 120 | 161 | 140 | 153 |
| Кислотное число, мг КОН / см$^3$ | не более 0,5 | 0,44 | 0,42 | 0,46 |

Таблица 3. Физико-химические показатели топлив

| Наименование показателя | Величина показателя | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ДТ летнее | МЭРдМ | МЭРжМ | МЭКрМ1 / МЭКрМ2 |
| Плотность при 15°С, кг/м$^3$ | не более 860 | 878 | 880 | 875 / 875 |
| Вязкость кинематическая, 20°С, мм$^2$/с | 3,0-6,0 | 7,41 | 6,48 | 10,34 /11,18 |
| Температура помутнения, °С | не выше -5 | +3 | +2 | +13 / +13 |
| Температура застывания, °С | не выше -10 | -12 | -11 | +2 / +2 |
| Температура вспышки, °С | не ниже 40 | 121 | 158 | 169 / 165 |
| Кислотность, мг КОН / 100 см$^3$ | не более 0,5 | – | – | – |
| Кислотное число, мг КОН / см$^3$ | – | 0,49 | 0,3 | 0,5 / 0,5 |

Сравнивая характеристики биодизельных топлив, можно сказать, что они довольно близки и соответствуют требованиям, предъявляемым к метиловым эфирам жирных кислот [20] за исключением вязкости у обоих образцов, синтезированных их масла крамбе. Вероятно, это связано с высоким содержанием в них эфиров эруковой кислоты (табл. 1) с большей молекулярной массой, чем в других образцах биодизельных топлив. Следовательно, для производства биодизельного топлива целесообразно использовать в качестве сырья масла рыжика и редьки масличной. Масло крамбе является менее подходящим из-за высоких показателей вязкости и температуры помутнения.

Ещё одним перспективным источником для синтеза биодизельного топлива могут служить жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) – многотоннажный побочный продукт переработки древесины, выпускаемый практически на всех целлюлозо-бумажных комбинатах России. Это надежный и возобновляемый источник сырья. Его применение позволит совсем отказаться от растительных масел. Жирнокислотный состав ЖКТМ близок к составу кислот, получаемых из пищевых растительных масел, а их стоимость ниже.

**Список литературы**

1 Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

2 Зазуля А.Н., Нагорнов С.А. К стратегии повышения эффективности использования техники и нефтепродуктов в АПК // Инновационные технологии и техника нового поколения – основа модернизации сельского хозяйства / Сборник научных докладов Международной научно-технической конференции (5-6 октября 2011 г.), Часть 2. – М.: ВИМ, 2011. – С. 51-58.

3 Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

4 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

5 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

6 Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

7 Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

8 Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

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

10 Методические рекомендации по комплексной оценке качества моторных и котельных топлив в агропромышленном комплексе /А.Г. Чижиков, А.В. Тихомиров, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, К.Н. Сорокин: инструктивно-метод. изд. – М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2012. – 144 с.

11 Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, К.С. Малахов // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – № 12. – С. 58-60.

12 Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова, К.С. Малахов, И.А. Рязанцева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. –№ 10(24).– С. 55-60.

13 Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов, В.С. Акимов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25-31.

14 Битопливо для дизелей / С.А. Нагорнов, А.А. Макушин, С.В. Романцова, О.В. Матвеев, А.П. Ликсутина, Р.В. Фокин //Автомобильная промышленность. – 2006. – №10. – с. 34-36.

15 Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях // Безопасность в техносфере.– 2011. – № 6 (ноябрь–декабрь). – С. 26-33.

16 Гаврилова В.А., Конькова Н.Г., Нагорнов С.А., Романцова С.В. Рыжик – перспективная масличная культура для производства биодизельного топлива // Агро XXI, 2013. № 1-3. С. 43-44.

17 Гаврилова В.А., Конькова Н.Г., Романцова С.В. Перспективы использования растительного масла в качестве биодизельного топлива // Повышение эффективности

использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции – новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства: Сб. научн. докл. XVI Междунар. науч.-практ. конф./ Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2011. С. 288-290.

18 Редька масличная /Агроальянс электронный ресурс] – режим доступа: http://www.agroalians.ru/sedkult.php

19 Нагорнов С.А., Зазуля А.Н., Романцова С.В. О молекулярном составе биодизельного топлива // Вестник Мичуринского государственного аграрного университета. 2013. № 3. С.70-73.

20 ГОСТ Р 53605. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования. М.: Стандартинформ, 2010. 16 с.

21 ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 10 с.

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Зазуля Александр Николаевич****, директор ФГБНУ ВНИИТиН; д.т.н., профессор.*

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

*Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ФГБНУ ВНИИТиН)*

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

*e-mail: viitin-adm@mail.ru*

***Улюкина Елена Анатольевна,*** *доктор техн. наук, заведующая кафедрой химии. Контактный телефон 8 910 430 59 10*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный Агроинженерный университет им.В.П.Горячкина»*

*Адрес организации: 127550, Москва, Лиственничная аллея, 7.*

## РЕЦЕНЗЕНТ

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

УДК 662.758

**РОМАНЦОВА С.В., ЛЕВИНА Е.Ю.**

# СОСТАВ ВОДНО-БИОТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

***Аннотация.*** *Предлагается состав смесевого топлива состава: нефтяное дизельное топливо – до 40%, биодизельное топливо – до 45% и воду – до 15%. Это топливо представляет собой эмульсию типа «вода в масле». Использование такого топлива позволит снизить содержание вредных веществ в выхлопных газах дизельных двигателей.*

***Ключевые слова:*** *водно-топливные эмульсии, биодизельное топливо, выхлопные газы*

**ROMANTSOVA S.V., LEVINA E.YU**

# COMPOSITION OF AQUEOUS EMULSIONS OF BIOFUEL

***Abstract.*** *Composition of mixed fuel is proposed: petroleum diesel fuel - up to 40%, biodiesel - up to 45%, and water - up to 15%. This fuel is an emulsion of the «water in oil». Using this fuel will reduce the content of harmful substances in the exhaust gases of diesel engines.*

***Keywords:*** *aqueous emulsion fuel, biodiesel, exhaust gases*

Известно [1], что энергоемкость российской экономики существенно превышает в расчете по паритету покупательной способности аналогичный показатель в США, в Японии и развитых странах Европейского Союза. Нехватка энергии может стать существенным фактором сдерживания экономического роста страны.

Сегодня потенциальных запасов нефти и газа в России еще достаточно, однако прогнозируемое увеличение объемов добычи углеводородов и развитие транспортной инфраструктуры (в три раза к 2050 году) потребуют значительных инвестиций, найти которые будет весьма проблематично. Снижение темпов энергоемкости при отсутствии скоординированной государственной политики по энергоэффективности могут привести к еще более динамичному росту спроса на энергоресурсы внутри страны.

Меры по снижению энергоемкости в конце 20 и в начале 21 столетий оказались недостаточными для того, чтобы остановить динамичный рост спроса на энергетические ресурсы: темпы роста спроса на них оказались выше предусмотренных «Энергетической стратегией России». Выход из создавшегося положения непосредственно связан с повышением эффективности использования энергоресурсов. Эффективное (рациональное) использование энергетических ресурсов заключается в использовании меньшего количества энергии для обеспечения того же уровня энергетического обеспечения технологических процессов [2-8].

Россия располагает масштабным недоиспользуемым потенциалом энергосбережения, который по способности решать проблему обеспечения экономического роста страны сопоставим с приростом производства всех первичных энергетических ресурсов. Применительно к проблеме рационального использования углеводородных природных ресурсов, являющихся сырьем для производства моторных топлив, определены следующие варианты её решения:

- частичная (до 40-50 %) замена углеводородного топлива посредством эмульгирования с более доступной и дешевой жидкой средой;
- замена углеводородных топлив возобновляемыми источниками энергии, полученными, прежде всего, из различных органических отходов и биомассы;
- снижение расхода топлива за счет совершенствования конструкции двигателей внутреннего сгорания.

В настоящее время стратегия удовлетворения современным жестким санитарным нормам по выбросам отработавших газов ставит перед дизелестроителями Европы и США задачи создания новых способов снижения (вплоть до полного предотвращения) вредных выбросов. Наиболее трудно снижаемыми компонентами среди вредных компонентов выхлопных газов являются оксиды азота [9-21]. В этом плане наиболее перспективным является использование воды: её добавление в моторное топливо дает ощутимые положительные результаты как в отношении уменьшения расхода топлива, так и в

отношении снижения содержания токсичных веществ в выхлопных газах двигателя. Эта идея не нова: использование воды практически совпадает с появлением двигателей – она заинтересовывала всех автомобилистов еще в конце XIX века, когда автор двигателя внутреннего сгорания Николаус Отто получил первый патент на применение воды в качестве компонента горючего, а в 1864 г. Гюгон для улучшения работы двигателя Ленуара подавал воду в горючую смесь. С тех пор ученые и рационализаторы пытались воплотить в жизнь идеи гениальных изобретателей. Следует отметить, что любой автомобилист прекрасно знает, что в сырую погоду машина берет любой подъем за счет попадания в карбюратор вместе с воздухом мельчайших капель воды.

Во второй половине XX столетия возрос интерес к использованию воды в виде водно-топливных эмульсий, открывающих более широкие перспективы, нежели применение воды только как депрессивной среды. Этот способ улучшений экономических и экологических показателей работы двигателей реализуется как в бензиновых, так и в дизельных двигателях. Однако широкому применению в практику водно-топливной эмульсии препятствует другая проблема – получение «долгоживущей» гомогенной смеси, устойчивой к процессам коалесценции и седиментации. При этом начальной является коалесценция, то есть объединение дисперсных частиц воды в более крупные и слияние соседних субкапель за счет исчезновения разделяющих их границ. Этот процесс является самопроизвольным и сопровождается уменьшением свободной энергии системы: топливные эмульсии быстро расслаиваются: сверху — топливо, снизу — вода. Основные способы воздействия (снижение интенсивности) на указанные процессы следующие:

- повышение вязкости дисперсной среды снижает коалесценцию;
- выравнивание плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы снижает седиментацию;
- число капель дисперсной фазы в эмульсии, размер этих капель и занимаемый ими объем должны находиться в определенном соотношении (рекомендуется дробить дисперсную фазу до размера капель не более чем 23 мкм в диаметре, предпочтительно 1 мкм);
- должен выполняться гидрофильно-липофильный баланс.

Основную роль в стабилизации водно-топливной эмульсии играют присадки, которые в совокупности играют роль эмульгатора (или эмульгирующие системы). Стойкость гомогенной водно-топливной эмульсии определяется двумя основными технологическими факторами: способом ее получения и составом эмульгирующей системы.

Использование водно-топливных эмульсий является одним из эффективных способов уменьшения выброса оксидов азота. Наиболее приемлемым считается следующий механизм этого явления.

При подаче в цилиндр двигателя эмульсии типа «вода в масле», в капле топлива находятся более мелкие капельки воды. При нагревании вода вскипает, образующийся пар разрывает каплю, увеличивая дисперсность топлива. В результате поверхность контакта воздуха и топлива увеличивается, они более эффективно перемешиваются, следовательно, топливо сгорает более полно. Это способствует более спокойной работе двигателя и снижению содержания вредных веществ в выхлопных газах, в том числе сажи и угарного газа. Нагрев воды, ее испарение и перегрев полученного пара отбирает часть тепла от цилиндровых газов, обуславливая снижение их температуры. В свою очередь уменьшение

температуры приводит к замедлению реакций образования оксидов азота и снижению их содержания в отработавших газах.

Указанный способ имеет существенные недостатки: отсутствие высокостабильных водно-топливных эмульсий, невозможность управления количеством воды и моментом ее подачи. Поэтому для снижения вредных выбросов в отработавших газах, включая оксиды азота, нами предлагается использовать смесевое топливо, содержащее нефтяное дизельное топливо – до 40%, экологически более безопасное биодизельное топливо (метиловые эфиры растительных масел) – до 45% и воду – до 15%. Это топливо будет представлять собой эмульсию типа «вода в масле».

Эффективность применения автотракторного топлива в дизелях в значительной степени определяется его энергемкостью (теплотой сгорания и плотностью). При повышении теплоты сгорания, приходящейся на единицу массы топлива, снижается удельный расход топлива. При увеличении плотности растет масса топлива, заправляемого в топливный бак. В результате увеличиваются пробег и объем транспортной работы на одной заправке. В свою очередь, снижение энергоемкости топлив приводит к сокращению пробега и объема полезной работы мобильной энергетики.

Однако, чем тяжелее топливо и больше его вязкость, тем значительнее сажеобразование при его сгорании при прочих равных условиях.

Поэтому для сохранения теплофизических характеристик топлива нами установлено содержание нефтяного топлива – не менее 40%, а для сохранения экологических свойств – не более 45%.

Добавка биологического компонента топлива до 45% способствует снижению в выбросах отработавших газов оксидов углерода и серы, канцерогенных углеводородов и сажи.

Добавка воды до 15% обусловлена улучшением экологических свойств топлива – снижению оксидов азота при сохранении теплофизических свойств топлива. Контроль дисперсности водно-биотопливных эмульсий на электронном микроскопе показал, что они однородны и размер капель в них не превышает 4 мкм. Полученная с помощью роторного аппарата водно-биотопливная эмульсия не расслаивается в течение двух месяцев.

Добавка биотоплива к эмульсии позволила практически оставить неизменными основные физико-химические и эксплуатационные свойства смесевого топлива: плотность, вязкость, содержание фактических смол, цетановое число, температуры вспышки и воспламенения, фракционный состав, фильтруемость. Испытания дизеля Д243 на водно-биотопливной эмульсии показали возможность устойчивой работы его на эмульгированном топливе. Качество распыливания водно-биотопливной эмульсии форсунками, давление впрыска находилось в пределах установленных норм, на номинальном режиме удельный расход топлива не снижался более, чем на 3…5%. Склонность к образованию лаковых отложений и нагара на деталях поршней двигателя практически аналогична базовому летнему топливу Л-0,2. Однако применение водно-биотопливных эмульсий требует замены штатных фильтров из гидрофильных материалов на металлические сетчатые или металлокерамические.

С введением воды в дизельное топливо и биотопливо их склонность к сажеобразованию резко снижается (с увеличением содержания воды до 10%). Дальнейшее увеличение содержания воды на сажеобразование не влияет, но влияет на снижение оксидов азота. Использование полученной водно-био-топливной эмульсии позволило снизить содержание

оксидов азота в отработавших газах дизеля на 30-40%. Однако с ростом содержания воды (более 15%) начинает снижаться теплота сгорания смесевого топлива, что обуславливает его дополнительный расход.

Уменьшение количества ароматических углеводородов (посредством введения в топлива биологического компонента) привело к снижению дымности до 30%.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования полученной водно-биотопливной эмульсии оптимального состава показали, что эксплуатация дизелей на предлагаемом виде топлива полностью удовлетворяют требованиям санитарных норм Европейских и Американских стандартов до 2020 г. Незначительное увеличение удельного расхода топлива (не более 5…7%) связано с присутствием в эмульсии биотоплива и воды.

**Список литературы**

1. Зазуля А.Н., Нагорнов С.А. К стратегии повышения эффективности использования техники и нефтепродуктов в АПК // Инновационные технологии и техника нового поколения – основа модернизации сельского хозяйства / Сборник научных докладов Международной научно-технической конференции (5-6 октября 2011 г.), Часть 2. – М.: ВИМ, 2011. – С. 51-58.

2. Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

3. Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

4. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

5. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

6. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

7. Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

8. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

9. Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Маркова В.В. Оценка экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 53-72.

10. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Использование смесей нефтяного дизельного топлива с растительными маслами и их эфирами в дизелях //Грузовик – 2011. – № 7. – С. 36-46.

11. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Работа транспортного дизеля на смесях дизельного топлива и метилового эфира подсолнечного масла // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. - № 3 (33). – С. 56-62.

12. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях // Безопасность в техносфере.– 2011. – № 6 (ноябрь–декабрь). – С. 26-33.

13. Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия: «Процессы преобразования энергии и энергетические установки». – 2012. – № 12 (99). – Выпуск 4. – С. 9-14.

14. Использование биотоплив на основе растительных масел в дизельных двигателях / В.А. Марков, Н.А. Иващенко, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов // Вестник Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». – 2012. – Выпуск № 7. – С. 74-81.

15. Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Лобода С.С. Использование смесей дизельного топлива и метилового эфира подсолнечного масла в качестве топлива для транспортных дизелей // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – № 5 (17). – С. 1-16.

16. Марков В.А., Иващенко Н.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А. Сравнительный анализ показателей дизельного двигателя, работающего на смесях нефтяного дизельного топлива и растительных масел // Вестник Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». – 2012. – Выпуск № 7. – С. 59-73.

17. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Состав и теплота сгорания биотоплив, получаемых из растительных масел // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Естественные науки. – 2012. – № 2(45). – С. 65-80.

18. Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Быковская Л.И. Оптимизация состава многокомпонентных биотоплив для дизелей сельскохозяйственных машин // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 36-53.

19. Молекулярный и жирнокислотный состав биодизельных топлив, получаемых из растительных масел / В.А. Марков, С.А. Нагорнов, С.Н. Девянин, Л.И. Быковская // Грузовик. – 2011. – № 10. – С. 31-38.

20. Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов, В.С. Акимов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25-31.

21. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях // Повышение эффективности использования ресурсов при производстве сельскохозяйственной продукции – новые технологии и техника нового поколения для растениеводства и животноводства: Сборник научных докладов XVI Междунар. научно-практ. конф., 20-21 сентября 2011 года, г. Тамбов.– Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2011. – С.297-299

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Романцова Светлана Валерьевна****, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ФГБНУ ВНИИТиН; к.х.н., доцент.*

***Левина Екатерина Юрьевна**, аспирант ФГБНУ ВНИИТиН.*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ФГБНУ ВНИИТиН).*

*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 621.436.038

**МАРКОВ В.А., ДЕВЯНИН С.Н., НАГОРНОВ С.А., ЛЕВИНА Е.Ю.**

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНО-ТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ТРАКТОРНЫХ ДИЗЕЛЯХ

***Аннотация**. Проведены экспериментальные исследования дизеля Д-245.12С на водно-топливных эмульсиях различного состава. Показана возможность улучшения показателей токсичности отработавших газов при использовании водно-топливных эмульсиях в качестве топлива для автотракторных дизелей.*

***Ключевые слова:** дизельный двигатель, дизельное топливо, водно-топливная эмульсия, оптимизация*

**V.A. MARKOV, S.N. DEVYANIN, S.A. NAGORNOV, E.YU. LEVINA**

# THE USE OF WATER FUEL EMULSIONS IN TRACTOR ENGINES

***Abstract**. Experimental studies of diesel D-245.12S on water fuel emulsions of different composition. Shown the ability to improve emissions using water fuel emulsions as fuel for automotive diesel engines.*

***Keywords**: diesel engine, diesel fuel, Vodacom-cast emulsion, optimization*

В производстве сельскохозяйственной продукции все более значимую роль приобретают вопросы повышения эффективности использования техники, включая энергосредства зарубежного производства, и топливно-смазывающих материалов [1-3]. Снижение диктата тарифов централизованного энергоснабжения села, и необходимость сокращения энергозатрат предопределяет совершенствование структуры топливно-энергетического баланса, освоение новых видов топлива и энергии, разработку и внедрение энергоэкономных технологий и техники, рационализацию и модернизацию систем обеспечения топливом, включая широкое использование децентрализованных систем, местных видов энергетических ресурсов, отходов сельхозпроизводства, разработку и освоение новых видов топлива, требования к их хранению и сохранению качества [4-17].

По прогнозам специалистов в ближайшие десятилетия ожидается снижение производства нефтепродуктов [18-22]. Одним из путей решения энергетических и экологических проблем является использование биотоплива и водно-топливных эмульсий.

Основной задачей совершенствования экологических показателей дизельных двигателей является снижение выбросов с отработавшими газами (ОГ) их основного токсичного компонента – оксидов азота, на долю которого приходится до 95% суммарной токсичности ОГ [23]. Образование оксидов азота $NO_x$ в камере сгорания (КС) дизеля происходит с поглощением теплоты, поэтому определяющее влияние на эмиссию этого токсичного компонента с ОГ оказывает температура сгорания. Для снижения содержания оксидов азота в ОГ дизелей необходимо снижать максимальные температуры сгорания топлива. Это достигается при использовании эмульгированных топлив – эмульсий дизельного топлива (ДТ) и воды (водно-топливных эмульсий – ВТЭ) [29-32].

Для оценки возможности улучшения экологических показателей при использовании ВТЭ проведены экспериментальные исследования дизеля Д-245.12С (4 ЧН 11/12,5) на чистом ДТ и на эмульсиях ДТ и воды с содержанием последней от 0 до 15% по объему. Для получения эмульсий ДТ и воды использованы эмульгирующие устройства роторного типа для создания импульсных колебаний, разработанные в ВНИИТиНе (конструкция которых защищена патентами РФ на изобретения №№ 2317141, 2317142, 2424047).

Для получения стойких водотопливных эмульсий этих компонентов применен эмульгатор (ПАВ) – алкенилсукцинимид мочевины (СИМ), производимый по ТУ 38.1011039-85. Он представляет собой вязкую, прозрачную, растворимую в углеводородах жидкость светло-коричневого цвета. Содержание ПАВ в ВТЭ не превышало 0,5 % (масс.). Полученные эмульсии были достаточно стабильны: расслоение эмульсии на две фракции происходило лишь после нескольких недель хранения. Однако первоначальные вид и свойства эмульсии восстанавливались путем ее простого взбалтывания. Свойства исследуемых топлив представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства ДТ, воды и эмульгированных топлив

| Физико-химические свойства | Топлива | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ДТ | Вода | 92,5% ДТ + 7,5% воды | 85,0% ДТ + 15,0% воды |
| Плотность при 20 °С, кг/м$^3$ | 830,0 | 998,2 | | |
| Вязкость кинематическая при 20 °С, мм$^2$/с | 3,800 | 1,006 | | |
| Коэффициент поверхностного натяжения σ при 20 °С, мН/м | 27,1 | 72,7 | - | - |
| Теплота сгорания низшая, МДж/кг | 42,5 | - | 39,3 | 36,1 |
| Цетановое число | 45 | - | - | - |
| Количество воздуха, необходимое для сгорания 1 кг вещества, кг | 14,30 | - | 11,51 | 10,89 |
| Содержание, % по массе | | | | |
| C | 87,0 | - | 80,5 | 74,0 |
| H | 12,6 | - | 11,6 | 10,7 |
| O | 0,4 | - | 0,4 | 0,3 |
| $H_2O$ | 0 | 100 | 7,5 | 15,0 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Общее содержание серы, % по массе | 0,200 | 0,000 | 0,185 | 0,170 |

Примечание: «-» – параметр не приведен

При определении низшей теплоты сгорания эмульсий $H_U$ применялась эмпирическая формула Д.И. Менделеева в виде

$H_U$=[81 C + 246 H – 26 (O–S) – 6 W]·4,1868, кДж/кг,

где C, H, O, S, W – содержание соответственно углерода, водорода, кислорода, серы и воды W, % (масс.). Последняя формула, записанная для массовых долей C, H, O, S, W, принимает вид

$H_U$=33913 C + 102995 H – 10886 O +10886 S – 2512 W, кДж/кг.

Количество воздуха, необходимое для сгорания 1 кг топлива ($L_o$ и $l_o$), определялось из выражений

$L_o$=(1/0,21) · (C/12 + H/4 - O/32), кмоль воздуха/кг топлива

и $l_o=L_o \cdot \mu_в$, кг воздуха/кг топлива,

где $\mu_в$ =28,93 – молекулярная масса воздуха.

Испытания дизеля Д-245.12С проведены на моторном стенде при неизменном положении упора дозирующей рейки ТНВД с постоянным штатным УОВТ, равным θ = 13° поворота коленчатого вала до верхней мертвой точки (п.к.в. до ВМТ). Испытания проведены на режимах внешней скоростной характеристики (ВСХ) дизеля в диапазоне частот вращения $n$ от 1000 до 2400 мин$^{-1}$.

Результаты испытаний дизеля Д-245.12С на режимах ВСХ, представленные на рисунке 1, свидетельствуют о том, что перевод дизеля с ДТ на ВТЭ не приводит к существенному изменению часового расхода топлива $G_т$ (за исключением режимов с $n$ < 1400 мин$^{-1}$), но из-за пониженного содержания горючих компонентов (углерода С и водорода Н) в ВТЭ при их использовании мощностные показатели дизеля заметно снижаются. Так, при переводе дизеля с ДТ на эмульсию, содержащую 85 % ДТ и 15 % воды, на режиме максимального крутящего момента при $n$ = 1500 мин$^{-1}$ крутящий момент $M_e$ снизился от 355 до 305 Н·м, а на режиме максимальной мощности при $n$ = 2400 мин$^{-1}$ – с 271 до 231 Н·м (таблица 2).

Таблица 2. Показатели дизеля Д-245.12С, работающего на ДТ и ВТЭ

| Показатели дизеля | Вид топлива | | |
|---|---|---|---|
| | ДТ | 92,5% ДТ + 7,5% воды | 85% ДТ + 15% воды |
| Часовой расход топлива $G_т$, кг/ч: | | | |
| - на режиме максимальной мощности | 17,42 | 17,42 | 17,70 |
| - на режиме максимального крутящего момента | 12,25 | 11,78 | 11,90 |
| Крутящий момент $M_e$, Н·м: | | | |
| - на режиме максимальной мощности | 271 | 259 | 231 |
| - на режиме максимального крутящего момента | 355 | 329 | 305 |
| Дымность ОГ $K_x$, % по шкале Хартриджа: | | | |
| - на режиме максимальной мощности | 16,0 | 12,0 | 8,5 |
| - на режиме максимального крутящего момента | 28,0 | 20,0 | 18,0 |
| Удельный эффективный расход топлива $g_e$, г/(кВт·ч): | | | |
| - на режиме максимальной мощности | 255,5 | 267,5 | 305,1 |
| - на режиме максимального крутящего момента | 219,7 | 227,7 | 248,3 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Эффективный КПД дизеля $\eta_e$:<br>- на режиме максимальной мощности<br>- на режиме максимального крутящего момента | <br>0,332<br>0,386 | <br>0,342<br>0,402 | <br>0,327<br>0,402 |
| Условные (средние) показатели топливной экономичности дизеля на режимах 13-ступенчатого цикла:<br>- эффективный расход топлива $g_{e\ усл}$, г/(кВт·ч)<br>- эффективный КПД $\eta_{e\ усл}$ | <br>248,12<br>0,341 | <br>254,63<br>0,360 | <br>275,93<br>0,361 |
| Интегральные удельные выбросы токсичных компонентов на режимах 13-ступенчатого цикла, г/(кВт·ч):<br>- оксиды азота $e_{NOx}$<br>- монооксид углерода, $e_{CO}$<br>- несгоревшие углеводороды, $e_{CHx}$ | <br>6,610<br>3,612<br>1,638 | <br>5,916<br>2,905<br>2,730 | <br>4,849<br>4,648<br>2,522 |

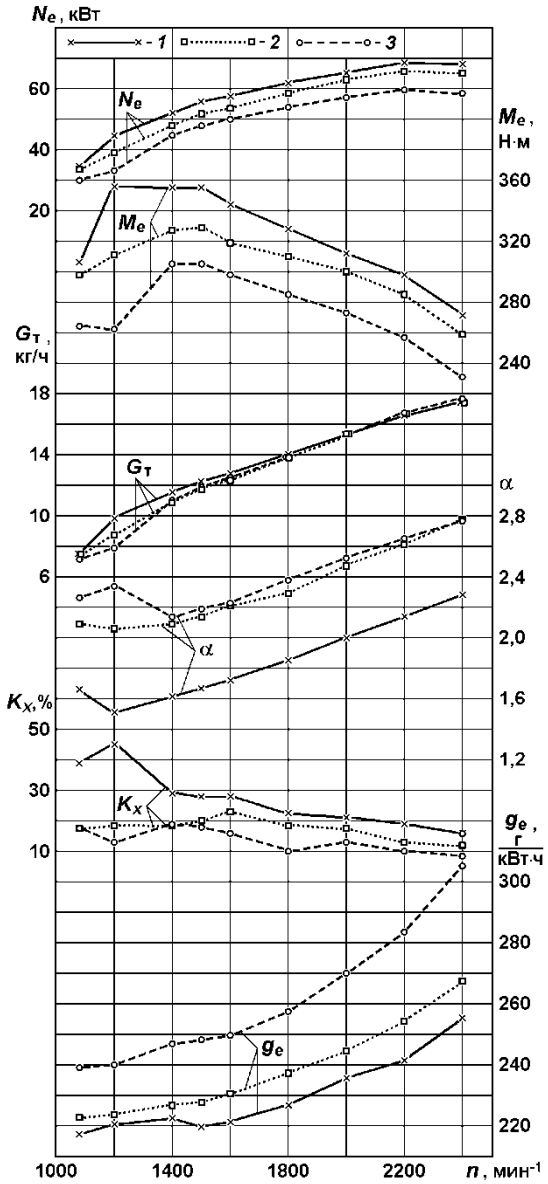



Рисунок 1. Зависимость эффективной мощности $N_e$, крутящего момента $M_e$, расхода топлива $G_т$, коэффициента избытка воздуха α, дымности ОГ $K_x$ и удельного эффективного расхода топлива $g_e$ от частоты вращения $n$ дизеля Д-245.12С на режимах ВСХ: 1 – ДТ; 2 – эмульсия 92,5 % ДТ и 7,5 % воды; 3 – эмульсия 85,0 % ДТ и 15,0 % воды

С ростом концентрации воды в ВТЭ $C_{H2O}$ от 0 до 7,5 % коэффициент избытка воздуха α сначала заметно увеличивается: на режиме максимального крутящего момента при $n$=1500

мин$^{-1}$ – от 1,67 до 2,14, а на режиме максимальной мощности при $n$=2400 мин$^{-1}$ – от 2,28 до 2,78 (см. рис. 1 и табл. 2). При дальнейшем росте $C_{H2O}$ до 15,0 % несмотря на снижение содержания в эмульсии горючих компонентов (углерод С и водород Н) коэффициент избытка воздуха α изменяется незначительно. Это вызвано снижением температуры ОГ при росте $C_{H2O}$, падением эффективности системы газотурбинного наддува и уменьшением подачи воздуха в цилиндры двигателя.

Пониженное содержание горючих компонентов в эмульсиях (их пониженная теплотворная способность) при питании дизеля этими ВТЭ приводило к росту удельного эффективного расхода топлива $g_e$ (см. рис. 1 и табл. 2). Однако при этом эффективность сгорания, характеризуемая эффективным КПД $\eta_e$, на большинстве режимов даже повышалась. Так, на режиме максимального крутящего момента при $n$=1500 мин$^{-1}$ переход с ДТ на ВТЭ с содержанием воды $C_{H2O}$ 7,5 и 15,0 % привел к росту $\eta_e$ от 0,386 до 0,402, а на режиме максимальной мощности при $n$=2400 мин$^{-1}$ эффективный КПД $\eta_e$ сначала повысился от 0,332 до 0,342, а затем снизился до 0,327. Использование ВТЭ позволило снизить дымность ОГ. Так, при переходе от ДТ на эмульсию с содержанием воды $C_{H2O}$ = 15,0% на режиме максимального крутящего момента при $n$=1500 мин$^{-1}$ дымность ОГ $K_x$ снизилась от 28,0 до 18,0 % по шкале Хартриджа, а на режиме максимальной мощности при $n$=2400 мин$^{-1}$ – от 16,0 до 8,5% по шкале Хартриджа (см. рис. 1 и табл. 2).

Вид топлива оказывает заметное влияние на выброс с ОГ оксидов азота. В частности, на режиме максимального крутящего момента при $n$=1500 мин$^{-1}$ переход от ДТ на эмульсии содержанием воды $C_{H2O}$ 7,5 и 15,0% привел к уменьшению концентрации $C_{NOx}$ от 0,0750 до 0,0650 и до 0,0550%, а на режиме максимальной мощности при $n$=2400 мин$^{-1}$ – от 0,0495 до 0,0460 и до 0,0360%.

Тип топлива влияет и на эмиссию с ОГ продуктов неполного сгорания топлива – монооксида углерода СО и углеводородов $CH_x$: на режиме максимального крутящего момента при $n$=1500 мин$^{-1}$ переход с ДТ на эмульсии с содержанием воды $C_{H2O}$ 7,5 и 15,0% сопровождается снижением концентрации $C_{CO}$ от 0,0420 до 0,0270 и до 0,0240%. На режиме максимальной мощности при $n$=2400 мин$^{-1}$ при таком переходе на ВТЭ эмиссия монооксида углерода сначала уменьшается от 0,0270 до 0,0210%, а затем возрастает до 0,0240%.

Влияние типа топлива на выбросы углеводородов неоднозначно. В частности, на режиме максимального крутящего момента при $n$=1500 мин$^{-1}$ переход от ДТ на эмульсии с содержанием воды $C_{H2O}$ 7,5 и 15,0% привел к изменению концентрации $C_{CHx}$ от 0,0340 до 0,0570 и до 0,0325%, а на режиме максимальной мощности при $n$ = 2400 мин$^{-1}$ – от 0,0320 до 0,0540 и до 0,0432%.

Сводные характеристики основных показателей дизеля Д-245.12С, работающего на режимах ВСХ на эмульсиях с различным содержанием воды $C_{H2O}$ (от 0 до 15%), представлены на рисунке 2. По рисунку 2,*а* следует отметить слабую зависимость часового расхода топлива $G_т$ от содержания воды в ВТЭ $C_{H2O}$, заметное снижение крутящего момента $M_e$ при росте $C_{H2O}$ от 0 до 15% и повышение коэффициента избытка воздуха α с увеличением $C_{H2O}$.

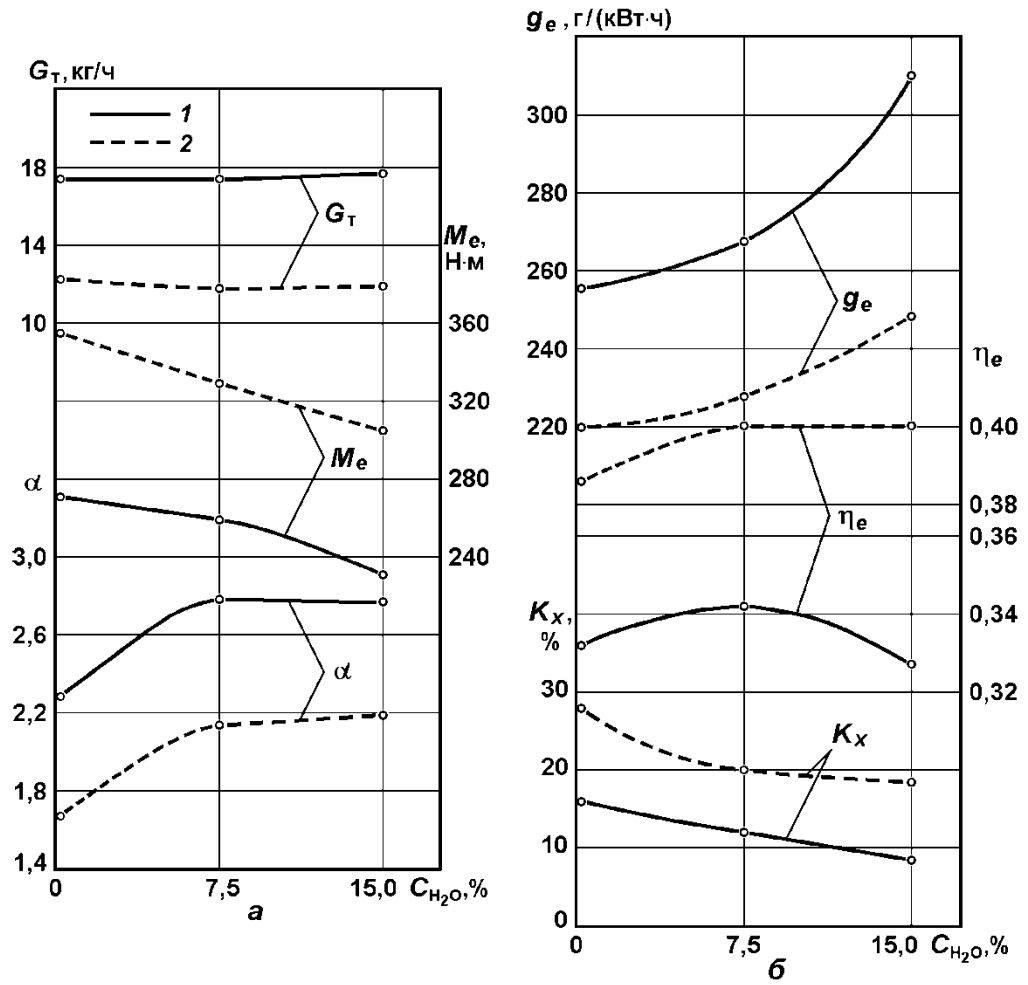



Рисунок 2. Зависимость часового расхода топлива $G_т$, эффективного крутящего момента $M_e$, коэффициента избытка воздуха α (*а*), удельного эффективного расхода топлива $g_e$, эффективного КПД $\eta_e$ и дымности ОГ $K_x$ (*б*) дизеля Д-245.12С от содержания воды $C_{H2O}$ в ВТЭ на режимах ВСХ: 1 – на режиме максимальной мощности при $n$=2400 мин$^{-1}$; 2 – на режиме максимального крутящего момента при $n$=1500 мин$^{-1}$

При росте содержания воды в ВТЭ $C_{H2O}$ заметно увеличивался удельный эффективный расход топлива $g_e$. Однако при этом на большинстве исследованных режимов эффективный КПД дизеля $\eta_e$ не снижался (рисунок 2,*б*). Переход на ВТЭ позволял заметно снизить выброс сажи. Так, на режимах ВСХ дымность ОГ $K_x$ снижалась в целом от 35 до 50% (см. табл. 2).

Рост эффективности сгорания (эффективного КПД дизеля $\eta_e$) и снижение дымности ОГ $K_x$ при работе на ВТЭ объясняется улучшением качества процесса смесеобразования за счет возникновения так называемых «микровзрывов», наблюдающихся при повышенных температурах в КС дизеля и обусловленных повышенной испаряемостью воды по сравнению с ДТ.

При использовании ВТЭ с большим содержанием воды возникают проблемы с организацией эффективного сгорания. В частности, при испытаниях дизеля Д-245.12С на эмульсии, содержащей 70 % ДТ и 30 % воды, не удалось организовать запуск холодного дизеля. Это объясняется тем, что температура конца сжатия была недостаточна для стабильного самовоспламенения указанной эмульсии (эта температура снижается за счет большой теплоты испарения ВТЭ). По этой причине полный цикл испытаний дизеля на этой эмульсии не был закончен. Для организации работы двигателя на эмульсиях с большим

содержанием воды необходима реализация мероприятий по повышению температурного уровня деталей КС и рабочей смеси. Это возможно при переходе на работу с такой эмульсией на предварительно прогретом двигателе при поздней подаче топлива (работе с уменьшенным углом опережения впрыскивания топлива), при увеличении давления наддувочного воздуха (без его охлаждения), рециркуляции части ОГ, теплоизоляции поверхностей деталей, образующих КС, и др.

Проведенные исследования подтвердили возможность оптимизации состава водотопливной эмульсии. При такой оптимизации необходимо учесть, в первую, выбросы с ОГ наиболее значимого токсичного компонента – оксидов азота, а также топливную экономичность. Причем, в предлагаемой методике оптимизации значимость этих двух частных критериев оптимальности принята одинаковой. В предложенной методике задача оптимизации состава эмульгированного топлива сводится к нахождению обобщенного мультипликативного критерия оптимальности (обобщенной целевой функции) в виде

$$\Phi_o = \eta_{e\ пр} \cdot e_{NOx\ пр}. \qquad (1)$$

Поскольку эффективный КПД двигателя $\eta_e$ и массовый выброс с ОГ оксидов азота $C_{NOx}$ имеют различную размерность, то при оптимизации состава эмульгированного топлива использованы приведенные (относительные безразмерные) значения этих параметров, определяемые в виде

$$\eta_{e\ пр} = \eta_{ei} / \eta_{eo}; \qquad (2)$$

$$e_{NOx\ пр} = e_{NOxi} / e_{NOxo}, \qquad (3)$$

где $\eta_{ei}$, $e_{NOxi}$ – эффективный КПД двигателя и массовый выброс с ОГ оксидов азота при рассматриваемом составе эмульгированного отоплива (содержании воды в водотопливной эмульсии $C_в$);

$\eta_{eo}$ и $e_{NOxo}$ – соответствующие параметры дизеля при работе дизеля на чистом ДТ (при $C_в$ = 0).

Оптимизация состава эмульгированного топлива для исследуемого дизельного двигателя с использованием выражений (1), (2), (3) проведена путем изменения состава эмульгированного топлива и вычисления в каждой узловой точке значений обобщенной целевой функции $\Phi_o$. Минимальная величина целевой функции $\Phi_o$ соответствует оптимальному составу эмульгированного топлива. С использованием описанной выше методики и указанных экспериментальных данных проведена оптимизация параметра $C_в$, результаты которой приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Оптимизация параметра $C_в$ дизеля Д-245.12, работающего на различных топливах

| Содержание воды в топливе $C_в$, % | Показатели дизеля | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\eta_{e\ усл}$ | $\eta_{e\ усл\ пр}$, формула (5.5) | $e_{NOx}$, г/(кВт·ч) | $e_{Nox\ пр}$, формула (5.6) | $\Phi_o$, формула (5.7) |
| 0 | 0,341 | 1,000 | 6,610 | 1,000 | 1,000 |
| 7,5 | 0,360 | 1,056 | 5,916 | 0,895 | 0,945 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 15,0 | 0,361 | 1,059 | 4,849 | 0,734 | 0,777 |

Полученные результаты оптимизации свидетельствуют о том, что для дизеля типа Д-245.12С, работающего на эмульгированных топливах, с ростом содержания воды в эмульсии $C_в$ обобщенная целевая функция $Ф_о$ монотонно уменьшается. В исследованном диапазоне изменения $C_в$ оптимальное в соответствии с выражением (1) содержание воды в водотопливной эмульсии равно $C_в$ = 15,0 %. При таком составе эмульгированного топлива достигается минимум обобщенной целевой функции $Ф_о$ = 0,777 (см. таблицу 3 и рисунок 3). Следует, однако, отметить, что при увеличении содержания воды в водотопливной эмульсии свыше $C_в$ = 15 % становится затруднительным холодный пуск двигателя вследствие недостаточно высокого температурного уровня деталей, образующих камеру сгорания, и рабочей смеси в цилиндре вследствие высокой температуры парообразования воды. Так, если теплота парообразования при температуре кипения для нефтяного дизельного топлива по ГОСТ 305-82 составляет около 210 кДж/кг, то у воды этот параметр равен 2260 кДж/кг. Поэтому запуск двигателя, а также его остановку желательно осуществлять на чистом дизельном топливе, а затем, после прогрева двигателя, переводить его на работу на эмульгированное топливо оптимального состава. Это будет способствовать также уменьшению коррозии деталей двигателя, на которые попадает эмульгированное топливо. Работа двигателя на эмульгированных топливах также предотвращает закоксовывание распылителей форсунок и нагарообразование на деталях, образующих камеру сгорания.

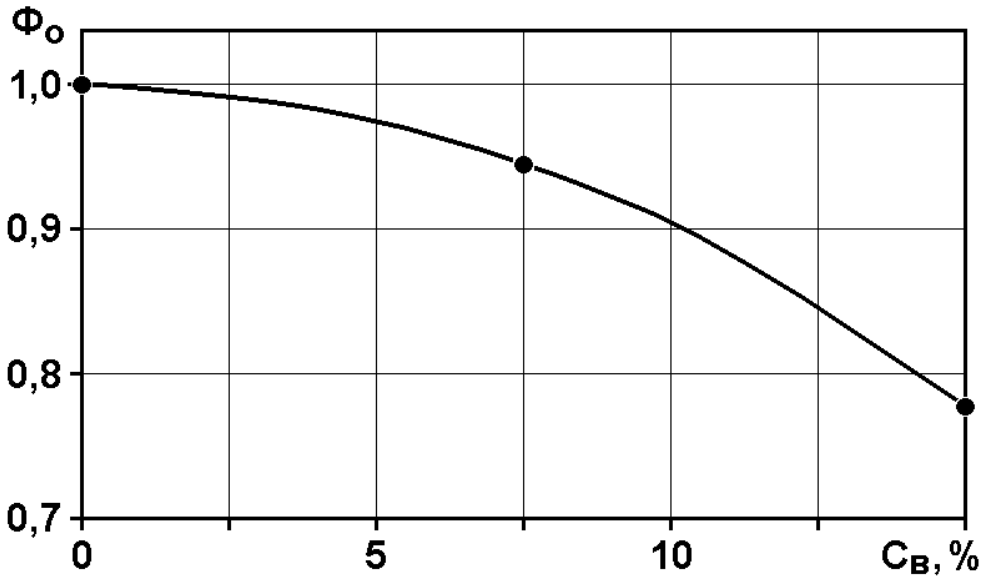



Рисунок 3. Зависимость обобщенной целевой функции от содержания воды в эмульгированном топливе

В заключение необходимо отметить, что представленная оптимизация состава эмульгированных топлив позволяет заметно улучшить экологические характеристики двигателя, работающего на этих топливах. Однако наибольший эффект по снижению выбросов токсичных компонентов отработавших газов может быть достигнут при оптимизации состава эмульгированного топлива на каждом эксплуатационном режиме работы двигателя. Системы топливоподачи, способные реализовать регулирование состава

такого топлива в соответствии со скоростным и нагрузочным режимами работы дизельного двигателя, уже известны [29,31].

Проведенный комплекс экспериментальных исследований подтвердил возможность и эффективность использования эмульгированных топлив в отечественных тракторных дизелях.

**Список литературы**

1. Зазуля А.Н., Нагорнов С.А. К стратегии повышения эффективности использования техники и нефтепродуктов в АПК // Инновационные технологии и техника нового поколения – основа модернизации сельского хозяйства / Сборник научных докладов Международной научно-технической конференции (5-6 октября 2011 г.), Часть 2. – М.: ВИМ, 2011. – С. 51-58.

2. Зазуля А.Н., Нагорнов С.А. Концептуальные основы стратегии повышения эффективности использования техники и нефтепродуктов в АПК // Сборник научных докладов XVI Междунар. научно-практ. конф., 20-21 сентября 2011 года, г. Тамбов.– Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2011. – С.15-20

3. Зазуля А.Н., Нагорнов С.А. О развитии инженерно-технической сферы АПК // Сб. научн. докл. XV междунар. научно-практич. конф. Россельхозакадемия, ГНУ ВИИТиН. — Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2009. — С. 280-286.

4. Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

5. Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

6. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

7. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

8. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

9. Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

10. Клейменов О.А., Остриков В.В., Нагорнов С.А. О повышении эффективности использования нефтепродуктов в АПК // Вестник Росс. академ. сельскохоз. наук. 2001. № 4. С.16-17.

11. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

12. Повышение качества хранения светлых нефтепродуктов /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2005. - 256 с.

13. Анализ направлений экономии топливно-смазочных материалов путем модернизации нефтехозяйств / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, Ю.Н. Сапьян, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2010. – 168 с.

14. Контроль качества топлив и смазочных материалов, используемых в узлах и агрегатах сельскохозяйственной техники /В.В. Остриков, С.А. Нагорнов, О.А. Клейменов, А.П. Ликсутина, Н.Н. Тупотилов, А.Ю. Корнев. – М.: Россельхозакадемия, 2007. - 115 с.

15. Использование биологических добавок в дизельное топливо. /В.Ф. Федоренко, Д.С. Буклагин, С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007. – 52 с.

16. Результаты испытаний и перспективы эксплуатации дизелей на биотопливе / В.Ф. Федоренко, Д.С. Буклагин, С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев, А.П. Ликсутина. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 136 с.

17. Инновационные технологии производства биотоплива второго поколения / В.Ф. Федоренко, Д.С. Буклагин, А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, И.Г. Голубев, С.В. Романцова, С.В. Бодягина, Л.Ю. Коноваленко. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2009. – 68 с.

18. Региональное прогнозирование потребления светлых нефтепродуктов в АПК / Г.Г. Толчеев, С.А. Нагорнов, М.Б. Клиот, О.В. Матвеев, А.А. Амельянц // Труды ГОСНИТИ. – 1998. – Т. 97. – С. 142-144.

19. Прогнозирование потребления автомобильного бензина и дизельного топлива в сельском хозяйстве // Транспорт в сельском хозяйстве: Сб. науч. тр. / МГАУ им. В.П. Горячкина. – М., 1999. – С. 81-82.

20. Проблемы потребления светлых нефтепродуктов в АПК в условиях экономической реформы / С.А. Нагорнов, Г.Г. Толчеев, В.А. Саяпин, А.А. Амельянц // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 1996. – № 6. – С. 28-29.

21. Обеспечение сельского хозяйства нефтепродуктами / С.А. Нагорнов, М.Б. Клиот, Г.Г. Толчеев, О.В. Матвеев, С.В. Романцова, В.А. Поварова // Вестник Росс. академии сельск.-хоз. наук. – 1998. – № 4. – С. 10-11.

22. Толчеев Г.Г., Клейменов О.А., Нагорнов С.А. Методические подходы к прогнозированию потребления нефтепродуктов в АПК // Вестник Росс. академии сельскохоз. наук. – 2000. – № 1. – С. 71-74.

23. Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Маркова В.В. Оценка экологической безопасности силовых установок с автотракторными двигателями // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 53-72.

24. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Использование смесей нефтяного дизельного топлива с растительными маслами и их эфирами в дизелях //Грузовик – 2011. – № 7. – С. 36-46.

25. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Работа транспортного дизеля на смесях дизельного топлива и метилового эфира подсолнечного масла // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. – № 3 (33). – С. 56-62.

26. Марков В.А., Нагорнов С.А., Девянин С.Н. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях // Безопасность в техносфере.– 2011. – № 6 (ноябрь–декабрь). – С. 26-33.

27. Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А. Применение смесевых биотоплив на основе метиловых эфиров растительных масел в транспортных дизелях // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия: «Процессы преобразования энергии и энергетические установки». – 2012. – № 12 (99). – Выпуск 4. – С. 9-14.

28. Использование биотоплив на основе растительных масел в дизельных двигателях / В.А. Марков, Н.А. Иващенко, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов // Вестник Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». – 2012. – Выпуск № 7. – С. 74-81.

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

30. Чертков Я.Б. Моторные топлива. – Новосибирск: Наука, 1987. – 208 с.

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

32. Марков В.А., Девянин С.Н., Маркова В.В. Использование подсолнечного масла в качестве топлива для дизеля // Транспорт на альтернативном топливе. – 2010. – № 5. – С. 42-47.

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Марков Владимир Анатольевич****, доктор технических наук, профессор кафедры «Теплофизика» Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Н.Э. Баумана).*

***Девянин Сергей Николаевич****, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Тракторы и автомобили» Московского государственного агроинженерного университета им. В.П. Горячкина (МГАУ им. В.П. Горячкина).*

***Нагорнов Станислав Александрович****, зам. директора ФГБНУ ВНИИТиН; д.т.н., профессор.*

***Левина Екатерина Юрьевна****, аспирант ФГБНУ ВНИИТиН.*

## РЕЦЕНЗЕНТ

***Таров Владимир Петрович****, доцент Тамбовского государственного технического университета, к.т.н., доцент.*

УДК 665.621.4:620.193.47

**ЗАЗУЛЯ А.Н., РОМАНЦОВА С.В., ЛЕВИН М.Ю., ЛЕВИНА Е.Ю.**

# МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

***Аннотация.*** *Разработаны методы и алгоритмы математического моделирования процессов комплексной переработки биомассы в биодизельное топливо в аппаратах с вихревым слоем ферромагнитных частиц, движущихся во вращающемся электромагнитном поле.*

***Ключевые слова:*** *алгоритм, аппарат вихревого слоя, биомасса, модель, моделирование, биодизельное топливо, процесс.*

**ZAZULYA A.N., ROMANTSOVA S. V., LEVIN M.YU., LEVINA E.YU.**

# METHODS OF MATHEMATICAL MODELLING OF PROCESSES OF RECEIVING BIODIESEL FUEL

***Abstract***. *Methods and algorithms of mathematical modeling of processes of complex processing of biomass in biodiesel fuel in devices with a vortex layer of the ferromagnetic particles moving in a rotating electromagnetic field are developed.*

***Keywords****: algorithm, device of a vortex layer, biomass, model, modeling, biodiesel fuel, process.*

Экономия энергоносителей органического происхождения, ужесточение норм выбросов вредных веществ с отработавшими газами дизелей, а также ограничение эмиссии диоксида углерода заставляют большинство стран мирового сообщества искать пути уменьшения опасности воздействия тепловых двигателей на окружающую среду. Первый путь – рациональное использование нефтепродуктов [1-7]. Второй – переход к возобновляемым источникам энергии из липидов биомассы [8-12]. Для всестороннего изучения процессов получения биодизельного топлива разработаны методы математического моделирования.

Сущность методов математического (компьютерного) моделирования состоит в замене исходного объекта его «образом» – математической моделью и дальнейшем изучении модели с помощью реализуемых на компьютере вычислительно-логических алгоритмов [13]. Этот метод познания, конструирования, проектирования сочетает в себе многие достоинства, как теории, так и эксперимента. Работа не с самим объектом, а с его моделью дает возможность относительно быстро и без существенных затрат исследовать его свойства и поведение в любых мыслимых ситуациях (преимущества теории). В то же время вычислительные (компьютерные, имитационные) эксперименты с моделями процессов позволяют, опираясь на мощь современных вычислительных методов и технических инструментов информатики, подробно и глубоко изучать процессы в достаточной полноте, недоступной чисто теоретическим методам (преимущества вычислительного эксперимента).

Сама постановка задачи о методике математического моделирования какого-либо объекта (процесса) порождает четкую структуру. Её условно можно разбить на три элемента: модель – алгоритм – программа. При этом первый представитель данной триады – модель является определяющим и обуславливающим успешность применения метода математического моделирования для решения конкретных прикладных задач. По сути, модель представляет собой «эквивалент» технологического процесса и аппарата, отражающий в математической форме важнейшие его свойства – законы, которым он подчиняется, связи, присущие составляющим его частям, и т.д. Математическая модель (или ее фрагменты) исследуется теоретическими методами, что позволяет получить важные предварительные знания об объекте. В общем случае математические модели могут быть классифицированы на три группы:

- экспериментальные модели;
- аналитические модели;
- комбинированные модели.

Выбор конкретного типа модели для того или иного процесса и аппарата осуществляется на основе анализа доступности исследования и описания данного объекта средствами теоретического и экспериментального исследования. Как правило,

экспериментальные модели используются для объектов, для которых сравнительно легко может быть получен значительный объем экспериментальной информации, при этом анализ этой информации теоретическими методами в нужной полноте и точности либо весьма затруднителен или невозможен вовсе. Аналитические модели напротив предпочтительны для объектов натурный эксперимент, над которыми длителен, дорог, а зачастую опасен либо просто невозможен, так как многие из этих систем существуют в «единственном экземпляре». Комбинированные же модели представляют целостное описание объекта как с использованием данных экспериментальных, так и теоретических исследований.

Второй элемент триады «модель – алгоритм - программа» необходим для реализации модели на компьютере. Алгоритм позволяет представить модель в форме, удобной для применения численных методов и определяет последовательность вычислительных и логических операций, которые нужно произвести, чтобы найти искомые величины с заданной точностью. Одним из основных требований к алгоритмам является то, что они не должны искажать основные свойства модели и, следовательно, исходного технологического процесса, быть экономичными и адаптирующимися к особенностям решаемых задач и используемых вычислительных средств.

Рассмотрим методы математического моделирования процессов комплексной переработки растительного сырья в биодизельное топливо.

Методы математического моделирования процессов комплексной переработки растительного сырья в биодизельное топливо во многом могут быть развиты из существующих методов математического моделирования используемых в химической промышленности. Моделирование в химической и смежных с ней отраслей промышленности представляет собой сложный, многообразный и трудоемкий процесс, при осуществлении которого необходимо рассматривать совокупность целого ряда факторов, включающих в себя анализ единиц оборудования, транспортных феноменов, химических реакций, системы контроля и управления процессом, экономическую составляющую. Таким образом, в основе синтеза математического описания любого процесса лежат следующие стадии (см. рисунок 1): выбор потоковой диаграммы процесса (1); составление и расчет материальных и тепловых балансов (2); определение рабочих параметров оборудования (3); определение стоимости оборудования и материалов (4); проведение финансового анализа и анализа доходности (5); осуществление параметрической оптимизации (6); структурная оптимизация процесса (7).

При выборе схемы процесса используют следующие критерии: технико-экономические показатели исходного сырья и готовой продукции; наличие оборудования для промышленной реализации метода. Кроме того, выбор оптимального маршрута (потоковой диаграммы) осуществляется на основе списков известных реакций, либо на основе химических аналогий. На этой стадии задаются вид сырья и его ресурсы, получают оценки возможных количеств целевых продуктов, степень использования сырья. Знания кинетических характеристик здесь не требуются, нужны лишь оценки значений степеней превращения. С использованием схемы процесса составляются материальные и энергетические балансы стадий процесса позволяющие выяснить избытки тех или иных компонентов, которые, в конечном счете, либо будут присутствовать в качестве примесей в целевых продуктах, либо после их отделения образуют отходы производства или продукты для переработки в других производствах.

Результаты расчета материальных и тепловых балансов процесса являются исходными данными для определения основных технологических размеров оборудования и оценки его мощности с использованием известных математических моделей.

Рисунок 1. – Обобщенная схема методологии математического моделирования процесса

На следующей стадии возможно определение предполагаемой стоимости оборудования и материалов. После чего, можно произвести предварительный расчет экономической эффективности метода (процесса) производства. В результате такого анализа выясняется целесообразность дальнейшей проработки данного метода производства целевых продуктов, и выбираются оптимальные маршруты его, для чего могут быть осуществлены процедуры параметрической и структурной оптимизации процесса.

Подобная методология математического моделирования может быть применена как к производству в целом, так и к отдельным технологическим элементам. В последнем случае задача значительно упрощается в виду декомпозиции одной большой задачи на несколько более мелких. Применительно к производству биодизельного топлива данная задача может быть сформулирована в виде постановки трех взаимосвязанных задач включающих в себя:

- задачу математического моделирования процессов рафинации растительного масла;
- задачу математического моделирования процессов переэтерификации и этерификации растительных масел;
- задачу математического моделирования процессов получения смесевого биодизельного топлива.

Каждая из этих задача может быть решение с использованием своих уникальных методов и алгоритмов математического моделирования, однако все они должны оперировать глобальными переменными, позволяющими решить задачу в целом для всего производства.

Рассмотрим методы математического моделирования процессов рафинации растительного масла. В ранее проведенных исследованиях нами уже было показано, что одним из важнейших показателей, определяющих в целом технологию получения биодизельного топлива, является степень чистоты исходного сырья – растительного масла. Для исключения влияния таких нежелательных примесей как свободные жирные кислоты,

вода, фосфатиды растительные масла подвергаются рафинации. При этом рафинация представляет собой сложный комплекс различных физических и химических процессов, применение которых позволяет избирательно воздействовать на сопутствующие вещества, ослаблять их связи с триацилглицеринами и выводить их из масла. Характер и последовательность этих процессов определяется, с одной стороны, природой масел и их качеством, с другой – требуемой глубиной очистки. Выбор последовательности процессов рафинации относится к экспертным задачам для решения, которых целесообразно использовать экспертные системы.

При построении такой экспертной системы может быть с успехом использован метод моделирования основанный на применении математического аппарата нечетких (размытых) множеств. Математическая теория нечетких множеств позволяет осуществлять построение экспертных систем для технологических процессов, оказывающихся слишком сложными для анализа с помощью общепринятых количественных методов анализа, или когда доступные источники информации интерпретируются качественно, неточно. К таким неточностям можно отнести возможное колебание химического состава сырья – рапсового масла и в частности изменение ее степени гидратации, содержание фосфатидов и свободных жирных кислот. В этом случае наличие математических средств отражения нечеткости исходной информации позволяет построить модель наиболее адекватную реальности.

Математическая теория нечетких множеств базируется на понятии нечеткого подмножества, отличающегося от обычного тем, что для элемента *x* универсального подмножества *E*, нет однозначного ответа «да/нет» относительно некоторого свойства *P*. В связи с этим нечеткое «размытое» подмножество *A* универсального множества *E* определяется как множество упорядоченных пар с характеристической функцией принадлежности $\mu_A(x)$, принимающей значения в некотором вполне упорядоченном множестве $M = [0, 1]$. При этом функция принадлежности указывает степень (или уровень) принадлежности элемента *x* подмножеству *A*. В рассматриваемом нами случае описания исходного химического состава растительных масел, мы имеем дело с измеримыми понятиями, для которых для задания функций принадлежностей могут быть использованы прямые методы, в этом случае функция принадлежности задается просто виде значений $\mu_A(x)$ для каждого $x \in E$.

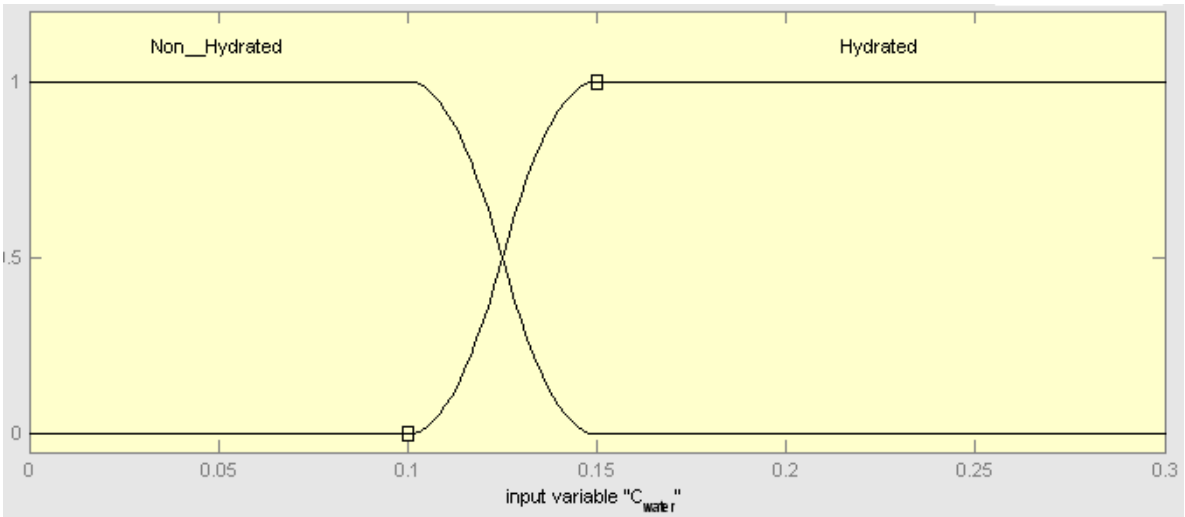



Рисунок 2 – Функции принадлежности, отражающие степень гидратации рапсового масла

В качестве примера прямого метода задания функций принадлежностей, рассмотрим случай задания степени гидратации рапсового масла. В соответствие с ГОСТ 8988-2002 «Масло рапсовое. Технические условия» негидратированным считается масло с содержанием влаги менее 0,15%. В этом случае степень гидратации масла может быть определена двумя функциями принадлежности «Гидратированное масло» и «Негидратированное масло» (см. рисунок 2).

Первая из них задана в виде S – функции, имеющей вид

$$S(x)=\begin{cases}0,\ x\le 0{,}1\\ 2\times\left(\dfrac{x-0{,}1}{0{,}05}\right)^2,\ 0{,}1\le x\le 0{,}125\\ 1-2\times\left(\dfrac{x-0{,}15}{0{,}05}\right)^2,\ 0{,}125\le x\le 0{,}15\\ 1,\ x\ge 0{,}15\end{cases},\qquad (1.1)$$

вторая в виде Z – функции вида

$$\mathrm{Z}(x)=\begin{cases}1,\ x\le 0{,}1\\ 1-2\times\left(\dfrac{x-0{,}1}{0{,}05}\right)^2,\ 0{,}1\le x\le 0{,}125\\ 2\times\left(\dfrac{x-0{,}15}{0{,}05}\right)^2,\ 0{,}125\le x\le 0{,}15\\ 0,\ x\ge 0{,}15\end{cases}.\qquad (1.2)$$

Аналогичным образом могут быть представлены и функции принадлежности для таких параметров как содержание свободных жирных кислот и фосфорных соединений.

Для обработки нечетких переменных необходимо наличие так же и системы нечеткого вывода. Механизм системы нечеткого вывода в своей основе имеет базу знаний, формируемую на основе предикатных правил вида

П1: Если $x$ есть $A_1$, то $y$ есть $C_1$;

П2: Если $x$ есть $A_2$, то $y$ есть $C_2$;

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

ПN: Если $x$ есть $A_N$, то $y$ есть $C_N$,

или в случае нескольких входных переменных в виде

П1: Если $x_1$ есть $A_1$ и (или) $x_2$ есть $B_1$, то $y$ есть $C_1$;

П2: Если $x_1$ есть $A_2$ и (или) $x_2$ есть $B_2$, то $y$ есть $C_2$;

- - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -

ПN: Если $x_1$ есть $A_N$ и (или) $x_2$ есть $B_N$, то $y$ есть $C_N$,

где $x, x_1, x_2$ - входные переменные; $y$ - выходная переменная; $A_i, B_i, C_i$ - функции принадлежности определенные для соответствующих переменных. С использованием данных правил, система на основе нечетких множеств осуществляет операцию композиции, приводящую к получению конкретного экспертного заключения по выбору схемы

осуществления технологического процесса рафинации растительных масел. Операция композиции осуществляется в четыре этапа:

1. Приведение к нечеткости. Функции принадлежности, определенные на входных переменных, применяются к их фактическим значениям для определения степени истинности каждой предпосылки каждого правила.
2. Логический вывод. Вычисленное значение истинности для предпосылок каждого правила применяется к заключениям каждого правила. Это приводит к одному нечеткому подмножеству, которое будет назначено каждой переменной вывода для каждого правила. В качестве правил логического вывода обычно только операции логического «минимума» или «умножения». В логическом выводе «минимум» функции принадлежности вывода «отсекается» по высоте, соответствующей вычисленной степени истинности предпосылки правила (нечеткая логика «И»). В логическом выводе «умножения» функция принадлежности вывода масштабируется при помощи вычисленной степени истинности предпосылки правила.
3. Композиция. Нечеткие подмножества, назначенные для каждой переменной вывода (во всех правилах), объединяются вместе, чтобы сформировать одно нечеткое подмножество для каждой переменной вывода. При подобном объединении обычно используются операции «максимум» или «сумма». При композиции «максимум» комбинированный вывод нечеткого подмножества конструируется как поточечный максимум по всем нечетким подмножествам (нечеткая логика «ИЛИ»). При композиции «сумма» комбинированный вывод нечеткого подмножества конструируется как поточечная сумма по всем нечетким подмножествам, назначенным переменной вывода правилами логического вывода.
4. Приведение к четкости. Данный этап используется тогда, когда необходимо преобразовать нечеткий набор выводов в четкое число.

Таким образом, экспертная система на основе математической модели нечетких множеств может быть представлена в виде следующей схемы (см. рисунок 3).

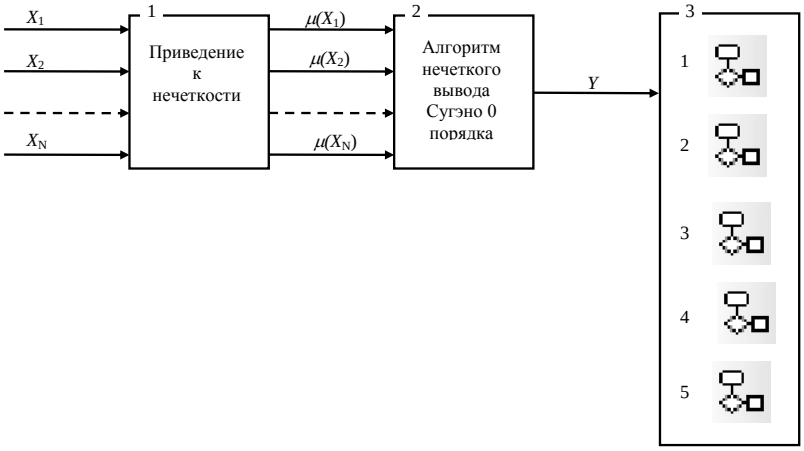



Рисунок 3. – Структурная схема математической модели по выбору типа технологической схемы рафинации растительных масел

Действительные значения входных переменных $x_1$, $x_2$, … $x_N$ вводятся в экспертную систему и приводятся к нечеткости (блок 1). Полученные нечетки значения входных переменных $\mu(x_1), \mu(x_2), ... \mu(x_N)$ подвергаются процедуре композиции, с использованием

алгоритма нечеткого вывода Сугэно 0- порядка (блок 2), в результате на выходе из данного блока получают четкое значение выходной переменной $y$, принимающей целочисленные значения в диапазоне от 1 до 7. Каждому целочисленному значению выходной переменной в базе данных соответствует определенная принципиальная технологическая схема процесса рафинации, реализованная в виде потоковых диаграмм, включающих в себя взаимосвязанные математические модели отдельных технологических стадий и реализованные в приложении Matlab Simulink Tolbox. Данная экспертная система была реализована нами с использованием программного кода Matlab в приложении Fuzzy Logic Tolbox.

Рассмотрим методы математического моделирования процессов переэтерификации и этерификации растительных масел. Отличительной особенностью процессов переэтерификации и этерификации растительных масел в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц, является то, что данные процессы чрезвычайно трудно исследовать с помощью инструментальных средств. В основном это связано со значительными скоростями и сложностью движения ферромагнитных частиц, а так же быстротечностью протекающих физико-химических процессов. В этой связи одним из эффективных способов изучения процессов протекающих в вихревом слое является метод математического моделирования сложных физико-химических систем с использованием аналитических моделей.

Эффективность аппаратов с вращающимся электромагнитным полем складывается из целого ряда факторов, одновременно оказывающих воздействие на обрабатываемую жидкость. Так присутствие в реакционной массе ферромагнитных частиц, интенсивно движущихся во вращающемся электромагнитном поле, приводит к увеличению дисперсности эмульсии и, как следствие, к увеличению площади соприкосновения спиртовой и липидной фаз. При интенсификации перемешивания под действием сил трения уменьшается толщина диффузного слоя, что приводит к увеличению численных значений коэффициента диффузии. Это подтверждают опыты с уменьшенной загрузкой ферромагнитных частиц. Кроме того, эффективное перемешивание в комплексе с акустическими волнами, силовыми импульсами, возникающими при магнитострикции, приводит к изменению параметров массопередачи, а воздействие электромагнитного поля – к изменению энергии исходных соединений и скорости химической реакции. При этом уровень механического и акустического воздействия на эфиры определяется параметрами налагаемого на реакционную массу вращающегося электромагнитного поля и степенью заполнения реактора ферромагнитными частицами, образующими вихревой слой. Все вышеперечисленные факторы (формирующие интегральный технологический эффект) обусловливают наличие в таких аппаратах еще не известных явлений, которые способствуют резкой интенсификации химико-диффузионных процессов и повышению их эффективности. Все это вызывает существенные затруднения при математическом описании процессов переэтерификации и этерификации растительных масел в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц.

Решение данной задачи может быть существенно упрощенно с использованием декомпозиционного метода математического моделирования, с представлением математической модели в виде системы состоящей из взаимосвязанных блоков. В этом случае структура математической модели может быть представлена в виде схемы (см. рисунок 4), состоящей из трех взаимосвязанных блоков. В блок (1) входных переменных

входят переменные описывающие состояние внешнего электромагнитного поля, исходные концентрации реагирующих веществ, степень и способ загрузки аппарата. В блок (3) выходных переменных - концентрации продуктов реакции. Блок (2) представляет собой собственно математическую модель, состоящую из трех подблоков: 2а – блок математического описания электромагнитогидродинамики реакционной смеси; 2б – блок математического описания электромагнитодинамики аппарата вихревого слоя ферромагнитных частиц; 2в – блок математического описания кинетики каталитических гетерофазных жидкостных реакций переэтерификации и этерификации растительных масел.

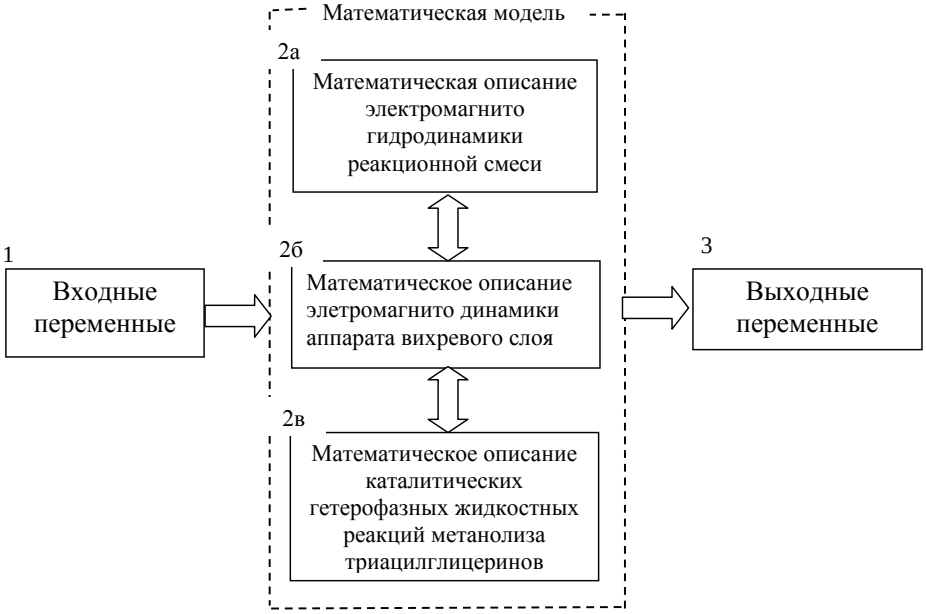



Рисунок 4 - Структурная схема математической модели

Электромагнитогидродинамика реакционного объема аппарата вихревого слоя математически может быть описана с использованием уравнения закона сохранения импульса для вязкой несжимаемой жидкости (уравнение Навье-Стокса). В векторной форме это уравнение имеет вид

$$\frac{dv}{dt} = jB - \frac{1}{\rho} grad(p) + \upsilon \Delta v \quad , (1.3)$$

где $j$ - вектор плотности электрического тока; $B$ - вектор магнитной индукции; $\rho$ - платность реакционной среды; $p$ - давление; $\upsilon$ - коэффициент кинематической вязкости; $v$ - скорость движения среды.

Базовыми уравнениями, описывающими электромагнитное поле в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц, являются уравнения Максвелла, которые в виде полной системы записываются следующим образом

$$\left.\begin{aligned} rotE &= -\frac{\partial B}{\partial t} \\ rotH &= j + \frac{\partial D}{\partial t} \\ divD &= \sigma \\ divB &= 0 \end{aligned}\right\} , \quad (1.4)$$

где $H$ – напряженность магнитного поля; $D$ – вектор электрической индукции; E – вектор напряженности электрического поля; $\sigma$ - плотность поверхностных зарядов. В рассматриваемой задаче распределение электрического тока в индукторе аппарата вихревого слоя и изменение электрической индукции, порождающее вихревое магнитное поле в реакционном объеме аппарата наиболее полно описываются законом Ампера-Максвелла (второе уравнение в системе 1.4). Данное уравнение может быть представлено в виде удобном для разрешения

$$\sigma\frac{\partial A}{\partial t}+rot\left(\frac{1}{\mu_0}rotA-M\right)-\sigma v rotA=j \quad . \qquad (1.5)$$

где $A$ - вектор магнитного потенциала; $\sigma$ - плотность поверхностных зарядов

; $M$ - намагниченность вещества; $\mu_0$ - магнитная постоянная.

Кинетика элементарных химических процессов, протекающих при синтезе биотоплива из триацилглицеринов в присутствии гомогенного щелочного катализатора, описывается следующей системой уравнений

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d[C_{Спирт}]}{dt}=-k_0[C_{Спирт}][C_{MeOH}];\\
&\frac{d[C_{MeOH}]}{dt}=-k_0[C_{Спирт}][C_{MeOH}]+\frac{Sk_1\beta_{Алкоголят}}{k_1+\beta_{Алкоголят}}[C_{ТАГ}][C_{Алкоголят}]+\\
&\frac{Sk_3\beta_{Алкоголят}}{k_3+\beta_{Алкоголят}}[C_{ДАГ}][C_{Алкоголят}]+\frac{Sk_5\beta_{Алкоголят}}{k_5+\beta_{Алкоголят}}[C_{МАГ}][C_{Алкоголят}];\\
&\frac{d[C_{Алкоголят}]}{dt}=k_0[C_{Спирт}][C_{MeOH}]-\frac{Sk_1\beta_{Алкоголят}}{k_1+\beta_{Алкоголят}}[C_{ТАГ}][C_{Алкоголят}]-\\
&\frac{Sk_3\beta_{Алкоголят}}{k_3+\beta_{Алкоголят}}[C_{ДАГ}][C_{Алкоголят}]-\frac{Sk_5\beta_{Алкоголят}}{k_5+\beta_{Алкоголят}}[C_{МАГ}][C_{Алкоголят}];\\
&\frac{d[C_{ТАГ}]}{dt}=-\frac{Sk_1\beta_{Алкоголят}}{k_1+\beta_{Алкоголят}}[C_{ТАГ}][C_{Алкоголят}]+\frac{Sk_2\beta_{МЭ}}{k_2+\beta_{МЭ}}[C_{ДАГ}][C_{МЭ}];\\
&\frac{d[C_{ДАГ}]}{dt}=\frac{Sk_1\beta_{Алкоголят}}{k_1+\beta_{Алкоголят}}[C_{ТАГ}][C_{Алкоголят}]-\frac{Sk_2\beta_{МЭ}}{k_2+\beta_{МЭ}}[C_{ДАГ}][C_{МЭ}]-\\
&\frac{Sk_3\beta_{Алкоголят}}{k_3+\beta_{Алкоголят}}[C_{ДАГ}][C_{Алкоголят}]+\frac{Sk_4\beta_{МЭ}}{k_4+\beta_{МЭ}}[C_{МАГ}][C_{МЭ}];\\
&\frac{d[C_{МАГ}]}{dt}=\frac{Sk_3\beta_{МЭ}}{k_3+\beta_{МЭ}}[C_{ДАГ}][C_{МЭ}]-\frac{Sk_4\beta_{МЭ}}{k_4+\beta_{МЭ}}[C_{МАГ}][C_{МЭ}]-\\
&\frac{Sk_5\beta_{Алкоголят}}{k_5+\beta_{Алкоголят}}[C_{МАГ}][C_{Алкоголят}]+\frac{Sk_6\beta_{МЭ}}{k_6+\beta_{МЭ}}[C_{Глицерин}][C_{МЭ}];\\
&\frac{d[C_{Глицерин}]}{dt}=\frac{Sk_5\beta_{Алкоголят}}{k_5+\beta_{Алкоголят}}[C_{МАГ}][C_{Алкоголят}]-\frac{Sk_6\beta_{МЭ}}{k_6+\beta_{МЭ}}[C_{Глицерин}][C_{МЭ}];\\
&\frac{d[C_{МЭ}]}{dt}=\frac{Sk_1\beta_{Алкоголят}}{k_1+\beta_{Алкоголят}}[C_{ТАГ}][C_{Алкоголят}]-\frac{Sk_2\beta_{МЭ}}{k_2+\beta_{МЭ}}[C_{ДАГ}][C_{МЭ}]+\\
&\frac{Sk_3\beta_{Алкоголят}}{k_3+\beta_{Алкоголят}}[C_{ДАГ}][C_{Алкоголят}]-\frac{Sk_4\beta_{МЭ}}{k_4+\beta_{МЭ}}[C_{МАГ}][C_{МЭ}]+\\
&\frac{Sk_5\beta_{Алкоголят}}{k_5+\beta_{Алкоголят}}[C_{МАГ}][C_{Алкоголят}]-\frac{Sk_6\beta_{МЭ}}{k_6+\beta_{МЭ}}[C_{Глицерин}][C_{МЭ}].
\end{aligned}\right\} \qquad (1.6)$$

где $C_i$ - концентрация $i$-го компонента реакционной смеси; $k_i$ - константа скорости $i$-ой реакции; $S$ - площадь поверхности контактирующих фаз; $\beta_i$ - коэффициент массоотдачи; *ТАГ* – триацилглицерин; *ДАГ* – диацилглицерин; *МАГ* – моноацилглицерин; *МЭ* – метиловые эфиры высших алифатических кислот.

Таким образом, уравнения (1.4) – (1.6) формируют математическое описание процессов происходящих в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц. Однако, для полного замыкания данного математического описания данные уравнения, описывающие гидродинамику, электромагнитную динамику и кинетику протекающего процесса дополняются начальными и граничными условиями.

Для уравнений химической кинетики граничные условия формулируются в виде

$$C_i\big|_{\Gamma} = C_i(t), \text{ при } t > 0, \qquad (1.7)$$

где $\Gamma$ - граница расчетной области.

Для уравнения гидродинамики граничные условия формулируются в виде

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial v_y}{\partial t} = 0 \\ &p = 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (1.8)$$

Граничные условия для решения уравнения Ампера-Максвелла устанавливаются в виде условия Неймана и имеют следующий вид

$$\left.\begin{aligned} &H_t = D_n = \varepsilon \\ &j_n = j \end{aligned}\right\}, \qquad (1.9)$$

где $H_t$ - тангенциальная компонента напряженности магнитного поля равная линейной плотности поверхностного тока ($\varepsilon$); $D_n$ - нормальная компонента электрического смещения; $j_i$ - нормальная компонента плотности тока.

Для остальных границ условия Неймана записываются в виде

$$\left.\begin{aligned} &H_t^+ - H_t^- = \varepsilon \\ &D_n^+ - D_n^- = \varepsilon \\ &j_n^+ - j_n^- = j \end{aligned}\right\}, \qquad (1.10)$$

где индексы «+» и «−» обозначают величины слева и справа от границы.

Начальные условия для решаемой математической модели формулируются в виде:

- для уравнений химической кинетики

$$\left.\begin{aligned} &C_0 = C_{0\text{Н}} - C_{2\text{Н}} \\ &C_1 = C_4 = C_5 = C_6 = C_7 = 0 \\ &C_2 = C_{2\text{Н}} \\ &C_3 = C_{3\text{Н}} \end{aligned}\right\}, \qquad (1.11)$$

где индекс Н - исходная концентрация компонента.

- для уравнения гидродинамики

$$\left.\begin{aligned} &v_x = v_y = 0 \\ &p = 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (1.12)$$

- для уравнения Ампера- Максвелла

$$A = 0. \qquad (1.13)$$

Рассмотрим методы математического моделирования процессов получения смесевого биодизельного топлива. Технология получения смесевого биодизельного топлива

предполагает получение высокостойкой однородной топливной эмульсии, представляющей собой смесь двух сырьевых компонентов. Первый из которых – метиловые эфиры растительных масел. Второй - смесь предельных алифатических эфиров меньшей молекулярной массы, чем биодизельное топливо или минеральное дизельное топливо. Смешение данных компонентов осуществляется непрерывно в кавитационном гомогенизаторе. Конечной целью данного технологического процесса является получение топливо отвечающего таким критериям как стойкость к расслоению, кинематическая вязкость, плотность, температура помутнения и вспышки.

Процесс получения такого смесевого топлива достаточно быстротечен, может быть экспериментально изучен, но характеризуется многофакторным влиянием конструктивных параметров кавитационного гомогенизатора, исходного состава компонентов, технологических режимов на конечные свойства биотоплива. В этом случае наиболее целесообразно применение экспериментальных математических моделей для описания взаимосвязи между исходными параметрами процесса получения смесевого биотоплива и его конечными свойствами.

В качестве такой математической модели можно рекомендовать применение математического аппарата гибридных нейронных сетей. Математический аппарат гибридных нейронных сетей является объединением математического аппарата нечетких множеств и нейронных сетей. Гибридная нейронная сеть представляет собой объект, в котором выводы делаются на основе аппарата нечеткой логики, но ссотвествующие функции принадлежности подстраиваются с использованием алгоритмов нейронных сетей, например алгоритма обратного распространения ошибки.

Такие системы не только используют априорную информацию, но могут приобретать новые знания и для пользователя являются логически прозрачными.

Таким образом, гибридная нейронная сеть – это нейронная сеть с четкими сигналами, весами и активационной функцией, но объединением сигналов и весов сети с использованием Т- нормы, входы, выходы и веса гибридной нейронной сети вещественные числа, принадлежащие отрезку $[0, 1]$. Примером подобной сети может служить система, имеющая следующую базу знаний:

П1: Если $x_1$ есть $L_1$ и $x_2$ есть $L_2$ и $x_3$ есть $L_3$, тогда $y$ есть $H$,

П2: Если $x_1$ есть $H_1$ и $x_2$ есть $H_2$ и $x_3$ есть $L_3$, тогда $y$ есть $M$,

П3: Если $x_1$ есть $H_1$ и $x_2$ есть $H_2$ и $x_3$ есть $H_3$, тогда $y$ есть $S$,

где $x_1, x_2, x_3$ - входные переменные; $y$ - выходная переменная; $L_1, L_2, L_3, H_1, H_2, H_3, H, M, S$ - некоторые нечеткие множества с функциями принадлежности сигмоидного типа:

$$L_i(t) = \frac{1}{1 + \exp(b_i(t - c_i))}$$

$$H_i(t) = \frac{1}{1 + \exp(-b_i(t - c_i))}, \quad (1.14)$$

где $i = 1, 2, 3$

$$H(t) = \frac{1}{1 + \exp(-b_4(t - c_4 + c_5))}$$

$$M(t) = \frac{1}{1 + \exp(-b_4(t - c_4))}$$

$$S(t) = \frac{1}{1 + \exp(b_4(t - c_4))} \quad . \quad (1.15)$$

Для определения значения выходной переменной используется следующая последовательность шагов:

1) подсчитываются значения истинности предпосылок для каждого правила с использованием операции логического «минимума»

$$\alpha_1 = L_1(a_1) \wedge L_2(a_2) \wedge L_3(a_3),$$
$$\alpha_2 = H_1(a_1) \wedge H_2(a_2) \wedge L_3(a_3),$$
$$\alpha_3 = H_1(a_1) \wedge H_2(a_2) \wedge H_3(a_3), \quad (1.16)$$

где в данном случае $a_1, a_2, a_3$ - текущие значения входов системы.

1) для каждого правила определяются частные выходы:

$$y_1 = B^{-1}(\alpha_1) = c_4 + c_5 + \frac{1}{b_4} \ln \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1},$$

$$y_2 = B^{-1}(\alpha_2) = c_4 + \frac{1}{b_4} \ln \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2},$$

$$y_3 = B^{-1}(\alpha_3) = c_4 + \frac{1}{b_4} \ln \frac{1 - \alpha_3}{\alpha_3}. \quad (1.17)$$

2) находится общий выход системы:

$$y = \frac{\alpha_1 y_1 + \alpha_2 y_2 + \alpha_3 y_3}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} \quad . \quad (1.18)$$

Изложенный процесс иллюстрирует рисунок 5, где оси абсцисс трех левых графиков соответствуют переменной $x_1$, трех следующих – переменной $x_2$, далее - $x_3$, а трех правых – переменной вывода $y$

Гибридная нейронная сеть, отражающая приведенный механизм вывода представлена на рисунке 1.6. Данная сеть может быть описана следующим образом:

Слой 1. Выходы узлов этого слоя представляют собой значения функций принадлежности при конкретных (заданных) значениях входов.

Слой 2. Выходами нейронов этого слоя являются степени истинности предпосылок каждого правила базы знаний системы, вычисляемые по формуле 1.16. Все нейроны этого слоя обозначены буквой T, что означает, что они могут реализовывать произвольную T-норму для моделирования операции «И».

Слой 3. Нейроны этого слоя (обозначены буквой N) вычисляют величины

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3},$$

$$\beta_2 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3},$$

$$\beta_2 = \frac{\alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}. \quad (1.19)$$

Слой 4. Нейроны данного слоя выполняют операции

$$\beta_1 y_1 = \beta_1 H^{-1}(a_1),$$

$$\beta_2 y_2 = \beta_2 M^{-1}(a_2),$$

$$\beta_3 y_3 = \beta_3 S^{-1}(a_3). \quad (1.20)$$

Слой 5. Единственный нейрон этого слоя вычисляет выход сети:

$$y = \beta_1 y_1 + \beta_2 y_2 + \beta_3 y_3. \quad (1.21)$$

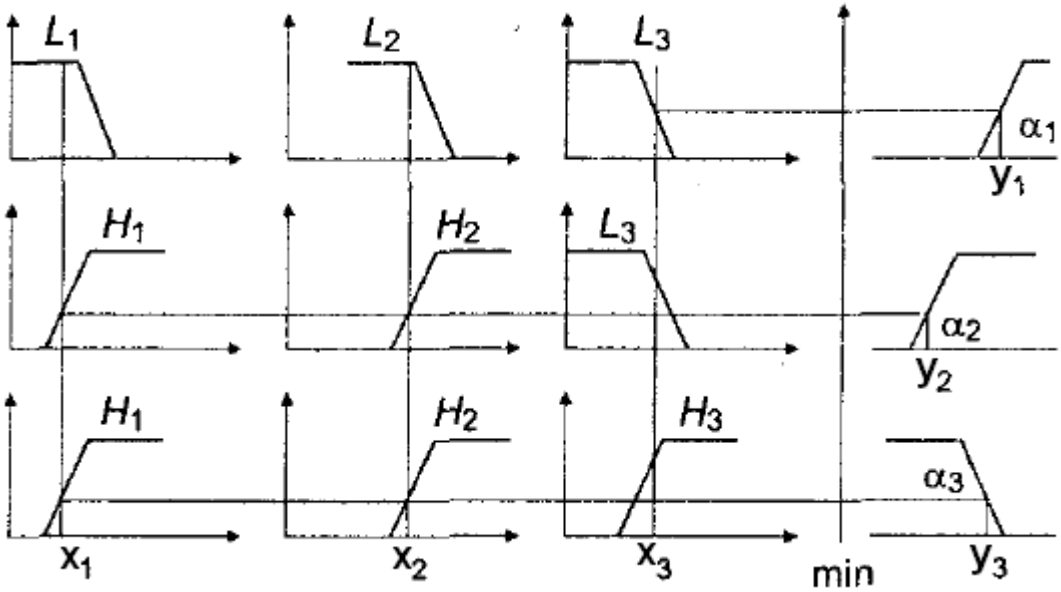



Рисунок 5 – Иллюстрация процедуры вывода

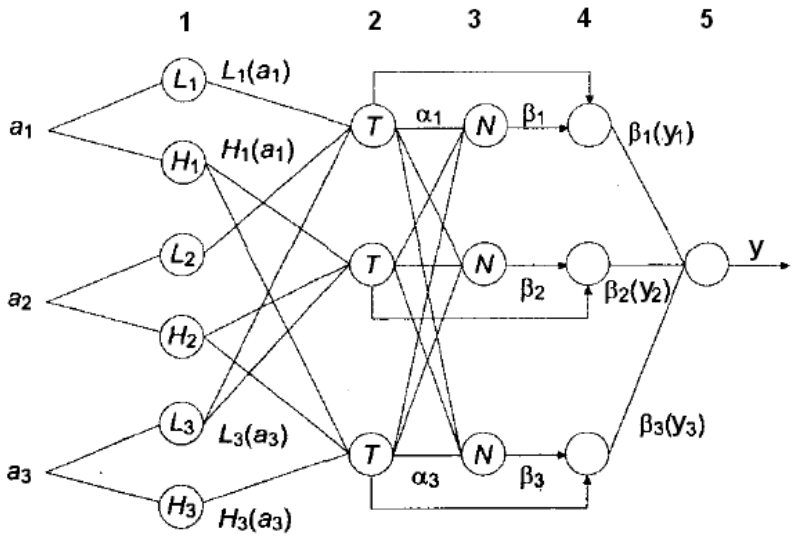



Рисунок 1.6 – Структура гибридной нейронной сети

Корректировка параметров такой системы производится с помощью наиболее распространенного для нейронных сетей алгоритма – алгоритма обратного распространения ошибки. Описание данного алгоритма будет дано нами далее.

Рассмотренные выше методы математического моделирования отдельных технологических стадий комплексной технологии переработки растительного сырья в биодизельное топливо требуют применение различных алгоритмов их реализации. Основные из этих алгоритмов рассматриваются нами ниже.

Рассмотрим алгоритмы математического моделирования процессов рафинации растительного масла. Используемый в экспертной системе алгоритм нечеткого вывода Сугэно нулевого порядка математически может быть описан следующим образом.

Шаг 1. Приведение к нечеткости. Находятся степени истинности для предпосылок каждого правила: $A_1(x_1),\ A_2(x_1), B_1(x_2), B_2(x_2)$ и т.д.

Шаг 2. Нечеткий вывод. Находятся уровни «отсечения» для предпосылок каждого из правил с использованием операции логического «минимума»

$$\alpha_1 = A_1(x_1) \Lambda B_1(x_2)$$

$$\alpha_2 = A_2(x_1) \Lambda B_2(x_2)$$

- - - - - - - - - - - - -

$$\alpha_N = A_N(x_1) \Lambda B_N(x_2)$$

и индивидуальные выходы правил

$$y_1^* = C_1,\ y_2^* = C_2, ...., y_N^* = C_N. \qquad (1.22)$$

Шаг 3. Приведение к четкости. Осуществляется определение четкого значения переменной вывода с использованием центроидного метода для дискретного варианта задания по уравнению

$$y = \frac{\sum_{i=1}^{N} \alpha_i \times y_i^*}{\sum_{i=1}^{N} \alpha_i}. \qquad (1.23)$$

Полученное значение $y$ округляется до ближайшего целого.

Данный алгоритм графически проиллюстрирован на рисунке 7.

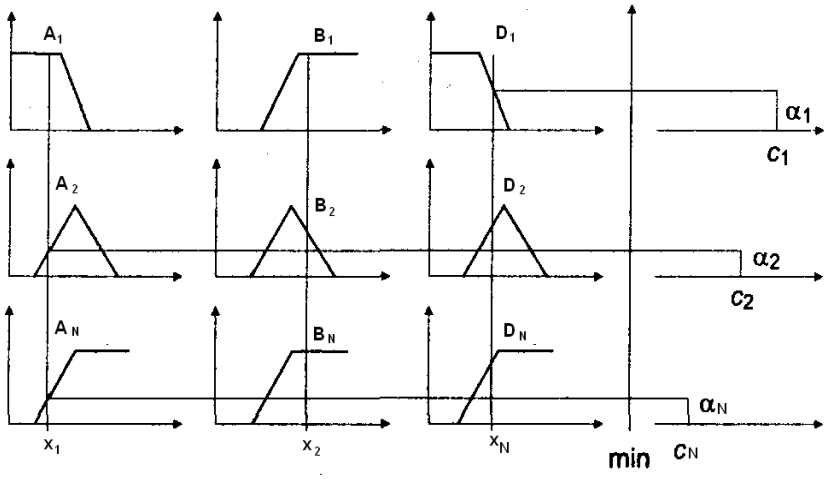



Рисунок 7 – Графическая иллюстрация алгоритма Сугэно нулевого порядка

Рассмотрим алгоритмы математического моделирования процессов переэтерификации и этерификации растительных масел. Приведенные ранее математические модели процессов переэтерификации и этерификации растительных масел в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц представляют собой дифференциальные уравнения в частных производных (ДУЧП), которые иначе называются уравнениями математической физики. С математической точки зрения задача решения этих уравнений сводится к нахождению полей физических величин, представляющих собой функции пространства и времени. Причём значения этих функций представляют собой математические объекты сложной структуры.

Для решения уравнений (1.3, 1,5, 1.6) математической модели процесса синтеза биотоплива по реакции нуклеофильного замещения в аппарате с вихревым слоем ферромагнитных частиц с граничными (1.7 – 1.10) и начальными (1.11 – 1.13) условиями нами разработан итерационный алгоритм, схема которого представлена на рисунке 8.

В блоке 1 задаются исходные данные для расчета, такие как конструктивные параметры аппарата ($L$ - длина и $\mathrm{D}$ - диаметр статора, $\varepsilon$ - степень заполнения реакционного объема ферромагнитными частицами, $l/d$ - отношение длины частиц к их диаметру, $p$ - число пар полюсов обмоток статора) и технологические параметры процесса ($C_i$ - концентрации исходных реагирующих веществ, $t$ - температура процесса, $I$ - сила тока внешнего электромагнитного поля, $B$ - величина вектора магнитной индукции, $\mu$ - частота внешнего электромагнитного поля).

В блоках 2 – 4 осуществляется расчет коэффициентов уравнений (1.3) , (1.5) и (1.6), в блоке 5 – решение системы дифференциальных уравнений в программной среде Matlab PDE Tolbox методом конечных элементов [13], в блоке 7 проверяется выполнение условия сходимости итераций, которым является одновременное выполнение неравенства

$$\left|\frac{C_i^{\nu+1}-C_i^{\nu}}{C_i^{\nu}}\right| \le \xi_c;\ \left|\frac{\mathrm{v}^{\nu+1}-\mathrm{v}^{\nu}}{\mathrm{v}^{\nu}}\right| \le \xi_{\mathrm{v}};\ \left|\frac{P^{\nu+1}-P^{\nu}}{P^{\nu}}\right| \le \xi_p;\ \left|\frac{B^{\nu+1}-B^{\nu}}{B^{\nu}}\right| \le \xi_B;$$

$$\left|\frac{j^{\nu+1}-j^{\nu}}{j^{\nu}}\right| \le \xi_j;\ \left|\frac{A^{\nu+1}-A^{\nu}}{A^{\nu}}\right| \le \xi_A;\ \left|\frac{H^{\nu+1}-H^{\nu}}{H^{\nu}}\right| \le \xi_H;\ \left|\frac{M^{\nu+1}-M^{\nu}}{M^{\nu}}\right| \le \xi_M, \qquad (1.24)$$

где $\xi_c, \xi_{\mathrm{v}}, \xi_p, \xi_B, \xi_j, \xi_A, \xi_H, \xi_M = 0{,}01$.

Если условие сходимости выполняется, то осуществляется переход к новому шагу, в противном случае выбирается новое приближение и расчет повторяется, начиная с блока 2. В результате реализации данного механизма, находится поля распределение концентрации реагентов, скоростей и давления реакционной смеси, силовых векторов электромагнитного поля при данном значении расчетного времени τ. После этого, значение расчетного времени становится равным τ+Δτ и расчет по приведенному алгоритму повторяется. При этом, в качестве начальных используются значения, полученные на предыдущем временном шаге. Расчет прекращается по достижении заранее заданного времени окончания процесса переэтерификации и этерификации растительных масел.

Рассмотрим алгоритмы математического моделирования получения смесевого биодизельного топлива. Как уже отмечалось выше, корректировка параметров системы на основе гибридных нейронных сетей осуществляется с использованием алгоритма обратного распространения ошибки.

Данный алгоритм представляет собой итеративный градиентный алгоритм обучения, который используется с целью минимизации среднеквадратичного отклонения текущего значения выходной переменной от желаемого выхода в нейронной сети. В многослойных сетях оптимальные выходные значения нейронов всех слоев, кроме последнего, как правило, неизвестны, и персептрон с тремя и более слоями уже невозможно обучить, руководствуясь только величинами ошибок на выходах нейронной сети.

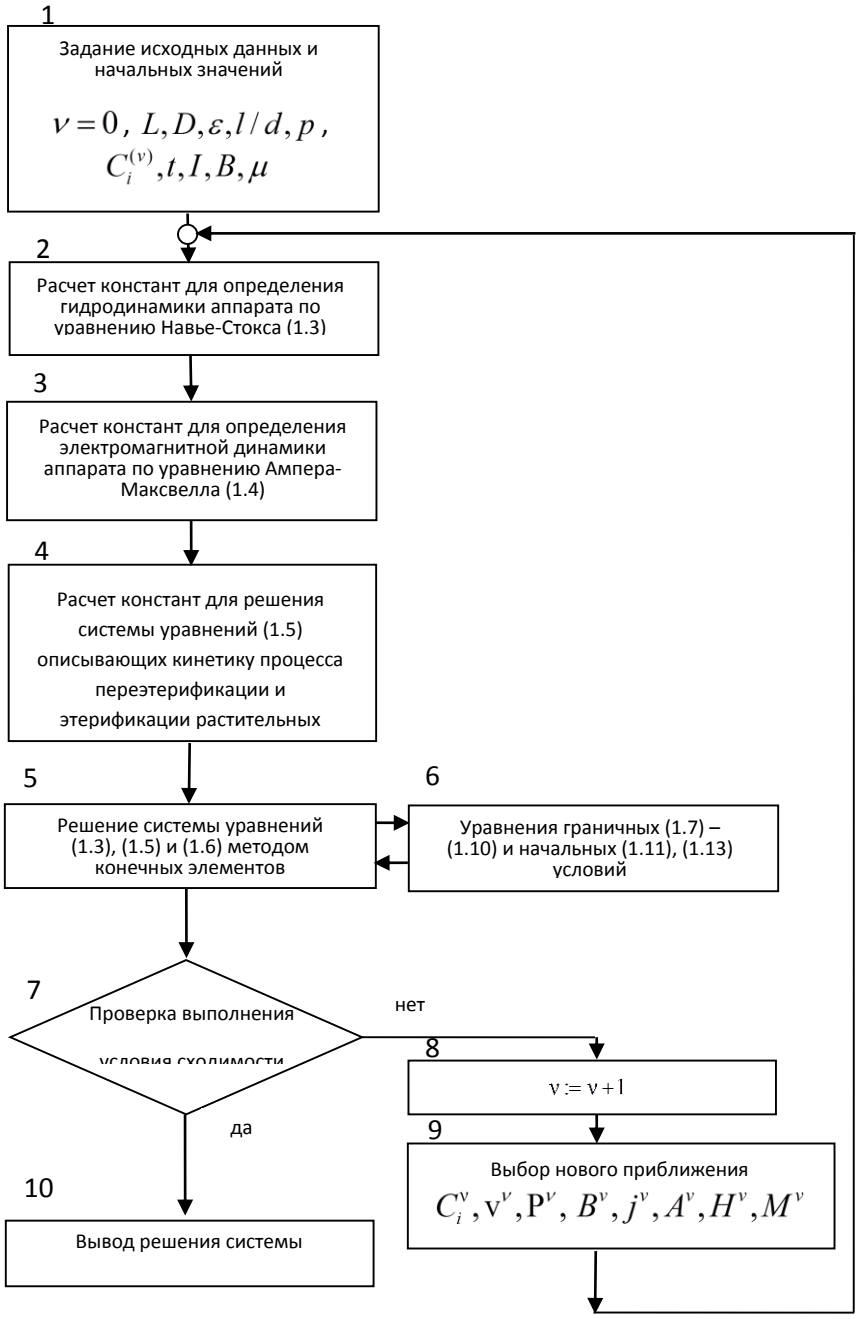



Рисунок 8 - Схема итерационного алгоритма решения системы (1.3), (1.5), (1.6) с граничными (1.7) – (1.10) и начальными (1.11) – (1.13) условиями по двухмерной расчетной области при фиксированном времени τ

Наиболее приемлемым вариантом обучения в таких условиях оказался градиентный метод поиска минимума функции ошибки с рассмотрением сигналов ошибки от выходов

нейронной сети к ее входам, то есть в направлении, обратном прямому распространению сигналов в обычном режиме работы. Этот алгоритм обучения нейронной сети получил название процедуры обратного распространения.

В данном алгоритме функция ошибки представляет собой сумму квадратов рассогласования (ошибки) желаемого выхода сети и реального. При вычислении элементов вектора градиента использован своеобразный вид производных функций активации сигмоидального типа. Алгоритм действует циклически (итеративно), и его циклы принято называть эпохами. На каждой эпохе на вход сети поочередно подаются все обучающие наблюдения, выходные значения сети сравниваются с целевыми значениями и вычисляется ошибка. Значения ошибки, а также градиента поверхности ошибок используются для корректировки весов, после чего все действия повторяются. Начальная конфигурация сети выбирается случайным образом, и процесс обучения прекращается, либо когда пройдено определенное количество эпох, либо когда ошибка достигнет некоторого определенного уровня малости, либо когда ошибка перестанет уменьшаться.

Словесное описание данного алгоритма можно представить следующим образом:

Шаг 1. Весам сети присваиваются небольшие начальные значения.

Шаг 2. Выбирается очередная обучающая пара (X, Y) из обучающего множества; вектор X подается на вход сети.

Шаг 3. Вычисляется выход сети.

Шаг 4. Вычисляется разность между требуемым (целевым Y) и реальным (вычисленным) выходом сети.

Шаг 5. Веса сети корректируются так, чтобы минимизировать ошибку (сначала веса выходного слоя, затем, с использованием правила дифференцирования сложной функции и отмеченного своеобразного вида производной сигмоидальной функции, - веса предыдущего слоя и т.п.).

Шаг 6. Шаги со 2-го по 5 –й повторяются для каждой пары обучающего множества до тех пор, пока ошибка на всем множестве не достигнет приемлемой величины.

Шаги 2 и 3 подобны тем, которые выполняются в уже обученной сети. Вычисления в сети выполняются послойно. На шаге 3 каждый из выходов сети вычитается из соответствующего компонента целевого вектора с целью получения ошибки. Эта ошибка используется на шаге 5 для коррекции весов сети.

Шаги 2 и 3 можно рассматривать как «проход вперед», так как сигнал распространяется по сети от входа к выходу. Шаги 4 и 5 составляют «обратный проход», поскольку здесь вычисляемый сигнал ошибки распространяется обратно по сети и используется для подстройки весов.

В результате численных экспериментов с использованием потоковых диаграмм технологических схем были оценены величины расходов реагентов и энергии на осуществление процессов комплексной переработки рапса в смесевое биодизельное топливо. Проведены оптимизационные исследования и установлено, что наиболее энергосберегающими из возможных технологических вариантов являются: для процессов рафинации рапсового масла – комбинированный вариант технологической схемы рафинации; для процессов получения метиловых эфиров жирных кислот – технологическая схема с проведение процесса гомогенного щелочного метанолиза рапсового масла в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц. Установлены оптимальные условия осуществления процесса рафинации рапсового масла: на стадии гидратации – концентрация

гидратирующего агента (7% раствора фосфорной кислоты) 4%, температура гидратации 67,5 °С, время экспозиции гидратированного масла 20 минут; на стадий щелочной нейтрализации - избыток 10% щелочного раствора КОН к стехиометрическому отношению 50%, температура процесса щелочной нейтрализации 65 °С.

Для технологической схемы получения метиловых эфиров рапсового масла с использованием реактора с вихревым слоем ферромагнитных части определены следующие оптимальные условия осуществления процесса переэтерификации: температура процесса 75 °С; массовое содержание щелочного катализатора в реакционной смеси 1,5%; мольное отношение метанола к маслу 8 к 1; степень заполнения реакционного объема аппарата ферромагнитными частицами 5% об.; сила тока подаваемого на обмотки индуктора аппарата 10 А. Обоснован сбалансированный углеводородный состав биотоплива, обуславливающий повышение его эксплуатационных характеристик, эффективность работы дизельного двигателя, а также существенно снижающий негативное влияние выбросов отработавших газов на состояние окружающей среды и здоровье человека.

Разработана методология расчета сбалансированного углеводородного состава биотоплива из растительного сырья на основе совершенствования и конструирования методов синтеза высокомолекулярных и низкомолекулярных компонентов, относящихся к классу сложных эфиров. Выявлено, что синтез низкомолекулярного компонента - предельных сложных эфиров меньшей молекулярной массы следует вести по реакции этерификации при температуре 105…115 °С в аппарате с механическим перемешиванием. Определены физико-химические параметры биотоплива, в т.ч. фракционный состав, плотность, кинематическая вязкость, температуры вспышки, помутнения, застывания, кислотное число. Доказано, что для составления сбалансированного состава биотоплива из растительного сырья следует учитывать жирнокислотный состав сырья для биодизельного топлива и физико-химические свойства предельных сложных эфиров. Разработаны методы и алгоритмы математического моделирования процессов рафинации, переэтерификации и этерификации растительных масел и получения смесевого биодизельного топлива.

На основании разработанных методов моделирования создана экспертная система для оценки характера и последовательности процессов рафинации. Экспертная система реализована в виде программного кода с использованием Fuzzy Logic Tolbox и алгоритма Сугэно нулевого порядка. Разработана методология оптимального проектирования установок вихревого слоя ферромагнитных частиц, предназначенных для получения биодизельного топлива из растительного сырья. Даны рекомендации и предложения по совершенствованию конструкции аппаратов вихревого слоя ферромагнитных частиц, предназначенных для получения биотоплива из растительного сырья. В частности предлагается осуществлять секционирование внутреннего объема аппарата на зоны смешения и зоны гетерогенного катализа реакций переэтерификации и этерификации растительных масел. Дальнейшее развитие объекта исследования может быть связано с разработкой методов и технологий комплексной переработки растительного сырья в биотопливо с использованием гетерофазных катализаторов метанолиза.

**Список литературы**

1. Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. Научное издание. / С.А. Нагорнов, А.Н. Зазуля, С.В. Романцова, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2008. – 168 с.

2. Эффективное использование нефтепродуктов в сельском хозяйстве /С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, А.Н. Зазуля, И.Г. Голубев. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2006. – 192 с.

3. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Стабилизация дизельного топлива в условиях длительного хранения // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 312-315.

4. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Использование ряда соединений для ингибирования коррозии углеродистой стали в подтоварной воде нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 180-181.

5. Вигдорович В.И., Романцова С.В., Нагорнов С.А. Ингибирование коррозии стали в подтоварной воде при хранении нефтепродуктов // Вестник Тамбовск-го гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 1999. – Т. 4. – Вып. 3. – С. 316-319.

6. Нагорнов С.А., Романцова С.В. Организация хранения современных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах // Наука в центральной России. – 2013. – № 2. – С. 43-49.

7. Нагорнов С.А., Романцова С.В., Викулин О.В. Обеспечение качества топлива при хранении // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2010. – № 5. – С. 6-8.

8. Получение биодизельного топлива из растительных масел / А.Н. Зазуля, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, К.С. Малахов // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – № 12. – С. 58-60.

9. Марков В.А., Девянин С.Н., Нагорнов С.А., Быковская Л.И. Оптимизация состава многокомпонентных биотоплив для дизелей сельскохозяйственных машин // Наука в центральной России. – 2013. – № 3. – С. 36-53.

10. Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения / С.А. Нагорнов, С.И. Дворецкий, С.В. Романцова, К.С. Малахов, И.А. Рязанцева // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. –№ 10(24).– С. 55-60.

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

12. Биодизельные топлива из различных сырьевых ресурсов / В.А. Марков, С.Н. Девянин, С.А. Нагорнов, В.С. Акимов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 3 (21). – С. 25-31.

13. Хеммельблау Д. Нелинейное программирование / Д. Хеммельблау. - М.: Мир, 1975. – 534 с.

## ДАННЫЕ ОБ АВТОРАХ

***Зазуля Александр Николаевич****, директор ФГБНУ ВНИИТиН, д.т.н., профессор.*

***Романцова Светлана Валерьевна****, вед. н.с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ФГБНУ ВНИИТиН; к.х.н., доцент.*

***Левин Максим Юрьевич****, зав. отделом по развитию журнала «Наука в центральной России» ФГБНУ ВНИИТиН; к.т.н.*

***Левина Екатерина Юрьевна****, аспирант ФГБНУ ВНИИТиН.*

*Организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ФГБНУ ВНИИТиН)*

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

**РЕЦЕНЗЕНТ**

***Таров Владимир Петрович**, доцент Тамбовского государственного технического университета, к.т.н., доцент.*

Отпечатано ООО «Максимал информационные технологии»
398017, г. Липецк, ул. Крупской, 4
Email: naukacr@yandex.ru. Тел. +7 (920) 246-20-64:
Подписано в печать 29.08.2014 Заказ № 60513-01
Формат 60x84/8. Бумага офсетная. Печать электрографическая.
Гарнитура Times. Объем – 7,8 усл. печ. л. Тираж 100 экз.