

УДК 665.754

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТОПЛИВА ПЕЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО

Доценко С.П., – д.х.н., доцент

Третьякова О.Н., – к.б.н., доцент

Губанова Н.Я., – доцент

Корж И., – студент

Кубанский государственный аграрный университет

Статья посвящена исследованию и разработке композиционного топлива с использованием дешевых видов отходов спиртового производства. Новый вид топлива может использоваться в котельных малых предприятий аграрного сектора переработки сельскохозяйственной продукции.

В настоящее время многие малые коммерческие и производственные предприятия для выработки пара с достаточно высокими технологическими характеристиками используют котельные установки производительностью от 200 до 3000 кг пара в час, которые работают на топливе печном бытовом по ТУ 38.101656 – 99 [1].

Из года в год проявляется устойчивая тенденция к росту цен на нефть, а значит и продуктов ее переработки. Это вызывает активные поиски альтернативных видов более дешевого жидкого топлива.

Суровая зима 2005-2006 г.г. выявила дополнительные неудобства использования только топлива печного бытового, т.к. по техническим условиям застывание топлива допускается уже при температуре минус 15⁰С. Даже в условиях Краснодарского края при хранении топлива снаружи приходилось разогревать баковое хозяйство и трубопроводы паром и открытым огнем, что могло привести к пожару.

Поэтому целью данной работы является исследование возможности использования композиционного печного топлива более дешевого и с более низкой температурой застывания.

В настоящее время для отопления бытовых и производственных помещений и выработки технологического пара для малых предприятий на селе и фермерских хозяйств используется топливо печное бытовое, которое изготавливается из дистиллятных фракций, получаемых прямой перегонкой нефти и вторичными процессами нефтепереработки, и газовых конденсатов в соответствии с техническими условиями ТУ 38.101656-99 «Топливо печное бытовое» (табл. 1) [1]

Теплотворная способность топлива печного бытового 47 ± 4 МДж/кг. Стоимость 1 кг в ценах 2006 года 8 рублей с НДС.

Таблица 1. Характеристики топлива печного бытового

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1. Фракционный состав а) 10% перегоняется при температуре, °С, не ниже б) 90% перегоняется при температуре, °С, не ниже	160 360	ГОСТ 2177
2. Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с, не более	8,0	ГОСТ 33
3. Температура застывания, °С, не выше	Минус 15	ГОСТ 20287
4. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	45	ГОСТ 6356
5. Цвет	От бесцветного до черного	Визуально
6. Плотность при 20°С, кг/м ³	Не нормируется	ГОСТ 3900
7. Зольность, % не более	0,02	ГОСТ 1461
8. Коксуемость 10% - ного остатка, %, не более	0,35	ГОСТ 19932
9. Содержание воды	следы	ГОСТ 2477

Литературный поиск возможных видов компонентов топлива показал, что наиболее подходят для промышленного сжигания отходы производств, вырабатывающих этиловый спирт. В нашей работе были использованы отходы Краснодарского предприятия «ЗАО «Завод

Ректинал», который вырабатывает этиловый спирт из патоки, получаемой от сахарных заводов.

Головными примесями называют те, которые более летучи, чем этиловый спирт. Температура кипения их ниже, чем температура кипения этилового спирта.

Эти отходы нормируются техническими условиями ТУ 9182-478-00008064-2002 «Концентрат головных примесей этилового спирта из пищевого сырья» [2]. Концентрат головных примесей этилового спирта является отходом спиртового производства, образующимся при выработке спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 и может направляться на дальнейшую переработку для использования в химической, лакокрасочной промышленности и на другие технические цели. Концентрат головных примесей этилового спирта должен соответствовать требованиям, указанным в табл. 2 [2].

Таблица 2. Характеристика концентрата головных примесей этилового спирта

Показатели	Характеристики и нормы	Метод испытания
Внешний вид Цвет	Прозрачная жидкость От светло-желтого до темно-желтого	ГОСТ 5964 ГОСТ 5964
Запах	Стойкий, неприятный	ГОСТ 5964
Объемная доля этилового спирта, %	От 40,0 до 75,0	ГОСТ 3639
Масс. концентрация альдегидов, в пересчете на безводный спирт, г/дм ³ , не менее	5,0	Газохроматографический
Масс. концентрация метилацетата, в пересчете на безводный спирт, г/дм ³ , не менее	10,0	То же
Масс. концентрация этилацетата, в пересчете на безводный спирт, г/дм ³ , не менее	30,0	То же
Объемная доля метилового спирта, в пересчете на безводный спирт, %, не менее,	0,5	То же

Средняя теплотворная способность концентрата 30 ± 2 МДж/кг. Стоимость 1 литра концентрата в ценах 2006 года 2,2 рубля без налога на акциз.

Хвостовые примеси имеют более высокую температуру кипения, чем этиловый спирт, а летучесть – меньшую. Сюда относят высшие спирты, главным образом, амиловый, изоамиловый, изобутиловый, пропиловый. Часть хвостовых примесей малорастворима в воде и имеет маслянистый вид. Поэтому хвостовые погоны называют сивушное масло.

Хвостовые погоны нормируются по ГОСТ 17071 – 91 «Масло сивушное» [3]. Данный стандарт распространяется на сивушное масло, являющееся побочным продуктом ректификации этилового спирта и служащее сырьем для химической промышленности и технических целей (табл.3) [3].

Таблица 3. Характеристики сивушного масла

Наименование показателя	Характеристика и норма
Внешний вид	Прозрачная жидкость, не содержащая механических примесей
Цвет	От светло-желтого до красно-бурого
Температурный предел перегонки при давлении 101,325 (760 мм рт. ст.) °С, не менее	120,0
Объемная доля сивушного масла, %, не менее	50,0
Плотность при 20°С г/см ³ , не более	0,837
Показатель преломления, n_{d20} , не менее	1,395

Средняя теплотворная способность сивушного масла 32 ± 2 МДж/кг. Стоимость 1 литра сивушного масла в ценах 2006 года 0,7 рубля без налога на акциз.

Выработка концентрата головных примесей этилового спирта составляет до 20 тонн в месяц, сивушного масла – до 5 тонн в месяц на одном предприятии, вырабатывающем спирт.

Дешевизна отходов спиртового производства делает актуальным их использование предприятиями малого бизнеса и фермерскими хозяйствами как добавки к топливу печному бытовому.

В данной работе проводились исследования физико- химических свойств композиционного печного топлива, компонентами которого являются:

- 1) Топливо печное бытовое по ТУ 38.101656-99 (в дальнейшем, топливо);
- 2) Концентрат головных примесей этилового спирта из пищевого сырья по ТУ 9182-478-00008064-2002 (в дальнейшем, концентрат);
- 3) Сивушное масло по ГОСТ 17071 – 91.

Каждый компонент является сложной смесью различных веществ, однако по существующей технологии производства спирта из одного сырья (в данном случае патоки) при исследовании свойств композиционного топлива мы допускали, что в определенных пределах каждый компонент является псевдоочистым.

Для исследования свойств композиционного печного топлива от состава нами были взяты еженедельные пробы отходов производства за квартал и усреднены.

Компоненты композиционного топлива смешиваются друг с другом не во всем интервале составов, поэтому основной задачей физико- химических исследований было определение области полной смешиваемости всех трех компонентов при разных температурах.

Композиционное печное топливо должно быть однородной жидкостью вплоть до низких температур, что обеспечивает равномерность подачи и горение топлива в котле в летний и зимний периоды.

Исследование трехкомпонентной смеси проводили последовательно: сначала определяли области смешиваемости для двойных смесей, а затем для тройной смеси.

При повышении температуры взаимная растворимость двух жидкостей, как правило, увеличивается.

В работе исследованы двойные смеси:

- топливо-сивушное масло,
- топливо-концентрат,
- концентрат-сивушное масло.

В пробирки отвешивали по 10 г смесей различного состава, например, 9 г одного компонента, 1 г – другого, 8 г одного компонента, 2 г – другого и так далее. Компоненты смешивали друг с другом и оставляли на 1 сутки: одну серию опытов при 50 ± 2 °С в термостате, другую серию опытов при 25 ± 2 °С, третью серию опытов при 5 ± 2 °С и четвертую серию опытов – двое суток при минус 23 ± 2 °С в морозильной камере. Охлаждение проводили с небольшой скоростью, чтобы при быстром охлаждении не получались метастабильные состояния: после смешения компонентов при комнатной температуре помещали пробирки со смесями в малогабаритный термос, закрывали и оставляли на двое суток в морозильной камере. Скорость охлаждения составляла в среднем 1 градус в час. После этого визуально наблюдали наличие границы расслаивания, не определяя состава жидкостей в сосуществующих слоях. При необходимости составляли смеси с другими составами. Так как компонентами являются сложные смеси, состав которых может меняться в зависимости от режимов производства, то границы области расслаивания определялись с точностью ± 5 вес. % (Табл.4).

По результатам наблюдений, приведенным в табл. 4 построены диаграммы состояния исследованных смесей.

Таблица 4. Результаты визуального анализа расслаивания смесей различного состава

Температура, °С Смеси компонентов	минус 23±2	5±2	25±2	50±2	62±2	53±2
1	2	3	4	5	6	7
Смесь топливо – сивушное масло						
95 : 5	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
90 : 10	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
85 : 15	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
80 : 20	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
75 : 25	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
70 : 30	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
65 : 35	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	
60 : 40	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	
55 : 45	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	
50 : 50	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	
45 : 55	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	
40 : 60	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	
35 : 65	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	
30 : 70	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
25 : 75	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
20 : 80	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
15 : 85	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
10 : 90	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
5 : 95	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	
Смесь топливо - концентрат						
95 : 5	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
90 : 10	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
85 : 15	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
80 : 20	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
75 : 25	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
70 : 30	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
65 : 35	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
60 : 40	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.

Продолжение табл. 4

55 : 45	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
50 : 50	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Рассл.		Не Рассл.
45 : 55	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
40 : 60	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
35 : 65	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
30 : 70	Рассл.	Рассл.	Рассл.	Не рассл.		Не рассл.
25 : 75	Рассл.	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
20 : 80	Рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
15 : 85	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
10 : 90	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.
5 : 95	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.	Не рассл.		Не рассл.

По результатам наблюдений, приведенным в табл. 4 построены диаграммы состояния исследованных смесей.

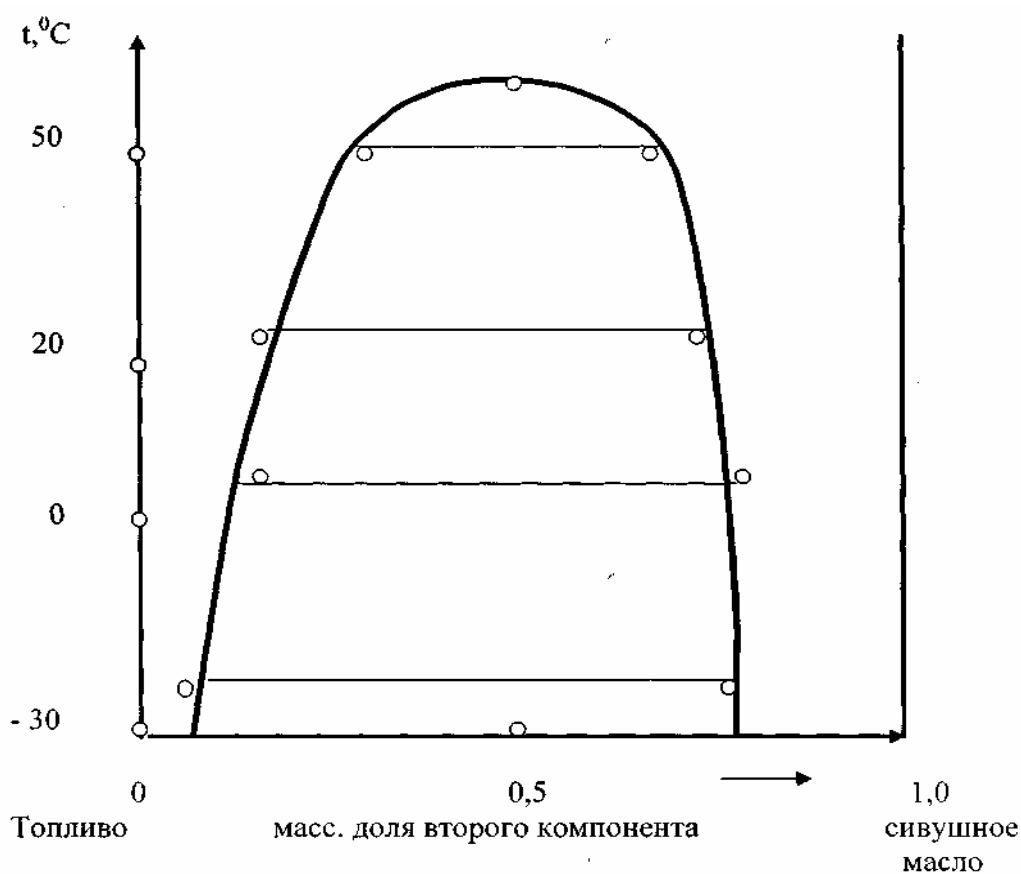


Рис.1. Область расслаивания в квазидвойной системе топливо – сивушное масло

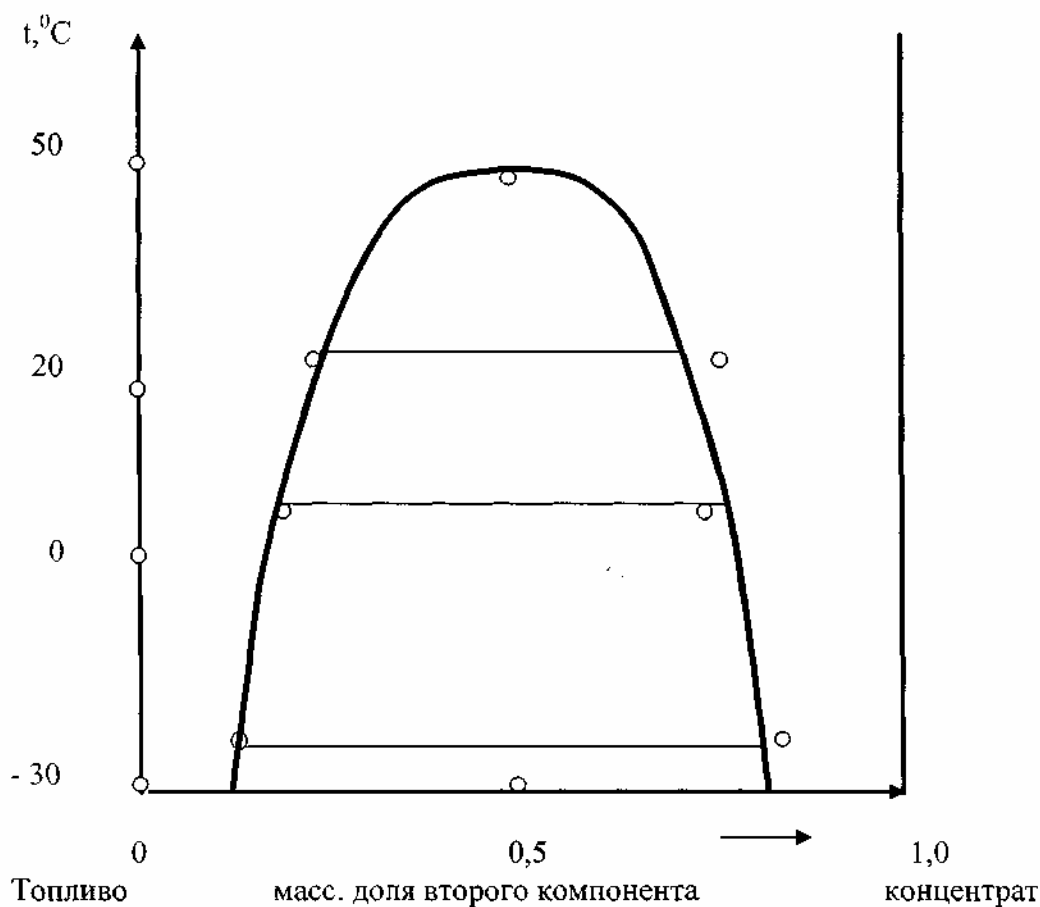


Рис.2. Область расшлаивания в квазидвойной системе топливо - концентрат

Для изображения состава систем из трех компонентов (трехкомпонентных или тройных систем) чаще всего применяют так называемую треугольную диаграмму, которую строят по второму способу Розебома [4] (рис.3). Для этого сторону равностороннего треугольника делят на 100 частей и полученный таким образом отрезок $a/100$ принимают за 1%. Затем на одной из сторон треугольника, например AB , откладывают от точки A по направлению к B отрезок AF , равный b , и от точки B по направлению к A отрезок BF' , равный a . Тогда отрезок FF' будет равен c . Теперь через точки F и F' проводят прямые FD' и $F'E$,

параллельные соответствующим сторонам; точка их пересечения G и изобразит состав системы.

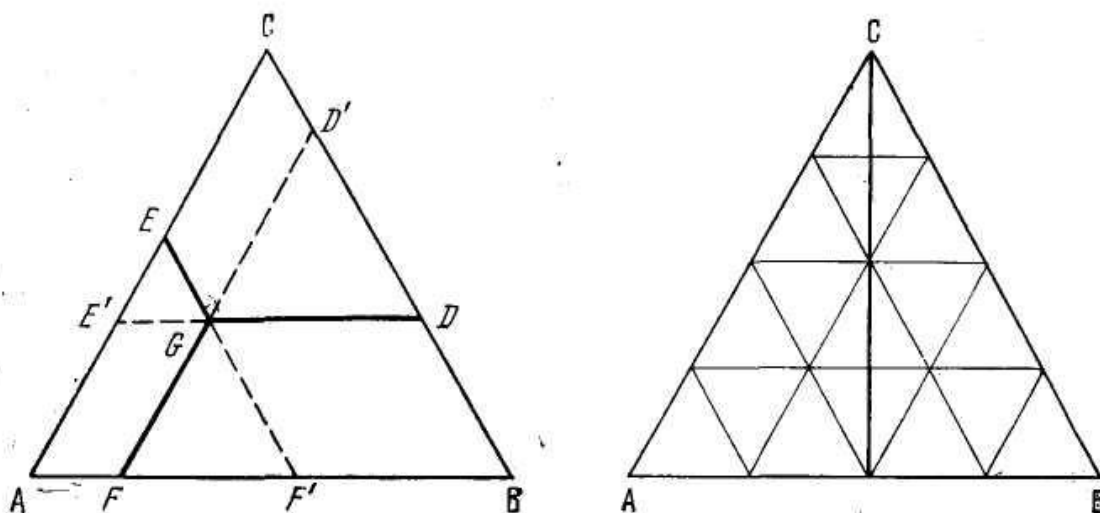


Рис. 3. а) общая схема диаграммы состава тройной системы по Розебому, б) разграфленный треугольник для построения диаграммы состава тройной системы

Если, наоборот, дана точка G внутри треугольника, то для определения отвечающего ей состава проводят через нее прямые $F'E$, FD' и $E'D$, параллельные сторонам. Тогда отрезок GD дает процентное содержание компонента А (a %), GE — компонента В (b %) и GF — компонента С (c %). В самом деле, $GD = BF''$, так как фигура $GDBF'$ — параллелограмм; $GE = GE'$, так как треугольник EGE' — равносторонний, а $GE' = AF$, так как фигура $AE'GF$ — параллелограмм, наконец, $FG = FF'$, так как треугольник FGF' — равносторонний. Можно было вместо отрезков GD , GE и GF взять отрезок GD' , GE' и GF' , поскольку последние соответственно равны первым отрезкам. Это легко доказать, убедившись, что треугольники GDD' , GEE' и GFF' равносторонние. Проще рассматривать точку G как заданную в системе координат BAC с вершиной А, углом BAC , равным 60° . Тогда В и С будут косоугольными координатами точки G . Наконец, можно из

точки G провести прямые, параллельные двум сторонам, например прямые GF и GF' , и прочесть состав по полученным таким образом на одной стороне отрезкам BF' , AF и FF' .

Легко заметить, что вершины треугольника отвечают составу чистых компонентов A , B , C , а стороны — составу двойных систем A — B , B — C , C — A . В самом деле, если мы возьмем вершину A треугольника, то перпендикуляр, опущенный на нее на противоположную сторону, будет высотой треугольника, что отвечает 100% компонента A . Перпендикуляры, опущенные из этой вершины на стороны, проходящие через нее (указывающие содержание компонентов B и C), имеют нулевую длину. Далее, если наша точка находится на какой-либо стороне треугольника, то перпендикуляр, опущенный из этой точки на эту сторону, имеет нулевую длину. Это отвечает нулевому содержанию компонента, изображаемого вершиной треугольника, противолежащей этой стороне. При всех указанных построениях вместо процентов можно брать доли (доля — сотая часть процента).

Метод сечения, обоснование и развитие которого принадлежит Никурашиной и Мерцлину [4], позволяет при минимальном и наиболее легко выполняемом эксперименте построить как бинодальную кривую, так и полную совокупность нод в тройной системе. Для построения диаграммы необходимо экспериментально получить несколько кривых, связывающих состав смесей на сечениях треугольной диаграммы состава со свойствами образованных этими смесями равновесных фаз. Для этой цели используются секущие, проведенные через одну из вершин треугольника состава и пересекающие ноды области расслаивания.

Сечения выбираются с таким расчетом, чтобы они пересекали по возможности большее число отдельных нод и наряду с этим также бинодальную кривую. Точности выбора сечений помогают

предварительное (ориентировочное) построение бинодальной кривой и определение положения критической точки.

В данной работе нами был использован метод сечений для построения границы области расслаивания в тройной системе топливо – сивушное масло - концентрат при температурах $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и минус $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ (рис. 4 и 5).

Анализ составов смеси топливо – сивушное масло – концентрат при минус $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ дает наиболее оптимальную область, в которой смесь гарантированно не расслаивается и нет затвердевания компонентов:

топливо – от 45 до 38 об. %;
сивушное масло - от 30 до 35 об. % ;
концентрат - остальное.

Смеси в этой области меньше по цене, чем топливо печное на 45 – 50 %, т.е стоимость 1 л смеси от 4 до 4,5 руб., при теплотворной способности на 17 – 20 % меньше, чем топлива печного. Даже если увеличить на 17 – 20 % подачу смеси в котел, уменьшение стоимости смеси по сравнению с топливом печным составит 3 – 3,5 рубля за 1 литр, т.е в среднем на 30 %.

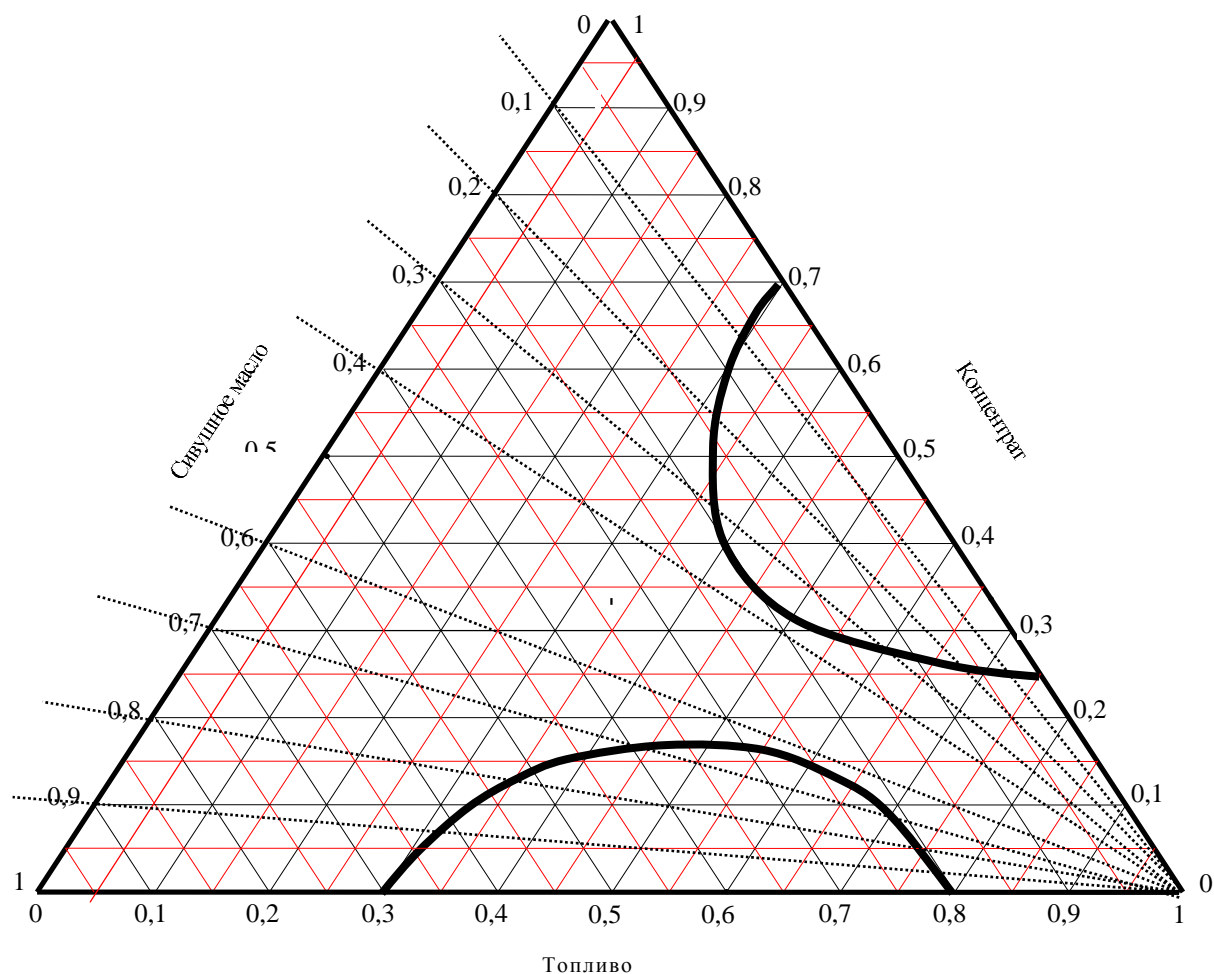


Рис. 4. Разрез диаграммы квазитройной системы топливо – сивушное масло – концентрат при 25 ± 2 °С. (Области расслаивания очерчены жирными линиями)

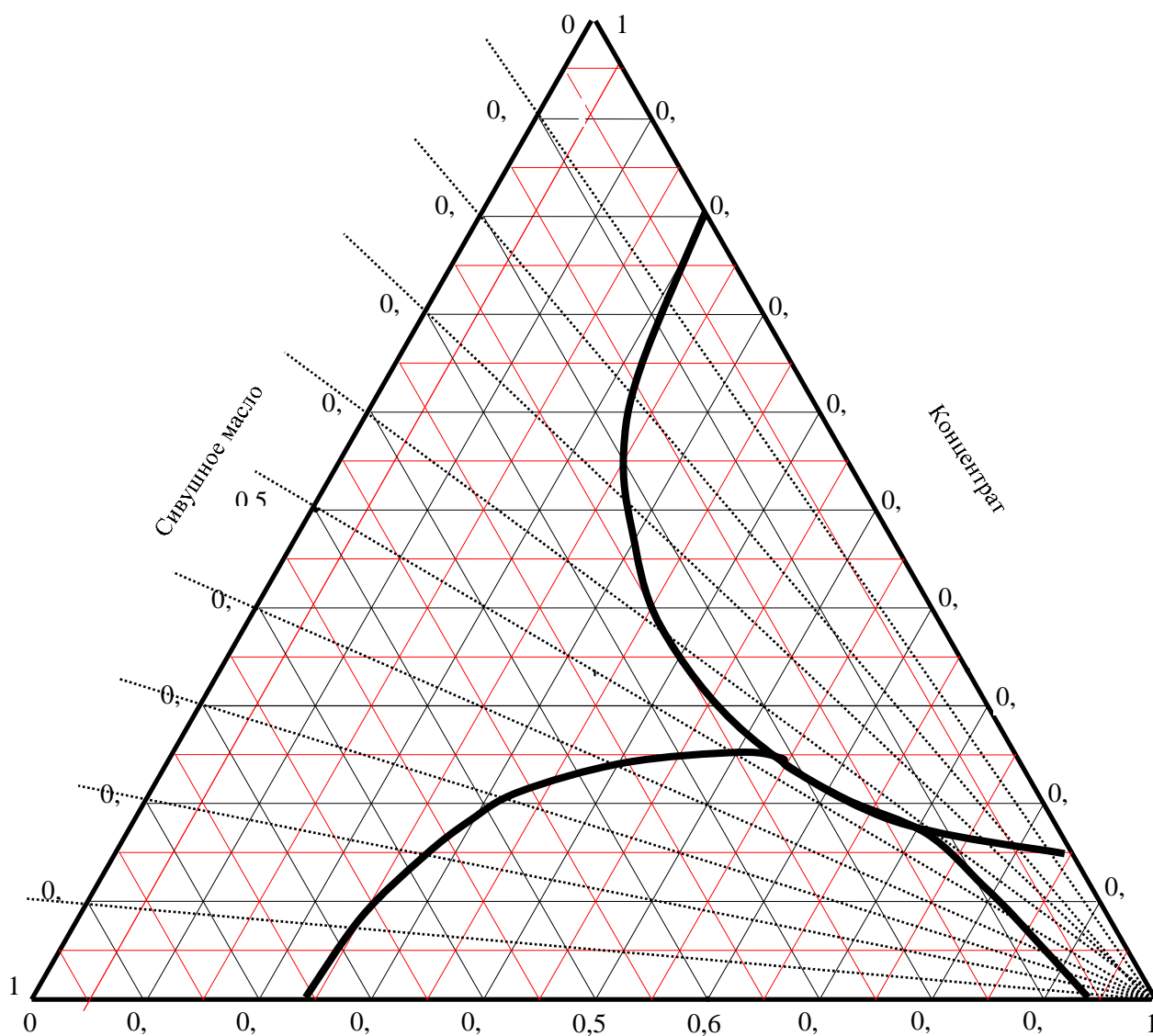


Рис. 5. Разрез диаграммы квазитройной системы топливо – сивушное масло – концентрат при минус 23 ± 2 °С. (Области расслаивания очерчены жирными линиями)

Список литературы

1. ТУ 38.101656-99 «Топливо печное бытовое»
2. ГОСТ 17071 – 91 «Масло сивушное».
3. ТУ 9182-478-00008064-2002 «Концентрат головных примесей этилового спирта из пищевого сырья».
4. В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я.Фиалков. Основы физико-химического анализа. : М. Наука,1976. 503 с.