

13. Комаров М.С. Динамика грузоподъемных машин / М.С. Комаров. – М.: Машиностроение, 1969. – 206 с.
14. Казак С.А. Динамика мостовых кранов / С.А. Казак. – М.: Машиностроение, 1968. – 331 с.
15. Лобов Н.А. Динамика грузоподъемных кранов / Н.А. Лобов. – М.: Машиностроение, 1987. – 160 с.
16. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление / Л.Э. Эльсгольц. – М.: Наука, 1969. – 424 с.
17. Ловейкін В.С. Оптимізація перехідних режимів руху механічних систем прямим варіаційним методом / В.С. Ловейкін, Ю.О. Ромасевич. – К.; Ніжин: Видавець ПП Лисенко М.М., 2010. – 184 с.
18. Демиденко Е.З. Линейная и нелинейная регрессии / Е.З. Демиденко. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 303 с.

В статье выполнена постановка задачи оптимального управления движением грузоподъемного крана с грузом на гибком подвесе. Показано невозможность использования вариационного метода для решения задачи. На основе прямого вариационного метода найдено приближенное решение задачи. Исследовано влияние количества дополнительных краевых условий на величину оптимизационного критерия. Предложен показатель степени „близости” значения критерия к его минимальному значению.

Прямой вариационный метод, оптимальное управление, грузоподъемный кран, нелинейная регрессия.

The paper made formulation of problem of crane motion optimal control with load on flexible suspension. Shown the inability to use variational method to solve the problem. On basis of direct variational method approximate solution of problem. The influences of number of additional boundary conditions on value of optimization criterion have been showed. Proposed exponent of „closeness” to value of criterion to its minimum value.

Direct variational method, optimal control, load-lifting crane, nonlinear regression.

УДК 662.767.3

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ЛУЖНОСТІ БЮДИЗЕЛЯ

О.В. Поліщук, Н.І. Козак, магістри
В.М. Поліщук, кандидат технічних наук
А.В. Білецький, магістр

© О.В. Поліщук, Н.І. Козак, В.М. Поліщук, А.В. Білецький, 2014

Наведена методика потенціометричного титрування, адаптована до визначення лужності біодизеля. Розглянуті технічні засоби для проведення потенціометричного титрування біодизеля.

Біодизель, лужність, потенціометричне титрування, робочий електрод, електрод порівняння, рН-метр.

Постановка проблеми. В зв'язку із виникненням глобальних енергетичної та економічної світових криз, людство активно здійснює пошук альтернативних викопним джерел енергії. Особливо велику увагу приділяється пошукам заміників світлих нафтопродуктів, адже без автомобілів, літаків, поїздів людство не бачить свого подальшого існування. Велика частина автомобілів, більшість тракторів та інших мобільних та стаціонарних машин мають привід від дизельних двигунів, які на сучасному етапі, в основному, працюють на нафтовому дизельному паливі, одним із заміників якого є біодизель.

При виробництві біодизеля за традиційною технологією для прискорення реакції метанолізу обов'язково застосовується кислотний або лужний каталізатор. Гетерогенний каталізатор при виробництві біодизеля використовується рідко, в основному слугує гомогенний каталізатор. У разі застосування кислотного каталізатора тривалість реакції становить від однієї до 45 годин, лужного – від декількох десятків хвилин до 8 годин (залежно від температури і тиску). По причині більш швидкого проходження реакції метанолізу головним чином використовується лужний каталізатор (гідроксид калію або натрію), розчин якого в метанолі додається до жирів для отримання біодизеля. Однак сам каталізатор не вступає в реакцію метанолізу, а тільки її прискорює. Тому у виготовленому біодизелі він залишається повністю, викликаючи корозію двигуна. Продукти корозії, потрапляючи в зазор між циліндром та поршнем, викликають їх абразивне зношення. В разі потрапляння їх в паливну систему, вони можуть забивати паливні фільтри, або зовсім блокувати роботу паливної апаратури внаслідок неможливості розпилення палива через форсунки.

Аналіз останніх досліджень. При застосуванні технології з надкритичним станом метанолу в зв'язку із відсутністю каталізатора очищення біодизеля від нього не потрібне. Відсутність необхідності очищення виробленого біодизеля характерна і при застосуванні традиційної технології із гетерогенним каталізатором, оскільки такий каталізатор не забруднює отриманий продукт. Проблема полягає в тому, що технологія з надкритичним станом метанолу в зв'язку із своєю складністю у нас ще не застосовується, а традиційна технологія із гетерогенним каталізатором в зв'язку із значною вартістю обладнання використовується при великих обсягах

виробництва біодизеля. При дрібнотоварному виробництві біодизеля, що характерний для сільських біодизельних заводів і установок, раціональною є традиційна технологія виробництва біодизеля із використанням гомогенного каталізатора, який після реакції метанолізу залишається в виробленому біодизелі [1, 2].

Оскільки в якості гомогенного каталізатора застосовуються КОН і NaOH, тобто речовини, що мають в своєму складі лужні метали калій і натрій, більшість стандартів на біодизель регламентують вміст саме цих металів. Згідно європейського стандарту EN 14214:2012-11 "Нафтопродукти рідкі. Метиллові ефіри жирних кислот (FAME) для дизельних двигунів і опалення. Вимоги та методи випробувань", вміст лужних металів в біодизелі не повинен перевищувати 5 мг/кг [3]. Аналогічні значення лужних металів в біодизелі зафіксовані і в вітчизняному стандарті ДСТУ 6081:2009 "Ефіри метиллові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги" [4], американському ASTM D 6751 "Паливо біодизельне (B100) як компонент змішування для дистильованих палив. Технічні умови" [5] та німецькому DIN 51606 [6].

Вміст калію і натрію відповідно до європейських EN 14109:2003 і EN 14108:2003 та вітчизняних ДСТУ EN 14109:2009 і ДСТУ EN 14108:2009 стандартів визначають атомною полуменевою абсорбційною спектрометрією за довжини хвилі 766,5 і 589 нм відповідно.

Разом із тим, визначення вмісту лужних металів за допомогою атомної полуменевої абсорбційної спектрометрії досить дороге. Наприклад, вартість атомно-абсорбційного спектрометра С-115М1 з додатковим обладнанням перевищує 100 тис. грн., а вартість дослідження однієї проби на даному приладі може доходити до 500 грн. Крім того, на корозійні властивості біодизеля впливають не самі лужні метали, а їх сполуки з гідроксильною групою OH, тобто луги.

За німецьким стандартом на біодизель DIN 51606 його лужність не повинна перевищувати 5 мг/кг [6]. Розроблена методика визначення лужності нафтопродуктів і мастильних матеріалів, яка наведена в [7]. Разом із тим не існує методики визначення лужності біодизеля.

Тому, **метою наших досліджень** є адаптація існуючої методики визначення лужності нафтопродуктів до біодизеля.

Результати досліджень. Лужність біодизеля можна визначати методом потенціометричного титрування за формулою:

$$L = \frac{56,1 \cdot c \cdot (V_1 - V_0)}{m}, \quad (1)$$

де L – лужність біодизеля, мг/г; c – концентрація розчину соляної кислоти, моль/л; V_1 – об'єм 0,1 моль/дм³ соляної кислоти, витраченої на титрування зразка до скачка потенціалу, мл; V_0 – об'єм 0,1 моль/дм³

соляної кислоти, витраченої на титрування контрольного зразка до значення ЕДС в буферному розчині або скачка потенціалу в цій області, мл; m – маса продукту, що аналізується, г.

Для проведення дослідження збирається установка потенціометричного титрування (рис. 1) у складі скляного стакана 9, кришки з отворами для електродів і бюретки 7, двох електродів – робочого 8 (скляний) та порівняння 3 (хлорсрібний), які з'єднуються із рН-метром (в нашому випадку – аналізатором іонів Al-123, ціна якого, на відміну від атомно-абсорбційного спектрометра, становить 4,5 тис. грн.), скляної бюретки 5. Установка встановлюється на магнітну мішалку 10.

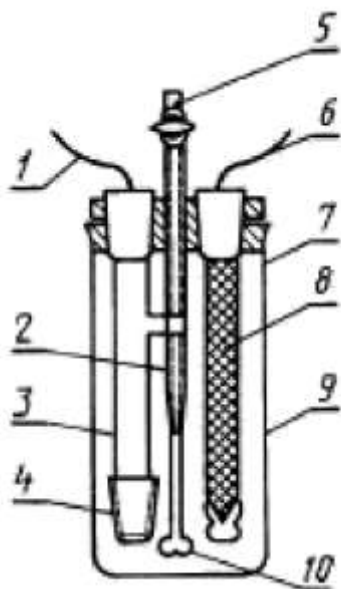


Рис. 1. Установка потенціометричного титрування [7]: 1 – провід для електрода порівняння; 2 – подовжений кінець бюретки (перед мішалкою); 3 – електрод порівняння; 4 – трубка із скляним штифтом; 5 – бюретка; 6 – екранований провід для скляного електрода; 7 – кришка; 8 – скляний електрод; 9 – стакан; 10 – мішалка.

Щоденно для кожної пари електродів визначаються показники приладу в неводному лужному розчині. Це необхідно для вибору кінцевої точки титрування у випадку, коли на кривій титрування будуть відсутні чіткі точки перегину. Для цього електроди занурюються у неводний лужний буферний розчин, який перемішують на протязі 5 хвилин, підтримуючи температуру у межах 2°C від температури, при якій буде виконуватись титрування. Реєструються показники потенціалу електродів, які приймають як кінцеві точки на кривих титрування, що не мають точок перегину.

Для приготування неводного буферного розчину до 100 мл розчинника (толуолу) додається 10 мл буферного розчину і

перемішується впродовж години. Для приготування буферного розчину ретельно зважується 27,8 г м-нітрофенолу і переноситься в мірну колбу місткістю 1л, яка містить 100 мл безводного ізопропанолу. Далі із мірного циліндра місткістю 500 мл при безперервному перемішуванні додається в колбу 25 мл 0,1 моль/дм³ розчину гідроксиду калію. Доливається до мітки 1 л ізопропанолом і ретельно перемішується.

Визначення лужності біодизеля відбувається наступним чином. У стакан для титрування місткістю 250 см³ відбирається маса зразка згідно таблиці і розчиняється в 125 см³ розчинника для титрування, який готують шляхом змішування 500 см³ толуолу, 5 см³ води і 495 см³ ізопропанолу.

Маса проби для дослідження.

Лужне число, мг КОН на 100 г продукту	Маса проби для визначення, г	Похибка зважування, г
0,05-1,0	20,0 ± 2,0	0,10
1,0-5,0	5,0 ± 0,5	0,05
5-20	1,0 ± 0,1	0,005
20-100	0,25 ± 0,02	0,001
100-250	0,1 ± 0,01	0,0005

Електроди перед кожним титрування на 5 хв поміщаються в дистильовану воду, після чого насухо протираються сухою тканиною. Стакан встановлюється на титрувальний стенд, регулюючи його положення так, щоб електроди наполовину були зануреними у розчин. Включається мішалка, її оберти регулюються так, щоб незважаючи на енергійне перемішування, розчин не розбризкувався і в ньому не утворювались повітряні бульбашки.

Заповнюється бюретка порцією 0,1 моль/дм³ спиртовим розчином соляної кислоти, яка встановлюється на штативі, який розміщується так, щоб кінець бюретки на 25 мм був опущений в рідину в стакані. Далі відбувається власне титрування. Титрант додається у невеликих порціях по 0,1 см³. Після кожної такої порції виконується вимірювання потенціалу, результати фіксуються. Після встановлення постійного потенціалу записується об'єм розчину, що додається із бюретки, і показання вимірювального приладу (якими є потенціал, що не змінюється протягом 1 хв більше, ніж на 5 мВ). На початку титрування, а також у точках перегину кривої титрування, коли додавання 0,1 моль/дм³ спиртового розчину соляної кислоти викликає зміну потенціалу більше, ніж на 30 мВ, додаються порції розчину по 0,05 см³. Титрування закінчується, коли потенціал після додавання 0,1 н. спиртового розчину соляної кислоти змінюється менше, ніж на 5 мВ.

Видаляється розчин, що титрується, промиваються електроди й кінець бюретки толуолом, потім ізопропанолом, а закінчується промивання дистильованою водою. Перед наступним титруванням для відновлення водного гелевого шару скляного електрода він занурюється дистильовану воду не менш ніж 5 хв.

Після проведення дослідів наносяться на графік об'єми 0,1 моль/дм³ спиртового розчину соляної кислоти, що додаються при титруванні, і ЕРС, визначену аналізатором іонів АІ-123 (рис. 2).

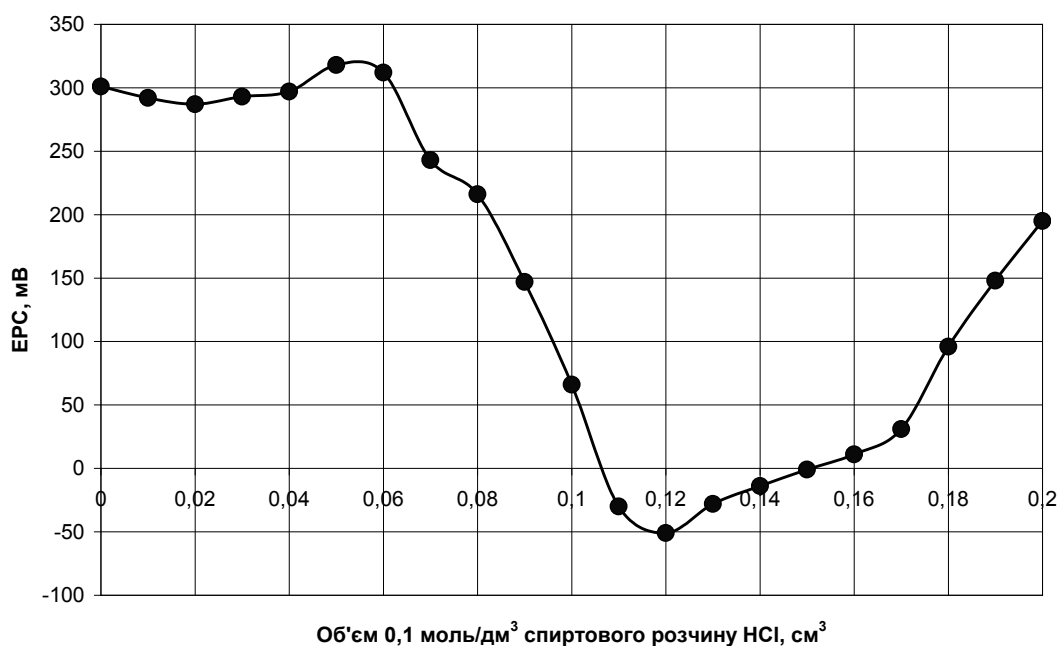


Рис. 2. Крива потенціометричного титрування зразка біодизеля, виготовленого при співвідношенні метанолу до гідроксиду калію як 10 до 0,7.

Індикація точки еквівалентності проводиться за різкого стрибка величини вимірюваної ЕРС (найменше значення), яка змінюється завдяки зміні рівноважного потенціалу індикаторного (робочого) електрода ($E_{роб}$) в результаті хімічної реакції за участю зразка біодизеля. В даному випадку точка еквівалентності відповідає $ЕРС = -51$ мВ, яка отримується при додаванні до розчину біодизеля об'єму $V_1 = 0,12$ см³ 0,1 моль/дм³ спиртового розчину HCl. Для кожної серії зразків проводиться контрольний дослід, при якому титрується 125 см³ розчинника порціями 0,05 см³ соляної кислоти. Фіксуються найменше значення ЕРС та об'єм титрувального розчину, що йому відповідає (рис. 3). Точка еквівалентності контрольного дослідів потенціометричного титрування відповідає $ЕРС = 249$ мВ, яка отримується при додаванні до розчинника об'єму $V_0 = 0,013$ см³ 0,1 моль/дм³ спиртового розчину HCl. Концентрація розчину соляної

кислоти с становить $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Маса продукту, що аналізується m , становить $21,1162 \text{ г}$.

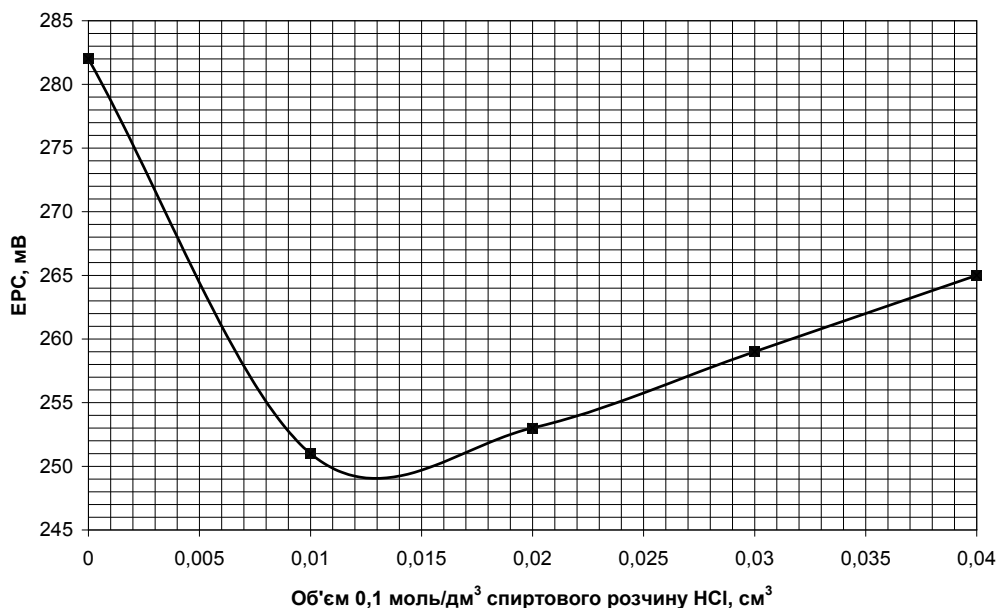


Рис. 3. Крива контрольного дослідження потенціометричного титрування.

Тому за формулою (1) лужне число біодизеля, виготовленого при співвідношенні метанолу до гідроксиду калію як 10 до 0,7, становить:

$$L = \frac{56,1 \cdot 0,1 \cdot (0,12 - 0,013)}{21,1162} = 0,0362 \text{ мг/г.}$$

Отримане значення лужності біодизеля порівнюється із допустимим значенням лужності біодизеля, зазначеним в німецькому стандарті на біодизель DIN 51606 [6], яке не повинне перевищувати 5 мг/кг , і приймається рішення про очищення біодизеля від залишків лужного каталізатора.

Висновки

1. Лужний каталізатор в біодизелі викликають корозію двигунів, тому його необхідно видаляти. Більшістю стандартів на біодизель нормується не концентрація в ньому лугів, а вміст лужних металів, який визначається на атомно-абсорбційних спектрометрах. Однак їх вартість яких перевищує 100 тис. грн., тому дані дослідження є надзвичайно дорогими. Разом із тим, лужні метали викликають корозію лише в сполучі з гідроксильною групою OH, тобто в вигляді лугів. Значення лужності біодизеля нормується в стандарті DIN 51606.

2. Для визначення лужності біодизеля застосовується метод потенціометричного титрування, при якому індикація точки еквівалентності проводиться за різкого стрибка величини вимірюваної

ЕРС. При цьому в якості робочого застосовується скляний електрод, в якості електрода порівняння – хлорсрібний. Лужність біодизеля розраховується за відомими концентрацією розчину соляної кислоти, яка застосовується для титрування, різницею об'ємів титрантів для зразка біодизеля і контрольного зразка, маси зразка біодизеля, і порівнюється із стандартним значенням лужності біодизеля, який не повинен перевищувати 5 мг/кг.

3. Вартість обладнання для визначення лужності біодизеля більш ніж в 20 разів нижча, порівняно із обладнанням для визначення вмісту лужних металів.

Список літератури

1. Дубровін В.О. Технічні засоби для виробництва біодизеля / В.О. Дубровін, В.Г. Мироненко, В.М. Поліщук, А.І. Мороз // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування. – К., 2011. – Вип. 166, ч. 2. – С. 67–72.
2. Поліщук В.М. Застосування біопалив для дизельних двигунів / В.М. Поліщук, С.В. Драгнєв, І.І. Убоженко, М.Ю. Павленко, О.В. Поліщук // Науковий вісник Національного аграрного університету. – К., 2008. – Вип. 125. – С. 315–319.
3. EN 14214:2012: Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods – [Valid from 2012-08-29]. – Catalogue on-line №9, 2012. – 20 p. – (European standard).
4. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги: ДСТУ 6081:2009. – [Дійсний від 2009-01-20]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – 12 с. – (Національний стандарт України).
5. ASTM D 6751-02 Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
6. Biodiesel Standards/ [Електронний ресурс] / Biodiesel-fuel.co.uk. 12/11/2012 // Режим доступу до журн.: <http://www.biodiesel-fuel.co.uk/biodiesel-standards/612>.
7. ГОСТ 11362-96: Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. – [Действителен от 1996-06-01]. – М.: Стандартиформ. – 18 с. – (Межгосударственный стандарт).

Приведена методика потенциометрического титрования, адаптированная к определению щелочности биодизеля. Рассмотрены технические средства для проведения потенциометрического титрования биодизеля.

Биодизель, щелочность, потенциометрическое титрования, рабочий электрод, электрод сравнения, рН-метр.

The above method of potentiometric titration adapted to determine alkalinity biodiesel. Considered hardware for the potentiometric titration of biodiesel.

Biodiesel, alkalinity, potentiometric titration, working electrode, reference electrode, pH-meter.