

УДК 621.87

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВОЛОГОГО ОЧИЩЕННЯ БІОДИЗЕЛЯ

В. М. Поліщук¹, Д. А. Дерев'янка², С. Є. Тарасенко¹, Є. О. Антипов¹

¹ Національний університет біоресурсів і природокористування України, Україна.

² Поліський національний університет, Україна.

Стаття зі спеціальності: 133 – галузеве машинобудування.

Кореспонденція авторів: polischuk.v.m@gmail.com; derevyanko.dmutro@gmail.com; setarassenko@ukr.net.

Історія статті: отримано – квітень 2021, акцептовано – серпень 2021, опубліковано – 30 вересня 2021 року.

Бібл. 21, рис. 10, табл. 0.

Анотація. Ефективність вологого очищення метилових ефірів жирних кислот (МЕЖК), які ще називають біодизелем, досліджувалась при проведенні об'ємного, бульбашкового і аерозольного промивання. Об'ємне промивання МЕЖК проводилось за допомогою лопатевої мішалки з трьома лопатями на валу і чотирилопатевої мішалки з похилими лопатями. Частота обертання валу лопатевої мішалки становила 100, 200, 300 і 400 об./хв., чотирилопатевої мішалки з похилими лопатями – 200, 350, 500, 650 об./хв. Пінне промивання МЕЖК здійснювалось при витраті повітря 20 і 60 л/год. за температури МЕЖК 20, 40 і 60°C. Для експериментального дослідження аерозольного промивання МЕЖК застосовувались турбулізатори трьох типів: DC-31-CER з одним отвором, DC-33-CER з двома отворами і DC-56-CER з чотирма отворами. Час проведення дослідів становив 4 год. Відбір проб МЕЖК для визначення його лужності здійснювався через кожну годину. Також через кожну годину відбувалась заміна забрудненої води на чисту.

Об'ємне промивання протягом чотирьох годин незадовільно звільняє МЕЖК від цитрату калію. при пінному промиванні МЕЖК з витратою повітря 20 л/хв. його лужність протягом 1-2 год. барботування знижується в 2-3 рази. Подальше барботування недоцільне, оскільки лужність при цьому не знижується, а зростає. При витраті повітря 60 л/год. на 3-4 год. барботування лужність МЕЖК знижується в 4,5 рази, однак в подальшому спостерігається деяке її зростання. Результуюча лужність МЕЖК при аерозольному його промиванні зменшується приблизно в 2 рази, при чому спостерігається тенденція до її зниження протягом довшого часу промивання.

Із трьох досліджуваних способів промивання МЕЖК для практичного використання можна рекомендувати аерозольний спосіб, причому середньо- і крупнокраплинне промивання необхідно здійснювати протягом не менше як 4-5 год., тоді як дрібнокраплинне – протягом довшого часу.

Ключові слова: біодизель, метилові ефіри жирних кислот, МЕЖК, вологе очищення, об'ємне, пінне, аерозольне промивання, крупнокраплинне і дрібнокраплинне промивання

Постановка проблеми

Для проведення с.-г. робіт щорічно затрачається значна кількість дизпалива – 27,8% від затраченого у народному господарстві України. Забезпечити енергетичну автономність господарств та сільських громад можна шляхом впровадження комплексних екобезпечних технологій виробництва і використання біопалив безпосередньо в господарстві із існуючих ресурсів і відходів. Частково замінити імпорتنі нафтові дизельні палива здатен метиловий ефір жирних кислот (МЕЖК), або як його ще називають – біодизель, який виготовляється із рослинних олій та жирів мікроскопічних водоростей в результаті реакції алкоголізу з використанням етилового чи метилового спирту, які також отримуються в результаті переробки с.-г. біомаси. Впровадження виробництва дизельного біопалива В5 дозволяє зекономити на заміні 5% нафтового дизпалива на МЕЖК і отримати додаткові корми для тваринництва та відходи (сирий гліцерин, soapstock), які є високоефективними косубстратами для біогазових технологій.

Найкраща конверсія жирів відмічається при використанні метанолу (реакція метанолізу). Реакція метанолізу відбувається дуже повільно. Для її пришвидшення застосовуються кислотні або лужні каталізатори. Найпростішим, а отже і найдешевшим, є метаноліз із гомогенним каталізатором.

При метанолізі з гомогенним каталізатором він не вступає в саму реакцію, а тільки її прискорює. Тому в виготовленому МЕЖК каталізатор залишається повністю, викликаючи корозію двигуна. Отже, для отримання якісного МЕЖК, його потрібно очищати від гомогенного каталізатора.

Аналіз останніх досліджень

Для очищення МЕЖК від залишків каталізатора розроблені різні способи, основними серед яких є вологе (промивання) і сухе очищення МЕЖК. Останнім часом почала з'являтися інформація про розробку мембранного способу очищення МЕЖК.

Вологе очищення МЕЖК. Каталізатор з МЕЖК видаляють, змішуючи останній із підкисленою водою (у випадку лужного каталізатора), в результаті чого проходить нейтралізація каталізатора з утворенням солей кислот (мила), які переходять в soapstock. З'єднуючись із водою, солі кислот утворюють кристалогідрати, які у вигляді дрібних пластинок зависають в шарі МЕЖК, поступово під дією сили тяжіння опускаючись на дно реактора. Однак, чим дрібніший розмір цих пластинок, тим довший час їх осідання, який може сягати декількох діб.

Тому для прискорення осідання пластинок солей кислот застосовується промивання МЕЖК водою, яка служить розчинником, що вимиває домішки, залишаючи чистий МЕЖК. Для цього МЕЖК змішують з водою в пропорції 1:5. Вода очищає МЕЖК, розчиняючи в собі забруднювачі. Воду з домішками і МЕЖК розділяють пофазно. Промивання водою здійснюється при температурі 30°C. Якщо якість не буде досягнуто протягом одного циклу, промивання здійснюють декілька раз. Кожен цикл промивання потрібно здійснювати через 45-75 хв. Промивання здійснюється до досягнення нейтрального рН. При цьому промивну воду доведеться нейтралізувати кислотою перед утилізацією [1].

Вологе промивання підрозділяється на бульбашкове (пінне), аерозольне і об'ємне.

Пінне промивання полягає в обережному змішуванні 1/3 води і 2/3 МЕЖК (вода осідає на дно, а МЕЖК залишається на поверхні) і барботуванні повітря через шар води. Бульбашки повітря забезпечують непряме перемішування обох рідин – вони захоплюють невелику кількість води і переносять її через МЕЖК, відбираючи мило та інші домішки. Коли бульбашка розривається на поверхні, вода опускається вниз і відбирає ще більше мила і домішок по дорозі вниз. Приблизно через 6 годин промивки потік повітря перекривається і вода зливається, додається свіжа вода і процес повторюється. Ці заміни води відбуваються тричі, поки вода не стане абсолютно прозорою, а рН води не буде нейтральним. Промивна води може бути використана багато разів для промивання наступних порцій.

Переваги даної технології полягають в тому, що використовується менша кількість води порівняно з іншими технологіями, а також в застосуванні порівняно дешевого обладнання. Процес не вимагає постійного спостереження. До недоліків технології відноситься неефективне очищення МЕЖК поганої якості а також малих об'ємів МЕЖК за рахунок того, що бульбашки можуть перемішати воду і МЕЖК дуже енергійно, що призведе до формування емульсії двох рідин. Утворення емульсії є основною проблемою промивання, однак воно також є

своєрідною формою оцінки якості процесу.

Аерозольне промивання було розроблене як спосіб вирішення проблем з формуванням емульсії. У цьому процесі використовується більша кількість води і більш складне устаткування. Разом із тим, даний метод також маскує проблеми з якістю – можна візуально отримати "хорошу промивку", але не завжди мати уявлення про те, що ж вийшло в результаті. При аерозольному промиванні використовується система розпилювачів, розміщених над шаром МЕЖК, з можливістю стоку води після її протікання крізь паливо. Аерозольне промивання у меншій мірі перемішує МЕЖК, ніж бульбашкове, і видаляє мило поступово. Більш м'яке перемішування означає меншу ймовірність формування емульсії мила, моно- і дигліцеридів. Багато користувачів такої системи додатково проводять і бульбашкове промивання в якості фінального етапу – після видалення мила вже не так активно емульгують воду і паливо, тому використання бульбашкового промивання після аерозольного дає хороший результат. До недоліків аерозольного промивання відноситься підвищене споживання води, більш складне устаткування і маскування потенційних проблем. На жаль, моно- і дигліцериди не видаляються з МЕЖК незалежно від методу промивання – вони не розчиняються у воді і не вимиваються нею, і при аерозольній мийці слід додатково контролювати якість палива.

При *об'ємному промиванні* змішуються рівні кількості води та МЕЖК, після чого вони перемішуються, відстоюються, вода зливається, і процес повторюється багато разів. Цей метод більш трудомісткий, використовує більше води і не може бути автоматизований так, як бульбашковий.

Однак у вологого очищення є свої недоліки. Це довгий процес, який вимагає багато часу для повного очищення МЕЖК. Іноді для досягнення повної прозорості може знадобитися сім чи вісім циклів промивання. Крім того, існує проблема утилізації стічної води з небезпечними домішками. Разом із стічною водою втрачається певна частина МЕЖК.

Як правило, при промиванні МЕЖК використовують комбінацію способів промивання: попереднє аерозольне промивання з кінцевим бульбашковим; одночасне аерозольне і об'ємне промивання. Наприклад, технологія виробництва МЕЖК на американській установці ВР-190 передбачає двократне комбіноване промивання МЕЖК аерозольним і об'ємним способами [2].

Вологе очищення МЕЖК забезпечує ефективне його очищення від гомогенного каталізатора [3]. Разом із тим, як зазначено в роботах [4], [5], вологі способи очищення МЕЖК вимагають використання великої кількості води, що, за даними [6], [7] генерує величезну кількість стічних вод, чим збільшує його собівартість. Так, в роботі [8] стверджується, що при вологому очищенні МЕЖК в Таїланді утворюється не менше 70000 л/добу забруднених стічних вод, які мають високий рівень рН, значні рівні залишкової КОН та жирів, які інгібують ріст мікроорганізмів, що ускладнює природне очищення стічних вод. Крім того, як стверджується в роботі [3], очищений таким

чином МЕЖК необхідно додатково звільняти від води.

При сухому очищенні використовується адсорбент, який відокремлює домішки від МЕЖК. У деяких системах використовуються іонообмінні смоли, в інших – силікат магнію, мінерал, один з видів якого продається компанією Dallas Group of America Inc. під маркою Magnesol. В якості адсорбентів використовуються також вибільні глини, активоване вугілля тощо.

Іонообмінні смоли – високотехнологічні штучні смоли, здатні захоплювати молекули каталізатора на поверхні частинок смоли. Вони являють собою нерозчинні матриці, як правило, у вигляді маленьких (діаметром 1-2 мм) намистини білого або жовтого кольору [3]. При очищенні МЕЖК здійснюється його фільтрація через шар іонообмінної смоли, на поверхні якої відбувається видалення домішок з МЕЖК [1], [9]. В даний час випускаються наступні види іонообмінних смол: Amberlite bd10dry виробництва компанії "Rohm and Hass Chemical Co" (розроблена для видалення з біодизеля метанолу, лужний каталізатор вона не видаляє), Dowex DR-G8 виробництва компанії "Dow Chemical" (розроблена для видалення солей, мила, гліцерину та іншої органіки із сирого МЕЖК; крім того, висušена смола також служить для сушіння МЕЖК, оскільки вловлює і утримує воду), PD206 виробництва компанії "Purolite" (розроблена для видалення мила і гліцерину з біодизеля), Lewatit GF 202 виробництва компанії "Lanxess", Tulsion T-45 BD виробництва компанії "Thermax" (видаляє і гліцерин, і мило з біодизеля), K 2629, SP 120, SPC 112 компанії "Bayer AG".

Так, при очищенні МЕЖК іонообмінною смолою PD206 залежно від рівня забрудненості на очищення 16 м³ МЕЖК може бути використано 1 кг Purolite PD-206. Під час роботи смола буде розбухати і може збільшуватися в об'ємі на 200% від кількості при засипці. Для нормальної роботи системи очищення необхідно забезпечити потік зі швидкістю течії рідини 5-7 м/год. Залежно від кількості використовуваної смоли і кількості виробленого МЕЖК, термін служби смоли становить 30-45 діб [1], [9]. Як зазначено в [10], іонообмінні смоли можуть зменшити рівень мила в МЕЖК з 1200 ppm до 50 ppm і нижче.

Силікат магнію (Magnesol) являє собою дрібнозернистий порошок, що має рівномірний розмір частинок (60 мкм). Для очищення МЕЖК після відділення гліцерину та видалення метанолу Magnesol змішується з ним мішалкою в реакторі протягом 5-10 хв. [11]. Після очищення суміш послідовно пропускають через фільтри з розміром комірок 5 мкм та 1 мкм. Очищений МЕЖК полірується через фільтр з розміром комірок 0,45-0,55 мкм [3]. В роботі [12] відмічається більш ефективне очищення МЕЖК магнезолом порівняно із нейтралізацією підкисленою водою з наступним водяним промиванням.

Силікагелі отримують термічною і хімічною обробкою діоксиду кремнію. Їх питома площа поверхні становить 300-750 м²/г, питомий сумарний об'єм пор – 0,28-0,9 см³/г, насипна вага – 500-800 кг/м³, температура регенерації – 100-200°C.

Алюмогелі – адсорбенти, що отримуються з гідроксиду алюмінію (глинозему). Їх питома площа поверхні поглинання становить 180-200 м²/г, інші параметри – як у силікагелів [13, с. 562-563]. В роботах [14], [15] відмічається задовільне очищення МЕЖК силікагелем, в роботі [16] – більш ефективне очищення МЕЖК силікагелем порівняно з промиванням МЕЖК гарячою дистильованою водою.

Використання неорганічних матеріалів звичайно включає добавляння твердої речовини до МЕЖК та їх перемішування. Утворюється суспензія, а після перемішування розчину протягом необхідного часу, відбувається очищення за допомогою фільтра. При використанні іонообмінних смол виробники звичайно встановлюють колону, наповнену сухою смолою; МЕЖК проходить через смолу потоком до її насичення. У ряді випадків один літр іонообмінної смоли може обробити до 2000 літрів МЕЖК.

Цеоліти – алюмосилікатні глини, які в своєму складі мають оксиди лужних і лужноземельних металів, відрізняються чіткою регулярною структурою пор, які в природних температурних умовах заповнені молекулами води. Цеоліти вбирають речовини в свої абсорбційні пори, але не всі речовини можуть проникнути і залишитися там. Це пояснюється тим, що абсорбційні пори зв'язані між собою порами певного розміру. Проникнути через пори можуть лише ті молекули, критичний діаметр яких менший діаметра пори. За принципом розділення цеоліти відрізняються від інших адсорбентів – у них молекули адсорбтиву "просіваються" крізь ажурну структуру цеоліту. У зв'язку з цим цеоліти характеризуються не питомою площею поверхні пор, а об'ємним заповненням пор адсорбату, що становить 0,2-0,25 см³/г. Насипна вага цеолітів становить 600-800 кг/м³. У природі цеоліти зустрічаються в родовищах туфогенно-осадового типу, які утворилися в результаті змін вулканічних туфів в морських і континентальних басейнах.

Використання цеолітів в технологічних процесах зумовило розробку специфічних вимог до споживчих властивостей цих адсорбентів, яким не завжди відповідали природні цеоліти. Для задоволення цих вимог з 1948 р. розпочалися роботи над синтезом цеолітів. За ці роки синтезовано понад 65 різних цеолітів, більшість яких не мають аналогів у природі.

Структура цеолітів марок 4A і 5A складається з великих та малих (содалітових) абсорбційних пор. До складу елементарного вічка належить одна велика і одна мала пори. Абсорбційні пори цеолітів марок 4A і 5A настільки малі, що в них практично можуть проникати лише молекули води. Цеоліти марок 10X і 13X мають пори великого розміру, чим пояснюються їх більші абсорбційні можливості в порівнянні з цеолітами марок 4A і 5A. Цеоліти марки 3A при звичайних температурах в значній кількості поглинають лише воду. Ця властивість визначила їх широке використання для зневоднення МЕЖК.

Цеоліти використовуються у вигляді молекулярних сит і мембран. Молекулярні сита являють собою кульки цеолітів, якими заповнюється апарат, через який пропускається газ для очищення. Цеолітові мембрани використовуються у вигляді

тонкого шару, нанесеного на керамічну основу, що дозволяє вести процес з великими потоками. У промислових масштабах переважно використовується нанесення цеолітового шару на внутрішні поверхні керамічних елементів (трубок), з метою уникнення механічних пошкоджень і організації оптимального потоку [17]. В роботі [18] встановлена висока ефективність застосування цеолітів марки 5А при очищенні МЕЖК від лужного каталізатора.

Глини (бентоніти, діатоміти, трепели, опоки) мають гірші адсорбційні властивості (питома площа поверхні – 35-150 м²/г, насипна вага – 400-450/м³), однак вони значно дешевші інших адсорбентів. В роботі [19] проводилось порівняння очищення МЕЖК від залишків лужного каталізатора бокситом, бентонітом і ентеросгелем аттапульгітом. Найкращі результати при видаленні мила показала обробка бентонітом.

Активоване вугілля отримують з органічної сировини: кам'яного вугілля, тирси, дерева, відходів шкіряного, паперового та м'ясного виробництва тощо. В процесі його виробництва використовують суху перегонку сировини і подальшу активацію парою або хімічними реагентами для отримання тонкої структури матеріалу. Питома площа поверхні активованого вугілля становить 600-1700 м²/г, об'єм мікропор – 0,3-0,6 см³/г, насипна вага – 380-600 кг/м³. Використовують активоване вугілля у вигляді гранул розміром 1-7 мм або порошоків з частинками розміром до 0,15 мм. Структура активованого вугілля рівномірна, його регенерують і використовують багато разів. До недоліків активованого вугілля відноситься горючість при температурі понад 300°C і висока вартість [13, с. 562-563]. В роботі [20] відмічається вища ефективність очищення МЕЖК активованим вугіллем.

Більшість адсорбентів перед використанням повинні пройти процедуру активації поверхні. Цей процес являє собою прожарювання адсорбенту при температурі 500-600°C для звільнення поверхні від адсорбованих з повітря вологи і газів.

Сухі методи очищення досить ефективні, однак вартість магнезолу і іонообмінних смол досить висока, що значно підвищує собівартість виробленого МЕЖК. Крім того, виробники іонообмінних смол рекомендують не перевищувати концентрацію 500 г/т мила в неочищеному МЕЖК, інакше якість очищення знижується. Тому для зменшення затрат рекомендується проводити попереднє очищення МЕЖК іншими методами. Крім того, якщо МЕЖК сильно забруднений, іонообмінні смоли швидко втрачають свої властивості і погано піддаються регенерації.

Мембранне очищення МЕЖК. Мембранна технологія очищення МЕЖК заснована на використанні процесу його фільтрації. Все мембранні процеси мають мембрану, яка є основним фільтруючим елементом, і являє собою напівпроникну перегородку, що має пористу структуру. Термін «напівпроникна» означає, що одну речовину мембрана пропускає, а іншу затримує. Ця властивість називається селективністю або роздільною здатністю для компонентів суміші, що є основною

властивістю мембрани.

Через напівпроникну мембрану пропускаються тільки молекули рідини, а всі молекули з великою молекулярною вагою затримуються. Для цього мембрани повинні мати пори дуже малого розміру, через що процес очищення на мембрані є досить повільним, вимагає наявності високого тиску і використання мембран з великою площею поверхні.

Мембрани, що використовуються в цих процесах, залежно від розмірів пор і відповідно розмірів затриманих частинок, можна розділити на 4 типи: зворотньоосмотичні, нанофільтраційні, ультрафільтраційні і мікрофільтраційні.

Розмір пор мембрани збільшується від зворотного осмосу до мікрофільтрації, значить, зростає величина максимального розміру утримуваних часток на поверхні робочого шару мембран. При цьому, чим більший розмір пор мембрани, тим менший опір вона створює потоку, і тим менший тиск потрібно, щоб забезпечити процес фільтрації.

Зворотньоосмотичні мембрани за селективними властивостями найбільш вибіркові та ефективні за коефіцієнтом поділу розчинів. У них найменший розмір пор (до 0,001 мкм). Середній відсоток затримування зворотньоосмотичними мембранами становить 97-99% всіх розчинених речовин. Як правило, вони є фінішним етапом очищення рідини. Нанофільтраційні мембрани мають розмір пор від 0,001 до 0,01 мкм, ультрафільтраційні – від 0,01 до 0,1 мкм. Для проведення процесу ультрафільтрації необхідно надлишковий тиск від 2 до 10 атм. Мікрофільтраційні мембрани мають розмір пор 0,1-1,0 мкм і працюють при відносно низькому тиску.

Мембрани бувають органічні і неорганічні. До органічних мембран відносяться полімерні мембрани. Першим полімером, який застосували при виготовленні мембран, був ацетат целюлози. Але його використання обмежене тенденцією до гідролізу в лужному середовищі [21]. В даний час вони замінюються поліамідом, полісульфоном, полікарбонатом та іншими полімерами. Ці синтетичні полімери поліпшують хімічну стійкість і мають кращу стійкість до деградації від дії мікроорганізмів. Однак у органічних розчинниках полімерні мембрани можуть набухати, що призводить до зміни розміру пор. Тому полімерні мембрани під дією розчинників мають короткий термін експлуатації [3], звичайно до року [21].

До неорганічних відносяться керамічні, металокерамічні, металічні, графітові та скляні мембрани. Найбільш застосовуваними є керамічні та металокерамічні мембрани.

Керамічні мембрани застосовуються в широкому діапазоні рН при наявності агресивних середовищ та високому вмісті розчинників. Мембрани з кераміки через крихкість можуть мати геометричну форму тільки у вигляді трубок або багатоканальних блоків. Наслідком такої форми і великої товщини стінок є дуже низька питома продуктивність, що веде до більших капітальних витрат на виготовлення установок (велика площа мембран, підвищена матеріаломісткість тощо), ніж при використанні

полімерних мембран. З іншого боку терміну їх експлуатації вищий.

Металокерамічні мембрани випускаються у вигляді тонких трубчастих або плоских металокерамічних фільтрів. Металокерамічні мембрани не крихкі і мають високу механічну міцність при відносно малій товщині (близько 250 мкм з керамічним шаром приблизно 15 мкм) [21].

Мембранні технології очищення забезпечують найвищу якість очищення МЕЖК. Разом із тим, обладнання дорівнює, потребує великих енергозатрат. Органічні мембрани не стійкі до розчинників, а недолік керамічних мембран полягає в їх крихкості [3].

Мета досліджень

Мета дослідження – перевірка ефективності очищення МЕЖК вологими способами; встановлення оптимальних і раціональних параметрів очищення МЕЖК.

Результати досліджень

Ефективність промивання МЕЖК досліджувалась при проведенні об'ємного, бульбашкового і аерозольного промивання.



Рис. 1. Дослідження об'ємного промивання МЕЖК.

Fig. 1. Research of volume washing of FAME.

Методика експериментального дослідження об'ємного промивання МЕЖК. Для експериментального дослідження об'ємного промивання МЕЖК готується з використанням метилату калію, отриманого при співвідношенні метанолу до КОН як 1 до 0,6. Після цього отриманий

МЕЖК очищається від метанолу і нейтралізується 1% водним розчином лимонної кислоти при нормі нейтралізації 5,5 мл на 100 мл МЕЖК.

В стакан об'ємом 300 мл вливається 1/3 МЕЖК після нейтралізації і 2/3 води. Стакан за допомогою штатива поміщається в термостат ТЖ-ТС-01/16, на якому встановлюється температура 40°C. Перемішування здійснюється за допомогою лопатевої мішалки з трьома лопатями на валу і чотирилопатевої мішалки з похилими лопатями. Привод мішалок здійснюється від перемішуючого пристрою EUROSTAR digital (рис. 1).

Частота обертання валу лопатевої мішалки становить 100, 200, 300 і 400 об./хв. (при більших частотах обертання утворена воронка досягає дна стакану), чотирилопатевої мішалки з похилими лопатями: 200, 350, 500, 650 об./хв. Час проведення досліду становить 4 год. Відбір проб МЕЖК для визначення його лужності здійснюється через кожну годину. Також через кожну годину відбувається заміна забрудненої води на чисту.

Методика дослідження ефективності пінного промивання МЕЖК. Після приготування, очищення і нейтралізації в колбу об'ємом 300 мл вливалось 1/3 МЕЖК після нейтралізації і 2/3 води. В горловину колби встановлюється насадка з двома входами. Через один із входів в колбу трубкою із титановою насадкою від акваріумного мікрокомпресора нагнітається повітря, яке барботується через шар води і МЕЖК (рис. 2), через інший видаляється відпрацьоване повітря. Витрата повітря становить 20 і 60 л/год. Колба за допомогою штативу встановлюється в термостат ТЖ-ТС-01/16. Дослідження проводяться при температурі МЕЖК 20, 40 і 60°C.



Рис. 2. Дослідження процесу пінного промивання МЕЖК.

Fig. 2. Investigation of the process of foam washing of FAME.

Час проведення досліду становить 4 год. Відбір проб біодизеля для визначення його лужності здійснюється через кожну годину. Також через кожну годину відбувається заміна забрудненої води на чисту.

Методика дослідження аерозольного промивання МЕЖК. Після приготування, очищення і нейтралізації в перевернуту пляшку ПЕТ (без днища) об'ємом 2 л, в якій в кришці змонтований кран для зливання води (рис. 3), наливається 300 мл біодизеля кімнатної температури. Над нею розміщується відцентровий повноконусний розпилювач "Disc and Core" фірми TeeJet (рис. 4), який складається із корпусу з одною насадкою QJ17560A-NJB, байонетного ковпачка CP 26277-1-NY, сердечника-турбулізатора (застосовуються турбулізатори трьох типів: DC-31-CER з одним отвором, DC-33-CER з двома отворами і DC-56-CER з чотирма отворами), керамічного диска з отвором DCER-2 діаметром 1 мм та гумового ущільнювача CP-18999. В пляшку ПЕТ із МЕЖК через повноконусний розпилювач "Disc and Core" за допомогою гідралічного насоса, сконструйованого із бака садового обприскувача і компресора "Атлант" від холодильника для підтримання заданого тиску (рис. 5), розпилюється вода (рис. 6). З часом спостерігається розшаровування МЕЖК і води. Інтенсивність розшаровування підвищується при вібрації стінок пляшки ПЕТ (рис. 7). Промивна вода по мірі накопичування періодично зливається через кран в кришці пляшки в місткість.



Рис. 3. Кришка на пляшці ПЕТ із змонтованим краном для зливання води.

Fig. 3. Cap on a PET bottle with the mounted tap for water draining.



Рис. 4. Відцентровий повноконусний розпилювач "Disc and Core" фірми TeeJet.

Fig. 4. Centrifugal full-cone spray "Dis and Core" of TeeJet firm.



Рис. 5. Гідралічний насос на основі садового обприскувача і компресора від холодильника.

Fig. 5. Hydraulic pump based on a garden sprayer and compressor from the refrigerator



Рис. 6. Дослідження аерозольного промивання МЕЖК: *a* – суміш МЕЖК з водою; *b* – процес розпилювання води над шаром МЕЖК.

Fig. 6. Investigation of aerosol washing of FAME: *a* - a mixture of FAME with water; *b* - the process of spraying water over the layer methyl esters of fatty acids.



Рис. 7. Процес розшарування при аерозольному промиванні МЕЖК: *a* – початок; *b* – закінчення.

Fig. 7. The process of stratification during aerosol washing FAME: *a* - the beginning; *b* - end.

Тиск підтримується в межах 2 Бар. Використовуються турбулізатори трьох типів: DC-31-CER з одним отвором, DC-33-CER з двома отворами і DC-56-CER з чотирма отворами.

Час проведення дослідів становить 5 год. Відбір проб метилового ефіру для визначення його лужності здійснюється через кожну годину.

Результати експериментальних досліджень об'ємного промивання МЕЖК. Динаміка зміни лужності метилового ефіру наведена на рис. 8, *a* (для лопатевої мішалки) і на рис. 8, *b* (для чотирилопатевої мішалки з похилими лопатями).

Як видно із рис. 8, при об'ємному промиванні за допомогою лопатевих мішалок лужність МЕЖК з часом зростає, що можна пояснити розбиванням пластинок цитрату калію на більш дрібні в результаті механічного перемішування та поганого їх переходу від шару МЕЖК до шару води.

При цьому при використанні стандартної лопатевої мішалки різке зростання лужності МЕЖК спостерігається вже протягом першої години промивання, в подальшому лужність також дещо зростає або стабілізується на досягнутому рівні, який значно перевищує рівень лужності відразу після нейтралізації МЕЖК.

При використанні лопатевої мішалки з похилими лопатями лужність біодизеля зростає не різко, а поступово і протягом досліджуваного часу промивання перевищує рівень лужності відразу після нейтралізації МЕЖК.

Отже, об'ємне промивання протягом чотирьох годин незадовільно звільняє МЕЖК від цитрату калію.

Результати експериментальних досліджень пінного промивання МЕЖК. Динаміка зміни лужності МЕЖК наведена на рис. 9, *a* (при витраті повітря 20

л/год) і на рис. 9, *b* (при витраті повітря 60 л/год.).

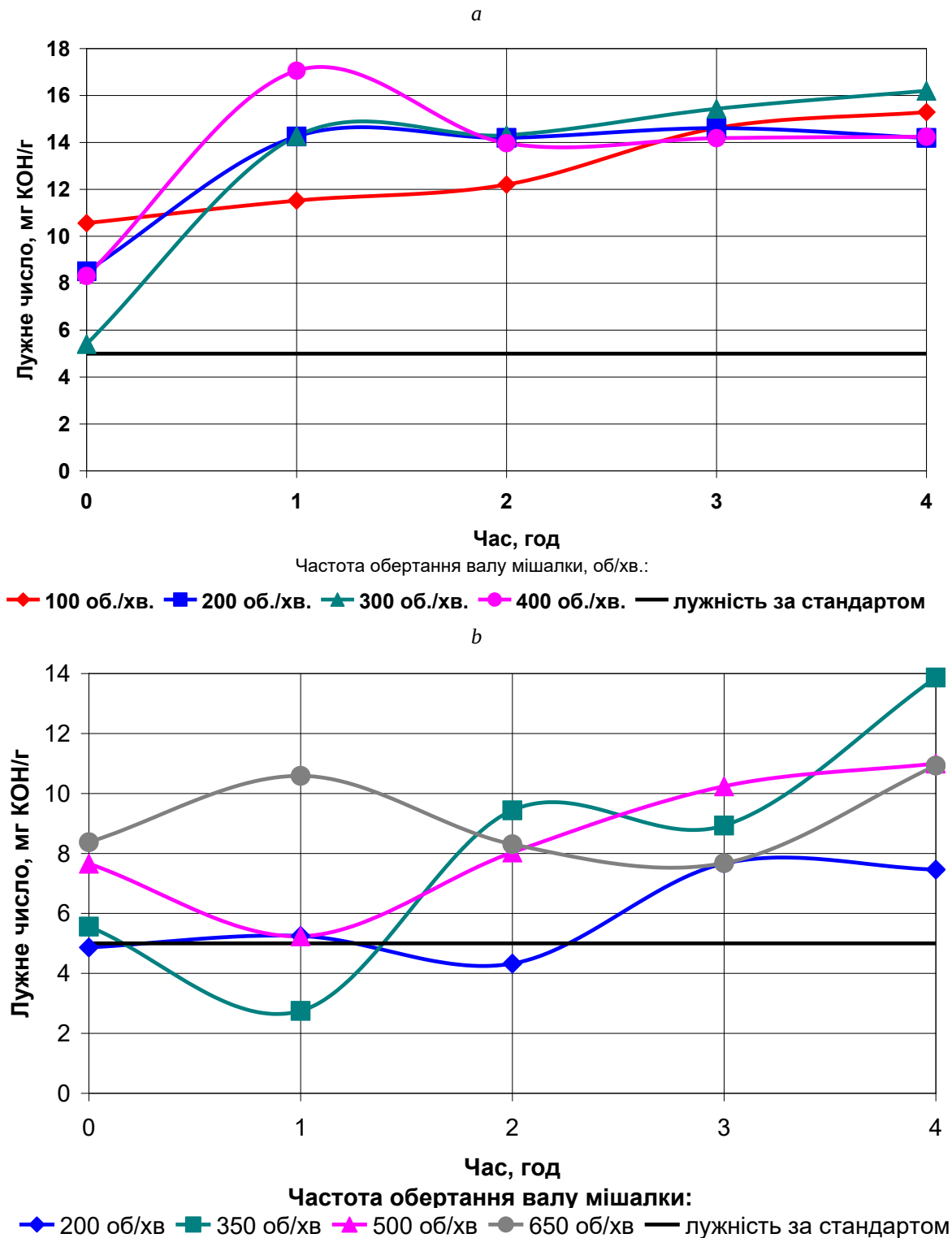


Рис. 8. Динаміка зміни лужності МЕЖК в часі при об'ємному промиванні: *a* – за допомогою лопатевої мішалки; *b* – за допомогою чотирилопатевої мішалки з похилими лопатями.

Fig. 8. Dynamics of change of alkalinity of FAME in time at volume washing: *a* – using a paddle stirrer; *b* – using a four-bladed stirrer with inclined blades.

Як видно із рис. 9, лужність МЕЖК при його пінному промиванні в більшості випадків спочатку знижується протягом перших 2-3 год. до рівня, який не перевищує 5 мг КОН/кг, однак потім поступово починає зростати. При витраті повітря в 20 л/год. після 4 год. промивання лужність МЕЖК перевищує стандартну на всьому діапазоні досліджуваних

температур. При витраті повітря 60 л/год. після 4 год. промивання лужність МЕЖК, що промивався при температурах 20°C і 60°C знаходиться на рівні стандарту, однак демонструє тенденцію до зростання при подальшому промиванні. Лише промивання при температурі 40°C дає зменшення лужності МЕЖК

нижче стандартного.

Отже, при пінному промиванні МЕЖК з витратою повітря 20 л/хв. його лужність протягом 1-2 год. барботування знижується в 2-3 рази. Подальше барботування недоцільне, оскільки лужність при

цьому не знижується, а зростає. При витраті повітря 60 л/год. на 3-4 год. барботування лужність МЕЖК знижується в 4,5 рази, однак в подальшому спостерігається деяке її зростання.

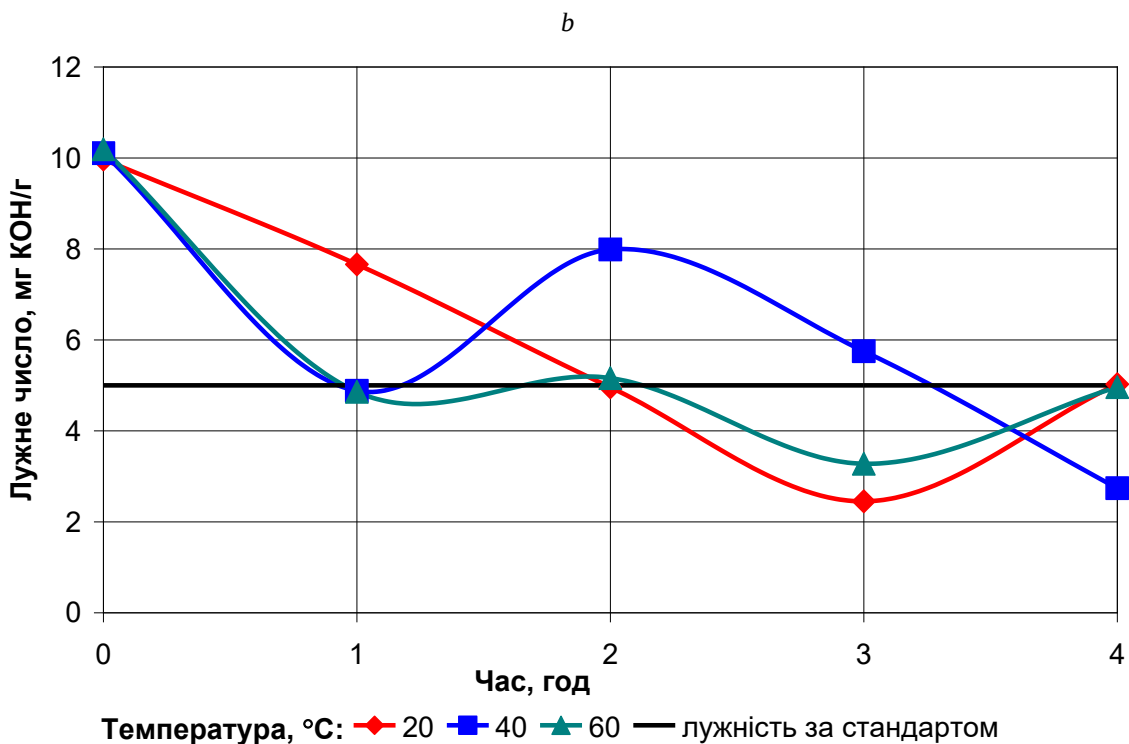
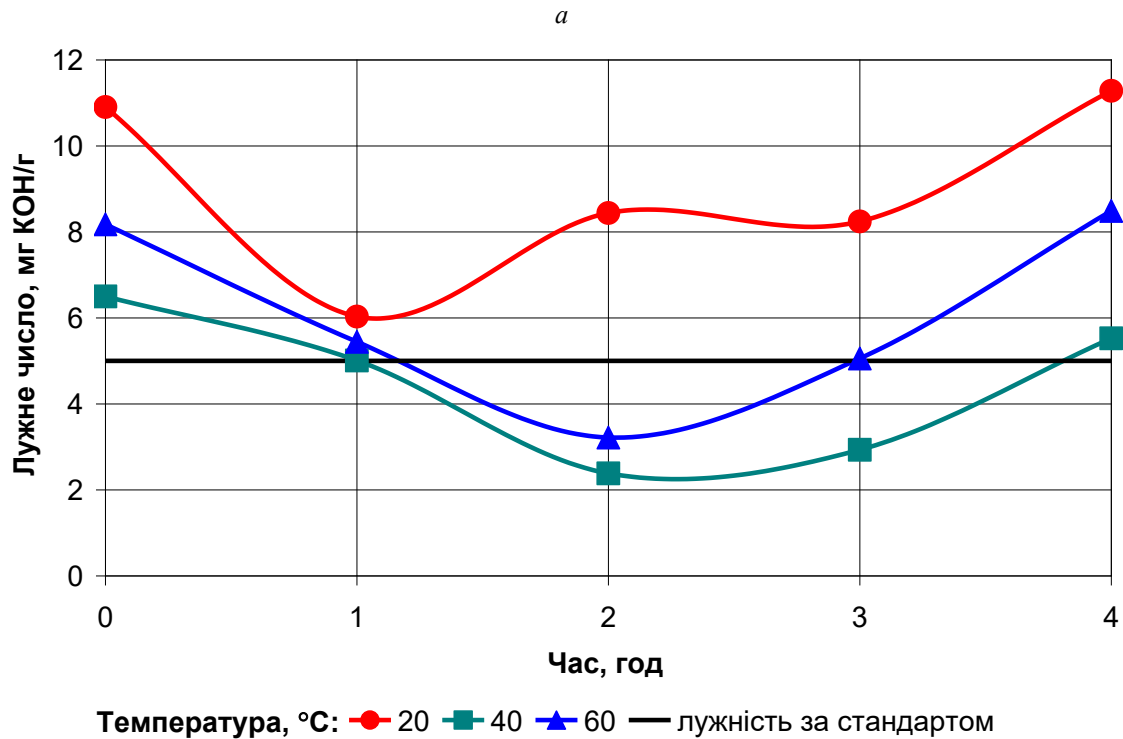


Рис. 9. Динаміка зміни лужності МЕЖК в часі при пінному промиванні за витрати повітря: *a* – 20 л/год.; *b* – 60 л/год.

Fig. 9. Dynamics of change of alkalinity of FAME in time at foam washing at air expenses: *a* – 20 l/hr; *b* – 60 l/hr.

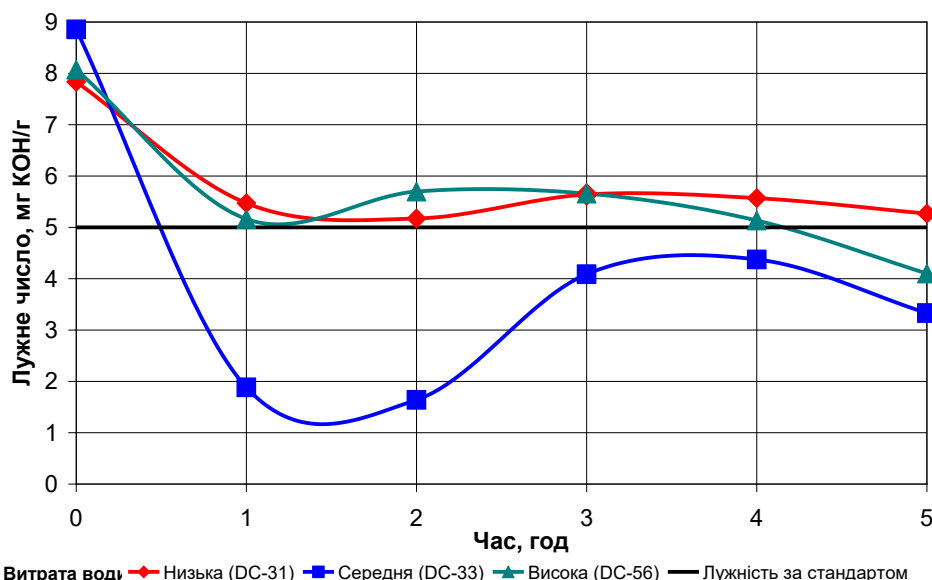


Рис. 10. Динаміка зміни лужності МЕЖК в часі при аерозольному промиванні.

Fig. 10. Dynamics of change of alkalinity of FAME in time at aerosol washing.

Результати експериментальних досліджень аерозольного промивання МЕЖК. Динаміка зміни лужності біо МЕЖК дизеля при аерозольному промиванні наведена на рис. 10.

Як видно із рис. 10, протягом перших двох годин промивання лужність МЕЖК суттєво знижується, однак після цього спостерігається деяке її зростання при наступному промиванні протягом 1-2 год. В подальшому на 4-5 год. промивання лужність МЕЖК поступово зменшується до рівня, нижчого 5 мг КОН/кг. Результуюча лужність МЕЖК зменшується приблизно в 2 рази, при чому спостерігається тенденція до її зниження протягом довшого часу промивання.

При дрібнокраплинному промиванні (турбулізатор DC-31) протягом 5 год. результуюча лужність МЕЖК лише наближається до стандартного значення 5 мг/кг, тоді як при середньокраплинному (турбулізатор DC-33) і крупнокраплинному (турбулізатор DC-56) на 5 годині промивання сягає значення 3,5-4 мг/кг при однакових початкових значеннях, що відповідає теоретичним розрахункам.

При очищенні МЕЖК залишаються відходи: 15-20% сирого гліцерину від виходу МЕЖК і приблизно 2,5% соапстоку, які важко піддаються утилізації. Так, при врожайності ріпаку 25 ц/га із 100 га ріпаку при переробці його насіння на МЕЖК в якості відходів залишається близько 13 т сирого гліцерину і 2,2 т соапстоку у складі 14,5 т промивної води. Утилізацію цих відходів доцільно здійснювати шляхом їх використання в якості ко-субстратів для біогазових установок, що збільшить вихід біогазу із субстрату на основі гною ВРХ майже вдвічі (з 0,7 л/кг СОР до 1,4 л/кг СОР).

Висновки

Із трьох досліджуваних способів промивання біодизеля для практичного використання можна

рекомендувати аерозольний спосіб, причому середньо- і крупнокраплинне промивання необхідно здійснювати протягом не менше як 4-5 год., тоді як дрібнокраплинне – протягом довшого часу.

Список літератури

1. *Высоцкий С. П., Бут Д. Н.* Применение сорбентов для очистки биодизельного топлива. Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. 2008. № 81. С. 230-233.
2. *Alovert M.* Biodiesel homebrew guide: everything you need to know to make quality alternative diesel fuel out of waste restaurant fryer oil. US: M. Alovert, 2007. 115 p.
3. *Atadashi I. M., Aroua M. K., AbdulAziz A. R., Sulaiman N. M. N.* Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*. 2011. Vol. 88, Issue 12. P. 4239-4251. doi: 10.1016/j.apenergy.2011.05.029.
4. *Nakpong P., Wootthikanokkhan S.* Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) oil as an alternative feedstock for biodiesel production in Thailand. *Fuel*. 2010. Vol. 89, Issue 8. P. 1806-1811. doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.040.
5. *Saleh J., Tremblay A. Y., Dube M. A.* Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*. 2010. Vol. 89, Issue 9. P. 2260-2266. doi: 10.1016/j.fuel.2010.04.025.
6. *Cao P., Dubé M. A., Tremblay A. Y.* High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. *Biomass Bioenergy*. 2008. Vol. 32, Issue 11. P. 1028-1036. doi: 10.1016/j.biombioe.2008.01.020.
7. *Hameed B. H., Lai L. F., Chin L. H.* Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: an optimized process. *Fuel Processing Technology*. 2009. Vol. 90, Issue 4. P. 606-610. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.12.014.
8. *Jaruwat P., Sangkorn K., Mali H.* Management of

biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*. 2010. Vol. 51. Issue 3. P. 531-537. doi: 10.1016/j.enconman.2009.10.018.

9. *Высоцкий С. П., Багмет В. А.* Очищение биодизельного топлива с использованием ионообменной смолы. *Вісник Донецької національної академії будівництва і архітектури*. 2016. №4 (120). С. 104-107.

10. *Wall J., Van Gerpen J., Thompson J.* Soap glycerine removal from biodiesel using waterless processes. *Transactions of the Asabe*. 2011. Vol. 54. Issue 2. P. 535-541.

11. *Banga S., Varshney P. K.* Effect of impurities on performance of biodiesel: a review. *Journal of scientific and industrial research*. 2010. Vol. 69. P. 575-579.

12. *Manique M. C., Onorevoli B., Lacerda L. V., Alves A. K., Bergmann C. P.* Evaluation of a methodology of biodiesel purification: study of the contaminant removal capacity. *Biofuels-UK*. 2016. Vol. 7. Issue 2. P. 155-161. doi: 10.1080/17597269.2015.1122473.

13. *Плаксин Ю. М., Малахов Н. Н., Ларин В. А.* Процессы и аппараты пищевых производств: учебник. Москва. Колос. 2009. 760 с.

14. *Fadhil A. B., Abdulahad W. S.* Production of chicken fat ethyl esters via optimized protocols with dry washing by silica gel. *International Journal of Green Energy*. 2016. Vol. 13. Issue 6. P. 538-545. doi: 10.1080/15435075.2014.962034.

15. *da Silva S.R., de Albuquerque, N.J.A. de Albuquerque N. J. A., de Almeida R. M., de Abreu F. C.* Synthesis and characterization of silica-based aldehyde chitosan hybrid material for biodiesel purification. *Materials*. 2017. Vol. 10. Issue 10. Article Number: 1132. doi: 10.3390/ma10101132.

16. *Predojevic Z. J.* The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel*. 2008. Vol. 87. Issue 17-18. P. 3522-3528. doi: 10.1016/j.fuel.2008.07.003.

17. *Шуцкий И. В., Галузинский О. Г.* Этанол – новое направление компании. *Цукор України*. 2008. № 1. С. 8-15.

18. *Casas A., Ramos M. J., Perez A.* Adsorption equilibrium and kinetics of methyl acetate/methanol and methyl acetate/water mixtures on zeolite 5A. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 220. P. 337-342. doi: 10.1016/j.cej.2013.01.042.

19. *de Paula A. J. A., Krugel M., Miranda J. P., Rossi L. F. D., Neto P. R. D.* Use of clays for purification of biodiesel. *Quimica Nova*. 2011. Vol. 34. Issue 1. P. 91-95. doi: 10.1590/S0100-40422011000100018.

20. *Savaliya M. L., Dhorajiya B. D.* Current trends in separation and purification of fatty acid methyl ester. *Separation and purification reviews*. 2015. Vol. 44. Issue 1. P. 28-40. doi: 10.1080/15422119.2013.872126.

21. *Баландина А. Г., Хангильдин Р. И., Ибрагимов И. Г., Мартышева В. А.* Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии. *Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал*. 2015. №5. P. 336-375. URL.: http://ogbus.ru/issues/5_2015/ogbus_5_2015_p336-375_BalandinaAG_ru.pdf (дата обращения: 31.01.2018).

References

1. *Vysotsky S. P., But D. N.* (2008). The use of sorbents for the purification of biodiesel. *Collection of scientific works of the Lugansk National Agrarian University*. 81. 230-233.

2. *Alovert M.* (2007). Biodiesel homebrew guide: everything you need to know to make quality alternative diesel fuel out of waste restaurant fryer oil. *US. M. Alovert*. 115.

3. *Atadashi I. M., Aroua M. K., Abdul Aziz A. R., Sulaiman N. M. N.* (2011). Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*. 88(12). 4239-4251. doi: 10.1016/j.apenergy.2011.05.029.

4. *Nakpong P., Wootthikanokkhan S.* (2010). Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) oil as an alternative feedstock for biodiesel production in Thailand. *Fuel*. 89(8). 1806-1811. doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.040.

5. *Saleh J., Tremblay A. Y., Dube M. A.* (2010). Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*. 89(9). 2260-2266. doi: 10.1016/j.fuel.2010.04.025.

6. *Cao P., Dubé M. A., Tremblay A. Y.* (2008). High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. *Biomass Bioenergy*. 32(11). 1028-1036. doi: 10.1016/j.biombioe.2008.01.020.

7. *Hameed B. H., Lai L. F., Chin L. H.* (2009). Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: an optimized process. *Fuel Processing Technology*. 90(4). 606-610. doi: 10.1016/j.fuproc.2008.12.014.

8. *Jaruwat P., Sangkorn K., Mali H.* (2010). Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*. 51(3). 531-537. doi: 10.1016/j.enconman.2009.10.018.

9. *Vysotsky S. P., Bagmet V. A.* (2016). Purification of biodiesel using ion exchange resin. *Bulletin of the Donetsk National Academy of Civil Engineering and Architecture*. 4 (120). 104-107.

10. *Wall J., Van Gerpen J., Thompson J.* (2011). Soap glycerine removal from biodiesel using waterless processes. *Transactions of the Asabe*. 54(2). 535-541.

11. *Banga S., Varshney P. K.* (2010). Effect of impurities on performance of biodiesel: a review. *Journal of scientific and industrial research*. 69. 575-579.

12. *Manique M. C., Onorevoli B., Lacerda L. V., Alves A. K., Bergmann C. P.* (2016). Evaluation of a methodology of biodiesel purification: study of the contaminant removal capacity. *Biofuels-UK*. 7(2). 155-161. doi: 10.1080/17597269.2015.1122473.

13. *Plaksin Yu. M., Malakhov N. N., Larin V. A.* (2009). Processes and equipment for food production. *Moscow. Russia. Kolos*. 760.

14. *Fadhil A. B., Abdulahad W. S.* (2016). Production of chicken fat ethyl esters via optimized protocols with dry washing by silica gel. *International Journal of Green Energy*. 13(6). 538-545. doi: 10.1080/15435075.2014.962034.

15. *da Silva S. R., de Albuquerque N. J. A., de Almeida R. M., de Abreu F. C.* (2017). Synthesis and characterization of silica-based aldehyde chitosan hybrid material for biodiesel purification. *Materials*. 10(10). Article Number 1132. doi: 10.3390/ma10101132.

16. *Predojevic Z. J.* (2008). The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps. *Fuel*. 87(17-18). 3522-3528. doi: 10.1016/j.fuel.2008.07.003.

17. *Shutsky I. V., Galuzinsky O. G.* (2008). Ethanol - a new direction of the company. *Sugar Ukraine*. 1. 8-15.

18. *Casas A., Ramos M. J., Perez A.* (2013). Adsorption equilibrium and kinetics of methyl acetate/methanol and methyl acetate/water mixtures on zeolite 5A. *Chemical Engineering Journal*. 220. 337-342. doi: 10.1016/j.cej.2013.01.042.

19. *de Paula A. J. A., Krugel M., Miranda J. P., Rossi L. F. D., Neto P. R. D.* (2011). Usa of clays for purification of biodiesel. *Quimica Nova*. 34(1). 91-95. doi: 10.1590/S0100-40422011000100018.

20. *Savaliya M. L., Dhorajiya B. D.* (2015). Current trends in separation and purification of fatty acid methyl ester. *Separation and purification reviews*. 44(1). 28-40. doi: 10.1080/15422119.2013.872126.

21. *Balandina A. G., Hangildin R. I., Ibragimov I. G., Martyasheva V. A.* (2015). The development of membrane technologies and the possibility of their use for wastewater treatment of chemical and petrochemical enterprises. *Oil and gas business*. 5. 336-375. Retrieved from http://ogbus.ru/issues/5_2015/ogbus_5_2015_p336-375_BalandinaAG_ru.pdf.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЛАЖНОЙ ОЧИСТКИ БИОДИЗЕЛЯ

*В. Н. Полищук, Д. А. Дерев'яно, С. Е. Тарасенко,
Є. А. Антипов*

Аннотация. Эффективность влажной очистки метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), которые еще называют биодизелем, исследовалась при проведении объемного, пузырькового и аэрозольного промывания. Объемное промывание МЭЖК проводилось с помощью лопастной мешалки с тремя лопастями на валу и четырехлопастный мешалки с наклонными лопастями. Частота вращения вала лопастной мешалки составляла 100, 200, 300 и 400 об./мин., четырехлопастный мешалки с наклонными лопастями – 200, 350, 500, 650 об./мин. Пенное промывание МЭЖК осуществлялось при расходе воздуха 20 и 60 л/час. при температуре МЭЖК 20, 40 и 60°C. Для экспериментального исследования аэрозольной промывки МЭЖК применялись турбулизаторы трех типов: DC-31-CER с одним отверстием, DC-33-CER с двумя отверстиями и DC-56-CER с четырьмя отверстиями. Время проведения опытов составило 4 часа. Отбор проб МЭЖК для определения его щелочности осуществлялся через каждый час. Также через каждый час происходила замена загрязненной воды на чистую.

Объемное промывание в течение четырех часов неудовлетворительно освобождает МЭЖК от цитрата калия. При пенной промывке МЭЖК с расходом

воздуха 20 л/мин. его щелочность в течение 1-2 ч. барботирования снижается в 2-3 раза. Дальнейшее барботирование нецелесообразно, поскольку щелочность при этом не снижается, а растет. При расходе воздуха 60 л/ч. на протяжении 3-4 часа. барботирования щелочность МЭЖК снижается в 4,5 раза, однако в дальнейшем наблюдается некоторый ее рост. Результирующая щелочность МЭЖК при аэрозольной его промывке уменьшается примерно в 2 раза, причем наблюдается тенденция к ее снижению в течение длительного времени промывания.

Из трех исследуемых способов промывания МЭЖК для практического использования можно рекомендовать аэрозольный способ, причем средне- и крупнокапельное промывание необходимо осуществлять в течение не менее 4-5 ч., тогда как мелкокапельное – в течение длительного времени.

Ключевые слова: биодизель, метиловые эфиры жирных кислот, МЭЖК, влажная очистка, объемная, пенная, аэрозольная промывка, крупнокапельная и мелкокапельная промывки

STUDY OF EFFICIENCY OF WET CLEANING OF BIODIESEL

*V. M. Polishchuk, D. A. Derevianko, S. Ye. Tarasenko,
Ye. O. Antypov*

Abstract. The efficiency of wet purification of fatty acid methyl esters (FAME), also called biodiesel, was investigated by volumetric, bubble and aerosol washing. Volumetric washing of MEZhK was performed using a paddle stirrer with three blades on the shaft and a four-bladed stirrer with inclined blades. The frequency of rotation of the shaft of the paddle stirrer was 100, 200, 300 and 400 rpm, four-bladed stirrer with inclined blades – 200, 350, 500, 650 rpm Foam washing of FAME was carried out at an air consumption of 20 and 60 l/hr. at temperatures of FAME 20, 40 and 60°C. Three types of turbulizers were used for the experimental study of aerosol washing of FAME: DC-31-SER with one hole, DC-33-SER with two holes and DC-56-SER with four holes. The time of the experiments was 4 hours. Sampling of FAME for determination of its alkalinity was carried out every hour. Also, contaminated water was replaced with clean water every hour.

Volumetric washing for four hours unsatisfactorily releases FAME from potassium citrate. at foam washing of FAME with an air consumption of 20 l/min. its alkalinity for 1-2 hours bubbling is reduced by 2-3 times. Further bubbling is impractical, because the alkalinity does not decrease, but increases. At an air consumption of 60 l/hr. for 3-4 years. bubbling alkalinity FAME decreases by 4.5 times, but in the future there is some increase. The resulting alkalinity of FAME at its aerosol washing decreases approximately in 2 times, at what the tendency to its decrease during longer time of washing is observed.

Of the three studied methods of FAME washing, the aerosol method can be recommended for practical use, and medium- and large-drop washing should be carried out for at least 4-5 hours, while small-drop - for a longer time.

Key words: biodiesel, fatty acid methyl esters, FAME, wet cleaning, volume, foam, aerosol washing, large-drop and small-drop washing

В. М. Поліщук ORCID 0000-0002-9654-9051.

Д. А. Дерев'янюк ORCID 0000-0001-8487-2153.

С. Є. Тарасенко ORCID 0000-0002-4829-0559.

Є. О. Антипов ORCID 0000-0003-0509-4109.

