

РОМАНЦОВА С.В., НАГОРНОВ С.А.

## ОРГАНИЗАЦИЯ ХРАНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТОПЛИВ НА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ НЕФТЕСКЛАДАХ

*Аннотация.* Исследовано изменение физико-химических показателей биодизельного топлива при хранении. Предложена технология хранения биодизельных топлив на сельскохозяйственных нефтескладах.

*Ключевые слова:* биодизельное топливо, хранение.

SA NAGORNOV, SV ROMANTSOVA

### ORGANIZATION OF STORAGE OF MODERN FUELS IN AGRICULTURAL FUEL DEPOTS

*Abstract.* Changing the parameters of biodiesel fuel in storage was studied. It is proposed storage technology of biodiesel fuels on agricultural fuel depots.

*Keywords:* biodiesel, storage.

В ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии проводится работа, направленная на сохранение и улучшение качества нефтяного дизельного топлива при его хранении; осуществляется мониторинг состояния нефтескладов в хозяйствах АПК. Проводимая институтом работа позволила предложить технологию хранения светлых нефтепродуктов на нефтескладах сельскохозяйственных товаропроизводителей, включающую в себя мероприятия по сохранению качественных показателей топливо-смазочных материалов [1].

В последние годы всё большее распространение получает биодизельное топливо. ГОСТ Р 52368-2005 уже предусматривает применение современного, более экологичного биодизельного топлива на территории Российской Федерации [2]. Структура молекул и свойства биодизельного топлива отличаются от нефтяного дизельного топлива [3-6]. В состав дизтоплива, получаемого перегонкой нефти, входят углеводороды различного строения; а компонентами биодизельного топлива являются метиловые эфиры высших

алифатических, в основном, непредельных карбоновых кислот. При хранении биотоплива могут происходить значительные изменения, ухудшающие его эксплуатационные характеристики.

Биодизельное топливо применяется сравнительно недавно, литературные данные об особенностях его хранения весьма ограничены. Технологии хранения как чистого биотоплива, так и его смесей с дизельным топливом в настоящее время фактически отсутствуют.

Поэтому целью настоящего исследования было изучение процессов, протекающих при хранении биодизельного топлива и поиск способов обеспечения его длительного хранения.

#### Методы исследований

Стабильность при хранении биодизельного топлива, изготовленного из рапсового и льняного масла, исследовали с помощью специального квалификационного метода, основанного на принципе моделирования хранения жидких топлив в лабораторных условиях при температуре  $100 \pm 2$  С в присутствии медной пластинки [7]. До и после испытания определяются физико-

химические характеристики исследуемого топлива; чем меньше их изменение, тем более стабильным является топливо. Выбор топлив не случаен. В составе топлива из рапсового масла (МЭРМ) преобладает метиловый эфир олеиновой кислоты с одной кратной связью в радикале; в составе топлива из льняного масла (МЭЛМ) максимально содержание метилового эфира линоленовой кислоты с тремя кратными связями в углеводородном радикале. Изменения при хранении характеристик биодизельных топлив, синтезированных из других растительных масел должны укладываться в интервал, заданный топливами из рапсового и льняного масла. В тех же условиях было проведено испытание нефтяного дизельного топлива. Измерение характеристик топлив проводили в соответствии с требованиями ГОСТ [8–12].

### Результаты исследований

Изменение физико-химических показателей топлива в процессе

Таблица – Физико-химические показатели топлив

| №  | Наименование показателя                               | Дизельное топливо   |                 | МЭРМ         |                 | МЭЛМ         |                 |
|----|---|---------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|
|    |   | Величина показателя |                 |              |                 |              |                 |
|    |   | до испытания        | после испытания | до испытания | после испытания | до испытания | после испытания |
| 1. | Плотность 15°C, кг/м <sup>3</sup>                     | 842                 | 844             | 882          | 890             | 877          | 892             |
| 2. | Вязкость кинематическая при 15 °C, мм <sup>2</sup> /с | 5,23                | 5,81            | 8,91         | 10,50           | 6,88         | 8,45            |
| 3. | Фракционный состав, °C                                |                     |                 |              |                 |              |                 |
|    | начало кипения  | 146                 | 152             | 320          | 328             | 260          | 280             |
|    | 10 %  | 158                 | 165             | 332          | 336             | 278          | 290             |
|    | 20 %  | 168                 | 181             | 340          | 340             | 280          | 298             |
|    | 30 %  | 185                 | 198             | 338          | 340             | 285          | 300             |
|    | 40 %  | 220                 | 235             | 342          | 344             | 288          | 300             |
|    | 50 %  | 270                 | 285             | 348          | 348             | 286          | 304             |
|    | 60 %  | 292                 | 300             | 342          | 348             | 284          | 298             |
|    | 70 %  | 302                 | 312             | 339          | 348             | 282          | 290             |

экспериментального хранения представлено в таблице.

Из полученных экспериментальных данных видно, что плотность биодизельных топлив заметно выше, чем у дизтоплива и её изменение в ходе испытания больше. Та же тенденция наблюдается и для кинематической вязкости. Это связано с тем, что компоненты биодизельного топлива имеют большую молекулярную массу, чем большинство углеводородов нефтяного топлива. Следовательно, молекулярная масса продуктов полимеризации биодизельного топлива также может быть заметно выше. Значительное увеличение вязкости топлива в процессе хранения ухудшает его эксплуатационные свойства.

|    |  |                  |      |                  |      |                  |      |
|----|--|------------------|------|------------------|------|------------------|------|
|    | 80 %   | 338              | 339  | 340              | 334  | 280              | –    |
|    | 90 %   | 354              | 354  | 342              | –    | 278              | –    |
|    | 96 %   | 358              | 358  | 342              | –    | 278              | –    |
| 4. | Кислотное число,<br>мг КОН/100см <sup>3</sup><br>топлива                 | 0,17             | 0,22 | 1,94             | 0,52 | 2,05             | 0,85 |
| 5. | Содержание<br>механических<br>примесей,<br>мг/100см <sup>3</sup> топлива | отсутст-<br>вует | 4,9  | отсутст-<br>вует | 1,6  | отсутст-<br>вует | 3,2  |

Температуры выкипания фракций биодизельного топлива после испытания изменились не так сильно, однако осуществить полностью перегонку окисленного биодизельного топлива не удалось – после перегонки 80 % объёма начался интенсивный процесс разложения с образованием акролеина. Это связано с образованием высокомолекулярных соединений, которые при атмосферном давлении разлагаются при температурах ниже температуры кипения.

При экспериментальном хранении для биодизельных топлив, в отличие от нефтяного, наблюдалось не увеличение, а уменьшение кислотного числа. Та же закономерность наблюдается в том случае, когда топливо в присутствии медной пластинки выдерживается при температуре 80 и 50°C. При хранении биодизельного топлива при температурах до 25°C такое явление не наблюдалось. Возможно, происходит декарбоксилирование кислот, образующихся в процессе окисления компонентов топлива. Почему же реакция декарбоксилирования не протекает в тех же условиях в дизельном топливе? Это связано с тем, что при окислении углеводородных компонентов нефтяного дизельного топлива образуются монокарбоновые кислоты, не склонные к отщеплению карбоксильной группы. В процессе радикального окисления компонентов биодизельного топлива образуются

непредельные и дикарбоновые кислоты, скорость декарбоксилирования которых намного выше [13]. Протекание реакции декарбоксилирования показывает принципиальное отличие схемы окисления биодизельного топлива. В результате отщепления карбоксильной группы образуются непредельные соединения, способные вступать в реакции полимеризации с образованием высокомолекулярных соединений.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что биодизельное топливо, синтезированное из льняного масла, менее стабильно, чем синтезированное из рапсового масла. Это определяется высоким содержанием метилового эфира линоленовой кислоты, в молекуле которого содержатся три двойные связи, что заметно увеличивает его реакционную способность особенно в реакции полимеризации. Однако скорость декарбоксилирования для этого топлива ниже.

Проведённая серия экспериментов показала, что биодизельное топливо более гигроскопично, чем товарное нефтяное дизельное топливо и растительное масло. Смесь углеводородов нефтяного топлива – самая гидрофобная система, практически не поглощает воду даже при хранении в течение 6 месяцев. Сложные эфиры биодизельного топлива более полярны, поэтому поглощение воды при

соприкосновении с биодизельным топливом в течение 6 месяцев составило 0,23 об. %. Для смесового топлива, содержащего 50 об. % биодизельного и 50 об. % товарного нефтяного дизельного топлива поглощение воды оставило 0,28 об. %. Растительное масло также состоит из сложных эфиров, правда, большей молекулярной массы, что делает смесь более гидрофобной, чем биодизельное топливо: в тех же условиях поглощение воды составило 0,11 об. %.

Присутствие воды в биодизельном топливе может привести к развитию микроорганизмов, способствующих биологическому разложению биодизельного топлива.

При исследовании воздействия топлива на масло и бензостойкую резину установлено, что изделия из этой резины разбухают при контакте с биодизельным топливом и растительным маслом и практически не увеличиваются в размерах при контакте с углеводородами нефтяного дизельного топлива. Наибольшая скорость набухания наблюдается в первые двое суток контакта, и увеличение размеров резиновой детали может достигать 38 %. Далее процесс замедляется и в течение 2-й – 4-й недель хранения размеры резиновых деталей практически не изменяются.

Поэтому при организации хранения и использования биодизельного топлива не рекомендуется использовать в топливных системах каучуковые и натуральные резиновые материалы.

Технология хранения биодизельных топлив на нефтескладах сельскохозяйственного назначения, включает в себя мероприятия по сохранению их физико-химических характеристик.

Возможны 2 варианта доставки биодизельного топлива сельским товаропроизводителям, которые

определяют различия между двумя технологиями его хранения.

Первый вариант – на нефтесклад предприятия АПК доставляется смесовое дизельное топливо, содержащее 20 % биодизельного топлива (топлива типа В5 – В20). В этом случае физико-химические свойства смесового топлива определяются, в основном, свойствами нефтяного компонента смесового топлива. Тогда требования к хранению практически не отличаются от тех, что обеспечивают стабильность при хранении нефтяного дизельного топлива. Существенное изменение в технологии хранения в этом случае заключается в смене уплотнений, топливопроводов и рукавов запорочных шлангов с резиновых на полимерные, устойчивые к действию компонентов биотоплива (метиловых эфиров растительных масел).

Второй вариант – на нефтесклад предприятия АПК доставляется товарное дизельное топливо и чистое биодизельное топливо (В100). Этот же вариант реализуется и в том случае, когда биотопливо производится непосредственно в хозяйстве. Получение смесовых топлив типа В2 - В20 так же должно при этом производиться в хозяйстве. В этом случае кроме резервуара хранения нефтяного дизельного топлива на нефтескладе должен присутствовать и резервуар хранения биодизельного топлива. Кроме того, нефтесклад пополнится аппаратом для получения смесового дизельного топлива.

На всем протяжении эксплуатации резервуар хранения топлива должен быть герметичен, чтобы предотвратить попадание в топливо воды и механических примесей. Для уплотнения крышки смотрового люка, мест соединения сливных и наливных патрубков рекомендуется использовать прокладки из материалов, стойких к действию биодизельного топлива – тефлона, витона, фторированных

пластиков, нейлона. Для минимизации конденсации влаги при хранении следует держать ёмкости максимально заполненными, осушать и мыть их до и после хранения биодизельного топлива. Снижение скорости окислительных и коррозионных процессов достигается за счет применения полифункциональных присадок, а также за счёт снижения концентрации реакционноспособных непредельных эфиров эфирами предельных спиртов и алифатических кислот меньшей молекулярной массы. Для хранения биодизельного топлива пригодны металлические хранилища и баки, изготовленные из нержавеющей стали или обычной стали с нитридным покрытием, а также ёмкости из фторированного полиэтилена и полипропилена, тефлона. На каждый резервуар должны иметься калибровочные таблицы и паспорта, с указанием сроков проведения технического обслуживания и ремонтов.

Слив отстоя производят не реже 1 раза в полгода, очистка и мойка резервуаров осуществляется не реже 1 раза в год. Рекомендуется регулярно чистить сливные трубы, чтобы предотвратить коррозию и развитие микроорганизмов в топливе. Необходимо регулярно контролировать наличие воды и микроорганизмов в топливе.

Выдача нефтепродуктов потребителям осуществляется через топливораздаточные колонки или с помощью мобильных резервуаров для биодизельного топлива.

### **Выводы**

Хранение биодизельных топлив в стальных цилиндрических резервуарах без специальных покрытий возможно не более 6 месяцев. Для увеличения сроков хранения биодизельного топлива в металлических резервуарах без внутренних устойчивых к действию эфиров покрытий целесообразно хранить его под слоем инертного газа (например, азота). Биодизельное топливо

должно храниться в герметично закрытых резервуарах для того, чтобы исключить попадание в резервуар воды, механических примесей и ограничить соприкосновение с кислородом воздуха. Детали уплотнений, шланги и рукава следует изготавливать из материалов, хорошо совместимых с биодизельным топливом: тефлон, витон, фторированные пластики, нейлон

Для сохранения качества биодизельного топлива целесообразно организовывать его хранение в течение длительного срока в пластиковых резервуарах.

## **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

- 1. Нагорнов С.А., Зазуля А.Н., Голубев И.Г., Романцова С.В. Повышение эффективности работы нефтехозяйств в АПК. М.: ФГНУ Росинформагротех, 2008. 168 с.**
2. ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2005 г. 30 с.
3. Схаляхов А.А., Блягоз Х.Р., Кошевой Е.П. Производство биотоплива из масел и жиров. Майкоп.: Майкоп. гос. технол. ун-т, 2008. 131 с.
4. Дворецкий С.И., Нагорнов С.А., Романцова С.В., Макушин А.А., Матвеев О.В., Ликсутина А.П., Фокин Р.В. Биотопливо для дизелей // Автомобильная промышленность, 2006. №10. С. 34-36.
- 5. 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.**
- 6. Романцова С.В. Строение компонентов биодизельного топлива и их стабильность при хранении // Вестник Тамбовского университета. Приложение к журналу. Тамбов, 2009. С. 188-207.**
7. Гуреев А.А., Серегин В.С., Азев В.С. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив. М.: Химия, 1984. 160 с.
8. ГОСТ Р 51069-97. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. М.: Стандартинформ, 2008 г. 12 с.
9. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. М.: Стандартинформ, 2006 г. 20 с.
10. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. М.: Стандартинформ, 2009 г. 8 с.
11. ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. М.: Стандартинформ, 2008 г. 7 с.
12. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава М.: Стандартинформ, 2001 г. 25 с.
13. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: в 2 т. М.: Академкнига, 2005. Т. 1. 727 с.

## **ДАнные ОБ АВТОРАХ**

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

**Романцова С.В.**, вед. н. с. лаборатории организации нефтехозяйств и экономного расходования нефтепродуктов ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии; к.х.н., доцент.  
Организация: государственное научное учреждение Всероссийский научно - исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии). Адрес организации:

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

## **РЕЦЕНЗЕНТ**

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