

## **БИОДИЗЕЛ – ИЗИСКВАНИЯ И МЕТОДИ ЗА ИЗПИТВАНЕ**

### **1. ИЗИСКВАНИЯ КЪМ КАЧЕСТВОТО НА ТЕЧНИТЕ БИОГОРИВА**

#### **1.1. БИОГОРИВА-ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ВИДОВЕ**

##### 1.1.1. Определение

Чл.2 на директива 2003/30/ЕС определя: Биогорива са получените от биомаса, течни или газообразни горива за нуждите на транспорта. Като биомаса се считат разграждащи се биопродукти, отпадъци и остатъци от селското стопанство, вкл. растителни и животински субстанции, отпадъци и продукти на горската промишленост и свързаните с нея дейности, както и биоразграждащи се части от промишлени и битови отпадъци.

##### 1.1.2. Видове течни биогорива:

Биодизел – метилови естери, получени от растителни или животински масла и с качество на гориво за дизелови двигатели;

#### **1.2. ИЗИСКВАНИЯ КЪМ КАЧЕСТВОТО НА БИОДИЗЕЛ**

Изискванията към качеството на биодизел са регламентирани в:

§ Приложение №3 към чл. 6 т.3 от предложението за изменение и допълнение на Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, реда, условията и начина за техния контрол

§ БДС EN 14214 “Автомобилни горива. Метилови естери на мастни киселини за дизелови двигатели.(FAME). Изисквания и методи за изпитване”.

§ БДС EN 590 “Автомобилни горива. Горива за дизелови двигатели. Изисквания и методи за изпитване ”, успоредно с който трябва да се разглежда и БДС EN 14214.

1.2.1. Наредба за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол - ДВ, бр 66/2003г., изм.и доп. ДВ, бр. 69/2005.

Наредбата регламентира:

§ В приложение № 2 ”Горива за дизелови двигатели” разпространение на дизелово гориво от минерален произход с макс. съдържание на естери (FAME) не повече от 5%, считано от 01.01.2006 г

§ Подходящ метод за установяване на съдържанието на естери в горивото за дизелови двигатели БДС EN 14078:2004 ”Течни нефтопродукти. Определяне на метилови естери на мастни киселини в средни дестилати. Метод с инфрачервена спектроскопия.”

§ Подходящ метод за разделяне и идентифициране на естерите БДС, въвеждащ EN 14331:2004.

§ Въз основа на изменението и допълнението на Закона за чистотата на атмосферния въздух, Наредбата ще бъде допълнена с Приложение № 3 към чл. 6 т.3 “Биодизел-естери на мастни киселини (FAME)”

Допълнението предлага:

§ Стойността на показателя “Йодно число” до 31.12. 2010 г. да бъде 140 g I/100 g.

§ Определя два типа биодизел - тип “А” (летен) и тип “Е” (зимен) в зависимост от стойността на показателя “гранична температура на филтруемост”-за тип “А”-5 оС и за тип “Е”-минус 15 оС.

§ Регламентира летен и зимен период съответно от 16 април до 15 октомври и от 16

октомври до 15 април.

§ Допуска използването и на други методи за изпитване, при условие, че те са показали най-малко същата точност и прецизност, както и методите, които те заменят. Резултатът от изпитването при използване на алтернативен метод, трябва да показва взаимовръзка с резултата, получен при използване на реферативния метод.

Табл. 1- Изисквания към качеството на биодизел (FAME)- (приложение № 3 към чл. 6 т.3 )

1.2.2. БДС EN 14214 “Автомобилни горива. Метилови естери на мастни киселини (FAME) за дизелови двигатели. Изисквания и методи за изпитване”

Стандартът е въведен като БДС чрез признаване, т.е. разпространява се само на официалните езици на европейския комитет по стандартизация.(CEN).

Стандартът се прилага доброволно според Закона за националната стандартизация. Стандартът определя областта на приложение на продукта - за използване при 100% концентрация в автомобили с дизелови двигатели, разработени или адаптирани впоследствие за работа със 100% FAME.

Стандартът изисква надлежна маркировка и обозначение на колонката за разпространение на биодизел.

## **2. МЕТОДИ ЗА ИЗПИТВАНЕ НА БИОДИЗЕЛ**

Две условни групи:

Първа група – Общи показатели за дизел от минерален и биопроизход, определяни по еднакви методи, изисквани от EN 590 и EN 14214. Първите три от тях се включват в общия формат за докладване на качеството на дизеловите горива в съответствие с Решение 2002/159/ЕС;

Втора група –показатели само за биодизел, определяни по методи, изисквани от EN 14214,

### **2.1. МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПОКАЗАТЕЛИ ОТ ПЪРВА ГРУПА**

2.1.1.Плътност при 15 оС – БДС EN ISO 3675 или БДС EN ISO 12185. При спор, хидрометричният метод, определен в БДС EN ISO 3675 е арбитражен. Изпитването се извършва при 15 оС. Да се има предвид, че наличните таблици за преобразуване на плътността не са приложими.

2.1.2.Цетаново число - БДС EN ISO 5165 или ASTM D 7170. Директива 2003/17/ЕС допуска използване на други методи, при условие, че те са показали най-малко същата точност и най-малко същата прецизност, както и методите, които те заменят, включително и инфрачервен технологичен (Mid-FTIR) експресен метод за определяне на показателя. При спор, стендовият метод, определен в БДС EN ISO 5165 е арбитражен;

2.1.3.Съдържание на сяр – БДС EN ISO 20884 “Дисперсионен рентгеново флуоресцентен метод с определена дължина на вълната”, БДС EN ISO 20846 “UV флуоресцентен метод” и БДС EN ISO 20847 “Енергийно дисперсивен рентгено-флуоресцентен метод”. При спор БДС EN ISO 20846 и БДС EN ISO 20884 са арбитражни методи.

2.1.4. Кинематичен вискозитет – EN ISO 3104 “Нефтопродукти. Прозрачни и непрозрачни течности. Определяне на кинематичния вискозитет и изчисляване на

динамичния вискозитет”

Метод, предназначен за определяне на кинематичен вискозитет чрез измерване на времето на изтичане на определен обем течност през калибриран стъклен капилярен вискозиметър.

Принцип-измерване на времето на изтичане при възпроизводимо понижение на хидростатичното налягане и при определена температура.

Апаратура – Калибриран, стъклен капилярен вискозиметър с възможност за измерване на кинематични вискозитети в границите на определената от стандарта точност, баня с регулирана температура, устройство за измерване на температурата, устройство за отчитане на времето.

2.1.5.Корозия на медна пластина - EN ISO 2160 “Нефтопродукти. Корозионна агресивност спрямо мед”

Метод, предназначен за определяне на корозионната агресивност спрямо мед на течни нефтопродукти с налягане на наситените пари до 124 кРа при 37,8 оС.

Принцип-Медна пластина се потапя в пробата и се нагрива при температура и период от време в зависимост от класа на продукта. В края на периода пластината се изважда и цветът ѝ се сравнява със стандартни образци за оценка на корозионната агресивност.

Апаратура –медни пластина, бани с нагриване с точност  $\pm 1$  оС/15 min, съдове под налягане (700 кРа), стандартни образци за определяне на корозионна устойчивост и др.

Реагенти-разтворител за промиване-изооктан с висока степен на чистота

2.1.6.Коксов остатък (върху 10% остатък от дестилация) - EN ISO 10370

“Нефтопродукти. Определяне на коксов остатък. Микрометод”

Метод, предназначен за определяне на масовата част на коксов остатък в границите от 0,1 до 30% (m/m), останал след изпаряване или пиролиза на нефтопродуктите при определени условия.

Принцип-Точно претеглена част от пробата се нагрива до 500 оС в инертна (азотна) среда при точно определени условия и време. Полученият коксов остатък се претегля.

Апаратура –коксва пещ с определени размери, снабдена с нагриване до 500 оС със скорост 10 до 40 оС/min, камера за азот и термодвойка желязо-константан с обхват 450 – 550 оС и др. абортаторно оборудване

Реагенти-азот, несъдържащ кислород, с минимално налягане 140 кРа.

2.1.7.Общо съдържание на механични примеси- EN 12622 “Течни нефтопродукти. Определяне на онечиствания в средни дестилати”

Метод, предназначен за определяне на онечиствания в течни нефтопродукти с кинематичен вискозитет не по-висок от 5 mm<sup>2</sup>/s при 40 о С.

Принцип-пробата се филтрира при 40 оС върху предварително претеглен мембранен филтър, след което пробата и филтърът промиват, изсушават и претеглят. Изчислява се разликата.

Апаратура - стандартна лабораторна апаратура и апарат за мембранен филтър, мембранен целулозен филтър със среден размер на порите 0,8  $\mu$ m, сушилня с възможност за нагриване най-малко 120 оС и др.

2.1.8.Съдържание на вода- БДС EN ISO 12937-”Метод на Karl Fisher чрез кулометрично титруване”Титриметричен метод, предназначен за определяне на

вода в нефтопродукти, кипящи при температура по-ниска от 390 о С  
Принцип-пробата се титрува , като йода за реакцията се образува на анода.  
Стехиометрично и въз основа на общия електрически ток се определя количеството вода.

Апаратура - стандартна лабораторна апаратура и автоматичен кулометричен титратор на Karl Fisher, неарерища бъркалка, спирнцовки, аналитична везна и др.  
Реагенти: аноден и катоден разтвори или разтвор на Karl Fisher в зависимост от вида на апаратурата и реагент - натриев диоктилсулфосукцинат

## **2.2. МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПОКАЗАТЕЛИ ОТ ВТОРА ГРУПА**

2.2.1. Определяне на съдържанието на естери и метилови естери на линолова киселина чрез газова хроматография - EN 14103 “Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на съдържанието на естери и метилови естери на линоловата киселина”

Изисква стандартна газ-хроматографска система, отговаряща на изискванията на EN ISO 5508.

Изисква капилярна колона със стационарна фаза полиетиленгликол и с дължина 30 m, Ø 0,32 mm и дебелина на филма-0,25 µm

Изисква инжектор с променлива скорост на потока от 20 –100 ml/min и температура 250 оС

Изисква пламъчно-йонизационен детектор (FID) с температура 250 оС

Изисква носещ газ- хелий или водород с налягане-30 до 100 kPa, дебит 1 - 2 ml/min в зависимост от колоната

Изисква пещ с температура - 200 оС

2.2.2. Определяне на киселинно число - EN 14104 “Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на киселинното число”

Титриметричен метод, предназначен за определяне на киселинно число на лекооцветени естери на мастни киселини.

Принцип-проба, разтворена в смес от разтворители се титрува с разреден разтвор на калиев хидроксид при индикатор фенолфталеин

Апаратура - стандартна лабораторна апаратура вкл.:

§ микробюрети,

§ аналитична везна

§ рН-метър със стъклен и каломелов електрод

2.2.3. Определяне на съдържанието на моно-, ди-, триглицериди чрез газова хроматография -EN 14105 “Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на свободен глицерин, общото съдържание на глицерин и моно-, ди- и триглицериди”

Изисква стандартна газ-хроматографска система, отговаряща на изискванията на EN ISO 5508.

Изисква капилярна колона със стационарна фаза от 100%-ен диметилсилоксан с дължина 10 m, Ø 0,32 mm и дебелина на филма-0,1 µm. Колоната да бъде високотемпературен тип (с възможност за програмиране до 400 оС)

Изисква on column инжектор или еквивалентно приспособление

Изисква пламъчно-йонизационен детектор (FID) с температура 380 оС

Изисква носещ газ- хелий или водород с налягане-80 kPa,

Изисква спомагателен газ-въздух или водород

Изисква температурно-програмируема пещ

2.2.4. Определяне на съдържанието на свободен глицерин чрез газова хроматография - EN 14106 –” “Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на съдържанието на свободен глицерин”

Изисква стандартна газ-хроматографска система, отговаряща на изискванията на EN ISO 5508.

Изисква капилярна колона с дължина 10 m, Ø 0,32 mm и дебелина на филма-10 µm

Изисква инжектор с температура 230 оС

Изисква пламъчно-йонизационен детектор (FID) с температура 250 оС

Изисква пещ с температура - 210 оС

Изисква носещ газ- хелий с дебит 1 - 2 ml/min в зависимост от колоната

Спомагателен газ-въздух, водород

2.2.5. Определяне на съдържание на фосфор – EN 14107-“Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на съдържанието на фосфор чрез индукционно-свързана плазменено-емисионна спектрометрия (ICP)”

Методът се използва за определяне на съдържание на фосфор от 2 до 20 µg/kg

Изисква индукционно-свързан плазменено емисионен спектрометър (ICP) за определяне при дължини на вълната 213,618 nm и 178,287 nm;

Изисква кварцова горелка;

Изисква система за разпръскване пробата до аерозол;

Изисква перисталтична помпа с дебит от 0,5 до 3 ml/min.

Изисква тръбопроводи, устойчиви на въздействието на ксилен

Изисква калибровъчни разтвори със съдържание на фосфор от 0 mg/l ; 0,5 mg/l ; 1 mg/l; 2 mg/l и 4 mg/l.

2.2.6. Определяне на съдържание на Na и K - EN 14108 “Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на съдържанието на натрий чрез атомна абсорбционна спектрометрия” [EN 14109 –за калий]

Методът се използва за определяне на съдържание на Na над 1 µg/g и съдържание на K – над 0,5 µg/g;

Изисква пламъчен атомно-абсорбционен спектрометър за определяне при дължини на вълната 589 nm за Na и 766,5 nm за K

Изисква кухо-катодни лампи за определяне на натрий и калий;

Изисква горелка с дюза, която да може да се използва с органични разтвори;

Изисква горелка за ацетиленово-въздушна смес;

Изисква система за разпръскване на органични разтвори, която да бъде устойчива на въздействието на разтворители;

Изисква калибровъчни разтвори със съдържание на Na (K) от 0,1; 0,2 и 0,3 mg/l.

2.2.7. Определяне на съдържание на метанол - EN 14110 “Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на съдържанието на метанол”

Изисква стандартна газ-хроматографска система, отговаряща на изискванията на EN ISO 5508.

Изисква капилярна колона със стационарна фаза метилсилоксан или

полиетиленгликолу с дължина 30 m, Ø 0,32 mm и дебелина на филма-0,5-3 µm

Изисква split/split less инжектор с температура 150 оС

Изисква пламъчно-йонизационен детектор (FID) с температура 150 оС

Изисква термостатично регулирана пещ или баня с температура 80 оС

Изисква носещ газ- азот, хелий или водород с налягане 40 кРа

Изисква спомагателен газ-въздух, водород

2.2.8. Определяне на йодно число -EN 14111” Мазнини и маслени производни.

Метилови естери на мастни киселини. Определяне на йодното число”

Методът се основава на EN ISO 3961-”Мазнини и масла от растителен произход.

Определяне на йодно число”, но е специално пригоден за определяне на йодно число на FAME.

Принцип-Разтваряне на проба от продукта в специален разтворител. Добавя се реагент Wijs . След определен период от време се добавят вода и калиев йодид. Титрува се с натриев тиосулфат.

Апаратура-стандартна лабораторна апаратура

Реактиви-калиев йодид; натриев тиофосфат; разтворител (смес от равни части циклохексан и ледена оцетна киселина), реагент Wijs (йоден хлорид в оцетна киселина като съотношението I/Cl е около 1,1 ± 0,1) и др

2.2.9. Определяне на стабилност на окисление- EN 14112 “Мазнини и маслени производни. Метилови естери на мастни киселини. Определяне на стабилността на окисление”

Методът се основава на ISO 6886 ”Мазнини и масла от растителен произход.

Определяне на стабилността на окисление (изпитване на ускорено окисление)”, но е специално пригоден за определяне на стабилността на FAME.

Принцип-Поток от пречистен въздух се пропуска през проба с определена температура. Отделените пари при окислението се пропускаат през вода и се определя проводимостта до нейното рязко покачване.

Апаратура-стандартно лабораторно оборудване и апарат под търговско наименование Rancimat, включващ: въздушен филтър, помпа, електроди, тиристори, и контактни термометри, нагревателен елемент, топлинна камера и молекулни сита с отвор на порите 0,3mm.

Реактиви-ацетон, глицерин, сикатив и др.

2.2.10. Определяне на пламна температура-EN ISO 3679-”Определяне на пламна температура-бърз равновесен метод в затворен тигел”

Методът се основава на температурно равновесие между сместа въздух/пари и изпитваната проба. Принцип-Изпитват се малки количества проба (2 или 4 ml) в температурен интервал от –30 до +300 оС. Пламъкът се регистрира в случай на покачване на температура с 6 оС за 100 ms.

Апаратура-стандартна лабораторна апаратура, загряваща баня с температурно регулиране с точност ±5оС, охлаждаща баня или фризер с температурно регулиране ±5оС, детектор на запалване-термодвойка с ниска маса за регистриране на пламък при запалване.

Реагенти-измиващ разтворител-смес толуен-ацетон-метанол

2.2.11. Определяне на съдържание на пепел – БДС ISO 3987 “Нефтопродукти.

Смазочни масла и присадки. Определяне на сулфатна пепел”

Метод, предназначен за определяне на масовата част на сулфатна пепел, която може да се използва за определяне на концентрацията на известни металосъдържащи присадки в масла.

Принцип-пробата се запалва и се оставя да гори, докато се получи само пепел и въглерод. Охлажда се и се обработва с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и се нагрива неколkokратно до 775 оС до постоянна маса

Апаратура - стандартна лабораторна апаратура, електрическа муфелна пещ, тигел за изпаряване с обем 50 до 100 ml

Реактиви-концентрирана сярна киселина с чистота над 98%, пропан-2-ол и толуен с чистота над 99%.

2.2.12. Определяне на съдържание на Са и Mg - EN 14538 “Производни на мазнини и масла. Определяне на съдържанието на Са, Mg, Na, К чрез оптически емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма (ICP OES)

Метод, предназначен за определяне на сапунообразуващите елементи в границите от 1 до 10 mg/kg Принцип-разреждане на пробата с керосин в съотношение 1:1 и директно инжектиране в плазмата на спектрометъра. Получават се данни за съдържанието на К и Mg и сумарното съдържание на Na и К.

Апаратура –ICP OES с препоръчвани дължини на вълните за Са-422,673 nm, Mg-279,553nm, Na-588,995 nm, К-769,897 nm.

Реактиви: парафиново масло с висока степен на чистота, керосин, аргон и 2-етилхексанова киселина, стандартни разтвори

### **3. КОНТРОЛ НА КАЧЕСТВОТО НА БИОДИЗЕЛ**

Контролът на качеството на биогоривата ще се извършва както при минералните горива въз основа на Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, когато те бъдат упоменати в нея като продукт, разпространяван на пазара в страната.

Тъй като биогоривата, ще попаднат в обхвата на наредбата за изискванията за качеството на горивата, вносителите, респ. производителите ще трябва да изготвят декларация за съответствие с изискванията за качество въз основа на протокол от изпитване в лаборатория, акредитирана съгласно изискванията на БДС EN ISO/IEC 17025.