

Roksana MUZYKA¹, Małgorzata PIECHACZEK¹, Grażyna ŚWIECA¹
i Teresa TOPOLNICKA¹

PARAMETRY JAKOŚCIOWE CIEKŁEJ BIOMASY PRZEZNACZONEJ DO SPALANIA

QUALITY PARAMETERS OF LIQUID BIOMASS FOR COMBUSTION

Abstrakt: Przedstawiono koncepcję oceny podstawowych parametrów energetycznych odpadowej gliceryny, będącej produktem ubocznym w produkcji estrów metylowych z olei roślinnych, która może być wykorzystana jako nośnik „zielonej energii” w procesach współspalania z tradycyjnymi paliwami pochodzenia kopalnego. Zastosowanie gliceryny jako ciekłego biopaliwa wymaga ciągłego monitorowania jej parametrów jakościowych. Przedstawiono metody oznaczania zawartości wody, popiołu i oznaczania ciepła spalania oraz metody obliczania wartości opałowej. Parametry te mają istotny wpływ na energetyczną ocenę przydatności odpadowej gliceryny technicznej jako paliwa biogenne.

Słowa kluczowe: biomasa ciekła, parametry jakościowe, spalanie, gliceryna

Wzrost produkcji biopaliw ciekłych, głównie z oleju rzepakowego, powoduje wzrost ilości produktu odpadowego, jakim jest frakcja glicerynowa (gliceryna odpadowa). Trudności z niecałkowitym zagospodarowaniem odpadowej gliceryny pochodzącej z tego procesu spowodował rozwój badań nad wykorzystaniem tego triolu. Jej wykorzystanie jako nośnika „zielonej energii” w elektrowniach i elektrociepłowniach w procesach współspalania z paliwami podstawowymi (np. z węglem) oraz jako paliwa do częściowej substytucji paliwa rozpałowego jest obecnie możliwe pod warunkiem ciągłego monitorowania właściwości, tzn. określania parametrów jakościowych, a w szczególności wartości opałowej.

Celem pracy jest przedstawienie metod oznaczania zawartości wody, popiołu, oznaczania ciepła spalania i obliczania wartości opałowej w próbkach gliceryny przeznaczonej do procesów spalania jako biopaliwo ciekłe.

Zakres pracy obejmował analizę próbek gliceryny odpadowej różnego pochodzenia w zakresie oznaczania zawartości wody, popiołu, ciepła spalania i obliczania wartości opałowej oraz innych dodatkowych parametrów fizykochemicznych, takich jak: gęstość, temperatura zapłonu, pH itp. [1, 2].

Charakterystyka rynku gliceryny

Znaczne ilości gliceryny są otrzymywane jako odpad podczas produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (z olejów pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego). Innym niewielkim źródłem otrzymywania gliceryny jest proces utleniania propylenu.

Zgodnie z Dyrektywą nr 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 8 maja 2003 r. [3] w sprawie promocji użytkowania biopaliw oraz innych paliw odnawialnych w transporcie, polskie ustawodawstwo nakłada obowiązek, aby będące w handlu paliwa

¹ Centrum Badań Akredytowanych, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze, tel. 32 271 00 41, fax 32 271 08 09, email: rmuzyka@ichpw.zabrze.pl

silnikowe zawierały określone stężenia biokomponentów. W tabeli 1 przedstawiono wymaganą ilość bioskładników w paliwach silnikowych w poszczególnych latach.

Tabela 1

Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 15 czerwca 2007 roku
w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych w latach 2008-2013 [4]

Table 1

Regulation of the Council of Ministers of 15 June 2007
on the National indicative targets for the period 2008-2013 [4]

Rok	Udział biokomponentów w paliwach ciekłych [%]
2008	3,45
2009	4,60
2010	5,75
2011	6,20
2012	6,65
2013	7,10

Wymagany udział biokomponentów w paliwach ciekłych sprawia, że od podstaw powstaje w Polsce rynek producentów estrów kwasów tłuszczowych, a co za tym idzie, zwiększa się produkcja gliceryny odpadowej. W Polsce kilkanaście firm prowadzi działalność w sektorze producentów biopaliw, z których należy wymienić największe:

- Rafineria Trzebinia
- Lotos Biopaliwa (Czechowice-Dziedzice)
- Wratslavia-Bio Sp. z o.o.
- ADM Malbork S.A.

Pierwsza instalacja produkcji FAME (*Fatty Acid Methyl Esters - estry metylowe kwasów tłuszczowych*) - w Polsce powstała pod koniec 2004 roku w Rafinerii Trzebinia. Przez 5 lat polski rynek producentów biopaliw wykazywał znaczący wzrost nieznacznie zahamowany kryzysem gospodarczym w ostatnich latach. Przyjmuje się, że na 1 Mg (tonę) wyprodukowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymuje się około 200 kg tzw. frakcji glicerynowej, w której 80÷110 kg stanowi gliceryna surowa [3, 5-9].

Czysta gliceryna to ważny surowiec w przemyśle: spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, tytoniowym, skórzanym, do produkcji materiałów wybuchowych, barwników i płynów chłodniczych. Jednakże wymienione sektory gospodarki stawiają bardzo wysokie wymagania jakości glicerynie, w wyniku czego należy stosować bardzo rozbudowany, a co za tym idzie, kosztowny proces oczyszczania frakcji glicerynowej. Właśnie z powodu ograniczonego zapotrzebowania na glicerynę przez dotychczasowych odbiorców oraz niewielkiej rentowności w sprzedaży gliceryny czystej prowadzone są badania nad wykorzystaniem frakcji glicerynowej jako surowca. Przedstawiane są oryginalne koncepcje zagospodarowania frakcji glicerynowej poprzez jej skojarzoną chemiczną obróbkę: na drodze zmydlania, transestryfikacji, oksyetylacji, amonolizy i transacetalizacji. Produkty przerobu mogą znaleźć zastosowanie w wielu nowych gałęziach gospodarki, m.in. jako emulgatory, inhibitory korozji, detergenty, dodatki funkcyjne do cieczy obróbkowych.

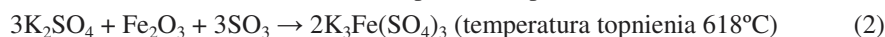
Możliwość współspalania gliceryny poprawi stan środowiska naturalnego, zmniejszając emisję ditlenku węgla i węglowodorów aromatycznych. Próby wykorzystania

gliceryny dla celów ciepłownictwa miały miejsce m.in. w USA oraz w Polsce, gdzie tematyka ta była omawiana w licznych publikacjach [10].

Zgodnie z definicją zawartą w § 2 pkt 1 Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczania opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytwarzanych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii (DzU Nr 156, poz. 969), biomasa to stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej oraz leśnej, przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostających odpadów, które ulegają biodegradacji [11]. Na tej podstawie w opinii Departamentu Energetyki glicerynę, która jest pochodzenia roślinnego i ulega biodegradacji, należy zakwalifikować do biomasy (w rozumieniu wyżej przytoczonej definicji).

Instalacjom palnikowym używanym do spalania gliceryny stawiane są wysokie wymagania dotyczące właściwego rozpylania paliwa. Należy zwrócić uwagę na konieczność podgrzewu tego paliwa dla pokonania oporów tłoczenia wynikających z większej lepkości kinematycznej gliceryny w porównaniu do innych paliw ciekłych.

Problematyka energetycznego wykorzystania gliceryny związana jest ze zmianą dotychczasowych warunków spalania. W dłuższej perspektywie może mieć wpływ na pojawienie się ryzyka korozji wysokotemperaturowej. Zawarte w popiele siarka i potas stwarzają bowiem zagrożenie wystąpienia tzw. wysokotemperaturowej korozji siarczanowej. Wpływ tych zanieczyszczeń na potencjalną korozję rur ekranów może być znaczący. Dowodem są poniższe reakcje K_2SO_4 z SO_3 :



Z popiołu z węgla kamiennego najczęściej pochodzi Fe_2O_3 , ale również może pochodzić z materiału rur kotłowych. Powstałe w wyniku reakcji związku, takie jak $K_2S_2O_7$ i $K_3Fe(SO_4)_3$ są agresywne dla powierzchni metalu, a ich szkodliwe działanie opiera się na niszczeniu tlenków (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), powstających w trakcie normalnej eksploatacji kotła (1,2). Kolejnym potencjalnym zagrożeniem powstałym podczas współspalania gliceryny z mieszankami węgiel-biomasa może w przypadku biomasy o wysokim udziale Cl^- być korozja chlorowa związana z powstawaniem i osadzaniem się KCl [12].

Cel pracy

Celem pracy jest przedstawienie metod oznaczania zawartości wody, popiołu, oznaczania ciepła spalania i obliczania wartości opałowej w próbkach gliceryny czystych, technicznych, przeznaczonych do procesów spalania jako biopaliwo ciekłe.

Przyjęty program analiz w ramach prezentowanych badań jest zgodny z zakresem badań, akredytowanego przez PCA na zgodność z normą PN-EN ISO/IEC 17025: 2005 (z późniejszymi zmianami), Laboratorium Fizykochemii i Laboratorium Karbochemii Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla. Zestawienie wykonanych badań oraz procedur, wg których je wykonywano, podano w tabeli 2.

Zestawienie norm i procedur stosowanych do badania próbek gliceryny

Tabela 2

Summary of standards and procedures for testing samples glycerine

Table 2

Badanie	Procedura wykonania
Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną, W [% V]	Q/ZF/14/A:2010
Oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera, W [% m/m]	Q/ZF/13/A:2010
Oznaczanie popiołu, A^d [% m/m], (A^d - w przeliczeniu na stan suchy)	Q/ZF/12/A:2010
Biomasa ciekła - gliceryna do spalania. Oznaczanie ciepła spalania oraz obliczanie wartości opałowej, Q^r [J/g]	Q/ZK/43/A:2010
Oznaczenie gęstości, d^{20} [kg/dm ³]	PN-C-82057:2000
Oznaczanie temperatury zapłonu, $T_{zapł}$ [°C]	Q/ZF/10/A:2010

Część doświadczalna

Próbki gliceryny technicznej, które wykorzystano do badań, pochodziły z dostaw dla odbiorców przemysłowych. Prawidłowość zastosowanych procedur badawczych dotyczących oceny parametrów energetycznych gliceryny (biopaliwa ciekłego) uzyskano, analizując glicerynę cz.d.a. i porównując wyniki analiz z wartościami z certyfikatu jakości ww. gliceryny. Duża zgodność otrzymanych wyników analiz próbek czystej gliceryny świadczyła o uzyskaniu biegłości w wykonywaniu badań [2].

Oznaczanie zawartości wody

Oznaczanie wody metodą destylacyjną. Zasada oznaczania polega na oddestylowaniu zawartej w badanym produkcie niezwiązanej wody z dodanym rozpuszczalnikiem, który współdestyluje z wodą z próbki. Skroplony rozpuszczalnik i woda są cały czas oddzielane w odbieralniku. Woda zbiera się w skalowanej części odbieralnika, a rozpuszczalnik powraca do kolby destylacyjnej.

Analizę zawartości wody wykonano, stosując poniższe rozpuszczalniki aromatyczne, wolne od wody (o maksymalnej zawartości wody 0,02%):

- ksylen o technicznym stopniu czystości (mieszanina izomerów);
- mieszanina 20% (V/V) toluenu o technicznym stopniu czystości i 80% (V/V) ksyleno o technicznym stopniu czystości (mieszanina izomerów);
- toluen o technicznym stopniu czystości.

Na podstawie wykonanych analiz porównawczych [13] stwierdzono, że najodpowiedniejszym rozpuszczalnikiem do wykorzystania w metodzie destylacyjnej jest ksylen o technicznym stopniu czystości.

Oznaczanie wody metodą Karla Fischera jest metodą miareczkowania przeznaczoną do ilościowego oznaczania zawartości wody. Wolumetryczne oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera polega na stopniowym dodawaniu titrantu zawierającego jod do próbki zawierającej wodę do momentu, w którym cała woda zostanie całkowicie związana. Sygnałem tego jest pojawienie się wolnego jodu w roztworze miareczkowanym. Punkt końcowy miareczkowania jest określany za pomocą detekcji biwoltametrycznej [14].

Oznaczania zawartości popiołu (A^d) w próbkach gliceryny prowadzono z zastosowaniem metody powolnego spopielenia. Zasada metody polega na odgazowaniu próbki gliceryny w piecu muflowym przez stopniowy wzrost temperatury pieca,

całkowitym jej spalaniu, wyprażaniu w temperaturze $600 \pm 15^\circ\text{C}$, a po ostudzeniu pozostałości - wagowym oznaczeniu pozostałej masy.

W trakcie prowadzonych analiz ustalono optymalną odważkę dla badanych próbek gliceryny wynoszącą $4 \div 5$ g i optymalny program przyrostu temperatury pieca muflowego, pozwalający na odgazowanie i spopielenie próbek. Szczegóły dotyczące programu temperaturowego podano w procedurze Q/ZF/12/A:2010 [15].

Oznaczania ciepła spalania. Metoda polega na całkowitym spalaniu odważki gliceryny w kapsułce, o znanej wartości ciepła spalania, w atmosferze tlenu, pod ciśnieniem, w bombie kalorymetrycznej (przy stałej objętości), w izotermicznym lub adiabatycznym układzie i pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym, a także na wyznaczeniu poprawek na ciepło wydzielające się przy tworzeniu kwasu siarkowego, spalaniu drutu, nitki i kapsułki.

Po zakończeniu pomiaru od uzyskanego wyniku należy odjąć poprawkę związaną z ciepłem tworzenia się kwasu siarkowego wynoszącą $94,6 \times S_i^a$, gdzie: S_i^a - zawartość siarki w badanej próbce [% m/m], 94,6 - ciepło tworzenia kwasu siarkowego, odpowiadające 1% m/m siarki w badanej próbce.

Obliczanie wartości opałowej

Wartość opałową gliceryny oblicza się wg wzoru:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42 \cdot (8,94H_i^a + W) \quad [\text{J/g}] \quad (3)$$

$$Q_s^a = Q^a - (94,6 \times S_i^a) \quad [\text{J/g}] \quad (4)$$

gdzie: Q_s^a - ciepło spalania gliceryny w stanie analitycznym z poprawką na tworzenie się kwasu siarkowego [J/g], Q^a - ciepło spalania gliceryny w stanie analitycznym bez poprawki na tworzenie się kwasu siarkowego [J/g], 94,6 - ciepło tworzenia kwasu siarkowego, odpowiadające 1% m/m siarki w próbce, S_i^a - zawartość siarki całkowitej w próbce gliceryny [% m/m], 24,42 - ciepło parowania wody w temp. 25°C , odpowiadające 1% wody w próbce [J/g], W - zawartość wody w próbce gliceryny [% m/m], 8,94 - współczynnik przeliczania zawartości wodoru na wodę, H_i^a - zawartość wodoru w próbce gliceryny oznaczona metodą analizy elementarnej [% m/m].

Z uwagi na fakt, że nie wszystkie laboratoria przemysłowe posiadają analizatory umożliwiające oznaczanie zawartości siarki i wodoru, na podstawie wyników przebadanych próbek gliceryny różnego pochodzenia ustalono, że wartość opałową wykorzystywaną dla określenia poziomu emisji unikniętej CO_2 związanej ze spalaniem gliceryny można obliczyć wg wzoru:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42 \cdot (93,87 + W) \quad [\text{J/g}] \quad (5)$$

$$Q_s^a = Q^a - 94,6 \quad [\text{J/g}] \quad (6)$$

gdzie: 93,87 - poprawka stała odpowiadająca maksymalnej zawartości wodoru ($H_i^a = 10,5\%$) w glicerynie do spalania, 94,6 - poprawka stała, odpowiadająca maksymalnej zawartości siarki całkowitej ($S_i^a = 1\%$) w glicerynie do spalania [16].

Wyniki badań próbek gliceryny

Zaprezentowano wyniki dla kilku wybranych próbek mających najbardziej zróżnicowane właściwości fizykochemiczne, pozwalające na możliwie szeroką charakterystykę potencjalnego paliwa biogenego w zakresie najważniejszych parametrów (tab. 3).

Zestawienie wartości wybranych parametrów analizy technicznej [2]

Tabela 3

Table 3

Overview of selected parameters of technical analysis

	Gliceryna cz.d.a.	Gliceryna ER	Gliceryna ER	Gliceryna EK	Gliceryna RT	Gliceryna TE
d^{20} [g/cm ³]	1,261	1,279	1,063	1,269	1,273	1,283
pH	5,2	4,6	7,4	4,2	4,2	5,6
W [% V/V]	0,0	8,8	45,4	3,5	2,1	2,8
W [% m /m], KF	0,21	9,66	34,19	3,58	2,45	2,11
A^d [% m/m]	0,001	7,77	7,21	1,25	1,98	3,54
T zapłonu [°C]	174	147	86	188	186	162
Q^a [J/g]	17 939	14 904	16 508	17 310	17 282	16 846

W IChPW w Zabrze opracowano i zwalidowano następujące metody badań: oznaczanie zawartości wody, popiołu, ciepła spalania oraz metody obliczania wartości opałowej dla gliceryny czystej, technicznej oraz odpadowej.

Uzyskane wyniki badań gliceryny w laboratoriach IChPW oraz wyniki badań międzylaboratoryjnych były podstawą do opracowania 4 procedur badawczych, które zwalidowano i obliczono niepewność metody.

Walidacje metod wykonano zgodnie z normą PN-ISO 5725-2 „Dokładność metod pomiarowych i wyników pomiarów. Podstawowa metoda określania powtarzalności i odtwarzalności standardowej metody pomiarowej” [2].

Podsumowanie

Gliceryna jako paliwo biogenne obecnie jest dostępna w dużych ilościach, a należy oczekiwać pojawienia się na rynku jeszcze odpadowej gliceryny pochodzącej z małych przetwórci olejów roślinnych na biodiesel. Wykorzystanie gliceryny jako paliwa neutralnego dla środowiska (wskaźnik emisji CO₂ = 0), głównie w charakterze paliwa rozpałowego, w opinii większości ekspertów wydaje się być bezpieczną alternatywą zarówno dla potencjalnych inwestorów, jak i środowiska.

Powstałe procedury pozwalają na prawidłową charakterystykę tego paliwa pod kątem oceny parametrów energetycznych i mogą być stosowane przez użytkowników w celu prawidłowego rozliczania ilości energii odnawialnej.

Literatura

- [1] Kijeński J, Krawczyk Z. *Przem Chem.* 2007;86(4):273.
- [2] Topolnicka T, Tomaszewicz G, Świeca-Fabjańska G. Badania nad wykorzystaniem gliceryny do produkcji biopaliw. *Prace ICHPW. Sprawozdanie z realizacji tematu 1.19/2009.*
- [3] Miesiącz I. *Przem Chem.* 2003;2(8-9):1045.
- [4] Kijeński J, Jamróz ME, Tęcza W. *Przem Chem.* 2007;86(4):282.
- [5] Gabryszewska M, Owczuk M. Synteza kwasu akrylowego a dostępność surowców odnawialnych do jego produkcji - artykuł promocyjny Instytutu Paliw i Energii Odnawialnej, Warszawa, źródło elektroniczne.
- [6] Kijeński J, Jamróz ME i in. *Przem Chem.* 2006;85(8-9):594.
- [7] Jerzykiewicz W i in. *Przem Chem.* 2007;86(5):397.
- [8] Biernat K, Kulczycki A. *Przem Chem.* 2009;88(3):214.
- [9] Korytowski A, Inowolski A. *Przem Chem.* 2007;86(3):95.
- [10] Rosiński M, Furtka L, Luksa A, Stępień A. Właściwości fizykochemiczne gliceryny odpadowej pochodzącej od różnych producentów. Materiały konferencyjne I Międzynarodowej Konferencji Energii Słonecznej i Budownictwa Ekologicznego. Solina 2006.
- [11] Procedura „Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną”.
- [12] Procedura „Oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera”.
- [13] Procedura „Oznaczanie zawartości popiołu”.
- [14] Procedura „Biomasa ciekła - gliceryna do spalania. Oznaczanie ciepła spalania oraz obliczanie wartości opałowej.”
- [15] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 14 sierpnia 2008 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii. DzU 2008, Nr 156, poz. 969.
- [16] Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 roku w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych.

QUALITY PARAMETERS OF LIQUID BIOMASS FOR COMBUSTION

Center of the Accredited Testing, Institute for Chemical Processing of Coal, Zabrze

Abstract: Utilization of waste glycerine obtained in production of methyl esters from vegetable oils is presented. Nowadays it is possible to use it as a „green energy” carrier in the process of co-firing with coal. However characteristics of glycerine utilized as liquid biomass fuel have to be monitored. Therefore, analytical methods to determine water and ash content, heat of combustion as well as method to calculate calorific value of pure, technical and waste glycerine are also presented. Those parameters have a large impact on its combustion process.

Keywords: liquid biomass, quality parameters, combustion, glycerine