

Ewa Klugmann-Radziemska, Krzysztof Ciunel, Piotr Meler i Michał Rymś

Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
tel. 58 347 24 58
email: krzysztof.ciunel@gmail.com

PRZEGLĄD METOD ZAGOSPODAROWANIA ODCIEKU GLICERYNOWEGO Z PROCESU PRODUKCJI BIOPALIWA RZEPAKOWEGO

A REVIEW OF METHODS OF UTILIZING CRUDE GLYCERINE PHASE FROM BIODIESEL PRODUCTION

Abstrakt: Zagospodarowanie fazy glicerynowej - produktu odpadowego, powstającego podczas wytwarzania estrów metylowych oleju rzepakowego (RME - *Rapeseed Methyl Esters*), jest ważnym elementem wspierającym produkcję biopaliw zarówno w aspekcie ekonomicznym, jak i ekologicznym. Rafinerie wytwarzające biodiesla na skalę przemysłową stosują najczęściej technologie oczyszczania fazy glicerynowej do postaci czystej gliceryny, możliwej do zastosowania w przemyśle kosmetycznym, spożywczym czy farmaceutycznym. Oczekiwana skala produkcji biodiesla będzie oznaczać jednak bardzo wysoki poziom wytwarzania fazy glicerynowej, której nie będą w stanie zagospodarować wspomniane sektory gospodarki. Niezmiernie ważne jest więc zaproponowanie efektywnych metod wykorzystania tego odpadu, w tym zagospodarowania na cele energetyczne, przy jak najmniejszych nakładach związanych z jego przetwarzaniem. Jeszcze trudniejsze, a jednocześnie jeszcze bardziej znaczące w aspekcie ekonomicznym jest efektywne zagospodarowanie fazy glicerynowej w sektorze produkcji indywidualnej biodiesla. Wykorzystanie wartościowych energetycznie odpadów z przetwarzania rzepaku w olej, a następnie w biodiesel jest często warunkiem rentowności całego procesu. W niniejszym artykule przedstawiono najczęściej stosowane rozwiązania oraz dokonano rozważań na temat potencjalnych metod zagospodarowania fazy glicerynowej zwłaszcza w indywidualnej produkcji RME.

Słowa kluczowe: biodiesel, biopaliwa, faza glicerynowa, RME, indywidualna produkcja biodiesla

Abstract: The utilization of glycerine phase - a waste substance from RME (*Rapeseed Methyl Esters*) manufacturing process - is a vital element improving the ecological and economical worthwhileness of the whole biodiesel technology. Industrial refineries most commonly purify and prepare glycerine for pharmaceutical, cosmetic or food production purposes. However, the expected future rate of biodiesel production will cause a great increase of amount of crude glycerine produced, and the mentioned industries' demand will not be enough to consume this amount of waste. Therefore, it is crucial to further develop different methods of effective glycerine phase utilization, including energetic use of glycerine, requiring as little preparation efforts as possible. Also, it is difficult and, in the same time, very important from an economical point of view, to research methods of glycerine utilization in a household biodiesel production facility. Energetically efficient use of glycerine waste in individual production may have a great impact on the economical balance of the implemented technology. A review of most popular crude glycerine utilization methods and a study on perspectives of glycerine use in a household biodiesel installation have been presented in this paper.

Keywords: biodiesel, biofuels, glycerine phase, RME, household biodiesel installation

Produkcja estrów metylowych oleju rzepakowego (*Rapeseed Methyl Esters* - w skrócie RME) jest jedną z metod wprowadzania odnawialnych źródeł energii zarówno na rynku państwowym, jak i wśród lokalnych producentów rzepaku. RME powstaje w procesie transestryfikacji oleju roślinnego za pomocą alkoholu, najczęściej metanolu w obecności katalizatora, zwykle o charakterze alkalicznym - w wyniku tego procesu uzyskuje się ester oraz produkt

odpadowy w postaci tzw. fazy glicerynowej. Łatwy dostęp do głównego surowca produkcyjnego, jakim jest olej roślinny, oraz udogodnienia legislacyjne w zakresie m.in. opłat akcyzowych sprawiają, iż w krajach o głęboko zakorzenionych tradycjach rolniczych, takich jak Polska, szczególnie interesująca wydaje się perspektywa indywidualnej produkcji biodiesla na pokrycie własnego zapotrzebowania energetycznego producenta. Produkcja taka

jest stosunkowo łatwa do realizacji w gospodarstwach rolnych, a dodatkowo, dzięki możliwości energetycznego wykorzystania zarówno samego estru, jak i półproduktów procesu - makuchów i słomy rzepakowej, jest atrakcyjna tak pod względem energetycznym, jak i ekonomicznym.

Jednym z głównych problemów, dotyczących technologii produkcji biopaliwa rzepakowego, nabierającym szczególnego znaczenia w przypadku indywidualnej produkcji RME, jest zagospodarowanie fazy glicerynowej - odpadu zawierającego nie tylko glicerynę powstającą w reakcji transestryfikacji, ale zanieczyszczonego również m.in. metanolem, pozostałościami katalizatora, mydłami czy też dodatkowo, w przypadku produkcji indywidualnej, składnikami oleju roślinnego wykorzystanego do produkcji, np. barwnikami naturalnymi, fosfolipidami, związkami azotoorganicznymi czy substancjami wonnymi [1]. Znanych jest wiele metod wykorzystania odcieku glicerynowego w przypadku odpadu powstającego w produkcji przemysłowej biodiesla, należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż większość z tych metod wymaga przeprowadzenia skomplikowanego wieloetapowego procesu rafinacji fazy glicerynowej w celu uzyskania możliwie czystego glicerolu. Przykład technologii oczyszczania odcieku glicerynowego przedstawiono w pracach [2, 3]. Wciąż jednak trwają poszukiwania efektywnej metody zagospodarowania nieoczyszczonego odcieku glicerynowego - rozwiązanie takie miałyby szczególne znaczenie w przypadku przydomowej produkcji estrów, gdzie mogłoby w znaczący sposób wpłynąć na polepszenie bilansu energetycznego, ekonomicznego i ekologicznego cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne [4, 5].

Kierunki wykorzystania oczyszczonej gliceryny

Przeważająca część fazy glicerynowej, powstającej w przemysłowej produkcji RME, po oczyszczeniu, jest przetwarzana przez przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, spożywczy oraz chemiczny. Poniżej scharakteryzowano szereg sposobów wykorzystania odcieku glicerynowego w tych gałęziach.

Przemysł chemiczny

Oczyszczona gliceryna znajduje wiele zastosowań w przemyśle chemicznym. Przetwarzanie gliceryny pozwala na uzyskiwanie szeregu pochodnych, wykorzystywanych w wielu innych gałęziach przemysłu. Poniżej pokrótce przedstawiono wybrane produkty konwersji gliceryny:

- **1,3-propanodiol** - najczęściej produkowana z gliceryny substancja znajdująca szerokie zastosowanie zwłaszcza w przemyśle tworzyw sztucznych. Uzyskuje się go na drodze przemian mikrobiologicznych glicerolu. Alkohol ten wykorzystywany jest jako monomer służący do produkcji poliesterów oraz poliuretanów - w procesach tych zastępuje on toksyczny glikol etylenowy. Służy również do wytwarzania żywic alkidowych, stosowanych w farbiarstwie i lakiernictwie. Materiały polimerowe wytwarzane z 1,3-propanodiolu charakteryzują się dobrą biodegradowalnością,

bezpieczeństwem przemysłowym oraz niską ceną. Pianki poliuretanowe są szeroko stosowane w budownictwie w roli tanich materiałów konstrukcyjnych oraz substancji termoizolujących [1, 6].

- **Wodór** - glicerol znajduje zastosowanie jako surowiec do produkcji wodoru. Gaz ten uzyskuje się z gliceryny najczęściej na drodze reformingu z parą wodną, przy czym uzyskuje się wodór o czystości 70÷80% w przypadku prostych procesów technologicznych. Decydującą kwestią jest tutaj sposób pochłaniania powstającego równocześnie ditlenku węgla. Udowodniono, iż zastosowanie odpowiednich sorbentów do pochłaniania ditlenku węgla może podnieść czystość uzyskiwanego wodoru nawet do 95%. Wodór znajduje szerokie zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu [7, 8].
- **Akroleina** - powstająca w procesach odwadniania gliceryny; substancja ta również znajduje zastosowanie w produkcji biodegradowalnych tworzyw sztucznych, poliuretanów, kwasu akrylowego, akrylonitryli oraz żywic poliestrowych. Bywa także wykorzystywana do przygotowywania próbek w mikroskopii elektronowej. Należy zaznaczyć, iż akroleina, powstająca w sposób naturalny np. podczas rozkładu tłuszczów, jest substancją silnie drażniącą, stąd jej zastosowanie jest ograniczone [9].
- **Kwas propionowy** - wytwarzany w procesie fermentacji mikrobiologicznej gliceryny. Kwas znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, spożywcym i farmaceutycznym. Wykorzystuje się go głównie w roli konserwantu do pasz oraz utrwalacza żywności, głównie wyrobów piekarskich i serów [6].
- **Kwas cytrynowy** - znajdujący szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym oraz przy produkcji łagodnych środków czyszczących. Używany jest również jako stabilizator chemiczny oraz przeciwutleniacz [6].

Mikrobiologia przemysłowa

Jak wspomniano wcześniej, przeprowadzono badania, które udowodniły, iż gliceryna może stanowić doskonałe źródło węgla na potrzeby biotechnologii i mikrobiologii. Procesy biotechnologiczne pozwalają na przetwarzanie gliceryny w takie substancje, jak 1,3-propanodiol czy kwas cytrynowy. Należy również wspomnieć o możliwości wykorzystania gliceryny do produkcji enzymów, takich jak np. fitaza, stosowana szeroko w rolnictwie do produkcji wzbogaconych pasz hodowlanych [6, 10, 11].

Przemysł kosmetyczny

Gliceryna w przemyśle kosmetycznym jest szeroko wykorzystywana w roli czynnika bazowego do produkcji kremów, maści, past do zębów. Pełni ona również rolę czynnika pochłaniającego wilgoć, zapobiegającego wysuszeniu. Stanowi również doskonały rozpuszczalnik, np. do przygotowywania wyciągów [1].

Przemysł spożywczy

W przemyśle spożywczym gliceryna stanowi m.in. składnik likierów. Doskonale nadaje się również do wykorzystania w roli stabilizatora emulsji spożywczych, np. w majonezach. Również w tej gałęzi przemysłu stosuje się glicerynę jako rozpuszczalnik barwników i środków smakowych. Ze względu na słodkawy posmak gliceryna sama w sobie bywa wykorzystywana w roli substancji słodzącej. Inne zastosowania tej substancji to np. jako inhibitor krystalizacji w procesach kandyzowania czy też środek nawilżający w piekarnictwie. Pochodne gliceryny, poliglicerole, są ważnym składnikiem margaryn [1].

Przemysł farmaceutyczny

Ester gliceryny i kwasu azotowego, znany pod nazwą nitrogliceryna, jest szeroko rozpowszechnionym lekiem nasercowym. Sama gliceryna jest, podobnie jak w przypadku przemysłu kosmetycznego, wykorzystywana jako rozpuszczalnik, składnik syropów i maści, a także jako plastyfikator do powlekania tabletek i ampułek. Warto nadmienić, że nitrogliceryna charakteryzuje się właściwościami silnie wybuchowymi. Cecha ta znajduje swoje odzwierciedlenie w produkcji materiałów wybuchowych - podstawowa receptura na produkcję dynamitu, opracowana przez A. Nobla, zakładała nasączenie ziemi okrzemkowej właśnie nitrogliceryną.

Środki czyszczące i substancje technologiczne

Właściwości fizykochemiczne powierzchniowo czynnych komponentów uzyskiwanych po przetworzeniu gliceryny, jak i samej gliceryny sprawiają, iż substancja ta znajduje również szerokie zastosowanie w produkcji środków czyszczących, środków dezynfekujących, cieczy technicznych w chemii gospodarczej, smarów i rozpuszczalników [1, 9].

Pozostałe zastosowania

Warto także wspomnieć o wykorzystywaniu pochodnych gliceryny w przemyśle garbarskim, w roli inhibitorów i dodatków uszlachetniających w przemyśle rafineryjnym, w tradycyjnej fotografii oraz w roli inhibitorów korozji.

Możliwości wykorzystania surowej fazy glicerynowej

Sz szczególnie ważne w przypadku indywidualnej produkcji RME jest rozpoznanie możliwości wykorzystania fazy glicerynowej w stanie surowym lub w postaci oczyszczonej w możliwie najmniejszym stopniu. Należy pamiętać, że celem poszukiwań tego typu rozwiązań jest znalezienie metody możliwie korzystnego ekonomicznie zagospodarowania tego odpadu przy jednoczesnym wzięciu pod uwagę zarówno czynnika ekologicznego, jak i, w miarę możliwości, czynnika energetycznego. W literaturze

zapropomowano kilka koncepcji wykorzystania surowej fazy glicerynowej:

- **Czynnik energetyczny** - wartość opałowa fazy glicerynowej, w zależności od zastosowanej technologii produkcji biopaliwa, waha się w zakresie 18÷25 MJ/kg, dodatkowo zawartość siarki i metali (nie licząc sodu) w fazie glicerynowej jest na bardzo niskim poziomie, nieprzekraczającym ok. 200 ppm. Wskazuje to na możliwość wykorzystania tego odpadu w roli paliwa do zasilania kotłów grzewczych. Interesującą perspektywą wydaje się możliwość współspalania fazy glicerynowej oraz makuchów rzepakowych powstających podczas wytłaczania oleju rzepakowego. Przeprowadzono badania poziomu emisji zanieczyszczeń (tlenki azotu, tlenki siarki oraz WWA) w spalinach z kotłów na biomasę zasilanych peletami rzepakowymi - badania te potwierdziły, iż poziomy emisji zanieczyszczeń na różnych etapach pracy kotła grzewczego mieszczą się w przypadku badanych substancji w granicach polskich limitów emisji [12].
- **Nawóz** - faza glicerynowa, zawierająca pewne ilości soli mineralnych, mogłaby stanowić nawóz stosowany w rolnictwie. Należy jednak nadmienić, iż niezbędne do tego zastosowania jest oczyszczenie fazy z pozostałości metanolu oraz zneutralizowanie jej alkalicznego charakteru. Proces neutralizacji, np. za pomocą kwasu fosforowego, mógłby doprowadzić do powstania dodatkowych ilości soli mineralnych korzystnych w procesach nawożenia gleb [12].
- **Produkcja biogazu** - przeprowadzone zostały badania, które udowodniły, iż stosowanie fazy glicerynowej jako dodatku do biomasy pochodzącej z upraw kukurydzy może w znaczącym stopniu wpłynąć na ilość biogazu wytwarzanego z jednostki objętości biomasy. Według wyników badań, 5% dodatek fazy glicerynowej do reaktora, w którym znajdowała się biomasa kukurydziana, zwiększył wydajność pozyskiwania biogazu o 15%. Rozwiązanie to staje się szczególnie interesujące w przypadku małych biogazowni powstających przy gospodarstwach rolnych, zajmujących się również indywidualną produkcją RME - skojarzona produkcja biodiesla oraz biogazu w znaczący sposób mogłaby wpłynąć na poprawę bilansu ekonomicznego oraz energetycznego obu tych inwestycji [4, 5, 13].

Możliwości wykorzystania fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych

Kolektory słoneczne są urządzeniami do przetwarzania energii cieplnej pochodzącej ze Słońca w użytkową energię cieplną, możliwą do wykorzystania np. do ogrzewania zasobów wody. Podstawowymi elementami instalacji są: kolektor, mający postać płyt lub rur, wystawionych bezpośrednio na działanie promieniowania słonecznego i służących do absorbowania energii słonecznej i jej konwersji na ciepło; instalacja służąca do transportu ogrzanego czynnika do odbiornika ciepła (np. zasobnika

cieplej wody użytkowej) i ponownego transportu ochłodzonego czynnika po odbiorze ciepła do kolektora, oraz odbiornik energii cieplnej. Istnieje szereg substancji wykorzystywanych w roli czynników grzewczych w kolektorach słonecznych. Najbardziej dostępnym z takich czynników jest powietrze, które pomimo zalet, takich jak obniżenie masy instalacji, zerowe koszty pozyskiwania czy niewrażliwość na temperaturę otoczenia, posiada istotne wady - głównie chodzi tu o niską pojemność cieplną tego medium, znacząco obniżającą wydajność instalacji. Częściej od powietrza stosuje się czynniki wykorzystujące roztwory wodne. Substancje te jednak również nie sprawdzają się najlepiej w roli czynników grzewczych ze względu m.in. na wrażliwość na zmiany temperatury otoczenia oraz podatność instalacji, w której wykorzystywane są roztwory wodne, na korozję.

Kompromis pomiędzy dwoma wyżej wymienionymi czynnikami zapewniają ciecze niezamarzające - najczęściej obecnie stosowane w kolektorach słonecznych media robocze. Posiadają one dużą pojemność cieplną, dzięki czemu następuje efektywne przenoszenie energii z kolektora do odbiornika ciepła, a jednocześnie są niewrażliwe na zmiany temperatury otoczenia i nie powodują korozji instalacji. Do najczęściej stosowanych cieczy niezamarzających należą roztwory alkoholi wielowodorotlenowych, glikoli, oleje organiczne oraz substancje niezamarzające, zbliżone do tych stosowanych na szeroką skalę np. w konstrukcji chłodnic samochodowych.

Glicerol, główny składnik fazy glicerynowej, jest również alkoholem wielowodorotlenowym, który potencjalnie mógłby zostać wykorzystany w roli medium grzewczego w instalacjach kolektorów słonecznych. Niezbędne jednak byłoby wstępne oczyszczenie fazy glicerynowej z metanolu - jego opary w instalacji mogłyby powodować niebezpieczeństwo rozszczelnienia instalacji, a nawet eksplozji. Dodatkowo należy również poddać fazę glicerynową neutralizacji - jej silnie alkaliczny charakter miałby znaczący wpływ na tempo korodowania instalacji, podczas potencjalnego zastosowania w niej fazy glicerynowej w roli medium roboczego. W Katedrze Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej trwają aktualnie badania nad możliwością zastosowania odcieku glicerynowego w powyższej roli. Badania mają na celu oszacowanie, do jakiego stopnia należy oczyścić fazę glicerynową, aby można było ją bezpiecznie i efektywnie, zarówno ekonomicznie, jak i energetycznie, wykorzystywać w roli czynnika roboczego w instalacjach kolektorów słonecznych.

Podsumowanie

Faza glicerynowa, będąca odpadem w procesie produkcji biopaliwa do silników Diesla, znajduje szereg zastosowań przemysłowych. Większość z opisanych w tym artykule zastosowań wymaga jednak poddania odcieku skomplikowanym procesom rafinacji w celu uzyskania możliwie czystego glicerolu do dalszego przetworstwa. Procesy oczyszczania w znaczącym stopniu wpływają na pogorszenie bilansu ekonomicznego całego cyklu życia uprawy wykorzystywanej do produkcji RME. Szczególnie w przypadku produkcji indywidualnej biopaliwa, na pokrycie własnego zapotrzebowania energetycznego producenta, ważne jest poszukiwanie metod zagospodarowania odcieku glicerynowego w formie w możliwie najmniejszym stopniu przetworzonej. W artykule nakreślono kilka takich rozwiązań oraz zwrócono uwagę na obiecujące możliwości zastosowania fazy w roli czynnika grzewczego w instalacjach kolektorów słonecznych. Rezultaty prowadzonych aktualnie badań pozwolą na oszacowanie realnego potencjału energetycznego i ekonomicznego, płynącego z wprowadzenia takiego rozwiązania.

Literatura

- [1] Sulewski M., Gaca J., Szmyt M. i Wamka E.: *Problemy z zagospodarowaniem fazy glicerynowej otrzymanej przy produkcji biodiesla*. II Konferencja Eco-Euro-Energia, Materiały konferencyjne, Bydgoszcz 2005, 351-356.
- [2] Hajek M. i Skopal F.: *Purification of the glycerine phase after transesterification of vegetable oil*. 44th Int. Petroleum Conf., Materiały konferencyjne, Bratislava 2009.
- [3] Miesiąc I.: *Przem. Chem.*, 2003, **82**, 1045-1047.
- [4] Radziemska E., Lewandowski W., Ciunel K., Meler P. i Ryms M.: *Nafta - Gaz*, 2010, **7**, 586-590.
- [5] Radziemska E., Meler P. i Ciunel K.: *Ekologia i Technika*, 2009, **3**, 109-113.
- [6] Kośmider A. i Czaczyk K.: *Adv. Microbiol.*, 2009, **48**, 277-287.
- [7] Rossia C.C.R.S., Alonso C.G., Antunes O.A.C., Guirardelloc R. i Cardozo-Filho L.: *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 323-332.
- [8] Dou B., Ricket G.L., Dupont V., Williams P.T., Chen H., Ding Y. i Ghadiri M.: *Bioresource Technol.*, 2010, **101**, 2436-2442.
- [9] Barrault J., Pouilloux Y., Clacens J.M., Vanhove C. i Bancqart S.: *Catal. Today*, 2002, **75**, 177-181.
- [10] Tang S., Boehme L., Lam H. i Zhang Z.: *Biochem. Eng. J.*, 2009, **43**, 157-162.
- [11] Silva G.P., Mack M. i Contiero J.: *Biotechnol. Adv.*, 2009, **27**, 30-39.
- [12] Gaca J.: *Czysta Energia*, 2006, **11**, 34-35.
- [13] Hutňan, M., Kolesárová, N., Bodík, I., Špalková, V., i Lazor, M.: *Proc. 36th Int. Conf. SSCHE, Tatranske Matliare 2009*, **156**, 1-13.