

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego

Rozprawa doktorska

**OPRACOWANIE BEZODPADOWEJ TECHNOLOGII PRODUKCJI
BIOPALIWA RZEPAKOWEGO NA POTRZEBY
INDYWIDUALNEGO GOSPODARSTWA ROLNEGO.**

mgr inż. Krzysztof Ciunel

Promotor: prof. dr hab. Ewa Klugmann-Radziemska

Gdańsk, 2012

Pragnę złożyć szczerze podziękowania

*Pani prof. dr hab. Ewie Klugmann-Radziemskiej za opiekę
merytoryczną oraz okazaną życzliwość i zrozumienie,*

Panu prof. dr hab. inż. Witoldowi Lewandowskiemu

za przekazane cenne uwagi i spostrzeżenia, a także

*Panu Piotrowi Melerowi oraz Panu Bogusławowi Fabryckiemu
za nieocenioną pomoc w trakcie realizacji niniejszej pracy.*

Szczególnie podziękowania składam na ręce

*moich Drogich Rodziców, za nieustanną motywację i wsparcie
w przezwyciężaniu największych trudności.*

Spis treści:

Streszczenie / Abstract.....	5
Wykaz stosowanych w pracy oznaczeń i skrótów.....	6
1. Wstęp.....	8
2. Cel i zakres pracy.....	10
3. Charakterystyka FAME.....	11
4. Regulacje prawne dotyczące produkcji biopaliw.....	16
4.1. Szczegółowe zasady indywidualnej produkcji biopaliw w Polsce.....	18
4.2. Narzędzia wspierania rozwoju rynku biopaliw w Polsce.....	19
5. Pozyskiwanie oleju rzepakowego.....	23
5.1. Charakterystyka rzepaku.....	23
5.2. Agrotechnika upraw rzepaku.....	24
5.3. Charakterystyka nasion rzepaku wykorzystanych w badaniach.....	30
5.4. Oznaczanie wilgotności nasion.....	30
5.5. Oznaczanie zawartości tłuszczu w nasionach.....	31
5.6. Wyłaczanie oleju rzepakowego.....	33
5.7. Oznaczanie jakości oleju rzepakowego.....	40
6. Pozyskiwanie estrów metylowych oleju rzepakowego.....	43
6.1. Przygotowanie technologii produkcji RME.....	45
6.2. Laboratoryjna produkcja estrów metylowych oleju rzepakowego.....	49
7. Zagospodarowanie estrów metylowych oleju rzepakowego.....	52
7.1. Badania eksploatacyjne zastosowania RME w silniku Diesla.....	53
8. Analiza procesów spalania RME w silnikach wysokoprężnych.....	57
9. Możliwości zagospodarowania makuchów rzepakowych.....	62
9.1. Oznaczanie jakości makuchu rzepakowego.....	64
9.2. Samodzielne spalanie makuchów rzepakowych.....	65
9.3. Współspalanie makuchów rzepakowych i fazy glicerynowej.....	74
10. Możliwości wykorzystania fazy glicerynowej.....	82
10.1. Charakterystyka fazy glicerynowej.....	82
10.2. Charakterystyka kolektorów słonecznych.....	88
10.3. Badania właściwości fizykochemicznych fazy glicerynowej.....	95
10.3.1 Pomiar gęstości fazy glicerynowej.....	96
10.3.2. Pomiar zawartości wody w fazie glicerynowej.....	99

10.3.3. Pomiar lepkości fazy glicerynowej.....	101
10.4. Dobór optymalnego czynnika roboczego.....	105
10.5. Wykorzystanie fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych – pomiar w warunkach sztucznego oświetlenia.....	108
10.6. Wykorzystanie fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych – pomiar w warunkach naturalnego oświetlenia.....	114
11. Analiza aspektów energetycznych indywidualnej produkcji RME.....	119
11.1. Elementy składowe bilansu energetycznego.....	119
11.2. Sumaryczny bilans energetyczny cyklu produkcji RME.....	122
12. Analiza aspektu ekonomicznego indywidualnej produkcji RME.....	125
12.1. Bilans ekonomiczny produkcji i zagospodarowania RME.....	125
13. Podsumowanie.....	128
14. Bibliografia.....	131
15. Wykaz rysunków i tabel.....	135
16. Wykaz dorobku naukowego doktoranta.....	139

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było opracowanie oraz wszechstronne przeanalizowanie technologii produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego w warunkach indywidualnego gospodarstwa rolnego, uwzględniającej zagospodarowanie w miejscu ich wytwarzania głównych odpadów z procesu produkcji biopaliwa – makuchu rzepakowego oraz fazy glicerynowej. Zaprojektowano i zrealizowano w skali domowej cykl produkcyjny, którego produktami były: pełnowartościowe, przyjazne ekologicznie biopaliwo do zasilania silników Diesla, pelety rzepakowe, możliwe do wykorzystania jako ekologiczne paliwo w kotłach grzewczych zasilanych biomasą oraz, powstały na bazie fazy glicerynowej, czynnik roboczy, wykorzystywany w przydomowej instalacji kolektorów słonecznych. Przeanalizowano poszczególne etapy projektowanej technologii pod kątem ich oddziaływania na środowisko oraz ich wpływu na sumaryczny bilans energetyczny gospodarstwa domowego, produkującego estry metylowe oleju rzepakowego. Dokonano kalkulacji finansowej, ostatecznie uzasadniającej celowość implementacji opracowanej technologii w indywidualnym gospodarstwie, wytwarzającym biopaliwo na pokrycie własnych potrzeb energetycznych.

Abstract

The purpose of this work was developing and providing a multi-angle analysis of a production technology for rapeseed methyl esters, which would include managing main waste materials of the process – rapeseed pellets and glycerin phase, at the point of their origin. A production cycle has been developed and introduced in household conditions, providing the following end products: a valuable, ecologically-friendly biofuel for Diesel engines, rapeseed pellets, serving as fuel for biomass-based water boilers and a working medium for solar collector installation, based on glycerin phase. Specific stages of the developed technology have been analyzed, concerning their environmental impact as well as their influence on the household's overall energetic balance. A financial calculation has been established to support and account for the implementation of the developed technology in an individual household, which produces biofuels to fulfill its own energetic needs.

Wykaz stosowanych w pracy oznaczeń:

A^a – zawartość popiołu w próbce [% wag.]

A_k – powierzchnia absorpcyjna kolektora słonecznego [m^2]

C – stężenie roztworu [kg/m^3]

c_w – ciepło właściwe wody [J/kgK]

c_p – ciepło właściwe czynnika roboczego [J/kgK]

E – natężenie promieniowania słonecznego [W/m^2]

H^a – zawartość wodoru w próbce [% wag.]

k – poprawka kalkulacyjna na wymianę ciepła z otoczeniem [deg.]

K – stała wiskozymetru [m^2/s^2]

m – masa [kg]

\dot{m} – masowe natężenie przepływu czynnika roboczego [kg/s]

n – długość cyklu pomiarowego [min]

NO_x – postać ogólna wzoru sumarycznego tlenków azotu

n_D^{30} – współczynnik załamania światła, mierzony w temperaturze 30 °C, w świetle sodowym ($\lambda = 589 \text{ nm}$)

Q – ciepło [J]

Q_s – ciepło spalania [J/kg]

Q_w – wartość opałowa [J/kg]

\dot{Q}_u – strumień energii użytecznej [W]

r – ciepło parowania wody [J/kg]

T – temperatura [K]

V – objętość [m^3]

W^a – zawartość wilgoci w próbce [% wag.]

α – stopień postępu reakcji [%]

λ – długość fali promieniowania świetlnego [nm]

η – sprawność [%]; lepkość dynamiczna [$Pa \cdot s$]

ρ – gęstości [kg/m^3]

τ – czas [s]

Σ - suma

Wykaz zastosowanych w pracy skrótów:

DAG – diacyloglicerole

FAME – *ang. fatty acid methyl esters* – estry metylowe kwasów tłuszczowych

GOP – faza glicerynowa powstała przy wykorzystaniu posmażalniczego oleju rzepakowego

GPC – *ang. gel permeation chromatography* – chromatografia żelowa

GTD – faza glicerynowa powstała przy wykorzystaniu tłuszczu drobiowego

GTWW – faza glicerynowa powstała przy wykorzystaniu tłuszczu wieprzowo-wołowego

GUS – Główny Urząd Statystyczny

HP-SEC – *ang. high pressure size exclusion chromatography* – wysokociśnieniowa chromatografia wykluczenia cząsteczkowego

ICP-OES – *ang. inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* - spektroskopia emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie

LK – liczba kwasowa

MAG – monoacyloglicerole

ON – olej napędowy

OZE – odnawialne źródła energii

ppm – *ang. parts per milion* – jednostka stężenia wyrażająca 0,0001%

RME – *ang. rapeseed methyl ester* – estry metylowe oleju rzepakowego

RSD – *ang. relative standard deviation* – względne odchylenie standardowe

TAG – triacyloglicerole

TOC – *ang. total organic carbon* – całkowity węgiel organiczny

WKT – wolne kwasy tłuszczowe

WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

1. Wstęp.

Postępujące zanieczyszczenie środowiska naturalnego, będące wynikiem zużywania wyczerpujących się w szybkim tempie zasobów nieodnawialnych źródeł energii, powoduje stały wzrost zainteresowania wykorzystaniem alternatyw, odnawialnych i przyjaznych ekologicznie metod jej pozyskiwania. Jednocześnie, sytuacja na światowych rynkach handlu energią oraz paliwami ropopochodnym staje się z dnia na dzień coraz bardziej niestabilna. Znaczne wahania światowych cen ropy naftowej czy gazu ziemnego wpływają negatywnie na poczucie bezpieczeństwa energetycznego społeczeństwa. Zważywszy na fakt obligowania krajów członkowskich organizacji międzynarodowych, takich jak UE, do stałego zwiększania wykorzystania zasobów odnawialnych w pokrywaniu całkowitego zapotrzebowania na energię, wysoce prawdopodobne jest, że aktualna sytuacja gospodarcza na świecie spowoduje, zgodnie z trendami panującymi od kilku lat [1], nie tylko postępujący wzrost ilości firm inwestujących w stosowanie biopaliw czy biokomponentów, jasno widoczny w przemyśle rafineryjnym, ale również restrukturyzację produkcji energii ze wzrostem atrakcyjności indywidualnej produkcji w warunkach domowych, w celu uniezależnienia się od zewnętrznych dostaw.

Indywidualna produkcja estrów metylowych oleju rzepakowego staje się z dnia na dzień coraz bardziej konkurencyjną metodą zaspokajania potrzeb energetycznych w indywidualnych gospodarstwach rolnych. Niestabilna sytuacja ekonomiczna na światowych rynkach, również paliwowych, skłania do stopniowego uniezależniania się od zewnętrznych dostaw energii – uniezależnianie takie może być realizowane przez stosowanie różnego rodzaju odnawialnych źródeł energii, takich jak energia wiatrowa, słoneczna czy biochemiczna. Szczególnie w krajach takich jak Polska, w których istnieją głęboko zakorzenione tradycje rolnicze, wyjątkowo atrakcyjną perspektywą wydaje się zwracanie w kierunku wykorzystania szeroko pojętej energii odnawialnej, pozyskiwanej z biomasy – w tym również biodiesla. Produkcja taka cechuje się łatwym w środowiskach rolniczych dostępem do głównego surowca, niższymi wymogami jakościowymi stawianymi paliwu oraz zwolnieniem z opłaty akcyzowej. Polskie ustawodawstwo w postaci Ustawy o Biopaliwach z 2006 roku również sprzyja produkcji indywidualnej, zwalniając z opłat akcyzowych biopaliwo wyprodukowane na własne potrzeby, na pokrycie potrzeb paliwowych ograniczonej prawnie floty pojazdów i maszyn użytkowych [2, 3, 4].

Wciąż jednak kilka kwestii, związanych z technologią produkcji, stanowi przeszkodę dla potencjalnego producenta – jest to m.in. wymóg posiadania przez producenta paliwa przynajmniej podstawowej wiedzy z zakresu chemii, inżynierii oraz technologii chemicznej, okresowość procesu transestryfikacji, przeprowadzanego w standardowych, dostępnych obecnie na rynku, reaktorach do produkcji biopaliwa czy też trudności związane z zagospodarowaniem znacznych ilości szkodliwego odpadu w postaci fazy glicerynowej, której skup, ze względu na stały wzrost zainteresowania biopaliwami, staje się coraz trudniejszy [5, 6]. Również zagospodarowanie makuchów rzepakowych, powstającego w czasie tłoczenia oleju rzepakowego, może stanowić problem dla producentów nie posiadających zwierząt hodowlanych – a nawet w przypadku wykorzystania tegoż makucha w roli dodatku paszy, nadmierna jego ilość może szkodzić inwentarzowi, narażonemu w ten sposób na zbyt ubogą i jednorodną dietę. Można wywnioskować, iż istnieje zapotrzebowanie na technologię produkcji biopaliwa, uwzględniającą jednocześnie racjonalne wykorzystanie wszystkich półproduktów oraz zagospodarowanie wszystkich odpadów procesu produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych w indywidualnym gospodarstwie rolnym.

2. Cel i zakres pracy.

Celem pracy doktorskiej jest opracowanie podstaw teoretycznych technologii produkcji biopaliwa z własnego surowca - nasion rzepaku – oraz ewaluacja możliwości zagospodarowania odpadów z tego procesu (fazy glicerynowej i makuchów) w miejscu ich powstawania, z naciskiem na wykorzystanie ich w celach energetycznych. W założeniach, technologia ta ma być odpowiednia do wykorzystania w indywidualnym gospodarstwie rolnym, natomiast potencjalna linia produkcyjna, która mogłaby powstać przy wykorzystaniu zamieszczonych niżej rozważań – odpowiednia do uruchomienia i obsługi przez osobę posiadającą ograniczony zasób wiedzy z dziedziny chemii czy też inżynierii.

Postawiono następujące główne tezy pracy:

- **Możliwe jest wyprodukowanie w warunkach gospodarstwa domowego estrów metylowych oleju rzepakowego - w pełni wartościowego biopaliwa stanowiącego substytut oleju napędowego.**
- **Główne odpady procesu produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego - faza glicerynowa oraz makuchy rzepakowe, mogą znaleźć energetyczne zastosowanie w obrębie gospodarstwa produkującego biopaliwo w roli paliwa do zasilania kotłów na biomasę (samodzielne spalanie makuchów lub współspalanie z fazą glicerynową)**
- **Faza glicerynowa może zostać efektywnie wykorzystana w roli czynnika grzewczego w przydomowej instalacji kolektorów słonecznych.**

Zakres pracy obejmuje analizę szeregu zagadnień dotyczących cyklu życia uprawy rzepaku na potrzeby energetyczne. Przystudowano podstawy prawne regulujące rynek zarówno produkcji indywidualnej jak i przemysłowej estrów oleju rzepakowego. Przygotowano w warunkach laboratoryjnych zoptymalizowaną technologię wytwarzania estrów i przeniesiono ją na domyślną skalę techniczną. Przygotowano porcję estrów, które przeanalizowano pod kątem energetycznym, ekologicznym i ekonomicznym. Dalsze etapy pracy opisują potencjalne metody zagospodarowania dwóch głównych strumieni odpadów, powstających w procesie produkcji biopaliwa rzepakowego – makuchów rzepakowych, tj. stałej pozostałości po wytlaczaniu oleju z nasion oraz fazy glicerynowej. Zaproponowano i zbadano metody energetycznego zagospodarowania tych odpadów. W ramach podsumowania dokonano analizy bilansu energetycznego oraz ekonomicznego gospodarstwa domowego wytwarzającego biopaliwo rzepakowe oraz wykorzystującego odpady z tego procesu.

3. Charakterystyka FAME.

Biodiesel (znany również pod nazwą: estry metylowe kwasów tłuszczowych, FAME - *ang. fatty acid methyl esters*) jest w pełni odnawialnym paliwem alternatywnym, służącym do zasilania silników z zapłonem samoczynnym, tzw. silników Diesla. Paliwo to powstaje głównie wskutek chemicznego przetwarzania olejów roślinnych, jednak tłuszcze zwierzęce również nadają się do wykorzystania w procesie produkcji [7]. Dobór surowca do wytwarzania oleju roślinnego jest uzależniony od wielu czynników, m.in. od uwarunkowań geograficznych regionu. W Polsce oraz w niemal całej Europie, głównym surowcem wykorzystywanym do pozyskiwania oleju roślinnego na potrzeby energetyczne, jest rzepak, stąd często w literaturze spotyka się określenie RME (*ang. Rapeseed methyl esters* – estry metylowe oleju rzepakowego) [8]. Biopaliwo rzepakowe ma najczęściej postać jasnej, zielono-żółtej oleistej cieczy (rys 3.1).



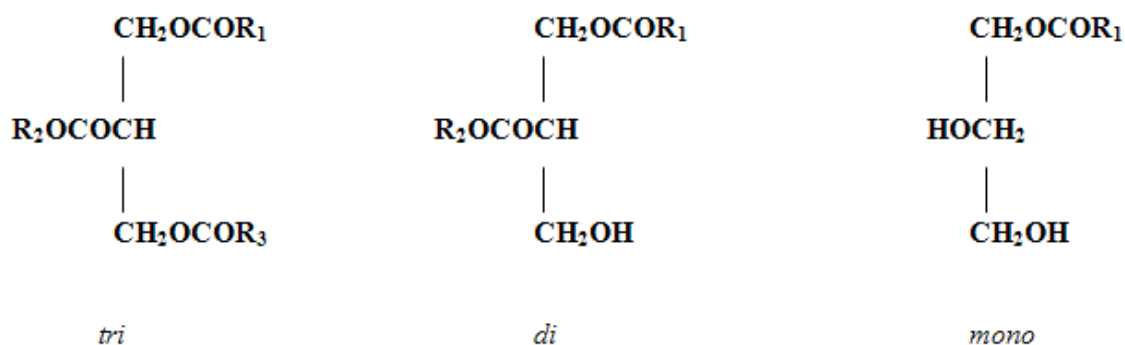
Rys. 3.1. Próbka gotowego estru metylowego oleju rzepakowego, wraz z widoczną na spodzie naczynia fazą glicerynową.

Głównymi składnikami tłuszczów roślinnych są acyloglicerole [9] – naturalne estry polialkoholu oraz kwasów tłuszczowych - proces produkcji biodiesla często nazywany jest

procesem transestryfikacji alkoholowej, tj. podstawienia w estrze grupy funkcyjnej pochodzącej od polialkoholu, grupą, pochodzącą od innego alkoholu (najczęściej metanolu).

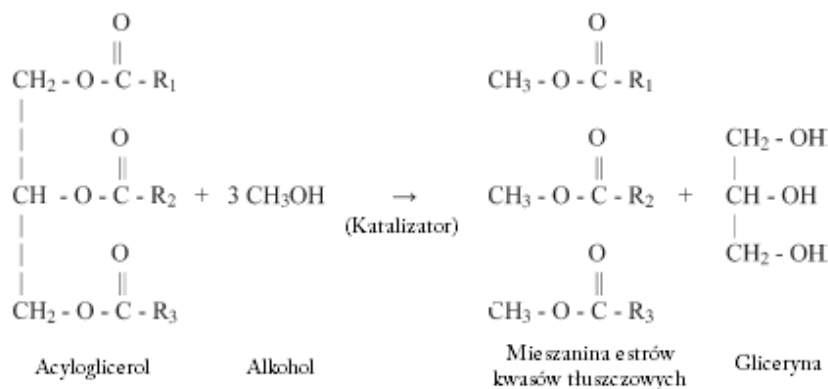
W przypadku tłuszczów roślinnych, alkoholowa część łańcucha w acyloglicerolach pochodzi od 1,2,3-propanotriolu, najprostszego alkoholu trójwodorotlenowego, znanego pod nazwą zwyczajową glicerol. Połączony jest on z jedną, dwiema lub trzema cząsteczkami reszt kwasów tłuszczowych – estry takie znane są pod nazwą odpowiednio mono-, di- lub triacylogliceroli. O tym, od jakich kwasów pochodzą łańcuchy w acyloglicerolach, decyduje rodzaj oleju – w przypadku oleju rzepakowego są to m.in. kwas oleinowy, linolowy, linolenowy lub erukowy, przy czym w Polsce nie uprawia się już odmian rzepaku zawierających w oleju estry kwasu erukowego. W olejach roślinnych znajdują się również nieznaczne ilości wolnych kwasów tłuszczowych (oznaczanych w skrócie WKT), oraz, występujące w śladowych ilościach, substancje dodatkowe [9, 10].

Na rysunku 3.2 przedstawiono schematyczną budowę acylogliceroli.



Rys. 3.2. Struktura cząsteczkowa acylogliceroli.

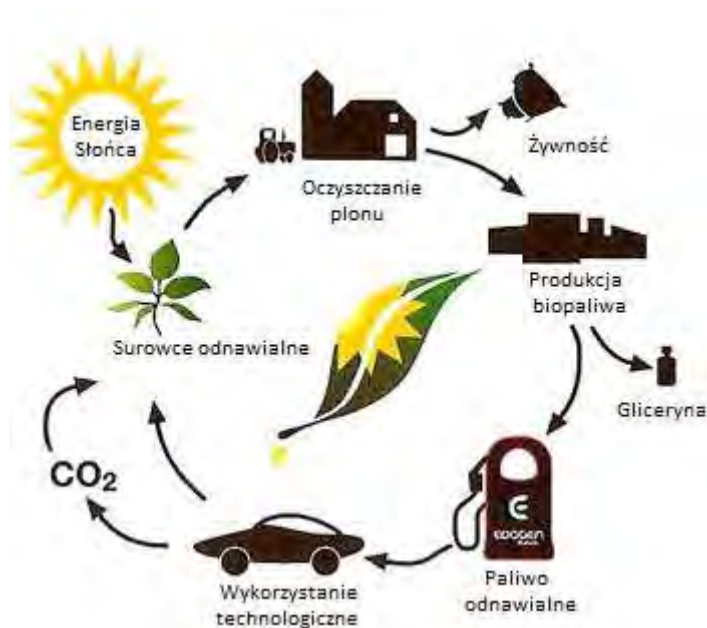
W czasie katalizowanej reakcji transestryfikacji następuje rozpad acylogliceroli oraz połączenie reszt kwasowych z resztami alkoholowymi, pochodzącymi od stosowanego czynnika estryfikującego, najczęściej metanolu, w wyniku czego powstają estry metylowe kwasów tłuszczowych. Dodatkowym produktem reakcji transestryfikacji jest gliceryna, odkładająca się w postaci ciemnej fazy glicerynowej, widocznej na rysunku 3.1 na spodzie naczynia. Na rysunku 3.3 przedstawiono schematycznie przebieg reakcji otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych.



Rys. 3.3. Schemat reakcji transestryfikacji acylogliceroli.

Wykorzystanie RME zamiast tradycyjnego oleju napędowego niesie ze sobą szereg korzyści, przede wszystkim dla środowiska. Do najważniejszych atutów tego paliwa należą:

- Ograniczenie emisji do atmosfery dodatkowych ilości dwutlenku węgla – podczas eksploatacji RME powstaje tzw. odnawialny dwutlenek węgla. Cykl wymiany CO₂ z otoczeniem, przedstawiony schematycznie na rysunku 3.4, jest cyklem zamkniętym, ponieważ ilości dwutlenku węgla powstające w procesie spalania FAME są zbliżone do ilości CO₂, pochłoniętej w procesie fotosyntezy przez rośliny, które dostarczyły głównego surowca używanego przy wytwarzaniu tegoż paliwa. W ten sposób stosowanie paliwa pochodzenia roślinnego pozwala na znaczne ograniczenie ilości „nowego” dwutlenku węgla, pochodzenia kopalnego, wprowadzanego do atmosfery. Należy jednak pamiętać, że sam proces produkcji biodiesla na skalę przemysłową również w pewnym stopniu opiera się na wykorzystaniu paliw kopalnych, jednak pomimo tego, ocenia się, że zastąpienie biodieslem 5% stosowanego na świecie oleju napędowego pozwoliłoby na ograniczenie emisji CO₂ do atmosfery o ok. 3% [7].



Rys. 3.4. Obieg węgla w produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego [11].

- Ograniczenie emisji związków siarki do atmosfery, ze względu na fakt, iż uprawiany na szeroką skalę rzepak pozwala na uzyskanie oleju nie zawierającego związków siarki.
- Całkowita biodegradowalność biodiesla - czas rozkładu 99% estru przez występujące naturalnie organizmy wynosi ok. 28 dni [7].
- Realne możliwości zagospodarowania makucha rzepakowego - wyłoków z ziaren rzepaku, powstających w procesie pozyskiwania oleju roślinnego – ten bogaty w białko i substancje odżywcze produkt nadaje się zarówno do wykorzystania jako suplement diety zwierząt hodowlanych, jak również do zagospodarowania energetycznego.
- Potencjalne możliwości niemal całkowitego uniezależnienia się małych ośrodków produkujących estry od zewnętrznych dostaw paliw.
- Wzrost ilości produkowanych w Polsce estrów metylowych oleju rzepakowego stwarza zwiększone zapotrzebowanie na rzepak, przez co wzrasta wykorzystanie potencjału bioenergetycznego rolnictwa, uwarunkowanego bardzo dobrymi warunkami przyrodniczymi oraz wieloletnimi polskimi tradycjami rolniczymi [12]. Dodatkowo otwierają się nowe możliwości, zarówno spożytkowania ewentualnych nadwyżek tegoż surowca, jak i potencjalnego zagospodarowania nieużytków, wpływającego również pozytywnie na infrastrukturę rolniczą kraju [7]. Wzrasta także zatrudnienie w regionach wiejskich, szczególnie zagrożonych w Polsce bezrobociem.

Pomimo wagi tych niewątpliwych zalet, należy również wspomnieć o kilku negatywnych skutkach wykorzystywania FAME.

- W spalinach, powstających podczas eksploatacji paliw pochodzenia roślinnego, mogą znajdować się pewne ilości akroleiny oraz formaldehydu - niebezpiecznych dla ludzi produktów rozkładu olejów roślinnych [7].
- Zauważono również zwiększoną emisję tlenków azotu podczas spalania estrów oraz zwiększone o ok. 7% zużycie stosowanego paliwa [7, 13].
- Szereg czynników charakteryzujących biopaliwa, takich jak podwyższone niebezpieczeństwo zabrudzenia elementów silnika czy też mniejsza trwałość (ze względu na stosunkowo łatwo przebiegającą biodegradowalność [7]), może odpowiadać za pogorszenie parametrów eksploatacji silników Diesla zasilanych biodieslem.
- Trend nadmiernego wykorzystywania gruntów rolnych do upraw energetycznych oraz wykorzystywania jadalnych plonów na potrzeby energetyczne może w długiej perspektywie czasowej przekładać się na nasilenie tempa wzrostu cen żywności – rozwiązaniem tego problemu jest wspieranie dynamicznego rozwoju nowoczesnych, efektywnych metod pozyskiwania zarówno oleju, jak i estrów, przy jednoczesnym ograniczaniu szybkości wzrostu areału upraw.
- Wysokie wymagania odżywcze upraw rzepaku mogą, przy wieloletnim obsadzaniu tych samych gruntów, doprowadzać do wyjaławiania obszarów zasiewowych.

4. Regulacje prawne dotyczące produkcji biopaliw.

Założenia do rozwoju energetyki odnawialnej w Polsce zostały określone w dokumencie rządowym, zatytułowanym: „Strategia rozwoju energetyki odnawialnej” (przyjętym przez Sejm w dniu 23 sierpnia 2001 r.) oraz „Polityka energetyczna Polski do roku 2030” (przyjętym przez Radę Ministrów w dniu 10 listopada 2009 r.). Celem strategicznym polityki państwa jest zwiększanie wykorzystania zasobów energii odnawialnej, tak aby jej udział w całkowitym zużyciu energii osiągnął do 2020 roku 20%. Polityka energetyczna zakłada również osiągnięcie 10% udziału energii odnawialnej w transporcie do roku 2020 [14].

Jednym z najważniejszych czynników decydujących o tempie rozwoju inwestycji związanych z biopaliwami w Polsce jest przychylność przepisów kontrolujących wszystkie etapy technologii produkcji estrów oleju rzepakowego, m.in. obrót surowcami oraz wymogi jakościowe stawiane surowcom oraz produktom procesu transestryfikacji. Biorąc pod uwagę niestabilną sytuację ekonomiczną na światowych rynkach, w najbliższym czasie można się spodziewać przynajmniej częściowej restrukturyzacji trybu produkcji biopaliw ze strategicznym wzmocnieniem roli produkcji indywidualnej, na pokrycie własnych potrzeb energetycznych. Ważne jest zatem, aby szczególnie ten sektor rynku biopaliw zarządzany był poprzez korzystne, łatwe do spełnienia oraz zachęcające rolników do indywidualnej produkcji przepisy prawne [15].

Podstawy prawne regulacji rynku biopaliw we Wspólnocie Europejskiej zawarte są przede wszystkim w Dyrektywie 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady UE z dnia 8 maja 2003 roku w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych oraz w Dyrektywie 2003/96/WE Rady UE z dnia 27 października 2003 roku, w sprawie restrukturyzacji wspólnotowych przepisów ramowych dotyczących opodatkowania produktów energetycznych i energii elektrycznej. Dyrektywa nakłada na państwa członkowskie obowiązek podjęcia działań, mających na celu stopniowe zwiększenie udziału biopaliw w sektorze transportu. Unia Europejska zakłada, że udział biopaliw i innych paliw odnawialnych, w stosunku do wszystkich paliw silnikowych, osiągnie w 2020 r. 10% [16]. Efektem obowiązku nałożonego przez Dyrektywę 2003/30/WE dotyczącego wspierania użycia biopaliw w transporcie są założenia wspomnianej wcześniej polityki energetycznej Polski do roku 2030. Polskim dokumentem prawnym wdrażającym postanowienia wyżej wymienionych dyrektyw jest ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 o biokomponentach i

biopaliwach ciekłych [3]. Dokumentem dopełniającym ustawę o biopaliwach jest ustawa o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw [4].

Ustawa o biopaliwach wprowadza przede wszystkim 3 bardzo istotne przepisy:

- Nakłada na producentów, importerów i dystrybutorów paliw na polski rynek obowiązek zapewniania określonego udziału biokomponentów w paliwach transportowych
- Uaktywnia rozwiązania pozwalające na pozyskiwanie dodatkowych środków finansowych na wspieranie produkcji biokomponentów i biopaliw ciekłych, w postaci wpływów z kar obowiązujących za niestosowanie się do założeń ustawy, stanowiących dochód Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki wodnej. Dochód ten ma zostać przeznaczony na wspieranie inwestycji związanych z wytwarzaniem biopaliw i biokomponentów oraz promocję wykorzystania tych substancji.
- Stwarza możliwość indywidualnej produkcji biopaliw, na pokrycie własnych potrzeb energetycznych producenta, w ilości nie przekraczającej 100 litrów na hektar powierzchni użytków rolnych producenta rocznie. Paliwo takie nie jest objęte opłatą akcyzową i powinno spełniać jedynie minimalne wymogi jakościowe, określone w odpowiednim rozporządzeniu ustawy o monitoringu i kontroli jakości paliw.

W myśl ustawy o biopaliwach, jako biopaliwa ciekłe rozumie się: benzyny silnikowe, zawierające powyżej 5,0% objętościowo biokomponentów lub powyżej 15,0% objętościowo eterów, olej napędowy zawierający powyżej 5,0% objętościowo biokomponentów, ester, bioetanol, biometanol, dimetyloeter oraz czysty olej roślinny – stanowiące samoistne paliwa, ale także: biogaz, biowodór i biopaliwa syntetyczne.

W Polsce wciąż poszerzają się możliwości wzrostu udziału biokomponentów. W 2006, w związku z wejściem w życie rozporządzenia w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych, możliwe stało się wprowadzenie na rynek dwóch rodzajów biopaliw – 100% estru metylowego będącego paliwem samoistnym oraz mieszanki oleju napędowego zawierającego 20% estrów [17].

Ustawa o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw weszła w życie z dniem 1 stycznia 2007 r. i uchyla Ustawę z dnia 2 października 2003 r. o biokomponentach stosowanych w paliwach ciekłych i biopaliwach ciekłych. Jest ona zgodna z prawem Unii Europejskiej oraz uwzględnia zalecenia zawarte w komunikacie Komisji Europejskiej w sprawie „Planu działania w zakresie biomasy”. Nakłada

ona na ustawowo zdefiniowane podmioty z branży paliwowej obowiązek realizacji tzw. Narodowego Celu Wskaźnikowego, czyli obowiązkowego procentowego udziału biokomponentów w ogólnej puli paliw ciekłych i biopaliw ciekłych wprowadzonych przez nie do obrotu.

4.1. Szczegółowe zasady indywidualnej produkcji biopaliw w Polsce.

W myśl przepisów określonych w ustawie o biopaliwach, rolnicy mogą wytwarzać biopaliwa ciekłe na własny użytek, po uzyskaniu wpisu do rejestru rolników wytwarzających biopaliwa ciekłe na własny użytek, który prowadzi organ rejestrowy. Wpis do rejestru musi określać:

- Miejsce i rodzaj wytwarzanych biopaliw ciekłych na własny użytek,
- Rodzaj i wydajność instalacji do wytwarzania biopaliw ciekłych na własny użytek,
- Maksymalną dopuszczalną ilość biopaliw ciekłych, do wytwarzania których rolnik jest uprawniony w okresie roku kalendarzowego,
- Powierzchnię użytków rolnych będących w posiadaniu rolnika, ze względu na limity produkcji biopaliwa w oparciu o sumaryczny areal gruntów uprawnych w posiadaniu producenta.

W myśl prawa, rolnik, wytwarzając biopaliwa ciekłe na własny użytek, jest zobowiązany spełniać następujące warunki:

- 1) Dysponować odpowiednimi urządzeniami technicznymi i obiektami budowlanymi, spełniającymi wymagania określone w szczególności w przepisach o ochronie przeciwpożarowej, sanitarnych i o ochronie środowiska, umożliwiającymi prawidłowe wytwarzanie biopaliw ciekłych;
- 2) Posiadać zezwolenie na prowadzenie składu podatkowego.

Rolnicy, wytwarzający biopaliwa ciekłe na własny użytek, są obowiązani do przekazywania sprawozdań rocznych zawierających informacje, dotyczące ilości i rodzajów: surowców użytych do wytworzenia biopaliw ciekłych oraz biopaliw ciekłych, wytworzonych na własny użytek. Ustalono roczny limit dla estru oraz czystego oleju roślinnego, stanowiących samoistne paliwo w wysokości 100 litrów na hektar powierzchni użytków rolnych, będących w posiadaniu rolnika.

Z praktycznego punktu widzenia istotne jest wymaganie niesprzedawania i niezbywania w innej formie biopaliw ciekłych, przestrzegania wymagań jakościowych, nieprzekraczania dopuszczalnego limitu ilości wytworzonych biopaliw ciekłych, składania rocznych sprawozdań, a także przestrzegania innych wymagań wynikających z ustawy.

Pomimo faktu, że normy jakości dla estrów metylowych oleju rzepakowego są mniej restrykcyjne niż w przypadku wymagań w produkcji przemysłowej, wymóg, aby wytwarzane przez rolników biopaliwa ciekłe na własny użytek spełniały standardy jakościowe określone w przepisach o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw jest trudny do spełnienia, jako że rolnik nie dysponuje możliwością kontrolowania jakości zgodnej z obowiązującymi normami, określonymi w odpowiednim rozporządzeniu [4, 15, 18].

4.2. Narzędzia wspierania rozwoju rynku biopaliw w Polsce.

Pomimo dość restrykcyjnego charakteru ustawy wobec indywidualnych producentów biopaliwa, ostatni artykuł ustawy zapowiada działania, mające na celu wsparcie sektora biopaliw w postaci przyjęcia Wieloletniego Programu Promocji Biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008-2014, stanowiącego mechanizm wsparcia, oferujący m.in. szereg ulg akcyzowych oraz inne formy pomocy publicznej. Dokument taki został przyjęty przez Radę Ministrów 24 lipca 2007 roku [19]. Najważniejsze postanowienia Programu to:

1. Wieloletnie zwolnienia i obniżki stawek podatku akcyzowego dla biokomponentów, biopaliw lub innych paliw odnawialnych;
2. Wsparcie finansowe ze środków publicznych, w tym środków funduszy Unii Europejskiej w ramach Narodowej Strategii Spójności, wsparcie finansowe inwestycji w zakresie wytwarzania biokomponentów, biopaliw ciekłych lub innych paliw odnawialnych;
3. Wsparcie finansowe dla upraw roślin energetycznych, wykorzystywanych na produkcję biopaliw;
4. Działania mające na celu zwiększanie popytu na biopaliwa poprzez wsparcie dla transportu publicznego, działającego w aglomeracjach miejskich, w uzdrowiskach, na obszarach chroniących środowisko naturalne, wykorzystującego biopaliwa ciekłe lub inne paliwa odnawialne;

5. Wsparcie badań związanych z opracowywaniem nowych rodzajów biopaliw ciekłych lub innych paliw odnawialnych, związanych z tym nowych rozwiązań konstrukcyjnych, jak również wdrożeń eksploatacyjnych;
6. Wsparcie programów edukacyjnych promujących szerokie wykorzystanie biopaliw ciekłych lub innych paliw odnawialnych.

Innym aktem prawnym, stwarzającym udogodnienia dla indywidualnych producentów biopaliwa rzepakowego jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 stycznia 2008 r. w sprawie szczegółowych warunków udzielania pomocy publicznej na przedsięwzięcia, będące inwestycjami, związanymi z odnawialnymi źródłami energii [20], które określa warunki udzielania pomocy publicznej przeznaczonej na przedsięwzięcia, związane z odnawialnymi źródłami energii, polegające między innymi na:

- budowie lub przebudowie instalacji do wytwarzania biopaliw ciekłych, stałych lub gazowych;
- budowie lub przebudowie instalacji do wytwarzania biokomponentów stosowanych w paliwach ciekłych i biopaliwach ciekłych.

Pomoc może być udzielana w postaci dotacji, pożyczek preferencyjnych lub preferencyjnych kredytów bankowych, dopłat do oprocentowania kredytów oraz częściowych umorzeń pożyczek lub kredytów.

Istnieją dodatkowo akty prawne, wspierające rozwój sektora biopaliw w zakresie regulacji podatkowych:

1. Ustawa z dnia 26 stycznia 2007 r. o płatnościach do gruntów rolnych i płatności cukrowej, wraz z pakietem rozporządzeń wykonawczych, umożliwiającą prowadzenie dopłat do upraw energetycznych;
2. Ustawa z dnia 11 maja 2007 r. o zmianie ustawy o podatku akcyzowym oraz zmianie niektórych innych ustaw zmieniająca zasady z rozporządzenia MF na ustawowe określenie sposobu i wysokości naliczanych ulg z tytułu stosowania biokomponentów. Ponadto wprowadzono zwolnienie z opłaty paliwowej biopaliw stanowiących samoistne paliwa oraz zagwarantowano dopłaty z budżetu krajowego w wysokości 176 zł/ha uprawy rzepaku przeznaczanego na cele energetyczne.
3. Ustawa z dnia 23 sierpnia 2007 r. o zmianie ustawy o podatku dochodowym od osób prawnych.

Istotne znaczenie ma, znajdująca się obecnie w fazie projektowej ustawa o odnawialnych źródłach energii, zaplanowana do wprowadzenia w życie w połowie 2013 roku, będąca częścią tzw. ustawowego trójpacku energetycznego, w skład którego, obok ustawy o OZE, wchodzi ustawy: prawo energetyczne oraz prawo gazowe. Założenia ustawy określają m.in. wzrost udziału energii odnawialnej w całkowitym zużyciu energii w Polsce do poziomu 15,5% do roku 2020. Filarami, na których ma opierać się zaplanowany wzrost mają być systemy wsparcia nowoczesnych technologii, rozwój mikroźródeł oraz poprawa efektywności wykorzystania biomasy. Dokument wprowadza m.in. różnicowanie poziomów dopłat do energetyki odnawialnej na podstawie współczynników korekcyjnych, specyficznych dla danej metody produkcji energii. W praktyce oznacza to większe zróżnicowanie wsparcia różnych metod produkcji energii ze źródeł odnawialnych - również, a może przede wszystkim, wśród małych producentów, którzy wcześniej, ze względu na stałą wielkość dopłat decydowali się z reguły na możliwie tanie oraz efektywne energetycznie systemy produkcyjne OZE. Realnym skutkiem takiego zróżnicowania może być impuls dla szybszego rozwoju nowoczesnych metod pozyskiwania energii odnawialnej. Ustawa proponuje również powiązanie wysokości wsparcia ze średnią ceną energii elektrycznej w kraju, co znacznie umacnia stabilność finansową produkcji OZE, zarówno dla producentów jak i odbiorców. Oba powyższe założenia są niezwykle ważne z punktu widzenia indywidualnego producenta biopaliw - wpływają nie tylko na poprawę bilansu finansowego, ale również ograniczają ryzyko inwestycji, związanej z produkcją RME na własne potrzeby [21].

Warto również wspomnieć o indywidualnych inicjatywach ośrodków miejskich, mających na celu promocję wykorzystania biopaliw w transporcie drogowym. Jedną z takich inicjatyw jest program CIVITAS MIMOSA PLUS, realizowany w kilku dużych miastach europejskich (m.in. Gdańsk, Utrecht, Bolonia, Tallinn), mający na celu usprawnienie transportu miejskiego w uczestniczących w programie ośrodkach. W ramach działalności związanej z programem Civitas Mimosa Plus w Polsce, w 2011 r. powstał raport pt. „Możliwości szerokiego wykorzystania biopaliw w transporcie drogowym na terenie miasta Gdańska”, przygotowany na potrzeby działania 1.1 Paliwa Alternatywne w ramach projektu CIVITAS MIMOSA PLUS, realizowanego przez Urząd Miejski w Gdańsku, przy współfinansowaniu Unii Europejskiej. Raport, będący analizą zarówno strony ekologicznej, energetycznej jak i ekonomicznej zagadnienia, w połączeniu z pozytywnym odzewem mieszkańców regionu, wskazuje na szerokie możliwości wykorzystania biopaliw w regionalnym transporcie drogowym [22].

Czynnikiem warunkującym dalszy wzrost tempa rozwoju indywidualnej produkcji biopaliw w Polsce jest zmiana podejścia organów ustawodawczych do kwestii restrykcyjności norm jakościowych oraz wymogów prawnych, stawianych rolnikom produkującym biopaliwa na zaspokojenie własnych potrzeb energetycznych. Działania takie jak: ograniczenie liczby procedur prawnych związanych z uruchomieniem indywidualnej produkcji, upowszechnienie systemów wspierania inwestycji, związanych z ochroną środowiska czy też zapewnienie rolnikom dogodniejszych wymogów jakościowych na produkowane paliwo, mogą przyczynić się zarówno do zwiększenia atrakcyjności ekonomicznej inwestycji związanych z biopaliwami, jak i do dalszego wzrostu zainteresowania odnawialnymi źródłami energii wśród społeczeństwa [15].

5. Pozyskiwanie oleju rzepakowego.

Podstawowym surowcem wykorzystywanym w procesie produkcji biodiesla jest olej pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego. Kryterium decydującym o przydatności danego oleju do produkcji jest zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych [23]. Dobór surowca roślinnego do produkcji estrów uwarunkowany jest profilem upraw roślin oleistych w danym regionie. W krajach o klimacie umiarkowanym, zbliżonym do panującego w Polsce, stosuje się olej rzepakowy; w Stanach Zjednoczonych, gdzie powszechnie uprawia się soję, wykorzystuje się olej sojowy, podczas gdy w krajach o klimacie tropikalnym lub zbliżonym do śródziemnomorskiego, takich jak Maleszja czy Hiszpania, do celów energetycznych wykorzystuje się olej palmowy lub oliwkowy; istnieje również szereg innych olejów możliwych do zastosowania, takich jak olej bawełniany, kukurydzowy czy arachidowy [7].

Do pozyskiwania estrów metylowych kwasów tłuszczowych wykorzystuje się również na mniejszą skalę oleje posmażalnicze oraz inne przepracowane tłuszcze roślinne - są one często brane pod uwagę jako ważny surowiec nadający się do produkcji estrów ze względu na dostępność, cenę oraz potencjalną możliwość zagospodarowania tego odpadu.

5.1. Charakterystyka rzepaku.



Rys. 5.1. Kwitnący rzepak [24].

Rzepak (*Brassica napus*) jest jednoroczną rośliną oleistą z rodziny krzyżowych, posiadającą wysokie i rozgałęzione pędy z kwiatami koloru żółtego oraz owocami w postaci łatwo pękającej łuszczyzny [25]. Uprawy rzepaku są szczególnie rozpowszechnione w

regionach o klimacie umiarkowanym, takich jak Kanada, Chiny, Brazylia czy środkowo-wschodnia Europa, w której jest to najbardziej rozpowszechniona roślina oleista. W zależności od szczegółowych cech klimatu, uprawia się rzepak jary (jeden okres wegetacji wymagany do całkowitego rozwoju) lub ozimy (pełny rozwój rośliny wymaga występującego między dwoma okresami wegetacji, okresu przezimowania – tzw. jarowizacji) [26]. Odmiana ozima charakteryzuje się wyższą zawartością tłuszczu w ziarnach, niższym zapotrzebowaniem na wilgotność oraz większą odpornością na różnice wartości temperatury [23, 27].

Uprawy rzepaku w Polsce koncentrują się w północnej, zachodniej i południowo-zachodniej części kraju – największe arealy upraw znajdują się na terenie województw wielkopolskiego, dolnośląskiego, kujawsko-pomorskiego oraz zachodniopomorskiego [23, 27, 28]. Udział arealu upraw rzepaku ozimego w ogólnej uprawie roślin oleistych w Polsce utrzymuje się na stałym, bardzo wysokim poziomie, sięgającym 95%. W roku 2007 łączny areal upraw rzepaku wynosił w Polsce niemal 800 tysięcy hektarów, z czego 95,7% w sektorze prywatnym. W stosunku do roku 2006, areal upraw zwiększył się o 27,7%. Po stosunkowo stabilnych latach 2007-2008, od 2009 r. obserwuje się ponowny spadek wielkości arealu upraw rzepaku, który według danych GUS, wynosił na początku 1 kwartału 2012 r. ok 600 tys. ha (o 25% mniej niż w roku ubiegłym) [29].

Od 1990 roku w Polsce uprawia się wyłącznie rzepak podwójnie ulepszony, oznaczany numerem „00”, posiadający obniżoną zawartość potencjalnie szkodliwego kwasu erukowego i glukozyzolanów (związków siarki), dzięki czemu uzyskiwany z nasion rzepaku olej jest uznawany za pełnoprawny produkt żywnościowy, spełniający unijne normy jakości [28].

5.2. Agrotechnika upraw rzepaku.

Na jakość uzyskanego oleju ma wpływ szereg czynników charakteryzujących cykl życia roślin rzepaku, sposób magazynowania zebranych podczas żniw nasion, metody stosowane podczas wyłaczania oleju czy wreszcie technologia rafinacji uzyskanego oleju rzepakowego. Elementy te przekładają się również na jakość uzyskiwanego estru. Poniżej zestawiono charakterystykę etapów agrotechnicznych uprawy rzepaku:

a) Dobór technologii uprawy - odpowiednie dobranie wysokości nakładów finansowych na poszczególne etapy procesu uprawy rzepaku. Przeprowadzono analizy udziałów kosztów

bezpośrednich dla poszczególnych etapów produkcji rzepaku – ok. 70% kosztów uprawy zawiera się w procesach związanych z odpowiednią pielęgnacją plonu (nawożenie, ochrona przed chorobami i szkodnikami), pozostałe 30% kosztów związane jest zaś z procesami przygotowania roli pod uprawę oraz zbioru nasion [30, 31].

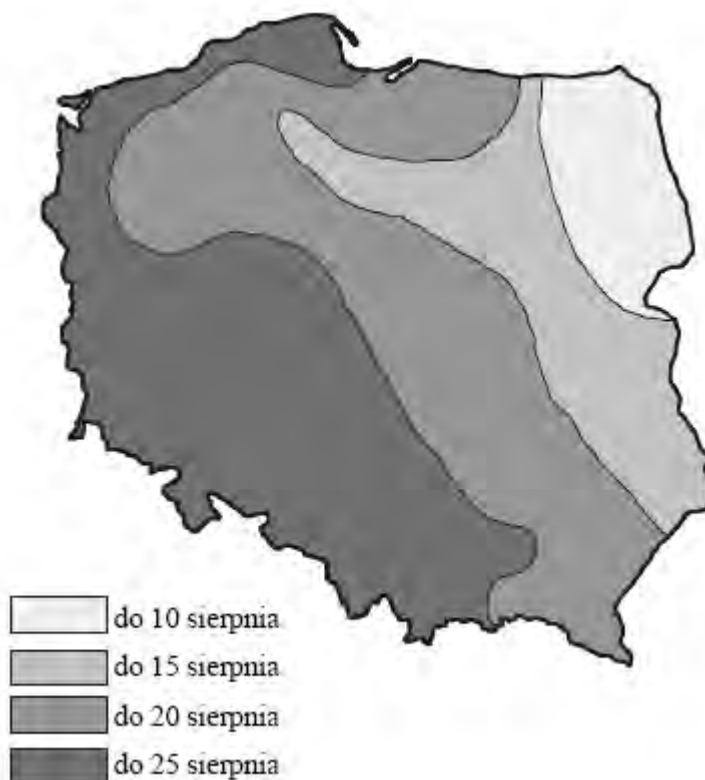
b) Dobór gleby - na uprawy rzepaku najlepiej nadają się gleby o wysokiej zawartości wapnia, bogate w próchnice, położone na glinach, o nieznacznym zakwaszeniu. Wymagania te spełniają najczęściej gleby o klasie bonitacyjnej I-IVa, najbardziej odpowiednie są zaś gleby klasy I, II, IIIa i IIIb. W rzeczywistości rzepak można uprawiać na glebach o szerokim zakresie jakościowym (klasy bonitacyjne od I do VI) z tym, że w krajach Unii Europejskiej, gleby klasy V i VI wykorzystuje się przede wszystkim do zalesiania. Do upraw rzepaku zupełnie nie nadają się gleby o podłożu piaszczystym oraz przesycone wodą [6, 32, 33].

c) Dobór przedplonu - rzepak ozimy jest najczęściej wysiewany po zbożach. Najlepszym rozwiązaniem byłoby wysiewanie po roślinach strączkowych czy też po ziemniakach, jednak, w porównaniu z przedplonem zbożowym, niewiele jest w Polsce takich korzystnych stanowisk uprawnych [6, 32].

d) Dobór gatunku rzepaku – należy wziąć pod uwagę odporność danego gatunku rzepaku na różnice wartości temperatury i dopasować ją do średnich panujących w danym regionie odczytów. Dla celów energetycznych ważne jest również otrzymywanie rzepaku o wysokiej zawartości tłuszczu w ziarnach, optymalnie powyżej 45% [25]. Istnieje pewien trend w hodowli rzepaku na cele energetyczne, polegający na wprowadzaniu odmian o podwyższonej zawartości kwasu oleinowego kosztem obniżającego trwałość kwasu linolenowego [23, 30].

e) Przygotowanie roli - Proces uprawy roli pod zasiew rzepaku przewiduje talerzowanie, kultywatorowanie oraz bronowanie gleb, co sprzyja mineralizacji resztek przedplonu oraz układaniu się gleby pod zasiew. W większych gospodarstwach rolnych stosuje się uprawę bez wstępnego przygotowania roli - udowodniono, że ograniczenie tych procesów pozwala nawet na ośmiokrotne zaoszczędzenie wykorzystywanej przez maszyny rolnicze energii – obniżeniu zużycia energii towarzyszy spadek wysokości plonów, który jednak, przy zastosowaniu kompleksowej i odpowiednio wydajnej technologii, nie przekracza 8-10% [30, 31].

f) **Zasiew** - siew rzepaku ozimego rozpoczyna się ok. 10 sierpnia, kończy natomiast przed końcem miesiąca, najpóźniej 25 sierpnia – im dalej wysunięty na południowy wschód teren kraju tym później może być przeprowadzony zasiew (zwiększa się żyzność gruntu) (rys. 5.2) [32].



Rys. 5.2. Regionalne terminy zasiewu rzepaku w Polsce [6].

Wielkość zasiewu waha się od 70-100 roślin/m² (4-5 kg nasion/ha). Rzepak zaczyna wschodzić po 8-20 dniach od zasiewu, w zależności od wilgotności oraz temperatury powietrza. Optymalną szybkość rozwoju roślina osiąga po około 80 dniach wegetacji [6, 30, 34].

g) **Zabiegi pielęgnacyjne** - rzepak ma spore wymagania pokarmowe, oprócz ich pokrycia należy dodatkowo zapewnić roślinom ochronę przed chorobami, grzybami, szkodnikami oraz chwastami. Należy również zapewnić dogodne warunki przezimowania roślin. Dokładne dawki każdego z nawozów zależą w dużym stopniu od jakości terenu pod uprawę [6, 32, 35].

- **Nawozy organiczne** – zaleca się stosowanie od 20 do 40 ton obornika na hektar terenów uprawnych.

- **Nawożenie azotem** – w formie saletry amonowej, pochodnych mocznika lub, z innymi pierwiastkami, w formie nawozów wieloskładnikowych. Stosuje się dwukrotne nawożenie: jesienią w ilości od 20 do 40 kg N/ha. W przypadku słabego rozwoju jesienią zaleca się dodatkowy oprysk 5-10% roztworem mocznika w ilości 20 kg/ha, z ewentualnym dodatkiem mikroelementów. Drugiego nawożenia dokonuje się wiosną, w ilości od 120 do 160 kg/ha. Zaleca się, aby łączna dawka azotu na tonę przewidywanego plonu wynosiła przeciętnie 55 kg.
- **Nawożenie potasem, fosforem i magnezem** – powinno być w całości przeprowadzone jeszcze przed zasiewem. Potas powinien być dostarczony w ilości od 100 do 180 kg K₂O/ha (średnio 45 kg na tonę plonu), fosfor w ilości 70-120 kg P₂O₅/ha (średnio 28 kg na tonę przewidywanego plonu), magnez zaś w ilości 40-50 kg/ha (średnio 6 kg/tonę plonu). Pierwiastki te dostarcza się w postaci wieloskładnikowych nawozów.
- **Nawożenia wiosenne** – oprócz azotu, wiosną dokonuje się nawożenia siarką (w postaci siarczanu amonu lub siarczanu potasu) w ilości 60-120 kg S/ha (14-20 kg siarki na tonę plonu) oraz dodatkowymi pierwiastkami, takimi jak bor czy mangan.
- **Środki chwastobójcze (herbicydy)** – stosuje się oprysk herbicydami zaraz po zasiewie. Środki te mają zazwyczaj szerokie spektrum działania przeciw chwastom dwuliściennym, nie mają natomiast wpływu toksycznego na rzepak. Oprysk herbicydami powinno stosować się na suchą glebę.
- **Środki grzybobójcze (fungicydy)** – najróżniejsze choroby, jakie mogą zaatakować uprawę rzepaku to: sucha zgnilizna kapustnych, zgnilizna twardzikowa, szara pleśń, czern krzyżowych i biała plamistość liści. Prawdopodobieństwo wystąpienia tych chorób jest silnie uzależnione od ilości opadów oraz temperatury powietrza. Oprysk przeciw grzybom zaleca się przeprowadzać dwukrotnie na wiosnę, pierwszy raz po ruszeniu wegetacji, a drugi raz – w pierwszej fazie opadania kwiatów. Drugi oprysk powinien być nie mniejszy niż 400 litrów preparatu/ha.
- **Zwalczanie szkodników** – jednymi z najniebezpieczniejszych szkodników niszczących uprawy rzepaku są ślimaki. Tuż po zasiewie zaleca się zgniatanie ziemi wałami, a następnie obserwację pola oraz stosowanie środków chemicznych do usuwania ewentualnych kolonii. Rozwój ślimaków hamują również zabiegi agrotechniczne, takie jak dokładne wykaszanie rowów i miedz, osuszanie lub wapnowanie gleby oraz usuwanie z pola nadmiaru kamieni. Owady takie jak gnatarz

rzepakowy, chowacz brukwiaczek czy słodyszek rzepakowy, zwalcza się stosując środki chemiczne 2 lub 3 razy w ciągu cyklu życia uprawy [30, 31].

h) Zbiory - całkowity okres wegetacji rzepaku wynosi około 10 miesięcy. Po tym czasie, pędy rośliny mogą osiągać wysokość nawet do 180 centymetrów, jednak tak wysokie rośliny stwarzają niebezpieczeństwo większej utraty plonów na skutek samoosypywania. Rzepak stwarza szereg problemów technologicznych, związanych ze zbiorem. Nawet w ciągu kilku godzin, przy słonecznej pogodzie, może znacznie zwiększyć się zagrożenie samoosypywaniem się ziaren (przez utratę wilgoci w łuszczykach). Jest to również ostatni etap formowania się nasion, w którym znacznie zmieniają się ich własności fizyczne, takie jak np. zawartość wilgoci.

W dużych gospodarstwach rolnych stosuje się różnicowanie gatunków rzepaku – dzięki temu procesowi zwiększa się optymalny do zniw przedział czasowy. Zbiór przeprowadza się jednoetapowo, w stadium całkowitej dojrzałości, lub rzadziej - dwuetapowo, rozpoczynając od zbioru wstępnego w pierwszym stadium dojrzałości, (gdy rośliny zmieniają kolor z ciemnozielonego na zielono-seledynowy), a kończąc drugim etapem podczas stadium całkowitej dojrzałości (gwałtownie zmniejszająca się wilgotność łuszczynek). Średnia wysokość plonów w panujących w Polsce warunkach klimatycznych waha się, w zależności od gatunku rzepaku oraz od intensywności technologii, od 3,5 do 5 ton ziaren rzepaku z hektara uprawy [6, 30, 32].

i) Suszenie i magazynowanie - nasiona rzepaku mają postać drobnych czarnych kuleczek, o średnicy do 2,8 mm. Poniżej zestawiono kilka cech fizycznych oraz parametrów decydujących o wykorzystaniu wyłoczanego z ziaren oleju na potrzeby energetyczne [23]:

- gęstość w stanie zasypu: 636-640 kg/m³
- masa 1000 nasion: 4,0-5,5 g
- masa sucha: 92,5%
- zawartość tłuszczu: min. 40%
- zawartość kwasu oleinowego w sumie kwasów tłuszczowych: min. 56%
- liczba jodowa: max. 120
- liczba kwasowa: max. 3
- wilgotność: 6-8%



Rys. 5.3. Nasiona rzepaku.

Podczas zbioru, wilgotność nasion rzepaku może znacznie wzrastać na skutek kontaktu ziaren z resztkami słomy rzepakowej, której wilgotność w momencie zbioru przekracza 70%. Nadmierna wilgoć rzepaku stwarza duże niebezpieczeństwo jego potencjalnego psucia się w silosach magazynowych. Stąd często niezbędne staje się suszenie ziaren – do tego celu wykorzystuje się suszenie wysokotemperaturowe (ogrzany strumieniem powietrza, przepuszczanym przez złożo nieruchome lub ruchome) lub też suszenie niskotemperaturowe, realizowane poprzez przepuszczanie strumieni zimnego powietrza przez magazynowane złożo. Drugi wariant suszenia jest rozwiązaniem korzystnym energetycznie, jednak stwarza szereg czynników potencjalnie zwiększających utratę ziaren (zwiększona podatność na psucie przez mniej sprawne usuwanie wilgoci czy powstawanie lokalnych ognisk o temperaturze wyższej niż otoczenie), a dodatkowo wprowadzenie tego wariantu wymaga opracowania skomplikowanego modelu technologicznego.

Optymalna temperatura magazynowania wilgotnych ziaren rzepaku to 12 °C. Wilgotność powietrza w silosach magazynowych powinna być utrzymywana na stałym poziomie od 30 do 70%. Według szacunków, ilość powietrza niezbędnego do ochłodzenia 1 m³ ziaren o 5-8 °C wynosi ok. 1000 m³. Magazynowany w ten sposób rzepak techniczny, nadający się m.in. do wykorzystania na cele energetyczne, powinien posiadać wilgotność ziaren w granicach 5-7%, nasiona niedojrzałe oraz skiełkowane powinny być magazynowane w oddzielnym silosie, jednak podczas suszenia nasion nie powinno się niszczyć ich zdolności do kiełkowania, gdyż ograniczenie tej zdolności wpływa na wzrost zawartości wolnych kwasów tłuszczowych w uzyskiwanym oleju [6, 36].

5.3. Charakterystyka nasion rzepaku wykorzystanych w badaniach.

Do pozyskania oleju rzepakowego zastosowanego w badaniach, wykorzystano plon rzepaku ozimego podwójnie ulepszanego z gatunku Californium, pozyskany w gospodarstwie rolnym nieopodal miejscowości Stegna w województwie pomorskim. Próbkę nasion pochodziła z magazynu plonów producenta i była próbą powstałą poprzez zmieszanie plonu uzyskanego z 6 obszarów zasiewowych, ale pozyskanego przy wykorzystaniu identycznej technologii uprawy. Zastosowano następującą metodykę wzrostu i zbioru rzepaku: (w rozliczeniu na hektar uprawy) [37]:

- **zasiew oraz wstępne nawożenie** – 4 kg ziaren rzepaku, 270 kg nawozu „Polifoska”, dwukrotnie 250 kg nawozu siarczanowego,
- **herbicydy (substancje chwastobójcze)** – dwukrotny oprysk,
- **ochrona przeciw szkodnikom** – dwukrotny oprysk,
- **nawożenie mikroelementami** – dwukrotny oprysk,
- **nawożenie saletrą amonową** – 500 kg/ha,
- **suszenie ziarna do osiągnięcia wilgotności około 7%.**

Średni plon rzepaku przy zastosowanej technologii wynosił 5 ton/ha obszaru uprawy. Według literatury [5], masa rzepaku uzyskanego z hektara uprawy stanowi 36% łącznej masy rośliny. Na podstawie tego założenia, wyliczono, iż plonowi 5 ton nasion odpowiada uzyskowi 8,9 ton słomy rzepakowej.

5.4. Oznaczanie wilgotności nasion.

W celu oceny jakości badanych ziaren rzepaku, dokonano pomiaru ich wilgotności (procentowej zawartości wody w jednostce masy badanej substancji). Wykorzystano do tego celu wagosuszkę MAX 50/1 marki Radwag® (rys. 5.4), urządzenie, które dokonuje suszenia próbki badanej substancji z jednoczesnym ciągłym pomiarem masy próbki z dokładnością do 0,0001 g. Mierzono masę próbek przed rozpoczęciem suszenia oraz w momencie zakończenia suszenia, osiąganym na podstawie pomiaru zmiany masy próbki w określonym interwale czasowym. Temperaturę suszenia (105 °C) oraz maksymalną dopuszczalną zmianę masy suszonej próbki (1 mg/120 sekund) zaprogramowano w oparciu o normę PN-EN ISO 665: „Nasiona oleiste – oznaczanie wilgotności i zawartości substancji lotnych” [38, 39].



Rys. 5.4. Wagosuszarka w trybie przygotowania próbki oraz w trybie pracy.

W tabeli 5.1. przedstawiono wyniki pomiarów wilgotności 4 prób ziarna rzepaku:

Tab. 5.1. Wyniki pomiarów wilgotności prób nasion rzepaku.

Kryterium	Próba #1	Próba #2	Próba #3	Próba #4
Masa początkowa [g]	5,1465	5,0193	5,1333	5,0194
Masa końcowa [g]	4,8241	4,6800	4,7806	4,6920
Wilgotność [%]	6,26	6,76	6,87	6,52
Średnia wilgotność [%]	6,60±0,27			

Stwierdzono, iż nasiona mają odpowiednią wilgotność, aby mogły zostać wykorzystane w procesie produkcji biopaliwa rzepakowego.

5.5. Oznaczanie zawartości tłuszczu w nasionach.

Do oznaczania zawartości tłuszczu w nasionach rzepaku wykorzystano trójstopniową ekstrakcję heksanem w aparacie Soxhleta (rys. 5.5). Pierwszy etap ekstrakcji trwał 4 godziny, dwa kolejne etapy trwały 2 godziny. Zawartość tłuszczu w ziarnach określono poprzez porównanie masy kolby przed ekstrakcją oraz po ekstrakcji i odparowaniu rozpuszczalnika. Szczegółowa metodyka badań została określona w normie PN-ISO 659: „Nasiona oleiste – oznaczanie zawartości oleju (metoda odwoławcza)” [40].

W tabeli 5.2 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości tłuszczu w badanych ziarnach (w przeliczeniu na suchą masę ziaren – przy uwzględnieniu pomiarów wilgotności). Uzyskana średnia zawartość tłuszczu w nasionach rzepaku odpowiada sugerowanym wymaganiom zawartości tłuszczu w rzepaku przeznaczonym do produkcji paliwa [23, 39].



Rys. 5.5. Aparatura wykorzystywana do pomiaru zawartości tłuszczu w nasionach.

Tab. 5.2. Wyniki pomiarów zawartości tłuszczu w badanych nasionach rzepaku.

Kryterium	Próba 1	Próba 2
Masa kolby z kaolinem [g]	75,941	91,609
Masa próbki [g]	10,009	10,021
Masa kolby z ekstraktem [g]	80,094	95,821
Masa oleju [g]	4,153	4,212
Wilgotność rzepaku [% wag.]	6,6	6,6
Masa wilgoci w ziarnie [g]	0,661	0,661
Sucha masa ziarna [g]	9,348	9,360
Zaw. tłuszczu [% suchej masy]	44,4	45,0
War. średnia [% suchej masy próbki]	44,7	
War. Średnia [% masy próbki]:	41,8	

5.6. Wytlaczanie oleju rzepakowego.

Proces otrzymywania oleju rzepakowego jako surowca do produkcji estrów oleju rzepakowego może być prowadzony w małych olejarniach o bardzo niewielkich zdolnościach przerobowych, tj. 0,1÷0,5 t nasion na godzinę, jak również w olejarniach przemysłowych o znacznie większej wydajności osiągających nawet 50 000 ton rocznie. W zakładach olejarskich o dużych zdolnościach przerobowych proces pozyskiwania oleju z nasion jest wzbogacony w dodatkowe procesy: ekstrakcję, bielenie i filtrację.

W olejarniach o małych zdolnościach przerobowych, w granicach 1-15 ton/dobę, najczęściej wykorzystuje się technologię końcowego tłoczenia ziaren rzepaku „na zimno”, po ewentualnym rozdrobnieniu wstępnym ziaren i ogrzaniu ich do temperatury nie większej niż 45 °C. Do tłoczenia, przeprowadzanego jednostopniowo lub dwustopniowo, wykorzystuje się najczęściej prasy ślimakowe. Pozyskiwany olej zawiera duże ilości organicznych fragmentów ziaren, zatem wymagane jest jego oczyszczenie poprzez przefiltrowanie. Do tego celu stosuje się filtry workowe [37, 41].

Z punktu widzenia ekonomiki procesu produkcji FAME na pokrycie potrzeb energetycznych producenta, optymalnym rozwiązaniem jest przeprowadzenie tłoczenia oleju metodą „na zimno”, bez wcześniejszego kondycjonowania ziaren. Badania pokazały, że uzysk oleju z ziaren kondycjonowanych termicznie przez 30 minut w temperaturze 30°C jest o ok. 3% większy niż w przypadku ziaren niekondycjonowanych. Uzyskuje się również produkt o mniejszej wartości liczby kwasowej [39]. Jednak wprowadzenie procesu kondycjonowania ziaren do projektowanej technologii produkcji wiąże się z koniecznością przeznaczenia dodatkowych nakładów finansowych na zbudowanie instalacji do skutecznego i równomiernego ogrzewania ziaren (w cytowanych badaniach – mieszalnik cylindryczny z wbudowaną wężownicą) [39], oraz na pokrycie zapotrzebowania tego urządzenia na energię elektryczną. Zagadnienie to staje się również trudne do realizacji po uwzględnieniu planowanego zastosowania ciągłego trybu pracy urządzeń w projektowanej instalacji. Zatem pominięcie procesu kondycjonowania wpłynie w nieznacznym stopniu negatywnie na wydajność i jakość uzyskiwania oleju, jednak zmiany te, z energetycznego punktu widzenia, zostaną zrekompensowane wyższym potencjałem energetycznym uzyskiwanego makuchu rzepakowego.

W celu dalszej optymalizacji kosztów produkcji FAME na własne potrzeby, istnieje możliwość rezygnacji z procesu rafinacji uzyskiwanego oleju. Z tego punktu widzenia, ważne jest, aby uzyskany olej zawierał możliwie małe ilości fosfolipidów, które negatywnie

wpływają na jakość (m.in. zapach) oraz trwałość surowego oleju (powstawanie emulsji oraz zwolnione osiadanie mydeł po procesie estryfikacji). Pożądana jest również niska zawartość wolnych kwasów tłuszczowych – ich obecność powoduje zwiększenie zużycia katalizatora w procesie estryfikacji oleju oraz wzrost zawartości mydeł w fazie glicerynowej [10, 36].

Olej rzepakowy jest mieszaniną acylogliceroli, pochodzących od różnych kwasów tłuszczowych. Przybliżony skład pochodnych kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym uzyskanym z rzepaku gatunku Californium przedstawia się następująco:

Tab. 5.3. Wagowy skład procentowy pochodnych kwasowych w oleju z rzepaku gatunku Californium [23].

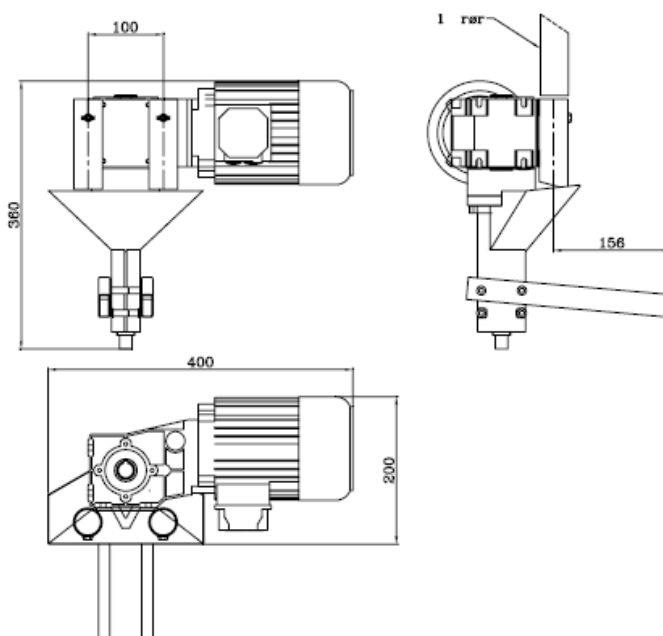
Kwas:	Skrót:	Wzór strukturalny:	Zawartość [%]
Oleinowy	C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	61,1
Linolowy	C _{18:2}	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	21,3
Linolenowy	C _{18:3}	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	9,7
Erukowy	C _{22:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	0,1
Pozostałe	-	-	7,8
Suma:			100

W toku badań przeprowadzono szereg cykli tłoczenia oraz transestryfikacji oleju rzepakowego pochodzącego z próby reprezentatywnej, pozyskanej z gospodarstwa rolnego. Spośród przeprowadzonych cykli, na potrzeby pracy wybrano dwa reprezentacyjne tłoczenia - olej pozyskany w cyklu pierwszym został spożytkowany do badań laboratoryjnych (mających na celu przygotowanie technologii produkcji FAME w skali półtechnicznej), natomiast olej pozyskany podczas drugiego cyklu został wykorzystany do produkcji porcji estru na skalę półtechniczną.

Do wyłaczania oleju rzepakowego wykorzystano prasę ślimakową Hybren[®] H6 (rys. 5.6). Prasa taka charakteryzuje się stałą średnicą ślimaka oraz zmniejszającym się wzdłuż osi ślimaka jego skokiem (czynnik powodujący wzrost ciśnienia). Poniżej przedstawiono najważniejsze parametry techniczne zastosowanej prasy [42]:

- wydajność: 6 kg nasion/h \approx 2 litry oleju/h
- silnik o mocy maksymalnej ok. 0,4 kW
- pobór mocy podczas tłoczenia: 100 W/litr oleju rzepakowego \approx 0,2 kW
- skuteczność wyłaczania: w zależności od typu ziarna – 18-37%
- czas rozgrzewania prasy – 30 sekund
- produkt uboczny: makuch rzepakowy w postaci peletów o średnicy 8 mm
- dokładność sit filtracyjnych – 300 mikronów

- parametry uzyskiwanego oleju – zawartość fosfolipidów: poniżej 1 mg/kg, zawartość WKT: 0,188%, ogólna zawartość zanieczyszczeń: 18 mg/kg, czas sedymentacji wytłoczonego oleju – około 5 dni.



Rys. 5.6. Schemat budowy prasy do tłoczenia oleju Hybren® H6 [42].



Rys. 5.7. Pracująca prasa do wytłaczania oleju rzepakowego, z dobudowaną kryzą magazynową.

W pierwszym cyklu tłoczenia, ziarna rzepaku zostały poddane tłoczeniu metodą „na zimno”, bez termicznego kondycjonowania (rys. 5.7). Przed rozpoczęciem bilansowanego tłoczenia, prasa została rozgrzana ilością 1 kg ziaren rzepaku. Podczas badania, tłoczony olej

zbierano do zważonej zlewki szklanej o pojemności 800 ml. Powstający makuch zbierano do zważonego pojemnika. Po zakończeniu tłoczenia, zważono uzyskany świeży olej (z osadem powstałym z drobin zmiażdżonych ziaren) oraz uzyskany makuch rzepakowy. Wykonano 3 indywidualne tłoczenia prób nasion rzepaku o różnych masach. Czas każdego tłoczenia wynosił około 30 minut.



Rys. 5.8. Świeżo wytłoczony olej rzepakowy.

Uzyskano świeży olej rzepakowy o intensywnym ciemnozielonym zabarwieniu (rys. 5.8), spowodowanym obecnością zawiesiny resztek zmiażdżonych nasion rzepaku. Ponieważ olej z pierwszego cyklu tłoczenia miał zostać przeznaczony do laboratoryjnych badań jakości, zdecydowano się na przefiltrowanie oleju w celu usunięcia zawiesiny resztek ziaren. Wykorzystano do tego celu specjalny filtr zbudowany w Katedrze Technologii i Chemii Tłuszczów na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Metodyka procesu filtracji prób olejów zakładała zmierzenie masy oleju po przesączeniu go w szczelnie zamkniętym filtrze przez uprzednio zważoną bibułę filtracyjną Seitz 500 o grubości 3 mm i powierzchni $7,35\text{cm}^2$, pod ciśnieniem 0,2 MPa (rys. 5.9). Przefiltrowany olej trafiał do uprzednio zważonej zlewki. Po zakończeniu filtracji zważono przefiltrowany olej oraz bibułę filtracyjną z osadem [39].



Rys. 5.9. Zestaw do filtracji świeżego oleju rzepakowego.

Na podstawie pomiarów mas oleju rzepakowego przed filtracją i po filtracji, oraz przy uwzględnieniu uprzednio wyznaczonej wilgotności nasion rzepaku, sporządzono sumaryczny bilans masowy procesu tłoczenia oleju rzepakowego z badanych ziaren. Bilans został przedstawiony w tabeli 5.4.

Tab. 5.4. Całkowity bilans materiałowy pierwszego cyklu tłoczenia oleju rzepakowego.

Kryterium;	Próba #1		Próba #2		Próba #3	
	masa [g]	% wag.	masa [g]	% wag.	masa [g]	% wag.
Próba nasion rzepaku	3000,0	100,0	2500,0	100,0	2000,0	100,0
Makuch rzepakowy	2205,9	73,5	1864,1	74,6	1489,0	74,5
Przefiltrowany olej rzepakowy	687,2	22,9	550,3	22,0	453,9	22,7
Osad z filtracji	31,2	1,0	37,8	1,5	19,3	1,0
Straty	75,7	2,5	47,8	1,9	37,8	1,9
Średnia sprawność wyłaczania oleju: 22,5%						

Należy pamiętać, że badane ziarna charakteryzują się pewną wilgotnością (6,6%), która w trakcie przechowywania nasion może ulec zwiększeniu lub zmniejszeniu. Po tłoczeniu zaś niemal cała ilość wilgoci pozostaje w pozyskanym makuchu. Aby uzyskać miarodajne wyniki uzysku oleju z ziaren, należy przeliczyć uzyskane wyniki na suchą masę ziarna. W celu oszacowania tej wielkości, porównano masę uzyskanego oleju z masą ziarna zredukowaną o 6,6-procentową wilgotność, czyli 93,4% wyjściowej masy ziaren. Zgodnie z

oczekiwaniemi, uzyskano wyższy wynik sprawności wyłaczania oleju, wynoszący średnio **24,1%**.

Następnie przeprowadzono drugi cykl tłoczenia – olej rzepakowy, pozyskany podczas tego cyklu został w późniejszej części badań wykorzystany do przeprowadzenia reprezentatywnej transestryfikacji w docelowej skali półtechnicznej. Metodyka pomiarów była zbliżona do metodyki pierwszego cyklu tłoczenia. Badano ilości zużytych nasion rzepaku, ilość uzyskanego świeżego oleju rzepakowego (zawierającego zawiesinę osadu z resztek nasion) oraz ilość uzyskanego makuchu rzepakowego. Tłoczenia dokonano w 7 partiach, po każdej partii tłoczenia prasę rozebrano oraz wyczyszczono sita filtracyjne. Przed każdą partią tłoczenia dokonywano rozgrzewania prasy przez przetłoczenie 1 kg nasion rzepaku. Łączny czas tłoczenia próby nasion wyniósł około 26 godzin.

W celu optymalizacji kosztów planowanej produkcji estru, zrezygnowano z filtracji uzyskanego w drugim cyklu oleju rzepakowego na rzecz sedymentacji, czyli grawitacyjnego oddzielenia osadu od oleju. Proces sedymentacji oleju trwał 7 dni. Po tym czasie, olej roślinny został zlany z nad osadu do zbiornika magazynowego. W tabeli 5.5 zestawiono bilans materiałowy drugiego cyklu tłoczenia oleju rzepakowego:

Tab. 5.5. Całkowity bilans materiałowy drugiego cyklu tłoczenia oleju rzepakowego.

Kryterium	Masa [kg]	Udziały wagowe [%]
Wykorzystane nasiona rzepaku	155,55	100,0
Zbiornik na olej świeży	1,10	-
Zbiornik ze świeżym olejem	31,10	-
Świeży olej	30,00	19,3
Zbiornik na olej po sedymentacji	1,10	-
Zbiornik z olejem po sedymentacji	29,25	-
Olej po sedymentacji	28,25	18,2
Osad po sedymentacji	1,75	1,1
Masa uzyskanego makuchu	124,00	79,7
Straty	1,55	1,0
Średnia sprawność wyłaczania oleju	18,2%	

Podobnie jak w przypadku pierwszego cyklu tłoczenia, w celu miarodajnego oszacowania skuteczności pozyskiwania oleju przez prasę (w przeliczeniu na suchą masę), wyznaczoną średnią sprawność wyłaczania oleju przeliczono na masę ziaren, zredukowaną o wyznaczoną wilgotność badanych nasion rzepaku (6,6%). Przy zastosowanej prasie, średnia wartość uzysku oleju z suchej masy ziaren w drugim cyklu tłoczenia wyniosła **19,4%**.



Rys. 5.10. Sito filtracyjne wykorzystywane w stosowanej prasie.

Podczas drugiego cyklu tłoczenia, uzyskano o 4,7% niższą skuteczność wytlaczania oleju z nasion rzepaku (w przeliczeniu na suchą masę ziaren). Cykl drugiego tłoczenia powtórzono, stosując identyczne warunki pracy (ilość nasion oraz czas tłoczenia), jednak ponownie uzyskano zbliżone rezultaty, tj. niższą o 4,5% skuteczność tłoczenia. Na tej podstawie wysnuto wniosek, iż pośrednią przyczyną różnic w skutecznościach pozyskiwania oleju były różnice w długości obu cykli tłoczenia - poszczególne serie w drugim cyklu tłoczenia trwały ok. 4 godzin, podczas gdy czas wytlaczania każdej z 3 prób rzepaku w pierwszym cyklu tłoczenia oleju rzepakowego nie przekraczał 30 min.. Różnice zaistniały nawet pomimo faktu, że ilość rzepaku przeznaczona do tłoczenia w drugim cyklu, została podzielona na 7 serii, a pomiędzy tłoczeniem każdej z serii, prasa była rozbierana i dokładnie czyszczona. Istnieje wysokie prawdopodobieństwo, że zaistniała sytuacja jest bezpośrednio spowodowana właściwościami konstrukcyjnymi zastosowanej prasy – elementem krytycznym są tutaj sitka filtracyjne (rys 5.10). Ze względu na bardzo niewielkie rozmiary otworów, sitka mogą łatwo ulegać zapychaniu, ograniczając ilość pozyskiwanego oleju, nawet pomimo faktu, iż były one czyszczone w wannie ultradźwiękowej pomiędzy każdą serią tłoczeń w drugim cyklu tłoczenia (oraz w jego powtórzeniu). Należy jednak zaznaczyć, iż w przypadku obu przeprowadzonych cykli tłoczenia oleju, skuteczność wytlaczania oleju nie była niższa niż przewidziane przez producenta prasy 18% [42].

Klarowny olej z drugiego cyklu tłoczenia, uzyskany po 7-dniowej sedymentacji, zlano do oddzielnego zbiornika magazynowego. Uzyskano oczyszczony z zawiesiny resztek nasion olej o klarowności, barwie oraz zapachu zbliżonym do oczyszczonego oleju uzyskanego w pierwszym cyklu tłoczenia.



Rys. 5.11. Olej roślinny z drugiego cyklu tłoczenia, po sedimentacji

5.7. Oznaczanie jakości oleju rzepakowego.

Przeprowadzono szereg pomiarów jakości świeżo wytłoczonego oleju rzepakowego, przeznaczonego do transestryfikacji. Oczyszczony olej z pierwszego cyklu tłoczenia zbadano pod kątem wartości liczby kwasowej, wilgotności oraz zawartości fosforu (zewnętrzny pomiar w laboratorium analitycznym firmy Elstar Oils S.A. w Sztumie).

- **Oznaczanie liczby kwasowej oleju (LK)** – LK jest miarą jakości oraz świeżości badanych tłuszczów. Na skutek starzenia się tłuszczów (m.in. procesy autooksydacji), zwiększa się w nich zawartość wolnych kwasów tłuszczowych (WKT). LK oleju wyrażana jest jako ilość miligramów KOH niezbędna do zobojętnienia WKT zawartych w 1 gramie badanego tłuszczu. Pomiar przeprowadza się poprzez rozpuszczenie próbki badanego tłuszczu w mieszaninie rozpuszczalników organicznych (równomolowa mieszanina etanolu oraz eteru etylowego) oraz miareczkowaniu roztworu za pomocą KOH, wobec fenoloftaleiny. Jednocześnie z badaną próbką, przeprowadza się miareczkowanie próby ślepej. Wartość liczby kwasowej wyznacza się na podstawie zależności [43]:

$$LK = 56,1 \cdot (V - V_0) \cdot \frac{c}{m_t} \quad (5.1)$$

LK – wartość liczby kwasowej

m_t – masa próbki tłuszczu [g]

V – objętość roztworu KOH zużytego na miareczkowanie próbki tłuszczu [cm³]

V_0 – objętość roztworu KOH zużytego na miareczkowanie próby ślepej [cm³]

C – stężenie roztworu KOH [g/cm³]

Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w tabeli 5.6.

Tab. 5.6. Wyznaczone wartości LK dla prób olejów z pierwszego cyklu tłoczenia

Numer pomiaru:	#1	#2	#3	#4	#5	#6	Średnia:
LK:	1,62	1,4	1,47	1,57	1,45	1,5	1,50 ± 0,08

Uzyskana średnia wartość LK jest wyższa niż zalecana wartości LK dla oleju przeznaczonego do produkcji paliw (0,5 – 1,0) [10]. Wartość ta wskazuje na fakt iż, w celu zapewnienia optymalnych parametrów paliwa, niezbędne jest przeprowadzanie procesu transestryfikacji przy wykorzystaniu możliwie świeżego oleju rzepakowego.

- **Oznaczanie zawartości fosforu** [39, 44]. W laboratorium analitycznym firmy Elstar Oils S.A. w Sztumie przeprowadzono zewnętrzny pomiar zawartości fosforu w pierwszym cyklu tłoczenia oleju. Do pomiarów wykorzystano metodę spektroskopii emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie (ICP-OES). Pomiar metodą ICP-OES polega na przepuszczeniu badanej próbki przez strumień plazmy argonowej, o temperaturze od 6000 do 10000 K. Pod wpływem tak wysokiej temperatury, próbka rozpada się na atomy, które ulegają wzbudzeniu i emitują pochłoniętą energię w postaci promieniowania charakterystycznego. Promieniowanie to przechodzi przez monochromator, gdzie rozdzielane jest na poszczególne linie widma, na ich podstawie następuje identyfikacja próbki [45]. Parametry wykorzystanego urządzenia przedstawiają się następująco:
 - nazwa urządzenia: **Optical Emission Spectrometer Optima 4200 DV**
 - producent: **Perkin Elmer**
 - analiza dla **P przy $\lambda = 213,617$ nm**
 - zastosowana plazma: **Ar**
 - wzorzec wewnętrzny: **Itr, 1% masy próbki**

Uzyskano następujące wyniki zawartości P w poszczególnych próbach oleju:

- Próba #1: **11,3 ppm**
- Próba #2: **9,2 ppm**
- Próba #3: **12,4 ppm**
- Średnia zawartość fosforu w oleju z pierwszego cyklu tłoczenia: **11,0 ppm**.

Uzyskana średnia zawartość fosforu w oleju mieści się w zalecanych granicach dla oleju rzepakowego przeznaczanego do produkcji paliw (50 ppm). Spełnia również wymagania zalecenia jakości oleju przeznaczonego bezpośrednio do zasilania silników [10].

- **Oznaczanie wilgotności oleju** – do oznaczeń wilgotności uzyskanego oleju wykorzystano taką samą metodykę badań jak w przypadku oznaczeń wilgotności nasion rzepaku. Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów:

Tab. 5.7. Oznaczanie wilgotności oleju z pierwszego cyklu tłoczenia.

Kryterium:	Próba #1	Próba #2	Próba #3	Próba #4
Masa początkowa [g]:	5,2118	5,0047	5,0086	5,1029
Masa końcowa [g]:	5,2003	4,9941	5,0000	5,0966
Wilgotność [% mas.]:	0,163	0,212	0,172	0,123
Wartość średnia [% mas.]:	0,168 ± 0,036			

Na podstawie rezultatów przeprowadzonych badań oraz, w oparciu o literaturę [10], stwierdzono, iż uzyskany olej posiada odpowiednie parametry jakościowe aby mógł zostać efektywnie wykorzystany w procesie transestryfikacji.

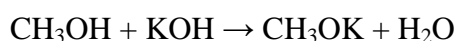
6. Pozyskiwanie estrów metylowych oleju rzepakowego.

Proces pozyskiwania estrów metylowych oleju rzepakowego na własne potrzeby składa się z kilku podstawowych etapów technologicznych.

Etap 1 – Przygotowanie mieszanki katalitycznej. Następuje zmieszanie czynnika estryfikującego z katalizatorem reakcji. W przypadku produkcji estrów metylowych, czynnikiem estryfikującym jest niskocząsteczkowy alkohol alifatyczny: alkohol metylowy, CH₃OH, zwany potocznie metanolem. Stosuje się metanol techniczny o czystości 99,6%. Ma on postać bezbarwnej cieczy o ostrym zapachu, o gęstości ok. 0,79 g/cm³ i temperaturze wrzenia w granicy 64-65°C. Szczegółowe informacje na temat właściwości fizykochemicznych oraz metod magazynowania i postępowania z metanolem technicznym znajdują się w karcie charakterystyki substancji oraz określone są przez normę PN-89/C-97905 „Metanol techniczny” [46, 47].

Dobór katalizatora do procesu transestryfikacji uzależniony jest od stosowanej technologii. Istnieją technologie, w których wykorzystuje się katalizatory kwasowe, takie jak np. H₂SO₄, HCl czy H₃PO₄ [12], jednak najczęściej proces produkcji estrów oleju rzepakowego przeprowadza się w środowisku alkalicznym, wykorzystując wodorotlenek potasu KOH w roli katalizatora [48, 49]. Stosowany do produkcji estrów techniczny wodorotlenek ma postać białych, silnie higroskopijnych płatków o duszącym zapachu oraz o zawartości KOH sięgającej 88-91% [50]. Bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, tworząc silnie żrące roztwory. Szczegółowe informacje dotyczące właściwości fizykochemicznych, magazynowania oraz obchodzenia się z technicznym KOH znajdują się w karcie charakterystyki substancji [51] oraz w normie PN-88/C-84039/02 „Wodorotlenek potasowy techniczny”[50].

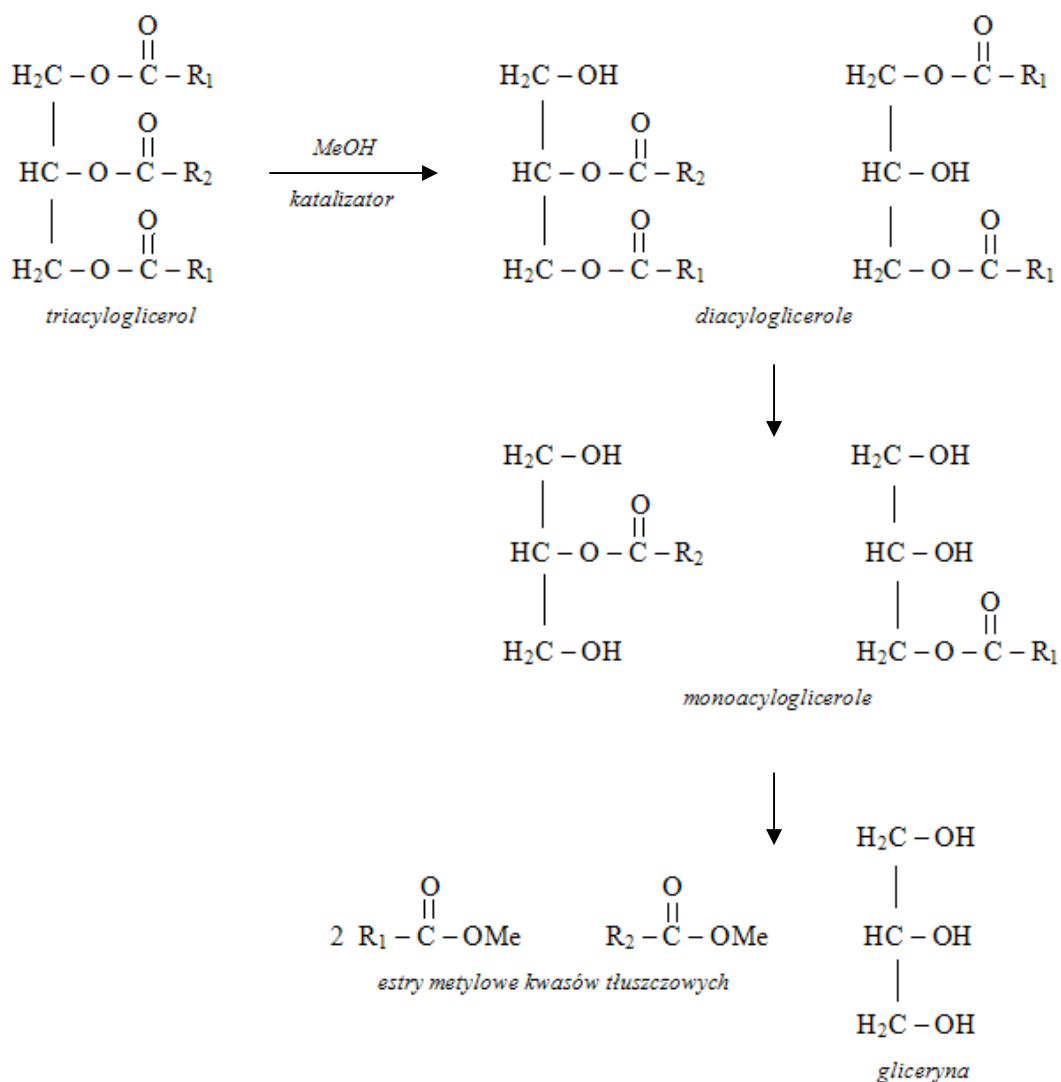
W wyniku zmieszania metanolu z wodorotlenkiem potasu, zachodzi silnie egzotermiczna reakcja:



Po pewnym czasie od zainicjowania, równowaga reakcji zaczyna przesuwac się w lewo, dlatego ważne jest, aby mieszanka została przygotowana na świeżo, tuż przed rozpoczęciem procesu transestryfikacji. Dodatkowym atutem takiego rozwiązania jest fakt, że świeżo przygotowana mieszanka ma stosunkowo wysoką temperaturę, dzięki czemu, po

wprowadzeniu do reaktora, wzrasta temperatura reagentów, co wpływa na zwiększenie wydajności produkcji estrów.

Etap 2 – reakcja transestryfikacji oleju rzepakowego. Przygotowaną mieszanę katalityczną wprowadza się do reaktora, do którego wcześniej wprowadzono spełniający odpowiednie wymagania jakości olej rzepakowy. Poniżej przedstawiono schemat przebiegu reakcji (rys. 6.1):



Rys. 6.1. Szczegółowy schemat reakcji otrzymywania estrów metylowych (R_1 , R_2 – reszty grup kwasowych, Me – grupa metylowa CH_3) [10].

W mieszaninie reakcyjnej następuje przeestryfikowanie mono-, di- oraz triacyloglicerol zawartych w oleju rzepakowym. Wolne kwasy tłuszczowe zawarte w oleju ulegają zmydleniu.

Etap 3 – rozdzielenie mieszaniny poreakcyjnej. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną pozostawia się do odstania. W wyniku tego procesu następuje rozdzielenie mieszaniny reakcyjnej na dwie fazy:

- **Faza estrowa** – górna faza hydrofobowa, zawierająca przede wszystkim wytworzone podczas reakcji estry metylowe kwasów tłuszczowych. W przypadku niecałkowitego przereagowania, w fazie tej mogą znajdować się również nieznaczne ilości pozostałego oleju roślinnego; faza estrowa może być również zanieczyszczona nieznacznymi ilościami mydeł.
- **Faza glicerynowa** – dolna faza hydrofilowa, traktowana jako odpad z reakcji. Zawiera przede wszystkim glicerynę powstałą podczas reakcji, pewne ilości wody oraz mydła powstałe z WKT; może również zawierać pewne ilości metanolu.

Po odpowiednio długim okresie odstania, warstwa estrowa jest oddzielana od warstwy glicerynowej (najczęściej realizuje się tą operację poprzez spuszczenie warstwy glicerynowej zaworem spustowym, znajdującym się w dolnej części reaktora).

W bardziej złożonych technologiach uzyskany ester poddaje się szeregom zabiegów mających na celu poprawienie jego jakości, takich jak: filtrowanie, wmywanie wodą resztek mydeł, suszenie czy dodatkowe czyszczenie na ziemiach bielących lub ziemiach okrzemkowych [10]. W projektowanej technologii produkcji estrów zakłada się wyłącznie zgrubne filtrowanie estru na filtrze wbudowanym w reaktor.

6.1. Przygotowanie technologii produkcji RME.

Przed przeprowadzeniem reakcji transestryfikacji na docelowej skali półtechnicznej, przeprowadzono szereg badań laboratoryjnych, mających na celu opracowanie taniej oraz wydajnej technologii produkcji estru [39, 44].

Pierwszy etap badań laboratoryjnych zakładał wykonanie prób estryfikacji oleju rafinowanego (Olej Kujawski) przy zastosowaniu różnych warunków prowadzenia reakcji.

Modyfikowano takie parametry procesu, jak: wzajemny stosunek reagentów, temperaturę czy też czas prowadzenia procesu [39, 44].

Metodyka badań zakładała 10-ciominutowy czas ustalenia się temperatury łaźni glicerynowej, w której znajdowało się naczynie reakcyjne. Stosowano stały stosunek molowy alkoholu do oleju roślinnego w mieszaninie reakcyjnej (6:1 – 100% nadmiar w stosunku do stechiometrii reakcji). Po zakończeniu reakcji mieszaninę pozostawiano na 10 minut w celu rozwarstwienia. Po usunięciu warstwy glicerynowej, warstwę estrową przemywano roztworem nasyconym NaCl do odczynu obojętnego (wobec fenoloftaleiny) w celu zapobieżenia emulgowania się mieszaniny faz oraz usunięcia mydeł. Wyczyszczoną warstwę estrową pozostawiano na dobę w naczyniu z bezwodnym Na₂SO₄ w celu wysuszenia oraz ostatecznego doczyszczenia estru. Po tym czasie pobierano próbkę czystego i suchego estru i badano stopień przereagowania. Do tego celu wykorzystano pomiar współczynnika załamania światła (n_D^{30}) [52]. Stosowano pomiar w świetle sodowym ($\lambda = 589 \text{ nm}$). Refraktometr wykorzystany do badań zaopatrzony był w system utrzymywania stałej temperatury. Pomiarów współczynnika załamania dokonano w temperaturze 30°C, po uprzednim 15-minutowym czasie stabilizacji temperatury urządzenia. W tabeli 6.1. zestawiono wyniki pomiarów współczynnika załamania światła dla 16 próbek estrów otrzymanych w różnych warunkach z oleju rafinowanego oraz dla próbki nieprzereagowanego oleju rafinowanego [39, 44].

Tab. 6.1. Zestawienie wyników badań próbek estrów otrzymanych z oleju rafinowanego [44].

Nr	Surowiec	MeOH : olej	KOH [% wag.]	Temp. [°C]	Czas [min]	n_D^{30}
1	olej rafinowany	6:1	2	50	10	1,4516
2	j.w.	j.w.	2	50	20	1,4511
3	j.w.	j.w.	2	50	30	1,4513
4	j.w.	j.w.	2	50	2 x 30	-
5	j.w.	j.w.	2	50	5	1,4512
6	j.w.	j.w.	2 (CH ₃ ONa)	pok.	2 x 30	-
7	j.w.	j.w.	2	50	0,5	1,4673
8	j.w.	j.w.	2	50	1	-
9	j.w.	j.w.	2	50	0,5	-
10	j.w.	j.w.	2	50	1	1,4622
11	j.w.	j.w.	2	50	1	1,4526
12	j.w.	j.w.	2	50	2	1,452
13	j.w.	j.w.	2	pok.	5	1,4522
14	j.w.	-	BF ₃	80	-	1,4515
15	j.w.	j.w.	0,5	pok.	2	1,4645
16	j.w.	j.w.	0,5	pok.	3,5	1,4666
17	j.w.	-	-	-	-	1,4693

Wykorzystanie pomiaru współczynnika załamania światła dla oszacowania stopnia postępu reakcji transestryfikacji wymagało opracowania krzywej kalibracji zależności stopnia przereagowania oleju od wartości współczynnika załamania światła. Jako metodę odniesienia wykorzystano chromatografię żelową (*GPC – Gel Permeation Chromatography* albo *SEC – Size Exclusion Chromatography*) [39, 44], metodę pozwalającą na rozdział składników badanej mieszaniny na podstawie mechanizmu wykluczania molekularnego. Rozdzielenie substancji znajdujących się w badanej próbce następuje niemal wyłącznie na skutek różnic w rozmiarach cząsteczek składników próbki [53]. Znajomość rozkładu mas oraz mas cząsteczkowych poszczególnych składników badanych próbek estrów pozwoliło na oszacowanie stopnia przereagowania oleju w próbkach. Zestawienie oszacowanych wartości stopnia przeestryfikowania ze zmierzonym współczynnikiem załamania światła pozwala na wyznaczenie równania krzywej kalibracyjnej zależności stopnia przereagowania od n_D^{30} [39, 44].

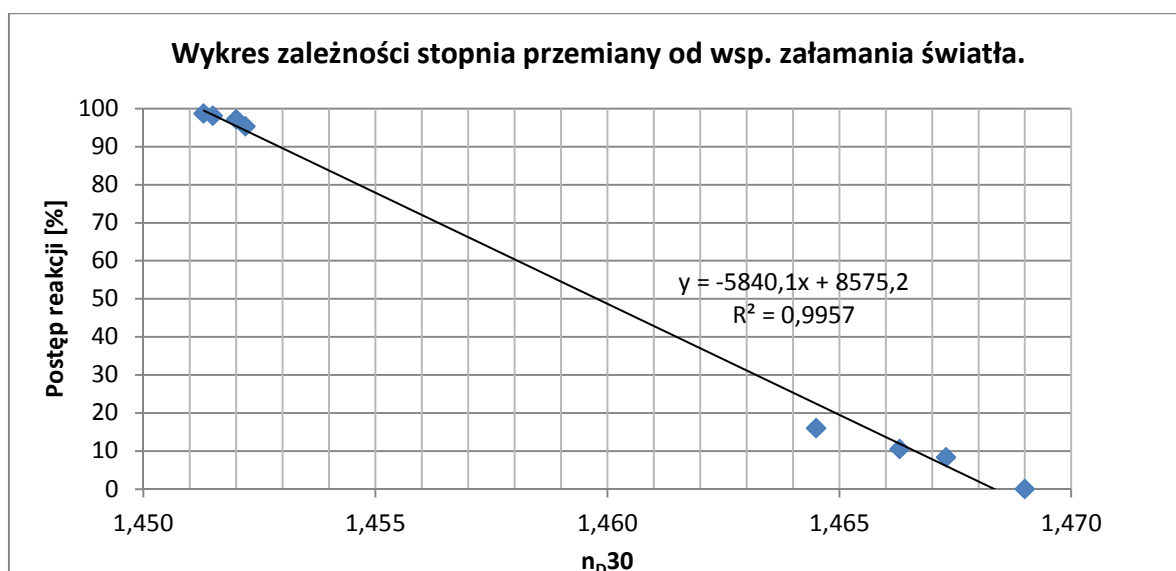
Zgodnie z literaturą [52], w przypadku estrów metylowych olejów roślinnych, krzywa ta ma charakter prostoliniowy (równanie krzywej postaci $y = ax + b$).

Na podstawie uzyskanych rozkładów mas sporządzono zestawienie procentowych wagowych udziałów poszczególnych substancji w każdej z badanych próbek – udział estru w każdej z próbek wyraża jednocześnie stopień przereagowania oleju rafinowanego. Jako materiał odniesienia, zbadano również próbkę estru o wysokiej czystości (wyniki otrzymane dzięki współpracy z Katedrą Chemii, Technologii oraz Biotechnologii Żywności Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej [39, 44]).

W tabeli 6.2 przedstawiono procentowe wagowe udziały składników badanych próbek oraz nakreślono na podstawie uzyskanych wyników krzywą kalibracji zależności stopnia przereagowania oleju rafinowanego od współczynnika załamania światła (rys. 6.2.).

Tab. 6.2. Wyniki pomiaru wagowych udziałów składników badanych próbek [39, 44].

Próbka	n_D^{30}	FAME [%]	TAG [%]	DAG [%]	MAG [%]
Olej rzepakowy	1,469	0	99,3	0,4	0,3
Estry BF ₃	1,4513	98,7	0,5	0,3	0,5
3	1,4515	98,1	0	0	1,9
7	1,4673	8,3	83,7	6,1	1,3
12	1,452	97,2	0,6	0	2,2
13	1,4522	95,3	1,9	0	2,8
15	1,4645	16	80,7	0	3,3
16	1,4663	10,5	80,3	7	2,2



Rys. 6.2. Krzywa kalibracyjna zależności postępu reakcji od współczynnika załamania światła próbek.

Na podstawie powyższych wyników badań, uzyskano równanie krzywej kalibracyjnej: $y = -5400x + 8575,2$, obrazującej zależność stopnia przereagowania oleju w ester metylowy od zmierzonej wartości współczynnika załamania światła. Zastosowanie uzyskanej krzywej kalibracyjnej w stosunku do próbek biopaliw uzyskanych z wytłoczonego podczas badań świeżego oleju rzepakowego pozwoliło na oszacowanie optymalnych parametrów procesu trans estryfikacji badanego oleju rzepakowego, które mogą zostać następnie wykorzystane do prób estryfikacji w skali półtechnicznej.

W tabeli 6.3. przedstawiono wyniki badań próbek RME z tłoczonego oleju rzepakowego (wyniki otrzymane dzięki współpracy z Katedrą Chemii, Technologii oraz Biotechnologii Żywności Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej).

Tab. 6.3. Wyniki badań próbek RME otrzymanych z tłoczonego oleju rzepakowego [44].

Nr	Surowiec	MeOH : olej	KOH [% wag.]	Temp. [°C]	Czas [min]	n_{D30}	α [%]
17	Olej tłoczony	6:1	1,5	pok.	30	1,4534	87,20
18	j.w.	6:1	1,0	pok.	30	1,4536	86,03
19	j.w.	6:1	0,5	pok.	30 + 15	1,4596	50,99
19'	j.w.	6:1	0,5	pok.	30	1,4565	69,09
20	j.w.	4:1	1,0	pok.	30	1,4538	84,86
21	j.w.	4:1	1,5	pok.	30	1,453	89,53
22	j.w.	4:1	1,0	pok.	10	1,4545	80,77
23	j.w.	4:1	1,0	pok.	20	1,4547	79,61
24	j.w.	4:1	1,5	30	30	1,4531	88,95
25	j.w.	6:1	1,5	30	30	1,4522	94,21

Z rezultatów badań wynika, iż najwyższy stopień przereagowania oleju rzepakowego (94,21%) uzyskano w ostatniej próbie estru. Na tej podstawie wybrano następującą technologię produkcji estrów metylowych w docelowej skali półtechnicznej z oleju rzepakowego uzyskanego:

- **molowy stosunek alkoholu do oleju: 6:1 (100% nadmiar wobec wartości stechiometrycznej),**
- **ilość KOH w stosunku do ilości oleju: min. 1,5% wag.,**
- **temperatura prowadzenia procesu: min. 30 °C,**
- **czas reakcji: 30 minut.**

6.2. Laboratoryjna produkcja estrów metylowych oleju rzepakowego.

Przygotowaną w skali laboratoryjnej technologię produkcji RME zastosowano w komercyjnym reaktorze do wytwarzania biopaliw, wyprodukowanym przez firmę Promar.



Rys. 6.3. Laboratoryjna wytwórnia biopaliw firmy Promar.

Wytwórnia biopaliwa charakteryzuje się dwukomorową budową – w mniejszej komorze górnej następuje przygotowanie mieszanki katalitycznej, zaś w komorze dolnej,

zaopatrzonej w mieszadło, zachodzi reakcja oraz, po jej zakończeniu, proces rozdzielania faz. Fazę glicerynową usuwa się zaworem spustowym umieszczonym w dnie komory reakcyjnej.

Do reaktora wprowadzono następujące ilości surowców, wyznaczone na podstawie opracowanej w laboratorium metodyki produkcji estrów.

- olej roślinny: 30 litrów (27,54 kg)
- metanol: 7,52 litrów (5,94 kg)
- KOH: 0,414 kg

Po wprowadzeniu metanolu oraz KOH do górnej komory przygotowania mieszanki reakcyjnej, nastąpiło rozpoczęcie mieszania. Składniki mieszanki katalitycznej były mieszane ze sobą przez 5 minut. Po 5 minutach mieszanka katalityczna została wprowadzona do dolnego zbiornika, w którym znajdował się olej rzepakowy, przez co została zapoczątkowana reakcja transestryfikacji. Reakcja trwała 30 minut, temperatura mieszaniny reakcyjnej była utrzymywana na poziomie 30 °C. Po 30 minutach wyłączono aparaturę. Mieszanę w reaktorze pozostawiono na 24 godziny w celu rozwarstwienia mieszaniny reakcyjnej na fazę estrową i fazę glicerynową. Po 24 godzinach usunięto fazę glicerynową oraz wypompowano z reaktora ester metylowy.

W wyniku reakcji, z 30 litrów oleju rzepakowego o gęstości 0,918 g/cm³ uzyskano 26,56 litrów estru metylowego o gęstości 0,865 g/cm³. Wydajność reakcji transestryfikacji oszacowano na podstawie stechiometrii reakcji (rys. 3.3) oraz na podstawie danych o składzie pochodnych kwasów tłuszczowych w oleju z rzepaku gatunku Californium (tab. 5.3). Dla uproszczenia przyjęto, że olej roślinny złożony jest wyłącznie z triacylogliceroli oraz zsumowano udziały procentowe pochodnych kwasu oleinowego oraz pozostałych kwasów, nieopisanych w tabeli. Wyznaczono średnią masę cząsteczkową oleju rzepakowego oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych:

Tab. 6.4. Wyznaczanie średniej masy cząsteczkowej oleju roślinnego.

Kwas:	Skrót:	Masa triacyloglicerolu [g]	Zawartość [%]	Udziały masowe [g]
Oleinowy	C _{18:1}	884	68,9	609,1
Linolowy	C _{18:2}	878	21,3	187,0
Linolenowy	C _{18:3}	872	9,7	84,6
Erukowy	C _{22:1}	1052	0,1	1,1
Średnia masa cząsteczkowa oleju [g]:				881,7

Tab. 6.5. Wyznaczanie średniej masy cząsteczkowej estru metylowego oleju rzepakowego.

Kwas:	Skrót:	Masa estru metylowego [g]	Zawartość [%]	Udziały masowe [g]
Oleinowy	C _{18:1}	296	68,9	203,9
Linolowy	C _{18:2}	294	21,3	62,6
Linolenowy	C _{18:3}	292	9,7	28,3
Erukowy	C _{22:1}	352	0,1	0,4
Średnia masa cząsteczkowa estru metylowego:				295,2

Ze stechiometrii reakcji wynika, że przy 100% wydajności reakcji, z 881,7 kg oleju rzepakowego powstaje 885,6 kg estru metylowego. W przypadku przeprowadzonej reakcji z 27,54 kg oleju uzyskano 22,97 kg estru. Na tej podstawie:

$$\begin{array}{r}
 881,7 \text{ kg} - 885,6 \text{ kg} \\
 27,54 \text{ kg} - X \text{ kg} \\
 \hline
 x = 27,66 \text{ kg estru przy } 100\%
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 27,66 \text{ kg} - 100\% \\
 22,97 \text{ kg} - X \% \\
 \hline
 x = \mathbf{83,04\%}
 \end{array}$$

Wydajność pozyskiwania estru w przeprowadzonej reakcji wyniosła **83,04%**.

7. Zagospodarowanie estrów metylowych oleju rzepakowego.

Podstawowym celem produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego w indywidualnym gospodarstwie rolnym jest chęć pokrycia przynajmniej części potrzeb energetycznych producenta paliwa. Pozyskiwane paliwo jest najczęściej wykorzystywane do zasilania urządzeń rolniczych, takich jak ciągniki czy inne pojazdy rolnicze, zaopatrzone w silnik z zapłonem samoczynnym (Diesla).

Można postawić pytanie o sens produkowania estrów metylowych oleju roślinnego, skoro badania pokazały, że silnik z zapłonem samoczynnym może być zasilany nawet surowym olejem roślinnym [54]. Poniżej (tab. 7.1) przedstawiono porównanie niektórych wskaźników oleju napędowego, surowego oleju rzepakowego oraz RME:

Tab. 7.1. Porównanie parametrów oleju napędowego, oleju rzepakowego oraz RME [32, 55].

Parametr:	Olej		RME
	Napędowy	Roślinny	
Gęstość przy 15 °C, g/dm ³	0,817-0,856	0,91-0,92	0,86-0,90
Lepkość kinematyczna przy 20 °C, mm ² /s	3,80-5,50	68,0-97,7	6,00-9,00
Wartość opałowa, MJ/kg	42,7-43,5	36,7-37,7	37,0-37,2
Liczba cetanowa	47,1-58,6	40,0-44,0	45,0-59,0
Masa molowa, kg/mol	120-130	882-883	296
Zawartość siarki, % m/m	0,03-0,22	0,009-0,012	0,002-0,006
Temperatura zapłonu, °C	20-84	317-324	111-175

Surowy olej rzepakowy charakteryzuje się nieco wyższą wartością opałową niż estry metylowe, więc potencjalnie mógłby wpływać pozytywnie na bilans energetyczny procesu pozyskiwania energii z upraw rolnych. Badania jednak pokazują, że stosowanie surowego oleju rzepakowego do zasilania silników Diesla wpływa negatywnie na jakość pracy takich silników [54].

Stwierdzono, że ograniczona przydatność oleju rzepakowego do zasilania silników wynika przede wszystkim z szybkiego zanieczyszczenia się elementów wewnętrznych użytkowanego silnika, wysokiej lepkości kinematycznej paliwa, zmniejszenia mocy i ogólnej sprawności pracy silnika oraz przeciwwskazań do stosowania oleju roślinnego w przypadku temperatury otoczenia poniżej 10°C [7]. Generalny wniosek płynący z testów silników zasilanych surowym olejem rzepakowym jest następujący: paliwo to ma wysoki potencjał energetyczny, jednak nadaje się do użytkowania tylko w przypadku krótkotrwałych okresów pracy silnika oraz tylko w ciepłych porach roku (późna wiosna, lato i wczesna jesień) [55].

Optymalnym rozwiązaniem mającym na celu przynajmniej częściowe uniezależnienie się od zewnętrznych dostaw energii jest produkcja RME. Badania sprawnościowe silników Diesla opalanych estrami metylowymi olejów rzepakowych [13] pokazały m.in., że:

- nie jest wymagana żadna modyfikacja konstrukcyjna ani regulacja stosowanego silnika do spalania estrów.
- czysty RME jest doskonałym substytutem paliwa letniego i przejściowego, mieszanki RME z olejem napędowym nadają się również do wykorzystywania zimą.
- moc i moment obrotowy silnika nie ulegają zmianie – obserwuje się zwiększone o 8-14% zużycie paliwa przy nieco mniejszej od ON wartości opałowej.
- poprawiają się własności rozruchowe silnika.

7.1. Badania eksploatacyjne zastosowania RME w silniku Diesla.

W celu określenia potencjalnej możliwości zastosowania uzyskanych według opracowanej technologii estrów oleju rzepakowego do zasilania maszyn rolniczych w indywidualnym gospodarstwie rolnym, dokonano szeregu pomiarów mających na celu zbadanie zachowania silnika Diesla zasilanego estrami metylowymi oleju rzepakowego. Przeprowadzono ogólną analizę pracy oraz zużycia paliwa w modelowym silniku Diesla, przy zmiennej zawartości estrów metylowych w stosowanej mieszance paliwowej oraz przy zmiennym obciążeniu silnika.

Do badań eksploatacyjnych paliwa wykorzystano agregat prądotwórczy KDE 6700TA wyprodukowany przez firmę KIPOR[®]. Poniżej przedstawiono najważniejsze parametry techniczne wykorzystanego agregatu [56]:

- maksymalne obciążenie generatora: 5 kW,
- wytwarzane napięcie: 220-230 V,
- liczba faz: 1,
- typ silnika: 1-cylindrowy, 4-suwowy, z wtryskiem bezpośrednim, o mocy 5,7 kW, 3000 obr./min., chłodzony powietrzem,
- czas pracy generatora przy pełnym zbiorniku paliwa: 9,5 h.

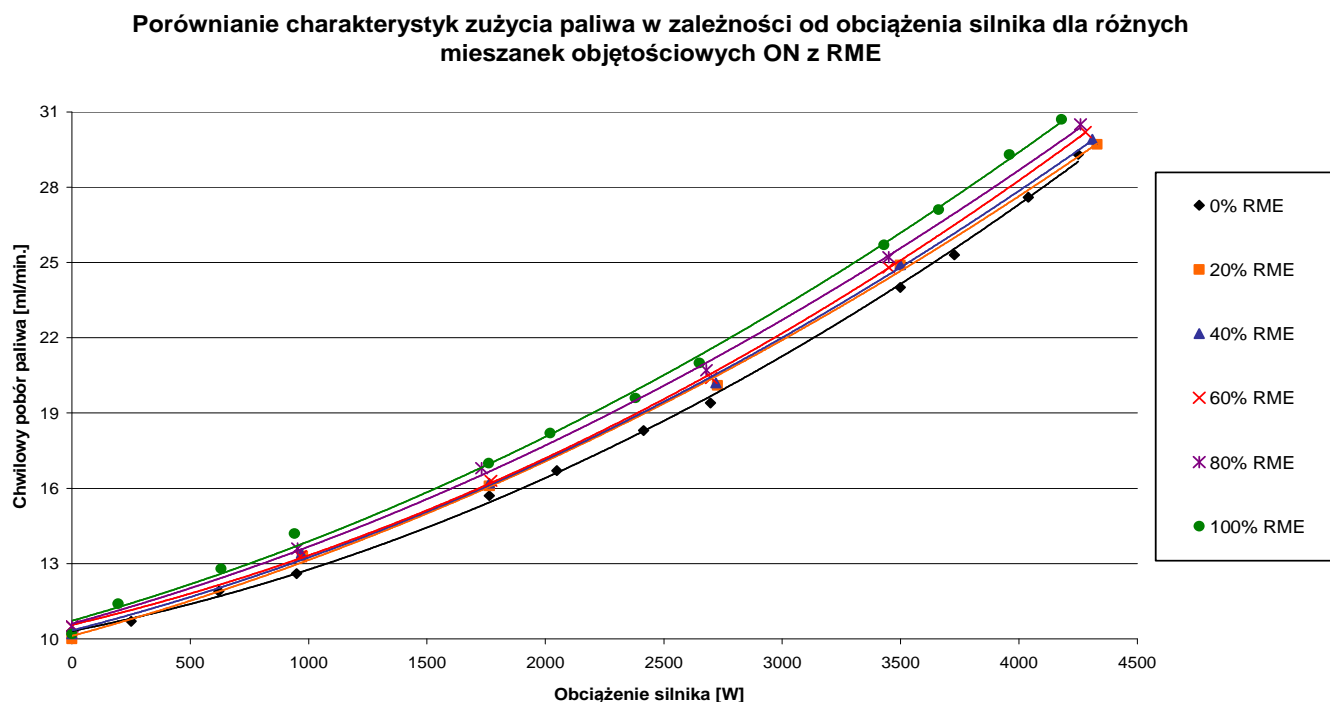
Sposób zasilania paliwem agregatu został zmodyfikowany w celu umożliwienia pomiaru chwilowego zużycia paliwa. Przewód doprowadzający paliwo do wtryskiwacza połączono z cylindrem miarowym o pojemności 250 ml i dokładności 1 ml. Metodyka

pomiarów zakładała zbadanie chwilowego poboru paliwa silnika Diesla przy zastosowaniu zmiennego obciążenia wbudowanej jednostki prądotwórczej z zakresu 0-4,3 kW. Wykorzystano mieszanek paliwową zawierającą wzajemne proporcje oleju napędowego i RME z zakresu 0-100% v/v (przy 20% skoku zawartości pomiędzy próbkami). W przypadku czystego oleju napędowego oraz czystego RME dokonano pomiarów przy 12 różnych obciążeniach agregatu, po 10 powtórzeń dla każdego obciążenia. W przypadku mieszanek estru i oleju napędowego, stosowano 6 punktów pomiarowych, po 10 powtórzeń w każdym punkcie. Powtórzenia wykonywano co 1 minutę. Każdorazowo przed zmianą stosowanej wartości paliwowej stosowano 20-minutowy czas stabilizacji pracy agregatu. Do regulacji obciążenia testowanego silnika wykorzystano grzałkę z regulowaną mocą w zakresie od 0 do 4,5 kW. Dokładną wartość aktualnego obciążenia silnika odczytywano z panelu sterującego agregatu.

Parametry stosowanych do sporządzania mieszanek paliwowych substancji przedstawiają się następująco:

- RME: $\rho = 0,87 \text{ g/cm}^3$, wartość opałowa: 37,1 MJ/kg;
- olej napędowy (ON): $\rho = 0,84 \text{ g/cm}^3$, założona wartość opałowa: 43,1 MJ/kg [54].

Na podstawie uzyskanych wyników, dla każdej mieszanki paliwowej sporządzono graficzną zależność chwilowego poboru paliwa od obciążenia silnika. Uzyskane zależności porównano w celu oszacowania różnic w zużyciu paliwa pomiędzy mieszankami paliwowymi ,zawierającymi różny udział procentowy RME (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Porównanie charakterystyk zużycia paliwa w generatorze.

Podczas testowania agregatu prądotwórczego, nie stwierdzono akustycznych różnic w głośności pracy silnika. Na każdej z zastosowanych mieszanek, silnik Diesla wbudowany w generator pracował ciągle i równomiernie. Porównano opracowane charakterystyki pracy testowanego agregatu pod kątem różnic w zużyciu mocy przy identycznym obciążeniu. Porównanie charakterystyk pracy pokazało zbliżone przebiegi linii trendu wyników chwilowego spalania. W zbadanym zakresie mocy, linie te można opisać zależnościami wielomianowymi 2 stopnia (funkcje kwadratowe). Pomiędzy wynikami pracy dla czystego oleju napędowego oraz czystego estru oleju rzepakowego, stwierdzono przesunięcie linii trendu w kierunku wyższego zużycia paliwa przy stosowaniu estrów.

Oszacowano procentowe różnice w spalaniu poszczególnych mieszanek paliwowych w stosunku do wyników spalania czystego oleju napędowego (ON) w 6 wybranych punktach pomiarowych. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 7.2:

Tab. 7.2. Proc. porównanie różnic w poborze paliwa pomiędzy badanymi mieszankami paliwowymi.

Zawartość RME: (v/v)	0%		20%		40%	
Obciążenie [W]:	[ml/min.]	% ON	[ml/min.]	% ON	[ml/min.]	% ON
0	10,2	100,00	10,0	98,04	10,2	100,00
959	12,6	100,00	13,2	104,76	13,4	106,35
1758	15,7	100,00	16,1	102,55	16,2	103,18
2670	19,3	100,00	19,8	102,59	19,9	103,11
3471	23,9	100,00	24,7	103,35	24,7	103,35
4268	29,4	100,00	29,3	99,66	29,6	100,68
W stosunku do 100% ON [%]:		100,00		101,82 ± 2,49		102,78 ± 2,26
Zawartość RME: (v/v)	60%		80%		100%	
Obciążenie [W]:	[ml/min.]	% ON	[ml/min.]	% ON	[ml/min.]	% ON
0	10,5	102,94	10,5	102,94	10,2	100,00
959	13,3	105,56	13,6	107,94	14,3	113,49
1758	16,3	103,82	16,9	107,64	17,0	108,28
2670	20,2	104,66	20,6	106,74	21,1	109,33
3471	24,9	104,18	25,3	105,86	25,9	108,37
4268	30,1	102,38	30,5	103,74	31,3	106,46
W stosunku do 100% ON [%]:		103,92 ± 1,15		105,81 ± 2,06		107,65 ± 2,22

Na podstawie wyników badań eksploatacyjnych modelowego silnika Diesla, wywnioskowano, że uzyskany RME nadaje się do wykorzystania jako alternatywne paliwo mogące służyć m.in. do zasilania maszyn rolniczych przy indywidualnym gospodarstwie rolnym. Badania pokazały, że znaczne ograniczenie czynności związanych zarówno z obróbką oleju przeznaczanego na ester, jak i z doczyszczaniem samego estru, nie wpływa w znaczącym stopniu na możliwość spożytkowania uzyskanego RME. Badania potwierdziły opisane w literaturze [7, 13] różnice w poborze paliwa pomiędzy stosowaniem czystego ON a mieszankami RME. W badanym zakresie obciążenia silnika, różnice te wynosiły 7,65% i wynikają one z różnic w wartościach opałowych RME i ON.

8. Analiza procesów spalania RME w silnikach wysokoprężnych.

Jednym z podstawowych celów wprowadzania do użycia paliw odnawialnych jest dążenie do poprawy stanu jakości środowiska naturalnego lub przynajmniej wpłynięcia na zmniejszenie ogólnej szybkości pogarszania się tego stanu. Stosowanie paliw alternatywnych, takich jak estry metylowe olejów roślinnych, m.in. wpływa pozytywnie na bilans obiegu ditlenku węgla w biosferze, ograniczając wprowadzanie do niej nowych zasobów tego gazu. Stosowanie estrów metylowych oleju rzepakowego jako substytutu klasycznego oleju napędowego, wpływa znacząco na jakość spalin generowanych przez silniki. Estry praktycznie nie zawierają siarki oraz związków aromatycznych, przez co znacznie maleje ich toksyczność. W literaturze [4, 13] można spotkać się z wynikami analiz spalin pod kątem emisji tlenu węgla oraz tlenków azotu do atmosfery. Badania pokazały, że stosowanie RME zamiast oleju napędowego wpływa na obniżenie zawartości silnie toksycznego tlenu węgla w spalinach, zwiększa jednak zawartość szkodliwych tlenków azotu, co spowodowane jest obecnością reaktywnego tlenu w grupie estrowej, który zwiększa sprawność procesów spalania w silniku [13] (rys. 8.1).

W celu weryfikacji tych wyników badań oraz określenia ogólnej jakości spalin emitowanych podczas spalania uzyskanego estru, dokonano analizy procesów spalania przy zastosowaniu różnych mieszanek paliwowych estrów z olejem napędowym oraz przy zmiennym obciążeniu testowanego silnika.

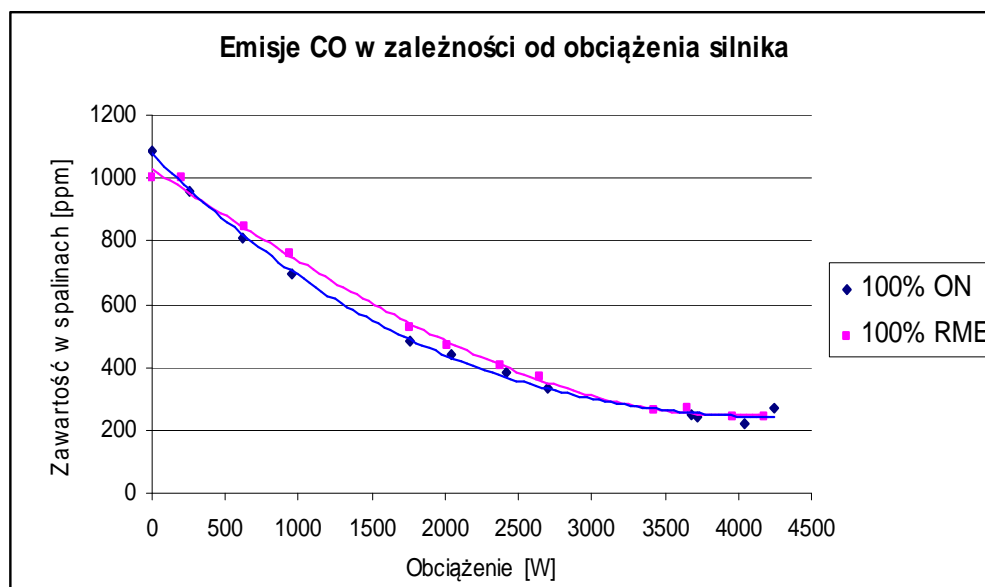
Do badań wykorzystano przenośny analizator spalin Testo[®] 350 XL Portable Analyzer. Analizator zdolny jest do pomiarów zawartości gazów w spalinach (z dokładnością do 1 ppm), temperatury spalin oraz, opcjonalnie, innych parametrów, takich jak np. natężenie przepływu gazów.



Rys. 8.1. Analizator Testo 350 XL z umiejscowioną w rurze wydechowej generatora sondą pomiarową.

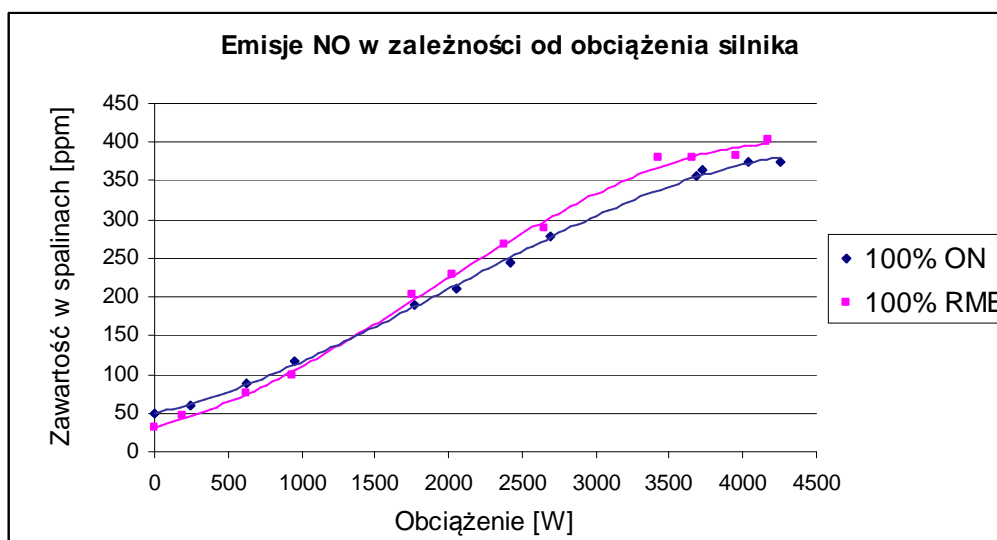
Metodyka badań zakładała przeprowadzenie pomiarów zawartości w spalinach tlenku węgla (CO), tlenku azotu (NO), całkowitej zawartości tlenków azotu (NO_x) oraz temperatury spalin. Analizator został zaprogramowany na rejestrację danych o zawartości oznaczanych gazów co 4 sekundy, do momentu uzyskania 50 powtórzeń. Przed rozpoczęciem każdego zapisu danych, stosowano minutowy czas stabilizacji odczytów analizatora.

Uzyskane dla każdego pomiaru wyniki uśredniono, na ich podstawie wykreślono charakterystyki emisji danej substancji oznaczanej w zależności od obciążenia testowanego silnika (rys. 8.2). Szczegółowe dane pomiarowe znajdują się w załączniku 4 niniejszej pracy. Poniżej zestawiono porównawcze charakterystyki emisji oznaczanych gazów dla czystego oleju napędowego oraz czystych estrów metylowych oleju rzepakowego.



Rys. 8.2. Emisja CO podczas stosowania czystego oleju napędowego i czystych estrów oleju rzepakowego.

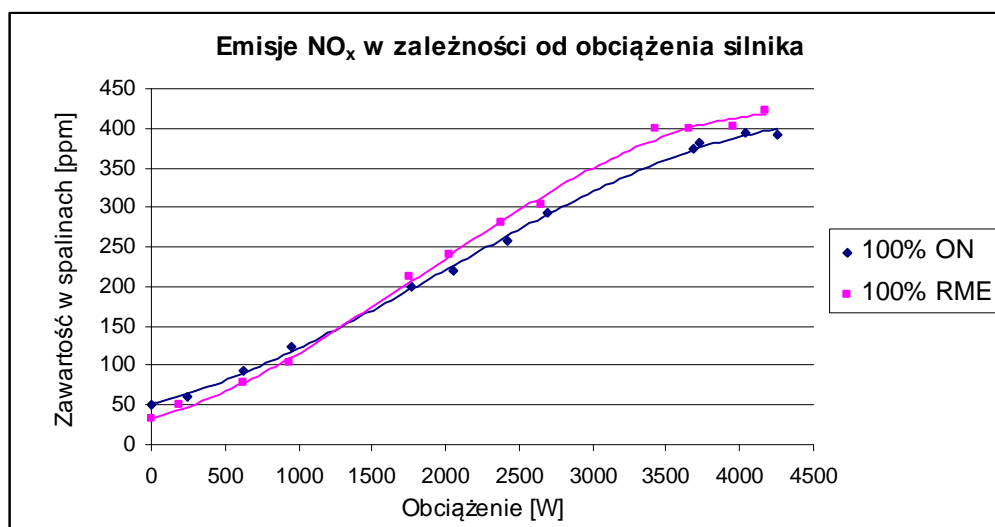
W przypadku tlenku węgla, zauważono podobnie zbliżoną w zakresie niskich oraz wysokich obciążeń charakterystykę emisji. W przedziale średnich obciążeń mocy zauważono zwiększoną o maksymalnie 8% emisję tlenku węgla w przypadku stosowania RME. Prawdopodobną przyczyną zwiększonych poziomów emisji CO jest niedostateczna czystość stosowanego estru, która może wpływać na sprawność spalania.



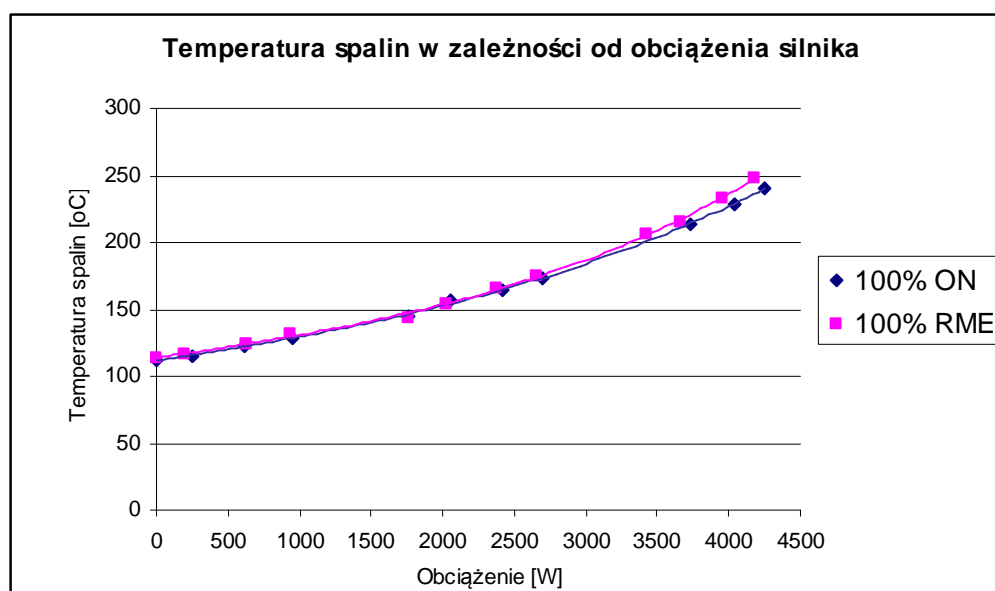
Rys. 8.3. Emisja NO podczas stosowania czystego oleju napędowego i czystych estrów oleju rzepakowego.

Dostrzeżono interesującą zależność w przypadku emisji tlenku azotu (rys. 8.3). Przy wysokich obciążeniach silnika, zgodnie z oczekiwaniami, zauważono sięgające 8% różnice w poziomie emisji tego gazu. Zauważono jednak również, że w przypadku niskiego obciążenia

silnika zasilanego RME, emisja tlenków azotu jest niższa niż w przypadku oleju napędowego. Zależność ta sprawdza się również dla wykresu zależności całkowitej emisji tlenków azotu (NO_x) (rys. 8.4). Przyczyny różnic w emisji tlenków azotu można doszukiwać się w budowie cząsteczkowej estrów [13] – potrzebne jest osiągnięcie podwyższonej temperatury pracy silnika, aby w pełni mógł być wykorzystany potencjał chemiczny tlenu w grupie estrowej; spowodowany jego wykorzystaniem wzrost wydajności procesów spalania powoduje zwiększoną szybkość utleniania azotu do tlenków.



Rys. 8.4. Emisja NO_x podczas stosowania czystego oleju napędowego i czystych estrów oleju rzepakowego.



Rys. 8.5. Pomiary temperatury spalin podczas testów silnika.

Pomiar temperatury spalin, przedstawiony na rysunku 8.5, nie wykazał znacznych różnic w przebiegu nakreślonych charakterystyk. Dopiero w końcowym przedziale zakresu badawczego zauważono przyspieszony wzrost temperatury spalin przy stosowaniu RME w stosunku do czystego oleju napędowego, wynikający z polepszenia sprawności procesów spalania paliwa [13].

9. Możliwości zagospodarowania makuchów rzepakowych.

Istotną zaletą indywidualnej produkcji biopaliwa w gospodarstwie rolnym jest łatwy dostęp do głównego surowca produkcyjnego – nasion roślin oleistych będących źródłem oleju wykorzystywanego w transestryfikacji. Ponieważ olej pozyskiwany jest bezpośrednio przez producenta paliwa, niezbędne jest aby w skład pełnej instalacji produkcyjnej wchodziły urządzenia służące do pozyskiwania oleju z nasion.

Makuchy rzepakowe (rys. 9.1), inaczej zwane również wytlókami, to pierwszy – w kolejności powstania - odpad produkcji biodiesla. Powstają one przy wytłaczaniu z nasion oleju rzepakowego wykorzystywanego w procesie transestryfikacji. Zawierają one od 31 do 36 % białka, 10 do 15 % tłuszczu (czasami nawet ponad 20 %) oraz od 11 do 14 % włókna [57].



Rys. 9.1. Świeże makuchy rzepakowe w postaci peletów.

Areał uprawy rzepaku na biopaliwo w warunkach krajowych jest ograniczony do 1 mln ha, na co mają wpływ zarówno czynniki przyrodnicze (gleby przydatne do uprawy rzepaku stanowią około 50% gruntów ornych, a w północno-wschodnim regionie Polski jest większe niebezpieczeństwo jego wymarzania), jak i organizacyjne (rozdrobiona struktura agrarna w południowo-wschodnich regionach kraju i dopuszczalny udział rzepaku w

strukturze zasiewów na poziomie od 20 do 25%). Realny średni obszar upraw rzepaku na przełomie kilkudziesięciu ostatnich lat wahał się w granicach 400-600 tys. ha [29, 57, 58].

Zwiększająca się ilość produkowanego biopaliwa przyczynia się do coraz większej ilości wyłoków rzepakowych. Stale nawarstwia się problem zagospodarowania takiej ilości produktów ubocznych tego procesu. Wykorzystuje się je głównie jako dodatek do paszy zwierzęcej. Należy podkreślić, iż same makuchy nie są paszą – jak się je niekiedy nazywa, lecz tylko wartościowym dodatkiem do paszy. Nie mogą być więc one podawane bezpośrednio zwierzętom, bez wcześniejszego wymieszania ich z kiszonką, sianem lub innym podstawowym składnikiem diety bydła. Niestety przemiany chemiczne, które zachodzą w tłuszczu pozostałym w makuchach, sprawiają, że przechowywać można je bardzo krótko, jeśli mają być zastosowane jako pokarm dla zwierząt. Latem wysoka temperatura sprawia, iż smak makuchów zmienia się i spada jego spożycie wśród zwierząt hodowlanych. W żywieniu bydła mlecznego (przeżuwaczy) można stosować największe dawki makuchów [5]. Jeżeli założymy, że dziennie wytwarzane jest 100 kg makuchów, średnia dawka do paszy to 2 kg (dawka dzienna jest ograniczona, w nadmiarze powoduje negatywne skutki zdrowotne) dla jednej krowy dziennie, to ich ilość wystarczy aż dla 50 przeżuwaczy. W związku z tym, jeśli biodiesel produkowany jest w małym gospodarstwie na dużą skalę, to odpad staje się sporym obciążeniem [59].

Dodatkowo należy nadmienić, iż nie każde gospodarstwo, w którym uprawia się rzepak na cele energetyczne zajmuje się również hodowlą zwierząt. Efektywne energetycznie zagospodarowanie makucha rzepakowego mogłoby w znaczący sposób polepszyć bilans finansowy gospodarstwa domowego w którym produkowany jest biodiesel na pokrycie własnych potrzeb producenta, dodatkowo zwiększając w ten sposób atrakcyjność inwestycji związanej z wdrożeniem takiej produkcji. Z tego względu, energetyczne wykorzystanie makuchów wydaje się naturalnym kierunkiem wedle którego warto podążać w celu osiągnięcia dalszych oszczędności związanych z produkcją energii w indywidualnym gospodarstwie rolnym.

Skład elementarny makuchów to podstawowa charakterystyka decydująca o przydatności tego paliwa w roli surowca energetycznego. Poniżej (tab. 9.1) przedstawiono skład elementarny wybranych rodzajów biomasy roślinnej w porównaniu z makuchami rzepakowymi. Stwierdza się, że udziały poszczególnych pierwiastków w wyłokach są zbliżone do udziałów reszty rodzajów biomasy roślinnej [60].

Tab. 9.1. Skład elementarny wybranych rodzajów biomasy [60].

Biomasa	Składniki						
	CC	H	S	O*	N	Cl	A
Słoma lniana	49,34	6,15	0,15	38,04	1,03	0,43	4,86
Makuchy rzepakowe	53,92	6,84	0,48	30,44	2,13	0,04	6,15
Śruta rzepakowa	42,12	5,95	1,18	37,91	5,78	0,009	7,05
Słoma jęczmienna	46,73	5,96	0,10	41,16	0,58	0,52	4,95
Słoma słonecznikowa (łodygi)	52,69	6,12	0,0004	23,99	0,30	0,015	12,58
Łuski z gryki	49,26	5,90	0,135	40,93	1,58	0,035	2,16

Większość stosowanych obecnie pras do wyłaczania oleju zaopatrzonych jest w mechanizm umożliwiający formowanie się pozostałości powytłoczeniowej z nasion w postaci wygodnych w transporcie peletów. Najczęściej stosowane prasy pozwalają na wytłoczenie oleju stanowiącego maksymalnie 30% masy nasion. Według źródeł literaturowych, zawartość oleju w nasionach rzepaku waha się w granicach 40-45 % masowych. Oznacza to zatem, że około 33% oleju, zawartego w nasionach pozostaje po tłoczeniu w uzyskanym makuchu rzepakowym. Pozyskiwany makuch posiada zatem znaczący potencjał energetyczny, który mógłby zostać wykorzystany w gospodarstwie rolniczym produkującym biopaliwo na własne potrzeby, np. do zasilania kotłów na biomasę w celu ogrzewania wody użytkowej dla gospodarstwa.

9.1. Oznaczanie jakości makuchu rzepakowego.

W celu oszacowania potencjału energetycznego makuchu, uzyskanego w procesie tłoczenia oleju rzepakowego, zbadano kilka jego właściwości fizykochemicznych, istotnych z punktu widzenia potencjalnego zastosowania makuchu jako paliwa do zasilania kotłów na biomasę.

Do oznaczania wilgotności makuchu wykorzystano identyczną metodykę badań jak w przypadku oznaczeń wilgotności nasion rzepaku. Uzyskane pelety rozdrobniono w móżdzierzu dla uzyskania większej powierzchni parowania, a co za tym idzie – dokładniejszych pomiarów wilgotności. W tabeli 9.2 przedstawiono wyniki pomiarów wilgotności 4 prób uzyskanego w pierwszym cyklu tłoczenia makuchu rzepakowego:

Tab. 9.2. Wyniki oznaczania wilgotności makuchu rzepakowego.

Kryterium	Próba #1	Próba #2	Próba #3	Próba #4
Masa początkowa [g]	5,1790	5,0739	5,0020	5,0007
Masa końcowa [g]	4,7968	4,7028	4,6233	4,6378
Wilgotność [%]	7,38	7,31	7,57	7,26
Średnia wilgotność [%]	7,38 ± 0,14			

Do badania zawartości tłuszczu w makuchu rzepakowym wykorzystano identyczną metodykę jak w przypadku badań zawartości tłuszczu w ziarnach rzepaku. W tabeli 9.3 przedstawiono wyniki pomiarów zawartości tłuszczu w dwóch próbach makuchu. Przy uwzględnieniu masy oraz wilgotności tłoczonych ziaren i uzyskanego makuchu, oraz bilansu zbiorczego pozyskiwania oleju z pierwszego cyklu tłoczenia oleju, ustalono zawartość tłuszczu w makuchu w stosunku do suchej masy tłoczonych ziaren.

Tab. 9.3. Wyniki pomiarów zawartości tłuszczu w makuchu z pierwszego cyklu tłoczenia

Kryterium	Próba #1	Próba #2
Masa kolby z kaolinem [g]	92,174	76,650
Masa próbki [g]	10,051	10,008
Masa kolby z ekstraktem [g]	94,954	79,284
Masa oleju [g]	2,780	2,634
Wilgotność makuchu [% wag.]	7,38	7,38
Masa wilgoci w próbce [g]	0,742	0,739
Sucha masa makuchu [g]	9,348	9,360
Zaw. tłuszczu [% suchej masy]	29,9	28,4
Wartość średnia [% suchej masy makuchu]	29,1	
Wartość średnia [% suchej masy nasion]	22,4	

Uzyskana wysoka zawartość tłuszczu w makuchu wpłynie na zwiększenie jego wartości kalorycznej. Jednak w celu optymalizacji bilansu pozyskiwania estrów z badanego ziarna rzepaku, niezbędne będzie opracowanie sprawniejszej technologii pozyskiwania oleju.

9.2. Samodzielne spalanie makuchów rzepakowych.

W celu oszacowania potencjału energetycznego wytlóków rzepakowych zbadano wartość ciepła ich spalania, a następnie oszacowano ich wartość opałową.

Ciepłem spalania [J/kg] nazywamy ilość ciepła, jaką uzyskuje się w wyniku całkowitego spalania jednostki masy lub objętości paliwa, przy założeniu, że produkty spalania zostały ochłodzone do temperatury początkowej, natomiast powstała w procesie spalania para wodna została całkowicie skroplona.

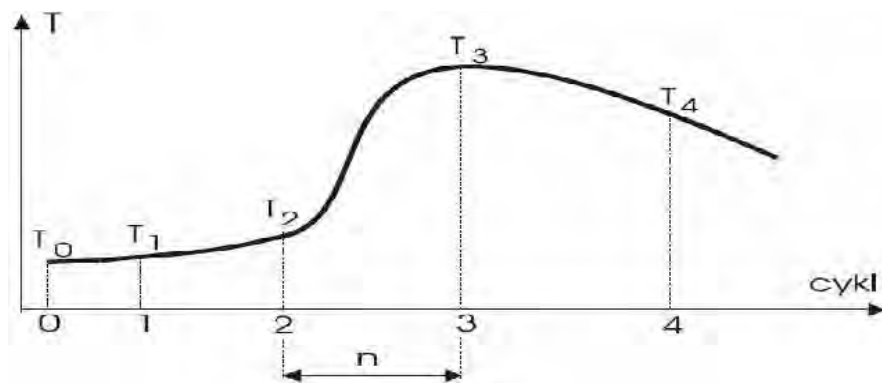
Wartością opałową [J/kg] nazywamy ilość ciepła, uzyskiwaną podczas całkowitego spalania jednostki masy lub objętości paliwa, ale przy założeniu, że para wodna w spalinach nie została skroplona, pomimo faktu iż spaliny osiągają temperaturę początkową paliwa.

Do badań wykorzystano kalorymetr KL-11 MIKADO (rys. 9.2). Pomiary przeprowadzono zgodnie z normą PN/G-04513 "Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej" [61]. Pomiar polegał na całkowitym spalaniu w atmosferze tlenu próbki makuchu, umieszczonej w bombie kalorymetrycznej, w której ciśnienie tlenu wynosi 3 MPa. Mierzono przyrost temperatury wody, w której zanurzona była bomba kalorymetryczna. Na podstawie pomiarów spalania substancji wzorcowej (zatwierdzonej przez IUPAC substancją wzorcową jest kwas benzoesowy), wyznacza się wartość ciepła spalania badanego paliwa.



Rys. 9.2. Kalorymetr KL-11

Na rysunku 9.3 przedstawiono typowy wykres pomiaru ciepła spalania pojedynczej próbki paliwa:



Rys. 9.3. Schemat pomiaru ciepła spalania.

Cykle 0-1 i 1-2 są cyklami przygotowawczymi, w których następuje stabilizacja wewnętrznej temperatury oraz rozpoczęcie pomiaru temperatury (T_1). Po 5 minutach od rozpoczęcia rejestracji temperatury, rozpoczyna się cykl 2-3, w obrębie którego dochodzi do zapłonu paliwa. Cykl ten trwa n minut. Następuje rejestracja temperatury początkowej cyklu (T_2) oraz temperatury maksymalnej (T_3). Cykl 3-4 to cykl wygasania, kiedy spada temperatura wewnątrz kalorymetru. Trwa on 5 minut – po tym czasie następuje ostatnia rejestracja temperatury charakterystycznej (T_4).

Ciepło spalania badanej substancji wyznacza się z następującej zależności [62]:

$$Q_2 = \frac{m_1 \cdot Q_1 \cdot (T_{32} - T_{22} - k_2)}{m_2 \cdot (T_{31} - T_{21} - k_1)} \quad (9.1)$$

- Q_1 i Q_2 – ciepła spalania odpowiednio wzorca i substancji badanej [J/g]
- m_1 i m_2 – masy próbek odpowiednio wzorca i substancji badanej [g]
- T_2 i T_3 – temperatury charakterystyczne dla cykli spalania każdej z substancji [$^{\circ}\text{C}$]
- k_1 i k_2 – poprawki na wymianę ciepła z otoczeniem odpowiednio dla wzorca i substancji badanej. Poprawkę na wymianę ciepła z otoczeniem wyznacza się według następującej zależności:

$$k = 0,5 \cdot [0,2 \cdot (T_2 - T_1) + 0,2 \cdot (T_4 - T_3)] + 0,2 \cdot (n - 1) \cdot (T_4 - T_3) \quad (9.2)$$

- T_1, T_2, T_3, T_4 – temperatury charakterystyczne cykli spalania substancji.

Spalono 4 próby makuchu rzepakowego, dokonując jednoczesnej rejestracji wszystkich temperatur charakterystycznych. Spalono również próbkę wzorca (kwasu benzoowego). Wartość ciepła spalania kwasu benzoowego w warunkach badania wynosiła: $Q_1 = 26,451$ MJ/kg.

Tab. 9.4. Wyniki pomiarów ciepła spalania makuchu rzepakowego

Substancja	Masa [g]	T_1 [$^{\circ}\text{C}$]	T_2 [$^{\circ}\text{C}$]	T_3 [$^{\circ}\text{C}$]	T_4 [$^{\circ}\text{C}$]	n [min]	k	Q_s [MJ/kg]
Wzorzec	0,981	26,932	26,875	28,772	28,718	7	-0,0759	26,451
Próba #1	1,050	21,410	21,410	23,150	23,141	10	-0,0171	22,010
Próba #2	0,980	22,952	22,936	24,738	24,722	8	-0,0256	24,528
Próba #3	1,094	24,493	24,460	26,314	26,288	7	-0,0371	22,735
Próba #4	1,085	25,766	25,725	27,535	27,494	7	-0,0574	22,637
Średnia dla prób 1-4:								22,98 \pm 1,81

Na podstawie wyznaczonej wartości ciepła spalania, wartość opałową makuchów rzepakowych oblicza się przy wykorzystaniu następującej zależności [63]:

$$Q_w = Q_s - \frac{r}{100} (8,94 H^a - W^a) \quad (9.3)$$

- Q_s – ciepło spalania wyznaczone ze wzoru, kJ/kg;
- H^a – zawartość wodoru w badanej próbce, %;
- W^a – zawartość wilgoci w badanej próbce, %;
- r – ciepło parowania wody, $r = 2454$ kJ/kg;
- 8,94 – współczynnik przeliczeniowy zawartości wodoru na wodę.

Przybliżoną zawartość wodoru w próbce [% wag.] oznacza się na podstawie zależności:

$$H^a = \frac{100 - W^a - A^a}{16} \quad (9.4)$$

- W^a - zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %; $W^a = 6,8$ % (uśrednione) [64]
- A^a – zawartość popiołu, 7 % (uśrednione) [64].

Według literatury, dla makuchów rzepakowych, uśrednioną zawartość wodoru przyjmuje się na poziomie 5,39%. Wykorzystując te dane, obliczono średnią wartość opałową spalanego makuchu rzepakowego: **$Q_w = 21,97$ MJ/kg.**

Uzyskano wyższą wartość opałową makuchu rzepakowego, niż podaje literatura [5] – wynika to z podwyższonej zawartości tłuszczu w makuchu uzyskanym podczas drugiego cyklu tłoczenia. Podwyższona zawartość oleju w makuchu wynika z kolei z charakterystyki pracy prasy wykorzystywanej w badaniach do pozyskiwania oleju z nasion rzepaku. Z uzyskanych rezultatów badań wynika, iż wartość opałowa makuchów rzepakowych jest niewiele niższa od wartości opałowej węgla kamiennego, co jednoznacznie wskazuje na możliwość wykorzystania tej biomasy do zasilania kotłów grzewczych.

Kolejny etap badań zakładał przeprowadzenie prób spalania makuchów rzepakowych w formie peletu w kotle grzewczym, zasilanym biomasą w celu oszacowania sprawności pracy kotła oraz porównania poziomu emisji gazów spalinowych z limitami emisji zanieczyszczeń w spalinach zgodnymi z polskimi i unijnymi regulacjami prawnymi w tym zakresie.

Wykorzystana instalacja grzewcza składała się z kotła współpracującego ze zbiornikiem buforowym, wypełnionego wodą. Urządzenie grzewcze niemieckiej firmy HDG Pelletmaster (rys. 9.4) to specjalny piec przystosowany do spalania biomasy stałej. W zależności od celu prowadzonych badań można dokonywać odczytu różnych parametrów pracy kotła – na potrzeby niniejszej pracy skupiono się na określeniu sprawności i sprawności użytkowej urządzenia grzewczego. Jego najważniejsze dane techniczne przedstawiono w tabeli 9.5.

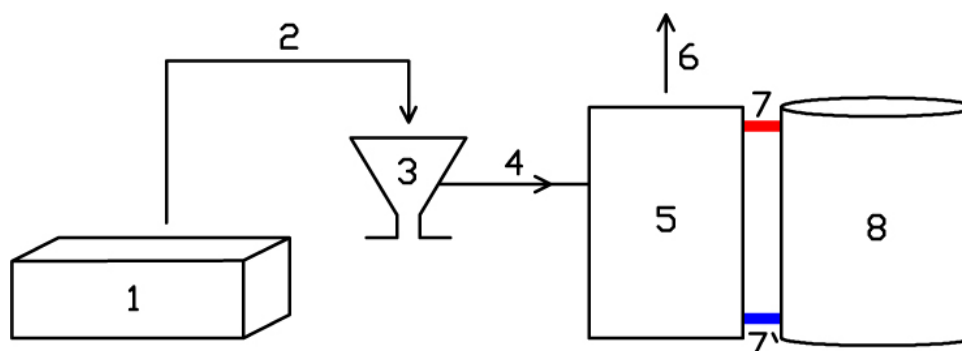
Tab. 9.5. Charakterystyka techniczna kotła użytego do eksperymentu.

Moc kotła	25 kW
Moc nominalna	7,5 – 25 kW
Dopuszczalne ciśnienie robocze	3,0 bar
Wymagany ciąg kominowy	20 Pa
Strumień masy spalin	63,36 kg/h
Maksymalna temperatura spalin	180 °C
Pojemność zasobnika paliwa	65 l
Długość	825 mm
Szerokość	936 mm
Wysokość	1614 mm
Waga	288 kg



Rys. 9.4. Kocioł grzewczy Pelletmaster.

Na rysunku 9.5. przedstawiono schemat stanowiska. Instalacja grzewcza złożona jest ze zbiornika paliwowego, komory spalania i zbiornika buforowego, wyposażonego w dwa czujniki temperatury. Komora spalania ze zbiornikiem paliwowym połączona jest podajnikiem, a ze zbiornikiem buforowym przewodami, którymi płynie woda, będąca nośnikiem ciepła.



Rys. 9.5. Schemat stanowiska badawczego. 1 – zbiornik z wyłokami rzepakowymi; 2 – załadunek makuchów; 3 – zbiornik paliwowy; 4 – transport makuchów do komory spalania; 5 – kocioł; 6 – spaliny odprowadzane kominem; 7 – przewód wylotu wody ciepłej; 7' – przewód wylotu wody zimnej; 8 – zbiornik buforowy z wodą

W tabeli 9.6 przedstawiono polskie znowelizowane kryteria energetyczno-emisyjne zawartości zanieczyszczeń w spalinach dla kotłów małej mocy zasilanych paliwami stałymi – takie właśnie kotły stosowane są najczęściej w indywidualnych gospodarstwach rolnych, stanowiących w projektowanej technologii produkcji biopaliwa docelowych odbiorców makuchów rzepakowych.

Tab. 9.6. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w spalinach dla 2 rodzajów kotłów [65].

Stężenie zanieczyszczeń w spalinach ^{*1}	Parametr	Jednostka	Kryteria kwalifikacyjne
	Ditlenek siarki, SO ₂	[mg/m ³]	≤ 1100
	Tlenek węgla, CO	[mg/m ³]	≤ 1200
	Tlenki azotu, NO ₂ ^{*2}	[mg/m ³]	≤ 400
	Pył	[mg/m ³]	≤ 125
	TOC ^{*3}	[mg/m ³]	≤ 75
	WWA ^{*4}	[mg/m ³]	≤ 5

^{*1} Dopuszczalne ilości zanieczyszczeń w suchych gazach odlotowych w warunkach normalnych, przy zawartości tlenu 10%.

^{*2} Tlenki azotu w przeliczeniu na NO₂.

^{*3} TOC – całkowity węgiel organiczny.

^{*4} WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

Podczas pracy urządzenia, pelety rzepakowe, umieszczane w zbiorniku paliwowym kotła są w pierwszej kolejności transportowane za pomocą przenośnika ślimakowego do komory spalania. Podczas etapu zapłonu, do komory doprowadzany jest strumień gorącego powietrza, który powoduje zapłon biomasy. Następnie, podczas etapu rozpalamia, stopniowo zwiększana jest ilość doprowadzanego do komory spalania paliwa, aż do osiągnięcia zadanej temperatury pracy kotła. Następnie rozpoczyna się etap pracy, w którym ilość doprowadzanego paliwa (a co za tym idzie, ilość pozyskiwanego ciepła) jest regulowana automatycznie w zależności od zapotrzebowania na ciepło (tryb normalnej pracy kotła). Podczas tego etapu, ciepło z komory spalania przekazywane jest za pomocą medium transportowego (wody) do zbiornika buforowego, w którym utrzymywana jest stała temperatura.

Sprawność pracy kotła grzewczego oszacowano następująco [66]:

$$\eta = \frac{Q_{kotła} + Q_{wody}}{Q_{kotła} + m_{pt,b} \cdot Q_s} \cdot 100\% \quad (9.5)$$

- $Q_{kotła}$ – ilość ciepła zużyta na podgrzanie kotła [MJ];
- Q_{wody} – ilość ciepła zużyta na podgrzanie wody w zbiorniku buforowym [MJ];
- Q_s – ciepło spalania makuchu rzepakowego [MJ/kg];
- $m_{pt,b}$ – masa paliwa przeznaczona na zbiornika buforowego [kg]

Ilość ciepła zużyta na podgrzanie kotła obliczono na podstawie zależności:

$$Q_{kotła} = m_{pt,k} \cdot Q_s \quad (9.6)$$

- $m_{pt,k}$ – masa paliwa przeznaczona na podgrzanie kotła [kg],

Ilość ciepła zużyta na podgrzanie wody w zbiorniku buforowym kotła została wyznaczona ze wzoru:

$$Q_{wody} = m_w \cdot c_w (T_2 - T_1) \quad (9.7)$$

- m_w – masa wody, wynosząca 500 kg;
- c_w – ciepło właściwe wody, 4181 kJ/(kg·K), wyznaczone z tablic;
- T_1, T_2 – temperatura wody, odpowiednio: wlotowej i wylotowej ze zbiornika buforowego [K].

Obliczanie sprawności użytkowej η_{uz} kotła odbywa się zgodnie z zależnością:

$$\eta_{uz} = \frac{Q_{wody}}{m_{pt,b} \cdot Q_s} \cdot 100\% \quad (9.8)$$

W celu obliczenia sprawności kotła niezbędne było również określenie ilości wytlóków używanych do rozgrzania kotła i ilości wytlóków zużytych na podgrzanie wody w zbiorniku buforowym, a także określenie ilości ciepła zaabsorbowanego przez wodę w zbiorniku buforowym poprzez pomiar temperatury początkowej (T_1) i końcowej (T_2) tej wody. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 9.7.

Tab. 9.7. Wyniki pomiarów temperatury wody w kotle.

Lp.	Masa makuchu [g]		Temperatura [°C]	
	Dla kotła	Dla zbiornika buforowego	T ₁	T ₂
1.	1560,0	3182,9	37	72
2.	1834,7	5761,0	26	71
3.	2416,2	5128,6	25	72
4.	1718,9	5432,1	24	72
5.	1620,5	7530,9	39	71
6.	1623,6	5440,4	25	72
7.	1523,6	5007,6	34	71
8.	1632,7	5298,3	24	72
9.	1629,5	5524,0	25	73
10.	1644,3	5578,2	24	72
11.	1663,5	5867,6	24	72
12.	1654,0	5285,2	24	71

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów oszacowano średnią wartość sprawności pracy kotła na poziomie **83,5%** oraz sprawność użytkową: **78,4%**.

Jednocześnie, za pomocą analizatora spalin, prowadzono pomiar poziomu emisji zanieczyszczeń w spalinach na poszczególnych etapach pracy kotła – rezultaty badań przedstawiono w poniższych tabelach 9.8, 9.9 i 9.10.

Tab. 9.8. Wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń w spalinach podczas rozgrzewania kotła.

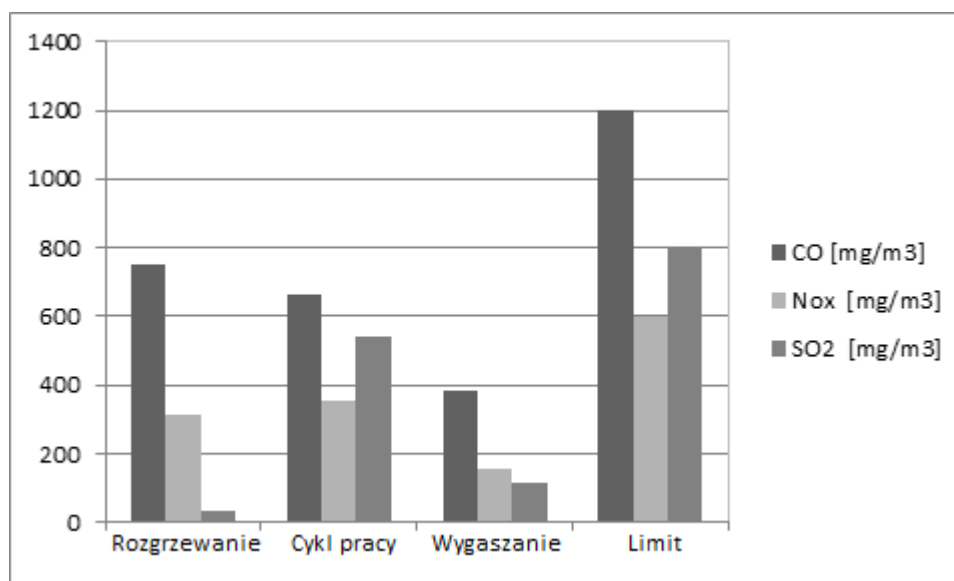
Stężenie zanieczyszczeń w spalinach [mg/m ³]	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
CO	750,5	299,2
NO	196,5	31,5
NO _x	315,5	50,3
SO ₂	32,1	36,5

Tab. 9.9. Wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń w spalinach podczas odprowadzania ciepła do zbiornika buforowego.

Stężenie zanieczyszczeń w spalinach [mg/m ³]	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
CO	664,5	367,9
NO	219,4	25,5
NO _x	352,2	41,1
SO ₂	540,9	51,8

Tab. 9.10. Wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń w spalinach podczas wygaszania kotła.

Stężenie zanieczyszczeń w spalinach [mg/m ³]	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
CO	384,4	29,7
NO	53,6	31,0
NO _x	154,7	89,2
SO ₂	112,1	70,6



Rys. 9.6. Porównanie poziomów emisji podczas wszystkich etapów pracy kotła.

Pelety rzepakowe wykazują się wysoką, sięgającą 54%, zawartością węgla. Rezultaty spalania peletów z nasion rzepaku w kalorymetrze wskazują na wartość opałową tego surowca zbliżoną do wartości opałowej węgla kamiennego (22-28 MJ/kg), jednakże, w odróżnieniu od węgla kamiennego, makuchy są surowcem w pełni odnawialnym. Przeprowadzone badania efektywności pozyskiwania ciepła z peletów rzepakowych podczas spalania w piecu zasilanym biomasą wykazały, iż sprawność tego procesu sięga 80%. Jednocześnie, zawartość szkodliwych związków siarki, tlenków azotu oraz tlenków węgla w spalinach ze stosowanego kotła nie przekroczyła narzuconych przez krajowe normy poziomów emisji tych związków z pieców zasilanych biomasą. Powyższe rezultaty badań jednoznacznie wskazują iż makuchy rzepakowe, produkt uboczny procesu produkcji RME są nie tylko pełnowartościowym substytutem pasz dla zwierząt hodowlanych, ale również doskonałym odnawialnym i przyjaznym środowiskowo źródłem energii, szczególnie przydatnym do energetycznego zagospodarowania w przydomowych instalacjach grzewczych, np. do pozyskiwania ciepłej wody użytkowej na potrzeby gospodarstwa rolnego.

9.3. Współspalanie makuchów rzepakowych i fazy glicerynowej.

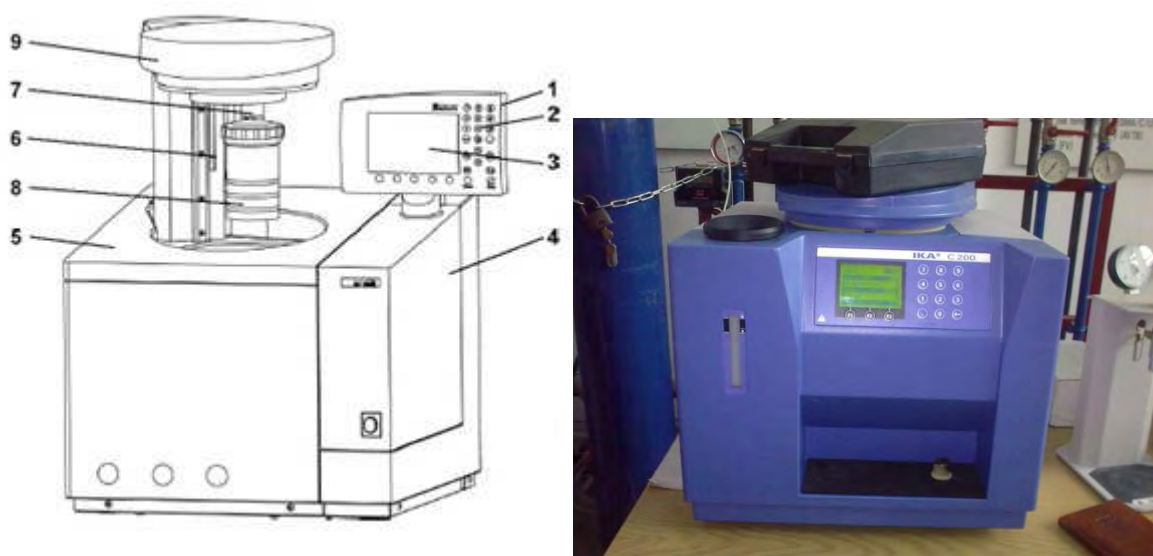
Analogicznych pomiarów jak w przypadku czystego makuchu rzepakowego dokonano również dla mieszanin peletów rzepakowych i odcieku glicerynowego. Faza glicerynowa, drugi w kolejności powstawania główny odpad z procesu produkcji estrów, posiada wysoką wartość opałową, mieszczącą się w granicach od 18 do niemal 30 MJ/kg. Dokładna wartość tej wielkości zależy od szeregu czynników, przede wszystkim od rodzaju tłuszczu wykorzystanego w procesie transestryfikacji, ale również od stopnia zanieczyszczenia fazy glicerynowej.

W tabeli 9.11 przedstawiono dane literaturowe - wyniki pomiarów wartości opałowej faz glicerynowych powstałych przy wykorzystaniu posmażalniczego oleju rzepakowego (GOP), tłuszczu wieprzowo-wołowego (GTWW) oraz tłuszczu drobiowego (GTD) oraz biomasy roślinnej powstającej w procesie produkcji estrów, nasączonej tymi substancjami. W każdym z opisanych przypadków, estry wytwarzano metodą transestryfikacji metanolem, katalizowanej KOH [67]. Rezultaty badań zestawione poniżej jednoznacznie wskazują na fakt, iż warto rozważyć energetyczne zagospodarowanie fazy glicerynowej.

Tab. 9.11. Zestawienie wyników pomiarów wartości opałowej faz glicerynowych [67].

Rodzaj próby	Wartość opałowa [MJ/kg]	
	średnia	± SD
GOP	26,902	0,324
GTWW	28,788	0,453
GTD	26,001	0,392
Słoma	17,186	0,197
Słoma nasączona GOP	19,446	0,094
Słoma nasączona GTWW	20,515	0,389
Słoma nasączona GTD	19,444	0,031
Makuchy rzepakowe	21,689	0,203
Makuchy nasączone GOP	22,135	0,207
Makuchy nasączone GTWW	24,065	0,313
Makuchy nasączone GTD	22,492	0,032

W pomiarze wartości ciepła spalania fazy glicerynowej wykorzystano automatyczny kalorymetr IKA C 200, przeznaczony do oznaczeń próbek paliw ciekłych (rys. 9.7, tab. 9.12).



Rys. 9.7. Kalorymetr IKA C200. 1 - pulpit sterowniczy, 2 - klawiatura, 3 - ekran, 4 - komora pomiarowa, 5 - zbiornik na wodę, 6 - czujnik temperatury, 7 - głowica do napełniania tlenem, 8 - bomba kalorymetryczna, 9 - pokrywa komory pomiarowej.

Tab. 9.12. Dane techniczne kalorymetru IKA C 200 [68].

Metoda pomiaru	izoperiboliczna manualna dynamiczna
Tryb pracy	półautomatyczny / manualny
Czas pomiaru	ok. 17 min ok. 8 min
Zakres pomiarowy	40 000 J/g
Dokładność pomiaru	< 0,1 % RSD
Dokładność pomiaru temperatury	0,0001 °C
Wymiary	400 × 400 × 400 mm
Waga	21 kg

Główna różnica konstrukcyjna kalorymetru IKA C200 w stosunku do kalorymetru MIKADO polega na wykorzystaniu bawełnianej nici do zapłonu badanej próbki, zamiast metalowego przewodu. Zautomatyzowany system operacyjny kalorymetru uwzględnia poprawkę na spalanie nici. Kalorymetr jest kalibrowany również przy wykorzystaniu kwasu benzooesowego.

W tabelach 9.13 i 9.14 przedstawiono rezultaty przeprowadzonych badań.

Tab. 9.13. Ciepło spalania i wartość opałowa fazy glicerynowej

	Wynik 1	Wynik 2	Wynik 3	Średnia Q_s MJ/kg	Średnia Q_w MJ/kg
Faza glicerynowa	16656 J/g	17396 J/g	17892 J/g	17,315	16,700 [57]

Tab. 9.14. Ciepło spalania i wartość opałowa mieszanin fazy glicerynowej i makuchów rzepakowych

Lp.	Masa łączna	Makuchy rzepakowe	Faza glicerynowa	Wynik Ciepła spalania	Średnia Q_s MJ/kg	Średnia Q_w MJ/kg	Najwyższe wartości
1	1g	0,2 g	0,8 g	18320 J/g 18210 J/g 18295 J/g	18,275	17,698	7
2	1g	0,8 g	0,2 g	22157 J/g 21210 J/g 21723 J/g	21,697	20,693	1
3	1g	0,3 g	0,7 g	19087 J/g 17557 J/g 18903 J/g	18,516	18,197	6
4	1g	0,7 g	0,3 g	21212 J/g 21594 J/g 21496 J/g	21,434	20,194	2
5	1g	0,4 g	0,6 g	19442 J/g 19517 J/g 19504 J/g	19,488	18,696	5
6	1g	0,6 g	0,4 g	20474 J/g 20667 J/g 20514 J/g	20,552	19,695	3
7	1g	0,5g	0,5 g	19539 J/g 19799 J/g 19856 J/g	19,731	19,196	4

Do określenia sprawności spalania badanego paliwa: mieszaniny makuchów rzepakowych i fazy glicerynowej w kotle używanym do badań eksperymentalnych, niezbędne było określenie masy mieszanin wykorzystanych do rozgrzania kotła oraz podczas etapu podgrzewania wody w zbiorniku buforowym. Ważnym było również określenie ilości ciepła zaabsorbowanego przez wodę w zbiorniku buforowym poprzez pomiar temperatury początkowej (T_1) i końcowej (T_2) tej wody.

Tab. 9.15. Ilość wyfłoków i fazy użytej w doświadczeniu.

Próba	Maga [g]		Temperatura [°C]	
	Kocioł	Bufor	T ₁	T ₂
80 % makuchy rzepakowe + 20 % faza glicerynowa	12240 + 3060 = 15300	24450 + 6000 = 30450	24	40
60 % makuchy rzepakowe + 40 % faza glicerynowa	9000 + 6000 = 15000	17894 + 11987 = 29881	25	48
40 % makuchy rzepakowe + 60 % faza glicerynowa	6795 + 8305 = 15100	13490 + 16590 = 30080	26	51

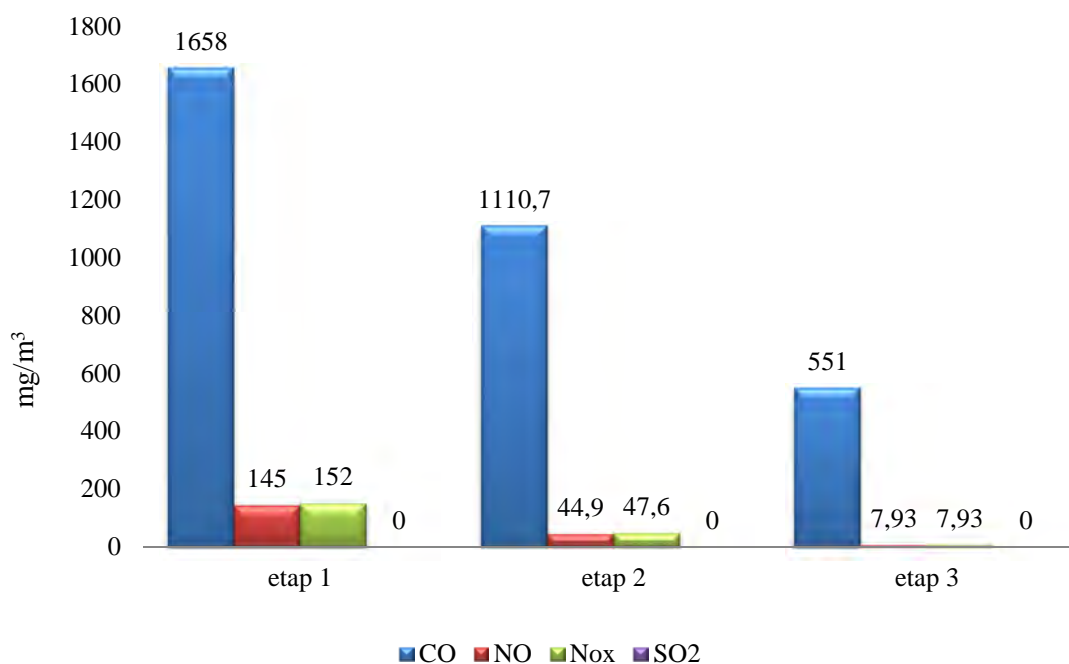
Na podstawie zmierzonych wartości zawartych w tabeli 9.15 oraz wzorów 9.5, 9.6, 9.7 i 9.8, obliczono sprawność i sprawność użytkową kotła. W tabeli 9.16 zaprezentowano tabelaryczne zestawienie wyników obliczeń.

Tab. 9.16. Wartość sprawności i sprawności użytkowej.

Próba	η [%]	η_{uz} [%]
80 % makuchy rzepakowe + 20 % faza glicerynowa	67,14	50,63
60 % makuchy rzepakowe + 40 % faza glicerynowa	85,55	78,29
40 % makuchy rzepakowe + 60 % faza glicerynowa	92,77	89,15

W trakcie spalania prób, przeprowadzono pomiar stężenia związków chemicznych zawartych w spalinach z badanych prób dla trzech etapów pracy kotła:

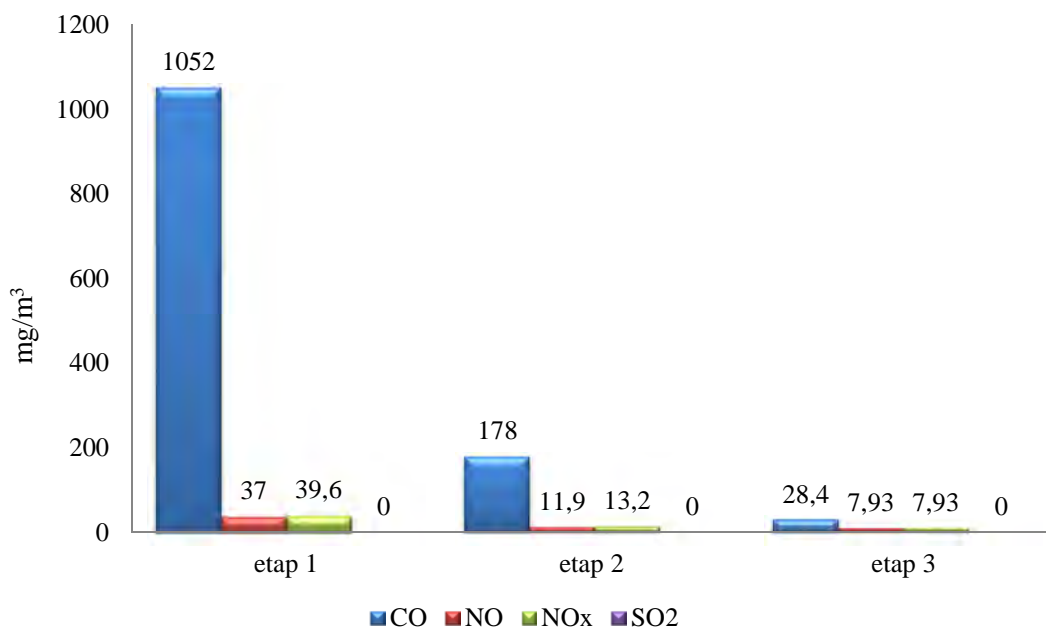
1. etap rozgrzewania kotła;
2. etap oddawania ciepła do zbiornika buforowego;
3. etap wygaszania kotła.



Rys. 9.8. Analiza spalin dla mieszaniny 80 % makuchów rzepakowych i 20 % fazy glicerynowej.

W przypadku wariantu 20% dodatku fazy glicerynowej do makuchów (rys. 9.8) zaobserwowano:

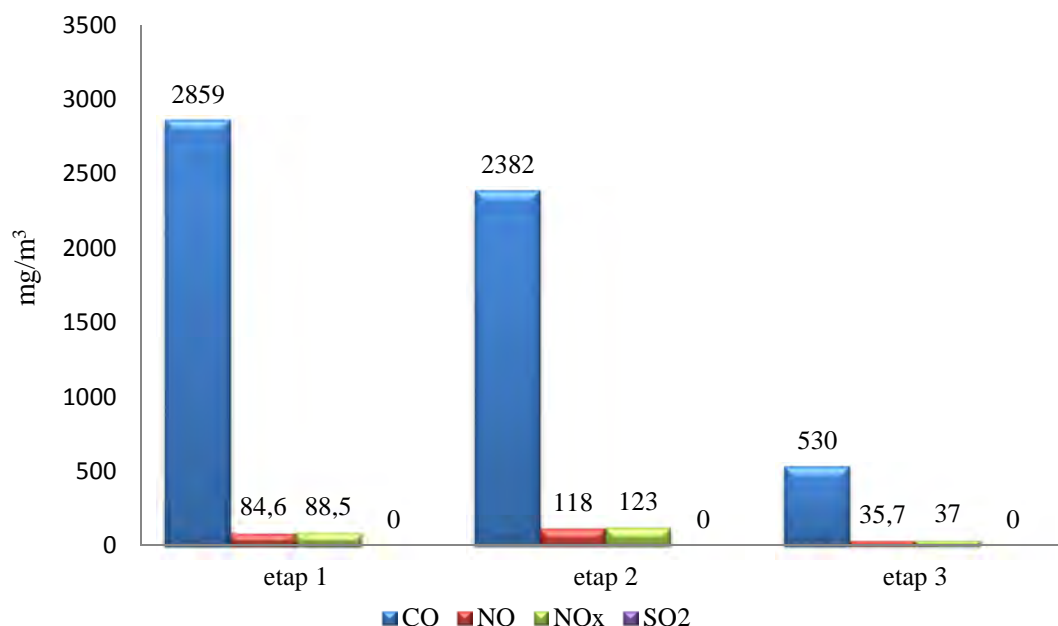
- Znacznie przekraczającą normy emisję CO na etapie rozpalania kotła oraz znaczny spadek tej wartości podczas ciągłej pracy i wygaszania kotła.
- Niskie poziomy emisji tlenków azotu na etapie rozpalania i ciągłej pracy kotła oraz znikomą emisję podczas wygaszania.
- Brak emisji związków siarki.



Rys. 9.9. Analiza spalin dla mieszanki 60 % makuchów rzepakowych i 40 % fazy glicerynowej.

Podczas załadunku do kotła mieszanki zawierającej 60% makuchów oraz 40% fazy glicerynowej (rys. 9.9) zaobserwowano:

- Znaczne obniżenie emisji tlenków węgla na wszystkich etapach pracy kotła w stosunku do poprzedniej próby (nadal najwyższa podczas rozpalania pieca).
- Dalsze obniżenie poziomów emisji tlenków azotu.
- Brak emisji związków siarki.
- Dla tej mieszanki otrzymano najniższe poziomy emisji wszystkich związków chemicznych.



Rys. 9.10. Analiza spalin dla mieszanki 40 % makuchów rzepakowych i 60 % fazy glicerynowej.

W przypadku mieszanki zawierającej 40% makuchów rzepakowych oraz 60% fazy glicerynowej (rys. 9.10) zaobserwowano:

- Znaczny wzrost wartości emisji tlenków węgla na wszystkich etapach pracy kotła, w stosunku do pozostałych mieszanin.
- Mieszczące się w limitach emisji poziomy tlenków azotu.
- Brak emisji tlenków siarki.

Względy konstrukcyjne pieca, przeznaczonego do spalania biomasy stałej, nie pozwoliły na zbadanie mieszanki zawierającej 80% fazy glicerynowej i 20% makuchu rzepakowego. Uzyskane rezultaty badań pozwalają jednak na stwierdzenie, iż faza glicerynowa może być wykorzystana do współspalania z makuchami rzepakowymi w celach energetycznych. Pozwala to na dalsze usprawnienie bilansu ekonomicznego cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne, przy jednoczesnym obniżeniu wartości opałowej paliwa (ale w zamian znacznie zwiększonej ilości paliwa możliwego do zagospodarowania w gospodarstwie domowym) oraz przy zachowaniu limitów emisji substancji szkodliwych do atmosfery, obowiązujących w polskim prawie.

10. Możliwości wykorzystania fazy glicerynowej.

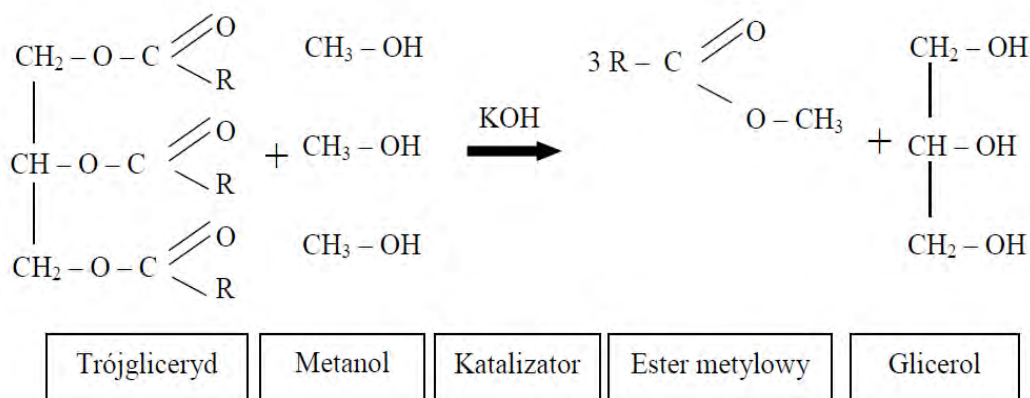
10.1. Charakterystyka fazy glicerynowej.

Odciek glicerynowy (rys. 10.1), obok słomy oraz makuchów, jest jednym z odpadów powstających w cyklu życia uprawy rzepaku na potrzeby produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego. Faza glicerynowa stanowi roztwór wodny zawierający przynajmniej 85% gliceryny, niewielkie ilości związków tłuszczowych oraz zanieczyszczenia białkowe pochodzące z surowca tłuszczowego.



Rys. 10.1. Faza glicerynowa widoczna pod warstwą estru

Odciek glicerynowy stanowi mieszaninę hydrofilowych półproduktów i produktów procesu transestryfikacji, zachodzącego według poniższego równania reakcji chemicznej (rys. 10.2):



Rys. 10.2. Schemat reakcji transestryfikacji acylogliceroli.

W skład fazy glicerynowej, oprócz samej gliceryny mogą wchodzić substancje takiej jak [69, 70]:

- nieprzereagowany metanol – większość technologii produkcji biopaliwa zakłada wykorzystanie w reakcji metanolu w nadmiarze w stosunku do proporcji stechiometrycznych, ze względu na efekt przesunięcia równowagi reakcji w stronę produktów, przy wykorzystaniu niedrogiego reagenta jakim jest metanol
- składniki oleju, który został wykorzystany w procesie estryfikacji – mogą to być np. barwniki naturalne czy też substancje wonne (w zakładanym procesie indywidualnej produkcji biopaliwa rzepakowego, olej stosowany do estryfikacji jest poddawany minimalnej obróbce w celu ograniczenia kosztów produkcji – w przypadku produkcji przemysłowej stosuje się oleje rafinowane oraz odwaniane). W skład fazy glicerynowej mogą wchodzić również pewne ilości mono-, di- oraz triacylogliceroli, pochodzących ze stosowanego oleju.
- pozostałości katalizatora stosowanego w reakcji – w większości technologii produkcji biopaliwa stosuje się katalizę alkaliczną, przy wykorzystaniu wodorotlenków potasu lub sodu – wpływa to bezpośrednio na niebezpieczny dla środowiska alkaliczny charakter fazy glicerynowej.
- mydła sodowe lub potasowe, powstające wskutek reakcji katalizatora z wolnymi kwasami tłuszczowymi, znajdującymi się w pewnych ilościach w oleju, oraz uwalnianych podczas reakcji transestryfikacji.
- sole mineralne
- woda.

Udział fazy glicerynowej w mieszaninie poreakcyjnej zależy od ilości glicerydów w tłuszczach i wynosi około 10% masy estrów metylowych [71]. Faza glicerynowa jest szczególnie ważnym produktem ubocznym procesu estryfikacji, zarówno z punktu widzenia producentów przemysłowych jak i indywidualnych wytwórców biopaliw, gdyż jej efektywne zagospodarowanie stanowi poważne wyzwanie technologiczne. Najczęściej wymieniane sposoby utylizacji wymagają wcześniejszego oczyszczenia fazy glicerynowej do uzyskania możliwie czystej gliceryny. Znanych jest kilkanaście przemysłowych metod wykorzystywania oczyszczonej fazy glicerynowej, wśród których najważniejsze to:

- synteza chemiczna – oczyszczona gliceryna znajduje szereg zastosowań w przemyśle chemicznym. Przetwarzanie gliceryny pozwala na uzyskiwanie szeregu pochodnych, wykorzystywanych w wielu innych gałęziach przemysłu – 1,3-propanodiol, wodór, akroleina, kwas propionowy czy kwas cytrynowy [72, 73, 74];
- wykorzystanie w mikrobiologii jako uniwersalne źródło węgla oraz m.in. w produkcji enzymów;
- wykorzystanie w przemyśle spożywczym m.in. jako składnik spożywczy, stabilizator emulsji spożywczych, np. w majonezach, rozpuszczalnik barwników i środków smakowych, inhibitor krystalizacji czy też środek [72].
- wykorzystanie w farmaceutyce w roli środka nasercowego, rozpuszczalnika czy plastyfikatora;
- produkcja środków czyszczących, środków dezynfekujących, cieczy technicznych w chemii gospodarczej, smarów i rozpuszczalników [72, 74];
- inne – materiały wybuchowe, przemysł garbarski, w roli inhibitorów i dodatków uszlachetniających w przemyśle rafineryjnym, w tradycyjnej fotografii oraz w roli inhibitorów korozji.

W produkcji przemysłowej uzdatnianiem fazy glicerynowej zajmują się specjalistyczne przedsiębiorstwa, które oczyszczają ten odpad, przygotowując go do wykorzystania w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. w farmacji czy w produkcji chemicznej. Jednak w przypadku indywidualnej produkcji niewielkich ilości biopaliwa na pokrycie własnego zapotrzebowania energetycznego producenta, problem wykorzystania powstającej fazy glicerynowej nabiera większego znaczenia, ze względu na brak szerokich perspektyw utylizacji w miejscu produkcji. 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 zaproponowano kilka koncepcji wykorzystania surowej fazy glicerynowej:

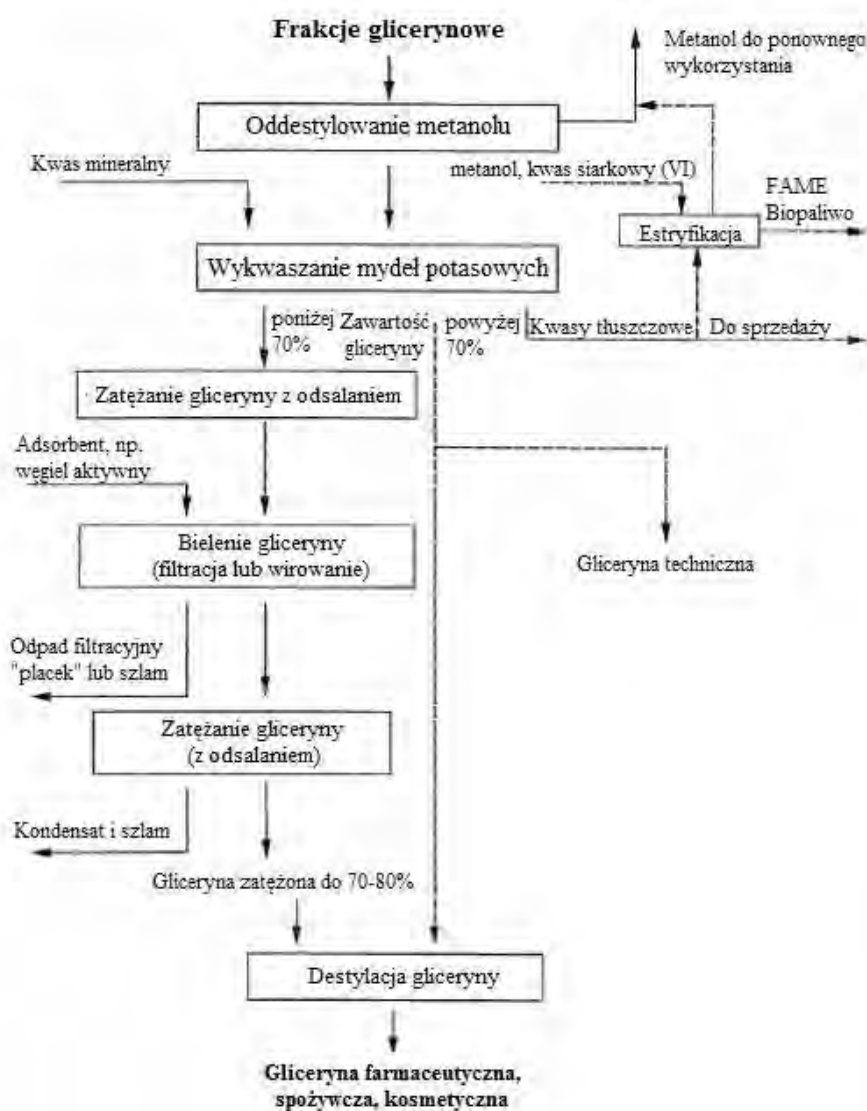
- Czynniki energetyczny (paliwo) – wartość opałowa fazy glicerynowej, w zależności od zastosowanej technologii produkcji biopaliwa, waha się w zakresie 18-25 MJ/kg, dodatkowo zawartość siarki i metali (nie licząc sodu) w fazie glicerynowej jest na bardzo niskim poziomie, nie przekraczającym około 200 ppm. Wskazuje to na

możliwość wykorzystania tego odpadu w roli paliwa do zasilania kotłów grzewczych. Ciekawą perspektywą wydaje się możliwość współspalania fazy glicerynowej oraz makuchów rzepakowych powstających podczas wyłaczania 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 krajowych limitów emisji [75].

- Nawóz – faza glicerynowa, zawierająca pewne ilości soli mineralnych, mogłaby znaleźć zastosowanie w rolnictwie jako nawóz. 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 [75].
- 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-cioprocentowy 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 [76, 77, 78].
- Ekonomicznie najkorzystniejszym oraz najprostszym na chwilę obecną sposobem wykorzystania fazy glicerynowej jest zaszczerpienie surowego odpadu glicerynowego odpowiednim szczepem drożdży, bez konieczności jego wcześniejszego rozdziału. Prowadzi to do powstania tzw. drożdży paszowych, po wysuszeniu stanowiących znakomite źródło białka, które idealnie nadaje się do zastąpienia mączki pochodzenia zwierzęcego przy komponowaniu pasz treściwych. Jest to opłacalny i wydajny proces. Z 1 tony fazy glicerynowej otrzymuje się aż 1,3 tony suchej masy drożdżowej [79]. Warunkiem rentowności tego rozwiązania, podobnie jak w przypadku jednego z

wariantów zagospodarowania peletu rzepakowego, jest posiadanie przez producenta biopaliwa odpowiedniego pogłowia zwierząt hodowlanych.

Jedną z nowych perspektyw zagospodarowania surowego lub przetworzonego w możliwie małym stopniu odcieku glicerynowego jest zastosowanie go w formie czynnika grzewczego w przydomowej instalacji pozyskiwania ciepła przy wykorzystaniu kolektorów słonecznych. Rozwiązanie to zostanie szczegółowo opisane w kolejnych punktach pracy. Oszacowanie możliwości potencjalnego zastosowania fazy glicerynowej w tej roli wymaga określenia do jakiego stopnia powinna zostać oczyszczona faza glicerynowa oraz usunięcie jakich jej składników jest niezbędne w celu umożliwienia bezpiecznej oraz efektywnej eksploatacji tego odpadu w założonej roli. Na rysunku 10.3 przedstawiono schemat przykładowej technologii uzdatniania fazy glicerynowej.



Rys. 10.3. Schemat technologii oczyszczania fazy glicerynowej [69].

Do najważniejszych etapów oczyszczania fazy glicerynowej zalicza się [70, 80]:

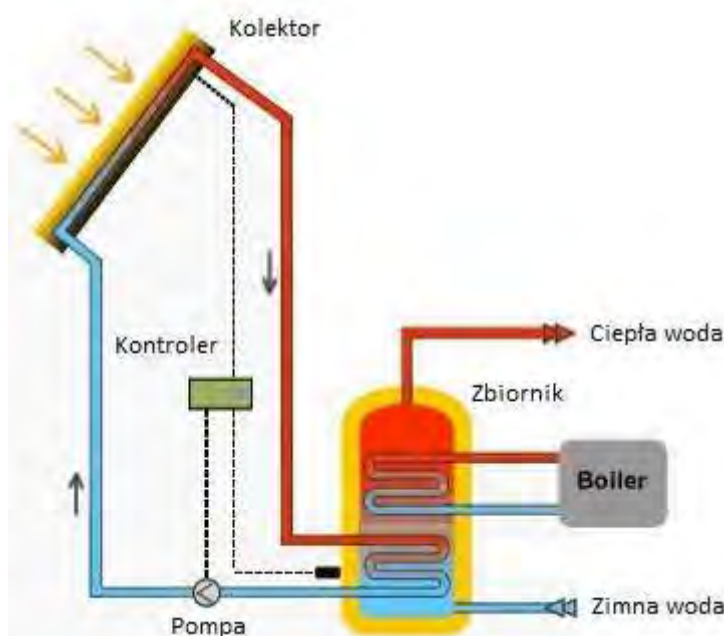
- Wykwaszanie mydeł – mydła w fazie glicerynowej powstają w reakcji wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) stanowiących składnik olejów oraz uwalnianych z acylogliceroli w reakcji estryfikacji. Do wykwaszania mydeł stosuje się najczęściej kwasy mineralne (siarkowy, solny lub fosforowy). Proces przeprowadza się w podwyższonej temperaturze w celu zwiększenia jego wydajności. Podczas reakcji, mydła przechodzą w sole mineralne stosowanych kwasów i wytrącają się z oczyszczanej fazy, natomiast wolne kwasy tłuszczowe tworzą układ dwufazowy z gliceryną – oddziela się je w postaci nierozpuszczalnych soli wapniowych lub glinowych.
- Destylacja – proces ten przeprowadza się w celu usunięcia z fazy glicerynowej pozostałości metanolu wykorzystywanego do transestryfikacji. Destylację prowadzi się najczęściej w warunkach próżni w celu obniżenia nakładów energetycznych niezbędnych do osiągnięcia stanu wrzenia. Często proces destylacji przeprowadza się kilkukrotnie w celu dokładniejszego usunięcia pozostałości metanolu z fazy. Do efektywnego oczyszczenia fazy glicerynowej z metanolu tą metodą niezbędne jest jednak stosowanie skomplikowanej aparatury, co wyklucza potencjalne możliwości jej zastosowania w warunkach indywidualnego gospodarstwa rolnego.
- Usuwanie soli – jednym z rozwiązań stosowanych przy usuwaniu soli z fazy glicerynowej, jest odwirowywanie lub filtracja fazy. Stosuje się również oczyszczanie na złożach jonowych (ekskluzja jonów).

Z analizy powyższych informacji wynika, iż praktycznie niemożliwe jest zastosowanie technologii oczyszczania fazy glicerynowej w warunkach przydomowych w tej postaci, szczególnie przez osobę posiadającą ograniczony zasób wiedzy z zakresu technologii chemicznej. Niezbędna zatem jest propozycja konstrukcji urządzenia, wykorzystującego fazę glicerynową i uwzględniającym odporność stosowanej armatury na korozję. Czynnikiem powodującym korozję jest w tym przypadku alkaliczny odczyn surowej fazy glicerynowej.

Zgodnie z założeniami projektowanej technologii instalacji do produkcji biopaliw w warunkach indywidualnego gospodarstwa rolnego, surowa bądź minimalnie oczyszczona faza glicerynowa mogłaby zostać wykorzystana w roli czynnika roboczego w kolektorach słonecznych.

10.2. Charakterystyka kolektorów słonecznych.

Kolektory słoneczne są urządzeniami do przetwarzania energii promieniowania słonecznego w ciepło użytkowe, możliwe do wykorzystania np. do ogrzewania wody w basenach, wody użytkowej w gospodarstwach domowych oraz w hotelach. Podstawowymi elementami instalacji grzewczej są: kolektory, mające najczęściej postać płyt lub rur, wystawione bezpośrednio na działanie promieniowania słonecznego i służące do absorbowania energii słonecznej i jej konwersji na ciepło; instalacja służąca do transportu ogrzanego czynnika do odbiornika ciepła (np. zasobnika ciepłej wody użytkowej) oraz ponownego transportu ochłodzonego czynnika po odbiorze ciepła do kolektora, oraz odbiornika ciepła.



Rys. 10.4. Schemat instalacji kolektora słonecznego [81].

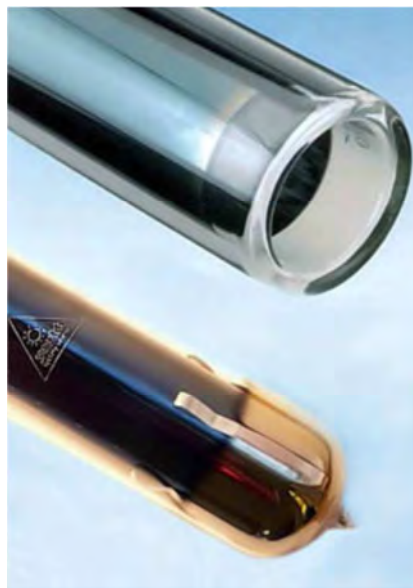
Promieniowanie słoneczne, docierające do powierzchni absorpcyjnej kolektora powoduje podwyższenie temperatury czynnika roboczego, krążącego w instalacji łączącej absorber promieniowania ze zbiornikiem odbiorczym. Nagrzany czynnik roboczy jest przeprowadzany do zbiornika roboczego (np. zasobnik na ciepłą wodę użytkową) gdzie następuje jego ochładzanie – energia słoneczna zostaje przekazana do zbiornika odbiorczego, którego zawartość się nagrzewa [82, 83].

Kolektor właściwy, wchodzący w skład instalacji przedstawionej na rysunku 10.4, zbudowany jest z kilku zasadniczych elementów – są to: absorber z układem odprowadzania ciepła przez czynnik roboczy, osłona, izolacja oraz konstrukcja nośna.

- **Absorber** jest powierzchnią pochłaniającą promieniowanie słoneczne wraz z odpowiednim pokryciem. Element ten powinien być wykonany z materiału charakteryzującego się m.in. bardzo dobrym przewodnictwem cieplnym, odpornością na korozję i wysokie temperatury; pożądane są również: możliwie mała gęstość oraz podatność na obróbkę mechaniczną. W praktyce, absorbery wykonuje się najczęściej z metali, takich jak stal, miedź, aluminium (kolektory z wodnym czynnikiem roboczym) bądź z tworzyw sztucznych (w przypadku kolektorów powietrznych), takich jak np. polipropylen, sieciowany polietylen. Absorbery pokrywane są nioselektywnymi bądź selektywnymi pokryciami, zwiększającymi stopień absorpcji promieniowania oraz minimalizującymi straty ciepła. Pokrycia absorberów powinny być wykonane z materiałów możliwie odpornych na korozję, wysokie temperatury oraz ściśle przylegających do płyty [82, 83].
- **Osłona kolektora** odpowiedzialna jest za zmniejszanie strat ciepła w wyniku konwekcji oraz ochronę absorbera przed niekorzystnym działaniem warunków atmosferycznych. Materiały konstrukcyjne do osłon powinny charakteryzować się przezroczystością dla promieniowania słonecznego, odpornością na promieniowanie UV, wytrzymałością mechaniczną (przeciw np. porywom wiatru, uderzeniami drobnych zanieczyszczeń, uderzeniami gradu, deszczu, parciem mas śniegu itp.), dużą twardością, łatwą zmywalnością, łatwością obróbki. Pokrycie powinno być wykonane w taki sposób, aby między osłoną a absorberem nie zachodziło skraplanie pary. Konstrukcja nośna osłony powinna być w stanie skompensować rozszerzalność termiczną materiałów z których wykonywane są osłony. Najczęściej stosuje się w roli pokrycia specjalne szkło antyrefleksyjne oraz teflon [82, 83].
- **Izolacja cieplna** ma za zadanie ograniczenie strat ciepła do otoczenia przez tylnie i boczne ściany kolektora (poza powierzchnią absorbera). Materiał izolacyjny powinien mieć możliwie małą gęstość i przewodnictwo cieplne, powinien charakteryzować się również odpornością termiczną, ustabilizowaną objętością, dużą wytrzymałością mechaniczną oraz odpornością na działanie czynników atmosferycznych. W kolektorach płytowych izolację wykonuje się najczęściej z wełny mineralnej. W kolektorach próżniowych, warstwa próżni otaczająca absorber pełni rolę izolacyjną [82, 83].

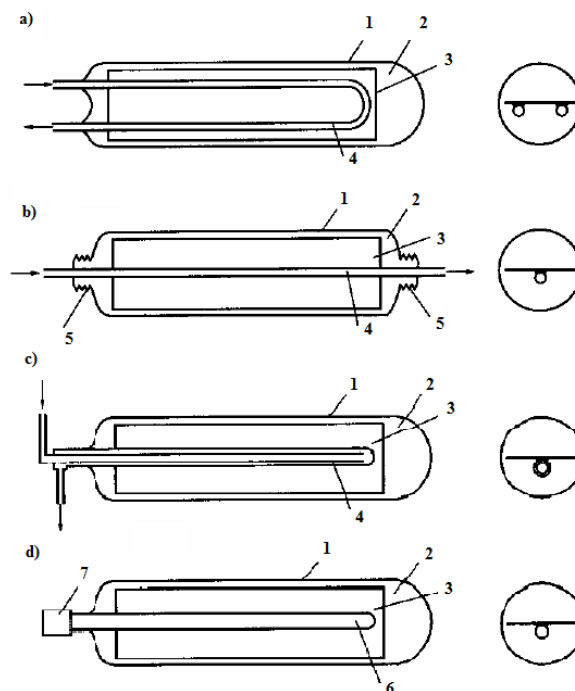
Wśród kolektorów, w których funkcję czynnika roboczego pełni ciecz, najbardziej rozpowszechnione typy urządzeń to: kolektor próżniowy oraz kolektor płaski (płytkowy).

- **Kolektor cieczowy próżniowy**, inaczej nazywany kolektorem tubowym lub rurowym, ma najczęściej kształt cylindryczny i jest wykonany ze szkła (rys. 10.5). Rura takiego kolektora posiada podwójne ścianki pomiędzy którymi znajduje się próżnia, minimalizująca straty ciepła przez przewodzenie i konwekcję. Średnica zewnętrzna pojedynczego elementu waha się w granicach 30-100 mm, zaś jego długość wynosi zazwyczaj od 1 do 2m [82, 83].



Rys. 10.5. Rura kolektora próżniowego [84].

Absorber kolektora próżniowego wykonany jest najczęściej ze stali lub miedzi i jest pokryty warstwą selektywną. Do absorbera przymocowana jest od wewnątrz metalowa rurka, przez którą przepływa czynnik roboczy przenoszący ciepło. Na rysunku 10.6 przedstawiono szereg stosowanych rozwiązań przepływu czynnika roboczego przez rurę kolektora:

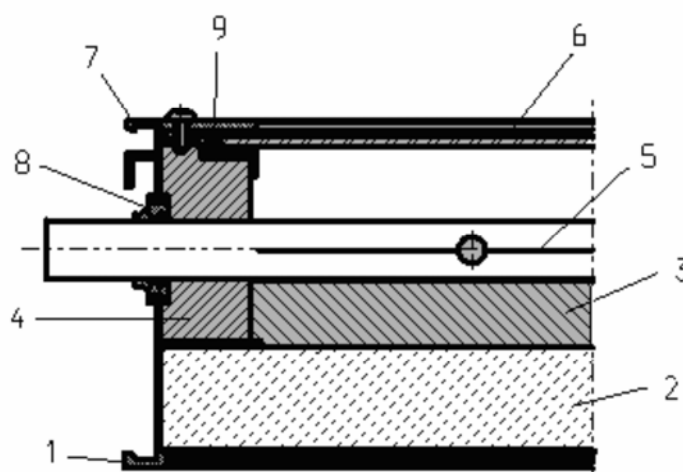


Rys. 10.6. Stosowane rozwiązania przepływu czynnika roboczego przez rurę kolektora próżniowego. 1 – szklana rura próżniowa, 2 – obszar próżni, 3 – absorber, 4 – rurka z czynnikiem roboczym, 5 – mieszek, 6 – parownik, 7 – skraplacz [85].

Rurka z czynnikiem roboczym może mieć kształt litery „U” (rys. 10.6a) bądź może być podłużna i przechodzić przez oba końce szklanej rury kolektora (rys. 10.6b). Warianty c) i d) rysunku 10.6 przedstawiają korzystniejsze konstrukcyjnie rozwiązania, w których rurka transportująca czynnik roboczy przechodzi tylko raz przez ścianę rury szklanej, przez co ogranicza się niebezpieczeństwo rozszczelnienia. Rozwiązanie c) zakłada stosowanie dwóch współosiowych rurek, gdzie czynnik roboczy doprowadzany jest do rury kolektora rurką centralną, natomiast odbierany otaczającą ją rurką pierścieniową. Wariant d) ukazuje najczęściej obecnie wykorzystywane rozwiązanie konstrukcyjne, w którym stosuje się dwie porcje czynnika roboczego – jedną, szczelnie zamkniętą wewnątrz tzw. termosyfonu, oraz drugą, omywającą z zewnątrz górną część termosyfonu. Na skutek nagrzewania się dolnej części rury z zamkniętym czynnikiem roboczym (6), następuje jego odparowanie. Para unosi się do skraplacza (7), omywanego z zewnątrz czynnikiem roboczym odbierającym ciepło, gdzie zachodzi jej skraplanie i grawitacyjne opadanie do parownika. Rozwiązanie takie zapewnia uzyskiwanie wysokich wartości gęstości przekazywanego strumienia ciepła przy niskich wartościach różnicy temperatury, a także zapewnia uzyskiwanie wielokrotnie wyższych efektywnych współczynników

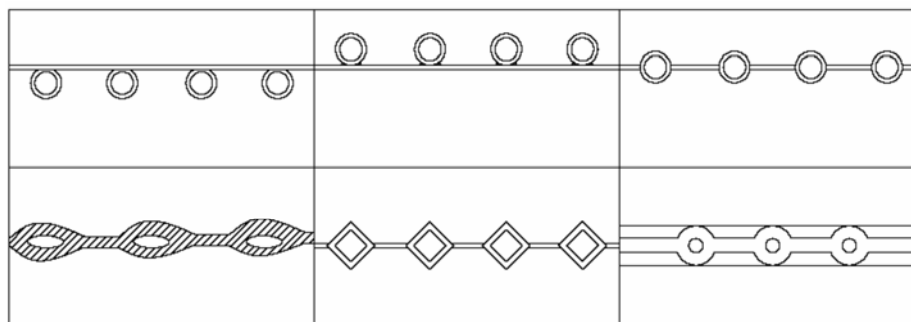
przewodzenia ciepła niż w przypadku najlepiej przewodzących ciepło metali [86]. Ze względu na próżnię, izolującą absorber wewnątrz rury, kolektory rurowe czerpią ciepło z dostępnego nasłonecznienia, nie z temperatury powietrza. Dzięki tej charakterystyce, kolektory tego rodzaju pracują z wysoką efektywnością również w miesiącach zimowych [83].

- Kolektory cieczowe płaskie – w typowym wariantcie urządzenia te mają postać prostokątnych modułów o długości od 1 do 2 m, szerokości od 0,6 do 1,4 m i głębokości od 80 do 100 mm. W obudowie kolektora, pokrytej izolacją, umieszczony jest absorber, przykryty od przodu przezroczystą osłoną [82, 83].



Rys. 10.7. Budowa kolektora słonecznego płaskiego. 1 – rama, 2 – płyta izolacyjna, 3 – izolacja z wełny mineralnej, 4 – izolacja boczna, 5 – absorber, 6 – osłona absorbera, 7 – kształtownik mocujący, 8, 9 – uszczelnienia [87]

Kanały przepływowe czynnika roboczego są zwyczajowo ustawiane równolegle do siebie, mogą mieć postać rurek dołączonych w różny sposób do płyty absorbera (np. spawanie, lutowanie) lub stanowić integralną część całej płyty absorbującej. Inny sposób konstrukcji kolektorów płaskich zakłada łączenie profilowanych blach w płytę, wzdłuż której przepływa czynnik roboczy. Oba te rozwiązania przedstawiono schematycznie na rysunku 10.8:



Rys. 10.8. Najczęściej stosowane konstrukcje kanałów przepływowych i płyt absorpcyjnych w płaskich kolektorach słonecznych [82].

Do podstawowych, najczęściej stosowanych czynników roboczych w instalacjach kolektorów słonecznych należą: woda, powietrze oraz niezamarzające roztwory wodne, stosowane w przypadku instalacji pracujących w trybie ciągłym przez cały rok. W instalacjach otwartych czynnik krążący w kolektorach jest bezpośrednio wykorzystywany użytkowo. W przypadku instalacji zamkniętych, czynnik roboczy nie ma bezpośredniego kontaktu z zawartością zbiornika odbiorczego – przekazywanie ciepła następuje poprzez transport energii ze strumienia czynnika roboczego do ogrzewanej substancji docelowej [82].

Powietrze jako czynnik roboczy wykorzystuje się w kolektorach otwartych. Medium to ma niewątpliwe zalety w postaci nietoksyczności, niewrażliwości na zmiany temperatury otoczenia (zamarzanie) oraz zerowe koszty pozyskiwania. Wykorzystanie tego czynnika nie tylko wpływa na znaczne obniżenie ciężaru instalacji ale również eliminację zagrożeń związanych ze zjawiskami korodowania elementów instalacji oraz brak wymogu idealnej szczelności obiegu czynnika. Powietrze posiada jednak również szereg wad, mających wpływ na pogorszenie efektywności transportu ciepła z kolektorów do zbiornika odbiorczego. Do wad tych należy zaliczyć:

- niski współczynnik wnikania i przejmowania ciepła
- stosunkowo duże zapotrzebowanie energetyczne na zasilanie turbin, zapewniających obieg powietrza
- małe ciepło właściwe powietrza, ograniczające możliwości akumulacji energii przez ten czynnik.

W instalacjach do ogrzewania wody użytkowej znacznie częściej od powietrza stosuje się wodny czynnik roboczy. Instalacje pracujące w wykorzystaniu wody charakteryzują się niskim zapotrzebowaniem energii na transport medium. Woda ma jednak jedną wyraźną wadę, ograniczającą możliwości jej stosowania w tego typu instalacjach – niekorzystnie wysoką temperaturę zamarzania. W związku z powyższym, w krajach o umiarkowanym

klimacie, takich jak Polska, stosowanie tego typu kolektorów zimą jest niewskazane. Kolektory wykorzystujące wodę jako medium powinny być opróżniane na zimę z czynnika roboczego aby zapobiec mechanicznym uszkodzeniom instalacji. Woda stwarza również podwyższone ryzyko zaistnienia korozji elementów konstrukcyjnych instalacji – w celu ograniczenia tego zjawiska, do wody przepływającej w obiegu grzewczym dodaje się inhibitory korozji lub też stosuje się zmienne prędkości przepływu czynnika.

Kompromis pomiędzy dwoma wyżej wymienionymi czynnikami zapewniają ciecze niezamarzające – najczęściej obecnie stosowane w kolektorach słonecznych media robocze. Posiadają one wysoką 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.

W tabeli 10.1 przedstawiono charakterystykę wybranych płynów niezamarzających.

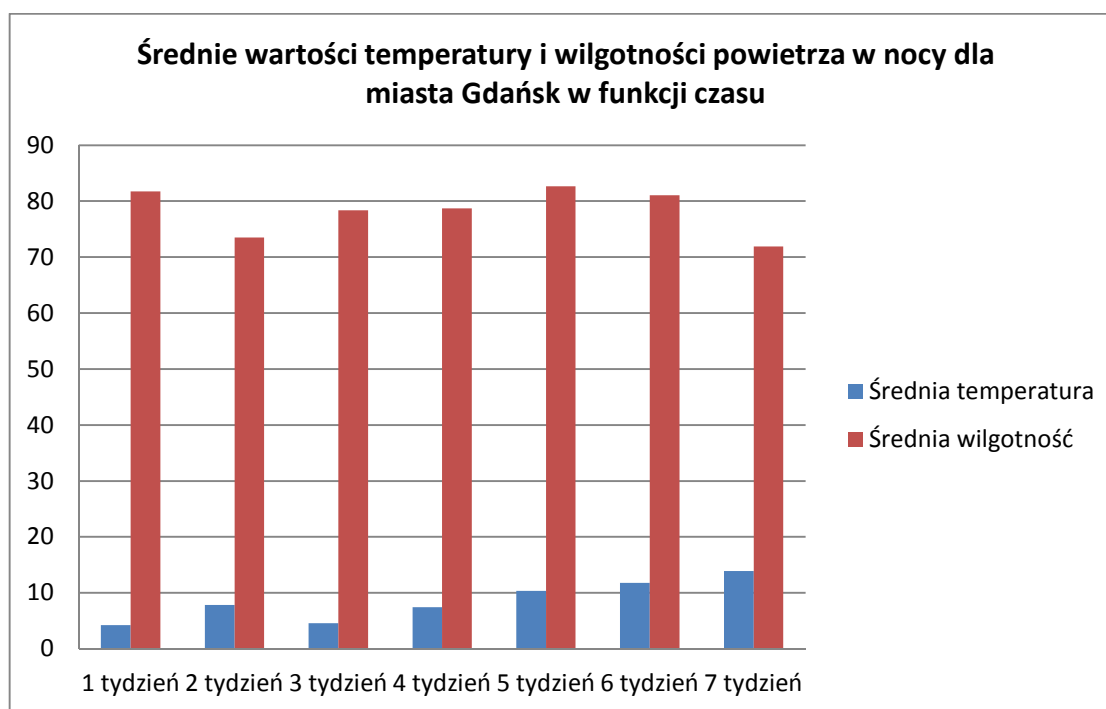
Tab. 10.1. Właściwości czynników roboczych pracujących w kolektorach słonecznych [82].

Nazwa	Punkt krzepnięcia [°C]	Punkt wrzenia [°C]	Współczynnik przewodzenia ciepła [W/(m·K)]	Ciepło właściwe [kJ/(kg·K)]	Lepkość kinematyczna [(m ² ·s)·10 ⁶]
Roztwór wodny glikolu polipropylenowego (60%)	-48	109	0,35	3,4 (25 °C)	3,0 (38 °C)
Roztwór wodny glikolu etylenowego (60%)	-37	110	0,42	3,4 (27 °C)	2,6 (38 °C)
Olej syntetyczny węglowodorowy	85	227	0,13	2,3 (25 °C)	22,5 (38 °C)
Olej slinikowy	-46	316	0,14	1.0 (100 °C)	20,0 (20 °C)
Płyn do chłodnic samochodowych	-36	110			

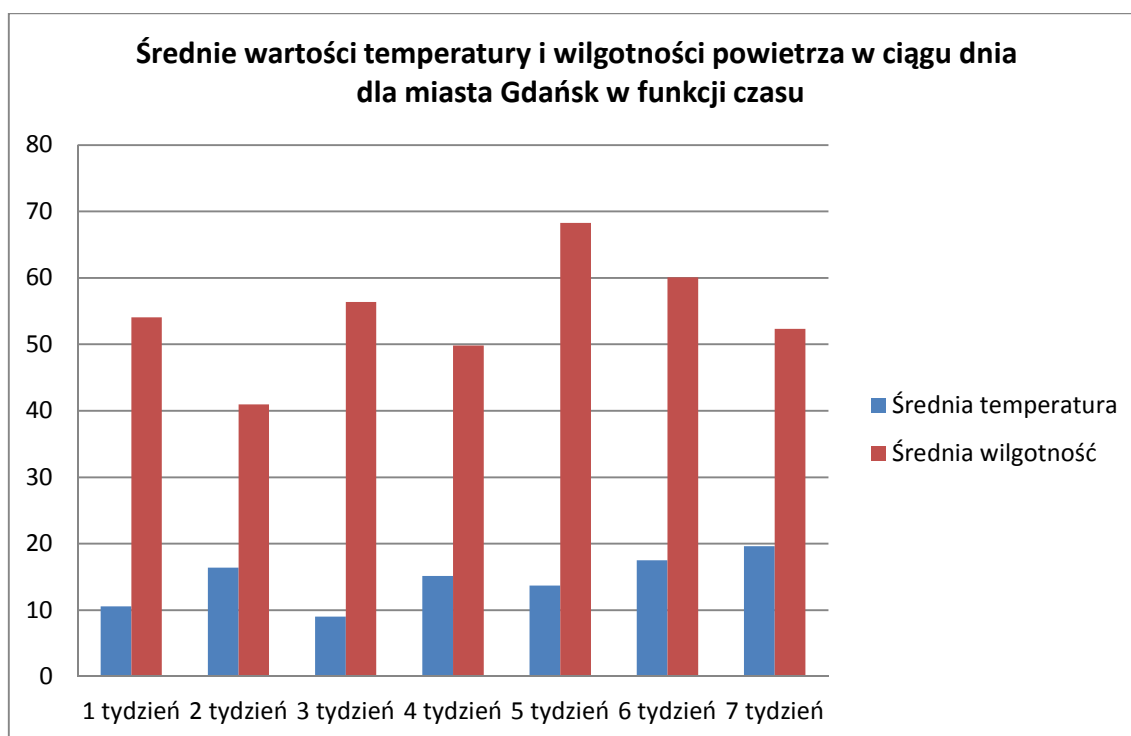
Glicerol, główny składnik fazy glicerynowej, jest również alkoholem wielowodorotlenowym. Fakt ten pośrednio potwierdza możliwość zastosowania tej substancji w roli czynnika roboczego w płytowych bądź próżniowych kolektorach słonecznych.

10.3. Badania właściwości fizykochemicznych fazy glicerynowej.

Przeprowadzono badania mające na celu określenie, w jakim stopniu zmieniają się w czasie właściwości fizykochemiczne surowej fazy glicerynowej, mające potencjalnie wpływ na efektywność pracy kolektora słonecznego, w którym jest ona wykorzystywana w roli medium grzewczego. Zbadano 3 podstawowe właściwości fizykochemiczne odcieku: gęstość, zawartość wody oraz lepkość. Metodyka pozyskiwania próbek wykorzystywanych w powyższych badaniach zakładała regularne cotygodniowe pobieranie próbek z otwartego naczynia zbiorczego, wystawionego na działanie warunków atmosferycznych, do szczelnego naczynia szklanego. Przez 7 kolejnych tygodni (w okresie od 20.04 do 1.06.2011) pobrano 7 próbek, oznaczonych datami pobrania. W celu przygotowania odniesienia do zebranych danych, dokonano analizy zmian średniej wilgotności oraz temperatury powietrza na terenie miasta Gdańsk w okresie pobierania próbek, którą przedstawiono na rysunkach 10.9 i 10.10:



Rys. 10.9. Średnie wartości temperatury i wilgotności powietrza w nocy dla miasta Gdańsk [88].



Rys. 10.10. Średnie wartości temperatur i wilgotności powietrza w ciągu dnia dla miasta Gdańsk [88].

Zebrane dane wskazują na fakt, iż podczas pobierania próbek badawczych istniała zwykła tendencja w zakresie wartości średniej temperatury, zarówno w ciągu dnia jak i w nocy oraz relatywnie stały poziom wilgotności powietrza. Oznacza to, iż w czasie pobierania prób faza glicerynowa, która jest silnie higroskopijna, była narażona na pochłanianie w przybliżeniu stałej ilości pary wodnej z powietrza, natomiast prędkość odparowywania metanolu z fazy glicerynowej mogła wzrastać w czasie.

10.3.1 Pomiar gęstości fazy glicerynowej.

Pomiar gęstości przeprowadzono przy wykorzystaniu metody piknometrycznej. Metoda zakłada zbadanie masy piknomietru - naczynia o znormalizowanej objętości (V), pustego (m_1) oraz wypełnionego badaną cieczą (m_2) w celu oznaczenia masy znormalizowanej objętości badanej cieczy i obliczenia jej gęstości ρ [g/cm^3] na podstawie poniższej zależności:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad (10.1)$$

Pomiaru gęstości dokonano dla fazy glicerynowej oraz, w celach porównawczych, dla gliceryny technicznej. W tabelach 10.2 i 10.3 zestawiono wyniki badań gęstości dla pobranych próbek.

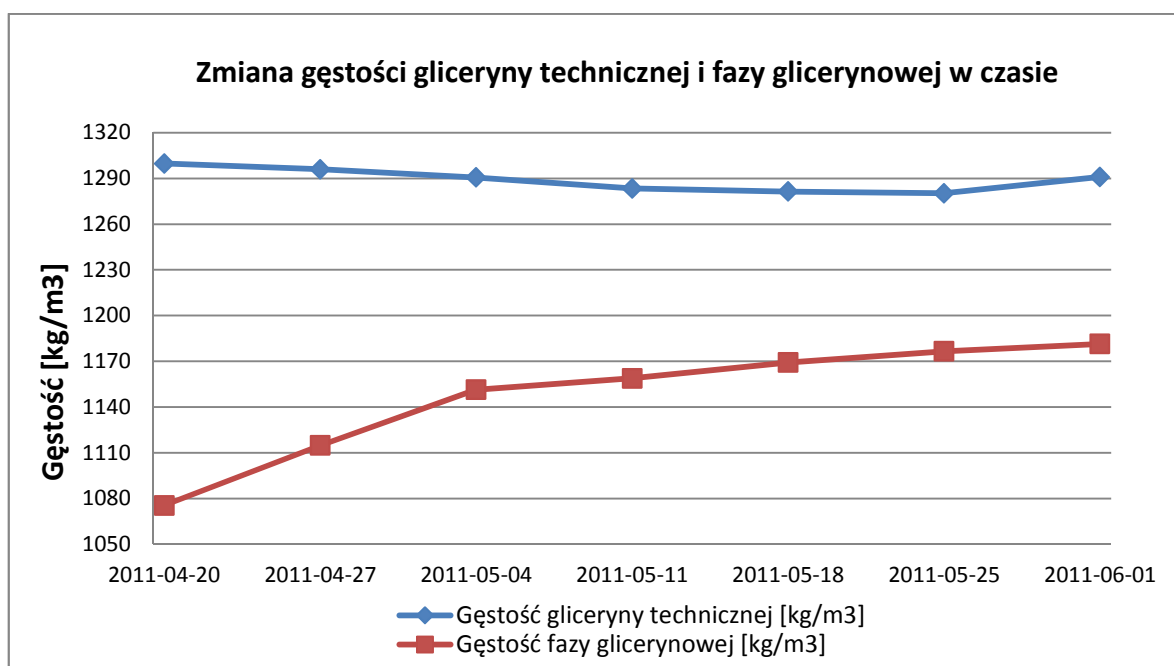
Tab. 10.2. Wyniki pomiarów gęstości fazy glicerynowej.

Data	m_1 [g]	m_2 [g]	V [cm ³]	ρ [g/cm ³]	ρ [kg/m ³]
2011-04-20	29,47	83,24	50,00	1,0754	1075,4
2011-04-27	29,47	85,21	50,00	1,1148	1114,8
2011-05-04	29,47	87,04	50,00	1,1514	1151,4
2011-05-11	29,47	87,41	50,00	1,1588	1158,8
2011-05-18	29,47	87,93	50,00	1,1692	1169,2
2011-05-25	29,47	88,3	50,00	1,1766	1176,6
2011-06-01	29,47	88,54	50,00	1,1814	1181,4

Tab. 10.3. Wyniki pomiarów gęstości gliceryny technicznej.

Data	m_1 [g]	m_2 [g]	V [cm ³]	ρ [g/cm ³]	ρ [kg/m ³]
2011-04-20	29,47	94,46	50,00	1,2998	1299,8
2011-04-27	29,47	94,27	50,00	1,2960	1296,0
2011-05-04	29,47	94,00	50,00	1,2906	1290,6
2011-05-11	29,47	93,64	50,00	1,2834	1283,4
2011-05-18	29,47	93,54	50,00	1,2814	1281,4
2011-05-25	29,47	93,48	50,00	1,2802	1280,2
2011-06-01	29,47	94,02	50,00	1,2910	1291,0

Rysunek 10.11 przedstawia zestawione zmiany gęstości fazy glicerynowej oraz gliceryny technicznej w czasie.



Rys. 10.11. Porównanie różnic gęstości fazy glicerynowej oraz gliceryny technicznej.

Rezultaty pomiarów wykazały, iż wraz z upływem czasu, podczas którego faza glicerynowa wystawiona jest na działanie powietrza atmosferycznego, wartość jej gęstości wzrasta. Faza glicerynowa, z której pobierano próbki do pomiarów gęstości została wytworzona według technologii, w której stosuje się 100% nadmiar metanolu w celu maksymalnego przesunięcia równowagi reakcji estryfikacji w kierunku produktów. Oznacza to, iż nadmiar metanolu, który nie wziął udziału w reakcji, przechodzi do hydrofilowej fazy glicerynowej. Obserwowane zmiany gęstości badanego odcieku glicerynowego są rezultatem odparowywania nadmiarowego metanolu do atmosfery – faktem potwierdzającym ten wniosek wydaje się być dodatkowo zauważona zbieżność wzrostu średnich wartości temperatury powietrza w Gdańsku, zarówno w ciągu dnia jak i nocy w okresie pobierania prób badawczych.

Parowanie metanolu z fazy glicerynowej stwarza ryzyko podczas zagospodarowania odcieku w kolektorach słonecznych. Pomijając sam korozyjny wpływ alkoholu metylowego na instalację, nasilenie się emisji oparów metanolu podczas nagrzewania się odcieku w kolektorze słonecznym może nie tylko stwarzać zagrożenie rozszczelnienia instalacji, ale również może powodować zagrożenie pożarowe. Aby uniknąć tych problemów, należy opracować rozwiązanie, pozwalające na redukcję ilości metanolu, znajdującej się w odcieku glicerynowym. Należy wziąć pod uwagę, iż w przypadku instalacji przydomowej, wykorzystującej fazę glicerynową powstającą podczas indywidualnej produkcji RME, pożądane jest aby odpad był poddawany możliwie minimalnej obróbce chemicznej czy też fizycznej, nie tylko ze względu na bilans ekonomiczny przedsięwzięcia, ale również i z uwagi na fizyczną niemożliwość przeprowadzenia skomplikowanej obróbki fizykochemicznej odcieku w takich warunkach. Ograniczenie ilości nadmiaru metanolu, wykorzystywanego w procesie transestryfikacji może mieć poniżej pewnych wartości wpływ na wydajność reakcji – na rysunku 6.2 oraz w tabeli 6.3 przedstawiono uzyskane wyniki procesu doboru optymalnych parametrów procesów transestryfikacji oleju rzepakowego w ester metylowy poprzez odniesienie współczynnika załamania światła próbki biopaliwa do zawartości masowej estrów metylowych oleju rzepakowego określonej za pomocą chromatografii cieczowej wykluczeniowej (HP-Sec).

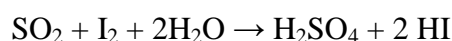
Stechiometria reakcji estryfikacji zakłada, iż jedna cząsteczka trójacyloglicerolu reaguje z trzema cząsteczkami metanolu. Z danych zawartych w tabeli 6.3 wynika, iż ograniczenie nadmiaru metanolu w stosunku do oleju rzepakowego ze 100% (6:1) do 33,3% (4:1) redukuje efektywność reakcji transestryfikacji o około 5%, co jest dość wyraźną wadą, biorąc pod uwagę, iż oczywistym nadrzędnym celem wytwarzania biopaliwa w gospodarstwie

domowym jest uzyskanie jak największej ilości paliwa, a nie odpadu, zawierającego możliwie małą ilość metanolu.

Innym sposobem na ograniczenie zawartości metanolu w fazie glicerynowej jest pozostawienie odcieku glicerynowego do odparowania – dokładne usunięcie metanolu, np. przy wykorzystaniu destylacji próżniowej jest nie tylko energochłonne, ale również niewykonalne w warunkach gospodarstwa domowego. Wadą takiego rozwiązania jest jednak narażenie na dodatkowe fizyczne zanieczyszczenie fazy glicerynowej oraz brak kontroli nad zawartością wody w odcieku, mającej znaczenie w przypadku zarówno pojemności cieplnej czynnika grzewczego (w warunkach standardowych woda ma niemal dwukrotnie większą wartość ciepła właściwego niż czysta gliceryna), jak i w przypadku temperatury krzepnięcia czynnika grzewczego, ograniczającej możliwości stosowania odcieku glicerynowego w kolektorach słonecznych w zakresie niskich wartości temperatury. Rozwiązanie dotyczące stosowania wodnego roztworu fazy glicerynowej, zamiast czystej fazy, opisane w dalszej części niniejszej pracy, w znaczącym stopniu jednak eliminuje ten problem.

10.3.2. Pomiar zawartości wody w fazie glicerynowej.

Próbki pobrane podczas kolejnych siedmiu tygodni ze wspólnej bazy, wystawionej na działanie powietrza atmosferycznego przebadano pod kątem zawartości procentowej wody. Wykorzystano miareczkowanie kulometryczne przy pomocy odczynnika Karla Fishera. W metodzie tej do określenia ilości wody zawartej w badanej próbce wykorzystuje się reakcję Bunsena, stosowaną zwyczajowo do określania zawartości dwutlenku siarki w wodnych roztworach [89]:

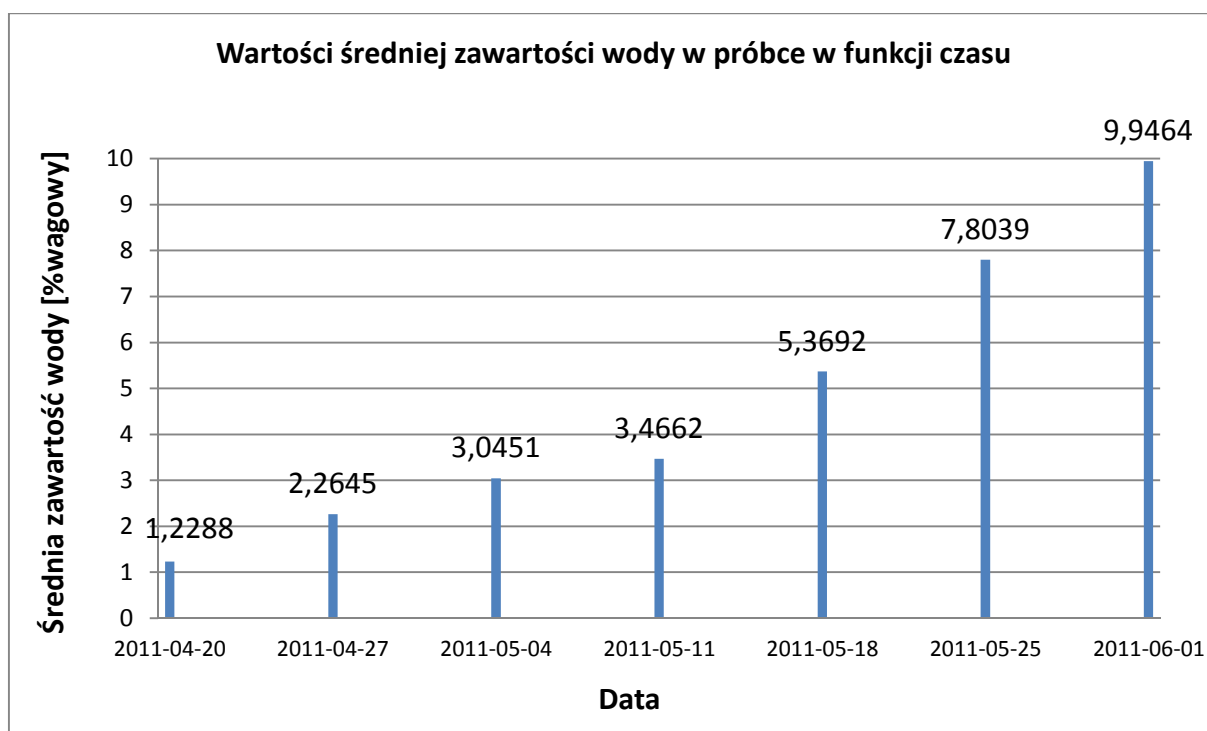


Reakcja ta może być również zastosowana do określania zawartości wody w przypadku, gdy stosuje się nadmiar SO_2 , reakcję przeprowadza się w środowisku bezwodnym oraz wykorzystuje się zasadę do miareczkowania powstającego kwasu. W roli odczynnika Karla Fishera, wykorzystywanego na potrzeby pomiarów zawartości wody, stosuje się mieszaninę jodu i dwutlenku siarki rozpuszczoną w pirydynie i metanolu. Z reakcji wynika, iż na każdy mol jodu zużywanego w reakcji w próbce obecne były dwa mole wody. Określając zatem ilość jodu reagującego można oznaczyć zawartość wody w mieszaninie. Określanie ilości jodu pochłanianego w reakcji Bunsena odbywa się przy wykorzystaniu miareczkowania kulometrycznego, polegającego na określaniu ilości jodu powstającego podczas elektrolizy

odczynnika Karla Fischera. Oznaczanie punktu równoważnikowego reakcji wykorzystuje się przez obserwację napięcia w układzie, które spada w przypadku pojawienia się nadmiaru jodu. Określenie ilości powstałego jodu pozwala na wyznaczenie zawartości wody w badanej próbce. W tabeli 10.4 zestawiono wyniki pomiarów zawartości wody w badanych próbkach.

Tab. 10.4. Wyniki pomiarów zawartości wody w próbkach fazy glicerynowej metodą Karla Fischera.

Data próbki	Miano odczynnika KF [mg H ₂ O/ml]	Objętość odczynnika KF [ml]	Masa próbki [g]	Zawartość wody [% m/m]	Średnia zawartość wody [% m/m]
2011-04-20	4,52	2,75	0,9698	1,2817	1,2229
2011-04-20	4,52	8,45	3,2227	1,1852	
2011-04-20	4,52	6,38	2,3996	1,2018	
2011-04-27	4,52	5,15	1,1995	1,9406	2,2645
2011-04-27	4,52	3,71	0,6248	2,6840	
2011-04-27	4,52	4,53	0,9440	2,1690	
2011-05-04	4,52	7,39	1,1122	3,0033	3,0451
2011-05-04	4,52	5,11	0,7565	3,0532	
2011-05-04	4,52	5,82	0,8544	3,0789	
2011-05-11	4,52	9,08	1,1843	3,4655	3,4662
2011-05-11	4,52	6,1	0,7958	3,4647	
2011-05-11	4,52	5,38	0,7011	3,4685	
2011-05-18	4,52	12,28	1,0440	5,3166	5,3692
2011-05-18	4,52	8,34	0,7011	5,3768	
2011-05-18	4,52	7,52	0,6278	5,4142	
2011-05-25	4,52	12,7	0,7396	7,7615	7,8039
2011-05-25	4,52	16,5	0,9589	7,7777	
2011-05-25	4,52	10,56	0,6063	7,8725	
2011-06-01	4,52	21,43	0,9788	9,8962	9,9464
2011-06-01	4,52	14,74	0,6699	9,9455	
2011-06-01	4,52	11,84	0,5353	9,9975	

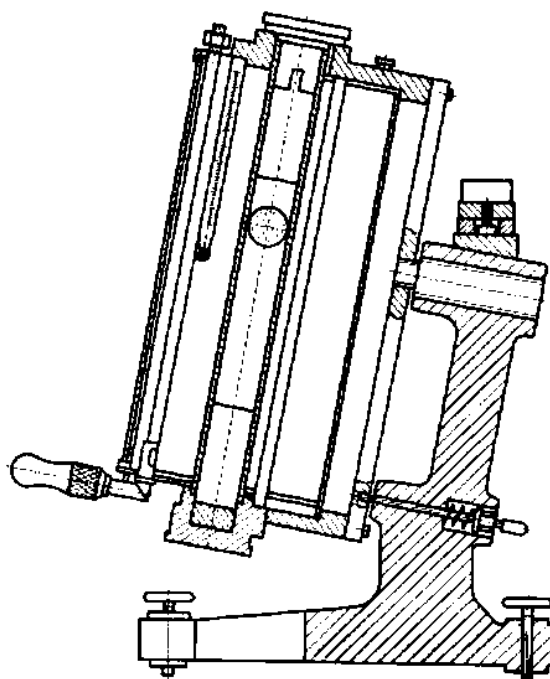


Rys. 10.12. Wartości średniej zawartości wody w badanych próbkach fazy glicerynowej.

Rezultaty badań, przedstawione na rysunku 10.12, świadczą o stałym wzroście zawartości wody w czystej fazie glicerynowej narażonej na działanie warunków atmosferycznych – faza glicerynowa wykazuje zatem właściwości higroskopijne. Z punktu widzenia wykorzystania gliceryny w kolektorach słonecznych, jest to zjawisko niekorzystne ze względu na brak kontroli nad pojemnością cieplną czynnika roboczego oraz jego temperaturą krzepnięcia. Niezbędne jest zatem znalezienie rozwiązania pozwalającego na ograniczenie negatywnego wpływu opisanego zjawiska na efektywność pracy kolektorów.

10.3.2 Pomiar lepkości fazy glicerynowej.

Lepkość jest cechą charakteryzującą opór wewnętrzny cieczy przeciw płynięciu. Z punktu widzenia wykorzystania potencjalnego wykorzystania odcieku glicerynowego w roli czynnika roboczego płynącego w instalacji kolektorów słonecznych, wielkość ta jest niezwykle ważna w kontrolowaniu prawidłowości pracy całego układu, tj. stałego tempa wymiany ciepła pomiędzy kolektorami a odbiornikiem pozyskanej energii cieplnej. Do zbadania zmian lepkości dynamicznej fazy glicerynowej w czasie wykorzystano pomiar metodą Höpplera.



Rys. 10.13. Budowa wiskozymetru Höpplera.

Wiskozymetr Höpplera, przedstawiony na rysunku 10.13, ma postać zamocowanego pod kątem cylindra, wypełnionego badaną cieczą oraz ze wbudowanym kanałem przewodnicowym dla kulki pomiarowej. Badanie lepkości dynamicznej przy wykorzystaniu tego urządzenia opiera się na pomiarze czasu opadania odpowiednio dobranej do płynu jednorodnej kulki o ściśle określonej gęstości (wykonanej najczęściej ze szkła lub z metalu) między liniami startu oraz końca zaznaczonymi na kanale przewodnicowym kulki, zanurzonym razem z kulką w badanej cieczy. Obliczenia lepkości dokonuje się przy wykorzystaniu uproszczonego równania Stokes'a [90]:

$$\eta = (\rho_k - \rho_c) \cdot \tau \cdot K \quad (10.2)$$

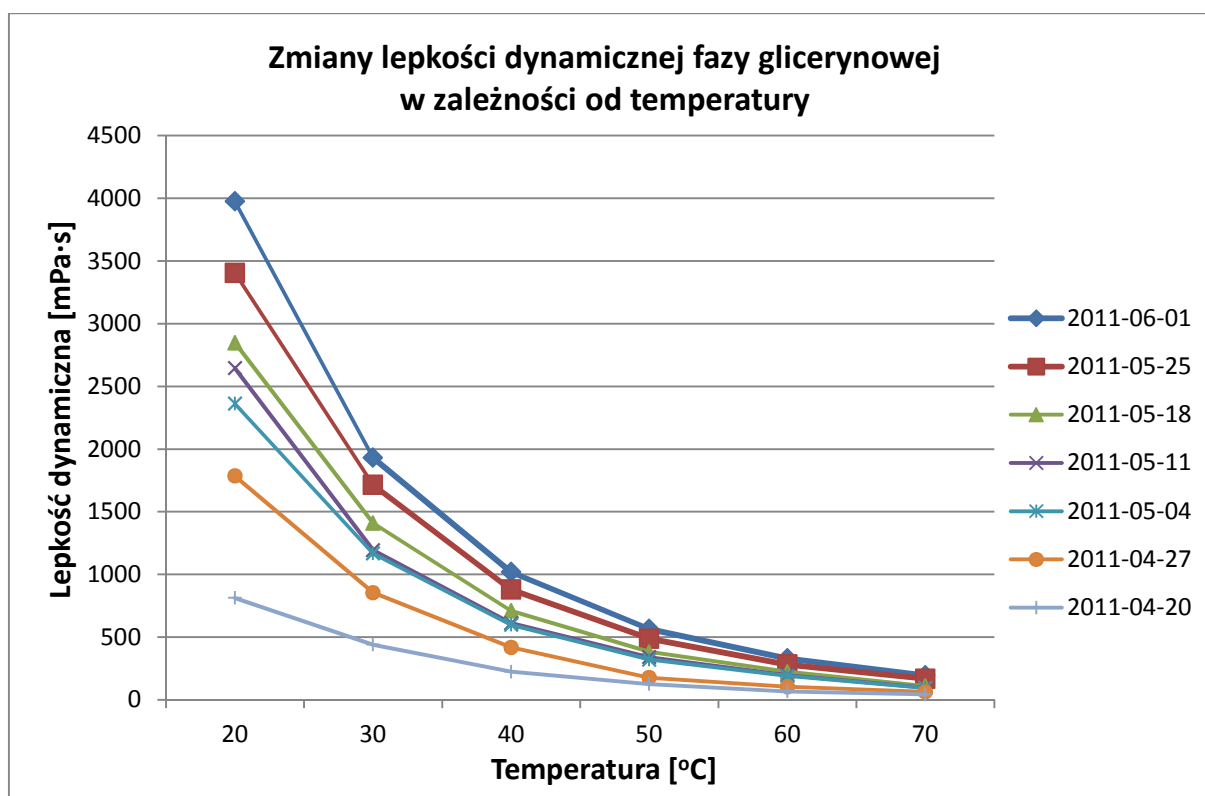
- η – lepkość dynamiczna [Pa·s]
- ρ – gęstości odpowiednio kulki oraz badanej cieczy [kg/m^3]
- τ – czas opadania kulki w przewodnicy [s]
- K – stała wiskozymetru, obejmująca zarówno parametry urządzenia, jak np. średnica kulki, jak też inne stałe uwzględniane w rozszerzonym równaniu Stokes'a [m^2/s^2]

W tabeli 10.5 przedstawiono wyniki przeprowadzonych pomiarów.

Tab. 10.5. Rezultaty pomiarów lepkości dynamicznej metodą Höpplera.

Data	K [m^2/s^2]	ρ_k [kg/m^3]	ρ_c [kg/m^3]	τ [s]	T [$^{\circ}\text{C}$]	η [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]
2011-04-20	5,40E-06	2404	1075,4	113,21	20	812,5192
2011-04-20	5,40E-06	2404	1075,4	61,26	30	439,6690
2011-04-20	5,40E-06	2404	1075,4	31,29	40	224,5714
2011-04-20	5,40E-06	2404	1075,4	17,57	50	126,1016
2011-04-20	7,87E-07	2401	1075,4	64,54	60	67,3055
2011-04-20	7,87E-07	2401	1075,4	41,16	70	42,9237
2011-04-27	5,40E-06	2404	1114,8	256,45	20	1785,2904
2011-04-27	5,40E-06	2404	1114,8	122,69	30	854,1557
2011-04-27	5,40E-06	2404	1114,8	59,98	40	417,6107
2011-04-27	7,87E-07	2401	1114,8	175,12	50	177,2683
2011-04-27	7,87E-07	2401	1114,8	102,63	60	103,8866
2011-04-27	7,87E-07	2401	1114,8	62,41	70	63,1652
2011-05-04	5,40E-06	2404	1151,4	349,12	20	2362,3363
2011-05-04	5,40E-06	2404	1151,4	172,51	30	1167,2967
2011-05-04	5,40E-06	2404	1151,4	88,37	40	597,9596
2011-05-04	5,40E-06	2404	1151,4	47,47	50	321,2079
2011-05-04	5,40E-06	2404	1151,4	28,12	60	190,2753
2011-05-04	7,87E-07	2401	1151,4	96,58	70	94,9440
2011-05-11	5,40E-06	2404	1158,8	393,31	20	2645,6274
2011-05-11	5,40E-06	2404	1158,8	177,59	30	1194,5716
2011-05-11	5,40E-06	2404	1158,8	91,00	40	612,1179
2011-05-11	5,40E-06	2404	1158,8	50,59	50	340,2972
2011-05-11	5,40E-06	2404	1158,8	29,36	60	197,4921
2011-05-11	7,87E-07	2401	1158,8	98,57	70	96,3264
2011-05-18	5,40E-06	2404	1169,2	427,04	20	2848,5232
2011-05-18	5,40E-06	2404	1169,2	211,32	30	1409,5867
2011-05-18	5,40E-06	2404	1169,2	106,50	40	710,3965
2011-05-18	5,40E-06	2404	1169,2	57,33	50	382,4134
2011-05-18	5,40E-06	2404	1169,2	33,57	60	223,9250
2011-05-18	7,87E-07	2401	1169,2	114,58	70	111,0346
2011-05-25	5,40E-06	2404	1176,6	513,49	20	3404,6517
2011-05-25	5,40E-06	2404	1176,6	258,57	30	1714,4264
2011-05-25	5,40E-06	2404	1176,6	132,59	40	879,1267
2011-05-25	5,40E-06	2404	1176,6	73,53	50	487,5344
2011-05-25	5,40E-06	2404	1176,6	42,54	60	282,0578
2011-05-25	5,40E-06	2404	1176,6	25,41	70	168,4788
2011-06-01	5,40E-06	2404	1181,4	602,02	20	3976,0322
2011-06-01	5,40E-06	2404	1181,4	292,30	30	1930,4910
2011-06-01	5,40E-06	2404	1181,4	154,38	40	1019,6004
2011-06-01	5,40E-06	2404	1181,4	85,52	50	564,8156
2011-06-01	5,40E-06	2404	1181,4	50,00	60	330,2243
2011-06-01	5,40E-06	2404	1181,4	29,48	70	194,7002

Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych sporządzono wykres porównawczy zmian lepkości próbek w funkcji temperatury (rys. 10.14).



Rys. 10.14. Zmiany lepkości dynamicznej fazy glicerynowej w zależności od temperatury.

Powyższe dane wskazują iż faza glicerynowa, która była najdłużej wystawiona na działanie warunków atmosferycznych, ma niemal pięciokrotnie większą wartość lepkości w temperaturze pokojowej niż próbka pobrana świeżo po procesie transestryfikacji. Ze wzrostem temperatury zauważa się spadek lepkości w każdej próbce, niezależnie od momentu jej pobrania do zbliżonej wartości. Wzrost lepkości fazy glicerynowej, narażonej na działanie warunków atmosferycznych przez długi czas, spowodowany jest głównie spadkiem zawartości metanolu, pełniącego rolę rozpuszczalnika. W wyniku następującego z czasem odparowywania metanolu oraz dodatkowo, z powodu obecności w fazie glicerynowej rozpuszczonych mydeł oraz pozostałości katalizatora, punkt krzepnięcia odcieku wzrasta, powodując łatwiejsze tężenie mieszaniny w temperaturze pokojowej [72]. Fakt ten sprawia, iż w potencjalnej instalacji kolektorów słonecznych może występować zjawisko starzenia się czynnika roboczego – im dłużej dana porcja fazy glicerynowej będzie krążyła w układzie, tym niższa może być sprawność pracy instalacji w niskich temperaturach, gdyż z biegiem czasu lepkość czynnika będzie coraz większa w temperaturze pokojowej i poniżej, co będzie miało bezpośredni wpływ na utrudniony przepływ odcieku w instalacji, zwłaszcza na etapie powrotu jednostki objętości czynnika roboczego z odbiornika ciepła do kolektorów, przez co zwiększa się moc wymagana do zasilania przepływu czynnika. Sytuacja ta może stanowić

poważny problem eksploatacyjny badanego czynnika, nawet przy uwzględnieniu faktu, iż z punktu widzenia efektywności pracy kolektorów słonecznych pożądane są możliwie małe natężenia przepływu medium w celu maksymalizacji czasu kontaktu czynnika roboczego z absorberem w rurach kolektorów.

10.4 Dobór optymalnego czynnika roboczego.

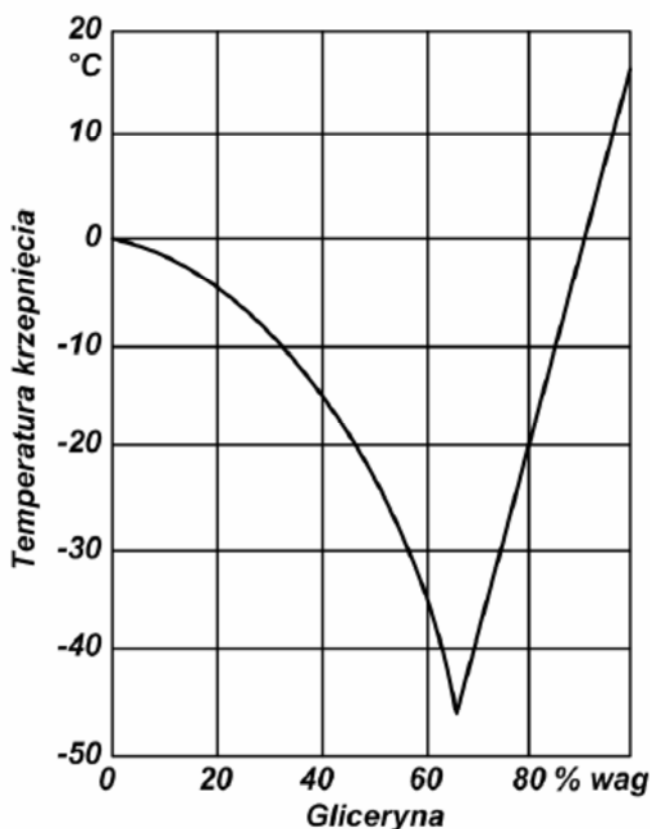
W projektowanej technologii, ze względów logistycznych, o których wspomniano wcześniej, zdecydowano się na zastosowanie surowej fazy glicerynowej w roli czynnika roboczego. Stosowanie nieoczyszczonego odcieku stwarza pewne problemy związane z eksploatacją kolektorów słonecznych (ma to szczególne znaczenie w przypadku kolektorów próżniowych, dużo bardziej skomplikowanych konstrukcyjnie niż kolektory płytowe). Najważniejsze z tych problemów to:

- Wspomniana wcześniej obecność metanolu w fazie glicerynowej, stwarzająca niebezpieczeństwo rozszczelnienia instalacji oraz niebezpieczeństwo pożarowe.
- Alkaliczny odczyn surowej fazy glicerynowej, stwarzający narażenie elementów instalacji na korozję zasadową.

Z uwagi na te dwie ważne kwestie, na drodze pewnego kompromisu pomiędzy sprawnością pracy kolektorów a wymogami związanymi z obróbką fizykochemiczną czynnika roboczego, w badaniach eksploatacyjnych kolektorów zdecydowano się na zastosowanie 65% wag. wodnego roztworu fazy glicerynowej. Stosowanie takiego roztworu zamiast czystego odcieku zapewnia szereg korzyści:

- Dodatek wody powoduje spadek lepkości i gęstości czynnika roboczego, usprawniając jego przepływ przez kolektor, mając jednak pewien wpływ na spadek efektywności pracy kolektorów słonecznych, ze względu na wyższą wartość ciepła właściwego wody. Addycja wody nie wpływa negatywnie na bilans ekonomiczny oraz ekologiczny przedsięwzięcia związanego z zagospodarowaniem fazy w kolektorach, lecz wpływa negatywnie na bilans energetyczny.
- Nowo powstały czynnik roboczy, pomimo stosunkowo wysokiej zawartości wody, nadaje się do wykorzystania w kolektorach słonecznych przez cały rok. Woda i gliceryna w określonych warunkach tworzą roztwory zamarzające w bardzo niskich

temperaturach. Na rysunku 10.15 przedstawiono zależność temperatury krzepnięcia roztworu gliceryny z wodą w zależności od stężenia. W zakresie od 50% do 80% wagowych gliceryny roztwór ulega zamarzaniu dopiero poniżej $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

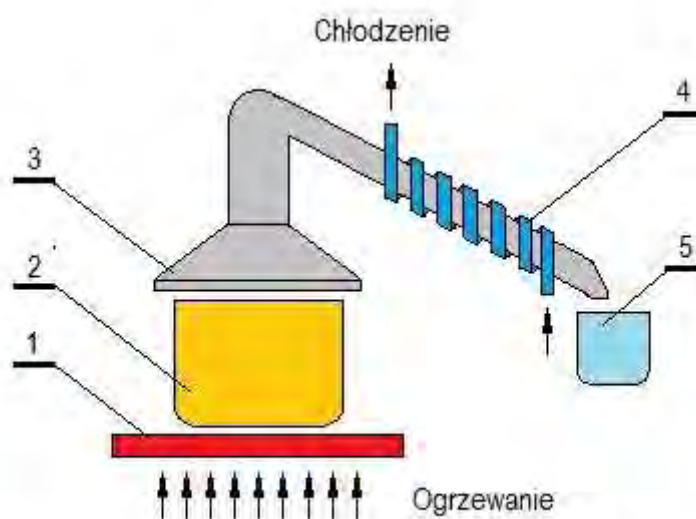


Rys. 10.15. Wykres zależności temperatury krzepnięcia mieszaniny wody i gliceryny od zawartości gliceryny [91].

W laboratorium analitycznym Lotos Lab S.A. w Gdańsku przeprowadzono pomiar temperatury krzepnięcia 65% roztworu fazy glicerynowej i wody, zgodnie z normą PN-ISO: 3016-2005 [92]. Według uzyskanych rezultatów badań, temperatura krzepnięcia badanego roztworu wynosiła $-30,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Różnice w stosunku do wykresu przedstawionego powyżej wynikają z obecności metanolu w fazie oraz jej zasolenia, lecz nadal wskazują na przydatność tego czynnika roboczego w warunkach zimowych w Polsce.

- Rozcieńczenie fazy glicerynowej ogranicza zjawisko higroskopijności tej substancji, pozwalając na uzyskanie bardziej stabilnych zawartości wody w fazie glicerynowej, a przez to – bardziej stabilnej i efektywnej pracy kolektorów słonecznych, przy założeniu ustabilizowanej pojemności cieplnej czynnika roboczego.

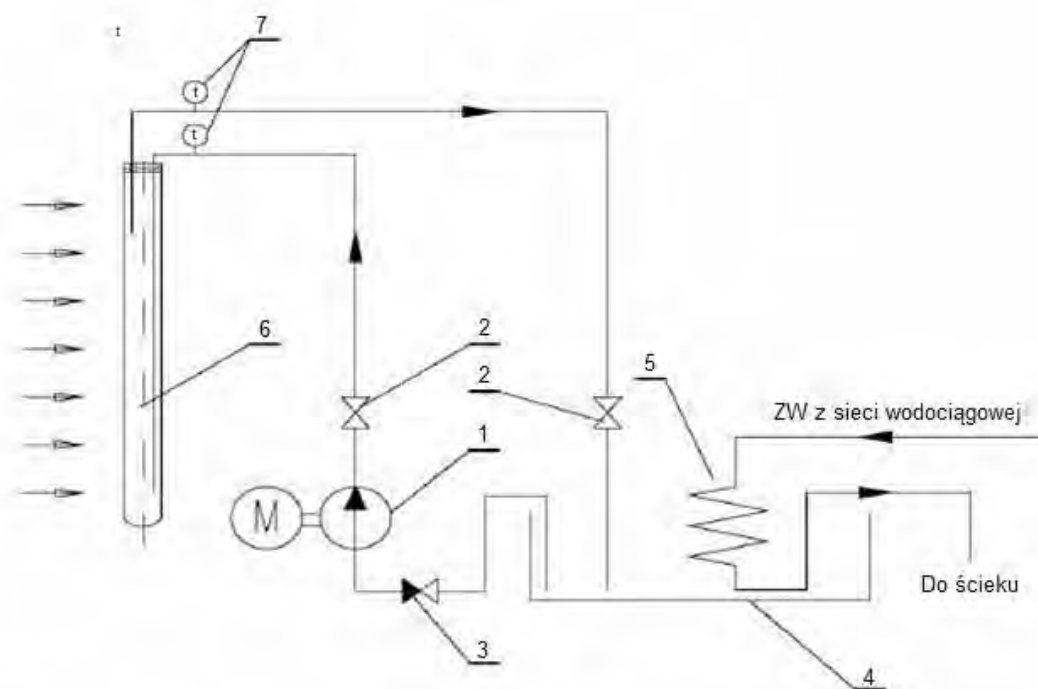
- Dodatek wody do fazy glicerynowej ma wpływ na obniżenie alkalicznego odczynu pH czynnika roboczego. Przekłada się to na zmniejszenie zagrożeń związanych z korozją instalacji kolektorowej, a w efekcie – wydłużenie żywotności takiej instalacji.
- Stosowanie wodnego roztworu fazy glicerynowej pozwala wreszcie, ze względu na ograniczoną konieczność kontroli procesu pochłaniania wody, na skonstruowanie w warunkach domowych prostej instalacji do odzyskiwania metanolu z fazy glicerynowej. Najprostszym rozwiązaniem konstrukcyjnym, możliwym do zrealizowania w warunkach indywidualnego gospodarstwa rolnego jest zbudowanie prymitywnego urządzenia do oddestylowania nadmiaru metanolu z fazy glicerynowej. Urządzenie takie może być zbudowane z termostатовanej płyty grzewczej, na której umieszczony jest, zaopatrzony w mieszadło, otwarty zbiornik magazynowy fazy glicerynowej. Nad zbiornikiem fazy glicerynowej powinien znajdować się pochłaniacz, połączony z chłodnicą. Podgrzanie mieszanej fazy glicerynowej do ok. 70 °C spowoduje wzmożone parowanie metanolu, który następnie będzie pochłaniany i skraplany do ponownego wykorzystania w procesie transestryfikacji. Pozostały w niewielkich ilościach w roztworze fazy glicerynowej metanol byłby uwalniany z instalacji kolektora poprzez automatyczne zawory odpowietrzające. Schemat proponowanego rozwiązania przedstawiono na rysunku 10.16.



Rys. 10.16. Schemat proponowanego rozwiązania technologicznego służącego do odzyskiwania metanolu. 1 – termostat, 2 – zbiornik z roztworem fazy glicerynowej, 3 – pochłaniacz, 4 – przeciwny system skraplania, 5 – odbiór metanolu.

10.5 Wykorzystanie fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych – pomiar w warunkach sztucznego oświetlenia.

W celu dogłębnej analizy efektywności pracy kolektorów słonecznych z fazą glicerynową w roli czynnika roboczego, zdecydowano się na przeprowadzenie pomiarów zarówno w warunkach sztucznego jak i naturalnego oświetlenia. Na potrzeby przeprowadzenia badań sprawności pozyskiwania ciepła w sztucznym oświetleniu, zbudowano stanowisko pomiarowe. Głównymi elementami stanowiska są: pojedyncza rura kolektorowa próżniowa firmy Viessmann oraz symulator promieniowania słonecznego. W instalację włączona jest pompa, zasilająca oraz zawór precyzyjny pozwalający na nastawę natężenia przepływu czynnika roboczego na bardzo małe wartości. Zdecydowano się na zastosowanie sztucznego oświetlenia w celu zapewnienia przez symulator równomiernego oświetlenia kolektora w czasie całego pomiaru. Na rysunkach 10.17 oraz 10.18 przedstawiono schemat ideowy oraz zdjęcie skonstruowanej instalacji badawczej:



Rys. 10.17. Schemat stanowiska badawczego.

Pompa obiegowa (1) przetłacza czynnik roboczy ze zbiornika (4) do rury kolektora (6), gdzie zostaje on podgrzany za pomocą symulatora oświetlenia słonecznego (8). Ogrzane medium zostaje następnie przetłoczone do zbiornika (4). Zawór zwrotny (3) zapobiega cofaniu się strumienia cieczy w instalacji. Sterowanie przepływem odbywa się przy wykorzystaniu precyzyjnego zaworu przystosowanego do małych natężeń przepływu (2).

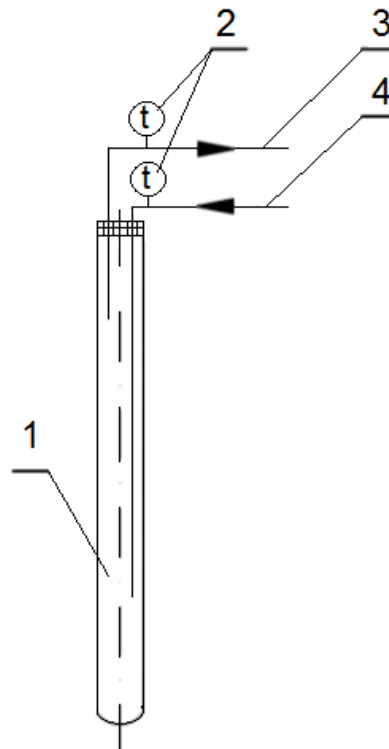
Odczyt temperatury uzyskuje się za pomocą czujników termicznych (7), umieszczonych na dopływie i odpływie rury próżniowej kolektora (6). Na tłoczeniu pompy obiegowej (1) znajduje się przepływomierz kontrolujący natężenie przepływu czynnika roboczego (9). Czujniki połączone są z interfejsem komputerem, w którym dokonywany jest zapis i archiwizacja wyników pomiaru. W zbiorniku (4) zainstalowana jest chłodnica (5) do odbioru ciepła z układu, do której włączana jest woda wodociągowa, która po odebraniu ciepła od czynnika roboczego wraca do ścieku.



Rys. 10.18. Stanowisko pomiarowe do badania wykorzystania fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych w warunkach sztucznego oświetlenia.

Istnieje szereg rozwiązań przepływu czynnika przez rurę kolektora, w rozwiązaniu zastosowany w aparaturze wykorzystanej do przeprowadzenia pomiarów zastosowano mechanizm, wedle którego czynnik roboczy wprowadzany jest do kolektora rurką wewnętrzną biegnącą wzdłuż osi kolektora do dna rury, następnie przepływa ku górze

pobierając ciepło z absorbera, po czym opuszcza rurę kolektora przewodem wylotowym. Schemat takiego rozwiązania przedstawiono poniżej (rys. 10.19):



Rys. 10.19. Schemat doprowadzenia i odprowadzenia czynnika solarnego w rurze próżniowej kolektora. 1 – rura kolektora, 2 - czujnik temperatury, 3 - rura wylotowa, 4 - rura wlotowa

Pierwszy etap przeprowadzanych badań zakładał wyznaczenie sprawności pracy stanowiska badawczego metodą porównawczą, przy wykorzystaniu wody. Woda jest doskonałym czynnikiem roboczym w instalacjach solarnych, który można zastosować w instalacji w zakresie wartości temperatury zbliżonych do temperatury pokojowej, gdyż:

- znane są jej wszystkie właściwości fizykochemiczne, wśród nich lepkość i ciepło właściwe,
- do jej obiegu wystarcza zastosowanie pompy o małej mocy,
- w zakresie wartości temperatury otoczenia, w których były przeprowadzane pomiary, nie podlega żadnym przemianom fazowym.

Podczas przepływu czynnika roboczego przez instalację przy zadanej wartości natężenia przepływu \dot{m} i natężeniu promieniowania E , mierzono temperaturę na wlocie i wylocie czynnika z rury próżniowej kolektora. Jednocześnie, każdej serii badań towarzyszył pomiar natężenia promieniowania jako rozkładu promieniowania padającego wzdłuż rury próżniowej.

Zebrane wyniki pomiarów posłużyły do określenia sprawności pracy modelowego kolektora słonecznego. Sprawność kolektora to stosunek ilości energii użytecznej

uzyskiwanej z kolektora do wartości promieniowania padającego na powierzchnię absorbera. Do wyliczania chwilowej sprawności kolektora słonecznego wykorzystuje się następującą zależność [83]:

$$\eta = \frac{\dot{Q}_u}{EA_k} = \frac{\dot{m}c_p\Delta T}{EA_k} = \frac{\dot{m}c_p(T_{wy\text{lot}}-T_{w\text{lot}})}{EA_k} \quad (10.3)$$

- η – sprawność chwilowa kolektora słonecznego [%]
- \dot{m} – masowe natężenie przepływu czynnika roboczego [kg/s]
- c_p – ciepło właściwe czynnika roboczego – dla wody przyjęto 4190 J/kgK, dla roztworu fazy glicerynowej w wodzie – 3574 J/kgK [93]
- E - natężenie promieniowania słonecznego [W/m^2]
- \dot{Q}_u – strumień energii użytecznej [W]
- A_k – powierzchnia absorpcyjna kolektora – w przypadku stanowiska modelowego: $0,17 \text{ m}^2$
- T – temperatury czynnika roboczego odpowiednio na wylocie do oraz na wlocie z kolektora [K].

W tabeli 10.6 przedstawiono uzyskane wyniki pomiarów dla wody:

Tab. 10.6. Wyniki obliczeń sprawności pracy kolektora próżniowego dla wody.

L.p.	E [W/m^2]	ΔT [K]	\dot{m} [kg/s]	$\Delta T/E$ [$\text{K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$]	η [%]
1	426	3,96	0,0022	0,0093	50,61
2	426	5,00	0,0016	0,0117	46,54
3	426	5,19	0,0015	0,0122	45,31
4	393	3,94	0,0020	0,0100	49,66
5	348	3,46	0,0020	0,0100	49,40
6	334	3,25	0,0020	0,0097	48,21
7	334	3,41	0,0019	0,0102	48,11
8	330	3,33	0,0020	0,0101	50,11
9	330	3,43	0,0019	0,0104	49,00

Wartość $\Delta T/E$ [$\text{K}\cdot\text{m}^2/\text{W}$] to tzw. temperatura zredukowana - wielkość, która jest stosowana do przedstawienia sprawności kolektora w formie graficznej. Pozwala to również na uniwersalizację wyników pomiarów poprzez związanie ze sobą wartości różnicy

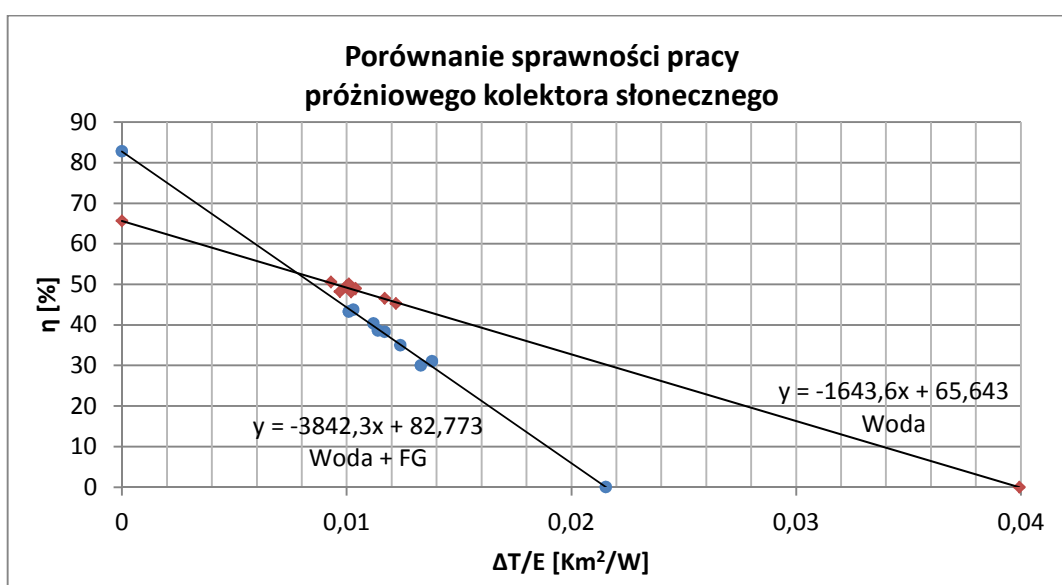
temperatury na wlocie i wylocie kolektora oraz natężenia padającego na kolektor promieniowania [94].

Kolejny etap badań przeprowadzonych za pomocą kolektora próżniowego zakładał powtórzenie pomiaru przy wykorzystaniu roztworu fazy glicerynowej. W tabeli 10.7 przedstawiono uśrednione wyniki pomiarów różnic wartości temperatury czynnika roboczego między wlotem do a wylotem z kolektora (również w formie temperatury zredukowanej) przy zastosowaniu roztworu zawierającego 65% wagowych gliceryny.

Tab. 10.7. Uśrednione wyniki pomiarów sprawności pracy kolektora dla mieszaniny wody i fazy glicerynowej.

L.p.	E [W/m ²]	ΔT [K]	\dot{m} [kg/s]	$\Delta T/E$ [Km ² /W]	η [%]
1	450	4,64	0,0020	0,0103	43,72
2	450	5,98	0,0014	0,0133	29,99
3	450	5,28	0,0014	0,0117	38,31
4	450	6,20	0,0013	0,0138	30,99
5	374	3,77	0,0018	0,0101	43,28
6	374	4,19	0,0017	0,0112	40,34
7	374	4,26	0,0016	0,0114	38,61
8	374	4,64	0,0015	0,0124	35,00

Na rysunku 10.20 przedstawiono porównanie przykładowych wyników sprawności pracy kolektora zasilanego wodą oraz mieszaniną wody i fazy glicerynowej. W celu lepszej wizualizacji uzyskanych wyników, dodano linie trendu dla poszczególnych serii danych, aż do przecięcia się ich z układem współrzędnych.



Rys. 10.20. Porównanie sprawności pracy kolektora słonecznego wykorzystującego wodę oraz roztwór fazy glicerynowej w funkcji temperatury zredukowanej

Z analizy powyższego wykresu wypływają następujące wnioski:

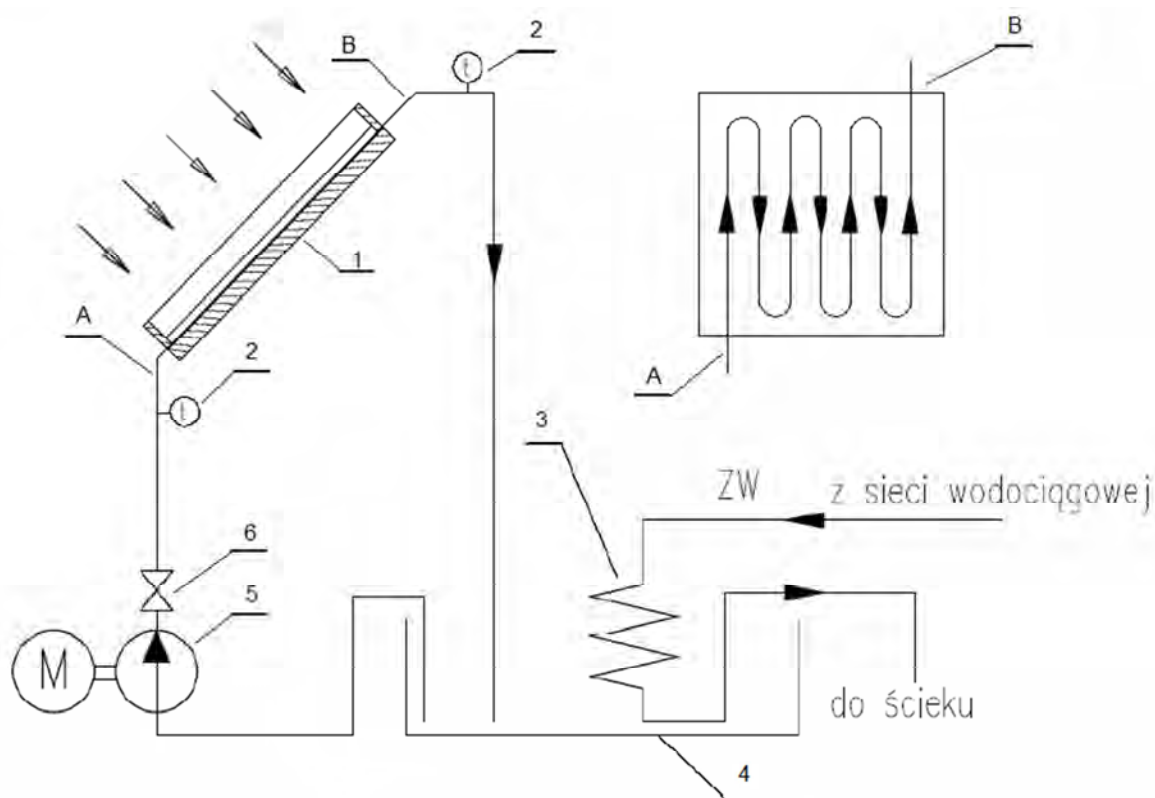
- Zauważono w przypadku obu czynników roboczych tendencję spadku sprawności pracy kolektora ze wzrostem wartości temperatury zredukowanej. Tendencja ta jest zgodna z literaturowymi charakterystykami pracy kolektorów słonecznych.
- Wyniki pomiarów wskazują, iż zastosowanie w kolektorze roztworu fazy glicerynowej z wodą pozwala na uzyskanie wyższej sprawności maksymalnej, na poziomie 82,8%, niż w przypadku zastosowania czystej wody (65,6%).
- Przy zbliżonych wartościach natężenia przepływu czynnika roboczego, w zakresie niskich wartości natężenia padającego światła słonecznego stosowanie roztworu gliceryny z wodą pozwala na uzyskanie wyższych wartości temperatury zredukowanej. Oznacza to, że identyczna wartość energii słonecznej padającej na kolektor jest w stanie podgrzać roztwór fazy glicerynowej w wodzie bardziej niż czystą wodę, ze względu na niższe ciepło właściwe gliceryny w stosunku do wody.
- Różnice w nachyleniu linii trendu dla pomiarów przeprowadzonych dla roztworu gliceryny oraz czystej wody wskazują na fakt, iż istnieje pewien punkt graniczny uzyskiwanej wartości temperatury zredukowanej, poniżej którego stosowanie roztworów gliceryny z wodą zapewnia większą sprawność pracy kolektora słonecznego niż w przypadku wody. Jednak powyżej tego punktu temperaturowego spadek sprawności pracy kolektora jest szybszy w przypadku mieszaniny gliceryny z wodą niż w przypadku czystej wody. Innymi słowy, w zakresie niskich temperatur (niskich wartości nasłonecznienia) stosowanie kolektorów słonecznych, w których czynnikiem roboczym jest mieszanina wody i gliceryny zapewnia większą sprawność pozyskiwania ciepła, ale wraz ze wzrostem temperatury zredukowanej, wzrasta sprawność pracy kolektorów wykorzystujących czystą wodę.

Wnioski z przeprowadzonych badań wskazują, iż próżniowy kolektor słoneczny z roztworem gliceryny jest bardziej efektywny przy mniejszym natężeniu padającego promieniowania, gdyż dzięki niższej wartości ciepła właściwego bardziej efektywnie niż kolektor z wodą przeprowadza konwersję energii słonecznej w ciepło (większa szybkość wzrostu temperatury czynnika glicerynowego). Przy wyższych wartościach temperatury zredukowanej, sprawność pracy kolektora z roztworem gliceryny jako medium maleje szybciej niż sprawność pracy identycznego kolektora wykorzystującego wodę. Spowodowane jest to faktem, iż przy wysokich wartościach temperatury zredukowanej szybkość

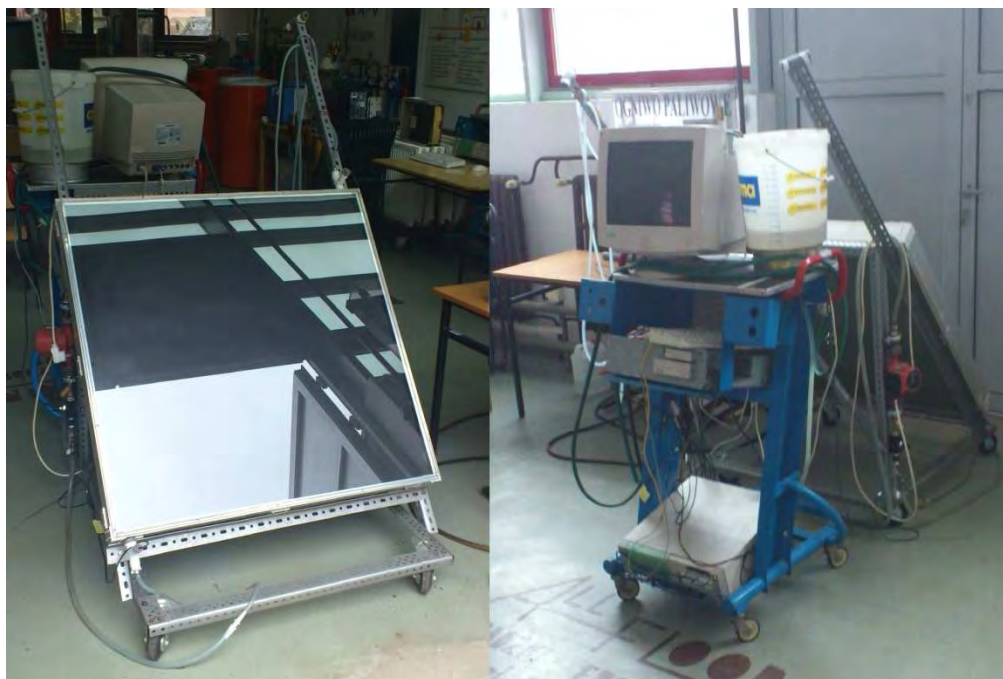
nagrzewania się mieszaniny gliceryny z wodą staje się na tyle duża, że wymiana ciepła przestaje być efektywna bez ingerencji w natężenie przepływu (w kolektorze zaczyna krążyć coraz cieplejszy czynnik). Niższe niż w przypadku wody ciepło właściwe gliceryny oznacza, iż nagrzewa się ona szybciej niż woda, a więc można stosować w jej przypadku większe natężenia przepływu dla uzyskiwania takiej samej wartości strumienia pozyskiwanego ciepła.

10.6 Wykorzystanie fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych – pomiar w warunkach naturalnego oświetlenia.

Analogicznych pomiarów sprawności pracy przy użyciu kolektora słonecznego płaskiego dla wody oraz mieszaniny fazy glicerynowej z wodą dokonano w warunkach naturalnego oświetlenia. Kolektory płaskie charakteryzują się niższą w stosunku do próżniowych efektywnością pracy, która jednak została skompensowana przez wyższe wartości natężenia padającego światła słonecznego. Na potrzeby przeprowadzenia eksperymentu zbudowano stanowisko pomiarowe, złożone z płaskiego kolektora słonecznego, z absorberem stalowym pokrytym czarnym matowym barwnikiem, odpornym na wysokie temperatury i zapewniającym minimalną refleksję. Przestrzeń nad płytą absorbera została pokryta szkłem akrylowym – poli(metakrylanem metylu). Konstrukcja nośna kolektora, pozwalająca zarówno na obrót stanowiska w poziomie, jak i regulację kąta nachylenia kolektora względem słońca, została zbudowana z aluminium; urządzenie zaizolowano wełną mineralną oraz uszczelniono silikonem termoodpornym. Przewody transportujące czynnik roboczy zostały zamontowane na spodzie płyty grzewczej według metody „meandru” w celu zwiększenia efektywności wymiany ciepła oraz zapewnienia równomiernego odbioru energii z całej powierzchni użytkowej absorbera (uniknięcie powstawania przegrzanych sektorów powierzchni absorbera). Natężeniem przepływu czynnika roboczego sterowano za pomocą pompy tłoczącej o regulowanej mocy oraz zaworu precyzyjnego. Ogrzany czynnik roboczy trafiał do zbiornika, zaopatrzonego w wężownicę z krążącą w niej wodą, pełniącą rolę odbiornika ciepła. Ochłodzony czynnik roboczy kierowany był ponownie do kolektora słonecznego. Kontrolę temperatury czynnika przed i po ogrzaniu w kolektorze zapewniły czujniki temperaturowe. Na rysunkach 10.21 oraz 10.22 przedstawiono schemat stanowiska pomiarowego.



Rys. 10.21. Schemat instalacji płaskiego kolektora słonecznego. 1 – kolektor płaski, 2 – czujnik temperatury, 3 – węzownica, 4 – zbiornik na czynnik roboczy, 5 – pompa, 6 – zawór precyzyjny. Na rysunku przedstawiono schemat przepływu czynnika roboczego typu „meander”.



Rys. 10.22. Stanowisko pomiarowe płaskiego kolektora słonecznego.

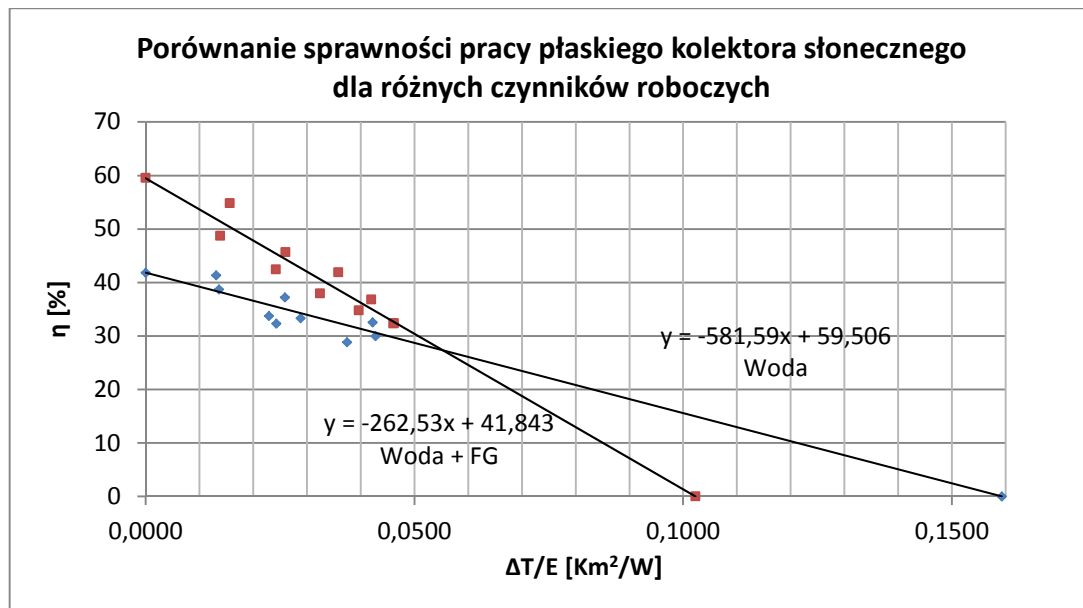
Analogicznie jak w przypadku próżniowego kolektora słonecznego, przeprowadzono dwie serie pomiarów: dla wody oraz dla wodnego roztworu fazy glicerynowej. Każdy pomiar polegał na uruchomieniu przepływu czynnika roboczego i pracy kolektora do czasu ustabilizowania się wartości temperatury cieczy roboczej na wlocie do oraz na wylocie z urządzenia. Pomiarowi i rejestracji temperatury wody i roztworu fazy glicerynowej towarzyszyły regularne korekty położenia oraz kąta nachylenia kolektora względem słońca w celu zachowania stałego kąta padania światła słonecznego na absorber, a także regularny pomiar natężenia padającego światła słonecznego, uśredniany z 9 punktów na powierzchni osłony absorbera. Poniżej przedstawiono zestawienie wyników pomiarów dla obu czynników roboczych, oraz ich graficzne porównanie (tab. 10.8, 10.9, rys. 10.23).

Tab. 10.8. Zestawienie wyników pomiarów sprawności pracy kolektora płaskiego dla wody.

L.p.	E [W/m ²]	ΔT [K]	\dot{m} [kg/s]	$\Delta T/E$ [Km ² /W]	η [%]
1	960	23,31	0,0038	0,0243	32,32
2	1010	23,17	0,0042	0,0229	33,75
3	1005	13,17	0,0090	0,0131	41,31
4	1014	29,24	0,0033	0,0288	33,33
5	975	45,09	0,0020	0,0462	32,40
6	990	42,34	0,0020	0,0428	29,96
7	1040	26,96	0,0041	0,0259	37,23
8	1020	43,05	0,0022	0,0422	32,52
9	1050	39,32	0,0022	0,0374	28,86
10	1035	14,13	0,0081	0,0137	38,73

Tab. 10.9. Zestawienie pomiarów sprawności pracy kolektora płaskiego dla roztworu fazy glicerynowej.

L.p.	E [W/m ²]	Δt [K]	\dot{m} [kg/s]	$\Delta T/E$ [Km ² /W]	η [%]
1	920	14,40	0,0100	0,0157	54,82
2	925	24,10	0,0050	0,0261	45,63
3	930	33,37	0,0033	0,0359	41,89
4	920	38,65	0,0025	0,0420	36,79
5	940	43,36	0,0020	0,0461	32,31
6	1050	14,60	0,0100	0,0139	48,70
7	1000	24,22	0,0050	0,0242	42,42
8	1020	33,14	0,0033	0,0325	37,93
9	1035	41,07	0,0025	0,0397	34,75
10	1030	47,63	0,0020	0,0462	32,39



Rys. 10.23. Porównanie sprawności pracy płaskiego kolektora słonecznego wykorzystującego wodę oraz roztwór fazy glicerynowej w funkcji temperatury zredukowanej.

Uzyskane rezultaty przeprowadzonych badań pozwalają nam wywnioskować iż:

- Otrzymano zbliżone przebiegi charakterystyk, zarówno dla wody jak i dla wodnego roztworu gliceryny, w stosunku do rezultatów pomiarów z kolektora próżniowego. Oba eksperymenty potwierdziły zależność: spadek efektywności pracy kolektorów słonecznych towarzyszący wzrostowi wartości temperatury zredukowanej.
- Podobnie jak w przypadku próżniowego kolektora słonecznego, można zauważyć iż stosowanie roztworu wodnego gliceryny pozwala na osiągnięcie wyższej maksymalnej sprawności pracy kolektora, na poziomie 59,5%, niż w przypadku wody (41,8%)
- W obu przypadkach zauważalne jest istnienie punktu przecięcia się krzywych charakterystyk – powyżej wartości temperatury zredukowanej osiąganego w tym punkcie tej samej wartości temperatury zredukowanej odpowiada większa sprawność kolektora płaskiego wykorzystującego wodę aniżeli wykorzystującego roztwór fazy glicerynowej. Również w tym przypadku potwierdza się zatem zwiększona efektywność pracy dla roztworu fazy glicerynowej w zakresie niskich temperatur zredukowanych.
- Według linii trendu nakreślonych na podstawie uzyskanych danych, skonstruowany kolektor płytowy pozwala na osiąganie teoretycznie niższych wartości sprawności oraz temperatur zredukowanych niż kolektor próżniowy. Przyczyn tego zjawiska można dopatrywać się w kilku czynnikach. Przede wszystkim, według literatury,

kolektory próżniowe pozwalają z reguły na osiągnięcie większej efektywności pracy dzięki lepszej akumulacji ciepła oraz bardziej ograniczonym stratom tego ciepła do otoczenia – kolektory płaskie są, ze względu na konstrukcję, w znacznie większym stopniu narażone na straty ciepła związane np. z ruchem mas powietrza. Kolejnych przyczyn różnic można dopatrywać się w szczegółach projektowych wykorzystanego kolektora płaskiego. Należy pamiętać iż w stanowisku kolektora próżniowego, ze względu na trudności konstrukcyjne, wykorzystano gotową, sprzedawaną detalicznie rurę firmy Viessmann, wiodącego producenta kolektorów słonecznych w Europie, podczas gdy kolektor płaski został od podstaw zaprojektowany i zbudowany na terenie Katedry Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego. Istnieje zatem szereg usprawnień konstrukcyjnych, o które można by się pokusić w celu optymalizacji rezultatów pomiarów. Zastosowanie np. gęstszego rozłożenia przewodów transportujących czynnik roboczy wzdłuż powierzchni absorbera czy też wykorzystanie specjalnego szkła antyrefleksyjnego zamiast przezroczystego tworzywa sztucznego PMMA mogłoby również wpłynąć pozytywnie na osiągnięcia technologiczne kolektora.

Rezultaty przeprowadzonych pomiarów, zarówno dla kolektora próżniowego, jak i kolektora płaskiego, wskazują na fakt, iż 65% roztwór fazy glicerynowej doskonale nadaje się do wykorzystania w roli czynnika roboczego w instalacjach kolektorów słonecznych. Koszty sporządzenia tego czynnika roboczego, odpowiedniego do wykorzystania w urządzeniach pracujących przez cały rok w polskich warunkach atmosferycznych, są niewielkie. Według przeprowadzonych pomiarów, zastosowanie wodnego roztworu wodnego fazy glicerynowej w kolektorze próżniowym pozwala na osiągnięcie sprawności pracy przekraczającej 80%, zaś w przypadku kolektora płaskiego – 65%. Szczególnie w warunkach ograniczonego nasłonecznienia, jakie występują podczas zachmurzenia lub z jakimi trzeba zmierzyć się w przypadku stacjonarnych kolektorów, niewyposażonych w urządzenia śledzące pozorny ruch Słońca, podwyższone w stosunku do wody sprawności pracy kolektorów wykorzystujących to medium przemawiają za jego zastosowaniem w przydomowej instalacji.

11. Analiza aspektów energetycznych indywidualnej produkcji RME.

Bilans energetyczny cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne jest kalkulacją pozwalającą na oszacowanie realnych korzyści finansowych, związanych z uruchomieniem produkcji biopaliwa rzepakowego na pokrycie własnych potrzeb energetycznych. Opracowanie pełnego bilansu energetycznego produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego wymaga zsumowania nakładów energetycznych wykorzystywanych w każdym etapie tego procesu – w fazie wzrostu rośliny oleistej, w fazie pozyskiwania oleju rzepakowego, transestryfikacji oraz eksploatacji uzyskanych estrów oraz półproduktów i odpadów całego cyklu. Niniejszy bilans energetyczny został opracowany w odniesieniu do plonów uzyskanych z 1 ha uprawy rzepaku ozimego Californium, wykorzystanego w procesie opracowywania technologii, opisanym w poprzednich rozdziałach pracy [95].

11.1. Elementy składowe bilansu energetycznego.

a) Uprawa nasion rzepaku.

Nakład energetyczny na czynności związane z uprawą nasion rzepaku, od momentu zasiania do otrzymania gotowego produktu spełniającego wymagania techniczne do wytwarzania oleju, wynosi ok. **21,6 GJ/ha** przy plonie rzepaku sięgającym 2500 kg z ha, oraz wzrasta o ok. **1 GJ/ha** na każde dodatkowe 500 kg rzepaku [96, 97].

W gospodarstwie rolnym, z którego pozyskano rzepak, ze względu na sprzyjające warunki pogodowe, plon w roku 2008 wynosił ok. 5000 kg rzepaku z hektara uprawy – uzyskanie takiego plonu wymagało zatem nakładu energetycznego w wysokości około **26,6 GJ/ha**. Wartość ta nie zawiera wkładu energii słonecznej pochłanianej przez rośliny w procesie rozwoju. Uzyskano nasiona rzepaku o wartości energetycznej **25,6 MJ/kg** [5], co daje wartość energetyczną plonu równą **128 GJ/ha uprawy**. Jednocześnie uzyskano słomę rzepakową w ilości około 8900 kg, której potencjał energetyczny, przy założeniu wartości opałowej około 14,1 MJ/kg, wynosi **125,5 GJ/ha**. Po odjęciu od sumy uzyskanych potencjałów energetycznych zużycia energii związanego z uprawą, otrzymujemy różnicę **226,9 GJ/ha** – wartość ta wyraża ilość energii pochodzącej z panujących w całym cyklu upraw warunków atmosferycznych. Poniżej zestawiono podsumowanie przychodu i rozchodu energii do procesu uprawy nasion:

Przychód:

- Nakłady związane z czynnościami rolnymi: **26,6 GJ/ha**
- Energia dostarczana przez panujące warunki klimatyczne: **226,9 GJ/ha**

Rozchód:

- Nasiona rzepaku: **128 GJ/ha**
- Słoma rzepakowa: **125,5 GJ/ha**

b) Pozyskiwanie oleju rzepakowego.

Na przetłoczenie 5000 kg rzepaku, uzyskanego z 1 ha uprawy, zużywa się około 616 MJ energii. W zastosowanej technologii zrezygnowano z filtrowania oleju na rzecz sedymentacyjnego osiadania resztek nasion w oleju na dnie naczynia. Założono 50% nadmiar w stosunku do ilości energii wykorzystanej na tłoczenie oleju – nadmiar ten pokrywa zapotrzebowanie energetyczne na operacje związane z czyszczeniem elementów prasy, sedymentacją oraz innymi kosztami dodatkowymi. Nakład energii elektrycznej wykorzystywanej na wytlaczanie oleju oszacowano łącznie na **0,9 GJ/ha uprawy**. Po sedymentacji uzyskano olej rzepakowy w ilości 18,2% masy poddanych tłoczeniu nasion – w przypadku plonu z 1 ha uprawy jest to **910 kg oleju** o wartości opałowej 36,8 MJ/kg, zatem jego łączny potencjał energetyczny wynosi ok. **33,3 GJ/ha uprawy rzepaku**. Uzyskuje się również ok. **4000 kg** makuchu rzepakowego o wartości opałowej **21,97 MJ/kg**, co daje potencjał energetyczny makuchu sięgający **87,9 GJ/ha uprawy**. Straty związane z emisją ciepła podczas tłoczenia sięgają ok. **7,7 GJ/ha uprawy rzepaku**. Poniżej zestawiono podsumowanie przychodu i rozchodu energii do procesu pozyskiwania oleju rzepakowego:

Przychód:

- Kaloryczność nasion rzepaku: **128 GJ/ha**
- Energia elektryczna wykorzystywana do tłoczenia: **0,9 GJ/ha**

Rozchód:

- Potencjał energetyczny oleju rzepakowego: **33,3 GJ/ha**
- Kaloryczność makuchu rzepakowego: **87,9 GJ/ha**
- Straty ciepła prasy: **7,7 GJ/ha**

c) Pozyskiwanie estrów oleju rzepakowego.

Z bilansu reakcji estryfikacji oleju rzepakowego oraz z obliczeń średnich mas molowych oleju i RME wynika, że z 910 kg oleju można uzyskać **ok. 914 kg RME** oraz 92,4 kg surowej fazy glicerynowej. Przy wartości opałowej RME na poziomie 37,1 MJ/kg, uzyskuje się potencjał energetyczny sięgający **33,9 GJ/ha uprawy** rzepaku. Podczas reakcji pozyskiwania estrów zastosowano 100% nadmiaru metanolu w celu maksymalizacji stopnia estryfikacji – można założyć, że przynajmniej 40% użytej ilości metanolu ($0,4 \times 5,94 = 2,38$ kg) przeszło do fazy glicerynowej, zwiększając jej łączną masę do **ok. 95 kg**. Wartość opałowa fazy glicerynowej wynosi **16,7 MJ/kg**. Potencjalny uzysk energii z otrzymanej fazy glicerynowej wynosi **1,6 GJ/ha uprawy**.

Do produkcji estrów wykorzystano wytwórnię laboratoryjną o wydajności 60 litrów oleju na dobę. W ciągu dobowego cyklu pracy, wytwórnia zużywa energię elektryczną przez około 1 h czasu. Pobór mocy wytwórni wynosi 3,35 kW – w ciągu doby urządzenie zużywa 12,06 MJ energii. Założono 25% nadmiar energii na wszelkie czynności dodatkowe, związane np. z konserwacją instalacji, co dało ostatecznie **0,2 GJ energii**. Wkład energetyczny odczynników chemicznych stosowanych do estryfikacji można oszacować na 2,17 GJ na tonę stosowanego oleju rzepakowego [5], co w stosunku do uzyskanej ilości oleju daje ok. **2 GJ** energii. Poniżej zestawiono podsumowanie przychodu i rozchodu energii do procesu pozyskiwania estrów metylowych oleju rzepakowego:

Przychód:

- Potencjał energetyczny oleju rzepakowego: **33,3 GJ/ha**
- Energia substancji chemicznych wykorzystywanych do reakcji: **2 GJ/ha**
- Energia elektryczna wykorzystywana do estryfikacji: **0,2 GJ/ha**

Rozchód:

- Kaloryczność RME: **33,9 GJ/ha**
- Kaloryczność fazy glicerynowej: **1,6 GJ/ha**

d) Eksploatacja uzyskanych estrów.

Przeprowadzane testy zasilania stosowanego agregatu prądowórczego czystym estrem metylowym pokazały, że do wyprodukowania 4,18 kW mocy, agregat zużywa średnio 30,7 mililitrów paliwa na minutę pracy silnika. Według tego założenia, w ciągu godziny pracy agregat zużywa 1,84 litra czystego RME, produkując energię elektryczną w ilości 15,05 MJ.

Zastosowana technologia produkcji RME pozwala na uzyskanie ok. 914 kg RME, co przy uwzględnieniu gęstości $0,87 \text{ kg/dm}^3$ daje objętość 1050 litrów. Zatem przy zastosowaniu identycznego agregatu, ta ilość estru zostanie zużyta w ciągu ok. 570 godzin na wytworzenie **8,6 GJ użytkowej energii elektrycznej**. Ponieważ potencjał energetyczny estrów oszacowano na 33,9 GJ/ha uprawy, pozostałość stanowią straty ciepła (spaliny, przewody dostarczające prąd), wynoszące **ok. 25,3 GJ/ha** uprawy rzepaku. Na tej podstawie, łączną sprawność pracy agregatu prądotwórczego (silnika Diesla i prądnicy) można oszacować na $\eta = 25,4\%$ [95]. Poniżej zestawiono podsumowanie przychodu i rozchodu energii do procesu pozyskiwania eksploatacji uzyskanych estrów

Przychód:

- Kaloryczność RME: **33,9 GJ/ha**

Rozchód:

- Energia użytkowa otrzymana ze spalania estrów: **8,6 GJ/ha**
- Straty ciepła (spaliny, przewody): **25,3 GJ/ha**

11.2. Sumaryczny bilans energetyczny cyklu produkcji RME.

Poniżej zestawiono podsumowanie energetycznego bilansu cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne, rozliczonego w GJ/ha uprawy:

Sumaryczny wkład energetyczny [GJ/ha uprawy]:

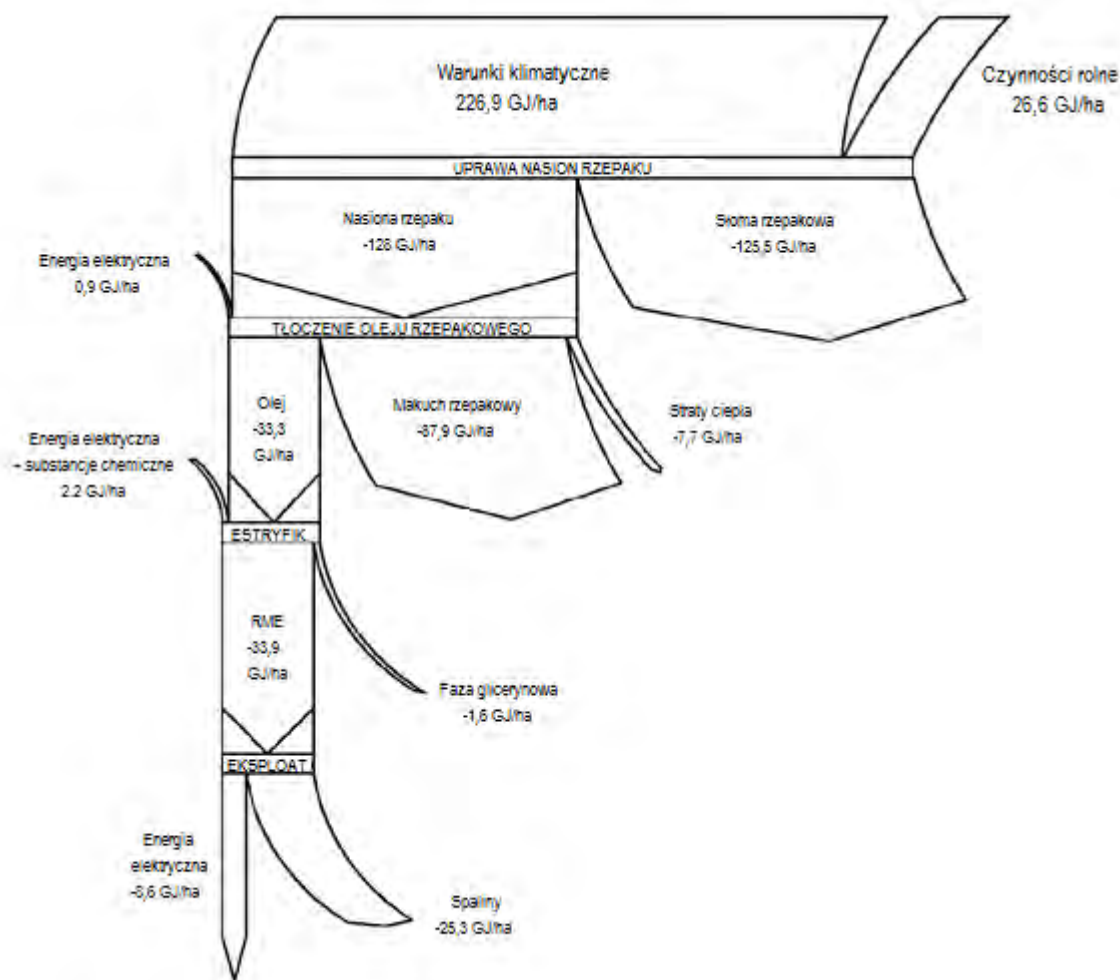
- Czynności rolnicze związane z rocznym cyklem upraw: **26,6 GJ/ha**
- Substancje chemiczne wykorzystane przy estyfikacji: **2 GJ/ha**
- Energia elektryczna zużyta na zasilanie urządzeń (prasa, wytwórnia): **1,1 GJ/ha**
- Wkład energetyczny panujących warunków klimatycznych – **226,9 GJ/ha**
- $\Sigma = 256,6 \text{ GJ/ha}$

Sumaryczne zyski energetyczne [GJ/ha uprawy]:

- Słoma rzepakowa: **125,5 GJ/ha**
- Makuch rzepakowy: **87,9 GJ/ha**
- Energia pozyskana ze spalania estru: **8,6 GJ/ha**
- Faza glicerynowa: **1,6 GJ/ha**
- $\Sigma = 223,6 \text{ GJ/ha}$

Sumaryczne straty energii [GJ/ha uprawy]:

- Straty ciepła prasy do tłoczenia oleju: **7,7 GJ/ha**
 - Straty ciepła podczas eksploatacji estru w silniku: **25,3 GJ/ha**
- $\Sigma = 33,0$ GJ/ha**



Rys. 11.1. Diagram Sankey'a obrazujący opracowany bilans energetyczny cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne.

Analiza bilansu energetycznego pokazała, że przy zastosowanej technologii, z 1 ha uprawy rzepaku można uzyskać energię o łącznej wartości **193,9 GJ**.

W opracowanym zestawieniu należy zwrócić uwagę na dwa czynniki – po pierwsze, aż 95% potencjału energetycznego uprawy rzepaku pochodzi z potencjalnego zagospodarowania biomasy (słoma, makuchy) – należy zastosować możliwie wydajną technologię pozyskiwania energii z biomasy w celu minimalizacji strat tego potencjału. Wykorzystanie makuchu rzepakowego oraz fazy glicerynowej do celów energetycznych (spalanie w kotłach zasilanych biomasą), przy założeniu sprawności użytkowej kotła

grzewczego na poziomie 78.3%, pozwala na realne pozyskanie **70 GJ** energii z każdego hektara uprawy rzepaku. Należy również zwrócić uwagę na ogromny potencjał energetyczny słomy rzepakowej, uzyskiwanej podczas zbioru. Słoma ma bardzo szerokie zastosowanie w gospodarstwie rolnym, zarówno w hodowli zwierząt (wyściółka, pożywienie) jak i w uprawach rolnych (nawóz). W perspektywie omawianego zagadnienia, szczególnie ważne znaczenie ma wykorzystanie słomy rzepakowej w roli nawozu pod uprawę nowego areału rzepaku, ze względu na stosunkowo duże wymagania nawożenia tej rośliny. Gdyby jednak producent rzepaku zdecydował się na zagospodarowanie tego materiału w sposób energetyczny, możliwe jest, w zależności od sprawności stosowanego kotła grzewczego, pozyskanie ponad 100 GJ dodatkowej energii z każdego hektara uprawy.

Drugim czynnikiem, na który należy zwrócić uwagę jest fakt, iż charakterystyka pracy zastosowanej do wyłaczania oleju prasy wpływa na obniżenie ilości pozyskiwanego paliwa rzepakowego, zatem również na ilość pozyskiwanej na skutek wykorzystania tego paliwa energii.

Uzyskano niskie wartości wydajności tłoczenia oleju, przez co kosztem spadku ilości uzyskiwanego estru, wzrósł potencjał energetyczny makucha rzepakowego.

Istotnym czynnikiem wpływającym na charakter bilansu jest energia tracona w spalinach podczas eksploatacji silnika testowego. Zastosowanie agregatu miało na celu modelowanie silnika stosowanego w maszynach rolniczych, w których nie ma możliwości zagospodarowania spalin. Gdyby jednak przeznaczyć uzyskiwany ester np. na zasilanie stacjonarnego generatora prądotwórczego w indywidualnym gospodarstwie, otwierają się zupełnie nowe możliwości zagospodarowania potencjału energetycznego spalin (25,3 GJ/ha uprawy), np.: poprzez wybudowanie wymiennika ciepła służącego do ogrzewania wody wykorzystywanej przez gospodarstwo [95].

12. Analiza aspektu ekonomicznego indywidualnej produkcji RME.

Realnym wyznacznikiem zachęcającym bądź zniechęcającym indywidualnych producentów rzepaku do przeznaczenia plonu na cele energetyczne są przybliżone wysokości cen produkcji paliwa rzepakowego. W celu określenia stopnia opłacalności opracowanej technologii produkcji RME na potrzeby własne, opracowano uproszczony bilans ekonomiczny cyklu życia uprawy rzepaku na potrzeby energetyczne. Do sporządzenia bilansu niezbędne są informacje o kosztach inwestycyjnych związanych z każdym etapem opisywanego cyklu [37]. Bilans został sporządzony według cen surowców, paliw oraz energii elektrycznej z sierpnia 2012 r.

12.1. Bilans ekonomiczny produkcji i zagospodarowania RME.

Według informacji uzyskanych od producenta rzepaku, proces uprawy rośliny wiąże się z następującymi nakładami finansowymi (w rozliczeniu na plon 5000 kg rzepaku z 1 ha uprawy).

- Zasiew oraz wstępne nawożenie – 4 kg ziaren rzepaku (w cenie 30 zł/kg), 270 kg nawozu „Polifoska” (w cenie 1600 zł/t), dwukrotnie 250 kg nawozu siarczanowego (w cenie 1000 zł/t) – łącznie: **1052 zł**
- Herbicydy – łącznie: **350 zł/ha**,
- Ochrona przeciw szkodnikom – łącznie: **100 zł**
- Nawożenie mikroelementami – łącznie: **100 zł**
- Nawożenie saletrą amonową – 500 kg/ha (w cenie 1100 zł/t) – łącznie: **550 zł**
- Koszenie rzepaku kombajnem (zewnętrzna usługa)*: **250 zł**
- Usługi transportowe: **150 zł**
- Suszenie: **100 zł**
- Zużycie oleju napędowego na cykl upraw – 150 litrów, po 5,50 zł/litr – łącznie: **825 zł**

* - ze względu na brak własnego kombajnu, producent badanego rzepaku wykorzystał do żniw wypożyczone urządzenie - przedstawiony koszt koszenia jest szacunkowym kosztem eksploatacji, bez wliczenia wynagrodzenia pracowników.

Łączny koszt pozyskania ziarna z 1 ha uprawy został oszacowany na podstawie powyższych elementów składowych na **ok. 3477 zł**. [37].

Założono średnią cenę kupna energii elektrycznej od elektrowni na **0,5 zł/kWh = 0,139 zł/MJ** [98]. Nakład energii elektrycznej wykorzystywanej do wytłaczania oleju z rzepaku uzyskanego z 1 ha uprawy oszacowano na 0,9 GJ, co daje **125,10 zł**. Podczas estryfikacji zużywa się 0,2 GJ energii, co daje **27,80 zł**. Do reakcji wykorzystano 7,52 litra metanolu (w cenie 1,20 zł za litr, co daje **9,02 zł**) oraz 0,414 g KOH w cenie 3,3 zł / kg, co daje **1,36 zł**.

Suma wykorzystanych nakładów finansowych (**3640,28 zł**) pozwoliła na wytworzenie 914 kg RME, co, przy założonej gęstości 0,87 kg/m³, daje **1050,6** litrów. Oznacza to, że wyprodukowanie 1 litra RME przy zastosowanej technologii kosztuje **3,46 zł**. Dla porównania, założona cena kupna olej napędowego wynosiła 5,50 zł za litr.

Z uzyskanej ilości estru, zakładając eksploatację w testowanym generatorze, można otrzymać **8,6 GJ** użytkowej energii elektrycznej. Ze względu na docelowy kierunek zagospodarowania uzyskanych estrów, tj. zasilanie maszyn rolniczych, dokonano bilansu kosztów pozyskania estrów, w przeliczeniu na energię uzyskaną ze spalania oleju napędowego w testowanym generatorze.

Założona wartość opałowca stosowanego oleju napędowego wynosiła 43,1 MJ/kg. Przy założeniu, że wydajność testowanego generatora prądu wynosiła 25,4%, z 1 kg ON można w generatorze uzyskać 10,95 MJ energii. W związku z czym, wartość przychodu energetycznego, który osiągnięto z eksploatacji 914 kg estru (8,6 GJ), można uzyskać z eksploatacji $8600 / 10,95 = 785,4$ kg oleju napędowego. Przy założeniu gęstości ON na poziomie 0,84 kg/dm³ uzyskuje się objętość 935 litrów wymaganego oleju napędowego. Koszt zakupu 935 litrów oleju napędowego, przy założonej cenie 5,50 zł/litr, wynosi **5142,5 zł**, co stanowi **141,3%** wartości nakładów finansowych, wykorzystanych do wyprodukowania estru (**3640,28 zł**) dającego taką samą ilość energii.

Oznacza to w praktyce, że, według opracowanej technologii, indywidualny producent rzepaku, korzystający z czystego, wyprodukowanego własnymi nakładami inwestycyjnymi RME, **oszczędza na zasilaniu maszyn rolniczych estrem ok. 41,3% nakładów finansowych** w stosunku do zasilania tych samych maszyn olejem napędowym, przy czym należy pamiętać iż wartość ta ograniczana jest przez szereg czynników, takich jak warunki pogodowe w danym sezonie, wahania cen oleju napędowego czy też prawne ograniczenie ilości możliwego do wytworzenia na własne potrzeby estru. Dalsza optymalizacja technologii

pozwole na zwiększenie zysków wynikających ze stosowania RME zamiast oleju napędowego.

Istnieje kilka czynników, które miały niekorzystny wpływ na opracowany bilans energetyczny opisywanej technologii – należy do nich zaliczyć przede wszystkim niską wydajność prasy tłoczącej olej oraz niską sprawność produkcji energii w testowanym agregacie prądotwórczym.

Należy pamiętać, że w procesie produkcji estrów metylowych uzyskano również biomasę o łącznym potencjale energetycznym sięgającym 213,4 GJ, której spożytkowanie, np. do ogrzewania zasobów ciepłej wody użytkowej, wykorzystywanej przez gospodarstwo domowe, pozwoliłoby na znaczne polepszenie opracowanego bilansu finansowego. Bilans finansowy nie uwzględnia również wariantu zrezygnowania ze spalania fazy glicerynowej na korzyść wykorzystania jej roztworu w przydomowej instalacji kolektorów słonecznych. Rozwiązanie to ma potencjał w jeszcze większym stopniu poprawić całkowity bilans finansowy gospodarstwa domowego.

13. Podsumowanie.

Przeprowadzone w toku pracy doktorskiej badania miały za zadanie umożliwienie opracowania bezodpadowej, przyjaznej środowisku, technologii produkcji biodiesla. Założono, że oprócz biodiesla produktem końcowym, zamiast dotychczasowego odcieku glicerynowego, makuchów i słomy rzepakowej, ma być tani, niezamarzający, niekorodujący i posiadający dużą pojemność cieplną czynnik roboczy do kolektorów słonecznych oraz pełnowartościowe biopaliwo w postaci peletów o wartości opałowej na poziomie 18-20 MJ/kg.

Pierwszy etap przeprowadzonych badań zakładał opracowanie technologii produkcji estru metylowego oleju rzepakowego w indywidualnym gospodarstwie rolnym. Do tego celu pozyskano nasiona rzepaku bezpośrednio od producenta. Przeprowadzono szereg serii tłoczeń oleju oraz procesów transestryfikacji, spośród których wybrano próby reprezentatywne. Uzyskany olej rzepakowy, po wszechstronnej analizie jakościowej, wykorzystano w procesie transestryfikacji w skali laboratoryjnej w celu zoptymalizowania parametrów reakcji. Opracowaną w tej skali technologię przeniesiono następnie na docelową skalę pół-techniczną. Wytworzony w komercyjnej domowej wytwórni biopaliw ester zbadano pod kątem sprawności pracy zasilanego nim silnika wysokoprężnego. Przeanalizowano również poziomy emisji zanieczyszczeń podczas pracy modelowego silnika Diesla.

Rezultaty badań potwierdziły możliwość efektywnej indywidualnej produkcji RME w warunkach indywidualnego gospodarstwa domowego. Niskim nakładem inwestycyjnym oraz przy wykorzystaniu komercyjnie dostępnej aparatury, uzyskano biopaliwo rzepakowe charakteryzującego się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi oraz parametrami roboczymi, takimi jak wpływ na środowisko naturalne i na jakość pracy zasilanego nim modelowego silnika Diesla, uzasadniającymi celowość produkcji i eksploatacji tego paliwa w indywidualnym gospodarstwie rolnym. **Potwierdzono tym samym tezę, iż możliwe jest wytworzenie w warunkach domowych w pełni wartościowego biopaliwa - estru metylowego oleju rzepakowego, stanowiącego substytut oleju napędowego.**

Kolejny etap badań zakładał zbadanie możliwości wykorzystania makuchu rzepakowego, powstającego w trakcie wytlaczania oleju, w roli paliwa do zasilania kotłów opalanych biomasą w indywidualnym gospodarstwie rolnym, produkującym jednocześnie biopaliwo na pokrycie własnych potrzeb energetycznych. Rezultaty analizy jakościowej, pomiarów sprawności pracy kotła zasilanego makuchem rzepakowym oraz pomiarów emisji zanieczyszczeń do atmosfery w czasie pracy kotła, wskazują na fakt, iż makuch rzepakowy

doskonale nadaje się do wykorzystania w roli wysokoenergetycznego, przyjaznego ekologicznie paliwa, nadającego się do zasilania kotłów grzewczych opalanych biomasą - zarówno w przypadku jego samodzielnego spalania, jak i współspalania z fazą glicerynową - drugim głównym odpadem cyklu produkcji FAME. Energia uzyskana ze spalania biomasy odpadowej z procesu produkcji biodiesla, w obu wyżej wymienionych wariantach, może być efektywnie wykorzystana do ogrzewania zasobów ciepłej wody użytkowej. Wprowadzenie tego typu rozwiązania technologicznego, towarzyszącego indywidualnej produkcji biopaliwa rzepakowego, pozwala na znaczne usprawnienie bilansu energetycznego gospodarstwa domowego wytwarzającego RME na własne potrzeby, bezpośrednio przekładając się również na wzrost wysokości oszczędności z tytułu zwiększonego uniezależnienia się producenta biopaliwa od zewnętrznych dostaw energii. **Na podstawie uzyskanych rezultatów badań, potwierdzono tezę, iż, w obrębie gospodarstwa produkującego biopaliwo, główne odpady procesu produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego - faza glicerynowa oraz makuchy rzepakowe, mogą znaleźć energetyczne zastosowanie w roli wartościowego paliwa do zasilania kotłów na biomasę, zarówno w przypadku samodzielnego spalania makuchów, jak i współspalania z fazą glicerynową.**

Finalny etap badań zakładał zbadanie możliwości zagospodarowania fazy glicerynowej. Wszechstronnie zbadano właściwości fizyczne odcieku glicerynowego oraz wpływ warunków atmosferycznych na zmianę tych właściwości pod kątem wykorzystania wodnych roztworów fazy glicerynowej w roli czynnika roboczego w kolektorach słonecznych. Przeprowadzono pomiary sprawności pracy modelowych kolektorów słonecznych dwóch najczęściej stosowanych typów, w których jako czynnik roboczy wykorzystano wodny roztwór gliceryny oraz - porównawczo - wodę, w celu określenia różnic w efektywności pozyskiwania ciepła. Rezultaty przeprowadzonych pomiarów, zarówno dla kolektora próżniowego, jak i kolektora płaskiego, wskazują na fakt iż 65% roztwór fazy glicerynowej doskonale nadaje się do wykorzystania w roli czynnika roboczego w instalacjach kolektorów słonecznych. Uzyskano tani czynnik roboczy, nie mający negatywnego wpływu na funkcjonalność instalacji, możliwy do stosowania przez cały rok i pozwalający na osiągnięcie sprawności pracy kolektorów słonecznych na poziomie 80%. **Potwierdzono tym samym tezę, iż faza glicerynowa może zostać efektywnie wykorzystana w roli czynnika grzewczego w przydomowej instalacji kolektorów słonecznych.** Dzięki wprowadzeniu takiego rozwiązania technologicznego, wytwórca biopaliwa rzepakowego jest w stanie, poprzez wykorzystanie potencjału ogólnie dostępnej, darmowej energii słonecznej do ogrzewania zasobów ciepłej wody użytkowej w

gospodarstwie domowym, w jeszcze większym stopniu uniezależnić się od dostaw energii cieplnej, przeznaczając na ten cel część odpadu z procesu produkcji estru.

Rezultaty wszystkich etapów przeprowadzonych badań pozwoliły na stworzenie sumarycznego bilansu energetycznego cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne. Uzyskany pozytywny bilans energetyczny, w połączeniu z analizą czynników ekonomicznych i ekologicznych wszystkich działań związanych z uruchomieniem produkcji biopaliwa na własne potrzeby, jednoznacznie wskazują na szerokie możliwości efektywnej produkcji energii odnawialnej w indywidualnym gospodarstwie rolnym, przy jednoczesnym efektywnym energetycznie zagospodarowaniu odpadów pochodzących z tegoż procesu.

Opisana w niniejszej rozprawie, technologia wytwarzania biopaliwa oraz przetwarzania odpadów z tegoż procesu może zostać wykorzystana np. w projektowaniu i konstrukcji w pełni zautomatyzowanej, komercyjnej linii produkcji biodiesla z jednoczesnym energetycznym zagospodarowaniem odpadów, wymagającej od osoby ją obsługującej minimalnej wiedzy z zakresu inżynierii i technologii chemicznej. Wprowadzenie na rynek tego typu instalacji mogłoby w znaczącym stopniu przyczynić się do popularyzowania idei odnawialnych źródeł energii wśród społeczeństwa, poprawy stanu środowiska naturalnego, jak i do wspomagania potencjalnych indywidualnych producentów biopaliwa w uniezależnianiu się od zewnętrznych dostaw energii – dążeniu szczególnie ważnym we współczesnych, zarówno globalnych jak i krajowych, realiach gospodarczo-politycznych.

14. Bibliografia.

- [1] BP Statistical Review of World Energy for 2011. Raport dostępny pod adresem: <http://bp.com/statisticalreview>.
- [2] Dziennik Ustaw z 2007 r. Nr 110 poz. 757. Rozporządzenie Rady Ministrów w sprawie Narodowych Celów Wskaźnikowych na lata 2008-2014.
- [3] Dziennik ustaw 2006, nr. 169, poz. 1199. Ustawa z 25 września 2006 o biokomponentach i biopaliwach ciekłych.
- [4] Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych stosowanych w wybranych flotach oraz wytwarzanych przez rolników na własny użytek Dz. U. Nr 169 z 2006 r., poz. 1200.
- [5] Podkówka W.: Kierunki wykorzystania rzepaku, w: Biopaliwa, pasza, gliceryna z rzepaku. Praca zbiorowa pod redakcją W. Podkówki. Wydawnictwa Uczelniane Akademii Rolniczo-Technicznej w Bydgoszczy. Bydgoszcz, 2004, s.36-42
- [6] Tys J., Piekarski W., Jackowska I., Kaczor A., Zajac G., Starobrat P., Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliwa z rzepaku. Rozprawy i monografie. Wydawnictwo Instytutu Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego, Lublin, 2003, s.9-60
- [7] Podkówka W.: Biodiesel – mity i fakty, w: Biopaliwo, pasza, gliceryna z rzepaku. Praca zbiorowa pod redakcją W. Podkówki. Wydawnictwa Uczelniane Akademii Rolniczo-Technicznej. Bydgoszcz, 2004, s.17-25.
- [8] Materiały Krajowej Izby Biopaliw: <http://www.kib.pl/>
- [9] Drozdowski B.: Lipidy, w: Chemia Żywności. Praca zbiorowa pod redakcją Z. Sikorskiego. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2008, s.129-155
- [10] Wasilewicz-Niezbalska W.: Metanoliza, w: Biopaliwa, pasza, gliceryna z rzepaku. Praca zbiorowa pod redakcją W. Podkówki. Wydawnictwa Uczelniane Akademii Rolniczo-Technicznej w Bydgoszczy. Bydgoszcz, 2004, s.42-57
- [11] Zdjęcie ze strony: <http://www.glassbiofuelsireland.com/biodiesel-chp/>
- [12] Paczyński T., *Czysta Energia*, 7-8 (2008): 20-23
- [13] Pągowski Z, Badania i Eksploatacja Biopaliw Rzepakowych. Instytut Lotnictwa Warszawa.
- [14] Polityka Energetyczna Polski do roku 2030, dokument przyjęty przez Radę Ministrów 10 listopada 2009 r.
- [15] Radziemska E., Meler P., Ciunel K., Regulacje prawne jako podstawowy element strategii rozwoju rynku biopaliw – Ogólnopolska konferencja naukowa Zarządzanie w Energetyce, Warszawa, 2009.
- [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.
- [17] Raport za 2009 r. dla Komisji Europejskiej wynikający z artykułu 4 ust. 1 dyrektywy 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 r. w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych.
- [18] Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla biopaliw ciekłych, Dz. U. Nr 166 z dnia 18 września 2006 r., poz. 1182

- [19] Wieloletni Program Promocji Biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008-2014, dokument przyjęty przez Radę Ministrów 24 lipca 2007 r.
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 stycznia 2008 r. w sprawie szczegółowych warunków udzielania pomocy publicznej na przedsięwzięcia, będące inwestycjami, związanymi z odnawialnymi źródłami energii, Dz. U. Nr 14, poz. 89 z 29 stycznia 2008 r.
- [21] Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo energetyczne, ustawę – Prawo gazowe oraz ustawę o odnawialnych źródłach energii. Projekt ustawy z dnia 9.10.2012, wersja 0.11. Dostępny na stronie internetowej Ministerstwa Gospodarki: <http://www.mg.gov.pl/>
- [22] „Możliwości szerokiego wykorzystania biopaliw w transporcie drogowym na terenie miasta Gdańska”, opracowanie zbiorowe pod redakcją prof. dr hab. E. Klugmann-Radziemskiej, przygotowane na potrzeby działania 1.1 Paliwa Alternatywne w ramach projektu CIVITAS MIMOSA PLUS, realizowanego przez Urząd Miejski w Gdańsku, przy współfinansowaniu Unii Europejskiej.
- [23] Podkówa W.: Produkcja nasion oleistych, w: Biopaliwa, pasza, gliceryna z rzepaku. Praca zbiorowa pod redakcją W. Podkówy. Wydawnictwa Uczelniane Akademii Rolniczo-Technicznej w Bydgoszczy. Bydgoszcz, 2004, s. 25-34
- [24] Materiały ze strony: <http://travel-destination-canada.blogspot.com/>
- [25] Niewiadomski H.: Surowce tłuszczowe. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1984, s.87-97
- [26] Materiały ze strony magazynu New Scientist, dostępne pod adresem internetowym: <http://environment.newscientist.com/channel/earth/mg19526152.400-the-word-vernalisation.html>
- [27] Zasacki K., *Wokół energetyki*, 2 (2006): 51-56.
- [28] Rosiak E., Produkcja roślin oleistych. http://www.agro-info.org.pl/files/?id_plik=619
- [29] Dane Głównego Urzędu Statystycznego: <http://stat.gov.pl/gus>
- [30] Budzyński W., *Rzepak*, 6 (2004): 25-31.
- [31] Materiały Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin: <http://www.ihar.edu.pl/>
- [32] Materiały Krajowego Zrzeszenia Producentów Rzepaku: <http://www.kzpr.com.pl/>
- [33] http://www.geozone.kero.pl/bonitacja_gleby.html
- [34] Tańska M., Rotkiewicz D.: Czynniki Kształtujące Wartość Technologiczną Nasion Rzepaku. Materiały XI Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Postępy w technologii tłuszczów roślinnych”, Krasnobród k/Zamościa, 19-21.05.2003
- [35] Brol J., Technologia uprawy rzepaku, materiały firmy BASF Polska.
- [36] Niewiadomski H., Technologia Tłuszczów Jadalnych. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 1993, s.18-40.
- [37] Informacje uzyskane bezpośrednio od producenta rzepaku wykorzystanego w badaniach, Pana A. Seremaka, zamieszkałego w Stegnie w woj. pomorskim.
- [38] Norma PN-EN ISO 665: „Nasiona oleiste – oznaczanie wilgotności i zawartości substancji lotnych”
- [39] Radziemska E., Lewandowski W., Szukalska E., Tynek M., Pustelnik A., Ciunel K., *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, 14 (2009): 79-84.
- [40] Norma PN-ISO 659: „Nasiona oleiste – oznaczanie zawartości oleju (metoda odwoławcza)”

- [41] Ocena stanu i perspektyw produkcji krajowej urządzeń dla energetyki odnawialnej. Materiały Instytutu Energetyki Odnawialnej ze strony <http://www.ieo.pl>. Warszawa, sierpień 2007.
- [42] Materiały producenta prasy do rzepaku: <http://www.hybren.dk/>
- [43] Norma PN-ISO 660:1998. „Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.”
- [44] Radziemska E., Szukalska E., Tynek M., Pawłowicz R., Pustelnik A., Ciunel K., *Tłuszcze Jadalne*, 44 (2009): 36-42.
- [45] Szczepaniak W., *Metody Instrumentalne w Analizie Chemicznej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [46] Metanol Techniczny – Karta Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej. <http://www.poch.com.pl/>
- [47] Norma PN-89/C-97905 – „Metanol techniczny”
- [48] Van Gerpen J., *Fuel Processing Technology*, 86 (2005): 1097-1107.
- [49] Fangrui Maa, Milford A. Hannab, *Bioresource Technology*, 70 (1999): 1-15.
- [50] Norma PN-88/C-84039/02 – „Wodorotlenek potasu techniczny”
- [51] Wodorotlenek Potasu – Karta Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej. <http://www.poch.com.pl/>
- [52] Wenlei Xie, Haitao Li, *JAACS*, 83 (2006): 869
- [53] Kamiński M.: Chromatografia żelowa w układach liofilowych i hydrofilowych, w: *Chromatografia Cieczowa*, Praca zbiorowa pod redakcją M. Kamińskiego. CEEM, Gdańsk, 2004, s.67-82
- [54] Pągowski Z. T.: Właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego i RME jako paliwo do silnika z zapłonem samoczynnym, w: *Biopaliwa, pasza, gliceryna z rzepaku*. Praca zbiorowa pod redakcją W. Podkówki. Wydawnictwa Uczelniane Akademii Rolniczo-Technicznej w Bydgoszczy. Bydgoszcz, 2004, s. 111-114.
- [55] Nwafor O. M. I., Rice G., *Applied Energy*, 4 (1996): 345-354.
- [56] Materiały producenta agregatów prądotwórczych: <http://www.kipor.com/>
- [57] SolarSKI T., *Energetyczne wykorzystanie biomasy*, LODR, Końskowola.
- [58] Brzóška F., *Wiadomości Zootechniczne*, 3 (2006): 15-21.
- [59] Juliszewski T., Zajac T., *Biopaliwo rzepakowe*, PWRiL, Poznań 2007.
- [60] Król D., Łach J., Poskrobko S., *Energetyka*, 1 (2010): 53-62.
- [61] PN/G-04513 ”Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej”.
- [62] Kalorymetr, dane techniczne: <http://www.precyzja.pl/>
- [63] Juliszewski T., Cieślowski B., Łapczyńska-Kordon B., *Inżynieria Rolnicza*, 12 (2006): 51-57.
- [64] Wszyński Z., Toborowicz – Borda I., *Ekologia i Technika*, 5 (2009): 219-227.
- [65] Zawistowski J., Kryteria energetyczno-emisyjne IchPW na “Znak bezpieczeństwa ekologicznego” – nowelizacja, Zabrze 2006.
- [66] Radziemska E., *Odnawialne Źródła Energii Przykładowe obliczenia*, Wyd. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2009.
- [67] Golimowska G., *Techniczne aspekty wytwarzania Biopaliw Rolniczych z uwzględnieniem zagospodarowania tłuszczów odpadowych*, ITP oddział Poznań, 2007.

- [68] Dane techniczne kalorymetru ze strony producenta: <http://www.ika.com/>
- [69] Hájek M., Skopal F., *Bioresource Technology*, **101** (2010): 3242-3245.
- [70] Zyss B., Produkcja gliceryny w: *Technologia tłuszczów cz. II*, pod red W. Nowacki., Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Tłuszczowego, Warszawa 1955, s. 161.
- [71] Cieślakowski B., Juliszewski T., Mazurkiweicz J., *Inżynieria Rolnicza*, **12** (2006): 59-67.
- [72] Sulewski M., Gaca J., Szmyt M., Wamka E.: Problemy z zagospodarowaniem fazy glicerynowej otrzymanej przy produkcji biodiesla. II Konferencja Eco-Euro-Energia, materiały konferencyjne, Bydgoszcz 2005, s. 351-356.
- [73] Kośmider A., Czaczyk K., *Advances in Microbiology*, **48** (2009): 277-287.
- [74] Barrault J., Pouilloux Y., Clacens J. M., Vanhove C., Bancqart S., *Catal. Today*, **75** (2002): 177-181.
- [75] Gaca J., *Czysta Energia*, **11** (2006): 34-35.
- [76] Radziemska E., Lewandowski W., Ciunel K., Meler P., Ryms M.: *Nafta – Gaz*, **7** (2010): 586-590.
- [77] Radziemska E., Meler P., Ciunel K., *Ekologia i Technika*, **3** (2009): 109-113.
- [78] Hutnan M., Kolesarova N., Bodik I., Spalkova V., Lazor M.: Proceedings of 36th International Conference of SSCHE, Tatranske Matliare 2009, 156, 1-13.
- [79] Rymowicz W., Juszczak P., Rywińska A., Żarowska B., Musiał I., 2005, *Biotechnologia*, **2** (2005): 46 – 54
- [80] Miesiąc I., Sposób oczyszczania gliceryny farmaceutycznej, Opis patentowy nr PL338055, Opubl. 24/01/2000.
- [81] Rysunek ze strony: <http://www.therenewableenergycentre.co.uk/solar-heating/>
- [82] G. Wiśniewski, Kolektory słoneczne. Poradnik wykorzystania energii słonecznej, Centralny ośrodek informacji budownictwa, Warszawa 2006.
- [83] E. Klugmann-Radziemska, Fundamentals of Energy Generation, Gdańsk University of Technology Publishers, Gdańsk, 2009.
- [84] Strona internetowa producenta kolektorów słonecznych: <http://veissmann.pl/>
- [85] Window B., Harding G.L., Progress In the materials science of all-glass evacuated collectors, *Sol. Energy*, **32** (1984): 609.
- [86] Malkin M. P., Klein S. A., Duffie J. A., Copsey A. B., *J. Sol. Energy Engng*, **109** (1987): 150.
- [87] Materiały ze strony: <http://www.termomodernizacja.com.pl>
- [88] Materiały Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej: <http://www.imgw.pl/index.php>
- [89] Bruttel P., Schlink R., Water determination by Karl Fisher titration.
- [90] H.B. Crockford, S.Knight Fundamentals of Physical Chemistry, A Wiley International Edition, 1964, s. 49.
- [91] Praca zbiorowa pod kier. K. Bystram, Poradnik inżyniera: przemysł tłuszczowy, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszaw, 1976
- [92] PN-ISO 3016:2005: „Przetwory naftowe -- Oznaczanie temperatury płynięcia”.
- [93] Lorek J., Opracowanie metody oczyszczania fazy glicerynowej – produktu odpadowego w technologii produkcji biopaliw z oleju rzepakowego – w celu przygotowania jej do wykorzystania jako medium w kolektorach słonecznych, praca dyplomowa pod kierownictwem dr hab. E. Klugmann-Radziemskiej, Gdańsk, 2009.

- [94] ASHRAE Standard 93-77 - Methods of testing to determine the thermal performances of solar collectors, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, New York, USA, (1977).
- [95] Radziemska E., Lewandowski W., Ciunel K., Meler P., Ryms M., Analiza aspektów energetycznych produkcji i eksploatacji RME w indywidualnym gospodarstwie rolnym – Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Efektywność Energetyczna, Kraków 2009.
- [96] Batchelor S.E., Booth E.J., Walker K.C., *Industrial Crops and Products*, 4 (1995): 193-202.
- [97] Lewandowski W.: Proekologiczne Odnawialne Źródła Energii. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa, 2007, s. 322-347.
- [98] Materiały Urzędu Regulacji Energetyki: <http://www.ure.gov.pl/>

15. Wykaz rysunków i tablic.

- Rys. 3.1. Próbka gotowego estru metylowego oleju rzepakowego, wraz z widoczną na spodzie naczynia fazą glicerynową.
- Rys. 3.2. Struktura cząsteczkowa acylogliceroli.
- Rys. 3.3. Schemat reakcji transestryfikacji acylogliceroli.
- Rys. 3.4. Obieg węgla w produkcji estrów metylowych oleju rzepakowego.
- Rys. 5.1. Kwitnący rzepak.
- Rys. 5.2. Regionalne terminy zasiewu rzepaku w Polsce.
- Rys. 5.3. Nasiona rzepaku.
- Rys. 5.4. Wagosuszarka w trybie przygotowania próbki oraz w trybie pracy.
- Rys. 5.5. Aparatura wykorzystywana do pomiaru zawartości tłuszczu w nasionach.
- Rys. 5.6. Schemat budowy prasy do tłoczenia oleju Hybren[®] H6.
- Rys. 5.7. Pracująca prasa do wytlaczania oleju rzepakowego, z dobudowaną kryzą magazynową.
- Rys. 5.8. Świeżo wytłoczony olej rzepakowy.
- Rys. 5.9. Zestaw do filtracji świeżego oleju rzepakowego.
- Rys. 5.10. Sito filtracyjne wykorzystywane w stosowanej prasie.
- Rys. 5.11. Olej roślinny z drugiego cyklu tłoczenia, po sedymentacji.
- Rys. 6.1. Szczegółowy schemat reakcji otrzymywania estrów metylowych (R_1 , R_2 – reszty grup kwasowych, Me – grupa metylowa CH_3).
- Rys. 6.2. Krzywa kalibracyjna zależności postępu reakcji od współczynnika załamania światła próbki.
- Rys. 6.3. Laboratoryjna wytwórnia biopaliw firmy Promar.
- Rys. 7.1. Porównanie charakterystyk zużycia paliwa w generatorze.
- Rys. 8.1. Analizator Testo 350 XL z umiejscowioną w rurze wydechowej generatora sondą pomiarową.
- Rys. 8.2. Emisja CO podczas stosowania czystego oleju napędowego i czystych estrów oleju rzepakowego.

- Rys. 8.3. Emisja NO podczas stosowania czystego oleju napędowego i czystych estrów oleju rzepakowego.
- Rys. 8.4. Emisja NO_x podczas stosowania czystego oleju napędowego i czystych estrów oleju rzepakowego.
- Rys. 8.5. Pomiary temperatury spalin podczas testów silnika.
- Rys. 9.1. Świeże makuchy rzepakowe w postaci peletu.
- Rys. 9.2. Kalorymetr KL-11
- Rys. 9.3. Schemat pomiaru ciepła spalania.
- Rys. 9.4. Kocioł grzewczy Pelletmaster.
- Rys. 9.5. Schemat stanowiska badawczego. 1 – zbiornik z wyłokami rzepakowymi; 2 – załadunek makuchów; 3 – zbiornik paliwowy; 4 – transport makuchów do komory spalania; 5 – kocioł; 6 – spaliny odprowadzane kominem; 7 – przewód wylotu wody ciepłej; 7' – przewód wylotu wody zimnej; 8 – zbiornik buforowy z wodą
- Rys. 9.6. Porównanie poziomów emisji podczas wszystkich etapów pracy kotła.
- Rys. 9.7. Kalorymetr IKA C200. 1 - pulpit sterowniczy, 2 - klawiatura, 3 - ekran, 4 - komora pomiarowa, 5 - zbiornik na wodę, 6 - czujnik temperatury, 7 - głowica do napełniania tlenem, 8 - bomba kalorymetryczna, 9 - pokrywa komory pomiarowej.
- Rys. 9.8. Analiza spalin dla mieszaniny 80 % makuchów rzepakowych i 20 % fazy glicerynowej.
- Rys. 9.9. Analiza spalin dla mieszaniny 60 % makuchów rzepakowych i 40 % fazy glicerynowej.
- Rys. 9.10. Analiza spalin dla mieszaniny 40 % makuchów rzepakowych i 60 % fazy glicerynowej.
- Rys. 10.1. Faza glicerynowa widoczna pod warstwą estru
- Rys. 10.2. Schemat reakcji transestryfikacji acylogliceroli.
- Rys. 10.3. Schemat technologii oczyszczania fazy glicerynowej.
- Rys. 10.4. Schemat instalacji kolektora słonecznego.
- Rys. 10.5. Rura kolektora próżniowego.
- Rys. 10.6. Stosowane rozwiązania przepływu czynnika roboczego przez rurę kolektora próżniowego. 1 – szklana rura próżniowa, 2 – obszar próżni, 3 – absorber, 4 – rurka z czynnikiem roboczym, 5 – worek, 6 – parownik, 7 – skraplacz.
- Rys. 10.7. Budowa kolektora słonecznego płaskiego. 1 – rama, 2 – płyta izolacyjna, 3 – izolacja z wełny mineralnej, 4 – izolacja boczna, 5 – absorber, 6 – osłona absorbera, 7 – kształtownik mocujący, 8, 9 – uszczelnienia.
- Rys. 10.8. Najczęściej stosowane konstrukcje kanałów przepływowych i płyt absorpcyjnych w płaskich kolektorach słonecznych.
- Rys. 10.9. Średnie wartości temperatury i wilgotności powietrza w nocy dla miasta Gdańsk.
- Rys. 10.10. Średnie wartości temperatur i wilgotności powietrza w ciągu dnia dla miasta Gdańsk.
- Rys. 10.11. Porównanie różnic gęstości fazy glicerynowej oraz gliceryny technicznej.
- Rys. 10.12. Wartości średniej zawartości wody w badanych próbkach fazy glicerynowej.

- Rys. 10.13. Budowa wiskozymetru Höpplera.
- Rys. 10.14. Zmiany lepkości dynamicznej fazy glicerynowej w zależności od temperatury.
- Rys. 10.15. Wykres zależności temperatury krzepnięcia mieszaniny wody i gliceryny od zawartości gliceryny.
- Rys. 10.16. Schemat proponowanego rozwiązania technologicznego służącego do odzyskiwania metanolu. 1 – termostat, 2 – zbiornik z roztworem fazy glicerynowej, 3 – pochłaniacz, 4 – przeciwprądowy system skraplania, 5 – odbiór metanolu.
- Rys. 10.17. Schemat stanowiska badawczego.
- Rys. 10.18. Stanowisko pomiarowe do badania wykorzystania fazy glicerynowej w kolektorach słonecznych w warunkach sztucznego oświetlenia.
- Rys. 10.19. Schemat doprowadzenia i odprowadzenia czynnika solarnego w rurze próżniowej kolektora. 1 – rura kolektora, 2 - czujnik temperatury, 3 - rura wylotowa, 4 - rura wlotowa
- Rys. 10.20. Porównanie sprawności pracy kolektora słonecznego wykorzystującego wodę oraz roztwór fazy glicerynowej w funkcji temperatury zredukowanej
- Rys. 10.21. Schemat instalacji płaskiego kolektora słonecznego. 1 – kolektor płaski, 2 – czujnik temperatury, 3 – węzownica, 4 – zbiornik na czynnik roboczy, 5 – pompa, 6 – zawór precyzyjny. Na rysunku przedstawiono schemat przepływu czynnika roboczego typu „meander”.
- Rys. 10.22. Stanowisko pomiarowe płaskiego kolektora słonecznego.
- Rys. 10.23. Porównanie sprawności pracy płaskiego kolektora słonecznego wykorzystującego wodę oraz roztwór fazy glicerynowej w funkcji temperatury zredukowanej.
- Rys. 11.1. Diagram Sankey’ a obrazujący opracowany bilans energetyczny cyklu życia uprawy rzepaku na cele energetyczne.
-
- Tab. 5.1. Wyniki pomiarów wilgotności prób nasion rzepaku.
- Tab. 5.2. Wyniki pomiarów zawartości tłuszczu w badanych nasionach rzepaku.
- Tab. 5.3. Wagowy skład procentowy pochodnych kwasowych w oleju z rzepaku gatunku Californium.
- Tab. 5.4. Całkowity bilans materiałowy pierwszego cyklu tłoczenia oleju rzepakowego.
- Tab. 5.5. Całkowity bilans materiałowy drugiego cyklu tłoczenia oleju rzepakowego.
- Tab. 5.6. Wyznaczone wartości LK dla prób olejów z pierwszego cyklu tłoczenia
- Tab. 5.7. Oznaczanie wilgotności oleju z pierwszego cyklu tłoczenia.
- Tab. 6.1. Zestawienie wyników badań próbek estrów otrzymanych z oleju rafinowanego.
- Tab. 6.2. Wyniki pomiaru wagowych udziałów składników badanych próbek.
- Tab. 6.3. Wyniki badań próbek RME otrzymanych z tłoczonego oleju rzepakowego.
- Tab. 6.4. Wyznaczanie średniej masy cząsteczkowej oleju roślinnego.
- Tab. 6.5. Wyznaczanie średniej masy cząsteczkowej estru metylowego oleju rzepakowego.
- Tab. 7.1. Porównanie parametrów oleju napędowego, oleju rzepakowego oraz RME.

- Tab. 7.2. Proc. porównanie różnic w poborze paliwa pomiędzy badanymi mieszankami paliwowymi.
- Tab. 9.1. Skład elementarny wybranych rodzajów biomasy.
- Tab. 9.2. Wyniki oznaczania wilgotności makuchu rzepakowego.
- Tab. 9.3. Wyniki pomiarów zawartości tłuszczu w makuchu z pierwszego cyklu tłoczenia
- Tab. 9.4. Wyniki pomiarów ciepła spalania makuchu rzepakowego
- Tab. 9.5. Charakterystyka techniczna kotła użytego do eksperymentu.
- Tab. 9.6. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w spalinach dla 2 rodzajów kotłów.
- Tab. 9.7. Wyniki pomiarów temperatury wody w kotle.
- Tab. 9.8. Wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń w spalinach podczas rozgrzewania kotła.
- Tab. 9.9. Wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń w spalinach podczas odprowadzania ciepła do zbiornika buforowego.
- Tab. 9.10. Wyniki pomiarów stężenia zanieczyszczeń w spalinach podczas wygaszania kotła.
- Tab. 9.11. Zestawienie wyników pomiarów wartości opałowej faz glicerynowych.
- Tab. 9.12. Dane techniczne kalorymetru IKA C 200.
- Tab. 9.13. Ciepło spalania i wartość opałowa fazy glicerynowej
- Tab. 9.14. Ciepło spalania i wartość opałowa mieszanin fazy glicerynowej i makuchów rzepakowych
- Tab. 9.15. Ilość wytlóków i fazy użytej w doświadczeniu.
- Tab. 9.16. Wartość sprawności i sprawności użytkowej.
- Tab. 10.1. Właściwości czynników roboczych pracujących w kolektorach słonecznych.
- Tab. 10.2. Wyniki pomiarów gęstości fazy glicerynowej.
- Tab. 10.3. Wyniki pomiarów gęstości gliceryny technicznej.
- Tab. 10.4. Wyniki pomiarów zawartości wody w próbkach fazy glicerynowej metodą Karla Fischera.
- Tab. 10.5. Rezultaty pomiarów lepkości dynamicznej metodą Höpplera.
- Tab. 10.6. Wyniki obliczeń sprawności pracy kolektora próżniowego dla wody.
- Tab. 10.7. Uśrednione wyniki pomiarów sprawności pracy kolektora dla mieszaniny wody i fazy glicerynowej.
- Tab. 10.8. Zestawienie wyników pomiarów sprawności pracy kolektora płaskiego dla wody.
- Tab. 10.9. Zestawienie pomiarów sprawności pracy kolektora płaskiego dla roztworu fazy glicerynowej.

16. Wykaz dorobku naukowego doktoranta.

Publikacje w czasopismach:

1. Radziemska E., Meler P., Ciunel K., Bilans ekonomiczny produkcji biopaliwa rzepakowego (Biodiesla) w indywidualnym gospodarstwie rolnym - *Ekologia i Technika*, nr 3 (2009), str. 109-113.
2. Radziemska E., Lewandowski W.M., Ciunel K., Meler P., Ryms M.: Analiza aspektów energetycznych produkcji i eksploatacji RME w indywidualnym gospodarstwie rolnym. *Prace Instytutu Nafty i Gazu*, nr 162, str. 90-94. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna *Efektywność Energetyczna*, Kraków, 21-23 września 2009.
3. Radziemska E., Lewandowski W., Szukalska E., Tynek M., Pustelnik A., Ciunel K., Biopaliwa z rzepaku. Przygotowanie surowca do otrzymywania biodiesla w warunkach gospodarstwa rolnego oraz pilotowe metanolizy. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia / prof. Maria Waclawek / Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej – R. 14*, nr 1-2 (2009), s. 1-6.
4. Radziemska E., Szukalska E., Pawłowicz R., Tynek M., Ciunel K., Biopaliwa z rzepaku. Wybór i adaptacja do oleju rzepakowego metody określania stopnia konwersji oleju do estrów metylowych. *Tłuszcze Jadalne / Stanisław Ptasznik - Warszawa : Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego - 44*, 1-2 (2009), s. 36-42.
5. Radziemska E., Lewandowski W., Ciunel K., Meler P., Ryms M., Bilans energetyczny cyklu produkcji i eksploatacji RME w indywidualnym gospodarstwie rolnym. *Nafta – Gaz – 7* (2010), s. 586-590.
6. Januszewicz K., Melaniuk M., Ciunel K., Klein M., Radziemska E., Spalanie w cementowniach jako forma odzysku energetycznego opon, w: *Ekonomia i Środowisko. - R. 2*, nr 38 (2010), s. 112-122
7. Melcer A., Radziemska E., Ciunel K., Zagospodarowanie fazy glicerynowej z produkcji biopaliw. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska. - 2011*, nr 1, s. 1-20.
8. Klugmann-Radziemska E., Ciunel K., Meler P., Ryms M., Przegląd metod zagospodarowania odcieku glicerynowego z procesu produkcji biopaliwa rzepakowego. Artykuł przyjęty do druku w czasopiśmie *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, 2011, R. 16, nr 1-2.
9. Ciunel K., Klugmann-Radziemska E., Utilization of rapeseed pellet from FAME production as an energy source. Artykuł zrecenzowany i wstępnie zarekomendowany do opublikowania w czasopiśmie *Environmental Technology*.

Rozdziały w książkach:

1. Radziemska E., Ostrowski P., Ciunel K., Meler P., Strategia wykorzystania zasobów energetycznych w Polsce ze szczególnym uwzględnieniem źródeł odnawialnych, w: Planowanie i Zarządzanie w Energetyce, praca zbiorowa pod redakcją P. Borowskiego i M. Powalki. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, s. 98-110, ISBN: 978-83-7583-123-8
2. Radziemska E. Meler P. Ciunel K., Regulacje prawne jako podstawowy element strategii rozwoju rynku biopaliw, w: Planowanie i Zarządzanie w Energetyce, praca zbiorowa pod redakcją P. Borowskiego i M. Powalki. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, s. 47-55, ISBN: 978-83-7583-123-8
3. Radziemska E., Meler P., Ciunel K., Lewandowski W., Biopaliwa, w: Odnawialne źródła energii w świetle globalnego kryzysu ekonomicznego – wybrane problemy, praca zbiorowa pod redakcją F. Krawiec, Wydawnictwo Difin S.A., Warszawa, 2010, s. 55-78. ISBN: 978-83-7641-241-2
4. Ciunel K., Meler P., Rapeseed oil methyl ester production in an individual household, w: 13th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers : Advances in Chemical and Mechanical Engineering, Gdańsk, 20-22.05.2010, ISBN 978-83-88579-42-4
5. Lewandowski W., Radziemska E., Ryms M., Ciunel K., Biomass as a reliable renewable energy source in the fulfilling the white paper poland-eu requirements, w: Proceedings of the XIIIth International Symposium on Heat Transfer and Renewable Sources of Energy, Międzyzdroje, 9-12.09.2010, Szczecin : Wydaw. UZUT, 2010, S. 49-56, ISBN 978-83-7663-056-4

Prace przeglądowe:

1. „Możliwości szerokiego wykorzystania biopaliw w transporcie drogowym na terenie miasta Gdańsk” – praca zbiorowa pod redakcją prof. E. Klugmann-Radziemskiej, przygotowana na zlecenie Urzędu Miejskiego w Gdańsku na potrzeby działania 1.1 Paliwa Alternatywne w ramach projektu MIMOSA CIVITAS PLUS, realizowanego przez Urząd Miejski w Gdańsku

Wystąpienia podczas konferencji:

1. „Proekologiczne paliwo do napędu silników: biopaliwo, wytworzone w skali półtechnicznej z nasion rzepaku”, Twórcy: Ewa Radziemska, Witold M. Lewandowski, Piotr Meler, Krzysztof Ciunel. Wystąpienia na sesji posterowej - Targi Innowacje-Technologie-Maszyny Polska, Poznań, 16-19 czerwca 2009.
2. „A review of methods of utilizing crude glycerine phase from biodiesel production”, Twórcy: Ewa Radziemska, Krzysztof Ciunel, Piotr Meler, Michał Ryms. Wystąpienie na sesji posterowej. Środkoeuropejskiej Konferencja ECOpole '10 „Chemical Substances in the Environment”, Piechowice, 13-16 października 2010.

3. „Biomass as a reliable renewable energy sources in the fulfilling The White Paper Poland-EU Requirements”, Witold M. Lewandowski, Ewa Radziemska, Michał Ryms, Krzysztof Ciunel. XIIIth International Symposium on Heat Transfer and Renewable Sources of Energy, Międzyzdroje, 9-12 września 2010.
4. “Possibilities of utilizing glycerine phase from biodiesel production in solar collector installations.” Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole’11 “Chemical Substances in the Environment”, Zakopane, 13-15 października 2011
5. “The use of biodiesel in urban transport and its environmental benefits”. Wystąpienie na sesji posterowej. Międzynarodowa Konferencja “Low Carbon Earth Summit : Leading the green economy, returning to harmony with nature.”. 19-26.10.2011, Dalian, Chiny.
6. “Rapeseed oil methyl ester production in an individual household”. Konferencja “13th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers : Advances in Chemical and Mechanical Engineering”, Gdańsk, 20-22.05.2010.
7. Ryms M., Lewandowski W., Januszewicz K., Klugmann-Radziemska E., Ciunel K., Methods of Liquid Biofuel Production – The Biodiesel Example. Wystąpienie na sesji posterowej, Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole ’12, 10-13.10.2012, Zakopane.
8. Ryms M., Lewandowski W., Klugmann-Radziemska E., Januszewicz K., Ciunel K., Methods of Liquid Biofuel Production – The Bioethanol Example. Wystąpienie na sesji posterowej, Środkowoeuropejska Konferencja ECOpole ’12, 10-13.10.2012, Zakopane.

Stypendia, nagrody i wyróżnienia:

- Medal w konkursie INNOWACJE, otrzymany podczas 4. Targów Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECNOCON - INNOWACJE 2008 za: „Proekologiczne paliwo do napędu silników: biopaliwo, wytworzone w skali półtechnicznej z nasion rzepaku”, Twórcy: Ewa Radziemska, Witold M. Lewandowski, Piotr Meler, Krzysztof Ciunel.
- Medal w konkursie INNOWACJE, otrzymany podczas 5. Targów Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON – INNOWACJE 2009 za: „Hydrocyklon do rozdziału substancji płynnych w przepływie”, Twórcy: Piotr Meler, Krzysztof Ciunel, Ewa Klugmann-Radziemska.
- Indywidualne stypendium naukowe ufundowane przez Pomorską Specjalną Strefę Ekologiczną oraz Gdański Park Naukowo-Technologiczny w roku akademickim 2011/2012.
- Laureat IV edycji programu stypendialnego „INNOdoktorant – stypendia dla doktorantów”, organizowanego przez Urząd Marszałkowski Województwa Pomorskiego w roku akademickim 2011/2012.
- Stypendium za osiągnięcia naukowe otrzymane w roku akademickim 2011/2012 w ramach programu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii”.