

# Glycerin från omförestring av vegetabiliska oljor som tillsatsmedel - praktiska försök med pelletering och eldning av några biobränslen

## Bakgrund

Vid omförestring av främst vegetabiliska oljor och även animaliskt fett och friteringsolja erhålls glycerin som en biprodukt. Det är av betydelse för omförestringens ekonomi att biprodukten glycerin kan avyttras till ett så bra pris som möjligt. I Sverige, idag, säljs ofta glycerinet till biogasproduktion för någon krona kilot. Kan man hitta avsättning där glycerinet kan ersätta en dyrare produkt kan betalningsviljan för glycerinet öka. Lönsamheten vid framställning av de ovan nämnda oljorna i omförestat skick som biodiesel kan då förbättras.

Glycerin från omförestring har fungerat bra som tillsatsmedel vid tillverkning av foderpellets. Detta talar för att det borde kunna fungera även vid tillverkning av bränslepellets. I litteraturen finns flera exempel på där glycerin använts vid tillverkning av foderpellets, men inga vetenskapliga studier vid tillverkning av bränslepellets. Dock finns en del inofficiella tips om att glycerin kan tillsättas för att erhålla mer hållbara pellets vid pelletering av biobränslen. Uppgifter om mängder och om man kan drabbas av eventuella problem saknas. Detta utreds därför i det projekt som beskrivs i den här rapporten. En av slutsatserna från det av SLF finansierade projektet: Biprodukter vid pressning och omförestring av rapsolja, var att mer forskning behövs för att utreda glycerins egenskaper som tillsatsmedel i pellets.

I Sverige odlas ca 90 000 ha oljeväxter (höstraps, vårraps, höstrybs och vårrybs) idag. Från dessa kan ca 100 000 ton olja utvinnas, som om den omförestades skulle kunna ge 10 000–11 000 ton glycerin. Det mesta av oljan används idag till livsmedel, men en hel del importeras, och drygt 150 000 ton fettsyrametylester (FAME) förbrukades i Sverige år 2008. Tillsammans har denna FAME, vid tillverkningen, gett upphov till ca 16 000 ton rent glycerin (om 10,55 g glycerin antas kunna utvinnas från 100 g olja).

Vid pelletering av biobränslen används ofta olika typer av tillsatsmedel: bindemedel kan tillsättas i pelleteringsprocessen för att öka pelletarnas hållfasthet och smörjmedel för att minska friktionen vid pressningen. Om pelletarna har hög hållfasthet, blir det lättare att transportera och lagra dem med bibehållen kvalitet fram till slutkonsument. Om friktionen minskas vid pressningen, blir avverkningen högre, energibehovet lägre och slitaget mindre. De vanligaste bindemedlen är vatten/ånga, kemiska bindemedel (t ex lignin, Ligno-Bond, Wafolin och stärkelse) och naturliga bindemedel (t ex spannmål och gräs). Lignin finns naturligt i ved och bark och fungerar som ett limämne som smälter när det upphetas. Vid pelletering kan ibland även, förutom bindemedel, smörjmedel behöva tillsättas. Exempel finns där rapsolja använts som smörjmedel vid pelletering av avrens då melass använts som bindemedel. Exempel finns där glycerin används som smörjmedel, dock i andra tillämpningar än pelletering. Detta utesluter dock inte att glycerin skulle kunna användas som smörjmedel vid pelletering.

Ett problem med glycerin är att det är hygroskopiskt och tar upp vatten från luften vid för stor inblandning i foder. Detta försämrar hållbarheten. Detsamma kan förmodas gälla vid tillverkning av bränslepellets.

Vid omförestring av vegetabilisk olja hamnar huvuddelen av resterna från katalysatorn i glycerinfraktionen, och då vanligen natrium- eller kaliumhydroxid används som katalysator, innebär detta att råglycerinet innehåller alkalimetallerna natrium eller kalium. Dessa är kända för att ge låga smälttemperaturer hos askan då de ingår i biobränslen i höga koncentrationer. Därför studerades askans smälteegenskaper hos biobränsleslagen efter inblandningen av glycerinen, samt att proveldningar genomfördes, i det här projektet. Då alkalimetallerna även kan

ge upphov till partiklar, vid eldning, som kan ge korrosiva påslag i rökgaskanalerna gjordes analyser av partiklar.

En riskbedömning av askans egenskaper för sintring (låg smälttemperatur) kan göras för olika väl analyserade glycerinkvaliteter vid användning som tillsatsmedel vid pelletering av väl analyserade bibränslen med hjälp av nyckeltal och tillståndsdigram. Med nyckeltal har i det här projektet menats alkalinitetstal, förglasningstal, alkaliandel, fältspattal, eutektikumstal, saltkvot, S/Cl och Miles index (alkaliskkvot). För att dessa nyckeltal ska kunna beräknas måste innehållet av: kalium, natrium, kalcium, järn, magnesium, aluminium, titan, kisel, fosfor, klor och svavel vara kända för samtliga ingående komponenter. Värden under eller över ett visst värde, för de olika nyckeltalen, medför risk att askan får en alltför låg smältpunkt eller liknande problem. Dessutom måste de kalorimetriska värmevärdena vara kända. På grund av detta analyserades förekomsten av de ovan nämnda grundämnena i de tre studerade bränslena, glycerinsorterna samt flera av bränsle/glycerin-blandningarna i projektet. Dessutom gjordes analyser av värmevärden. Med detta som utgångspunkt beräknades sedan de ovan beskrivna nyckeltalen.

Glycerin i ren form är svåreladat då det är en vätska med hög viskositet. Dessutom bildas den giftiga föreningen akrolein lätt vid eldning. Akrolein bildas bl.a. vid överhettning av fetter och oljor. Formaldehyd kan bildas från kvarvarande metanol i glycerinet. Man bör därför vara noga med att förbränningen blir fullständig vid eldning av bränslen som innehåller glycerin. Analyser av akrolein och formaldehyd gjordes därför vid några proveldningar i projektet.

Glycerinet innehåller en del av den överskottsalkohol förutom resterna av den katalysator (Na eller K) som använts i processen. Det har därför låg flampunkt, och måste därför hanteras med stor försiktighet och som en brandfarlig vätska, så länge som det innehåller avsevärda mängder alkohol. Råglycerin som ska blandas in vid pelletering av andra material bör inte innehålla mer än 0,4 % metanol då metanolångorna annars blir ett arbetsmiljöproblem. Det är viktigt att man är medveten om att avdunstande metanolångor vid pelleteringen kan utgöra en allvarlig hälsorisk för personalen på foder-/bränslepelletsfabriken om ångorna ej tas om hand. Även brandrisken måste beaktas. Alkoholen i glycerinet kan emellertid återvinnas genom vakuumdestillering eller genom destillation på vanligt vis där produkterna värms.

Då man vill framställa så billig biodiesel som möjligt letar man ofta efter billiga råvaror, såsom t.ex. använd friteringsolja eller slakterifett, istället för rapsolja. Detta kan medföra vissa problem. Använd friteringsolja innehåller 2–7 % fria fettsyror och animaliska fetter kan innehålla 5–30 % fria fettsyror. Omförestringen klarar upp till 5 % fria fettsyror, men behovet av katalysator ökar då denna går åt till att bilda tvål istället för till katalysen.

Det finns i Sverige fyra huvudsorter av råglycerin, från mindre omförestringanläggningar, som kan vara av intresse att testa som tillsatsmedel vid pelletering av bibränslen: 1) glycerin från alkalisk omförestring där tvätt skett med vatten (Ecobränsle); 2) glycerin från alkalisk omförestring där tvätt skett med annan substans än vatten (Ageratec); 3) glycerin från kombinerad sur förestring och alkalisk omförestring där tvätt skett med vatten (Ecobränsle); och 4) glycerin från kombinerad sur förestring och alkalisk omförestring där tvätt skett med annan substans än vatten (Ageratec).

Trä (tall) har ingått i studien då det är så vanligt i dagens pellets. Halm och rörflen är billigare åkerbiobränslen på frammarsch, särskilt nu när priset på träpellets stiger. Dessa har därför fått ingå i studien. Halm och rörflen är mer svårpelleterbara och har därför kunnat ge glycerinet en möjlighet att visa vad det går för som tillsatsmedel.

## Syfte

Syftet med projektet var att undersöka några lämpliga inblandningsmängder av glycerin, av några olika kvaliteter, vid pelletering av några bränsleslag (tall, halm och rörflen). Att ta reda på hur dessa påverkar pelletsens kvalitet, pelletspressens funktion, pelletsens lagringsbarhet, samt vid eldning av pelletsen hur risken för skadliga emissionsnivåer av kolmonoxid, kväveoxider, svaveloxider, aldehyder, risken för asksintring, och korrosiva påslag i rökaskanaler påverkas. Dessutom att uppskatta glycerinets värde vid tillsats till pellets.

## Material och metoder

Undersökningen gick till så att det gjordes pelleteringsförsök med inblandning av 4 glycerinsorter i 3 bränsleslag vid 1 % och 5 % inblandning. 2 st av glycerinsorterna var alkaliska med ursprung i alkalisk omförestring av rapsolja (glycerin 1a från Lantmännen Ecobränsle AB i Karlshamn och glycerin 1b från Brunnsholms Säteri sydväst om Enköping) och 2 st var sura med ursprung i sur förestring/omförestring följt av alkalisk omförestring, av i ett fall rapsolja (glycerin 2a från Lantmännen Ecobränsle AB i Karlshamn) och det andra fallet använd friteringsolja (glycerin 2b från Tolefors Gård utanför Linköping). Glycerinsorterna betecknas: glycerin 1a, glycerin 1b, glycerin 2a och glycerin 2b i den här rapporten, och en översikt av dessa med inblandningsnivåerna i bränslena ges tabell 1. Bränsleslagen var tall, rörflen och halm. Efter pelleteringarna mättes pelletsens hållfasthet, mängden fines och skrymdensitet. Kemiska analyser gjordes av glycerinsorterna, bränsleslagen och glycerin/bränsleblandningarna med tanke på bl.a. en kommande utvärdering av asksmältegenskaper och risken för korrosion i samband med alkaliklorider. Pelletsen, från försöken, lagrades i 6 månader då vattenupptag och förekomst av mögel studerades. Efter lagringsförsöken mättes pelletsens hållfasthet. Där så möjligt, utvärderades försöksdesignen statistiskt med multivariat dataanalys.

Ungefär hälften av proverna eldades då emissioner av kolmonoxid (CO), kväveoxider (NO<sub>x</sub>), svaveldioxid (SO<sub>2</sub>), partiklar, akrolein och formaldehyd mättes. Dessutom mättes medeltemperatur och maximal temperatur vid förbränningen, och efter detta mängden förbränningsrest och dennas innehåll av oförbränt samt sintrat material. Några askor från förbränning av glycerin/tall-blandningarna skickades på kemisk analys.

Tabell 1. Inblandning av råglycerin, % för att erhålla bränslen med 1 % och 5 % rent glycerin

Sort av glycerin	Glycerin 1a	Glycerin 2a	Glycerin 1b	Glycerin 2b <sup>a</sup>
Egenskaper	Alkaliskt	Surt	Alkaliskt	Surt
Ursprung	Ecobränsle	Ecobränsle	Brunnsholm	Tolefors
Innehåll av glycerin, %	64,4	86,7	69,5	60,9
Innehåll av metanol, %	2,4	0,26	6,8	15,6
Inblandning som rent glycerin, %	1	1	1	1
motsvarar inblandning av råglycerin, %	1,55	1,15	1,44	1,64
Inblandning som rent glycerin, %	5	5	5	5
motsvarar inblandning av råglycerin, %	7,76	5,77	7,19	8,21

<sup>a</sup> Efter sista gången metanol dunstats bort.

## Resultat med diskussion

Inblandningen av glycerin i bränsleslagen gav generellt pellets med sämre hållfasthet (tabell 2), högre andel fines (tabell 3) och med betydligt lägre skrymdensitet (tabell 4). Emellertid bibehölls eller förbättrades hållfastheten i ringa grad och mängden fines minskade vid inblandning av 1 % surt glycerin i bränsleslagen. Skrymdensiteten försämrades i samtliga för-

sök med glycerinblandning. Dessa resultat avviker alltså från de försök som gjorts med foderpellets. Orsaken till detta finns i att sammansättningen skiljer sig åt mellan fodermedel och bränslen. Fodermedlen har till skillnad från bränslena haft en hög halt av stärkelse. Bränslena har knappt innehållit någon stärkelse alls, medan halten av cellulosa och hemicellulosa varit hög. Troligen är det stärkelsen i fodermedlen som gjort att dessa fungerat vid pelletering. I dessa har troligen stärkelsen fungerat som bindemedel, och glycerinet som smörjmedel som underlättat pelletering. Vid pelletering av bränslena har då troligen glycerinet smörjt för bra, friktionen blivit för låg och därmed presstrycket för lågt för att bra pellets skulle kunna bildas. Resultatet har blivit pellets med lägre hållfasthet och betydligt lägre skrymdensitet. Detta stöds av att den specifika energiåtgången ofta minskat vid pelletering av bränslen innehållande glycerin (tabell 5).

Tyvär var halmen knappt pelleterbar i våra försök så det får därför nog röra sig om inblandning i riven eller i hackad halm om glycerin ska eldas tillsammans med denna. Skulle man hitta ett tillräckligt billigt bindemedel som fungerar ihop med glycerin, vid pelletering, så skulle även detta fungera. För att finna ett bindemedel som fungerar ihop med glycerin och halm, och rätt inblandningsnivåer för detta bränsle, krävs mer forskning.

*Tabell 2. Hållfasthet, medel av tre prover, %, vid tillsats av olika glycerinsorter i olika mängder*

Bränsle / Sort av glycerin	Mängd glycerin / Hållfasthet, %		
	Inget	1 %	5 %
<b>Halm</b>			
Glycerin 1a	82,9	80,9	n.a.
Glycerin 1b		80,2	n.a.
Glycerin 2a		84,6	78,3
Glycerin 2b		82,4	n.a.
<i>Medel</i>	82,9	82,7	78,3
<b>Rörflen</b>			
Glycerin 1a	97,0	93,1	79,2
Glycerin 1b		91,7	n.a.
Glycerin 2a		97,2	97,5
Glycerin 2b		97,9	n.a.
<i>Medel</i>	97,0	95,0	88,9
<b>Tall</b>			
Glycerin 1a	89,1	82,4	67,4
Glycerin 1b	92,7	81,7	n.a.
Glycerin 2a		91,8	82,0
Glycerin 2b		91,9	n.a.
<i>Medel</i>	90,9	86,6	74,7

Tabell 3. Mängd fines, medel av tre prover, %, vid tillsats av olika glycerinsorter i olika mängder

Bränsle / Sort av glycerin	Mängd glycerin / Mängd fines, %			
<b>Halm</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>		<b>5 %</b>
Glycerin 1a	2,29	1,79		n.a.
Glycerin 1b		2,81		n.a.
Glycerin 2a		1,44	1,61	4,31
Glycerin 2b		1,79		n.a.
<i>Medel</i>	<i>2,29</i>	<i>1,89</i>		<i>4,31</i>
<b>Rörflen</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>		<b>5 %</b>
Glycerin 1a	0,70	1,62		3,66 1,00
Glycerin 1b		1,83		n.a.
Glycerin 2a		0,56		0,54
Glycerin 2b		0,76		
<i>Medel</i>	<i>0,70</i>	<i>1,19</i>		<i>1,73</i>
<b>Tall</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>		<b>5 %</b>
Glycerin 1a	0,93	3,22		8,87
Glycerin 1b	0,63	2,66	1,56	n.a.
Glycerin 2a		0,56		2,85
Glycerin 2b		0,43		n.a.
<i>Medel</i>	<i>0,78</i>	<i>1,69</i>		<i>5,86</i>

Tabell 4. Skrymdensitet, medel av 3 prover, kg/m<sup>3</sup>, vid tillsats av olika glycerinsorter i olika mängder

Bränsle / Sort av glycerin	Mängd glycerin / Skrymdensitet, kg/m <sup>3</sup>			
<b>Halm</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>		<b>5 %</b>
Glycerin 1a	546	518		n.a.
Glycerin 1b		521		n.a.
Glycerin 2a		530	489	377
Glycerin 2b		515		n.a.
<i>Medel</i>	<i>546</i>	<i>514</i>		<i>377</i>
<b>Rörflen</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>		<b>5 %</b>
Glycerin 1a	718	653		513 583
Glycerin 1b		624		n.a.
Glycerin 2a		679		619
Glycerin 2b		685		n.a.
<i>Medel</i>	<i>718</i>	<i>660</i>		<i>572</i>
<b>Tall</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>		<b>5 %</b>
Glycerin 1a	593	553		508
Glycerin 1b	612	527	570	n.a.
Glycerin 2a		575		475
Glycerin 2b		587		n.a.
<i>Medel</i>	<i>602</i>	<i>562</i>		<i>492</i>

Tabell 5. Specifik energiåtgång, medeltal under en pelleteringskörning, kWh/ton pellets, vid tillsats av olika glycerin sorter i olika mängder

Bränsle / Sort av glycerin	Mängd glycerin / Specifik energiåtgång, kWh/ton pellets		
<b>Halm</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>	<b>5 %</b>
Glycerin 1a	40,1	48,1	n.a.
Glycerin 1b		52,0	n.a.
Glycerin 2a		50,0	47,5
Glycerin 2b		49,3	n.a.
<i>Medel</i>	<i>40,1</i>	<i>49,4</i>	<i>41,5</i>
<b>Rörflen</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>	<b>5 %</b>
Glycerin 1a	76,5	44,4	49,8
Glycerin 1b		56,2	n.a.
Glycerin 2a		55,5	57,4
Glycerin 2b		69,2	n.a.
<i>Medel</i>	<i>76,5</i>	<i>56,3</i>	<i>60,8</i>
<b>Tall</b>	<b>Inget</b>	<b>1 %</b>	<b>5 %</b>
Glycerin 1a	71,0	63,9	117,7
Glycerin 1b	75,2	56,6	105,7
Glycerin 2a		90,5	60,4
Glycerin 2b		70,0	n.a.
<i>Medel</i>	<i>73,1</i>	<i>77,3</i>	<i>89,0</i>

Vid lagringsförsöken tog pelletsen upp en del vatten, och kom som högst upp i ca 15 % för halm med 1 % glycerinblandning och ca 17 % för halm med 5 % glycerinblandning efter november månads slut, med luftfuktigheter nästan kontinuerligt överstigande 95 %. Övriga bränslen fick vanligen vattenhalter på 13–14 %. Alltså inga anmärkningsvärda vattenhalter, även om bränslena tog upp 4–7 % vatten under lagringen, och då ofta mer ju mer glycerin de innehöll. Även ursprungsvattenhalten och därmed bränslet var av stor betydelse för fuktupptaget. Halm var både fuktigast från början och tog upp mest vatten. Dessutom försämrades hållfastheten, under lagringen, mest för halm. Hållfastheten försämrades ofta mer ju mer glycerin pelletsen innehöll, och därmed ju sämre hållfastheten var från början. Hållfastheten hos mycket hårda pelletsar försämrades endast i mycket ringa grad under lagringen. Inte i något försöksled kunde något synligt mögel hittas under eller efter lagringsstudien. Detta kan förklaras med att pelletsen kunde svalna snabbt efter pressningen, samt att vattenhalterna inte nådde farliga nivåer under försökets gång. Det borde därför inte vara några problem att lagra pellets innehållande glycerin, under en period på 6 månader, under förutsättning att dessa kunnat av svalna snabbt efter pelleteringen.

Vid eldningarna är det främst problem med att mängden partiklar, i rökgaserna, ökar med ökad glycerinblandning i bränslena. Beräkningar av mängden kalium som avgått med rökgaserna utifrån analyser av bränslenas och deras askors sammansättning tyder att denna ökar kraftigt vid ökad glycerintillsats. T.ex. vid eldning av tall med ca 1 % tillsatt glycerin, ökar mängden kalium som avgår med rökgaserna till samma nivå som vid eldning av halm. Det verkar finnas ett nära samband mellan mängden partiklar i rökgaserna och mängden kalium som avgått. Det är därför sannolikt att tillsats av glycerin kan orsaka problem med korrosiva beläggningar i rökgaskanalerna för bränslen som normalt inte brukar ge sådana problem. Med bränslen som normalt ger sådana problem, t.ex. halm, är det emellertid troligt att man inte kommer att märka så stor skillnad. Glycerin (surt) som innehåller svavel kan troligen hålla tillbaka partikelavgången något, och därmed även risken för korrosion i samband med alkalklorider i rökgaserna.

Emissionerna av akrolein och formaldehyd har inte ökat, såsom kunde förväntas, i försöken med glycerinblandning. Nivåerna av akrolein var under detektionsgränsen, och nivåerna av

formaldehyd har varit mycket låga. Detta tyder på att dessa aldehyder går att förbränna fullständigt vid god förbränning, och borde därför inte vara något problem vid eldning av bränslen innehållande glycerin. Emissionerna av kolmonoxid, kväveoxider och svaveldioxid varierade stort mellan försöken, på ett mer eller mindre slumpmässigt sätt, vilket gör dessa mätningar osäkra. Oftast ökade mängderna kolmonoxid och kväveoxider något med ökad glycerinblandning, men trenderna är osäkra beroende på en del avvikande värden. Mängden kolmonoxid kan möjligen öka beroende på en sämre pellets kvalitet. Svaveldioxidhalterna borde öka med ökad svavelhalt i bränslet även om detta ej kunde påvisas i mätningarna.

Askans smältpunkter (tabell 6: krympningstemperatur mest relevant) har sjunkit vid tillsats av glycerin till främst tall, men även till rörflen. Halmaskans smältpunkter har i mätningarna inte påverkats alls av glycerintillsatsen. Orsaken till att tallaska är mer känslig, är att mängderna av denna i tallen är så små, att glycerinaskans egenskaper lätt slår igenom även vid små tillsatser. Dock är kaliumhalten (tabell 7) i tallaskan inte från början så låg. Kaliumhalten i rörflen är så låg att det inte krävs så mycket glycerin med hög kaliumhalt för att dess askas egenskaper ska börja slå igenom. Halm däremot, har från början en hög askhalt, av en aska som redan innehåller mycket kalium, vilket gör att glycerinaskans kalium inte kan slå igenom även vid ganska stora tillsatser. Nyckeltalsberäkningarna har visat att främst rörflenets asksmältpunkter bör påverkas neråt vid glycerintillsats men även tallens, i mer ringa grad, från en från början hög nivå (Miles index som nog är mest relevanta). Halmens asksmältpunkter är redan låga och ligger redan utan glycerintillsats i riskområdet.

Tabell 6. Krympningstemperatur och flyttemperatur, °C, vid tillsats av olika glycerinsorter i olika mängder

Bränsle / Sort av glycerin	Mängd glycerin / Krympningstemperatur, °C			Mängd glycerin / Flyttemperatur, °C		
	Inget	1 %	5 %	Inget	1 %	5 %
<b>Halm</b>						
Glycerin 1a	880	880	n.a.	1 040	1 040	n.a.
Glycerin 1b		900	n.a.		1 050	n.a.
Glycerin 2a		850	870		1 050	1 040
Glycerin 2b		890	n.a.		1 120	n.a.
<i>Medel</i>	<i>880</i>	<i>880</i>	<i>870</i>	<i>1 040</i>	<i>1 065</i>	<i>1 040</i>
<b>Rörflen</b>						
Glycerin 1a	Inget	1 %	5 %	Inget	1 %	5 %
Glycerin 1b	900	880	720	1 540	1 470	1 370
Glycerin 2a		n.a.	n.a.		n.a.	n.a.
Glycerin 2b		920	n.a.		>1 550	n.a.
Glycerin 2b		n.a.	n.a.		n.a.	n.a.
<i>Medel</i>	<i>900</i>	<i>900</i>	<i>720</i>	<i>1 540</i>	<i>n.a.</i>	<i>1 370</i>
<b>Tall</b>						
Glycerin 1a	Inget	1 %	5 %	Inget	1 %	5 %
Glycerin 1a	1 240	910	810	1 350	1 330	1 360
Glycerin 1b		810	n.a.		1 430	n.a.
Glycerin 2a		980	870		1 250	1 480
Glycerin 2b		880	n.a.		1 300	n.a.
<i>Medel</i>	<i>1 240</i>	<i>895</i>	<i>840</i>	<i>1 350</i>	<i>1 328</i>	<i>1 420</i>

Då glycerinet verkar bidra till att även kalium som inte tillförts med glycerinet avgår i större utsträckning med rökgaserna, kan detta vara förklaringen till att askans flyttemperatur, i vissa fall, kunde öka vid tillsats av glycerin, men även till att övriga asksmältemperaturer ej sjönk mer än de gjorde vid tillsats av glycerin. Detta kan tyda på att kaliumet från glycerinet i stor utsträckning hamnar i flygaskan och inte i bottenaskan. Höga avgångar av kalium med rökgaserna kan eventuellt hålla tillbaka problemen med asksmältpunktsnedsättning i bottenaskan.

Då i de kemiska analyserna nyckelämnena för askornas egenskaper: kalium (tabell 7), natrium, svavel (tabell 8) och klor, ofta tycks variera mer mellan olika prover än vad som de

påverkas av tillsatsen av de olika glycerinsorterna (särskilt då vid låg inblandning) är det viktigt att studier som denna i fortsättningen inkluderar större provtagningsserier för att eliminera risken för slumpmässiga fel. Det är dessutom bra om sådana kemiska analyser kan kompletteras med teoretiska resonemang. Nyckeltal (som innehåller bl.a. K, Na, S och Cl) kan härvid vara till en hjälp. Nyckeltalen: alkaliandel och Miles index är de som, i den här studien, stämmer bäst överens med observationer av askans smältegenskaper. Kvoten S/Cl kan ge en uppfattning om korrosionsriskerna i samband med alkaliklorider.

*Tabell 7. Mängd kalium, % av aska, vid tillsats av olika glycerinsorter i olika mängder*

Bränsle / Sort av glycerin	Mängd glycerin / Mängd kalium, % av aska				
	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Halm	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Glycerin 1a	27,78	30,29	31,32	27,67	27,26
Glycerin 1b		28,92	n.a.	27,62	27,01
Glycerin 2a		30,00	29,12	27,62	26,98
Glycerin 2b		30,00	n.a.	27,48	26,29
<i>Medel</i>	<i>27,78</i>	<i>29,80</i>	<i>30,22</i>	<i>27,60</i>	<i>26,88</i>
Rörflen	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Glycerin 1a	3,90	5,71	8,65	4,17	5,23
Glycerin 1b		n.a.	n.a.	4,09	4,85
Glycerin 2a		6,14	n.a.	4,01	4,47
Glycerin 2b		n.a.	n.a.	3,99	4,37
<i>Medel</i>	<i>3,90</i>	<i>5,93</i>	<i>8,65</i>	<i>4,07</i>	<i>4,73</i>
Tall	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Glycerin 1a	15,50	16,67	31,11	15,59	15,93
Glycerin 1b		22,00	n.a.	15,52	15,62
Glycerin 2a		18,33	18,40	15,48	15,41
Glycerin 2b		21,43	n.a.	15,40	15,02
<i>Medel</i>	<i>15,50</i>	<i>19,61</i>	<i>24,76</i>	<i>15,50</i>	<i>15,49</i>

Framförallt det sura glycerin 2b innehöll mycket höga halter av metanol (16 %, flampunkt 32°C) även efter bortdunstning, men även det alkaliska glycerin 1b (7 %, flampunkt 41°C). Detta är betydligt mer än de 0,4 % som i litteraturen angivits att man inte bör överskrida för att metanolångorna inte ska bli ett arbetsmiljöproblem vid pelleteringen. Metanol är ju giftigt. Dessutom innebär flampunkter lika med eller under 100°C att en vätska betraktas som brandfarlig, och flampunkter lika med eller under 60°C att vätskan vid transport klassas som farligt gods Klass 3, vilket bl.a. innebär att en mängd föreskrifter måste uppfyllas vid transport gällande bl.a. dokumentation, märkning, hantering och utbildning hos föraren. Endast det sura glycerinet från Ecobränsle (glycerin 2a) klarade de ovan beskrivna kraven (0,3 % metanol, flampunkt 196°C). Ska metanolen kunna transporteras på ett enkelt sätt, pelleteringen ske på ett brandsäkert sätt och arbetsmiljön bli godtagbar, är det viktigt att kraven max 0,4 % metanol och en flampunkt överstigande 100°C följs. Erfarenheterna från projektet tyder på att detta kan vara svårare än det först verkar, då för t.ex. det alkaliska glycerinet föreligger långsamma jämvikter, troligen med metylat, som gör att metanol kan frigöras i glycerinet, efter det att bortdunstning gjorts tills dess att kraven uppfyllts. Då innehåller glycerinet efter en tid, igen för mycket metanol. Med glycerin 1a (alkaliskt) drabbades vi troligen av detta problem då metanol bortdunstats tills kraven uppfylldes, och en analys efter några dagar sedan visade att glycerinet innehöll 2,4 % metanol och flampunkten var 67°C. Detta kan tyda på att ett utvecklingsbehov föreligger för processer för effektiv och säker metanolbortdunstning från glycerin.



Tabell 8. Mängd svavel, % av aska, vid tillsats av olika glycerinsorter i olika mängder

Bränsle / Sort av glycerin	Mängd glycerin / Mängd svavel, % av aska				
	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Halm	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Glycerin 1a	2,22	2,29	1,58	2,19	2,06
Glycerin 1b		1,89	n.a.	2,19	2,07
Glycerin 2a		2,35	2,65	2,49	3,55
Glycerin 2b		1,47	n.a.	2,68	4,51
Medel	2,22	2,00	2,11	2,39	3,05
Rörflen	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Glycerin 1a	1,53	1,63	1,54	1,50	1,42
Glycerin 1b		n.a.	n.a.	1,51	1,43
Glycerin 2a		1,58	n.a.	1,80	2,90
Glycerin 2b		n.a.	n.a.	1,99	3,87
Medel	1,53	1,61	1,54	1,70	2,40
Tall	Inget	1 % uppmätt	5 % uppmätt	1 % beräknat	5 % beräknat
Glycerin 1a	5,00	1,67	2,22	4,92	4,62
Glycerin 1b		2,00	n.a.	4,93	4,65
Glycerin 2a		5,00	6,00	5,23	6,17
Glycerin 2b		5,71	n.a.	5,41	7,06
Medel	5,00	3,60	4,11	5,13	5,63

Det bör påpekas att Ageratec kontinuerligt vidareutvecklar sina omförestningsprocesser. Därför kommer mängden metanol att minska i glycerin från deras anläggningar i takt med att metanolåtervinningen förbättras i deras anläggningar. Vid sur förestning/omförestning kommer även en ökad mängd fria fettsyror att bli till biodiesel (FAME, fettsyrametylester), och därmed kommer mängden fria fettsyror att minska i det sura glycerinet. På sikt kommer därför det alkaliska glycerin 1b som produceras på Brunnscholms Säteri att bli mer likt det alkaliska glycerin 1a som produceras av Lantmännen Ecobränsle, och det sura glycerin 2b som produceras på Tolefors Gård att bli mer likt det sura glycerin 2a som produceras av Lantmännen Ecobränsle. Det bör dock här påpekas att råvaran till Lantmännen Ecobräsles sura glycerin var rapsolja med en låg halt fria fettsyror, och råvaran till Tolefors sura glycerin var använd friteringsolja med en hög halt fria fettsyror. Detta har naturligtvis en stor inverkan på mängden fria fettsyror i slutprodukten.

Värdet på glycerinet kan ligga på tre olika nivåer beroende på hur det fungerar vid inblandning i olika bränslen.

A) Då glycerinet troligen kan försämra ett bra bränsle såsom t.ex. trä, vad gäller risken för sura påslag i rökgaskanalerna, så mycket att det hamnar i nivå med den vid eldning av halm, så sjunker värdet på detta bränsle i motsvarande grad vid inblandningen av glycerin. Detta gör att glycerinet värde blir negativt vid inblandning i ett bra bränsle. Man måste betala flera kronor per kilogram glycerin för att få elda det med ett sådant bränsle. Dessutom försämras pelletsen vid inblandningen.

B) Vid inblandning i ett dåligt bränsle som t.ex. halm, händer inte lika mycket beroende på att glycerinet egenskaper då inte slår igenom, förutom att pelletsen försämras. Glycerinet värde vid inblandning i ett sådant bränsle blir därför ungefär lika stort som för detta räknat på energiinnehåll. Detta motsvarar 0,6–0,9 kr/kg glycerin, vilket kan jämföras med att det betalats ca 1 kr/kg för glycerin till rötning. Tillsammans gör detta att det blir svårt att hitta en lönsam användning för glycerinet vid användning som tillsatsmedel vid pelletering eller vid användning som bränsle. Glycerinet skulle därför inte vara intressant att använda i dessa tillämpningar.

C) Det finns dock en möjlighet att glycerinet skulle kunna ge positiva effekter som smörjmedel vid pelletering, vid lägre tillsatser än vad som studerats i den här studien, och då troligen tillsammans med något bindemedel. Detta är något som kan undersökas i kommande forskningsprojekt. Det finns exempel på att glycerin kan användas som smörjmedel. Glycerinet skulle då kunna få ett värde på ca 3 kr/kg då det finns exempel på att bindemedel vid pelletering betalats med 2,8–4,0 kr/kg. Potentialen för detta kan kanske vara ungefär 1 % av dagens träpelletsanvändning och då kanske vid en inblandning på 0,2–0,5 %, vilket skulle motsvara ungefär 40–100 ton glycerin. Skulle 5 % av 1 miljon ton halm pelleteras med en inblandning på 0,2–0,5 % glycerin skulle detta motsvara 100–250 ton glycerin. Om potentialen på grund av detta bedöms vara 150–350 ton glycerin, skulle det motsvara 0,9–2 % av det glycerin som bildats då alla fettsyraestrar som användes i Sverige 2008 omförestrades. Lokalt, från någon eller några mindre omförestringsanläggningar, skulle denna typ av användning för glycerinet kunna få betydelse.

### **Råd till näringen och slutsatser**

Råden till näringen blir att glycerin inte bör användas vid pelletering, då det sannolikt inte fungerar bra vid denna tillämpning. Ska glycerinet eldas, bör det ske tillsammans med ett dåligt bränsle, som redan ger problem vid förbränning med korrosiva påslag i rökkanaler m.m., t.ex. hackad eller riven halm, för att ej bränslets egenskaper ska försämrats. Det är sannolikt inte lämpligt att elda tillsammans med ett bra bränsle, t.ex. trä, och särskilt då inte om rökgaserna ska värmeväxlas vid hög temperatur i en ånggenerator eller en ångöverhettare. Glycerinet är sannolikt lönsammare i andra tillämpningar än eldning till värmeproduktion. Vid små tillsatser kan glycerin sannolikt fungera som smörjmedel vid pelletering av vissa bränslen.

Vill man ta reda på om glycerinet kan fungera som smörjmedel tillsammans med något billigt bindemedel vid pelletering av bränslen, fordras mer forskning.

### **Publikationer**

Bernesson S., Örberg H., Samuelsson R., Thyrel M., Hedman B., Kalén G. 2011. Glycerin från omförestring av vegetabiliska oljor som tillsatsmedel - praktiska försök med pelletering och eldning av några biobränslen. Glycerin from transesterification of vegetable oils as an additive - practical experiments with pelleting and burning of some biofuels. Rapport 034, Inst. f. energi och teknik, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala. ISSN 1654-9406.

### **Övrig resultatförmedling till näringen**

Publikationslista, Inst. f. energi och teknik: <http://www.slu.se/sv/fakulteter/nl/om-fakulteten/institutioner/institutionen-for-energi-och-teknik/publikationer-fran-energi-och-teknik/>.

Bioenergiportalen: <http://www.bioenergiportalen.se/?p=1368&m=865&page=bibliotek>.