CZASOPISMO INŻYNIERII LĄDOWEJ, ŚRODOWISKA I ARCHITEKTURY
JOURNAL OF CIVIL ENGINEERING, ENVIRONMENT AND ARCHITECTURE
JCEEA, t. XXXIV, z. 64 (4/II/17), październik-grudzień 2017, s. 395-402, DOI: 10.7862/rb.2017.257

Paweł P. WŁODARCZYK[1]
Barbara WŁODARCZYK[2]

WYKORZYSTANIE ZUŻYTEGO OLEJU RZEPAKOWEGO DO ZASILANIA OGNIWA PALIWOWEGO

Stały rozwój gospodarczy państw generuje znaczne ilości odpadów, przy jednoczesnym wysokim zapotrzebowaniu na energie elektryczną. Technologią, która potencjalnie mogłaby połączyć wykorzystanie odpadów wraz z produkcją energii jest technologia ogniw paliwowych. Ogniwa takie przetwarzają energię paliwa bezpośrednio w energię elektryczną z pominięciem procesu spalania paliwa. Niektóre substancje odpadowe mogłyby stanowić dla nich potencjalne paliwo. Oleje roślinne (również odpadowe) stanowią obecnie alternatywę dla oleju napędowego. Powinny więc również stanowić alternatywę dla paliw do zasilania ogniw paliwowych. Autorzy starają się w pracy przedstawić nowy kierunek zagospodarowania odpadowego oleju rzepakowego w sposób bezpośredni z pominięciem procesu spalania. Praca przedstawia elektroutlenianie oleju rzepakowego na gładkiej elektrodzie platynowej w wodnym roztworze H_2SO_4. Jako pośrednik, pozwalający na uzyskanie emulsji dodawanej do elektrolitu, wykorzystano Syntanol DS-10. Pomiarów dokonano w reaktorze szklanym sprzężonym z potencjostatem. Uzyskana gęstość prądu wyniosła 10 mA/cm^2. Wykazano, więc możliwość zasilania ogniwa paliwowego zużytym olejem rzepakowym. W prototypowym ogniwie zasilanym takim olejem uzyskano 53 mW mocy.

Słowa kluczowe: ogniwa paliwowe, olej rzepakowy, paliwo, inżynieria środowiska, odnawialne źródła energii

1. Wprowadzenie

Ogniwa paliwowe są urządzeniami pozwalającymi na wykorzystanie odnawialnych źródeł energii [1-4]. Główną zaletą tego typu ogniw jest wysoka sprawność [1, 2, 4-6], a najistotniejszym parametrem jest gęstość uzyskiwanego

[1] Autor do korespondencji / corresponding author: Paweł P. Włodarczyk, Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole; tel. 77 4016706; pawel.wlodarczyk@uni.opole.pl

[2] Barbara Włodarczyk, Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole; tel. 77 4016717; barbara.wlodarczyk@uni.opole.pl

prądu opisana funkcją wykładniczą Butlera-Volmera [7]. Jednak pomimo szerokiej wiedzy z dziedziny fizyki ciała stałego i kinetyki reakcji katalitycznych, zarówno dobór katalizatora, jak i dobór paliwa do konkretnego katalizatora przeprowadzany jest głównie metodami doświadczalnymi [8]. W przypadku katalizatorów konieczne jest poszukiwanie nowych, tańszych rozwiązań nie zawierających metali szlachetnych [9-11]. Natomiast w przypadku nowych paliw konieczne jest w pierwszej kolejności ustalenie możliwości ich utleniania i wyznaczenie gęstości prądu na katalizatorze wzorcowym (Pt) [7, 8].

Wpływ pracy ogniwa paliwowego na środowisko zależy w dużej mierze od stosowanego w nich paliwa. Najczystszym i najczęściej stosowanym paliwem jest wodór [2, 12-14]. Problem z jego przechowywaniem wymusza poszukiwanie nowych paliw, a w szczególności wskazane jest zwrócenie uwagi na biopaliwa [15-17]. Ponadto biopaliwa mogą być produktami ubocznymi z innych procesów. Jednym z takich produktów może być olej rzepakowy, który jest wykorzystywany najczęściej w celach spożywczych. Oleje odpadowe pochodzenia biologicznego mogą stanowić potencjalny surowiec do wytwarzania biopaliw obniżających emisje ditlenku węgla w cyklu życia biopaliwa [18-20]. Takie wykorzystanie olejów odpadowych wiąże się jednak z ich spalaniem. Z tego względu w pracy podjęto próbę analizy możliwości wykorzystania zużytego oleju rzepakowego jako substancji czynnej do produkcji energii elektrycznej w ogniwach paliwowych w sposób bezpośredni (z pominięciem procesu spalania).

2. Materiały i metodyka

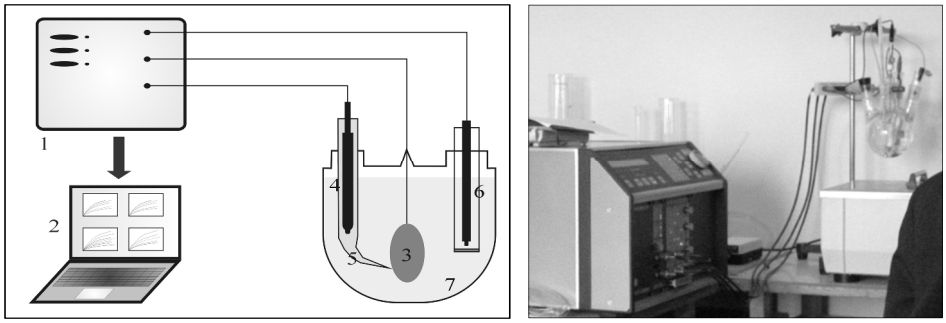
2.1. Materiał badawczy

Olejem wykorzystanym do badań był zużyty olej rzepakowy – wg katalogu odpadów kod 02 03 [21]. Pochodził on z kilku punktów gastronomicznych. Pozyskane oleje zmieszano w równych udziałach w celu uzyskania uśrednionej próbki. Olej rzepakowy charakteryzuje się niskim przewodnictwem elektrycznym, aby więc zapewnić wyższą przewodność zastosowano detergent - Syntanol DS-10 [25, 26]. Zastosowanie detergentu (uzyskanie emulsji) umożliwi ponadto dodanie oleju do elektrolitu. Wybór Syntanolu DS-10 był podyktowany również jego pełną biodegradowalnością [24, 25].

W celu przygotowania zużytego oleju rzepakowego do elektroutleniania, przygotowano emulsję [26]. Olej rzepakowy wstępnie filtrowano przy pomocy filtra polipropylenowego (20μm), a następnie przy pomocy standardowego filtra motoryzacyjnego dla oleju napędowego (3μm).

2.2. Stanowisko pomiarowe

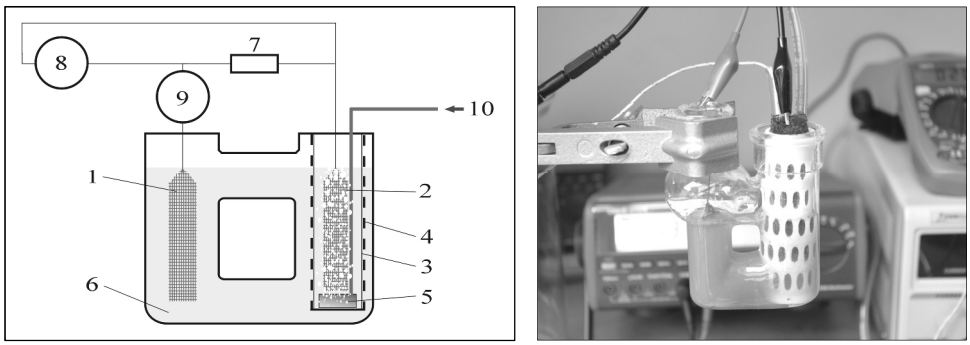
Pomiary przeprowadzono wykorzystując potencjostat Amel System 5000 (rys. 1) z reaktorem szklanym. Emulsję dodawano do elektrolitu (H_2SO_4). Elektroutlenianie przeprowadzono na gładkiej elektrodzie platynowej [7, 8]. Jako elektrodę porównawczą zastosowano półogniwo kalomelowe [27, 28].



Rys. 1. Schemat i widok stanowiska pomiarowego elektroutleniania emulsji zużytego oleju rzepakowego [opracowanie własne]
1–potencjostat, 2–komputer, 3–elektroda robocza (Pt), 4–elektroda porównawcza (półogniwo kalomelowe), 5–kapilara Ługina, 6–elektroda pomocnicza, 7–elektrolit z emulsją zużytego oleju rzepakowego

Fig. 1. Scheme and view of research position for research of grape seed oil emulsion electrooxidation with Pt catalyst [own compilation]
1–potentiostat, 2–computer, 3–working electrode (Pt), 4–reference electrode (saturated calomel electrode), 5–Luggin capillary, 6–auxiliary electrode, 7–electrolyte with used canola oil emulsion

W następnej kolejności zbudowano prototypowe ogniwo paliwowe (rys. 2).



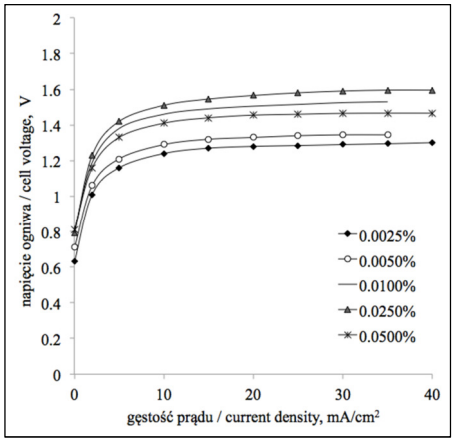
Rys. 2. Schemat i widok prototypowego ogniwa paliwowego zasilanego zużytym olejem rzepakowym [opracowanie własne]
1–anoda platynowa, 2–katoda ze stopu Ni-Co, 3–membrana PEM (Nafion), 4–osłona PEM, 5–bełkotka, 6–elektrolit z emulsją zużytego oleju rzepakowego, 7–odbiornik prądu, 8–woltomierz, 9–amperomierz, 10–powietrze

Fig. 2. Scheme and view of prototype fuel cell powering of used canola oil [own compilation]
1–Pt anode, 2–Ni-Co cathode, 3–PEM (Nafion), 4–PEM cover, 5–bubbler, 6–electrolyte with emulsion of used canola oil, 7–electricity receiver, 8–voltmeter, 9–amperemeter, 10–air

Anodę wykonano z siatki platynowej (4,0x1,5 cm). Natomiast jako katodę siatkę z katalizatorem Ni-Co (3,0x2,0 cm) [27, 29]. Katoda była stale napowietrzana. Jako membranę PEM wykorzystano Nafion 117 [30], który umieszczono w osłonie z tworzywa ABS. Osłona została wydrukowana w technologii druku 3D (grubość warstwy 140μm).

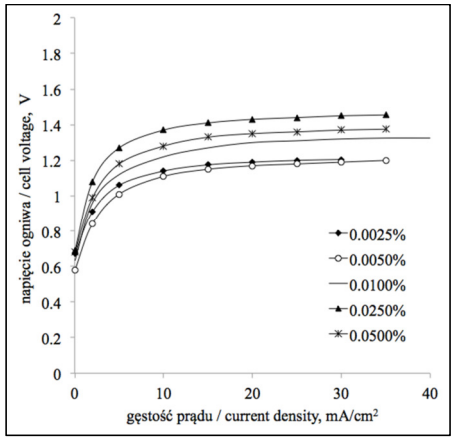
3. Wyniki badań

W pierwszej kolejności dokonano elektroutleniania tylko detergentu Syntanol DS-10 [26, 27]. Elektroutlenianie samego detergentu pozwoliło na określenie czy uzyskiwana gęstość prądu nie jest generowana jedynie z elektroutleniania czystego detergentu. Drugim etapem było, więc elektroutlenianie emulsji zużytego oleju rzepakowego w wodnym roztworze H_2SO_4 (0,1n). Stężenie analizowanego oleju wynosiło odpowiednio 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0.0500% Rys. 3-5. przedstawiają krzywe polaryzacyjne elektroutleniania emulsji zużytego oleju rzepakowego w roztworze H_2SO_4 dla różnych stężeń oleju w zakresie temperatur 293÷333K.



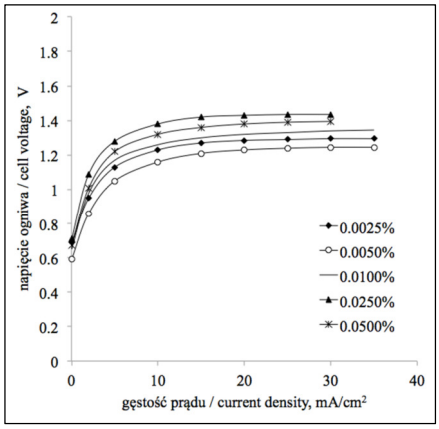
Rys. 3. Krzywe polaryzacyjne elektro-utleniania emulsji oleju napędowego w 0,1n roztworze H_2SO_4 (w temp. 293K). Stężenie oleju napędowego wynosiło 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500% [opracowanie własne]

Fig. 3. Polarization curves of used canola oil electrooxidation in 0.1n concentration of electrolyte H_2SO_4 at temperature 293K; Concentration of diesel fuel was equal 0.0025%; 0.0050%; 0.0100%; 0.0250% and 0.0500% [own compilation]



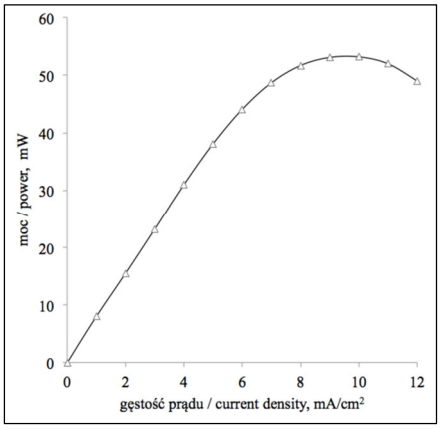
Rys. 4. Krzywe polaryzacyjne elektro-utleniania emulsji oleju napędowego w 0,1n roztworze H_2SO_4 (w temp. 313K). Stężenie oleju napędowego wynosiło 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500% [opracowanie własne]

Fig. 4. Polarization curves of used canola oil electrooxidation in 0.1n concentration of electrolyte H_2SO_4 at temperature 313K; Concentration of diesel fuel was equal 0.0025%; 0.0050%; 0.0100%; 0.0250% and 0.0500% [own compilation]



Rys. 5. Krzywe polaryzacyjne elektro-utleniania emulsji oleju napędowego w 0,1n roztworze H_2SO_4 (w temp. 333K). Stężenie oleju napędowego wynosiło 0,0025%; 0,0050%; 0,0100%; 0,0250% i 0,0500% [opracowanie własne]

Fig. 5. Polarization curves of used canola oil electrooxidation in 0.1n concentration of electrolyte H_2SO_4 at temperature 333K; Concentration of diesel fuel was equal 0.0025%; 0.0050%; 0.0100%; 0.0250% and 0.0500% [own compilation]



Rys. 6. Krzywa mocy prototypowego ogniwa paliwowego zasilanego zużytym olejem napędowym – Pomiary zostały dokonane dla temperatury 313K, dla 0,0025% stężenia oleju [opracowanie własne]

Fig. 6. Power curve of prototype fuel cell powering used canola oil (Fig. 2) - Measurement at the temperature of 313K, for 0.0025% of concentration of used canola oil [own compilation]

Na rys. 6 przedstawiono krzywą mocy prototypowego ogniwa paliwowego zasilanego zużytym olejem rzepakowym. Pomiary zostały wykonane dla temperatury 313 K, dla 0,0025% stężenia zużytego oleju.

4. Dyskusja wyników i wnioski

Bezprądowy potencjał elektrody ustalał się w czasie ok. 20 min i zawierał się w zakresie 0,61÷1,41 V. Z krzywych na rys. 3-5 wynika, że w zakresie temperatur 293÷333K na elektrodzie platynowej w wodnym roztworze H_2SO_4 zachodzi elektroutlenianie zużytego oleju rzepakowego dla wszystkich koncentracji oleju w emulsji. Pomiary wykazały uzyskanie najwyższej gęstości prądu (10 mA/cm^2) dla temperatury 313K (rys. 5). Wartość ta jest wyższa od elektroutleniania czystego oleju rzepakowego [16], a także od gęstości prądu elektroutleniania oleju z pestek winogron i oleju słonecznikowego [17, 27]. Przeprowadzone wcześniej pomiary wartości gęstości prądu elektroutleniania samego detergentu Syntanol DS-10 w wodnym roztworze H_2SO_4 były we wszystkich analizowanych przypadkach (293K, 313K, 333K) niższe niż elektroutlenianie emulsji zużytego oleju rzepakowego. Powyżej temperatury 333K elektroutlenianie Syntanolu DS-10 następowało jednak szybciej niż elektroutlenianie emulsji analizowanego oleju. Budując, więc kwasowe ogniwo paliwowe zasilane zużytym

olejem rzepakowym oraz wykorzystując Syntanol DS-10 jako detergent, należy nie przekraczać tej wartości temperatury. W zbudowanym prototypowym ogniwie (rys. 2) uzyskano niewielką moc wynoszącą 53 mW. Celem pracy było wykazanie nowego kierunku wykorzystania roślinnych olejów odpadowych. Wykazano, więc możliwość wykorzystanie potencjału w/w olejów (oleju rzepakowego) do celów wytwarzania energii elektrycznej z pominięciem procesu spalania. Należałoby jednak zwrócić uwagę, że wstępnych wyników badań w tym zakresie nie powinno się bezpośrednio porównywać z parametrami ogniw paliwowych konstruowanych z definicji dla wysokoaktywnych paliw takich jak np. wodór czy hydrazyna. Wyniki badań wskazują jednak na konieczność dalszej kontynuacji badań w tym zakresie, szczególnie w doborze odpowiednich katalizatorów do konkretnego paliwa (w tym wypadku substancji odpadowej).

Literatura

[1] Redey R.: Ogniwa paliwowe, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.

[2] Stolten D.: Hydrogen and fuel cells. Fundamentals. Technologies and Applications,: Wiley-VCH, Weinheim 2010.

[3] Larminie J., Dicks A.: Fuel cell system explained, John Wiley & Sons, Hoboken 2003.

[4] Hoogers G.: Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Boca Raton 2004.

[5] O'Hayre R., Cha S-W., Colella W., Prinz F.B.: Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, Hoboken 2005.

[6] Fuel cell handbook, Seventh edition, EG & G Technical Services Inc., U.S. Departament of Energy, Washington 2004.

[7] Bockris J. O'M., Reddy A.K.N.: Modern Electrochemistry, Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York 2000.

[8] Twigg M.V.: Catalyst Handbook, Wolfe Publishing Ltd., London 1989.

[9] Wang Z.B., Yin G.P., Zhang J., Sun Y.C., Shi P.F.: Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt–Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell, Electrochimica Acta, 51 (26), 2006, pp.5691-5697. DOI:10.1016/j.electacta.2006.03.002.

[10] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Ni-Co alloy as catalyst for fuel electrode of hydrazine fuel cell, China-USA Business Review, 14 (5), 2015, pp. 269-279. DOI: 10.17265/1537-1514/2015.05.005

[11] Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Porównanie skuteczności elektroutleniania w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katalizatorem stalowym i napowietrzania w oczyszczaniu ścieków, Inżynieria i Ochrona Środowiska 18 (2), 2015, pp. 189-198.

[12] Rifkin J.: The Hydrogen Economy, Jeremy P. Tarcher Penguin, New York 2003.

[13] Steele B., Heinzel A.: Materials for fuel-cell technologies, Nature 414, 2001, pp. 345-352.

[14] Ross D.K.: Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, Vacuum 80 (10), 2006, pp. 1084-1089.

[15] Milewski J., Lewandowski J.: Biofuels as fuels for high temperature fuel cells, Journal of Power Technologies, 93 (5), 2013, pp. 347-353.

[16] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Electrooxidation of canola oil with Pt catalyst in acid electrolyte, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 17(2), 2015, pp. 9-28.

[17] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Electrooxidation of sunflower oil in acid electrolyte, New Trends in Management and Production Engineering - Regional, Cross-border and Global Perspectives, Shaker Verlag, 2016, pp. 188-198.

[18] Jęczmionek Ł., Lubowicz J.: Nowe procesy rafineryjne w badaniach INiG, Przemysł Chemiczny, 88 (7), 2009, pp. 778-780.

[19] Jęczmionek Ł.: Oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce jako surowce do uzyskania biokomponentów paliwowych II generacji, Nafta-Gaz, 7, 2010, pp. 613-620.

[20] Jungmeier G., Pucker J.: Life cycle assessment of transportation biofuels – greenhouse gas emission of 1st and 2nd generation biofuels in comparison to gasoline, diesel and natural gas, TAE proceedings, 2011, pp. 53-54.

[21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014r. w sprawie katalogu odpadów. Dz. U. 2014 poz. 1923.

[22] Paraska O., Karvan S.: Mathematical modelling in scientific researches of chemical technology processes, Technical Transactions. Mechanics, Cracow University of Technology Press, 107(2M), 2010, pp. 203-210.

[23] Sakharov Iu.I., Rastiannikov E.G., Verbitskaia G.M., Tarasova L.N.: Washability of Syntanol DS-10 from kitchen utensils (article in Russian), Vopr Pitan. Jul-Aug (4), 1975, pp. 75-77.

[24] Kravchenko A.V., Rudnitskii A.G., Nesterenko A.F., Kublanovskii V.S.: Degradation of Syntanol DS-10 promoted by energy transfer reactions, Ukrainian Chemistry Journal C/C of Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal 60 (11), 1994, pp. 11-13.

[25] Ignatov O.V., Shalunova Iu.V., Panchenko L.V., Turkovskaia O.V, Ptichkina N.M.: Degradation of Syntanol DS-10 by bacteria immobilized in polysaccharide gels (article in Russian), Prikl Biokhim Mikrobiol., 31 (2), 1995, pp. 220-223.

[26] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Powering fuel cell with crude oil, Journal of Power Technologies, 93 (5), 2013, pp. 394-396.

[27] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Possibility of fuel cell powering with grape seed oil, QUAESTI-Virtual Multidisciplinary Conference, 3 (1), 2015, pp. 300-304. DOI:10.18638/quaesti.2015.3.1.210.

[28] Holtzer M., Staronka A.: Chemia fizyczna, Wprowadzenie, Wydawnictwa AGH, Kraków 2000.

[29] Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Possibility of using Ni-Co alloy as catalyst for oxygen electrode of fuel cell, Chinese Business Review, 14 (3), 2015, pp. 159-167. DOI:10.17265/1537-1506/2015.03.005.

[30] Sumner J.J., Creager S.E., Ma J.J.: DesMarteau D.D, Proton Conductivity in Nafion 117 and in a Novel Bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide Ionomer Membrane, J. Electrochem. Soc., 145 (1), 1998, pp. 107-110. DOI: 10.1149/1.1838220.

USE OF USED CANOLA OIL TO POWERING OF FUEL CELL

S u m m a r y

The constant economic development of countries generates significant amounts of waste, while at the same time high demand for electricity. The technology that could potentially combine waste utilization with energy production is fuel cell technology. Fuel cells convert fuel energy directly into electricity without intermediate stadium like fuel combustion process. Some waste substances could be a potential fuel for fuel cells. Vegetable oils (also waste) are now an alternative to diesel oil. These oils potentially can also be fuels for fuel cells. In paper the authors' try to present a new direction of using waste canola oil in a direct way, without combustion process. The paper presents measurements of electrooxidation of used canola oil emulsion prepared on the basis of a non-ionic surfactant on a smooth platinum electrode in an aqueous solution of H_2SO_4. The resulting current density reached the level of 10 mA/cm^2. So, the possibility of using used canola oil as fuel for fuel cells has been proved. Power was obtained in prototype fuel cell was obtained is equal 53 mW.

Keywords: fuel cell, canola oil, fuel, environmental engineering, renewable energy sources

Przesłano do redakcji: 30.12.2017 r.
Przyjęto do druku: 29.12.2017 r.