



BEZPEČNOSTNÉ ASPEKTY PRIEMYSELNEJ VÝROBY BIOETANOLU ZO ŠKROBNATEJ BIOMASY

Alica BARTOŠOVÁ – Maroš SIROTIK – Anna MICHALIKOVÁ

SAFETY ASPECTS OF INDUSTRIAL BIOETHANOL PRODUCTION FROM STARCH BIOMASS

ABSTRAKT

Predkladaný príspevok pojednáva o problematike bezpečnostných aspektov priemyselnej výroby bioetanolu z kukurice, najmä jej fermentačnej a destilačnej časti. Stručne popisuje postup výroby a charakteristiku bioreaktora a jeho častí. Cieľom príspevku bolo popísať hlavné riziká spojené s procesom fermentácie, ako aj zdravotné riziká a možnosti chemických únikov.

Kľúčové slová: bioetanol, bezpečnostný aspekt, ochrana zdravia, škrob

ABSTRACT

The present contribution deals with the issue of the safety aspects of the industrial production of bioethanol from corn, in particular fermentation and distillation part. Briefly describes the manufacturing process and the characteristics of the bioreactor and its parts. The paper aimed to describe the main risks associated with the fermentation process, as well as health risks and the possibility of chemical leaks.

Keywords: bioethanol, safety aspect, occupational health, starch

ÚVOD

Hierarchia úspešnej kultúry bezpečnosti v organizácii je založená na riadiacej filozofii, ktorá robí bezpečnosť prioritou. Ak ste úspešní, budete ťažiť z výhod práce so zamestnancami, ktorí veria, že ich bezpečnosť a vlastný záujem je ich zodpovednosť. Bezpečnosť by preto mala byť najvyššou prioritou v každej priemyselnej výrobe, nad všetkými ostatnými cieľmi. Presná identifikácia nebezpečenstvá a riziká predstavuje veľmi dôležitý prvý krok smerom k riadeniu a efektívnej kontrole každej priemyselnej výroby. Nehody s chemikáliami a/alebo veľké objemy bioetanolu, vznikajúce vedľajšie produkty môžu spôsobiť zranenie, straty na životoch, škody na majetku, alebo kontamináciu životného prostredia. Bioetanol hrá čoraz dôležitejšiu úlohu nielen v chemickom a potravinárskom priemysle, ale aj v oblasti energetiky a hlavne dopravy. Bioetanol je úplne kompatibilný so štandardným benzínom, ale jeho použitie ako paliva vyžaduje niekoľko opatrení. Etanol je mierne korozívny a môže poškodiť niektoré ľahké kovy. Rovnako ako bionafta je vynikajúce rozpúšťadlo, ktoré by potenciálne mohlo rozpúšťať určité typy elastomérov. Je preto nevyhnutné zabezpečiť kompatibilitu použitých materiálov v oblasti distribúcie a systémov dodávok paliva pred samotným použitím tohto typu biopaliva. Systém je navrhnutý tak, aby sa zabránilo akémukoľvek zhoršeniu motora a ostatných častí. Bioetanol môže byť použitý ako palivo (alebo prísada) mnohými rôznymi spôsobmi, napríklad:

- etanol s obsahom vody – v motoroch na spaľovanie etanolu alebo v upravených dieselových motoroch;
- bezvodý etanol (0-25 obj. %) – v zmesi s benzínom v tradičných motoroch;
- bezvodý etanol (0-85 obj. %) – v zmesi s benzínom vo flexibilných palivových vozidlách (FFV - flexible fuel vehicles);
- ETBE (0-15 obj. %) – v zmesi s konvenčným benzínom;
- bezvodý etanol (0-3 obj. %) – v zmesi s naftou bez aditív;
- bezvodý etanol (10-15 obj. %) - v zmesi s naftou, v prítomnosti emulgátora [1].

Väčšina automobilov nie je v súčasnosti konštruovaná na využívanie biopalív, ale situácia sa mení. Bioetanol sa najčastejšie používa v zmesi s benzínom v koncentráciách 10 % etanolu a 90 % benzínu, známej ako E10. V rámci EÚ je sa používa aj v zmesi 5 % s benzínom podľa EN 228. Niektoré krajiny s biopalivovým programom používajú zmes bioetanol-benzín, napríklad USA (E10 a pre „flexible-fuel vehicle“ FFV – automobil s flexibilným motorovým palivom E85), rovnako ako aj Kanada a Švédsko, India (E5), Austrália, Thajsko, Čína, Kolumbia a Peru (E10), Paraguaj (E7) a Brazília (E20, E25 a pre FFV v akákoľvek zmes) [2].

Energetický obsah etanolu je 26,8 MJ kg⁻¹, benzínu 43,7 MJ kg⁻¹, teplota varu etanolu je 78,3 °C, benzínu 99,2 °C, oktánové číslo etanolu 106, benzínu 79 – 98. Jeden liter bioetanolu nahradí 0,65 litra benzínu. Vysoký obsah kyslíka podporuje spaľovanie zmesi etanolu s benzínom.

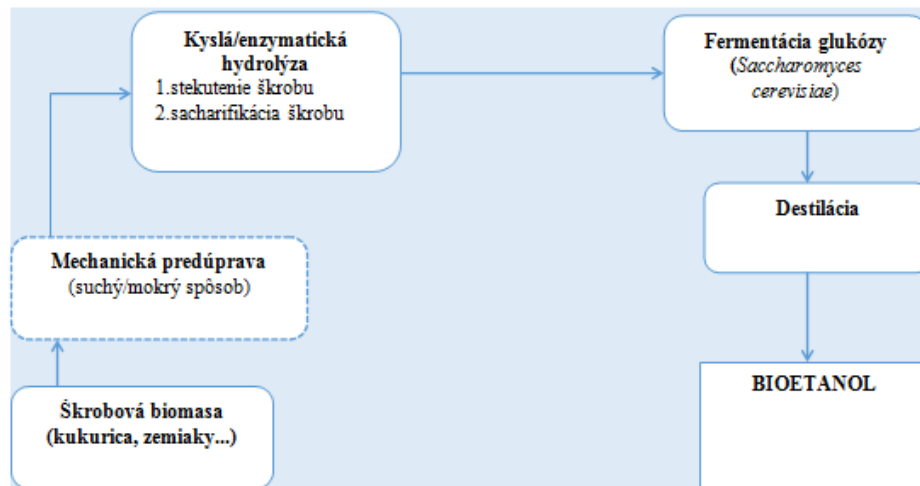
Nevýhodou etanolu je spôsobovanie rýchlejšej korózie kovových materiálov. Má detergentný účinok (odstraňuje oleje) a poškodzuje plastické hmoty. Nevýhodou sú aj výpary s negatívnym účinkom na ľudský organizmus s vplyvom na schopnosť vodiča viesť motorové vozidlo. Výpary môžu byť problémom pri čerpaní pohonných hmôt. Pri nižších teplotách môže nastať horšie štartovanie motora a spolu s nižším energetickým obsahom paliva, spôsobujú jeho vyššiu spotrebu. Pri spaľovaní tiež dochádza k vyššej tvorbe aldehydov vo výfukových plynch, čo je však ale možné vyriešiť použitím katalyzátorov, ktoré znižujú tvorbu aldehydov až o 80 % [3].

VÝROBA BIOETANOLU

Všeobecne možno povedať, že etanol môže byť vyrobený z akéhokoľvek druhu polysacharidového materiálu, ktorý má typický vzorec $(CH_2O)_n$. Možno ich rozdeliť do troch hlavných skupín: cukornatá, škrobnatá a lignocelulózo­vá biomasa [4]. V závislosti od druhu použitej biomasy sa technologický postup výroby líši v niektorých krokoch, ktoré sú podrobne popísané v jednotlivých podkapitolách.

Medzi bežne používané plodiny patria zemiaky, ktoré predstavujú najpoužívanejšiu surovinu pre produkciu etanolu v Nemecku a východnej Európe. Okrem škrobu, zemiaky obsahujú aj malé množstvo cukrov, najmä sacharózu, glukózu a fruktózu, ktorých obsah sa ale líši v závislosti od odrody, stupňa zrelosti zemiakov, podmienok pestovania ako aj podmienok skladovania [5].

Tiež sa bežne používa aj pšenica s obsahom škrobu okolo 60 %, ryža s obsahom škrobu okolo 55 % alebo tritikale a maniok. V súčasnosti najpoužívanejšou surovinou využívanou najmä v Severnej a Južnej Amerike ako aj v Európe, je kukurica.



Obr. 1 Proces výroby etanolu zo škrobnatých surovín

Mechanická predúprava

Prvým krokom vo výrobe je mechanická predúprava za sucha alebo za mokra, kde sa biomasa pomelie alebo rozdrví na požadovanú veľkosť.

Enzymatická hydrolyza

Proces premeny škrobu na glukózu pozostáva z troch krokov. Prvým krokom je tzv. *želatínácia (gelatinizácia)*, je to proces, ktorý rozkladá intermolekulárne kryštalické zväzky škrobových molekúl v prítomnosti vody a tepla, čo umožňuje vodíkovým väzbám prijať viac vody. Tým dochádza k rozrušeniu škrobových zŕn a škrobové granule sa premenia na želatínu a vytvorí sa mäkká hustá zmes krémovej konzistencie. V druhom kroku sa pôsobením pridaného enzýmu α -amylázy uskutoční stekutenie škrobu, čím sa narušia 1,4-väzby v náhodných bodoch molekuly škrobu. Amylóza sa tak oddelí od amylopektínu. Vznikajú dextríny ktoré sú oveľa fluidnejšie. α -amyláza znižuje viskozitu a zároveň vytvára podmienky pre reakciu ďalšieho enzýmu glukozidázy, ktorého cieľom je scukornatenie (sacharifikácia) škrobového roztoku, čiže premeny nefermentovateľných dextrínov na fermentovateľnú glukózu [5].

Fermentácia

Hydrolyzát z enzymatickej hydrolyzy už obsahuje skvasiteľný monosacharid – glukózu, ktorý môže byť fermentovaný pomocou mikroorganizmov alebo kvasiniek. Najčastejšie používané a zároveň aj ekonomicky najvýhodnejšie sú kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*. Fermentácia prebieha v bioreaktoroch v neprítomnosti kyslíka pri teplote 30 ± 1 °C po dobu 72 hodín [6,7]. Tento krok je rovnaký bez ohľadu na vstupnú surovinu.

Destilácia

Posledným krokom je destilácia pre separáciu etanolu, ako konečného a požadovaného produktu [6,7].

Fermentačná kaša - zápara obyčajne obsahuje 7 – 7,5 % (w/w) etanolu. Po prvom stupni destilácie je možné dosiahnuť 35 – 45 % (w/w) etanol, ktorý sa zvyčajne ešte vedie do druhej destilačnej kolóny. Po treťom stupni destilácie je možné dosiahnuť etanol s koncentráciou 96,4 %, čiže maximálnu možnú koncentráciu etanolu s vodou (azeotropická zmes).

Bezvodý etanol, ktorý sa pridáva do paliva sa ďalej dočisťuje destiláciou v prítomnosti rozpúšťadla, napr. hexánu alebo benzénu, alebo sa dočisťuje na membránových sítach [8].

Ako destilačný zvyšok ostávajú tzv. výpalky, ktoré obsahujú ešte veľké množstvo organického materiálu. Po vysušení môže byť využité ako hnojivo alebo sa môžu priamo spaľovať. Pre ich vysokú nutričnú sa spracovávajú na krmivo pre skrmovanie hospodárskych zvierat, na výrobu bioplynu, alebo na výrobu látok akými sú glycerol, vitamíny, bielkoviny, aminokyseliny a ďalšie. Ich zloženie závisí od druhu použitej biomasy, druhu a kvality predúpravy, metódy kvasenia, stupňa prekvasenia záparty a od spôsobu riadenia procesu destilácie [9].

BEZPEČNOSTNÉ ASPEKTY PRIEMYSELNEJ VÝROBY BIOETANOLU

Najdôležitejšie zariadenie v procese výroby bioetanolu je bioreaktor. Prebieha tu proces stekutenia škrobu, sacharifikácie (scukornatenie) aj samotnej fermentácie. Medzi niektoré kritéria kladené na bioreaktor patria: požiadavky na tlak a teplotu, chemickú kompatibilitu, fyzikálnu odolnosť, schopnosť úplného uzavretia a tesnenia, izoláciu, elektrické uzemnenie, možnosť priebežnej kontroly procesu a jednoduché čistenie. Všeobecne platí, že vhodnou voľbou sú plastové bioreaktory, pretože sú lacnejšie, umožňujú ľahký prístup pre údržbu a taktiež senzorkové riadenie procesu. Je tiež žiaduce ak sa dajú regulovať teplotné a tlakové podmienky, nakoľko tieto môžu zvýšiť rýchlosť reakcie v samotnom procese výroby bioetanolu. Avšak, plastové bioreaktory sú zväčša určené pre použitie pri atmosférickom tlaku a relatívne nízkych teplotách. Ak sa vytvorí zvýšený tlak alebo vákuum, môže to spôsobiť nadmernú deformáciu alebo poškodenie reaktora. Teploty presahujúce odporúčania výrobcu môžu tiež znížiť účinnosť reaktora. Ďalej je ťažké zabezpečiť primerané elektrické uzemnenie pre nekovové materiály, aby sa zabránilo vzniku statického náboja, ktorý by mohol byť zdrojom požiaru alebo výbuchu [10]. Medzi ďalšie požiadavky na bezpečnosť systému patria:

- Všetky potrubia, rúrky, hadice, ventily a tesnenia by mali spĺňať podmienky pre systém teplota/tlak, chemickú odolnosť, a dlhodobé požiadavky na trvanlivosť. Bioetanol môže zmäkčiť alebo degradovať prírodné gumové hadice a tesnenia, čo môže viesť k úniku produktu. Mosadz, bronz, meď, olovo, cín alebo zinok tiež môžu vplyvom chemickej reakcie skorodovať.
- Medzi elektrické zariadenia patria motory, čerpadlá, vykurovacie telesá, ventilátory a osvetlenie. Potenciálne môžu tieto časti vznietiť výpary alkoholu, čo by viedlo k vzniku iskier, zvýšeniu povrchových teplôt a následnému zlyhaniu elektrických zariadení až po požiar.
- Elektricky poháňané čerpadlá či už odstredivé alebo objemové sa používajú na prenos a šírenie kvapaliny a je im potrebné venovať osobitnú pozornosť. Nebezpečná situácia môže nastať: prekročením teploty v dôsledku opotrebovania hlavice čerpadla (odstredivé) alebo zaseknutiu rotora, pretlakovaním potrubia, ak sa opotrebojú hlavice u objemových čerpadlami bez vnútorného pretlakového ventilu, ak dôjde k prehriatiu motora alebo iskreniu kvôli nedostatočnej veľkosti motora alebo nesprávnej inštalácii.

Hlavné riziká spojené s výrobou etanolu v procese fermentácie sú vzhľadom na horľavosť etanolu a možnosť vzniku výbušnej zmesi. Pary etanolu počas destilácie predstavujú rizikový zdroj požiaru alebo výbuchu. Ďalšie riziká sa vyskytujú vzhľadom k vysokým teplotám a tlakom v reaktore, ktoré je možné presne nastaviť. Prakticky, žiadne väčšie riziká sa nespájajú s fermentačným procesom, s výnimkou tých, ktoré vyplývajú z destilácie. Len v tomto úseku výroby bioetanolu môže koncentrácia etanolu predstavovať nebezpečenstvo vzniku požiaru [10].

Zdravotné riziká sú individualizované iba v prípadnej expozície oxidom uhličitým v priebehu kvasenia a na pary etanolu v destilačnej časti procesu. K chemickým únikom môže dôjsť z rôznych príčin. Niektoré príklady príčin sú:

- Zlyhania uzatvorení. Možné poruchy izolácie v rozsahu od malých, napr. kvapka z poškodenej armatúry, až po veľké, napr. keď sa vyleje celý obsah nádrže alebo reaktora. Veľkosť uzatváracích jednotiek sa líši podľa zariadenia v závislosti od rozsahu výroby.
- Zlyhanie procesu. Zlyhanie procesu výroby je často dôsledkom chýb obsluhy. Ak je navrhovaný proces správny, budú bezpečnostné ventily zariadenia schopné zabrániť zlyhaniu a vetracie toky budú smerovať do bezpečných miest. Schopnosť zariadenia správne fungovať, alebo sa správne ukončiť v prípade evakuácie alebo mimoriadnej udalosti, závisí predovšetkým na riadiacom systéme, t.j. ako je automatizovaný, a či je alebo nie je bezpečne navrhnutý a na koľko sa môže trvalo poškodiť. Ak kontrola systému nie je funkčná, potom je pravdepodobné, že narušenie systému a teda celého procesu bude pokračovať, pokiaľ sa ručne nevypne. Ale ak je systém dobre navrhnutý, malo by byť zariadenie automaticky vypnuté riadnym spôsobom.
- Poruchy zariadení. Sú to rôzne poruchy snímačov, čerpadiel, ventilov, ktoré nie sú schopné sa správne uzavrieť alebo otvoriť, pokazené alebo inak poškodené zariadenia, upchaté potrubia, atď.
- Úžitkové straty. Najzrejmější úžitková strata je výpadok elektrického prúdu. V niektorých prípadoch to môže byť aj dodávka chladiaceho média.
- Vedľajšie chemické reakcie. Kým chemizmus výroby etanolu je pomerne stály a známy, vždy je tu možnosť, že sa môže vyskytnúť vznik vedľajších chemických reakcií. Tieto môžu vzniknúť v dôsledku chybného označenia látok, nesprávnym použitím látok, zlým dávkovaním, alebo použitím kontaminovaných látok [11].

Príčinou zvýšenej teploty a tlaku vo fermentore môže byť väčšie množstvo zmesi v nádobe, mechanické poškodenie zariadenia, nesprávne nastavenie súčastí a funkcií zariadenia, nesprávne nastavená teplota, uzavretý ventil a pod. V prípade úniku plynov je potrebné zabezpečiť dostatočné vetranie priestorov aby sa zabránilo vzniku výbušnej atmosféry. Mali by sa dodržiavať limity stanovené pre bezpečné a riadne fungovanie zariadenia, aby nedošlo k ich preťaženiu.

Medzi najdôležitejšie opatrenia patrí kontrola pred a počas výrobného procesu. Pri kontrole treba dbať najmä na tlak a teplotu, nakoľko môžu byť príčinou vzniku nehôd. Tiež je potrebné zabezpečiť používanie nepoškodeného chemického skla a kompatibilitu jednotlivých častí, ktoré spolu vytvárajú spoje a prepojenia. Všetky spoje musia byť spoľahlivo tesné.

Pri destilácii sa vytvárajú pary alkoholu, ktoré sú v zmesi so vzduchom výbušné. Pri prípadnom úniku pár alkoholu je možná ich iniciácia od ohrevného hniezda. Z tohto dôvodu je potrebné dbať na kvalitu a tesnosť jednotlivých spojov destilačnej aparatury. Rovnako dôležitý je aj prívod dostatočného množstva studenej vody ako chladiaceho média, ktoré zabezpečí skondenovanie pár bez úniku.



Dôležitým opatrením je údržba zariadení. Dobrý stav zariadenia zohráva kľúčovú úlohu pri zabezpečení bezpečnosti. Poškodenie či už mechanické alebo elektrické zariadenia alebo ktorejkoľvek jeho časti zvyšuje možnosť vzniku havárie. Je nutné zabezpečiť pravidelné a odborné kontroly a údržby. Obsluhu zariadení je takisto nutné pravidelne školiť a vzdelávať a aby sa v maximálnej možnej miere predišlo vzniku nežiaducej udalosti.

ZÁVER

Vytváranie kultúry bezpečnosti vyžaduje zmenu v myslení vo všetkom od zaistenia finančných prostriedkov na pestovanie, zber až po samotnú produkciu palivového bioetanolu. Komplexný prístup k bezpečnosti začína v celom systéme produkcie bioetanolu a zvážením všetkých možných oblastí pre riziko, z ktorých sa následne vypracujú dokumentácie pre prevenciu nehôd. Dodržiavaním bezpečnostných zásad so zreteľom na ochranu zdravia, poškodenie majetku alebo znečistenia životného prostredia ako aj pravidelné školenia a kontroly je možné stiahnuť ohrozenie na minimum.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: „Hybridný elektrický zdroj pre technicko-poradenské laboratórium využitia a propagácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS 26220220056), spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Biofuels Platform, *Production of bioethanol in the UE*, [cit. 05. 05.2012], Dostupné na internete: <http://www.biofuels-platform.ch/en/infos/eu-bioethanol.php>
- [2] BALAT, M., 2011, Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review, In *Energy Conversion and Management*, p. 858–875, ISSN: 0196-8904
- [3] ŠOOŠ, Ľ., KOLEJEK, M., URBAN, F., 2012, *Biomasa – Obnoviteľný zdroj energie*, STU SJF, ISBN 978-80-970957-3-4
- [4] WALKER, M.G., 2010, *Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol*, ISBN 978 87 7681 681 0
- [5] ROEHR, M., 2001, *The Biotechnology of Ethanol Classical and Future Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim ISBN: 3-527-30199-2
- [6] Plant Finder, *Lemna minor*, [cit. 23.11.2012]. Dostupné na internete: <http://www.aquaticplantcentral.com/forumapc/plantfinder/details.php?id=131>
- [7] XU, J., WEIHUA, C., CHENG, J.J., STOMP, A.M., 2011, Production of high-starch duckweed and its conversion to bioethanol, In *Biosystems Engineering* 110(2011) s.67-72, ISSN: 1537-5110
- [8] PANDLEY, A., LARROCHE, CH., RICKE, S.C., DUSSAP, C-D., GNANSOUNOU, E., 2011, *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*, In Academic Press, s.629, ISBN: 978-0-12-385099-7
- [9] HLAVAČKA, V., 2008, *Možnosti materiálového a energetického využitia obilných a kukuričných liehovarníckych výpalkov*, EVH SK, s.r.o
- [10] WEN, Z., BANTZ, S., BACHMANN, CH., BRODRICK, CH.J., SCHWEITZER, L., 2009, *Small-Scale Biodiesel Production: Safety, Fuel Quality, and Waste Disposal Considerations*, Virginia cooperative extension, [cit. 05.05.2012], Dostupné na internete: http://pubs.ext.vt.edu/442/442-885/442-885_pdf.pdf
- [11] KIMBLE, J., SIMES, W., ALLEN, H., 2008, *Ethanol manufacturing facility response overview*, Weston Solutions, Inc.

ADRESY AUTOROV:

Alica BARTOŠOVÁ, Ing., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >alica.bartosova@stuba.sk<

Maroš SIROTIK, RNDr., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

Anna MICHALIKOVÁ, Ing., CSc., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >anna.michalikova@stuba.sk<

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.