

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Rimvydas Liužinas

**BIODYZELINO, PAGAMINTO IŠ DUMBLIŲ  
BIOMASĖS, TYRIMAS**

Naftos technologinių procesų studijų programos magistro  
baigiamasis darbas

Klaipėda, 2014

# Turinys

<b>IVADAS</b> .....	6
<b>I. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	8
1.1. Priežastys skatinančios biodegalų gamybą ir naudojimą Lietuvoje .....	8
1.2. Biodyzelino gamyba Lietuvoje .....	9
1.3. Dumblių biomasės naudojimas biodyzelino gamyboje .....	10
1.4. Dumblių biomasės auginimo reaktorių sistemos .....	12
1.5. Lipidų ekstrakcijos iš dumblių biomasės metodai .....	19
1.6. Lipidų konversijos į biodyzeliną technologija.....	21
1.7. Kokybiniai biodyzelino reikalavimai.....	24
<b>II. TYRIMO METODAI</b> .....	27
2.1. Eksperimento atlikimo eiga .....	27
2.2. Dumblių rūšies parinkimas ir lipidų kiekio nustatymas .....	28
2.3. Riebiųjų rūgščių esterių gamyba ir tyrimai.....	30
2.4. Riebiųjų rūgščių esterių fizikinių ir cheminių savybių nustatymas.....	35
2.4.1. Tankis .....	35
2.4.2. Klampis.....	36
2.4.3. Ribinė filtruojamumo temperatūra .....	36
2.4.4. Oksidacinis stabilumas .....	37
2.4.5. Šilumingumas .....	38
<b>III. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	39
3.1. Lipidų masės dalis dumblių biomasėje.....	39
3.2. Riebiųjų rūgščių sudėties priklausomybė gaminamo biodyzelino kokybei.....	41
3.3. Riebiųjų rūgščių esterių gamyba.....	42
3.4. Riebiųjų rūgščių esterių fizikinės ir cheminės savybės .....	44
3.4.1. Riebiųjų rūgščių esterių tankis .....	44
3.4.2. Riebiųjų rūgščių esterių klampis .....	45

3.4.3.	Riebiųjų rūgščių esterių ribinė filtruojamumo temperatūra .....	46
3.4.4.	Riebiųjų rūgščių esterių oksidacinis stabilumas.....	47
3.4.5.	Riebiųjų rūgščių esterių šilumingumas.....	48
<b>IV.</b>	<b>REKOMENDACIJOS .....</b>	<b>50</b>
4.1.	Dumblių auginimo reaktorių integracija į naftos perdirbimo gamyklą .....	50
<b>IŠVADOS .....</b>	<b>.....</b>	<b>52</b>
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS.....</b>	<b>.....</b>	<b>53</b>

## SANTRUMPOS

RRME – riebiųjų rūgščių metilo esteriai

RREE – riebiųjų rūgščių etilo esteriai

RRBE – riebiųjų rūgščių butilo esteriai

KOH – kalio šarmas

RFT – ribinė filtruojamumo temperatūra

Klaipėdos Universitetas

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Naftos technologinių procesų programos magistro baigiamasis darbas

## **BIODYZELINO, PAGAMINTO IŠ DUMBLIŲ BIOMASĖS, TYRIMAS**

Autorius: R. Liužinas

Darbo vadovas: Doc. Dr. A. Žukauskaitė

### **ANOTACIJA**

Magistrantūros baigiamajame darbe atlikta mokslinių straipsnių analizė, kurioje susipažinta su biodyzelino gamybą ir naudojimą Europos Sąjungoje, skatinančiomis direktyvomis, dumblių biomasės auginimo reaktorių sistemomis, lipidų ekstrakcijos metodais ir konversijos į biodyzeliną technologijomis.

Eksperimentinio tyrimo metu iš trijų, skirtingose terpėse augančių, dumblių rūšių - *Cladophora*, *Lemnaceae* ir *Pithophora*, Soksleto ekstrakcijos metodu, nustatyta daugiausiai savo sudėtyje lipidų turinti rūšis - *Pithophora*. Iš 18 kg sausos *Pithophora* dumblių biomasės, sraigtiniu presu su įmontuotu pakaitinimo elementu, išspausta 0,65 litro lipidų, kurie panaudoti tolimesniems tyrimams.

Atliktas *Pithophora* lipidų transesterifikacijos reakcijos tyrimas, naudojant šarminį katalizatorių ir skirtingus alkoholius (metanolį, etanolį ir butanolį). Iširtos, reakcijos metu pagamintų metilo, etilo ir butilo esterių fizikinės ir cheminės savybės. Gauti rezultatai palyginti su biodyzelino kokybę apibūdinančio standarto LST EN 14214 ribinėmis reikšmėmis.

Baigiamąjį darbą sudaro: 58 puslapiai, 12 lentelių, 26 paveikslai.

Raktiniai žodžiai: dumbliai, biodyzelinas, transesterifikacija, lipidai.

## IVADAS

Nuolatinė pramonės plėtra ir populiacijos augimas skatina vis didesnę energetinių išteklių vartojimą. Nafta ir jos produktai yra viena iš svarbiausių importuojamų žaliavų daugelyje pasaulio valstybių. Daugiausia naftos išteklių yra Vidurio Rytuose, todėl didžioji pasaulio dalis yra priklausoma nuo šiame regione esančių valstybių.

Tarptautinė naftą eksportuojančių valstybių organizacija OPEC paskelbė, jog 2012 metais pasaulinės naftos atsargos siekė 1468 milijardų barelių. Pastaruosius metus naftos sunaudojimas didėjo 4 % kasmet ir 2012 metais sudarė 30 milijardų barelių per metus. Esant tokiam vartojimui, turimų atsargų Pasaulio energetiniams poreikiams patenkinti užteks apytiksliai 40 metų.

Įprasti - iškastiniai energijos šaltiniai, tokie kaip anglis ar nafta, padarė nepataisomą žalą aplinkai. Gavybos ar transportavimo metu išsiliejusi nafta sukėlė ekologinių katastrofų visame pasaulyje. Dėl vis didėjančio iškastinio kuro deginimo, į aplinką išsiskiria dideli kiekiai anglies dioksido dujų, kurios daro įtaką klimato kaitai. Transporto sektorius išskiria didžiąją dalį anglies dioksido dujų, sukeliančių globalinį klimato atšilimą. Naftos ar jos produkto degimo reakcijoje susidaro kenksmingos azoto, sieros oksido dujos, lakieji organiniai junginiai ir sunkieji metalai. Dėl šių junginių susidaro rūgštūs lietūs. Miestuose intensyvėjant transporto eismui didėja tarša lakiaisiais organiniais junginiais, dėl kurių daugėja kvėpavimo ligų susirgimų.

Iškastinio kuro priklausomybė nuo Vidurio rytų valstybių, mažėjantys naftos ištekliai skatina ieškoti naujų ekologiškesnių ir atsinaujinančių energijos šaltinių. Biodegalų naudojimas transporto sektoriuje gali padidinti šalies energetinį saugumą, sumažinti į aplinką išmetamo anglies dioksido kiekį, gaivinti ekonominį ūkio sektorių.

Biodyzelinas – iš atsinaujinančių energijos šaltinių gaunama degalų alternatyva. Jo pagrindinės sudėtinės dalys yra riebiųjų rūgščių metilo arba etilo esteriai, gaunami transesterifikacijos reakcijoje iš lipidų. Biodyzelino gamybos žaliava gali būti įvairūs, aliejaus savo sudėtyje turintys, augalai. Šiuo metu Europoje vyraujanti biodyzelino žaliava – rapsai. Tačiau intensyviai ieškoma alternatyvų, kadangi rapsai turi nemažai trūkumų: transporto kurui gaminti naudojamos maistinės medžiagos, padidėjusi jų paklausa didina ir maisto produktų kainas, rapsų auginimui sunaudojama daug energetinių išteklių, o derlius per metus dažniausiai būna vienas.

Dumblių biomasė žymiai pranašesnė žaliava biodyzelino gamybai nei rapsai: dumbliai nenaudojami maisto pramonėje ir gali būti auginami nederlingose vietovėse, jie absorbuoja didesnę kiekį anglies dvideginio, gali būti auginami ištiesus metus, esant palankioms sąlygoms jų prieaugis per parą gali padidėti dvigubai.

**Darbo tikslas** - įvertinti pasirinktos dumblių biomasės panaudojimo galimybes biodyzelino gamybai

**Uždaviniai:**

1. Išanalizuoti dumblių biomasės auginimo ir biodyzelino gamybos technologijas
2. Nustatyti skirtingose terpėse augančiose dumblių rūšyse esantį lipidų kiekį
3. Aikiti lipidų tranesterifikaciją naudojant KOH katalizatorių ir skirtingus alkoholius
4. Ištirti pagamintų riebiųjų rūgščių metilo, etilo ir butilo esterių fizikines ir chemines savybes.

# I. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Priežastys skatinančios biodegalų gamybą ir naudojimą Lietuvoje

Priežastys skatinančios biodyzelino gamybą ir naudojimą Lietuvos transporto sektoriuje, tai energetinė priklausomybė, nuolat didėjanti dyzelinio kuro paklausa, kylanti mineralinių degalų kaina, su mineralinių degalų vartojimu susijusi aplinkos tarša ir griežtėjantys aplinkosauginiai reikalavimai susiję šiltnamio efektą sukeliančių anglies dvideginio dujų emisijų mažinimu.

Pagrindiniai dokumentai skatinantys Lietuvos biodegalų pramonės sektoriaus plėtrą yra:

**Kioto protokolas** – Jungtinių Tautų Bendrosios klimato kaitos konvencijos protokolas, kuriuo siekiama kovoti su visuotiniu atšilimu. Jis buvo priimtas 1997 m. vykusioje konferencijoje Kioto mieste. Protokolas įpareigoja išsivysčiusias šalis per penkerių metų laikotarpį nuo 2008 iki 2012 m. sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimus 5,2 % lyginant su 1990 m. kiekiu. 2012 m. pabaigoje jo galiojimas buvo pratęstas dar aštuoneriems metams iki 2020-ųjų. Lietuva, kaip ir Europos Sąjunga, įsipareigojo iki 2008–2012 m. sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijas 8 % lyginant su baziniais 1990 metais (Kyoto protocol, 1997).

**Baltoji knyga „Ateities energija ir atsinaujinantys energijos šaltiniai“**, tai Europos Sąjungos parengtas dokumentas, kurioje nustatytas tikslas iki 2010 m. 12 proc. energijos gauti iš atsinaujinančiųjų išteklių. Šioje knygoje pateiktas planas, kaip turėtų būti pasiektas šis tikslas. Planas susideda iš teisinės bazės biokuro plėtrai kūrimo, finansinio, atsinaujinančius energijos šaltinius skatinančių ir plėtojančių asmenų, rėmimo, mokestinių lengvatų pritaikymo galimybės ES valstybėse narėse (White paper, 1997).

Europos komisijos parengta **Žalioji knyga „Europos Sąjungos tausios, konkurencingos ir saugios energetikos strategija“**. Šioje knygoje šalims narėms yra keliami tikslai mažinti energetinę priklausomybę gaminant vietinius, atsinaujinančius energijos šaltinius, kurie mažintų oro taršą ir stabdytų klimato kaitą. Tokios energetikos plėtojimas turėtų teikti naudą tiek vartotojui, tiek šalies ekonomikai (Green paper, 2006).

Europos Sąjungos komisijos priimta **direktyva 2009/30/EC**, kuria remiantis iki 2020 metų atsinaujinančių išteklių dalis, sunaudojama visų rūšių transporte, turi sudaryti bent 10% tos valstybės narės transporto sektoriaus galutinio energijos suvartojimo (Direktyva 2009/30/EC, 2009).

Europos Sąjungos komisijos priimta **direktyva 2009/28/EC**, kurios tikslas 5 % sumažinti biokuro gamybą iš pirmos generacijos žaliavos ir 10 % padidinti iš antros ir trečios generacijos

žaliavos. Šioje direktyvoje numatyta ir daugiau skatinimo priemonių gaminti biodyzeliną iš antros ir trečios generacijos žaliavos (Direktyva 2009/28/EC, 2009).

Europos Parlamento ir Tarybos **direktyva 2003/87/EC**, nustatanti prekybos šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimo apyvartiniais taršos leidimais sistema Bendrijoje. Pagal šią direktyvą nei vienos ES valstybės nustatytų ūkio šakių įmonė negalės vykdyti veiklos, susijusios su anglies dvideginio emisijomis, nepateikusi atitinkamo kiekio apyvartinių taršos leidimų. Įmonės, investuojančios į atsinaujinančių energijos išteklių panaudojimą arba į efektyvesnę energijos vartojimą, yra suinteresuotos dalyvauti apyvartinių taršos leidimų prekybos sistemoje, nes pajamos iš parduodamo apyvartinių taršos leidimų pertekliaus leidžia investicijoms greičiau atsipirkti (Direktyva 2003/87/EC, 2003).

Pagal Europos Sąjungos atsinaujinančių išteklių politika, Lietuvos Respublikos vyriausybė priėmė „**Nacionalinę energetikos strategiją 2010-2020 m.**“. Strategijoje numatyta užtikrinti, kad atsinaujinančių energetikos išteklių dalis iki 2020 metų sudarytų ne mažiau kaip 23%. O suvartojamų biodegalų dalį transporto sektoriuje padidinti iki 10 % (Nacionalinė energetikos strategija, 2010).

## 1.2. Biodyzelino gamyba Lietuvoje

Lietuvoje grynas biodyzelinas nevartojamas – tik 5.75 % naudojama mišinyje su mineraliniu dyzelinu. Tai numato mineralinio dyzelino kokybę apibrėžiantis standartas LST EN 590 „Automobiliniai degalai. Dyzelinas. Reikalavimai ir tyrimų metodai“.

Biodyzeliną Lietuvoje gamina 4 įmonės: UAB „Arvi cukrus“, KB „SV Obeliai“, UAB „Rapsoila“ ir UAB „Mestilla“. Pastarosios dvi įmonės sudaro 90% viso šalyje pagaminamo biodyzelino kiekio (1 lentelė). Gamybiniai visų įmonių pajėgumai kartu sudėjus yra 162 tūkst. tonų biodyzelino per metus. (Katinas, 2012).

1 lentelė. Lietuvos biodyzelino gamintojai ir jų gamybiniai pajėgumai (tūkst. t) (Katinas, 2012)

<b>Įmonės pavadinimas</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>
UAB „Rapsoila“	30	30	30	30
UAB „Arvi cukrus“	12	12	12	12
KB „SV Obeliai“	8	8	8	20
UAB „Mestilla“	100	100	100	100
<b>Iš viso</b>	150	150	150	162

Biodyzelino sunaudojimas mišiniams su dyzelinu 2010 metais buvo 40 tūkst. tonų. Įgyvendinant Europos Sąjungos direktyvą 2009/30/EC iki 2025 metų transporto sektoriuje suvartojamo biodyzelino kiekis turi sudaryti 20 %. Remiantis šia direktyva biodyzelino paklausa Lietuvoje turėtų padidėti 3-4 kartus ir sudaryti 140 tūkst. tonų (2 lentelė).

2 lentelė. Teisės aktais reglamentuotas biodyzelino sunaudojimas 2005-2025 m. (Katinas, 2012)

Metai	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2020	2025
Biodyzelino kiekis mineraliniame dyzeline, %	2,0	2,75	3,5	4,25	5,0	5,75	10,0	20,0
Sunaudotas biodyzelino kiekis mišiniams pagaminti, tūkst. t	13,8	19,0	24,15	29,32	34,5	40,0	70,0	140,0

Gamybiniai biodyzelino pajėgumai tokiam kiekiui patenkinti jau yra pasiekti (2 lentelė). Šiuo metu daugiau nei pusė Lietuvoje pagaminto biodyzelino yra eksportuojama (Katinas, 2012).

### 1.3. Dumblių biomasės naudojimas biodyzelino gamyboje

Biodyzelino gamybos žaliava skirstoma į tris generacijas (kartas). Šių generacijų privalumai ir trūkumai nurodyti 3 lentelėje:

3 lentelė. Biodyzelino gamybai naudojamos žaliavos privalumai ir trūkumai (Bux, 2013; Deng, 2011)

Generacija	Žaliava	Privalumai	Trūkumai
Pirma generacija	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Rapsai</li> <li>2. Saulėgrąžos</li> <li>3. Sojos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Didelis aliejaus kiekis sėklose</li> <li>2. Išvystytos auginimo technologijos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mažas derlingumas (iki 3t/ha)</li> <li>2. Derlius užauginamas daugiausia 2 kartus per metus</li> <li>3. Didelės energetinės auginimo sąnaudos (dirvos paruošimas, sėja, tręšimas, derliaus nuėmimas, transportavimas)</li> <li>4. Maisto medžiagų naudojimas degalų gamyboje</li> <li>5. Padidėjusi žaliavos paklausa daro įtaką maisto produktų brangimui</li> </ol>

3 lentelės tęsinys

Generacija	Žaliava	Privalumai	Trūkumai
Antra generacija	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Judra</li> <li>2. Braivelis</li> <li>3. Manijokas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Auga nederlingoje žemėje</li> <li>2. Žaliava skirta ne maisto medžiagų gamybai</li> <li>3. Trumpesnis auginimo periodas ir didesnis derlius</li> <li>4. Didesnis aliejaus kiekis, lyginant su pirmos kartos žaliava</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Augimui reikalinga aukšta aplinkos temperatūra (20-28°C) ir didelis vandens kiekis</li> <li>2. Aliejus turi daug nesočiųjų rūgščių. Šių rūgščių esteriai pasižymi oksidaciniu nesabilumu</li> </ol>
Trečia generacija	Dumbliai	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Biomasė gali būti auginama ištisus metus</li> <li>2. Biomasės auginimui nereikalinga derlinga žemė</li> <li>3. Greitas biomasės prieaugis</li> <li>4. Paprastas biomasės surinkimas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reikalingos didelės investicijos į auginimo įrangą</li> <li>2. Auginimo procesas reikalauja intensyvios priežiūros ir kontrolės (temperatūra, pH, maistinės medžiagos)</li> </ol>

Europos Sąjunga nusprendė riboti biodegalų gamybai naudojamą pirmos generacijos žaliavą ir priėmė direktyvą 2009/28/EC, kurios tikslas 5 % sumažinti biodegalų gamybą iš pirmos generacijos žaliavos ir 10 % padidinti biodegalų gamybą iš antros arba trečios generacijos žaliavos (Direktyva 2009/28/EC).

Pirmos generacijos žaliavos atsisakoma dėl maisto medžiagų naudojimo kuro gamybai, mažos anglies dioksido absorbcijos ir energetinio balanso. Energetinis balansas biodyzelinui pagamintam Vokietijoje yra 2,5. Ši vertė priklauso nuo šalies klimato kurioje yra auginama žaliava ir įdedamų energetinių sąnaudų biodyzelinui gauti. Kuo auginimui ir gamybai įdedamos energetinės sąnaudos yra mažesnės, tuo gauto biodyzelino energetinis balansas yra didesnis (Wu, 2010; Bux, 2013)

Antros generacijos žaliava išsprendžia etinę dilemą – maisto medžiagų ir derlingos žemės naudojimą biodegalų gamybai. Šios generacijos energetiniai augalai yra netinkami mitybai ar net yra kenksmingi (manijoko sudėtyje yra į riciną panaši toksinė medžiaga kurcinas). Šie augalai gali augti nederlingoje žemėje, užauga greičiau, aliejaus kiekis sėklose 10-15% didesnis nei pirmos generacijos energetiniuose augaluose. Iš antros generacijos žaliavos pagaminto biodyzelino energetinis balansas panašus į pirmosios (Deng, 2011).

Trečios generacijos biodyzelino žaliava yra įvairios dumblių rūšys savo sudėtyje turinčios lipidų, kurie gali būti paverčiami į biodyzeliną. Šios generacijos žaliava apjungia anksčiau aprašytų žaliavų privalumus, tačiau iš šių dviejų išsiskiria, ypač greitai biomasės prieaugiu ir intensyvia anglies dvideginio fiksacija (Ozcimen, 2011). Dumblių fotosintezai (augimui) reikalingi dideli kiekiai anglies dioksido dujų, kaip šalutinis produktas išsiskiria deguonis. Į auginimo reaktorių šios dujos gali būti tiekiamos kartu su aplinkos oru arba iš pramoninių objektų (Buijks, 2012). Tokio tipo biodegalų naudojimas sparčiau išspręstų ne tik intensyvėjančias energetinės priklausomybės bet ir klimato kaitos problemas (Bux, 2013).

Pagrindinės priežastys stabdančios biodyzelino iš trečios generacijos biomasės pramoninę gamybą, tai didelės investicijos į dumblių auginimo įrengimus (Barman, 2010). Auginimas taip pat reikalauja nuolatinės priežiūros, o aliejaus ekstrakcija sudėtingesnė dėl tvirtos dumblio ląstelės sienelės. Norint didinti iš tokio tipo biomasės pagaminto biodyzelino konkurencingumą, svarbu rasti geriausią aliejaus iš dumblių biomasės ekstrakcijos metodą (Peer, 2008).

#### **1.4. Dumblių biomasės auginimo reaktorių sistemos**

Dumbliai gali būti auginami atviruose vandens telkiniuose arba uždaruose, sudėtingos sandaros fotobioreaktoriuose (angl. PBR – photobioreactor). Fotobioreaktorius – tai talpa pritaikyta dumblių auginimui ir biomasės prieaugio surinkimui. Pagrindiniai projektiniai reikalavimai dumblių auginimo įrenginiams yra (Olivieri, 2013; Richmond, 2000):

1. Optimalus tūrio ir ploto santykis
2. Efektyvi saulės energijos konversija į biomasės prieaugį
3. Minimalios energetinės sąnaudos temperatūros palaikymui
4. Optimalus biomasės sumaišymas ir tolygi koncentracija
5. Efektyvus fotosintezės metu susidariusio deguonies šalinimas
6. Paprasta priežiūra ir valymas
7. Minimalios vandens sąnaudos
8. Nuolatinė, aukštos kokybės, biomasės išeiga
9. Mažos eksploatacinės išlaidos

Plačiausiai pasaulyje papildusios atviros dumblių auginimo reaktorių sistemos. Tai gali būti natūralūs, dirbtiniai vandens telkiniai arba cirkuliaciniai kanalai. Pagrindinis atvirų dumblių auginimo sistemų trūkumas - juose negalima palaikyti stabilių terpės sąlygų, sudėtinga ir brangu surinkti

užaugintą biomasę. Atvirose sistemose auginami dumbliai turi būti atsparūs temperatūros pokyčiams, saulės šviesos intensyvumo svyravimams. Dėl šių priežasčių atvirose dumblių auginimo sistemose yra sudėtinga pasiekti optimalias sąlygas (Lohrey, 2012).

Natūraliuose vandens telkiniuose augantiems dumbliams galimas tik papildomas maistinių medžiagų papildymas. Biomasės prieaugis yra renkamas vietoje. Meksikoje, Lake Tekskoko mieste, atvirose vandens telkiniuose, komerciškai auginama spirulina dumblių rūšis. Nors auginimui reikalingos minimalios sąnaudos, tačiau produkto kiekis ir kokybė negali būti kontroliuojami (Carvalho, 2006).

Dumblių biomasės auginimas galimas ir dirbtiniuose telkiniuose. Dažniausiai tai yra apvalios formos iš cemento suformuoti tvenkiniai su centre įrengtomis maišyklėmis (1 pav.). Didžiausias tokio tipo reaktorius yra 50 m skersmens. Jie naudojami Japonijoje, Taivanyje ir Indonezijoje *Chlorella* dumblių rūšies auginimui (Lee., 2001).



1 pav. Radialinis atvirojo tipo reaktorius (Lee, 2001)

Cirkuliacinis kanalas, tai ovalo formos 15-20 cm gylio baseinas su jame įrengta pertvara ir maišykle, kuri palaiko nuolatinę biomasės cirkuliaciją kanale (2 pav.). Didžiausias tokio tipo komerciškai veikiantis reaktorius yra 5000 m<sup>2</sup> Pietų Kalifornijoje. Jame auginama dumblių rūšis – spirulina. Tokio tipo reaktorių įrengimas reikalauja mažai investicijų, o jų priežiūra yra labai paprasta (Pulz, 2001; Lee., 2001).



2 pav. Cirkuliacinis kanalas (Lee, 2001)

Uždarojo tipo, dumblių auginimo, reaktorių sistemų įrengimas ir eksploatacija yra žymiai brangesnė lyginant su atvirojo tipo reaktoriais. Tačiau šie reaktoriai yra pranašesni: juose galima auginti įvairias dumblių rūšis, kadangi sistema yra uždara, galima kontroliuoti visą procesą ir išvengti terpės užterštumo. Biomasės prieaugio surinkimas yra paprastesnis, prieaugis didesnis (Pruvost, 2010).

Tokio tipo reaktoriuose sudėtingiausia kontroliuoti temperatūrą. Kuo reaktoriaus tūrio ir ploto santykis yra didesnis, tuo sudėtingesnis pastovios temperatūros išlaikymas visame tūryje (Carvalho, 2006). Dažniausiai reaktorių sudarančių fotoelementų storis arba diametras yra 2-4 cm, tačiau įprastai daromi didesni, dėl lengvesnės priežiūros, temperatūros reguliavimo, tolygesnio biomasės pasiskirstymo terpėje (Shabudeen, 2012)

Labiausiai paplitę vamzdiniai arba plokštieji uždarojo tipo reaktoriai. Jie sudaryti iš skaidrių siaurų vamzdžių arba plokštelių sudarančių didelį paviršiaus plotą saulės šviesai absorbuoti, jų viduje siurblių pagalba cirkuliuoja dumblių biomasė. Šio tipo reaktoriai taip pat sudaryti iš tarpinio rezervuaro kuriame šalinamos fotosintezės metu susidariusios deguonies dujos ir yra įterpamos anglies dvideginio dujos (Carvalho, 2006).

Pagrindinis vamzdinio tipo uždarujų reaktorių privalumas yra didelis tūrio ir ploto santykis, priklausantis nuo vamzdelio storio. Trūkumas – prastas fotosintezės metu susidariusio deguonies pašalinimas ir sudėtinga anglies dvideginio injekcija. Kuo reaktorių sudarančių vamzdžių ilgis didesnis, tuo sunkiau gauti didelį biomasės prieaugį. Įprastai vamzdeliai yra gaminami iš šviesai laidaus polietileno arba stiklo (Sheehan, 1998).

Vamzdiniai reaktoriai gali būti skirstomi į 3 tipus:

1. Vertikali vamzdžių išdėstymo sistema su apačioje esančia anglies dvideginio injekcija
2. Horizontali vamzdžių išdėstymo sistema sujungta su dujų injekcijos ir šalinimo įrenginiu
3. Spiralinė vamzdžių išdėstymo sistema sudaryta iš lanksčių vamzdžių suvyniotų ant apvalaus rėmo.

Pats paprasčiausias vertikalus vamzdinio tipo reaktorius – kabantys 25-50 litrų talpos polietileno maišai su apačioje įtaisyta oro arba anglies dvideginio injekcija (3 pav.). Dujos injektuojamos fotosintezės reakcijos efektyvumui padidinti. Šią sistemą paprasta eksploatuoti. Iš apačios kylantis dujų srautas užtikrina tinkamą biomasės maišymo intensyvumą, todėl nėra būtinybės naudoti cirkuliacinius siurblius. Dumblių biomasės koncentracijas galima gauti tris kart didesnes lyginant su atvirojo tipo reaktoriais (Ugwu, 2008).



3 pav. Vertikalus vamzdinis reaktorius (Ugwu, 2008)

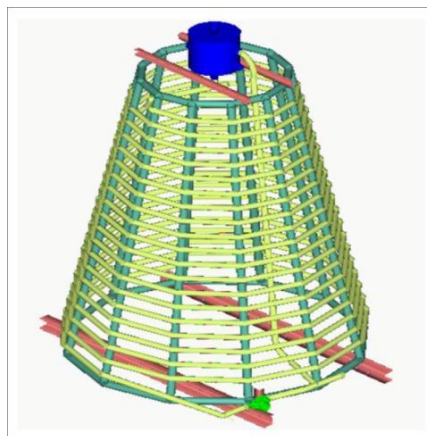
Horizontalus vamzdinis reaktorius (4 pav.) absorbuoja daugiau saulės šviesos nei vertikalus. Vidinis vamzdžių diametras gali būti nuo 1 iki 13 centimetrų. Kuo mažesnis vamzdžių diametras, tuo efektyvesnis saulės šviesos perdavimas dumblių biomasei, tačiau pro vamzdį praeina mažesnis biomasės tūris. Mažas vamzdžio diametras padidina biomasės perkaitimo tikimybę, todėl sistema turi turėti aušinimo mechanizmą, pavyzdžiui dalis vamzdžių sistemos gali būti panardinta į šaltą vandenį.

Šiuo metu pasaulyje paplitusios horizontalios vamzdinių fotobioreaktorių sistemos kurių tūris neviršija 10 tūkst. litrų. Pagrindinis šio tipo reaktoriaus trūkumas - vamzdžių sistemai reikalingas didelis paviršiaus plotas (Carvalho, 2006).



4 pav. Horizontalus vamzdinis reaktorius (Carvalho, 2006)

Spiralinio tipo vamziniams reaktoriams reikia mažiau ploto, tačiau saulės šviesos absorbcija yra mažesnė už horizontalaus tipo reaktorių. Saulės šviesos absorbcijai padidinti reaktorių forma gali būti daroma ne cilindrinė, bet kūginė (5 pav.). Biomasės cirkuliacijai palaikyti, turi būti įmontuotas siurblys, pumpuojantis biomasę iš reaktoriaus apatinės dalies į viršutinę. Pagrindinis tokio tipo reaktoriaus trūkumas, tai sudėtingesnis aptarnavimas ir brangesnė reaktoriaus kaina (Morita, 2000).



5 pav. Spiralinis vamzdinis reaktorius (Morita, 2000)

Plokščiojo tipo uždarieji reaktoriai turi didesnę paviršiaus plotą, o fotosintezės metu susidariusio deguonies pašalinimas yra paprastesnis už vamzdinio tipo reaktorių sistemas. Šio tipo reaktorių sudaro dvi skaidrios, mažą tarpelį kuriame teka dumblių biomasė, turinčios plokštės. Įprastai plokščių tūris nėra didesnis nei 1000 litrų (Ugwu, 2008). Šios plokštės yra pasvirusios tam

tikru kampu. Į sistemą gali būti įmontuojami ne tik kampo pakeitimo, bet ir pasukimo mechanizmai, taip dumblių biomasę ilgiau išlaikant tiesioginiuose saulės spinduliuose. Reaktorius aušinamas purškiant ant plokščių paviršiaus vandenį. Pagrindinis šio reaktoriaus trūkumas - juose sudėtinga išlaikyti tolygią cirkuliaciją visame plokštės tūryje. Todėl plokštė gali būti dalinama į kelias dalis, kurių pagalba yra suintensyvinamas srautas, o pats reaktorius įgauna struktūrinį stiprumą (Carvalho, 2006).

Priklausomai nuo dumblio rūšies, nuolatiniame biomasės prieaugiui gauti, turi būti palaikomi optimalūs augimo terpės parametrai (4 lentelė): šviesos intensyvumas, temperatūra, pH ir maistinių medžiagų koncentracija (Lee., 2001).

4 lentelė. Parametrai darantys įtaką dumblių biomasės produktyvumui (Bux, 2013; Quinn, 2013)

<b>Parametras</b>	<b>Maža parametro reikšmė</b>	<b>Didelė parametro reikšmė</b>	<b>Optimizavimas</b>
Saulės šviesa	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mažas biomasės prieaugis</li> <li>2. Minimali fotosintezė</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Fotoinhibicija</li> <li>2. Ląstelės pažeidimas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reaktoriaus paviršius: geometrija, orientacija, polinkis.</li> <li>2. Bioreaktoriaus sienelių medžiaga ir storis</li> <li>3. Biomasės tankis</li> <li>4. Maišymas</li> </ol>
Temperatūra	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mažas prieaugis, vegetacija</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ląstelės žūtis</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>2. Šilumos palaikymas (reaktoriaus nukreipimas į saulės šviesą)</li> <li>3. Šilumos mažinimas (garinimas, prapūtimas oru, šildymo/šaldymo sistemos)</li> </ol>
Maisto medžiagos	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Prieaugio mažėjimas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ląstelės tarša</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Anglies dioksido tiekimas, perteklinio deguonies šalinimas iš reakcijos terpės (išdujinimo įrengimai, dujų koncentracija ir tiekiamų dujų srautas)</li> </ol>
Maišymas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mažas masės perdavimo koeficientas</li> <li>2. Biomasės nusėdimas</li> <li>3. Anaerobinių zonų susidarymas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Didelės energetinės sąnaudos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reaktoriaus geometrija</li> <li>2. Maišymo technika (mechaninis, oro srautu)</li> </ol>

Saulės šviesa – svarbiausias faktorius darantis įtaką dumblių fotosintezės reakcijos intensyvumui. Esant mažam saulės intensyvumui, dumblio ląstelės fotosintezės aktyvumas yra mažiausias ir proporcingai didėja su intensyvėjančia saulės šviesa, tačiau pasiekus ribinę reikšmę per

didelis saulės šviesos intensyvumas gali stabdyti fotosintezės reakciją ar net pažeisti ląstelę (Quinn, 2013). Šviesos patekimas dumblių ląsteles priklauso nuo:

1. Reaktoriaus konstrukcijos (kuo didesnis reaktoriaus diametras, tuo didesnis kiekis dumblių išbūna minimalios šviesos aplinkoje).
2. Biomasės koncentracijos.
3. Maišymo intensyvumo.

Šviesa patekdamą į fotobioreaktorių yra absorbuojama arčiausiai paviršiaus esančių dumblių. Už jų esanti biomasė šviesos energijos, reikalingos fotosintezės reakcijai, negauna. Norint padidinti fotobioreaktoriaus pajėgumus, yra keičiamas ne reaktoriaus tūris, o paviršiaus plotas.

Dumblių koncentracija, taip pat svarbus faktorius. Daugiausia biomasės prieaugio yra gaunama, kai kiekviena ląstelė turi maksimalią prieigą prie saulės šaltinio. Tokia sistema turi būti pakankamai praskiesta. Optimaliai koncentracijai pasiekti yra naudojamos maišyklės, keičiant maišymo intensyvumą ir šalinant biomasės prieaugį galima pasiekti optimalią dumblių koncentraciją (Lardon, 2009).

Optimali temperatūra, kuri yra reikalinga dumblių biomasės auginimui priklauso nuo rūšies, tačiau vidutiniškai lygi 20-30°C. Tolygus temperatūros palaikymas didelio pajėgumo fotobioreaktorių sistemose yra labai svarbus, tačiau sudėtingas uždavinys. Sezoniškai arba paros bėgyje vykstantys temperatūros svyravimai, turi neigiamą poveikį dumblių biomasei ir jos prieaugiui (Kaewkannetra, 2012). Dauguma dumblių rūšių gali toleruoti iki 15°C žemesnę nei vidutinė augimo temperatūrą, ko pasekoje mažėja ir biomasės prieaugis, tačiau yra tik keletas dumblių rūšių toleruojančių didesnę temperatūrą. Dauguma jų žūva. Todėl reikalingas nuolatinis temperatūros monitoringas. Reaktoriams vėsinti gali būti įrengti šilumokaičiai, į biomasę gali būti įterpiama vandens. Reaktorių gali būti pagamintas su dviguba sienele, kurios išore galėtų tekėti aušinantysis/šildantysis agentas (Lardon, 2009).

Optimalus maistinių medžiagų tiekimas į augimo terpę, gali ženkliai padidinti biomasės prieaugį. Pagrindinės maisto medžiagos tiekiamos į reaktorių yra anglies dvideginis, azotas ir fosforas. Maišymas ir maisto medžiagų tiekimas į sistemą yra susijęs su terpės pH. Maišymas skatina anglies dvideginio reakciją su amoniaku ir vandeniu ko pasekoje keičiasi ir terpės pH (Grobbelaar, 2009).

Vykstant fotosintezės reakcijai susidaro atitinkami kiekiai deguonies, kurie iš sistemos turi būti pašalinti. Esant saulėtai dienai uždaro tipo fotobioreaktoriuose gali susidaryti iki 10g deguonies/m<sup>3</sup> per minutę. Susidaręs deguonis sistemoje veikia, kaip fotosintezės reakcijos inhibitorius. Jei deguonis

nėra šalinamas iš sistemos daugelis dumblių rūšių žūva per 2-3 val. Deguonis šalinamas degazifikatoriuose (Richmond, 2000).

### 1.5. Lipidų ekstrakcijos iš dumblių biomasės metodai

Ekstrakcijos metodai yra skirstomi į mechaninius, cheminius arba mišrius. Visų šių metodų privalumai ir trūkumai nurodyti 5 lentelėje. Lipidų ekstrakcija yra vienas energetiškai imliausių procesų. Kuo mažesnės bendros konversijos energetinės sąnaudos, tuo geresnis energetinis balansas. Tai ypač aktualu lipidų ekstrakcijai iš dumblių biomasės (Ryckebosch, 2011).

5 lentelė. Lipidų ekstrakcijos metodų privalumai ir trūkumai. (Asri, 2013; Lee, 2010; Sanchez, 2012)

<b>Metodas</b>	<b>Privalumai</b>	<b>Trūkumai</b>
Organinis tirpiklis	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Išekstrahuoja iki 95% lipidų esančių sausoje biomasėje.</li> <li>2. Gali būti panaudotas pakartotinai</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Sprogimo tikimybė</li> <li>2. Toksiškumas</li> <li>3. Ilgas ekstrakcijos laikas</li> <li>4. Biomasė turi būti džiovinama</li> </ol>
Superkritinis fluidas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Išekstrahuoja beveik 100% lipidų</li> <li>2. Naudojami aplinkai nepavojingi tirpikliai</li> <li>3. Paprastas atskyrimas nuo likutinės biomasės</li> <li>4. Trumpas reakcijos laikas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Slėginė įranga ir sudėtinga technologija</li> <li>2. Biomasė turi būti džiovinama</li> </ol>
Presas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Paprasta, saugi technologija</li> <li>2. Didelis našumas</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Išpresuojama tik iki 70% biomasėje esančių lipidų</li> <li>2. Didelės energetinės sąnaudos</li> </ol>
Enzimai	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ekologiškumas</li> <li>2. Biomasės nereikia džiovinti</li> <li>3. Nedidelės energetinės sąnaudos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Brangi technologija</li> <li>2. Ilgas ekstrakcijos laikas</li> <li>3. Mažas našumas</li> </ol>
Ultragarsas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Nereikalingas biomasės sausinimas</li> <li>2. Gali būti lengvai integruojamas į jau esančią technologiją</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Didelės energetinės sąnaudos</li> <li>2. Mažas našumas</li> </ol>

Ekstrakcija tirpikliu, tai plačiai paplitusi technologija, kurios efektyvumas siekia iki 95% (Gandhi, 2003). Lipidų ekstrakcija atliekama tam tikrą laiką recirkuliuojant organinį tirpiklį per sausą biomasę. Biomasę privalu išdžiovinti iki nekintančios masės, nes priešingu atveju aplink dumblio

sienelę susidaro vandens apvalkalas neleidžiantis tirpikliui suardyti dumblio sienelės. Dėl šios priežasties gali ženkliai sumažėti ekstrakcijos našumas (Sarkar, 2012; Ferreira-Dias, 2003).

Lipidai pasižymi geru tirpumu nepoliniuose tirpikliuose. Parenkamas organinis tirpiklis turi pasižymėti mažu toksiškumu, žema virimo temperatūra, lengvai kondensuotis (Tanzi, 2012) Dažniausiai naudojamas organinis tirpiklis heksanas, kurio virimo temperatūra 67°C, jis lengvai kondensuojamas, gali būti panaudotas pakartotinei ekstrakcijai. Taip pat naudojamas benzenas, cikloheksanas, dietileteris, alkoholiai (Sanchez, 2012; Topallar, 2000).

Paprasciausias būdas iš dumblio ląstelės išspausti aliejų – mechaniškai suslėgti. Šiam metodui naudojami įrengimai – presai. Šio proceso metu slėgio pagalba suardoma dumblio sienelė. Mechaninis presavimas plačiai naudojamas aliejui iš įvairių sėklų išspaust, tačiau dumblių biomasė taip pat tinkama mechaniniam presavimui. Maksimaliam presavimo našumui pasiekti, dumblių biomasė turi būti džiovinama, o presas gali papildomai turėti kaitinimo elementą (Lee, 2010).

Pastaruju metu populiarėja biomasės lipidų ekstrakcija, kaip tirpiklį panaudojant superkritinės būsenos fluidus. Šio proceso metu yra naudojamos aplinkai nepavojingos medžiagos, ekstrakcijos efektyvumas pats didžiausias, reakcijos laikas - trumpiausias. Dažniausiai naudojamas superkritinės agregatinės būsenos skystas anglies dvideginis (Lee, 2010). Tokia būseną pasiekama, kai medžiagos temperatūra ir slėgis yra aukštesni nei kritiniai. Toks skystis dažniausiai yra dujinės būsenos, bet įgauna ir skystčio savybes, todėl gali būti naudojamas kaip organinis tirpiklis.

Superkritinis anglies dioksidas pasižymi dar viena svarbia savybe – selektyvumu. Keičiant slėgį ir temperatūrą, keičiasi ir šio tirpiklio gebėjimas išskirti tam tikras medžiagas. Anglies dioksidą pašildžius iki 31°C, mažesnio slėgio sąlygomis (90 – 120 ba) išgaunami aliejai, o didesnio slėgio sąlygomis (250- 500 ba) – vašakai (Asri, 2013).

Lipidų išgavimas enzimais - tai vienas naujausių metodų, kai dumblio sienelės suardo sudėtiniai baltymai – enzimai. Šiam procesui nereikalingos didelės energetinės sąnaudos, kas labai svarbu konversijos energetiniam balansui. Tai aplinkai nepavojingas procesas, biomasė nėra džiovinama, o kaip tirpiklis naudojamas vanduo. Tačiau ši technologija yra labai brangi ir nepritaikoma pramonėje, lipidų išėiga yra nedidelė ir sunkiai kontroliuojama, ekstrakcijos laikas ilgas, lyginant su kitais ekstrakcijos metodais (Lee, 2010).

Ultragarso pagalba yra generuojamos garso bangos, kurios sklinda skystoje terpėje kintamais aukšto ir žemo slėgio ciklais. Pastarojo ciklo metu skystyje susidaro maži burbuliukai, kurie kaupia energiją. Pasiekus tam tikrą dydį, kai burbuliuke sukauptas energijos kiekis tampa maksimalus, aukšto slėgio cikle jis sprogtas. Toks procesas vadinamas kavitacija. Šio proceso metu išsiskiria dideli lokaliniai slėgiai ir temperatūros, o susidariusios šlyties jėgos mechaniškai suardo skystyje esančias

dumblių ląsteles. Tokiu būdu iš dumblio ląstelės yra išskiriami lipidai arba jų išgavimas iš ląstelės ženkliai supaprastėja, dėl suardyto ląstelės apvalkalo (Lee, 2010).

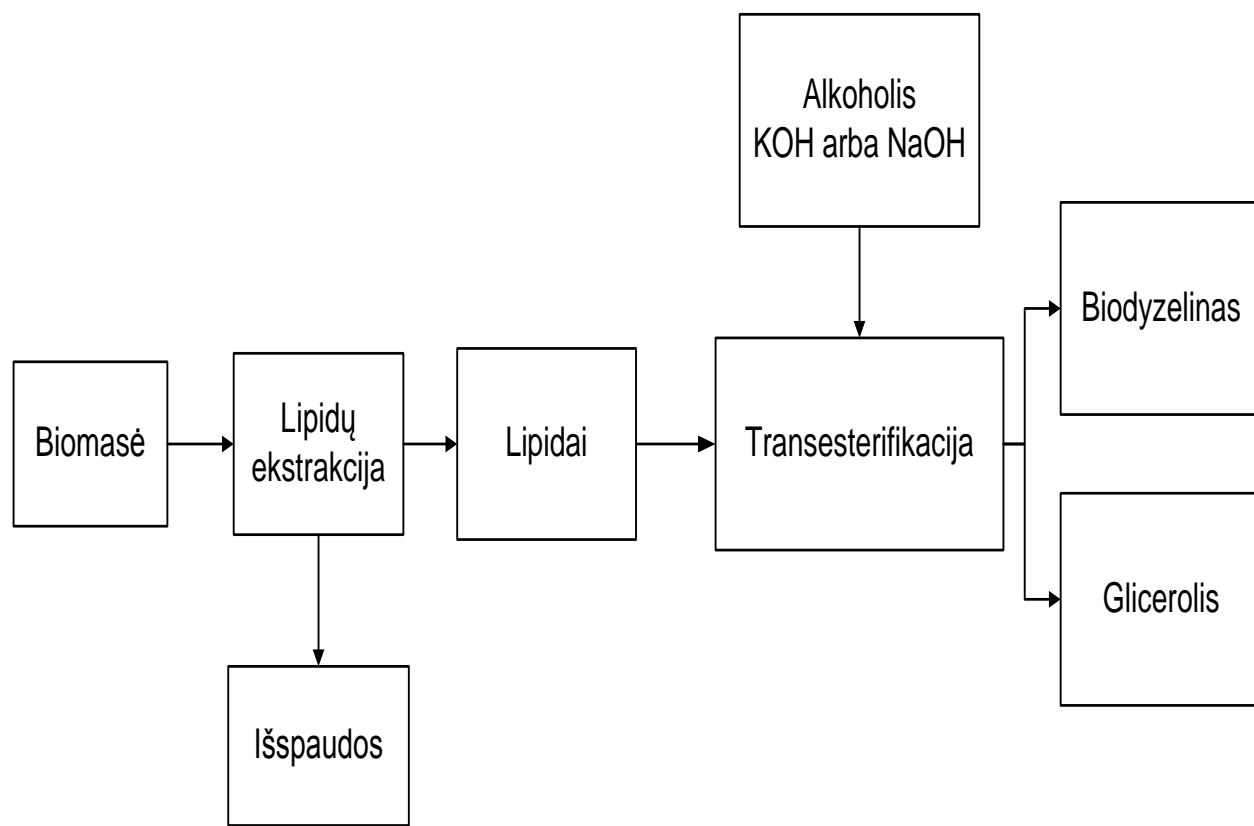
## 1.6. Lipidų konversijos į biodyzeliną technologija

Pasaulyje labiausiai paplitusi biodyzelino gamyba naudojant homogeninį kalio arba natrio šarmo katalizatorių. Taip pat atliekami eksperimentai su heterogeniniais katalizatoriais ir nekatalitinė aliejaus konversija panaudojant superkritinės būsenos alkoholį (6 lentelė). Pramonėje pastarieji metodai kol kas nėra pritaikomi, kadangi heterogeninio katalizatoriaus atveju reakcija vyksta labai ilgai, o katalizatoriaus sąnaudos yra didelės palyginus su homogenine katalize. Nekatalitinės reakcijos metu reikalingos aukštos temperatūros ir slėgiui atspari įranga (Asri, 2013).

6 lentelė. Biodyzelino gamyboje naudojamų katalizatorių privalumai ir trūkumai (Asri, 2013)

Katalizatorius	Privalumai	Trūkumai
Homogeninis katalizatorius (NaOH arba KOH)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Greita reakcija (iki 1 val.)</li> <li>Reakcija vyksta žemose temperatūrose (40-65°C)</li> <li>Nedidelis kiekis katalizatoriaus (1 mas%)</li> <li>Didelis lipidų konversijos į biodyzeliną laipsnis (95%)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Muilo susidarymas (technologinių linijų užsikimšimas, katalizatoriaus nuostoliai)</li> </ol>
Heterogeninis katalizatorius (CaO/Al-silikatas)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Reakcijoje nesusidaro muilai</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Ilgas reakcijos laikas (iki 5 val.)</li> <li>Didelis kiekis katalizatoriaus (6 mas%)</li> <li>Maža lipidų konversija į biodyzeliną (65%)</li> <li>Didelis lipidų/alkoholio molinis santykis</li> </ol>
Nekatalitinė reakcija (superkritinės būsenos alkoholis)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Nenaudojamas joks katalizatorius</li> <li>Labai greita reakcija (4 min.)</li> <li>Lengvai atskiriamos fazės</li> <li>Nesusidaro muilai</li> <li>Reakcijos mišinyje esantis vanduo gerina lipidų konversiją į biodyzeliną</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Reakcija vyksta aukštoje temperatūroje ir slėgyje (aukštam slėgiui ir temperatūrai atsparūs technologiniai įrengimai)</li> </ol>

Principinė technologinė biodyzelino gamybos schema pavaizduota 6 paveiksle:



6 pav. Principinė biodyzelino gamybos technologinė schema (Lang, 2001)

Įprastai biodyzelino gamyboje kaip katalizatorius naudojamas kalio arba natrio šarmas. Naudojant maišyklę jis yra ištirpinamas alkoholyje. Pramoninėje biodyzelino gamyboje naudojamas alkoholis – metanolis. Jis pasirenkamas dėl mažesnės kainos. Tačiau pastaruoju metu, dėl didėjančios gamtinių dujų kainos, metanolio kaina priartėjo prie bioetanolio. Kai šios kainos susilygins, biodyzelino gamyboje bus galima naudoti bioetanolį, kuris taip pat gaunamas iš atsinaujinančios biomasės (Katinas, 2012). Lipidų transesterifikacijos reakcijoje galimas ir butanolio panaudojimas. Šis alkoholis yra pranašesnis už etanolį, nes neskatina variklio elementų korozijos, yra mažiau higroskopiškas, iš jo pagamintas biodyzelinas yra turi geresnes žematemperatūrines savybes ir didesnę šilumingumą (Kazanceva, 2011).

Alkoholio ir katalizatoriaus mišinys yra tiekiamas į reaktorių kartu su lipidais. Reaktorių kuriame vyksta transesterifikacijos reakcija privalo būti visiškai sandarus ir hermetiškas. Tokiu būdu reaguojantys produktai yra apsaugomi nuo patekimo į aplinką, išvengiama nuostolių (Lang, 2001).

Reaguojantis mišinys reaktoriuje įšildomas iki temperatūros šiek tiek aukštesnės už alkoholio virimo temperatūrą. Taip yra padidinamas reakcijos greitis. Reakcija priklausomai nuo pasirinktų sąlygų vykdoma nuo 1 iki 4 val. Dažnai į reaguojantį mišinį yra tiekiamas alkoholio perteklius norint gauti didesnę lipidų konversiją į esterius (Ahmad, 2013; Anastopoulos, 2009)

Reakcijos metu atliekamas mišinyje esančio vandens ir laisvųjų riebiųjų rūgščių kiekio monitoringas. Jei šie dydžiai viršija normas, reakcijos mišinyje gali pradėti formuotis muilai, o glicerino fazės atskyrimas tapti sunkesnis (Lang, 2001).

Reakcijos pabaigoje susidaro du pagrindiniai reakcijos produktai – glicerinas ir biodyzelinas. Kiekvienas produktas savo sudėtyje turi tam tikrą kiekį nesureagavusio alkoholio, kuris turi būti neutralizuotas arba regeneruotas. Susidariusio glicerino fazė turi didesnę tankį už biodyzelino todėl gali būti nusodinama ir pašalinama iš nusodintuvo apačios. Reakcijos fazės greičiau atskiriamos naudojant centrifugas (Putt, 2007).

Kai glicerino ir biodyzelino fazės yra atskirtos, nesureagavęs alkoholis iš kiekvienos fazės yra šalinamas jį išgarinant ar išdistilijuojant. Regeneruotas alkoholis yra panaudojamas pakartotinai, prieš tai įsitikinus, jog jame nėra vandens. Kai kur alkoholis pašalinamas ir mišinys neutralizuojamas prieš atskiriant tarpusavio fazes (Ahmad, 2013).

Šalutinis reakcijos produktas – glicerinas, savo sudėtyje turi druskų, muilų, katalizatoriaus kuris yra neutralizuojamas rūgštimi. Neutralizuotas žaliavinis glicerinas yra sandėliuojamas. Norint jį parduoti rinkose, jo grynumas turi būti 80-88%, todėl iš jo papildomai pašalinamas vanduo ir alkoholis. Kosmetikos ar farmacijos pramonėje naudojamo glicerino grynumas turi būti 99% (Lang, 2001).

Nuo glicerino atskirtas esteris papildomai apdorojamas fosforo rūgšties tirpalu ir karštu vandeniui, kad pašalinti likutinį katalizatorių ir muilą. Įprastai galutinis produktas, tai gintarinės spalvos skystis turintis mažą klampį ir savo savybėmis artimas dyzeliniam kurui. Kartais paruoštas biodyzelinas yra papildomai distilijuojamas su tikslu pašalinti jo gelsvą atspalvį (Anastopoulos, 2009).

Komerciškai realizuojamas biokuras turi atitikti kokybės reikalavimus. Svarbiausi biodyzelino gamybos ypatumai užtikrinantys kuro kokybę yra:

1. Visiškas reagentų sureagavimas
2. Fazių atskyrimas ir glicerino pašalinimas
3. Katalizatoriaus regeneracija
4. Nesureagavusio alkoholio pašalinimas iš reakcijos produktų ir regeneracija
5. Laisvųjų riebiųjų rūgščių nebuvimas

## 1.7. Kokybiniai biodyzelino reikalavimai

Savo kilme ir savybėmis biodyzelinas skiriasi nuo mineralinio dyzelino. Norint biodyzeliną naudoti automobiliuose su nemodifikuotu dyzeliniu varikliu jo cheminės, fizikinės ir eksploatacinės savybės turi būti kuo artimesnės įprastam dyzeliniam kurui.

2003 metais Europos standartizacijos departamente parengtas ir patvirtintas bendras standartas nustatantis biodyzelino kokybę - EN 14214. Visos Europos Sąjungos šalys, įskaitant ir Lietuvą, perėmė šį standartą kaip nacionalinį. Nuo 2004 metų standarte LST EN 14214 „Automobiliniai degalai. Riebalų rūgščių metilesteriai (RRME) dyzeliniams varikliams. Reikalavimai ir tyrimų metodai“ pateiktus kokybės reikalavimus (7 lentelė) turi atitikti visas Lietuvoje pagaminamas ir importuojamas biodyzelinas.

7 lentelė. LST EN 14214 standarte nurodyti reikalavimai biodyzelinui

Savybė	Matavimo vienetas	Ribinės reikšmės		Tyrimo metodas
		Min.	Maks.	
Esterio kiekis	% (masės)	96,5		EN 14103
Tankis, esant 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN14103
Klampa esant 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Pliūpsnio temperatūra	°C	120	-	EN ISO 3679
Sieros kiekis	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Koksingas likutis (produkto distiliavimo 10% likučio)	% (masės)	-	0,30	EN ISO 10370
Cetaninis skaičius		51,0	-	EN ISO 5165
Sulfatuotų pelenų kiekis	% (masės)	-	0,02	ISO 3987
Vandens kiekis	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Bendrasis priemaišų kiekis	mg/kg	-	24	EN 12662
Vario plokštelės korozija	korozijos laipsnis	1 laipsnis		EN 2160
Atsparumas oksidacija esant 110°C	h	6,0	-	EN 14112
Rūgščių skaičius	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Jodo skaičius	g J <sub>2</sub> /100 g		120	EN 14103
Linoleno rūgšties metilesterio kiekis	% (masės)		12,0	EN 14103
Polinesočiųjų metilesterių kiekis	% (masės)		1	
Metanolio kiekis	% (masės)		0,2	EN 14110
Monogliceridų kiekis	% (masės)		0,8	EN 14105

7 lentelės tęsinys

Savybė	Matavimo vienetas	Ribinės reikšmės		Tyrimo metodas
		Min.	Maks.	
Digliceridų kiekis	% (masės)		0,2	EN 14105
Trigliceridų kiekis	% (masės)		0,2	EN 14105
Laisvojo glicerolio kiekis	% (masės)		0,02	EN 14105 EN 14106
Bendrojo glicerolio kiekis	% (masės)		0,25	EN 14105
I grupės metalų kiekis (Na+K)	mg/kg		5,0	EN 14108
II grupės (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	EN 14109
Fosforo kiekis	mg/kg		10,0	EN 14107

Svarbiausi standarte nurodyti biodyzelino kokybę nustatantys rodikliai yra: tankis, klampis, ribinė filtruojamumo temperatūra, užsiliepsnojimo temperatūra, šilumingumas, oksidacinis stabilumas.

Tankis glaudžiai susijęs su kitais kuro kokybiniais rodikliais. Nuo jo priklauso kuro šilumingumas, klampis ir cetano skaičius. Biodyzelino tankis įprastai yra  $0,89 \text{ g/cm}^3$ . Ši reikšmė yra mažesnė už gryno aliejaus ( $0,91 \text{ g/cm}^3$ ), tačiau didesnė už įprasto dyzelinio kuro ( $0,84 \text{ g/cm}^3$ ). Biodyzelino tankis didėja, ilgėjant jį sudariančių molekulių grandinės ilgiui ir dvigubų jungčių skaičiui. Gamybos procese nesureagavęs alkoholis liekantis biodyzeline mažina jo tankį (Smailys, 2012).

Kuro klampio charakteristika yra labai svarbi, nagrinėjant kuro padavimo ir įpurškimo į degimo kamerą procesus. Didelė kuro klampio reikšmė, sąlygoja prastą kuro įpurškimą į kuro degimo kamerą, ko paskoje jis blogai sudega (Strong, 2004). Gryno biodyzelino, kuris atitinka LST EN 14214 kokybės standartą, klampis turi būti  $3,5\text{-}5 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Dyzelino klampio reikšmė įprastai yra ne didesnė nei  $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

Kuro tekėjimo sąlybės esant žemoms temperatūroms randamos nustačius kristalizacijos pradžios temperatūrą. Šioje temperatūroje susidaro parafino kristalai galintys užkimšti kuro padavimo sistemą. Biodyzelino kristalizacijos pradžios temperatūra yra apie  $-1^\circ\text{C}$ , kuri aukštesnė už įprasto dyzelino. Taip yra dėl biokuro sudėtyje esančio didelio mono ar polinesočiųjų rūgščių esterių kiekio. Norint naudoti tokį kurą, ar jo mišinius, šaltose klimatinėse zonose, į jo sudėtį reikia įterpti kristalizacijos pradžios temperatūrą mažinančių priedų (Asri, 2013).

Dyzelino šilumingumas paprastai siekia apie  $45 \text{ MJ/kg}$ . Augalinių aliejų ir jų esterių šilumingumas turi 11% mažesnę energetinę vertę, dėl molekulės sudėtyje esančio deguonies. Kadangi

biodyzelino tankis yra 2-7% didesnis už įprasto dyzelino, pagal tūrį biodyzelino šilumingumas įprasto dyzelino atžvilgiu bus mažesnis 4-9% (Issariyakul, 2006).

Kitas svarbus rodiklis, tai kuro stabilumas. Jis skirstomas į terminį, oksidacinį ir sandėliavimo. Norint kuo ilgiau išlaikyti kuro kokybines charakteristikas, sandėliavimo talpos turėtų būti hermetiškos, patalpos temperatūra kiek įmanoma žemesnė. Kuro stabilumas priklauso nuo biodyzelino sudėties. Polinesočiosios rūgštys yra labiausiai neatsparios oksidacijai. Oksidacijos reakcijos metu dažniausiai susidaro hidroperoksidai, aldehidai ir ketonai. Kuo šis procesas intensyvesnis tuo didesnis biodyzelino klampis ir rūgštinių skaičius. Vizualiai kuro spalva pasikeičia iš šviesios į tamsiai rusvą ir įgauna acetono kvapą (Smailys, 2012).

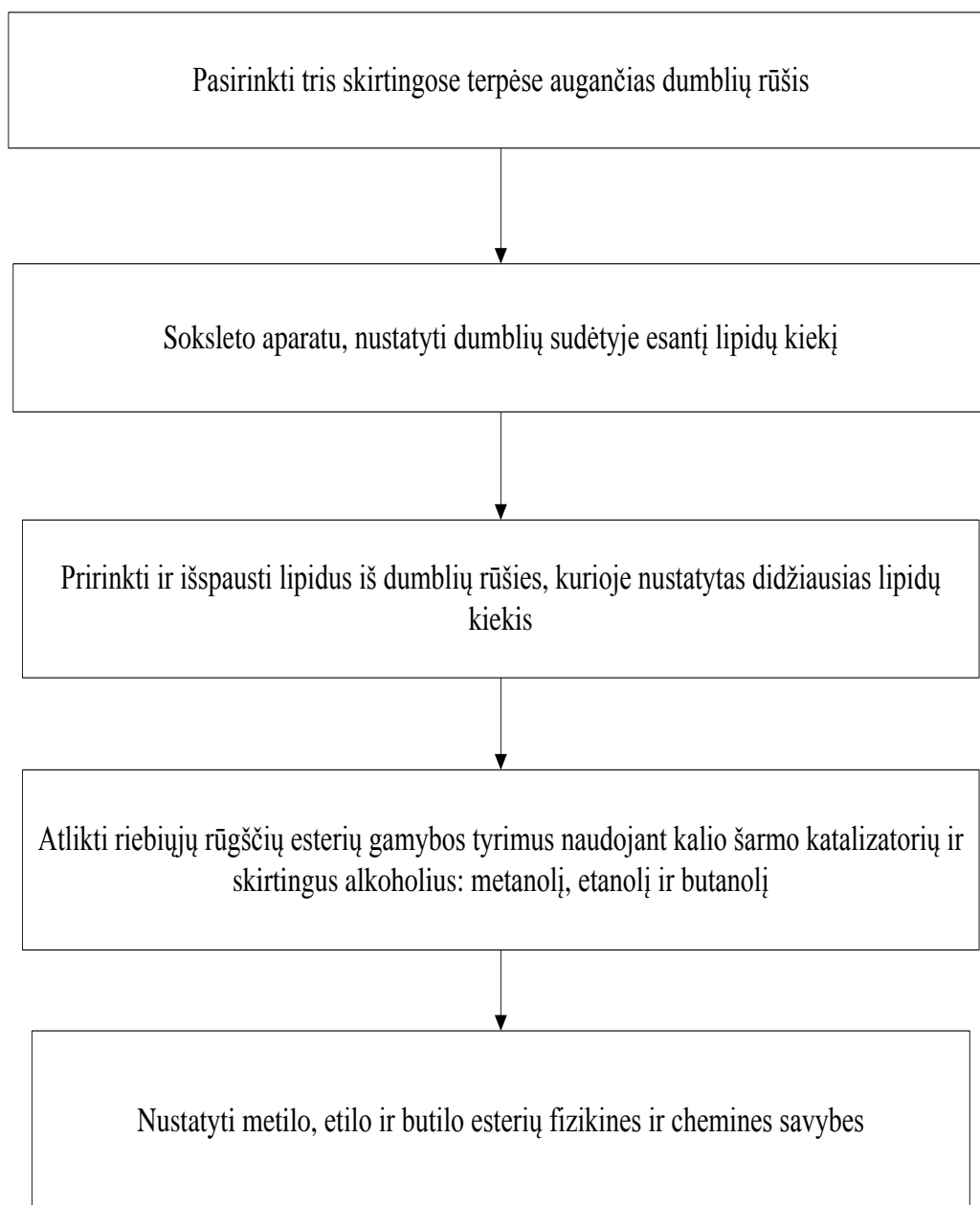
Įprastame dyzeline esanti sierą ir degimo metu susidarantys sieros junginiai daro neigiamą įtaką aplinkai ir žmogaus sveikatai. Todėl šios priemaišos kiekiai yra griežtai ribojami. Toliai, sulfidai, disulfidai, tiofenai, merkaptainai yra šalinami iki nustatytų normų naftos perdirbimo gamyklose – hidrovalymo įrenginiuose. Tačiau sierą ir jos junginiai pasižymi tepumo savybėmis, todėl mažėjantys šių junginių kiekiai dyzeline, mažina tepumą ir skatina greitesnį kuro įpurškimo siurblių dėvėjimąsi. Biodyzelinas savo sudėtyje visiškai neturi sieros ar jos junginių ir pasižymi geromis tepumo savybėmis. Esant 5,75 ir 10 mas% esterių kiekiui mažasieriam dyzeline, kuro tepumo sąlygės atitinka standartuose nurodytą reikšmę arba yra mažesnės (Cursaru, 2012).

Literatūros apžvalgoje išanalizuotos dumblių biomasės auginimo ir biodyzelino gamybos technologijos. Dumblių biomasė priskiriama 3 generacijos biodegalų gamybos žaliavai. Skirtingai nuo ankstesnių generacijų, ši biomasė nenaudojama maistui, jai nereikalingi derlingi žemės plotai, ji gali būti auginama ištisus metus, o priaugis gaunamas per labai trumpą laiką. Dumbliai gali būti auginami atviruose arba uždaruose reaktorių sistemose. Pastarieji žymiai pranašesni, nes valdoma augimo terpė ir išvengiama jos užteršimo, pasiekiamas didesnis priaugis, lengvas biomasės surinkimas. Biodyzelino iš dumblių biomasės gamyboje svarbus lipidų ekstrakcijos procesas. Lipidai gali būti išgaunami biomasę presuojant, naudojant organinį tirpiklį, superkritinį fluidą ar veikiant biomasę enzimais ar ultragarsu. Lipidų tranesterifikacijos reakcija gali būti atliekama naudojant homogeninį, heterogeninį katalizatorių arba vykdant nekatalitinę reakciją. Tranesterifikacija naudojant šarmo katalizatorių labiausiai paplitusi, nes lyginant su heterogene ar nekatalitine reakcija, gaunama didelė esterių išeiga, reakcijos laikas trumpas, temperatūra žema.

## II. TYRIMO METODAI

### 2.1. Eksperimento atlikimo eiga

Pagrindinės eksperimentinio tyrimo dalys susideda iš dumblių biomasės parinkimo, jų sudėtyje esančių lipidų kiekio nustatymo, biodyzelino gamybos ir jo fizikinių ir cheminių savybių nustatymu. Eksperimento atlikimo eiga pavaizduota 7 pav.



7 pav. Eksperimento atlikimo eiga

## 2.2. Dumблиų rūšies parinkimas ir lipidų kiekio nustatymas

Lietuvoje dauguma dumблиų rūšių auga tik šiltuoju metų periodu. Skirtingai nuo tropinių ir subtropinių dumблиų rūšių kuriuose lipidų kiekis gali siekti net 70 mas% (Peer, 2008), Lietuvoje augančios dumблиų rūšys savo sudėtyje neturi didelio kiekio lipidų. Tai priklauso nuo trumpo dumблиų gyvavimo ciklo ir aplinkos sąlygų (Kumar, 2011). Maksimalus Lietuvoje augančiuose dumблиuose esantis lipidų kiekis neviršija 20 mas%.

Kadangi lipidų kiekis Lietuvos teritorijoje augančiuose dumблиuose yra nedidelis, norint gauti reikiamą jų kiekį esterifikacijos tyrimui, būtina atsižvelgti ne tik į daugiausiai lipidų savo sudėtyje turinčias rūšis, tačiau ir labiausiai paplitusias.

Ekstrakcijos tyrimui buvo pasirinktos trys dumблиų rūšys: ties Klaipėdos uosto vartais paplitę jūriniai dumbliai *Cladophora* (8 pav.), Danės upėje – *Lemnaceae* (9 pav.) ir AB „Klaipėdos vanduo“ 3-iosios vandenvietės sanitariniuose kanaluose – *Pithophora* (10 pav.).



8 pav. *Cladophora*



9 pav. *Lemnaceae*

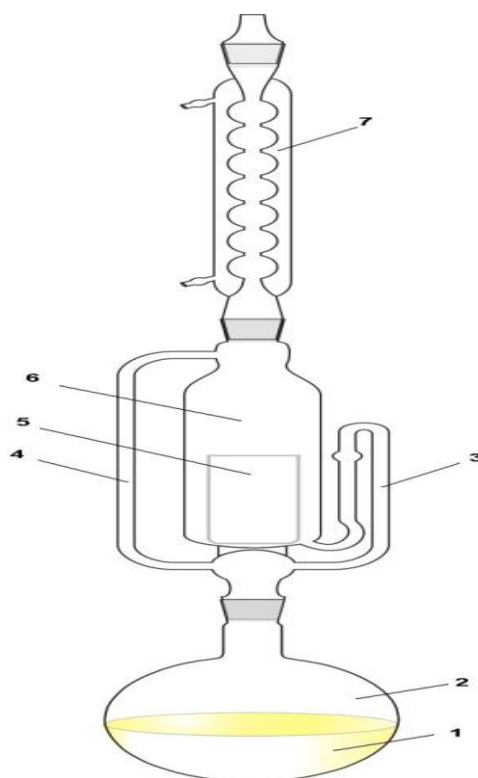


10 pav. *Pithophora*

Lipidų kiekis dumблиų biomasėje nustatytas pagal standartą LST EN ISO 659:2000: „Aliejingos sėklos. Aliejaus kiekio nustatymas“

Lipidų ekstrakcija atliekama Soksleto aparatu (11 pav.). Iš dumблиų biomasės pašalinamos visos priemaišos. Bandinys išdžiovinamas spintoje 105°C temperatūroje iki nekintančios masės. Likutinis drėgnis nustatomas drėgnomačiu. Pasveriamas 10 g sausos biomasės, kuri susmulkinama ir santykiu 4:1 sumaišoma su bevandeniu natrio sulfatu. Siekiant išvengti netirpių dalelių patekimo į apvaliadugnę kolbą, bandinys dedamas į filtruojamąjį popierių ir patalpinamas į ekstrakcinę kamerą. Į apvaliadugnę kolbą įpilama 100 ml tirpiklio. Tolygiai tirpiklio virimo temperatūrai palaikyti, apvaliadugnė kolba panardinama į distiliuoto vandens vonelę, kuri kaitinama elektrine plytele. Soksleto viršutinėje dalyje įrengtas šaldytuvas, kondensuoja tirpiklio garus. Kaip šaldymo agentas naudojamas vanduo. Eksperimento pradžia laikomas pirmas tirpiklio sifonavimas iš ekstrakcinės kameros į apvaliadugnę kolbą. Elektrinės plytelės temperatūra ir garų kondensavimo intensyvumas

nustatomi taip, kad būtų palaikomas vidutiniškai 10 kartų per valandą sifonavimas iš ekstrakcinės kameros į apvaliadugnę kolbą. Eksperimentas vykdomas 4 valandas.



11 pav. Soksleto aparatas.

1 - tirpiklis, 2 – apvaliadugnė kolba, 3 – sifonas, 4 – šoninė alkūnė, 5 – bandinys, 6 – ekstrakcinė kamera, 7- šaldytuvas

Praėjus LST EN ISO 659:2000 standartui nurodytam ekstrahavimo laikui, eksperimentas stabdomas. Kolba su joje esančiu tirpikliu ir ištirpusiais lipidais tvirtinama prie rotacinio garintuvo. Mišinys šildomas iki 75°C temperatūros taip atsikiriamos tirpiklio ir lipidų fazės. Tirpiklis eksperimente gali būti panaudotas pakartotinai. Atskirta lipidų frakcija pasverinama.

Lipidų masės dalis esanti dumbliuose apskaičiuojama pagal 1 formulę, išekstrahuotų lipidų ir bandinio masės santykį padauginus iš 100 procentų:

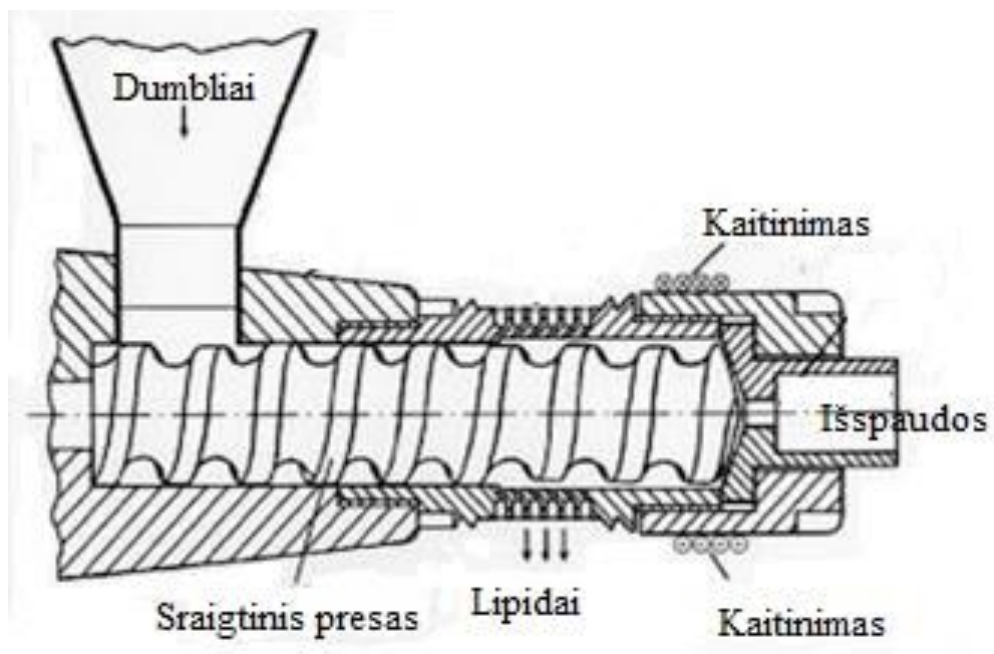
$$E_{ef} = \frac{m_{lipid}}{m_{band}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Čia:  $m_{lipid}$  – išekstrahuotų lipidų masė, g

$m_{band}$  – bandinio masė, g

Tolimesniems tyrimams pasirenkama ta dumblių rūšis kuri savo sudėtyje turi daugiausia lipidų. Pakankamam lipidų kiekiui tolimesniems tyrimams gauti, reikia didelio kiekio išdžiovintos dumblių biomasės. Biomasė džiovinama netiesioginėje saulėje ant medinio rėmo šiek tiek pakelto nuo žemės paviršiaus, ištempus tankų tinklą. Toks džiovinimo metodas leidžia neužsistovėti vandeniui jam pasišalinant per apačią. Taip išvengiama dumblių pūvimo. Šilto oro cirkuliacija vyksta ne tik iš viršaus, bet ir iš apačios, todėl džiūvimo procesas yra greitesnis.

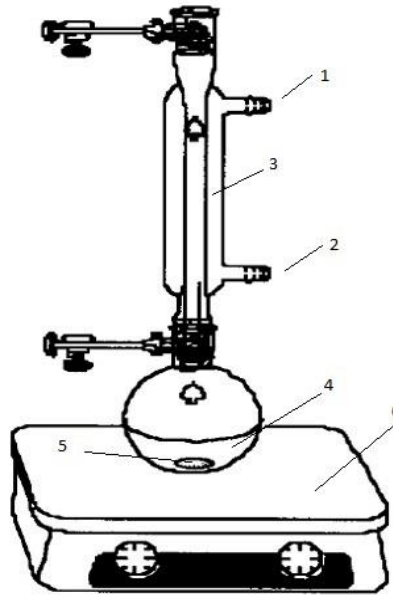
Dėl didelių tirpiklio sąnaudų, lipidai iš biomasės išgauti panaudojus presą su įmontuotu pakaitinimo elementu (12 pav.). Šis metodas plačiai taikomas ne tik aliejų, bet ir biodyzelino gamyboje. Nors lipidų išėiga gauta panaudojus presą yra mažesnė nei ekstrakcijoje tirpikliu, tačiau tai žymiai saugesnė, greitesnė ir paprastesnė technologija (Lee, 2010).



12 pav. Sraigtinis presas su įmontuotu kaitinimo elementu (Lee, 2010)

### 2.3. Riebiųjų rūgščių esterių gamyba ir tyrimai

Dumblių lipidų esterifikacijos tyrimai atliekami laboratorinėje įrangoje, kuria sudaro termostatuojama kolba su joje esančia magnetine maišykle ir prie jos prijungtu šaldytuvu (13 pav.).



13 pav. Transesterifikacijos eksperimento stendas.

1-aušinimo agento išėjimo atvamzdis, 2- aušinimo agento įėjimo atvamzdis, 3-šaldytuvas, 4-alkoholio, lipidų ir katalizatoriaus mišinys, 5- magnetinė maišyklė, 6-kaitlentė

Prieš esterifikaciją lipidams svarbu nustatyti rūgštinį skaičių, kadangi transesterifikacija gali vykti tik tuomet, kai aliejuje laisvųjų riebiųjų rūgščių skaičius yra mažesnis nei 2 mg KOH/g. Aliejaus rūgštingumas nustatytas remiantis standartu LST ISO 729:2000 „Aliejingosios sėklos. Aliejaus rūgštingumo nustatymas“ ir apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{Rūgštinis skaičius} = \frac{A \cdot M \cdot 56.1}{W} \quad (2)$$

Čia: A – sunaudotas 0.1 M koncentracijos KOH tirpalas, ml

M – KOH koncentracija, mol/l

W – bandinio svoris, g

Atliekami trys lipidų transesterifikacijos eksperimentai, kurių metu bus panaudoti trys skirtingi alkoholiai: metanolis, etanolis ir butanolis. Siekiant išvengti muilų susidarymo, visi alkoholiai nuvandeninti vario sulfatu. Nekintantys eksperimentų parametrai, tai naudojamas katalizatorius, jo kiekis, alkoholio/aliejaus molinis santykis, maišymo intensyvumas ir reakcijos laikas (8 lentelė). Temperatūra visa reakcijos laiką išlaikoma 10°C žemesnė už alkoholio virimo temperatūrą.

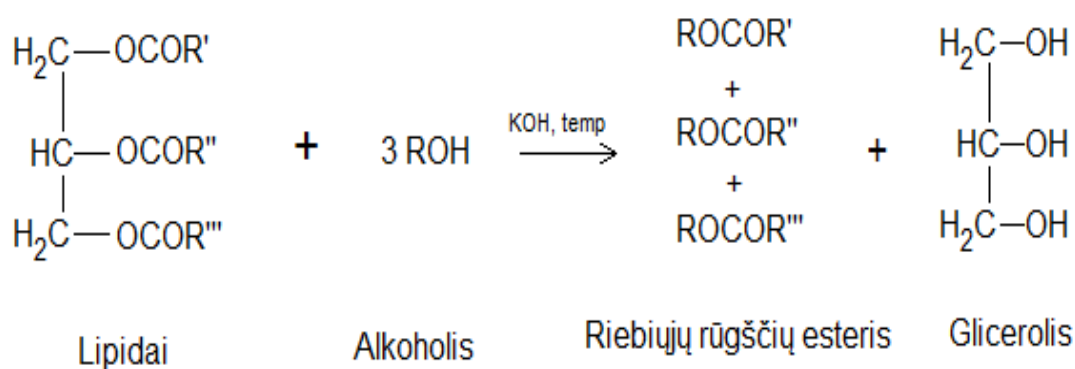
8 lentelė. Esterifikacijos reakcijoje nekeičiami parametrai

Parametras	Reikšmė
Katalizatorius	KOH
Katalizatoriaus kiekis	1 mas%
Lipidų/Alkoholio molinis santykis	1:6
Maišymo intensyvumas	600 aps./min.
Reakcijos laikas	120 min.

**Katalizatorius.** Esterifikacijos reakcijos metu lipidų sudėtyje esančios laisvosios riebiosios rūgštys reaguodamos su katalizatoriumi sudaro šalutinius produktus – muilus. Jei naudojamas natrio šarmo katalizatorius susidaro kietas muilas, glicerolio ir biodyzelino fazės sunkiau atsiskiria viena nuo kitos. Kalio šarmo katalizatorius kietų muilų nesudaro.

**Katalizatoriaus kiekis.** Bazinis katalizatoriaus kiekis lipidų transesterifikacijos reakcijoje yra 1 mas% jei reakcija yra vienos stadijos. Didesni katalizatoriaus kiekiai gali inicijuoti pašalinių reakcijos produktų – muilų susidarymą.

**Alkoholio/aliejaus molinis santykis.** Optimalus lipidų/alkoholio santykis yra 1:6. Remiantis 14 paveiksle pavaizduota lipidų transesterifikacijos lygtimi, teoriškai molinis santykis turi būti 1:3, kadangi reakcija yra grįžtamoji, turi būti alkoholio perteklius. Lipidų/alkoholio molinis santykis 1:6 nukreipia reakcijos pusiausvyrą į dešinę pusę, t.y. į esterių susidarymą. Molinio santykio didinimas naudojant homogeninį katalizatorių lipidų konversijos laipsnį gali padidinti ne daugiau, kaip 3 %, tačiau ženkliai padidėja alkoholio regeneracijos procesui skirtos energetinės sąnaudos. Taip pat didėjant moliniam santykiui fazių atskyrimas yra sunkesnis (Hossain, 2010).



14 pav. Riebiųjų rūgščių esterių ir glicerolio susidarymo schema

### 2.3.1. Riebiųjų rūgščių esterių gamybos eksperimento eiga

Riebiųjų rūgščių gamyboje naudojamo alkoholio kiekis apskaičiuojamas pagal molinį santykį. Eksperimentuose naudojamų medžiagų kiekiai ir temperatūra pavaizduoti 9 lentelėje.

9 lentelė. Eksperimentuose naudojamų medžiagų kiekiai ir reakcijos temperatūra

Riebiosios rūgštys (lipidų) kiekis, ml	KOH katalizatoriaus kiekis, g	Riebiosios rūgštys esteris	Alkoholis	Alkoholio kiekis, ml	Reakcijos temperatūra, °C
200	1,8	RRME	Metanolis	51	55
		RREE	Etanolis	75	68
		RRBE	Butanolis	114	108

Eksperimento atlikimo eiga:

1. Elektroninėmis svarstyklėmis pasveriami 1 mas%, nuo lipidų kiekio, kalio šarmo katalizatoriaus (KOH), kuris įdedamas į plokščiadugnę kolbą.
2. Į kolbą įpilamas vario sulfatu nuvandenintas alkoholis, kuris sumaišomas su kalio šarmu. Nuvandeninimas reikalingas, nes alkoholiai (ypač etanolis) pasižymi hidroskopiškumu, reikia vengti jų sąlyčio su oru. Alkoholio sudėtyje esantis vanduo, kenkia esterifikacijos reakcijai. Reaguodamas su kalio šarmu sudaro šalutinius reakcijos produktus – muilus.
3. Alkoholio-šarmo mišinys yra šildomas iki 50°C temperatūros, nuolant maišant 700 sūk./min., kol KOH visiškai ištirpsta alkoholyje.
4. Lipidai yra įšildomi iki 60°C.
5. Lipidai ir alkoholyje ištirpęs katalizatorius sumaišomi tarpusavyje. Reakcija vykdoma 2 val., reakcijos temperatūra palaikoma 10°C žemesnė už alkoholio virimo temperatūrą.
6. Praėjus nustatytam reakcijos laikui, mišinys supilamas į skiriamąjį dalytuvą ir paliekamas fazėms atsiskirti. Viršutinė fazė – biodyzelinas, apatinė – glicerolis.
7. Iš apačios nupilamas ir pamatuojamas susidariusio glicerolio kiekis.

8. Pagamintas biodyzelinas valomas nuo katalizatoriaus likučių. Plaunama 5 % fosforo rūgšties tirpalu, jo pridedant 10 % nuo plaunamos medžiagos kiekio, neintensyviai sumaišius supilama į dalomąjį piltuvą. Apačioje nusistojusi medžiaga yra pašalinama.
9. Biodyzelinas papildomai plaunamas distiluotu vandeniu, 10 % nuo plaunamos medžiagos kiekio, neintensyviai sumaišius supilama į dalomąjį piltuvą, apačioje nusistojusi medžiaga yra pašalinama. Greitesniam fazių atskyrimui, naudojama centrifūga.
10. Likutinis vanduo biodyzeline pašalinamas, jį 10 min. pašildžius 105°C temperatūroje.

Riebiųjų rūgščių esterių išeiga procentais apskaičiuota pagal tūrinį realaus ir teoriškai apskaičiuoto riebiųjų rūgščių esterių kiekį santykį:

$$\text{RRE išeiga} = \frac{V_{\text{eksp}}}{V_{\text{teor}}} \cdot 100\% \quad (3)$$

Čia:  $V_{\text{eksp}}$  – eksperimento metu gauta riebiųjų rūgščių esterių išeiga, ml

$V_{\text{teor}}$  – teoriškai apskaičiuota biodyzelino išeiga, ml

Teorinė tūrinė biodyzelino išeiga apskaičiuojama:

$$V_{\text{teor.}} = \frac{3 \cdot \left( \frac{V_{\text{lipid}} \cdot \rho_{\text{lipid}}}{M_{\text{lipid}}} \right) \cdot M_{\text{biodyz}}}{\rho_{\text{biodyz}}} \quad (4)$$

Čia:  $V_{\text{lipid}}$  – transesterifikacijos reakcijoje naudojamas lipidų kiekis, ml

$\rho_{\text{lipid}}$  – lipidų tankis, g/cm<sup>3</sup>

$M_{\text{lipid}}$  – lipidų molinė masė, g/mol

$M_{\text{biodyz}}$  – biodyzelino molinė masė, g/mol

$\rho_{\text{biodyz}}$  – gauto biodyzelino tankis, g/cm<sup>3</sup>

Teoriniam lipidų ir iš jo susidario biodyzelino molinei masei apskaičiuoti naudojamas iš *Pithophora* dumblių biomasės gautų lipidų riebiųjų rūgščių sudėties profilis (10 lentelė):

10 lentelė. *Pithophora* dumblių aliejaus riebiųjų rūgščių sudėtis (Kumar, 2011)

Riebioji rūgštis	Kiekis (%)	Riebioji rūgštis	Kiekis (%)	Riebioji rūgštis	Kiekis (%)
12:0	1,3	18:0	3,9	20:5	-
13:0	0,4	18:1	28,4	21:0	0,1
14:0	5,8	18:2	11,2	22:0	1,6
14:1	0,9	18:3	0,4	22:1	-
15:0	0,8	20:0	1,2	22:3	0,3
16:0	29,7	20:1	0,9	24:0	1,7
16:1	6,2	20:2	0,1	24:1	0,2
16:2	3,6	20:3	1,2		
17:0	0,4	20:4	-		

Nesureagavusių lipidų kiekis nustatytas naudojantis 3/27 metodu. Šis metodas pagrįstas esterių tirpumu metanolyje. 3 ml tiriamo biodyzelino sumaišomi su 27 ml metanolio. Mišinys intensyviai maišomas 1 minutę, po to paliekamas nusistovėti 5 min. esterių fazė ištirpsta metanolyje, o nesureagavę lipidai nusėda ant mėgintuvėlio dugno. 0,1 ml neištirpusių nuosėdų atitinka 2 % nesureagavusio lipidų kiekio (Hall, 2010).

## 2.4. Riebiųjų rūgščių esterių fizikinių ir cheminių savybių nustatymas

### 2.4.1. Tankis

Pagaminto produkto tankis esant nustatomas pagal standartą LST ISO 758:1997 „Gamybinės paskirties skystieji chemijos produktai. Tankio nustatymas 20 °C temperatūroje“. Į standarte nurodytą 15°C laipsnių temperatūrą tankis perskaičiuojamas, pagal 5 formulę:

$$\rho_4^{t_1} = \rho_4^t + \gamma(t - t_1) \quad (5)$$

Čia:  $\rho_4^{t_1}$  – skysčio tankis nustatomoje temperatūroje  $t_1$ , °C;

$\gamma$  – temperatūrinė tankio pataisa,  $\frac{kg}{m^3}/K$

$t$  – esama temperatūra, °C;

$t_1$  – nustatoma temperatūra, °C.

## 2.4.2. Klampis

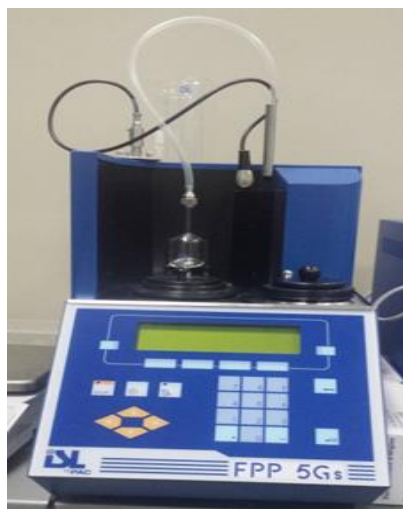
Pagaminto produkto klampis esant 40°C nustatomas naudojant kapiliarinį viskozimetrą (15 pav.), pagal standartą LST EN ISO 3104 „Naftos produktai. Šviesūs ir tamsūs skystieji naftos produktai. Kinematinės klampės nustatymas ir dinaminės klampės apskaičiavimas“.



15 pav. Kapiliarinis viskozimetras

## 2.4.3. Ribinė filtruojamumo temperatūra

Bandymas atliekamas pagal EN 116 standartą, analizatoriumi FPP 5Gs (16 pav.). Tiriamas kuras palaipsniui aušinamas 1 °C žingsniu ir filtruojamas esant vakuumui per metalinį tinklelį. Testas baigiasi kai pasiekiamą temperatūra prie kurios iš tirpalo ant filtro išsiskyre parafinų kristalai, stabdo ar sulėtina kuro pratekėjimą taip, kad pipetės užpildymas trunka ilgiau nei 60 s arba kuras ne iki galo išteka atgal į talpą.



16 pav. Filtravimo galimumo ribinės temperatūros analizatorius FPP 5Gs

Biodyzelino standarte LST EN 14214 pateikti su klimatu susiję reikalavimai ribinei filtruojamumo temperatūrai (RFT) yra nustatomi pagal patvirtintus nacionalinius meteorologinius duomenis ir, esant reikalui, gali būti įtraukiamos tarpinės arba regioninės klasės.

Pagal LST EN 590:2004 mineralinio dyzelino standartą, Lietuvos teritorija priklauso vidutinio klimato šiaurinės dalies zonai, todėl ribinė filtruojamumo temperatūra vasaros laikotarpiu turi būti ne aukštesnė, kaip  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vidutinio klimato zonos C klasė), pereinamuoju laikotarpiu – ne aukštesnė, kaip  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vidutinio klimato zonos E klasė), o žiemos metu ne aukštesnė, kaip  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  (arktinio klimato zonos 2 klasė)

#### 2.4.4. Oksidacinis stabilumas

Pagaminto produkto atsparumas oksidacijai nustatomas pagal ASTM D7525 standartą, PetroOXY analizatoriumi (17 pav.). Tyrimo metu nustatomas laikas, kada tiriamasis kuras, būdamas 700 kPa slėgio deguonies aplinkoje  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, beveik nesioksiduoja. Tyrimas baigiamas, kai slėgis sumažėja 10 % nuo maksimalios reikšmės.



17 pav. Automatinis oksidacinio stabilumo analizatorius „Petro OXY“

Šis metodas skiriasi nuo racimat analizatoriumi pagal standartą LST EN 14112 „Riebalų ir aliejaus produktai. Riebalų rūgščių metilesteriai (RRME). Atsparumo oksidacijai nustatymas“

nustatomą biodyzelino oksidaciją. Šio eksperimento metu palaikomas atmosferinis slėgis, analizės temperatūra 110°C.

LST EN 14214 standarte nurodyta oksidacinio stabilumo reikšmė, kuri atliekama Racimat analizatoriumi, turi būti ne mažiau 6 valandos. PetroOXY, tai pagreitintas oksidacijos stabilumo nustatymo tyrimas. 1 valanda PetroOXY analizatoriumi nustatyto oksidacinio stabilumo, atitinka 10 valandų Racimat analizatoriumi nustatyta reikšmė.

PetroOXY analizatoriumi nustatyta oksidacinio stabilumo reikšmė, eksperimento rezultatuose bus konvertuota, kad būtų galima palyginti su LST EN 14214 standarte nurodyta reikšme.

### 2.4.5. Šilumingumas

Pagaminto produkto šilumingumas nustatomas IKA C5000 kalorimetru (18 pav.). Pagrindinis jų elementas yra kalorimetrinė bomba. Tai plieninis indas, kuris hermetiškai uždaromas, įdėjus apie 1 g kuro. Po to bomba pripildoma 25 – 30 barų slėgio deguonies, įstatoma į indą su vandeniu ir panaudojant elektros srovę, kuro bandinys uždegamas. Pagal išmatuotą vandens temperatūros pokytį nustatomas išsiskyręs šilumos kiekis, o kartu ir kuro šilumingumas. Kadangi auštant degimo produktams, juose esantis vanduo kondensuojasi, šiuo metodu randamas aukštesnis kuro kaloringumas. Pasibaigus bandymui, grafiniame displejuje parodomas kuro kaloringumas. Matavimo vienetai – J/kg.

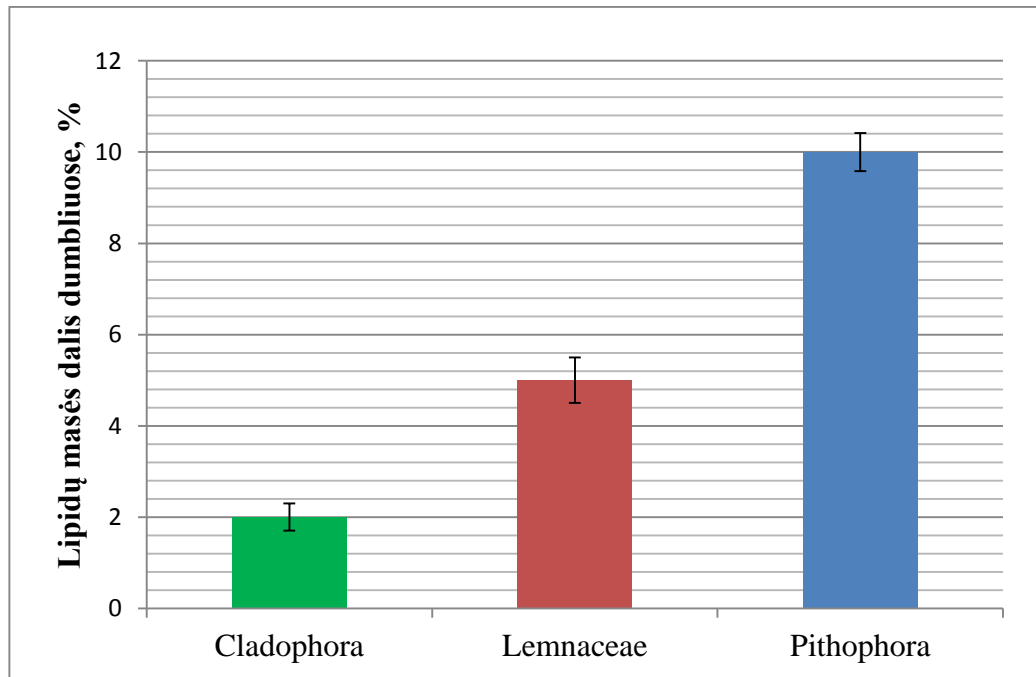


18 pav. Kalorimetras IKA C5000

### III. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Lipidų masės dalis dumblių biomasėje

Remiantis metodinėje dalyje pateiktu standartu LST EN ISO 659:2000: „Aliejingos sėklos. Aliejaus kiekio nustatymas“ atliktas eksperimentas, kurio metu nustatytas lipidų kiekis esantis *Cladophora*, *Lemnaceae*, *Pithophora* dumblių biomasėje. Eksperimento rezultatai pavaizduoti 19 pav.



19 pav. Soksleto ekstrakcijos metodu nustatytas lipidų kiekis išdžiovinuose dumbliuose (n=3)

Mažiausias lipidų kiekis nustatytas prie Klaipėdos uosto vartų surinktai *Cladophora* dumblių rūšiai. Jis lygus 2 mas%. Mažesniame šios dumblių rūšies lipidų kiekiui, darė įtaką dumblių augimo terpė. Sūriame vandenyje augančiame dumblyje vyksta reiškinys vadinamas – druskinis stresu (angl. salt stress). Lietuvos priekrantėje ties Klaipėda vandens druskingumas gali kisti nuo 0 iki 10,12 ‰. Čia druskingumas ypač sumažėja pučiant pietų vėjui, kai į jūrą per Kuršių marias suplūsta daug gėlo Nemuno vandens. Kuo didesnis vandens druskingumas, tuo mažiau lipidų dumbliuose (Grybauskienė, 2008). Druskinguose vandenyse augančių dumblių lipiduose daugiausia randama linoleno riebiosios rūgšties, kuri yra nepageidaujama biodyzelino gamyboje (Elenkov, 1995). Šios riebiosios rūgšties kiekis yra ribojamas standartu LST EN 14214.

Danės upėje surinkti dumbliai *Lemnaceae* savo sudėtyje turi 5 mas% lipidų. Pagal prigimtį, šios rūšies dumbliai, nėra linkę kaupti lipidus. Esant intensyviai fotosintezės reakcijai, daugiau kaip pusė

šios rūšies dumblio masės svorio sudaro karbohidratai. Ši žaliava labiau tinkama bioetanolio gamybai (Peigao, 2012).

Didžiausias lipidų kiekis nustatytas AB „Klaipėdos vanduo“ 3-ios vandenvietės sanitariniuose kanaluose surinktiems dumbliams – *Pithophora*. Juose esantis lipidų kiekis lygus 10 mas%. Gėlas vanduo, srovės nebuvimas vandens telkinyje, pakankamas maistinių medžiagų kiekis ir saulės šviesa, pagrindiniai veiksniai, dėl kurių nustatytas pakankamai didelis lipidų kiekis šios dumblio rūšies sudėtyje.

Remiantis soksleto ekstrakcijos eksperimento rezultatų duomenimis, tolimesniems tyrimams pasirinkta daugiausia lipidų savo sudėtyje turinti dumblių rūšis – *Pithophora*.

Metodinėje dalyje nurodytu džiovavimo metodu gauta 18 kg sausos dumblių biomasės.

Dėl didelių tirpiklio sąnaudų lipidams išgauti pasirinkta alternatyva. Aliejaus ir biodegalų gamyboje dažnai naudojamas presas. Šio metodo efektyvumas siekia apie 70 %. Naudotame prese įmontuotas pakaitinimo elementas, todėl ekstrakcija našesnė. Iš 18 kg sausos biomasės išspausa 0,65 litro lipidų. Pagal metodinėje dalyje nurodytą 1 formulę apskaičiuotas ekstrakcijos efektyvumas siekė tik apie 3 mas%.

Nustatyti išspausių lipidų kokybiniai rodikliai pavaizduoti 11 lentelėje.

11 lentelė. Išspausių lipidų kokybiniai rodikliai

<b>Tankis (15°C)</b>	0,91 g/cm <sup>3</sup>
<b>Kinematinis klampis (40°C)</b>	25 mm <sup>2</sup> /s
<b>Rūgštinis skaičius</b>	1,12

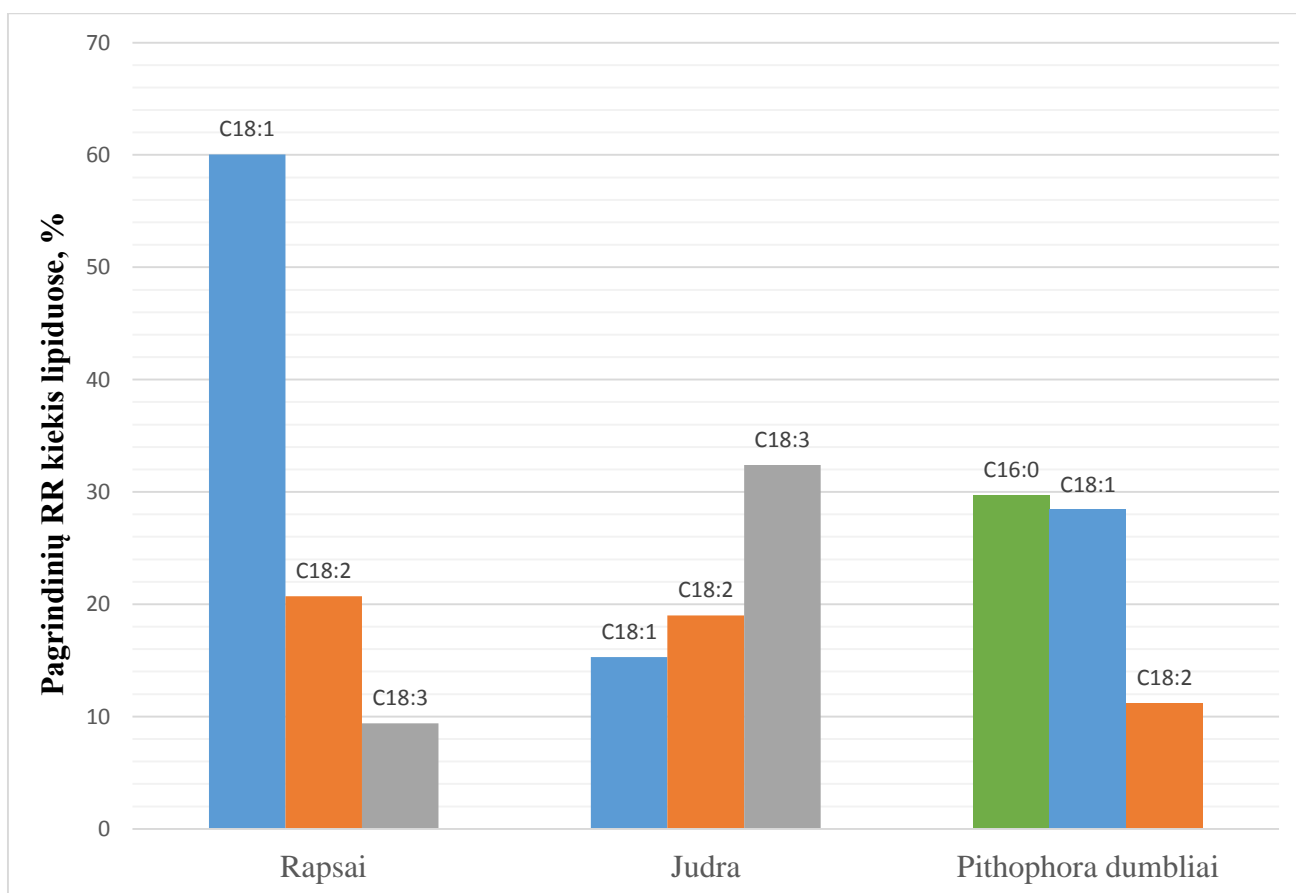
Remiantis metodinėje dalyje pateiktu standartu LST ISO 729:2000 „Aliejingosios sėklos. Aliejaus rūgštingumo nustatymas“, nustatytas rūgštinis skaičius lygus 1,12. Esant tokiam laisvųjų riebiųjų rūgščių skaičiui, transesterifikacijos reakciją galima atlikti.

Jei laisvųjų riebiųjų rūgščių skaičius viršija 2, reikia taikyti papildomą procesą – esterifikaciją rūgštiniu katalizatoriumi. Priešingu atveju laisvosios riebiosios rūgštys reaguoja su baziniu katalizatoriumi sudarydamos šalutinį reakcijos produktą – muilus. Mažėjant katalizatoriaus kiekiui, mažėja lipidų konversijos laipsnis (Lang, 2001).

### 3.2. Riebiųjų rūgščių sudėties priklausomybė gaminamo biodyzelino kokybei

Pagal metodinėje dalyje nurodytą *Pithophora* dumbliuose esančių riebiųjų rūgščių sudėtį, daugiausia šios rūšies dumblių sudėtyje yra palmitino (16:0) – 29,7 %, oleino (C18:1) – 28,4 %, linolo (C18:2) – 11,2 %. Lyginant su rapsų (Gruzdienė, 2011) ir judros aliejų (Abram, 2004) sudarančiomis riebiosiomis rūgštimis (20 pav.), t.y. pirmos ir antros kartos biodyzelino gamybos žaliavomis, *Pithophora* lipidai pasižymi didesniu palmitino riebiosios rūgšties kiekiu. Taip pat joje beveik nėra linoleno riebiosios rūgšties. Tai yra vienintelė riebioji rūgštis, kurios kiekis yra ribojamas biodyzelino kokybės standartu LST EN 14214. Šios riebiosios rūgšties negali būti daugiau, negu 12 %, nes polinesočiosios riebiosios rūgštys pasižymi nestabilumu ir greitai oksiduojasi sudarydamos peroksidus. Biodyzelino, kuriame yra didelis kiekis šios riebiosios rūgšties esterio, greit praranda kokybę, todėl tokio kuro sandėliavimo periodas yra labai trumpas.

*Pithophora* lipidų sudėtyje sočioji palmitino (16:0) riebioji rūgštis didina ribinės filtruojamumo temperatūros reikšmę ir kuro oksidacinį stabilumą.



20 pav. Pagrindinių riebiųjų rūgščių kiekis lipiduose (Kumar, 2011; Gruzdienė, 2011; Abram, 2011)

### 3.3. Riebiųjų rūgščių esterių gamyba

Atlikti trys vienos stadijos lipidų transesterifikacijos eksperimentai. Visuose eksperimentuose buvo panaudotas tas pats kalio šarmo katalizatorius ir skirtingi alkoholiai (metanolis, etanolis, butanolis). Tyrimų rezultatai pavaizduoti 12 lentelėje.

12 lentelė. Riebiųjų rūgščių esterių išeiga

<b>Alkoholis</b>	<b>Esterių kiekis, ml</b>	<b>Glicerolio kiekis, ml</b>	<b>Išeiga, %</b>	<b>3/27 metodu nustatytas sureagavimo laipsnis, %</b>	<b>3/27 metodu koreguota esterių išeiga, %</b>
Metanolis	205	41	97	100	97
Etanolis	201	73	92	94	86
Butanolis	198	107	84	88	72

Atlikus lipidų transesterifikacijos reakciją su metanolio buvo gauta 205 ml riebiųjų rūgščių metilo esterių (RRME) ir 41 ml glicerolio. Biodyzelino ir glicerolio fazės atsiskyrė praėjus valandai nuo reakcijos pabaigos. Gauto RRME sureagavimo laipsnis patikrintas 3/27 metodu. Biodyzelino fazė ištirpo metanolyje, todėl biodyzeline neliko nesureagavusių gliceridų.

Atskyrus RRME nuo glicerolio buvo atliktas plovimas 5% fosforo rūgšties tirpalu ir distiliuotu vandeniu, taip neutralizuojant katalizatoriaus likučius ir pašalinant muilus. Plovimo tirpalų ir RRME fazės tarpusavyje buvo nemišios.

Lipidų transesterifikacijos reakcijoje naudojant etanolį, buvo gauta 201 ml riebiųjų rūgščių etilo esterio (RREE) ir 73 ml glicerolio. Pasibaigus reakcijos laikui biodyzelino ir glicerolio fazės tarpusavyje neatsiskyrė ir susidarė stabili emulsija. Yra keletas priežasčių, kodėl susidaro stabilios emulsijos lipidus esterifikuojant etanolio, arba aukštesniais alkoholiais. Fazės neatsiskiria dėl RREE-glicerolio mišinyje likusio nesureagavusio etanolio. Etanolio poliškumas yra mažesnis už metanolio, ko pasekoje jis sumažina tankį ir poliškumą tarp reakcijos metu susidariusio RREE ir glicerolio. Glicerolis izoliuojasi tarp RREE molekulių (Nikhom, 2011).

RREE-glicerolio stabilią emulsiją bandyta suardyti cetrifuguojant 10 min. 4000 apsk./min greičiu. Fazės neatsiskyrė. Stabilią emulsiją pavyko suardyti papildomai į mišinį įterpus 10 tūr% gryno glicerino, skaičiuojant nuo mišinio tūrio. Grynas glicerinas iš esterio pritraukia ne tik jo sudėtyje esantį glicerolį, bet ir šalutinius reakcijos produktus – muilus ir katalizatoriaus likučius. Didėjant tankio skirtumams glicerolio fazė nusėda į apačią, o esterio lieka viršuje (Anastopoulos, 2009). Fazėms atsiskirti prireikė daugiau laiko, nei metanolizėje – 3 valandų.

Lyginant su metanolize, etanolizėje glicerolio susidarė 32 ml daugiau. Tai siejama su RREE tirpumu glicerolio fazėje. Eksperimento metu gauta 97 % RREE išeiga. Pagamintą biodyzeliną ištyrus 3/27 metodu nustatyta, kad RREE sudėtyje yra 6 % nesureagavusių gliceridų (monogliceridų, digliceridų, trigliceridų). Esterių kiekis pagal LST EN 14214 yra mažesnis nei 96,5%. Monogliceridai taip pat daro įtaką stabilios emulsijos susidarymui. Kuo jų koncentracija yra didesnė, tuo sunkiau atsiskiria glicerolio ir esterio fazės (Černoch, 2009).

Eksperimento metu atliktas RREE plovimas analogiškas RRME. Tačiau priešingai nuo RRME, RREE su plovikliu sudarė stabilią, gelsvos spalvos, emulsiją. Kuo intensyvesnis tarpusavio fazių maišymas, tuo stabilesnė emulsija susidaro. Susidariusiai emulsijai atskirti taikytas ir pramoninėje biodyzelino gamyboje naudojamas metodas. Susidariusi emulsija sumaišoma su ne mažesnės nei 20% koncentracijos NaCl vandeniniu tirpalu ir pakaitinama. Šildymo metu sumažėja esterių tankis, didesnis druskingo vandens tankis, pritraukia tarp esterių esančias vandens molekules, kur veikiamos gravitacijos jos leidžiasi į indo dugną (Hamelinck, 2007). Taip palaipsniui susidaro dvi atskiros fazės - vandens su išplautu muilu ir katalizatoriaus likučiais, bei esterio fazė.

RREE ar RRBE plovimas yra mažiau našus už RRME: fazėms atskirti naudojami papildomi reagentai, fazių atskyrimui reikalingos papildomos energetinės sąnaudos, iki neutralaus pH RREE plauti reikia 3 kartus daugiau, dėl ilgesnio plovimo sumažėja bendras biodyzelino gamybos našumas.

Atlikus riebiųjų rūgščių butilo esterių (RRBE) gamybos eksperimentą buvo gauta 198 ml esterių ir 107 ml glicerolio. 3/27 metodu koreguota esterių išeiga lygi 72 %, nesureagavusių gliceridų 12%. Lyginant su metanolize glicerolio buvo gauta 66 ml daugiau. RRBE tirpumas glicerolio fazėje 34 ml didesnis, nei RREE.

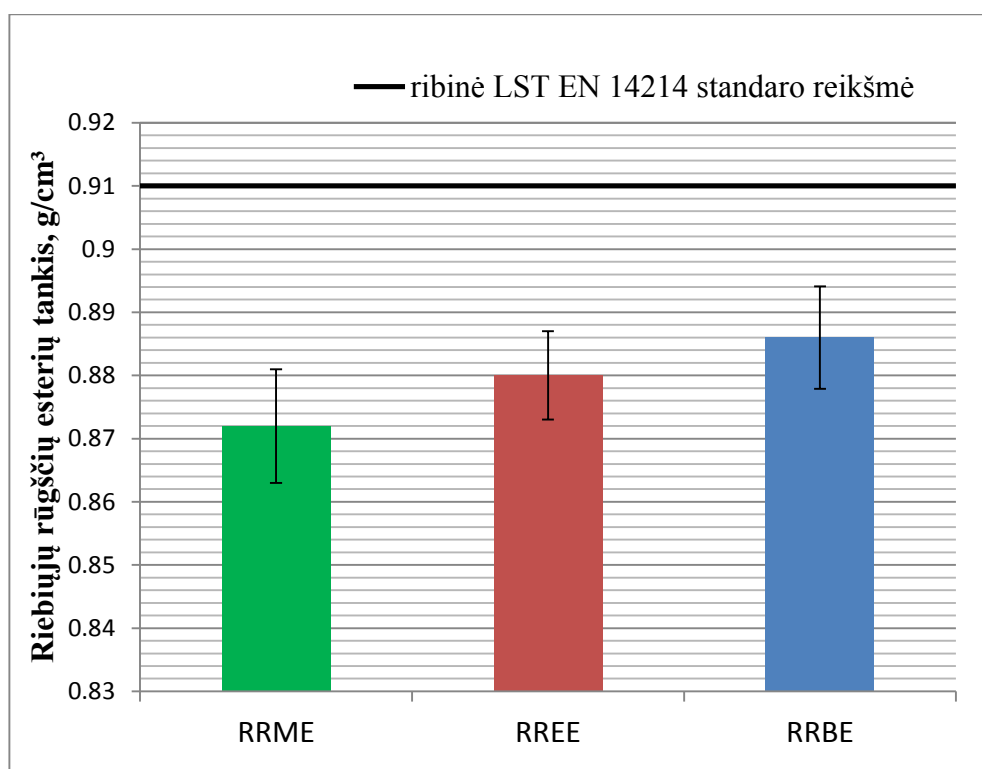
Riebiųjų rūgščių butilo esterių (RRBE) plovimo etapai analogiški RREE. Tačiau RRBE glicerolio fazės nusodinimas sudėtingesnis, dėl stabilios emulsijos. Esterio ir glicerolio fazės atskyrimui reikėjo įterpti beveik dvigubai daugiau (18 tūr.%) glicerino, nei RREE. Fazės atsiskyrė per 3,5 valandas.

### 3.4. Riebiųjų rūgščių esterių fizikinės ir cheminės savybės

#### 3.4.1. Riebiųjų rūgščių esterių tankis

Biodyzelino tankis priklauso nuo jį sudarančių riebiųjų rūgščių esterių sudėties. Kuo didesnis biodyzeliną sudarančių molekulių dydis – tuo didesnis kuro tankis. Net trečdalis *Pithophora* lipiduose esančių riebiųjų rūgščių yra sočioji C16:0 palmitino rūgštis. Iš šios riebiosios rūgšties pagaminti esteriai daro įtaką biodyzelino tankiui esant žemoms temperatūroms. Jis didėja dėl sočiųjų riebiųjų rūgščių esterių kristalizacijos. Lyginant su nesočiųjų rūgščių esteriais, jos kristalizuojasi žymiai aukštesnėse temperatūrose. Sandėliavimo periodu biodyzelino tankis gali padidėti dėl oksidacijos produktų ir netirpių nuosėdų formavimosi.

Tyrimo metu gautų esterių tankio reikšmės tarpusavyje skyrėsi nežymiai (21 pav.). Mažiausias tankis nustatytas riebiosios rūgšties metilesteriui (RRME) –  $0,872 \text{ g/cm}^3$ , didžiausias riebiosios rūgšties butilesteriui –  $0,886 \text{ g/cm}^3$ . Riebiosios rūgšties etilesteriui jis buvo lygus –  $0,88 \text{ g/cm}^3$ . Visų esterių tankiai buvo didesni už dyzelino tankį ( $0,82 \text{ g/cm}^3$ ).



21 pav. Riebiųjų rūgščių esterių tankis (n=3)

Esterių tankiai tarpusavyje skyrėsi dėl transesterifikacijos reakcijoje naudojamų alkoholių. Butanolio molekulė sudaryta iš keturių anglies atomų, etanolio iš dviejų, metanolio – vienos. Tankiui

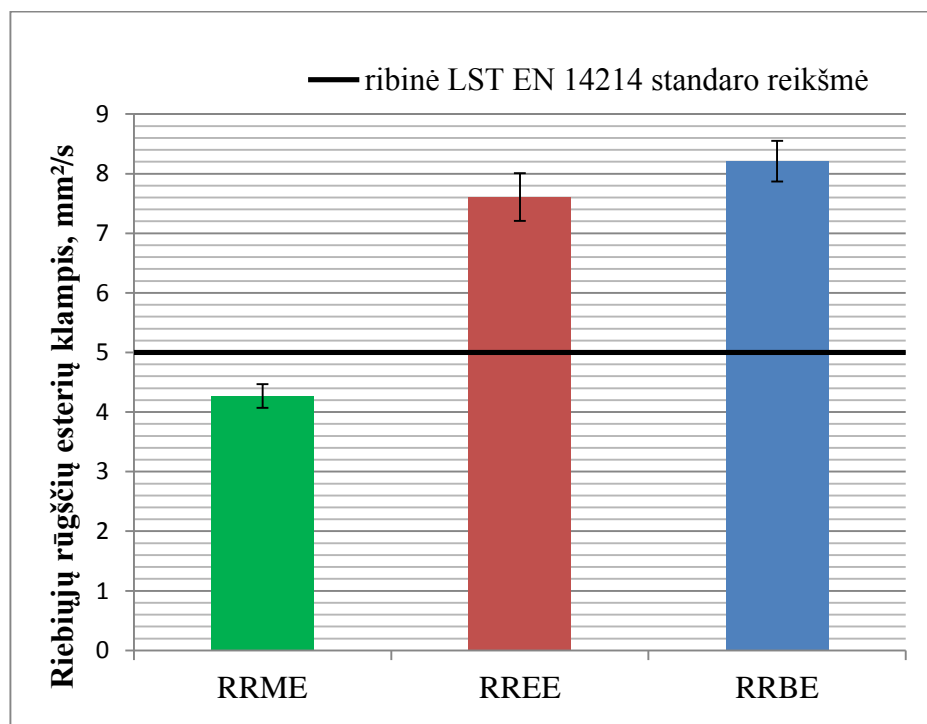
taip pat darė įtaką alkoholio ir lipidų sureagavimo laipsnis. 3/27 metodu nustatyta, jog nesureagavusių trigliceridų, digliceridų ir gliceridų RREE buvo 6%, RRBE – 12%.

LST EN 14214 standarte nurodyta, jog biodyzelinas atitinka standarto reikalavimus, jei jo tankis yra nuo 0,86 g/cm<sup>3</sup> iki 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Visi eksperimento metu pagaminti esteriai atitinka standarto reikalavimus.

### 3.4.2. Riebiųjų rūgščių esterių klampis

Klampus tiesiogiai priklauso nuo lipidus sudarančių riebiųjų rūgščių tipo. Kinematinis klampus priklauso riebiųjų rūgščių esterių molekulių grandinių ilgio ir jų sudėtyje esančių dvigubųjų jungčių skaičiaus. Kuo jų yra daugiau tuo klampus yra mažesnis.

Metilo esteriams ši reikšmė buvo mažiausia – 4,27 mm<sup>2</sup>/s, butilo esteriams didžiausia 8,21 mm<sup>2</sup>/s (22 pav.). Etilo esterių klampus lygus 7,61 mm<sup>2</sup>/s. Riebiųjų rūgščių esterių klampį palyginus su dyzeliniu kuro (1,3-3,6 mm<sup>2</sup>/s), jų reikšmės atitinkamai didesnės 2-3 kartus. Tačiau lyginant su nustatytu lipidų kinematinium klampiu (25 mm<sup>2</sup>/s), po lipidų tranesterifikacijos reakcijos, riebiųjų rūgščių esterių klampus sumažėjo vidutiniškai 5 kartus.



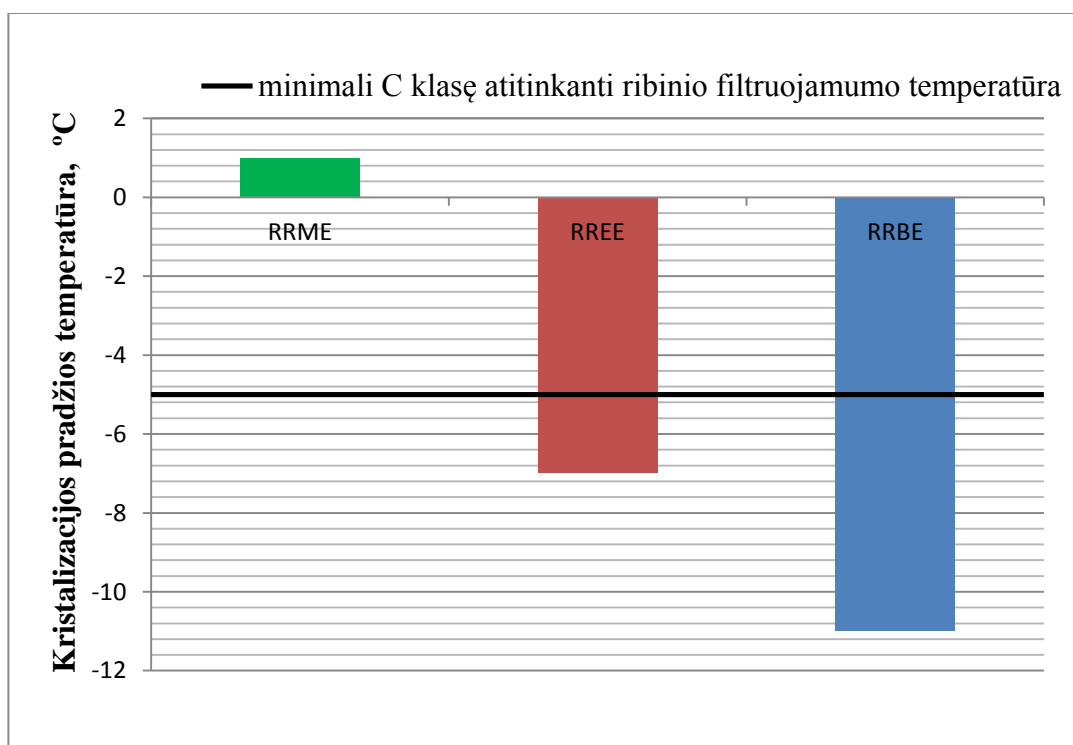
22 pav. Riebiųjų rūgščių esterių klampus (n=3)

Gautų esterių klampus skyrėsi nežymiai lyginant su mineraliniu dyzeliniu, tačiau tik RRME neviršijo LST 14214 standarte nurodytos 5 mm<sup>2</sup>/s reikšmės. Tačiau naudojant etilo ar butilo esterius kaip priedą mineraliniam dyzelinui, direktyvoje nurodytu santykiu, bendros klampio reikšmės tai

neįtakos. Naudojant grynus biodegalus, svarbu žinoti kitą rodiklį – ribinę filtruojamumo temperatūrą. Įprastai šaltose klimatinėse zonose biodyzelino naudojimas yra neįmanomas, dėl aukštos kristalizacijos temperatūros.

### 3.4.3. Riebiųjų rūgščių esterių ribinė filtruojamumo temperatūra

Kuro kristalizacija, tai tam tikroje temperatūroje degaluose atsiradę kristalai. Šie kristalai trukdo kurui tinkamai tekėti kuro padavimo sistema, ar net visai ją užkemša. Biodyzelino kuro kristalizacija priklauso nuo kurų sudarančių junginių. Kuo daugiau sočiųjų riebiųjų rūgščių esterių, tuo aukštesnė kuro kristalizacijos temperatūra, t.y. kuras kristalizuojasi net esant teigiamai temperatūrai, kuo daugiau kure nesočių ar polinesočių riebiųjų rūgščių esterių, tuo kuro kristalizacijos temperatūra žemesnė. Pithophora lipiduose nesočiųjų rūgščių kiekis yra dvigubai didesnis, nei sočiųjų. Iš šios žaliavos pagamintas biodyzelinas turės žemą ribinę filtruojamumo temperatūrą.



23 pav. Riebiųjų rūgščių esterių ribinė filtruojamumo temperatūra

RRME nustatyta aukščiausia ribinė filtruojamumo temperatūra yra 1°C, RRBE žemiausia -11°C (23 pav.). RREE nustatyta temperatūra -7°C. Kuo ilgesnis radikalas buvo prisijungtas, tuo žemesnė esterio RFT temperatūra.

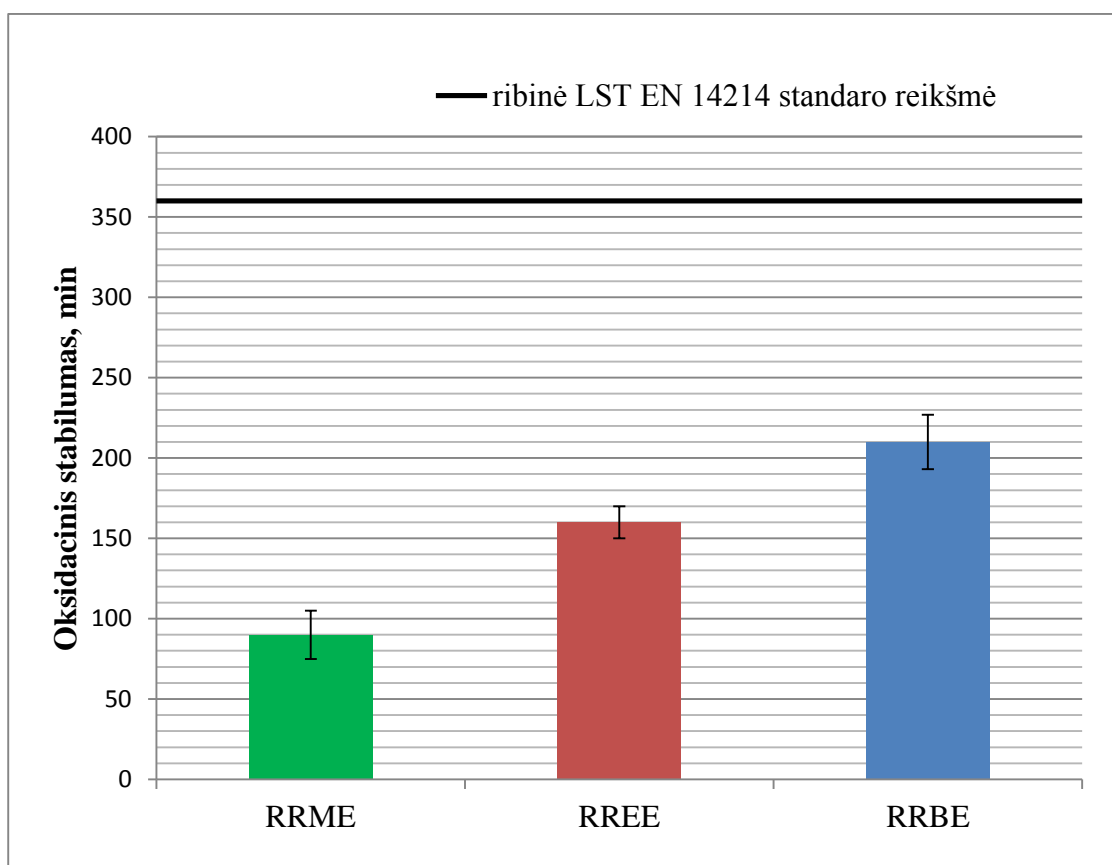
RREE ir RRBE atitiko vidutinei klimato zonai taikomą ribinės filtruojamumo temperatūros C klasę. Šie kurai galėtų būti naudojami vasaros laikotarpiu (nuo gegužės 1 d. iki rugsėjo 30 d.), papildomai neįterpant RFT depresantų.

### 3.4.4. Riebiųjų rūgščių esterių oksidacinis stabilumas

Oksidacinis stabilumas vienas iš svarbiausių rodiklių apibūdinantis biodyzelino kokybę. Biodyzelino oksidacijos intensyvumas priklauso nuo to kiek jo sudėtyje yra nesočiųjų riebiųjų rūgščių esterių. Oksidacijos procesas pradžioje vyksta formuojantis peroksidams, kai deguonis jungiasi prie dvigubos esterio C=C jungties. Vėliau peroksidai skyla formuodami aldehydus ir rūgštis. Oksidacijos metu iš peroksidų gali susidaryti laisvieji radikalai, kurie jungdamiesi prie esterio C=C jungties sudaro polimerus. Sočiosios rūgštys, neturinčios dvigubųjų jungčių, žymiai atsparesnės oksidacijai, lyginant su nesočiosiomis (Mwandila, 2012).

Iš *Pithophora* lipidų pagamintų riebiųjų rūgščių esterių oksidacinis stabilumas mažėja tokia tvarka: palmitino>oleino>linolo.

Pagal LST EN 14214 standartą atitinkantis oksidacinis stabilumas turi siekti ne mažiau 360 minučių. Nei vienas iš pagamintų esterių neatitiko standarto reikalavimų (24 pav.). Mažiausias oksidacinis stabilumas buvo RRME – 90 minučių, didžiausias RRBE – 210 minutė. RREE oksidacinis stabilumas – 160 minučių.



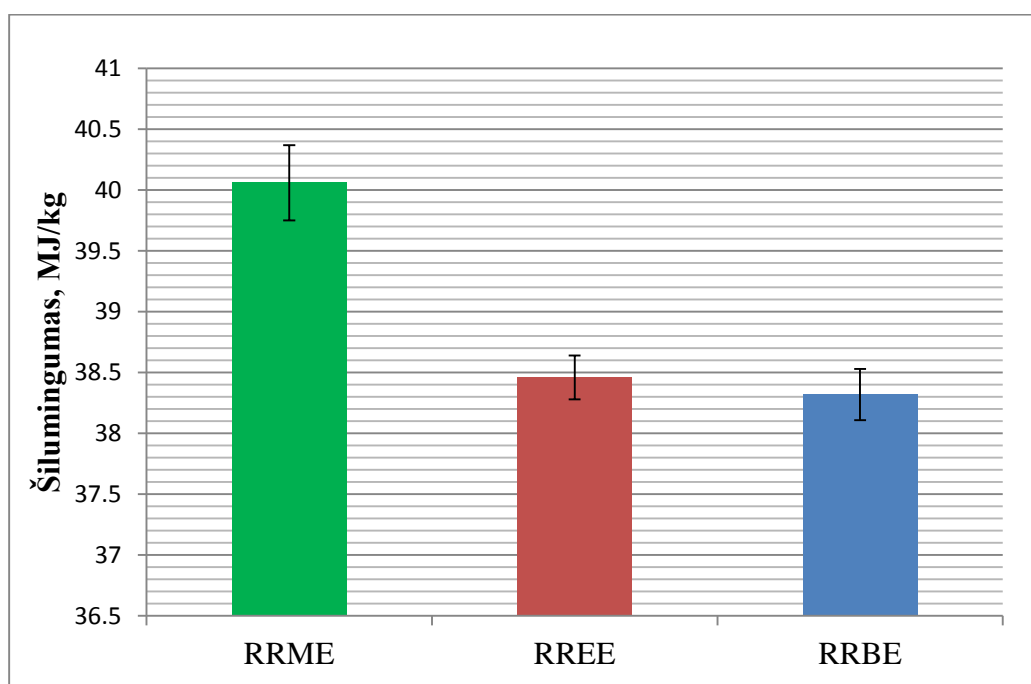
24 pav. Riebiųjų rūgščių esterių oksidacinis stabilumas (n=3)

### 3.4.5. Riebiųjų rūgščių esterių šilumingumas

Šilumingumas, tai šilumos kiekis išsiskiriantis visiškai sudeginant 1 kg kuro. Dyzelino šiluminė vertė yra lygi 45 MJ/kg. Riebiųjų rūgščių esteriai savo sudėtyje turi 11% deguonies. Kadangi biodyzelino tankis 2-7% didesnis lyginant su dyzelinu, jo šilumingumas yra 4-9% mažesnis. Sočiųjų rūgščių esterių šilumingumas yra didesnis už nesočiųjų, dėl didesnio anglies ir vandenilio skaičiaus santykio (May, 2005).

Didžiausias šilumingumas nustatytas RRME – 40,06 MJ/kg, mažiausias RRBE – 38,32 MJ/kg. RREE šilumingumas nežymiai skyrėsi nuo RRBE ir buvo lygus 38,46 MJ/kg (25 pav.). Lyginant su dyzelinu, laboratorijoje pagaminto RRME šilumingumas buvo 11 % mažesnis, RREE ir RRBE vidutiniškai 15 %. Atitinkamai tiek bus bus didesnis biodyzelino sunaudojimas, lyginant su dyzelinu.

Nors RREE ir RRBE nustatytas šilumingumas mažesnis už RRME, bet ekologiniu požiūriu šios rūšies kurai yra pranašesni. Priešingai nuo RRME, jų degimo produktuose nesusidaro formaldehidai, turintys kancerogeninį poveikį (Chraplewska, 2011).



25 pav. Riebiųjų rūgščių esterių šilumingumas (n=3)

Teoriškai, RRBE šilumingumas turėjo būti didžiausias, dėl transesterifikacijos reakcijoje prisijungto butilo radikalo. Priešingas rezultatas nustatytas, dėl nepilno lipidų sureagavimo laipsnio. RRBE jų kiekis buvo didžiausias – 12 %. Biodyzelino sudėtyje like gliceridai, mažina kuro šilumingumą. RREE šilumingumas šiek tiek didesnis, 3/27 metodu nustatytas nesureagavimo laipsnis nustatytas – 6 %.

Pagaminti RREE ir RRBE reikalingos žymiai didesnės energetinės sąnaudos (palaikoma reakcijos temperatūra 68°C ir 108°C), nei RRME (reakcijos temperatūra - 54°C), o biodegalų šilumingumas nustatytas priešingas. Kadangi RREE ir RRBE sudėtyje nustatyta nesureagavusių trigliceridų, kad šios rūšies degalai atitiktų LST EN 14214 standartą, transesterifikacijos reakcijos laiką reikėtų padidinti. To pasekoje dar padidėtų RREE ar RRBE energetinės gamybos sąnaudos ir šios rūšies degalų gamyba būtų nekonkurencinga lyginant su RRME.

Tiriant biodyzelino atitikimą LST EN 14214 standartui, šilumingumas nėra nustatinėjamas. Tačiau šilumingumas viena iš svarbiausių kuro charakteristikų. Ypač šiuo atveju, kai iš tos pačios žaliavos buvo gaminami skirtingi riebiųjų rūgščių esteriai.

## IV. REKOMENDACIJOS

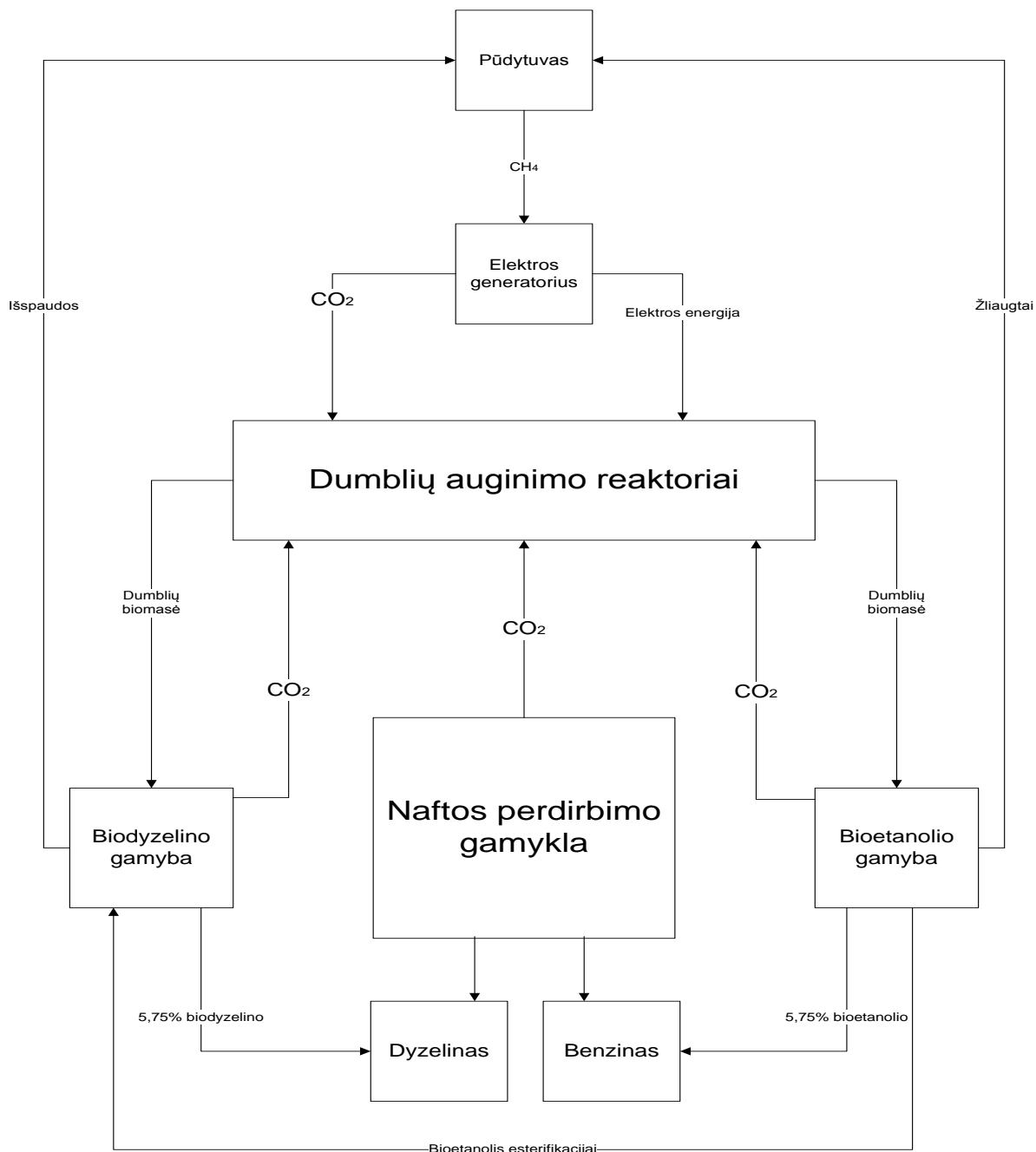
### 4.1. Dumblių auginimo reaktorių integracija į naftos perdirbimo gamyklą

Pagrindinis oro taršos šaltinis Lietuvoje yra transportas. Jis sudaro 60% viso į aplinkos orą išmetamo teršalų kiekio. Pramonės oro tarša yra antroje vietoje ir sudaro 25%. Naftos perdirbimo gamykla AB „Orlen Lietuva“ – didžiausias pramonės objektas Lietuvoje. Remiantis statistikos departamento duomenimis 2011 metais įmonė į aplinkos orą išmetė 1643 tūkst. tonų anglies dvideginio dujų (Statistikos departamentas, 2012).

2003 metais spalio 13 dieną buvo priimta Europos parlamento ir Tarybos direktyva 2003/87/EC, nustatanti prekybos šiltanamio efektą sukeliančių dujų išmetimo apyvartiniais taršos leidimais sistemą Bendrijoje. Pagal šią direktyvą nei vienos ES valstybės nustatytų ūkio šakų įmonė negalės vykdyti veiklos, susijusios su anglies dvideginio emisijomis, nepateikusi atitinkamo kiekio apyvartinių taršos leidimų. Apyvartiniai taršos leidimai įmonėms yra nemokamai paskirstomi kiekvienos šalies įpareigtos institucijos. Trūkstamą apyvartinių taršos leidimų kiekį įmonės galės nusipirkti aukcionuose, biržose bei tiesiogiai iš kitų įmonių, turinčių apyvartinių taršos leidimų perteklių (Direktyva 2003/87/EC, 2003).

AB „Orlen Lietuva“ nuolat investuodama į taršą mažinančias technologijas, per 5 metus ją sumažino 20 %. Remiantis direktyva, nepanaudotus apyvartinius taršos leidimus įmonė turi teisę parduoti. 2010 metais juos pardavusi AB „Orlen Lietuva“ gavo 66,5 mln. litų pajamų (AB „Orlen Lietuva“ finansinė ataskaita, 2011).

Siekiant efektyviau mažinti oro taršą ir didinti ekonominę naudą, turi būti tiriamas ne tik taršos likvidavimas, bet ir papildomas panaudojimas. Viena iš anglies dvideginio dujų panaudojimo galimybių – dumblių biomasės auginimas biodegalų gamybai (Bux, 2013). Šalia gamyklos esantys nenaudojami žemės plotai galėtų būti panaudoti dumblių auginimo įrengimams – fotobioreaktoriams (26 pav.). Kadangi dumblių auginimui reikalingos anglies dvideginio dujos, jų injekcijos dėka būtų didinamas biomasės prieaugis ir ženkliai mažinami dujų išmetimai į aplinką (Kumar, 2011). Toks procesas gamyklą galėtų aprūpinti biodegalų gamybai reikalinga žaliava, o nepanaudoti taršos leidimai parduodami.



26 pav. Dumblių auginimo reaktorių integracija į naftos perdirbimo gamybą

Biodegalų gamyba šalia naftos perdirbimo gamyklos įgalintų įmonę savarankiškai apsirūpinti biodegalais. Pagal Europos Sąjungos direktyvą 2003/30/EB nuo 2010 m. 5,75% kuro sunaudojamo transporto sektoriuje turi būti pakeista biodegalais. Biodegalų gamyba, tai energetiškai imlus procesas. Papildomai išnaudojant perteklinę šilumą susidarantią naftos perdirbimo procesuose, įgalintų sumažinti biodegalų gamybos kaštus. Kadangi biodegalai būtų gaminami vietoje, jų nereiktų transportuoti. Tokia gamyba būtų ne tik ekonomiškesnė, degalų energetinis balansas būtų didesnis.

## IŠVADOS

1. Lipidų kiekio biomasėje ištyrimui buvo parinktos trys skirtingose terpėse augančios dumblių rūšys: Danės upėje – *Lemnaceae*, ties Klaipėdos Uosto vartais esančios – *Chladophora* ir AB “Klaipėdos vanduo” 3-iosios vandenvietės sanitariniuose kanaluose paplitusios *Pithophora*. Iš *Lemnaceae* dumblių biomasės gauta 5 mas% lipidų, *Chladophora* – 2mas%, *Pithophora* – 10mas%.
2. Atlikti trys *Pithophora* lipidų transesterifikacijos eksperimentai skirtingais alkoholiais: metanoliu, etanoliu, butanoliu. Riebiųjų rūgščių metilo esterių (RRME) susidarė – 205 ml, glicerolio - 41 ml, riebiųjų rūgščių etilo esterių (RREE) – 201 ml, glicerolio – 73 ml, riebiųjų rūgščių butilo esterių (RRBE) – 198 ml, glicerolio – 107 ml. 3/27 metodu patikrinus lipidų sureagavimo laipsnį, RRME nesureagavusių lipidų nėra, RREE – 6 %, RRBE – 12 %. Pagal metodinėje dalyje nurodytą formulę apskaičiuota ir 3/27 metodu koreguota esterių išeiga. RRME – 97 %, RREE – 86 %, RRBE – 72 %.
3. Nustatytos pagamintų riebiųjų rūgščių esterių fizikinės ir cheminės savybės, kurios palygintos su biodyzelino kokybę apibūdinančiu standartu LST EN 14214. Visų riebiųjų rūgščių esterių tankis atitiko standarto reikalavimus. Tik riebiųjų rūgščių metilo esteris atitiko klampį, nurodytą standarto reikalavimuose ir neviršijo  $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ . RREE ir RRBE atitiko vidutinei klimato zonai taikomą ribinės filtruojamumo temperatūros C klasę. Šie kurai galėtų būti naudojami vasaros laikotarpiu. Nei vienas pagamintas esteris neatitiko standare nurodytos 360 min. oksidacinio stabilumo reikšmės. Didžiausias šilumingumas nustatytas RRME – 40,06 MJ/kg, mažiausias RRBE – 38,32 MJ/kg, RREE šilumingumas – 38,46 MJ/kg.
4. Biodyzelino gamybos procesas naudojant etanolį ar butanolį, sudėtingesnis už įprastai naudojamą metanolį. Etanolizėje ir butanolizėje, reikalingi papildomi technologiniai procesai glicerolio nusodinimui ir pagamintų esterių plovimui. RREE ir RRBE gamybai reikalinga didesnė reakcijos temperatūra ir laikas, lyginant su RRME. Nors etanolis ir butanolis gali būti gaminamas iš atsinaujinančių energetinių šaltinių, dėl papildomų energetinių sąnaudų ir ilgesnio gamybos laiko RREE ir RRBE, šiuo metu negali būti konkurencingas RRME.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Abram V., Abramovič H. (2004). Physico-Chemical Properties, Composition and Oxidative Stability of *Camelina sativa* Oil. *Food Technol. Biotechnol.* Vol. 43 (1) p. 63–70;
- Ahmad F., Khan A. U., Yasar A. (2013). Transesterification of oil extracted from different species of algae for biodiesel production. *African Journal of Environmental Science and Technology.* Vol . 7(6), p. 358-364;
- Anastopoulos G., Zannikou Y., Stournas S., Kalligeros S. (2009). Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies.* No. 2, p. 362-376;
- Asri N. P., Machmudah S., Wahyudiono W., Suprpto S. (2013) Non Catalytic Transesterification of Vegetables Oil to Biodiesel in Sub-and Supercritical Methanol: A Kinetic's Study. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 7 (3), 215 – 223.
- Buijks J. (2012). Future of algae based biodiesel production in the Netherlands. *Ecology & Natural Resources Management Universiteit Utrecht*;
- Barman N., Satpati G. G., SenRoy S., Khatoon N., Sen R., Kanjilal S., Prasad RBN, Ruma Pal (2010). Mapping Algae of Sundarban Origin as Lipid Feedstock for Potential Biodiesel Application. *Journal of Algal Biomass Utilization.* No. 3(2);
- Bux F. (2013). *Biotechnological Applications of Microalgae: Biodiesel and Value-Added Products.* CRC Press;
- Carvalho A., Mereile L., Malcata F. (2006). Microalgal reactors: A review of enclosed system designs and performances. *Biotechnology Progress.* No. 22, p.1490-1506;
- Cursaru D., Tanasescu C. (2012). Improving of Diesel Fuel Lubricity by Fatty Acid Esters Derived from Palm Oil. *REV. CHIM.* 63 No. 8;
- Chraplewska N., Duda K. (2011). Ethyl and methyl esters production field esterification plant. *Journal of KONES Powertrain and transport*, No. 4, vol. 18, p. 48-53;
- Černoch M., Hajek M. (2009). Distribution of ethyl esters and glycerides between ester and glycerol phase after ethanolysis of rapeseed oil. 44th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic;
- Deng X., Fang Z., Liu Y., Ch.-Liu Yu. (2011). Production of biodiesel from *Jatropha* oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. *Energy xxx*, p. 1-8;
- European Commission. (1997). White Paper: „Energy for the future: renewable sources of energy“. COM(97)599 final. Brussels;
- Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2009/28/EC dėl skatinimo naudoti atsinaujinančių išteklių energiją. (2009). Briuselis;

Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2009/30/EC iš dalies keičianti Direktyvos 98/70/EB nuostatas dėl benzino, dyzelinių degalų (dyzelino) ir gazolių kokybės rodiklių, nustatanti šiltnamio efektą sukeliančių dujų stebėsenos ir mažinimo mechanizmą. (2009). Briuselis;

Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2003/87/EC nustatanti šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos leidimų sistemą. (2003). Briuselis;

Elenkov I., Stefanov K., Dimitrova-Konakliev S., Popov S. (1995). Effect of salinity on lipid composition of *Cladophora vagabunda*. *Phytochemistry*, Vol. 42. No. I, p. 39-44;

Ferreira-Dias S., Valente D. G., Abreu J. M.F. (2003). Comparison between ethanol and hexane for oil extraction from *Quercus suber* L. Fruits. *Grasas y Aceites*. Vol. 54. Fasc.4. p. 378-383;

Gandhi A. P., Joshi K. C., Jha K., Parihar V. S., Srivastav D. C., Raghunadh P., Kawalkar J., Jain S. K. & Tripathi R. N. (2003). Studies on alternative solvents for the extraction of oil-I soybean. *International Journal of Food Science and Technology*. No. 38, p. 369-375;

Grobbelaar J. U. (2000). Physiological and technological considerations for optimising mass algal cultures. *Journal of Applied Phycology*. No. 12, p. 201-206;

Grybauskienė V. (2008). Baltijos jūra, pakrančių apsauga. *Mokomoji knyga*. Lietuvos žemės ūkio universitetas. p. 53;

Gruzdienė D., Anelalauskaitė E. (2011). Chemical composition and stability of rapeseed oil produced from various cultivars grown in Lithuania. *Food Process Engineering in a changing world: the 11th International Congress of Engineering and Food*. Vol. 2, p.1271-1272.

Hall M., Adhikari S. (2010). Producing biodiesel for municipal vehicle fleets from recycled cooking oil. *Energy Division of the Alabama Department of Economic and Community Affairs*. p. 26;

Hamelinck H., Schober S., Mittelbach M. (2007). Fatty acid ethyl esters. Final report for Lot 3a of the Bioscopes project. p. 104;

Hossain A., Boyce A. N., Salleh A., Chandran S.(2010). Impacts of alcohol type, ratio and stirring time on the biodiesel production from waste canola oil. *African Journal of Agricultural Research* Vol. 5(14), p. 1851-1859;

Issariyakul T. (2006). Biodiesel production from fryer grease. *Mc. Thesis, University of Saskatchewan*;

Kazanceva I., Makarevičienė V., Kazancev K. (2011). Application of biotechnological method to biodiesel fuel production using n-butanol. *Environmental Research, Engineering and Management*, 2011. No. 2(56), p. 35 – 42;

Konsoliduotų finansinių ataskaitų rinkinys už 2010 metus. AB „Orlen Lietuva“. (2011).

Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. (1997). United Nations;

Kaewkannetra P., Enmak P., Chiu T. (2012). The Effect of CO<sub>2</sub> and Salinity on the Cultivation of *Scenedesmus obliquus* for Biodiesel Production; *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, No. 17, p. 591-597;

Kumar P., Suseela M.R., Toppo K. (2011). Physico-Chemical Characterization of Algal oil: a Potential Biofuel. *ASIAN J. EXP. BIOL. SCI. VOL 2(3)*, p. 493-497;

Katinas V., Savickas J. (2012). Biodegalų gamybos ir vartojimo plėtros Lietuvoje įvertinimas. *Energetika. T.58. Nr. 2. P. 77–85*;

Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N. N. (2001). Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*. No. 80, p. 53-62;

Lietuvos statistikos departamentas [interaktyvus]. [žiūrėta 2013-11-08]. <<http://www.osp.stat.gov.lt/web/guest/statistiniu-rodikliu-analize?id=1172&status=A>> ;

Lardon L., Helias A., Sialve B. , Bernard O. (2009). Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science and Technology*. No. 43, p. 6475-6481;

Lohrey C., Kochergin V. (2012). Biodiesel production from microalgae: Co-location with sugar mills. *Bioresource technology*, No. 108, p. 76-82;

Lee Y. K. (2001). Microalgal mass culture systems and methods: Their limitations and potential. *Journal of Applied Phycology*. No.13, p. 307-315;

Lee J., Yoo C., S. Jun S. (2010). Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource technology*. No. 101;

May C. Y., Liang Y. C., Foon C. S.. (2005). Key fuel properties of palm oil alkyl esters. *Fuel* 84 (2005), p. 1717-1720;

Mwandila G. (2012). Investigating the Use of *Jatropha* Biodiesel in Compression Ignition Engines by Comparing Effects of Storage Time on its Properties with the Standard Properties of Fossil-Diesel and Properties of Quality Biodiesel. *Energy and Power Engineering*. No. 4, p. 349-352;

Morita M., Watanabe Y., Saiki H. (2000). Investigation of photobioreactor design for enhancing the photosynthetic productivity of microalgae. *Biotechnology and Bioengineering*. No. 69, p. 693-698;

Nikhom R., Kungsanant S., Ratanawilai S. (2011). Characterization of Glycerol-Ester Emulsions from Transesterification with Different Alcohols Using the CLSM Technique. *International Journal Of Renewable Energy Research*. Vol.1, No.4, p.245-251;

Nacionalinė energetikos strategija / LR Vyriausybė: 2010-06-21 Nr. 789. (2010). Valstybės žinios. 2010. Nr. 73-3725;

Ozcimen D., Yucel S. (2011). *Biofuel's Engineering Process Technology*. Publisher InTech, p. 16-374;

Olivieri G., Marzocchella A., Salatino P., Gargiulo L., Lettieri P., Mazze L. (2013). Photobioreactors for Microalgal Cultures: a Model for Photosynthesis Rate Assessment. *Chemical engineering transactions* VOL. 32, p. 1039-1044;

Peigao D., Zhoufan C., Yuping X., Xiujun B., Feng W., Lei Z. (2012). Hydrothermal processing of duckweed: Effect of reaction conditions on product distribution and composition . *Bioresource Technology*;

Pruvost J., Borgne F. Le, Legrand J. (2010) Modelling photobioreactors for mass scale solar production of microalgae. GEPEA, University of Nantes, CNRS, UMR 6144, CRTT, Boulevard de l'Université, BP 406, Saint –Nazaire Cedex, France;

Peer M., Schenk R., Thomas-Hall, Stephens Ute C., Marx Jan H., Mussgnug Clemens, Posten Olaf, Kruse Ben Hankamer. (2008). Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. *Springer. Bioenerg. Res.* (2008) 1:20–4. P. 20-43;

Pulz O. (2001). Photobioreactors: Production systems for phototrophic microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*. No. 57, p. 207-216;

Putt R. (2007) Algae as a Biodiesel Feedstock: A Feasibility Assessment. Center for Microfibrous Materials Manufacturing Department of Chemical Engineering Auburn University, Alabama;

Quinn J., Winter L. de, Bradley T. (2013). Microalgae bulk growth model with application to industrial scale systems. *Bioresource Technology*. No. 102, p. 5083–5092;

Richmond A. (2000). Microalgal biotechnology at the turn of the millenium: A personal view. *Journal of Applied Phycology*. No. 12, p. 441-451;

Ryckebosch E., Muylaert K., Foubert I. (2011). Optimization of an Analytical Procedure for Extraction of Lipids from Microalgae. *Springer AOCS*;

Sanchez A., Maceiras R., Cancela A., Rodríguez M. (2012). Influence of n-Hexane on in Situ Transesterification of Marine Macroalgae. *Energies*. No. 5, p. 243-257;

Sarkar Ch. R., Das L., Bhagawati B., Goswami B. Ch. (2012). A comparative study of carotenoid extraction from algae in different solvent systems. *Pelagia Reseach Library, Asian Journal of Plant Science and Research*. No. 2 (4):546-549, p. 546-549;

Strong C., Erickson C., Shukla D. (2004). Evaluation of Biodiesel Fuel: Literature Review. Montana State University, Department of Transportation. Montana;

Sheehan J., Dunahay T., Benemann J., Roessler P. (1998) A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae. U.S. Department of Energy's, Office of Fuels Development National Renewable Energy Laboratory;

- Shabudeen S., Soundrarajan M., Indumathi P. (2012). Algae biomass growth kinetic study in waste water medium using spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Research And Development*. Vol. 7 No. 4A, p. 1496-1500;
- Smailys V., Bereisienė K., Dauksys V. (2012). Biodiesel as the the alternative fuel for marine transport. *ASU mokslo darbai*, Vol. XX, No. X, p. 154-171;
- Tanzi C. D., Vian M. A., Ginies Ch., Elmaataoui M., Chemat F., (2012). Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae. *Molecules*. No. 17, p. 8196-8205;
- Topallar T., Gecgel U. (2000). Kinetics and Thermodynamics of Oil Extraction from Sunflower Seeds in the Presence of Aqueous Acidic Hexane Solutions. *Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Letters,Trakya University, 22030 Edirne-TURKEY*, p. 247-253;
- Ugwu C. U., Aoyagi H., Uchiyama H. (2008). Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*. No. 22, p. 383-387;
- Wu X., Rongsheng Ruan, Zhenyi Du, Yuhuan Liu. (2010) Current Status and Prospects of Biodiesel Production from Microalgae. *Energies*. No. 5, p. 2667-2682.

## SUMMARY

Rimvydas Liužinas

### **INVESTIGATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM ALGAE BIOMASS**

Master thesis in Oil processing sciences

Supervisor: assoc. prof. dr. Audronė Žukauskaitė

Klaipeda University

Faculty of Marine Engineering

Department of Technological processes

Klaipėda, 2014

Work size: 58 pages, 12 tables, 26 pictures.

Key words: algae, biodiesel, transesterification, lipids

The goal of work is to investigate the possibility to use algae biomass for biodiesel production. Soxhlet based extraction was used to determine total lipid content of three different algae species: *Cladophora*, *Lemnaceae* and *Pithophora*. Highest number of lipids – 10 mass% was determined in *Pithophora* algae. 18 kg of dry *Pithophora* algae biomass was collected. Screw press with electrical heater was used to extract lipids from algae biomass. 0,65 liter of lipids was pressed out.

Next part of work was to perform the reaction of *Pithophora* lipids transesterification by using different alcohols (methanol, ethanol and butanol) and evaluate the physico-chemical properties of derived methyl, ethyl and butyl esters. Results were compared with LST EN 14214 biodiesel standart requirements. All esters satisfy density requirement, only methyl ester meet the lower viscosity requirement of 5,0 mm<sup>2</sup>/s. None of the esters meet oxidation stability requirement. Ethyl and butyl esters can be used alone during the summer, the cold filter plugging point for these esters was below -5°C. Methyl esters contains the highest heat of combustion value 40,06 MJ/kg. For ethyl and butyl esters the heat of combustion value was 38,46 and 38, 32 MJ/kg respectively.