

# MOŽNOSTI VÝROBY BIONAFTY Z NETRADIČNÝCH SUROVÍN I. DNOVÉ SEDIMENTY

Maroš SIROTIAK - Alica BARTOŠOVÁ

## POSSIBILITIES OF BIODIESEL PRODUCTION FROM UNCONVENTIONAL SOURCES I. BOTTOM SEDIMENTS



### ABSTRAKT

Sedimenty z dvoch eutrofných jazier -Trnavských rybníkov (Trnava) a Kunovskej priehrady (Senica) sa posúdili ako alternatívny zdroj biomasy pre produkučiu bionafty. Použitie dnového sedimentu pre produkučiu bionafty znižuje náklady na jej výrobu, pretože sedimenty sú vedľajším produkтом obnovy jaziera teda bezplatným vstupným materiálom.

Odtáženie sedimentu je jednoduchá metóda obnovy jazier, ktorou sa odstránenia povrchové vrstvy bohaté na znečistujúce látky a živiny. Toto ovplyvnenie biologickej dostupnosti živín zabraňuje vyžívaniu nepríjemnostiam s planktónom. Sedimenty v jazerach a nádržiach (najmä v prípade eutrofných jazier) hromadia veľkú časť odumrejtej biomasy rias pochádzajúcej z celého vodného stípca, v dôsledku čoho môžu obsahovať značné množstvá tukových zložiek rias. Lipidy nahromadené v sedimentoch sa môžu považovať za alternatívny zdroj pre výrobu bionafty.

Bionafta je palivo získané transesterifikáciou tukov a olejov. Pri jehopríprave sa prírodný olej alebo tuk v prítomnosti katalyzátora nechá zreagovať s alkoholom (zvyčajne metanolom) za vzniku zodpovedajúcich alkylesterov. Bionafta je biologicky rozložiteľným, obnoviteľným a netoxickej palivom. Neobsahuje sírne a aromatické zlúčeniny. V porovnaní s bežnou naftou bionafta znižuje emisiu oxidu uhličitého až o 78 %. Jej spalovanie vede k nižším emisiám oxidu uhoľnatého, uhoľovodíkov a respirabilných častíc. Má vyšší bod vzplanutia, čo vede k bezpečnejšej manipulácii a skladovaniu. Zloženie alkylesterov mastných kyselín má vynikajúcu mazaciu schopnosť, preto príďavok malých množstiev bionafty (1 – 2 %) zlepšuje mazaciu schopnosť klasickej motorovej nafty s nízkym obsahom síry.

Cieľom našej práce bolo experimentálne získať bionaftu z dnových sedimentov dvoch eutrofných nádrží. Keďže sedimenty sú suroviny s nízkym obsahom mastných kyselín, postup prípravy bionafty zahŕňa extrakciu lipidov, ich čistenie a nakoniec metyláciu. Vzorky sedimentov sa odobrali v novembri 2015 jadrovým vzorkovačom s priemerom 10 cm v rovnomerne rozloženej vzorkovacej sieti. Na analýzu bolo odobratých vrchných 10 cm vrstvy dnového sedimentu. Na každom odberovom mieste sa vzorky odobrali v triplikáte. Lipidy sa modifikovanou Folchovou metódou v Soxhletovom extraktore trikrát extrahovali zmesou chloroformu a metanolu (2 : 1, obj./obj.). Extrakty sa na odstránenie hydrofilných zložiek dvakrát premýli 0,9 % roztokom chloridu draselného. Potom sa rozpúšťadlá z extraktov odparili v rotačnej odparke pri 37 °C až do konštantnej hmotnosti. Metylestry mastných kyselín sa pripravili zmesou metanolu a kyselinysírovej (20 : 1, obj./obj.) pri 85 °C počas 2 hodín. Následne sa metanolýza zastavila pridaním 2 ml destilovanej vody a metylestry mastných kyselín (FAME) sa extrahovali dvakrát 3 ml hexánu. Hexánová lipidová frakcia sa odparila do sucha na rotačnej odparke. Získané metylestry mastných kyselín sme považovali za bionaftu vyrobenú zo sedimentu. Frakcia FAME bola ďalej resuspendovaná v 10 ml hexánu a 1 ml vzorky sa použil na analýzu. FAME sa analyzovali a identifikovali s použitím plynového chromatografa 7890 GC system (AgilentTechnology, USA) a 5975C inert MSD with triple-Axisdetector (AgilentTechnology, USA). Použitá kolóna bola HP-5ms (5 %-diphenyl, 95 %-dimethylpolysiloxane, 30 m × 0.250 mm ID × 0.25 µm). Píky FAME boli identifikované v porovnaní s hmotnostných spektier dostupných štandardov (Sigma Aldrich, USA).

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** dnový sediment, bionafta, analýza FAME

### ABSTRACT

Bottom sediments from two eutrophic reservoirs – Trnavské rybníky (Trnava, Slovakia) and Kunovská priehrada (Senica, Slovak republic) were tested as alternative source of biomass for production of

biodiesel. The use of bottom sediments for biodiesel production reduces production costs, because sediments are by-products which originated during lake restoration actions, and are free of cost raw materials.

Sediment mining is an ordinary lake restoration technique to remove surface layers rich in pollutants and nutrients. This control nutrient bioavailability and preventing nuisance plankton blooms. Sediments in lakes and reservoir (especially in case of eutrophic lakes) accumulate bulk of dead biomass of algae originated from whole water column, and, as a result, may contain relevant amounts of algal lipid compounds. These lipids accumulated in sediments might be considered as alternative source for biodiesel production.

Biodiesel is a fuel derived from the transesterification of fats and oils. In the reaction, the natural oil or fat is reacted in the presence of a catalyst with an alcohol (usually methanol) to give the corresponding alkyl esters. Biodiesel fuel is a biodegradable, renewable and non-toxic fuel. It does not contain any sulphur and aromatic compounds. With compare to conventional diesel, biodiesel reduces carbon dioxide emissions by 78 %. Its combustion results in lower emission of carbon monoxides, hydrocarbons and respirable particulates. Biodiesel fuel has higher flash point, resulting in safer handling and storage. Fatty acid alkyl esters composition has excellent lubricity, therefore adding biodiesel at low levels (1 – 2 %) restores the lubricity to low-sulphur contents diesel fuel.

The aim of our work was to experimentally obtain biodiesel from sediments of a two eutrophic reservoir. As sediments are feedstock with low fatty acid content, the procedure of biodiesel obtaining the lipid extraction, purification, and, finally, methylation. Samples of sediments were taken in November of 2015, with a core sampler of 10 cm diameter in evenly distributed sampling network. Upper 10 cm layers of bottom sediments were taken for the analysis. At each station the samples were taken at least in triplicate. Lipids were three times extracted by modified Folch method with mixture of chloroform and methanol (2 : 1, v / v) in Soxhlet extractor. The extracts were two times washed with 0.9 % solution of potassium chloride to remove hydrophilic components. Then solvents from extracts were evaporated in roto-evaporator at 37 °C until constant weight. Methyl esters of fatty acids were prepared in a mixture of methanol and sulfuric acid (20 : 1, v / v) at 85 °C for 2 h. Subsequently, the methanolysis was stopped by adding 2 mL of distilled water, and methyl esters of fatty acids (FAMEs) were extracted two times with 3 mL of hexane. The hexane lipid fraction was evaporated to dryness. We further considered the obtained methyl esters of fatty acids as biodiesel produced from the sediment feedstock. FAMEs fraction was resuspended in 10 mL of hexane and 1 mL of a sample was analysed. FAMEs were analysed and identified using gas chromatography (7890 GC system (Agilent Technology, USA) and 5975C inert MSD with triple-Axis detector (Agilent Technology, USA)). HP-5ms was used as a column in GC/MS (5 % diphenyl, 95 % dimethylpolysiloxane, 30 m × 0.250 mm ID × 0.25 µm). Peaks of FAMEs were identified by their mass spectra, comparing to those of available authentic standards (Sigma Aldrich, USA).

**KEY WORDS:** bottom sediment, biodiesel, analysis of FAME

#### **ACKNOWLEDGEMENT**

*This contribution was written with the support of the Research and Development Operational Programme within the project: Hybrid power source for technical and consulting laboratory use and promotion of renewable energy sources (ITMS 26220220056) financed from the resources of the European Regional Development Fund.*

#### **Pod'akovanie [zazadenie príspevku]**

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

#### **ADRESY AUTOROV**

##### **RNDr. Maroš SIROTIÁK, PhD.**

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovatechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanicák 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika  
e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

##### **Ing. Alica BARTOŠOVÁ, PhD.**

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovatechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanicák 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika  
e-mail: >alica.bartosova@stuba.sk<