

Adsorpcija metala iz otpadnih životinjskih masti

Žonja, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:092383>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Žonja

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Žonja

ADSORPCIJA METALA IZ OTPADNIH ŽIVOTINJSKIH MASTI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Aleksandra Sander, prof. dr. sc.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Aleksandra Sander, prof.dr.sc.

Jasna Prlić Kardum, prof.dr.sc.

Marica Ivanković, prof.dr.sc.

Zagreb, rujan 2018.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom prof.dr.sc. Aleksandre Sander.

Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Aleksandri Sander na brojnim savjetima, prenesenom znanju, strpljenju i potpori tijekom izrade rada.

Također se zahvaljujem i asistentici mag.ing.cheming. Ani Petračić na riječima ohrabrenja i bezrezervnoj pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Uz to, htjela bih se zahvaliti i svim zaposlenicima Zavoda za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo koji su mi izašli u susret tijekom eksperimentalnog dijela rada.

SAŽETAK RADA

Puni naslov rada: Adsorpcija metala iz otpadnih životinjskih masti

Upotreba fosilnih izvora energije uzrokuje brojne negativne učinke na okoliš. Zbog navedenog problema, čovječanstvo se okreće prema drugim izvorima. Biodizel, kao alternativno motorno gorivo, proizvodi se iz bioloških izvora. Popularnost je stekao zbog smanjenja štetnih utjecaja na okoliš, obnovljivih izvora sirovina, biorazgradivosti i netoksičnosti. Također, proizvodnja biodizela je ekonomski prihvatljiva jer se može proizvoditi iz otpada koji se ne može koristiti u ljudskoj prehrani.

U ovom radu dan je pregled procesa obrade otpadnih životinjskih masti u cilju dobivanja što kvalitetnije sirovine za proizvodnju biodizela. Uzorci su podvrgnuti procesima ekstrakcije i adsorpcije kako bi se iz njih uklonile nečistoće, odnosno smanjio sadržaj slobodnih masnih kiselina i koncentracija prisutnih metala.

Ispitivanjima je utvrđeno kako je niskotemperaturno eutektičko otapalo kalijev karbonat:etilen glikol (molni omjer, 1:10) pogodno za snižavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina iz sirovina životinjskog podrijetla te kako sastav polazne sirovine, odnosno sadržaj slobodnih masnih kiselina i koncentracija metala, utječe na učinkovitost adsorpcije i samim time na izbor adsorbensa.

Ključne riječi: adsorpcija, biodizel, ekstrakcija, niskotemperaturna eutektička otapala, otpadne životinjske masti

ABSTRACT

Full title: Adsorption of metals from waste animal fats

The use of fossil energy sources causes numerous negative environmental impacts. Because of this problem, mankind is turning to utilization of other resources. Biodiesel, as an alternative motor fuel, is derived from biological sources. It has gained popularity due to reduced environmental impacts, accessibility of renewable raw materials, biodegradability and non-toxicity. Furthermore, production of biodiesel is economically viable because it is often produced from waste that cannot be used for human consumption.

This paper presents an overview of animal waste processing in order to obtain high quality raw materials for biodiesel production. Samples were subjected to extraction and adsorption processes to remove impurities, reduce the content of free fatty acids and concentration of metals.

Studies have shown that deep eutectic solvent potassium carbonate:ethylene glycol (molar ratio, 1:10) is suitable for lowering the free fatty acids content of animal fat and the way in which the composition of the starting material, ie the content of free fatty acids and the concentration of metals, affects the adsorption efficiency and hence the choice of adsorbent.

Key words: adsorption, biodiesel, extraction, deep eutectic solvents, waste animal fat

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Biodizel	2
2.2. Otpadne životinjske masti	6
2.3. Metode pročišćavanja otpadnih životinjskih masti	9
2.3.1. Ekstrakcija	10
2.3.1.1. Niskotemperaturna eutektička otapala	12
2.3.2. Adsorpcija	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Cilj	16
3.2. Popis kemikalija	16
3.3. Sirovine	16
3.4. Mjerenje kiselinskog broja	16
3.5. Ekstrakcija	18
3.6. Adsorpcija	20
3.7. Analiza - određivanje koncentracija metala u uzorcima	21
4. REZULTATI	22
4.1. Ekstrakcija	22
4.2. Adsorpcija	24
4.2.1. Tonsil 919 FF	25
4.2.2. Tonsil 9192 FF	28
4.2.3. Usporedba djelotvornosti adsorbensa	31
5. RASPRAVA	33
6. ZAKLJUČAK	36
7. POPIS SIMBOLA	37
8. LITERATURA	38
9. PRILOZI	42
10. ŽIVOTOPIS	43

1. UVOD

Upotreba fosilnih izvora energije ima negativan utjecaj na društveno-političku i ekonomsku stabilnost pojedinih regija i država, odnosno uzrokuje negativne ekološke promjene.^[1] Resursi fosilnog porijekla su ograničeni, a alternativni energetske i sirovinski izvori, od veće važnosti, još su nepoznati.^[2] Zbog navedenog problema, čovječanstvo se okreće prema drugim izvorima. Biomasa je obnovljiva i predstavlja alternativnu opciju.

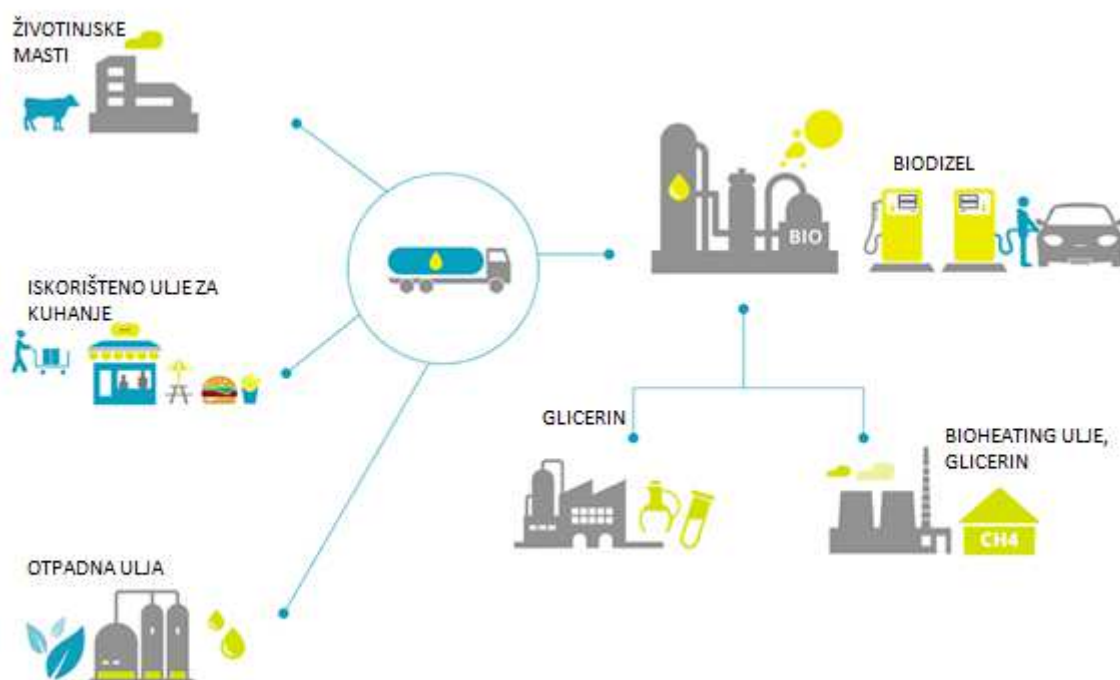
Biodizel, kao alternativno motorno gorivo, proizvodi se iz bioloških izvora. Popularnost je stekao zbog smanjenja štetnih utjecaja na okoliš, obnovljivih izvora sirovina, biorazgradivosti i netoksičnosti.^[3] Naime, biodizel, naspram dizelskog goriva, u ispušnim plinovima sadržava manje ugljikova monoksida (CO), neizgorenih ugljikovodika (H_xC_y),^[4] policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAN), sumpornih spojeva i krutih čestica. Može se smatrati kako biodizel ima odličan emisijski profil^[5] koji pozitivno djeluje na ljudsko zdravlje. To je izravna posljedica višeg cetanskog broja kao i činjenice da ne posjeduje arome i sumpor te da po vlastitoj težini sadrži 10-11% kisika.^[4] Biodizel posjeduje još nekoliko prednosti naspram dizelskog goriva poput lakše prenosivosti, raspoloživosti, veće učinkovitosti izgaranja i sigurnosti pri rukovanju. Osim izvrsnih svojstva podmazivanja i fizikalno-kemijske sličnosti s klasičnim dizelom, izvrsno je gorivo i za motore s kompresijskim paljenjem.^[5] Također, proizvodnja je cjenovno pristupačna jer se za sirovine upotrebljava otpad koji se ne može koristiti u ljudskoj prehrani.^[3] Često se ne upotrebljava samostalno, nego kao dodatak ostalim gorivima.^[6]

U ovom radu dan je pregled procesa obrade otpadnih životinjskih masti u cilju dobivanja što kvalitetnije sirovine za proizvodnju biodizela. Uzorci su podvrgnuti procesima ekstrakcije i adsorpcije kako bi se iz njih uklonile nečistoće, odnosno smanjio sadržaj slobodnih masnih kiselina i koncentracija prisutnih metala. Ekstrakcija je provedena pomoću otopine niskotemperaturnog eutektičkog otapala kalijev karbonat:etilen glikol (molni omjer, 1:10) s ciljem što efikasnijeg smanjenja kiselinskog broja. Adsorpcija je provedena pomoću dva adsorbensa (Tonsil 919 i Tonsil 9192) pri jednakim radnim uvjetima za sve uzorke. U radu će se istražiti utjecaj sadržaja slobodnih masnih kiselina na efikasnost adsorpcije te odabrati učinkovitiji adsorbens pri ispitivanim radnim uvjetima.

2. OPĆI DIO

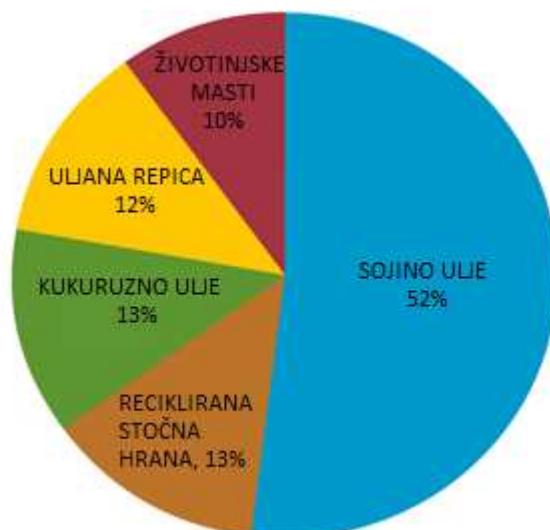
2.1. Biodizel

Biodizel je smjesa estera masnih kiselina dobivenih transesterifikacijom biljnih ulja ili životinjskih masti s alkoholom male molekulske mase i glicerolom kao nusproduktom.^[3] Trigliceridi, potrebni za proizvodnju, potječu iz različitih izvora: jestiva, nejestiva i otpadna ulja, otpadne životinjske masti i, najnovije, mikroorganizmi.^[7]



Slika 1. Sirovine za proizvodnju biodizela ^[11]

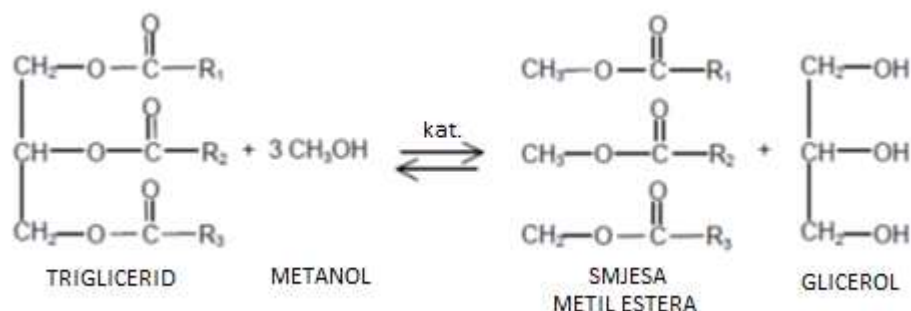
Trenutno se proizvodi iz jestivih biljaka koje se sade za tu svrhu. Zbog toga mu je cijena visoka i konkurentnost niska. Jeftinija opcija je proizvodnja iz otpadnih ulja i životinjskih masti. Takva vrsta biodizela se, u literaturama, naziva biodizelom naprednih generacija ili "održivi" biodizel.^[8]



Slika 2. Udio pojedinih sirovina u proizvodnji biodizela u SAD-u 2017.godine ^[12]

Pri sobnoj temperaturi ulja su tekućine, a masti krutine. Razlog je veći sadržaj zasićenih masnih kiselina u životinjskim mastima nego u biljnim uljima.^[9] Danas su ulja i masti sirovine za oleokemiju koja je važni segment kemijske industrije. Na njihova fizikalno-kemijska svojstva utječu svojstva svih pojedinih trigliceridnih struktura. Visoki udio nekog triglicerida ima veći utjecaj na konačna svojstva.^[10] Problem ovih sirovina je povećani sadržaj slobodnih masnih kiselina koje negativno utječu na efikasnost konvencionalnih procesa proizvodnje. Također, ograničena je i direktna uporaba zbog visoke viskoznosti i slabe hlapljivosti.^[7]

Dizel sirovog biljnog podrijetla može uzrokovati brojne probleme pri radu dizelskim motorima. Povećana viskoznost i niska hlapljivost stvaraju teške naslage.^[4] Zbog toga je potrebno provesti procese u kojem biljna ulja i životinjske masti reagiraju s jednostavnim alkoholima i pri tome stvaraju metilni ester masnih kiselina.^[7] Na taj se način, iz jedne molekule masti ili ulja, dobivaju tri manje molekule estera i jedna molekula glicerola. Glicerol se uklanja kao nusprodukt, a esteri su poznati kao biodizel.^[5]



Slika 3. Reakcija transesterifikacije ^[3]

Proces je moguće provesti na nekoliko načina - pirolizom, mikroemulzifikacijom i transesterifikacijom. Prije ovih postupaka, potrebno je provesti i tretman pročišćavanja sirovina. To se izvodi pomoću odgovarajućih adsorbensa koji uklanjaju nečistoće poput boje, metala i sl.^[7]

Biodizel često ne dolazi sam, već u kombinaciji s fosilnim dizelom. Takve se smjese označavaju slovom B i broječanom vrijednosti koja označava udio biodizela. Neke od poznatijih mješavina su B2, B5 i B20. Mješavine koje sadrže do 20% biodizela mogu se koristiti u gotovo svim pogonima na dizel motore, a mješavine viših razina te čisti biodizel se mogu koristiti u motorima s malo ili bez ikakvih izmjena.^[5]



Slika 4. Mješavine biodizela i fosilnog dizela i čisti biodizel^[13]

Biodizel dobiva sve veću pozornost kao alternativno, netoksično, biorazgradivo i obnovljivo dizelsko gorivo.^[4] Put od sirovina za proizvodnju biodizela pa do njegove razgradnje može se prikazati kružnim ciklusom. Naime, proizvodnja započinje biljkama kojima je za rast potrebna Sunčeva svjetlost i ugljikov dioksid. Biljni plodovi se koriste u proizvodnji ulja ili kao hrana za životinje. Sirovo biljno ulje ili otpadne masti životinjskog podrijetla rafiniraju se kako bi bili pogodiji za proizvodnju biodizela. Proizvodnja se odvija procesom transesterifikacije, uz pomoć alkohola, pri čemu kao nusprodukt nastaje glicerol. Nastali biodizel se upotrebljava za gorivo automobila, a njegovim se sagorijevanjem u atmosferu vraća onaj ugljikov dioksid kojeg je u procesu fotosinteze biljka uzela iz atmosfere. Na taj način nema stvaranja dodatnog CO₂. Drugim riječima, uporaba biogoriva ne uzrokuje povećanje udjela CO₂ u atmosferi.^[14] Prikaz ciklusa biodizela dan je na slici 5.



Slika 5. Ciklus biodizela [15]

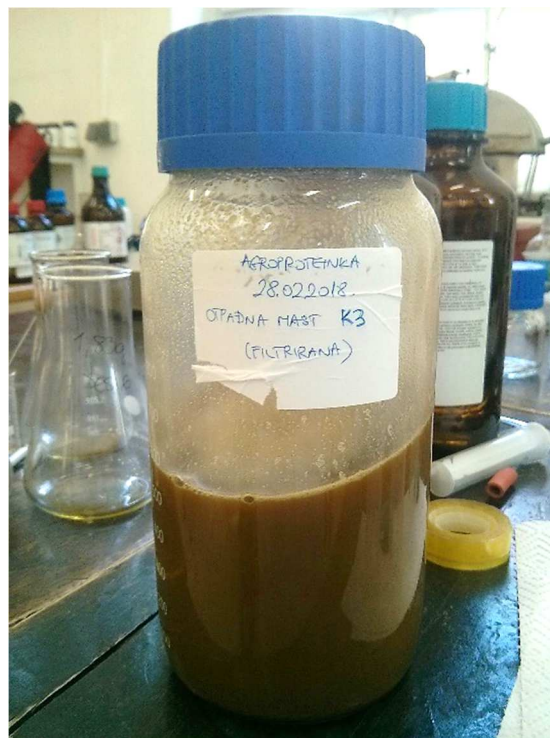
Biodizel ima niz prednosti u odnosu na fosilno gorivo, ali i neke nedostatke. Kao prednosti biodizela često se navode svojstva poput obnovljivosti sirovina, manjeg doprinosa globalnom zatopljenju zbog zatvorenog ciklusa ugljikova dioksida, manje štetnih plinova izgaranja, poboljšava mazivost fosilnog dizela, biorazgradivost, više plamište (omogućava sigurniji rad i skladištenje) i sl.

Biodizel u odnosu na fosilni dizel ima manji sadržaj energije. Sljedeća mana biodizela su dušikovi oksidi, opće formule NO_x , koji se u ispušnim se plinovima pojavljuju u većoj koncentraciji nego kod fosilnog dizela. Također, biodizel ima višu temperaturu tečenja i stinjanja. Mogući problemi u hladnijem dijelu godine uklanjaju se izborom biodizela iz repičinog ulja, miješanjem s gorivom D2 ili dodavanjem aditiva. Nadalje, tijekom skladištenja može doći do oksidacijskih procesa i stvaranja taloga koji mogu ometati ubrizgavanje goriva. Biodizel može uzrokovati začepljenje različitih filtara zbog izlučivanja kristalića estera zasićenih masnih kiselina pri nižim temperaturama ili zbog produkata nastalih otapanjem taloga u spremnicima goriva. Postoje i ekonomski problemi poput cijene i raspoloživosti sirovina. Naime, ciljevi zamjene fosilnih goriva i proizvodnja biljnih ulja nisu usklađeni. Zbog toga i porast cijena najvažnijih sirovina ugrožava konkurentnost cijene biodizela. Nejestiva ulja i masti te otpadna ulja su jeftina, ali ih nema dovoljno. [14]

2.2. Otpadne životinjske masti

Otpadne životinjske masti tradicionalno se upotrebljavaju u proizvodnji hrane za životinje, ali postoji rizik od bolesti što može uzrokovati probleme. Dobra alternativa je proizvodnja biodizela.^[9] Takva vrsta proizvodnje biodizela ima određene prednosti; ne konkuriše tržištu hrane, reciklira otpad i smanjuje troškove proizvodnje.^[16] Životinjske masti su izrazito viskozne i uglavnom su, zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina, u krutom obliku pri sobnoj temperaturi.^[5] Kada se uspoređuju s biljnim uljima, nedostatak im je lošija oksidacijska stabilnost jer ne sadrže prirodne antioksidanse. Naime, nezasićene masne kiseline su podložnije oksidaciji.^[9]

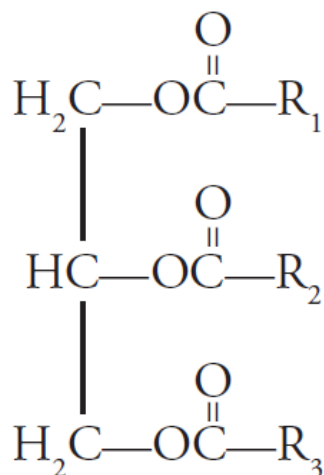
Životinjske se masti dijele u tri kategorije: niske, srednje i visoke kvalitete. Visokokvalitetne posjeduju sadržaj slobodnih masnih kiselina ispod 2% te se uglavnom, osim za hranu kućnim ljubimcima, koriste i za lijekove i kozmetiku. Masti srednje kvalitete sadrže 3-5% slobodnih masnih kiselina. Ako udio slobodnih masnih kiselina iznosi iznad 5%, te se masti svrstavaju u masti niske kvalitete i namijenjene su proizvodnji biogoriva.^[5] Pretpostavlja se da se 2010. godine unutar EU moglo proizvesti 1,25 milijuna tona otpadne životinjske masti što je ekvivalentno 1250 milijuna litara biodizela. Prije same proizvodnje potrebno je ukloniti nečistoće poput fosfora, dušika, kalcija, željeza, magnezija i natrija.^[9]



Slika 6. Filtrirana otpadna životinjska mast (K3)

Općenito, masti i ulja se klasificiraju kao lipidi.^[4] Masti su u osnovi triacilgliceroli (TAG) sastavljeni od tri dugolančane masne kiseline zbog čega imaju veću viskoznost.^[5]

Osnovna jedinica masti se sastoji od molekule glicerola i tri molekule masnih kiselina. Veličina trigliceridne molekule je 1,5-2,0 nm tako da lako može proći u mezo- i makropore adsorbensa, ali ne i u mikropore .

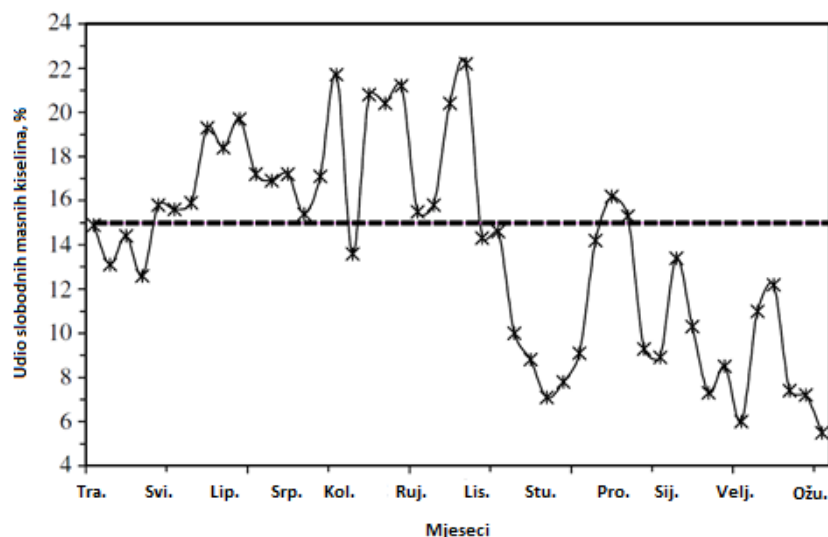


Slika 7. Struktura triglicerida

Kad se masti djelomično hidroliziraju, nastaju mono- i digliceridi. Baš kao što različite masne kiseline utječu na karakter triglicerida u kojem se nalaze, tako i prisutnost različitih triglicerida utječe na karakter ulja ili masti. Masne kiseline su najstabilnije u zasićenom obliku. Dehidrogenacijom nastaju dvostruke veze koje predstavljaju potencijalna mjesta oksidacije. Pri tome se "ranjivost" povećava s povećanjem broja dvostrukih veza.^[17]

Masti se dijele u dvije grupe: žute i smeđe masti.^[4] Žute masti su smjesa biljnih ulja i životinjskih masti^[5] čija je razina slobodnih masnih kiselina (FFA) niža od 15%. Ako je razina veća od 15%, riječ je o smeđoj masti. Kiselinska vrijednost je mjera broja kiselih funkcionalnih skupina u uzorku i mjeri se s obzirom na količinu utrošenog kalijevog hidroksida pri neutralizaciji uzorka. Smeđa mast se prikuplja u posebnim zamkama u restoranima kako bi se spriječio ulazak masti u kanalizacijski sustav gdje bi mogla uzrokovati začepljenje. Često se navodi kao potencijalna sirovina za biodizel.^[4]

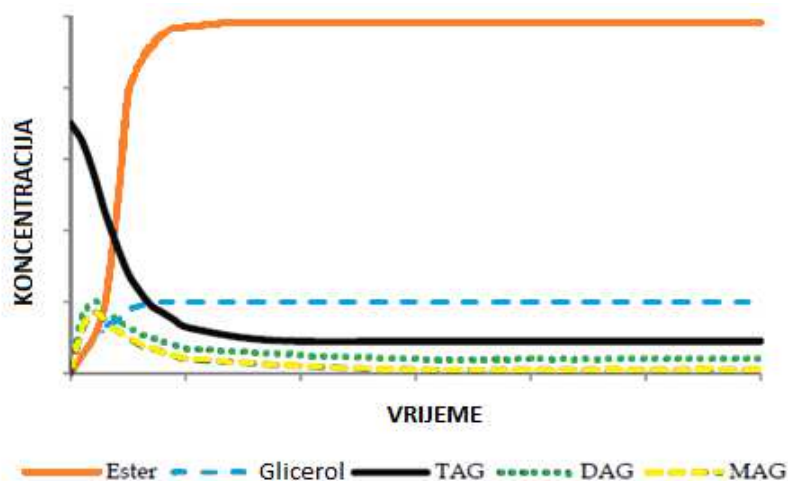
Slika 8 prikazuje promjenu razine FFA kod životinjskih masti tijekom godine. Od svibnja do listopada, razina prelazi 15% pa se masti miješa s masnoćama iz drugih izvora kako bi zadovoljila specifičnost žutih masti. Te visoke razine FFA povezane su s brzom degradacijom životinjskih trupla tijekom vrućeg vremena.^[4]



Slika 8. Promjena udjela FFA kod životinjskih masti tijekom godine [4]

Najčešći način proizvodnje biodizela je transesterifikacija, posebice uz alkalne katalizatore poput natrijeva i kalijeve hidroksida koji su izrazito higroskopi. Kiseli katalizatori uključuju sumpornu i fosforu kiselinu. Homogena alkalno katalizirana transesterifikacija najčešći je industrijski proces proizvodnje biodizela. Naime, brža je od kiselo katalizirane reakcije. Također, bazični katalizatori su manje korozivni.^[5] Transesterifikacija je katalizirani proces i homogenih i heterogenih katalizatora. Upotreba heterogenih katalizatora ima mnoge prednosti: veća aktivnost, blaži reakcijski uvjeti, bolja tolerancija na FFA i sadržaj vlage, dulji životni vijek katalizatora te niži troškovi nabave katalizatora.^[7]

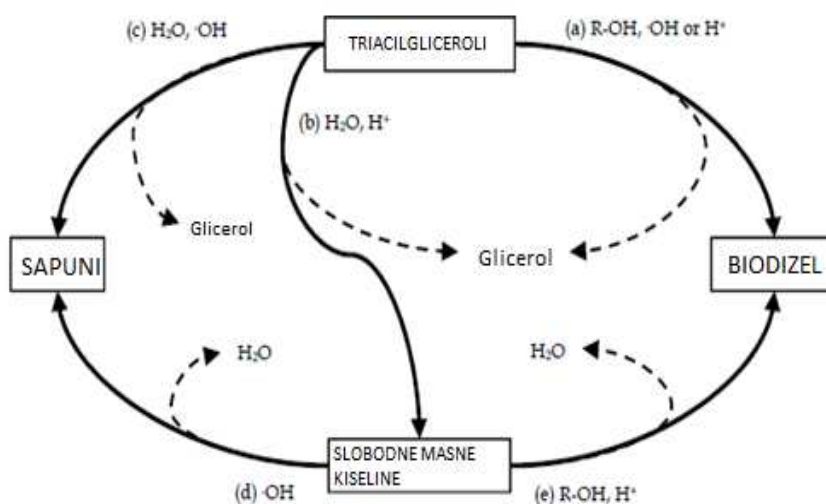
Slika 9 prikazuje raspodjelu reaktanata, međuprodukata i proizvoda tijekom procesa transesterifikacije^[5]



Slika 9. Ilustrativna shema koncentracije komponenti tijekom reakcije transesterifikacije

Izrađene su mnoge studije o transesterifikaciji biljnih ulja. Naprotiv, tek ih se nekoliko odnosi na pretvorbu životinjske masti. Razlog tomu je, u većoj mjeri, ograničena uporaba životinjskih masti.^[16] Glavna tehnička ograničenja su relativno visoki FFA (u rasponu od 5% do 30%) i sadržaj vode. Ta dva čimbenika ključni su parametri za utvrđivanje isplativosti transesterifikacijskog procesa jer mogu prouzročiti smanjenje učinkovitosti katalizatora i poticati stvaranje sapuna.^[5] Na taj način dolazi do gubitka proizvoda saponifikacijom, gubitka vremena utrošenog na odvajanje i pročišćavanje proizvoda te problema zbrinjavanja otpadnih voda.^[7]

Slika 10 prikazuje sve reakcije uključene u konvencionalnu proizvodnju biodizela.



Slika 10. Reakcije uključene u konvencionalnu proizvodnju biodizela: (a) bazno katalizirana transesterifikacija (očekivani smjer reakcije), (b) kiselo katalizirana hidroliza, (c) bazno katalizirana hidroliza, (d) neutralizacijska reakcija, (e) esterifikacija katalizirana kiselinom (očekivani smjer reakcije) ^[5]

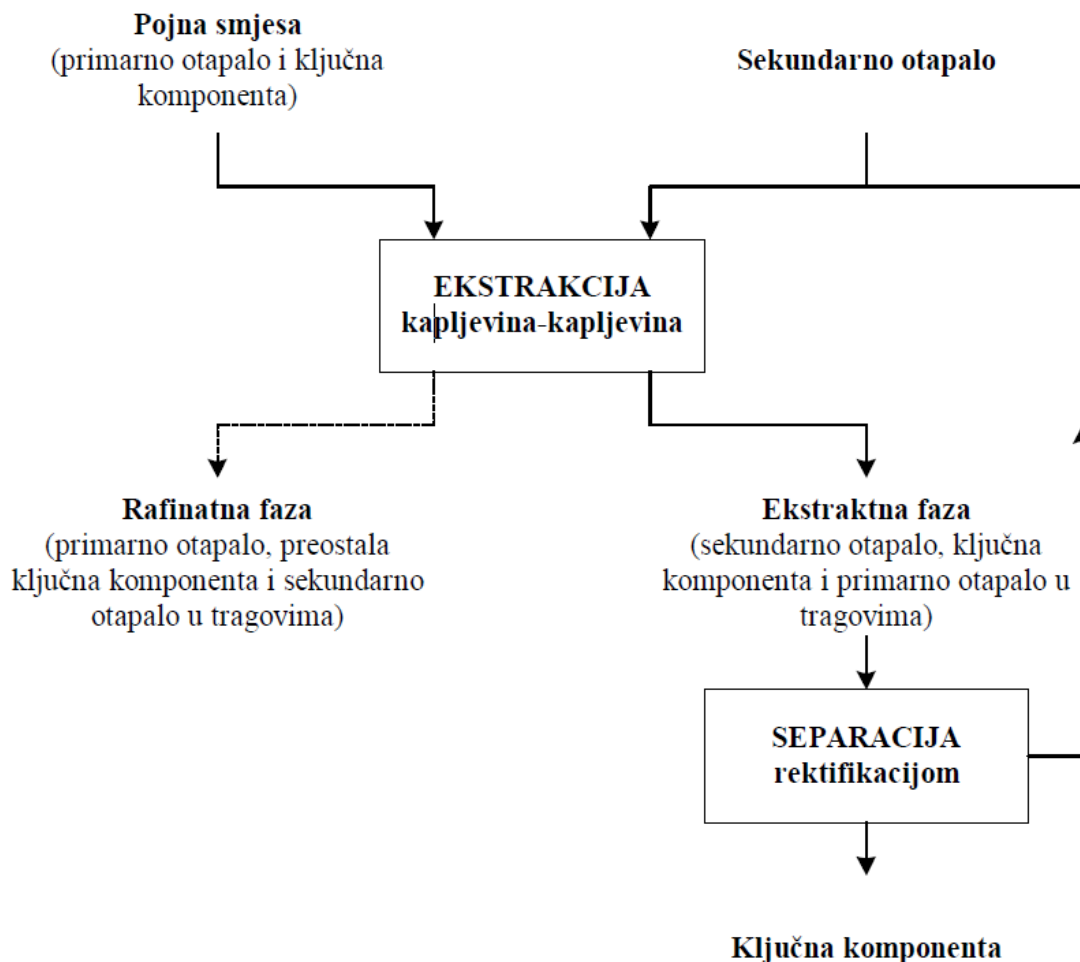
2.3. Metode pročišćavanja otpadnih životinjskih masti

Životinjske masti obično sadrže nečistoće poput soli, fosfora i sumpora. Osim njih potrebno je smanjiti i koncentraciju dušika jer maksimalna dopuštena koncentracija iznosi 1 ppm, a u životinjskoj masti ona može varirati između 5 i 8000 ppm. Također, za vrijeme skladištenja korozija može uzrokovati tragove željeza u masti pri čemu količina ovisi o sadržaju vode i vremenu skladištenja.

Kako bi se masti što efikasnije pročistile, primjenjuje se nekoliko metoda pročišćavanja. Prva od njih je predobrada koja se dijeli na fizičku i kemijsku. Fizičku predobradu predstavlja uklanjanje vlage i suspendiranih nečistoća, a kemijskom se, najčešće, smatra smanjenje sadržaja slobodnih masnih kiselina. Metali se, iz uzoraka, mogu ukloniti pomoću kiselina, s kojima stvaraju soli, ili adsopcijom s pogodnim adsorbensom. Ako u uzorku zaostanu sitne čestice koje se ne mogu odvojiti centrifugiranjem, koristi se vakuumska filtracija. Jedna od metoda je i industrijska obrada pri čemu se nastoji ukloniti voda, odjeliti sirova mast do pročišćenih masnoća i krutih tvari te smanjiti patogeni. [9]

2.3.1. Ekstrakcija

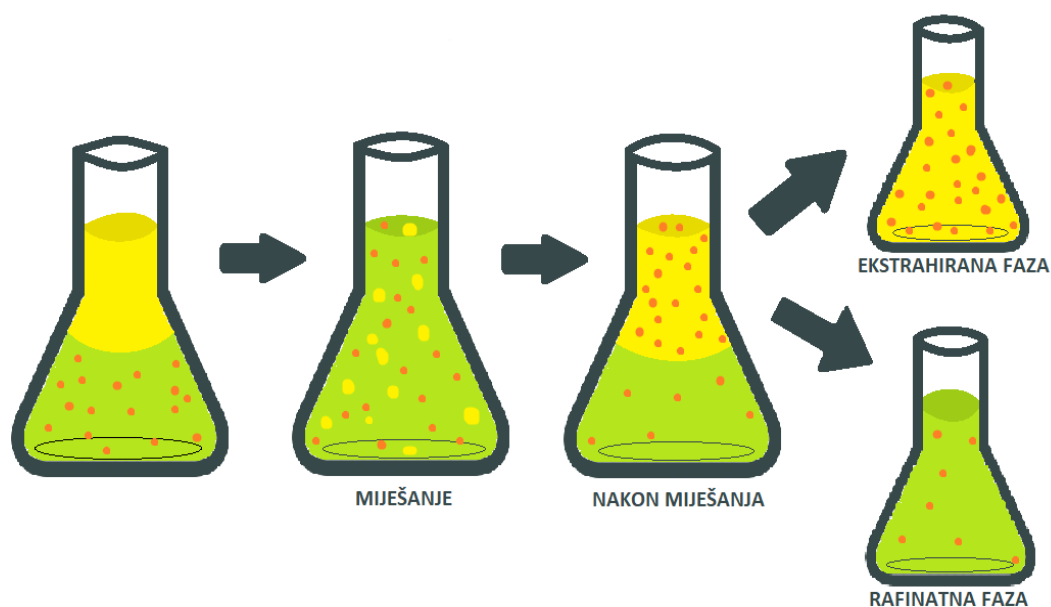
Ekstrakcija je separacijski proces kod kojeg se, pomoću pogodnog otapala, uklanjaju jedna ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese. Provođi se u blagim uvjetima, odnosno pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.



Slika 11. Shematski prikaz kapljevinske ekstrakcije [18]

Ovisno o agregatnom stanju smjese postoje kapljevinska ekstrakcija i ekstrakcija kapljevina-krutina. Kod kapljevinske ekstrakcije smjesa se separira pomoću sekundarnog otapala. Proces iskorištava razliku topljivosti komponente u dva otapala pri čemu otopljena komponenta prelazi iz primarnog u sekundarno otapalo. Smjesa koja se separira predstavlja jednu fazu, a selektivno otapalo drugu fazu.

Otapalo nikada ne posjeduje sva potrebna svojstva, već je potrebno napraviti kompromis. Najveća se pažnja mora posvetiti selektivnosti, regeneraciji, dobroj topljivosti ključne komponente i gustoći. Također, izabrano otapalo mora biti jeftino i sigurno za rukovanje. Uz navedena svojstva, mora posjedovati malu viskoznost, točku ledišta i tlak para te mora biti kemijski stabilno i inertno na druge komponente.



Slika 12. Shematski prikaz procesa ekstrakcije

Učinkovitost procesa se poboljšava s velikom međufaznom površinom između dvije nemješljive faze. Jedan od načina povećanja međufazne površine je intenzivno miješanje.

Iako je za separaciju kapljeviti smjesa uglavnom prvi izbor destilacija, ekstrakcija se koristi kada je potrebno izdvojiti anorganske tvari iz organskih ili vodenih otopina, za izdvajanje komponenta prisutnih u malim koncentracijama, za termolabilne komponente, za separaciju komponenta bliskih temperatura vrelišta te azeotropa. ^[18]

2.3.1.1. Niskotemperaturna eutektička otapala

Klasična organska otapala uzrokuju brojne negativne učinke na okoliš i zdravlje ljudi, a neizbježna su u kemijskoj i biotehnološkoj industriji. Posljednjih desetljeća u velikoj se mjeri istražuju mogućnosti zamjene organskih otapala ekološki prihvatljivijim otapalima. Ti pristupi obuhvaćaju korištenje superkritičnog CO₂, ionskih kapljevina (IL), niskotemperaturnih eutektičnih otapala (DES) ili sustava bez otapala.^[19]

Niskotemperaturna eutektička otapala sastoje se od dviju ili više komponenata povezanih vodikovim vezama s temperaturom tališta nižom od tališta pojedinačnih komponenata. Budući da imaju niži tlak para od mnogih organskih otapala, njihova emisija u atmosferu je manja. Međutim, većina ih se može miješati s vodom što dovodi do mogućnosti da završe u vodenom okolišu. Iako su komponente eutektičkih smjesa biorazgradive i neotrovne, to ne mora nužno vrijediti za smjesu.

DES otapala su klasificirana kao vrsta ionskih otapala s posebnim svojstvima. U odnosu na ionske kapljevine (IL), koje se sastoje od kationa i kompleksnog aniona ili obrnuto, DES-ovi se sastoje od soli (akceptora vodikove veze) i donora vodikove veze.^[19] Jeftiniji su za pripravu, manje toksični i ponekad biorazgradivi. Obje skupine otapala karakterizira zanemariva hlapivost i eksplozivnost, toplinska i kemijska stabilnost, veliki kapacitet otapanja različitih vrsta tvari, mogućnost regeneracije i prilagodbe svojstava jednostavnom zamjenom kationa ili aniona kod ionskih kapljevina, odnosno donora ili akceptora vodikove veze kod niskotemperaturnih eutektičkih otapala.

Niskotemperaturna eutektička otapala se lako proizvode. Potrebno je samo miješanje komponenti i zagrijavanje uz miješanje. Čistoća dobivene smjese ovisi o čistoći pojedinih komponenti. Druge prednosti DES-a su njihova nezapaljivost i inertnost prema reakcijama s vodom.^[19] Mogu se koristiti kao sigurna, učinkovita, jednostavna i jeftina otapala. Jedna od njihovih primjena je u proizvodnji i pročišćavanju biodizela, odnosno u ekstrakciji metala iz uzorka.

2.3.2. Adsorpcija

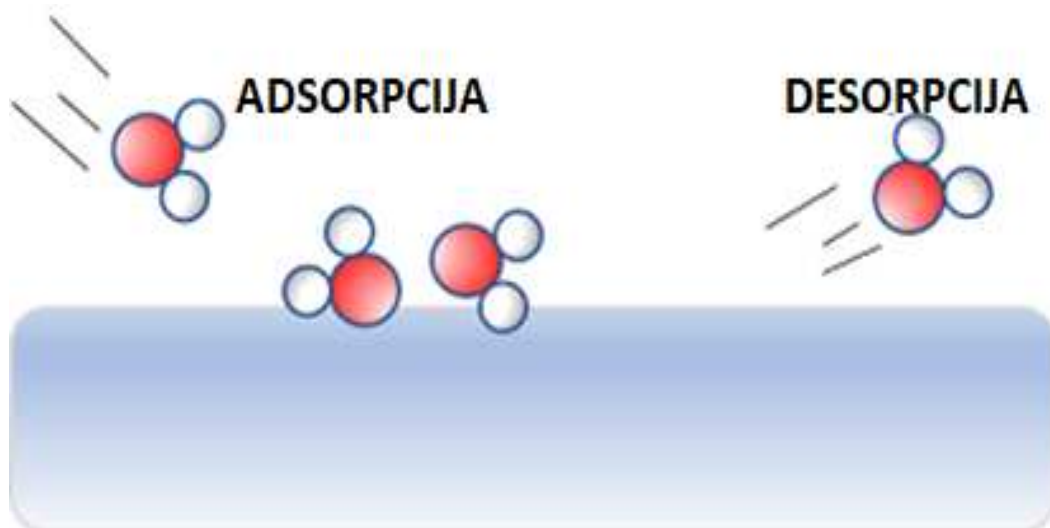
Adsorpcija je separacijski proces selektivnog prijenosa ključnih komponenata na čvrste čestice suspendirane u fluidu. Pri tome molekule, atomi ili ioni difundiraju kroz fluid do površine čvrstih čestica na koju se vežu ili zadržavaju na njoj slabim međumolekulskim

silama.^[20] Adsorpcija se događa na svim granicama faza. Radi se zapravo o heterogenoj ravnoteži.^[21] Da bi se osigurala velika površina za odvijanje reakcije, kao adsorbensi se koriste čestice velike poroznosti s malim promjerima pora. Tijekom adsorpcije adsorbens se zasićuje pa ga je potrebno regenerirati desorpcijom kako bi se mogao ponovno koristiti.^[20]

Adsorpcijski sustav se sastoji od adsorbensa, koji je obično kruta faza na kojoj se događa adsorpcija, i adsorbata koji predstavlja tvar koja se adsorbira. Na brzinu i efikasnost procesa utječe nekoliko faktora: površina, priroda adsorbata, pH otopine, temperatura i vrsta adsorbensa. Na brzinu uspostavljanja ravnoteže utječu dva slijedna procesa - transport čestice prema površini adsorbensa i smještaj te čestice na površinu.^[21]

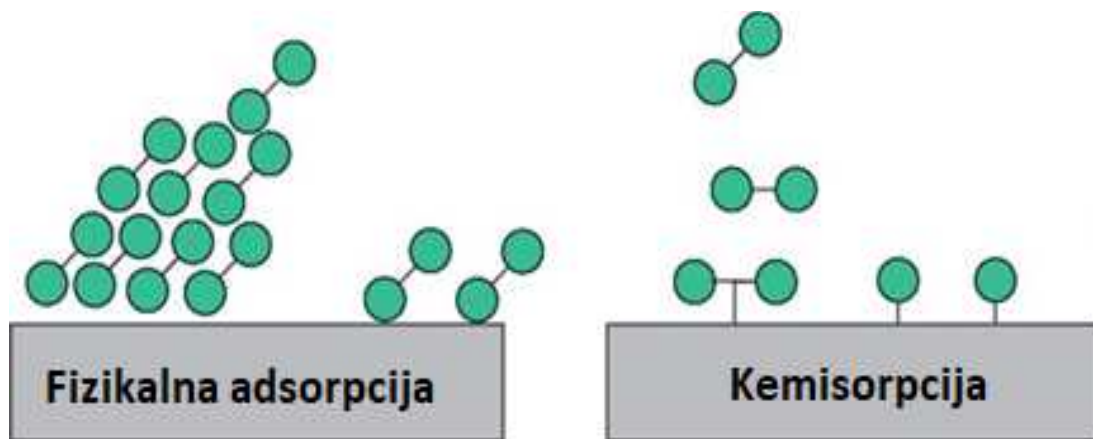
Postoje određeni zahtjevi koje adsorbens mora zadovoljiti kako bi bio pogodan za komercijalnu upotrebu. Neki od važnijih su: visoka selektivnost, veliki kapacitet, pogodna kinetička i prijenosna svojstva koja osiguravaju brzu separaciju, kemijska i toplinska stabilnost, niska cijena, mogućnost regeneracije, netopljivost u fluidu koji se pročišćava, otpornost na sporedne kemijske reakcije i sl.

Ovisno o vrsti sila, koje djeluju između molekula fluida i molekula adsorbensa, adsorpcija može biti fizikalna, kemijska i ionska.^[20] Fizikalna adsorpcija je posljedica Van der Waalsovih privlačnih sila. Dinamički je proces pri kojem se uspostavlja dinamička ravnoteža: adsorpcija \rightleftharpoons desorpcija.



Slika 13. Prikaz procesa adsorpcije i desorpcije ^[22]

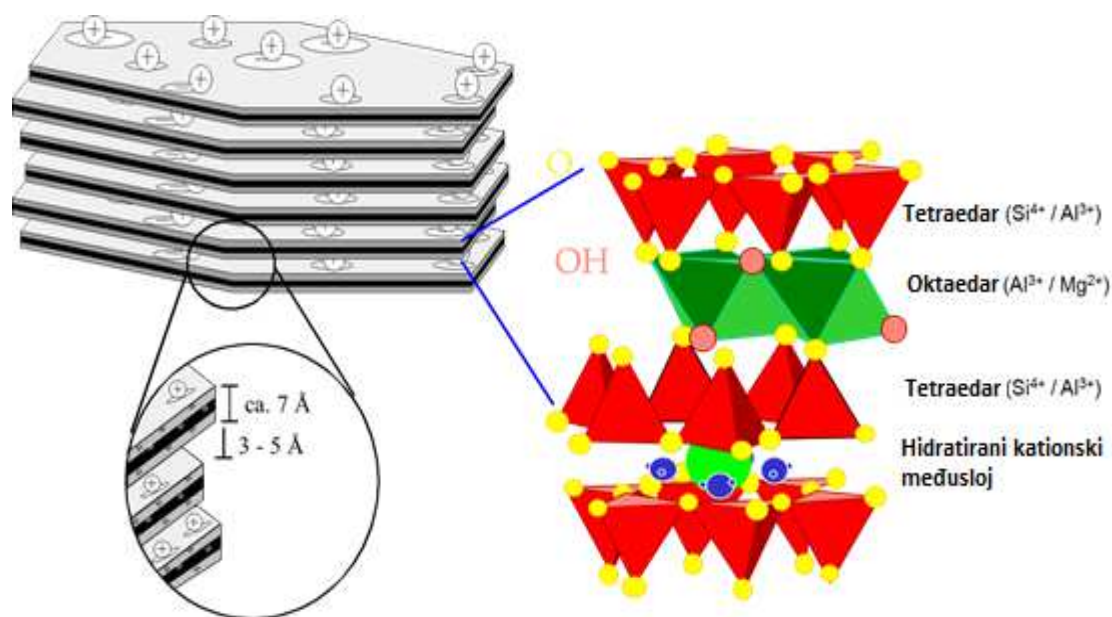
Kod kemisorpcije molekule ili atomi adsorbata stvaraju pravu kemijsku vezu s adsorbensom. Nepovratni je proces. Ukoliko ipak dođe do desorpcije to više nije isto, npr. na aktivnom ugljenu se adsorbira O_2 , ali se desorbira CO. Elektrostatska adsorpcija (ionska) je rezultat elektrostatskih privlačenja. Ionski izmjenjivači se ponašaju kao adsorbensi pri čemu veličina iona i naboj utječu na brzinu adsorpcije.^[21] Fizikalna adsorpcija se upotrebljava u separacijskim procesima i procesima pročišćavanja plinovitih i kapljevutih smjesa, dok se kemijska adsorpcija upotrebljava za katalitičke procese.^[20]



Slika 14. Fizikalna i kemijska adsorpcija

Proces preobrade otpadne životinjske masti može se provoditi različitim adsorbensima poput adsorpcijskih glina (bentonit i sepiolit), aktivnog ugljena, silicijeva dioksida i sl. Posebno korisna značajka aktivnog ugljena je sposobnost adsorpcije policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH).

Bentonit je mekana stijena koja se uglavnom sastoji od montmorilonita koji pripada smektitnoj skupini minerala.^[9] Smektitni minerali se pojavljuju kao izuzetno sitne čestice reda veličine 0,5 μm ili manje. Unutar strukture bentonita između silikatnih slojeva, koji su povezani molekulama vode, postoje kationi, poput natrija, kalcija i magnezija, koji se mogu zamijeniti. Takva struktura za posljedicu ima dobra adsorpcijska svojstva. Slojevi su sastavljeni od tetraedarskih i oktaedarskih struktura kao što je prikazano na slici 15.



Slika 15. Struktura bentonita ^[23]

Boja smektita može varirati od smeđe do zeleno-smeđe ili plavo-zelene boje i rijetko je bijela. Boja, u nekim slučajevima, kontrolira upotrebu. Također, upotrebu kontrolira i vrsta kationa jer on određuje određena svojstva bentonitne gline. Tako natrijeve montmorilonite odlikuje viskoznost, sposobnost bubrenja, nepropusni filtarski kolač i disperzivnost. Za montmorilonite kalcija važna su svojstva velika sposobnost apsorpcije, čvrstoća vezanja i sposobnost izbjeljivanja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj

Cilj priloženog završnog rada je ispitati utjecaj sadržaja slobodnih masnih kiselina na adsorpciju metala iz otpadnih životinjskih masti te utvrditi koji je od primjenjivanih adsorbensa pogodniji za navedeni proces. Svrha pročišćavanja je snižavanje koncentracije metala kako bi se dobila što kvalitetnija sirovina za sintezu biodizela. Ekstrakcija slobodnih masnih kiselina provedena je pomoću niskotemperaturnog eutektičkog otapala kalijev karbonat:etilen glikol (molni omjer, 1:10). Proces adsorpcije se vodio pomoću dva adsorbensa pri jednakim reakcijskim uvjetima.

3.2. Popis kemikalija

- Otapalo za otpadne životinjske masti (etanol : dietil-eter = 1:1)
- Otopina fenolftaleina (indikator)
- 0,1 M otopina KOH u etanolu
- DES 8 (K_2CO_3 : etilen glikol = 1:10)
- Tonsil 919 FF, Clariant
- Tonsil 9192 FF, Clariant

Karakteristike adsorbensa dane su u prilogu rada.

3.3. Sirovine

Pri izradi eksperimentalnog dijela ovoga rada korišteni su realni uzorci. Upotrijebljena su tri različita uzorka: otpadno jestivo ulje, otpadna životinjska mast i K ½ tehnička mast. Uzorci su nabavljeni iz Agropoteinke, a prije samog ispitivanja su filtrirani.

3.4. Mjerenje kiselinskog broja

Prije predobrade otpadne životinjske masti, potrebno je otopiti uzorak jer se pri sobnoj temperaturi nalazi u krutom agregatnom stanju. Zagrijavanje se provodilo pomoću vodene kupelji kao što je prikazano na slici 16.



Slika 16. Zagrijavanje otpadne životinjske masti pomoću vodene kupelji

Određivanje kiselinskog broja provedeno je titracijom uzorka. Kiselinski broj je mjera količine slobodnih masnih kiselina u uzorku. Naime, određuje se pomoću utroška kalijevog hidroksida potrebnog za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1g uzorka.

Pri određivanju kiselinskog broja korištene su sljedeće kemikalije: otopina fenolftaleina (indikator), kalijev hidroksid, smjesa etanola i detil-etera (1:1). Naime, u Erlenmeyerovu tikvicu odvoji se 2g uzorka koje je potrebno otopiti u 30ml smjese otapala. U tikvicu se dodaju tri kapi fenolftaleina. Titracija se izvodi pomoću otopine KOH u etanolu ($c(\text{KOH})=0,1 \text{ mol/dm}^3$) do točke završetka titracije koju označava promjena boje otopine iz žute u ružičastu. Kiselinski broj se računa prema navedenom izrazu:

$$KB = \frac{V(\text{KOH}) \times 5,61}{m(\text{sirovina})} \quad (1)$$

Mjerenje kiselinskog broja potrebno je provesti prije obrade uzorka, kao i na kraju ekstrakcije kako bi se mogla odrediti efikasnost postupka i je li potrebna dodatna obrada prije procesa adsorpcije.

3.5. Ekstrakcija

Nakon što se odredi početni kiselinski broj, može se započeti predobrada uzoraka. Procesom ekstrakcije smanjuje se sadržaj slobodnih masnih kiselina. Reakcije su se provodile u reaktoru s miješalom na 300 o/min pri temperaturi od 60°C. Maseni omjer otopine DES 8 i masti bio je 1:10. Izuzetak je bila otpadna tehnička mast kojoj se, zbog visokog kiselinskog broja, dodala veća količina DES 8. Ekstrakcije su se provodile u rasponu od 30 min pa do tri sata, a prije početka bilo je potrebno mast zagrijati na reakcijsku temperaturu. Na slici 17. prikazana je aparatura za proces ekstrakcije.



Slika 17. Ekstrakcija sirovina

Nakon što se provede proces ekstrakcije, potrebno je centrifugiranjem razdvojiti faze. Centrifugiranje je provedeno u centrifugi Tehnica Centric 322A (slika 18), a prije samog procesa potrebno je sadržaj iz reaktora podjednako podijeliti u kivete. Kivete su se okretale 10 minuta na 3000 o/min.



Slika 18. Centrifuga Tehtnica Centric 322A

Nakon centrifugiranja dolazi do nastanka dva sloja s jasno vidljivom granicom. U donjem sloju se nalazi onečišćeno otapalo. Za nastavak rada, u čisti se reaktor odekantira gornji sloj, odnosno pročišćena sirovina. Na slici 19 prikazan je odnos sadržaja u kivetama prije centrifugiranja (gore lijevo), nakon centrifugiranja (gore desno) i nakon dekantiranja (dolje).



Slika 19. Usporedba kiveta a) prije centrifugiranja, b) nakon centrifugiranja i c) nakon dekantiranja

Nakon ekstrakcije provodi se mjerenje kiselnoskog broja kako bi se utvrdilo je li se kiselnoski broj dovoljno smanjio da bi se mogla provesti adsorpcija. Ako je kiselnoski broj ostao visok, ekstrakcija se nastavlja.

3.6. Adsorpcija

Nakon dekantiranja, centrifugirana smjesa se prenosi u dva reaktora s miješalom i zagrijava do temperature od 60°C. Adsorpcija se provodi na jednakoj aparaturi kao i ekstrakcija. Kada je otpadna životinjska mast postigla radnu temperaturu, u reaktore se stavljaju adsorbensi u masenom omjeru 1:100 naspram masti. Proces se provodio s dva različita adsorbensa koji su prikazani na slici 20.



Slika 20. Adsorbensi Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF

Adsorpcije su se provodile pri potpuno jednakim radnim uvjetima kako bi se mogla usporediti efikasnost adsorbensa. Procesi su vođeni 1h pri 300 o/min. Aparatura za adsorpciju s dva različita adsorbensa prikazana je na slici 21.



Slika 21. Postupak adsorpcije s dva adsorbensa

Nakon procesa adsorpcije, provodi se centrifugiranje u jednakim uvjetima kao i kod ekstrakcije. Na slici 22 prikaze su kivete nakon centrifugiranja. Na dnu je zaostao adsorbens s adsorbiranim metalima. Smjesa se dekantiranjem odvoji te se mali dio uzorkuje za daljnja ispitivanja (slika 23.)



Slika 22. Kivete nakon centrifugiranja



Slika 23. Uzorci za analizu

3.7. Analiza - određivanje koncentracija metala u uzorcima

Nakon provedene adsorpcije, mali se dio uzorka uzima za analizu kako bi se moglo usporediti konačno s početnim stanjem uzorka. Uzorci se, za potrebe analize, razrjeđuju. Količina metala se određuje optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno spregnute plazme (ICP-OES) uz prethodnu mikrovalnu digestiju uzorka kako bi se uzorak preveo u pogodan oblik za daljnju instrumentalnu analizu.



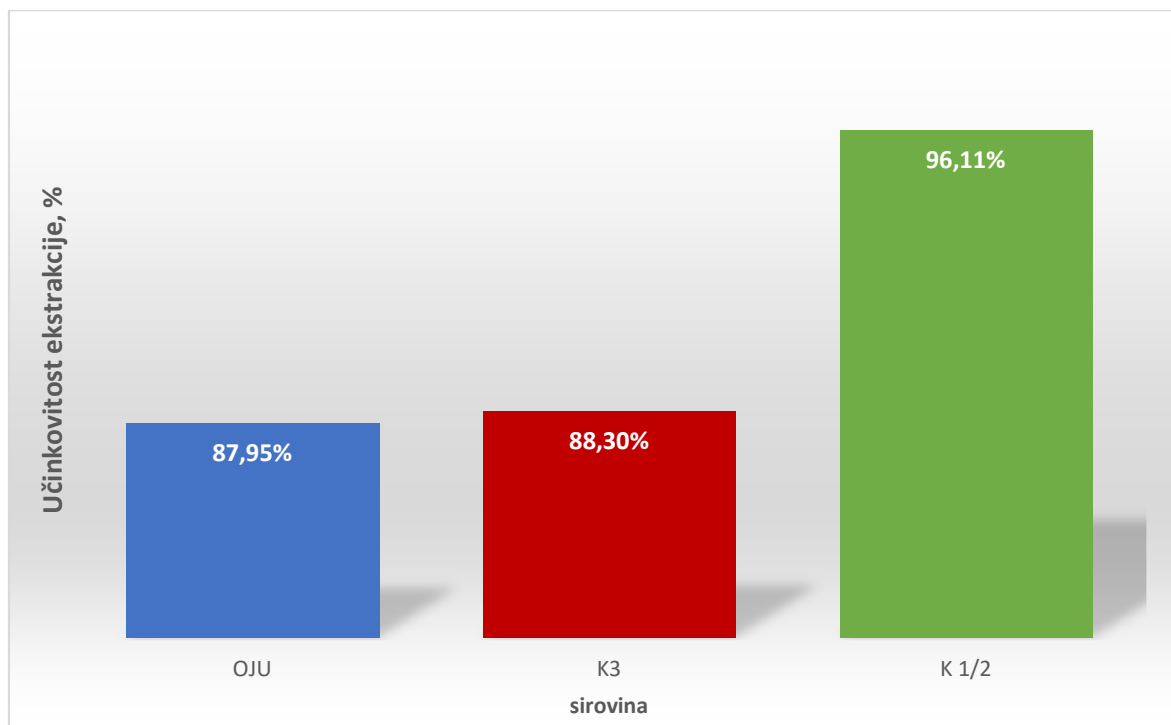
Slika 24. ICP-OES uređaj [24]

4. REZULTATI

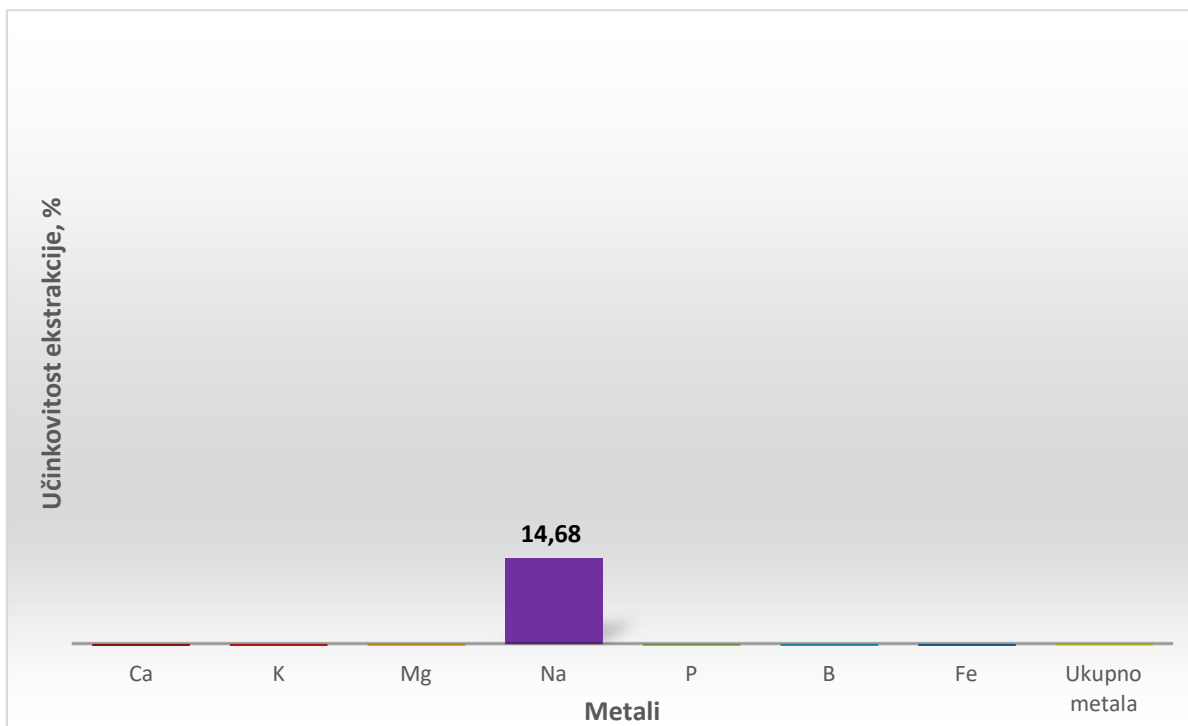
4.1. Ekstrakcija

Tablica 1. Vrijednosti kiselinskih brojeva i uvjeti ekstrakcija pojedinih sirovina

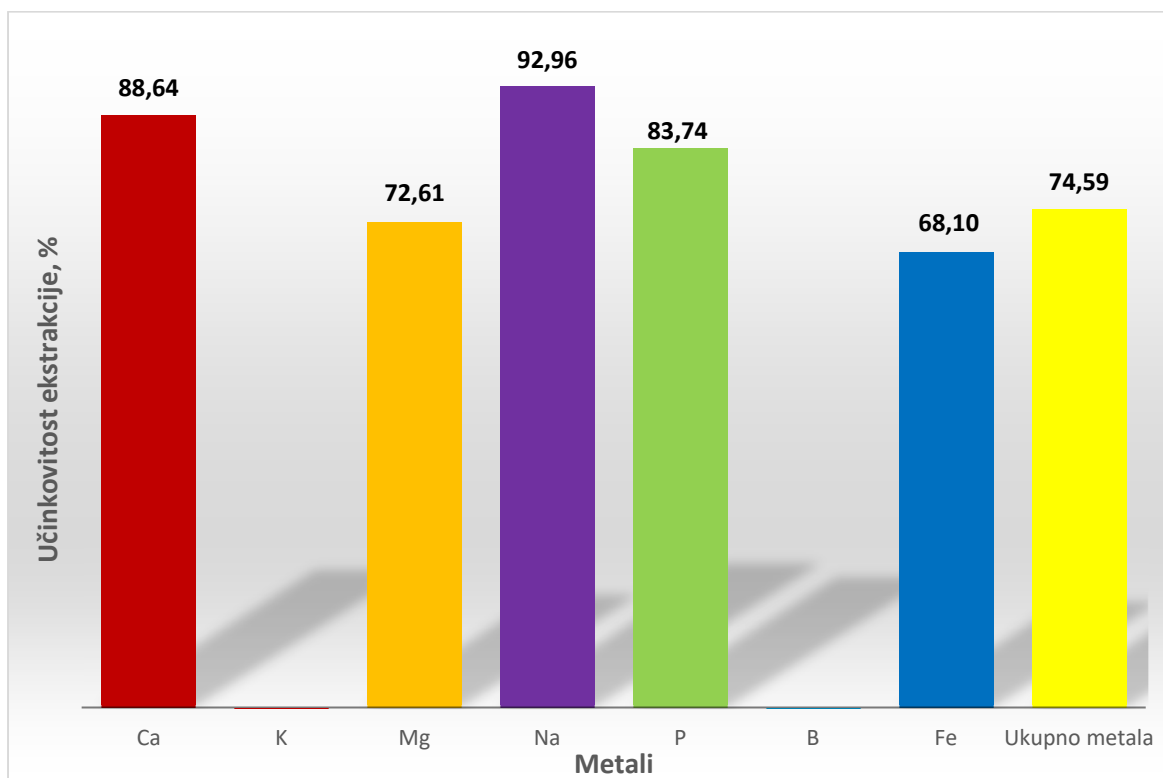
	Sirovina		
	Otpadna životinjska mast		Otpadno jestivo ulje
	K3	K ½	
Početni kiselinski broj	19,925	27,863	2,149
Kiselinski broj nakon ekstrakcije	2,331	1,084	0,259
Uvjeti ekstrakcije	24,99 g DES 8, 11 min zagrijavanja + 60min na 60°C pri 300 o/min	37,71g DES 8, 27 min zagrijavanja + 180 min na 60°C pri 300 o/min	25,01g DES 8, 30 min zagrijavanja + 15min na 60°C pri 300 o/min



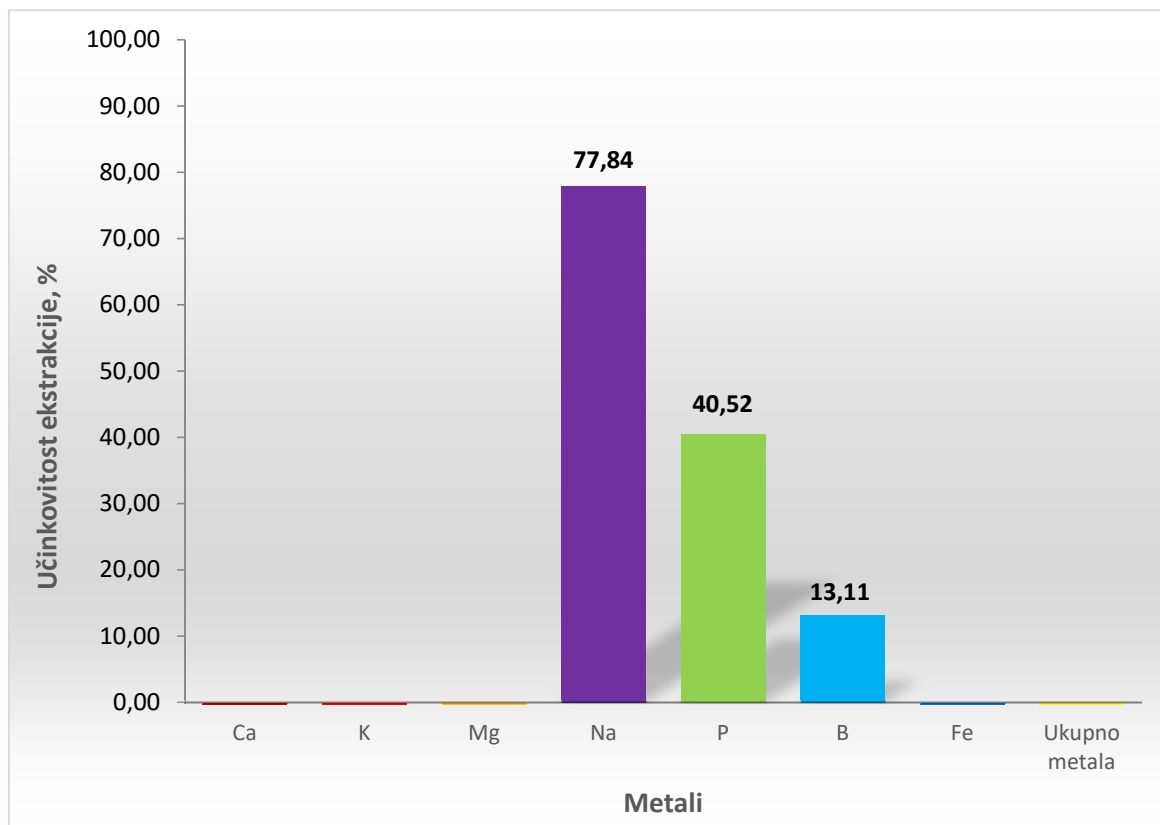
Slika 25. Grafički prikaz učinkovitosti ekstrakcije slobodnih masnih kiselina iz različitih uzoraka pomoću DES 8



Slika 26. Grafički prikaz učinkovitosti ekstrakcije metala iz otpadnog jestivog ulja pomoću DES 8



Slika 27. Grafički prikaz učinkovitosti ekstrakcije metala iz otpadne životinjske masti (K3) pomoću DES 8



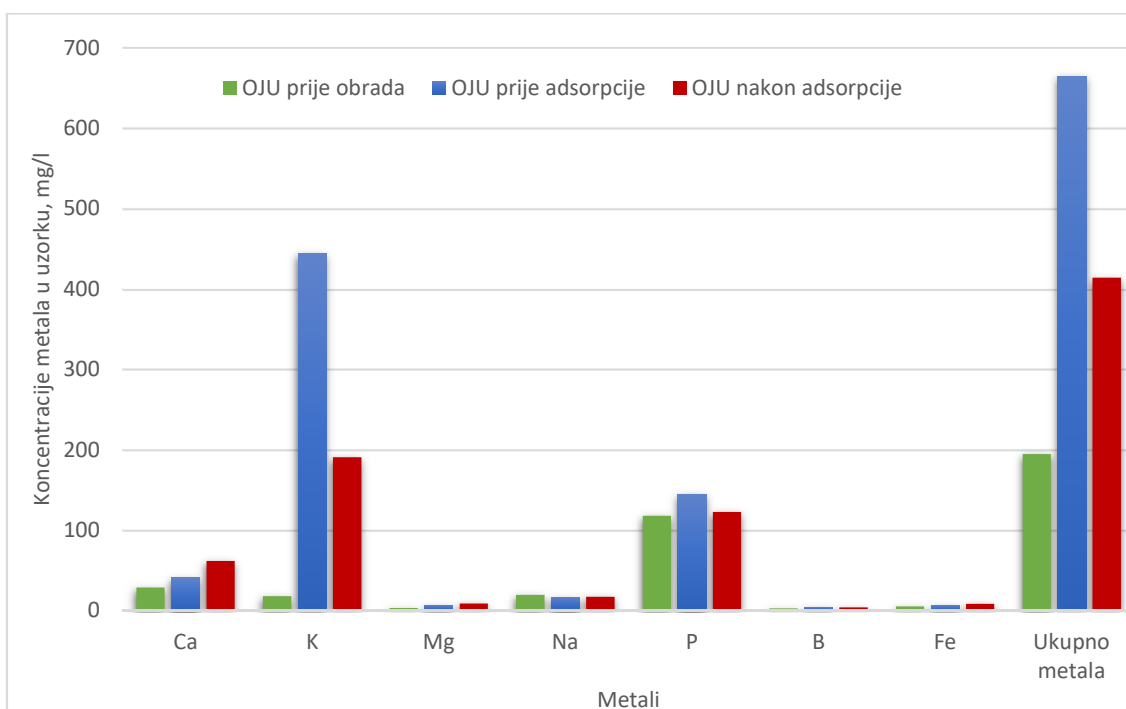
Slika 28. Grafički prikaz učinkovitosti ekstrakcije pojedinih metala iz K ½ tehničke masti pomoću DES 8

4.2. Adsorpcija

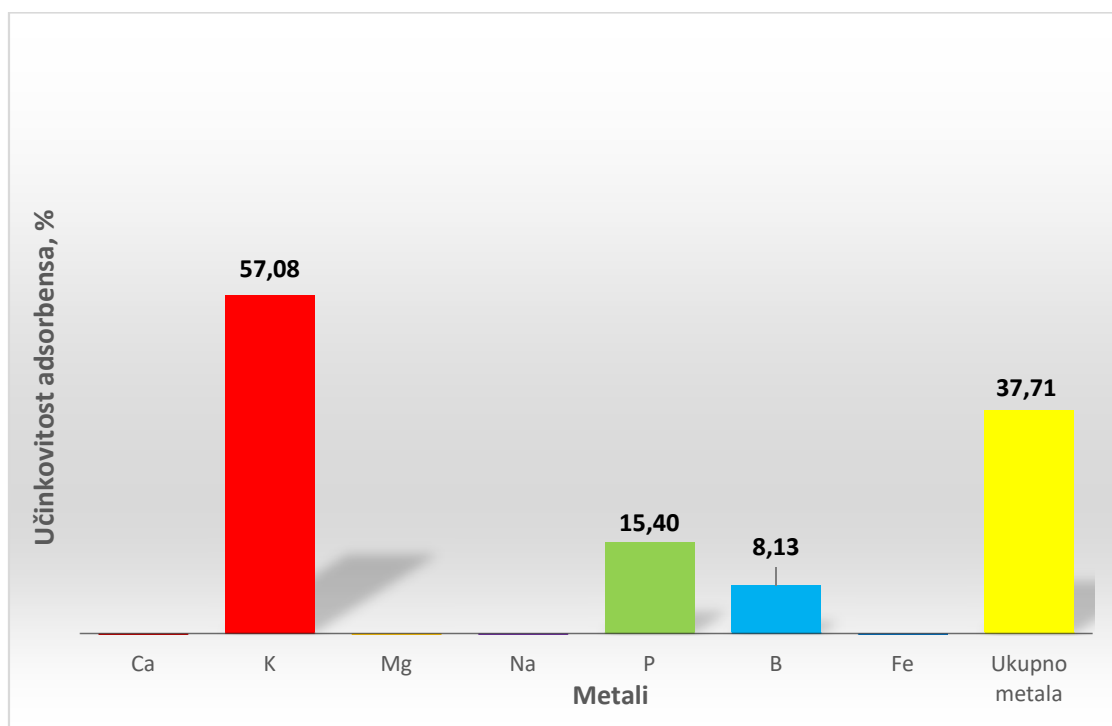
Tablica 1. Koncentracija metala u otpadnim životinjskim mastima i otpadnom jestivom ulju

Metali	Otpadne životinjske masti		Otpadno jestivo ulje
	K3	K 1/2	
Ca	2138,20 mg/l	76,76 mg/l	28,58 mg/l
K	143,20 mg/l	150,05 mg/l	17,90 mg/l
Mg	90,44 mg/l	9,49 mg/l	3,13 mg/l
Na	553,55 mg/l	143,53 mg/l	19,40 mg/l
P	851,91 mg/l	169,95 mg/l	117,81 mg/l
B	2,06 mg/l	2,34 mg/l	2,70 mg/l
Fe	18,36 mg/l	12,38 mg/l	5,30 mg/l
Ukupno	3797,72 mg/l	564,51 mg/l	194,82 mg/l

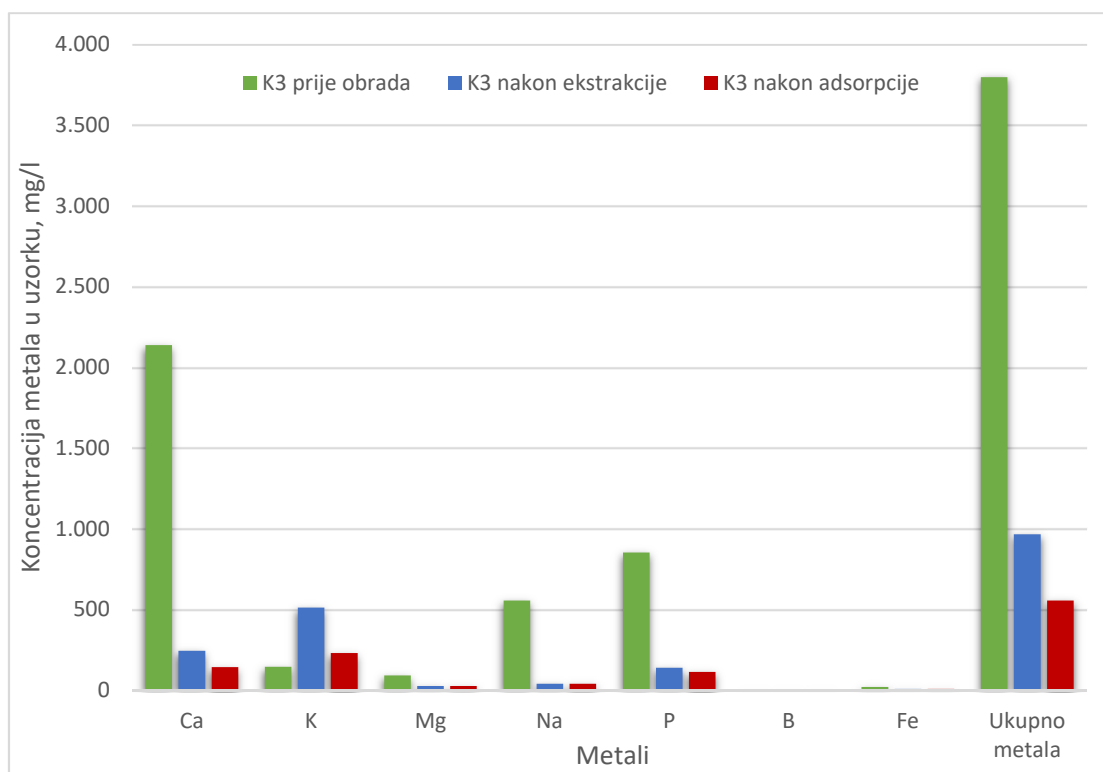
4.2.1. Tonsil 919 FF



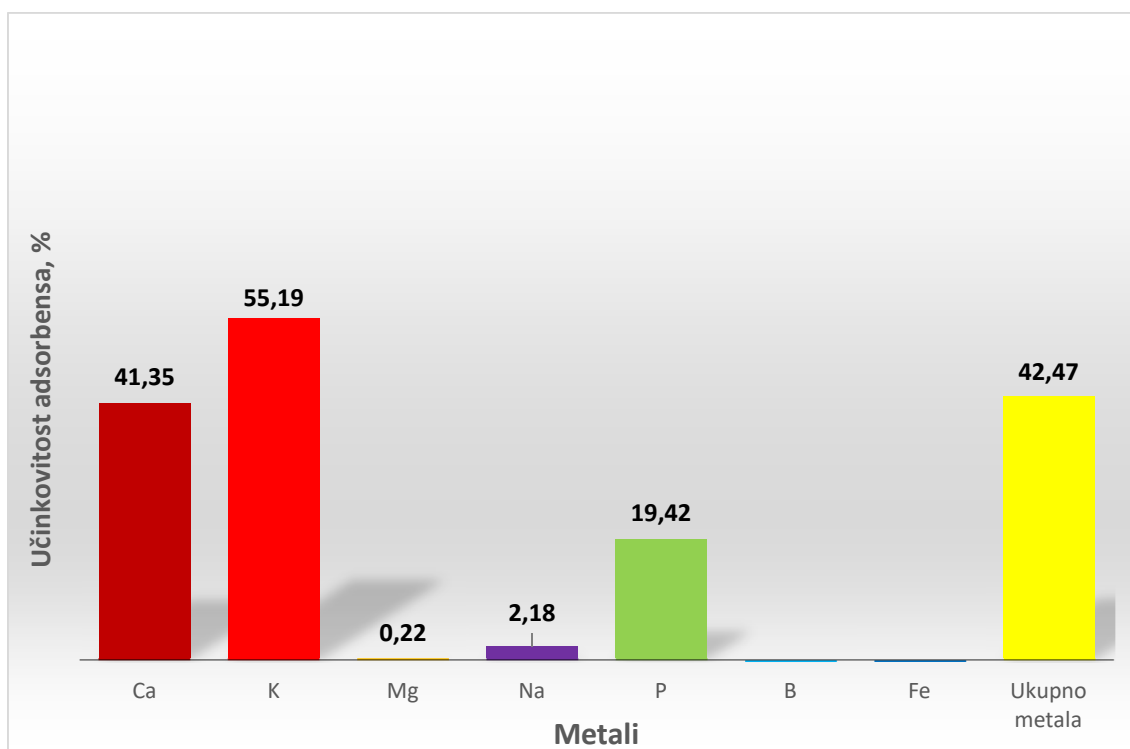
Slika 29. Grafički prikaz odnosa koncentracija pojedinih metala u otpadnom jestivom ulju prije obrada, nakon ekstrakcije i nakon adsorpcije s Tonsil 919 FF



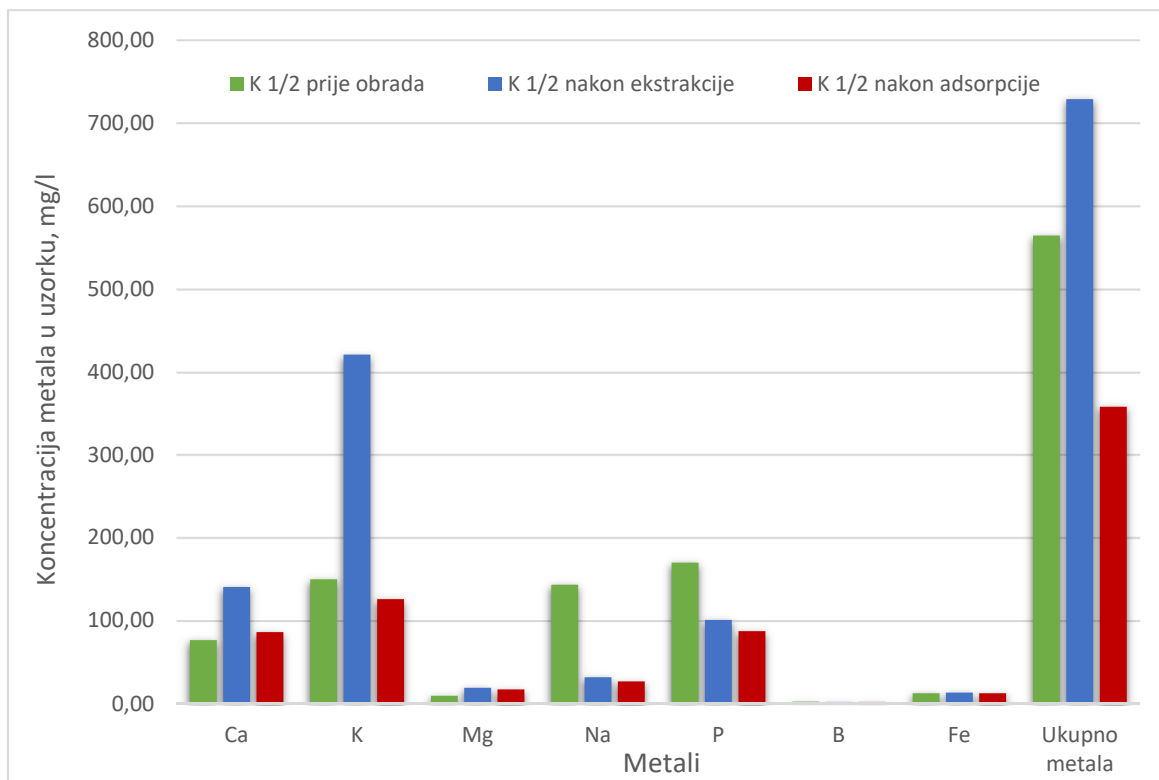
Slika 30. Grafički prikaz učinkovitosti adsorpcije pojedinih metala iz otpadnog jestivog ulja pomoću Tonsil 919 FF



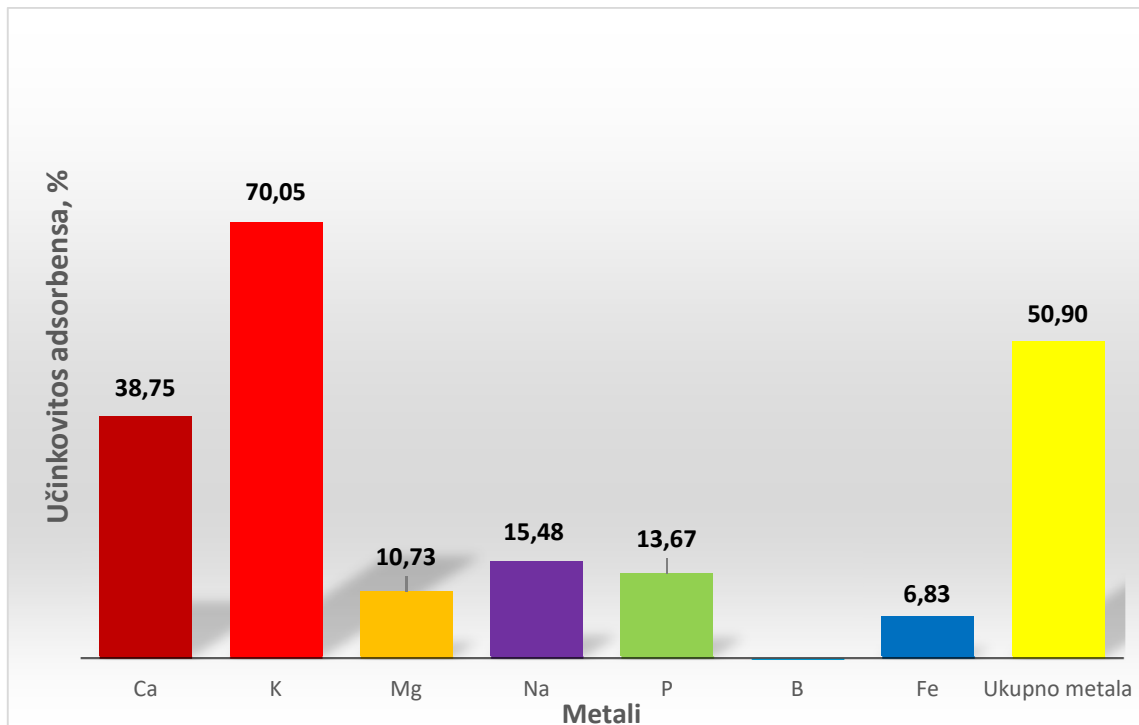
Slika 31. Grafički prikaz koncentracija pojedinih metala u otpadnoj životinjskoj masti (K3) prije obrada, nakon ekstrakcije i nakon adsorpcije s Tonisl 919 FF



Slika 32. Grafički prikaz učinkovitosti adsorpcije pojedinih metala iz otpadne životinjske masti (K3) pomoću Tonsil 919 FF

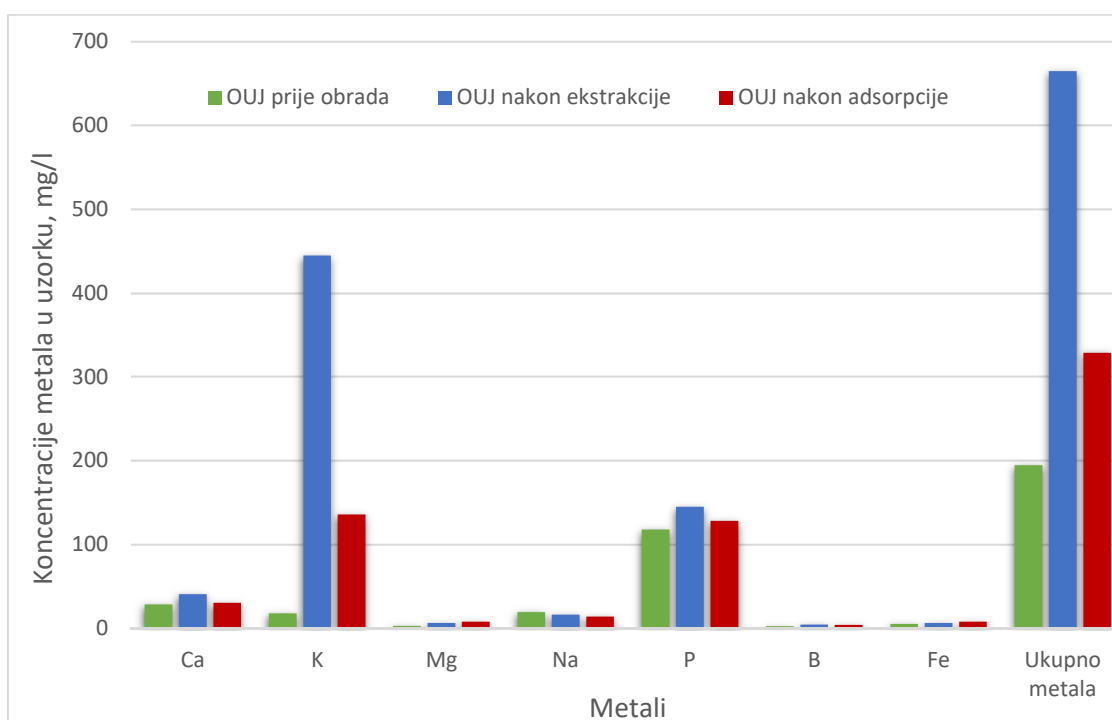


Slika 33. Grafički prikaz koncentracija pojedinih metala u K ½ tehničkoj masti prije obrada, nakon ekstrakcije i nakon adsorpcije s Tonisl 919 FF

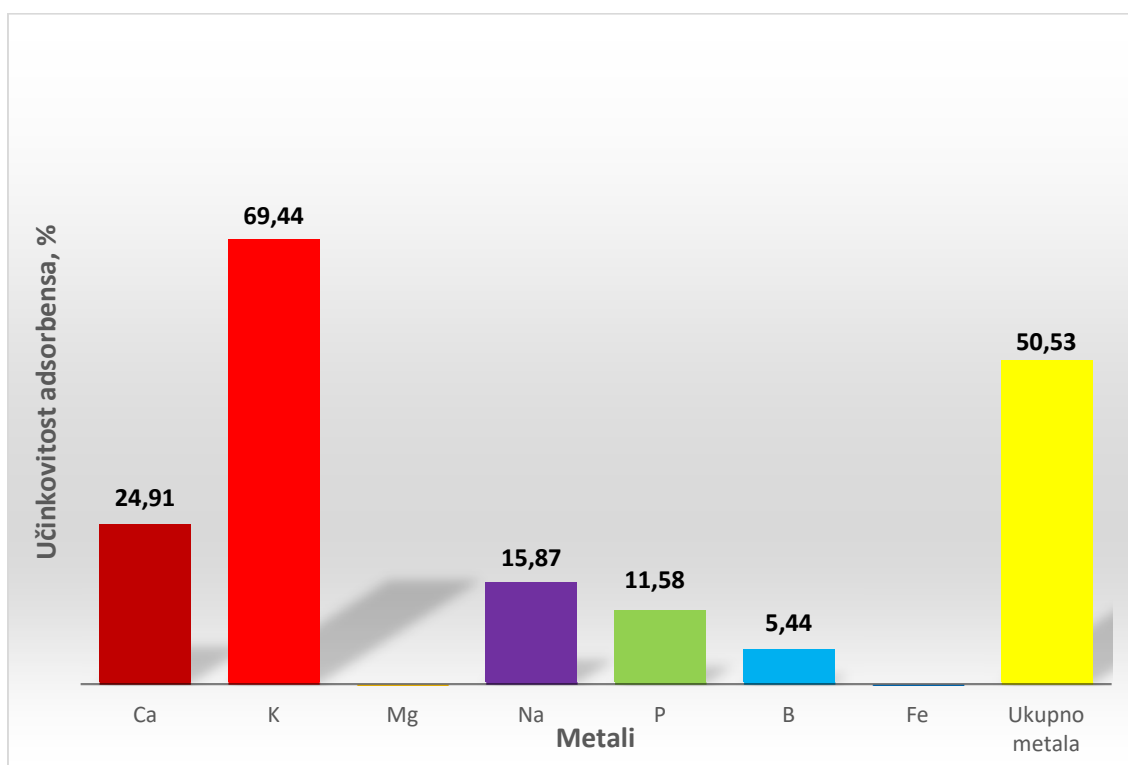


Slika 34. Grafički prikaz učinkovitosti adsorpcije pojedinih metala iz K ½ tehničke masti pomoću Tonsil 919 FF

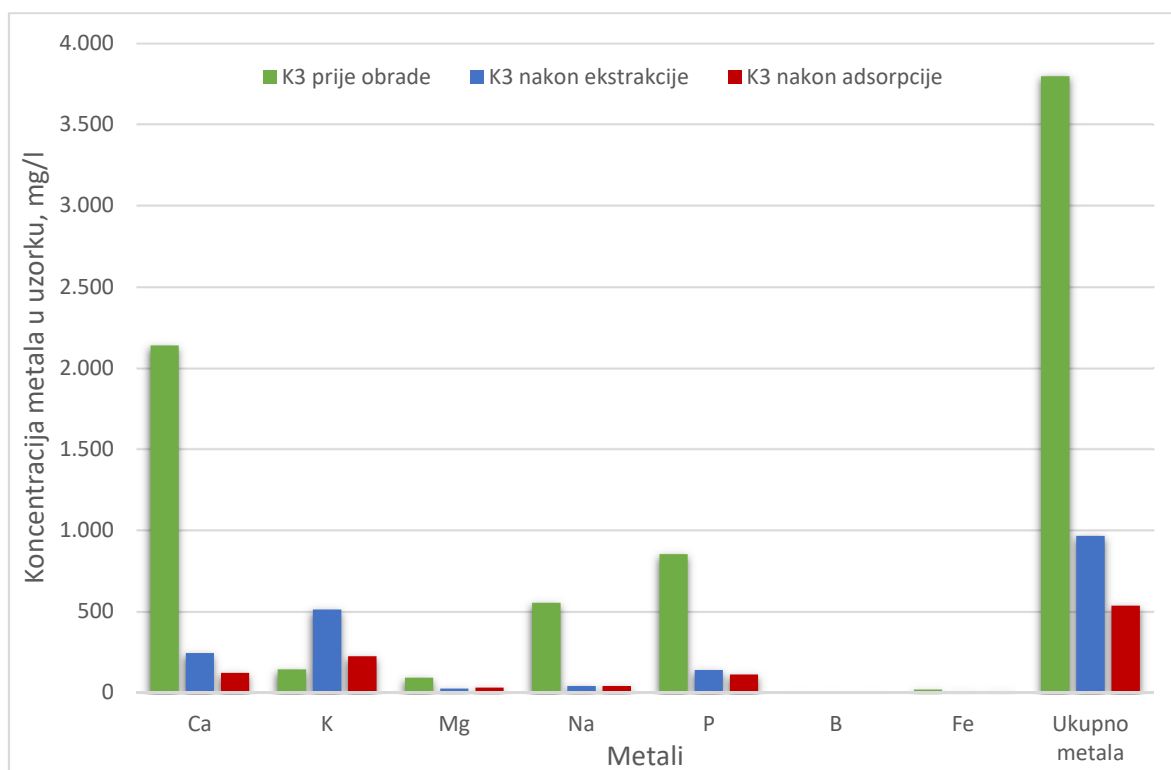
4.2.2. Tonsil 9192 FF



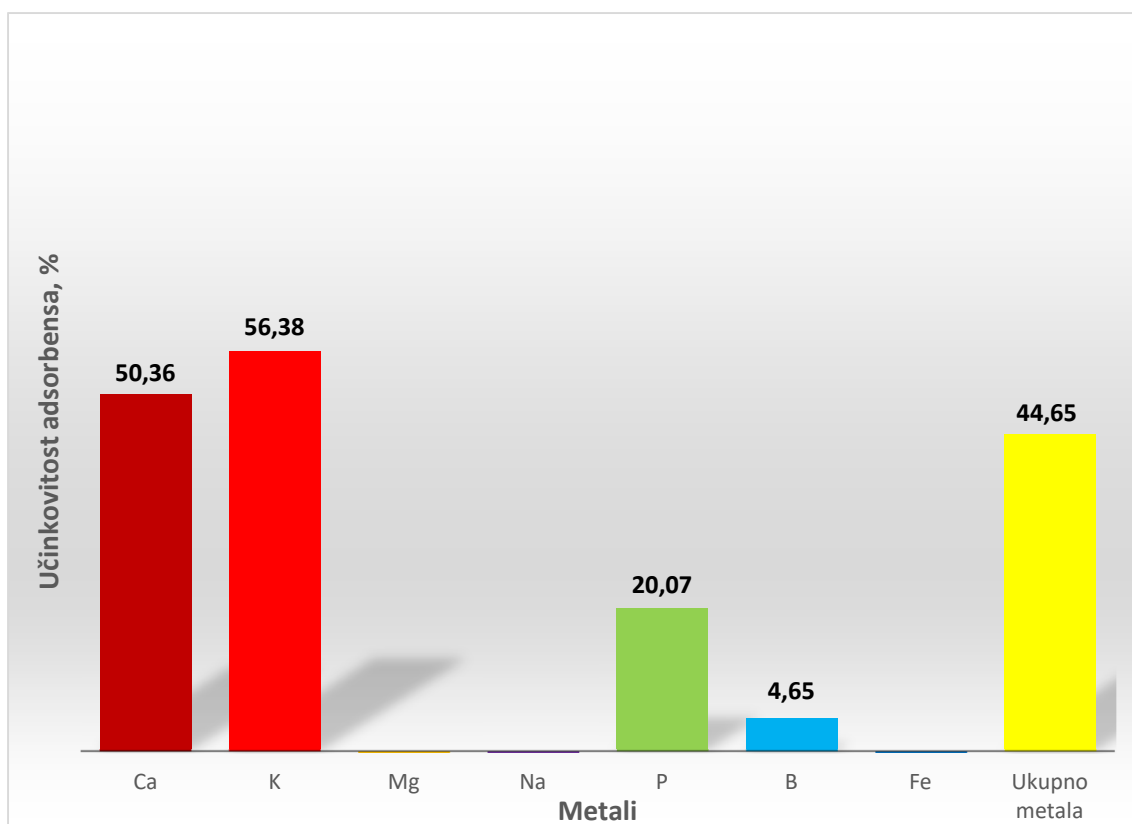
Slika 35. Grafički prikaz odnosa koncentracija pojedinih metala u otpadnom jestivom ulju prije obrada, nakon ekstrakcije i nakon adsorpcije s Tonsil 9192 FF



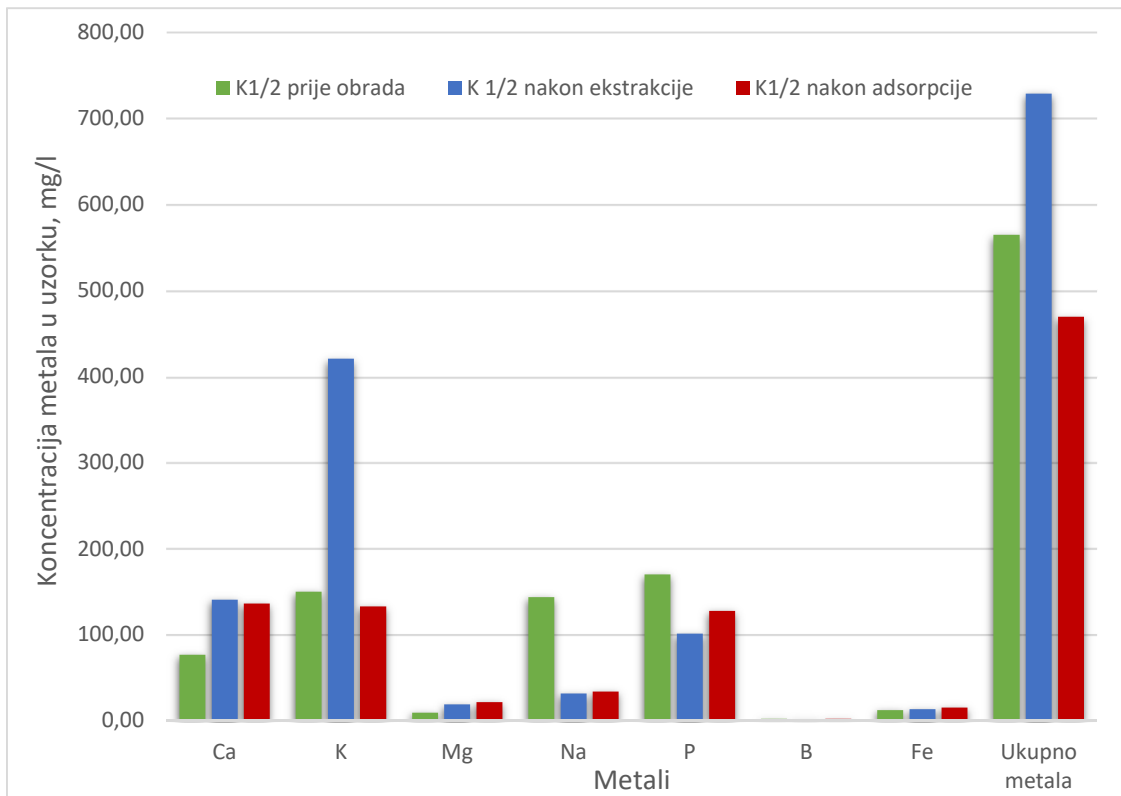
Slika 36. Grafički prikaz učinkovitosti adsorpcije pojedinih metala iz otpadnog jestivog ulja pomoću Tonsil 9192 FF



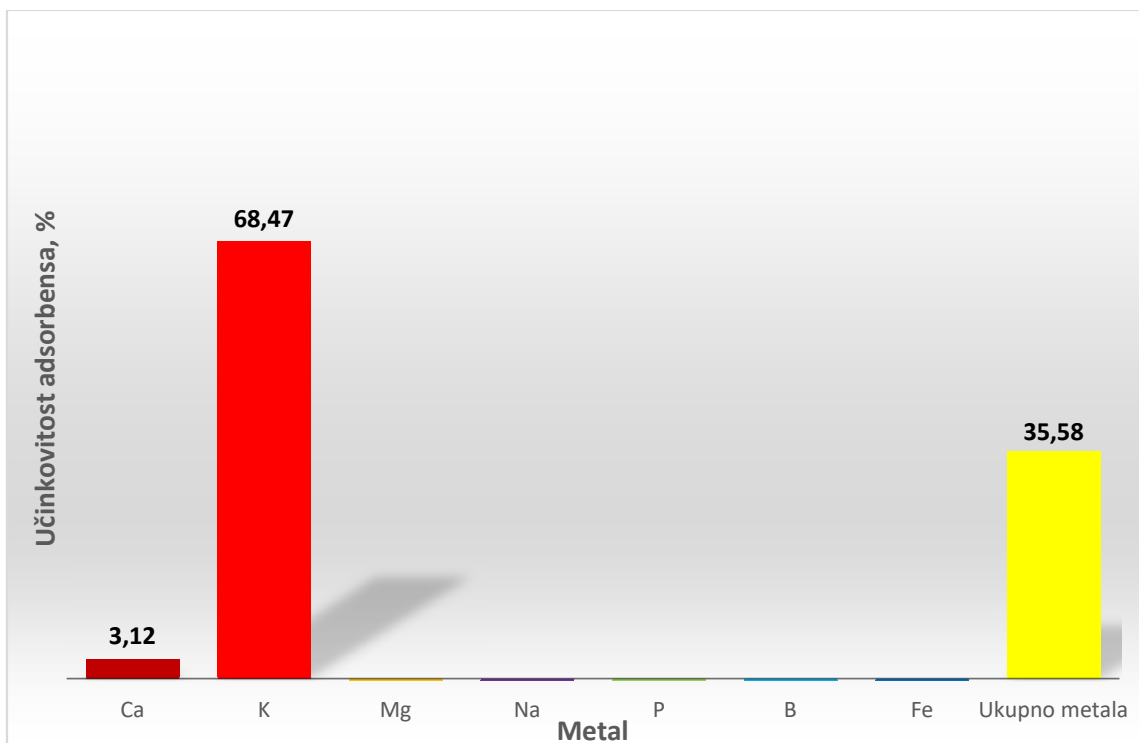
Slika 37. Grafički prikaz koncentracija pojedinih metala u otpadnoj životinjskoj masti (K3) prije obrada, nakon ekstrakcije i nakon adsorpcije s Tonisl 9192 FF



Slika 38. Grafički prikaz učinkovitosti adsorpcije pojedinih metala iz otpadne životinjske masti (K3) pomoću Tonsil 9192 FF

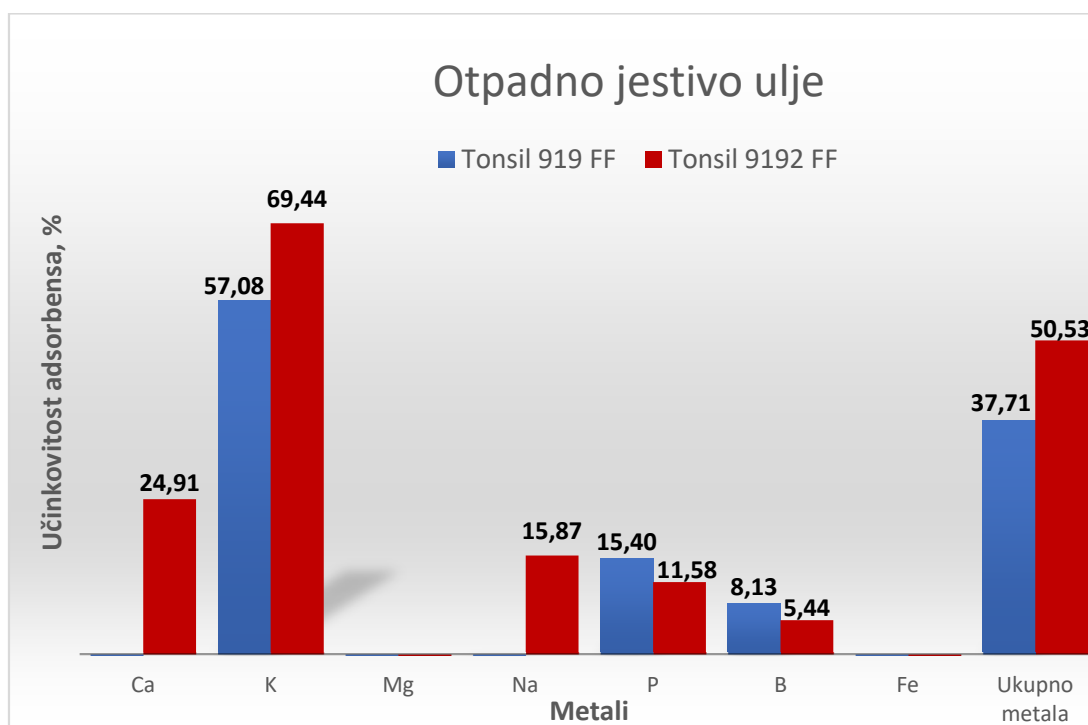


Slika 39. Grafički prikaz koncentracija pojedinih metala u K ½ tehničkoj masti prije obrada, nakon ekstrakcije i nakon adsorpcije s Tonisl 9192 FF

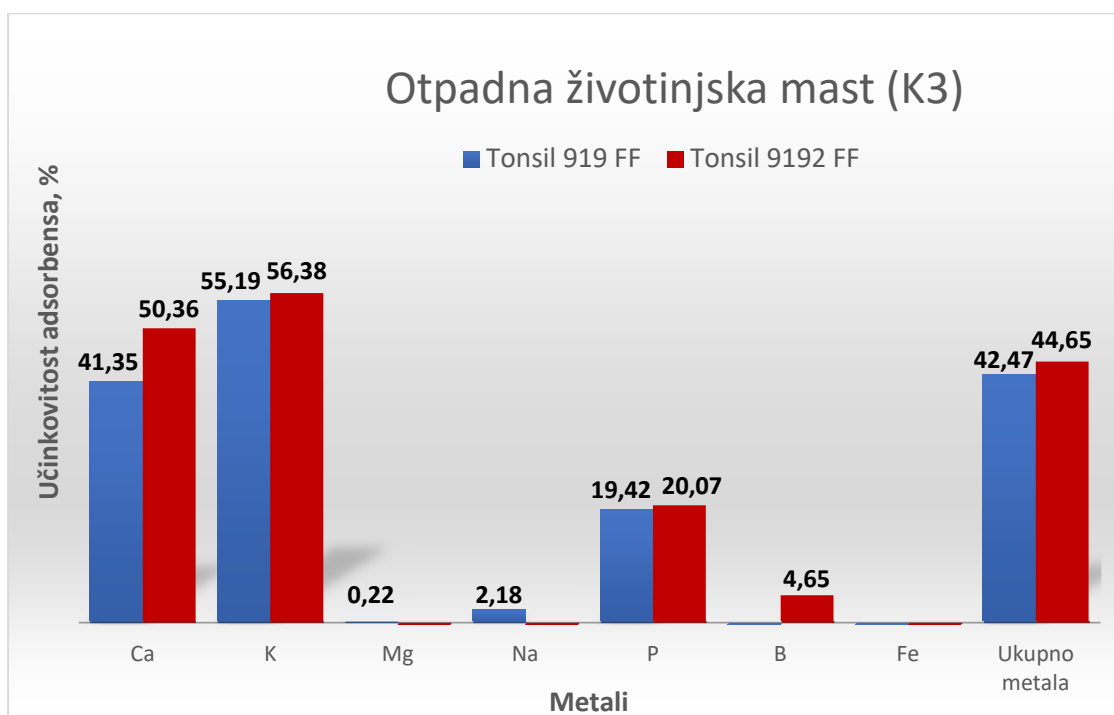


Slika 40. Grafički prikaz učinkovitosti adsorpcije pojedinih metala iz K ½ tehničke masti pomoću Tonsil 9192 FF

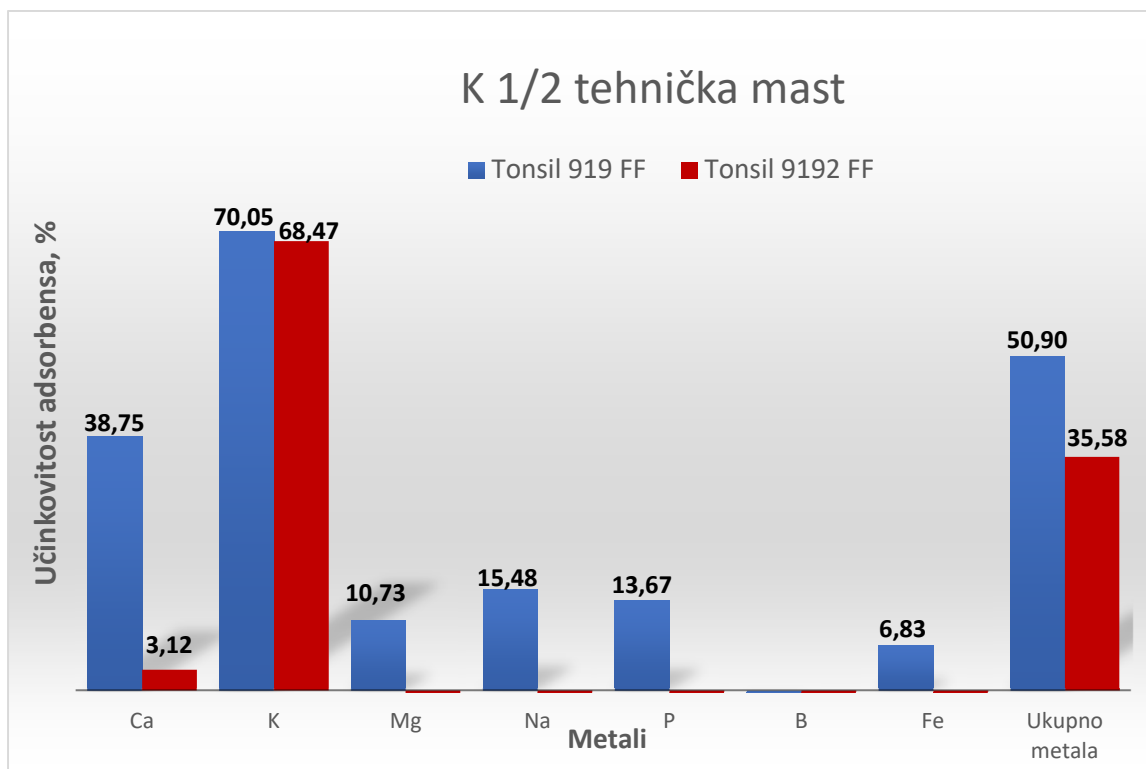
4.2.3. Usporedba djelotvornosti adsorbensa



Slika 41. Usporedba djelotvornosti adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF pri uklanjanju metala iz otpadnog jestivog ulja



Slika 42. Usporedba djelotvornosti adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF pri uklanjanju metala iz otpadne životinjske masti (K3)



Slika 43. Usporedba djelotvornosti adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF pri uklanjaju metala iz K 1/2 tehničke masti

5. RASPRAVA

Ciljevi završnog rada bili su ispitati utjecaj sadržaja slobodnih masnih kiselina na proces adsorpcije kod otpadnih životinjskih masti, odrediti pogodnost DES 8 otapala za snižavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina te odabrati djelotvorniji adsorbens za odabrane sirovine. Svrha ispitivanja je dobiti što jednostavniji i kvalitetniji način predobrade sirovina s visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina kako bi se, u konačnici, dobila što kvalitetnija sirovina za sintezu biodizela.

Različitošću kvalitete sirovina vidljiva je u tablici 2 gdje su prikazane koncentracije pojedinih metala u otpadnoj životinjskoj masti, tehničkoj masti i otpadnom jestivom ulju. Kao najbolja sirovina izdvaja se otpadno jestivo ulje koje sadrži najmanju koncentraciju metala (194,82 mg/l). Također, uz najnižu koncentraciju metala, sadrži i najmanji sadržaj slobodnih masnih kiselina kao što je prikazano u tablici 1. Nizak kiselinski broj olakšava proces obrade sirovine do biodizela jer se smanjuje broj sporednih reakcija. Uspoređujući karakteristike otpadne životinjske masti (K3) i K ½ tehničke masti, prema prethodno navedenim tablicama, primjećuje se kako mast kategorije K3 sadrži izrazito visoke koncentracije metala naspram ostalih sirovina. Iako K ½ tehnička mast posjeduje niže vrijednosti koncentracija metala od K3 masti, ona ima višu vrijednost kiselinskog broja što otežava daljnju upotrebu sirovine. Iz priloženog se može zaključiti kako je otpadna životinjska mast (K3) bolje kvalitete i samim time pogodnija za upotrebu kao sirovina za proizvodnju biodizela.

Za uspješnu provedbu procesa adsorpcije metala iz ispitivanih uzoraka, potrebno je smanjiti sadržaj slobodnih masnih kiselina blizu vrijednosti od 2 mg(KOH)/g(masti). Proces snižavanja sadržaja slobodnih masnih kiselina, u ispitivanim uzorcima, provodio se metodom ekstrakcije pomoću DES 8 (kalijev karbonat:etilen glikol, 1:10). Učinkovitost otapala prikazana je na slici 25 i tablici 1. U priloženom je vidljivo kako je sirovinama s manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina (u ovom slučaju otpadno jestivo ulje) potrebna manja količina otapala te kraće vrijeme ekstrakcije. Te činjenice su važni kriteriji pri odabiru sirovine jer smanjuju trošak proizvodnje. Također, usporedbom tabličnih podataka i podataka s grafa, može se zaključiti kako otapalo posjeduje određeni kapacitet te kako dosezanjem te granice staje proces uklanjanja slobodnih masnih kiselina iz ispitivanog uzorka. Naime, tijekom ekstrakcije otpadne životinjske masti (K3) dolazi do zasićenja. Reakcija snižavanja sadržaja slobodnih masnih kiselina vođena je sat vremena pri masenom omjeru sirovine i otapala 10:1. Nakon pola vremena ekstrakcije, uzet je uzorak kako bi se testirao kiselinski broj i samim time odredilo napredovanje procesa. Utvrđeno je da vrijednost kiselinskog broja

bila jednaka kiselinskoj vrijednosti koja se ispitivala na kraju vremena reakcije. Iz navedenog se zaključuje kako je došlo do zasićenja otapala. Shodno tome reakcija snižavanja kiselinske vrijednosti K ½ tehničke masti vođena je duži vremenski period i uz veći omjer otapala i sirovine. Učinkovitost K ½ jest najviša, ali su za nju potrebni i najveći izdatci jer se proces vodio s najviše otapala i najduži vremenski period. Na slikama 26, 27 i 28 prikazana je efikasnost otapala pri uklanjanju metala iz uzorka. Treba napomenuti kako to nije bila namjena otapala. Iz priloženih rezultata vidljivo je kako se prihvatljivi rezultati ostvaruju jedino kod otpadne životinjske masti (K3), dok je kod ostala dva uzorka došlo do otpuštanja metala u uzorak. S obzirom na te rezultate, potrebno je uzeti u obzir mogućnost da su možda i metali djelomično uzrokovali zasićenje otapala. Kako bi se mogla utvrditi efikasnost DES 8 otapala, podaci o efikasnosti snižavanja kiselinskog broja uspoređeni su s podacima iz završnog rada Mirne Filakovac - Metode predobrade sirovina za proizvodnju biodizela. Rad je naveden u literaturi pod stavkom 25, a grafovi efikasnosti pojedinih ionskih kapljevina te niskotemperaturnih eutektičkih otapala dani su prilogu kao stavke 3 i 4. Usporedbom slika danih u prilogu sa slikom 25 vidljivo je kako je smjesa K₂CO₃ i etilen glikola u omjeru 1:10 pogodnija za ovu vrstu primjene.

Nakon što se ekstrakcijom snizio kiselinski broj te se nastala smjesa centrifugirala i separirala, započinje se s procesom adsorpcije. Cilj adsorpcije je snižavanje koncentracije metala u ispitivanim uzorcima. U procesima su upotrijebljena dva komercijalno dostupna adsorbensa – Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF. Reakcije su vođene pri jednakim uvjetima (1h, 60 minuta, 300 o/min) kako bi rezultati bili što pogodniji za usporedbu. Adsorbensi su se dodavani u masenom omjeru 1:100. Rezultati ispitivanja podijeljeni su na tri dijela. Prva dva se odnose zasebno na svaki adsorbens, a treći dio na usporedbu njihove djelotvornosti. Analizom podataka, dobivenih adsorpcijom pomoću Tonsil 919 FF, na slikama od 29 do 34 vidljivo je kako učinkovitost adsorpcije ovisi o sirovini na koju se primjenjuje. Na slikama 29, 31 i 33 je dana usporedba koncentracija metala u ispitivanim uzorcima prije svih obrada sirovina, nakon ekstrakcija i nakon adsorpcija. Ponovno je vidljivo na kako se ekstrakcijom povisila koncentracija metala u slučaju otpadnog jestivog ulja i K ½ tehničke masti. Usporedbom rezultata, dobivenih za adsorbens Tonsil 919 FF, može se uočiti kako je pogodniji za sirovine s višim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Adsorbens je iz svih ispitivanih sirovina uklonio dio kalija i fosfora. Učinkovitost uklanjanja ovisi o sirovini. Tako je kod otpadnog jestivog ulja, koje je sadržavalo najmanju koncentraciju slobodnih masnih kiselina, utvrđeno kako je smanjena količina kalija, fosfora i bora, dok su se koncentracije ostalih metala povećale. Usporedbom ukupne količine metala prije i nakon adsorpcije,

vidljivo je da je efikasnost procesa 37,71%. Sljedeća sirovina je otpadna životinjska mast (K3) (slike 31 i 32). U ovom slučaju adsorbens je adsorbirao veliku većinu metala. Problem su predstavljali bor i željezo. Uz visok broj adsorbiranih metala, ovaj proces odlikuje i dobra učinkovitost od 42,47%. Posljednja sirovina u nizu ispitivanja s Tonsil 919 FF je K ½ tehnička mast. Rezultati analize su pokazali kako je ovo najučinkovitija adsorpcija. Bor je jedini element koji se otpustio u malom postotku, a cjelokupni proces ima ukupnu učinkovitost od 50,90%. Sljedeći niz ispitivanja provodio se pomoću adsorbensa Tonsil 9192 FF. Učinkovitost adsorpcije se pokazala boljom u sirovinama s manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Tako se najveća ukupna efikasnost postigla kod otpadnog jestivog ulja i ona iznosi 50,53%. U rezultatima prikazanim na slici 36 vidljivo kako su se povećale koncentracije magnezija i željeza, dok su se sve ostale smanjile. Sljedeća ispitivana sirovina je otpadna životinjska mast. U ovom slučaju primijećeno je kako se dio metala uklonio i tijekom procesa ekstrakcije. Adsorpcija je smanjila koncentraciju kalcija, kalija, fosfora i bora. Usporedbom početne sirovine i sirovine nakon obrada, vidljivo je kako su se jedino povećale koncentracije kalija i bora. S obzirom da otapalo sadrži kalij, može se zaključiti da se djelomično otopilo u sirovini. Adsorbens im je smanjio koncentraciju, ali još nedovoljno da bi sirovina u konačnici imala manji pojedinačni sadržaj metala. Adsorbirano je 44,65% metala. Posljednja sirovina je pokazala najlošiju adsorpciju naspram svih sustava adsorbens-sirovina. Adsorbens je adsorbirao samo kalij i malu količinu kalcija. Svim ostalim metalima se povećala koncentracija. Kad bi se uspoređivao sadržaj metala prije obrada K ½ tehničke masti i na kraju adsorpcije, uočilo bi se kako su se smanjile koncentracije kalija, natrija i fosfora. Koncentracija bora je ostala približno jednaka početnoj koncentraciji. Koncentracije ostalih metala su se povećale.

Usporedbom adsorbensa u pojedinim sirovinama, vidljivo je kako sastav polazne sirovine utječe na učinkovitost adsorpcije pojedinih metala. Ispitivanja su pokazala kako je Tonsil 9192 FF pogodniji u sirovinama s manjim sadržajem slobodnih masnih kiselina i manjom koncentracijom metala (664,46 mg/l). Pri nešto većim vrijednostima kiselinskog broja i ukupne koncentracije metala (728,70 mg/l), boljim adsorbensom pokazao se Tonsil 919 FF. Pri visokim vrijednostima sadržaja masnih kiselina i koncentracije metala (965,00 mg/l), adsorbensi su podjednako pogodni. Naime, djelotvornost Tonsil 919 FF iznosi 42,47%, a Tonsil 9192 FF iznosi 44,65%.

6. ZAKLJUČAK

U priloženom završnom radu ispitana je mogućnost primjene DES 8 otapala za snižavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina, učinkovitost dva komercijalno dostupna adsorbensa pri smanjenju koncentracije metala i utjecaj sadržaja slobodnih masnih kiselina i metala na proces adsorpcije. Ispitivanja su provedena na tri uzorka – otpadna životinjska mast (K3), K ½ tehnička mast i otpadno jestivo ulje. Cilj je dobiti što kvalitetniju sirovinu za sintezu biodizela.

Određivanjem kiselinskog broja prije i nakon ekstrakcije te usporedbom s podacima ionskih kapljevine i niskotemperaturnih eutektičkih otapala navedenih u prilogu, utvrđeno je kako je DES 8 pogodan za snižavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina iz sirovina životinjskog podrijetla. Povećanjem udjela otapala mogu se postići još niže vrijednosti konačnog kiselinskog broja.

Usporedbom ispitivanih adsorbensa utvrđeno je kako sastav polazne sirovine utječe na učinkovitost procesa. Ispitivanja su pokazala kako je Tonsil 9192 FF pogodniji u sirovinama s nižim kiselinskim brojem i manjom koncentracijom metala, dok je pri nešto većim vrijednostima bolji Tonsil 919 FF. Pri visokim vrijednostima sadržaja masnih kiselina i koncentracija metala oba su adsorbensa podjednako pogodna.

7. POPIS SIMBOLA

KB – kiselinski broj

$V(KOH)$ – volumen utrošenog kalijeva hidroksida, ml

$m(sirovina)$ – masa otpadnog jestivog ulja ili otpadne masti, g

7. LITERATURA

- [1] Hallenbeck P.C., Benemann J.R., Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1185–1193, 2002.
- [2] Biostab Project results, EC 5th Framework programme Quality of Life and Management of Living Resources Key action Sustainable Agriculture, Fisheries and Forestry, Graz, July, 2003.
- [3] Mata, T. M., Cardoso, N., Ornelas, M., Neves, S. and Caetano, N. S., Sustainable Production of Biodiesel from Tallow, Lard and Poultry Fat and its Quality Evaluation, Porto, Portugal
- [4] Canakci M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, Department of Mechanical Education, Kocaeli University, Umuttepe-Izmit, Turkey, 2005.
- [5] Feddern V., Cunha A. J., Celant De Prá M., Giovanni de Abreu P., Irineu dos Santos Filho J., Mayumi Higarashi M., Sulenta M., Coldebella A., Animal Fat Wastes for Biodiesel Production, Biodiesel–Feedstocks and Processing Technologies, Embrapa Swine and Poultry, Brazil
- [6] www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html , (pristupljeno: 20.5.2018.)
- [7] Peng Lim B., Pragas Maniam G., Abd Hamid S., Biodiesel from Adsorbed Waste Oil on Spent Bleaching Clay using CaO as a Heterogeneous Catalyst, *European Journal of Scientific Research*, Vol.33 No.2, 347-357, 2009.
- [8] Đurišić-Mladenović N., Predojević Z., Škrbić B., Priprema otpadnih ulja u proizvodnji biodizela radi smanjenja sadržaja slobodnih masnih kiselina, *Zaštita Materijala*, 56, broj 2, 2015
- [9] Halinen H., Phenomena And Mechanisms in Purification of Animal Fat, Lappeenranta University OF Technology, Faculty of Technology Chemical Engineering, Janakkala, December 22, 2014
- [10] Petran J., Pedišić Lj, Orlovic M., Podolski Š., Bradac V., Biomaziva iz Prirodnih Otpadnih Ulja i Masti, *Goriva i maziva*, 47, 463-478, 2008.
- [11] www.greena.com/en/products/ , (pristupljeno 14.6.2018)
- [12] U.S. Energy Information Administration (EIA), Monthly Biodiesel Production Report, March 2018
- [13] www.carlist.m/news/faqs-b10-biodiesel-what-you-need-know-b10-introduced-2017/43820/ , (pristupljeno 14.6.2018.)

- [14] D. Sinčić, *Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I. Biogoriva, svojstva biodizela i osnove proizvodne tehnologije*, Kemprojekt d. o. o., Zagreb, 2013.
- [15] <http://electrical-engineering-portal.com/biodiesel-myths-and-facts>,
(pristupljeno 14.6.2018.)
- [16] Dias J. M., Alvim-Ferraz M. C. M., Almeida M. F., *Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality*, Energy & Fuels, LEPAE, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2008
- [17] American Oil Chemists' Society, *Bleaching and Purifying Fats and Oils, Theory and Practice*, Second Edition, United States of America, 2009.
- [18] Sander A., *Odabrani toplinski separacijski procesi za procese prijenosa i separacija*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2014./2015.
- [19] Fischer V., *Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents and Low-Melting Mixtures*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, Pfaffenhofen an der Ilm, 2015.
- [20] Kind M., Stichlmair J. G., Mersmann A., *Thermal Separation Technology: Principles, Methods, Process Design*, 2011.
- [21] Košutić K., *Fizikalna kemija II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija*, FKIT, Zagreb
- [22] <https://study.com/academy/lesson/adsorption-definition-examples.html>,
(pristupljeno: 26.6.2018.)
- [23] <http://www.imerys-additivesformetallurgy.com/our-resources/bentonite/>,
(pristupljeno: 26.6.2018.)
- [24] <http://www.teledyneleemanlabs.com/products/icp-oes>, (pristupljeno: 27.6.2018.)
- [25] Filakovac M., *Metode predobrade sirovina za proizvodnju biodizela*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišni preddiplomski studij, Zagreb, rujan 2017.

9. PRILOZI

Prilog 1. Karakteristike adsorbensa Tonsil 919 FF

Physical/chemical characteristics (typical product data)

Apparent bulk density	g/l	395
Free moisture (2 h, 110 °C)	%	max. 15
Loss on ignition (predried, 2 h, 1.000 °C)	%	8.6
pH (10% suspension, filtered)	--	6 – 8
Acidity	mg KOH/g	0.2
Chloride content	mg Cl/g	0.2
Surface area (B.E.T.)	m ² /g	220
Micropore volume		
0 - 80 nm	ml/g	0.90
0 - 25 nm	ml/g	0.56
0 - 14 nm	ml/g	0.34

Particle size

Besides other methods, the particle size of TONSIL 919 FF is characterized by a sieve analysis of the dry powder. The following average values have been determined for the various sieve fractions:

> 150 µm	%	10	> 45 µm	%	49
> 100 µm	%	20	> 25 µm	%	63
> 63 µm	%	37			

Chemical analysis

TONSIL 919 FF (dried at 110°C for 2 hours) has the following chemical composition (average values):

SiO ₂	%	70.1	Na ₂ O	%	0.3
Al ₂ O ₃	%	10.0	K ₂ O	%	1.4
Fe ₂ O ₃	%	3.0	Loss on ignition	%	8.6
CaO	%	1.5	Total	%	99.2
MgO	%	4.3			

Prilog 2. Karakteristike adsorbensa Tonsil 9192 FF

Physical/chemical characteristics (typical product data)

Apparent bulk density	g/l	420
Free moisture (2 h, 110 °C)	%	max. 15
Loss on ignition (predried, 2 h, 1.000 °C)	%	9.7
pH (10% suspension, filtered)	--	2 – 3
Acidity	mg KOH/g	6.5 – 13.5
Chloride content	mg Cl/g	0.1
Surface area (B.E.T.)	m ² /g	215
Micropore volume		
0 - 80 nm	ml/g	0.84
0 - 25 nm	ml/g	0.50
0 - 14 nm	ml/g	0.27

Particle size

Besides other methods, the particle size of TONSIL 9192 FF is characterized by a sieve analysis of the dry powder. The following average values have been determined for the various sieve fractions:

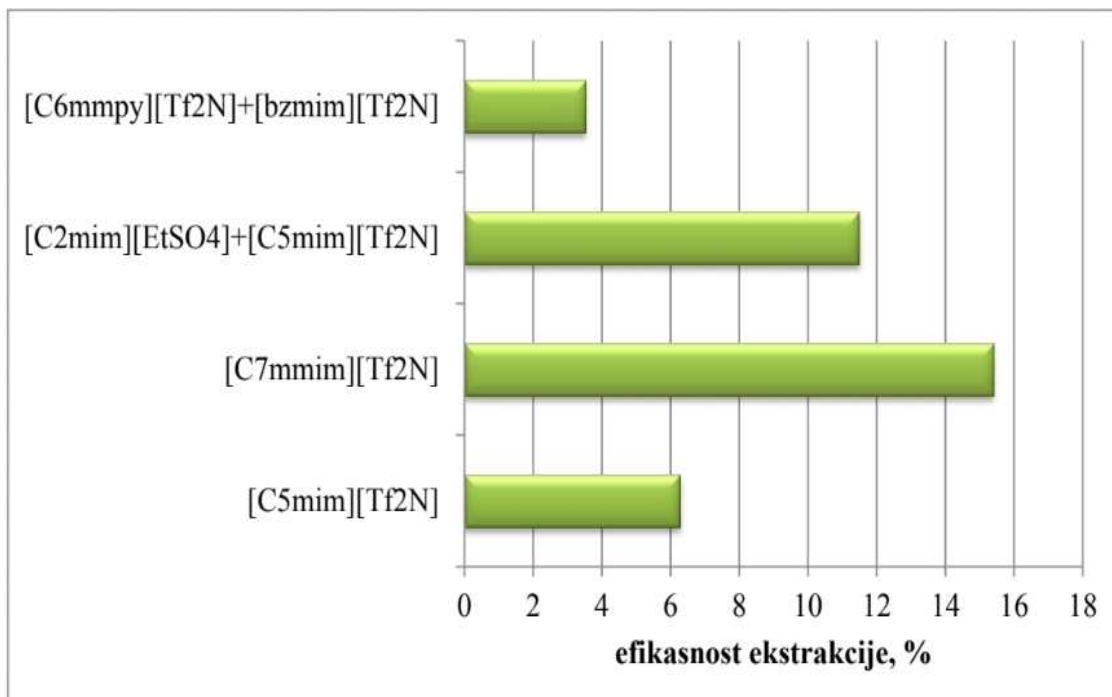
> 150 µm	%	12	> 45 µm	%	50
> 100 µm	%	21	> 25 µm	%	70
> 63 µm	%	37			

Chemical analysis

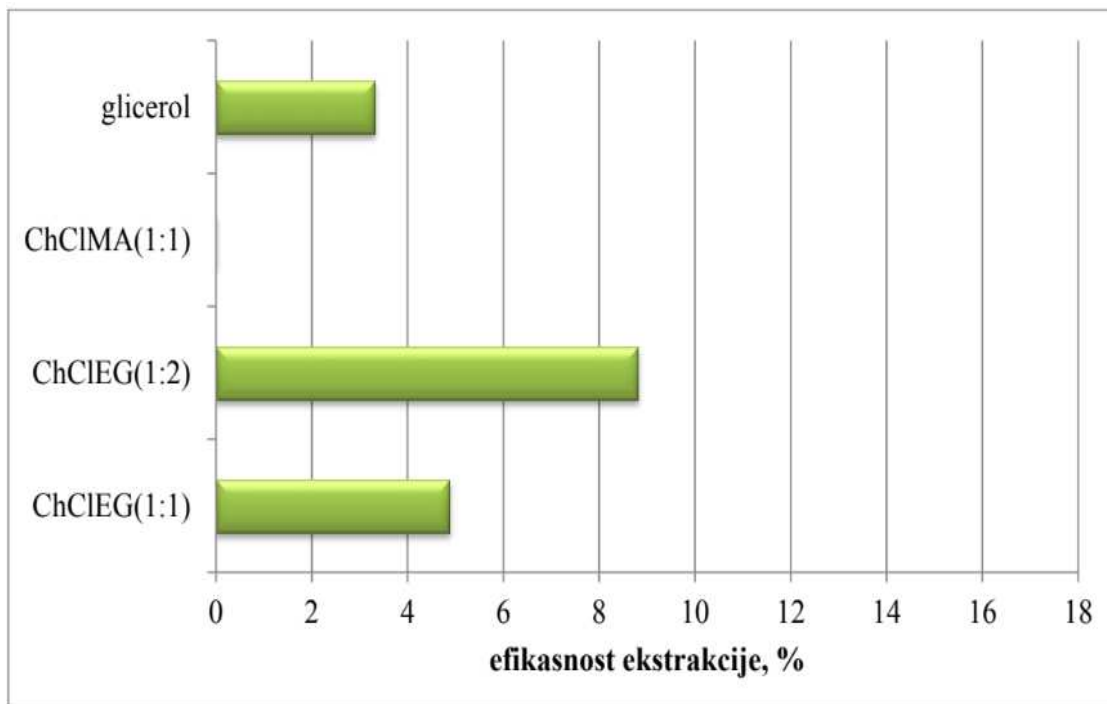
TONSIL 9192 FF (dried at 110°C for 2 hours) has the following chemical composition (average values):

SiO ₂	%	71.3	Na ₂ O	%	0.3
Al ₂ O ₃	%	9.1	K ₂ O	%	1.2
Fe ₂ O ₃	%	2.5	TiO ₂	%	0.2
CaO	%	2.2	Loss on ignition	%	9.7
MgO	%	2.3	Total	%	98.8

Prilog 3. Efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina pomoću ionskih kapljevin ^[25]



Prilog 4. Efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala ^[25]



10. ŽIVOTOPIS

- **Osobni podatci**

Prezime i ime: Lucija Žonja



- **Obrazovanje**

2015.- Primijenjena kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

2011.-2015. Gimnazija Antuna Vrančića, opći smjer, Šibenik

2003.-2011. Osnovna škola Juraj Dalmatinac, Šibenik

- **Radno iskustvo**

2017 - stručna prakse u sklopu Vodovod i Odvodnja d.o.o. Šibenik

- **Računalne vještine**

Microsoft Office™ (Word™, Excel™, PowerPoint™, Outlook™), Matlab, Visual MINTEQ, Photoshop, Mathematica

- **Strani jezici**

Engleski - iskusni korisnik u govoru i pismu

Talijanski – osnovno