

Predobrada životinjskih masti u svrhu pripreme za hidroobradu

Mihaljević, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:467723>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Monika Mihaljević

PREDOBRADA ŽIVOTINJSKIH MASTI U SVRHU PRIPREME ZA HIDROOBRADU

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Aleksandra Sander, prof.dr.sc.

Marica Ivanković, prof.dr.sc.

Jelena Parlov Vuković, dr.sc.

Zagreb, rujan 2019.

Ovaj rad izrađen je 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 i asistentici mag. ing. cheming Ani Petračić, na uspješnoj suradnji, savjetima te strpljenju prilikom izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem zaposlenicima Centralnog ispitnog laboratorija, INA d.d., koji su za potrebe ovoga rada napravili analize ispitivane masti.

Hvala svim mojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene, a ovo vrijeme studiranja učinili mi zanimljivijim i lakšim.

Posebnu zahvalnost iskazujem svojoj obitelji, koja je uvijek bila uz mene, pružajući mi bezuvjetnu ljubav i podršku, bez kojih sve ovo ne bi bilo moguće.

SAŽETAK

Proizvodnja biogoriva pokazuje rastući trend diljem svijeta kao rezultat obveza prema smanjenju emisija stakleničkih plinova i povećanju udjela obnovljivih izvora energije. Traže se nova rješenja i razvijaju tehnologije s ciljem dobivanja što kvalitetnijeg te ekološki i ekonomski prihvatljivijeg biogoriva. Predloženi put za proizvodnju biogoriva je hidroobrada masnih kiselina i/ili triglicerida, a kao pogodne sirovine pokazali su se ostatci i otpad biljnog, odnosno životinjskog podrijetla. Međutim, ove sirovine sadržavaju razne komponente koje mogu negativno utjecati, kako na okus, izgled i stabilnost konačnog produkta, tako i na učinak brojnih koraka u procesu obrade. Procesima predobrade, nečistoće se pravovremeno uklanjaju u svrhu dobivanja kvalitetnijih proizvoda uz uštede sredstava i energije.

U ovom radu istražena je mogućnost uklanjanja kalcija, kalija, magnezija, natrija, fosfora, bora i željeza iz otpadne životinjske masti procesom adsorpcije, kako bi se dobila sirovina pogodna za hidroobradu. Adsorpcija je provedena pomoću dva adsorbensa na bazi silicijeva dioksida, a na temelju dobivenih rezultata odabrani su najbolji adsorpcijski uvjeti za uklanjanje navedenih elemenata iz otpadne masti.

Ključne riječi: adsorpcija, predobrada, pročišćavanje, otpadne životinjske masti

ABSTRACT

Biofuel production is rapidly expanding worldwide as a result of obligations to reduce greenhouse gas emissions and increase the share of renewable energy sources. New solutions are being sought and technology is being developed to produce high-quality environmentally and economically acceptable biofuels. A proposed pathway for the production of biofuels is through hydroprocessing of fatty acids and/or triglycerides, and residues and waste of vegetable or animal origin have proved to be suitable raw materials. However, these raw materials can contain various components that can adversely affect the taste, appearance and stability of the final product as well as the yield of the numerous steps in the processing. By pretreatment processes, contaminants are removed in a timely manner in order to obtain higher quality products while saving resources and energy.

In this work, the removal of calcium, potassium, magnesium, sodium, phosphorus, borax and iron from waste animal fats by the adsorption process, in order to obtain a feedstock suitable for hydrotreating, was investigated. Adsorption was carried out using two silica-based adsorbents, and based on the obtained results the best adsorption conditions for removal of the aforementioned elements from the waste fat were selected.

Key words: adsorption, pretreatment, purification, waste animal fats

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Biogoriva.....	3
2.1.1. Sirovine za proizvodnju biogoriva.....	4
2.1.2. Metode obrade i predobrade sirovina.....	5
2.2. Adsorpcija.....	9
2.2.1. Faktori koji utječu na učinak adsorpcije.....	10
2.2.2. Fazna ravnoteža.....	11
2.2.3. Vrste adsorpcije.....	13
2.2.4. Prijenos tvari i topline kod adsorpcije.....	14
2.2.5. Adsorbensi.....	15
2.2.6. Primjena adsorpcije u procesu pročišćavanja masti i ulja.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. CILJ.....	18
3.2. MATERIJALI.....	18
3.3. ADSORPCIJA.....	18
3.4. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ELEMENATA U TRAGOVIMA.....	21
4. REZULTATI.....	22
5. RASPRAVA.....	26
6. ZAKLJUČAK.....	28
7. LITERATURA.....	29
PRILOZI.....	32

1. UVOD

Od svih obnovljivih izvora energije jedino se biomasa može koristiti za dobivanje tekućih goriva, koja su značajkama kvalitete usporediva sa postojećim fosilnim tekućim gorivima. Korištenjem otpadnog jestivog ulja i otpadnih životinjskih masti u proizvodnji biogoriva, osim smanjenja emisije ugljikovog dioksida, smanjuje se i količina otpada. Otpadna jestiva ulja i lipidi odgovorni su za 25% onečišćenja otpadnih voda iz kućanstava. Njihovo prisustvo u otpadnoj vodi povećava troškove obrade na mjestu pročišćavanja. Zato je nužno odvojiti otpadna jestiva ulja na mjestu nastanka i sakupiti ih te po mogućnosti preraditi.

Otpadna životinjska mast složena je sirovina koja sadrži različite neželjene komponente kao što su slobodne masne kiseline, voda, metali i ostali elementi u tragovima koji negativno utječu na svojstva biogoriva. Prijelazni metali izazivaju oksidaciju, dok su fosfor, alkalijski i zemnoalkalijski metali odgovorni za nastajanje naslaga. Prisutnost alkalijskih metala također može rezultirati stvaranjem sapuna. Osim toga, metale je potrebno ukloniti iz sirovine prije procesa hidroobrade jer štetno djeluju na katalizatore koji se pri tome koriste.

Koncentracija metala i fosfora u niskokvalitetnim sirovinama za proizvodnju biogoriva, kao što su otpadne životinjske masti i otpadna jestiva ulja, uglavnom se reducira adsorpcijom. Proces obrade ulja uključuje stupnjeve poput degumiranja, rafiniranja i bijeljenja tijekom kojih se također uklanjaju i tragovi metala i fosfolipida. U novije se vrijeme istražuje i primjena ekstrakcije kapljevina-kapljevina niskotemperaturnim eutektičkim otapalima. Međutim, većina radova odnosi se na procese pročišćavanja otpadnih voda. Zagađenje vode privlači sve veću pažnju u zemljama u razvoju, a najveći problem stvaraju fosfor i spojevi fosfora koji uzrokuju eutrofikaciju. Glavne tehnike uklanjanja fosfora uključuju ionsku izmjenu, biološke metode, kristalizaciju i adsorpciju. Adsorpcija se sve više primjenjuje u obradi otpadnih voda jer se pokazala kao učinkovit i ekonomičan postupak uklanjanja kako fosfora, tako i raznih metala te organskih onečišćenja.^[1, 2]

Cilj ovog rada je istražiti mogućnost primjene dva adsorbensa, SORBSIL R40 i SORBSIL R92, za redukciju koncentracije metala i fosfora u otpadnoj životinjskoj masti adsorpcijom. Ispitat će se utjecaj temperature i vremena trajanja procesa na efikasnost adsorpcije.

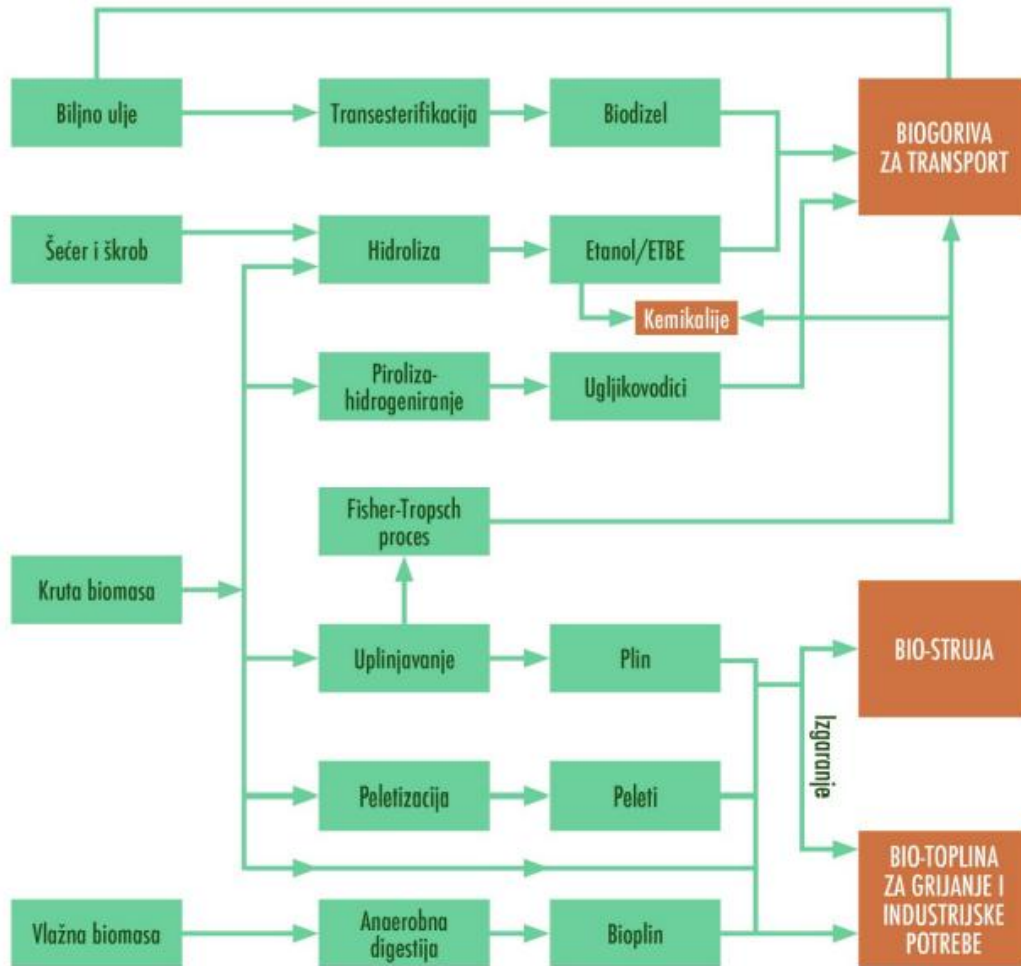
2. TEORIJSKI DIO

Obnovljivi izvori energije su izvori energije sačuvani u prirodi i koji se obnavljaju u cijelosti ili djelomično. To su:

- kinetička energija vjetra (energija vjetra)
- Sunčeva energija
- biomasa
- toplinska energija Zemljine unutrašnjosti i vrući izvori (geotermalna energija)
- potencijalna energija vodotoka (vodne snage)
- potencijalna energija plime i oseke te morskih valova
- toplinska energija mora.^[3]

Biomasa je biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz poljoprivrede (uključujući tvari biljnog i životinjskog podrijetla), šumarstva i srodnih proizvodnih djelatnosti, uključujući ribarstvo i akvakulturu, kao i biorazgradivi dio industrijskog i komunalnoga otpada. Shema proizvodnje energije iz raznih oblika biomase izgaranjem, termokemijskim i biokemijskim procesima prikazana je na slici 1. Od svih obnovljivih izvora energije jedino se biomasa može koristiti za dobivanje tekućih goriva, usporedivih sa postojećim fosilnim tekućim gorivima, a za kojima postoji velika potražnja u svijetu. Takva se goriva nazivaju biogoriva. Dva osnovna biogoriva koja se koriste kao dodatak fosilnim gorivima za pogon motornih vozila su bioetanol u motornim benzinima i biodizel u dizelskim gorivima. Biogoriva proizvode manje stakleničkih plinova, posebno ugljikovog dioksida, od fosilnih goriva.^[4]

Proizvodnja biogoriva ubrzano se širi diljem svijeta kao rezultat obveza prema smanjenju emisija stakleničkih plinova te problema velike količine ostataka i otpada biljnog, odnosno životinjskog podrijetla. Predloženi put za proizvodnju biogoriva, uključujući dizelsko gorivo i frakcije zrakoplovnog goriva, je hidrobrada masnih kiselina i/ili triglicerida dobivenih iz obnovljivih sirovina, kao što su životinjske masti i biljna ulja.^[5]



Slika 1. Shematski prikaz proizvodnje energije iz raznih oblika biomase^[6]

2.1. Biogoriva

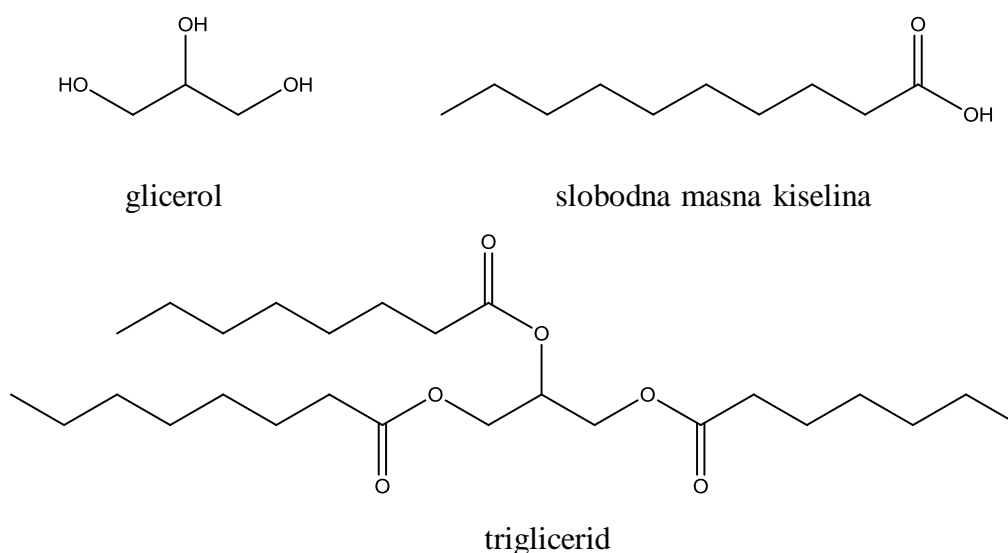
Biodizel je alternativno gorivo za dizelske motore koje se proizvodi kemijskom reakcijom biljnog ulja ili životinjske masti s alkoholom, kao što je metanol. Reakcija zahtijeva katalizator, obično jaku bazu, kao što je natrijev ili kalijev hidroksid, a nastaju novi kemijski spojevi nazvani metilni esteri. Upravo su ti esteri poznati kao biodizel, odnosno metilni esteri masnih kiselina (FAME, *Fatty Acids Methyl Esters*).

Hidrobradom otpadnih jestivih ulja, otpadnih životinjskih masti i ostalih nejestivih uljarica dobiva se biogorivo koje sadrži jednostavne parafine koji se nalaze i u fosilnom dizelskom

gorivu. Takvo se ulje može koristiti kao samostalno gorivo ili se može namiješati u fosilni dizel.
[6]

2.1.1. Sirovine za proizvodnju biogoriva

Sirovine za proizvodnju biogoriva često sadrže različite nečistoće (spomenute kasnije), no glavna sastavnica su im trigliceridi, tj. esteri alkohola glicerola (propan-1,2,3-triol) i viših masnih kiselina (karboksilne kiseline s dugim alifatskim lancem) (slika 2.). Svojstva triglicerida ovise o duljini lanca masnih kiselina i broju dvostrukih veza. Masti su spojevi koji sadrže pretežito zasićene masne kiseline, a ulja nezasićene. Zasićeni spojevi su manje sklони oksidaciji od nezasićenih spojeva, ali imaju tendenciju kristalizirati pri visokim temperaturama. Analiza biomase iz ostataka i otpada kompleksna je zbog sastava te zbog različitog porijekla: od poljoprivrede do komunalnog sektora.^[7, 8]



Slika 2. Prikaz molekule glicerola, slobodne masne kiseline i triglicerida

U posljednje vrijeme proizvodnja energije iz otpada i ostataka postaje sve važnija u smislu pozitivnih efekata na okoliš i ekonomiju. Otpadna jestiva ulja, životinjske masti i otpad od industrije kože su pogodne sirovine za proizvodnju biogoriva jer ne dolazi do sukoba s prehrambenom industrijom. Kožna industrija jedna je od znatno zagađujućih industrija i pri preradi kože proizvode se velike količine čvrstog i kapljevito otpada masnog podrijetla. Klaonice također imaju velike probleme s odlaganjem otpada, koji bi se mogao koristiti za proizvodnju biodizela. Zagađenje uzrokovano otpadom mesne industrije raste s porastom

godišnje konzumacije mesa. Otpadne vode također sadrže znatne količine masnoća i ulja, koje moraju biti odvojene od vode prije ulaska u kanalizacijski sustav. Pretvaranjem takve biomase u biogoriva, može se smanjiti zagađenje okoliša i dobiti više vrijednih proizvoda.^[9]

2.1.2. Metode obrade i predobrade sirovina

Postoje različiti načini pretvaranja ostataka ili otpada u energiju, a izbor tehnologije ovisi o vrsti i kvaliteti otpada te dostupnosti. Hidroobrada je proces često primjenjivan u naftnoj industriji za proizvodnju goriva visoke kvalitete ili kao dio niza postupaka obrade teške sirove nafte. Hidroobradom se uklanjaju nepoželjni spojevi (sumpor, dušik) iz ugljikovodika pomoću vodika i katalizatora. Hidroobradom otpadnih jestivih ulja i životinjskih masti dobivaju se ravnolančani ugljikovodici sa 15 do 18 ugljikovih atoma koji su u području vrelišta dizelske frakcije i kao takvi pogodni su za namješavanje u dizelsko gorivo u većem udjelu od biodizela, pa čak i za samostalno korištenje u dizelskim motorima.^[10, 11]

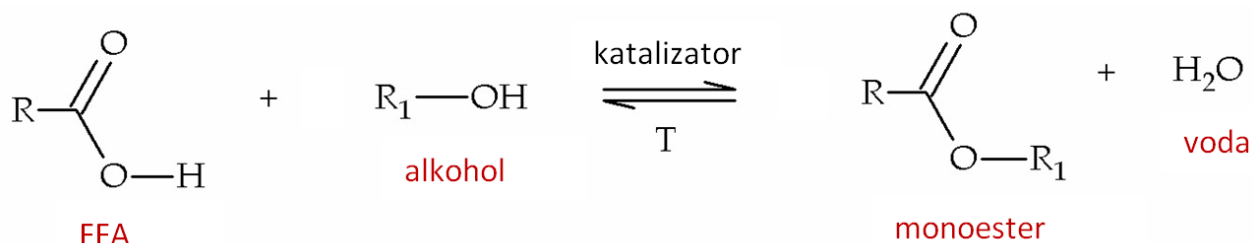
Prije same hidroobrade, sirova trigliceridna ulja i masti iz širokog raspona biljnih ili životinjskih izvora prolaze kroz proces predobrade kako bi se uklonili nečistoće koje mogu negativno utjecati na izgled, okus ili stabilnost konačnog proizvoda. Takve nečistoće uključuju slobodne masne kiseline, tragove metala, fosfolipide, pigmente i moguće produkte oksidacije.^[12] Metode obrade uglavnom bitno ne utječu na sastav sirovine u drugim aspektima, uključujući sadržaj organskog kisika.

Slobodne masne kiseline

Ako je udio slobodnih masnih kiselina (FFA) polaznog ulja ili životinjske masti manji od 15%, sirovina se naziva žuta mast, a ako je iznad 15% naziva se smeđa mast. Životinjske masti su jeftinija sirovina, no one često sadrže znatnu količinu slobodnih masnih kiselina. Masti s visokim FFA ne mogu se koristiti za sintezu biodizela koristeći alkalne katalizatore koji su korišteni s dobrim rezultatima za biljna ulja jer slobodne masne kiseline reagiraju s alkalnim katalizatorom formirajući sapune reakcijom saponifikacije. Sapuni sprječavaju odvajanje estera, glicerina i vode za ispiranje. Ovaj problem rezultira smanjenim prinosom biodizela.^[8]

Slobodne masne kiseline mogu se prevesti u estere reakcijom transesterifikacije (slika 3.). U reakciji transesterifikacije mogu se upotrijebiti alkoholi kao što su etanol, metanol ili butanol.

Najčešće korišteni katalizatori su sumporna, sulfonska i klorovodična kiselina, kao kiseli katalizatori, i natrijev hidroksid, natrijev metoksid, kalijev hidroksid, kao alkalni katalizatori. Kiseli katalizatori su prespori da bi bili prikladni za pretvaranje triglicerida u biodizel, međutim, čini se da su vrlo djelotvorni u pretvaranju slobodnih masnih kiselina u estere. Ovakvim načinom predobrade smanjuje se koncentracija FFA. Glavni nedostatak kiselo-katalizirane esterifikacije FFA je nastajanje vode, koja ograničava završetak reakcije. Nakon prethodne obrade, predobrađena sirovina može se transesterificirati s alkalnim katalizatorom kako bi iz triglicerida nastali estere. Prema literaturi, sirovina ne smije sadržavati više od 1% FFA za alkalno-katalizirane reakcije transesterifikacije, dok su neka istraživanja pokazala da se alkalni katalizator može koristiti u transesterifikaciji do razine FFA od 5%, ali smanjuje prinos biodizela. Učinak ovakvog načina predobrade ovisi o tipu i količini katalizatora, temperaturi, molarnom omjeru alkohola i slobodnih masnih kiselina te vremenu reakcije.^[8]



Slika 3. Shema reakcije transesterifikacije slobodnih masnih kiselina

Voda

Voda je komponenta koja se u manjim količinama javlja u sirovinama za proizvodnju biogoriva. Kako ne bi reagirala s katalizatorom tijekom transesterifikacije, potrebno ju je ukloniti prije tog postupka. Količina vode može biti reducirana sušenjem korištenjem topline ili primjenom higroskopskih sredstava.

Pigmenti

Boja masti znatno ovisi o režimu hranjenja, a posebno o unosu karotena u prehrani životinja. Gotovo se sve masti i ulja podvrgavaju takozvanom procesu bijeljenja prilikom obrade. Izvorno, bjeljenje se koristilo samo za obezbojivanje. Danas se, međutim, uglavnom koristi za uklanjanje nečistoća iz masti, kao što su fosfolipidi, tragovi metala, pigmenti, produkti razgradnje i tako

dalje, pomoću adsorbensa. Za isti proces mogu se koristiti i razna oksidativna, odnosno reduktivna sredstva.^[13, 14]

Tragovi metala i drugih elemenata

Nečistoće mogu ometati kataliziranje sirovina prilikom obrade pa ih je prije potrebno ukloniti. Primjerice, određeni elementi i spojevi koji sadrže te elemente (npr. fosfor i spojevi koji sadrže fosfor) smanjuju aktivnost katalizatora za hidroobradu, čime se skraćuje vijek trajanja katalizatora i posljedično se povećava ukupni trošak proizvodnje biogoriva.^[5]

Heteroatomi (tj. atom različit od C, H, O), koji nisu prisutni u strukturi masnih kiselina ili triglicerida, uključuju alkalijske metale, zemnoalkalijske metale, prijelazne metale ili nemetale (osim C, H ili O). Oni su često prisutni u ionskom obliku, ali također mogu biti u elementarnom obliku ili na drugi način kovalentno vezani u spojevima koji sadrže te elemente. U svakom slučaju, prisutnost ovih kontaminanata može se detektirati, na primjer, na temelju karakterističnih valnih duljina emisije elemenata u ioniziranom obliku, upotrebom analitičkih tehnika induktivno vezane plazme (ICP).^[5]

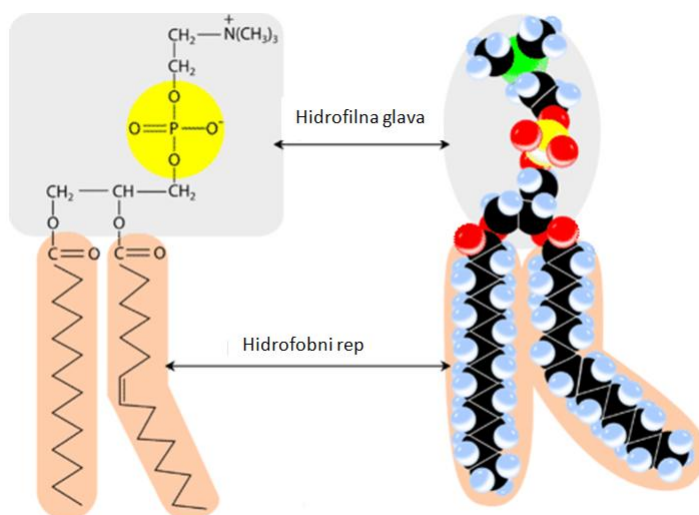
Reprezentativni elementi koji se žele ukloniti, u potpunosti ili barem djelomično, iz sirovine uključuju Ca, Fe, Mg, Na, P i K. Fosfor, kalcij i magnezij su komponente tipično povezane s fosfolipidima i gumama koje mogu djelovati kao emulgatori ili uzrokovati sedimentiranje, smanjujući prinose tijekom procesa transesterifikacije. Tragovi bakra, željeza, mangana i nikla znatno smanjuju oksidacijsku stabilnost masti i ulja. Kalcij, natrij i magnezij smanjuju učinkovitost sustava rafiniranja, degumiranja, bjeljenja i hidriranja. Učinak metala može se smanjiti uporabom raznih kelatnih sredstava, od kojih su najčešće korištene limunska i fosforna kiselina.^[15, 16]

Fosfolipidi

Fosfolipidi (slika 4.) su spojevi koji se često, zajedno s manjih količinama ugljikohidrata i smola, nazivaju gumama, a imaju negativan učinak na kvalitetu proizvoda i na rafinirani prinos konačnih produkata.

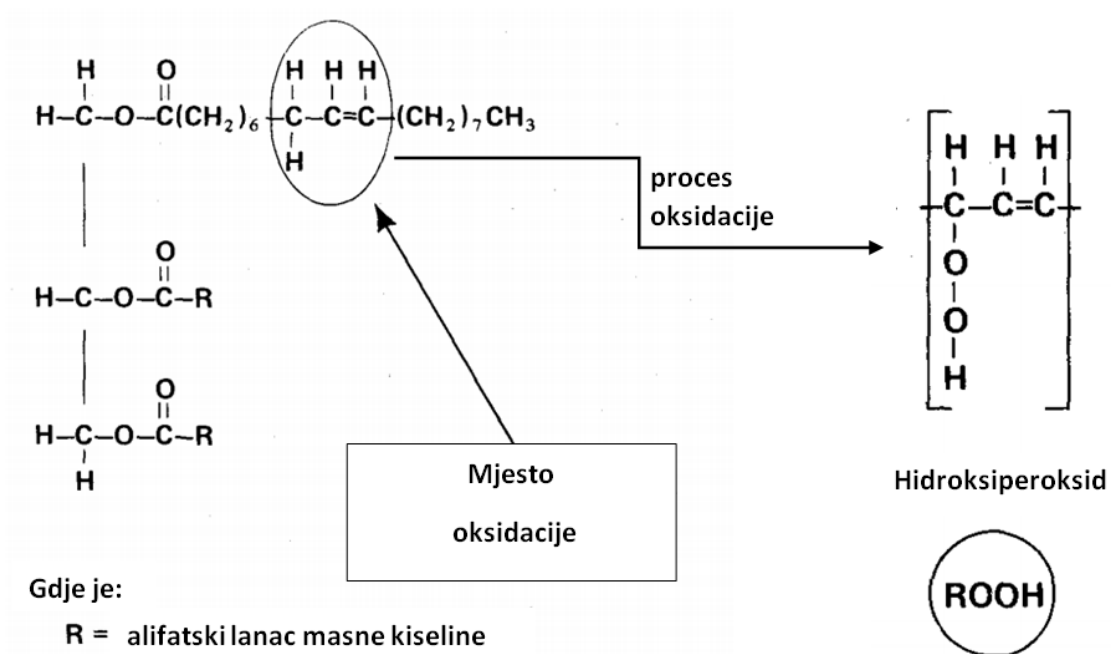
Emulgatori su i otežavaju odvajanje naftnih i vodenih faza u kemijskom procesu rafiniranja, ometaju učinkovito bjeljenje, katalizatorski su otrovi, skraćuju rok trajanja i oštećuju površine

opreme. Predobrada kvalitetnih sirovina fosfornom ili limunskom kiselinom, prije pročišćavanja, uspješno uklanja fosfolipide.^[16]



Slika 4. Prikaz molekule fosfolipida

Oksidacijski produkti



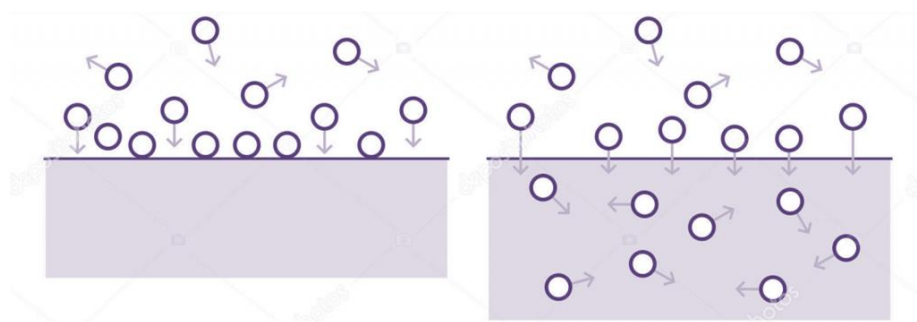
Slika 5. Prikaz molekulskih mjesta na kojima se odvija proces oksidacije te najčešćih produkata oksidacije

Oksidacijska stabilnost je važno svojstvo masti i ulja jer ukazuje na stupanj oksidacije, potencijalnu reaktivnost sa zrakom i može ukazati na potrebu za antioksidansima. Proces oksidacije se u molekulama triglicerida odvija na mjestima nezasićenosti (dvostruke veze), kako je prikazano na slici 5.

Autoksidacija ili enzimaska oksidacija s lipoksigenazama masti i ulja dovodi prvenstveno do hidroksiperoksida. Oni se tijekom obrade razgrađuju na različite sekundarne oksidacijske produkte kao što su hidroksi-, keto- i epoksi-spojevi. Struktura nekih komponenata može se oksidacijom promijeniti do te mjere da je njihovo uklanjanje potrebno prije obrade. Općenito, proizvodi autoksidacije su polarni spojevi, koji se lako mogu ukloniti adsorpcijom. Oksidacija može biti izbjegnuta pravovremenim doziranjem raznih antioksidansa, kao što su propil galat (PG), butilirana hidroksianisol (BHA) i drugi.^[13, 15, 17]

2.2. Adsorpcija

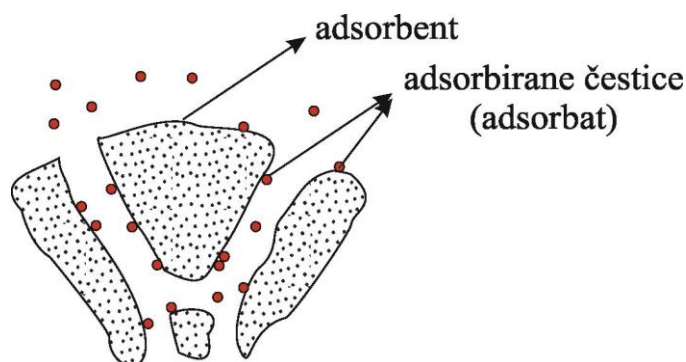
Adsorpcija je sorpcijski proces tijekom kojeg se ključna komponenta iz kapljevite faze selektivno prenosi na netopljivu čvrstu česticu suspendiranu u posudi ili na mirujući sloj čestica u koloni kao posljedica djelovanja privlačnih sila između čestica na krutoj površini i onih iz kapljevite faze.^[18] Adsorbens je obično čvrsta faza na kojoj se događa adsorpcija, dok je adsorbat tvar podložna adsorpciji. Kod pročišćavanja, adsorbati su nečistoće koje želimo ukloniti. Bitno je razlikovati proces adsorpcije od procesa apsorpcije, gdje se čestice jedne faze jednolično ispremiješaju s česticama druge faze (slika 6.).^[19]



Slika 6. Shematski prikaz procesa adsorpcije (lijevo) i apsorpcije (desno)

Desorpcija je proces suprotan adsorpciji, odnosno fizikalno-kemijski proces uklanjanja adsorbirane tvari. U realnom sustavu često se istovremeno odvijaju oba procesa te se između njih uspostavlja ravnotežno stanje.

Tijekom adsorpcije, molekule, atomi ili ioni difundiraju do površine čvrste čestice gdje se vežu na nju ili se zadržavaju zbog djelovanja slabih međumolekulskih sila (slika 7.). Kako bi se postigla vrlo velika specifična površina za adsorpciju, adsorbens mora biti vrlo porozan s porama malog promjera koje su unutar čestice međusobno povezane. Na taj se način osigurava da se većina adsorpcije odvija unutar pora.



Slika 7. Adsorpcija na čvrstim česticama

S vremenom, čvrste čestice postaju zasićene komponentom koja sudjeluje u procesu prijenosa tvari. Kako bi se adsorbens mogao ponovno koristiti potrebno ga je regenerirati desorpcijom.

2.2.1. Faktori koji utječu na učinak adsorpcije

Na efikasnost adsorpcije utječe niz faktora. Najznačajniji su:

1. Površina

Površine mogu biti polarne i nepolarne, pri čemu će se polarna tvar jače adsorbirati na polarnom adsorbensu. Adsorbensi također mogu biti porozni i neporozni. Adsorpcija je bolja na hrapavim površinama i na bridovima, a slabija u udobinama. Nabijenost čestica također može utjecati na doseg adsorpcije na pojedinom adsorbensu.

2. Priroda adsorbata (vrsta tvari koja adsorbira)

Utjecaj funkcionalnih skupina, vodikovih veza, atoma, molekula, iona, dipolnih molekula s permanentnim ili induciranim dipolom, može biti bitan za doseg adsorpcije. Topljivost adsorbata je veoma bitna, pri čemu vrijedi da je pri manjoj topljivosti adsorpcija bolja. Veća topljivost znači da postoji jača veza otapala i otopljene tvari pa je adsorpcija slabija.

3. Vrsta adsorbensa

Svaka krutina je potencijalni adsorbens, ali bitan je površinski karakter te krutine. Najatraktivniji je aktivni ugljen, no često se koriste i prirodni ugljeni, obrađeni ugljeni, tekući pepeo, metalni oksidi (npr. Al_2O_3), drvene strugotine, treset, silikatni materijali (zeoliti).

4. pH otopine

pH utječe na doseg adsorpcije, drugačije za različite adsorbense i adsorbate. Na primjer, površina aktivnog ugljena je sposobnija za adsorpciju pri nižim pH vrijednostima.

5. Temperatura

S povećanjem temperature smanjuje se adsorpcija jer je adsorpcija, tj. adsorpcijska ravnoteža egzotermnog karaktera.^[19]

2.2.2. Fazna ravnoteža

Tijekom adsorpcije postiže se dinamička ravnoteža prilikom raspodjele ključne komponente između fluida i čvrste površine. Za razliku od ravnoteža para-kapljevina i kapljevina-kapljevina za koje je moguće teoretski procijeniti koeficijent raspodjele, za adsorpciju ne postoji prihvatljiva teorija za procjenu ravnoteže već se ona mora eksperimentalno odrediti. Ovisnost količine adsorbirane komponente o parcijalnom tlaku pri stalnoj temperaturi naziva se sorpcijska izoterma. Za čiste plinove, izoterme imaju karakterističan oblik i mogu se prema Brunaueru klasificirati u pet tipova, prikazanih na slici 8.

TIP I: mikroporozne ($d_p < 2 \text{ nm}$) čestice male vanjske površine; jednoslojna adsorpcija; plinovi pri temperaturama višim od kritične temperature; može se opisati Langmuirovom izotermom

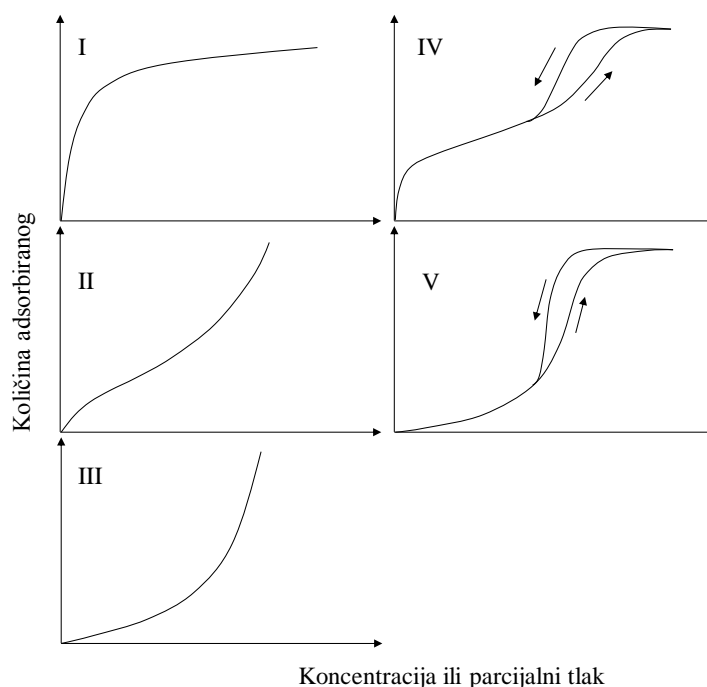
TIP II: neporozni ili makroporozni ($d_p > 50 \text{ nm}$) adsorbensi; višeslojna adsorpcija; plinovi na temperaturi manjoj od kritične temperature i tlakove manje ali bliske tlaku zasićenja

TIP III: sile između adsorbiranih molekula jače od sila između adsorbensa i adsorbata; višeslojna adsorpcija pri kojoj je toplina adsorpcije prvog sloja manja od topline adsorpcije ostalih slojeva; kapacitet adsorpcije povoljan jedino pri visokim tlakovima

TIP IV: mezoporozne čestice ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) pri nižim tlakovim dolazi do stvaranja monosloja nakon čega slijedi višeslojna adsorpcija; do zasićenja dolazi pri tlakovima nižim od tlaka zasićenja para; kapilarna kondenzacija slijedi nakon adsorpcije

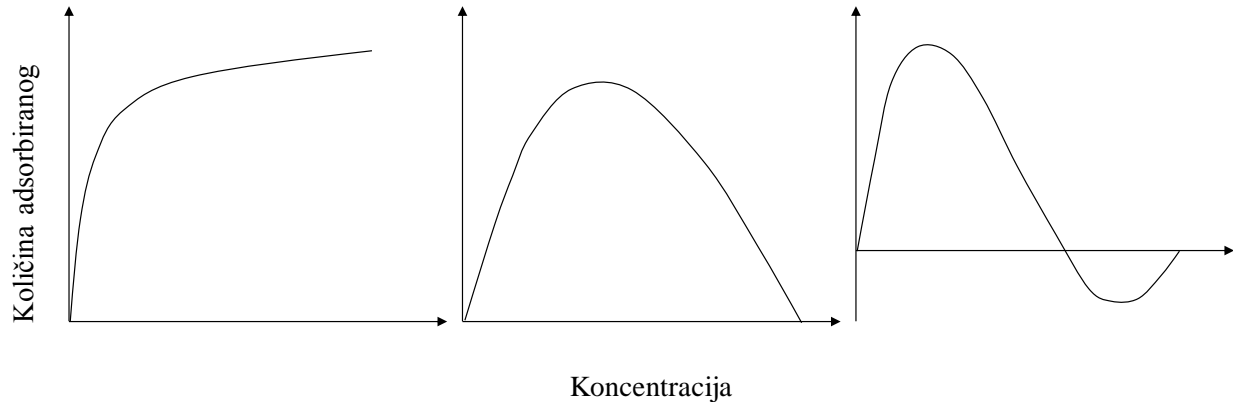
TIP V: mezoporozne čestice; višeslojna adsorpcija slijedi nakon jednoslojne uz naknadnu kapilarnu kondenzaciju

Kod tipova izoterme IV i V moguća je pojava histereze.



Slika 8. Sorpcijske izoterme

Prilikom adsorpcije iz plinske faze količina adsorbiranog može se odrediti na temelju sniženja ukupnog tlaka. Kod adsorpcije iz kapljevine ne dolazi do promjene tlaka te ne postoji jednostavna metoda određivanja količine adsorbiranog. Za dvokomponentnu kapljevitu smjesu može se pretpostaviti da do promjene koncentracije u masi kapljevine dolazi isključivo zbog adsorpcije ključne komponente. To se može primijeniti isključivo za razrijeđene otopine, a primjeri izoterme prikazani su na slici 9.



Slika 9. Primjeri izoterma za adsorpciju iz kapljevite faze

2.2.3. Vrste adsorpcije

S obzirom na tip veze koji se uspostavlja između adsorbensa i adsorbata, postoje tri vrste adsorpcije:

Fizikalna adsorpcija

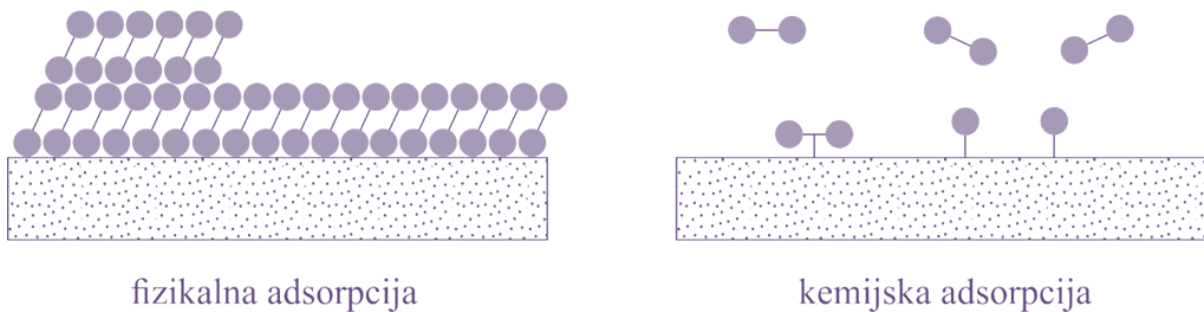
Do fizikalne adsorpcije iz plinske faze dolazi kada su međumolekulske privlačne sile između molekula čvrste faze i plina veće od sila između molekula plina. Fizikalna adsorpcija može biti jednoslojna ili višeslojna i odvija se vrlo brzo. Ukoliko je jednoslojna tada se govori o reverzibilnoj adsorpciji, dok kod višeslojne često dolazi do pojave histereze. Fizikalna adsorpcija započinje kao jednoslojna, a zatim višeslojna te može doći do kapilarne kondenzacije i popunjavanja pora ukoliko je promjer pora blizak veličini molekule koja se adsorbira. Zbog toga je maksimalan kapacitet poroznog adsorbensa više ovisan o volumenu pora nego o površini. Plinovi na temperaturi većoj od kritične temperature adsorbiraju se u jednom sloju. Adsorpcija iz kapljevite faze znatno je složenija za objasniti i ne može se jednostavno eksperimentalno odrediti. Kada se porozne čestice adsorbensa urone u kapljevitu smjesu, pore će se ispuniti kapljevinošću ukoliko je promjer pora veći od molekula kapljevine. Nakon postizanja ravnoteže sastav kapljevine u porama razlikovat će se od sastava mase kapljevite faze a egzotermni toplinski efekt biti će znatno manji od onog kada se adsorpcija odvija iz plinske faze. Kapacitet adsorbensa za obje faze pri tome raste s porastom koncentracije i temperature. Većina komercijalnih adsorbensa rade na principu fizikalne adsorpcije.

Kemisorpcija

Za razliku od fizikalne adsorpcije, tijekom kemisorpcije dolazi do formiranja kemijske veze između molekula ili atoma adsorbata i adsorbensa. Vremenski je (u pravilu) vrlo spora- može trajati satima ili danima. Kada se jednom formira kemijska veza, teško ju je raskinuti pa kod kemisorpcije, desorpcija ide vrlo teško i može se reći da je kemijska adsorpcija nepovratni proces. Kemisorpcija se može odvijati u plinskoj i kapljevitoj fazi, a najveću primjenu ima u katalizatorima.

Elektrostatska (ionska) adsorpcija

Rezultat je elektrostatskih privlačenja. Po energetsom efektu je između fizikalne i kemijske, ali ipak bliža kemijskoj. Po brzini je brza, bliža fizikalnoj.



Slika 10. Shematski prikaz procesa fizikalne i kemijske adsorpcije

Na brzinu uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže utječu dva slijedna procesa: približavanje, tj. transport čestice prema površini na kojoj će doći do adsorpcije te smještaju te čestice na površinu pri čemu nije svejedno kamo će se smjestiti. Pronalaženje i smještaj na pravo mjesto je često važniji korak. Adsorpcija može biti vrlo brza- u svega nekoliko μs ili pak može trajati satima.^[19]

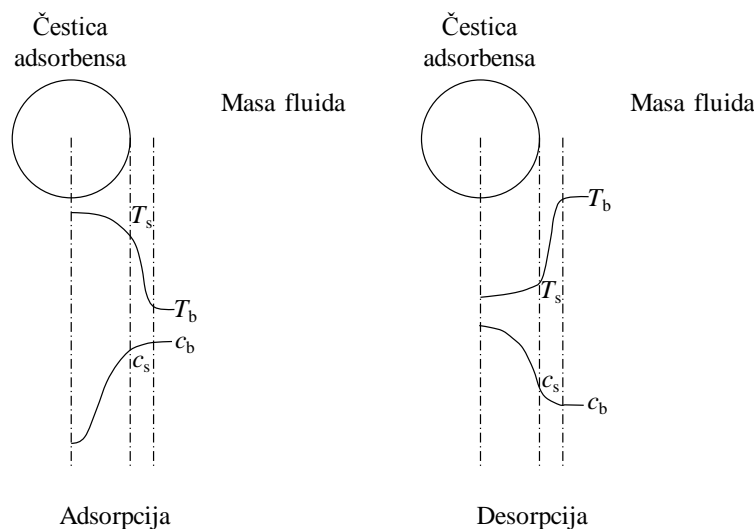
2.2.4. Prijenos tvari i topline kod adsorpcije

Adsorpcija se odvija u četiri koraka:

- vanjski međufazni prijenos tvari iz mase fluida konvekcijom kroz granični sloj do vanjske površine adsorbensa

- unutarnji prijenos tvari difuzijom sa vanjske površine adsorbensa u unutrašnjost pora
- površinska difuzija
- adsorpcija tvari na poroznu površinu

Kod kemisorpcije koja uključuje formiranje kemijske veze zadnji korak može biti kontrolirajući, dok je kod fizikalne adsorpcije taj korak gotovo trenutačan. Adsorpcija i desorpcija praćene su prijenosom topline: adsorpcija je egzotermna, a desorpcija endotermna. Vanjski prijenos topline se osim konvekcijom kroz granični sloj odvija i radijacijom kada je fluid plin, i kondukcijom između čvrstih čestica koje se dodiruju. Navedenim mehanizmima toplina se prenosi i unutar čestice.



Slika 11. Koncentracijski i temperaturni profili porozne čestice adsorbensa uronjene u fluid

Na slici 11 prikazani su koncentracijski i temperaturni profili za jednu česticu u danom trenutku. Koncentracijski je profil strmiji unutar čestice, a temperaturni unutar graničnog sloja, što znači da se glavni otpor prijenosu tvari nalazi unutar adsorbensa, a glavni otpor prijenosu topline unutar graničnog sloja.

2.2.5. Adsorbensi

Da bi adsorbens bio prikladan za komercijalnu primjenu mora zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- Visoka selektivnost – brza i oštra separacija
- Velik kapacitet – minimalna količina adsorbensa

- Povoljna kinetička i prijenosna svojstva – brza adsorpcija
- Kemijska i toplinska stabilnost uz netopljivost u fluidu s kojim dolazi u kontakt
- Visoka čvrstoća i mehanička tvrdoća – da se izbjegne lom i erozija
- Slobodno tecivi – za jednostavniju manipulaciju
- Otporni na stvaranje naslaga – za dulji životni vijek
- Bez sklonosti promicanja neželjenih kemijskih reakcija
- Mogućnost regeneracije
- Cijenovno pristupačni

Iako je većina čvrstih tvari sklona adsorbirati različite tvari iz plina ili kapljevine, svega nekoliko ih je dovoljno selektivno da bi se mogli koristiti kao komercijalni adsorbensi. Adsorbens mora osigurati vrlo veliku specifičnu površinu (m^2/m^3). Karakterističan komercijalni adsorbens, koji može biti različitih oblika (granula, sfera, cilindar, prašak), ima veličinu čestica u rasponu od 50 μm do 1,2 cm uz specifičnu površinu od 300 do 1200 m^2/g . Tako veliku površinu mogu osigurati čestice poroznosti od 30 do 85 vol % te srednji promjer pora u intervalu od 10 do 200 Å.

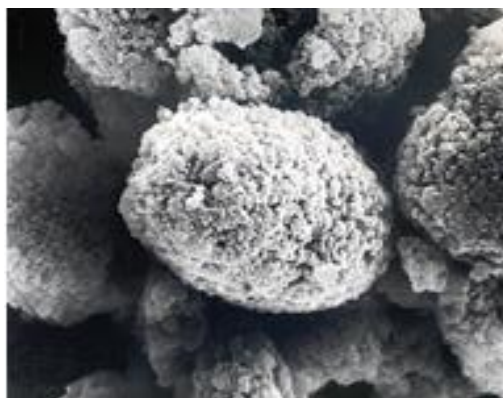
2.2.6. Primjena adsorpcije u procesu pročišćavanja masti i ulja

Upotreba adsorbirajućeg materijala za uklanjanje kontaminanata iz životinjskih masti je važan korak u procesu predobrade. Adsorbens se dozira u otopljenu mast kao prah koji slobodno teče. Smjesa se zatim miješa na potrebnoj temperaturi kroz određeni vremenski period potreban da se nečistoće adsorbiraju na površini čestica adsorbensa. Nakon što se nečistoće vežu, smjesa se filtrira kako bi se uklonio potrošeni adsorbens.^[12]

Za redukciju koncentracije metala i fosfora iz svježih i otpadnih ulja koriste se uglavnom različiti adsorbensi, od kojih su najčešći željezovi oksidi, aluminijev sulfat, adsorbensi na bazi aktivnog ugljena i vapno.^[2] Brzo rastuće globalno zanimanje za biogoriva i druge industrijske primjene masti i ulja predstavilo je nove mogućnosti za adsorbense na bazi silicijevog hidrogela. Silicijev hidrogel, ponekad se naziva i *aquagel*, zbog svog visokog sadržaja vlage (obično 60-65% mas.).

Visok sadržaj vlage koji je zarobljen unutar strukture silicijevog dioksida stvara idealno okruženje za privlačenje polarnih nečistoća iz masti. Nečistoće kao što su sapuni, fosfolipidi i tragovi metala uvlače se u pore silicijeva dioksida i adsorbiraju na njegovu površinu. Mreža pora unutar čestica silicijevog dioksida nudi veliku unutarnju površinu za apsorpiranje polarnih nečistoća. Svaka sitna čestica, tipično veličine 15 mikrona, nalikuje maloj spužvi s visokim kapacitetom adsorpcije (slika 12.).^[12]

SORBSIL® silicijevi hidrogelovi su adsorbensi visoke čistoće široko prihvaćeni od strane globalnih industrija za rafiniranje jestivih ulja te imaju primjenu u širokom području prerade nafte. Ovi sintetski amorfni silicijevi prašci veoma su efektivni za uklonjanje nečistoća iz trigliceridnih ulja i masti izvedenih iz niza biljnih, životinjskih i morskih izvora. Mogu se upotrijebiti za čišćenje sirovina za uklonjanje sapuna, fosfolipida i tragova metala, što omogućujuća upotrebu jeftinije sirovine. Njihov visoki adsorpcijski kapacitet i afinitet prema nečistoćama pruža mogućnost kvalitetnog napretka i uštede u industrijama rafinacije jestivih ulja, biodizela i drugih.^[20]



Slika 12. Prikaz čestica silicijeva dioksida, strukture nalik spužvi, dobiven elektronskim mikroskopom

Dva primarna Sorbsil proizvoda koja se koriste u preradi biodizela su Sorbsil R40 i Sorbsil R92 silicijevi hidrogelovi. Proizvod R92 koristi se za adsorpciju većih količina sapuna, fosfolipida i metala u tragovima te se on češće koristi u preradi biodizela nego R40.^[21]

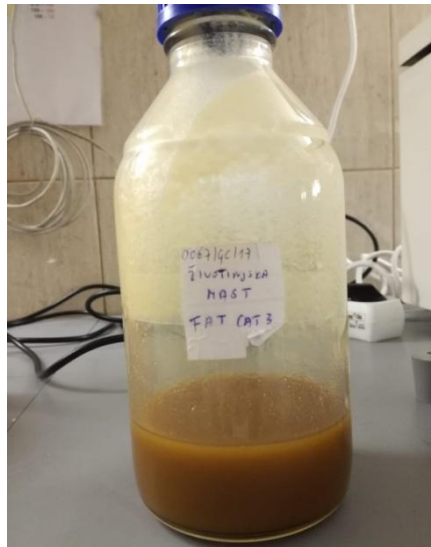
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. CILJ

Predobrada otpadnih životinjskih masti uključuje redukciju sadržaja metala. Cilj ovog završnog rada je ispitati primjenjivost metode adsorpcije u ovu svrhu, korištenjem dva različita adsorbensa pri različitim uvjetima provedbe procesa.

3.2. MATERIJALI

Životinjska mast kategorije K3 (slika 13.) nabavljena je od Agroproteinke d.d. Kao adsorbensi korišteni su SORBSIL® silicijevi hidrogelovi, točnije Sorbsil R40 i Sorbsil R92. Specifikacije adsorbensa dane su u prilogu.



Slika 13. Korištena otopljena životinjska mast

3.3. ADSORPCIJA

Predobrada životinjskih masti s različitim adsorbentima provedena je miješanjem otopljene masti i adsorbensa magnetskom miješalicom. U staklenu posudu od 250 mL odvažuje se određena masa adsorbensa, a potom otopljena životinjska mast (pazeći da pritom ne dolazi do rasipanja adsorbensa). Omjer izvagane količine adsorbensa i otopljene životinjske masti iznosi 1:100. U staklene posude sa smjesama dodaje se magnet za miješanje i posude se postavljaju na magnetsku miješalicu s grijačem. Sonda miješalice za praćenje temperature uroni se, kroz gumeni čep s

otvorom, u smjesu, što dublje, pazeći da ne ometa vrtnju magneta. Uključi se zagrijavanje do određene temperature i miješanje na otprilike 500 okretaja po minuti (ne smije doći do pojave vrtloga). Cijeli sustav prikazan je na slici 14.



Slika 14. Prikaz sustava za provođenje adsorpcije adsorbensima Sorbsil R40 i R92



Slika 15. Prikaz smjese adsorbensa i masti prije (lijevo) i nakon (desno) adsorpcije

Provedena su tri pokusa. Uvjeti provedbe adsorpcije prikazani su u tablici 1.

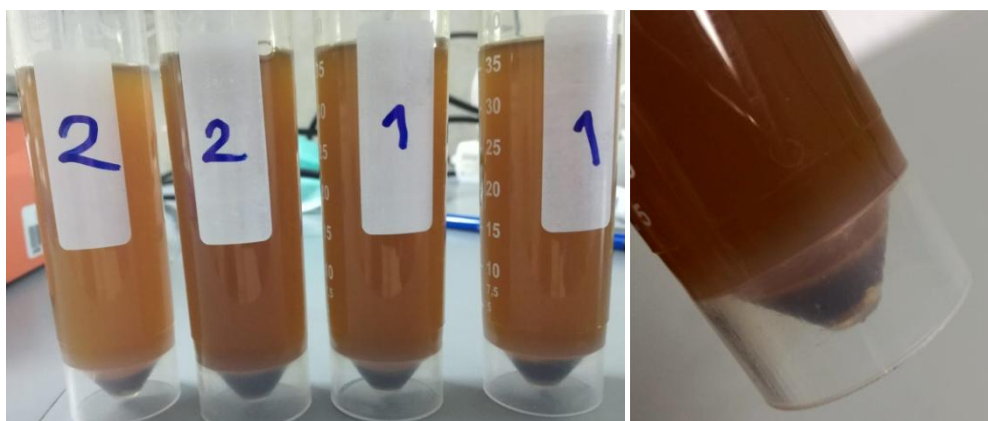
Tablica 1. Uvjeti provedbe adsorpcije za oba adsorbensa

	Pokus 1	Pokus 2	Pokus 3
Temperatura, °C	60	60	80
Maseni udio adsorbensa, %	1	1	1
Brzina vrtnje miješala, o/min	500	500	500
Vrijeme, h	3	1	1

Nakon provedene adsorpcije, svaki uzorak je raspodjeljen u dvije kivete te centrifugiran. Centrifugiranje je provedeno laboratorijskom centrifugom Tehnica 322 A, tijekom 5 minuta, pri brzini vrtnje od 3500 okretaja u minuti (rpm) (slika 16.).



Slika 16. Prikaz centrifuge Tehnica 322 A i kiveta s uzorcima postavljenih u uređaj



Slika 17. Uzorci nakon centrifugiranja

Nakon centrifugiranja (slika 17.), gornji sloj pročišćene životinjske masti, dekantira se u čistu kivetu i šalje na analizu.

Na analizu je poslan i uzorak životinjske masti prije adsorpcije.

3.4. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE ELEMENATA U TRAGOVIMA

Količina ispitivanih elemenata u životinjskim mastima određena je optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno vezane plazme uz prethodnu razgradnju uzorka mikrovalnom digestijom. Uzorak se razgrađuje zagrijavanjem i dodatkom mješavine 65 % dušične kiseline i 30 % vodikovog peroksida kako bi se elementi koji se određuju preveli u tekući oblik pogodan za daljnju instrumentalnu analizu. Analiza je provedena u Centralnom ispitnom laboratoriju, INA d.d. na uređaju prikazanom na slici 18.



Slika 18. ICP-OES spektrometar, Perkin Elmer, Optima 2000 DV

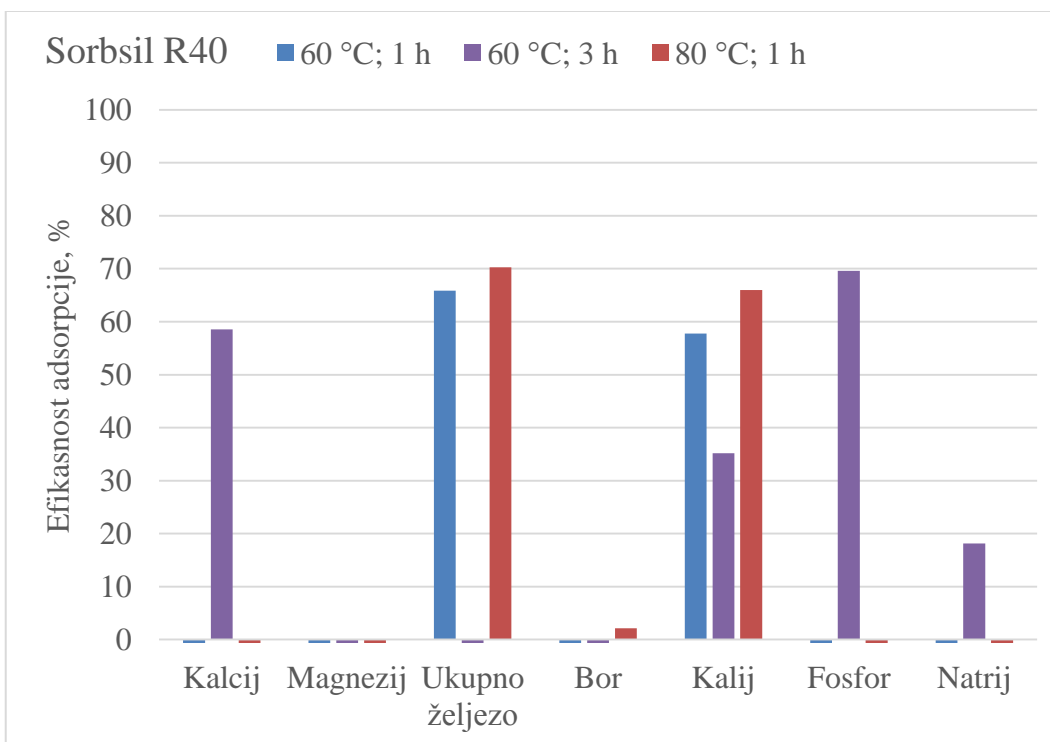
4. REZULTATI

Tablica 2. Usporedba sastava otpadne životinjske masti K3

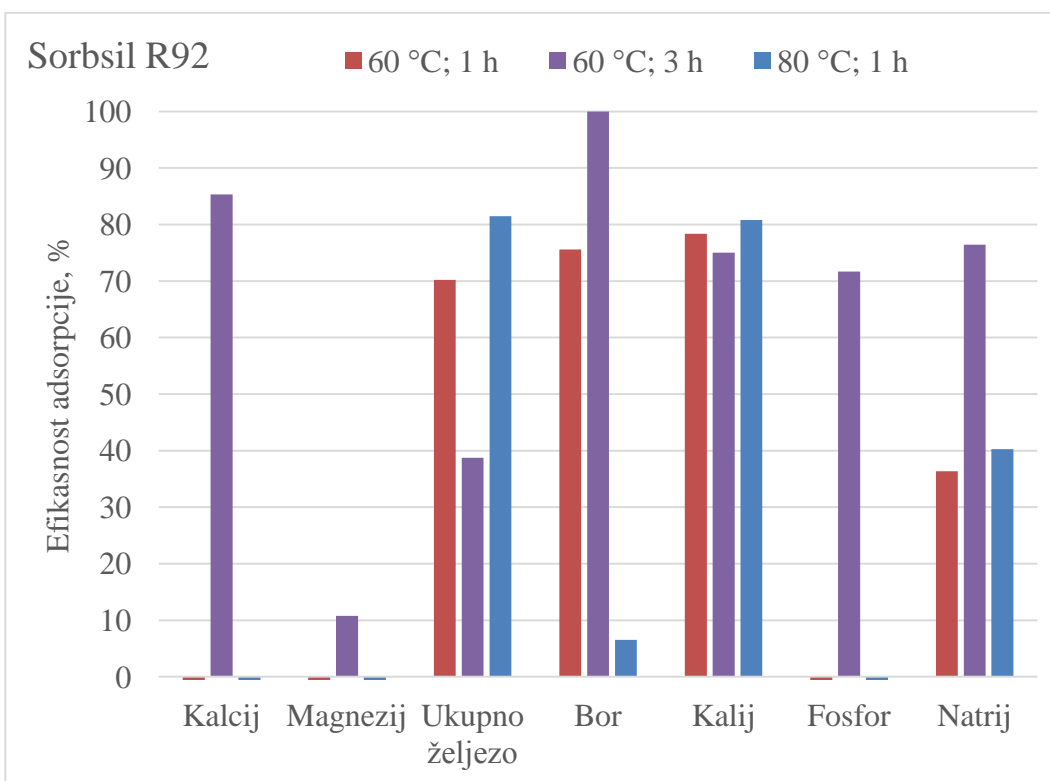
	Ca	K	Mg	Na	P	B	Fe	ukupno
	mg/L							
Ovaj rad	85,1	132,0	9,8	106,0	116,0	1,18	14,2	464,3
Lit [22]	2131,0	145,3	136,7	481,4	959,5	3,0	22,8	3869,7

Tablica 3. Koncentracije istraživanih elemenata u otpadnoj životinjskoj masti nakon adsorpcije

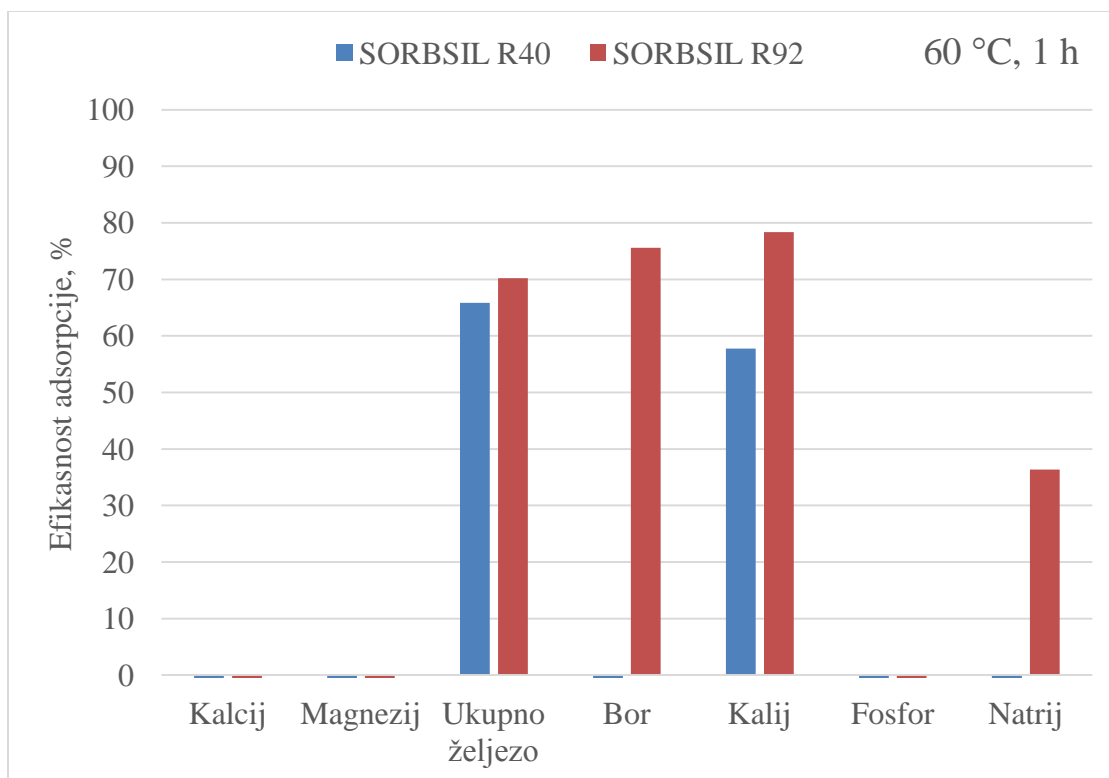
	Ca	K	Mg	Na	P	B	Fe	ukupno	ϵ_{ads}
	mg/L								%
Sorbsil R40									
60 °C; 1 h	512,0	55,8	16,7	120,8	235,6	1,41	4,9	947,21	-
60 °C, 3 h	35,3	85,6	12,0	86,8	35,3	1,62	18,9	275,52	40,66
80 °C; 1 h	498,0	44,9	15,6	127,0	197,3	1,15	4,2	888,15	-
Sorbsil R92									
60 °C; 1 h	462,4	28,5	16,5	67,5	217,7	0,29	4,2	797,09	-
60 °C, 3 h	12,5	32,9	8,7	25,0	32,9	0	8,7	120,70	74,00
80 °C; 1 h	352,5	25,4	11,4	63,3	171,0	1,10	2,63	627,33	-



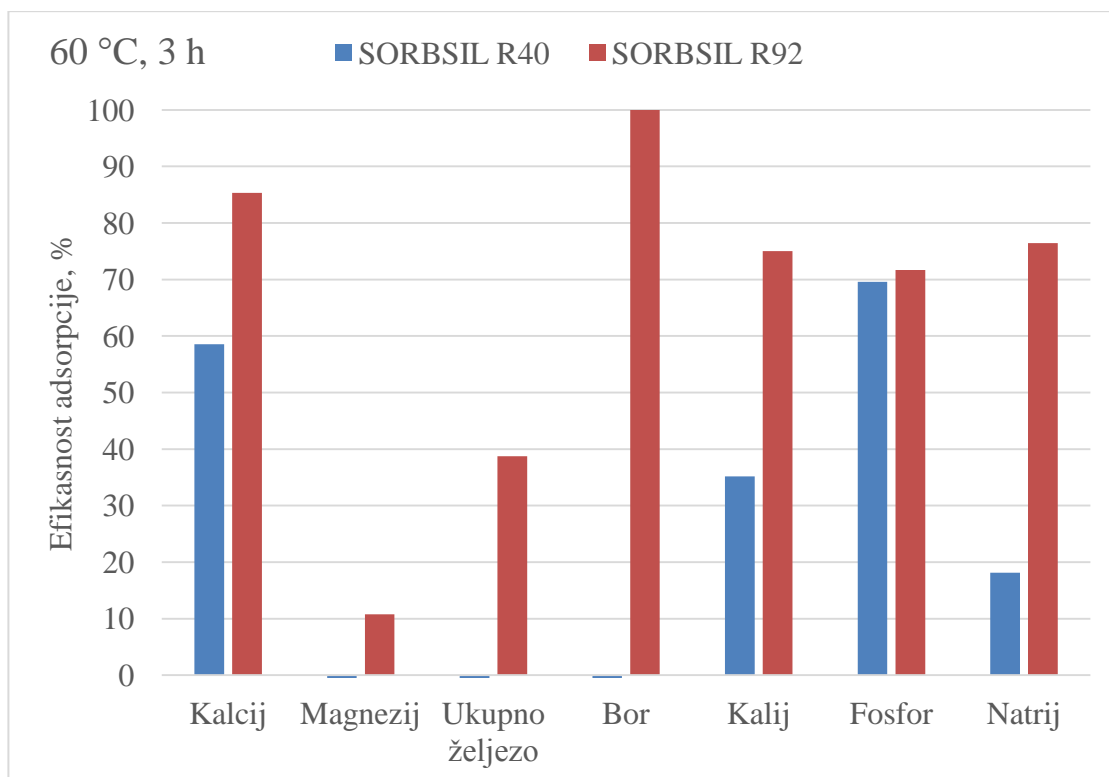
Slika 19. Utjecaj temperature i vremena na efikasnost adsorpcije (adsorbens: Sorbsil R40)



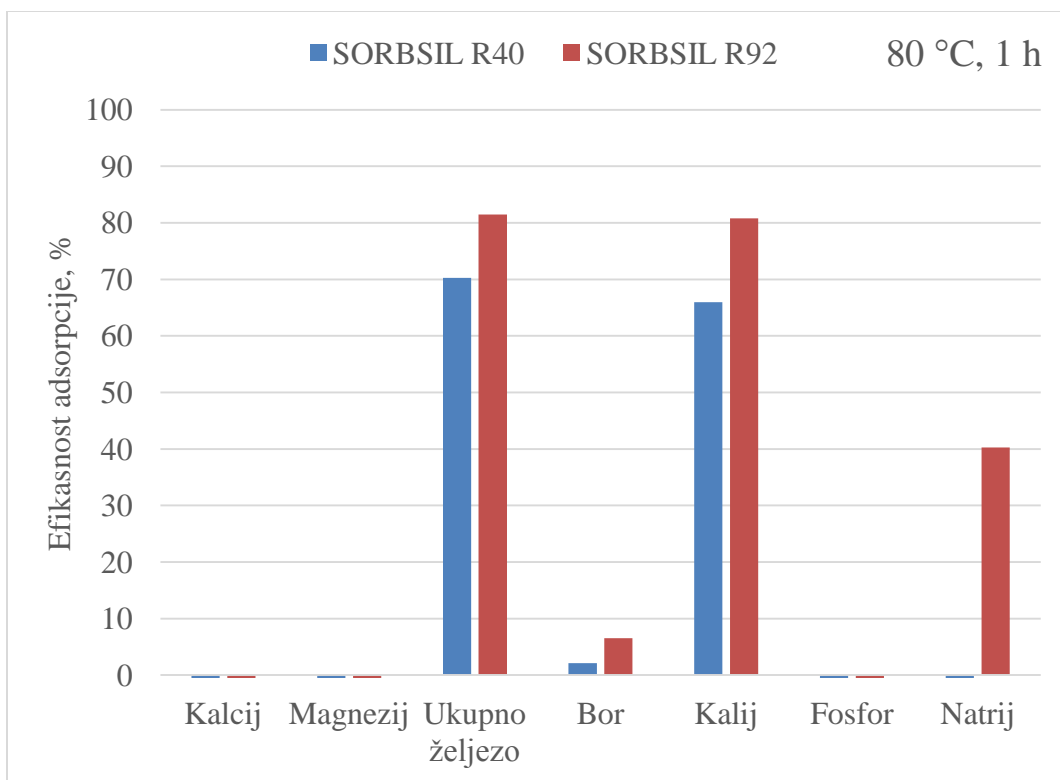
Slika 20. Utjecaj temperature i vremena na efikasnost adsorpcije (adsorbens: Sorbsil R92)



Slika 21. Usporedba adsorbensa – $T = 60\text{ °C}$; $t = 1\text{ h}$



Slika 22. Usporedba adsorbensa – $T = 60\text{ °C}$; $t = 3\text{ h}$



Slika 23. Usporedba adsorbensa – $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 1\text{ h}$

Tablica 4. Efikasnost adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF (Lit) ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 h; 1%)

	Ca	K	Mg	Na	P	B	Fe	ukupno
	$\varepsilon_{\text{ads, \%}}$							
Tonsil 919FF	65,9	68,6	62,6	44,9	54,7	26,6	46,0	60,40
Tonsil 9192FF	70,5	67,2	44,6	49,1	60,3	20,1	52,4	64,11

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene adsorpcije za redukciju koncentracije metala i fosfora u otpadnoj životinjskoj masti, kako bi se dobila sirovina pogodna za daljnju obradu. U tablici 2 prikazane su koncentracije elemenata prisutnih u otpadnim životinjskim mastima kategorije K3. Prema Pravilniku o nusproizvodima životinjskog podrijetla (NŽP) koji nisu za prehranu ljudi, nusproizvodi životinjskog porijekla, odnosno otpadne životinjske masti kategoriziraju se u tri kategorije: K1, K2 i K3. Otpadna životinjska mast kategorije K3 je otpad najmanjeg stupnja rizika, odnosno najbolje kvalitete koja se smije dalje prerađivati.

Na slici 15 može se zamijetiti da se obojenje otopine nije promijenilo nakon provedene predobrade jer adsorbensi na bazi silicijeva hidrogela ne adsorbiraju pigmente iz masti i ulja, kao što su klorofil i karoten.^[12] Stoga, ako je potrebno odstranjivanje boje, obrada silicijevim hidrogelom se kombinira s obradom sredstvima za bijeljenje.

Za snižavanje koncentracije metala i fosfora iz otpadne životinjske masti adsorpcijom, korištena su dva komercijalna adsorbensa: Sorbsil R40 i Sorbsil R92. Naprije je istraženo kako vrijeme trajanja adsorpcije utječe na efikasnost, a rezultati za adsorbens Sorbsil R40 prikazani su na slici 19. Može se primijetiti da je duže vrijeme reakcije imalo pozitivan utjecaj na efikasnost adsorpcije za najviše različitih elemenata - kalcij, fosfor i natrij, dok je za kalij i željezo duže vrijeme reakcije uzrokovalo manju učinkovitost adsorpcije. Koncentracije magnezija i bora su porasle u odnosu na mast prije adsorpcije. Također je istražen utjecaj temperature na efikasnost adsorpcije te se može primijetiti da za željezo, bor i kalij, viša temperatura daje bolje rezultate, dok su koncentracije ostalih elemenata porasle za obje temperature. Udio magnezija nije reducirani ni za jedne uvjete provedenog procesa uz Sorbsil R40 adsorbens. Rezultati za adsorbens Sorbsil R92 prikazani su na slici 20, gdje duže vrijeme provođenja procesa ima pozitivan utjecaj na smanjenje koncentracije kalcija, magnezija, bora, fosfora i natrija, a viša temperatura na koncentracije željeza, kalija i natrija. Dva adsorbensa uspoređena su na slikama 21-23, na kojima se može uočiti da je adsorbens Sorbsil R92 efikasniji za sve provedene uvjete procesa. Oba adsorbensa najefikasnija su pri temperaturi od 60 °C i provođenju procesa 3 h. Pri tim uvjetima, ukupna efikasnost adsorbensa Sorbsil R40 je 40,66%, a adsorbensa Sorbsil R92 74,00%, no koncentracije nekih od istraživanih elemenata su porasle što upućuje na adsorpciju ostalih komponenata prisutnih u otpadnoj životinjskoj masti. Rietra i sur. pokazali su da

prisutnost različitih otopljenih komponenti utječe na prijenos tvari i efikasnost adsorpcije. U prisutnosti Ca ostvarena je veća efikasnost adsorpcije PO_4 na adsorbens Goethite (FeOOH).^[23] Za ostale uvjete provođenja procesa ukupna koncentracija istraživanih elemenata je porasla pa oni nisu pogodni za uklanjanje tih elemenata iz životinjskih masti.

Radi usporedbe, u tablici 4, dani su literaturni podaci efikasnosti adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF pri istim uvjetima provedbe procesa. Ti adsorbensi imaju pozitivan učinak na smanjenje koncentracije svih istraživanih elemenata iz čega se može zaključiti da se ti adsorbensi ne otapaju u životinjskim mastima. Kao takvi, oni su bolji odabir za predobradu životinjskih masti adsorpcijom, u odnosu na Sorbsil R40 i R92 adsorbense. Osim toga, očito je da polazne koncentracije istraživanih elemenata u otpadnoj životinjskoj masti (tablica 2) u velikoj mjeri utječu na efikasnost adsorpcije. Veća početna koncentracija rezultira većom pokretačkom silom za process prijenosa tvari pa je i efikasnost adsorpcije veća. Efikasnost adsorpcije veća je uz primjenu kiselijeg adsorbensa (Tonsil 9192 FF, odnosno Sorbsil R92) što se podudara s literaturnim podacima.^[24, 25, 26]

6. ZAKLJUČAK

U ovom je radu istražena mogućnost primjene adsorpcije za snižavanje koncentracije kalcija, kalija, magnezija, natrija, fosfora, bora i željeza u otpadnoj životinjskoj masti kako bi se dobila sirovina pogodna za hidroobradu.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da vrijeme trajanja procesa pozitivno utječe na adsorpciju. Ukupna koncentracija istraživanih elemenata reducirana je za 40,66 % uz SORBSIL R40, odnosno 74,00 % uz SORBSIL R92.

Porastom temperature došlo je do adsorpcije nekih drugih tvari prisutnih u otpadnoj životinjskoj masti što je rezultiralo samo djelomičnom adsorpcijom željeza, kalija i natrija na SORBSIL R40 te dodatno natrija na SORBSIL R92.

Od izabranih adsorbensa, kiseliji adsorbens Sorbsil R92 se pokazao učinkovitiji u uklanjanju navedenih elemenata iz polazne sirovine, što se slaže s dostupnom literaturom.

7. LITERATURA

1. Ragheb, Safaa M., "Phosphate removal from aqueous solution using slag and fly ash", *HBRC Journal* (2013) **9**, 270-275
2. Wang, Ying, et al. "Efficient capture of phosphate from aqueous solution using acid activated akadama clay and mechanisms analysis." *Water Science and Technology* 78.7 (1753) 1603-1614.
3. http://www.fzoeu.hr/hr/energetska_ucinkovitost/obnovljivi_izvori_energije/ (pristup 14. srpnja 2019.)
4. Zakon o biogorivima za prijevoz (NN 94/2018)
5. Brandvold, Timothy A., Daniel L. Ellig, and Francis Stephen Lupton. "Pretreatment of fats and oils in the production of biofuels." U.S. Patent Application No. 13/330,265.
6. Čović Knezović, I., *Mogućnosti prerade biomase za proizvodnju hidroobrađenog biljnog ulja kao goriva*, Završni rad, Zagreb, 2017, str.12.
7. Abbasi, Tasneem, and S. A. Abbasi. "Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization." *Renewable and sustainable energy reviews* 14.3 (2010) 919-937.
8. Alptekin, Ertan, and Mustafa Canakci. "Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat." *Fuel* 89.12 (2010) 4035-4039.
9. Alptekin, Ertan, Mustafa Canakci, and Huseyin Sanli. "Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant." *Waste Management* 34.11 (2014) 2146-2154.
10. <https://www.ina.hr/root/hr/gornji-meni/press-centar/rjecnik-9772/rjecnik/h-9611/9611> (pristup 13. travnja 2019.)
11. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/hydrotreating> (pristup 1. srpnja 2019.)

12. <http://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/silica-hydrogel-and-its-use-in-edible-oil-processing> (pristup 28. lipnja 2019.)
13. Zschau, Werner. "Bleaching of edible fats and oils." *European Journal of Lipid Science and Technology* 103.8 (2001) 505-551.
14. Gupta, Monoj. *Practical guide to vegetable oil processing*. Elsevier, 2017., str.17., 129.
15. Sanford, Shannon D., et al. "Feedstock and biodiesel characteristics report." *Renewable Energy Group* 416 (2009) 1-136.
16. O'brien, Richard D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. CRC press, 2008., str.8-13.
17. Sherwin, E. R. "Oxidation and antioxidants in fat and oil processing." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55.11 (1978) 809-814.
18. Seader, Junior D., Ernest J. Henley, and D. Keith Roper. "Separation process principles." (1998).
19. Košutić, K., Fizikalna kemija II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Zagreb, 2016., str.88-93.
20. <https://www.pqcorp.com/products/silicas/sorbsil> (pristup 13. travnja 2019.)
21. <http://biodieselmagazine.com/articles/2516231/biodiesel-agents-of-change> (pristup 29. svibnja 2019.)
22. Petračić, A., Sander, A., Cvetnić, M., Ekstrakcija metala, bora i fosfora iz otpadne životinjske masti pomoću niskotemperaturnih eutektičnih otapala, 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Šibenik, Hrvatska, 2019., str.170.
23. Rietra, Rene PJJ, Tjisse Hiemstra, and Willem H. van Riemsdijk. "Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite." *Environmental Science & Technology* 35.16 (2001) 3369-3374.

24. Foletto, E. L., et al. "Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28.1 (2011) 169-174.
25. Buczek, Bronisław, and Wojciech Chwiałkowski. "Purification of the used palm oil by adsorption." *Polish Journal of Chemical Technology* 10.1 (2008) 19-21.
26. Škevin, Dubravka, et al. "Optimization of bleaching parameters for soybean oil." *Food Technology and Biotechnology* 50.2 (2012) 199-207.

PRILOZI

Prilog 1. Specifikacija adsorbensa

Sorbsil® R92 Properties	Typical Data	Specifications
Loss at 1000 C, %	64.6	62.0 - 72.0
Silicon Dioxide, %	35.4	28.0 - 38.0
pH (25% solution)	2.2	1.5 - 3.0
Average Particle Size, microns	18.2	14.0 - 22.0
Carbon Content, % by weight	1.3	Minimum of 1.0

Sorbsil® R40 Properties	Typical Data	Specifications
Loss at 1000 C, %	63.3	55.0 - 70.0
Silicon Dioxide, %	36.7	30.0 - 45.0
pH (25% solution)	3.4	3.0 - 4.5
Average Particle Size, microns	18.1	14.0 - 22.0