

Metode predobrade sirovina za proizvodnju biodizela

Filakovac, Mirna

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:149:391600>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mirna Filakovac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mirna Filakovac

METODE PREDOBRADE SIROVINA ZA PROIZVODNJU BIODIZELA
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, 2017.godine

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 Aleksandi Sander na pomoći pri izradi rada, prenesenom znanju, strpljenju te svakom danom savjetu koji me naučio da razmišljam kao budući inženjer. Također se zahvaljujem asistentici mag.ing.cheming Ani Petračić koja me, uz mentoricu, bodrila tijekom eksperimentalnog dijela ovoga rada i pomagala mi u svakom trenutku kad je bilo potrebno. Hvala mojim roditeljima, sestri i bratu koji su me ohrabivali za svaki kolokvij, ispit pa tako i za ovaj rad.

SAŽETAK

U današnjem svijetu štetni plinovi koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva predstavljaju veliko opterećenje za Zemljin ekosustav i atmosferu. Napori znanstvenika usmjereni su ka rješavanju tog problema i kao jedno od alternativnih rješenja predlažu se su biogoriva, od kojih se najčešće spominje biodizel. Može se koristiti samostalno ili u kombinaciji s dizelskim gorivom u klasičnom dizelskom motoru, uz vrlo male ili nikakve preinake samog motora. Njegove velike prednosti su što nije otrovan, ekološki je prihvatljiv, obnovljiv, biorazgradiv te ne sadrži sumpor poput klasičnih naftnih derivata. Može se dobiti iz obnovljivih izvora kao što su svježa i otpadna biljna ulja i životinjske masti. Međutim, otpadna ulja i masti u sebi sadrže nečistoće, vodu i metale te ih je potrebno ukloniti kako bi bile pogodna sirovina za dobivanje biodizela.

U ovom radu istražena je mogućnost uklanjanja nečistoća, vode i metala iz otpadne masti. Otpadna mast pročišćavana je procesima adsorpcije i ekstrakcije. Adsorpcija je provedena pomoću dva adsorbensa na bazi bentonita, a ekstrakcija pomoću odabranih eutektičkih otapala i ionskih kapljevina. Na temelju dobivenih rezultata odabrani su najbolji adsorpcijski uvjeti te najučinkovitije otapalo za ekstrakciju nečistoća, vode i metala iz otpadne masti.

Ključne riječi: adsorpcija, biodizel, ekstrakcija, pročišćavanje, otpadne životinjske masti

ABSTRACT

In the world today, harmful gases formed by fossil fuel combustion are a major burden on the Earth's ecosystem and atmosphere. Efforts of numerous scientists have been directed towards solving this problem. Biofuels are among the alternative solutions proposed, with biodiesel being the most widely used. It can be used independently or combined with diesel fuel in a classic diesel engine, either with minor or without any modification of the engine itself.

Among its many benefits, the biodiesel is mostly known for being non-toxic, environmentally friendly, renewable, biodegradable and unlike traditional fossil fuels – it doesn't contain sulphur. Biodiesel can be produced from renewable resources such as fresh and waste vegetable oils and animal fats. However, waste oils and fats contain impurities, water and metals and they have to be purified to make a good raw material for biodiesel synthesis.

In this work, the possibility of removing impurities, water and metals from waste fat has been investigated. Waste fat was refined with adsorption and extraction processes. Adsorption has been carried out using two adsorbents based on bentonite and extraction has been carried out using selected deep eutectic solvents and ionic liquids. The best process conditions for adsorption and most effective solvent for extraction of impurities, water and metals from waste fat were selected based on the obtained results.

Key words: adsorption, biodiesel, extraction, purification, waste animal fats

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO 2.1 POVIJEST BIOGORIVA.....	2
2.2. OPĆENITO O BIODIZELU	4
2.3. SIROVINE	10
2.4. Procesi pročišćavanja otpadnih masti i ulja.....	13
2.4.1. Adsorpcija	13
2.4.2. Ekstrakcija ¹⁴	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. CILJ	19
3.2. Materijali	19
3.3. Adsorpcija	19
3.4. Ekstrakcija.....	23
3.5. Određivanje koncentracije metala u uzorcima	24
3.6. Određivanje kiselinskog broja.....	24
3.7. Esterifikacija slobodnih masnih kiselina	25
3.8. Određivanje raspodjele veličina pora adsorbensa	25
3.9. ¹ H NMR analiza	26
4. REZULTATI.....	27
4.1. ADSORPCIJA.....	27
4.2. EKSTRAKCIJA	39
5. RASPRAVA.....	42
6. ZAKLJUČCI	45
7. LITERATURA.....	46
PRILOZI.....	47
ŽIVOTOPIS	53

1.UVOD

Dosadašnji način odnosa prema prirodi kroz eksploataciju i izgaranje fosilnih goriva utjecao je na stanje okoliša do te mjere da prijeti načinu života . Ukupna svjetska potrošnja 2004.godine bila je jednaka 9 milijardi tona nafte,što je rezultiralo s oko 27 milijardi tona CO₂ kojim se „obogatila“ atmosfera. Ta potrošnja dovodi do iscrpljivanja fosilnih izvora energije i težnje za restrukturiranjem postojećih energetske izvora pa tako i do potražnje novih sirovina i tehnologija. Cilj je smanjiti emisiju stakleničkih plinova i emisiju nastalu izgaranjem fosilnih goriva i to sve u skladu s ciljevima Kyoto Protokola. Glavna značajka Kyoto Protokola je postavljanje obvezujućih ciljeva za smanjenje emisije stakleničkih plinova (šest stakleničkih plinova: CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC i SF₆). U svijetu se radi na razvoju obnovljivih izvora energije te se koriste otpadne masti i ulja kao sirovine za biodizel. Biodizel je obnovljivo gorivo koje se može proizvoditi od algi, biljnog ulja, životinjskih masnoća ili iz recikliranih restoranskih masnoća, a može se proizvoditi lokalno u većini država. Teško može potpuno zamijeniti fosilna goriva, no postoji niz prednosti i dobrih razloga zašto proizvoditi biodizel.

Biodizel se većinom miješa s fosilnim dizelom, a najčešće mješavine su B20, B5 , B2. Broj označava koliki je postotak biodizela u mješavini. U Europi se za proizvodnju biodizela najviše koristi ulje uljane repice i ulje suncokreta, u Americi se najviše koristi ulje soje, a u azijskim zemljama se koristi i palmino ulje.

Cilj ovog rada je obraditi otpadnu životinjsku mast kako bi ona postala dobra sirovina za proizvodnju biodizela, odnosno ukloniti iz otpadne masti nečistoće te smanjiti sadržaj slobodnih masnih kiselina i metala uz pomoć procesa adsorpcije i ekstrakcije. Adsorpcija će se vršiti korištenjem različitih adsorbensa te mijenjanjem uvjeta kao što su temperatura i trajanje procesa, a ekstrakcija koja će se provoditi je ekstrakcija kapljevina-kapljevina korištenjem različitih otapala za uklanjanje prisutnih nečistoća. Odabrati će se najbolji adsorpcijski uvjeti te najučinkovitije otapalo za pročišćavanje biodizela

2. TEORIJSKI DIO

2.1 POVIJEST BIOGORIVA

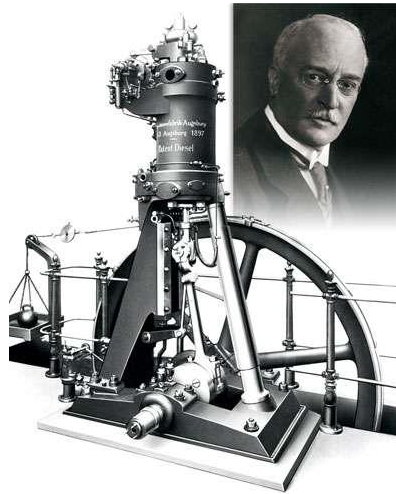
Uporaba sirovina biljnog podrijetla kao pogonskog sredstva za motore s unutarnjim izgaranjem nije nova i nije potaknuta problemom globalnog zatopljenja. 1826. godine Samuel Morley izumio je prvi motor s unutarnjim izgaranjem koji je kao gorivo koristio alkohol i terpentini a pogonio je mali riječni brodić. Henry Ford je početkom 20. stoljeća smatrao da su biogoriva, goriva budućnosti. Tako je njegov prvi automobil, Model T Ford (1908.), kojeg prikazuje slika 1, mogao voziti na benzin i na etanol. Iako je etanol bio jeftin i dostupan alkohol, razvojem industrije prearade nafte u benzin prestao se koristiti kao pogonsko gorivo. Potreba za biogorivima pojavila se tijekom drugog svjetskog rata te tijekom naftne krize tako da se etanol kao jedan od obnovljivih goriva ponovno počinje koristiti kao motorno gorivo. Šezdesetih godina dvadesetog stoljeća u Brazilu je etanol postao službeno motorno gorivo. Čak i u današnje vrijeme Brazil je jedan od vodećih proizvođača etanola kao motornog goriva. Osim kukuruza kao polazne sirovine, etanol se može proizvesti iz celuloznih sirovina. U Sjedinjenim Američkim Državama, preko 50 % postrojenja koja proizvode etanol u vlasništvu su farmera.



Slika 1. Model T Ford

Analogno benzinskim motorima i dizelski su motori tijekom godina bili pogonjeni biogorivima. Tako je Rudolf Diesel 1892. godine patentirao motor s unutrašnjim izgaranjem koji je radio na ulje kikirikija, slika 2. 1912. godine Rudolf Diesel je predvidio da će biljna ulja kao sirovina za proizvodnju motornih goriva u budućnosti biti jednako važna kao i mineralna goriva. Međutim, tek tijekom drugog svjetskog rata i tijekom naftne krize potreba

za alternativnim gorivima potaknula je korištenje biljnih ulja u dizel motorima. Kako su dizelski motori konstruirani tako da rade na dizelsko gorivo dugotrajnim korištenjenjem biljnih ulja znatno se skraćivao životni vijek motora. Naime biljna su ulja jako viskozna tako da dolazi do problema tijekom atomizacije goriva u komoru za izgaranje. Nepotpuno izgaranje rezultira stvaranjem naslaga (slika 3), lošim radom motora, povećanim štetnim emisijama i u konačnici kvarom motora.



Slika 2. Rudolf Diesel i prva konstrukcija motora

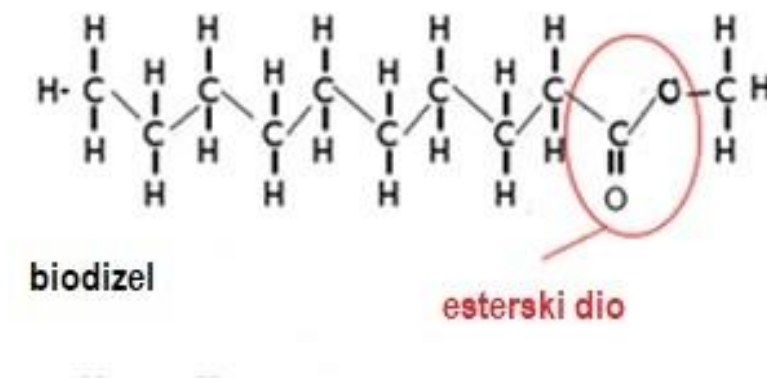


Slika 3. Izgled klipa motora nakon uporabe biljnog ulja ¹

Kako bi se to spriječilo, ulja su bila predgrijavana, miješana s dizelskim gorivom ili nekim otapalima, te bila podvrgnuta pirolizi ili transesterifikaciji. Od navedenih metoda samo se transesterifikacija pokazala uspješnom jer se dobio produkt, odnosno biodizel, koji se u određenom omjeru mogao miješati s dizelom i bez preinaka na dizelskom motoru koristiti kao gorivo. Tako je G.Chavanne, 1937. godine patentirao metodu dobivanja etilnog estera iz palminog ulja. Međutim, tek je 1977. godine E.Parente razvio industrijski proces proizvodnje biodizela, a komercijalna proizvodnja započela je 1991. u SAD-u i godinu dana kasnije u Europi.

2.2. OPĆENITO O BIODIZELU

Proizvodnja biodizela iz otpadnih ulja daje rješenja s gledišta ekonomije, zaštite okoliša te zbrinjavanja otpada. Kemijski gledano, biodizel je mješavina metil estera dugolančanih masnih kiselina proizveden iz različitih bioloških izvora npr. biljnog ulja, životinjske masti ili iskorištenog jestivog ulja.

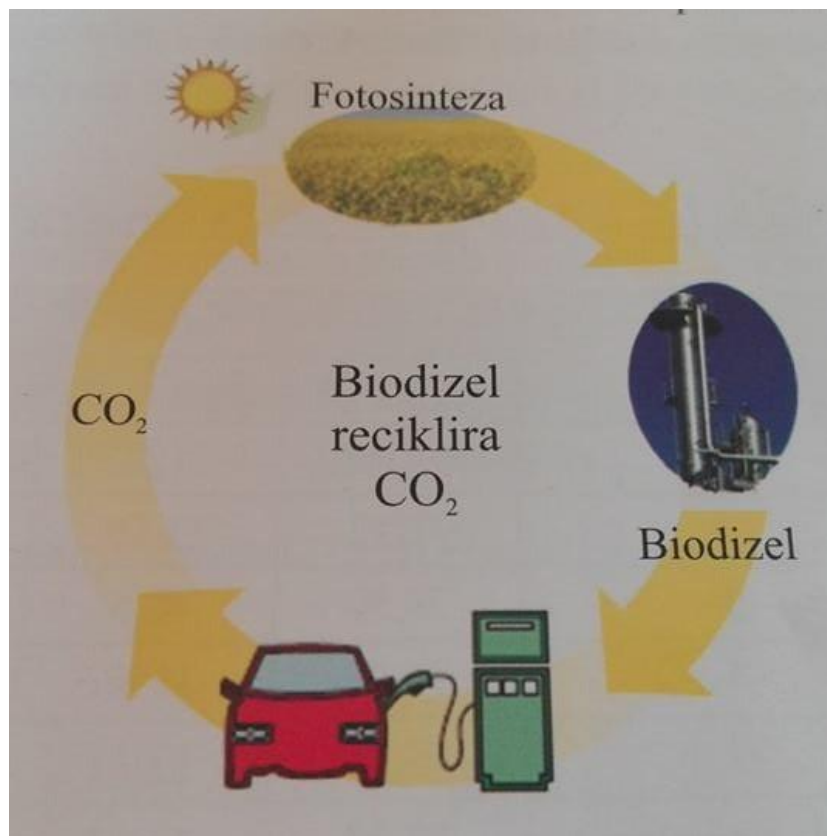


Slika 4. Struktura tipične molekule biodizela

Biodizel se proizvodi reakcijom transesterifikacije tijekom koje ulja ili masti reagiraju s alkoholom u prisutnosti katalizatora te nastaju odgovarajući alkilni esteri masnih kiselina prisutnih u sirovini. Reakcija se može provoditi s homogenim ili heterogenim katalizatorima, pri čemu homogeni katalizatori mogu biti lužnati ili kiseli, a od heterogenih katalizatora koriste se čvrsti katalizatori ili enzimi. Reakcije s lužnatim alkalijskim katalizatorima imaju

najčešću primjenu u industriji zbog velike brzine reakcije koja se odvija pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku uz visoku konverziju od oko 98 %. Međutim takav reakcijski mehanizam je vrlo osjetljiv na čistoću sirovine, odnosno prisutnost vode i slobodnih masnih kiselina.

Biodizel kao gorivo ima svoje prednosti u usporedbi s fosilnim gorivima: nije otrovan, ekološki je prihvatljiv, obnovljiv, biorazgradiv, te tijekom izgaranja stvara manje štetnih tvari koje emitira u okoliš. Biodizel je dobro zamjensko gorivo koje može zadovoljiti energetske potrebe bez smanjenja učinkovitosti motora i prihvatljivo je rješenje za krize izazvane korištenjem fosilnih goriva koja dodatno onečišćuju okoliš. U današnje vrijeme sve više se radi na iskorištavanju otpadnih biljnih ulja nastalih u industriji za proizvodnju biodizela. Korištenjem otpadnog ulja smanjuje se onečišćenje okoliša jer se reducira potreba za odlaganjem otpada te obradom otpadnih tokova. Sirovine za biodizel su obnovljive i znatno manje pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog kruga ugljikovog dioksida, slika 5.



Slika 5. Kružni proces biodizela ¹

Repica ili neka druga biljka koristi CO₂ i sunčevu energiju u procesu fotosinteze za stvaranje šećera koji se koristi dalje za rast i razvoj dijelova biljke. Nakon ekstrakcije ulja iz biljke slijedi proizvodnja biodizela. Izgaranjem biodizela nastaje CO₂, ali to je isti onaj CO₂ koji je biljka potrošila za sintezu samog ulja. Zbog toga se uporabom biodizela praktički ne stvara novi i ne povećava postojeća koncentracija CO₂ u atmosferi. ¹

Biodizel se koristi u svim diesel motorima koji se nalaze u automobilima, autobusima, brodovima, te u kućanstvu u uređajima za zagrijavanje.

Glavna svojstva biodizela vezana su za strukturu spojeva od kojih se sastoji.

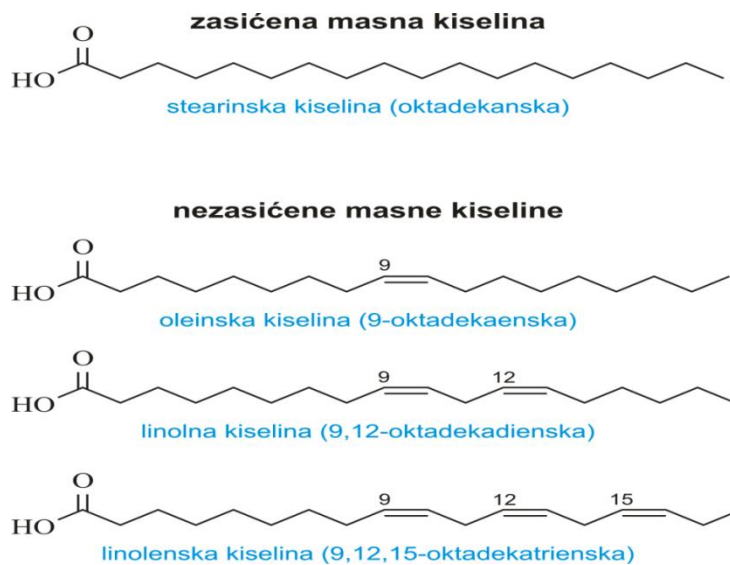
To su :

- 1) Cetanski broj
- 2) Toplinske značajke
- 3) Svojstva pri niskim temperaturama
- 4) Oksidacijska stabilnost
- 5) Viskoznost
- 6) Mazivnost

Cetanski broj¹ je standardni pokazatelj kvalitete dizelskoga goriva, a odnosi se na brzinu njegova zapaljenja u Dieselovu motoru. Što je vrijeme potrebno da dođe do zapaljenja od trenutka uštrcavanja kraće, cetanski broj je veći, a sama izvedba dizelmotora je bolja. Utječe na pokretanje motora, razinu buke te sastav ispušnih plinova. Pošto su sirovine za biodizel različitog sastava masnih kiselina tako su i cetanski brojevi odgovarajućih produkata različiti. U toplinske značajke ubrajaju se toplina sagorijevanja¹ i toplinski kapacitet¹. Toplina sagorijevanja kapljevito ili krutog goriva je količina topline koja se oslobodi pri sagorijevanju jedinične mase goriva u atmosferi kisika pri konstantnom tlaku od 101,325 kPa pri čemu su produkti sagorijevanja u plinovitom stanju, a početna i krajnja temperatura 25°C. Povećava se s duljinom lanca, a nezasićenost uzrokuje njezino smanjenje. Toplinski kapacitet biodizela potrebno je poznavati zbog proračuna bilanci topline procesnih postrojenja. Opada sa stupnjem zasićenosti alkenskih lanaca, a raste s njihovom duljinom. Važno svojstvo je +ponašanje biodizela pri niskim temperaturama. Tu se ubrajaju: temperatura zamućenja¹, temperatura tečenja¹ ili tecište i temperatura filtrabilnosti¹. Temperatura zamućenja je ona temperatura pri kojoj su vizualno zamjetljivi nastali kristali čvrstih čestica. Daljnjim

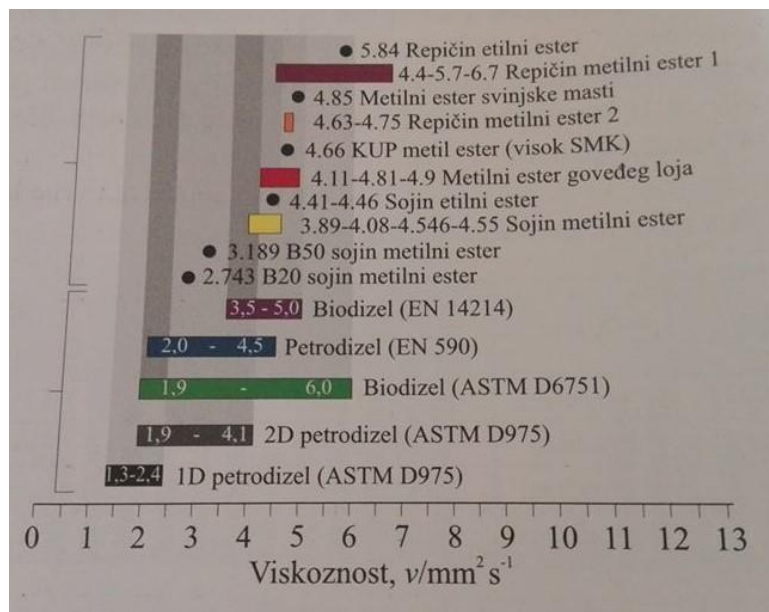
snižavanjem temperature dolazi do okrupnjivanja i do nakupljanja kristala što završava točkom tečenja pa se ta temperatura naziva temperatura tečenja. Temperatura filtrabilnosti vezana je za test nastao šezdesetih godina poznat pod nazivom „test filtrabilnosti“¹. Test se sastoji u tome da se uzorak ulja pri određenoj temperaturi usisava kroz filtar od $d=45\mu\text{m}$ pomoću podtlaka od 2 kPa. Mjeri se vrijeme potrebno da se napuni pipeta volumena 20 ml. Temperatura se snižava u koracima od 1°C i ona vrijednost pri kojoj prvi puta potrebno za punjenje volumena 20 ml više od 60 s označava se kao točka čepjenja filtra odnosno temperatura filtrabilnosti.

Oksidacijska stabilnost¹ je svojstvo vezano za očuvanje svojstava goriva tijekom njegova skladištenja. Reakcijama oksidacije potpomažu zrak, svjetlost, toplina i prisutni metali. Nezasićeni spojevi su podložniji oksidaciji i razgradnji od zasićenih, a biodizel koji se proizvodi iz sirovina koje sadrže oleinsku, linolnu i linoleinsku kiselinu podložniji je oksidaciji od drugih. Dodatna dvostruka veza u lancu masne kiseline skraćuje vrijeme do početka oksidacije za više od 10 puta, a esteri su otporniji na oksidaciju od odgovarajućih masnih kiselina.



Slika 6.Strukture masnih kiselina

Jedan od razloga zašto se ulje rijetko rabi kao gorivo je njegova velika viskoznost. Ona bitno utječe na karakteristike raspršivanja goriva u cilindre motora pa se raspon prihvatljivih vrijednosti kinematičke viskoznosti goriva propisuje normama. Prisutnost trans dvostrukih veza u esterima nezasićenih masnih kiselina uzrok su većoj viskoznosti u odnosu na one s cis oblikom pa korištena ulja zbog većeg udjela trans oblika daju i biodizel veće viskoznosti.



Slika 7. Grafički prikaz kinematičke viskoznosti različitih goriva

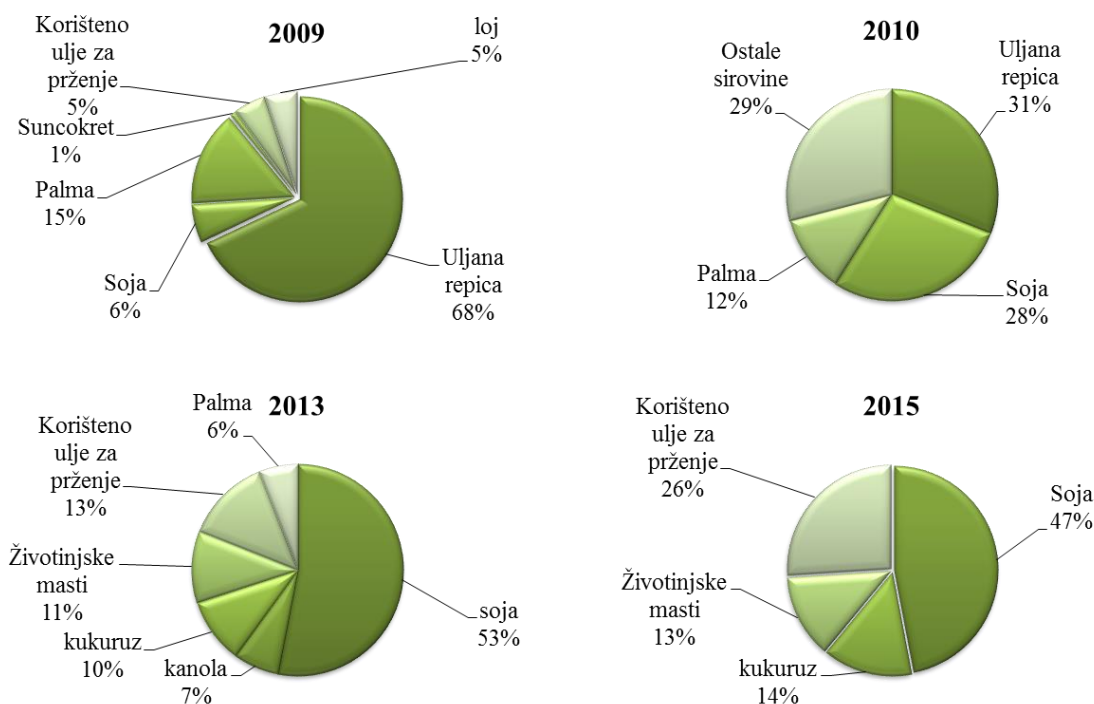
Mazivost¹ je sposobnost smanjenja trenja između površina u relativnom gibanju. Biodizel ima bolja svojstva mazivosti nego fosilni dizel pa se dodaju male količine biodizela da bi se poboljšala mazivost klasičnog dizelskog goriva.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci biodizela¹

PREDNOSTI BIODIZELA	NEDOSTACI BIODIZELA
Sirovine za biodizel su obnovljive i znatno manje pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog kruga CO ₂	Manji sadržaj energije u odnosu na fosilni dizel
Ispušni plinovi nastali pri sagorijevanju biodizela sadrže manje CO, neizgorelih ugljikovodika, čvrstih čestica (posebno policikličkih aromata)	Dušikovi oksidi (NO _x spojevi) u ispušnim plinovima pojavljuju se u većoj koncentraciji pri sagorijevanju biodizela nego fosilnog dizela
Biodizel posjeduje znatno bolju mazivost od fosilnog dizela	Biodizel ima relativno visoku temperaturu tečenja i općenito lošija svojstva tečnosti pri niskim temperaturama
Biodizel ima bolju razgradivost od ulja iz kojih je napravljen	Biodizel nije tako stabilan, tijekom skladištenja može doći do procesa oksidacije
Više plamište biodizela omogućava sigurniji rad i skladištenje. Plamište biodizela je veće od 100°C, a kod fosilnog dizela je veće od 55°C	Biodizel može uzrokovati začepljenje različitih filtara zbog izlučivanja kristalića estera zasićenih masnih kiselina (npr. pri nižim temperaturama ili zbog produkata nastalih otapanjem taloga u spremnicima goriva)
Novo tržište za višak proizvedenih masti i ulja	Nejestiva ulja i masti te otpadna ulja su jeftina, ali ih nema dovoljno pa cijena i raspoloživost sirovina predstavlja problem
Biodizel može smanjiti zavisnost zemalja o uvozu nafte	Biodizel posjeduje redukcijska svojstva (treba izbjegavati kontakt s broncom, bakrom, olovom, kositrom, cinkom) te je higroskopian. Biodizel kao dobro otapalo ima nepovoljan utjecaj na gumu ili lakove

2.3. SIROVINE

Biodizel se u početku proizvodio isključivo iz čistih biljnih ulja, a biljno ulje koje se koristilo ovisilo je o dostupnosti na lokalnom tržištu. U Hrvatskoj je osnovna sirovina bila uljana repica, u Aziji palmino ulje a u SAD-u sojino ulje. S obzirom da se radi o jestivim uljima proizvodnja biodizela nije kompetitivna proizvodnji mineralnog dizela zbog visoke cijene sirovine. Osim toga, prenamjena pošumljenih zemljišta u poljoprivredna kako bi se osigurao zadovoljavajući kapacitet proizvodnje biodizela negativno djeluje na koncentraciju CO₂ u atmosferi. Imajući u vidu navedeno te sve veću potražnju za energijom na svjetskoj razini, pojavila se potreba za razvojem novih i poboljšanjem tehnologija koje bi omogućile proizvodnju biodizela iz korištenih otpadnih ulja i masti. Termin „otpadno ulje“⁶ odnosi se na ulje koje se koristilo npr. u pripremi hrane i više nije pogodno za korištenje, a može dolaziti iz mnogo različitih izvora kao što su domaćinstvo, trgovina i industrija. Otpadno ulje⁵ je kompleksna smjesa ugljikovodika koji dolaze u kapljevitom obliku što znači da su građena od dva glavna elementa: vodik i ugljik. Gotovo sva otpadna ulja sadržavaju 82-87% ugljika i 12-15% vodika, a nemetale kao što su sumpor, dušik i kisik sadrže u malim količinama. Sadrže još i organske spojeve kao što su parafini. Sumpor je treći sastojak (po količini) a njegova koncentracija varira od 0,05% do 5% pa čak i više.



Slika 8. Sirovine za proizvodnju biodizela

Trend korištenja različitih sirovina za proizvodnju biodizela na svjetskoj razini prikazan je na slici 8. 2009. godine glavna je sirovina bila uljana repica uz mali udio otpadnih sirovina. S vremenom se može uočiti porast korištenja životinjskih masi i otpadnih ulja za prženje.

Svojstva otpadnih ulja korištenih za prženje drukčija su od svojstava rafiniranih i ostalih otpadnih ulja. Visoka temperatura tipičnog procesa prženja i voda iz hrane ubrzavaju hidrolizu triglicerida i povećavaju sadržaj slobodnih masnih kiselina u ulju. Otpadna ulja i masti sadrže veliku količinu vode i slobodnih masnih kiselina koje je potrebno ukloniti kako bi bile pogodna sirovina za dobivanje biodizela, stoga je proces predobrade sirovine za smanjenje sadržaja vode i masnih kiselina nužno potreban. Prisutnost vode u biodizelu može uzrokovati koroziju na motoru ili sporedne reakcije s glicerolom. Prevelika koncentracija slobodnih masnih kiselina u sirovini negativno utječe na konverziju triglicerida u biodizel u procesima kataliziranim lužnatim katalizatorima. Naime, slobodne masne kiseline reagiraju s katalizatorom te nastaju sapuni. Sapuni i slobodne masne kiseline mogu uzrokovati oštećenja dijelova motora.

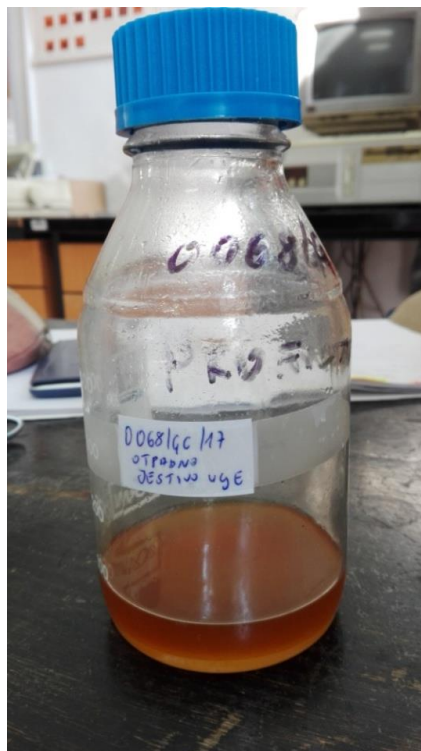
Metali koji su najprisutniji su Ni(II) i VO(II) porfirini i neporfirini. Ostali prisutni metali su bakar, molibden, kadmij, uranij, olovo, natrij, cink, titanij, krom, kobalt, galij, srebro, arsen, željezo i barij. Da bi otpadno ulje bilo dobra sirovina za proizvodnju biodizela, iz njega je potrebno ukloniti nečistoće i smanjiti količinu metala. Određivanje tragova metala ima ekološku i industrijsku važnost. Metali kao vanadij, nikal, bakar i željezo ponašaju se kao katalitički otrovi tijekom procesa katalitičkog krekiranja u preradi otpadnih ulja. Metalni ioni mogu biti ispušteni u okoliš prilikom eksploatacije, proizvodnje i obrade otpadnih ulja. Određivanje sadržaja žive je također bitno, pogotovo za naftnu industriju jer je živa sklona taloženju na procesnu opremu, a to utječe na održavanje opreme i same procese u naftnoj industriji.

Iz svega ovoga proizlazi da je potrebno znati koncentraciju metala u otpadnim uljima za procjenu njihovih utjecaja, kako na sam okoliš, tako i na procese u industriji. Metali i metaloidi se mogu nalaziti u samom ulju, ali mogu biti i dodani tijekom raznih procesa, transporta i skladištenja. Koncentracija teških metala u biljnim uljima je važan kriterij za procjenu kvalitete ulja. Poznato je da tragovi teških metala u biljnim uljima imaju utjecaj na stupanj oksidacije ulja. Metali su u biljnim uljima prisutni zbog endogenih i egzogenih utjecaja. Endogeni utjecaji su povezani s metabolizmom biljaka dok kod egzogenih dolazi do onečišćenja uzrokovanih primjerice korištenjem agronomske tehnologije i

proizvodnje.

Prisutnost metala⁵ u konačnom rafiniranom ulju je nepoželjna jer metali mogu onečistiti ulje i smanjiti mu rok trajanja, a uz to još utječu i na okus, boju i miris ulja. Bakar i željezo u velikoj mjeri smanjuju oksidacijsku stabilnost ulja. Prisutnost kalcija i magnezija u otpadnim uljima smanjuje efikasnost degumiranja i ostalih rafinerijskih procesa. Kadmij je visoko toksičan element koji se nakuplja u biološkom sistemu i ima dug poluživot. Ovaj toksični element se jednostavno prenosi iz tla u biljke koje sve su se više onečišćene od strane kadmija iz gnojiva na bazi fosfata. Kadmij može biti prisutan i u jestivim uljima kao rezultat onečišćenja iz okoliša, procesa iz rafinerije, spremnika ili pakiranih materijala (npr. kao bojilo ili stabilizator u plastici).

Za proizvodnju biodizela iz sirovine lošije kvalitete neophodno je tu sirovinu predobraditi ili pažljivo odabrati katalizator koji će osigurati konverziju slobodnih masnih kiselina u kvalitetno ulje. Ovisno o vrsti nečistoće koja se u sirovini nalazi postoje različite metode predobrade. Općenito se može reći da kvaliteta biodizela u velikoj mjeri ovisi o kvaliteti sirovine, udjelu i sastavu slobodnih masnih kiselina te, odabiru procesa proizvodnje i pročišćavanja biodizela.



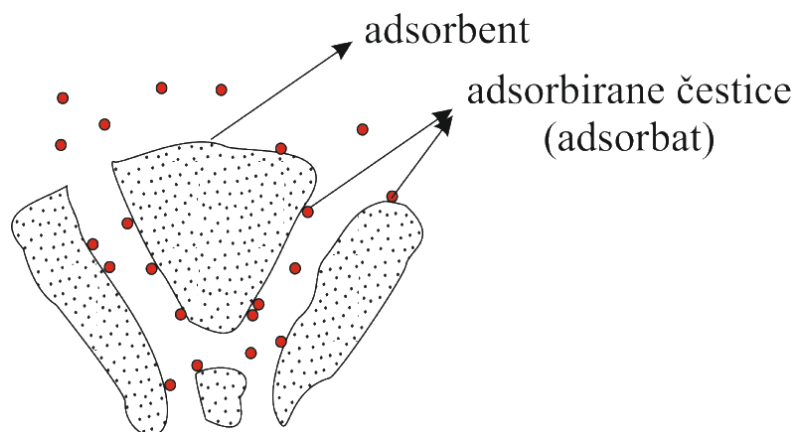
Slika 9. Korišteno otpadno jestivo ulje

2.4. Procesi pročišćavanja otpadnih masti i ulja

Najčešće korištene metode predobrade sirovina s visokim udjelom slobodnih masnih kiselina su neutralizacija kiselina ili njihova esterifikacija s kiselim katalizatorima, iako se u maloj mjeri koristi i vakuumska destilacija vodenom parom. Istražene su i neke alternativne metode predobrade sirovina kao što su transesterifikacija glicerolom, biološka predobrada mikroorganizmima ili enzimima, adsorpcija, ekstrakcija kapljevina-kapljevina ili ekstrakcija superkritičnim fluidima. Svaka od metoda ima svojih prednosti i nedostataka, a u većini slučajeva ekonomski aspekt diktira konačnu odluku vezanu za odabir metode predobrade.

2.4.1. Adsorpcija ¹¹

Adsorpcija je separacijski proces u kojem se ključne komponente selektivno prenose 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 (slika 10). Adsorbirana komponenta naziva se adsorbat a čvrste čestice adsorbens. Da bi se osigurala velika površina za adsorpciju po jediničnom volumenu kao adsorbensi se koriste čestice velike poroznosti s malim promjerima pora. Tijekom adsorpcije adsorbens se zasićuje adsorbatom pa ga je potrebno regenerirati desorpcijom kako bi se mogao ponovno koristiti.



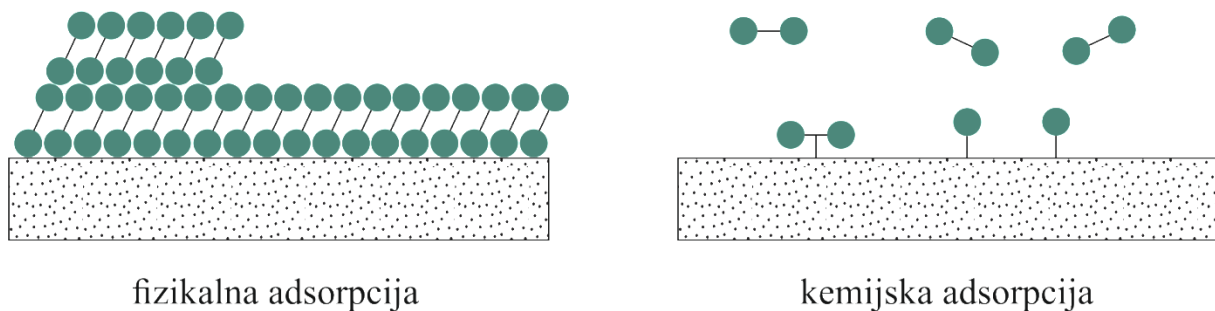
Slika 10. Adsorpcija na čvrstim česticama

Zahtjevi koje adsorbens mora zadovoljiti da bi bio pogodan za komercijanu upotrebu su:

- Visoka selektivnost
- Velik kapacitet
- Pogodna kinetička i prijenosna svojstva koja osiguravaju brzu separaciju
- Kemijska i toplinska stabilnost
- Netopljivost u fluidu koji se pročišćava
- Velika tvrdoća i mehanička čvrstoća
- Slobodna tecljivost
- Otpornost na stvaranje naslaga
- Otpornost na neželjene kemijske reakcije
- Mogućnost regeneracije
- Relativno niska cijena

Iako većina čvrstih tvari posjeduje sposobnost adsorpcije iz plinova ili kapljevina vrlo ih je mali broj dovoljno selektivno za moguću komercijalnu upotrebu.

Ovisno o vrsti sila koje djeluju između molekula fluida i molekula adsorbensa adsorpcija može biti fizikalna i kemijska. Kod fizikalne adsorpcije adsorbat se veže na adsorbens slabim van der Waalsovima silama, dok kemijska adsorpcija uključuje stvaranje kemijske veze između adsorbata i adsorbensa (slika 11).

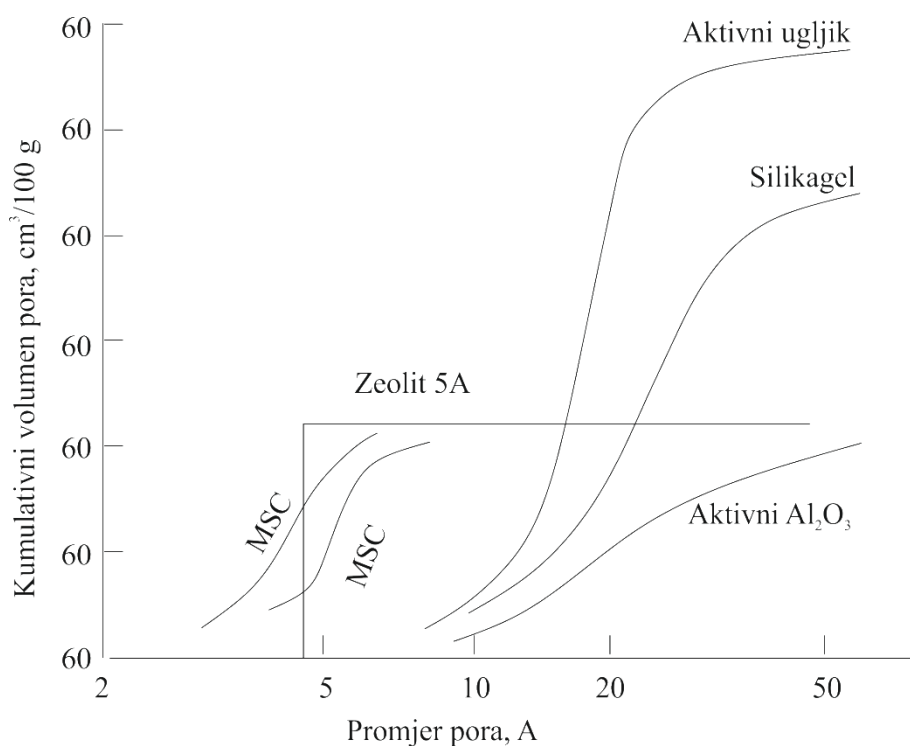


Slika 11. Fizikalna i kemijska adsorpcija

U tablici 2 uspoređene su glavne karakteristike fizikalne i kemijske adsorpcije. Fizikalna adsorpcija nalazi komercijalnu primjenu u separacijskim procesima i procesima pročišćavanja plinovitih i kapljevih smjesa, dok je kemijska adsorpcija karakteristična za katalitičke procese.

Tablica 2. Usporedba fizikalne i kemijske adsorpcije

Fizikalna adsorpcija	Kemijska adsorpcija
Nije specifična	Vrlo specifična
Bez prijenosa elektrona	Prijenos elektrona rezultira stvaranjem veze
Brza, ne treba se aktivirati, reverzibilna	Zahtijeva energiju aktivacije, može biti spora i ireverzibilna
Ne dolazi do disocijacije adsorbata	Može doći do disocijacije
Jednoslojna ili višeslojna	Isključivo jednoslojna
Značajna pri relativno niskim temperaturama	Moguća u širokom rasponu temperatura
Entalpije su reda veličine -20 kJ/mol	Entalpije su reda veličine -200 kJ/mol
Porast temperature negativno utječe	Porast temperature prvo pozitivno a zatim negativno utječe



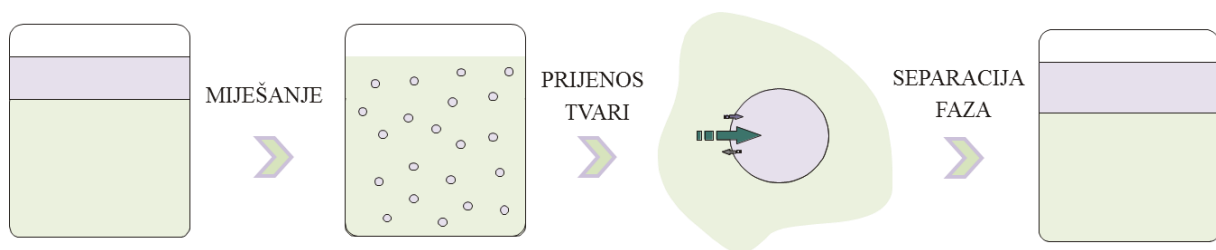
Slika 12. Raspodjela veličina pora komercijalnih adsorbensa

Većina komercijalnih adsorbensa porozni su ($0,2 < \varepsilon < 0,71$) i imaju širok raspon veličina pora što im osigurava dovoljno veliku specifičnu površinu ($80 \text{ m}^2/\text{g} < S_m < 1200 \text{ m}^2/\text{g}$), slika 12.

Proces predobrade otpadnog ulja može se provoditi primjerice adsorpcijom korištenjem adsorbensa kao što su aktivni ugljen i različiti minerali glina: bentonit, kaolit, smektit.

2.4.2. Ekstrakcija ¹⁴

Ekstrakcija je separacijski proces uklanjanja jedne ili više komponenti iz čvrste ili kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala. Ovisno o agregatnom stanju smjese koja se pročišćava (kapljevina ili krutina) postoji ekstrakcija kapljevina - kapljevina i ekstrakcija kapljevina - krutina. Da bi ekstrakcija bila učinkovita potrebno je osigurati veliku međufaznu površinu između dvije nemješljive faze kako bi se potaknuo brži i bolji prijenos tvari iz jedne faze u drugu. Povećanje međufazne površine postiže se intenzivnim miješanjem kapljevite smjese sa selektivnim otapalom. Tijekom ekstrakcije, pojna smjesa se miješa sa selektivnim otapalom te dolazi međufaznog prijenosa tvari, slika 13. Komponenta koju je potrebno ukloniti iz smjese sudjeluje u procesu prijenosa tvari dok primarno i sekundarno ne sudjeluju. Nakon postizanja ravnoteže, faze se separiraju, a selektivno otapalo se regenerira da bi se moglo ponovno koristiti u procesima.



Slika 13. Stupnjevi ekstrakcije

Za proces ekstrakcije, neophodno je odabrati odgovarajuće otapalo koje će zadovoljiti propisane kriterije:

- dobra topljivost ključne komponente
- nemješljivost otapala
- velika razlika u gustoći
- regeneracija otapala
- mala viskoznost
- niski tlak para
- kemijska i toplinska stabilnost otapala
- siguran rad.

Iako je za separaciju kapljevitih smjesa uglavnom prvi izbor destilacija, ekstrakcija se koristi kada je potrebno izdvojiti anorganske tvari iz organskih ili vodenih otpina, za izdvajanje komponenata prisutnih u malim koncentracijama, za separaciju toplinski osjetljivih komponenata, za separaciju komponenata bliskih temperatura vrelišta te azeotropa. Mnogi komercijalni industrijski separacijski procesi pokušavaju se zamijeniti ekstrakcijom s obzirom da se radi o procesu koji se provodi u blagim uvjetima, odnosno pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Glavni nedostatak procesa je upravo vezan za odabir odgovarajuće otapala, koje osim što mora zadovoljiti navedene zahtjeve mora biti i ekološki prihvatljivo.



Slika 14. Primjena ionskih kapljevitina i niskotemperaturnih eutektičkih otapala

Većina otapala koja su u komercijalnoj primjeni su hlapiva organska otapala. Da bi proces bio ekološki prihvatljiv, otapalo ne smije biti štetno za okoliš, pa je cijeli niz istraživanja posvećen razvoju novih ekološki prihvatljivih otapala. Tako je došlo do razvoja ionskih kapljevitina i niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Ionske kapljevine¹⁰ definiraju se kao soli s temperaturom tališta nižom od temperature vrelišta vode. Niskotemperaturna eutektička otapala sastoje se od dviju ili više komponenata povezanih vodikovim vezama s temperaturom tališta nižom od tališta pojedinačnih komponenata. 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 kapljevitina, odnosno donora ili

akceptora vodikove veze kod niskotemperaturnih eutektičkih otapala. Pri tome su niskotemperaturna eutektička otapala jeftinija, jednostavnije se pripravljaју te su manje toksična. Zbog izuzetnih svojstava, obje vrste otapala našle su primjenu u različitim procesima, slika 14.

Istraživana je primjena obje vrste otapala u procesima predobrade sirovina za proizvodnju biodizela, sintezi biodizela kao i uklanjanju nešistoća iz biodizela.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. CILJ

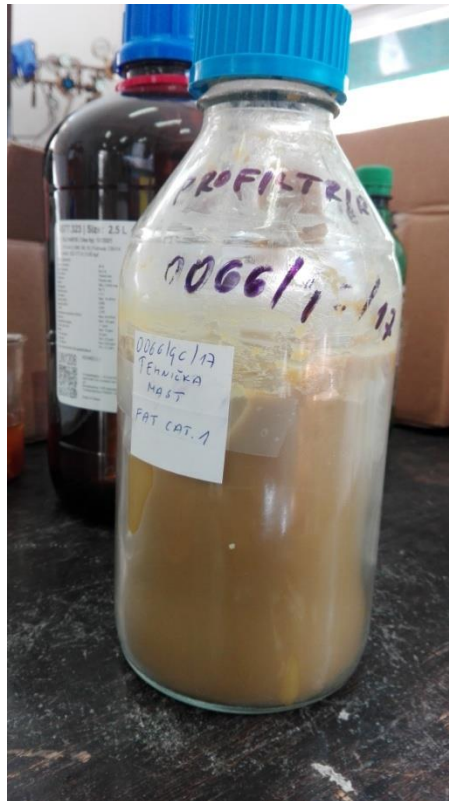
Cilj ovog završnog rada je istražiti mogućnost primjene adsorpcije za snižavanje koncentracije metala te ekstrakcije za snižavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina prisutnih u otpadnim životinjskim mastima kako bi se dobila sirovina pogodna za sintezu biodizela. Za adsorpciju su korištena dva adsorbensa, a za ekstrakciju odabrane ionske kapljevine i niskotemperaturna eutektička otapala. Snižavanje kiselinskog broja provedeno je i kiselom esterifikacijom te pomoću glicerola.

3.2. Materijali

Otpadna životinjska mast kategorije K1 nabavljeno je od Agroproteinke, a otpadno ulje iz ugostiteljskih objekata. Za adsorpciju su korištena dva komercijalna katalizatora na bazi bentonita, Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF. Karakteristike sirovina i adsorbensa dane su u prilogu ovog rada. Ionske kapljevine (1-pentil-3-metilimidazolijev bis(trifluorometilsulfonil)imid ili $[C_5mim][Tf_2N]$, 1-heptil-2,3-dimetilimidazolijev bis(trifluorometilsulfonil)imid ili $[C_7mmim][Tf_2N]$, 1-benzil-3-metilimidazolijev bis(trifluorometilsulfonil) ili $[bzmim][Tf_2N]$, 1-heksil-3,5-dimetilpiridinijev bis(trifluorometilsulfonil)imid $[C_6mmpy][Tf_2N]$ te 1-etil-3-metilimidazolijev etilsulfat ili $[C_2mim][EtSO_4]$) i niskotemperaturna eutektička (kolin klorid:etilen glikol (1:2,5) ili ChClEG i kolin klorid:jabučna kiselina (1:1) s 30 % vode ili ChClMa) otapala su sintetizirana, odnosno pripravljena na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu te na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

3.3. Adsorpcija

Adsorpcija se provodila u reaktorima opremljenim mehaničkim miješalom pri temperaturama 50, 60 i 70 °C. Kako je otpadna životinjska mast u čvrstom stanju prije dodavanja dsorbensa bilo ju je potrebno otopiti. Otopljena mast zagrijavana je kako bi se uklonila zaostala voda.

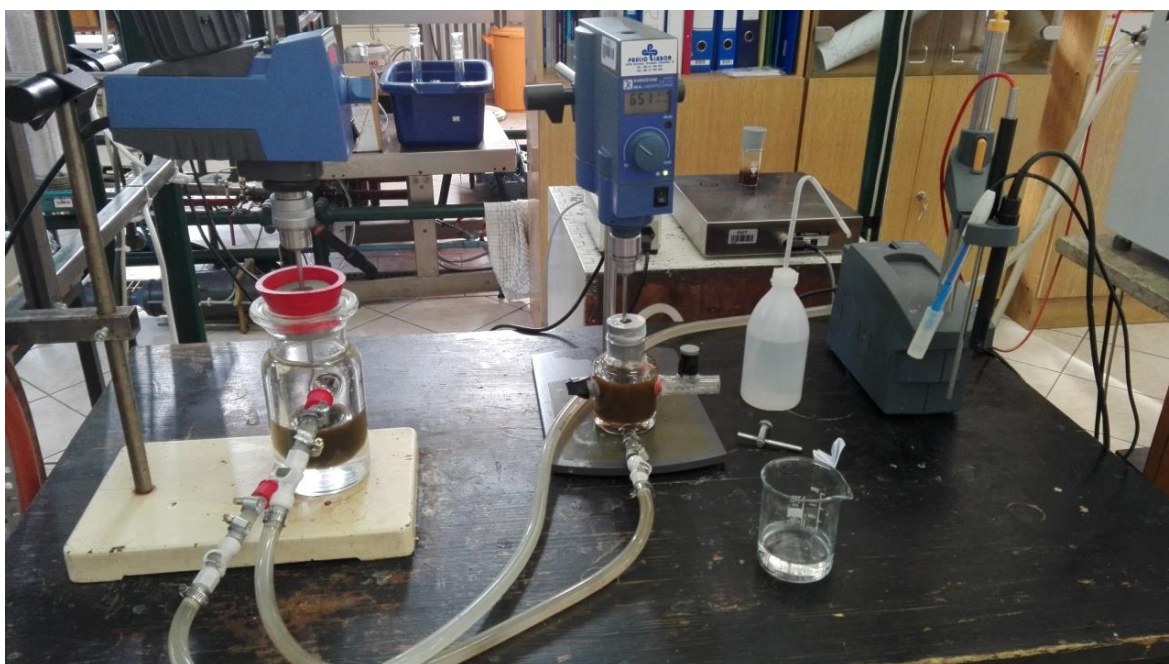


Slika 15. Profiltrirana otpadna mast za obradu



Slika 16. Otpadna mast i adsorbensi prije provođenja eksperimenta

Nakon toga se otpadna mast zajedno s adsorbensom stavlja u reaktor te se smjesa miješa pri definiranim uvjetima temperature. Maseni omjer adsorbensa i masti bio je 0,05 a brzina vrtnje miješala 500 o/min. Vrijeme provođenja adsorpcije je 2h ili 3 h. Stalna temperatura održava se uz pomoć termostata *Julabo CF41*. Na slici 7. prikazana je aparatura za proces adsorpcije.



Slika 17. Aparatura korištena za proces adsorpcije

Nakon što se provede proces adsorpcije potrebno je iz suspenzije ukloniti adsorbens. Uklanjanje adsorbensa provedeno je filtriranjem preko gaze ili centrifugiranjem.



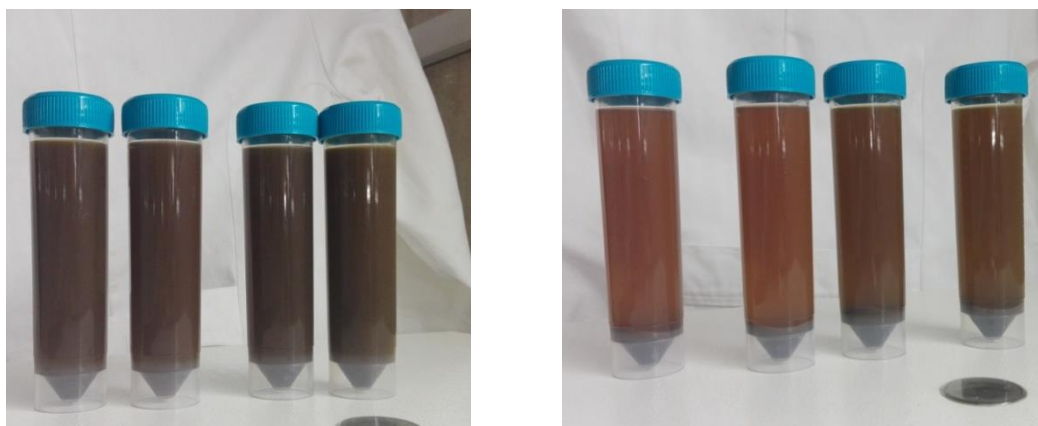
Slika 18. Separacija adsorbensa korištenjem gaze

U slučaju korištenja centrifuge smjesu je prethodno potrebno podjednako podijeliti u 4 kivete koje se stavljaju u centrifugu.



Slika 19. Prikaz centrifuge *Technica Centric 322A* i kiveta stavljenih unutra

Kao rezultat centrifugiranja dobije se adsorbens istaložen na dnu kivete i jasno odvojen od ostatka smjese što se vidi iz slike 20 (desno) .



Slika 20. Smjesa u kivetama prije i nakon centrifugiranja

Proces centrifugiranja proveden je na centrifugi *Tehnica Centric 322A* 3 minute pri 4000 okr/min.



Slika 21. Prikaz separiranog adsorbensa (lijevo) i obrađene otpadne masti (desno)

3.4. Ekstrakcija

Priprema sirovine prije same ekstrakcije provedena je na način opisan u prethodnom poglavlju. Ekstrakcija je provedena u istoj aparaturi kao i adsorpcija pri čemu je maseni omjer masti i otapala bio 1:1. Smjesa je bila zagrijana na 60 °C te je miješana 3 sata brzinom vrtnje miješala od 500 o/min.



Slika 22. Ekstrakcija u laboratoriju

3.5. Određivanje koncentracije metala u uzorcima

Količina metala u otpadnim jestivim uljima i životinjskim mastima određena je optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno vezane plazme (engl. ICP-OES - inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) 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 23.



Slika 23. ICP-OES spektrometar, Perkin Elmer, Optima 2000 DV

3.6. Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj govori o količini slobodnih masnih kiselina u ulju. Kiselinski broj je broj koji govori koliko miligrama kalijeve lužine treba da se neutraliziraju sve slobodne masne kiseline u 1g ulja ili masti.

Za određivanje kiselinskog broja korištene su sljedeće kemikalije: otopina fenolftaleina (indikator) , KOH, smjesa etanola i etera (1:1). 5 g otopljene masti otopi se u smjesi etanola i etera. U tikvicu se doda 5 kapi fenolftaleina. Otopina se titrira pomoću otopine KOH u etanolu ($c(\text{KOH})= 0,1 \text{ mol/dm}^3$) do točke titracije. Promjena boje otopine iz žute u narančasto-smeđu dokaz je da je došlo do točke titracije, odnosno neutralizacija. Kiselinski broj računa se prema sljedećem izrazu:

$$KB = \frac{V(\text{KOH}) \cdot c(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH})}{m(\text{ulja})} \cdot 1000 \quad (1)$$

3.7. Esterifikacija slobodnih masnih kiselina

Koncentracija slobodnih masnih kiselina u sirovini smanjena je metodom esterifikacije kiselinom. Kisela esterifikacija provodi se dva sata na konstantnoj temperaturi, 60 °C i pri brzini miješanja od 500 o/min. U reaktor se doda određena masa otopljene masti te se u definiranim odnosima dodaju metanol (40 % m/m) i koncentrirana sumporna kiselina (1 % m/V).

3.8. Određivanje raspodjele veličina pora adsorbensa

Raspodjela veličina pora adsorbensa određena je pomoću uređaja ASAP 2000 prikazanog na slici 24. Određivanje strukture pora i njihove raspodjele temelji se na BET (Brunauer, Emmett, Teller) metodi⁹², koja polazi od pretpostavke da su sve pore cilindričnog oblika. Mjeri se volumen plina, u ovom slučaju dušika, adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi. Kako su u stvarnim sustavima pore rijetko idealnog cilindričnog oblika, promjer pora se izražava ekvivalentnim promjerom iz volumena plina, V_p , i površine pora, S_p , prema:

$$d_{ekv} = 4 \cdot \frac{V_p}{S_p} \quad (2)$$

Na temelju dobivenih rezultata može se izračunati raspodjela veličina pora prema:

$$Q_3(x) = \frac{\Delta V}{\Delta \bar{x}}, \quad (3)$$

gdje je $Q_3(x)$ kumulativni udio pora manjih od x .



Slika 24. Uređaj za određivanje raspodjele veličina pora, ASAP 2000 Micromeritics

3.9. ^1H NMR analiza

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonance je analitička metoda koja koristi magnetska svojstva jezgri pojedinih atoma za analizu fizičkih i kemijskih svojstava molekule u kojoj se atomi nalaze. Bazira se na fenomenu nuklearne magnetske rezonancije i daje detaljnu informaciju o strukturi, dinamici i kemijskom okolišu molekule. Na temelju podataka iz spektra moguće je procijeniti udio metilnih estera masnih kiselina (FAME) u biodizelu. Signali odabrani za integraciju su onaj koji odgovara metoksi grupi metilnih estera (AMe) te signal α -karbonilnih metilenskih protona na 2,28 ppm (ACH2). Za procjenu se koristi slijedeća jednačica:

$$\% \text{ FAME} = 100 \cdot \frac{2 \cdot \text{AMe}}{3 \cdot \text{ACH2}}$$

NMR Spektrometar *Bruker Avance 300*, prikazan je na slici 25.



Slika 25. ^1H NMR Spektrometar Bruker Avance 300

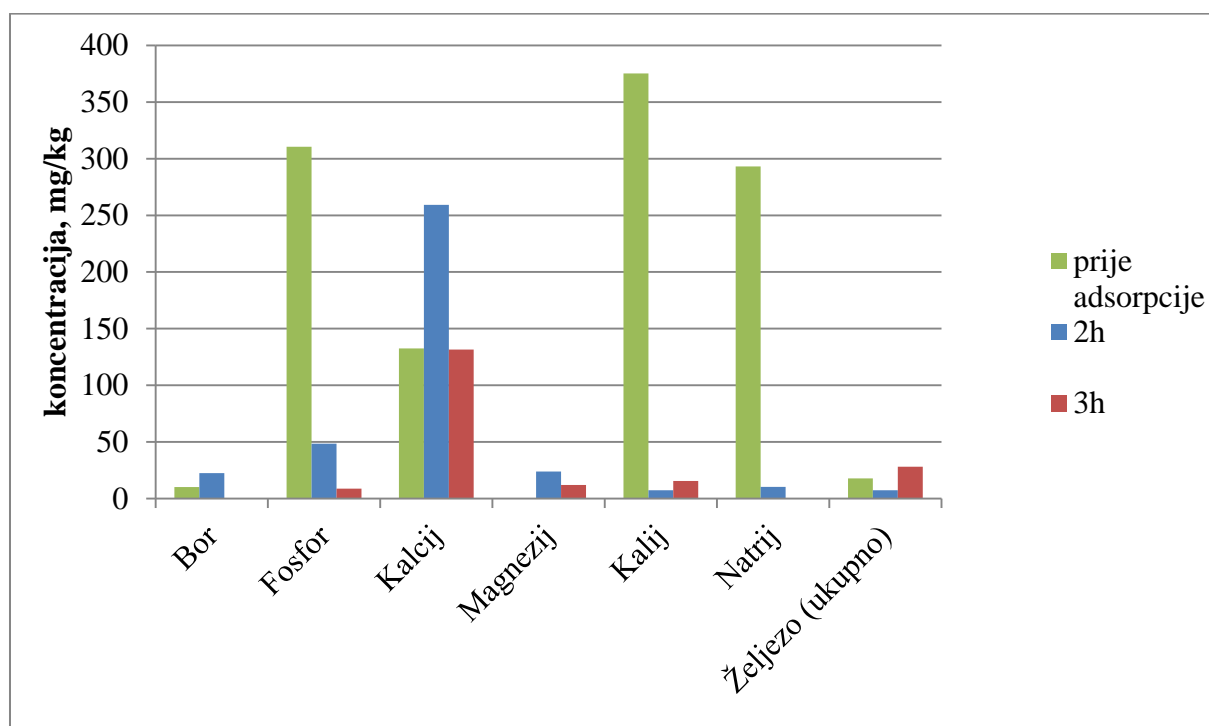
4. REZULTATI

4.1. ADSORPCIJA

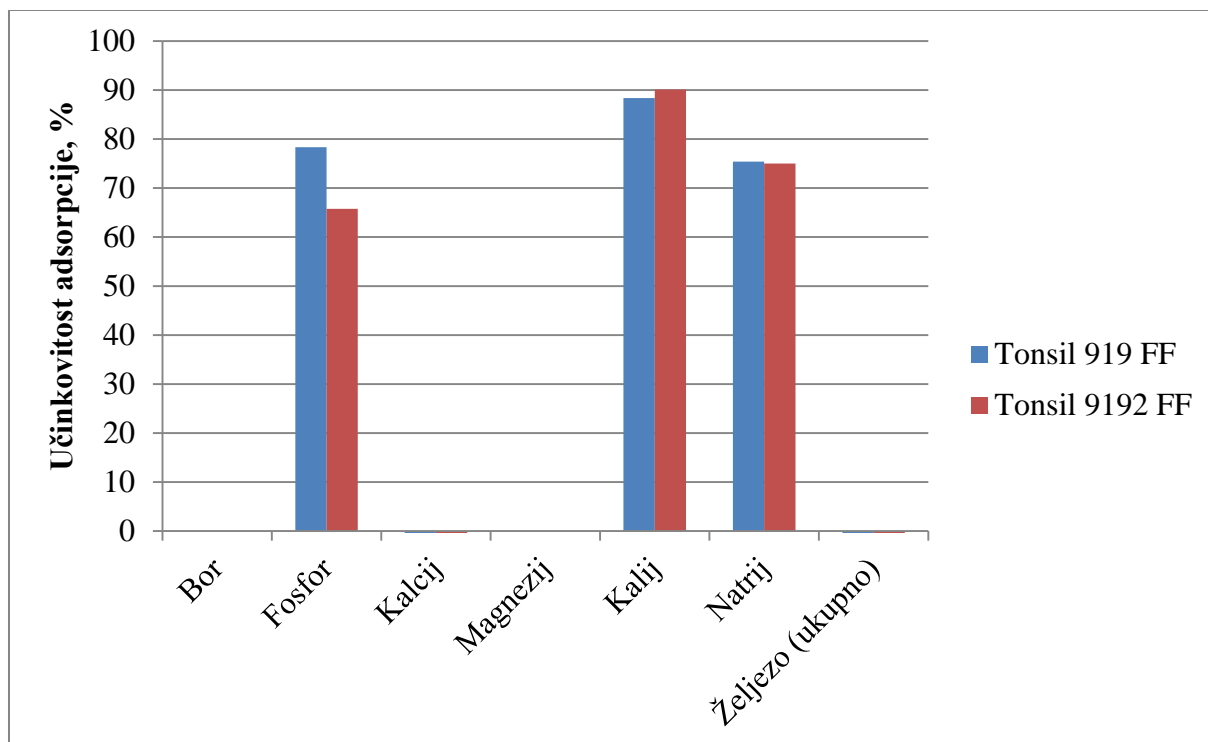
MAST

Tablica 2. Koncentracija metala u otpadnim životinjskim mastima i otpadnom jestivom ulju

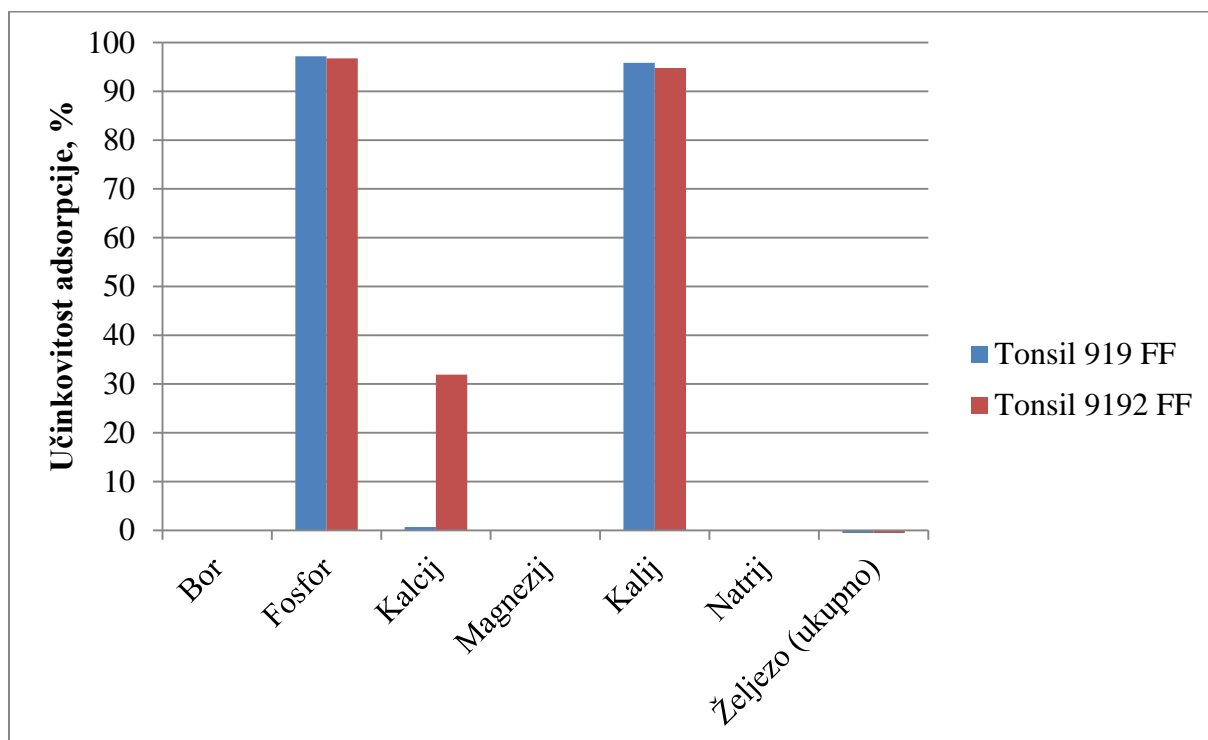
	Otpadne životinjske masti		Otpadno jestivo ulje
	K1	K3	
Bor	10,2	14,4	-
Kalcij	310,6	586,0	33,9
Kalij	132,5	1053,6	50,9
Fosfor	375,2	72,2	45,7
Magnezij	< 0,03	24,5	< 0,03
Natrij	293,1	254,2	70,7
Željezo	17,8	22,0	43,7
Ukupno	1139,4	2026,9	244,9



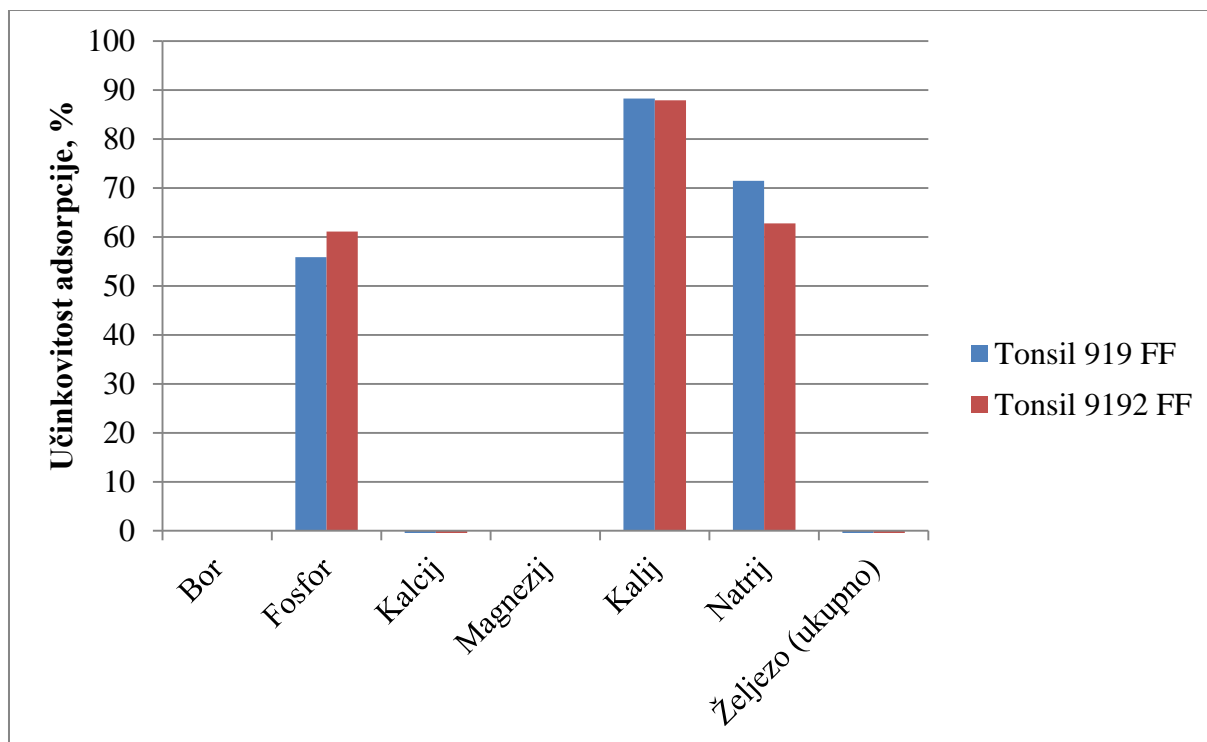
Slika 26. Učinkovitosti adsorpcije korištenjem masti K1 i adsorbensa Tonsil 919 FF trajanjem adsorpcije 2h i 3h



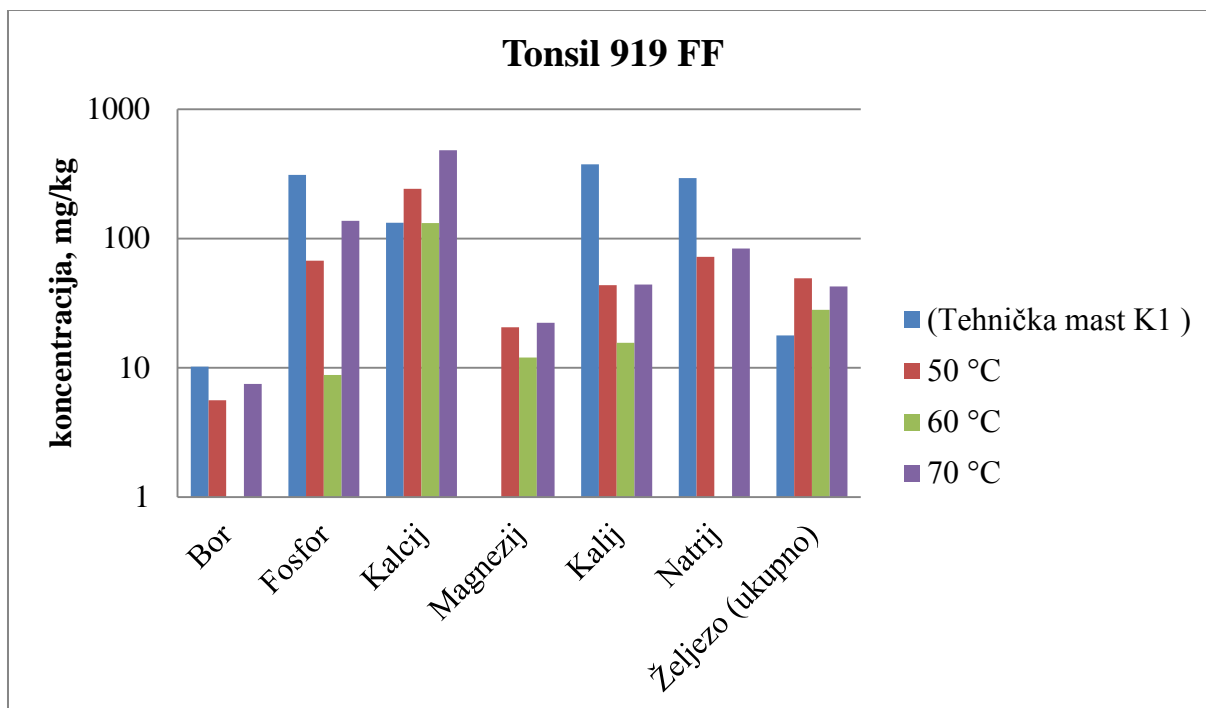
Slika 27. Učinkovitosti adsorpcije pri temperaturi 50°C korištenjem adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF



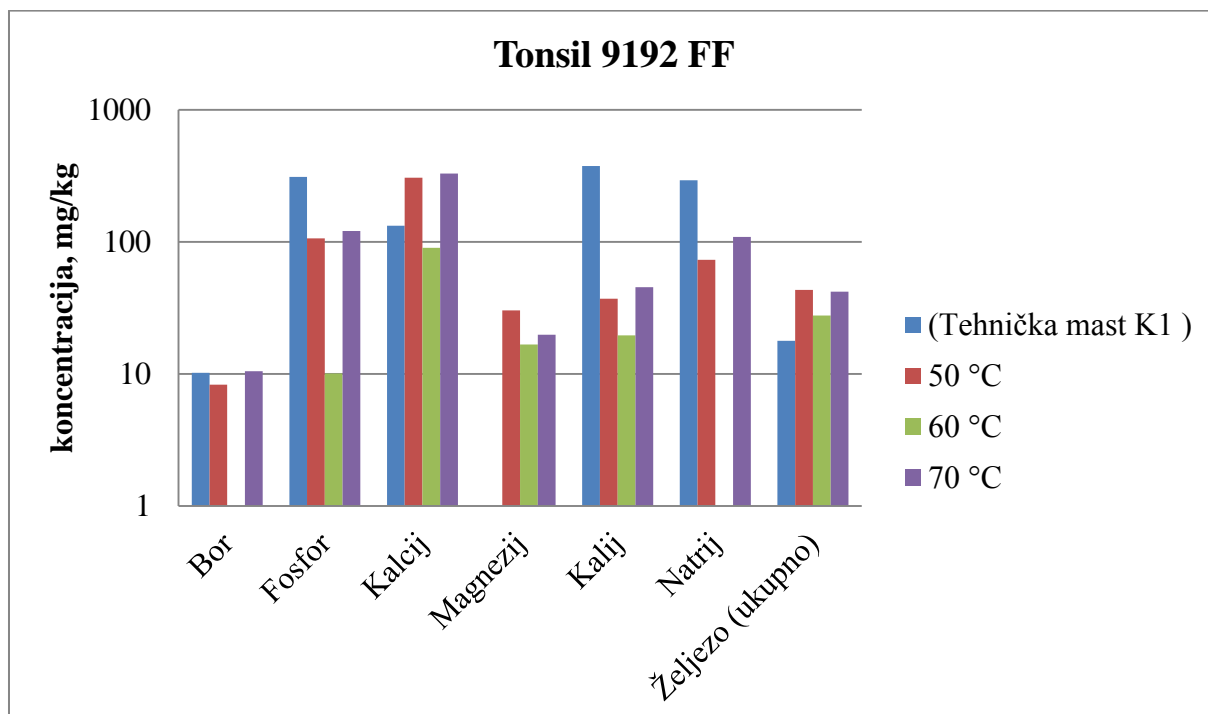
Slika 28. Učinkovitosti adsorpcije pri 60°C korištenjem adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF



Slika 29. Učinkovitosti adsorpcije pri 70°C korištenjem adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF

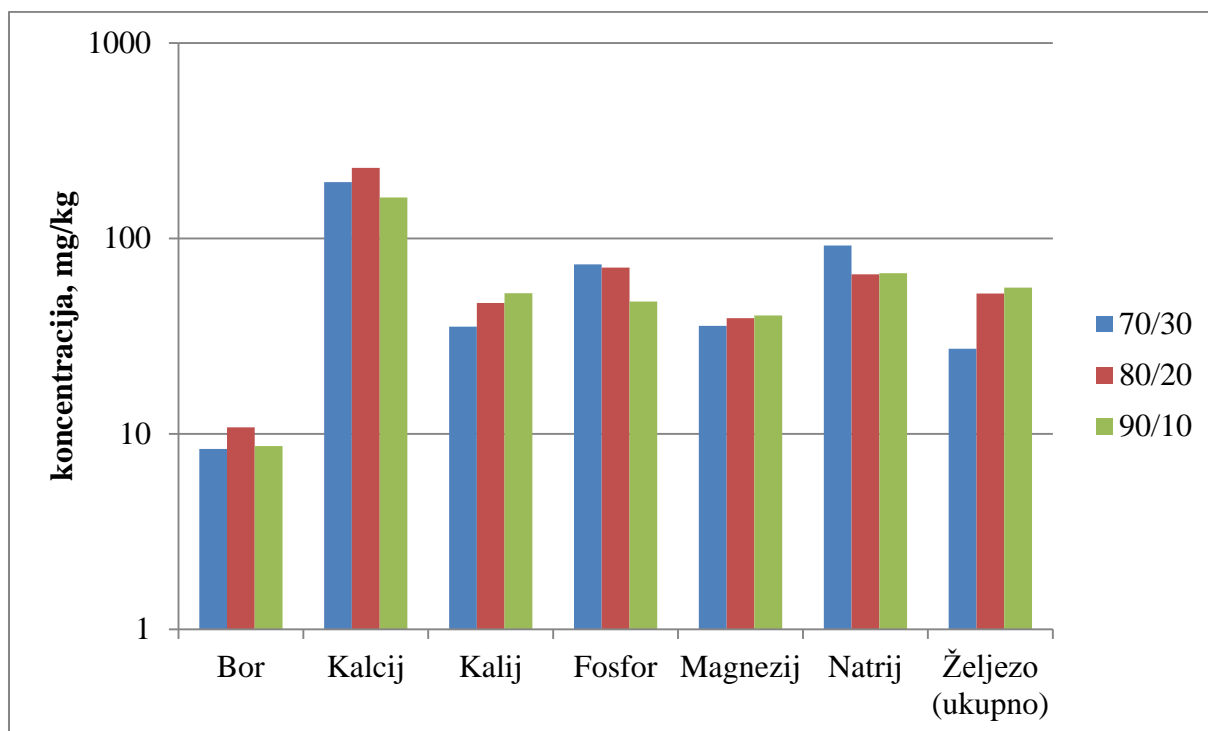


Slika 30. Utjecaj temperature na koncentraciju metala u otpadnoj životinjskoj masti korištenjem adsorbensa Tonsil 919 FF



Slika 31. Utjecaj temperature na koncentraciju metala u otpadnoj životinjskoj masti korištenjem adsorbensa Tonsil 9192 FF

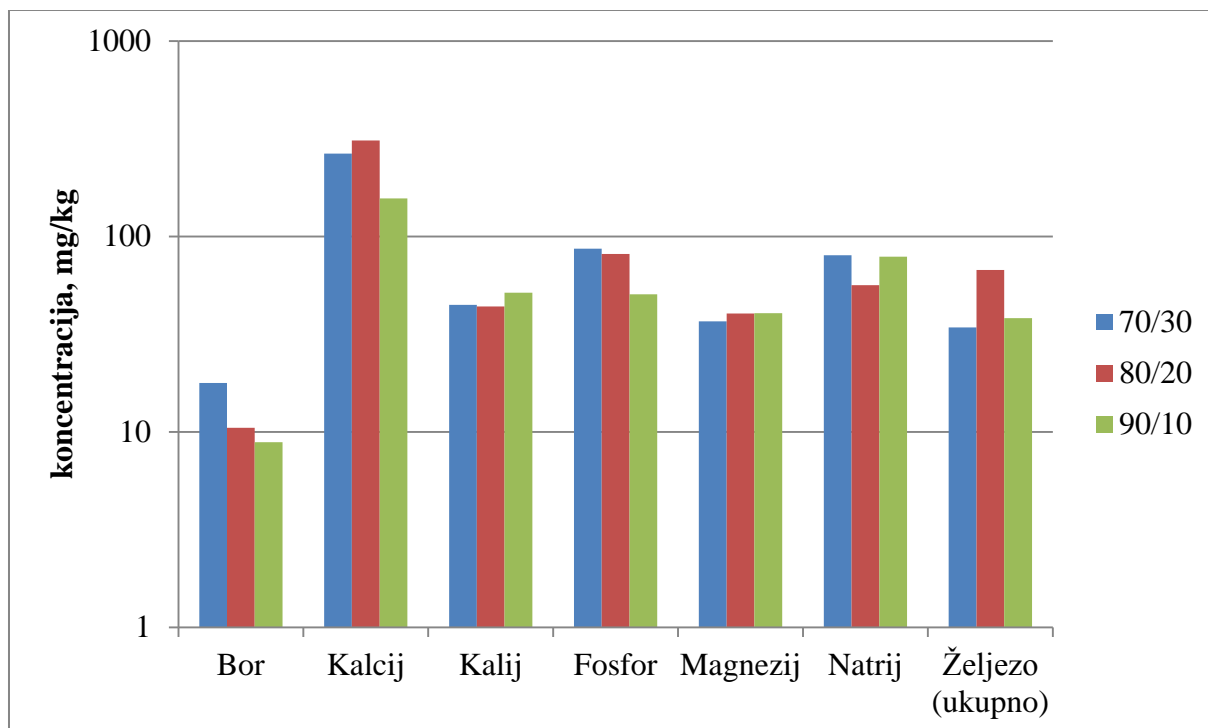
ULJE I MAST



Slika 32. Koncentracije metala u otpadnoj masti K3 korištenjem adsorbensa Tonsil 919 FF za različite omjere mase ulja i masti

Tablica 3. Efikasnost adsorpcije metala iz smjese masti K3 i otpadnog ulja korištenjem adsorbensa Tonsil 919 FF

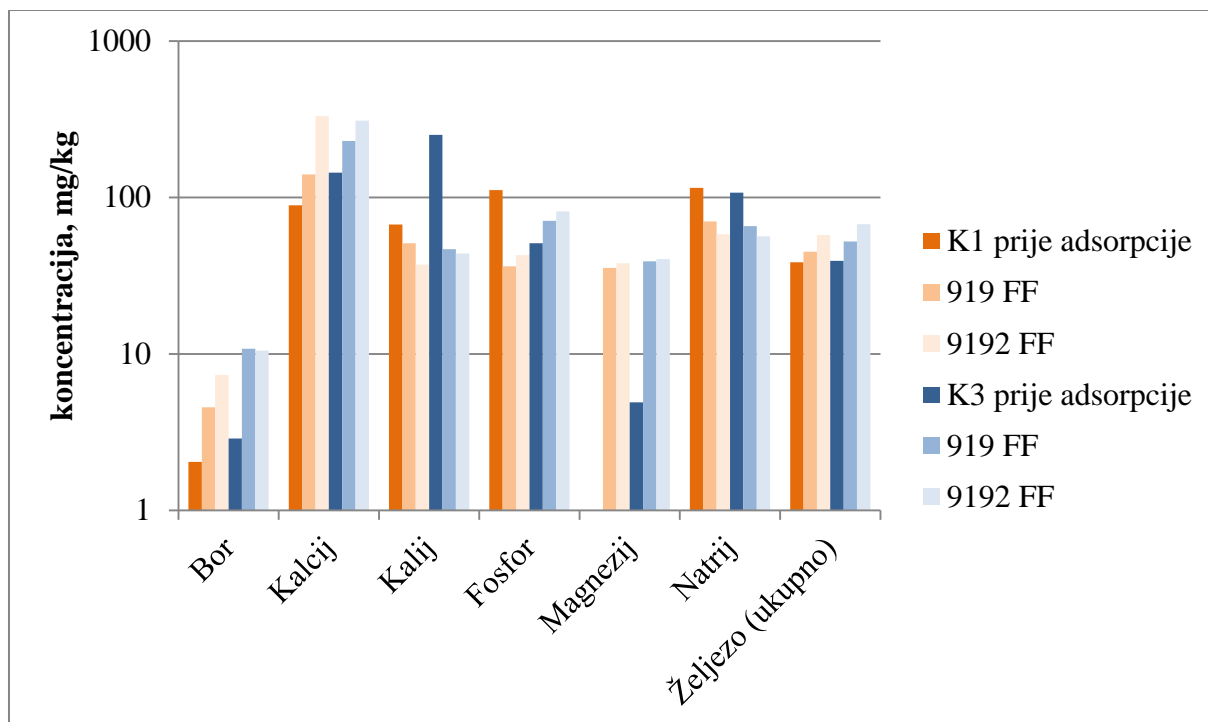
	Udio ulja, %	ε , %	Udio ulja, %	ε , %	Udio ulja, %	ε , %
Bor	70	-	80	-	90	-
Kalcij		2,67		-		-
Kalij		89,93		81,39		65,27
Fosfor		-		-		1,55
Magnezij		-		-		-
Natrij		26,84		38,92		25,44
Željezo		26,59		-		-



Slika 33. Koncentracije metala u otpadnoj masti K3 korištenjem adsorbensa Tonsil 9192 FF za različite omjere mase ulja i masti

Tablica 4. Efikasnost adsorpcije metala iz smjese masti K3 i otpadnog ulja korištenjem adsorbensa Tonsil 9192 FF

	Udio ulja, %	ϵ , %	Udio ulja, %	ϵ , %	Udio ulja, %	ϵ , %
Bor	70	-	80	-	90	-
Kalcij		-		-		-
Kalij		87,29		82,54		65,87
Fosfor		-		-		-
Magnezij		-		-		-
Natrij		36,22		47,49		11,51
Željezo		7,77		-		8,02



Slika 34. Usporedba koncentracija metala K1 i K3 otpadnih masti za maseni omjer ulja i masti 80/20

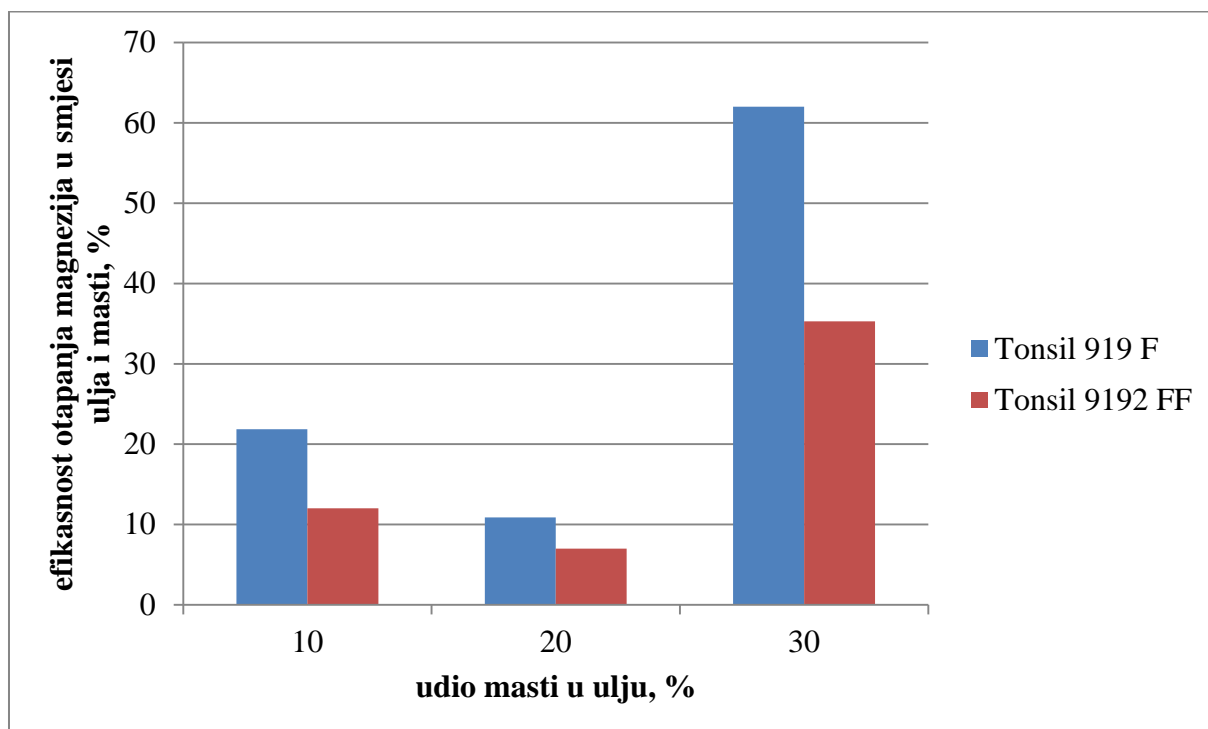
Tablica 5. Efikasnost adsorpcije metala iz smjese masti K1 i otpadnog ulja korištenjem adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF za smjesu sa 80 % ulja

	Tonsil 919 FF	Tonsil 9192 FF
Bor	-	-
Kalcij	-	-
Kalij	24,13	44,51
Fosfor	67,47	61,56
Magnezij	-	-
Natrij	38,97	49,47
Željezo	-	-

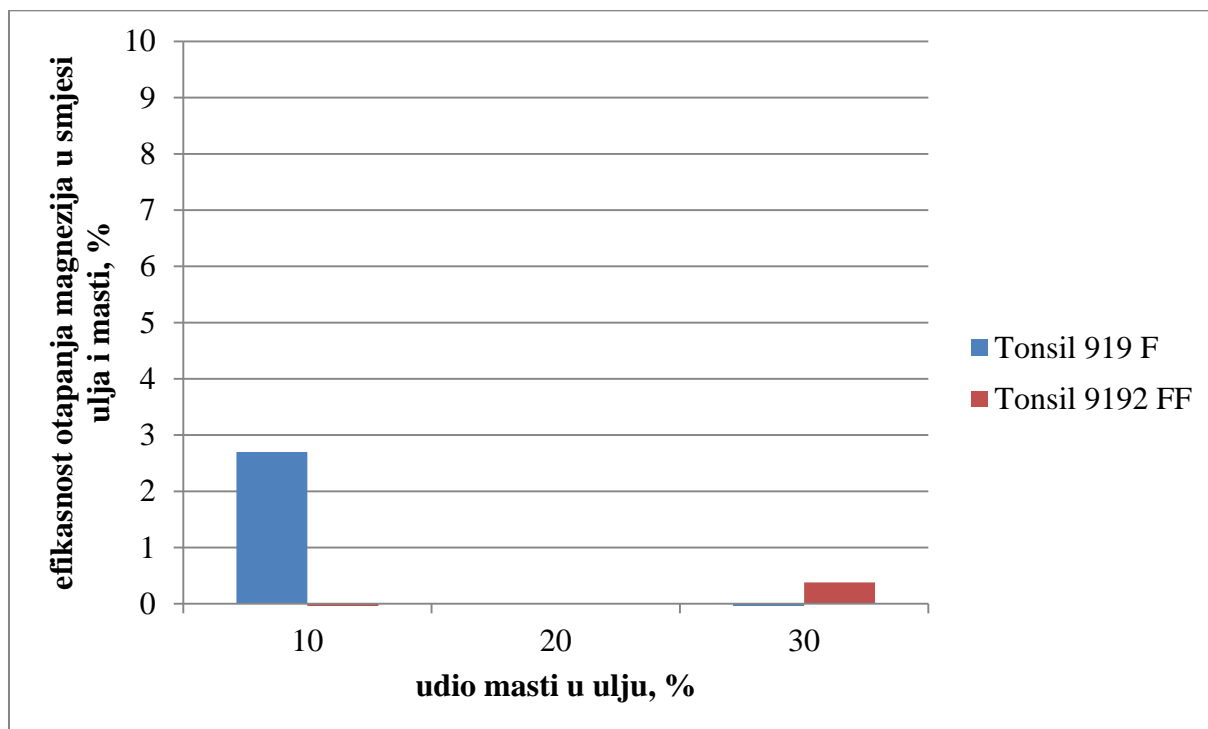
Tablica 6. Ukupna koncentracija metala u polaznoj sirovini i nakon adsorpcije

Kategorija otpadne masti	Maseni omjer ulje/mast	Prije adsorpcije	Nakon adsorpcije	
			Tonsil 919 FF	Tonsil 9192 FF
K1	80/20	423,8	383,3	572,4
K3	70/30	779,5	466,7	566,1
	80/20	601,3	515,2	610,2
	90/10	423,1	433,7	425,4

ADSORBENSI

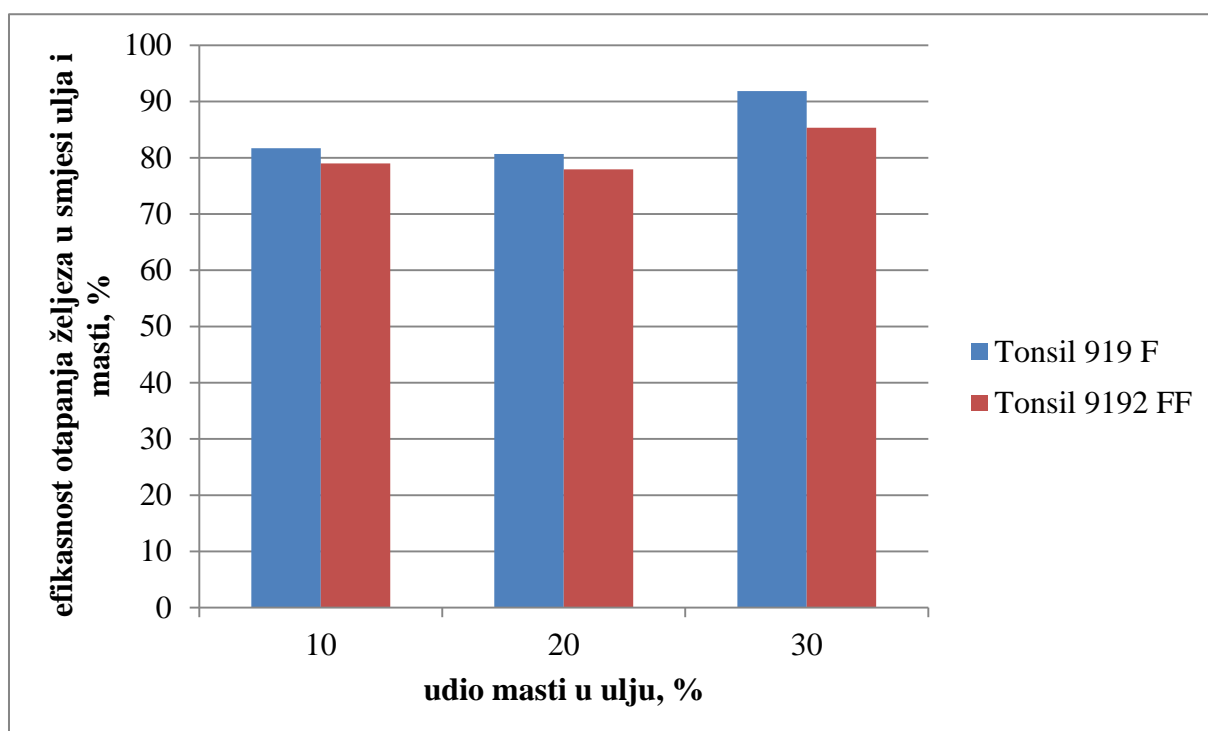


Slika 35. Analiza adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF korištenih u otpadnoj masti K1 s obzirom na efikasnost otapanja magnezija u smjesi ulja i masti u odnosu na udio masti u ulju

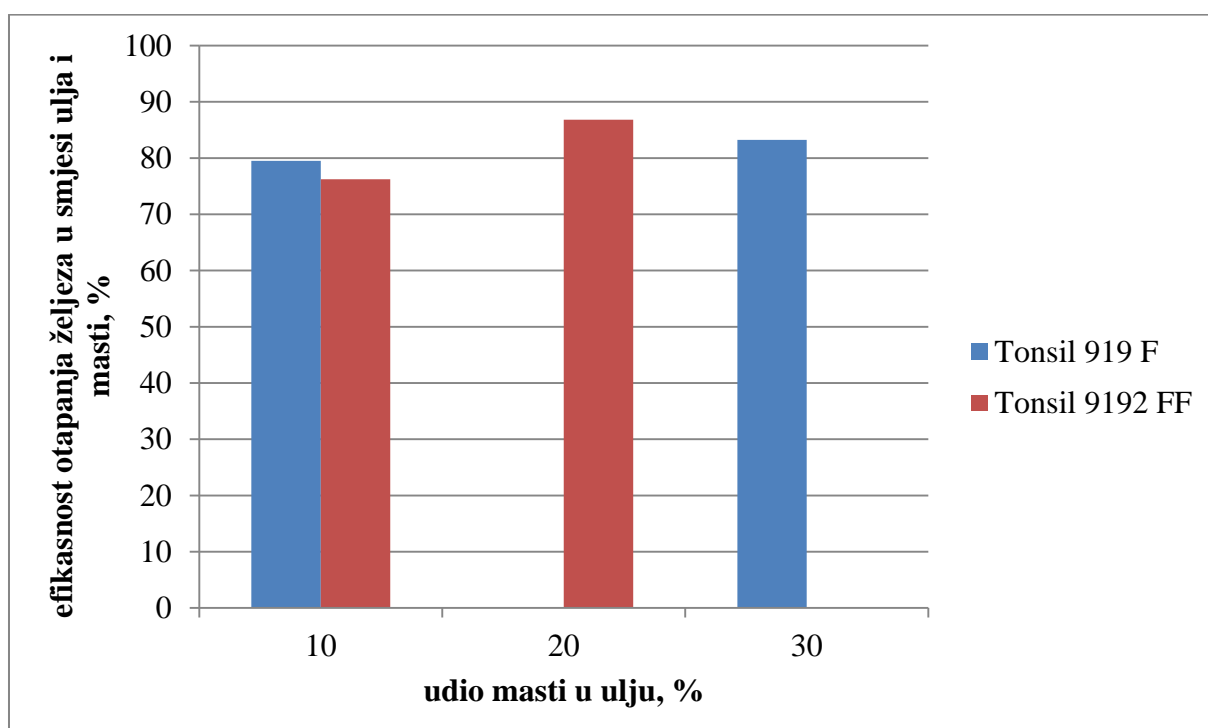


Slika 36. Analiza adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF korištenih u otpadnoj masti K3

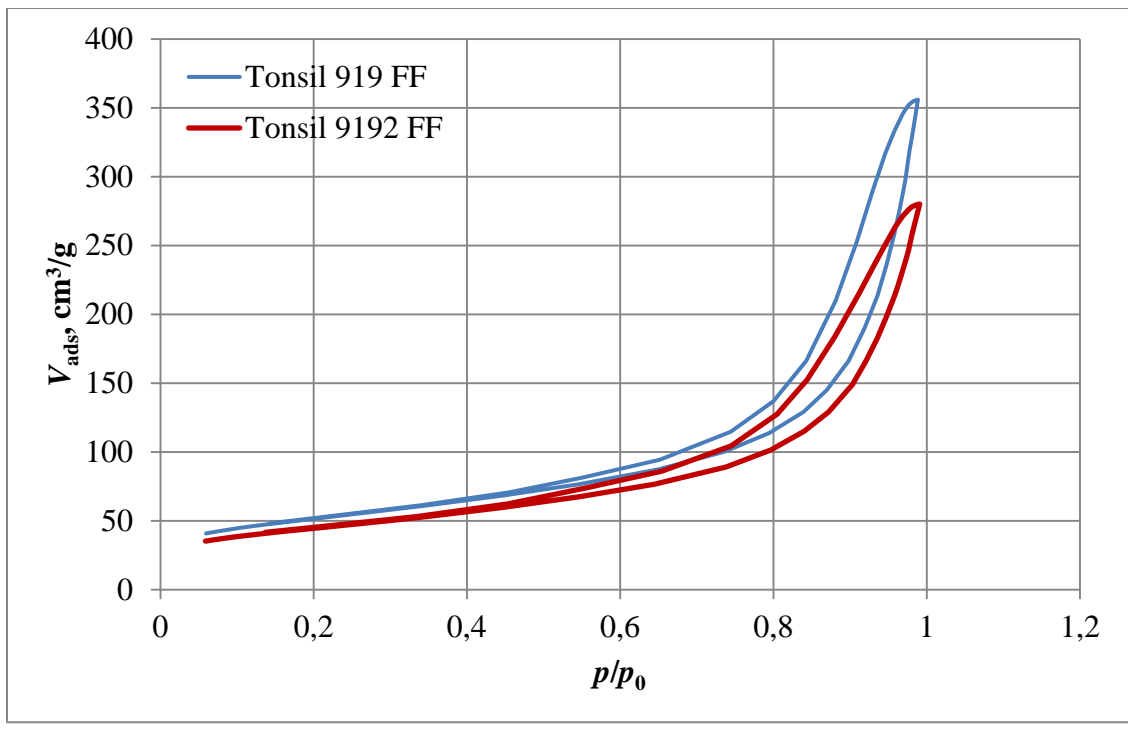
s obzirom na efikasnost otapanja magnezija u smjesi ulja i masti u odnosu na udio masti u ulju



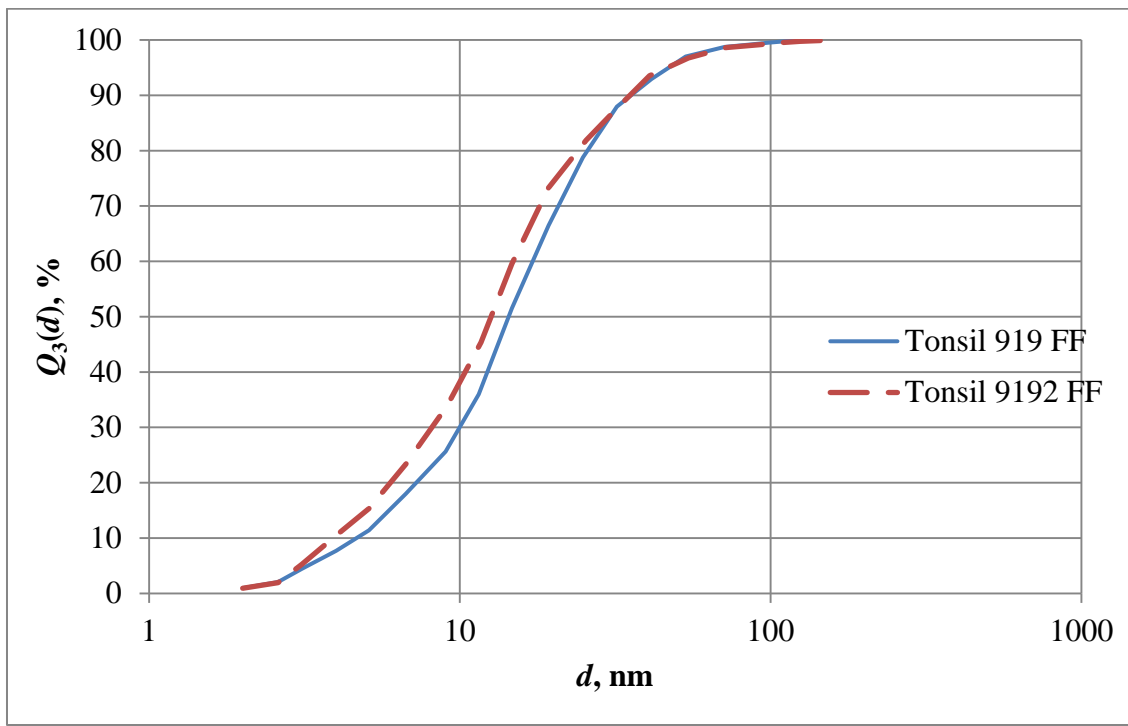
Slika 37. Analiza adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF korištenih u otpadnoj masti K1 s obzirom na efikasnost otapanja željeza u smjesi ulja i masti u odnosu na udio masti u ulju



Slika 38. Analiza adsorbensa Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF korištenih u otpadnoj masti K3 s obzirom na efikasnost otapanja željeza u smjesi ulja i masti u odnosu na udio masti u ulju



Slika 39. Sorpcijske izoterme adsorbensa

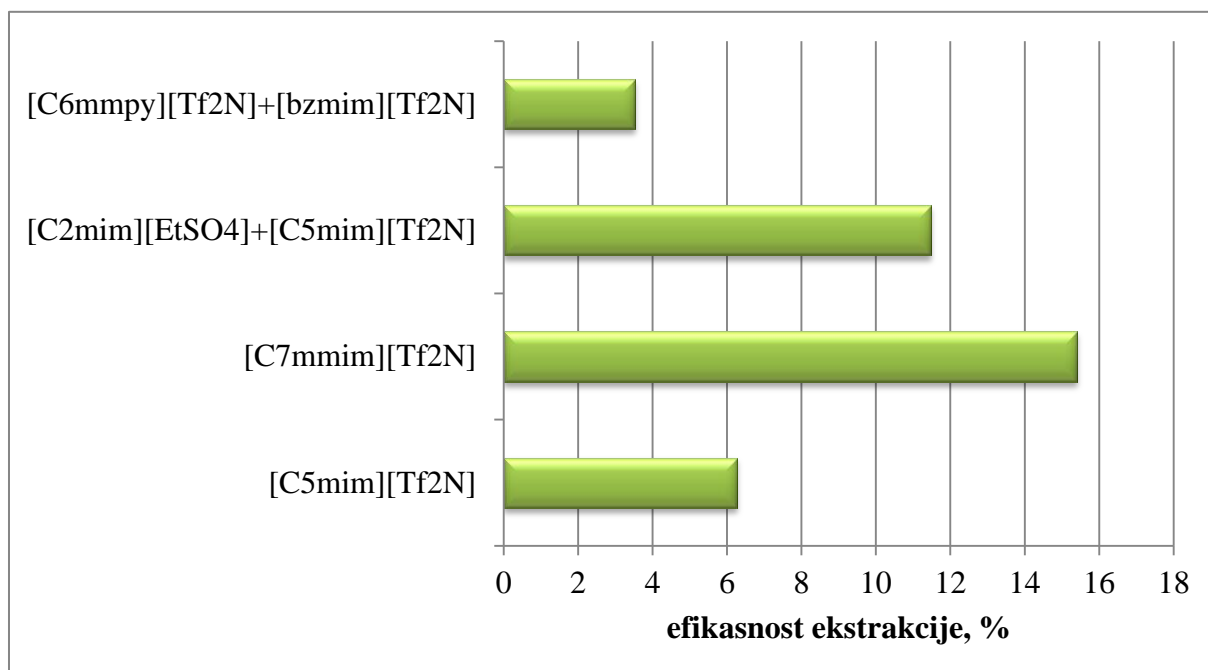


Slika 40. Raspodjela veličina pora adsorbensa

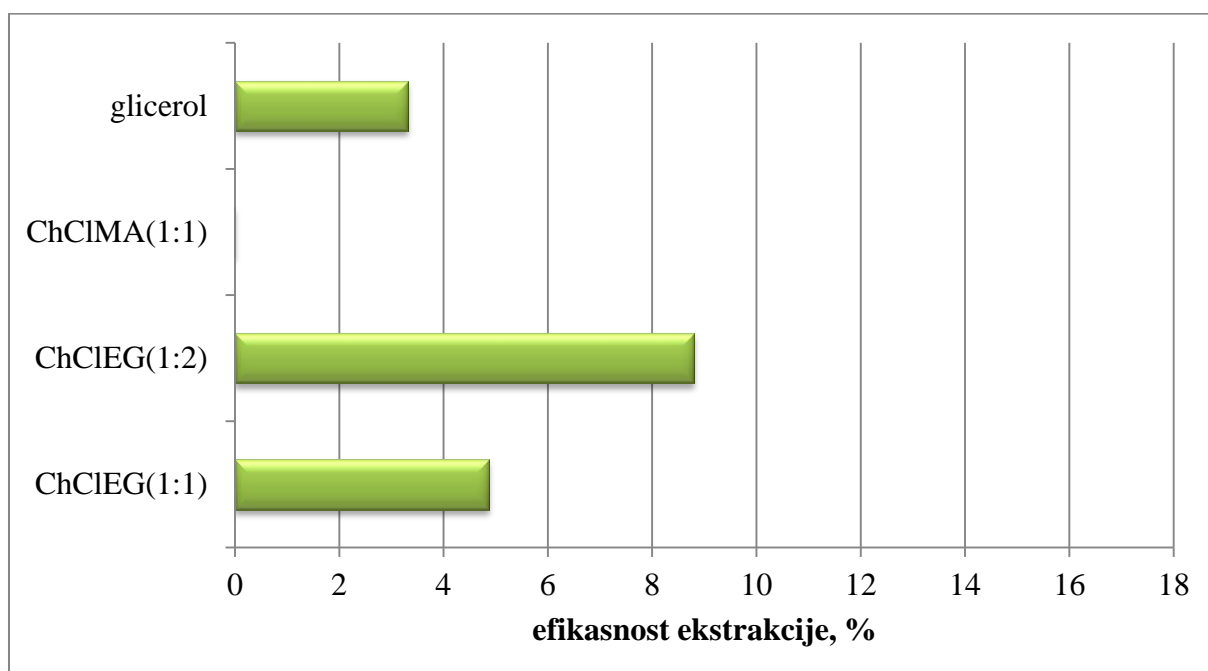
Tablica 7. Srednji promjer pora, specifični volumen i površina pora adsorbensa

adsorbens		$S, \text{ m}^2/\text{g}$	$d_p, \text{ nm}$	$V_p, \text{ cm}^3/\text{g}$
Tonsil 919 FF	BET	184,242	10,7476	
	adsorpcija	178,2047	11,8982	0,530080
	desorpcija	195,5302	11,3951	0,557024
	mikropore	28,3932		0,011608
Tonsil 9192 FF	BET	159,4837	9,8091	
	adsorpcija	156,9292	10,7195	0,420553
	desorpcija	175,0166	10,0373	0,439174
	mikropore	24,6430		0,010055

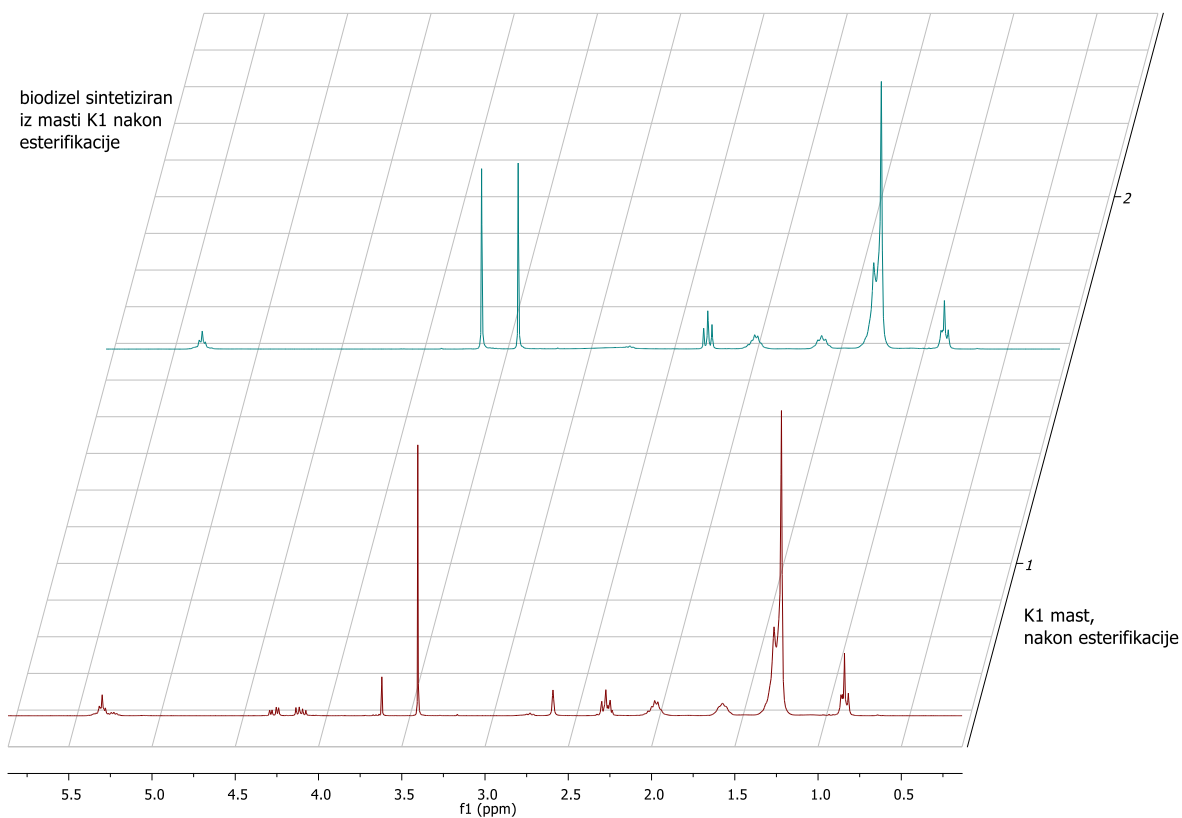
4.2. EKSTRAKCIJA



Slika 41. Efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina pomoću ionskih kapljevina



Slika 42. Efikasnost ekstrakcije slobodnih masnih kiselina pomoću niskotemperaturnih eutektičkih otapala



Slika 43. ^1H NMR spektri otpadne životinjske masti kategorije K1 nakon esterifikacije te sintetiziranog biodizela (udio metilnih estera masnih kiselina = 99,01 %)

Tablica 8. Koncentracija glicerida i glicerola u masti kategorije K1

Slobodni glicerol, %	0,109
Monogliceridi, %	0,160
Digliceridi, %	3,160
Trigliceridi, %	17,750
Ukupni glicerol, %	2,439

Tablica 9. Koncentracije metilnih estera masnih kiselina u biodizelu sintetiziranom iz otpadne životinjske masti kategorije K1

Struktura FAME	w/%
C6:0	0,0
C8:0	0,0
C10:0	0,0
C11:0	0,0
C12:0	0,1
C13:0	0,0
C14:0	1,7
C14:1	0,2
C15:0	0,2
C16:0	20,4
C16:1	2,4
C17:0	0,6
C18:0	13,3
C18:1	34,5
C18:2	7,9
C18:3	0,0
C20:0	0,2
C20:1	0,5
C20:5	0,0
C22:0	0,0
C22:1	0,0
C24:0	0,1
C24:1	0,2
Zasićeni	36,6
Mononezasićeni	37,8
Polinezasićeni	7,9

5.RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnosti primjene adsorpcije za snižavanje koncentracije metala te ekstrakcije za snižavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina u otpadnoj životinjskoj masti, kako bi se dobila sirovina pogodna za sintezu biodizela. U tablici 2 prikazane su koncentracije metala prisutnih u otpadnim životinjskim mastima kategorija K1 i K3 te otpadnog jestivog ulja. Otpadna životinjska mast kategorije K3 ima najveću koncentraciju metala, a otpadno jestivo ulje najmanju. 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.

Uklanjanje metala iz otpadne životinjske masti

Za snižavanje koncentracije metala iz otpadne životinjske masti adsorpcijom, korištena su dva komercijalna adsorbensa: Tonsil 919 FF i Tonsil 9192 FF. Na početku je istraženo kako vrijeme trajanja adsorpcije utječe na učinkovitost separacijskog procesa, a dobiveni rezultati za adsorbens Tonsil 919 FF prikazani su na slici 26. Usporedbom dobivenih rezultata može se uočiti da su se koncentracije fosfora, kalija i natrija snizile u velikoj mjeri, dok su se koncentracije ostalih metala povećale. Ukupna koncentracija metala se s početnih 1192,2 mg/kg nakon 2 sata smanjila na 356,5 mg/kg a nakon 3 sata na 196,1, pa je za vrijeme trajanja adsorpcije odabrano 3 sata. Nadalje je istraženo kako temperatura utječe na učinkovitost adsorpcije metala pomoću oba adsorbensa. Usporedbeni rezultati za oba adsorbensa prikazani su na slikama od 27 do 29. Može se zaključiti da su oba adsorbensa približno jednako učinkovita. Međutim, ako se usporede ukupne koncentracije metala nakon adsorpcije (pri 50 °C: 500,9 mg/kg; pri 60 °C: 196,1 mg/kg i pri 70 °C: 818,9 mg /kg), očito je da je najpovoljnija temperatura 60 °C. Na slikama 30 i 31 prikazane su koncentracije pojedinih metala u otpadnoj životinjskoj masti prije i nakon adsorpcije pri sve tri temperature za svaki adsorbens posebno. Na slikama se uočava porast koncentracija pojedinih metala u odnosu na sirovinu što upućuje u topljivost adsorbensa u životinjskoj masti te vodi do zaključka da adsorbensi nisu pogodni za uklanjanje metala iz otpadne životinjske masti.

Sa svrhom smanjenja početne koncentracije metala u polaznoj sirovini, otpadne životinjske masti kategorije K1 i K3 pomiješane su u definiranim omjerima s otpadnim jestivim uljem te su ponovljeni eksperimenti. Na slikama 32 i 33 prikazan je utjecaj masenog omjera otpadnog

jestivog ulja i otpadne životinjske masti na koncentraciju pojedinih metala za oba korištena adsorbensa. Koncentracija svih metala, osim željeza, u otpadnom je ulju manja nego u otpadnim životinjskim mastima (tablica 2) što rezultira porastom koncentracije željeza s porastom udjela ulja u smjesi. Za oba se adsorbensa može uočiti da su pogodni za uklanjanje kalija i natrija pri svim masenim omjerima ulja i masti tablica 4. Koncentracija kalija najviše se smanji pri masenom omjeru 70/30. Pri tom omjeru dolazi i do djelomične adsorpcije željeza. Međutim, kao i u slučaju čiste životinjske masti dolazi do porasta koncentracija ostalih metala zbog njihove topljivosti u polaznoj sirovini. Na slici 34 uspoređeni su rezultati dobiveni pri adsorpciji iz smjese otpadnog jestivog ulja i otpadnih životinjskih masti obje kategorije u masenom omjeru 80/20. Iz smjese masti kategorije K1 osim kalija i natrija može se uočiti pad koncentracije fosfora, dok koncentracije ostalih metala rastu. Očito je da sastav polazne sirovine utječe na učinkovitost adsorpcije pojedinih metala. Učinkovitost adsorpcije kalija manja je iz polazne sirovine koja sadrži mast kategorije K1 vjerojatno zbog učinkovitijeg uklanjanja fosfora, tablice 3, 4 i 5. Miješanjem ulja i masti početna koncentracija metala u masti smanjila što se vidi u tablici 6. Za smjese ulja i masti kategorija K1 i K3 uglavnom je učinkovitiji adsorbens Tonsil 919 FF, a učinkovitost adsorpcije metala raste s porastom udjela masti u smjesi.

S obzirom da je uočen porast koncentracije magnezija i ukupnog željeza, u novim i korištenim adsorbensima određena je koncentracija tih metala a rezultati su prikazani na slikama od 35 do 39. Oba adsorbensa otpuštaju magnezij i željezo, s time da su metali bolje topljivi u masti kategorije K1. Osim sadržaja magnezija i željeza, adsorbensima je eksperimentalno određena i raspodjela veličina pora. Sorpcijske izoterme i raspodjele veličina pora adsorbensa prikazane su na slikama 39 i 40. Sorpcijske su izoterme tipa V (prema Brunaueru) za koje je karakteristična histereza i višeslojna adsorpcija. Pri tome tijekom adsorpcije dolazi do istovremene višeslojne adsorpcije i kapilarne kondenzacije (donja krivulja) a tijekom desorpcije dolazi do capilarne kondenzacije. Oblik krivulje histereze ukazuje da se radi o tipu H4 koja se javlja kod materijala čije su pore poput ravnih pukotina ili materijala sa šupljinama nepravilnog oblika te široke raspodjele veličina pora. Oba adsorbensa imaju široku raspodjelu veličina pora (od mikropora do makropora). Nešto veće vrijednosti srednjeg promjera pora te specifične površine i volumena pora ima adsorbens Tonsil 919 FF. To je vjerojatno i razlog nešto učinkovitijeg smanjenja ukupne koncentracije metala u usporedbi s adsorbensom Tonsil 9192 FF.

Smanjenje kiselosti otpadnih životinjskih masti

Koncentracija slobodnih masnih kiselina u otpadnim životinjskim mastima vrlo je visoka, tako da mast kategorije K1 ima kiselinski broj 33,10 mg(KOH)/g(masti) a kategorije K3 18,73 mg(KOH)/g(masti). Da bi se reakcija lužnate transesterifikacije mogla uspješno provesti kiselinski broj ne smije biti veći od 2 mg(KOH)/g(masti). Za snižavanje kiselosti polazne sirovine, odnosno otpadne životinjske masti kategorije K1 početnog kiselinskog broja od 18,45, istražene su dvije metode, ekstrakcija pomoću ionskih kapljevine te niskotemperaturnih eutektičkih otapala te kiselna esterifikacija. Na slikama 41 i 42 prikazane učinkovitosti ekstrakcije slobodnih masnih kiselina pomoću odabranih otapala. Od ionskih kapljevine kao najpogodnije otapalo pokazala se [C₇mmim][Tf₂N] , a od niskotemperaturnih eutektičkih otapala kolin klorid:etilen glikol u molnom omjeru 1:2. S obzirom da je kiselost i dalje bila prevelika provedena je kiselna esterifikacija masti koja je rezultirala kiselinskim brojem 1,1 mg(KOH)/g(masti). Ta je sirovina zatim iskorištena za sintezu biodizela. Na slici 43 prikazani su ¹HNMR spektri obrađene masti i biodizela. Spektar masti karakteriziraju pikovi koji odgovaraju gliceridima čiji je sastav dan u tablici 8, a spektar biodizela karakterizira pik na 3,6 ppm koji odgovara metilnim esterima masnih kiselina (FAME) čiji je sastav dan u tablici 9. Sintetizirani biodizel udjelom FAME (99,01%) zadovoljava specifikaciju kvalitete.

6.ZAKLJUČCI

U ovom je radu istražena mogućnost primjene adsorpcije za snižavanje koncentracije metala te ekstrakcije za snižavanje sadržaja slobodnih masnih kiselina u otpadnoj životinjskoj masti kako bi se dobila sirovina pogodna za sintezu biodizela.

Od izabranih adsorbensa, adsorbens Tonsil 919 FF ima nešto veću specifičnu površinu i volumen pora te se pokazao učinkovitiji u uklanjanju metala iz polazne sirovine. Dodatak otpadnog jestivog ulja nije rezultirao povećanom učinkovitošću adsorpcije. Oba adsorbensa otpuštaju željezo i magnezij u polaznu sirovinu te nisu pogodni za uklanjanje metala.

Odabrana otapala nisu se pokazala dovoljno učinkovita za snižavanje kiselosti sirovine. Kiselom esterifikacijom reducirana je kiselost otpadne životinjske masti te je uspješno sintetiziran biodizel s udjelom metilnih estera masnih kiselina koji zadovoljava standard kvalitete.

7. LITERATURA

1. Sinčić D., *Biodizel: Svojstva i tehnologija proizvodnje*, Zagreb: Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, (2009), 10-30.
2. <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/> (pristup srpanj 2017.)
3. Hardaway C. , Sneddon J. ,N. Beck J *Determination of Metal in Crude Oil by Atomic Spectroscopy* , Analytical Letters, (2004), 2882-2885
4. Farzin L. , Moassesi M. , *Determination of Metal Contents in Edible Vegetable Oils Produced in Iran Using Microwave-assisted Acid Digestion* , Journal of Applied Chemical Research , (2014), 35-36
5. Khuhawar M.Y. , Aslam Mirza M. , Jahangir T.M. , *Determination od Metal Ions in Crude Oils* , Crude Oil Emulsions-Composition Stability and Characterization , 121-124.
6. Refaat A.A. , *Different techniques for the production od biodiesel from waste vegetable oil* , Int. J. Environ. Sci.Tech., (2010) , 183-184.
7. Putra R.S. , Julianto T.S. , Hartono P. , Puspitasari R.D. , Kurniawan A. , *Pre-treatment of Used-Cooking Oil as Feed Stocks of Biodiesel Production by Using Activated Carbon and Clay Minerals*, Int. Journal od Renewable Energy Development (IJRED), (2014) , 33-34.
8. <http://www.azo.hr/StoJeKyoto> (pristup rujan 2017.)
9. http://www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html (pristup rujan 2017.)
10. Zhao H., Baker G.A., *Ionic liquid and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis*, Wiley Online Library, (2012), 2-3.
11. Kind M. , Stichlmair J. G. , Mersmann A. , *Thermal Separation Technology: Principles, Methods, Process Design*, (2011.)
12. <http://www.che.ncku.edu.tw/FacultyWeb/TengH/downloads/Porous%20Materials/Chapter3.10.pdf> (pristup rujan rujan 2017.)
13. http://www.izvorienergije.com/energija_cinjenice/cinjenice_biodizel.html (pristup rujan 2017.)
14. Sander A. , *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu 1.dio Toplinski separacijski procesi (Interna skripta)* , Zagreb , (2011.)
15. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, *Pravilnik o nusproizvodima životinjskog podrijetla koji nisu za prehranu ljudi*, NN 87/09, (2009.)

PRILOZI

Prilog 1. Karakterizacija otpadnih životinjskih masti i životinjskog ulja

0066/GC/17 (ID: 7276)
TEHNIČKA MAST, FAT CAT. 1

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	Rezultat	U(k=2)	Metoda															
Viskoznost, kinematička na određenoj temperaturi	-				ASTM D 7042:2016															
Viskoznost, kinematička na 60°C	mm ² /s		22,25		ASTM D 7042:2016															
Viskoznost, kinematička na 70°C	mm ² /s		16,75		ASTM D 7042:2016															
Viskoznost, kinematička na 80°C	mm ² /s		13,02		ASTM D 7042:2016															
Viskoznost, kinematička na 100°C	mm ² /s		8,472		ASTM D 7042:2016															
Kiselost ukupna	mg KOH/g		33,10		ASTM D 664:2011															
Gustoća na 15 °C	kg/m ³		918,4		HRN EN ISO 12185:1999															
Mikrovalna digestija	-				Vlastita metoda															
<p>0066/GC/17 Uzorak razgrađen 30.03.2017. Metoda: US EPA METHOD 3051 - modificirana metoda Uvjeti razgradnje uzorka : pomoću mikrovalova</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Korak</th> <th>Vrijeme</th> <th>Temperatura 1</th> <th>Temperatura 2</th> <th>Snaga</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>10 min.</td> <td>175°C</td> <td>120°C</td> <td>1800 W</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>15 min.</td> <td>175°C</td> <td>120°C</td> <td>1800 W</td> </tr> </tbody> </table> <p>Reagensi: 10mL HNO₃, 65%; p.a. 1,0mL H₂O₂, 30% p.a.</p> <p>V(tikvice)=50 mL Odvage test porcija: m1 = 0,2486 g m2 = 0,2502 g m3 = 0,2482 g Uzorak se u potpunosti razgradio.</p>						Korak	Vrijeme	Temperatura 1	Temperatura 2	Snaga	1	10 min.	175°C	120°C	1800 W	2	15 min.	175°C	120°C	1800 W
Korak	Vrijeme	Temperatura 1	Temperatura 2	Snaga																
1	10 min.	175°C	120°C	1800 W																
2	15 min.	175°C	120°C	1800 W																
Bor (ICP)	mg/kg		10,2		HRN EN ISO 11885:2010															
Fosfor (ICP)	mg/kg		310,6		HRN EN ISO 11885:2010															
Kalcij (ICP)	mg/kg		132,5		HRN EN ISO 11885:2010															
Kalij (ICP)	mg/kg		375,2		HRN EN ISO 11885:2010															
Magnezij (ICP)	mg/kg				HRN EN ISO 11885:2010															
Nije moguće preračunati u mg/kg jer je izmjerena koncentracija ispod granice detekcije (< 0,03 mg/L)																				
Natrij (ICP)	mg/kg		293,1		HRN EN ISO 11885:2010															
Željezo (ukupno) (ICP)	mg/kg		17,8		HRN EN ISO 11885:2010															

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	Rezultat	U(k=2)	Metoda
Elementarna analiza - CHN	-				ASTM D 5291 (Postupak A):2016
Ugljik	% m/m				ASTM D 5291 (Postupak A):2016
Vodik	% m/m				ASTM D 5291 (Postupak A):2016
Dušik	% m/m				ASTM D 5291 (Postupak A):2016
Sumpor (WDXRF)	mg/kg				ASTM D 2622:2010
Simulirana destilacija	-				ASTM D 2887 proširena:2013
Početak	°C		312,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 5% v/v	°C		362,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 10% v/v	°C		373,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 20% v/v	°C		415,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 30% v/v	°C		584,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 40% v/v	°C		602,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 50% v/v	°C		607,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 60% v/v	°C		611,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 70% v/v	°C		615,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 80% v/v	°C		619,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 90% v/v	°C		623,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 95% v/v	°C		630,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Kraj	°C		679,00		ASTM D 2887 proširena:2013

Kraj izvještaja o ispitivanju i/ili mjerenju

0067/GC/17 (ID: 7291)
ŽIVOTINJSKA MAST, FAT CAT. 3

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	Rezultat	U(k=2)	Metoda
Viskoznost, kinematička na određenoj temperaturi	-				ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 60°C	mm ² /s		21,47		ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 70°C	mm ² /s		16,31		ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 80°C	mm ² /s		12,80		ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 100°C	mm ² /s		8,443		ASTM D 7042:2016
Gustoća na 15 °C	kg/m ³		918,9		HRN EN ISO 12185:1999
Kiselost ukupna	mg KOH/g		18,73		ASTM D 664:2011
Mikrovalna digestija	-				Vlastita metoda
<p>0067/GC/17 Uzorak razgrađen 30.03.2017. Metoda: US EPA METHOD 3051 - modificirana metoda Uvjeti razgradnje uzorka : pomoću mikrovalova Korak Vrijeme Temperatura 1 Temperatura 2 Snaga 1 10 min. 175°C 120°C 1800 W 2 15 min. 175°C 120°C 1800 W Reagensi: 10mL HNO₃, 65%; p.a. 1,0mL H₂O₂, 30% p.a. V(tikvice)= 50 mL Odvage test porcija: m1 = 0,2448 g m2 = 0,2493 g m3 = 0,2457 g Uzorak se u potpunosti razgradio.</p>					
Bor (ICP)	mg/kg		14,4		HRN EN ISO 11885:2010
Kalcij (ICP)	mg/kg		1053,6		HRN EN ISO 11885:2010
Kalij (ICP)	mg/kg		72,2		HRN EN ISO 11885:2010
Fosfor (ICP)	mg/kg		586,0		HRN EN ISO 11885:2010
Magnezij (ICP)	mg/kg		24,5		HRN EN ISO 11885:2010
Natrij (ICP)	mg/kg		254,2		HRN EN ISO 11885:2010
Željezo (ukupno) (ICP)	mg/kg		22,0		HRN EN ISO 11885:2010
Elementarna analiza - CHN	-				ASTM D 5291 (Postupak A):2016

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	Rezultat	U(k=2)	Metoda
Ugljik	% m/m				ASTM D 5291 (Postupak A):2016
Vodik	% m/m				ASTM D 5291 (Postupak A):2016
Dušik	% m/m				ASTM D 5291 (Postupak A):2016
Sumpor (WDXRF)	mg/kg				ASTM D 2622:2010
Simulirana destilacija	-				ASTM D 2887 proširena:2013
Početak	°C		310,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 5% v/v	°C		367,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 10% v/v	°C		384,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 20% v/v	°C		591,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 30% v/v	°C		603,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 40% v/v	°C		608,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 50% v/v	°C		611,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 60% v/v	°C		615,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 70% v/v	°C		618,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 80% v/v	°C		621,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 90% v/v	°C		626,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Prodestilirano 95% v/v	°C		637,00		ASTM D 2887 proširena:2013
Kraj	°C		679,00		ASTM D 2887 proširena:2013

0068/GC/17 (ID: 7292)
OTPADNO JESTIVO ULJE

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	Rezultat	U(k=2)	Metoda
Viskoznost, kinematička na određenoj temperaturi	-				ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 60°C	mm ² /s		22,94		ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 70°C	mm ² /s		17,35		ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 80°C	mm ² /s		13,51		ASTM D 7042:2016
Viskoznost, kinematička na 100°C	mm ² /s		8,810		ASTM D 7042:2016
Gustoća na 15 °C	kg/m ³		922,9		HRN EN ISO 12185:1999
Kiselost ukupna	mg KOH/g		6,14		ASTM D 664:2011
Voda, Karl-Fischer	% m/m		> 0,1		HRN EN ISO 12937:2001
KF=8,660% m/m					
Mikrovalna digestija	-				Vlastita metoda
<p>0068/GC/17 Uzorak razgrađen 30.03.2017. Metoda: US EPA METHOD 3051 – modificirana metoda Uvjeti razgradnje uzorka : pomoću mikrovalova. Korak Vrijeme Temperatura 1 Temperatura 2 Snaga 1 10 min. 175°C 120°C 1800 W 2 15 min. 175°C 120°C 1800 W Reagensi: 10mL HNO₃ ,65% p.a. 1,0mL H₂O₂,30% p.a. V(tikvice)=50 mL Odvage test porcija: m1 = 0,2477 g m2 = 0,2473 g m3 = 0,2460 g Uzorak se u potpunosti razgradio.</p>					
Bor (ICP)	mg/kg		10,4		HRN EN ISO 11885:2010
Fosfor (ICP)	mg/kg		21,9		HRN EN ISO 11885:2010
Kalcij (ICP)	mg/kg		20,8		HRN EN ISO 11885:2010
Kalij (ICP)	mg/kg		26,2		HRN EN ISO 11885:2010
Magnezij (ICP)	mg/kg				HRN EN ISO 11885:2010
Nije moguće preračunati u mg/kg jer je izmjerena koncentracija ispod granice detekcije (< 0,03 mg/L)					
Natrij (ICP)	mg/kg		68,0		HRN EN ISO 11885:2010
Željezo (ukupno) (ICP)	mg/kg		34,1		HRN EN ISO 11885:2010

Značajke	Jedinice	Gr. vrijednost	Rezultat	U(k=2)	Metoda
Određivanje slobodnog i ukupnog glicerola, mono-, di- i triglicerida(FAME)	-				HRN EN 14105:2011
Glicerol ukupni	% m/m		3,857		HRN EN 14105:2011
Monogliceridi	% m/m		0,03		HRN EN 14105:2011
Digliceridi	% m/m		1,14		HRN EN 14105:2011
Trigliceridi	% m/m		35,53		HRN EN 14105:2011
Slobodni glicerol	% m/m		0,023		HRN EN 14105:2011

Prilog 2. Specifikacija 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			

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

SIMBOLI

KB - kiselinski broj

c-koncentracija , mol/dm³

V – volumen , m³

M – molarna masa , kg/kmol

m – masa tvari, kg

V_p- volumen plina , m³

S_p – površina pora , m²

Q₃(x)- kumulativni udio pora manjih od x

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Prezime i ime: Filakovac Mirna

[REDACTED]

Obrazovanje

2014.- Kemijsko inženjerstvo, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

2010.-2014. Gimnazija Matije Antuna Reljkovića, opći smjer, Vinkovci

2002.-2010. Osnovna škola Ane Katarine Zrinski , Retkovci

Radno iskustvo

2017- Odrađivanje stručne prakse u sklopu Osječke pivovare d.d

Jezici

Engleski jezik- iskusni korisnik u govoru i pismu

Njemački jezik- temeljni korisnik

Računalne vještine

Dobro vladanje alatima Microsoft Office™ (Word™, Excel™, PowerPoint™, Outlook™)

Osnovno poznavanje rada u programu Matlab