

Potencijal oporabe otpadne ovčje vune

Bočkinac, Jelena

Master's thesis / Diplomski rad

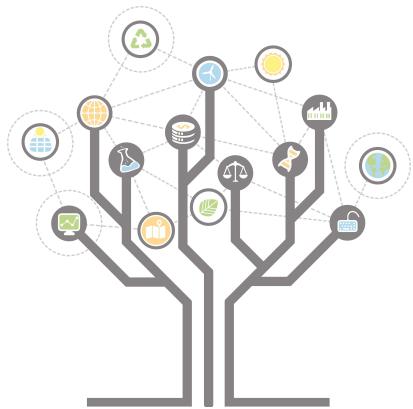
2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:130:729818>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

JELENA BOČKINAC

POTENCIJAL OPORABE OTPADNE OVČJE VUNE

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2024.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:
Prof. dr. sc. Salić Končić

Članovi povjerenstva

- 1) *Prof. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić*
- 2) *Doc. dr. sc. Ivana Presečić*
- 3) *Doc. dr. sc. Vitoimir Preur*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

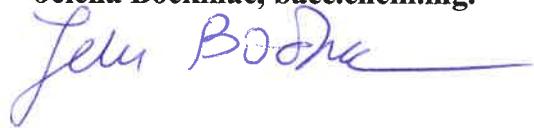
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

POTENCIJAL OPORABE OTPADNE OVČJE VUNE

KANDIDATKINJA:

Jelena Bočkinac, bacc.chem.ing.



MENTORICA:

prof. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić

KOMENTORICA:

doc. dr. sc. Ivana Presečki

VARAŽDIN, 2024.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

Potencijal uporabe otpadne ovčje vune

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **prof. dr. sc. Aleksandre Anić Vučinić**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 03.07.2024.

Jelena Bočkinac

(Ime i prezime)

Jelena Bočkinac
(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI DIPLOMSKOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom:

Potencijal oporabe otpadne ovčje vune

pregledan anti-plagijat programskim paketom Turnitin te da postotak sličnosti cjelovitog diplomskog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti diplomskog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 03.07.2024.

prof. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić

(Mentor)

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Jelena Bočkinac, bacc.chem.ing.

Naslov rada: Potencijal oporabe otpadne ovčje vune

U Republici Hrvatskoj godišnje nastaje oko 1000 t otpadne vune nakon striže ovaca koja se ovisno o pasmini, obavlja jednom ili dvaput godišnje. Otpadna vuna najčešće se nepropisno zbrinjava ili odlaže u okoliš pri čemu dolazi do onečišćenja zraka, vode i tla. Poradi navedenog, u ovom radu je ispitana potencijal oporabe otpadne vune kao prirodnog adsorbensa za onečišćenja plavim dizelom u rijekama i morima za dvije pasmine ovaca. Rezultati ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta ovčje vune za plavi dizel pokazali su da 1 g otpadne ovčje vune apsorbira u prosjeku 5 g plavog dizela, stoga ovčja vuna predstavlja važan prirodan adsorbens za učinkovitu i pravovremenu sanaciju onečišćenja vodenog okoliša uzrokovanog izljevanjem nafte. Iako prema hijerarhiji gospodarenja otpadom energetska uporaba zauzima predzadnje mjesto u redu prvenstva, rezultati ispitivanja kvalitete otpadne ovčje vune nakon adsorpcije plavog dizela prema normi za kruta uporabljena goriva HR EN ISO 21640:2021 pokazuju da otpadna ovčja vuna nakon adsorpcije onečišćenja u vodenom okolišu može biti visoko vrijedan zamjenski energet. Energetskom uporabom otpada u cementnoj industriji ne dolazi do opterećenja sastavnica okoliša budući je to tehnološki proces bez ostatka - sav pepeo nakon energetske uporabe ugrađuje se u klinker. Također, ne dolazi do nekontroliranih emisija u zrak s obzirom da cementna industrija ima instaliranu tehnologiju koja iste održava u propisanim zakonskim okvirima.

Ključne riječi: otpadna vuna, adsorpcijski kapacitet, energetska uporaba, gospodarenje otpadom.

ABSTRACT

Title: The recovery potential of waste sheep wool

In Croatia, around 1000 tons of waste wool are produced annually from sheep shearing, typically done once or twice a year depending on the breed. This waste wool is often improperly disposed of, leading to environmental pollution of air, water, and soil. This study explores the potential of using waste wool as a natural adsorbent for blue diesel pollution in rivers and seas, focusing on two sheep breeds. The results of this research show that 1 gram of waste wool can adsorb an average of 5 grams of diesel, which indicates its effectiveness as a natural adsorbent for mitigating oil spill pollution in aquatic environments.

Although energy recovery is ranked low in the waste management hierarchy, quality tests of waste wool post-adsorption of blue diesel, as per the HR EN ISO 21640:2021 standard for solid recovered fuels, show that such wool can be a highly valuable alternative fuel. Energy recovery in the cement industry is environmentally friendly since the process is residue-free and all ash is incorporated into a clinker. Additionally, advanced technology which is applied in the cement industry ensures that emissions remain within legal limits, which prevents uncontrolled air pollution. Thus, waste wool not only aids in pollution control, but also offers a sustainable option for energy recovery.

Key words: waste wool, adsorption capacity, energy recovery, waste management

SADRŽAJ

1	Uvod	1
2	Problematika zbrinjavanja otpadne ovčje vune	3
2.1	<i>Ovčarstvo u Republici Hrvatskoj.....</i>	4
2.1.1	Romanovska ovca	8
2.1.2	Suffolk ovca	9
2.2	<i>Svojstva i građa ovčje vune.....</i>	10
3	Mogućnosti iskorištavanja otpadne ovčje vune	12
3.1	<i>Otpadna vuna u graditeljstvu</i>	12
3.2	<i>Otpadna vuna u poljodjelstvu.....</i>	14
3.3	<i>Otpadna vuna kao adsorbens za vode onečišćene naftom (adsorpcija).....</i>	18
3.4	<i>Energetska uporaba otpada u cementnoj industriji.....</i>	19
4	Ispitivanje mogućnosti energetske uporabe otpadne ovčje vune.....	23
4.1	<i>Materijali.....</i>	23
4.1.1	Uzorci otpadne vune.....	23
4.1.2	Uzorak onečišćivila - plavi dizel	23
4.1.3	Uzorci medija – riječna i morska voda.....	25
4.2	<i>Metodologija</i>	27
4.2.1	Plan istraživanja mogućnosti adsorbiranja plavog dizel s neobrađenom otpadnom ovčjom vunom.....	27
4.2.2	Izračun adsorpcijskog kapaciteta i učinkovitosti.....	33
4.2.3	Plan istraživanja kvalitete krutog goriva	34
5	Rezultati i rasprava	37
5.1	<i>Mogućnost adsorbiranja plavog dizel s neobrađenom otpadnom ovčjom vunom..</i>	37
5.2	<i>Mogućnost adsorbiranja plavog dizel s usitnjrenom otpadnom ovčjom vunom.....</i>	40
5.3	<i>Utjecaj na vodenim okoliš.....</i>	42
5.4	<i>Kvaliteta krutog goriva</i>	45
6	Zaključak.....	48

Literatura	50
Popis slika	58
Popis tablica.....	59
Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu	59

1 UVOD

Osnovne grane poljoprivrede su zemljoradnja i stočarstvo. Stočarstvo dijelimo na: govedarstvo, svinjogojstvo, peradarstvo, ovčarstvo i kozarstvo. Prema podacima koje vodi Uprava za stočarstvo i kvalitetu hrane Ministarstva poljoprivrede, a odnose se na dan 31. prosinca 2022. godine, u Republici Hrvatskoj (u dalnjem tekstu: RH) ima 553.673 ovaca, pri čemu 41.768 čine uzgojno – valjana grla. Najzastupljenija strana pasmina u RH je romanovska ovca. U RH uzgoj ovaca prvenstveno se provodi s ciljem proizvodnje mesa, a ponegdje je zastupljen uzgoj s ciljem dobivanja mesa i mljeka-odnosno sira, ali u puno manjoj mjeri, dok se uzgoj u svrhu dobivanja vune ne provodi [1–3].

Stoga vuna nakon striže ovaca na većini poljoprivrednih gospodarstava postaje otpad koji se najčešće nepropisno zbrinjava ili odlaže u okoliš: u kanalima uz cestu, spaljivanje pri čemu nastaju štetni spojevi, zatrpanjanje u zemlju itd. pri čemu dolazi do onečišćenja zraka, vode i tla. U ovom radu korištena je otpadna vuna 2 pasmine ovaca – Romanovske ovce i Suffolk. Prinos vune po ovci Romanovske pasmine iznosi 1,4 - 1,6 kg, a kod ovnova 2 – 3 kg , dok prinos vune po ovci Suffolk pasmine iznosi otprilike 3,2 kg, a kod ovnova do 5 kg . Uzmemo li se za prosjek 2 kg otpadne vune po ovci u RH godišnje nastaje 1.107 t otpadne ovčje vune [4–6].

Potencijal oporabe otpadne vune predmet je brojnih istraživanja, a uključuje upotrebu vune u graditeljstvu kao izolacijskog sredstva, upotrebu vune u poljoprivredi kao gnojivu te upotrebu vune kao prirodnog adsorbensa za različita onečišćenja. Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je adsorpcijski kapacitet otpadne vune za plavi dizel u morskoj i riječnoj vodi [7,8].

U ovom radu utvrdit će se adsorpcijski kapacitet ovčje vune za plavi dizel prema modificiranoj metodologiji [7,8] u morskoj (modelnoj) i riječnoj vodi te će se ispitati mogućnost energetske oporabe otpadne vune nakon adsorpcije onečišćenja. Analizirat će se ogrjevna vrijednost, sadržaj klora i sadržaj žive prema normi za kruta oporabljena goriva HR EN ISO 21640:2021.

Energetskom oporabom otpada u cementnoj industriji – odnosno u rotacijskoj peći za proizvodnju klinkera ne dolazi do opterećenja sastavnica okoliša budući je to tehnološki proces bez ostatka - sav pepeo nakon energetske oporabe različitih fosilnih i zamjenskih goriva ugrađuje se u klinker. Također, ne dolazi do nekontroliranih emisija SO₂ i NO_x u zrak s obzirom da cementna industrija ima zakonom propisane granične vrijednosti emisija u zrak za ove okside te ima instalirane tehnologije koje iste održava u propisanim zakonskim okvirima. U posljednjih nekoliko godina veliki je naglasak na smanjenju emisija CO₂ u industrijskim postrojenjima, a cementna industrija je veliki generator istih te je jedan od načina smanjenja emisija CO₂ u cementnoj industriji upotreba zamjenskih goriva ili biomase u svrhu dobivanja energije [9–11].

2 PROBLEMATIKA ZBRINJAVANJA OTPADNE OVČJE VUNE

Vuna je proizvod životinjskog podrijetla koji, od pripitomljivanja ovaca do danas, ima važnu civilizacijsku, gospodarsku, kulturološku i ekološku ulogu. Vuna predstavlja prirodno tekstilno vlakno koje se dobiva iz runa različitih vrsta ovaca kojih ima preko 200 različitih pasmina [12][6].

Prije Drugoga svjetskog rata vuna i pamuk bili su najvažnija vlakna za proizvodnju odjeće, dok je jedino komercijalno sintetičko vlakno bio najlon koji je zamijenio skupu svilu [13].

Ovčari najčešće ovce šišaju radi ovaca , a ne radi vune. Nerijetko se hrpe vune mogu naći na livadama i pašnjacima , na ogradama i zidovima , u šupama i štagljevima, te u najgorim slučajevima, u rijekama, potocima i u moru. Po količini proizvedene vune kao i po njenoj kvaliteti , RH se nalazi pri samom dnu svjetske ljestvice [14].

Nigdje na području RH cilj uzgoja ovaca nije proizvodnja vune. Nema niti dvojno izraženog proizvodnog cilja meso – vuna. Vuna je najčešće samo nusproizvod koji u posljednje vrijeme stvara poteškoće jer nema ekonomsku vrijednost pa ona postaje i ekološki problem, stoga se nameće pitanje je li vuna proizvod ili otpad [15,16].

U posljednjim je desetljećima, znatno smanjen interes za vunom, osobito onom loše kvalitete, koje je u Europi i RH najviše. Osim grube vune, u otpadnu vunu ubrajamo i trbušnu vunu finorunih pasmina, koje u runu ima oko 20 % . Sve naglašenija svijest o važnosti očuvanja okoliša i veća potreba za sigurnim i održivim biološkim materijalima pokretač su traženja novih metoda recikliranja vunenog otpada i stvaranja novih proizvoda. Stoga je velik izazov u budućnosti pronaći gospodarski korisna, tržišno isplativa i ekološki prihvatljiva rješenja za nekvalitetnu vunu i vunski otpad, što će izravno pripomoći uzgajivačima i pridonijeti očuvanju okoliša [17].

2.1 Ovčarstvo u Republici Hrvatskoj

U RH postoje kvalitetni uvjeti za uzgoj ovaca. Prije svega su to značajne zemljische površine (livade, pašnjaci) pogodne za iskorištenje napasivanjem ovaca s obzirom da ih druge domaće životinje ne mogu koristiti, a nisu niti za ratarsku proizvodnju. Uzgoj je ovaca u RH svojim značajnim dijelom usmjeren na proizvodnju mesa - janjetine (oko 93%), dok se manji broj ovaca koristi isključivo za proizvodnju mlijeka. Usmjerenost ovaca u proizvodnju vune je gotovo nestala, s obzirom da je vuna u našim uvjetima gotovo izgubila svoju ekonomsku vrijednost [16].

Tijekom uzgoja ovaca za proizvodnju mesa, mlijeka i vune, između 30 i 50% ovčje vune je slabije kvalitete i predstavlja biološki otpad koji, u slučaju neadekvatnog gospodarenja, može predstavljati ekološki problem. Navedeni otpad spada u nusproizvode životinjskog podrijetla koji su biorazgradivi i spadaju u kategoriju 3 (potencijalno opasni otpad) u skladu s Uredbom 1774/2002/EZ [18].

U RH ne postoji široko organiziran otkup vune i ona često predstavlja ekološki problem. Prema procjeni u RH se godišnje proizvede oko 1.000 tona vune [16,18].

Iako u RH vuna najčešće predstavlja otpad koji je problem, važno je istaknuti da postoje mogućnosti uporabe ovog otpada. S obzirom da se radi o prirodnom i jeftinom materijalu, njegova primjena je široka zbog brojnih pozitivnih karakteristika koje vuna posjeduje. Jedan od načina primjene otpadne ovčje vune je korištenje vune u graditeljstvu kao izolacijskog materijala zbog dobrih izolacijskih svojstava, zatim korištenje ovčje vune u poljodjelstvu za malčiranje ili kao gnojivo zbog izvrsnih svojstava upijanja vlage kao i kemijskog sastava vune te kao prirodni adsorbens za razna onečišćenja voda te naponsljetku u okviru energetske uporabe otpadne vune. Iako vuna kao materijal ne gori, nakon adsorpcije ulja/plavog dizela postoji potencijal energetske uporabe takve otpadne vune. Svi ti načini uporabe otpadne vune preostavljaju kružno gospodarenje vunom, budući se ona nakon striže može ponovno upotrebljavati za različite namjene [7,8,11,18].

U sljedećoj tablici (Tablica 1) prikazan je broj ovaca po županijama, podaci o brojnom stanju ovaca prikupljeni su u Jedinstvenom registru ovaca i koza, kojeg vodi Uprava za stočarstvo i kvalitetu hrane Ministarstva poljoprivrede, a odnose se na dan 31.prosinca 2022. godine [3].

Najviše grla zastupljeno je u Zadarskoj županiji – 87.084 grla, odnosno 15,64 %, dok je u Međimurskoj županiji zastupljeno najmanje grla – 934 , odnosno 0,17 %.

Tablica 1 Broj ovaca prema županiji [3]

Županija	Grla
Bjelovarsko-bilogorska	51.513
Brodsko-posavska	10.242
Dubrovačko-neretvanska	5.217
Grad Zagreb	1.362
Istarska	13.772
Karlovačka	28.585
Koprivničko-križevačka	10.734
Krapinsko-zagorska	6.053
Ličko-senjska	65.781
Međimurska	934
Osječko-baranjska	35.933
Požeško-slavonska	17.763
Primorsko-goranska	31.937
Sisačko-moslavačka	39.706
Splitsko-dalmatinska	41.012
Šibensko-kninska	45.840
Varaždinska	3.677
Virovitičko-podravska	19.224
Vukovarsko-srijemska	16.716
Zadarska	87.084
Zagrebačka	20.588
UKUPNO :	553.673

Izvorne pasmine ovaca u RH su:

- Cigaja,
- Creska ovca,

- Dalmatinska pramenka,
- Dubrovačka ovca – ruda,
- Istarska ovca,
- Krčka ovca,
- Lička pramenka,
- Paška ovca i
- Rapska ovca [19].

U narednoj tablici (Tablica 2) prikazano je brojno stanje uzgojno valjanih ovaca u RH prema županijama za 2021. i 2022. god. Najveći broj uzgojno valjanih ovaca u 2022. g zastupljen je u Ličko-senjskoj županiji - 9.445 grla , odnosno 22,64 %, dok je najmanji broj uzgojno valjanih ovaca zastupljen u Gradu Zagrebu, svega 0,06 %.

Tablica 2 Brojno stanje uzgojno valjanih ovaca 2021./2022.[3]

Županija	Grla – 2021.	Grla – 2022.
Bjelovarsko-bilogorska	1.526	1.462
Brodsko-posavska	640	546
Dubrovačko-neretvanska	1.158	1.217
Grad Zagreb	26	24
Istarska	1.436	1.261
Karlovačka	2.611	2.761
Koprivničko-križevačka	267	381
Krapinsko-zagorska	189	252
Ličko-senjska	10.225	9.445
Međimurska	39	71
Osječko-baranjska	1.310	1.314
Požeško-slavonska	275	268
Primorsko-goranska	1.926	1.620
Sisačko-moslavačka	522	588
Splitsko-dalmatinska	4.479	4.604
Šibensko-kninska	7.088	6.722
Varaždinska	316	281
Virovitičko-podravska	761	874
Vukovarsko-srijemska	3.167	2.554
Zadarska	6.130	5.277
Zagrebačka	138	196
UKUPNO :	44.229	41.768

Ukoliko se promatra udio uzgojno valjanih grla u ukupnom broju grla u pojedinoj županiji najveći udio uzgojno valjanih u ukupnom broju grla ima Dubrovačko – neretvanska županije – 23,33%, a najmanji Zagrebačka županija – 0,95 %.

Uzgojni program provodi se za 21 pasminu ovaca, od čega je 9 izvornih i 12 inozemnih pasmina. Uzgojno udruženje je Hrvatski savez uzgajivača ovaca i koza, dok Centar za stočarstvo HAPIH-a provodi specifične aktivnosti iz uzgojnih programa.

U sljedećoj tablici (Tablica 3) prikazan je pasminski sastav uzgojno valjanih ovaca u RH u 2022.godini.

Izvorne pasmine lička (11.720) i dalmatinska pramenka (11.053 grla) čine 54,5% uzgojno valjane populacije izvornih pasmina, a romanovska ovca s 3.602 grla i Lacaune s 2.521 grla čine najbrojnije inozemne pasmine.

Tablica 3 Pasminski sastav uzgojno valjanih ovaca u Republici Hrvatskoj [3]

Pasmina	Broj grla
Istarska ovca	1.102
Creska ovca	1.031
Krčka ovca	175
Paška ovca	4.164
Dubrovačka ruda	1.278
Lička pramenka	11.720
Dalmatinska pramenka	11.053
Cigaja	1.131
Rapska ovca	414
Travnička pramenka	263
Merinolandschaf	1.491
Suffolk	212
Romanovska ovca	3.602
Istočnofrizijska	75
Solčavsko-jezerska	716
Lacaune	2.521
Ille de France	738
Clun forest	21
Kamerunska	17
Berrichon du Cher	29
Dorper	15
UKUPNO :	41.768

Inozemne pasmine ovaca zastupljene u RH:

- Merinolandschaf,
- Suffolk,

- Romanovska ovca,
- Istočnofrizijska,
- Solčavsko-jezerska,
- Lacaune,
- Ille de France,
- Clun forest,
- Kamerunska,
- Berrichon du Cher i
- Dorper.

2.1.1 Romanovska ovca

Romanovska pasmina ovaca je nastala u Rusiji tijekom 18. st., a ime je dobila po gradu Romanovu. Glavna odlika ove pasmine je visoka plodnost te je uzgojni cilj ove pasmine uglavnom proizvodnja mesa. Iako je Romanovska ovca strana pasmina, uzgaja se i u RH i to uglavnoj u čistoj krvi, ali se koristi i za križanja u cilju povećanja plodnosti stada. Ova pasmina dobro podnosi vrlo oštru i hladnu klimu [20]. Iz prethodne tablice (Tablica 3) se vidi da je ova pasmina najzastupljenija strana pasmina u RH.

Postoje dva tipa romanovske ovce: crna i bijela. Crni tip Romanovske ovce je rašireniji i poznatiji. Unatoč razlici u vanjštini ovih tipova, proizvodne odlike su slične. Romanovska ovca nije nastala križanjem pasmina, već je izvorno čistokrvna pasmina [20].



Slika 1 Crni tip Romanovske ovce[20]

Na slici (Slika 1) je prikazan crni tip Romanovske ovce, a u tablici (Tablica 4) su dane poželjne tjelesne mjere i proizvodne odlike Romanovske ovce.

Tablica 4 Poželjne tjelesne mjere i proizvodne odlike Romanovske ovce[20]

Osobina	Ovce	Ovnovi
Visina grebena (cm)	63-70	72-80
Tjelesna masa (kg)	50-60	80-100
Plodnost (%)		200-300
Masa janjadi-3 mjeseca (kg)		20-30
Vuna (μm)		20-24
Vuna (kg)	2,0-2,5	3,0-3,5

2.1.2 Suffolk ovca

Suffolk pasmina ovaca je strana pasmina ovaca koja se uzgaja u RH. Nije čistokrvna izvorna pasmina, već je pasmina nastala križanjem Norfolk i Southdown pasmina te je dobila ime po pokrajini Suffolk. Na temelju engleskog Suffolk kasnije su u mnogim zemljama nastali različiti tipovi Suffolka : francuski, njemački, novozelandski i dr. [20].



Slika 2 Crni tip Suffolk pasmine[20]

U svijetu postoje tri tipa Suffolka ovisno o boji pigmenta na glavi trbuhu i donjim dijelovima nogu: crni, bijeli i smeđi. Svi tipovi su sličnih proizvodnih odlika, ali različite vanjštine. U RH je zastupljen crni Suffolk prikazan na slici (Slika 2), dok se bijeli i smeđi

više uzgaja u Australiji i Novom Zelandu. Suffolk pasmina ovaca spada u skupinu ovaca kratke vune [20].

U tablici (Tablica 5) su dane poželjne tjelesne mjere i proizvodne odlike pasmine Suffolk.

Tablica 5 Poželjne tjelesne mjere i proizvodne odlike pasmine Suffolk [20]

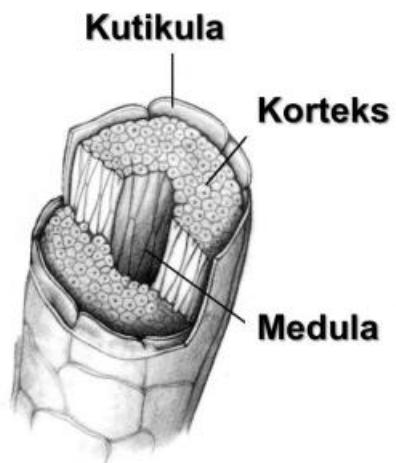
Osobina	Ovce	Ovnovi
Visina grebena (cm)	72-78	80-90
Tjelesna masa (kg)	65-80	90-120
Plodnost (%)		150-180
Masa janjadi-3 mjeseca (kg)		35-40
Vuna (μm)		30-34
Vuna (kg)	3,0-4,0	4,0-5,0

2.2 Svojstva i građa ovčje vune

Najvećim dijelom vuna je građena od bjelančevine keratin (80% mase) koju izgrađuju različite aminokiseline. Također, osim keratina, vuna sadrži: 17% nekeratinskih proteina, 1,5% makromolekularnih spojeva (polisaharidi, nukleinske kiseline) i 1,5% niskomolekularnih tvari (lipidi i anorganski spojevi). Vunena vlakna poznata su kao superioran tekstilni materijal zbog svoje lakoće, topline, mekoće i glatkoće [21][12,22].

Morfološka građa vunenog vlakna prikazana na slici (Slika 3) je veoma karakteristična. Za razliku od pamuka, svile i sintetičkih vlakana, vuna je keratinsko vlakno složene stanične morfologije. Vlakna imaju gusto zbijene kortikalne stanice okružene jednim ili više slojeva stanica kutikule. Strukturno gledano kod vunenog vlakna mogu se razlikovati dva (kod finih vuna), odnosno tri (kod grubih vuna) osnovna dijela:

- kutikula (lat. *cuticula*) ili ljuskavi pokrov (vanjski omotač),
- korteks (lat. *cortex*) koji je glavni dio vlakna ili jezgra vlakna, te
- srž ili medula odnosno središnji dio vlakna koja je karakteristična za grublja vunena vlakna [12,23].



Slika 3 Građa vunenog vlakna [24]

Kutikula je vanjski omotač izgrađen od stanica ljuskavog izgleda. Ovisno o finoći vlakana ovisit će oblik, veličina i način slaganja ljsusaka duž vlakna. Ljuske nemaju fibrilarnu strukturu i sastoje se od endokutikule tj. unutarnjeg sloja, egzokutikul tj. glatkog vanjskog sloja i epikutikule odnosno tanke kožice koja pokriva i obavlja stanice ljsusaka, a odlikuje se kemijskom otpornošću [12,25].

Vunu karakterizira snažna sposobnost upijanja vlage u središnjem dijelu vlakna - korteksu, do 50% - ali se i dalje osjeća kao suha, jer su površinske ljuskice hidrofobne [26]. Korteks se sastoji od gusto složenih vretenastih stanica i zauzima 90% vunenog vlakna [25].

Medula je kanal koji se proteže središtem vlakna unutar korteksa i karakterističan je za gruba vlakna. Fina vunena vlakna nemaju medulu. Medula sadrži stanične ostatke i zrak u kontinuiranim ili diskontinuiranom obliku uzduž vlakna [22].

3 MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA OTPADNE OVČJE VUNE

3.1 Otpadna vuna u graditeljstvu

U posljednjem desetljeću s povećanjem razine svijesti o važnosti očuvanja okoliša ve je više aktivnosti usmjereni k očuvanju sastavnica okoliša, uključujući:smanjenje emisija štetnih plinova-posebice emisija CO₂, recikliranje i sortiranje otpada te zamjena neobnovljivih obnovljivim izvorima energije. U građevinskom sektoru sve više se uočavaju pristupi usmjereni održivoj gradnji – odnosno smanjenju troškova već pri samoj gradnji (primjenom prirodnih i lako dostupnih materijala, korištenje zelenih cemenata i betona – s nižim emisijama CO₂) [27].

Sektor zgaradraštva smatra se odgovornim za otprilike 40% ukupne potrošnje energije u zemljama EU prema Direktivi 2010/31/EU Europskog parlamenta. Korištenje energije iz obnovljivih izvora u zgradarstvu te smanjenje potrošnje energije neophodne su i važne mјere kako bi se smanjila energetska ovisnost EU budуći se građevinski sektor sve više širi [28].

Stiropor i poliuretanska pjena neobnovljivi su materijali i proizvode se od derivata nafte te su neobnovljivi materijali, dok se staklena i kamena vuna proizvode od minerala kojih u prirodi ima u izobilju. Iako se proizvode od minerala kojih u prirodi ima u izobilju - za proizvodnju staklnene i kamene vune potrebna je velika količina energije, stoga se smatraju energetski intenzivnim materijalima. Ipak, na tržištu još uvijek dominiraju izolacijski materijali na bazi mineralne vune, stiropora i poliuretanske pjene [29].

Ovčja vuna predstavlja obnovljiv, prirodan i ekološki prihvratljiv izvor sirovine za proizvodnju izolacijskih materijala, siguran za rukovanje. Preporučuje se koristiti ovčju vunu u kombinaciji s drugim recikliranim vlaknima, posebice s poliesterom niske gustoće, u omjeru 3:1, za postizanje optimalnih svojstava gustoće i čvrstoće. Neka od svojstava različitih izolacijskih materijala prikazana su u tablici (Tablica 6) [30–33].

Tablica 6 Svojstva ovčje vune u usporedbi s drugim izolacijskim materijalima [32,33]

Izolacijski materijal	Toplinska provodljivost – W/mK	Utjelovljena energija – GJ/m ³	Koeficijent apsorpcije zvuka (500-2000 Hz)	Apsorpcija vode (%)
Ovčja vuna	0,037	0,11	0,77 (60 mm)	do 35 %
Staklena vuna	0,032-0,04	0,83	0,65 (100 mm)	0,2 %
Polistirenska pjena	0,033-0,035	3,03	0,35 (50 mm)	0,03-0,1 %

Prema podatcima prikazanim u tablici (Tablica 6), vidljivo je da je vrijednost toplinske provodljivosti ovčje vune slična vrijednostima toplinske provodljivosti staklene vune i polistirenske pjene, stoga se ovčja vuna može svrstati u kategoriju dobrih toplinskih izolatora. Ovčja vuna ima vrlo nisku razinu utjelovljene energije, odnosno energije potrebne da se od sirovine napravi gotov proizvod i ugradи na mjesto primjene budуći se radi o prirodnom materijalu. Utjelovljena energija ovčje vune u usporedbi s utjelovljenom energijom staklene vune i utjelovljenom energijom potrebnom za izradu polistirenske pjene je znatno manja (7,5 puta i 27,5 puta) [32,33].

Organske materijale odlikuje sposobnost akumulacije vlage adsorpcijom iz zraka te su općenito propusni za vodenu paru. Postupno otpuštanje vlage u okolini smanjenjem vlažnosti zraka jedno je od poželjnih svojstava organskih materijala [34,35].

Prema tablici (Tablica 6), ovčju vunu odlikuje vrlo visoka sposobnost apsorpcije vode. Do određene granice, njena izolacijska svojstva nisu narušena apsorbiranim vlagom. Istraživanje je pokazalo da se s većim sadržaje vlage (iznad 20 %) značajno povećava koeficijent toplinske provodljivosti ovčje vune, odnosno smanjuju izolacijska svojstva vune, dok se koeficijent toplinske provodljivosti vune izolacije debljine 80 mm značajno ne povećava do sadržaja vlage od 20% pri temperaturi od 23 °C [36].

Iz tablice (Tablica 6) se vidi da ovčju vunu odlikuje visoka vrijednost koeficijenta apsorpcije zvuka (0,77) pri debljini od 60 mm, što je jamstvo dobre zvučne izolacije. Nadalje, istraživanja pokazuju da se s debljinom od 170 mm postiže najbolja zvučna

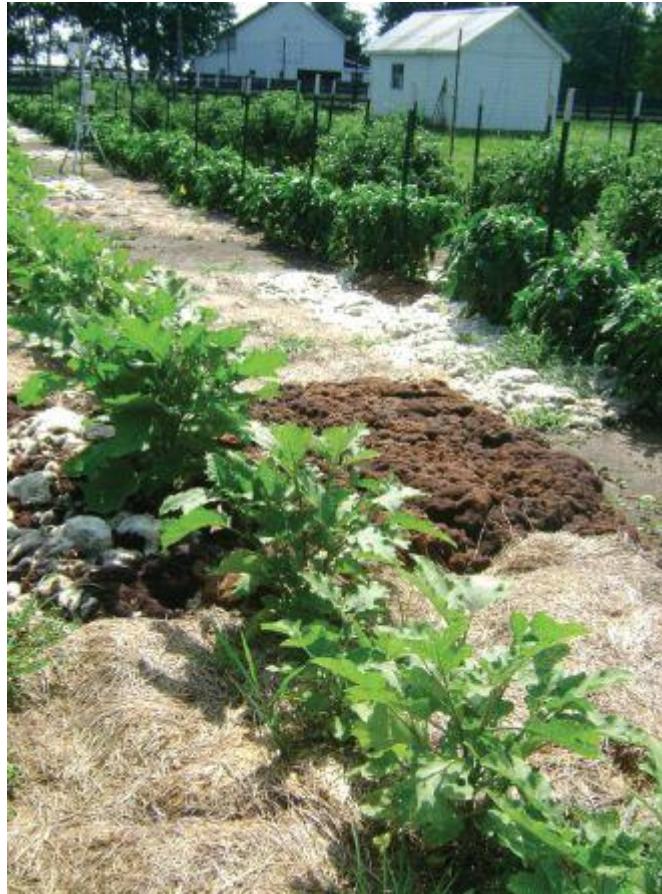
izolacija, te se dalnjim povećanjem debljinene dolazi do povećanja apsorpcije zvuka [36].

Izrada kvalitetnog izolacijskog materijala od ovčje vune nije nezahtjevan proces, iako je ovčja vuna lako dostupna sirovina. U literaturi se navodi pet ključnih postupaka u proizvodnji izolacije od ovčje vune: prevrtanje, pranje (s uporabom kemikalija), otvaranje runa, raščešljavanje i filcanje [37].

3.2 Otpadna vuna u poljodjelstvu

Najjefitiniji i najjednostavniji način uporabe ovčje vune je korištenje u njenom izvornom obliku, bez prerade. Jedan od takvih načina uporabe ovčje vune je korištenje ovčje vune za prekrivanje gredica u biljnoj proizvodnji za zaštitu od korova - uporaba ovčje vune za malč. Vuna korištena za malč učinkovito sprječava rast korova te umanjuje evaporaciju vlage te se na taj način umanjuje potrebna količine vode za navodnjavanje biljke. Struktura tla je povoljnija te je spriječeno stvaranje pokorice. Budući da ovčja vuna ima dobra izolacijska, malč od ovčje vune, umanjuje temperaturne oscilacije u površinskom sloju tla. Također malč od ovčje vune djeluje repelentno na divljač, osigurava povoljniju temperaturu za rast biljaka, dok se razgradnjom ovčje vune otpuštaju hranjive tvari u tlo [38].

Primjerice, provelo se višegodišnje istraživanje [38] korištenja vune u obliku malča na gospodarstvu obitelji Turner u saveznoj državi Ohio koji se bave uzgojem povrća (patlidžan, rajčica, krumpir) te uzgojem ovaca. U istraživanju je korištena sirova ovčja vuna na način da su po površini gredice u debljini sloja od 10 do 15 cm razbacali čitava runa kako je prikazano na slici (Slika 4).



Slika 4 Korištenje ovčje vune u obliku malča u proizvodnji rajčica na gospodarstvu obitelji Turner [39]

Pokusom su dobiveni sljedeći rezultati:

- veći prinos patlidžana s gredica prekrivenim malčem vune u odnosu na kontrolne gredic i do četiri puta,
- bujnije biljke i tamnijeg lišća što ukazuje na bolju opskrbljenost dušikom iz vune,
- samo na gredicama koje nisu bile tretirane vunom uočene su štete od divljači [38].

Osim korištenja vune u obliku malča, u biljnoj proizvodnji ovčja vune predstavlja potencijalni izvor hranjivih tvari zbog sastava ovčje vune. Sirova i nečista vuna iznimno je bogata hranjivim tvarima koje postupno otpušta u tlo, a biljka ih koristi za svoj rast i razvoj. U vuni je najviše ugljika (50%), zatim dušika (16 – 17%) i sumpora (3 – 4%) koji imaju važnu ulogu u ishrani biljaka [40,41].

Vlakna ovčje vune unesena u tlo se pod utjecajem vode šire i na taj način prozračuju te povoljno djeluju na razvoj korijenovog sustava. Ovčja vuna sprečava isušivanje tla i umanjuje mogućnost erozije tla, zahvaljujući svojstvima kapaciteta apsorpcije i zadržavanja koja ju odlikuju [42].

Posljedica otežane mikrobne razgradnje ovčje vune u tlu je sporo otpuštanje dušika iz vune, uslijed kemijske strukture vunskog vlakna koje je keratin, a koji je i temeljni sastojak dlake, perja, kose, noktiju, papaka, kopita i rogova. Keratin je strukturni protein koji sadržava velik udio aminokiseline cisteina, koja sadržava sumpor i tvori sumpor-sumpor cisteinske veze s drugim intramolekularnim ili intermolekularnim ostacima cisteina. Intermolekularne cisteinske veze, vodikove i petpidne veze, uzrok su visoke stabilnosti keratina. Usljed visoke stabilnosti keratina, ovčja vuna je netopljiva što ograničava prirodnu razgradnju [41,43].

Nepraktičan volumen, otežano usitnjivanje i razbacivanje po površini jedan je od velikih nedostataka vune i njezina korištenja u prirodnom obliku. Uz to, čvrste kemijske veze unutar vunskoga vlakna onemogućuju zadovoljavajuću razgradnju vune u prirodnim uvjetima te ograničavaju dostupnost korisnih hranjiva biljkama Kemijskim, fizikalnim ili enzimskim tretmanima moguća je modifikacija strukture keratina, odnosno cijepanje disulfidnih mostova (veza sumpor-sumpor cistein) i peptidnih veza [41].

Pod brendom 'Eko-lik Greenovation' s radom je započela tvornica za preradu sirove ovčje vune u Otočcu u RH u 2023. godini . Dio proces prerade prikazan je na slici (Slika 5) [44].



Slika 5 Dio proces prerade ovčje vune u tvornici u Otočcu [44]

Proces proizvodnje repelenata i gnojiva podijeljen je u nekoliko faza:

- čišćenje i sjeckanje vune – stroj za sjeckanje vlakana vuna prilagođen pasmini ličke pramenke;
- sterilizacija vune - razvijen i patentiran prototip industrijskog stroja za sterilizaciju sirove vune navedenom inovativnom tehnikom (UM20230006), koji će se dalje komercijalizirati;
- sjeckanje u pahulje vune - repellent - tako nastaju pahuljice 6 mm, pahuljica vune je dodatno higroskopna zbog tehnologije sjeckanja i ozoniziranja Uspješnu zaštitu od puževa omogućuje prhka pahuljica otvorena sa svih strana. Usljed adsorpcije vlage iz zraka pahuljice vune narastu i i na taj način pahuljica postaje malč;
- prešanje pahuljica u peletirano gnojivo – pahuljice vune se prešaju i komprimiraju u pelete dužine 20- 25 mm, promjera 6 mm [44–46].

Tvornica trenutno proizvodi dva proizvoda : gnojivo i repelent čiji je sastav 100 % ovčja vuna.. Prema normi HRN ISO 7851 WOONA gnojivo od peletirane ovčje vune analizirano je i razvrstano u organska gnojiva Prema Uredbi vijeća (EZ) br. 2018/848 o ekološkoj proizvodnji i označavanju ekoloških proizvoda s izmjenama i dopunama - WOONA peleti nositelji su EASY CERT SERVICES SKO certifikata za korištanje proizvoda u ekološkoj proizvodnji. Analiza gnojiva potvrdila je da su WOONA peleti bogati makro i mikro-nutrijentima. Sadržaj hranjivih komponenti prikazan je u tablici (Tablica 7). Uz visoke NPK (sadržaj makronutrijenata: dušika, fosfora i kalija) vrijednosti WOONA peleti imaju svojstvo zadržavanja vlage što smanjuje potrebu za zalijevanjem [45,47,48].

Tablica 7 Sadržaj hranjivih tvari u peletiranom organskom gnojivu od ovčje vune

WOONA [48]

Sadržaj hranjivih komponenti - %	
N	9,9
K ₂ O	5,73
Ca	0,8
P ₂ O ₅	0,22
Mg	0,09

3.3 Otpadna vuna kao adsorbens za vode onečišćene naftom (adsorpcija)

Adsorpcija je proces koji spada u površinske fenomene. Najopćenitija definicija opisuje adsorpciju kao akumuliranje odnosno taloženja kemijskih vrsta iz tekuće ili plinovite faze na površini krutog materijala. Do taloženja na krutini dolazi zbog prisutnosti privlačnih sila između tvari koja se adsorbira – adsorbat i krutine na koju taloži - adsorbens. Teoretski adsorpcija se može događati na svim granicama faza, ali najviše je karakteristična za sljedeće sustave:

- kruto – kapljivo te
- kruto – plinovito [49].

Adsorpcija se obično koristi za uklanjanje onečišćenja korištenjem raznih adsorbensa. Proces adsorpcije se događa sve dok se ne uspostavi ravnoteža. Adsorpcijska ravnoteža izražava se količinom onečišćenja adsorbiranog po jedinici mase adsorbensa. Za opis i objašnjenje teorijskog kapaciteta upijanja različitih adsorpcijskih površina koriste se adsorpcijske izoterme [50].

Adsorbensi za uklanjanje naftnih mrlja često se koriste zbog brzine i učinkovitosti kojom smanjuju štetu u okolišu. Najčešće se koriste za uklanjanje onečišćenja na malim područjima i kada je uklanjanje onečišćenja ograničeno problemima u organizaciji, koordinaciji i transportu drugih metoda čišćenja do mjesta onečišćenja. Kao adsorbensi koriste se sintetski organski polimeri (polipropilenska i poliuretanska pjena), koji imaju visok kapacitet adsorpcije. Međutim, njihov glavni nedostatak je recikliranje ili odlaganje nakon upotrebe [51,52].

Prirodna vlakna zbog svojih karakteristika imaju veći kapacitet adsorpcije nafte od komercijalnih, iako se neka sintetička vlakna zbog hidrofobnih svojstava koriste za čišćenje naftnih mrlja [53].

Visoka biorazgradivost jedno je od istaknutih svojstava prirodnih vlakana. Ostale prednosti koje se spominju su isplativost i činjenica da organski adsorbensi imaju nižu ili jednaku gustoću u usporedbi s anorganskim i sintetskim sorbentima [54].

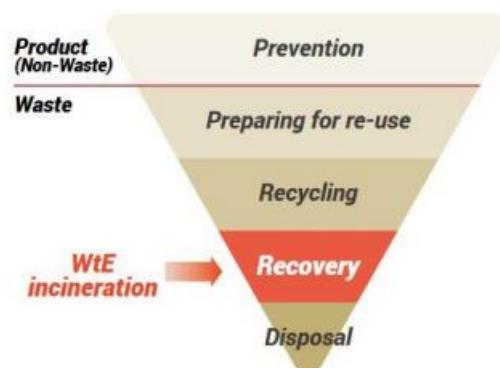
3.4 Energetska uporaba otpada u cementnoj industriji

Prema Zakonu o gospodarenju otpadom (NN 84/21, 142/23), *otpad je svaki predmet ili tvar koja posjedniku više nije potrebna i koju odbacuje*. Gospodarenje otpadom mora se provoditi na način da nema štetan utjecaj niti na zdravlje ljudi, niti na okoliš, a posebno da ne uzrokuje: rizik od onečišćenja mora, voda i tla, ugrožavanje biološke raznolikosti, neugodu zbog buke i neugodnih mirisa, štetan utjecaj na krajolik ili mjesto od posebnog interesa, nastajanje eksplozije ili požara [55].

Red prvenstva gospodarenja otpadom:

- sprječavanje nastanka otpada,
- priprema za ponovnu uporabu,
- recikliranje,
- ostali postupci oporabe npr. energetska uporaba,
- zbrinjavanje [55].

Energetska uporaba otpada jedan je od postupaka uporabe otpada koji su navedeni u Zakonu o gospodarenju otpadom (NN 84/21, 142/23), a preneseni su iz Direktive 2008/98/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, a podrazumijeva korištenje otpada uglavnom kao goriva ili drugog načina dobivanja energije te je oznaka tog postupka uporabe R1. U skladu sa spomenutom hijerarhijom otpada sadržanom u Direktivi 2008/98/EZ Europskog parlamenta i Vijeća, energetska uporaba otpada pripada drugim postupcima uporabe prikazanim na slici (Slika 6). Drugi postupci uporabe, pa tako i energetska uporaba, preferiraju se u odnosu na zbrinjavanje (odlaganje) otpada, no ne i u odnosu na postupke sprječavanja nastanka otpada, ponovnu uporabu i recikliranje materijala [55].



Slika 6 Položaj energetske uporabe u hijerarhiji gospodarenja otpadom [56]

Pretvorba otpada u energiju (eng.Waste-to-Energy) odnosi se na različite tehnologije obrade otpada kojima se dobiva električna energija, toplinska energija, gorivo ili drugi materijali, kao i niz ostataka iz radnog procesa uključujući pepeo, mulj, otpadne vode i emisije različitih tvari [57].

U RH, prema Registru dozvola i potvrda za gospodarenje otpadom, trenutno četiri tvrtke posjeduje važeću dozvolu za energetsku uporabu otpada postupkom R1 na pet lokacija [58].

Tri tvrtke koje posjeduju dozvolu za energetsku uporabu otpada postupkom R1 su tvornice cementa:

- Tvrtka CEMEX Hrvatska d.d na dvije lokacije (Kaštel Sućurac i Solin),
- NEXE d.d na lokaciji Našice,
- HOLCIM d.o.o na lokaciji Koromačno,

a četvrta tvrtka GINKO KALUN d.d. bavi se proizvodnjom vapna [58].

Tvrtka CEMEX Hrvatska d.d. gospodari tekućim gorivim otpadima (otpadna ulja), dok tvrtke HOLCIM d.o.o, NEXE d.d. i GINKO KALUN d.d. gospodare tekućim i krutim gorivim otpadima. Proizvodnja cementa i proizvodnja vapna tehnološki su postupci bez ostatka - sav pepeo koji nastane termičkom obradom otpada ugraditi se u gotovi proizvod. Ove tvrtke koriste tekuće i krute gorive otpade u svrhu zamjene glavnih energenata: ugljena i petrol koksa. Korištenje alternativnih goriva ima dvostruki značaj: smanjenje troškova nabave fosilnih goriva i osiguravanje uporabe navedenih vrsta otpada na ekološki siguran način [58].

Svaki otpad koji ima određenu kalorijsku vrijednost predstavlja potencijalni emergent. To podrazumijeva široki spektar krutog i tekućeg otpada: otpad iz kućanstva i ugostiteljstva, mulj iz uređaja za pročišćavanje voda, otpadno drvo, visoko-kalorijske frakcije zaostale nakon mehaničko-fizičke ili mehaničko-biološke obrade, otpad iz klaonica, otpad iz autoindustrije te otpad iz prehrambene industrije [59].

Međutim, takvi emergenti ne predstavljaju zadovoljavajuće rješenje bez odgovarajuće standardizacije. Emergenti proizvedeni bez kontrole odgovarajućeg standarda često ne zadovoljavaju okolišne zahtjeve kao ni one za sastav sirovine. To predstavlja rizik kako za zdravlje proizvođača i krajnjih korisnika, tako i za opremu koja takav emergent koristi [59].

Tehnički odbor europskog odbora za standardizaciju, CEN/TC343, postavio je standard za gorivo dobiveno iz otpada. Takva goriva, koja su proizvedena prema zahtjevima standarda, nazvana su 'kruta oporabljeni goriva' (engl. solid recovered fuels, SRF) [59].

Prema normi HR EN ISO 21640:2021 klasifikacija krutog oporabljenog goriva uzima u obzir tri glavne kategorije: kalorijska vrijednost koja predstavlja ekonomski aspekt, udio klora koji predstavlja tehnički aspekt te udio žive koji predstavlja okolišni aspekt. Koristeći te tri glavne skupine olakšana je procjena sveukupne kvalitete goriva. Klase krutog oporabljenog goriva s obzirom na kalorijsku vrijednost, udio klora te udio žive prikazane su u tablici (Tablica 8) [60].

Tablica 8 Klasifikacija krutog oporabljenog goriva [60]

Klasifikacijska karakteristika	Statistička metoda	Mjerna jedinica	Razredi				
			1	2	3	4	5
Neto kalorijska vrijednost (NCV)	Aritmetička sredina	MJ/kg (ar)	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Živa (Hg)	Centralna vrijednost	mg/MJ (ar)	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	$\leq 0,08$	$\leq 0,15$	$\leq 0,5$
	80. postotak		$\leq 0,04$	$\leq 0,06$	$\leq 0,16$	$\leq 0,30$	$\leq 1,00$
Klor (Cl)	Aritmetička sredina	% (dB)	$\leq 0,6$	$\leq 0,8$	$\leq 1,00$	$\leq 1,50$	$\leq 3,00$

4 ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI ENERGETSKE OPORABE OTPADNE OVČJE VUNE

4.1 Materijali

4.1.1 Uzorci otpadne vune

Za potrebe izvođenja eksperimenata pribavljeni su uzorci vune od dviju pasmina. Prvi uzorak - pasmina Suffolk pribavljena je na OPG Barić Anita koje se nalazi u selu Bočkinci, a drugi uzorak - pasmina Romanovska pribavljena je na OPG Barić Damir koje se nalazi u selu Kunišinci. Oba sela se nalaze na području općine Marijanci, međusubno udaljeni 10-ak kilometara.

Pasmina Romanovska je najzastupljenija strana pasmina u RH. Za nju je karakteristično da se s dobi udio crnih vlakana postupno smanjuje, tako da je u starijih, odraslih grla runo u pravilu bijele boje, s tim da je nazočan udio crnih ili sivih vlakana, osobito u predjelu oko vrata i grebena [3,20].

Suffolk pasmina ovisno o boji pigmenta na glavi, trbuhu i donjim dijelovima nogu, dijeli se na tri tipa: crni, koji je najvažniji te bijeli i smeđi. Navedeni tipovi sličnih su proizvodnih odlika, ali izraženih eksterijernih razlika. U nas je zastavljen crni suffolk, dok se bijeli i smeđi više užgaja u Australiji i Novom Zelandu [20]. Količina vune koja se generira po striži Romanovske pasmine iznosi 2,0-2,5 kg vune po ovci, a kod Suffolk pasmine 4,0- 5,0 kg vune po ovci [1].

Grla čija je vuna korištena u eksperimentalnom dijelu rada nisu uzgojno-valjana grla.

4.1.2 Uzorak onečišćiva - plavi dizel

U eksperimentalnom dijelu rada koristio se plavi dizel kao onečišćivalo u riječnoj i morskoj vodi. Plavi dizel je visokokvalitetno dizelsko gorivo namijenjeno za korištenje u poljoprivredi, ribarstvu i pomorstvu.

Dizelska goriva su smjese petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja (C12 – C25) s područja destilacije s temperaturom vrelišta od 160 do 380 °C. Dizelska goriva ili plinska ulja su tekući produkt prerade nafte te su pogonska goriva za motore u kojima se goriva smjesa samostalno pali u atmosferi vrućeg stlačenog zraka. Dizelska goriva su kompleksne smjese različitih rafinerijskih produkata i aditiva. Plavi dizel je visokokvalitetno dizelsko gorivo namijenjeno za korištenje u poljoprivredi, ribarstvu i pomorstvu. Neka od kemijsko – fizikalnih svojstava te ekološke informacije plavog dizela dana su u tablici (Tablica 9).

Tablica 9 Svojstva plavog dizela [61]

Svojstva plavog dizela	
Oblik	Tekućina
Boja	Zelena ili plava
Miris	Vrlo slab
Vrelište/područje vrenja	160-380 °C
Plamište	> 55 °C
Gustoća (kod 15 °C)	820-845 kg/m ³
Toksičnost za organizme u vodi	EL ₅₀ = 56 - 94 mg/L (96 h, <i>Cyprinodon variegatus</i>)
	EL ₅₀ = 3,5 – 4,4 ppm (24-96 h, <i>Palaemonetes pugio</i>)
	LL ₅₀ = 2 mg/L (<i>Daphnia magna</i>)

4.1.3 Uzorci medija – riječna i morska voda

4.1.3.1 Morska voda

Za uzorak medija morske vode u radu je korištena pripremljena modelna morska voda [62,63] s prosječnim salinitetom od 35%, otapanjem 87,5 g krupne paške morske soli čija je specifikacija prikazana u tablici (Tablica 10) u 2,5 litre demineralizirane vode. Postupak se ponovio s obzirom na potrebnu količinu morske modelne vode.

Tablica 10 Specifikacija krupne paške soli [64]

Specifikacija krupne paške soli	
Sadržaj čistog NaCl na suhu tvar (%)	> 97
Sadržaj vlage (%)	Max. 3
Miris	Bez mirisa
Boja	Bijela
Nasipna težina (g/mL)	1,2 – 1,3

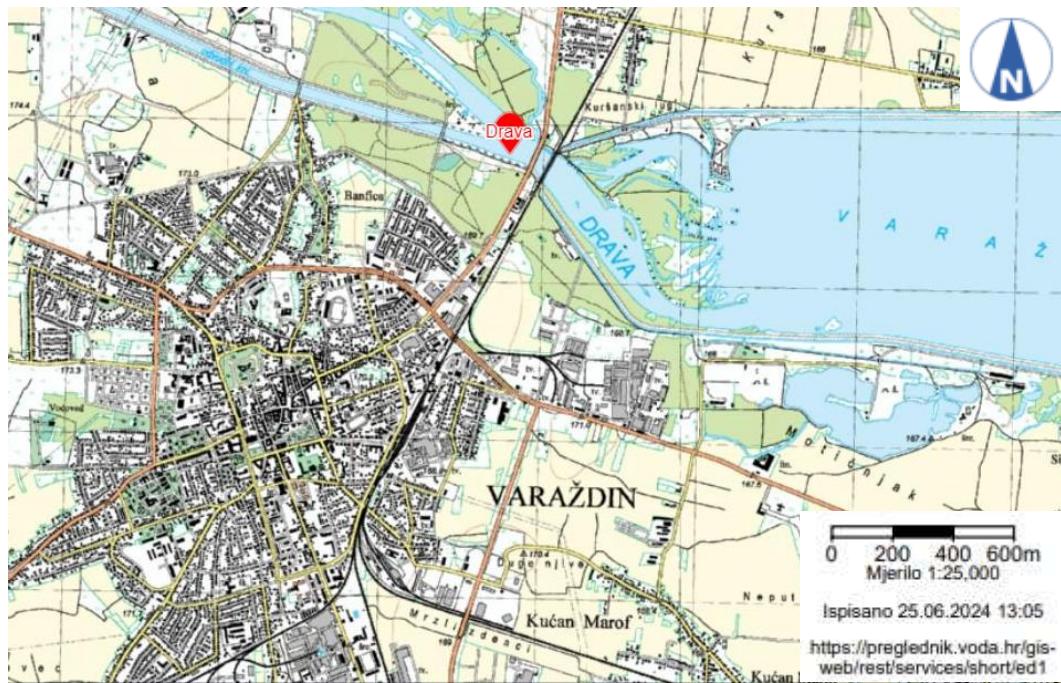
Pri tome su izmjereni fizikalni parametri pripremljenih modelnih otopina morske vode koji su prikazani u sljedećoj tablici (Tablica 11).

Tablica 11 Fizikalni parametri pripremljene modelne otopine morske vode

Pokazatelj	Modelna otopina 1	Modelna otopina 2	Prosjek
TDS (g/L)	54,6	65,3	60,0
Salinitet (%)	35,9	43,7	39,8
Provodljivost (mS/cm)	54,5	64,7	59,6
Otpornost (Ω cm)	18,4	15,5	16,9
FNU	17,3	4,7	11,0

4.1.3.2 Riječna voda

Za uzorak medija riječne vode u radu su korišteni uzorci rijeke Drave prikupljeni na lokaciji prikazanoj na slici (Slika 7) 31.01.2023., 21.05.2023. te 14.02.2024.



Slika 7 Lokacija uzimanja uzorka riječne vode – rijeka Drava (Goeportal Hrvatske vode)

Pri tome su izmjereni fizikalni parametri pripremljenih modelnih otopina morske vode koji su prikazani u sljedećoj tablici (Tablica 12).

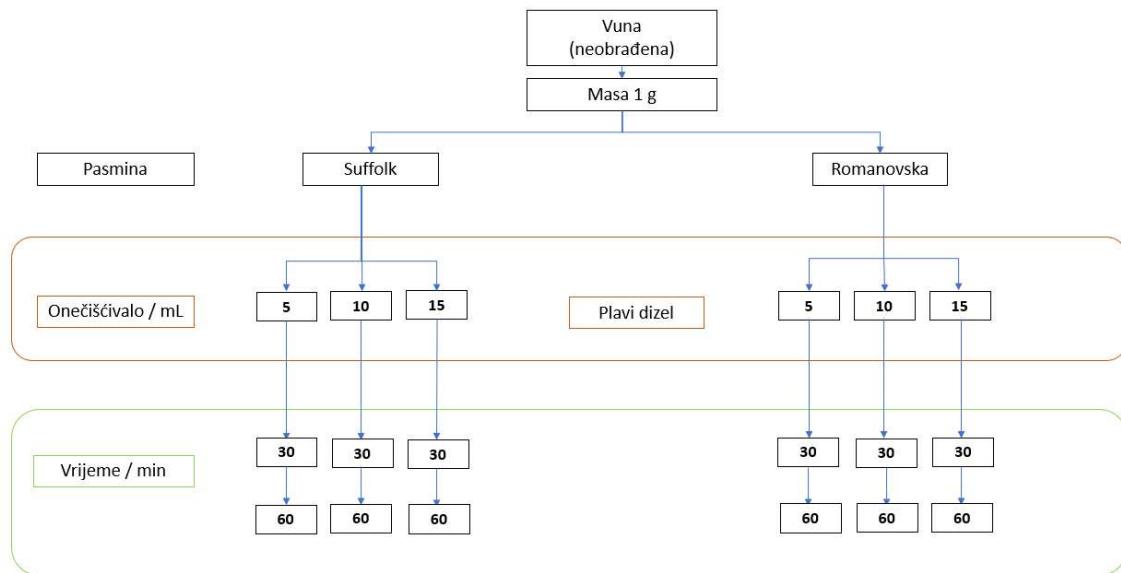
Tablica 12 Fizikalni parametri prikupljenih uzorka riječne vode (Drava – kod Varaždina)

Pokazatelj	Uzorak rijeke 1	Uzorak rijeke 2	Uzorak rijeke 3	Prosjek
TDS (g/L)	0,349	0,325	0,258	0,311
Salinitet (%)	0,1	0,1	0,0	0,1
Provodljivost (mS/cm)	0,349	0,326	0,260	0,311
Otpornost (Ω cm)	2870	3060	3840	3257
FNU	4,7	4,1	0,6	3,1

4.2 Metodologija

4.2.1 Plan istraživanja mogućnosti adsorbiranja plavog dizel s neobrađenom otpadnom ovčjom vunom

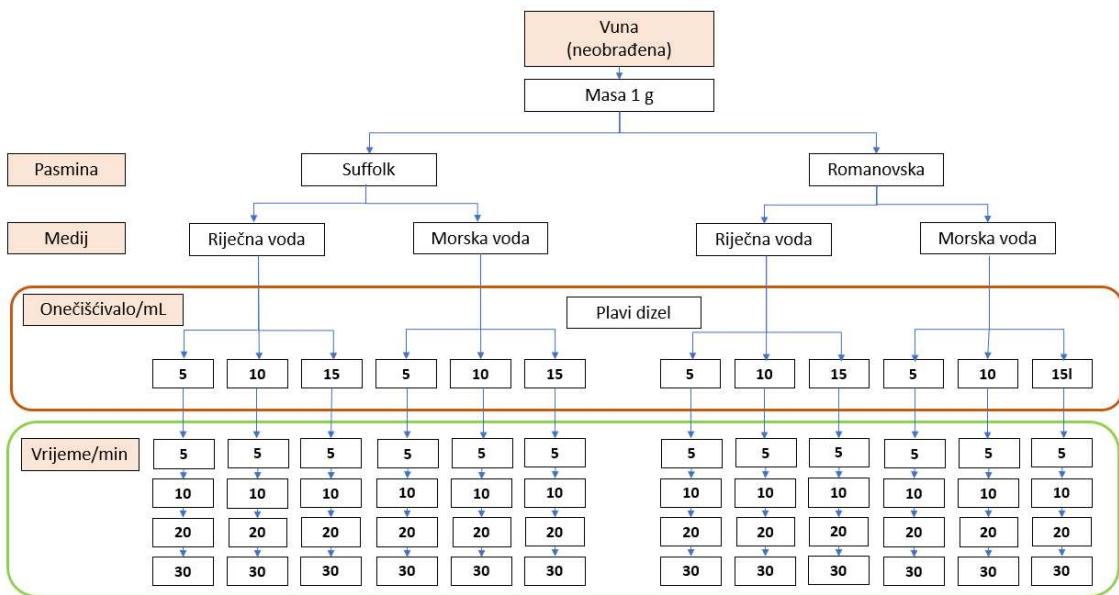
Za onečišćivalo plavi dizel proveden je blank test za ispitivanje hlapljivosti plavog dizela pri temperaturi 105 °C. Test je proveden na uzorcima neobrađene sirove vune za obje pasmine za različite volumene plavog dizela. Test je proveden prema shemi prikazanoj na slici (Slika 8).



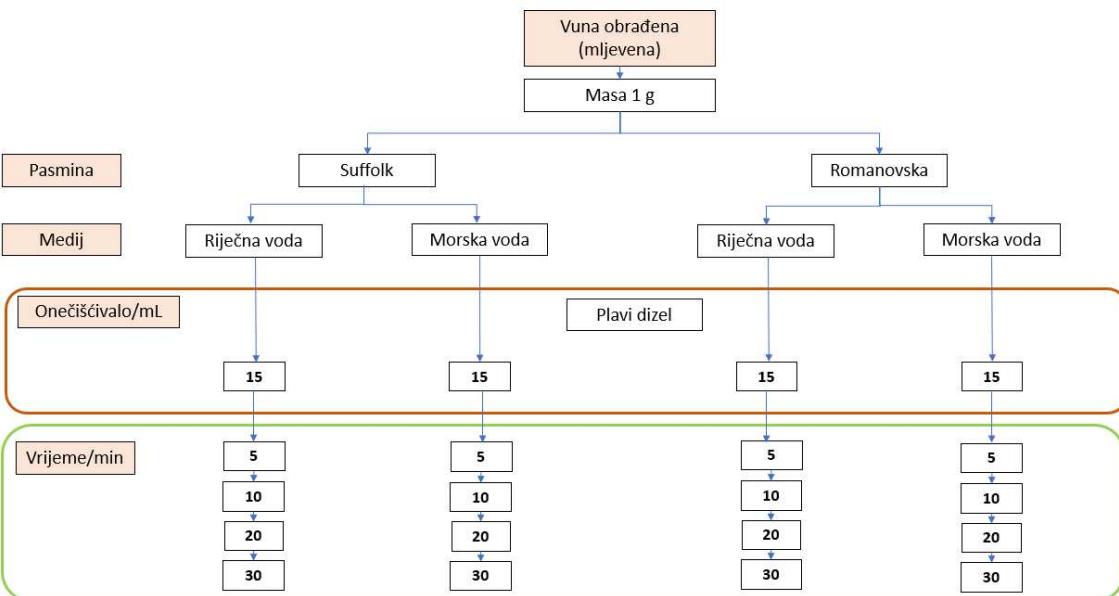
Slika 8 Blank test za plavi dizel – metodologija

Na analitičkoj vagi (ORMA ALR224) izvagani su uzorci neobrađene sirove vune mase jedan gram u aluminijskim posudicama te je dodano 5, 10 i 15 mL plavog dizela. Uzorci su stavljeni u sušionik (JUMBO QVANTROL LC300) na sušenje pri temperaturi 105°C te su izvagani nakon 30 i 60 minuta sušenja na analitičkoj vagi.

Provedeno je ispitivanje kapaciteta adsorpcije ovčje vune za onečišćivilo plavi dizel, na uzorcima neobrađene sirove vune prema shemi prikazanoj na slici (Slika 9) i na uzorcima obrađene (mljevene) sirove vune prema shemi prikazanoj na slici (Slika 10).



Slika 9 Shematski prikaz metodologije ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta neobrađene sirove ovčje vune



Slika 10 Shematski prikaz metodologije ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta obrađene (mljevene) sirove vune

Kapacitet adsorpcije ovčje vune za onečišćivalo plavi dizel ispitana je na uzorcima obrađene (mljevene) i neobrađene sirove vune ovčje vune za dvije različite pasmine ovaca, Suffolk i Romanovska. Ispitivanje je provedeno za dva različita medija (morska i riječna voda). Ispitan je kapacitet za tri različite koncentracije onečišćivala (5, 10 i 15 ml) plavog dizela u ovisnosti o vremenu (5, 10, 20 i 30 minuta) za neobrađenu sirovu vunu,

dok je za obrađenu (mljevenu) sirovu vunu ispitivanje kapaciteta provedeno samo pri najvećoj koncentraciji onečišćiva (15 ml) u ovisnosti o vremenu (5, 10, 20 i 30 minuta).

Odvagana su 24 uzorka neobrađene sirove vune pasmine Suffolk i 24 uzorka neobrađene sirove vune pasmine Romanovska na analitičkoj vagi. Izvagani uzorci neobrađene sirove vune prikazani su na sljedećoj slici (Slika 11).



Slika 11 Izvagani uzorci neobrađene sirove vune Romanovske i Suffolk pasmine

Pripremljene su otopine riječne i morske vode s različitim koncentracijama plavog dizela na način da je u čaše stavljen po 100 mL medija i određeni volumen plavog dizela: 5, 10 ili 15 ml.

Iz poznatih dodanih volumena plavog dizela (5, 10 i 15 ml) i površine poprečnog presjeka laboratorijske čaše od 250 ml ($D_{unutarnji} = 65 \text{ mm}$) izračunate su ekvivalentne visine stupca

plavog dizela u čašama prije adsorpcije i one iznose: 1,5 mm za volumen dizela od 5 ml, 3 mm za volumen dizela od 10 ml i 4.5 mm za volumen dizela od 15 ml.

Zatim su u čašu s medijem i onečišćivalom stavljeni uzorci neobrađene sirove vune te su čaše postavljene na magnetsku miješalicu (PHOENIX RSM-03-0 KHH) u trajanju 5, 10, 20 i 30 minuta kako je prikazano na slici (Slika 12).



Slika 12 Miješanje uzorka neobrađene sirove vune u otopini medija i onečišćivila

Nakon miješanja pri minimalnom broju okretaja, uzorci neobrađene sirove vune su izvađeni pincetom iz otopine i prebačeni u alumijiske posudice kako je prikazano na slici (Slika 13). Zatim su uzorci izvagani na anličkoj vagi te su uzorci stavljeni na sušenje u sušionik pri temperaturi 105 °C u trajanju od 30 minuta. Nakon sušenja uzorci su izvagani na analitičkoj vagi.



Slika 13 Uzorci neobrađene sirove vune nakon adsorpcije

Postupak ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta obrađene (mljevene) sirove vune jednak je postupku ispitivanja s neobrađenom sirovom vunom, uz modifikaciju prikupljanja uzorka obrađene (mljevene) sirove vune s filtracijom na filter papiru prije sušenja i vaganja (uslijed nemogućnosti korištenja pincete) te je ispitivanje adsorpcijskog kapaciteta obrađene (mljevene) sirove vune provedeno samo pri najvećoj koncentraciji onečišćivala. Postupak filtracije prikazan je na slici (Slika 14), a uzorci obrađene (mljevene) sirove vune nakon filtracije prikazani su na slici (Slika 15).



Slika 14 Filtracije obrađene (mljevene) sirove vune nakon adsorpcije



Slika 15 Uzorci obrađe (mljevene) sirove vune nakon adsorpcije

Provedena su ispitivanja referentnih otopina medija te otopina s onečišćivalom nakon adsorpcije turbidimetrom (HACH 2100 Qis) i multimetrom (WTW Multi 3410 SET D). Analizirana je ukupna otopljena čvrsta tvar, salinitet, provodljivost, mutnoća i otpornost.

4.2.2 Izračun adsorpcijskog kapaciteta i učinkovitosti

Prema rezultatima vaganja uzorka vune nakon adsorpcije te vaganja uzorka vune nakon sušenja izračunata je masa adsorbiranog dizela. Za izračun mase adsorbiranog dizela korišten je i rezultat Blank testa za plavi dizel.

Masa adsorbiranog dizela izračunata je prema izrazu (1):

$$m(\text{adsorbiranog dizela}) = m(\text{vlažnog}) - m(\text{suhog}) - m(\text{vune}) + \text{VOC (plavi dizel)} \quad (1)$$

pri čemu je:

$$m(\text{vlažnog}) = m(\text{vuna} + \text{plavi dizel}),$$

$$m(\text{suhog}) = m(\text{vuna} + \text{plavi dizel}) - m(\text{vode u posudici nakon vađenja uzorka}),$$

$$m(\text{vune}) = 1 \text{ g}.$$

Masa plavog dizela u otopini izračunata je prema izrazu za gustoću (2):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

pri čemu je $\rho(\text{plavog dizela}) = 800 \text{ kg/m}^3$.

Učinkovitost adsorpcije, odnosno postotak adsorbirane mase izračunato je prema izrazu (3):

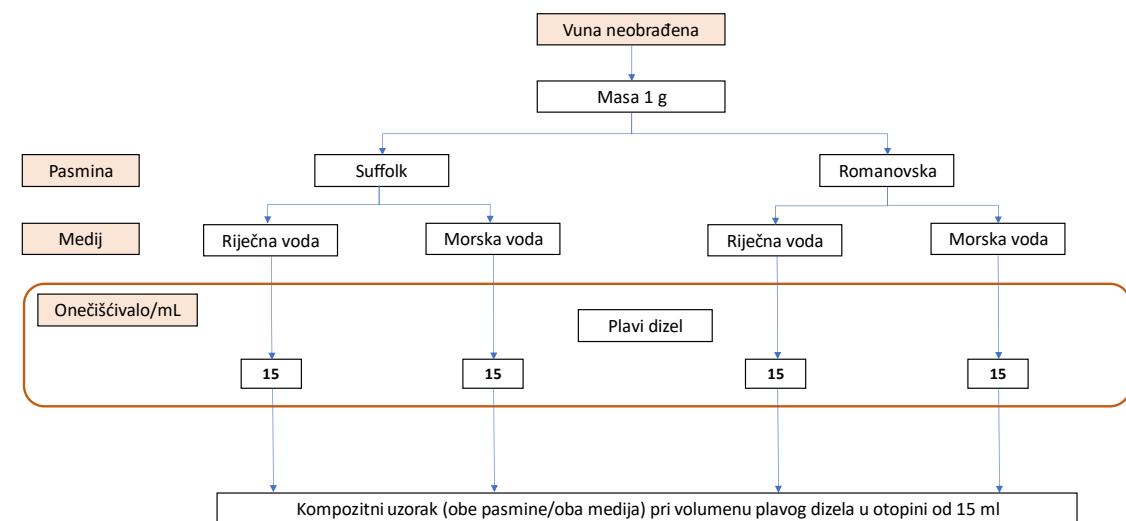
$$\eta = \frac{m(\text{adsorbiranog})}{m(\text{max u otopini})} \times 100 \quad (3)$$

4.2.3 Plan istraživanja kvalitete krutog goriva

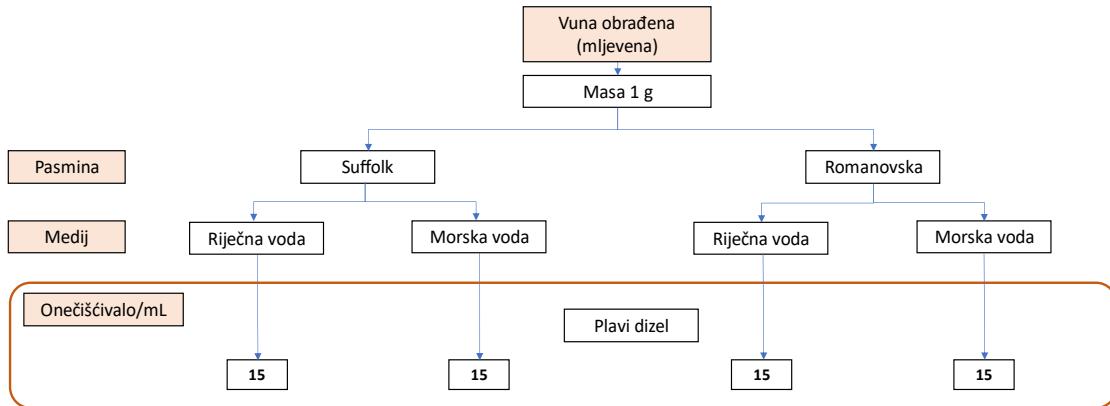
Provedeno je ispitivanje uzorka otpadne ovčje vune prema normi HR EN ISO 21640:2021 za kruta oporabljeni goriva prije i nakon adsorpcije onečišćivala za 2 različite pasmine.

Analizirani su uzorci čiste vune za obje pasmine te uzorci obrađene (mljevene) sirove vune za obje pasmine nakon adsorpcije plavog dizela u oba medija pri najvećoj koncentraciji onečišćivala. Uzorci neobrađene sirove vune nakon adsorpcije bili su premaleni za pripremu uzorka za analizu, stoga je od četiri uzorka sirove neobrađene vune nakon adsorpcije plavog dizela pri najvećoj koncentraciji onečišćivala (2 pasmine i 2 medija) napravljen kompozitni uzorak te su na njemu napravljene analize.

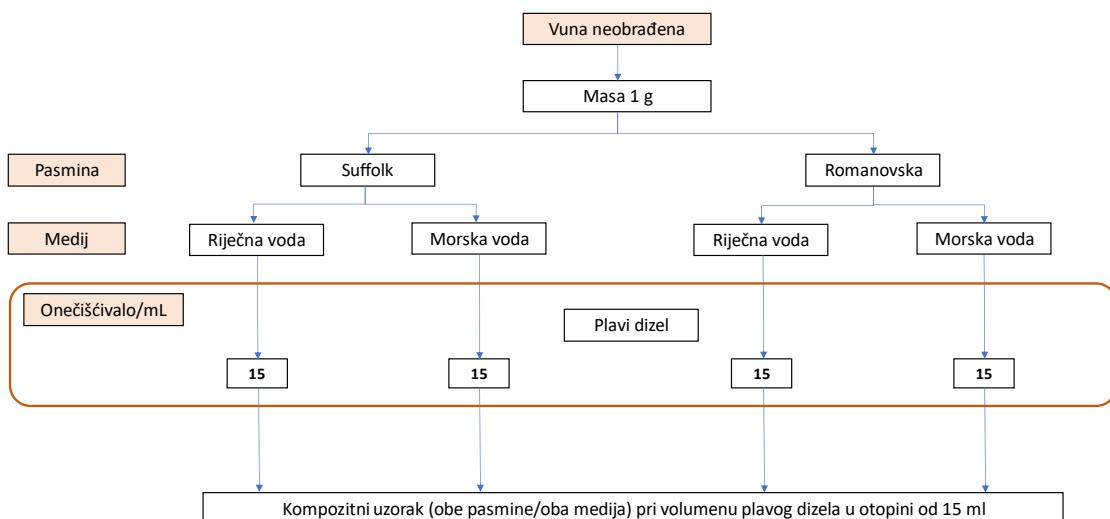
Plan istraživanje kvalitete krutog goriva prikazan je na slici (Slika 16) za obrađenu te na slici (



Slika 17) za neobrađenu ovčju vunu.



Slika 16 Metodogija ispitivanja kvalitete krutog goriva za obrađenu (mljevenu vunu)

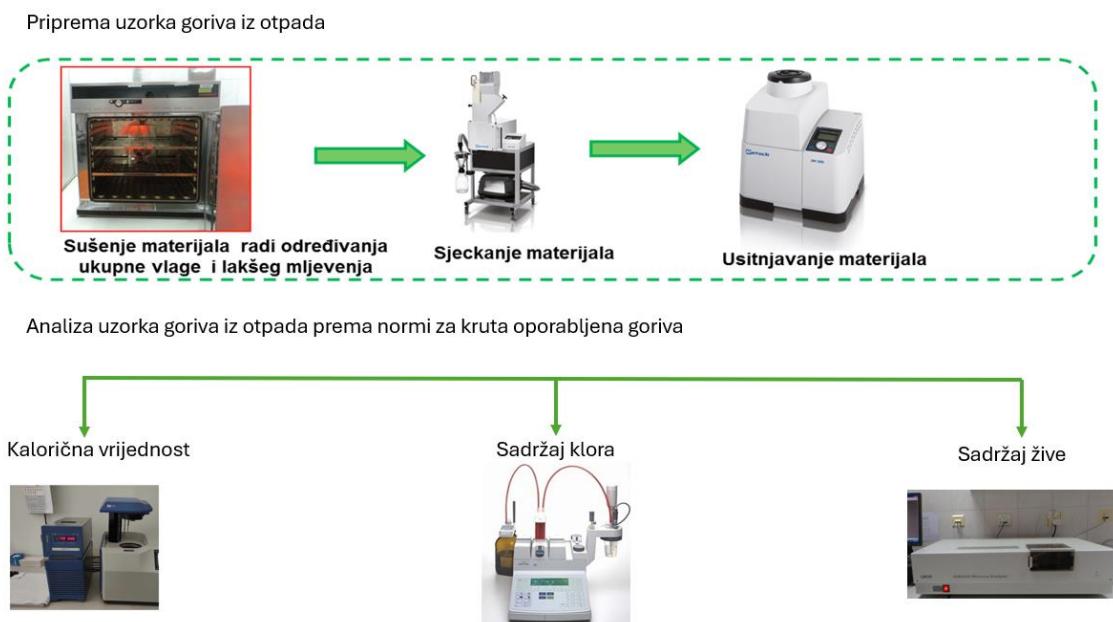


Slika 17 Metodogija ispitivanja kvalitete krutog goriva za neobrađenu vunu

Određena je kalorična vrijednost, sadržaj vlage, sadržaj klora te sadržaj žive prema shemi prikazanoj na slici (Slika 18).

Uzorci su prvo postavljeni u sušionik (MEEMERT) na temperaturu od 105 °C kako bi se odredila vlaga te uzorak osušio za sjeckanje i mljevenje, odnosno pripremu uzorka za provođenje analiza kalorične vrijednosti, sadržaja klora i sadržaja žive. Sjeckanje uzorka

na izlaznu veličinu 2 mm provedeno je na sjekaču (RETSCH SM 300), a mljevenje uzorka na izlaznu veličinu 0,04 mm provedeno je na mlinu (RETSCH ZM 200). Nakon pripreme uzorka analizirana je kalorična vrijednost na kalorimetru (IKA C 6000), analiziran je sadržaj klora na titratoru (METTLER TOLEDO T5) te sadržaj žive na analizatoru žive (LECO AMA 254).

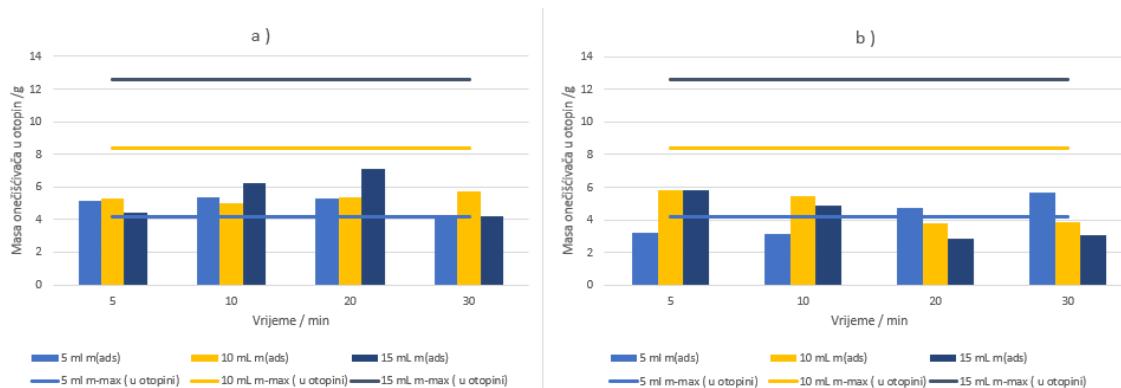


Slika 18 Shematski prikaz ispitivanja uzorka ovčje vune prema normi za kruta oporabljena goriva

5 REZULTATI I RASPRAVA

5.1 Mogućnost adsorbiranja plavog dizel s neobrađenom otpadnom ovčjom vunom

U skladu s prethodno opisanom metodologijom, rezultati ispitivanja mogućnosti adsorbiranja plavog dizela s 1 g neobrađene ovčje vune za dvije različite pasmine – Romanovska (R) i Suffolk (S), dva različita medija – slatkovodni/riječni (R) i morski (M) te tri različita volumena onečišćivila (5, 10 i 15 mL) u ovisnosti o vremenu (5, 10, 20 i 30 min) prikazani su na slikama (Slika 19 i Slika 20), pri čemu ravne linije označavaju maksimalnu masu (m_{max}) koju je moguće adsorbirati temeljem volumena koji je korišten u eksperimentu.



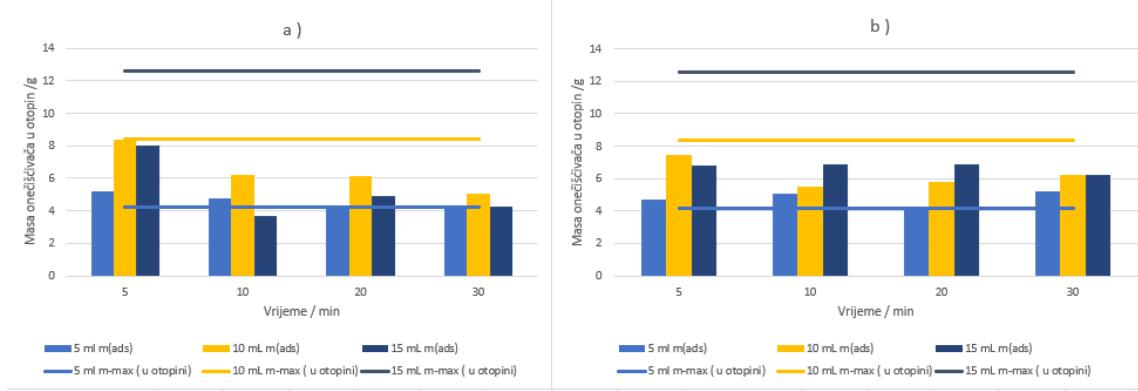
Slika 19 Prikaz mogućnosti adsorbiranja (m_{ads}) plavog dizela na 1 g neobrađene vune u ovisnosti o vremenu i volumenu plavog dizela: a) RR – Romanovska vuna u riječnom mediju; b) SR – Suffolk vuna u riječnom mediju

Slika 19 a) prikazuje rezultate adsorpcije plavog dizela s 1 g Romanovska vune u riječnom mediju. Glede adsorpcije 5 ml plavog dizela (ekvivalentno masi od 4,2 g), uočava se postignuta učinkovitost preko 100% ($m_{ads}=5,28 \pm 0,1$ g) koji nakon 20 minuta opada. Nadalje, primjećuje se kako s povećavanjem koncentracije plavog dizela na 10 ml (ekvivalentno masi od 8,4 g) ne dolazi do značajnog porasta adsorpcije, u prosjeku je tijekom svih 30 minuta adsorbirano $m_{ads}=5,36 \pm 0,26$ g plavog dizela, no smanjenja je

učinkovitost (~60%). Što se tiče adsorpcije 15 ml (ekvivalentno masi od 12,6 g), primjećuje se blagi porast adsorbirane mase tijekom prvih 20 minuta, no u 30-oj minuti dolazi do pada što upućuje da je za postizanje maksimalne adsorbirane mase ($m_{ads, max}=7,13$ g) dosta 20 minuta što je u prosjeku $m_{(ads)}=5,95\pm1,12$ g.

Slika 19 b) prikazuje rezultate adsorpcije plavog dizela s 1 g Suffolk vune u riječnom mediju. Za volumen od 5 ml plavog dizela u otopini s povećanjem vremena povećava se masa adsorbirane plavog dizela. 100 %-na učinkovitost za volumen od 5 ml plavog dizela postiže se u prvih 20 minuta te pritom prosječna adsorbirana masa iznosi $m_{(ads)}=3,70\pm0,89$ g. Nakon 20 minuta adsorbirana masa i dalje raste što upućuje na adsorpciju vode. Za volumen od 10 i 15 ml, s povećanjem vremena smanjuje se masa adsorbirane plavog dizela te se primjećuje pad učinkovitosti adsorpcije pri većim volumenima plavog dizela. Maksimalna adsorbirana masa, odnosno maksimalna učinkovitost ~60% postiže se u prvih 5 minuta te iznosi $m_{(ads)}=5,84$ za volumen od 10 ml, dok maksimalna učinkovitost iznosi ~45% te iznosi $m_{(ads)}=5,81$ g za volumen od 15 ml plavog dizela.

Maksimalan kapacitet adsorpcije manjeg volumena (5 ml) plavog dizela u riječnom mediju se postiže u okviru 20 minuta, dok se za veće volumene (10 i 15 ml) maksimalan kapacitet adsorpcije postiže u prvih 5 minuta, pri čemu prosječna adsorbirana masa iznosi $m_{(ads)}=5,82\pm0,02$ g.



Slika 20 Prikaz mogućnosti adsorbiranja (m_{ads}) plavog dizela na 1 g neobrađene vune u ovisnosti o vremenu i volumenu plavog dizela: a) RM - Romanovska vuna u morskom mediju; b) SM – Suffolk vuna u morskom mediju

Slika 20 a) prikazuje rezultate adsorpcije plavog dizela s 1 g Romanovska vune u morskom mediju. U prvih 5 minuta postiže se maksimalna učinkovitost (preko 100%) adsorpcije volumena od 5 ml te neznatno varira s vremenom. Pri tome, prosječna adsorbirana masa iznosi $m_{(ads)}=4,63\pm0,43$ g, što je za 0,4 g više od ekvivalentne mase 5 ml plavog dizela. Navedeno ukazuje na adsorpciju, ne samo plavog dizela već i morskog medija. U prvih 5 minuta također je postignuto gotovo 100% učinkovitosti adsorpcije za volumen od 10 ml; pritom prosječna adsorbirana masa iznosi $m_{(ads)}=8,35$ g. S vremenom, uočava se pad učinkovitosti adsorpcije. Nadalje, pri volumenu od 15 ml plavog dizela, dolazi do dalnjeg smanjenja učinkovitosti adsorpcije (~65%), no masa adsorbiranog plavog dizela jednaka je adsorbiranoj masi pri volumenu od 10 ml plavog dizela. Za 1 g vune Romanovske pasmine u morskom mediju maksimalna adsorbirana masa plavog dizela iznosi $m_{(ads)}= 6,45$ g te je postignuta u prvih 5 minuta pri volumenima 10 i 15 ml plavog dizela. S protekom vremena, dolazi do desorpcije.

Slika 20 b) prikazuje rezultate adsorpcije plavog dizela s 1 g Suffolk vune u morskom mediju. Već tijekom prvih 5 minuta eksperimenta, postignuta je preko 100%-tna učinkovitost adsorpcije za volumen od 5 ml plavog dizela. Pri većim volumenima plavog dizela u otopini (10 i 15 ml), također se maksimalna učinkovitost adsorpcije postiže u prvih 5 minuta, ali je znatno manja (88% za volumen od 10 mL, 54 % za volumen od 15 mL) u odnosu na učinkovitost adsorpcije pri volumenu od 5 ml plavog dizela u otopini. U

prvih 5 minuta prosječna adsorbirana masa pri 10 i 15 ml plavog dizela iznosi $m_{ads}=7,14\pm0,45$ g.

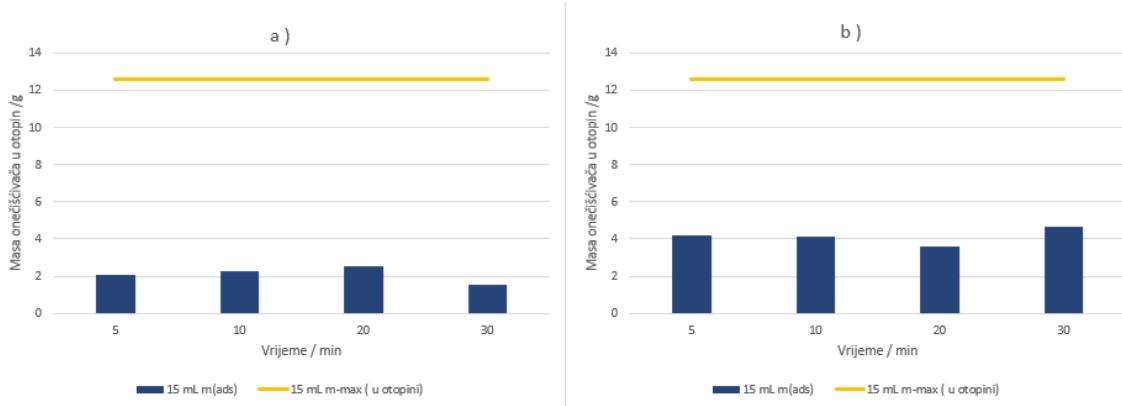
Vuna pasmine Suffolk mase 1 g pri većim volumenim plavog dizela u otopini (10 i 15 ml) neovisno o mediju (riječna/morska voda) maksimalni adsorpcijski kapacitet postiže u prvih 5 minuta te on prosječno iznosi $m_{(ads)}=6,48 \pm 0,80$ g. Temeljem uvjeta eksperimenta prosječan iznos adsorbiranog odgovara debljini sloja plavog dizela od 2,25 mm na površini medija.

Vuna pasmine Romanovska mase 1 g maksimalan adsorpcijski kapacitet koji iznosi 6,27 g postiže pri najvećem volumenu plavog dizela (15 ml) u riječnoj vodi, dok maksimalan adsorpcijski kapacitet u morskoj vodi postiže u prvih 5 minuta također pri najvećem volumenu plavog dizela (15 ml).

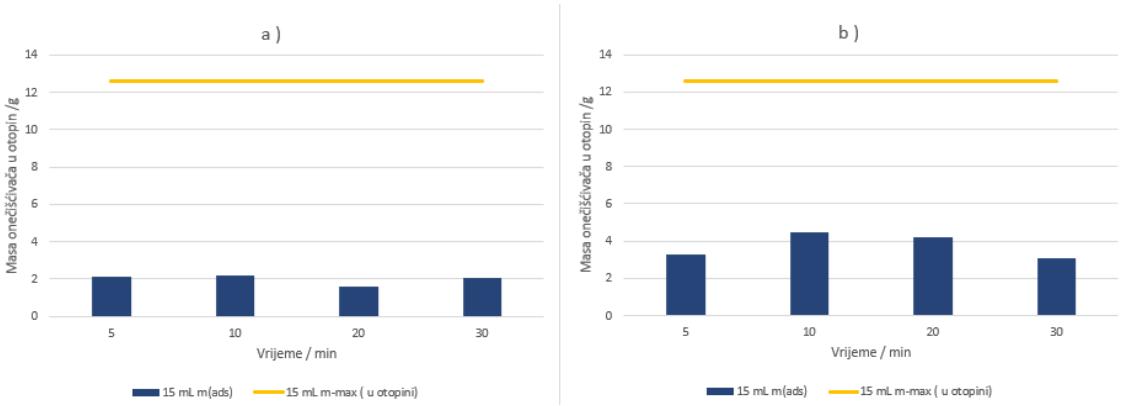
Slična opažanja primjećena su u istraživanju adsorpcije ulja na otpadnu merino vunu [63], gdje se uočilo kako prljavija otpadna vuna adsorbira više vode i izlužuje više nečistoća u vodenim medijima, dok čišća vuna će imati bolji afinitet ka adsorpciji ulja. Za potpunu adsorpciju sloja debljine 0,9 mm potrebno je svega 50 sekundi, nakon čega vuna počinje tonuti.

5.2 Mogućnost adsorbiranja plavog dizel s usitnjrenom otpadnom ovčjom vunom

Nadalje, provedeni rezultati ispitivanja mogućnosti adsorbiranja plavog dizela s 1 g obrađene (mljevene) otpadne ovčje vune prikazani su na slikama (Slika 21 i Slika 22). Prikazana je ovisnost za dvije različite pasmine – Romanovska (R) i Suffolk (S), dva različita medija – slatkvodni/riječni (R) i morski (M) za 15 ml volumena plavog dizela u otopini u ovisnosti o vremenu (5, 10, 20 i 30 min).



Slika 21 Prikaz mogućnosti adsorbiranja (m_{ads}) plavog dizela na 1 g obrađene (mljevene) vune: a) RR – Romanovska vuna u riječnom mediju; b) SR – Suffolk vuna u riječnom mediju



Slika 22 Prikaz mogućnosti adsorbiranja (m_{ads}) plavog dizela na 1 g obrađene (mljevene) vune: a) RM - Romanovska vuna u morskom mediju; b) SM – Suffolk vuna u morskom mediju

U odnosu na neobrađenu vunu (obje pasmine), kod obrađene (mljevene) ovčje vune uočava se kako mogućnost adsorbiranja plavog dizela s vremenom se ne mijenja znatno. Prosječne vrijednosti tijekom 30 minuta iznose: $m_{ads}=2,10\pm0,4$ g za vunu Romanovska pasmine u riječnom mediju (Slika 21 a)); $m_{ads}=4,14\pm0,4$ g za vunu Suffolk pasmine u riječnom mediju (Slika 21 b)); $m_{ads}=2,00\pm0,2$ g za vunu Romanovska pasmine u morskom mediju (Slika 22 a)) te $m_{ads}=3,77\pm0,6$ g za vunu Suffolk pasmine u morskom mediju (Slika 22 b)). Maksimalan kapacitet adsorpcije vune Romanovska pasmine pri 15 ml volumena plavog dizela u morskoj vodi se smanjio 3,8x (8,02 g na 2,13 g), dok se u

riječnoj vodi smanjio 2,2x (4,45 g na 2,05 g). Kapacitet adsorpcije obrađene (mljevene) vune pasmine Suffolk također se smanjio u odnosu na neobrađenu vunu; u morskoj vodi 2,1x (6,8 g na 3,28 g), dok se u riječnoj vodi smanjio 1,4x (5,81 g na 4,21 g). Navedeno ukazuje kako zapreminska gustoća otpadne vune i dužina vlakna (usitnjavanje) naspram količine onečišćivila ima značajnu ulogu.

5.3 Utjecaj na vodenim okoliš

Budući da su riječne slatkvodne i morske vode dinamične u realnom okolišu, nakon ispitivanja adsorpcije plavog dizela s 1 g vune istražili su se fizikalni pokazatelji vode, kako bi se utvrdilo je li došlo do otpuštanja tvari s otpadne vune. Na sljedećoj slici (Slika 23) prikazani su rezultati analize ukupne otopljene čvrste tvari, saliniteta, provodljivosti i mutnoće preostalog medija (rijecno/morsko) nakon adsorpcije 5 ml plavog dizela što odgovara najnižoj istraživanoj debljini sloja onečišćivila na površini (1,5 mm) s neobrađenom vunom. Kako bi se utvrdilo je li došlo do promjene i izluživanja nečistoća s otpadne vune u medij, usporedno su prikazane vrijednosti referentnih otopina medija.

Primjećuje se kako u morskom i riječnom mediju ne dolazi do značajnih fluktuacija vrijednosti ukupno otopljenih tvari, saliniteta, provodljivosti, a niti mutnoće kad se koristi vuna pasmine Suffolk.

S druge strane, kad se koristi vuna pasmine Romanovska, primjetne su razlike između okruženja – morski/rijecni medij. Dok se u morskoj vodi ne primjećuju značajne promjene u vrijednostima ukupne otopljene tvari i saliniteta, u riječnoj vodi primjećuje se porast saliniteta koji uz porast ukupne otopljene čvrste tvari ukazuje na drugačiju strukturu vlakna pasmine Romanovska (lakše otpuštanje nečistoća i/ili razgradnja samog vlakna) i utjecaj okolišnih uvjeta na učinkovitost primjene neobrađene vune [63].

MORSKA VODA, V(onečišćivala)=5 mL					
REFERETNE VRIJEDNOSTI	TDS-g/L	Salinitet	Provodljivost-mS/cm	FNU	
REFERETNE VRIJEDNOSTI	60,0	39,8	59,6	11,0	MORSKA VODA
5 min	52,1	34	52	8,26	SUFFOLK
10 min	52,4	34,2	52,1	32,8	
20 min	54,3	35,6	54	5,99	
30 min	60,4	40,7	60,8	7,08	
5 min	52	34,5	52,6	223	ROMANOVSKA
10 min	52	34	52	485	
20 min	53,9	35,4	53,9	603	
30 min	54,5	35,6	539	751	

RIJEČNA VODA, V(onečišćivala)=5 mL					
REFERETNE VRIJEDNOSTI	TDS-mg/L	Salinitet	Provodljivost- μ S/cm	FNU	
REFERETNE VRIJEDNOSTI	311	0,1	311,67	3,1	RIJEČNA VODA
5 min	371	0,1	369	4,5	SUFFOLK
10 min	0	0	0,4	5,9	
20 min	413	0,1	393	16,8	
30 min	623	0,2	621	86,5	
5 min	471	0,1	418	473	ROMANOVSKA
10 min	1265	0,6	1274	497	
20 min	1447	0,7	1443	789	
30 min	1296	0,6	1296	569	

Slika 23 Rezultati ispitivanja fizikalnih parametara referentnih otopina i preostalog medija (riječno/morsko) nakon adsorpcije 5 ml plavog dizela s 1g neobrađene vune

Nadalje, primjetan je porast vrijednosti provodljivosti i mutnoće u oba medija (riječni/morski) što ne iznenađuje, jer temeljem rezultata ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta na slici (Slika 19), za pasminu Romanovska pri volumenu od 5 ml plavog dizela u otopini za oba medija (riječni/morski) uočava se kako voda zapunjava preostali adsorpcijski kapacitet vune nakon što se adsorbira plavi dizel. Poradi navedenog, dolazi do izluživanja nečistoća s vune u medij.

Kako bi se usporedio utjecaj različitog oblika otpadne vune (neobrađena vs. usitnjena) na izluživanje nečistoća u morski/riječni medij prikazane su Slika 24 (morski) i Slika 25 (riječni) s rezultatima fizikalnih parametara. Prikazani su rezultati analize ukupne otopljene tvari, saliniteta, provodljivosti i mutnoće preostalog medija nakon adsorpcije 15 ml plavog dizela s 1g neobrađene vune i s 1g obrađene vune.

MORSKA VODA, V(onečišćiva) = 15 mL					
	TDS-g/L	Salinitet	Provodljivost-mS/cm	FNU	
REFERETNE VRJEDNOSTI	60,0	39,8	59,6	11,0	MORSKA VODA
5 min	51	33,9	51,8	2,66	SUFFOLK-neobrađena
10 min	51,9	34	51,9	12,7	
20 min	50,5	33	50,5	110	
30 min	72,7	49,7	72,2	36	
5 min	53	34,6	52,6	575	ROMANOVSKA- neobrađena
10 min	52,5	34,4	52,4	575	
20 min	52,3	34,2	52,3	934	
30 min	51,9	33,9	51,8	1296	
5 min	48	31,2	48,2	131	SUFFOLK-obrađena
10 min	48,6	31,3	48,2	115	
20 min	48,1	31,1	48	147	
30 min	48,3	31,2	48	311	
5 min	50,2	32,4	49,7	502	ROMANOVSKA- obrađena
10 min	54,6	35,8	54,4	642	
20 min	54,9	35,9	54,4	938	
30 min	54,5	35,8	54,3	1520	

Slika 24 Rezultati ispitivanja fizikalnih parametara referentnih otopina i preostalog morskog medija nakon adsorpcije 15 ml plavog dizela s 1g neobrađene vune i s 1g obrađene vune

RIJEČNA VODA, V(onečišćiva) = 15 mL					
	TDS-mg/L	Salinitet	Provodljivost-µS/cm	FNU	
REFERETNE VRJEDNOSTI	311	0,1	311,67	3,1	RIJEČNA VODA
5 min	425	0,1	424	21,1	SUFFOLK - neobrađena
10 min	10	0	12,6	11,9	
20 min	924	0,4	924	10,3	
30 min	335	0,1	335	2,48	
5 min	870	0,3	846	452	ROMANOVSKA - neobrađena
10 min	1130	0,5	1127	525	
20 min	1083	0,5	1077	224	
30 min	1060	0,5	1060	346	
5 min	318	0,1	318	39,7	SUFFOLK - obrađena
10 min	381	0,1	381	228	
20 min	375	0,1	375	228	
30 min	355	0,1	356	328	
5 min	925	0,4	936	1258	ROMANOVSKA - obrađena
10 min	808	0,3	801	860	
20 min	941	0,4	931	1380	
30 min	950	0,4	965	1508	

Slika 25 Rezultati ispitivanja fizikalnih parametara referentnih otopina i preostalog riječnog medija nakon adsorpcije 15 ml plavog dizela s 1g neobrađene vune i s 1g obrađene vune

Rezultati ispitivanja fizikalnih svojstava referentnih otopina preostalog morskog medija nakon adsorpcije 15 ml plavog dizela u morskom mediju za obrađenu i neobrađenu vunu pasmine Romanovska pokazuju porast ukupne otopljenje čvrste tvari, provodljivost i mutnoće u odnosu na referentnu otopinu morske vode dok je porast za obrađenu (mljevenu) vunu još i veći što se može povezati s većom kontaktnom površinom mljevene vune s onečišćivalom u odnosu na neobrađenu vunu [65]. Rezultati za pasminu Suffolk također pokazuju porast u najvećoj mjeri mutnoće u odnosu na referentnu otopinu morske vode iako je ista znatno manja u odnosu na pasminu Romanovska.

Rezultati ispitivanja fizikalnih svojstava referentnih otopina preostalog riječnog medija nakon adsorpcije 15 ml plavog dizela u riječnom mediju za obrađenu i neobrađenu vunu

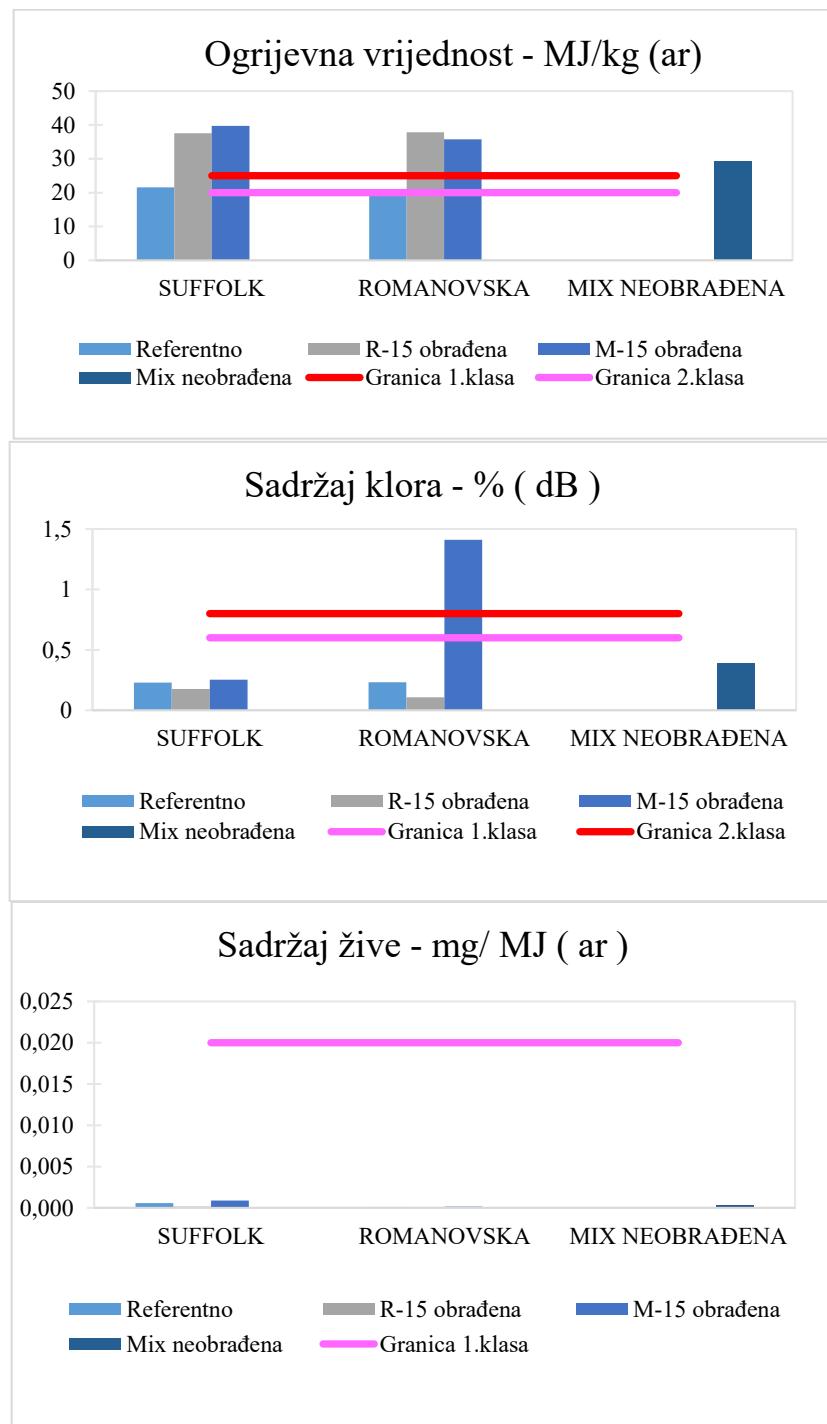
pasmine Romanovska osim porasta ukupne otopljene čvrste tvari, provodljivost i mutnoće u odnosu na referentnu otopinu riječne vode, pokazuju da dolazi i do značajnog povećanja saliniteta.

5.4 Kvaliteta krutog goriva

U tablici (Tablica 13) su prikazani rezultati ispitivanja kvalitete krutog goriva prema normi za kruta oporabljeni goriva HRN EN ISO 21640:2021 te su rezultati grafički prikazani na grafovima (Slika 26).

Tablica 13 Rezultati ispitivanja uzorka obrađene i neobrađene vune otpadne vune prema normi za kruta oporabljeni goriva HRN EN ISO 21640:2021

Kvaliteta krutog goriva	Ogrjevna vrijednost - MJ/kg (dB)	Vлага - %	Sadržaj klora - % (dB)	Sadržaj žive - mg/ MJ (ar)	Klasifikacija-Ogrjevna vrijednost (MJ/kg(dB))	Klasifikacija-sadržaj klora (%-dB)	Klasifikacija-sadržaj žive (mg /MJ (ar))
Suffolk pasmina	21,578	11,31	0,2301	0,00057	≥25 (1. klasa) ≥20 (2. klasa)	≤ 0,6 (1.klasa) ≤ 0,8 (2.klasa)	≤ 0,02 (1.klasa) ≤ 0,03 (2.klasa)
Romanovska pasmina	20,737	14,53	0,2318	0,00012	≥25 (1. klasa) ≥20 (2. klasa)	≤ 0,6 (1.klasa) ≤ 0,8 (2.klasa)	≤ 0,02 (1.klasa) ≤ 0,03 (2.klasa)
MIX <u>neobrađene</u> vune	29,405	44,81	0,39	0,00026	≥25 (1. klasa) ≥20 (2. klasa)	≤ 0,6 (1.klasa) ≤ 0,8 (2.klasa)	≤ 0,02 (1.klasa) ≤ 0,03 (2.klasa)
Suffolk obrađena riječna	37,522	69,92	0,1748	0,00014	≥25 (1. klasa) ≥20 (2. klasa)	≤ 0,6 (1.klasa) ≤ 0,8 (2.klasa)	≤ 0,02 (1.klasa) ≤ 0,03 (2.klasa)
Suffolk obrađena morska	39,75	42,03	0,2519	0,00090	≥25 (1. klasa) ≥20 (2. klasa)	≤ 0,6 (1.klasa) ≤ 0,8 (2.klasa)	≤ 0,02 (1.klasa) ≤ 0,03 (2.klasa)
Romanovska obrađena riječna	37,8	39,97	0,1077	0,00009	≥25 (1. klasa) ≥20 (2. klasa)	≤ 0,6 (1.klasa) ≤ 0,8 (2.klasa)	≤ 0,02 (1.klasa) ≤ 0,03 (2.klasa)
Romanovska obrađena morska	35,756	44,38	1,4107	0,00013	≥25 (1. klasa) ≥20 (2. klasa)	≤ 0,6 (1.klasa) ≤ 0,8 (2.klasa)	≤ 0,02 (1.klasa) ≤ 0,03 (2.klasa)



Slika 26 Grafički prikazi rezultata ispitivanja uzoraka obrađene i neobrađene vune otpadne vune prema normi za kruta oporabljena goriva HRN EN ISO 21640:2021

Rezultati ispitivanje omogućuju klasifikaciju uzoraka otpadne ovčje vune prema normi za kruta oporabljeni goriva kao gorivo 2. klase s obzirom na kaloričnu vrijednost te gorivo 1. klase s obzirom na sadržaj klora i žive.

Rezultati ispitivanja kvalitete uzoraka otpadne ovčje vune Suffolk i Romanovska pasmine se mogu klasificirati kao gorivo 1. klase s obzirom na kaloričnu vrijednost, sadržaj klora i žive. Ukoliko bi se vuna koristila kao adsorbens za plavi dizel, vuna pasmine Suffolk može se klasificirati kao gorivo 1. klase s obzirom na kaloričnu vrijednost, sadržaj klora i žive, osim uzorka obrađene ovčje vune pasmine Romanovska nakon adsorpcije plavog dizela u morskoj vodi, budući taj uzorak ima sadržaj klora 1,41%.

Rezultat povećanog sadržaja klora za pasminu Romanovska može se povezati sa strukturom vlakna pasmine Romanovska i vezanjem morske vode budući da su i rezultati ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta ukazali na isto, na što dodatno ukazuje i nešto niža kalorična vrijednost u odnosu na ostale analizirane uzorke ovčje vune nakon adsorpcije plavog dizela.

Otpadna ovčja vuna prije korištenja kao adsorbens, a naročito nakon adsorpcije onečišćenja (koje također ima kaloričnu vrijednost) u vodenom okolišu može biti visoko vrijedan zamjenski energetski materijal, uz nužno smanjenje sadržaja vlage u otpadnoj ovčjoj vuni nakon adsorpcije onečišćenja u vodenom okolišu za učinkovitu energetsku uporabu otpadne ovčje vune u cementnoj i/ili sličnoj industriji.

Sadržaj klora ne mora nužno biti ograničavajući faktor za energetsku uporabu otpadne ovčje vune u cementnoj industriji, budući da velik broj postrojenja ima ugrađen ili planira ugraditi u svoje postrojenje bypass klora, odnosno zaobilazni vod za izdvajanje klora iz procesa.

6 ZAKLJUČAK

Problem onečišćenja okoliša zbog izljevanja nafte i njenih derivata, uključujući dizel goriva, predstavlja ozbiljan ekološki izazov. Nafta i njeni derivati, poput plavog dizela, su toksični za vodene ekosustave i mogu uzrokovati dugotrajne štete ako se ne uklone učinkovito. U tom kontekstu, istraživanje prirodnih i održivih adsorbensa postaje sve važnije. Jedan od potencijalnih adsorbensa koji se pokazuje obećavajućim je ovčja vuna zbog ekološke prihvatljivosti, što je čini održivom alternativom sintetičkim adsorbensima koji se često koriste u industriji.

Rezultati ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta za plavi dizel u riječnoj i morskoj vodi za dvije pasmine ovčje vune Suffolk i Romanovska pokazali su da ne postoje zнатне razlike u masi adsorbiranog plavog dizela između ove dvije pasmine kada se koristila neobrađena vuna te da pri većim volumenima plavog dizela u otopini maksimalan kapacitet adsorpcije se postiže u prvih pet minuta što omogućava pravovremenu i pravovaljanu sanaciju onečišćenja u vodenom okolišu uzrokovanoj izljevanjem nafte.

Temeljem uvjeta eksperimenta prosječan iznos adsorbiranog plavog dizela odgovara debljini sloja plavog dizela od $\sim 2,25$ mm na površini medija.

Kod obrađene (mljevene) ovčje vune uočava se znatno manji adsorpcijski kapacitet u odnosu na obrađenu vunu za obje pasmine u obje vrste medija riječni/morski. U odnosu na neobrađenu vunu kapacitet adsorpcije vune pasmine Romanovska pri volumenu plavog dizela od 15 ml u morskoj vodi smanjio se s 8,02 g na 2,13 g, dok se u riječnoj vodi pri jednakom volumenu plavog dizela kapacitet adsorpcije smanjio sa 4,45 g na 2,05 g. Kapacitet adsorpcije obrađene (mljevene) vune pasmine Suffolk također se smanjio u odnosu na neobrađenu vunu sa 6,8 g na 3,28 g pri volumenu plavog dizela od 15 ml u morskoj vodi, dok se u riječnoj vodi pri jednakom volumenu plavog dizela kapacitet adsorpcije smanjio s 5,81 g na 4,21 g.

Rezultati analize ukupne otopljene čvrste tvari, saliniteta, provodljivosti, mutnoće preostalog medija (rijecno/morsko) nakon adsorpcije 5 ml plavog dizela s neobrađenom

vunom te nakon adsorpcije 15 ml plavog dizela s obrađenom i neobrađenom , prikazani usporedno s vrijednostima referentnih otopina medija kako bi se promotriло izluživanje nečistoća s otpadne vode u medij pokazuju da pasmina Romanovska izlužuje puno više nečistoća u odnosu na pasminu Suffolk pri korištenju i obrađene i neobrađene vune, dok pri korištenju obrađene Romanovske vune dolazi do još većeg izluživanja nečistoća odnosno porasta mutnoće uslijed veće kontaktne površine obrađene (mljevene) vune.

Slijedom navednog, ovčja vuna pasmine Suffolk predstavlja bolji prirodni adsorbens u odnosu na ovčju vunu pasmine Romanovska budući da bi korištenje otpadne ovčje vune pasmine Suffolk za sanaciju onečišćenja naftom u vodenom okolišu uzrokovalo sekundarno onečišćenje vodenog okoliša izluživanjem nečistoća.

Rezultati ispitivanja kvalitete uzorka otpadne ovčja vuna nakon adsorpcije plavog dizela prema normi za kruta oporabljena goriva HRN EN ISO 21640:2021 pokazuju da se otpadna ovčja vuna nakon adsorpcije plavog dizela može klasificirati kao gorivo 1. klase s obzirom na kaloričnu vrijednost, sadržaj klora i žive osim uzorka obrađene ovčje vune pasmine Romanovska nakon adsorpcije plavog dizela u morskoj vodi, budući da taj uzorak ima sadržaj klora 1,41%.

Rezultat povećanog sadržaja klora za pasminu Romanovska može se povezati sa strukturom vlakna pasmine Romanovska i vezanjem morske vode budući da su i rezultati ispitivanja adsorpcijskog kapaciteta ukazali na isto, na što dodatno ukazuje i nešto niža kalorična vrijednost u odnosu na ostale analizirane uzorce ovčje vune nakon adsorpcije plavog dizela.

Rezultati ispitivanja ukazuju da otpadna ovčja vuna nakon adsorpcije onečišćenja uzrokovanih izljevanjem nafta u vodenom okolišu može biti visoko vrijedan zamjenski emergent.

Zaključno, istraživanje adsorpcijskog kapaciteta ovčje vune za plavi dizel te ispitivanje mogućnosti energetske uporabe otpadne ovčje vune nakon adsorpcije predstavlja korak prema održivim rješenjima u borbi protiv onečišćenja naftnim derivatima, istovremeno promovirajući korištenje prirodnih i obnovljivih resursa.

LITERATURA

1. Www.Veterina.Info Available online: <https://veterina.info/> (accessed on 21 February 2024).
2. Gutić, M.; Petrović, M.; Kurćubić, V.; Bošković-Bogosavljević, S.; Mandić, L.; Dosković, V. *Ovčarstvo: Tehnologija Proizvodnje*; Agronomski fakultet Čačak, 2006, 2006; ISBN 9788682107835.
3. Sokolić, D. *Ovčarstvo, KOZARSTVO I MALE ŽIVOTINJE SHEEP, GOATS AND SMALL ANIMALS BREEDING*; Osijek, 2022;
4. Cholewinska, P.; Michalak, M.; Łuczycka, D.; Czyż, K. An Effect of Suint on Sheep Wool Impedance and Heat Resistance Values. *Journal of Natural Fibers* **2020**, *17*, 382–388, doi:10.1080/15440478.2018.1494078.
5. Jamshed Khan, M. Factors Affecting Wool Quality and Quantity in Sheep. *Afr J Biotechnol* **2012**, *11*, doi:10.5897/ajbx11.064.
6. Allafi, F.; Hossain, M.S.; Lalung, J.; Shaah, M.; Salehabadi, A.; Ahmad, M.I.; Shadi, A. Advancements in Applications of Natural Wool Fiber: Review. *Journal of Natural Fibers* **2022**, *19*, 497–512.
7. Mioč, B.; Tomić, M.; Držaić, V.; Džaja, A.; Širić, I. Mogućnosti Korištenja Ovčje Vune U. *Hrvatski veterinarski vjesnik* **2017**, *25*, 64–70.
8. Držaić, V.; Tomić, M.; Džaja, A.; Širić, I.; Mioč, B. *Mogućnosti Uporabe Ovčje Vune u Građevinskoj Industriji Possibilities of Using Sheep Wool in the Construction Industry* ZNANSTVENI I STRUČNI RADOVI Stručni Rad; 2017; Vol. 25;.

9. Vlada Republike Hrvatske *Uredba o Graničnim Vrijednostima Emisija Onečišćujućih Tvari u Zrak Iz Nepokretnih Izvora*; Hrvatska, 2021;
10. Radić, I. *Kemija i Tehnologija Proizvodnje Portland Cementa*; Dalmacijapapir Split: Split, 2012; ISBN 953-96824-2-8.
11. Taylor, M.; Tam, C. *Energy Efficiency and CO₂ Emissions from the Global Cement Industry*; 2006;
12. Čunko, R.; Andrassy, M. *Vlakna*; Zagreb “Zrinski,” 2005; ISBN 953-155-089-1.
13. Rogers, G.E. Biology of the Wool Follicle: An Excursion into a Unique Tissue Interaction System Waiting to Be Re-Discovered. *Exp Dermatol* 2006, 15, 931–949.
14. Mioč, B.; Pavić, V.; Sušić, V. *Ovčarstvo*; Hrvatska mljekarska udruga: Zagreb, 2007; ISBN 978-953-7472-00-9.
15. Mioč, B.; Sušić, V.; Pavić, V.; Barać, Z.; Prpić, Z. *PRIPREMA OVACA ZA STRIŽU, STRIŽA I POSTUPCI S VUNOM DO TRANSPORTA*; 2006; Vol. 60;.
16. Antunović, Z. *OVČARSTVO I KOZARSTVO U REPUBLICI HRVATSKOJ-STANJE I PERSPEKTIVE-SHEEP AND GOAT BREEDING IN THE REPUBLIC OF CROATIA-PRESENT SITUATION AND PERSPECTIVES*; 2012; Vol. 54;.
17. Mioč, B.; Džaja, A.; Širić, I.; Kasap, A.; Antunović, Z.; Jukić Grbavac, M.; Držaić V. *HRVATSKI VETERINARSKI VJESNIK ZNANSTVENI I STRUČ NI RADOVI Stručni Rad*; 2023;
18. Marinšek Logar, R.; Vidmar, B.; Vodovnik, M.; Zupančić, G.D.; Panjičko, M. Primjena Otpadnog Perja Peradi i Ovčje Vune Za Proizvodnju Keratinolitičkih Enzima i Drugih Proizvoda s Dodanom Vrijednošću. In *Neke mogućnosti*

iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije - Knjiga 2; Šubarić, D., Babić, J., Eds.; Osijek: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku: Osijek, 2019; pp. 301–318 ISBN 978-953-7005-64-1.

19. Ministar poljoprivrede *Odluka o Popisu Izvornih i Ugroženih Pasmina Domaćih Životinja*; Hrvatska, 2021;
20. Hrvatski savez uzgajivača ovaca i koza WEB Available online: <https://www.ovce-koze.hr/> (accessed on 19 February 2024).
21. Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(E-caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J Appl Polym Sci* **2010**, *116*, 2658–2667, doi:10.1002/app.31787.
22. Erlač, E.; Lutkić, A.; Soljačić, I. Rast, Sastav i Građa Vune. *Tekstil* **1996**, *45*, 133–141.
23. Pan, Y.; Wang, W.; Gong, K.; Hurren, C.J.; Li, Q. Ultrasonic Scouring as a Pretreatment of Wool and Its Application in Low-Temperature Dyeing. *Textile Research Journal* **2019**, *89*, 1975–1982, doi:10.1177/0040517518783348.
24. Ammayappan, L. Eco-Friendly Surface Modifications of Wool Fiber for Its Improved Functionality: An Overview. *Asian Journal of Textile* **2012**, *3*, 15–28, doi:10.3923/ajt.2013.15.28.
25. Kozlowski, R.M. *Handbook of Natural Fibres. Volume 2, Processing and Applications* ; Kozlowski, R.M., Mackiewicz-Talarczyk, M., Eds.; Second edition.; 2020; ISBN 9780128183984.
26. Akcagun, E.; Bogusławska-Bączek, M.; Hes, L. Thermal Insulation and Thermal Contact Properties of Wool and Wool/PES Fabrics in Wet State. *Journal of Natural Fibers* **2019**, *16*, 199–208, doi:10.1080/15440478.2017.1414650.

27. Korjenic, A.; Klarić, S.; Hadžić, A.; Korjenic, S. Sheep Wool as a Construction Material for Energy Efficiency Improvement. *Energies (Basel)* **2015**, *8*, 5765–5781, doi:10.3390/en8065765.
28. Direktiva 2010/31/EU Europskog Parlamenta i Vijeća Od 19. Svibnja 2010. o Energetskoj Učinkovitosti Zgrada ; 2010;
29. Vrančić, T. Prirodni Izolacijski Materijali. *Gradjevinar* **2011**, *63*, 503–505.
30. Ye, Z.; Wells, C.M.; Carrington, C.G.; Hewitt, N.J. Thermal Conductivity of Wool and Wool-Hemp Insulation. *Int J Energy Res* **2006**, *30*, 37–49, doi:10.1002/er.1123.
31. Johnson, N.A.G.; Wood, E.J.; Ingham, P.E.; McNeil, S.J.; McFarlane, I.D. Wool as a Technical Fibre. *Journal of the Textile Institute* **2003**, *94*, 26–41, doi:10.1080/00405000308630626.
32. Bucişcanu, I.-I. *ANNALS OF THE UNIVERSITY OF ORADEA FASCICLE OF TEXTILES, LEATHERWORK SUSTAINABLE ALTERNATIVES FOR WOOL VALORIZATION*; 2014;
33. Wooley, T.; Kimms, S.; Harrison, P.; Harrison, R. *Green Building Handbook*; 1st ed.; 1997; Vol. 1; ISBN 9780419226901.
34. Korjenic, A.; Teblick, H.; Bednar, T. Increasing the Indoor Humidity Levels in Buildings with Ventilation Systems: Simulation Aided Design in Case of Passive Houses. *Build Simul* **2010**, *3*, 295–310, doi:10.1007/s12273-010-0015-2.
35. Ülkü, S.; Balköse, D.; Çağa, T.; Özkan, F.; Ulutan, S. A Study of Adsorption of Water Vapour on Wool under Static and Dynamic Conditions. *Adsorption* **1998**, *4*, 63–73, doi:10.1023/A:1008839404382.

36. Zach, J.; Korjenic, A.; Petránek, V.; Hroudová, J.; Bednar, T. Performance Evaluation and Research of Alternative Thermal Insulations Based on Sheep Wool. *Energy Build* **2012**, *49*, 246–253, doi:10.1016/j.enbuild.2012.02.014.
37. Corscadden, K.W.; Biggs, J.N.; Stiles, D.K. Sheep's Wool Insulation: A Sustainable Alternative Use for a Renewable Resource? *Resour Conserv Recycl* **2014**, *86*, 9–15, doi:10.1016/j.resconrec.2014.01.004.
38. O'Briant, M.; Charlton Perkins, K. *Mulching with Wool: Opportunities to Increase Production and Plant Viability against Pest Damage While Creating New Regional Markets for Kempy (Unsalable) Wool-Final Report for FNC10-797*; Ohio, 2012;
39. Missouri Beginning Farming Available online: <https://missouribeginningfarming.blogspot.com/2012/08/mulching-with-wool-opportunities-to.html> (accessed on 4 March 2024).
40. Von Bergen, W. *Wool Handbook*; 3rd ed.; John Wiley & Sons, 1970; Vol. 1; ISBN 978-0471910152.
41. Zoccola, M.; Montarsolo, A.; Mossotti, R.; Patrucco, A.; Tonin, C. Green Hydrolysis Conversion of Wool Wastes into Organic Nitrogen Fertilisers.; 2014.
42. Maria, A.; Pacurar, I. *Study on the Use Sheep Wool, in Soil and Fertilization as the Mixture into Cubes Nutrients*; 2015;
43. Maclaren, J.A.; Miligan, B. *Wool Science: The Chemical Reactivity of the Wool Fibre*; Science Press, 1981; ISBN 9780855830915.
44. Web Stranica o Proizvodnji i Proizvodima Woona Available online: <https://woolee.hr/> (accessed on 6 March 2024).

45. Felber, S. -glavni urednik Ekovjesnik- Portal Za Održivi Razvoj i Uspješnu Zajednicu Available online: <https://www.ekovjesnik.hr/clanak/5746/woona-100-organsko-gnojivo-od-peletirane-ovcje-vune> (accessed on 6 March 2024).
46. Državni zavod za intelektualno vlasništvo Republike Hrvatske Web Stranice Državnog Zavoda Za Intelektualno Vlasništvo Available online: <https://it-app.dziv.hr/Pretrage/hr/p/Detaljno.aspx/UM20230006> (accessed on 6 March 2024).
47. Web Stranica o Proizvodima Woona Available online: <https://woona.hr/> (accessed on 6 March 2024).
48. Moder, G.; Maier, S. *Potvrda o Sukladnosti -Woona Peleti;*
49. Košutić, K. Fizikalna Kemija II – Zbirka Nastavnih Tekstova Za Studente Fakulteta Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije Dodiplomskog Studija 89–113.
50. Aktar, J. Batch Adsorption Process in Water Treatment. In *Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management*; Elsevier, 2021; pp. 1–24.
51. Adebajo, M.O.; Frost, R.L.; Kloprogge, J.T.; Carmody, O.; Kokot, S. *Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties*; 2003; Vol. 10;
52. Periolutto, M.; Gozzelino, G. Greasy Raw Wool for Clean-up Process of Marine Oil Spill: From Laboratory Test to Scaled Prototype. *Chem Eng Trans* **2015**, *43*, 2269–2274, doi:10.3303/CET1543379.
53. Radetić, M.M.; Jocić, D.M.; Jovančić, P.M.; Petrović, Z.Lj.; Thomas, H.F. Recycled Wool-Based Nonwoven Material as an Oil Sorbent. *Environ Sci Technol* **2003**, *37*, 1008–1012, doi:10.1021/es0201303.

54. Wahi, R.; Chuah, L.A.; Choong, T.S.Y.; Ngaini, Z.; Nourouzi, M.M. Oil Removal from Aqueous State by Natural Fibrous Sorbent: An Overview. *Sep Purif Technol* **2013**, *113*, 51–63, doi:10.1016/j.seppur.2013.04.015.
55. Vlada Republike Hrvatske *Zakon o Gospodarenje Otpadom*; Hrvatska, 2021;
56. June, B.; Liu, C.; Kawamoto, K.; Sasaki, S. *CCET Guideline Series on Intermediate Municipal Solid Waste Treatment Technologies Waste-to-Energy Incineration*;
57. Chim, M.M. *WASTE TO ENERGY CONSIDERATIONS FOR INFORMED DECISION-MAKING*; 2019;
58. Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja Registar Dozvola i Potvrda Za Gospodarenje Otpadom Available online: <https://regdoz.azo.hr/> (accessed on 27 February 2024).
59. Donđivić, H. *Kriteriji Vrednovanja Goriva Iz Otpada -Diplomski Rad, Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije*; Zagreb, 2019;
60. ISO organization *Solid Recovered Fuels-Specifications and Classes Combustibles Solides de Récupération-Spécifications et Classes(E) Ii COPYRIGHT PROTECTED DOCUMENT*; 2021;
61. *INA SIGURNOSNO-TEHNIČKI LIST PLAVI DIZEL*; 2018;
62. *Fitoplankton u Jadranskem Moru*;
63. Periolutto, M.; Gozzelino, G. Greasy Raw Wool for Clean-up Process of Marine Oil Spill: From Laboratory Test to Scaled Prototype. *Chem Eng Trans* **2015**, *43*, 2269–2274, doi:10.3303/CET1543379.

64. Web Stranice Solane Pag Available online: <https://solana-pag.hr/id-iskaznica-solane-pag/specifikacija-kemijska-analiza-paske-soli/> (accessed on 18 April 2024).

65. Ciufu, A.G.; Al Janabi, A.A.A.; Parvulescu, O.C.; Dobre, T.; Raducanu, C. Romanian Merino Wool Sorbent for Oil Spill Cleanup. *Revista de Chimie* **2018**, *69*, 2585–2587, doi:10.37358/rc.18.9.6580.

POPIS SLIKA

SLIKA 1 CRNI TIP ROMANOVSKIE OVCE[20]	8
SLIKA 2 CRNI TIP SUFFOLK PASMINE[20]	9
SLIKA 3 GRAĐA VUNENOG VLAKNA [24].....	11
SLIKA 4 KORIŠTENJE OVČJE VUNE U OBLIKU MALČA U PROIZVODNJI RAJČICA NA GOSPODARSTVU OBITELJI TURNER [39]	15
SLIKA 5 DIO PROCES PRERADE OVČJE VUNE U TVORNICI U OTOČCU [44].....	17
SLIKA 6 POLOŽAJ ENERGETSKE OPORABE U HIJERARHIJI GOSPODARENJA OTPADOM [56]	20
SLIKA 7 LOKACIJA UZIMANJA UZORAKA RIJEČNE VODE – RIJEKA德拉(GOEPORAL Hrvatske vode).....	26
SLIKA 8 BLANK TEST ZA PLAVI DIZEL – METODOLOGIJA.....	27
SLIKA 9 SHEMATSKI PRIKAZ METODOLOGIJE ISPITIVANJA ADSORPCIJSKOG KAPACITETA NEOBRAĐENE SIROVE OVČJE VUNE	28
SLIKA 10 SHEMATSKI PRIKAZ METODOLOGIJE ISPITIVANJA ADSORPCIJSKOG KAPACITETA OBRAĐENE (MLJEVENE) SIROVE VUNE	28
SLIKA 11 IZVAGANI UZORCI NEOBRAĐENE SIROVE VUNE ROMANOVSKIE I SUFFOLK PASMINE.....	29
SLIKA 12 MIJEŠANJE UZORKA NEOBRAĐENE SIROVE VUNE U OTOPINI MEDIJA I ONEČIŠĆIVALA.....	30
SLIKA 13 UZORCI NEOBRAĐENE SIROVE VUNE NAKON ADSORPCIJE.....	31
SLIKA 14 FILTRACIJE OBRAĐENE (MLJEVENE) SIROVE VUNE NAKON ADSORPCIJE	32
SLIKA 15 UZORCI OBRAĐE (MLJEVENE) SIROVE VUNE NAKON ADSORPCIJE	32
SLIKA 16 METODOLOGIJA ISPITIVANJA KVALITETE KRUTOG GORIVA ZA OBRAĐENU (MLJEVENU VUNU)	35
SLIKA 17 METODOLOGIJA ISPITIVANJA KVALITETE KRUTOG GORIVA ZA NEOBRAĐENU VUNU.....	35
SLIKA 18 SHEMATSKI PRIKAZ ISPITIVANJA UZORAKA OVČJE VUNE PREMA NORMI ZA KRUTA OPORABLJENA GORIVA	36
SLIKA 19 PRIKAZ MOGUĆNOSTI ADSORBIRANJA (M_{ADS}) PLAVOG DIZELA NA 1 G NEOBRAĐENE VUNE U OVISNOSTI O VREMENIU I VOLUMENU PLAVOG DIZELA: A) RR – ROMANOVSKA VUNA U RIJEČNOM MEDIJU; B) SR – SUFFOLK VUNA U RIJEČNOM MEDIJU.....	37
SLIKA 20 PRIKAZ MOGUĆNOSTI ADSORBIRANJA (M_{ADS}) PLAVOG DIZELA NA 1 G NEOBRAĐENE VUNE U OVISNOSTI O VREMENIU I VOLUMENU PLAVOG DIZELA: A) RM - ROMANOVSKA VUNA U MORSKOM MEDIJU;B) SM – SUFFOLK VUNA U MORSKOM MEDIJU.....	39
SLIKA 21 PRIKAZ MOGUĆNOSTI ADSORBIRANJA (M_{ADS}) PLAVOG DIZELA NA 1 G OBRAĐENE (MLJEVENE) VUNE: A) RR – ROMANOVSKA VUNA U RIJEČNOM MEDIJU; B) SR – SUFFOLK VUNA U RIJEČNOM MEDIJU	41
SLIKA 22 PRIKAZ MOGUĆNOSTI ADSORBIRANJA (M_{ADS}) PLAVOG DIZELA NA 1 G OBRAĐENE (MLJEVENE) VUNE: A) RM - ROMANOVSKA VUNA U MORSKOM MEDIJU; B) SM – SUFFOLK VUNA U MORSKOM MEDIJU	41
SLIKA 23 REZULTATI ISPITIVANJA FIZIKALNIH PARAMETARA REFERENTNIH OTOPINA I PREOSTALOG MEDIJA (RIJEČNO/MORSKO) NAKON ADSORPCIJE 5 ML PLAVOG DIZELA S 1G NEOBRAĐENE VUNE	43
SLIKA 24 REZULTATI ISPITIVANJA FIZIKALNIH PARAMETARA REFERENTNIH OTOPINA I PREOSTALOG MORSKOG MEDIJA NAKON ADSORPCIJE 15 ML PLAVOG DIZELA S 1G NEOBRAĐENE VUNE I S 1G OBRAĐENE VUNE.....	44
SLIKA 25 REZULTATI ISPITIVANJA FIZIKALNIH PARAMETARA REFERENTNIH OTOPINA I PREOSTALOG RIJEČNOG MEDIJA NAKON ADSORPCIJE 15 ML PLAVOG DIZELA S 1G NEOBRAĐENE VUNE I S 1G OBRAĐENE VUNE.....	44

SLIKA 26 GRAFIČKI PRIKAZI REZULTATA ISPITIVANJA UZORAKA OBRAĐENE I NEOBRAĐENE VUNE OTPADNE VUNE PREMA NORMI ZA KRUTA OPORABLJENA GORIVA HRN EN ISO 21640:2021	46
--	----

POPIS TABLICA

TABLICA 1 BROJ OVACA PREMA ŽUPANIJI [3].....	5
TABLICA 2 BROJNO STANJE UZGOJNO VALJANIH OVACA 2021./2022.[3].....	6
TABLICA 3 PASMINSKI SASTAV UZGOJNO VALJANIH OVACA U REPUBLICI HRVATSKOJ [3].....	7
TABLICA 4 POŽELJNE TJELESNE MJERE I PROIZVODNE ODLIKE ROMANOVSKIE OVCE[20]	9
TABLICA 5 POŽELJNE TJELESNE MJERE I PROIZVODNE ODLIKE PASMINE SUFFOLK [20]	10
TABLICA 6 SVOJSTVA OVČE VUNE U USPOREDBI S DRUGIM IZOLACIJSKIM MATERIJALIMA [32,33].....	13
TABLICA 7 SADRŽAJ HRANJVIH TVARI U PELETIRANOM ORGANSKOM GNOJIVU OD OVČE VUNE WOONA [48]	18
TABLICA 8 KLASIFIKACIJA KRUTOG OPORABLJENOG GORIVA [60]	22
TABLICA 9 SVOJSTVA PLAVOG DIZELA [61]	24
TABLICA 10 SPECIFIKACIJA KRUPNE PAŠKE SOLI [64]	25
TABLICA 11 FIZIKALNI PARAMETRI PRIPREMLJENE MODELNE OTOPINE MORSKE VODE	25
TABLICA 12 FIZIKALNI PARAMETRI PRIKUPLJENIH UZORAKA RIJEČNE VODE (DRAVA – KOD VARAŽDINA)	26
TABLICA 13 REZULTATI ISPITIVANJA UZORAKA OBRAĐENE I NEOBRAĐENE VUNE OTPADNE VUNE PREMA NORMI ZA KRUTA OPORABLJENA GORIVA HRN EN ISO 21640:2021.....	45

POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

RH –Republika Hrvatska
 EU – Europska unija
 ar- as received
 dB – dry base
 VOC – volatile organic compounds