

Utjecaj masene koncentracije NaX zeolita i korištenja razbijala virova na sorpciju bakra

Herceg, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:748163>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE NaX ZEOLITA I KORIŠTENJA
RAZBIJALA VIROVA NA SORPCIJU BAKRA**

DIPLOMSKI RAD

**ANA HERCEG
Matični broj: 348**

Split, kolovoz 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

**UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE NaX ZEOLITA I
KORIŠTENJA RAZBIJALA VIROVA NA SORPCIJU BAKRA**

DIPLOMSKI RAD

ANA HERCEG
Matični broj: 348

Split, kolovoz 2023.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS**

**EFFECT OF NaX ZEOLITE MASS CONCENTRATION AND BAFFLE
PRESENCE ON COPPER SORPTION**

DIPLOMA THESIS

**ANA HERCEG
Parent number: 348**

Split, August 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet
Diplomski sveučilišni studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Mentor: prof. dr. sc. Sandra Svilović
Komentor: dr. sc. Anita Bašić

UTJECAJ MASENE KONCENTRACIJE NaX ZEOLITA I KORIŠTENJA RAZBIJALA VIROVA NA SORPCIJU BAKRA

Ana Herceg, 348

Sažetak: Sorpcija bakra na NaX zeolitu provedena je u šaržnom reaktoru opremljenom turbinskim miješalom s nagnutim lopaticama (PBT) s i bez razbijala virova. Omjer promjera miješala i reaktora ($D/d_r=0,32$) i pozicija miješala ($C/H=0,33$) održavani su konstantnima. Brzina vrtnje miješala bila je jednaka najnižoj brzini vrtnje miješala potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije, tj. kritičnoj brzini vrtnje miješala (N_{JS}) koja je određena prema Zwieteringovom kriteriju „1 s“ za tri različite masene koncentracije zeolita u oba šaržna reaktora. Uz kinetičke sorpcijske eksperimente i kinetičku analizu dobivenih podataka, kako bi se dobio uvid u hidrodinamičko ponašanje sustava simulirana je dinamika fluida. Brzina N_{JS} povezana je s brzinom taloženja čestica i mijenja se ovisno o masenoj koncentraciji suspenzije. Pri višoj masenoj koncentraciji suspenzije, treba se primijeniti veća N_{JS} brzina kako bi se osiguralo stanje potpune suspenzije, tj. mora se primijeniti više energije (P_{JS}). Razlike u brzinama N_{JS} za ispitivane masene koncentracije suspenzije nisu značajne pa iz tog razloga povećanje intenziteta miješanja za testirane sustave nije značajno. Iz rezultata se može zaključiti da korišteni hidrodinamički uvjeti ne utječu značajno na maksimalnu količinu sorbiranog bakra, ali na nju značajno utječe masena koncentracija zeolita. Rezultati su pokazali i da je reakcija općenito brža u reaktoru bez razbijala virova te da su vrijednosti N_{JS} i P_{JS} veće u reaktoru bez razbijala virova neovisno o masenoj koncentraciji zeolita.

Gljučne riječi: sorpcija, bakar, masena koncentracija zeolita NaX, PBT miješalo, CFD

Rad sadrži: 52 stranice, 23 slike, 3 tablice, 63 literaturne reference
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Ivana Generalić Mekinić	član
3. prof. dr. sc. Sandra Svilović	mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Graduate university study of Chemical Technology, Orientation: Materials

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Ph.D. Sandra Svilović, Full Prof.
Co-supervisor: Ph.D. Anita Bašić

EFFECT OF NaX ZEOLITE MASS CONCENTRATION AND BAFFLE PRESENCE ON COPPER SORPTION

Ana Herceg, 348

Abstract: Copper sorption on NaX zeolite using a pitched blade turbine (PBT) was carried out in a baffled and unbaffled batch reactor. The impeller to reactor diameter ratio ($D/d_T=0.32$) and the impeller off-bottom clearance ($C/H=0.33$) were kept constant. Impeller speed was equal to the lowest impeller speed for complete off-bottom suspension i.e. just suspended impeller speed (N_{JS}) which was determined according to Zwietering 1s criterion for three different zeolite masses in both batch reactors. Besides kinetic sorption experiments and kinetic analyses of gained data, to get insight into the hydrodynamic behaviour of the system, transient multiphase computational fluid dynamics simulations were performed. The N_{JS} speed is related to the particle settling speed, and for that reason it changes depending on the zeolite suspension mass concentration. At higher zeolite suspension mass concentration, a higher N_{JS} speed must be applied to ensure a complete suspension state, i.e. more energy must be applied. The differences in N_{JS} speeds for the zeolite suspension mass concentrations investigated are not substantial, and for this reason, the increase in mixing intensity for the tested systems is not significant. From the results can be concluded that the hydrodynamic conditions used do not significantly affect the maximum amount of copper sorbed, but it is significantly affected by zeolite mass. The results also showed that the reaction is generally faster in the unbaffled reactor, and that the values of N_{JS} and P_{JS} were higher in an unbaffled reactor regardless of the zeolite mass used.

Keywords: sorption, copper, zeolite NaX mass concentration, PBT impeller, CFD

Thesis contains: 52 pages, 23 figures, 3 tables, 63 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ph.D. Mario Nikola Mužek, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Ph.D. Ivana Generalić Mekinić, Assoc. Prof. | member |
| 3. Ph.D. Sandra Svilović, Full Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Svilović i komentorstvom dr. sc. Anite Bašić, u razdoblju od veljače do srpnja 2023. godine.

Dio opreme korišten u ovom diplomskom radu financiran je projektom: Funkcionalna integracija Sveučilišta u Splitu, PMF-ST, PF-ST te KTF-ST kroz razvoj znanstveno-istraživačke infrastrukture u Zgradi tri fakulteta (KK.01.1.1.02.0018.)

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Sandri Svilović i komentorici dr. sc. Aniti Bašić na pomoći tijekom izrade ovoga rada, realiziranju mojih želja tijekom studiranja i usmjerenju prema budućoj karijeri. Voljela bih da svatko ima tim kakav sam ja imala! Posebno hvala mojoj obitelji koja mi je omogućila bezbrižno studiranje i koja je uvijek bila tu kad je bilo potrebno, kao i prijateljima koji su moj boravak u Splitu učinili ugodnim i nezaboravnim.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

U svrhu istraživanja utjecaja procesnih parametara na sorpciju bakra na zeolitu NaX nužno je:

- prirediti otopinu Cu^{2+} iona otapanjem bakrovog (II) nitrata trihidrata, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, u destiliranoj vodi,
- odrediti minimalnu brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS} , Zwieteringovom metodom „1 s“ za tri različite masene koncentracije zeolita NaX ($\gamma_1 = 5,00 \text{ g dm}^{-3}$, $\gamma_2 = 7,50 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma_3 = 10,00 \text{ g dm}^{-3}$), u sustavu s razbijalima virova te u sustavu bez razbijala virova,
- provesti sorpciju bakra na zeolitu NaX u šaržnom reaktoru opremljenom PBT miješalom, u prisustvu i odsustvu razbijala virova u sustavu, pri različitim masenim koncentracijama zeolita NaX, uz uzorkovanje reakcijske smjese u definiranim vremenskim intervalima,
- odrediti promjenu koncentracije Cu^{2+} iona tijekom sorpcije korištenjem UV/Vis spektrofotometra,
- izračunati količinu sorbiranih Cu^{2+} iona tijekom procesa,
- izvršiti analizu kinetičkih eksperimentalnih podataka koristeći Miješani kinetički model adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom te Ritchiejev kinetički model,
- izračunati učinkovitost uklanjanja Cu^{2+} iona iz priređenih suspenzija,
- programskim paketom *ANSYS Fluent v17.2*, izraditi simulacije tokova fluida i brzina te odrediti zakretne momente za definirane procesne parametre u ispitivanim sustavima,
- izračunati utroške snage te ih dovesti u vezu s koncentracijom Cu^{2+} iona, minimalnom brzinom vrtnje miješala potrebnom za postizanje stanja potpune suspenzije, konstantom brzine sorpcije te učinkovitosti uklanjanja Cu^{2+} iona iz otopine.

SAŽETAK

Sorpcija bakra na NaX zeolitu provedena je u šaržnom reaktoru opremljenom turbinskim miješalom s nagnutim lopaticama (PBT) s i bez razbijala virova. Omjer promjera miješala i reaktora ($D/d_T=0,32$) i pozicija miješala ($C/H=0,33$) održavani su konstantnima. Brzina vrtnje miješala bila je jednaka najnižoj brzini vrtnje miješala potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije, tj. kritičnoj brzini vrtnje miješala (N_{JS}) koja je određena prema Zwieteringovom kriteriju „1 s“ za tri različite masene koncentracije zeolita u oba šaržna reaktora. Uz kinetičke sorpcijske eksperimente i kinetičku analizu dobivenih podataka, a kako bi se dobio uvid u hidrodinamičko ponašanje sustava, simulirana je dinamika fluida. Brzina N_{JS} povezana je s brzinom taloženja čestica i mijenja se ovisno o masenoj koncentraciji suspenzije. Pri višoj masenoj koncentraciji suspenzije, treba se primijeniti veća N_{JS} brzina kako bi se osiguralo stanje potpune suspenzije, tj. mora se primijeniti više energije (P_{JS}). Razlike u brzinama N_{JS} za ispitivane masene koncentracije suspenzije nisu značajne pa iz tog razloga povećanje intenziteta miješanja za testirane sustave nije značajno. Iz rezultata se može zaključiti da korišteni hidrodinamički uvjeti ne utječu značajno na maksimalnu količinu sorbiranog bakra, ali na nju značajno utječe masena koncentracija zeolita. Rezultati su pokazali i da je reakcija općenito brža u reaktoru bez razbijala virova te da su vrijednosti N_{JS} i P_{JS} veće u reaktoru bez razbijala virova neovisno o masenoj koncentraciji zeolita.

Ključne riječi: sorpcija, bakar, masena koncentracija zeolita NaX, PBT miješalo, CFD

ABSTRACT

Copper sorption on NaX zeolite using a pitched blade turbine (PBT) was carried out in a baffled and unbaffled batch reactor. The impeller to reactor diameter ratio ($D/d_T=0.32$) and the impeller off-bottom clearance ($C/H=0.33$) were kept constant. Impeller speed was equal to the lowest impeller speed for complete off-bottom suspension i.e. just suspended impeller speed (N_{JS}) which was determined according to Zwietering 1s criterion for three different zeolite masses in both batch reactors. Besides kinetic sorption experiments and kinetic analyses of gained data, to get insight into the hydrodynamic behaviour of the system, transient multiphase computational fluid dynamics simulations were performed. The N_{JS} speed is related to the particle settling speed, and for that reason it changes depending on the zeolite suspension mass concentration. At higher zeolite suspension mass concentration, a higher N_{JS} speed must be applied to ensure a complete suspension state, i.e. more energy must be applied. The differences in N_{JS} speeds for the zeolite suspension mass concentrations investigated are not substantial, and for this reason, the increase in mixing intensity for the tested systems is not significant. From the results can be concluded that the hydrodynamic conditions used do not significantly affect the maximum amount of copper sorbed, but it is significantly affected by zeolite mass. The results also showed that the reaction is generally faster in the unbaffled reactor, and that the values of N_{JS} and P_{JS} were higher in an unbaffled reactor regardless of the zeolite mass used.

Keywords: sorption, copper, zeolite NaX mass concentration, PBT impeller, CFD

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. PROBLEMATIKA TEŠKIH METALA.....	3
1.1.1. IZVORI TEŠKIH METALA.....	4
1.1.2. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA.....	4
1.1.3. BAKAR.....	6
1.2. SORPCIJA.....	8
1.2.1. SORPCIJA U KOLONI.....	9
1.2.2. ŠARŽNA SORPCIJA.....	10
1.3. ZEOLITI – DJELOTVORNI I EKONOMIČNI SORBENSI.....	11
1.4. MIJEŠANJE.....	13
1.4.1. TOKOVI FLUIDA.....	13
1.4.2. PRISUTNOST RAZBIJALA VIROVA.....	14
1.4.3. SUSPENDIRANJE.....	15
1.4.3.1. STANJA SUSPENZIJE.....	15
1.5. RAČUNALNA DINAMIKA FLUIDA.....	17
1.6. KINETIKA SORPCIJE.....	18
1.6.1. KINETIČKI MODELI.....	18
1.6.1.1. MIJEŠANI KINETIČKI MODEL ADSORPCIJE KONTROLIRANE POVRŠINSKOM REAKCIJOM I DIFUZIJOM.....	18
1.6.1.2. RITCHIEJEV KINETIČKI MODEL.....	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
2.1. MATERIJALI.....	22
2.2. METODOLOGIJA.....	23
2.2.1. INSTRUMENTI I APARATURA ZA PROVEDBU ŠARŽNE SORPCIJE.....	23
2.2.2. PROVEDBA SORPCIJE U ŠARŽNOM REAKTORU.....	24
2.2.3. OBRADA UZORAKA I ANALIZA KINETIKE SORPCIJE.....	25
2.2.4. ISPITIVANJE HIDRODINAMIKE SUSTAVA I ODREĐIVANJE UTROŠKA SNAGE.....	28

3. REZULTATI I RASPRAVA.....	29
3.1. ODREĐIVANJE MINIMALNE BRZINE ZA POSTIZANJE STANJA POTPUNE SUSPENZIJE, N_{js}	30
3.2. SIMULACIJA HIDRODINAMIKE SUSTAVA	31
3.3. ANALIZA KINETIKE SORPCIJE	33
3.4. UČINKOVITOST METODE	36
3.5. POTROŠNJA ENERGIJE	37
4. ZAKLJUČCI.....	40
5. POPIS KRATICA I SIMBOLA	42
6. LITERATURA	45

UVOD

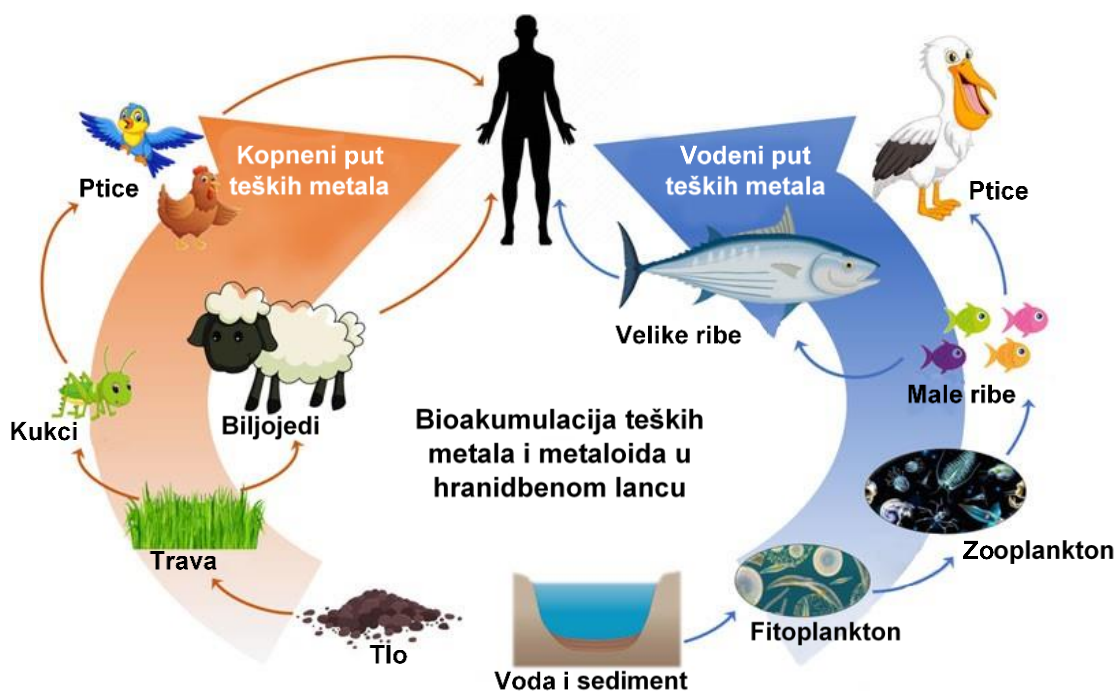
Industrijska revolucija u 18. i 19. stoljeću te napredak tehnologije u 20. stoljeću, omogućili su značajan gospodarski razvoj. Međutim, porastom ekološke svijesti, brigom za ljudsko zdravlje i razvojem metoda koje ukazuju na utjecaj onečišćivača na okoliš i ljude, sve se više uviđaju štetne posljedice navedenih događaja. Primjer je problematika teških metala. S obzirom da nisu biorazgradivi, teški metali se dugo zadržavaju u okolišu u kojem i pod utjecajem atmosferilija mogu stvarati štetne produkte. No za ljude najveću opasnost predstavlja bioakumulacija teških metala i ulazak istih u hranidbeni lanac. Od druge polovice 20. stoljeća pa sve do danas, pronalaze se i optimiziraju različite metode remedijacije okoliša.^{1,2} Sorpcija se pokazala jednim od učinkovitijih postupaka.

Cilj ovoga diplomskog rada bio je ispitati utjecaj procesnih parametara (koncentracije sorbensa i prisutnosti razbijala virova) na kinetiku sorpcije Cu^{2+} iona na zeolitu NaX u šaržnom reaktoru pri izotermnim uvjetima i minimalnoj brzini vrtnje miješala određenoj za definiranu geometriju.

1. OPĆI DIO

1.1. PROBLEMATIKA TEŠKIH METALA

Pojam „teški metali“ podrazumijeva metale relativne atomske mase veće od 40,040, odnosno gustoće veće od 5 g cm^{-3} te metale i polumetale koji štetno djeluju na ljude i okoliš.³⁻⁶ Zbog značajne industrijalizacije i povećane nemarne eksploatacije prirodnih resursa koje rezultiraju zagađenjem okoliša na svjetskoj razini, u posljednjih stotinjak godina teški metali postali su veliki problem. Posebno je zabrinjavajuće što teški metali, budući da nisu biorazgradivi, dugo ostaju prisutni u okolišu te pomiješani s različitim tvarima u okolišu mogu stvoriti iznimno štetne kemijske spojeve. Ako se govori o zdravlju ljudi, neki teški metali, poput bakra, cinka i nikla, potrebni su ljudskom organizmu i u niskim koncentracijama stimuliraju određene biološke procese. No, povećanjem koncentracije mogu postati iznimno toksični. Opasnost od teških metala leži u njihovoj bioakumulaciji i ulasku u hranidbeni lanac.^{2,5,7} Primjer ulaska teških metala u hranidbeni lanac prikazan je na slici 1.



Slika 1. Bioakumulacija teških metala i metaloida u hranidbenom lancu⁸

1.1.1. IZVORI TEŠKIH METALA

Kako bi se mogao smanjiti doticaj s teškim metalima kao i njihov štetan utjecaj na okoliš, važno je poznavati njihovo porijeklo u okolišu. Teški metali u okoliš mogu dospjeti erozijom tla, industrijskom preradom ruda i metala, ispiranjem metala iz odlagališta krutog otpada, otpadnim kanalizacijskim vodama, ponovnim korištenjem otpadnih voda nakon obrade, prirodnim trošenjem Zemljine kore, rudarskim aktivnostima, tijekom procesa završne obrade metala, upotrebom gnojiva i pesticida u poljoprivredi i sl.^{2,5} U okoliš ipak najčešće dopijevaju iz nepravilno zbrinutih otpadnih voda industrijskih postrojenja. Otpadne vode zaostale nakon postupaka poput galvanometrije, galvanizacije, čišćenja metala ili industrije boja i pigmenata sadrže znatne količine iona teških metala. U isto vrijeme otpadne vode ispuštene iz tvornica papira i tvornica gnojiva obogaćuju vodne resurse amonijakom, cijanidima, raznim lužinama i teškim metalima.^{2,9}

1.1.2. METODE UKLANJANJA TEŠKIH METALA

Kako bi se reducirala toksičnost teških metala i zadovoljili zakoni o ispravnosti voda za ponovnu uporabu ili ispuštanje otpadnih voda u prirodne recipijente, iste je potrebno obraditi odgovarajućim metodama uklanjanja teških metala.⁶ Kod odabira odgovarajuće metode u obzir treba uzeti parametre poput vrste metala koji se želi ukloniti, njegove početne koncentracije i pH otopine.¹⁰ Dio metoda, s pripadajućim prednostima i nedostacima, prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci odabranih metoda uklanjanja teških metala^{2,6,10,11,12}

Metoda	Prednosti	Nedostaci
Sorpcija	Jednostavnost izvedbe, mogućnost ponovne uporabe adsorbensa i izmjenjivača, niski troškovi, visoka učinkovitost pri niskim koncentracijama, voda se ne opterećuje kemikalijama	Neselektivna tehnika, ovisnost o pH, potrebna predobrada, visoka cijena izmjenjivača (nekad i adsorbensa)
Elektrokemijske tehnike	Jednostavnost izvedbe, smanjena proizvodnja mulja, visoka učinkovitost pri visokim koncentracijama	Korozija, visoka potrošnja energije, visoki operativni troškovi
Kemijsko taloženje	Dostupnost taložnih reagensa, niski investicijski troškovi	Opterećenje vode kemikalijama, ovisnost o pH, sporost procesa, stvaranje taloga i mulja, troškovi zbrinjavanja mulja, visoki operativni troškovi
Koagulacija/flokulacija	Kratko hidrauličko vrijeme zadržavanja, niski troškovi, učinkovito uklanjanje malih čestica, visoka učinkovitost pri niskim koncentracijama	Primjena kemikalija, stvaranje taloga, troškovi zbrinjavanja taloga
Membranska filtracija	Dobivaju se koncentracije koji se mogu dalje koristiti, mala potreba za prostorom, velik kapacitet postrojenja, voda se ne opterećuje kemikalijama	Potrebna predobrada, sklonost obraštaju, visoka cijena membrana, potreba za zamjenom membrana

Gotovo sve metode obrade otpadnih voda, osim što imaju visoke investicijske i operativne troškove, dodatno opterećuju vodu kemikalijama ili stvaraju mulj a time i probleme oko njegova zbrinjavanja. Upravo kako bi se smanjila količina otpadnih voda i osigurala visoka kvaliteta pročišćenih, uz što niže troškove i manji utjecaj na okoliš, nastoje se optimizirati postojeće tehnologije, kao i razviti nove.¹³

1.1.3. BAKAR

Bakar, element relativne atomske mase 63,546 i gustoće 8,92 g cm⁻³, jedan je od teških metala.^{3,14} U prirodi se nalazi u mineralima kao što su halkopirit, CuFeS₂ (slika 2.a) ili bornit (slika 2.b), Cu₅FeS₄, koji je poznat i pod nazivom paunova ruda.^{1,15} Često se može pronaći i kao zaseban mineral (slika 3), ukoliko potječe iz bazaltnih lava, ili reduciran iz različitih spojeva poput karbonata, klorida i sulfida.¹⁶



a) halkopirit



b) bornit

Slika 2. Minerali bakra^{17,18}

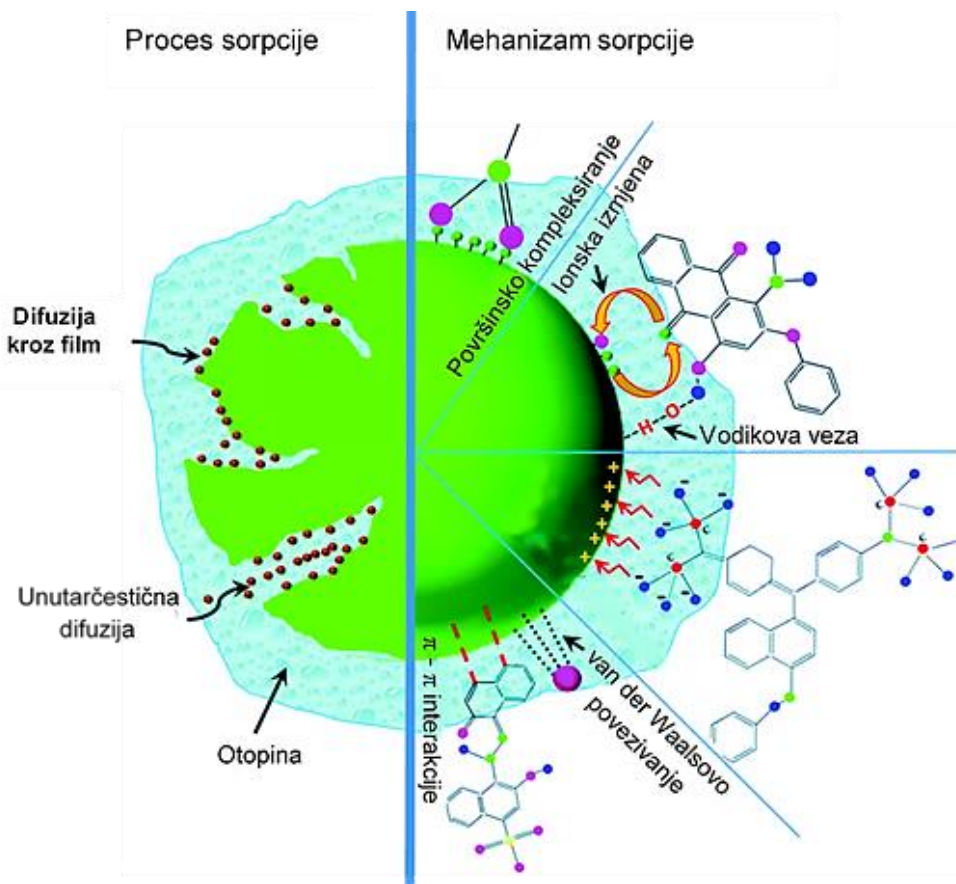


Slika 3. Bakar¹⁹

Bakar je jedan od kemijskih elemenata koji djeluje kao važan mikronutrijent u živim organizmima.⁷ Sastavni je dio brojnih enzima, sudjeluje u procesu stvaranja energije i zgrušavanja krvi, sprječava oksidacijski stres stanica, održava normalan metabolizam željeza, kao i normalne funkcije živčanog tkiva. Osim toga sudjeluje i u stvaranju vezivnog tkiva te određenih esencijalnih spojeva, kao što su crvene krvne stanice^{12,20}. Manjak bakra u ljudskom organizmu utječe na važne metaboličke procese, dok povećana izloženost bakrovim spojevima uzrokuje genotoksičnost (bakar može inducirati kidanje DNK niti i uzrokovati oksidaciju baza slobodnim radikalima kisika i hidroksilnim radikalima).^{3,7} Kada se govori o negativnom utjecaju bakra na zdravlje čovjeka, štetan je svaki oblik bakra koji nije vezan na protein. Manje količine nevezanog bakra uzrokuju mučninu i povraćanje, dok veće mogu izazvati značajne zdravstvene probleme, poput anemije uslijed propadanja crvenih krvnih stanica, oštećenja bubrega i usporjenja stvaranja mokraće.²¹ Osim što bakar ima važan utjecaj na ljudski organizam, njegova svojstva poput visoke vodljivosti i duktilnosti, povećavanja tvrdoće i čvrstoće hladnom obradom te otpornosti na atmosferilije i morsku vodu omogućavaju njegovu široku primjenu. Navedeno su razlozi su zbog kojih je nužno pronaći neinvazivan i djelotvoran način gospodarenja bakrom budući da su i ljudi i okoliš izloženi velikim količinama bakra.¹⁶

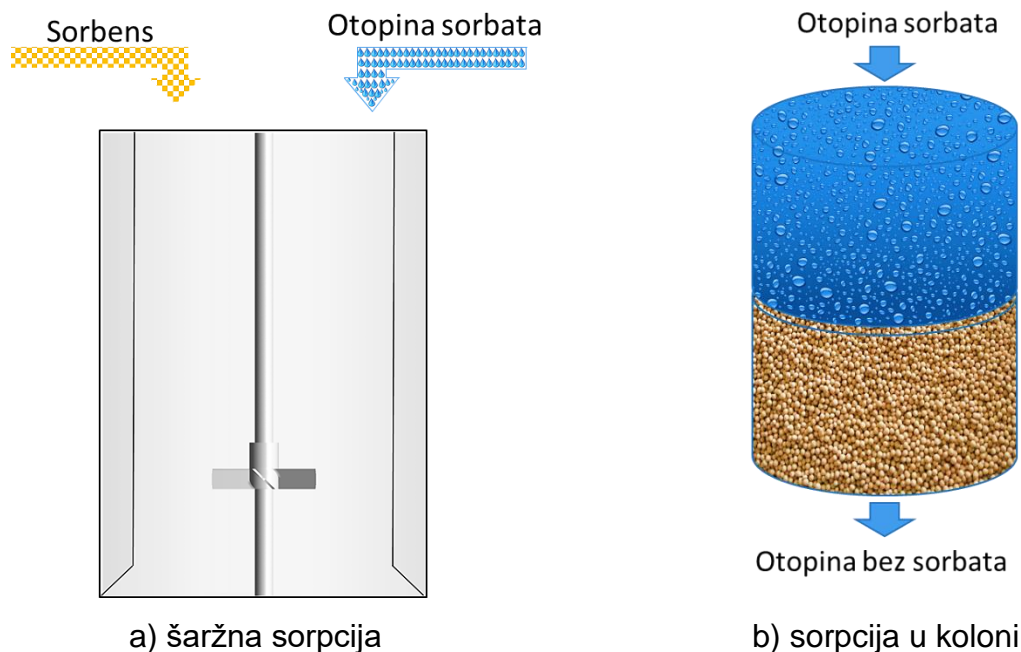
1.2. SORPCIJA

Metoda uklanjanja onečišćivača, uključujući i teške metale, koja se u posljednje vrijeme sve više koristi i istražuje s ciljem optimizacije i povećanja ekonomičnosti je sorpcija.¹³ Sorpcija se definira kao međusobno inkorporiranje tvari, odnosno proces koji obuhvaća adsorpciju i ionsku izmjenu.²² U sorpciji sudjeluje sorbat, tvar koja se koncentrira na granici faza, te sorbens, čvrsta tvar na čiju se površinu sorbira sorbat.²³ Proces suprotan sorpciji naziva se desorpcija i vrlo je važna za proces uklanjanja teških metala iz otpadnih voda jer omogućuje regeneraciju sorbensa i njegovu ponovnu upotrebu, što doprinosi ekonomičnosti i povećanju područja primjene sorpcije.²⁴ Ilustracija procesa i mehanizma sorpcije prikazana je na slici 4.



Slika 4. Ilustracija procesa i mehanizma sorpcije²⁵

Mehanizam sorpcije može se objasniti kroz četiri koraka. U prvome koraku dolazi do prijenosa u masi kapljevine tijekom kojeg sorbat difundira prema česticama sorbensa kroz kapljevinu. Drugi korak podrazumijeva difuziju kroz film, odnosno prijenos sorbata do površine sorbensa kroz difuzijski granični sloj. Treći korak karakterističan je za porozne sorbense. Predstavlja prijenos sorbata kroz sorbens i naziva se unutarčestičnom difuzijom. Posljednji je korak vezanje sorbata na unutarnju ili vanjsku površinu sorbensa, poznato i kao površinska reakcija.²⁶⁻²⁸ Sorpcija se može provesti šaržnim postupkom te postupkom u koloni, koji su prikazani na slici 5.



Slika 5. Sorpcijski postupci

1.2.1. SORPCIJA U KOLONI

Sorpcija u koloni predstavlja postupak u kojemu se otopina sorbata propušta kroz nepomični sloj granuliranog sorbensa od vrha prema dnu kolone ili obratno. Otopina sorbata propušta se kroz kolonu sve dok se koncentracija na izlazu iz kolone i na ulazu u kolonu ne izjednače, odnosno sve dok se sorbens u potpunosti ne zasiti.

Kod kolonske izvedbe procesa sorpcije sorbens treba biti granuliran kako bi otopina sorbata mogla prolaziti kroz sloj sorbensa, odnosno kako zbog kompaktnosti sloja ne bi dolazilo do povećanja hidrauličkog otpora i pada tlaka. Pritom treba paziti da čestice sorbensa ne budu prekrupne kako otopina sorbata ne bi prebrzo prolazila kroz kolonu, čime bi se smanjila učinkovitost uklanjanja sorbata. Sorpcijski postupak u koloni koristi se za uklanjanje nižih koncentracija metalnih iona i prikladan je za obradu velike količine otpadne vode.²⁹

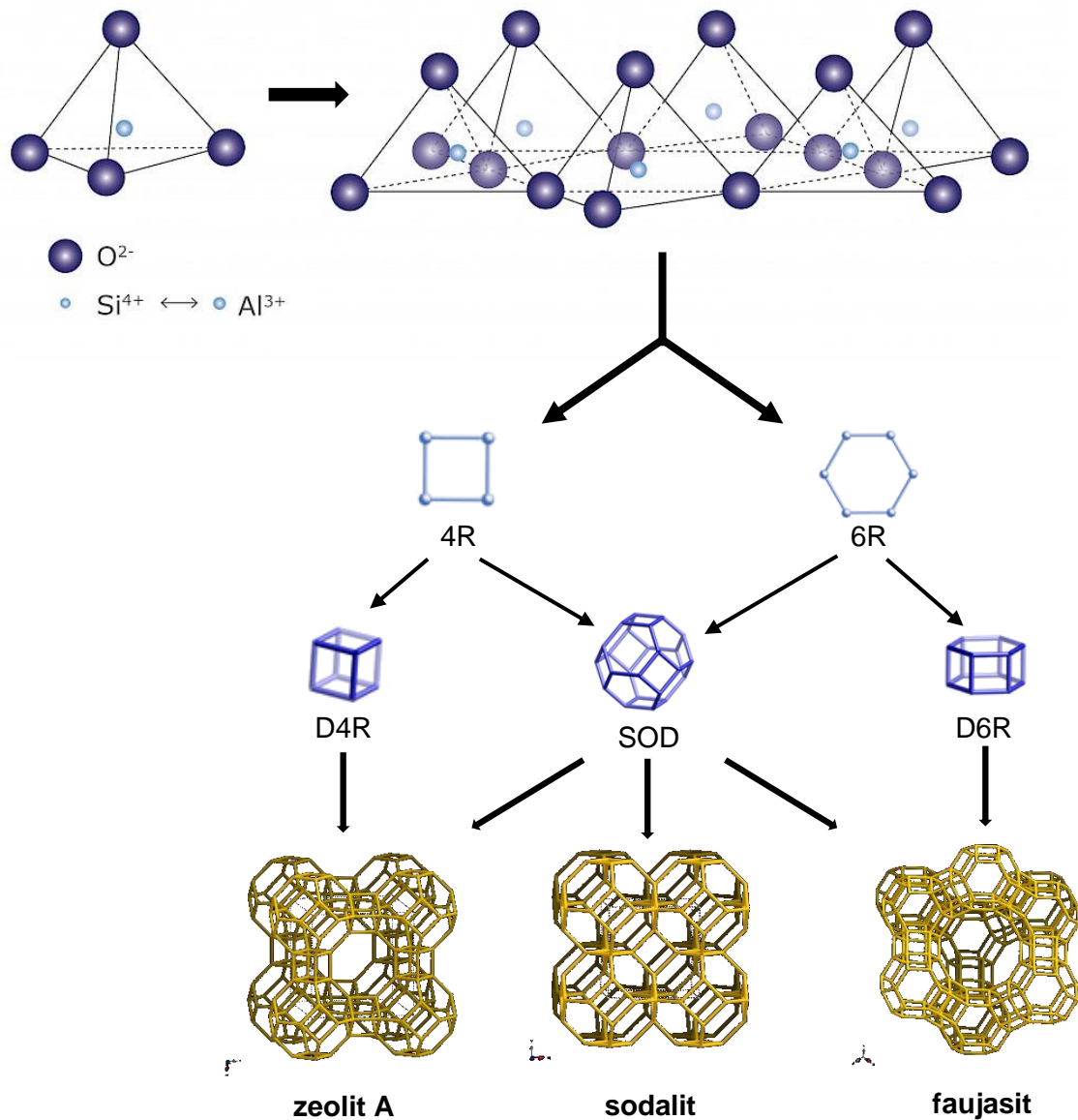
1.2.2. ŠARŽNA SORPCIJA

Šaržna sorpcija predstavlja sorpcijski postupak u kojemu se sorbens kontinuirano miješa s otopinom sorbata u šaržnom reaktoru do uspostavljanja ravnotežne koncentracije sorbata. Ukoliko se koristi sorbens u obliku granula, odjeljivanje faza nakon završenog procesa nije zahtjevno (može se izvršiti npr. dekantiranjem), no proces je potrebno voditi dulje u odnosu na proces u kojemu se koristi sorbens u praškastom obliku. Iako je proces učinkovitiji kad se koristi praškasti sorbens, u tom slučaju odjeljivanje faza je nešto složenije (npr. filtracijom). Šaržna je sorpcija učinkovita za uklanjanje visokih koncentracija metalnih iona, ali se zbog visokih investicijskih troškova koristi samo pri obradi manjih količina otpadnih voda.³⁰ Značajna je i pri istraživanju i optimiziranju procesa, budući da je šaržni reaktor pogodan za ispitivanje kinetike u kapljevitoj fazi. Samo jednim eksperimentom provedenim u šaržnom reaktoru, moguće je dobiti mnoštvo mjernih točaka, i to mjerenjem koncentracije sorbata u određenim razdobljima procesa.³¹ Šaržnom sorpcijom moguće je procijeniti kapacitet sorbensa u laboratorijskom mjerilu, a potom nakon optimizacije uvjeta procesa provesti najprije pilot istraživanja i na kraju, ako su rezultati prihvatljivi, proces primijeniti u praksi u velikom mjerilu.²³

1.3. ZEOLITI – DJELOTVORNI I EKONOMIČNI SORBENSI

Proveden je niz istraživanja u kojima su se kao sorbensi u obradi otpadnih voda opterećenih teškim metalima koristili jeftini i lako dostupni sorbensi poput rižine ljuske, ljuske kikirikija, piljevine, paprati ili sjemenki crvene paprike te zeoliti.^{29,32}

Zeoliti su hidratizirani alumosilikatni porozni minerali, koji mogu biti prirodnog, ali i sintetskog podrijetla. Učinkoviti su u procesima izmjene kationa vlastite strukture s kationima iz različitih vodenih otopina.^{33,34} Iako su prirodni zeoliti cijenom prihvatljiviji, ujednačenost veličina i pora kanala, veća poroznost te mogućnost modifikacije omjera silicija i aluminijskih unutar zeolita tijekom sinteze čini sintetske zeolite superiornijima u procesima sorpcije.^{35,36} Zeoliti imaju pravilnu poroznu trodimenzionalnu strukturu izgrađenu od primarnih strukturnih jedinica, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedra, koji tvore sekundarne strukturne jedinice povezivanjem preko atoma kisika. Povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica zeolita nastaju tercijarne strukturne jedinice, odnosno prepoznatljive mrežaste strukture zeolita.³⁷⁻⁴⁰ Na slici 6. prikazan je primjer povezivanja strukturnih jedinica zeolita A, sodalita i faujasita. Veličine pora zeolita A iznose 0,4 nm, a veličine pora sodalita 0,3 nm.⁴¹ Strukture zeolita X i Y su iste i odgovaraju prirodnom zeolitu faujasitu. Nastaju povezivanjem sodalitnih jedinica u strukture čija veličina pora iznosi 0,74 nm. Razlikuju se obzirom na molarni omjer polaznih sirovina, odnosno omjer SiO_2 i Al_2O_3 , potrebnih za sintezu zeolita. Istraživanjima je dokazano kako su za sintezu zeolita X potrebni omjeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 2 do 4, a za sintezu zeolita Y 3 do 6.^{37,42}



Slika 6. Strukturne jedinice zeolita A, sodalita i faujasita

Sintetski NaX zeolit korišten u ovom radu posjeduje izvanredna sorpcijska svojstva. Može se koristiti za sorpciju organskog otpada, različitih plinova i teških metala. Obično se sintetizira iz sirovina bogatih silicijem i aluminijem, kao što su boksit, diatomit, kaolin ili leteći pepeo ugljena.^{37,42}

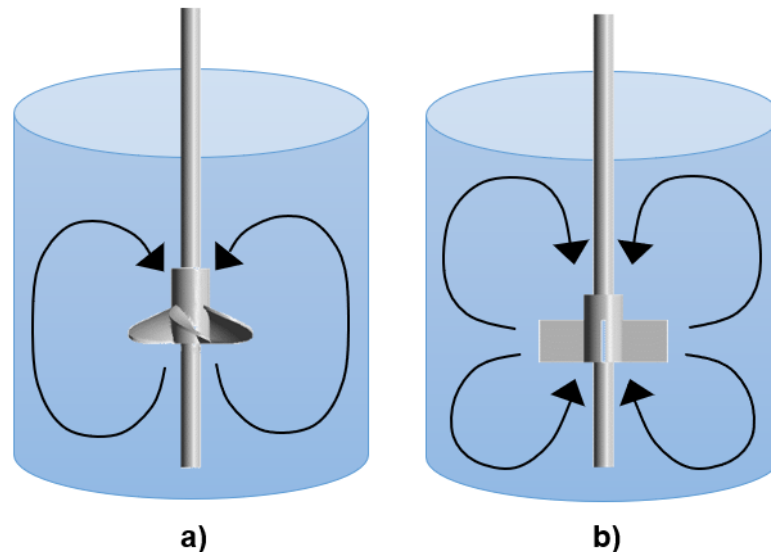
1.4. MIJEŠANJE

Miješanje je tehnološka operacija kojoj je glavni cilj postizanje i povećanje homogenosti sustava u mehaničkom, kemijskom i/ili temperaturnom smislu. Fenomeni poput prijenosa mase ili odvijanja kemijskih reakcija smatraju se sekundarnim ciljevima miješanja. O operaciji miješanja ovisi kvaliteta, fizikalna svojstva i prinos proizvoda te troškovi proizvodnje, stoga je jasno kako je nužno optimizirati uvjete miješanja s ciljem dobivanja kvalitetnog proizvoda, cijenom konkurentnog na tržištu.⁴³ Operacija miješanja se koristi u raznim industrijama, poput farmaceutske, kemijske, metalurške i prehrambene industrije te u obradi komunalnih i industrijskih otpadnih voda.^{44,45} Obzirom na činjenicu da je miješanje jedna od operacija koje troše najviše energije u proizvodnji, potrebno je kontinuirano procjenjivati procesne parametre miješanja te nastojati razviti sustave miješanja visokih performansi.⁴⁶

1.4.1. TOKOVI FLUIDA

Miješanje se često ostvaruje vrtnjom miješala, stoga je geometrija miješala, uz geometriju reaktora i razbijala virova, zaslužna za uzorak toka fluida, kao i za snagu elektromotora koji pokreće miješalo.⁴⁷ Miješalo treba biti dizajnirano na način da se ostvare željeni učinci prijenosa mase i visokog intenziteta turbulencije. Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama (engl. *Pitched Blade Turbine*, PBT) ostvaruje potrebne zahtjeve zahvaljujući kombinaciji aksijalnog i radijalnog toka fluida (slika 7) koju razvija ovaj tip miješala.⁴⁸ Aksijalni se tok razvija u silaznom ili uzlaznom načinu rada. Silazni način rada podrazumijeva generiranje toka fluida prema dnu posude, nakon čega se fluid kreće uz dno i stijenku posude, pri čemu prelazi u uzlazni tok prije no što se vrati u os vrtnje, dok uzlazni način rada podrazumijeva kretanje fluida u suprotnom smjeru. Kad se govori o radijalnom toku, podrazumijeva se kretanje fluida od lopatica miješala radijalno prema stijenci posude, nakon čega se struja

fluida dijeli na dva dijela. Jedan dio se nastavlja kretati prema dnu posude, drugi prema vrhu, a oba se toka zatim vraćaju u os vrtnje.⁴⁹



Slika 7. Tokovi fluida: a) aksijalni tok i b) radijalni tok

Važno je naglasiti kako, osim oblika i veličine lopatica miješala, na tok fluida utječe i udaljenost miješala od dna posude, kao i udaljenost miješala od stijenke posude i razbijala virova.⁵⁰

1.4.2. PRISUTNOST RAZBIJALA VIROVA

Hidrodinamika sustava, odnosno kvaliteta toka i izmiješanost sustava uvelike ovise o geometriji miješala i međudjelovanju toka sa stijenkom posude na koje znatno utječu razbijala virova. Razbijala virova se u cilindričnim posudama za miješanje uglavnom nalaze u svojoj standardnoj konfiguraciji, odnosno u obliku četiri ravne, radijalno postavljene okomite ploče raspoređene uz samu stijenku posude pod kutom od 90° . U sustavu bez razbijala virova fluid se kreće kružnim putanjama velikom obodnom brzinom, zbog čega se na površini fluida stvara vrtlog i nemoguće je ostvariti visoki stupanj izmiješanosti. Ukoliko se u sustavu koriste razbijala virova,

sprječava se nastanak vrtloga na površini fluida, što dovodi do povećanja stupnja izmiješanosti sustava, a tok fluida razvija tok potreban za ostvarivanje željenih ciljeva procesa.⁵¹

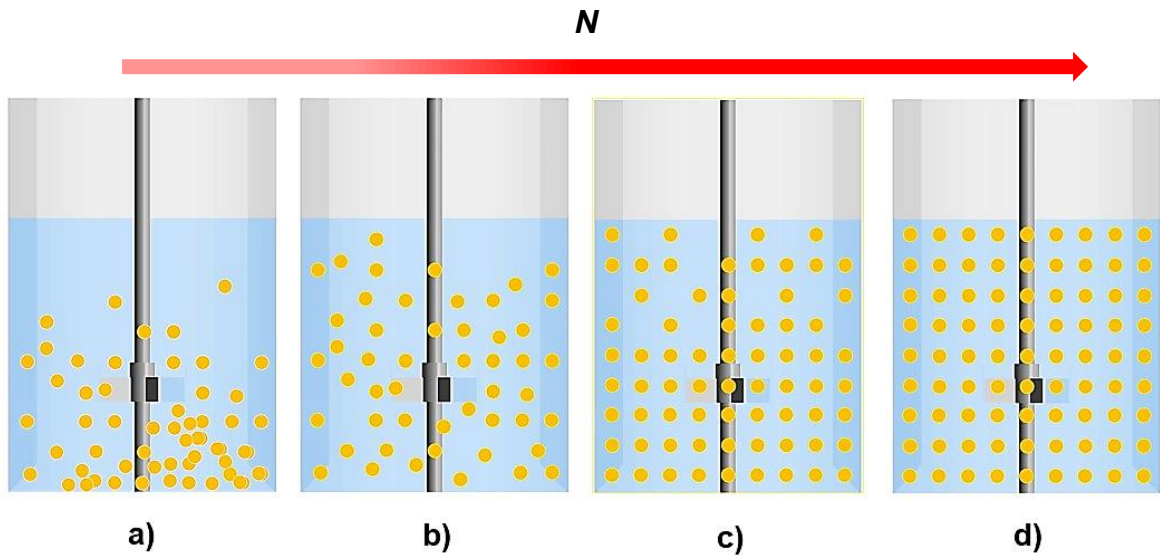
1.4.3. SUSPENDIRANJE

Miješanje u dvofaznom sustavu čvrsto-kapljevito, poznato i kao suspendiranje, proces je u kojemu se čestice održavaju u suspenziji raspršivanjem kroz kapljevitu pomoću miješala kako bi se ostvario što bolji kontakt između čvrste i kapljevite faze.^{47,52} Suspendiranjem se izbjegava aglomeriranje čestica gustoće veće od gustoće kapljevine na dnu posude i omogućuje ujednačena raspodjela čvrste faze u kapljevitoj.⁵²

1.4.3.1. Stanja suspenzije

S obzirom na brzinu vrtnje miješala, N , postižu se različita stanja suspenzije (slika 8), odnosno stupanj homogenosti suspenzije. Stanje nepotpune suspenzije karakterizira zaostajanje dijela čestica na dnu posude, zbog čega dio površine čestica nije dostupan za odvijanje kemijskih reakcija ili prijenos tvari i energije. Stanje potpune suspenzije podrazumijeva stanje kod kojeg niti jedna čestica gustoće veće od gustoće kapljevine ne zaostaje na dnu posude dulje od 1 sekunde (Zwieteringov kriterij). Kod uvjeta u kojima je postignuto stanje potpune suspenzije maksimalna površina čvrste faze izložena je kapljevitoj fazi, čime su postignuti optimalni uvjeti za prijenos tvari i energije te odvijanje kemijskih reakcija. Minimalna brzina vrtnje miješala potrebna za ostvarivanje stanja potpune suspenzije označava se s N_{js} . Intermedijalna suspenzija je prijelazno stanje između potpune i homogene suspenzije, a stanje suspenzije koje karakterizira jednolika raspodjela čestica po cijelom volumenu naziva se homogena suspenzija. Potrošnja energije raste od stanja nepotpune do stanja homogene suspenzije, a povećanje brzine vrtnje miješala nakon postizanja stanja potpune suspenzije uzrokuje nepotrebnu potrošnju

energije, obzirom da su već postignuti najbolji mogući uvjeti za odvijanje različitih procesa.^{43,53}



Slika 8. Stanja suspenzije: a) nepotpuna suspenzija, b) potpuna suspenzija, c) intermedijalna suspenzija i d) homogena suspenzija

1.5. RAČUNALNA DINAMIKA FLUIDA

Operacija miješanja koristi se u brojnim procesnim industrijama. Obzirom na široku primjenu, jasno je kako mora zadovoljiti različite zahtjeve, poput osiguranja željenog stupnja homogenosti te njegovog postizanja u raspoloživom vremenu. Kako bi se ti zahtjevi ispunili, miješalice se moraju projektirati pouzdano i učinkovito što se postiže preliminarnim ispitivanjem dinamičkih karakteristika prisutnih fluida te hidrodinamičkog ponašanja tokova.^{43,51} Ispitivanja su složena budući da su tokovi trodimenzionalni i turbulentni.⁵⁴ Tradicionalan pristup kemijske industrije ispitivanju hidrodinamike sustava oslanja se na izvođenje eksperimenata i eksperimentalne korelacije, dok računalna dinamika fluida (engl. *Computational Fluid Dynamics*, CFD) omogućava izračun brzina, temperatura, koncentracija vrsta i sl., odnosno izračun podataka važnih kako bi se razumjeli tokovi fluida uporabom računala. Prednost CFDa je i mogućnost predviđanja utjecaja različitih parametara na hidrodinamiku procesa unutar ispitivanog sustava.⁵⁵ Ovakvim se pristupom može doći i do dinamičkih karakteristika fluida koje se javljaju tijekom miješanja i suspendiranja, kvantitativnih informacija za povećanje ili smanjenje sustava, ali i testirati novi dizajn sustava. Omogućen je pronalazak geometrije miješala koja će zadovoljiti potrebne zahtjeve za stupanj homogenosti sustava, ali i izbjegavanje tzv. "mrtvih zona".⁵⁶ Međutim, kod računalne dinamika fluida postoji i niz ograničenja. Ukoliko se želi modelirati tok fluida, moraju se primijeniti pretpostavke, npr. da su reologija i hidrodinamika fluida homogene u turbulentnom strujanju. Jasno je kako se u praksi tako idealne situacije ne događaju, stoga ni računalna dinamika fluida ne može biti u potpunosti točna.⁴⁶ Bez obzira na ograničenja, računalna dinamika fluida počela se značajnije koristiti u procesnoj industriji u zadnjih desetak godina, kako za istraživanje i razvoj novih, tako i za razumijevanje te optimizaciju postojećih procesa.^{52,54}

1.6. KINETIKA SORPCIJE

Šaržna sorpcija se u praksi često provodi bez prethodnih saznanja o tome pri kojoj brzini vrtnje miješala je moguće voditi proces uz izbjegavanje utjecaja difuzije, zbog čega dolazi do nepotrebne potrošnje energije, a time i povećanja troškova. Iz tog se razloga, u svrhu optimizacije procesa sorpcije, istraživanja treba usmjeriti prema procesnim parametrima miješanja i njihovom utjecaju na kinetiku sorpcije, kapacitet sorbensa, potrošnju energije i učinkovitost uklanjanja onečišćivača.⁵⁷ Kinetika sorpcije može se ispitati usporedbom eksperimentalnih kinetičkih podataka s kinetičkim modelima.

1.6.1. KINETIČKI MODELI

Kada u reakcijskom sustavu egzistiraju najmanje dvije faze, dolazi do međudjelovanja između kemijskih reakcija i prijenosa mase, zbog čega kinetika šaržne sorpcije može ovisiti o difuziji kroz film, unutarčestičnoj difuziji i/ili površinskoj reakciji.⁵⁷ Pri ispitivanju kinetike sorpcije i brzine koraka o kojem ovisi ukupna brzina procesa koriste se kinetički modeli, odnosno matematički izrazi koji opisuju ovisnost brzine reakcije o reakcijskim parametrima i veličinama stanja.²⁷ U ovome je radu provedena usporedba eksperimentalnih kinetičkih podataka s Miješanim kinetičkim modelom adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom te Ritchiejevim kinetičkim modelom.

1.6.1.1. Miješani kinetički model adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom

Miješani kinetički model adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom (Miješani model) je četveroparametarski model koji pretpostavlja kako su brzine prijenosa tvari i kemijske reakcije usporedive, odnosno da brzine ovih procesa podjednako utječu na brzinu ukupnog procesa sorpcije. Konačni izraz Miješanog

modela (izraz 1) dobiven je uzimanjem u obzir dvaju mehanizma – difuzije molekula sorbata prema aktivnim mjestima na sorbensu i površinske reakcije, a dan je sljedećim izrazom:⁵⁸

$$q_t = q_e \frac{e^{[kc_0(u_e-1)t+2kc_0\sqrt{\tau}(u_e-1)\sqrt{t}]} - 1}{u_e e^{[kc_0(u_e-1)t+2kc_0\sqrt{\tau}(u_e-1)\sqrt{t}]} - 1} \quad (1)$$

gdje je:

$u_e = 1 - \frac{c_e}{c_0}$ – parametar Miješanog kinetičkog modela sorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom ($/$),

c_e – ravnotežna koncentracija otopine (mmol dm^{-3}),

c_0 – početna koncentracija otopine (mmol dm^{-3}),

q_e – količina sorbiranih iona po masi sorbensa u ravnoteži (mmol g^{-1}),

τ – parametar Miješanog kinetičkog modela adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom koji definira utjecaj difuzije na brzinu sorpcije (min),

k – konstanta brzine Miješanog kinetičkog modela adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom ($\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$),

t – vrijeme (min).

Parametar Miješanog modela τ vrlo je važan budući da njegova vrijednost govori o utjecaju difuzije na ukupnu brzinu procesa. Ukoliko je njegova vrijednost veća od 0 tada difuzija utječe na kinetiku.²⁶

1.6.1.2. Ritchiejev kinetički model

Ritchiejev kinetički model je dvoparametarski model koji pretpostavlja kako je površinska reakcija najsporiji korak sorpcije te kako se radi o reakciji drugog reda. Prema Ritchieju sorbat se sorbira na dva reakcijska mjesta, a brzina ukupnog procesa ovisi isključivo o udjelu nezauzetih mjesta u vremenu t .⁵⁷ Konačni izraz modela dan je izrazom 2.⁵⁹

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k_r t} \right) \quad (2)$$

gdje je:

q_e – količina sorbiranih iona po masi sorbensa u ravnoteži (mmol g^{-1}),

k_r – konstanta brzine sorpcije Ritchiejevog modela ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$),

t – vrijeme (min).

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

Za izvođenje kinetičkih eksperimenata, u ovome su se radu koristili:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, proizvođač: Kemika (Zagreb, Hrvatska) (slika 9)
- zeolit NaX, proizvođač: Alfa Aesar (Ward Hill, MA, SAD) (slika 10).



Slika 9. Bakrov (II) nitrat trihidrat

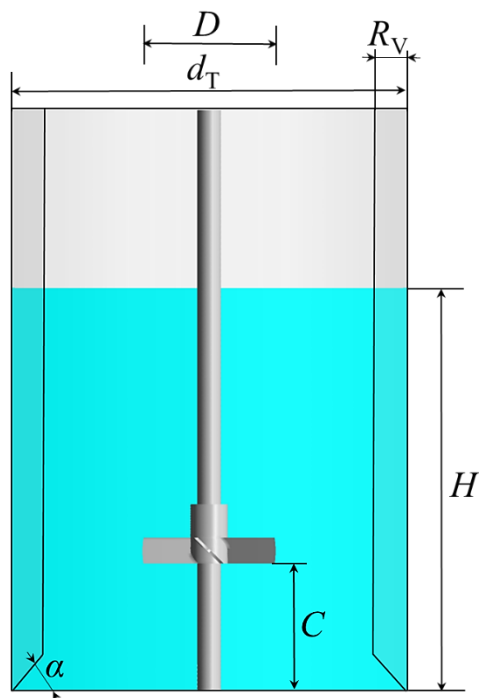
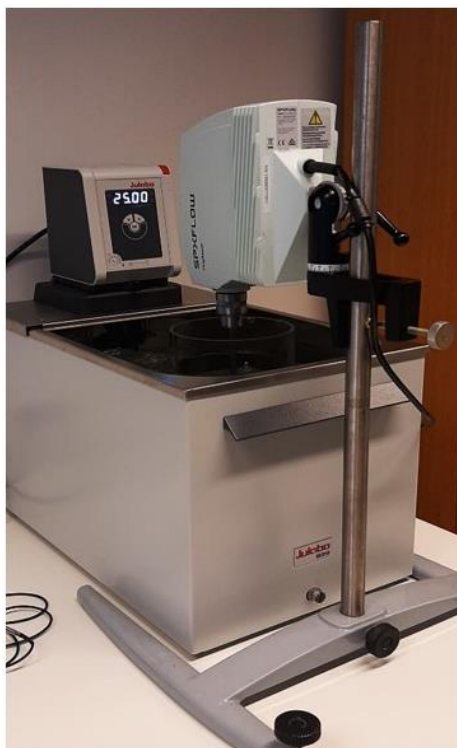


Slika 10. Zeolit NaX veličinske klase čestica manje od 90 μm

2.2. METODOLOGIJA

2.2.1. INSTRUMENTI I APARATURA ZA PROVEDBU ŠARŽNE SORPCIJE

Za provedbu sorpcije korišten je stakleni šaržni reaktor ravnog dna opremljen mehaničkom miješalicom *IKA Eurostar 60 Control* (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Njemačka), turbinskim miješalom s ravnim lopaticama nagnutim pod kutem od 45° (PBT miješalo) koje razvija radijalno-aksijalni tok fluida te termostatorana kupelj s kontaktnim termometrom. Unutarnji promjer korištenog šaržnog reaktora, d_r , iznosio je 0,14 m. Pri izvedbi eksperimenata, visina suspenzije, H , bila je jednaka unutarnjem promjeru šaržnog reaktora ($H = d_r$). Omjer promjera PBT miješala, D , i unutarnjeg promjera šaržnog reaktora, D/d_r , iznosio je 0,32, dok je omjer udaljenosti miješala od dna reaktora, C , i visine suspenzije, C/H , iznosio 0,33. Za dio eksperimenata korištena su i razbijala virova standardnih dimenzija ($R_v = d_r/10$, $\alpha = 45^\circ$) s ciljem sprječavanja nastanka „mrtvih zona” tijekom miješanja i procjene utjecaja prisutnosti razbijala virova na sorpciju Cu^{2+} iona na zeolitu NaX. Korišteni reaktor za eksperimentalno određivanje kinetike Cu^{2+} iona na zeolitu NaX može se smatrati standardnom Rushtonovom konfiguracijom i prikazan je slikom 11.



Slika 11. Aparatura i reaktor za provedbu šaržne sorpcije

2.2.2. PROVEDBA SORPCIJE U ŠARŽNOM REAKTORU

Kako bi se ispitalo utjecaj masene koncentracije zeolita na sorpciju Cu^{2+} iona na zeolitu NaX eksperimenti su provedeni za tri različite masene koncentracije zeolita: $\gamma_1 = 5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $\gamma_2 = 7,5 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma_3 = 10,0 \text{ g dm}^{-3}$ koje su pripravljene dodatkom odgovarajuće mase zeolita NaX u otopinu Cu^{2+} iona ($m_1 = 10,50 \text{ g}$, $m_2 = 15,75 \text{ g}$ i $m_3 = 21,00 \text{ g}$). Otopina Cu^{2+} iona početne koncentracije $c_0 = 12,145 \text{ mmol dm}^{-3}$ pripravljena je otapanjem izračunate količine soli $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u destiliranoj vodi. U svim eksperimentima korištene su čestice zeolita NaX manje od $90 \mu\text{m}$. Provedena su po tri kinetička eksperimenta u trajanju od 30 minuta pri minimalnoj brzini vrtnje miješala, N_{JS} , za svaku definiranu masenu koncentraciju zeolita NaX, u prisustvu i odsustvu razbijala virova, pri izotermnim uvjetima ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). N_{JS} brzina određena je korištenjem vizualne Zwieteringove metode „1 s”.⁶⁰ Promatrano je dno reaktora uz postupno povećanje brzine vrtnje miješala sve dok se niti jedna čestica

zeolita nije zadržavala na dnu reaktora dulje od 1 sekunde. Provedeno je po 10 mjerenja za sve ispitivane geometrije sustava i za ispitivane masene koncentracije zeolita NaX. Eksperimenti su provedeni pri izotermnim uvjetima kako bi se spriječio utjecaj temperature na kinetiku sorpcije Cu^{2+} iona na zeolitu NaX. Dobiveni rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti.

2.2.3. OBRADA UZORAKA I ANALIZA KINETIKE SORPCIJE

Promjena koncentracija Cu^{2+} iona u otopini praćena je uzorkovanjem otopine Cu^{2+} iona prije dodatka zeolita u otopinu te uzorkovanjem suspenzije nakon dodatka zeolita NaX u otopinu Cu^{2+} iona u zadanim periodima procesa (t , min = 0,75; 2,00; 4,00; 7,00; 11,00; 15,00; 22,00; 30,00). Tijekom uzorkovanja nije zaustavljana niti štoperica, niti miješanje. Uzorci suspenzije su nakon uzorkovanja centrifugirani, kako bi se čvrsta faza (zeolit s vezanim Cu^{2+} ionima) odvojila od kapljevite faze (otopina Cu^{2+} iona), a zatim filtrirani. Centrifugiranje je provedeno uz pomoć centrifuge *Nuve NF 200* (Nüve Sanayi Malzemeleri İmalat ve Ticaret A.Ş., Turska) i minicentrifuge *BioRad* (Bio-Rad Laboratories, Inc., Koreja), koje su prikazane na slici 12.



Slika 12. Uređaji za centrifugiranje

Dobiveni filtrati analizirani su UV/Vis spektrofotometrom *PerkinElmer Lambda 25* (PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Shelton, CT, SAD) pri valnoj duljini od 810 nm. Uređaj je prikazan na slici 13.



Slika 13. UV/Vis spektrofotometar *PerkinElmer Lambda 25*

Iz dobivenih koncentracija Cu^{2+} iona u otopini u različitim periodima sorpcije izračunata je količina sorbiranih Cu^{2+} iona po masi zeolita, q_t , kao i učinkovitost sorpcije u vremenu t , R_t .

Za izračun količine sorbiranih Cu^{2+} iona na zeolitu NaX, korišten je izraz:⁶¹

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (3)$$

gdje je:

q_t – količina sorbiranih Cu^{2+} iona po masi zeolita u vremenu t (mmol g^{-1}),

c_0 – početna koncentracija otopine (mmol dm^{-3}),

c_t – koncentracija otopine u vremenu t (mmol dm^{-3}),

V – volumen otopine u šaržnom reaktoru (dm^3),

m – masa zeolita NaX u suspenziji (g).

Za izračun učinkovitosti sorpcije, korišten je izraz:⁶¹

$$R_t = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \cdot 100 \quad (4)$$

gdje je:

R_t – učinkovitost sorpcije u vremenu t (%).

Kako bi se dobio detaljan uvid u kinetiku sorpcije Cu^{2+} iona na zeolitu NaX i izračunali parametri modela, dobiveni eksperimentalni kinetički podatci analizirani su s Miješanim (izraz 1) i Ritchiejevim kinetičkim modelom (izraz 2) uporabom programskog paketa *Mathcad 15* (PTC, Boston, MA, SAD) metodom nelinearne regresije. Za procjenu prihvatljivosti testiranih modela, korišteno je prosječno apsolutno relativno odstupanje (engl. *Average Absolute Relative Deviation, AARD*) izračunato prema izrazu:⁶²

$$AARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{q_{t_i} - q_{t_{model,i}}}{q_{t_i}} \right| \cdot 100 \right) \quad (5)$$

gdje je:

$AARD$ – prosječno apsolutno relativno odstupanje (%),

n – broj eksperimentalnih točaka (l),

$q_{t,i}$ – eksperimentalno određena količina sorbiranih Cu^{2+} iona u vremenu t (mmol g^{-1}),

$q_{t,model,i}$ – količina sorbiranih Cu^{2+} iona u vremenu t dobivena korištenjem kinetičkog modela (mmol g^{-1}).

Ukoliko $AARD$ vrijednost iznosi manje od 5%, smatra se da kinetički model dobro opisuje proces, a ukoliko je vrijednost veća od 10%, smatra se kako kinetički model nije prihvatljiv za ispitivani proces.⁶²

2.2.4. ISPITIVANJE HIDRODINAMIKE SUSTAVA I ODREĐIVANJE UTROŠKA SNAGE

Kako bi se istražila hidrodinamika sustava, izrađene su računalne simulacije tokova fluida i apsolutnih brzina pri eksperimentalno određenim N_{JS} brzinama za ispitivane masene koncentracije NaX zeolita u sustavu s razbijalima virova i bez njih, komercijalnim softverom *ANSYS Fluent* v17.2. (ANSYS, Canonsburg, PA, SAD)¹ Uz navedeno, računalnom dinamikom fluida došlo se i do vrijednosti zakretnih momenata, M_{JS} , koji su upotrijebljeni za izračun utroška snage prema izrazu:⁶³

$$P_{JS} = 2 \cdot \pi \cdot M_{JS} \cdot N_{JS} \quad (6)$$

gdje je:

P_{JS} – utrošak snage pri N_{JS} brzini (W),

M_{JS} – zakretni moment pri N_{JS} brzini (N m),

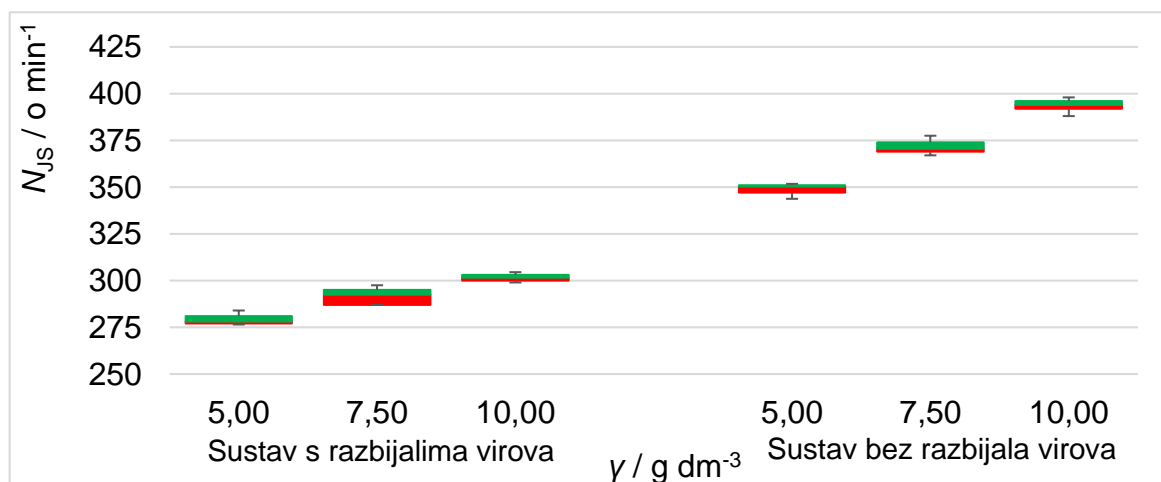
N_{JS} – minimalna brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije (o. min⁻¹).

¹ Računalna dinamika fluida provedena je na Fakultetu elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje u Splitu pri Zavodu za strojarstvo i brodogradnju kod doc. dr. sc. Željka Penge komercijalnim softverom *ANSYS Fluent* v17.2.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE MINIMALNE BRZINE ZA POSTIZANJE STANJA POTPUNE SUSPENZIJE, N_{Js}

Obzirom da je proces sorpcije poželjno provoditi u hidrodinamičkim uvjetima koji osiguravaju maksimalnu kontaktnu površinu čestica za odvijanje površinskih reakcija, a istovremeno je imperativ reducirati troškove, proces sorpcije proveden je pri minimalnim brzinama vrtnje miješala potrebnim za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{Js} . Rezultati dobiveni određivanjem N_{Js} brzina, primjenom Zwieteringovog kriterija „1 s“, za tri različite masene koncentracije zeolita NaX u šaržnom reaktoru s i bez razbijala virova prikazani su na slici 14.

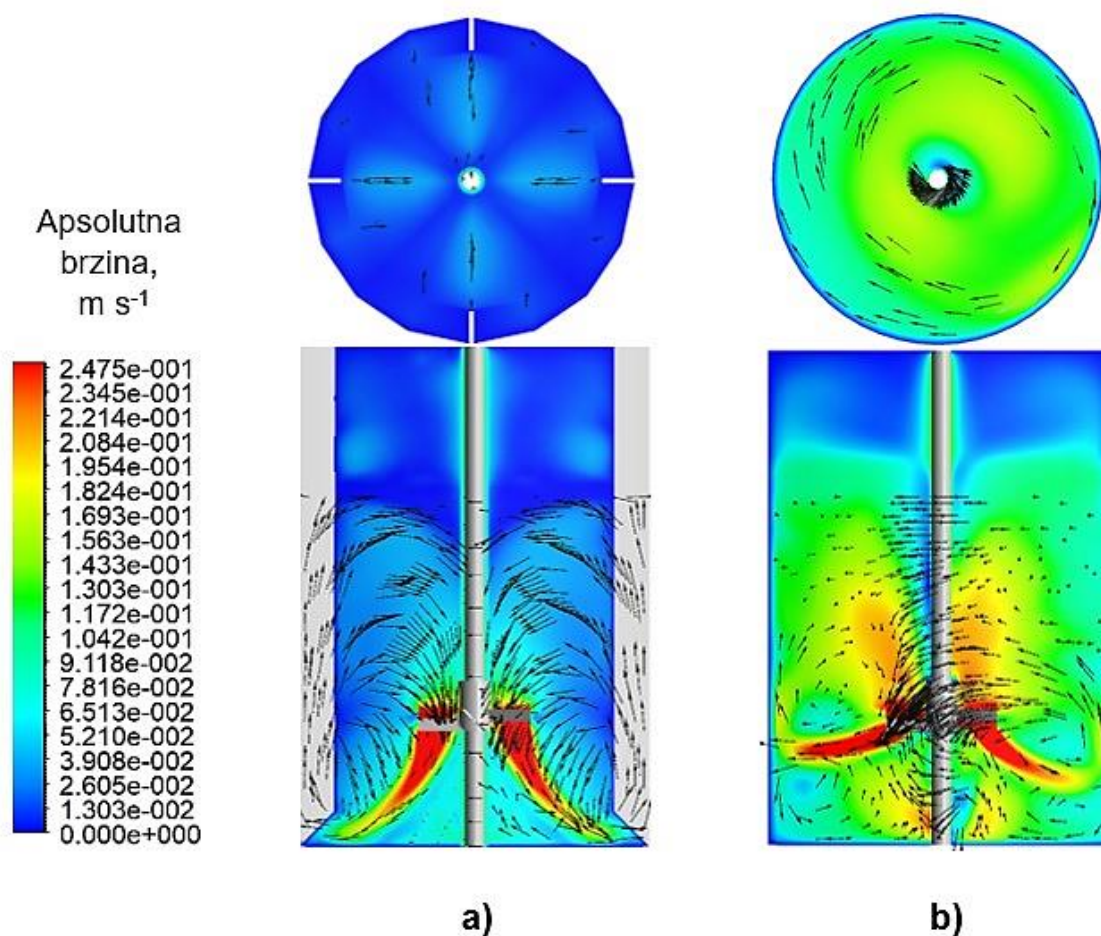


Slika 14. N_{Js} brzina za tri različite masene koncentracije zeolita NaX u šaržnom reaktoru s i bez razbijala virova

Uspoređujući dobivene rezultate vidi se kako i u sustavu s i u sustavu bez razbijala virova dolazi do povećanja N_{Js} brzine potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije s porastom masene koncentracije zeolita NaX. Iz prikazanih rezultata može se vidjeti i da je razlika u vrijednostima N_{Js} brzina dobivenih za ispitivane masene koncentracije zeolita NaX veća u reaktoru bez razbijala virova te da je u reaktoru bez razbijala virova, za iste masene koncentracije zeolita NaX, bilo potrebno primijeniti veće brzine vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije.

3.2. SIMULACIJA HIDRODINAMIKE SUSTAVA

Računalne simulacije hidrodinamike fluida izrađene su *ANSYS Fluent* v17.2 (ANSYS, Canonsburg, PA, SAD) programskim paketom i prikazane su na slici 15.



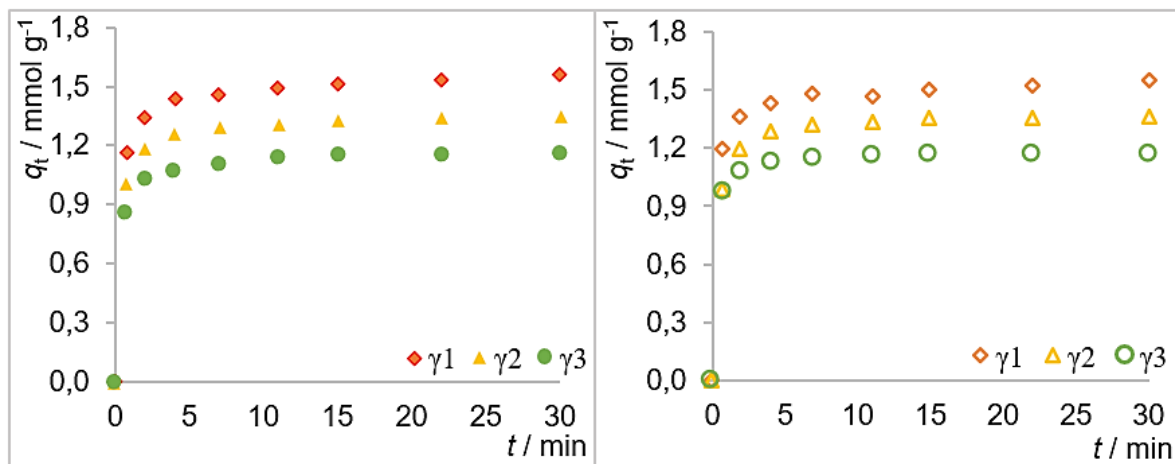
Slika 15. Simulacija tokova i brzina fluida za masenu koncentraciju zeolita NaX $\gamma_1 = 5,00 \text{ g dm}^{-3}$ u: a) šaržnom reaktoru opremljenom razbijalima virova i b) šaržnom reaktoru bez razbijala virova

Iz slike 15 vidi se kako su apsolutne brzine fluida znatno veće u šaržnom reaktoru bez razbijala virova. PBT miješalo pri N_{JS} dobivenoj za ispitivanu masenu koncentraciju zeolita, u sustavima s i bez razbijala virova maksimalne brzine razvija ispod ili u razini lopatica PBT miješala.

Može se uočiti i kako PBT miješalo razvija očekivani radijalno-aksijalni tok u reaktoru s razbijalima virova. PBT miješalo u reaktoru s razbijalima virova (slika 15a) usmjerava suspenziju prema donjim kutovima reaktora, odakle se suspenzija kreće prema površini duž stijenke reaktora, nakon čega se spušta duž osovine do miješala. U slučaju sustava bez razbijala virova (slika 15b), suspenzija se kreće velikom kružnicom, zbog čega je taloženje čestica zeolita onemogućeno, ali istovremeno nije osigurana cirkulacija suspenzije kroz cijeli volumen reaktora što može dovesti do nehomogenosti i nejednolikih konverzija.⁴³

3.3. ANALIZA KINETIKE SORPCIJE

Eksperimentalni kinetički podatci dobiveni analizom na UV/Vis spektrofotometru prikazani su na slici 16.



a) sustav s razbijalima virova

b) sustav bez razbijala virova

Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti količine sorbiranih iona bakra na zeolitu o vremenu i različitim masenim koncentracijama zeolita u šaržnom reaktoru

Iz ovisnosti količine sorbiranih iona bakra na zeolitu o vremenu i različitim koncentracijama zeolita vidljivo je kako količina sorbiranih Cu^{2+} iona rapidno raste u prvih nekoliko minuta eksperimenta (do oko 4. minute eksperimenta) i brzo postiže vrijednost blisku ravnotežnoj za sve ispitivane geometrije. Osim navedenog, može se uočiti kako se najveća količina sorbiranih Cu^{2+} iona po jedinici mase zeolita NaX dobiva pri najnižoj koncentraciji zeolita. Eksperimentalno dobiveni kinetički podatci i vrijednosti izračunatih parametara korištenih kinetičkih modela prikazani su tablicama 2 i 3.

Tablica 2. Eksperimentalni kinetički podatci i vrijednosti parametara Miješanog modela adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom

	reaktor s razbijalima virova			reaktor bez razbijala virova		
γ (g dm ⁻³)	5,00	7,50	10,00	5,00	7,50	10,00
$q_{e,i}$ (mmol g ⁻¹)	1,558	1,359	1,160	1,553	1,310	1,177
$u_{e,i}$	0,645	0,840	0,958	0,648	0,801	0,957
q_e (mmol g ⁻¹)	1,498	1,317	1,153	1,489	1,289	1,171
k (dm ³ mmol ⁻¹ min ⁻¹)	0,224	0,259	0,311	0,266	0,367	0,498
u_e	0,682	0,787	0,955	0,619	0,779	0,952
τ (min)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<i>AARD</i>	2,036	1,763	0,721	2,155	1,580	0,553

Iz podataka prikazanih u tablici 2 može se uočiti kako se povećanjem masene koncentracije zeolita NaX količina adsorbiranih Cu²⁺ iona po masi zeolita u ravnoteži, q_e , smanjuje za sve geometrije sustava korištene u ovom radu. Istovremeno se vrijednosti konstante brzine Miješanog modela, k i vrijednosti izračunatog parametra Miješanog modela, u_e , povećavaju. Usporedbom eksperimentalno dobivenih vrijednosti parametara q_e i u_e s vrijednostima parametara izračunatih Miješanim modelom, može se uočiti kako su eksperimentalno određeni parametri veći u odnosu na izračunate, ali i da razlike nisu velike. Obzirom na prethodno navedeno i izračunate *AARD* vrijednosti Miješanog modela može se vidjeti kako Miješani model pokazuje slaganje s dobivenim eksperimentalnim kinetičkim podacima. Vrijednosti

specifičnog parametra τ Miješanog modela jednake su nuli. Može se zaključiti kako difuzija ne utječe na brzinu odvijanja šaržne adsorpcije pri ispitivanim eksperimentalnim uvjetima. Iz vrijednosti konstante brzine Miješanog modela, k , vidi se kako je reakcija brža u sustavu bez razbijala virova.

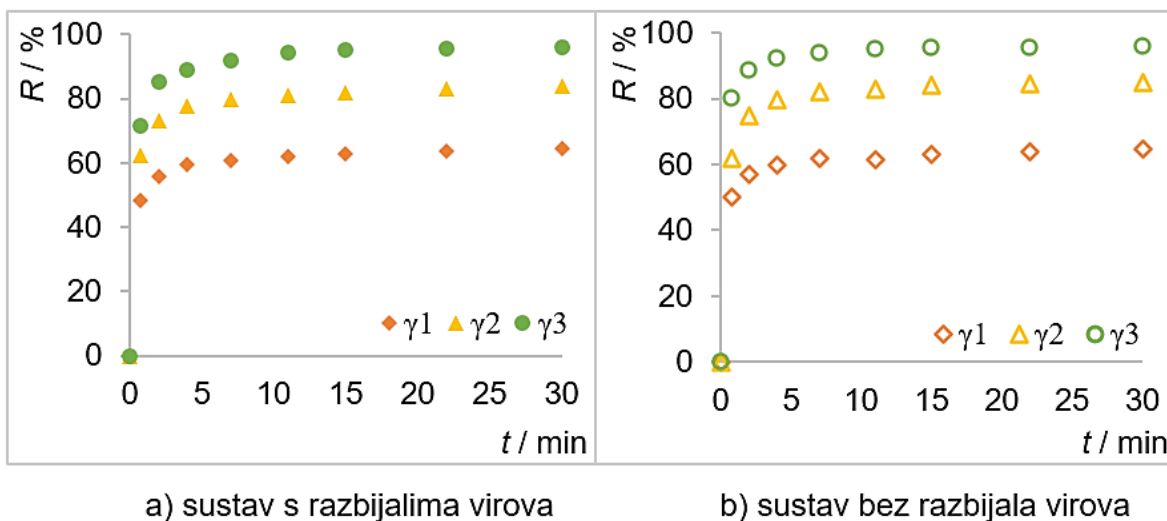
Tablica 3. Eksperimentalni kinetički podatci i vrijednosti parametara Ritchiejevog modela

	reaktor s razbijalima virova			reaktor bez razbijala virova		
γ (g dm ⁻³)	5,00	7,50	10,00	5,00	7,50	10,00
$q_{e,i}$ (mmol g ⁻¹)	1,558	1,359	1,160	1,553	1,310	1,177
q_e (mmol g ⁻¹)	1,545	1,353	1,164	1,530	1,314	1,182
k_r (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	3,548	3,770	3,797	4,691	6,224	6,464
AARD	0,657	0,689	0,614	0,942	0,622	0,260

Konstanta brzine sorpcije Ritchiejevog modela, k_r , raste porastom masene koncentracije zeolita NaX. Njene vrijednosti su veće u sustavu bez razbijala virova (tablica 3). Usporedbom podataka prikazanih u tablicama 2 i 3 može se vidjeti kako su razlike između parametara q_e određenih iz eksperimenata i izračunatih modelom manje kod Ritchiejevog modela. Uzimajući u obzir prethodno navedeno i niže AARD vrijednosti dobivene za Ritchiejev model u usporedbi s dobivenima za Miješani model, može se zaključiti kako se proces sorpcije Cu²⁺ iona na zeolitu NaX može bolje opisati Ritchiejevim modelom.

3.4. UČINKOVITOST METODE

Vrlo važan parametar pri odabiru metode za uklanjanje teških metala je učinkovitost metode, a koja se računa prema izrazu 4. Ovisnosti učinkovitosti uklanjanja Cu^{2+} iona iz otopine o vremenu, u šaržnom reaktoru s razbijalima virova i bez njih, prikazane su na slici 17.

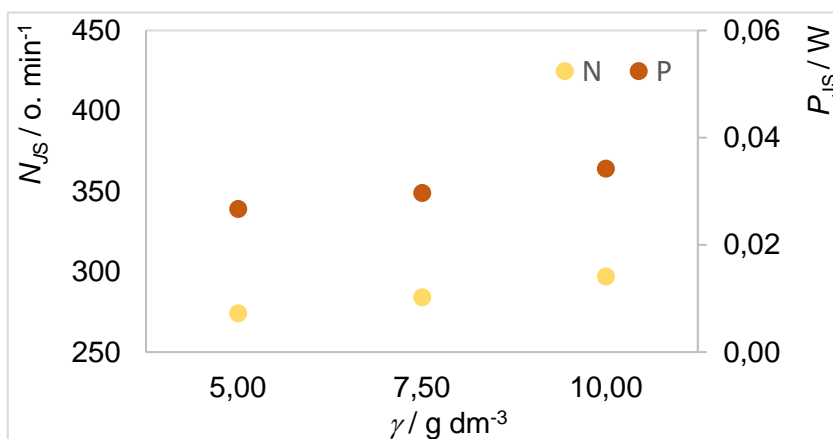


Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti količine sorbiranih iona bakra na zeolitu o vremenu i različitim koncentracijama zeolita u šaržnom reaktoru

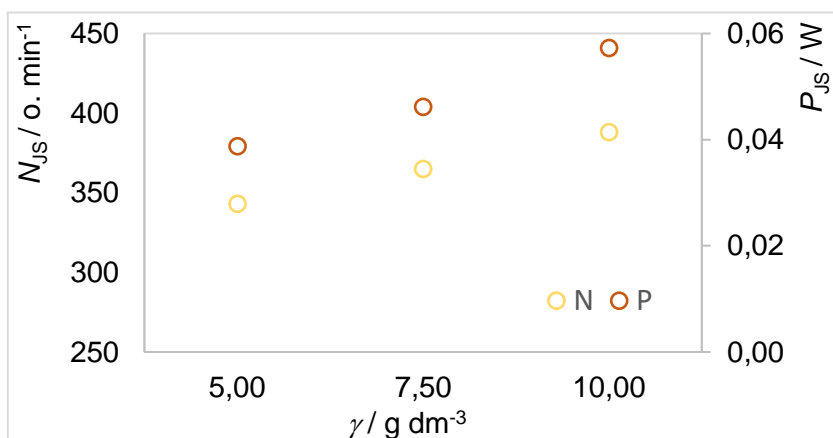
Usporedbom rezultata za učinkovitost procesa sorpcije Cu^{2+} iona iz otopina dobivenih za reaktor s i bez razbijala virova vidi se kako razbijala virova nemaju značajan utjecaj na učinkovitost ispitivanog procesa te da učinkovitost ispitivanog procesa raste porastom masene koncentracije zeolita u otopini, što je i očekivano zbog većeg broja centara sorpcije.

3.5. POTROŠNJA ENERGIJE

Tijekom odabira metode za uklanjanje teških metala, kao i procesnih parametara ukoliko se odabere šaržna sorpcija, u obzir se mora uzeti i potrošnja energije. Potrošnja energije, odnosno utrošak snage računa se prema izrazu 6. Slike 18 i 19 prikazuju ovisnost utroška snage i N_{JS} brzine o koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru s razbijalima virova i u šaržnom reaktoru bez razbijala virova.



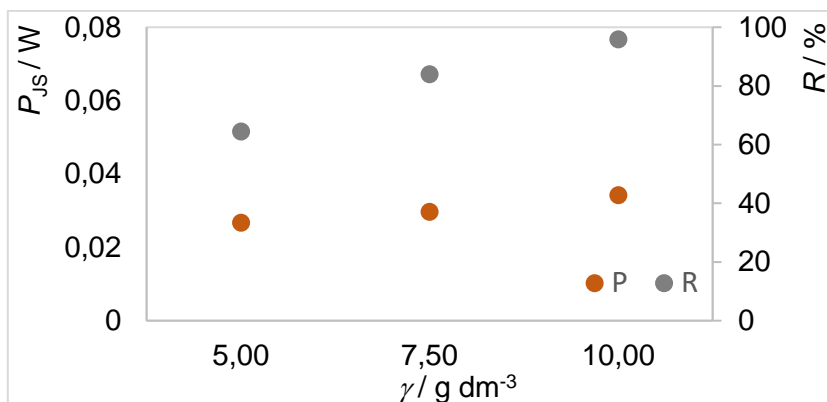
Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti utroška snage o N_{JS} brzini i koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru opremljenom razbijalima virova



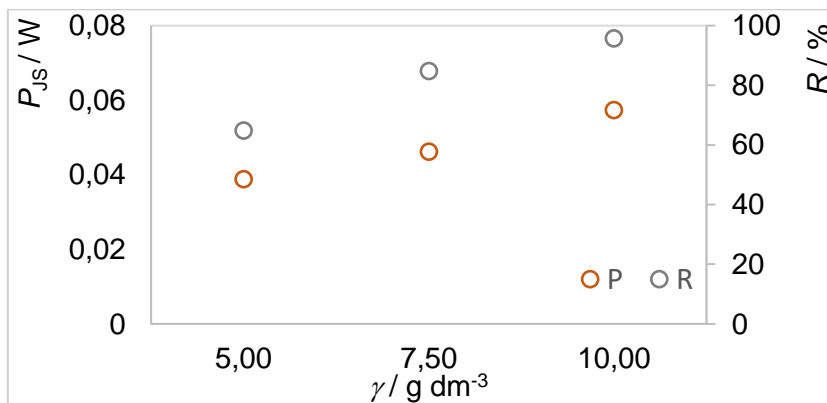
Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti utroška snage o N_{JS} brzini i koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru bez razbijala virova

Iz slika 18 i 19 može se vidjeti kako i u reaktoru s i u reaktoru bez razbijala virova dolazi do povećanja utroška snage, shodno povećanju N_{js} brzine, s porastom masene koncentracije zeolita. Dobiveni rezultati su očekivani budući da je za suspendiranje veće količine čestica potrebno primijeniti veću brzinu vrtnje miješala i time utrošiti više energije. Iz prikazanih rezultata može se vidjeti kako su brzine potrebne za postizanje stanja potpune suspenzije i utrošci snage veće u šaržnom reaktoru bez razbijala virova.

Ovisnosti učinkovitosti sorpcije Cu^{2+} iona na zeolitu NaX i utroška snage o masenoj koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru opremljenom razbijalima virova te u šaržnom reaktoru bez razbijala virova prikazane su na slikama 20 i 21.



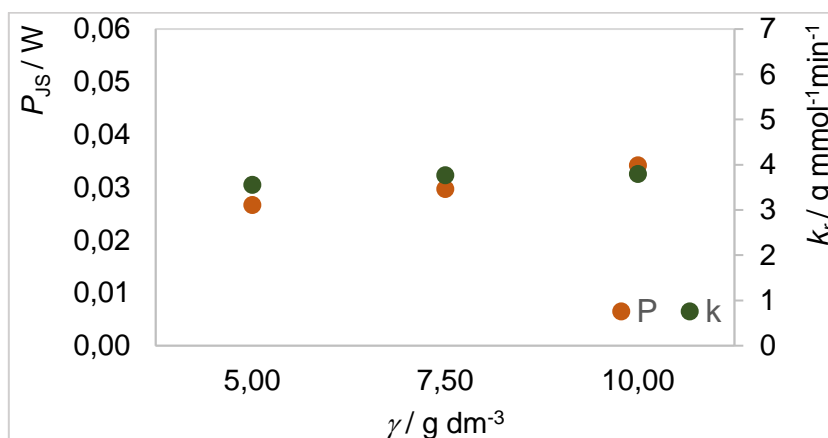
Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti učinkovitosti sorpcije o utrošku snage i koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru opremljenom razbijalima virova



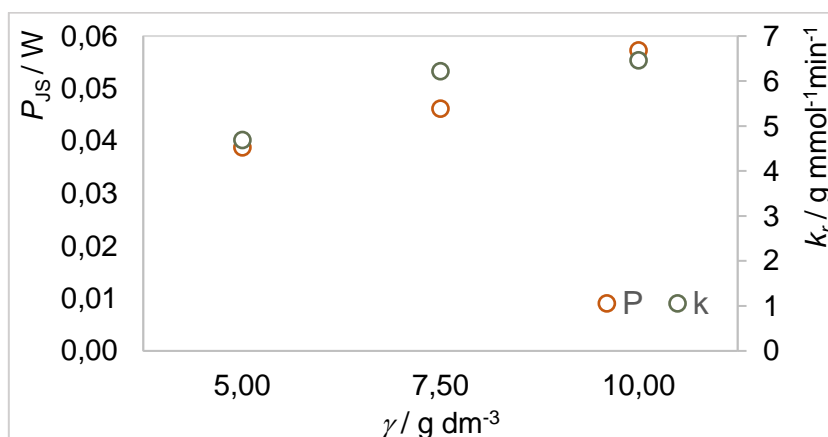
Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti učinkovitosti sorpcije o utrošku snage i koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru bez razbijala virova

Prisutnost razbijala virova i utrošak snage, pri svim korištenim masenim koncentracijama zeolita, nemaju utjecaj na učinkovitost sorpcije, odnosno uklanjanje Cu^{2+} iona iz otopine, ali je vidljivo kako je utrošak snage veći u sustavu bez razbijala virova.

Ovisnosti konstante brzine sorpcije Ritchiejevog modela i utroška snage o masenoj koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru opremljenom razbijalima virova te u šaržnom reaktoru bez razbijala virova prikazane su na slikama 22 i 23. Iz prikazanih rezultata se vidi kako su i utrošak snage i konstanta brzine sorpcije Ritchiejevog modela veći u šaržnom reaktoru bez razbijala virova.



Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti konstante brzine sorpcije Ritchiejevog modela o utrošku snage i koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru s razbijalima virova



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti konstante brzine sorpcije Ritchiejevog modela o utrošku snage i koncentraciji zeolita u šaržnom reaktoru bez razbijala virova

4. ZAKLJUČCI

Nakon provedbe procesa sorpcije Cu^{2+} iona na česticama zeolita NaX veličinske klase manje od $90 \mu\text{m}$, pri tri različite masene koncentracije zeolita ($\gamma_1 = 5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $\gamma_2 = 7,5 \text{ g dm}^{-3}$ i $\gamma_3 = 10,0 \text{ g dm}^{-3}$), u prisutnosti i odsutnosti razbijala virova, pri izotermnim uvjetima ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- 1) Potrebno je primijeniti znatno veću brzinu vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije u šaržnom reaktoru bez razbijala virova za ispitivane masene koncentracije zeolita NaX.
- 2) Povećanjem masene koncentracije zeolita utrošak snage raste i u prisutnosti i u odsutnosti razbijala virova u sustavu.
- 3) Veći utrošak snage u sustavu bez razbijala virova može se pripisati većoj N_{JS} brzini u tom sustavu.
- 4) Najveća količina sorbiranih Cu^{2+} iona po masi zeolita NaX dobivena je pri najnižoj koncentraciji zeolita.
- 5) S obzirom na niske *AARD* vrijednosti pri usporedbi eksperimentalnih kinetičkih podataka s Ritchiejevim modelom, može se zaključiti kako se proces sorpcije Cu^{2+} iona na zeolitu NaX može vrlo dobro opisati Ritchiejevim kinetičkim modelom, iz čega se može zaključiti kako se radi o reakciji drugog reda.
- 6) Prema vrijednosti parametra τ i *AARD* vrijednosti Miješanog modela reakcija se odvija u kinetičkom području za ispitane koncentracije zeolita u prisustvu i odsustvu razbijala virova.
- 7) Najveća učinkovitost sorpcije, odnosno uklanjanja bakra, postignuta je pri najvišoj ispitivanoj masenoj koncentraciji zeolita NaX.
- 8) Prisutnost razbijala virova nema značajan utjecaj na količinu sorbiranih Cu^{2+} iona, niti na učinkovitost ispitivanog procesa. Međutim, u prisutnosti razbijala virova dolazi do smanjenja utroška snage i brzine odvijanja reakcije.

5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

$AARD$ – prosječno apsolutno relativno odstupanje (%)

C – udaljenost miješala od dna šaržnog reaktora (m)

c_0 – početna koncentracija otopine (mmol dm^{-3})

c_e – ravnotežna koncentracija otopine (mmol dm^{-3})

c_t – koncentracija otopine u vremenu t (mmol dm^{-3})

D – promjer miješala (m)

d_r – unutarnji promjer šaržnog reaktora (m)

H – visina suspenzije (m)

k – konstanta brzine Miješanog kinetičkog modela adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom ($\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

k_r – konstanta brzine sorpcije Ritchiejevog modela ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)

M_{JS} – zakretni moment pri N_{JS} brzini (N m)

m – masa zeolita NaX u suspenziji (g)

n – broj eksperimentalnih točaka (l)

N – brzina vrtnje miješala (o. min^{-1})

N_{JS} – brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije (o. min^{-1})

P_{JS} – snaga miješanja pri N_{JS} brzini (W)

q_e – količina sorbiranih Cu^{2+} iona po masi zeolita NaX u ravnoteži (mmol g^{-1})

$q_{e,i}$ – eksperimentalno određena količina sorbiranih Cu^{2+} iona po masi zeolita NaX u ravnoteži (mmol g^{-1})

q_t – količina sorbiranih Cu^{2+} iona po masi zeolita u vremenu t (mmol g^{-1})

$q_{t,i}$ – eksperimentalno određena količina sorbiranih Cu^{2+} iona u vremenu t (mmol g^{-1})

$q_{t,model,i}$ – količina sorbiranih Cu^{2+} u vremenu t dobivena korištenjem kinetičkog modela (mmol g^{-1})

R_t – učinkovitost sorpcije u vremenu t (%)

R_v – širina razbijala virova (m)

t – vrijeme (min)

u_e – parametar Miješanog kinetičkog modela adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom (l)

$u_{e,i}$ – eksperimentalno određen parametar Miješanog kinetičkog modela adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom (l)

V – volumen otopine u šaržnom reaktoru (dm^3)

α – kut kojeg razbijala virova zatvaraju s dnom šaržnog reaktora ($^\circ$)

γ – masena koncentracija zeolita NaX u otopini (g dm^{-3})

τ – parametar Miješanog kinetičkog modela adsorpcije kontrolirane površinskom reakcijom i difuzijom koji definira utjecaj difuzije na brzinu sorpcije (min)

6. LITERATURA

1. *Z. Ur Rahman, V. P. Singh*, Bioremediation of toxic heavy metals (THMs) contaminated sites: concepts, applications and challenges, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**(5), 2020, 27563-27581, doi: <http://doi.org/10.1007/s11356-020-08903-0>
2. *P. K. Gautam, R. K. Gautam, S. Banerjee, M. C. Chattopadhyaya, J. D. Pandey*, Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies, u D. Pathania (ur.), *Heavy metals: sources, toxicity and remediation techniques*, Nova Science Publishers, Hauppauge, 2016. str. 101–130.
3. *J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell*, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon*, **6**(9) (2020) e04691, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
4. *S. Morais, F. Garcia e Costa, M. L. Pereira*, Heavy Metals and Human Health, J. Oosthuizen (ur.) *Environmental Health*, IntechOpen, 2012, str. 227-245
5. *Y. Ming-Ho*, Chapter 1. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, Lewis Publishers, Boca Raton, SAD, 2005, str. 1-11
6. *S. K. Gunatilake*, Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, *J. Multidiscip. Eng. Sci. Stud.* **1** (2015) 12-18
7. *S. Mitra, A. Jyoti Chakraborty, A. M. Tareq et al.*, Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity, *J. King Saud Univ., Sci.* **34** (2022) 101865, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>
8. https://www.frontiersin.org/files/Articles/920957/fenvs-10-920957-HTML/image_m/fenvs-10-920957-g004.jpg (12.07.2023.)
9. *R. Naidu, N. S. Bolan*, Chapter 2. Contaminant chemistry in soils: Key concepts and bioavailability, *Dev. Soil Sci.* **32**, 2008, 9-37, doi: [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(07\)32002-3](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(07)32002-3)
10. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2016)

11. *W. S. Wan Ngah, M. A. K. M. Hanafiah*, Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.* **39** (2008) 521–530, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.11.006>
12. *K. K. Sodhi, L. C. Mishra, C. K. Singh, M. Kumar*, Perspective on the heavy metal pollution and recent remediation strategies, *Curr. Res. Microb. Sci.* **3** (2022) 100166, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2022.100166>
13. *M. A. Barakat*, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian J. Chem.* **4** (2011) 361-377, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
14. Bakar. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 12. 7. 2023. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=5344>>.
15. *P. C. Lightfoot*, Chapter 4. The mineral system characteristics of the Sudbury Ni-Cu-Co-PGE sulfide ore deposits, *Nickel Sulfide Ores and Impact Melts*, Elsevier, Ontario, 2017, str. 296-440
16. Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2023, May 22). *copper*. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/copper> (10.6.2023.)
17. <https://www.weinrichmineralsinc.com/userfiles/products/7/1/7156061.jpg> (19.6.2023.)
18. <https://www.weinrichmineralsinc.com/userfiles/products/4/2/4272126.jpg> (19.6.2023.)
19. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/40/Natural_Copper_Ore_Macro_1.JPG/1200px-Natural_Copper_Ore_Macro_1.JPG?20070810162531 (12.7.2023.)
20. *M. Golak*, Uloge bakra u ljudskom tijelu, Završni rad, Zdravstveno veleučilište, Zagreb (2022.)
21. MSD priručnik za pacijente, drugo hrvatsko izdanje, 2020.
22. https://hjp.znanje.hr/index.php?show=search_by_id&id=d1xmWxY%3D (23.6.2023.)

23. *I. Ali, G. Imanova*, Sorption: a universal technology for water purification, *Adv. Phys. Res.* **4**, 2022, 5-9
24. *Y.S. Ho, G. McKay*, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* **34** (1999) 451–465, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
25. https://pubs.rsc.org/image/article/2021/MA/d1ma00354b/d1ma00354b-f18_hires.gif (12.7.2023.)
26. *A. Bašić, S. Svilović*, Effect of geometrical and operating mixing parameters on copper adsorption on zeolite NaX, *Desalin. Water Treat.* **209** (2021), 197-203 doi: <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2021.26524>
27. *V. Kosar*, *Kemijsko reakcijsko inženjerstvo (nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2017)
28. *K. L. Tan, B. H. Hameed*, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **74** (2017) 25-48, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
29. *M. Ugrina*, *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptiolita–analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, Doktorski rad, Kemijsko– tehnološki fakultet, Split (2014)
30. *Nediljka Vukojević Medvidović*, *Uklanjanje Pb²⁺ na prirodnom zeolitu - modeliranje procesa u koloni*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2007)
31. *Z. Gomzi*, *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, 2009, str. 96-97.
32. *B. Biškup, B. Subotić*, Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Sep. Purif. Technol.* **37** (2004) 17–31, doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00220-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00220-X)
33. *W. A. Deer, R .A. Howie, W. S. Wise, J. Zussman*, *Rock-forming minerals: Framework silicates: Silica minerals, feldspathoids and the zeolites*, The Geological Society, London (2004) str. 493-523.

34. *T. Weisenberger, S. Spürgin*, Zeolites in alkaline rocks of the Kaiserstuhl volcanic complex, SW Germany - New microprobe investigation and the relationship of zeolite mineralogy to the host rock, *Geol. Belg.* **12**(1-2) 2009
35. *M. Król*, Natural vs. Synthetic Zeolites, *Crystals* **10**(7) 2020, 622; doi: <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
36. *B. Jha, D. N. Singh*, Fly Ash Zeolites, *Advanced Structured Materials* **78** (2016) 5-31. doi: https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8_2
37. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, *Kem. Ind.* **43**(12) (1994) 475-487.
38. *X. Zhang, D. Tang, M. Zhang, R. Yang*, Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals, *Powder Technol.* **235** (2013) 322-328, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.046>
39. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza (nastavni tekstovi), Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu (2010) str. 120-123
40. *A. Khaleque, M. M. Alam, M. Hoque et al.*, Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review, *Environ. Adv.* **2** (2020) 100019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019>
41. https://www.researchgate.net/profile/Adelina-Miteva/publication/347462663/figure/fig1/AS:971907587391488@1608732234744/Examples-of-building-units-and-pore-cage-sizes-of-three-zeolite-structures-zeolite-A_W640.jpg (13.7.2023.)
42. *P. L. Tran-Nguyena, K. Lyb, L. H. Vu Thanhb, A. E. Angkawijayac, S. Permatasari Santosod, N. Trane, M. Tsaie, Y. Ju*, Facile synthesis of zeolite NaX using rice husk ash without pretreatment, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **00** (2021) 1-8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.009>
43. *V.A. Atiemo-Obeng, W.R. Penney, P. Armenate*, Solid-liquid mixing, u. E.L. Paul, V.A. Atiemo-Obeng, S. Kresta (ur.), *Handbook of industrial mixing : science and practice*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, str. 543-584.

44. *M. Dascalu, E. Mosnegutu, V. Nedeff, A. Chitimus, N. Barsan*, Studies concerning the behavior of the suspended solids in the mixing process, *J. Eng. Stud. Res.*, **4**(21) 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.29081/jesr.v21i4.3>
45. *T. Kumaresan, J.B. Joshi*, Effect of impeller design on the flow pattern and mixing in stirred tanks, *Chem. Eng. J.* **115** 2006, 173–193, doi: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2005.10.002>
46. *M. Jaszczur, A. Młynarczykowska*, A General Review of the Current Development of Mechanically Agitated Vessels, *Processes* **8** 2020, 982; doi: <http://doi.org/10.3390/pr8080982>
47. *B. Li, J. Wang*, Mixing intensification through modifications of PBT impellers studied by DEM-VOF method, *Chem. Eng. Process.*, **177**(1) 2022, 109001, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109001>
48. *Y. Wu, P. You, P. Luo*, Effect of pitched short blades on the flow characteristics in a stirred tank with long-short blades impeller, *Chin. J. Chem. Eng.*, **45**(7) 2022, 143-152, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.11.010>
49. *J. B. Joshi, N.K. Nere, C.V. Rane, B. N. Murthy, C.S. Mathpati, A.W. Patwardhan, V.V. Ranade*, CFD simulation of stirred tanks: comparison of turbulence models (part II: axial flow impellers, multiple impellers and multiphase dispersions), *Can. J. Chem. Eng.*, **89**(4), 2011, 754-816 doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.20465>
50. *V.V. Ranade, Y. Tayalia, H. Krishnan*, CFD predictions of flow near impeller blades in baffled stirred vessels: assessment of computational snapshot approach, *Chem. Eng. Comm.*, **189**(7), 2002, 895-922, doi: <https://doi.org/10.1080/00986440213134>
51. *S. Youcefi, M. Bouzit, H. Ameer, Y. Kamla, A. Youcefi*, Effect of some design parameters on the flow fields and power consumption in a vessel stirred by a rushton turbine, *Chem. Process Eng.*, **34**(2), 2013, 293-307, doi: <https://doi.org/10.2478/cpe-2013-0024>
52. *S. Calvo, A. Delafosse, M-L. Collignon, M. Crine, D. Toye*, Experimental Characterisation and Modelling of Homogeneous Solid Suspension in an

- Industrial Stirred Tank, *Adv. Mech. Eng.*, **5**, 2015, doi: <https://doi.org/10.1155/2013/329264>
53. *I. Milanović*, Utjecaj promjera radijalnog SBT miješala na stanje potpune suspenzije zeolita, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2017)
54. *A. Stuparu, R. Susan-Resiga, A. Bosioc*, CFD Simulation of Solid Suspension for a Liquid–Solid Industrial Stirred Reactor, *Appl. Sci.* **11** (2021) 5705, doi: <https://doi.org/10.3390/app11125705>
55. *J.O. Wilkes*, Fluid Mechanics for Chemical Engineers, Pearson Education, Inc., SAD, 2018, str. 689
56. *G. Mittal, R.I. Kikugawa*, Computational fluid dynamics simulation of a stirred tank reactor, *Mater. Today: Proceedings* **46**(1) 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.102>
57. *A. Bašić, Ž. Penga, J. Penga, N. Kuzmanić, S. Svilović*, Zeolite NaX Mass and Propeller Agitator Speed Impact on Copper Ions Sorption, *Processes* **11** 2023, 264, doi: <https://doi.org/10.3390/pr11010264>
58. *M. Haerifar, S. Azizian*, Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface, *J. Phys. Chem.*, **117** (2013) 8310–8317, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp401571m>
59. *G. Ritchie*, Alternative to Elovich equation for the kinetics of adsorption of gasses on solids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **73** (1977) 1650–1653, doi: <https://doi.org/10.1039/F19777301650>
60. *T. N. Zwietering*, Suspending of solid particles in liquid by agitators, *Chem. Eng. Sci.* **8** (1958) 224–253, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(58\)85031-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(58)85031-9)
61. *C. Tang, Y. Shu, R. Zhang, X. Li, J. Song, B. Li, Z. Yuting, D. Ou*, Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*, *RSC Adv.* **7**(26) (2017) 16092–16103, doi: <https://doi.org/10.1039/c6ra28035h>

62. *J. Vladić, Z. Zeković, S. Jokić, S. Svilović, S. Kovačević, S. Vidović*, Winter savory: supercritical carbon dioxide extraction and mathematical modeling of extraction process, *J. Supercrit. Fluids*, **117** (2016) 89–97, doi: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.027>
63. *A. Bašić, Ž. Penga, M.N. Mužek, S. Svilović*, Impact of turbine impeller blade inclination on the batch sorption process, *Results Eng.* **16** (2022) 100554, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100554>