

# Utjecaj nagiba lopatica PBT miješala na ionsku izmjenu

---

**Marinov, Anamarija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*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:167:151338>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-04**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ NAGIBA LOPATICA PBT MIJEŠALA NA**  
**IONSKU IZMJENU**

**ZAVRŠNI RAD**

**Anamarija Marinov**

**Matični broj: 969**

**Split, srpanj 2018.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**UTJECAJ NAGIBA LOPATICA PBT MIJEŠALA NA IONSKU  
IZMJENU**

**ZAVRŠNI RAD**

**Anamarija Marinov**

**Matični broj: 969**

**Split, srpanj 2018.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

**EFFECT OF BLADE ANGLE OF PBT IMPELLER ON  
THE ION EXCHANGE**  
**BACHELOR THESIS**

**Anamarija Marinov**

**Parent number: 969**

**Split, July 2018.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultetu Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na III sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović

Pomoć pri izradi: Anita Bašić, dipl. inž. kem.teh.

### UTJECAJ NAGIBA LOPATICA PBT MIJEŠALA NA IONSKU IZMJENU

Anamarija Marinov, 969

#### Sažetak

U prvom dijelu ovog rada ispitan je utjecaj nagiba lopatica PBT miješala na postizanje stanje potpune suspenzije zeolita 13X. Na osnovu rezultata utvrđeno je da se povećanjem nagiba lopatica PBT miješala, sa  $30^\circ$  na  $70^\circ$  smanjuje kritična brzina vrtnje miješala  $N_{JS}$  kao i vrijednost zakretnog momenta. Vrijednosti zakretnog momenta direktna su posljedica kritične brzine vrtnje miješala,  $N_{JS}$ . Osim toga u ovom radu se primjenom Taguchijeve metode ispitao utjecaj temperature suspenzije, nagiba lopatica miješala, veličine čestica zeolita i brzine okretaja miješala na ionsku izmjenu bakra na zeolitu 13X. Zadatak rada je bio pronaći optimalne vrijednosti ispitivanih procesnih varijabli, korištenjem Taguchijeve metode, pri kojima se vezalo najviše bakra na zeolit. Količina bakra se računala iz razlike početnih i konačnih koncentracija bakrovih iona u suspenziji. Konačne koncentracije bakrovih iona su određene spektrofotometrom. Taguchijevom metodom utvrđen je utjecaj ispitivanih procesnih varijabli na proces. Naime, rezultati su pokazali da se najveća količina bakra veže na zeolit pri najvećoj ispitivanoj temperaturi ( $33^\circ\text{C}$ ), te pri najvećem ispitivanom nagibu lopatica ( $70^\circ$ ). Utjecaj veličine čestica i brzine vrtnje miješala na proces je zanemariv budući da se kod korištenih veličina čestica može zanemariti utjecaj unutarfazne difuzije, a brzina miješanja je dovoljno velika da se može zanemariti utjecaj međufazne difuzije. Nakon izračuna optimalnih vrijednosti ispitivanih procesnih varijabli, provedena su kinetička ispitivanja te su dobiveni eksperimentalni podaci uspoređeni s Ritchievim kinetičkim modelom s obzirom da se isti koristi za modeliranje izmjene bakra na zeolitu.

**Ključne riječi:** zeolit 13X, Taguchijeva metoda, ionska izmjena, nagiba lopatica PBT miješala

**Rad sadrži:** 44 stranica, 19 slika, 7 tablica, 27 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                     |             |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Marija Ćosić  | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek  | član        |
| 3. izv.prof. dr.sc. Sandra Svilović | član-mentor |

**Datum obrane:** 20.07.2018.

Rad je u tiskanom i elektroničnom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Study:** Undergraduate study of Chemical Technology

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. III

**Mentor:** Ph. D. Sandra Svilović, associate professor

**Technical assistance:** Mag. ing, chem. eng. Anita Bašić

### EFFECT OF BLADE ANGLE OF PBT IMPELLER ON THE ION EXCHANGE

Anamarija Marinov, 969

#### Abstract

In the first part of this paper, the effect of blade angle of PBT impeller on the state of complete suspension of zeolite 13X was examined. It is evident that by increasing the angle of the PBT impeller, from 30° to 70°, the impeller speed decrease as well as the torque value. Torque values are directly related to the critical impeller speed,  $N_{JS}$ .

Other than that, in this paper, the effect of the suspension temperature, blade angle of PBT impeller, zeolite particle size and impeller speed on copper exchange on zeolite 13X was studied using Taguchi method. The aim of this part of the work was to find the optimal value of process parameters studied for which the maximum amount of copper on the zeolite 13X was exchanged. The amount of copper is calculated from the difference between the initial and final concentrations of the copper ions in the suspension. The final concentrations of the copper ions are determined by the spectrophotometer. Using the Taguchi method the effects of process parameters on the process was found. Namely, the results show that the maximum amount of copper exchange on zeolite at the highest temperature (33°C), and the highest blade angle (70°) investigated. The influence of particle size and impeller speed is negligible in the process because the particles are small enough to avoid the effect of the intraparticle diffusion and the impeller speed is large enough to avoid the effect the film diffusion. After the calculation of optimal value of process conditions studied, kinetic studies were performed as well and the experimental data obtained were compared with the Ritchi kinetic model.

**Key words:** zeolite 13X, Taguchi method, ion exchange, effect of PBT blade angle

**Thesis contains:** 44 pages, 19 figures, 7 tables and 27 references

**Origin:** in croatian

#### Defense commite:

- |    |  |              |
|----|--|--------------|
| 1. | Ph. D. Marija Ćosić, associate professor       | chair person |
| 2. | Ph. D. Mario Nikola Mužek, assistant professor | member       |
| 3. | Ph. D. Sandra Svilović, associate professor    | supervisor   |

**Defence date:** 20.07.2018.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemical and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

*Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović, u razdoblju od svibnja do srpnja 2018. godine. Rad je financiran sredstvima projekta HETMIX-8959 (HRZZ).*



## ***Zahvala***

*Prvenstveno se želim zahvaliti svojoj obitelji na podršci koju su mi ukazali tijekom studiranja, kao i svim svojim prijateljima i kolegama. Nadalje, zahvaljujem se svojoj mentorici koja je svojim stručnim savjetima doprinijela stvaranju i završetku ovog rada.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:**

- Odrediti kritičnu brzinu miješanja potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije zeolita 13X vizualnom metodom.
- Osmisliti plan eksperimenta korištenjem Taguchijeve metode, koji će pomoći u ispitivanju utjecaja temperature suspenzije, nagiba lopatica miješala, veličine čestica zeolita i brzine vrtnje miješala na izmjenu bakrovih iona na zeolitu 13X.
- Primjenom Taguchijeve analize odrediti optimalne vrijednosti procesnih varijable za korištenje zeolita kod vezanja bakra iz suspenzije i postizanje što veće izmjene iona.
- Izračunati utjecaj ispitivanih procesnih varijabli na proces, te definirati važnost njihovog utjecaja
- Provesti kinetička ispitivanja i usporediti eksperimentalne kinetičke podatke s Ritchievim kinetičkim modelom

## SAŽETAK:

U prvom dijelu ovog rada ispitan je utjecaj nagiba lopatica PBT miješala na postizanje stanje potpune suspenzije zeolita 13X. Na osnovu rezultata utvrđeno je da se povećanjem nagiba lopatica PBT miješala, sa 30° na 70° smanjuje kritična brzina vrtnje miješala  $N_{JS}$  kao i vrijednost zakretnog momenta. Vrijednosti zakretnog momenta direktna su posljedica kritične brzine vrtnje miješala,  $N_{JS}$ . Osim toga u ovom radu se primjenom Taguchijeve metode ispitaio utjecaj temperature suspenzije, nagiba lopatica miješala, veličine čestica zeolita i brzine okretaja miješala na ionsku izmjenu bakra na zeolitu 13X. Zadatak rada je bio pronaći optimalne vrijednosti ispitivanih procesnih varijabli, korištenjem Taguchijeve metode, pri kojima se vezalo najviše bakra na zeolit. Količina bakra se računala iz razlike početnih i konačnih koncentracija bakrovih iona u suspenziji. Konačne koncentracije bakrovih iona su određene spektrofotometrom. Taguchijevom metodom utvrđen je utjecaj ispitivanih procesnih varijabli na proces. Naime, rezultati su pokazali da se najveća količina bakra veže na zeolit pri najvećoj ispitivanoj temperaturi (33°C), te pri najvećem ispitivanom nagibu lopatica (70°). Utjecaj veličine čestica i brzine vrtnje miješala na proces je zanemariv budući da se kod korištenih veličina čestica može zanemariti utjecaj unutarfazne difuzije, a brzina miješanja je dovoljno velika da se može zanemariti utjecaj međufazne difuzije. Nakon izračuna optimalnih vrijednosti ispitivanih procesnih varijabli, provedena su kinetička ispitivanja te su dobiveni eksperimentalni podaci uspoređeni s Ritchievim kinetičkim modelom s obzirom da se isti koristi za modeliranje izmjene bakra na zeolitu.

**Ključne riječi:** zeolit 13X, Taguchijeva metoda, ionska izmjena, nagiba lopatica PBT miješala

## SUMMARY

In the first part of this paper, the effect of blade angle of PBT impeller on the state of complete suspension of zeolite 13X was examined. It is evident that by increasing the angle of the PBT impeller, from 30° to 70°, the impeller speed decrease as well as the torque value. Torque values are directly related to the critical impeller speed,  $N_{JS}$ .

Other than that, in this paper, the effect of the suspension temperature, blade angle of PBT impeller, zeolite particle size and impeller speed on copper exchange on zeolite 13X was studied using Taguchi method. The aim of this part of the work was to find the optimal value of process parameters studied for which the maximum amount of copper on the zeolite 13X was exchanged. The amount of copper is calculated from the difference between the initial and final concentrations of the copper ions in the suspension. The final concentrations of the copper ions are determined by the spectrophotometer. Using the Taguchi method the effects of process parameters on the process was found. Namely, the results show that the maximum amount of copper exchange on zeolite at the highest temperature (33°C), and the highest blade angle (70°) investigated. The influence of particle size and impeller speed is negligible in the process because the particles are small enough to avoid the effect of the intraparticle diffusion and the impeller speed is large enough to avoid the effect of the film diffusion. After the calculation of optimal value of process conditions studied, kinetic studies were performed as well and the experimental data obtained were compared with the Ritchi kinetic model.

**Key words:** zeolite 13X, Taguchi method, ion exchange, effect of PBT blade angle

## Sadržaj

<b>UVOD</b> .....	13
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	14
1.1 MIJEŠANJE.....	15
1.2 TAGUCHIJEVA METODA.....	18
1.3 ZEOLITI.....	19
1.3.1 PRIRODNI ZEOLITI.....	19
1.3.2 SINTETSKI ZEOLITI.....	20
1.3.3 SASTAV I IZGLED ZEOLITA.....	21
1.3.4 KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA.....	22
1.3.5 KINETIKA IONSKE IZMJENE.....	23
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	25
1.3 MATERIJALI; INSTRUMENTI I APARATURA.....	26
1.3.1 MATERIJALI.....	26
1.3.2 INSTRUMENTI.....	26
2.1.3 APARATURA ZA PROVEDBU EKSPERIMENTA.....	28
1.4 PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	30
2.2.1 ODREĐIVANJE $N_{JS}$ .....	30
2.2.2 TAGUCHIJEVA METODA.....	31
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	34
4. ZAKLJUČAK.....	40
5. LITERATURA.....	42

## UVOD

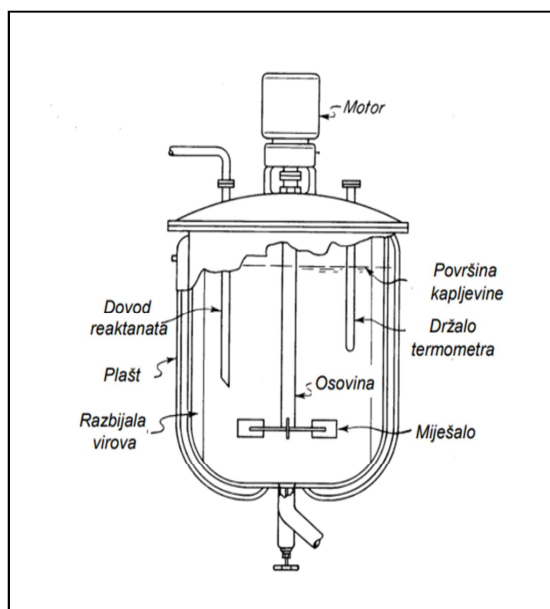
U ovom radu je proučavana ionska izmjena bakra na sintetskom zeolitu 13X. Zeolit 13X je mikroporozna, kristalna čvrsta tvar s definiranom trodimenzionalnom strukturom. Sintetski zeoliti se često koriste kao katalizatori, pa je stoga jako bitan način i proces njihove pripreme. Plan eksperimenata je napravljen po shemi Taguchijeve L9 metode. Taguchijeva metoda je statistička metoda koja koristi točno osmišljene i projektirane ortogonalne matrice koje se sastoje od procesnih parametara i njihovih varijacija kako bi se optimizirao proces u što kraćem vremenu. Ova metoda omogućava istodobno variranje više parametara iz kojih se matematičkom analizom može utvrditi njihovi utjecaji na proces. Ionska izmjena na zeolitu provedena je pri stanju potpune suspenzije jer je za povećanje brzine prijenosa tvari između čestice i kapljevine je bitno smanjenje debljine difuzijskog graničnog sloja na međufaznoj površini.

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj temperature suspenzije, nagiba lopatica miješala, veličine čestica zeolita i brzine okretaja miješala na ionsku izmjenu bakra na zeolitu 13X kako bi se utvrdile optimalni vrijednosti ispitivanih procesnih varijabli uz koje se postiže maksimalna izmjena bakra na zeolitu 13X.

## **1. OPÍDIO**

## 1.1 MIJEŠANJE

Miješanje je tehnološka operacija koja se primarno koristi kako bi se smanjila nehomogenost neke smjese tvari. Ova, jedna od najčešće izvođenih operacija u kemijskom inženjerstvu, se provodi kada se treba u nekoj količini tvari dobiti ujednačenost u kemijskom, termičkom i mehaničkom pogledu. Miješanje se također primjenjuje kada se želi poboljšati prijenos tvari i energije, ubrzati kemijska reakcija te poboljšati svojstva produkta. Miješanje se, u reakcijskom inženjerstvu, provodi u kotlastim i protočnim kotlastim reaktorima.<sup>1</sup>

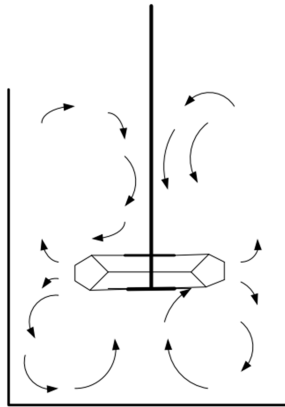


**Slika 1.** Kotlasti reaktor<sup>2</sup>

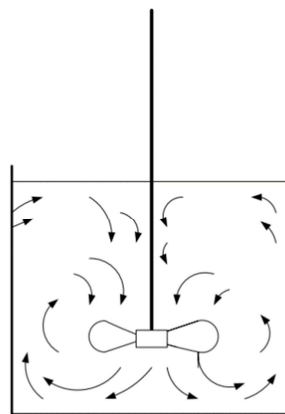
Miješanje se može provoditi u višefaznim i jednofaznim sustavima. Primjer višefaznog miješanja je suspendiranje, odnosno miješanje krutih čestica u kapljevitoj fazi, koji je ujedno i najranije istražen tip miješanja.<sup>3</sup> Primarni ciljevi miješanja krutih čestica u tekućoj fazi su stvaranje i održavanje zasićene otopine ili povećanje brzine prijenosa mase između čestica. Također, miješanjem u ovakvim sustavima se znatno smanjuje difuzijski granični sloj između krute čestice i fluida, pa se na taj način povećava prijenos mase između njih.<sup>4</sup>



Izborom tipa miješala, jednom od najvažnijih dijelova miješalice, određuje se tok kapljevine u samoj miješalici. Razlikuje se aksijalni i radijalni tok fluida. Kod suspendiranja čestica koje sedimentiraju najčešće se koristi aksijalno miješalo.

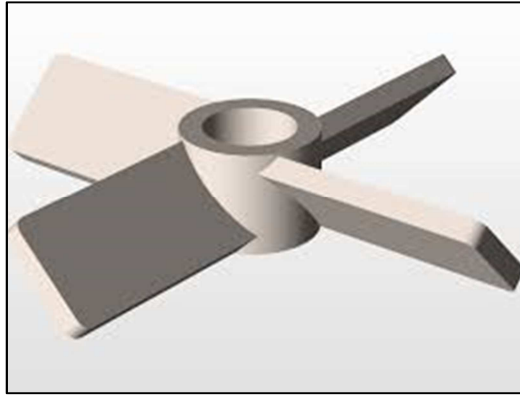


**Slika 2.** Radijalni tok<sup>5</sup>



**Slika 3.** Aksijalni tok<sup>5</sup>

PBT miješalo (turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom; eng. *pitched blade turbine*) uzrokuje radijalno-aksijalni tok kapljevine. Tok kapljevine koji nastaje primjenom PBT miješala se približava radijalnom toku ukoliko je veći promjer miješala i ukoliko je veća viskoznost kapljevine. Lopatice mogu biti postavljene pod bilo kojim kutom između  $10^\circ$  i  $90^\circ$ , ali najčešća izvedba PBT miješala ima lopatice postavljene pod kutom od  $45^\circ$ .<sup>6</sup>



**Slika 4.** PBT miješalo<sup>7</sup>

Pri suspendiranju čestica u otopini, jako je bitno osigurati dovoljnu brzinu miješanja kako se ni jedna čestica ne bi zadržavala na dnu reaktora.  $N_{SJ}$  (eng. *agitation speed of just suspended particles*), prikazuje kritičnu brzinu miješanja pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije.

Jednadžba kojom se može izračunati  $N_{SJ}$  glasi:<sup>8</sup>

$$N_{JS} = S * V^{0.1} * \left(g * \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l}\right)^{0.45} * X^{0.13} * d_p^{0.2} * D^{-0.85} \quad (1)$$

gdje je:

S - Zwieteringova konstanta,

V – kinematička viskoznost ( $m^2/s$ ),

g – gravitacijsko ubrzanje ( $m/s^2$ ),

$\rho_s$  – gustoća krute čestice ( $kg/m^3$ ),

$\rho_l$  – gustoća kapljevine ( $kg/m^3$ ),

X – omjer mase suspendiranih čestica u otopini i mase otopine (kg čvrste čestice/ 100kg otopine),

D – promjer miješala (m).

## 1.2 TAGUCHIJEVA METODA.

Taguchijeva metoda je statistička metoda koja se još naziva i robusnom metodom zbog svoje jednostavnosti i neosjetljivosti na šumove. 1980-tih godina je Genichi Taguchi razvio ovu metodu koja koristi točno osmišljene i projektirane ortogonalne matrice koje se sastoje od procesnih parametara i njihovih varijacija kako bi se optimizirao proces u što kraćem vremenu.<sup>9</sup>

Experiment no.	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

**Slika 5.** Model ortogonalne matrice za Taguchijevu L9 metodu<sup>10</sup>

Taguchijeva metoda je prepoznata u industriji i akademskoj zajednici najviše zbog toga što ubrzava i poboljšava proces istraživanja, te dovodi do kvalitetnijeg proizvoda uz manje troškove. Klasičnim provođenjem eksperimenata se varira samo jedan parametar, dok se ostali drže konstantnima, a Taguchijeva metoda omogućava variranje više parametara istodobno iz kojih se matematičkom analizom dobiju podatci o njihovom utjecaju na proces.<sup>11</sup>

Specifičnost Taguchijeve metode se odražava u tome da se omjer signal-šum (S/N) računa matematički za svaku točku u kojoj se mijenjaju procesni parametri. Postoje tri različita uvjeta po kojima se računa (S/N) prema Taguchiju:<sup>12</sup>

1. Metoda manje je bolje – koristi se kada se želi dobiti minimalna vrijednost odziva.
2. Metoda više je bolje – koristi se kada se želi dobiti maksimalna vrijednost odziva.

3. Metoda sredina je najbolja – koristi se kada se želi dobiti srednja vrijednost odziva.

### 1.3 ZEOLITI

Freiherr Axel Frederick Cronstedt je 1756. godine otkrio da mineral stilbit pod utjecajem topline bubri, te ga je nazvao „kipućim kamenom“. Mineral stilbit se smatra prvim otkrivenim prirodnim zeolitom. Uz prirodne zeolite, danas postoje i sintetski zeoliti, od kojih je prvi (levinit) bio sintetiziran 1862. godine.<sup>13</sup>



**Slika 6.** Stilbit<sup>14</sup>

#### 1.3.1 PRIRODNI ZEOLITI

Zeoliti se u prirodi pronalaze u obliku kristala nastalih u malim pukotinama magmatskih stijena nastalih dugogodišnjim reakcijama pepela dobivenog utjecajem vulkana i slane vode. Također mogu kristalizirati i u geološki mladim metamorfnim stijenama u planinskim predjelima. Prirodni zeoliti imaju ograničenu primjenu u katalizi zbog toga što se nikada iz prirode ne mogu dobiti čisti, već uvijek imaju određen postotak primjesa ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , kvarc, itd.) na sebi te se sastav određenog prirodnog zeolita razlikuje od ležišta do ležišta. Prirodnih zeolita je otkriveno oko 40 vrsta, a jedni od najpoznatijih su klinoptilolit i habazit koji imaju rasprostranjenu ulogu u raznim područjima poput obrade vode i pripreme gnojiva i zemlje za poboljšanje rasta biljaka.<sup>15</sup>



**Slika 7.** Klinoptilolit<sup>16</sup>

### 1.3.2 SINTETSKI ZEOLITI

Za razliku od prirodnih zeolita koji se dobivaju iskapanjem, sintetski zeoliti se dobivaju kemijskim procesima, te su puno uređenije i čistije strukture (mogu se sintetizirati bez primjesa). Sintetski zeoliti su veliku ulogu u katalizi dobili 1950-tih godina (R. M. Barrer i R. M. Milton). Upravo tih godina se razvijao proces katalitičkog krekiranja kojim se iz teških frakcija nafte dobiva motorno gorivo.<sup>17</sup>

Materijali koji se koriste za sintetiziranje sintetskih zeolita moraju biti čisti i bogati aluminijem i silicijem. Ovisno o omjeru silicija i aluminijskih iona u zeolitu (Si/Al), zeoliti se dijele na:

- Mali omjer Si/Al (1-1,5) – zeoliti A i X
- Srednji omjer Si/Al (2-5) – zeoliti Y i L
- Veliki omjer Si/Al (>10) – posebne izvedbe zeolita Y s većim udjelom silicija, zeolit ZSM-5

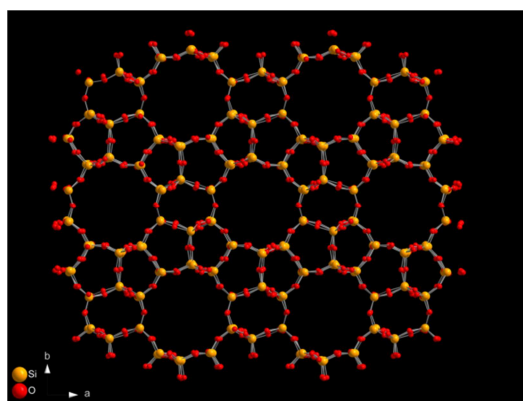
Zeoliti koji imaju niži omjer Si/Al imaju veći kapacitet za ionsku izmjenu, zbog svog povećanog udjela  $\text{Al}^{3+}$  iona, koji je zaslužan za veću koncentraciju aktivnih mjesta u samom zeolitu.<sup>18</sup>

Najpoznatiji sintetizirani zeoliti su:

- zeolit A,
- zeolit X,

- zeolit Y,
- zeolit L,
- zeolit ZSM-5,
- zeoliti F i W.

Zeolit A je našao svoju primjenu 1974. godine kao izmjenjivač iona u deterdžentima. Danas, osim te uloge se zbog svoje higroskopnosti koristi i za sušenje u laboratoriju. Zeolit ZSM-5 se počeo proizvoditi kao aditiv za poboljšanje oktanskog broja u motornom gorivu u procesu katalitičkog krekiranja. Danas pronalazi svrhu u raznim rafinerijskim i petrokemijskim procesima. Također, ovaj zeolit ima i najkompleksniju građu (Slika 8.). Visokosilikatni zeolit Y se počeo sintetizirati 1977. godine te se koristio kao glavni zeolit za proces katalitičkog krekiranja. Zeolit X se također počeo proizvoditi, 1962. godine, u svrhu poboljšanja procesa katalitičkog krekiranja. Zbog svog velikog volumena i trodimenzionalnih kanala, ovaj temperaturno stabilan zeolit je u današnje vrijeme idealan za mnoge katalitičke procese.<sup>19</sup>

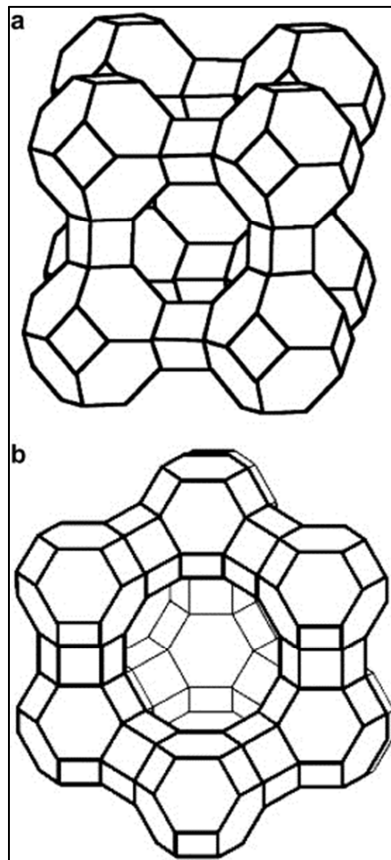


**Slika 8.** Zeolit ZSM-5<sup>20</sup>

### 1.3.3 SASTAV I IZGLED ZEOLITA

Zeoliti predstavljaju grupu alumosilikata čija se primarna struktura sastoji od aluminijevih ( $AlO_4^-$ ) i silicijevih ( $SiO_4$ ) tetraedara. Ti tetraedri su međusobno povezani u sekundarne strukture pomoću kisikovih atoma smještenih u kutove tetraedra tako da ih oni dijele sa susjednim tetraedrima. Prostornim povezivanjem sekundarnih struktura se dobivaju poliedri koji predstavljaju tercijarne strukture čijim se povezivanjem dobivaju zeoliti. Povezivanjem poliedara u zeolite nastaju kanali mikroporoznih dimenzija u samom zeolitu. U tim kanalima se mogu nalaziti razni alkalijski i zemnoalkalijski

kationi, molekule poput vode, te nitratne ili karbonatne anionske skupine. Također, povećanjem stupnja kristalnosti zeolita, raste i njegova termička stabilnost.<sup>21</sup>



**Slika 9.** a) zeolit A, b) zeolit Y<sup>22</sup>

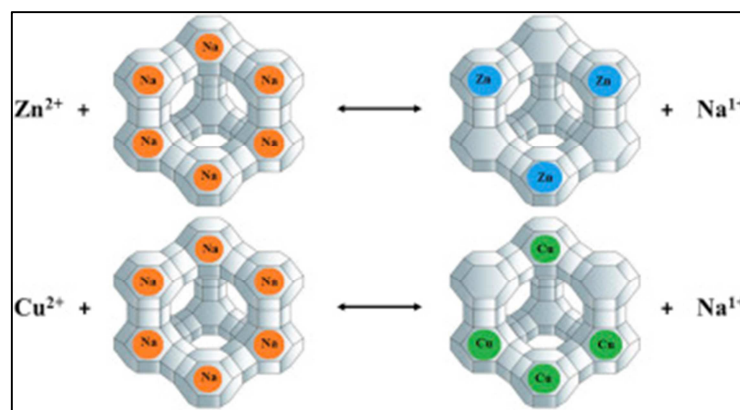
Opća formula zeolita je:

$M'M''_{0,5}[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z]$ , gdje su  $M'$  i  $M''$  elementi prve i druge skupine periodnog sustava elemenata,  $x$  je broj tetraedarski koordiniranih iona aluminijskih, a  $y$  silicijevih po jediničnoj ćeliji;  $z$  je broj molekula vode.

#### 1.3.4 KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA<sup>19, 21</sup>

Unutrašnjost kanala zeolita predstavlja njegovu aktivnu površinu, naime, zeoliti kataliziraju samo one reakcije kod kojih molekule mogu ući u kanale pojedinog zeolita. Osim radijusa pora koji je sukladno sa specifičnom površinom i geometrijom samog zeolita jako važno fizikalno svojstvo, katalitičko djelovanje zeolita također ovisi i o kapacitetu ionske izmjene, odnosno o kontrolirano ugrađenim kationima. Uz činjenicu

da su veličine pora kod zeolita jednolike, dodatna prednost zeolita kao katalizatora je i u tome što čestice imaju široki raspon varijacija u veličini (zeolit 13X se može pronaći čak i u jako malim veličinama, primjerice, njihov raspon može biti i od 2 μm do 800 nm; te od 20 do 100 nm); te njihova velika specifična aktivnost. Tijekom procesa sinteze zeolita, u njega se ugrađuju kationi poput Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, oni izjednačavaju naboj s anionima rešetke zeolita. Pri procesu ionske izmjene, zeolit može izmijeniti svoje ione (katione) s kationima iz otopine ukoliko je veličina molekula odgovarajuća porama zeolita. Ionska izmjena se najčešće provodi u dvofaznim sustavima gdje se zeolit uroni u otopinu u kojoj izmjenjuje svoje ione, te izlazi obogaćen ionima iz otopine.



**Slika 10.** Primjer ionske izmjene na Na<sup>+</sup> zeolitu<sup>23</sup>

### 1.3.5 KINETIKA IONSKE IZMJENE<sup>24-26</sup>

1977.godine, A. G. Ritchie je postavio kinetički model za adsorpciju plinovitih sustava.

Ritchiev model općenito se prikazuje kao:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_r(1 - \theta)^n \quad (2)$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \quad (2a)$$

gdje je  $q_e$  - količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol/g),



$q_t$  - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu  $t$  (mmol/g),

$k_r$  - konstanta brzine,

$n$  – red reakcije.

Integriranjem izraza (2) uz:

granične vrijednosti:  $t = 0 \quad \theta = \theta_0$

$t = t \quad \theta = \theta$

jednadžba (2) ima rješenje:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{\beta_n + k_r(n-1)t} \right]^{\frac{1}{n-1}} \right\} \quad (3)$$

$$\beta_n - \beta_0 = 1 - \theta_0$$

Za  $n = 2$ ;  $\theta_0 = 0$  izraz (3) prelazi u:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{1 + k_{2r}t} \right] \right\} \quad (4)$$

gdje je  $k_{2r}$  - konstanta brzine ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1 MATERIJALI; INSTRUMENTI I APARATURA

### 2.1.1 MATERIJALI

U eksperimentima su korišteni:

- Zeolit 13X,
- Otopina  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.1.2 INSTRUMENTI

Instrumenti korišteni u ovom radu su:

- Analitička vaga Ohaus



**Slika 11.** Analitička vaga

- Centrifuga Nuve NF 200



**Slika 12.** Centrifuga

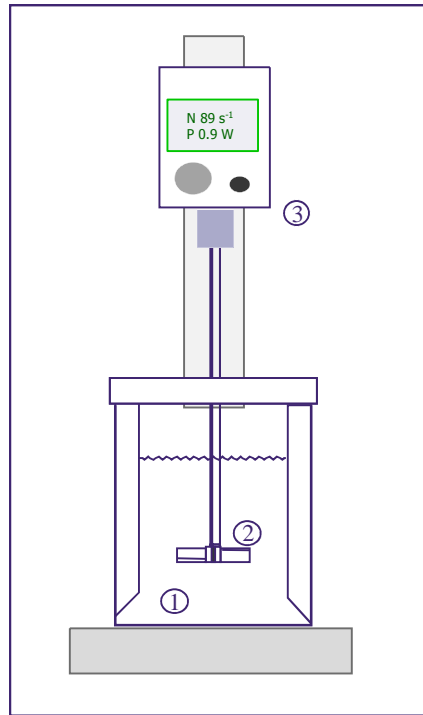
- UV/Vis Spektrofotometar Perkin-Elmer Lambda 25



**Slika 13.** Spektrofotometar

### 2.1.3 APARATURA ZA PROVEDBU EKSPERIMENTA

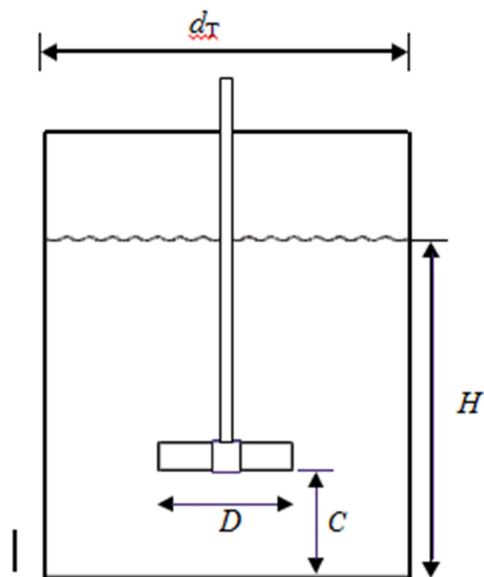
- Kotlasti reaktor



**Slika 14.** Aparatura za provedbu eksperimenta (kotlasti reaktor)

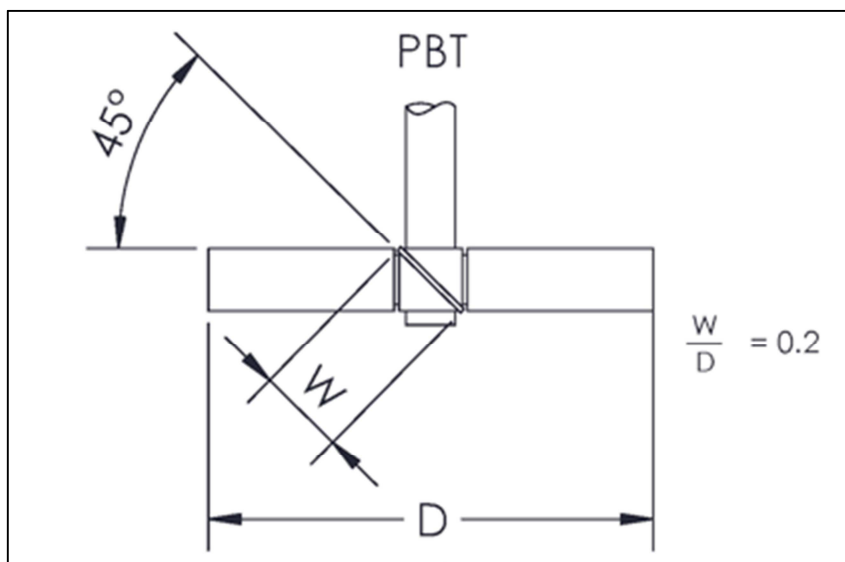
(1. reaktor; 2. miješalo; 3 miješalica)<sup>27</sup>

Eksperiment je izveden u staklenom kotlastom reaktoru kako bi se omogućilo vizualno praćenje stanja ispitivanog sustava. Osnovne karakteristike reaktora prikazane su na Slici 15. Promjer reaktora iznosio je 0,12 m. Udaljenost miješala od dna,  $c$ , iznosila je  $1/3$  visine stupca kapljevine,  $H$ . Ukupni volumen suspenzije u reaktoru iznosio je  $1,3 \text{ dm}^3$ .



**Slika 15.** Osnovne geometrijske karakteristike reaktora za suspendiranje.

Miješanje se provodilo uz upotrebu turbinskog miješala s lopaticama pod nagibom koje uzrokuje aksijalno-radijalan tok suspenzije. Nagib miješala je bio jedan od parametara u ovom eksperimentalnom radu koji se mijenjao u pokusima. Zadani nagibi miješala u pokusima su  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  (Slika 16) i  $70^\circ$ .



**Slika 16.** Shema PBT miješala uz nagib lopatica od  $45^\circ$

U Tablici 1. su prikazane osnovne karakteristike miješala korištenih u ovom radu.

**Tablica 1.** Karakteristike PBT miješala

Naziv miješala	Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama
Skraćeni naziv miješala	PBT miješalo
Engleski naziv miješala	<i>Pitched blade turbine impeller</i>
Tok kapljevine koju proizvodi miješalo	Aksijalno - radijalan
Broj lopatica miješala	4
Nagib lopatica miješala	30 °; 45°; 70°
Promjer miješala (D)	0,045 m
Omjer širine i promjera lopatica miješala (w)	0,2

## 2.2 PROVEDBA EKSPERIMENTA

### 2.2.1 ODREĐIVANJE $N_{JS}$

Prije provedbe eksperimenata potrebnih za određivanje optimalnih uvjeta pomoću Taguchijeve metode, određena je najmanja (kritična) brzina miješanja za pojedina miješala s različitim nagibima lopatica. S obzirom da L9 plan eksperimenta omogućava korištenje tri razine ispitivane varijable određeni su  $N_{JS}$  samo za veličinu čestica od 63-71  $\mu\text{m}$  i isti su korišteni kao jedna od varijabli za optimizaciju eksperimenta.  $N_{JS}$  (kritična brzina miješanja) se određivala vizualno, tj. suspenzija se promatrala kroz prozirnu stjenku reaktora, odnosno promatra se dno reaktora na kojem se krute čestice ne smiju zadržati duže od 1 do 2 sekunde. Zbog subjektivnog načina određivanja  $N_{JS}$  sva mjerenja su ponovljena deset puta i uzeta je njihova aritmetička sredina kao mjerodavna veličina.

Nakon određivanja  $N_{JS}$ , određivao se zakretni moment ( $\tau$ ) te se snaga miješanja ( $P_{JS}$ ) izračunava po formuli:

$$P_{JS} = \tau * N_{JS} * 2\pi \quad (5)$$

Miješanje u reaktoru provodilo se korištenjem miješalice tipa *Lightnin LB2 LabMaster Mixer* koja je omogućavala precizno podešavanje brzine vrtnje miješala kao i kontinuirano praćenje zakretnog momenta.

## 2.2.2 TAGUCHIJEVA METODA

U ovom radu, eksperimenti su se provodili sukladno Taguchijevom L9 planu eksperimenta. Taguhijeva metoda koristi ortogonalne matrice pomoću kojih se na osnovu eksperimentalnih podataka matematičkom analizom može vidjeti utjecaj pojedinih parametara na proces. L9 metoda podrazumijeva 9 eksperimenata i 4 procesne varijable čiji se utjecaj na proces promatra. Svaka procesna varijabla ima tri razine.

**Tablica 2.** Plan eksperimenta (Taguchi L9)

<b>Broj eksperimenta</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>1.</b>	1	1	1	1
<b>2.</b>	1	2	2	2
<b>3.</b>	1	3	3	3
<b>4.</b>	2	1	2	3
<b>5.</b>	2	2	3	1
<b>6.</b>	2	3	1	2
<b>7.</b>	3	1	3	2
<b>8.</b>	3	2	1	3
<b>9.</b>	3	3	2	1

U planu eksperimenta (Tablica 2.) slovima A, B, C i D su prikazane procesne varijable čiji se utjecaj ispituje u eksperimentima. Odabir varijabli je presudan za Taguchijevu metodu i u ovom radu su te varijable redom temperatura, nagib miješala, veličina čestice zeolita i brzina miješanja. Za svaku od navedenih procesnih varijabli su izabrane tri vrijednosti - razine (označene brojevima 1, 2 i 3) koje se ispituju.



**Tablica 3.** Plan eksperimenta

	Temperatura / °C	Nagib miješala / °	Veličina čestice / µm	Broj okretaja / min
1.	27	30	40-50	279
2.	27	45	63-71	311
3.	27	70	90-100	366
4.	30	30	63-71	366
5.	30	45	90-100	279
6.	30	70	40-50	311
7.	33	30	90-100	311
8.	33	45	40-50	366
9.	33	70	63-71	279

Količina bakra koja se izmjenjuje u ovim eksperimentima je određena tako što se u reakcijsku posudu u kojoj se nalazi 1,3 L otopine  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  dodaje 6,5 g zeolita 13X različitih veličina čestica čija veličina ovisi o rednom broju eksperimenta (u planu eksperimenta). Otopina se održava na konstantnoj temperaturi koja se također mijenja ovisno o eksperimentu, te se namjesti određena brzina miješanja. Nakon određenog vremenskog intervala (20 min) uzrokuje se suspenzija koja se centrifugira i filtrira. Otopini koja zaostaje nakon filtracije se odredi koncentracija korištenjem UV/Vis spektrofotometra. Iz razlike koncentracija bakrovih iona u otopini na početku i na kraju dobije se količina bakra koji se izmijenio na zeolitu.

Formula za izračunavanje količine izmijenjenog bakra glasi:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (6)$$

gdje je:

$q_t$  - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu  $t$  (mmol/g),

$c_0$  - koncentracija otopine metala u trenutku  $t=0$  (mmol/dm),

$c_t$  - koncentracija otopine metala u trenutku  $t$  (mmol/dm),

$V$  - volumen otopine metala ( $\text{dm}^3$ ),

$m$  - masa zeolita (g).

U radu je korištena „više je bolje“ metoda računanja ( $S/N_{LB}$ ) kojom se računa maksimalni odziv na proces. Formula po kojoj se računa odziv po ovoj metodi glasi:

$$\frac{S}{N_{LB}} = -10 \log \frac{\sum \left( \frac{1}{q_e^2} \right)}{n} \quad (7)$$

gdje je:

( $S/N_{LB}$ ) - omjer signal - šum,

$n$  - broj ponavljanja eksperimenta

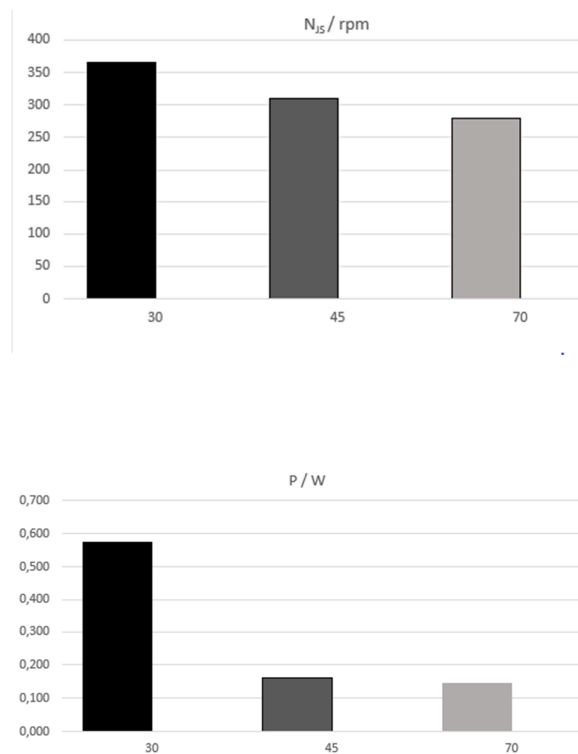
$q_e$  - odziv u procesu, što u ovom radu predstavlja količinu bakra koji se vezao na zeolit.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

Prije određivanja optimalnih vrijednosti ispitivanih procesnih varijabli pri kojima se postiže makisimalna izmjena bakrovih iona na zeolitu 13X pomoću Taguchijeve metode, odnosno određivanja eksperimentalnih podataka potrebnih za ostvarivanje cilja ovog rada, ključno je odrediti  $N_{JS}$ . Za ovo određivanje se provelo deset mjerenja (prikazani u Tablici 4. rednim brojevima). Nakon računanja aritmetičke vrijednosti  $N_{JS}$  zakretnog momenta, po jednadžbi (5) je izračunata  $P_{JS}$ . Podaci za navedene veličine su prikazani u Tablici 4. te na Slici 17.

**Tablica 4.** Određene vrijednosti  $N_{JS}$  i  $P_{JS}$

Nagib lopatica/°	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	$N_{JS}$	$\tau$	$P_{JS}/W$
30	373	362	360	369	369	364	363	366	369	368	366	3	0,575
45	313	307	309	306	310	313	311	308	316	313	311	1	0,1625
70	276	271	278	284	281	280	276	283	279	283	279	1	0,146



**Slika 17.** Prikaz  $N_{JS}$  i  $P_{JS}$  u ovisnosti o nagibu lopatica miješala

Iz prikazanih rezultata lako je uočiti da se s povećanjem nagiba lopatica miješala i  $N_{JS}$  i  $P_{JS}$  smanjuju. Sagledavajući utrošak snage pri ispitivanim uvjetima miješanja može se reći da bi energetska najisplativija opcija bila provoditi suspendiranje primjenom miješala s najvećim nagibom lopatica.

Vrijednosti procesnih varijabli pri kojima će se dobiti najveća količina bakra vezanog na zeolit određena je korištenjem Taguchijeve metode „veće je bolje“. Dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 5.

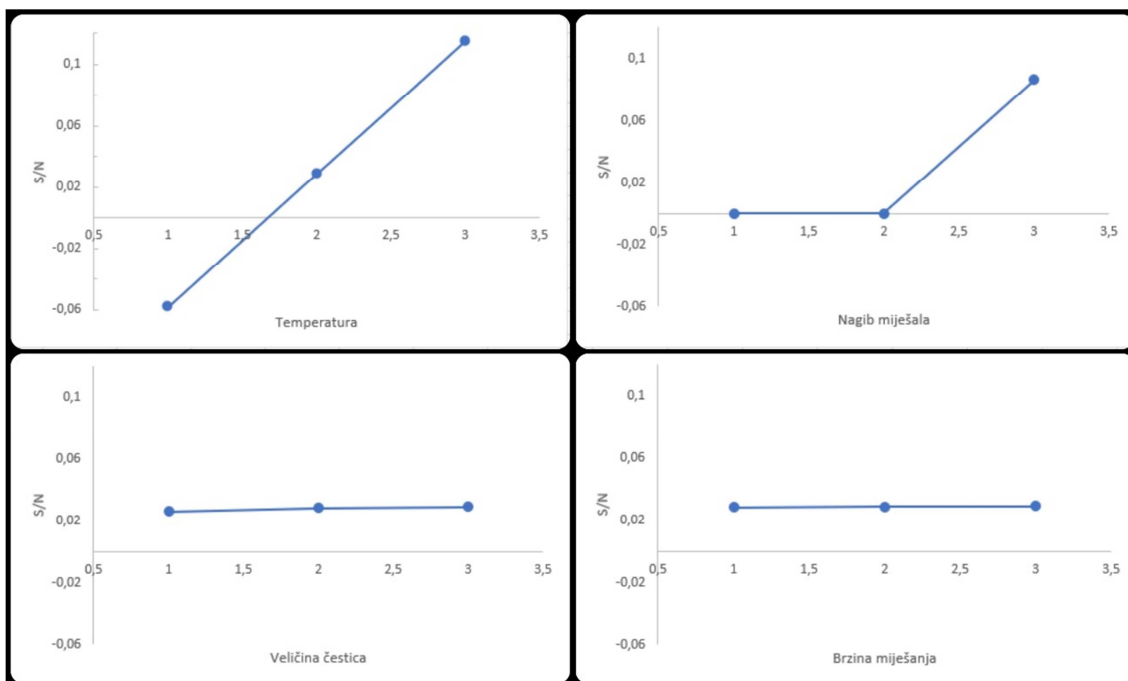
**Tablica 5.** Rezultati eksperimenta

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	$q_e / \text{mmol g}^{-1}$	$S/N_{LB}$
<b>1.</b>	1	1	1	1	0,99	-0,0873
<b>2.</b>	1	2	2	2	0,99	-0,0873
<b>3.</b>	1	3	3	3	1	0
<b>4.</b>	2	1	2	3	1	0
<b>5.</b>	2	2	3	1	1	0
<b>6.</b>	2	3	1	2	1,01	0,0864
<b>7.</b>	3	1	3	2	1,01	0,0864
<b>8.</b>	3	2	1	3	1,01	0,0864
<b>9.</b>	3	3	2	1	1,02	0,1720

$S/N_{FL}$  omjer za svaki parametar i važnost pojedinog parametra za ovaj proces su prikazani u Tablici 6. i na Slici 18.

**Tablica 6.** Prikaz važnosti pojedinog parametra za proces

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Razina 1</b>	-0,058197	-0,0002850	0,025820	0,028236
<b>Razina 2</b>	0,028809	-0,000290	0,028236	0,028520
<b>Razina 3</b>	<b>0,114953</b>	<b>0,086144</b>	<b>0,028809</b>	<b>0,028809</b>
<b>Razlika</b>	0,173150	0,086433	0,000573	0,000573
<b>Prioritet</b>	1	2	3,5	3,5



**Slika 18.** Prikaz  $S/N_{FL}$  za ispitivani sustav

S obzirom na rezultate prikazane u Tablici 6. i na Slici 18. može se zaključiti da optimalni uvjeti za provedbu eksperimenta su A3, B3, C3 i D3, tj. temperatura od 33°C, nagib lopatica miješala od 70°, veličina čestica od 90-100 $\mu$ m i brzina vrtnje miješala od 366 okretaja u minuti.

Osim toga može se vidjeti da najveći utjecaj na ispitivani sustav ima parametar A tj. temperatura, potom parametar B odnosno nagib lopatica miješala. Utjecaj veličine čestica i brzine miješanja je zanemariv. Razlog je u tome što su ispitivane veličine čestica u području veličina kod kojih se može zanemariti utjecaj unutarfazne difuzije odnosno korištene brzine miješanja su u području u kojem se može zanemariti utjecaj međufazne difuzije. Zbog toga se reakcija odvija u kinetičkom području i jedini utjecaj na brzinu izmjene, a time i na količinu izmijenjenog bakra ima temperatura, kroz konstantu brzine kemijske reakcije, i nagib lopatica koji najvjerojatnije utječe na vrijeme homogenizacije pa time opet i na količinu izmijenjenog bakra.

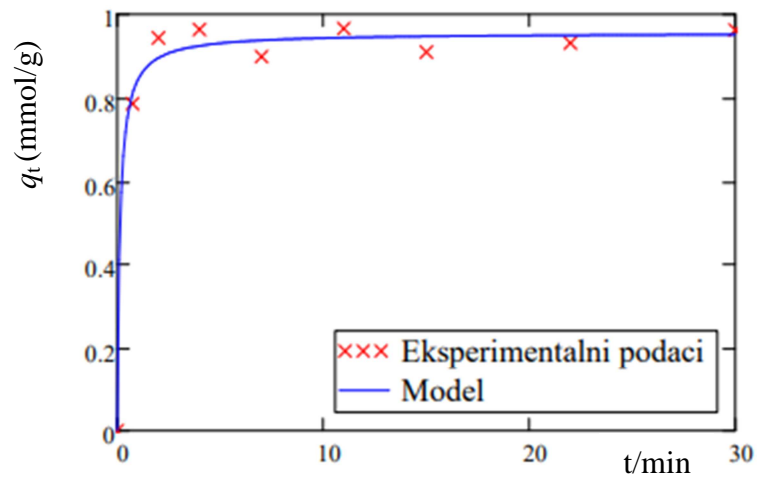
Nakon provedbe Taguchijeve optimizacije pri optimalnim uvjetima za provođenje eksperimenta ispitana je i kinetika ionske izmjene, a dobiveni rezultati prikazani su u Tablici 7.

**Tablica 7.** Eksperimentalni kinetički podatci

Vrijeme / min	Koncentracija / mmol L <sup>-1</sup>	q <sub>t</sub> / mmol/g
0	4,9607	0
0,75	1,0276	0,787
2	0,2432	0,944
4	0,1429	0,964
7	0,4629	0,9
11	0,1284	0,966
15	0,4095	0,91
22	0,3023	0,932
30	0,1507	0,962

Dobiveni eksperimentalni kinetički podaci testirani su korištenjem Ritchievog modela – kinetički model reakcije drugog reda - pri čemu su metodom nelinearne regresije određene konstanta brzine kemijske reakcije (7,475 mmol/g min) i maksimalna količina bakra koja se može izmijeniti na zeolitu za dane uvijete rada (0,956 mmol/L).

Izračunom RMSE (eng. *root-mean-square error*) određena je razlika (greška) između eksperimentalnih podataka i podataka pretpostavljenih Ritchievim modelom. Primjenom podataka dobivenih u ovom eksperimentalnom radu dobivena vrijednost RMSE iznosi 0,034 što upućuje na dobro podudaranje eksperimentalnih podataka i modela što se može vidjeti i na Slici 19. na kojoj je prikazana usporedba Ritchievog kinetičkog modela s dobivenim eksperimentalnim podacima. Na osnovu ovoga može se potvrditi da se ispitivana reakcija odvija u kinetičkom području i da je drugog reda.



**Slika 19.** Usporedba eksperimentalnih podataka s Ritchievim modelom



#### **4. ZAKLJUČAK**

U ovom završnom radu ispitivanja su podijeljena u tri dijela. U prvom dijelu se ispitivao utjecaj nagiba lopatica PBT miješala na stanje potpune suspenzije zeolita 13X, u drugom optimalne vrijednosti ispitivanih procesnih varijabli za postizanje maksimalne izmjene bakra na zeolitu primjenom Taguchijeve metode i u trećem kinetička analiza pri optimalnim uvjetima koji su definirani primjenom Taguchijeve metode.

Na osnovu provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Povećanjem nagiba PBT miješala u rasponu od 30° do 70° smanjuje se minimalna brzina vrtnje potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije zeolita 13X,
- Povećanjem nagiba PBT miješala opada vrijednost zakretnog momenta što je posljedica kritične brzine miješanja,
- Korištenjem Taguchijeve metode ispitao se utjecaj temperature otopine, nagiba miješala, veličine čestica zeolita i brzine vrtnje miješala na izmjenu bakrovih iona na zeolit 13X,
- Optimalni procesni uvjeti određeni su korištenjem „veće je bolje“ značajke,
- Rezultati ukazuju da najveći utjecaj na proces imaju temperatura otopine i nagib lopatica PBT miješala, dok veličina čestica zeolita i brzina vrtnje miješala ne utječu značajnije na proces. Kako bi se postigla najveća izmjena iona između zeolita i otopine, temperaturu otopine potrebno je održavati na 33°C, koristiti miješalo s nagibom lopatica od 70°, veličina čestica zeolita trebaju biti od 90 do 100µm, a brzina okretaja miješala 366 okretaja u minuti,
- Rezultati kinetičkog dijela ispitivanja pokazuju da se reakcija za dane uvjete provedbe eksperimenta odvija u kinetičkom području. Kinetičkom analizom je potvrđeno da je reakcija drugog reda te da Ritchiev model pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima.

## **5. LITERATURA**

1. E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng i S. M. Kresta, Handbook of industrial mixing, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.,(2004.), 34-35.
2. URL:[http://docs.wixstatic.com/ugd/a9aa07\\_6180bf2fa2bc4feb9fdb63e87c64eb34.pdf](http://docs.wixstatic.com/ugd/a9aa07_6180bf2fa2bc4feb9fdb63e87c64eb34.pdf) (27.06.2018.)
3. URL:[http://docs.wixstatic.com/ugd/a9aa07\\_6180bf2fa2bc4feb9fdb63e87c64eb34.pdf](http://docs.wixstatic.com/ugd/a9aa07_6180bf2fa2bc4feb9fdb63e87c64eb34.pdf) (27.06.2018.)
4. URL:[http://docs.wixstatic.com/ugd/a9aa07\\_6180bf2fa2bc4feb9fdb63e87c64eb34.pdf](http://docs.wixstatic.com/ugd/a9aa07_6180bf2fa2bc4feb9fdb63e87c64eb34.pdf) (27.06.2018.)
5. W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott, Unit Operations of Chemical Engineering, McGrawHill, New York,(2001.), 927-943.
6. E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng i S. M. Kresta, Handbok of industrial mixing, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.,(2004.), 405-409.
7. URL:<https://grabcad.com/library/axial-flow-impeller-pitched-blade-turbine-1> (28.06.2018.)
8. S. Ibrahim, S. N. Jasmin, S. D. Wong, I. F. Baker, Zwietering's Equation for the Suspension of Porous Particles and the Use of Curved Blade Impellers, International Journal of Chemical Engineering, vol. 2012, (2012.), 1-13.
9. H. Y. Yen, J. Y. Li, Process optimization for Ni (II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method, Journal of Environment Management 161, (2015.), 344-349.
10. URL:[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392008000200008](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392008000200008) (30.06.2018.)
11. G. Nagpal, A. Bhattacharya, N. B. Singh, Des. Wat. Treat.,57 (2015.), 1-10.
12. M. Ukrainczyk, Planiranje pokusa u industriji, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutrcionizam 5 (3-4), (2010.), 6-105.
13. H. Holzapfel, Zeolites in Chemical Engineering, ProccessIng, (2011.), str. 237-255.
14. URL: <http://originstones.com/minerals/stilbite-cluster-m-1296/> (30.06.2018.)
15. J. Weitkamp, Zeolits and catalysis, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1999.), 175-188
16. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Clinoptilolite> (02.07.2018.)
17. M. L. Occelli, H. E. Robson, Zeolite synthesis, Washington, (1989.)

18. B. Jha, D. N. Sigh, Fly Ash Zeolites, *Advanced Structured Materials* 78, Singapore, (2016.), Chapter 2, 5-9.
19. P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, Herman van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, (2001.), 11-69
20. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/ZSM-5> (02.07.2018.)
21. T. Kovačić, B. Andričić, *Kataliza*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2010.), 120-122.
22. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946507001321> (05.07.2018.)
23. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181116302591> (05.07.2018.)
24. C. Cheung, J. F. Porter, G. McKay, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Wat. Res.* 35 (3) (2001) 605-607.
25. J. I. Dávila-Rangel, M. Solache-Ríos, V. E. Badillo-Almaraz, Comparison of three Mexican aluminosilicates for the sorption of cadmium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 267 (2006) 139-142.
26. A.G. Ritchie, Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 73 (1977) 1650-1652.
27. I. Milanović, Utjecaj promjera radijalnog SBT miješala na stanje potpune suspenzije zeolita, završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, rujan 2017.