

Utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na adsorpciju bakra na zeolitu

Vidović, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:167:797925>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-15**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ NAGIBA LOPATICA TURBINSKOG MIJEŠALA
NA ADSORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU

DIPLOMSKI RAD

MARTINA VIDOVIĆ

Matični broj: 252

Split, listopad 2020.

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

UTJECAJ NAGIBA LOPATICA TURBINSKOG MIJEŠALA
NA ADSORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU

DIPLOMSKI RAD

MARTINA VIDOVIĆ

Matični broj: 252

Split, listopad 2020.

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

IMPACT OF THE TURBINE IMPELLER BLADE ANGLE
ON COPPER ADSORPTION ON ZEOLITE

DIPLOMA THESIS

MARTINA VIDOVIĆ

Parent number: 252

Split, October 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije
Smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

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

Pomoć pri izradi: Anita Bašić, dipl. ing.

UTJECAJ NAGIBA LOPATICA TURBINSKOG MIJEŠALA NA ADSORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU

Martina Vidović; 252

Sažetak:

U ovom radu ispitan je utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na adsorpciju bakra na zeolitu i utrošak snage miješanja pri stalnoj temperaturi suspenzije. Za pripremu otopine koja sadrži Cu^{2+} ione koristio se $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kao adsorbens koristio se zeolit NaX čestica veličine od 0,063 do 0,090 mm. Eksperiment se proveo u šaržnom reaktoru s razbijalima virova. Kako bi se sagledao utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na kinetiku adsorpcije, provedeni su eksperimenti s turbinskim miješalom s četiri lopatice čiji je nagib varirao od 30° do 90° . Da reakcija prati kinetiku drugoga reda pokazala je izvršena kinetička analiza eksperimentalnih podataka Ritchievim i Weber-Morrisovim modelom. Dobiveno je vrlo dobro slaganje dobivenih podataka s Ritchievim modelom. Rezultati ispitivanja pokazali su i da se povećanjem nagiba lopatica turbinskog miješala smanjuje utrošak snage miješanja.

Ključne riječi: zeolit NaX, kinetika adsorpcije, nagib lopatica turbinskog miješala

Rad sadrži: 44 stranica, 24 slika, 5 tablica, 49 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek – član
3. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović – član – mentor

Datum obrane: 28. listopada 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical technology: Chemical Engineering
Orientation: Materials

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 28.

Mentor: Ph. D. Sandra Svilović, associate professor
Technical assistance: Anita Bašić, mag. ing. cheming.

IMPACT OF THE TURBINE IMPELLER BLADE ANGLE ON COPPER ADSORPTION ON ZEOLITE

Martina Vidović; 252

Abstract:

In this work, the impact of the turbine impeller blade angle on the copper adsorption on zeolite and the power consumption at a constant suspension temperature was investigated. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was used to prepare solutions containing Cu^{2+} ions. Zeolite NaX particles with a size of 0.063 to 0.090 mm are used as an adsorbent. The experiment was conducted in a batch reactor with baffles. An influence of impeller blade angle on adsorption kinetics has been investigated using four-blade turbine, whose angle was varied from 30° to 90° . Kinetic analysis of the experimental data, by the Ritchie and Weber-Morris model, showed that the reaction follows the kinetics of the second order. It was, also, found that by increasing the turbine impeller blade angle the power consumption decreases.

Keywords: zeolite NaX, adsorption kinetics, turbine impeller blade angle

Thesis contains: 44 pages, 24 figures, 5 tables, 49 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, full professor – chair person
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, assistant professor – member
3. Ph. D. Sandra Svilović, associate professor – supervisor

Defence date: October 28th 2020.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za Kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović, u razdoblju od srpnja do listopada 2020. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na predloženoj temi, stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem asistentici Aniti Bašić mag. ing. cheming. na pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela rada kao i na velikoj pomoći i savjetima pri pisanju ovog rada.

Zahvaljujem se i svojim prijateljima na divnim uspomenama koje ću zauvijek nositi u sjećanju. Hvala i mojoj cijeloj obitelji.

A za kraj, najveće hvala mojim roditeljima i bratu jer su vjerovali u mene i bili mi bezuvjetna potpora tijekom studiranja. Njima posvećujem ovaj rad.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. odrediti minimalnu brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS} , za nagibe lopatica miješala pod kutovima od 30° , 45° , 70° i 90°
2. odrediti zakretni moment, τ , pri srednjim vrijednostima N_{JS}
3. izračunati utrošak snage miješanja pri stanju potpune suspenzije čestica zeolita
4. pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata trihidrata
5. ispitati kinetiku adsorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX za četiri turbinska miješala različitih nagiba lopatica
6. usporediti dobivene eksperimentalne podatke s podacima dobivenim Ritchievim i Weber–Morrisovim kinetičkim modelom.

SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na adsorpciju bakra na zeolitu i utrošak snage miješanja pri stalnoj temperaturi suspenzije. Za pripremu otopine koja sadrži Cu^{2+} ione koristio se $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kao adsorbens koristio se zeolit NaX čestica veličine od 0,063 do 0,090 mm. Eksperiment se proveo u šaržnom reaktoru s razbijalima virova. Kako bi se sagledao utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na kinetiku adsorpcije, provedeni su eksperimenti s četiri različita nagiba lopatica. Da reakcija prati kinetiku drugoga reda pokazala je izvršena kinetička analiza eksperimentalnih podataka Ritchievim i Weber-Morrisovim modelom. Dobiveno je vrlo dobro slaganje dobivenih podataka s Ritchievim modelom. Rezultati ispitivanja pokazali su i da se povećanjem nagiba lopatica turbinskog miješala smanjuje utrošak snage miješanja.

Ključne riječi: zeolit NaX, kinetika adsorpcije, nagib lopatica turbinskog miješala

SUMMARY

In this work, the impact of the turbine impeller blade angle on the copper adsorption on zeolite and the power consumption at a constant suspension temperature was investigated. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was used to prepare solutions containing Cu^{2+} ions. Zeolite NaX particles with a size of 0.063 to 0.090 mm are used as an adsorbent. The experiment was conducted in a batch reactor with baffles. An influence of impeller blade angle on adsorption kinetics has been investigated using four-blade turbine, whose angle was varied from 30° to 90° . Kinetic analysis of the experimental data, by the Ritchie and Weber-Morris model, showed that the reaction follows the kinetics of the second order. It was, also, found that by increasing the turbine impeller blade angle the power consumption decreases.

Keywords: zeolite NaX, adsorption kinetics, turbine impeller blade angle

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. ZEOLITI	3
1.1.1. STRUKTURA ZEOLITA.....	4
1.1.2. SVOJSTVA ZEOLITA.....	6
1.1.2.1. KEMIJSKA SVOJSTVA ZEOLITA.....	6
1.1.2.2. FIZIKALNA SVOJSTVA ZEOLITA.....	6
1.1.2.3. SVOJSTVA ADSORPCIJE I IONSKE IZMJENE	7
1.1.3. VRSTE ZEOLITA	9
1.1.3.1. PRIRODNI ZEOLITI	9
1.1.3.2. SINTETSKI ZEOLITI.....	10
1.1.3.3. ZEOLIT NaX.....	10
1.2. MIJEŠANJE.....	12
1.2.1. DIZAJN SUSTAVA	13
1.2.2. TIPOVI CIRKULACIJE FLUIDA U POSUDI ZA MIJEŠANJE	15
1.2.3. SUSPENDIRANJE.....	17
1.2.3.1. STANJA SUSPENZIJE.....	17
1.2.3.2. SNAGA MIJEŠANJA	19
1.3. KINETIČKI MODELI.....	21
1.3.1. RITCHIEV MODEL.....	21
1.3.2. WEBER–MORRISOV MODEL	22
2. EKSPERIMENTALNI DIO	24
2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI	25
2.1.1. MATERIJALI.....	25
2.1.2. INSTRUMENTI I APARATURA.....	25
2.2. POSTUPAK RADA	27

3. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
3.1. ODREĐIVANJE KRITIČNE BRZINE VRTNJE MIJEŠALA, ZAKRETNOG MOMENTA I UTROŠKA SNAGE	31
3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI REZULTATI	33
3.3. ANALIZA KINETIČKIH PODATAKA.....	35
4. ZAKLJUČAK.....	38
5. LITERATURA	40

UVOD

Zeoliti su mikroporozni kristalni alumosilikati posebnih strukturnih i kemijskih svojstava, prirodnog ili sintetskog porijekla koji su zbog karakterističnih dimenzija pora, velike specifične površine, dobrih ionskoizmjenjivačkih svojstava te mogućnosti modificiranja pronašli primjenu u mnogim granama kao molekulska sita, adsorbensi, ionski izmjenjivači i katalizatori.

Miješanje je operacija koja se definira kao smanjenje nehomogenosti sustava koji se miješa u kemijskom, temperaturnom i mehaničkom smislu, odnosno operacija kojom se poboljšava prijenos tvari i energije. Miješala koja se koriste u operaciji miješanja mogu razviti aksijalni, radijalni ili tangencijalni tok kapljevine. Kod operacije miješanja često se koriste razbijala virova kako bi spriječila površinsku aeraciju. Suspendiranje je operacija miješanja kod koje se unutar kontinuirane kapljevite faze suspendira kruta faza. Različiti postupci zahtijevaju ostvarivanje različitih stanja suspenzije. Najčešće se teži postizanju stanje potpune suspenzije, koje se ostvaruje pri kritičnoj brzini vrtnje miješala, tj. minimalnoj brzini miješala, N_{JS} . N_{JS} je važna zbog ekonomičnosti procesa, iznad te brzine prijenosne pojave u suspenziji se ne ubrzavaju značajno, ali raste potrošnja energije.

Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na proces adsorpcije u kotlastom reaktoru opremljenim s razbijalima virova kod kritične brzine vrtnje miješala. Za definirane uvjete stanja potpune suspenzije izračunat je i utrošak snage miješanja, a da bi se pronašao kinetički model koji najbolje opisuje zbivanja u ispitivanom sustavu otopina bakra – zeolit za dobivene eksperimentalne kinetičke podatke urađena je kinetička analiza.

1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Zeoliti su kristalni mikroporozni alumosilikati¹ jedinstvene prostorno mrežne strukture sastavljene od AlO_4^- i SiO_4 tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika.² Nastaju u prirodi vulkanskom aktivnošću, no mogu se sintetizirati i u laboratoriju pa razlikuju se prirodni i sintetski zeoliti. Danas je poznato preko 200 različitih tipova zeolita od kojih samo pedesetak ima prirodne analoge.²

Švedski kemičar Axel Fredrik Cronstedt bio je prvi koji je opisao zeolite 1756. godine. Tijekom istraživanja uočio je da se novootkriveni mineral stilbit (Slika 1.) prilikom zagrijavanja ponaša kao da vrije poradi čega ga je nazvao zeolitom tj. "vrijućim kamenom" (grč. *zeo* – vriti i *lithos* – kamen).



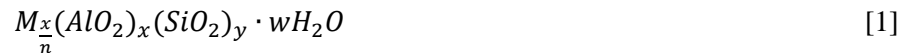
Slika 1. Mineral stilbit³

Zeoliti se koriste u različitim komercijalnim postupcima. Koriste se kao ionskoizmjenjivački reagensi za uklanjanje Ca^{2+} i Mg^{2+} iona iz "tvrde" vode, te kao katalizatori u vodećim procesima u industriji rafinerije nafte tj. kod katalitičkog krekiranja kapljevina (FCC) (engl. *Fluid Catalytic Cracking*) i hidrokrekiranja (HC) (engl. *Hydro – Cracking*). Zeoliti se koriste i kao adsorbensi, kao sredstva za poboljšanje svojstava tla i sredstva za oslobađanje hranjivih tvari u vrtlarstvu te kao selektivna sredstva za uklanjanje radioaktivnih izotopa (npr. ^{137}Cs i ^{90}Sr) iz vodotoka zagađenih voda.¹

1.1.1. STRUKTURA ZEOLITA

Zeolite izgrađuje trodimenzionalna mreža AlO_4^- i SiO_4 tetraedara koji su spojeni zajedničkim kisikovim atomima. Kako bi se neutralizirao negativan naboj u AlO_4^- tetraedru u strukturu rešetku se ugrađuju hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi, kao što su Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} koje karakterizira velika pokretljivost.

Formula jedinične ćelije zeolita može se prikazati kao:

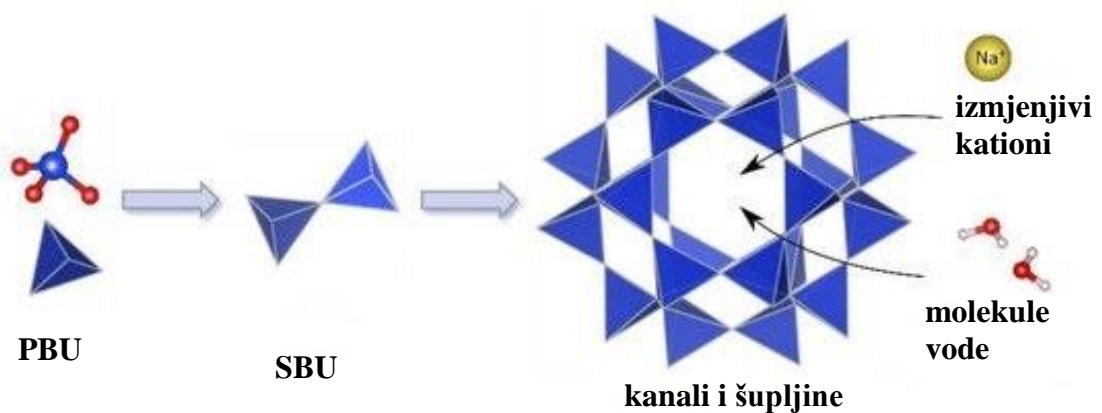


gdje je:

- M – kation alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala
- n – nabojni broj kationa M
- w – broj molekula vode
- x – broj tetraedarski koordiniranih iona aluminijskih po jediničnoj ćeliji
- y – broj tetraedarski koordiniranih iona silicijevih po jediničnoj ćeliji
- x+y – ukupni broj tetraedara po jediničnoj ćeliji.

Omjer y/x je atomski omjer Si/Al i ima vrijednost od 1 do 5, ovisno o strukturi rešetke zeolita.⁴

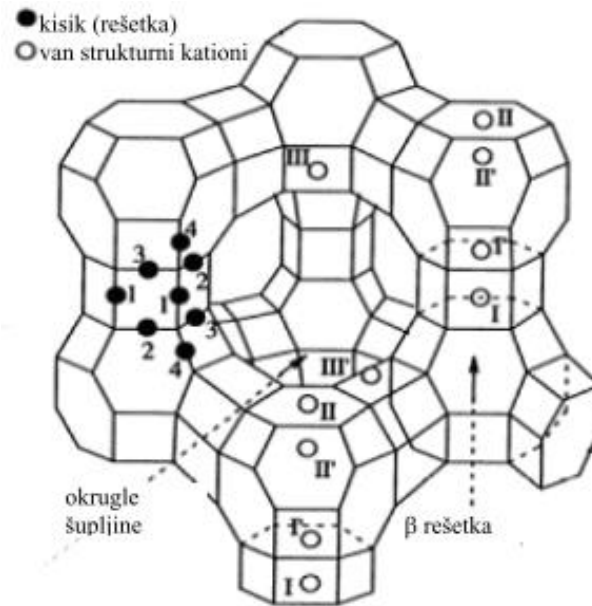
Primarne strukturne jedinice, AlO_4^- i SiO_4 tetraedri tzv. PBU jedinice, unutar zeolitne strukture grade dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice, SBU jedinice, čijom kombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture karakteristične za zeolite (Slika 2.).⁵



Slika 2. Strukturne jedinice zeolita⁶

Struktura zeolita specifična je i jedinstvena u odnosu na ostale alumosilikate i druge kristalne materijale. Očituje se u postojanju strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određene veličine i oblika.⁴

Kristalna struktura zeolita faujazita (FAU), koji je analog zeolitu NaX, prikazana je na slici 3.



Slika 3. Kristalna struktura faujasita⁷

Porozne materijale karakterizira određena raspodjela veličina pora koje su statistički raspoređene u različitim smjerovima. Kod zeolita veličina i oblik šupljina i kanala, kao i njihovi međusobni odnosi, konstantni su i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita.² Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu. Voda čini 10 – 25% mase zeolita, a uklanja se zagrijavanjem zeolita pri temperaturama do 400 °C.⁴

Zeoliti se mogu klasificirati u različite grupe u ovisnosti o veličini njihovih kanala:

- 12 – člani kisikov prsten, zeoliti s velikim porama kao što su X i Y
- 10 – člani prsten, zeoliti srednje veličine pora kao što je ZSM-5
- 8 – člani prsten, zeoliti s malim porama kao što je A, zeolit erionit, habazit
- 6 – člani prstenovi, poput solidata
- znanstvenici su uspješno sintetizirali i novi alumofosfatni materijal s 18 – članim prstenovima.⁸

1.1.2. SVOJSTVA ZEOLITA

Zbog jedinstvenog sustava pora zeolite karakterizira svojstvo selektivnost oblika. Sterička i difuzijska ograničenja koja su rezultat zeolitne strukture mogu praviti razliku među molekulama reaktanata i produkata ovisno o njihovim oblicima i tako pogodovati stvaranju poželjnih produkata. Prinos na željenom proizvodu u zeolitu može se poboljšati utjecajem na difuzijska svojstva i kemijsku kinetiku.⁹ Zeoliti imaju sposobnost apsorbirati znatan udio – možda polovinu vlastitog volumena, ovisno o vrsti zeolita i kapljevina s kojima su u kontaktu.¹⁰

Sljedeća svojstva čine zeolite atraktivnim kao katalizatore, sorbente i ionske izmjenjivače:

- dobro definirana kristalna struktura
- velika unutrašnja površina ($> 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
- jednolike pore
- dobra toplinska stabilnost
- pojava vrlo kiselih mjesta pri izmjeni iona s protonima
- sposobnost sorbiranja i koncentriranja ugljikovodika.⁸

1.1.2.1. KEMIJSKA SVOJSTVA ZEOLITA

Zeolitnu strukturu u najvećoj mjeri izgrađuju silicijev i aluminijski oksid, a od ostalih oksida najčešći su: kalcijev oksid, željezovi oksidi, magnezijev oksid, kalijev oksid i natrijev oksid, zajedno s molekulama vode i/ili kationima u porama i šupljinama. Određeni dio mase zeolita gubi se zagrijavanjem zbog gubitka vode. Kapacitet izmjene kationa, adsorpcijska svojstva i pH neka su od kemijskih svojstava za koje se smatra da ovise o kemijskom sastavu sintetiziranih proizvoda.⁹

1.1.2.2. FIZIKALNA SVOJSTVA ZEOLITA

Najopćenitija fizikalna svojstva zeolita su njihova volumna i relativna gustoća te površinska tvrdoća.

Volumna gustoća i relativna gustoća zeolita (negdje između 2 i 2,4), svojstvo je koje se može direktno povezati s poroznošću zeolita. Mjera je volumena pora u zeolitu i kapaciteta izmjene kationa (engl. *cation exchange capacity* CEC).

Površinska tvrdoća zeolita iznosi oko 3 – 5 kg što može biti neizravno povezano s njegovom specifičnom težinom.

Važnim fizikalnim svojstvima zeolita smatraju se:

- specifična površina
- volumen praznina koji se može izravno povezati s kapacitetom izmjene kationa sintetiziranog proizvoda
- polumjer pora R_p (ovaj parametar pomaže u proučavanju adsorpcijskih svojstava zeolita kao adsorbensa)
- veličina čestica zeolita (varira od 2 μm (za masivni – NaX) do 800 nm (za mikro – NaX) i od 20 do 100 nm za nano – NaX zeolit).⁹
- pokazuju dobru otpornost na temperaturu i ionizacijsku radijaciju.⁴

1.1.2.3. SVOJSTVA ADSORPCIJE I IONSKE IZMJENE

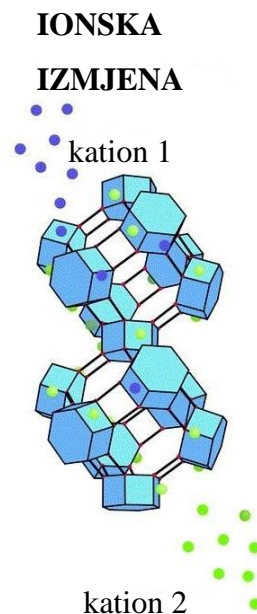
Adsorpcijska svojstva zeolita temelje se na Brønsted-Lewis-ovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u zeolitnoj strukturi. Kisikov atom koji povezuje AlO_4^- i SiO_4 tetraedre je proton akceptor i ima negativan naboj. Taj kisikov atom predstavlja potencijalno mjesto adsorpcije za pozitivne ione ili polarne organske molekule. Zeoliti se najčešće koriste za adsorpciju CO , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , Ar , O_2 , N_2 , H_2O , H_2 , He , Kr , Xe , CH_2OH , freona i formaldehida.^{9,10}

Adsorpcijska i ionskoizmjenjivačka svojstva zeolita proizlaze iz njihove jedinstvene kristalne strukture. U zeolitnu strukturu ugrađuju se različiti kationi (npr. Na^+ , K^+ , NH_4^+) tijekom procesa sinteze ili interakcije s okolnim medijem. Navedeni kationi uravnotežuju, odnosno neutraliziraju negativan naboj na površinama pora u zeolitima.^{9,10} Budući da su vezani slabim elektrostatskim vezama za alumosilikatnu strukturu, vrlo su pokretljivi i mogu se izmjenjivati s kationima iz otopina koje su u kontaktu sa zeolitom.¹¹ Istodobno strukturni atomi aluminijska i silicijeva međusobno su, preko zajedničkog atoma kisika, vezani kemijskim (kovalentnim) vezama. Količina izmjenjivih kationa u zeolitu (ovisi o kemijskom i strukturnom sastavu zeolita) zove se

kation – izmjenjivačka jakost i obično se iskazuje u miliekvivalentima izmjenjivih kationa po gramu zeolita.^{4,12}

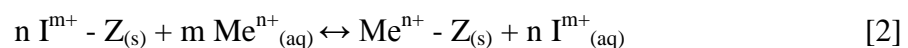
Kationi teških metala poput Rb, Cs, Zn, Sr, Ba, Cu, Co, Pb, Ag, Cd, Hg i Cr imaju afinitet prema zeolitima (svojstvo prema kojem se ioni vežu različitom jačinom na zeolit), premda selektivnost zeolita za izmjenu ovisi o vrsti zeolita, prirodni izmjenjivih kationa (naboj, hidratizirana molekulska veličina kationa, njihova koncentracija u mediju), molarnom omjeru Si/Al u strukturi zeolita i temperaturi. Na temelju navedenih svojstava, utvrđeno je i da zeoliti adsorbiraju plinove i separiraju ih za korisne industrijske postupke.⁹

Zeoliti se ubrajaju u najvažnije anorganske kationske izmjenjivače (Slika 4.).



Slika 4. Shematski prikaz primjene zeolita kao ionskog izmjenjivača¹³

Ionska izmjena na zeolitu je reverzibilan proces u kojem se kationi iz zeolita izmjenjuju s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu, što se može prikazati jednačinom:¹²



gdje je:

- Z – matrica zeolita
- I^{m+} – izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture (Na, K, Ca, Mg)
- Me^{n+} – metalni kation u vodenoj otopini naboja n.

1.1.3. VRSTE ZEOLITA

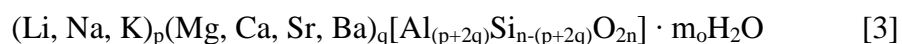
Zeoliti se u prirodi javljaju kao minerali u nalazištima širom svijeta,¹³ najviše u Bugarskoj, Rumunjskoj, Srbiji, Hrvatskoj, Italiji, Mađarskoj, Sloveniji, Slovačkoj, Grčkoj, Turskoj, zatim Rusiji, Kini, Australiji, te u mnogim državama SAD-a.⁴ Ipak, većina materijala koji se koriste u industriji sintetiziraju se hidrotermalnim postupcima. U ovim se postupcima vodeni sintetski gel koji sadrži Si, Al i odgovarajuće katione tretira pri visokom pH, umjerenim temperaturama i tlaku. Dobiveni materijal polako kristalizira. I prirodni, kao i sintetski zeoliti hidratizirani su i sadrže velike količine vode zatvorene u svojim porama.¹³ Voda iz pora zeolita lako se može ukloniti zagrijavanjem, bez narušavanja strukture zeolita. Suhi kristali posjeduju strukturu sličnu pčelinjem saću (Slika 3.).⁹

Ovisno o molarnom omjeru Si/Al zeoliti se klasificiraju na nisko, srednje i visoko silicijske zeolite. Neki od nisko silicijskih zeolita su analkim (ANA), NaX (FAU) i natrolit (NAT), u srednje silicijske zeolite ubrajaju se habazit (CHA), modernit (MOR) i NaY (FAU), dok su neki od visoko silicijskih zeolita ZSM – 5 (MFI) i β -zeolit (BEA).⁹

1.1.3.1. PRIRODNI ZEOLITI

Zeoliti u prirodi nastaju godinama kao kristali u malim šupljinama bazaltnih stijena ili kao vulkanski tufovi, u geološkim okruženjima kao što su alkalne pustinje, jezerski sedimenti, slivovi pepela i morski sedimenti na relativno niskim temperaturama, u prirodnim uvjetima (oscilacije temperature, različite geografske lokacije i vrste tla, vlažnost).⁹

Prirodne zeolite prikazuje se sljedećom formulom:



gdje je:

- p – broj monovalentnog metalnog iona
- q – broj dvovalentnih metalnih iona
- n – polovica broja kisikovih atoma
- m_o – broj molekula vode.⁹

1.1.3.2. SINTETSKI ZEOLITI

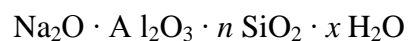
U sintetske zeolite ubrajaju se zeoliti koji se sintetiziraju odgovarajućim kemijskim postupcima. Sintetizirani zeoliti su ujednačeniji i čistiji u odnosu na prirodne vrste promatra li se njihova rešetkasta struktura, veličina pora i ćelija. Vrste sintetskih zeolita ovise o uvjetima pri kojima se sintetiziraju tj. o temperaturi, tlaku, koncentraciji otopine reagensa, pH, procesu aktiviranja i razdoblju starenja, sadržaju SiO_2 i Al_2O_3 u sirovinama. Kao glavne sirovine za sintezu sintetskih zeolita koriste se čiste kemikalije bogate silicijevim dioksidom i glinicom, minerali ili nusproizvodi u industriji. Leteći pepeo, jeftin i dostupan industrijski nusproizvod termoelektrana na ugljen, bogat je mineralima koji sadrže silicijev dioksid i glinicu, stoga se često koristi kao materijal za sintezu sintetskih zeolita.⁹

Zeoliti tipa A, X, Y, P i NaPl su dobro poznati sintetski zeoliti, sintetizirani iz letećeg pepela i imaju širi raspon industrijske primjene od prirodnih zeolita.⁹ Utvrđeno je da je učinkovitost prirodnih zeolita u uklanjanju radioaktivnog otpada iz okoliša (Cs i Sr radionuklidi) manja od učinkovitosti sintetskih zeolita. Sintetski zeoliti pokazuju mnogo veću adsorpcijsku sposobnost za ione teških metala (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) od prirodnih zeolita. Prednost sintetskih zeolita pred prirodnim je i znatno veća veličina pora, koja omogućuje sorpciju većih molekula, npr. utvrđeno je da sintetski zeoliti imaju dvostruko veće kapacitete za sorpciju ulja od prirodnih pa se stoga mogu koristiti kao učinkovitija sredstva za čišćenje izljeva nafte. Nedostatak sintetskih zeolita je što su uglavnom sintetizirani u obliku sitnozrnatog i visoko disperzivnog praha što ograničava njihovu primjenu.¹⁴

1.1.3.3. ZEOLIT NaX

NaX ili zeolit X je zeolit s niskim sadržajem silicijeva dioksida¹⁵ koji pronalazi primjenu u industriji kao ionski izmjenjivač, adsorbens i katalizator.² Prvi put je sintetiziran između 1945. i 1954. Sintetizirali su ga Milton i Breck zajedno sa zeolitima tipa A i Y. Od 1962. američka naftna kompanija Mobil Oil zeolit NaX koristi kao katalizator za katalitičko krekiranje.¹⁶

Njegova kristalna struktura, kao i kristalna struktura sintetskog zeolita Y analogna je prirodnom mineralu faujasitu (Slika 3.), opće formule:



[4]

gdje je n količina silikata, a x količina vode u zeolitu.

Struktura zeolita X i Y je ista. Ono po čemu se ova dva sintetska zeolita razlikuju je molarni omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Kod zeolita X ovaj se omjer kreće između 2 i 3, a kod zeolita Y između 3 i 6.² Omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utječe na stupanj hidrofilnosti zeolita. Tako su zeoliti s visokim udjelom silikata hidrofobni, odnosno ne vlaže se i vežu ugljikovodike iz smjese, dok su zeoliti s niskim udjelom silikata hidrofilni, imaju puno slobodnih kationa i veliki afinitet prema polarnim molekulama, odnosno na njima se može adsorbirati veći broj molekula vode.¹⁷

Na slici 5 prikazani su mineral prirodnog zeolita faujasita (Slika 5.a) i njegov analog NaX (Slika 5.b).



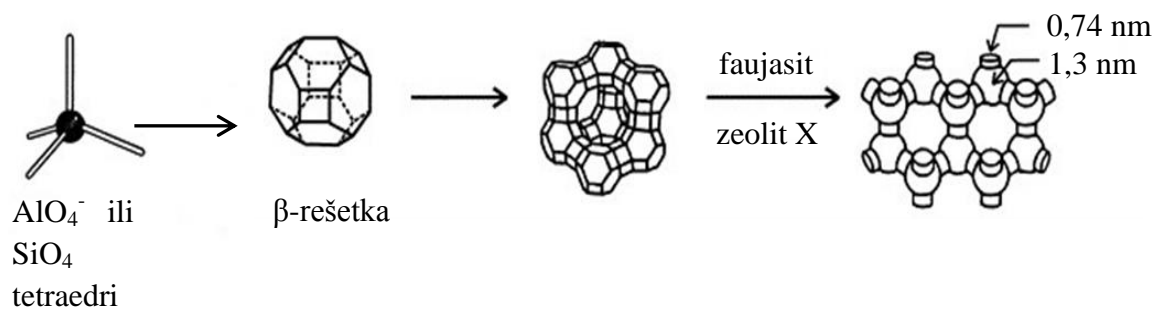
a) mineral prirodnog zeolita faujasita



b) sintetski zeolit NaX

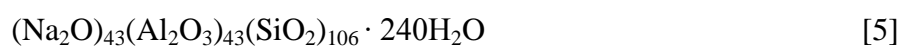
Slika 5. FAU zeoliti^{18,19}

FAU tipovi zeolita imaju velik promjer pora i visok sadržaj natrija.¹⁵ Osnovu strukture zeolita X i Y čine solidatne jedinice koje su međusobno spojene šesterostranim prizmama. Zbog ovakvog povezivanja solidatnih jedinica, strukture zeolita X i Y mogu se poistovjetiti sa strukturom dijamanta. Zeolit X nastaje povezivanjem β -rešetki preko dvostrukog šesteročlanog prstena (Slika 6.). Jedinična ćelija zeolita X sastoji se od osam okruglih šupljina, osam β -rešetki i šesnaest heksagonalnih prizmi te sadrži 192 TO_4 tetraedra ($T = \text{Si}$ ili Al). Promjer okruglih šupljina iznosi 1,3 nm i do njih se može doći kroz dvanaestočlane prstenaste kanale promjera 0,74 nm, dok promjer šestočlanih prstena na β rešetki iznosi 0,25 nm.⁷



Slika 6. Nastajanje i struktura zeolita X²⁰

Kemijski sastav jedinične ćelije zeolita X je:²



Sinteza zeolita NaX se odvija kroz dva stupnja. Prvi je toplinska aktivacija kaolina na visokoj temperaturi (400 – 1000 °C), pri čemu se dobiva produkt zvan metakaolin, a sam postupak zove se metakaolinizacija. Drugi je zeolitizacija, reakcija metakaolina u lužnatoj sredini sa SiO_2 u suvišku, koji pospješuje kristalizaciju zeolita. Na sam prinos produkta utječe temperatura pri kojoj se vrši metakaolinizacija.^{15,21}

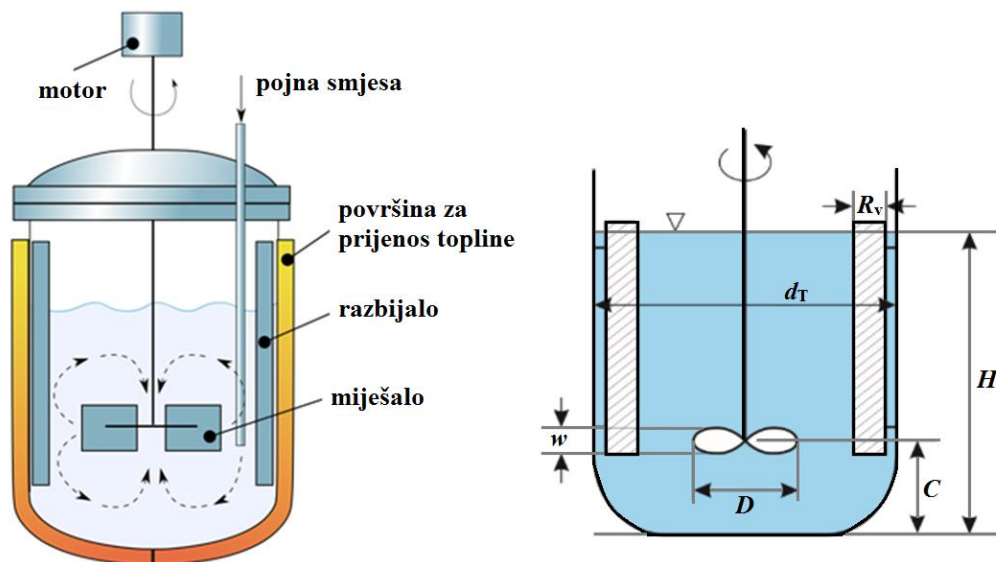
1.2. MIJEŠANJE

Miješanje je operacija u kemijskom inženjerstvu kojoj je cilj homogenizirati smjesu dviju ili više kapljevina i/ili krutina s miješalom ili bez njega.²² U kemijskom inženjerstvu miješanje se primjenjuje kada se u nekoj količini materijala želi uspostaviti ujednačenost u kemijskom, mehaničkom i temperaturnom pogledu.²³ Ovisno o broju faza koje sudjeluju u operaciji miješanja, ono se može odvijati u jednofaznim i u višefaznim sustavima. Primjer operacije miješanja u jednofaznim sustavima je miješanje prašaka i homogenizacija mješljivih kapljevina. Kod operacije miješanja kapljevina proces postaje složeniji u slučajevima veće razlike u gustoći i viskoznosti tretiranih kapljevina. Primjer miješanja u dvofaznim sustavima je suspendiranje čvrstih čestica u kapljevinu relativno male viskoznosti s ciljem sprječavanja stvaranja nakupina čvrstih čestica i njihovog taloženja. Suspendiranjem čvrstih čestica osiguravaju se

pogodni uvjeti za prijenos tvari i uspješno provođenje kemijske reakcije. Operacije miješanja u višefaznim sustavima obuhvaćaju i miješanje u sustavima plin/kapljevina, miješanje nemješljivih kapljevina te miješanje u trofaznim sustavima.²⁴

1.2.1. DIZAJN SUSTAVA

Kod dizajniranja i projektiranja sustava u kojem će se izvoditi operacija miješanja treba voditi računa o različitim parametrima. Potrebno je ponajprije ispravno odabrati odgovarajuću posudu za operaciju miješanja budući da sama geometrija, dimenzije i konfiguracija odabrane posude imaju utjecaj na mehanizam miješanja. Obično se odabiru posude cilindričnog oblika zaobljenog ili ravnog dna. Osim posude za miješanje potrebno je pravilno odabrati vrstu i veličinu miješala, zatim odrediti njegov položaj u samom sustavu i brzinu vrtnje miješala, kao i odabrati hoće li se operacija miješanja izvoditi u sustavu s ili bez razbijala virova, ovisno o vrsti toka koji se želi postići i sl. Potrebno je odrediti i snagu potrebnu za miješanje.²⁴ Primjer dizajna sustava za miješanje kapljevina i geometrija miješalice dani su slikom 7.



Slika 7. Dizajn i geometrija sustava za miješanje kapljevina^{24,25}

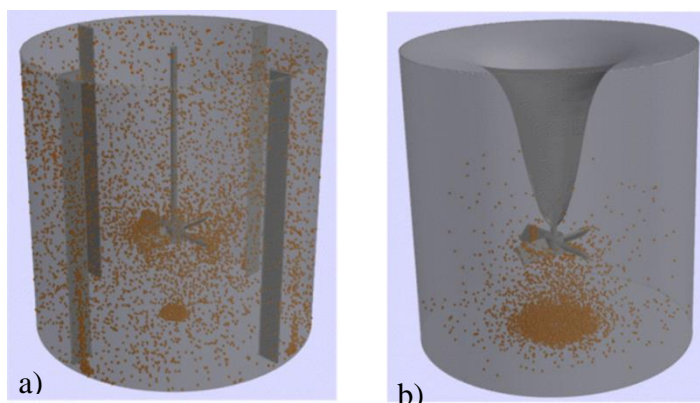
Strujnice kapljevine ispod miješala razlikuju se ovisno o obliku dna posude što ima za posljedicu različitu učinkovitost miješanja. Zaobljeno dno najčešće se odabire za miješanje suspenzija jer se time izbjegavaju tzv. mrtvi prostori u kojima ne dolazi do miješanja, a u kojima se mogu akumulirati čestice. Velike posude za miješanje konstruiraju se s ravnim dnom ili plitkim konusom, dok dublji konusi zahtijevaju nisko smještenu miješala kako bi se i na nižim razinama osigurao željeni tok kapljevine.²⁴ Promjer posude na slici 7 označen je s d_T , a promjer miješala s D , w je visina lopatica miješala, R_v je debljina razbijala, visina kapljevine u posudi označena je s H dok je udaljenost miješala od dna posude označena s C .²⁴

Razbijala virova (Slika 8.) su okomiti elementi.



Slika 8. Primjer razbijala virova²⁶

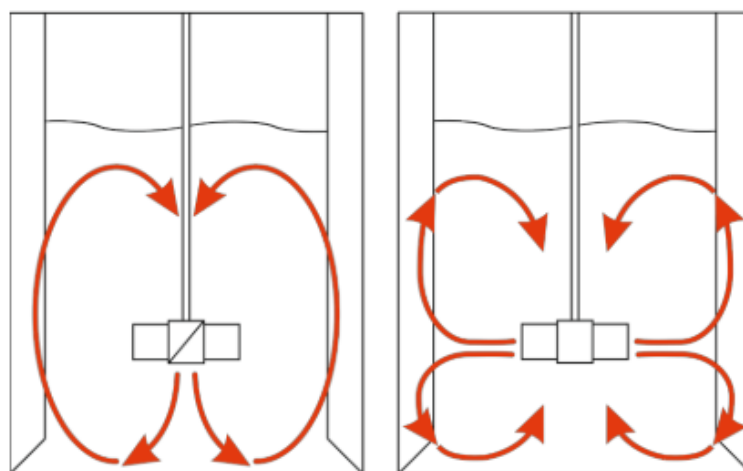
Kako im samo ime kaže, razbijala virova su elementi koji sprječava nastajanje neželjenih vrtloga odnosno virova tijekom operacije miješanja. Nastajanje vrtloga može uzrokovati površinsku aeraciju i nedovoljan stupanj izmiješanosti, što se može vidjeti na slici 9b. Debljina razbijala virova je najčešće 1/10 ili 1/12 od promjera posude za miješanje. Obično se koriste u prijelaznom i turbulentnom hidrodinamičkom režimu. Pri miješanju suspenzija razbijala se smještaju na udaljenost od stijenke posude koja je jednaka 1/2 debljine razbijala. Time se sprječava akumulacija čestica uz njihovu površinu. Za laminarno miješanje kapljevina nije potrebna ugradnja razbijala virova, kao ni kod pravokutnih spremnika, čiji rubovi razbijaju strujnice kapljevine.²⁴



Slika 9. a) mišešalica s razbijalom virova i b) mišešalica bez razbijala virova²⁷

1.2.2. TIPOVI CIRKULACIJE FLUIDA U POSUDI ZA MIJEŠANJE

U posudi za mišešanje mogu se razviti dva osnovna tipa cirkulacije fluida, aksijalni (Slika 10.a) i radijalni tok (Slika 10.b).



a) aksijalni tok fluida

b) radijalni tok fluida




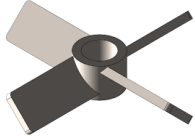



Slika 10. Osnovni tipovi cirkulacije fluida²⁸

Aksijalan tok fluida je tok fluida paralelan s osi rotacije mišešala. Mišešalo usmjerava fluid prema dnu, nakon toga prema vrhu posude pa opet prema mišešalu. Aksijalan tok fluida razvijaju propelerska mišešala i turbinska mišešala s lopaticama nagnutim pod kutom manjim od 90° .²⁸ Radijalni tok fluida je tok fluida okomit na smjer rotacije mišešala. Mišešalo usmjerava fluid u vodoravnom (radijalnom) smjeru, prema zidovima posude gdje se formiraju dva područja. Fluid iznad lopatica struji prema površini, a

fluid ispod lopatica prema dnu posude i potom nastavljaju s gibanjem uz osovinu. Radijalan tok razvijaju turbinska miješala s ravnim lopaticama pod kutom od 90° te disk miješala s ravnim i zakrivljenim lopaticama.^{28,29}

Odabir miješala koje će se koristiti u određenom sustavu ovisi o vrsti i namjeni procesa, viskoznosti fluida, svojstvima materijala i mjerilu operacije.³⁰ Osnovni tipovi miješala prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Osnovni tipovi miješala³¹⁻³⁷

NAZIV MIJEŠALA	OBLIK MIJEŠALA	TOK KAPLJEVINE
Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama		Radijalan
Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama, tzv. Rushtonova turbina		Radijalan
Turbinsko miješalo sa zakrivljenim lopaticama		Radijalan
Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom		Radijalno – aksijalan
Propelersko miješalo		Aksijalan
Spiralno miješalo		Aksijalan, s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja
Sidrasto miješalo		Radijalan, s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

1.2.3. SUSPENDIRANJE

Operacija miješanja u sustavu u kojem se miješaju čvrsta i kapljevita faza, neovisno radi li se o česticama koje se talože ili plivaju na površini kapljevine, naziva se suspendiranje. U sustavima u kojima se izvodi operacija suspendiranja najčešće se primjenjuju aksijalna miješala velike dobavne djelotvornosti. Ovisno o odnosu gustoće kapljevine i gustoće čestica razlikuju se sedimentirajuće (imaju veću gustoću od kapljevine, $\rho_p > \rho_L$) i plutajuće čestice (imaju manju gustoću od kapljevine, $\rho_p < \rho_L$). Kod suspendiranja gibanje čvrstih čestica ostvaruje se tek kada srednja brzina turbulentnog toka dostigne zadovoljavajuću razinu. Iznos ove brzine ovisi o odnosu sile inercije, sile otpora, gravitacijske sile te sile uzgona^{28,29}, a prikazuje se formulom:³⁸

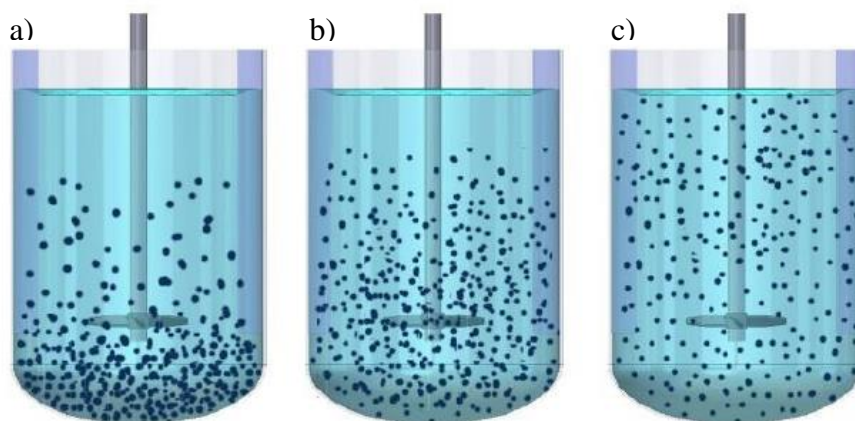
$$N_{JS} = \frac{s \cdot d_p^{0,2} \cdot \mu_L^{0,1} \cdot (g\Delta\rho)^{0,45} \cdot X^{0,13}}{\rho_L^{0,55} \cdot D^{0,85}} \quad [6]$$

gdje je:

- N_{JS} – kritična brzina miješanja pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije (o min^{-1})
- s – Zwieteringova konstanta i funkcija isključivo geometrijskih karakteristika sustava
- d_p – promjer čestice (m)
- μ_L – viskoznost kapljevine ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
- g – gravitacijska akceleracija (m s^{-2})
- $\Delta\rho$ – razlika gustoće krutih čestica i gustoće kapljevine ($\rho_s - \rho_L$) (kg m^{-3})
- X – maseni postotak čvrstih čestica (kg čvrste čestice po 100 kg otopine)
- ρ_L – gustoća kapljevine (kg m^{-3})
- D – promjer miješala (m).

1.2.3.1. STANJA SUSPENZIJE

Obzirom na karakteristike stanja u kojem se suspendirane čestice mogu nalaziti, razlikujemo stanje nepotpune suspenzije, stanje potpune suspenzije i stanje homogene suspenzije.²⁸ Navedena stanja suspenzije prikazana su slikom 11.



Slika 11. Stanja suspenzije: a) nepotpuna suspenzija, b) potpuna suspenzija,
c) homogena suspenzija³⁹

Za stanje nepotpune suspenzije je karakteristična prisutnost mirujućih nakupina ili nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje. Sadržaj tih nakupina raste s vremenom.

U sustavima u kojima se izvodi operacija suspendiranja najpoželjnije je stanje potpune suspenzije. Ovo stanje ostvaruje se kada su ostvareni optimalni uvjeti za prijenos tvari između kapljevine i čestica uz niže energetske troškove tj. kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude i nalaze se u stanju gibanja. Kod stanja potpune suspenzije ni jedna čestica ne ostaje duže od nekoliko sekundi na dnu posude, odnosno na površini kapljevine. Ovo se stanje postiže pri tzv. minimalnoj brzini vrtnje miješala potrebnoj za postizanje stanja potpune suspenzije (engl. *just suspended impeller speed*, N_{js}), pri kojoj je cjelokupna površina čestica u kontaktu s kapljevnom. Za određivanje stanja potpune suspenzije najčešće se koriste vizualne metode. Jedna od najčešće korištenih vizualnih metoda za određivanje stanja potpune suspenzije je Zwieteringova metoda, metoda prema kojoj se stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica postiže kod one brzine miješanja kod koje ni jedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. Nedostatak metode je njezino ograničavanje na promatranje dna, bez utvrđivanja stanja u ostalim dijelovima posude.^{24,28,39}

Homogena suspenzija podrazumijeva konstantnu koncentraciju i raspodjelu veličina čestica u cijelom volumenu kapljevite faze. Ovo granično stanje je u praksi vrlo teško realizirati jer zahtijeva puno veću brzinu miješanja od brzine miješanja kod stanja

potpune suspenzije, što povećava i utrošak snage. Homogena suspenzija najčešće je potrebna u procesima gdje se zahtijeva jednolika koncentracija ili reprezentativan uzorak.^{24,28,39}

Ukoliko se suspendirane čvrste čestice uopće ne zadržavaju na dnu posude za miješanje, čak ni u onom kratkom periodu predviđenom za stanje potpune suspenzije, tada se govori o četvrtom stanju suspenzije tzv. stanju intermedijalne suspenzije, stanje suspenzije koje se javlja između stanja potpune i homogene suspenzije.^{24,28,39}

1.2.3.2. SNAGA MIJEŠANJA

Snaga miješanja se definira kao količina energije koju je potrebno utrošiti kako bi se ostvarilo gibanje fluida u reaktoru. Ona ovisi o brzini vrtnje miješala, N (o min^{-1}), promjeru miješala, D (m), gustoći kapljevine, ρ (kg m^{-3}), viskoznosti kapljevine, μ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), te o gravitacijskoj akceleraciji, g (m s^{-2}):

$$P = f(N, D, \rho, \mu, g) \quad [7]$$

Primjenom dimenzijske analize dolazi se do izraza:

$$N_p = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \quad [8]$$

gdje je:

- N_p – značajka snage
- Re – modificirana Reynoldsova značajka
- Fr – modificirana Froudeova značajka.

Značajka snage, modificirana Reynoldsova i modificirana Froudeova značajka računaju se kako slijedi:

$$N_p = \frac{P}{D^5 N^3 \rho} \quad [9]$$

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\mu} \quad [10]$$

$$Fr = \frac{D N^2}{g} \quad [11]$$

Kod izračunavanja modificirane Reynoldsove značajke brzina se definira kao obodna brzina, v :

$$V = N \cdot D \quad [12]$$

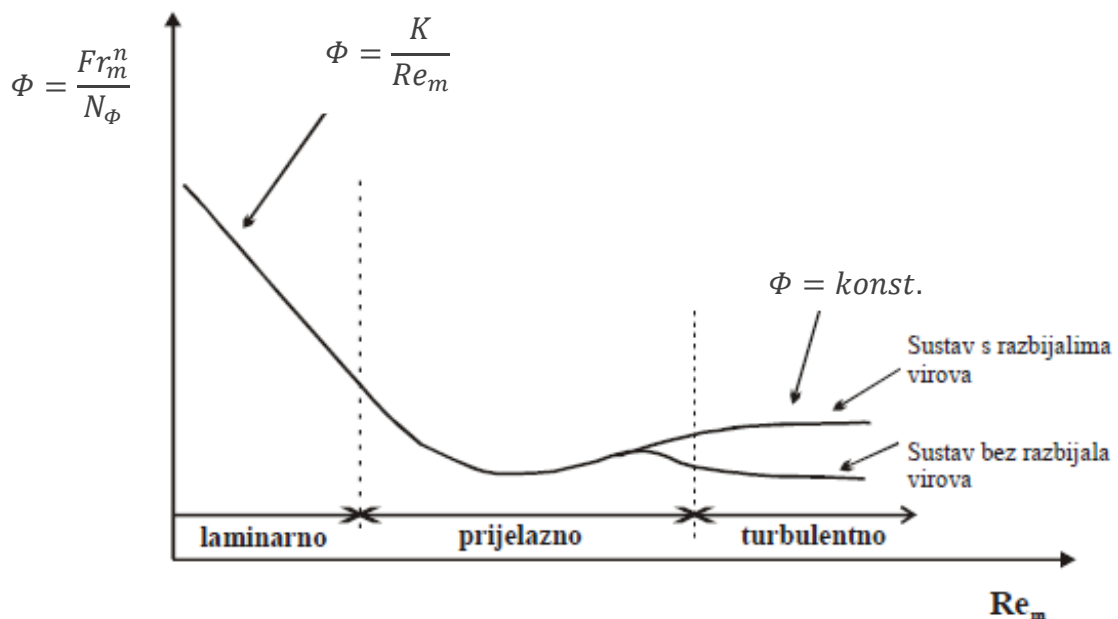
Dijeljenjem izraza [8] s Froudeovom značajkom dobiva se izraz za računanje funkcije snage, Φ :

$$\Phi = \frac{N_p}{Fr^n} = K \cdot Re^m \quad [13]$$

U sustavima kod kojih ne dolazi do razvijanja vrtloga na površini (sustavi s razbijalima virova) sila teže neznatno utječe na sustav, pa je eksponent Froudeove značajke jednak nuli ($n = 0$) i izraz [13] poprima sljedeći oblik:

$$\Phi = N_p = K \cdot Re^m \quad [14]$$

Funkcija snage postaje jednaka značajci snage. Grafički prikaz ovisnosti značajke funkcije snage o Reynoldsovoj značajci naziva se funkcija snage²³ i dan je na slici 12.



Slika 12. Opća krivulja snage²⁸

Svakom tipu miješala pripada odgovarajuća krivulja snage. Krivulja snage ovisna je o Reynoldsovoj značajci i geometrijskim karakteristikama miješala. Koristi za računanje utroška snage pri različitim uvjetima miješanja, odnosno pri definiranim vrijednostima (D , N , ρ i μ). Najprije se odredi Re značajka, potom se od nje povuče vertikala do

krivulje snage te se na ordinati očita vrijednost Φ . Snaga miješanja računa se prema izrazu:

$$P = \Phi \cdot D^5 \cdot N^3 \cdot \rho \quad (\text{W}) \quad [15]$$

Utrošena snaga odraz je utroška energije. Ako se u literaturi ne može pronaći odgovarajuća krivulja nužno je provesti eksperimentalna mjerenja i "snimiti" krivulju za tu geometriju. U turbulentnom području, koje se ostvaruje kod kapljevina malih viskoznosti, značajka snage je u većini slučajeva konstantna ($Re > 10\ 000$), odnosno proporcionalna je gustoći fluida i neovisna o njegovoj viskoznosti. U laminarnom području, koje se ostvaruje kod vrlo viskoznih kapljevina, značajka snage je obrnuto proporcionalna Reynoldsovom broju, tj. proporcionalna je viskoznosti i neovisna o gustoći fluida.^{23,24,28}

1.3. KINETIČKI MODELI

Za opisivanje kinetičkog područja ionske izmjene najčešće se koriste tzv. Lagergrenova jednadžba pseudo – prvog reda, Hoova jednadžba pseudo – drugog reda, Elovichev, Ritchiev i Blanchardov model. Ionska izmjena u difuzijskom području opisuje se Weber – Morrisovim modelom.

1.3.1. RITCHIEV MODEL

Ritchiev model definirao je Ritchie 1997. godine. Ovaj model pretpostavlja da je određeni broj površinskih mjesta adsorbensa zauzet s prisutnim metalnim ionom, odnosno da je površina na kojoj se odvija reakcija heterogena. Prema Ritchievom modelu, ukupna brzina reakcija kontrolirana je brzinom izmjene iona, a izmjena iona je reakcija drugog reda.⁴⁰

Ritchiev model općenito se prikazuje:⁴⁰⁻⁴³

$$\frac{d\theta}{dt} = k_n(1 - \theta)^n \quad [16]$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \quad [17]$$

Integriranjem izraza [16] za $n = 1$, uz sljedeće granične vrijednosti:

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad \theta = 0 \\ t = t & \quad \theta = \theta \end{aligned}$$

dobiva se tzv. Ritchieva jednadžba:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{\beta_n + k_n(n-1)t} \right]^{\frac{1}{n-1}} \right\} \quad [18]$$

$$\beta_n - \beta_n = 1 - \theta_0 \quad [19]$$

Za $n = 2$ i $\theta_0 = 0$ vrijedi:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \frac{1}{1 + k_{2n}t} \right\} \quad [20]$$

gdje je:

- θ – zauzetost ili pokrivenost površine adsorbensa u vremenu t
- q_e – količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol g^{-1})
- q_t – količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol g^{-1})
- k_n – konstanta brzine ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- n – red reakcije.

1.3.2. WEBER–MORRISOV MODEL

Modeliranje kinetike adsorpcijskih procesa kod kojih su prisutni adsorbensi porozne strukture zahtjeva pored svega i razmatranje unutarfazne difuzije adsorbensa. Weber i Morris su 1963. godine dali jednostavnu grafičku metodu kojom se dokazuje je li najsporiji stupanj brzina difuzije kroz česticu ili kroz film. Na osnovu ove metode može se izračunati parametar koji određuje brzinu unutarfazne difuzije, a temelji se na linearnoj ovisnosti količine uklonjenog metala s drugim korijenom vremena što se grafički može prikazati kao ovisnost q_t o \sqrt{t} , odnosno:^{7,44}

$$q_t = k_d \sqrt{t} + I \quad [21]$$

gdje je:

- k_d – konstanta brzine difuzije ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
- t – vrijeme (min)
- q_t – količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol g^{-1})
- I – odsječak na osi y (mmol g^{-1}).

Konstanta brzine difuzije, k_d , određuje brzinu difuzije dviju čestica, kada se kreću jedna prema drugoj, a ovisi o udaljenosti tih čestica, koje se mogu razmaknuti u okolnom mediju. Brzina difuzije određena je frekvencijom sudara čestica, odnosno brzinom kojom dvije čestice dolaze u kontakt i pri tom kontaktu se vežu stvarajući aktivirani kompleks iz kojeg nastaju produkti.⁴⁵

U slučaju da pravac koji opisuje eksperimentalne podatke prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava, onda je unutarfazna difuzija najsporiji proces i brzina ovog procesa kontrolira ukupnu brzinu adsorpcije. Ako je unutarfazna difuzija najsporiji stupanj tada je odsječak na osi y $I = 0$. Što je veća vrijednost odsječka pravca to je veći efekt graničnog sloja. Ukoliko pravac ne prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava tada unutarfazna difuzija nije jedini ograničavajući stupanj u mehanizmu adsorpcije te ukupnu brzinu adsorpcije određuje i brzina difuzije kroz film ili je simultano određena brzinama odvijanja više različitih pojava.^{7,44}

Osim za definiranje utjecaja brzine unutarfazne difuzije na ukupnu brzinu procesa Weber–Morrisovim modelom može se izračunati i efektivni koeficijent difuzije:⁷

$$D_e = \pi \left(\frac{d_p k_d}{12 q_e} \right)^2 \quad [22]$$

gdje je:

- D_e – efektivni koeficijent difuzije ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)
- d_p – promjer čestice (m).

Efektivni koeficijent difuzije definira brzinu difuzije u sustavu. Veličina difuzijskog koeficijenta ovisi o temperaturi, tlaku, koncentraciji tvari i sustavu u kojem se difuzija odvija. Obično se određuje eksperimentalno zbog složenosti prijenosa tvari. Efektivni koeficijent difuzije dan je 1. Fickovim zakonom i vrijedi u stacionarnim uvjetima.⁴⁶

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

2.1.1. MATERIJALI

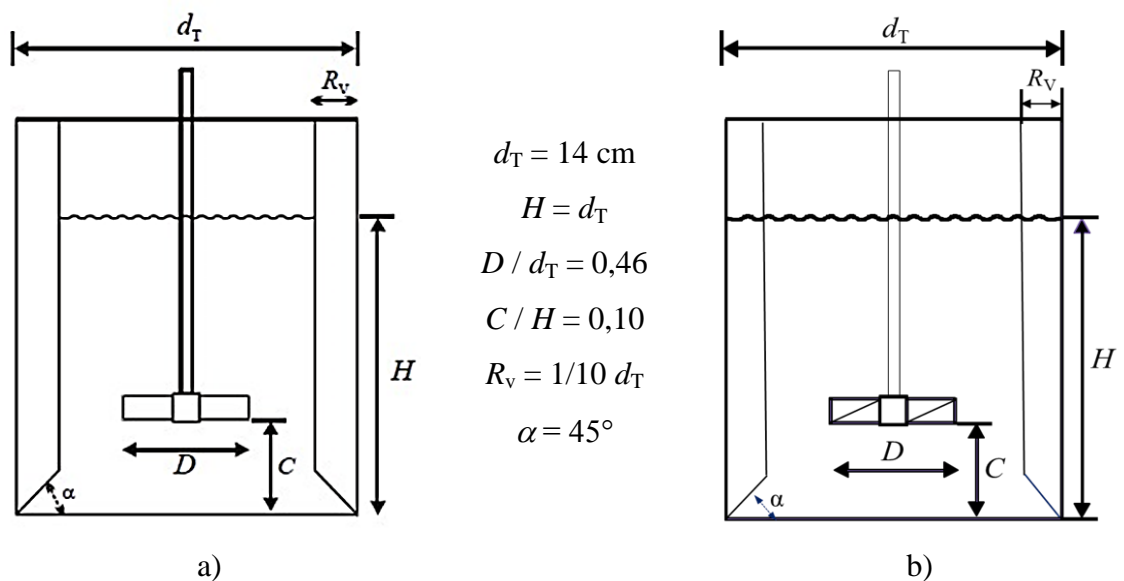
U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- bakrov(II) nitrat trihidrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p.a.
 - proizvođač: Kemika
- zeolit NaX (13X) - proizvođač: Sigma-Aldrich
 - veličina čestica 0,063 – 0,090 mm.

2.1.2. INSTRUMENTI I APARATURA

U radu su korišteni:

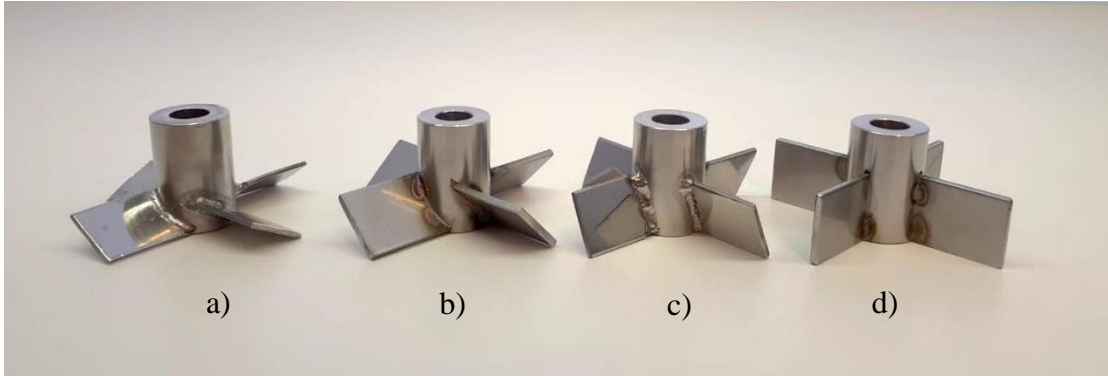
- Kotlasti reaktor i turbinska miješala različitih nagiba lopatica (Slika 13.)



Slika 13. Shematski prikaz kotlastog reaktora korištenog u ekpserimentima uz naznaku osnovnih karakteristika s a) SBT miješalom i b) PBT miješalom

Eksperiment se provodio u kotlastom ili šaržnom reaktoru (engl. *Batch Reactor*) promjera 14 cm izrađenom od pleksiglasa. Sustav je zatvoren i u nestacionarnom stanju. S unutarnje strane reaktorske posude smještena su četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($R_v = 1/10 d_T$) koja su postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stijenku i u neposrednoj blizini dna posude postavljena pod kutom od 45° kako bi se pospješila

cirkulacija kapljevine u posudi i spriječilo stvaranje "mrtvih zona". Operacija suspendiranja se provodila upotrebom turbinskog miješala (Slika 14.) promjera 6,5 cm čiji je nagib bio jedan od parametara koji se mijenjao tijekom eksperimenta. Zadani nagibi miješala su 30°, 45°, 70° i oni uzrokuju radijalno – aksijalan tok kapljevine te 90° koji uzrokuje radijалан tok kapljevine.



Slika 14. Turbinska miješala različitih nagiba lopatica: a) 30°, b) 45°, c) 70°, d) 90°

- Centrifuga Nuve NF 200 (Slika 15.)



Slika 15. Centrifuga Nuve NF 200

Centrifuga je uređaj koja centrifugalnom silom razdvaja sastojke mješavina čvrstih i tekućih tvari različitih gustoća pri velikim brzinama vrtnje. Radi na principu sedimentacije.⁴⁷

- UV/Vis spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (Slika 16.)



Slika 16. UV/Vis spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25

UV/Vis spektrofotometar je uređaj za mjerenje količine svjetla koju apsorbira određena vrsta molekula u otopini. Zraka svjetlosti prolazi kroz uzorak te se mjeri intenzitet svjetla koji je prošao kroz analizirani uzorak i uspoređuje s intenzitetom ulaznog svjetla. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku je proporcionalan koncentraciji tvari koja se određuje.⁴⁸

2.2. POSTUPAK RADA

Eksperiment se sastojao iz dva dijela.

U prvom dijelu eksperimenta određivana je kritična brzina vrtnje turbinskih miješala različitih nagiba lopatica potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS} (Slika 17.). Suspenzija je pripravljena suspendiranjem 10,5 g zeolita NaX u 2,1 L destilirane vode (destilirana voda ima gustoću jednaku gustoći otopine iona bakra). N_{JS} je određivana Zwieteringovom vizualnom metodom. Stanje suspenzije, odnosno dno reaktora osvijetljeno je lampom i promatrano kroz prozirnu stijenku reaktora u zrcalu. Brzina vrtnje miješala povećavana je do brzine kod koje se niti jedna čvrsta čestica nije zadržavala dulje od 1 do 2 sekunde na dnu posude. Omjer udaljenost miješala od dna i visine suspenzije, C / H , iznosio je 0,10. Zbog subjektivnog načina određivanja N_{JS} mjerenja su ponovljena 10 puta, a izračunata aritmetička vrijednost uzeta je kao brzina za izvođenje kinetičkih eksperimenata. Vrijednost kritične brzine vrtnje miješala koja

osigurava stanje potpune suspenzije ovisi o svojstvima tvari koja se suspendira te o geometrijskim karakteristikama miješala.



Slika 17. Reaktorski sustav korišten kod određivanja kritične brzine vrtnje miješala

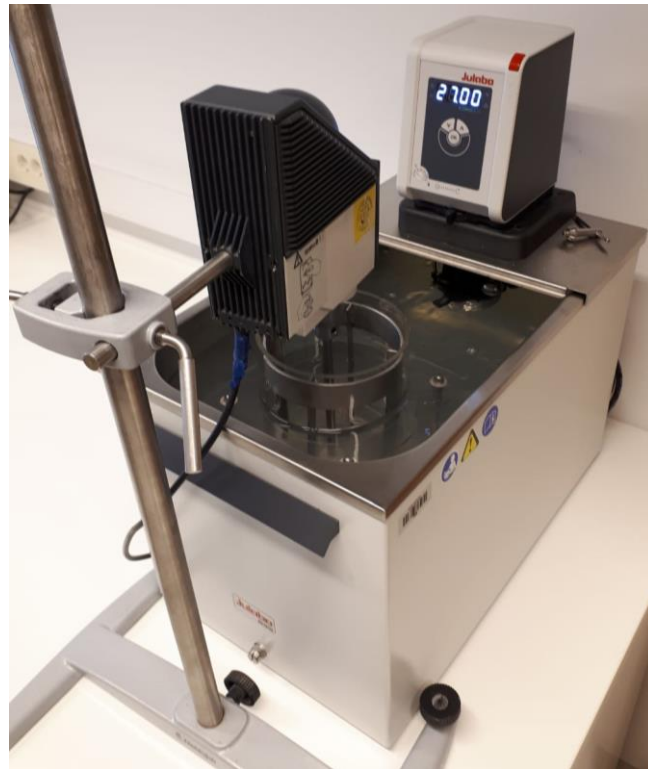
Pri određenoj N_{JS} izmjeren je zakretni moment τ (N cm) te izračunata snaga miješanja P_{JS} (W) prema formuli:

$$P_{JS} = 2 \cdot \pi \cdot \tau \cdot N_{JS} \quad [23]$$

Miješanje se provodilo korištenjem miješalice tipa *Lightnin LB2 LabMaster Mixer* pomoću koje se mogla precizno podesiti brzina vrtnje miješala te pratiti zakretni moment.

U drugom dijelu eksperimenta provedena su kinetička ispitivanja u sustavu otopina bakra – zeolit NaX (Slika 18.). U svim eksperimentima korišten je zeolit NaX veličine čestica od 0,063 do 0,090 mm (mase 10,5 g) i otopina iona bakra poznate početne koncentracije i volumena 2,1 L pripravljena otapanjem bakrovog(II) nitrata trihidrata u destiliranoj vodi. Temperatura u reaktoru je za vrijeme eksperimenta održavana konstantnom i iznosila je 27 °C (300 K). U određenim vremenskim intervalima uzimani

su uzorci, koji su centrifugirani, potom filtrirani i analizirani UV/Vis spektrofotometrom.



Slika 18. Kotlasti reaktor uronjen u termostatiranu kupelj pri provedbi kinetičkih eksperimenata

Količina bakra na zeolitu određuje se iz razlike koncentracija bakra u otopini prije i poslije ionske izmjene prema jednadžbi:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad [24]$$

gdje je:

- c_0 – koncentracija otopine u trenutku $t = 0$ (mmol L^{-1})
- c_t – koncentracija otopine metala u trenutku t (mmol L^{-1})
- V – volumen otopine iona metala (L)
- m – masa zeolita (g).

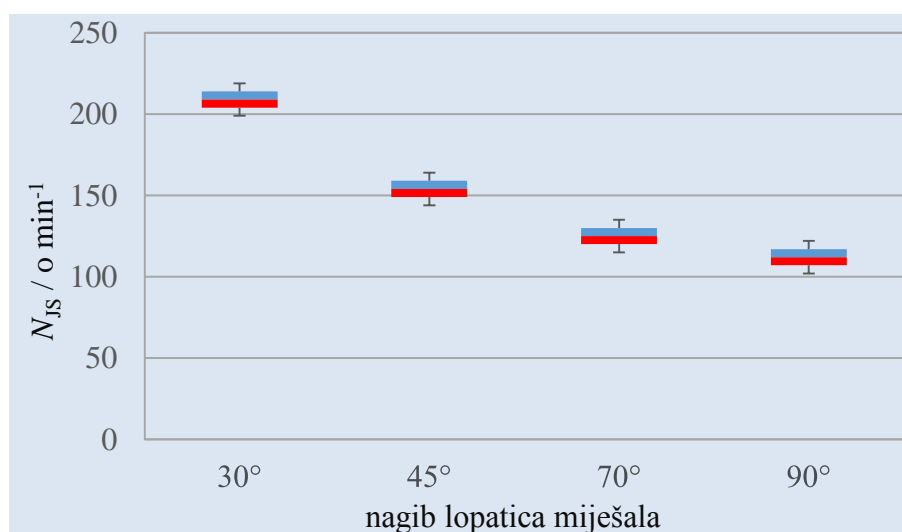
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE KRITIČNE BRZINE VRTNJE MIJEŠALA, ZAKRETNOG MOMENTA I UTROŠKA SNAGE

Dobiveni eksperimentalni podaci kod određivanja vrijednosti kritične brzine miješanja i utroška snage za suspenziju otopine iona bakra i 10,5 g zeolita NaX veličine čestica 0,063 – 0,090 mm uz razbijala virova i pri $C / H = 0,10$ prikazani su u tablicama 2 i 3 te na slikama 19 i 20.

Tablica 2. Određivanje vrijednosti kritične brzine miješanja i izračunata srednja vrijednost N_{JS}

Nagib lopatica turbinskog miješala	N_{JS} o min^{-1}										$N_{JS(sr)}$ o min^{-1}
30°	204	202	206	204	208	206	206	204	204	202	202
45°	144	145	147	144	144	148	145	145	144	145	145
70°	116	119	115	116	118	118	115	117	116	118	117
90°	104	105	105	106	105	106	102	105	104	106	105



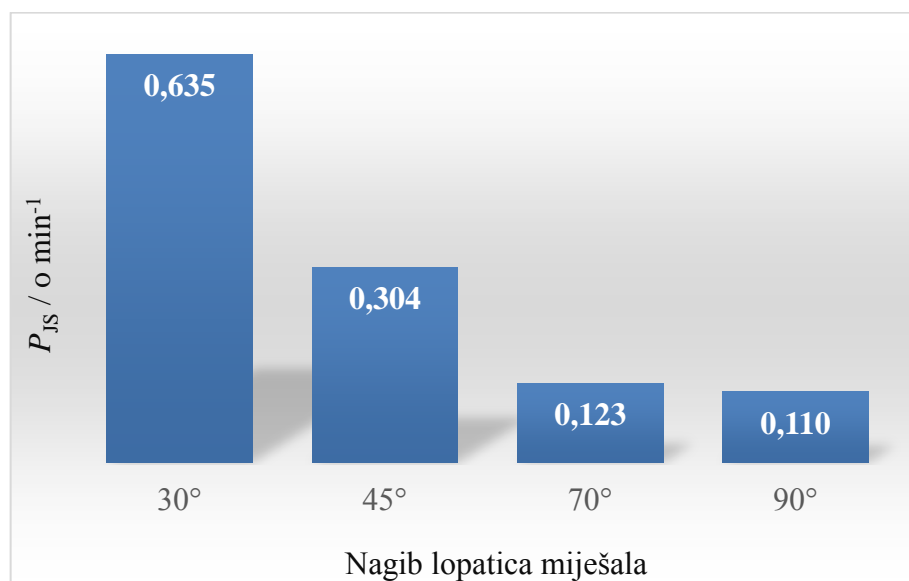
Slika 19. Ovisnost N_{JS} o nagibu lopatica miješala – *box plot*

Iz rezultata prikazanih u tablici 2 i na slici 19 može se zaključiti da se vrijednost N_{JS} smanjuje s povećanjem nagiba lopatica turbinskog miješala.

Obzirom da su dobiveni podaci vrijednosti kritične brzine miješanja dobiveni korištenjem iste mase i srednje veličine čestica zeolita ovi rezultati mogu biti posljedica toka suspenzije koji generiraju miješala s lopaticama različitih nagiba. Prema literaturi kod manjeg nagiba lopatica javlja se aksijalni tok, a porastom nagiba prema 90° tok prelazi u radijalan.⁴⁹

Tablica 3. Određene vrijednosti zakretnog momenta i izračunate vrijednosti utroška snage pri kritičnoj brzini vrtnje miješala

Nagib lopatica turbinskog miješala	$N_{JS(sr)}$ o min ⁻¹	τ N cm ⁻¹					P_{JS} W
30°	202	3	3	3	3	3	0,635
45°	145	2	2	2	2	2	0,304
70°	117	1	1	1	1	1	0,123
90°	105	1	1	1	1	1	0,110



Slika 20. Ovisnost P_{JS} o nagibu lopatica miješala

Iz dobivenih se rezultata prikazanih u tablici 3 i na slici 20 može zaključiti da se i vrijednost utroška snage P_{JS} smanjuje s povećanjem nagiba lopatica turbinskog miješala. Dobiveni rezultati su i očekivani budući da utrošak snage miješanja direktno ovisi o brzini vrtnje miješala (jednadžba 23). Iz dobivenih vrijednosti utroška snage

zaključuje se kako je za suspendiranje energetski isplativije koristiti miješala s najvećim nagibom lopatica, u našem slučaju miješalo s nagibom lopatica od 90°.

3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI REZULTATI

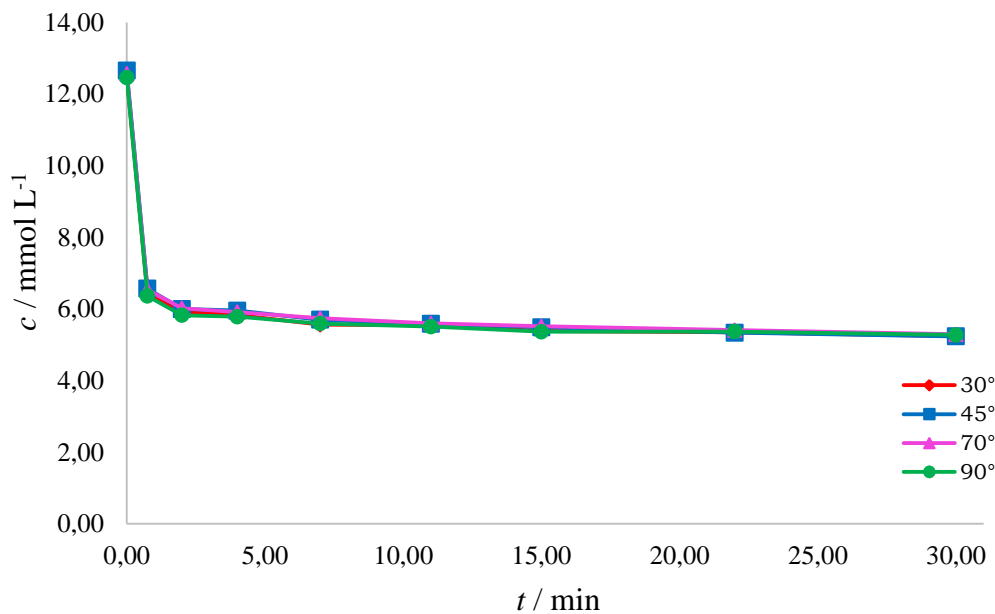
Rezultati kinetičke analize dani su u tablici 4 te na slikama 21 i 22.

Tablica 4. Dobiveni eksperimentalni podaci za 4 primijenjena nagiba lopatica miješala

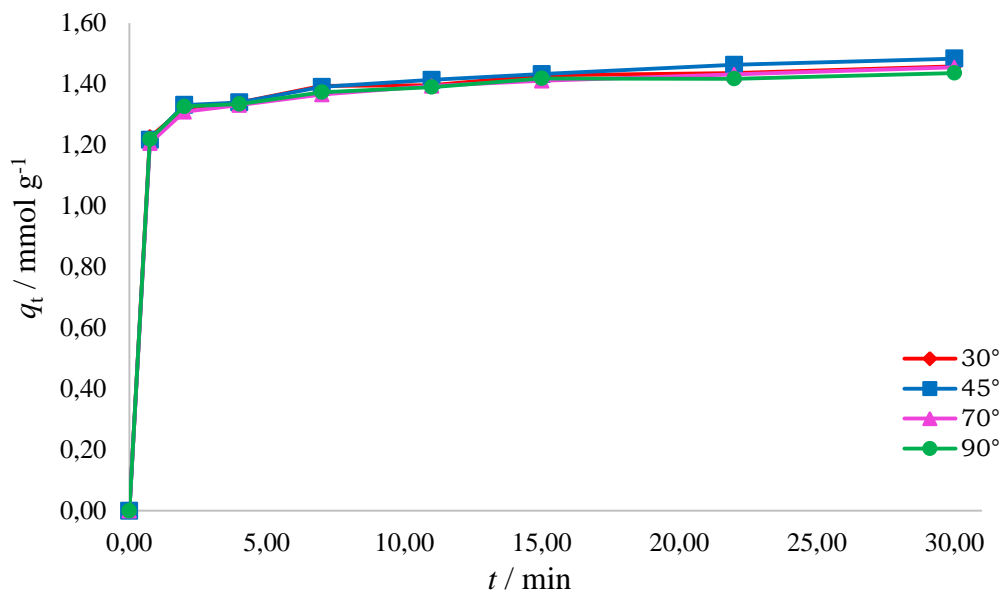
<i>D = 6,5 cm + razbijala PBT + 10,5 g zeolita</i>								
	30°		45°		70°		90°	
	$N_{JS} = 202 \text{ o min}^{-1}$		$N_{JS} = 145 \text{ o min}^{-1}$		$N_{JS} = 117 \text{ o min}^{-1}$		$N_{JS} = 105 \text{ o min}^{-1}$	
<i>t</i> min	<i>c</i> mmol L ⁻¹	<i>q_t</i> mmol g ⁻¹	<i>c</i> mmol L ⁻¹	<i>q_t</i> mmol g ⁻¹	<i>c</i> mmol L ⁻¹	<i>q_t</i> mmol g ⁻¹	<i>c</i> mmol L ⁻¹	<i>q_t</i> mmol g ⁻¹
0	12,5295	0,0000	12,6530	0,0000	12,5670	0,0000	12,4575	0,0000
0,75	6,3996	1,2260	6,5681	1,2170	6,5376	1,2059	6,3613	1,2193
2	5,9194	1,3220	5,9970	1,3312	6,0224	1,3089	5,8239	1,3267
4	5,8299	1,3399	5,9544	1,3397	5,9136	1,3307	5,7852	1,3345
7	5,5585	1,3942	5,6997	1,3907	5,7410	1,3652	5,5921	1,3731
11	5,5464	1,3966	5,5846	1,4137	5,5970	1,3940	5,5083	1,3898
15	5,3880	1,4283	5,4900	1,4326	5,5153	1,4104	5,3644	1,4186
22	5,3470	1,4365	5,3371	1,4632	5,4084	1,4317	5,3693	1,4177
30	5,2411	1,4577	5,2359	1,4834	5,2938	1,4547	5,2756	1,4364

Iz dobivenih podataka uočava se kako se koncentracija bakrovih iona, primjenom 4 turbinska miješala različitih nagiba lopatica u zasebnim eksperimentima, u početnim minutama kinetičkih eksperimenata, brzo smanjuje do određenog trenutka kada dolazi do usporavanja i postupne uspostave ravnoteže. Može se zaključiti da je adsorpcija

bakrovih iona na zeolitu brza u početku, tj. ubrzano raste do određenog trenutka kada dolazi do uspostave ravnoteže.



Slika 21. Ovisnost koncentracije o vremenu – usporedba krivulja za 4 turbinska miješala različitih nagiba lopatica (30°, 45°, 70°, 90°) uz razbijala virova



Slika 22. Ovisnost q_t o vremenu - usporedba krivulja za 4 turbinska miješala različitih nagiba lopatica miješala uz razbijala virova (30°, 45°, 70°, 90°)

Iz danih grafova ovisnosti koncentracije i q_t o vremenu za 4 turbinska miješala različitih nagiba lopatica miješala uz razbijala virova vidi se da su dobivene vrijednosti približno

iste i da se krivulje gotovo poklapaju. Može se zaključiti da nagib lopatica, ako se eksperimenti provode pri N_{JS} , nema velik utjecaj na količinu sorbiranih iona.

3.3. ANALIZA KINETIČKIH PODATAKA

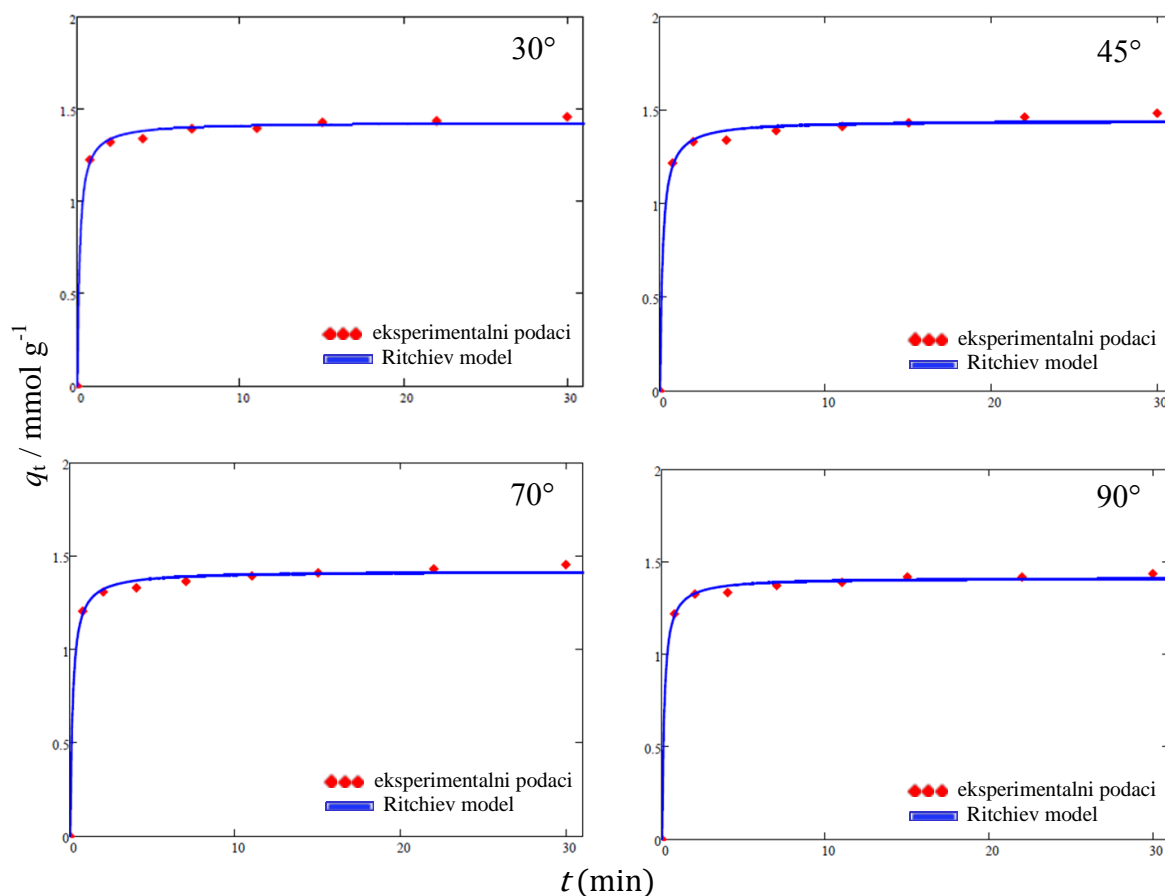
Eksperimenti su provedeni uz optimalne uvjete u svrhu praćenja kinetike adsorpcije bakra na zeolitu NaX. Napravljena je kinetička analiza dobivenih eksperimentalnih podataka. Kinetička analiza se svodi na pronalazak kinetičkog modela koji s najvećom točnošću opisuje eksperimentalne podatke i određivanje kinetičkih parametara modela. U ovom radu, kinetička analiza dobivenih podataka provedena je nelinearnom odnosno linearnom regresijskom analizom za dva kinetička modela, Ritchiev i Weber–Morrisov model, uporabom matematičkog programskog paketa Matchad 14. Izračunom korijena srednje kvadratne pogreške, RMSE (engl. *Root Mean Square Error*), određeno je odstupanje dobivenih eksperimentalnih podataka od podataka određenih navedenim modelima, kako bi se procijenilo njihovo slaganje.

U tablici 5 prikazani su procijenjeni kinetički parametri te statistički pokazatelji slaganja korištenih modela s eksperimentalnim podacima.

Tablica 5. Prikaz parametara Ritchievog i Weber–Morrisovog modela

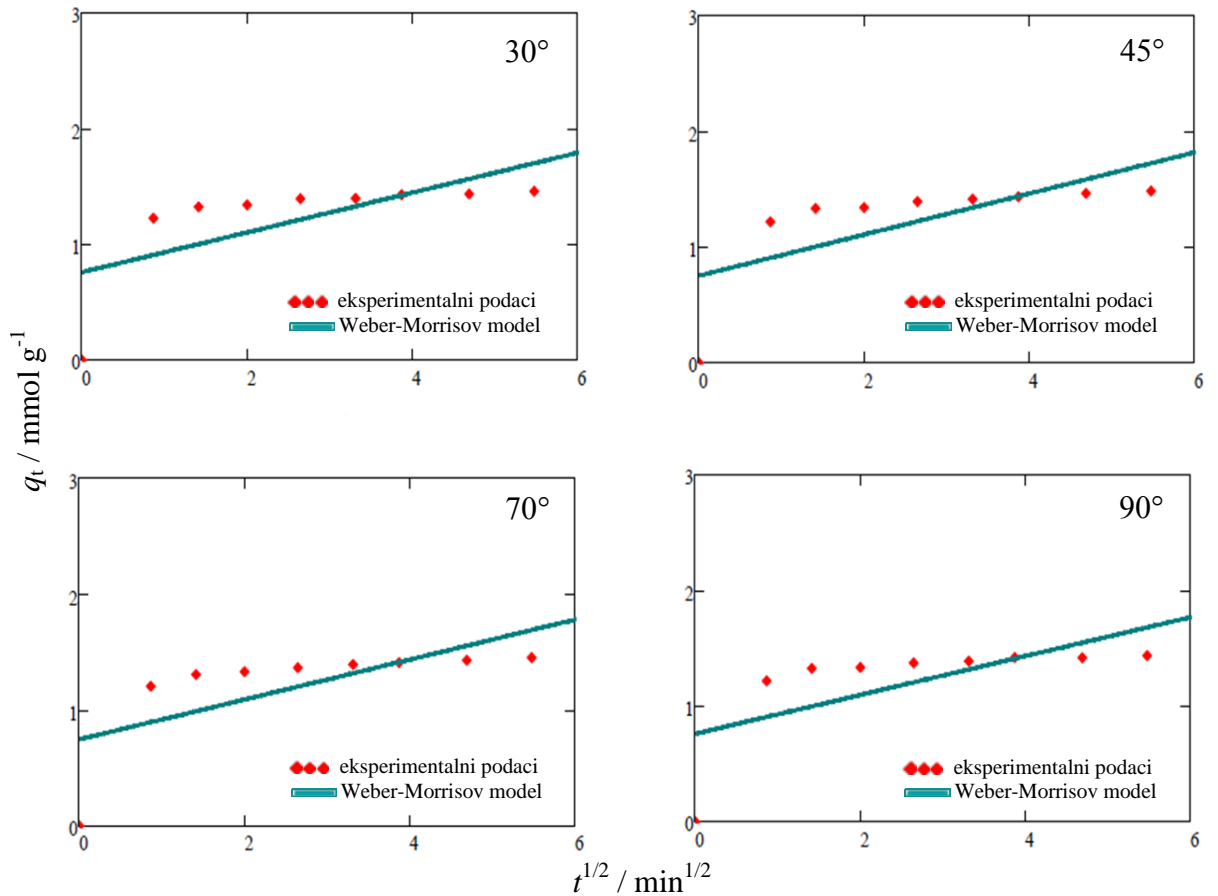
MODEL	Nagib lopatica turbinskog miješala	30°	45°	70°	90°
	N_{JS} (o min ⁻¹)	202	145	117	105
Ritchiev model	q_e (mmol g ⁻¹)	1,458	1,483	1,455	1,436
	$q_{e,exp}$ (mmol g ⁻¹)	1,429	1,445	1,420	1,415
	k (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	7,316	6,472	6,843	7,803
	RMSE	0,025	0,031	0,027	0,020
Weber-Morrisov model	q_e (mmol g ⁻¹)	1,458	1,483	1,455	1,436
	k_d (mmol g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,172	0,177	0,173	0,168
	I (mmol g ⁻¹)	0,759	0,752	0,746	0,760
	RMSE	0,368	0,365	0,362	0,369

Na slikama 23 i 24 prikazano je slaganje eksperimentalnih podataka s podacima dobivenim kinetičkom analizom.



Slika 23. Grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka s Ritchievim modelom za različite nagibe lopatica turbinskog miješala

Na osnovu statističkih pokazatelja slaganja modela s eksperimentalnim podacima i grafičkih prikaza jasno je uočljivo podudaranje eksperimentalnih podataka i Ritchievog modela pri danim radnim uvjetima. Ritchiev model pretpostavlja da je površina na kojoj se odvija reakcija heterogena te da je reakcija izmjene bakra na zeolitu NaX reakcija drugog reda, odnosno, dva se iona natrija zamjenjuju s jednim ionom bakra. Ovaj model pokazuje slične maksimalne kapacitete izmjene za sva četiri nagiba miješala, što potvrđuju i dobivene vrijednosti RMSE. Proces izmjene iona je u početnom periodu brz, nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Usporedbom konstanti brzine kemijske reakcije može se zaključiti da se reakcija najbrže odvija pri korištenju miješala s nagibom lopatica od 90° .



Slika 24. Grafički prikaz slaganja eksperimentalnih podataka s Weber – Morrisovim modelom za različite nagibe lopatica turbinskog miješala

Iz grafova danih na slici 24 može se zaključiti kako Weber – Morrisov model ne pokazuje dobro slaganje s dobivenim eksperimentalnim podacima.

Iz prikazanog se može zaključiti kako se ispitivana reakcija odvija u kinetičkom području te da ni međufazna ni unutarfazna difuzija ne definiraju ukupnu brzinu reakcije. Ukupnu brzinu procesa definira brzina sorpcije.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivan je utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na postizanje stanja potpune suspenzije zeolita NaX i na utrošak snage miješanja. Pri dobivenim procesnim parametrima, određenoj kritičnoj brzini miješanja, N_{JS} , i konstantnoj temperaturi od 27°C (300 K) određivan je utjecaj nagiba lopatica turbinskog miješala na kinetiku sorpcije na zeolitu NaX.

Na osnovu dobivenih rezultata koji se odnose na miješanje suspenzije zeolita dobivenim s turbinskim miješalima s različitim nagibima lopatica može se zaključiti:

- povećanjem nagiba lopatica turbinskog miješala u rasponu od 30° do 90° smanjuje se minimalna brzina vrtnje potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije zeolita NaX
- utrošak snage miješanja opada s povećanjem nagiba lopatica turbinskog miješala; dakle za operaciju suspendiranja energetski je isplativije korištenje miješala s najvećim nagibom lopatica
- koncentracija bakrovih iona u otopini u početku se brzo smanjuje (sorpcija bakrovih iona je brza) nakon čega je porast količine vezanog bakra postupan do uspostave ravnoteže
- nagib lopatica turbinskog miješala nema veliki utjecaj na maksimalnu količinu sorbiranih iona, odnosno količina izmijenjenih iona, q_e , je gotovo jednaka za sva četiri nagiba lopatica turbinskog miješala
- ispitivana reakcija se odvija u kinetičkom području i njezinu ukupnu brzinu definira brzina ionske izmjene
- reakcija izmjene bakrovih iona na zeolitu NaX je reakcija drugog reda; dobiveni eksperimentalni podaci se vrlo dobro slažu s Ritchievim kinetičkim modelom.

5. LITERATURA

1. *B. M. Weckhuysen, J. Yu*, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 7022–7024.
2. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, *Kem. Ind.* **43(12)** (1994) 475–487.
3. https://www.lotos-nakit.com/uploads/images/21081/large/197360349_stilbit-50b.jpg (18.8.2020.).
4. *M. Rožić, Z. Balanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449–458.
5. *K. Margeta, N. Zabukovec, M. Šiljeg, A. Farkas*, Natural Zeolites in Water Treatment—How Effective is Their Use, *Water Treat* (2013) 81–112.
6. https://www.mdpi.com/crystals/crystals-10-00622/article_deploy/html/images/crystals-10-00622-g001-550.jpg (11.10.2020.).
7. *S. Svilović*, Vježbe iz Kemijskih reaktora, Diplomski studij kemijske tehnologije, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu (2019).
8. *J. Xiao*, The diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites, *Disertacija*, Massachusetts Institute of Technology (1990) 195.
9. *B. Jha, D. N. Singh*, Fly Ash Zeolites—Advanced Structured Materials, Springer Singapore **78** (2016) 5–31.
10. *C. J. Rhodes*, Properties and applications of zeolites, *Sci. Prog.* **93** (2010) 223–284.
11. *C. J. Rhodes*, Zeolites: Physical aspects and environmental applications, *Annu. Reports Prog. Chem.—Sect. C* **103** (2007) 287–325
12. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita—Analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, *Doktorski rad*, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu (2014).
13. *V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier*, Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 7044–7111.
14. *M. Król*, Natural vs. Synthetic zeolites, *Crystals* **10** (2020) 1–8.
15. *S. Chandrasekhar, P. N. Pramada*, Investigation on the synthesis of zeolite NaX from kerala kaolin, *J. Porous Mater.* **6** (1999) 283–297.
16. *R. T. Yang*, Zeolites and Molecular Sieves, *Adsorbents Fundam. Appl.* **1862** (2003) 157–190.
17. <https://www.scribd.com/document/321309186/eZeoliti-cudo-koje-dolazi-iz-prirode-1-pdf> (21.9.2020.).

18. http://www.zeolith-sammlung.de/occurrences/Europe/Deutschland/Kaiserstuhl/Limberg/Faujasite_dateien/DSCN0493_480.jpg (21.9.2020.).
19. <https://image.made-in-china.com/202f0j00fUOGJZvIZHkL/Xintao-Zeolite-Nax-13X-Molecular-Sieve-with-Factory-Price.jpg> (21.9.2020.).
20. <https://i.pinimg.com/originals/44/0b/04/440b040cc971168888aa5f0d7bce4527.gif> (21.9.2020.).
21. *D. Georgiev, B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov*, A study on the synthesis and structure of Zeolite NaX, *J. Chem. Technol. Metall.* **48** (2013) 168–173.
22. *A. A. Rasool, S. Ahmad, F. Hamad*, Effect of Impeller Type and Rotational Speed on Flow Behavior in Fully Baffled Mixing Tank, *Int. J. Adv. Res.* **5** (2017) 1195–1208.
23. *M. Čosić*, Priručnik za laboratorijske vježbe iz kolegija "Tehnološke operacije", Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu (2012).
24. *A. Sander*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2011).
25. https://en.wikipedia.org/wiki/Continuous_stirred-tank_reactor#/media/File:Agitated_vessel.svg (25.9.2020.).
26. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/VII._predavanje_Mijesanje_u_jednofaznim_sustavima_te_sustavima_cvrsto-kapljevito_%28S-L_partikulskim_sustavima%29.pdf (25.9.2020.).
27. <https://mixing-solution.com/wp-content/uploads/2020/06/Picture1.png> (25.9.2020.).
28. *A. Kaćunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu (2016)
29. *W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott*, Unit operations of Chemical Engineering, 5th ed., McGraw-Hill, Inc. (1993) 235–268.
30. *A. Kazemzadeh, F. Ein-Mozaffari, A. Lohi*, Effect of impeller type on mixing of highly concentrated slurries od large particles, *Particuology* **50** (2020), 88–99.
31. <https://cdn2.hubspot.net/hub/1605290/file-3602327060-jpg/blog-files/straight-prop-300x300.jpg> (8.9.2020.).
32. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQBgWAcAl3Iq9-8le6JN-2QKx25_qgP6XfBzA&usqp=CAU (8.9.2020.).
33. <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcRJ1xiSDGaALg G-XsDrne3pW8nQzku5kwpI0g&usqp=CAU> (8.9.2020.).

34. <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcTtsfxu5-urRpiW63AQ3rTmi16kw1Y7BLuSPw&usqp=CAU> (8.9.2020.).
35. <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcTOGqw7MeDoFxuJahHYoHcU0jW57tOYZ9JYeA&usqp=CAU> (11.10.2020.).
36. https://static.esska.de/shop/bilder/lbilder/e0414372ea98fb20e5b68e5d5cb2d891_z.jpg (11.10.2020.)
37. <https://4.imimg.com/data4/ID/DW/MY-2753817/anchor-agitator-500x500.jpg> (11.10.2020.).
38. *V. Shirhatti, M. Wang, R. Williams, J. R. Ortega*, Determination of Minimum Agitation Speed for Complete Solid Suspension Using Four Electrode Conductivity Method, *AIP Conference Proceedings* **914** (2007) 389–396.
39. *M. Hashem*, Study on the homogenization speed in a tank equipped with maxblend impeller, *Disertacija, Politehnikue Montreal, Technological University of Montreal* (2012).
40. *C. W. Cheung, J. F. Porter, G. Mckay*, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Water Res.* **35** (2001) 605–612.
41. *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** (2005) 139–145.
42. *A. G. Ritchie*, Alternative to the Elovich equation for the Kinetics of Adsorption of gases on solids, **1650** (1977) 1650–1653.
43. *R. J. E. Martins, V. J. P. Vilar, R. A. R. Boaventura*, Kinetic modelling of cadmium and lead removal by aquatic mosses, *Brazilian J. Chem. Eng.* **31** (2014) 229–242.
44. *I. Tsibranska, E. Hristova*, Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, *Bulg. Chem. Commun.* **43** (2011) 370–377.
45. *A. Vijaykumar, P. G. Bolhuis, P. R. Ten Wolde*, The intrinsic rate constants in diffusion-influenced reactions, *Faraday Discuss.* **195** (2016) 421–441.
46. *J. Prlić Kardum*, Osvježimo znanje, *Kem. Ind.* **68** (2019) 51–52.
47. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=11231> (29.9.2020.).
48. *M. Mihoci*, Spektrofotometrijsko određivanje boje, *Osvrti, Kem. Ind.* **64** (2015) 683–685.
49. *M. Ćosić, A. Kaćunić, N. Kuzmanić*, The investigation of the influence of impeller blade inclination on borax nucleation and crystal growth kinetics, *Chem. Eng.*

Commun. **203** (2016) 1497–1506.