

# Utjecaj brzine vrtnje SBT miješala na sorpciju bakra na zeolitu

---

Mabić, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*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:167:688360>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA SORPCIJU BAKRA NA  
ZEOLITU**

**DIPLOMSKI RAD**

**Lucija Mabić**

**Matični broj: 260**

**Split, listopad 2021.**

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

**UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA SORPCIJU BAKRA NA  
ZEOLITU**

**DIPLOMSKI RAD**

**Lucija Mabić**

**Matični broj: 260**

**Split, listopad 2021.**

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

**IMPACT OF SBT IMPELLER SPEED ON COPPER SORPTION ON ZEOLITE**

**DIPLOMA THESIS**

**Lucija Mabić**

**Parent number: 260**

**Split, October 2021**

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

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo  
**Tema rada** je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** prof. dr. sc. Sandra Svilović  
**Pomoć pri izradi:** Anita Bašić, dipl. ing.

**UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA SORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU**  
Lucija Mabić, 260

**Sažetak:**

U ovom radu ispitivan je utjecaj brzine vrtnje turbinskog miješala s ravnim lopaticama tzv. SBT miješalo na sorpciju bakra na zeolitu NaX i utrošak snage miješanja pri konstantnoj temperaturi. Eksperiment je proveden u kotlastom reaktoru s razbijalima virova pri četiri različite brzine vrtnje miješala. Korištenjem Ritchievog modela i Weber-Morrisovog modela izvršena je kinetička analiza dobivenih kinetičkih eksperimentalnih podataka. Vrlo dobro slaganje dobivenih podataka s Ritchijevim modelom ukazuje na to da ispitivana reakcija prati kinetiku drugoga reda i da povećanjem brzine vrtnje SBT raste utrošak snage miješanja.

**Ključne riječi:** zeolit NaX, SBT miješalo, kinetika sorpcije

**Rad sadrži:** 43 stranice, 31 sliku, 3 tablice, 54 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                    |                       |
|------------------------------------|-----------------------|
| 1. Doc. dr. sc. Maša Buljac        | - predsjednica        |
| 2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek | - član                |
| 3. Prof. dr. sc. Sandra Svilović   | - članica - mentorica |

**Datum obrane:** 12. listopada 2021.

**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 Tehnology Split  
Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Materials

**Scientific area:** Tehnical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 6.

**Mentor:** PhD. Sandra Svilović, full professor

**Technical assistance:** Anita Bašić, mag. ing. cheming

### IMPACT OF SBT IMPELLER SPEED ON COPPER SORPTION ON ZEOLITE

Lucija Mabić, 260

**Abstract:**

The influence of the mixing speed of a turbine impeller with straight blades (SBT) of copper sorption on NaX zeolite and power consumption at constant temperature were investigated. The experiment was conducted in a batch reactor with baffles at four different impeller speeds. A kinetic analysis of the obtained kinetic experimental data was performed by the Ritchie model and the Weber-Morris model. Good agreement of the obtained data with Ritchie's model indicates that the reaction investigated follows the second-order kinetics and that the power consumption increases with increasing SBT speed.

**Keywords:** zeolite NaX, SBT impeller, sorption kinetics

**Thesis contains:** 43 pages, 31 figures, 3 tables, 54 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

- |   |                |
|---|----------------|
| 1. PhD. Maša Buljac, assistant professor        | - chair person |
| 2. PhD. Mario Nikola Mužek, assistant professor | - member       |
| 3. PhD. Sandra Svilović, full professor         | - supervisor   |

**Defence date:** October 12<sup>th</sup> 2021

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Svilović.*

*„Toliko je u životu bilo stvari kojih smo se bojali.*

*A nije trebalo. Trebalo je živjeti.“*

(Ivo Andrić)

Najiskrenije i veliko hvala mentorici, prof. dr. sc. Sandri Svilović koja mi je svojim znanjem, savjetima i razumijevanjem pomogla u provođenju istraživanja te oblikovanju i pisanju rada.

Zahvalnost iskazujem i asistentici Aniti Bašić, dipl. inž. kem. teh. na pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada i obradi dobivenih rezultata.

Hvala mojim roditeljima i sestri što su sve ove godine vjerovali u mene i davali mi bezuvjetnu podršku. Hvala Vam na beskonačnom strpljenju, razumijevanju i ljubavi.



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Postupkom mljevenja i prosijavanja pripremiti uzorak NaX zeolita veličine čestica 0,063 - 0,090 mm.
- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata trihidrata poznate početne množinske koncentracije.
- Odrediti zakretni moment i izračunati utrošak snage pri kritičnoj brzini vrtnje miješala,  $N_{IS}$  te 70%; 90% i 120% njezine vrijednosti.
- Pri različitim brzinama suspendiranja provesti proces sorpcije bakra na zeolitu NaX u reaktoru opremljenom razbijalima virova i turbinskim miješalom s ravnim lopaticama, SBT miješalo.
- Ritchievim, odnosno Weber-Morrisovim modelom izvršiti kinetičku analizu dobivenih kinetičkih eksperimentalnih rezultata.

## SAŽETAK

U ovom radu ispitivan je utjecaj brzine vrtnje turbinskog miješala s ravnim lopaticama tzv. SBT na sorpciju bakra na zeolitu NaX i utrošak snage miješanja pri konstantnoj temperaturi. Eksperiment je proveden u kotlastom reaktoru s razbijalima virova pri četiri različite brzine vrtnje miješala. Korištenjem Ritchievog modela i Weber-Morrisovog modela izvršena je kinetička analiza dobivenih kinetičkih eksperimentalnih podataka. Vrlo dobro slaganje dobivenih podataka s Ritchijevim modelom ukazuje na to da ispitivana reakcija prati kinetiku drugoga reda i da povećanjem brzine vrtnje SBT raste utrošak snage miješanja.

**Ključne riječi:** zeolit NaX, SBT miješalo, kinetika sorpcije

## **SUMMARY**

The influence of the mixing speed of a turbine impeller with straight blades (SBT) of copper sorption on NaX zeolite and mixing power consumption at constant temperature were investigated. The experiment was conducted in a batch reactor with baffles at four different impeller speeds. A kinetic analysis of the obtained kinetic experimental data was performed by the Ritchie model and the Weber-Morris model. Good agreement of the obtained data with Ritchie's model indicates that the reaction investigated follows the second-order kinetics and that the power consumption increases with increasing SBT speed.

**Keywords:** zeolite NaX, SBT impeller, sorption kinetics

## Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. ZEOLITI.....	3
1.1.1. Struktura trodimenzionalne strukture zeolita .....	3
1.1.2. Svojstva zeolita.....	5
1.1.3. Primjena i učinkovitost zeolita .....	9
1.1.4. Vrste zeolita.....	10
1.1.4.1. Zeolit NaX.....	12
1.2. MIJEŠANJE.....	13
1.2.1. Dizajn sustava i vrste miješala.....	14
1.2.2. Operacija suspendiranja .....	18
1.2.3. Značajka snage.....	20
1.3. KINETIČKI MODELI .....	21
1.3.1. Ritchiev model.....	22
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
2.1.3. Postupak rada.....	27
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	29
3.1. ODREĐIVANJE ZAKRETNOG MOMENTA I UTROŠKA SNAGE .....	30
3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI REZULTATI .....	31
3.3. ANALIZA KINETIČKIH REZULTATA.....	32
4. ZAKLJUČAK.....	36
5. LITERATURA.....	38

## UVOD

Zeoliti su prirodni ili sintetski kristalni, hidratizirani i mikroporozni alumosilikati jedinstvene trodimenzionalne strukture koju karakteriziraju brojne šupljine međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine.

Međusobno se razlikuju ovisno o omjeru Si/Al atoma u svojoj strukturi, kristalnoj građi koja određuje veličinu, oblik i udio šupljina, kanala i pora, zatim o udjelu vode te vrsti i broju izmjenjivih kationa i njihovom stupnju hidratacije.

Njihova fizikalno-kemijska svojstva razlog su primjene zeolita u građevinarstvu, poljoprivredi, prehrambenoj, tekstilnoj i drugim industrijama, veterini, a korisni su i za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, amonijaka iz vode za piće, radioaktivnih kationa iz otpadnih radioaktivnih tekućina te u znanstvenim istraživanjima. Također, koriste se kao katalizatori u procesima katalitičkog kreiranja fluida i hidrokreiranja, ali i u drugim procesima poput izomerizacije, alkilacije, itd.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. ZEOLITI

Zeoliti predstavljaju skupinu alumosilikatnih minerala tektosilikatnog tipa tj. trodimenzionalne mreže međusobno povezanih tetraedara, koji se uglavnom sastoje od aluminijskih, silicijevih i kisikovih atoma.<sup>1</sup> Ovi porozni materijali, građeni su od  $[\text{SiO}_4]$  i  $[\text{AlO}_4]^-$  tetraedara povezanih preko kisikovih atoma. U prirodi nastaju kao posljedica vulkanskih aktivnosti, a mogu se i sintetizirati u laboratoriju.<sup>2</sup> Švedski mineralog, kemičar i metalurg Axel Fredrik Cronstedt (slika 1) 1756. godine prvi je opisao zeolite. Nazvao ih je „vrijućim kamenjem“ (grč. *zeo*~vriti i *lithos*~ kamen) budući da je tijekom zagrijavanja primijetio da se mineral stilbit (slika 2) ponaša kao da vrije.<sup>2</sup> Zahvaljujući svojstvima ionske izmjene, postojanju interkristalnih pora, jakih kiselinskih mjesta te aktivnih mjesta, zeoliti nalaze sve veću primjenu.<sup>3</sup>



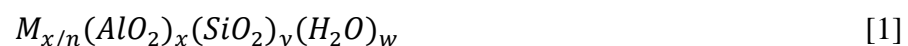
Slika 1. Axel Fredrik Cronstedt<sup>4</sup>



Slika 2. Stilbit<sup>5</sup>

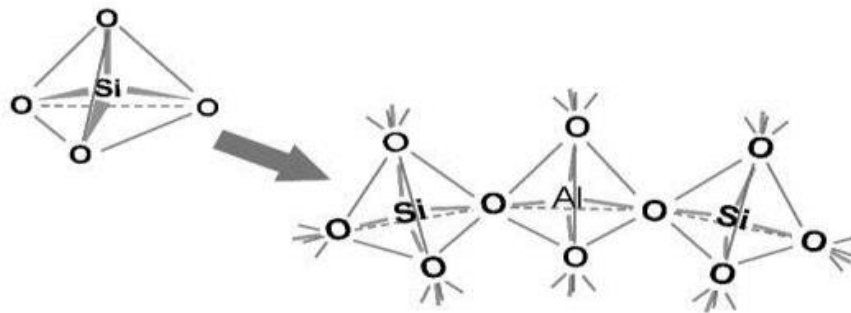
### 1.1.1. Struktura trodimenzionalne strukture zeolita

Opća formula jedinične ćelije zeolita glasi:



gdje je  $M$  kation alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala,  $x$  broj tetraedarski koordiniranih iona aluminijskih po jediničnoj ćeliji zeolita,  $n$  nabojni broj kationa  $M$ ,  $y$  broj tetraedarski koordiniranih iona silicijevih po jediničnoj ćeliji zeolita te  $w$  broj molekula vode u šupljinama strukture.<sup>6</sup>

Temeljna građevna jedinica zeolitne strukture je tetraedar kisikovih atoma koji okružuju centralni silicijev ili aluminijev atom<sup>7</sup>, a svaki tetraedar silicija ili aluminijski, prisutan u zeolitu poznat je kao PBU (engl. *Primary Building Unit*), odnosno primarna strukturna jedinica (slika 3).<sup>1</sup> Tetraedri su međusobno povezani zajedničkim kisikovim atomima koji zatim tvore SBU (engl. *Secondary Building Unit*), odnosno sekundarne strukturne jedinice, iz čega proizlazi širok raspon poliedara.<sup>7</sup> Slikom 3 shematski je prikazano vezivanje primarnih strukturnih jedinica zeolita.



**Slika 3.** Shematski prikaz vezivanja primarnih strukturnih jedinica<sup>8</sup>

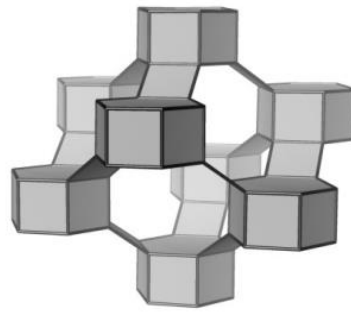
Zbog neutralizacije negativnog naboja u tetraedrima aluminijskim ( $\text{AlO}_4^-$ ), a koji je posljedica izomorfne zamjene  $\text{Si}^{4+}$  iona s ionima  $\text{Al}^{3+}$ , u strukturnu rešetku ugrađuju se hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), koje karakterizira iznimna pokretljivost što im olakšava ulazak u kanale i šupljine zeolita.<sup>3</sup>

Za razliku od struktura ostalih alumosilikata i drugih kristalnih materijala, zeolite karakteriziraju strukturne šupljine međusobno povezane kanalima određenih veličina i oblika, u kojima se obično nalazi voda. Voda može činiti i 10-25% mase zeolita. Uklanja se grijanjem na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzija.<sup>9</sup> Slikama 4 i 5 shematski su prikazane prostorne strukturne mreže FAU i CHA zeolita.





**Slika 4.** Strukturna mreža FAU zeolita<sup>10</sup>



**Slika 5.** Strukturna mreža CHA zeolita<sup>10</sup>

Prema veličini karakterističnih kanala, zeoliti se klasificiraju u nekoliko skupina:

- 12-člani kisikov prsten, velike pore, npr. X i Y zeoliti
- 10-člani kisikov prsten, pore srednje veličine, npr. ZSM-5
- 8-člani kisikov prsten, male pore, npr. zeolit A, erionit i habazit
- 6-člani kisikov prsten, poput SOD.

Nedavno su u laboratoriju uspješno sintetizirani i alumofosfatni materijali s 18-članim kisikovim prstenom.<sup>7</sup> Strukturna mreža zeolita je u korelaciji s njegovim Si/Al omjerom. Općenito, s povećanjem Si/Al omjera zeolitna struktura se transformira iz 4-, 6- i 8-članih prstenova u 5-člane prstenove.<sup>1</sup>

### 1.1.2. Svojstva zeolita

Veliku važnost u industriji zeoliti imaju zbog svoje toplinske stabilnosti, kemijske otpornosti, svojstva molekulskih sita i katalizatora te sposobnosti adsorpcije i ionske izmjene.<sup>11</sup> Zeoliti se odlikuju različitim mineraloškim, morfološkim i toplinskim svojstvima, te karakteristikama u kiselom mediju i kristalnoj strukturi.<sup>11</sup>

Za ispitivanje mineraloških svojstava, preciznije za utvrđivanje prisutnosti minerala i njihovih oblika i veličina zrna, koriste se rendgenska difrakcijska metoda (engl. *X-ray*

*diffraction*, XRD) i pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning electron microscopy*, SEM).<sup>1</sup>

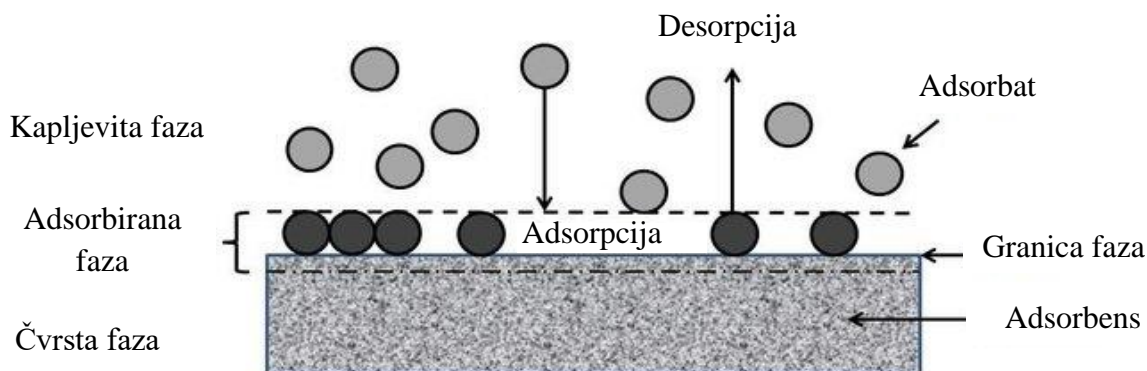
Toplinska svojstva zeolita (otpornost na temperaturu, toplinska stabilnost, toplinska vodljivost i toplinski kapacitet) proučavana su kako bi se ispitali gubitci vode ili toplinski izazvano pucanje zeolita pri višim temperaturama. Povećanjem kristalnosti zeolita, povećava se i njihova toplinska stabilnost. Veći omjer Si/Al i vrijednost kapaciteta izmjene kationa zeolita, mogu izravno povećavati njihovu temperaturnu otpornost, dok termodinamička stabilnost zeolita ovisi o jakosti veza Si-O i Al-O u strukturnoj mreži, a poboljšava se povećanjem sadržaja Al.<sup>1</sup>

Adsorpcijska svojstva, pH, gubitak pri uranjanju zeolita u kiselinu te kapaciteti izmjene kationa (CEC), neka su od *kemijskih svojstava* zeolita.<sup>1</sup>

Proces koji podrazumijeva promjenu koncentracije jedne od komponenata na graničnoj površini heterogenog sustava, a zasniva se na kontaktu kapljevite ili plinovite faze s čvrstom površinom, pri čemu dolazi do migracije komponenti adsorbata na površinu ili u unutrašnjost adsorbensa, naziva se *adsorpcija*.<sup>12</sup>

Adsorpcijska svojstva zeolita temelje se na Brønsted-Lewis-ovoj teoriji postojanja kiselih i baznih mjesta u strukturi. Proton akceptor predstavlja atom kisika u  $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$  vezi, ima negativan naboj i predstavlja potencijalno adsorpcijsko mjesto za pozitivne ione ili polarne organske molekule.<sup>11</sup>

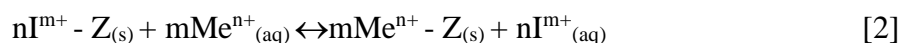
Budući da je adsorpcija posljedica površinske energije, atomi na površini adsorbensa nisu u potpunosti okruženi ostalim atomima adsorbensa zbog čega mogu privući adsorbate na način kako to prikazuje slika 6.



**Slika 6.** Shematski prikaz adsorpcije<sup>13</sup>

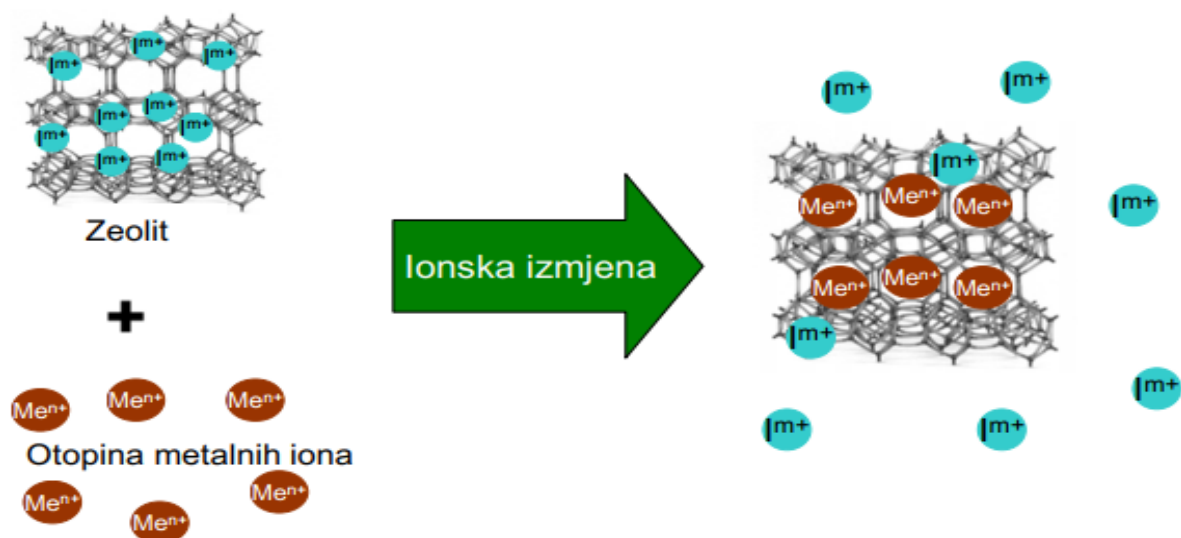
*Ionska izmjena* prema sustavu klasifikacije za (bio)sorpcijske mehanizme teških metala ubraja se u adsorpcijske procese.<sup>14</sup> Proces ionske izmjene iona iz otopine provodi se tako da se ioni vežu na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja. Riječ je o reverzibilnom procesu pri kojemu se ioni izmjenjuju između čvrste i kapljevite faze bez bitnih strukturnih promjena u čvrstoj fazi, koji je učinkovit za koncentriranje i uklanjanje molekula male molekulske mase i otopljenih iona.<sup>15</sup>

Reakcija ionske izmjene se može prikazati:



gdje je  $Z$  matrica zeolita,  $I^{m+}$  izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture (Na, K, Ca, Mg) naboja  $m$ , a  $Me^{n+}$  metalni kation u vodenoj otopini naboja  $n$ .<sup>11</sup>

Proces izmjene metalnih kationa iz vodene otopine s izmjenjivim kationima u zeolitu opisan je slikom 7.



Slika 7. Shematski prikaz ionske izmjene<sup>11</sup>

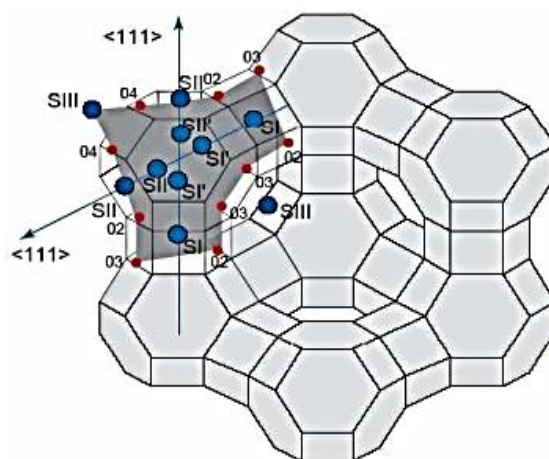
Za razliku od organskih smola koje se obično koriste, zeoliti kao najvažniji anorganski kationski izmjenjivači, pokazuju veće kation-izmjenjivačke sposobnosti, dobru otpornost na temperaturu i ionizacijsku radijaciju.

CEC vrijednost zeolita, odnosno količina izmijenjenih kationa u zeolitu izražava se u miliekvivalentima po gramu (mmol M<sup>+</sup>/100g) i računa prema izrazu<sup>9</sup>:

$$CEC = \frac{2 \cdot a \cdot c \cdot f \cdot 100}{G} \quad [3]$$

gdje je  $a$  volumen utrošene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mL;  $c$  množinska koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mol L<sup>-1</sup>;  $f$  faktor sulfatne kiseline; a  $G$  je masa uzorka, g.<sup>16</sup>

Zeoliti imaju veliki kapacitet izmjene kationa i veliku specifičnu površinu koji im omogućavaju izmjenu kompleksa koji može adsorbirati ione različite veličine. U zeolitnim strukturama postoje kationska mjesta, s različitim pozicijama unutar rešetke različita i po energiji vezivanja, što dovodi do utjecaja na stupanj i kinetiku kationske izmjene.<sup>17</sup> Slikom 8 prikazana je struktura i moguća mjesta izmjene kationa u zeolitu FAU strukture.



**Slika 8.** Struktura i moguća mjesta izmjene kationa u zeolitu FAU<sup>17</sup>

Bitno fizikalno svojstvo zeolita je njihova *specifična površina*. Specifična površina zeolita definira se kao razvijena površina zrna mase 1 g zeolita izražena u m<sup>2</sup> ili cm<sup>2</sup>.<sup>1</sup>

*Volumna i relativna gustoća* zeolita su fizikalna svojstva zeolita koja mogu biti u korelaciji s njihovom poroznošću i kapacitetom izmjene kationa. *Površinska tvrdoća* zeolita neizravno se može povezati s relativnom gustoćom zeolita i iznosi oko 3-5 kg.<sup>1</sup>

Zeolite karakterizira i *volumen praznina* i *radijus pora*. Volumen praznina zeolita je parametar koji je u izravnoj vezi s kapacitetom izmjene kationa, a radijus pora parametar koji pomaže u proučavanju adsorpcijskih svojstava zeolita.<sup>1</sup>

### 1.1.3. Primjena i učinkovitost zeolita

Jedna od najbitnijih primjena zeolita je njihova uporaba kao katalizatora u kemijskoj i petrokemijskoj industriji.<sup>3</sup> Kao katalizatori, zeoliti se najviše primjenjuju u procesima katalitičkog krekiranja fluida (engl. *Fluid catalytic cracking*, FCC) i hidrokrekiranja (engl. *Hydrocracking*, HC), međutim koriste se i u procesima alkilacije, izomerizacije, deparafinizacije i reformiranja.<sup>2</sup>

Zeoliti se koriste i kao punila u papirnoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji te kao dodatci porculanskim cementima i betonima.<sup>3</sup> Primjenu imaju i u područjima obnovljive energije i poboljšanja okoliša, odnosno pretvorbi biomase, gorivih ćelija, skladištenja toplinske energije, prikupljanja i pretvorbe CO<sub>2</sub>, sanacije onečišćenja zraka i

pročišćavanja vode, itd. Navedeno čini zeolite potencijalnim rješenjima za pitanja održivosti u našem društvu.<sup>18</sup>

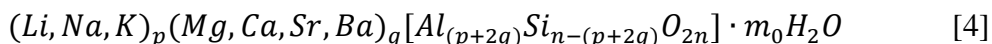
U dosadašnjim istraživanjima zapaženi su pozitivni učinci primjene zeolita u regulaciji glikemije kod miševa oboljelih od šećerne bolesti,<sup>19</sup> kao i u poljoprivredi, kod proizvodnje presadnica surfinije, gdje je uočen bolji rast i razvoj presadnica.<sup>20</sup>

#### 1.1.4. Vrste zeolita

Zeoliti se mogu svrstati u dvije skupine, prirodne i sintetske.

Prirodni zeoliti uglavnom nastaju kao kristali u malim šupljinama bazaltnih stijena ili kao vulkanski tufovi u interakciji sa slanom vodom. Formiraju se u različitim geološkim okruženjima poput jezerskih i morskih sedimenata ili alkalnih pustinja. Kristaliziraju se i u geološki mladim metamorfnim stijenama u planinskim regijama i takvi se kristali, zbog jedinstvene strukture, pune vodom koja se uklanja zagrijavanjem.<sup>1</sup>

Opća formula prirodnih zeolita je:



gdje je  $p$  broj monovalentnih iona,  $q$  broj dvovalentnih iona,  $n$  polovica kisikovih atoma, a  $m_0$  broj molekula vode.<sup>1</sup>

Najpoznatiji predstavnik prirodnih zeolita je klinoptilolit (slika 9), koji pripada skupini heulanditnih zeolita koje karakterizira tetraedarna struktura formirana od jedinica  $[SiO_4]$  i  $[AlO_4]^-$  omjera većeg od 4 i s tri skupine presijecajućih kanala. Najveći udio klinoptilolita nalazi se u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla rasprostranjenih po čitavom svijetu i iznosi 60-90%.<sup>11</sup>



**Slika 9.** Prirodni zeolit klinoptilolit<sup>21</sup>

Prirodni zeoliti, poput klinoptilolita, imaju primjenu u različitim područjima poput obrade voda, u poljoprivredi za proizvodnju gnojiva, kao i u dodacima hrani za životinje zbog visokog sadržaja silicijevog dioksida otpornog na kiseline.<sup>1</sup>

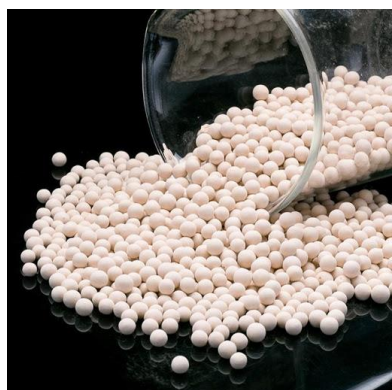
Danas je poznato više od sto različitih sintetskih zeolitnih struktura. Dobivaju se kemijskim postupcima u kontroliranim laboratorijskim uvjetima, što rezultira čistom strukturom i većim porama u odnosu na prirodne zeolite. Mana im je što su uglavnom u obliku sitnozrnatog kristalnog i visoko disperzivnog praha, zbog čega im je primjena ograničena.<sup>22</sup>

Pri sintezi sintetskih zeolita pokušavaju se oponašati prirodni hidrotermalni procesi korištenjem povišene temperature i tlaka, te prirodnih sirovina i sintetskih silikata. Reakcija sinteze zahtijeva odgovarajuću opremu, čistoću podloge i energiju, što dovodi do viših cijena dobivenih proizvoda u odnosu na prirodne zeolite. Jedna od najčešće korištenih metoda je hidrotermalna sinteza. Sirovina koja se koristi bogata je silicijevim dioksidom i aluminijevim oksidom, mineralima ili nusproizvodima iz industrije.<sup>22</sup>

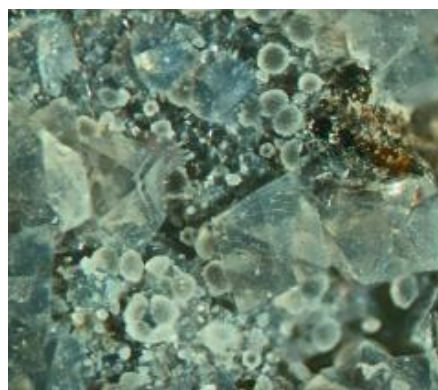
Leteći pepeo je nusproizvod iz industrije koji je dostupan i jeftin, i kao takav se često koristi u proizvodnji sintetskih zeolita.<sup>1</sup> Uzorci letećeg pepela prvo se prosijavaju kako bi se uklonile veće čestice, a zatim kalciniraju na 1073 K i tretiraju klorovodičnom kiselinom koja pomaže pri razgradnji letećeg pepela i uklanjanju željeza što rezultira povećanom aktivnošću, toplinskom stabilnošću i kiselosti zeolita.<sup>23</sup> Sintetski zeoliti koriste se za uklanjanje otpada (Cs i Sr radionuklidi), kao adsorbensi za ione teških metala (npr.  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) kao molekulska sita.<sup>22, 24, 25, 26</sup>

#### 1.1.4.1. Zeolit NaX

Zeoliti NaX (slika 10), NaA i NaY su sintetski zeoliti s niskim udjelom silicijeva dioksida. Koriste se u industriji kao izmjenjivači iona, adsorbensi i katalizatori. NaX i NaY zeolit sintetski su analozi minerala faujasita (slika 11).<sup>27</sup>



Slika 10. Zeolit NaX<sup>28</sup>



Slika 11. Na-Faujasit<sup>29</sup>

NaX zeolit pripada skupini zeolita tipa FAU opće formule

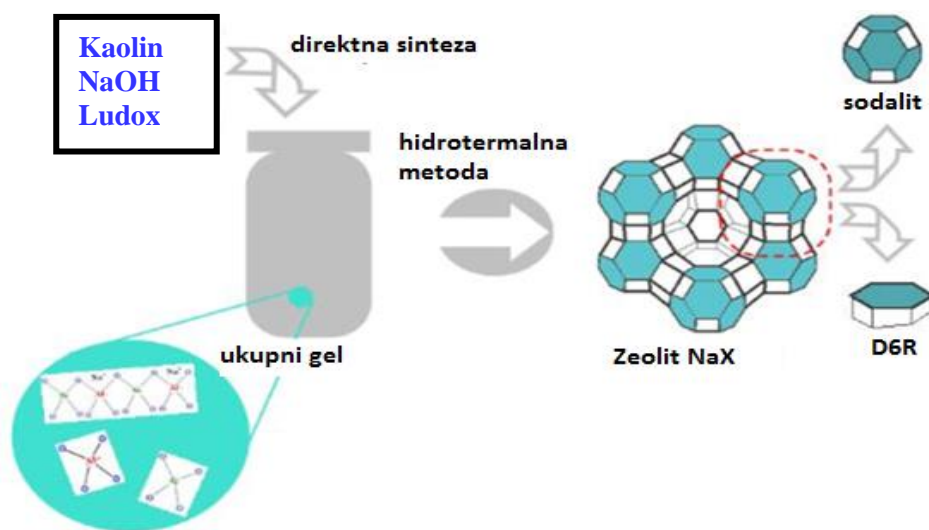


gdje je  $n$  omjer silikata i aluminata, a  $x$  količina vode u zeolitu.<sup>27</sup> NaX zeoliti imaju veliki promjer pora i visok udio natrija, koriste se kao molekulska sita i izmjenjivači iona.<sup>30</sup>

Jedinična ćelija NaX zeolita sastoji se od osam okruglih šupljina, osam  $\beta$ -rešetki i šesnaest heksagonalnih prizmi. Sadrži 192  $TO_4$  tetraedra. Promjer okruglih šupljina iznosi 1,3 nm, i do njih se može doći kroz dvanaestočlane prstenaste kanale promjera 0,74 nm. Promjer šestočlanih prstena na  $\beta$  rešetki iznosi 0,25 nm.<sup>6</sup>

Zeolit NaX sintetiziran je iz kaolina 1964. godine (slika 12). Sinteza silicijevih dioksida iz kaolina sastoji se od dva koraka: toplinske preaktivacije kaolina u svrhu dobivanja dehidroksiliranog rentgenskog amornog proizvoda pod imenom metakaolin i hidrotermalne reakcije metakaolina s vodenom lužinom u prisutnosti dodatnih silicijevih dioksida za zeolit NaX.<sup>24</sup>





**Slika 12.** Sinteza Zeolita NaX iz kaolina<sup>31</sup>

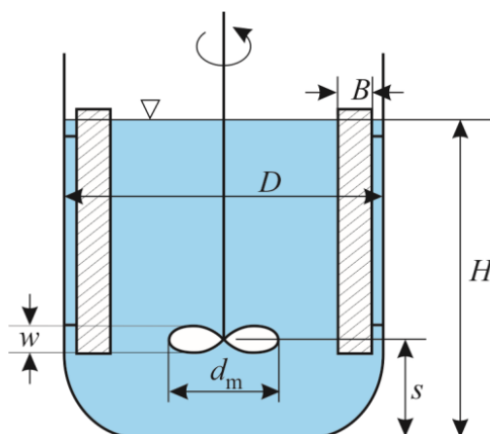
Presudni parametri za sintezu zeolita su procesna temperatura i homogenost reakcijske smjese. Ako se početne otopine pomiješaju na temperaturi kristalizacije, rezultirajući zeolit NaX sastoji se uglavnom od čestica veličine 5-7  $\mu\text{m}$ , dok je kod zagrijavanja sustava nakon miješanja, dominantna veličina čestica 2-3  $\mu\text{m}$ . Pregrijavanje reakcijskog sustava, lokalno ili u cijelosti, na temperaturama iznad 373 K, negativno utječe na adsorpcijska svojstva dobivenog zeolita.<sup>32</sup>

## 1.2. MIJEŠANJE

Miješanje se definira kao redukcija nehomogenosti (npr. koncentracija, faza ili temperatura) kako bi se postigao željeni rezultat procesa.<sup>33</sup> Sekundarni efekt koji nastaje, prijenos tvari i topline, kemijska reakcija, apsorpcija ili ekstrakcija određuju uvjete provedbe operacije. Miješanje je prisutno u svim granama industrije i smatra se najzastupljenijom jediničnom operacijom kemijske industrije. S obzirom na faze koje sudjeluju u operaciji miješanja, operacija miješanja može se odvijati u homogenim, npr. miješanje prašaka i heterogenim sustavima dviju ili više faza npr. suspendiranje čvrste ili plinske faze u kapljevine.<sup>34</sup>

### 1.2.1. Dizajn sustava i vrste miješala

Prilikom dizajniranja sustava za miješanje potrebno je ispravno odabrati miješalo te posudu za miješanje s ili bez razbijala virova pazeći na geometriju, dimenzije i konfiguraciju istih i imajući na umu vrstu toka koji se želi postići, optimiranje brzine vrtnje miješala i utvrđivanje snage potrebne za miješanje.<sup>34</sup> Također, potrebno je osigurati i optimalnu temperaturu rada koja će odgovarati i opremi koja se koristi, kao i samom produktu procesa.<sup>35</sup> Uobičajena geometrija miješalice prikazana je na slici 13, gdje  $D$  označava promjer posude,  $H$  visinu kapljevine u posudi,  $d_m$  promjer miješala,  $s$  predstavlja udaljenost miješala od dna posude,  $w$  visinu lopatice miješala, a  $B$  debljinu razbijala.<sup>34</sup>



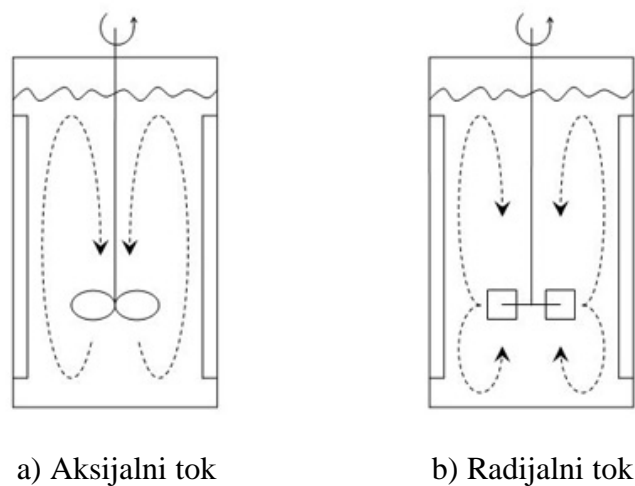
Slika 13. Geometrija miješalice<sup>34</sup>

Mehanički uređaji za miješanje (slika 14) sastoje se od tri osnovna dijela: miješala, osovine i elektromotora.



**Slika 14.** Uređaj za miješanje<sup>36</sup>

Miješalo predstavlja radni element uređaja koji se montira na osovina. Može se postaviti vertikalno, horizontalno ili pod kutom.<sup>37</sup> Miješala se najopćenitije dijele na miješala za male i srednje viskoznosti kapljevina i miješala za vrlo velike viskoznosti te prema izvedbi i vrsti toka kojeg razvijaju. Ovisno o vrsti toka kojeg razvijaju, miješala za kapljevine malih i srednjih viskoznosti mogu se podijeliti na aksijalna i radijalna miješala (slika 15).<sup>34</sup>



**Slika 15.** Tokovi kapljevine u sustavu<sup>38</sup>








Aksijalni tok je tok kapljevine paralelan s osi rotacije miješala. Razvijaju ga miješala s lopaticama pod kutom manjim od  $90^\circ$ . U sustavima kod kojih se miješanje izvodi

miješalom koji razvija aksijalan tok (slika 15a) kapljevina se giba od miješala prema dnu, zatim prema vrhu posude te opet prema miješalu.<sup>34</sup>

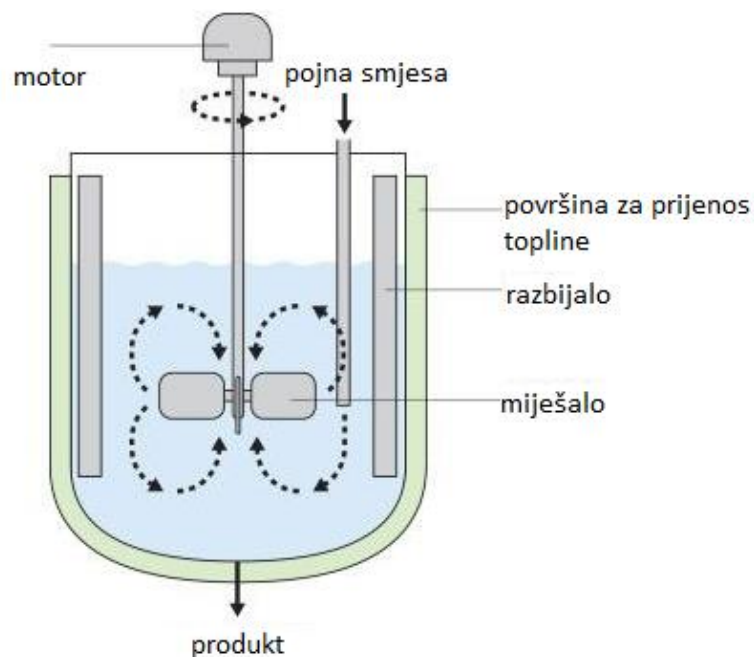
Miješala s ravnim lopaticama, dakle miješala čiji je kut jednak  $90^\circ$ , razvijaju radijalni tok kapljevine (slika 15b), tok okomit na smjer rotacije. Kapljevina se giba prema zidu posude, a zatim dijeli na dvije struje koje uz stijenku reaktora idu prema dnu, odnosno vrhu posude otkud se ponovno vraćaju prema miješalu.<sup>34</sup>

Izbor miješala ovisi o vrsti i namjeni procesa, svojstvima materijala, viskoznosti kapljevine i mjerilu operacije.<sup>34</sup> Osnovni tipovi miješala s pripadnim tokovima kapljevine koji razvijaju u sustavu prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Različiti tipovi miješala s pripadnim tokom kapljevine u sustavu<sup>38-44</sup>

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 komponentnom strujanja
Sidrasto miješalo		Radijalan, s izraženom tangencijalnom komponentnom strujanja

Pri velikim brzinama vrtnje miješala može doći do razvoja površinske aeracije i nedovoljnog stupnja izmiješanosti što je obično rezultat razvijanja vrtloga u sustavu. Navedeno se sprječava postavljanjem miješala pod kutom ili izvan centra posude te korištenjem razbijala virova. Razbijala virova predstavljaju okomite elemente debljine obično  $1/10$  ili  $1/12$  promjera posude postavljene okomito na njenu površinu (slika 16). U sustavima čvrsto-kapljevito smještaju se na udaljenosti  $1/2$  svoje debljine od površine posude kako bi se spriječila akumulacija čestica uz njihovu površinu. Koriste se u prijelaznom i turbulentnom hidrodinamičkom režimu.<sup>34</sup>

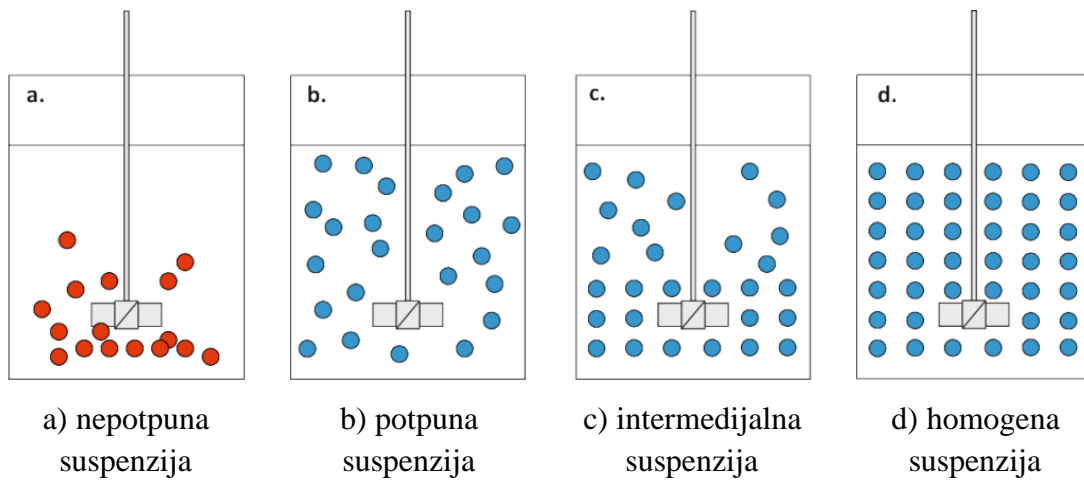


**Slika 16.** Primjer reaktora s razbijalima<sup>45</sup>

### 1.2.2. Operacija suspendiranja

Miješanje sustava u kojem postoje i čvrsta i kapljevita faza, naziva se suspendiranje. Cilj operacije je ubrzati kemijske reakcije i procese dobivanja različitih produkata, pospješiti proces otapanja, postići ravnomjernu raspodjelu čestica u sustavu i dr. U procesima suspendiranja obično se koriste aksijalna miješala velike djelotvornosti koja razvijaju aksijalan tok. Kapljevita i čvrsta faza prisutne u sustavu mogu imati različite gustoće. Ukoliko čvrste čestice plutaju, imaju manju gustoću od kapljevine, potrebno je miješalo spustiti tik ispod površine kapljevine. Za razliku od plutajućih čestica, sedimentirajuće čestice imaju veću gustoću od kapljevine.<sup>34</sup>

Ovisno o karakteristikama stanja u kojima se nalaze suspendirane čestice, razlikujemo stanja potpune, nepotpune, intermedijalne i homogene suspenzije (slika 17).<sup>46</sup>



**Slika 17.** Stanje suspenzije<sup>46</sup>

U sustavu čvrsto-kapljevito s čvrstim česticama koje imaju veću gustoću od kapljevine u kojoj se suspendiraju kod stanja nepotpune suspenzije (slika 17a) na dnu reaktora javljaju se mirujuće nakupine koje se periodično obnavljaju i čiji sadržaj ne raste s vremenom.<sup>46</sup> U trenutku kada se čestice ne zadržavaju na dnu reaktora zbog neprestanog gibanja, sustav se nalazi u stanju potpune suspenzije. Kod stanja potpune suspenzije cjelokupna površina čvrstih čestica u kontaktu je s kapljevinom. Sustav karakterizira kritična brzina miješanja,  $N_{JS}$  (engl. *Just Suspended Impeller Speed*) koja se određuje računski ili različitim vizualnim metodama. Jedna od najpoznatijih vizualnih metoda određivanja  $N_{JS}$  je Zwieteringov kriterij, odnosno metoda prema kojoj se stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica postiže pri brzini miješanja kod koje se nijedna čestica na dnu posude ne zadržava dulje od 1 do 2 sekunde. Ako se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu posude ni u kratkom periodu predviđenom za stanje potpune suspenzije, sustav se nalazi u stanju intermedijalne suspenzije (slika 17c). Stanje suspenzije kojeg karakterizira jednoličnost koncentracije i raspodjele veličina čvrstih čestica u cijelom volumenu kapljevine naziva se stanje homogene suspenzije (slika 17d).<sup>34</sup>

### 1.2.3. Značajka snage

Iznimno značajan parametar pri projektiranju miješalice predstavlja utrošak snage miješanja. Kako bi proces bio ekonomičan, nužno je osigurati optimalno miješanje uz što manji utrošak snage.<sup>46</sup> Snaga potrebna za miješanje određuje se iz sljedećeg izraza:<sup>34</sup>

$$P = N_p \cdot n^3 \cdot d_m^5 \cdot \rho \quad [6]$$

gdje je  $P$  snaga (W),  $N_p$  značajka snage,  $n$  broj okretaja miješala ( $s^{-1}$ ),  $d_m$  promjer miješala (m), a  $\rho$  gustoća kapljevine ( $kg\ m^{-3}$ ). Značajka snage predstavlja modificiranu Eulerovu značajku. Ovisi o geometriji miješala i reaktora. Računa se iz izraza:<sup>34</sup>

$$N_p = k \cdot Re^m \cdot Fr^n \quad [7]$$

gdje je  $Re$  modificirana Reynoldsova značajka,  $Fr$  modificirana Froudeova značajka, a  $k$ ,  $m$  i  $n$  su konstante koje ovise o vrsti miješala.

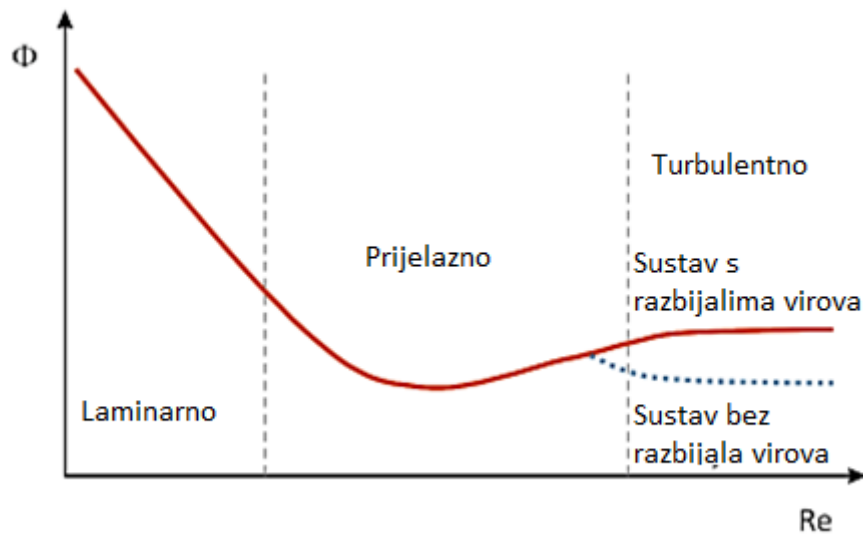
Omjer  $N_p$  i  $Fr^n$  naziva se funkcijom snage i označava s  $\phi$ :<sup>46</sup>

$$\phi = \frac{N_p}{Fr^n} = k \cdot Re^m \quad [8]$$

U sustavima u kojima ne dolazi do razvijanja vrtloga funkcija i značajka snage su jednake budući da eksponent Froudeove značajke u ovim sustavima poprima vrijednost nula. U sustavima u kojima se vrtlozi razvijaju to nije slučaj.<sup>46</sup>

Krivulja snage prikazana je na slici 18.<sup>34, 46</sup>





**Slika 18.** Krivulja snage<sup>46</sup>

Krivulja snage karakteristična je za svaki tip miješala i može se pronaći u literaturi ili dobiti eksperimentalno. Koristi se za izračunavanje utroška snage pri različitim uvjetima miješanja i definiranim vrijednostima promjera miješala  $D$  (m), brzine vrtnje miješala  $N$  ( $\text{okr min}^{-1}$ ), gustoće kapljevine  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) i viskoznosti  $\mu$  (Pa s) prema izrazu:<sup>46</sup>

$$P = \mu \cdot D^5 \cdot N^3 \cdot \rho \quad [9]$$

### 1.3. KINETIČKI MODELI

Općenito, pod pojmom kinetički model misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima.<sup>47</sup> Poznavanje kinetičkih modela reakcija neophodno je za matematičko modeliranje procesa, odnosno za matematičko opisivanje osnovnih značajki određenog procesa pomoću matematičkih izraza. Kinetičkim modelima može se pronaći ovisnost između komponenata samog procesa i njihova međusobna povezanost. Kinetičko područje odvijanja ionske izmjene opisuje se Lagergrenovom jednadžbom pseudo-prvog reda, Hoovom jednadžbom

pseudo-drugog reda, Elovichevim, Ritchievim ili Blanchardovim kinetičkim modelom. Za ionsku izmjenu u difuzijskom području koristi se Weber-Morrisov model.<sup>6</sup>

### 1.3.1. Ritchiev model

Ritchiev model razvijen je 1997. godine za proces sorpcije na heterogenoj površini. Model pretpostavlja da tvar koja se sorbira zauzima dva kationska mjesta na heterogenoj površini i da brzina sorpcije ovisi samo o udjelu slobodnih centara u trenutku  $t$ .<sup>48</sup> Vrijedi:<sup>49</sup>

$$\frac{d\theta}{dt} = k_n(1 - \theta)^n \quad [10]$$

gdje je  $\theta$  zauzetost površine koju zauzima adsorbirana tvar,  $n$  broj površinskih mjesta koje zauzima svaka molekula adsorbirane tvari, a  $k$  je konstanta brzine.<sup>49</sup>

Za  $n=2$  Ritchieva jednadžba ima rješenje:<sup>49</sup>

$$q_t = q_e \left[ 1 - \left( \frac{1}{1 + k_2 t} \right) \right] \quad [11]$$

gdje je  $q_t$  količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu  $t$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $q_e$  količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) a  $k_2$  konstanta brzine drugog reda ( $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).<sup>50</sup>

### 1.3.2. Weber-Morrisov model

1962. godine Weber i Morris su predstavili IPD model (engl. *Intraparticle diffusion*).<sup>51</sup> To je jednostavna grafička metoda kojom se utvrđuje je li brzina difuzije kroz česticu (unutarfazna difuzija) ili kroz film (međufazna difuzija) najsporiji stupanj procesa. Ovom metodom može se izračunati parametar koji određuje brzinu unutarfazne difuzije, a temelji se na linearnoj ovisnosti količine uklonjenog metala s drugim korijenom vremena:<sup>6</sup>

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad [12]$$

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

Prolazi li pravac koji opisuje eksperimentalne podatke kroz ishodište koordinatnog sustava, tada je unutarfazna difuzija najsporiji proces i ukupna brzina adsorpcije kontrolirana je brzinom ovog procesa i odsječak na osi  $y$  iznosi  $I=0$ . Ako pravac koji opisuje eksperimentalne podatke ne prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava, tada unutarfazna difuzija nije jedini ograničavajući stupanj i na ukupnu brzinu adsorpcije utječe i brzina difuzije kroz film. Što je veća vrijednost odsječka, veći je i efekt graničnog sloja.<sup>6</sup>

Weber-Morrisovim modelom moguće je izračunati i efektivni koeficijent difuzije, koji definira brzinu difuzije u sustavu:

$$D_e = \pi \left( \frac{d_p k_d}{12 q_e} \right)^2 \quad [13]$$

gdje je  $D_e$  efektivni koeficijent difuzije ( $\text{m}^2 \text{min}^{-1}$ ), a  $d_p$  promjer čestice ( $\text{m}$ ).<sup>6</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

### 2.1.1. Materijali

U eksperimentalnom radu korišteni su sljedeći materijali:

- Zeolit NaX (Alfa Aesar) veličine čestica 0,063-0,090 mm
- Bakrov (II) nitrat trihidrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  p.a. (Kemika)

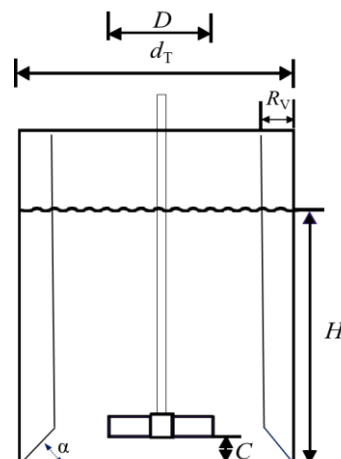
### 2.1.2. Instrumenti i aparatura

U radu su korišteni:

- Kotlasti reaktor i sustav za miješanje



Slika 19. Kotlasti reaktor uronjen u termostatiranu kupelj



$$H = d_T = 14 \text{ cm}$$

$$C/H = 0,10$$

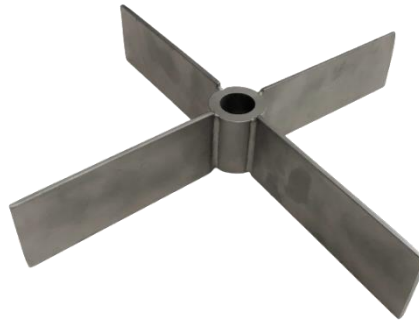
$$\alpha = 45^\circ$$

$$D/d_T = 0,57$$

$$R_v = 1/10 d_T$$

Slika 20. Shematski prikaz i osnovne karakteristike kotlastog reaktora sa SBT miješalom

Eksperiment je proveden u kotlastom reaktoru (engl. *Batch reaktor*) promjera 14 cm (slika 19 i 20), ravnoga dna i izrađenom od stakla uronjenog u termostatoranu kupelj koja osigurava izotermne uvjete rada ( $T=300$  K). Kako bi se čestice NaX zeolita suspendirale u otopini iona bakra, korišteno je turbinsko miješalo s ravnim lopaticama, SBT miješalo (engl. *Straight Blade Turbine*, slika 21) promjera 8 cm. Nastajanje mrtvih zona i neučinkovito miješanje izbjegnuto je postavljanjem 4 razbijala virova uz unutarnju stijenku reaktora.

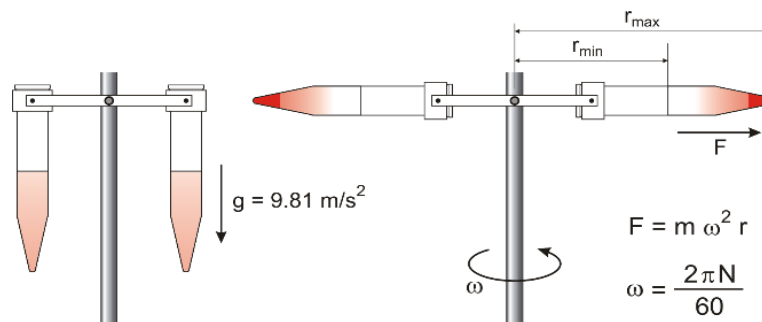


**Slika 21.** Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama<sup>52</sup>

- Centrifuga



**Slika 22.** Centrifuga NUVE NF 200



$m$  = masa čestice  
 $r$  = udaljenost čestice od osi rotacije  
 $\omega$  = prosječna brzina rotacije (rad/s)  
 $N$  = okretaja u minuti, r.p.m.

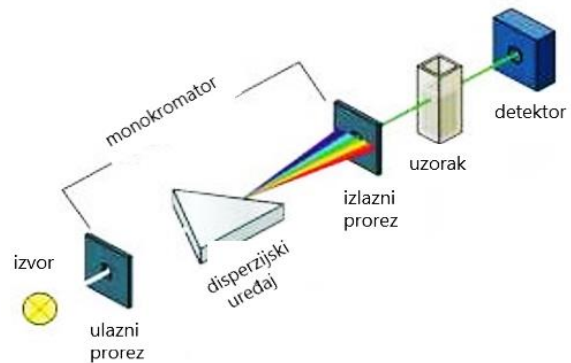
**Slika 23.** Princip centrifugiranja<sup>53</sup>

Centrifuga (slika 22) je uređaj koji se koristi za razdvajanje komponenti heterogenih mješavina različitih specifičnih težina pomoću centrifugalne sile (slika 23).<sup>53</sup>

- UV/VIS spektrofotometar



**Slika 24.** Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS<sup>54</sup>

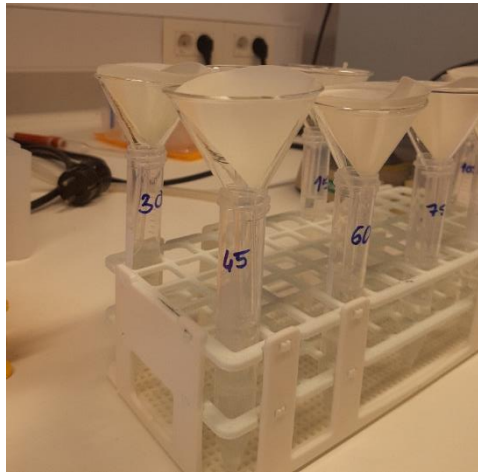


**Slika 25.** Princip rada spektrofotometra<sup>54</sup>

UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25 (slika 24) je uređaj čiji se rad zasniva na apsorpciji elektromagnetskog zračenja vidljivog i ultraljubičastog dijela spektra. Uređaj mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani i referentni uzorak, uspoređuje ih i intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku može prikazati kao koncentraciju tvari koja se određuje (slika 25).<sup>54</sup>

### 2.1.3. Postupak rada

Kinetički eksperimenti provedeni su u suspenziji 10,50 g NaX zeolita veličine čestica 0,063 - 0,090 mm i 2,1 L otopine iona bakra početne koncentracije 6,22 mmol L<sup>-1</sup>. Omjer udaljenosti miješala od dna reaktora i visine suspenzije,  $C/H$ , u eksperimentu je iznosio je 0,10, a omjer promjera miješala i promjera reaktora,  $D/d_T$ , 0,57. Temperatura je bila konstantna za vrijeme trajanja eksperimenta ( $T=300$  K). Suspenzija je miješana 120 minuta SBT miješalom pri kritičnoj brzini miješala i brzinama vrtnje miješala koje odgovaraju 70%, 90% i 120% njene vrijednosti. Uzorci suspenzije uzimani su u određenim vremenskim intervalima, centrifugirani, filtrirani (slika 26) i analizirani spektrofotometrom na valnoj duljini od 810 nm.



**Slika 26.** Filtriranje uzoraka nakon centrifuge

Utrošak snage miješanja,  $P$  (W) za definirane brzine vrtnje miješala,  $N$  ( $\text{min}^{-1}$ ), odnosno za kritičnu brzinu vrtnje SBT miješala i brzine vrtnje miješala koje odgovaraju 70%, 90% i 120% njene vrijednosti izračunat je iz izraza:

$$P = 2 \cdot \pi \cdot \tau \cdot N \quad [14]$$

nakon što je izmjeren zakretni moment,  $\tau$  (N cm) za svaku od brzina vrtnje miješala.

Količina bakra na zeolitu izračunava se iz izraza:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad [15]$$

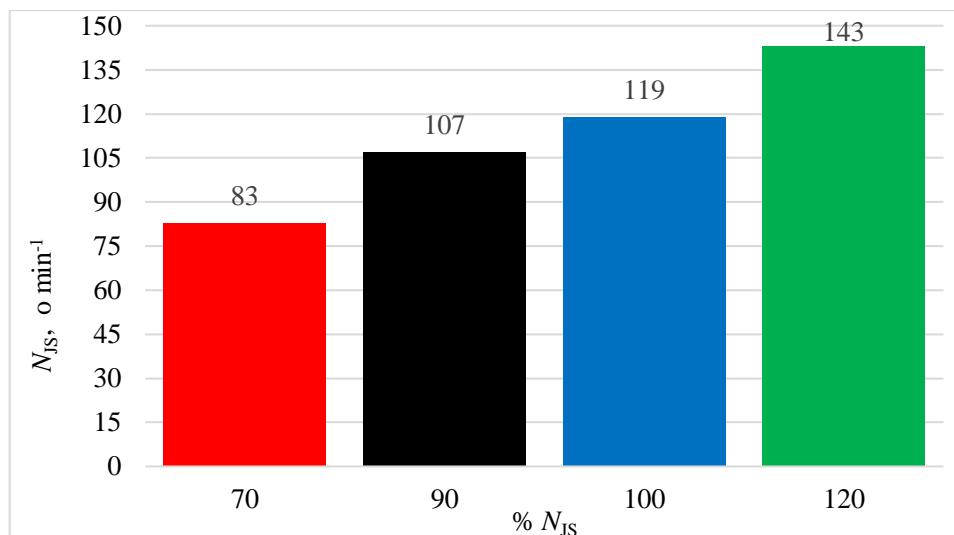
gdje je  $c_0$  koncentracija otopine u trenutku  $t = 0$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ),  $c_t$  koncentracija otopine metala u trenutku  $t$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ),  $V$  volumen otopine iona metala (L) i  $m$  je masa zeolita (g).<sup>6</sup>



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

### 3.1. ODREĐIVANJE ZAKRETNOG MOMENTA I UTROŠKA SNAGE

Vrijednost kritične brzine vrtnje SBT miješala, i njene izračunate postotne vrijednosti, za suspenziju 10,5 g NaX zeolita čestica veličine 0,063 - 0,090 mm i 2,1 L otopine iona bakra početne koncentracije 6,22 mmol L<sup>-1</sup> uz razbijala virova i pri  $C/H = 0,10$  i  $D/d_T = 0,57$  su prikazani slikom 27.



**Slika 27.** Ovisnost brzine vrtnje miješala o postotnom odstupanju od vrijednosti  $N_{JS}$

Brzina vrtnje miješala raste kako raste postotna vrijednost  $N_{JS}$ .

Vrijednosti izmjerenog zakretnog momenta i izračunate vrijednosti utroška snage za pripadne brzine miješanja SBT miješala dani su u tablici 2.

**Tablica 2.** Vrijednosti izmjerenog zakretnog momenta i izračunatog utroška snage za pripadne brzine vrtnje miješala

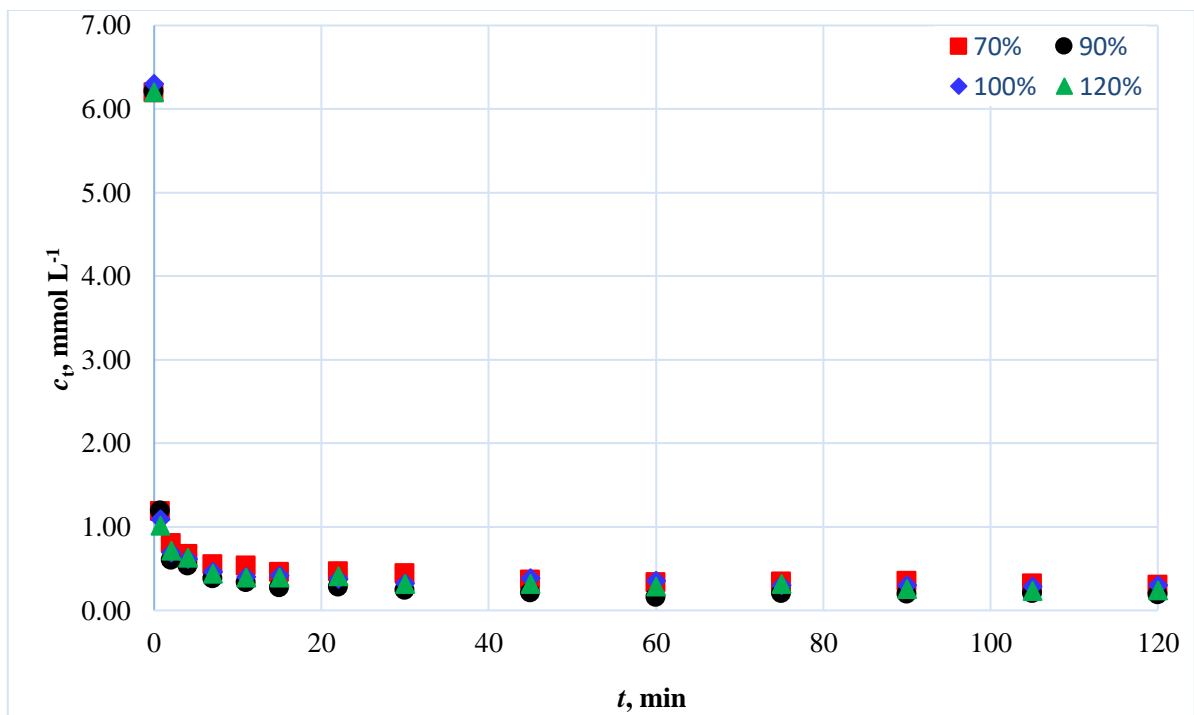
% $N_{JS}$	$N$ , o min <sup>-1</sup>	$\tau$ , N m	$P$ , W
<b>70</b>	89	0,01	0,0869
<b>90</b>	107	0,01	0,1120
<b>100</b>	119	0,01	0,1426
<b>120</b>	143	0,02	0,2993

Tablica 2 prikazuje da se vrijednost utroška snage povećava s postotnim povećanjem odstupanja od vrijednosti  $N_{JS}$ , odnosno s porastom brzine vrtnje miješala. Dobiveni

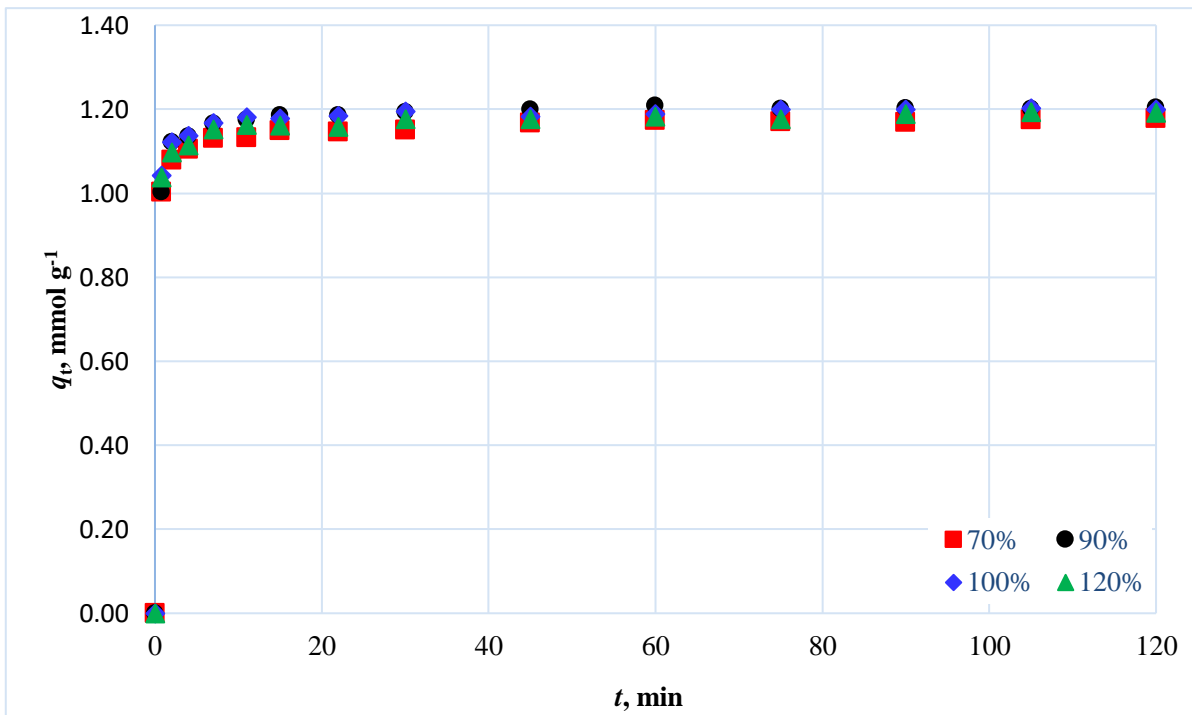
rezultati su, u određenoj mjeri, očekivani budući da utrošak snage miješanja direktno ovisi o brzini vrtnje miješala (izraz 14). Međutim, može se vidjeti da korištenjem brzine vrtnje miješala iznad  $N_{JS}$  dolazi do značajnijeg utroška snage. Iz dobivenih podataka za utrošak snage, zaključuje se kako je ekonomski isplativije koristiti manju brzinu miješala, ukoliko to nema utjecaja na produktivnost procesa.

### 3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI REZULTATI

Slikama 28 i 29 prikazani su dobiveni eksperimentalni kinetički podatci.



**Slika 28.** Grafički prikaz promjene koncentracije iona bakra u otopini o vremenu pri kritičnoj brzini miješanja i 70%, 90% te 120% njene vrijednosti



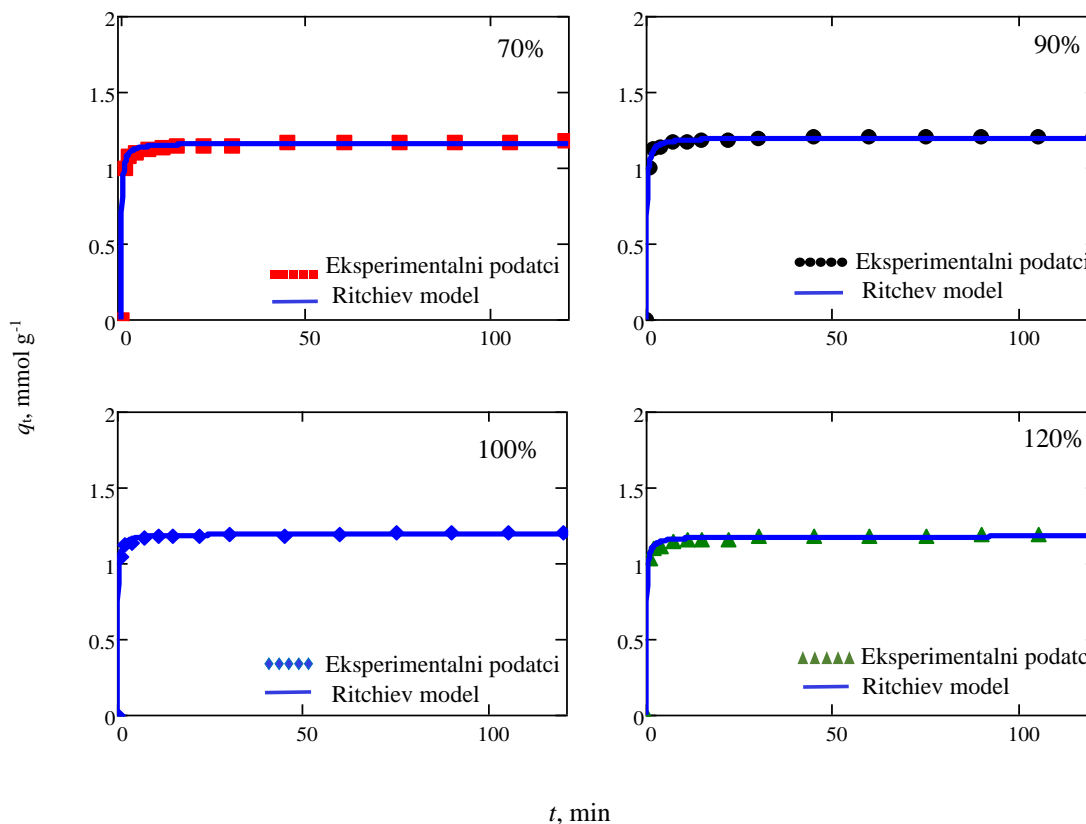
**Slika 29.** Grafički prikaz ovisnosti količine izmijenjenih iona bakra na zeolitu u vremenu  $t$  pri kritičnoj brzini miješanja i 70%, 90% te 120% njene vrijednosti

Iz slika 28 i 29 vidi se da koncentracija iona bakra opada s vremenom, dok istovremeno količina izmijenjenih iona bakra na zeolitu raste. Sorpcija bakrovih iona pri definiranim eksperimentalnim uvjetima tijekom prvih 7 minuta eksperimenta naglo raste, a potom usporava do uspostave ravnoteže za sve odabrane brzine vrtnje miješala. Za sve brzine miješanja dobiveni eksperimentalni rezultati se gotovo preklapaju iz čega se može zaključiti kako odabrane brzine miješanja nisu imale značajan utjecaj na količinu sorbiranih iona bakra na zeolitu NaX.

### 3.3. ANALIZA KINETIČKIH REZULTATA

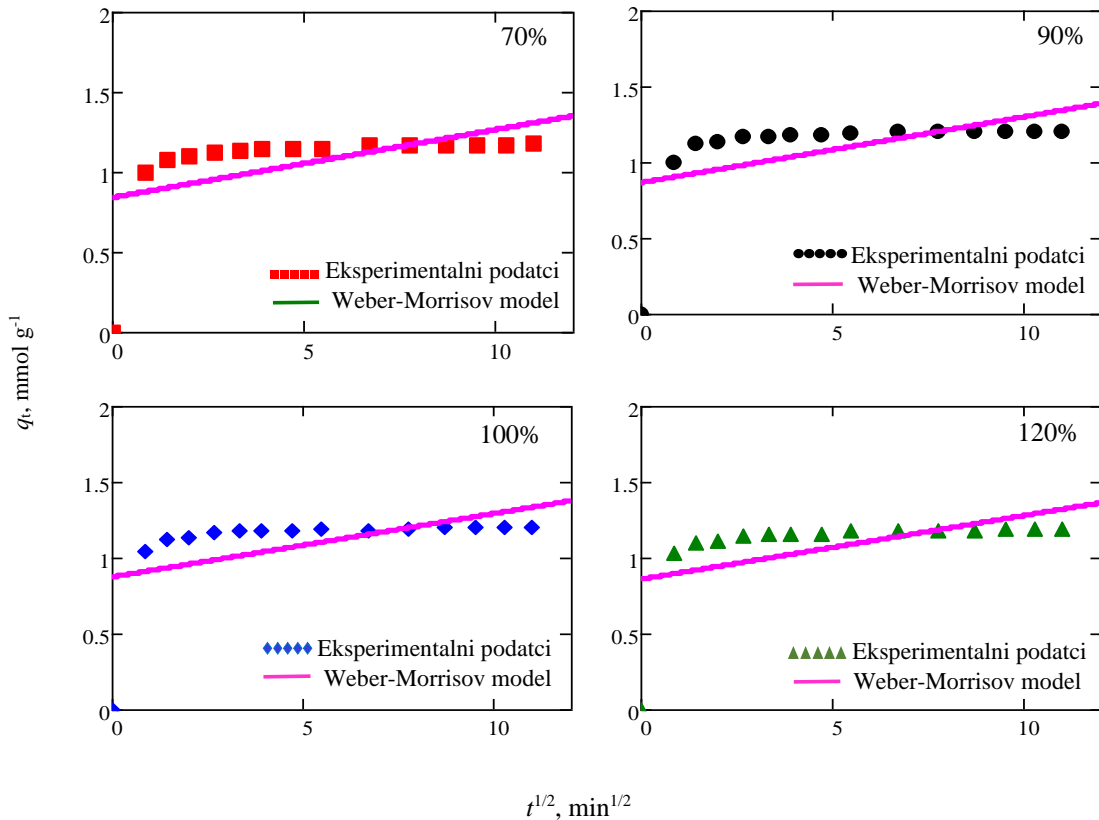
Kinetičkom analizom određuje se kinetički model koji najtočnije opisuje eksperimentalne podatke. U ovom radu provedena je analiza kinetičkih podataka metodom nelinearne regresije za Ritchiev model i metodom linearne regresije za Weber-Morrisov kinetički model. Dobiveni podatci obrađeni su u programu Mathcad15.

Slaganje modela s eksperimentalnim podatcima pri različitim brzinama miješanja prikazano je slikama 30 i 31.



**Slika 30.** Grafički prikaz usporedbe eksperimentalnih rezultata s Ritchievim modelom za 70%, 90%, 100% i 120%  $N_{JS}$

Iz grafičkog prikaza slaganja dobivenih eksperimentalnih kinetičkih rezultata danih slikom 30, jasno se vidi vrlo dobro slaganje eksperimentalnih podataka s Ritchievim modelom. Ritchiev model pretpostavlja da je reakcija izmjene bakra na zeolitu NaX reakcija drugog reda, tj. da se dva iona natrija zamjenjuju s jednim ionom bakra i da je površina na kojoj se odvija reakcija heterogena. Na temelju grafičkih prikaza slaganja modela s eksperimentalnim podatcima, može se zaključiti da je Ritchiev model prihvatljiv kinetički model za proces izmjene bakra na zeolitu NaX pri temperaturi od 300 K.



**Slika 31.** Grafički prikaz usporedbe eksperimentalnih rezultata s Weber-Morrisovim modelom za 70%, 90%, 100% i 120%  $N_{JS}$

Iz grafičkog prikaza slaganja dobivenih eksperimentalnih kinetičkih rezultata s Weber-Morrisovim modelom prikazanih slikom 31 vidi se izraženo neslaganje eksperimentalnih rezultata s Weber-Morrisovim modelom. Može se zaključiti da Weber-Morrisov model nije prikladan za opis eksperimentalnih podataka izmjene bakra na zeolitu NaX pri definiranim eksperimentalnim uvjetima za sve odabrane brzine vrtnje miješala.

Slaganje eksperimentalnih rezultata s korištenim modelima, određeno je i iz RMSE (engl. *Root Mean Square Error*) vrijednosti. RMSE vrijednost se računa iz izraza:<sup>6</sup>

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad [16]$$

gdje je  $n$  broj eksperimentalnih točaka,  $y_e$  eksperimentalni podatak, a  $y_t$  vrijednost dobivena modelom. Rezultati modeliranja eksperimentalnih rezultata s korištenim kinetičkim modelima i procijenjeni parametri modela prikazani su tablicom 3.

**Tablica 3.** Parametri kinetičkih modela za dobivene eksperimentalne podatke

C/H=0,1	Parametar	$N_{JS}$			
		70%	90%	100%	120%
<b>Model</b>	$N$ , o $\text{min}^{-1}$	83	107	119	143
	$q_e$ , $\text{mmol g}^{-1}$	1,1785	1,2046	1,1994	1,1918
	$q_{e,\text{exp}}$ , $\text{mmol g}^{-1}$	1,1633	1,1997	1,1931	1,1176
<b>Ritchiev model</b>	$k$ , $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	7,5538	6,6228	8,6370	8,7344
	RMSE	0,0129	0,0084	0,0094	0,0137
	$k_d$ , $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	0,0425	0,0435	0,0419	0,0421
<b>Weber-Morrisov model</b>	$I$ , $\text{mmol g}^{-1}$	0,8409	0,8661	0,8742	0,8591
	RMSE	0,2651	0,2742	0,2756	0,2705

Izračunate RMSE vrijednosti za Ritchijev model manje su od RMSE vrijednosti izračunatih za Weber-Morrisov kinetički model. Može se zaključiti da niti međufazna niti unutarčestična difuzija nemaju znatan utjecaj na ukupnu brzinu procesa tj. proces sorpcije se odvija u kinetičkom području. Kinetika sorpcije iona bakra na zeolitu NaX pri definiranim eksperimentalnim uvjetima prati kinetiku drugoga reda. Iz izračunatih vrijednosti konstanti brzine za Ritchiev model može se zaključiti da brzina reakcije ovisi o brzini vrtnje miješala. S obzirom na utrošak snage pri 120%  $N_{JS}$ , bez obzira što je konstanta brzine bila najveća, proces nije preporučljivo izvoditi pri ovoj brzini vrtnje miješala.

## **4. ZAKLJUČAK**



Iz rezultata dobivenih eksperimentima koji se odnose na reakciju izmjene bakra na zeolitu NaX čestica veličine od 0,063 do 0,090 mm, pri temperaturi od 300 K i pri različitim brzinama vrtnje SBT miješala mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Izmjena iona bakra na NaX zeolitu u početku procesa je brza, nakon čega dolazi do usporavanja i postupne uspostave ravnoteže.
- Na temelju kinetičkih rezultata, može se zaključiti da Ritchiev model bolje opisuje proces izmjene bakra na zeolitu NaX, i da kinetika sorpcije prati kinetiku drugog reda pri definiranim eksperimentalnim uvjetima.
- Reakcija se najbrže odvija pri brzini vrtnje miješala 120%  $N_{JS}$ .
- Utrošak snage miješanja raste s porastom brzine miješanja.
- Kod izbora brzine vrtnje miješala za provođenje procesa potrebno je sagledati njen utjecaj na brzinu i ekonomičnost procesa, pa tek onda preporučiti optimalne uvjete.

## **5. LITERATURA**

1. *B. Jha, D. N. Singh*, Basics of Zeolites. Fly Ash Zeolites; Innovations, Applications and Directions. 2016.
2. *B. M. Weckhuysen, J. Yu*, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. The Royal Society of Chemistry. Chem. Soc. Rev., **44**, (2015) 7022-7024.
3. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje. Kem. Ind., **43** (12), (1994) 475-487.
4. <https://alchetron.com/Axel-Fredrik-Cronstedt#axel-fredrik-cronstedt-200721ac-51c8-4e72-ab75-d54f9c83502-resize-750.gif> (6.2.2021.)
5. [http://nevada-outback-gems.com/mineral\\_information/zeolite\\_stilbite02.jpg](http://nevada-outback-gems.com/mineral_information/zeolite_stilbite02.jpg) (16.9.2021.)
6. *S. Svilović*, Vježbe iz kemijskih reaktora. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet, 2017.
7. *J. Xiao*, The diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites, Massachusetts Institute of Technology, 1990.
8. *M. Omerašević*, Primena faznih transformacija cezium-izmenjenih zeolita za dobijanje stabilnih cezijum-alumosilikatnih kristalnih struktura  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$  i  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  – potencijalnih matrica za imobilizaciju iona cezijuma. Beograd: Univerzitet u Beogradu; Fakultet za fizičku hemiju, 2017.
9. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije. Kem. Ind. **53** (10) 2004. 449 - 458.
10. *R. W. Broach*, Zeolite Types and Structures; Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2010.
11. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita-analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina. Split: Sveučilište u Splitu; Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.

12. *M. E. Ravančić*, Određivanje brzine i mehanizma adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku; Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2014.
13. [https://www.researchgate.net/profile/Jiulong-Sun/publication/314081363/figure/fig3/AS:466285394960386@1488182509248/Definition-of-the-basic-terms-of-adsorption\\_W640.jpg](https://www.researchgate.net/profile/Jiulong-Sun/publication/314081363/figure/fig3/AS:466285394960386@1488182509248/Definition-of-the-basic-terms-of-adsorption_W640.jpg) (16.9.2021.)
14. *A. Robalds, G. M. Naja, M. Klavin*, Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *J. Hazard. Mater.*, **304**, (2016) 553-556.
15. *M. Nujić*, Uklanjanje nitrata iz otpadnih voda modificiranim nusproizvodima prehrambene industrije. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera; Prehrambeno-tehnološki fakultet, 2017.
16. *J. Zelić*, Praktikum iz procesa anorganske industrije, Split: Sveučilište u Splitu; Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
17. *P. Dabić, D. Barbir*, Laboratorijske vježbe; Novi anorganski materijali. Split: Sveučilište u Splitu; Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.
18. *Y. Li, L. Li, J. Yu*, Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. Chem. Elsevier Inc., **3**, (2017).
19. *A. Perković*, Primjena mikročestica zeolita A u regulaciji glikemije dijabetičnih miševa soja NOD. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu; Prirodoslovno-matematički fakultet, 2014.
20. *S. Zeljković, U. Šušak, N. Parađiković, J. Davidović Gidas, M. Tkalec, V. Todorović*, Primjena zeolita, kao kondicionera supstrata, u proizvodnji presadnica surfnije (*Petunia hybrida* Juss.). Dubrovnik: 52<sup>nd</sup> Croatian and 12<sup>th</sup> international symposium on agriculture, 2017.
21. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit–vodena otopina olovova i cinkova nitrata. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.

22. *M. Król*, Natural vs. Synthetic Zeolites, *Crystals* **10** 2020., 1-8 .
23. *P. Solanki, V. Gupta, R. Kulshrestha*, Synthesis of Zeolite from Fly Ash and Removal of Heavy Metal Ions from Newly Synthesized Zeolite. *E-J. Chem.*, **7** (4), (2010).
24. *Z. Yuna*, Review of the Natural, Modified, and Synthetic Zeolites for Heavy Metals Removal from Wastewater. *Environ. Eng. Sci.*, **33** (7), (2016).
25. *C. Wang, J. Li, X. Sun, L. Wang, X. Sun*, Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *J. Environ. Sci.*, **21** (1), (2009).
26. *M. Irannajad, H. Kamran Haghghi*, Removal of Heavy Metals from Polluted Solutions by Zeolitic Adsorbents: a Review. *Environmental Processes*, 2020.
27. *W. D. Einkenel, A. Mersmann*. The Agitator Speed for Particle Suspension. *Verfahrenstechnik*, **11** (2), (1977) 90-94.
28. <https://www.ksourceltd.com/molecular-sieve/nax-zeolite-molecular-sieve-3a-4a-5a-13x.html> (8.4.2021.)
29. <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Faujasite/faujasite.htm> (22.8.2021.)
30. *S. Chandrasekhar, P.N. Pramada*, Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. *J. Porous Mater.*, **6**, (1999) 283-297.
31. <https://www.semanticscholar.org/paper/Synthesis-and-characterization-of-zeolite-NaX-from-Iftitahiyah-Prasetyoko/49b664bab83654b3c4ba8fc93ed9cdd2561d83e2> (10.4.2021.)
32. *G. V. Bondareva, A. I. Rat'ko, S. M. Azarov*, Hydrothermal Synthesis of Zeolite NaX on Porous Ceramic Supports. *Inorganic Materials*. s.l.: MAIK Nauka/Interperiodica, 2003., 39 (6).
33. *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta*, Handbook of Industrial Mixing; Science and Practice. Hoboken, New Jersey : A JOHN WILEY & SONS, INC., 2004.

34. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
35. *R.E. Rust, C.L. Knipe*, Mixing and Cutting Equipment. Encyclopedia of Meat Sciences. 2014, 3.
36. <https://www.isolab.de/en-us/stirring-mixing-shaking-heating-cooling/mechanicalstirrer-lightduty> (13.4.2021.)
37. *N. P. Cheremisinoff*, Handbook of Chemical Processing Equipment. s.l. : Elsevier Inc., 2000.
38. <http://www.liquid-mixing.com/impeller.html> (13.4.2021.)
39. <https://cercell.com/media/8511/rushton-turbine-rt6-90.jpg?height=1000> (17.9.2021.)
40. [https://img.directindustry.com/images\\_di/photo-g/14821-10088453.webp](https://img.directindustry.com/images_di/photo-g/14821-10088453.webp) (17.9.2021.)
41. <https://5.imimg.com/data5/AJ/FK/MY-1996241/paddle-type-agitators-500x500.jpg> (17.9.2021.)
42. [https://visserssales.com/EMI\\_industrial\\_mixer\\_impellers.htm](https://visserssales.com/EMI_industrial_mixer_impellers.htm) (14.4.2021.)
43. [https://www.google.com/imgres?imgurl=http%3A%2F%2Fjmengineering.com.au%2Fwpcontent%2Fuploads%2F2013%2F11%2Fimpeller\\_P\\_series\\_full.jpg&imgrefurl=http%3A%2F%2Fjmengineering.com.au%2Fmixing-technologies%2Fimpellers%2Fp\\_series%2F&tbid=V-tjnQnpusmGVM&vet=12a](https://www.google.com/imgres?imgurl=http%3A%2F%2Fjmengineering.com.au%2Fwpcontent%2Fuploads%2F2013%2F11%2Fimpeller_P_series_full.jpg&imgrefurl=http%3A%2F%2Fjmengineering.com.au%2Fmixing-technologies%2Fimpellers%2Fp_series%2F&tbid=V-tjnQnpusmGVM&vet=12a) (14.4.2021.)
44. [https://www.google.com/search?q=propeller+impeller&tbm=isch&ved=2ahUKEwjyJvLlnfzvAhWagqQKHT7KCioQ2cCegQIABAA&oq=propeller+impeller&gs\\_lcp=CgNpbWcQAzIECAAQeZIECAAQeZiICAAQBRAeEBMyCAgAEAgQHhATMggIABAIEB4QEzIICAAQCBAeEBMyCAgAEAgQHhATMggIABAIEB4QEzIICAAQCBAe](https://www.google.com/search?q=propeller+impeller&tbm=isch&ved=2ahUKEwjyJvLlnfzvAhWagqQKHT7KCioQ2cCegQIABAA&oq=propeller+impeller&gs_lcp=CgNpbWcQAzIECAAQeZIECAAQeZiICAAQBRAeEBMyCAgAEAgQHhATMggIABAIEB4QEzIICAAQCBAeEBMyCAgAEAgQHhATMggIABAIEB4QEzIICAAQCBAe) (14.4.2021.)
45. [https://www.mt.com/de/en/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ProcessDevelopment/Mass-Transfer-and-Reaction-Rate.html](https://www.mt.com/de/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ProcessDevelopment/Mass-Transfer-and-Reaction-Rate.html) (20.9.2021.)

46. A. *Kaćunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
47. V. *Kosar*, Kemijsko reakcijsko inženjerstvo, nastavni tekstovi. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, 2017.
48. S. *Svilović*, Studij kinetike ionske izmjene bakra na zeolitu NaX. Doktorska disertacija. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2009.
49. R. J. E. *Martins*, V. J. P. *Vilar*, R. A. R. *Boaventura*, Kinetic modelling of cadmium and lead removal by aquatic mosses. Braz. J. Chem. Eng., **31** (1), (2014).
50. A. A. *Augustine*, B. D. *Oriki*, A. D. *Edidiong*, Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacceptic acid modified cassava, 2007., 6.
51. F. C. *Wu*, R. L. *Tseng*, R. S. *Juang*, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. Chem. Eng. J., **153**, (2009).
52. [https://www.dispersetech.com/462-large\\_default/flat-blade-turbine.jpg](https://www.dispersetech.com/462-large_default/flat-blade-turbine.jpg) (22.9.2021.)
53. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=centrifuga> (11.9.2021.)
54. M. *Mihoci*, Spektrofotometrijsko određivanje boje. Osvrti, Kem. Ind., **64**, 11-12, (2015) 681–69.