

Utjecaj mase zeolita na sorpciju bakra

Vrbaslija, Danijela

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:834957>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ MASE ZEOLITA NA SORPCIJU BAKRA

DIPLOMSKI RAD

DANIJELA VRBASLIJA

Matični broj: 253

Split, ožujak 2022.

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

UTJECAJ MASE ZEOLITA NA SORPCIJU BAKRA

DIPLOMSKI RAD

DANIJELA VRBASLIJA

Matični broj: 253

Split, ožujak 2022.

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

IMPACT OF ZEOLITE MASS ON COPPER SORPTION

DIPLOMA THESIS

DANIJELA VRBASLIJA

Parent number: 253

Split, March 2022.

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: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta

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

Pomoć pri izradi: Anita Bašić, dipl. ing.

UTJECAJ MASE ZEOLITA NA SORPCIJU BAKRA

Danijela Vrbaslija, 253

Sažetak:

U ovom radu ispitan je utjecaj mase zeolita NaX na kinetiku sorpcije iona bakra i na utrošak snage suspendiranja u šaržnom reaktoru bez i s razbijalima virova. Eksperimenti su provedeni pojedinačnim korištenjem tri različite mase zeolita NaX veličine čestica 0,063 - 0,090 mm pri minimalnoj brzini vrtnje miješala pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije (N_{JS}) i konstantnoj temperaturi suspenzije. Korišteno je turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (SBT). Kinetička analiza dobivenih eksperimentalnih podataka Weber-Morrisovim i Blanchardovim kinetičkim modelima pokazala je kako Blanchardov model bolje opisuje kinetiku sorpcije iona bakra na zeolitu NaX za sve korištene mase u eksperimentu što pokazuje da se proces odvija u kinetičkom području, odnosno da je ispitivana reakcija drugog reda čija brzina ovisi o masi zeolita, i u sustavu bez i s razbijalima virova.

Ključne riječi: zeolit NaX, kinetika sorpcije, SBT miješalo

Rad sadrži: 40 stranica, 20 slike, 4 tablice, 56 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenika za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Ivica Blažević - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Izv. Prof. dr. sc. Sandra Svilović - član-mentor

Datum obrane: 3. ožujka 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijско-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, 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. 6

Mentor: PhD Sandra Svilović, full prof.

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

IMPACT OF ZEOLITE MASS ON COPPER SORPTION

Danijela Vrbaslija, 253

Abstract:

In this paper, the influence of NaX zeolite mass on the kinetics of copper ions sorption and the suspension power consumption, in the unbaffled and baffled batch reactor, was investigated. The experiments were carried out using three different masses of zeolite NaX with a particle size of 0.063 - 0.090 mm at a minimum impeller speed at which the state of complete suspension is achieved (N_{JS}) and constant suspension temperature. A straight blade turbine impeller (SBT) was used. Kinetic analysis of the obtained experimental data by Weber-Morris and Blanchard kinetic models showed that Blanchard's model better describes the kinetics of copper ions sorption on NaX zeolite for all masses used in the experiment. This shows that the process is reaction controlled and that the reaction is of the second-order, depending on the mass of the zeolite, in the unbaffled and baffled system.

Keywords: NaX zeolite, sorption kinetics, SBT impeller

Thesis contains: 40 pages, 20 figures, 4 tables, 56 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD Ivica Blažević, associate professor - chair person
2. PhD Mario Nikola Mužek, assistant professor - member
3. PhD Sandra Svilović, full professor - supervisor

Defence date: March 3 2022

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.

Veliko hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović što mi je svojim pristupom približila logiku i svijet reakcijskog inženjerstva. Hvala na predloženoj temi, stručnom vodstvu i savjetima.

Posebno se zahvaljujem asistentici Aniti Bašić mag. ing. cheming. na vremenu provedenom sa mnom u laboratoriju, ogromnom strpljenju i pomoći pri pisanju rada.

Hvala cijeloj ekipi s faksa na svakodnevnoj podršci i stvaranju životnih uspomena.

A, na kraju, najviše zahvaljujem svojoj obitelji zbog čije sam ljubavi, razumijevanja i povjerenja danas ono što jesam.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti uzorak sintetskog zeolita NaX promjera čestica između 0,063 i 0,090 mm postupkom mljevenja i prosijavanja
- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata definirane početne množinske koncentracije
- Provesti proces sorpcije iona bakra na sintetskom zeolitu NaX u šaržnom reaktoru za tri mase sintetskog zeolita NaX, u sustavu bez i s razbijalima virova, uzrokujući suspenziju u definiranim vremenskim intervalima
- Dobivene kinetičke eksperimentalne podatke analizirati Weber-Morrisovim i Blanchardovim modelom
- Pri kritičnim brzinama vrtnje SBT miješala za različite mase sintetskog zeolita NaX odrediti utrošak snage miješala i sagledati utjecaj mase sintetskog zeolita NaX na utrošak snage miješala.

SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj mase zeolita NaX na kinetiku sorpcije iona bakra i na utrošak snage suspendiranja u šaržnom reaktoru bez i s razbijalima virova. Eksperimenti su provedeni pojedinačnim korištenjem tri različite mase zeolita NaX veličine čestica 0,063 - 0,090 mm pri minimalnoj brzini vrtnje miješala pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije (N_{JS}) i konstantnoj temperaturi suspenzije. Korišteno je turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (SBT). Kinetička analiza dobivenih eksperimentalnih podataka Weber-Morrisovim i Blanchardovim kinetičkim modelima pokazala je kako Blanchardov model bolje opisuje kinetiku sorpcije iona bakra na zeolitu NaX za sve korištene mase u eksperimentu što pokazuje da se proces odvija u kinetičkom području, odnosno da je ispitivana reakcija drugog reda čija brzina ovisi o masi zeolita, i u sustavu bez i s razbijalima virova.

Ključne riječi: zeolit NaX, kinetika sorpcije, SBT miješalo

SUMMARY

In this paper, the influence of NaX zeolite mass on the kinetics of copper ions sorption and the suspension power consumption, in the unbaffled and baffled batch reactor, was investigated. The experiments were carried out using three different masses of zeolite NaX with a particle size of 0.063 - 0.090 mm at a minimum impeller speed at which the state of complete suspension is achieved (N_{JS}) and constant suspension temperature. A straight blade turbine impeller (SBT) was used. Kinetic analysis of the obtained experimental data by Weber-Morris and Blanchard kinetic models showed that Blanchard's model better describes the kinetics of copper ions sorption on NaX zeolite for all masses used in the experiment. This shows that the process is reaction controlled and that the reaction is of the second-order, depending on the mass of the zeolite, in the unbaffled and baffled system.

Keywords: NaX zeolite, sorption kinetics, SBT impeller

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA.....	3
1.1.1. Bakar	4
1.2. SORPCIJA KAO METODA UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA	4
1.3. ZEOLITI	7
1.3.1. Struktura zeolita.....	7
1.3.2. Prirodni zeoliti	9
1.3.3. Sintetski zeoliti	10
1.3.3.1. Zeolit X.....	10
1.3.4. Svojstva i primjena zeolita	11
1.4. KEMIJSKA KINTIKA VEZIVANJA METALNIH IONA NA SORBENS	12
1.4.1. Kinetički modeli vezivanja iona metala na zeolitu.....	13
1.4.1.1. Blanchardov kinetički model	13
1.4.1.2. Weber-Morrisov model.....	14
1.5. MIJEŠANJE.....	15
1.5.1. Utrošak snage miješanja.....	16
1.5.2. Suspendiranje.....	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI.....	19
2.1.1. Materijali	19
2.1.2. Instrumenti i aparatura	19
2.1.3. Postupak rada.....	22
3. REZULTATI I RASPRAVA	24
3.1. UTROŠAK SNAGE.....	25

3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODATCI	25
3.3. ANALIZA KINETIKE SORPCIJE	27
4. ZAKLJUČAK.....	32
5. LITERATURA	34

UVOD

Suvremena industrijalizacija dovela je do povećanja onečišćenja okoliša, posebno otpadnih voda, teškim metalima koji su često toksični i otrovni u malim koncentracijama. Jedna od najčešće korištenih metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda i poboljšavanje kvalitete pročišćene vode je sorpcija, metoda koja podrazumijeva sposobnost sorbensa da na svojoj graničnoj površini veže polutante iz otopina koji se naziva sorbat. Od prirodnih anorganskih sorbensa ističu se gline i zeoliti, a od organskih različite vrste ugljena i celuloza. Zeoliti su kristalni alumosilikati koje karakteriziraju specifične strukturne šupljine povezane kanalima točno određenih veličina i oblika. Pokazuju selektivnost za ione teških metala zbog čega se koriste za pročišćavanje voda i otpadnih voda.

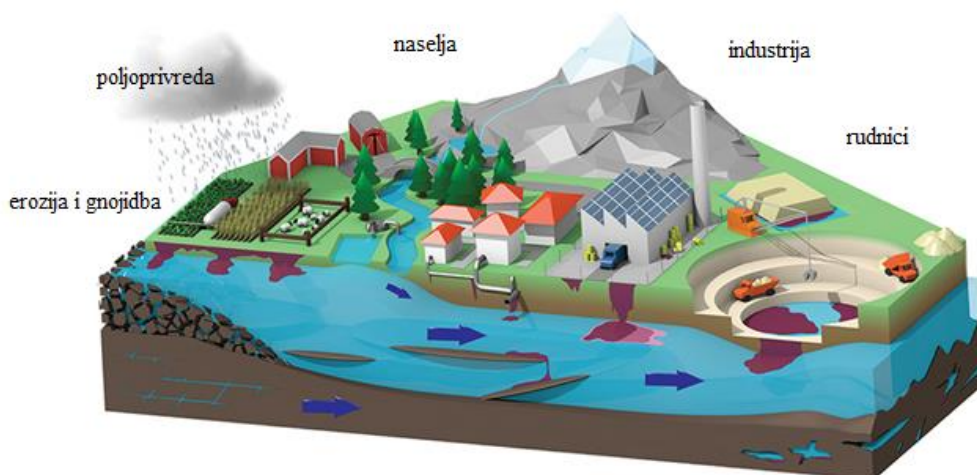
Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj mase zeolita NaX na kinetiku sorpcije iona bakra iz vodene otopine i na utrošak snage suspendiranja u šaržnom reaktoru bez i s razbijalima virova te analizirati dobivene eksperimentalne podatke Blanchardovim i Weber-Morrisovim kinetičkim modelima kako bi se utvrdilo koji model bolje opisuje ispitivanu reakciju sorpcije iona bakra na zeolitu NaX.

1. OPĆI DIO

1.1. TEŠKI METALI U OTPADNIM VODAMA

„Teške metale“ obično se definira kao grupu metala i metaloida koji predstavljaju onečišćenja i potencijalni toksični učinak na biljke i životinje.¹ Bakar, cink, nikal i krom u tragovima neophodni su za esencijalne funkcije ljudskog organizma dok su arsen, živa, olovo i kadmij toksični pri svim koncentracijama te uzrokuju ozbiljne zdravstvene probleme.² Suvremena industrijalizacija dovela je do povećanja onečišćenja okoliša teškim metalima. Naglo se šire iz antropogenih izvora (slika 1) kao što su:²⁻⁶

- industrija boja i lakova (Pb, Cd)
- proizvodnja papira (Cr, Cu, Hg, Pb, Ni)
- metalurgija i rudarstvo (Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Hg, Pb, Sn)
- industrija gnojiva (Pb, Cd, Hg, Cr, Cu, Ni, Zn)
- proizvodnja klora (Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Zn)
- izgaranje fosilnih goriva (As, Cr).



Slika 1. Izvori onečišćenja teškim metalima⁷

Teški metali koji se mogu pronaći u otpadnim vodama toksični su i otrovni u malim koncentracijama. Tu pripadaju: arsen, olovo, živa, kadmij, krom, bakar, nikal, srebro i cink.³ Postoji nekoliko metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda i poboljšavanje kvalitete pročišćene vode, a to su: kemijsko taloženje, flotacija, koagulacija/flokulacija, sorpcija, membranski procesi (reverzna osmoza, filtracija, ultrafiltracija, nanofiltracija,) te elektrokemijske tehnike (elektroflotacija, elektrokoagulacija).⁸

1.1.1. Bakar

Elementarni bakar (slika 2) je mekani, rastezljivi metal sjajne crvenkastosmeđe boje koji se u prirodi nalazi u oksidnim, sulfidnim i karbonatnim rudama i koji se izložen djelovanju atmosferilija prevlači zelenom patinom.



Slika 2. Bakar⁹

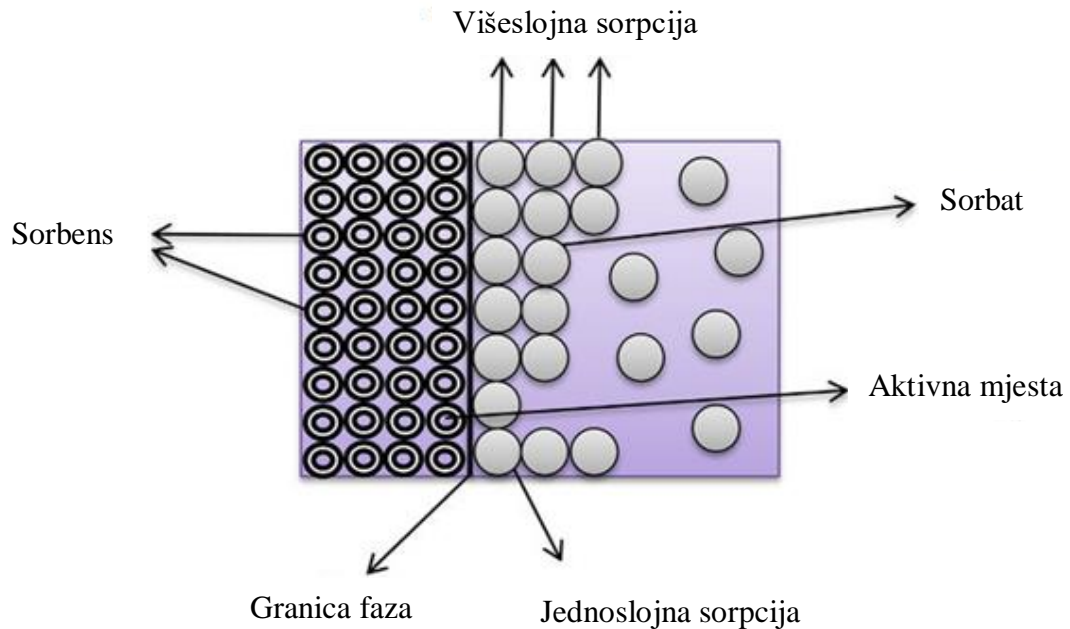
Bakar je jedan od važnijih tehničkih metala koji se u metalurškoj industriji koristi sam ili u legurama. Otporan je na koroziju te izvrstan vodič struje i elektriciteta, koristi se za izradu ukrasa.¹⁰ Smatra se najmanje toksičnim teškim metalom. Neophodan je za normalnu funkciju ljudskog organizma. Sudjeluje u oksidaciji željeza, sintezi hemoglobina, vezivnog tkiva i fosfolipida. Nedostatak bakra u ljudskom organizmu može uzrokovati depigmentaciju, demineralizaciju kosti i smanjenje rasta, a prevelika koncentracija može izazvati dermatitis, cirozu jetre, poremećaje sa živcima te smrt.^{11,12} U Republici Hrvatskoj Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće dozvoljena granična vrijednost koncentracije bakra u vodi za piće iznosi $2000 \mu\text{g L}^{-1}$.¹³ Također, prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda granična dozvoljena vrijednost koncentracije bakra u otpadnim vodama koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje iznosi $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.¹⁴

1.2. SORPCIJA KAO METODA UKLANJANJA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA

Sorpcija je primarni proces za izdvajanje anorganskih i organskih nečistoća iz voda i otpadnih voda.¹⁵ Pripada najčešće korištenim metodama za uklanjanje polutanata iz

onečišćenih vodenih medija koji potječu iz procesa u farmaceutskoj industriji i proizvoda za osobnu higijenu.¹⁶ Polutanti u vodi općenito su podijeljeni u nekoliko grupa: teški metali, fenoli, boje, pesticidi, proizvodi za osobnu higijenu, ugljikohidrati itd.¹⁶

Sorpcija je površinska pojava vezivanja molekula plina ili kapljevine na krutu površinu (slika 3).



Slika 3. Shematski prikaz sorpcije¹⁷

Sorpcija podrazumijeva sposobnost sorbensa, tj. krute tvari da na svoju graničnu površinu veže molekule plina ili otopljene tvari iz otopina čime se formira molekulski ili atomski film zvan sorbat. Pokretačka sila procesa sorpcije je energija površine materijala koja proizlazi iz činjenice da atomi na površini materijala nisu potpuno okruženi drugim atomima pa samim time imaju veliki afinitet u formiranju veza s drugim atomima iz svoje okoline.¹⁸ Kaže se da je sorpcijska ravnoteža uspostavljena kada je brzina kojom molekule ostaju na površini jednaka brzini kojom molekule napuštaju površinu, tj. kada je brzina sorpcije jednaka brzini desorpcije.

Uspješnost sorpcije može se prikazati količinom sorbiranog sorbata u trenutku ravnoteže ili postotkom uklonjenog sorbata. Vrijedi:¹⁶

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ uklonjenog adsorbata} = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100 \quad (2)$$

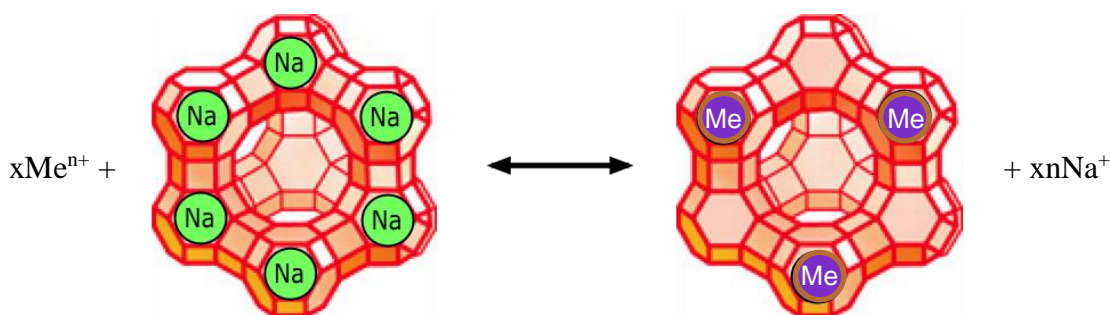
gdje je q_e količina sorbiranog sorbata u ravnoteži (mg ili mmol sorbiranog sorbata po g suhog sorbents), c_0 početna koncentracija sorbata u otopini (mg (mmol) L⁻¹), c_e ravnotežna koncentracija sorbata u otopini (mg (mmol) L⁻¹), m masa suhog sorbenta (g), V volumen vodene otopine sorbata (L).

Kao sorbensi najčešće se koriste aktivni ugljen, zeoliti, glina, mezoporozni silicijev(IV) oksid, polimerne smole i metaloorganske mreže.¹⁵

Prema podjeli mehanizama (bio)sorpcije metala iz 2016. u sorpcije se ubrajaju absorpcija i adsorpcija koja može biti biosorpcija (sorpcija na biološke materijale) ili adsorpcija na druge materijale. Biosorpcija se nadalje dijeli na:¹⁶

- kemisorpciju, tj. adsorpciju metala na adsorbens pri čemu se formira kompleks s aktivnim mjestom adsorbensa ili putem kovalentne veze
- fizisorpciju, adsorpciju putem fizikalnih sila (van der Waalsovih silama kohezije, dipol-dipolnim silama, silama disperzije i indukcije)
- površinsku precipitaciju odnosno stvaranje taloga ili kristalizaciju metala na površini adsorbensa.

Za ionsku izmjenu služe ionski izmjenjivači, u vodi netopljive čvrste tvari koje imaju sposobnost vezanja iona iz okolnog medija u kojem se nalaze uz istovremeno otpuštanje ekvivalentne količine vlastitih iona do uspostavljanja kemijske ravnoteže (slika 4).



Slika 4. Ionska izmjena na zeolitu NaX¹⁹

Ionske izmjenjivače izgrađuje osnovni kostur i aktivne grupe ovisno o kojima ionski izmjenjivač pripada skupini anionskih ili kationskih izmjenjivača. U vodenoj otopini elektrolita dolazi do disocijacije aktivnih grupa i ako je aktivna grupa pozitivnog naboja, nakon disocijacije kostur ostaje negativno nabijen i obrnuto. Kako bi se održala elektroneutralnost, protuioni iz elektrolita zauzimaju mjesta aktivne grupe ionskih izmjenjivača.²⁰ Ionske izmjenjivače karakterizira stupanj umreženja, veličina zrna,

adsorpcija neutralnih soli, sposobnost bubrenja, kapacitet izmjene iona, selektivnost prema ionima iz okolnog medija te brzina izmjene iona. Kapacitet izmjene iona definira se kao maksimalna koncentracija iona koju je moguće izmijeniti u određenom izmjenjivaču, a izražava se miliekvivalentima izmijenjenih kationa po gramu izmjenjivača.^{21,22}

1.3. ZEOLITI

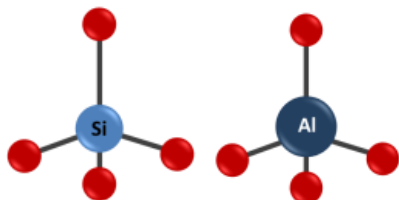
Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikati kristalne strukture koje je 1756., uspostavljajući temelje moderne mineralogije i proučavajući do tada nepoznati mineral stilbit (slika 5), prvi opisao kemičar Axel Fredrick Crönstedt.²³ Crönstedt je uočio da stilbit tijekom zagrijavanja izgleda kao da vrije i predložio ime zeolit (grč. *zeiv* - u prijevodu vriti i *lithos* - lithos u prijevodu stijena).^{24,25} Do danas je u prirodi pronađeno 50ak²⁵, a sveukupno je poznato približno 600 zeolita.²⁶



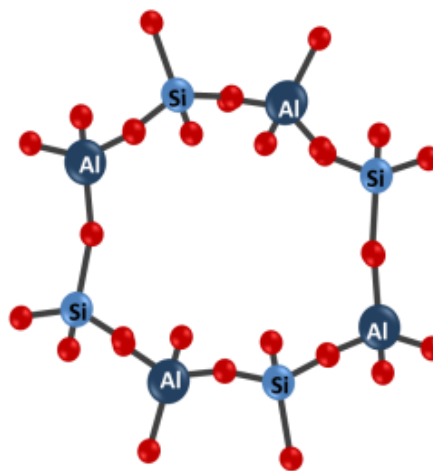
Slika 5. Kristali stilbita²⁷

1.3.1. Struktura zeolita

Zeoliti su kristalni alumosilikati koje karakteriziraju specifične strukturne šupljine povezane kanalima točno određenih veličina i oblika ovisno o tipu zeolita.²⁵ Temeljne, primarne strukturne jedinice zeolita (engl. *Primary Building Units*, PBU), $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedri (slika 6), povezane su u trodimenzionalnu otvorenu mrežu u kojoj susjedni tetraedri dijele rubne atome kisika (slika 7).^{24,28}



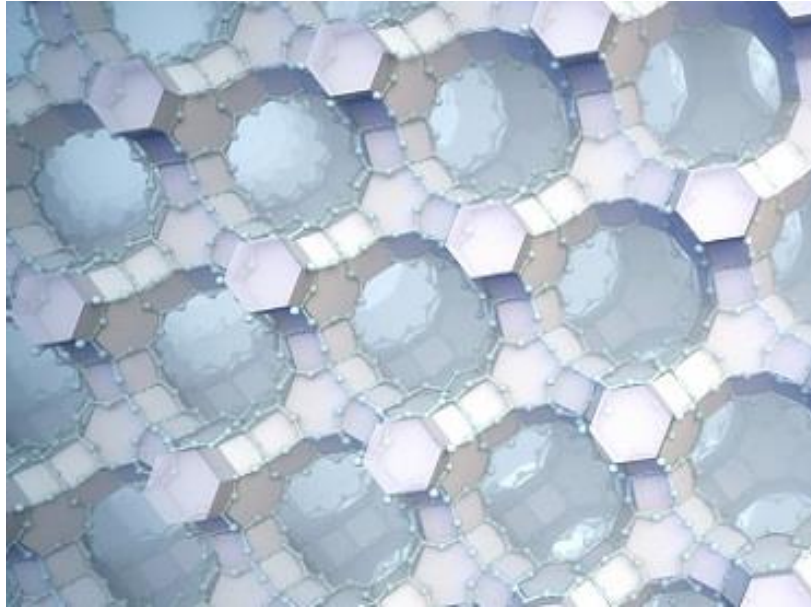
Slika 6. Primarne građevne jedinice zeolita²⁹



Slika 7. Prikaz povezivanja zeolitnih tetraedara preko kisikovih atoma³⁰

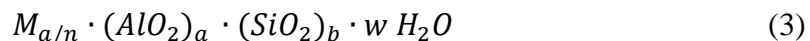
Budući da je silicijev atom dovoljno malen kod zeolita je moguća izomorfna zamjena atoma silicija atomom aluminija zbog čega se stvara manjak pozitivnog naboja u zeolitnoj strukturi. Nastali manjak pozitivnog naboja u zeolitnoj strukturi neutralizira se hidratiziranim izmjenjivim kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Hidratizirani kationi vezani na atome kisika između silicija i aluminija smanjuju dimenzije kanala zeolita koji postaju molekulske veličine pa se zeoliti nazivaju i molekulska sita. U zeolitne šupljine smještaju se i manje organske molekule i molekule vode - zeoliti u šupljinama sadrže i 10 - 25 mas. % vode.²¹

Povezivanjem tri do šest tetraedara, nastaju veće strukturne jedinice zeolita koje se nazivaju sekundarnim jedinicama (engl. *Secondary Building Units*, SBU). Pozicioniranje dijeljenih atoma kisika omogućava formiranje pora u strukturi zeolita u obliku rešetki i kanala. Kombinacijom više SBU jedinica formiraju se tercijarne strukturne jedinice zeolita, odnosno poliedri sa specifičnim pukotinama i kanalima karakterističnih veličina, a povezivanjem kojih nastaje konačna struktura zeolita (slika 8).³¹



Slika 8. Primjer zeolitne strukture faujasita³²

Strukturna formula jedinične ćelije zeolita:²⁸



gdje je w broj molekula vode po jediničnoj ćeliji, a broj aluminijevih, a b broj silicijevih tetraedara po jediničnoj ćeliji.

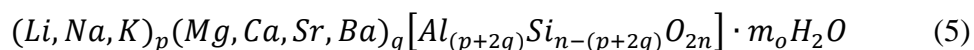
Kemijski sastav zeolita najčešće se izražava masenim postotcima karakterističnih metala, a opisuje općom formulom:²⁸



gdje je M atom alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala, n naboj metala M , x broj silicijevih tetraedara (2-10), a y broj molekula vode (2-7).

1.3.2. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su zeoliti opće formule:²⁸



gdje je p broj jednovalentnih, q broj dvovalentnih metalnih iona, n polovina broja atoma kisika, m_o broj molekula vode.

Prirodni zeoliti su vulkanski minerali nastali kristalizacijom iz mješavine tekuće lave, gustog pepela i morske vode. Dio su vulkanskih sedimentnih stijena, slanih alkalijskih jezera i tala, hidrotermalnih alternacijskih sustava, kristalnih škriljaca te šupljina

efuzivnih stijena i njihovih tufova.³³ Karakterizira ih struktura nalik pčelinjem saću, otvora i pora reda veličine nekoliko atoma (0,2 – 10 nm), a koja je rezultat gubitka vode zagrijavanjem zeolita²⁸ te visoka toplinska stabilnost i otpornost u kiseloj sredini. Najpoznatiji, i najviše korišteni prirodni zeolit je klinoptilolit. Koristi se u procesima pročišćavanja vode za piće od amonijaka i za pročišćavanje otpadnih voda od teških metala.^{34,35}

1.3.3. Sintetski zeoliti

Zeoliti dobiveni različitim kemijskim procesima nazivaju se sintetski zeoliti. Sintetski zeoliti imaju veću čistoću i bolju ujednačenost strukture kristalne rešetke te veličina pora i rešetki u odnosu na svoje prirodne analoge. Najčešće se dobivaju hidrotermalnim postupcima pri prethodno definiranoj temperaturi i tlaku, koncentraciji otopine reagensa, pH te količini SiO₂ i Al₂O₃ u sirovini. Tijekom sinteze zeolita treba voditi računa o procesu aktivacija i periodu starenja produkta.²⁸ Mogu se sintetizirati iz čistih kemikalija bogatih silicijevim(IV) oksidom i glinicom, modificiranjem postojećih minerala iz prirode te iz nusprodukata u industriji (najčešće se koristi leteći pepeo zbog velike dostupnosti i niske cijene) ukoliko je omjer (Si+Al)/O u sirovini 0,5.²⁸

1.3.3.1. Zeolit X

Zeolit X ili NaX (slika 9) sintetski je zeolit analog prirodnom zeolitnom mineralu faujasitu (slika 10). Zajedno sa zeolitom Y pripada zeolitima tipa FAU opće formule.^{36,37}



gdje je n omjer silikata i aluminata koji iznosi od 2 do 3, a w količina vode u zeolitu.

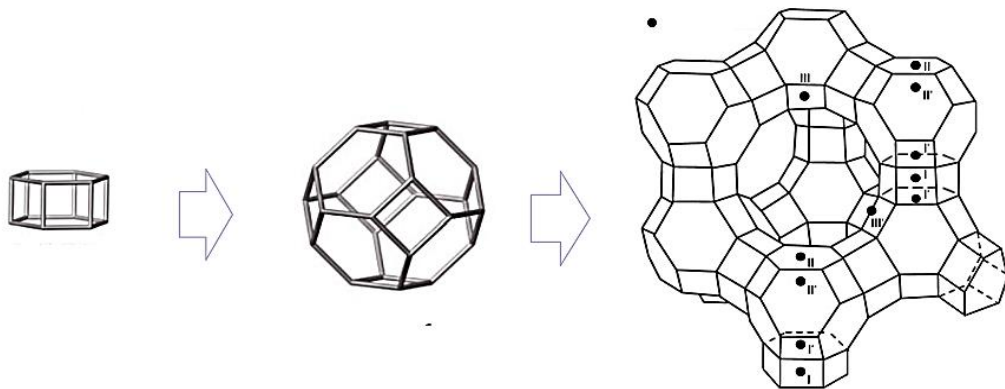


Slika 9. Sintetski zeolit NaX



Slika 10. Mineral faujasit³⁸

Trodimenzionalna mreža NaX zeolita izgrađena je povezivanjem β -rešetki preko dvostrukog šesteročlanog prstena promjera na β -rešetki 0,25 nm (slika 11). Jedinčna ćelija NaX zeolita sadržava 16 heksagonskih prizmi, 8 β -rešetki i 8 okruglih šupljina. Promjer okruglih šupljina NaX zeolita iznosi 1,3 nm i do njih se može doći kroz dvanaestočlane prstenaste kanale promjera 0,74 nm.³⁷



Slika 11. Dobivanje strukture NaX³⁹

1.3.4. Svojstva i primjena zeolita

Velik udio vode (10 - 25% mase zeolita) koja se lako uklanja grijanjem, mala gustoća, tj. veliki slobodni volumen dehidratiziranih zeolita, iznimna stabilnost kristalne rešetke, jednolike pore točno određene veličine i oblika koje omogućavaju veliku selektivnost pri sorpciji plinova, tekućina i para, velika unutarnja površina, postojanje kiselih mjesta što služi za mogućnost katalize, nisu toksični, tj. potpuno su sigurni za okoliš te visoka

termička stabilnost najbitnija su svojstva zeolita.^{25,28} Iznimna stabilnost kristalne rešetke osigurava da ionska izmjena i reverzibilna dehidratacija ne remete strukturu zeolita.

Na svojstva zeolita veliki utjecaj ima vrijednost molarnog omjera Si/Al: Ovaj omjer obično se kreće od 1 do 5. Što je omjer Si/Al veći veća je i otpornost zeolita na kiseline i temperaturna stabilnost zeolita. Uz povećanje omjera Si/Al smanjuju se hidrofilnost, gustoća kiselinskih mjesta i koncentracija kationa. Ovisno o molarnom omjeru Si/Al razlikuju se nisko silikatni ($Si/Al \leq 2$), srednje silikatni ($Si/Al = 2 - 5$)² te visoko silikatni zeoliti ($Si/Al > 5$).²⁸

Koriste se u obradi tla, za čišćenje prirodnog plina i sušenje naftnih destilata, za pročišćavanje voda, kao punilo za papir, u proizvodnji građevinskog materijala, kao kationski izmjenjivači, kao katalizatori i kao molekulska sita.⁴⁰⁻⁴⁴

Selektivnost zeolita prema ionima ovisi o valentnosti izmjenjivih kationa, koncentraciji kationa u mediju, radijusu hidratizirane molekule, molarnom omjeru Si/Al zeolita i temperaturi. Pokazuju veći afinitet prema kationima veće valentnosti i hidratiziranim kationima manjeg radijusa. Zeoliti pokazuju selektivnost za ione teških metala kao Rb, Cs, Hg, Cd, Pd, Zn, Ba, Sr, Cu, Co i Cr što im daje sposobnost pročišćavanja voda i otpadnih voda.²⁸

1.4. KEMIJSKA KINTIKA VEZIVANJA METALNIH IONA NA SORBENS

Istraživanje kinetike u kemijskom reakcijskom inženjerstvu važno je budući da se kinetički modeli koriste za dimenzioniranje, tj. projektiranje reaktora. Kemijska kinetika podrazumijeva određivanje brzine kemijske reakcije, utjecaja pojedinih faktora na brzinu kemijske reakcije i mehanizam odvijanja reakcije. U homogenim sustavima brzina je uglavnom funkcija temperature i koncentracije dok u heterogenim u obzir treba uzeti i ovisnost brzine o fizikalnim procesima prijenosa tvari.⁴⁵

Kaže se da se reakcija odvija u heterogenom sustavu kada u diferencijalnom volumenu postoji više faza, tj. ako su u reakciji prisutne i sudjeluju najmanje dvije različite faze na reakcijskom putu od početnih reaktanata do konačnih produkata. Heterogene reakcije idu u više koraka, od kojih brzina najsporijeg definira ukupnu brzinu heterogene kemijske reakcije. Kemijska reakcija obično se odvija relativno brzo u odnosu na fizikalne procese prijenosa tvari pa je potrebno procijeniti utjecaj međufazne i unutarfazne difuzije na

ukupnu brzinu reakcije.⁴⁶ U kotlastom reaktoru međufazna difuzija se može ubrzati miješanjem. Radi se niz eksperimenata u kojima se brzina vrtnje miješala povećava uz održavanje svih drugih parametara konstantnima. Kada se ukupna brzina reakcije ne mijenja u dva uzastopna eksperimenta zaključuje se da međufazna difuzija nije najsporiji korak.⁴⁵ Difuzija unutar pora čvrste faze ovisi o poroznosti, ali i o odgovarajućoj dimenziji čestica. Da bi se odredila veličina čestica pri kojoj unutarfazna difuzija nije najsporiji korak u heterogenoj reakciji, kod koje čestica ne mijenja veličinu, provodi se niz eksperimenata u kojima se postupno smanjuje veličina čestica sve dok se ukupna brzina reakcije više ne mijenja.⁴⁶

Kako u operaciji sorpcije iona metala iz kapljevitoj medija na površinu zeolita sudjeluju čvrsta i kapljevita faza može se zaključiti da za kinetiku sorpcije vrijede pravila za kinetiku heterogenih reakcija. Sorpcijska kinetika opisuje odvijanje sorpcije u ovisnosti o vremenu sve do uspostave ravnoteže. Ovisi o prirodi materijala od kojih su građeni sorbens i sorbat te o temperaturi i pH pri kojima se sorpcija odvija. Najčešće se istražuje u šaržnim reaktorima u kojima se lako uklanja utjecaj fizikalnih procesa prijenosa.⁴⁷

1.4.1. Kinetički modeli vezivanja iona metala na zeolitu

Kinetički model definira se kao matematička jednadžba koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o veličinama stanja reakcijskog sustava. Idealan model bio bi jednostavan, određivao bi mehanizam i mogao bi se ekstrapolirati na proizvoljne uvjete procesa.⁴⁵ Ako je model nastao bez pretpostavke o mehanizmu, radi se o fenomenološkom ili empirijskom kinetičkom modelu.⁴⁶

1.4.1.1. Blanchardov kinetički model

Iz rezultata istraživanja istovremenog uklanjanja amonijevih iona i iona teških metala iz vode za piće, Blanchard je 1984. predložio izraz pseudo drugog reda za modeliranje kemijske kinetike ionske izmjene za uklanjanje iona teških metala iz voda na prirodnim zeolitima:^{16,48}

$$-\frac{dn}{dt} = K(n_0 - n)^2 \quad (7)$$

čijim se integriranjem dobiva:

$$\frac{1}{n_0 - n} - \alpha = Kt \quad (8)$$

Grafički prikaz izraza (8) predstavljaju pravci čiji nagib je jednak konstanti brzine reakcije, a iz čijeg odsječka se može odrediti kapacitet izmjene iona. n je količina M^{2+} ili NH_4^+ iona (mmol g^{-1}) koji se izmjenjuju u svakom trenutku t (min), n_0 kapacitet ionske izmjene (mmol g^{-1}), α je odsječak na osi y, a K konstanta brzine ionske izmjene ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Uređivanjem izraz (8) poprima sljedeći oblik:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

gdje je q_e količina sorbata sorbirana u stanju ravnoteže (mmol g^{-1}), q_t količina sorbata sorbirana u bilo kojem vremenu t (mmol g^{-1}), a k_2 konstanta brzine reakcije pseudo drugog reda ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$).

1.4.1.2. Weber-Morrisov model

„Model dvojnog otpora“ koji opisuje i unutarfaznu i međufaznu difuziju predložili su 1963. Weber i Morris.¹⁶ Radi se o kinetičkom modelu za sorpciju u heterogenim sustavima čvrsto/kapljevito u kojima je ukupna brzina reakcije kontrolirana difuzijom. Model je razvijen za kinetiku sorpcije teških metala iz otopina na aktivnom ugljenu, a bazira se na pretpostavci da se adsorpcija odvija u tri uzastopna koraka: difuzija kroz film tj. međufazna difuzija, unutarfazna difuzija i sorpcija.¹⁵ Model se prikazuje sljedećom jednačinom:¹⁵⁻¹⁶

$$q_t = k_d \sqrt{t} + B \quad (10)$$

gdje je q_t količina adsorbiranog adsorbata po jediničnoj masi adsorbensa (mmol g^{-1}), k_d konstanta brzine unutarfazne difuzije ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), a B odsječak na osi y koji je proporcionalan debljini laminarnog sloja (mmol g^{-1}).

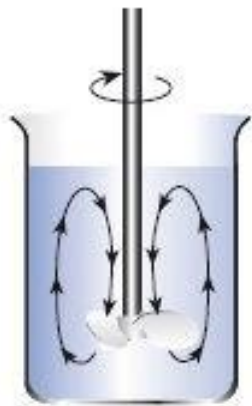
Grafički prikaz ovisnosti q_t o \sqrt{t} daje pravac čiji je nagib jednak konstanti brzine unutarfazne difuzije. U sustavima u kojima isključivo brzina unutarfazne difuzije kontrolira brzinu reakcije pravac prolazi točno kroz ishodište ($B = 0$). Međutim, u većini istraživanja, rezultati formiraju graf koji ima više linearnih područja što ukazuje na

prisutnost više kontrolirajućih mehanizama pa podatke bolje opisuje pravac koji ne prolazi kroz ishodište ($B > 0$).¹⁵

1.5. MIJEŠANJE

Miješanje je mehanička operacija kojom se uspostavlja i održava homogenost određene količine materijala u mehaničkom, kemijskom i temperaturnom pogledu.^{49,50} Miješanjem se iz dvije ili više tvari dobiva smjesa, povećava brzina kemijske reakcije i brzina otapanja čvrstih tvari, brzina kristalizacije iz prezasićene otopine te održava suspenzija krutih čestica u kapljevini kako bi se spriječilo grupiranja čestica i/ili njihovo taloženje.⁵¹

Učinkovito miješanje osigurava se izborom miješala odgovarajućih dimenzija i pravilnim smještajem miješala u reaktor. Izbor tipa miješala ovisi o vrsti procesa, veličini posude i viskoznosti sustava.⁵² Miješala se najčešće dijele ovisno o tipu strujanja kapljevine kojeg stvaraju u sustavu. Razlikuju se aksijalno (slika 12) i radijalno strujanje kapljevine (slika 13).



Slika 12. Aksijalno strujanje kapljevine⁵³ Slika 13. Radijalno strujanje kapljevine⁵⁴

Aksijalno strujanje kapljevine stvaraju miješala koja usmjeravaju tok kapljevine paralelno s osovinom npr. propelerska miješala koja se koriste u sustavima koji zahtijevaju intenzivnu cirkulaciju fluida. Radijalno strujanje kapljevine karakteriziraju miješala koja usmjeravaju kapljevину prema stijenci posude, npr. turbinska miješala s lopaticama. Kada kapljevina udari o stijenku reaktora jedan dio kapljevine struji prema površini, a drugi prema dnu reaktora otkud se vraćaju u os vrtanje.⁵⁶

I kod aksijalnog i radijalnog toka cirkulacije može doći do nastanka virova kao posljedica tangencijalnog toka kapljevine pri velikim brzinama. Virovi na suspendirane čestice djeluju centrifugalnom silom i odbacuju ih prema površini kapljevine odakle one padaju prema sredini dna posude gdje se koncentriraju. Virovi uzrokuju i površinsku aeraciju koja smanjuje učinkovitost miješanja. Nastanak virova sprječava se postavljanjem miješala pod kutom ili postavljanjem razbijala virova u sustav. Razbijala virova sprječavaju tangencijalni tok kapljevine bez utjecaja na aksijalni i radijalni.⁴⁹

1.5.1. Utrošak snage miješanja

Utrošak energije jedan je od najbitnijih faktora kod odabira miješala pri konstrukciji miješalice. Snaga miješanja ovisi o brzini vrtnje miješala, N , promjeru miješala, D , gustoći kapljevine, ρ_L , viskoznosti kapljevine, μ_L , te o gravitacijskom ubrzanju, g .⁵² Vrijedi:⁵²

$$N_p = K \cdot N_{Re}^m \cdot N_{Fr}^n \quad (11)$$

u kojem je $N_p = P/(\rho_L N^3 D^5)$ značajka snage miješanja, K konstanta ovisna o geometrijskim karakteristikama sustava, $N_{Re} = \rho_L N D^2/\mu_L$ modificirana Reynoldsova značajka, a $N_{Fr} = D N^2/g$ modificirana Froudeova značajka. Izraz (14) može se zapisati i na sljedeći način:⁵²

$$\frac{N_p}{N_{Fr}^n} = N_\Phi = K \cdot N_{Re}^m \quad (12)$$

gdje je N_Φ značajka funkcije snage.

Kod sustava s razbijalima virova eksponent Fr značajke jednak je 0, tj. značajka snage miješanja jednaka je funkciji snage sustava.⁵²

1.5.2. Suspendiranje

Operacija miješanja u sustavima čvrsto/kapljevito kojoj je svrha obično ili povećati brzinu kemijskih reakcija ili održati homogenost dobivenog sustava naziva se suspendiranje. Suspendirati se mogu čestice gustoće manje od gustoće kapljevine koje spontano plutaju na površini kapljevine i tzv. sedimentirajuće čestice koje imaju veću gustoću od gustoće kapljevine. Suspendirane čestice čvrstih tvari imaju zanemariv utjecaj na reološka svojstva kapljevine u kojoj su suspendirane.⁴⁹

S obzirom na homogenost, suspenzija se može nalaziti u više stanja: nepotpuna, potpuna, intermedijalna i homogena suspenzija. U stanju nepotpune suspenzije postoje mirujuće skupine ili nakupine čvrstih čestica koje se periodički obnavljaju na dnu reaktorske posude ili na površini kapljevite faze. Stanje potpune suspenzije definira se kao stanje u kojem su sve sedimentirajuće čestice iznad dna posude, odnosno sve plutajuće čestice ispod površine kapljevine tj. ne miruju duže od nekoliko sekundi na dnu posude, odnosno na površini kapljevine. Ovom stanju odgovara minimalna brzina vrtnje miješala koja se označava kao N_{JS} (engl. *Just Suspended Speed*) i koja se može odrediti različitim vizualnim metodama i/ili računski.⁵² Intermedijalno stanje suspenzije karakterizira konstantno gibanje čestica bez nastajanja ikakvih nakupina, a stanje homogene suspenzije jednaka raspodjela čestica u cijelom reaktorskom prostoru.⁵²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

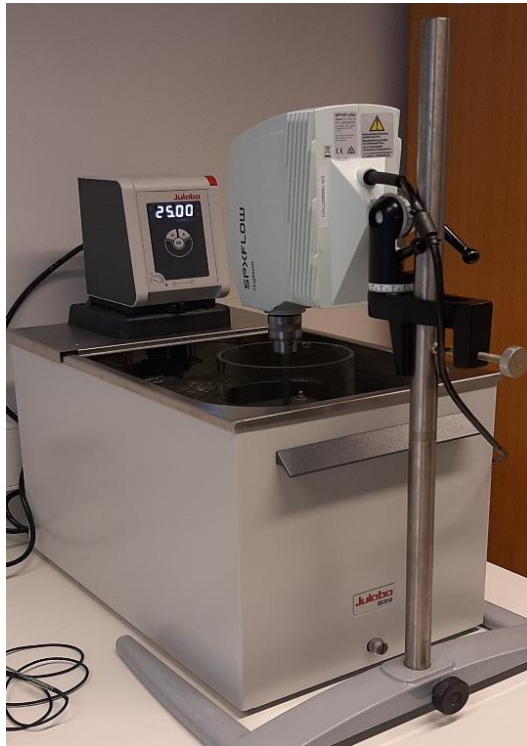
2.1.1. Materijali

Materijali korišteni pri provođenju eksperimentalnog dijela rada su:

- Zeolit X (NaX)
 - proizvođač: Sigma Aldrich
 - veličine čestica: 0,063 - 0,090 mm
- Bakrov(II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
 - proizvođač: Kemika.

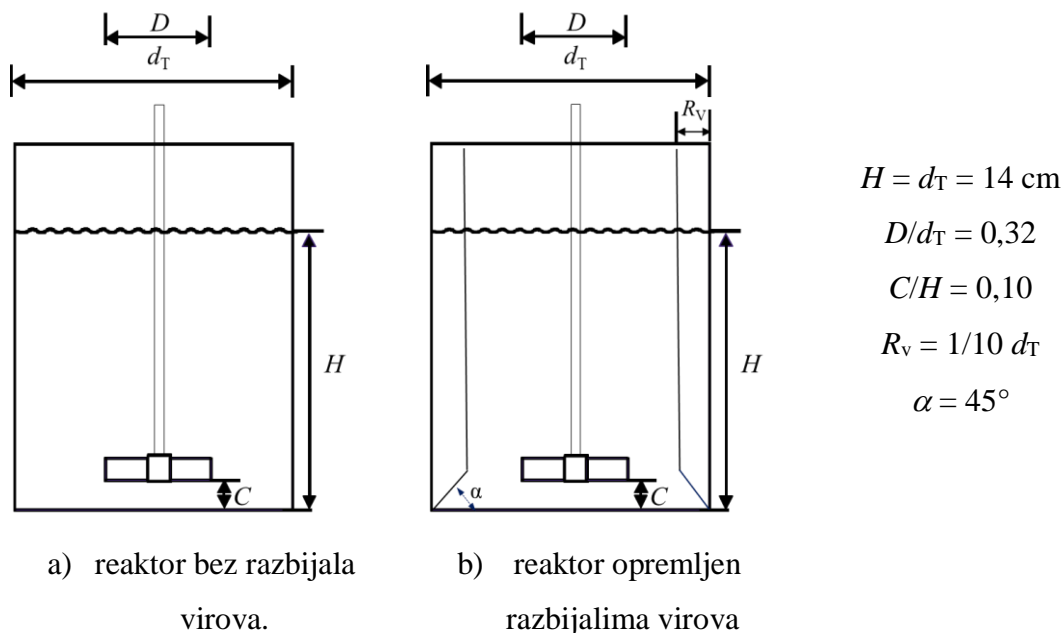
2.1.2. Instrumenti i aparatura

Aparatura za provedbu šaržne sorpcije iona bakra na zeolitu NaX prikazana je na slici 14.



Slika 14. Aparatura za provedbu šaržne adsorpcije

Osnovni dio aparature predstavlja stakleni cilindrični reaktor promjera 14 cm i ravnoga dna (slika 15) u kojem se nalazi 2,1 L otopine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ početne koncentracije $11,8523 \text{ mmol L}^{-1}$.



Slika 15. Shematski prikaz šaržnog reaktora korištenog u eksperimentima uz naznaku osnovnih dimenzija

Promjer šaržnog reaktora, d_T i visina stupca kapljevine, H iznosili su 14 cm. Izotermni uvjeti tijekom eksperimenta ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) osigurani su uranjanjem reaktora s radnom otopinom u termostatsku kupelj *Julabo* tipa *CORIO CD-B39*. Miješanje u reaktoru regulirano je miješalicom tipa *Lightnin LabMaster LB2* koja je opremljena osjetilom zakretnog momenta što osim održavanja brzine vrtnje miješala omogućava i kontinuirano praćenje utroška snage miješanja. Ispitivanja su provođena u sustavima bez i s razbijalima virova. U sustavu s razbijalima virova u reaktor su postavljena četiri razbijala standardnih dimenzija ($R_v = d_T/10$) pod kutom od 90° u odnosu na stijenku staklenog reaktora. Stvaranje tzv. „mrtvih zona“ tijekom miješanja onemogućila su dna razbijala izvedena pod kutom od 45° u odnosu na dno reaktora. U eksperimentima je korišteno turbinsko miješalo s četiri ravne lopatice tzv. SBT miješalo (engl. *Straight Blade Turbine*), promjera $D = 4,5 \text{ cm}$, koje razvija radijalni tok kapljevine u reaktoru. Omjer promjera miješala i unutarnjeg promjera šaržnog reaktora D/d_T iznosio je 0,32. Miješalo je od dna šaržnog reaktora bilo udaljeno 1,4 cm, tj. bilo je smješteno na desetini visine stupca kapljevine ($C/H = 0,10$).

U svrhu odjeljivanja faza u uzorcima korištena je centrifuga (slika 16), a za analizu uzoraka UV/VIS spektrofotometar (slika 17).



Slika 16. Centrifuga Nuve NF 200

Centrifuga Nuve NF 200 je uređaj s rotorom u koji se umeću epruvete. Djelovanjem centrifugalne sile razdvaja komponente heterogenih smjesa na temelju različitih gustoća.⁵⁵



Slika 17. UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25

UV/VIS spektrofotometar je uređaj koji mjeri jačinu svjetlosti koja prolazi kroz otopinu uzorka u kiveti. Jačina svjetlosti koja prođe kroz uzorak uspoređuje se sa jačinom

svjetlosti koja prođe kroz čisto otapalo iz čega se određuje intenzitet apsorbiranog zračenja koji je proporcionalan koncentraciji uzorka.⁵⁶

2.1.3. Postupak rada

Radna otopina definirane početne koncentracije pripravljena je otapanjem bakrovog(II) nitrata trihidrata u destiliranoj vodi. Kinetički eksperimenti provedeni su u suspenziji otopine iona bakra i NaX zeolita pri izotermnim uvjetima ($T = 25^\circ\text{C}$). U svim eksperimentima korišteni su sintetski zeolit NaX veličine čestica 0,063 - 0,090 mm i 2,1 L otopine iona bakra poznate početne koncentracije ($c_0 = 11,8523 \text{ mmol L}^{-1}$). Eksperimenti su provedeni pojedinačnim korištenjem tri različite mase sintetskog zeolita NaX ($m_1 = 10,50 \text{ g}$, $m_2 = 15,75 \text{ g}$, $m_3 = 21,00 \text{ g}$) u sustavu bez i u sustavu s razbijalima virova. Omjer promjera miješala i promjera reaktora, D/d_T iznosio je 0,32, a omjer udaljenosti miješala od dna reaktora i visine suspenzije, C/H , 0,10. Suspenzija zeolita NaX i otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata miješana je 30 minuta pri kritičnim brzinama vrtnje miješala određenima za definirani sustav kako bi se postiglo stanje potpune suspenzije (tablica 1).

Tablica 1. Kritične brzine vrtnje miješala suspenzija otopine iona bakra i NaX zeolita

	Sustav bez razbijala virova			Sustav s razbijalima virova		
$m_z, \text{ g}$	10,50	15,75	21,00	10,50	15,75	21,00
$N_{js}, \text{ o min}^{-1}$	300	315	327	240	250	259

Uzorci suspenzije uzimani su tijekom eksperimenata u definiranim vremenskim intervalima, centrifugirani, filtrirani i analizirani pri valnoj duljini od 810 nm UV/VIS spektrofotometrom. Koncentracija sorbiranih bakrovih iona na zeolitu izračunata je prema izrazu:¹⁵

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m_z} \quad (13)$$

gdje je c_0 poznata koncentracija Cu^{2+} iona u otopini u trenutku $t = 0$ (mmol L^{-1}), c_t koncentracija Cu^{2+} iona u otopini u trenutku t (mmol L^{-1}), V volumen otopine Cu^{2+} iona (L), a m_z masa dodanog zeolita (g).

Za sve eksperimente, odnosno za pripadne kritične brzine vrtnje miješala SBT miješala izmjeren je zakretni moment, τ (N cm) i izračunat utrošak snage miješanja (P_{JS} , W) prema izrazu:

$$P_{JS} = 2 \cdot \pi \cdot \tau \cdot N_{JS} \quad (14)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. UTROŠAK SNAGE

Eksperimentalno određene vrijednosti zakretnog momenta te izračunate vrijednosti utroška snage za N_{JS} vrijednosti SBT miješala definirane izrazom (14), u sustavu bez i s razbijalima virova, suspenzije 10,50 g, 15,75 g, odnosno 21,00 g NaX zeolita promjera čestica između 0,063 i 0,090 mm i otopine iona bakra početne množinske koncentracije 11,8523 mmol L⁻¹, pri $C/H = 0,10$ i za $D/d_T = 0,32$ prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti zakretnog momenta i utroška snage pri različitim brzinama vrtnje miješala i različitim masama sintetskog zeolita NaX

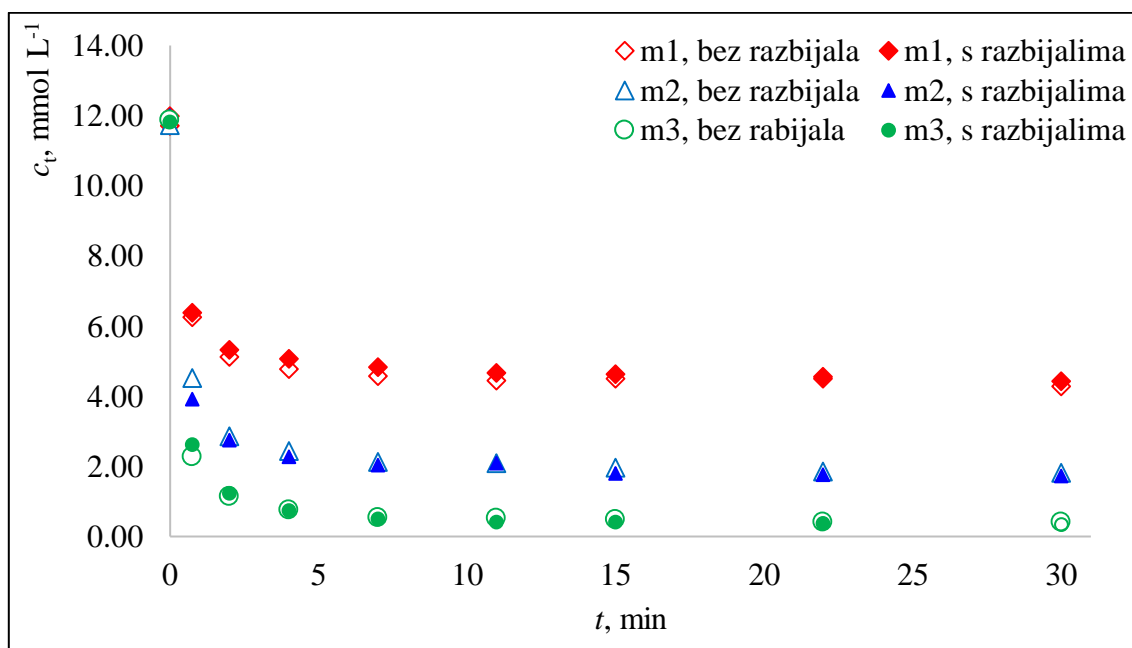
m_z , g	Sustav bez razbijala virova			Sustav s razbijalima virova		
	N_{JS} , o min ⁻¹	τ , N cm	P , W	N_{JS} , o min ⁻¹	τ , N cm	P , W
10,50	300	2	0,6280	240	2	0,5024
15,75	315	2	0,6594	250	2	0,5233
21,00	327	2	0,6845	259	2	0,5422

Iz rezultata prikazanih u tablici 2 može se zaključiti kako porastom mase sintetskog zeolita NaX korištenog u eksperimentima, i u sustavu bez razbijala i u sustavu s razbijalima virova, raste i utrošak snage miješanja pri kritičnoj brzini vrtnje miješala, P_{JS} . Dobivene vrijednosti P_{JS} potvrđuju teorijsku pretpostavku (izraz 14) prema kojoj utrošak snage ovisi o brzini vrtnje miješala. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti i kako je manji utrošak snage karakterističan za sustave s razbijalima virova. Najmanji utrošak snage dobiven je kod sustava s razbijalima virova u kojem je u eksperimentu korištena najmanja masa zeolita NaX pa je ovaj sustav u odnosu na ostale sustave ispitivane u ovom radu ekonomski najisplativiji. Istovremeno zbog najvećeg utroška snage sustav bez razbijala virova u kojem je korištena najveća masa zeolita ekonomski je, u odnosu na ostale ispitivane sustave, neisplativ.

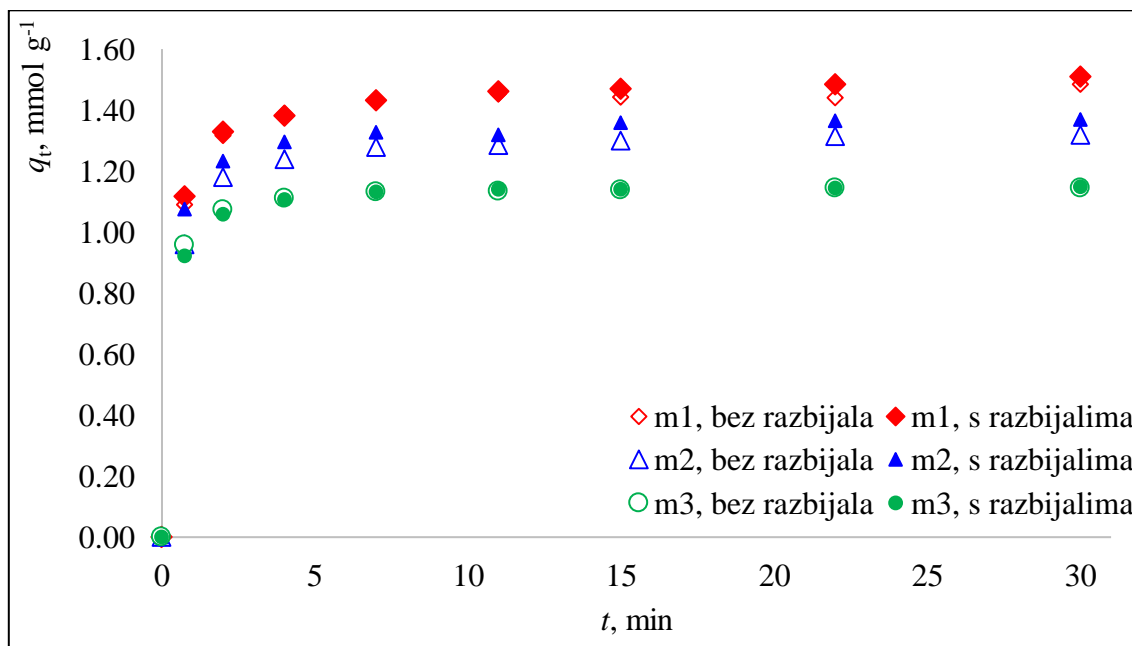
3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODATCI

Dobiveni eksperimentalni kinetički podatci, dobiveni za suspenzije 10,50 g, 15,75 g te 21,00 g NaX zeolita promjera čestica između 0,063 i 0,090 mm i otopine iona bakra

početne množinske koncentracije $11,8523 \text{ mmol L}^{-1}$, za sustav bez i za sustav s razbijalima virova, pri $C/H = 0,10$ i za $D/d_T = 0,32$ prikazani su slikama 19 i 20.



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije iona bakra u otopini o vremenu za različite mase NaX zeolita pri kritičnoj brzini vrtnje miješala u sustavu bez i s razbijalima virova



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti vezanih iona bakra o vremenu za različite mase NaX zeolita pri kritičnoj brzini vrtnje miješala u sustavu bez i s razbijalima virova

Iz dobivenih eksperimentalnih kinetičkih podataka prikazanih na slikama 19 i 20 može se zaključiti da koncentracija bakrovih iona u otopini opada kako raste količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu do 7. minute eksperimenta naglo, a potom usporeno do uspostavljanja ravnoteže. Nagli pad koncentracije iona bakra u otopini, odnosno rast količine iona bakra vezanih na zeolitu karakterističan je za sve mase zeolita NaX korištene u eksperimentima, i za sustave bez i za sustave s razbijalima virova. Iz slike 19 može se uočiti da je u sustavima u kojima je korištena veća masa zeolita NaX koncentracija iona bakra zaostalih u otopini manja. Istovremeno, iz slike 20 može se primijetiti kako je količina iona bakra vezana na zeolit NaX, u sustavima u kojima je korištena veća masa zeolita NaX manja po jedinici mase zeolita što je i očekivano budući da je u svim eksperimentima korištena otopina iona bakra jednake početne koncentracije i volumena. Vrijednosti dobivenih eksperimentalnih podataka za iste mase zeolita NaX u sustavu bez i s razbijalima virova pri karakterističnim kritičnim brzinama vrtnje miješala uglavnom se poklapaju. Može se zaključiti kako razbijala virova nemaju važniji utjecaj na ukupnu brzinu reakcije neovisno o korištenoj masi zeolita NaX.

3.3. ANALIZA KINETIKE SORPCIJE

Dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su u programu MATHCAD 15. Linearnom regresijom odnosno korištenjem metode najmanjih kvadrata određeni su parametri Weber-Morrisovog kinetičkog modela dok su parametri Blanchardovog modela određeni nelinearnom regresijom kako bi se odredilo koji model bolje opisuje kinetiku sorpcije iona bakra na zeolitu NaX. Slaganje dobivenih eksperimentalnih kinetičkih podataka i korištenih modela ispitano je i apsolutnom prosječnom relativnom devijacijom (engl. *Average Absolute Relative deviation*, AARD). AARD označava srednju vrijednost apsolutnih devijacija svih podataka podijeljenu s brojem podataka pomnoženu sa 100. Izračunati parametri korištenih kinetičkih modela, za sustav bez i za sustav s razbijalima virova, prikazani su u tablicama 3 i 4.

Tablica 3. Prikaz parametara kinetičkih modela za sustav bez razbijala

Model	Parametar	Bez razbijala		
		m_1	m_2	m_3
	q_e , mmol g ⁻¹	1,484	1,320	1,146
Blanchardov model	q_e exp, mmol g ⁻¹	1,480	1,329	1,152
	k , g mmol ⁻¹ min ⁻¹	2,572	2,676	5,756
	AARD	0,656	0,513	0,151
Weber-Morrisov model	k_d , mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}	0,185	0,168	0,135
	B , mmol g ⁻¹	0,728	0,645	0,618
	AARD	12,775	12,555	12,869

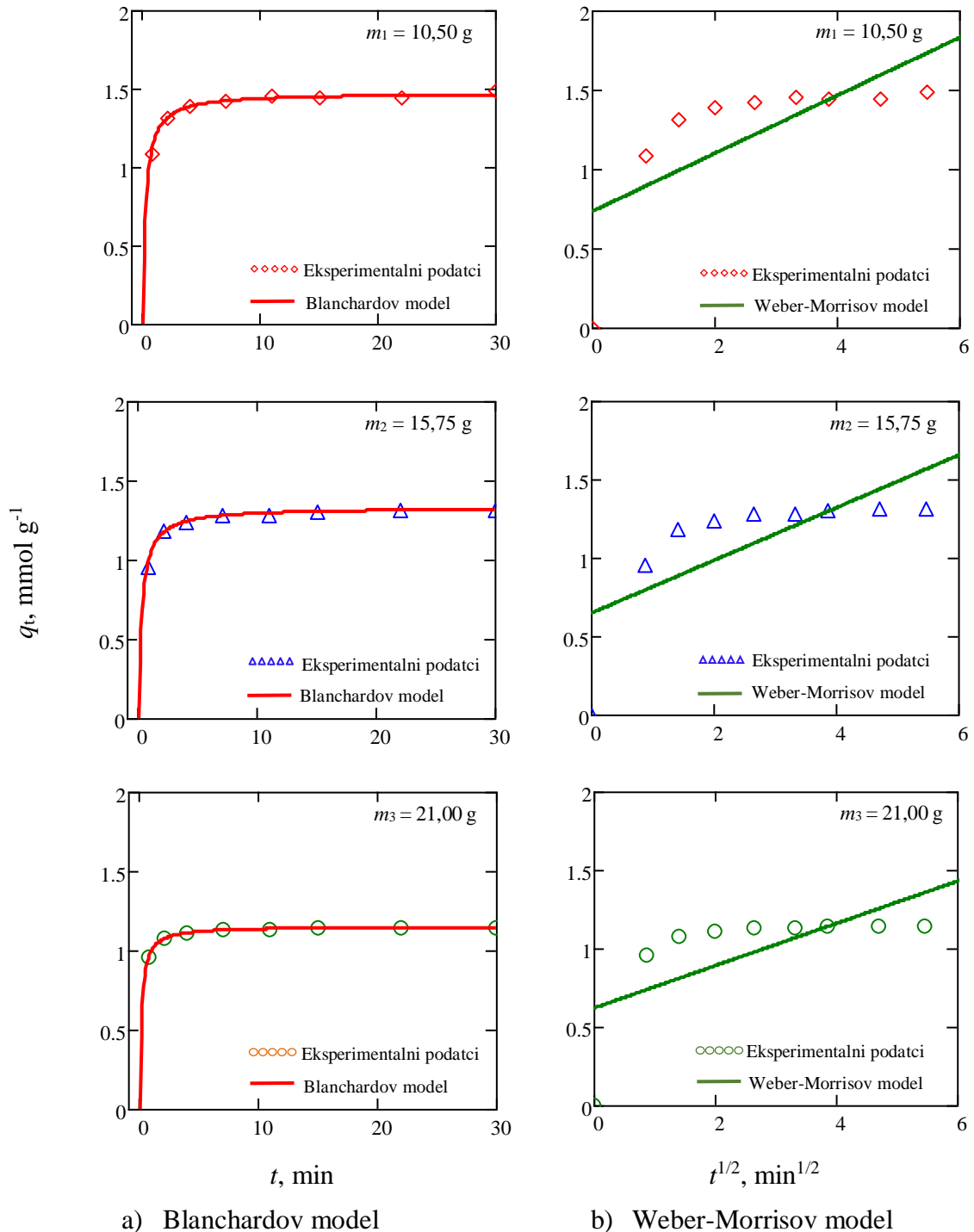
Tablica 4. Prikaz parametara kinetičkih modela za sustav s razbijalima

Model	Parametar	S razbijalima		
		m_1	m_2	m_3
	q_e , mmol g ⁻¹	1,509	1,370	1,149
Blanchardov model	q_e exp, mmol g ⁻¹	1,497	1,368	1,159
	k , g mmol ⁻¹ min ⁻¹	2,574	3,503	4,502
	AARD	0,706	0,695	0,234
Weber-Morrisov model	k_d , mmol g ⁻¹ min ^{-1/2}	0,190	0,168	0,139
	B , mmol g ⁻¹	0,730	0,696	0,603
	AARD	12,474	12,569	12,877

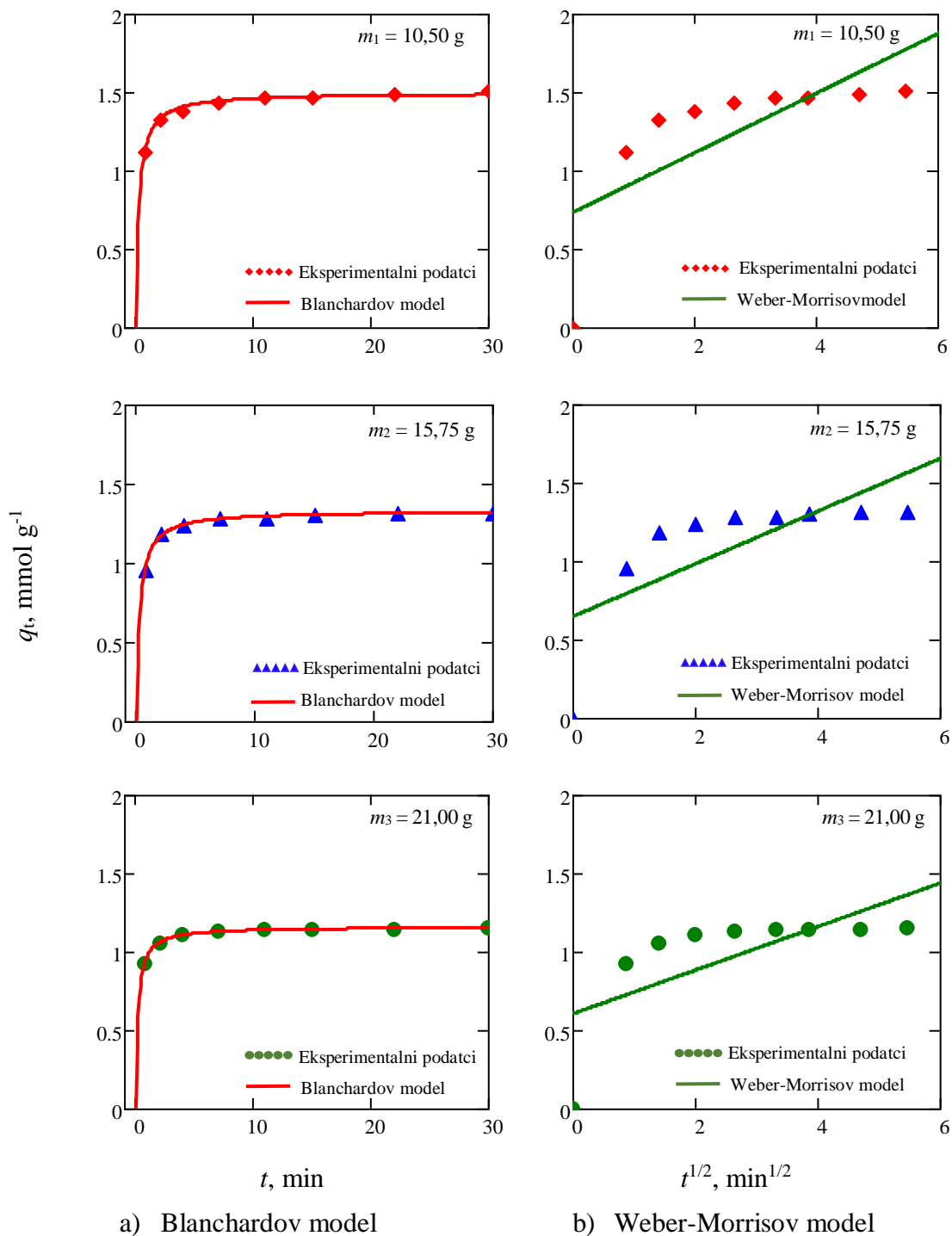
Iz AARD vrijednosti prikazanih tablicama 3 i 4 vidi se da su AARD vrijednosti izračunate za Blanchardov model manje od AARD vrijednosti izračunatih za Weber-Morrisov model, i u sustavu bez i u sustavu s razbijalima virova. Može se zaključiti kako Blanchardov model bolje opisuje kinetiku sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX za sve mase zeolita NaX korištene u eksperimentima, odnosno kako je reakcija sorpcije iona bakra na zeolitu NaX reakcija drugog reda tijekom koje se svaki ion bakra iz otopine zamjenjuje s dva iona natrija iz zeolita. Vrijednosti Blanchardovih konstanti brzine, k rastu s povećanjem mase zeolita NaX korištenog u eksperimentima, i u sustavu bez i u sustavu s razbijalima virova, iz čega se može zaključiti kako je sorpcija bakrovih iona na

zeolitu NaX brža što je masa zeolita NaX veća što je i očekivano s obzirom na veći broj dostupnih aktivnih mjesta za sorpciju iona.

Na slikama 21 i 22 prikazano je slaganje Blanchardovog, odnosno Weber-Morrisovog modela s dobivenim eksperimentalnim kinetičkim podacima.



Slika 21. Grafički prikaz slaganja kinetičkih modela s eksperimentalnim podacima u sustavu bez razbijala virova



Slika 22. Grafički prikaz slaganja kinetičkih modela s eksperimentalnim podatcima u sustavu s razbijalima virova

Grafičkim prikazom slaganja Blanchardovog i Weber-Morrisovog modela s dobivenim eksperimentalnim kinetičkim podatcima, u sustavu bez (slika 21) i sustavu s razbijalima virova (slika 22), potvrđeno je vrlo dobro slaganje eksperimentalnih kinetičkih podataka s Blanchardovim te njihovo neslaganje s Weber-Morrisovim kinetičkim modelom.

Drugim riječima ukupnu brzinu reakcije ne kontroliraju fizikalni procesi prijenosa, tj. unutarfazna i međufazna difuzija, već sama brzina sorpcije.

4. ZAKLJUČAK

Provedene su reakcije sorpcije bakrovih iona na NaX zeolitu radom u suspenzijama 10,50 g, 15,75 g te 21,00 g NaX zeolita promjera čestica između 0,063 i 0,090 mm i otopine iona bakra početne množinske koncentracije $11,8523 \text{ mmol L}^{-1}$. Temeljem dobivenih rezultata za sustav bez i za sustav s razbijalima virova, pri $C/H = 0,10$ i za $D/d_T = 0,1$ može se zaključiti:

- N_{JS} vrijednosti veće su u sustavima bez razbijala virova nego u sustavima s razbijalima virova i rastu s povećanjem mase zeolita NaX
- Porastom brzine vrtnje miješala raste i utrošak snage miješanja, i u sustavima bez i u sustavima s razbijalima virova
- Za sve korištene mase zeolita NaX koncentracija iona bakra u otopini s vremenom naglo se smanjuje do oko 7. minute, a zatim pad koncentracije iona bakra usporava do uspostave ravnotežnog stanja
- Povećanjem mase zeolita koncentracija iona bakra zaostalih u otopini se smanjuje; istovremeno količina vezanih iona po jedinici mase zeolita opada za otopinu jednake početne koncentracije i volumena
- Blanchardov model bolje opisuje kinetiku sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX za sve korištene mase u eksperimentu što ukazuje na reakciju drugog reda, tj. da se ion bakra iz otopine zamjenjuje s dva iona natrija iz zeolita odnosno da ukupnu brzinu reakcije ne kontroliraju fizikalni procesi prijenosa već brzina sorpcije
- Brzina sorpcije bakrovih iona na zeolitu NaX je veća što je masa korištenog zeolita veća
- Razbijala virova nemaju znatnog utjecaja na brzinu reakcije neovisno o korištenoj masi zeolita.

5. LITERATURA

1. *J. Duffus*, "Heavy metals" a meaningless term?, *Pure Appl. Chem.* Vol. 74, Edinburgh, (2002), str. 793-807.
2. *T. Sofilić*, *Zdravlje i okoliš*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, (2015), str. 51-66.
3. *Z. Lončarić, I. Kadar, Z. Jurković, V. Kovačević, B. Popović, K. Karalić*, Teški metali od polja do stola, 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, Zbornik radova, (2012), str. 14-23.
4. *B. J. Alloway*, *Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils*, Environmental Pollution, Springer, 2013, str. 11-50.
5. *D. Gereš*, Održivo iskorištavanje vode u Hrvatskoj i u Europi, *Građevinar* **54**, (2002), str. 343-353.
6. *S. Mudrovčić*, Toksičnost metalnih iona prisutnih na tekstilu, *TEDI* **4**, (2014), str. 54-65.
7. URL: https://www.eawag.ch/fileadmin/_processed_/3/7/csm_teaser_918c95207b.jpg (6.10.2021.)
8. *T. A. Kurniawan, G. Chan, W-H. Lo, S. Babel*, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J* **118**, (2006), str. 83-98.
9. URL: https://www.curriculumvisions.com/search/C/copper/copper-shutterstock_50408044.jpg (6.10.2021.)
10. URL: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=5344> (6.10.2021.)
11. *M. Đokić, N. Bilandžić*, Esencijalni element bakar – toksikologija i nutritivni aspekti, *Veterinarska stanica* **43**, (2012), str. 223-231.
12. *D. Lakherwal*, Adsorption of Heavy Metals: A Review, *International Journal of Environmental Research and Development* **4**, (2014.), str. 41-48.
13. *MINISTARSTVO ZDRAVSTVA I SOCIJALNE SKRBI*, Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, *Narodne novine* **46/07**, (2008).
14. *MINISTARSTVO ZAŠTITE OKOLIŠA I ENERGETIKE*, Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, *Narodne novine* **66/2019**, (2020).
15. *K. L. Tan, B. H. Hameed*, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **74**, (2017), str. 25-48

16. *H. N. Tran, S-J. You, A. Hosseini-Bandegarai, H-P. Chao*, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Research* **120**, (2017), str. 88-116.
17. URL: https://www.researchgate.net/publication/343224678/figure/fig3/AS:917706668777472@1595809728573/Schematic-diagram-of-the-adsorption-process_W640.jpg (6.10.2021.)
18. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Adsorpcija> (6.10.2021.)
19. URL: https://i1.wp.com/www.chem1.com/CQ/zeolite_ion-exch.png?resize=679%2C169 (19.10.2021.)
20. *P. Dabić*, Tehnološki procesi anorganske industrije, Interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, str. 340-375.
21. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53**, (2004), str. 449-458.
22. *C. J. Rhodes*, Properties and applications of zeolites, *Sci. Prog.* **93**, (2012), str. 223-284.
23. *B. M. Weckhuysen, J. Yu*, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, (2015.), str. 7022-7024.
24. *P. Payra, P. K. Dutta*, Handbook of Zeolite Science and Technology, Vol. 1, Marcel Dekker, New York – Basel, 2003, str. 1-24.
25. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, *Kem. Ind.* **43**, (1994), 475-487.
26. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/61328> (6.10.2021.)
27. URL: <http://enciklopedijakristala.blogspot.com/2015/03/stilbit.html> (6.10.2021.)
28. *D. N. Singh, B. Jha*, Fly Ash Zeolites, Springer, Singapore, 2016, str. 5-31.
29. URL: https://chembam.files.wordpress.com/2017/05/tetrahedra_zeolite1.png?w=1024 (6.10.2021.)
30. URL: https://chembam.files.wordpress.com/2017/05/tetrahedra_zeolite1.png?w=1024 (6.10.2021.)
31. *E. Passaglia, R. A. Sheppard*, The Crystal Chemistry of Zeolites, *Reviews in mineralogy and geochemistry* **45**, (2001), str. 69-116.
32. URL: https://www.clariant.com/-/media/Images/Solutions/Products/F/11/FAU_Zeolite.jpg?la=en&hash=EB3C65BCC09C16A648C4E5568E3F9309B4D421B7&mw=600 (6.10.2021.)

33. *R. L. Hay, R. A. Sheppard*, Formation of zeolites in Open Hydrologic Systems: Occurrence, properties, application, *Reviews in mineralogy and geochemistry* **45**, (2001), str. 261-275.
34. URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fphar.2018.01350/full> (6.10.2021.)
35. *A. M. Grancarić*, Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, *Tekstil* **56**, (2007), str. 543-553.
36. URL: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-40872-4_607-1 (6.10.2021.)
37. *S. Svilović*, Vježbe iz Kemijskih reaktora, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2019).
38. URL: <https://www.mineralienatlas.de/VIEWmaxFULL.php/param/1358426494-Faujasit-Na.jpg> (19.10.2021.)
39. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/1/98/html> slika nastajanje NAX17 (6.10.2021.)
40. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan-Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita, *SIGURNOST* **3**, (2013), str. 209-218.
41. *S. Yasyerli, I. Ar, G. Dogu, T. Dogu*, Removal of hydrogen sulphide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber, *Chem. Eng. Process* **41**, (2002), str. 785-792.
42. *S. Wang, Y. Peng*, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* **156**, (2010), str. 11-24.
43. URL: <http://velebitagro.hr/zeolit/> (6.10.2021.)
44. *M. Engin, C. Atik*, The impact of zeolite filler on ageing and mechanical failure of paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, (2018).
45. *Z. Gomzi*, Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, (2009).
46. *V. Kosar*, Kemijsko reakcijsko inženjerstvo, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskoog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2017), str. 20-25.
47. *A. Kezerle*, Uklanjanje sintetskih bojila metilenskog modrila i kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom na pivski trop, Doktorska disertacija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i Institut Ruđer Bošković, Zagreb, (2020), str. 14-16.
48. *G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin*, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites **12**, (1984), str. 1501-1507.
49. *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta*, *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.

50. *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), str. 1195-1208.
51. *W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott*, Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York, 1993, str. 235-268.
52. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, (2016), str. 70-91.
53. URL: <http://www.wiggins.com/uploadfile/2018/0314/20180314011256262.jpg>
(6.10.2021.)
54. URL: <http://www.wiggins.com/uploadfile/2018/0314/20180314011254845.jpg>
(6.10.2021.)
55. URL: <https://pdf.medicaexpo.com/pdf/nueve/nf-200-bench-top-centrifuge/69565-140632.html> (8.12.2021.)
56. URL: https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/uv-vis-spectrometers.html (8.12.2021.)

