

Utjecaj mase zeolita NaX na sorpciju bakra u šaržnom reaktoru s propelerskim miješalom

Javorčić, Gabrijela

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:167:182146>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ MASE ZEOLITA NaX NA SORPCIJU BAKRA U
ŠARŽNOM REAKTORU S PROPELERSKIM MIJEŠALOM**

ZAVRŠNI RAD

GABRIJELA JAKOVLJEVIĆ

Matični broj: 1183

Split, listopad 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**UTJECAJ MASE ZEOLITA NaX NA SORPCIJU BAKRA U ŠARŽNOM
REAKTORU S PROPELERSKIM MIJEŠALOM**

ZAVRŠNI RAD

GABRIJELA JAKOVLJEVIĆ

Matični broj: 1183

Split, listopad 2023.

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

**ZEOLITE NaX MASS IMPACT ON COPPER SORPTION IN A BATCH
REACTOR WITH THE PROPELLER IMPELLER**

BACHELOR THESIS

GABRIJELA JAKOVLJEVIĆ

Parent number: 1183

Split, October 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Sandra Svilović

Komentor: Dr. sc. Anita Bašić.

UTJECAJ MASE ZEOLITA NaX NA SORPCIJU BAKRA U ŠARŽNOM REAKTORU S PROPELERSKIM MIJEŠALOM

Gabrijela Jakovljević, 1183

Sažetak: U ovom završnom radu ispitan je utjecaj različitih masa NaX zeolita na kinetiku sorpcije bakrovih kationa u šaržnom reaktoru. U eksperimentima su korištene tri različite mase zeolita NaX promjera čestica između 63 i 90 μm . Suspenzije zeolita NaX i otopine bakrovih kationa miješane su pri kritičnoj brzini vrtnje propellerskog miješala, N_{JS} , i konstantnoj temperaturi suspenzije, $T = 25^\circ\text{C}$. Za ispitivane mase zeolita NaX, kinetička analiza dobivenih kinetičkih eksperimentalnih podataka Blanchardovim i Weber–Morrisovim kinetičkim modelima pokazala je da Blanchardov model bolje opisuje kinetiku sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX. Zaključeno je kako se proces odvija u kinetičkom području i da je ispitivana reakcija drugog reda te da brzina sorpcije ovisi o masi zeolita.

Ključne riječi: kinetika sorpcije, propellersko miješalo, bakar, masa zeolita NaX

Rad sadrži: 29 stranica, 20 slika, 1 tablica, 33 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD**BACHELOR THESIS****University of Split****Faculty of Chemistry and Technology Split****Undergraduate study of chemical technology, Orientation: Chemical engineering****Scientific area:** Technical Sciences**Scientific field:** Chemical Engineering**Supervisor:** Ph.D. Sandra Svilović, full professor**Co-supervisor:** Ph.D. Anita Bašić**ZEOLITE NaX MASS IMPACT ON COPPER SORPTION IN A BATCH REACTOR WITH THE
PROPELLER IMPELLER**

Gabrijela Jakovljević, 1183

Abstract: In this work, the influence of different zeolite NaX masses on the kinetics of the copper cation sorption in a batch reactor was examined. Three different masses of zeolite NaX with particle diameters between 63 and 90 µm were used in the experiments. Suspensions of zeolite NaX and copper cations solutions were mixed at the critical propeller impeller speed, N_{JS} , and at the constant temperature of the suspension, $T = 25$ °C. For the NaX zeolite masses investigated, the kinetic analysis of the obtained experimental data using the Blanchard and Weber-Morris kinetic models showed that Blanchard model better describes the kinetics of copper cations sorption on the NaX zeolite. It was concluded that the process takes place in the kinetic region and that the investigated reaction is a second-order and that the rate of sorption depends on the mass of the zeolite.

Keywords: sorption kinetic, propeller impeller, copper, NaX zeolite mass**Thesis contains:** 29 pages, 20 figures, 1 table, 33 references**Original in:** Croatian**Defence committee:**

- | | |
|---|--------------|
| 1. PhD Ladislav Vrsalović, Full Prof. | chair person |
| 2. PhD Mario Nikola Mužek, Assoc. Prof. | member |
| 3. PhD Sandra Svilović, Full Prof. | supervisor |

Defence date:

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

.

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Sandre Svilović i komentorstvom dr.sc. Anite Bašić..

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sandri Svilović i komentorici dr. sc. Aniti Bašić na savjetima i susretljivosti prilikom izrade završnog rada.

Od srca se zahvaljujem svojim roditeljima, braći, zaručniku i prijateljima na pruženoj neizmjernoj podršci tijekom cijelog školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata trihidrata početne množinske koncentracije ($11,883 \text{ mmol L}^{-1}$) i odvage tri različite mase uzorka zeolita NaX (10,500 g, 15,750 g, 21,000 g) veličine čestica $63 - 90 \mu\text{m}$
- Odrediti kritičnu brzinu vrtnje propelerskog miješala a različite mase, odnosno masene koncentracije zeolita NaX u destiliranoj vodi
- Provesti proces sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX za tri različite masene koncentracije zeolita NaX u šaržnom reaktoru nestandardnih dimenzija s razbijalima virova
- Sagledati utjecaj masene koncentracije zeolita NaX na proces sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX analizom dobivenih kinetičkih eksperimentalnih podataka Blanchardovim i Weber–Morrisovim kinetičkim modelom

SAŽETAK

U ovom završnom radu ispitan je utjecaj različitih masa zeolita NaX na kinetiku sorpcije bakrovih kationa u šaržnom reaktoru. U eksperimentima su korištene tri različite mase zeolita NaX promjera čestica između 63 i 90 μm . Suspenzije zeolita NaX i otopine bakrovih kationa miješane su pri kritičnoj brzini vrtnje propelerskog miješala, N_{JS} , i konstantnoj temperaturi suspenzije, $T = 25^\circ\text{C}$. Za ispitivane mase zeolita NaX, kinetička analiza dobivenih kinetičkih eksperimentalnih podataka Blanchardovim i Weber–Morrisovim kinetičkim modelima pokazala je da Blanchardov model bolje opisuje kinetiku sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX. Zaključeno je kako se proces odvija u kinetičkom području i da je ispitivana reakcija drugog reda te da brzina sorpcije ovisi o masi zeolita.

Ključne riječi: kinetika sorpcije, propelersko miješalo, bakar, masa zeolita NaX

SUMMARY

In this work, the influence of different zeolite NaX masses on the copper cations kinetic sorption in a batch reactor was examined. Three different masses of zeolite NaX with particle diameters between 63 and 90 μm were used in the experiments. Suspensions of zeolite NaX and copper cations solutions were mixed at the critical propeller impeller speed, N_{JS} , and at the constant temperature of the suspension, $T = 25$ °C. For the NaX zeolite masses investigated, the kinetic analysis of the obtained experimental data using the Blanchard and Weber–Morris kinetic models showed that Blanchard model better describes the kinetics of copper cations sorption on the NaX zeolite. It was concluded that the process takes place in the kinetic region and that the investigated reaction is a second-order and that the rate of sorption depends on the mass of the zeolite.

Keywords: sorption kinetic, propeller impeller, copper, NaX zeolite mass

Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. ZEOLITI	3
1.1.1. Prirodni zeoliti	4
1.1.2. Sintetski zeoliti	5
1.1.2.1. Sintetski zeolit NaX.....	5
1.2. KINETIČKI MODELI	6
1.2.1. Blanchardov kinetički model	6
1.2.2. Weber–Morrisov kinetički model	7
1.3. TEŠKI METALI U VODI	7
1.4. SORPCIJA	8
1.5. MIJEŠANJE.....	9
2. EKSPERIMENTALNI DIO	11
2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI.....	12
2.1.1. MATERIJALI.....	12
2.1.2. INSTRUMENTI	12
2.1.3. POSTUPAK RADA	15
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	17
3.1. KRITIČNE BRZINE VRTNJE PROPELERSKOG MIJEŠALA.....	18
3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODACI.....	18
3.3. KINETIKA SORPCIJE BAKROVIH KATIONA NA ZEOLITU NaX	20
4. ZAKLJUČAK.....	24
5. LITERATURA	26

UVOD

Zeoliti su prirodni i sintetski kristalni aluminosilikatni spojevi karakteristične tetraedarske strukture koji zbog svoje visoke temperurne stabilnosti, velike unutarnje površine i iznimne stabilnosti kristalne rešetke imaju vrlo rasprostranjenu primjenu u raznim poljima industrije.

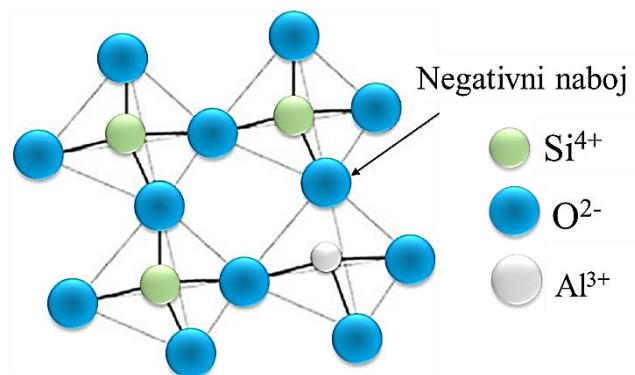
Razvoj industrije rezultirao je značajnim onečišćenjem okoliša. Porast količine voda onečišćenih teškim metalima toksičnim i u malim količinama praćen je razvojem metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda prije ispuštanja istih u okoliš. Jedna od metoda obrade procijedih voda je sorpcija teških metala korištenjem različitih sorbensa.

U ovom radu je ispitana utjecaj mase NaX zeolita na sorpciju bakra u šaržnom reaktoru. Suspenzije zeolita NaX i otopine kationa bakra miješane su propelerskim miješalom pri karakterističnim kritičnim brzinama miješanja. Dobiveni kinetički podatci analizirani su Blanchardovim kinetičkim modelom i Weber–Morrisovim kinetičkim modelom u cilju pronalaženja modela koji bolje opisuje ispitivani procese odredilo odgovarajuće reakcijsko područje za ispitivane procesne uvjete.

1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Zeoliti su kristalni mikroporozni aluminosilikatni spojevi jedinstvene strukture sastavljene od $[SiO_4]$ i $[AlO_4]^-$ tetraedara povezanih atomima kisika smještenim na kutovima zeolitnih tetraedara koje dijele susjedni tetraedri (slika 1). Osim Si i Al, zeolitni tetraedri sadrže i druge elemente kao što su natrij, kalij, magnezij i kalcij.¹



Slika 1. Prikaz povezivanja zeolitnih tetraedara²

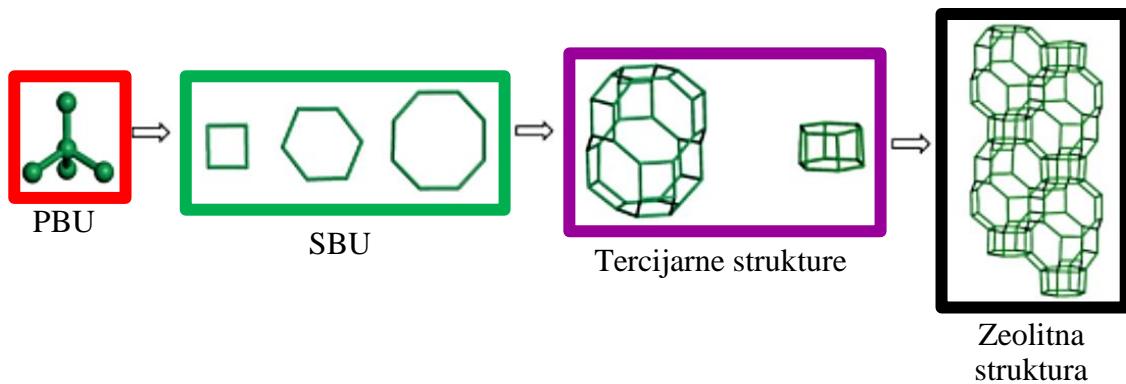
Kod zeolita, za razliku od drugih aluminosilikata, postoje strukturne šupljine povezane kanalima. Kanali i šupljine zeolita te njihov međusoban omjer su konstantni te točno definirani strukturni parametri određenog zeolita.³ Zeoliti mogu biti prirodni i sintetski. Poznato je 229 zeolitnih struktura od kojih je oko 50 prirodnih, dok su ostale strukture sintetske.⁴

Opća formula zeolita je:⁴

$$M_{e2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O \quad (1)$$

gdje je M_e alkalijski ili zemnoalkalijski atom, n broj M_e atoma, x broj SiO_2 tetraedara u rasponu od 2 do 10 te y broj molekula vode u rasponu od 2 do 7.

Svaki silikatni i aluminijski tetraedar zastupljen u zeolitu je primarna građevna jedinica (*engl. Primary Building Units, PBU*), a jednostavnii geometrijski oblici (prstenovi) koji su stvoreni vezom između dva ili više zeolitnih tetraedra tvore sekundarne građevne jedinice (*engl. Secondary Building Units, SBU*). Povezivanjem istovrsnih ili različitih SBU jedinica u prostoru nastaju tercijarne zeolitne strukture (*engl. Composite Building Units, CBU*) tj. poliedri s kanalima karakterističnih dimenzija.³ Strukturalna jedinica zeolita prikazan je na slici 2.



Slika 2. Strukturne jedinice zeolita⁵

Kristalna rešetka zeolita iznimno je stabilna struktura što zeolitu omogućava znatnu slobodu izmjene iona i reverzibilne dehidracije. Zeoliti u svoju strukturu mogu supstitucijom ugraditi nove katione, najčešće Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i K^+ , molekule vode, a u nekim slučajevima i male organske molekule. Ioni i molekule unutar rešetki zeolita slabije su vezani te se lako mogu ukloniti ili zamijeniti bez da se kristalna struktura zeolita ošteti. Ovo svojstvo ovisi o kristalnoj strukturi i kemijskom sastavu samog zeolita.³

1.1.1. Prirodni zeoliti

Ove zeolite karakterizira mali omjer Si/Al, a formirani su u obliku kristala u malim šupljinama bazaltnih stijena i u vulkanskim tufovima, odnosno stijenama nastalih cementiranjem piroklastičnih stijena. Mogu se pronaći u planinskim lancima Kavkaza i Balkana te u Švicarskoj, SAD-u i području oko Meksičkog zaljeva.⁶ Prirodni zeoliti rijetko su čisti, obično su kontaminirani različitim mineralima, metalima, kvarcem te drugim zeolitima; npr. kod stijena bogatim klinoptilolitom (60-90%) prisutna su onečišćenja glinom, stakлом i kvarcom. Zbog onečišćenja prirodni zeoliti su isključeni iz komercijalne upotrebe gdje su čistoća i ujednačenost kristalne strukture bitni. Prirodni zeoliti koriste se u građevinskoj industriji - oko 4 milijuna tona prirodnih zeolita se iskapa za dobivanje građevinskog materijala. Koriste se i kao dodaci u prehrani životinja te za uklanjanje Cs^+ i Sr^+ izotopa ionskom izmjenom iz radioaktivnog otpada.^{6,7} Zeolit HEU (Heulandit) i MOR (Mordenit) koriste se u agrikulturne svrhe te kao sorbensi.

1.1.2. Sintetski zeoliti

Sintetski zeoliti su zeoliti sintetizirani u laboratorijima kemijskim procesima. Čišći su i ujednačeniji s obzirom na kristalnu rešetku i veličinu pora u odnosu na prirodne zeolite. Sirovine za sintezu zeolita mogu biti kemikalije obogaćene silicijevim dioksidom i glinicom, minerali iz zemlje ili nusproizvodi industrije kao što je npr. „leteći“ pepeo. Ovisno o omjeru Si/Al zeoliti mogu biti raspodijeljeni u niskosilikatne zeolite, srednjesilikatne zeolite i visokosilikatne zeolite. Si/Al omjer utječe na kemijska svojstva zeolita. Povećanjem omjera Si/Al poboljšava se, odnosno povećava toplinska stabilnost, hidrofobnost i kiselinska otpornost zeolita, a smanjuje hidrofilnost i gustoća kationa.⁶ Najčešće korišteni sintetski zeoliti su zeoliti tipa A, X, P, Y i Na-P1. Koriste u procesima pročišćavanja voda i obrade tla, u procesima čišćenja prirodnog plina i sušenja naftnih derivata, kao građevinski materijal, katalizatori, sorbensi i molekulska sita.⁷

1.1.2.1. Sintetski zeolit NaX

Sintetski zeoliti X ili NaX (slika 3.) i Y pripadaju aluminosilikatnim molekulskim sitima sa strukturom faujasita (FAU- prirodni zeolit, slika 4.).

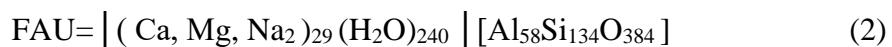


Slika 3. Sintetski zeolit NaX



Slika 4. Faujasit⁸

Karakteristična formula zeolita X je ⁷



Sintetski zeolit NaX ima Si/Al omjer 1,23 poradi čega se svrstava u niskosilikatne zeolite koje karakterizira omjer Si/Al niži od 2.⁷ Koristi se kao sorbens za odvajanje i čišćenje plinova te kao katalizator za preradu nafte i za reakcije kreiranja pretvorbe ugljikovodika.⁹ Može se proizvesti sintezom u dva stupnja, metakaolinizacija i zeolitizacija, iz minerala kaolina. Struktura zeolita je izgrađena povezivanjem β -rešetki koje se povezuju preko dvostrukog šesteročlanog prstena.¹⁰ Čelija zeolita NaX se sastoji od 8 okruglih šupljina, 8 β -rešetki i 16 heksagonalnih prizmi.¹¹

1.2. KINETIČKI MODELI

Kinetički modeli su matematičke jednadžbe koje opisuju ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i reakcijskim parametrima. Model koji se može pretpostaviti s obzirom na mehanizam kemijske reakcije naziva se mehaničkim modelom, a model kod kojeg se može pronaći veza između brzine kemijske reakcije i veličina stanja, bez poznavanja mehanizma, naziva se empirijski kinetički model.¹²

1.2.1. Blanchardov kinetički model

Prema Blanchardovom kinetičkom modelu (1984.) reakcija ionske izmjene na površini sorbenta reakcija je drugog reda čija je brzina odgovorna za kinetiku uklanjanja teških metala. Ovaj model se koristi i za modeliranje kinetike izmjene iona teških metala iz otopina sa ionima iz zeolita i može se prikazati sljedećim izrazom:¹³

$$\frac{dn}{dt} = K(n_0 - n) \quad (3)$$

Integriranjem izraza (3) dobiva se:

$$\frac{1}{n_0 - n} - \alpha = K \quad (4)$$

U izrazu (4) n predstavlja količinu vezanih ili otpuštenih M^{2+} , n_0 kapacitet ionske izmjene (mmol g^{-1}), K konstantu brzine ($\text{mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), a α vrijednost na osi y.

Za granične vrijednosti, odnosno ukoliko je $n = 0$ i $t = 0$, vrijedi da je $\alpha = \frac{1}{n_0}$ pa izraz (4) poprima sljedeći oblik:¹³

$$q_t = \frac{q_e k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

u kojem q_e predstavlja količinu sorbata sorbiranog u stanju ravnoteže (mmol g⁻¹), q_t količinu sorbata sorbiranog u vremenu t (mmol g⁻¹), a k_2 konstantu brzine pseudo drugog reda (g mmol⁻¹ min⁻¹), a t vrijeme (min).¹³

1.2.2. Weber–Morrisov kinetički model

Model unutarčestične difuzije (*engl. Intraparticle Diffusion Model, IPD*), poznat i kao Weber–Morrisov model (1962.), model je kojim se ispituje jesu li brzina difuzije kroz film ili brzina unutarčestične difuzije najsporiji stupanj reakcije. Ovaj model dan je izrazom:¹⁴

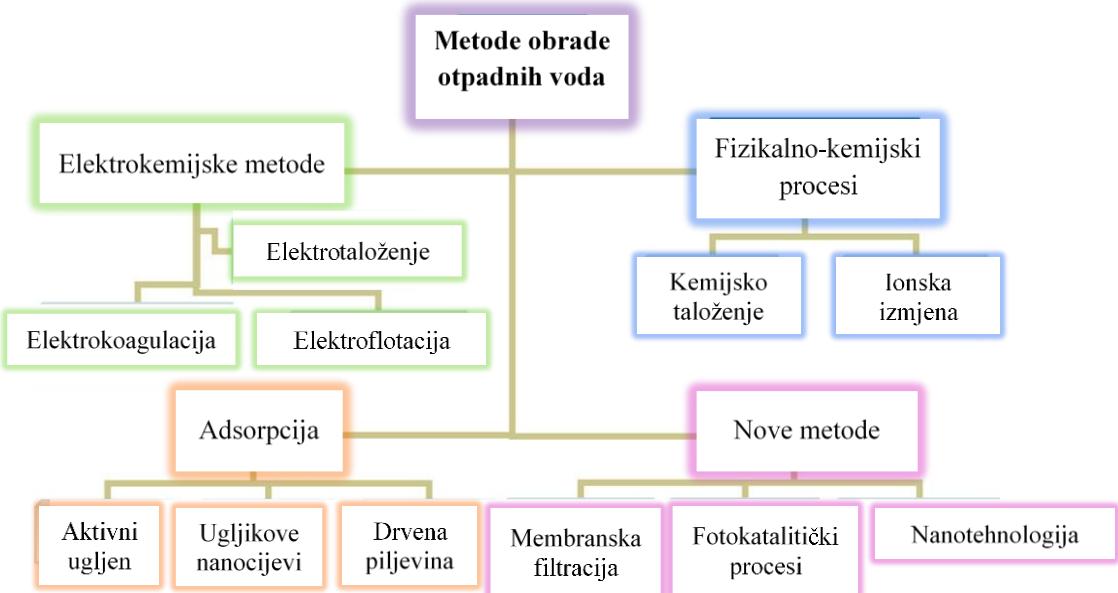
$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (6)$$

U izrazu (6) q_t predstavlja količinu sorbiranog sorbata po jediničnoj masi sorbensa (mmol g⁻¹), k_{id} konstantu brzine unutarfazne difuzije (mmol g⁻¹ min^{-1/2}), a C odsječak na osi y koji je proporcionalan debljini laminarnog sloja (mmol g⁻¹). Ukoliko se ispitivanjem ovisnosti q_t o \sqrt{t} dobije pravac koji prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava brzina unutarčestične difuzije kontrolira ukupnu brzinu reakcije. U slučajevima kada se ispitivanjem ovisnosti q_t o \sqrt{t} dobije pravac koji odsijeca y–os i brzina unutarčestične difuzije i brzina difuzije kroz film kontroliraju ukupnu brzinu reakcije.¹⁵

1.3. TEŠKI METALI U VODI

Teškim metalima smatraju se metali, toksični ili otrovni u malim količinama, relativno velike gustoće npr. živa (Hg), kadmij (Cd), arsen (As), krom (Cr), nikal (Ni), bakar (Cu) itd. Teški metali imaju vrlo različita kemijska svojstva i široku primjenu u industrijskoj proizvodnji što im omogućava ulaz u vodene sustave te u lanac prehrane ljudi i životinja.¹⁶ Glavni izvori zagađenja su rudarski otpad, komunalne otpadne vode, ispiranje odlagališta otpada te gradske i industrijske vode (osobito iz elektroničke i galvanizacijske industrije).¹⁶ Bioakumulacija teških metala u lancima ishrane te njihova toksičnost za biološke sustave kao i samo povećanje koncentracije tokom vremena doveli su do potrebe

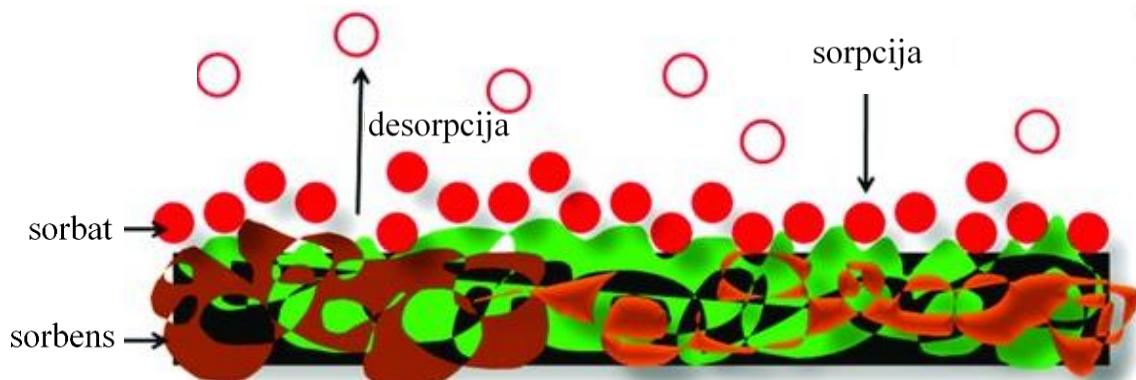
za njihovo odvajanje i pročišćavanje. Postoji nekoliko dostupnih metoda za pročišćavanje otpadne i pitke vode od širokog spektra teških metala.¹⁶ Primjeri metoda uklanjanja teških metala iz industrijskih voda dani su na slici 5.



Slika 5. Metode uklanjanja teških metala iz industrijskih voda¹⁷

1.4. SORPCIJA

Proces u kojem čvrsta tvar na svoju graničnu površinu sorbiraju otopljene tvari iz otopina ili plina se naziva sorpcija (slika 6.).¹⁸ Suprotno sorpciji je proces desorpcije koji se odnosi na oslobođanje sorbirane tvari na površini. Desorpcija se događa u sustavu koji ima stanje sorpcijske ravnoteže između masene faze i sorbirajuće površine.¹⁹ Neki od najčešćih korištenih sorbensa su aktivni ugljen, zeoliti, glina, polimerne smole itd.²⁰



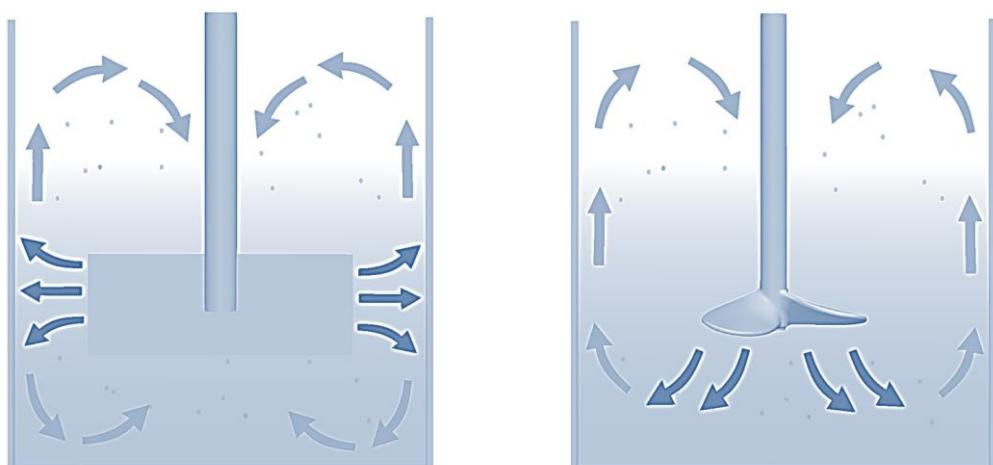
Slika 6. Mehanizam sorpcije²¹

Sorpcija podrazumijeva procese adsorpcije, apsorpcije i ionske izmjene. Adsorpcija je proces pri kojemu se atomi, ioni ili molekule (adsorbat) vežu na površinu nekog materijala (adsorbens) te čine na površini adsorbensa tanki film.²²

1.5. MIJEŠANJE

Miješanje je tehnološka operacija kojom se uspostavlja jednolično stanje u određenoj količini materijala, odnosno operacija kojoj je cilj dobiti materijal koji ima kemijski, mehanički ili temperaturno homogen sastav. Da bi se materijal smatrao dobro izmiješanim treba biti zadovoljen mikroskopski i makroskopski doseg miješanja. Kod mikroskopskog dosega miješanja miješalo treba biti u stanju izmiješati čestice koje dolaze u njegov dohvrat tako da u idealnom slučaju svaka čestica jednog materijala dođe u kontakt s česticom drugog materijala.²³

U operaciji miješanja koriste se miješala koja u sustavu najčešće razvijaju ili radikalni ili aksijalni tok fluida. Radikalna miješala razvijaju tok fluida okomit na osovinu, odnosno usmjeravaju tok fluida prema stijenkama posude otkud se isti dijeli na dvije struje koje podsjećaju na broj 8 (slika 7a.), dok aksijalna miješala razvijaju tok fluida paralelan s osovinom (slika 7b.).



a) Radikalno strujanje fluida

b) Aksijano strujanje fluida

Slika 7. Osnovni tokovi strujanja fluida²⁴

Aksijalni tok fluida razvijaju propellerska, a radijalni tok fluida turbinska miješala s ravnim lopaticama paralelnim s osovinom miješala te disk miješala. Budući da je u ovom radu korišteno propellersko miješalo, primjeri istog dani su slikama 9 i 10.



*Slika 8. Primjer propellerskog miješala s
tri lopatice²⁵*



*Slika 9. Primjer propellerskog miješala s
četiri lopatice²⁶*

U sustavima se često mogu razviti i miješani tokovi fluida. Turbinska miješala s ravnim lopaticama nagnutim pod kutom razvijaju radijalno–aksijalni tok fluida, spiralna miješala aksijalan tok fluida s izraženom tangencijalnom komponentom, a sidrasta miješala radijalan tok fluida s izraženom tangencijalnom komponentom.²⁷

Operaciji miješanja u sustavima čvrsto/kapljevito cilj je postići i održati homogenost sustava, povećati brzinu kemijske reakcije ili ubrzati proces dobivanja željenog produkta se naziva suspendiranje. Ovisno o gustoći čvrstih čestica u odnosu na gustoću kapljevine, razlikuju se plutajuće čvrste (čestice koje plutaju na površini kapljevine) i sedimentirajuće čestice (čestice koje sedimentiraju na dno reaktora). Plutajuće čestice imaju manju, a sedimentirajuće veću gustoću u odnosu na kapljevinu u kojoj se suspendiraju.²⁸ U ovom radu korištene su sedimentirajuće čvrste čestice.

Ovisno o stupnju homogenosti suspenzije čvrsto/kapljevito razlikuju se stanje nepotpune, potpune, intermedijalne i homogene suspenzije. Ukoliko se sedimentirajuće čestice na dnu reaktorske posude ne zadržavaju dulje od 1 sekunde u sustavu je postignuto stanje potpune suspenzije.²⁹ Najmanja brzina miješanja suspenzije pri kojoj se postignuto stanje potpune suspenzije naziva se kritična brzina miješanja (*engl. Just Suspended Impeller Speed, N_{JS}*).³⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

2.1.1. MATERIJALI

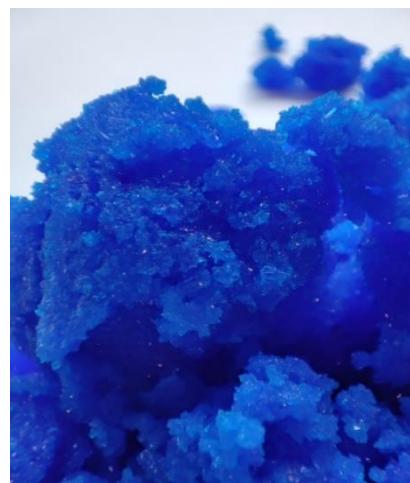
Korišteni materijali za eksperimentalni dio:

- Zeolit NaX – veličina čestice: 63 – 90 µm, Alfa Aesar



Slika 10. Usitnjeni zeolit NaX veličina čestice između 63 i 90 µm

- Bakrov(II) nitrat trihidrat – Cu(NO₃)₂ · 3H₂O p.a., Kemika



Slika 11. Kristali bakrovog(II) nitrata trihidrata

2.1.2. INSTRUMENTI

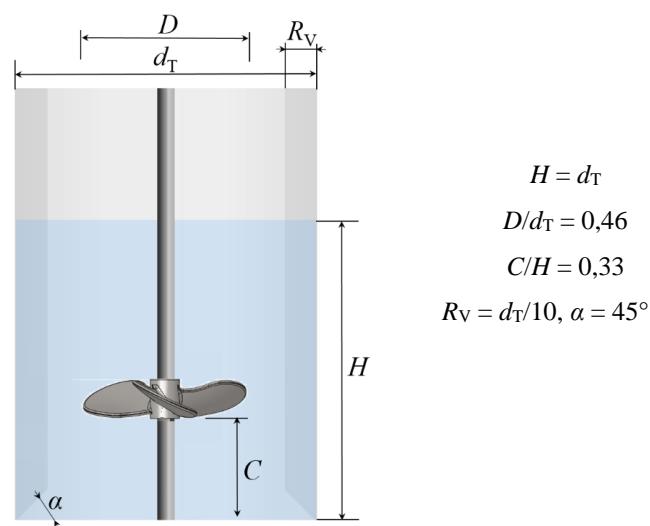
Instrumenti korišteni u eksperimentalnom dijelu:

- Termostatska kupelj *Julabo* tipa *CORIO CD-B39*
- Miješalica tipa *Lightnin LabMaster LB2*
- Centrifuga *Nuve NF 200*
- Mini centrifuga *Bio-Rad*
- UV/VIS spektrofotometar *Perkin Elmer Lambda 25*.

Aparatura za provedbu sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX i šaržni reaktor korišten u eksperimentima (uz naznaku osnovnih dimenzija reaktora) prikazani su slikom 12, odnosno slikom 13.



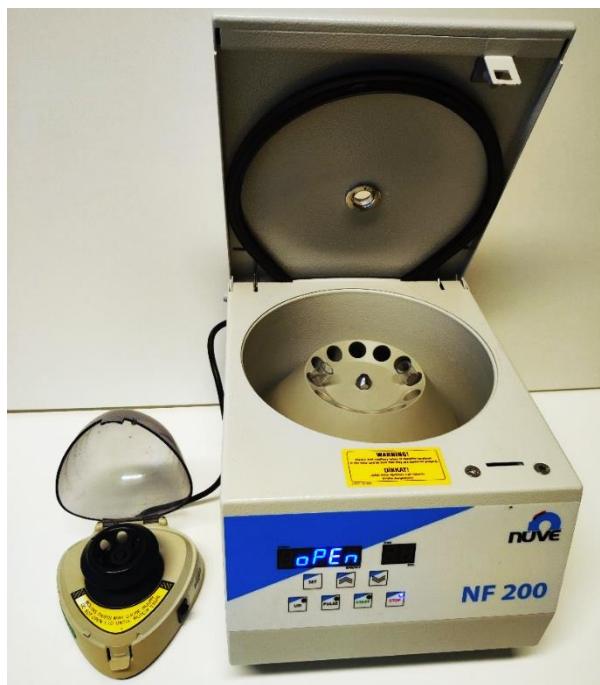
Slika 12. Aparatura za provedbu sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX



Slika 13. Shematski prikaz reaktora korištenog za provedbu eksperimenta

Proces sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX izvodio se u šaržnom reaktoru, sa propellerskim miješalom, nestandardnih dimenzija ($D/d_T = 0,46$) ravnoga dna i unutarnjeg promjera, $d_T = 0,14$ m uronjenog u vodenu kupelj termostatiranu na 25°C . U ispitivanjima su korištena razbijala virova standardnih dimenzija ($R_v = d_T/10$). Visina suspenzije, H , bila je jednaka unutarnjem promjeru reaktora. Radna suspenzija miješana je propellerskim miješalom promjera $D = 0,065$ m. Brzina vrtnje propellerskog miješala regulirana je elektromotorom *Lightnin LabMaster LB2*. Propelersko miješalo, karakteristično po tome što razvija aksijalni tok fluida u reaktoru, smješteno je na trećini ($C/H = 0,33$) visine stupca suspenzije.

Za odvajanje faza uzetih uzoraka korištene su centrifuge *Nuve NF 200* i mini centrifuga *Bio-Rad* prikazane na slici 14.



Slika 14. Mini centrifuga Bio-Rad i centrifuga Nuve NF 200

Centrifuga je uređaj koji djelovanjem centrifugalne sile odvaja faze u heterogenim smjesama. Radi na principu sedimentacije, gdje centripetalno ubrzavanje uzrokuje kretanje gušćih tvari i čestica prema van u radijalnom smjeru. U isto vrijeme čestice manje gustoće se gibaju prema centru.³¹



Slika 15. UV/VIS spektrofotometar: Perkin Elmer Lambda 25

UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetlosti koja prolazi kroz uzorak u kiveti i koji je proporcionalan koncentraciji uzorka u kiveti.³²

2.1.3. POSTUPAK RADA

Na početku rada je određena brzina vrtnje propelerskog miješala promjera 6,5 cm ($D/d_T = 0,46$) pri kojoj je postignuto stanje potpune suspenzije tzv. kritična brzina vrtnje propelerskog miješala, N_{JS} . Suspenzija za određivanje N_{JS} brzine pripremljena je suspendiranjem definirane mase zeolita NaX promjera čestica između 63 i 90 μm ($m_1 = 10,50 \text{ g}$, $m_2 = 15,75 \text{ g}$, $m_3 = 21,00 \text{ g}$) u 2,1 L destilirane vode. N_{JS} brzine određivane su Zwieteringovom vizualnom metodom. Osvijetljeno dno reaktora promatrano je kroz prozirnu stijenku reaktora u zrcalu uz istovremeno povećavanje brzine vrtnje miješala do brzine kod koje se niti jedna čestica zeolita NaX nije zadržavala na dnu reaktora dulje od 1 sekunde. N_{JS} mjerena su ponovljena 10 puta za svaku masu, odnosno masenu koncentraciju zeolita u destiliranoj vodi ($\gamma_1 = 5,00 \text{ g L}^{-1}$, $\gamma_2 = 7,50 \text{ g L}^{-1}$ i $\gamma_3 = 10,00 \text{ g L}^{-1}$) i izračunate su aritmetičke vrijednosti N_{JS} brzina za ispitivane masene koncentracije zeolita. Srednje vrijednosti N_{JS} brzina uzete su kao brzine za izvođenje kinetičkih eksperimenata. Sustav za određivanje N_{JS} prikazan je na slici 17.



Slika 16. Određivanje kritične brzine vrtnje propelerskog miješala, N_{JS}

Otopina bakrovih kationa za kinetička ispitivanja ($c_0 = 11,883 \text{ mmol L}^{-1}$) pripremljena je otapanjem određene količine bakrovog(II) nitrata trihidrata u ultračistoj vodi. Kinetički eksperimenti provedeni su pri izotermnim uvjetima ($T = 25^\circ\text{C}$) za tri različite masene koncentracije zeolita NaX u otopini bakrovih kationa. Suspenzije zeolita NaX i otopine bakrovih kationa miješane su propellerskim miješalom pri prethodno određenim N_{JS} brzinama 30 minuta. U definiranim vremenima uzimani su uzorci suspenzije te su centrifugirani, filtrirani kroz filter papir i analizirani UV/Vis spektrofotometrom pri valnoj duljini od 810 nm.

Količine sorbiranih bakrovih kationa izračunate su iz izraza:²⁰

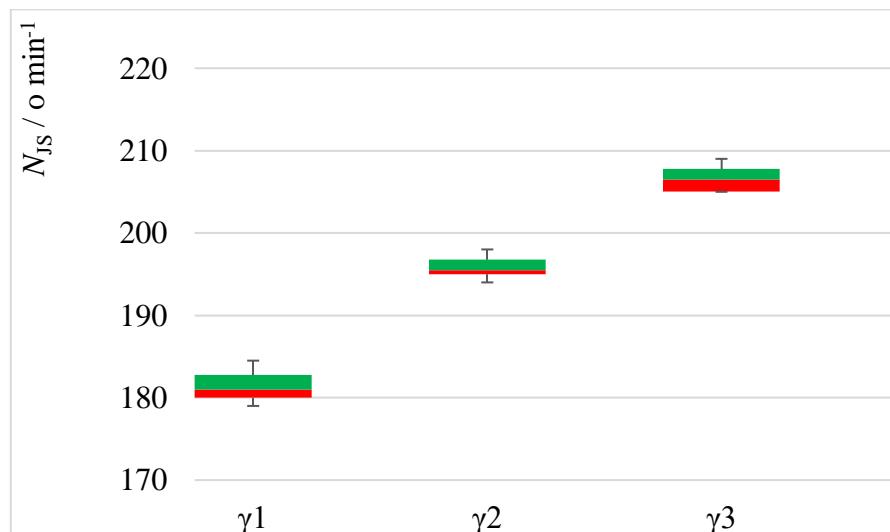
$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m_z} \quad (7)$$

gdje je c_0 koncentracija bakrovih kationa u otopini u vremenu $t = 0$ (mmol L^{-1}), c_t koncentracija bakrovih kationa u otopini u vremenu t (mmol L^{-1}), V je volumen otopine bakrovih kationa (L), a m_z je masa zeolita NaX (g).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. KRITIČNE BRZINE VRTNJE PROPELERSKOG MIJEŠALA

Vrijednosti brzina vrtnje propelerskog miješala, pri kojima je postignuto stanje potpune suspenzije tzv. kritična brzina vrtnje propelerskog miješala, N_{JS} , za tri različite masene koncentracije zeolita NaX promjera čestica između 63 i 90 μm u destiliranoj vodi ($\gamma_1 = 5,00 \text{ g L}^{-1}$, $\gamma_2 = 7,50 \text{ g L}^{-1}$ i $\gamma_3 = 10,00 \text{ g L}^{-1}$) u reaktoru s razbijalima virova nestandardne konfiguracije ($D/d_T = 0,46$, $C/H = 0,33$) prikazane su slikom 17.

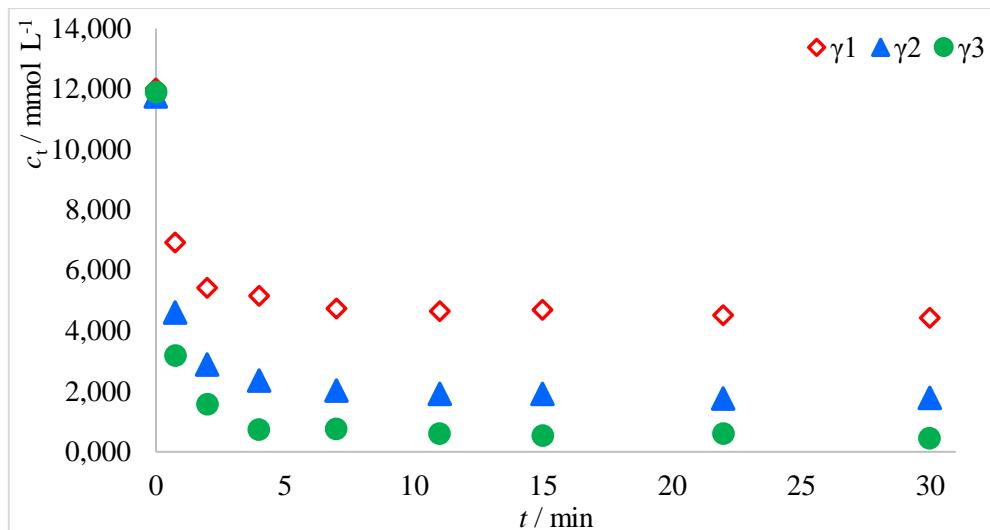


Slika 17. Kritične brzine miješanja za tri masene koncentracije suspenzije zeolita u destiliranoj vodi u reaktoru s razbijalima virova u šaržnom reaktoru nestandardne konfiguracije

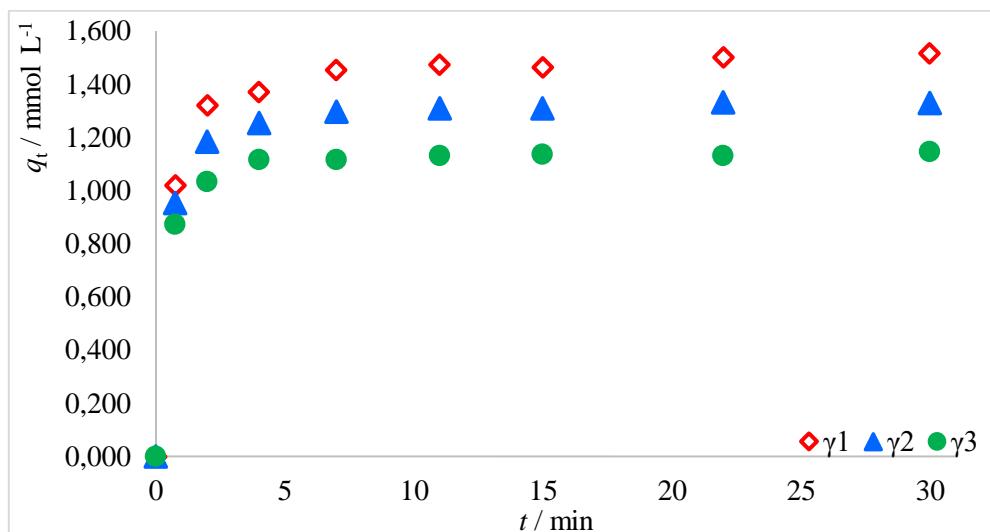
Iz rezultata na slici 17. vidi se da povećanjem masene koncentracije suspenzije zeolita NaX u destiliranoj vodi, u reaktoru s razbijalima virova, brzina vrtnje propelerskog miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije raste.

3.2. EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODACI

Eksperimentalno odredene vrijednosti množinske koncentracije bakrovih kationa te izračunate vrijednosti količine bakrovih kationa vezanih na zeolit NaX pri kritičnoj brzini vrtnje propelerskog miješala prikazane su na slikama 18. i 19.



Slika 18. Promjena koncentracije bakrovih kationa u otopini s vremenom za različite masene koncentracije suspenzije zeolita NaX i otopine bakrovih kationa pri kritičnim brzinama vrtnje propellerskog miješala



Slika 19. Promjena količine bakrovih kationa u otopini s vremenom za različite masene koncentracije suspenzije zeolita NaX i otopine bakrovih kationa pri kritičnim brzinama vrtnje propellerskog miješala

Promatraljući grafički prikaz dobivenih kinetičkih podataka može se uočiti nagli pad koncentracija bakrovih kationa do oko 5. minute eksperimenta koji potom usporava dok koncentracija bakrovih kationa ne postigne gotovo konstantnu vrijednost. Pad vrijednosti koncentracije bakrovih kationa posljedica je porasta količine sorbiranih bakrovih kationa na zeolit NaX. Kazano vrijedi za sve masene koncentracije zeolita NaX ispitivane u eksperimentima pri brzinama vrtnje propellerskog miješala pri kojoj je postignuto stanje

potpune suspenzije. Kako je za pripremu suspenzija zeolita NaX i otopine bakrovih kationa uvijek korišten jednak volumen otopine jednake početne množinske koncentracije, iz dobivenih eksperimentalnih podataka se može uočiti kako je zaostala koncentracija bakrovih kationa u suspenziji manja što je veća početna masena koncentracija suspenzije zeolita u otopini, odnosno što je korištena veća masa zeolita NaX. Dodavanjem veće mase zeolita NaX osigurava se veća brzinu sorpcije jer postoji više slobodnih mesta za izmjenu bakrovih kationa sa natrijevim kationima iz zeolita. U isto vrijeme, količina bakrovih kationa sorbirana na zeolitu NaX, u sustavima veće početne masene suspenzije po jedinici mase zeolita je manja.

3.3. KINETIKA SORPCIJE BAKROVIH KATIONA NA ZEOLITU NaX

Kinetički podaci dobiveni eksperimentima obrađeni su programom MATHCAD 15. Metodom najmanjih kvadrata, tj. linearnom regresijskom analizom izračunati su parametri Weber–Morrisovog kinetičkog modela, a nelinearnom parametri Blanchardovog modela kako bi se odredilo koji od dva ispitivana modela bolje opisuje kinetiku sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX u ispitivanim uvjetima. Slaganje dobivenih podataka i kinetičkih modela ispitano je i AARD vrijednošću (*engl. Average Absolute Relative Deviation*) koja označava postotnu srednju vrijednost apsolutnih devijacija svih podataka pomnoženu sa 100 i podijeljenu s brojem podataka. AARD vrijednost računa se iz izraza:³³

$$AARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(y_e - y_t)}{y_e} \right| \cdot 100\% \quad (8)$$

U izrazu (8) y_e predstavlja eksperimentalnu vrijednost, a y_t predstavlja vrijednost izračunatu korištenim modelom.

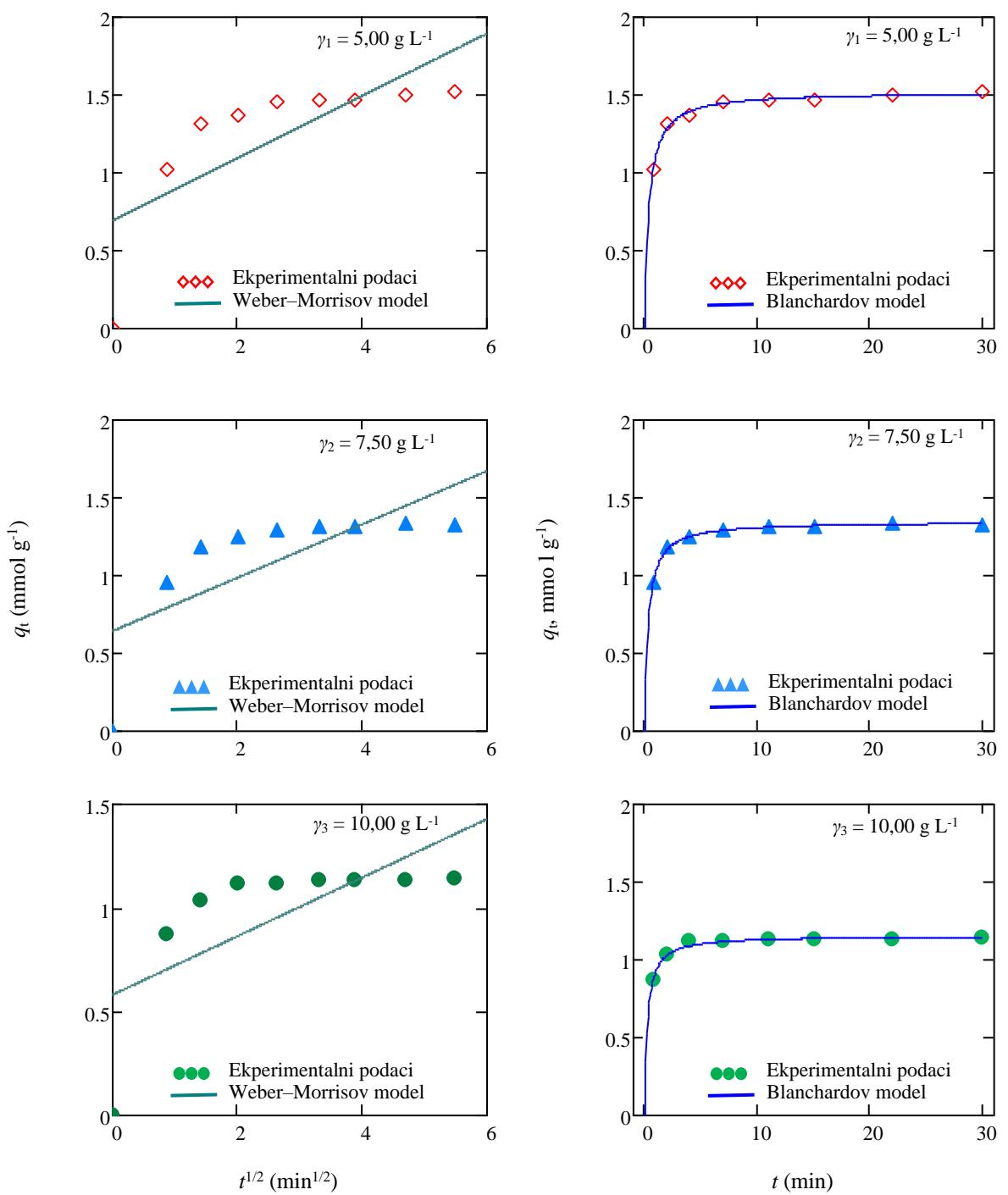
Izračunati parametri korištenih kinetičkih modela za tri različite masene koncentracije zeolita NaX i otopine bakrovih kationa prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti parametara kinetičkih modela

Model	Parametar	$\gamma, \text{ g L}^{-1}$		
		5,00	7,50	10,00
Blanchardov model	$q_e, \text{ mmol g}^{-1}$	1,517	1,330	1,145
	$q_e \text{ exp}, \text{ mmol g}^{-1}$	1,521	1,348	1,155
	$k, \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	1,827	2,449	3,651
	AARD	1,035	0,482	0,573
Weber–Morrisov model	$k_{id}, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$	0,200	0,171	0,141
	$C, \text{ mmol g}^{-1}$	0,696	0,646	0,583
	AARD	12,374	12,567	12,901

Iz vrijednosti parametara kinetičkih modela prikazanih u tablici 1. može se vidjeti da vrijednosti Blanchardovih konstanti brzine k rastu s povećanjem mase, odnosno masene koncentracije zeolita NaX u otopini. Može se zaključiti da je sorpcija bakrovih kationa na zeolitu NaX brža što je veća masena koncentracija zeolita NaX u otopini bakrovih kationa, zato što sa većom koncentracijom zeolita raste mogućnost izmjene bakrovih kationa iz otopine sa natrijevim kationima iz zeolita.

Slaganje dobivenih eksperimentalnih kinetičkih podataka s testiranim kinetičkim modelima prikazano je na slici 20.



Slika 20. Grafički prikaz slaganja Weber–Morrisovog i Blanchardovog modela s dobivenim eksperimentalnim kinetičkim podacima

Iz grafova prikazanih na slici 20. uočava se kako se dobiveni eksperimentalni kinetički podaci odlično slažu s Blanchardovim kinetičkim modelom, kinetičkim modelom koji prepostavlja da je za ukupnu brzinu procesa odgovorna brzina sorpcije iona koja se

događa na površini sorbensa. Model pretpostavlja i da je sorpcija reakcija drugog reda tijekom koje se dva iona natrija iz zeolita zamjenjuju s kationom bakra iz otopine.

Usporedbom izračunatih AARD vrijednosti ispitivanih kinetičkih modela uočava se kako su AARD vrijednosti izračunate za Blanchardov uočljivo manje od AARD vrijednosti izračunatih za Weber–Morrisov kinetički model. Navedeno dodatno potvrđuje da Blanchardov kinetički model bolje opisuje ispitivani proces sorpcije kationa bakra na zeolitu NaX za sve masene koncentracije zeolita korištene u eksperimentima. Može se zaključiti da pri definiranim eksperimentalnim uvjetima kinetika sorpcije kationa bakra na zeolitu NaX prati kinetiku drugoga reda te se odvija u kinetičkom području.

4. ZAKLJUČAK

Eksperimenti su provedeni u šaržnom reaktoru nestandardne konfiguracije ($D/d_T = 0,46$, $C/H = 0,33$) s razbijalima virova standardnih dimenzija ($R_v = d_T/10$) pri kritičnim brzinama vrtnje propellerskog miješala. Iz dobivenih eksperimentalnih podataka dobivenih za tri različite masene koncentracije zeolita NaX promjera čestica između 63 i $90 \mu\text{m}$ te otopine bakrovih kationa početne množinske koncentracije $11,883 \text{ mmol L}^{-1}$ ($\gamma_1 = 5,00 \text{ g L}^{-1}$, $\gamma_2 = 7,50 \text{ g L}^{-1}$ i $\gamma_3 = 10,00 \text{ g L}^{-1}$) može se zaključiti:

- Povećanjem masene koncentracije suspenzije zeolita NaX u destiliranoj vodi, brzina propellerskog miješala koja je potrebna za postizanje potpune suspenzije raste
- Za sve ispitivane masene koncentracije zeolita NaX u otopini bakra koncentracija bakrovih kationa u vodenoj otopini naglo opada do oko 5. minute eksperimenta, a potom taj pad usporava do uspostave ravnotežnog stanja koje ovisi o početnoj masenoj koncentraciji
- Nakon provedbe procesa sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX zaostala koncentracija bakrovih kationa u suspenziji je manja što je veća početna masena koncentracija suspenzije zeolita NaX u otopini bakrovih kationa
- Količina bakrovih kationa vezanih po jedinici mase zeolita opada za otopinu jednake početne koncentracije što je veća početna masena koncentracija zeolita NaX
- Brzina sorpcije bakrovih kationa na zeolitu NaX brža je što je veća početna masena koncentracija zeolita NaX u otopini bakrovih kationa
- Kinetiku sorpcije bakra na zeolitu NaX, za sve masene koncentracije zeolita NaX u otopini kationa bakra korištene u eksperimentima, bolje opisuje Blanchardov model što ukazuje da se bakrov kation iz otopine zamjenjuje sa dva iona natrija iz zeolita, odnosno da je reakcija drugog reda i da je proces sorpcije kontroliran brzinom reakcije.

5. LITERATURA

1. *B.M. Weckhuysen, J. Yu*, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, Chem. Soc. Rev. 44 (2015), 44, 7022-7024.
2. URL: https://www.researchgate.net/profile/Afrodita-Zendelska/publication/307437555/figure/fig1/AS:401834297577473@1472816170788/Structure-of-zeolite_W640.jpg (27.06.2022)
3. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, Kem. Ind. 43 (12) (1994) 475-487.
4. *G. Busca*, Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid–Base Materials. Heterogeneous Catalytic Materials, (2014) 197–249.
5. URL:https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSjQISnlxYTlmvzL9ZpY_slxwoKTHGThPpHiA&usqp=CAU, (27.06.2022)
6. *B. Jha, D.N. Singh*, Fly Ash Zeolites, Innovations, Applications and Directions, Vol. 78, Springer-Singapore (2016) 5-30.
7. *C.J. Rhodes*, Properties and applications of zeolites, Science Progress 93(3), (2010) 223–284, doi: 10.3184/003685010X12800828155007
8. URL:https://thumbs.worthpoint.com/zoom/images1/1/0413/09/faujasite-zeolite-sasbach-baden_1_d5d7b5230e3f09dd1b64897c098fe698.jpg (27.06.2022)
9. *S.M.Auerbach, K.A.Carrado, P.K.Dutta*, Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York (2003), 1-20.
10. *S. Chandrasekhar, P. N. Pramada*. Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin, Journal of Porous Materials 6 (1999) 283–297.
11. *R. Schenkel*, Sorption of small polar molecules on micro– and mesoporous zeolitic materials, Doktorski rad, Technischen Universität, München, (2004)
12. *A.K. Coker*, Modeling of Chemical Kinetics and Reactor design, Gulf Publishing Company, Huston, Texas (2001) 17-20.
13. *Y.S. Ho*, Review of second-order models for adsorption systems, Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 682-684.
14. *V.J. Inglezakis, M.M Fyrrillas, J. Park*, Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations, Journal of Hazardous Materials (2018) 4-10.

15. *F.C Wu, R.L Tseng, R.S Juang*, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, Chemical Engineering Journal, (2009) 1-8. doi:10.1016/J.CEJ.2009.04.042
16. *R.K Gautam, S.K Sharma, S. Mahiya, M.C Chattopadhyaya*, Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety, Royal Society of Chemistry, (2014) 1-5.
17. URL:<https://onlinelibrary.wiley.com/cms/asset/7c1a1835-6a13-448e-95ee-8cc6b33a51f8/cben201600010-fig-0001-m.jpg> (04.07.2022)
18. URL: <https://psiberg.com/adsorption-vs-absorption/> (04.07.2022)
19. URL:<https://hr.sawakinome.com/articles/science--nature/difference-between-adsorption-and-desorption-2.html> (15.07.2022)
20. *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) 25-48.
21. URL:https://www.researchgate.net/publication/354030347/figure/fig2/AS:1059092370038784@1629518706310/a-General-mechanism-for-the-adsorption-b-monolayer-adsorption-and-c-multilayer_W640.jpg (04.07.2022)
22. *V. Inglezakis, S. Poulopoulos*, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications , Elsevier (2016) 38-40.
23. Tehnološke operacije, Veleučilište u Požegi, Prehrambena tehnologija, Požega (2014) 157-159
24. URL:https://www.mdpi.com/processes/processes-08-00131/article_deploy/html/images/processes-08-00131-g001.png (25.07.2022)
25. URL: https://img.directindustry.com/images_di/photo-mg/14821-11656430.jpg (29.08.2022)
26. URL:<https://www.cdagitator.com/wp-content/uploads/2015/07/paddle-impeller.jpg> (29.08.2022)
27. *R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend and D. M. Imboden*, Sorption I: General introduction and sorption processes involving organic matter, Environmental Organic Chemistry, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., (2013) 275-279.
28. *E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta*, Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2004)
29. *A. Ali, S. Ammar, H. Farid, A. Lefkir, H.E Sayah, N. Boubekeur*, Just Suspended Speed for Solid Particle Transport in TorusReactor. In: Mannina, G. (eds) New Trends in Urban Drainage Modelling, Green Energy and Technology. Springer, Cham. (2019) 879-855.

30. *I. Milanović*, Utjecaj promjera radijalnog SBT miješala na stanje potpune suspenzije zeolita, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2017)
31. URL:<https://microbenotes.com/centrifugation-principle-types-and-applications/> (28.07.2022)
32. URL:<https://www.acttr.com/en/en-faq/en-faq-uv-vis/128-en-faq-what-is-uv-vis-spectrophotometer.html#:~:text=The%20Function%20of%20UV%2DVis,is%20proportional%20to%20the%20wavelength.> (28.07.2022)
33. *S. Svilović*, Reakcijsko inženjerstvo (nerecenzirani predlošci za predavanja) Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split