

Utjecaj tipa miješala na ionsku izmjenu u šaržnom reaktoru sa i bez razbijala virova

Miljak, Zrinka

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:101811>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-22**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ TIPA MIJEŠALA NA IONSKU IZMJENU U ŠARŽNOM
REAKTORU S I BEZ RAZBIJALA VIROVA**

DIPLOMSKI RAD

ZRINKA MILJAK

Matični broj: 201

Split, listopad 2018.

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

UTJECAJ TIPA MIJEŠALA NA IONSKU IZMJENU U ŠARŽNOM
REAKTORU S I BEZ RAZBIJALA VIROVA

DIPLOMSKI RAD

ZRINKA MILJAK

Matični broj: 201

Split, listopad 2018.

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

**INFLUENCE OF IMPELLER TYPE ON ION EXCHANGE IN
BAFFLED AND UNBAFFLED BATCH REACTOR**

MASTER THESIS

ZRINKA MILJAK

Parent number: 201

Split, October 2018.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski sveučilišni studij Kemijske tehnologije: smjer Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

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

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

UTJECAJ TIP A MIJEŠALA NA IONSKU IZMJENU U ŠARŽNOM REAKTORU S I BEZ RAZBIJALA VIROVA

Zrinka Miljak, 201

Sadržaj:

Mehanička operacija miješanja djeluje vrlo jednostavno, ali utjecaj mnogobrojnih hidrodinamičkih uvjeta na procese koji se odvijaju unutar reaktorskog prostora potrebno je detaljno istražiti. U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj tipa miješala na ionsku izmjenu bakra na zeolitu NaX. Ispitivanja su provedena u reaktoru s razbijalima virova kao i u reaktoru bez razbijala virova kako bi se dobio uvid na sveukupni utjecaj stvorenih hidrodinamičkih uvjeta na već spomenuti proces ionske izmjene. Eksperimenti su izvedeni pojedinačnom primjenom triju miješala: turbinskog miješala s ravnim lopaticama (SBT), turbinskog miješala s lopaticama nagnutim pod kutom od 45° (PBT) i turbinskog miješala s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina, RT). Ispitivanja su provedena sa česticama zeolita promjera $d_p < 0,050\text{mm}$, a početna koncentracija otopine bakrova(II) nitrata bila je $7,04\text{ mmol L}^{-1}$. U cilju dobivanja boljeg uvida u utjecaj ispitivanih parametara određena je minimalna brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije (N_{JS}) primjenom Zwieteringovog vizualnog kriterija „1s“, kao i utrošak snage miješala (P_{JS}). Dobiveni rezultati pokazali su da se prilikom rada u reaktoru s pregradama troši više energije na cjelokupan proces. Iz rezultata ispitivanja utjecaja hidrodinamičkih uvjeta stvorenih SBT, PBT i RT miješalom u reaktoru sa ili bez razbijala virova, može se zaključiti da je proces ionske izmjene općenito brži u reaktoru s razbijalima virova. U isto vrijeme vrijednosti N_{JS} i utroška snage miješala (P_{JS}) također su veće u reaktoru s razbijalima virova. Provedena je i kinetička analiza procesa kojom se pokazalo da količina izmijenjenog bakra u početnoj fazi eksperimenta naglo raste nakon čega dolazi do uspostave ravnoteže. Dobiveni rezultati obrađeni su metodom nelinearne i linearne regresije korištenjem Ritchievog i Weber-Morrisovog modela i statističkim pokazateljem ocjenjeno je njihovo slaganje s eksperimentalnim podacima. Pokazalo se da brzina kemijske reakcije ovisi o tipu miješala i da je općenito veća u reaktoru s razbijalima virova u odnosu na reaktor bez razbijala virova. Brzina reakcije je najveća kada se koristi RT miješalo u reaktoru s pregradama, a najsporija kod RT miješala u reaktoru bez pregrada.

Ključne riječi: zeolit, tip miješala, razbijala virova, kinetika, ionska izmjena, Ritchiev model, Weber-Morrisov model

Rad sadrži: 70 stranica, 43 slike, 6 tablica, 51 literaturnu referencu

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof.dr.sc. Ladislav Vrsalović – predsjednik
2. Doc.dr.sc. Ivana Generalić Mekinić – član
3. Izv.prof.dr.sc. Sandra Svilović – član-mentor

Datum obrane: 26. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate university 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. 3

Mentor: Ph.D. Sandra Svilović, associate professor

Assisted by: Anita Bašić, M. Eng. Chem. Tech.

INFLUENCE OF IMPELLER TYPE ON ION EXCHANGE IN BAFFLED AND UNBAFFLED BATCH REACTOR

Zrinka Miljak, 201

Abstract:

Mixing, as mechanical operation, appears like very simple unit operation, but effects of many hydrodynamic conditions on processes inside of reactor need to be examined in detail. In this work the influence of impeller type on ion exchange of copper on zeolite NaX has been investigated. In order to get a better insight into the effect of hydrodynamic conditions on ion exchange, experiments were conducted in the baffled and unbaffled batch reactor at standard impeller off-bottom clearance ($C/H=0,33$). Three impeller types were used- straight blade turbine (SBT) which produced radial flow, pitch blade turbine (PBT) that produced dominantly axial flow and Rushton turbine (RT) which also produced radial flow. To avoid the effect of intraparticle diffusion, in all experiments the same zeolite particle size ($d_p < 0,050\text{mm}$) was used, as well as the same initial concentration of copper solution ($c_0=7,04\text{ mmol/L}$). In order to get a better insight into the effects of the investigated parameters the minimum impeller speed for complete suspension (N_{JS}), using visual Zwietering criterion "1s", and power consumption (P_{JS}) were found. Results have shown that power consumption (P_{JS}) is generally higher in baffled batch reactor. From the results of the study of influence of the hydrodynamic conditions generated by SBT, PBT and RT impeller in the reactor with or without baffles, it can be concluded that the difference in maximum amount of exchange is not significant and that the reaction, in generally, is faster in the baffled reactor. But, at the same time, N_{JS} and P_{JS} in a baffled reactor were higher as well. Also, kinetic analysis of the process was conducted, and results have shown that the amount of copper exchanged, at examined conditions, in the initial phase of the experiment was increasing rapidly until equilibrium has been established. The obtained results were processed by the nonlinear and linear analysis using Ritchie and Weber-Morris model. Results have shown that chemical reaction rate depends on the impeller type and that generally is higher in baffled reactor. The reaction rate was the highest using RT impeller in baffled batch reactor, and the lowest using RT impeller in unbaffled batch reactor.

Keywords: zeolite, impeller type, baffles, kinetics, ion exchange, Ritchie model, Weber-Morris model

Thesis contains: 70 pages, 43 figures, 6 tables, 51 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph.D. Ladislav Vrsalović, full professor – chair person
2. Ph.D Ivana Generalić Mekinić, assistant professor – member
3. Ph.D. Sandra Svilović, associate professor – supervisor

Defence date: 26 October 2018

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

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu
pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović
te je financiran sredstvima projekta HETMIX (HRZZ).*

ZAHVALA

Prvenstveno zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na prijedlogu naizgled jednostavne teme kojom me uvela u područje zeolitne znanosti, kao i na stručnoj pomoći i savjetovanju, a najviše na uvijek - pozitivnoj moralnoj podršci tijekom izrade ovoga rada .

Zahvalna sam i asistentici Aniti Bašić dipl. ing., na vrlo korisnim savjetima tijekom „borbe“ sa eksperimentalnim dijelom rada.

Također zahvaljujem svojim prijateljima, Alexandru i Šimi, koji su nesebičnom potporom, srdačnim ohrabivanjem i ustrajnim vjerovanjem u moje mogućnosti bili najsnažniji poticaj za ostvarenje mojih dosadašnjih uspjeha.

Na kraju želim zahvaliti svojoj majci, Ani Miljak, koja me od malih nogu bodrila i podržavala, ukazivala na mane, ali isticala vrline, koja je uvijek uz mene kroz suze bola i euforiju smijeha i koja me naučila pravim vrijednostima života.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Postupkom mljevenja i prosijavanja pripremiti uzorak zeolita NaX veličine čestice manje od 0,050mm
- Pripremiti otopinu bakrova(II) nitrata množinske koncentracije $7,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- Odrediti minimalnu brzinu vrtnje miješala potrebnu za postizanje stanja potpune suspenzije (N_{JS}) kao i utrošak snage (P_{JS}) za svaki od tipova miješala, u reaktoru sa i bez razbijala virova
- Provesti proces ionske izmjene bakra na zeolitu NaX korištenjem SBT, PBT i RT miješala, u reaktoru s razbijalima virova i reaktoru bez razbijala virova uz uzorkovanje reakcijske smjese u određenim vremenskim intervalima
- Provesti kinetičku analizu kinetičkih eksperimentalnih podataka korištenjem Ritchievog modela i Weber-Morrisovog modela

SAŽETAK

Mehanička operacija miješanja djeluje vrlo jednostavno, ali utjecaj mnogobrojnih hidrodinamičkih uvjeta na procese koji se odvijaju unutar reaktorskog prostora potrebno je detaljno istražiti. U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj tipa miješala na ionsku izmjenu bakra na zeolitu NaX. Ispitivanja su provedena u reaktoru s razbijalima virova kao i u reaktoru bez razbijala virova kako bi se dobio uvid na sveukupni utjecaj stvorenih hidrodinamičkih uvjeta na već spomenuti proces ionske izmjene. Eksperimenti su izvedeni pojedinačnom primjenom triju miješala: turbinskog miješala s ravnim lopaticama (SBT), turbinskog miješala s lopaticama nagnutim pod kutom od 45° (PBT) i turbinskog miješala s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina, RT). Ispitivanja su provedena sa česticama zeolita promjera $d_p < 0,050\text{mm}$, a početna koncentracija otopine bakrova(II) nitrata bila je $7,04\text{ mmol L}^{-1}$. U cilju dobivanja boljeg uvida u utjecaj ispitivanih parametara određena je minimalna brzina vrtnje miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije (N_{js}) primjenom Zwieteringovog vizualnog kriterija „1s“, kao i utrošak snage miješala (P_{js}). Dobiveni rezultati pokazali su da se prilikom rada u reaktoru s pregradama troši više energije na cjelokupan proces. Iz rezultata ispitivanja utjecaja hidrodinamičkih uvjeta stvorenih SBT, PBT i RT miješalom u reaktoru sa ili bez razbijala virova, može se zaključiti da je proces ionske izmjene općenito brži u reaktoru s razbijalima virova. U isto vrijeme vrijednosti N_{js} i utroška snage miješala (P_{js}) također su veće u reaktoru s razbijalima virova. Provedena je i kinetička analiza procesa kojom se pokazalo da količina izmijenjenog bakra u početnoj fazi eksperimenta naglo raste nakon čega dolazi do uspostave ravnoteže. Dobiveni rezultati obrađeni su metodom nelinearne i linearne regresije korištenjem Ritchievog i Weber-Morrisovog modela i statističkim pokazateljem ocjenjeno je njihovo slaganje s eksperimentalnim podacima. Pokazalo se da brzina kemijske reakcije ovisi o tipu miješala i da je općenito veća u reaktoru s razbijalima virova u odnosu na reaktor bez razbijala virova. Brzina reakcije je najveća kada se koristi RT miješalo u reaktoru s pregradama, a najsporija kod RT miješala u reaktoru bez pregrada.

Ključne riječi: zeolit, vrsta miješala, razbijala virova, kinetika, ionska izmjena, Ritchiev model, Weber-Morrisov model

SUMMARY

Mixing, as mechanical operation, appears like very simple unit operation, but effects of many hydrodynamic conditions on processes inside of reactor need to be examined in detail. In this work the influence of impeller type on ion exchange of copper on zeolite NaX has been investigated. In order to get a better insight into the effect of hydrodynamic conditions on ion exchange, experiments were conducted in the baffled and unbaffled batch reactor at standard impeller off-bottom clearance ($C/H=0,33$). Three impeller types were used- straight blade turbine (SBT) which produced radial flow, pitch blade turbine (PBT) that produced dominantly axial flow and Rushton turbine (RT) which also produced radial flow. To avoid the effect of intraparticle diffusion, in all experiments the same zeolite particle size ($d_p < 0,050\text{mm}$) was used, as well as the same initial concentration of copper solution ($c_0 = 7,04 \text{ mmol/L}$). In order to get a better insight into the effects of the investigated parameters the minimum impeller speed for complete suspension (N_{JS}), using visual Zwietering criterion "1s", and power consumption (P_{JS}) were found. Results have shown that power consumption (P_{JS}) is generally higher in baffled batch reactor. From the results of the study of influence of the hydrodynamic conditions generated by SBT, PBT and RT impeller in the reactor with or without baffles, it can be concluded that the difference in maximum amount of exchange is not significant and that the reaction, in generally, is faster in the baffled reactor. But, at the same time, N_{JS} and P_{JS} in a baffled reactor were higher as well. Also, kinetic analysis of the process was conducted, and results have shown that the amount of copper exchanged, at examined conditions, in the initial phase of the experiment was increasing rapidly until equilibrium has been established. The obtained results were processed by the nonlinear and linear analysis using Ritchie and Weber-Morris model. Results have shown that chemical reaction rate depends on the impeller type and that generally is higher in baffled reactor. The reaction rate was the highest using RT impeller in baffled batch reactor, and the lowest using RT impeller in unbaffled batch reactor.

Keywords: zeolite, impeller type, baffles, kinetics, ion exchange, Ritchie model, Weber-Morris model

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Zeoliti.....	3
1.1.1. Prirodni zeoliti	4
1.1.2. Sintetski zeoliti	7
1.1.3. Struktura zeolita.....	8
1.1.4. Nomenklatura zeolita.....	11
1.1.5. Primjena prirodnih i sintetskih zeolita	13
1.2. Ionska izmjena	14
1.2.1. Ionska izmjena zeolita	14
1.2.2. Mehanizam ionske izmjene na zeolitu.....	16
1.3. Miješanje.....	18
1.3.1. Mehaničko miješanje	19
1.3.2. Utrošak snage miješanja	21
1.3.3. Miješanje suspenzije	26
1.3.4. Stanje potpune suspenzije	28
1.4. Zagađenje okoliša teškim metalima	29
1.4.1. Bakar	30
1.4.2. Uklanjanje teških metala iz onečišćenih voda	31
1.5. Kinetički modeli.....	32
1.5.1. Ritchiev model.....	33
1.5.2. Weber-Morrisov model.....	34

2. EKSPERIMENTALNI DIO	35
2.1. Materijali	36
2.2. Instrumenti i aparatura	36
2.3. Plan izvedbe	37
2.4. Postupak rada	38
2.4.1. Priprema materijala	38
2.4.2. Određivanje parametara miješanja	39
2.4.3. Ionska izmjena bakra na zeolitu	40
2.4.4. Priprema uzoraka za analizu i analiza uzoraka	42
2.4.5. Obrada eksperimentalnih podataka	44
3. REZULTATI I RASPRAVA	49
3.1. Analiza mjerenih podataka	50
3.2. Kinetička analiza	58
4. ZAKLJUČCI	63
LITERATURA	66

UVOD

Zeoliti su mikroporozni kristalni alumosilikati koje karakteriziraju svojstva molekulskih sita, mogućnost ionske izmjene i katalitička sposobnost.

Obzirom na to da se u prirodi pojavljuju u obliku minerala, od svoga otkrića u davnom 18. stoljeću, privukli su pažnju mnogih istraživača i znanstvenika. Kroz povijest je bilo potrebno neko vrijeme za pronalazak najprihvatljivijeg načina njihove laboratorijske sinteze. Sinteza zeolita započela je nakon što su mnogi istraživači uvidjeli potencijal njihove primjene. Znanost o zeolitima i dalje napreduje, otkrivaju se nove strukture, modificiraju se njihova svojstva, ali ne samo sintetskih zeolita, već i onih prirodnih. Svoje mjesto su pronašli u mnogim granama, od poljoprivrede do medicine.

Od širokog spektra primjene zeolita, izabrana je ionska izmjena. Zeolite karakterizira velika specifična površina. Zbog velikog broja mikro i makro pora i posjedovanja izmjenjivih kationa, oni su dobri ionski izmjenjivači čiji kapacitet ovisi o odnosu Si/Al. Ovo svojstvo iskorišteno je za uklanjanje bakra iz vodene otopine.

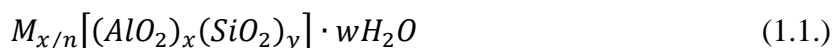
Cjelokupan proces proveden je u šaržnom reaktoru. U cilju istraživanja, napravljen je niz analiza kako bi se ispitaio utjecaj tipa miješala kao i korištenja razbijala valova na proces ionske izmjene. Ispitan je utjecaj triju različitih tipova miješala, obzirom da svaki od njih stvara drugačije hidrodinamičke uvjete unutar sustava. Naposljetku je napravljena i kinetička analiza kinetičkih eksperimentalnih podataka kako bi se pronašao kinetički model koji najbolje odgovara opisu zbivanja u heterogenom sustavu zeolit-otopina bakra.

1. OPÍDIO

1.1. Zeoliti

Zeoliti su hidratizirani kristalni alumosilikati, prirodnog ili sintetskog podrijetla, visoko uređene strukture. Sastoje se od SiO_4 i AlO_4^- tetraedara koji su međusobno povezani zajedničkim kisikovim atomima stvarajući tako trodimenzionalnu mrežu kroz koju se protežu dugi kanali (pore).¹

Strukturna formula zeolita je^{2,3}:



gdje je M - kation alkalijskog ili zemnoalkalijskog metala, naboja n

x - broj tetraedarski koordiniranih iona aluminija

y - broj tetraedarski koordiniranih iona silicija

w - količina molekula vode unutar šupljina zeolita

Razlikuju se dvije osnovne vrste zeolita- prirodni i sintetski.

Zeoliti se u prirodi pojavljuju u obliku minerala. Nakon njihovog pronalaska u 18. stoljeću, dugo vrijeme su bili zanimacija jedino mineraloga i geologa. Postepeno su se otkrivala i definirala njihova osnovna svojstva te su dokumentirane njihove karakteristike.⁴ Do početka 19. stoljeća, razni autori opisuju svojstva zeolitnih minerala, uključujući adsorpcijska svojstva i fenomene reverzibilne izmjene kationa i reverzibilne dehidracije. Uočivši njihovu posebnost, istraživanja znanstvenika počela su se usmjeravati ka pronalasku načina laboratorijske sinteze zeolita.⁴ Prvu hidrotermalnu sintezu zeolita- lavinita proveo je St. Clair Deville 1862. godine.⁵ Rane sinteze zeolita pokazale su se neodrživima zbog nepotpune karakterizacije i poteškoća u eksperimentalnoj produktivnosti. Da zeoliti čine više od 90 % mnogih sedimentnih stijena vulkanskog porijekla i da su široko rasprostranjeni u cijelom svijetu pokazalo se 1950. godine,⁶ a u isto vrijeme tvrtka Union Carbide otkrila je metode za industrijsku sintezu zeolita.⁷ Moglo bi se reći da je tada započeo intenzivan razvoj zeolitne znanosti koja još uvijek napreduje.

1.1.1. Prirodni zeoliti

Povijest zeolita započela je 1756. godine kada je švedski kemičar, mineralog i rudarski ekspert Axel Fredrik Cronstedt opisao posebna svojstva minerala, vjerojatno stilbita i natrolita, koje je pronašao u rudnicima bakra u Svappavari (Lapland, Švedska) i na nepoznatoj lokaciji na Islandu. Pronađene minerale je opisao uz naznaku: „prilikom zagrijavanja u plamenu puhaljke dolazi do vrenja minerala“. Kako ovakvo svojstvo nije bilo zapaženo u do tada poznatih minerala, A. F. Cronstedt je predložio „*zéolithe*“ kao naziv za pronađenu krutinu.^{8,9}

Naziv dolazi od grčkih riječi *ζεiv*-kipjeti, *λιθος*-stijena, aludirajući na mjehuriće vodene pare koji su se pojavljivali uslijed zagrijavanja. Kako su se prikupljala nova saznanja o fizikalnim i kemijskim svojstvima, ovakvim mineralima su se dodjeljivala specifična imena, a „zeolit“ je zadržan kao naziv za grupu minerala.^{8,9} Tijekom 19. stoljeća pronađeno je još nekoliko minerala koji su odgovarali opisu zeolita, a zabilježena su i neka od njihovih osnovnih svojstava.

Na primjer, A. Damour je 1857. promatrajući različite zeolite zapazio da prilikom izdvajanja vode nema promjena u njihovoj transparentnosti i morfologiji. G. Friedel je 1896. detaljno proučavao reverzibilnu dehidraciju analcima te zaključio kako su molekule vode jednostavno uklopljene, ali ne i kemijski vezane na alumosilikatni kristal. Friedel također primjećuje kako dehidrirani zeoliti upijaju znatne količine plinova (amonijak, ugljikov dioksid, sumporovodik), kao i alkohol, kloroform i benzen. O. Weigel i E. Steinhoff proveli su 1925. godine istraživanja habazita i otkrili kako uslijed dehidracije habazit upija vodu, metanol, etanol i metansku kiselinu, ali aceton, dietil eter i benzen ne.⁹

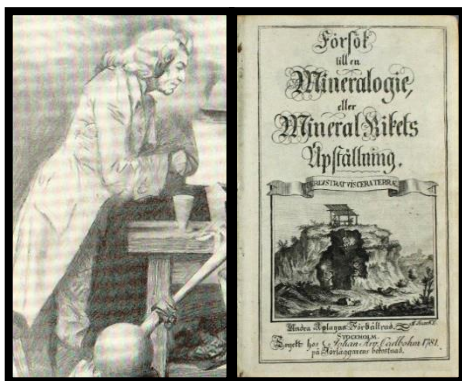
Ovakva osnovna svojstva zeolita proučavao je i J. W. McBrain koji je 1932. godine utvrdio riječ „molekularno sito“ kao definiciju poroznih krutih materijala koji se ponašaju kao sito na molekularnoj razini.¹⁰

Najveća prekretnica u istraživanju zeolita dogodila se 1930. kada su W. H. Taylor i L. Pauling napravili prve kristalografske snimke njihove strukture te zapazili sljedeće⁹:

- kristalna struktura je trodimenzionalna, a sačinjavaju je $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]$ tetraedri
- prisutni su pravilni kanali i/ili šupljine (poznati kao mikropore) koji se protežu u tri dimenzije i variraju među vrstama zeolita, ali su općenito raspona 3-12 Å
- negativan naboj kristalne rešetke, izazvan prisustvom $[\text{AlO}_4]$ tetraedara, kompenziran je alkalijskim (Na, K,...) i/ili zemnoalkalijskim (Mg, Ca,...) kationima lokaliziranim u mikroporama; kationi su slabo vezani za kristalnu strukturu i lako izmjenjivi drugom vrstom kationa
- u mikroporama su prisutne molekule vode koje mogu biti reverzibilno uklonjene blagim toplinskim obradama zeolita (adsorbirana (higroskopna) voda sušenjem pri 100°C, voda unutar strukture zagrijavanjem pri 100°C - 300°C, kristalna voda zagrijavanjem pri 350°C - 400°C)

Na polju mineralogije, zeoliti su dobro poznati kao fini kristali hidrotermalne geneze eruptivnih stijena ili kao mikrokristalične mase sedimentnog porijekla.¹¹ Iako je u prirodi pronađeno gotovo 50 zeolitnih minerala, samo ih je šest prisutno u znatnim količinama u sedimentnim naslagama, a to su habazit, klinoptilolit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit.⁶

Sastav prirodnih zeolita analogan je sastavu feldspata, ali se zeoliti ipak po mnogočemu razlikuju. Prirodni zeoliti imaju najmanji indeks refleksije od svih minerala. Zbog mnogobrojnih pora i kanala, zeoliti imaju manju specifičnu težinu, a unutar tih pora nalaze se molekule vode i izmjenjivi kationi, što nije slučaj kod njima analognih minerala.^{12,13}



Slika 1. Axel Fredrik Cronstedt i naslovna stranica njegove knjige



Slika 2. L. Pauling sa svojom kolekcijom minerala

Tablica 1.1.1. Neki od značajnijih prirodnih zeolitnih vrsta ¹²

Naziv minerala	Strukturna formula jedinične ćelije	IUPAC strukturni kod
Amicite	$K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 10H_2O$	GIS
Analcim	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	ANA
Habazit (serija)	$(Ca_{0.5}, Na, K)_x [Al_x Si_{12-x} O_{24}] \cdot 12H_2O$; $x=2.4 - 5$	CHA
Faujasit (serija)	$(Na, Ca_{0.5}, Mg_{0.5}, K)_x [Al_x Si_{12-x} O_{24}] \cdot 16H_2O$; $x=3.2 - 3.8$	FAU
Jugavaralit	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 4H_2O$	YUG
Klinoptilolit (serija)	$(Na, K, Ca_{0.5}, Mg_{0.5})_6 [Al_6 Si_{30} O_{72}] \cdot 20H_2O$	HEU
Mordenit	$(Na_2, Ca, K_2) [Al_8 Si_{40} O_{96}] \cdot 28H_2O$	MOR
Mutinait	$Na_3Ca_4 [Al_{11} Si_{85} O_{192}] \cdot 60H_2O$	MFI
Phillipsit (serija)	$(K, Na, Ca_{0.5})_x [Al_x Si_{16-x} O_{32}] \cdot 12H_2O$; $x=3.8 - 6.4$	PHI
Stilbit (serija)	$(Ca_{0.5}, Na, K)_9 [Al_9 Si_{27} O_{72}] \cdot 30H_2O$	STI



Slika 3. Primjeri prirodnih zeolita ¹⁴

1.1.2. Sintetski zeoliti

Richard Barrer je 1930-ih godina započeo sistematski izučavati sintezu zeolita pri visokim tlakovima i temperaturama. Presentirao je prvu klasifikaciju do tada poznatih zeolita obzirom na veličinu molekula (1945.) i 1948. iznio prvu konačnu sintezu zeolita, odnosno sintetski analog prirodnog minerala morderita i novi sintetski zeolit s, kasnije identificiranom, kristalnom strukturom tipa KFI⁴. Barrerov rad bio je poticaj Robertu M. Miltonu koji je 1940.-ih godina započeo proučavati sintezu zeolita u potrazi za novim pristupima pročišćavanju zraka. Robert M. Milton, i njegov suradnik Donald W. Breck, radeći u Linde Air Product Division (New York, SAD) laboratoriju Union Carbide-a, pri uvjetima nižeg tlaka i temperature sintetizirali su prve sintetske zeolite koji su pronašli komercijalnu primjenu. Jednostavno definirani kao A(LTA), X(FAU) i Y(FAU), ovi zeoliti još uvijek predstavljaju najvažnije komercijalne sintetske zeolite koji se koriste i danas, a na tržište su plasirani kao Linde Molecular Sieves (LMS). Zeolit Linde tip A je 1953. korišten kao molekularno sito za odvajanje argona od kisika i kao takav bio je prvi komercijalno korišten sintetički zeolit.^{3,15,16}

Union Carbide je 1954. godine komercijalizirao i ostale sintetske zeolite kao novu klasu industrijskih materijala za procese separacije i pročišćavanja. Prve primjene bazirale su se na njihovom hidrofilnom svojstvu, pa su korišteni za sušenje rashladnih plinova i prirodnog plina.¹⁵ Kasnih pedesetih godina Jule A. Rabo, radeći također u kompaniji Linde, postao je začetnik otkrivanja zeolita kao katalizatora u procesu katalitičkog krekiranja teške sirove nafte. Union Carbide 1959. godine predstavlja tržištu i proces separacije linearnih ugljikovodika od težih frakcija nafte pod komercijalnim nazivom *IsoSiv* (engl. *Isomer separation by molecular Sieves*). IsoSiv proces djeluje u plinovitoj fazi koristeći modificirano molekulsko sito Zeolit 5A koji selektivno odvaja linearne od razgranatih ugljikovodika.¹⁷ Kao katalizator u procesu katalitičkog krekiranja prve je primjene, uz svoje različite poboljšane verzije, imao zeolit Linde Y. Drugi zeolit koji se često koristi u katalitičkom krekiranju, je ZSM-5 (IUPAC kod MFI) kojeg su 1973. sintetizirali Argauer i Landolt (Mobil Oil Corporation).¹⁸ Glavna ciljana primjena ZSM-5 bila je povećanje prinosa propilena. Uvođenjem zeolita kao katalizatora uvelike je doprinijelo povećanju aktivnosti i poboljšanju selektivnosti, pa u konačnici i drastičnom povećanju iskoristivosti procesa katalitičkog krekiranja nafte.^{3,15,16}

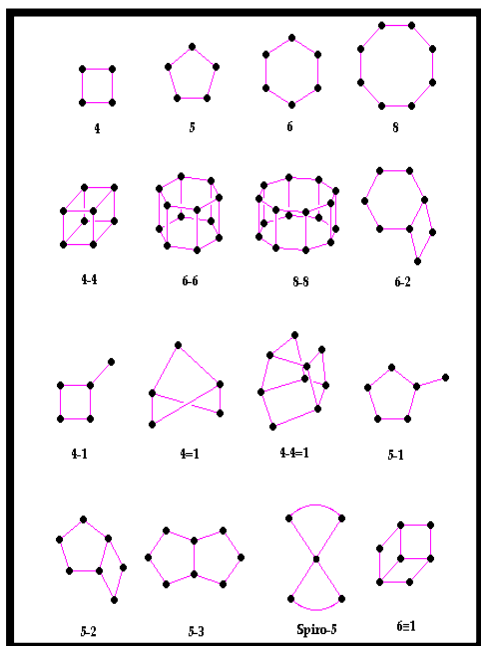
1.1.3. Struktura zeolita

Strukturu zeolita moguće je konceptualno predočiti pomoću tzv.

- primarnih strukturnih jedinica (PBU, engl. *Primary building units*)
- sekundarnih strukturnih jedinica (SBU, engl. *Secondary building units*)
- periodičnih strukturnih jedinica (PerBU, engl. *Periodic Building Units*)
- kompozitnih strukturnih jedinica (CBU, engl. *Composite Building Units*)

Primarne strukturne jedinice su TO_4 tetraedri, u kojima su T najčešće Al ili Si, centralni tetraedarski koordinirani atomi, okruženi perifernim kisikovim atomima. Kako bi se opisale strukturne značajke zeolita, i istaknule razlike, uvedeno je nekoliko grupacijskih elemenata građe kako bi se zeolitna struktura „razbila“ na sastavne dijelove veće od primarnih strukturnih jedinica. Najčešće korištene su SBU, PerBU i CBU.

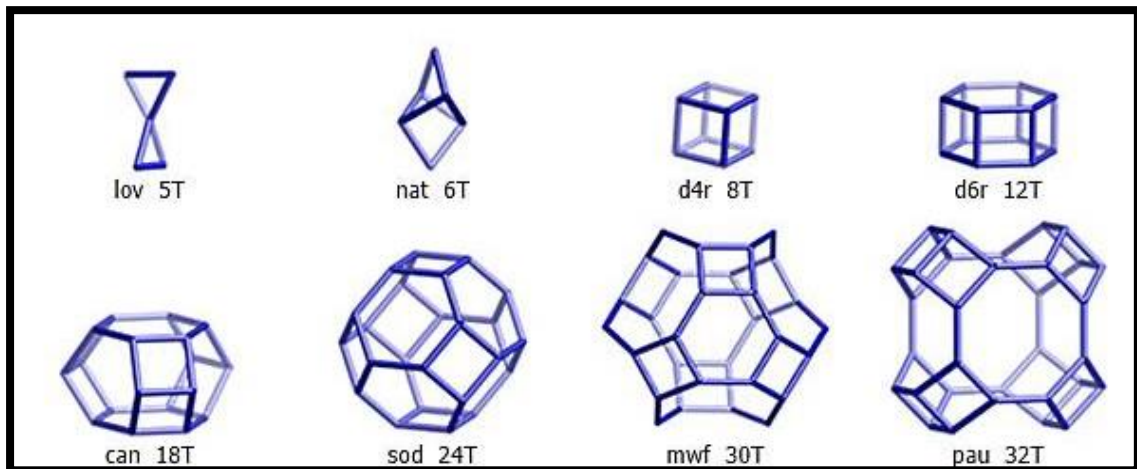
AlO_4 i SiO_4 tetraedari međusobno se povezuju preko zajedničkih atoma kisika, gradeći tako sekundarne strukturne jedinice (SBU). One predstavljaju jednostavan geometrijski raspored primarnih tetraedara, kao što su npr. složeni 4-, 6-, 8-, 10- ili višečlani prstenovi.¹⁹ SBU, koje mogu sadržavati do 16-T atoma, izvedene su uz pretpostavku da je cijela kristalna rešetka zeolita izgrađena iz samo jedne vrste^{20,21}. Valja napomenuti kako su SBU samo teoretske topološke građevne jedinice i ne smiju se poistovjećivati s vrstama koje se mogu nalaziti u otopini/gel fazi tijekom kristalizacije zeolita.²²



Slika 4. Sekundarne strukturne jedinice zeolita (SBU)²¹

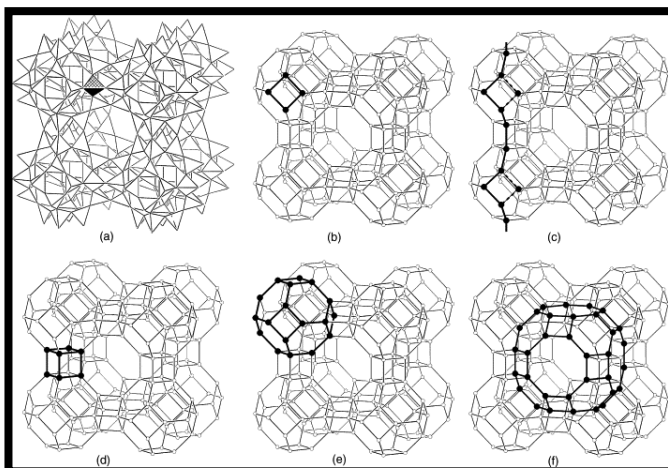
Prve rane klasifikacije zeolita (Breck, 1960.) bazirane su upravo na SBU. Pojavom zeolita sve veće složenosti, takva je klasifikacija postajala besmislena.²³ Različiti laboratoriji proizvodili su slične zeolitne materijale, istih struktura, ali pod različitim imenima i vjerojatno napravljenim prema različitim procesima sinteze. Iz tih su razloga Meier i Olson odlučili koristiti *tipove* prostorne kristalne strukture (engl. *framework types*) u svrhu klasifikacije zeolitnih materijala. Oni su izdali prvu verziju atlasa *Atlas of Zeolite Structure Types*, u kojemu su sabrani svi do sada poznati tipovi prostornih kristalnih struktura.⁹

Međusobnim povezivanjem istovrsnih ili različitih SBU nastaju strukturno nepromjenjive 0-, 1-, ili 2- dimenzionalne periodične strukturne jedinice – PerBU ili kompozitne strukturne jedinice CBU. Neki od primjera prikazani su na Slici 5.

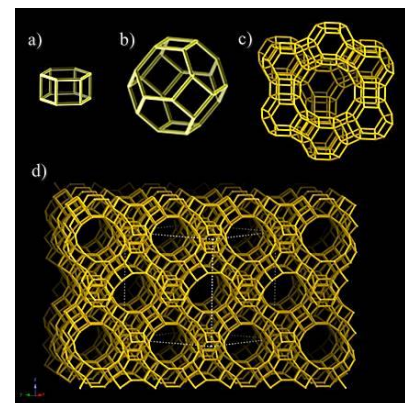


Slika 5. Primjeri kompozitnih strukturnih jedinica zeolita (CBU)²¹

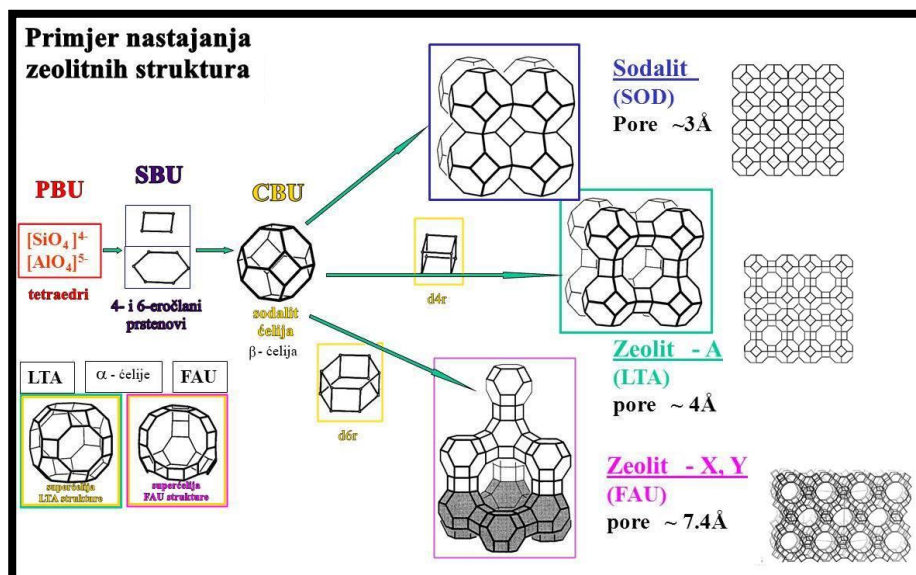
PerBU i CBU u konačnici predstavljaju samo uobičajene strukturne značajke (poliedri, lanci...) koje su prisutne u više od jednog zeolita. Njihovo korištenje daje pragmatičniji pristup isticanju karakterističnih oblika u strukturi, a njihovim povezivanjem slaže se prostorna struktura zeolita. Posljedica ovakvog povezivanja je postojanje strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine, čiji je odnos površina presjeka karakterističan za svaki tip zeolita²⁴:



Slika 6. Struktura zeolita tipa LTA s istaknutim strukturnim jedinicama: ²⁵ a) tetraedar (PBU); b) četveročlani prsten (SBU); c) lanac (PerBU/CBU); d) dupli četveročlani prsten, d4r (CBU); e) sodalit ćelija (poliedar) (CBU); f) lta ćelija (prije poznata kao α -cage/cavity) (CBU)



Slika 7. Struktura zeolita tipa FAU ²¹ a) dupli četveročlani prsten (CBU); b) sodalit ćelija (CBU); c) ćelija nastala povezivanjem SBU; d) prostorna struktura zeolita



Slika 8. Ilustracija formiranja triju različitih tipova zeolitnih struktura (SOD, LTA, FAU) koje sadrže identičnu jediničnu ćeliju

Sva tri sintetska zeolita, Zeolit A, X i Y, sastoje se iz tetraedara povezanih na takav način da tvore oktaedarsku jediničnu ćeliju tzv. sodalit. Kada se ove jedinične ćelije povežu kroz četveročlani prsten, formiran je zeolit A.²⁶

Zeolit X i Zeolit Y su sintetski zeoliti čija je kristalna struktura srodna prirodnom mineralu faujasitu. Međusobno se razlikuju po omjeru Si/Al. Kristalna rešetka s omjerom Si/Al između 1.0 i 1.5 naziva se zeolit X, a ona s omjerom većim od 1.5 naziva se zeolit Y.⁷ Ovaj omjer ima veliki utjecaj na svojstva zeolita. Na primjer, povećanjem Si/Al omjera povećava se toplinska stabilnost, otpornost na kiseline i hidrofobnost, dok se kapacitet ionske izmjene smanjuje.²⁷

1.1.4. Nomenklatura zeolita

Prvim industrijski sintetiziranim zeolitima dodjeljivala su se imena abecednim redom. Zeoliti tipa A, B, C...do X i Y su imena korištena od strane istraživača iz Union Carbide. Osim toga, korištena su i grčka slova: radnici tvrtke Mobil Oil Corporation koristili su α , β , a Union Carbide group koristila je Ω i ϕ .⁹ Do sada je pronađen veliki broj zeolita koji se još uvijek povećava. Stvarne kristalne strukture, odnosno informacije o svim do sada otkrivenim i prihvaćenim zeolitnim strukturama moguće je pronaći u bazi podataka komisije *Structure Commission of the International Zeolite Association* (IZA-SC) koja trenutno sadrži 232 primjerka (u listopadu 2012. bilo ih je 201).²¹ Uz to postoji nekoliko drugih mikroporoznih faza čije su strukture još uvijek nepoznate i/ili nisu potvrđene od strane IZA-SC-a. Valja napomenuti kako se podaci u bazi odnose samo na topologiju danas poznatih kristalnih struktura i ne odgovaraju broju dostupnih zeolitnih materijala. Kristalna struktura zeolita vrlo je prilagodljiva prilikom sinteze, u smislu zamjene postojećih i/ili impregnacije drugim atomima unutar kristalne rešetke. Rezultat ovoga je veliki broj materijala različitih karakteristika i svojstava koji su danas dostupni.⁹

Prema pravilima postavljenim od strane *IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature* 1978. godine²⁸, kako bi se označila vrsta kristalne rešetke koristi se kód sastavljen od 3 velika latinična slova (podebljano). Ovi kodovi općenito proizlaze iz naziva „tipa zeolitnog materijala“ (u literaturi engl. *Type Materials*) i ne uključuju brojeve i znakove osim velikih latiničnih slova. Dodjeljivanje kodova kristalnim strukturama podliježe pregledu i odobrenju od strane *IZA Structure Commission*.^{20,21}

Na primjer, zeolit X i zeolit Y, imaju istu topologiju kristalne rešetke kao i prirodni mineral **faujasit**, stoga im je dodijeljen kod **FAU**. Zeolit Linde tip **A** (Linde Molecular Sieve kompanije Union Carbide), poslužio je kao tip materijala kojemu je dodijeljen kod **LTA**, a građa zeolita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – **f**ive kompanije Mobil Oil Corporation) i MCM (**M**obil **C**omposition of **M**atter) poslužili su kao tipovi materijala s kodovima **MFI**, **MSE** i dr.^{9,15,19}

Treba uočiti kako postoji razlika između kristalne strukture/rešetke i tipa kristalne strukture/rešetke. Tip kristalne strukture (nekad poistovjećen s topologijom) jednostavno opisuje povezanost T-atoma najveće moguće simetrije i ne ovisi o sastavu, distribuciji T-atoma, ostalim prisutnim vrstama u porama zeolita, simetriji ili dimenzijama pora.^{9,15,29}

Tablica 1.1.4. Primjeri nekih od najučestalijih prirodnih i sintetskih zeolita³⁰

Mineral ^a	IZA kod	Sintetski zeolit (materijal)	IZA kod
Sodalit ^b	SOD	ZSM-5 ^b	MFI
Klinoptilolit (Heulandit)	HEU	UZM-4 ^c	MAZ
Chabazit	CHA	UZM-5 ^b	UFI
Analcime	ANA	Linde A ^a	LTA
Faujasit ^d	FAU ^e	Linde X ^{b,d}	FAU ^e
		Linde Y ^{b,d}	FAU ^e

^a Helfferich, 1962, p. 10

^b Kerr, 1989, pp. 102, 104

^c Jacoby, 2003, p. 38.

^d Faujasit je rijedak zeolitni mineral. Sintetičke, komercijalno korištene, verzije poznate su kao LindeX i LindeY; međusobno se razlikuju u Si/Al omjeru; npr. za Linde X ($1.0 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1.5$); za Linde Y ($1.5 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 3.0$).

^e Veći broj zeolita posjeduje FAU tip kristalne rešetke, uključujući Faujasit, Linde X, Linde Y i oko 20 drugih.

Osim klasifikacija baziranih na strukturnim jedinicama, zeoliti se klasificiraju i prema veličini pora (male, srednje i velike pore) kao i prema omjeru Si/Al u njihovom sastavu (niskosilikatni, intermedijarni, visokosilikatni, silikatni zeoliti).¹⁹

1.1.5. Primjena prirodnih i sintetskih zeolita

Sfera primjene zeolita prešla je područje naftne i petrokemijske industrije 1974. kada je Henkel predstavio zeolit A kao zamjenu za fosfate u deterdžentima (zbog zagađivačkog utjecaja fosfata na okoliš). Union Carbide 1977. godine stavlja na tržište zeolite za procese separacije ionskom izmjenom. Takvi zeoliti korišteni su u svrhu pročišćavanja radioaktivne otpadne vode nuklearne elektrane Three Miles Island u SAD-u. Zeoliti se danas široko primjenjuju kao adsorbensi, katalizatori i ionski izmjenjivači te kao molekulska sita u procesima separacije.⁴

Neki od postupaka primjene su:

- uklanjanje vlage iz prirodnog plina i rashladnih plinova
- katalitičke reakcije oksidacije i redukcija u anorganskim procesima
- katalitičke reakcije u procesima organske industrije (aromatizacija, alkilacija, izomerizacija, dehidracija, proizvodnja goriva iz metanola...)
- uklanjanje teških metala i radioaktivnih iona (npr. Cs⁺ i Sr²⁺) iz otpadnih voda
- kao matrica u nanokompozitnim materijalima
- kao dopunski cementni materijal
- kao dodatak u stočnoj hrani
- detoksikacija mikotoksina pomoću selektivnog vezivanja s zeolitom
- u poljoprivredi u svrhu poboljšavanja kvalitete zemljišta, plodnosti, vodene i zračne propustljivosti, sposobnosti upijanja i zadržavanja vode

Današnja istraživanja usmjerena su ka netradicionalnim primjenama zeolita, uključujući njihovu primjenu u izradi nelinearnih optičkih sredstava, senzora i membrana.¹⁵ Također se sve intenzivnije proučava njihov potencijal u remedijaciji okoliša i procesima anaerobne digestije kao i njihova detoksikacijska svojstva u području zdravstvene primjene.

Najveće tržište za sintetičke zeolite je Europa, dok se Daleki istok najbrže razvija u ovom polju. Ključne kompanije na tržištu su Arkema Group, Tosoh Corporation, BASF SE, UOP LLC, Zeochem AG, Interra Global Corporation, Grace Catalysts Technologies, Tricat Group, Zeox Corporation, KNT Group i Clariant.³¹

1.2. Ionska izmjena

Ionska izmjena je proces u kojemu se ioni iz tekuće faze (otopine elektrolita) izmjenjuju s ionima iz krute faze, odnosno ionskog izmjenjivača. Ionski izmjenjivači su netopljivi kruti materijali s nepomičnim izmjenjivačkim mjestima koji posjeduju ione koji mogu biti izmijenjeni s ekvivalentnom količinom drugih iona jednakog naboja prilikom kontakta s vodenom otopinom. Ionski izmjenjivači koji mogu izmjenjivati katione, nazivaju se kationski izmjenjivači, dok se oni s izmjenjivim anionima nazivaju anionski izmjenjivači.³²

1.2.1. Ionska izmjena zeolita

Zeoliti su najvažniji anorganski kationski izmjenjivači. Kationi se nalaze u unutrašnjosti pora zeolita kompenzirajući negativan naboj alumosilikatne rešetke.³²

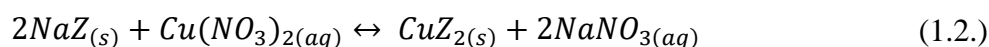
Danas su konkurencija kation-izmjenjivačkim smolama u procesima obrade vode (omekšavanje) i u pročišćavanju otpadnih voda. Organske smole su obično preferirane zbog većeg kapaciteta ionske izmjene, većih vrijednosti brzina reakcije i bolje otpornosti u kemijski agresivnom okruženju. Nasuprot tome, zeoliti pokazuju veću selektivnost pri kationskoj izmjeni, dobru otpornost prema temperaturi i ionizacijskoj radijaciji te izvrsnu kompatibilnost s okolišem.

Reakcija ionske izmjene odvija se između dvije ili više faza, od kojih je jedna tekuća (otopina ili talina), prilikom čega se izmjenjuju dva ili više iona (kationi ili anioni) koji su jače ili slabije vezani za strukturu faze. Ionska izmjena je često reverzibilan proces, što znači da se zeolit može regenerirati odgovarajućom otopinom nakon izvršene ionske izmjene. Za razliku od strukturnih atoma aluminijskog i silicijevog, koji su međusobno vezani kemijskim (kovalentnim) vezama preko zajedničkih atoma kisika, izmjenjivi kationi su s alumosilikatnom rešetkom vezani uglavnom slabijim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Izmjenjivi kationi se u zeolitu nalaze unutar mikropora u hidratiziranom obliku.

Prilikom kontakta zeolita s elektrolitičkom otopinom, slabo vezani kationi iz mikropora mogu biti uklonjeni i zamijenjeni s kationom iz otopine. Supstitucija je stehiometrijska i, primjenom pravilnog eksperimentalnog postupka, moguće je u potpunosti iskoristiti kapacitet ionske izmjene, s iznimkom u slučaju nepotpune reakcije uslijed nedostupnosti specifičnih izmjenjivih mjesta. Naime, u strukturama zeolita postoje različita kationska mjesta, koja se međusobno razlikuju po položaju unutar rešetke, a time i u energiji vezivanja. Nepotpune reakcije izmjene mogu biti uzrokovane nekompatibilnošću dimenzija kationa u otopini (u promjeru i obujmu) s dimenzijama kanala, ili zbog nemogućnosti distribucije negativnog naboja rešetke prilikom prihvata vanjskog kationa.³³

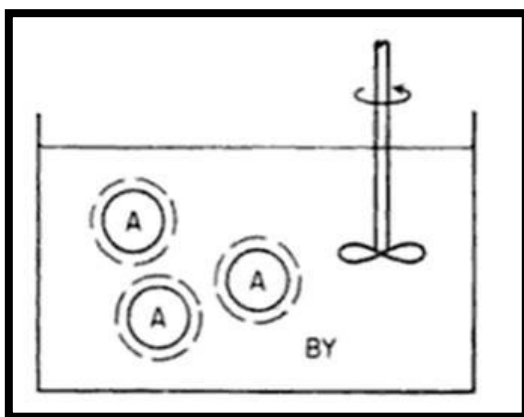
1.2.2. Mehanizam ionske izmjene na zeolitu³⁴

Jednadžba ionske izmjene u zeolitu, koji sadrži Na⁺ ion, može se napisati kao:



gdje je Z strukturna jedinica zeolita.

Mehanizam ionske izmjene biti će objašnjen prema primjeru ilustriranom na Slici 9. i temeljem jednadžbe 1.2..



Slika 9. Ilustracijski prikaz ionske izmjene A i B kationa

Sferične krute čestice kationskog izmjenjivača (zeolit NaZ), s izmjenjivim kationom A (u jednadžbi Na⁺), nalaze se u otopini elektrolita BY (Cu(NO₃)₂) koja se intenzivno miješa, gdje je B (Cu²⁺) protuion. Kationi A (Na⁺) napušta unutrašnjost krutog izmjenjivača, a kationi B (Cu²⁺) iz otopine zauzima njegovo mjesto.

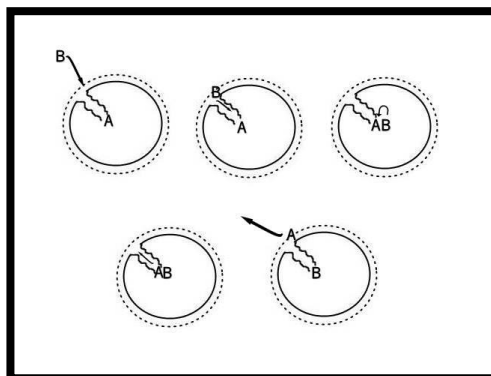
Ovu difuziju protuiona iz otopine nazivamo ionskom izmjenom. Proces će se odvijati do trenutka uspostavljanja ravnoteže. Ionska izmjena je, s pokojom iznimkom, stehiometrijski proces - svaki ion koji napusti izmjenjivač zamijenjen je s ekvivalentnom količinom drugih protuiona. Ovo je posljedica uvjeta elektroneutralnosti. U trenutku kada ion napusti izmjenjivač, njegova površina ostaje negativno nabijena, a što se kompenzira prihvaćanjem protuiona iz otopine.

Obzirom da je ionska izmjena reakcija u heterogenom sustavu, kako bi se objasnila kinetika ovoga procesa, nezaobilazno je sagledati prisutne fizičke procese prijenosa tvari. Sami proces se odvija kroz nekoliko koraka:

- međufazna difuzija
- unutarfazna difuzija
- ionska izmjena

U svrhu detaljnijeg objašnjenja, proces prijenosa tvari ilustriran je na Slici 10.

Valja napomenuti kako je Slika 10. samo ilustracijski prikaz procesa. Također, svaki od koraka ne odvija se jednakom brzinom.



Slika 10. Proces prijenosa tvari prilikom ionske izmjene prikazan u 5 koraka

Kation B (Cu^{2+}), zbog razlike u koncentraciji, međufaznom difuzijom kroz laminarni film dolazi do površine izmjenjivača (zeolita) i dalje kroz pore difundira u njegovu unutrašnjost, do izmjenjivačkog mjesta u rešeci.

Kation A (Na^+), koji je slabo vezan za rešetku zeolita, unutarfaznom difuzijom prolazi kroz mikro i makro pore do površine zeolita, odakle dalje difundira kroz laminarni film u masu otopine.

Najsporiji korak će određivati ukupnu brzinu procesa, a što ovisi o brojnim faktorima kao što su veličina i oblik čestica izmjenjivača, njihova poroznost, veličina i oblik pora, brzina miješanja, temperatura i sl.

Proučavajući proces ionske izmjene, valja spomenuti i ključne karakteristike ionskih izmjenjivača kao što su selektivnost i kapacitet ionske izmjene. Selektivnost je svojstvo ionskog izmjenjivača da preferira jednu vrstu iona u usporedbi s drugom vrstom iona. Drugim riječima, u pore i kanale zeolita, ovisno o njihovom obliku i dimenzijama, mogu ući samo molekule određene geometrije. Kapacitet ionske izmjene je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjenjivača da svoje ione zamjeni ekvivalentnom količinom iona iz otopine. Teorijski kapacitet izmjene je konstantan i ovisi samo o naboju rešetke ionskog izmjenjivača. Ukupni (eksperimentalni) kapacitet podrazumijeva količinu iona koja se stvarno može izmijeniti, a iskoristivi (radni) kapacitet je dio ukupnog kapaciteta koji se iskorištava u određenim radnim uvjetima.^{24,32,35} Kapacitet ionske izmjene zeolita direktno je vezan za količinu aluminija u sastavu zeolita. Obzirom na to, kao ionski izmjenjivači preferiraju se zeoliti s visokim udjelom aluminija.³²

1.3. Miješanje

Miješanje je pomoćna mehanička operacija koja se provodi u svrhu postizanja i održavanja ujednačenosti sustava u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu.

Operacije miješanja moguće je sistematizirati obzirom na broj faza u sustavu pa razlikujemo miješanje u jednofaznim i višefaznim sustavima. Miješanje u jednofaznim (homogenim) sustavima podrazumijeva homogeniziranje miješljivih kapljevina i miješanje čvrstih čestica tzv. nasipina. Miješanje u višefaznim (heterogenim) sustavima obuhvaća miješanje nemiješljivih kapljevina, miješanje u sustavu krutina/kapljevina (suspendiranje krutih čestica u kapljevini), miješanje u sustavima plin/kapljevina i miješanje u trofaznim sustavima.

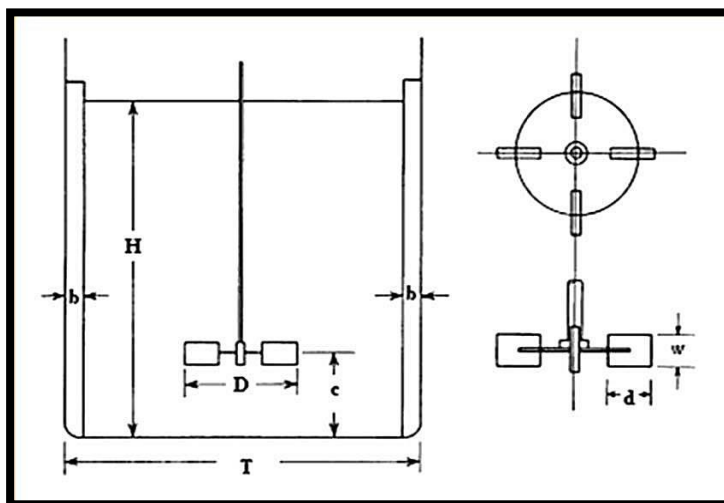
Miješanje se dakle primjenjuje kada je iz dvije ili više tvari potrebno napraviti smjesu s novim svojstvima, kada se želi ubrzati kemijska reakcija, otapanje, kada se krute čestice želi suspendirati ili kapljevini emulgirati, kako bi se postigla kristalizacija iz prezasićene otopine, kada se želi ubrzati prijenos topline itd.³⁶ Miješanje se kao takvo primjenjuje u gotovo svim industrijskim procesima i s gledišta cjelokupnog utroška energije u procesu, veliki dio otpada upravo na operaciju miješanja. Iako se naizgled čini kao prilično jednostavna operacija, ulazeći dublje u problematiku miješanja zaključuje se kako je ovo područje vrlo opsežno, te zahtijeva detaljan pristup u analizi i povezivanju uzročno-posljedičnih veza različitih parametara uključenih u sustav.

1.3.1. Mehaničko miješanje

Miješanje je moguće provoditi u sustavima s mehaničkim miješanjem (miješalice) ili u sustavima bez mehaničkog miješanja (recirkulacija kroz cijevi, statički mikseri, barbotirajući sustavi i sl.), ali se obično provodi mehaničkim uzgibavanjem fluida u posudama.³⁷

Prilikom samog dizajniranja i projektiranja sustava s mehaničkim miješanjem, postoji nekoliko osnovnih stavki. Jedna od prvih je geometrija, dimenzije i konfiguracije same posude. Najčešće se primjenjuju posude cilindričnog oblika s ravnim ili zaobljenim dnom, što ponovno ima utjecaj na mehanizam miješanja. Također važnu ulogu ima i položaj miješala unutar posude, promjer miješala, njegova udaljenost od dna, oblik lopatica, visina kapljevine unutar reakcijske posude, izvodi li se miješanje s pregradama odnosno razbijalima virova ili ne i sl.

Na pojednostavljenoj shemi standardne posude za miješanje (Slika 11.) označene su karakteristične dimenzije koje su ključne pri dimenzioniranju.



Slika 11. Standardna konfiguracija posude za miješanje

T- promjer posude

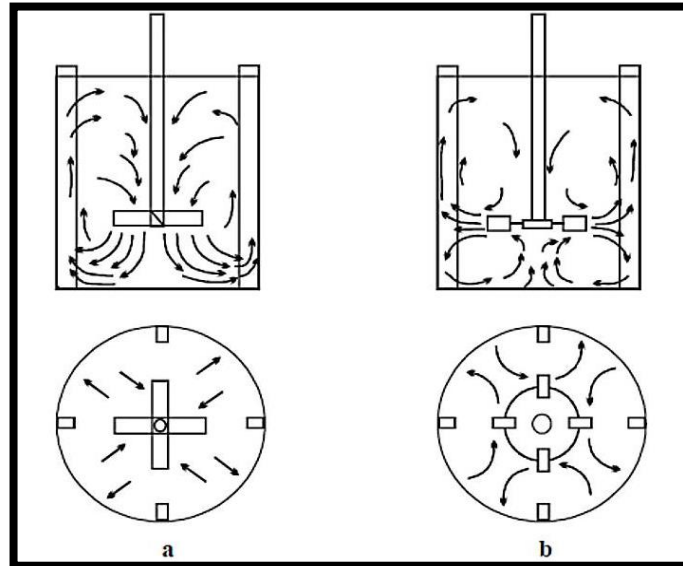
D- promjer miješala

c- udaljenost miješala od dna posude

b- debljina pregrada (razbijala virova)

Kod standardne konfiguracije, promjer posude i visina stupca kapljevine su jednaki ($H=T$). Miješalo je smješteno na trećini visine stupca kapljevine ($c=1/3H$), a promjer miješala je trećina promjera posude ($D=1/3T$).

Sljedeći ključni element je izbor miješala. Općenito se vrste miješala sistematiziraju obzirom na to kakav tok fluida generiraju prilikom miješanja. Dva osnovna tipa cirkulacije fluida u posudi za miješanje su aksijalni i radijalni tok.³⁷



Slika 12. Osnovni tipovi tokova fluida⁴⁰

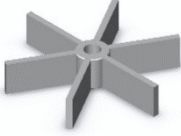

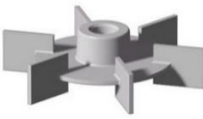


- a) Aksijalni tok
- b) Radijalni tok

Aksijalan tok paralelan je s osovinom. Miješalo usmjerava tok direktno prema dnu posude nakon čega se uzdiže uz stijenke prema površini i, zahvaćen okretanjem osovine, uz osovinu nastavi kretanje prema dnu posude. Ovakav tok fluida generira PBT miješalo (engl. *Pitch Blade Turbine*), odnosno turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama.

Radijalni tok okomit je na osovinu. Miješalo usmjerava tok fluida prema stijenci posude odakle dolazi do formiranja dva područja. Iznad lopatica fluid struji prema površini, a ispod lopatica prema dnu posude, nakon čega nastavlja s gibanjem uz osovinu. Ovakav tok fluida generira SBT miješalo (engl. *Straight Blade Turbine*), odnosno turbinsko miješalo s ravnim lopaticama.

U Tablici 1.3.1. navedeni su najčešće korišteni (osnovni) tipovi miješala i tokovi kapljevine koje formiraju prilikom miješanja unutar posude:

Tablica 1.3.1. Osnovni tipovi miješala⁴⁰

NAZIV MIJEŠALA	OBLIK MIJEŠALA	TOK KAPLJEVINE
Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (SBT)		Radijalan
Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama (PBT)		Radijalno-aksijalan
Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama tzv. „Rushtonova turbina“		Radijalan
Propelersko miješalo		Aksijalan
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

1.3.2. Utrošak snage miješanja²⁹

Utrošak snage za pogon miješala jedan je od osnovnih elemenata za konstrukciju i izbor tipa miješala, pa je njegovo predviđanje jedan od glavnih zadataka proračuna.³⁶ S druge strane, kroz utrošak snage miješala dobiva se i uvid u ekonomičnost procesa. Za procjenu snage pri određenoj brzini vrtnje miješala koriste se izrazi koji povezuju snagu miješanja s fizikalnim veličinama fluida u sustavu, a ti izrazi se dobiju dimenzijskom analizom korištenih veličina.³⁸

Snaga miješala ovisi o sljedećim varijablama:

- broju okretaja miješala, N
- promjeru miješala, D_p
- gustoći kapljevine, ρ
- viskoznosti kapljevine, μ
- gravitacijskom ubrzanju, $g^{(*)}$

Snaga potrebna za miješanje

$$P = f(N, D_p, \varphi, \mu, g) \quad (1.3.1.)$$

određuje se iz odnosa bezdimenzijskih značajki

$$N_p = k \cdot Re^m \cdot Fr^n \quad (1.3.2.)$$

odnosno

$$\frac{P}{D^5 \cdot N^3 \cdot \rho} = k \cdot \left(\frac{D^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} \right)^m \cdot \left(\frac{D \cdot N^2}{g} \right)^n \quad (1.3.3.)$$

gdje su

$$N_p = \frac{P}{D^5 \cdot N^3 \cdot \rho} \quad - \quad \text{modificirana Eulerova značajka ili značajka snage} \quad (1.3.4.)$$

$$Re = \left(\frac{D^2 \cdot N \cdot \rho}{\mu} \right) \quad - \quad \text{modificirana Reynoldsova značajka} \quad (1.3.5.)$$

$$Fr = \left(\frac{D \cdot N^2}{g} \right) \quad - \quad \text{modificirana Froudeova značajka} \quad (1.3.6.)$$

a m , n i k konstante koje ovise o vrsti miješala.

Kada se izraz (4) podijeli s Fr^n

$$\frac{N_p}{Fr^n} = k \cdot Re^m \quad (1.3.7.)$$

lijeva strana izraza predstavlja funkciju snage, ϕ

$$\phi = k \cdot Re^m \quad (1.3.8.)$$

Na ovaj način dobiven je izraz za snagu koji ovisi isključivo o Reynoldsovoj značajki, odnosno o režimu strujanja kapljevine.

Prilikom intenzivnog miješanja, uslijed gibanja osovine, dolazi do pojave vrtloga. Vrtlog je to dublji što je brzina miješala veća te širi što je posuda šira. Ovo općenito ima negativan utjecaj na proces, zbog uvođenja zraka unutar sustava, čime se uslijed pojave mjehurića smanjuje kontaktna površina između krutih čestica i kapljevine. Ovaj problem otklanja se postavljanjem razbijala virova, koji remete snažan tok kojega vir generira pa ne dolazi do površinske aeracije. (pogledati Sliku 13. i Sliku 14.)

Za sustave bez razbijala virova^(*) (pregrada), gibanje fluida suprotstavlja se sili gravitacije, pa je u proračun potrebno uzeti gravitacijsku akceleraciju g :

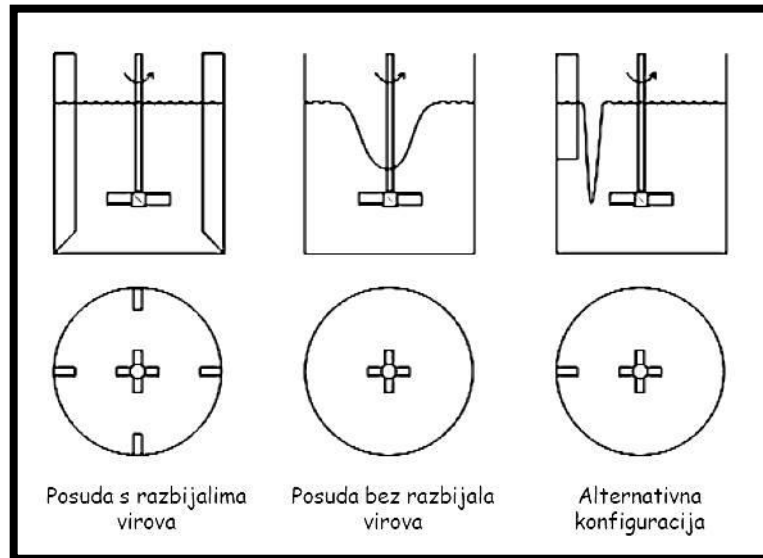
$$\Phi = \frac{N_p}{Fr^n} = k \cdot Re^m \quad (1.3.9.)$$

gdje je

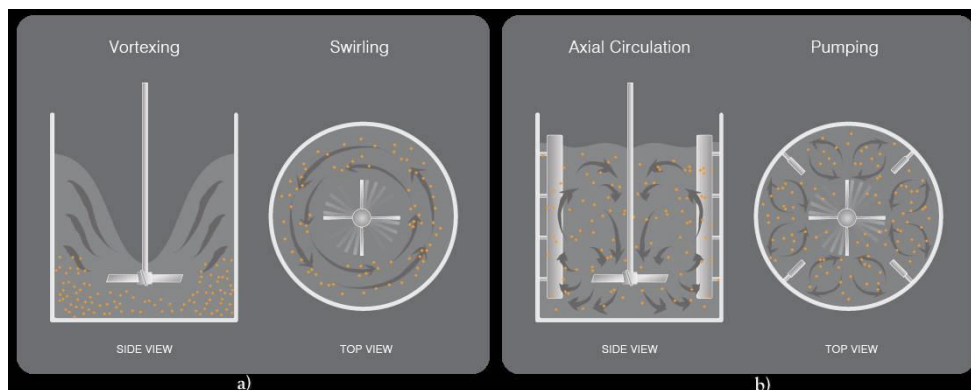
$$n = \frac{a - \log Re}{b} \quad (1.3.10.)$$

a konstante a i b karakteristične su za svaki geometrijski tip miješala.

Za sustave s razbijalima virova, u kojima ne dolazi do stvaranja vira, eksponent Froudove značajke n jednak je nuli, pa je $Fr = 1$, a funkcija snage jednaka je broju snage ($\phi = N_p$).

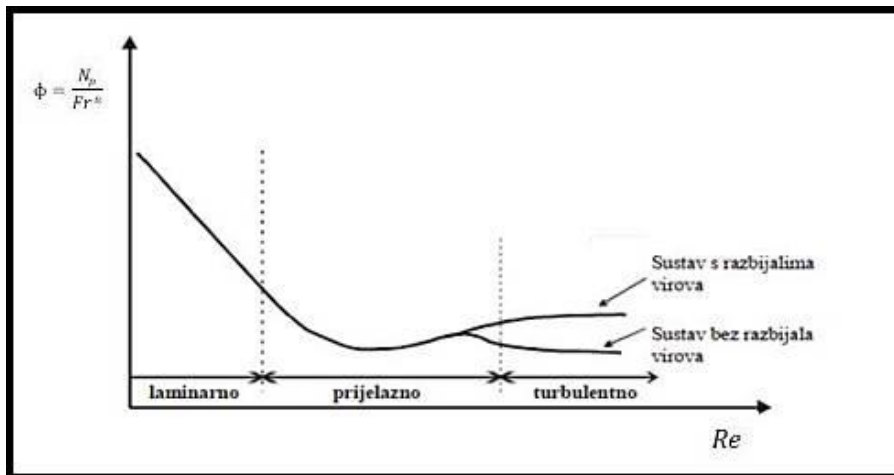


Slika 13. Pojava vrtloga uslijed intenzivnog miješanja i rješenje problem postavljanjem razbijala virova⁴⁰



*Slika 14. Pojava vrtloga uslijed intenzivnog miješanja i rješenje problema postavljanjem pregrada:
a) Reaktorska posuda bez pregrada
b) Reaktorska posuda s pregradama*

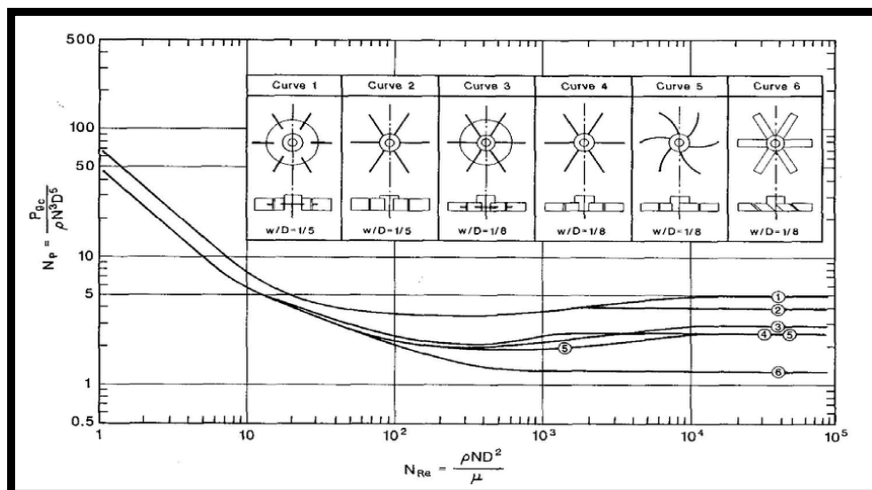
Grafički prikaz ovisnosti funkcije snage ϕ i Re naziva se krivulja snage miješanja.



Slika 15. Krivulja snage miješanja

Utvrđeno je da se laminarno strujanje medija odražava samo za vrijednosti $Re < 10$. Za sve vrijednosti $Re > 10\ 000$ strujanje je turbulentno, a između te dvije vrijednosti je prijelazno strujanje.⁴¹ U većini je slučajeva značajka snage konstantna u turbulentnom području ($Re > 10\ 000$) što znači da je proporcionalna gustoći fluida, a neovisna o njegovoj viskoznosti.

U laminarnom području značajka snage je obrnuto proporcionalna Reynoldsovom broju što znači da je proporcionalna viskoznosti, a neovisna o gustoći fluida.⁴²



Slika 16. Krivulje snage za različite oblike turbinskih miješala

Procjena utroška snage pomoću danih grafova vrijedi za vrlo razrijeđene suspenzije i newtonovske kapljevine.⁴⁰ Općenito je pravilo da su omjer utrošene snage i volumena kapljevine konstantni, ali za sustave kruto/kapljevito to nije slučaj. Naime, u ovim sustavima su za suspendiranje krutih čestica odgovorni makrovtlozi turbulentnog strujanja.

1.3.3. Miješanje suspenzije

Suspendiranje podrazumijeva miješanje sustava u kojima je prisutna čvrsta i kapljevita faza.⁴¹ Najčešće se miješaju suspenzije relativno niskih koncentracija čvrste faze, koje imaju zanemarujući učinak na viskoznost kapljevine.³⁷

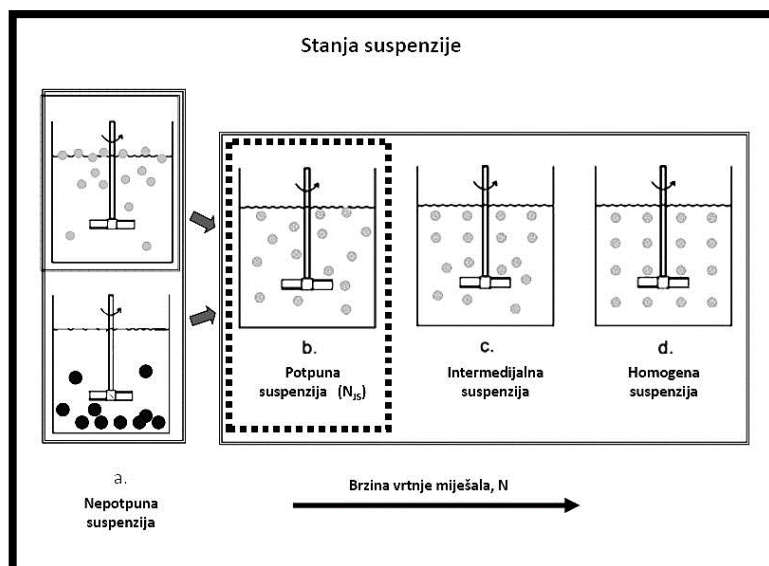
Obzirom na gustoću čvrste faze razlikujemo sedimentirajuće čestice i plutajuće čestice. Sedimentirajuće čestice su čestice krutine čija je gustoća veća od gustoće kapljevine pa se takve čestice nalaze na dnu reaktorske posude. Plutajuće čestice imaju gustoću manju od gustoće kapljevine pa „lebde“ na površini kapljevine. Ipak, češće se u praksi susreću slučajevi rada sa sedimentirajućim nego li lebdećim česticama.

Suspendiranje, odnosno miješanje sustava kruto/kapljevito, provodi se u cilju homogenizacije, ali čest je slučaj i otapanje, kemijska reakcija između dviju faza, kristalizacija, ionska izmjena i sl.

Za suspendiranje čestica odgovorna je turbulencija unutar sustava. U početku se čestice nalaze na dnu posude. Bez obzira koliki je intenzitet turbulencije u sustavu, u blizini dna, zbog postojanja sila trenja između kapljevine i dna posude, prisutno je izrazito laminarno područje. Iznad toga područja prisutno je izrazito turbulentno gibanje kapljevine koje uzrokuje samo miješalo. Turbulentne struje vrše povremene prodore u laminarni sloj. Ako imaju dovoljno energije, podignuti će česticu i dispergirati ju u ostatak kapljevite faze. Za podizanje čestice s dna odgovoran je tok uz samo dno. Pri tome postoji uvjet - brzina strujanja kapljevine u laminarnom sloju mora biti veća od brzine taloženja čestice. Ako je ovaj uvjet zadovoljen, ostvaruje se mogućnost da će turbulentne struje dispergirati čestice.⁴³

Ovisno o intenzitetu miješanja (brzini vrtnje), razlikujemo 4 stanja suspenzije⁴⁰:

- nepotpuna suspenzija
- potpuna suspenzija
- intermedijalna suspenzija
- homogena suspenzija



Slika 17. Stanja suspenzije ovisno o brzini miješala⁴⁰

Minimum koji podrazumijeva suspendiranje jest dobro gibanje čestica po dnu posude, iako ovi uvjeti često nisu dostatni u praksi. Ova vrsta suspenzije naziva se djelomična ili nepotpuna suspenzija i utvrđuje se vizualno. Budući da su čestice stalno u kontaktu s dnom posude, njihova ukupna površina nije raspoloživa za kemijsku reakciju niti za prijenos tvari i topline. Ovakvo stanje suspenzije dostatno je za otapanje vrlo topivih komponenti.⁴²

U potpunoj suspenziji sve se čestice nalaze u stanju gibanja, sve su podignute sa dna posude i kruže po kapljevini. Pri gibanju čestice dolaze do dna, ali se ne zadržavaju dulje od 1-2 sekunde. U tom trenutku ostvarena je maksimalna kontaktna površina između krute i kapljevite faze. Čestice se slobodno gibaju po masi kapljevine i ne dolazi do njihove akumulacije u niti jednoj točki reaktorskog prostora. Minimalna brzina vrtnje pri kojoj se ostvaruje stanje potpune suspenzije naziva se kritična brzina vrtnje, a označava se sa N_{js} (engl. *just-suspended; off-bottom suspension*).

Povećanjem intenziteta miješanja, suspenzija preko intermedijarnog stanja dolazi u stanje homogene suspenzije. U intermedijalnom stanju čestice imaju kraće vrijeme zadržavanja nego li u potpunoj suspenziji, a takvo stanje sustava poželjno je u procesima s mogućnošću stvaranja aglomerata (npr. polimerizacijski procesi).

Homogena suspenzija podrazumijeva jednoliku koncentraciju i raspodjelu veličine čestica u cijelom volumenu kapljevine.⁴² Samim time je jasno da je stanje homogene suspenzije nemoguće postići u stvarnosti već je ono samo teoretski pojam.

1.3.4. Stanje potpune suspenzije

Stanje potpune suspenzije, kao i minimalna potrebna brzina miješala pri kojoj se ona postiže, mogu se odrediti pomoću raznih metoda kao što su konduktometrijske, radijacijske i vizualne metode. Metode koje se primjenjuju moraju biti takve da u što manjoj mjeri remete hidrodinamiku sustava, moraju biti brze, reproducibilne i jeftine.⁴³ Svakako, vizualne metode se zbog svoje jednostavnosti i brzine najčešće primjenjuju, iako postoje podijeljena mišljenja istraživača vezano za subjektivnost rezultata dobivenih ovim metodama.

Vizualne metode kojima se određuje kritična brzina miješanja (N_{JS}) za postizanje stanja potpune suspenzije su kriterij „1s“ i „2s“ te kriterij „0,9H“.⁴⁰

Kriterij „1s“ ili „2s“ uveo je Zwietering (1958.) i kao uvjet za postizanje potpune suspenzije postavio kriterij da sve krute čestice moraju biti u stanju gibanja takvom da se na dnu posude ne zadržavaju dulje od jedne do dvije sekunde. Također je dana i Zwieteringova empirijska korelacija⁴⁴ za određivanje N_{JS} koja uzima u obzir geometrijske i fizikalne karakteristike čvrste i kapljevite faze:

$$N_{JS} = \frac{s \cdot x_{sr}^{0.2} \cdot \mu_L^{0.1} \cdot (g \cdot \Delta\rho)^{0.45} \cdot \omega_p^{0.13}}{\rho_L^{0.55} \cdot D_a^{0.85}} \quad (1.3.11.)$$

gdje su s - geometrijski faktor ili Zwieteringova konstanta

x_{sr} – srednja veličina krute čestice (m)

μ_L – dinamička viskoznost kapljevine (Pa·s)

g – gravitacijsko ubrzanje ($m \cdot s^{-2}$)

$\Delta\rho$ – razlika gustoće krute i kapljevite faze ($kg \cdot m^{-3}$)

ω_p – omjer mase krutih čestica i kapljevine ·100

ρ_L – gustoća kapljevine ($kg \cdot m^{-3}$)

D_a – promjer miješala (m)

Kriterij „0,9H“ uveo je Kraume (1992.) koji kaže da je stanje potpune suspenzije postignuto kada oblak suspenzije krutih čestica dosegne visinu od 90% visine stupca kapljevine.

Ukoliko su prisutne velike čestice krutine, u području uzmišavanja je velika mogućnost njihovog sudaranja, pa se N_{JS} određuje iz Froudeove značajke (jednadžba (1.3.6.)).⁴³

1.4. Zagađenje okoliša teškim metalima

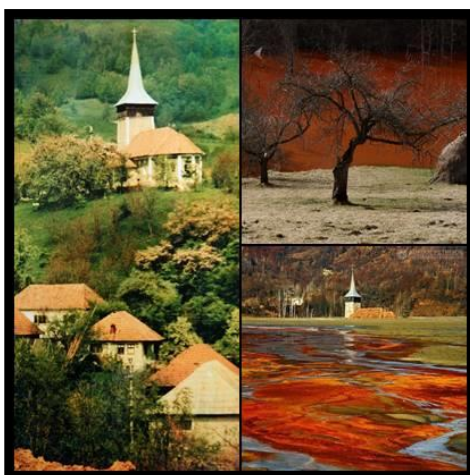
Pojam „teški metal“ odnosi se na metale ili metaloidne elemente koji imaju relativno visoku gustoću u rasponu od $3.5 - 7 \text{ g/cm}^3$ kao i toksična ili otrovna djelovanja pri niskim koncentracijama. U ovu grupu spadaju živa (Hg), kadmij (Cd), arsen (As), talij (Tl), cink (Zn), nikal (Ni), bakar (Cu) i olovo (Pb). Iako je pojam „teški metali“ općenito literaturno definiran, široko se dokumentira i često primjenjuje kao pojam široko rasprostranjenih zagađivača tla i vodenih površina. Ovi metali su široko rasprostranjeni u prirodi, odnosno Zemljinoj kori, te nisu biorazgradivi u okolišu. U ljudsko tijelo dospijevaju putem zraka, vode i hranom. Mali broj njih ima esencijalnu ulogu u metabolizmu ljudi i životinja u vrlo malim količinama, ali veće koncentracije djeluju toksično i ugrožavaju zdravlje. Štetnost teških metala prepoznata je zbog njihove bioakumulacijske prirode u biotičkim sustavima. U okoliš dospijevaju rudarskim postupcima, otpuštanjem iz industrija i kroz kućanski/komunalni otpad.⁴⁵

Za elemente kao što su kadmij, živa, olovo i arsen dokazano je da imaju toksično djelovanje pri svim koncentracijama.⁴⁶ U vodenim sustavima teški metali se mogu pojaviti u obliku kationa (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}), oksianiona (AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-}) ili organskom obliku (npr. $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Iako se neki metali, kao što su arsen i selen, mogu prirodno pojaviti u vodenim sustavima, većina teških metala dolazi iz različitih antropogenih izvora, uključujući komunalne i industrijske efluente, odlagališta otpada i procjedne vode urbanih i agrikulturnih površina.⁴⁵

1.4.1. Bakar

Bakar je poslije željeza vjerojatno tehnički najvažniji metal i s njime se svakodnevno susrećemo. Zbog toga pomalo iznenađujuće djeluje količina ovog elementa u Zemljinoj kori. Ona iznosi samo 1×10^{-4} %. Međutim, nalazišta bakra su prilično koncentrirana i do njih se relativno lako dolazi. U čistom zraku bakar je stabilan, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu čiji sastav ovisi o nečistoćama u atmosferi. Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim osobinama. Bakar ima, poslije srebra, veću električnu vodljivost od bilo kojeg drugog metala. Zbog toga je elektrotehnika vjerojatno najvažnije područje primjene elementarnog bakra. Zbog velike toplinske vodljivosti bakar se upotrebljava za izradu različitih grijača, uparivača, hladnjaka, kotlova itd. Drugo važno područje primjene bakra jest metalurgija, odnosno dobivanje raznih legura, u prvom redu s cinkom, mjedi ili mesinga. Osim mjedi važne su i legure bakra s kositrom-bronca.⁴⁷

Bakar je potreban biološkom sustavu za aktivaciju nekih enzima koji sudjeluju u fotosintezi, ali u visokim koncentracijama šteti ljudskom organizmu. Velika izlaganja prašini bakra uzrokuju iritaciju nosa, očiju i usta te mučnine i dijareju. Nепrekidno izlaganje može dovesti do propadanja bubrega pa čak i uzrokovati smrt.⁴⁵ Letalna doza bakra je do 3.5 g.²⁴ Bakar je također toksičan za različite vodene organizme čak i u malim koncentracijama. Rudarstvo, metalurška i industrijska aktivnost su veliki izvori emisija bakra u okoliš.



Slika 18. Potopljeno selo Geamana; posljedice drugog najvećeg rudnika bakra u Europi. (rudnik Roşia Poieni, zapadna Rumunjska)

1.4.2. Uklanjanje teških metala iz onečišćenih voda

Najznačajnije metode⁴⁸ obrade otpadnih voda onečišćenih teškim metalima su:

- neutralizacija i kemijsko taloženje
- oksidacija/redukcija i kemijsko taloženje
- koagulacija/flokulacija
- adsorpcija/ionska izmjena
- membranske tehnike
- elektrokemijske tehnike

Izbor najprikladnije metode obrade otpadne vode ovisi o velikom broju čimbenika poput sastava otpadne vode, početne koncentracije metalnih iona, efikasnosti uklanjanja, fleksibilnosti postrojenja, investicijskih i operativnih troškova.

Ionska izmjena i adsorpcija efikasne su za uklanjanje nižih koncentracija metalnih iona, ali visoka cijena izmjenjivača i adsorbenata ograničava njihovu primjenu. Stoga su novija znanstvena istraživanja usmjerena ka pronalaženju rješenja kojima bi ionska izmjena i adsorpcija bile ekonomski prihvatljive. Među materijalima koji imaju ion-izmjenjivačka i adsorpcijska svojstva zeolit se pokazao kao obećavajući materijal za pročišćavanje otpadnih voda onečišćenih teškim metalima. Prednost zeolita u odnosu na druge materijale je njegova relativno niska cijena zbog široke rasprostranjenosti prirodnih depozita i jednostavnosti eksploatacije. Zeoliti imaju izražen kapacitet prema ionima teških metala i radionuklidima, te vezivanjem teških metala otpuštaju izmjenjive katione (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) koji nisu toksični. Stoga, uporaba prirodnih zeolita čini adsorpciju i ionsku izmjenu vrlo atraktivnom metodom tercijarnih postupaka obrade otpadnih voda.

S druge strane, još jedna prednost leži u činjenici da se štetni zeolitni otpad, nakon izvršene ionske izmjene, može iskoristiti kao dodatak cementu ili kao punilo za različite materijale i tako poboljšati njihove karakteristike.⁴⁸

1.5. Kinetički modeli

Modeli se općenito mogu opisati kao alat koji, kroz pojednostavljene fizičke slike, pokušavaju opisati i predvidjeti ponašanje nekog sustava temeljem znanja o njegovim svojstvima. Dobrim matematičkim modelom se smatra onaj čiji rezultati odstupaju od realne slike u nekim određenim granicama tolerancije, a da pri tome određivanje kinetičkih parametara nije previše zahtjevno.

Kako bi se dobio uvid u kinetiku i mehanizam procesa ionske izmjene dano je nekoliko modela, od kojih su u ovom slučaju istaknuti Ritchiev i Weber-Morrisov model.⁴⁹

1.5.1. Ritchiev model

Ritchiev model^{24,50,51} (1997.) pretpostavlja da je n broj izmjenjivih mjesta na površini, zauzet sa po jednim ionom metala, odnosno da je n red reakcije.

Općenito se prikazuje kao:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_n(1 - \theta)^n \quad (1.5.1.)$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \quad (1.5.2.)$$

gdje je

q_e – količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol g⁻¹)

q_t – količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol g⁻¹)

k_n – konstanta brzine reda n (za $n=1$ min⁻¹; za $n=2$ g mmol⁻¹ min⁻¹)

θ je zauzetost ili pokrivenost površine, odnosno mjesta na površini zauzetih metalnim ionom u vremenu t . Pokrivenost površine u vremenu $t = 0$ poprima vrijednost $\theta_0 \neq 0$ uz pretpostavku da adsorbens ima neki prethodno adsorbiran metal na površini. Obično se pretpostavlja da je u $t = 0$ $\theta_0 = 0$, odnosno da na adsorbensu nema prethodno adsorbiranih metala na površini.

Integriranjem jednadžbe (1.5.1.) uz $n = 2, 3, \dots, k$ dobije se:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{\beta_n + \frac{k_n}{(n-1)} \cdot t} \right]^{\alpha_n} \right\} \quad (1.5.3.)$$

gdje je

$$\beta_n = \frac{1}{(1 - \theta_0)^{n-1}} \quad \alpha_n = \frac{1}{n-1}$$

Modificirana Ritchieva jednadžba drugog reda dobiva se za $n = 2$ čime izraz (1.5.3.) prelazi u:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{1 + k_{2r} \cdot t} \right] \right\} \quad (1.5.4.)$$

gdje je koncentracija prethodno adsorbiranog metala jednaka nuli $\theta_0 = 0$ i $\beta_2 = 1$

1.5.2. Weber-Morrisov model

Jednostavnu grafičku metodu²⁴ kojom se dokazuje je li brzina difuzije kroz česticu najsporiji stupanj dali su Weber i Morris (1963). Na osnovu te metode može se izračunati parametar koji određuje brzine unutarfazne difuzije. Temelji se na linearnoj ovisnosti količine uklonjenog metala s drugim korijenom vremena tj.:

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + I \quad (1.5.5.)$$

gdje je k_d – konstanta brzine unutarfazne difuzije ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)*

t – vrijeme (min)

q_t – količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol g^{-1})

I – odsječak na osi y ; ako je unutarfazna difuzija najsporiji stupanj $I=0$

* k_d nema uobičajenu dimenziju konstante brzine kemijske reakcije, pa se striktno ne može smatrati konstantom brzine, ali je značajna kao parametar brzine.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Materijali korišteni u eksperimentalnom radu:

ZEOLIT	13X (NaX)
Proizvođač	Sigma-Aldrich
Gustoća (ρ)	1,57 g cm ⁻³
Omjer Si/Al	1,23
Prosječni promjer pora	1 nm
Promjer čestica (d_p)	<0,050 mm

BAKROVA SOL	$Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ p.a.
Proizvođač	Kemika
Molarna masa (M_r)	241,6 g mol ⁻¹

2.2. Instrumenti i aparatura

U radu su korišteni:

- za pripremu zeolita:
 - mlin za usitnjavanje s keramičkim kuglicama
 - treskalica *Retsch AS 200* i sita različitih promjera očica
- aparatura za provedbu ionske izmjene:
 - termostat s kontaktnim termometrom
 - stakleni šaržni reaktor s ravnim dnom
 - mehaničke miješalice *Heidolph RZR 2021* i *Lightnin LabMaster LB2*
 - 3 turbinska miješala (SBT, PBT, RT)
 - razbijalo virova s četiri nepokretne lopatice
- za analizu uzoraka:
 - spektrofotometar PerkinElmer Lambda 25
 - računalo (matematički programski paket Mathcad 15)
- centrifuga *Nuve NF 200*, analitička vaga, ogledalo, svjetleća lampa, automatska pipeta, štoperica, kivete, ljubičasti filter papir

2.3. Plan izvedbe

Cjelokupan eksperimentalni rad može se podijeliti u 4 cjeline:

- 1) Priprema materijala
- 2) Određivanje parametara miješanja
- 3) Ionska izmjena bakra na zeolitu
- 4) Proučavanje kinetike ionske izmjene obradom eksperimentalnih podataka

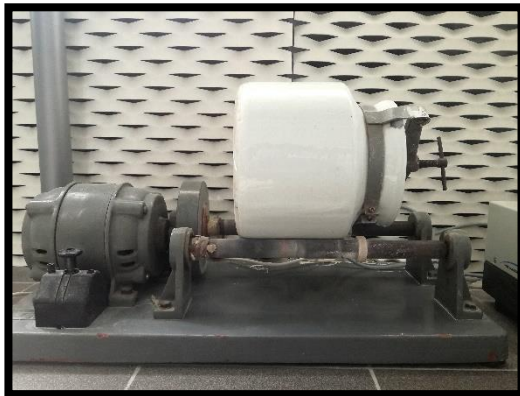
Svrha rada je proučiti ionsku izmjenu bakra na zeolitu pri različitim konstrukcijama reaktorskog sustava u pogledu utjecaja vrste miješala i korištenja razbijala virova. Shodno tome, provedeno je sveukupno 6 eksperimenata, odnosno dvije serije eksperimenata. Prva serija izvedena je u reaktoru bez razbijala virova, a druga serija izvedena je u reaktoru s razbijalima virova. U svakoj seriji pojedinačno su korištena tri različita miješala:

- Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (SBT)
- Turbinsko miješalo s lopaticama nagnutim pod kutom od 45° (PBT)
- Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina, RT)

2.4. Postupak rada

2.4.1. Priprema materijala

Ekperimentalni rad započet je pripremom uzorka Zeolita 13X (NaX). Uzorak je usitnjen u keramičkom mlinu s keramičkim kuglicama, postavljenom na osovine pokretane elektromotorom (Slika 19.), nakon čega je prosijan na treskalici sa sitima različitih promjera očica (Slika 20.). Uzorak je usitnjen i prosijan na veličine čestica manje od 0,050 mm.



Slika 19. Mlin za usitnjavanje



Slika 20. Treskalica sa sitima za prosijavanje

Pripremljena je i otopina bakrove soli, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ p.a., početne koncentracije $7,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ otapanjem određene količine krute soli u destiliranoj vodi. Ukupno je pripremljeno 10L otopine bakra.

2.4.2. Određivanje parametara miješanja

Prije svega, određena je minimalna brzina vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije (N_{JS}) kao i utrošak snage svakog miješala (P_{JS}).

Kritična brzina miješala ili minimalna brzina miješala potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije, N_{JS} , određena je vizualnom metodom temeljem Zwieteringovog kriterija „1s“.

Kako bi uvjeti vizualnog promatranje bili poboljšani, staklena reaktorska posuda s ravnim dnom postavljena je na uzdignuto postolje, dno posude je bilo osvijetljeno, a ispod reaktorske posude postavljeno je ogledalo. Prilikom mjerenja korištena je miješalica *Lightnin LabMaster LB2* (Slika 21.) koja omogućuje reguliranje brzine okretanja rotora i mjerenje zakretnog momenta (τ) tijekom procesnog vremena. Brzina okretanja miješala postepeno je povećavana do trenutka u kojemu su sve čestice zeolita u stanju gibanja i ne zadržavaju se na dnu reaktorske posude dulje od jedne sekunde. Mjerenja su ponovljena 10 puta za svaki tip miješala, u reaktoru sa i bez razbijala virova, i uzeta je srednja vrijednost $N_{JS, sr}$. Kada je određene kritična brzina miješala, N_{JS} , očitani je zakretni moment miješala. Iz zakretnog momenta (τ) izračunat je utrošak snage miješala (P_{JS}) prema jednadžbi:

$$P_{JS} = 2 \cdot \pi \cdot N_{JS} \cdot \tau \quad (2.4.1.)$$



Slika 21. Lightnin LabMaster LB2

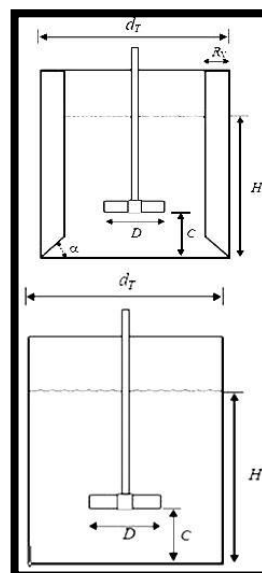
2.4.3. Ionska izmjena bakra na zeolitu

Svi eksperimenti provedeni su u staklenom kotlastom (šaržnom) reaktoru s ravnim dnom, u suspenziji 6,5g zeolita u 1,3L otopine bakra, uz miješanje. Aparatura za provođenje ionske izmjene prikazana je na Slici 22. Kako bi se otklonio utjecaj temperature na proces ionske izmjene, reaktorska posuda bila je uronjena u termostat, a regulacija temperature izvedena je kontaktnim termometrom. Reaktorska posuda termostatirana je na 27°C (300 K), a ispravnost termostata provjerena je ručnim termometrom sa sondom.

Reaktorski sustav izveden je prema standardnoj konfiguraciji (Slika 23.). Promjer reaktorske posude i visina stupca kapljevine bili su jednaki ($d_T = H$) i iznosili su 0,12m. U nekim eksperimentima reaktorska posuda bila je opremljena razbijalima virova. Četiri razbijala virova, standardnih dimenzija ($R_v = 1/10 d_T$) postavljena su s unutrašnje strane reaktorske posude pod kutom od 90° u odnosu na stjenku. U nastojanju sprječavanja nastanak „mrtvih zona“ prilikom miješanja, razbijala virova su izvedena tako da s dnom posude zatvaraju kut od 45° (α). Miješalo je bilo smješteno na trećini visine stupca kapljevine ($C/H = 0,33$), odnosno udaljeno od dna posude (C) za 0,0396 m.



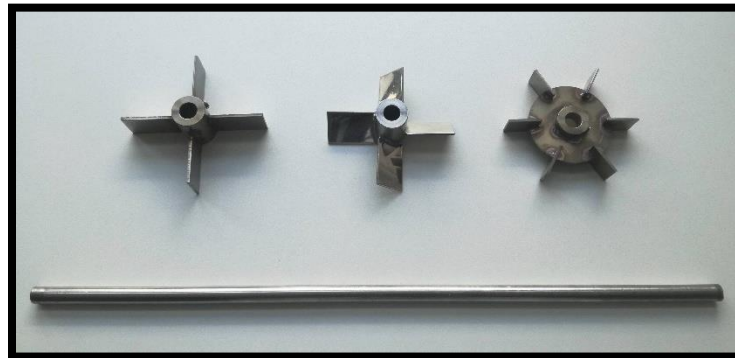
Slika 22. Reaktorski sustav



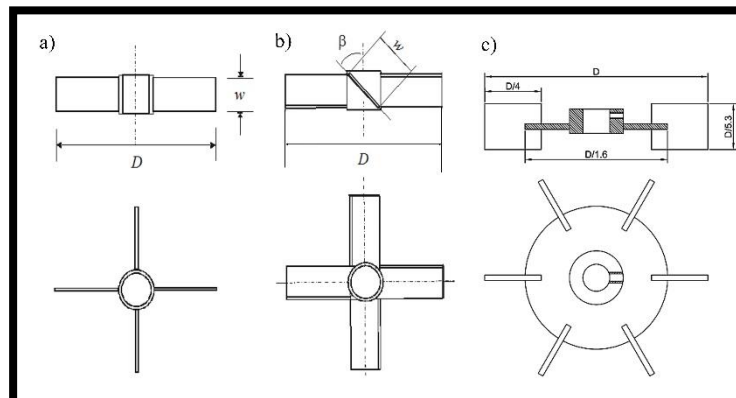
Slika 23. Shematski prikaz reaktorskog sustava

Ekspirimenti su provedeni pojedinačnim korištenjem triju različitih miješala (SBT, PBT, RT) promjera (D) 0,080m, odnosno omjera $D/d_T = 0,67$. (Slika 24. i Slika 25.) Brzina miješanja regulirana je miješalicom *Heidolph RZR 2021*. (Slika 26.)

U svrhu kinetičkog ispitivanja sustava zeolit-otopina bakra, tijekom procesa ionske izmjene provedeno je uzorkovanje suspenzije u određenim vremenskim intervalima. Uzorci volumena 9 mL uzeti su u vremenu t (min) = 0, 0,75, 2, 4, 7, 11, 15, 22, 30.



Slika 24. SBT, PBT i RT miješalo



Slika 25. Shematski prikaz tipova miješala s naznakama dimenzija
a) SBT miješalo b) PBT miješalo c) RT miješalo



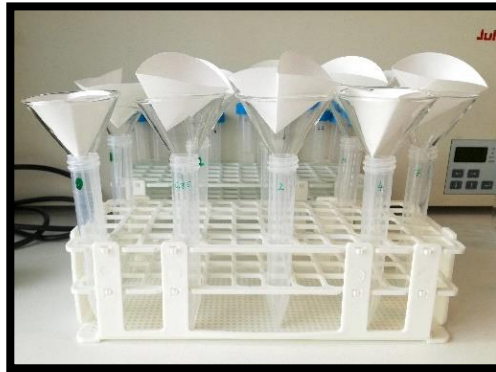
Slika 26. Heidolph RZR 2021

2.4.4. Priprema uzoraka za analizu i analiza uzoraka

Svaki od uzoraka suspenzije najprije su centrifugirani u centrifugi *Nuve NF 200* (Slika 27.) kako bi se istaložile prisutne čestice zeolita. Otopina iznad taloga je dekantirana i filtrirana pomoću ljubičastog filter papira.



Slika 27. Centrifuga Nuve NF 200



Slika 28. Filtriranje uzoraka

U uzorcima filtrata određena je koncentracija bakrovih iona pomoću UV/Vis sprektrofotometra *PerkinElmer Lambda 25*. Uzorci su stavljeni u kvarcne kivete te je kroz njih propušteno svjetlo valne duljine $\lambda = 810$ nm.



Slika 29. Spektrofotometar

Uređaj detektira razliku u intenzitetu upadnog (I_0) i propuštenog svjetla (I_p), pomoću čega određuje transmitaciju (T , udio svjetlosti koju je uzorak propustio), odnosno apsorbanciju (svjetlost koju je vrsta prisutna u uzorku apsorbirala).

$$T = \frac{I_p}{I_0} \quad (2.4.2.)$$

$$A = -\log T \quad (2.4.3.)$$

Prema Lambert-Beerovom zakonu apsorbancija je proporcionalna koncentraciji:

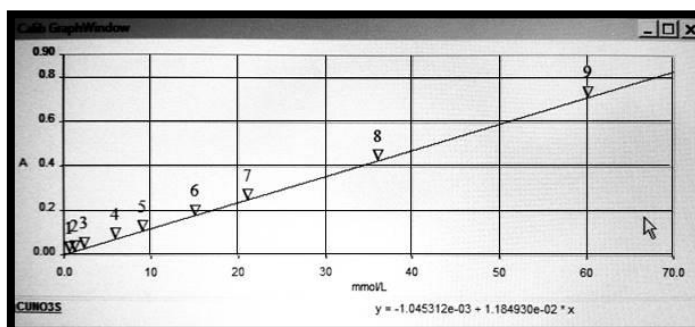
$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2.4.4.)$$

gdje je ε – molarni koeficijent apsorbancije ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l – debljina sloja uzorka (cm)

c – koncentracija tvari u otopini (mol L^{-1})

U programsku podršku uređaja unesen je baždarni pravac ovisnosti apsorbancije o koncentraciji Cu^{2+} iona (Slika 30.) kako bi se prilikom mjerenja izravno dobila vrijednost koncentracije u analiziranom uzorku.



Slika 30. Baždarni pravac

2.4.5. Obrada eksperimentalnih podataka

Podaci o promjeni koncentracije bakrovih iona, Cu^{2+} , tijekom ionske izmjene na zeolitu korišteni su u svrhu izučavanja kinetičkih parametara te kako bi se usporedili rezultati dobiveni za svaki od eksperimenata (pojedinačno za svako miješalo, u reaktoru sa i bez pregrada).

Količina bakrovih iona koja je ionskom izmjenom zadržana na zeolitu izračunata je prema relaciji:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (2.4.5.)$$

gdje je c_0 - početna koncentracija otopine bakra (mmol L^{-1}),

c_t - koncentracija otopine bakra u vremenu t (mmol L^{-1})

V - volumen otopine u reaktorskoj posudi (L)

m - masa zeolita u suspenziji (g)

U svim eksperimentima masa zeolita u suspenziji iznosila je $m = 6,5\text{g}$, čestice su bile promjera $d_p < 0,050\text{mm}$, a početna koncentracija otopine bakra $c_0 = 7,04 \text{ mmol L}^{-1}$.

Temeljem dobivenih eksperimentalnih podataka provedena je kinetička analiza korištenjem Ritchievog i Weber-Morrisovog modela pomoću programskog paketa Mathcad 15, te su metodom nelinearne i linearne regresije pronađeni: ravnotežna količina uklonjenog metala po masi zeolita (q_e) i konstanta brzine (k_2) iz Ritchievog modela, kao i parametar brzine unutarfazne difuzije (k_d) i odsječak na y-osi (I) iz Weber-Morrisovog modela.

Za procjenu slaganja eksperimentalnih podataka s modelima korišten je RMSE, korijen iz srednjeg kvadrata pogreške:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad (2.4.6.)$$

gdje je n - broj eksperimentalnih točaka

y_e - eksperimentalni podatak

y_t - vrijednost dobivena modelom

Zbog velikog broja serija obrada eksperimentalnih rezultata, dan je jedan primjer i to eksperimenta provedenog sa SBT miješalom u reaktoru bez razbijala virova. Ostali podaci izneseni su u poglavlju REZULTATI I RASPRAVA.

Obrada eksperimentalnih podataka dobivenih korištenjem SBT miješala u reaktoru bez razbijala virova:

RITCHIEV MODEL

n := 9

i := 1..n

t_i := c_i :=

0	7.0446
0.75	1.2416
2	0.9147
4	0.7490
7	0.6553
11	0.6688
15	0.6300
22	0.5797
30	0.4930

Volumen otopine:

V := 1.3

Masa zeolita NaX:

m := 6.5

$$q_i := \frac{(c_1 - c_i) \cdot V}{m}$$

q_i =

0
1.161
1.226
1.259
1.278
1.275
1.283
1.293
1.31

qe := 1 k := 1

Given

$$\frac{d}{dqe} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \left[qe \left(1 - \frac{1}{1 + k \cdot t_i} \right) \right] \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{dk} \sum_{i=1}^n \left[q_i - \left[qe \left(1 - \frac{1}{1 + k \cdot t_i} \right) \right] \right]^2 = 0$$

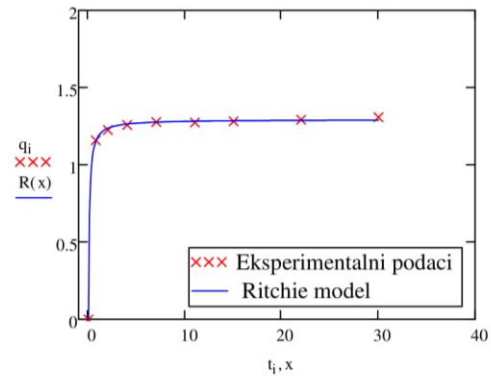
$$\begin{pmatrix} qe \\ k \end{pmatrix} := \text{Minerr}(qe, k) = \begin{pmatrix} 1.294 \\ 10.947 \end{pmatrix}$$

Grafički prikaz:

$$q_e = 1.294 \quad k = 10.947$$

$$x := 0, 0.1..30$$

$$R(x) := q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k \cdot x} \right)$$



Izračun greške:

$$qTO_i := q_e \left(1 - \frac{1}{1 + k \cdot t_i} \right)$$

$$RMSE := \sqrt{\frac{1}{n-2} \cdot \sum_{i=1}^n (q_i - qTO_i)^2}$$

$$RMSE = 0.01$$

WEBER - MORRISOV MODEL

$n := 9$

$i := 1..n$

$t_i :=$ $c_i :=$

0	7.0446
0.75	1.2416
2	0.9147
4	0.7490
7	0.6553
11	0.6688
15	0.6300
22	0.5797
30	0.4930

Volumen otopine:

$V := 1.3$

Masa zeolita NaX:

$m := 6.5$

$$q_i := \frac{(c_1 - c_i) \cdot V}{m}$$

$q_i =$

0
1.161
1.226
1.259
1.278
1.275
1.283
1.293
1.31

$A := 1$

$B := 1$

Given

$$A \cdot \sum_{i=1}^n (\sqrt{t_i})^2 + B \cdot \sum_{i=1}^n \sqrt{t_i} = \sum_{i=1}^n (q_i \cdot \sqrt{t_i})$$

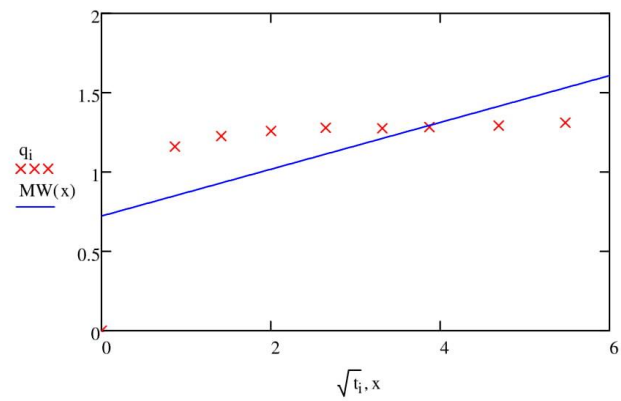
$$A \cdot \sum_{i=1}^n (\sqrt{t_i}) + B \cdot n = \sum_{i=1}^n (q_i)$$

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} := \text{Find}(A, B) = \begin{pmatrix} 0.147 \\ 0.723 \end{pmatrix}$$

Grafički prikaz:

$x := 0, 0.01..6$

$MW(x) := A \cdot x + B$



Izračun greške:

$$qTO_i := A \cdot \sqrt{t_i} + B$$

$$RMSE := \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (q_i - qTO_i)^2}$$

$$RMSE = 0.35$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Analiza mjerenih podataka

Rezultati su poredani u odnosu na korake u postupku rada. Uz tablično grupirane eksperimentalne podatke dani su i grafički prikazi određenih parametara te su napravljene određene usporedbe. Za bolje razumijevanje oznaka stoji pojašnjenje:

Kratice vrsta miješala:

- SBT : Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama
- PBT : Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama (45°)
- RT : Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama; Rushtonova turbina

U priloženim tablicama i grafovima korištene su simbolične oznake u svrhu sistematizacije podataka dobivenih pri radu s reaktorom bez razbijala virova i reaktorom s razbijalima virova.

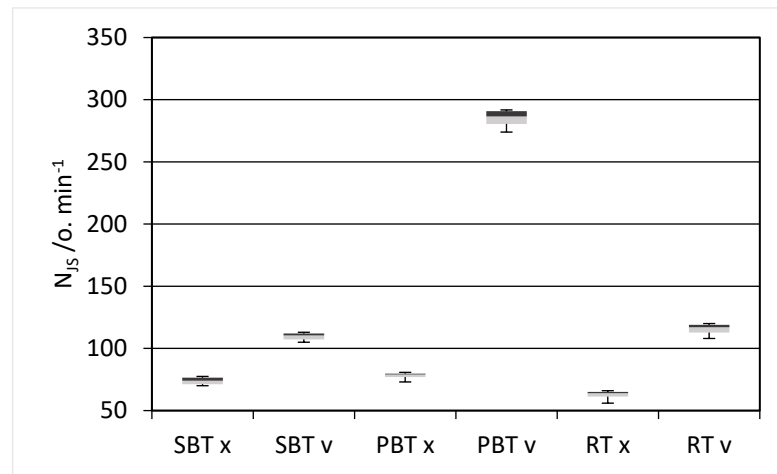
Pojašnjenje simbola:

- U tablicama: × - reaktor bez razbijala virova; √ - reaktor s razbijalima virova
- U grafovima: x – reaktor bez razbijala virova; v – reaktor s razbijalima virova

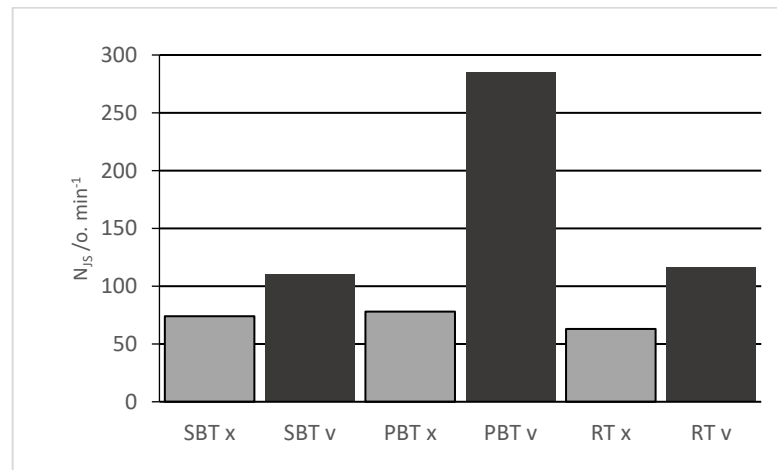
Tablica 1.3.1. Određivanje parametara miješanja (N_{JS} , P_{JS})

Vrsta miješala		SBT		PBT		RT	
Korištenje razbijala virova		×	√	×	√	×	√
[N_{JS}] o. min^{-1}	1	70	105	73	274	66	108
	2	72	106	77	276	58	116
	3	75	110	79	292	63	111
	4	77	107	83	289	56	112
	5	70	112	77	286	67	115
	6	71	117	75	280	65	119
	7	78	114	79	282	61	123
	8	74	111	80	287	65	119
	9	74	108	79	292	62	123
	10	77	112	81	291	65	118
Srednja vrijednost	$[N_{JS}]_{SR}$ o. min^{-1}	74	110	78	285	63	116
Zakretni moment	$[\tau]$ N cm	1	1	1	3	1	2
Utrošak snage	$[P_{JS}]$ W	0,0774	0,1151	0,0816	0,8949	0,0659	0,2428

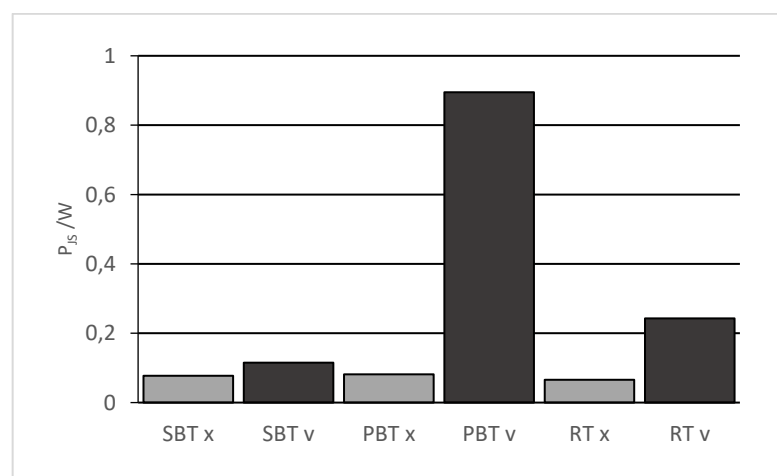
Na Slikama 31, 32 i 33 dani su grafički prikazi za N_{JS} (box plot), $N_{JS,sr}$ i P_{JS} za svaku varijaciju reaktorskog sustava.



Slika 31. Vrijednosti N_{JS} – box plot



Slika 32. Vrijednosti $N_{JS,sr}$



Slika 33. Vrijednosti P_{JS}

Brzina okretaja miješala, potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije, određena je temeljem Zweiteringovog kriterija „1s“. Od 10 napravljenih mjerenja, za svaku „verziju“ reaktorskog sustava, uzete su srednje vrijednosti ($N_{JS,sr}$).

Na Slici 32. dan je prikaz određenih $N_{JS,sr}$ vrijednosti za sva 3 miješala, u reaktoru sa i bez razbijala virova (pregrada). Promatrajući rezultate, obzirom na korištenje razbijala virova, ne uočava se značajna razlika obzirom na vrstu miješala prilikom izvođenja rada bez razbijala. S druge strane, u slučajevima kada su se unutar reaktorske posude postavile pregrade, vrijednost $N_{JS,sr}$ se gotovo udvostručuje za svako od miješala, u odnosu na reaktor bez pregrada. Uspoređujući SBT i RT miješalo, vrijednosti $N_{JS,sr}$ su skoro pa jednake, dok je korištenjem PBT miješala bilo potrebno primijeniti gotovo četiri puta veću brzinu vrtnje da bi se zadovoljio Zweiteringov kriterij „1s“. Tijekom izvođenja mjerenja s PBT miješalom u reaktoru s pregradama, na dnu reaktorske posude bile su vidljive zone otežanog kretanja čestica. Dolazilo je do mjestimičnog nakupljanja zbog čega je bilo potrebno primijeniti veliku brzinu miješanja kako bi se sve čestice uzdigle s dna reaktorske posude.

Iz izmjerenog zakretnog momenta, izračunat je utrošak snage svakog miješala. Slika 33. prikazuje vrijednosti utroška snage za svaku od geometrija reaktorskog sustava. Promatrajući podatke dobivene pri radu u reaktoru bez pregrada, ne uočava se značajna razlika u utrošku snage, dok je pri radu s pregradama situacija drugačija. U slučaju korištenja pregrada, utrošak snage SBT miješala veći je za samo 0,07 W, utrošak RT miješala značajno je gotovo četiri puta veći, dok je utrošak snage PBT miješala jedanaest puta veći nego li u reaktoru bez pregrada.

Primjetno je da primjenom veće brzine miješanja, neovisno o vrsti miješala, utrošak snage raste, a što se vidi i iz jednadžbe

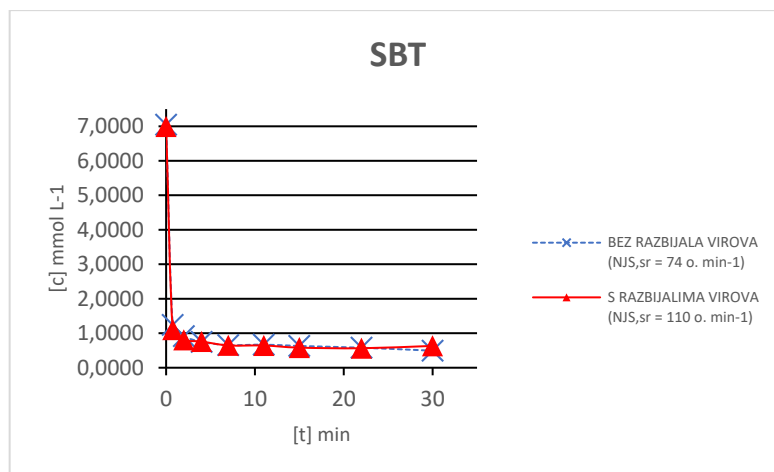
$$P_{JS} = 2 \cdot \pi \cdot N_{JS} \cdot \tau \quad (2.4.1.)$$

Valja napomenuti kako su u svim eksperimentima korištene čestice zeolita promjera $d_p < 0,050\text{mm}$ te imati na umu da se korištenjem pregrada mijenja geometrijska slika, a time i hidrodinamika unutar sustava.

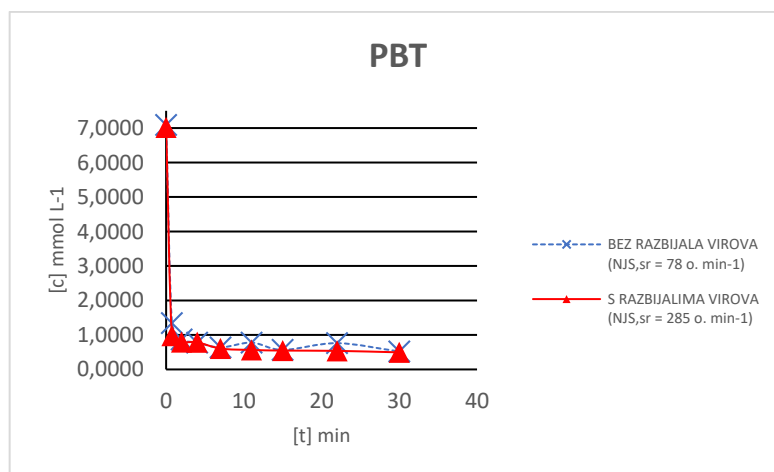
Spektrofotometrijskom metodom određena je koncentracija bakra u uzorcima, nakon čega je izračunata i količina uklonjenog bakra.

U svrhu jednostavnije interpretacije dobivenih podataka, grafički prikazi dani su na slijedećoj stranici. Prikazi su sistematizirani na takav način da se najprije dobije uvid u promjenu koncentracije (c) bakrovih Cu^{2+} iona s vremenom za pojedino miješalo, a zatim i u promjenu količine uklonjenog bakra iz otopine. Ove dvije veličine povezane su jednadžbom

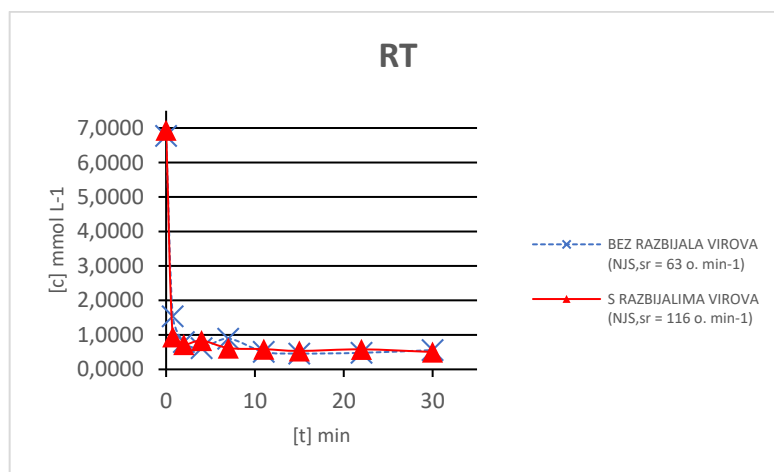
$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (2.4.5.)$$



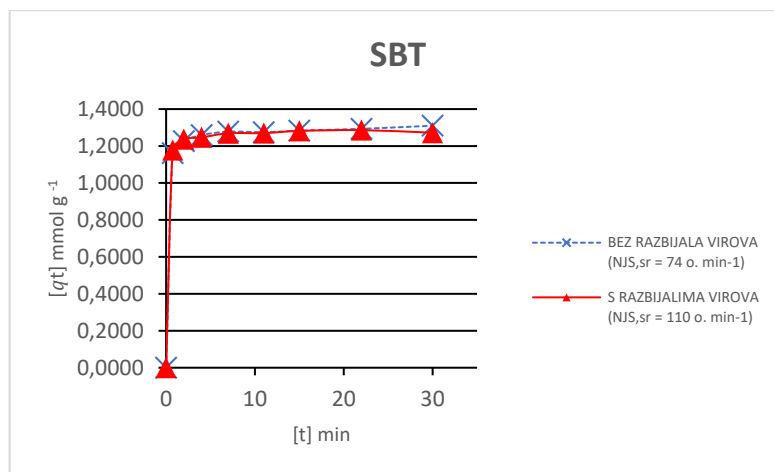
Slika 34. Ovisnosti koncentracije bakra o vremenu u reaktoru sa i bez razbijala virova (SBT)



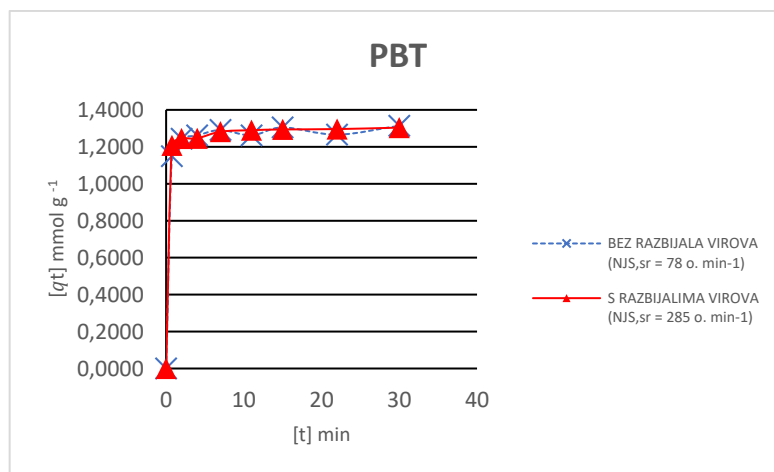
Slika 35. Ovisnosti koncentracije bakra o vremenu u reaktoru sa i bez razbijala virova (PBT)



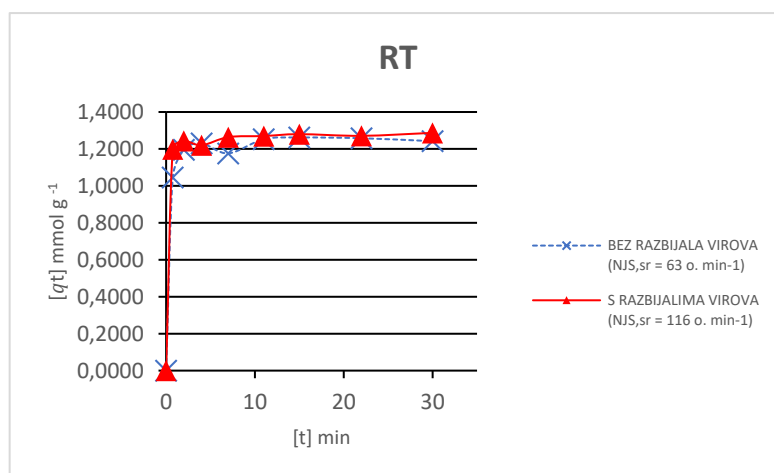
Slika 36. Ovisnosti koncentracije bakra o vremenu u reaktoru sa i bez razbijala virova (RT)



Slika 37. Ovisnost količine uklonjenog bakra o vremenu (SBT miješalo)



Slika 38. Ovisnost količine uklonjenog bakra o vremenu (PBT miješalo)



Slika 39. Ovisnost količine uklonjenog bakra o vremenu (RT miješalo)

Interpretacija krivulja $c - t$ dijagrama

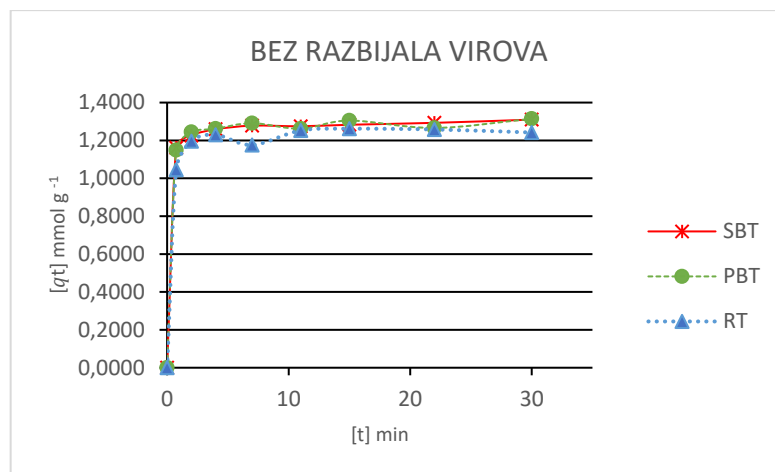
Sve prikazane krivulje negativnog su nagiba, odnosno funkcija $c = f(t)$ je padajuća. Također je primjetno da je razlika u vrijednostima prva dva člana vrlo različita, odnosno u početku dolazi do vrlo strmog pada, dok je kasnije veza linearna, odnosno krivulja poprima linearan oblik što znači da nema znatne promjene koncentracije. Nagib krivulje interpretira se kao brzina smanjenja koncentracije bakrovih iona za vrijeme kontaktiranja zeolita s otopinom.

Promatrajući rezultate dobivene za svaki tip miješala pri radu s razbijalima virova, i uspoređujući ih s rezultatima dobivenim pri radu bez razbijala virova, ne primjećuje se značajnija razlika u oblicima krivulja, ali vidljiva je razlika u postignutim vrijednostima koncentracije c_t .

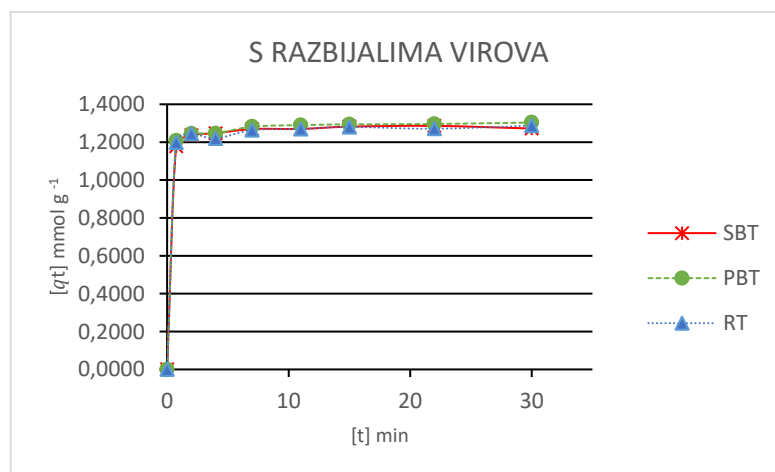
Interpretacija krivulja $q_t - t$ dijagrama

Krivulje dijagrama $q_t - t$ su „zrcalna slika“ krivulja dijagrama $c-t$ obzirom na apscisu. Krivulje su pozitivnog nagiba, odnosno funkcija $q_t = f(t)$ je rastuća. Oblik krivulje je takav da najprije dolazi do vrlo naglog rasta koji zatim znatno usporava. Nagib krivulje interpretira se kao brzina uklanjanja bakrovih iona iz okolne otopine za vrijeme ionske izmjene.

Obzirom na dobivene rezultate eksperimentalnih podataka, kao i u slučaju krivulja $c-t$ dijagrama, ne primjećuje se značajnija razlika u oblicima krivulja, ali vidljiva je razlika u postignutim vrijednostima q_t , obzirom na prisustvo ili odsustvo pregrada.



Slika 40. Usporedba ovisnosti količine uklonjenog bakra o vremenu obzirom na korištenu vrstu miješala u reaktoru bez razbijala virova



Slika 41. Usporedba ovisnosti količine uklonjenog bakra o vremenu obzirom na korištenu vrstu miješala u reaktoru s razbijalima virova

Gornji grafički prikazi eksperimentalnih podataka dani su s ciljem ispitivanja utjecaja vrste miješala na promjenu količine bakra u otopini za vrijeme ionske izmjene na zeolitu. Što se tiče brzine promjene, razlike su vidljive kod korištenja RT miješala. Uspoređujući dobivene rezultate obzirom na prisustvo pregrada unutar reaktora, može se reći da u slučaju korištenja pregrada, tijekom vremena dolazi od manjih odstupanja (krivulja je pravilnija), nego li pri radu bez pregrada, u slučaju korištenja RT miješala.

3.2. Kinetička analiza

Kinetička analiza provodi se u svrhu pronalaženja kinetičkog modela koji će najzornije, odnosno s najvećom točnošću, odgovarati eksperimentalnim podacima. Obzirom da je u ovom radu izučavana ionska izmjena bakra na zeolitu (heterogeni sustav) modeli su korišteni kako bi se istražilo koji od tri procesa (međufazna difuzija, unutarfazna difuzija, ionska izmjena) kontrolira kinetiku procesa.

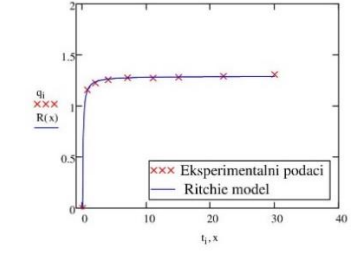
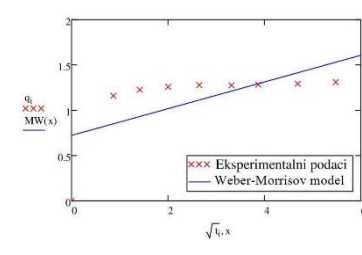
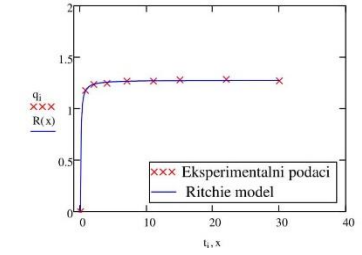
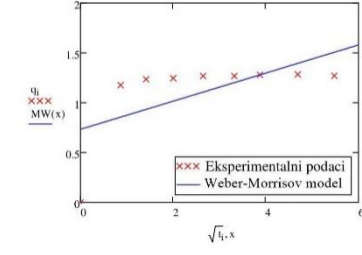
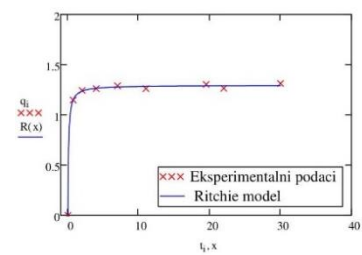
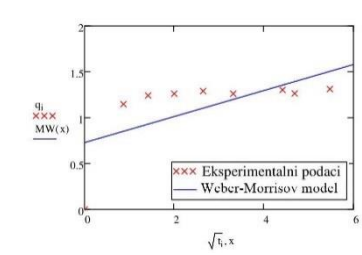
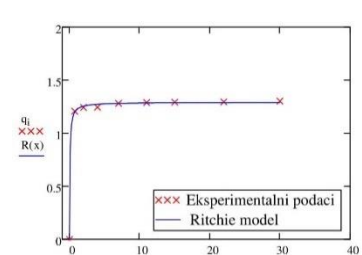
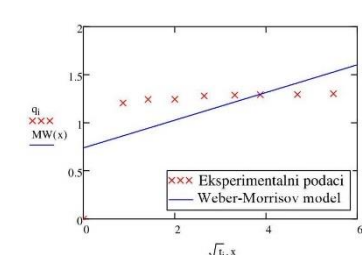
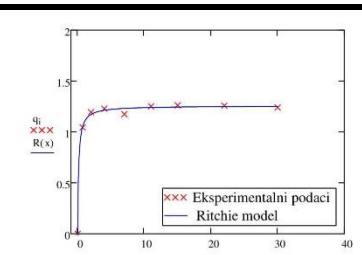
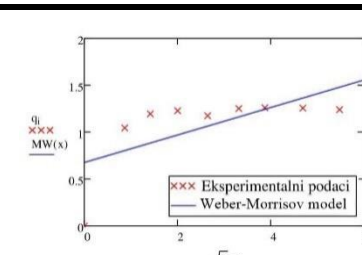
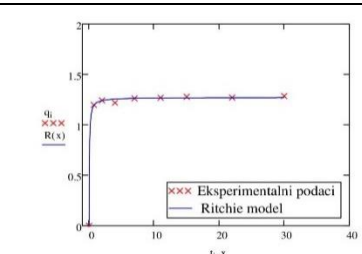
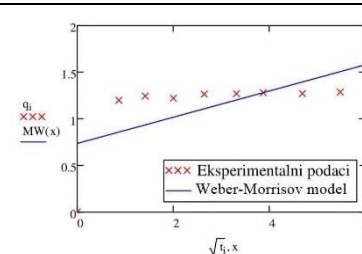
U ovome radu provedena je kinetička analiza ionske izmjene bakra na zeolitu NaX. U svrhu analize kinetičkih eksperimentalnih podataka, nelinearnom regresijskom metodom određeni su parametri Ritchievog modela, odnosno metodom linearne regresije (metoda najmanjeg kvadrata) određeni su parametri Weber-Morrisovog modela. Kako bi se ocijenilo slaganje modela s eksperimentalnim podacima korišten je korijen iz srednjeg kvadrata pogreške (RMSE).

Za obradu podataka korišten je računalni matematički paket Mathcad 15.

Tablica 1.3.3. Parametri Ritchievog i Weber-Morrisovog modela

Vrsta miješala		SBT		PBT		RT	
Korištenje razbijala virova		×	√	×	√	×	√
$[N_{JS}]_{SR}$ o. min^{-1}		74	110	78	285	63	116
RITCHIEV MODEL	$[q_e]$ mmol g^{-1}	1,2940	1,2800	1,2960	1,2930	1,2580	1,2730
	$[k]$ g mmol^{-1} min^{-1}	10,9470	15,0480	10,5380	16,9830	6,9140	19,7760
	RMSE	0,0100	0,0069	0,0170	0,0140	0,0260	0,0160
WEBER-MORRISOV MODEL	$[k_d]$ mmol g^{-1} $\text{min}^{-1/2}$	0,1470	0,1410	0,1420	0,1440	0,1470	0,1410
	I	0,7230	0,7350	0,7310	0,7410	0,6780	0,7360
	RMSE	0,3500	0,2560	0,3540	0,3580	0,3320	0,3560

Tablica 1.3.4. Grafički prikazi slaganja Ritchievog i Weber-Morrisovog modela s eksperimentalnim podacima

		RITCHIE	WEBER-MORRIS
SBT	×		
	✓		
PBT	×		
	✓		
RT	×		
	✓		

Kako bi se ispitalo odvija li se ispitivana reakcija u difuzijskom području korišten je Weber-Morrisov model. Metodom najmanjih kvadrata dobiven je linearni regresijski pravac Weber-Morrisovog modela. Osim što se koristi kako bi se ispitalo definira li proces difuzije ukupnu brzinu kemijske reakcije, ovaj model pokazuje i koja difuzija (međufazna ili unutarfazna) kontrolira ukupnu brzinu.

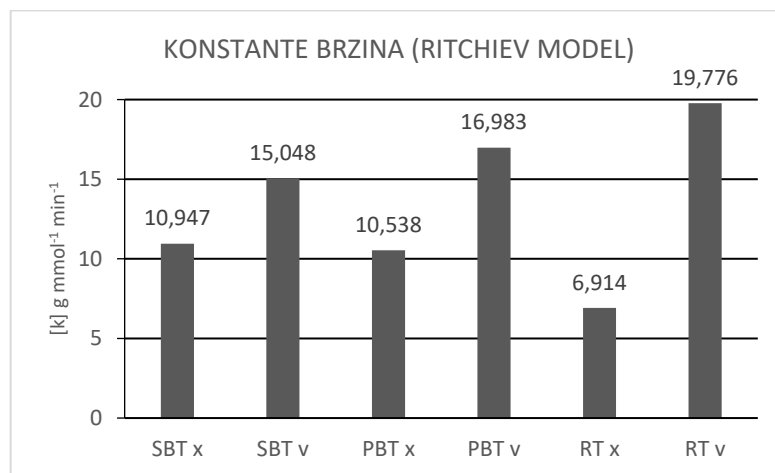
- ukoliko je proces kontroliran unutarfaznom difuzijom, odnosno difuzijom iona kroz česticu (od površine čestice kroz mikro i makro pore), pod uvjetom slaganja modela s eksperimentalnim podacima, odsječak na y - osi jednak je nuli ($I=0$) tj. pravac počinje iz ishodišta
- ukoliko je proces kontroliran međufaznom difuzijom, odnosno difuzijom iona kroz laminarni film, pod uvjetom slaganja modela s eksperimentalnim podacima, odsječak na y – osi poprima neku vrijednost ($I \neq 0$) tj. regresijski pravac siječe y – os.

Iz grafičkog prikaza uočava se da nema slaganja ovoga modela s eksperimentalnim podacima.

Kako bi se ispitalo je li ukupna brzina reakcije kontrolirana samom ionskom izmjenom korišten je Ritchiev model. Metodom nelinearne regresije dobivena je regresijska krivulja Ritchievog modela. Ovaj model pretpostavlja da je ionska izmjena reakcija drugog reda tj. da se, u ovom slučaju, sama izmjena odvija na način da se dva iona natrija (Na^+) iz zeolita izmjenjuju jednim ionom bakra (Cu^{2+}) iz okolne otopine.

Iz grafičkog prikaza uočava se da se Ritchiev model vrlo dobro slaže sa eksperimentalnim podacima svih eksperimenata.

Određene su i konstante brzine procesa ionske izmjene Ritchievim modelom, a obzirom na izvrsno slaganje modela s eksperimentalnim podacima, ovi se podaci mogu smatrati reprezentativnima. Shodno tome dan je grafički prikaz (histogram) u svrhu uspoređivanja konstanti za svaki od eksperimenata.

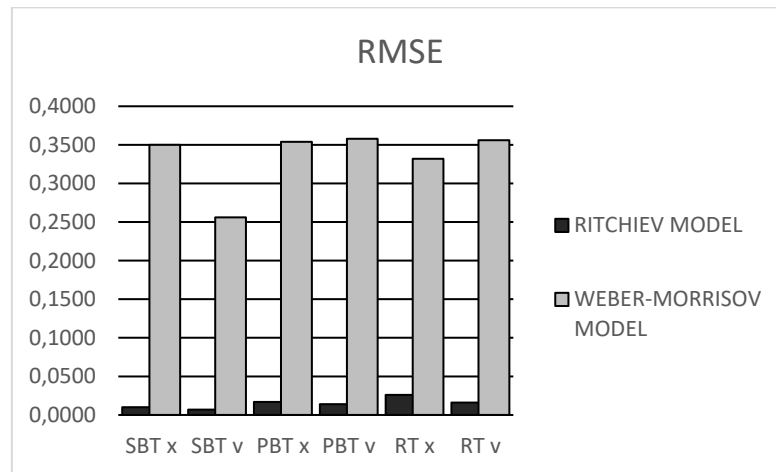


Slika 42. Vrijednosti konstanti brzina, [k] g mmol⁻¹ min⁻¹, dobivenih Ritchievim modelom

Sagledavajući podatke, obzirom na to jesu li u reaktorsku posudu postavljena razbijala virova, vidljivo je da je konstanta brzine veća prilikom rada s pregradama za svaki tip miješala.

Obzirom na tip miješala, SBT i PBT miješalo imaju gotovo jednak učinak u reaktoru s pregradama, kao i u reaktoru bez pregrada. S druge strane, primjenom Rushtonove turbine, ukoliko se radi u reaktoru bez pregrada, konstanta reakcije je najmanja u usporedbi sa svim drugim kombinacijama, dok u reaktoru s razbijalima virova primjenom Rushtonove turbine konstanta reakcije poprima najvišu vrijednost u odnosu na sve druge eksperimente.

Kako bi se računski prikazalo može li se izabranim modelom opisati proces ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, izračunat je korijen iz srednjeg kvadrata pogreške (RMSE). U svrhu usporedbe, dan je skupni grafički prikaz vrijednosti RMSE za svaki model.



Slika 43. Usporedba statističkih pokazatelja slaganja (RMSE) korištenih modela s eksperimentalnim podacima

Proučavajući vrijednosti RMSE iz Ritchievog modela, vidljivo je da se Ritchiev model najbolje slaže sa eksperimentalnim podacima dobivenim SBT miješalom, zatim PBT miješalom, a najveća pogreška dobivena je u slučaju korištenja RT miješala.

Obzirom na to odvija li se proces u reaktoru sa ili bez razbijala virova, RMSE Ritchievog modela je manji za slučaj rada s razbijalima virova, za svako od korištenih miješala.

Weber-Morrisov model općenito nije moguće primijeniti za modeliranje ovog procesa zbog izrazito visokog RMSE.

4. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitan je utjecaj vrste miješala i utjecaj primjene razbijala virova na ionsku izmjenu bakra na zeolitu NaX. Izvedena su ispitivanja primjenom turbinskog miješala s ravnim lopaticama (SBT), turbinskog miješala s lopaticama nagnutim pod kutom od 45° (PBT) i turbinskog miješala s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina, RT). Svako od miješala korišteno je u kombinaciji s dvije verzije reaktorske posude - sa i bez razbijala virova. Ionska izmjena provedena je u suspenziji prethodno pripremljenih čestica zeolita promjera $d_p < 0,050\text{mm}$ u otopini bakrova(II) nitrata. Osim parametara miješanja, provedena su i kinetička istraživanja te su rezultati analizirani pomoću Ritchievog i Weber-Morrisovog modela. Na temelju dobivenih i iznesenih rezultata, zaključuje se kako slijedi.

Utjecaj na brzinu miješala koju je potrebno primijeniti za postizanje stanja potpune suspenzije (N_{JS}) (prema vizualnom Zweiteringovom kriteriju „1s“):

- u reaktoru s razbijalima virova potrebno je primijeniti veće brzine miješala kako bi se postiglo stanje potpune suspenzije, nego li u reaktoru bez razbijala virova. Razlog je u promjeni geometrijske slike sustava, a tako i hidrodinamike sustava u slučaju korištenja razbijala virova.
- u reaktoru bez razbijala virova, vrijednosti N_{JS} su gotovo iste neovisno o tipu miješala koji se koristi.
- u reaktoru s razbijalima virova SBT i RT miješalo imaju jednak učinak, dok je korištenjem PBT miješala potrebno primijeniti najveći N_{JS} u usporedbi sa svim drugim kombinacijama.

Utjecaj na utrošak snage miješala (P_{JS}):

- u reaktoru bez razbijala virova svi tipovi miješala imaju gotovo jednak utrošak snage.
- u reaktoru s pregradama utrošak snage SBT miješala je neznatan, za RT miješalo je četiri puta veći, a za PBT miješalo čak jedanaest puta veći nego li u reaktoru bez pregrada.
- na temelju iznesenog zaključuje se kako bi SBT miješalo, obzirom na ovaj parametar, bilo najpogodnije. Također, zaključuje se da PBT miješalo u reaktoru s pregradama predstavlja najveći gubitak energije tijekom provedbe ovog procesa.

Zaključci iz rezultata analize ovisnosti količine prisutnog bakra u otopini o vremenu:

- oblici dobivenih krivulja upućuju na to da je brzina smanjenja koncentracije bakrovih iona u početku vrlo brza, nakon čega se brzina usporava, a razlika u koncentraciji postepeno se smanjuje. Drugim riječima, brzina izmjene bakrovog iona je u početku vrlo brza. Većina reakcije odvija se tijekom prve dvije minute kontakta zeolita s otopinom bakra, nakon čega se uspostavlja ravnotežno stanje (linearan dio krivulje).
- korištenjem razbijala virova u reaktoru, postižu se veće brzine reakcije, a obzirom na tip miješala, brzina uspostavljanja ravnoteže najsporija je prilikom korištenja RT miješala u reaktoru bez razbijala virova.

Zaključci kinetičke analize:

- ionska izmjena iona bakra na zeolitu NaX kontrolirana je procesom ionske izmjene, odnosno proces ionske izmjene je najsporiji stupanj.
- utjecaj unutarfazne difuzije uklonjen je korištenjem čestica $d_p < 0,050\text{mm}$
- proces ionske izmjene bakrovog iona na zeolitu NaX najbolje opisuje Ritchiev model. Temeljem toga također se zaključuje da je reakcija ionske izmjene bakra na zeolitu NaX drugog reda ($n=2$), odnosno da se sama izmjena odvija na način da se dva iona natrija (Na^+) iz zeolita izmjenjuju jednim ionom bakra (Cu^{2+}) iz okolne otopine.
- tip miješala i prisustvo razbijala virova imaju utjecaja na konstantu brzine reakcije dobivenu Ritchievim modelom. Konstanta brzine reakcije, općenito je veća u sustavu s razbijalima virova za svaki tip miješala. U reaktoru bez razbijala virova, korištenjem SBT i PBT miješala konstanta brzine reakcije je gotovo jednaka, a korištenjem RT miješala mnogo manja. Od svih provedenih eksperimenata, u pogledu konstante brzine reakcije, najefikasnije rezultate daje RT miješalo u reaktoru s razbijalima virova jer je, prema modelu, proces ionske izmjene bakra na zeolitu NaX najbrži.

LITERATURA

1. *J. Hagen*, Industrial Catalysis: A Practical Approach, Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2015., str. 239.
2. *D. W. Breck* Zeolite Chemistry and Reactions, Plenum Press, New York, 1975., u: *G. C. Kuczynski*. (ur.) Sintering and Catalysis, Materials Science Research, Vol 10., Springer, Boston, MA, 1975. str. 211.-227.
3. *P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, H. van Bekkum*, Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, 2001., str. 1.-69.
4. *S. Kulprathipanja*, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2010., str. 1.-91.
5. *H. de St. Claire Deville*, Comptes Rendus Acad. Sci., 54, 1862., str. 324., u: *S. Kulprathipanja*, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2010., str. 1.-91.
6. *M. Rožić*, et. al.: Prirodni zeoliti u kontroli grafičke industrije, Kem. Ind. **53** (10), 2004., str. 449.-458.
7. *S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta*, Handbook of Zeolite Science and Technology, CRC Press, New York, 2003., str. 1-521, 1007.-1010.
8. *W. A. Deer, R. A. Howie, W. S. Wise, J. Zussman*, Rock-forming Minerals: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites, Vol. 4B, ed. 2., The Geological Society, London, 2004., str. 493.-507, 651-658.
9. *J. Čejka, R. E. Morris, P. Nachtigall*, Zeolites in Catalysis: Properties and Applications, RCS Catalysis Series, No. 28., Royal Society of Chemistry, London, 2017., str. 3.-53., 310.-351.
10. *J. W. McBrain*, The Sorption of Gases and Vapors by Solids, Rutledge and Sons, London, Chapter 5. u: *S. Kulprathipanja*, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2010., str. 1.-91.
11. *G. Gotthard, E. Galli*, Natural Zeolites, Springer Science and Business Media, Verlag Berlin Heidelberg, 2012. str. 1-76.
12. *W. A. Deer, R. A. Howie, W. S. Wise, J. Zussman*, Rock-forming Minerals: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites, Vol. 4B, ed. 2., The Geological Society, London, 2004., str. 493.-507., str. 651.- 658.
13. *K. L. Shrivastava, A. Kumar*, Geo-Resources, Scientific Publishers, New Delhi 2014., str. 80.-91.
14. izvor: <http://www.iza-online.org/natural/default.htm> (09.09.2018.)

15. R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Springer Science and Business Media, New York, 1989.
16. A. Greenberg, *Chemistry: Decade by Decade*, Infobase Publishing, 2014., str. 168.
17. A. E. Comyns, *Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology*, ed. 4., CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2014., str. 184
18. E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen, *Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis*, *Chem. Soc. Rev.*, **44** (2015.) 7342–7370. PMC., doi: 10.1039/c5cs00376h (web. 09.09.2018.)
19. P. M. Visakh., M. J. Martínez Morlanes, *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2016., str. 149.-192.
20. W. M. Meier, C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson: *Atlas of Zeolite Framework Types*, ed. 6., Elsevier, SciZA, Amsterdam, 2007.
21. <http://www.iza-structure.org/databases/> (09.09.2018.)
22. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/DatabaseHelp_Structures.html#SBU (12.09.2018.)
23. W. M. Meier, C. Baerlocher, *Zeolite Type Frameworks: Connectivities, Configurations and Conformations in Molecular Sieves*, Vol. 2, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 1999., str. 142.-160.
24. S. Svilović, *Studij kinetike ionske izmjene bakra na zeolitu NaX*, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2009.
25. F. Liebau, *Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **58** (2003.) 15-72., doi: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00546-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00546-2) (09.09.2018.)
26. S. Bhatia, *Zeolite Catalysts: Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989., str. 12.
27. A. A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*, Elsevier, 2006., str. 1.-55., 221.-251.
28. R. M. Barrer, *Pure Appl. Chem.* **51**, (1979), 1091
29. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/Zeolite_names.html (09.09.2018.)
30. F. Helfferich, *Ion-Exchange*, McGraw-Hill, New Yourk, p. 29, 47, 1962. u D. Hendricks, *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2010., str. 514

31. *Value Market Research*, Global Synthetic Zeolite Market Research Report - Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, (2016.) 2014 – 2021, (<https://www.decisiondatabases.com>) (11.9.2018.)
32. *Inamuddin, M. Luqman*, Ion Exchange Technology I: Theory and Materials, Springer Science & Business Media, Verlag Berlin Heidelberg, 2012., str. 42-278
33. *C. Colella*, Mineral. Deposita, **31** (1996.) 554.
34. *F. G. Helfferich*, Ion Exchange, Courier Corporation, New York, 1995., str. 250-251
35. *M. Trgo*, Disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2003.
36. Tehnološke operacije, interna skripta Kemijsko-tehnološkog fakulteta
37. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, Vol.2, Hinus, Zagreb, 2003., str. 120-133.
38. *W. L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott*, Unit Operations of Chemical Engineering, Mc-Graw-Hill, New York, 1993. str. 235 – 265
39. *R. Stipišić*, Tehnološke operacije, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2016.
40. *M. Čosić*, Mehaničke i toplinske operacije, interne skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2017.
41. *S. Rozgaj*, Tehnološke operacije; Zajednica kemijsko – tehnoloških i rudarsko – geoloških naftnih organizacija udruženog rada usmjerenog obrazovanja SR Hrvatske, Zagreb, 1990.
42. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u Ekoinženjerstvu, Fakultet kemijske tehnologije i inženjerstva Zagreb, 2016.
43. Autorske bilješke usmenog predavanja N. Kuzmanića, Hidrodinamika miješanja, usmeno predavanje, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2017.
44. *N. Zweitering*, Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chem. Eng. Sci. **8** (1958.), 244.-253.
45. *S. K. Sharma*, Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014., str. 1.-15.
46. *B. J. Alloway, D. C. Ayres*, Chemical Principles of Environmental Pollution, Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ, UK, 1993. str. 140-164.;

- P. C. Nagajyoti, K. D. Lee, T. V. M. Sreekanth*, Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review, *Environ. Chem. Lett.* **8**, (2010.) 199-216. u:
- M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita- analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2014.
47. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, prvo izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1973., str. 890.-892.
48. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita- analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2014.
49. *A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Ávila*, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer, 2017., str. 115
50. *C. W. Cheung, J. F. Porter, G. McKey*, *Water Res.*, **35** (2001.) 605.
51. *R. J. E. Martins, V. J. P. Vilar, R. A. R. Boaventura*, Kinetic modelling of cadmium and lead removal by aquatic mosses, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **31** No. 01, (2014.) 229 - 242