

# Utjecaj tipa miješala i prisutnosti razbijala virova na ionsku izmjenu u kotlastom reaktoru

---

**Blatarić, Ksenija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:200138>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ TIPA MIJEŠALA I PRISUTNOSTI RAZBIJALA**  
**VIROVA NA IONSKU IZMJENU U KOTLASTOM REAKTORU**

**DIPLOMSKI RAD**

**KSENIJA BLATARIĆ**

**Matični broj: 195**

**Split, svibanj 2019.**

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

**EFFECT OF IMPELLER TYPE AND BAFFLE PRESENCE ON ION  
EXCHANGE IN BATCH REACTOR**

**DIPLOMA THESIS**

**KSENIJA BLATARIĆ**

**Parent number: 195**

**Split, May 2019.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijske tehnologije: smjer Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 19. 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 TIPA MIJEŠALA I PRISUTNOSTI RAZBIJALA VIROVA NA IONSKU IZMJENU U KOTLASTOM REAKTORU

Ksenija Blatarić, 195

**Sadržaj:** U ovom radu istraživana je utjecaj tipa miješala i prisutnosti razbijala virova na ionsku izmjenu bakra na zeolitu NaX u kotlastom reaktoru. Eksperimenti su provedeni pojedinačno u kotlastom reaktoru s i bez razbijala virova korištenjem tri tipa miješala: turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (SBT), turbinsko miješalo s lopaticama nagnutim pod kutom od  $45^\circ$  (PBT) i turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina, RT) s ciljem dobivanja uvida u utjecaj geometrije na hidrodinamiku sustava, a time i na proces ionske izmjene. Ispitivanje je provedeno s česticama zeolita veličine od 40 do 50  $\mu\text{m}$  i otopine bakrova(II) nitrata početne koncentracije  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Za svaku geometrijsku konfiguraciju reaktora i miješala određena je minimalna brzina vrtnje miješala ( $N_{JS}$ ) pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije temeljem Zwieteringovog kriterija "1s", kao i utrošak snage miješala ( $P_{JS}$ ). Dobiveni rezultati parametara miješanja pokazali su veće vrijednosti prilikom korištenja razbijala virova. Izučavanjem kinetike ionske izmjene pokazalo se da tijekom prvog perioda procesa, količina izmijenjenog bakra naglo raste, nakon čega nagli rast prelazi u postepeni sve do postizanja ravnotežnog stanja. Provedena je i kinetička analiza eksperimentalnih podataka nelinearnom i linearnom regresijom korištenjem Ritchievog i Weber-Morrisovog modela kako bi se utvrdilo koji od procesa kontrolira kinetiku izmjene. Ritchiev model je pokazao najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima i time je utvrđeno da ukupnu brzinu kemijske reakcije kontrolira proces ionske izmjene. Osim toga, proces ionske izmjene je brži u reaktoru s razbijalima virova za svaki tip miješala.

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

**Rad sadrži:** 45 stranica, 23 slike, 5 tablice, 29 literaturu referencu

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - član-mentor

**Datum obrane:** 24. svibnja 2019.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study of Chemical Technology: 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. 19

**Mentor:** Ph.D. Sandra Svilović, associate professor

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

### EFFECT OF IMPELLER TYPE AND BAFFLE PRESENCE ON ION EXCHANGE IN BATCH REACTOR

Ksenija Blatarić, 195

**Abstract:** In the present paper the influence of the impeller type, as well as the presence of baffles on the ion exchange of copper at zeolite NaX was investigated within a batch reactor. The experiments in the batch reactor were conducted separately with and without the presence of baffles using three types of impellers: straight blade turbine (SBT), pitch blade turbine (PBT) and Rushton turbine (RT), with the goal of obtaining an insight into the influence of geometry on hydrodynamics and on ion exchange kinetics, as well. The study was conducted with zeolite particles ranging from 40 to 50  $\mu\text{m}$  and a copper (II) nitrate solution with initial concentration of  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . For each geometrical configuration of reactor and impeller used, just suspended impeller speed ( $N_{js}$ ) responsible for obtaining the state of complete suspension was determined based on the Zwietering's criterion "1s". Also, the value of power consumption ( $P_{js}$ ) was found. The obtained results show higher values when reactors with baffles were used. Study of ion exchange rate revealed that during the first part of process, the amount of copper exchanged increases fast whereupon that rapid growth gradually reaches the equilibrium state. Kinetic analysis of experimental results was carried out using non-linear and linear regression using Ritchie's and Weber-Morris models in order to determine which of the processes controls the exchange kinetics. Ritchie's model exhibited the best fitting with the experimental data, thus leading to a conclusion that overall reaction rate is controlled by the ion exchange process itself. Besides, the ion exchange process is faster in a reactor with baffles for all impeller types.

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

**Thesis contains:** 45 pages, 23 figures, 5 tables, 29 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:** 24 May 2019

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. u periodu od siječnja do travnja 2019. godine.*

## ZAHVALA

*Iskreno se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na predloženoj temi, stručnoj pomoći, te utrošenom vremenu tijekom izrade ovog rada.*

*Također, zahvaljujem se asistentici Aniti Bašić dip. ing., na pomoći tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.*

*Veliko hvala roditeljima i braći na podršci i razumijevanju tijekom cijelog studija.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti uzorak zeolita NaX veličine čestica od 40 do 50  $\mu\text{m}$  postupkom usitnjavanja i prosijavanja.
- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata množinske koncentracije  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .
- Odrediti minimalnu brzinu vrtnje miješala ( $N_{JS}$ ) i utrošak snage ( $P_{JS}$ ) pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije za PBT, SBT i RT miješala promjera 0,08 m u reaktoru s i bez pregrada.
- Provesti ionsku izmjenu bakrovih iona na zeolitu NaX korištenjem tri različita tipa miješala s i bez pregrada.
- Provesti kinetičku analizu eksperimentalnih podataka.



## SAŽETAK

U ovom radu istraživana je utjecaj tipa miješala i prisutnosti razbijala virova na ionsku izmjenu bakra na zeolitu NaX u kotlastom reaktoru. Eksperimenti su provedeni pojedinačno u kotlastom reaktoru s i bez razbijala virova korištenjem tri tipa miješala: turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (SBT), turbinsko miješalo s lopaticama nagnutim pod kutom od  $45^\circ$  (PBT) i turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina, RT) s ciljem dobivanja uvida u utjecaj geometrije na hidrodinamiku sustava, a time i na proces ionske izmjene. Ispitivanje je provedeno s česticama zeolita veličine od 40 do 50  $\mu\text{m}$  i otopine bakrova(II) nitrata početne koncentracije  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Za svaku geometrijsku konfiguraciju reaktora i miješala određena je minimalna brzina vrtnje miješala ( $N_{JS}$ ) pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije temeljem Zwieteringovog kriterija "1s", kao i utrošak snage miješala ( $P_{JS}$ ). Dobiveni rezultati parametara miješanja pokazali su veće vrijednosti prilikom korištenja razbijala virova. Izučavanjem kinetike ionske izmjene pokazalo se da tijekom prvog perioda procesa, količina izmijenjenog bakra naglo raste, nakon čega nagli rast prelazi u postepeni sve do postizanja ravnotežnog stanja. Provedena je i kinetička analiza eksperimentalnih podataka nelinearnom i linearnom regresijom korištenjem Ritchievog i Weber-Morrisovog modela kako bi se utvrdilo koji od procesa kontrolira kinetiku izmjene. Ritchiev model je pokazao najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima i time je utvrđeno da ukupnu brzinu kemijske reakcije kontrolira proces ionske izmjene. Osim toga, proces ionske izmjene je brži u reaktoru s razbijalima virova za svaki tip miješala.

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

## SUMMARY

In the present paper the influence of the impeller type, as well as the presence of baffles on the ion exchange of copper at zeolite NaX was investigated within a batch reactor. The experiments in the batch reactor were conducted separately with and without the presence of baffles using three types of impellers: straight blade turbine (SBT), pitch blade turbine (PBT) and Rushton turbine (RT), with the goal of obtaining an insight into the influence of geometry on hydrodynamics and on ion exchange kinetics, as well. The study was conducted with zeolite particles ranging from 40 to 50  $\mu\text{m}$  and a copper (II) nitrate solution with initial concentration of  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

For each geometrical configuration of reactor and impeller used, just suspended impeller speed ( $N_{JS}$ ) responsible for obtaining the state of complete suspension was determined based on the Zwietering's criterion "1s". Also, the value of power consumption ( $P_{JS}$ ) was found. The obtained results show higher values when reactors with baffles were used. Study of ion exchange rate revealed that during the first part of process, the amount of copper exchanged increases fast whereupon that rapid growth gradually reaches the equilibrium state. Kinetic analysis of experimental results was carried out using non-linear and linear regression using Ritchie's and Weber-Morris models in order to determine which of the processes controls the exchange kinetics. Ritchie's model exhibited the best fitting with the experimental data, thus leading to a conclusion that overall reaction rate is controlled by the ion exchange process itself. Besides, the ion exchange process is faster in a reactor with baffles for all impeller types.

**Keywords:** zeolite, impeller type, baffles, batch reactor, ion exchange, Ritchie's model, Weber-Morris models

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. Zeoliti .....	3
1.1.1. Struktura zeolita.....	5
1.1.2. Svojstva zeolita.....	6
1.1.3. Zeolit Linde Tip X ( FAU) .....	7
1.1.4. Primjena zeolita .....	8
1.2. Mehanizam vezivanja metalnih iona na zeolitu .....	9
1.2.1. Kinetički modeli .....	10
1.3. Teški metali .....	13
1.3.1. Bakar.....	14
1.4. Miješanje .....	15
1.4.1. Miješanje i opće značajke miješanja .....	15
1.4.2. Snaga miješanja .....	17
1.4.3. Miješanje u sustavima čvrsto-kapljevito (suspendiranje).....	19
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	23
2.1. Materijali .....	24
2.2. Instrumenti i aparatura .....	25
2.3. Provedba eksperimenta .....	27
2.3.1. Obrada eksperimentalnih podataka .....	30
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	31
3.1. Određivanje parametara miješanja .....	32
3.2. Ionska izmjena .....	35
3.2. Analiza kinetičkih podataka .....	37
<b>4. ZAKLJUČCI</b> .....	41
<b>LITERATURA</b> .....	43

## UVOD

Zeoliti su prirodni ili sintetski mikroporozni alumosilikati. Specifičnost po kojoj se zeoliti razlikuju od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih tvari su njihove šupljine koje su međusobno povezane i tvore kanale određenih oblika i veličine. Zeoliti se primjenjuju u različitim područjima, od medicine do poljoprivrede. Razlog široke primjenjivosti su njihova adsorpcijska i ionizmjenjivačka svojstva. Danas imaju značajnu ulogu u području zaštite okoliša, prije svega kod obrade otpadnih voda gdje se mogu koristiti kao sorbensi pri uklanjanju teških metala iz otpadnih voda.

Kod istraživanja ionske izmjene kod koje se koriste zeoliti kao ionski izmjenjivači naglasak je na sintetskim zeolitima. Zeoliti kao katalizatori mogu se pripremiti izmjenom postojećih iona u zeolitu s ionima teških metala pa tako i izmjenom iona natrija s ionima bakra na zeolitu NaX.

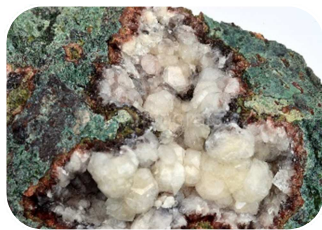
Za primjenu zeolita kod obrade otpadnih voda i pripremu Cu/NaX katalizatora, nužno je poznavati utjecaj različitih parametara na ionsku izmjenu. Stoga je u ovom radu ispitan utjecaj tipa miješala i prisutnosti razbijala virova na ionsku izmjenu bakra na zeolitu NaX u kotlastom reaktoru. U radu su korištena tri različita tipa miješala obzirom da svako od njih stvara drugačije hidrodinamičke uvjete unutar reaktorskog sustava. Napravljena je i kinetička analiza eksperimentalnih podataka u cilju pronalaska kinetičkog modela koji najbolje odgovara eksperimentalnim podacima, kao i definiranja najsporijeg koraka ionske izmjene.

## **1. OPÍDIO**

## 1.1. Zeoliti

Zeoliti su kristalne, mikroporozne krutine definirane alumosilikatne trodimenzionalne strukture. Mogu biti prirodni ili sintetski. Zeoliti su široko primjenjivi zbog svojih adsorpcijskih i ionizmjenjivačkih svojstava te se stoga koriste u industriji, farmaciji, medicini, poljoprivredi itd. Danas imaju veliku ulogu u nanoznanosti (priprava zeolitnih membrana) te u području zaštite okoliša.

**Prirodni zeoliti** poznati su više od 250 godina kao alumosilikatni minerali. Švedski mineralog A. F. Cronstedt, 1756. godine, otkrio je prvi prirodni mineral stilbit. Budući da je mineral bubrio zagrijavanjem pri visokim temperaturama, nazvao ga je zeolit, što znači "kamen koji vrije" (prema grčkom zein – kipjeti i lithos – stijena).<sup>1</sup> Nastali su reakcijom vulkanskih stijena i slojeva pepela s alkalijским podzemnim vodama. Procesni uvjeti stvaranja prirodnih zeolita odvijaju se pri temperaturama od 27 do 55 °C i pri pH vrijednosti između 9 i 10. Sam proces traje između 50 i 50 000 godina. Široko su rasprostranjeni, ali se mogu komercijalno eksploatirati samo iz onih nalazišta gdje je udio mineralnih zeolita veći od 80 %. Ne mogu se koristiti u procesima kod kojih se zahtjeva visoka čistoća i uniformnost primijenjenog zeolita jer su kontaminirani drugim mineralima (sulfatima, kvarcom, drugim zeolitima i amorfnim staklom).<sup>1</sup> Poznato je sveukupno 63 vrsta prirodnih zeolita, pri čemu samo neke od njih imaju komercijalno upotrebu; npr. klinoptilolit, filipsit, habazit, mordenit, analcim,



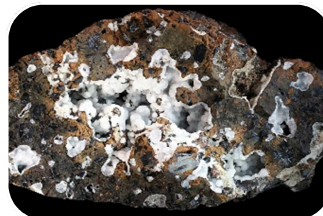
Analcim



Mordenit



Ferierit



Filipsit

*Slika 1. Prirodni zeoliti<sup>3</sup>*

erionit, ferierit (Slika 1.).<sup>2</sup>

**Sintetski zeoliti**<sup>2</sup> imaju veće pore od prirodnih zeolita što omogućava njihovu primjenu i kod postupaka koji uključuju velike molekule. Prethodno spomenutih sedam prirodnih zeolita mogu se i sintetizirati, ali samo se mordenit i ferierit proizvode u velikim količinama. Komercijalne sintetske zeolite A, X, Y otkrili su Milton i Breck 1949. godine u laboratoriju u New Yorku i to pri nižim temperaturama i tlakovima s obzirom na prethodne sinteze zeolita. Zeolit A (Linde Tip A) je 1953. godine postao prvi komercijalno korišteni zeolit kao adsorbens za uklanjanje kisika iz argona .

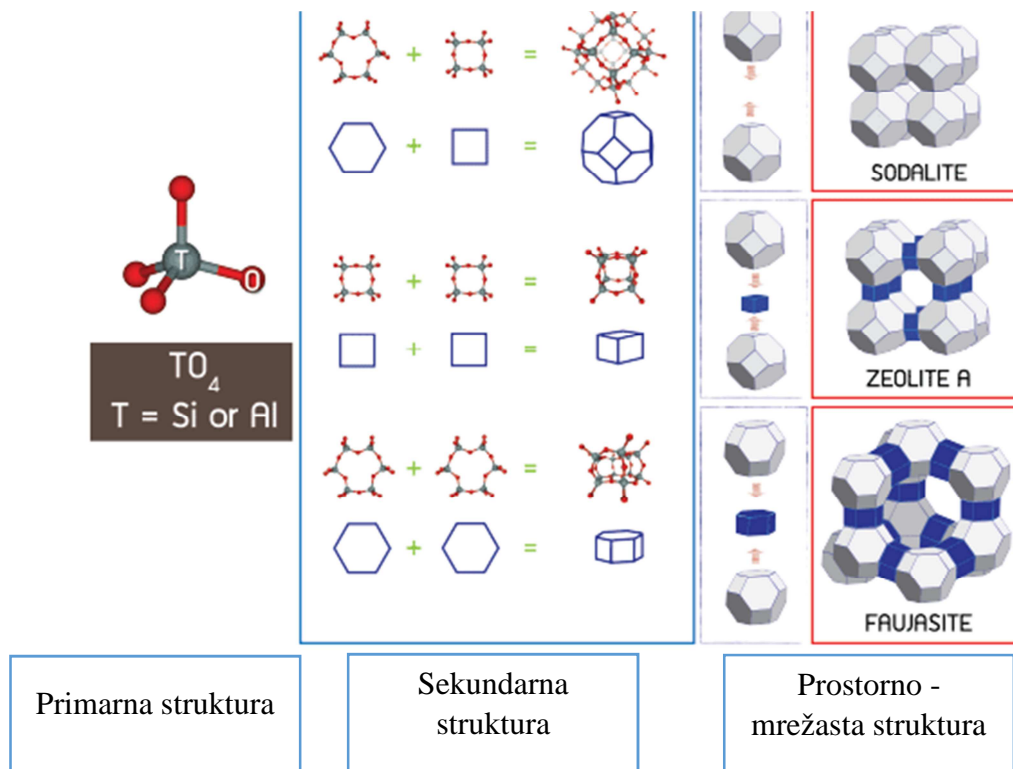
Najznačajniji sintetski zeoliti su:

- Linde Tip A (Zeolit A) – LTA
- Linde Tip X i Y (Zeolit X i Y) – aluminijem odnosno silicijem bogat FAU
- Zeolite Secony Mobil (ZSM-5) – MFI
- Linde Tip B (Zeolit P) – GIS.

Kontroliranim procesom sinteze mogu se dobiti zeoliti s različitim udjelom Si/Al. Zeoliti koji sadrže više Si imaju veću hidrotermalnu stabilnost i izraženiju katalitičku aktivnost, dok oni koji sadrže više Al bolje adsorbiraju polarne molekule i imaju veći kapacitet ionske izmjene. Zahvaljujući jedinstvenoj prostorno - mrežastoj strukturi, točno određenog oblika i veličine strukturnih šupljina i kanala, sintetski zeoliti se upotrebljavaju kao: ionski izmjenjivači, katalizatori, sorbensi te molekularna sita.

### 1.1.1. Struktura zeolita

Primarne strukturne jedinice zeolita su  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  tetraedri ( $\text{TO}_4$ ) koji se povezuju preko zajedničkog kisikovog atoma u veće strukturne jedinice, čijim prostornim povezivanjem nastaju sekundarne pa periodične građevne jedinice, tzv. poliedri. Kombinacijom poliedra formira se prostorno - mrežasta struktura zeolita.<sup>4</sup>



Slika 2. Strukture zeolita<sup>5</sup>

Opća formula zeolita:<sup>4</sup>

$$M_x \left[ (\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y \right] \cdot w \text{H}_2\text{O} \quad (1.1.)$$

gdje je:

- M - kation alkalijskih i zemnoalkalijskih metala naboja n,
- x - broj tetraedarskih koordiniranih iona aluminijskih po jediničnoj ćeliji,
- y - broj tetraedarskih koordiniranih iona silicijevih po jediničnoj ćeliji,



- w - broj molekula vode u šupljinama strukture,
- x/n - Si/Al omjer u zeolitu.

Zeoliti se međusobno razlikuju po geometriji kanala. U kanale mogu ući molekule određene geometrije, što znači da je određeni tip zeolita selektivan za određeni oblik molekule. Dimenzije pora zeolita reda su veličina molekula, zbog toga se nazivaju "molekulska sita". Šupljine zeolita su međusobno povezane i tvore kanale, određenih oblika i veličine te se zbog takve strukture razlikuju od ostalih alumosilikata i drugih kristalnih tvari. Unutar šupljina se vrši proces ionske izmjene i reverzne dehidracije i pri tome ne dolazi do razgradnje alumosilikatnog skeleta.<sup>6</sup>

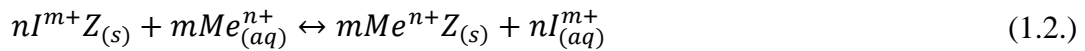
Voda sadržana u zeolitima, može se ukloniti zagrijavanjem zeolita na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa. Adsorbirana voda uklanja se sušenjem do 100°C, zeolitna voda pri temperaturi 100-300°C te kristalna voda pri temperaturi 350-400°C.<sup>7,8</sup>

Negativan naboj zeolitne strukture, uzrokovan izomorfnom zamjenom silicija s aluminijem, kompenzira se izmjenjivim hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Ovi kationi su pokretljivi te omogućuju primjenu zeolita kao ionskog izmjenjivača.<sup>9</sup>

### 1.1.2. Svojstva zeolita<sup>9-11</sup>

Svojstva zeolita ovise o kemijskom sastavu, tj. o vrsti i količini ugrađenog kationa, udjelu vode, omjeru silicija i aluminijskih, strukturnoj građi. Zeoliti pokazuju adsorpcijska i ionizmjenjivačka svojstva koja proizlaze iz njihove jedinstvene kristalne strukture. Svojstva se temelje na Brønsted-Lewis - ovoj teoriji postojanja kiselinskih i baznih mjesta u zeolitnoj strukturi. Kisikov atom je proton akceptor i negativnog je naboja te predstavlja potencijalno mjesto za adsorpciju pozitivnih iona ili polarnih organskih molekula. Ako se u zeolitu kation alkalijskih metala zamjeni protonom, takav zeolit će postati polikiselina (H - zeolit). Zeoliti u protonskom obliku pokazuju izrazitu kiselost koja omogućava primjenu takvih zeolita u procesima u kojima se koriste kiseli katalizatori, npr. proces katalitičkog kreiranja. Svojstvo izmjene kationa, omogućuje upotrebu zeolita kao ionskih izmjenjivača. Ionski izmjenjivači su netopljivi kruti materijali čija rešetka posjeduje pozitivan ili negativan naboj koji se kompenzira ionima

suprotnog naboja kada je izmjenjivač u kontaktu s otopinom elektrolita. Ionska izmjena na zeolitu je reverzibilan proces gdje se kationi iz zeolita izmjenjuju s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu. Reakcija ionske izmjene na zeolitu, može se prikazati sljedećom jednačinom:



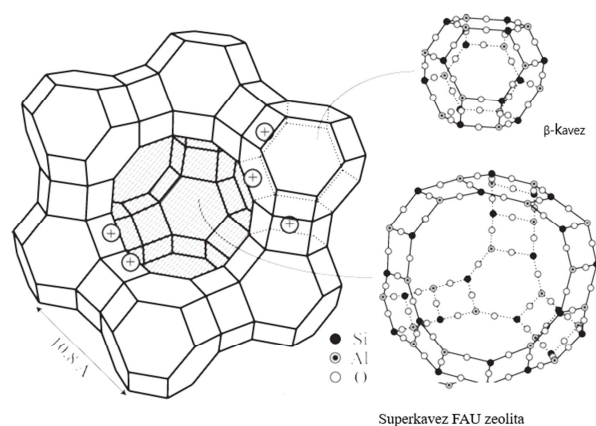
gdje je Z - matrica zeolita

$I^{m+}$  - izmjenjivi kationi iz zeolitne strukture (Na, K, Ca, Mg) naboja m

$Me^{n+}$  - metalni kation u vodenoj otopini naboja n

### 1.1.3. Zeolit Linde Tip X (FAU)<sup>12</sup>

Zeolit X je sintetski oblik prirodnog alumosilikatnog minerala faujasita. Gradi se iz  $\beta$  – rešetke (PerBu, sastoji se od 24  $TO_4$  tetraedra) povezivanjem preko dvostrukog šesteročlanog prstena. Jedinična ćelija zeolita X građena je od osam okruglih šupljina, osam  $\beta$  – rešetki i šesnaest heksagonalnih prizmi (Slika 3.) te sadrži 192  $TO_4$  tetraedra. Empirijska formula zeolita X definirana je kao  $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 220H_2O$ , pri čemu količina aluminija u rešetki može varirati od 76 do 96, a voda može reverzibilno napustiti strukturu zeolita.



Slika 3. Trodimenzionalna struktura FAU zeolita<sup>13</sup>

#### 1.1.4. Primjena zeolita

Kao što je već spomenuto, zeoliti imaju vrlo široko primjenu temeljenu na njihovim sorpcijskim, ionizmjenjivačkim, katalitičkim, kemijskim, biološkim, mehaničkim i toplinskim svojstvima.<sup>9</sup>

Zeoliti imaju veliku primjenu u kemijskoj industriji. Prvi put, zeolit je korišten kao katalizator 1962. godine kod procesa katalitičkog krekiranja teških destilata nafte. Nakon toga, njegova upotreba se proširila na cijelo područje rafiniranja nafte gdje se koristio za pripremu katalizatora u procesima hidrogenacije, dehidrogenacije, konverzije ugljikovodika.<sup>12</sup>

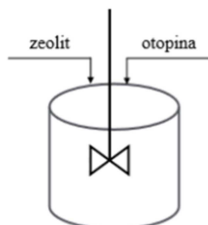
Općenito, prirodni zeoliti se upotrebljavaju u industriji kao sorbensi kod pročišćavanja onečišćenog zraka s opasnim tvarima. Primjenjuju se za uklanjanje plinova poput CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> i merkaptana iz zraka, za pročišćavanje prirodnog plina i dimnih plinova termoelektrana i procesa sagorijevanja. Prirodni zeoliti se koriste kao dodatak u proizvodnji cementa zahvaljujući visokom sadržaju silicija u zeolitu koji neutralizira višak vapna te se poboljšavaju kemijska otpornost i čvrstoća betona i smanjuje se propusnost očvrsllog betona.<sup>13,14</sup>

Zeoliti djeluju učinkovito kod uklanjanja amonijaka iz industrijskih i kućanskih otpadnih voda. Klinoptilolit, od prirodnih zeolita ima najveću djelotvornost u pročišćavanju voda koje sadrže amonijeve ione. Veliku učinkovitost imaju kod vezivanja metalnih kationa (olovo, srebro, kadmij, kobalt, cink, bakar, živa, mangan, željezo, aluminijski, krom) i radioaktivnih iona iz otpadnih voda.<sup>15,16</sup>

Također, zeoliti se koriste za pripremu optičkih spojeva, pigmenta i zeolitnih membrana.

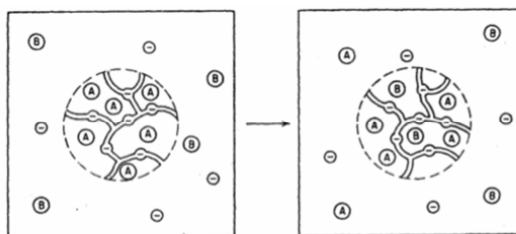
## 1.2. Mehanizam vezivanja metalnih iona na zeolitu<sup>17</sup>

U kontaktu između otopine iona metala i zeolita, izmjenjivi ioni iz zeolitne strukture izmjenjuju se s ionima metala iz otopine.



**Slika 4.** Shematski prikaz ionske izmjene u šaržnom reaktoru.

Zeolit, kationski izmjenjivač koji sadrži izmjenjivi kation A, stavi se u intenzivno miješano otopinu BY. Protuion B, difundirat će zbog razlike koncentracije iz mase otopine kroz laminarni film do površine čestica zeolita. Potom slijedi difuzija iona B kroz makro i mikro pore u unutrašnjost zeolita gdje se istovremeno ion B izmjenjuje s ionom A, koji su vezani na zeolitnu rešetku. Ion A će prvo difundirati kroz makro i mikro pore zeolita do njegove površine te kroz laminarni film u masu otopine (Slika 4,5.).



**Slika 5. Ionska izmjena:**

- Kationski izmjenjivači koji sadrže izmjenjivi kation A, koji se nalazi u otopini elektrolita koja sadrži izmjenjivi kation B
- Prikaz izmjenjivih kationa u trenutku ravnoteže

Kinetiku procesa ionske izmjene mogu kontrolirati sljedeći procesi:

- difuzija iona kroz laminarni film (međufazna difuzija)
- difuzija iona kroz makro i mikro pore (unutarfazna difuzija)
- ionska izmjena.

Navedeni procesi se ne odvijaju jednakom brzinom. Ukupna brzina procesa ionske izmjene ovisi o brzini najsporijeg koraka procesa. Koji proces će biti najsporiji ovisi o fizikalno-kemijskim parametrima sustava: veličini i poroznosti izmjenjivača, prirodi i promjeru izmjenjivih iona, brzini miješanja, temperaturi, itd. Za utvrđivanja najsporijeg koraka, nužno je provesti eksperiment te dobivene rezultate testirati prema

različitim kinetičkim modelima. U literaturi se može pronaći više reakcijskih i difuzijskih kinetičkih modela pomoću kojih se opisuje brzina ionske izmjene.

### 1.2.1. Kinetički modeli<sup>12</sup>

Od reakcijskih kinetičkih modela poznati su Lagergrenov model pseudo-prvog reda, Ho-ov, Ritchiev i Blanchardov model pseudo-drugog reda, Elovichev model, a od difuzijskih modela model difuzije kroz laminarni sloj i česticu (Reichenberg, Weber-Morris, Bangham, dvostruko-eksponencijalni, itd.).

#### Ritchiev model<sup>12,18</sup>

Ovaj model je razvijen za proces sorpcije na heterogenoj površini. Osnovna pretpostavka Ritchievog modela je da za reakciju drugog reda ( $n=2$ ), tvar koja se sorbira zauzima dva kationska mjesta.

Općenito se prikazuje:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_n(1 - \theta)^n \quad (1.3.)$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \quad (1.3.1.)$$

gdje je

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

$q_e$  - količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$n$  - red reakcije

$k_n$  - konstanta brzine reakcije ( $n=1$  [ $\text{min}^{-1}$ ];  $n=2$  [ $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ])

$\theta$  - zauzetost površine ili prekrivenost površine ionom metala u vremenu  $t$ .

Integriranjem izraza (1.3.) uz granične vrijednosti:

$$\begin{array}{ll} t = 0 & \theta = 0 \\ t = t & \theta = 0 \end{array}$$

Jednadžba modela ima sljedeće rješenje:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{\beta_n + k_n(n-1) \cdot t} \right]^{\alpha_n} \right\} \quad (1.4.)$$

gdje je:

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

Za reakciju drugog reda  $\theta_n = 0$  izraz (1.4.) ima sljedeći oblik:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{1 + k_2 \cdot t} \right] \right\} \quad (1.5.)$$

### **Weber - Morrisov model**<sup>12,18</sup>

Pomoću ovog modela, može se jednostavnim grafičkim putem odrediti je li difuzija kroz česticu zeolita najsporiji korak (graf:  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ ). Jednadžba modela dana je sljedećim izrazom:

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (1.6.)$$

gdje je

$q_t$  - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu  $t$  (mmol g<sup>-1</sup>)

$k_d$  - konstanta brzine unutarfazne difuzije (mmol g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)

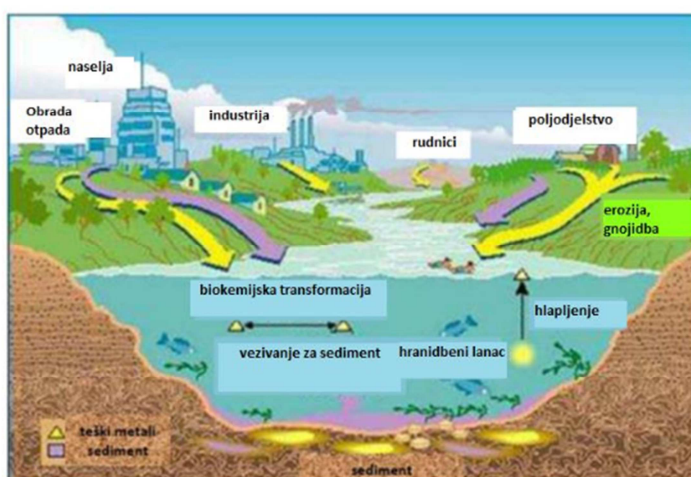
$t$  - vrijeme (min)

$I$  - odsječak na osi  $y$

Odsječak na osi  $y$  jednak je nuli ukoliko ukupnu brzinu kemijske reakcije definira unutarfazna difuzija, odnosno difuzija iona od površine čestice pa kroz njezine mikro i makro pore. Ukoliko regresijski pravac Weber-Morrisova modela siječe os  $y$  ( $I \neq 0$ ) tada ukupnu brzinu kemijske reakcije definira međufazna difuzija, tj. difuzija iona kroz laminarni film.

### 1.3. Teški metali<sup>19-22</sup>

Elementi koji pripadaju grupi "teških metala" razni su autori definirali različitim vrijednostima relativne gustoće. Tako su Falbe i Regitz klasificirali u grupu "teških metala" metale čija je relativna gustoća veća od  $3,5 \text{ g cm}^{-3}$ , najčešće iznad  $5 \text{ g cm}^{-3}$ , Throton iznad  $6 \text{ g cm}^{-3}$ , a Bjerrum iznad  $7 \text{ g cm}^{-3}$ . U Republici Hrvatskoj najčešće se kao granica navodi gustoća veća od  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Teški metali se obično javljaju kao onečišćujuće tvari u emisijama iz antropogenih izvora, no važno je istaknuti da su te tvari prisutne u okolišu od trenutka nastanka planeta. Mogu se naći u Zemljinoj atmosferi, hidrosferi, litosferi i biosferi. Kruže u prirodi u različitim oksidacijskim i kemijskim oblicima te nisu razgradljivi. Također, emisije iz antropogenih izvora povećavaju prirodno prisutne količine teških metala u okolišu. Teški metali mogu dospjeti u vodene sustave iz prirodnih i antropogenih izvora. Prirodni izvori uključuju eroziju tla, vulkanske aktivnosti, čestice aerosola. Antropogeni izvori su uglavnom posljedica ljudskog djelovanja, npr. industrija, promet, poljoprivreda, rudarstvo i u većoj mjeri onečišćuju okoliš od prirodnih izvora (Slika 6.). Teški metali mogu dospjeti u atmosferu u obliku finih čestica prašine, odakle se talože u dublje slojeve tla i vode toliko dugo sve dok jednim dijelom ne prijeđu u teško topljiv oblik i završe u sedimentu. U trenutku kada se adsorpcijski kapacitet sedimenta iscrpi, raste i koncentracija metalnih iona u vodi te stoga raste i opasnost ponovnog kruženja metala vodom, živim organizmom, zrakom i tlom.



Slika 6. Izvor teških metala u okolišu<sup>20</sup>



Potrebno je istaknuti da su neki metali u malim koncentracijama neophodni za odvijanje biokemijskih procesa u ljudskom organizmu, dok su u suvišku vrlo otrovni. Metali koji su potrebni za pravilno funkcioniranje organizma su tzv. esencijalni metali, a neki od njih su: željezo, cink, nikal, mangan, krom, bakar, kobalt. Visoke, ali i preniske koncentracije tih elemenata u organizmu su iznimno štetne za ljudsko zdravlje. Za neke metale još nije pouzdano jesu li ili nisu esencijalni, dok se u skupinu neesencijalnih metala ubrajaju živa, olovo, kadmij, arsen i kositar i oni su izrazito toksični za organizam. Metali iz okoliša najčešće dospijevaju u žive organizme putem hranidbenog lanca.

### 1.3.1. Bakar<sup>23,24</sup>

Smješten je u jedanaestoj skupini periodnog sustava elementa i pripada skupini prijelaznih metala. Bakar je teški metal svijetlocrvene boje, relativno je mekan, vrlo žilav i rastezljiv te visoke električne vodljivosti. Na zraku je stabilan, ali dužim stajanjem i pod utjecajem atmosferilija dobiva zelenu patinu. Zbog pozitivnog standardnog redoks potencijala, bakar se otapa u kiselinama koje imaju oksidacijsko djelovanje. Uz prisustvo kisika iz zraka, bakar se otapa u razrijeđenoj sumpornoj i koncentriranoj klorovodičnoj kiselini. U prirodi se rijetko može naći u elementarnom stanju, obično se javlja u obliku sulfidnih ruda (halkopirit, halkozin, kovelin) iz kojih se dobiva više od 80 % bakra. Osim sulfidnih ruda, bakar se nalazi i u oksidnim (kuprit) te karbonatnim rudama (malahit, azurit). Sadržaj bakra u rudama je relativno nizak, zbog toga je potrebno rudu prethodno koncentrirati uklanjanjem jalovine. Bakar pravi spojeve stupnja oksidacije +1 i +2. U vodenim otopinama stabilni su samo spojevi stupnja oksidacije +2, dok spojevi stupnja oksidacije +1 u dodiru s vodom mogu postojati u obliku čvrstih, netopljivih tvari ili kompleksnih spojeva. Najvažniji spojevi bakra pripadaju stupnju oksidacije +2, a to su: halogenidi (osim jodida), oksidi, hidroksidi i soli mnogih oksikiselina. Osim toga, najznačajnija sol bakra je bakrov(II) sulfat pentahidrat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), koji se industrijski dobiva otapanjem bakra u razrijeđenoj sumpornoj kiselini u prisutnosti zraka. Ova sol ima veliku primjenu u vinogradarstvu gdje se koristi kao insekticid i fungicid jer je  $\text{Cu}^{2+}$  otrovan za niže organizme. Upotreba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, dobrim mehaničkim svojstvima i otpornosti prema koroziji. Najvažnije područje primjene bakra

je elektrotehnika, zahvaljujući dobroj električnoj vodljivosti. Bakar se zbog dobre toplinske vodljivosti upotrebljava i za izradu raznih grijača, izmjenjivača topline, kotlova. Važno područje primjene bakra je i metalurgija, odnosno dobivanje raznih legura, u prvom redu mjedi ili mesinga (Cu - Zn) te bronce (Cu - Sn) kojoj se po potrebi mogu dodavati i drugi elementi (aluminij, silicij, olovo itd.).

## **1.4. Miješanje**

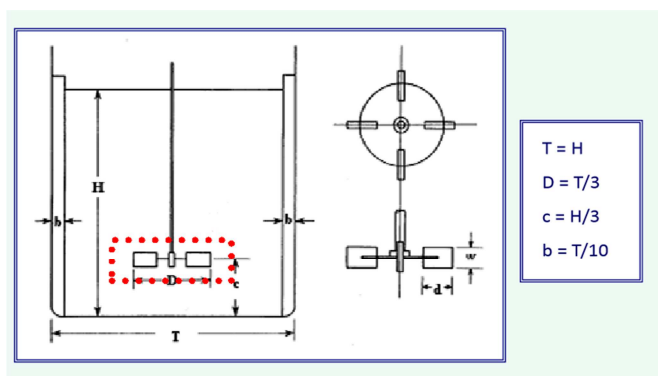
### **1.4.1. Miješanje i opće značajke miješanja**

Miješanje je pomoćna mehanička operacija kojoj je cilj postizanje homogenosti u koncentracijskom ili temperaturnom smislu. Jedna je od najčešće primjenjivih jediničnih operacija u kemijskoj industriji jer omogućuje postizanje dobre izmiješanosti i/ili kontakt dviju faza. Miješanje se može odvijati u jednofaznim (homogenim) i višefaznim (heterogenim) sustavima. Kod jednofaznih sustava razlikuju se homogenizacija mješljivih kapljevina i miješanje čvrstih čestica, dok se kod višefaznih sustava razlikuju miješanje u sustavima čvrsto - kapljevito (suspendiranje), miješanje u sustavima plinovito-kapljevito, miješanje nemješljivih kapljevina i miješanje u trofaznim sustavima.<sup>25</sup>

Uspješnost operacije miješanja ovisi o nekoliko faktora. Na prvom mjestu je oblik posude u kojoj se proces odvija.

Standardne posude za miješanje su cilindričnog oblika te ravnog ili zaobljenog dna, visina stupca kapljevine jednaka je promjeru reaktora ( $H=T$ ), promjer miješala zauzima trećinu promjera reaktora ( $D=T/3$ ) i miješalo je smješteno na trećini stupca kapljevine ( $c=H/3$ ).<sup>26</sup> Posuda mora imati odgovarajući oblik koji neće omogućiti nastajanje tzv. mrtvih zona, odnosno zona reaktora u kojima bi se efekt miješanja znatno umanjio. Kod turbulentnog režima strujanja dolazi do stvaranja virova u masi kapljevine i do površinske aeracije koja znatno smanjuje učinkovitost operacije miješanja. Stoga se u posude ugrađuju tzv. razbijala virova. Njihova debljina je obično 1/10 ili 1/12 od promjera posude.<sup>25,26</sup> Pri izvedbi uređaja za miješanje vrlo je bitan pravilan odabir miješala. Miješala mogu razviti aksijalni ili radijalni tok kapljevine u reaktoru te se sukladno razvijenom toku kategoriziraju kao aksijalna odnosno radijalna miješala.<sup>25</sup>

Sljedeća slika prikazuje pojednostavljenu shemu standardne posude za miješanje i njene karakteristične dimenzije, a ispod sheme naveden je popis osnovnih tipova miješala i toka kapljevine koje pojedino miješalo formira.



*Slika 7. Karakteristične dimenzije standardne miješalice<sup>26</sup>*

*H-visina stupca kapljevine*

*T-promjer posude*

*d-promjer miješala*

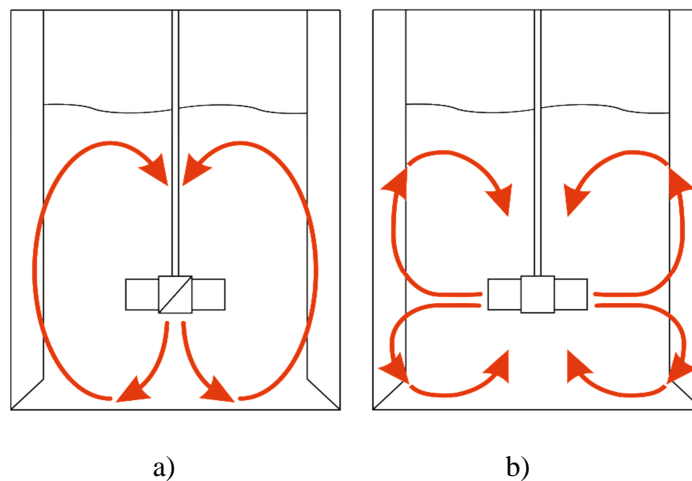
*c-udaljenost miješala od dna posude*

*b-debljina pregrada*

NAZIV MIJEŠALA	OBLIK MIJEŠALA	TOK KAPLJEVINE
Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama		Radijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama tzv. "Rushtonova turbina"		Radijalan tok kapljevine
Propelersko miješalo		Aksijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom		Radijalno-aksijalan tok kapljevine
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

*Slika 8. Osnovni tipovi miješala*

Aksijalna miješala izbacuju kapljevinu u smjeru osi miješala, a najčešće prema dnu posude (Slika 9.a). Kapljevina potom struji uz stjenku posude paralelno uz osovinu do površine kapljevine odakle se vraća uz osovinu miješala. Miješala za aksijalni tok imaju lopatice nagnute pod kutom manjim od  $90^\circ$  u odnosu na površinu rotacije. Takvi tipovi miješala primjenjuju se u sustavima kod kojih se zahtjeva intenzivna cirkulacija fluida i/ili suspenzija sedimentirajućih čestica. Miješala koja stvaraju radijalan tok kapljevine, odbacuju kapljevinu prema stjenci posude odakle se tok dijeli na dvije struje (Slika 9.b). Jedan dio struji prema površini kapljevine, dok drugi prema dnu reaktora odakle se vraćaju uz os miješala. Takav tip miješala često se koristi za miješanje nemiješljivih kapljevina i dispergiranje plinova u kapljevini.<sup>25-27</sup>



**Slika 9.**<sup>27</sup> Osnovni tokovi kapljevine u posudi za miješanje :  
a) aksijalni tok  
b) radijalni tok

Odabir vrste miješala prvenstveno ovisi o vrsti procesa, veličini posude i viskoznosti sustava koji se miješa.<sup>26,27</sup>

#### 1.4.2. Snaga miješanja<sup>27,28</sup>

Snaga potrebna za pogon miješanja, jedan je od osnovnih parametara pri konstrukciji i izboru uređaja za miješanje. Eksperimentalno je utvrđeno da snaga miješala ovisi o brzini vrtnje miješala ( $N$ ), promjeru miješala ( $D$ ), gustoći kapljevine ( $\rho$ ), viskoznosti kapljevine ( $\mu$ ) i gravitacijskom ubrzanju ( $g$ ). Stoga se snaga miješanja prikazuje kao funkcija tih varijabli:

$$P = f(N, D, \rho, \mu, g) \quad (1.8.)$$

iz čega se primjenom dimenzijske analize dolazi do odnosa bezdimenzijskih značajki

$$\frac{P}{D^5 \cdot N^3 \cdot \rho} = k \left( \frac{D \cdot N \cdot \rho}{\mu} \right)^m \cdot \left( \frac{D \cdot N^2}{g} \right)^n \quad (1.9.)$$

gdje je:

$$N_p = \frac{P}{D^5 \cdot N^3 \cdot \rho} \quad - \quad \begin{array}{l} \text{značajka snage miješanja ili modificirana} \\ \text{Eulerova značajka} \end{array} \quad (1.10.)$$

$$Re = \frac{D \cdot N \cdot \rho}{\mu} \quad - \quad \text{modificirana Reynoldsova značajka} \quad (1.11.)$$

$$Fr = \frac{D \cdot N^2}{g} \quad - \quad \text{modificirana Froudova značajka} \quad (1.12.)$$

➤  $k, m, n$  su konstante koje ovise o vrsti miješala

Zbog lakšeg grafičkog prikaza odnosa navedenih značajki, izraz 1.10. ima sljedeći oblik:

$$\frac{N_p}{Fr^n} = \phi = k \cdot Re^m \quad (1.13.)$$

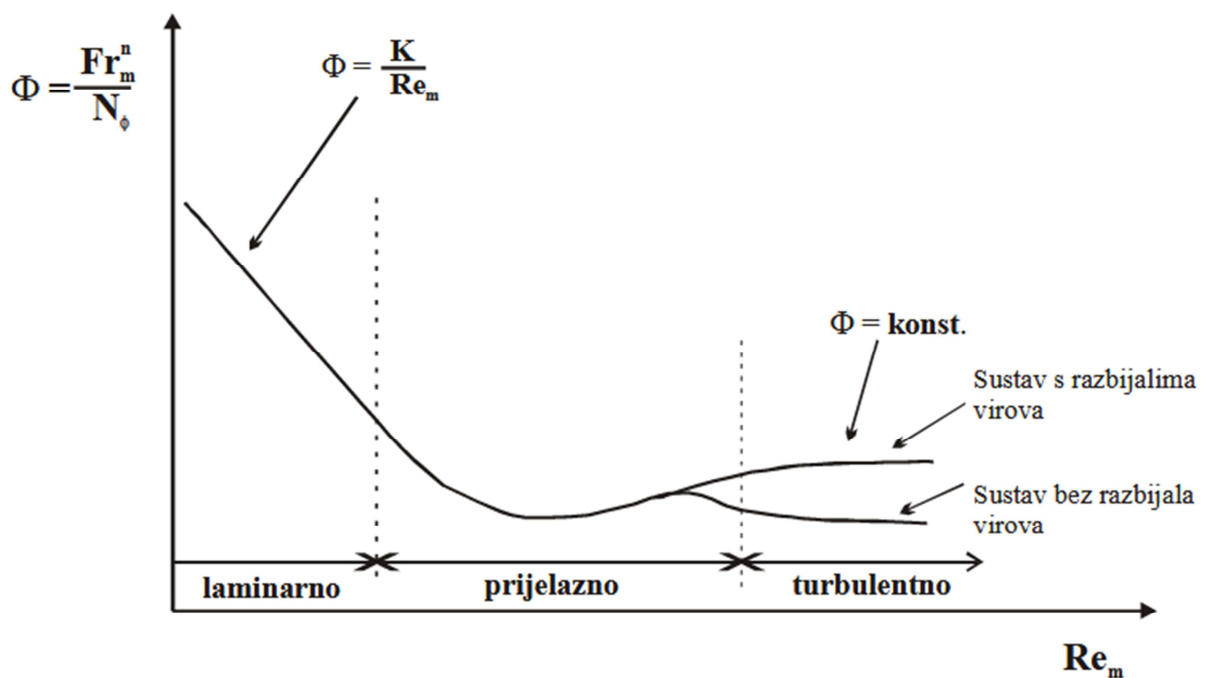
gdje  $\phi$  predstavlja funkciju snage miješanja.

$$n = \frac{a - \log Re}{b} \quad - \quad \begin{array}{l} \text{a i b su konstante karakteristične za svaki tip} \\ \text{miješalice} \end{array} \quad (1.13.1.)$$

U sustavima u kojima ne dolazi do stvaranja virova, kod miješalica s razbijalima virova, utjecaj sile teže je zanemariv i vrijednost Freudove značajke iznosi jedan. Stoga izraz (1.14.) poprima sljedeći oblik:

$$N_p = \phi = k \cdot Re^m \quad (1.14.)$$

Grafički prikaz ovisnosti značajke funkcije snage o Reynoldsovoj značajci predstavlja tzv. krivulju snage (Slika 10.). Svakom obliku, tipu miješala i geometrijskoj konfiguraciji pripada odgovarajuća krivulja. Ukoliko se u literaturi ne može pronaći odgovarajuća krivulja snage, potrebno je provesti eksperimentalna mjerenja i snimiti krivulju za tu geometriju.



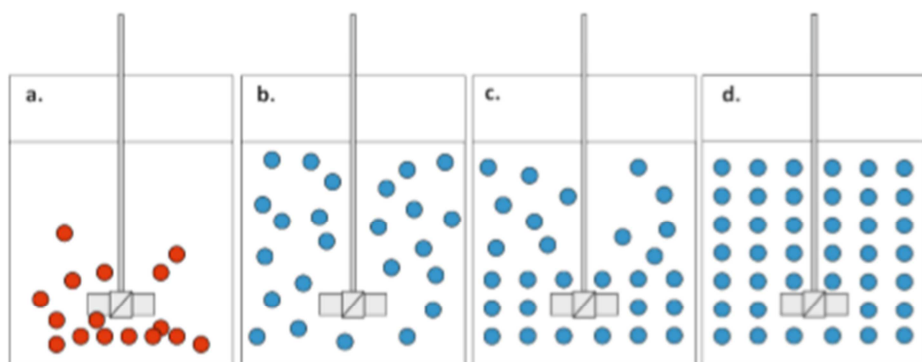
Slika 10. Krivulja snage<sup>27</sup>

### 1.4.3. Miješanje u sustavima čvrsto-kapljevito (suspendiranje)

Postupak suspendiranja čvrstih čestica u kapljevitoj fazi sastavni je dio mnogih operacija koje su vrlo značajne u kemijskoj industriji. Tipični primjeri takvih operacija su procesi otapanja, kristalizacije, precipitacije, adsorpcije, desorpcije, ionske izmjene, te heterogenih katalitičkih procesa.<sup>29</sup> Ova operacija se primjenjuje ukoliko se želi postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u sustavu, pospješiti prijenos tvari i energije te ubrzati kemijska reakcija. U praksi se najčešće provodi suspendiranje tzv. sedimentirajućih čestica, odnosno čestica čija je gustoća veća od gustoće kontinuirane

faze. Osnovni zadatak takvog miješanja je podizanje sedimentirajućih čestica s dna posude i neprestano gibanje u rektorskom volumenu. Međutim, ponekad je potrebno izvršiti suspendiranje plutajućih čestica čija je gustoća manja od gustoće kapljevite faze. U tom slučaju se od procesa miješanja zahtjeva "ugradnja" čestice s površine u masu kapljevine da bi se održala što potpunija homogenizacija sustava.<sup>26</sup> Suspendiranje čvrstih čestica u kapljevini najučinkovitije se provodi u miješalici koja se sastoji od posude za miješanje tzv. Rushtonovih dimenzija u kojoj je visina stupca kapljevine jednaka promjeru posude. Dno posude, zdjelasto ili polukružno, mora osigurati tok kapljevine kako ne bi došlo do stvaranja mrtvih zona. Reaktorska posuda sadrži četiri razbijala virova koji sprječavaju nastajanje vira. Kao miješala koriste se ona koja uzrokuju aksijalni tok kapljevine, odnosno dobru cirkulaciju unutar reaktorskog sustava. Promjer miješala koji se preporuča za ovu konfiguraciju jednak je 1/3 promjera posude za miješanje. Različite operacije zahtijevaju i različite stupnjeve homogenosti suspenzije. Međutim, u većini slučajeva je zadovoljavajuće da su sve čestice suspendirane u kapljevini te da je ostvaren dobar kontakt između čestice i kapljevine.<sup>26</sup> Ovisno o stanju suspendiranih čestica, razlikuju se (Slika 11.):

- stanje nepotpune suspenzije
- stanje potpune suspenzije
- stanje intermedijalne suspenzije
- stanje homogene suspenzije.



*Slika 11. Stanja suspenzije<sup>26</sup>: a) nepotpuna suspenzija, b) potpuna suspenzija, c) intermedijalna suspenzija, d) homogena suspenzija*

**Stanje nepotpune suspenzije** karakterizira prisutnost mirujućih nakupina na dnu posude za miješanje. Važno je napomenuti da sadržaj tih nakupina ne raste s vremenom.

**Stanje potpune suspenzije** čvrstih čestica postiže se u trenutku kad su sve čestice u stanju gibanja, odnosno podignute s dna posude i pri tome ni jedna čestica ne ostaje duže od nekoliko sekunda na dnu posude. Za postizanje takvog stanja potrebno je nariniti kritičnu brzinu vrtnje,  $N_{JS}$ , (eng. *just suspended*) pri kojoj je ostvarena maksimalna kontaktna površina između čvrstih čestica i kapljevine. Stoga je ovaj stupanj suspenzije naročito važan kod procesa u kojem prijenos tvari ima značajnu ulogu. Za definiranje ovog stanja najčešće se koriste vizualne metode među kojima je najpoznatiji **Zwieteringov kriterij** (tzv. kriterij "1s" ili "2s"). Prema ovom kriteriju, stanje potpune suspenzije postiže se pri onoj brzini vrtnje miješala pri kojoj ni jedna čestica ne zaostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. Na temelju eksperimentalnih ispitivanja i dimenzijske analize Zwietering je predložio izraz ovisnosti kritične brzine i radnih parametara:

$$N_{JS} = \frac{s \cdot d_p^{0.2} \cdot \mu_L^{0.1} \cdot (g\Delta\rho)^{0.45} \cdot X^{0.13}}{\rho_L^{0.56} \cdot D^{0.85}} \quad (1.16.)$$

gdje su

$s$  - Zwieteringova konstanta

$D$  - promjer miješala ( $m$ )

$d_p$  - promjer čestice ( $m$ )

$X$  - maseni udio čvrstih čestica u suspenziji

$\mu_L$  - dinamička viskoznost kapljevine ( $Pa \cdot s$ )

$\rho_L$  - gustoća kapljevine ( $kg \ m^{-3}$ )

$g$  - gravitacijska konstanta ( $m \ s^{-2}$ )

$\Delta\rho$  - razlika gustoće čvrste i kapljevite tvari ( $kg \ m^{-3}$ ).

Nedostatak ovog kriterija je njegovo ograničenje u promatranju dna posude, bez utvrđivanja stanja u ostalim dijelovima reakcijskog sustava. Druga vizualna metoda opisuje stanje potpune suspenzije kada se oblak suspenzije podigne na visinu 90 % visine stupca kapljevine, tzv. **Kriterij 0,9H**.

**Stanje intermedijalne suspenzije** postiže se ukoliko se čvrste čestice uopće ne zadržavaju na dnu posude za miješanje čak ni u onom kratkom periodu predviđenom za



stanje potpune suspenzije. Takvi uvjeti se zahtijevaju kod procesa gdje postoji mogućnost aglomeracije čestica (npr. polimerizacijski procesi).<sup>26</sup>

*Stanje homogene suspenzije* se javlja ukoliko su koncentracija i veličina čvrstih čestica jednoliko raspodijeljene u posudi za miješanje. Za postizanje ovog stanja potrebna je znatno veća brzina vrtnje miješala u odnosu na stanje potpune suspenzije.<sup>27</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su slijedeći materijali:

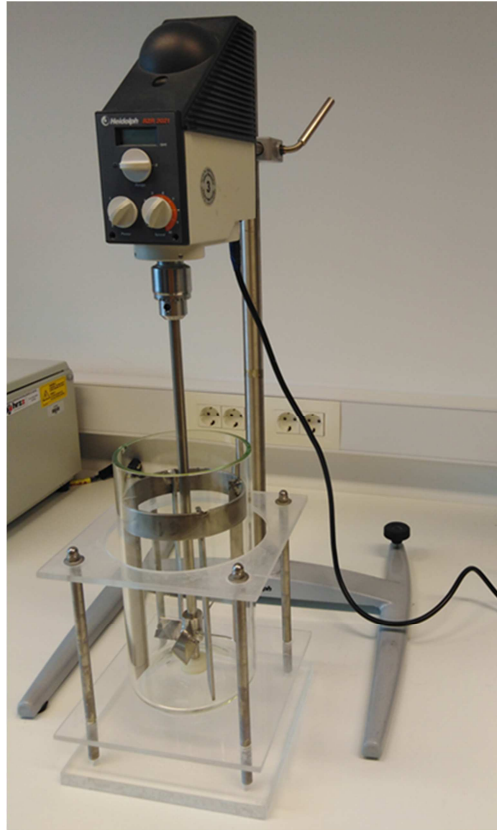
<b>ZEOLIT</b>	<b>13X (NaX)</b>
Proizvođač	Sigma-Aldrich
Omjer Si/Al	1,23
Promjer čestica ( $d_p$ )	0,04-0,05 mm
Gustoća ( $\rho$ )	1,57 g cm <sup>-3</sup>

<b>BAKROVA SOL</b>	<b><math>Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O</math></b>
Proizvođač	Kemika, Zagreb
Molarna masa ( $M_r$ )	241,6 g mol <sup>-1</sup>

## 2.2. Instrumenti i aparatura

U radu su korišteni:

- Kotlasti (šaržni) reaktor i miješalica *Heidolph RZR 2021*



*Slika 12. Kotlasti reaktor i miješalica*

- Centrifuga *Nuve NF 200*



*Slika 13. Centrifuga*

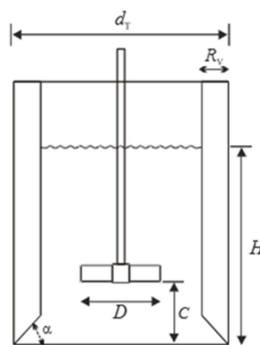
- UV/VIS Spektrofotometar PerkinElmer Lambda 25



*Slika 14. Spektrofotometar*

Kotlasti reaktor u kojem su vršena ispitivanja prikazan je na Slici 12. Sastoji se od staklene posude s ravnim dnom u termostatskoj kupelji kako bi se eksperimenti proveli pri izotermnim uvjetima. Reaktorska posuda termostatirana je na  $27^{\circ}\text{C}$  (300K). Miješalo je postavljeno na pokretnu osovinu koja omogućava reguliranje udaljenosti miješala od dna posude.

Miješalica je izvedena prema standardnoj konfiguraciji (Slika 15.). Promjer posude i visina stupca bili su jednaki ( $d_T=H$ ). Miješalo je bilo postavljeno na trećini visine stupca kapljevine ( $C/H=0,33$ ), odnosno udaljeno 0,024 m od dna posude ( $C$ ). Kod nekih eksperimenata, reaktorski sustav bio je opremljen sa četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_v=1/10 d_T$ ) postavljenih pod kutom od  $90^{\circ}$  u odnosu na stjenku. Razbijala virova postavljenu su tako da s dnom posude zatvaraju kut ( $\alpha$ ) od  $45^{\circ}$  i time sprečavaju stvaranje "mrtvih zona".

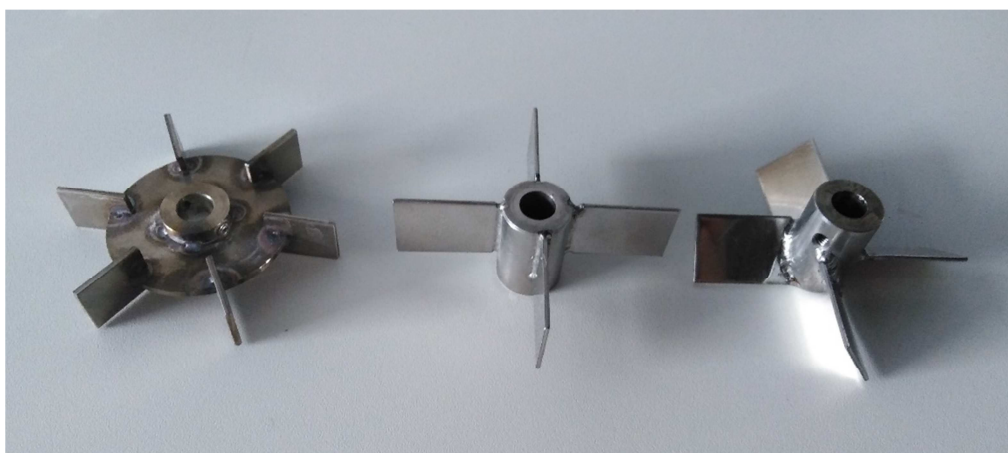


*Slika 15. Shema kotlastog reaktora*

### 2.3. Provedba eksperimenta

Provedeno je sveukupno 6 eksperimenata, koji se mogu podijeliti u dvije serije. Prva serija eksperimenata provedena je u reakcijskom sustavu bez razbijala virova, dok je druga serija eksperimenata obavljena u reaktoru s razbijalima virova. U svakoj seriji eksperimenata, pojedinačno su korištena tri različita tipa miješala promjera 0,080 m (Slika 16.)

- RT - turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama (Rushtonova turbina)
- SBT - turbinsko miješalo s ravnim lopaticama
- PBT - turbinsko miješalo s ravnim lopaticama nagnuto pod kutom od 45°.



*Slika 16. Turbinska miješala: RT, SBT, PBT*

Za lakše predočavanje izvedbe eksperimenta, cjelokupan eksperimentalni rad se može podijeliti u manje cjeline:

#### 1. Priprema materijala

Eksperiment je započet pripremom otopine bakrove soli,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , otapanjem određene količine krute tvari u destiliranoj vodi. Ukupno je pripremljeno 10 L otopine bakrove soli.

Zeolit, NaX, prethodno je pripremljen mljevenjem i prosijavanjem, a u radu su korištene čestice zeolita veličine od 40 do 50  $\mu\text{m}$ .

## 2. Određivanje stanja potpune suspenzije i njezinih parametara

U ovom dijelu eksperimenta određena je minimalna brzina vrtnje miješala ( $N_{JS}$ ), odgovorna za postizanje stanja potpune suspenzije, vizualnom metodom temeljem Zwieteringovog kriterija. Prema tom kriteriju, stanje potpune suspenzije postiže se u trenutku kada su sve čestice u stanju gibanja i ne zadržavaju se na dnu posude duže od 1 s.

Eksperiment je proveden u staklenom reaktoru (Slika 12.). Reaktor je postavljen na uzdignuto postolje, a ispod njega se nalazilo ogledalo zbog lakšeg vizualnog praćenja. Tijekom mjerenja korištena je miješalica *Heidolph RZR 2021* kojom se regulira brzina okretanja miješala, koja se postepeno povećava sve dok se ne postigne stanje suspenzije u kojem su sve čestice zeolita u stanju gibanja i ne zadržavaju se na dnu posude duže od 1 s. Miješanje suspenzije provedeno je za svaki tip miješala u reaktoru s i bez pregrada. Svako mjerenje izvršeno je najmanje deset puta zbog subjektivnosti metode te se uzima srednja vrijednost. Potom je pri stanju potpune suspenzije određen zakretni moment ( $\tau$ ), a kasnije i utrošak snage miješala ( $P_{JS}$ ). Izraz prema kojemu je izračunata snaga miješala dan je sljedećom jednadžbom:

$$P = \tau \cdot 2\pi \cdot N_{JS,sr} \quad (2.1.)$$

## 3. Ionska izmjena bakra na zeolitu NaX

Svi eksperimenti su izvedeni u aparaturi opisanoj u poglavlju 2.2. pojedinačno korištenjem triju različitih miješala (PBT, SBT, RT). Ispitivanja su provedena miješanjem 6,5 g zeolita u 1,3 L otopine bakrovog(II) nitrata. Za primijenjeni tip miješala "narinuta" je prethodno određena minimalna brzina vrtnje miješala ( $N_{JS}$ ). Za vrijeme procesa ionske izmjene, uzimani su uzorci suspenzije volumena 9 ml. Svaki od uzoraka je centrifugiran u centrifugi *Nuve NF 200*. Otopina iznad taloga je dekantirana i filtrirana.

## 4. Analiza uzoraka

U uzorcima filtrata određivala se koncentracija bakrovih iona pomoću UV/Vis spektrofotometra *PerkinElmer Lambda 25*. Zraka svjetlosti propušta se kroz analizirani uzorak te uređaj detektira razliku intenziteta upadnog i propuštenog svjetla, pomoću čega određuje transmitaciju (udio svjetlosti koju je uzorak propustio) odnosno

apsorbanciju (udio svjetlosti koju je apsorbirala vrsta prisutna u uzorku). Intenzitet apsorbiranog zračenja proporcionalan je koncentraciji tvari koja se određuje prema Lambert-Beerovom zakonu. Uzorci su stavljeni u kvarcne kivete i kroz njih je propuštena svjetlost valne duljine ( $\lambda$ ) od 810 nm.



### 2.3.1. Obrada eksperimentalnih podataka

Količina vezanih bakrovih iona na zeolitu u trenutku  $t$ , izračuna se prema relaciji:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (2.2.)$$

gdje je

$c_0$  - početna koncentracija bakrovih iona u otopini ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$c_t$  - koncentracija bakrovih iona u otopini u vremenu  $t$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$V$  - volumen otopine (L)

$m$  - masa zeolita (g).

Dobiveni eksperimentalni podaci obrađeni su u matematičkom programskom paketu Matchad 15. Ovim programom provedena je i kinetička analiza. Za procjenu slaganja eksperimentalnih podataka s modelima korišten je korijen iz srednjeg kvadrata greške, RMSE:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{(n-2)} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad (2.3.)$$

gdje je  $n$  - broj eksperimentalnih točaka

$y_e$  - eksperimentalni podatak

$y_t$  - vrijednost dobivena modelom.

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

### 3.1. Određivanje parametara miješanja

U tablici 3.1. prikazani su rezultati parametara miješanja.

Miješala		SBT		PBT		RT	
Korištenje razbijala virova		○	+	○	+	○	+
$N_{JS}$ ( $o\ min^{-1}$ )	1	53	134	72	244	44,5	113
	2	53	130	68	242	41	112,5
	3	54	129	68	244	43	111
	4	55	135	64	241	41	111
	5	55	131	65	243	42	110,5
	6	52	129	67	244	42	110,5
	7	52	119	66	241	41	112
	8	55	131	64	243	40,5	111,5
	9	53	123	65	242	40	110
	10	52	125	64	243	41	110
Srednja vrijednost $N_{JS,SR}$ ( $o\ min^{-1}$ )		53	129	66	243	42	111
Zakretni moment	$\tau$ (N cm)	0,5	2	0,5	3	0	1
Utrošak snage	$P_{JS}$ (W)	0,0277	0,2702	0,0346	0,7634	0	0,1162

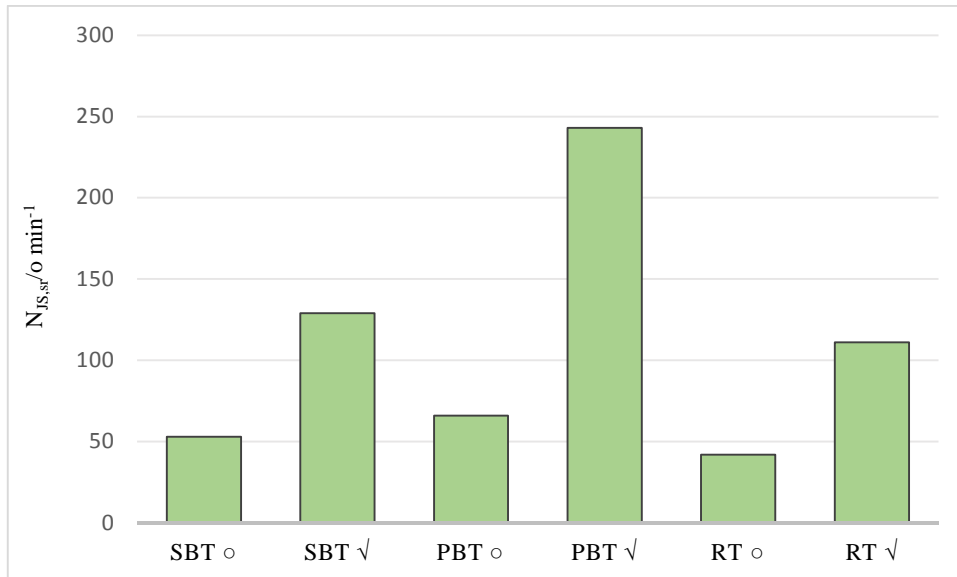
Značenje kratica miješala navedenih u tablici i grafovima:

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

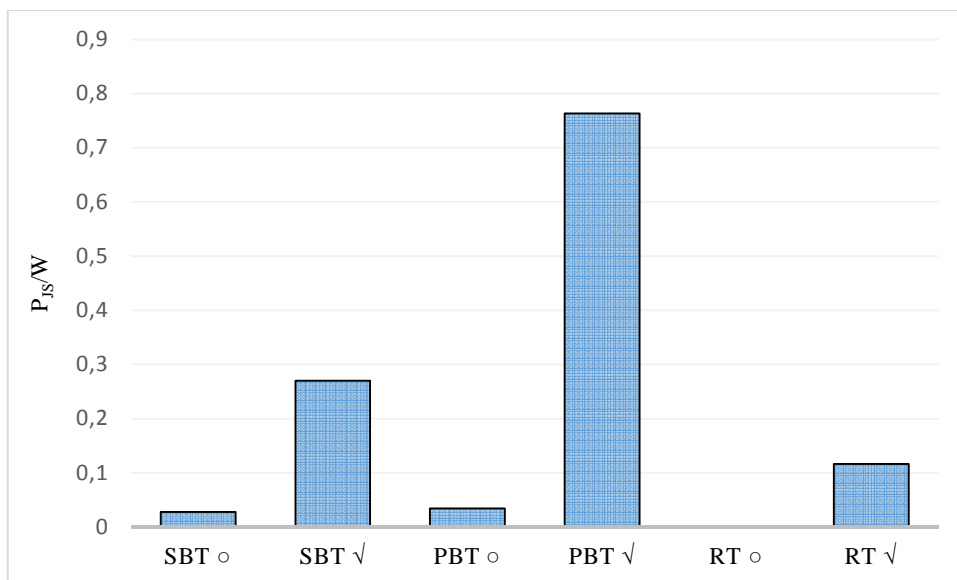
Značenje simbola:

- u tablici: ○ - reaktor bez pregrada, + - reaktor s pregradama
- u grafovima: ○ - reaktor bez pregrada, √ - reaktor s pregradama

Na slikama 17. i 18. grafički su prikazani parametri miješanja  $N_{JS, sr}$  i  $P_{JS}$  za sve geometrije reaktorskog sustava.



*Slika 17. Ovisnost minimalne brzine vrtnje miješala o vrsti miješala*



*Slika 18. Ovisnost utroška snage o vrsti miješala*

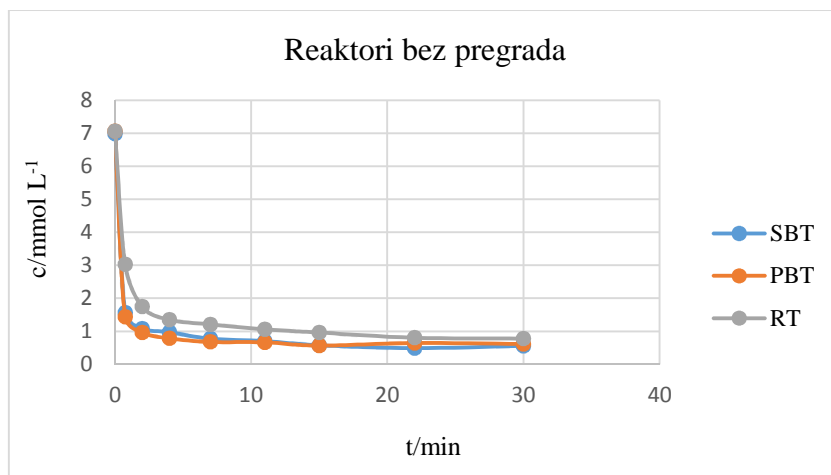
Minimalna brzina vrtnje miješala određena je temeljem Zwieteringovog kriterija "1s". Za svaku geometriju reaktorskog sustava napravljeno je 10 mjerenja te su uzete srednje vrijednosti minimalne brzine vrtnje miješala,  $N_{JS,sr}$ .

Analizom rezultata prikazanih na Slici 17. uočava se manja vrijednost minimalne brzine vrtnje miješala ( $N_{JS,sr}$ ) u reaktorskim sustavima bez razbijala virova za svaki tip miješala i nema značajne razlike u pogledu dobivene vrijednosti  $N_{JS,sr}$ . U reaktorima s razbijalima virova  $N_{JS,sr}$  je znatno veća u odnosu na reaktore bez razbijala virova, kod PBT miješala razlika je više nego trostruko veća. Uspoređujući vrijednosti  $N_{JS,sr}$  u reaktorima s razbijalima virova, za PBT miješalo je potrebna znatno veća brzina vrtnje miješala kako bi se postiglo stanje potpune suspenzije u odnosu na SBT i RT miješalo. Razlog ovako visokoj vrijednosti  $N_{JS-a}$  je nemogućnost razvijanja aksijalnog toka kapljevine zbog male udaljenosti između lopatica miješala i razbijala virova, odnosno stjenke reaktora.

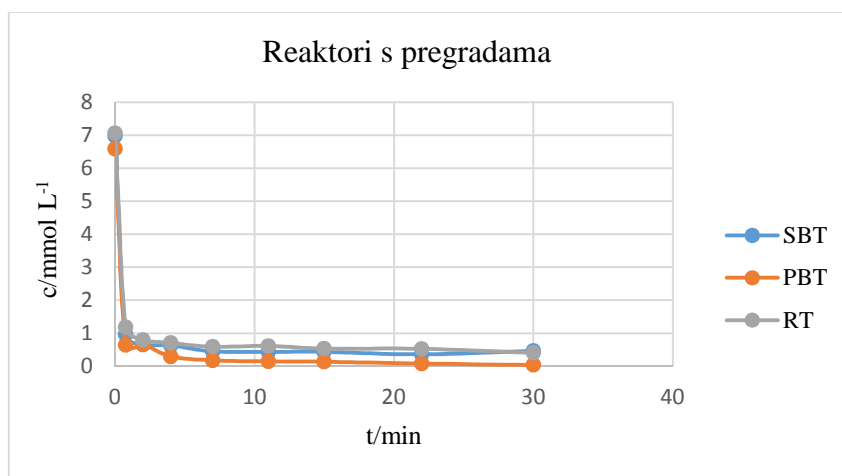
Iz poznate vrijednosti  $N_{JS,sr}$  izmjeren je zakretni moment te je izračunat utrošak snage prema izrazu 2.1. Iz tog izraza je vidljivo da utrošak snage raste porastom brzine vrtnje miješala. Valja spomenuti kako je vrijednost  $N_{JS,sr}$  za RT miješalo bez pregrada toliko mala da je vrijednost izmjerenog zakretnog momenta jednaka nuli. Stoga je i utrošak snage prema izrazu 2.1. jednak nuli. Općenito, u reaktoru bez razbijala virova utrošak snage je znatno manji za svaki tip miješala za razliku od reaktora u kojima su postavljena razbijala virova. Ova razlika vidljiva je na Slici 18.

### 3.2. Ionska izmjena

Koncentracija bakrovih iona u uzorcima određena je spektrofotometrijskom metodom, nakon čega je izračunata i količina vezanih bakrovih iona na zeolitu prema izrazu 2.2.

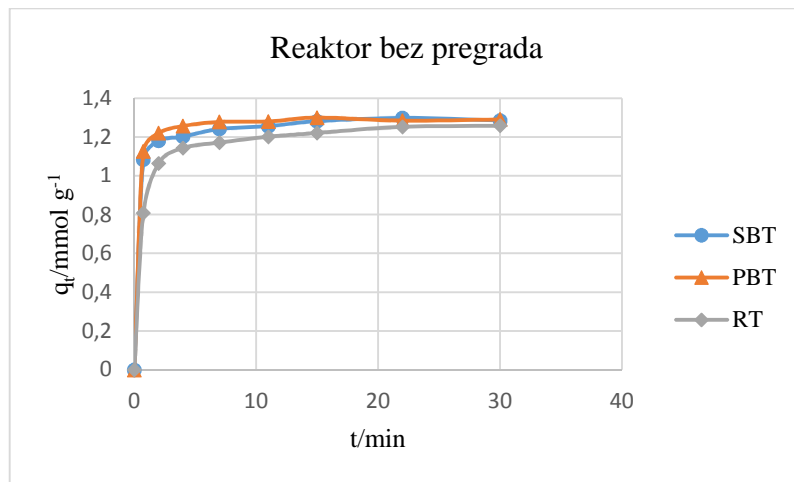


*Slika 19. Ovisnost koncentracije bakrovih iona u otopini s vremenom obzirom na vrstu miješala u reaktoru bez pregrada*

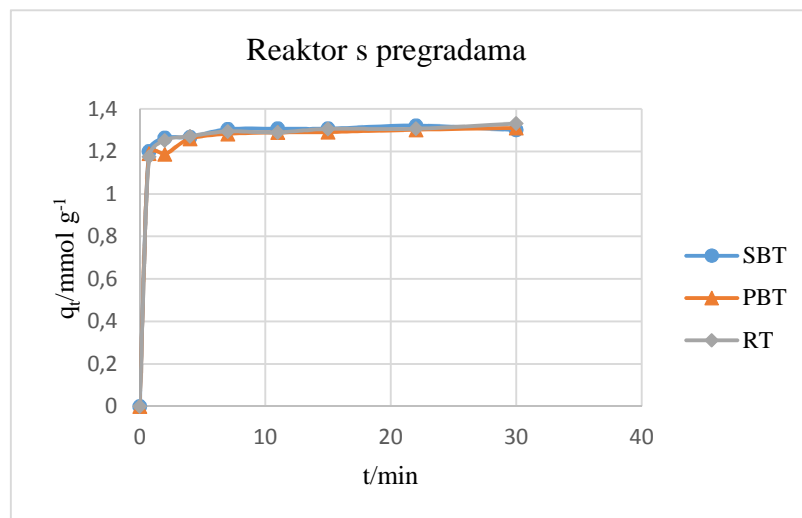


*Slika 20. Ovisnost koncentracije bakrovih iona u otopini s vremenom obzirom na vrstu miješala u reaktoru s pregradama*

Slika 19. i 20. prikazuju promjenu koncentracije bakrovih iona u otopini s vremenom za sve provedene eksperimente. Karakteristika svake  $c-t$  krivulje je nagli pad koncentracije bakrovih iona u prvom periodu ionske izmjene, nakon čega s vremenom prelazi u postupan, a kasnije i neznatan pad koncentracije.



**Slika 21.** Usporedba količine bakra vezanog na zeolitu primjenom različitih vrsta miješala u reaktoru bez pregrada



**Slika 22.** Usporedba količine bakra vezanog na zeolitu primjenom različitih vrsta miješala u reaktoru s pregradama

Grafički prikazi na slikama 21. i 22. su dani kako bi se pratio utjecaj vremena kontakta zeolita NaX s otopinom bakrovih iona uz miješanje provedeno različitim tipovima miješala u reaktoru s i bez razbijala virova. Karakteristika svake  $q_t$ - $t$  krivulje je nagli porast količine izmijenjenog bakra u prvom periodu ionske izmjene, nakon čega nagli porast prelazi u postepeni dok se ne uspostavi ravnoteža. Analizirajući Slike 21.-22. vidljivo je da nema razlike u količini vezanog bakra za različiti tip miješala u reaktoru s razbijalima virova u odnosu na reaktor bez razbijala virova.

### 3.2. Analiza kinetičkih podataka

Kinetička analiza provodi se u cilju pronalaženja kinetičkog modela koji će najbolje odgovarati eksperimentalnim podacima. Također, svrha korištenja kinetičkog modela je kako bi se utvrdilo koji od procesa (unutarfazna difuzija, međufazna difuzija, ionska izmjena) kontrolira kinetiku izmjene.

Eksperimentalni podaci testirani su na kinetičkim modelima. Ritchiev model je primijenjen za nelinearnu regresijsku analizu, dok je za linearnu regresijsku analizu (metodu najmanjeg kvadrata) korišten Weber-Morrisov model. Kao kriterij slaganja modela s eksperimentalnim podacima korišten je korijen iz srednjeg kvadrata greške, RMSE.

Dobiveni eksperimentalni rezultati su analizirani u matematičkom programu MATCHAD 15, a prikazani su u tablicama 3.2.-3.5.

Tablica 3.2. Prikaz rezultata kinetičke analize za eksperimentalne podatke dobivene za SBT miješalo.

SBT			
Korištenje razbijala virova		○	+
$N_{JS,sr}, o min^{-1}$		53	129
RITCIEV MODEL	$q_e, mmol g^{-1}$	1,281	1,307
	$k, g mmol^{-1} min^{-1}$	6,746	14,704
	RMSE	0,019	0,012
WEBER- MORRISOV MODEL	$k_d, mmol g^{-1} min^{-1/2}$	0,154	0,145
	$I$	0,678	0,749
	RMSE	0,329	0,363



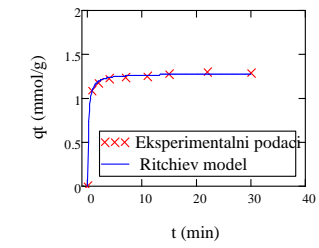
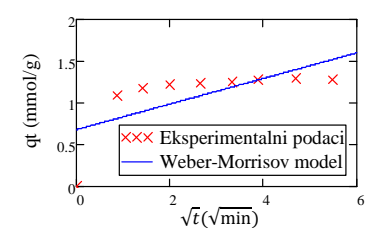
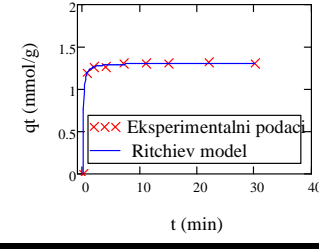
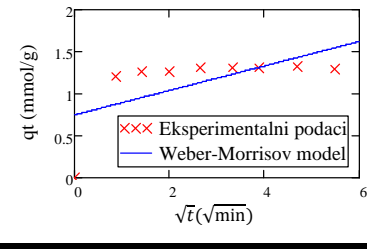
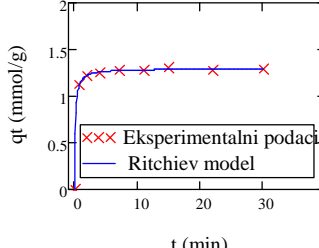
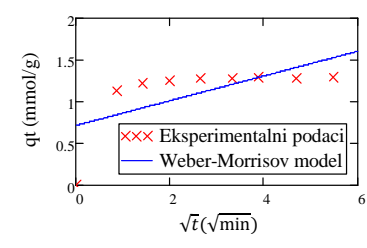
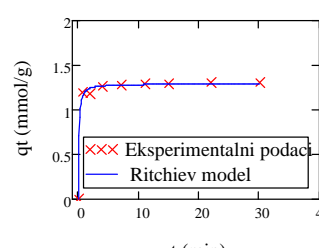
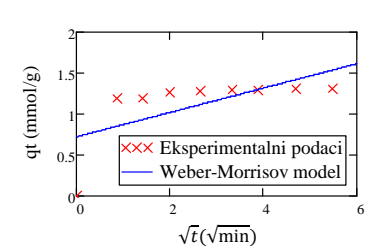
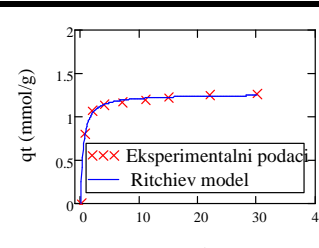
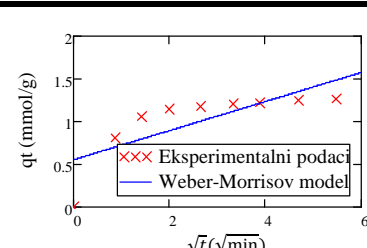
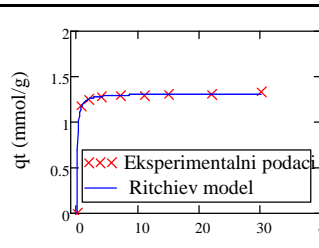
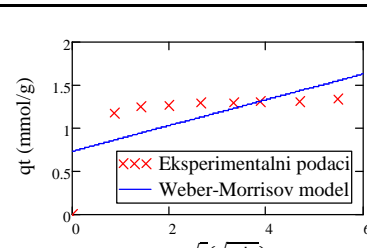
Tablica 3.3. Prikaz rezultata kinetičke analize za eksperimentalne podatke dobivene za PBT miješalo.

PBT			
Korištenje razbijala virova		○	+
$N_{JS,sr}$ , $o\ min^{-1}$		66	243
RITCIEV MODEL	$q_e$ , $mmol\ g^{-1}$	1,297	1,295
	$k$ , $g\ mmol^{-1}\ min^{-1}$	8,642	12,043
	RMSE	0,006199	0,025
WEBER- MORRISOV MODEL	$k_d$ , $mmol\ g^{-1}\ min^{-1/2}$	0,148	0,149
	$I$	0,715	0,722
	RMSE	0,347	0,35

Tablica 3.4. Prikaz rezultata kinetičke analize za eksperimentalne podatke dobivene za RT miješalo.

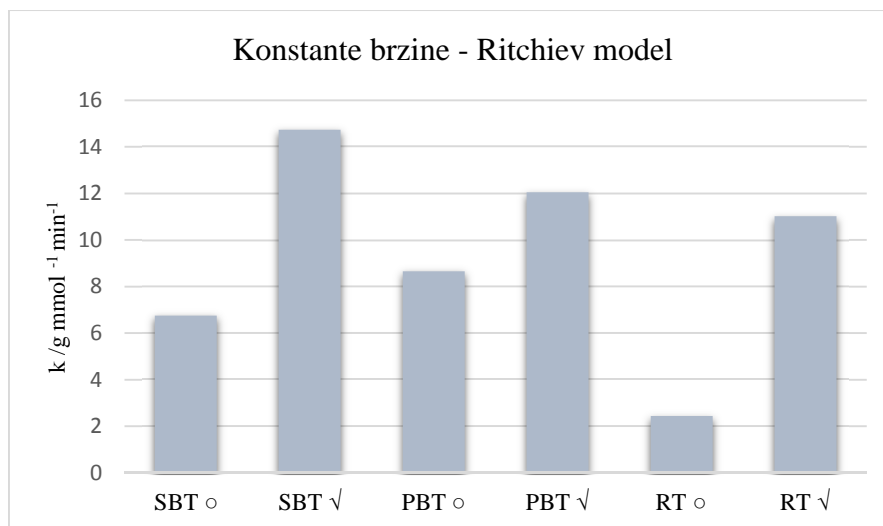
RT			
Korištenje razbijala virova		○	+
$N_{JS,sr}$ $o\ min^{-1}$		42	111
RITCIEV MODEL	$q_e$ , $mmol\ g^{-1}$	1,261	1,312
	$k$ , $g\ mmol^{-1}\ min^{-1}$	2,423	11,028
	RMSE	0,014	0,011
WEBER- MORRISOV MODEL	$k_d$ , $mmol\ g^{-1}\ min^{-1/2}$	0,170	0,149
	$I$	0,554	0,733
	RMSE	0,280	0,355

Tablica 3.5. Usporedba slaganja Ritchievog i Weber-Morrisovog modela s eksperimentalnim podacima

		RITCHIE	WEBER-MORRIS
SBT	○		
	√		
PBT	○		
	√		
RT	○		
	√		

Weber-Morrisov model je korišten kako bi se ispitalo definira li proces difuzije ukupnu brzinu kemijske reakcije. Osim toga, pomoću Weber-Morrisova modela može se odrediti koji od procesa difuzije (unutarfazna ili međufazna difuzija) kontrolira kinetiku procesa. Metodom linearne regresije dobiven je pravac te je iz grafičkog prikaza i izračunate RMSE vrijednosti vidljivo odstupanje modela od eksperimentalnih podataka.

Ritchiev model se koristi kako bi se utvrdilo je li sam proces ionske izmjene kontrolira ukupnu brzinu kemijske reakcije. Metodom nelinearne regresije dobivena je krivulja i njeno slaganje s eksperimentalnim podacima je prihvatljivo. Dokaz je izrazito niska RMSE vrijednost Ritchievog modela, za svaki od provedenih eksperimenata. Osnova pretpostavke ovog modela da je ionska izmjena reakcija drugog reda ( $n=2$ ), što znači da se ionska izmjena odvija na način da se dva iona natrija iz zeolita NaX izmjenjuju s jednim ionom bakra. Sagledavajući konstante brzine kemijske reakcije Ritchievog modela, vidljivo je da su veće u reaktoru s razbijalima virova za svaki tip miješala. Najveća vrijednost konstante brzine je kod SBT miješala u reaktoru s razbijalima virova, dok je najmanja vrijednost kod RT miješala bez razbijala virova (Slika 23.) što znači da se ionska izmjena odvija brže u reaktoru s razbijalima virova.



**Slika 21.** Ovisnost konstante brzine kemijske reakcije o tipu miješala

#### **4. ZAKLJUČCI**

U ovom radu izučavan je proces ionske izmjene bakra na NaX zeolitu korištenjem različitih tipova miješala u reaktoru s i bez razbijala virova. Na temelju dobivenih i izračunatih eksperimentalnih podataka mogu se izvesti sljedeći zaključci:

#### *Utjecaj tipa miješala na postizanje stanja potpune suspenzije*

- U reaktoru bez razbijala virova potrebno je primijeniti manje brzine vrtnje miješala u odnosu na reaktor s razbijalima virova.
- U reaktoru s razbijalima virova za PBT miješalo je potrebna znatno veća brzina vrtnje miješala u odnosu na SBT i RT miješalo, dok u reaktoru bez razbijala virova nema velikih razlika u brzini vrtnje miješala sagledavajući sva 3 tipa miješala.
- Povećanjem brzine vrtnje miješala raste i utrošak snage.
- Na temelju iznesenih činjenica, zaključuje se da je primjena RT miješala u reaktoru bez razbijala virova najpogodnija za postizanje stanja potpune suspenzije zbog malog utroška energije. S druge strane, PBT miješalo predstavlja veliki gubitak energije za provedbu ovog procesa.

#### *Proces ionske izmjene*

- Izmjena iona bakra u početnom periodu je vrlo brza, nakon čega brza izmjena prelazi u postupnu do uspostave ravnoteže.
- Veće brzine reakcije postižu se u reaktoru s razbijalima virova za svaki tip miješala.

#### *Kinetička analiza*

- Ritchiev model je pokazao najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima i prema ovom modelu ukupnu brzinu kemijske reakcije kontrolira sam proces ionske izmjene.
- Prema Ritchievom modelu proces ionske izmjene je reakcija drugog reda gdje se dva iona natrija ( $\text{Na}^+$ ) izmjenjuju s jednim ionom bakra ( $\text{Cu}^{2+}$ ) iz okolne otopine.
- Konstanta brzine kemijske reakcije veća je u reaktoru s razbijalima virova, a najveća kod SBT miješala.

## **LITERATURA**

1. <https://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/an/an20/an20-7/an20-702.html>  
(2.12.2018.)
2. *J. D. Sherman*, Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves  
Proc, Natl. Acad. Sci. USA, **96** (1999) 3471-3478.
3. <https://www.gemsociety.org/article/mordenite-jewelry-and-gemstone-information>; <http://www.minerals.cz/analcim3.html#gallery-1>;  
<https://www.dakotamatrix.com/products/12006/ferrierite-mg#!prettyPhoto>;  
<http://www.zeolitecollection.eu/occurrences/Europe/Deutschland/Kaiserstuhl/Limberg/Phillipsite.html> (4.12.2018.)
4. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan- Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanta grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449-458.
5. [https://www.vistec.ac.th/frontier\\_research/research\\_profile.php?u=U035](https://www.vistec.ac.th/frontier_research/research_profile.php?u=U035)  
(20.12.2018.)
6. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, *Kem. Ind.* **43** (1994) 457-489.
7. *P. Sidheswaran, A. N. Bhat*, Impact of zeolitic water content on exchange of calcium ions, *Thermochim. Acta* **298** (1997) 55-58.
8. *J. W. Carey, D. L. Bish*, Equilibrium in the clinoptilolite - H<sub>2</sub>O system, *Amer. Mineral.* **81** (1996) 952-962.
9. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2014.
10. *T. Kovačević, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu (18.01.2019.)
11. *F. Helfferich*, Ion exchange, McGraw-Hill Inc. New York, 1962.
12. *Sandra Svilović*, Studij kinetike ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2009.
13. Technical billetin, Zeolite a versatile air pollutant adsorber, EPA 456/F-98-004, July 1998.
14. *M. W. Ackley, S. U. Rege, H. Saxena*, Review Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Micropor. Mesopor. Mater.* **61** (2003) 25-42.
15. *L. Foglar, M. Šiljeg*, Application of zeolites for removal and microbial degradation of different water pollutants, *Handbook of Zeolites: Structure, Properties,*

and Applications, T. W. Wong (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, Basel, (2009) 417-437.

16. D. Kalló, Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment, *Rev. Mineral. Geochem.*, **45** (2001) 519-550.

17. F. Helfferich, Ion exchange, McGraw-Hill Inc. New York, 1962.

18. J. I. Dávila-Rangel, M. Solache-Ríos, V. E. Badillo-Almaraz, Comparison of three Mexican aluminosilicates for the sorption of cadmium, *J. Radioanal Nucl. Chem.*, Vol. **267**, No. 01, (2006) 139-145.

19. Zdenko Lončarić, Imre Kadar, Zorica Jurković, Vlado Kovačević, Brigita Popović, Krunoslav Karalić, Proceedings of 47th Croatian and 7th International Symposium on Agriculture, 14-23.

20. T. Sofilić, Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak (2014) 15-17.

21. [https://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi\\_misljenje=39](https://www.hah.hr/pregled-upisnika/?preuzmi_misljenje=39) (15.01.2019.)

22. Oghenerobor Benjamin Akpor, Gladys Onolunose Ohiobor, Tomilola Debby Olaolu, Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effects and remediation, *Advances in Bioscience and Bioengineering*. Vol. **2**, No. 4, (2014) 37-43.

23. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija (II dio), deveto izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 1078-1078.

24. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/spojevi.html> (20.01.2019.)

25. G. Matijašić, Jedinične operacije u Ekoinženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2016.

26. M. Čosić, Mehaničke i toplinske operacije, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2017

27. M. Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, Vol.2, Hinus, Zagreb, 2003., str. 120-133.

28. R. Stipišić, Tehnološke operacije, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2016.

29. E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta, Handbook of industrial mixing science and practice, USA, 2003, 543-565.