

Utjecaj brzine vrtnje SBT miješala na sorpciju bakra na zeolitu u šaržnom reaktoru

Herceg, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:177210>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA SORPCIJU BAKRA NA
ZEOLITU U ŠARŽNOM REAKTORU**

ZAVRŠNI RAD

ANA HERCEG

Matični broj: 1310

Split, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

**UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA SORPCIJU BAKRA NA
ZEOLITU U ŠARŽNOM REAKTORU**

ZAVRŠNI RAD

ANA HERCEG

Matični broj: 1310

Split, srpanj 2021.

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

**IMPACT OF SBT IMPELLER SPEED ON COPPER SORPTION ON ZEOLITE
IN A BATCH REACTOR**

BACHELOR THESIS

ANA HERCEG

Parent number: 1310

Split, July 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski sveučilišni studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

Mentor: prof. dr. sc. Sandra Svilović

Pomoć pri izradi: Anita Bašić, dipl. ing.

UTJECAJ BRZINE VRTNJE SBT MIJEŠALA NA SORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU U ŠARŽNOM REAKTORU

Ana Herceg, 1310

Sažetak:

Ovim je radom ispitana kinetika sorpcije iona bakra na zeolitu NaX i utrošak snage miješanja pri četiri različite brzine vrtnje SBT miješala pri konstantnoj temperaturi suspenzije. Izvor iona bakra bila je otopina pripremljena otapanjem odgovarajuće mase $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Korištene su čestice zeolita NaX srednjeg promjera 0,0565 mm. Eksperimenti su provedeni u šaržnom reaktoru izrađenom od stakla opremljenome s razbijalima virova i SBT miješalom. Dobiveno vrlo dobro slaganje kinetičkih eksperimentalnih podataka s Blanchardovim, odnosno neslaganje istih s Weber -Morrisovim modelom, ukazuje da je reakcija najsporiiji korak procesa, odnosno da ispitivana reakcija sorpcije iona bakra na zeolitu NaX prati kinetiku drugog reda.

Ključne riječi: SBT miješalo, sorpcija, zeolit NaX, kinetika

Rad sadrži: 37 stranica, 18 slika, 3 tablice, 40 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenika za obranu:

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

Datum obrane: 26. srpnja 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate university study of Chemical Technology, Orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

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

Mentor: PhD Sandra Svilović, full prof.

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

IMPACT OF SBT IMPELLER SPEED ON COPPER SORPTION ON ZEOLITE IN A BATCH REACTOR

Ana Herceg, 1310

Abstract:

In this work, the sorption kinetics of copper ions on zeolite NaX and the mixing power consumption at four different SBT impellers speed and constant suspension temperature has been studied. The source of copper ions was a solution prepared by dissolving the appropriate mass of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The zeolite NaX particles with a mean particle diameter of 0.0565 mm were used. The experiments were carried out in a glass batch reactor equipped with baffles and the SBT impeller. Very good agreement of the kinetic experimental data with Blanchard's and deviation from the Weber - Morris model were obtained indicating that the reaction is the slowest step of the process and that the reaction of copper ion sorption on zeolite NaX follows the second order kinetics.

Keywords: SBT impeller, sorption, NaX zeolite, kinetics

Thesis contains: 37 pages, 18 figures, 3 tables, 40 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|----------------|
| 1. Ladislav Vrsalović – PhD, full prof. | - chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek – PhD, assistant prof. | - member |
| 3. Sandra Svilović – PhD, full prof. | - supervisor |

Defence date: July 26, 2021

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

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

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sandri Svilović i asistentici Aniti Bašić dipl. ing. na uvijek ugodnoj atmosferi i savjetima pri izradi ovog rada.

Hvala mojim prijateljima i kolegama na lijepim uspomenama i pruženoj podršci tijekom studiranja, a posebno hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj ljubavi, podršci i vjeri u mene.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pripremiti otopinu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ poznate množinske koncentracije
- Odrediti najmanju brzinu vrtnje miješala pri kojoj su sve čestice zeolita suspendirane
- Odrediti utrošak snage miješanja pri najmanjoj brzini vrtnje miješala potrebnog za postizanje stanja potpune suspenzije te pri brzinama vrtnje miješala koje odgovaraju 70%, 90% i 120% njene vrijednosti
- Provesti sorpciju bakra na zeolitu NaX u šaržnom reaktoru opremljenom razbijalima virova i SBT miješalom pri različitim brzinama vrtnje miješala uz uzimanje uzoraka reakcijske smjese u definiranim vremenskim intervalima
- Izvršiti analizu kinetičkih eksperimentalnih podataka pomoću Blanchardovog i Weber - Morrisovog modela

SAŽETAK

Ovim je radom ispitana kinetika sorpcije iona bakra na zeolitu NaX i utrošak snage miješanja pri četiri različite brzine vrtnje SBT miješala pri konstantnoj temperaturi suspenzije. Izvor iona bakra bila je otopina pripremljena otapanjem odgovarajuće mase $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Korištene su čestice zeolita NaX srednjeg promjera 0,0565 mm. Eksperimenti su provedeni u šaržnom reaktoru izrađenom od stakla opremljenome s razbijalima virova i SBT miješalom. Dobiveno vrlo dobro slaganje kinetičkih eksperimentalnih podataka s Blanchardovim, odnosno neslaganje istih s Weber - Morrisovim modelom, ukazuje da je reakcija najsporiji korak procesa, odnosno da ispitivana reakcija sorpcije iona bakra na zeolitu NaX prati kinetiku drugog reda.

Ključne riječi: SBT miješalo, sorpcija, zeolit NaX, kinetika

SUMMARY

In this work, the sorption kinetics of copper ions on zeolite NaX and the mixing power consumption at four different SBT impellers speed and constant suspension temperature has been studied. The source of copper ions was a solution prepared by dissolving the appropriate mass of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The zeolite NaX particles with a mean particle diameter of 0.0565 mm were used. The experiments were carried out in a glass batch reactor equipped with baffles and the SBT impeller. Very good agreement of the kinetic experimental data with Blanchard's and deviation from the Weber - Morris model were obtained indicating that the reaction is the slowest step of the process and that the reaction of copper ion sorption on zeolite NaX follows the second order kinetics.

Keywords: SBT impeller, sorption, NaX zeolite, kinetics

Sadržaj

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. ZEOLITI	3
1.1.1. Struktura zeolita	3
1.1.2. Svojstva zeolita	5
1.1.3. Sintetski zeoliti	5
1.1.3.1. NaX zeolit	7
1.2. ADSORPCIJA I IONSKA IZMJENA	8
1.2.1. Adsorpcija	8
1.2.2. Ionska izmjena	9
1.2.3. Adsorpcijska i ionskoizmjenjivačka svojstva zeolita	10
1.3. MIJEŠANJE	10
1.3.1. Sustav za miješanje	11
1.3.2. Tipovi miješala	11
1.3.3. Snaga miješanja	13
1.3.4. Suspendiranje	14
1.4. KINETIČKI MODELI	15
1.4.1. Weber - Morrisov model	15
1.4.2. Blanchardov model	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1. INSTRUMENTI I MATERIJALI	19
2.1.1. Laboratorijski instrumenti i aparatura	19
2.1.2. Kemikalije	21
2.1.3. Postupak rada	21
3. REZULTATI I RASPRAVA	23
3.1. ODREĐIVANJE UTROŠKA SNAGE	24

3.2.	EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODATCI	26
3.3.	ANALIZA KINETIKE IONSKE IZMJENE	27
4.	ZAKLJUČAK	31
5.	LITERATURA	33

UVOD

Zeoliti predstavljaju skupinu mekih, bijelih alumosilikatnih minerala trodimenzionalne strukture međusobno povezanih tetraedara, koju uglavnom izgrađuju atomi aluminijske, silicijске i kisika. Zbog adsorpcijskih, katalitičkih i ionskoizmjenjivačkih svojstava zeolita primjenjuju se sve češće, ponajviše u zaštiti okoliša.

U ovom radu praćena je kinetika sorpcije iona bakra na zeolitu NaX potpomognuta miješanjem, preciznije suspendiranjem čestica zeolita NaX u otopini iona bakra u šaržnom reaktoru. Korišćeno je turbinsko miješalo s ravnim lopaticama tzv. SBT miješalo.

Cilj rada bio je ispitati kinetiku sorpcije iona bakra na zeolitu NaX pri različitim brzinama vrtnje miješala analizom eksperimentalnih podataka Blanchardovim i Weber - Morrisovim kinetičkim modelom.

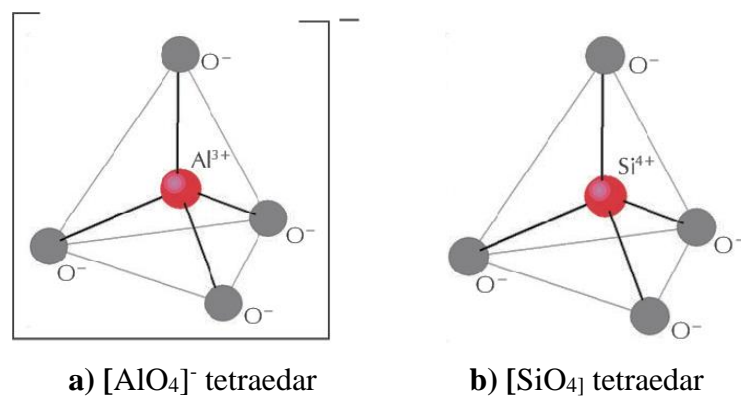
1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

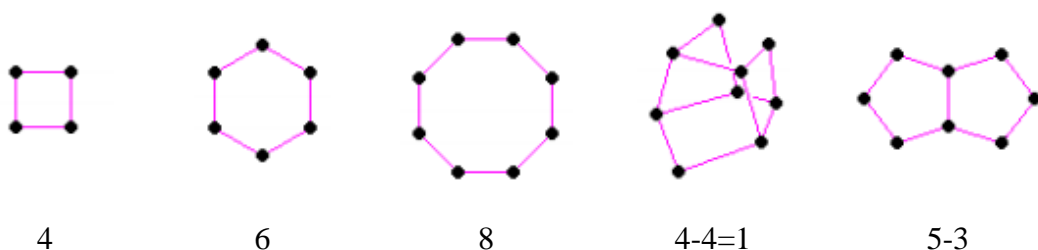
Zeoliti, poznati i kao molekulska sita, hidratizirani su alumosilikatni spojevi koji mogu biti prirodnog, najčešće hidrotermalnog i vulkanskog podrijetla, ili sintetskog podrijetla.¹ Specifična prostorno-mrežna struktura, koju čine $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedri spojeni preko atoma kisika, čini zeolite jedinstvenima budući da su oblik i veličina njihovih šupljina i kanala, točno definirani za pojedinu vrstu zeolita.²

1.1.1. Struktura zeolita

Kod zeolita se razlikuju primarne, sekundarne i tercijarne strukturne jedinice. Primarne strukturne jedinice (Slika 1) predstavljaju $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedri koji međusobnim povezivanjem preko kisikovog atoma, tvore veće, sekundarne jedinice (Slika 2).³

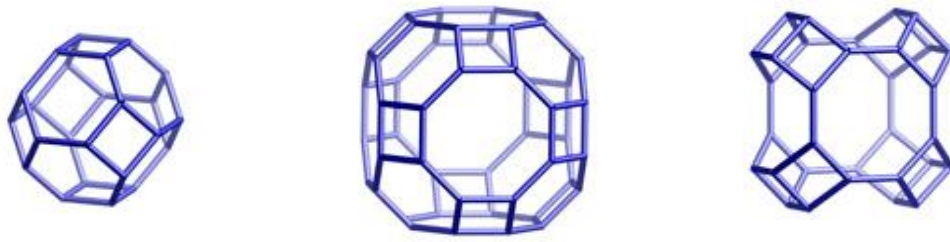


Slika 1. Primarne strukturne jedinice zeolita⁴



Slika 2. Primjeri sekundarnih strukturnih jedinica zeolita³

Tercijarne strukturne jedinice (Slika 3), odnosno poliedri, nastaju različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica.³



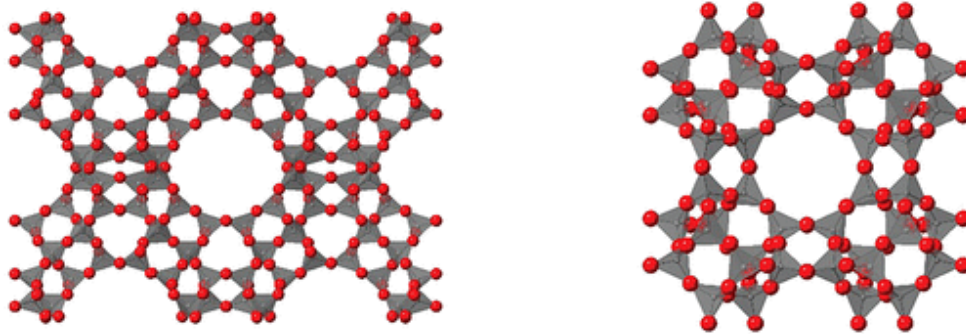
β -kavez; sod (t-toc)

α -kavez; lta (t-grc)

pau (t-pau)

Slika 3. Primjeri terciarnih struktura zeolita⁵⁻⁷

Tercijarne strukturne jedinice zeolita povezuju se tako da formiraju kanale različitih dimenzija tj. zeolitne rešetke (Slika 4), odnosno povezivanjem terciarnih jedinica nastaju zeoliti izrazito specifičnih struktura i svojstava. Poradi takve jedinstvene strukture, zeoliti se ubrajaju u molekulska, tj. trodimenzijska sita, čiji su otvori reda veličine molekula i imaju sposobnost selektivnog odvajanja molekula s obzirom na oblik i razliku u njihovim veličinama.³

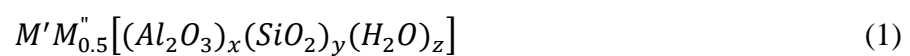


a) zeolit NaX (FAU)

b) zeolit ZK-5 (KFI)

Slika 4. Primjeri zeolitnih rešetki⁸

Opća formula zeolita je:



gdje su

- M' i M'' kationi alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala,

- **x i y** oksidne varijable,
- **z** broj molekula vode.³

1.1.2. Svojstva zeolita

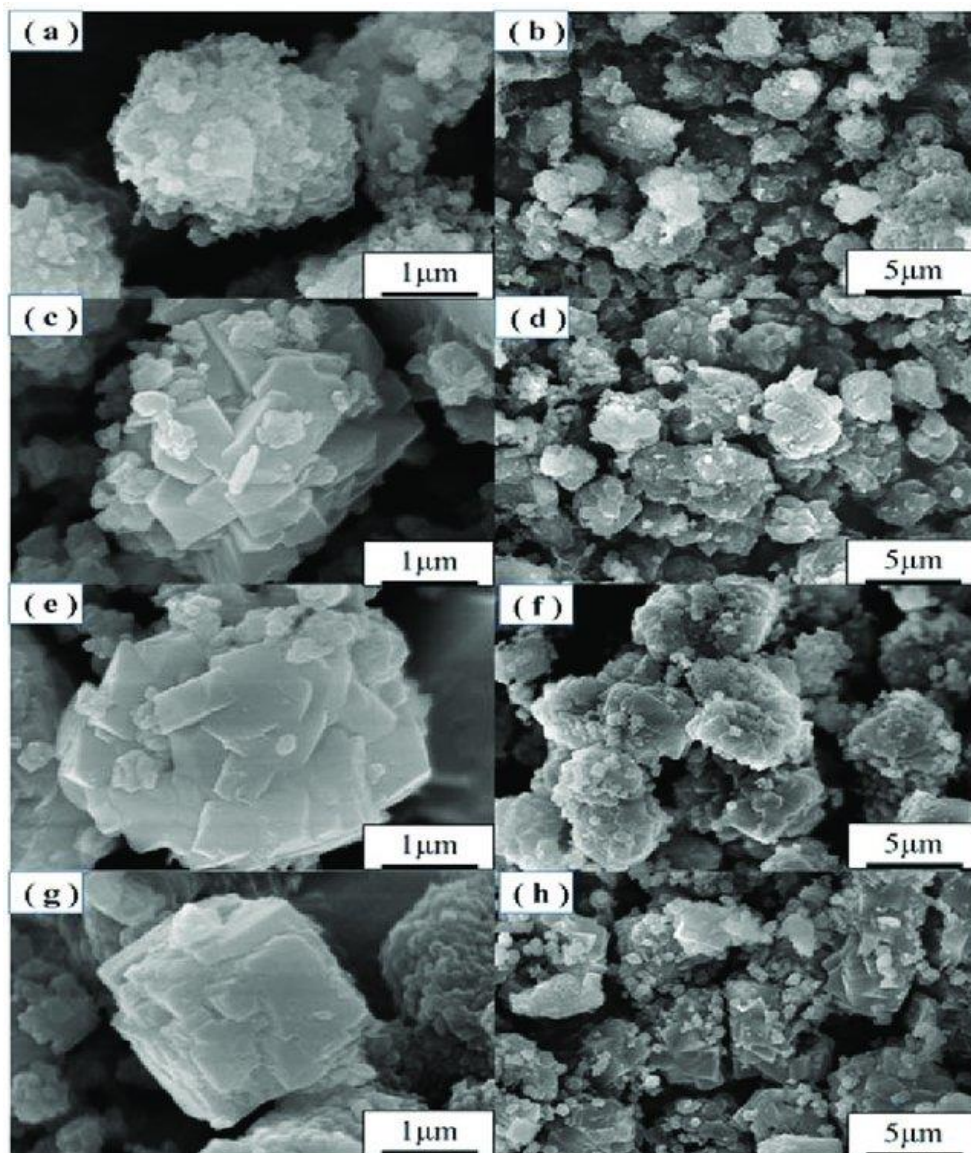
Jedinstvena struktura zeolita osigurava široki raspon specifičnih i raznolikih svojstava zbog kojih je primjena zeolita sve veća. Niska gustoća, poroznost (veliki volumen šupljina), visok stupanj kristalnosti, sposobnost sorpcije iona i molekula, mogućnost ionske izmjene, selektivnost s obzirom na oblik i veličinu molekule, katalitička svojstva i mogućnost popunjavanja zeolitnih šupljina velikom količinom vode smatraju se najvažnijim svojstvima zeolita i često ovise i o podrijetlu zeolita.¹

1.1.3. Sintetski zeoliti

Zeoliti dobiveni različitim kemijskim postupcima u kontroliranim laboratorijskim uvjetima nazivaju se sintetski zeoliti. Promatra li se kristalna rešetkasta struktura, veličina pora i kanala, sintetske zeolite u odnosu na prirodne karakterizira ujednačenost i veća čistoća. Budući da se sintetiziraju u kontroliranim laboratorijskim uvjetima moguće je sintetizirati zeolite potrebnog omjera silicija i aluminijskih. Učinkovitiji su u postupcima uklanjanja radioaktivnog otpada i iona teških metala iz okoliša.⁹ Porozniji su (mogu sorbirati i veće molekule) i duže aktivni ako se koriste kao katalizatori.¹

Glavne sirovine koje se koriste za sintezu zeolita su čiste kemikalije bogate silicijevim dioksidom i glinicom, minerali dostupni u prirodi ili nusproizvodi iz industrije. Leteći pepeo je jeftin i u velikim količinama dostupan industrijski nusproizvod koji može poslužiti kao materijal za sintezu sintetskih zeolita budući da je bogat mineralima koji sadrže silicijev dioksid i aluminijski oksid. Zeoliti se mogu sintetizirati i iz ljuski riže i ugljena, no ove sirovine se koriste rjeđe zbog nečistoća u njihovim komponentama i činjenice da njihove zalihe nisu uvijek dostupne što je jedan od glavnih uvjeta kod isplativosti procesa.⁹

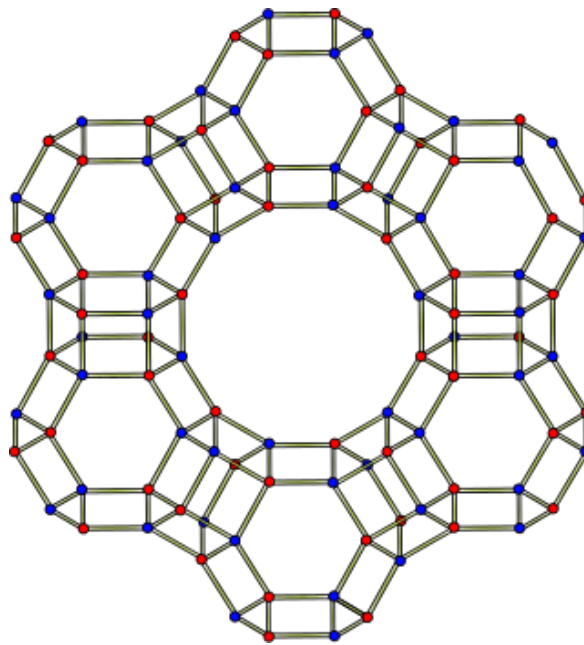
Postoje različite metode sinteze zeolita no kod svih je alumosilikatnu sirovinu potrebno zagrijavati određeno vrijeme u prisutnosti alkalne otopine, nakon čega se dobije gotovi proizvod. Vrijeme zagrijavanja ovisi o vrsti sirovine i uvjetima procesa kao što su temperatura i tlak. Eksperimentima je dokazano da se sintezom pri temperaturama nižim od 100°C dobivaju manji kristaliti slabije razvijene morfologije. Slikom 5 dane su snimke površine zeolita dobivenih kristalizacijom pri različitim temperaturama.¹



Slika 5. SEM fotografije zeolita dobivenih kristalizacijom na temperaturama:
(a, b) 90°C, (c, d) 100°C, (e, f) 110°C, (g, h) 120°C¹⁰

1.1.3.1. NaX zeolit

NaX zeolit spada u sintetski dobivene zeolite. Pronađeno je da struktura zeolita NaX odgovara strukturi prirodnog zeolita faujasita (Slika 6) koja se sastoji od $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedara povezanih atomom kisika. Tetraedri povezani na takav način tvore trodimenzionalni sustav s 12 prstenastih otvora. Negativni naboji AlO_4^- aniona, koji je posljedica prisustva aluminijskih iona, uravnoteženi su natrijevim kationima koji se mogu lako zamijeniti s ionima drugih metala.¹¹



Slika 6. Struktura faujasita¹²

Na formiranje NaX zeolita kristalizacijom uvelike utječu temperatura kristalizacije i vrijeme. Molarni omjer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ima značajnu ulogu u svojstvima kristalizacijom dobivenih čestica zeolita NaX. Jednofazni NaX zeolit dobiven je samo pri molarnom omjeru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5 - 4,0$. Pri omjeru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ dolazi i do pojave NaA zeolita, dok pri omjeru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$ nastaje isključivo zeolit NaA. Sintetski gel s nižim omjerom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pogoduje stvaranju kristala zeolita NaX s većom srednjom veličinom čestica te užom raspodjelom veličine čestica. Omjer Si/Al kod zeolita NaX kreće se od 1 do 1,5, odnosno zeolit sadrži više silicija, nego aluminijskih iona.¹³

Najvažnija primjena NaX zeolita je u zaštiti okoliša. Zbog širokih mikropora može se koristiti za pročišćavanje i odvajanje plinova i organskih komponenti, a veliki kapacitet izmjene omogućuje adsorpciju teških kationa i radionuklida.¹⁴

1.2. ADSORPCIJA I IONSKA IZMJENA

1.2.1. Adsorpcija

Adsorpcija je proces kod kojeg dolazi do nakupljanja neke tvari na graničnoj površini između dvije faze. Proces adsorpcije uvelike ovisi o adsorbentu, odnosno tvari koja se adsorbira te adsorbentu, tvari na čijoj se površini odvija adsorpcija. Maksimalna količina adsorbata koja se može vezati na površini određene količine adsorbenta ovisi o prirodi adsorbenta, temperaturi te tlaku ako se radi o plinovitom adsorbentu ili koncentraciji ako se radi o otopljenom adsorbentu. Adsorpcija se primjenjuje pri emulgiranju, stvaranju pjene, raspršivanju kapljica u plinu i dr.¹⁵

Proces adsorpcije može se podijeliti na četiri faze:

- 1) prijenos u masi kapljevine - transport u otopini koji se odvija čim se adsorbens stavi u otopinu adsorbata,
- 2) difuzija kroz film - prijenos tvari jedne faze do površine druge faze (kapljevine ili krutine),
- 3) unutarčestična difuzija - prijenos otopljenog plina kroz kapljevitu fazu te prijenos plina ili kapljevine kroz poroznu krutinu,
- 4) konačno adsorptivno vezivanje - vezanje adsorbata na površinu adsorbenta, poznato i kao površinska reakcija.¹⁶⁻¹⁸

Budući da se prva i zadnja faza procesa odvijaju brzo, bitno je podesiti parametre procesa tako da se druga i treća faza ubrzaju. Unutarčestična difuzija može se ubrzati upotrebom odgovarajuće veličine čestica, dok se difuzija kroz film može ubrzati prilagodbom uvjeta miješanja.¹⁶



Slika 7. Ilustracija adsorpcije¹⁹

Kinetika adsorpcije prikazuje se kinetičkom izotermom, tj. grafičkom ovisnosti količine iona, odnosno adsorbata, koji se vezao na adsorbens o vremenu pri konstantnoj temperaturi. Kinetička izoterma osnova je svih kinetičkih istraživanja budući da njezin oblik predstavlja temelj kinetike procesa. Kinetika ovisi o parametrima kao što su vrsta adsorbensa i adsorbata, temperatura te pH. S ciljem prikupljanja kinetičkih podataka obično se provodi eksperiment u šaržnom reaktoru. Tijekom eksperimenta vrlo je važno osigurati stalne eksperimentalne uvjete. Kinetička izoterma idealno bi trebala objasniti „pravu“ kinetiku, što je zapravo kemijska kinetika na površini adsorbensa u odsustvu procesa prijenosa. Učinci prijenosa mase relativno se lako smanjuju ili uklanjaju primjenom velike brzine miješanja, čime dolazi do smanjenja debljine filma, te primjenom male veličine čestica.¹⁸

Ovisno o afinitetu između adsorbensa i adsorbata, početna brzina adsorpcije može biti vrlo brza. Kako vrijeme prolazi, količina adsorpcije adsorbata po masi adsorbensa u bilo kojem trenutku približava se onoj količini u ravnoteži, pa se kod grafičkog prikaza dobivenih kinetičkih podataka dobiva pravac neovisan o stvarnom redu reakcije sustava s kojim se radi. Drugim riječima, podatci o ravnoteži ne opisuju način na koji sustav postiže ravnotežu. Kao rezultat, upotreba podataka zabilježenih u značajnom vremenskom intervalu nakon postizanja ravnoteže ili vrlo blizu ravnoteže, vjerojatno će dovesti do pogrešnih zaključaka vezanih za kinetiku adsorpcije.²⁰

1.2.2. Ionska izmjena

Ionski izmjenjivači su krute u vodi netopljive kiseline, baze ili soli koje se sastoje od unakrsno vezane rešetke na kojoj se nalaze pozitivni ili negativni električni naboji. Rešetka tvori polupropusni sustav u koji difundiraju pokretni ioni iz otopine, zbog čega izmjenjivač nabubri u prisustvu vode. Izmjenjivač izvana ostaje električki neutralan jer su nepokretni naboji kompenzirani pokretnim ionima suprotnog naboja iz otopine. Funkcijske aktivne grupe ionskih izmjenjivača kovalentnom su vezom pričvršćene na polimerni lanac i izmjenjuju se s ionima odgovarajućeg naboja iz otopine koji difundiraju kroz nabubrenu rešetku.²¹

Razlikuju se prirodni i sintetski ionski izmjenjivači. Zeoliti pripadaju skupini prirodnih anorganskih izmjenjivača. Uspješno je sintetizirano više od 200 vrsta zeolita, dok je u prirodi pronađeno pedesetak zeolitnih minerala.²

Zeoliti imaju sposobnost ionske izmjene jer posjeduju izmjenjive katione koji su vezani slabim elektrostatskim vezama za alumosilikatnu strukturu, što omogućuje njihovu pokretljivost u i izvan zeolitne strukture, a time i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Ionska izmjena na zeolitu reverzibilan je proces kod kojeg se kationi iz zeolita izmjenjuju s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu.²²

1.2.3. Adsorpcijska i ionskoizmjenjivačka svojstva zeolita

U zeolite se kationi koji nisu dio njihove strukture, poput Na^+ i NH_4^+ , obično ugrađuju tijekom procesa sinteze ili interakcijom s okolnim medijem ionskom izmjenom ili adsorpcijom. Kationi uravnotežuju negativni naboj koji se razvija na površinama pora u zeolitima, što se može pripisati zamjeni atoma silicija atomom aluminijskog u nekom od $[\text{SiO}_4]$ tetraedra i njegovoj pretvorbi u $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedar. $[\text{SiO}_4]$ i $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedri međusobno su povezani zajedničkim atomom kisika. Ionska izmjena kod zeolita moguća je ukoliko su kationi, koji bi se trebali vezati na zeolit, dovoljno malog promjera da mogu ući u pore zeolita. Kationi teških metala poput Rb, Cs, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Co i Cr imaju veliki afinitet prema zeolitima.⁹

Zeoliti adsorbiraju i plinove, odvajaju ih za korisne industrijske primjene. Najčešći plinovi koje zeoliti mogu adsorbirati su CO , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , freoni, itd.⁹

1.3. MIJEŠANJE

Miješanje je mehanička operacija ujednačavanja materijala u mehaničkom, kemijskom i temperaturnom smislu. Operacijom miješanja ubrzava se otapanje krutih čestica i brzina kemijske reakcije, pospješuje kristalizacija iz prezasićene otopine, održava stabilnost suspenzije u sustavu kruto-kapljevito i dr. Ovisno o broju faza u sustavu, razlikuju se

miješanje u jednofaznim i miješanje u višefaznim sustavima. Primjer miješanja u jednofaznom sustavu je miješanje prašaka, a miješanja u višefaznom sustavu miješanje u sustavu čvrsto-kapljevito, odnosno operacija suspendiranja.²³

1.3.1. Sustav za miješanje

Kvaliteta konačnog proizvoda i uspješnost procesa koji obuhvaća miješanje, ovisi o karakteristikama sustava za miješanje. Neodgovarajuća oprema i dizajn sustava mogu rezultirati nekvalitetnim proizvodom i velikim troškovima.²⁴

Kod dimenzioniranja sustava za miješanje potrebno je definirati geometrijske karakteristike samog procesnog sustava, odnosno pravilno odabrati posudu i tip miješala, odrediti položaj miješala i njegovu brzinu vrtnje te snagu miješanja potrebnu za postizanje željene izmiješanosti u sustavu s ili bez razbijala virova.²⁵

Kako bi se spriječilo neučinkovito miješanje kod operacija miješanja koriste se posude koje osiguravaju najpovoljnije strujanje tvari koja se miješa i oblikom sprječavaju stvaranje mrtvih zona. Najčešće se koriste cilindrične posude oblika ravnog ili zaobljenog dna.²⁵

Tijekom operacije miješanja, osobito kod intenzivnijeg miješanja kapljevine, često se razvijaju virovi.²⁵ Vir razvijen na površini sustava koji se miješa obično uzrokuje površinsku aeraciju i nedovoljan stupanj izmiješanosti sustava budući da sav sadržaj unutar posude rotira oko njene centralne osi bez stvarnog miješanja sustava. Nastajanje virova nastoji se spriječiti postavljanjem razbijala virova uz unutarnju stijenku posude, a čija izvedba ovisi o karakteristikama posude za miješanje i sustavu koji se miješa.²⁶

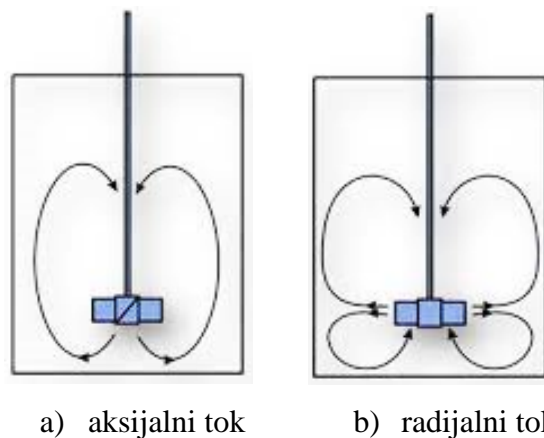
1.3.2. Tipovi miješala

Tip miješala bira se ovisno o vrsti procesa i njegovoj namjeni, karakteristikama fluida ili suspenzija koje se miješaju te mjerilu operacije.²⁷ Različiti tipovi miješala dani su Slikom 8.



Slika 8. Različiti tipovi miješala²⁸

U operacijama miješanja koriste se različita miješala koja zbog svojih različitih geometrijskih karakteristika razvijaju različite tokove fluida u sustavu koji se miješa. Tijekom operacije miješanja u posudi za miješanje mogu se razviti dva osnovna toka kapljevine, aksijalni i radijalni tok (Slika 9).²³



a) aksijalni tok

b) radijalni tok

Slika 9. Ilustracija tokova fluida²⁹

Tok fluida paralelan s osi rotacije miješala, a kojeg razvijaju propelerska miješala i turbinska miješala s lopaticama nagnutim pod kutom manjim od 90° , naziva se aksijalan tok fluida (Slika 9a). Miješalo koje razvija aksijalan tok usmjerava fluid prema dnu posude, a nakon toga prema njenom vrhu otkuda se fluid vraća k miješalu. S druge strane, tok fluida koji je okomit na smjer rotacije miješala, a koji razvijaju disk miješala s ravnim i zakrivljenim lopaticama te turbinska miješala s ravnim lopaticama pod kutom od 90° ,

naziva se radijalni tok fluida (Slika 9b). Fluid struji u radijalnom smjeru, paralelno s dnom posude prema njenim zidovima gdje se razdvaja u dvije struje; struju iznad lopatica koja je usmjerena prema površini i struju ispod lopatica usmjerenu prema dnu posude otkud obje nastavljaju s gibanjem uz osovinu. Uz dva opisana toka fluida treba spomenuti i tangencijalni tok fluida, tok kojeg razvijaju sidrasta i spiralna miješala.³⁰

1.3.3. Snaga miješanja

Količinu energije koju je potrebno utrošiti kako bi se ostvarilo gibanje fluida u reaktoru naziva se snaga miješanja ili utrošak snage za pogon miješala, (W). Snaga miješanja ovisi o brzini vrtnje miješala, N (o min^{-1}), promjeru miješala, D (m), gustoći, ρ (kg m^{-3}) i viskoznosti kapljevine, μ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) te o gravitacijskoj akceleraciji, g (m s^{-2}) i određuje se iz odnosa bezdimenzijskih značajki karakterističnih za miješanje prema izrazu

$$N_p = kRe^m Fr^n \quad (2)$$

gdje su

- N_p značajka snage, tj. modificirana Eulerova značajka,
- k konstanta koja ovisi o geometrijskim karakteristikama sustava,
- Re modificirana Reynoldsova značajka,
- Fr modificirana Froudeova značajka,
- a m i n koeficijenti kriterijalne jednadžbe.³¹

Izraz (2) može se zapisati i na sljedeći način³¹

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

Kvocijent značajke snage i modificirane Froudeove značajke naziva se funkcijom snage i označava s Φ ; vrijedi³¹

$$\Phi = \frac{N_p}{Fr^n} = kRe^m \quad (4)$$

U sustavima u kojima ne dolazi do stvaranja virova, dakle u sustavima opremljenima s razbijalima virova i/ili gdje je prisutno laminarno strujanje, modificirana Froudeova značajka jednaka je jedinici budući da je njen eksponent jednak nuli i značajka funkcije snage jednaka je značajci snage. U sustavima u kojima se stvaraju virovi eksponent modificirane Froudeove značajke različit je od nule i značajka funkcije snage nije jednaka značajci snage.³¹

1.3.4. Suspendiranje

Operacija miješanja u sustavu čvrsto-kapljevito kojoj je cilj čvrstu fazu suspendirati u kapljevitoj fazi naziva se suspendiranje. Operacijom suspendiranja čvrstih čestica u kapljevini postiže se ravnomjerna raspodjela čvrstih čestica u kapljevini, pospješuje proces otapanja čvrstih tvari ili ubrzava proces dobivanja određenog produkta te ubrzavaju određene kemijske reakcije.³²

Veličina koja ukazuje na odstupanje od idealne izmiješanosti sustava naziva se stupanj homogenosti suspendiranog sustava. Razlikuje se ovisno o industrijskim procesima; pa postoje industrijski procesi koji zahtijevaju relativno visok stupanj homogenosti suspendiranog sustava, ali i procesi kod kojih je dovoljno da su sve čestice suspendirane u kapljevini, odnosno da je cijela njihova površina u kontaktu s kapljevinom. Ovisno o stupnju homogenosti suspenzije razlikuju se stanja nepotpune, potpune, intermedijalne i homogene suspenzije.³³

Ako mali udio čestica zaostaje na dnu reaktorske posude, odnosno postoje nakupine mirujućih čestica tzv. fileti, koje ne rastu s vremenom, onda u sustavu vlada stanje nepotpune suspenzije. Ovo stanje karakterizira sporiji prijenos mase i manja potrošnja energije u usporedbi s energijom potrebnom za postizanje stanja potpune suspenzije.³⁴

Stanje potpune suspenzije ostvareno je kad su sve čvrste čestice u pokretu i niti jedna ne ostaje na dnu reaktorske posude dulje od 1 do 2 sekunde. Kod stanja potpune suspenzije osigurana je maksimalna kontaktna površina čvrstih čestica s kapljevinom za odvijanje kemijske reakcije ili prijenos topline, odnosno mase. Minimalna brzina vrtnje miješala koja je potrebna da bi se postiglo stanje potpune suspenzije naziva se kritična brzina miješanja suspenzije, N_{JS} (engl. *just suspended impeller speed*).³⁴ Povećanje brzine

vrtnje miješala iznad vrijednosti N_{JS} podrazumijeva veći utrošak energije praćenu neznatnim povećanjem brzine prijenosa tvari i energije.³⁵

Stanje suspenzije koje se po svojim karakteristikama nalazi između stanja potpune i stanja homogene suspenzije naziva se stanje intermedijalne suspenzije. Ovo stanje karakteristično je po tome što se sedimentirajuće čestice ne zadržavaju na dnu reaktorske posude, a plutajuće na površini kontinuirane faze čak ni u periodu stanja potpune suspenzije.³³

Stanje suspenzije kod kojeg je koncentracija čestica konstantna, odnosno jednolika u cijelom reaktoru naziva se stanje homogene suspenzije. Stanje homogene suspenzije karakterizira veća brzina miješanja suspenzije i veći utrošak snage, odnosno energije u usporedbi s prethodno opisanim stanjima suspenzije.³⁴

1.4. KINETIČKI MODELI

Kad se govori o kinetičkom modelu, misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine reakcije o reakcijskim veličinama stanja i parametrima. U homogenim sustavima brzina reakcije gotovo isključivo ovisi o temperaturi i koncentraciji prisutnih sudionika.¹⁷

Do kinetičkog modela pojedine reakcije dolazi se usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s pretpostavljenim matematičkim izrazima numeričkim metodama linearne i nelinearne regresije i optimiranja. Izabrani matematički model provjerava se usporedbom s eksperimentalnim podacima, a odabire se onaj model koji najbolje zadovoljava određene kriterije točnosti.¹⁷

U ovom radu korišteni su Weber - Morrisov i Blanchardov model.

1.4.1. Weber - Morrisov model

Weber - Morrisov kinetički model grafička je metoda kojom je moguće dokazati jesu li brzina unutarčestične difuzije ili brzina difuzije kroz film najsporiji stupanj reakcije. Metoda se temelji na linearnoj ovisnosti količine uklonjenog metala s drugim korijenom

vremena i koristi se za računanje parametra koji određuje brzinu difuzije. Weber - Morrisov kinetički model dan je izrazom:

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + I \quad (5)$$

gdje je:

- q_t količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu (mmol g^{-1}),
- k_d konstanta brzine difuzije unutar čestice ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$),
- t vrijeme (min),
- I odsječak na y-osi (mmol g^{-1}).³⁶

Ukoliko Weber - Morrisov graf ovisnosti q_t o $t^{1/2}$ daje pravac kroz ishodište, odnosno $I = 0$, unutarčestična difuzija smatra se korakom koji ograničava brzinu, dok se pri $I > 0$ i difuzija kroz film i unutarčestična difuzija smatraju koracima koji ograničavaju brzinu reakcije.¹⁶ Ekstrapolacijom linearnog segmenta na grafu dobije se odsječak na ordinati, odnosno vrijednost I koja je proporcionalna debljini graničnog sloja. Velika vrijednost I odgovara velikom otporu difuziji kroz film. Veća koncentracija tekućine u masi povećava i konstantu brzine unutarčestične difuzije i učinak graničnog sloja naznačen višom I vrijednosti. Negativna I vrijednost u jednadžbi (5) može se objasniti kombiniranim učincima difuzije filma i kontrole površinske reakcije. Ranije korišten isključivo za šaržni postupak, Weber - Morrisov model nedavno je primijenjen i na adsorpciju s nepokretnim slojem, odnosno „fixed-bed“ adsorpciju.¹⁸

Korištenjem Weber - Morrisovog modela može se izračunati i efektivni koeficijent difuzije prema izrazu:

$$D_e = \pi \left(\frac{d_p k_d}{12 q_e} \right)^2 \quad (6)$$

gdje je:

- D_e efektivni koeficijent difuzije ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$),
- d_p promjer čestice (m).³⁶

Efektivni koeficijent difuzije definira brzinu difuzije u sustavu, a ovisi o koncentraciji tvari (osim kod plinova), sustavu, tlaku i temperaturi.³⁷

1.4.2. Blanchardov model

Kinetički model, prema kojem je brzina reakcije izmjene iona koja se događa na površini odgovorna za kinetiku uklanjanja teških metala i prema kojem je to reakcija drugog reda naziva se Blanchardovim kinetičkim modelom, dan sljedećim izrazom³⁸

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

Integracijom izraza (7) dobije se:

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

gdje je

- n količina M^{2+} iona koja se vezala ili otpustila u svakom trenutku (mmol g^{-1}),
- n_0 kapacitet izmjene (mmol g^{-1}),
- K konstanta brzine za reakciju drugoga reda ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$).³⁸

Ukoliko se prikaže ovisnost $1/(n_0-n)$ o vremenu t , dobiva se pravac čiji nagib odgovara konstanti brzine, K , a odsječak na ordinati kapacitetu izmjene, n_0 .

Za granične vrijednosti $n = 0$ i $t = 0$ slijedi da je $\alpha = \frac{1}{n_0}$ i izraz (8) se može napisati kao²⁰

$$n_0 = \frac{n^2 + Kt}{1 + Knt} \quad (9)$$

Ukoliko je $q_t = n_0$, $q_e = n$ i $k_2 = K$, izraz (9) poprima sljedeći oblik

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (10)$$

gdje je

- q_t količina uklonjenog metala po masi adsorbensa u vremenu t (mmol g^{-1}),
- q_e količina uklonjenog metala po masi adsorbensa u ravnoteži (mmol g^{-1}),
- k_2 konstanta brzine za reakciju drugoga reda ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$).²⁰

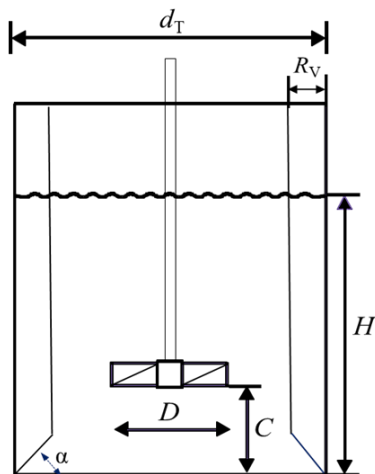
2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. INSTRUMENTI I MATERIJALI

2.1.1. Laboratorijski instrumenti i aparatura

Za provedbu eksperimenata korišteni su:

- Šaržni reaktor uronjen u termostatiranu kupelj



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

$$D / d_T = 0,57$$

$$C / H = 0,10$$

$$R_V = 1/10 d_T$$

$$\alpha = 45^\circ$$



Slika 10. Šaržni reaktor uronjen u termostatiranu kupelj

Eksperiment se izvodio pri izotermnim uvjetima (27 °C) u staklenom šaržnom ili kotlastom reaktoru (engl. *Batch Reactor*) unutarnjeg promjera 14 cm i ravnoga dna. U reaktor su postavljena četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($R_v = 1/10 d_T$) pod kutom od 90° u odnosu na stijenku reaktora te pod kutom od 45° u neposrednoj blizini dna reaktora. Opisana izvedba razbijala virova sprječava stvaranje „mrtvih zona“ tijekom miješanja i poboljšava cirkulaciju kapljevine u reaktoru. Operacija suspendiranja zeolita NaX u otopini iona bakra provodila se turbinskim miješalom s ravnim lopaticama - SBT miješalo, koje razvija radijalan tok suspenzije.

- Centrifuga



Slika 11. Velika centrifuga Nuve NF 200 i mala centrifuga

Centrifuga je uređaj koja razdvaja sastojke mješavina čvrstih i kapljevitih tvari različitih gustoća pomoću centrifugalne sile. Koriste se u laboratorijima, u industriji za bistrenje, odjeljivanje, taloženje i filtriranje, itd. Njome se može gotovo u potpunosti ukloniti voda iz čvrstog materijala.³⁹

- UV/Vis spektrofotometar



Slika 12. Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis spektrofotometar

Spektrofotometar je uređaj koji se sastoji od izvora zračenja, detektora i monokromatora, a koji mjeri količinu svjetla koju apsorbira određena vrsta molekula u otopini, odnosno kvalitativno analizira uzorak. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku uspoređuje s intenzitetom ulaznog svjetla i proporcionalan je koncentraciji tvari u uzorku koja se određuje.⁴⁰

2.1.2. Kemikalije

- Izvor iona bakra: otopina $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ koncentracije $5,6 \text{ mmol L}^{-1}$
- Zeolit NaX: čestice srednjeg promjera $0,0565 \text{ mm}$ i mase $m = 10,500 \text{ g}$

2.1.3. Postupak rada

U prvom dijelu eksperimenta određivana je najmanja brzina vrtnje SBT miješala promjera 8 cm , N_{JS} , potrebna da bi se u sustavu postiglo stanje potpune suspenzije tj. stanje kod kojeg su sve čestice zeolita u kontaktu s otopinom iona bakra. Ova brzina ovisi o svojstvima tvari koja se suspendira te o geometrijskim karakteristikama sustava. C/H , odnosno omjer udaljenosti miješala od dna reaktora i visine suspenzije u eksperimentu iznosio je $0,10$. Suspenzija za određivanje N_{JS} pripremljena je suspendiranjem $10,5 \text{ g}$ zeolita NaX u $2,1 \text{ L}$ destilirane vode. N_{JS} je određivana vizualnom, Zwieteringovom metodom. Dno šaržnog reaktora osvijetljeno je lampom i stanje suspenzije promatrano je kroz prozirnu stijenku staklenog reaktora u zrcalu. Brzina vrtnje SBT miješala podizana je postupno do brzine kod koje se niti jedna čestica zeolita NaX nije zadržavala na dnu reaktora dulje od jedne do dvije sekunde. Mjerenja su ponovljena 10 puta budući da je Zwieteringova vizualna metoda subjektivna metoda i često dobivene vrijednosti brzina nisu precizne. Izračunata srednja vrijednost brzine vrtnje miješala i njene postotne vrijednosti uzete su kao brzine za izvođenje kinetičkih eksperimenata.

Pri brzini vrtnje miješala pri kojoj su sve čestice suspendirane te pri brzinama vrtnje miješala koje odgovaraju 70% , 90% i 120% njene vrijednosti izmjeren je zakretni moment, τ (N cm). Izmjerena vrijednost zakretnog momenta iskorištena je za računanje

utroška snage miješanja (P , W) za definirane brzine vrtnje miješanja prema sljedećem izrazu:

$$P = 2 \cdot \pi \cdot \tau \cdot N \quad (11)$$

Provedena su po 2 kinetička eksperimenta u trajanju od 2 sata za svaku brzinu vrtnje miješala. Tijekom samog eksperimenta uzimani su uzorci reakcijske suspenzije prije dodavanja zeolita u otopinu te u 0,75., 2., 4., 7., 11., 15., 22., 30., 45., 60., 75., 90., 105. i 120. minuti procesa. Tijekom uzorkovanja suspenzija je čitavo vrijeme miješana kontinuirano bez zaustavljanja sata. Uzorci su odmah nakon uzorkovanja centrifugirani, a potom filtrirani. Filtrati su zatim ostavljeni u zatvorenim epruvetama preko noći kako bi se homogenizirali, a potom analizirali UV/Vis spektrofotometrom. Eksperimentalno dobivene vrijednosti koncentracije iona bakra u otopini iskorištene su za računanje količine bakra na zeolitu prema izrazu :

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (12)$$

gdje je:

- c_0 koncentracija otopine u trenutku $t = 0$ (mmol L^{-1}),
- c_t koncentracija otopine metala u trenutku t (mmol L^{-1}),
- V volumen otopine iona metala (L),
- m masa zeolita (g).

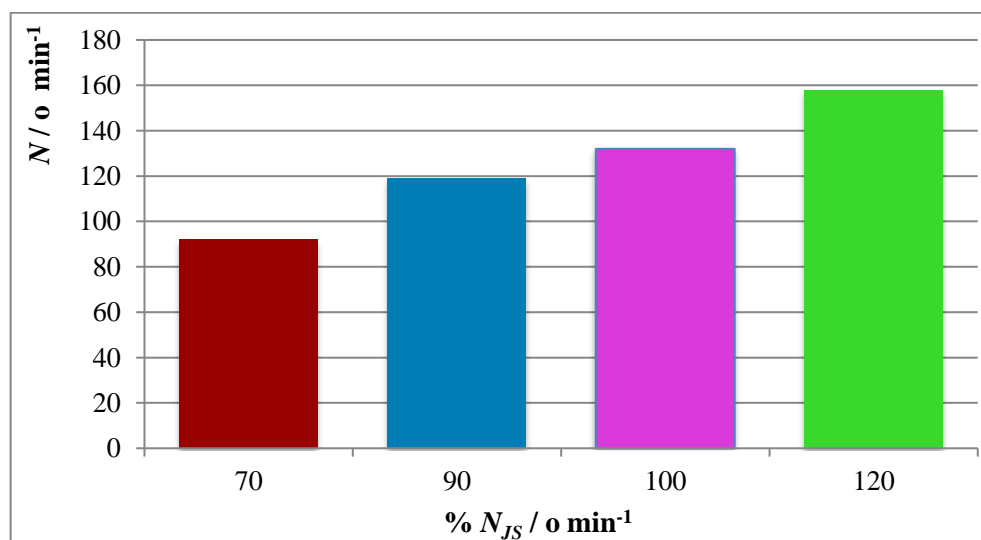
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. ODREĐIVANJE UTROŠKA SNAGE

Dobiveni eksperimentalni podatci te izračunate postotne vrijednosti najmanje brzine miješanja suspenzije otopine iona bakra i 10,5 g zeolita NaX čestica srednjeg promjera 0,0565 mm uz razbijala virova i pri $C / H = 0,10$ pri kojoj se postiže stanje potpune suspenzije dani su Tablicom 1 i slikom 13.

Tablica 1. Određivanje vrijednosti kritične brzine miješanja i izračunatih brzina vrtnje miješala koje odgovaraju vrijednostima od 70%, 90% i 120% N_{JS}

% N_{JS}	N_{JS} o min^{-1}										$N_{JS(sr)}$ o min^{-1}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
70	95	91	94	92	91	92	92	94	93	92	92
90	122	117	119	119	117	118	118	119	120	119	119
100	136	130	134	132	130	131	131	134	133	132	132
120	163	156	161	158	156	157	157	161	160	158	158

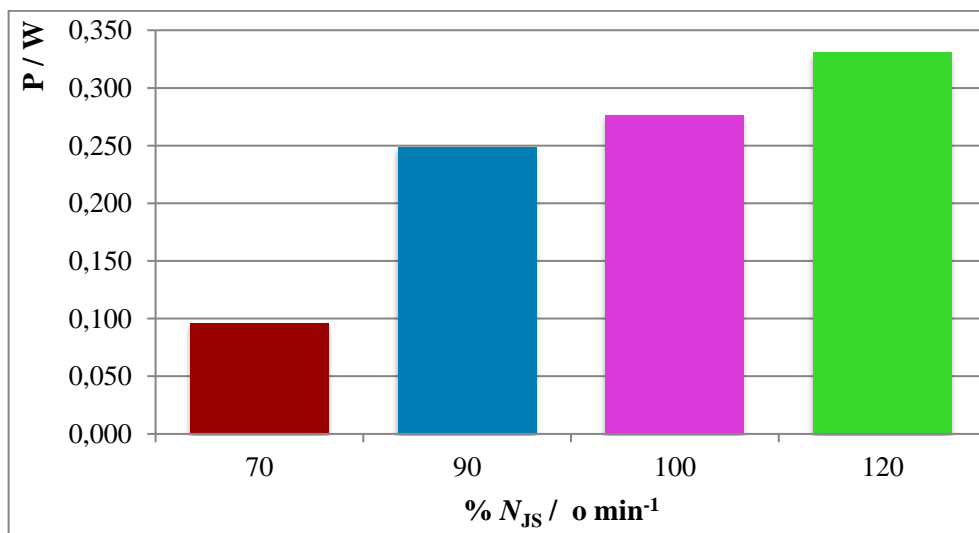


Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti brzine vrtnje miješala o postotnom odstupanju od vrijednosti N_{JS}

Eksperimentalno određeni zakretni momenti te izračunate vrijednosti utroška snage za definirane brzine vrtnje SBT miješala, a definirane izrazom (11) dani su u Tablici 2. Ovisnost utroška snage o brzinama vrtnje miješala prikazana je na slici 14.

Tablica 2. Rezultati određivanja zakretnog momenta i utroška snage pri različitim brzinama vrtnje miješala

% N_{JS}	N_{JS} , o min^{-1}	N_{JS} , o s^{-1}	τ , N cm	τ , N m	P , W
70	92	1,53	1	0,01	0,0961
90	119	1,98	2	0,02	0,2488
100	132	2,20	2	0,02	0,2765
120	158	2,63	2	0,02	0,3305



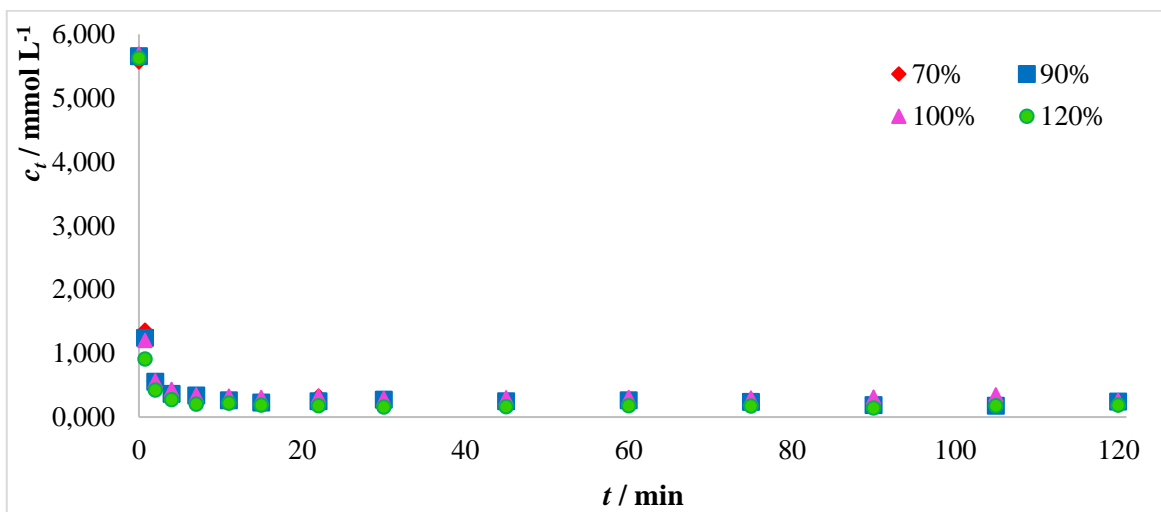
Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti utroška snage pri miješanju o postotnom odstupanju od vrijednosti N_{JS}

Iz rezultata prikazanih u Tablici 2 može se zaključiti da porastom brzine vrtnje miješala raste i utrošak snage potrebne za provođenje operacije miješanja. Dakle, eksperimentalno je potvrđena teorijska pretpostavka prema izrazu (11) da su brzina vrtnje miješala i utrošak snage proporcionalni. Na slici 14 može se vidjeti veća razlika utroška

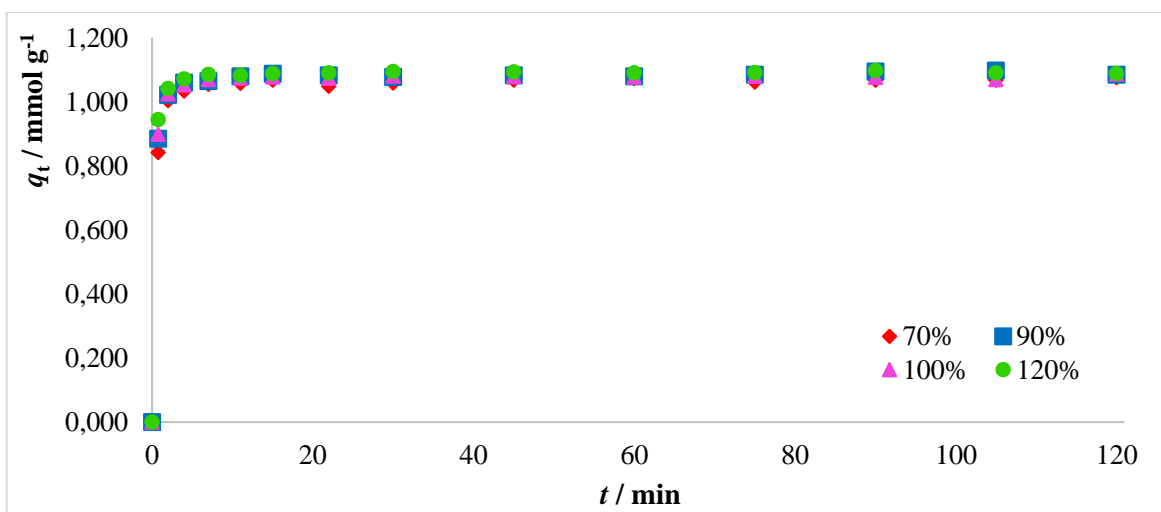
snage kod brzine vrtnje miješala od 70% N_{JS} u odnosu na N_{JS} , nego kod brzina vrtnja miješala iznosa 90% N_{JS} i 120% N_{JS} .

3.2.EKSPERIMENTALNI KINETIČKI PODATCI

Dobiveni eksperimentalni kinetički podatci prikazani su slikama 15 i 16.



Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije bakra u otopini o vremenu pri 70% N_{JS} , 90% N_{JS} , N_{JS} i 120% N_{JS}



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti količine izmijenjenih iona bakra na zeolitu o vremenu pri 70% N_{JS} , 90% N_{JS} , N_{JS} i 120% N_{JS}

Koncentracija iona bakra u otopini s vremenom se smanjuje, a količina iona bakra vezanih na zeolitu raste. Iz grafičkih prikaza eksperimentalnih podataka uočava se kako se ravnoteža reakcije postiže vrlo brzo, odnosno brzo se postiže koncentracija približno jednaka ravnotežnoj, a budući da se eksperimentalni podatci dobiveni za različite brzine miješanja gotovo poklapaju, može se reći da odabrane brzine miješanja nemaju utjecaj na najsporiji korak reakcije.

3.3. ANALIZA KINETIKE IONSKE IZMJENE

Dobiveni kinetički eksperimentalni podatci obrađeni su matematičkim programskim paketom MATHCAD 15 s ciljem određivanja kinetičkih parametara modela te pronalaska kinetičkog modela koji najtočnije opisuje eksperimentalne podatke, odnosno kinetiku reakcije.

U radu se koristila metoda nelinearne regresije za Blanchardov model te metoda linearne regresije za Weber - Morrisov model.

Kako bi se procijenilo slaganje eksperimentalnih podataka i podataka određenih navedenim kinetičkim modelima izračunat je korijen srednje kvadratne pogreške, RMSE (engl. *Root Mean Square Error*) prema izrazu

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_e - y_t)^2} \quad (13)$$

gdje je:

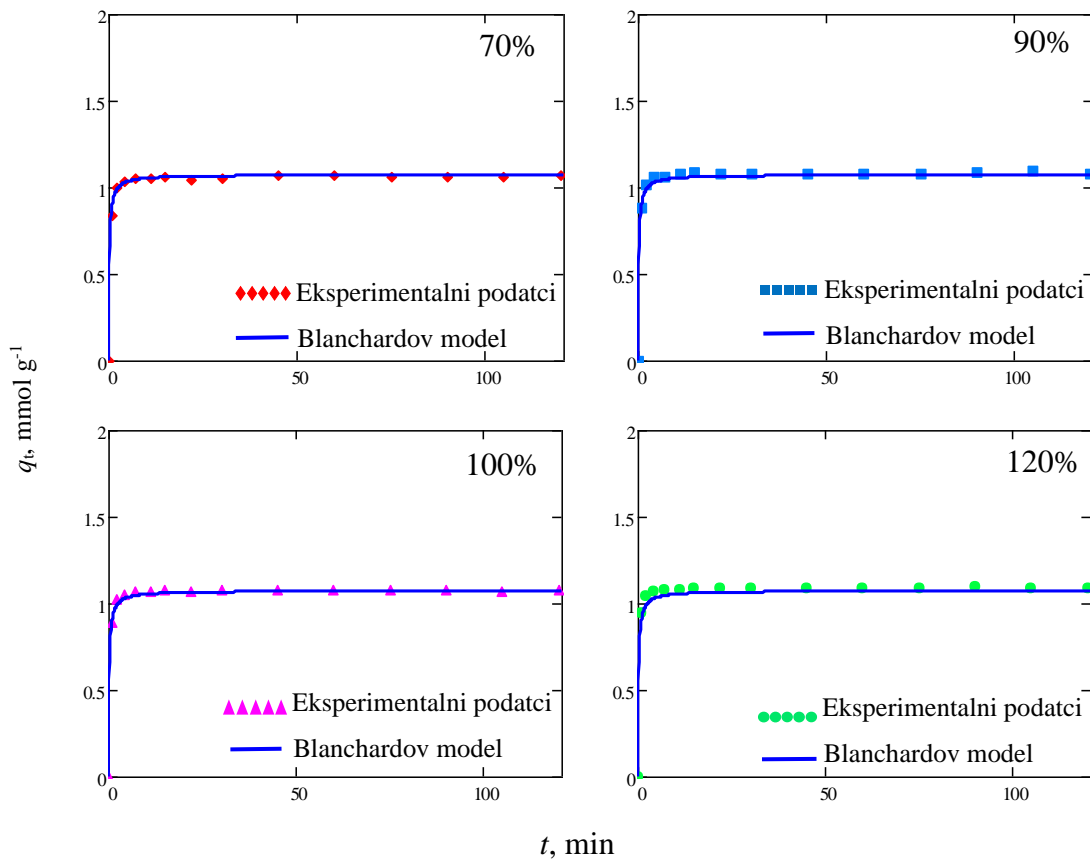
- n broj eksperimentalnih točaka,
- y_e eksperimentalni podatak,
- y_t vrijednost dobivena modelom.³⁶

Rezultati modeliranja eksperimentalnih podataka s odabranim kinetičkim modelima i procijenjeni parametri modela prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3. Prikaz odabranih kinetičkih modela eksperimentalnih podataka

$C/H=0,10$	Parametar	70%	90%	100%	120%
		$N_{JS}/\text{o min}^{-1}$			
Model		92	119	132	158
	q_e eksperimentalni / mmol g^{-1}	1,074	1,083	1,086	1,088
Blanchardov model	$q_e / \text{mmol g}^{-1}$	1,197	1,198	1,183	1,208
	$k / \text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$	5,096	5,592	6,429	7,938
	RMSE	0,011	0,008	0,007	0,004
Weber-Morrisov model	$k_d / \text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$	0,043	0,039	0,037	0,037
	$I / \text{mmol g}^{-1}$	0,841	0,790	0,793	0,812
	RMSE	0,265	0,251	0,252	0,257

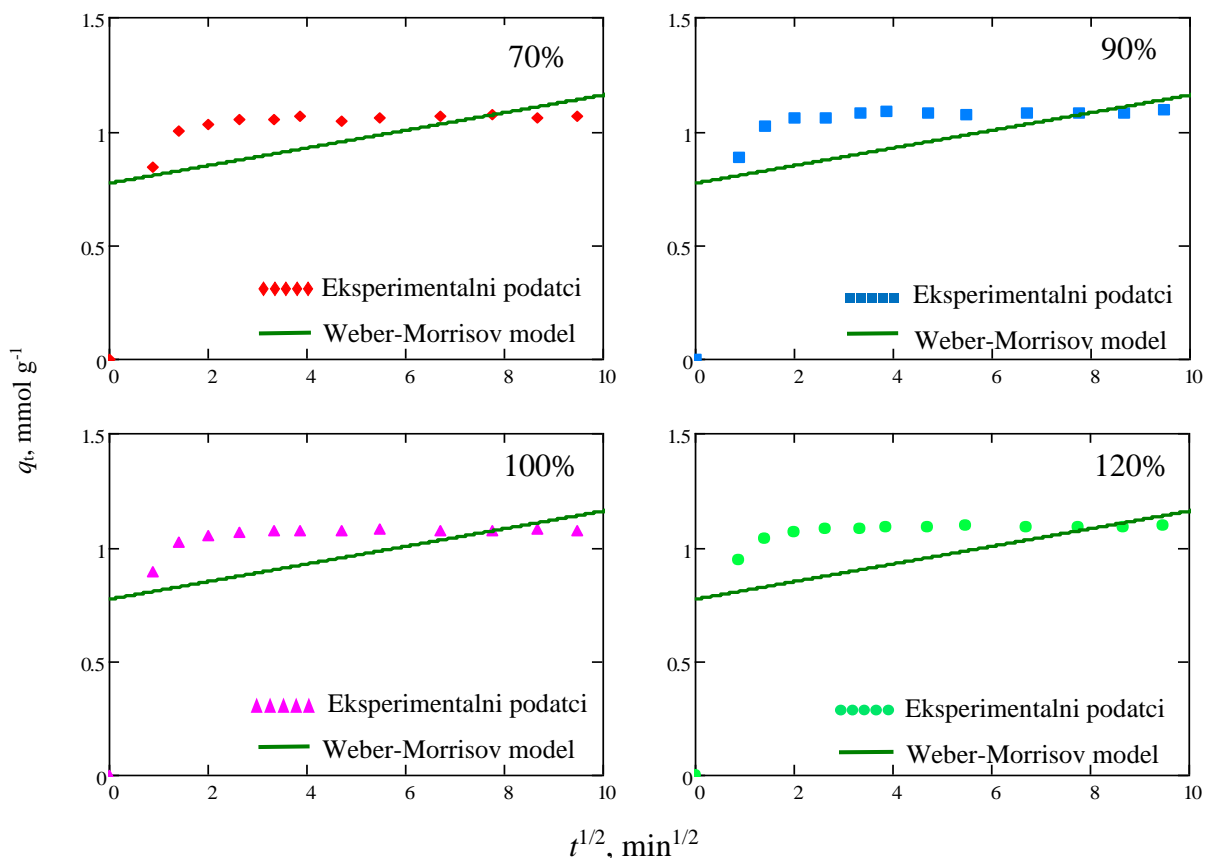
Na slikama 17 i 18 prikazano je slaganje eksperimentalnih podataka s podacima dobivenim kinetičkom analizom.



Slika 17. Grafički prikaz usporedbe eksperimentalnih podataka sa Blanchardovim modelom pri a) 70% N_{JS} , b) 90% N_{JS} , c) N_{JS} i d) 120% N_{JS}

Blanchardov model pretpostavlja da je brzina reakcije izmjene iona, koja se događa na površini, odgovorna za kinetiku ionske izmjene i da je to reakcija drugog reda. Metoda nelinearne regresije primijenjena na Blanchardov model pokazuje jako dobro slaganje s eksperimentalnim podacima, pa se može zaključiti da je reakcija ionske izmjene bakra sa zeolitom NaX drugog reda. Drugim riječima, dva iona natrija iz zeolita NaX zamjenjuju se s jednim ionom bakra iz otopine iona bakra. Izračunate vrijednosti Blanchardove konstante brzine pokazuju kako se pri većim brzinama miješanja suspenzije i reakcija odvija brže.

RMSE izračunat za Blanchardov model pokazuje jako male vrijednosti koje se smanjuju povećanjem brzine vrtnje miješala, stoga se može zaključiti da je Blanchardov model izuzetno prihvatljiv kinetički model za opis kinetike sorpcije bakra na zeolitu NaX pri zadanim uvjetima reakcije.



Slika 18. Grafički prikaz usporedbe eksperimentalnih podataka sa Weber - Morrisovim modelom pri a) 70% N_{JS} , b) 90% N_{JS} , c) N_{JS} i d) 120% N_{JS}

Budući da se Weber - Morrisovim kinetičkim modelom dokazuje jesu li unutarčestična difuzija ili difuzija kroz film najsporiji stupanj ukupne reakcije, ne iznenađuju veća odstupanja spomenutog modela od eksperimentalnih podataka. Izračunate RMSE vrijednosti za Weber - Morrisov model veće su od vrijednosti izračunatih za Blanchardov. Jasno je da Weber - Morrisovov model ne odgovara za opis eksperimentalnih podataka sorpcije bakra na zeolitu NaX pri zadanim reakcijskim uvjetima za sve odabrane brzine miješanja. Može se zaključiti kako niti difuzija kroz film niti unutarčestična difuzija ne definiraju ukupnu brzinu reakcije, odnosno da se ispitivana reakcija odvija u kinetičkom području za sve odabrane brzine miješanja.

4. ZAKLJUČAK

Iz provedenih eksperimenata i temeljem dobivenih podataka koji se odnose na reakciju sorpcije iona bakra na zeolitu NaX pri temperaturi od 27°C na česticama zeolita srednjeg promjera 0,0565 mm te pri različitim brzinama vrtnje SBT miješala, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- 1) Utrošak snage miješanja raste porastom brzine vrtnje miješala.
- 2) Povećanjem brzine miješanja iznad brzine pri kojoj su sve čestice suspendirane dolazi do ubrzanja reakcije.
- 3) Reakcija sorpcije iona bakra na zeolitu NaX na početku je brza, nakon čega brzina usporava do uspostavljanja ravnoteže.
- 4) Za sve odabrane brzine miješanja, reakcija je najsporiji stupanj, tj. reakcija se odvija u kinetičkom području.
- 5) Reakcija sorpcije iona bakra na zeolitu NaX je reakcija drugog reda.

5. LITERATURA

1. *M. Król*, Natural vs. Synthetic Zeolites, Faculty of Materials Science and Ceramic, AGH University of Science and Technology, Crystals 2020, **10**, 622; doi:10.3390/cryst10070622
2. *B. Subotić, J. Bronić, A. Čizmek, T. Antonić, C. Kosanović*, Zeoliti: Svojstva, uporaba, istraživanje, Kem. Ind. **43(12)** (1994) 475-487.
3. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza (skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2010. 120-123.
4. [https://www.semanticscholar.org/paper/Suvremena-sredstva-za-dekontaminaciju-bojnih-I.-dio-Tu%C5%A1ek-Cetina/e040ca72824aa3c00e5ee0d25de9b0fd04d96d69/figure/3_\(28.4.2021.\)](https://www.semanticscholar.org/paper/Suvremena-sredstva-za-dekontaminaciju-bojnih-I.-dio-Tu%C5%A1ek-Cetina/e040ca72824aa3c00e5ee0d25de9b0fd04d96d69/figure/3_(28.4.2021.))
5. [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBU/sod.jpg_\(31.5.2021.\)](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBU/sod.jpg_(31.5.2021.))
6. [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBU/lta.jpg_\(31.5.2021.\)](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBU/lta.jpg_(31.5.2021.))
7. [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBU/pau.jpg_\(31.5.2021.\)](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/CBU/pau.jpg_(31.5.2021.))
8. [https://royalsocietypublishing.org/cms/asset/ac198560-37e9-4774-8133-2d0a5cafeef0/rsos182158f01.gif_\(31.5.2021.\)](https://royalsocietypublishing.org/cms/asset/ac198560-37e9-4774-8133-2d0a5cafeef0/rsos182158f01.gif_(31.5.2021.))
9. *B. Jha, D.N. Singh*, Fly Ash Zeolites, Advanced Structured Materials **78** (2016) 5-31. doi: 10.1007/978-981-10-1404-8_2
10. [https://www.researchgate.net/publication/325417774/figure/fig2/AS:631600991727628@1527596819105/SEM-images-of-zeolites-obtained-with-crystallization-temperature-at-a-b-90-C-c-d_W640.jpg_\(28.4.2021.\)](https://www.researchgate.net/publication/325417774/figure/fig2/AS:631600991727628@1527596819105/SEM-images-of-zeolites-obtained-with-crystallization-temperature-at-a-b-90-C-c-d_W640.jpg_(28.4.2021.))
11. *H. Tran, M. Kuo, W. Xang, Y. Huang*, Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry Volume 2016, Article ID 1789680, 7 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1789680>
12. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a5/Faujasite_structure.svg/320px-Faujasite_structure.svg.png_\(10.6.2021.\)](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a5/Faujasite_structure.svg/320px-Faujasite_structure.svg.png_(10.6.2021.))
13. *X. Zhang, D. Tang, M. Zhang, R. Yang*, Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals, College of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.046>
14. *A. Derkowski, W. Franus, H. Waniak-Nowicka, A. Czimerová*, Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature,

- International Journal of Mineral Processing, Volume 82, Issue 2 (2007) 57-68, ISSN 0301-7516,
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.10.001>.
15. Tehnička enciklopedija: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf>
(27.4.2021.)
 16. *A. Bašić, S. Svilović*, Effect of geometrical and operating mixing parameters on copper adsorption on zeolite NaX // *Desalination and Water Treatment*, **209** (2021), 197-203
doi:10.5004/dwt.2021.26524
 17. *V. Kosar*, *Kemijsko reakcijsko inženjerstvo (nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017
 18. *K.L. Tan, B.H. Hameed*, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **74** (2017) 25-48
 19. <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQnI3Lp-xpbcPkuaYZOyCzW5-8wDoSVZph3Qrz4GDXwLpU9KEpB8eA7UOjgrnHVr3edU10&usqp=CAU>
(28.4.2021.)
 20. *H. N. Tran, S. You, A. Hosseini-Bandegharai, H. Chao*, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Research* **120** (2017.) 88-116.
 21. *J. E. Salmon, D.K. Hale*, *Ion Exchange: A Laboratory Manual*, 1. izdanje, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
 22. *M. Ugrina*, *Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptiolita–analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina*, Doktorski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2014.).
 23. *M. Ćosić*, *Priručnik za laboratorijske vježbe iz kolegija "Tehnološke operacije"*, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu (2012).
 24. <https://www.epicmodularprocess.com/capabilities/unit-operations/mixing>
(24.5.2021.)
 25. *Procesi prijenosa i separacija*, *Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2.travnja 2020.

- https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/VII._predavanje_Mijesanje_u_jedn_ofaznim_sustavima_te_sustavima_cvrsto-kapljevito_%28S-L_partikulskim_sustavima%29.pdf (24.5.2021.)
26. *D. S. Dickey*, Tackling difficult mixing problems, American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 2015.
<https://www.aiche.org/sites/default/files/cep/20150835.pdf> (25.5.2021.)
27. *A. Kazemzadeh, F. Ein-Mozaffari, A. Lohi*, Effect of impeller type on mixing of highly concentrated slurries od large particles, *Particuology* **50** (2020), 88-99.
28. <http://cdfuid.com/wp-content/uploads/2020/09/agitator-impeller-types.jpg> (28.4.2021.)
29. <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQ9BCmDTgQX2ZpCdin06q6fM0USW66mzRtQLQ&usqp=CAU> (28.4.2021.)
30. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb, (2003.) 120-134.
31. *M. Čosić*, Predlošci za predavanja iz Tehnoloških operacija, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2020.
32. *R. Žanetić, N. Kuzmanić*, Vrijeme homogenizacije i utrošak snage miješanja pri suspendiranju plutajućih čestica u miješalici s dva turbinska miješala, *Kemija u industriji* **52** (2003) 433-441.
33. *I. Milanović*, Utjecaj promjera radijalnog SBT miješala na stanje potpune suspenzije zeolita, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2017.)
34. *N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow*, *Mixing in Process Industries*, Butterworths, (1985.) 364-365.
35. *T. Slatina*, Utjecaj promjera aksijalnog miješala na suspendiranje zeolita i utrošak snage miješala, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2017.)
36. *S. Svilović*, Vježbe iz kemijskih reaktora, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2017.) 2-3.
37. <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Osvjezimo-znanje-51-52.pdf> (25.5.2021.)
38. *W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska*, Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* **152** (2009) 2-13.

39. Centrifuga. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 14. 5. 2021. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=11231>>.
40. Spektrometrijski instrumenti. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje.* Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 31. 5. 2021. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=57379>>.