

# Utjecaj pozicije PBT miješala na ionsku izmjenu

---

**Babić, Ivana**

**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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:922162>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ POZICIJE PBT MIJEŠALA NA IONSKU IZMJENU

DIPLOMSKI RAD

IVANA BABIĆ

Mat. br. 203

Split, listopad 2019.



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MATERIJALI

UTJECAJ POZICIJE PBT MIJEŠALA NA IONSKU IZMJENU

DIPLOMSKI RAD

IVANA BABIĆ

Mat.br. 203

Split, listopad 2019.

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

EFFECT OF PBT IMPELLER POSITION ON ION EXCHANGE  
DIPLOMA THESIS

IVANA BABIĆ  
Parent number: 203

Split, oktober 2019.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije, smijer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada je prihvaćena na XIX. 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 pozicije PBT miješala na ionsku izmjenju

Ivana Babić,

#### Sažetak:

Ovaj rad predstavlja dio istraživanja koja se odnose na analizu utjecaja parametara miješanja na ionsku izmjenju. U ovom radu sagledan je utjecaj pozicije turbinskog miješala s ravnim lopaticama nagnutim pod kutem od  $45^\circ$  (tzv. PBT miješalo) na ionsku izmjenju bakra na sintetskom zeolitu NaX u neprotočnom kotlastom reaktoru. Ispitao se utjecaj pozicije PBT miješala na suspendiranje čestica zeolita NaX i utrošak snage miješanja kod stanja potpune suspenzije. Omjer udaljenosti miješala od dna posude (C) i visine stupca kapljevine (H) u različitim eksperimentima je iznosio 0.10, 0.33 i 0.50. Ispitao se i utjecaj pozicije miješala na kinetiku ionske izmjene pri stanju potpune suspenzije. Eksperiment su provedeni pri stalnoj temperaturi od 300 K u suspenziji volumena od  $2.14 \text{ dm}^3$  u kojoj krutu fazu predstavlja 10.5 g zeolita NaX veličine čestica 0.063-0.09 mm, a kapljevitu otopina bakrovog (II) nitrata. Iz dobivenih kinetičkih podataka uočava se kako je proces izmjene iona brz u početnom periodu nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Kinetička analiza dobivenih eksperimentalnih podataka provedena je korištenjem dva kinetička modela Ritchievog i Morris-Weberovog modela. Dobiveni rezultati pokazali su dobro slaganje eksperimentalnih podataka s Ritchiev-im modelom.

**Ključne riječi:** zeolit, ionska izmjena, pozicija PBT miješala

**Rad sadrži:** 39 stranica, 27 slika, 7 tablica i 19 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 25. listopada 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**

**Study:** Graduate study of chemical technology, orientation: Materials

**Scientific area:** Technical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no.

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

**Technical assistance:** Anita Bašić, M. Eng. Chem. Tech.

### Effect of PBT impeller position on ion exchange

Ivana Babić,

#### Abstract

This work presents a part of systematic researches which are related to analysis of the influence of mixing parameters on ion exchange. Focus of this research was on the influence of diameter of pitched blade turbine (abbrev PBT impeller) on copper exchange on synthetic zeolite NaX in a batch reactor.

Influence of PBT impeller position on suspended zeolite particles NaX and mixing power to achieve the complete suspension state was explored. Ratio  $C/H$  is the impeller off-bottom clearance ( $C$ ) to liquid height ratio ( $H$ ), with the values of  $C/H = 0.10, 0.33, 0.50$ . The effect of impeller position was explored on the kinetic of ion exchange at complete suspension. Study was conducted at the constant temperature (300 K), in suspension volume  $2.14 \text{ dm}^3$ . Solid phase was 10.50 g zeolite NaX, size 0.063-0.09 mm, and liquid phase is (II) copper nitrate. Kinetic analysis of experimental results found that the ion exchange process is fast in the initial period and then decelerate till equilibrium is reached. For the kinetic analysis Ritchie and Morris-Weber models are used. Ritchie model showed better fit with the experimental data.

**Keywords:** zeolite, ion exchange, PBT impeller off-bottom clearance

**Thesis contains:** 39 pages, 27 figures, 7 tables and 19 references

**Origin 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:** 25. Oktober 2019.

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

*Rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod nadzorom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović u periodu od travnja do lipnja 2019.*



*Iskreno se zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na predloženoj temi, ukazanoj pomoći i brojnim savjetima koji su mi pomogli u izradi ovog rada. Također zahvaljujem asistentici Aniti Bašić, dipl. ing. kem. teh., na pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Hvala mojim prijateljima koji su ispunili moj studentski život smijehom i radošću te se nadam da ćemo i dalje stvarati divne uspomene.*

*Na kraju, posebno hvala mojoj obitelji i dragim osobama na bezuvjetnoj potpori, pomoći i razumijevanju tijekom cijelog studija.*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Odrediti minimalnu brzinu vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije čestica zeolita,  $N_{JS}$  pri tri pozicije miješala
- Izmjeriti zakretni moment pri srednjim vrijednostima određenih  $N_{JS}$
- Izračunati utrošak snage miješanja
- Pripraviti otopinu bakrova(II) nitrata
- Provesti istraživanja kinetike ionske izmjene bakrovih iona na zeolitu NaX pri tri različite pozicije miješala
- Analizirati eksperimentalne kinetičke podatke korištenjem Ritchievog i Morris-Weberovog modela.

## SAŽETAK

Ovaj rad predstavlja dio istraživanja koja se odnose na analizu utjecaja parametara miješanja na ionsku izmjenu. U ovom radu sagledan je utjecaj pozicije turbinskog miješala s ravnim lopaticama nagnutim pod kutem od  $45^{\circ}$  (tzv. PBT miješalo) na ionsku izmjenu bakra na sintetskom zeolitu NaX neprotočnom kotlastom reaktoru. Ispitao se utjecaj pozicije PBT miješala na suspendiranje čestica zeolita NaX i utrošak snage miješanja kod stanja potpune suspenzije. Omjer udaljenosti miješala od dna posude (C) i visine stupca kapljevine (H) u različitim eksperimentima je iznosio 0.10, 0.33 i 0.50. Ispitao se i utjecaj pozicije miješala na kinetiku ionske izmjene pri stanju potpune suspenzije. Eksperimenti su provedeni pri stalnoj temperaturi od 300 K u suspenziji volumena od  $2.14 \text{ dm}^3$  u kojoj krutu fazu predstavlja 10.5 g zeolita NaX veličine čestica 0.063-0.09 mm, a kapljevitu otopinu bakrovog (II) nitrata. Iz dobivenih kinetičkih podataka uočava se kako je proces izmjene iona brz u početnom periodu nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Kinetička analiza dobivenih eksperimentalnih podataka provedena je korištenjem dva kinetička modela Ritchievog i Morris-Weberovog modela. Dobiveni rezultati pokazali su dobro slaganje eksperimentalnih podataka s Ritchievim modelom.

**Ključne riječi:** zeolit, ionska izmjena, pozicija PBT miješala

## **ABSTRACT**

This work presents a part of systematic researches which are related to analysis of the influence of mixing parameters on ion exchange. Focus of this research was on the influence of diameter of pitched blade turbine (abbrev PBT impeller) on copper exchange on synthetic zeolite NaX in a batch reactor.

Influence of PBT impeller position on suspended zeolite particles NaX and mixing power to achieve the complete suspension state was explored. Ratio  $C/H$  is the impeller off-bottom clearance ( $C$ ) to liquid height ratio ( $H$ ), with the values of  $C/H= 0.10, 0.33, 0.50$ . The effect of impeller position was explored on the kinetic of ion exchange at complete suspension. Study was conducted at the constant temperature (300 K), in suspension volume  $2.14 \text{ dm}^3$ . Solid phase was 10.50 g zeolite NaX, size 0.063-0.09 mm, and liquid phase is (II) copper nitrate. Kinetic analysis of experimental results found that the ion exchange process is fast in the initial period and then decelerate till equilibrium is reached. For the kinetic analysis Ritchie and Morris-Weber models are used. Ritchie model showed better fit with the experimental data.

**Keywords:** zeolite, ion exchange, PBT impeller off-bottom clearance

# Sadržaj

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1 ZEOLITI.....	3
1.1.1 SVOJSTVA ZEOLITA .....	3
1.1.2 OSNOVNE STRUKTURNE ZNAČAJKE ZEOLITA.....	4
1.1.3 VRSTE ZEOLITA .....	6
1.1.4 KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA.....	6
1.2 MIJEŠANJE .....	8
1.2.1 DIZAJN SUSTAVA .....	9
1.2.4 OSNOVNI TIPOVI MIJEŠALA .....	11
1.2.5 NASTAJANJE VRTLOGA.....	13
1.2.6 MINIMALNA BRZINA SUSPENDIRANJA.....	13
1.2.7 SNAGA MIJEŠANJA .....	14
1.3 KINETIČKI MODELI .....	16
1.3.1 RITCHIEV MODEL <sup>16,17,18</sup> .....	16
1.3.2 MORRIS- WEBER-OV MODEL.....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
2.1 MATERIJALI I INSTRUMENTI .....	20
2.1.1 MATERIJALI.....	20
2.1.2 INSTRUMENTI I APARATURA.....	20
2.2 PROVEDBA EKSPERIMENTA .....	23
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	25
3.1 ODREĐIVANJE $NJS$ , ZAKRETNOG MOMENTA ( $\tau$ ) I SNAGE ( $P$ ).....	26
3.2 EKSPERIMENTALNI KINETIČKI REZULTATI.....	28
3.3 KINETIČKA ANALIZA.....	29

4. ZAKLJUČCI.....	34
5. LITERATURA .....	36

## UVOD

U ovom radu proučavana je ionska izmjena bakra na sintetskom zeolitu. Zeolit s dodatkom bakra se koristi kao katalizator u mnogim procesima pa je bitna njegova priprema, a time i sama optimizacija procesa pripreme. Miješanje je operacija koja se ubraja u separacijske procese, odnosno proces kontaktiranja koji se provodi u cilju postizanja jednolikosti u sustavu, poboljšanja brzine kemijske reakcije, brzine otapanja, apsorpcije plina, ekstrakcije ili prijenosa topline. Sustav je savršeno pomiješan ako se u beskonačno malom volumenu smjese komponente ravnomjerno rasporede i postiže se jednakost u temperaturnom i mehaničkom smislu. Cilj ovog rada je ispitati utjecaj pozicije miješala na količinu bakra koji se vezao na zeolit NaX, uz prethodno određivanje minimalnog broja okretaja miješala za postizanje stanja potpune suspenzije zeolita u otopini.



## 1. OPĆI DIO

## 1.1 ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski kristalni alumosilikati vrlo specifične, „šupljikave“ građe koja se razlikuje od drugih kristalnih materijala, ali i od ostalih alumosilikata. Švedski mineralog A. F. Crönstedt je 1756. otkrio prvi poznati prirodni zeolit, stilbit. Nazvao ga je zeolitom, tj. „vrijućim kamenom“ (grč. *zeo*-vrijeme i *lithos*-kamen), jer je opazio da se prilikom zagrijavanja stilbit ponaša kao da vrije -pretvara se u pjenastu masu.<sup>2</sup>



Slika 1. Zeolit - Stilbit<sup>3</sup>

### 1.1.1 SVOJSTVA ZEOLITA

Sve veći interes za uporabom alumosilikatnih mikroporoznih materijala (zeolita) posljedica je njihovih svojstava tj:

- mogućnosti ionske zamjene
- postojanja interkristalnih pora koje „propuštaju“ molekule različitih dimenzija
- postojanja jakih kiselinskih mjesta
- male gustoće, velikog slobodnog volumena
- stabilne kristalne strukture nakon dehidracije
- dobrih sorpcijskih svojstva.<sup>1</sup>

Navedena svojstva čine ih vrlo zanimljivima za široku primjenu u industriji kao i za fundamentalna istraživanja, stoga se zeoliti koriste:

- kao katalizatori (organske sinteze, krekiranje nafte itd.)
- u UV-zaštiti
- za proizvodnju lijekova
- u građevinarstvu, poljoprivredi i drugim industrijama

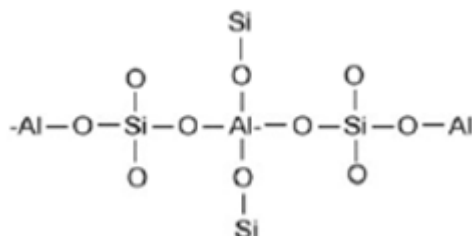
S obzirom na navedena svojstva, alumosilikatni mikroporozni spojevi zastupljeni su u gotovo svim granama industrije: naftnoj, petrokemijskoj, kemijskoj, farmaceutskoj, tekstilnoj i dr.

Stoga je porastao interes za proučavanjem termodinamičkih i kinetičkih procesa koji se na molekularnoj razini odvijaju tijekom sinteze zeolita, uz istovremeno istraživanje mogućnosti izrade matematičkih modela svakog od kritičnih procesa (nukleacija, rast kristala) te ukupnog modela kristalizacije.

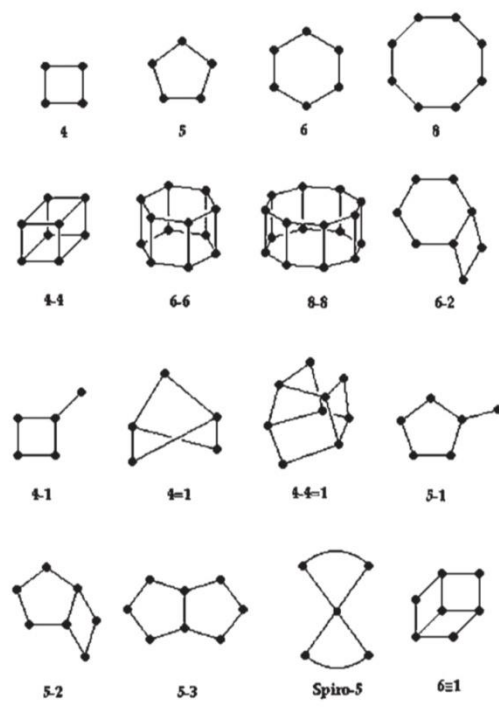
### 1.1.2 OSNOVNE STRUKTURNE ZNAČAJKE ZEOLITA

Alumosilikatni spojevi, kao što samo ime govori, u sebi sadrže aluminijske i silicijske atome koji su zastupljeni u različitim omjerima. Poznato je da aluminij tvori spojeve u kojima ima oksidacijski broj +3. Najvažniji spojevi u prirodi su razni miješani hidratizirani sulfati (alauni), alumosilikati (boksiti i zeoliti) te oksidi i hidroksidi. S druge strane, silicij može tvoriti spojeve u kojima ima oksidacijski broj -4 (silani i silicidi) i +4 (halogenidi, karbidi, nitridi, oksidi, kiseline silicija, soli tih kiselina i silikoni).

Strukturne jedinice zeolita su  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4^{1-}$ -tetraedri.<sup>2</sup>



Slika 2. Struktura zeolita<sup>3</sup>



Slika 3. Sekundarne strukturne jedinice koje grade zeolitnu strukturu<sup>4</sup>

Vežu se preko zajedničkih kisikovih atoma, te tako stvaraju sekundarne strukturne jedinice SBU (eng. *Secondary building units*). Međusobnom kombinacijom SBU i/ ili poliedara izvedenih iz tih strukturnih jedinica nastaje trodimenzionalna prostorno mrežna struktura, a njihovim specifičnim rasporedom nastaju unutrašnje strukturne šupljine međusobno povezane kanalima određenih veličina i oblika karakterističnih za svaki pojedini tip zeolita s dobro definiranim otvorima pora (0.3-0.8 nm) koje kontroliraju pristupačnost unutrašnjeg volumena zeolita.<sup>5</sup>

Tablica 1. Veličina i vrsta pora<sup>5</sup>

Veličina pora	d (nm)	Vrsta prstena	Primjer
Male	0.30-0.45	8 MR	LTA*
Srednje	0.45-0.60	10 MR	MFI*
Velike	0.60-0.80	12 MR	BEA*, FAU*

\*LTA-Linde Type A, MFI-Zeolite Socony Mobil, BEA-Zeolite Beta, FAU-Faujasite

### 1.1.3 VRSTE ZEOLITA

Zeoliti su prirodni ili sintetski kristalni alumosilikati vrlo specifične, „šupljikave“ građe.

#### *1.1.3.1 PRIRODNI ZEOLITI*

Prirodni zeoliti su mikroporozni alumosilikatni minerali koji se koriste kao ionski izmjenjivači za pročišćavanje vode. Nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene. Ima ih oko 276 vrsta te se obzirom na svoju morfološku građu javljaju u tri osnovna oblika: vlaknasti, lisnati i kristalni zeoliti. Rijetko se koriste u obliku u kojem se nalaze u prirodi, zbog velike količine „nezeolitnog“ materijala i promjenjivog kemijskog sastava. Stoga se podvrgavaju mehaničkim i kemijskim obradama radi poboljšanja svojstava.<sup>6</sup>

#### *1.1.3.2 SINTETSKI ZEOLITI*

U sintetskim zeolitima šupljine i kanali većinom su pravilno isprepleteni u obliku trodimenzijskih sita. Otvori kod sintetskih zeolita približno odgovaraju veličini molekula te se iz tog razloga sintetski zeoliti nazivaju molekulski sita. Struktura i veličina pora i kanala unutar zeolita ovise o sirovini i uvjetima sinteze.

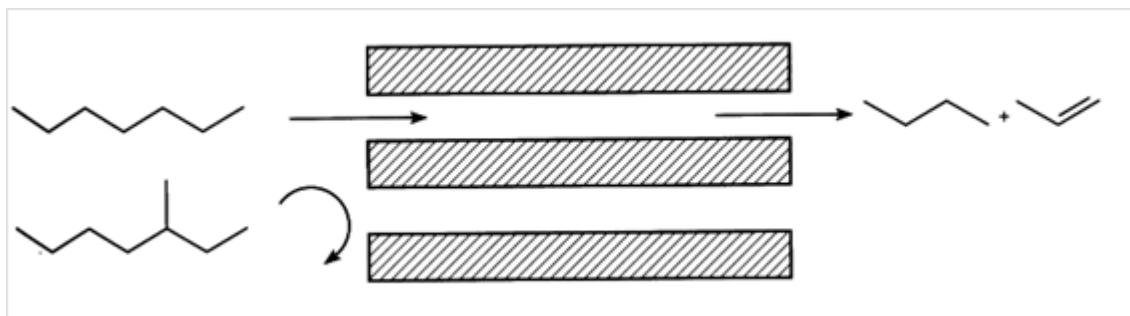
### 1.1.4 KATALITIČKA SVOJSTVA ZEOLITA

U katalitička svojstva zeolita se ubraja:

- Selektivnost prema obliku:
  1. obliku molekule reaktanata
  2. obliku molekule produkata
  3. obliku molekule prijelaznog stanja
- Kiselost zeolita.

#### 1.1.4.1 VRSTE SELEKTIVNOSTI ZEOLITA

- Selektivnost prema obliku molekule reaktanta:

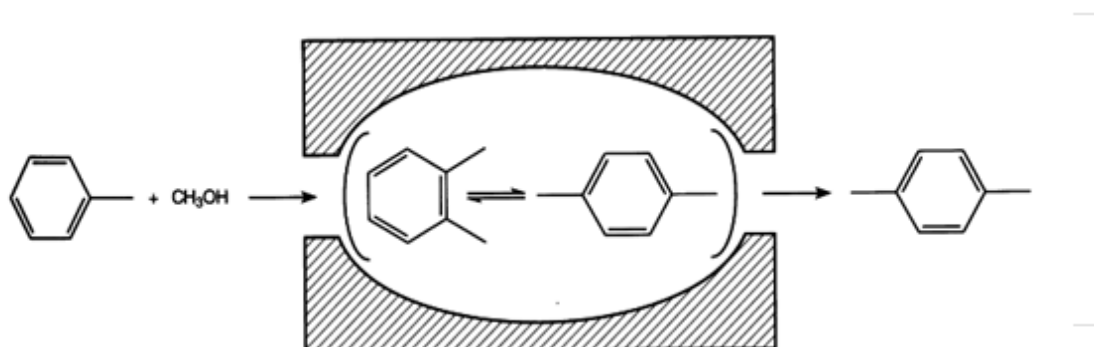


Slika 4. Selektivnost molekula reaktanta<sup>7</sup>

Kao reaktanti mogu se koristiti samo oni spojevi čije su molekule manje od pora zeolita jer u suprotnom ne mogu ući u pore i neće doći do željene reakcije.

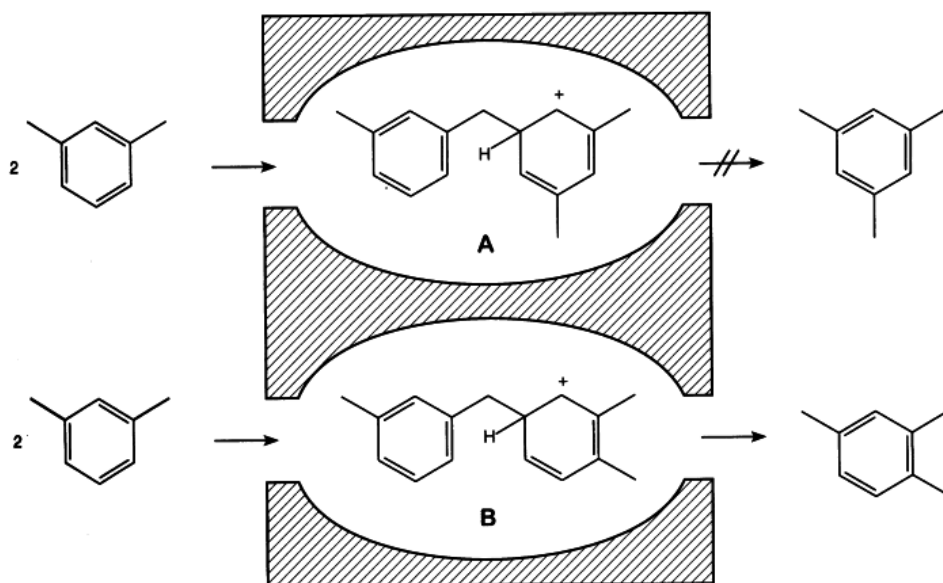
- Selektivnost prema obliku molekule produkta

Iz kanala zeolita (katalizatora) može izaći samo produkt čija veličina odgovara veličinama pora. Problem koji se može pojaviti, kod ove vrste selektivnosti, je da u slučaju stvaranja prevelikih molekula produkta (koji nisu u mogućnosti napustiti pore) dođe do njegove konverzije u spojeve koji mogu deaktivirati katalizator.



Slika 5. Primjer selektivnosti prema obliku molekule produkta (metiliranje toluena)<sup>7</sup>

- Selektivnost prema obliku prijelaznog stanja (intermedijera)



Slika 6. Disproporcioniranje m-ksilena na zeolitu širokih pora, primjer selektivnosti prema obliku prijelaznog stanja molekule<sup>7</sup>

Ovaj tip selektivnosti se javlja u kemijskim reakcijama, koje se odvijaju preko više međuspojeva. Ovisno o veličini pora katalizatora, reakcijom će nastat međuspojevi koji veličinom i oblikom odgovaraju dimenzijama pora zeolita.<sup>7</sup>

## 1.2 MIJEŠANJE

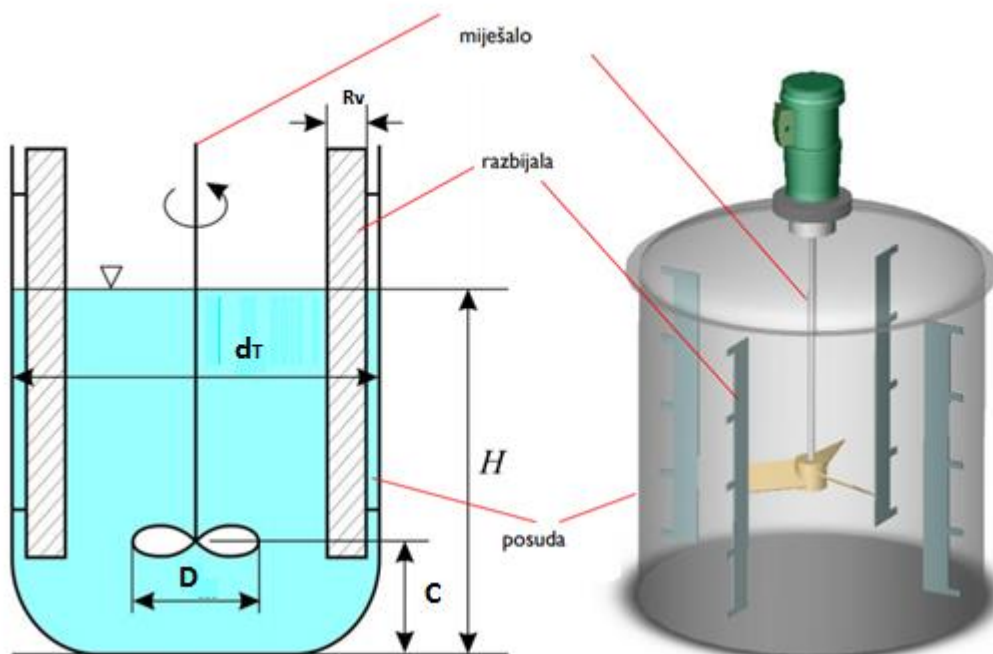
Operacija miješanja je operacija koja se može naći u gotovo svim procesnim industrijama, a posebno u kemijskoj procesnoj industriji. Miješanje je operacija koja se ubraja u separacijske procese, odnosno proces kontaktiranja koja se provodi u cilju postizanja jednolikosti u sustavu, poboljšanja brzine kemijske reakcije, brzine otapanja, apsorpcije plina, ekstrakcije ili prijenosa topline.<sup>8</sup>

Ovisno o broju faza u sustavu razlikuje se:

- Miješanje u jednoj fazi-miješljive kapljevine (svrha postizanja homogenosti miješljivih kapljevina)
- Nemiješljive kapljevine (svrha je postizanje uvjeta pogodnih za bolji prijenos tvari)
- Čvrsto-kapljevina-suspendiranje (svrha je sprječavanje sedimentacije zbog uspostavljanja uvjeta pogodnih za prijenos tvari i kemijsku reakciju)
- Plin-kapljevina (nastaje disperzni sustav u kojem su mjehurići plina dispergirani te se time postiže bolji kontakt dviju faza u svrhu boljeg prijenosa tvari-apsorpcija)
- Čvrste čestice (prašci) (svrha je postizanje jednolike raspodjele veličina čestica).<sup>8</sup>

### 1.2.1 DIZAJN SUSTAVA

Dizajn sustava obuhvaća: odabir odgovarajućeg miješala i odgovarajuće posude, određivanje broja okretaja miješala i određivanje potrebne snage.



Slika 7. Prikaz geometrije posude<sup>8</sup>



## 1.2.2 STUPANJ MIJEŠANJA

$$\text{Protok (brzina)} = \frac{\text{Pokretačka sila}}{\text{Otpor}} \quad (1)$$

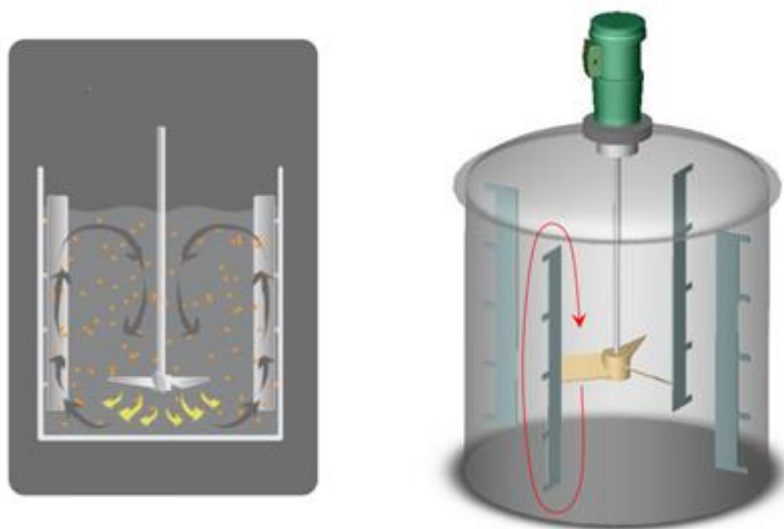
Najveći stupanj miješanja se postiže kada se masa kapljevine u posudi nalazi u turbulentnom gibanju, a količina mehaničke energije potrebna da se ostvari takvo gibanje ovisi o:

- geometriji posude
- geometriji miješala
- fizikalnim svojstvima sustava koji miješamo.

## 1.2.3 OSNOVNI TIPOVI CIRKULACIJE FLUIDA U POSUDI ZA MIJEŠANJE

### 1.2.3.1 AKSIJALAN TOK

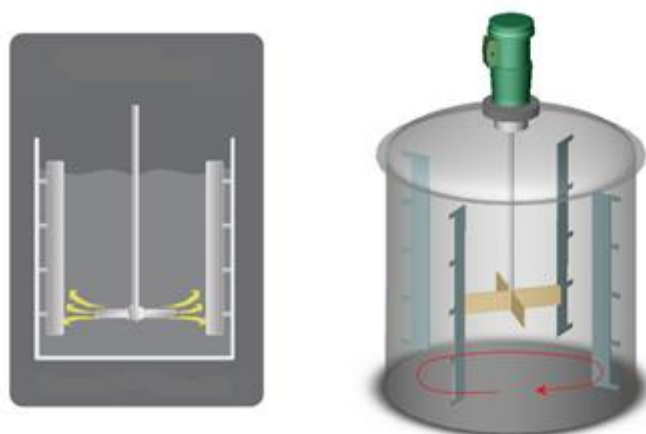
Aksijalan tok je tok paralelan s osi rotacije miješalice. Obično se razvija kada se koristi miješalo s lopaticama nagnutim pod kutom. Kapljevina se giba od miješala prema dnu, nakon toga prema vrhu posude pa opet prema miješalu.



Slika 8. Prikaz aksijalnog toka<sup>8</sup>

### 1.2.3.2 RADIJALAN TOK

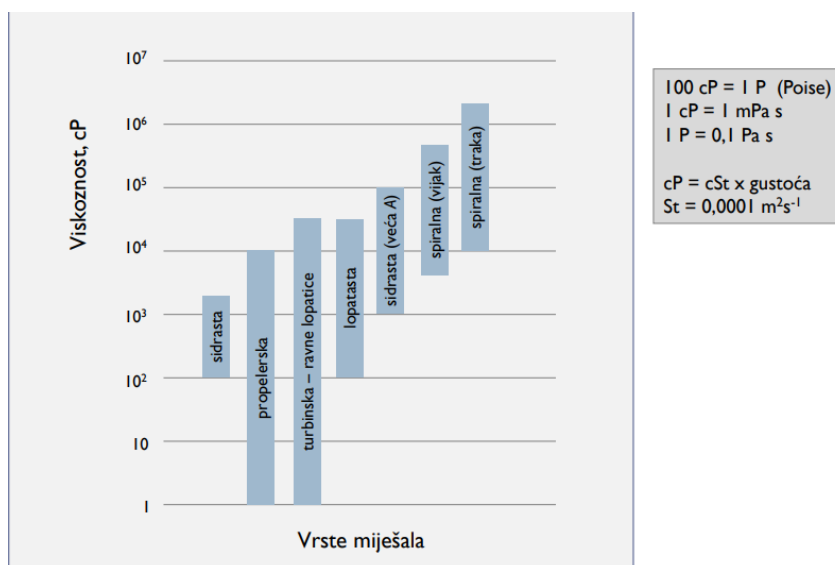
Radijalan tok je okomit na smjer rotacije, prema zidu posude u vodoravnom smjeru. Obično se razvija kada se koristi miješalo s ravnim lopaticama.



Slika 9. Prikaz radijalnog toka<sup>8</sup>








### 1.2.4 OSNOVNI TIPOVI MIJEŠALA

Odabir miješala ovisi o vrsti i namjeni procesa, svojstvima materijala i viskoznosti kapljevine, koja je kao glavno mjerilo za odabir vrste miješala. Grafički prikaz za procjenu odabira miješala na osnovu viskoznosti prikazan je na slici 10.



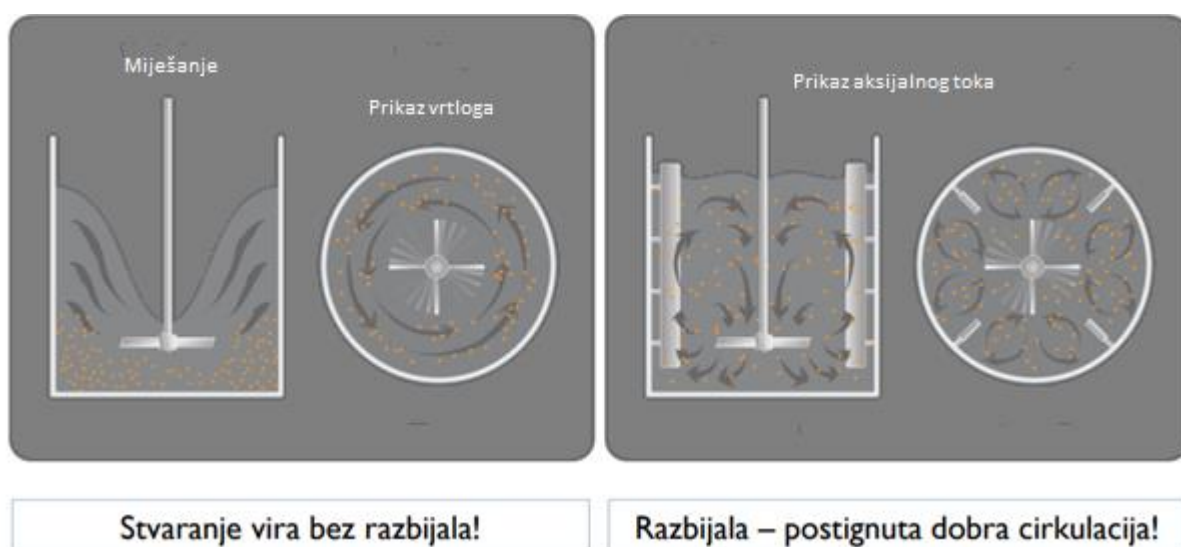
Slika 10. Prikaz kriterija odabira miješala<sup>8</sup>

Tablica 2. Prikaz tipova miješala<sup>9</sup>

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
Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom		Radijalno-aksijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo sa zakrivljenim lopaticama		Radijalan tok kapljevine
Propelersko miješalo		Aksijalan tok kapljevine
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženim tangencijalnom komponentom strujanja
Sidrasto miješalo		Radijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

### 1.2.5 NASTAJANJE VRTLOGA

Pri intenzivnijem miješanju može doći do nepoželjne pojave nastanka vrtloga u masi koja se miješa. Nastanak vrtloga dovodi do pojave površinske aeracije koja umanjuje učinkovitost operacije miješanja. Ta pojava može uzrokovati probleme pri miješanju te nedovoljan stupanj izmiješanosti. Načini sprječavanja nastajanja vrtloga su: korištenje razbijala, korištenje miješala pod kutom, postavljanje miješala izvan centra posude.



Slika 11. Prikaz utjecaja razbijala na tok kapljevine u posudi<sup>8</sup>

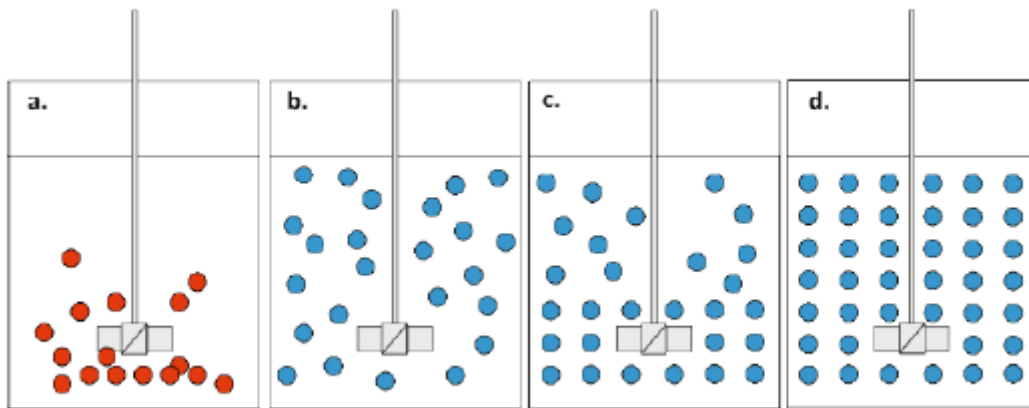
### 1.2.6 MINIMALNA BRZINA SUSPENDIRANJA

Minimalna brzina suspendiranja ovisi o:

- gustoći čestica
- koncentraciji
- gustoći kapljevine
- veličini, raspodjeli veličina i obliku čestica
- viskoznosti kapljevine
- brzini taloženja čestica.

Prema karakteristikama stanja u kojima se suspendirane čestice mogu nalaziti, razlikuje se četiri osnovna stanja:

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



Slika 12. Stanja suspenzije: a. nepotpuna suspenzija, b. potpuna suspenzija, c. intermedijalna suspenzija, d. homogena suspenzija<sup>10</sup>

Stanje potpune suspenzije se postiže u trenutku kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posuda i nalaze se u stanju gibanja. Pri tome ni jedna čestica ne ostaje duže na dnu od nekoliko sekundi. Ovo stanje se postiže pri tzv. minimalnoj brzini vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije (engl: *Just suspended imeller speed*  $N_{JS}$ ), pri kojoj je cjelokupna površina čestica u kontaktu s kapljevinom. Za određivanje stanja potpune suspenzije najčešće se koriste tzv. vizualne metode u koje se ubraja i Zwieteringova metoda. Kriteriji za određivanje potpune suspenzije po Zwieteringu je da nijedna čestica ne ostaje na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde, mana ovog kriterija je njegovo ograničavanje na promatranje dna, bez utvrđivanja stanja u ostalim dijelovima posude.<sup>11</sup>

### 1.2.7 SNAGA MIJEŠANJA

Snaga miješanja predstavlja količinu energije koju je potrebno utrošiti kako bi se ostvarilo gibanje fluida uslijed provedbe mehaničkog miješanja. Jedan je od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje.<sup>12</sup>

Ekperimentalno je određeno da snaga miješanja ovisi o sljedećim varijablama:

- brzini vrtnje miješala,  $N$
- promjeru miješala,  $D$
- gustoći kapljevine,  $\rho_L$
- viskoznosti kapljevine,  $\mu_L$
- gravitacijskom ubrzanju,  $g$ .

Snaga kao funkcija navedenih varijabli može se napisati:<sup>13</sup>

$$P = f(D, N, \rho_L, \mu_L, g) \quad (2)$$

Ili primjenom postupka dimenzijske analize :

$$N_p = K * Re^m * Fr^n \quad (3)$$

Gdje je:

$$\text{Značajka snage} \quad N_p = \frac{P}{\rho_L * N^3 * D^5} \quad (4)$$

$$\text{Reynoldsova značajka:} \quad Re = \frac{\rho_L * N * D^2}{\mu} \quad (5)$$

gdje se brzina figurira kao obodna brzina:

$$v = ND \quad (6)$$

Fr je modificirana Froudova značajka:

$$Fr = \frac{DN^2}{g} \quad (7)$$

$\phi$  se definira kao značajka funkcija snage.

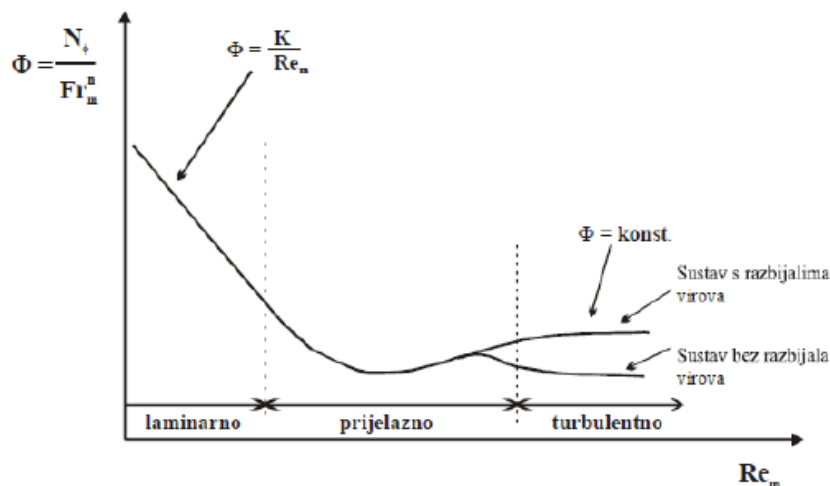
$$\phi = \frac{N_p}{Fr^n} = K * Re^m \quad (8)$$

U sustavima u kojima ne dolazi do stvaranja virova u masi koja se miješa, tj. kod miješalica s razbijalima virova, gravitacija sile neznatno utječe na sustav, tako da je eksponent Froudove značajke jednak nuli, a  $Fr=1$

Tada se može izraz (8) prikazati na sljedeći način:

$$\phi = N_p = K * Re^m \quad (9)$$

Značajka funkcije snage je jednaka značajci snage. Grafički prikaz ovisnosti značajke funkcije snage o Reynoldsovoj značajci naziva se *krivulja snage*.



Slika 13. Krivulja snage<sup>12</sup>

### 1.3 KINETIČKI MODELI

Osnovne pretpostavke Ritchieva modela ( $n=2$ ) su da tvar koja se sorbira zauzima dva kationska mjesta te da brzina sorpcije ovisi samo o udjelu slobodnih centara u trenutku  $t$ . Ritchiev model su primijenili prvi put u sorpciji teških metala Cheung i sur. (2000.) pri ionskoj izmjeni kadmija, uz prisutnu fizikalnu adsorpciju, na karboniziranim životinjskim kostima (eng. *bone char*). Međutim dobiveni rezultati nisu bili u potpunosti zadovoljavajući. Dávila- Rangel i sur. primijenili su ovaj model na ionsku izmjenu teških metala na zeolitima i sorpciju na glini i pri tome dobili zadovoljavajuće rezultate slaganja modela i eksperimentalnih podataka.<sup>14</sup>

Weber-Morris-ov model je zasnovan na drugom Fickovom zakonu. Pretpostavlja da je koeficijent difuzije kroz okruglu česticu u svim točkama čestice konstantan i da je smjer difuzije radijalan. Model zanemaruje utjecaj brzine prijenosa u masi iz vodene otopine, jer se adsorpcija obično odigrava u sustavima sa intenzivnim miješanjem.<sup>15</sup>

#### 1.3.1 RITCHIEV MODEL<sup>16,17,18</sup>

Ritchiev model općenito se prikazuje kao:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_r(1 - \theta)^n \quad (10)$$

$$\Theta = \frac{q_t}{q_e} \quad (11)$$

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

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

$k_r$  - konstanta brzine.

Integriranjem izraza (10) uz: granične vrijednosti :  $t=0 \quad \Theta=\Theta_0$

$$t = t \quad \Theta = \Theta$$

jednadžba ima rješenje:

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{\beta_n + k_r(n-1)*t} \right]^{\frac{1}{n-1}} \right\} \quad (12)$$

$$\beta_{\Pi} - \beta_n = 1 - \Theta_0 \quad (13)$$

Za  $n=2$ ;  $\Theta_0 = 0$  izraz (12) prelazi u :

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[ \frac{1}{1 + k_{2r}t} \right] \right\} \quad (14)$$

gdje je:

$-k_{2r}$  -konstanta brzine drugog reda ( $\text{g mmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ ).

### 1.3.2 MORRIS- WEBER-OV MODEL

Modeliranje kinetike adsorpcijskih procesa u kojima sudjeluju adsorbenti porozne strukture zahtjeva pored svega i razmatranje unutarčestične difuzije adsorbata. Jednostavan model za određivanje konstante brzine unutarčestične difuzije dali su Weber i Morris, i on glasi:

$$q_t = k_i\sqrt{t} + C \quad (15)$$

gdje je:

- $k_i$  - konstanta brzine unutarčestične difuzije ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )
- $C$  - odsječak koji može ukazati na debljinu graničnog sloja (što je veća vrijednost odsječka pravca to je veći efekt graničnog sloja); ( $\text{mg g}^{-1}$ )



Ukoliko pravac koji se dobije crtanjem grafa linearne ovisnosti  $q_t$  o drugom korijenu vremena ( $\sqrt{t}$ ) prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava, onda je unutarčestična difuzija ograničavajući korak u procesu adsorpcije. Ukoliko pravac ne prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava, to ukazuje da unutarčestična difuzija nije jedini ograničavajući stupanj u mehanizmu adsorpcije, već da kinetika adsorpcije može biti određena brzinom neke druge pojave npr. difuzijom kroz film ili je simultano određena brzinama odvijanja više različitih pojava.<sup>16</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1 MATERIJALI I INSTRUMENTI

### 2.1.1 MATERIJALI

U radu su korišteni sljedeći materijali:

Zeolit: NaX= 13X (Proizvođač: Sigma-Aldrich)

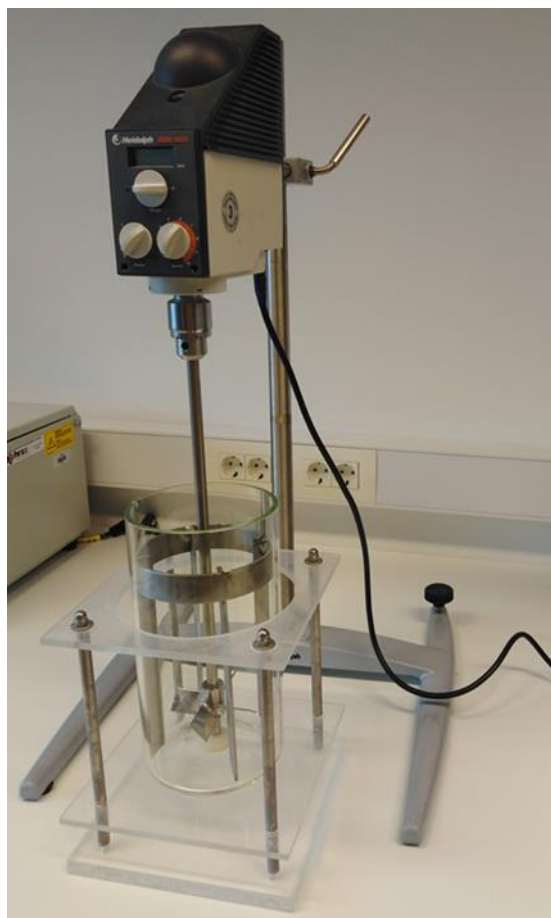
veličina čestice: 0.063-0.090 mm

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$  p.a (Proizvođač: Kemika)

### 2.1.2 INSTRUMENTI I APARATURA

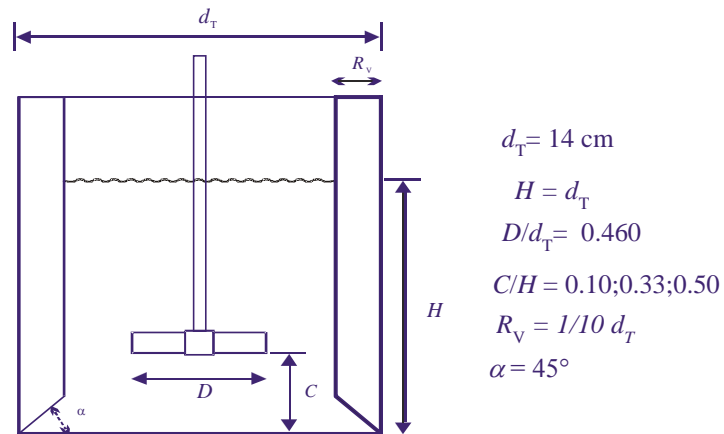
U radu su korišteni sljedeći instrumenti i aparatura:

- kotlasti reaktor



Slika 14. Kotlasti reaktor

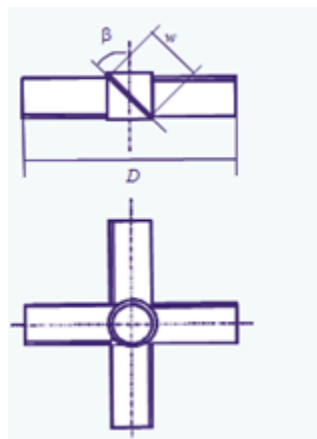
Osnovne karakteristike reaktorske posude prikazane su na slici 15. S unutarnje strane reaktorske posude smještene su četiri razbijala virova standardnih dimenzija ( $R_v=1/10d_T$ ) postavljena pod kutom od  $90^\circ$  u odnosu na stijenku. Razbijala virova u neposrednoj blizini dna posude izvedena su pod kutom od  $45^\circ$ , čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi tj. spriječiti stvaranje "mrtvih zona".



Slika 15. Kotlasti reaktor

Suspendiranje se provodilo uz upotrebu turbinskog miješala s 4 nagnute lopatice (nagib u odnosu na horizontalnu os od  $45^\circ$ ).

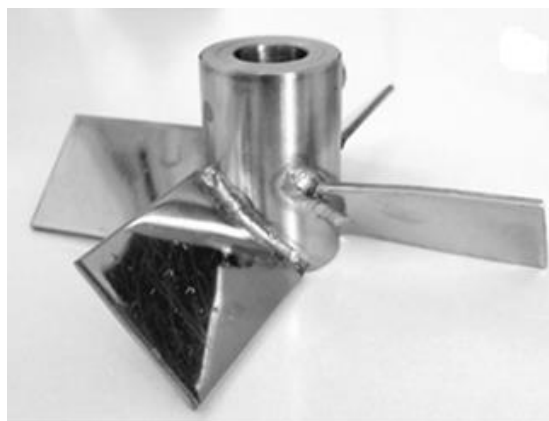
- PBT miješalo



Slika 16. PBT miješalo

Tablica 3. Dimenzije i svojstva miješala

Tip miješala	Turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama
Engleski naziv	<i>Pitchedblade turbine</i>
Kratica korištena u radu	PBT
Tok kapljevine u reaktoru	Radijalno-aksijalan
Broj lopatica miješala	4
Promjer miješala (m)	0,08
Nagib lopatica miješala u odnosu na horizontalnu os, $\beta$	45°
Širina lopatica miješala, w	0.19D



Slika 17. PBT miješalo

- UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda 25
- 



Slika 18. UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBADA 25

Spektrofotometar je instrument koji mjeri količinu svjetla koju apsorbira određena vrsta molekula u otopini. Zraka svjetlosti propušta se kroz uzorak te se mjeri intenzitet svjetla koji je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje s intenzitetom ulaznog svjetla. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku je proporcionalan koncentraciji tvari koja se određuje.

- Centrifuga Nuve NF 200



Slika 19. Centrifuga Nuve NF 200

## 2.2 PROVEDBA EKSPERIMENTA

Eksperiment se provodio u dva dijela. U prvom dijelu eksperimenta određivao se  $N_{JS}$ , to jest minimalan broj okretaja miješala za postizanje stanja potpune suspenzije. To je stanje gdje se niti jedna čestica ne zadržava više od 1-2 sekunde na dnu posude. Eksperiment se provodio u staklenom reaktoru, u kojem je suspenzija pripravljena suspendiranjem 10.5 grama zeolita u 2.1 L vode. Korištena je Zwieteringova - metoda kod koje se vizualno prati kretanje čestica na dnu reaktorske posude. Promatra se dno reaktora te postepeno povećava brzina miješanja, do trenutka kada su se sve čestice zeolita podigle odnosno nisu se zadržavale na dnu više od 1-2 sekunde. Određena je  $N_{JS}$  za tri pozicije miješala  $C/H= 0.1, 0.33, 0.5$ . Mjerenja su ponovljena 10 puta za svaku udaljenost miješala te je iz dobivenih podataka izračunata srednja vrijednost

za  $N_{JS}$ . Pri srednjoj  $N_{JS}$  je izmjeren zakretni moment ( $\tau / \text{N cm}$ ) pomoću kojeg se izračunala snaga prema formuli 16.

$$P = 2 \cdot \pi \cdot N_{JS \text{ sr}} \cdot \tau \quad (16)$$

U drugom dijelu eksperimenta određena je količina izmijenjenog bakra u vremenu, suspendiranjem 10.5 g uzorka zeolita NaX (0.063-0.090 mm) u 2.1 L otopine bakrovih iona. Otopina bakrovih iona je pripravljena otapanjem bakrovog (II) nitrata u destiliranoj vodi, a točna koncentracija otopine određena je analitički na UV/Vis spektrofotometru.

Eksperimenti su provedeni korištenjem turbinskog miješala za tri različite udaljenosti od dna reaktora. Pri svim eksperimentima temperatura se održavala konstantnom (300 K). Brzina miješanja je ovisila o poziciji miješala, odnosno za svaku poziciju je korištena unaprijed određena  $N_{JS}$ . Uzorkovanje se vršilo u odabranim vremenskim intervalima. Nakon uzorkovanja, centrifugiranja i filtriranja, u zaostaloj otopini određena je koncentracija bakrovih iona.

Količina bakra na zeolitu određuje se iz razlike koncentracija bakra u otopini prije i poslije ionske izmjene:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) V}{m} \quad (17)$$

$c_0$ - koncentracija otopine u trenutku  $t=0$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$c_t$ - koncentracija otopine metala u trenutku  $t$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ )

$V$ - volumen otopine metala (L)

$m$ - masa zeolita (g).

### 3. REZULTATI I RASPRAVA



### 3.1 ODREĐIVANJE $N_{JS}$ , ZAKRETNOG MOMENTA ( $\tau$ ) I SNAGE ( $P$ )

U tablici 4. prikazani su rezultati određivanja minimalne brzine vrtnje miješala za postizanje stanja potpune suspenzije za tri pozicije miješala:  $C/H= 0.10, 0.33, 0.50$ . Za dobivene rezultate određena je srednja vrijednost koja je korištena pri određivanju zakretnog momenta odnosno snage miješanja. Ovi podaci prikazani su u Tablici 4 odnosno na slici 20.

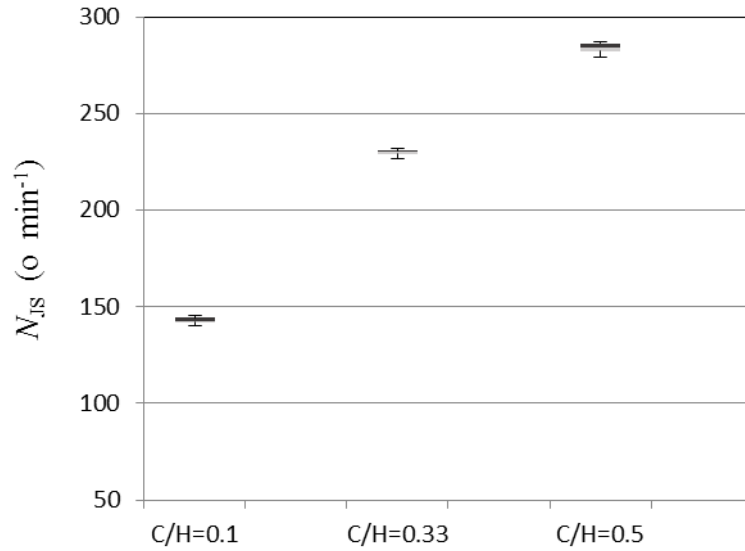
Tablica 4. Prikaz određenih brzina  $N_{JS}$

Miješalo	$D$ (cm)	$C/H$	$m_z$ (g)	$N_{JS}$ ( $o \text{ min}^{-1}$ )										$N_{JS}$ ( $o \text{ min}^{-1}$ )
PBT	8.0	0.10	10.50	143	142	142	140	141	143	145	146	142	147	143
	8.0	0.33		227	228	230	231	232	230	229	231	231	231	230
	8.0	0.50		288	282	287	285	281	285	279	289	284	283	284

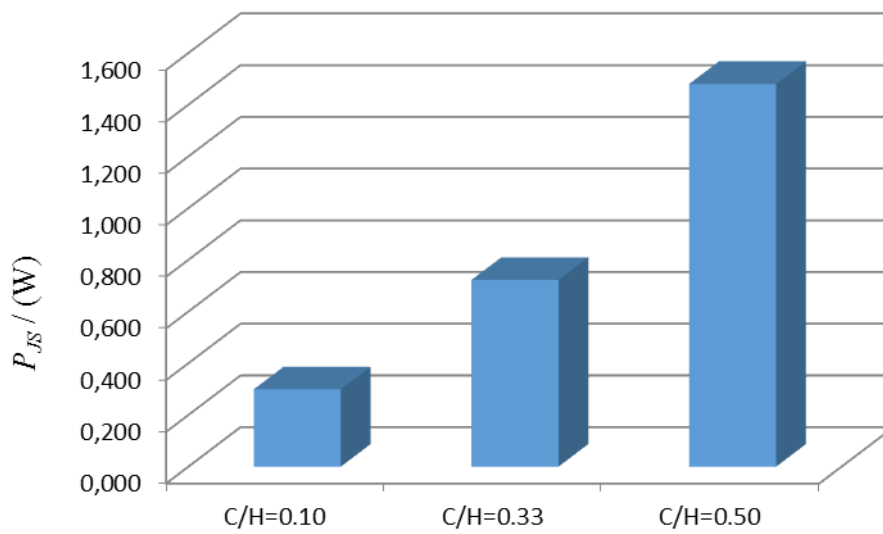
Tablici 5. Prikaz vrijednosti zakretnog momenta i snage miješanja

Miješalo	$D$ (cm)	$C/H$	$m_z$ (g)	$\tau$ (Ncm)					$P$ (W)
PBT	8.0	0.10	10.50	2	2	2	2	2	0.299
	8.0	0.33		3	3	3	3	3	0.722
	8.0	0.50		5	5	5	5	5	1.486

Na slici 20. je grafički prikaz  $N_{JS}$  u obliku tzv. *box plota* da bi se vidjelo je li došlo do pojave ekstremnih rezultata (odstupanja) od skupa podataka.



Slika 20. Vrijednosti  $N_{JS}$  – *box plot*

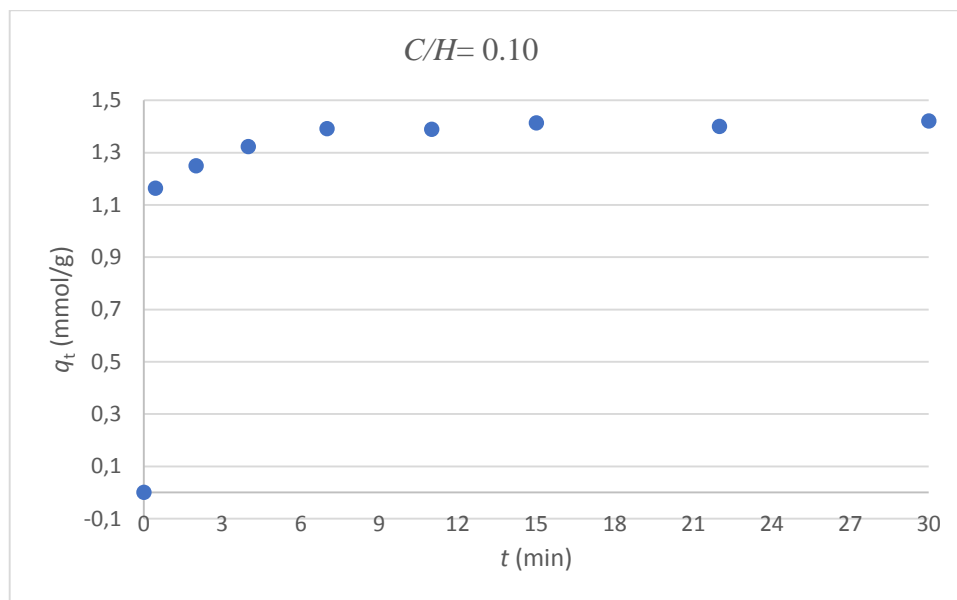


Slika 21. Vrijednosti  $P_{JS}$  za određene  $C/H$

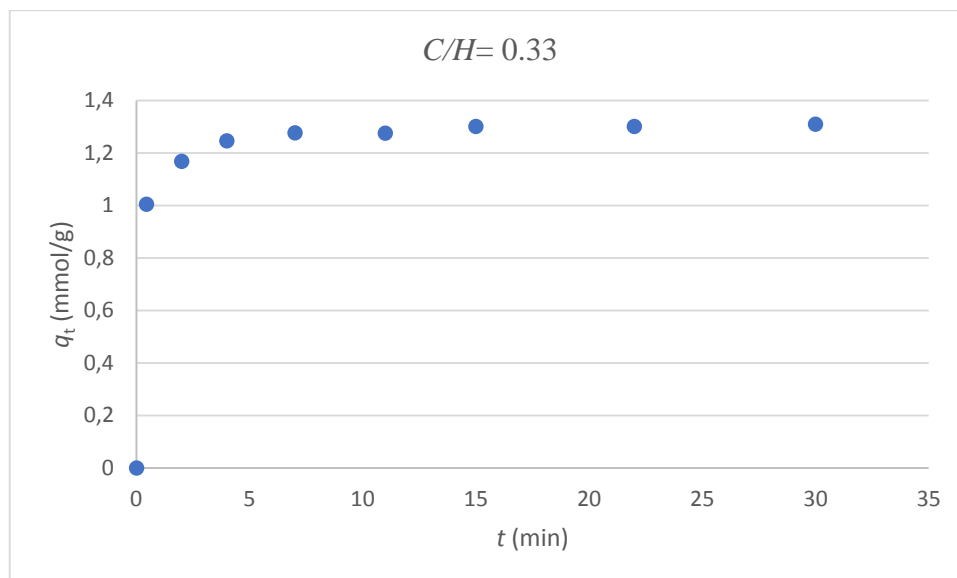
Sa slike 20. vidi se da  $N_{JS}$  raste s povećanjem  $C/H$  omjera, najveći je pri  $C/H=0.5$ , a najmanja je pri omjeru  $C/H=0.1$ . Prema slici 21. se uočava da je najmanja vrijednost  $P_{JS}$  pri  $C/H=0.10$ , onda  $C/H= 0.33$ , a najveća pri  $C/H= 0.50$ .

### 3.2 EKSPERIMENTALNI KINETIČKI REZULTATI

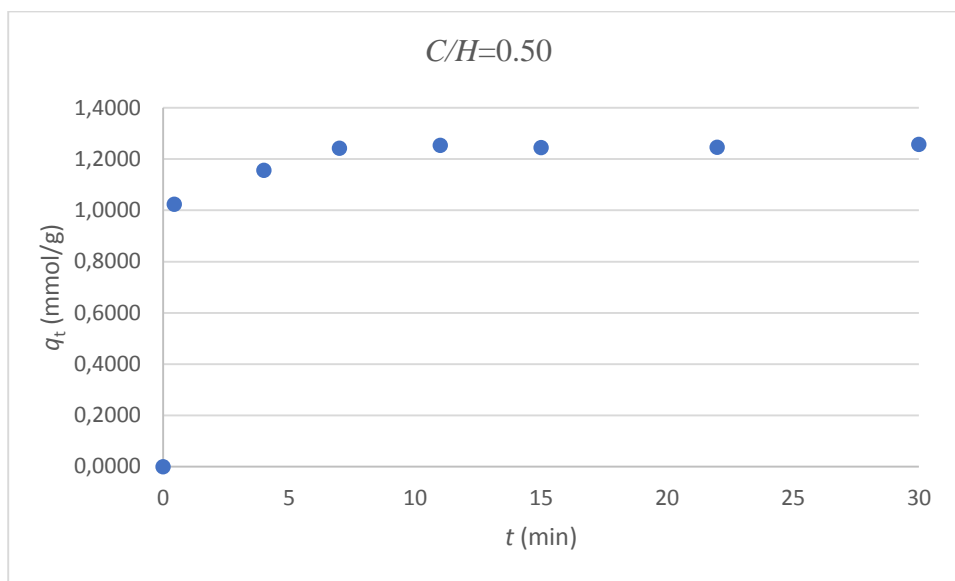
Rezultati kinetičkih eksperimenta prikazani su na slikama 22.-24.



Slika 22. Eksperimentalni podatci za  $C/H=0.10$



Slika 23. Eksperimentalni podatci za  $C/H=0.33$



Slika 24. Eksperimentalni podatci za  $C/H=0.50$

Iz dobivenih kinetičkih podataka uočava se kako je proces izmjene iona brz u početnom periodu nakon čega usporava do uspostave ravnoteže.

### 3.3 KINETIČKA ANALIZA

Dobiveni eksperimentalni podaci uspoređeni su s Richijevim i Morris-Weberovim kinetičkim modelima korištenjem nelinearne odnosno linearne regresijske analize (Matchad 14). Kako bi se što bolje prikazala podudarnost eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelima izračunat je i korijen srednje kvadratne pogreške (RMSE). Procijenjeni kinetički parametri te statistički pokazatelji slaganja korištenih modela s eksperimentalnim podacima prikazani su u tablicama 6.i 7.

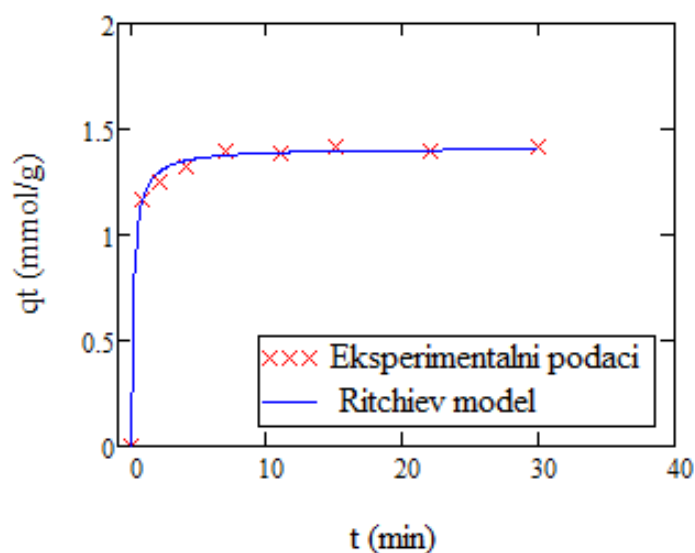
Tablica 6. Prikaz kinetičkih modela i dobivenih vrijednosti za Ritchiev model

RITCHIEV MODEL				
$C/H$	$q_{exp}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	RMSE
0.10	1.421	1.412	5.557	0.025
0.33	1.301	1.316	4.238	0.007
0.50	1.258	1.258	5.562	0.02

Tablica 7. Prikaz kinetičkih modela i dobivenih vrijednosti za Morris-Weberov model

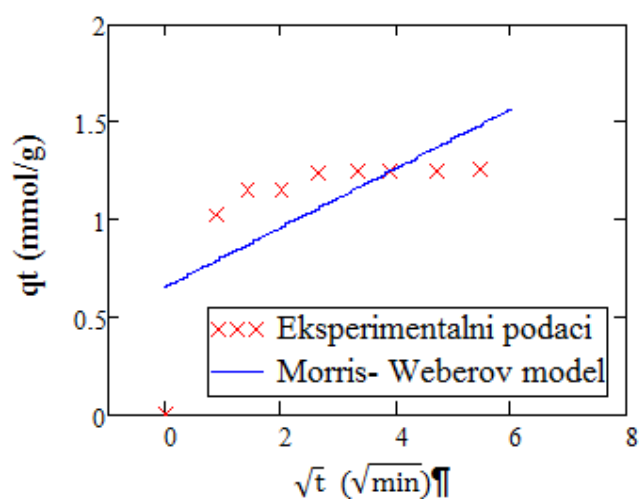
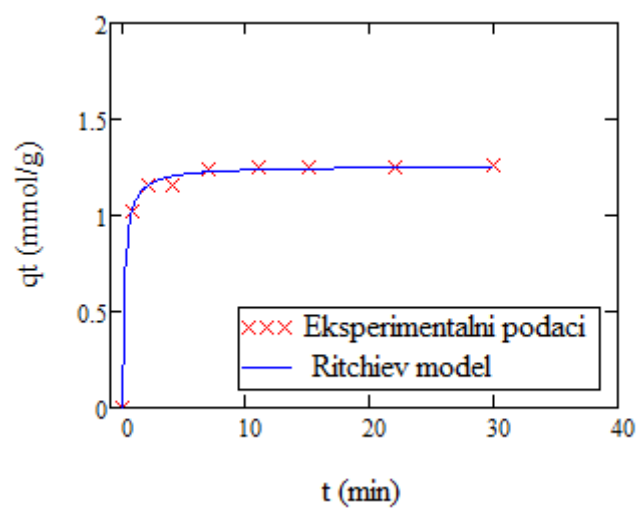
MORRIS-WEBEROV MODEL				
$C/H$	$q_{exp}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_i$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	RMSE
0.10	1.421	0.173	0.729	0.356
0.33	1.301	0.163	0.658	0.354
0.50	1.258	0.152	0.654	0.32

Na sljedećim slikama grafički su prikazani rezultati dobiveni kinetičkom analizom.





Slika 26. Grafički prikaz slaganja Ritchievog i Morris-Weberovog modela i eksperimentalnih podataka za  $C/H=0.33$



Slika 27. Grafički prikaz slaganja Ritchievog i Morris-Weberovog modela i eksperimentalnih podataka za  $C/H = 0.50$

Iz grafičkih prikaza se vidi da Ritchijev model pokazuje jednako dobro slaganje te slične maksimalne kapacitete izmjene za sve tri pozicije miješala. Iz dobivenih kinetičkih podataka uočava se kako je proces izmjene iona brz u početnom periodu nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Kod Morris-Weberovog modela– nema slaganja s eksperimentalnim podacima te se može zaključiti da kod sve tri pozicije miješala kod određene  $N_{JS}$  i korištenog promjera čestice procesi prijenosa ne definiraju ukupnu brzinu. Ni međufazna ni unutarfazna difuzija nisu ograničavajući stupanj, već je to sama ionska izmjena.



## 4. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog eksperimenta može se zaključiti:

- Pri visini omjera  $C/H=0.10$  izmjeni se najveća količina bakra
- Vrijednosti određenih  $N_{JS}$  rastu s udaljenosti miješala od dna reaktora, a samim tim raste i utrošak snage miješala
- Najniža vrijednost  $N_{JS}$  je pri  $C/H=0.10$ , a vrijednost  $P_{JS}$  pri  $C/H=0.33$ .
- Usporedbom dobivenih eksperimentalnih podataka s Richievim kinetičkim modelom može se zaključiti da pokazuje jednako dobro slaganje te slične maksimalne kapacitete izmjene za sve tri pozicije miješala
- Usporedbom dobivenih eksperimentalnih podataka s drugim kinetičkim modelom, Morris-Weberovim modelom, nema slaganja s eksperimentalnim podacima kod sve tri pozicije miješala.
- Difuzija nije ograničavajući stupanj, već je to sama ionska izmjena.

## 5. LITERATURA

1. S. Flinčec Grgac, A. Katović, D. Katović, Alumosilikatni spojevi zeolitnog tipa: sinteza, primjena i mogućnost stvaranja kompozita s celuloznim tekstilijama. Zagreb: 2013.

2. Zeolit-stilbit

<http://www.lotos-nakit.com/zeolit-apolfilit-stilbit-061-18331/>. (9.5.2019.)

3. Zeolyst at a glance,

<https://www.zeolyst.com/> (9.5.2019.)

4. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, II dio, kemijski elementi i njihovi spojevi. Zagreb : Školska knjiga, 1991., 831.-841.

5. Catalysts, Green Chemistry with Zeolite

<http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml>.(9.5.2019.)

6. High-silica zeolites and their use as catalyst in organic chemistry

[https://www.researchgate.net/publication/27350847\\_High-silica\\_zeolites\\_and\\_their\\_use\\_as\\_catalyst\\_in\\_organic\\_chemistry](https://www.researchgate.net/publication/27350847_High-silica_zeolites_and_their_use_as_catalyst_in_organic_chemistry) (21.5.2019.)

7. M. Guisnet, J.-P. Gilson , Zeolites for Cleaner Technologies. 2001.

8. A. M. Grancarić, L. Marković, A. Tarbuk, Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita. 2007.

9. M., Ćosić. Nastavni materijali iz kolegija "Tehnološke operacije" za generaciju 18./19. s.l. : Kemijsko tehnološki fakultet Splitu, 2019.

10. D. S. Budimirović, Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljučnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olovna i kadmijuma iz vode. Beograd : an., 2017.

11. T. Kovačić, B. Andričić, Kataliza(interna skripta). s.l. : Kemijsko tehnološki fakultet Split, 2010.

12. G. Matijašić, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu. Zagreb : an., 2016.

13. F. A. Holland, F. S. Chapman, Liquid Mixing and Processing. New York : Reinhold Publishing Company, 1966.

14. N. Zwietering. Suspending of Solid Particles in Liquid by Agitators. s.l. : Chem. Eng. Sci. 8, 1958.
15. A. Kaćunić, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizadoru s dvama miješalima. s.l. : Kemijsko - tehnološki fakultet Split, Studeni 2006.
16. C. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. s.l. : Wat Res. 35 , 2001.
17. J. I. Dávilla-Rangel, Solache-Ríose, Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuff zeolitic rocks and kaolinite. s.l. : J. Radioanal. Nucl. Chem., 2006. 465.-471..
18. A. G. Ritchie, Physical Chemistry in Condensed Phases. s.l. : J. Chem. Soc., 1977. 1650