

Utjecaj brzine vrtnje PBT miješala na kinetiku ionske izmjene

Marić, Vlatka

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:321450>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-24**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ BRZINE VRTNJE PBT MIJEŠALA NA KINETIKU
IONSKE IZMJENE

DIPLOMSKI RAD

VLATKA MARIĆ

Matični broj: 208

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

UTJECAJ BRZINE VRTNJE PBT MIJEŠALA NA KINETIKU
IONSKE IZMJENE

DIPLOMSKI RAD

VLATKA MARIĆ

Matični broj: 208

Split, rujan 2019.

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

**EFFECT OF PBT IMPELLER SPEED ON THE KINETICS OF ION
EXCHANGE**
DIPLOMA THESIS

VLATKA MARIĆ

Parent number: 208

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

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

Pomoć pri izradi: Anita Bašić, dipl. ing.

UTJECAJ BRZINE VRTNJE PBT MIJEŠALA NA KINETIKU IONSKE IZMJENE

Vlatka Marić, 208

Sažetak: U ovom radu ispitan je utjecaj brzine vrtnje i pozicije PBT miješala na ionsku izmjenu bakra iz vodene otopine bakrovog(II) nitrata na sintetskom zeolitu NaX. Eksperiment se proveo u neprotočnom kotlastom reaktoru uz miješanje pri temperaturi od 27 °C. Ispitivan je utjecaj tri različite pozicije miješala pri čemu je omjer udaljenosti miješala od dna posude (C) i visine stupca kapljevine (H) u različitim eksperimentima iznosio 0,10; 0,33; 0,50. Određen je i iznos zakretnog momenta te izračunat utrošak snage (P). Analizom rezultata je uočeno da povećanjem C/H omjera raste i utrošak snage. Usporedbom eksperimentalnih podataka može se zaključiti da je najpotpunija ionska izmjena provedena pri $C/H=0,33$. Analizom eksperimentalnih rezultata utvrđeno je kako je proces izmjene iona u početnom periodu brz nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Kinetičkom analizom utvrđeno je da Ritchiev model pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima za sve tri pozicije miješala, dok s Weber-Morrisovim modelom nema slaganja, što znači da difuzija ne utječe na brzinu reakcije.

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

Rad sadrži: 36 stranica, 18slika, 7 tablica, 24 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 24.rujna 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 Council of Chemistry and Technology session No.19

Mentor: Ph. D. Sandra Svilović, associate professor

Technical assistance: Anita Bašić, Mag. Ing.Chem.Tech.

EFFECT OF PBT IMPELLER SPEED ON THE KINETICS OF ION EXCHANGE

Vlatka Marić, 208

Abstract: In this work the influence of the speed and position of the PBT impeller on ion exchange of copper ions from aqueous solutions of copper(II) nitrate on the synthetic zeolite NaX was investigated. The experiment was carried out in a batch reactor with stirring at 27 °C. The influence of three different positions of the impeller was tested, i.e. ratio of the distance of the impeller from the bottom of the vessel (C) to the liquid height (H) were $C/H = 0.10; 0.33; 0.50$. The amount of torque and mixing power consumption (P) were also determined, and analysed results showed that the increase in C/H ratio follows the increases of the power consumption. It was found that the optimal copper exchange was at $C/H = 0.33$. The analysed experimental results showed that in the initial period of the experiment the ion exchange process is faster. After, its speed decreases till the equilibrium is reached. The kinetic analysis established that the Ritchie model shows good fit with the experimental data for all three positions of the impeller, while there was no match with the Morris-Weber model which means that the speed of the process is not affected by diffusion.

Keywords: zeolite NaX, ion exchange, position of PBT impeller

Thesis contains: 36 pages, 18 figures, 7 tables and 24 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: September 24. 2019

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

Zahvala:

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na pomoći pri pisanju ovog rada, brojnim savjetima i strpljenju kao i asistentici Aniti Bašić, dipl. ing.

Hvala i mojoj obitelji i bližnjima na podršci, razumijevanju i ljubavi koju su mi pružili kroz ovaj period studiranja.

Na kraju, veliko hvala mojim prijateljima koji su ispunili moj studentski život smijehom i veseljem, a posebno mojoj Lori.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

- Postupkom mljevenja i prosijavanja pripremiti zeolit određene granulacije
- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata
- Ispitati kinetiku ionske izmjene bakrovih iona na zeolitu NaX pri tri različite brzine miješanja i pozicije miješala
- Izmjeriti zakretni moment pri ispitivanim brzinama miješanja
- Izračunati utrošak snage miješanja
- Analizirati eksperimentalne kinetičke podatke korištenjem Ritchievog i Morris-Weberovog modela

SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj brzine vrtnje i pozicije PBT miješala na ionsku izmjenu bakra iz vodene otopine bakrovog(II) nitrata na sintetskom zeolitu NaX. Eksperiment se proveo u neprotočnom kotlastom reaktoru uz miješanje pri temperaturi od 27 °C. Ispitivan je utjecaj tri različite pozicije miješala pri čemu je omjer udaljenosti miješala od dna posude (C) i visine stupca kapljevine (H) u različitim eksperimentima iznosio 0,10; 0,33; 0,50. Određen je i iznos zakretnog momenta te izračunat utrošak snage (P). Analizom rezultata je uočeno da povećanjem C/H omjera raste i utrošak snage. Usporedbom eksperimentalnih podataka može se zaključiti da je najpotpunija ionska izmjena provedena pri $C/H= 0,33$. Analizom eksperimentalnih rezultata utvrđeno je kako je proces izmjene iona u početnom periodu brz nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Kinetičkom analizom utvrđeno je da Ritchiev model pokazuje dobro slaganje a eksperimentalnim podacima za sve tri pozicije miješala, dok s Weber-Morrisovim modelom nema slaganja, što znači da difuzija ne utječe na brzinu reakcije.

ABSTRACT

In this work the influence of the speed and position of the PBT impeller on ion exchange of copper ions from aqueous solutions of copper(II) nitrate on the synthetic zeolite NaX was investigated. The experiment was carried out in a batch reactor with stirring at 27 °C. The influence of three different positions of the impeller was tested, i.e. the ratio of the distance of the impeller from the bottom of the vessel (C) to the liquid height (H) were $C/H= 0.10; 0.33; 0.50$. The amount of torque and mixing power consumption (P) were also determined, and analysed results showed that the increase in C/H ratio follows the increases of the power consumption. It was found that the optimal copper exchange was at $C/H= 0.33$. The analysed experimental results showed that in the initial period of the experiment the ion exchange process is faster. After, its speed decreases till the equilibrium is reached. The kinetic analysis established that the Ritchie model shows good fit with the experimental data for all three positions of the impeller, while there was no match with the Morris-Weber model which means that the speed of the process is not affected by diffusion.

Sadržaj

UVOD.....	1
1.OPĆI DIO	2
1.1.Zeoliti.....	3
1.1.1. Prirodni zeoliti	3
1.1.2. Sintetski zeoliti	4
1.2. Struktura zeolita.....	5
1.2.1. Svojstva zeolita i primjena	7
1.3. Ionska izmjena	8
1.4. Miješanje	9
1.4.1. Provedba mehaničkog miješanja	10
1.4.2. Snaga miješanja	12
1.5. Kinetički modeli.....	14
1.5.1. Ritchiev model.....	14
1.5.2. Weber- Morrisov model	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO	17
2.1. Materijali i instrumenti.....	18
2.1.1. Materijali	18
2.1.2. Instrumenti i aparatura.....	18
2.2. Provedba eksperimenta	22
3. REZULTATI I RASPRAVA	24
3.1.Određivanje zakretnog momenta (τ) i snage (P)	25
3.2.Eksperimentalni rezultati dobiveni kod kinetičkih istraživanja	27
3.3. Analiza kinetičkih podataka	28
4. ZAKLJUČAK	32
5. LITERATURA.....	34

UVOD

Zeoliti predstavljaju skupinu od više od 50 bijelih aluminosilikatnih minerala. Nastaju kao produkti vulkanskih erupcija, kondenzacijom plinova i para te se talože kao vulkanske nakupine i stijene. Otkriće zeolita bilo je revolucionarno za naftnu i kemijsku industriju zbog mogućnosti višestruke primjene. Godišnja proizvodnja prirodnih zeolita je konstantna tijekom posljednjih 10 godina i iznosi oko 3 milijuna tona.¹

Koriste se kao katalizatori, sorbensi i ionski izmjenjivači. Zbog specifične građe koju karakteriziraju pore omogućena je provedba industrijskih procesa na molekularnoj razini što doprinosi postizanju visoke selektivnosti željenih proizvoda.

Ukoliko se zeolit koristi kao katalizator potrebno je izvršiti poboljšanje njegovih svojstva ugradnjom nekog teškog metala u njegovu strukturu npr. bakar. Tako poboljšani zeolit koristi se kao katalizator u mnogim procesima. Jedan od načina pripreme Cu/NaX zeolita je ionska izmjena bakra iz vodene otopine bakrovog(II) nitrata na zeolitu NaX. Stoga je utjecaj brzine vrtnje PBT miješala na kinetiku ionske izmjene bakra iz vodene otopine na zeolitu NaX obrađen u ovom radu.

1.OPĆI DIO

1.1. Zeoliti

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani i mikroporozni alumosilikati, jedinstvene trodimenzionalne strukture građeni od aluminijskih, silicijevih i kisikovih atoma sporama ispunjenim molekulama vode.² Nastaju hlađenjem lave u morskoj vodi odnosno hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla pod promjenjivim geokemijskim i temperaturnim uvjetima.

Ime zeolita prvi je put upotrijebio švedski kemičar i mineralog Friedrich Cronstedt 1756. godine kako bi opisao kristale minerala iz rudnika bakra Svappari u Švedskoj, koji je tijekom zagrijavanja „ključao“. Nazvao ga je zeolitom, tj. „vrijućim kamenom“ (grč. *zeo*-vriti i *lithos*-kamen), jer se pri zagrijavanju pretvara u pjenastu masu. Kasnije su Murray i Renard prepoznali zeolitne minerale u dubokim morskim sedimentima, a nedavno su mineralozi i geolozi opisali zeolitne minerale u vulkanskim i sedimentnim stijenama. Danas je općenito prihvaćeno da su zeoliti rasprostranjeni minerali koji se formiraju u različitim geološkim sredinama.³

1.1.1. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti, prikazani na *Slici 1.*, najčešće nastaju kristalizacijom malim šupljinama bazaltnih stijena kroz dugi vremenski period, zatim kao vulkanski tufovi ili kemijskom reakcijom stakla sa slanom vodom. Ovi prirodni zeoliti nastaju u brojnim geološkim sredinama kao što su alkalne pustinje, jezerski sedimenti, ribnjaci i morski sedimenti na relativno niskoj temperaturi u prirodnim uvjetima.¹ Varijacije temperature, geografskih lokacija i drugih uvjeta utjecali su na dugotrajne kemijske reakcije između vulkanskog pepela, lave, vode i zraka, što je uvjetovalo brojne razlike u karakteristikama i sastavu različitih vrsta zeolita.⁴ Zeoliti zagrijavanjem postupno gube vodu, a u vlažnoj sredini mogu je ponovno primiti. Isparavanjem vode u zeolitu ostaje struktura nalik pčelinjem saću koju čine pore ili otvori, što mu daje specifičnu građu.¹ U prirodi je pronađeno oko 50 zeolitnih minerala, a samo klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit su u većim količinama prisutni u sedimentnim naslagama.³ Prirodni zeoliti su najčešće kontaminirani drugim mineralima(npr.

Fe²⁺, SO₄²⁻, kvarc, drugi zeoliti i amorfno staklo) te stoga nisu prikladni za komercijalne upotrebe u kojima su ujednačenost i čistoća bitni.¹



Slika 1. Prirodni zeolit ⁵

1.1.2. Sintetski zeoliti

Sintetski zeoliti nastaju kemijskim procesima, što rezultira produktima bolje ujednačenosti i veće čistoće u odnosu na prirodne zeolite ukoliko se uspoređuju prema strukturi rešetke te veličini pora. Kao sirovine za sintezu zeolita koriste se čiste kemikalije bogate mineralima koji mogu biti prirodnog porijekla ili nastati kao nusproizvodi industrijskih procesa kao što je leteći pepeo. Leteći pepeo je obilan i jeftin industrijski nusproizvod, bogat mineralima koji sadrže silicijev(IV) oksid i aluminijev(III) oksid te stoga može biti alternativni materijal za sintezu sintetskih zeolita.⁴ Barrerova sinteza mordenita 1948. na visokim temperaturama i tlaku najavila je doba sintetskih zeolita. Od 1949. do ranih 1950-ih, Milton i Breck otkrili su komercijalno značajne zeolite A, X i Y. Navedeni zeoliti su sintetizirani iz lako dostupnih sirovina pri mnogo nižim temperaturama i tlaku no u ranijim postupcima sinteze. U sintetskim zeolitima šupljine i kanali većinom su pravilno isprepleteni u obliku trodimenzionalnih sita s otvorima koji približno odgovaraju veličini molekula; otud za sintetske zeolite naziv molekularna sita.⁶

Sintetski zeoliti se dijele u dvije grupe. Prvu grupu čine zeoliti čiji se kemijski sastav podudara s kemijskim sastavom prirodnih zeolita. Ova grupa zeolita ima omjer Si/Al obično niži od 5, dok drugu grupu sintetskih zeolita čine zeoliti s Si/Al omjerom većim od 5.⁷ Vrste nastalih zeolita ovise o temperaturi, tlaku, koncentraciji otopina reagensa, pH, procesu aktivacije i starenja te sadržaju SiO₂ i Al₂O₃ u sirovinama.¹

Najznačajniji sintetski zeoliti su zeolit A: Linde tip A te zeolit X i Y: FAU¹- tip strukture.

Godine 1953. Linde Tip A zeolit je postao prvi sintetski zeolit koji je komercijaliziran kao adsorbens.⁶ Zeolit A se priprema u Na-formi jer je Na⁺ poželjan kation u sintezi zeolita. Unutarnje šupljine zeolita A su dovoljno velike za izmjenu iona i upravo zbog toga se ovaj tip zeolita najčešće koristi u ionskoj izmjeni. Zeolit A se sastoji od Na₂O, Al₂O₃, 2SiO₂·4,5 H₂O, a formula mu glasi Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27H₂O.⁷

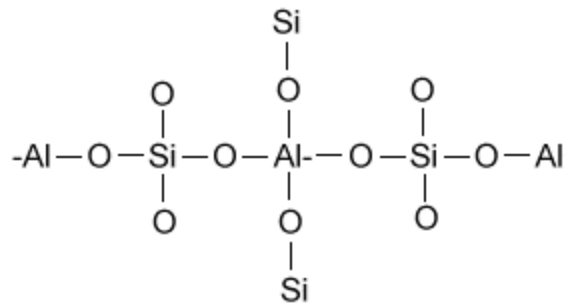
Zeolit X, sintetski je oblik prirodnog aluminosilikatnog minerala faujasita. Njegova trodimenzionalna mreža gradi se povezivanjem β- rešetki preko dvostrukog šesteročlanog prstena. Jedinčna ćelija ovog zeolita sastoji se od 8 okruglih šupljina, 8 β- rešetki i 16 heksagonskih prizmi. Promjer okruglih šupljina iznosi 1,30 nm, a do njih se može doći kroz dvanaesteročlane prstenaste kanale promjera 0,74 nm.

Odabir vrste zeolita koja će se upotrijebiti za neki proces ovisi o postavljenim uvjetima; ako proces zahtjeva visoku čistoću i ujednačenost zeolita koristit će se sintetski zeoliti unatoč nižoj cijeni prirodnih zeolita, dok u slučaju kad kao uvjet nisu postavljeni visoka čistoća i ujednačenost tada će se koristiti prirodni zeoliti zbog njihove niže cijene.⁷

1.2. Struktura zeolita

Zeoliti su hidratizirani aluminosilikati s karakterističnom strukturom šupljina koje se nazivaju kanalima. Struktura zeolita prikazana je na *Slici 2*. Kao i kod većine silikata struktura zeolita kao temelj ima TO₄ tetraedre koji se nazivaju primarne ili osnovne građevne jedinice zeolita, gdje T predstavlja aluminij ili silicij. Zajedničkim kisikovim atomom TO₄ tetraedri se povezuju u veće jedinice zeolita - jedinice s tri do šesnaest TO₄ tetradara nazivaju su sekundarnim građevnim jedinicama ili SBU.⁸

¹ FAU tip strukture predstavlja trodimenzionalnu strukturu minerala faujasita

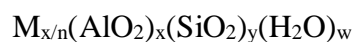


Slika 2. Struktura zeolita⁹

SBU je strukturna jedinica koja može sama ili u kombinaciji s drugom graditi cijelu mrežu. Međusobnom kombinacijom SBU jedinica nastaju periodične i / ili kompozitne strukturne jedinice čijim povezivanjem nastaje trodimenzionalna prostorno mrežasta struktura zeolita odnosno poliedri. Specifičnim rasporedom poliedara nastaju unutrašnje strukturne šupljine međusobno povezane kanalima određenih veličina i oblika karakterističnih za svaki pojedini tip s dobro definiranim otvorima pora veličine 0,30 -0,80 nmkoje kontroliraju pristupačnost unutrašnjeg volumena zeolita.^{9,10} Zeoliti se razlikuju po geometriji kanala. Ulazi u kanale zeolita su otvori (pore) normirani sa 6, 8, 10 ili 12 prstenova. Postojanje prostornih šupljina omogućuje dva iznimno važna svojstva - ionsku izmjenu i reverzibilnu dehidraciju.⁷

Unutarnjost šupljina zeolita može biti ispunjena protonima, kationima alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata, organskim kompleksima ili kompleksima viševalentnih metala. Molekule vode čine 10 do 25 % njihove mase, a potrebne su za neutralizaciju negativnog naboja rešetke nastalog zbog izomorfne zamjene atoma silicija aluminijem pri čemu zamjena može biti djelomična ili potpuna. Zagrijavanjem zeolita može doći do dehidracije bez promjene njihovih morfoloških svojstava, pri čemu se oslobađaju mjesta u porama zeolitate može doći do apsorpcije neke druge molekule. SiO₄ tetraedri su električki neutralni, dok su AlO₄⁻ tetraedri negativno nabijeni, te je takav negativan naboj kristalne rešetke uzrok stvaranja Brönstedovih kiselih centara, što je jedna od temeljnih odlika kiselih katalizatora kao što su zeoliti.¹⁰

Uobičajen način prikazivanja kemijskog sastava zeolita je empirijska formula:



Pri čemu je :

M- količina izmjenjivih alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala naboja n

x-broj tetraedarskih koordiniranih iona aluminija po jediničnoj ćeliji

y-broj tetraedarskih koordiniranih iona silicija po jediničnoj ćeliji

w- količina molekula vode u šupljinama strukture

x/y-omjer Si/Al u zeolitu.

1.2.1. Svojstva zeolita i primjena

Primjena zeolita temelji se na četiri osnovna svojstva:

- Postojanje hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa koji imaju svojstvo ionske izmjene
- Postojanje strukturnih šupljina koje formiraju pore i kanale velike unutarnje specifične površine
- Postojanje jakih kiselinskih mjesta u strukturi zeolita
- Sličnost u kemijskom sastavu s kompozitnim materijalima.

Zbog ovih specifičnih svojstava područje uporabe zeolita je široko, a uključuje upotrebu zeolita kao katalizatora, kao građevinskih materijala, u medicini itd. Primjena zeolita u medicinske svrhe je višestruka. Mogu se koristiti kao "nosači" lijekova do stanica i gena, kao materijal za kreiranje biosenzora te sustava za prikupljanje i otkrivanje biomarkera nekih ozbiljnih bolesti te u antioksidacijske svrhe.¹¹

Zbog izvanrednih mehaničkih svojstava, potvrđenih mnogim eksperimentalnim studijama, koriste se i kao građevinski materijal. Osim uporabe kao materijala za konstrukcijske elemente, zeoliti se koriste i kao dodaci cementu gdje imaju ulogu aktivnog mineralnog dodatka i vezivne komponente za silikatni beton.¹²

Upravo je uporaba zeolita u katalitičke svrhe jedan od najčešćih načina primjene, a njihovo dobro katalitičko djelovanje temelji se na specifičnoj geometriji i kontrolirano ugrađenim kationima. Unutrašnjost kanala zeolita predstavlja njihovu aktivnu površinu, dok su katalitički aktivna mjesta kiseli centri. Najvažnija katalitička svojstva zeolita su selektivnost prema obliku molekule i kiselost.³

Poznata su tri tipa selektivnosti prema obliku molekule:

- Selektivnost prema obliku molekule reaktanta (eng. *reactant shape selectivity*)
- Selektivnost prema obliku molekula produkta (eng. *product shape selectivity*)
- Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju (eng. *restricted transition state shape selectivity*).⁸

1.3. Ionska izmjena

Ionski izmjenjivači su tvari, prirodnog (zeoliti ili permutiti) ili sintetskog (organske tvari dobivene polikondenzacijom ili polimerizacijom) porijekla netopljive u vodi, a imaju sposobnost izmjene vlastitih iona s ionima iz otopine. Odnosno, ionski izmjenjivači mogu vezati ione iz otopine, a otpuštati ekvivalentnu količinu vlastitih iona istog naboja kao ioni koje vezuju.¹³

Izmjena metalnog iona na zeolitu može se prikazati sljedećom ravnotežnom reakcijom:



gdje je:

Me- metalni ion

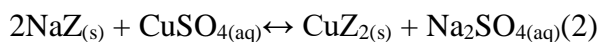
C-izmjenjivi kation (Na;K;Ca;Mg)

n -valencija metalnog iona

m-valencija izmjenjivog kationa C

aq i z - odnose se na kapljevitu i zeolitnu fazu.¹⁴

Zbog svoje izuzetne otpornosti na visoke temperature kao i otpornosti na ionizacijsku radijaciju uočava se sve češća upotreba zeolita kao kationskih izmjenjivača. Kationska izmjena može se prikazati reakcijom:



gdje je Z strukturna jedinica izmjenjivača.

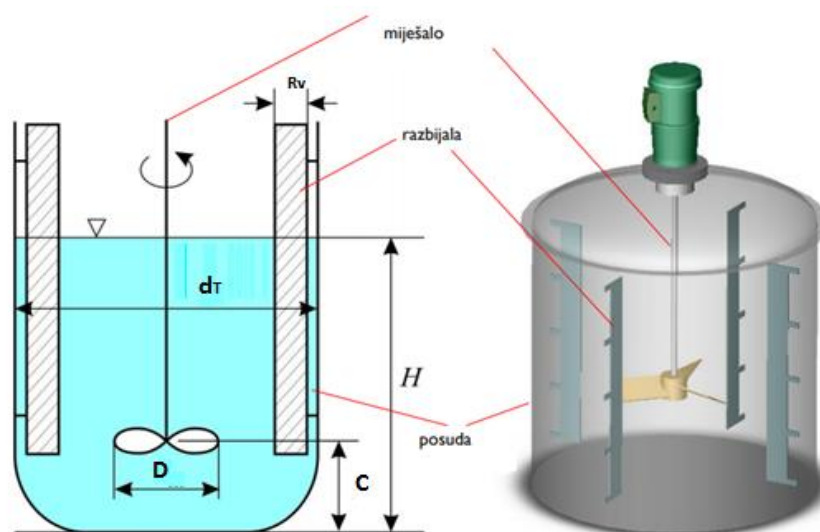
1.4. Miješanje

Miješanje je jedna od najčešće korištenih mehaničkih operacija u svim industrijama, a posebno u kemijskoj procesnoj industriji. Svrha joj je homogenizacija sustava koji se miješa u kemijskom, mehaničkom i temperaturnom smislu tj. poboljšanje prijenosa tvari i energije.¹⁵

Miješanje se koristi kada je potrebno iz dvije ili više tvari napraviti smjesu s novim svojstvima, ubrzati kemijsku reakciju ili ubrzati otapanje čvrstih tijela, zadržati krute čestice suspendirane ili kapljevite emulgirane u kapljevini, ubrzati prijenos topline kroz stijenke posude, itd.¹⁶

Smatra se da je neki medij savršeno izmiješan ako se u beskonačno malom volumenu smjese komponente ravnomjerno rasporede i imaju jednake temperature. Miješanje se u kemijskom inženjerstvu dijeli na miješanje u jednofaznim sustavima i miješanje u višefaznim sustavima. U miješanje u jednofaznim sustavima spada homogenizacija mješljivih kapljevina te miješanje čvrstih čestica, dok u miješanje u višefaznim sustavima spada: miješanje nemješljivih kapljevina, miješanje čvrstih čestica u kapljevini, miješanje u sustavima plin/kapljevina i miješanje u trofaznim sustavima.¹⁶

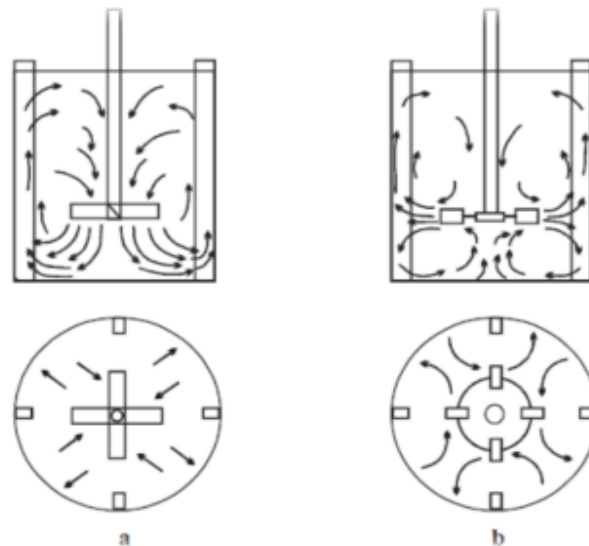
Dimenzioniranje procesnog sustava za miješanje prikazano je na *Slici 3.*, a uključuje odabir odgovarajućeg tipa miješala te odgovarajuće posude, definiranje geometrijskih značajki procesnog sustava, određivanje brzine miješanja potrebne za postizanje željenog stanja izmiješanosti te procjenu snage potrebne na osovini miješala.¹⁵



Slika 3. Dimenzioniranje procesnog sustava za miješanje (H - visina posude, C -udaljenost miješala od dna posude, D - promjer miješala, d_T -promjer posude, R_v -debljina razbijala)¹⁵

1.4.1. Provedba mehaničkog miješanja








Operacija miješanja se provodi mehaničkim uzgibavanjem kapljevine ili plina pomoću mehaničkog miješala u dimenzioniranim sustavima. Dimenzije posude u kojima se vrši miješanje se razlikuju i ovise o prirodi sustava koji se miješa. Kako bi se izbjegao problem stvaranja mrtvih zona miješanja biraju se posude sa zaobljenim ili ravnim dnom. Upotreba određene vrste miješala utječe na razvijanje aksijalnog, radijalnog ili tangencijalnog toka kapljevine pa se vrsta miješala bira u ovisnosti o vrsti traženog tipa miješanja, viskoznosti sustava i veličini posude. Na *Slici 4.* prikazan je aksijalan i radijalan tok kapljevine u posudi za miješanje.¹⁵



Slika 4. Aksijalan (a) i radijalan (b) tok kapljevine u posudi za miješanje s razbijalima virova¹⁷

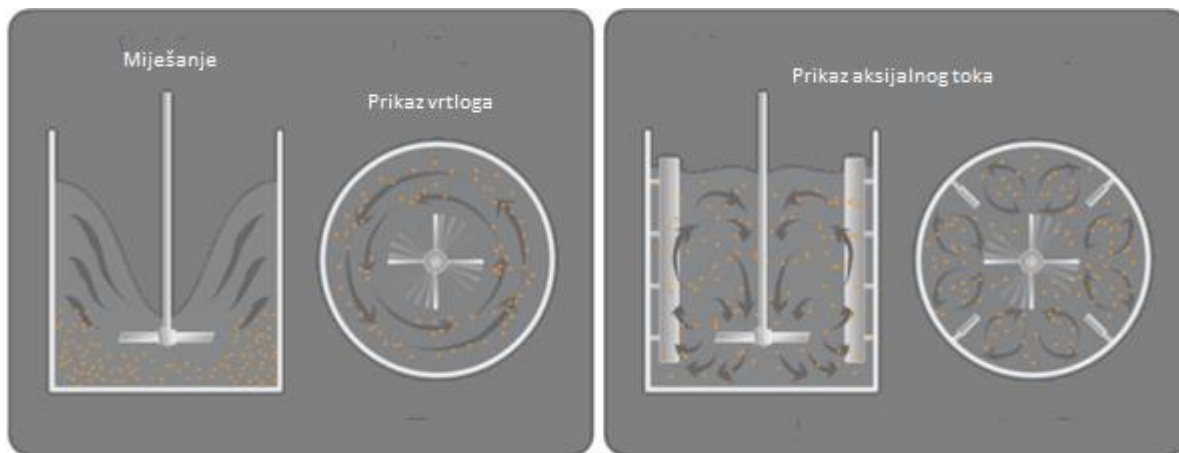
S obzirom na tok kapljevine koji razvijaju, miješala su podijeljena na tipove a neki od tipova su navedeni u *Tablici 1.*

Tablica 1. Prikaz tipova miješala¹⁸

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, tzv. PBT miješalo		Radijalno-aksijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo sa zakrivljenim lopaticama		Radijalan tok kapljevine
Propelersko miješalo		Aksijalan tok kapljevine
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja
Sidrasto miješalo		Radijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

Kod miješala koji razvijaju aksijalan tok kapljevine dio kapljevine struji prema dnu niz osovinu miješala, a uzlazni dio struji uz stjenku posude prema vrhu. U miješala koja razvijaju aksijalni tok ubrajaju se rotirajući elementi kojima su lopatice nagnute pod kutom manjim od 90° u odnosu na površinu rotacije. Za razliku od aksijalnog toka, kod miješala koja razvijaju radijalan tok kapljevine, kapljevina koja se miješa potiskuje se prema stjenci posude odakle se dijeli na dvije struje. Jedna struja kapljevine usmjerena je prema vrhu posude a druga prema dnu nakon čega ponovno obje struje ulaze u os vrtnje. Kod oba tipa miješala može doći do

poteškoća ukoliko dođe do pojave virova tj. vrtloga pri intenzivnijem miješanju. Ova pojava uzrokuje površinsku aeraciju zbog čega dolazi do smanjenja učinkovitosti operacije miješanja (nedovoljan stupanj izmiješanosti, problemi pri miješanju). Kako bi se izbjegao ovaj problem i njegove posljedice, pri provedbi operacije miješanja koriste se miješala pod kutom ili se postavljaju miješala izvan centra posude. Jedan od najčešćih načina sprječavanja pojave virova je ugradnja razbijala virova. Razbijala su okomiti elementi koji se postavljaju radijalno u miješalici, **Slika 5**. Debljina im je 1/10 ili 1/12 od promjera posude za miješanje. Djeluju na način da sprječavaju tangencijalni tok kapljevine a pri tome ne utječu na radijalni ili aksijalni tok.¹⁵



Slika 5. Prikaz utjecaja razbijala na tok kapljevine¹⁹

1.4.2. Snaga miješanja

Jedan od bitnih čimbenika procesa je utrošak snage miješanja odnosno količina energije koju je potrebno utrošiti kako bi se ostvarilo gibanje fluida uslijed provedbe mehaničkog miješanja.²⁰

Kako bi se procijenila potrebna snaga miješanja koriste se izrazi koji povezuju snagu miješanja s fizikalnim veličinama u sustavu. Veličine koje se analiziraju su promjer miješala D , viskoznost kapljevine μ_L , gustoća kapljevine ρ_L , brzina vrtnje miješala N te gravitacijsko ubrzanje g .

Snaga miješanja prikazana na temelju navedenih veličina je:

$$P = f(D, N, \mu_L, \rho_L, g) \quad (3)$$

Primjenom dimenzijske analize slijedi:

$$N_p = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \quad (4)$$

Pri čemu je :

Značajka snage

$$N_p = \frac{P}{\rho_L \cdot N^3 \cdot D^5} \quad (5)$$

Reynoldsova značajka:

$$Re = \frac{\rho_L \cdot N \cdot D^2}{\mu} \quad (6)$$

Fr je modificirana Froudova značajka:

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

K je konstanta ovisna o navedenim geometrijskim karakteristikama sustava.

Zbog jednostavnijeg grafičkog prikaza međuovisnost navedenih značajki, Fr značajka se prebacuje u nazivnik s lijeve strane, te jednačba (4) izgleda:

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

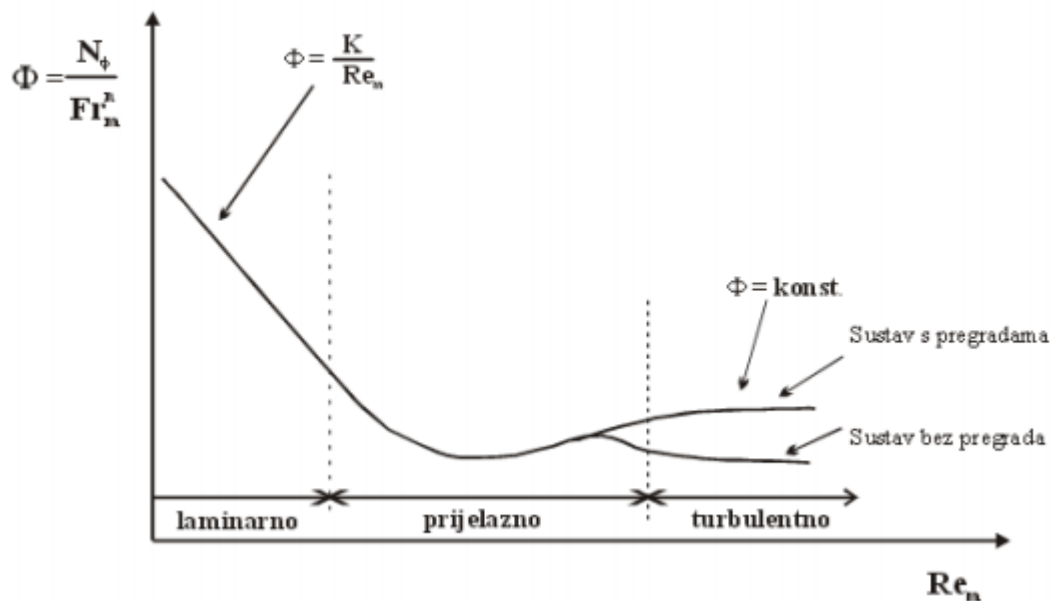
Pri čemu se $\frac{N_p}{Fr^n}$ definira kao značajka funkcije snage i označava se Φ :

$$\Phi = \frac{N_p}{Fr^n} \quad (9)$$

U sustavima u kojima se upotrebljavaju razbijala virova ne dolazi do njihove pojave. Ukoliko je u takvim sustavima strujanje laminarno, tada se sila teže može zanemariti pa je eksponent Froudove značajke jednak nuli, a njena vrijednost jednaka jedan. Tada prethodna jednačba (9) izgleda:

$$\Phi = N_p = K \cdot Re^m \quad (10)$$

iz čega je vidljivo da je funkcija snage jednaka značajci snage. Grafički prikaz ovisnosti značajke funkcije snage o Reynoldsovoj značajci naziva se *krivulja snage* i prikazana je na **Slici 6.**²⁰



Slika 6. Krivulja snage²⁰

1.5. Kinetički modeli

Ritchiev model prvi put je primijenjen u sorpciji teških metala, a osnovna pretpostavka modela je da tvar koja se sorbira zauzima dva kationska mjesta te da brzina sorpcije ovisi samo o udjelu slobodnih centara u trenutku t .²¹

Weber-Morrisov model je zasnovan na drugom Fickovom zakonu i pretpostavci da je kroz okruglu česticu koeficijent difuzije u svim točkama čestice konstantan te da je smjer difuzije radijalan. Ovaj model ne uzima u obzir utjecaj brzine prijenosa u masi, jer se adsorpcija obično odigrava u sustavima sa intenzivnim miješanjem.²²

1.5.1. Ritchiev model

Ritchiev model općenito se prikazuje kao:

određena brzinom neke druge pojave npr. difuzijom kroz film ili je simultano određena brzinama odvijanja više različitih pojava.²³

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 čestica: 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

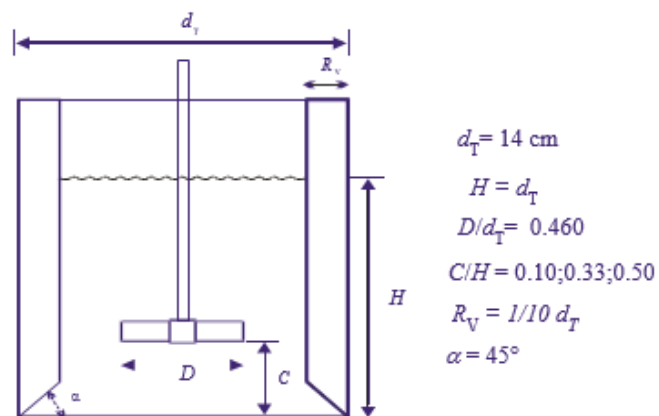
Od instrumenata, u ovom radu korišteni su :

- Kotlasti reaktor (*Slika 7.i 8.*)
- Centrifuga Nuve NF 200 (*Slika 9.*)
- UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBDA 25 (*Slika 10.*).



Slika 7. Termostatirani kotlasti reaktor

Osnovne značajke reaktorske posude prikazane su na **Slici 8**. U unutrašnjosti reaktorske posude smještena su četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($R_v=1/10d_T$) koja su postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stjenku. Razbijala virova u neposrednoj blizini dna posude su izvedene pod kutom od 45° , a postavljena su kako bi se spriječilo stvaranje "mrtvih zona" odnosno kako bi se pospješila cirkulacija kapljevine u posudi. Promjer reaktorske posude, d_T je 14 cm te je jednak visini H .



Slika 8. Značajke reaktorske posude



Slika 9. Centrifuga Nuve NF 200

UV/VIS spektrofotometar je uređaj koji mjeri količinu svjetlosti koju određena vrsta molekula u otopini apsorbira. Zraka svjetlosti određenog intenziteta prolazi kroz uzorak nakon čega se mjeri taj intenzitet svjetlosti i uspoređuje sa intenzitetom upadnog svjetla. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku je proporcionalan koncentraciji tvari koja se određuje.



Slika 10. UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBDA 25

U eksperimentu je korišteno turbinsko miješalo (PBT, eng. *Pitched Blade Turbine*) s 4 nagnute lopatice s nagibom u odnosu na horizontalnu os od 45°, **Slika 11.**, **Tablica 2.**

Tablica 2. Karakteristike miješala

Tip miješala	Turbinsko miješalo s nagnutim lopicama
Engleski naziv	<i>Pitched Blade 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, β	45°
Širina lopatica miješala, w (m)	0,19D



Slika 11. PBT miješalo

2.2. Provedba eksperimenta

U prvom dijelu eksperimentalnih ispitivanja određivao se zakretni moment(τ) i snaga (P). Za mjerenje je korištena miješalica *Lightnin LabMaster LB2* prikazana na *Slici 12.* koja ima mogućnost reguliranja brzine okretanja rotora i mjerenja zakretnog momenta. Iz zakretnog momenta izračunat je utrošak snage prema jednadžbi:

$$P_{JS} = 2 \cdot \pi \cdot N_{JS} \cdot \tau \quad (15)$$



Slika 12. Miješalica *Lightnin LabMaster LB2*

U drugom dijelu eksperimentalnog ispitivanja određivala se količina izmijenjenog bakra u vremenu, suspendiranjem 10,500 g uzorka zeolita NaX (0,063-0,090 mm) u 2,1 L otopine bakrovih iona. Otapanjem bakrovog(II) nitrata trihidrata u destiliranoj vodi pripremljena je otopina bakra, a početna koncentracija je određena analitički na UV/VIS spektrofotometru.

Miješanje suspenzije provodilo se u kotlastom reaktoru pomoću turbinskog miješala s nagnutim lopaticama pri temperaturi od 27°C. Iz *Tablice 3.* vidi se da se eksperiment proveo za tri različite pozicije miješala (C/H) pri čemu se ovisno o poziciji mijenjala brzina vrtnje miješala. Brzina vrtnje pri kojoj su eksperimenti vođeni iznosila je $0.7x N_{JS}$. Minimalna brzina

vrtnje miješala (N_{JS}), je brzina odgovorna za postizanje stanja potpune suspenzije. Može se odrediti korištenjem vizualne Zwieteringove metode. Prema navedenoj metodi, stanje potpune suspenzije postiže se u trenutku kada su sve čestice u stanju gibanja i ne zadržavaju se na dnu posude duže od 1s. Minimalna brzina vrtnje potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije iznosila je 143, 227 odnosno 288 omin^{-1} za poziciju miješala od 0,10; 0,33 odnosno 0,50.²⁴

Kod kinetičkih istraživanja koncentracija bakrovih iona zaostala u uzorcima uzetim u određenim vremenskim intervalima određena je UV/VIS spektrofotometrom nakon što je svaki od uzoraka prethodno centrifugiran i filtriran.

Tablica 3. Vrijednosti parametara kod kinetičkih istraživanja

Miješalo	D (cm)	C/H	m (g)	$V_{\text{otopine}}(\text{L})$	$0,7xN_{JS}(\text{omin}^{-1})$
PBT	8,00	0,10	10,50	2,10	100
		0,33			161
		0,50			199

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

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (16)$$

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

c_t - koncentracija otopine metala u trenutku t , (mmolL^{-1})

V - volumen otopine metala (L)

m - masa zeolita (g).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Određivanje zakretnog momenta (τ) i snage (P)

U ovom istraživanju koristilo se 70% od izračunate srednje vrijednosti N_{JS} tj. $0,7 \times N_{JS}$. Ta vrijednost korištena je za određivanje zakretnog momenta (τ), odnosno utroškasnage miješanja (P) koji su prikazani u *Tablici 4*.

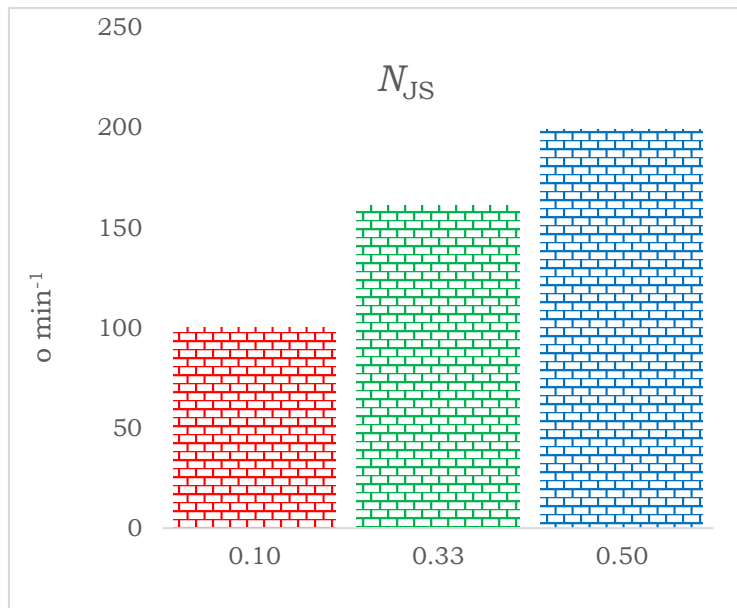
Tablica 4. Prikaz vrijednosti zakretnog momenta i snage miješanja za $0,7 \times N_{JS}$

Miješalo	D (cm)	C/H	m (g)	τ (Ncm)					τ_{sr} (Ncm)	P (W)
				1	2	1	1	1		
PBT	8,00	0,10	10,50	1	2	1	1	1	1,2	0,1796
		0,33		2	2	2	2	2	2	0,4815
		0,50		2	2	2	2	2	2	0,5951

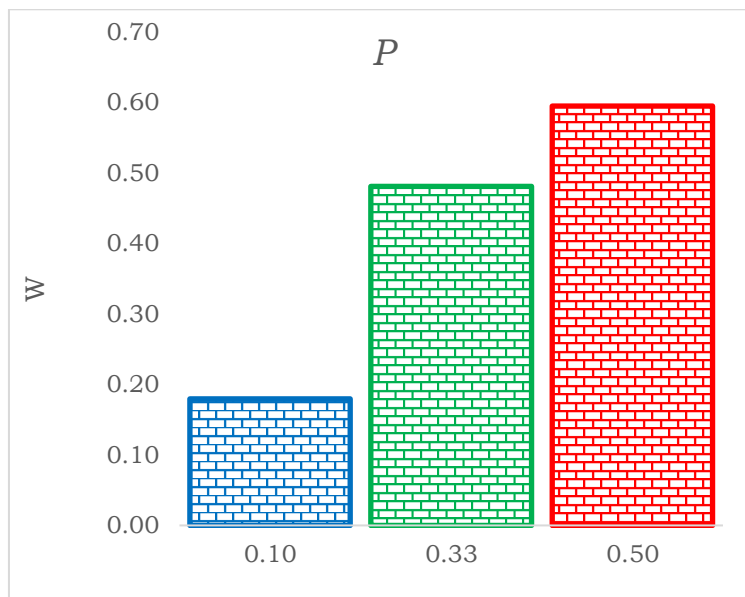
Na *Slikama 13. i 14.* prikazane su promijene minimalne brzine vrtnje miješala $0,7 \times N_{JS}$ te snage P sa promjenom C/H omjera.

Iz *Slike 13.* se uočava minimalna brzina vrtnje miješala, $0,7 \times N_{JS}$ ima najveću vrijednost pri $C/H=0,50$ i da se smanjuje sa smanjenjem C/H omjera te ima najmanju vrijednost pri $C/H=0,10$. Isti trend se uočava i za promjenu utroška snage miješanja, P , s promjenom omjera C/H koji je prikazan na *Slici 14.*

Pri N_{JS} utrošak snage miješanja iznosio je 0,299 W za $C/H=0,10$, 0,722 W za $C/H=0,33$ te 1,486 W pri $C/H=0,50$.²⁴ Usporedbom rezultata uočava se da je potreban manji zakretni moment tj. snaga P za $0,7 \times N_{JS}$ nego za N_{JS} .



Slika 13. Vrijednosti N_{JS} za određeni C/H



Slika 14. Vrijednosti P za određeni C/H

3.2. Eksperimentalni rezultati dobiveni kod kinetičkih istraživanja

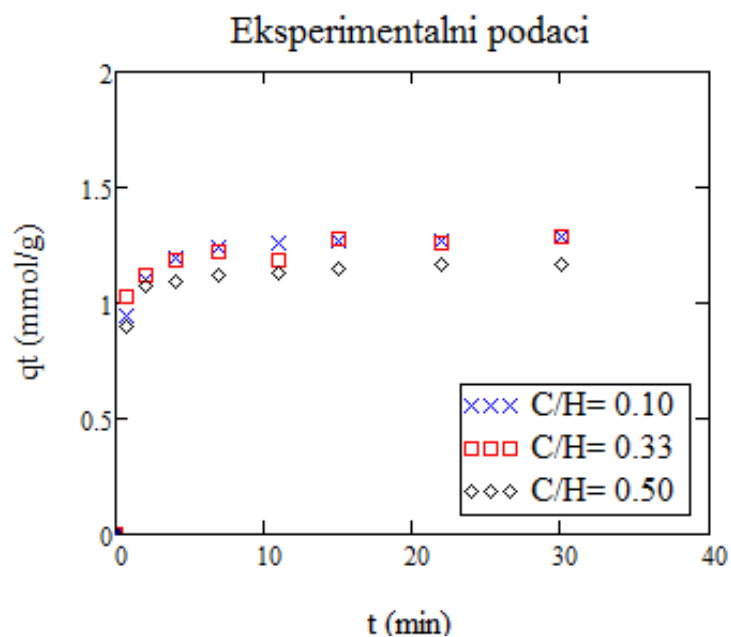
U *Tablici 5.* i na *Slici 15.* prikazani su rezultati kinetičkih eksperimenata:

Tablica 5. Parametri kinetičkih ispitivanja

C/H= 0,10		C/H= 0,33		C/H= 0,50	
t/ min	qt/ mmolg ⁻¹	t/ min	qt/ mmolg ⁻¹	t/ min	qt/ mmolg ⁻¹
0	0,000	0	0,000	0	0,000
0,75	0,949	0,75	1,026	0,75	0,894
2	1,104	2	1,124	2	1,074
4	1,196	4	1,184	4	1,095
7	1,242	7	1,226	7	1,117
11	1,262	11	1,253	11	1,128
15	1,272	15	1,275	15	1,149
22	1,27	22	1,275	22	1,166
30	1,284	30	1,285	30	1,166

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

Rezultati dobiveni za C/H= 0,10 i 0,33 preklapaju se u području od 4 do 30 minute te dobivene maksimalne količine izmijenjenog bakra za ove dvije pozicije miješala vrlo su bliske. Podatci kod C/H=0,50 su lošiji jer se za vrijeme trajanja eksperimenta izmjeni manja količina bakra.



Slika 15. Eksperimentalni podaci dobiveni pri različitim udaljenostima miješala od dna posude

3.3. Analiza kinetičkih podataka

Kinetička analiza svodi se na pronalazak kinetičkog modela koji opisuje eksperimentalne podatke najvećom točnošću. Dobiveni podaci uspoređeni su sa Ritchievim i Morris-Weberovim kinetičkim modelom. Za procjenu slaganja eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim modelima izračunat je i korijen srednje kvadratne pogreške (RMSE).

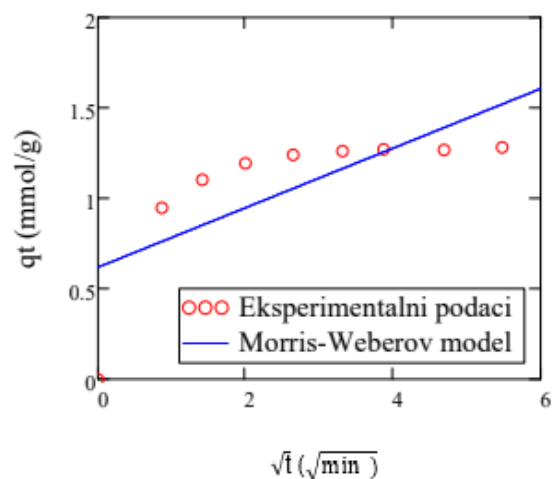
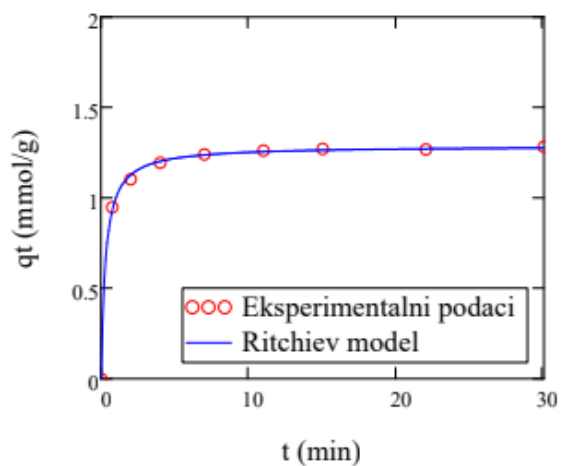
U *Tablici 6. I 7.* su prikazani parametri modelate statistički pokazatelj slaganja, RMSE, a na *Slikama 16.-18.* je prikazana usporedba slaganja eksperimentalnih podataka s kinetičkim modelima.

Tablica 6. Rezultati za Ritchiev model

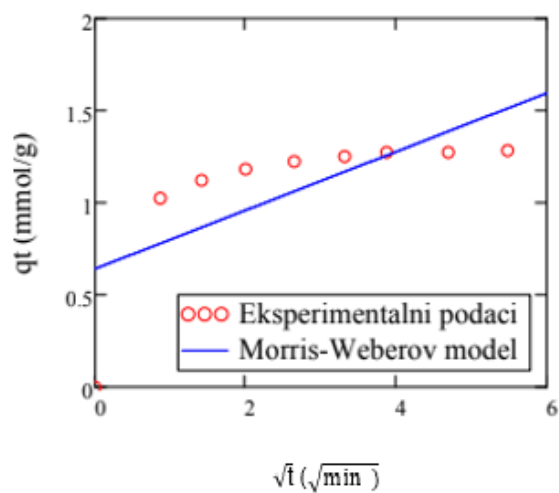
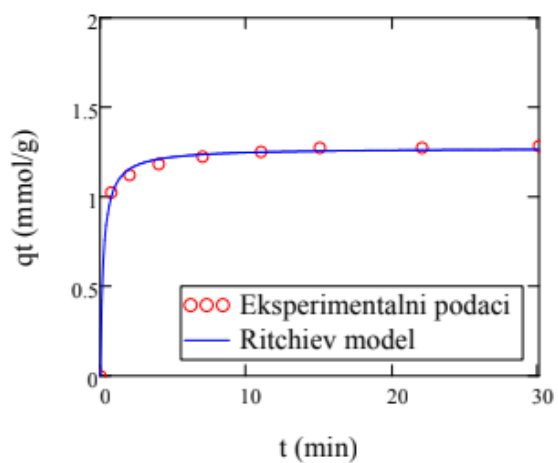
RITCHIEV MODEL				
C/H	q_{exp} (mmol g ⁻¹)	q_e (mmol g ⁻¹)	k (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	RMSE
0,10	1,284	1,289	3,516	0,012
0,33	1,285	1,259	5,323	0,030
0,50	1,166	1,166	4,513	0,014

Tablica 7. Rezultati za Morris-Weberov model

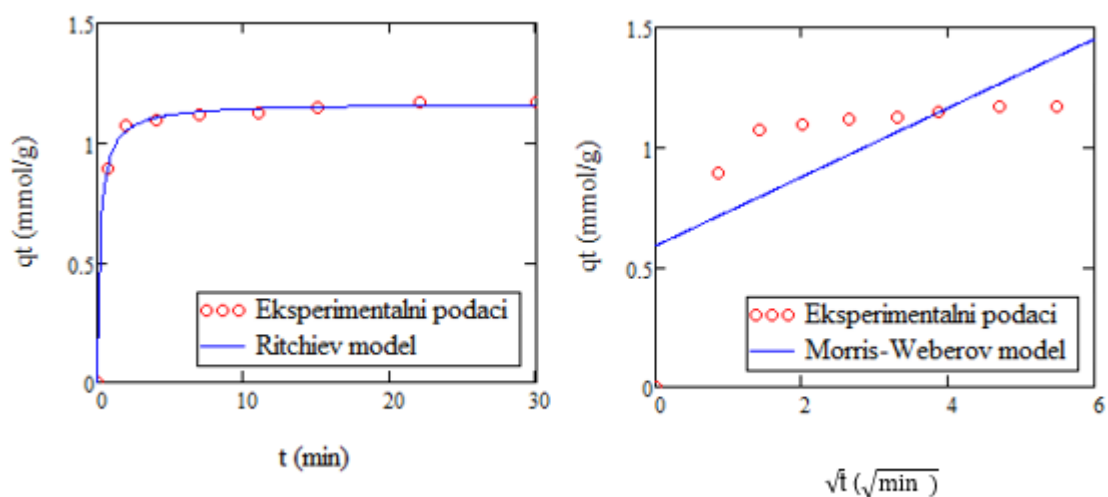
MORRIS-WEBEROV MODEL				
C/H	q_{exp} (mmol g ⁻¹)	k_i (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	C (mg g ⁻¹)	RMSE
0,10	1,284	0,165	0,620	0,307
0,33	0,285	0,156	0,641	0,312
0,50	1,166	0,144	0,589	0,289



Slika 16. Grafički prikaz slaganja Ritchievovog i Morris-Weberovog modela s eksperimentalnim podatcima za $C/H= 0,10$



Slika 17. Grafički prikaz slaganja Ritchievovog i Morris-Weberovog modela s eksperimentalnim podatcima za $C/H= 0,33$



Slika 18. Grafički prikaz slaganja Ritchievog i Morris-Weberovog modela s eksperimentalnim podacima za $C/H=0,50$

Na temelju grafičkih prikaza može se zaključiti da Ritchiev model pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima za sve tri pozicije miješala. Također vidi se da je proces ionske izmjene u početku brz, a nakon toga proces počinje lagano usporavati sve do uspostave ravnoteže. Za razliku od Ritchievog modela, kod modela Morris-Webera nema slaganja s eksperimentalnim podacima ni za jednu poziciju miješala te se može zaključiti da unutarčestična difuzija ne utječe na brzinu procesa već ionska izmjena.

4. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je pronaći utjecaj brzine PBT miješala na kinetiku ionske izmjene tj. odrediti na koji način pozicija miješala odnosno brzina miješanja utječe na brzinu i količinu izmjene bakra iz otopine na zeolit NaX u temperaturno kontroliranom kotlastom reaktoru. Osim toga bilo je potrebno odrediti koji kinetički model taj proces najbolje opisuje te pri kojim uvjetima je najmanja potrošnja energije.

Na temelju provedenog eksperimenta može se zaključiti:

- Najveća količina bakra izmijeni se pri $C/H=0,33$ i $C/H=0,10$
- Reakcija se najbrže odvija pri $C/H= 0,10$, a najsporije pri $C/H= 0,50$
- Povećanjem C/H omjeraraste N_{JS} kao i utrošak snage miješanja P
- S obzirom na utrošak snage, brzinu odvijanja reakcije i maksimalnu količinu izmijenjenog bakra vidljivo je da je u ovom ispitivanju optimalna pozicija miješala koja je najbliža dnu reaktora
- Ritchiev model pokazuje slaganje s eksperimentalnim podacima za sve tri pozicije miješala
- Za razliku od Ritchievog modela, Morris-Weberov model ne pokazuje slaganje s eksperimentalnim podacima te se može zaključiti da unutarčestična difuzija ne utječe na brzinu procesa nego ionska izmjena.

5. LITERATURA

1. *I. Marantos, G.E. Christidis, M. Ulmanu*, Zeolite formation and deposits, Handbook of Natural Zeolites, Bentham Science Publishers, pp 28-51, 2012.
2. *M. Jakovčević*, Određivanje eksperimentalnog kapaciteta ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2010.
3. *M. Miletić*, Analiza uzastopnog vezanja cinka i regeneracije zeolita postupkom u koloni, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2015.
4. *B. Jha, D.N. Singh*, Fly ash zeolites, Springer Singapore, 2016.
5. <https://mozaikmedici.com/clanak/zeolit-cudesni-bijeli-prah> (10.5. 2019.)
6. <http://www.pnas.org/content/96/7/3471.full> (10.5.2019.)
7. *R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen*, Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure. Vol 1, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, 2007.
8. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza (skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2010.
9. https://www.google.hr/search?q=structure+of+zeolites&rlz=1C1GCEU_hrHR856&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjF-e_w1pPjAhXG_qQKHS hpC7AQ_AUIECgB&biw=1280&bih=913#imgrc=_0dTMdiXeEcNpM (1.7.2019.)
10. *S. Flinčec Grgac, A. Katović, D. Katović*, Alumosilikatni spojevi zeolitnog tipa: sinteza, primjena i mogućnost stvaranja kompozita s celuloznim tekstilijama, Tekstil 62 (11-12) 437-445, 2013.
11. *L. Bacakova, M. Vandrovцова, I. Kopova, I. Jirka*, Application of zeolites in biotechnology and medicine-a review, Biomater Sci., 6, 974-989, 2018.
12. *T. Samardžioska, M. Jovanovski, S. Lepitkova*, Zeolites-sustainable building material, In: Proceedings of the 1st international conference on construction materials for sustainable future; Zadar, Croatia; 19-21 April. 2017.
13. *P. Dabić*, Tehnološki procesi anorganske industrije (skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2016.
14. *I. Smajo*, Utjecaj brzine vrtnje SBT miješala na kinetiku izmjene bakra na zeolitu, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2015.

15. Procesi prijenosa i separacija, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, FKIT Zagreb, travanj 2018.
16. *E. Mitrović – Kessler*, Tehnološke operacije, (interna skripta), Tehnološki fakultet Split, Split, 1986.
17. *V. Bartolović*, Utjecaj brzine vrtnje dvaju turbinskih miješala na kinetičke parametre kristalizacije boraksa, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2014.
18. *M. Čosić*. Nastavni materijali iz kolegija "Tehnološke operacije" za generaciju 18./19. s.l. : Kemijsko tehnološki fakultet Splitu, 2019.
19. *A.M. Grancarić, L. Marković, A. Tarbuk*, Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, 56 (9), 543-553., 2007.
20. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u ekoinženjerstvu. Zagreb : an., 2016.
21. *N. Zwietering*, Suspending of solid particles in liquid by agitators. s.l. : Chem. Eng. Sci. 8, 1958.
22. *A. Kačunić*, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, doktorska disertacija s.l. : Kemijsko - tehnološki fakultet Split, 2006.
23. *J.I. Dávila-Rangel, Solache-Río* Comparison of three Mexican aluminosilicates for the sorption of cadmium, J. Radioanal. Nucl. Chem. 267, 2006.
24. *I. Babić*, Utjecaj pozicije PBT miješala na ionsku izmjenu, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2019.