Utjecaj brzine vrtnje PBT miješala na adsorpciju bakra na zeolitu

Štivin, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:167:681978

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ BRZINE VRTNJE PBT MIJEŠALA NA ADSORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU

DIPLOMSKI RAD

INES ŠTIVIN

Matični broj: 250

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO–TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

MATERIJALI

UTJECAJ BRZINE VRTNJE PBT MIJEŠALA NA ADSORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU

DIPLOMSKI RAD

INES ŠTIVIN

Matični broj: 250

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

MATERIALS

IMPACT OF PBT IMPELLER SPEED ON COPPER ADSORPTION ON ZEOLITE

DIPLOMA THESIS

INES ŠTIVIN

Parent number: 250

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. 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 ADSORPCIJU BAKRA NA ZEOLITU

Ines Štivin, 250

Sažetak:

U ovom radu ispitan je utjecaj brzine miješanja na adsorpciju bakra na zeolitu NaX i utrošak snage miješanja. Otopina koja sadrži Cu^{2+} ione pripravljena je otapanjem odgovarajuće mase $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Zeolit NaX samljeven je i prosijan na čestice veličine od 0,063 do 0,090 mm. Eksperiment se proveo u kotlastom reaktoru s razbijalima virova uz turbinsko miješalo s 4 lopatice pod kutom od 45° tzv. PBT. Kako bi se sagledao utjecaj brzine miješala na kinetiku adsorpcije, provedeni su eksperimenti pri četiri različite brzine vrtnje miješala uz stalnu temperaturu suspenzije. Kinetičkom analizom eksperimentalnih podataka Ritchievim i Weber-Morrisovim modelom uočeno je vrlo dobro slaganje dobivenih podataka s Ritchijevim modelom što ukazuje na to da reakcija prati kinetiku drugoga reda. Rezultati ispitivanja ukazali su i da se povećanjem brzine vrtnje PBT miješala povećava utrošak snage miješanja.

Ključne riječi: zeolit NaX, kinetika adsorpcije, PBT miješalo

Rad sadrži: 44 stranice, 25 slika, 7 tablica, 59 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: 9.10.2020.

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 Tehnology Split
Graduate study of chemical technology, Orientation: Materials

Scientific area: Tehnical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no, 28.

Mentor: Ph. D. Sandra Svilović, full professor
Technical assistance: Anita Bašić, mag. ing. cheming

IMPACT OF PBT IMPELLER SPEED ON COPPER ADSORPTION ON ZEOLITE

Ines Štivin, 250

Abstract:

In this work, the influence of the mixing rate on the kinetics of copper adsorption on NaX zeolite and the mixing power consumption were investigated. A solution containing Cu^{2+} ions with known initial concentration was prepared by dissolving the appropriate mass of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. The zeolite NaX was crushed and sieved to obtain particles of 0.063 to 0.090 mm. Mechanical mixing was performed with a turbine impeller with 4 blades at an angle of 45° so-called PBT in a batch reactor with baffles. To observe the influence of the impeller speed on the adsorption kinetics, experiments were performed at four different impeller speeds, while the suspension temperature was constant. The obtained experimental kinetics data were analyzed by Ritchie and Weber-Morris model. The kinetic analysis showed an agreement of the obtained data with the Ritchie model, which indicates that the reaction follows the second-order kinetics. The test results indicated that with the increasing speed of the PBT impeller, the power consumption increases.

Keywords: zeolite NaX, adsorption kinetics, PBT impeller

Thesis contains: 44 pages, 25 figures, 7 tables, 59 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: 9.10.2020.

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

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

Iskreno zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na savjetima i stručnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Također zahvaljujem asistentici Aniti Bašić dipl. ing. *na pomoći i savjetima pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada.*

Hvala mojim kolegama i prijateljima na pruženoj podršci i poticaju tijekom studiranja.

I na kraju, jedno veliko hvala mojoj obitelji, a posebno roditeljima na pružanju bezuvjetne podrške, potpore, ljubavi i motivacije tijekom cijelog studiranja, jer bez njih ne bih bila tu gdje jesam.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti uzorak zeolita NaX veličine čestice od 0,063 do 0,090 mm postupkom mljevenja i prosijavanja
- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata poznate množinske koncentracije
- Odrediti utrošak snage pri određenoj kritičnoj brzini te pri 70%; 90% i 120% kritične brzine
- Provesti proces adsorpcije bakra na zeolitu NaX u reaktoru s razbijalima virova korištenjem PBT miješala pri različitim brzinama suspendiranja uz uzorkovanje reakcijske smjese u određenim vremenskim intervalima
- Izvršiti kinetičku analizu kinetičkih eksperimentalnih podataka korištenjem Weber–Morrisovog modela i Ritchievog modela

SAŽETAK

U ovom radu ispitan je utjecaj brzine miješanja na adsorpciju bakra na zeolitu NaX i utrošak snage miješanja. Otopina koja sadrži Cu^{2+} ione pripravljena je otapanjem odgovarajuće mase $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Zeolit NaX samljeven je i prosijan na čestice veličine od 0,063 do 0,090 mm. Eksperiment se proveo u kotlastom reaktoru s razbijalima virova uz turbinsko miješalo s 4 lopatice pod kutom od 45° tzv. PBT. Kako bi se sagledao utjecaj brzine miješala na kinetiku adsorpcije, provedeni su eksperimenti pri četiri različite brzine vrtnje miješala uz stalnu temperaturu suspenzije. Kinetičkom analizom eksperimentalnih podataka Ritchievim i Weber–Morrisovim modelom uočeno je vrlo dobro slaganje dobivenih podataka s Ritchijevim modelom što ukazuje na to da reakcija prati kinetiku drugoga reda. Rezultati ispitivanja ukazali su i da se povećanjem brzine vrtnje PBT miješala povećava utrošak snage miješanja.

Ključne riječi: zeolit NaX, kinetika adsorpcije, PBT miješalo

SUMMARY

In this work, the influence of the mixing rate on the kinetics of copper adsorption on NaX zeolite and the mixing power consumption were investigated. A solution containing Cu^{2+} ions with known initial concentration was prepared by dissolving the appropriate mass of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. The zeolite NaX was crushed and sieved to obtain particles of 0.063 to 0.090 mm. Mechanical mixing was performed with a turbine impeller with 4 blades at an angle of 45° so–called PBT in a batch reactor with baffles. To observe the influence of the impeller speed on the adsorption kinetics, experiments were performed at four different impeller speeds, while the suspension temperature was constant. The obtained experimental kinetics data were analyzed by Ritchie and Weber–Morris model. The kinetic analysis showed an agreement of the obtained data with the Ritchie model, which indicates that the reaction follows the second–order kinetics. The test results indicated that with the increasing speed of the PBT impeller, the power consumption increases.

Keywords: zeolite NaX, adsorption kinetics, PBT impeller

Sadržaj

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. ZEOLITI 3

1.1.1. Struktura zeolita 3

1.1.2. Primjena zeolita 5

1.1.3. Adsorpcija 6

1.1.4. Ionska izmjena 7

1.1.5. Prirodni zeoliti 8

1.1.6. Sintetski zeoliti 10

1.2. MIJEŠANJE 12

1.2.1. Aparatura za miješanje 13

1.2.2. Suspendiranje čestica 17

1.2.3. Snaga miješanja 19

1.3. KINETIČKI MODELI 21

1.3.1. Ritchiev model 22

1.3.2. Weber–Morrisov model 22

2. EKSPERIMENTALNI DIO 24

2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI 25

2.1.1. Materijali 25

2.1.2. Instrumenti i aparatura 25

2.1.3. Postupak rada 27

3. REZULTATI I RASPRAVA 28

3.1. EKSPERIMENTALNI PODACI 29

3.2. ANALIZA KINETIČKIH PODATAKA 32

3.3. ODREĐIVANJE UTROŠKA SANGE 35

4. ZAKLJUČAK 38

5. LITERATURA 40

UVOD

Zeoliti su alumosilikatni materijali mikroporozne strukture koji zbog svojih adsorpcijskih, ionsko–izmjenjivačkih i katalitičkih svojstava pronalaze sve veću primjenu u industriji i zaštiti okoliša, ponajviše pri uklanjanju teških metala iz vodenih otopina.

Sam proces adsorpcije kationa na zeolitu često je potpomognut operacijom miješanja koju budući da su u sustavu prisutne dvije različite faze nazivamo suspendiranjem. Suspendiranje čestica zeolita NaX u vodenoj otopini bakrovih iona, provedeno je u šaržnom reaktoru uz turbinsko miješalo s četiri lopatice pod kutom od 45°, tzv. PBT miješalo.

Cilj ovog rada je bio ispitati utjecaj promjene brzine vrtnje miješala na količinu bakra koja se vezala na zeolit te odrediti utrošak snage miješanja. Zatim analizirati eksperimentalne podatke odabranim kinetičkim modelima (Ritchiev i Weber–Morrisov model) kako bi uvidjeli kako odstupanje od utvrđene kritične brzine suspendiranja utječe na kinetiku.

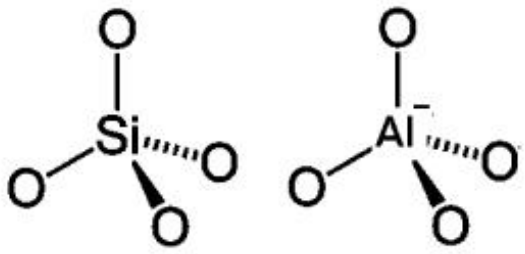
1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

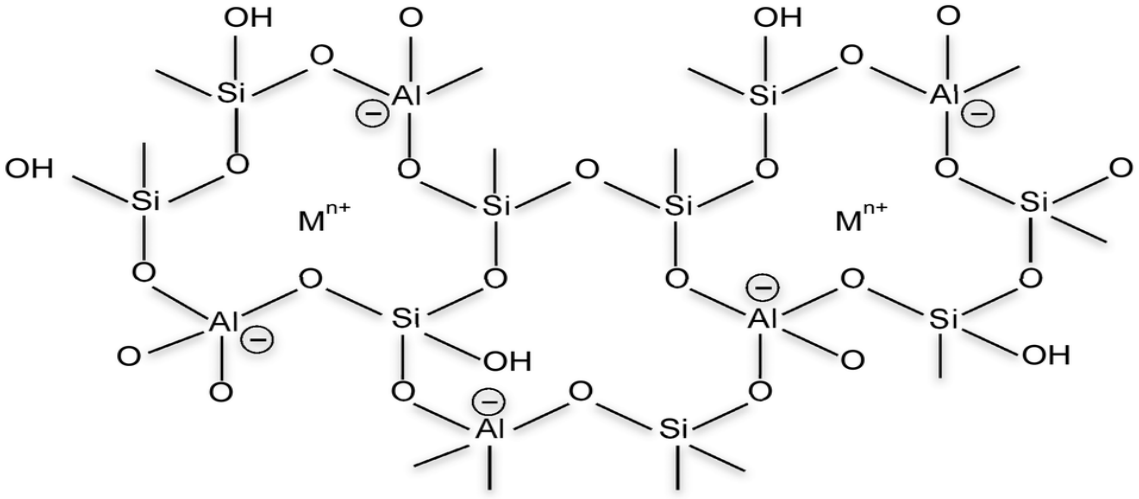
Zeoliti su kristalni mikroporozni alumosilikati izgrađeni najčešće od SiO_4 i AlO_4 tetraedara povezanih preko zajedničkih kisikovih atoma. Ovi porozni materijali formiraju se u prirodi vulkanskom aktivnošću, ali se mogu sintetizirati i u laboratoriju. Prema podacima trenutno je poznato oko 229 različitih struktura zeolita.[1]

1.1.1. Struktura zeolita

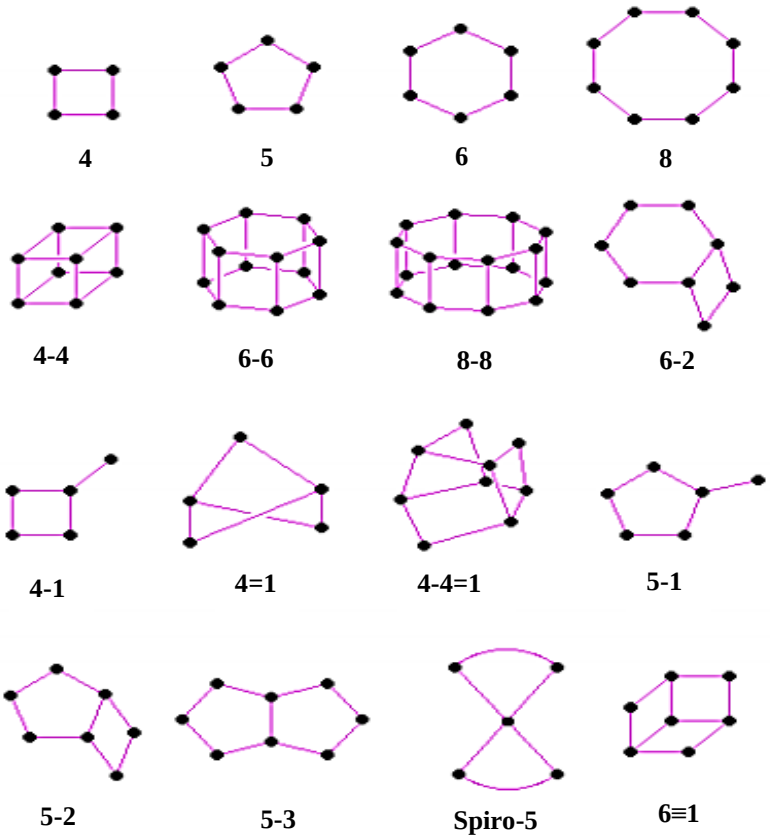
Strukturu zeolita karakteriziraju strukturne šupljine i pore točno određenog oblika i veličine pa zeoliti unutar strukture propuštaju molekule i ione samo određene veličine.[2] Kristalna struktura zeolita je sastavljena od AlO_4 i SiO_4 tetraedara, *slika 1.*, koji su povezani preko zajedničkog atoma kisika, a koji daljnjim povezivanjem stvaraju sekundarne i tercijarne strukturne jedinice gradeći prostorno-mrežne strukture zeolita[3], *slike 2. – 5.*



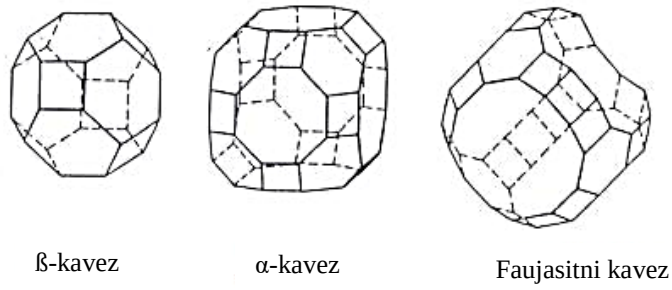
Slika 1. SiO_4 i AlO_4 tetraedri[4]



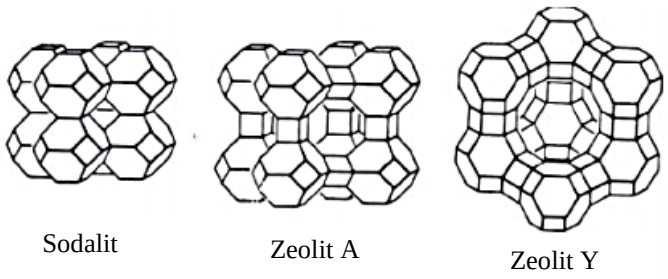
Slika 2. Struktura zeolita[5]



Slika 3. Sekundarne strukturne jedinice zeolita[6]



Slika 4. Primjeri tercijarnih struktura zeolita[3]



Slika 5. Primjeri struktura zeolita[3]

Zbog izomorfne zamjene Si^{4+} iona s ionima Al^{3+} kristalna rešetka zeolita ima negativan naboj, stoga se u strukturnu rešetku zeolita, unutar šupljina i kanala, ugrađuju hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, odnosno izmjenjivi kationi.[2]

Opća formula zeolita je:

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y(H_2O)_w \quad (1)$$

gdje su:

- M – kation alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala,
- n – nabojni broj kationa M,
- x – broj tetraedarski koordiniranih iona aluminija po jediničnoj ćeliji,
- y – broj tetraedarski koordiniranih iona silicija po jediničnoj ćeliji,
- w – broj molekula vode u šupljinama strukture.[7]

1.1.2. Primjena zeolita

Primjena zeolita temelji se na njihova četiri osnovna fizikalno–kemijska svojstva:

- strukturne šupljine koje formiraju pore i kanale velike unutrašnje specifične površine,
- hidratizirani kationi koji kompenziraju negativan naboj u strukturi kao posljedicu izomorfne zamjene silicija aluminijem,
- postojanje jakih kiselinskih mjesta u strukturi,
- sličnost u kemijskom sastavu s kompozitnim materijalima.[8]

Zahvaljujući svojim fizikalno–kemijskim svojstvima zeoliti imaju široku primjenu kod obrade vode, u poljoprivredi, industriji, za uklanjanje teških metala iz tla i procjednih voda, onečišćenog zraka i dr., ali i u procesima separacije, katalize, adsorpcije i ionske izmjene.[9,10]

Prije upotrebe zeolita potrebno je iz strukture zeolita ukloniti vodu. Adsorbirana vodu iz zeolita uklanja se sušenjem do 100 °C, zeolitna voda koja se nalazi u strukturi zeolita pri temperaturi od 100 do 300 °C i kristalna voda pri temperaturi od 350 do 400 °C.[11]

Najčešća primjena zeolita je u tehnologiji obrade vode kod pripreme vode za piće te pročišćavanja podzemnih i otpadnih voda. Tehnologija obrade vode podrazumijeva dekarbonizaciju, omekšavanje, demineralizaciju, uklanjanje nitrita i uklanjanje organskih tvari te teških metala, kao što su Pb, Cd, Cu, Hg, Zn i Cr. Navedeni postupci temelje se na principu ionske izmjene ili adsorpcije na površini zeolita uz stvaranje kompleksa.[10,12] Pore zeolita su malih promjera, tj. reda su veličine molekula pa zeolite često nazivaju i „molekulska sita“. Zbog tog svojstva, sintetski zeoliti se mogu koristiti kao visoko selektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od promjera pora zeolita.[3] Zbog strukturnih šupljina koje formiraju pore i kanale velike unutarnje specifične površine zeoliti su vrlo dobri adsorbensi. Imaju sposobnost upijanja, zadržavanja i postupnog oslobađanja kapljevina i plinova. Kao adsorbensi primjenu nalaze u poljoprivredi, uzgoju životinja, medicini, zaštiti okoliša, veterini, industriji i dr. [2,3,9,10]

Zeoliti se koriste i u petrokemijskoj industriji, zbog postojanja jakih kiselih centara u strukturi, kao katalizatori u konverziji ugljikovodika, dehidraciji, hidrogenaciji i dehidrogenaciji, prevođenju metanola u benzin te u drugim anorganskim i organskim reakcijama. Svoju primjenu su našli i u industriji papira kao punila. Nakon zasićenja teškim metalima koriste se kao dodatak cementima i betonima čime je riješen problem zbrinjavanja zeolita zasićenih teškim metalima.[2,3,9,13]

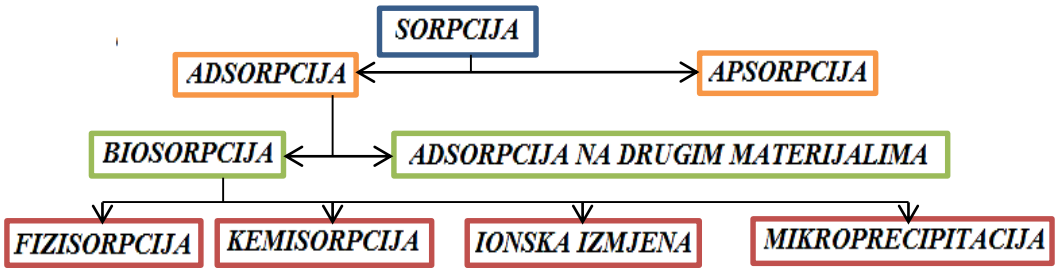
Djelovanje zeolita kao katalizatora temelji se na specifičnoj geometriji zeolita i kontrolirano je ugrađenim kationima u njihovu strukturu. Katalitički aktivnu površinu zeolita predstavlja unutrašnjost kanala. Karakterizira ih svojstvo selektivnosti prema obliku molekule, stoga samo reaktanti, međuprodukti i produkti određenog oblika i manji od promjera pora mogu ući u kanale zeolita i reagirati na katalitički kiselim aktivnim centrima, a nakon reakcije i izaći van.[13]

1.1.3. Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojem se na čvrstu tvar, odnosno na međupovršinu čvrsto/tekuće ili čvrsto/plinovito „nakupljaju“ čestice. Tvar s nepokretnim, lokaliziranim molekulama naziva se adsorbens, a tvar koja je sposobna adsorbirati na adsorbens tzv. „pokretna faza“ naziva se adsorbat.[14]

Adsorpcija predstavlja količinu adsorbata adsorbiranog u ravnoteži ili postotak uklonjenog adsorbata. Količina adsorbata adsorbirana u ravnoteži često se izračunava materijalnom bilancom adsorpcijskog sustava, odnosno adsorbat koji je nestao iz otopine mora biti u adsorbentu.[15]

Razvojem tehnologije i industrije adsorpcijski procesi su postali predmet mnogih istraživanja, ponajviše u zaštiti okoliša.[14] Posljednjih godina, znanost i tehnologija adsorpcije za pročišćavanje vode i otpadnih voda znatno je privukla pažnju znanstvene zajednice. Stoga je predložen i novi sustav klasifikacije za (bio)sorpcijske mehanizme teških metala prikazan na *slici 6.*[15]



Slika 6. Shematski prikaz novog sustava klasifikacije za (bio)sorpcijske mehanizme metala[15]

1.1.4. Ionska izmjena

Ionska izmjena je postupak kod kojeg se upotrebom ionskih izmjenjivača vežu ioni iz otopine, a otpušta ekvivalentna količina iona izmjenjivača.

Ionski izmjenjivači su čvrste tvari netopljive u vodi, koje imaju sposobnost ionske izmjene iona iz svoje strukture s ionima iz otopine, a čije su karakteristike:[16]

- stupanj umrežavanja (ovisi o prirodi i načinu dobivanja ionske mase, a utječe na gustoću, bubrenje, selektivnost i kapacitet izmjenjivača),
- veličina zrna,
- adsorpcija neutralnih molekula,
- bubrenje (predstavlja promjenu volumena prijelazom iz jednog medija u drugi),
- kapacitet izmjene (označava količinu iona koju ionski izmjenjivač može izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena),

- selektivnost izmjene (omogućuje izmjenu pojedinih ionskih vrsta),
- protuionsko djelovanje (javlja se kada se ionski izmjenjivač regenerira malom količinom sredstva za regeneraciju visoke koncentracije),
- konkurentnost iona (utječe na brzinu njihovog pristizanja ili dopreme u područje izmjene, ovisi o veličini ionskog radijusa i o veličini naboja iona),
- brzina ionske izmjene (ovisi o koncentraciji izmjenjivih iona, njihovom radijusu, površini, difuziji i obliku zrna izmjenjivača).

S obzirom na vrstu iona koju izmjenjuju, razlikuju se anionski i kationski ionski izmjenjivači.[17] Zeoliti spadaju u kationsku skupinu izmjenjivača, a tipična kationska izmjena prikazana je jednadžbom:

$$2NaZ\,(s) + Cu(NO_3)_2\,(aq) \leftrightarrow CuZ_2\,(s) + 2NaNO_3\,(aq) \qquad (2)$$

gdje je Z strukturna jedinica ionskog izmjenjivača. Prema jednadžbi (2) ionski izmjenjivač uklanja Cu^{2+} ione iz otopine i zamjenjuje ih s Na^{+} ionima, pri čemu je potrebno naglasiti da je ionska izmjena, s par izuzetaka, reverzibilan proces, odnosno da se Na–oblik može vratiti regeneracijom s otopinom Na–soli.[7] Ionsko–izmjenjivačka svojstva zeolita temelje se na postojanju izmjenjivih kationa koji su vezani slabim elektrostatskim vezama za alumosilikatnu strukturu, što omogućuje njihovu pokretljivost u/i izvan zeolitne strukture i mogućnost izmjene s kationima iz otopine.[16]

1.1.5. Prirodni zeoliti

Zeoliti se u prirodi obično nalaze u šupljinama bazaltnih stijena formirani kao vulkanski tufovi ili staklo. Prirodni zeoliti nastaju u različitim geološkim okruženjima kao što su alkalijske pustinje, jezerski sedimenti, ribnjaci i morski sedimenti na niskim temperaturama, u prirodnim uvjetima.[18] Kemijski sastav prirodnih zeolita mijenja se ovisno o nalazištu. Onečišćeni su drugim mineralima npr. sulfatima, kvarcom, drugim zeolitima i sl., i ne mogu se primjenjivati u procesima koji zahtijevaju visoku čistoću i homogenost zeolita.

Šest zeolitnih minerala koji se nalaze u većoj količini u sedimentnim naslagama su; habazit, mordenit, erionit, klinoptilolit, filipsit te feroerit, *slika 7*. Najrasprostranjeniji i

najviše korišten prirodni zeolit je zeolit klinoptilolit koji se može pronaći i u sedimentnim stijenama vulkanskog podrijetla.[2]



a) erionit



b) mordenit



c) klinoptilolit



d) filipsit



e) hojlandit



f) habazit

Slika 7. Najzastupljeniji prirodni zeoliti[19-24]

1.1.6. Sintetski zeoliti

Zeoliti sintetizirani u laboratorijima nazivaju se sintetski zeoliti. Budući da je tijekom sinteze zeolita u laboratorijima moguće utjecati na svojstva konačnog proizvoda, kristalna rešetka sintetskih zeolita pravilnije je strukture i čišća u odnosu na prirodne zeolite.[18] Materijali koji se koriste za sintetiziranje sintetskih zeolita moraju biti čisti i bogati aluminijem i silicijem. Ovisno o omjeru silicija i aluminija u zeolitu (Si/Al), zeoliti se dijele na:[18]

- zeolite s malim omjerom Si/Al (1-1,5) – zeoliti A i X,
- zeolite sa srednjim omjerom Si/Al (2-5) – zeoliti Y i L,
- zeolite s velikim omjerom Si/Al (>10) – posebne izvedbe zeolita Y s većim udjelom silicija, zeolit ZSM-5.

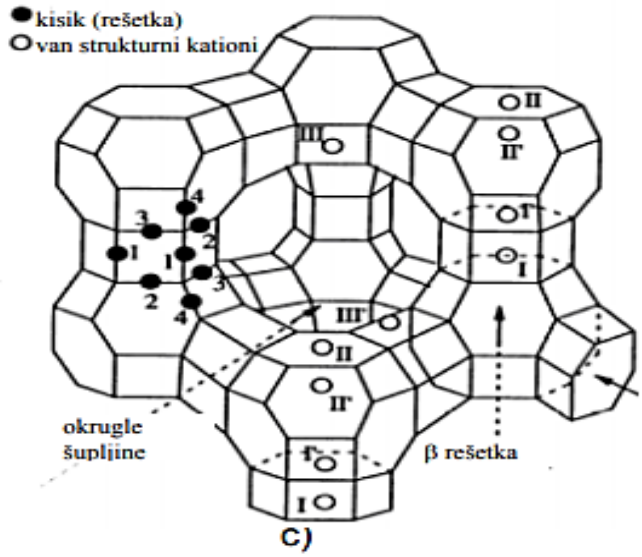
Sintetski zeoliti imaju veće pore u odnosu na prirodne zeolite što im omogućuje primjenu u procesima gdje sudjeluju veće molekule. Tijekom sinteze zeolita moguće je regulirati i udio Si/Al, pri čemu su zeoliti s većim udjelom silicija hidrotermalno stabilniji, hidrofobni i katalitički aktivniji, dok zeoliti s većim udjelom aluminija imaju veći kapacitet ionske izmjene i hidrofilni su, tj. bolje apsorbiraju polarne molekule.[9]

1.1.6.1. Zeolit NaX

NaX zeolit je sintetski analog prirodnog zeolita faujasita, *slika 8*.[7] te uz NaY spada u zeolite tipa FAU, općenite formule:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot wH_2O \qquad (3)$$

gdje je *n* omjer silikata i aluminata i za NaX iznosi od 2 do 3, a *w* broj molekula vode u zeolitu.



Slika 8. Struktura faujasita[7]

Dobiva se iz kaolina, grupe minerala poznatih kao glina, sintezom u dva stupnja. Prvi stupanj, metakaolinizacija, je toplinska aktivacija kaolina na visokoj temperaturi (400 – 1000°C), pri čemu se dobiva dehidroksilirani produkt, tj. metakaolin. Metakaolinizaciju slijedi hidrotermalna reakcija, zeolitizacija, reakcija metakaolina u lužnatoj sredini sa SiO_2 u suvišku koji pospješuje kristalizaciju zeolita. Na ukupan prinos produkta utječe temperatura pri kojoj se vrši metakaolinizacija.[25] Osim temperature, na brzinu reakcije utječe i omjer SiO_2/Al_2O_3 reakcijske smjese i vrijeme zeolitizacije.[25]

Zeolit NaX se gradi povezivanjem β – rešetki preko dvostrukog šesteročlanog prstena.[10] Jedinična ćelija zeolita NaX sastoji se od 8 okruglih šupljina, osam β – rešetki i šesnaest heksagonalnih prizmi[26], *slika 9*.



Slika 9. Struktura zeolita NaX[7]

Zeolit NaX karakteriziraju pore velikih promjera i visoki udio natrija. Koristi se u industriji kao adsorbens, katalizator i ionski izmjenjivač, kao pročišćivač zraka od spojeva sumpora, rashladni agens, za odvajanje smjesa ugljikovodika, itd.[27]

1.2. MIJEŠANJE

Miješanje je najraširenija mehanička operacija u svakodnevnom životu i u industrijskim procesima. Operacija miješanja predstavlja homogenizaciju sustava koji se miješa i to u kemijskom, mehaničkom i temperaturnom smislu, odnosno poboljšanje prijenosa tvari i energije te ako se želi ubrzati kemijska reakcija. Ovisno o proizvodu mijenja se i intenzitet miješanja i vrijeme potrebno da se postigne željeni stupanj homogenosti.[28]

U kemijskom inženjerstvu, ovisno o broju faza u sustavu, operacija miješanja dijeli se na miješanje u jednofaznim sustavima u koje spada homogeniziranje mješljivih kapljevina, miješanje čvrstih čestica te na miješanje u višefaznim sustavima, odnosno miješanje nemješljivih kapljevina, miješanje čvrstih čestica u kapljevini, miješanje u sustavima plin/kapljevina.[28]

Operaciju miješanja moguće je kategorizirati i ovisno o režimu strujanja koji je prisutan, a može biti laminaran ili turbulentan. Postignuti režim ovisi o vrsti miješala, brzini miješanja i viskoznosti kapljevine koja se miješa.[29]

Laminarno strujanje javlja se pri nižim brzinama, molekule se kreću u pravilnim slojevima, gibajući se paralelno i bez međusobnog miješanja. U industrijskoj praksi uglavnom je zastupljeno turbulentno strujanje koje se odvija pri većim brzinama miješanja gdje je gibanje fluida kaotično, ali su postignuti uvjeti za bolji prijenos topline i količine gibanja. Prelazak laminarnog u turbulentno strujanje se događa kada se prijeđe kritični iznos Reynoldsove značajke koja predstavlja omjer sile inercije i sile trenja i koja ovisi o geometriji posude i viskoznosti kapljevine.[29]

1.2.1. Aparatura za miješanje

Geometrija i dimenzije posude znatno utječu na odvijanje operacije miješanja. Posuda treba imati oblik koji osigurava najpovoljnije strujanje tvari koja se miješa i oblikom nastoji spriječiti stvaranje mrtvih zona, odnosno zona slabe učinkovitosti miješanja.[30]

Pri intenzivnijem miješanju kapljevine često dolazi do, nepoželjnog, stvaranja virova. Virovi povećavaju kontaktnu površinu kapljevine i zraka što rezultira razvijanjem površinske aeracije, odnosno smanjenjem učinkovitosti miješanja. Da bi se smanjila vjerojatnost razvijanja virova u sustavu se, uz unutarnju stijenku posude, ugrađuju razbijala virova. Razbijala virova su element sustava koji sprječava nastajanje virova (vrtloga). Debljine su 1/10 ili 1/12 promjera posude za miješanje. Kod miješanja suspenzija smještaju se na udaljenosti od stjenke posude jednakoj polovici debljine pojedinog razbijala kako bi se spriječila akumulacija čvrstih čestica uz njihovu površinu. Posebnu pozornost potrebno je usmjeriti na izvedbu dijela razbijala koji se nalazi u blizini dna posude jer nepravilna izvedba tog dijela može značajno remetiti cirkulaciju kapljevine u posudi za miješanje.[31] Primjer razbijala virova koji se koristi kod operacije miješanja dan je na *slici 10*.

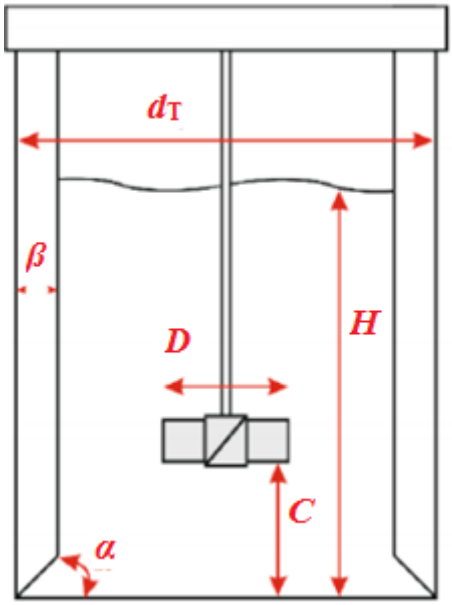


Slika 10. Primjer razbijala virova[31]

Osim postavljanjem razbijala virova, nastajanje vrtloga može se spriječiti i postavljanjem miješala pod nekim određenim kutom ili postavljanjem miješala izvan centra posude.[30]

Na strujanje mase, uz geometriju posude, utječe i geometrija samog miješala. Geometrija miješala i miješalice te fizikalna svojstva sustava u znatnoj mjeri određuju stanje izmiješanosti suspenzije.[30]

Karakteristične dimenzije standardne miješalice prikazane su na *slici 11*.

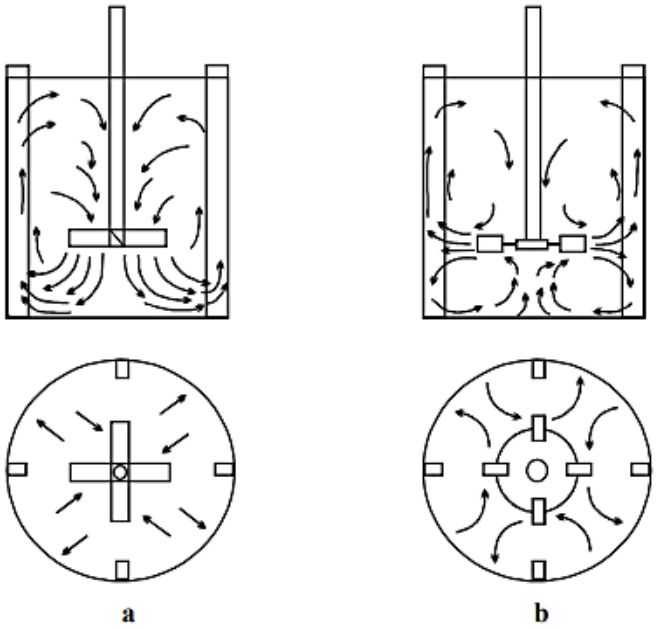


Slika 11. Karakteristične dimenzije standardne miješalice[32]

Promjer miješala jednak je trećini promjera posude (D / d_T = 1/3), dok visina stupca kapljevine odgovara promjeru posude za miješanje (H / d_T = 1). Miješalica sadrži i četiri razbijala virova, širine 10 puta manje od promjera posude koja s dnom posude zatvaraju kut od 45℃ (β / d_T = 1/10, α = 45°). d_T označava promjer posude, H je visina stupca kapljevine, D je promjer miješala, C visina postavljenog miješala u odnosu na dno posude, a β predstavlja širinu razbijala virova.[30]

Pravilan odabir miješala predstavlja jedan od najvažnijih zadataka pri izvedbi sustava za miješanje. Izbor miješala ovisi o toku kapljevine koja se uvodi u sustav, o vrsti procesa, viskoznosti kapljevine te veličini posude u kojoj se vrši operacija miješanja.[29]

Različita miješala razvijaju različite tokove kapljevine u sustavu tijekom operacije miješanja. Dva su osnovna toka kapljevine u posudi za miješanje, aksijalni i radijalni tok, *slika 12*.[33]

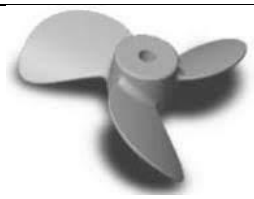


Slika 12. Aksijalan (a) i radijalan (b) tok kapljevine u posudi[33]

Kod aksijalnog strujanja tok kapljevine usmjeren je prema dnu posude, potom struji uzlazno uz stjenku posude gibajući se paralelno s osovinom prema vrhu posude sa zrakom, nakon čega se spušta niz osovinu gdje ga opet zahvaća miješalo. Kod radijalnog toka strujanje je usmjereno prema stijenci posude. Nakon kontakta sa stijenkom strujanje se kod radijalnog toka kapljevine dijeli na dvije struje. Jedna struja ide uz stijenku prema dnu reaktora, otkud se vraća u os vrtnje gibajući se cijelo vrijeme uz dno posude, dok druga struja ide uz stijenku, ali prema vrhu posude te se vraća prema osi vrtnje niz osovinu. Radijalan tok razvijaju turbinska, a aksijalan propelerska miješala.[33]

Tablicom 1 dan je prikaz najčešće korištenih miješala s vrstom toka koju ista razvijaju.

Tablica 1. Osnovni tipovi miješala[34-40]

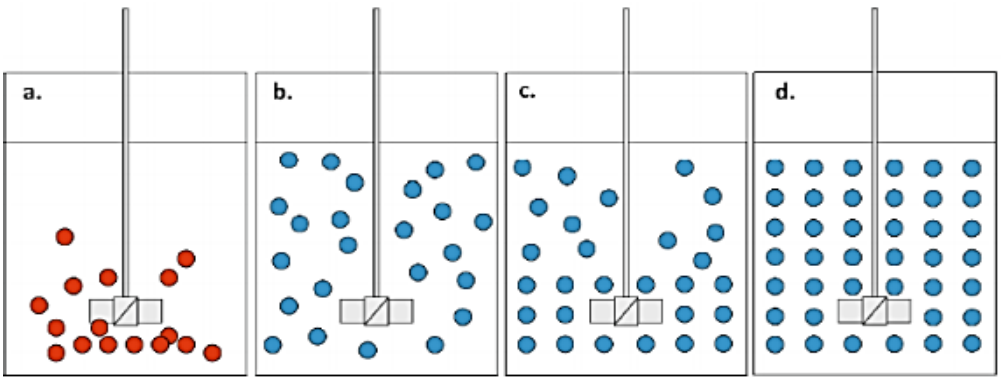
NAZIV MIJEŠALA	OBLIK MIJEŠALA	TOK KAPLJEVINE
Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama		Radijalan
Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom		Radijalno–aksijalan
Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama tzv. „Rushtonova turbina“		Radijalan
Turbinsko miješalo sa zakrivljenim lopaticama		Radijalan
Propelersko miješalo		Aksijalan
Spiralno miješalo		Aksijalan, s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja
Sidrasto miješalo		Radijalan, s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

1.2.2. Suspendiranje čestica

Operacija miješanja u sustavu u kojem su prisutna kapljevita i čvrsta faza naziva se suspendiranje. Operacija suspendiranja čvrstih čestica u kapljevini primjenjuje se kada se želi ubrzati određena kemijska reakcija, zatim kada se želi pospješiti proces otapanja ili pak nastajanja određenog produkta te postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u određenom sustavu.[41]

Čvrsta i kapljevita faza prisutne u sustavu mogu imati različite gustoće. U sustavu u kojem je gustoća čvrstih čestica veća od gustoće kapljevite faze u kojoj ih treba suspendirati čvrste čestice se nazivaju sedimentirajućim česticama. Nasuprot, ukoliko je gustoća čvrstih čestica manja od gustoće kapljevite faze čvrste čestice se nazivaju plutajućim česticama.[42]

U različitim industrijskim procesima potrebno je postići različite stupnjeve homogenosti suspendiranog sustava. Neki industrijski procesi zahtijevaju relativno visok stupanj homogenosti suspendiranog sustava, ali u većini slučajeva zadovoljavajuće je da su sve čestice suspendirane u kapljevini, odnosno da je cijela njihova površina u kontaktu s kapljevinom. Stupanj homogenosti je veličina koja ukazuje na odstupanje od idealne izmiješanosti sustava. Obzirom na stupanj homogenosti razlikuju se stanja nepotpune, potpune, intermedijalne i homogene suspenzije[43], *slika 13*.



Slika 13. Stanja suspenzije: a. nepotpuna suspenzija,
b. potpuna suspenzija,
c. intermedijalna suspenzija,
d. homogena suspenzija[44]

Za stanje nepotpune suspenzije karakteristična je pojava mirujućih nakupina ili nakupina koje se periodički obnavljaju na dnu posude za miješanje, pri čemu sadržaj nakupina ne raste s vremenom.[45]

Stanje potpune suspenzije predstavlja trenutak kada su sve sedimentirajuće čestice podignute s dna posude, odnosno plutajuće čestice uvučene u masu kapljevine i cjelokupna površina čestica je u kontaktu s kapljevinom. To stanje odgovara tzv. kritičnoj brzini miješanja, N_{JS} (engl. *just suspended impeller speed*).[45] Za određivanje stanja potpune suspenzije se koriste različite vizualne metode od kojih je najpoznatija Zwieteringova metoda ili Zwieteringov kriterij. Zwieteringov kriteriji određuje stanje potpune suspenzije sedimentirajućih čestica kod brzine miješanja pri kojoj se nijedna čestica ne zadržava na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde. Za izračun N_{JS} koristi se Zwieteringova korelacija:[45]

$$N_{JS} = \frac{s \cdot x_{sr}^{0,2} \cdot \mu_L^{0,1} \cdot (g \cdot \Delta\rho)^{0,45} \cdot \omega_P^{0,13}}{\rho_L^{0,55} \cdot D_a^{0,85}} \qquad (4)$$

gdje je:

- s – geometrijski faktor,
- x_{sr} – srednja veličina čestica (m),
- μ_L – dinamička viskoznost kapljevine (Pa s),
- $\Delta\rho$ – razlika između gustoća čestica i kapljevine (kg m^{-3}),
- ω_p – omjer mase čestica i mase kapljevina x 100 (kg h^{-1}),
- ρ_L – gustoća kapljevine (kg m^{-3}),
- D_a – promjer miješala (m).

Korelacija se temelji na mjernim podatcima dobivenim za pet tipova miješala korištenih u šest posuda za miješanje promjera od otprilike 0,15 m do 0,6 m. Budući da uključuje velik broj varijabli i daje dobre procjene, pokazala se veoma pouzdana.[30]

Nedostatak ove metode je u tome što je ograničena isključivo na promatranje dna posude, bez utvrđivanja stanja u ostalim dijelovima posude. Zbog toga su Einenkel i Mersmann predložili metodu mjerenja visine suspendiranog sloja. U tom slučaju stanje potpune suspenzije je postignuto ukoliko visina međupovršine iznosi 0,9 H.[46,47]

Ukoliko se u sustavu nalaze plutajuće čestice, za određivanje kritične brzine miješanja koristi se Joonstenov kriterij. Joosten smatra da stanje potpune suspenzije nastupa kada su nakupine plutajućih čestica na površini uklonjene, tj. razbijene i ugrađene u masu kapljevine.[46,47]

Kod stanja intermedijalne suspenzije ne dolazi do zadržavanja čestica na dnu posude, čak ni u kratkom periodu predviđenom za stanje potpune suspenzije.[30]

Stanje homogene suspenzije je stanje kod kojeg je koncentracija čvrste faze te raspodjela veličina čvrstih čestica konstantna u cijelom volumenu posude. Potreban je veliki utrošak snage miješala da bi se sustav doveo, ali i zadržao u homogenom stanju pa je stopostotna homogena suspenzija u stvarnosti teško ostvariva. Stanje homogene suspenzije je obično potrebno kod kontinuiranih procesa u kojima se zahtijeva jednolikost koncentracije i raspodjele čestica u miješalici i izlaznom toku.[30,48]

1.2.3. Snaga miješanja

Utrošak snage za pogon miješala, odnosno snaga miješanja, jedan je od važnijih parametara pri konstrukciji i odabiru uređaja za miješanje. Utvrđeno je da snaga miješanja ovisi o sljedećim varijablama: brzini vrtnje miješala N (okr min^{-1}), promjeru miješala D (m), gravitacijskom ubrzanju g (m s^{-2}), viskoznosti μ_L (Pa s) te gustoći kapljevine ρ_L (kg m^{-3}). Zaključuje se da se snaga miješanja može prikazati kao funkcija navedenih varijabli:[49-52]

$$P = f(\rho_L, \mu_L, N, g, D) \tag{5}$$

Dimenzijskom analizom dobiva se izraz:

$$N_P = K \cdot Re^m \cdot Fr^n \tag{6}$$

gdje je:

- N_p – značajka snage miješanja,
- K – konstanta koja ovisi o geometrijskim karakteristikama sustava,
- Re – modificirana Reynoldsova značajka,
- Fr – modificirana Froudeova značajka,
- m, n – koeficijenti kriterijalne jednadžbe.

Značajka snage miješanja određuje se preko izraza

$$N_P = \frac{P}{\rho_L \cdot N^3 \cdot D^5} \tag{7}$$

dok je modificirana Reynoldsova značajka strujanja dana izrazom:

$$Re = \frac{\rho_L \cdot N \cdot D^2}{\mu} \tag{8}$$

Modificirana Froudeova značajka:

$$Fr = \frac{DN^2}{g} \tag{9}$$

Da bi se grafički jednostavnije prikazale međuovisnosti navedenih značajki, jednadžba (6) se može prikazati kao:

$$\frac{N_P}{Fr^n} = K \cdot Re^m \tag{10}$$

Odnosno

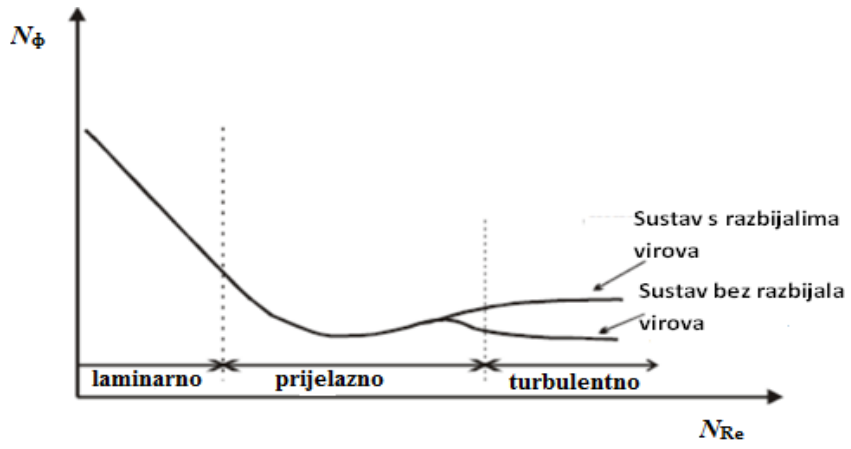
$$\Phi = K \cdot Re^m \tag{11}$$

gdje je Φ funkcija snage.

U sustavu gdje nema vrtloženja, odnosno u sustavu gdje su prisutni laminarno strujanje i razbijala virova, sila teže se može zanemariti pa je eksponent *Fr* značajke jednak nuli, a *Fr = 1* iz čega slijedi da je značajka funkcije snage jednaka značajci snage.

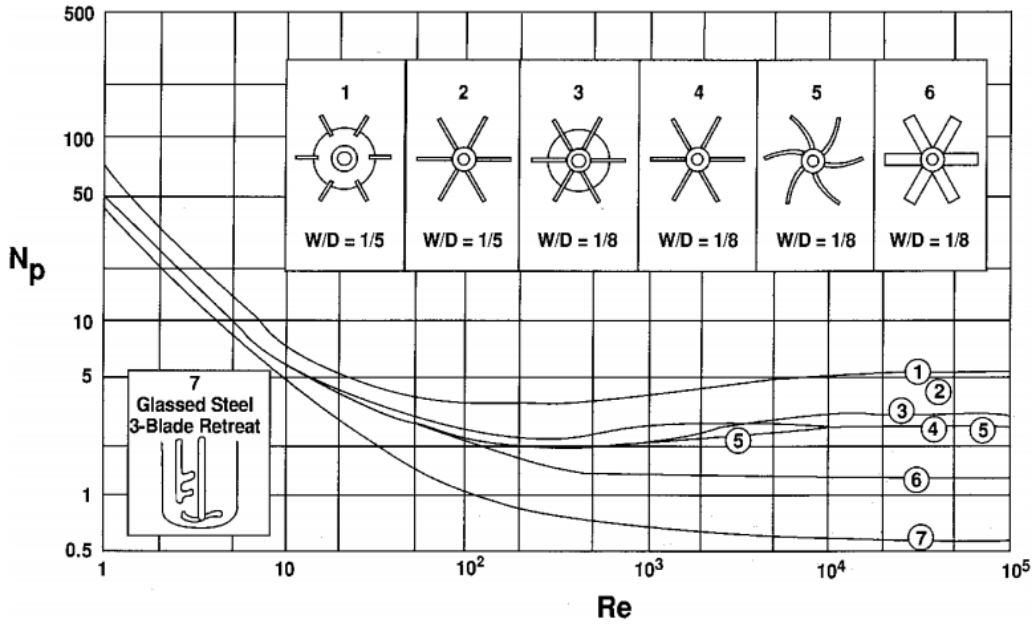
$$\Phi = N_P = K \cdot Re^m \tag{12}$$

Grafički prikaz ovisnosti funkcije snage o Reynoldsovoj značajci naziva se krivulja snage, *slika 14.*



Slika 14. Krivulja snage[53]

Za svaki oblik i tip miješala te za geometrijske karakteristike sustava postoji specifična krivulja snage[54], *slika 15*. Međutim moguće ju je odrediti, odnosno provođenjem eksperimentalnih mjerenja snimiti krivulje za određene geometrijske konfiguracije miješala.



Slika 15. Krivulje snage za različite tipove miješala[55]

1.3. KINETIČKI MODELI

Kinetički model predstavlja matematički opis tijeka reakcije za svaki reakcijski korak kao funkciju komponenata u sustavu.[56] Kod modeliranja ionske izmjene ista se opisuje izrazima za reakcije prvog ili drugog reda i to Lagergrenovom jednadžbom pseudo–prvog reda, Hoovom jednadžbom pseudo–drugog reda, Elovichevim, Ritchievim, Blanchardov te Weber–Morrisovim modelom.[7]

U ovom se radu koristio Ritchiev i Weber–Morrisov model.

1.3.1. Ritchiev model

1977. Ritchie je dao pretpostavku o modelu za adsorpciju u plinovitim sustavima. Pretpostavke su napravljene kako slijedi: θ je dio površinskih mjesta koja zauzima adsorbirani plin, *n* broj površinskih mjesta koje zauzima svaka molekula adsorbiranog plina, a α je konstanta brzine. Pod pretpostavkom da stopa adsorpcije ovisi isključivo o djeliću mjesta koja nisu zauzeta u trenutku *t* vrijedi jednadžba (13).[57]

$$\frac{q\theta}{dt} = \alpha(1-\theta)^n \tag{13}$$

Ritchijev kinetički model, za n=2, općenito se prikazuje:

$$\frac{q\theta}{dt} = k_2(1-\theta)^2 \tag{14}$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \tag{15}$$

gdje je:

- q_t – količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu *t* (mmol g^{-1}),
- q_e – količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol g^{-1}),
- k_2 – konstanta brzine drugog reda (g $mmol^{-1}$ min^{-1}).[58]

Integriranjem izraza uz rubne uvjete:

$t=0$ $\quad\quad$ $\theta = 0$

$t=t$ $\quad\quad$ $\theta = \theta$

Jednadžba ima sljedeće rješenje:

$$q_t = q_e\left[1-\left(\frac{1}{1+k_2t}\right)\right] \tag{16}$$

1.3.2. Weber–Morrisov model

Jednostavnu grafičku metodu kojom se dokazuje je li brzina difuzije kroz česticu ili kroz film najsporiji stupanj dali su Weber i Morris (1963.). Na osnovu te metode može se izračunati parametar koji određuje brzinu difuzije. Temelji se na linearnoj ovisnosti

količine uklonjenog metala s drugim korijenom vremena i može se prikazati slijedećim izrazom:[7]

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \tag{17}$$

gdje je:

- k_d – konstanta brzine difuzije (mmol g^{-1} $min^{-1/2}$),
- t – vrijeme (min),
- q_t – količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol g^{-1}),
- I – odsječak na osi y (mmol g^{-1}); ako je unutarfazna difuzija najsporiji stupanj I=0.

Korištenjem Weber–Morrisova modela može se izračunati i efektivni koeficijent difuzije:[7]

$$D_e = \pi \left(\frac{d_p k_d}{12 q_e}\right)^2 \tag{18}$$

gdje je :

- D_e – efektivni koeficijent difuzije (m^2 min^{-1}),
- d_p – promjer čestice (m).[7]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

2.1.1. Materijali

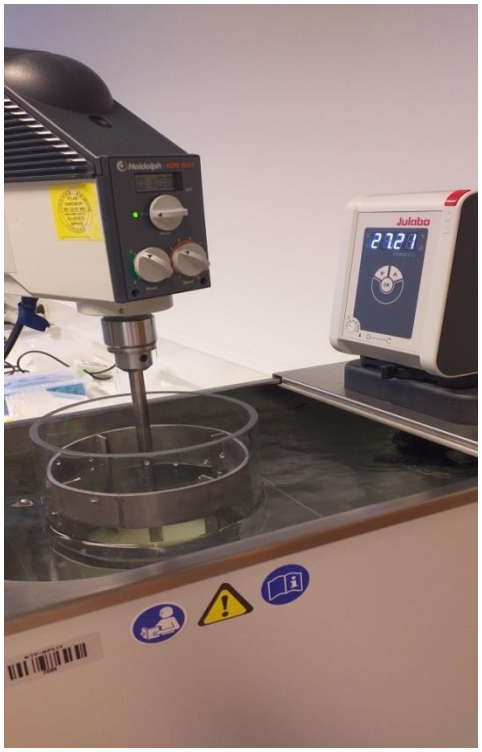
U radu za izradu eksperimentalnog dijela korišteni su sljedeći materijali:

- Zeolit: NaX, veličina čestice 0,063 – 0,090 mm, Sigma Aldrich
- Bakrov(II) nitrat trihidrat: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ p.a., Kemika

2.1.2. Instrumenti i aparatura

U radu su korišteni:

- Kotlasti reaktor



Osnovne karakteristike reaktora:

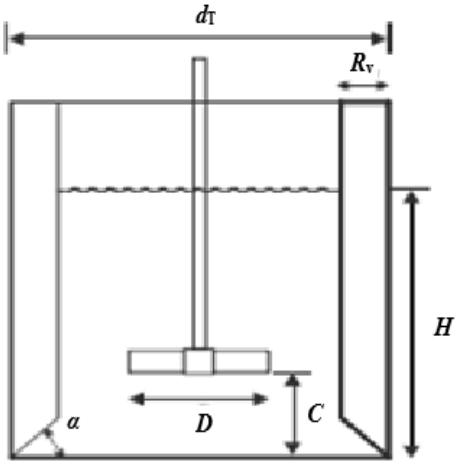
$H = d_T = 14$ cm

$C / H = 0{,}10$

$\alpha = 45°$

$D = 8$ cm

$V = 2{,}1$ L



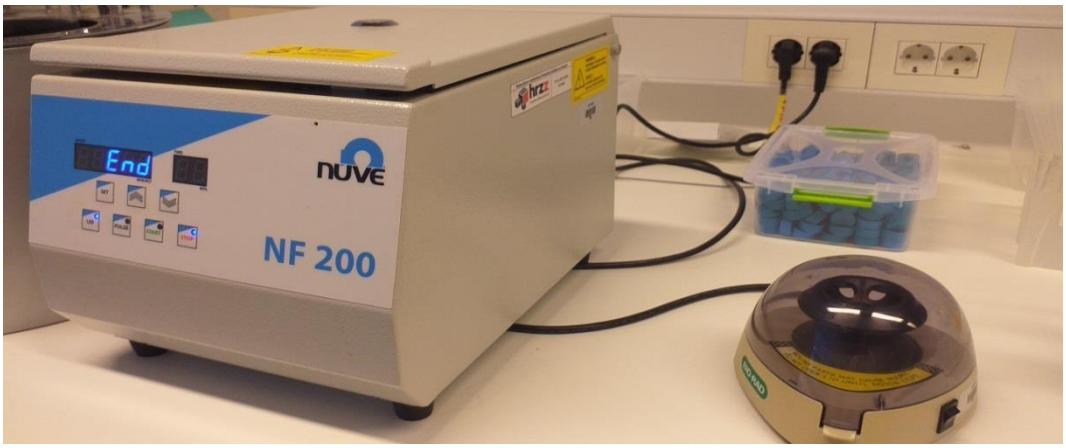
Slika 16. Termostatirani kotlasti reaktor

Kotlasti reaktor uronjen je u termostat koji osigurava izotermne uvjete za provedbu adsorpcije bakra na zeolitu. Temperatura je postavljena na 27 °C (300 K). Kao rektor se

koristi posuda s ravnim dnom promjera 14 cm, izrađena od pleksiglasa koja omogućava vizualno praćenje stanja unutar reaktora. U reaktor su postavljena i razbijala virova standardnih dimenzija, čime se želi spriječiti stvaranje mrtvih zona i stvaranje virova. Osim razbijala virova, u reaktor je smješteno i turbinsko miješalo s četiri lopatice nagnute pod kutom od 45°, tzv. PBT miješalo, koje aksijalno usmjerava tok kapljevine.

Elektromotor, povezan s osovinom na koju je postavljeno miješalo, omogućava precizno podešavanje brzine vrtnje miješala i kontinuirano praćenje zakretnog momenta radi računanja utroška snage miješanja.

- Centrifuga



Slika 17. Uređaj za centrifugiranje Nuve NF 200 i mini centrifuga

- UV/VIS spektrofotometar



Slika 18. UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBADA 25

Spektrofotometar je instrument koji mjeri količinu svijetla koju apsorbira određena vrsta molekula u otopini. Zraka svjetlosti propušta se kroz uzorak te se mjeri intenzitet

svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje s intenzitetom ulaznog svjetla. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku je proporcionalan koncentraciji tvari koja se određuje.[59]

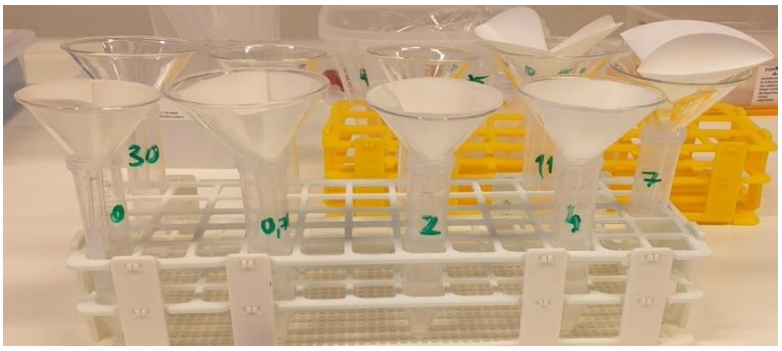
2.1.3. Postupak rada

Otopina bakra poznate koncentracije pripravljena je otapanjem bakrovog(II) nitrata trihidrata u destiliranoj vodi. Ispitivanja se vrše na način da se 2,1 dm^3 otopine bakrovog(II) nitrata trihidrata miješa, pri konstantnoj temperaturi od 27 °C, s 10,500 g zeolita NaX veličine čestica 0,063 – 0,090 mm, pri različitim brzinama vrtnje miješala 100, 129, 143 i 172 okr min^{-1}. Brzina vrtnje miješala pri 143 okr min^{-1} predstavlja kritičnu brzinu vrtnje miješala, N_{JS}, a ostale brzine odstupanje od iste. U određenim vremenskim intervalima uzimaju se uzorci, centrifugiraju se, filtriraju, *slika 19.*, a koncentracija bakrovih(II) iona u filtratu određuje se UV/Vis spektrofotometrom pri valnoj duljini od 810 nm. Količina bakra na zeolitu izračuna se iz izraza:[7]

$$q_t = \frac{(c_o - c_t)V}{m} \tag{19}$$

gdje je:

- c_o – koncentracije 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).[7]



Slika 19. Filtriranje uzoraka

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. EKSPERIMENTALNI PODACI

Svi dobiveni eksperimentalni podaci navedeni su u sljedećim tablicama (Tablica 2 – 5), posebno za svaku brzinu vrtnje miješala.

Tablica 2. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 100 okr min^{-1}

	70% N_{JS}	
	N_{JS} = 100 okr min^{-1}	
t / min	**c / mmol L^{-1}**	**q_t / mmol g^{-1}**
0	6,1550	0,0000
0,75	1,3212	0,9668
2	0,6741	1,0962
4	0,3854	1,1539
7	0,2510	1,1808
11	0,2019	1,1906
15	0,1848	1,1940
22	0,1856	1,1939
30	0,1523	1,2005
45	0,1713	1,1967
60	0,1273	1,2055
75	0,1159	1,2078
90	0,1163	1,2077
105	0,1173	1,2075
120	0,1007	1,2109

Tablica 3. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 129 okr min^{-1}

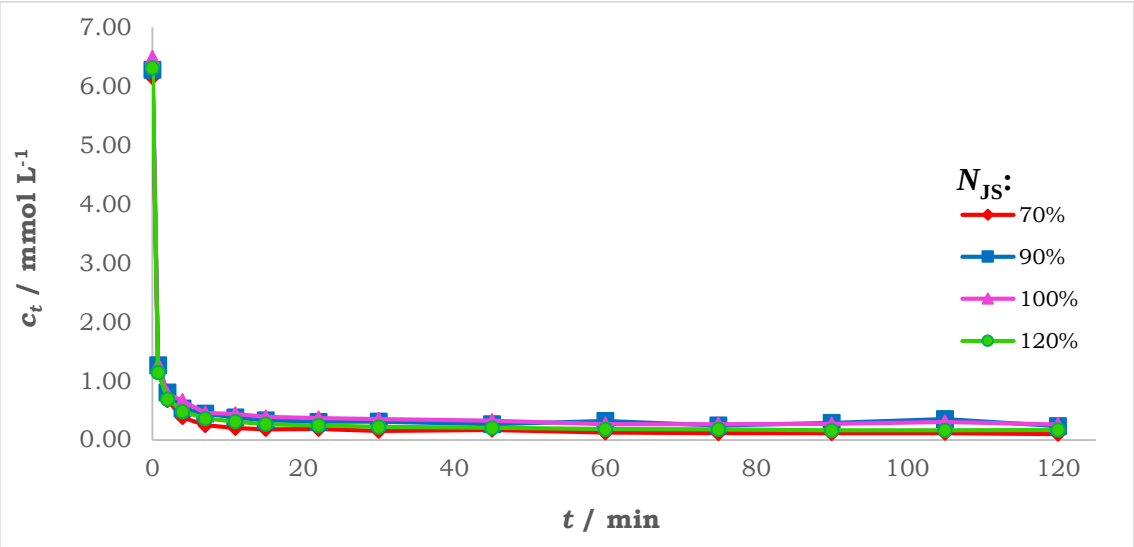
	90% N_{JS}	
	N_{JS} = 129 okr min^{-1}	
t / min	**c / mmol L^{-1}**	**q_t / mmol g^{-1}**
0	6,2833	0,0000
0,75	1,2721	1,0022
2	0,8091	1,0948
4	0,5365	1,1494
7	0,4485	1,1670
11	0,3857	1,1795
15	0,3358	1,1895
22	0,3119	1,1943
30	0,3136	1,1939
45	0,2714	1,2024
60	0,3238	1,1919
75	0,2478	1,2071
90	0,2923	1,1982
105	0,3564	1,1854
120	0,2373	1,2092

Tablica 4. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 143 okr min^{-1}

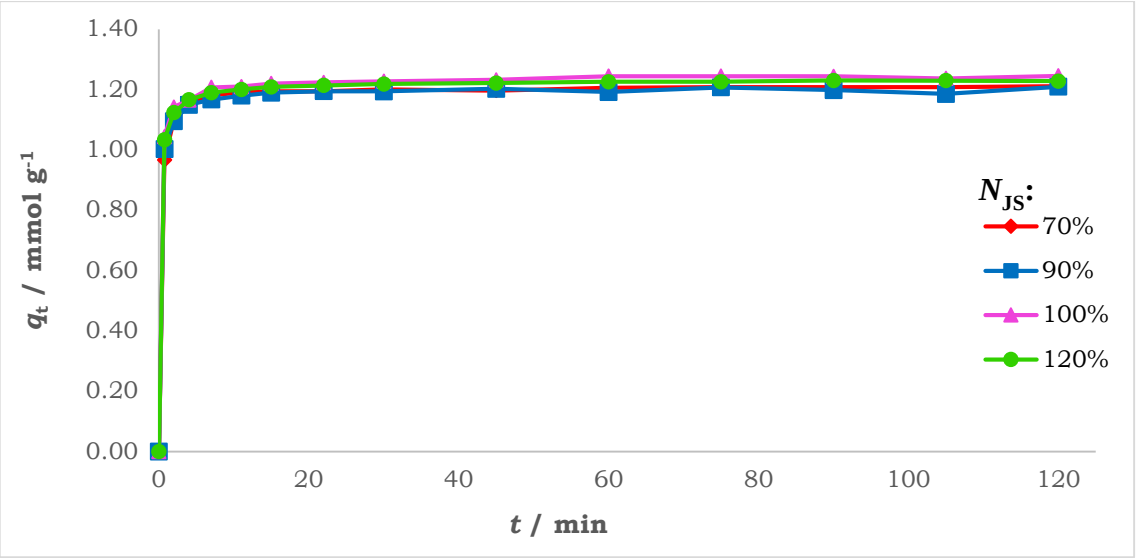
	100% N_{JS}	
	N_{JS} = 143 okr min^{-1}	
t / min	**c / mmol L^{-1}**	**q_t / mmol g^{-1}**
0	6,4920	0,0000
0,75	1,2739	1,0436
2	0,7829	1,1418
4	0,6677	1,1649
7	0,4573	1,2069
11	0,4441	1,2096
15	0,3919	1,2200
22	0,3732	1,2238
30	0,3548	1,2274
45	0,3314	1,2321
60	0,2714	1,2441
75	0,2695	1,2445
90	0,2740	1,2436
105	0,3076	1,2369
120	0,2660	1,2452

Tablica 5. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 172 okr min^{-1}

	120% N_{JS}	
	N_{JS} = 172 okr min^{-1}	
t / min	**c / mmol L^{-1}**	**q_t / mmol g^{-1}**
0	6,3145	0,0000
0,75	1,1463	1,0336
2	0,6973	1,1234
4	0,4857	1,1658
7	0,3662	1,1897
11	0,3140	1,2001
15	0,2709	1,2087
22	0,2479	1,2133
30	0,2230	1,2183
45	0,2081	1,2213
60	0,1865	1,2256
75	0,1845	1,2260
90	0,1651	1,2299
105	0,1675	1,2294
120	0,1739	1,2281



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije o vremenu, pri različitim % N_{JS}



Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti količine izmijenjenih iona bakra na zeolitu u vremenu *t*, pri različitim % N_{JS}

Koncentracija iona bakra se smanjuje s vremenom, dok količina bakrovih iona vezanih na zeolitu raste.

Iz slika 20 i 21 se može vidjeti da odabrane brzine miješanja nisu imale znatan utjecaj na kinetiku.

3.2. ANALIZA KINETIČKIH PODATAKA

Dobiveni kinetički eksperimentalni podaci su obrađeni matematičkim programskim paketom MATHCAD 15.

Kinetička analiza služi za pronalaženje kinetičkog modela koji će s najvećom točnošću opisati eksperimentalne podatke. Analiza kinetičkih podataka, dobivenih u eksperimentalnom dijelu rada, provedena je metodom nelinearne regresije za Ritchiev i metodom linearne regresije za Weber–Morrisov kinetički model.

Kako bi se što bolje prikazala podudaranost eksperimentalnih rezultata s kinetičkim modelima, određena je i RMSE (engl. *Root mean square error*) odnosno korijen iz srednjeg kvadrata greške između eksperimentalnih podataka i podataka pretpostavljenih Ritchievim i Weber–Morrisovim modelom.

RMSE se računa preko izraza:[7]

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n}(y_e - y_t)^2} \quad (20)$$

gdje je:

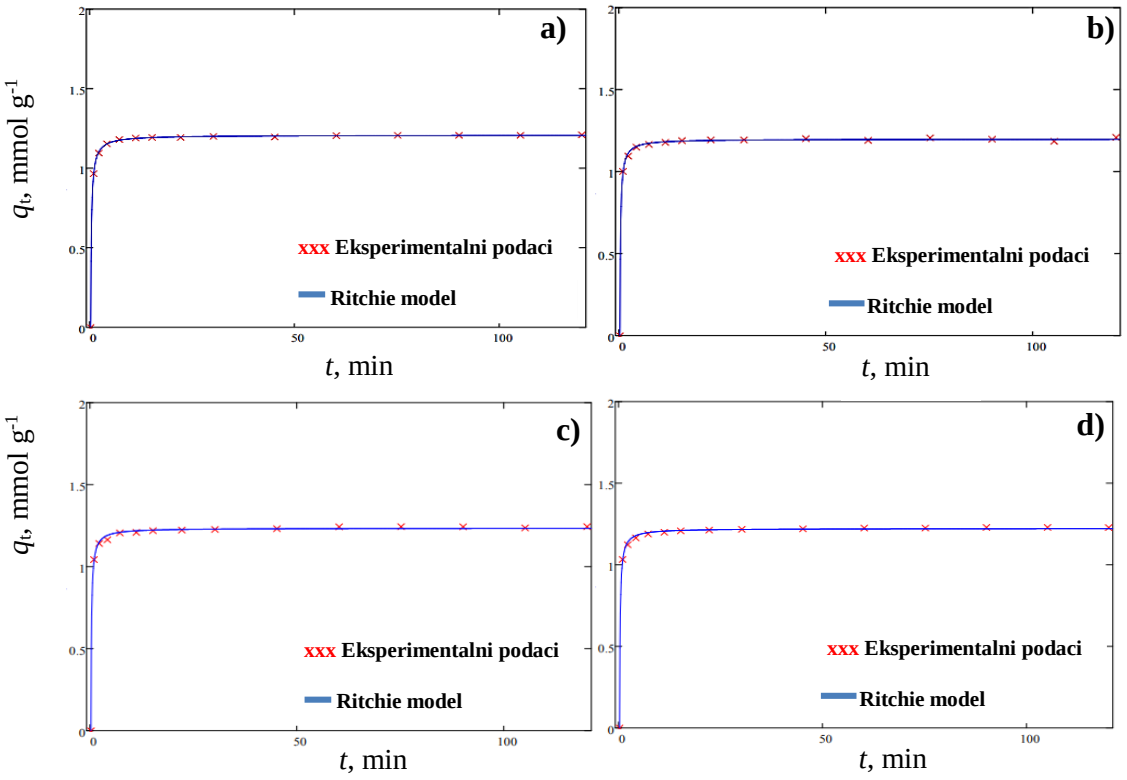
- n – broj eksperimentalnih točaka,
- y_e – eksperimentalni podatak,
- y_t – vrijednost dobivena modelom.[7]

Procijenjeni kinetički parametri te statistički pokazatelji slaganja korištenih modela s eksperimentalnim podacima prikazani su u *tablici 6.*

Tablica 6. Prikaz kinetičkih modela i dobivenih vrijednosti

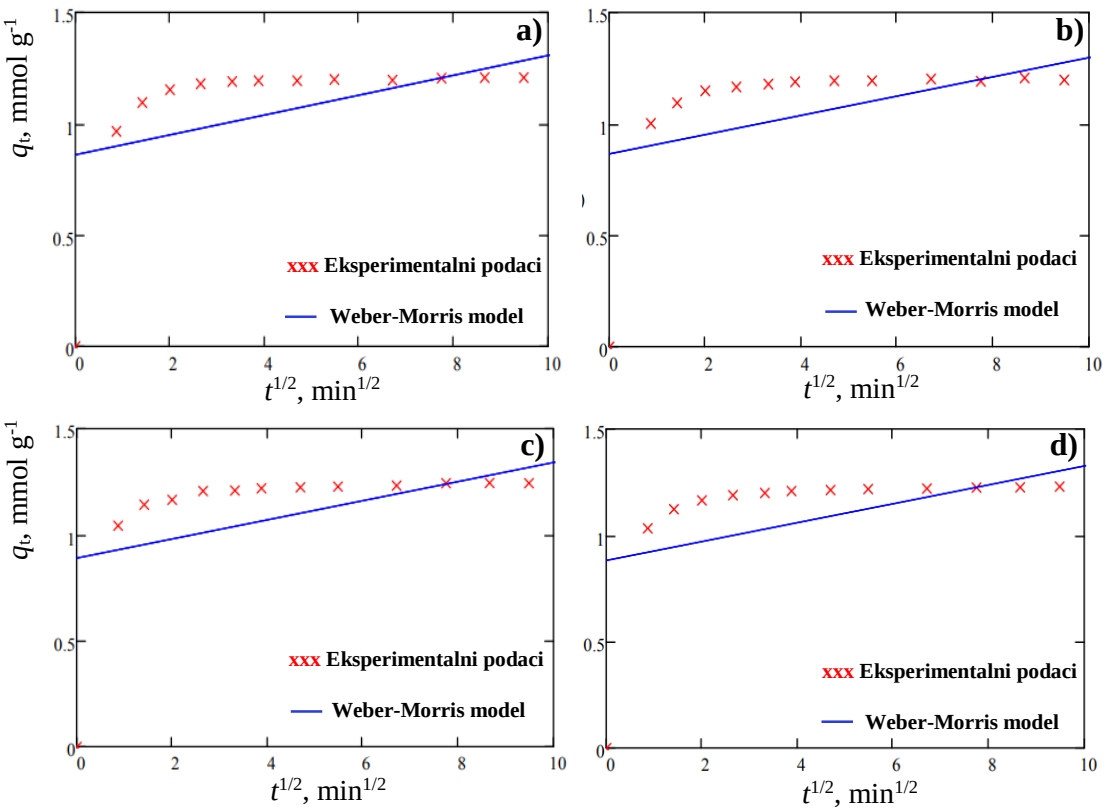
***C* / *H*=0,1**	**Parametar**	***N*JS, okr min^{-1}**			
		100 (70%)	**129 (90%)**	**143 (100%)**	**172 (120%)**
model	**q_e, mmol g^{-1}**	1,211	1,209	1,245	1,228
Ritchiev model	**q_e exp, mmol g^{-1}**	1,209	1,199	1,236	1,223
	k, mmol g^{-1} min^{-1}	5,246	6,395	6,735	6,746
	RMSE	0,004	0,0059	0,011	0,009
Weber–Morrisov model	**k_d, mmol g^{-1} min$^{-1/2}$**	0,045	0,043	0,045	0,044
	I, mmol g^{-1}	0,862	0,866	0,891	0,883
	RMSE	0,275	0,275	0,282	0,279

Na slikama 22. – 23. prikazano je slaganje Ritchievog i Weber–Morrisovog kinetičkog modela s eksperimentalnim podacima ovisno o različitoj brzini miješanja.



Slika 22. Grafički prikazi usporedbe eksperimentalnih podataka s Ritchievim modelom, izrađeni u Mathcadu, za različite brzine miješanja, N_{JS}: a) 70%, b) 90%, c) 100% i d) 120%

Jako dobro slaganje s eksperimentalnim podacima uočeno je kod Ritchievog modela. Ovaj model pretpostavlja da je reakcija izmjene bakra na zeolitu NaX reakcija drugog reda, odnosno da se dva iona natrija zamjenjuju s jednim ionom bakra. Na osnovi grafičkog prikaza slaganja modela s eksperimentalnim podacima pri danim radnim uvjetima, statističkih pokazatelja slaganja modela s eksperimentalnim podacima te vrijednostima izračunate maksimalne količine izmijenjenog bakra, može se zaključiti da je u procesu izmjene bakra na zeolitu NaX, Ritchiev model prihvatljiv kinetički model pri temperaturi od 300 K. Na osnovu ovoga može se potvrditi da se ispitivana reakcija odvija u kinetičkom području i da je drugog reda.



Slika 23. Usporedba eksperimentalnih podataka s Weber–Morrisovim modelom za različite brzine miješanja, N_{JS}: a) 70%, b) 90%, c) 100% i d) 120%

S obzirom na grafički prikaz slaganja Weber–Morrisovog modela s količinom uklonjenog bakra u vremenu te zaključne podatke slaganja u prethodnim tablicama, uočava se slabije podudaranje Weber–Morrisovog modela s eksperimentalnim podacima. Zaključuje se da ovaj model ne odgovara za opis eksperimentalnih podataka izmjene bakra na zeolitu NaX.

Izračunate vrijednosti Ritchieve konstante brzine potvrđuju zaključak, *slika 20.* i *slika 21.*, da odabrane brzine miješanja ne utječu znatno na promatranu kinetiku. Isto tako s obzirom na vrijednosti RMSE može se zaključiti da je za sve odabrane brzine miješanja sama kemijska reakcija najsporiji stupanj.

3.3. ODREĐIVANJE UTROŠKA SANGE

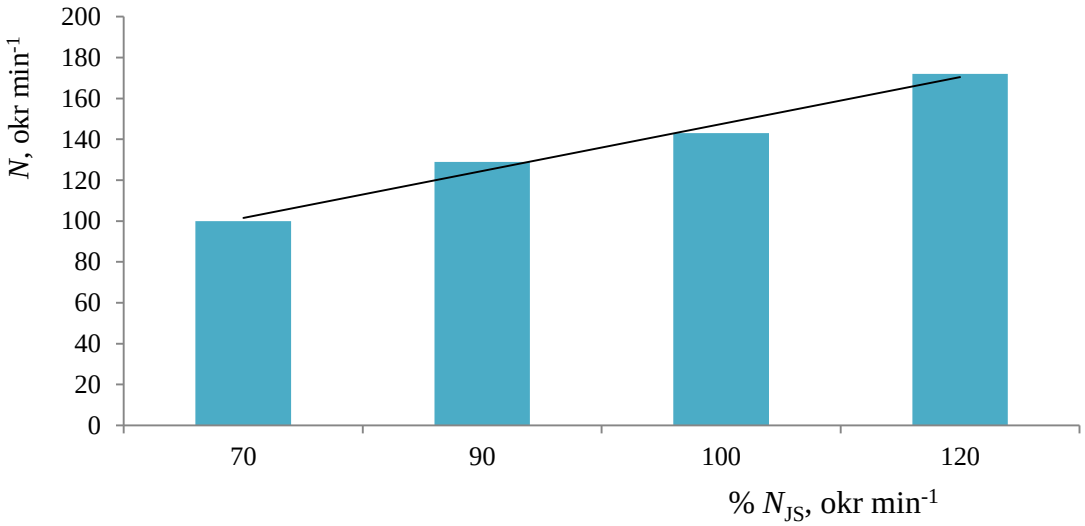
Tijekom ovog ispitivanja određen je i utrošak snage, *P*, koji značajno ovisi o geometrijskim karakteristikama sustava, posebno miješala. Na aparaturi opisanoj u poglavlju *2.1.2. Instrumenti i aparatura, slika 16.*, određivao se zakretni moment na

osovini miješala, τ. Iz vrijednosti zakretnog momenta i brzine vrtnje miješala, N, izračunata je utrošena snaga miješanja prema sljedećem izrazu:

$$P = 2 \cdot \pi \cdot \tau \cdot N \tag{21}$$

gdje je:

- N – brzina vrtnje miješala (okr min^{-1}),
- τ – zakretni moment (N m).

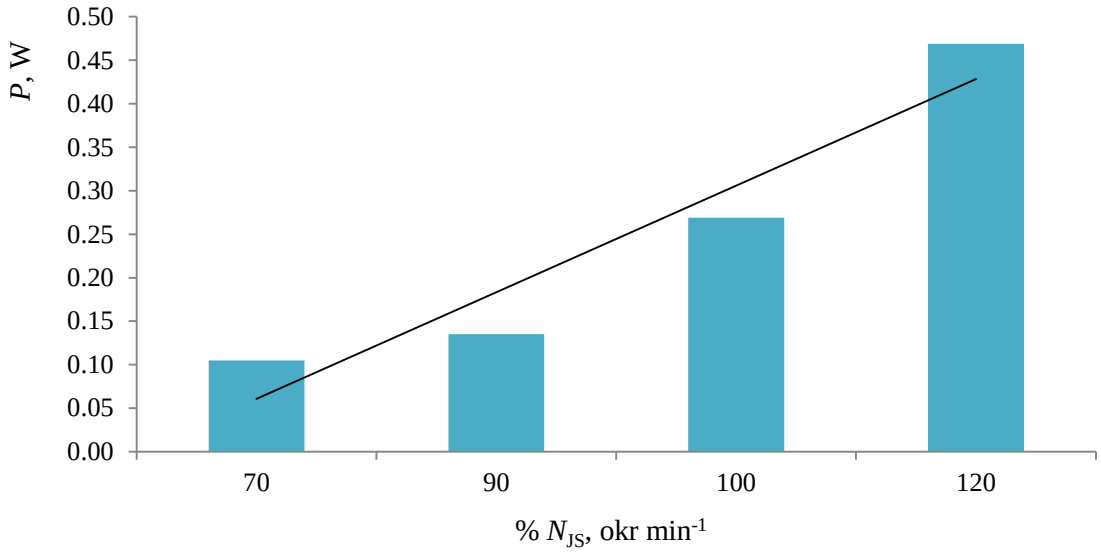


Slika 24. Grafički prikaz ovisnosti brzine vrtnje o postotnom odstupanju od vrijednosti kritične brzine miješanja

Tablica 7. Rezultati određivanja utroška snage

% N_{JS}	***N***		***τ***	***P***
	Okr min^{-1}	**Okr s^{-1}**	**N m**	**W**
70	100	1,67	0,01	0,1049
90	129	2,15	0,01	0,1351
100	143	2,38	0,018	0,2692
120	172	2,87	0,026	0,4688

Iz dobivenih rezultata može se uočiti izrazit rast utroška snage miješanja povećanjem brzine vrtnje miješala što je s obzirom na izraz (21) i očekivano.



Slika 25. Grafički prikaz ovisnosti snage miješanja P o % N_{JS}

Usporedbom podataka dobivenih kod analize kinetike i utroška snage može se uočiti da su skoro iste vrijednosti Ritchieve konstante brzine dobivene kod 100% i 120% N_{JS} što znači da se povećanje brzine miješanja iznad kritične, iako je pri tome gotovo duplo veći utrošak snage, ne ubrzava reakcija.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem provedenih eksperimenata i dobivenih rezultata koji se odnose na reakciju izmjene bakra na zeolitu NaX pri temperaturi od 300 K, na česticama veličine od 0,063 do 0,090 mm, pri različitim brzinama vrtnje PBT miješala, mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Izmjena bakra u početnom periodu je brza, nakon čega porast količine izmijenjenog bakra prelazi u postupan do uspostave ravnoteže.
- Utrošak snage miješanja raste s porastom brzine vrtnje miješala.
- Rezultati kinetičkog dijela ispitivanja pokazuju da se reakcija za dane uvjete provedbe eksperimenta odvija u kinetičkom području. Kinetičkom analizom je potvrđeno da je reakcija drugog reda te da Ritchiev model pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim podacima.
- Za sve odabrane brzine miješanja sama kemijska reakcija je najsporiji stupanj.
- Povećanjem brzine miješanja iznad kritične, iako je pri tome gotovo duplo veći utrošak snage, ne ubrzava se reakcija.

5. LITERATURA

1. *B. M. Weckhuysen*, *J. Yu*, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, Chem. Soc. Rev. **44** (2015.) 7022–7024.
2. *I. Nuić,* Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit-vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2013.)
3. *T. Kovačević, B. Andričić*, Kataliza, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2010.) 120–130.
4. https://lh3.googleusercontent.com/proxy/6bIfqpRziIQeN2MeHkXyNvnVGSBgQeampPoKJc77VB9t7oH8nFZmcUCluqfRwDYcITUKR_Ad03HpXJMblZT5DI2OsKs (20.9.2020.)
5. https://pubs.rsc.org/image/article/2019/AN/c8an01194j/c8an01194j-f1_hi-res.gif (20.8.2020.)
6. https://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/sbu.gif (20.08.2020.)
7. *S. Svilović*, Vježbe iz kemijskih reaktora, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2017.) 2–3.
8. *M. Trgo*, Studij vezanja cinkovih iona na prirodnom zeolitu–klinoptilolitu, Doktorska disertacija, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2003.)
9. *K. Dostal*, Istraživanje ravnoteže sorpcije bakrovih iona na zeolitu A, Završni rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2017.)
10. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (2013.) 209–218.
11. *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.) 13–15, 18–19.
12. *I. Kisić*, Biološke metode sanacije onečišćenih tala, Diplomski rad, Agronomski fakultet, Zagreb, (2014.)
13. http://www.pbf.unizg.hr/content/download/.../eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf (20.8.2020.)
14. *K. Becker,* Adsorpcija: adsorpcijske izoterme, Završni rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Zagreb, (2016.)
15. *H. N. Tran* et al., Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, Water Research **120** (2017.) 88–116.
16. *P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir*, Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2014.) 215–217.

17. *K. Zorić*, Vrste ionskih izmjenjivača za primjenu u tehnologiji vode, Završni rad, Prehrambeno–biotehnološki fakultet, Zagreb, (2014.)
18. *B. Jha, D. N.* Singh, Fly Ash Zeolites, Advanced Structured Materials **78** (2016.) 5–9.
19. https://www.dakotamatrix.com/images/products/erionite33658c.jpg (27.9.2020.)
20. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d9/Mordenite-lw32a.jpg/250px-Mordenite-lw32a.jpg (27.9.2020.)
21. https://www.dakotamatrix.com/images/products/clinoptilolite39185a.jpg?maxwidth=444&maxheight=333&crop=auto&quality=100 (27.9.2020.)
22. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a0/Phillipsite-180014.jpg (27.9.2020.)
23. https://www.mineralienatlas.de/VIEWmaxFULL.php/param/1218189327-Heulandit-Ca.jpg (27.9.2020.)
24. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcSJLmlHPQpxtT1YqfDGuxzxl3TsPGZOWTxiSg&usqp=CAU%20 (27.9.2020.)
25. *S. Chandrasekhar*, *P. N. Pramada*. Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin, Journal of Porous Materials **6** (1999.) 283–297.
26. *R. Schenkel*, Sorption of small polar molecules on micro– and mesoporous zeolitic materials, Doktorski rad, Technischen Universität, München, (2004.)
27. *H. S. Sherry*, The Ion Exchange Properties of Zeolites, Marcel Dekke, (1969.) 89–133.
28. www.pbf.unizg.hr/content/download/2534/24871/.../1/.../Mijesanje+i+mjesenje. pdf (20.8.2020.)
29. *N. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow*, Mixing in Process Industries, Butterworths, (1985.) 140–144.
30. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u Ekoinženjerstvu, Fakultet kemijske tehnologije i inženjerstva, Zagreb, (2016.)
31. *M. Ukrainczyk*, Planiranje pokusa u industriji, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju,biotehnologiju i nutricionizam **5** (2010.) 96–105.
32. *T. Slatina*, Utjecaj promjera aksijalnog miješala na suspendiranje zeolita i utrošak snage miješala, Završni rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2017.)
33. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb, (2003.) 120–134.

34. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcRCNudtQ5kd3Xw5kOsQmnXPSAsL6zfZPY0ueQ&usqp=CAU%20 (21.9.2020.)
35. https://jmengineering.com.au/wp-content/uploads/2013/11/impeller_P_series_full.jpg (21.9.2020.)
36. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQg2vyV88VPgNWpupHRKr5ZQtQSS6OwyDP8NA&usqp=CAU%20 (21.9.2020.)
37. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQe7rwF0225P3noHmB0aCtCEpOosbFrkQWdmg&usqp=CAU (21.9.2020.)
38. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQaTYhAkY6yd_kqWV2l7dr4-eFF6ntcIblPaQ&usqp=CAU (21.9.2020.)
39. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcSQ2IIZrD36XPaPUsuQ8L8SWipUuBIGwP_zDw&usqp=CAU (21.9.2020.)
40. https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcS7okwCvxwKXhemmQVH2rVnM_p4JAc5YnVLGQ&usqp=CAU (21.9.2020.)
41. *K. S. M. S. Raghav Rao, J. B. Joshi,* Liquid–phase Mixing and Power Consumption in Mechanically Agitated Solid–Liquid Contactors, Chem. Eng. J. **39** (1988.) 111–124.
42. *G. Baldi, R. Conti, A. Gianetto, Giannetto*, Concentration profiles for solids suspended in a continuous agitated reactor, AICHE J. **26** (1981.) 1017.
43. *I. Milanović*, Utjecaj istovremene provedbe miješanja i ultrazvučnog djelovanja na kinetiku nukleacije boraksa, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2019.)
44. *A. Kaćunić*. Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šarţnom kristalizatoru s dvama miješalim, Doktorski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2016.)
45. *N. Zwietering,* Suspending of Solid Particles in Liquid By Agitators, Chem. Eng. Sci. **8** (1958.) 244.

46. *G. E. H. Joosten, J. G. M. Schilder, A. M. Broere*, The Suspension of Floating Solids in Stirred Vessels, Trans. I. Chem. E. **55** (1977.) 220.
47. *W. D. Einenkel, A. Mersmann*, The Agitator Speed for ParticleSuspension, Verfahrenstechnik **11** (1977.) 90–94.
48. *W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriott,* Unit Operations of Chemical Engineering, Mc-Graw-Hill, (1993.) 235–265.
49. *C. D. Rielly*, Mixing in Food Processing, u P. J. Fryer, D. L. Pyle, C. D. Rielly, Chemical Engineering for the Food Industry, Blackie Academic and Professional, (1997.) 381–431.
50. *R. J. McDonough*, Mixing for the Process Industries, Van Nostrand Reinhold, (1992.) 19–36.
51. *G. B. Tatterson*, Scaleup and Design of Industrial Mixing Processes, McGraw–Hill, New York Inc., (1994.) 1–53.
52. *S. Nagata*, Mixing–Principles and Applications, Kodancha Ltd. and John Wiley and Sons, (1975.) 1–331.
53. *V. Bartolović*, Utjecaj brzine vrtnje dvaju turbinskih mješala na kinetičke parametre kristalizacije boraksa, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2014.)
54. *R. H. Perry*, Perry's Chemical Engineers Handbook, 7th ed, McGraw–Hill, (1997.) 1624–1629.
55. *G. A. Padron*, Measurement and comparison of power draw in batch rotor–stator mixers, Diplomski rad, Maryland, (2001.)
56. https://www.crt.tf.fau.eu/forschung/arbeitsgruppen/katalytische-reaktoren-und-prozesstechnik/kinetische-modellierung/ (18.9.2020.)
57. *Y.–S. Ho*, Review of second–order models for adsorption systems, Journal of Hazardous Materials **B136** (2006.) 681–689.
58. *A. A. Augustine, B. D. Orike, A. D. Edidiong*, Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aquous solution by mercaptoaceptic acid modified cassava, EJEAFChe **6** (2007.) 2221.
59. *L. Knežević,* Utjecaj veličine miješala na kinetiku ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, Diplomski rad, Kemijsko–tehnološki fakultet, Split, (2017.)