

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Talajić

MOKRO USITNJAVANJE ZEOLITA U PLANETARNOM MLINU

ZAVRŠNI RAD

Voditelj završnog rada: Izv. prof. dr.sc. Gordana Matijašić

Članovi ispitne komisije: Izv. prof. dr. sc. Gordana Matijašić
Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek
Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, srpanj 2015.

*Ovaj je rad izrađen u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo Fakulteta
kemijskog inženjerstva i tehnologije.*

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je usitniti uzorak zeolita klinoptilolita do veličina manjih od mikrometra. Mikroniziranjem zeolita povećava mu se specifična površina, a time i adsorpcijski kapacitet i kapacitet ionske izmjene.

Usitnjavanje je provedeno u planetarnom kugličnom mlinu pri različitim brojevima okretaja (300, 400 i 500 o/min) u vremenskim periodima od 10, 20, 30 i 60 minuta. Eksperimenti su provedeni u dvije različite posude mlina pri 500 o/min. Raspodjela veličina čestica određena je metodom laserske difrakcije. Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da je usitnjavanjem pri većem broju okretaja i u dužem vremenskom periodu dobiven veći udio manjih čestica.

Raspodjela veličina čestica izražena je Sauterovim promjerom. Specifična površina određena je snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika. Povećavanjem vremena usitnjavanja specifična površina se smanjila zbog narušavanja mikroporozne strukture zeolita.

Ključne riječi: klinoptilolit, usitnjavanje, planetarni kuglični mlin, raspodjela veličina čestica, specifična površina.

Wet comminution of zeolite in planetary ball mill

The aim of this work was comminution of the zeolite clinoptilolite to sizes smaller than a micrometer. Micronization increases specific surface area, adsorption capacity and ion exchange capacity of zeolite.

Comminution was performed in planetary ball mill at different rotation speed (300, 400 and 500 rpm) at intervals of 10, 20, 30 and 60 minutes. The experiment was conducted in two different grinding pots at 500 rpm. The particle size distribution was determined with laser diffraction method. The results show that the comminution at high rotation speed and over a longer period obtained higher proportion of smaller particles.

Particle size distribution was expressed with Sauter diameter. The specific surface area was calculated from the adsorption-desorption isotherms of nitrogen. Specific surface area is reduced increasing the time of comminution, due to the disruption of microporous structure of the zeolite.

Keywords: clinoptilolite, comminution, planetary ball mill, particle size distribution, specific surface area.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Zeoliti	2
2.2. Usitnjavanje.....	5
2.3. Raspodjela veličina čestica.....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. Materijal.....	10
3.3. Metode karakterizacije	14
3.3.1. Određivanje raspodjele veličina čestica.....	14
3.3.2. Određivanje specifične površine.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	16
5. ZAKLJUČAK	28
6. SIMBOLI.....	29
7. Literatura.....	30
ŽIVOTOPIS.....	32

1. UVOD

Zeoliti su skupina minerala koja se nalazi u prirodi (slika 1.), ali u današnje vrijeme se u velikim količinama proizvode industrijski. Zbog svoje mikroporozne strukture i karakterističnih svojstava koriste se u medicini, industriji (petrokemijska i nuklearna industrija, industrija bioplina), poljoprivredi, kućanstvu i dr.



Slika 1. Zeolit kristalne strukture u prirodi

Klinoptilolit, kao najrasprostranjeniji prirodni zeolit, djeluje kao katalizator, ima mogućnost selektivne ionske izmjene, privlači i adsorbira pozitivne ione. Mikroniziranjem zeolita njegova adsorpcijska površina postaje sve veća te on time postaje bolji adsorbens. Takav zeolit ne sadrži vlakna i njegova čestica je negativno nabijena što ga čini netoksičnim i nekancerogenim spojem.¹

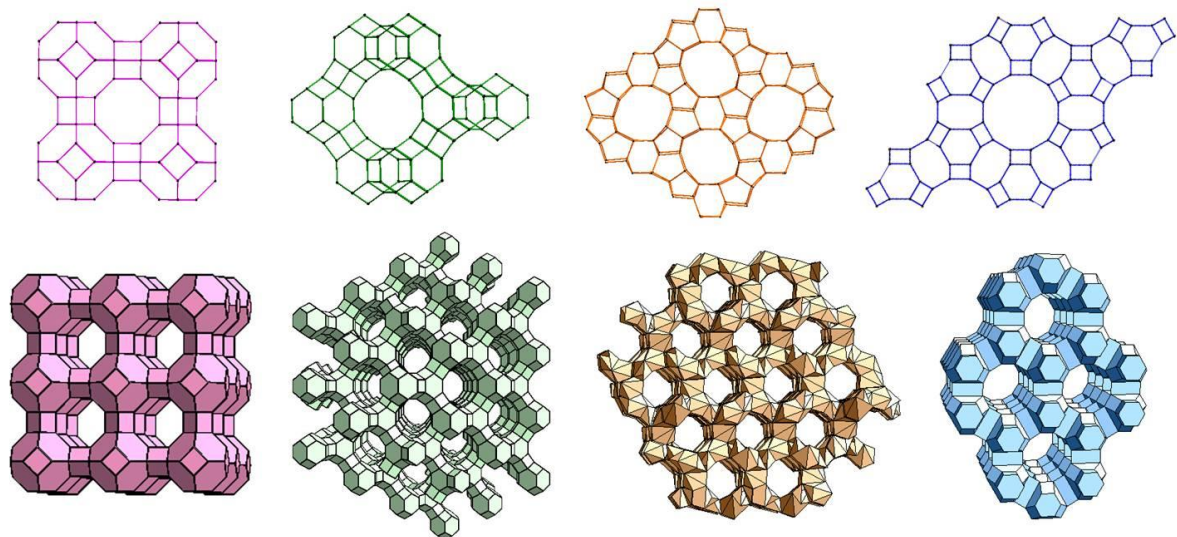
Proces mokrog usitnjavanja u ovom radu proveden je u laboratorijskom planetarnom kugličnom mlinu uz mijenjanje procesnih uvjeta. Cilj ovog rada bio je usitniti uzorak komercijalnog klinoptilolita kako bi se dobio što veći udio čestica u području ispod 1 μm , a samim time i veća specifična površina te potencijalno veći adsorpcijski kapacitet.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Zeoliti

Zeoliti predstavljaju grupu minerala mikroporozne strukture sačinjenih od aluminijevih, silicijevih i kisikovih atoma u čijim se porama nalaze molekule vode (slika 2.). Ti prirodni vulkanski materijali nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene. ²

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog F. A. F. Cronstedt 1756. godine. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao ga je zeolit, što dolazi od grčkih riječi *zeo* i *lithos* koje znače kipjeti i kamen. ³

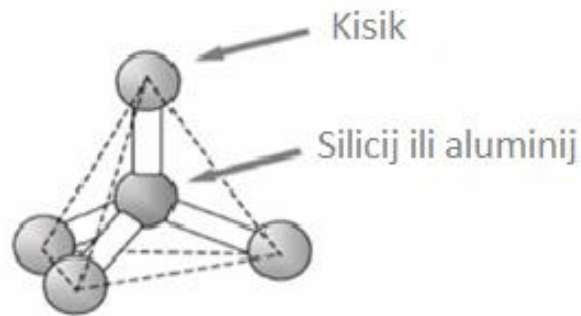


Slika 2. Prikaz mikroporoznih kristalnih struktura različitih oblika zeolita

Zeolite karakterizira mikroporozna kristalna struktura koja se sastoji od trodimenzionalne mreže $(\text{SiO}_4)^{-4}$ i $(\text{AlO}_4)^{-5}$ tetraedara, spojenih kisikovim atomima (slika 3.). Unutar porozne strukture mogu se nalaziti različiti kationi, kao što su H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i sl., a njihova uloga je kompenzacija negativnog ionskog naboja koji potječe od negativno nabijenih aluminijevih tetraedara. S obzirom da su navedeni kationi obično slabo vezani uz osnovnu strukturu, lako se mogu zamijeniti s odgovarajućim ionima iz otopine s kojom su u kontaktu. ⁴

Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja se može ukloniti zagrijavanjem na vrlo visokim temperaturama. Stupanj hidrofilnosti zeolita ovisi o

omjeru silikata i aluminija od kojih su sačinjeni. Tako su zeoliti s visokim udjelom silikata hidrofobni, dok su oni s niskim udjelom silikata, a visokim udjelom aluminija hidrofilni. Hidrofilni zeoliti imaju više slobodnih kationa i veliki afinitet prema polarnim molekulama, odnosno na njima se može adsorbirati veći broj molekula vode.



Slika 3. Izgled silicijevih ili aluminijevih tetraedara koji se nalaze u uglovima zeolita

Najrasprostranjeniji prirodni zeolit je klinoptilolit pojednostavljene molekulske formule $(\text{Na,Ca,K})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Klinoptilolit je prirodni, netoksični zeolit koji ima monoklinsku kristalnu strukturnu simetriju i jak adsorpcijski kapacitet. Negativno nabijeni mikronizirani klinoptilolit selektivno privlači i adsorbira štetne pozitivne ione. Selektivna ionska izmjena, mogućnost regeneracije, toplinska stabilnost, te veliki adsorpcijski kapacitet svojstva su prirodnih zeolita značajna za njihovu primjenu u kemiji zaštite okoliša i industriji.^{5,6}

Zeoliti su u prirodi neaktivni, dok se njihove adsorpcijske sposobnosti i kapacitet kationske izmjene ne aktiviraju mehaničkom obradom. Usitnjavanjem (mikronizacijom) dolazi do aktivacije zeolita, zato je najčešći oblik upotrebe zeolita u prahu (slika 4.). Mikronizirani klinoptilolit ima veliku adsorpcijsku površinu zbog velikog udjela nanočestica koje se nalaze u njemu.⁷ Klinoptilolit ima jak adsorpcijski učinak zbog kombiniranog djelovanja disperzijskih i elektrostatskih sila.⁸



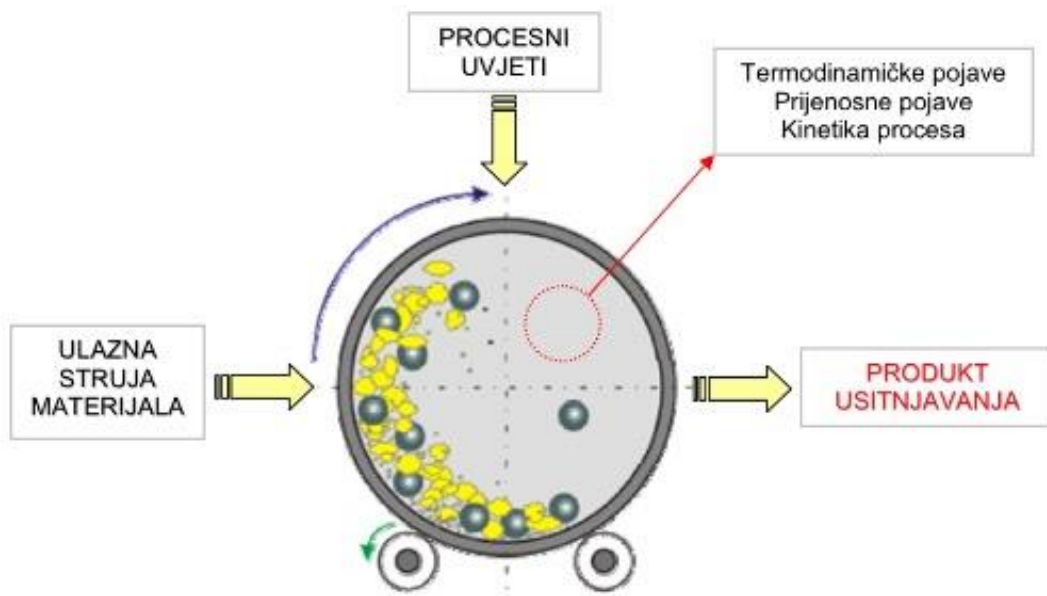
Slika 4. Zeolit u prahu

Primjena zeolita danas je vrlo široka. Upotrebljavaju se kao kationski izmjenjivači (za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, amonijaka iz vode za piće i sl.), kao katalizatori (za kreking nafte, odmašćivanje dizelskog goriva) te kao adsorbensi vlage i molekulska sita (služe za izdvajanje istovrsnih molekula iz smjese). Pokazali su se kao dobri katalizatori jer nije potrebno njihovo uklanjanje nakon upotrebe, a sama impregnacija zeolita proces je koji se može provoditi iznova.⁹ Glavna motivacija većeg korištenja zeolita u katalizama je pridržavanje odredbi o zaštiti okoliša. Istraživanja provedena tijekom posljednjih godina su pokazala potencijalne mogućnosti primjene prirodnih zeolita u odvajanju od obojenih metalnih iona.² Zeoliti se kao adsorbensi upotrebljavaju i kod raznih vrsta trovanja jer vežu na sebe teške metale, otrove, amonijak i sl. Suvremena znanost se u zadnje vrijeme intenzivno bavi proučavanjem ljekovitih svojstava zeolita te kao pomoć u terapijama liječenja raka.¹⁰

2.2. Usitnjavanje

Usitnjavanje je proces u kojem se mehaničkim djelovanjem mijenja stanje disperznosti u čvrstim sustavima. Smatra se energetske intenzivnim i vrlo neučinkovitim procesom. Koristi se za dobivanje novih materijala ili poboljšanje kvalitete postojećeg proizvoda.¹¹

Karakteristike produkta nastalog usitnjavanjem ovise o nizu čimbenika kao što su karakteristike ulaznog materijala, broj okretaja mlina, karakteristike tijela za usitnjavanje itd. (slika 5.)



Slika 5. Shematski prikaz ulaznih uvjeta koji utječu na svojstva produkta tijekom usitnjavanja

Svako mehaničko naprezanje u čvrstoj tvari uzrokuje deformacije i naprezanja što dovodi do loma. Lom koji se odvija pri malim deformacijama karakterizira se nagomilavanjem pogrešaka u materijalu (mikropukotine) tijekom vremena, čime se smanjuje njegova čvrstoća. Porast mikropukotina dovodi do njihova spajanja i stvaranja makropukotina.¹²

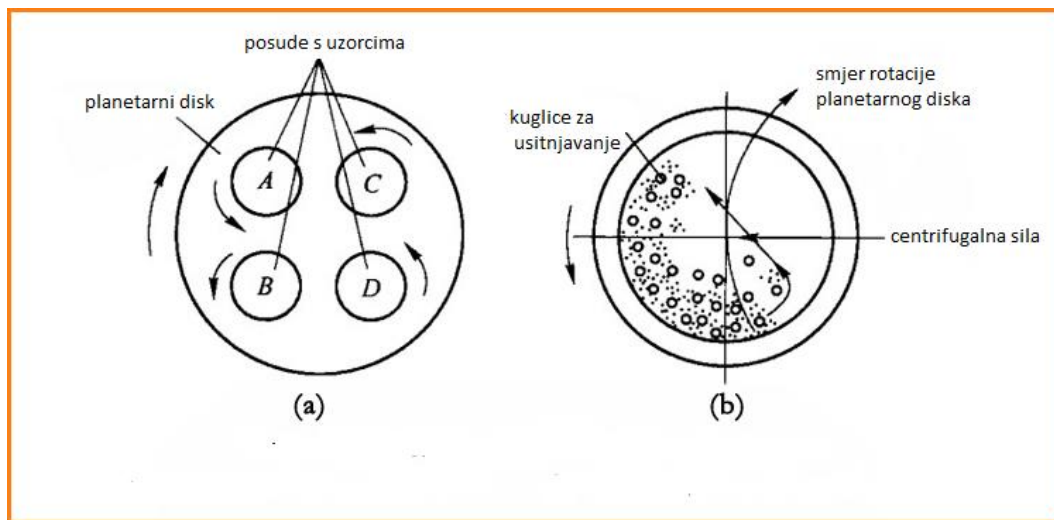
Usitnjavanje možemo podijeliti na drobljenje i mljevenje (može biti mokro i suho). Proces se može provoditi šaržno ili kontinuirano, u zatvorenom ili otvorenom

krugu. Dobra kontrola izlazne finoće čestica se postiže radom u zatvorenom krugu gdje uređaj za razdvajanje čestica po veličini uklanja dovoljno usitnjeni materijal.¹¹

Mokro usitnjavanje je usitnjavanje čestica koje su dispergirane u tekućem mediju. Pri mokrom usitnjavanju sprječava se aglomeriranje što povećava učinak procesa.

Planetarni kuglični mlin je uređaj koji se koristi za usitnjavanje različitih vrsta materijala. U takvom visokoenergetskom mlinu proces usitnjavanja provodi se kraće i učinkovitije zbog snažne centrifugalne sile. Planetarni kuglični mlinovi koriste se kada se zahtijeva najviši stupanj finoće produkta.¹³

Mlin se sastoji od posude s uzorkom koja je postavljena na rotirajući disk mlina. Posuda i disk rotiraju u suprotnim smjerovima (slika 6.) što povećava učinkovitost usitnjavanja. Vrijeme usitnjavanja je kraće jer se postiže veća energija udara. Ovakvi mlinovi koriste se za usitnjavanje materijala do veličina manjih od 1 μm .

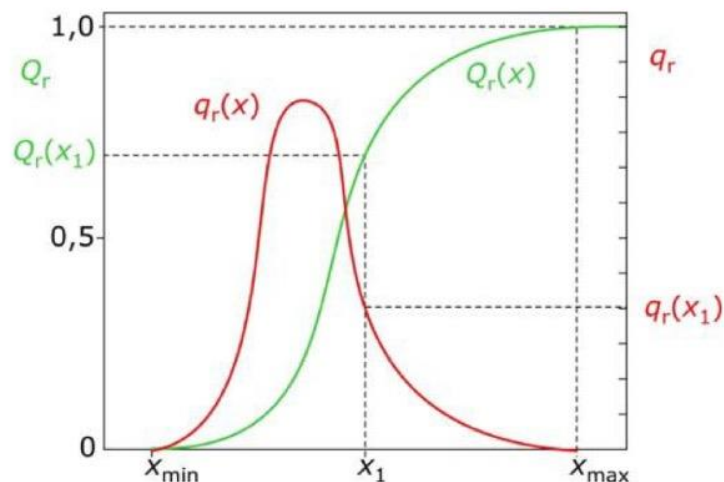


Slika 6. Princip rada planetarnog mlina. (a) Rotacija diska i posuda s uzorkom, (b) unutrašnjost posude s uzorkom

2.3. Raspodjela veličina čestica

Struktura grubodisperzne faze izražava se količinskom raspodjelom mjere finoće i morfološkim svojstvima. Kvantitativno definiranje količinske raspodjele zahtijeva poznavanje kvantitativne raspodjele čestica koje imaju jednake fizičke karakteristike. Čestice su obično nepravilnog oblika pa se karakteriziraju najčešće ekvivalentnim promjerima kugle, ekvivalentnim promjerima kruga ili statističkim promjerima (Martinov i Feretov). Količinska raspodjela mjere finoće prikazuje se ili funkcijom raspodjele, $q_r(x)$ ili kumulativnom funkcijom raspodjele, $Q_r(x)$. Te funkcije prevode se jedna u drugu integriranjem ili diferenciranjem, npr.: $dQ_r(x)/dx = q_r(x)$. Indeks r ukazuje na način izražavanja količine, npr. $r = 0$ znači da je raspodjela brojčana, dok $r = 3$ znači da je masena, odnosno volumna.¹¹

Kumulativna funkcija raspodjele $Q_r(x)$ predstavlja kumulativni udio čestica manjih od veličine x , a funkcija gustoće raspodjele $q_r(x)$ predstavlja udio čestica u intervalu x do $x+dx$. (slika 7.)¹²



Slika 7. Funkcija gustoće raspodjele, $q_r(x)$ i kumulativna funkcija raspodjele, $Q_r(x)$

Za aproksimiranje rezultata mjerenja raspodjele veličina čestica predložene su brojne analitičke metode. Osnovne su logaritam-normalna raspodjela (LN) i eksponencijalna Rosin–Rammler–Sperling–Bennetova raspodjela (RRSB).

Logaritam-normalna funkcija glasi:

$$Q_r(x) = \frac{1}{\sigma_{lg} \sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{\log e}{x} \exp \left[-\frac{\log x - \log x_{50/r}}{2\sigma_{lg}^2} dx \right] \quad (1)$$

Definirana je parametrom položaja (mjera centralne tendencije) x_{50} i parametrom raspršenosti (stupanj disperznosti čestica oko mjere centralne tendencije sustava) σ_{lg} . x_{50} je medijan raspodjele, tj. veličina čestice od koje je 50 % manjih u sustavu.

Rosin-Rammler-Spreling-Bennetova (RRSB) funkcija raspodjele ima najveću primjenu u procesima u kojima selektivni utjecaji i ograničavajući uvjeti smanjuju važnost slučajnih faktora, te glasi:

$$Q_3 = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{x_{63}} \right)^n \right] \quad (2)$$

Ona je također dvoparametarska, x_{63} je parametar položaja, a n je parametar raspršenosti.

Ponekad se teži integralnom izražavanju stanja disperznosti jednim brojem primjenom izabranih granulometrijskih veličina, jer olakšavaju matematičko definiranje odnosa između stanja disperznosti i procesnih i primjenskih svojstava sustava. Uz poznati faktor oblika, takva granulometrijska veličina može biti i specifična površina.¹²

Specifična površina opisuje se iz podataka za raspodjelu čestica, $q_3(x)$, oblik, Ψ i gustoću čestica, ρ prema izrazu:

$$S_m = \frac{6}{\psi_{wa} \cdot \rho} \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{q_3(x)}{x} dx \quad (3)$$

Oblik čestice je nezavisan o veličini čestice i ima veliki značaj za vladanje grubodisperznog sustava. Načini prikazivanja oblika čestica dijele se na: verbalni opis, različito definirane faktore oblika, matematičke funkcije itd. Faktori oblika su bezdimenzijske veličine, a definiraju se kao odnosi mjerljivih svojstava čestica, geometrijskih i dinamičkih.¹¹ ψ_{wa} iz izraza (3) je Wadellov faktor sferičnosti, koji se izražava odnosom ekvivalentnih promjera:

$$\psi_{wa} = \left(\frac{x_v}{x_s} \right)^2 \quad (4)$$

gdje je x_v volumni promjer, a x_s površinski promjer.

Statistički definirane veličine čestica su mjere centralne tendencije populacije čestica. Najčešće se koriste medijan raspodjele, x_{50} i srednja veličina čestica, x_{sr} . Medijan je veličina koja dijeli populaciju na dva jednaka dijela (50 % čestica je veće od te veličine, a 50 % manje). Srednja vrijednost je balansirajuća točka raspodjele ovisna o ekstremnim vrijednostima. Za interpretaciju eksperimentalnih rezultata pogodnije su srednje vrijednosti. Postoji velik broj srednjih promjera koji se definiraju ovisno o načinu određivanja i izražavanja raspodjele, a neki od njih su: volumni, maseni, površinski, aritmetički, Sauterov itd. ^{11, 12}

Sauterov promjer predstavlja odnos ukupnog volumena i ukupne površine svih čestica. Najznačajniji je kada je specifična površina čestica važna, ali je i najosjetljiviji kada su prisutne sitne čestice. Izraz za Sauterov promjer glasi:

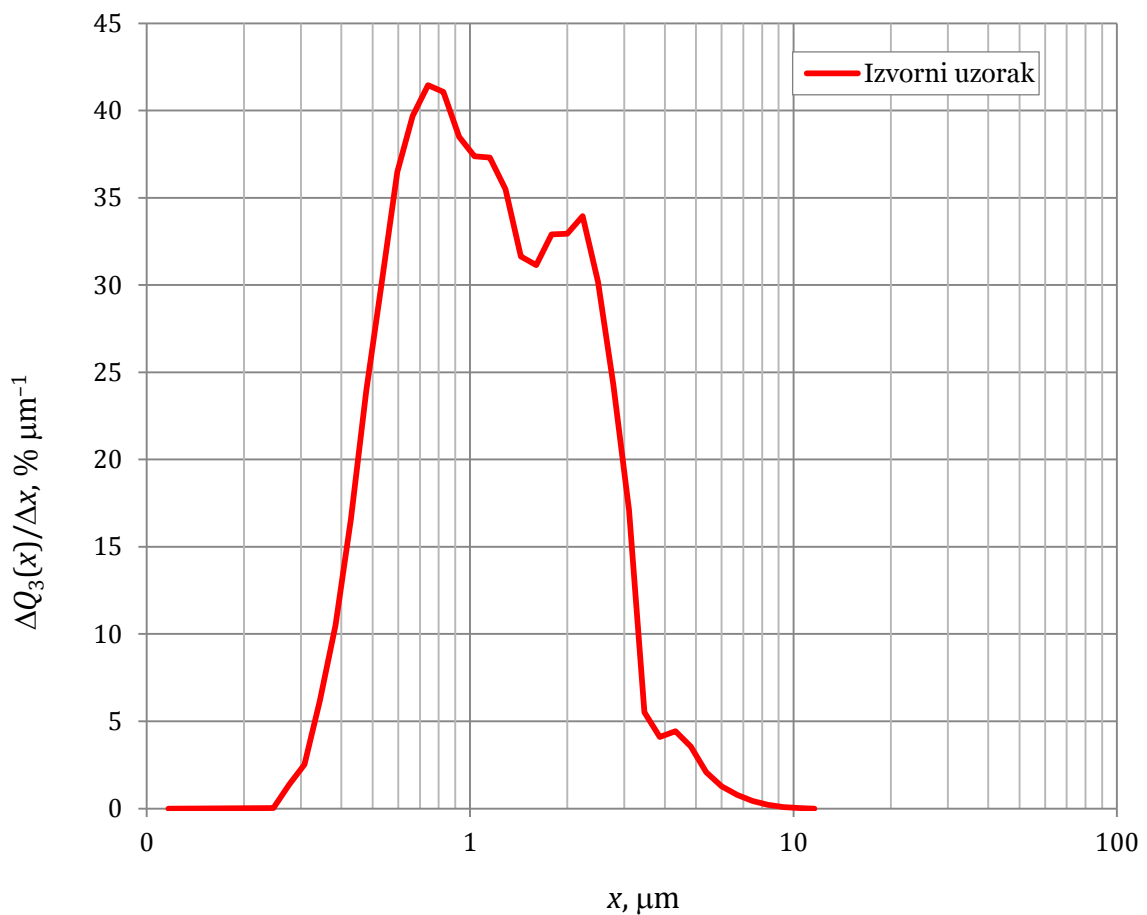
$$x_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^3 \cdot \Delta Q_r(x_i)}{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \Delta Q_r(x_i)} \quad (5)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

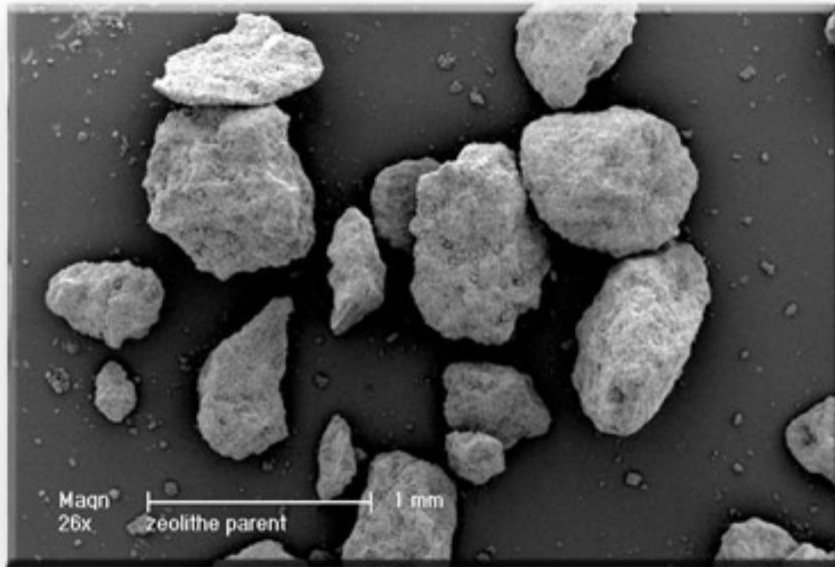
3.1. Materijal

Za provedbu eksperimenta korišten je komercijalni zeolit, klinoptilolit, tvrtke EkoBioGen d.o.o. ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}$). Prema specifikaciji, najveći udio čestica zeolita nalazi se između 200 nm i 2 μm .¹⁴

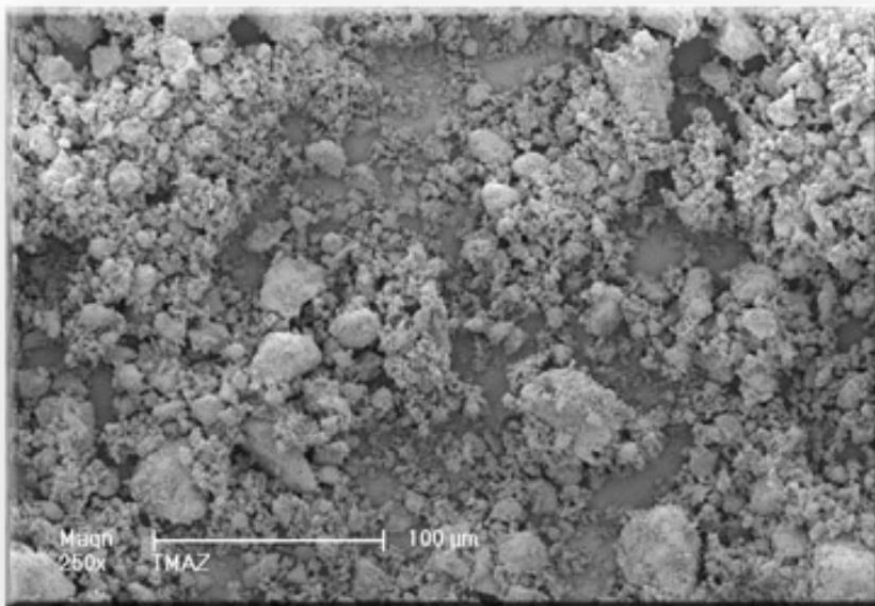
Raspodjela veličina inicijalnog uzorka zeolita određena je metodom laserske difrakcije, dispergiranjem uzorka u destiliranoj vodi. Prema prikazanoj raspodjeli (slika 8.) potvrđeno je da je najveći udio čestica u području 200 nm do 4 μm . Na slikama 9. i 10. prikazane su veličine čestica klinoptilolita i mikroniziranog klinoptilolita.



Slika 8. Raspodjela veličina čestica inicijalnog uzorka zeolita



Slika 9. Veličina i oblik čestica komercijalnog klinoptilolita tvrtke EkoBioGen d.o.o.¹⁴



Slika 10. Veličina i oblik mikroniziranog klinoptilolita tvrtke EkoBioGen d.o.o.¹⁴

3.2. Mlin

Mokro usitnjavanje zeolita provedeno je u laboratorijskom planetarnom kugličnom mlinu FritschPulverisette 6 (slika 11.) pri procesnim uvjetima prikazanim u tablici 1.



Slika 11. Planetarni mlin FritschPulverisette 6 (*Fritsch, Njemačka*)



Slika 12. Keramičke kuglice za usitnjavanje različitih promjera

Tablica 1. Karakteristike planetarnog kugličnog mlina i procesni uvjeti

Materijal posude	korund (99,7 % Al ₂ O ₃); ahat (99,9 SiO ₂)
Materijal kuglica	korund (99,7 % Al ₂ O ₃); ahat (99,9 SiO ₂)
Volumen mlina	250 ml; 80ml
Broj okretaja mlina	300 o/min; 400 o/min; 500 o/min
Broj kuglica	15; 2
Promjer kuglica	20 mm; 8mm
Vrijeme usitnjavanja	10, 20, 30, 60 min

Planetarni mlin se sastoji od posude okomito postavljene na rotirajući disk. Disk i posuda s uzorkom rotiraju u suprotnim smjerovima čime se postiže veća energija udara i smanjuje se vrijeme potrebno za provedbu procesa. U posudu se prvo stavljaju kuglice pa nakon toga uzorak. Posuda i uzorak važu se zajedno kako bi se mogao podesiti uteg mlina. Nakon postavljanja posude na rotirajući disk ona se dodatno pričvršćuje sa sigurnosnim poklopcem. Planetarni mlin je primjer visokoenergetskog uređaja za usitnjavanje.

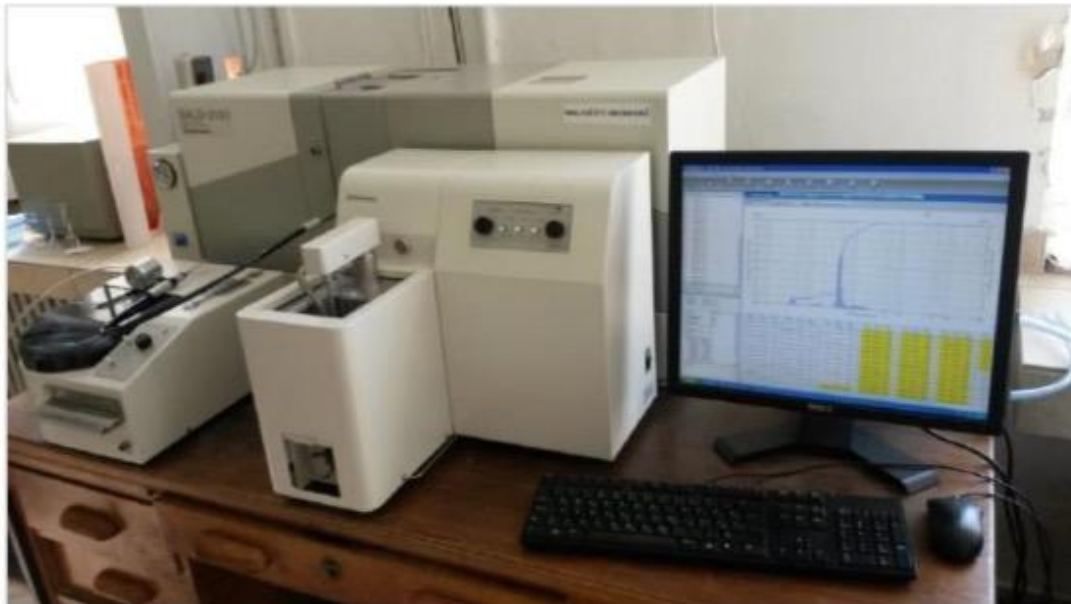
Na početku provedbe eksperimenta u posudu od 250 ml su stavljene keramičke kuglice, 10 g uzorka zeolita i 30 g destilirane vode. Nakon 10, 20, 30 i 60 minuta usitnjavanja, mlin je zaustavljan i uzimani su uzorci usitnjenog zeolita kojima je potom određena raspodjela veličina čestica. Usitnjavanje je provedeno pri 300, 400 i 500 o/min.

Za usporedbu rezultata eksperiment je proveden pri 500 o/min u posudi od 80 ml napravljenoj od ahata. Uzorci su uzeti nakon 10 i 30 min usitnjavanja.

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Određivanje raspodjele veličina čestica

Za određivanje raspodjele veličina čestica korištena je metoda laserske difrakcije koja se temelji na činjenici da čestice prilikom prolaska kroz lasersku zraku raspršuju svjetlost pod određenim kutom i s određenim intenzitetom. Čestice velikih dimenzija svjetlost raspršuju pod malim kutovima, ali s većim intenzitetom, dok čestice malih dimenzija svjetlost raspršuju pod većim kutovima s manjim intenzitetom. Rezultat analize je volumna raspodjela veličina čestica. Uređaji za određivanje raspodjele veličina čestica sastoje se od lasera kao izvora svjetlosti točno definirane valne duljine, detektora koji mjere intenzitet raspršene svjetlosti, te jedinice koja je odgovorna za raspršenje i ravnomjernu raspodjelu čestica u mjernoj ćeliji.¹⁵



Slika 13. SALD-3101 (*Shimadzu, Japan*)

Uređaj korišten za određivanje raspodjele veličina čestica je uređaj laserske difrakcije SALD-3101, Shimadzu¹⁶ (slika 13.), čije je mjerno područje od 0,2 do 3000 μm . Uzorak je prije mjerenja dispergirao u destiliranoj vodi te su provedena tri mjerenja za svaki uzorak. Raspodjela veličina čestica prikazana je kao srednja vrijednost tri mjerenja.

3.3.2. Određivanje specifične površine

Specifična površina određena je snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izotermi dušika pomoću uređaja ASAP 2000 (*Micromeritics, SAD*) prikazanog na slici 14. Ovom metodom može se odrediti specifična površina, veličina pora i raspodjela veličina pora.

Uzorak je smješten u vakuumskoj komori pri konstantnoj i vrlo niskoj temperaturi, najčešće temperaturi tekućeg dušika (-195,6 °C). Uzorak se podvrgava širokom rasponu tlakova da bi se dobile izoterme adsorpcije i desorpcije. Mjeri se volumen plina, u ovom slučaju dušika, adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku i konstantnoj temperaturi. Adsorpcijska izoterma koja se najčešće koristi je BET izoterma:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{c-1}{cn_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

gdje je P tlak adsorpcije, P_0 tlak zasićenja isparavanja, c konstanta, n množina adsorbirane tvari, n_m količina tvari adsorbirana u monosloju.

Volumen adsorbiranog dušika proporcionalan je specifičnoj površini tijela. Specifična površina je realna površina u kojoj su uključene sve mikroskopski male neravnine i pore. Specifična površina određena je pomoću jednadžbe:

$$S = N_A \cdot n_m \cdot \sigma \quad (7)$$

gdje je N_A Avogadrova konstanta.¹⁷

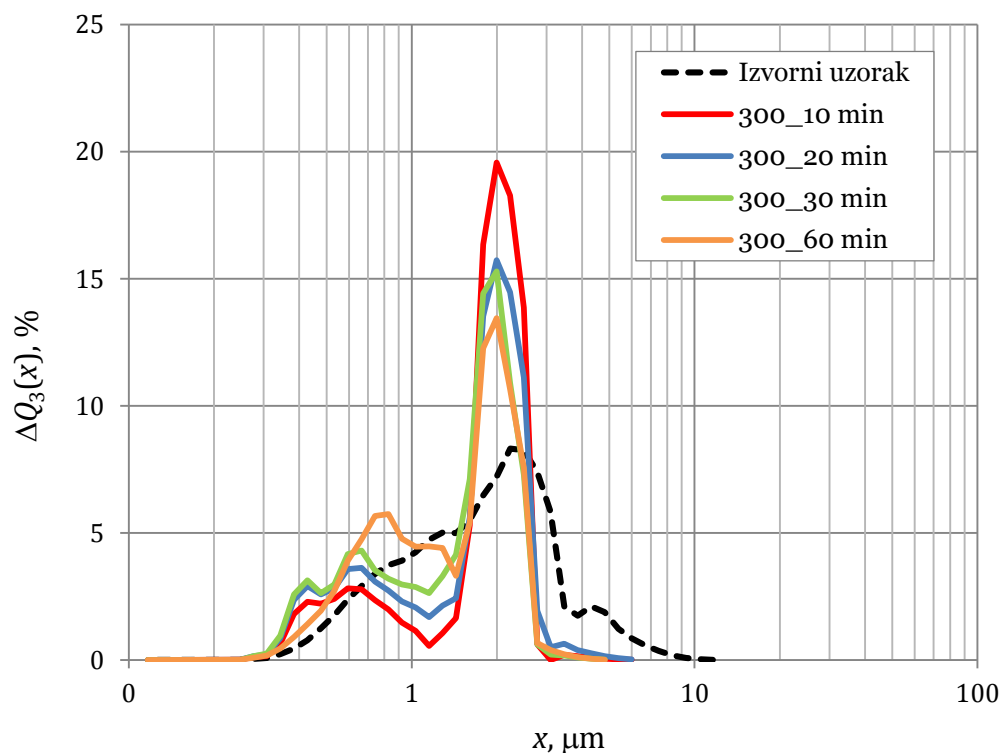


Slika 14. Uređaj za određivanje veličina pora, ASAP 2000 (*Micromeritics, SAD*)

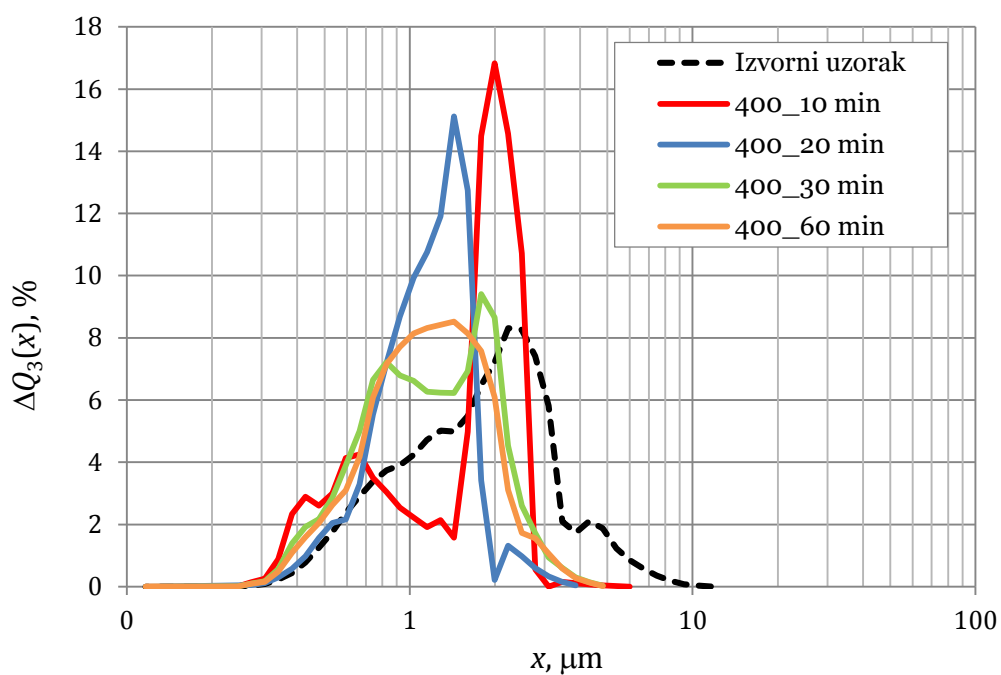
4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je usitniti uzorak zeolita, klinoptilolita, u planetarnom kugličnom mlinu. Usitnjavanje je provedeno u ukupnom trajanju od 60 minuta pri različitom broju okretaja mlina. U ovom poglavlju nalaze se rezultati i usporedbe dobivenih raspodjela veličina čestica i specifičnih površina. Na temelju dobivenih raspodjela veličina čestica izračunati su Sauterovi promjeri, širina raspodjele i udio čestica manjih od $1\mu\text{m}$.

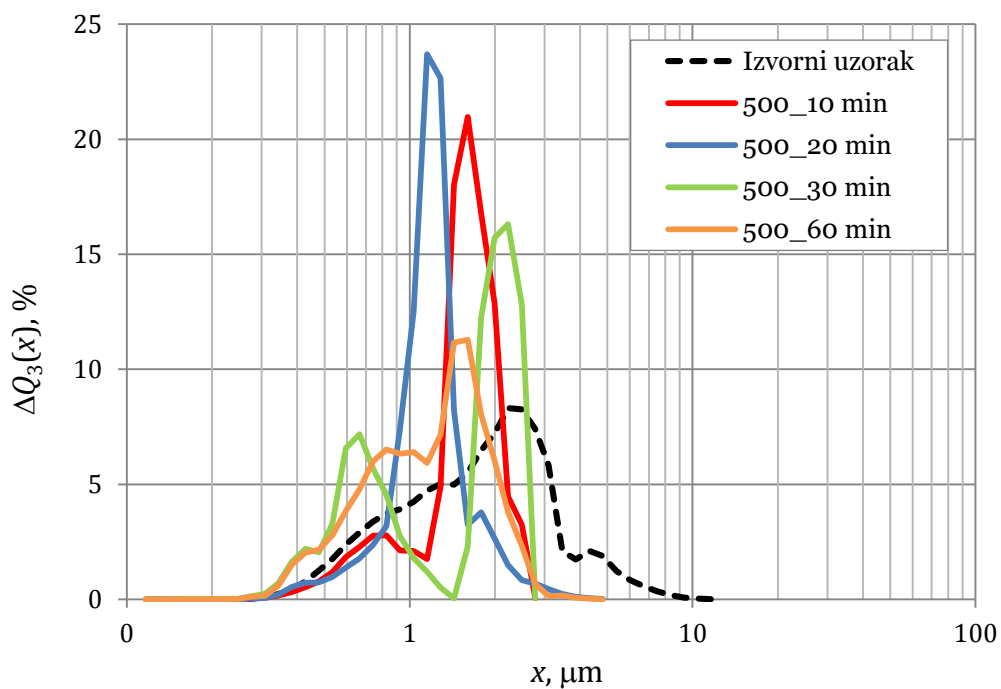
Slike 15.-17. prikazuju raspodjele veličina čestica uzoraka usitnjvanih pri 300, 400 i 500 o/min. Uzorci su uzeti nakon 10, 20, 30 i 60 minuta za svaki broj okretaja. Na slikama 18.-21. uspoređene su raspodjele veličina čestica u istom vremenu pri različitom broju okretaja.



Slika 15. Usporedba raspodjela veličina čestica dobivenih usitnjavanjem zeolita pri 300 o/min



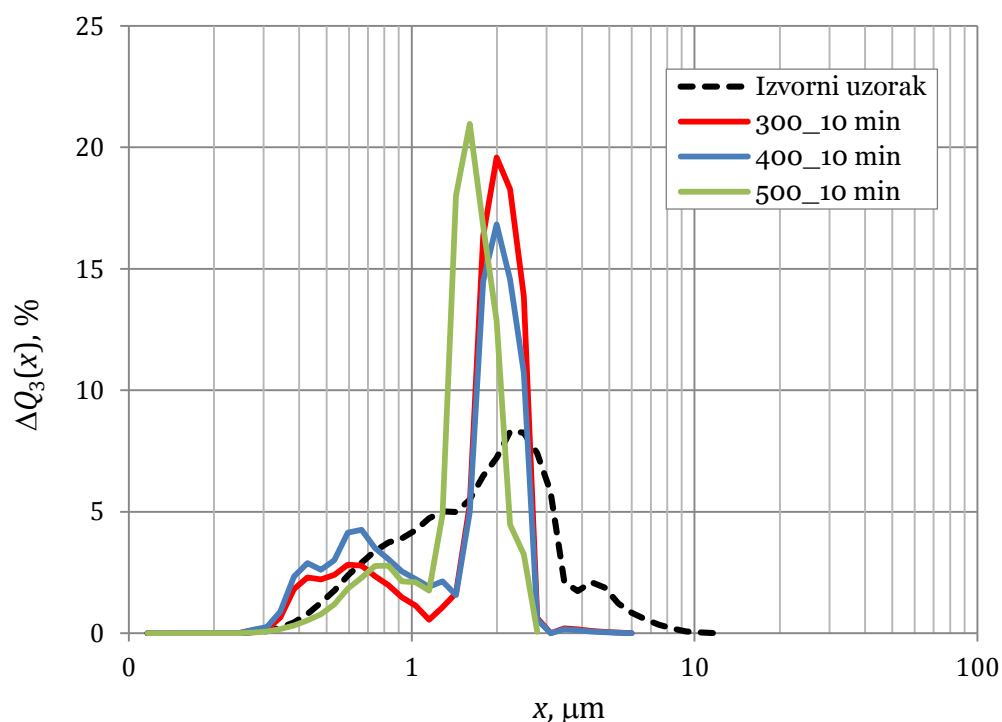
Slika 16. Usporedba raspodjela veličina čestica dobivenih usitnjavanjem zeolita pri 400 o/min



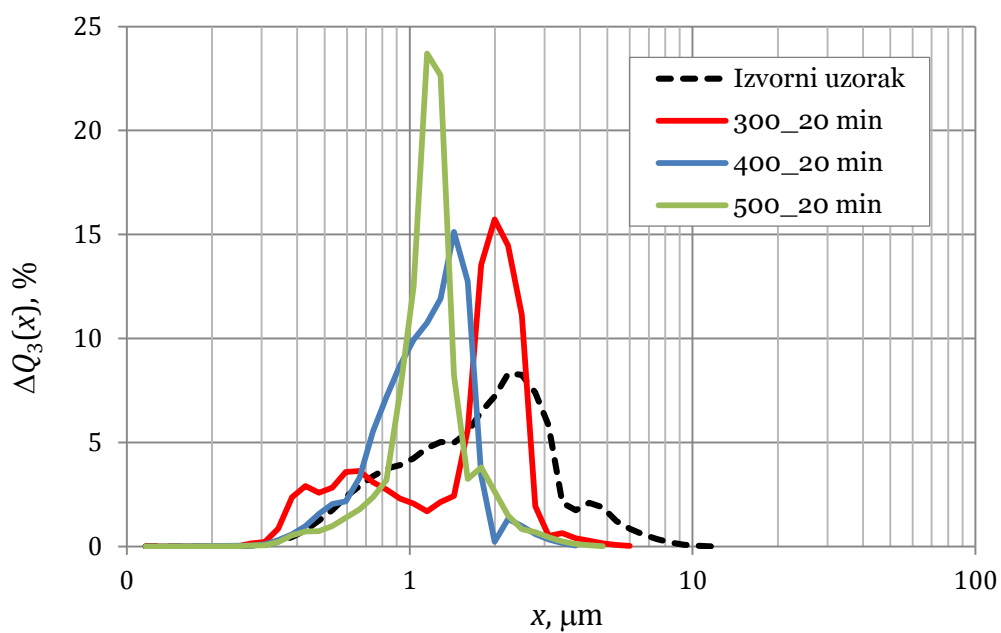
Slika 17. Usporedba raspodjela veličina čestica dobivenih usitnjavanjem zeolita pri 500 o/min

Usporedbom dobivenih rezultata prikazanih na slikama 15., 16. i 17. može se vidjeti da je dužim usitnjavanjem krivulja raspodjele veličina čestica prešla iz monomodalne u bimodalnu raspodjelu. Drugi pik bimodalne raspodjele pojavljuje se u području manjih od 1 μm . Cilj rada bio je povećati udio čestica u području ispod 1 μm te time povećati specifičnu površinu zeolita. Izračunati udio čestica ispod 1 μm i vrijednosti specifične površine prikazane su na slikama 26.-30.

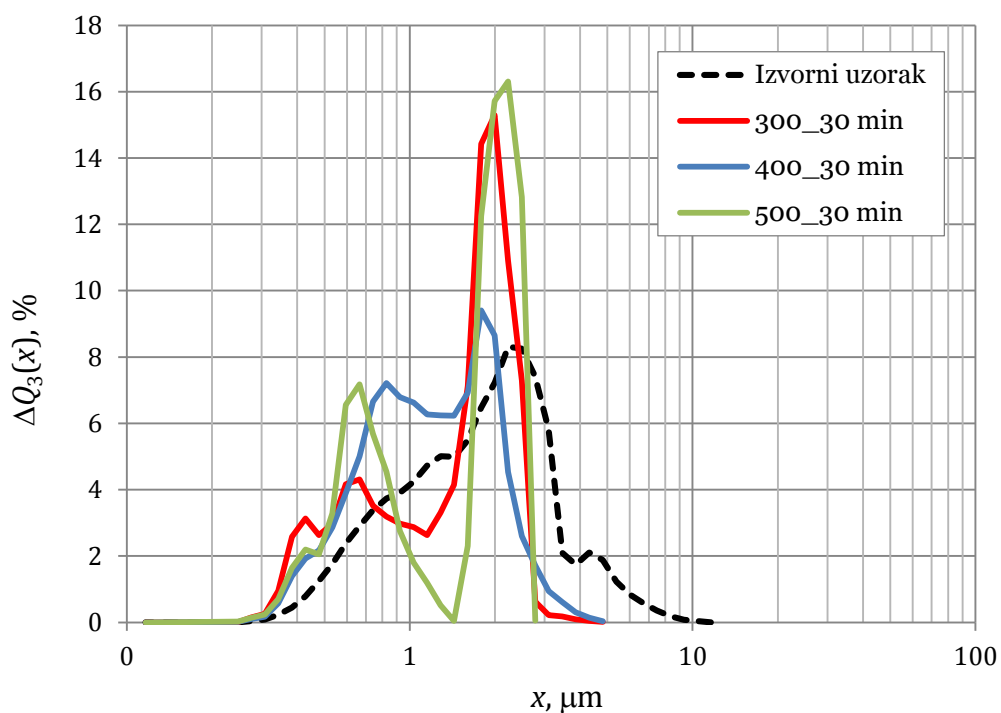
Na slici 15. prikazane su raspodjele veličina čestica pri 300 o/min. Iz grafa se vidi da se najveći udio čestica nalazi u području oko 2 μm . Taj udio čestica smanjuje se povećanjem vremena usitnjavanja, što se vidi iz smanjenja visine glavnog pika, a povećavaju se pikovi kod manjeg udjela čestica. Slika 16. prikazuje raspodjele pri 400 o/min. Najveći udio čestica je u području između 1 i 2 μm . Raspodjele se s vremenom pomiču prema lijevo jer nastaju sitnije čestice. Na slici 17. su prikazane raspodjele veličina čestica pri 500 o/min, gdje je najveći udio čestica između 1 i 2 μm . Međutim, nakon 30 i 60 minuta usitnjavanja uočen je pomak raspodjele u područje većih veličina što može ukazivati na pojavu aglomeracije unatoč dodatku kontinuirane faze.



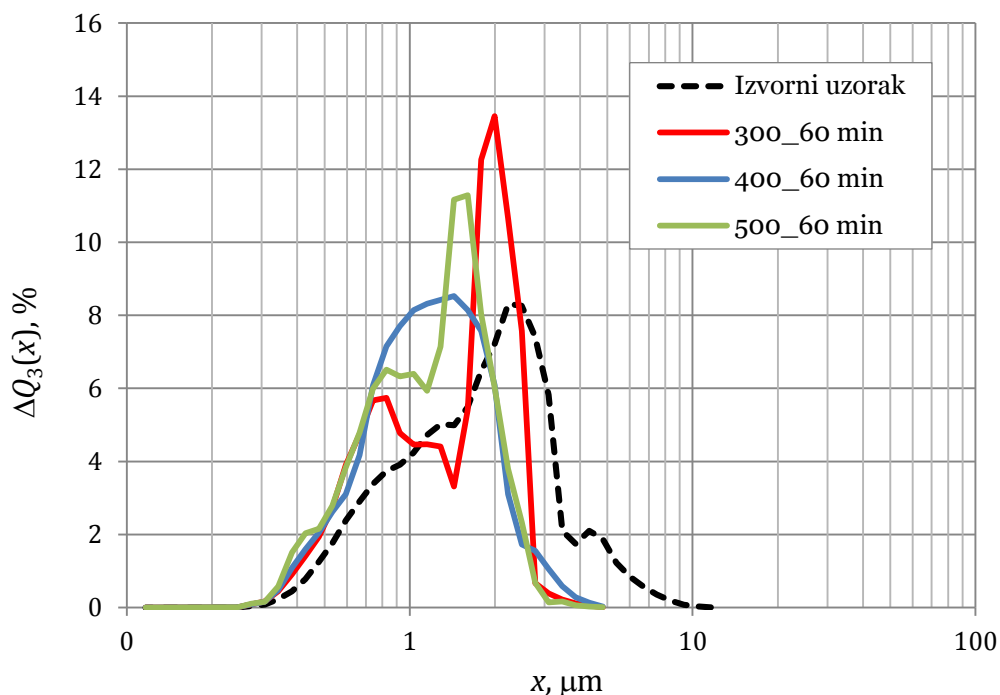
Slika 18. Usporedba raspodjela veličina čestica nakon 10 minuta usitnjavanja pri različitom broju okretaja



Slika 19. Usporedba raspodjela veličina čestica nakon 20 minuta usitnjavanja pri različitom broju okretaja



Slika 20. Usporedba raspodjela veličina čestica nakon 30 minuta usitnjavanja pri različitom broju okretaja

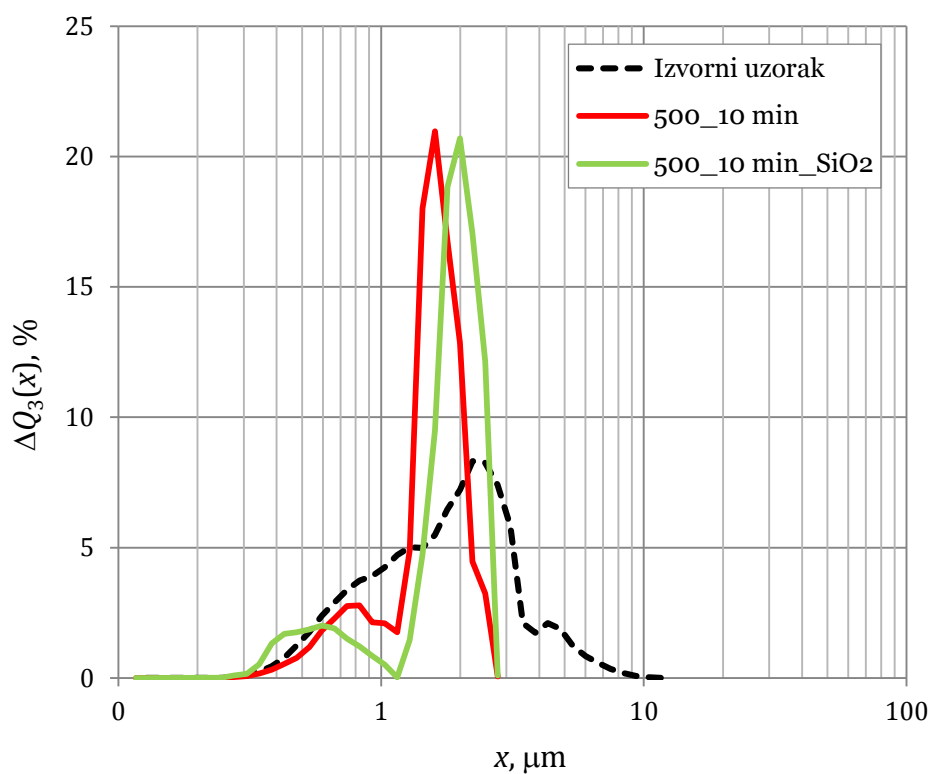


Slika 21. Usporedba raspodjela veličina čestica nakon 60 minuta usitnjavanja pri različitom broju okretaja

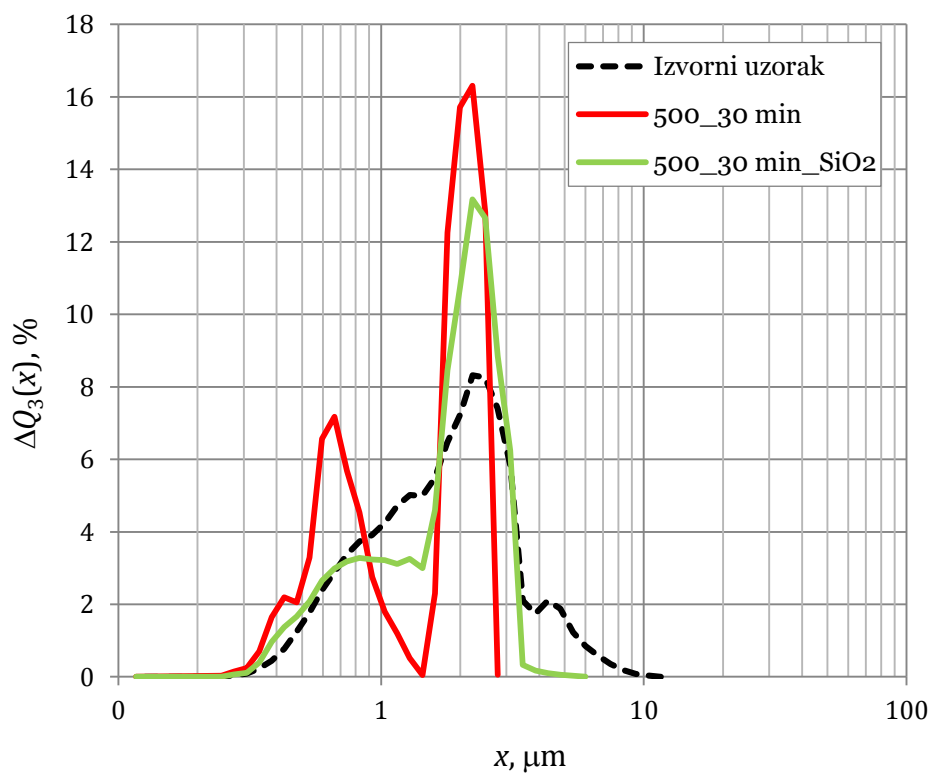
Na slikama od 18.–21. prikazani su dobiveni rezultati raspodjela veličina čestica pri različitim brojevima okretaja mlina za isto vrijeme usitnjavanja. Može se vidjeti da raspodjele prelaze iz monomodalnih u bimodalne i višemodalne raspodjele. Na svakoj od slika vidljivo je da je pri 500 o/min dobiven veći udio sitnih čestica u odnosu na one kod 300 i 400 o/min, međutim s vremenom usitnjavanja sve je manje izražena ta razlika.

Da bi se usitnjavanjem u planetarnom mlinu dobio mikronizirani uzorak zeolita treba voditi računa o uvjetima usitnjavanja. Iz grafičkih prikaza raspodjele veličina čestica moglo bi se zaključiti da su najsitnije čestice dobivene pri najvećem broju okretaja i nakon najdužeg vremena usitnjavanja. To vrijeme će biti kraće od trajanja istog eksperimenta u drugoj vrsti mlina jer je planetarni mlin visokoenergetski tip uređaja kojim se smanjuje ukupno vrijeme provedbe procesa.

Slike 22. i 23. prikazuju usporedbe raspodjela veličina čestica dobivenih usitnjavanjem uzoraka pri 500 o/min u posudi izrađenoj od korunda (250 mL) i posudi izrađenoj od ahata (80 mL). Eksperimenti su uspoređeni za 10 i 30 minuta usitnjavanja. Nakon 10 i 30 minuta usitnjavanja najveći udio čestica je u području oko 2 μm (slika 22. i 23.). Usporedbom rezultata može se uočiti da je u posudama izrađenim od korunda postignut veći udio čestica manjih od 1 μm.

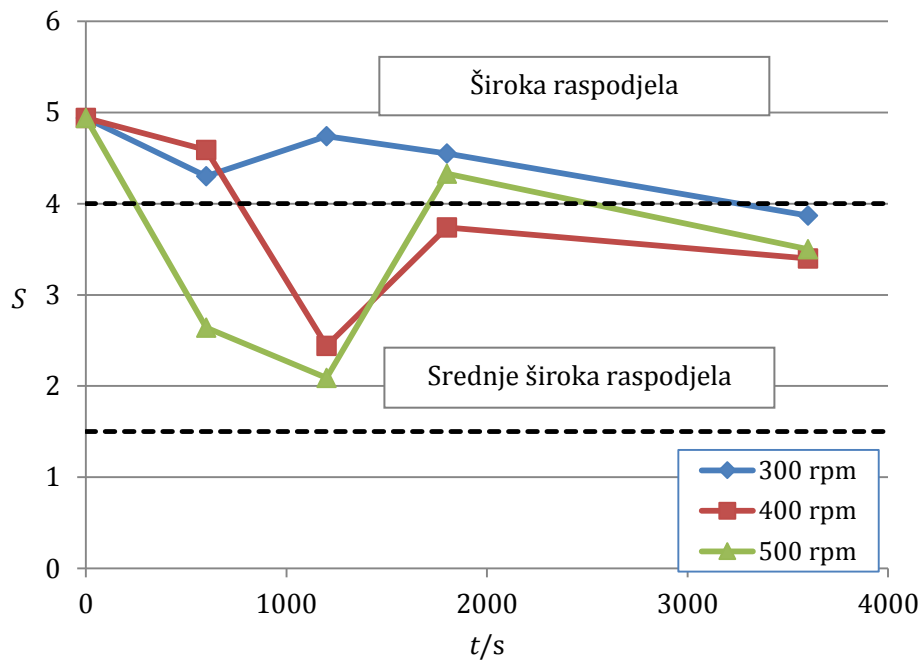


Slika 22. Usporedba raspodjela za različite posude mlina; 500 o/min, 10 minuta

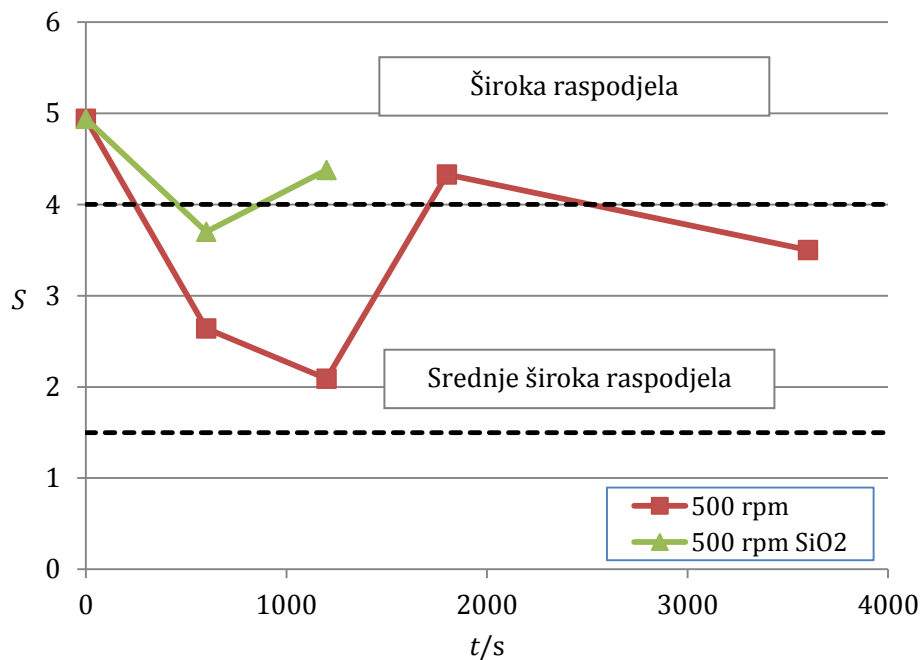


Slika 23. Usporedba raspodjela za različite posude mlina; 500 o/min, 30 minuta

Na slikama 24. i 25. prikazana je ovisnost širine raspodjele o vremenu usitnjavanja pri 300, 400 i 500 o/min.



Slika 24. Ovisnost širine raspodjele, S , o vremenu, t , pri različitom broju okretaja



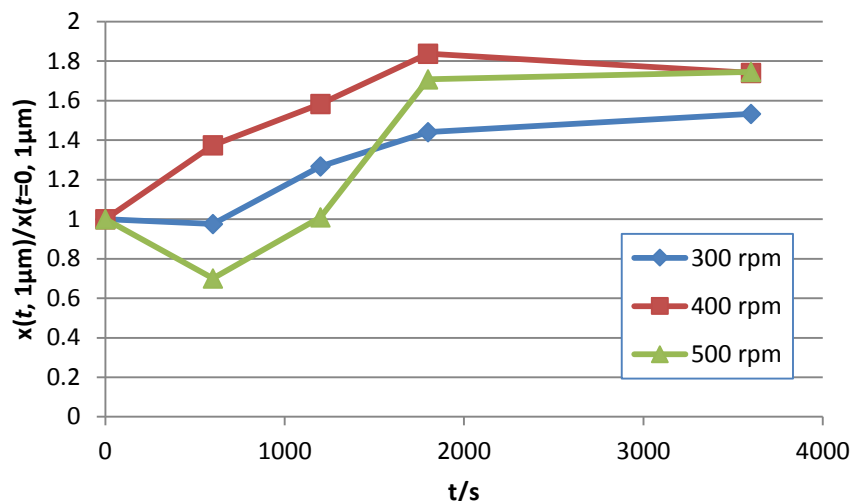
Slika 25. Ovisnost širine raspodjele, S , o vremenu, t , pri istom broju okretaja u različitim posudama mlina

Širina raspodjele, S , je mjera disperznosti sustava. Uzorak se naziva monodisperznim ako se barem 90 % čestica nalazi u području ± 5 % od medijana (x_{50}).¹² Za izračun širine raspodjele potrebni su udjeli čestica x_{10} i x_{90} , a računa se prema izrazu:

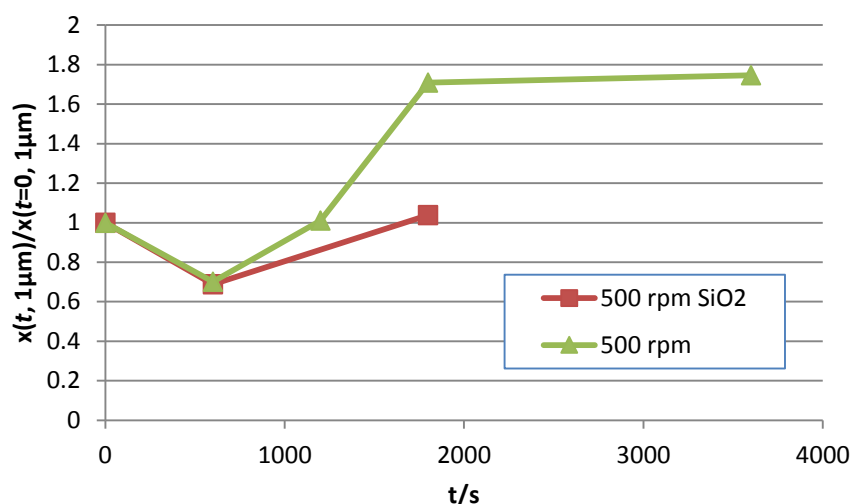
$$S = \frac{x_{90}}{x_{10}} \quad (8)$$

U ovom eksperimentu udjeli čestica x_{10} i x_{90} dobiveni su interpolacijom poznatih udjela iz dobivene raspodjele veličina čestica. Na slici 24. prikazana je ovisnost širine raspodjele o vremenu za različite brojeve okretaja mlina. Širina raspodjele početnog uzorka iznosi 4,94 što spada u kategoriju širokih raspodjela.¹² Pri 400 i 500 o/min već nakon 10 minuta dolazi do smanjenja širine raspodjele te ona prelazi u kategoriju srednje širine raspodjele prema Nacionalnom institutu za norme i tehnologiju (NIST, SAD). Trend smanjenja postiže se i u 20. minuti usitnjavanja nakon čega dolazi do ponovnog povećanja širine raspodjele kao posljedice pomaka prema većim veličinama uslijed aglomeriranja. Pri 300 o/min primjetan je znatno manji trend smanjenja širine raspodjele. Slika 25. prikazuje usporedbu ovisnosti širine raspodjele o vremenu, usitnjavanjem u različitim posudama pri istom broju okretaja. Vidljivo je da je usitnjavanjem u posudi od korunda dobivena uža raspodjela.

Na slici 26. prikazana je grafička ovisnost izračunatih omjera konačnih i početnog udjela čestica manjih od 1 μm o vremenu. Vrijednosti se s vremenom povećavaju što kvantitativno potvrđuje porast udjela sitnih čestica, a što je uočeno analizom raspodjele veličina čestica (slike 15.-17.). Najveći udio postignut je pri 500 o/min. Slika 27. prikazuje istu ovisnost dobivenu usitnjavanjem u različitim posuda mlina pri istom broju okretaja. Pri 500 o/min veći udio čestica nastaje usitnjavanjem u posudi od korunda koja je ujedno sadržavala veći broj kuglica većeg promjera čime je postignuto učinkovitije usitnjavanje, odnosno intenzivniji sudari sa česticama.



Slika 26. Ovisnost omjera konačnih i početnih udjela čestica manjih od 1 μm o vremenu za 300, 400 i 500 o/min



Slika 27. Ovisnost omjera konačnih i početnih udjela čestica manjih od 1 μm o vremenu za 500 o/min usitnjavanjem u različitim posudama

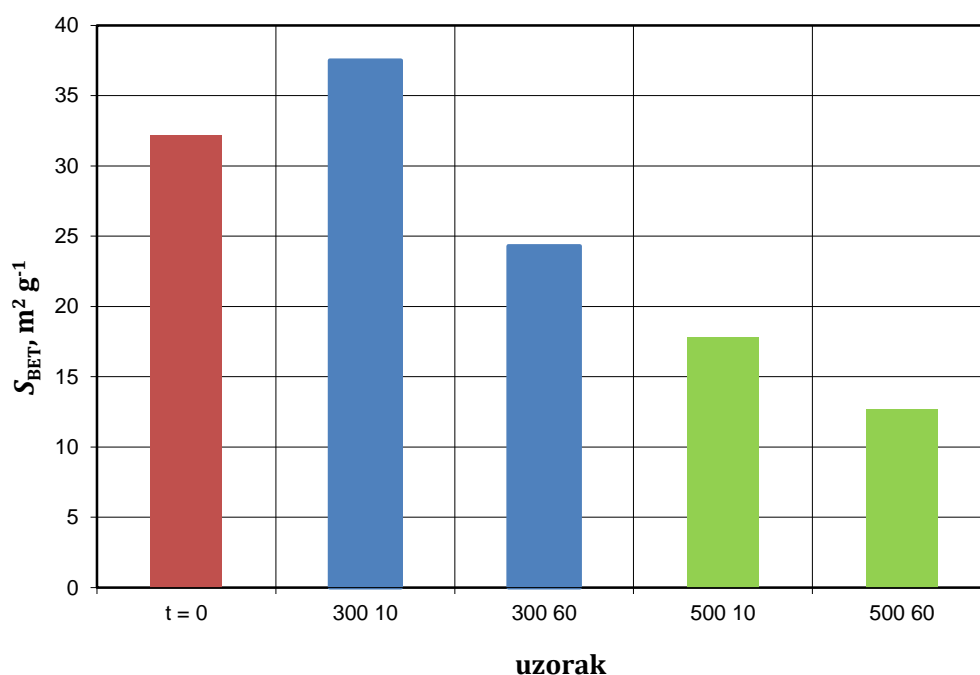
Za usporedbu dobivenih raspodjela veličina čestica odabire se jedna od granulometrijskih veličina, kada se teži integralnom izražavanju stanja disperznosti jednim brojem. U ovom eksperimentu korišten je Sauterov promjer ($x_{3,2}$) kao jedna od često korištenih značajki za opis granulometrijskog stanja sustava. Kada se izračunava za jednu česticu predstavlja promjer kugle koja ima isti omjer volumena i površine kao čestica nepravilnog oblika. Kada se radi o svim česticama u uzorku, predstavlja omjer ukupnog volumena i ukupne površine kolektiva čestica. ¹¹

U tablici 2. prikazane su izračunate vrijednosti Sauterovog promjera, prema jednadžbi (5). Vrijednosti su izračunate iz eksperimentalno dobivenih raspodjela veličina čestica. Vidljivo je da se vrijednosti Sauterovog promjera smanjuju s vremenom što je u skladu s povećanjem udjela sitnijih čestica.

Tablica 2. Izračunate vrijednosti Sauterovog promjera za različite brojeve okretaja

	300 o/min	400 o/min	500 o/min
t, s	$x_{3,2}, \mu m$	$x_{3,2}, \mu m$	$x_{3,2}, \mu m$
0	3,78	3,78	3,78
600	2,15	2,09	1,77
1200	2,24	1,52	1,57
1800	2,00	1,96	2,08
3600	2,00	1,89	1,73

Pomoću Sauterovog promjera moguće je opisati raspodjelu veličina čestica, no ne u potpunosti jer se ne može izvesti zaključak o obliku i širini raspodjele. Ipak, prednost Sauterovog promjera je što uključuje ukupni volumen i površinu čestica.

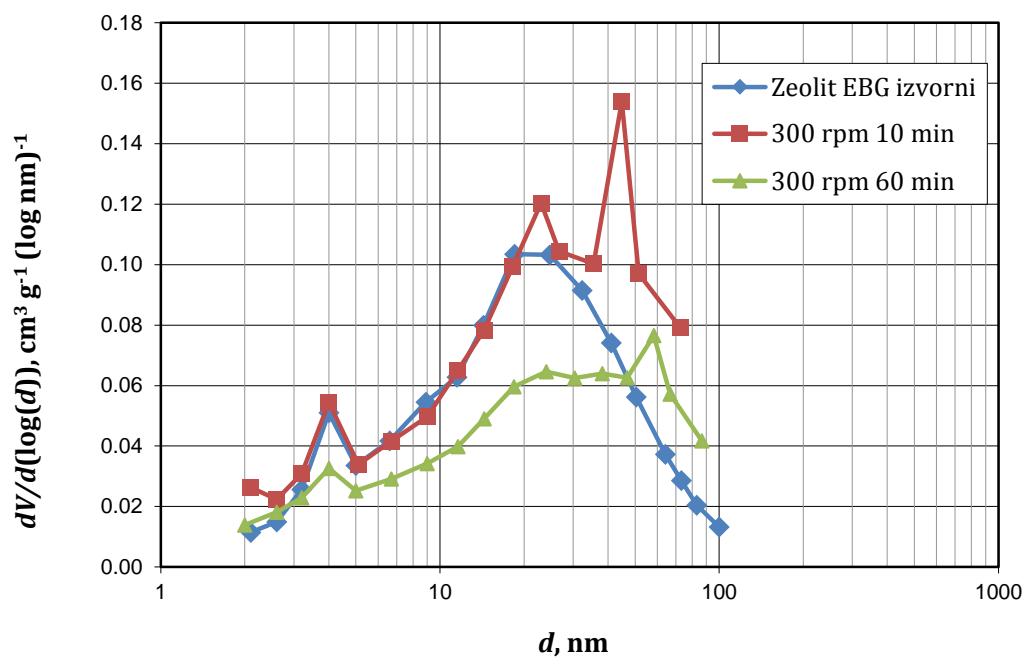


Slika 28. Specifične površine usitnjenih uzoraka

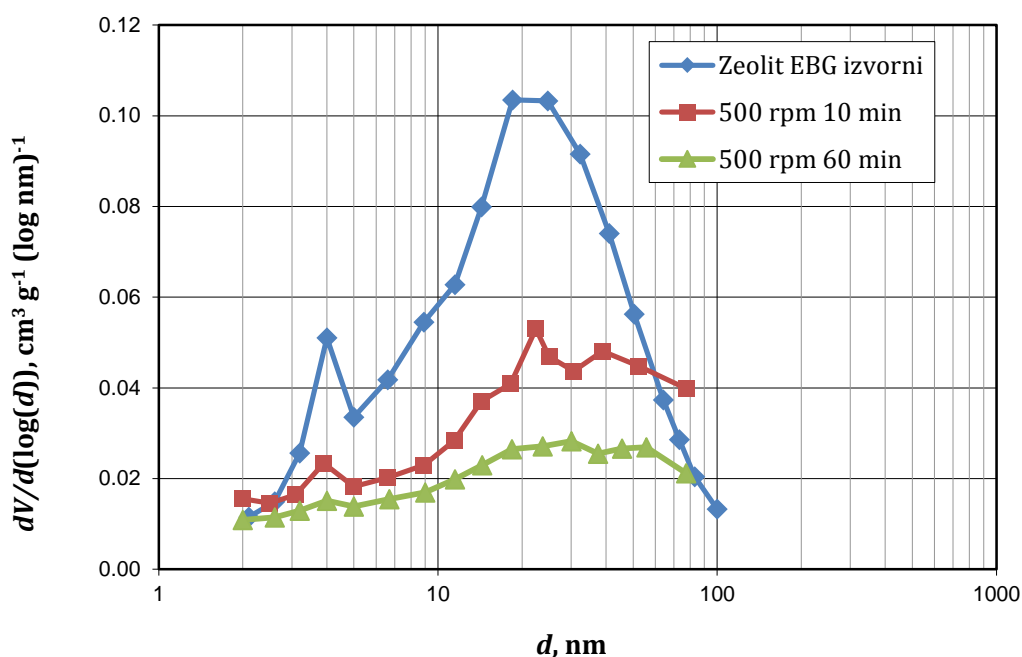
Na slici 28. prikazane su specifične površine uzoraka nakon 10 i 60 minuta usitnjavanja pri 300 i 500 o/min. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je došlo do značajnog smanjenja specifične površine uzorka s vremenom usitnjavanja u odnosu na početni uzorak. Jedino povećanje uočeno je nakon 10 minuta pri 300 o/min.

Tablica 3. Specifične površine i volumeni pora usitnjenih uzoraka

		300 o/min		500 o/min	
Vrijeme usitnjavanja	0 min	10 min	60 min	10 min	60 min
$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	32,22	37,50	24,29	17,86	12,69
$V_{\text{pora}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,095	0,1151	0,0757	0,0565	0,0343
$V_{\text{mikropora}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,0018	0,00036	-	-	-
$d_{\text{srednji}}, \text{nm}$	10,17	11,01	11,01	10,56	9,58



Slika 29. Raspodjela veličina pora uzorka usitnjenog pri 300 o/min



Slika 30. Raspodjela veličina pora uzorka usitnjenog pri 500 o/min

Slike 29 i 30. prikazuju raspodjelu veličina pora usitnjenih uzoraka. Može se uočiti da je do smanjenja specifične površine došlo uslijed smanjenja udjela pora u materijalu. Unatoč tome što je došlo do povećanja udjela sitnijih čestica koje doprinose povećanju specifične površine, istovremeno je došlo do narušavanja mikroporoznih struktura zeolita što je rezultiralo smanjenjem specifične površine.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog eksperimenta bio je usitniti uzorak zeolita klinoptilolita kako bi mu se povećala specifična površina, a samim time i adsorpcijski kapacitet i kapacitet ionske izmjene.

Prema dobivenim rezultatima raspodjele veličina čestica može se zaključiti da se povećanjem broja okretaja planetarnog mlina povećava udio čestica manjih od 1 μm . Porastom vremena usitnjavanja krivulja raspodjele prelazi iz monomodalne u bimodalnu. Najveći udio čestica manjih od 1 μm dobiven je nakon 60 minuta usitnjavanja pri 400 i 500 o/min. Širina raspodjele se smanjuje do 20 minuta usitnjavanja.

Osim broja okretaja i vremena usitnjavanja, na učinkovitost procesa utječe i volumen posude te promjer tijela za usitnjavanje. Veći udio čestica manjih od 1 μm dobiven je usitnjavanjem u posudi većeg volumena s kuglicama većeg promjera. Veći promjer kuglica znači i jače sudare između kuglica i čestica uzorka.

Specifična površina pokazuje da je došlo do narušavanja mikroporozne strukture zeolita što je dovelo do smanjenja specifične površine unatoč povećanju udjela čestica manjih od 1 μm .

6. SIMBOLI

d_{sr} - srednji promjer pora uzorka, nm

n - parametar raspršenosti RRSB funkcije

$Q_r(x)$ - kumulativni udio čestica manjih od x

$q_r(x)$ - udio čestica veličine x

r - oznaka količine čestica ($r = 0$ broj, $r = 3$ masa ili volumen)

S - širina raspodjele

S_m - specifična površina, m^2kg^{-1}

V_{pora} - volumen pora usitnjenog uzorka, cm^3g^{-1}

x_s - površinski promjer, m

x_v - volumni promjer, m

$x_{3,2}$ - Sauterov promjer, m

x_{10} - 10 % čestica manjih od veličine x , m

x_{50} - 50 % čestica manjih od veličine x , m

x_{63} - parametar položaja RRSB funkcije, m

x_{90} - 90 % čestica manjih od veličine x , m

Ψ_{Wa} - Wadelov faktor oblika (sfericitet)

σ_{lg} - parametar raspršenosti LN funkcije

7. Literatura

1. D. Mück-Šeler, N. Pivac, The effect of natural clinoptilolite on the serotonergic receptors in the brain of mice with mammary carcinoma, *Life Sciences* **73** (2003) 2059–2069.
2. <http://www.mineralexpo.hr/zeoliti.html>
3. M. Rožić, et. al.: Prirodni zeoliti u kontroli grafičke industrije, *Kemija u industriji* **53** (2004) 449-458.
4. V. Kosar, Reakcijsko inženjerstvo i kataliza, Skripta za laboratorijske vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
5. O. Korkuna, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, T. Vrublevs'ka, V.M. Gun'ko, J. Ryczkowski, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials* **87** (2006) 243–254.
6. M. Grce, K. Pavelić, Antiviral properties of clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials* **79** (2005) 165–169.
7. <http://www.valueadded-bestresults.com/zeolit.html>
8. X. Li, C. Lin, Y. Wang, M. Zhao, Y. Hou, Clinoptilolite Adsorption Capability of Ammonia in Pig Farm, *Procedia Environmental Sciences* **2** (2010) 1598–1612.
9. <http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml>
10. K. Pavelić, M. Hadzija, L. Bedrica, J. Pavelić, I. Dikić, M. Katić, M. Kralj, M. H. Bosnar, S. Kapitanović, M. Poljak-Blazi, S. Krizanac, R. Stojković, M. Jurin, B. Subotić, M. Colić, Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy, *Journal of Molecular Medicine* **78** (2001) 708-720.
11. M. Hraste, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hinus, Zagreb, 2003.
12. G. Matijašić, Mehaničko procesno inženjerstvo, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
13. <http://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100/function-features/>
14. www.ebg.hr/doc/Presentation_ECO_MZ_ANIMA.pps

15. I. Bauman, Tehnologija prahova, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2010.
16. G. Matijašić, Mehaničko procesno inženjerstvo, Priručnik za vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013./2014.
17. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemical Society* **60** (1938) 309–319.

ŽIVOTOPIS

Ja, Marija Talajić, rođena sam 10. kolovoza 1992. godine u Zagrebu. Osnovnu školu Bogumila Tonija završila sam u Samoboru nakon čega sam upisala Gimnaziju Lucijana Vranjanina u Zagrebu, smjer opća gimnazija. Gimnaziju sam završila 2011. kada sam upisala preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. U srpnju 2015. izradila sam završni rad na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod vodstvom mentorice izv.prof.dr.sc. Gordane Matijašić. Naslov završnog rada je Mokro usitnjavanje zeolita u planetarnom mlinu.