

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ VELIČINE MIJEŠALA NA KINETIKU IONSKE
IZMJENE BAKRA NA ZEOLITU NaX**

DIPLOMSKI RAD

LUCIJA KNEŽEVIĆ

Matični broj: 159

Split, listopad 2017.

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ VELIČINE MIJEŠALA NA KINETIKU IONSKE
IZMJENE BAKRA NA ZEOLITU NaX**

DIPLOMSKI RAD

LUCIJA KNEŽEVIĆ

Matični broj: 159

Split, listopad 2017.

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

**EFFECT OF IMPELLER SIZE ON THE KINETICS OF COPPER
EXCHANGE ONTO ZEOLITE NaX**

DIPLOMA THESIS

LUCIJA KNEŽEVIĆ

Parent number: 159

Split, October 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Kemijska tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

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

UTJECAJ VELIČINE MIJEŠALA NA KINETIKU IONSKE IZMJENE BAKRA NA ZEOLITU NaX

Lucija Knežević, 159

Sažetak: Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta unutar reaktorskog sustava na kinetiku ionske izmjene u šaržnom reaktoru, još nije dovoljno istražen unatoč činjenici da parametri miješanja mogu značajno utjecati na postupak suspendiranja čvrstih čestica te utjecati na debljinu difuzijskog sloja oko čestice, odgovornog za brzinu međufazne difuzije. Zbog navedenog, analiziran je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta, koristeći različite promjere miješala, na maksimalnu količinu izmijenjenog bakra na zeolit NaX te kinetiku ionske izmjene. Otopina koja sadržava Cu^{2+} ione, pripravljena je otapanjem odgovarajuće mase $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zeolit NaX je samljeven i prosijan, kako bi čestice bile unutar veličinske klase, od 0,071 do 0,09 mm. Miješanje je izvedeno koristeći turbinsko miješalo s 4 ravne lopatice (tzv. *4-SBT*). Kako bi se sagledao utjecaj veličine miješala na ispitivani proces, tijekom rada korištena su tri različita promjera *SBT* miješala pri čemu je omjer miješala i posude (D/T) bio u vrijednostima od 0,46 do 0,68. Kinetički eksperimenti su izvedeni pri brzini vrtnje miješala pri kojoj je postignuta potpuna suspenzija zeolita pri svim ispitivanim masenim koncentracijama zeolita, dok je temperatura otopine održavana stalnom. Dobiveni eksperimentalni kinetički podaci su analizirani koristeći Lagregrenovu jednadžbu pseudo-prvog reda, Elovichev i Ritchiev model. Kinetički rezultati ukazuju da se količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu naglo povećava s vremenom u početnoj fazi procesa a zatim postepeno raste do postizanja ravnotežnog stanja za sve ispitivane hidrodinamičke uvjete.

Ključne riječi: veličina miješala, masa zeolita, kinetika ionske izmjene

Rad sadrži: 55 stranica, 32 slike, 17 tablica, 21 literaturna referenca

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| 1. Doc. dr. sc. Marija Ćosić | - predsjednik |
| 2. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, | - zn. sur.-član |
| 3. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović | - član-mentor |

Datum obrane: 31. listopada 2017.

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

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical - Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.

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

**EFFECT OF IMPELLER SIZE ON THE KINETICS OF COPPER EXCHANGE ONTO
ZEOLITENaX**

Lucija Knežević, 159

Abstract: Effect of hydrodynamics on ion exchange kinetics in a batch reactor is still not properly studied despite the fact that proper mixing parameters may considerably improve the process of solid suspension and influence the hydrodynamic layer thickness responsible for the mass rate transfer. For this reason the aim of this work was to analyse the influence of hydrodynamic conditions generated by different impeller diameters on the maximum amount of copper exchange onto zeolite NaX and exchange kinetics as well. Solution containing Cu^{2+} was prepared by dissolving the appropriate weight of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zeolite NaX was crushed and sieved to obtain particles in the range from 0,071 – 0,09 mm. Mixing was conducted using straight blade turbine (4-SBT) where impeller to tank diameter ratio (D/T) were varied in the range from 0,46 to 0,68. Kinetics experiments were carried out at just suspended impeller speed (N_{js}) for all impellers and solid/liquid ratios used, while solution temperature was kept constant.

Obtained experimental kinetics data were fitted using Lagergrenov equation, Elovichev and Ritchiev model.

Kinetics results indicated that amount of copper ion sorbed increases sharply with the time in the initial stage and then gradually until the equilibrium is reached for all hydrodynamics conditions examined.

Key words: impeller size, mass of zeolite, ion exchange kinetics

Thesis contains: 55 pages, 32 figures, 17 tables, 21 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|----------------|
| 1. Ph. D. Marija Ćosić, assistant professor | - chair person |
| 2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, research associate | - member |
| 3. Ph. D. Sandra Svilović, associate professor | - supervisor |

Defence date: 31. october 2017.

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

Rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović te je financiran sredstvima projekta HETMIX 8959.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici na strpljenju i stručnim savjetima bez kojih ovaj rad ne bi bio izvediv. Također, zahvaljujem se obitelji koja mi je bila najveća potpora tijekom mog studiranja, a posebno Ivanu i Ivanu koji su tijekom školovanja postali dio moje obitelji.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Postupkom mljevenja i prosijavanja pripremiti zeolit NaX srednje veličine čestica od $80\ \mu\text{m}$.
- Pripremiti otopinu bakrovog(II) nitrata koncentracija 5 g/L, 6,25 g/L, 7,5 g/L i 8,75 g/L
- Provesti ionsku izmjenu bakra na zeolitu NaX korištenjem radijalnog SBT miješala promjera 6,5 cm, 8 cm i 9,5 cm
- Odrediti brzinu izmjene pri četiri zadane mase zeolita NaX za svaku korištenu veličinu miješala pri brzini vrtnje SBT miješala koja je potrebna za postizanje potpune suspenzije
- Analizirati eksperimentalne kinetičke podatke korištenjem Lagergrenove jednadžbe pseudo-prvog reda, Elovichevog te Ritchievog kinetičkog modela

SAŽETAK

Utjecaj hidrodinamičkih uvjeta unutar reaktorskog sustava na kinetiku ionske izmjene u šaržnom reaktoru, još nije dovoljno istražen unatoč činjenici da parametri miješanja mogu značajno utjecati na postupak suspendiranja čvrstih čestica te utjecati na debljinu difuzijskog sloja oko čestice, odgovornog za brzinu međufazne difuzije. Zbog navedenog, analiziran je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta, koristeći različite promjere miješala, na maksimalnu količinu izmijenjenog bakra na zeolit NaX te kinetiku ionske izmjene. Otopina koja sadržava Cu^{2+} ione, pripremljena je otapanjem odgovarajuće mase $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zeolit NaX je samljeven i prosijan, kako bi čestice bile unutar veličinske klase, od 0,071 do 0,09 mm. Miješanje je izvedeno koristeći turbinsko miješalo s 4 ravne lopatice (tzv. 4-*SBT*). Kako bi se sagledao utjecaj veličine miješala na ispitivani proces, tijekom rada korištena su tri različita promjera *SBT* miješala pri čemu je omjer miješala i posude (D/T) bio u vrijednostima od 0,46 do 0,68. Kinetički eksperimenti su izvedeni pri brzini vrtnje miješala pri kojoj je postignuta potpuna suspenzija zeolita pri svim ispitivanim masenim koncentracijama zeolita, dok je temperatura otopine održavana stalnom. Dobiveni eksperimentalni kinetički podaci su analizirani koristeći Lagregrenovu jednadžbu pseudo-prvog reda, Elovichev i Ritchiev model. Kinetički rezultati ukazuju da se količina sorbiranih bakrovih iona na zeolitu naglo povećava s vremenom u početnoj fazi procesa a zatim postepeno raste do postizanja ravnotežnog stanja za sve ispitivane hidrodinamičke uvjete.

Ključne riječi: veličina miješala, masa zeolita, kinetika ionske izmjene

ABSTRACT

Effect of hydrodynamics on ion exchange kinetics in a batch reactor is still not properly studied despite the fact that proper mixing parameters may considerably improve the process of solid suspension and influence the hydrodynamic layer thickness responsible for the mass rate transfer. For this reason the aim of this work was to analyse the influence of hydrodynamic conditions generated by different impeller diameters on the maximum amount of copper exchange onto zeolite NaX and exchange kinetics as well.

Solution containing Cu^{2+} was prepared by dissolving the appropriate weight of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zeolite NaX was crushed and sieved to obtain particles in the range from 0,071 – 0,09 mm. Mixing was conducted using straight blade turbine (4-SBT) which impeller to tank diameter ratio (D/T) were varied in the range from 0,46 to 0,68. Kinetics experiments were carried out at just suspended impeller speed (N_{JS}) for all impellers and solid/liquid ratios used, while solution temperature was kept constant. Obtained experimental kinetics data were fitted using Lagergrenov equation, Elovichev and Ritchiev model. Kinetics results indicated that amount of copper ion sorbed increases sharply with the time in the initial stage and then gradually until the equilibrium is reached for all hydrodynamics conditions examined.

Key words: impeller size, mass of zeolite, ion exchange kinetics

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. ZEOLITI.....	3
1.1.1. Struktura zeolita.....	4
1.1.2. Primjena zeolita.....	7
1.1.3. Svojstva zeolita.....	7
1.1.4. Zeolit 13X (NaX).....	11
1.2. KINETIČKI MODELI.....	12
1.2.1. Lagergrenova jednadžba pseudo – prvog reda.....	12
1.2.2. Jednadžba pseudo drugog reda.....	12
1.2.3. Elovichev model.....	13
1.2.4. Ritchiev model.....	14
1.3. TEŠKI METALI.....	15
1.3.1. Bakar.....	15
1.4. MIJEŠANJE.....	16
1.4.1. Dizajn sustava za miješanje.....	17
1.4.2. Utrošak snage miješanja.....	21
1.4.3. Miješanje suspenzija.....	22
2. EKSPERIMENTALNI DIO	26
2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI.....	27
2.1.1. Materijali.....	27
2.1.2. Instrumenti i aparatura.....	28
2.1.3. Postupak rada.....	30
2.1.4. Eksperimentalni podaci.....	33
2.1.5. Obrada dobivenih eksperimentalnih podataka.....	39
3. REZULTATI I RASPRAVA	41
3.1. Utjecaj mase zeolita na izmjenu bakra na zeolitu NaX.....	42
3.2. Analiza kinetičkih podataka.....	46
4. ZAKLJUČAK	52
5. LITERATURA	54

UVOD

Zeoliti su prirodni ili sintetski mikroporozni alumosilikati. Kao široko primjenjivi, značajnu ulogu imaju u industriji katalizatora gdje predstavljaju optimalno rješenje. Naime, uporaba zeolita u industriji katalizatora predstavlja kompromis između profitabilnosti te činjenice da je njegovo korištenje u skladu s odredbama o zaštiti okoliša.

Jedno od najvažnijih svojstava zeolita, na kojem se između ostalih temelji i njegovo katalitičko svojstvo, je sposobnost ionske izmjene. U svrhu dobivanja novih katalizatora, vrši se ionska izmjena teških metala, gdje se postojeći ioni u zeolitu izmjenjuju s ionima teških metala. Sukladno tomu, može se vršiti izmjena iona natrija sa ionima bakra na zeolitu NaX.

Katalizatori na osnovi zeolita i bakra kao aktivne komponente koriste se u mnogim procesima kao primjerice za: redukciju NO_x , sagorijevnja metana, različite reakcije s propanom, temičku oksidaciju fenola vodikovim peroksidom.

Za pripremu Cu/NaX katalizatora nužno je poznavati utjecaj različitih parametara te njihovu promjenu na brzinu izmjene iona, kao i kinetički model izmjene. Stoga je u ovom radu ispitan utjecaj veličine turbinskog miješala s četiri ravne lopatice (tzv. *SBT miješalo*) u šaržnom reaktoru na brzinu ionske izmjene u kinetičkom području. Potom je analizirano slaganje nekoliko različitih modela (Lagergrenova jednadžba pseudo – prvog reda, Elovichev model te Ritchiev model) s eksperimentalnim podacima.

1. OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetski hidratizirani alumosilikatni spojevi definirane mikroporozne, trodimenzionalne kristalne strukture. Mogu biti prirodni ili sintetski. Danas imaju značajnu ulogu u nanoznanosti i očuvanju okoliša te imaju široku primjenu u industriji, poljoprivredi, farmaciji, medicini itd. Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Axel Fredrick Cronstedt 1756. god. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke, nazvao ga je zeolit (grč. *zeo* i *lithos*; kipjeti kamen).¹

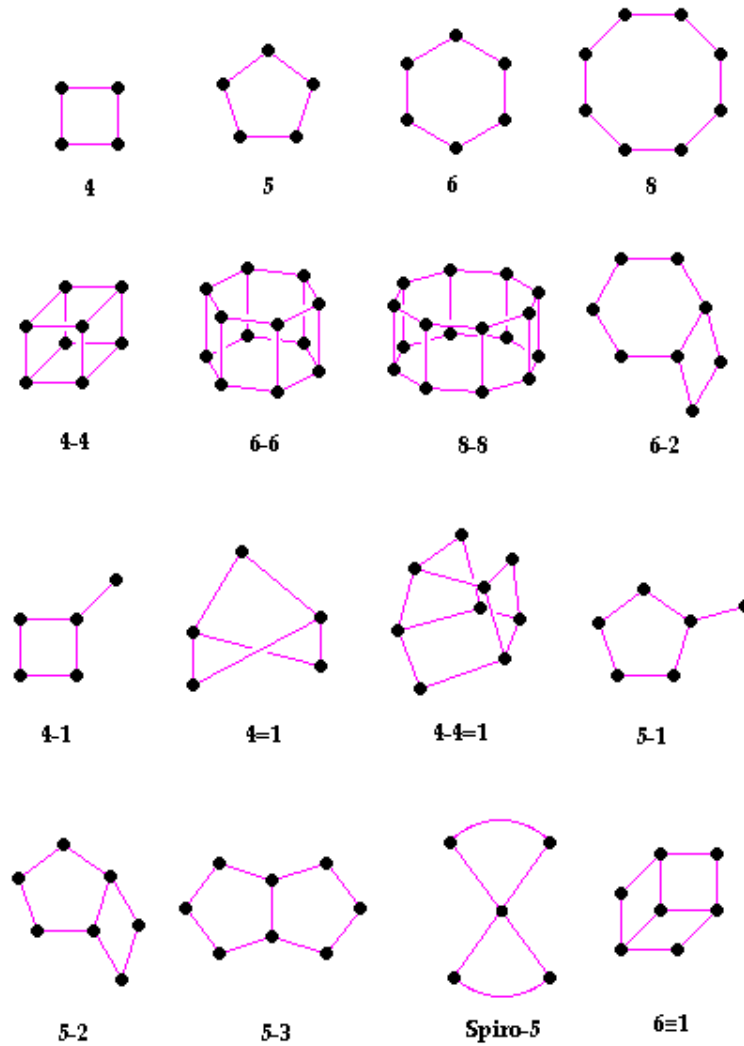
Prirodni zeoliti poznati su već gotovo 250 godina kao alumosilikatni minerali. Nastali su reagiranjem vulkanskih stijena i slojeva pepela s alkalijskim podzemnim vodama pri temperaturama između 27 i 55 °C pri pH vrijednostima od 9 do 10. Kemijski im se sastav razlikuje od nalazišta do nalazišta. Varijacije temperature, geografskih lokacija i drugih uvjeta imali su utjecaj na kemijske reakcije između vulkanskog pepela, lave, vode i zraka što je uvjetovalo brojne razlike u karakteristikama i sastavu zeolita. U prirodi je pronađeno oko 50 zeolitnih minerala, a samo njih 6 je u većim količinama prisutno u sedimentnim naslagama (klinoptilolit, mordenit, erionit, holandit i filipsit). Gotovo uvijek su kontaminirani drugim mineralima (kvarcom, sulfatima, drugim zeolitima...) pa se ne mogu primjenjivati u procesima kod kojih se traži visoka čistoća i homogenost zeolita.² Jedna od velikih prednosti korištenja zeolita su jednostavne tehnologije njihove eksploatacije (kopanje, mljevenje, prosijavanje, pakovanje), a samim time su i ekonomski isplative.³ Nalaze se u velikim zalihama u oceanima.¹

Sintetski zeoliti su prisutni u više od 150 vrsta od kojih se 48 može naći u prirodi. Imaju veće pore nego prirodni što omogućava njihovu primjenu i kod postupaka koji uključuju veće molekule. Zeoliti i aluminofosfatni mikroporozni materijali izrađuju se hidrotermalno, pod određenim tlakom i temperaturom, uz dodatak potrebnih kemijskih spojeva. Reaktanti se zagrijavaju u vodi na temperature od 100 do 250 °C. Ovisno o željenim karakteristikama mogu se sintetizirati s različitim udjelom Si/Al. Naime, oni koji sadrže više Si imaju izraženiju katalitičku aktivnost i veću hidrotermalnu stabilnost tj. hidrofobni su (ne vlaže se, vežu ugljikovodik iz smjese) dok oni koji sadrže više Al su hidrofilni tj. bolje adsorbiraju polarne molekule i imaju veći kapacitet ionske izmjene.³

1.1.1. Struktura zeolita

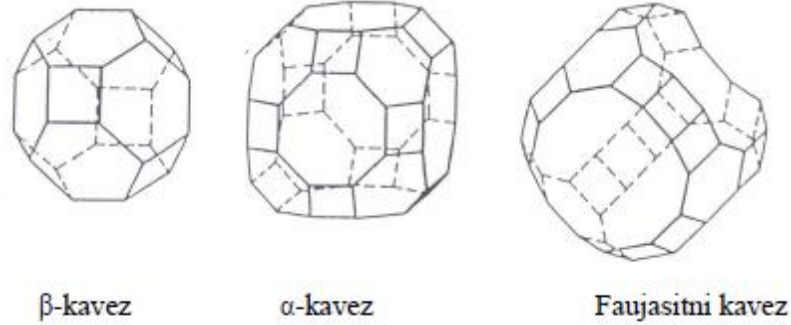
Zeoliti posjeduju jedinstvenu strukturu oblika kristala koji sadrže šupljine povezane kanalima, imaju pore molekulskih dimenzija što pri reakcijama uzrokuje selektivnost prema obliku. Zbog kristaličnosti krutine, sadrže širok raspon veličina pora, što rezultira boljom selektivnošću od nekristalnih materijala. Općenito se podatci o strukturi zeolita dobivaju tehnikama usitnjavanja, elektronskom mikroskopijom i NMR spektroskopijom.

Primarne strukturne jedinice su SiO_4^- i AlO_4^- tetraedri koji se preko zajedničkih kisikovih atoma povezuju u veće strukturne jedinice (SBU).⁶ Na *Slici 1.1.* su prikazane sekundarne strukturne jedinice zeolita, gdje kružić označuje središte SiO_4^- i AlO_4^- tetraedra, odnosno atom silicija ili aluminija. Radi neutralizacije negativnog naboja u $[\text{AlO}_4]^{-5}$ tetraedru, u strukturu zeolita se ugrađuju hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}), ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju veliku pokretljivost. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja čini 10-25% njihove mase. Zeolitna voda može se ukloniti zagrijavanjem zeolita na temperaturama od nekoliko stotina stupnjeva °C.¹

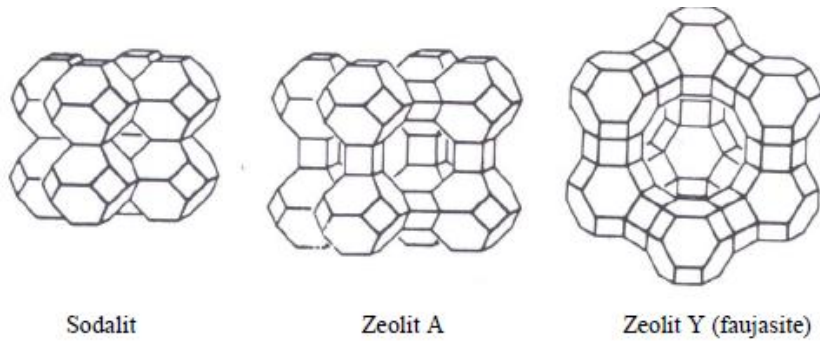


Slika 1.1. Sekundarne strukturne jedinice zeolita⁴

Osnovne strukturne jedinice se mogu u neograničenom broju kombinacija povezati u pravilne strukture pri čemu nastaju poliedri koji čine dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice (*Slika 1.2.*) a njihovim kombinacijama nastaju odgovarajući zeoliti (*Slika 1.3.*). Pritom su poliedri povezani tako da tvore kanale različitih dimenzija, tzv. *kaveze*.⁵

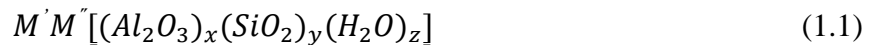


Slika 1.2. Primjeri tercijskih struktura zeolita⁵



Slika 1.3. Primjeri struktura zeolita⁵

Opća formula zeolita je:



gdje su M' i M'' alkalijski i zemnoalkalijski metali, x i y oksidna varijabla a z je broj molekula vode. Al centar (Al^{3+}) u tetraedru je koordinativno nezasićen, ukupan naboj mu je -1. Višak negativnog naboja Al u anionskom kosturu neutraliziraju kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Tako primjerice, ako je prisutan kation Ca^{2+} dobije se Ca - zeolit. Kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala su pokretljivi i mogu se zamijeniti drugim kationima ili čak protonom (H-zeoliti). Kationska izmjena i reverzibilna dehidratacija zeolita moguća je bez razgradnje alumosilikatnog skeleta. Upravo na tim svojstvima te specifičnostima geometrije šupljina temelji se primjena zeolita.⁵

Pore zeolita su malih promjera, od 1-20 °A (1 Angstrom = 0.1 nm), tj. reda su veličine molekula pa zbog toga i imaju naziv "molekularna sita". Zbog toga se zeoliti (sintetski) mogu koristiti kao visoko selektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od promjera pora zeolita.⁵

S obzirom na veličinu pora zeoliti mogu biti:

- uskih,
- srednjih,
- širokih pora.

U unutrašnjosti pora se nalaze molekule vode koje se mogu reverzibilno uklanjati bez uništavanja strukture zeolita.

1.1.2. Primjena zeolita

Zeoliti danas nalaze široku primjenu. Upotrebljavaju se kao kationski izmjenjivači za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, amonijaka iz vode za piće itd., kao katalizatori u svrhu odmašćivanja dizelskog goriva te raznim selektivnim reakcijama u organskoj kemiji. Također, djeluju kao adsorbensi vlage i molekulska sita. Zeoliti se često primjenjuju i u poljoprivredi, građevinarstvu, organskoj, prehrambenoj, tekstilnoj te raznim drugim industrijama. Koriste se i u veterini, kao filtri u akvarijim, punila u filtrima za pročišćavanje vode za piće, uklanjanje negativnih mirisa itd.

Zeoliti imaju vrlo važno mjesto u znanstvenim istraživanjima te se i dalje pronalaze nove mogućnosti njihove primjene.

1.1.3. Svojstva zeolita

Zeoliti posjeduju četiri osnovna fizikalno – kemijska svojstva na kojima se temelji njihova primjena:⁷

- 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

Posebno je zanimljiva njihova primjena u industriji katalizatora zbog izrazitih katalitičkih svojstava. Zeoliti se prvotno koriste kao industrijski katalizatori od 1962. godine u procesima krekiranja i hidrokrekiranja zbog visoke aktivnosti i selektivnosti. Spoznajom o

svojstvu selektivnosti zeolita prema obliku molekule, 60.tih godina prošlog stoljeća raste njihova uloga katalizatora u petrokemijskoj industriji. Danas se upotreba zeolita kao katalizatora proširila u proizvodnji organskih intermedijera i visokovrijednih finih kemikalija.⁵

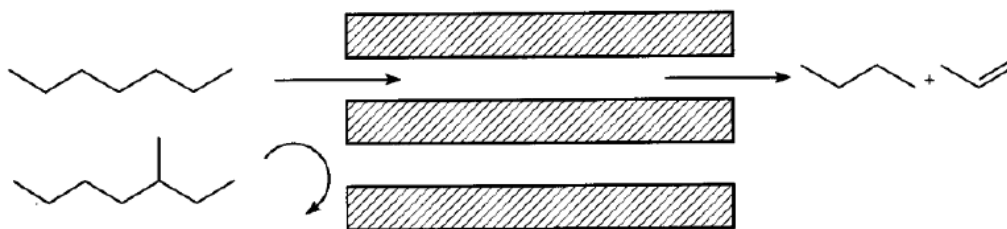
Najvažnija katalitička svojstva zeolita, koja im daju prednost pred konvencionalnim katalizatorima, su selektivnost prema obliku molekule i kiselost. Ostale prednosti zeolita u funkciji katalizatora su:⁵

- svojstvo kristalčnosti i vrlo precizno definiran poredak Si i Al tetraedra što omogućuje ponovljivost strukture u proizvodnji sintetskih zeolita,
- imaju veliku unutrašnju površinu pora,
- omogućuju kontroliranu ugradnju kiselih centara u veću kristalnu površinu,
- karakteristično je svojstvo ionske izmjene, što omogućuje ugradnju katalitičkih iona,
- toplinska stabilnost je vidljiva i do 600 °C što omogućuje njihovo korištenje u kemijskim reakcijama koje se odvijaju na povišenim temperaturama,
- ne pokazuju toksična svojstva te nisu prijetnja okolišu.

Selektivnost prema obliku molekule se temelji na činjenici da u kanale zeolita mogu ući samo molekule određene geometrije. Postoje tri različita tipa selektivnosti prema obliku molekule:⁵

- **Selektivnost prema obliku molekule reaktanta**

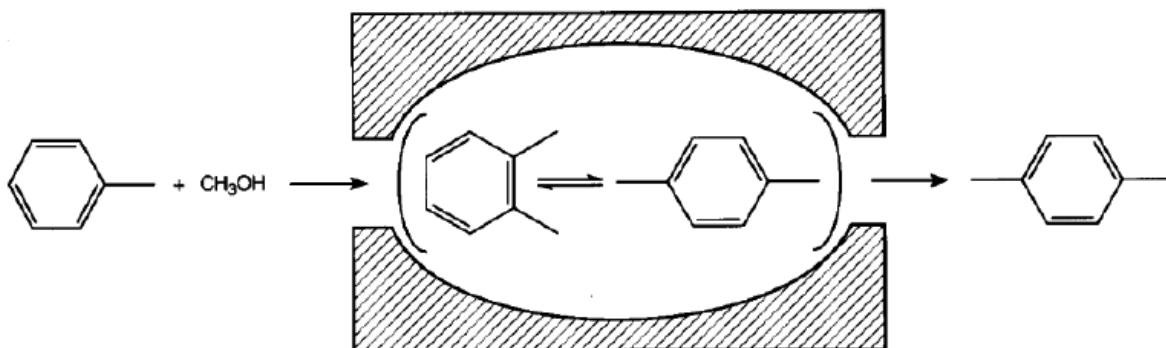
Samo reaktanti određene veličine i oblika mogu ući u kanale zeolita i reagirati na katalitički aktivnim centrima. Stoga, u određenoj katalitičkoj reakciji procijenjeni kinetički promjer molekule reaktanta diktira odabir zeolita s odgovarajućim promjerom pora.



Slika 1.4. Primjer selektivnosti zeolita prema obliku molekule reaktanta na reakciji cijepanja ugljikovodika⁸

- **Selektivnost prema obliku molekule produkta**

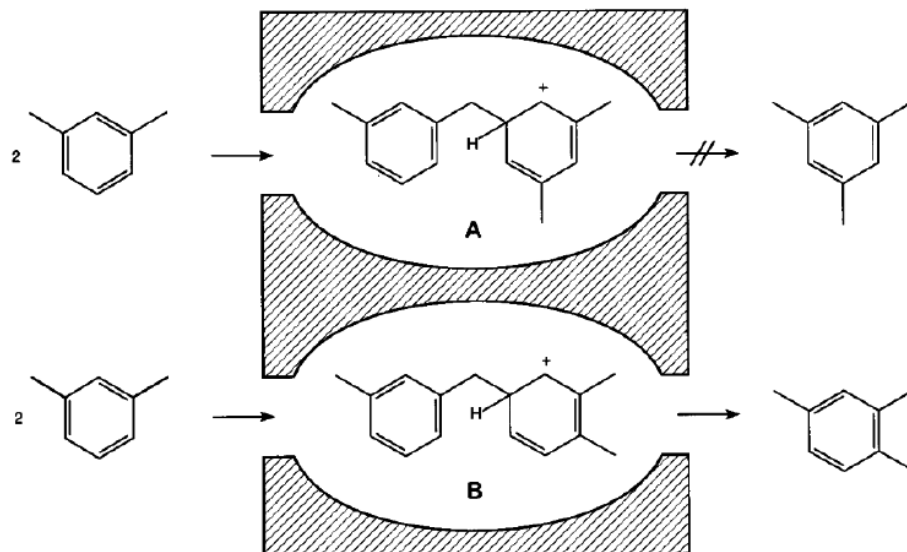
Iz pora zeolita izlazi molekula produkta, veličinom i oblikom sukladna promjeru pora zeolita. Molekule produkta koje su veće od pora zeolita te ne mogu izaći iz kanala, mogu se konvertirati u nusprodukt. Neželjeni spoj može izaći iz pora zeolita tako da promijeni oblik sukladno obliku pora ili može zaostati u porama zeolita te samim time i deaktivirati aktivni centar zeolita.



Slika 1.5. Primjer selektivnosti zeolita prema obliku molekule produkta na reakciji alikiliranja(metiliranja) toluena⁸

- **Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju**

Ovaj oblik selektivnosti primjenjuje se za kemijske reakcije kod kojih produkt nastaje preko više različitih međuspojeva. Ovisno o promjeru pora zeolita, nastat će samo oni međuspojevi koji geometrijski odgovaraju dimenzijama njegovih pora. U ovom slučaju selektivnost ne ovisi o veličini kristala.



Slika 1.6. Primjer selektivnosti s obzirom na oblik molekule u prijelaznom stanju na reakciji disproportioniranja¹ m-ksilena⁸

Posebnu pažnju treba posvetiti kiselobaznim svojstvima koja su također usko vezana uz katalitička svojstva zeolita. Kiselo-bazna svojstva ovise o mjestu, geometriji i koordinacijskom broju aluminijskih iona u rešetci.

Općenito, položaj Al – centra u strukturi zeolita određuje li on kao Brønstedov ili Lewisov kiseli centar. Katalitički važni tipovi zeolita su H – zeoliti. Nastaju kada se u zeolitu kation alkalijskih metala (npr. Na ion) zamijeni protonom te zeolit postane polikiselina. Najčešći način dobivanja H – zeolita je izmjena iona alkalijskog metala s ionima NH_4^+ . Nakon direktne izmjene iona slijedi deamonizacija dobivene amonijeve soli zagrijavanjem pri 500 do 600 °C. Katalitički aktivni centri H – zeolita su Brønstedovi kiseli centri. Zagrijavanjem pri visokim temperaturama izdvaja se voda te nastaju koordinacijski nezasićeni Al^{3+} ioni tj. Lewisove kiseline. Upotreba zeolita kao baznih katalizatora manje je istražena s obzirom da se zeoliti ponašaju kao Lewisovi kiseli centri ako sadrže alkalijski kation u strukturi.⁹

Kiselost zeolita se može modificirati na tri načina:

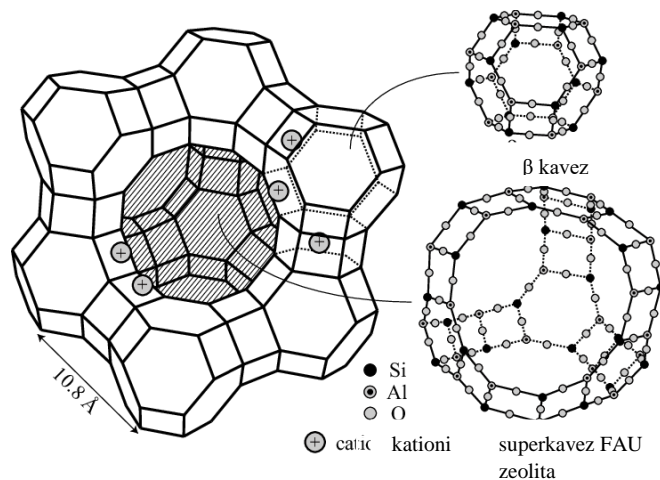
- ionskom izmjenom – izmjenom viševalentnih kationa s H – atomima iz kiselina,

¹ Kemijska reakcija u kojoj se neki spoj istodobno reducira i oksidira u dva ili više različitih spojeva. Odvija se uglavnom pomoću katalizatora, rjeđe spontano.

- djelomičnom dealuminacijom – aluminij je dijelom odgovaran za katalitičku aktivnost zeolita pa se uklanjanjem dijela aluminijskih iz strukture može povećati aktivnost zeolita (veći sadržaj aluminijskih znači pak manju aktivnost zeolita),
- izomorfnom supstitucijom aluminijskih i silicijevih atoma – u strukturi zeolita ionima odgovarajućeg koordinacijskog broja i ionskog radijusa mijenjaju se parametri skeleta, kiselost te selektivnost zeolita. Aluminij možemo supstituirati sa trovalentnim borom, a silicij četverovalentnim germanijem, titanijem, cirkonijem ili hafnijem.

1.1.4. Zeolit 13X (NaX)

Zeolit Linde tip X (FAU) sintetski je oblik alumosilikatnog minerala iz prirode, fujasita, izgrađenog iz β rešetke (eng. *sodalite cage*). Zeolit X se gradi povezivanjem β – rešetki preko dvostrukog šestoročlanog prstena.¹⁰ Jedinčna ćelija zeolita X sastoji se od 8 okruglih šupljina, osam β – rešetki i šesnaest heksagonalnih prizmi.¹¹ Cjelokupna struktura FAU zeolita je prikazana na *Slici 1.7*.



Slika 1.7. Trodimenzionalna struktura FAU zeolita

1.2. KINETIČKI MODELI

Ionska izmjena u radovima se opisuje izrazima za reakcije prvog ili drugog reda. Najčešće korištene su Lagergrenova jednačba pseudo-prvog reda, jednačba pseudo-drugog reda, Elovichev model i Ritchiev model.¹³

1.2.1. Lagergrenova jednačba pseudo – prvog reda¹³

Jednačba se općenito prikazuje kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.2)$$

gdje je:

q_e - količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol/g)

q_t -količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol /g)

k_1 -konstanta brzine za reakciju pseudo-prvog reda (1/min)

Integriranjem općenitog izraza uz uvjete :

$$\begin{array}{ll} t=0 & q_t=0 \\ t=t & q_t=q_t \end{array}$$

Jednačba ima rješenje:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1.3)$$

1.2.2. Jednačba pseudo drugog reda¹³

Jednačba se općenito prikazuje:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

gdje je :

q_e - količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol/g)

q_t - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol/g)

k_2 - konstanta brzine za reakciju pseudo-drugog reda (g/mmol min)

Separacijom varijabli gornji izraz poprima oblik :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_2 dt \quad (1.5)$$

Integriranjem ovog izraza uz rubne uvjete:

$$t=0 \quad q_t=0$$

$$t=t \quad q_t=q_t$$

Jednadžba ima rješenje:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (1.6)$$

odnosno:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (1.7)$$

1.2.3. Elovichev model¹³

Općenito se prikazuje:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (1.8)$$

gdje je:

q_t - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol/g)

a i b - parametri jednadžbe

Integriranjem izraza uz rubne uvjete:

$$t=0 \quad q_t=0$$

$$t=t \quad q_t=q_t$$

Jednadžba ima rješenje:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (1.9)$$

1.2.4. Ritchiev model¹³

Općenito se prikazuje:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(1 - \theta)^2 \quad (1.10)$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \quad (1.11.)$$

Gdje je:

q_t - količina uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t (mmol/g)

q_e - količina uklonjenog metala po masi zeolita u ravnoteži (mmol/g)

k_2 - konstanta brzine drugog reda (g/mmol min)

Integriranjem izraza uz rubne uvjete:

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

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

Jednadžba ima sljedeće rješenje:

$$q_t = q_e \left[1 - \left(\frac{1}{1+k_2t} \right) \right] \quad (1.12)$$

1.3. TEŠKI METALI

Onečišćenje okoliša teškim metalima može biti iz prirodnih i antropogenih izvora. Neki od prirodnih izvora su: kemijsko i fizikalno raspadanje vulkanskih i metamorfnih stijena i tla, raspadanje biljnih i životinjskih ostataka, precipitacija ili atmosferska dekompozicija čestica koje su u zrak dospjele zbog vulkanske aktivnosti, erozije vjetrom itd.

Antropogeni izvori su transport, industrijska proizvodnja, spaljivanje kućnog otpada, rudarstvo, poljoprivreda. Uglavnom su posljedice ljudske djelatnosti i u većoj mjeri zagađuju okoliš od prirodnih izvora.¹⁴

1.3.1. Bakar

Bakar je teški metal karakteristično svijetlocrvene boje, relativno je mekan te žilav i savitljiv.¹⁵ Dobro vodi toplinu i električnu struju. Na zraku je stabilan, no duljim stajanjem potamni od oksida, a pod utjecajem uvjeta okoliša s vremenom se presvlači zelenom patinom. Zbog pozitivnog standard redoks-potencijala, bakar se otapa samo u oksidacijskim kiselinama dok će se u prisutnosti kisika iz zraka otopiti i u razrijeđenoj sulfatnoj te koncentriranoj kloridnoj kiselini.¹⁶

U prirodi ga rijetko nalazimo u elementarnom stanju, može ga se naći raspršenog u stijenama u obliku sitnog zrnja, pločica, grančica ili mahovinasto isprepletenih niti. Poznato je oko 240 ruda bakra: najviše ga ima u sulfatnim rudama (kovelin, halkozin, bornit), zatim u oksidnim rudama (kuprit), karbonatnim rudama (malahit, azurit). Sadržaj bakra u rudama je relativno nizak. Bogate rude sadržavaju 3 do 10 % bakra. Zahvaljujući učinkovitim metodama obogaćivanja eksploatiraju se i siromašnije rude te se najveća količina bakra dobiva iz ruda koje sadržavaju 0,5 do 2 % bakra.¹⁷

Bakar se upotrebljava za izradu vodiča električne struje. Zbog dobre toplinske vodljivosti od njega se izrađuju kotlovi, grijači i razni izmjenjivači topline. Važno područje primjene bakra je dobivanje legura: mjedi ili mesinga (Cu-Zn) te bronce (Cu-Sn) kojoj se po potrebi mogu dodavati i drugi elementi (aluminij, silicij, olovo itd.)¹

1.4. MIJEŠANJE

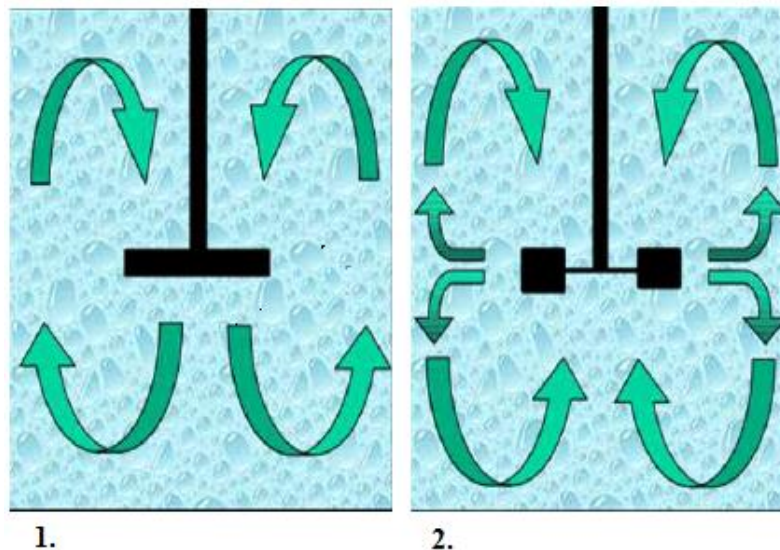
Miješanje se može definirati kao gibanje fluida i/ili čestica kako bi se postigao odgovarajući procesni rezultat, obično homogenost u koncentracijskom ili temperaturnom smislu. Sekundarni efekt koji nastaje, prijenos tvari i topline, kemijska reakcija, apsorpcija ili ekstrakcija određuju uvjete provedbe operacije. Miješanje se susreće u svim granama industrije i može se analizirati na jedinstven način bez obzira na discipline. Smatra se najzastupljenijom jediničnom operacijom kemijske industrije jer omogućuje postizanje dobre izmiješanosti i/ili kontakt dviju faza.¹⁸

S obzirom na faze koje sudjeluju u miješanju, miješanje se može odvijati u homogenim i heterogenim sustavima dviju ili više faza. Kod jednofaznih sustava razlikuje se homogenizacija mješljivih kapljevina te miješanje čvrstih čestica (nasipina).¹⁹ Kod heterogenih (višefaznih) se pak razlikujemo miješanje u sustavima čvrsto/kapljevito (suspendiranje), miješanje u sustavima plinovito/kapljevito, miješanje nemješljivih kapljevina te miješanje u trofaznim sustavima.

Za provedbu miješanja kapljevina može se koristiti:¹⁸

- miješalice s mehaničkim miješanjem,
- sustave s barbotiranjem,
- statičke miješalice.

Postoje dva osnovna toka kapljevine u miješalici: aksijalni i radijalni tok kapljevine. **Aksijalni tok** kapljevine paralelan je sa stijenkom odnosno osovinom miješala. Obično se razvija kada se koriste miješala s nagnutim lopaticama. Kapljevina se giba od miješala prema dnu posude, nakon toga prema površini kapljevine pa opet prema miješalu. **Radijalni tok** kapljevine je okomit na smjer rotacije. Kapljevina se giba prema stijenci posude u radijalnom smjeru. Ova vrsta toka se ostvaruje pri primjeni miješala s ravnim lopaticama.



*Slika 1.8. Osnovni tokovi kapljevine u miješalici: 1. Aksijalni tok kapljevine u miješalici ;
2. Radijalni tok kapljevine u miješalici²¹*

1.4.1. Dizajn sustava za miješanje

Dizajn sustava za miješanje može se podijeliti u nekoliko koraka:²⁰

- odabir odgovarajućeg miješala i njegovih dimenzija,
- odabir odgovarajuće posude za miješanje i potrebnih razbijala ovisno o vrsti toka koji se želi postići,
- optimiziranje brzine vrtnje miješala,
- utvrđivanje snage potrebne za miješanje.

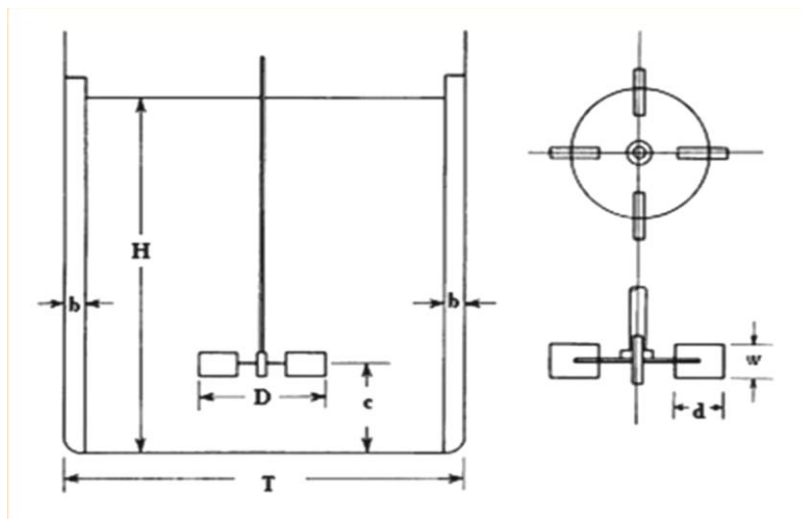
Standardne posude za miješanje su cilindričnog oblika i ravnog ili zaobljenog dna. Strujnice kapljevine ispod miješala razlikuju se ovisno o obliku dna posude što ima za posljedicu različitu učinkovitost miješanja. Zaobljeno dno preferira se kod miješanja suspenzija jer se time izbjegavaju tzv. mrtvi prostori u kojima nema miješanja, a u kojima se mogu akumulirati čestice. Velike posude se konstruiraju s ravnim dnom ili plitkim konusom. Dublji konusi zahtijevaju niže smještene miješala kako bi se osigurao tok kapljevine na nižim razinama.²⁰ Tijekom miješanja često dolazi do stvaranja vrtloga što može uzrokovati probleme pri miješanju te nedovoljan stupanj izmiješanosti.

Načini sprječavanja nastajanja vrtloga:²⁰

- postavljanje miješala pod kutem,

- postavljanje miješala izvan centra,
- ugradnja razbijala virova.

Najčešći i najdjelotvorniji način sprječavanja stvaranja vrtloga je upravo postavljanje razbijala virova. Razbijala su tanke okomite trake postavljene radijalno uz stijenku posude. Debljina im je obično 1/10 ili 1/12 promjera posude. Kod miješanja suspenzija smještaju se na 1/2 udaljenosti svoje debljine od površine posude kako bi se spriječila akumulacija čestica uz njihovu površinu.²⁰ Karakteristične dimenzije standardne miješalice su navedene na *Slici 1.9.* gdje T označava promjer posude, D je promjer miješala, c visina postavljenog miješala u odnosu na dno posude, a B predstavlja širinu razbijala virova.



$$T = H$$

$$D = T/3$$






$$c = H/3$$

$$B = T/10$$

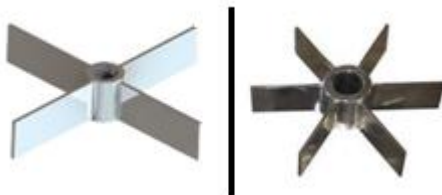
Slika 1.9. Karakteristične dimenzije miješalice¹⁸

Miješala su podijeljena na tipove s obzirom na tok kapljevine koji razvijaju. Neki od tipova su navedeni u *Tablici 1.1.*

Tablica 1.1. Osnovni tipovi miješala²¹

NAZIV MIJEŠALA	OBLIK MIJEŠALA	TOK KAPLJEVINE
Turbinsko miješalo sa ravnim lopaticama		Radijalan
turbinsko miješalo sa diskom i ravnim lopaticama (<i>Rushtonova turbina</i>)		Radijalan
propelersko miješalo		Aksijalan
Turbinsko miješalo s lopaticama pod nagibom		Radijalno-aksijalan
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

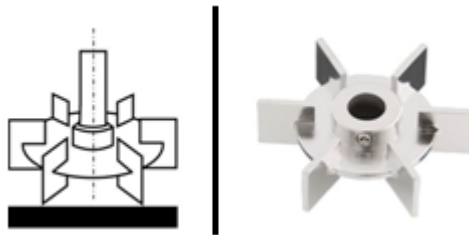
Posebno, u miješala za radijalni tok spadaju sva miješala kod kojih je površina lopatica paralelna s osi miješala. Koriste se za manje i srednje viskozne kapljevine, a najučinkovitija su za miješanje sustava plin-kapjevina i kapjevina-kapjevina. Ova miješala rezultiraju snažnijom turbulencijom i smičnim naprezanjima, ali manjom dobavom u odnosu na aksijalna miješala. Uz ugrađena razbijala dolazi do stvaranja intenzivnog okomitog toka iznad i ispod miješala.¹⁹



Slika 1.10. Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama (eng. flat-blade turbine, FBT)²⁰



Slika 1.11. Turbinsko miješalo sa zaobljenim lopaticama (eng. swept back turbine)²⁰



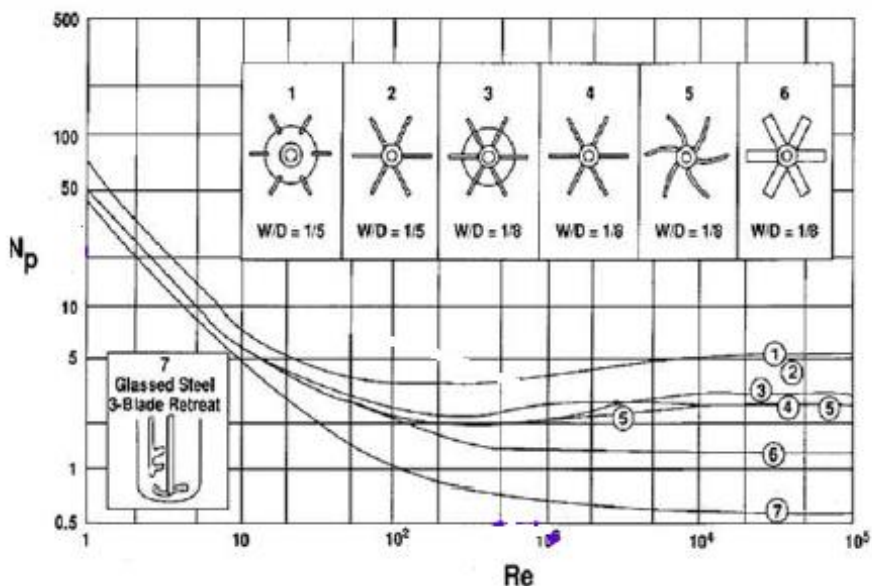
Slika 1.12. Disk turbine (eng. disk turbine, Rushton)²⁰

Disk turbine Rushtonovog tipa sastoji se od okomitih lopatica postavljenih na disk. Lopatice su obično duljine koja odgovara četvrtini promjera posude ($T/4$), a visine koje je patina promjera posude ($T/5$). Disk je promjera od 0,66 do 0,75 D . Rushtonova turbina ima pri istim vrijednostima Reynoldsove značajke do 10 % veću značajku snage od turbine sa zaobljenim lopaticama.²⁰

Turbinsko miješalo se najčešće primjenjuje jer je miješanje žustrije i uspješnije nego s propelerskim miješalima.¹⁹

1.4.2. Utrošak snage miješanja

Značajka snage miješanja je grafički prikazana na *Slici 1.13*.



Slika 1.13. Značajka snage miješanja za različite tipove miješala²¹

Značajka snage je bezdimenzijska veličina koja je mjera snage potrebne za pokretanje miješala.¹⁹ Djelotvornost procesa se očituje u tome da se određeni učinak miješanja postigne u što kraćem vremenu. Istodobno se taj učinak nastoji postići uz što manji utrošak energije kako bi djelotvornost bila veća. Značajka snage ovisi o svim veličinama koje uzrokuju promjenu toka kapljevine, prvenstveno o geometriji miješala i posude¹⁹, te karakteristikama sustava kojeg se miješa, što je dato sljedećim izrazom:¹⁸

$$N_p = \frac{P}{D^5 N^3 \rho} \quad (1.13)$$

gdje je:

P – snaga miješanja, W

D – promjer miješala, m

N – brzina vrtnje miješala, (1/s)

ρ - gustoća kapljevine, (kg/m³)

Opća ovisnost značajke snage može se iskazati izrazom:²⁰

$$N_p = k Re^m Fr^n \quad (1.14)$$

Gdje su k , m i n konstante čije vrijednosti ovise o vrsti miješala, Re je Reynoldsova značajka, a Fr je Froudeova značajka.

Froudeova značajka je definirana izrazom:²⁰

$$Fr = \frac{N^2 D}{g} \quad (1.15)$$

Zbog toga što sadržava parametar g (gravitacijska konstanta), Froudeova značajka iskazuje utjecaj gravitacije te je značajna samo u slučajevima kada miješalo uzrokuje gibanje fluida.²⁰

Znatan utjecaj na utrošak pogonske energije ima trenje zbog vrtloženja medija. Mehanizam strujanja medija pri miješanju izražava se Reynoldsovom značajkom $[Re]$.¹⁹

$$Re = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (1.16)$$

Formula (1.16) predstavlja modificiranu Reynoldsovu značajku, u kojem je umjesto brzine kapljevine uzeta praktičnija veličina, brzina vrtnje miješala. Utvrđeno je da se laminarno strujanje medija odražava samo za vrijednosti $Re < 50$. Za sve vrijednosti $Re > 10\,000$ strujanje je turbulentno, a između te dvije vrijednosti je prijelazno strujanje.¹⁹

U većini je slučajeva značajka snage konstantna u turbulentnom području ($Re > 10\,000$) što znači da je proporcionalna gustoći fluida, a neovisna o njegovoj viskoznosti. U laminarnom području značajka snage je obrnuto proporcionalna Reynoldsovom broju što znači da je proporcionalna viskoznosti, a neovisna o gustoći fluida.²⁰

1.4.3. Miješanje suspenzija

Suspendiranje podrazumijeva miješanje sustava u kojima je prisutna čvrsta i kapljevita faza, bez obzira radi li se o česticama koje sedimentiraju ili plutaju na površini kapljevine. Ovaj se postupak primjenjuje ako se želi postići što ravnomjernija raspodjela čvrstih čestica u sustavu, pri poboljšavanju prijenosa tvari i energije te ubrzavanju kemijske reakcije. Miješanjem se također može pospješiti brzina kemijske reakcije.¹⁹

Kod miješanja suspenzija najpogodnija su aksijalna miješala velike dobavne djelotvornosti. Suspendiranje čestica koje se sedimentiraju najčešće se provodi u miješalicama Ruhstonovih dimenzija kod kojih je visina kapljevine jednaka promjeru posude ($H = T$).

Unutar posude ugrađena su četiri razbijala koja sprječavaju nastajanje vira. Dno posude može biti zaobljeno kako bi se izbjegli mrtve zone u kojima je miješanje oslabljeno, a promjer miješala zauzima trećinu promjera posude ($D = T/3$).

Ovisno o brzini vrtnje miješala moguće je postići četiri različita stanja suspenzija. Ovisno o cilju operacije koja se provodi, zahtijevaju se različiti stupnjevi homogenosti, ali u većini slučajeva zadovoljavajuće je da su sve čestice suspendirane u kapljevini, tj. da je ostvaren dobar kontakt kapljevine i čestica. Ovisno o stanju suspendiranih čestica razlikuje se:

- stanje potpune suspenzije,
- stanje djelomične suspenzije,
- stanje homogene suspenzije,
- stanje intermedijalne suspenzije.

Minimum koji podrazumijeva suspendiranje jest dobro gibanje čestica po dnu posude iako ovi uvjeti često nisu dostatni u praksi. Ova vrsta suspenzije naziva se *djelomična suspenzija*. Najčešće je u praksi potrebno postići stanje *potpune suspenzije*. Krajnje stanje suspenzije koje se postiže povećanjem broja okretaja je stanje *homogene suspenzije*.

Djelomična suspenzija podrazumijeva konstantno gibanje čestica po dnu posude. Ovo stanje utvrđuje se vizualno. Budući da su čestice stalno u kontaktu s dnom posude, njihova ukupna površina nije raspoloživa za kemijsku reakciju niti za prijenos tvari i topline. Ovakvo stanje suspenzije dostatno je za otapanje vrlo topivih komponenti.²⁰

Potpuna suspenzija karakterizirana je neprestanim gibanjem čestica uz uvjet da se čestice ne zadržavaju na dnu posude duže od 1 do 2 sekunde (kriterij “1 s” ili “2 s”). Ovaj uvjet naziva se Zwieteringov kriterij. Površina čestica u potpunosti je u kontaktu s kapljevnom pa su stvoreni dobri preduvjeti za kemijsku reakciju te prijenos tvari i topline. Minimalna brzina potrebna da se postigne stanje potpune suspenzije određuje se na temelju Zwieteringove empirijske korelacije koja se pokazala kao najzastupljenija jer uključuje velik broj varijabli i daje dobre procjene.²⁰

$$N_{JS} = \frac{s d_p^{0.2} \mu_L^{0.1} (g \Delta \rho)^{0.45} X^{0.13}}{\rho_L^{0.55} D^{0.85}} \quad (1.17)$$

gdje je:

μ - dinamička viskoznost tekućine, Pa s

d_p – srednji promjer čestica, m

X – maseni protok suspendiranih čestica, kg/h

ρ_L - gustoća tekućine, kg/m³

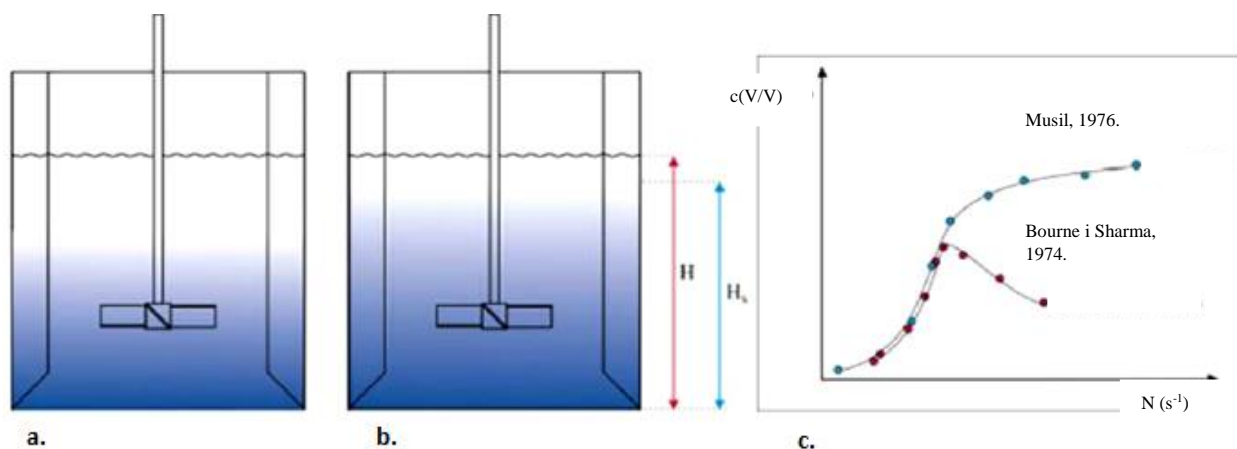
D – promjer miješala, m

g – gravitacijska konstanta, m/s²

$\Delta\rho$ - razlika gustoće čvrste i kapljevite tvari, kg/m³

s – Zwieteringova konstanta

Na *Slici 1.14.* Su prikazane metode određivanja kritične brzine miješanja, N_{JS} :

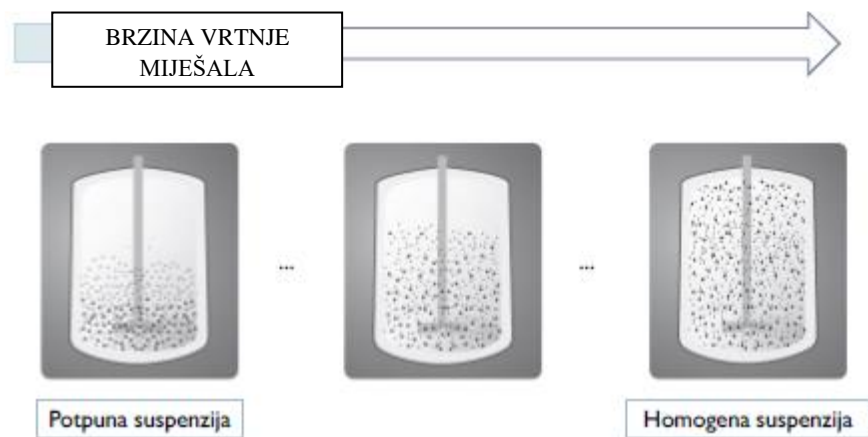


Slika 1.14. Određivanje kritične brzine miješanja; a. Kriterij "1s" ili "2s"

b. Kriterij $0.9 H$; c. Koncentracijska metoda²¹

Homogena suspenzija podrazumijeva jednoliku koncentraciju i raspodjelu veličine čestica u cijelom volumenu kapljevine. Daljne povećanje broja okretaja miješala neće poboljšati raspodjelu čvrste faze. U praksi je teško postići potpunu, stopostotnu, ujednačenost suspenzije zbog sloja kapljevine uz površinu gdje je koncentracija čvrste faze niža zbog male aksijalne brzine u ovom dijelu kapljevine. Homogena suspenzija najčešće je potrebna u procesima gdje se zahtijeva reprezentativan uzorak ili jednolika koncentracija.

Na *Slici 1.15.* je prikazana ovisnost stanja suspenzije o brzini vrtnje miješala, N .



Slika 1.15. Ovisnost stanja suspenzije o brzini vrtnje miješala²⁰

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI I INSTRUMENTI

2.1.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu korišteni su materijali:

* **Zeolit: 13 X (NaX)**

- Proizvođač: Sigma Aldrich

- odnos Si/Al = 1,23

- veličina čestica: 0,071-0,09mm

* **Cu(NO₃)₂·3H₂O p.a.**

- Proizvođač: Kemika

2.1.2. Instrumenti i aparatura

U radu su korišteni:

- Kotlasti reaktor



- *Slika 2.1. Kotlasti reaktor*



Slika 2.2. Centrifuga

- UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBDA 25

-



Slika 2.3. Spektrofotometar

Uređaj za eksperimentalno praćenje ionske izmjene prikazan je na *Slici 2.1.*. Sastoji se od kotlastog reaktora uronjenog u termostat koji omogućava izotermne uvjete provedbe ionske izmjene. Miješalo je postavljeno na pokretnu osovinu, koja omogućava reguliranje udaljenosti miješala od dna posude. Unutar posude postavljena su četiri razbijala vira a cijela miješalica je dizajnirana prema standardu. Regulacija temperature riješena je kontaktnim termometrom. Točnost termostata provjerena je na 27 °C (300 K).

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

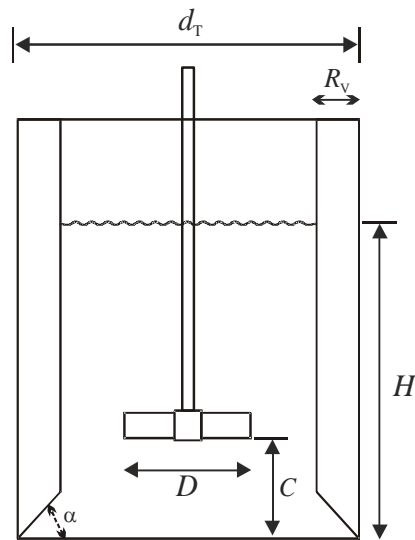
2.1.3. Postupak rada

Kinetička ispitivanja su provedena na sustavu bakar-zeolit NaX mjereći brzinu kojom se smanjuje koncentracija bakrovih iona u otopini. Otopina bakra koncentracije 6,9950 mmol/L pripravljena je otapanjem bakrovog(II) nitrata u destiliranoj vodi.

Ispitivanja su vršena na način da se 2,14 dm³ otopine bakrovog(II) nitrata, 6,9950 mmol/L, miješa sa zeolitom NaX.

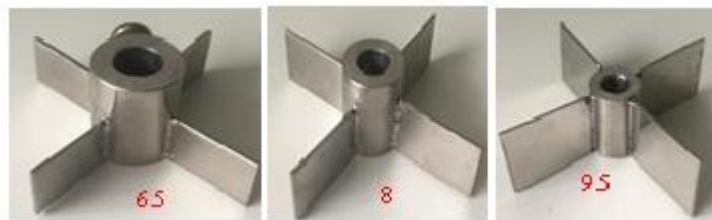
U određenim vremenskim intervalima uzimaju se uzorci volumena 0.0015 dm³ koji se filtriraju, da bi se koncentracija bakrovih(II) iona u filtratu mogla odrediti UV/Vis spektrofotometrom.

Osnovne karakteristike šaržnog reaktora prikazane su na *Slici 2.4.* Promjer reaktora iznosio je 0,14 m. S unutarnje strane reaktorske posude smještena su četiri razbijala virova standardnih dimenzija (B=1/10T) postavljena pod kutom od 90° u odnosu na stjenku. Razbijala virova u neposrednoj blizini dna posude izvedena su pod kutom od 45 °C, čime se nastojalo pospješiti cirkulaciju kapljevine u posudi tj. spriječiti stvaranje "mrtvih zona". Udaljenost miješala od dna, c , iznosila je 1/3 visine stupca kapljevine, H . Miješanje u sustavu regulirano je miješalicom tipa Heidolph RZR 2021. Stakleni reaktor se nalazi u termostatskoj kupelji u kojem se temperatura od 300 K održavala stalnom korištenjem termostata.



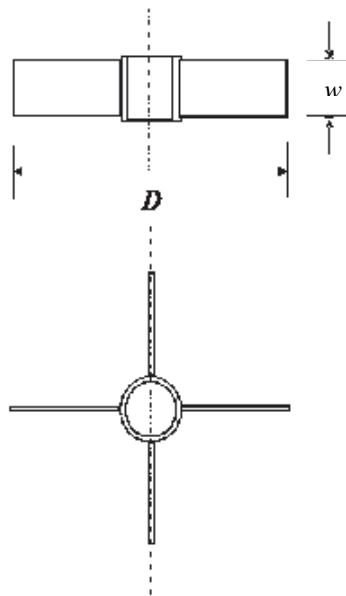
Slika 2.4. Osnovne geometrijske karakteristike šaržnog reaktora

Postupak suspendiranja čestica zeolita provodio se uz uporabu radialnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice (tzv. SBT miješalo). U cilju ispitivanja utjecaja promjera miješanja na postupak suspendiranja tijekom rada korišteno je miješalo triju različitih promjera pri čemu je omjer promjera miješala i promjera reaktora (D/d_T) iznosio 0,46; 0,57; 0,68.



Slika 2.5. SBT miješalo

Geometrijske karakteristike upotrijebljenog tipa miješala su prikazane na *Slici 2.6.*



Slika 2.6. Geometrijske karakteristike radialnog turbinskog miješala s četiri ravne lopatice (tzv. SBT miješalo).

Brzine vrtnje korištenih miješala za sve korištene mase zeolita prikazane su u *Tablici 2.1*. Ove brzine određene su u preliminarnim ispitivanjima u kojima je za svaki promjer SBT miješala određena brzina vrtnje potrebna za postizanje stanja potpune suspenzije zadanih masa zeolita. Stanje potpune suspenzije zadano je Zwieteringovim vizualnim kriterijem, prema kojem je ono postignuto pri brzini vrtnje pri kojoj se ni jedna čestica zeolita nije zadržavala na dnu posude duže od 1s.

Tablica 2.1. Brzine vrtnje miješala za korištene mase zeolita

Masa zeolita, g	Brzina vrtnje miješala, okr/min		
10.5	240	167	113
13.125	262	185	115
15.75	273	188	117
18.375	277	191	118

2.1.4. Eksperimentalni podaci

Svi dobiveni eksperimentalni podaci navedeni su u sljedećim tablicama, posebno za svaki promjer miješala.

Miješalo promjera 6,5 cm

Tablica 2.2. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 240 okr/min za početnu koncentraciju $6,9950 \text{ mmol/dm}^3$ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 10,5 g

t (min)	c_t (mmol dm^{-3})	q_t (mmol g^{-1})
0	6.9950	0
0.75	2.4757	0.904
2	1.5989	1.079
4	1.0857	1.182
7	0.9338	1.212
11	0.7572	1.248
15	0.6815	1.263
22	0.5642	1.286
30	0.5420	1.291

Tablica 2.3.. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 262 okr/min za početnu koncentraciju $6,9950 \text{ mmol/dm}^3$ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 13,125 g

t (min)	c_t (mmol dm^{-3})	q_t (mmol g^{-1})
0	6.9950	0
0.75	1.4364	0.889
2	0.9102	0.974
4	0.7845	0.994
7	0.4697	1.044
11	0.3642	1.061
15	0.2460	1.08
22	0.2263	1.083
30	0.2054	1.086

Tablica 2.4. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 273 okr/min za početnu koncentraciju 6,9950 mmol/dm³ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 15,75 g.

t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	6.9950	0
0.75	0.4462	0.873
2	0.3537	0.886
4	0.2241	0.903
7	0.2151	0.904
11	0.1886	0.908
15	0.1203	0.917
22	0.1104	0.918
30	0.1102	0.918

Tablica 2.5. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 277 okr/min za početnu koncentraciju 6,9950 mmol/dm³ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 18,375 g.

t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	6.9950	0
0.75	0.3940	0.754
2	0.2621	0.769
4	0.1920	0.777
7	0.1751	0.779
11	0.1492	0.782
15	0.1203	0.786
22	0.1026	0.788
30	0.0899	0.789

Miješalo promjera 8 cm:

Tablica 2.6. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 167 okr/min za početnu koncentraciju 7,1891 mmol/dm³ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 10,5 g.

t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	7.1891	0
0.75	2.1314	1.012
2	1.3904	1.16
4	1.2723	1.183
7	0.8979	1.258
11	0.8554	1.267
15	0.6705	1.304
22	0.6081	1.316
30	0.5552	1.327

Tablica 2.7. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 185 okr/min za početnu koncentraciju 7,1891 mmol/dm³ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 13,125 g.

t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	7.1891	0
0.75	1.1163	0.972
2	0.7127	1.036
4	0.5520	1.067
7	0.4832	1.073
11	0.4216	1.083
15	0.2849	1.105
22	0.2516	1.11
30	0.2157	1.116

Tablica 2.8. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 188 okr/min za početnu koncentraciju 7,1891 mmol/dm³ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 15,75 g.

t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	7.1891	0
0.75	0.5203	0.889
2	0.3341	0.914
4	0.2325	0.928
7	0.2202	0.929
11	0.1768	0.935
15	0.1043	0.945
22	0.1017	0.945
30	0.1012	0.945

Tablica 2.9. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 191 okr/min za početnu koncentraciju 7,0891 mmol/dm³ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 18,375 g.

t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	7.0891	0
0.75	0.3051	0.775
2	0.2930	0.777
4	0.1777	0.790
7	0.1329	0.795
11	0.1085	0.798
15	0.0991	0.799
22	0.0977	0.799
30	0.0975	0.799

Miješalo promjera 9.5 cm

Tablica 2.10. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 113 okr/min za početnu koncentraciju $7,1891 \text{ mmol/dm}^3$ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 10,5 g.

t (min)	c_t (mmol dm^{-3})	q_t (mmol g^{-1})
0	7.1891	0
0.75	2.3373	0.97
2	1.5399	1.13
4	1.0921	1.219
7	0.9419	1.249
11	0.8630	1.265
15	0.5511	1.328
22	0.4937	1.339
30	0.4823	1.341

Tablica 2.11. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 115 okr/min za početnu koncentraciju $7,1891 \text{ mmol/dm}^3$ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 13,125 g.

t (min)	c_t (mmol dm^{-3})	q_t (mmol g^{-1})
0	7.1891	0
0.75	1.416	0.924
2	0.8	1.022
4	0.7159	1.036
7	0.6405	1.048
11	0.5077	1.069
15	0.4790	1.074
22	0.2818	1.105
30	0.2018	1.118

Tablica 2.12. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 117 okr/min za početnu koncentraciju 7,1891 mmol/dm³ na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 15,75 g.

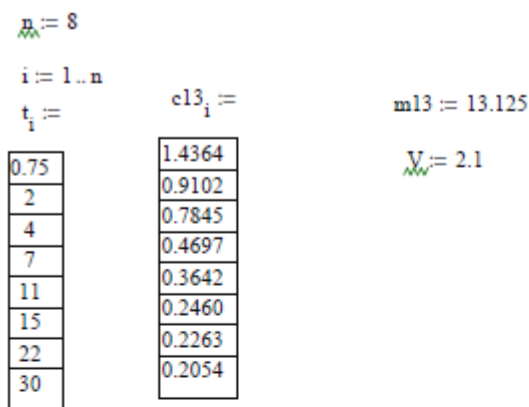
t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	7.1891	0
0.75	0.3713	0.909
2	0.3008	0.918
4	0.2866	0.920
7	0.2793	0.921
11	0.1625	0.937
15	0.1383	0.940
22	0.1110	0.944
30	0.0954	0.946

Tablica 2.13. Eksperimentalni podaci dobiveni pri 300 K i 118 okr/min za početnu koncentraciju 7,1891 mmol/dm na česticama veličine 0,071-0,09 mm, mase uzorka 18,375g.

t (min)	c _t (mmol dm ⁻³)	q _t (mmol g ⁻¹)
0	7.1891	0
0.75	0.2548	0.972
2	0.1814	0.801
4	0.1490	0.805
7	0.1381	0.806
11	0.1299	0.807
15	0.1188	0.819
22	0.0987	0.810
30	0.084	0.812

2.1.5. Obrada dobivenih eksperimentalnih podataka

Svi dobiveni eksperimentalni podaci su obrađeni matematičkim programskim paketom MATHCAD.



$$q13_i := \frac{(6.9950 - c13_i) \cdot V}{m13}$$

$q13_i =$

0.8894
0.9736
0.9937
1.044
1.0609
1.0798
1.083
1.0863

Slika 2.7. Obrada eksperimentalnih podataka

Na *Slici 2.7.* prikazan je dio obrade eksperimentalnih podataka u MATHCAD-u. Navedeni t_i i $c13_i$ predstavljaju eksperimentalne podatke dobivene u laboratoriju tj, vrijeme i koncentracija bakra u otopini u pripadajućem vremenu. Iz tih podataka računa se količina vezanog bakra po masi zeolita u trenutku t [q_t], prema sljedećem izrazu:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (2.1)$$

gdje je :

c_0 – početna koncentracija bakrovih iona u otopini, mmol/dm³

c_t – koncentracija bakrovih iona u otopini u trenutku t , mmol/dm³

V – volumen otopine, dm^3

m – masa zaolita, g.

Na koncu se ispituje prosječna apsolutna relativna pogreška (eng. *Average absolute relative deviation AARD*), odnosno računski se prikazuje u kojoj mjeri određeni kinetički model prati slaganje sa eksperimentalnim podacima. Pogreška je izračunata prema općoj formuli:

$$AARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{\text{eksp.}} - q_{\text{calc.}}}{q_{\text{eksp.}}} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

gdje je :

n – broj mjerenja

$q_{\text{eksp.}}$ – eksperimentalni podaci za količinu vezanog bakra po masi zeolita, mmol/g

$q_{\text{calc.}}$ – računski podaci za količinu vezanog bakra po masi zeolita, mmol/g

Na **Slici 2.9.** prikazan je primjer računanja AARD-a u ovom radu.

$$q_{\text{calc.}_i} := \frac{1}{b} \cdot \ln(1 + a \cdot b \cdot t_i)$$

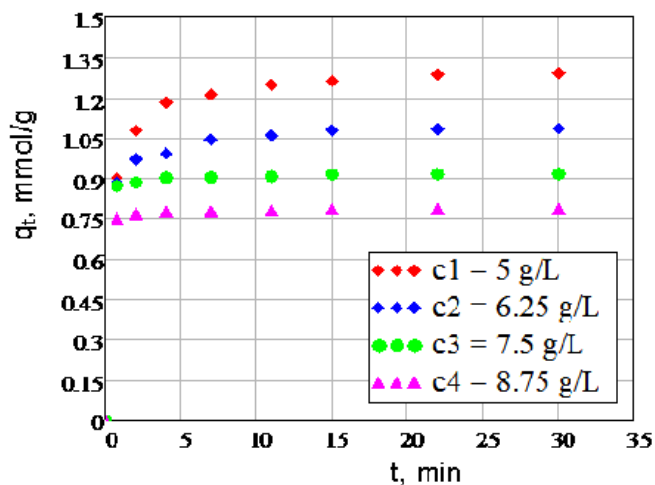
$$AARD := \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left[\left| \frac{(q_{13_i} - q_{\text{calc.}_i})}{q_{13_i}} \right| \cdot 100 \right]$$

$$AARD = 2.742$$

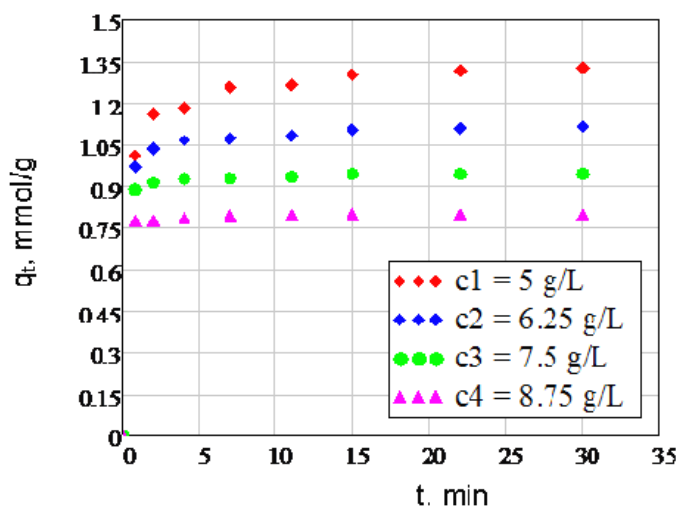
Slika 2.8. Primjer izračuna standardne pogreške za ispitivani kinetički model

3. REZULTATI I RASPRAVA

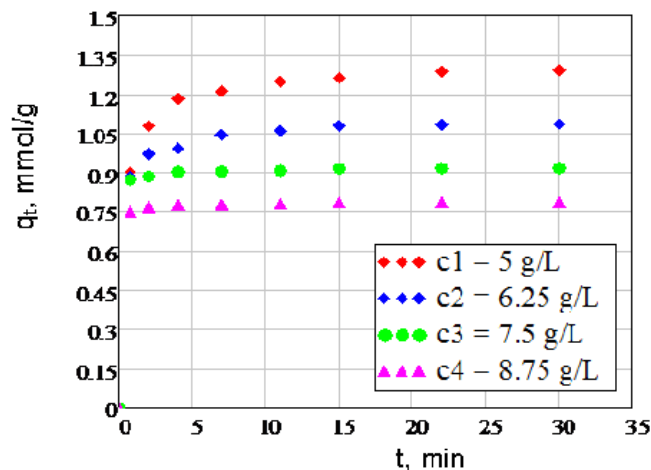
3.1. Utjecaj mase zeolita na izmjenu bakra na zeolitu NaX



Slika 3.1. Ovisnost količine uklonjenog metala o koncentraciji (uvjeti: 300 K, $d = 0,071-0,09$ mm) za miješalo promjera 6,5 cm



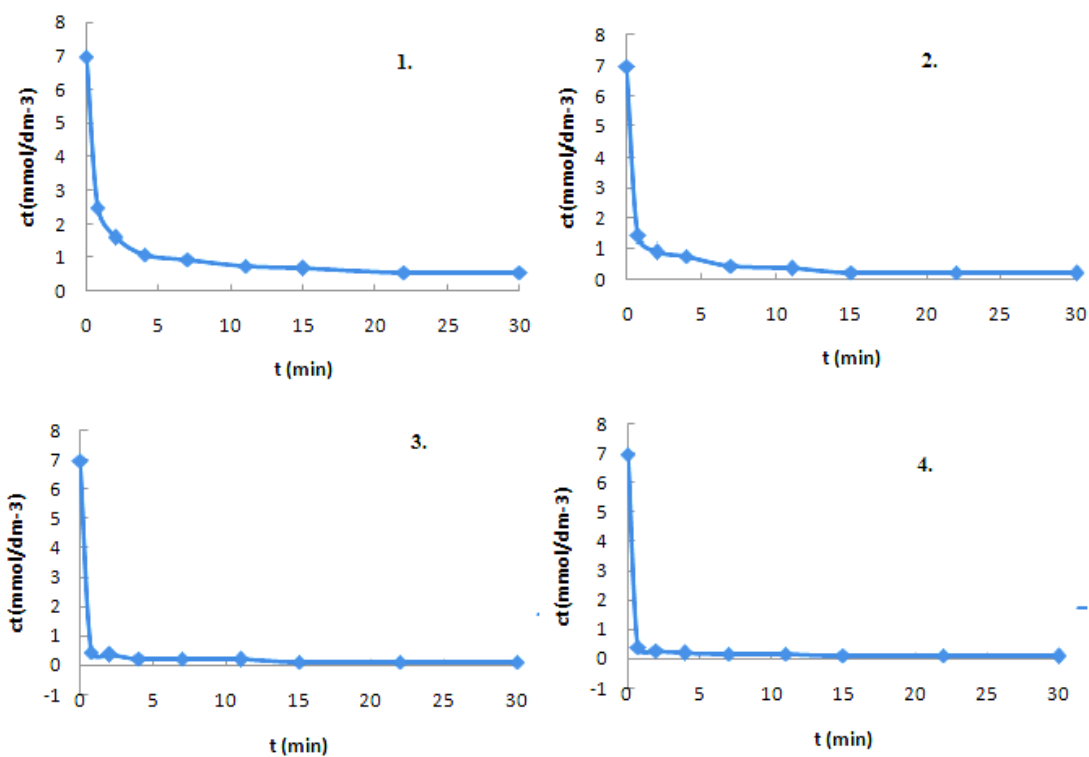
Slika 3.2. Ovisnost količine uklonjenog metala o koncentraciji (uvjeti: 300 K, $d = 0,071-0,09$ mm) za miješalo promjera 8,0 cm



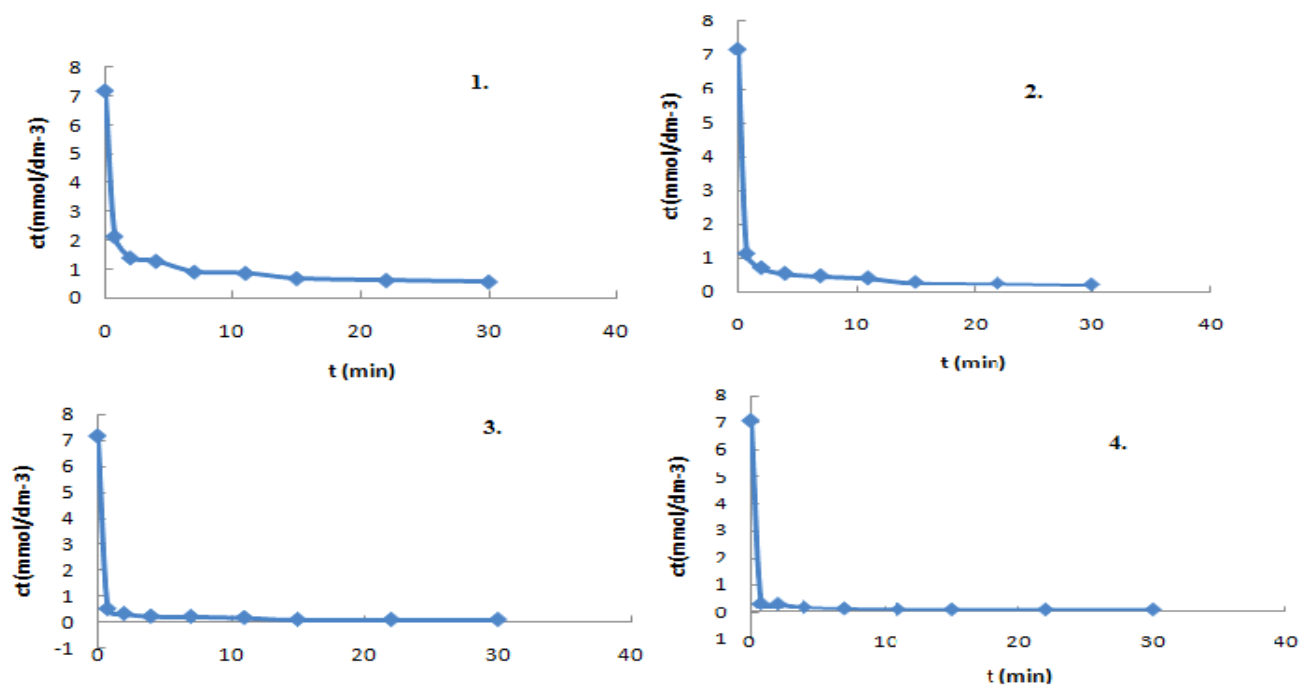
Slika 3.3. Ovisnost količine uklonjenog metala o koncentraciji (uvjeti: 300 K, $d = 0,071 - 0,09$ mm) za miješalo promjera 9,5 cm

Iz podataka sa slike može se pratiti utjecaj vremena kontakta na izmjenu bakra na zeolitu NaX. Na slici se vidi da za dane uvjete, vrijeme potrebno za uspostavu ravnoteže kao i kapacitet izmjene, rastu porastom početne koncentracije. Osim toga može se vidjeti da je izmjena bakra u početnom periodu brza, nakon čega nagli porast količine izmjenjenog bakra prelazi u postupan do uspostave ravnoteže. Promjene u brzini izmjene bakra mogu se objasniti kao posljedica duljine difuzijskog puta, ukoliko se pretpostavi da se izmjena odvija od površine čestice prema središtu. Također, smatra se da trenutačni broj slobodnih mjesta na kojima se vrši izmjena te vrijednosti koncentracijskog gradijenta također utječu na brzinu izmjene bakra. Osim toga, sa slike se vidi što je veća količina zeolita vezat će se manje bakra po masi zeolita.

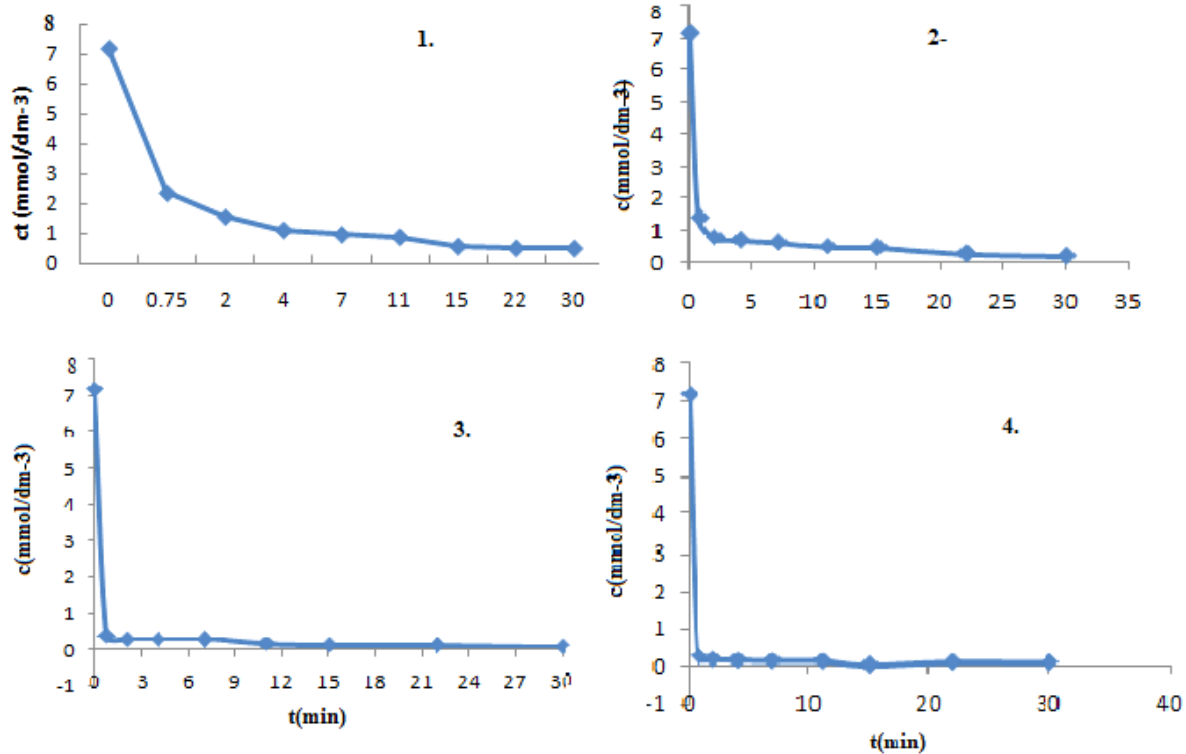
Na sljedećim slikama (**Slika 3.4.- Slika 3.6.**) vidimo ovisnost promjene koncentracije u ovisnosti s vremenom za korištene veličine miješala. Uočava se da se za svaki promjer miješala, vrijeme potrebno za uspostavu ravnoteže se smanjuje proporcionalno povećavanju mase zeolita u suspenziji. Na slikama je porast mase zeolita (10,5 g, 13,125 g, 15,75 g, 18,375 g) tijekom eksperimentalnog rada obilježen brojevima od 1 do 4.



Slika 3.4. Ovisnost koncentracije bakrovih iona u otopini u trenutku t za promjer miješala 6,5 cm



Slika 3.5. Ovisnost koncentracije bakrovih iona u otopini u trenutku t za promjer miješala 8,0 cm



Slika 3.6. Ovisnost koncentracije bakrovih iona u otopini u trenutku t za promjer miješala 9,5 cm

3.2. Analiza kinetičkih podataka

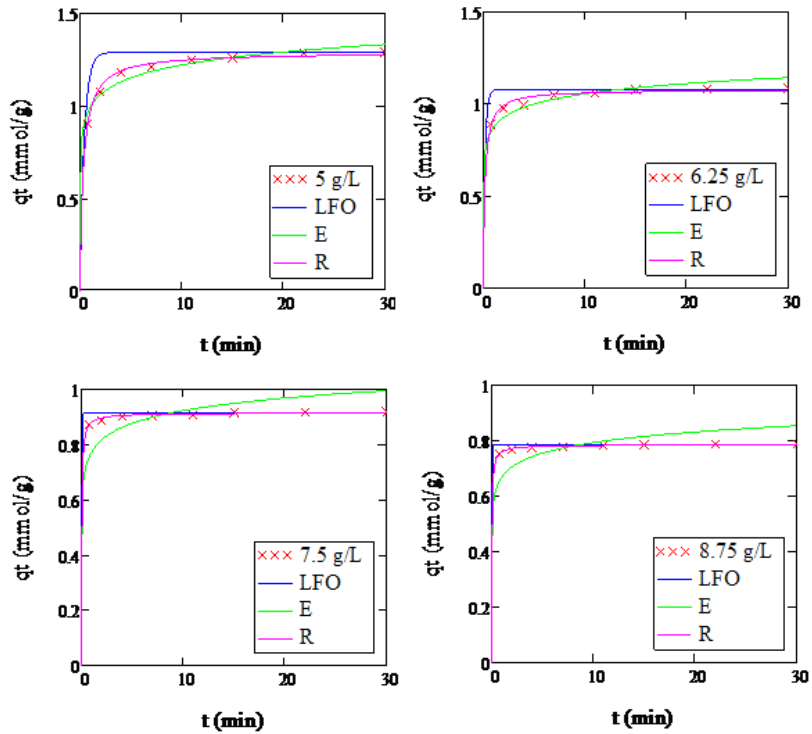
Kinetička analiza služi za pronalaženje kinetičkog modela koji će sa najvećom točnošću zadovoljiti eksperimentalne podatke.

Analiza kinetičkih podataka, dobivena u eksperimentalnom dijelu rada, provedena je metodom nelinearne regresije za tri različita kinetička modela:

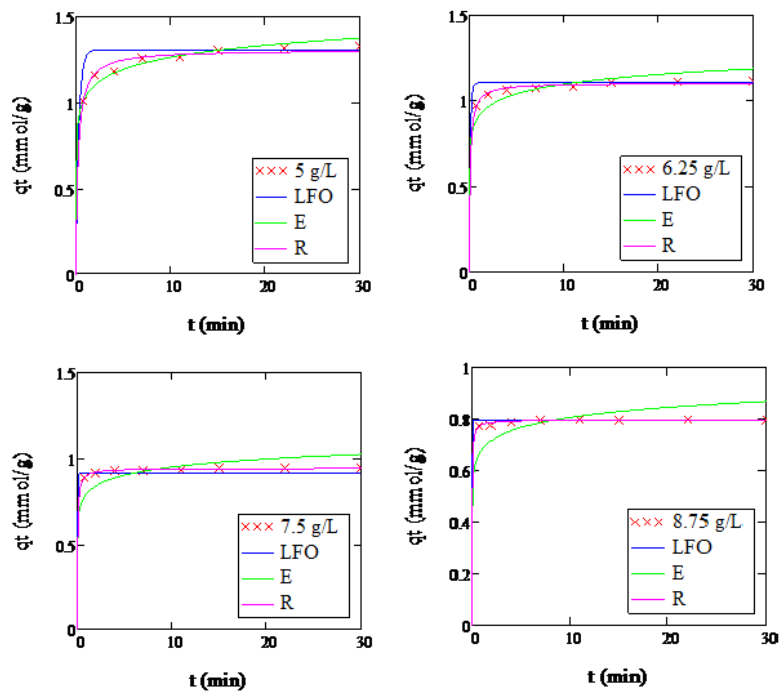
- Lagergrenova jednadžba pseudo – prvog reda (LFO)
- Elovichev model (E)
- Ritchiev model (R)

Kako bi se što bolje prikazala podudaranost eksperimentalnih rezultata sa pojednostavljenim modelima izračunata je i standardna pogreška (AARD). Uz pomoć izračunavanja AARD-a, može se računski prikazati koji kinetički model je najpodobniji za opis eksperimentalnih podataka. Da bi kinetički model pokazao slaganje, praktično se smatra da izračunati AARD mora biti u vrijednosti do 5 posto.

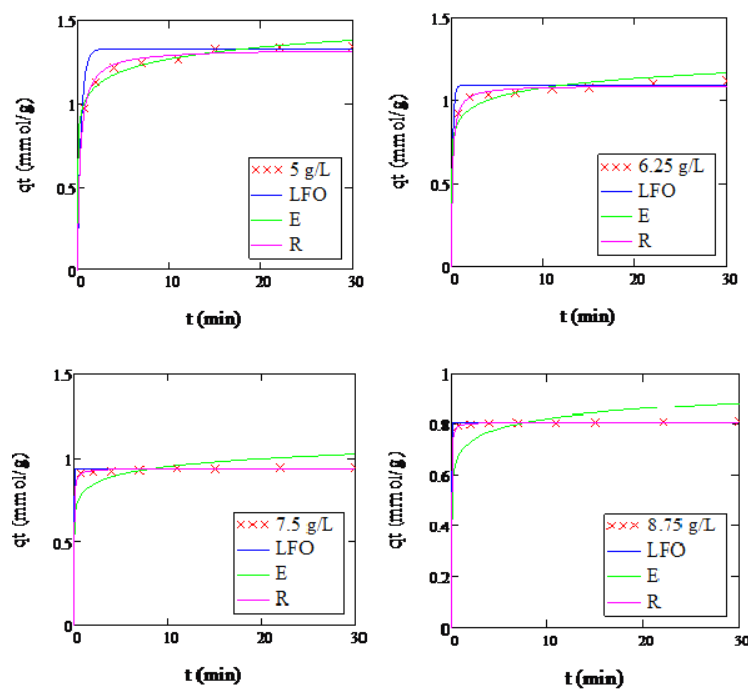
Na sljedećim slikama (*Slika 3.7.- Slika 3.9.*) je prikazana primjena Lagergrenove jednadžbe pseudo-prvog reda (LFO), Elovichevog (E) te Ritchievog (R) kinetičkog modela na eksperimentalnim rezultatima ovisno o promjeru miješala te koncentraciji.



Slika 3.7. Grafički prikaz količine uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t , za promjer miješala 6,5 cm te prikaz slaganja podataka s odabranim kinetičkim modelima.



Slika 3.8. Grafički prikaz količine uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t , za promjer miješala 8,0 cm te prikaz slaganja podataka s odabranim kinetičkim modelima.



Slika 3.9 . Grafički prikaz količine uklonjenog metala po masi zeolita u vremenu t , za promjer miješala 8,0 cm te prikaz slaganja podataka s odabranim kinetičkim modelima.

Napomena: Kod grafičke obrade podataka nije uzeta u obzir šezdeseta minuta eksperimentalnog dijela radi jasnije preglednosti. Podaci za šezdesetu minutu su isti kao i za tridesetu tj. mjerenja su se ustalila. Može se zaključiti dakle, da je nakon tridesete minute došlo do uspostave ravnotežnog stanja. Također, način označavanja na grafu, bez eksponenata i indeksa, je posljedica programa u kojem su rađeni proračuni.

U tablicama (*Tablica 3.1. – Tablica 3.3.*) su navedeni svi rezultati testiranja kinetičkih modela nelinearnom regresijom kao i parameter pogreške (*AARD*) posebno za svaki promjer miješala korištenog u eksperimentalnom dijelu.

Tablica 3.1. Rezultati testiranja kinetičkih modela na eksperimentalnim podacima za promjer miješala 6,5 cm

D= 6,5cm					
MODEL	PARAMETAR	c ₁ = 5.00 g/L	c ₂ = 6.25 g/L	c ₃ = 7.50 g/L	c ₄ = 8.75 g/l
<i>Lagergrenova jednadžba pseudo- prvog reda</i> [LFO]	q _e , mmol/g	1.290	1.077	0.914	0.786
	k ₁	2.276	5.284	27.747	37.814
	AARD	7.070	5.518	1.513	1.174
<i>Elovichev model</i> [E]	a	1.777×10 ³	4.098×10 ³	8.388×10 ³	9.829× 10 ³
	b	9.882	12.468	15.239	18.113
	AARD	2.562	2.742	5.868	5.974
<i>Ritchiev model</i>	q _e , mmol/g	1.290	1.077	0.914	0.786
	k ₂	2.935	5.692	25.358	29.726
	AARD	1.107	1.539	0.581	0.322

Tablica 3.2. Rezultati testiranja kinetičkih modela na eksperimentalnim podacima za promjer miješala 8,0 cm

D=8,0 cm					
MODEL	PARAMETAR	c ₁ = 5.00 g/L	c ₂ = 6.25 g/L	c ₃ = 7.50 g/L	c ₄ = 8.75 g/L
<i>Lagergrenova jednadžba pseudo- prvog reda</i> [LFO]	q _e , mmol/g	1.309	1.103	0.916	0.798
	k ₁	3.193	8.302	22.224	48.357
	AARD	6.321	3.775	2.138	0.933
<i>Elovichev model</i> [E]	a	2.746×10 ³	5.576×10 ³	8.028×10 ³	9.869× 10 ³
	b	9.891	12.260	14.734	17.797
	AARD	1.965	4.398	5.749	6.093
<i>Ritchiev model</i>	q _e , mmol/g	1.309	1.103	0.942	0.798
	k ₂	4.180	9.161	20.977	38.573
	AARD	1.715	1.066	0.504	0.409

Tablica 3.3. Rezultati testiranja kinetičkih modela na eksperimentalnim podacima za promjer miješala 9,5cm

D=9,5 cm					
MODEL	PARAMETAR	c ₁ = 5.00 g/L	c ₂ = 6.25 g/L	c ₃ = 7.50 g/L	c ₄ = 8.75 g/L
<i>Lagergrenova jednadžba pseudo- prvog reda</i> [LFO]	q _e , mmol/g k ₁ AARD	1.33 2.481 6.871	1.092 6.406 5.138	0.939 37.371 1.272	0.809 73.471 0.621
<i>Elovichev model [E]</i>	a b AARD	2.412×10 ³ 9.743 2.108	4.819×10 ³ 12.351 3.627	8.617×10 ³ 14.794 5.962	1.008×10 ³ 17.508 6.47
<i>Ritchiev model</i>	q _e , mmol/g k ₂ AARD	1.330 3.300 2.000	1.092 6.997 1.393	0.939 35.073 0.627	0.809 59.456 0.176

S obzirom na grafički prikaz slaganja modela s količinom uklonjenog metala u vremenu, te zaključne podatke slaganja u prethodnim tablicama, uočava se slabije podudaranje Lagergrenove jednadžbe pseudo prvog- reda s eksperimentalnim podacima. Općenito, Lagergrenov model pretpostavlja da se jedan ion natrija zamjenjuje sa jednim ionom bakra. Na osnovu dobivenih rezultata te rezultata prikazanih na grafu, tablicama te visokim iznosom AARD-a zaključuje se da je ovaj model neadekvatan za opis eksperimentalnih podataka izmjene bakra na zeolitu NaX.

Također, lošije slaganje eksperimentalnih podataka dobiveno je i kod njihove usporedbe sa Elovichevim modelom. U ovom slučaju, opravdanje se pronalazi u nepostojanju višeslojne sorpcije, jedne od glavnih pretpostavki Elovichevog modela. Naime, višeslojna sorpcija se na sintetskim zeolitima, za razliku od prirodnih, ne može odvijati zbog nepostojanja nečistoća.

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. Također, Ritchiev model pretpostavlja da je površina na kojoj se odvija reakcija heterogena.

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 najprihvatljiviji kinetički model pri temperaturi od 300 K.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivana je reakcija izmjene bakra na zeolitu NaX pri temperaturi od 300 K , na česticama veličine od 0,071 do 0,09 mm, pri različitim brzinama vrtnje, mijenanjem promjera miješala koje je potrebno za postizanje potpune suspenzije za različite mase zeolita. kako bi se utvrdio značaj promjene navedenih parametara na brzinu izmjene.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da:

- vrijeme potrebno za uspostavu ravnoteže se smanjuje korištenjem miješala većeg promjera te povećavanjem brzine miješanja,
- kapacitet ionske izmjene raste s porastom veličine miješala, ali se smanjuje porastom količine zeolita u suspenziji,
- izmjena bakra u početnom periodu je brza, nakon čega porast količine izmijenjenog bakra prelazi u postupan do uspostave ravnoteže,
- reakcija izmjene bakra na zeolitu NaX je reakcija drugog reda, s obzirom da je dobiveno prihvatljivo slaganje eksperimentalnih rezultata s Ritchievim modelom koji pretpostavlja da se jedan ion bakra zamjenjuje s dva iona natrija.

5. LITERATURA

1. [http://web.chemistry.gatech.edu/wilkinson/class_notes/ CHEM 3111 6170/introduction to zeolites](http://web.chemistry.gatech.edu/wilkinson/class_notes/CHEM_3111_6170/introduction_to_zeolites) (15.09.2017.)
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite> (10.09.2017.)
3. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan- Stefanović*, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u koloni polutanta grafičke industrije, *Kem.- Ind.* **53** (2004) 449- 458.
4. <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html> (10.09.2017.)
5. *T. Kovačević, B. Andričić*, Kataliza , Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, listopad (2010.)
6. <http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml> (12.09.2017.)
7. *M. Trgo*, Doktorska disertacija, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu, (2003.)
8. *J. Hagen*, Industrial catalysis: a practical approach, Wiley, New York, (1999.)
9. *J. Weitkamp*, Zeolites and Catalysis, Solid state ionics **131** (2000) 175.
10. <http://www.iza-structure.org/databases> (16.09.2017.)
11. *R. Schenkel*, Dissertation, Technischen Universität München, 2004.
12. <http://www.ssj.org/ejsnt/duan-small.jpg> (20.09.2017.)
13. *A. A. Augustine, B. D. Orike, A. D. Edidiong*, Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava, *EJEAFCh* **6** (2007) 2221.
14. *K. Athanasiadis*, Dissertation, Technischen Universität München, (2005.)
15. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga, Zagreb, (1987.)
16. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cu/index.html#OPCENITO> (20.09.2017.)
17. <http://www.periodni.com/hr/cu.html> (20.09.2017.)
18. *M. Hraste*, Mehaničko procesno inženjerstvo, Hins, Zagreb (2003.)
19. *S. Rozgaj*, Tehnološke operacije; Zajednica kemijsko – tehnoloških i rudarsko – geoloških naftnih organizacija udruženog rada usmjerenog obrazovanja SR Hrvatske, Zagreb, 1990.
20. *G. Matijašić*, Jedinične operacije u Ekoinženjerstvu, Fakultet kemijske tehnologije i inženjerstva Zagreb, 2016.
21. <http://www.kemijskoinzenjerstvo.wixsite.com/zki15/mehanike-i-toplinske-operacije>(27.09.2017.)