Optimizacija veličine i brzine okretaja SBT miješala za uklanjanje bakra iz otopine

Marić, Vlatka

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:192654

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

OPTIMIZACIJA VELIČINE I BRZINE OKRETAJA SBT MIJEŠALA ZA UKLANJANJE BAKRA IZ OTOPINE

ZAVRŠNI RAD

VLATKA MARIĆ

Matični broj: 886

Split, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

OPTIMIZACIJA VELIČINE I BRZINE OKRETAJA SBT MIJEŠALA ZA UKLANJANJE BAKRA IZ OTOPINE

ZAVRŠNI RAD

VLATKA MARIĆ

Matični broj: 886

Split, srpanj 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

OPTIMIZATIONOF SBT IMPELLERSIZE AND SPEED FOR COPPER REMOVAL FROM SOLUTIONS

BACHELOR THESIS

VLATKA MARIĆ

Parent number: 886

Split, July 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović

OPTIMIZACIJA VELIČINE I BRZINE OKRETAJA SBT MIJEŠALA ZA UKLANJANJE BAKRA IZ OTOPINE

Vlatka Marić, 886

Sažetak: U ovom radu je ispitan utjecaj četiri parametra na ionsku izmjenu bakra iz vodene otopine bakrova(II) sulfata na sintetskom zeolitu NaX u neprotočnom kotlastom reaktoru. Eksperimenti su planirani prema Taguchijevoj L9 ortogonalnoj matrici. Ispitivan je utjecaj veličine SBT miješala, brzine miješanja, vremena trajanja eksperimenta te veličine čestica zeolita NaX. Kako bi se pronašli optimalni uvjeti za vezanje maksimalne količine bakra na zeolitu NaX korištena je Taguchijeva analiza odnosno više-je-bolje pristup. Primijenjena metoda pokazala je da se maksimalno vezanje postiže kada se koristi miješalo od 8cm, brzina miješanja od 127 okretaja/min, vrijeme od 30 minuta te veličina čestica NaX zeolita od 50 do 71 μm. Osim što se ovom metodom mogu naći optimalni uvjeti ista omogućuje i definiranje utjecaja testnih parametara na proces, pri čemu je utvrđeno da najveći utjecaj na vezanje bakrovih iona na sintetskom zeolitu ima veličina čestica zeolita koju slijedi veličina SBT miješala, vrijeme te brzina miješanja. Osim Taguchijeve analize provedeno je i ispitivanje kinetike ionske izmjene s tim da je kinetika praćena pri optimalnim uvjetima prema Taguchijevoj analizi. Analizom eksperimentalnih rezultata utvrđeno je da je proces izmjene iona brz u početnom periodu nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Kinetičkom analizom utvrđeno je da jednako dobro slaganje pokazuju i Ritchiev i Blanchardov model.

Ključne riječi: zeolit NaX, Taguchijeva metoda, ionska izmjena

Rad sadrži: 36 stranica, 12 slika, 7 tablica, 26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. dr.sc. Mario Nikola Mužek, zn.sur.	član
3.izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović	član-mentor

Datum obrane: 13. srpnja 2017.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduate study of Chemical Technology

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. XXI.
Mentor: Ph. D. Sandra Svilović, associate professor
Technical assistance:

OPTIMIZATION OF SBT IMPELLER SIZE AND SPEED FOR COPPER REMOVAL FROM SOLUTIONS

Vlatka Marić, 886

Abstract: In this work the influence of four parameters on ion exchange of copper ions from aqueous solutions of copper(II) sulphate on synthetic zeolite NaX in a batch reactor was investigated. Experiments were planned according to Taguchi's L9ortogonal matrix. The impact of SBT impeller size and speed, duration of experiment and particle size of zeolite NaX was investigated. Applied method, lager-is-better approach, has shown that the optimal copper exchange is at impeller size of 8 cm, impeller speed of 127 rpm, for 30 minutes and at particle size of 50 to 71 μm. Besides the optimum experimental conditions this method allowes to define the influence of each process variable on process conducted. It was found that particle size of NaX zeolite has the most significant influence on removal of copper ions on synthetic zeolite and is followed by impeller size, time and impeller speed. Copper kinetics has been studied by monitoring the amount of copper ions exchanged over time at optimum conditions according to Taguchi's analysis. Analysis of experimental results found that the ion exchange process is fast in the initial period and then decreases till equilibrium is reached. The kinetic analysis has found that both model used, Ritchie and Blanchard, show the same fit with experimental data.

Keywords: zeolite NaX, Taguchi method, ion exchange

Thesis contains: 36 pages, 12 figures, 7 tables and 26 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. LadislavVrsalović, associate professor	chair person
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek	member
3. Ph. D. Sandra Svilović, associate professor	supervisor

Defence date: 13 July 2017

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

Rad je izrađen na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu u Zavodu za kemijsko inženjerstvo pod nadzorom izv. prof. dr. sc. Sandre Svilović, u razdoblju od travnja do srpnja 2017. godine te je financiran sredstvima projekta HETMIX (8959).

Zahvala:

Želim se zahvaliti mojim roditeljima, obitelji, prijateljima i profesorima koji su me podržavali tijekom mog dosadašnjeg studiranja. Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof.dr. sc. Sandri Svilović koja je svojim znanjem i savjetima pomogla u izradi ovog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

- Postupkom mljevenja i prosijavanja pripremiti zeolit određene granulacije
- Pripremiti otopinu bakrova(II) sulfata
- Napraviti plan eksperimenta korištenjem Taguchijeve metode, koja omogućava ispitivanje utjecaja veličine SBT miješala, brzine miješanja, vremena trajanja eksperimenta te veličine čestica zeolita na količinu bakra koji će se vezati na zeolit
- Pronaći optimalne procesne parametre
- Izračunavanjem raspona definirati važnost svih ispitivanih procesnih parametara
- Analizirati eksperimentalne kinetičke podatke korištenjem Blanchardovog i Ritchievog modela

SAŽETAK

U ovom radu je ispitan utjecaj četiri parametra na ionsku izmjenu bakra iz vodene otopine bakrova(II) sulfata na sintetskom zeolitu NaX u neprotočnom kotlastom reaktoru. Eksperimenti su planirani prema Taguchijevoj L9 ortogonalnoj matrici. Ispitivan je utjecaj veličine SBT miješala, brzine miješanja, vremena trajanja eksperimenta te veličine čestica zeolita NaX. Kako bi se pronašli optimalni uvjeti za vezanje maksimalne količine bakra na zeolitu NaX korištena je Taguchijeva analiza odnosno više-je-bolje pristup. Primijenjena metoda pokazala je da se maksimalno vezanje postiže kada se koristi miješalo od 8 cm, brzina miješanja od 127 okretaja/min, vrijeme od 30 minuta te veličina čestica NaX zeolita od 50 do 71 μm. Osim što se ovom metodom mogu naći optimalni uvjeti ista omogućuje i definiranje utjecaja testnih parametara na proces, pri čemu je utvrđeno da najveći utjecaj na vezanje bakrovih iona na sintetskom zeolitu ima veličina čestica zeolita koju slijedi veličina SBT miješala, vrijeme te brzina miješanja. Osim Taguchijeve analize provedeno je i ispitivanje kinetike ionske izmjene s tim da je kinetika praćena pri optimalnim uvjetima prema Taguchijevoj analizi. Analizom eksperimentalnih rezultata utvrđeno je da je proces izmjene iona brz u početnom periodu nakon čega usporava do uspostave ravnoteže. Kinetičkom analizom utvrđeno je da jednako dobro slaganje pokazuju i Ritchiev i Blanchardov model**.**

Ključne riječi: zeolit NaX, Taguchijeva metoda, ionska izmjena

ABSTRACT

In this work the influence of four parameters on ion exchange of copper ions from aqueous solutions of copper (II) sulphate on synthetic zeolite NaX in a batch reactor was investigated. Experiments were planned according to Taguchi's L9 ortogonal matrix. The impact of SBT impeller size and speed, duration of experiment and particle size of zeolite NaX was investigated. Applied method, lager-is-better approach, has shown that the optimal copper exchange is at impeller size of 8 cm, impeller speed of 127 rpm, for 30 minutes and at particle size of 50 to 71 μm. Besides the optimum experimental conditions this method allowes to define the influence of each process variable on process conducted. It was found that particle size of NaX zeolite has the most significant influence on removal of copper ions on synthetic zeolite and is followed by impeller size, time and impeller speed. Copper kinetics has been studied by monitoring the amount of copper ions exchanged over time at optimum conditions according to Taguchi's analysis. Analysis of experimental results found that the ion exchange process is fast in the initial period and then decreases till equilibrium is reached. The kinetic analysis has found that both model used, Ritchie and Blanchard, show the same fit with experimental data.

Keywords: zeolite NaX, Taguchimethod, ion exchange

Sadržaj

UVOD 1

1.OPĆI DIO 2

1.1. ZEOLITI 3

1.1.1. Prirodni zeoliti 4

1.1.2. Sintetski zeoliti 4

1.2. STRUKTURA ZEOLITA 6

1.3. SVOJSTVA I PRIMJENA ZEOLITA 8

1.3.1. Primjena zeolita kao adsorbensa 9

1.3.2. Primjena zeolita kao heterogenih katalizatora 9

1.4. IONSKA IZMJENA 11

1.4.1. Zeoliti kao kationski ionski izmjenjivači 13

1.4.2. Kinetika ionske izmjene 13

1.5. TAGUCHIJEVA METODA 15

1.6. BAKAR 16

..... 16

1.7. MIJEŠANJE 16

2.EKSPERIMENTALNI DIO 3

2.1. MATERIJALI 20

2.2. INSTRUMENTI I APARATURA 21

2.3. PLANIRANJE EKSPERIMENTA 24

2.3.1. Taguchijeva metoda 24

2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA 26

3. REZULTATI I RASPRAVA 20

3.1. OPTIMIZACIJA PROCESA 28

3.2. ANALIZA KINETIČKIH PODATAKA 29

4. ZAKLJUČAK 28

5. LITERATURA 33

UVOD

Zeoliti su prirodni vulkanski minerali. Nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene.

Imaju raznovrsnu upotrebu npr. koriste se kao adsorbensi, u ionskoj izmjeni, u medicini, a mogu se između ostalog koristiti za pripremu katalizatora. Pri upotrebi zeolita za pripremu katalizatora potrebno je u zeolit ugraditi neki teški metal, kao što je bakar, da bi mu se poboljšala svojstva. Takav zeolit se koristi u različitim procesima kao što je npr. katalitička oksidacija fenola uz zeolitni katalizator Cu/Y-5.

Jedan od načina pripreme Cu/NaX katalizatora je ionska izmjena bakra iz vodene otopine bakrova (II) sulfata na zeolitu NaXstoga su u ovom radu ispitivani uvjeti koji omogućavaju što veću ionsku izmjenu primjenom Taguchijeve metode.

1.OPĆI DIO

1.1. ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani mikroporozni alumosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom, građeni od aluminijevih, silicijevih i kisikovih atoma u čijim se porama nalaze molekule vode.[1] Nastaju hidrotermalnom transformacijom vulkanskog stakla, hlađenjem lave u morskoj vodi. Prilikom erupcija vulkana, tekuća lava i gusti pepeo u kontaktu s morskom vodom, formirali su stvrdnutu alumosilikatnu lavu, iz koje se tisuće godina kasnije počeo formirati zeolit. Prvi zeolitni materijal, stilbit otkrio je davne 1756. godine švedski kemičar i minerolog Freiherr Axel Friedrick Cronstedt. Budući da je mineral za vrijeme grijanja u plamenu bubrio, nazvao ga je zeolit, što dolazi od grčkih riječi zein što znači „kipjeti“ i lithos što znači „stijena“.[2] Zeoliti zagrijavanjem postupno gube vodu, a u vlažnoj sredini mogu je ponovno primiti. Prije otkrića golemih naslaga zeolitnih stijena u mnogim dijelovima svijeta u 1950-im zeolite se smatralo običnim mineraloškim fenomenima. Do sada je sintetizirano više od 150 vrsta zeolita, a 50-ak ih se pojavljuje u prirodi.[3]



Slika 1. Zeolit[4]

1.1.1. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti nastali su nizom geokemijskih procesa, reagiranjem vulkanskih stijena i slojeva pepela s alkalijskim podzemnim vodama, pri temperaturama između 27˚C i 55˚C te pri pH vrijednostima od 9 do 10. Kemijski sastav im je raznolik i ovisan o nalazištu.[1] Varijacije temperature, geografskih lokacija i drugih uvjeta imali su utjecaj na dugotrajne kemijske reakcije između vulkanskog pepela, lave, vode i zraka, što je uvjetovalo brojne razlike u karakteristikama i sastavu različitih vrsta zeolita.[2] Prirodni zeoliti rijetko se pojavljuju kao čisti, a gotovo uvijek dolaze u pratnji drugih minerala poput kvarca, kvarcita, metala i drugih zeolita i zbog toga se ne mogu koristiti u tehnološkim procesima koji zahtijevaju visoku čistoću i homogenost primijenjenog zeolita.[1] Tehnologija koja se koristi za eksploataciju zeolita prilično je jednostavna (kopanje, mljevenje, prosijavanje, pakovanje), a time i ekonomski isplativa, što je svakako prednost ovih prirodnih minerala. Ležišta prirodnog zeolita su rasprostranjena širom svijeta: Amerika, Kuba, Japan, Sjeverna Koreja, Kina, Italija, Turska, Grčka, Danska, Češka, Bugarska, Mađarska, Srbija, Rusija, Armenija. U prirodi je pronađeno oko 50 zeolitnih minerala, a samo njih 6 je u većim količinama prisutno u sedimentnim naslagama, a to su klinoptilolit, habazit, mordenit, erionit, hojlandit i filipsit.[2]

Prirodni zeoliti su kristalni alumosilikati grupe IA i grupe IIA elemenata kao npr. Na^+, K^+, Mg^{2+} i Ca^{2+}. Loewenstein pravilo, kaže da su zeolitima samo Si-O-Si i Si-O-Al veze dozvoljene. Drugim riječima, veza Al-O-Al se ne događa u zeolitima i molarni omjer Si/Al je veći ili jednak 1.[5]

1.1.2. Sintetski zeoliti

Zeoliti nisu imali nikakvu značajnu komercijalnu upotrebu sve dok se nisu otkrili sintetski zeoliti. Barrerova sinteza mordenita 1948. na visokim temperaturama i tlaku najavila je doba sintetičkih zeolita. Od 1949. do ranih 1950-ih, Milton i Breck otkrili su komercijalno značajne zeolite A, X i Y. Ti zeoliti su sintetizirani iz lako dostupnih sirovina pri mnogo nižoj temperaturi i tlaku nego se to prethodno provodilo. Mnogi od novih sintetičkih zeolita imali su veću veličinu pora od većine poznatih prirodnih zeolita. Osim toga, mnogi su imali veći volumen pora, dajući veći kapacitet ionske

izmjene. U sintetskim zeolitima šupljine i kanali većinom su pravilno isprepleteni u obliku trodimenzionalnih sita, s otvorima koji približno odgovaraju veličini molekula; otud za sintetske zeolite naziv molekularna sita.[6]

Ovisno o željenim karakteristikama mogu se sintetizirati s različitim udjelima Si/Al (oni koji sadrže veći udio Si pokazuju izraženiju katalitičku aktivnost i veću hidrotermalnu stabilnost, dok oni s većim udjelom Al pokazuju bolja apsorpcijska svojstva prema polarnim molekulama te imaju veći kapacitet ionske izmjene).[7]

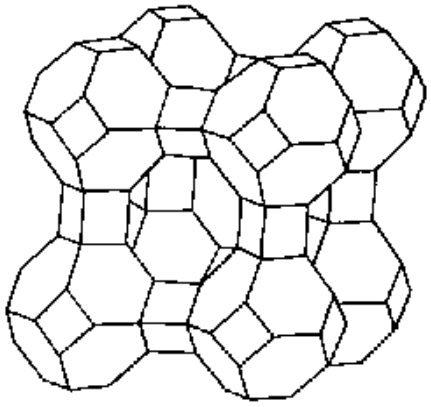
Sintetski zeoliti se dijele u dvije grupe. Prvu grupu čine zeoliti čiji se kemijski sastav podudara s kemijskim sastavom prirodnih zeolita. Oni imaju nizak omjer Si/Al koji je obično niži od 5. U drugu grupu spadaju zeoliti koji imaju omjer obično veći od 5. Postoji nekoliko vrsta sintetskih zeolita koji nastaju procesom kristalizacije SiO_2-Al_2O_3 gela u prisutstvu alkalijskih i organskih otapala. Svojstva produkta ovise o temperaturi, sastavu reakcijske smjese, reakcijskom vremenu i pH vrijednosti sustava.[5]

Najznačajniji sintetski zeoliti su :

a) Zeolit A: Linde tip A

Godine 1953. Linde Tip A zeolit je postao prvi sintetski zeolit koji je komercijaliziran kao adsorbent.[6] Zeolit A se priprema u Na-formi jer je Na^+ poželjan kation u sintezi. Unutarnje šupljine zeolita su dovoljno velike za izmjenu iona.

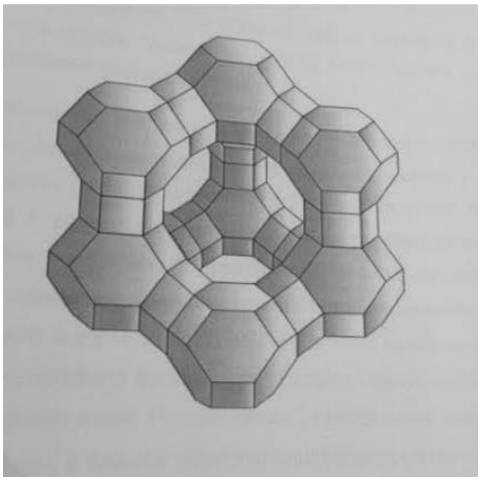
Najčešće se koristi u ionskoj izmjeni. Zeolit A ima sastav Na_2O, Al_2O_3, $2SiO_2 \cdot 4{,}5\ H_2O$, a formula mu glasi: $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$.[5]



Slika 2. Linde tip A[8]

b) Zeolit X i Y : FAU- tip strukture

Zeolit X, sintetski je oblik već poznatog u prirodi aluminosilikatnog minerala faujasita. Njegova trodimenzionalna mreža gradi se povezivanjem β- rešetki preko dvostrukog šesteročlanog prstena. Jedinična ćelija ovog zeolita sastoji se od 8 okruglih šupljina, 8 β- rešetki i 16 heksagonskih prizmi. Promjer okruglih šupljina iznosi 1,3 nm, a do njih se može doći kroz dvanaesteročlane prstenaste kanale promjera 0,74 nm.[5]



Slika 3. Linde tip X i Y (Zeolit X i Y)[9]

Kada je zeolit dostupan u komercijalnoj količini i u prirodnom i sintetskom obliku, tada njegova upotreba ovisi o karakteristikama procesa za koji se primjenjuje. Ako proces zahtjeva ravnomjernost i čistoću zeolita, tada će sintetski zeolit imati prednost u odnosu na prirodni iako ima veću cijenu, a ako ravnomjernost i čistoća nisu važni tada će niska cijena prirodnog zeolita pogodovati njegovoj upotrebi.[6]

1.2. STRUKTURA ZEOLITA

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati s karakterističnom strukturom šupljina koje se nazivaju kanalima. Kao i kod većine silikata, struktura zeolita se temelji na TO_4 tetraedrima koji se nazivaju primarne ili osnovne građevne jedinice, gdje T predstavlja aluminij ili silicij. Pomoću zajedničkog kisikovog atoma ti tetraedri su povezani u veće

sekundarne jedinice. Veće jedinice s tri do šest tetraedara, nazvane su sekundarnim građevnim jedinicama ili SBU.[10]

SBU je strukturna jedinica koja može sama ili u kombinaciji s drugom graditi cijelu mrežu. Najmanju sekundarnu strukturnu jedinicu zeolita čine tri prstena, ali rijetko se pojavljuje u zeolitima koji imaju oblik mreže. Najčešće se pojavljuje s četiri ili šest prstenova.[5] Različitim prostornim povezivanjem sekundarnih strukturnih jedinica nastaju tercijarne strukture odnosno poliedri. Karakteristično je pritom da su poliedri povezani tako da tvore kanale karakterističnih dimenzija tzv. kaveze.[10] Zeoliti se razlikuju po geometriji kanala. Ulazi u kanale zeolita su otvori (pore) normirani sa 6, 8, 10 ili 12 prstenova. Posljedica ovakvog povezivanja je postojanje strukturnih šupljina, međusobno povezanih kanalima točno određenog oblika i dimenzija, čiji je odnos površina presjeka karakterističan za svaku vrstu, tj. tip zeolita.
Postojanje prostornih šupljina omogućuje dva iznimno važna svojstva, a to su: ionska izmjena i reverzibilna dehidratacija.[5]

Al centar u tetraedru je koordinativno nezasićen, naboj mu je -1. Višak negativnog naboja Al u anionskom kosturu neutraliziraju kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, koji su pokretljivi i mogu se zamijeniti drugim kationima. Osim toga, unutrašnjost kanala može biti ispunjena i molekulama vode koja čini 10 do 25 % njihove mase. Kationska izmjena i reverzibilna dehidratacija zeolita moguća je bez razgradnje silikatnog skeleta pa se na tim svojstvima kao i na specifičnostima geometrije šupljina temelji primjena zeolita.[10]

Općenita empirijska formula zeolita može se opisati kao: [2]

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

M - količina izmjenjivih alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala naboja n

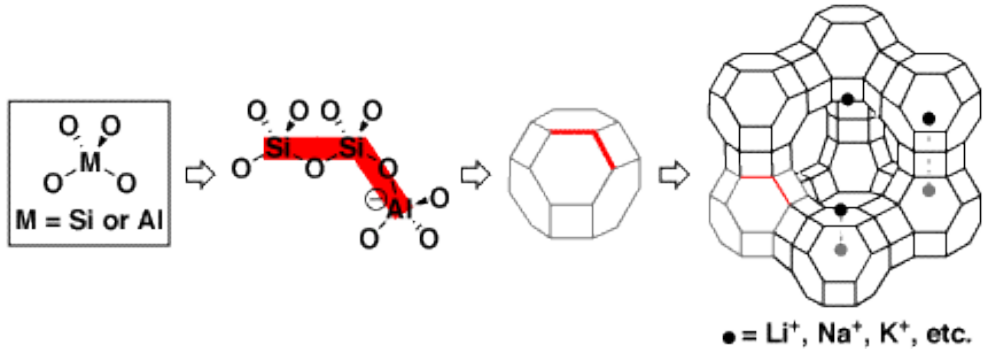
x- broj tetraedarskih koordiniranih iona aluminija po jediničnoj ćeliji

y - broj tetraedarskih koordiniranih iona silicija po jediničnoj ćeliji

w - količina molekula vode u šupljinama strukture

x/y - omjer Si/Al u zeolitu

Moguće je sintetizirati zeolitni materijal u širokom rasponu veličina i oblika pora. Struktura zeolita se može mijenjati ovisno o svojstvima materijala. Mogu se regenerirati, termički su stabilni i podesive kiselosti. Zeoliti se mogu sintetizirati u raznim Si/Al omjerima. Zeoliti s visokim udjelom Si su hidrofobni, a s niskim udjelom Si su hidrofilni. Hidrofilni zeoliti imaju mnogo slobodnih kationa i veliki afinitet prema polarnim molekulama.[3]



Slika 4. Struktura zeolita[11]

1.3. SVOJSTVA I PRIMJENA ZEOLITA

Primjena zeolita temelji se na četiri osnovna strukturna i fizikalno-kemijska svojstva:

- postojanje hidratiziranih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa koji imaju svojstvo ionske izmjene:

- zeoliti se primjenjuju u procesu mekšanja vode (uklanjanje Ca^{2+} ili Mg^{2+}), zbog sposobnosti izmjene Na^{+} iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina

- u sredstva za pranje se umjesto fosfata dodaju zeoliti čime se sprječava stvaranje kamenca na grijačima i mjestima gdje voda isparava

- zeoliti se primjenjuju kod obrade prirodnih i industrijskih otpadnih voda, gdje uklanjaju ione teških metala (Pb, Hg, Cd, Zn); za uklanjanje amonijaka iz vode za piće ali i kod obrade otpadnih voda nuklearnih postrojenja gdje se primjenjuju za uklanjanje radioaktivnih iona (Cs, U, Sr).

- postojanje strukturnih šupljina koje formiraju pore i kanale velike unutarnje specifične površine:

- zeoliti su vrlo dobri adsorbensi koji zbog svojih izuzetnih fizikalno-kemijskih svojstava te specifične strukture nalaze primjenu u poljoprivredi, uzgoju životinja, medicini, veterini, zaštiti okoliša, industrijskim primjenama i slično

-zeolit je vrlo dobar prirodni apsorbent te ima sposobnost upijanja, zadržavanja i postepenog oslobađanja tekućina i plinova. Zbog toga se obično koristi u poljoprivredi kao poboljšivač tla (zasićen dušikovim spojevima omogućuje održavanje stalne razine dušika u tlu).

- postojanje jakih kiselinskih mjesta u strukturi zeolita:

- omogućuje uporabu zeolita (uglavnom sintetskih) kao katalizatora u kemijskoj i petrokemijskoj industriji.

- sličnost u kemijskom sastavu s kompozitnim materijalima:

- omogućuje primjenu zeolita kao građevinskog materijala ili kao dodatak materijalima za poboljšavanje njihovih svojstava. Dodaci materijalima nazvani su pucolani, a ime su dobili po nalazištu zeolita u blizini grada Pozzuoli (Italija).[2]

1.3.1. Primjena zeolita kao adsorbensa

Dimenzije pora zeolita reda su veličine molekule. Zbog toga su zeoliti, i to uglavnom sintetski, visokoselektivni adsorbensi za molekule kojima promjer nije veći od promjera pora. Ubrajaju se u tzv. molekulska sita: trodimenzijska sita s otvorima reda veličine molekule koja selektivno odvajaju molekule na temelju njihovih različitih veličina.[3]

1.3.2. Primjena zeolita kao heterogenih katalizatora

Zeoliti su iznimno aktivni katalizatori. Katalitičko djelovanje zeolita temelji se na specifičnoj geometriji i kontrolirano ugrađenim kationima. Katalitički aktivna površina zeolita je unutrašnjost kanala, a katalitički aktivna mjesta su kiseli centri. Položaj

aktivnih centara u prostornoj rešetki zeolita određuje hoće li se oni ponašati kao Bronstedov ili Lewisov kiseli centar.

Prva upotreba zeolita kao katalizatora u industrijske svrhe se pojavljuje 1962. godine i to u procesima krekiranja i hidrokrekiranja. Upotreba zeolita kao katalizatora ima velike prednosti u primjeni pred ostalim, konvencionalnim katalizatorima:

- zeoliti imaju precizno definiran poredak SiO_4 i AlO_4^- tetraedara, što omogućava dobru ponovljivost u proizvodnji sintetskih zeolita
- imaju jednoličnost dimenzija pora
- velika unutrašnja površina kanala
- selektivnost prema obliku molekule
- kiseli su
- tijekom sinteze zeolita ili naknadnom ionskom izmjenom moguća je kontrolirana ugradnja kiselih centara u međukristalnu površinu
- imaju sposobnost ionske izmjene, što omogućava ugradnju katalitički aktivnih metalnih iona u zeolite
- imaju visoku toplinsku stabilnost
- nisu toksični i sigurni su za okoliš.

Najvažnija katalitička svojstva zeolita su selektivnost prema obliku molekule i kiselost.

Unutrašnjost kanala zeolita strogo je definirana i ovisi o sastavu i tipu zeolita. Kanali zeolita su propusni samo za molekule karakteristične geometrije, iz čega se može zaključiti da je određeni tip zeolita selektivan za određeni oblik molekule. Poznata su tri tipa selektivnosti zeolita prema obliku molekule:

1. Selektivnost prema obliku molekule reaktanta *(*eng. *reactant shape selectivity*)

U kanale zeolita mogu ući samo reaktanti čije molekule imaju oblik i veličinu koji odgovara promjeru pora zeolita, dok molekule sudionika u reakciji koje su veće od promjera pora ne mogu reagirati na katalitički aktivnim centrima. Na temelju toga, za određenu katalitičku reakciju uvijek se bira zeolit čiji promjer pora odgovara procijenjenom kinetičkom promjeru molekula reaktanta, tablica 1.

2. Selektivnost prema obliku molekula produkta (eng. *product shape selectivity*)

Paralelnim ili slijednim reakcijama na katalitički aktivnim centrima nastaju najmanje dva produkta različitih dimenzija. Iz kanala zeolita moći će izaći samo one molekule produkta koje imaju odgovarajuće dimenzije s obzirom na promjer pora zeolita. Ovaj tip selektivnosti može imati i neželjene posljedice. Formirane molekule veće od promjera pora koje ne mogu izaći iz kanala zeolita mogu se konvertirati u neželjene nusprodukte ili se koksirati te uzrokovati deaktivaciju katalizatora.

3. Selektivnost prema obliku molekule u prijelaznom stanju (*eng. restricted transition state shape selectivity*)

Ovaj oblik selektivnosti važan je za kemijske reakcije kod kojih produkt nastaje preko više mogućih prijelaznih stanja. Ovisno o promjeru pora, katalitičkom reakcijom na zeolitnom katalizatoru nastat će samo međuspojevi koji geometrijski odgovaraju dimenzijama pora zeolita.[10]

Tablica 1. Promjer nekih molekula i promjer pora zeolita[10]

Molekula	Kinetički promjer / nm	Zeolit	Promjer pora /nm
He	0.25	KA	0.30
NH_3	0.26	LiA	0.40
H_2O	0.28	NaA	0.41
N_2,SO_2	0.36	CaA	0.50
Propan	0.43	Erionit	0.38x0.52
n-heksan	0.49	ZSM-5	0.54x0.56/0.52x0.55

1.4. IONSKA IZMJENA

Ionski izmjenjivači su tvari netopljive u vodi, koje mogu biti prirodne ili umjetne tj. sintetske, a imaju sposobnost izmjene vlastitih iona s ionima iz otopine. Ionski izmjenjivači mogu vezati ione iz otopine, a otpuštati ekvivalentnu količinu vlastitih iona. Prirodni ionski izmjenjivači su zeoliti ili permutiti, dok su umjetni tj. sintetski ionski izmjenjivači najčešće organski dobiveni procesima polikondenzacije ili polimerizacije.[12]

Građu ionskih izmjenjivača čine osnovni kostur i aktivne grupe, koje određuju vrstu izmjene koja se odvija na točno određenim mjestima. U vodenoj otopini elektrolita aktivne grupe ionskih izmjenjivača disociraju. Ukoliko je aktivna grupa kiselog karaktera tada je kostur nabijen negativnim nabojem, a ako je grupa bazična onda je kostur pozitivno nabijen. Naboj kostura se poništava djelovanjem iona suprotnog naboja tzv. protuiona.[13]

Izmjenu metalnog iona na zeolitu možemo prikazati sljedećom ravnotežnom reakcijom:

$$mMe^{n+}_{(aq)} + nC^{m+}_{(z)} \leftrightarrow mMe^{n+}_{(z)} + nC^{m+}_{(aq)}$$

gdje je:

Me - metalni ion

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

n - valencija metalnog iona

m - valencija izmjenjivog kationa C

aq i z - odnose se na kapljevitu i zeolitnu fazu. [13]

Sve ionske izmjenjivače, bez obzira na vrstu u koju se klasificiraju, karakteriziraju neke zajedničke veličine:

- veličina zrna
- stupanj umreženja
- adsorpcija neutralnih soli
- sposobnost bubrenja
- kapacitet izmjene
- selektivnost
- brzina izmjene iona. [14]

1.4.1. Zeoliti kao kationski ionski izmjenjivači

Uz upotrebu organskih smola kao kationskih ionskih izmjenjivača, također je zabilježena sve češća upotreba zeolita, koji se ističu zbog otpornosti na temperaturnu i ionizacijsku radijaciju. Kationska izmjena može se prikazati reakcijom:

$2NaZ_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \leftrightarrow CuZ_{2(s)} + Na_2SO_{4(aq)}$

gdje je Z strukturna jedinica izmjenjivača.

U ovom slučaju, zeolit uklanja Cu^{2+} ione iz otopine i zamjenjuje ih s Na^+ ionima iz zeolita. U zeolitima do izmjene dolazi zbog aktivnih hidratiziranih kationa u kanalima zeolita. Za razliku od strukturnih atoma aluminija i silicija koji tvore kruti anionski 3D kostur, a koji su međusobno povezani kovalentnim vezama preko zajedničkih atoma kisika, kationi su s aluminosilikatnim kosturom vezani slabijim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Prijenos iona iz jedne faze u drugu uvjetovan je održavanjem elektroneutralnosti i reguliran je koncentracijom obiju faza te selektivnošću. Selektivnost zeolita za katione ne slijedi tipična pravila za ostale anorganske i organske izmjenjivače.

Svaki zeolit ima jedinstvenu strukturu što dovodi do neuobičajenih tipova kationskih selektivnosti. U slučaju zeolita s većim omjerom Si/Al, selektivnost ka slabim hidratiziranim kationima poput Cs^+, Rb^+, K^+ bitno ovisi o razlici entalpija hidratacije dvaju kationa, više nego o razlici elektrostatskih međudjelovanja kationa s kosturom jer preferiraju veće katione. Zeoliti s manjim omjerom Si/Al imaju sklonost za pokretljivije manje katione kao Li^+ i Na^+. Dokazano je da izostrukturni zeoliti s različitim Si/Al omjerima i različitim gustoćama naboja kostura mogu pokazivati različita kationska izmjenjivačka svojstva.[3]

1.4.2. Kinetika ionske izmjene

Tri su potencijalna stupnja koja mogu određivati brzinu reakcije:

- difuzija iona kroz laminarni sloj
- difuzija iona kroz česticu
- ionska izmjena.[15]

Sam proces ionske izmjene se opisuje izrazima za reakcije prvog ili drugog reda, a najčešće se koriste tzv. Lagergrenova jednažba pseudo-prvog reda, jednadžba pseudo-drugog reda, Elovichev model, Ritchiev model i Blanchardov model.

Ritchiev model [16]

Ritchiev model općenito se prikazuje kao:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(q_e - \theta)^2 \qquad (1.1)$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \qquad (1.1a)$$

gdje je :

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

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

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

Integriranjem izraza (1.1) uz rubne uvjete:

t=0 $\theta = 0$

t=t $\theta = \theta$

Jednadžba (1.1) ima rješenje:

$$q_t = q_e\left\{1 - \left[\frac{1}{1+k_2 t}\right]\right\} \qquad (1.2)$$

Blanchardov model [17]

Blanchardov model općenito se prikazuje kao:

$$-\frac{dn}{dt} = k_{2b}(n_0 - n)^2 \qquad (1.3)$$

gdje je :

n_o - kapacitet izmjene

k_{2b} - konstanta brzine za reakciju drugog reda (g/mmol min).

Integriranjem izraz (1.3) prelazi u :

$$\frac{1}{n_0 - n} - \alpha = k_{2b}t \qquad (1.4)$$

Uzimajući u obzir granične vrijednosti :

n=0

t=0

slijedi da je : $\alpha = \frac{1}{n_0}$

Uz gore navedene uvjete te prilagođavanjem uobičajeno korištenim simbolima, jednadžba (1.3) ima rješenje:[18]

$$q_t = \frac{{q_e}^2 k_{2b} t}{1 + q_e k_{2b} t} \qquad (1.5)$$

1.5. TAGUCHIJEVA METODA

Taguchijeva metoda je statistička metoda, često nazivana i metoda robustnog projektiranja, koju je razvio dr. Genichi Taguchi.[19] Dr. Taguchi je tijekom 1980-ih razvio metodu pronalaska optimalnih procesnih uvjeta u proizvodnji produkta visoke kvalitete. Procesi ovog tipa nazivaju se robusnim procesima budući da su neosjetljivi na šumove. Također 1940-ih godina Taguchi je radio na unaprjeđenju Fisherove starije statističke metode DOE (eng. *Desing of Experiments*) zbog primjene u proizvodnji.[20]

Taguchijeva metoda je svrhu pronašla u poboljšanju kvalitete proizvedenih dobara te je široko prihvaćena u svrhu optimizacije projektiranja varijabli što dovodi do značajnog sniženja cijene i vremena testiranja. Metoda koristi točno osmišljene i dizajnirane ortogonalne matrice koje se sastoje od procesnih parametara i njihovih razina varijacija radi optimizacije eksperimentalnih uvjeta.[21]

1.6. BAKAR



Atomski (redni) broj ▪	29
Relativna atomska masa ▪	63,546
Naziv na hrvatskom ▪	Bakar
Internacionalni naziv ▪	Cuprum
Oksidacijska stanja ▪	0, 1, [2], 3, 4
Talište / Vrelište (K) ▪	1356,6 / 2840
Elektronegativnost ▪	1,90 / 4,48 eV
Konfiguracija zadnje ljuske ▪	3d104s1
Element je ▪	Prijelazni element
Spada u grupu ▪	11 / Ib
Spada u skupinu ▪	Bakrova sk.

Elementarni bakar je metal sjajne svijetle crvene boje do crvenkastosmeđe specifično 'bakrene' boje, kubično plošno centrirane kristalne rešetke. Bakar je prijelazni metal i nije polimorfan.[3]Nakon srebra najbolji je vodič topline i elektriciteta, otporan prema koroziji, lako se prerađuje i stvara slitine. Duljim stajanjem potamni zbog stvaranja oksida, a pod utjecajem atmosferilija s vremenom se prevlači zaštitnom zelenom patinom (bazični karbonat ili sulfat). Nije topljiv u razrijeđenim kiselinama, ali ga dušična kiselina nagriza. Poznat je još iz prapovijesnih vremena. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. U prirodi je bakar u elementarnom stanju rijedak, raspršen u stijenama, najčešće kemijski čist ili s malo primjesa srebra i bizmuta.[22]

1.7. MIJEŠANJE

Miješanje je mehanička operacija koja se primjenjuje kada se u nekoj određenoj količini materijala želi uspostaviti ujednačenost u mehaničkom, kemijskom i termičkom smislu. Koristi se kada je potrebno:

- iz dvije ili više tvari napraviti smjesu s novim svojstvima
- ubrzati kemijska reakcija ili ubrzati otapanje čvrstih tijela

- zadržati krute čestice suspendirane ili kapljevite emulgirane u kapljevini
- ubrzati prijenos topline kroz stjenke posude itd.

Medij je savršeno pomiješan ako se u beskonačno malom volumenu smjese, komponente ravnomjerno rasporede i imaju jednake temperature. Miješanje se u kemijskom inženjerstvu dijeli na miješanje u jednofaznim sustavima i miješanje u višefaznim sustavima. U miješanje u jednofaznim sustavima spada homogenizacija mješljivih kapljevina te miješanje čvrstih čestica, dok u miješanje u višefaznim sustavima spada: miješanje nemješljivih kapljevina, miješanje čvrstih čestica u kapljevini, miješanje u sustavima plin/kapljevina i miješanje u trofaznim sustavima. Oblik, dimenzije i konfiguracija posude mogu znatno utjecati na izbor miješala te na uspješnost procesa miješanja.[23] Ono što olakšava sistematizaciju miješala u geometrijski slične serije je činjenica da postoje dva osnovna tipa strujanja kapljevina u posudi za miješanje, a to su aksijalno i radijalno.

Miješala za aksijalno strujanje (turbinsko miješalo s nagnutim lopaticama, propelersko miješalo) stvaraju tok usporedan s osovinom. Primjenjuju se npr. pri miješanju suspenzija. Stvaranje virova sprječava se ugradnjom tzv. razbijača virova u posudu za miješanje. Miješala za radijalno strujanje (turbinsko miješalo s ravnim lopaticama) usmjeravaju tok kapljevine ka stjenci posude za miješanje i primjenjuju se za miješanje kapljevina i u sustavu kapljevina/plin.[24]

Zbog velike raznolikosti materijala koji se miješaju, njihove žilavosti i raznolikosti svrhe miješanja za praksu su konstruirani brojni tipovi uređaja za miješanje. Ipak se sve miješalice mogu svrstati u tri temeljne skupine:

1. Miješalice za kapljevine
2. Miješalice za žilave i vrlo viskozne tvari
3. Miješalice za sipke, praškaste i granulirane čvrste tvari.

Za miješanje kapljevina koriste se miješalice sa:

a) propelerskim miješalima, za kapljevine niske viskoznosti, uzrokuju aksijalno strujanje
b) turbinskim miješalima, koriste se u širokom području viskoznosti i uzrokuju radijalno i tangencijalno strujanje
c) lopatastim miješalima, koriste se za materijale svih konzistencija.

NAZIV MIJEŠALA	OBLIK MIJEŠALA	TOK KAPLJEVINE
Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama		Radijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo s diskom i ravnim lopaticama (tzv. „Rushtonova turbina“)		Radijalan tok kapljevine
Propelersko miješalo		Aksijalan tok kapljevine
Turbinsko miješalo s lopaticama s nagibom		Radijalno-aksijalan tok kapljevine
Spiralno miješalo		Aksijalan tok kapljevine s izraženom tangencijalnom komponentom strujanja

Slika 5. Tipovi miješala[27]

2.EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U radu su korišteni sljedeći materijali :

Zeolit: 13X (NaX)

- Sigma Aldrich, proizvođač
- odnos Si/Al je 1,023

$CuSO_4x5H_2O$ p.a.

- Kemika, proizvođač

2.2. INSTRUMENTI I APARATURA

U radu su korišteni sljedeći instrumenti i aparatura:
-kotlasti reaktor (slika 6.)

- centrifuga Nuve NF 200 (slika 7.)

- UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBDA 25 (slika 8.).



Slika 6. Aparatura za provedbu ionske izmjene - kotlasti reaktor s termostatom i miješalicom



Slika 7. Centrifuga Nuve NF 200

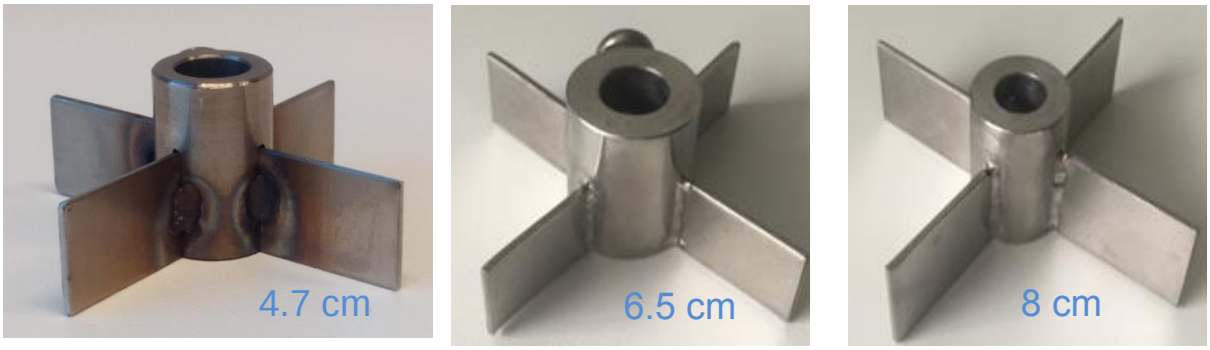


Slika 8. UV/VIS spektrofotometar PERKIN ELMER LAMBDA 25

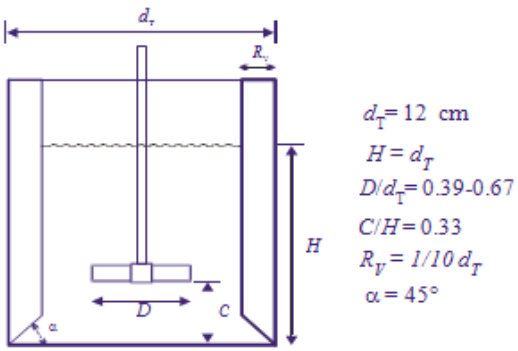
Miješala korištena u eksperimentu su SBT miješala odnosno turbinska miješala s ravnim lopaticama različitih veličina.

Tablica 2. Karakteristike miješala

TIP MIJEŠALA	Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama
ENGLESKI NAZIV	*Straight blade turbine*
KRATICA KORIŠTENA U RADU	SBT
TOK KAPLJEVINE U REAKTORU	Radijalan
BROJ LOPATICA MIJEŠALA	4
PROMJER MIJEŠALA D (m)	0.047; 0.065; 0.080
NAGIB LOPATICE MIJEŠALA U ODNOSU NA HORIZONTALNU OS, β	90˚
ŠIRINA LOPATICA MIJEŠALA, w	0.19D



Slika 9. Turbinsko miješalo s ravnim lopaticama



Slika 10. Značajke reaktora

2.3. PLANIRANJE EKSPERIMENTA

2.3.1. Taguchijeva metoda

Taguchijeva metoda primjenjuje ortogonalne matrice u svrhu eksperimentalnog projektiranja te signal - šum (S/N) omjer za procjenu kvalitete. Postoje tri tipa S/N omjera: manje je bolje, srednje je najbolje i više je bolje. U ovom radu eksperimenti su planirani prema Taguchijevoj L9ortogonalnoj matrici koja sadrži 9 redaka koji odgovaraju broju eksperimenata i 4 stupca koji odgovaraju procesnim parametrima. Plan eksperimenta je prikazan u Tablici 3 iz koje se može vidjeti da je ispitivan utjecaj četiri parametra.

Tablica 3. Taguchijev L9 dizajn eksperimenta

Eksperiment	**A**	**B**	**C**	**D**
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Odabir procesnih parametara važan je dio primjene Taguchijeve metode. U ovom radu, vrijeme, veličina čestica, veličina miješala i brzina miješanja izabrani su kao procesni parametri i proučavan je njihov utjecaj na količinu bakra koji se vezao na zeolit. Kao što se može vidjeti iz tablice 4, svaki od korištenih parametara imao je tri vrijednosti prikazane razinama 1, 2 i 3.

Tablica 4. Razine ispitivanih parametara

Parametar	Razina 1	Razina 2	Razina 3
SBT miješalo	4.7 cm	6.5 cm	8.00 cm
Brzina miješanja	90	127	200
Vrijeme	30 min	20 min	10 min
Veličina čestica	50-71 μm	90-100 μm	100-125 μm

U radu je korištena više je bolje karakteristika:

$$S/N_{LB} = -10\ \log\frac{\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{(q_t)_i}}{n} \qquad (2.1)$$

gdje S/N_{LB} predstavlja signal - šum omjer; indeks *LB* predstavlja više je bolje; *n* je broj ponavljanja u istim eksperimentalnim uvjetima i q_tj e rezultat mjerenja tj. količina bakra koja se vezala na zeolit.

Sljedeći korak Taguchijeve metode je računanje prosječnog S/N_{LB} omjera za svaki od procesnih parametara pri razini *i*,označen kao S/N_{FL}, kako bi se odredili optimalni uvjeti:

$$S/N_{FL} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{Fi}}\left[\left(S/N_{LB}\right)_i^F\right]_j}{n_{Fi}} \qquad (2.2)$$

gdje $\left(S/N_{LB}\right)_j^F$ predstavlja S/N_{LB} omjer za parametar F pri razini *i*, indeks *j* je j-to pojavljivanje *i*-te razine. Kod 9 ispitivanja, svaka od razina svih parametara pojavljuje se 3 puta.[26]

2.4. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Količina izmijenjenih bakrovih iona određena je suspendiranjem 5,0 g uzorka zeolita NaXu 1,3 L otopine bakrovih iona. Otopina bakra, za sve eksperimente,pripremljena je otapanjem 13,48272 g bakrova(II) sulfata u 13,5 L destilirane vode, a točna koncentracija otopine određena je analitički na UV/VIS spektrofotometru.

Suspenzija se miješala turbinskim miješalom sa ravnim lopaticama pri temperaturi od 27˚C. Pri provođenju eksperimenta mijenjana je veličina čestica zeolita, vrijeme trajanja eksperimenta, brzina miješanja te veličina SBT miješala. Ukupni broj provedenih eksperimenata iznosio je devet. Iz početnih i konačnih koncentracija bakrovih iona u otopini određena je količina bakrovih iona vezanih na zeolitu.

Količina bakra na zeolitu određena je iz razlike koncentracije bakra u otopini prije i poslije ionske izmjene:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \qquad (2.3)$$

gdje je c_0 - koncentracije otopine u trenutku t=0 (mmol/dm^3)

c_t - koncentracije otopine metala u trenutku t (mmol/dm^3)

V - volumen otopine metala (dm^3)

m - masa zeolita (g)[16]

Kinetička ispitivanja su izvršena na način da se 1,3 L otopine bakrova(II) sulfata miješa u reaktoru s 5 g zeolita NaXpri optimalnim parametrima. U određenim vremenskim intervalima uzimaju se uzorci, centrifugiraju i filtriraju da bi se koncentracija bakrovih iona u filtratu odredila UV/VIS spektrofotometrom.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. OPTIMIZACIJA PROCESA

Cilj rada je bio pronaći optimalne eksperimentalne uvjete koji omogućavaju sorpciju što veće količine bakra na zeolitu upotrebom više je bolje karakteristike. Rezultati S/N_{LB} omjera, izračunati pomoću jednadžbe (2.1), zajedno s q_t su u Tablici 5.

Tablica 5. Rezultati eksperimentalnog djela Taguchijevog projektiranja

Eksperiment	Količina vezanog bakra, q_t (mmol/L)	S/N_{LB}
1	1.054	0.45681
2	0.908	-0.83828
3	0.604	-4.37926
4	0.734	-2.68608
5	1.116	0.95328
6	1.009	0.07782
7	0.990	-0.08730
8	1.168	1.34886
9	1.075	0.62817

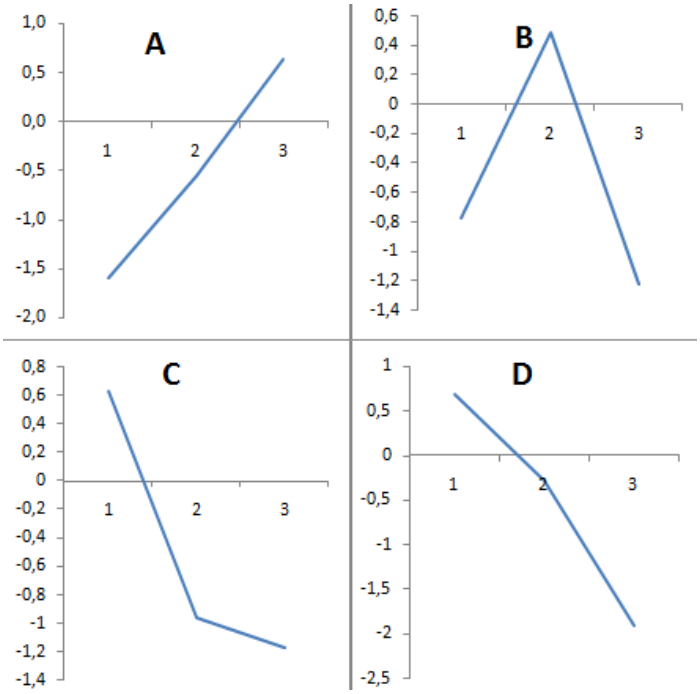
Vrijednosti q_t se kreću od 0.604 za eksperiment 3 do maksimalno 1.168 za eksperiment 8. Dok su vrijednosti SN_{LB} u području od -4.37926 do 1.34886.

Tablica 6. S/N_{FL} omjeri i doprinos svakog od procesnih parametara

Razina	A	B	C	D
1	-1.5869	-0.7722	**0.6278**	**0.6794**
2	-0.5517	**0.4880**	-0.9654	-0.2826
3	**0.6299**	-1.2244	-1.1711	-1.9055
Razlika	2,2168	1.7124	1.7989	2.5849
Poredak	**2**	**4**	**3**	**1**

S/N_{FL} omjeri (tablica 6.) omogućuje definiranje optimalnih uvjeta rada odnosno optimalnu vrijednost (razinu) ispitivanog parametra. Iz tablice 5. i slike 11. mogu se procijeniti optimalni uvjeti za rad, a to su:

- optimalna veličina miješala je 8 cm (A3)
- optimalna brzina okretanja miješala je 127 okr/min (B2)
- optimalno vrijeme trajanja procesa je 30 min (C1)
- optimalna veličina čestica zeolita je 50-71μm (D1).



Slika 11. *S/N$_{FL}$* omjeri i doprinos svakog od procesnih parametara

Uz S/N$_{FL}$ omjer u tablici 6 prikazani su razlika i poredak za svaki od ispitivanih parametara.

Raspon, poredak, je korišten da bi se odredila važnost ispitivanih parametara. Najveći raspon, a time i najveći utjecaj na rezultate eksperimenta ima veličina čestica, nakon toga veličina miješala pa vrijeme i na kraju brzina miješanja.

3.2. ANALIZA KINETIČKIH PODATAKA

Pri optimalnim uvjetima proveden je eksperiment u svrhu praćenja kinetike ionske izmjene te je na dobivenim eksperimentalnim podacima napravljena kinetička analiza. Kinetička analiza svodi se na pronalazak kinetičkog modela koji s najvećom točnošću opisuje eksperimentalne podatke. Analiza kinetičkih podataka dobivenih u

eksperimentalnom dijelu rada, provedena je metodom nelinearne regresije za dva kinetička modela:

1. Ritchiev model

2. Blanchardov model

Kako bi se što bolje prikazala podudarnost eksperimentalnih rezultata pretpostavljenim modelima izračunati su :

1. Suma kvadrata pogreške (SSE)

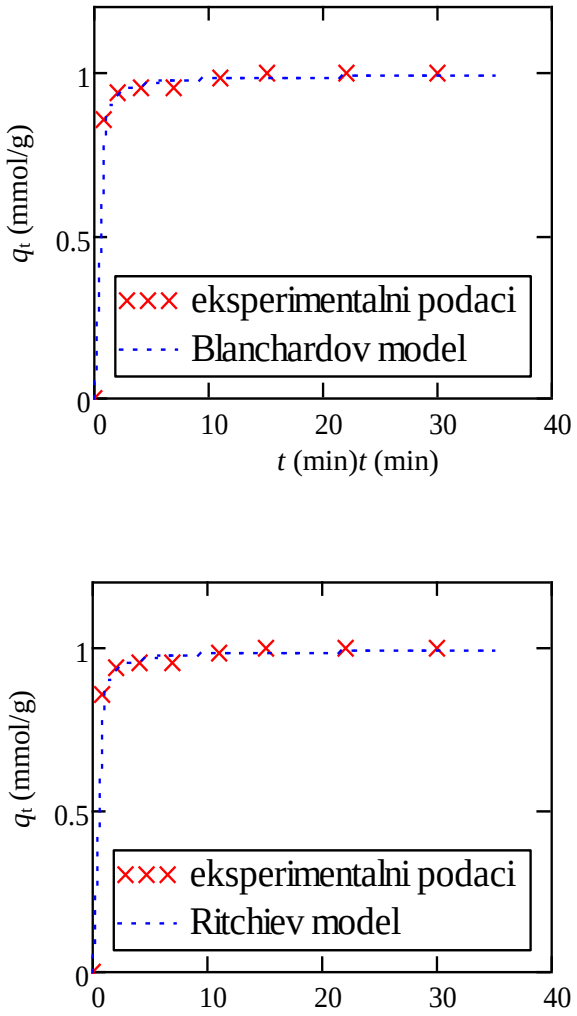
2. Korijen iz srednjeg kvadrata greške (RMSE).

Na slici je prikazana usporedba slaganja eksperimentalnih podataka s kinetičkim modelima, a u tablici 7. su prikazani parametri modela, q_t, konstanta brzine, te statistički pokazatelji slaganja, SSE i RMSE.

Tablica 7. Rezultati testiranja modela nelinearnom regresijom

Model	**Parametar**	**Početna koncentracija: 4.0576 mmol/dm^3**
Blanchardov model	q_t(mmol/g)	0.992
	k_2b (g/mmolmin)	8.053
	SSE	0.00101
	RMSE	0.012
Ritchiev model	q_t (mmol/g)	0.992
	k_2(g/mmolmin)	7.991
	SSE	0.00101
	RMSE	0.012

Sa slike 12. je uočljivo da Blanchardov i Ritchiev model pokazuju dobro slaganje s eksperimentalnim podacima. Dobiveni rezultati za oba modela su gotovo identični, a modeli pretpostavljaju da je riječ o reakciji drugog reda, odnosno, da se dva iona natrija zamjenjuju s jednim ionom bakra.



Slika 12. Usporedba slaganja eksperimentalnih podataka s kinetičkim modelima

4. ZAKLJUČAK

Zadatak ovog rada je bio pronaći optimalne procesne parametre za uklanjanje bakra iz otopine,tj. vezanje maksimalne količine bakra na zeolit NaX u temperaturno kontroliranom kotlastom reaktoru te odrediti koji kinetički model najbolje opisuje eksperimentalne podatke.

U radu je ispitan utjecaj četiri parametra: veličina SBT miješala, brzina okretaja, vrijeme procesa te veličina čestica zeolita. Parametri su kombinirani upotrebom Taguchijevog planiranja eksperimenata koji je rezultirao provedbom 9 eksperimenata.

Iz eksperimentalnih podataka određeni su optimalni uvjeti za rad, a to su:

- optimalna veličina miješala je 8 cm
- optimalna brzina okretanja miješala je 127 okr/min
- optimalno vrijeme trajanja procesa je 30 min
- optimalna veličina čestica zeolita je 50-71μm.

Primjenom Taguchijeve metode definiran je poredak utjecaja parametara na vezanje bakra na sintetički zeolit NaX:

1. veličina čestica zeolita
2. veličina SBT miješala
3. vrijeme
4. brzina miješanja.

Kinetičkom analizom utvrđeno je da jednako dobro slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuju i Ritchiev i Blanchardov model.

5. LITERATURA

1.*M. Jakovčević*, Određivanje eksperimentalnog kapaciteta ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, diplomski rad, Split, 2010.

2. *M. Miletić*, Analiza uzastopnog vezanja cinka i regeneracije zeolita postupkom u koloni, diplomski rad, Split, 2015,

3.www.pbf.unizg.hr/content/download/.../eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf (13.5.2017.)

4.https://vesnamihajlovicblog.wordpress.com/2011/12/20/sta-je-zeolit-mineral-buducnosti/ (13.5.2017.)

5. *R. Xu, W. Pang,J.Yu. Q.Huo,J. Chen*, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. Vol 1, John Wiley & Sons (Asia) PteLtd, Singapore, 2007 .

6.http://www.pnas.org/content/96/7/3471.full (13.5.2017.)

7. *I. Piplica*, Ravnoteža ionske izmjene kobalta na zeolitu NaX, diplomski rad, Split, 2012.

8.http://www.nss.org/settlement/nasa/teacher/course/images/zeol_a_s.gif (13.5.2017.)

9. *I. Ćurić*, Ravnoteža ionske izmjene bakra na zeolitu NaX, diplomski rad, Split, 2016.

10. *T. Kovačić, B. Andričić*, Kataliza (skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2010.

11.http://www.ochem.com/tp_research.htm (15.5.2017.)

12. *P. Dabić*,Tehnološki procesi anorganske industrije (skripta), Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2016.

13. *I. Smajo*, Utjecaj brzine vrtnje SBT miješala na kinetiku izmjene bakra na zeolitu, diplomski rad, Split, 2015.

14. *R. Krstulović*, Tehnološki procesi anorganske industrije, Sveučilište Split, Tehnološki fakultet u Splitu, 1986.

15.*A. Mittal,L. Krishanan, V. K. Gupta*, Removal and recovery of malachite green from waste water using agricultural waste material, de-oiled soya, Sep. Purif. Tehnol. 43 (2005) 125.

16.*J.I. Davilla-Rangel, M. Solache-Rios,V.E. Badillo-Almaraz*, Comparision of three Mexican aluminosilicates for thesorption of cadmium, J. Radioanal. Nucl. Chem. 267 (2006) 142.

17.G.*Blanchard, M. Maunaye, G.Martin*, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Wat.Res.18(12)(1984)1501.

18.*K.V. Kumar,* Linear and non-linear regression analysis for thesorption kinetics of methyleneblue onto activated carbon, J. Hazard. Materials, 137, (2006), 1538.
19. https://en.wikipedia.org/wiki/Taguchi_methods (20.6.2017.)
20. *K. Ivić, R. Marinković, Z. Jurković*, Upravljanje promjenama primjenom Taguchi metode, Ekonomski fakultet u Osijeku, 2009.
21.*H.Y. Yen, C.P. Lin*, Adsorption of Cd(II) from waste water using spent coffee grounds by Taguchi optimization J. Environ. Manage, 161 (2015) 344.
22. http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=5344 (15.6.2017.)
23.*E. Mitrović – Kessler*, Tehnološke operacije, Tehnološki fakultet Split, Split, 1986. (interna skripta).
24.http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=40692 (10.6.2017.)
25. Priručnik za labaratorijske vježbe iz Tehnoloških operacija, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2012.
26.*S. Svilović*, Disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2009.