

Razvoj statičkih miksera za milireaktore

Ćevid, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:117269>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Čevd

RAZVOJ STATIČKIH MIKSERA ZA MILIREAKTORE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

doc. dr. sc. Igor Dejanović

izv. prof. dr. sc. Krunoslav Žižek

Zagreb, srpanj 2019.

Prvenstveno, zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na motivirajućoj atmosferi, poticanju logičkog razmišljanja te svim konstruktivnim savjetima i znanju koje ste mi prenijeli.

Dr. sc. Marinu Kovačiću zahvaljujem na velikodušnoj pomoći i svim stručnim savjetima vezanim uz provedbu reakcije.

Veliko hvala kolegicama i kolegama iz Laboratorija za aditivnu proizvodnju na svim konstruktivnim raspravama i savjetima, te pruženoj moralnoj podršci tijekom izvedbe ovog rada.

Posebno zahvaljujem Josipi, Kristini, Đurđi, Neveni i Caru što su uvijek tu uz mene tijekom cijelog fakultetskog obrazovanja i bez kojih ne bih uspjela doći do uspješnog završetka studija. Hvala vam od srca na svojoj pruženoj podršci i vjeri u moj uspjeh.

Također zahvaljujem cijeloj ekipi sa Zavoda za reakcijsko inženjerstvo i katalizu na ugodnoj radnoj atmosferi.

I za kraj, ali najvažnije, zahvaljujem svojoj obitelji na svojoj ljubavi, podršci i razumijevanju pruženom tijekom cjelokupnog školovanja. Hvala što ste mi omogućili sve što mi je bilo potrebno, a i mnogo više.

SAŽETAK

Razvoj statičkih miksera za milireaktore

Današnje potrebe tržišta zahtijevaju od industrije prijelaz s masovne proizvodnje na personaliziranu, stoga se smanjuje potreba za reaktorima velikih volumena. Milireaktori su potencijalna zamjena standardnih reaktora, barem u finim industrijama poput farmaceutske i kemijske. U odnosu na konvencionalne reaktore, milireaktore odlikuje bolji prijenos tvari i energije, a time i povećanje efikasnosti. Dodavanjem statičkih miksera unutar milireaktora može se postići dodatno poboljšanje prijenosa tvari i energije, te produktivnosti samog procesa.

Cilj ovog rada bio je razviti i izraditi milireaktore s različitim geometrijama statičkih miksera te ispitati njihov utjecaj na konverziju.

Stereolitografijom, postupkom aditivne proizvodnje, izrađeno je šest milireaktora. Od šest izrađenih milireaktora jedan je referentni, cijevni milireaktor, a ostali imaju ugrađene statičke miksera unutar kanala. Unutar milireaktora se provodila Fentonova reakcija te se uzorak sakupljen na izlazu milireaktora spektrofotometrijski analizirao. Konverzija se računala preko molarnih protoka na početku i kraju reakcije.

Vrijednosti Reynoldsovih brojeva za cijevni milireaktor su pokazale da su za korištene protoke očekivana strujanja laminarna. To je i potvrđeno tijekom provedbe reakcija. Laminarno strujanje jasno je vidljivo pri svim manjim protocima, dok je za veće protoke uočljivo burno miješanje dviju ulaznih struja u trenutku kontakta. Iz ostvarenih konverzija pri jednakim brzinama strujanja uočljivo je da milireaktor s najvećim volumenom postiže najveću vrijednost konverzije, što je direktno proporcionalno njegovom volumenu. Veći volumen milireaktora, omogućava duže vrijeme zadržavanja unutar reaktora što rezultira većom konverzijom. Tijekom provođenja Fentonovih reakcija pri fiksnim retencijskim vremenima mogao se uočiti pravilni trend rasta konverzija s porastom retencijskog vremena, ali nije uspostavljena očekivana jasno izražena razlika između referentnog i milireaktora sa statičkim mikserima.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, stereolitografija, milireaktor, statički mikseri, Fentonov proces

ABSTRACT

Development of static mixers for millireactors

Today's market needs require the industry to transition from mass to personalized production. Therefore, the need for large volumetric reactors is reduced. Millireactors are a potential replacement for standard reactors, at least in the fine industries such as pharmaceutical and chemical. Compared to the conventional reactors, millireactors have better mass and energy transfer and thus increased efficiency. By adding static mixers within the millireactors, higher productivity of the process could be achieved, as well as additional increase in mass and energy transfer.

The aim of this paper was to develop and produce millireactor with different geometries of static mixers and examine their impact on conversion.

Six millireactors were manufactured by the additive manufacturing process, stereolithography. Out of six manufactured millireactors one is a reference, tubular millireactor, and others have built-in static mixers inside the channels. Fenton's reaction was carried out within the millireactors and the sample collected on the millireactors outlet was collected and spectrophotometrically analysed. Conversions were calculated through molar flow at the beginning and at the end of the reaction.

The values of Reynolds' numbers calculated for the tubular millireactor have shown that the flow is laminar for all used flow rates. During the reaction, the laminar flow was clearly visible at all lower flow rates, while for higher flow rates, strong mixing at the contact point of two reactant currents was noticeable. From the achieved values of conversions, while using the same velocities, it was noticeable that the millireactor that has the largest volume achieves highest conversion value, which is directly proportional to its volume. The greater the volume of the millireactor, the longer the retention time within the reactor, which results in higher utilization of the reaction. During the Fenton's reaction at fixed retention times, a normal trend of growth of conversion with a retention time could be observed. The expected distinct difference between the reference and millireactors with static mixers wasn't established.

Keywords: additive manufacturing, stereolithography, millireactor, static mixers, Fenton process

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Aditivna proizvodnja	3
2.1.1. Podjela aditivne proizvodnje	5
2.1.1.1. Stereolitografija (SLA)	6
2.2. Milireaktori.....	8
2.3. Statički mikseri	9
2.4. Sintetska bojila	10
2.4.1. Reactive Blue 182 bojilo	10
2.5. Napredni oksidacijski procesi (AOP)	11
2.5.1. Fentonov proces	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. Materijali i kemikalije	13
3.1.1. Materijal korišten za aditivnu proizvodnju.....	13
3.1.2. Kemikalije	13
3.2. Uređaji.....	13
3.2.1. SLA pisač	13
3.2.2. Komora za dodatno očvršćivanje.....	14
3.2.3. Komora za starenje.....	15
3.2.4. Spektrofotometar.....	16
3.2.5. Ostali uređaji.....	17
3.3. Računalni programi.....	17
3.3.1. <i>Autodesk Fusion 360</i>	17
3.3.2. <i>PreForm</i>	18
3.4. Dizajn i izrada milireaktora	19
3.4.1. Proces izrade milireaktora	19
3.4.2. Cijevni milireaktor	21
3.4.3. Milireaktor Polumjesec	22
3.4.4. Milireaktor Venturi	23
3.4.5. Milireaktor Chaos	24
3.4.6. Milireaktor Ciklon.....	25
3.4.7. Milireaktor Mobius	27
3.4.8. Test transparentnosti	29
3.5. Fentonova reakcija u šaržnom reaktoru	30
3.5.1. Spektar bojila RB182	30
3.5.2. Baždarni dijagram.....	31

3.5.3. Preliminarna ispitivanja.....	32
3.5.3.1. Prva reakcija u šaržnom reaktoru	32
3.5.3.2. Ostale reakcije u šaržnom reaktoru	33
3.5.4. Zaustavljanje reakcije.....	35
3.6. Određivanje reakcijskog volumena izrađenih milireaktora	37
3.7. Fentonove reakcije u cijevnim milireaktorima.....	38
3.7.1. Opis sustava i načina spajanja	38
3.7.2. Kalibracija pumpi.....	41
3.7.3. Način provođenja Fentonovih reakcija u cijevnim milireaktorima	42
3.7.4. Fentonove reakcije u milireaktorima pri istim vrijednostima protoka.....	43
3.7.5. Fentonove reakcije u milireaktorima s fiksnim retencijskim vremenima	45
4. REZULTATI I RASPRAVA	47
4.1. Rezultati testa transparentnosti.....	47
4.2. Rezultati Fentonovih reakcija u šaržnom reaktoru	48
4.2.1. Baždarni dijagram.....	48
4.2.2. Preliminarna ispitivanja.....	49
4.2.3. Rezultati zaustavljanja reakcije	50
4.3. Rezultati određivanja reakcijskog volumena izrađenih milireaktora	54
4.4. Rezultati Fentonovih reakcija u cijevnim milireaktorima.....	55
4.4.1. Rezultati Fentonovih reakcija u milireaktorima pri istim vrijednostima protoka...56	
4.4.2. Rezultati provođenja Fentonovih reakcija s fiksnim retencijskim vremenima	63
5. ZAKLJUČCI	71
6. POPIS SIMBOLA	73
7. LITERATURA	74

1. UVOD

Općenito se smatra da je aditivna proizvodnja nova tehnologija 21. stoljeća u razvoju. Međutim, ideološki začeci aditivne proizvodnje su počeli već u 19. stoljeću, točnije 1859. godine. Prva industrijska uporaba aditivnih postupaka zabilježena je 1987. godine kada je tvrtka 3D Systems iz Rock Hilla razvila postupak stereolitografije. Do danas su se razvile razne tehnologije aditivne proizvodnje koje se najviše koriste u proizvodnji medicinskih umetka, proteza, u proizvodnji elektroničkih proizvoda, u zrakoplovnoj i autoindustriji (čime se postižu značajne uštede) te građevinskoj industriji u kojoj se proizvode dijelovi konstrukcija. Sadašnje tehnologije aditivne proizvodnje omogućuju čak i izradu kuća, mostova, 3D-ispis hrane (poput čokolade i tjestenine), ispis matičnih stanica iz kojih se mogu izraditi tkiva i organi te razne druge stvari. Zbog pristupačnih cijena uređaja i materijala primjena aditivne proizvodnje širi se i na osobnu upotrebu. ¹⁻³

Tehnologija aditivne proizvodnje, iako još u razvoju, predstavlja budućnost proizvodnje. Naravno, neće promijeniti temeljnu strukturu klasične proizvodnje, ali će otvoriti široko područje mogućnosti izrade proizvoda zbog razmjerno kratkog vremena izrade i razvoja proizvoda. Nadalje, omogućuje proizvodnju geometrijski kompliciranijih oblika i struktura koje je klasičnim metodama bilo teško ili nemoguće izraditi. Klasična proizvodnja počiva na principu deformiranja ili oduzimanja materijala, dok aditivna proizvodnja funkcionira na principu dodavanja materijala te zbog toga dolazi do poboljšanja iskoristivosti materijala i smanjenja količina otpada pri samoj proizvodnji što pozitivno utječe i na okoliš. ^{2,4,5}

Glavni dio svakog kemijskog procesa je kemijski reaktor u kojem tijekom kemijske reakcije dolazi do konverzije reaktanata u produkte. U današnje vrijeme, želja za konkurentnošću na tržištu najčešće rezultira primjenom reaktora velikih volumena, kako bi se smanjili troškovi proizvodnje. Masivni volumeni rezultiraju slabijim prijenosom tvari i energije što dovodi do problema u selektivnosti procesa i smanjenja produktivnosti. Jedno od mogućih rješenja je primjena mikroreaktorskih sustava (milireaktora i mikroreaktora) u kojima se dovodi reaktante u međusobni kontakt pri optimalnim uvjetima tlaka i temperature, te se vodi briga o dovođenju ili odvođenju viška topline, čime se može povećati selektivnost procesa. S obzirom na mikroreaktore, u industriji postoji veća primjena milireaktora zbog manjeg pada tlaka u sustavu, veće propusnosti i otpornosti. ^{6,7}

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj statičkih miksera na iskorištenje reakcije. Korištena reakcija je Fentonova oksidacija organskog onečišćivala (bojila Reactive Blue 182).

Stereolitografijom, postupkom aditivne proizvodnje, izrađeno je šest milireaktora. Jedan izrađeni milireaktor je obični cijevni koji služi kao referentna vrijednost, a ostalih pet milireaktora imaju statičke miksera. Hipoteza je da će elementi statičkih miksera poboljšati prijenos tvari i energije što će rezultirati većim iskorištenjem reakcije.

2. OPĆI DIO

2.1. Aditivna proizvodnja

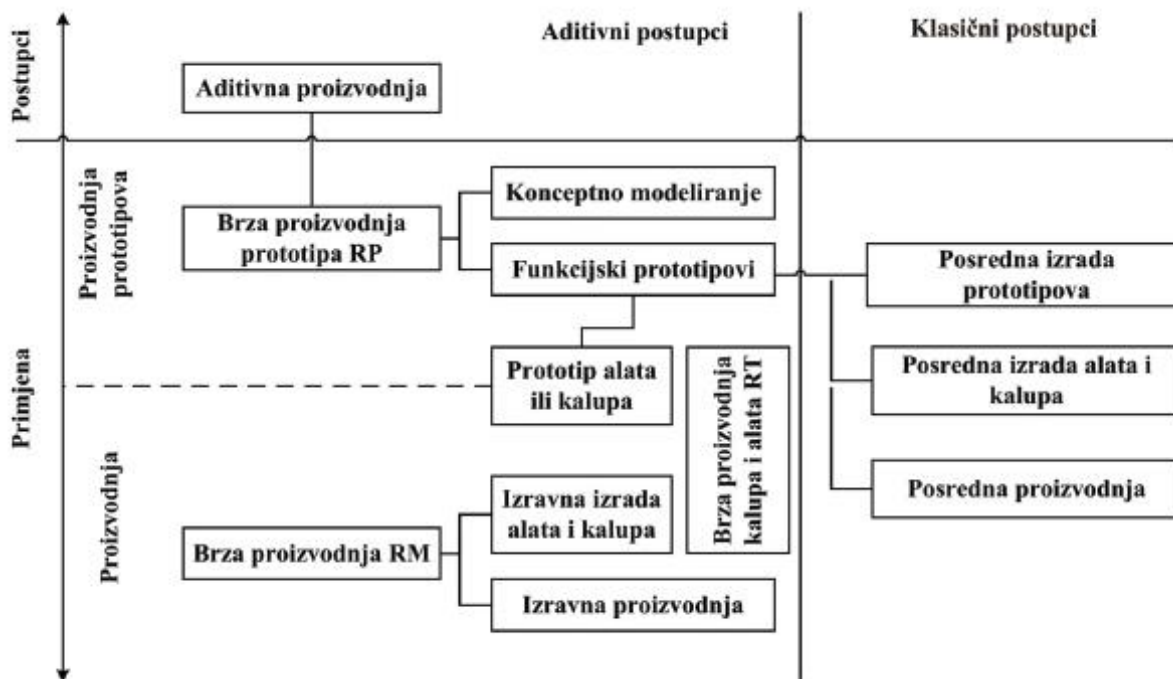
Gledano povijesno, postupci aditivne proizvodnje prošli su više faza vezano uz njihovu primjenu, a tako i terminologiju. U počecima primjene postupci aditivne proizvodnje su se najčešće koristili za brzu izradu prototipova (engl. *Rapid Prototyping*, RP). Pojam brzo u ovom kontekstu je relativan, jer je u pravilu za izradu nekog proizvoda potrebno nekoliko minuta do nekoliko dana, ovisno o veličini proizvoda i debljini slojeva od kojih se taj proizvod sastoji. Što samo po sebi ne zvuči brzo, ali ako se uzme u obzir vrijeme potrebno za izradu prototipova klasičnim postupcima proizvodnje, svakako postoji vremenska rezerva.⁸

Sljedeća primjena postupaka aditivne proizvodnje bila je brza izrada čitavih kalupa i alata ili njihovih ključnih elemenata (engl. *Rapid Tooling* – RT). Postupci aditivne proizvodnje koristili su se za izradu metalnih, keramičkih ili polimernih kalupa i alata. Zbog svog načela gradnje predmeta sloj po sloj skraćeno je vrijeme proizvodnje geometrijski zahtjevnih dijelova kalupa i alata.⁸

Razvojem materijala koji se koriste za aditivnu proizvodnju došlo je do izravne pojedinačne ili maloserijske proizvodnje gotovih proizvoda (engl. *Rapid Manufacturing* – RM, *Direct Digital Manufacturing* – DDM). To su postupci koji omogućuju direktnu proizvodnju bez potrebe za dodatnim alatima.⁸

Na slici 2.1. prikazana je podjela aditivne proizvodnje na tri već gore spomenuta postupka, RP, RT i RM gdje je prikazana i njihova posredna primjena u klasičnim postupcima prerade. Kombinacijom aditivnih i klasičnih postupaka mogu se vrlo brzo i povoljno izraditi prototipovi, kalupi ili alati za maloserijsku proizvodnju, razvoj proizvoda, marketinške svrhe ili druge uporabe.⁹

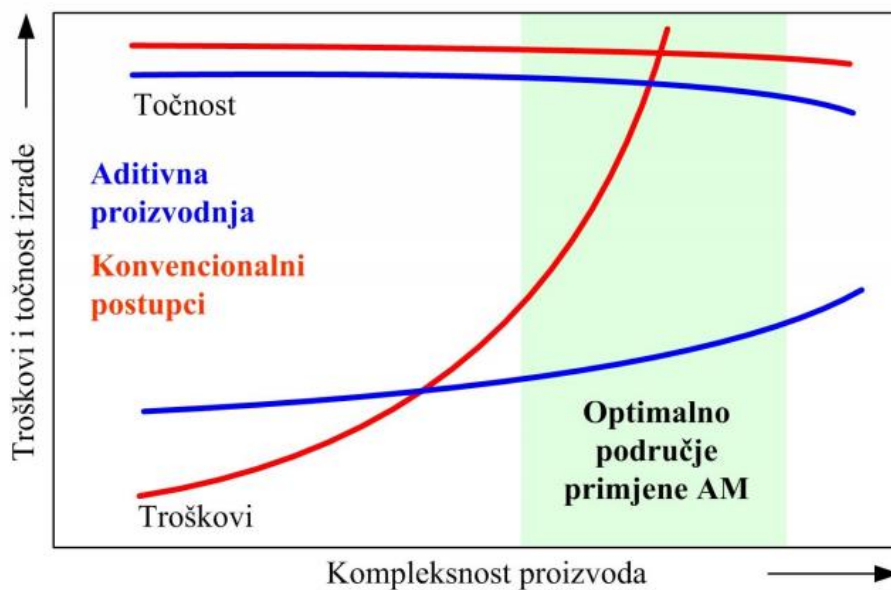
Zbog višegodišnjeg snažnog razvoja i široke primjene RP/RT/RM postupaka, 2009. godine sazvana je međunarodna komisija *ASTM International Committee F42 za postupke aditivne proizvodnje*. Na kojoj je terminološki definiran pojam aditivne proizvodnje (engl. *Additive Manufacturing* – AM) kao krovni pojam u koji spadaju sva tri prethodno navedena postupka. Međunarodna komisija definirala je i značenje pojma aditivna proizvodnja kao proces povezivanja materijala pri pravljenju objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj po sloj.⁸



Slika 2.1. Podjela aditivnih postupaka ¹⁰

Razvojem materijala koji su primjenjivi u aditivnim postupcima širi se i njihovo područje primjene. Povijesno gledano najveći broj proizvodnih primjena AM koristilo je polimere kao materijal za izradu. Upotreba metala za izradu u aditivnim procesima doživjela je rast tek u posljednjih nekoliko godina s razvojem novih generacija sustava za preradu praškastih metala (poput nehrđajućih čelika, kobalt-kroma, zlata, legure titanijske i slično). ⁸

Količina, veličina, oblik proizvoda i željena kvaliteta istog su glavni parametri određivanja troškova svakog proizvoda dobivenog aditivnom proizvodnjom. Pravilo je da postupci aditivne proizvodnje postaju sve manje primjenjivi s povećanjem omjera veličine i kompleksnosti proizvoda. Što je neki proizvod jednostavniji i geometrijski ne zahtjevniji potrebe za korištenjem aditivnih postupaka se smanjuju, barem za sada, dok se ne razviju brže i jeftinije tehnologije aditivne proizvodnje. S druge strane, ako je potrebno izraditi geometrijski kompleksne i relativno male proizvode AM postupci postaju odličan izbor za njihovu proizvodnju (slika 2.2). ¹¹



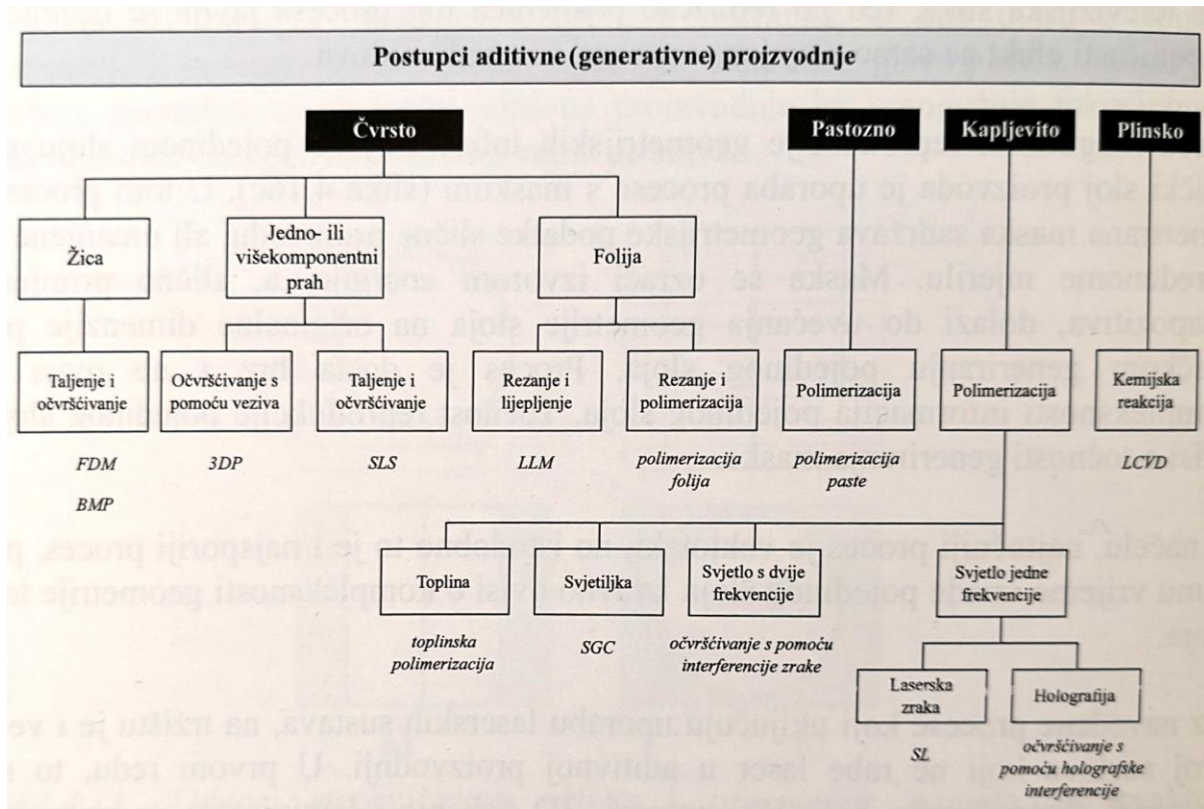
Slika 2.2. Opravdanost primjene AM ¹²

Prvi korak svih postupaka aditivne proizvodnje je izrada modela u CAD (engl. *Computer Aided Design*) programima poput *Autodesk Fusion 360*, *CATIA*, *Blender*, *FreeCAD*, *SolidWorks* i drugi. Sljedeći korak je pretvaranje CAD modela u STL (engl. *Stereolithography*) datoteku, koja prikazuje predmet kao mrežu povezanih trokuta. Nakon toga slijedi prebacivanje STL datoteke u takozvani *slicer* (engl. *slicing*), softver koji služi za pripremu modela za 3D-ispis. *Slicer* razdvaja 3D model na horizontalne slojeve te se u njemu podešavaju parametri za izradu predmeta. Pomoću *slicera* je moguće definirati orijentaciju 3D modela, generirati potporne strukture, odrediti debljinu sloja ispisa i slično. *Slicer* generira datoteku koja sadrži upute za 3D-pisač, te se ta datoteka s kodom prebaci na uređaj za aditivnu proizvodnju. Uobičajeno se ta datoteka naziva G-kod (engl. *G-code*), a u njoj se nalaze apsolutno svi podaci potrebni 3D-pisaču tijekom 3D-ispisa. Slijedi izrada predmeta, vađenje i naknadna obrada (ako je tehnologija izrade zahtjeva) te primjena samog predmeta. ¹³⁻¹⁵

2.1.1. Podjela aditivne proizvodnje

Moguće je naći veliki broj različitih sistematizacija aditivnih postupaka. Aditivni postupci se dijele s obzirom na fiziku procesa, vrstu polaznog materijala, izvor korištene energije, načina pravljenja pojedinog sloja, veličine načinjenog proizvoda i tako dalje. Prevladala je podjela nastala na temelju njemačkih normi *DIN 8580* i *DIN 8581* pod pretpostavkom da su svi postupci aditivne proizvodnje aditivni slojeviti procesi. Sistematizacija

se vrši na temelju oblika izvornog materijala te načinu njegova preoblikovanja i praoblikovanja, to jest samu fiziku procesa. Podjela je prikazana na slici 2.3. ¹¹



Slika 2.3. Podjela postupaka aditivne proizvodnje s obzirom na izvorno stanje materijala ¹¹

Generalno se može prikazati sljedeća podjela:

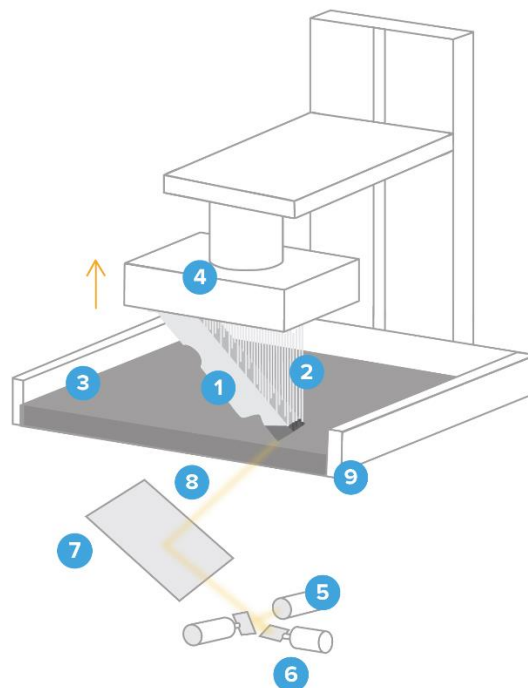
- očvršćivanje kapljeviti materijala (polimerizacija)
- ispis proizvoda iz čvrstog stanja (upotreba prahova i smjese prahova – procesi srašćivanja i ekstrudiranja uz djelovanje lasera, rezanje ploča i folija, itd.)
- precipitacija iz plinskog stanja
- ispis proizvoda iz pastoznog stanja. ¹¹

2.1.1.1. Stereolitografija (SLA)

Stereolitografija je proces u kojem je prisutan mehanizam očvršćivanja kapljevina i temelji se na procesu fotopolimerizacije. Kapljevina se sastoji od fotopolimera koji očvršćuju pri djelovanju elektromagnetskog zračenja određene valne duljine. Spektar može uključivati infracrveno svjetlo, vidljivi dio spektra, UV zrake, X-zrake te γ -zrake. Materijal koji se koristi za stereolitografiju sadrži viskozne monomere fotopolimera koji nisu umreženi te sadržavaju i određene fotoinicijatore. Izlaganjem takvih fotopolimera elektromagnetskom zračenju dolazi

do spontanog procesa polimerizacije (kapljeviti monomer prelazi u stanje čvrstog polimera).^{11, 16}

Princip rada SLA uređaja prikazan je na slici 2.4. Laser prolazi kroz dva zrcalna galvanometra koja usmjeravaju svjetlost na ispravne koordinate pomoću niza zrcala, fokusirajući svjetlost prema gore kroz dno kadice i očvršćuje sloj fotopolimerne smole pri dnu kadice. Tijekom ispisa na SLA pisaču modeli se nalaze na platformi koja se uranja u kadicu s fotopolimernom smolom. Prije uranjanja, brisač (engl. *wiper*) aerira silikonsku površinu (polidimetilsiloksan, PDMS) na kojoj se odvija polimerizacija pod utjecajem lasera. Prolaskom *wipera* po silikonskoj površini kisik iz zraka dolazi u kontakt sa silikonom te se stvara oksidirani sloj na kojem u stvari i dolazi do polimerizacije. Kada se platforma uroni u smolu i laser polimerizira prvi sloj modela, taj sloj se zapravo nalazi spojen s platformom i silikonskim aeriranim slojem, nakon kojeg dolazi do pomicanja čitave kadice lijevo-desno s ciljem smanjenja prekidne sile (engl. *peel force*). S obzirom da je silikon fleksibilan, dolazi do uspješnog skidanja modela s aeriranog silikonskog sloja. Dodatna funkcija *wipera* je i u tome što uklanja moguće zaostale komadiće polimerizirane smole. Postupak uranjanja platforme s modelom, polimerizacije, izranjanja platforme te aeracije silikona se ponavlja sve dok se u potpunosti ne izradi model sloj po sloj.^{17, 18}



Slika 2.4. Shema rada SLA pisača. Dijelovi: 1. izrađeni proizvod, 2. potporne strukture, 3. fotopolimerna smola, 4. platforma, 5. laser, 6. galvanometri, 7. X-Y zrcalo za skeniranje (engl. *scanning mirror*), 8. laserska zraka, 9. kadica za smolu¹⁸

2.2. Milireaktori

Kotlasti reaktori koji rade šaržno, odnosno diskontinuirano spadaju pod konvencionalne reaktore. S obzirom na konvencionalne reaktore mikrostruktuirani reaktori su značajno manjih dimenzija. Unutarnji dijelovi mikrostruktuiranih reaktora su dimenzija od nekoliko milimetara po do nekoliko nanometara te se klasificiraju kao mikrostruktuirani reaktori ili mikroreaktori. Dijele se prema dimenzijama unutarnjih strukturnih jedinica na milireaktore (1 mm do 10 mm), mikroreaktore (100 nm do 1 mm) i nanoreaktore (1 nm do 100 nm).^{19, 20}

Temeljna razlika između mikroreaktora i milireaktora je u njihovim dimenzijama. Bitno je spomenuti da ne postoje značajne razlike između mili i mikroreaktora u postupcima vođenja, karakteristikama, a i samom ishodu procesa. Iz navedenih razloga se njihove karakteristike mogu zajedno promatrati i objasniti, naravno razlike u karakteristikama su očiglednije u usporedbi s konvencionalnim reaktorima.

Mikroreaktore karakteriziraju mali volumeni ograničene proizvodnje te su zbog toga adekvatni za optimiranje protočnih procesa na laboratorijskoj skali. Milireaktori za razliku od mikroreaktora imaju šire kanale u iznosu od nekoliko milimetara uslijed čega dolazi do manjeg pada tlaka, otporniji su te im je propusnost veća. Zbog navedenih razloga pogodniji su za korištenje na industrijskoj razini. S obzirom na poboljšanje efikasnosti, kapaciteta i čvrstoće prilikom rukovanja milireaktori su srednji izbor između konvencionalnih reaktora i mikroreaktora.⁶

Prednosti mikroreaktora su odlična svojstva prilikom prijenosa tvari i energije, malen unos materijala te malen izlaz otpada. Nedostaci su mu veliki pad tlaka, tendencija blokiranju kanala te malena propusnost. Prednosti milireaktora su niži pad tlaka, visoka propusnost i mogućnost rukovanja s krutinama, dok im je nedostatak slabiji prijenos tvari i energije. Povećavanjem dimenzija milireaktora dolazi do smanjenja učinkovitosti miješanja koja se može pospješiti dodatkom elemenata koji pospješuju miješanje. U milireaktorima nije učestalo da dolazi do blokiranja kanala uslijed stvaranja taloga zbog manjeg pada tlaka u sustavu. Njihova usporedba je prikazana u tablici 2.1.^{6, 7, 19}

Tablica 2.1. Usporedba značajki mikro i milireaktora ⁶

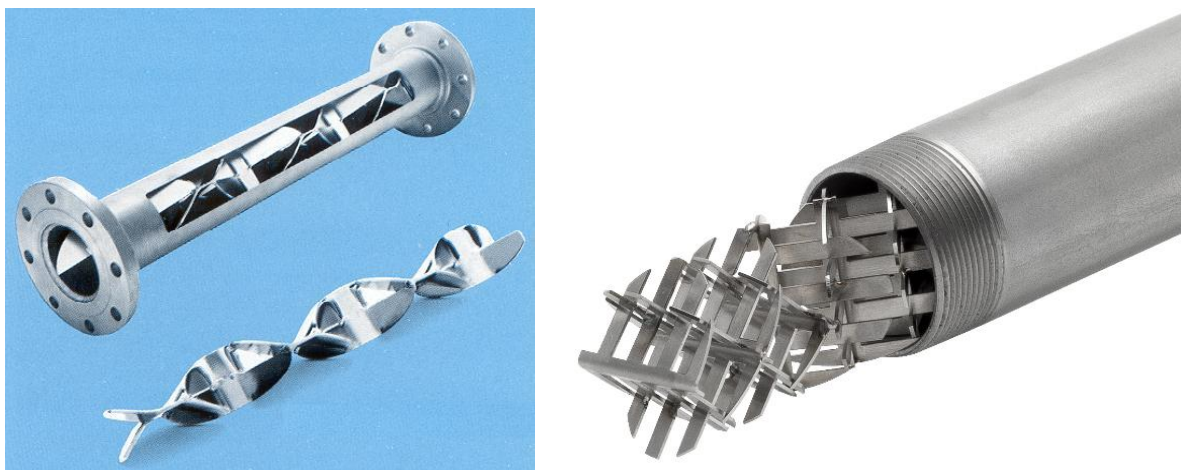
	Prednosti	Nedostaci
Mikroreaktori (100 nm do 1 mm širine kanala)	Odlična svojstva prijenosa tvari i energije	Visok pad tlaka
	Malen ulaz materijala	Sklonost blokiranju kanala
	Mali izlaz otpada	Malena propusnost
Milireaktori (1 mm do 10 mm širine kanala)	Nizak pad tlaka	Slabiji prijenos tvari i energije
	Visoka propusnost	
	Mogućnost rada s krutinama	

2.3. Statički mikseri

U industriji je sve privlačnija ideja prelaska sa šaržnih na kontinuirane procese jer omogućuju ekonomičnost proizvodnje i ulazak većih količina ulaznih struja. Kontinuirana proizvodnja smanjuje potrošnju energije i proizvodnju otpada u usporedbi s ekvivalentnom količinom proizvoda proizvedenog šaržnom metodom. Kako se mnogi od tih procesa oslanjaju na miješanje i prijenos topline, statički mikseri se sve više uključuju u procesne sustave. Na slici 2.5. prikazane su neke uobičajene komercijalne izvedbe statičkih miksera. ^{21, 22}

Intenzifikacija procesa je kemijsko inženjerski cilj koji se sastoji od traženja procesa sa sigurnijim uvjetima rada, smanjenom proizvodnjom otpada, nižom potrošnjom energije i većom produktivnošću. Istražuju se nove primjene i dizajni izmjenjivača topline, reaktora i statičkih miksera koji nude nekoliko prednosti u odnosu na šaržnu proizvodnju i mehanička miješala. Glavne značajke zbog kojih se ovi uređaji koriste u raznim industrijama (kemijskoj, farmaceutskoj, prehrambenoj, sintezi polimera, industriji boja i smola, obradi voda, petrokemijskoj industriji i drugim) su iznimno male potrebe za prostorom, niski troškovi rada i održavanja opreme, oštra distribucija vremena zadržavanja, poboljšana selektivnost kroz pojačano miješanje i izotermni rad, smanjenje nusprodukta i poboljšana sigurnost. ^{23 - 27}

Veoma je važno karakterizirati miješanje u industrijskim procesima iz ekonomskih i ekoloških razloga, budući da miješanje direktno utječe na učinkovitost procesa i količine ispuštenih nusproizvoda. Statički mikseri zbog niza nepomičnih elemenata redistribuiraju protok tekućine u smjerovima poprečnim na glavni protok. Ovim načinom miješanja prijenos tvari se odvija konvekcijom, a ne difuzijom. ^{23, 28-30}



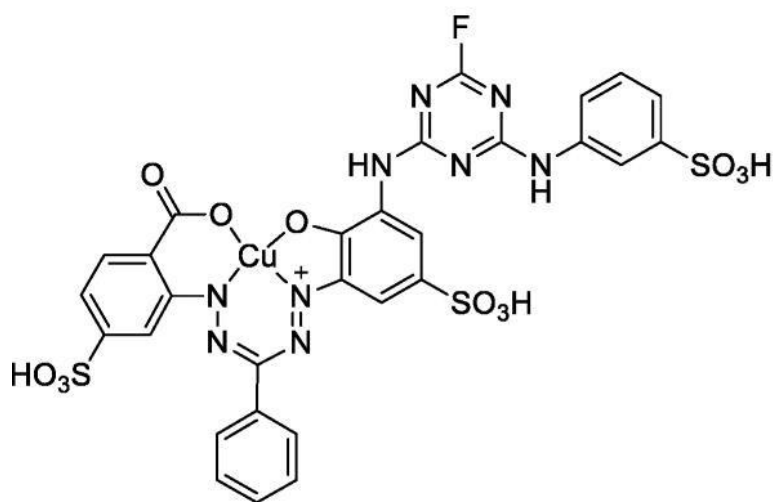
Slika 2.5. Komercijalna izvedba nekih statičkih miksera ^{31, 32}

2.4. Sintetska bojila

Sintetska bojila koriste se u mnogim industrijama kao što su tekstilna, kožna, farmaceutska industriji papira, industriji hrane i slično. Godišnje se proizvede približno 10^9 kg sintetska bojila, a dvije najčešće skupine bojila u tekstilnoj industriji su azo i antrakinonska bojila. Tijekom samog procesa bojanja proizvoda nastaju velike količine obojenih otpadnih voda. Ukoliko bojila uđu u vodeni ekosustav, počinju se akumulirati u biljkama i životinjama što im uzrokuje teška oštećenja, te posredno štete i ljudima ukoliko dođe do konzumacije kontaminiranih biljaka i životinja. Nakon ulaska u vodeni ekosustav, sintetska bojila smanjenju estetsku vrijednost voda i njihovu prozirnost. Snažno apsorbiraju sunčevu svjetlost čime ometaju fotosintetsku aktivnost biljaka te smanjuju otapanje plinova u površinskim vodama. Zbog čega dolazi do ozbiljnog narušavanja kompletnog ekosustava. Zbog sumnje na toksične, kancerogene i mutagene utjecaje određenih bojila, rastu i zahtjevi javnosti za što učinkovitijim uklanjanjem bojila iz otpadnih voda. ³³⁻³⁹

2.4.1. Reactive Blue 182 bojilo

Bojilo Reactive Blue 182 (slika 2.6.) se široko koristi u tekstilnoj industriji. Kromoforni dio molekule, onaj koji daje plavu boju, je bakrov(II) kompleks koji je stabilan u krutom stanju, a i u vodenim otopinama. U prisutnosti etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) dolazi do reakcije s bakrom i on se otapa u vodi. Dolazi do oslobađanja iona bakra čije razine toksičnosti ovise o njihovoj koncentraciji. Ovo postaje ozbiljan problem s obzirom na to da se EDTA uobičajeno koristi u tekstilnim tvornicama te je stoga prisutna u efluentima. ⁴⁰



Slika 2.6. Strukturna fomula bojila C.I. Reactive Blue 182 ⁴⁰

2.5. Napredni oksidacijski procesi (AOP)

Najčešće jednostavne metode koje se koriste za obradu otpadnih voda su koagulacijski i biološki procesi. Obzirom da su fizikalno-kemijski i biološki procesi zastarjeli, počele su se razvijati nove tehnologije kako bi se riješio rastući problem složenih antropogenih onečišćivala koje nije moguće razgraditi mikroorganizmima. Jedne od efikasnijih i primjenjivijih novih tehnologija su napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOP). Napredni oksidacijski procesi su procesi kojima u različitim reakcijskim sustavima, uz utjecaj energije (kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja), dolazi do stvaranja reaktivnih radikalskih vrsta koje imaju visok oksidacijski potencijal i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Tipovi naprednih oksidacijskih procesa su kemijski procesi (Fentonov i Fentonu slični procesi, ozonacija), fotokemijski, fotokatalitički, mehanički (upotreba ultrazvuka) i električni procesi. ^{33, 41}

2.5.1. Fentonov proces

Upotreba Fentonovih oksidacijskih procesa započela je krajem 1960-ih za uklanjanje raznih organskih onečišćivala u vodi. Fentonov oksidacijski proces spada u homogenu katalitičku metodu koja koristi smjesu željezovih iona (Fe^{2+}) i vodikovog peroksida (H_2O_2) u kiselom mediju. Glavne prednosti ovog procesa su visoka učinkovitost, neselektivnost hidroksilnih radikala i mogućnost potpune razgradnje onečišćivala na bezopasne spojeve. Mehanizam koji opisuje Fentonov proces je prikazan u sljedećim reakcijama:



Jednadžba 2.1 prikazuje katalitičku razgradnju vodikova peroksida pomoću željezovih(II) iona na hidroksilne radikale, koji su jaka oksidacijska sredstva, te se željezovi(II) ioni oksidiraju u željezove(III) ione. Fentonov proces može izvršavati dvostruku ulogu – oksidacije i koagulacije u procesu obrade voda iz razloga što su željezovi(II) ioni i željezovi(III) ioni koagulantni. Jednadžba 2.2 prikazuje regeneraciju željezovih(II) iona koja je ujedno i najsporija reakcija koja određuje brzinu reakcije. Jednadžbe 2.3 i 2.4 prikazuju konkurentne reakcije koje se isto javljaju i negativno utječu na oksidacijski proces. U ovim jednadžbama željezovi(II) ioni i vodikov peroksid se ponašaju kao hvatači (engl. *scavenger*) hidroksilnih radikala.^{33, 42-44}

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

3.1.1. Materijal korišten za aditivnu proizvodnju

Stereolitografija, tehnologija aditivne proizvodnje, korištena je za izradu milireaktora. Materijal od kojeg su izrađeni milireaktori je poliakrilatna fotopolimerna smola. Korištena verzija smole je Clear V4 (FLGPCL04), proizvođača Formlabs Inc., SAD.

3.1.2. Kemikalije

U ovom radu korištene su sljedeće kemikalije:

- izopropanol p.a. (C_3H_8O), Gram-Mol d.o.o., Hrvatska
- 30 %-tna otopina vodikova peroksida (H_2O_2), T.T.T. d.o.o., Hrvatska
- željezov sulfat heptahidrat ($FeSO_4 \times 7H_2O$), Kemika d.d., Hrvatska
- azo bojilo C.I. Reactive Blue 182 (Cibacron Blue F-R), skraćena RB182, Ciba-Geigy Corp., Švicarska
- 96 %-tna otopina sumporne kiseline (H_2SO_4), Lach-Ner s.r.o., Češka Republika
- natrijev hidroksid (NaOH), Lach-Ner s.r.o., Češka Republika
- natrijev sulfit (Na_2SO_3), Honeywell Riedel-de Haën AG, Njemačka
- redestilirana voda

3.2. Uređaji

3.2.1. SLA pisac

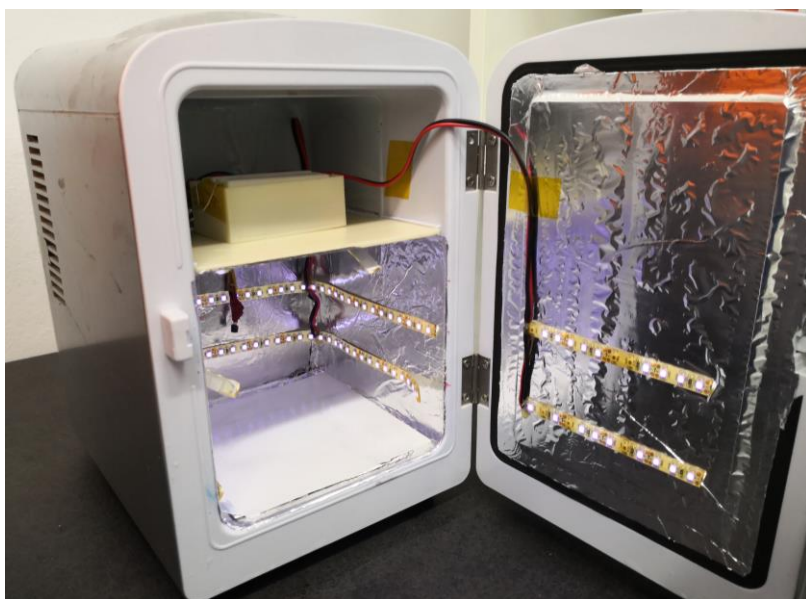
Form 2 (slika 3.1.) je 3D-pisac proizvođača Formlabs čija se izrada modela temelji na SLA postupku. Kao što je ranije navedeno, ovaj postupak koristi laser kao izvor svjetlosti. Form 2 pisac emitira svjetlost valne duljine od 405 nm pri kojoj dolazi do polimerizacije poliakrilatnih monomera (u obliku viskozne kapljevine) u dugačke lance polimera (u krutom stanju).



Slika 3.1. 3D-pisač Form 2 ⁴⁵

3.2.2. Komora za dodatno očvršćivanje

Nakon izrade modela na SLA pisaču, potrebno ih je naknadno obraditi u komori za dodatno očvršćivanje (slika 3.2.) koja je opremljena grijačem i LED (engl. *Light Emitting Diode*) trakom. Grijač zagrijava komoru na temperaturu od 60 °C, a LED traka emitira svjetlost valne duljine 405 nm. Milireaktori su se izlagali 90 min naknadnom očvršćivanju u komori, tijekom kojeg dolazi do dodatnog umrežavanja slojeva što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava materijala (dolazi do povećanja vlačne čvrstoće materijala).



Slika 3.2. Komora za dodatno očvršćivanje opremljena LED trakom i grijačem

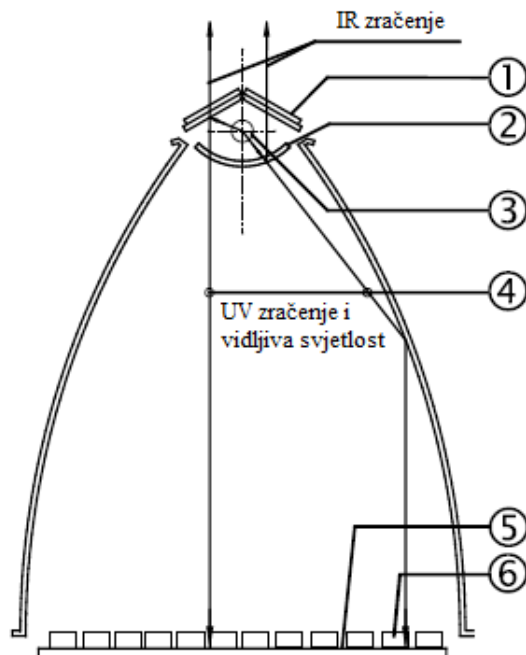
3.2.3. Komora za starenje

Laboratorijska komora SUNTEST CPS (Heraeus Industrietechnik GmbH, Njemačka) se u pravilu koristi za ubrzano starenje materijala. U našem eksperimentu poslužila je za očvršćivanje smole na površinama milireaktora. Smola se na površine milireaktora nanosila da bi se dobila potpuno prozirna površina. SUNTEST komora (slika 3.3.) simulira Sunčevo zračenje. Izvor zračenja mu je ksenonova svjetiljka (slika 3.4.) čije se zračenje filtrira kroz optički filter . Ultraljubičasta (UV) komponenta zračenja je usmjerena prema gore i reflektira se na uzorke pomoću zrcala smještenih iznad ksenonove svjetiljke. Komponenta infracrvenog (IR), toplinskog, zračenja može penetrirati kroz zrcala, a preostala toplina se uklanja jedinicom za cirkulaciju zraka.

Nakon obrade uzoraka u vremenskom periodu od 30 min temperatura u komori za starenje iznosila je 50 °C.



Slika 3.3. SUNTEST komora za starenje materijala



Slika 3.4. Shematski prikaz SUNTEST komore. Dijelovi: 1. zrcala, 2. optički filtar, 3. ksenonova svjetiljka, 4. zračenje, 5. postolje za uzorke, 6. uzorci. ⁴⁶

3.2.4. Spektrofotometar

Ultraljubičasta i vidljiva (UV/VIS) spektroskopija koristi se za kvantitativnu analizu uzoraka. Spektrofotometrijska analiza zasniva se na Lambert-Beerovom zakonu. Najvažniji dijelovi instrumenta su izvor svjetlosti, monokromator i detektor. Svjetlost se širi iz izvora kroz pukotinu, usmjerava na monokromator kojim se postiže svjetlost određene valne duljine. Zraka zatim prolazi kroz uzorak koji se nalazi u kiveti i apsorbira određenu energiju. Zraka smanjenog intenziteta pada na detektor koji mjeri razliku intenziteta ulazne i izlazne svjetlosti koju prikazuje na uređaju kao signal u obliku vrijednosti apsorbancije. ⁴⁷

U ovom radu spektrofotometrijska analiza koristi se za određivanje koncentracije bojila u uzorku mjerenjem količine apsorbirane svjetlosti pri valnoj duljini od 610 nm. Provodi se na spektrofotometru UV-1601 (Shimadzu, Japan) prikazanim na slici 3.5.



Slika 3.5. Spektrofotometar Shimadzu UV-1601

3.2.5. Ostali uređaji

Kemikalije potrebne za pripremu otopina i milireaktori su vagani na analitičkoj vagi AUW120 (Shimadzu, Japan).

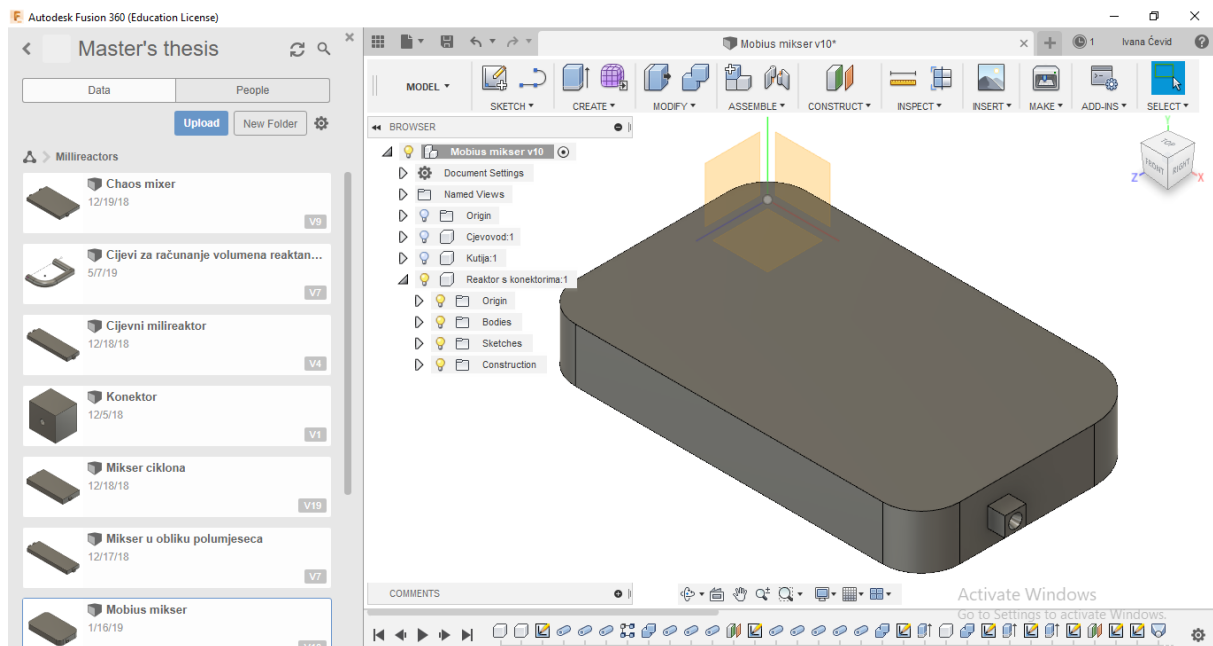
Podšavanje pH-vrijednosti otopina provedeno je pH-metrom Lab 860 (Schott Instruments, Njemačka).

Za miješanje uzoraka korištena je miješalica MS2 Minishaker (IKA Werke GmbH & Co. KG, Njemačka) i magnetska miješalica RCT basic (IKA Werke GmbH & Co. KG, Njemačka).

3.3. Računalni programi

3.3.1. Autodesk Fusion 360

CAD (engl. *Computer Aided Design*) programi se koriste za trodimenzijsko dizajniranje predmeta na računalu. Za dizajniranje milireaktora korišten je program *Autodesk Fusion 360* (slika 3.6.).

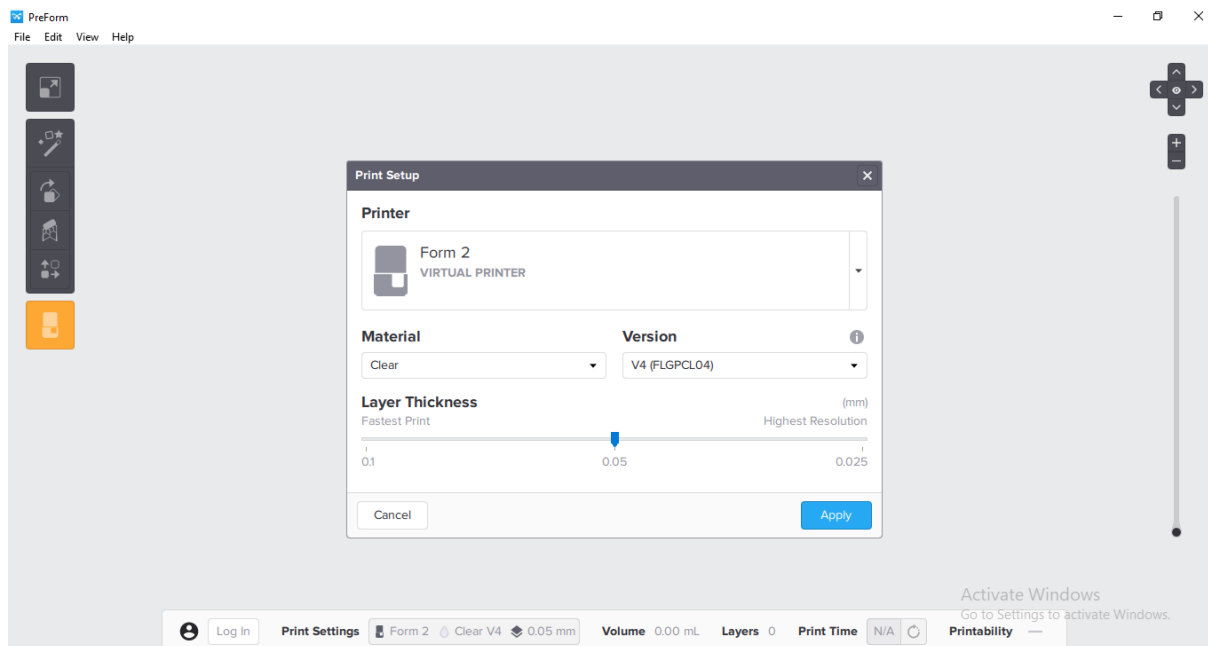


Slika 3.6. Korisničko sučelje programa *Autodesk Fusion 360*

Ovaj program omogućava brzo i jednostavno dizajniranje milireaktora različitih geometrija. Osnovni princip dizajniranja u ovom programu je da se iz dvodimenzijske skice u kojoj su određene sve dimenzije istisne (alat *extrude*) trodimenzijsko tijelo pomoću određenih alata dostupnih u programu. U kontekstu dizajniranja milireaktora osnovni princip izrade je dizajniranje cjevovoda, potom kutije u kojoj se nalazi cjevovod. Zatim se izreže (alat *cut*) cjevovod iz kutije te se pomoću toga dobije prohodan reaktor.

3.3.2. *PreForm*

Form 2 3D-pisač koristi program *PreForm (slicer)* za pripremu modela za pisač. Na slici 3.7. je prikazano korisničko sučelje programa. U ovaj program unosimo STL datoteku modela te određujemo kako želimo da se model izradi nakon čega se generira nova FORM vrsta datoteke. U FORM datoteci se nalaze podaci o vrsti fotopolimerne smole koja se koristi, rezoluciji ispisa, orijentaciji modela, gustoći potpornih struktura, broju slojeva i drugi podaci koji su potrebni za 3D-ispis modela na Form 2 pisaču.



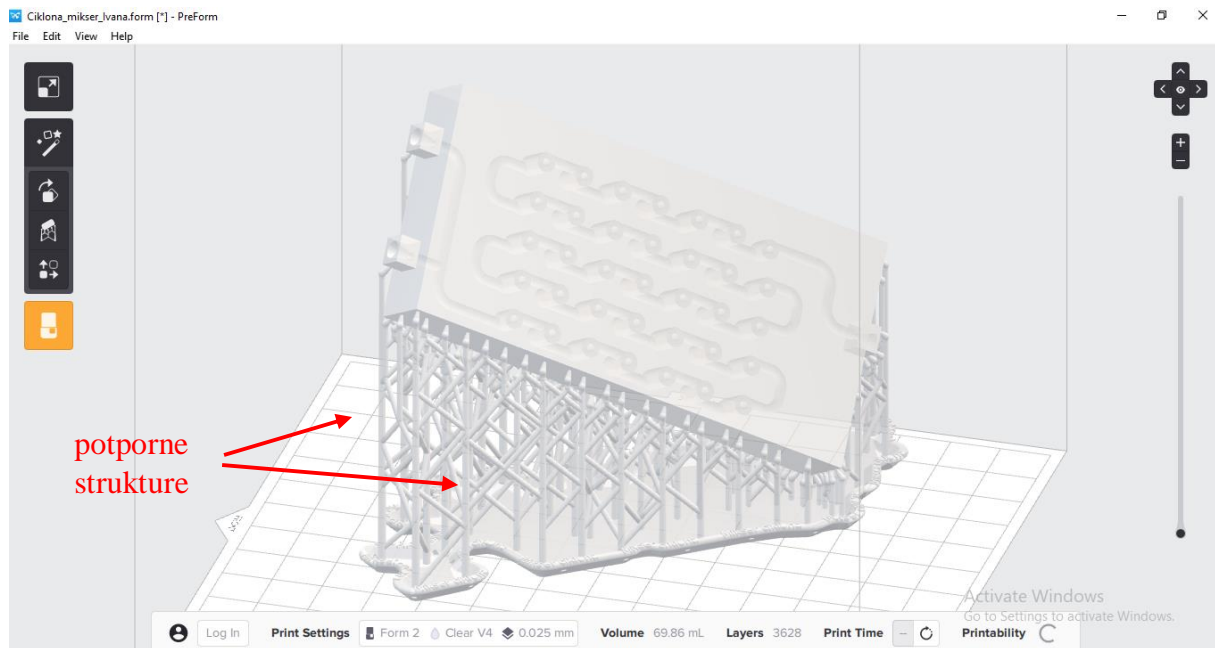
Slika 3.7. Sučelje programa *PreForm*

3.4. Dizajn i izrada milireaktora

Dizajnirano je šest milireaktora u CAD programu *Autodesk Fusion 360*. Jedan od milireaktora je cijevni milireaktor koji služi kao standardna vrijednost za usporedbu s ostalih pet milireaktora koji imaju ugrađene statičke mikserne. Duljina svih reaktora je ista i iznosi 100 mm. Reaktori sa statičkim mikserima imaju jednak broj statičkih elemenata, svaki 35 elemenata.

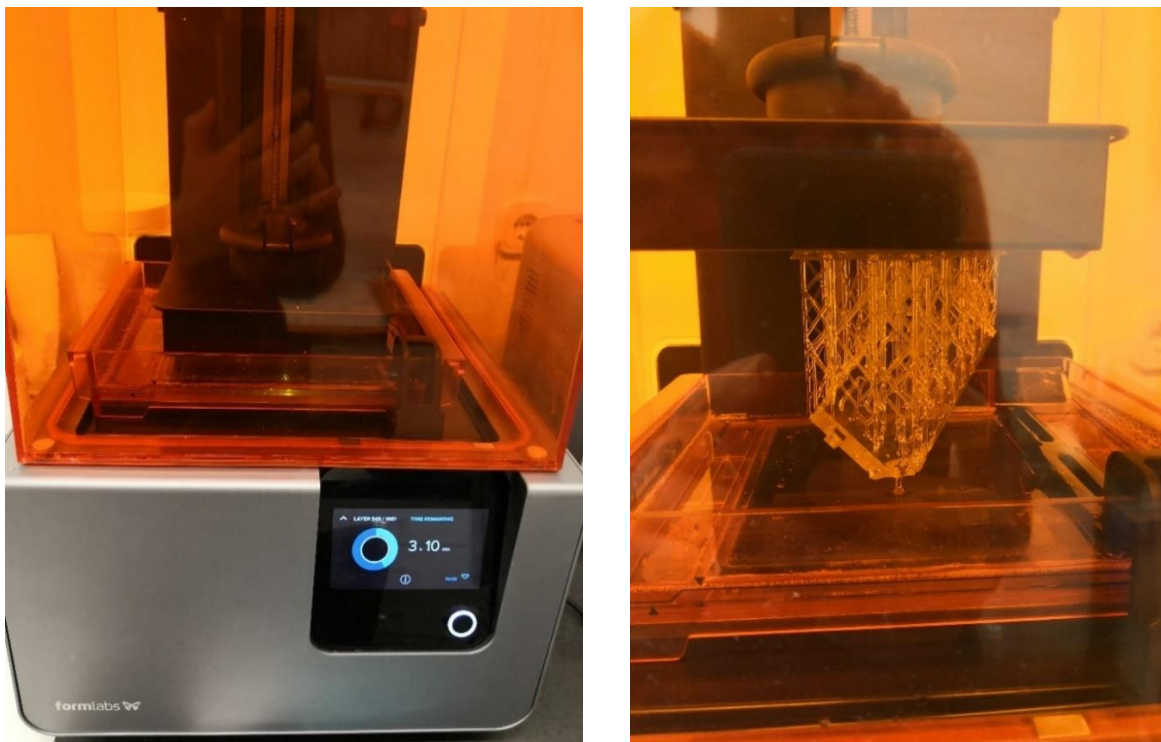
3.4.1. Proces izrade milireaktora

Nakon što su modeli milireaktora dizajnirani, potrebno ih je pripremiti za izradu u programu *PreForm*. Korištena debljina sloja za sve reaktore je 0,025 mm (najveća rezolucija). Svi milireaktori su orijentirani na sličan način. Prvo se model postavi vertikalno sa dva ulaza pozicionirana prema gore, zatim se zarotira 45° po y osi, pa 45° po x osi. Milireaktor Chaos je jedini orijentiran na drugačiji način, -15° po x osi te -15° po y osi. Cilj orijentiranja modela je uspješnije izrađeni milireaktor u kojem neće doći do zaostajanja smole tijekom ispisa i začepljenja kanala. Nakon orijentiranja, generirane su potporne strukture te je model spreman za ispis (slika 3.8.).



Slika 3.8. Milireaktor Ciklon nakon pripreme u *PreForm* softveru

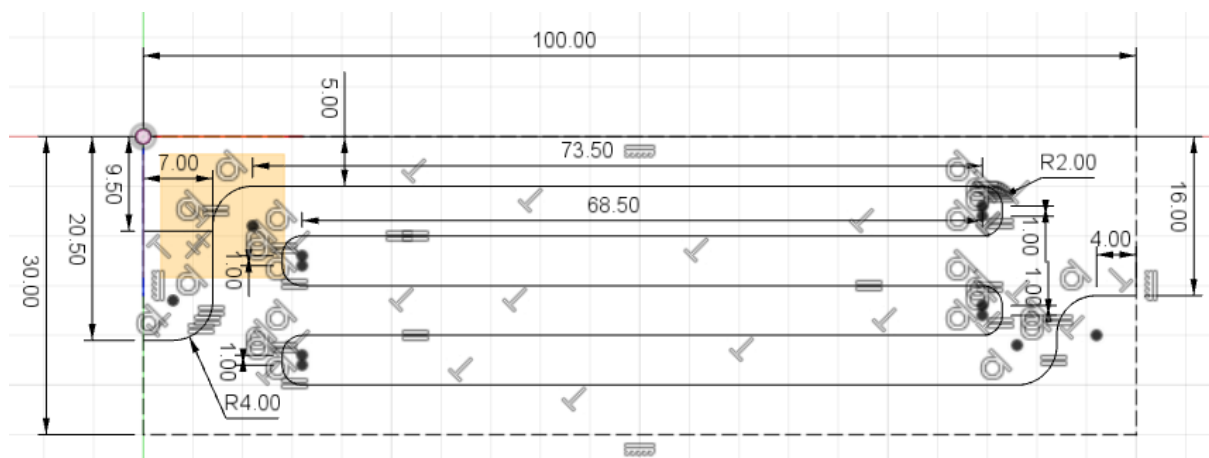
Tijekom ispisa na Form 2 pisaču (slika 3.9.) modeli se nalaze na platformi koja se uranja u kadu sa fotopolimernom smolom te se model izrađuje sloj po sloj. Kada je pisač gotov s radom izrađeni model je potrebno očistiti. Uklanja se s platforme i uranja u kadu s izopropanolom na 10 minuta da se odstrane ostaci smole. Štrcaljkom izopropanola ispiru se kanali milireaktora, te se propuhuje komprimirani zrak kroz njih. Postupak se ponavlja dok se smola iz kanala u potpunosti ne ukloni. Zatim slijedi obrada u komori za dodatno očvršćivanje u kojoj dolazi do naknadnog očvršćivanja materijala. Vrijeme izlaganja svih milireaktora svjetlu valne duljine od 405 nm u komori za dodatno očvršćivanje iznosi 90 minuta.



Slika 3.9. Prikaz ispisa modela na Form 2 pisaču

3.4.2. Cijevni milireaktor

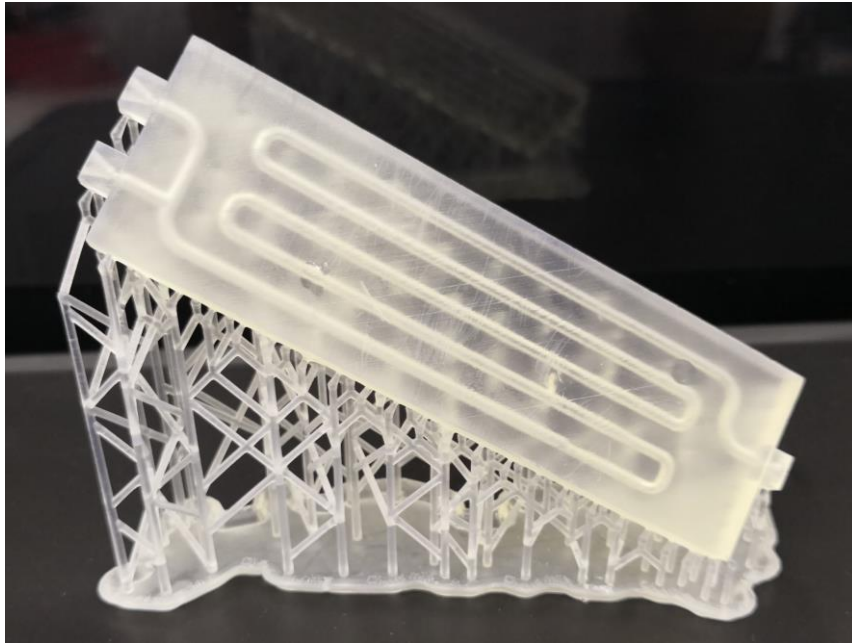
Slika 3.10. prikazuje shemu cijevnog milireaktora u programu *Fusion 360* na kojoj se mogu vidjeti korištene dimenzije za izradu cjevovoda milireaktora. Promjer cijevi je 2 mm, a visina reaktora je 8 mm.



Slika 3.10. Shema kanala cijevnog milireaktora u programu *Autodesk Fusion 360*

Nakon dizajniranja, uslijedio je ispis milireaktora na SLA pisaču. Nakon kojeg je potrebno cijevni milireaktor očistiti od viška smole, naknadno očvrsnuti u komori za dodatno

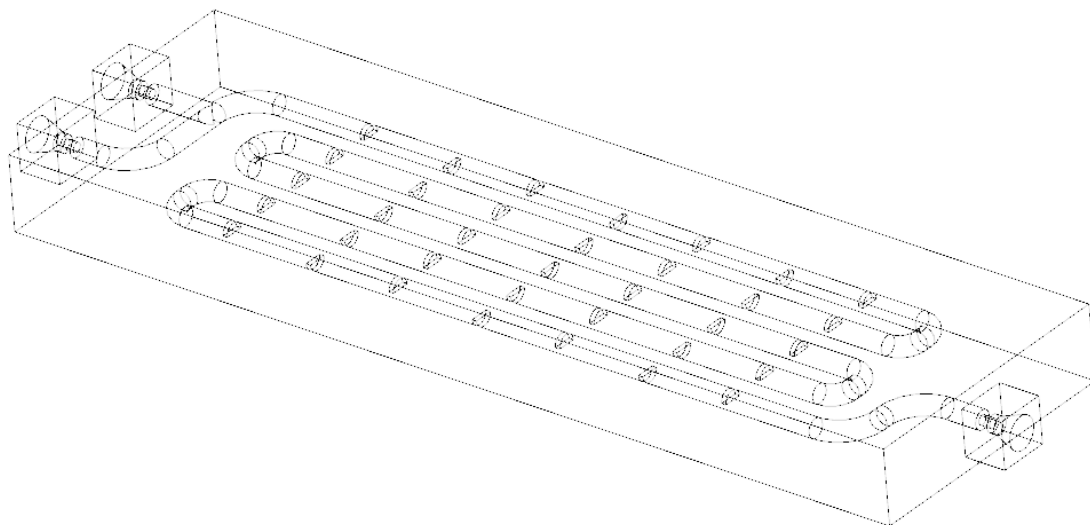
očvršćivanje i ukloniti potporne strukture. Na slici 3.11. se vidi izrađeni cijevni milireaktor s potpornim strukturama.



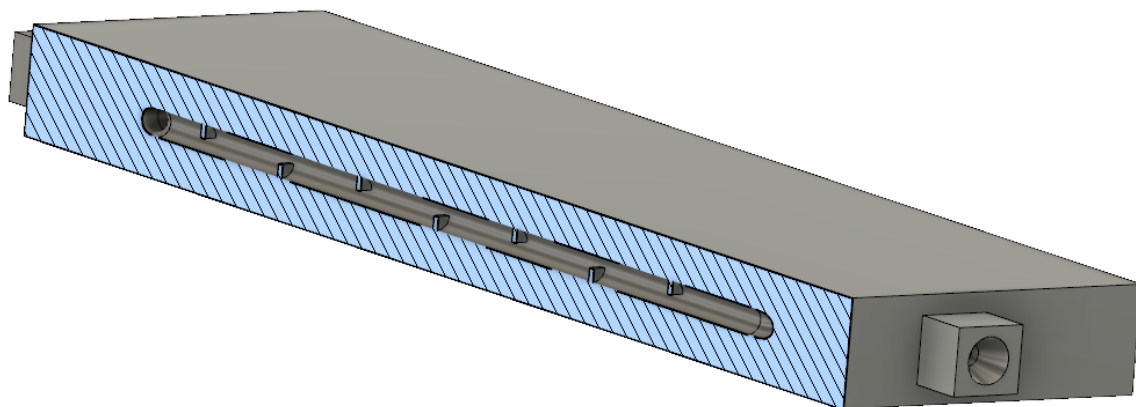
Slika 3.11. Cijevni milireaktor nakon izrade na Form 2 pisaču

3.4.3. Milireaktor Polumjesec

Schema kanala milireaktora Polumjesec jednaka je cijevnom milireaktoru, razlika je u tome što su u cjevovod postavljeni vertikalni statički mikseri koji zauzimaju polovicu kružnog presjeka cijevi (slika 3.12. i 3.13.). Promjer cijevi je 2 mm, a visina milireaktora 8 mm. Debljina statičkih miksera u obliku polumjeseca je 0,5 mm.

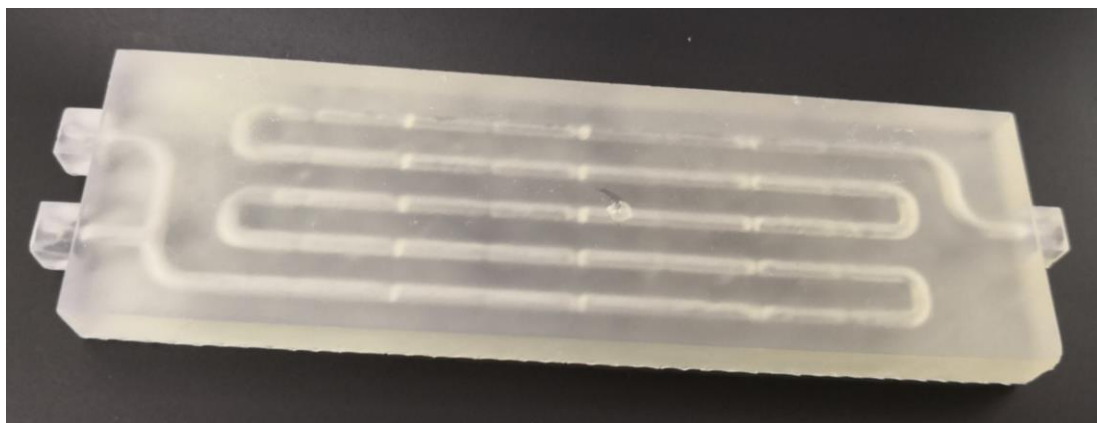


Slika 3.12. Prikaz milireaktora Polumjesec u programu *Fusion 360* (wireframe pogled)



Slika 3.13. Bočni prikaz milireaktora Polumjesec u programu *Fusion 360* (*section analysis*)

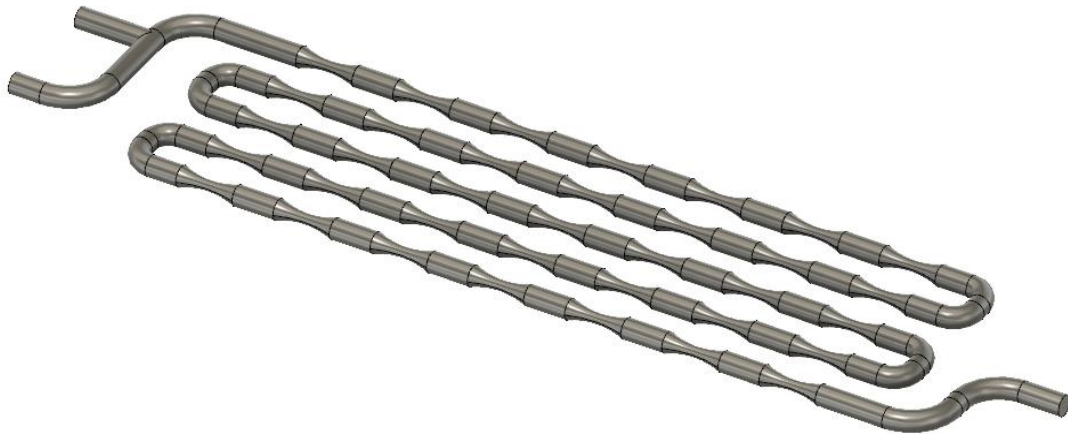
Na slici 3.14. je prikazan izrađeni milireaktor Polumjesec koji je nakon ispisa obrađen na isti način kao i prethodni milireaktor.



Slika 3.14. Izrađeni cijevni milireaktor Polumjesec

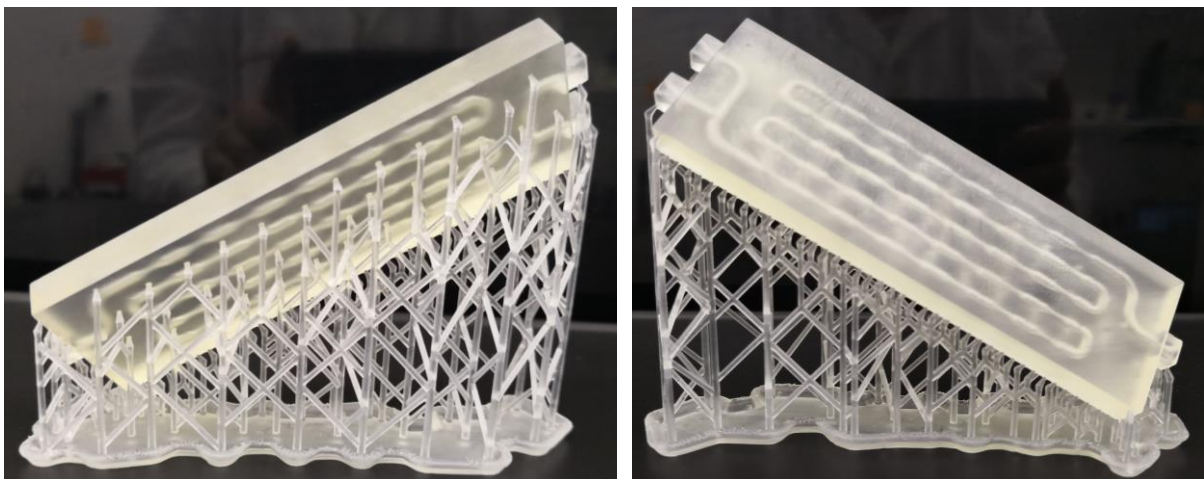
3.4.4. Milireaktor Venturi

Visina i širina cijevnog milireaktora Venturi su iste kao i u prethodna dva milireaktora. Promjer cijevi je 2 mm, a minimalni promjer suženja statičkih miksera iznosi 1 mm. Na slici 3.15. vidljiv je cjevovod milireaktora Venturi.



Slika 3.15. Cjevovod milireaktora Venturi u programu *Fusion 360*

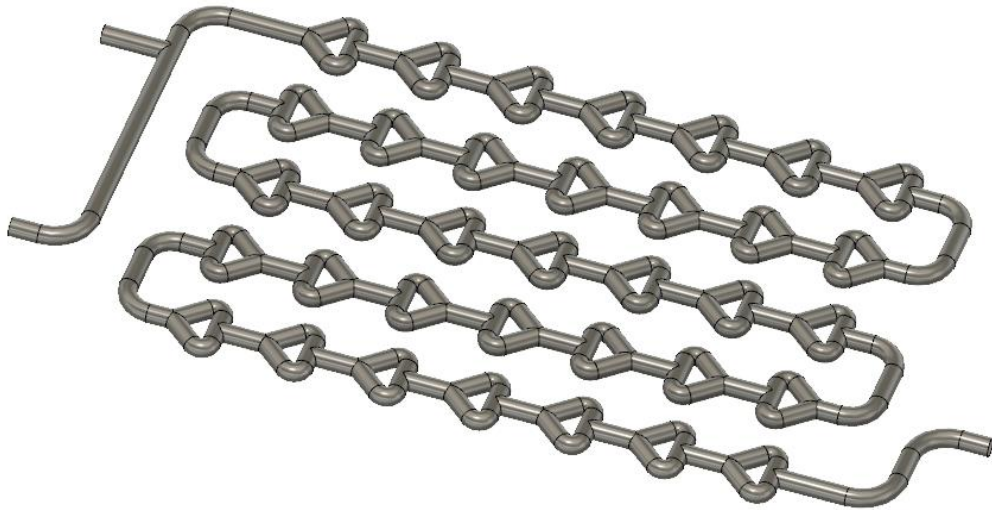
Nakon izrade milireaktora Venturi (slika 3.16.) slijedi ista procedura obrade, čišćenje viška smole izopropanolom i komprimiranim zrakom, naknadno očvršćivanje u komori za dodatno očvršćivanje te uklanjanje potpornih struktura.



Slika 3.16. Izrađeni milireaktor Venturi sa stražnje i prednje strane

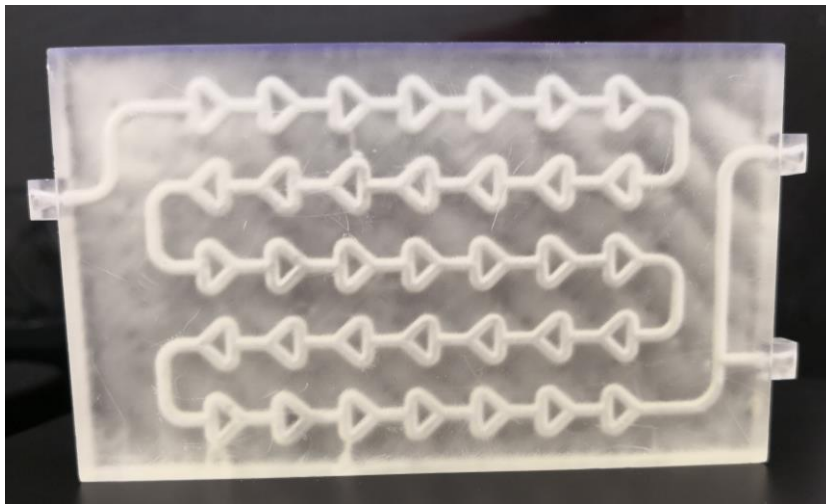
3.4.5. Milireaktor Chaos

Širina cijevnog milireaktora Chaos iznosi 60 mm, a visina 8 mm. Promjer cijevi kroz čitav cjevovod je 2 mm. U ovom dizajnu, elementi statičkih miksera su postignuti grananjem jedne cijevi na dvije koje se vertikalno spajaju u jednu cijev kao što je prikazano na slici 3.17.



Slika 3.17. Cjevovod milireaktora Chaos u programu *Fusion 360*

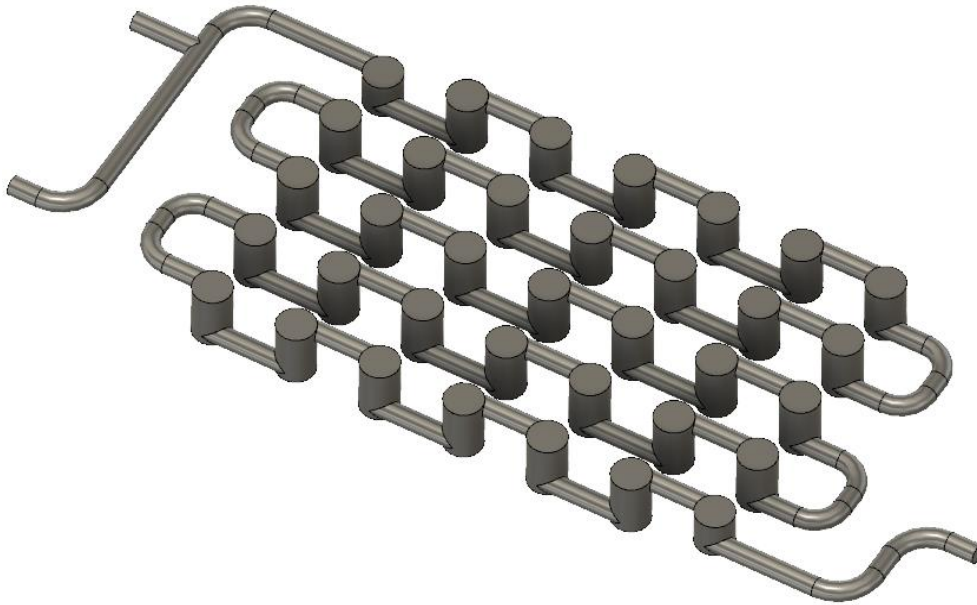
Izrađeni cijevni milireaktor Chaos nakon ispiranja viška fotopolimerne smole, obrade u komori za dodatno očvršćivanje i skidanja potpornih struktura prikazan je na slici 3.18.



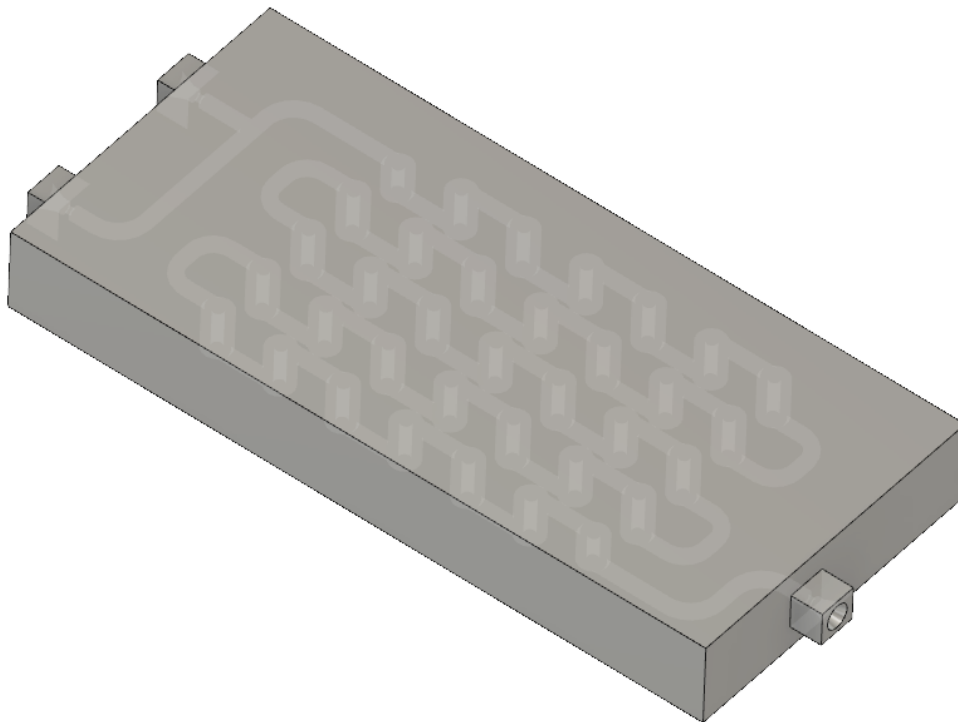
Slika 3.18. Milireaktor Chaos nakon SLA ispisa

3.4.6. Milireaktor Ciklon

Visina milireaktora Ciklon je 12 mm, dok mu je širina 46 mm. Promjer cijevi kružnog presjeka iznosi 2 mm. Statički mikseri su dizajnirani tako da se unutar valjaka promjera 4 mm (slika 3.19.) nalaze manji valjci promjera 1,5 mm koji su iste visine (slika 3.20.).

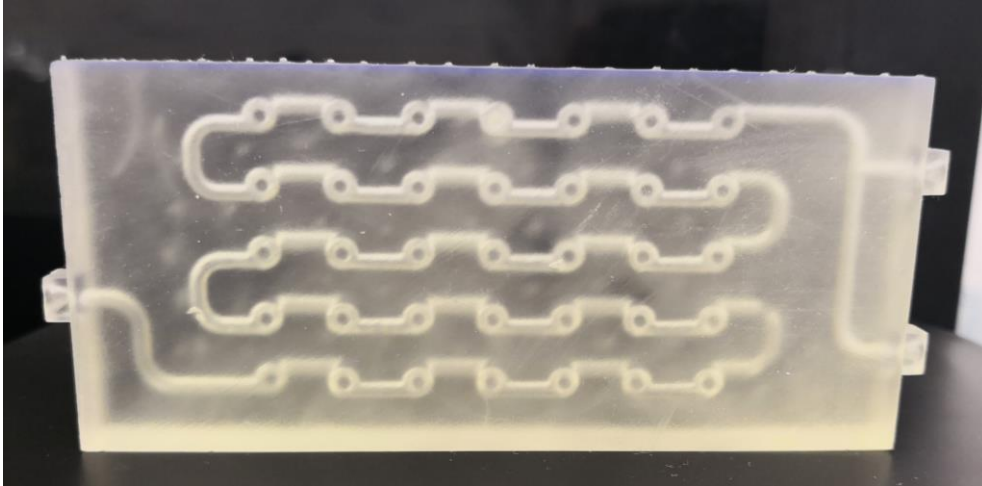


Slika 3.19. Prikaz cjevovoda s većim valjcima milireaktora Ciklon u programu *Fusion 360*



Slika 3.20. Milireaktor Ciklon u programu *Fusion 360* s vidljivim unutarnjim valjcima

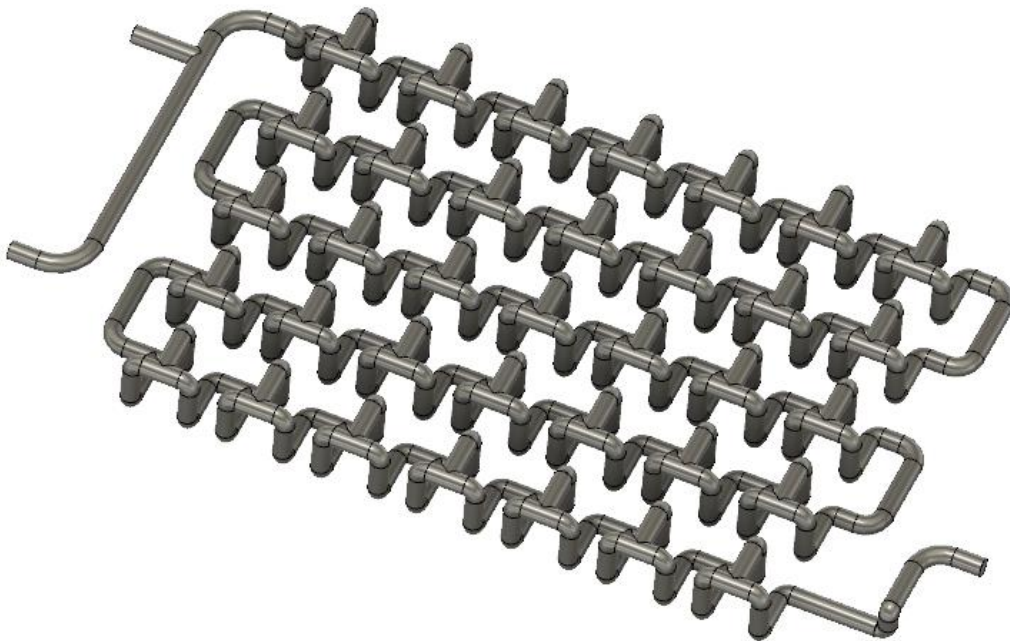
Na slici 3.21. se nalazi izrađeni i obrađeni milireaktor Ciklon. Unutarnji valjci promjera 1,5 mm su puni, a vanjski valjci promjera 4 mm i cjevovod su šuplji. Kad fluid prolazi kroz reaktor, zabija se u manje valjke i struji oko njih što podsjeća na centrifugalno kretanje čestica u ciklonskom separatoru.



Slika 3.21. Izrađeni milireaktor Ciklon

3.4.7. Milireaktor Mobius

Širina milireaktora Mobius iznosi 60 mm, a visina 14 mm. Promjer cijevi kružnog presjeka iznosi 2 mm. Jedna cijev se grana u dvije, sličan dizajn kao i milireaktor Chaos, samo što se u ovom dizajnu grananje cijevi odvija i u trećoj dimenziji (slika 3.22.).



Slika 3.22. Cjevovod milireaktora Mobius u programu *Fusion 360*



Slika 3.23. Milireaktor Mobius nakon izrade na Form 2 pisaču

Slike 3.23. i 3.24. prikazuju izrađeni milireaktor Mobius. Može se primijetiti kako za razliku od prethodno izrađenih milireaktora ovaj ima najveću gustoću potpornih struktura. Razlog veće količine potpornih struktura leži u tome što milireaktor Mobius ima najveću visinu, a s tim i masu.



Slika 3.24. Potporne strukture milireaktora Mobius

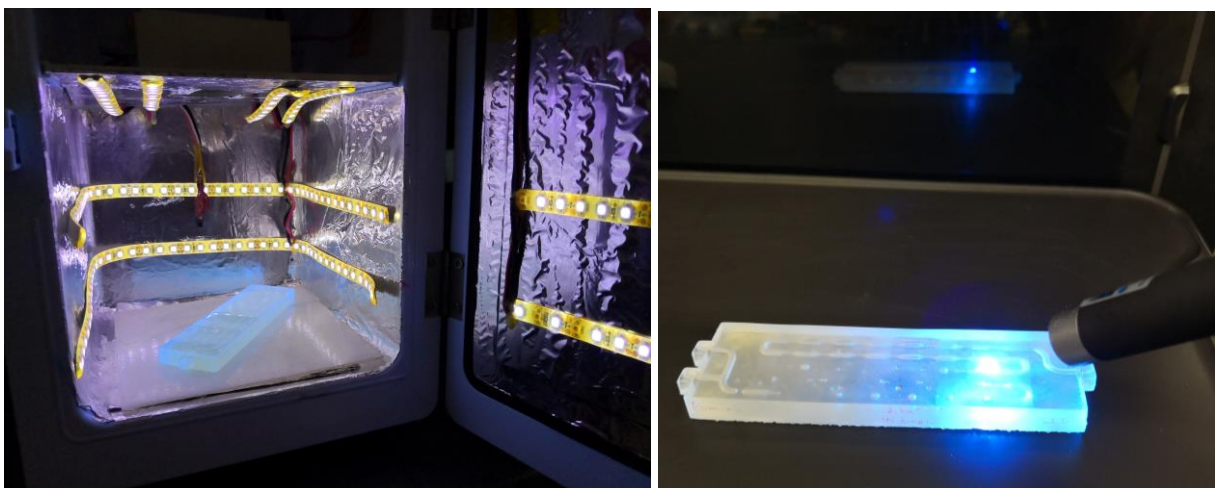
3.4.8. Test transparentnosti

Nakon izrade milireaktora stereolitografijom, čišćenja u izopropanolu i naknadnog očvršćivanja u komori za dodatno očvršćivanje dolazi do zamućenja polimerizirane smole što rezultira milireaktorom koji nije u potpunosti transparentan. Zbog lakšeg praćenja reakcije (u smislu praćenja oblika strujanja u kanalima) poželjno je da gornji sloj milireaktora bude transparentan.

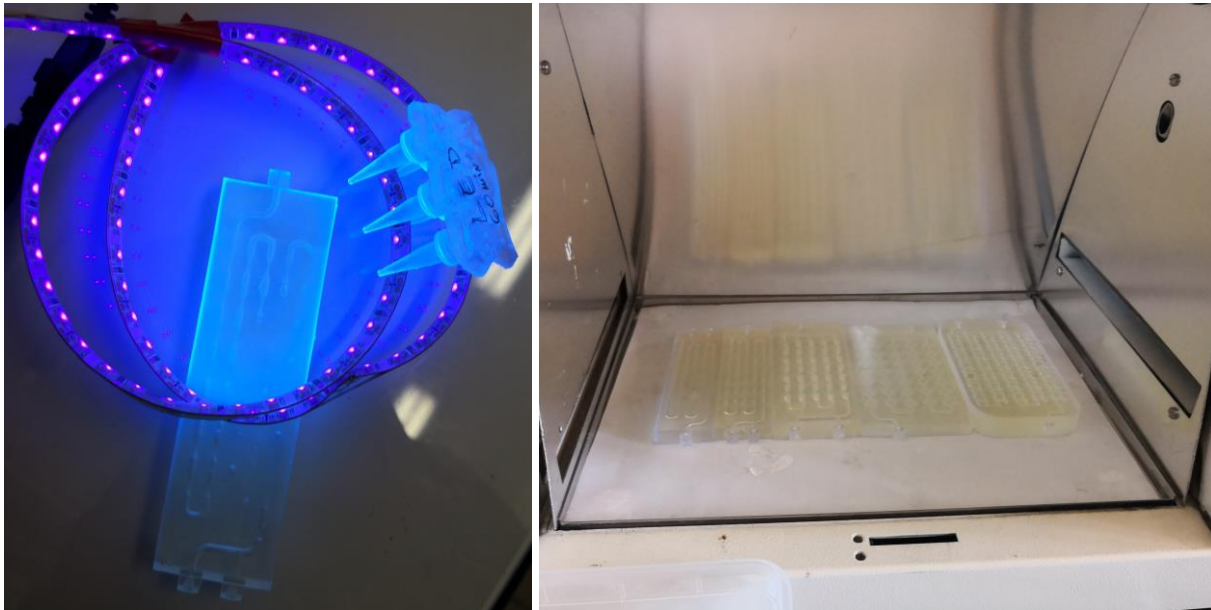
Iz navedenih razloga proveden je test transparentnosti pomoću četiri metode zračenja uzorka (slika 3.25. i 3.26.). Milireaktor koji je neuspješno izrađen (Venturi) SLA tehnologijom poslužio je kao ispitno tijelo. Različite površine ispitnog tijela premazane su tekućom smolom te su se izlagale:

- komori za dodatno očvršćivanje (ukupan vremenski period izlaganja 3 h i 30 min),
- laserskom pokazivaču koji emitira svjetlost valne duljine 405 ± 10 nm (ukupan vremenski period izlaganja 1 min),
- LED žaruljama koje emitiraju svjetlost valne duljine 405 nm (ukupan vremenski period izlaganja 2 h),
- komori za starenje materijala (vremenski period izlaganja 1 h).

LED žarulje koje su korištene u ovom testu jednake su onima u komori za dodatno očvršćivanje. Razlika je u tome što su ove nove i nekoristene. Željelo se utvrditi jesu li LED žarulje iz komore za dodatno očvršćivanje degradirale i utječe li degradacija žarulja na ostvarenje transparentnog sloja.



Slika 3.25. Milireaktor u komori za dodatno očvršćivanje (lijevo) i ozračen laserskim pokazivačem (desno)



Slika 3.26. Milireaktor izložen LED žaruljama (lijevo) i komori za starenje (desno)

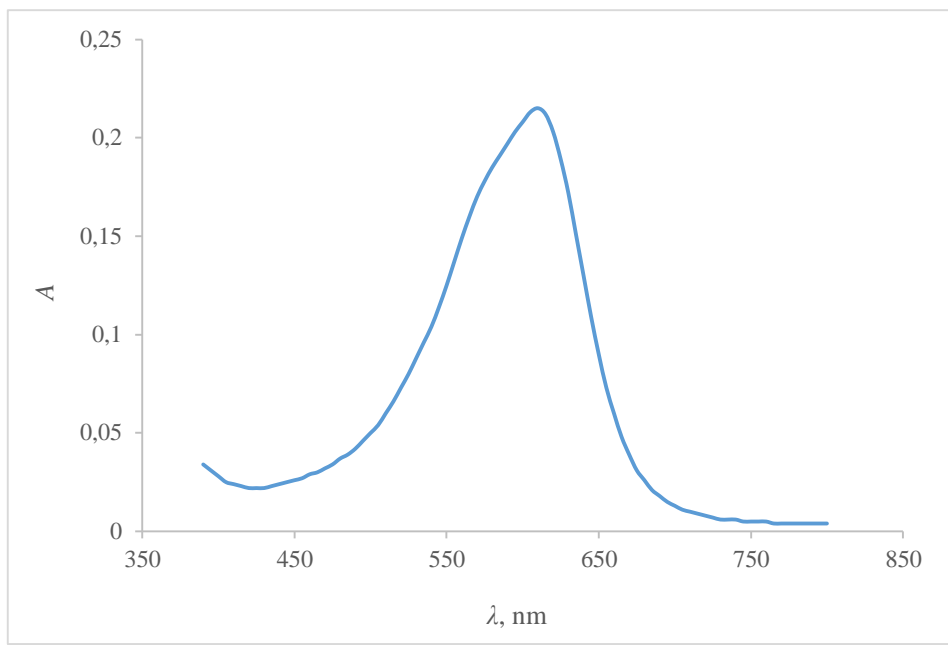
3.5. Fentonova reakcija u šaržnom reaktoru

Provodila se Fentonova reakcija obezbojivanja Reactive Blue 182 (RB182) bojila u šaržnom reaktoru kojeg imitira staklena čaša. Reakcijski volumen iznosi 150 mL. Reakcija se provodi uz pomoć magnetske miješalice (200 okretaja po minuti) i u kiselom mediju. Smisao provođenja reakcije u šaržnom reaktoru je određivanje optimalnih uvjeta pri kojima je reakcija umjereno spora i gdje je vidljiva promjena boje iz plave u relativno bezbojnu.

Prvo je potrebno snimiti spektar bojila RB182 da se odredi maksimalna apsorbanacija pri nekoj valnoj duljini, zatim napraviti baždarni dijagram te provesti preliminarne pokuse mijenjajući početne koncentracije reaktanata dok se ne dobije zadovoljavajuća kinetika reakcije.

3.5.1. Spektar bojila RB182

Pripremljena je vodena otopina bojila RB182 masene koncentracije 15 mg/L te je sniman spektar bojila u rasponu od 800 nm do 390 nm, pri brzini od 200 nm/min. Najveća apsorbanacija je postignuta pri valnoj duljini od 610 nm (slika 3.27.). Pri maksimalnoj valnoj duljini od 610 nm provedena su sva mjerenja apsorbanacija uzoraka na spektrofotometru.



Slika 3.27. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije bojila RB182 o valnoj duljini

3.5.2. Baždarni dijagram

Potrebno je pripraviti otopine bojila RB182 padajućih koncentracija (slika 3.28.) te im izmjeriti apsorbanciju. Pomoću tih mjerenja dobije se baždarni dijagram ovisnosti masene koncentracije bojila o apsorbanciji. Reakcija se provodi u kontinuiranim milireaktorima pa se baždarni dijagram koristi za računanje nepoznate koncentracije uzorka određene apsorbancije.



Slika 3.28. Otopine za izradu baždarnog dijagrama s koncentriranom otopinom bojila

3.5.3. Preliminarna ispitivanja

Provedeno je jedanaest reakcija u šaržnom reaktoru pri različitim početnim koncentracijama reaktanata. Uvjeti u jedanaestoj reakciji su zadovoljili kriterije, te se s tim koncentracijama provode reakcije u kontinuiranim reaktorima, odnosno milireaktorima.

Postupci izračuna za pripreme otopina su isti za sva preliminarna ispitivanja, a njihov detaljni račun je dan u sljedećem podnaslovu (3.5.3.1. *Prva reakcija u šaržnom reaktoru*). Podaci koji se koriste za izračune, a konstantno su nepromijenjeni: M_r (RB182) = 883,79, V (otopine, reakcijski volumen) = V_2 (otopine) = 150 mL, M_r ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) = 278,023, M_r (H_2O_2) = 34,01, W_1 (H_2O_2) = 30 %, ρ_1 (H_2O_2) = 1,11 g/cm³. Jedina razlika u izračunima preliminarnih ispitivanja je u njihovim vrijednostima početnih uvjeta.

3.5.3.1. Prva reakcija u šaržnom reaktoru

Početno postavljene uvjeti:

$$\gamma (\text{RB182}) = 15 \text{ mg/L}$$

$$\gamma (\text{Fe}^{2+}) = 15 \text{ mg/L}$$

$$n_2 (\text{H}_2\text{O}_2) = 0,45 \text{ mmol}$$

Potrebno je izračunati koliku masu bojila RB182 treba izvagati da bi se dobila gore postavljena masena koncentracija. S obzirom da je otopina bojila pripravljena u baždarnoj tikvici od 0,5 L, potrebna masa RB182 je 7,5 mg. Na analitičkoj vagi je izmjerena masa od 7,8 mg te je stvarna masena koncentracija bojila (3.1):

$$\gamma (\text{RB182}) = \frac{m (\text{RB182})}{V (\text{otopine})} = \frac{7,8 \text{ mg}}{0,5 \text{ L}} = 15,6 \text{ mg/L} \quad (3.1)$$

Za provođenje eksperimenta željena masena koncentracija željezovih iona (Fe^{2+}) je 15 mg/L, te je potrebno izračunati koliku masu željezovog(II) sulfata heptahidrata ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) treba izvagati. Sljedeće jednadžbe prikazuju postupak računanja (3.2 do 3.4):

$$W (\text{Fe}^{2+}) = \frac{A_r (\text{Fe}^{2+}) \times N(\text{Fe})}{M_r (\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O})} = \frac{55,845 \times 1}{278,023} = 0,2009 \quad (3.2)$$

$$\gamma (\text{Fe}^{2+}) = \frac{m (\text{Fe}^{2+})}{V (\text{otopine})} = \frac{W (\text{Fe}^{2+}) \times m (\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O})}{V (\text{otopine})} \quad (3.3)$$

$$m (\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{\gamma (\text{Fe}^{2+}) \times V (\text{otopine})}{W (\text{Fe}^{2+})} = \frac{15 \text{ mg/L} \times 0,15\text{L}}{0,2009} = 11,2 \text{ mg} \quad (3.4)$$

Izvagana masa $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ iznosi 11,1 mg te iz toga proizlazi da je stvarna masena koncentracija željezovog(II) sulfata heptahidrata 14,87 mg/L.

Sljedeći korak je izračunati koliki volumen 30 %-tnog vodikova peroksida treba uzeti da se dobije otopina množine 0,45 mmol. Postupak je prikazan ovim jednadžbama (3.5 do 3.8):

$$c_2 (\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n_2 (\text{H}_2\text{O}_2)}{V_2 (\text{otopine})} = \frac{0,45 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,150 \text{ dm}^3} = 0,003 \text{ mol/dm}^3 \quad (3.5)$$

$$c_1 (\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{W_1 (\text{H}_2\text{O}_2) \times \rho_1 (\text{H}_2\text{O}_2)}{M_r (\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{0,3 \times 1,11 \text{ g/cm}^3}{34,01 \text{ g/mol}} = 9,7912 \text{ mol/dm}^3 \quad (3.6)$$

$$c_1 (\text{H}_2\text{O}_2) \times V_1 (\text{otopine}) = c_2 (\text{H}_2\text{O}_2) \times V_2 (\text{otopine}) \quad (3.7)$$

$$V_1 (\text{otopine}) = \frac{c_2 (\text{H}_2\text{O}_2) \times V_2 (\text{otopine})}{c_1 (\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{0,003 \text{ mol/dm}^3 \times 0,150 \text{ dm}^3}{9,7912 \text{ mol/dm}^3} = 46 \mu\text{L} \quad (3.8)$$

Nakon što su provedeni izračuni, u staklenu čašu (šaržni reaktor) se doda 150 mL otopine bojila masene koncentracije 15,6 mg/L i prah željezovog(II) sulfata heptahidrata mase 11,1 mg. Šaržni reaktor se postavi na magnetsku miješalicu (400 okretaju u minuti) te se dodavanjem otopine sumporne kiseline množinske koncentracije 0,1 M pomoću pH-metra namjesti pH-vrijednost oko 3. Kada se namjesti željeni pH, u šaržni reaktor se odpipetira izračunati volumen vodikova peroksida te reakcija započinje. Brzina miješanja na magnetskoj miješalici je iznosila 200 okretaja po minuti. Apsorbancija je mjerena na spektrofotometru nakon svake prijedene minute.

3.5.3.2. Ostale reakcije u šaržnom reaktoru

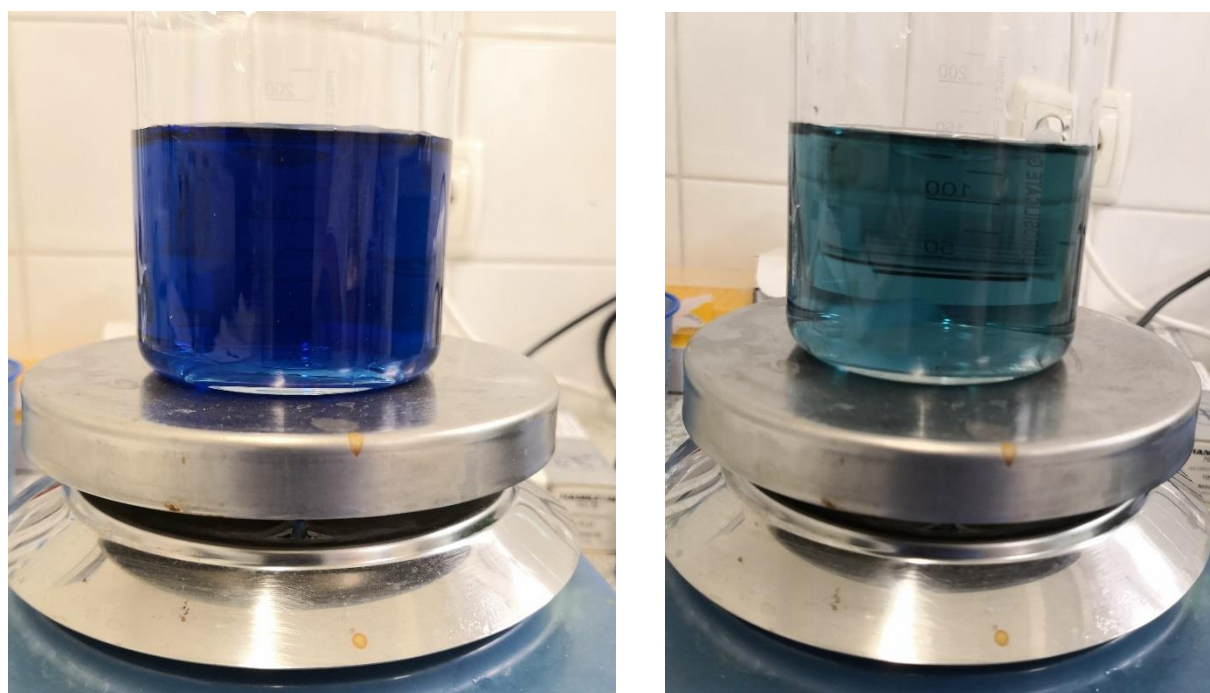
U tablici 3.1. su prikazani reakcijski uvjeti svih reakcija u šaržnom reaktoru te njihove pojedinačne pH-vrijednosti. Izračuni za pripremu otopina su jednaki kao što je gore opisano. Od četvrte reakcije masa željezovog sulfata je relativno niska, pa se zbog nemogućnosti preciznog vaganja koristi otopina željezovog sulfata ($\gamma \sim 15 \text{ mg/L}$). Otopina RB182 se priprema

koncentriranije ($\gamma \sim 200$ mg/L) pa je potrebno izračunati koji volumen otopine FeSO₄ i RB182 treba dodati u šaržni reaktor preko $c_1V_1 = c_2V_2$. Za sve pripremljene otopine korištena je destilirana voda pH-vrijednosti između 3 i 3,8.

Tablica 3.1. Reakcijski uvjeti svih šaržnih reakcija

Broj reakcije	Reakcijski uvjeti			
	γ (RB182), mg/L	n (H ₂ O ₂), mmol	γ (Fe ²⁺), mg/L	pH
#1	15,6	0,5	14,9	3,03
#2	15,6	1,5	4,7	2,98
#3	15,6	0,2	4,7	3,75
#4	14,3	1,0	0,7	3,77
#5	14,3	0,1	0,7	3,70
#6	14,0	0,1	1,0	3,26
#7	14,5	0,1	0,5	3,57
#8	14,9	0,1	0,1	3,61
#9	30,0	0,1	0,1	3,13
#10	60,0	0,4	0,4	3,10
#11	60,0	0,3	0,3	3,16

Slika 3.29. prikazuje boju otopine prije reakcije i nakon 30 minuta provođenja reakcije. Reakcijski uvjeti u šaržnom reaktoru su iz jedanaeste reakcije.



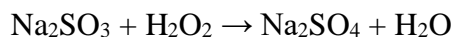
Slika 3.29. Izgled otopine prije početka reakcije (lijevo) i nakon 30 minuta (desno)

3.5.4. Zaustavljanje reakcije

Nakon što produkti reakcije izađu iz milireaktora potrebno je skupiti oko 3 mL uzorka za spektrofotometrijsku analizu. Stoga je potrebno zaustaviti reakciju tijekom skupljanja uzorka u vijalama ili posudama da bi što točnije dobili vrijednost apsorbancije bojila na izlazu iz reaktora.

Prema autorima Plakas i Karabelas za zaustavljanje Fentonove reakcije (tj. reagiranja s viškom peroksida) korišten je natrijev metabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).⁴⁸ Proveden je test zaustavljanja reakcije s natrijevim metabisulfitom, ali je primijećen značajan porast apsorbancije uzoraka njegovim dodavanjem te se s toga nije koristio za zaustavljanje reakcije u ovom radu.

Bilo je više preporuka koju tvar koristiti za zaustavljanje Fentonove reakcije. Izabrano je korištenje natrijeva sulfita (Na_2SO_3) kao tvari za zaustavljanje reakcije prema sljedećoj jednadžbi. Provedena su ispitivanja da bi se utvrdilo u kojoj količini je potrebno dodati tvar za zaustavljanje reakcije i zaustavlja li stvarno reakciju.

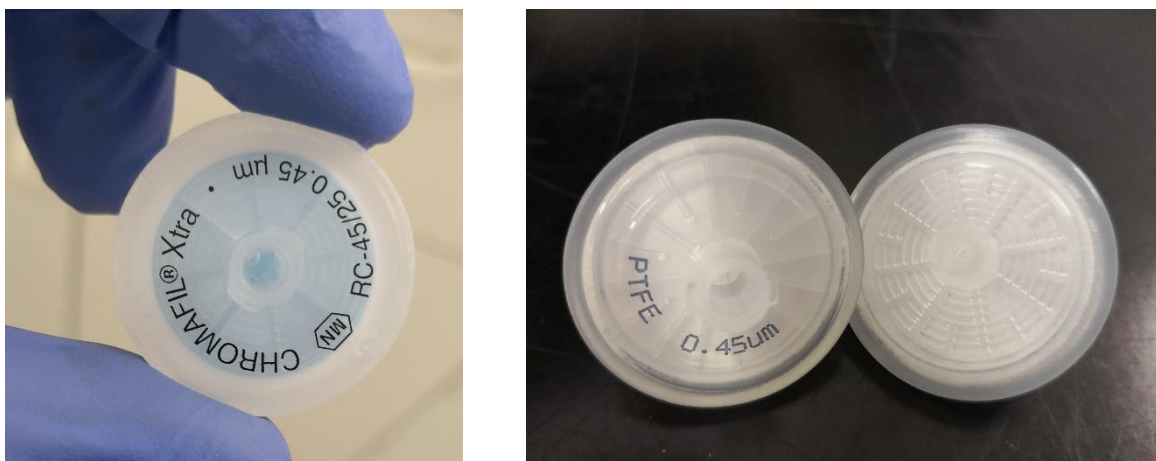


U prvom ispitivanju, izračunate su potrebne mase natrijevog sulfita za ostvarenje molarnog omjera Na_2SO_3 naprema H_2O_2 u iznosu od 1:1, 2:1 i 3:1. U čaši je pripremljena vodena otopina željezovog sulfata ($\gamma(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \text{ mg/L}$) i bojila ($\gamma(\text{RB182}) = 14,9 \text{ mg/L}$) pri pH-vrijednosti u iznosu od 3,68. Mjerena je apsorbancija prije početka reakcije ($t = 0 \text{ min}$). Nakon dodatka vodikova peroksida ($n = 0,1 \text{ mmol}$) započinje radikalska reakcija. Iz čaše je nakon prve, druge i treće minute prebačeno 5 mL otopine iz čaše u vijale u kojima se nalazila izvagana količina tvari za zaustavljanje reakcije. Nakon prijeđene prve minute, prebačen je uzorak od 5 mL u vijalu u kojoj se nalazio natrijev sulfit omjera 1:1 naprema vodikovom peroksidu, uzorak se homogenizira na miješalici, te se u isto vrijeme izmjeri apsorbancija sadržaja čaše. Postupak se ponavljao dok se nisu napunile sve tri vijale nakon treće minute. Apsorbancija 1. vijale (1:1) mjerena je nakon sedme minute, 2. vijale (2:1) nakon jedanaeste minute, a 3. vijale (3:1) nakon četrnaeste minute. Apsorbancija sadržaja čaše u kojoj je provedena reakcija je mjerena u šesnaestoj i osamnaestoj minuti.

Drugo ispitivanje je bilo utvrđivanje filtera koji će se koristiti, a da ne veže bojilo RB182 na sebe. Isprobani filteri su od celuloznog acetata i PTFE-a (poli(tetrafluoretilen) ili takozvani teflon), a veličina pora im je $0,45 \mu\text{m}$ (slika 3.30.). Autori Sakalis et al. koriste PTFE filter za filtriranje azo bojila sa sulfonskim skupinama te je stoga izabran za ovo ispitivanje.⁴⁹ Ispitivanje filtera od celuloznog acetata je provedeno pri ovim početnim uvjetima:

γ (Fe^{2+}) = 0,1 mg/L, γ (RB182) = 30 mg/L, n (H_2O_2) = 0,1 mmol, pH = 3,25. Mjerena je apsorbancija prije početka reakcije ($t = 0$ min), nakon prve i druge minute, te je u trećoj minuti dodan Na_2SO_3 te je mjerena apsorbancija nakon dodatka Na_2SO_3 i poslije filtriranja.

Ispitivanje filtera od PTFE provedeno je na način da se pripremila otopina bojila, izmjerila njezina apsorbancija, zatim se profiltrirala otopina kroz filter te ponovo izmjerila apsorbancija. Izmjerene apsorbancije su identične te se s toga za daljnja ispitivanja koristio PTFE filter.



Slika 3.30. Filteri od celuloznog acetata (lijevo) i PTFE-a (desno)

Treće ispitivanje je provedeno na način da se mjerila apsorbancija iz šaržnog reaktora u nultoj minuti, zatim u prvoj minuti tijekom koje je istovremeno dodan uzorak iz reaktora u vijalu s natrijevim sulfitom, koja je homogenizirana na miješalici te joj se mjerila apsorbancija. Uzorak sa sulfitom je filtriran, nakon čega mu je mjerena apsorbancija. Dodano je 100 μL sumporne kiseline u isti uzorak, te se mjerila apsorbancija. Kiselina je dodana da se smanji pH-vrijednost zbog koje će flokule željezovog hidroksida prijeći u ionski oblik. Zatim se taj uzorak ponovno filtrirao i mjerila mu se apsorbancija. Ispitivanje je provedeno pri ovim početnim uvjetima: γ (RB182) = 30 mg/L, n (H_2O_2) = 0,1 mmol, γ (Fe^{2+}) = 0,1 mg/L, pH = 3,14.

Četvrto ispitivanje je provedeno na sličan način kao i treće, razlika je u tome što nema dvostrukog filtriranja i u redosljedju. Nakon natrijevog sulfita slijedi dodavanje 100 μL sumporne kiseline te filtriranje pomoću PTFE filtera. Ispitivanje je provedeno pri istim početnim uvjetima, a pH-vrijednosti iznosi 3,12.

Peto ispitivanje provedeno je pri istim početnim uvjetima kao treće i četvrto ispitivanje dok je pH-vrijednost iznosila 3,16. Smisao petog ispitivanja je provjera zaustavljanja reakcije natrijevim sulfitom i vremenskog perioda prije spektrofotometrijskog mjerenja. Apsorbancija otopine u šaržnom reaktoru izmjerena je u ovim vremenima: $t = 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30$ min. U

prvoj minuti su prebačeni uzorci od 3 mL u dvije vijale u kojima se nalazio Na₂SO₃. Tijekom druge i treće minute, postupak je ponovljen, u po dvije vijale prebačeno je 3 mL uzorka. Uzorak s natrijevim sulfitom u prve dvije vijale se nije miješao, u druge dvije vijale se ručno miješao, a u treće dvije vijale je korištena miješalica pri 2000 okretaja po minuti. Zatim su mjerene apsorbcije otopina u svih šest vijala nakon ovih vremena: t = 5, 10, 15, 30, 1050, 2635 min.

3.6. Određivanje reakcijskog volumena izrađenih milireaktora

Ukupni volumeni milireaktora očitani su iz virtualnog modela u programu *Fusion 360*. Takav volumen je teorijski volumen, nakon izrade predmeta aditivnom proizvodnjom sigurno će doći do nekih nepravilnosti, pa će stvarni volumen odstupati od onog zadanog u CAD programu. Izmjereni volumeni milireaktora određeni su vaganjem praznih milireaktora sa suhim kanalima i milireaktora napunjenih destiliranom vodom. Kanali milireaktora su se ispunili destiliranom vodom pomoću boce štrcaljke dok je milireaktor bio u horizontalnom položaju, pazeći da nema zaostalog zraka u kanalima. Nakon ispunjavanja milireaktora destiliranom vodom, višak vode s vanjske strane i iz konusa ulaza milireaktora bi se obrisao te bi se takav vagao. Izmjerena je temperatura destilirane vode kojom su se ispunjavali milireaktori, pomoću koje se odredila gustoća vode. Ukupni volumen milireaktora je izračunat iz razlike masa punog i praznog milireaktora pomoću jednadžbe 3.9.

$$V (\text{ukupni}) = \frac{m (\text{punog milireaktora}) - m (\text{praznog milireaktora})}{\rho (\text{destilirane vode})} \quad (3.9)$$

Izračunat je i reakcijski volumen milireaktora koji je bio potreban da bi se mogla izračunati retencijska vremena provedene reakcije. Reakcijski volumen je onaj volumen u kojem dolazi do reakcije, to jest u kojem su reaktanti u međusobnom kontaktu. Slika 3.31. prikazuje volumen cijevi za ulaz reaktanata (označen crvenom) koji je oduzet od ukupnog volumena milireaktora da bi se dobio reakcijski volumen. S tim da se volumen reaktanata morao korigirati s obzirom na odstupanje teorijskog i izmjerenog volumena prema jednadžbi 3.10. ΔX u jednadžbi predstavlja odstupanje ukupnog teorijskog (CAD) volumena od ukupnog izmjerenog volumena. Reakcijski se volumen računa tako da se od izmjerenog volumena oduzme volumen reaktanata iz CAD-a s uračunatom korekcijom prema jednadžbi 3.11. Zadnji faktor koji je potrebno uračunati u reakcijski volumen je volumen PTFE cijevi promjera 1 mm koja je spojena na izlaz iz milireaktora prema jednadžbi 3.12. Ista metoda je korištena i za ostale dizajne milireaktora.



Slika 3.31. Volumen milireaktora u kojem se ne odvija reakcija prikazan je crvenom bojom

$$V(\text{reaktanata s korekcijom}) = V(\text{reaktanata}) - (V(\text{reaktanata}) \times \Delta X) \quad (3.10)$$

$$V(\text{reakcijski}) = V(\text{izmjereni}) - V(\text{reaktanata s korekcijom}) \quad (3.11)$$

$$V(\text{reakcijski sa cijevi}) = V(\text{reakcijski}) + V(\text{cijevi}) \quad (3.12)$$

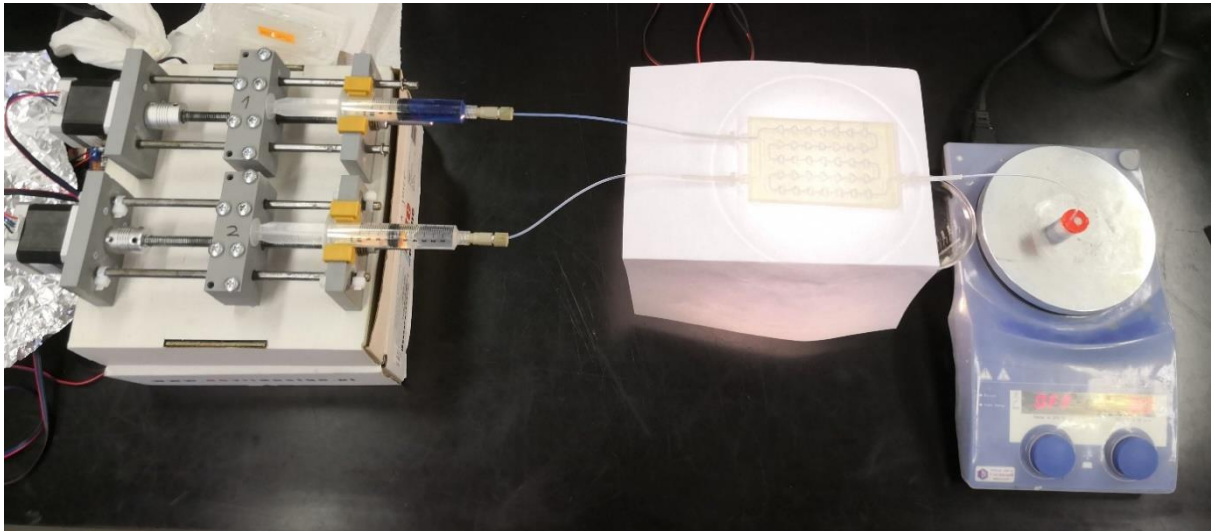
Volumen cijevi se računa prema jednadžbi 3.13, gdje je promjer cijevi $r = 0,5$ mm, a duljina cijevi $l = 220$ mm.

$$V(\text{cijevi}) = r^2 \pi \times l \quad (3.13)$$

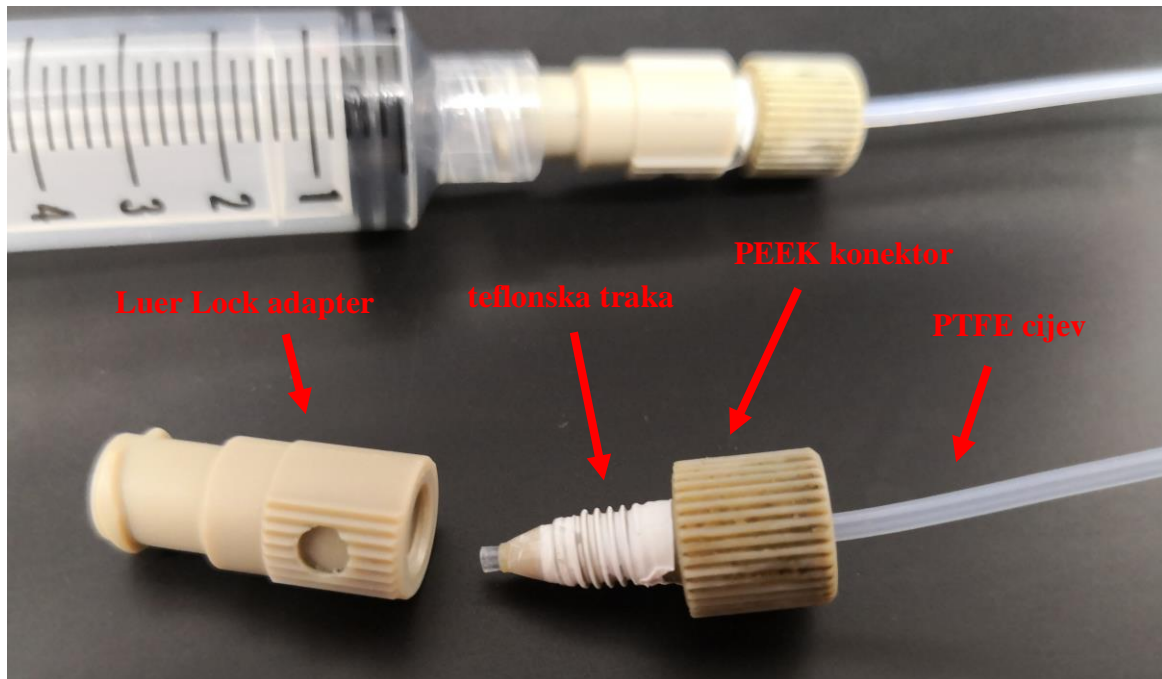
3.7. Fentonove reakcije u cijevnim milireaktorima

3.7.1. Opis sustava i načina spajanja

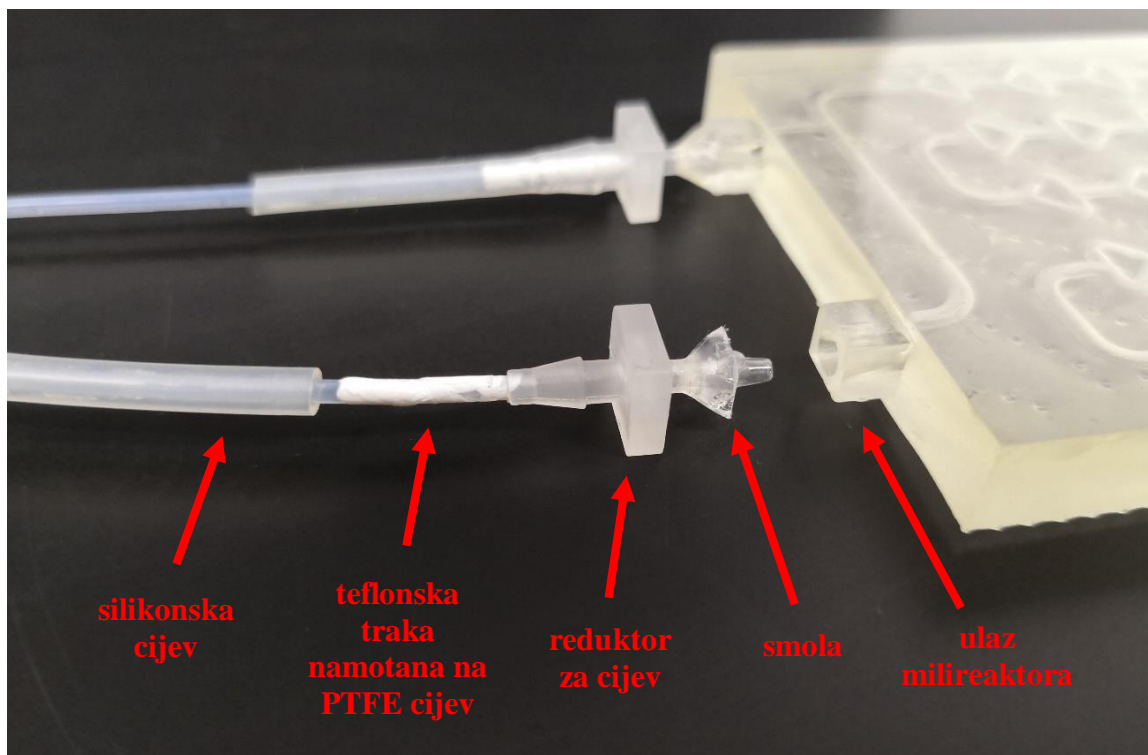
U ovom sustavu (slika 3.32.) korištene su samostalno izrađene klipne pumpe kojima se upravljalo preko računala te dvije Luer Lock šprice u kojima su se nalazili reaktanti. Luer Lock šprice su povezane Luer Lock adapterom i PEEK (polietereterketon) konektorom (oko kojeg je namotana teflonska traka radi boljeg brtvljenja s adapterom) na PTFE cijev promjera 1 mm (slika 3.33.) koja se spaja s ulazom milireaktora. PTFE cijev je spojena na ulaz milireaktora pomoću Cole-Parmer reduktora za cijev (engl. *reducing fitting*) od polipropilena (slika 3.34.). Preko kraja PTFE cijevi je prevučena teflonska traka radi boljeg brtvljenja, pa je stavljena u reduktor za cijev, te je preko njih prevučena silikonska cijev promjera 2 mm (slika 3.35.). Drugi kraj reduktora za cijev je spojen s ulazom milireaktora uz pomoć tekuće smole i laserskog pokazivača koji emitira svjetlost valne duljine 405 nm. Reduktor za cijev se s krajem manjeg promjera vertikalno postavi na ulaz milireaktora zatim se oko spoja stavi tekuća smola koja se laserskim pokazivačem polimerizira i stisne. Takav način spajanja osigurava dobro brtvljenje i nepropuštanje tekućine. Milireaktor spojen na navedeni način je prikazan slikom 3.36.



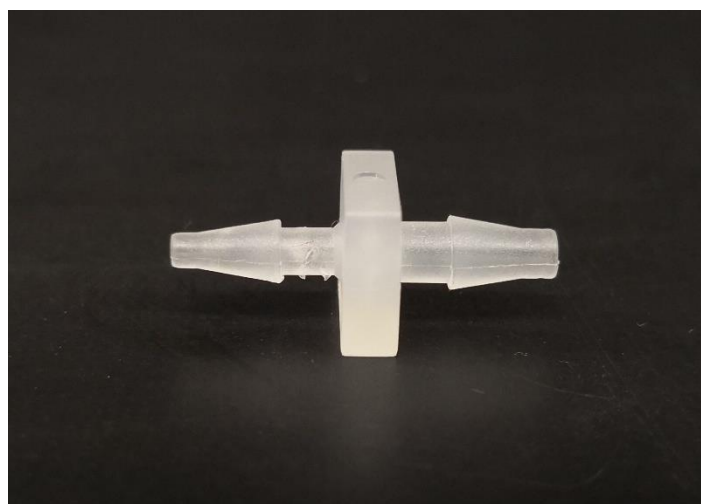
Slika 3.32. Reakcijski sustav koji se sastoji od pumpi, šprica, konektora, reaktora i posudice za uzorke na magnetskoj miješalici



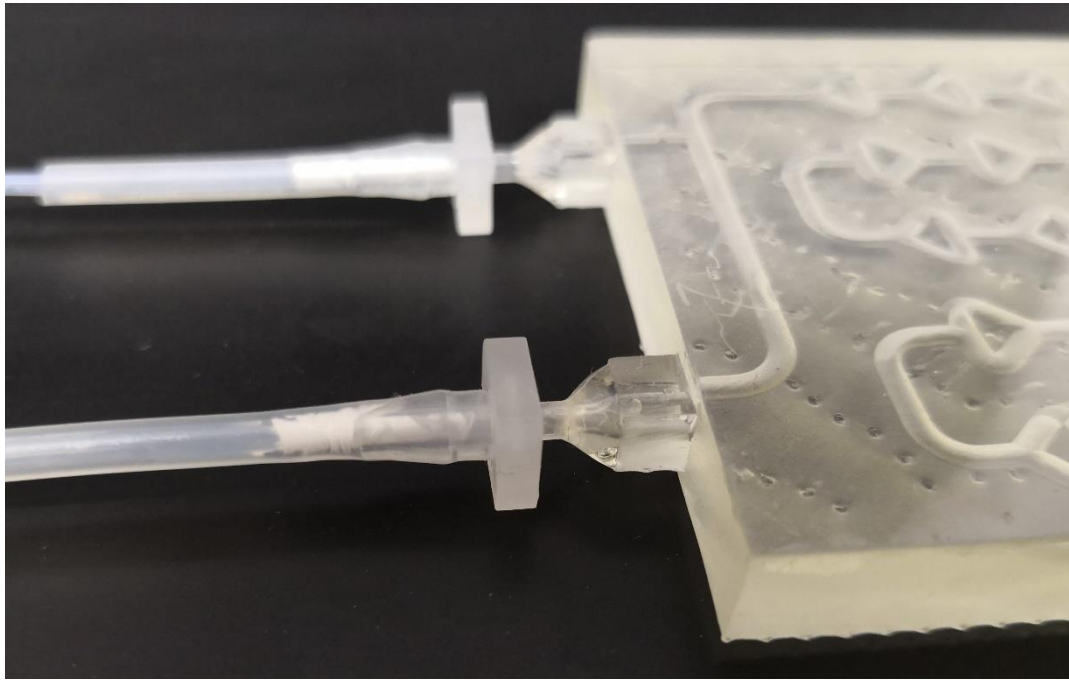
Slika 3.33. Teflonska (PTFE) cijev je provučena kroz PEEK konektor oko kojeg je namotana teflonska traka radi boljeg brtvljenja s Luer Lock adapterom koji se spaja na Luer Lock špricu (prikazano u pozadini slike)



Slika 3.34. Kraj PTFE cijevi prevučen je teflonskom trakom, zatim je postavljena u reduktor za cijev, te je preko njih prevučena silikonska cijev (pozadina slike). Drugi kraj reduktora za cijev spojen je s ulazom milireaktora uz pomoć tekuće smole i laserskog pokazivača.



Slika 3.35. Cole-Parmer reduktor za cijev dimenzija 1/16" x 3/32"



Slika 3.36. Milireaktor spojen na reduktor za cijev pomoću polimerizirane smole

3.7.2. Kalibracija pumpi

Prije provođenja reakcija u milireaktorima potrebno je kalibrirati pumpe. Kalibracija je provedena na način da se u sučelju pumpi (program na kompjuteru) mijenjala vrijednost promjera dok se vrijednost protoka držala fiksnom. Promjer je u ovom kontekstu promjer šprice, ali nije bilo moguće uzeti stvarni promjer šprice zbog neslaganja koda programa i broja namotaja šipke koja je postavljena na pumpama. Zbog navedenog razloga se promjer odredio eksperimentalno. Uzorak se skupljao 5 minuta u menzuri, vagala se prazna menzura i puna pa se iz njihove razlike i vrijednosti gustoće destilirane vode pri određenoj temperaturi računao volumen vode koji je iscurio tijekom vremena, prema jednadžbi 3.14.

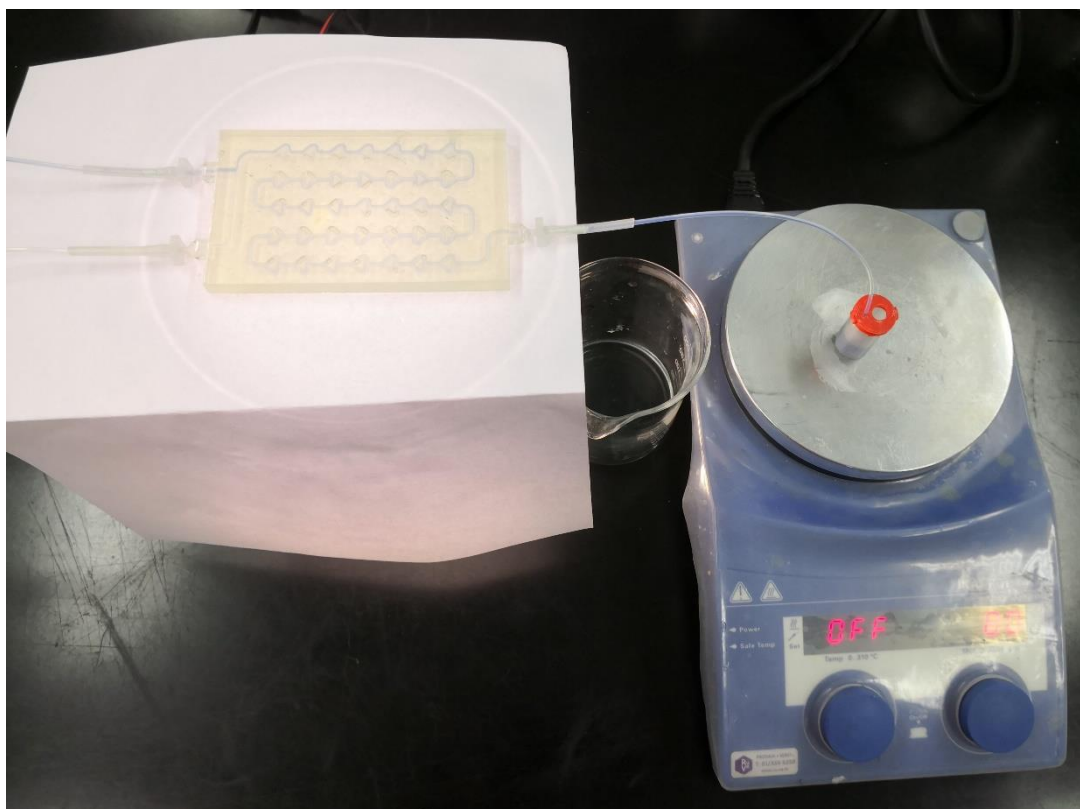
$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{pune menzure}) - m(\text{prazne menzure})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} \quad (3.14)$$

Protok se računao tako da se vrijednost volumena podijelila s vremenskim trajanjem skupljanja uzorka. Proces se ponavljao sve dok se nisu poklopile eksperimentalne vrijednosti protoka s onim namještenim u programu. Za Luer Lock šprice od 20 mL eksperimentalno određeni promjer je 43,1 mm dok je za Luer Lock šprice od 10 mL promjer 30,5 mm. Eksperimentalno je određeno da šprice od 20 mL imaju maksimalno odstupanje od 2 % pri korištenju za protoke

od 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$ do 450 $\mu\text{L}/\text{min}$. Šprice od 10 mL imaju maksimalno odstupanje od 5 % pri korištenju za protoke od 450 $\mu\text{L}/\text{min}$ do 50 $\mu\text{L}/\text{min}$.

3.7.3. Način provođenja Fentonovih reakcija u cijevnim milireaktorima

Sve Fentonove reakcije su provedene na isti način. Dvije Luer Lock šprice se postavljaju na pumpe. Jedna šprica sadržavala je vodenu otopinu vodikova peroksida ($\gamma = 81,6 \text{ mg/L}$), a druga vodenu otopinu željezovog sulfata ($\gamma = 0,6 \text{ mg/L}$) i bojila RB182 ($\gamma = 120 \text{ mg/L}$). Obje vodene otopine su imale podešene pH-vrijednosti na približno 3,1. Vrijednosti masenih koncentracija i množine su dvostruko veće od uvjeta u jedanaestoj reakciji u šaržnom reaktoru iz jednostavnog razloga. Kada se pomiješaju ove dvije vodene otopine doći će do približno dvostrukog razrjeđenja, čim se susretnu, masena koncentracija bojila će postići vrijednost od oko 60 mg/L . Zatim se na sučelju pumpi namjesti željeni protok te se čeka dvostruko vrijeme zadržavanja da se uspostavi stacionarno stanje. Vrijeme zadržavanja je vrijeme u kojem iscure jedan volumen reaktora. Ako su korišteni protoci veći od 450 $\mu\text{L}/\text{min}$ potrebno je koristiti Luer Lock šprice od 20 mL i promjer u iznosu od 43,1 mm. Dok se za protoke manje od 450 $\mu\text{L}/\text{min}$ koristi Luer Lock šprica od 10 mL i promjer od 30,5 mm. Uzorci za spektrofotometrijsku analizu skupljali su se na izlazu iz milireaktora (to jest na kraju teflonske cijev koja je spojena na milireaktor, slika 3.37.). Za protoke veće od 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ uzorci su se skupljali u vijalama od 14 mL, a za manje i jednake 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ u izrađenim posudicama s poklopcem. Izrađene posudice su volumena oko 3,5 mL, a izrađene su zbog potrebnog miješanja uzorka s tvari za zaustavljanje reakcije. Vijale imaju konusno dno, pa nije bilo moguće postaviti ih na magnetsku miješalicu ili staviti magnetič u njih. Tijekom skupljanja uzoraka magnetska miješalica je postavljena na 80 okretaja u minuti. S obzirom na zadane protoke varirala je brzina skupljanja uzoraka za spektrofotometrijsku analizu te je stoga za manje protoke (dug period skupljanja uzoraka) trebalo obročno dodavati i tvar za zaustavljanje reakcije. Za protoke manje od 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ natrijev sulfit se dodavao pet puta tijekom skupljanja uzoraka. Tri puta se dodavao za protoke od 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ do 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, te dva puta za protoke veće od 500 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Slika 3.37. Na izlazu iz reaktora je spojena cijev koja ide u izrađenu posudicu koja se nalazi na magnetskoj miješalici te se tako skuplja uzorak

3.7.4. Fentonove reakcije u milireaktorima pri istim vrijednostima protoka

Reakcije su provedene u svim milireaktorima pri istim protocima da bi se moglo utvrditi kako brzina strujanja utječe na strujanje unutar milireaktora. U tablici 3.2. prikazani su pojedinačni protoci pri kojima su se provodile reakcije. Pojedinačni protok znači da svaka pumpa ima zadan protok iz tablice 3.2., pa je ukupni protok njihov zbroj.

Tablica 3.2. Korišteni protoci pri provedbi reakcija

$Q / \mu\text{L}/\text{min}$
4000
2000
1000
500
300
150
100

Pomoću navedenih protoka izračunale su se i vrijednosti Reynoldsovog broja (jednadžba 3.15.) pomoću kojeg se može utvrditi je li strujanje unutar cijevi milireaktora turbulentno ili laminarno. Reynoldsov broj se računao samo za cijevni milireaktor zbog kompleksnih geometrija ostalih milireaktora sa statičkim mikserima.

$$Re = \frac{vd\rho}{\eta} \quad (3.15)$$

U jednadžbi 3.15 v predstavlja brzinu strujanja fluida, veličina d je linearna karakteristika promatranog sustava (u ovom slučaju promjer cijevi kružnog presjeka), ρ je gustoća fluida, a η predstavlja dinamičku viskoznost fluida. Brzina strujanja fluida računa se preko jednadžba 3.16 i 3.17. Tijekom pripreme otopina bojila korišteno je 30 mg bojila RB182 u 250 mL destilirane vode. Pretpostavljeno je da tako male količine otopljenog bojila zanemarivo utječu na gustoću i viskoznost vode pa se u proračunu za gustoću i viskoznost uzimaju vrijednosti gustoće i viskoznosti vode pri temperaturi provođenja reakcije (25 °C). Gustoća vode pri temperaturi od 25 °C iznosi 997,044 kg/m³, a dinamička viskoznost iznosi 0,0008891 kg/(ms).^{50, 51}

$$Q = v \times A \quad (3.16)$$

$$A = r^2 \pi \quad (3.17)$$

U jednadžbama 3.16 i 3.17 Q predstavlja ukupni protok, A površinu poprečnog presjeka cijevi, a r polumjer cijevi.

Potrebno je bilo i odrediti eksperimentalnu vrijednost Reynoldsovog broja za koji je potrebno izračunati vrijednost eksperimentalnog polumjera cijevi. Određen je uz pomoć vrijednosti izmjenjenog volumena cijevnog milireaktora, volumena zadanog u CAD programu te polumjera cijevi zadanog u CAD programu. Izračun je prikazan jednadžbama 3.18 do 3.22:

$$V = l \times A = l \times r^2 \pi \quad (3.18)$$

$$l = \frac{V}{r^2 \pi} \quad (3.19)$$

$$l_{\text{eksp.}} = l_{\text{teor.}} \quad (3.20)$$

$$\frac{V_{\text{eksp.}}}{r_{\text{eksp.}}^2 \pi} = \frac{V_{\text{teor.}}}{r_{\text{teor.}}^2 \pi} \quad (3.21)$$

$$r_{\text{eksp.}} = \sqrt{\frac{V_{\text{eksp.}} \times r_{\text{teor.}}^2}{V_{\text{teor.}}}} \quad (3.22)$$

gdje je l duljina cjevovoda za koju se pretpostavilo da je jednaka u CAD programu i izrađenom modelu zbog toga što je pomičnom mjerkom izmjerena duljina modela identična onoj iz CAD programa.

Rezultati provedenih Fentonovih reakcija su spektrofotometrijske vrijednosti (apsorbancije) iz kojih je potrebno dobiti konverziju reakcije. Konverzije se računaju preko molarnih protoka prema jednadžbi 3.23:

$$X = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \quad (3.23)$$

gdje je n_1 molarni protok početne otopine, a n_2 molarni protok konačne otopine, to jest uzorka za analizu. Iz vrijednosti apsorbancija pomoću baždarnog dijagrama izračuna se masena koncentracija bojila u uzorku, te se molarni protoci izračunaju prema jednadžbama 3.24. i 3.25:

$$n_1 = \frac{\gamma_1}{M_r} \times Q_1 \quad (3.24)$$

$$n_2 = \frac{\gamma_2}{M_r} \times Q_{\text{uk}} \quad (3.25)$$

gdje je γ_1 masena koncentracija početne otopine, γ_2 masena koncentracija konačnog uzorka, Q_1 protok vodene otopine s bojilom, a Q_{uk} zbroj protoka s obje pumpe.

3.7.5. Fentonove reakcije u milireaktorima s fiksnim retencijskim vremenima

Određena su fiksna retencijska vremena pa se preko jednadžbe 3.26 izračunao odgovarajući protok za svaki milireaktor s obzirom na njihov volumen.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (3.26)$$

gdje je τ retencijsko vrijeme ili vrijeme zadržavanja u reaktoru.

U tablici 3.3. prikazana su fiksna retencijska vremena i odgovarajući protoci svakog milireaktora za postizanje istih. Prikazani protoci su pojedinačni, to jest zadaju se na obje pumpe.

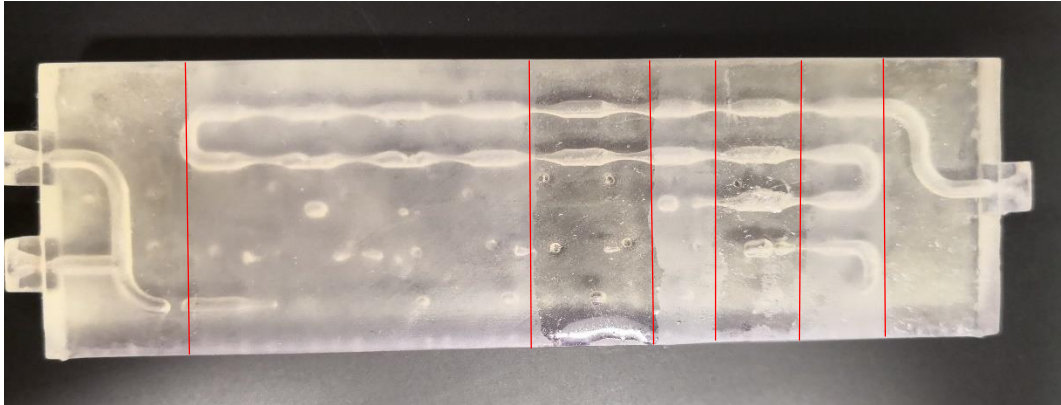
Tablica 3.3. Potrebni protoci s obzirom na fiksna retencijska vremena

τ (pravo) / min	Q / $\mu\text{L}/\text{min}$					
	Cijevni	Polumjesec	Venturi	Chaos	Ciklon	Mobius
1,15	587	570	448	1059	1312	1823
2,29	294	285	224	529	656	911
4,59	147	142	112	265	328	456
6,88	98	95	75	176	219	304
9,18	73	71	56	132	164	228
13,77	49	47	37	88	109	152

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati testa transparentnosti

Kao što je već spomenuto, test transparentnosti je proveden zbog zamućenja površine milireaktora uzrokovane izradom i naknadnom obradom. Proveden je test transparentnosti pomoću četiri metode zračenja uzorka. Slika 4.1. prikazuje rezultate testa nakon izlaganja svim metodama zračenja.



Slika 4.1. Ispitno tijelo nakon testa transparentnosti, s lijeva na desno je bilo izloženo komori za dodatno očvršćivanje, komori za starenje, laserskom pokazivaču i LED žaruljama

Tijekom višekratnog izlaganja ispitnog tijela komori za dodatno očvršćivanje koja emitira svjetlost valne duljine od 405 nm došlo je do zamućenja materijala i ljepljivosti premazanog sloja.

Pri izlaganju ispitnog tijela laserskom pokazivaču primijećeno je da gornji sloj ostaje relativno ljepljiv i u tekućem stanju te kad se on odstrani, sloj ispod je očvrstnut i zamućen.

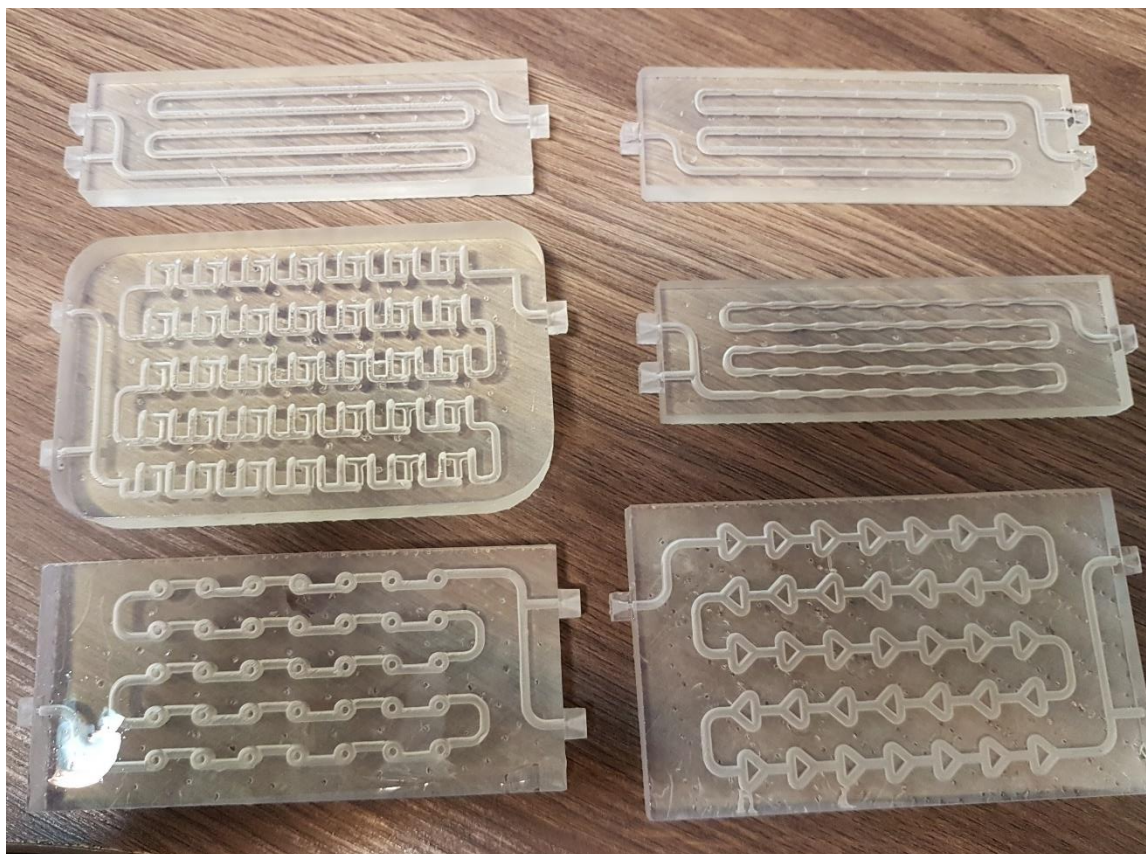
Nakon toga je ispitana teorija utječe li degradacija LED žarulja iz komore za dodatno očvršćivanje na transparentnost ispitnog tijela. Teorija je provjerena pomoću izlaganja ispitnog tijela novim LED žaruljama, ali nije primijećen bolji ishod, sloj ispitnog tijela je i dalje zamućen.

Rješenje ovog problema je pronađeno primjenom komore za starenje materijala koja simulira Sunčevo zračenje. Izlaganjem ispitnog tijela komori u vremenskom trajanju od 30 minuta rezultiralo je uspješno očvrstnutim transparentnim slojem koji nije ljepljiv na dodir.

Učinkovitost komore za starenje materijala pripisuje se UV, VIS i IR zračenju koje emitira ksenonova lampa. U odnosu na komoru za naknadno očvršćivanje koja emitira samo VIS zračenje valne duljine 405 nm. Obje komore su zagrijavane, komora za dodatno

očvršćivanje do 60 °C, a komora za starenje do 50 °C. Stoga se pretpostavlja da je potreban širi spektar elektromagnetskog zračenja ili puno veći intenzitet da bi se transparentni sloj uspješno postigao.

Nakon uspješnog rezultata testa transparentnosti, svi milireaktori su premazani slojem tekuće smole te su bili izloženi 30 minuta komori za starenje materijala. Na slici 4.2. je moguće primijetiti uspješnost testa.

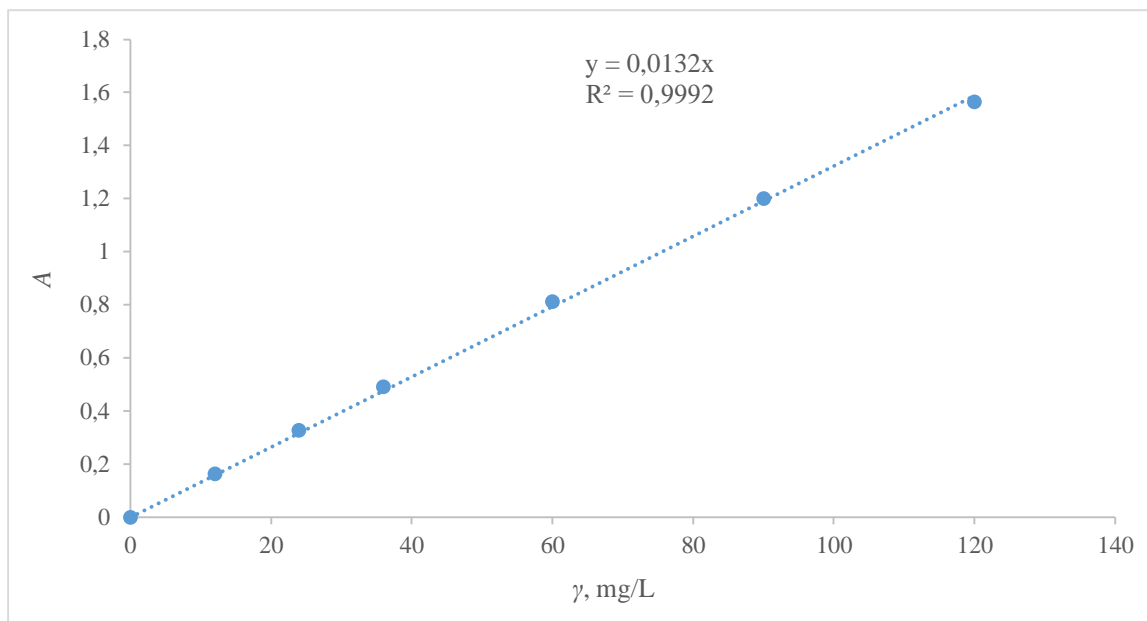


Slika 4.2. Milireaktori nakon izlaganja komori za starenje 30 minuta

4.2. Rezultati Fentonovih reakcija u šaržnom reaktoru

4.2.1. Baždarni dijagram

Slika 4.3. prikazuje baždarni dijagram ovisnosti apsorbancije bojila RB182 o masenoj koncentraciji. Korišten je za izračune nepoznatih koncentracija uzoraka koje su bile potrebne za daljnje izračune konverzija milireaktora pri određenim protocima.

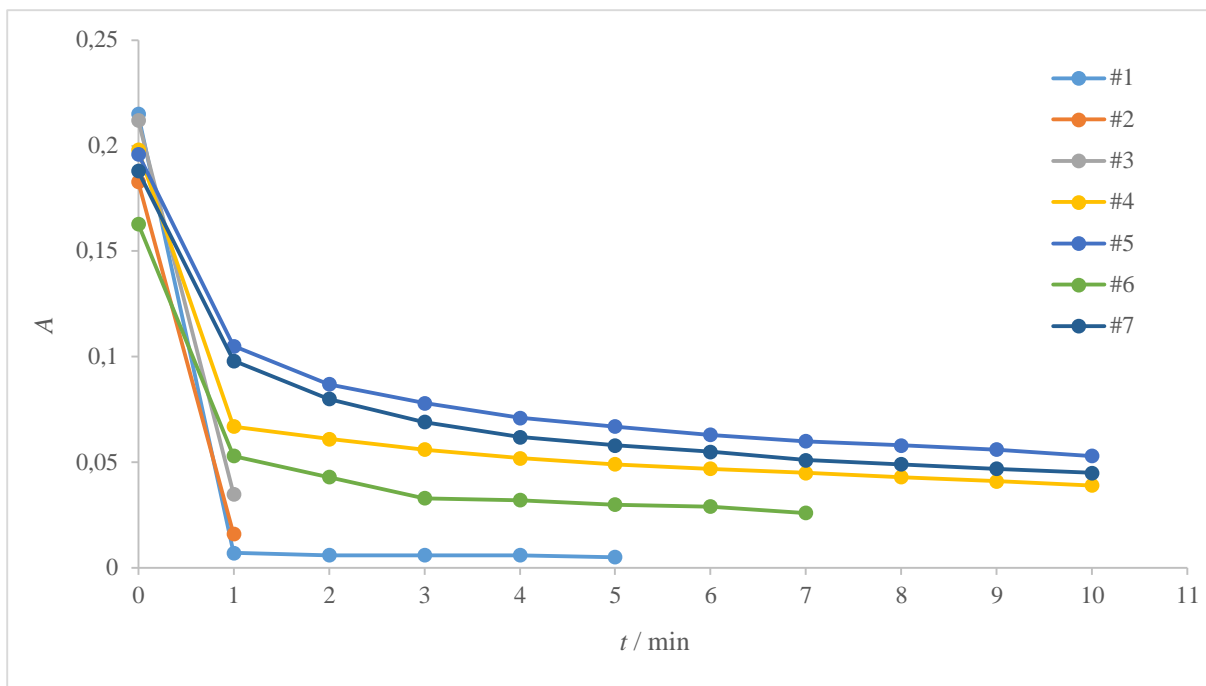


Slika 4.3. Baždarni dijagram bojila RB182

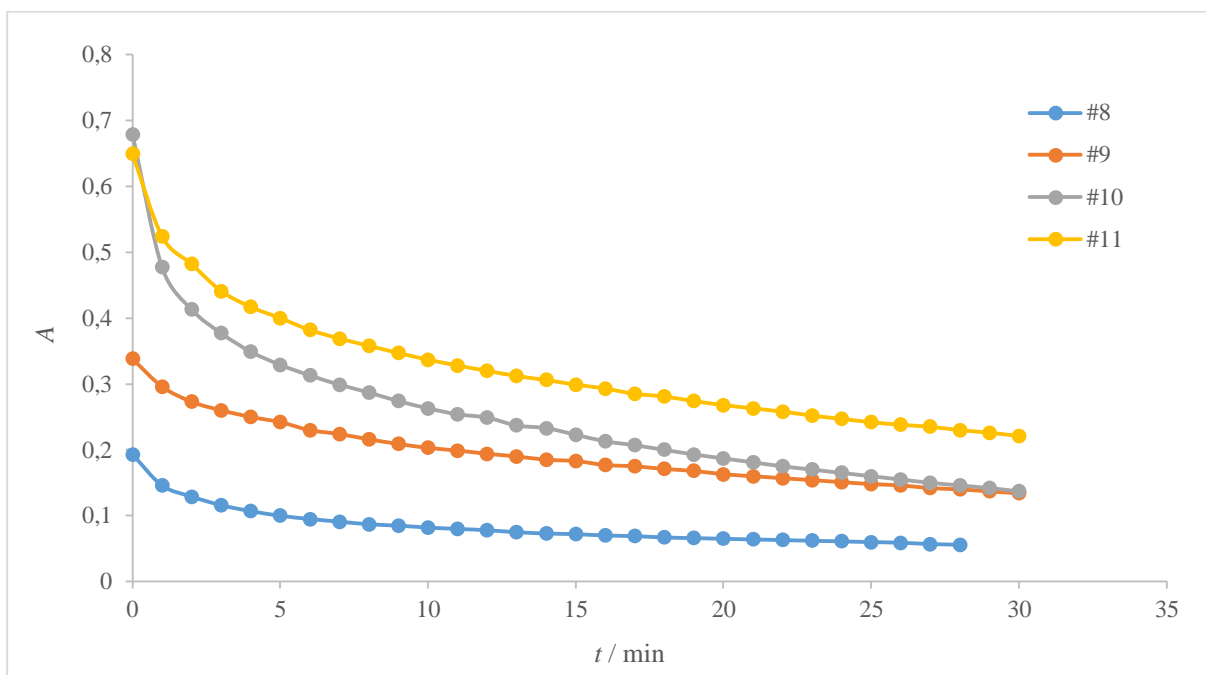
4.2.2. Preliminarna ispitivanja

Na slici 4.4. je grafički prikaz kinetika reakcija u šaržnom reaktoru od prve do sedme reakcije, a na slici 4.5. od osme do jedanaeste. Svaka reakcija ima drugačije početne uvjete dane u tablici 3.1. Pomoću grafičkog prikaza (slika 4.4.) moguće je uočiti nagli pad apsorbancija u prvoj minuti provođenja reakcija u šaržnom reaktoru. Iz toga se može zaključiti da su te reakcije relativno brze, a željena reakcija bi trebala biti relativno spora da se može utvrditi poboljšava li dodatak statičkih miksera iskorištenje reakcije. Zbog toga nijedna od tih kinetika nije izabrana za daljnje provođenje reakcija u milireaktorima.

Grafički prikaz kinetika na slici 4.5. prikazuje značajno manji pad apsorbancija u prvoj minuti. Početni uvjeti reakcije jedanaest (γ (RB182) = 60 mg/L, γ (H₂O₂) = 68 mg/L, n (H₂O₂) = 0,3 mmol, γ (Fe²⁺) = 0,3 mg/L) su se pokazali kao zadovoljavajući te su oni izabrani za provođenje reakcija u milireaktorima.



Slika 4.4. Grafički prikaz kinetika reakcija od broja jedan do sedam



Slika 4.5. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancija o vremenu tijekom reakcija od broja osam do jedanaest

4.2.3. Rezultati zaustavljanja reakcije

Prvo provedeno ispitivanje zaustavljanja reakcije pomoću natrijevog sulfita prikazano je tablicom 4.1. Primijećeno je da su vrijednosti apsorbancija u vijalima s tvari za zaustavljanje

u sedmoj, jedanaestoj i četrnaestoj minuti niže od vrijednosti apsorbancija u šaržnom reaktoru u šesnaestoj i osamnaestoj minuti. Iz čega je zaključeno da vrlo vjerojatno nastaju flokule željezovog hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Flokule su dispergirane po čitavom volumenu uzorka i mogu ometati očitavanje apsorbancije. Flokule $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fokusiraju intenzitet emitirane zrake, pa je intenzitet transmitirane zrake veći. Iz toga proizlaze niže vrijednosti apsorbancija u vijalama s tvari za zaustavljanje reakcije od onih u šaržnom reaktoru.

Razmatrana je opcija da se natrijev sulfit koristi u obliku otopine, ali to nije moguće jer u takvom obliku sulfit reagira s kisikom iz zraka i ide do sulfata, isto kao i pri reagiranju s vodikovim peroksidom. Tijekom Fentonove reakcije dolazi do smanjenja količine vodikova peroksida, pa ravnoteža ide na stranu kisika, te je potrebno puno više Na_2SO_3 da zaustavi reakciju. Iz navedenih razloga je zaključeno da nema smisla stehiometrijski računati koliko Na_2SO_3 je potrebno dodati da bi se zaustavila reakcija, jer ga se puno troši. Dodaje se proizvoljna količina na vrhu špatule, tako da Na_2SO_3 bude u suvišku.

Tablica 4.1. Ispitivanje zaustavljanja reakcije u različitim molarnim odnosima Na_2SO_3 naprema H_2O_2 (1:1, 2:1 i 3:1)

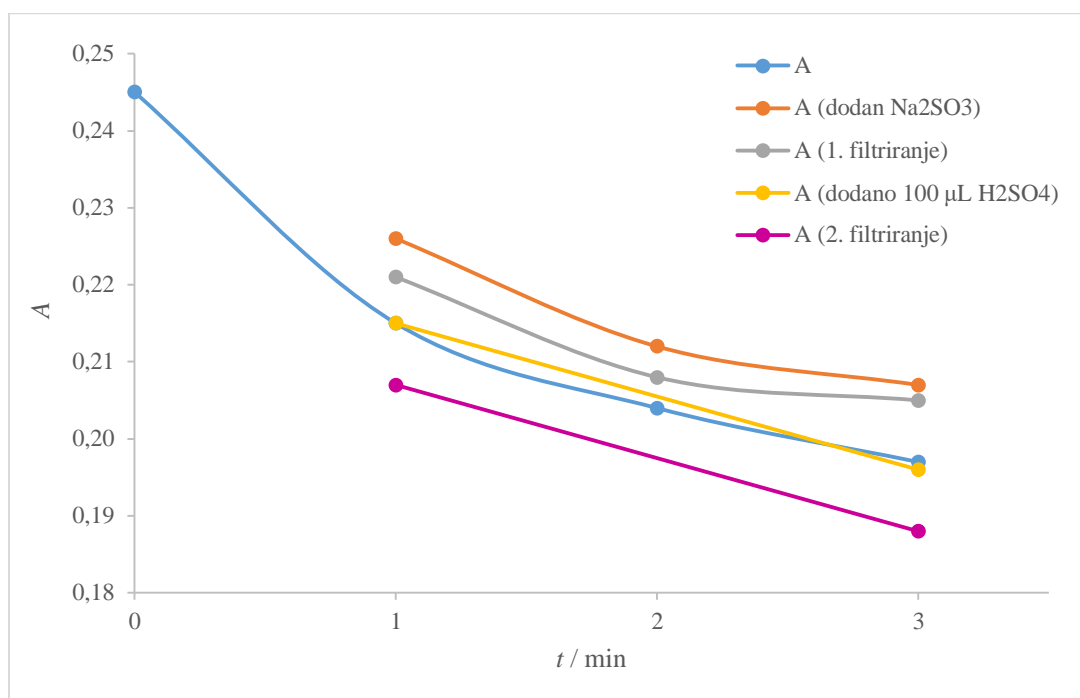
t/min	A	A (1:1)	A (2:1)	A (3:1)
0	0,145	/	/	/
1	0,096	/	/	/
2	0,082	/	/	/
3	0,076	/	/	/
7	/	0,040	/	/
11	/	/	0,032	/
14	/	/	/	0,030
16	0,046	/	/	/
18	0,044	/	/	/

Uzorke je potrebno filtrirati prije mjerenja na spektrofotometru da se uklone flokule željezovog hidroksida. U drugom ispitivanju filter od celuloznog acetata se nije pokazao kao kompatibilan jer je na sebe apsorbirao 95 % bojila (tablica 4.2.).

Tablica 4.2. Ispitivanje vezanja bojila na filter od celuloznog acetata

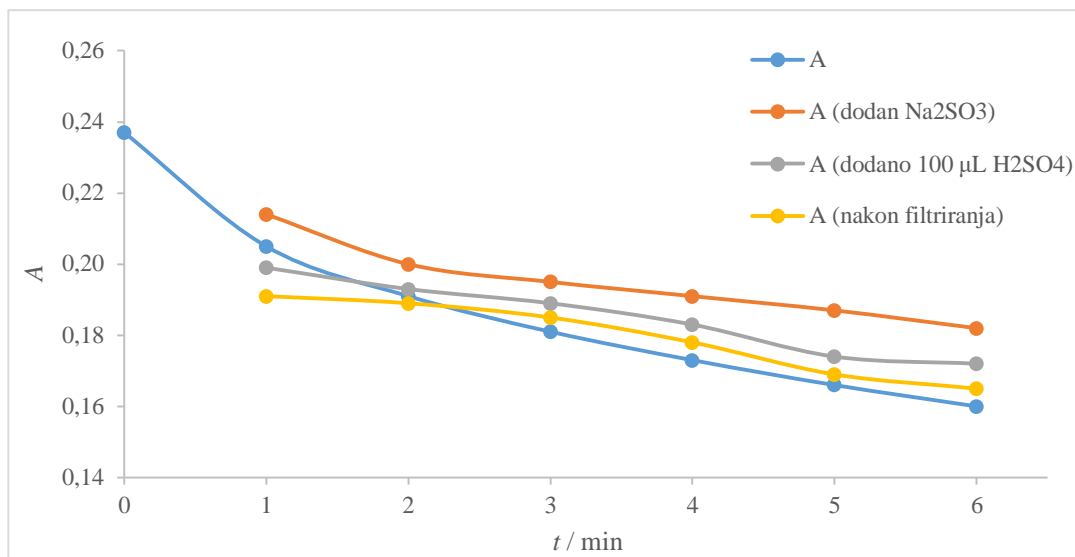
t/min	A	Komentari
0	0,286	/
1	0,244	/
2	0,229	/
3	0,250	dodan Na_2SO_3
/	0,013	nakon filtriranja

Treće ispitivanje provedeno je da bi se utvrdilo koja procedura i koje količine su potrebne da se zaustavi reakcija te da ne dođe do velikog odstupanja od početne apsorbancije. Plava linija na slici 4.6. prikazuje promjenu apsorbancije u šaržnom reaktoru tijekom vremena. Iz slike je moguće uočiti da dodatkom natrijevog sulfita dolazi do povećanja apsorbancije. Nakon prvog filtriranja ta se vrijednost apsorbancije približava početnoj apsorbanciji, dok se nakon zakiseljavanja relativno savršeno preklapaju krivulje. Može se uočiti da nema potreba za drugim filtriranjem.



Slika 4.6. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o parametrima zaustavljanja reakcije

Pomoću četvrtog ispitivanja (slika 4.6.) pronađena je odgovarajuća procedura zaustavljanja reakcije, u kojoj su odstupanja od početne apsorbancije manja od 5 %. Prvo se doda natrijev sulfid da reagira s viškom vodikova peroksida s ciljem zaustavljanja reakcije. Zatim se doda 100 µL H₂SO₄ da se otope flokule Fe(OH)₃ nakon čega slijedi filtriranje pomoću PTFE filtera da se uklone preostale flokule. Uzorak u prvoj minuti nije odmah homogeniziran na miješalici zbog čega se može primijetiti niža vrijednost apsorbancije nakon filtriranja u odnosu na ostatak krivulje (slika 4.7.).



Slika 4.7. Grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o parametrima zaustavljanja reakcije

Petim ispitivanjem htjelo se utvrditi zaustavlja li natrijev sulfid reakciju trenutno ili trajno, a ako je zaustavlja trenutno koji vremenski rok je prihvatljiv za spektrofotometrijsku analizu uzoraka. Iz tablice 4.3. moguće je uočiti padajući trend vrijednosti apsorbancija s vremenom iz čega se zaključuje da natrijev sulfid ne zaustavlja reakciju trajno. Odstupanja rezultata tijekom ručnog miješanja i korištenja miješalice u prvih 30 minuta iznose do 3 %. Moguće je zaključiti i da spektrofotometrijska mjerenja nakon približno jednog ili dva dana nisu relevantna zbog drastičnog smanjenja vrijednosti apsorbancija. Vrijednosti apsorbancije bez miješanja natrijevog sulfida imaju malo veća odstupanja do tridesete minute u iznosu od 7 %.

Tablica 4.3. Provjera načina zaustavljanja Fentonove reakcije pomoću Na₂SO₃

t / min	A	Dodan Na ₂ SO ₃					
		A (bez miješanja)		A (ručno miješanje)		A (miješalice)	
0	0,228	/	/	/	/	/	/
1	0,201	/	/	/	/	/	/
2	0,189	/	/	/	/	/	/
3	0,182	/	/	/	/	/	/
5	0,170	0,205	0,201	0,200	0,198	0,199	0,195
10	0,149	0,201	0,198	0,198	0,196	0,196	0,194
15	0,132	0,197	0,193	0,196	0,194	0,195	0,193
30	0,101	0,191	0,187	0,195	0,194	0,195	0,193
1050	/	0,118	0,102	0,121	0,157	0,166	0,148
2635	/	0,048	0,076	0,097	0,086	0,079	0,081

Nakon provedenih svih ispitivanja zaustavljanja reakcije može se zaključiti kojom procedurom je moguće dobiti najmanja odstupanja vrijednosti apsorbancija. Prvo je potrebno u uzorak dodati natrijev sulfit u suvišku da izreagira s preostalim vodikovim peroksidom, potom uzorak treba zakiseliti i profiltrirati da bi se uklonile moguće nastale flokule željezovog hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Tako obrađen uzorak je spreman za spektrofotometrijsku analizu.

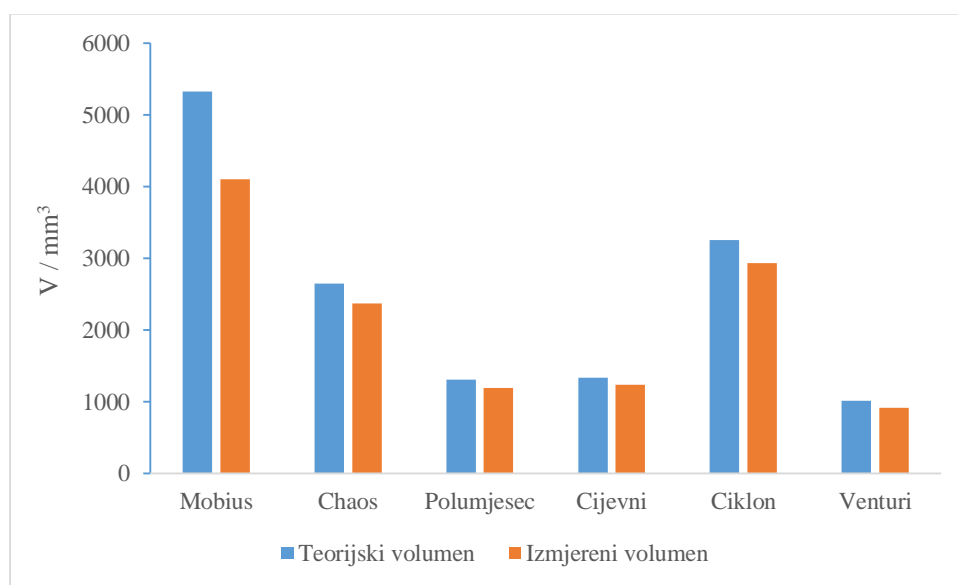
4.3. Rezultati određivanja reakcijskog volumena izrađenih milireaktora

Tablica 4.4. prikazuje ukupni teorijski volumen milireaktora očitani iz CAD programa ($V_{u.t.}$), ukupni izmjereni volumen milireaktora određen vaganjem suhog i punog milireaktora ($V_{u.i.}$), odstupanje teorijskog od izmjerenog volumena (ΔX), teorijski volumen puta reaktanata očitani iz CAD programa ($V_{r.t.}$), volumen puta reaktanata s uračunatom korekcijom s obzirom na odstupanje ukupnog teorijskog i izmjerenog volumena ($V_{r.k.}$), reakcijski volumen u kojem je oduzet ukupni izmjereni volumen milireaktora s volumenom puta reaktanata s uračunatom korekcijom (V_r) i reakcijski volumen kojem je zbrojen volumen teflonske cijevi s izlaza iz milireaktora ($V_{r.c.}$). Iz tablice 4.4. i slike 4.8. moguće je uočiti da svi izrađeni milireaktori imaju manji volumen od onog predviđenog CAD modelom. Najveće odstupanje izmjerenog volumena od teorijskog ima milireaktor Mobius u iznosu od 22,87 %. Moguće objašnjenje leži u vrijednostima volumena milireaktora. S obzirom da je volumen milireaktora Mobius najveći, postoji i velika vjerojatnost da je tijekom izrade na pisaču (koja je vremenski najduže trajala) došlo do naknadne polimerizacije kanala zbog disperzije zrake koju emitira laser. Tijekom čišćenja milireaktora izopropanolom i propuhivanja komprimiranim zrakom svi kanali se ne mogu u potpunosti ispuhati zbog same geometrije milireaktora Mobius. Ako nije u potpunosti uklonjen višak smole iz njih, nakon što se stave u komoru za naknadno očvršćivanje, ta smola će polimerizirati i dodatno ispuniti cijevi što bi moglo biti dodatno objašnjenje relativnog velikog odstupanja. Tu teoriju podržava i činjenica da sljedeće odstupanje po veličini pripada milireктору Chaos koji ima vrlo sličnu geometriju Mobiusu (jedna cijev se grana u dvije, pa se ponovno spajaju, razlika je u tome što se cijevi kod Mobiusa granaju i u trećoj dimenziji).

Može se još uočiti i da najmanje odstupanje od teorijskog volumena ima cijevni milireaktor. Razlog najmanjeg odstupanja je vjerojatno zbog njegove jednostavne geometrije (običan cijevni milireaktor bez statičkih miksera) i zbog kraćeg vremena izrade na Form 2 pisaču, pa s tim i kraće izloženosti zrakama lasera.

Tablica 4.4. Prikaz izračunatih volumena za određivanje reakcijskog volumena

Milireaktor	$V_{u.t.} / \text{mm}^3$	$V_{u.i.} / \text{mm}^3$	$\Delta X / \%$	$V_{r.t.} / \text{mm}^3$	$V_{r.k.} / \text{mm}^3$	$V_r. / \text{mm}^3$	$V_{r.c.} / \text{mm}^3$
Mobius	5328,89	4110,17	22,87	131,50	101,43	4008,74	4181,53
Chaos	2648,16	2374,29	10,34	131,50	117,90	2256,39	2429,18
Polumjesec	1313,73	1199,68	8,68	71,81	65,58	1134,10	1306,88
Cijevni	1341,20	1240,77	7,49	71,81	66,44	1174,33	1347,12
Ciklon	3258,45	2935,55	9,91	109,51	98,66	2836,89	3009,67
Venturi	1018,67	921,05	9,58	71,81	64,93	856,12	1028,91



Slika 4.8. Grafički prikaz razlika teorijskog i izmjerenog volumena za sve milireaktore

4.4. Rezultati Fentonovih reakcija u cijevnim milireaktorima

Tijekom provođenja Fentonovih reakcija bilo je potrebno čekati dva vremena zadržavanja (radi uspostavljanja stacionarnog stanja) prije skupljanja uzoraka za spektrofotometrijsku analizu. Uzorcima se tijekom skupljanja dodavala tvar za zaustavljanje reakcije (Na_2SO_3). S obzirom na korišteni protok Na_2SO_3 se dodavao prije skupljanja uzorka, nakon i po potrebi tijekom skupljanja uzorka. Nakon skupljenih približno 3 mL uzorka dodavalo se dvije kapi sumporne kiseline da se flokule $\text{Fe}(\text{OH})_3$ otope, potom se uzorak filtrirao i nosio na spektrofotometrijsku analizu u roku od oko 15 minuta da ne bi došlo do većih odstupanja od pravih vrijednosti apsorbancija na izlazu iz milireaktora.

Prilikom kontakta reaktanata (vodena otopina bojila i peroksida) u milireaktorima dolazi do razrjeđenja otopine bojila te se stoga konverzije nisu mogle računati direktno preko apsorbancija nego preko molarnih protoka.

4.4.1. Rezultati Fentonovih reakcija u milireaktorima pri istim vrijednostima protoka

Eksperimentalni polumjer cijevi je izračunat zbog toga što tijekom izrade milireaktora na SLA pisaču može doći do zadržavanja smole na nekim dijelovima kanala koja pod utjecajem raspršenih zraka lasera dodatno polimerizira, čime se skraćuje promjer cijevi. Do skraćivanja promjera cijevi može doći i zbog nepotpunog uklanjanja viška smole iz kanala milireaktora tijekom čišćenja izopropanolom i ispuhivanja komprimiranim zrakom. Nakon čega slijedi naknadna obrada u komori za dodatno očvršćivanje u kojoj se taj višak smole u kanalima polimerizira zbog djelovanja svjetlosti valne duljine od 405 nm. Stoga da bi se odredila eksperimentalna vrijednost Reynoldsovog broja potreban nam je i eksperimentalni polumjer koji je izračunat iz jednadžbe 3.22. i iznosi 0,9618 mm.

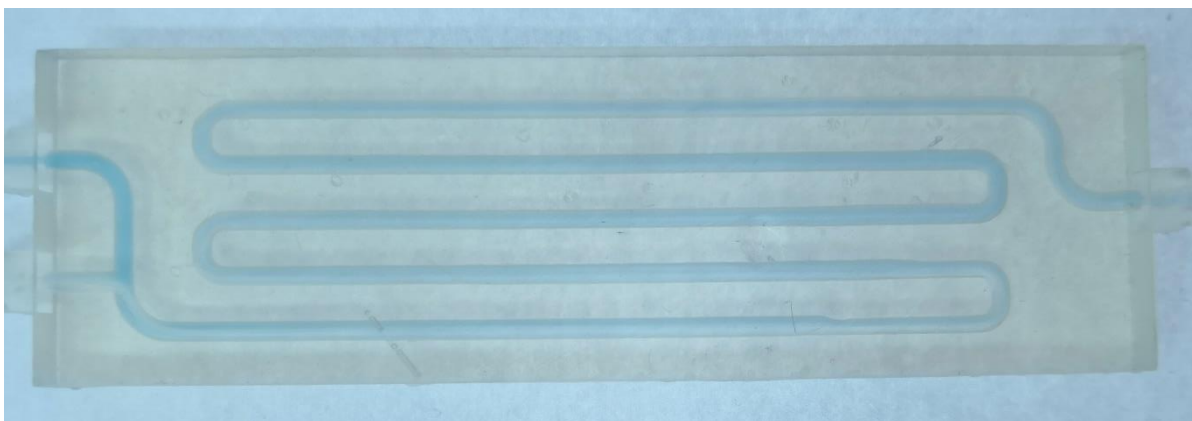
Tablica 4.5. predstavlja izračunate teorijske i eksperimentalne vrijednosti brzina strujanja fluida i Reynoldsovog broja. Reynoldsov broj je bezdimenzijski odnos inercijske sile i sile trenja. Služi kao kriterij po kojem se predviđa hoće li nastupiti laminarno ili turbulentno strujanje. Laminarno strujanje egzistira pri vrijednostima Reynoldsovog broja manjeg od 2300, nakon kojeg je prisutno prijelazno strujanje, a turbulentno strujanje nastupa pri Reynoldsovima brojevima većim od 4000.⁵²⁻⁵⁴ Iz tablice 4.5. je vidljivo da sve vrijednosti Reynoldsovih brojeva ukazuju na laminarna strujanja pri svim protocima. Iz vrijednosti brzina strujanja i Reynoldsovog broja moguće je uočiti da sa smanjenjem promjera ($r_{\text{eksp.}} = 0,9618 \text{ mm}$, $r_{\text{teor.}} = 1 \text{ mm}$) dolazi do povećanja brzina strujanja i vrijednosti Reynoldsa.

Tablica 4.5. Teorijske i eksperimentalne vrijednosti brzina strujanja i Reynoldsovog broja

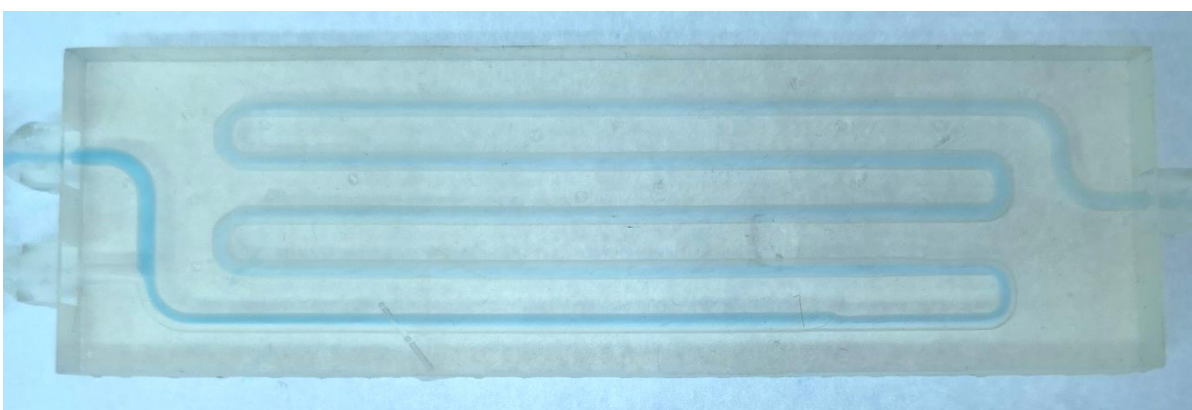
Q (uk.) / $\mu\text{L}/\text{min}$	v (teor.) / m/s	Re (teor.)	v (eksp.) / m/s	Re (eksp.)
8000	0,0424	95,19	0,0459	98,97
4000	0,0212	47,59	0,0229	49,48
2000	0,0106	23,80	0,0115	24,74
1000	0,0053	11,90	0,0057	12,37
600	0,0032	7,14	0,0034	7,42
300	0,0016	3,57	0,0017	3,71
200	0,0011	2,38	0,0011	2,47

Na slikama 4.9. i 4.10. prikazana su strujanja cijevnog milireaktora tijekom provođenja Fentonove reakcije pri protocima od 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$ i 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Pri protoku od 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$ može se uočiti burno miješanje struja reaktanata zbog čega se može doći do zaključka da se pojavilo prijelazno strujanje, ali iz izračunatih vrijednosti Reynoldsova broja je jasno pokazano da su u ovim milireaktorima moguća samo laminarna strujanja. Tako da se ovakav izgled pripisuje isključivo utjecaju velikih protoka u dodirnoj točki reaktanata u kojoj dolazi do naglog miješanja reaktanata. Na slici 4.10. se jasno vidi linija dviju struja reaktanata iz čega se jednostavno može doći do zaključka da pri protoku od 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ dolazi do laminarnog strujanja. Moguće je uočiti i da je boja smjese homogenija nakon prvog koljena. Protoci niži od 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$ pokazuju slično ponašanje kao i protok od 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.

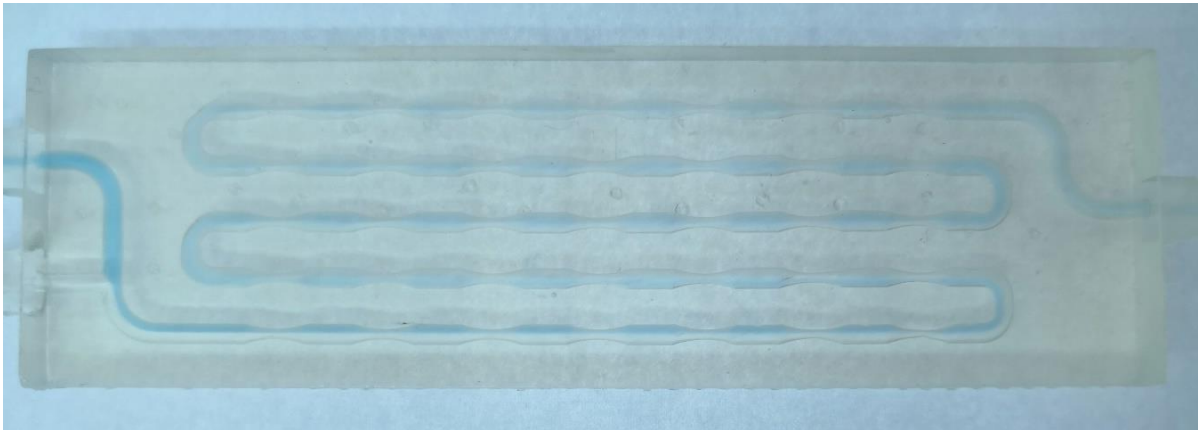
Na slikama 4.11. do 4.20. prikazani su milireaktori sa statičkim mikserima. Moguće je uočiti iste pojave kao i cijevnom milireaktoru.



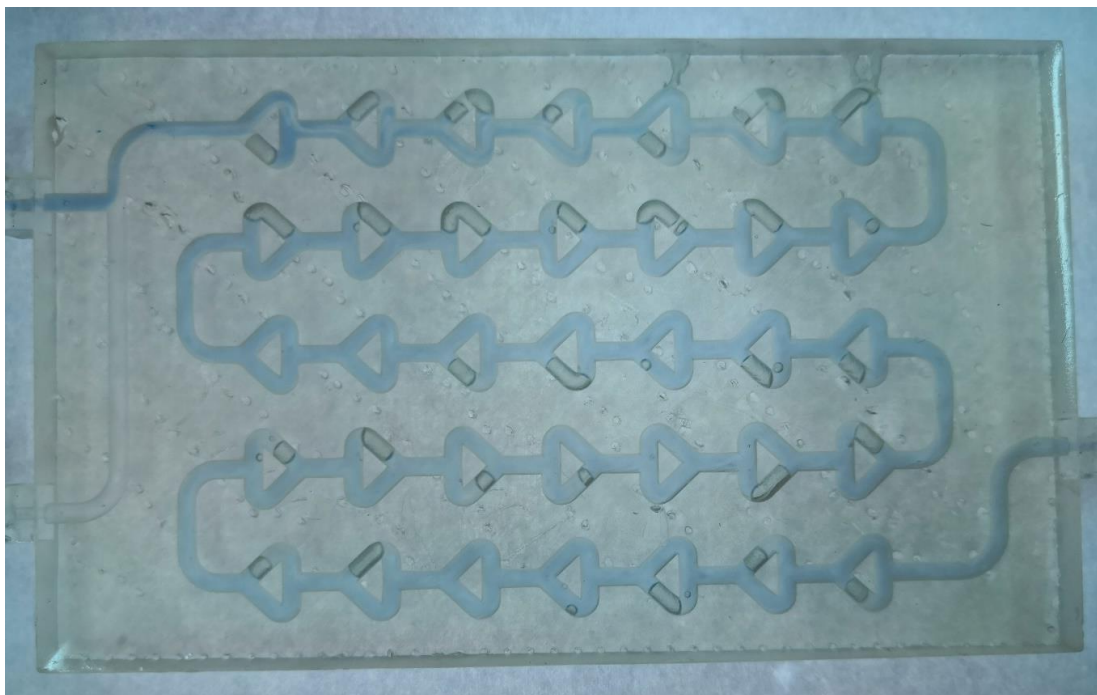
Slika 4.9. Cijevni milireaktor pri protoku od 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$



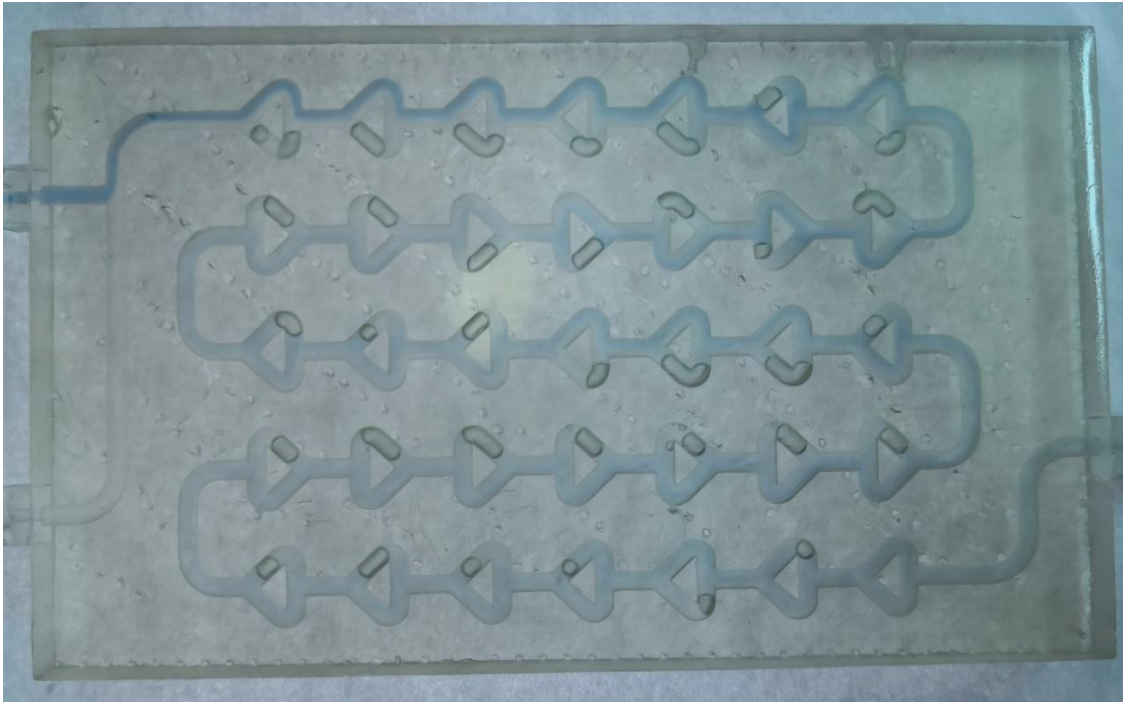
Slika 4.10. Cijevni milireaktor pri protoku od 100 $\mu\text{L}/\text{min}$



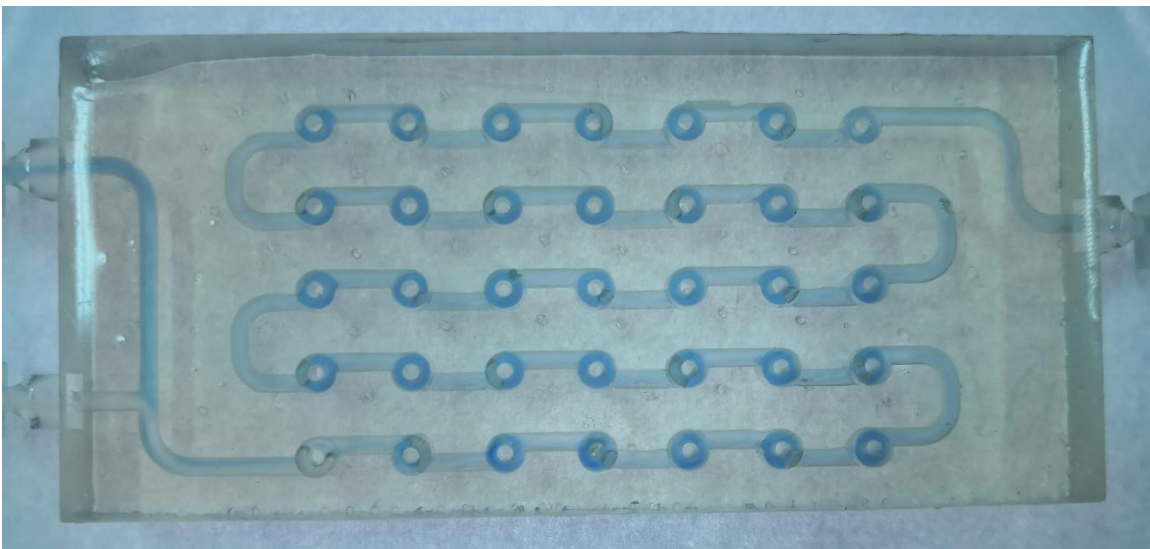
Slika 4.14. Milireaktor Venturi pri protoku od 100 $\mu\text{L}/\text{min}$



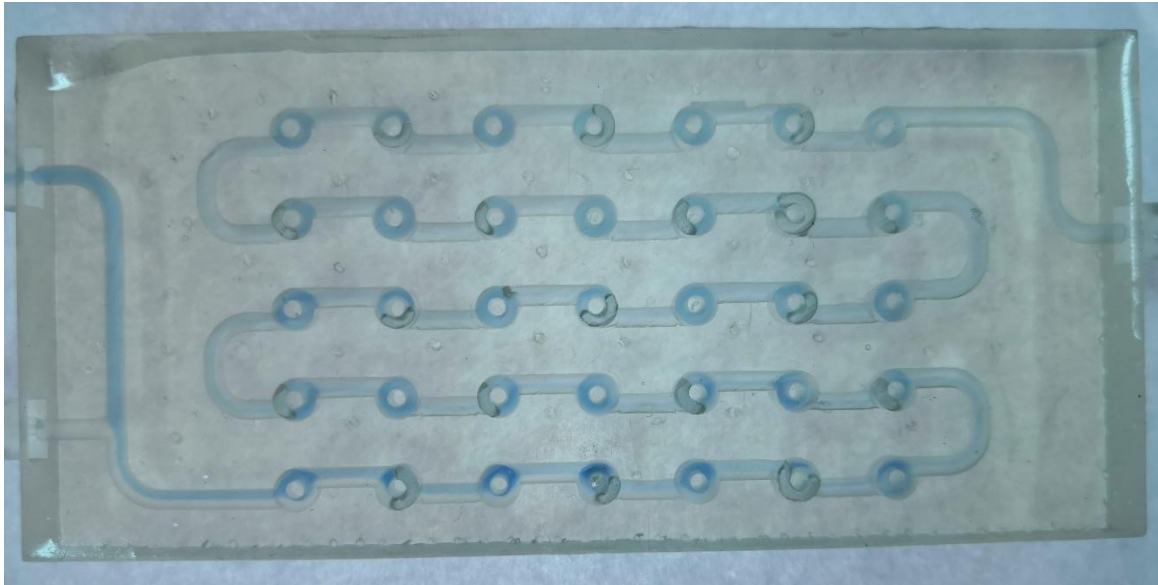
Slika 4.15. Milireaktor Chaos pri protoku od 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$



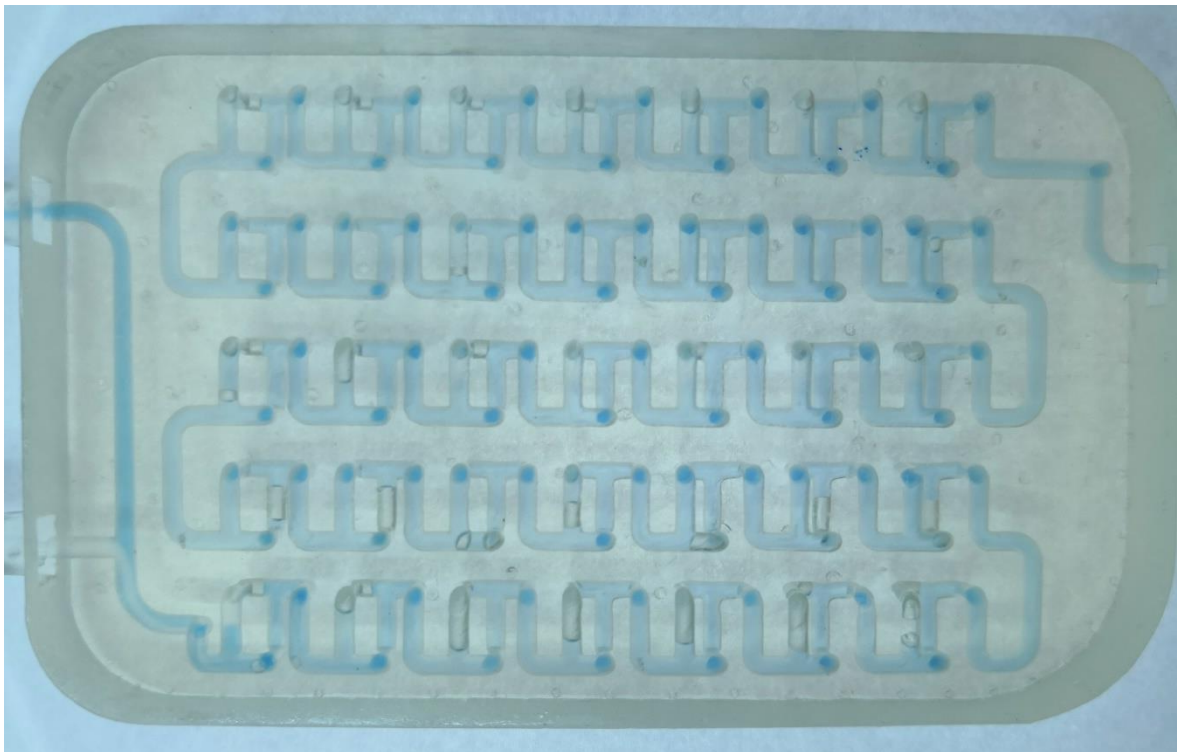
Slika 4.16. Milireaktor Chaos pri protoku od 100 $\mu\text{L}/\text{min}$



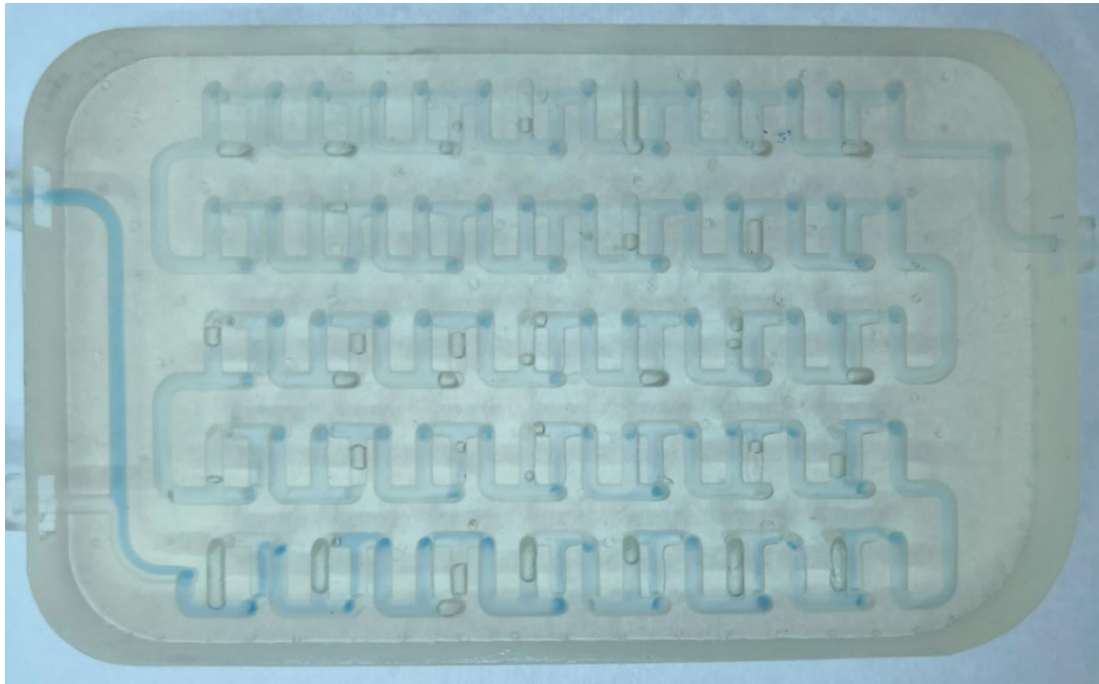
Slika 4.17. Milireaktor Ciklon pri protoku od 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$



Slika 4.18. Milireaktor Ciklon pri protoku od $100 \mu\text{L}/\text{min}$



Slika 4.19. Milireaktor Mobius pri protoku od $4000 \mu\text{L}/\text{min}$

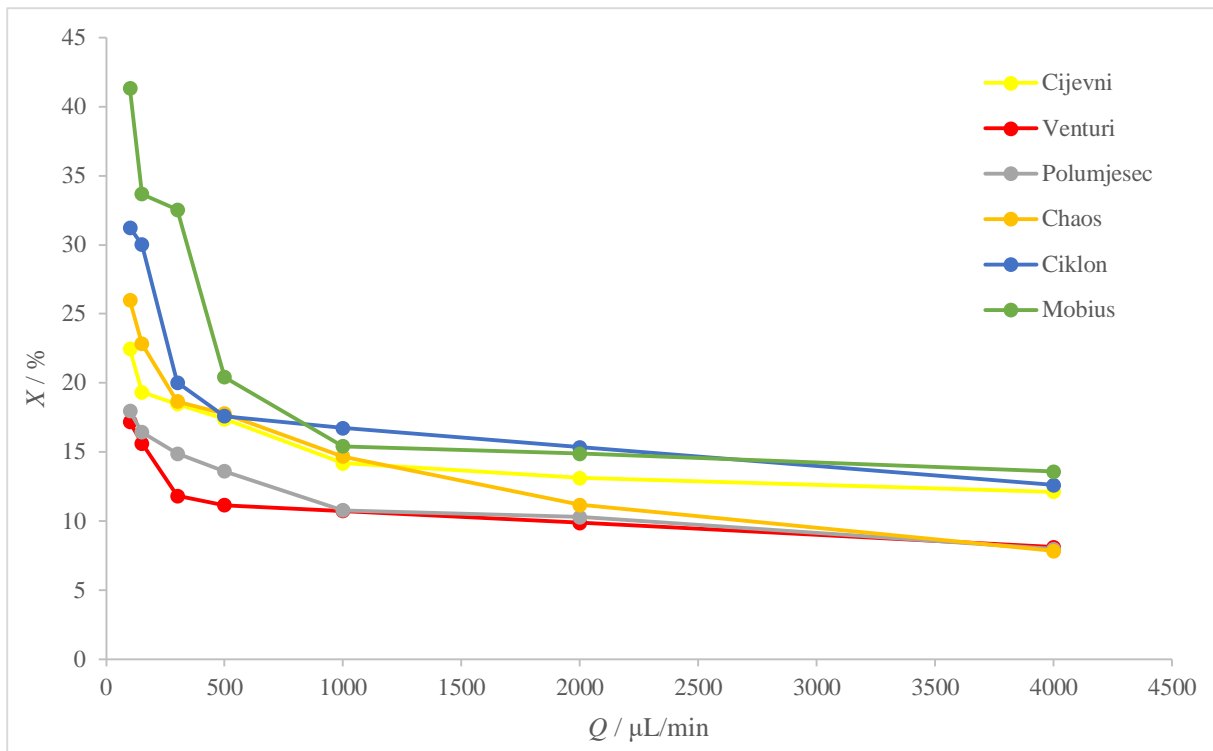


Slika 4.20. Milireaktor Mobius pri protoku od 100 $\mu\text{L}/\text{min}$

Iz tablice 4.6. zapažamo rastući trend vrijednosti konverzija sa sniženjem vrijednosti korištenih protoka. Što je očekivano zbog toga što s manjim protocima dolazi do duljeg zadržavanja reaktanata u milireaktorima zbog čega je utjecaj difuzije veći što rezultira boljim prijenosom tvari. Moguće je uočiti iz slike 4.21. da najveće vrijednosti iskorištenja reakcije pri najmanjem protoku (100 $\mu\text{L}/\text{min}$) postiže milireaktor Mobius, nakon kojeg slijedi Ciklon pa Chaos. Što se može objasniti vrijednostima volumena milireaktora. Ako se vratimo na tablicu 4.4. uočava se da padajući trend konverzija na slici 4.21. prati i padajuće vrijednosti volumena milireaktora. Vrijeme zadržavanja je direktno proporcionalno volumenu milireaktora te se stoga zaključuje da s većim volumenom, dolazi do dužeg vremena zadržavanja te s tim i većih vrijednosti konverzija.

Tablica 4.6. Dobivene vrijednosti konverzija svih milireaktora pri istim protocima

$Q_1 / \mu\text{L}/\text{min}$	$X / \%$					
	Cijevni	Venturi	Polumjesec	Chaos	Ciklon	Mobius
4000	12,12	8,12	7,99	7,84	12,61	13,58
2000	13,13	9,87	10,30	11,17	15,36	14,89
1000	14,19	10,74	10,79	14,68	16,74	15,42
500	17,38	11,16	13,60	17,79	17,59	20,42
300	18,47	11,83	14,88	18,67	20,03	32,55
150	19,32	15,62	16,43	22,83	30,01	33,67
100	22,47	17,18	17,96	25,98	31,24	41,35



Slika 4.21. Grafički prikaz postignutih vrijednosti konverzija milireaktora pri istim protocima

4.4.2. Rezultati provođenja Fentonovih reakcija s fiksnim retencijskim vremenima

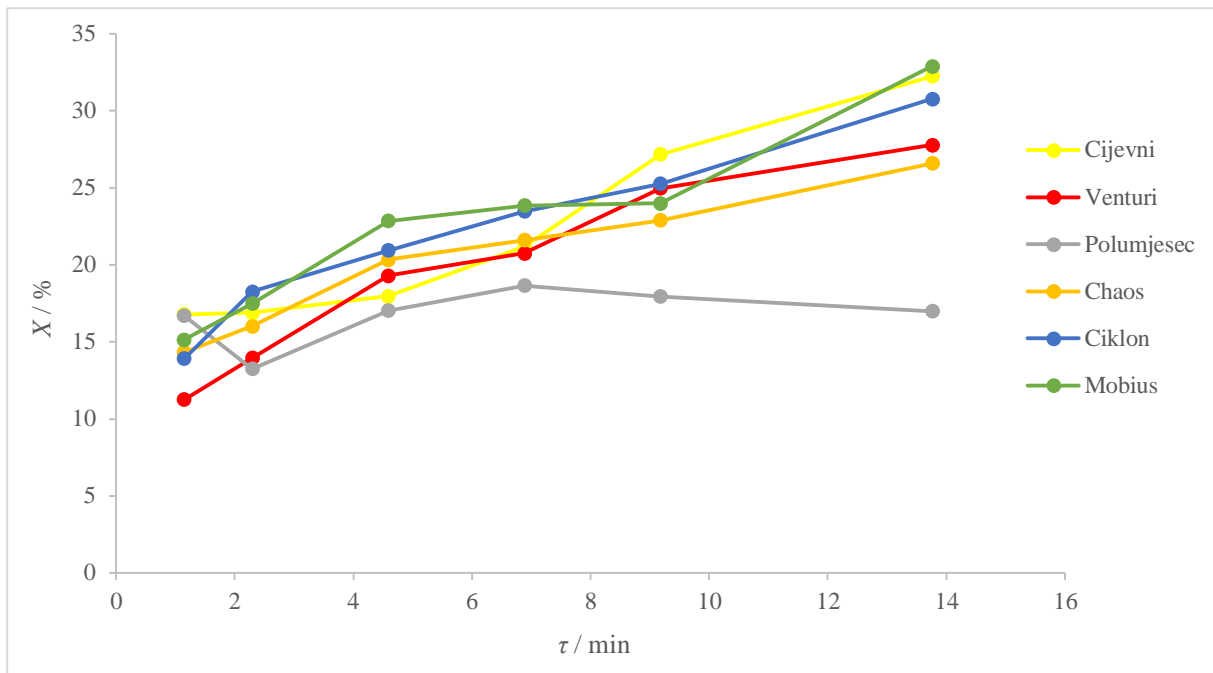
Tablica 4.7. prikazuje rezultate provođenja Fentonovih reakcija u svih šest milireaktora. Moguće je uočiti rastući trend vrijednosti konverzija s porastom vremena zadržavanja u reaktorima, što je očekivano jer je Fentonova reakcija pri ovim početnim uvjetima relativno spora reakcija koja s dužim trajanjem reakcije postiže veća iskorištenja. Jedina iznimka je milireaktor Polumjesec kod kojeg su naglašeno manje konverzije, ali je naknadno utvrđeno da je to posljedica degradacije otopine vodikova peroksida uslijed stajanja. Zaključak je izveden na temelju boje otpada, koja inače u svim drugim slučajevima, nakon 24 sata poprima žućkastu boju (slika 4.22.), to jest dolazi do skoro potpune razgradnje bojila. Iz slike 4.23. moguće je uočiti da milireaktori Mobius, cijevni milireaktor i Ciklon, u tom redosljedu, pokazuju najveće vrijednosti iskorištenja reakcije.

Tablica 4.7. Vrijednosti konverzija svih reaktora s obzirom na fiksna retencijska vremena

τ / min	$X / \%$					
	Cijevni	Venturi	Polumjesec	Chaos	Ciklon	Mobius
1,15	16,79	11,26	16,71	14,33	13,92	15,15
2,29	16,89	13,96	13,24	16,02	18,26	17,49
4,59	17,97	19,30	17,03	20,35	20,95	22,85
6,88	21,18	20,76	18,66	21,60	23,48	23,85
9,18	27,18	24,98	17,96	22,91	25,26	24,00
13,77	32,25	27,77	17,00	26,60	30,77	32,90

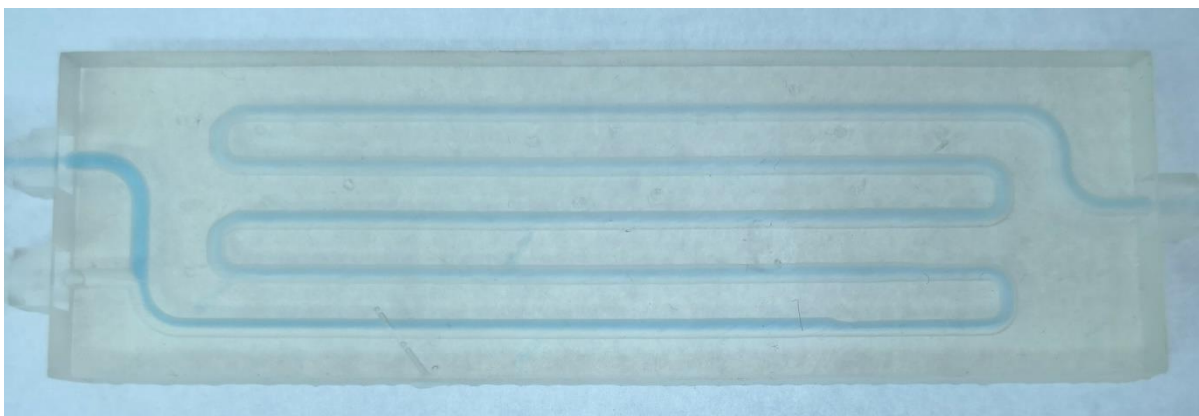


Slika 4.22. Otopina nakon provođenja reakcije, moguće je uočiti žučkastu boju otopine

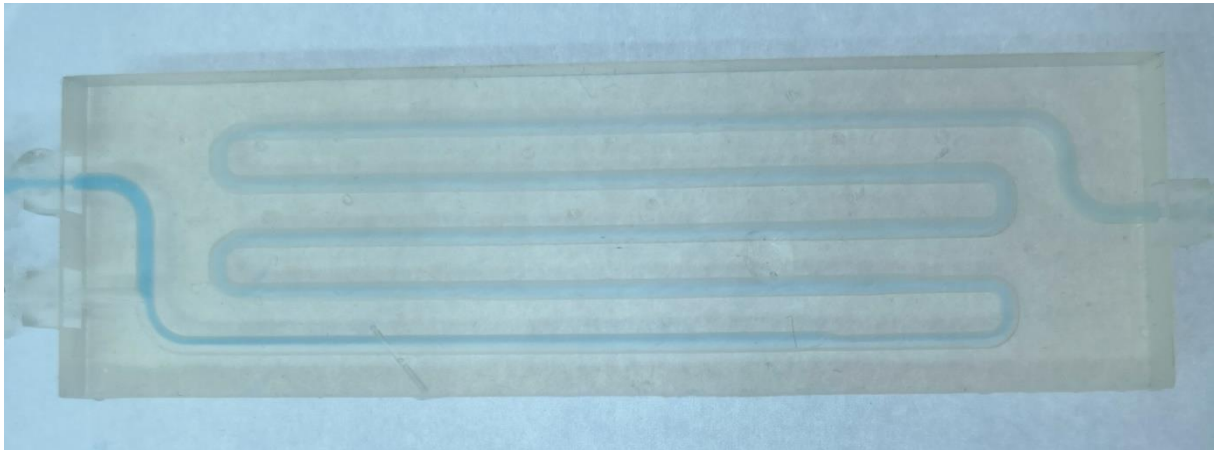


Slika 4.23. Grafički prikaz ovisnosti konverzija svih šest milireaktora o fiksnim retencijskim vremenima

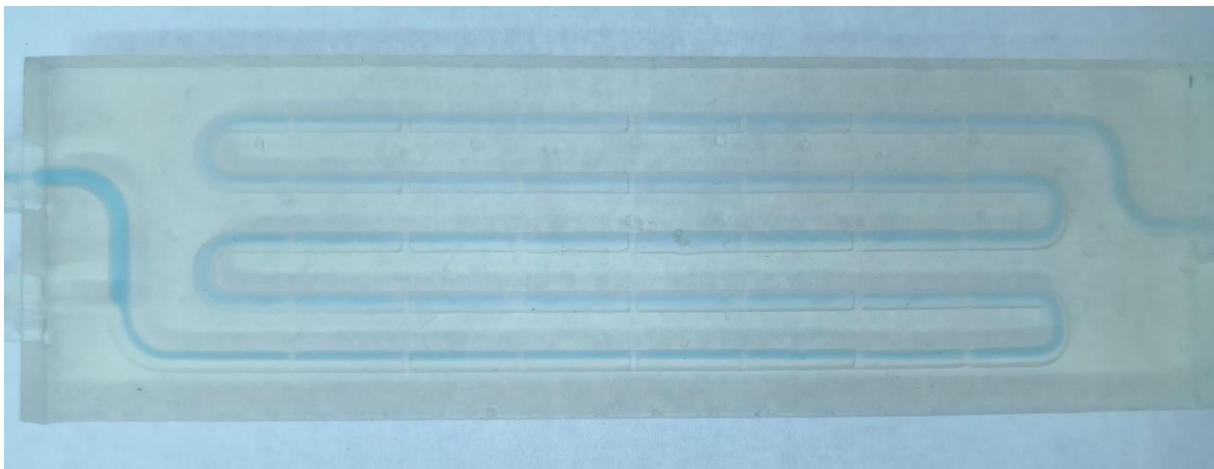
Na slikama 4.24. do 4.33. prikazana su strujanja unutar svih milireaktora. Prikazani su najveći i najmanji protoci za svaki milireaktor. Mogu se uočiti iste pojave kao i u prethodnom poglavlju. Pri manjim protocima se jasno uočava granica između dviju faza, a pri većim dolazi do burnog miješanja na početku reakcijskog volumena što je uzrokovano većim brzinama strujanja. Potrebno je napomenuti da tijekom provođenja reakcija u milireaktoru Chaos nikad nije ostvaren potpuni potencijal statičkih miksera zbog zadržavanja mjehurića zraka u dijelu kanala kao što je vidljivo i na slikama.



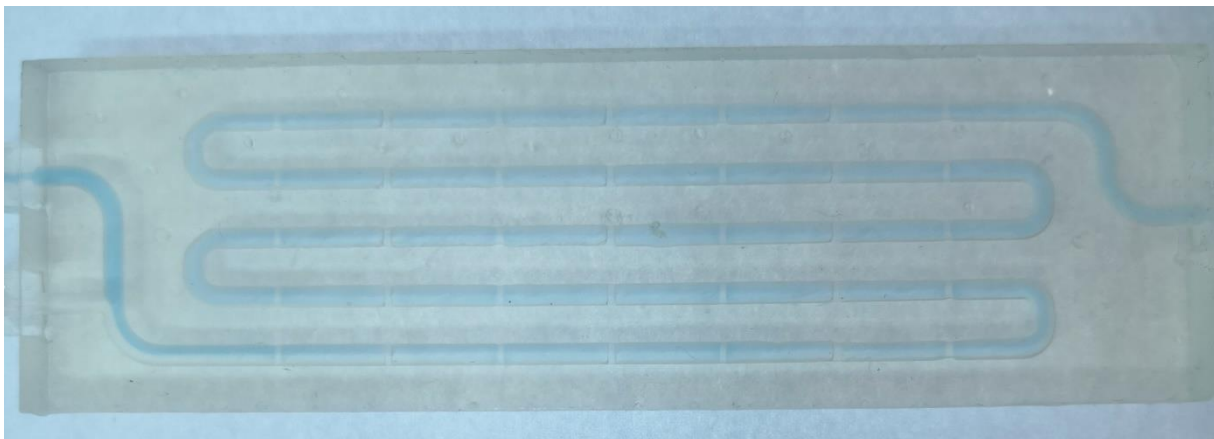
Slika 4.24. Cijevni milireaktor pri protoku od 587 $\mu\text{L}/\text{min}$



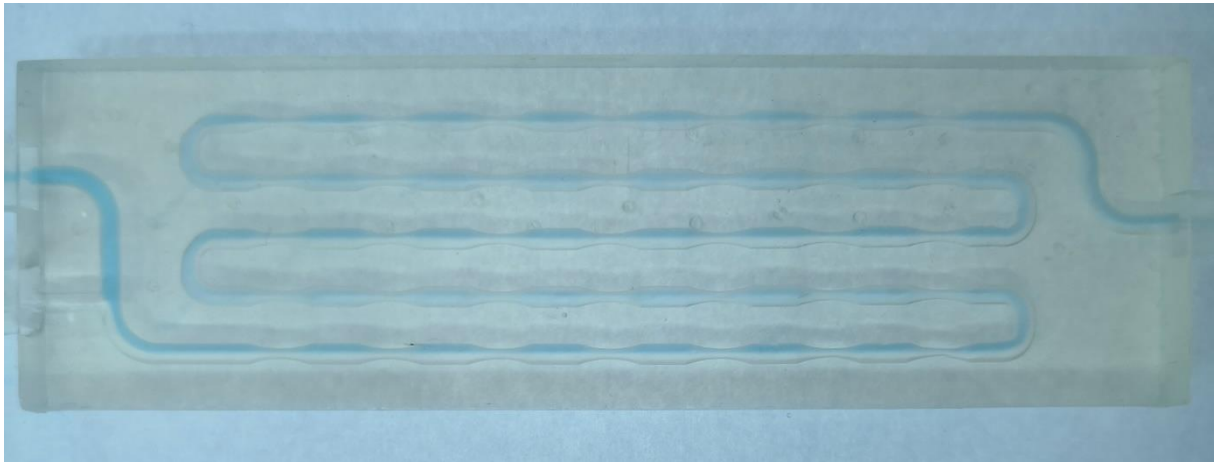
Slika 4.25. Cijevni milireaktor pri protoku od 49 $\mu\text{L}/\text{min}$



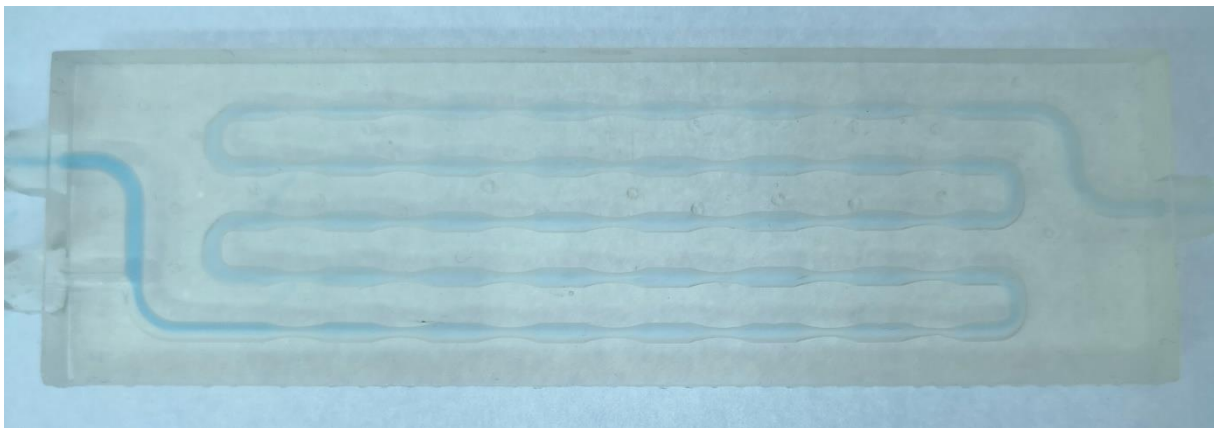
Slika 4.26. Milireaktor Polumjesec pri protoku od 570 $\mu\text{L}/\text{min}$



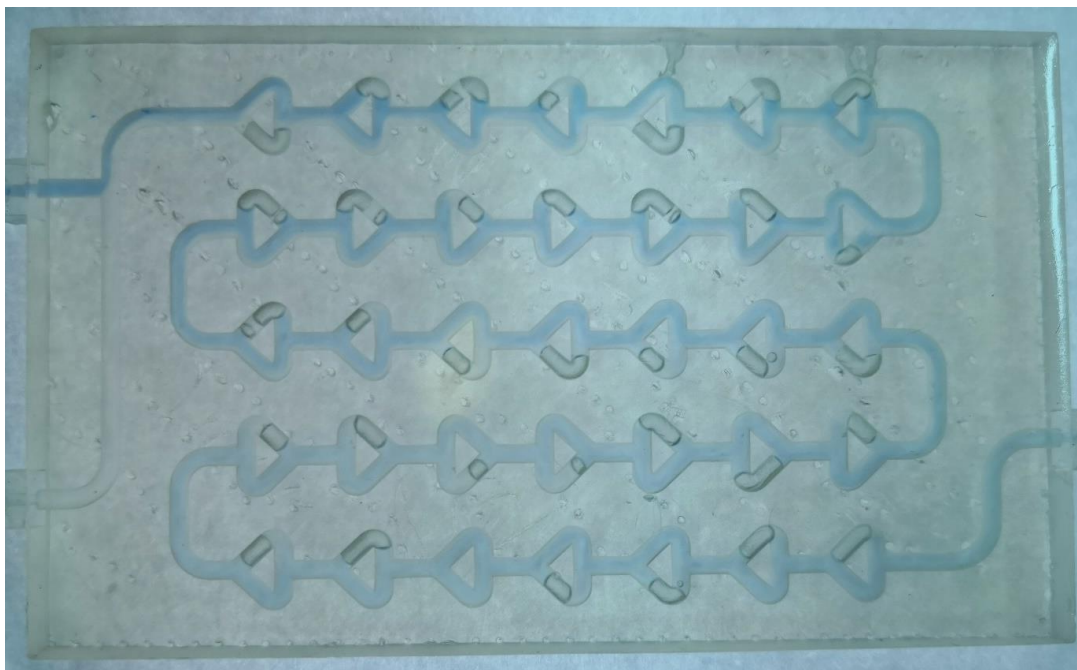
Slika 4.27. Milireaktor Polumjesec pri protoku od 47 $\mu\text{L}/\text{min}$



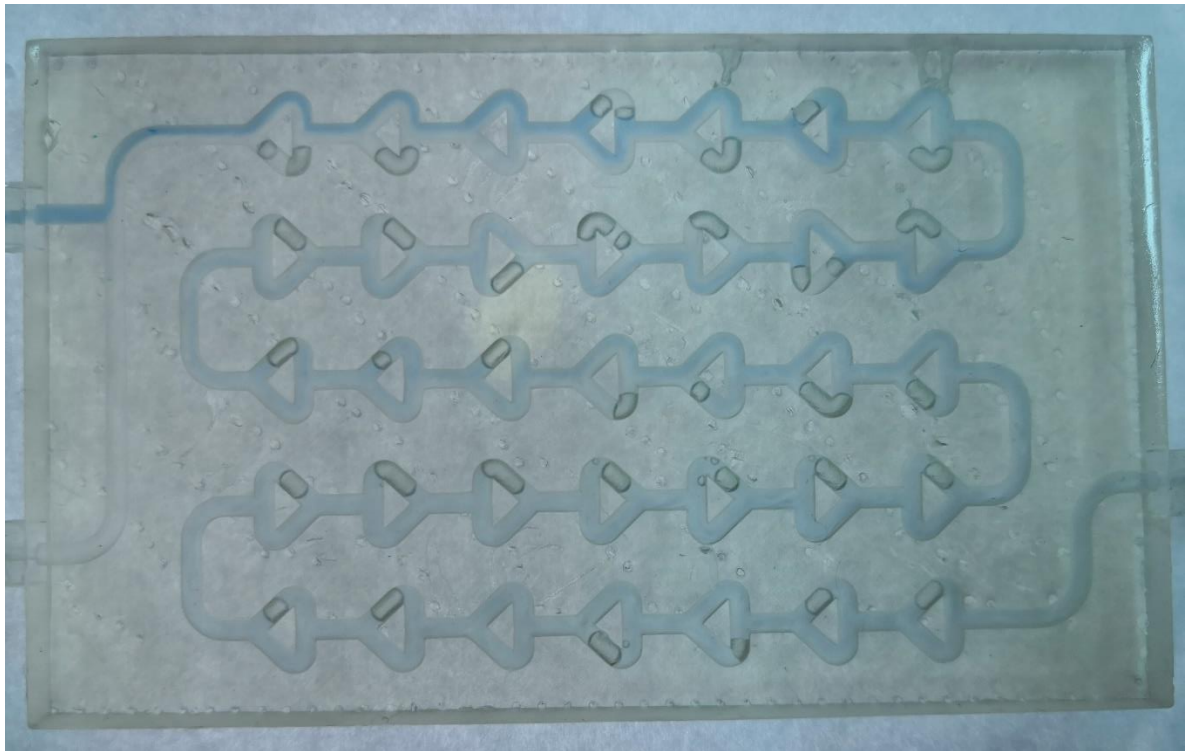
Slika 4.28. Milireaktor Venturi pri protoku od 448 $\mu\text{L}/\text{min}$



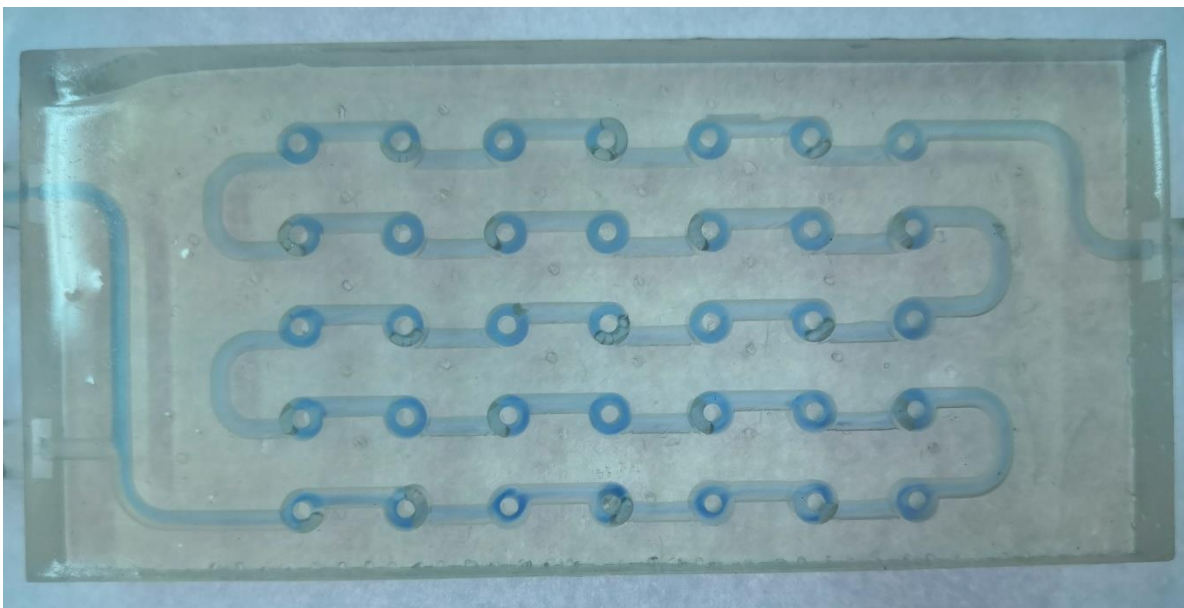
Slika 4.29. Milireaktor Venturi pri protoku od 37 $\mu\text{L}/\text{min}$



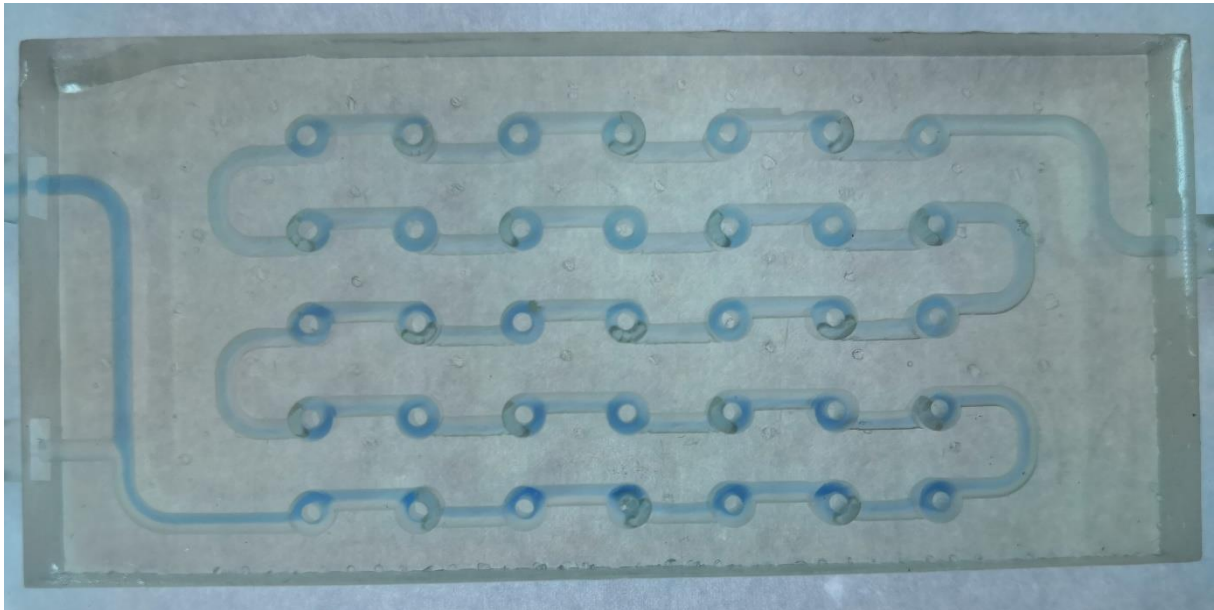
Slika 4.30. Milireaktor Chaos pri protoku od 1059 $\mu\text{L}/\text{min}$



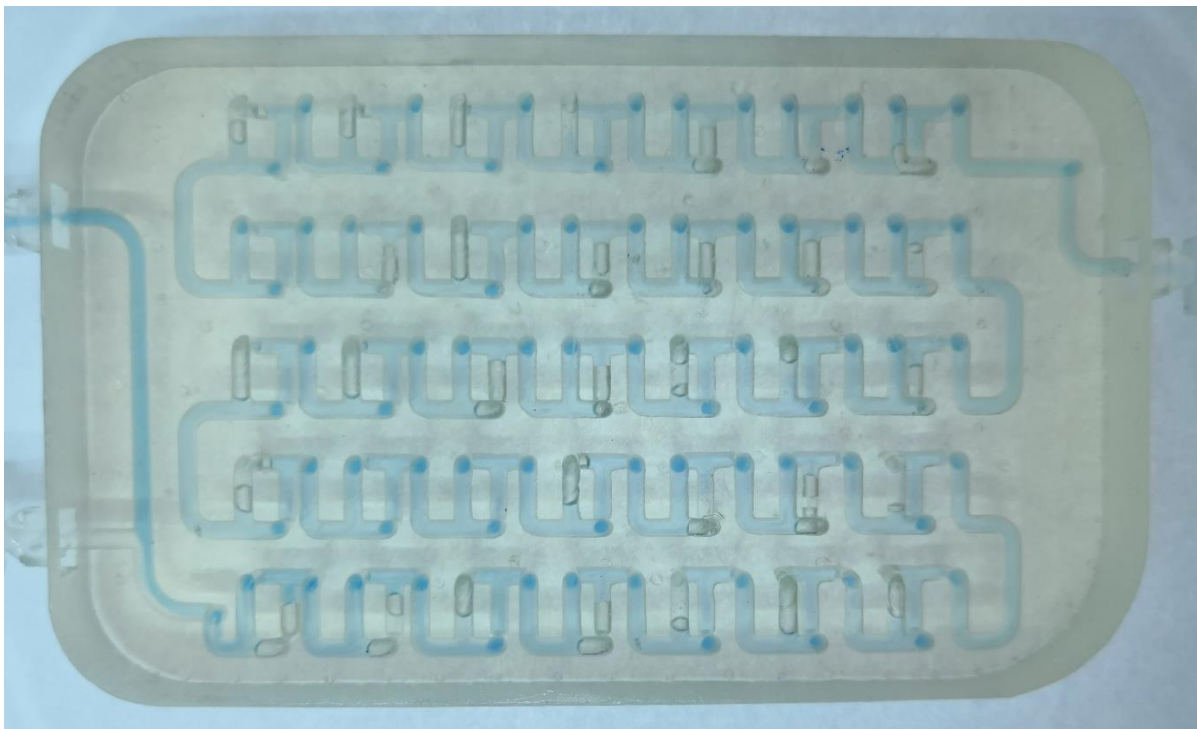
Slika 4.31. Milireaktor Chaos pri protoku od $88 \mu\text{L}/\text{min}$



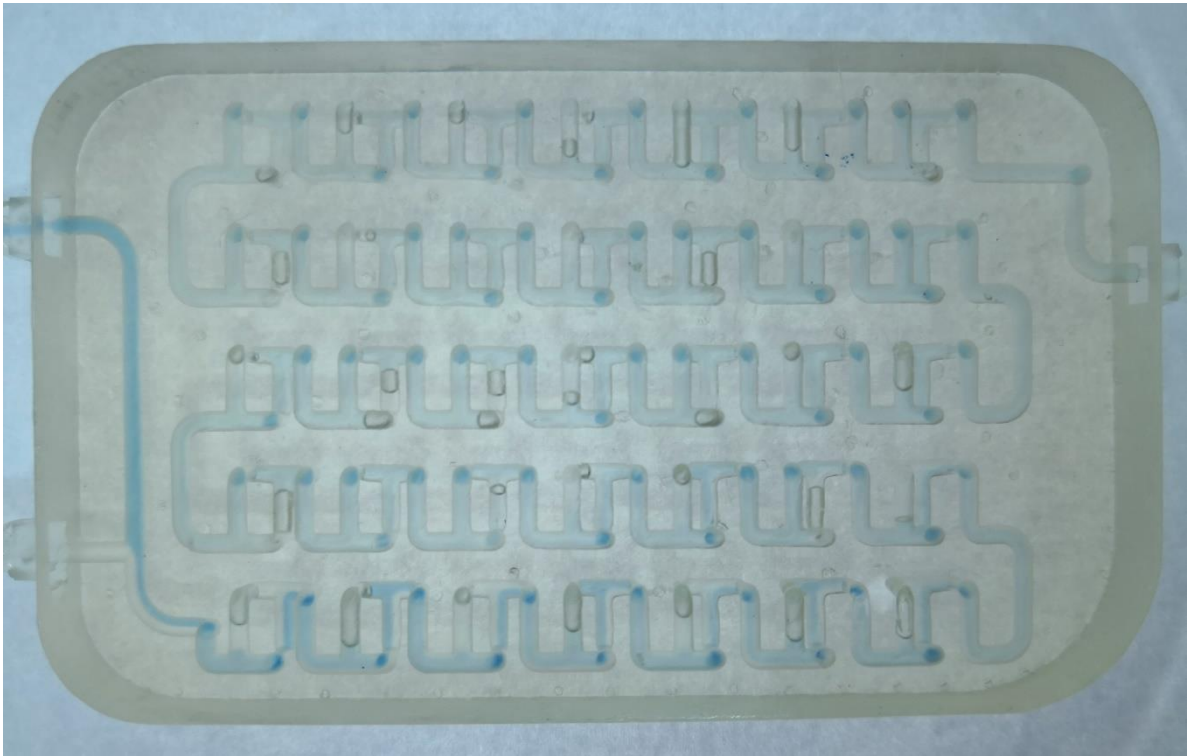
Slika 4.32. Milireaktor Ciklon pri protoku od $1312 \mu\text{L}/\text{min}$



Slika 4.33. Milireaktor Ciklon pri protoku od $109 \mu\text{L}/\text{min}$



Slika 4.34. Milireaktor Mobius pri protoku od $1823 \mu\text{L}/\text{min}$



Slika 4.35. Milireaktor Mobius pri protoku od $152 \mu\text{L}/\text{min}$

5. ZAKLJUČCI

U ovome radu dizajnirano je i stereolitografijom izrađeno šest milireaktora. Jedan od milireaktora je jednostavni cijevni milireaktor, a pet milireaktora ima statičke miksera. Milireaktori nakon 3D-ispisa i naknadne obrade imaju vizualno mutnu površinu. Stoga je s ciljem poboljšanja transparentnosti proveden test u kojem je milireaktor premazan tekućom smolom i izložen različitim elektromagnetskim zračenjima. Korištenje komore za starenje materijala pokazalo se učinkovitim za ostvarenje transparentnog sloja na površini milireaktora. Njezina učinkovitost pripisuje se širokom spektru elektromagnetskog zračenja i velikom intenzitetu svjetlosti.

Prije početka provedbe Fentonovih reakcija oksidacije bojila u cijevnim milireaktorima bilo je potrebno definirati zaustavljanje reakcije da bi se dobili reprezentativni rezultati. Utvrđeno je da je potrebno tijekom skupljanja uzorka obročno dodavati tvar za zaustavljanje reakcije (natrijev sulfit) koja izreagira s viškom vodikova peroksida u sustavu. Zatim je potrebno zakiseliti i profiltrirati uzorak da bi se uklonile moguće nastale flokule željezova hidroksida koje mogu interferirati s radom spektrofotometra.

Tijekom određivanja izmjerenog volumena milireaktora, primijećeno je da najveće odstupanje od dimenzija zadanim CAD modelom ima milireaktor Mobius u iznosu od 22,87 %. S obzirom da ima i najveći volumen koji rezultira i najdužim vremenom izrade na 3D-pisaču zaključeno je da najvjerojatnije dolazi do naknadne polimerizacije kanala zbog disperzije zrake koju emitira laser. Dodatni mogući razlog velikog odstupanja je i u čišćenju samih kanala milireaktora, ako višak smole nije u potpunosti uklonjen, prilikom naknadnog očvršćivanja dolazi do smanjenja promjera cijevi što rezultira i smanjenim vrijednostima volumena nakon izrade.

Vrijednosti Reynoldsovih brojeva za cijevni milireaktor pri korištenim ukupnim protocima od 8000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 4000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 2000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$, 600 $\mu\text{L}/\text{min}$, 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ i 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ pokazuju da su očekivana strujanja pri svim protocima laminarna. Utvrđeno je da pri većim protocima kod svih milireaktora dolazi do burnog miješanja u trenutku spajanja struja reaktanata, što bi se moglo vizualno protumačiti kao pojava prijelaznog strujanja. S obzirom na niske vrijednosti Reynoldsovog broja zaključeno je da ovakav izgled uzrokuju velike vrijednosti protoka koje u trenutku miješanja uzrokuju naglo miješanje reaktanata. Pri nižim vrijednostima protoka dolazi do pojave tipičnog laminarnog strujanja u kojem se jasno vide dvije struje fluida. Nakon prvog koljena, dolazi do bolje izmiješanosti, pa ta linija nije više

toliko dobro vidljiva. Ista opažanja primijećena su i tijekom provođenja reakcija pri fiksnim retencijskim vremenima. Ostvarene konverzije milireaktora pri istim brzinama strujanja pokazale su da milireaktor Mobius ostvaruje najvišu konverziju, što je direktno proporcionalno njegovom volumenu. Što je veći volumen milireaktora, duže je i vrijeme zadržavanja što rezultira i većim iskorištenjem reakcije.

Rezultati provođenja Fentonove reakcije pri fiksnim retencijskim vremenima pokazali su logični rastući trend konverzija s porastom vremena zadržavanja. Najveće vrijednosti pokazuju milireaktor Mobius, cijevni milireaktor pa Ciklon, u tom redosljedu. Te se stoga može zaključiti da dodatak statičkih miksera poboljšava iskorištenje reakcije. Samo u ovom slučaju to nije toliko vidljivo zbog lošeg izbora reakcije. Koja jest spora, ali ovisi o mnogo čimbenika pri kojima je prijenos tvari očito zanemariv da bi se osjetio utjecaj dodanih elemenata statičkih miksera.

6. POPIS SIMBOLA

λ	valna duljina, nm
A	apsorbancija
γ	masena koncentracija, mg/dm ³
n	množina tvari, mol
m	masa tvari, kg
V	volumen otopine, L
W	maseni udio, %
A_r	relativna atomska masa
M_r	relativna molekulska masa
c	množinska koncentracija, mol/dm ³
ρ	gustoća, kg/m ³
t	vrijeme, min
ΔX	odstupanje ukupnog teorijskog volumena od ukupnog izmjerenog volumena, %
r	promjer, mm
l	duljina, mm
Q	protok, $\mu\text{L}/\text{min}$
Re	Reynoldsov broj
v	brzina strujanja fluida, m/s
d	linearna karakteristika promatranog sustava, m
η	dinamička viskoznost fluida, kg/(ms)
\dot{n}	molarni protok, mol/min
τ	vrijeme zadržavanja u reaktoru, min
X	konverzija u postupcima, %

7. LITERATURA

1. <https://www.wazp.io/2018/07/25/history-of-additive-manufacturing-through-the-years/>
2. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979>
3. Pilipović, J., Tko će kontrolirati mogućnosti 3D tiskanja?, Iz svijeta plastike i gume, Polimeri 33 (2012) 3-4.
4. Pilipović, J., 3D tiskanje sve raširenije u proizvodnji, Polimeri 34 (2013) 4.
5. Cohen, D., Sargeant, M., Somers, K., 3-D printing takes shape, McKinsey Quarterly, 2014., str. 1-6.
6. Rossi, E., Micro/Meso-Structured Reactors for Chemical Synthesis: Applications in Materials Science and Medicinal Chemistry, Doktorska disertacija, University of Padova, 2012., str. 11, 12.
7. Gretić, Z. H., et al., Materijali za izradu mikroreaktora, Kem. Ind. 66 (11-12) (2017), 636-640.
8. Godec D., Šercer M., Aditivne tehnologije – 4. industrijska revolucija?, Glasnik akademije tehničkih znanosti hrvatske, Vol. 19 (1) 2015, 1-3.
9. Gebhardt, A., Understanding Additive Manufacturing, Application Levels – Indirect Processes, Hanser Publishers, Munich, 2011., str. 17-24
10. Pilipović, A., Utjecaj parametara izrade na svojstva polimernoga prototipa, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012., str. 6.
11. Godec, D., Šercer, M., Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2015., str. 28, 54, 55.
12. https://www.hok.hr/content/download/17593/163169/file/17e%20Damir%20Godec%20AdTec_SME_IPA_project_Uvod.pdf
13. Krznar, N., Šercer, M., Pilipović, A., Razvoj i izrada polimernog proizvoda pomoću taložnog očvršćivanja, Tehničke znanosti, 19(1) 2015.
14. <https://www.3d globe.net/to-je-gkod>
15. https://reprap.org/wiki/G-code#G0_.26_G1:_Move
16. Wong, K. V., Hernandez, A., A Review of Additive Manufacturing, International Scholarly Research Network, 2012.
17. <https://3d.formlabs.com/understanding-sla-3d-printing/>
18. <https://formlabs.com/it/blog/ultimate-guide-to-stereolithography-sla-3d-printing/>

19. Kitson, P. J., Rosnes, M. H., Sans, V., Dragone, V., Cronin, L., Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic 'lab on a chip' reactionware devices, *Lab Chip*, 12 (2012), 3267 – 3268.
20. Hessel, V., Kralisch, D. , Kockmann, N., *Novel Process Windows: Innovative Gates to Intensified and Sustainable Chemical Processes: From Green Chemistry to Green Engineering – Fostered by Novel Process Windows Explored in Micro-Process Engineering/Flow Chemistry*, First Edition, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2015., str. 6-9.
21. Etchells III, A. W., Meyer, C. F., *Mixing in pipelines*, Wiley Interscience, Handbook of industrial mixing, USA, 2004. 391-447.
22. Ghanem, A., et al., Static mixers: Mechanisms, applications and characterization methods – A review, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (2014), 205-228.
23. Anxionnaz, Z., Cabassud, M., Gourdon, C., Tochon, P., Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: state-of-the-art, *Chemical Engineering and Processing*, 47 (2008), 2029–2050.
24. Bayat, M., Rahmanipour, M. R., Taheri, M., Pashai, M., Sharifzadeh, S., A comparative study of two different configurations for exothermic-endothermic reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 52 (2012), 63–73.
25. Ferrouillat, S., Tochon, P., Peerhossaini, H., Micro-mixing enhancement by turbulence: application to multifunctional heat exchangers, *Chemical Engineering and Processing*, 45 (2006), 633–640.
26. Shi, H., Wang, Y., Ge, W., Fang, B., Huggins, J. T., Huber, T. R., Zakin, J. L., Enhancing heat transfer of drag-reducing surfactant solutions by an HEV, *Advances in Mechanical Engineering*, 2011
27. Thakur, R. K., Vial, C., Nigam, K. D. P., Nauman, E. B., Djelveh, G., Static mixers in the process industries – a review, *Chemical Engineering Research and Design*, 81 (2003), 787–826.
28. Lobry, E., Theron, F., Gourdon, C., Le Sauze, N., Xuereb, C., Lasuye, T., Turbulent liquid–liquid dispersion in SMV static mixer at high dispersed phase concentration, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011), 5762–5774.
29. Stankiewicz, A., Moulijn, J., *Process Intensification: transforming chemical engineering*, *Chemical Engineering Progress*, 96 (2000), 22–34.

30. Mihailova, O., et al., Laminar mixing in a SMX static mixer evaluated by positron emission particle tracking (PEPT) and magnetic resonance imaging (MRI), *Chemical Engineering Science*, 137 (2015), 1014-1023
31. <http://www.fluidel.net/catalog.aspx?id=92438&cid=11415&mid=13732&view=1>
32. http://www.fusionfluid.com/FusionFluidEquipmentLLC/html/product_page_volcrest.html
33. Wu H., et al., Kinetic studies on the degradation of crystal violet by the Fenton oxidation process, *Water Science and Technology*, 2010, 62(1), 1-7.
34. Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A., Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina, *Separation and Purification Technology*, 2005, 44(2), 139-144.
35. Kumar R., Ahmad R., Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalination*, 2011, 265(1-3), 112-118.
36. Mittal A., et al., Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(2), 463-473.
37. Monash P., Pugazhenti G., Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature, *Adsorption*, 2009, 15(4), 390-405.
38. Drumond Chequer, F. M., Junqueira Dorta, D., Palma de Oliveira, D., Azo Dyes and Their Metabolites: Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks?, *Advances in Treating Textile Effluent*, InTech (2011) ISBN: 978-953-307-704-8.
39. Wang S., A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments*, 2008, 76(3), 714-720.
40. Moissa, F. L., et al., Kinetic behavior of C.I. Reactive Blue 182 towards oxidation with H₂O₂/UV and H₂O₂/NaOH systems, *Journal of Molecular Liquids*, 264 (2018), 675-682.
41. Dewil R., Mantzavinos D., Poullos I., Rodrigo M. A., New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *Journal of Environmental Management*, 195 (2017), 93-99.
42. Fan, H. J., et al., Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: condition optimization and intermediate separation and identification, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3), 1032-1044.
43. Jana S., Purkait M. K., Mohanty K., Removal of crystal violet by advanced oxidation and microfiltration, *Applied Clay Science*, 2010, 50(3), 337-341.

44. Lucas, M. S., Peres, J. A., Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes and Pigments* 71 (2006) 236-244.
45. <https://www.3dhubs.com/3d-printers/form-2>
46. http://www.atlasmtt.net/ist/data/ger/manuals/UM_suntest_cps_plus.pdf
47. Harvey, D., *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1996, str. 368 – 386.
48. Plakas, K. V., Karabelas, A. J., A study on heterogeneous Fenton regeneration of powdered activated carbon impregnated with iron oxide nanoparticles, *Global NEST Journal*, 18 (2016), 259-268.
49. Sakalis, A. et al., Analysis of sulphonated azodyes and their degradation products in aqueous solutions treated with a new electrochemical method, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 84 (2004), 875-888.
50. https://www.engineeringtoolbox.com/water-dynamic-kinematic-viscosity-d_596.html
51. https://www.engineeringtoolbox.com/water-density-specific-weight-d_595.html?vA=25&units=C#
52. <https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/fluid-dynamics/reynolds-number/reynolds-number-for-laminar-flow/>
53. https://www.engineeringtoolbox.com/reynolds-number-d_237.html
54. Glasnović, A., Sander, A., skripta iz kolegija Prijenos tvari i energije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., str. 22, 23, 28, 29.