

Novi statički mikseri za milireaktore

Prlić, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni 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:149:841488>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Domagoj Prlić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Domagoj Prlić

NOVI STATIČKI MIKSERI ZA MILIREAKTORE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Zagreb, rujan 2019.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na pomoći, uloženom trudu te svim konstruktivnim savjetima i prenesenom znanju.

Zahvaljujem obitelji na pruženoj podršci, strpljenju i razumijevanju tijekom dosadašnjeg školovanja.

Također, zahvaljujem prijateljima koji su mi uljepšali i olakšali studiranje.

SAŽETAK

Novi statički mikseri za milireaktore

Tržište danas zahtijeva od industrije prijelaz s masovne proizvodnje na personaliziranu proizvodnju, gdje je svaki proizvod napravljen i prilagođen svom klijentu. Samim time potreba za reaktorima velikih volumena se smanjuje, a kao potencijalna zamjena za njih na tržištu se pojavljuju milireaktori. Prostora za milireaktore ima najviše u finim industrijama kao što su farmaceutska i kemijska, jer ih odlikuje odličan prijenos tvari i topline što samo po sebi uvjetuje efikasnije i bolje iskorištene sustave. Dodatak statičkih miksera u milireaktor može rezultirati dodatnim poboljšanjem procesa.

Cilj ovog rada bio je napraviti pregled statičkih miksera koji se koriste u industriji te izraditi milireaktore s konstruiranom geometrijom statičkih miksera i u njima provesti Fentonovu reakciju.

Postupkom aditivne proizvodnje, stereolitografijom, izrađeni su milireaktori. Cijevni milireaktor bez statičkih miksera korišten je kao referentni, dok drugi milireaktori imaju ugrađene statičke miksera. U milireaktorima je provedena Fentonova reakcija, a iskorištenje reakcije izračunato je omjerom molarnih protoka na početku i kraju reakcije. Za vrijeme provođenja Fentonove reakcije s fiksnim vremenom zadržavanja uočen je pravilan rast konverzija s porastom vremena zadržavanja.

Iskorištenje reakcije proporcionalno se povećava s duljinom trajanja reakcije što je očekivano. Bolja učinkovitost cijevnog milireaktora u odnosu na milireaktore sa statičkim mikserima uzrokovana je mrtvim volumenima zbog kojih ne dolazi do miješanja te najvjerojatnije premale stabilnosti kemikalija korištenih u reakciji.

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

ABSTRACT

Novel static mixers for millireactors

The market today requires the industry to transition from mass production to personalized production, where every product is made and customized for its client. As a result, the need for large-volume reactors is decreasing, and millireactors are emerging as a potential replacement for them. The space for millireactors is most prevalent in fine industries such as the pharmaceutical and chemical industries, as they are characterized by excellent substance and heat transfer, which in itself conditions more efficient and better used systems. The addition of static mixers to the millireactor can result in further process improvement.

The aim of this paper was to show static mixers used in industry and to create a millireactor with a constructed geometry of static mixers and conduct a Fenton reaction in them.

Millireactors were fabricated by the additive manufacturing process called stereolithography. The tube millireactor without static mixers was used as a reference, while the other millireactor had static mixers installed. Fenton reaction was performed in millireactors and the yield was calculated by the ratio of molar flow rates at the beginning and end of the reaction. During the Fenton reaction with a fixed retention time, a regular increase in conversions was observed with an increase in retention time.

The yield of the reaction increases proportionally with the length of the reaction as expected. The better performance of the tube millireactor relative to the millireactors with static mixers is caused by dead volumes that eliminate mixing and most likely the stability of the chemicals used in the reaction is insufficient.

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

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1 Aditivna proizvodnja	3
2.1.1. Podjela aditivne proizvodnje	6
2.1.1.1. Stereolitografija (SLA).....	7
2.2. Milireaktori.....	10
2.3. Statički mikseri.....	11
2.3.1. Statički mikseri općenito	11
2.3.2. Kenics mikser	13
2.3.2. CSE – X4 mikser	15
2.3.3. SMX mikser.....	16
2.3.4. Vrtložni i linijski mikser	20
2.3.5. Wafer statički mikser	22
2.3.6. Fin statički mikser.....	22
2.4. Sintetička bojila	23
2.4.1. Reactive Blue 182 bojilo	23
2.5. Napredni oksidacijski procesi	24
2.5.1. Fentonov proces.....	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Materijali i kemikalije.....	26
3.1.1. Materijal korišten za aditivnu proizvodnju	26
3.2. Uređaji.....	26
3.2.1. SLA pisac	26
3.2.2. Spektrofotometar	27
3.2.3. Ostali uređaji	28
3.3. Računalni programi	28
3.3.1. Autodesk Fusion 360	28
3.3.2. Preform.....	29
3.4. Izrada milireaktora.....	30
3.4.1. Cijevni milireaktor.....	32
3.4.2. Mobius 10 milireaktor.....	33
3.4.3. Mobius 5 milireaktor.....	34
3.5. Reactive Blue 182 bojilo	35
3.5.1. Reactive Blue 182 spektar bojila	35
3.5.2. Baždarni dijagram RB182	36

3.5.3. Zaustavljanje reakcije.....	36
3.6. Izračun reakcijskih volumena milireaktora.....	37
3.7. Fenotonove reakcije u milireaktorima	38
3.7.1. Opis sustava.....	38
3.7.2. Provođenje Fentonovih reakcija	41
3.7.3. Fentonove reakcije	42
4. REZULTATI I RASPRAVA	43
4.1. Baždarni dijagram.....	43
4.2. Rezultati reakcijskih volumena	43
4.3. Rezultati Fentonovih reakcija.....	45
4.3. Neuspjeli pokušaji	48
5. ZAKLJUČAK	49
6. POPIS SIMBOLA	50
7. LITERATURA.....	51

1. UVOD

Aditivna proizvodnja nova je tehnologija 21. stoljeća u stalnom razvoju. Iako se prva ideja o aditivnoj proizvodnji javlja još davne 1859. godine, razvoj postupaka aditivne proizvodnje počinje 1987. godine pojavom stereolitografije, postupka razvijenog u tvrtki 3D Systems iz Rock Hilla. Danas se tehnologije aditivne proizvodnje najčešće koriste u proizvodnji elektroničkih proizvoda, medicinskih umetaka i proteza, građevinskoj industriji u kojoj se proizvode dijelovi konstrukcija te zrakoplovnoj i autoindustriji. Pristupačne cijene materijala kao i samih uređaja omogućavaju širenje metoda aditivne proizvodnje i na osobnu upotrebu.¹⁻³

Tehnike aditivne proizvodnje omogućuju izradu prototipa i proizvoda složene geometrije, koji se ne mogu stvoriti redovitim proizvodnim procesima kao što su tokarenje i glodanje. Proizvodnjom rastaljenim filamentom (FFF, eng. *Fused Filament Fabrication*) i stereolitografijom (SLA, eng. *Stereolithography*) moguće je proizvesti unutarnju strukturu kao što je cjevovod uz dodatak nebrojeno mnogo vrsta statičkih miksera unutar milireaktora.⁴

Kako bi se izbjegli problemi pri povećanju procesa s laboratorijskih ispitivanja na industrijsku veličinu, trenutno se ulažu veliki napor za prelazak sa šaržnih na kontinuirane procese. Čini se da je za proizvodnju specijaliziranih polimera i farmaceutskih proizvoda najbolje koristiti statičke cijevne reaktore malih dimenzija, jer nije potrebno proizvesti veliku količinu, već je potrebno strogo kontrolirati kvalitetu proizvoda, odnosno milireaktore.⁵

Miješanje je sveprisutno i bitno je u mnogim aspektima industrije kemijskih procesa, u rasponu od jednostavnog miješanja do složenih kemijskih reakcija za koje reakcijski prinos i selektivnosti u velikoj mjeri ovise o učinkovitosti miješanja. Nepravilno miješanje može rezultirati sniženom kvalitetom proizvoda. Brojne vrste statičkih miksera koriste se u raznim vrstama industrije te imaju široku primjenu od kojih su neke: miješanje polimera, kemijska industrija, obrada hrane, prijenos topline, u kozmetici, farmaciji te u obradi otpadnih voda. Općenito, pri ocjenjivanju miješala za visoko viskozne kapljevine mogu se upotrijebiti dva kriterija za ocjenu njihove učinkovitosti: prvi je potrošnja energije (definirano npr. preko bezdimenzijskog pada tlaka), a drugi je kompaktnost (definirana izrazom bezdimenzijske veličine duljine).^{6,7}

Cilj ovog rada je prikazati neke vrste statičkih miksera korištenih u industriji te njihovu upotrebu. Postupkom aditivne proizvodnje zvanim stereolitografija izrađena su tri milireaktora. Jedan milireaktor je obični cijevni te je korišten kao referentna vrijednost dok druga dva imaju statičke miksera. Korištena je Fentonova oksidacija organskog onečišćivala, kao onečišćivalo

upotrijebljeno je bojilo Reactive Blue 182. Hipoteza koja se u ovom radu postavlja je da će milireaktori sa statičkim mikserima imati bolji prijenos tvari što će rezultirati većim iskorištenjem reakcije.

2. OPĆI DIO

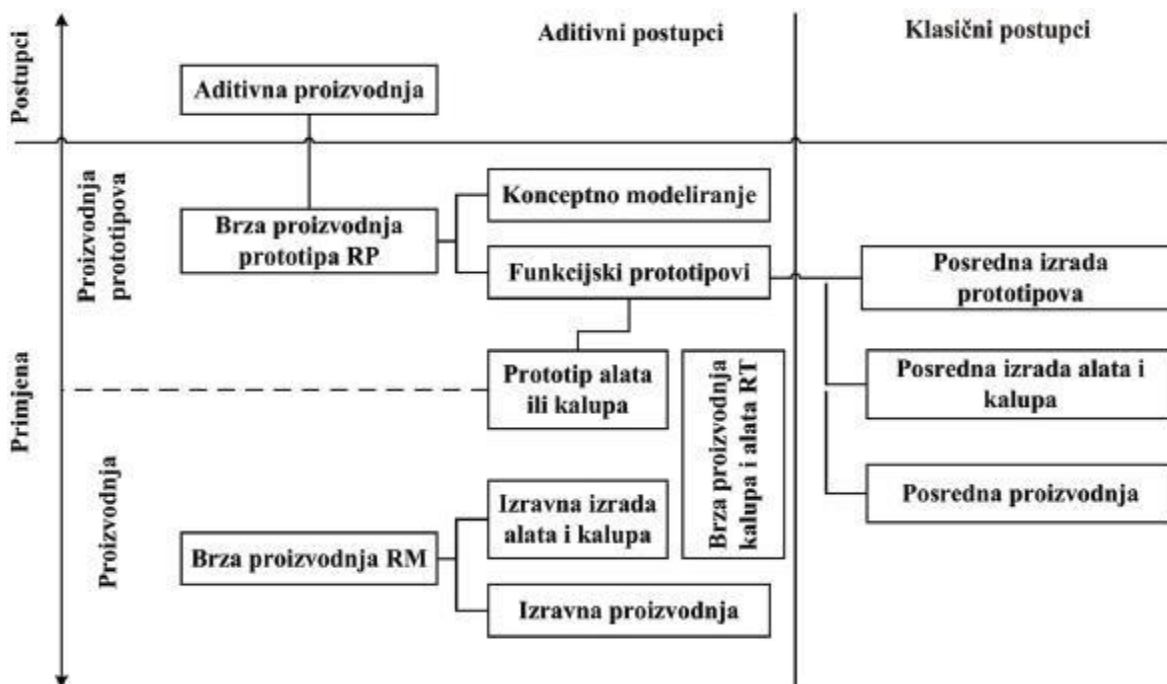
2.1 Aditivna proizvodnja

Postupci aditivne proizvodnje, kroz povijest, prošli su nekoliko faza s obzirom na njihovu primjenu, a samim time i terminologiju. U svojim začetcima ti su se postupci koristili za brzu izradu prototipova (eng. *Rapid Prototyping* - RP). Pojam brzo u ovom kontekstu znači, , od nekoliko minuta sve do nekoliko dana, ovisno o veličini proizvoda i debljini slojeva koji sačinjavaju proizvod. Iako izrada proizvoda koja traje nekoliko dana ne zvuči brzo, uzme li se u obzir vrijeme potrebno za izradu klasičnim postupcima izrade definitivno postoji vremenska rezerva.⁸

Idući korak u primjeni suvremenih aditivnih postupaka brza je izrada čitavih alata i kalupa ili njihovih ključnih elemenata (eng. *Rapid Tooling* – RT). Primjenom postupaka aditivne proizvodnje izrađuju se predmeti od polimerna, keramike ili metalni alati i kalupi. Tako izrađeni alati i kalupi zbog načela slojevite gradnje omogućuju bitno skraćanje vremena proizvodnje geometrijski najzahtjevnijih dijelova alata i kalupa.⁸

Razvojem materijala koji se koriste pri suvremenim postupcima aditivne slojevite proizvodnje došlo je do izravne maloserijske ili pojedinačne proizvodnje gotovih proizvoda (eng. *Rapid Manufacturing* – RM, *Direct Digital Manufacturing* – DDT). Navedeni postupci omogućuju direktnu proizvodnju bez potrebe za dodatnim alatima.⁸

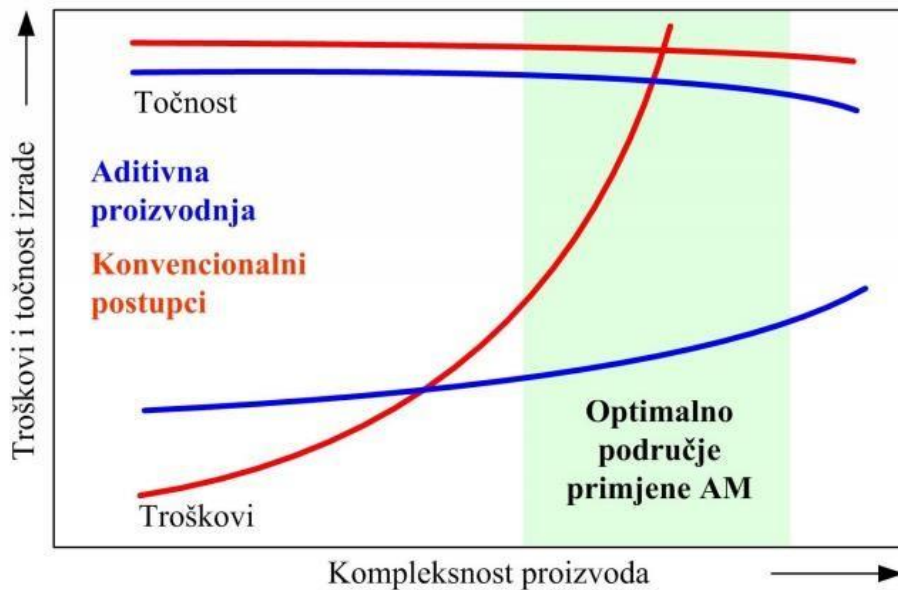
Na slici 2.1. prikazana je podjela već navedenih postupaka aditivne proizvodnje na RP, RT i RM kao i posredna primjena u klasičnim postupcima prerade. Kombinacija aditivnih i klasičnih postupaka omogućava brzu i povoljnu izradu kalupa, prototipova ili alata za maloserijsku proizvodnju, razvoj proizvoda, marketinške svrhe ili druge upotrebe.⁹



Slika 2.1. Podjela aditivnih postupaka¹⁰

Zbog višegodišnjeg razvoja i proširene primjene RP/RM/RT postupaka, 2009. godine konstituirana je međunarodna komisija ASTM International Committee F42 za postupke aditivne proizvodnje s ciljem terminološkog definiranja navedenih postupaka. S obzirom da pojam brzo ima relativno značenje komisija je definirala pojam aditivne proizvodnje (eng. *Additive Manufacturing – AM*) kao krovni pojam. Odlukom ASTM International Committee F42 aditivna proizvodnja definirana je kao proces povezivanja materijala pri pravljenju objekata izravno iz 3D računalnih modela, najčešće sloj na sloj, što je suprotno suptraktivnom načinu proizvodnje. Neki od sinonima su: aditivni procesi, aditivne tehnike, aditivna izrada, aditivna slojevita proizvodnja, slojevita proizvodnja, izrada slobodnih oblika.⁸

Slika 2.2. daje uvid u opravdanost korištenja proizvodnje s pristupom koji uključuje uporabu modela i prototipova te tradicionalnog pristupa razvoju proizvoda. Rastom geometrijske i funkcijske kompleksnosti proizvoda troškovi tradicionalne proizvodnje eksponencijalno rastu dok kod postupaka aditivne proizvodnje nema znatnog porasta troškova. Na temelju toga može se zaključiti da opravdanost korištenja postupaka aditivne proizvodnje raste porastom kompleksnosti proizvoda.⁸



Slika 2.2 Opravdanost primjene AM¹¹

Razvoj postupaka aditivne proizvodnje alata i kalupa posljedica je povećanih zahtjeva tržišta za:

- proizvodnjom prototipova istim postupkom kao serijskog proizvoda
- proizvodnjom prototipova istog materijala kao serijskog proizvoda
- proizvodnjom procesnih prototipova
- povećanjem brzine proizvodnje.⁸

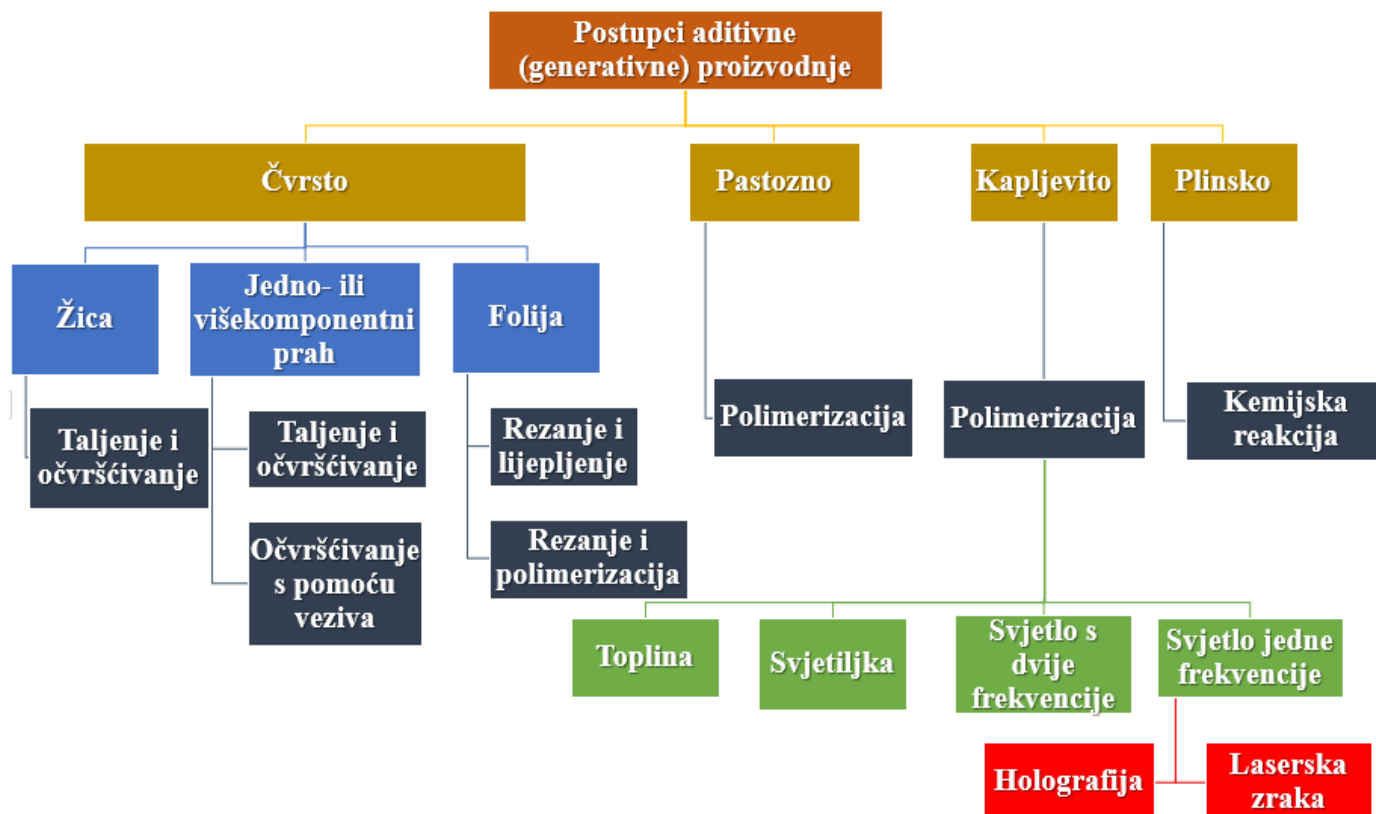
Postupak aditivne proizvodnje započinje izradom modela u CAD (eng. *Computer Aided Design*) programima kao što su FreeCAD, Autodesk Fusion 360, CATIA, Blender, SolidWorks i mnogi drugi. Nakon toga slijedi pretvaranje CAD modela u STL (eng. *Stereolithography*) datoteku koja izrađeni model pretvara u mrežu povezanih trokuta. Slijedeći korak je učitavanje STL datoteke u *slicer* (eng. *slicing*), softver koji priprema 3D model za ispis. U *sliceru* se podešavaju parametri za izradu te *slicer* razdvaja 3D model na horizontalne slojeve. *Slicer* omogućava definiranje orijentacije 3D modela, određivanje debljine sloja, uređivanje potpornih struktura i slično. Nakon toga generira se datoteka u obliku G-koda (engl. *G-code*) koja sadrži upute za 3D pisač te se prebacuje na uređaj za aditivnu proizvodnju. G-kod sadržava apsolutno sve podatke potrebne 3D-pisaču tijekom ispisa od kojih su neke: brzina vrtnje ventilatora, temperatura podloge za ispis, temperatura mlaznice te koordinate za svaki pomak glave 3D-pisača. Idući korak je izrada predmeta, a postupak završava vađenjem predmeta te naknadnom obradom ukoliko je potrebna. Nakon toga predmet je spreman za uporabu.¹²⁻¹⁴

Aditivne tehnologije proizvodnje dobrodošle su u zrakoplovnoj industriji zbog mogućnosti proizvodnje lakših konstrukcija što uzrokuje smanjenje težine, što je zajednički cilj dizajnera zrakoplova i svemirskih letjelica. U automobilskoj industriji, aditivna proizvodnja se može koristiti za izradu teško dostupnih dijelova. Aditivna proizvodnja transformira i medicinu; sada je moguće imati precizan model transplantata prije operacije bez obzira koliko je njezin oblik složen. Aditivna proizvodnja olakšava posao arhitektima koji sada mogu ispisati 3D modele bilo kojeg složenog oblika za projekt koji im je na umu.³³

Međutim, još je potrebno puno posla i istraživanja prije nego što aditivni proizvodni procesi postanu standard u prerađivačkoj industriji jer se ne može rukovati sa svim najčešće korištenim proizvodnim materijalima. Točnost treba poboljšati da se eliminiira potreba dorade i mogućnost izrade dijelova koji zahtijevaju najviše razine preciznosti.³³

2.1.1. Podjela aditivne proizvodnje

Stručna literatura koja obrađuje područje aditivne proizvodnje sadržava mnogo različitih sistematizacija. Postupci aditivne proizvodnje mogu se sistematizirati na osnovu fizike procesa, izvora korištene energije, vrste polaznog materijala, veličine načinjenog proizvoda, načina pravljenja pojedinog sloja itd. Naposljetku prevladala je podjela načinjena na temelju smjernica njemačkih normi DIN 8580 i DIN 8581. Njemačke norme sistematiziraju postupke aditivne proizvodnje s obzirom na oblik izvornog materijala i način njegovog praoblikovanja i preoblikovanja – fiziku procesa. Na slici 2.3 prikaza je navedena podjela.⁸



Slika 2.3. Podjela postupaka aditivne proizvodnje s obzirom na izvorno stanje materijala⁹

Općenito se može prikazati sljedeća podjela postupaka aditivne proizvodnje:

- očvršćivanje kapljeviti materijala (polimerizacija)
- ispis iz čvrstog stanja (upotreba prahova – procesi srašćivanja i ekstrudiranja)
- ispis proizvoda iz pastoznog stanja
- precipitacija iz plinskog stanja⁸

2.1.1.1. Stereolitografija (SLA)

Aditivna proizvodnja počinje svoj razvoj 1987. pojavom stereolitografije, postupka razvijenog u tvrtki 3D Systems (SAD).⁸

Stereolitografija je jedan od najčešće upotrebljivanih postupaka aditivne proizvodnje. Svoje temelje nalazi u konvencionalnim fotolitografskim metodama s UV polimerizacijom, a proizvodi nastaju polimerizacijom niskoviskozne polimerne kapljevine sloj po sloj. Stereolitografijom se uobičajeno prerađuju fotopolimeri temeljeni na epoksidnim, vinilnim ili akrilnim smolama.^{9, 15-17}

To je postupak koji se sastoji od očvršćivanja fotoosjetljivog polimera kada laser stupi u kontakt sa smolom. Proces započinje modelom u CAD softveru, a zatim se prevodi u STL datoteku u kojoj su komadi „izrezani na kriške“ koji sadrže podatke za svaki sloj. Debljina svakog sloja kao i rezolucija ovise o opremi. Ugrađena je platforma za očvršćivanje komada i podržavanje visećih konstrukcija. Zatim zraka lasera obasja smolu te očvršćuje određena mjesta svakog sloja, po završetku sloja platforma se spušta i, na kraju, višak se cijedi.¹⁸⁻²⁰

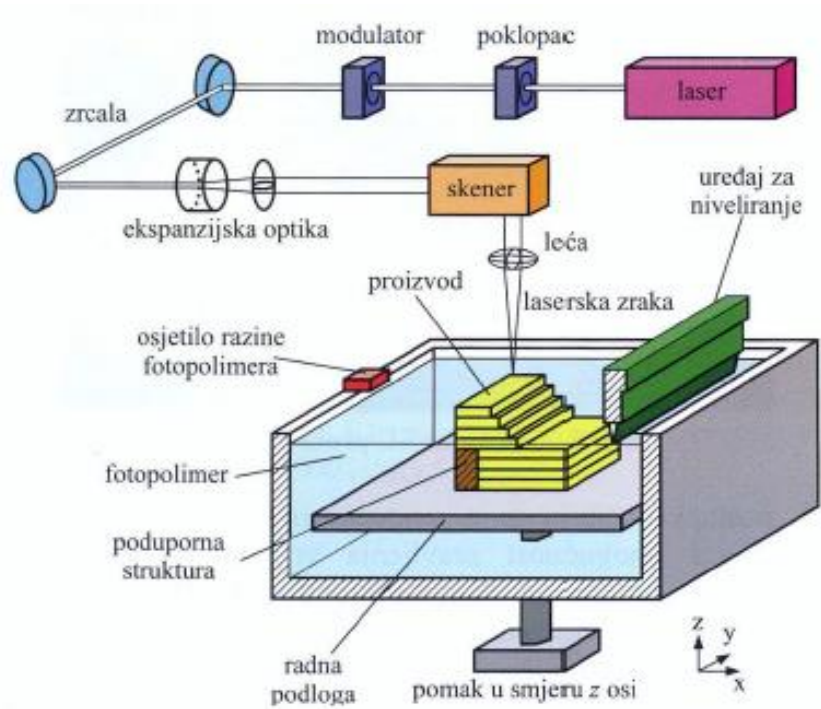
Postoje greške inducirane u završnom dijelu procesa stereolitografije, jedna od kojih je pretvrđivanje. Budući da je smola kapljevina visoke viskoznosti, debljina sloja je promjenjiva i to uvodi pogrešku u kontrolu graničnog položaja. Još jedna uzrokovana pogreška mogla bi biti ako dio treba imati obradu površine koji se inače obavlja ručno.²¹

Pogreške se minimiraju u visokokvalitetnoj opremi. Postoji mogućnost korištenja različitih materijala tijekom izrade komada; taj se postupak naziva stereolitografija s više materijala. Da bi radili s različitim materijalima sva se smola mora maknuti i napuniti novim materijalom kada proces dosegne sloj u kojem će se promjena odvijati. Zamjena materijala se mora dogoditi čak i ako se prvi materijal ponovno koristi, jer je moguće ispisati samo sloj po sloj. U softveru se mora navesti postupak zaustavljanja.²²

Neke od prednosti postupaka stereolitografije su mogućnost rada uređaja 24 sata dnevno, visoka razlučivost (mogućnost pravljenja vrlo finih detalja), mogućnosti pravljenja višebojnih proizvoda, uklanjanje geometrijskih ograničenja pri njihovoj proizvodnji te potpuno automatizirani proces.²³⁻²⁵

Nedostatci tih postupaka su potreba za potpornim strukturama i uklanjanjem istih, potreba za naknadnom obradom proizvoda (najčešće u vidu dodatnog očvršćivanja), naprezanje i vitoperenje proizvoda uzrokovano stezanjem za vrijeme očvršćivanja, fotopolimeri su otrovni u kapljevitom stanju, ograničen je broj upotrebljivih materijala (samo fotopolimeri), ograničena primjena zbog svojstava fotopolimera.²³⁻²⁵

Na slici 2.4. prikazana su načela postupka stereolitografije te osnovni dijelovi uređaja za stereolitografiju. Slika 2.5. prikazuje milireaktor Mobius 5 nakon ispisa. Predmet se mora prvo odvojiti od platforme uređaja nakon čega se od milireaktora odvajaju potporne strukture.



Slika 2.4. Načela stereolitografije i osnovni dijelovi uređaja^{25, 26}



Slika 2.5. Milireaktor izrađen postupkom stereolitografije

2.2. Milireaktori

Mikrostrukturirani reaktori mogu se podijeliti u nekoliko vrsta; zavisno o njihovim dimenzijama razlikujemo: nanoreaktore (1 nm do 100 nm), mikroreatore (100 nm do 1 mm) i milireaktore (1 mm do 100 mm). U odnosu na konvencionalne kotlaste reaktore koji rade šaržno ili diskontinuirano milireaktori su znatno manjih dimenzija.^{27, 28}

Osnovna razlika između mikrostrukturiranih reaktora je u njihovim dimenzijama, no iako su svrstani u tri različite kategorije ne postoje značajne razlike u postupcima vođenja, karakteristikama te samom ishodu procesa. Njihove karakteristike je, s obzirom na navedeno, moguće zajedno promatrati i objasniti uz očiglednu razliku karakteristika u usporedbi s konvencionalnim reaktorima.²⁹

Mikroreaktori se odlikuju malim dimenzijama kanala i volumenom uređaja što rezultira poboljšanim prijenosom topline i količine gibanja, dobro su prilagođeni za laboratorijsko optimiranje protočnih procesa te imaju mali unos materijala i izlaz otpadne tvari. Nedostaci svakako leže u tome što mikroreaktori nisu namijenjeni za proizvodnju velikih razmjera zbog ograničavajućeg proizvodnog potencijala koji je uzrokovan malim volumenom te visokim padom tlaka. Osim navedenih negativnih strana, veliki problem pri korištenju mikroreaktora predstavlja i mogućnost začepljenja u slučaju korištenja krutih čestica.³⁰

Tipične širine kanala do nekoliko milimetara čine milireaktore mnogo privlačnijima u industriji, a rezultiraju robusnim i visoko propusnim uređajima s niskim padom tlaka. Naravno nedostatak povećanih dimenzija je manje učinkovito miješanje i prijenos topline, no ti nedostaci mogu se djelomično nadvladati ugradnjom elemenata za poboljšanje miješanja, odnosno korištenjem statičkih miksera. Milireaktori nisu podložni blokiranju kanala uslijed stvaranja taloga zbog manjeg tlaka u sustavu. U tablici 2.1 prikazana je usporedba značajki mikroreaktora i milireaktora.³⁰

Tablica 2.1. Usporedba mikro i milireaktora.³⁰

	Prednosti	Nedostatci
Mikroreaktori (širina kanala između 100 nm i 1 mm)	Mali unos materijala	Niska propusnost
	Niska količina otpada	Visok pad tlaka
	Izvrсна svojstva prijenosa mase i topline	Skлонost blokiranju kanala

Danas se ispituje prikladnost mili-reaktora za proizvodnju polimera. Trenutni cilj je biti u mogućnosti potpuno izbjeći pilot korak u razvoju procesa. Bilo bi vrlo korisno uspostaviti skaliranje izravno s laboratorijskih ispitivanja na skali proizvodnje bez pilot projekta između. Kod šaržnih reaktora to nije moguće jer se omjer volumen / površina značajno mijenja tijekom povećanja skale. Stoga postoji potreba da se napravi posredni korak kako bi se vidio učinak povećavanja. S druge strane, čini se da su milireaktori prikladni za ovaj pristup jer je moguće zadržati omjer volumen / površina gotovo konstantnim ili s vrlo malim promjenama.⁵

Kombinacija polimera i vrlo male dimenzije rezultiraju ozbiljnim problemima sa začepljenjem i stvaranjem gela. Očekuje se da se stvaranje gela događa uglavnom u mrtvom volumenu. Stoga je vrlo važno locirati ove volumene i pronaći rješenje kako ih smanjiti bilo prilagodbom radnih uvjeta ili prilagođavanjem reaktora.⁵

2.3. Statički mikseri

2.3.1. Statički mikseri općenito

Statični mikser je precizno napravljen uređaj za kontinuirano miješanje fluidnih materijala, bez pomicanja komponenata. Svi statički mikseri imaju zajedničku ravnu cijev, unutar koje je ugrađen veći broj elemenata. Posljedično, energija za miješanje je izvedena iz gubitka tlaka, koji nastaje prolaskom fluida kroz elemente.^{36, 37}

Prva definicija u patentu statičkog miksera odnosila se na uređaj za miješanje dva ili više materijala. Statički mikseri su široko primjenjivi i jednostavni za uporabu, ali znanja vezana uz tokove i miješanje u statičkim mikserima su minimalna. Uređaji sa neprekidnim protokom koriste

se u širokom rasponu industrijskih procesa, farmaceutske, petrokemijske, prehrambene, kozmetičke i biotehnoškoj tehnologiji, no ipak se njihov dizajn temelji više na intuiciji, dostupnosti i tvrdnjama dobavljača, nego na znanstvenim podacima.^{34,41}

Uobičajene primjene uključuju pročišćavanje otpadnih voda i kemijsku obradu. Statički mikseri mogu se koristiti i na rafinerijama i naftnim i plinskim tržištima, na primjer u preradi bitumena ili za uklanjanje otapala sirove nafte. U proizvodnji polimera, statički mikseri mogu se koristiti za olakšavanje reakcija polimerizacije ili za miješanje kapljevitih aditiva.³⁸⁻⁴⁰

Napori su uglavnom usmjereni na stvaranje heurističkih smjernica za odabir opreme za miješanje na temelju troškova, vrste primjene, vremena zadržavanja, faza koje se miješaju i tako dalje. Heuristički pristup može pomoći u izbjegavanju velikih pogrešaka koje se povremeno događaju, ali ne daje nikakve kvantitativne informacije o obrascima protoka, brzini smicanja ili ponašanju miješanja u tim uređajima.³⁴

Nedostatak podataka o protoku i miješanju u statičkim mikserima djelomično je posljedica njihove često složene konstrukcije, što otežava eksperimentalna istraživanja. Neke analize miješanja temelje se na promatranju obrazaca miješanja očvršćivanjem dvije različite epoksije u boji tijekom prolaska kroz mikser i prorezom poprečnog presjeka. Ovaj postupak je informativan, pogotovo jer se statistička analiza može obaviti na miješanju strukture promatrane na različitim aksijalnim udaljenostima, ali sklop miksera se žrtvuje u procesu, a rezultati su ograničeni na specifični materijal koji se koristi u eksperimentu.³⁴

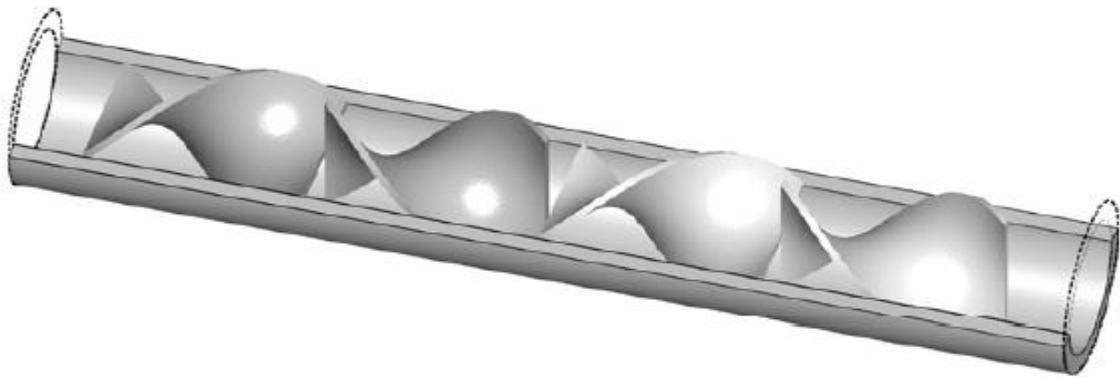
Prelazak sa šaržnih na kontinuirane procese poželjan je u industriji zbog omogućavanja većih količina ulaznih struja te ekonomičnosti proizvodnje. S obzirom na ekvivalentnu količinu proizvoda proizvedenog šaržnom metodom, kontinuirana proizvodnja smanjuje proizvodnju otpada i potrošnju energije. Statički mikseri sve se više uključuju u procesne sustave zbog činjenice da se mnogi od tih procesa oslanjaju na miješanje i prijenos topline.^{31, 32}

Razvoj statičkih miksera rezultirao je velikom raznolikošću uređaja za miješanje. Kao što je poznato, vrlo velik broj rješenja može se ostvariti ovisno o željenom miješanju, u skladu s kojim se postiže određena kvaliteta mješavine pri unaprijed određenom, najvećem dopuštenom padu tlaka. Ta se rješenja, međutim, znatno razlikuju u konstrukciji i razlike u konstrukciji utječu na troškove proizvodnje, ali i na troškove ugrađenog uređaja miksera u postrojenju.⁵

2.3.2. Kenics mikser

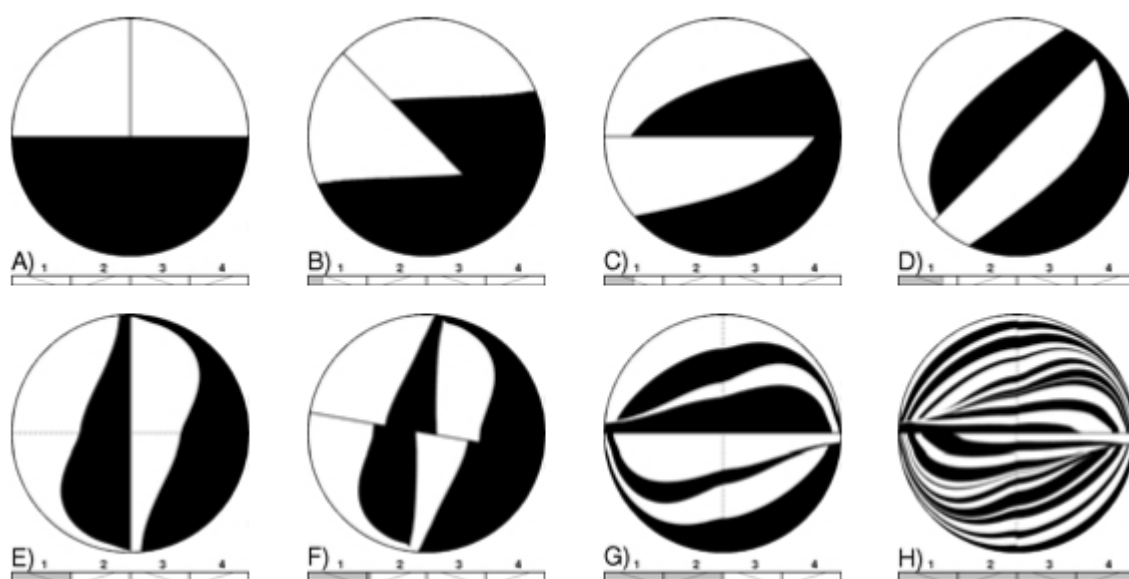
Sastoji se od ravnih ploča duljine $1.5D$, koje se međusobno sijeku pod kutom od 90° , postavljenih unutar rotirajuće cijevi promjera D . Mikseri pod tlakom daleko su manje osjetljivi na promjene u reologiji.³²

U gotovo svim istraživanjima odabrana reologija je njutunovska, gdje su neke skupine uključivale i utjecaj stanjivanja smicanja i teoretski i eksperimentalno, kao i utjecaj dvofaznih tokova. Zanimljivo je da se Kenics mikser često koristi za promicanje izmjene topline. U većini radova koji su rađeni na Kenics mikseru korištene su numeričke tehnike za dobivanje profila brzine, raspodjele vremena zadržavanja i performansi miješanja. Slika 2.6. prikazuje presjek statičkog miksera Kenics s kutom okretanja lopatice od 180° .^{37, 32, 33}



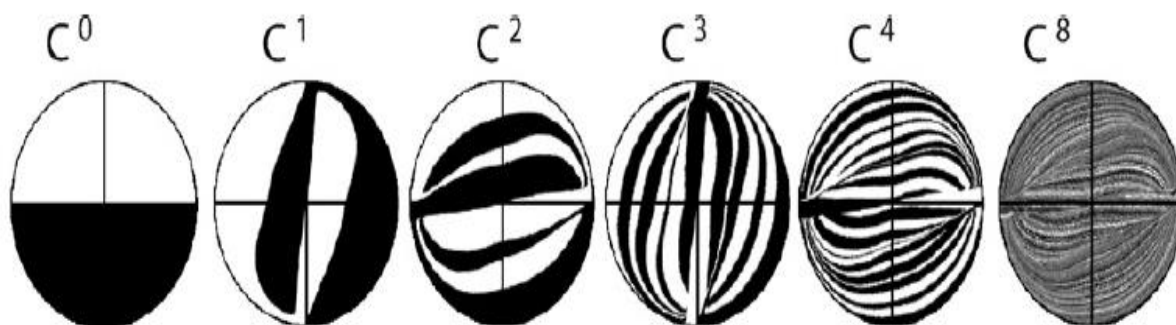
Slika 2.6. Statički mikser Kenics (desno uvijanje - lijevo uvijanje; kut okretanja lopatice 180°)³³

Slika 2.7. pokazuje kako se miješaju crni i bijeli fluid u Kenics mikseru. Slike 2.7. (b, c, d i e) pokazuju raspodjelu koncentracije unutar prvog miksera. Slika 2.7. (f) pokazuje fluid na ulazu u drugi, suprotno okrenuti, statički mikser. Na slici 2.7. (g) vidi se fluid na izlazu iz drugog elementa statičkog miksera, dok slika 2.7. (h) prikazuje fluid na izlazu iz četvrtog elementa miksera.³⁹



Slika 2.7. Izvorni Kenics RL 180°: Okviri pokazuju razvoj koncentracijskih obrazaca unutar prve lopatice: (a) početak, (b) jedna četvrtina, (c) jedna polovica, (d) tri četvrtine, (e) izlaz iz prvog miksera, (f) ulaz u drugi mikser, (g) izlaz iz drugog miksera i (h) izlaz iz četvrtog miksera³⁹

Slika 2.8. prikazuje rezultate miješanja u mikseru Kenics. Raspodjela koncentracije crnog i bijelog fluida koja ulazi u uređaje, prvi stupac C^0 prikazuje ulaz crnog i bijelog fluida u uređaj, dok se C^1 - C^4 crta nakon 1-4, a C^8 nakon 8 elemenata. U osnovi već raspodjela koncentracije nakon jednog elementa, stupac C^1 , otkriva karakteristično međuprostorno rastezanje dizajna.³³

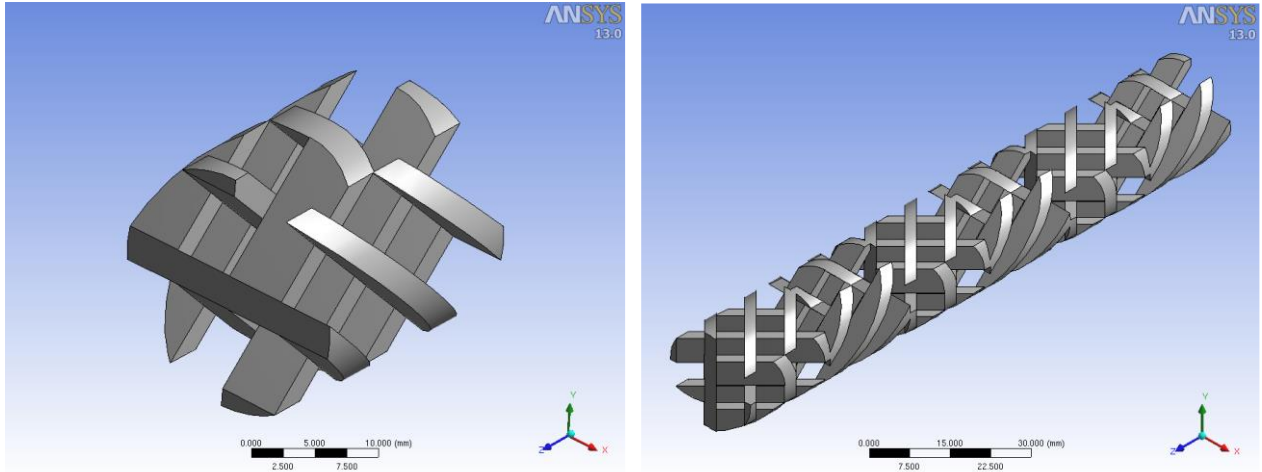


Slika 2.8. Profili miješanja u Kenics statičkom mikseru nakon 0, 1, 2, 3, 4 i 8 elemenata miješanja³³

Kut zakretanja statičkih miksera u Kenics mikseru omogućava laku kontrolu homogenizacije fluida. Ovaj mikser jedan od najboljih široko primjenjivanih miksera u industriji kada je u pitanju energijska učinkovitost.^{33,39}

2.3.2. CSE – X4 mikser

CSE-X4 element za miješanje sadrži četiri poprečne šipke i tri paralelne poprečne šipke. Modelirana geometrija ima promjer 21 mm i širinu pregrada 2,2 mm (vidi sliku 2.9.).⁵

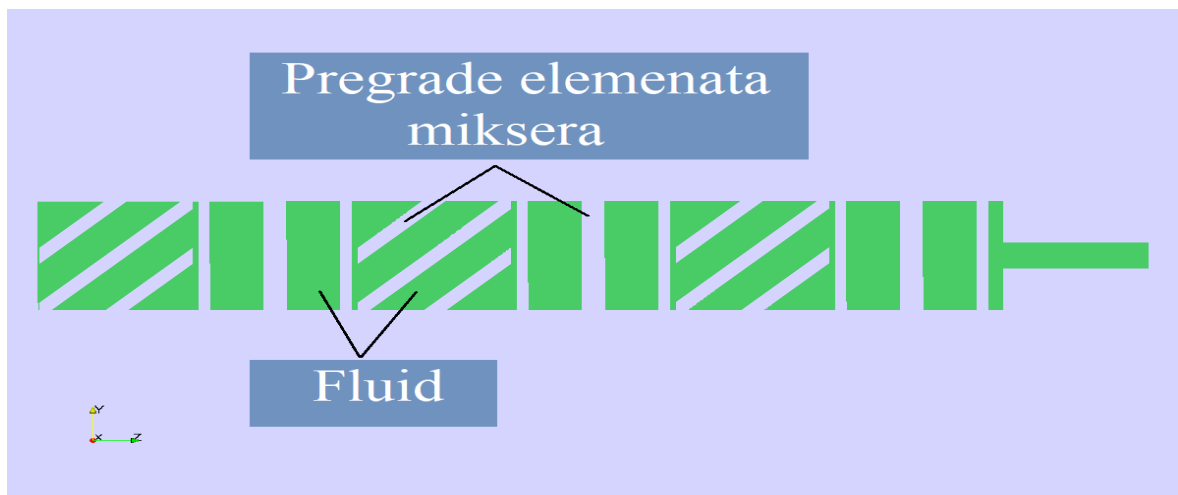


(a) Jedan CSE-X4 element za miješanje

(b) Šest CSE-X4 elemenata za miješanje

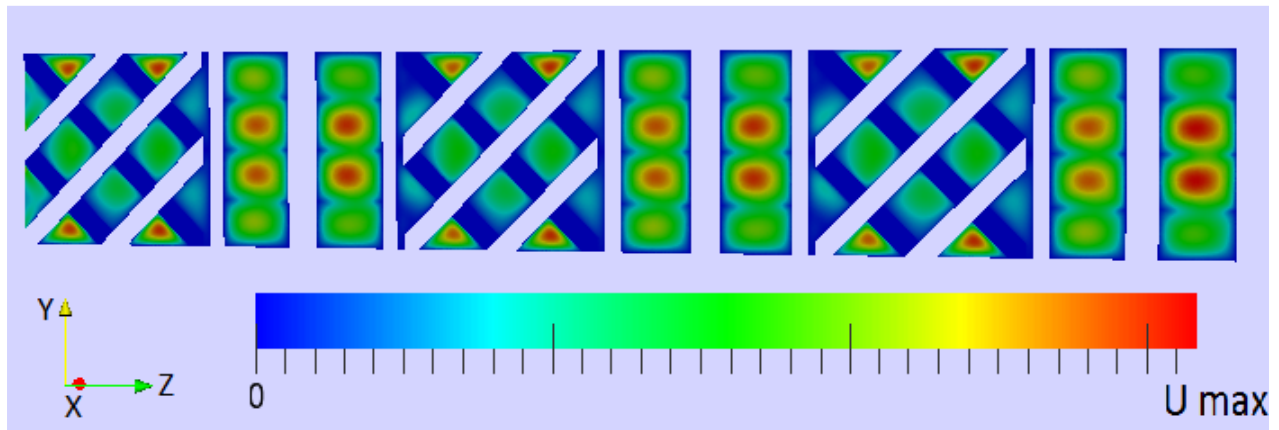
Slika 2.9. Geometrija elemenata za miješanje CSE-X4 mikserom⁵

Na slici 2.10. je prikazana ravnina rezanja kroz sredinu reaktora. Modelirana geometrija sastoji se od 6 elemenata za miješanje koji imaju međusobni razmak od 0,8 mm. Nakon posljednje pregrade ostaje 2 mm slobodnog prostora, a zatim se dodaje cijev od 10 mm promjera 5 mm.⁵



Slika 2.10. Geometrija miksera⁵

Jedan reprezentativni prikaz predstavljen je na slici 2.11. Rezultat je prikazan na ravni rezanja kroz reaktor. Fluid teče u pozitivnom z-smjeru (tj. s lijeva na desno).⁵



Slika 2.11. Izokonture veličine brzine u ravni rezanja kroz sredinu reaktora. Smjer toka s lijeva na desno.⁵

2.3.3. SMX mikser

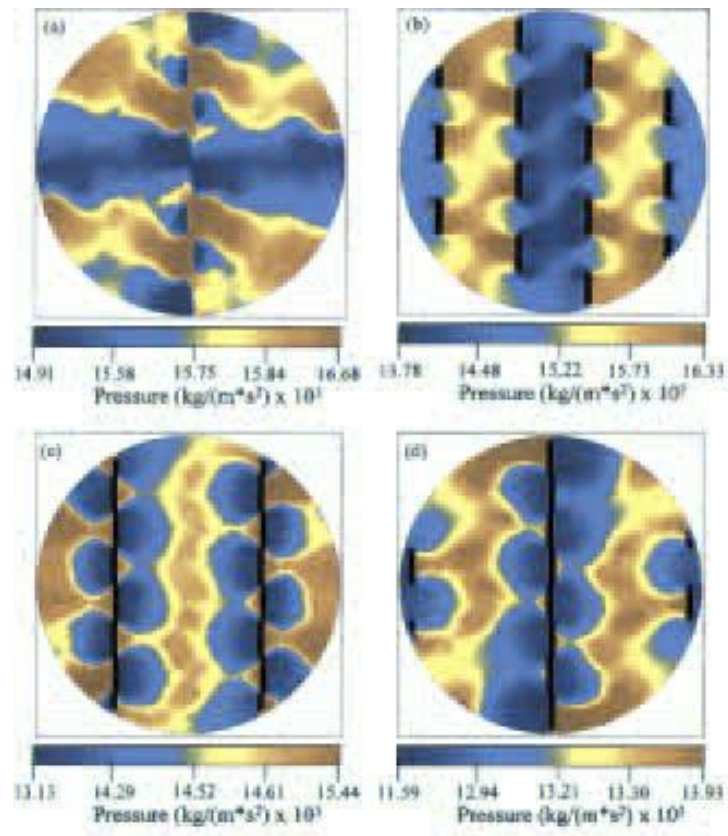
Ovaj mikser ima jednu od najsloženijih konstrukcija među često korištenim linijskim mikserima. Četveroelementni mikser prikazan je na slici 2.12. gdje je valjkasto cilindrično miješanje uklonjeno zbog vizualne jasnoće. Serija noževa za križanje, aksijalno postavljena u cijevi, neprestano dijeli prolazni fluid u slojeve i prostire ih po presjeku cijevi. U praksi postoji otprilike 2 % razlike između promjera elementa miksera i promjera cijevi, jer se elementi miksera ubacuju u cijev nešto većeg promjera, a ne zavaruju se na cijev.³⁴



Slika 2.12. Sklop statičkog miksera s četiri elementa SMX⁵⁸

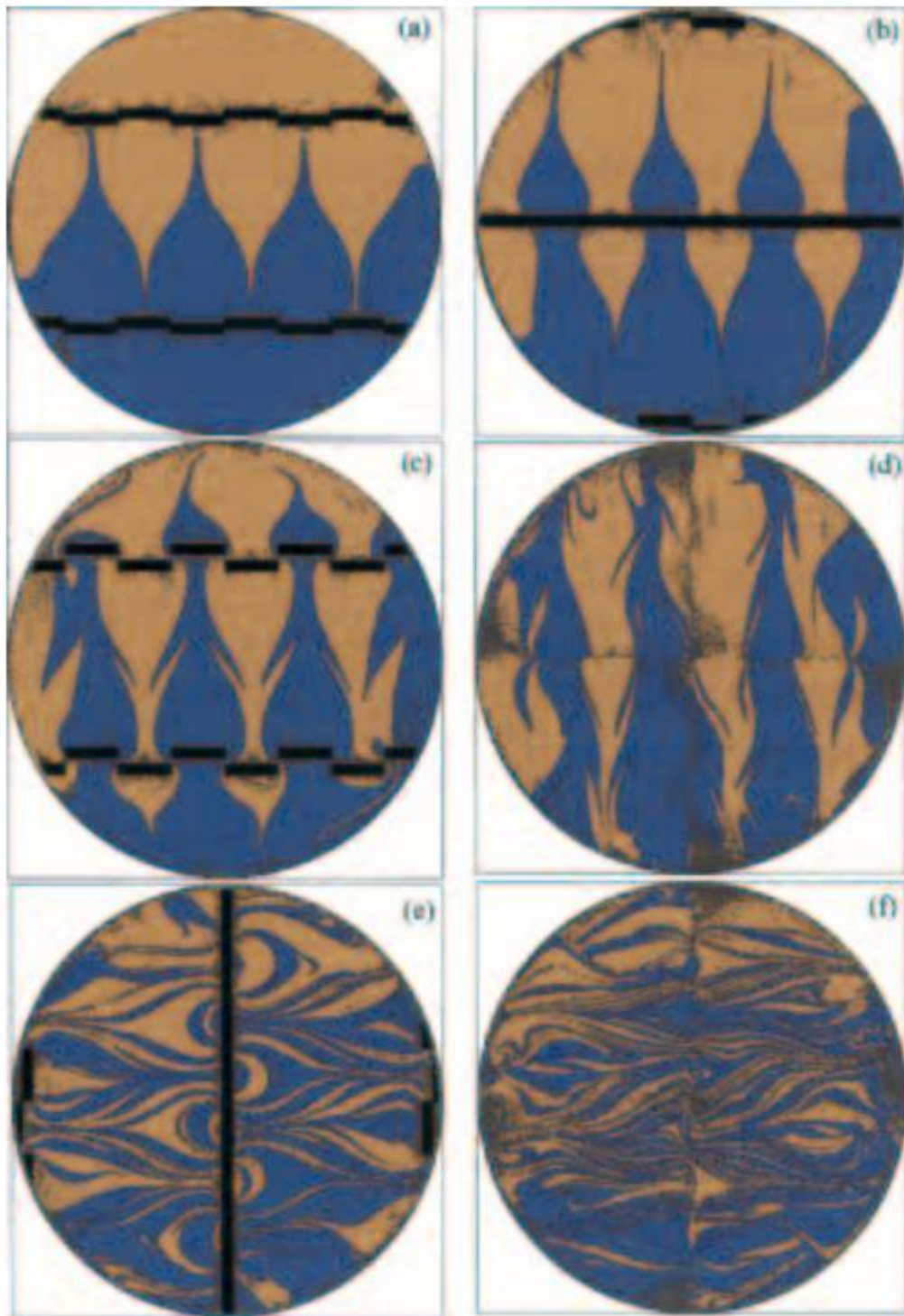
Kada se razmatra pad tlaka kroz statičke elemente miksera, uobičajeni je pristup definirati bezdimenzijski omjer na temelju pada tlaka kroz statički mikser podijeljenog s padom tlaka u praznoj cijevi jednake duljine. Taj omjer, nazvan Z-faktorom, predstavlja povećanje troškova energije kada se statički elementi miksera ugrađuju u cijevni reaktor.³⁴

Slika 2.13. prikazuje kako varira tlačno polje u drugom elementu pri $Re = 100$. Četiri crteža na slici 2.13. odgovaraju aksijalnim udaljenostima od $X = 1L$, $(1+1/8 L)$, $(1+2/8 L)$ i $(1+4/8 L)$, gdje je L duljina jednog elementa miksera SMX. Iako prostorne raspodjele tlaka na nižim Reynoldsovim brojevima malo variraju, dijele mnoge važne karakteristike. Primjeri neravnomjerne raspodjele tlaka mogu utjecati na pojavu kavitacije u područjima s niskim tlakom. Poznavajući simetriju i prostorne obrasce u polju tlaka statički mikser se može iskoristiti u aplikacijama koje zahtijevaju kontroliranu kavitaciju.³⁴



Slika 2.13. Kontura tlaka za $Re = 100$ na četiri aksijalne udaljenosti. (a) $X=1 L$; (b) pri $(1+1/8 L)$; (c) pri $(1+2/8 L)$; (d) pri $(1+4/8 L)$ ³⁴

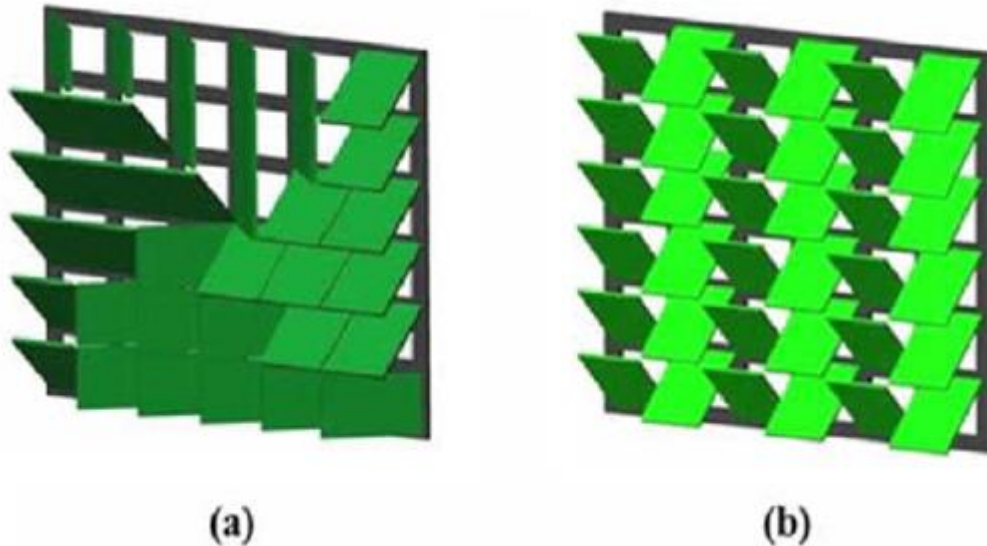
Na slici slici 2.14. prikazani su uzorci miješanja koje generira protok $Re = 1$ nakon 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 i 2.0 elementa miksera. Nakon prolaska kroz četvrtinu miksera struktura presjeka fluida je šiljastog oblika (slika 2.14. (a)). Svaki put kada se dio fluida razdjeli oštricom miksera, u strukturi presjeka fluida pojavljuje se novi „šiljak“. Nakon 1.5 elemenata miksera miješana struktura postaje slojevita (slika 2.14. (e)). Nakon prolaska fluida kroz sva četiri SMX elementa (slika 2.14. (f)) fluid postaje potpuno homogena.³⁴



Slika 2.14. Uzorci miješanja fluida za $Re = 1$ na kraju (a) 0,25, (b) 0,50, (c) 0,75, (d) 1,0, (e) 1,5 i (f) 2,0 elemenata miksera.³⁴

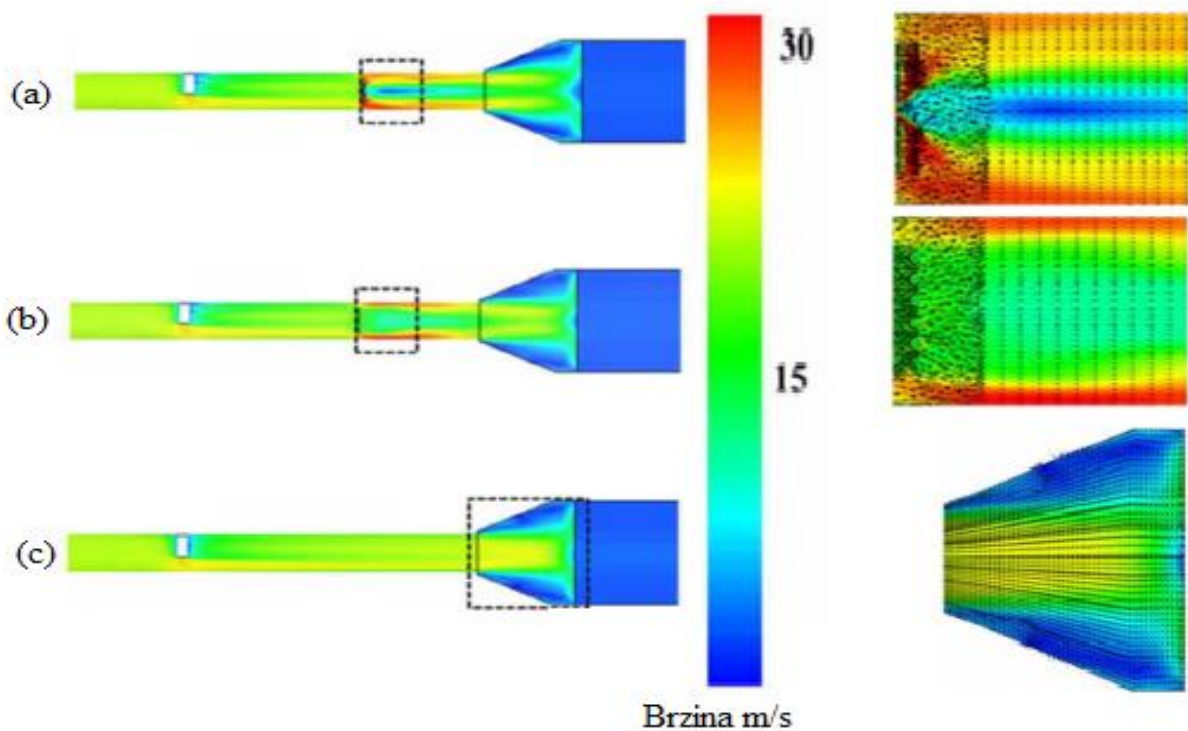
2.3.4. Vrtložni i linijski mikser

Kao što je prikazano na slici 2.15., obje vrste miksera, i linijski i vrtložni imaju po 36 lopatica. Lopatice obje vrste miksera zakrivljene su pod kutom od 45° stupnjeva.³⁵

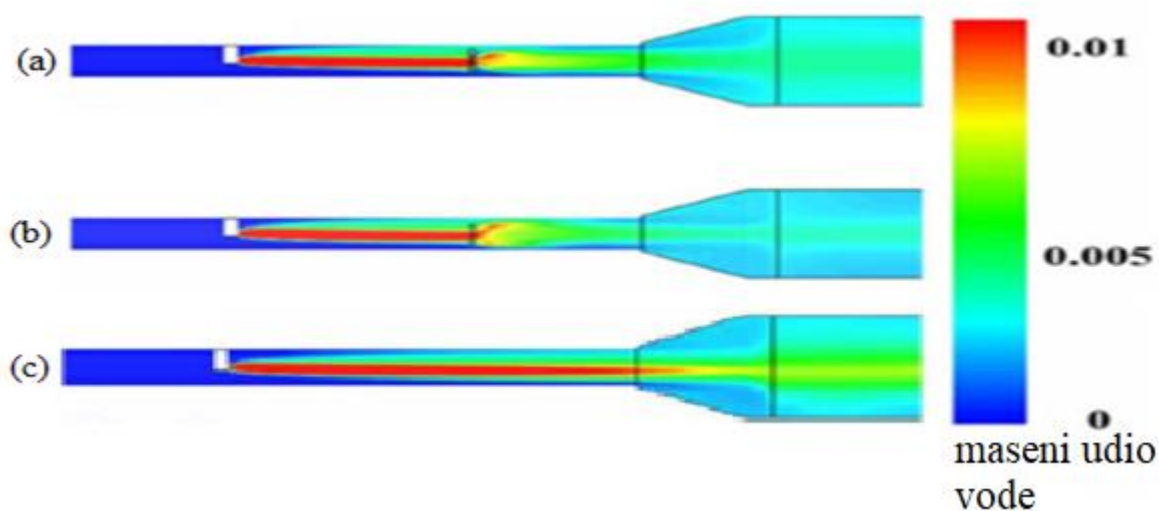


Slika 2.15. Konfiguracija statičkih miksera: (a) vrtložni mikser, i (b) linijski mikser³⁵

Postoje znatne smetnje oko injektora za prskanje u oba slučaja. Slučaj (a) na slikama 2.15, 2.16. i 2.17. predstavlja vrtložni mikser dok slučaj (b) predstavlja linijski mikser. Usporedbe radi, na slikama 2.16. i 2.17. pod slučajem (c) vidimo cijev bez miksera. U vrtložnom mikseru središnja recirkulacijska zona nastaje u blizini polja miksera. Međutim, linijski mikser ne pokazuje središnju recirkulacijsku zonu, jer se glavni tok u blizini miksera kreće gore-dolje. Brzina i koncentracija vode relativno su dobro raspoređeni u oba slučaja.³⁵



Slika 2.16. Konture brzine vode za (a) vrtložni mikser, (b) linijski mikser i (c) bez miksera³⁵



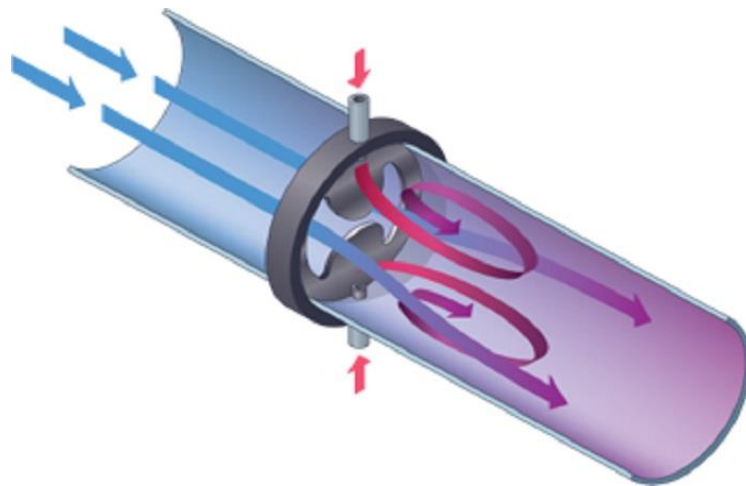
Slika 2.17. Kontura koncentracije vode za (a) vrtložni, (b) linijski mikser i (c) bez miksera³⁵

Miješanje i jednoličnost protoka mogu se uvelike poboljšati korištenjem statičkih miksera u sustavu selektivne katalitičke redukcije (eng. SCR, *selective catalytic reduction*). U odnosu na slučaj bez miksera, kućišta s mikserom uvelike poboljšavaju indeks ujednačenosti. Kod miksera vrtložnog tipa središnja zona recirkulacije nastaje neposredno iza miksera, stoga se očekuje da područje miješanja bude duže proporcionalno dužini osi strujanja, jer vrtložni mikser stvara

turbulentne i vrtložne tokove. Vrtložni mikser je učinkovitiji od linijskog miksera u pogledu povećanja performansi miješanja.³⁵

2.3.5. Wafer statički mikser

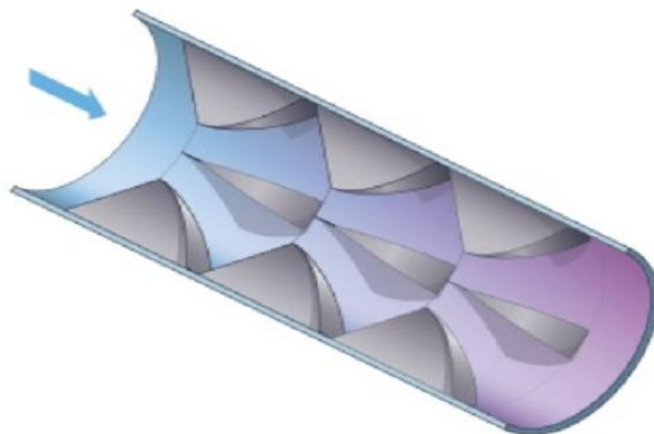
Wafer statički mikser proizveden je u Americi od strane Westfall USA. Vrlo kompaktan tip statičkog miksera koji se sastoji od tankog profila zbog čega je njegova ugradnja u cjevovode iznimno jednostavna. Odlikuje se minimalnim padom tlaka, dok mjestimično stvaranje vrtloga uzrokuje brzo miješanje. Na slici 2.18. vidi se cijev u koju je ugrađen Wafer statički mikser te su prikazani mogući vrtlozi koje on stvara. Neke prednosti ovog miksera su: pristupačna cijena, nemogućnost stvaranja čepova i nakupljanja nečistoća, jednostavno čišćenje i tanak profil miksera koji se lako pakira i dostavlja.^{54,55}



Slika 2.18. Wafer statički mikser⁵⁵

2.3.6. Fin statički mikser

Fin model statičkog miksera proizveden u Westfall USA, odgovor je na potražnju tržišta za mikserom kojem je preciznost mjerenja prioritet, a koristi se prvenstveno u proizvodnji pitke vode. Mikser je karakteriziran potpunim miješanjem fluida što uzrokuje veoma nizak pad tlaka. Četiri konična i zakrivljena rebra s precizno izrađenom geometrijom zavarena su oko unutrašnjosti cijevi i obrnutog toka kako bi se brzo miješale kapljevine ili plinovi. Mikser se odlikuje visokom izdržljivošću te vrlo niskom cijenom ugradnje i održavanja. Na slici 2.19. možemo vidjeti presjek cijevi i tri Fin statička miksera u obliku peraje.^{56,57}



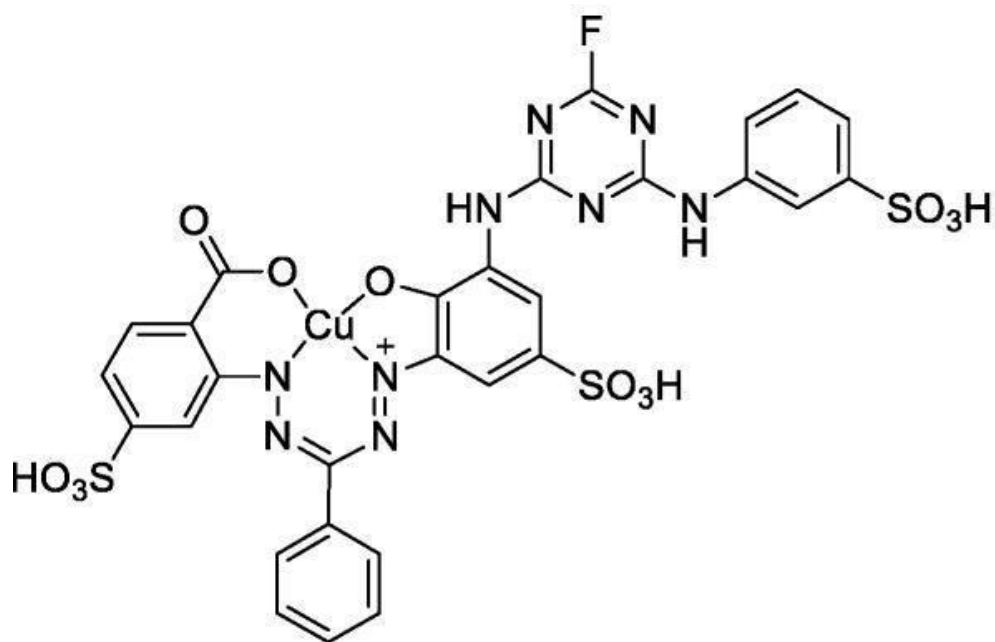
Slika 2.19. Fin statički mikser⁵⁷

2.4. Sintetička bojila

Preko 10 000 različitih boja i pigmenata u svijetu se koristi u industriji boja i tiska. Procjenjuje se da je ukupna svjetska proizvodnja boja 800 000 tona godišnje, a najmanje 10 % korištenog bojila ulazi u okoliš kroz otpad. Sintetička bojila proizvode se od organskih molekula. Tipična upotreba sintetskih boja je u industrijama tekstila, boja i tiska. Napori u proizvodnji boja koje pružaju dugotrajni učinak bojanja uvjetovane su visoko stabilnim organskim strukturama i inertnim svojstvima. Otpadne vode iz industrija boje smatraju se jednim od najštetnijih otpadnih voda, kancerogenim za život ljudi i ostalih živih bića. Boje su razvrstane u dvije osnovne vrste, ionske i neionske.^{44,45}

2.4.1. Reactive Blue 182 bojilo

Reactive Blue 182 (slika 2.20.) bojilo proizvedeno je u Textilfio Malhas Ltd. te je korišteno bez dodatnog pročišćavanja, svoju široku primjenu pronalazi u tekstilnoj industriji. Bakrov(II) kompleks, koji je stabilan u krutom stanju, molekuli daje plavu boju. Do reakcije otapanja bakra u vodi dolazi uz prisutnost etilendiamintetraoacetene kiseline (EDTA). Otapanjem bakra u vodi dolazi do oslobađanja iona bakra kojima razina toksičnosti ovisi o koncentraciji. Zbog ovog potencijalnog problema u tekstilnim tvornicama EDTA je prisutna u efluentima.⁴⁵



Slika 2.20. Strukturna formula Reactive Blue 182 bojila⁴⁵

2.5. Napredni oksidacijski procesi

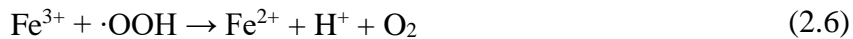
Napredni oksidacijski procesi (eng. AOP - *Advanced Oxidation Process*) su procesi pri kojima uz potrošnju energije (kemijske, električne ili energije zračenja) nastaju reaktivni međuprodukti odnosno radikali visokog oksidacijskog potencijala koji neselektivno reagiraju i razgrađuju teško razgradljiva organska onečišćivala u manje toksične spojeve.⁴⁷ Zajednička stvar svim oksidacijskim procesima je nastajanje hidroksilnih radikala (HO•), visoko reaktivnih oksidacijskih vrsta s oksidacijskim potencijalom 2,8 V koji neselektivno reagiraju s organskim spojevima. Najčešći oksidacijski procesi su: oksidacija vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima (Fenton proces), fotooksidativni procesi uz UV-C zračenje, napredna ozonacija, te fotokataliza uz TiO₂.

Područje primjene obuhvaća :

- Komunalne i industrijske otpadne vode
- Površinske vode
- Bazene
- Definfekciju
- Ultračiste vode
- Podzemne vode^{48,49}

2.5.1. Fentonov proces

Osnovu Fentonovih procesa čini oksidativna mješavina vodikovog peroksida i Fe(II) soli, odnosno Fentonov reagens. Proces se zbog svoje učinkovitosti pri obradi teško razgradljivih voda koristi u raznim industrijama kao što su tekstilna, farmaceutska industrija, industrija bojila, lakova i pesticida. Mehanizam Fentonovog procesa:



Najsporija reakcija, koja ujedno određuje brzinu reakcije prikazana je pod rednim brojem 2.2. Jednadžbe 2.3. i 2.4. konkurentne su te negativno utječu na oksidacijski proces^{50, 51}

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

3.1.1. Materijal korišten za aditivnu proizvodnju

Tehnika korištena za izradu milireaktora naziva se aditivna proizvodnja, dok je materijal potreban za izradu poliakrilatna fotopolimerna smola. Verzija smole koja se koristila je Clear V4 (FLGPCL04), proizvođača Formlabs Inc., SAD.

Kemikalije koje su korištene:

- redestilirana voda
- željezov sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), 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
- izopropanol p.a. ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), Gram-Mol d.o.o., Hrvatska
- natrijev hidroksid (NaOH), *Lach - Ner s.r.o.*, Češka Republika
- 30 %-tna otopina vodikova peroksida (H_2O_2), T.T.T. d.o.o., Hrvatska
- natrijev sulfit (Na_2SO_3), *Honeywell Riedel-de Haën AG*, Njemačka

3.2. Uređaji

3.2.1. SLA pisac

Form 2 (slika 3.1.) 3D-pisac je proizvođača Formlabs te koristi SLA tehnologiju izrade modela. Kao izvor svjetlosti ovaj postupak koristi laser. Emitirana svjetlost valne duljine 405 nm polimerizira poliakrilatne monomere (viskoznu kapljevinu) u duge lance polimera u krutom stanju.



Slika 3.1. Form 2 3D–pisac⁵²

3.2.2. Spektrofotometar

Spektroskopija (UV/VIS) ultraljubičasta i vidljiva koristi se za kvantitativnu analizu uzoraka, a zasniva se na Lambert–Beerovom zakonu. Instrument se sastoji od: detektora, monokromatora i izvora svjetlosti. Svjetlost se kroz pukotinu emitira iz izvora svjetlosti nakon čega se zraka usmjerava na monokromator kojim se postiže svjetlost željene valne duljine. Zraka nakon toga prolazi kroz uzorak koji apsorbira određenu energiju. Detektor mjeri razliku ulazne i izlazne svjetlosti te ju prikazuje na uređaju kao vrijednost apsorbancije.²⁹ Spektrofotometrijska analiza koristi se za određivanje koncentracije bojila u uzorku mjerenjem količine apsorbirane svjetlosti pri valnoj duljini 610 nm. Provođi se na spektrofotometru UV – 1601 (Shimadzu, Japan) prikazanim na slici 3.2.



Slika 3.2. Spektrofotometar UV – 1601

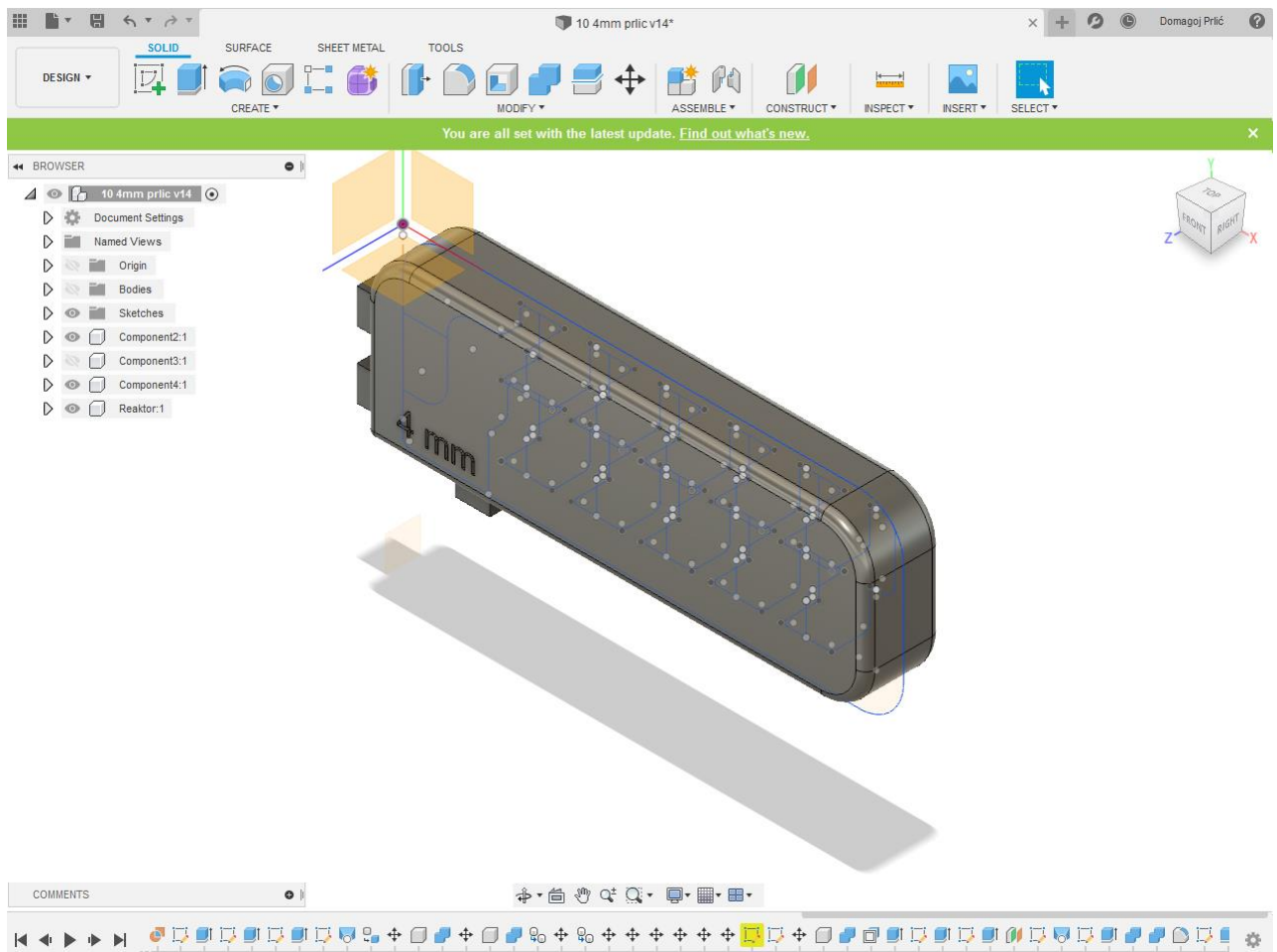
3.2.3. Ostali uređaji

PH – vrijednost otopina podešena je pH – metrom Lab 860 (Schott Instruments, Njemačka). Korištene su miješalice MS2 Minishaker (IKA Werke GmbH & Co. KG, Njemačka) te magnetska miješalica RCT basic (IKA Werke GmbH & Co. KG, Njemačka). Kemikalije koje su bile potrebne za pripremu otopina vagane su na analitičkoj vagi AUW120 (Shimadzu, Japan) kao i izrađeni milireaktori.

3.3. Računalni programi

3.3.1. Autodesk Fusion 360

CAD ili oblikovanje s pomoću računala (eng. *Computer Aided Design*) je primjena računala za dizajniranje, projektiranje, konstruiranje, prikaz budućeg tehničkog predmeta, izradu dokumentacije za proizvodnju, planiranje proizvodnje, proračun utroška materijala i drugoga.⁵³ Milireaktori su dizajnirani u programu Autodesk Fusion 360 (slika 3.3.)

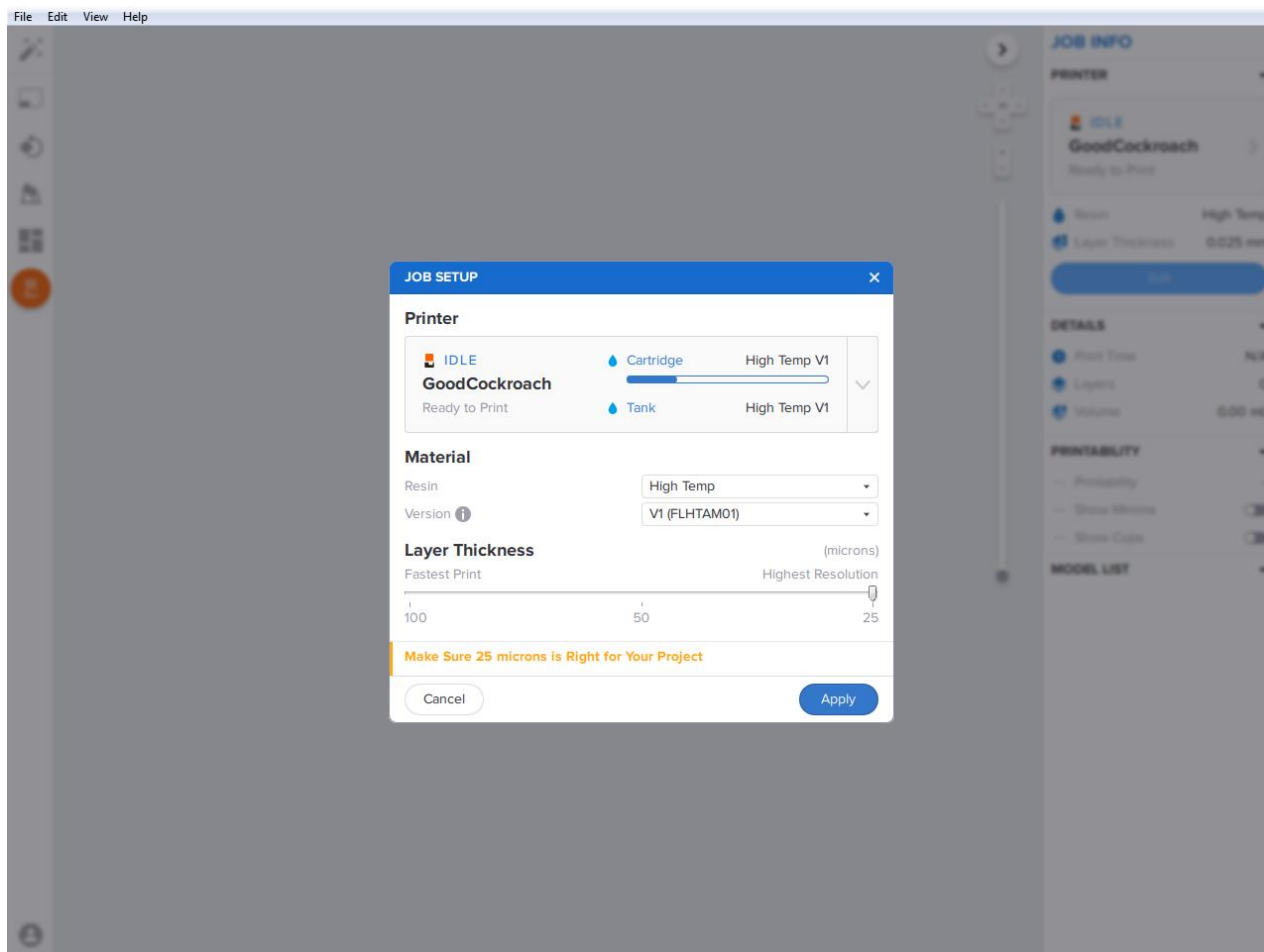


Slika 3.3. Sučelje programa Fusion Autodesk 360 s nacrtanim reaktorom

Autodesk Fusion 360 omogućava vrlo brzu i jednostavnu izradu modela milireaktora različitih geometrija. Osnovna tehnika koja je korištena tijekom izrade je istiskivanje (alat *extrude*) kojim se iz dvodimenzijske skice istiskuje treća dimenzija. Nakon dizajniranja cjevovoda izrađena je kutija u kojoj se cjevovod nalazi, odnosno milireaktor, iz koje je izrezan (alat *cut*) cjevovod.

3.3.2. Preform

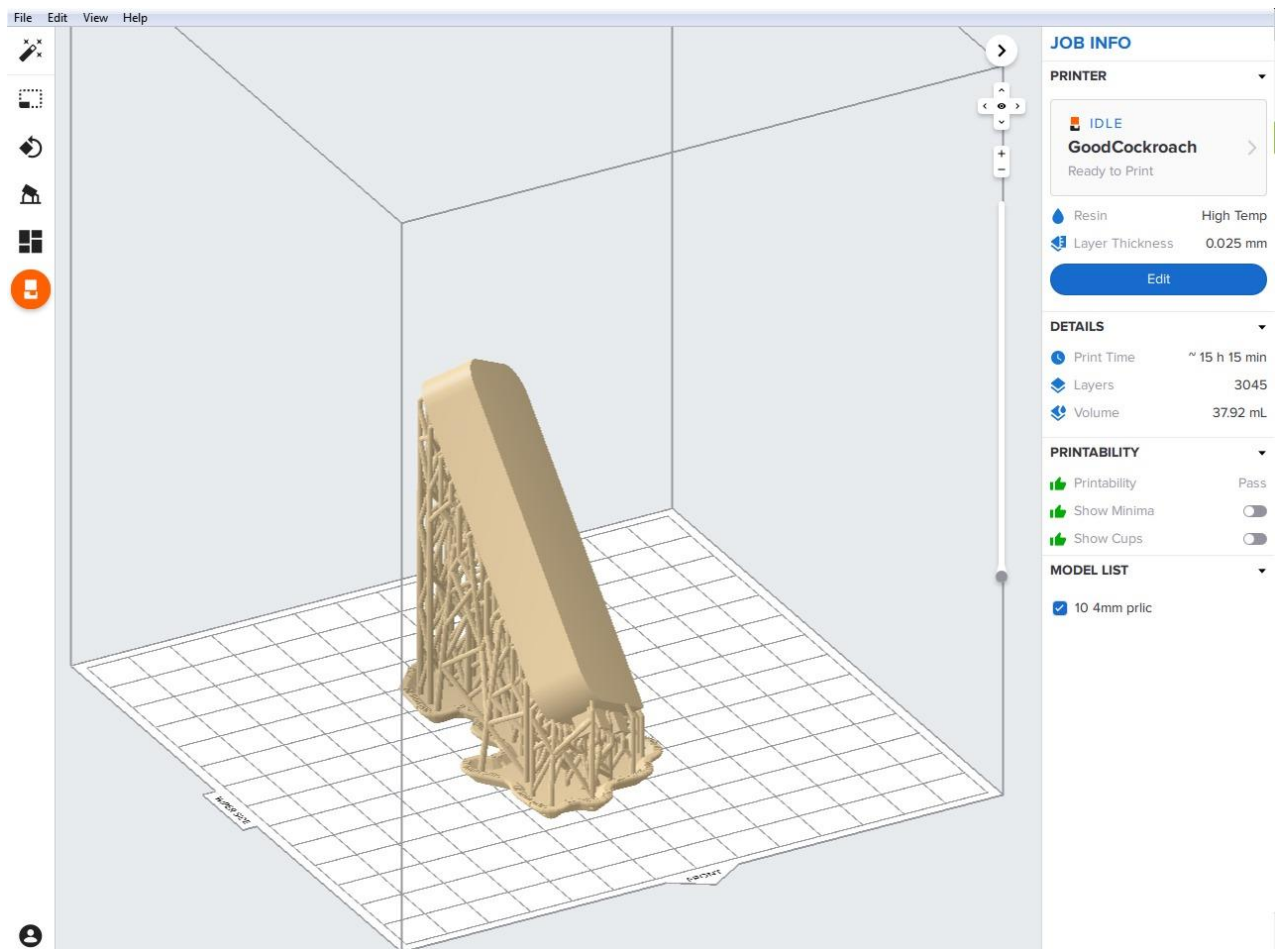
Form 2 pisač za pripremu modela za ispis koristi softver PreForm (*slicer*). Na slici 3.4. može se vidjeti sučelje programa. U program se unose STL datoteke modela te se konfiguriraju sve postavke nakon čega nastaje FORM vrsta datoteke. Ključne postavke koje su korištene u programu su: rotacija i centriranje modela, odabir kuta ispisa modela, odabir potpornih struktura te njihova dodirna površina s modelom, rezolucija ispisa te broj slojeva koje će model sadržavati.



Slika 3.4. Korisničko sučelje Preforma s osnovnim postavkama

3.4. Izrada milireaktora

U sklopu prethodnog istraživanja izrađen je cijevni reaktor koji se koristi kao referentni, on nije sadržavao statičke miksera te služi za usporedbu s milireaktorima koji sadržavaju statičke miksera. U sklopu ovog rada dizajnirani su Mobius reaktori s deset i pet statičkih miksera. Reaktori su izrađeni na način da su prvo nacrtani u Autodesk Fusion 360, nakon toga se pripremaju za izradu u programu PreForm. Pri izradi milireaktora korištena je najveća rezolucija, debljina sloja je 0,025 mm za oba reaktora. Reaktori su ispisani s jednakom orijentacijom, ulazi su orijentirani prema gore (prema radnoj površini 3D-pisača), zatim su rotirani za 45° po osima x i y te dodane potporne strukture. Orijentiranje modela omogućava uspješniju izradu modela te onemogućavanje zaostajanja smole i začepljenja kanala milireaktora tijekom ispisa. Naposljetku generirane su potporne strukture nakon čega je model spreman za ispis (slika 3.5.).



Slika 3.5. Korisničko sučelje Preforma s nacrtanim milireaktorom

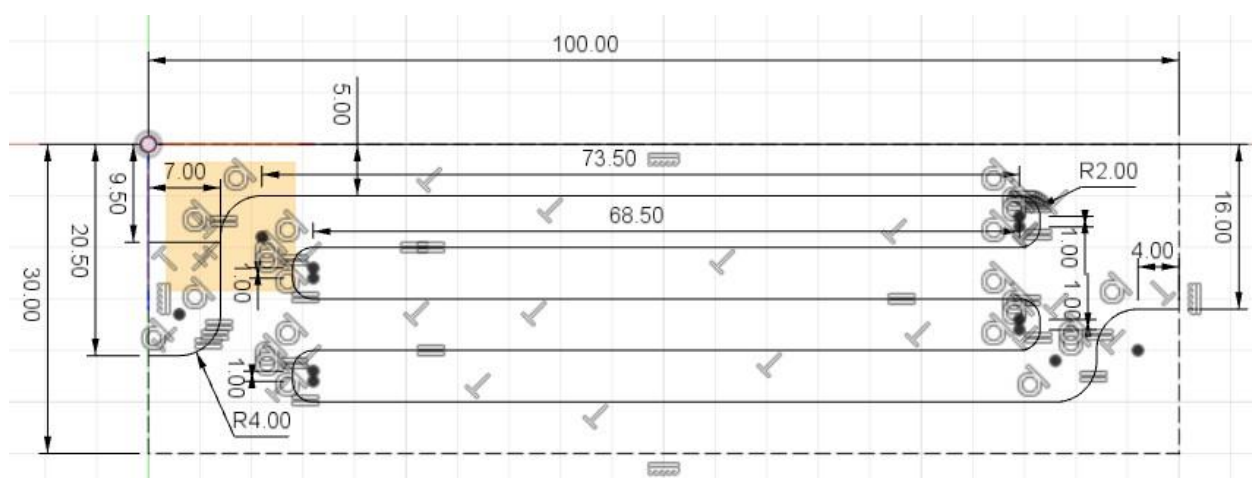
Pisač Form 2 radi na način da se model nalazi na platformi ili radnoj površini koja se uranja u kadu s ftopolimernom smolom, nakon svakog umakanja platforme u kadu zraka lasera obasja platformu te stvori sloj zadanog modela. Model se na taj način izrađuje sloj po sloj, a vrijeme izrade sa zadanim postavkama iznosilo je otprilike devet sati (slike 3.6.). Nakon završetka rada 3D-pisača model je potrebno očistiti od ostataka smole te maknuti potporne strukture. Model se uklanja s platforme i uranja u dvije različite otopine izopropanola ukupno 10 minuta. Izopropanolom se ispiru kanali milireaktora, nakon čega se propuhuju komprimiranim zrakom. Taj postupak se ponavlja nekoliko puta, dok se smola ne ukloni i kanali postanu prohodni. Na kraju su reaktori s gornje strane bili premazani tankim slojem ftopolimerne smole te ostavljeni na suncu jedan dan što je rezultiralo visokom prozirnošću premazane površine te su kanali postali izuzetno dobro vidljivi.



Slika 3.6. Modeli ispisani na 3D–pisau

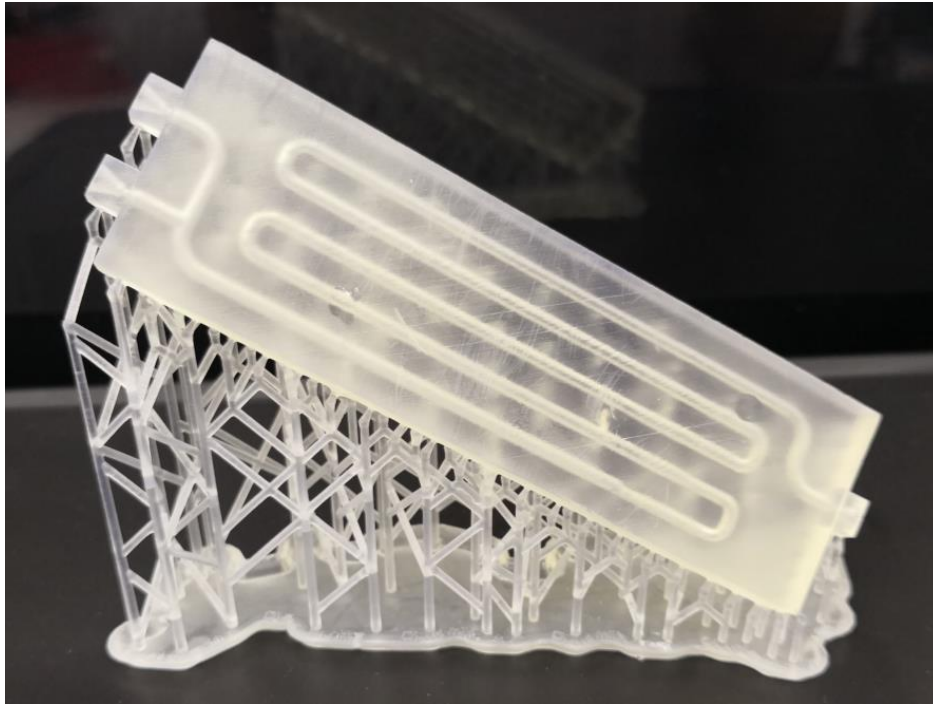
3.4.1. Cijevni milireaktor

Na slici 3.7. vidi se shema cijevnog milireaktora, koji služi kao referentna vrijednost. Reaktor je dugačak 100 mm, širok 30 mm, visok 8 mm a promjer cijevi je 2 mm.²⁹



Slika 3.7. Shematski prikaz cijevnog milireaktora²⁹

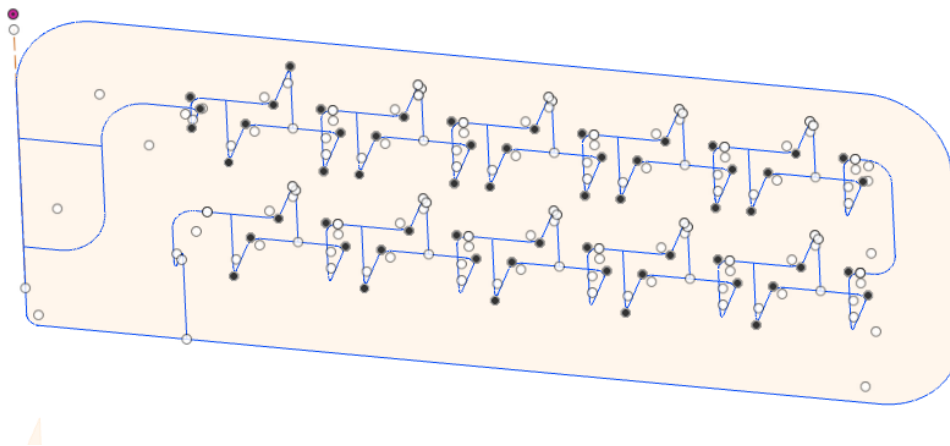
Nakon crtanja reaktora u Autodesk Fusionu 360 reaktor je ispisan na Form 2 SLA 3D–pisau. Nakon što je ispisan, reaktor je očišćen od smole i uklonjene su potporne strukture. Na slici 3.8. vidi se reaktor prije uklanjanja potpornih struktura.²⁹



Slika 3.8. Cijevni milireaktor s potpornim strukturama²⁹

3.4.2. Mobius 10 milireaktor

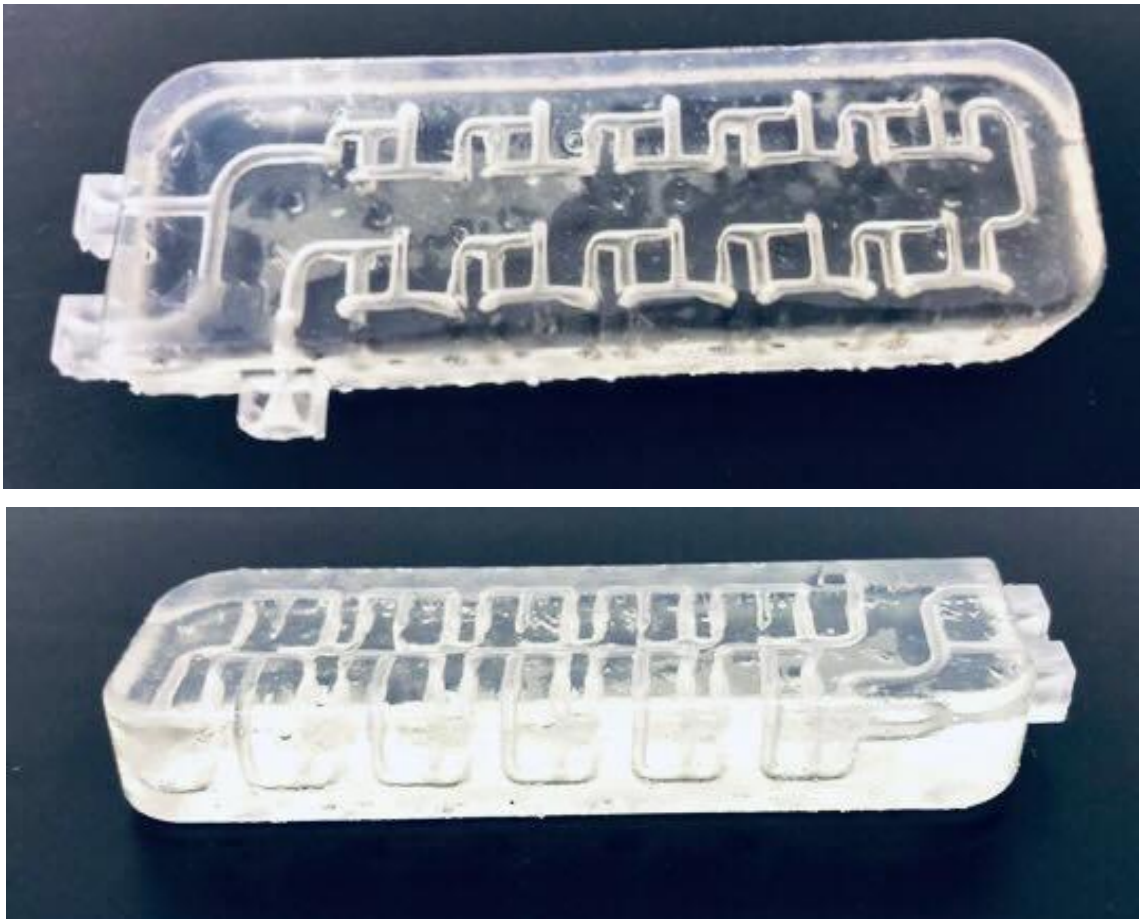
Mobius 10 milireaktor dugačak je 76 mm, širok je 25 mm, visok je 12 mm, a promjer cijevi je 2 mm. Milireaktor sadrži 10 statičkih miksera, miješanje bi se trebalo odvijati zbog grananja cijevi u trećoj dimenziji. Na slici 3.9. vidi se skica Mobius milireaktora na kojoj crne točke predstavljaju promjenu na z osi. Slika 3.10. prikazuje cjevovod milireaktora dok se na slici 3.11. nalazi Mobius milireaktor nakon izrade.



Slika 3.9. Skica Mobius 10 milireaktora



Slika 3.10. Cjevovod reaktora Mobius 10



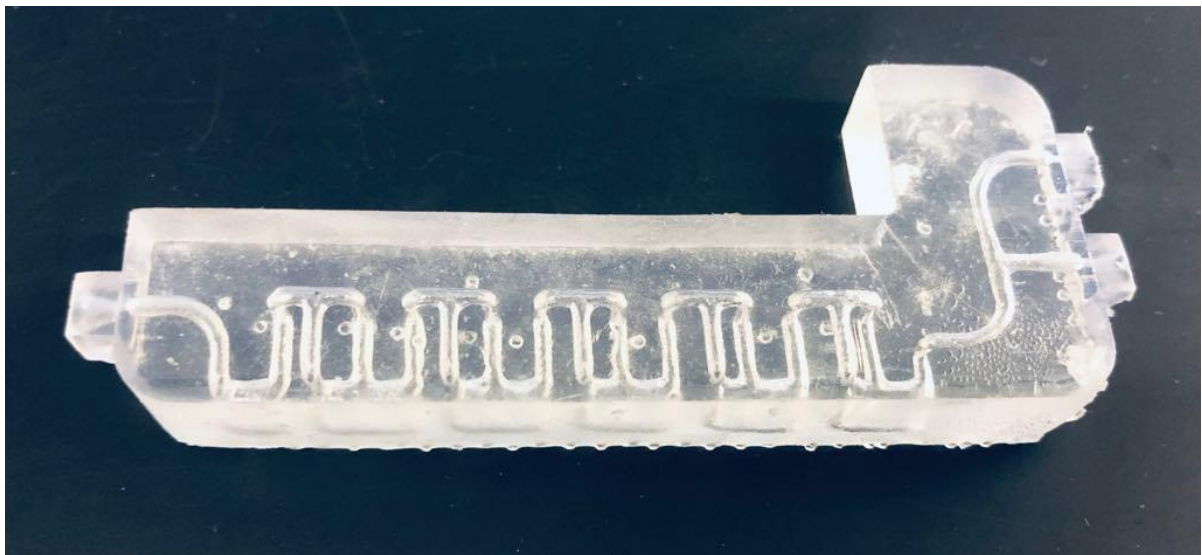
Slika 3.11. Mobius 10 milireaktor nakon izrade

3.4.3. Mobius 5 milireaktor

Dužina Mobius 5 milireaktora je 73 mm, širina mu je 30 mm, a visina 10 mm. Mobius 5 milireaktor sastoji se od cjevovoda u kojem se nalazi 5 statičkih miksera. Slika 3.12. prikazuje cjevovod milireaktora Mobius 5. Dizajnom podsjeća na Mobius 10 milireaktor osim što umjesto 10 ima 5 statičkih miksera te je dio reaktora odrezan radi uštede materijala (slika 3.13.).



Slika 3.12. Cjevovod milireaktora Mobius 5



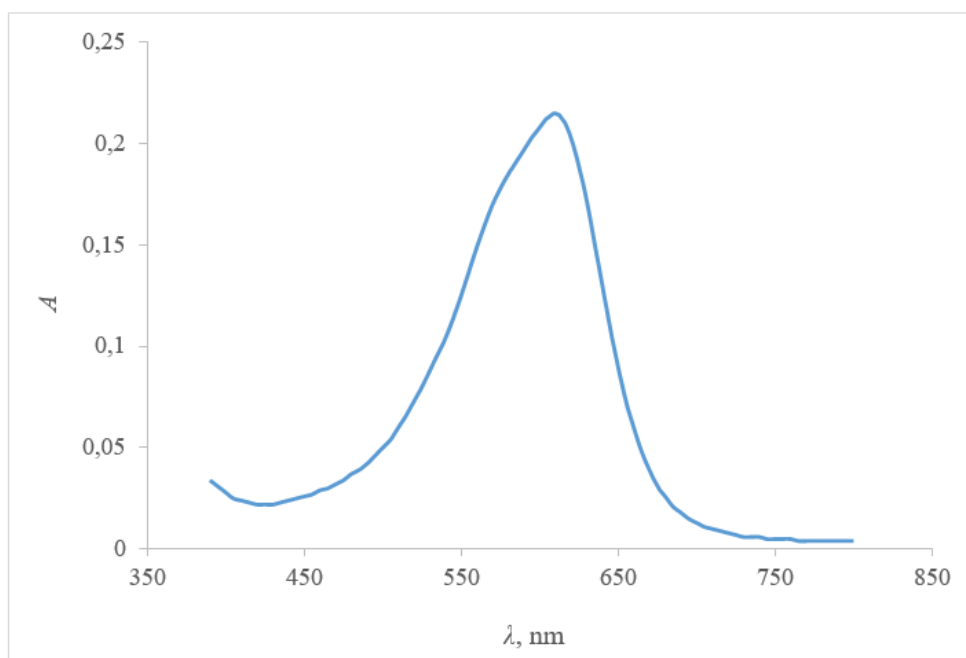
Slika 3.13. Mobius 5 milireaktor nakon izrade

3.5. Reactive Blue 182 bojilo

Podatci koji se koriste za izračun: M_r (RB182) = 883,79, 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.

3.5.1. Reactive Blue 182 spektar bojila

Nakon pripreme vodene otopine RB182 masene koncentracije 15 mg/L sniman je spektar bojila u rasponu od 390 nm do 890 nm, pri brzini od 200 nm/min. Maksimum aporbancije postignut je na valnoj duljini od 610 nm (slika 3.14.). Sukladno tome, sva mjerenja apsorbcija provedena su pri valnoj duljini od 610 nm.²⁹



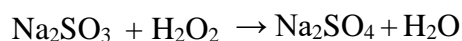
Slika 3.14. Grafički prikaz ovisnosti valne duljine o apsorbanciji bojila²⁹

3.5.2. Baždarni dijagram RB182

Baždarni dijagram ovisnosti masene koncentracije bojila o apsorbanciji dobije se nakon pripreve nekoliko otopina bojila RB182 padajućih koncentracija te mjerenja njihove apsorbancije. Baždarni dijagram se koristi za računanje nepoznate koncentracije uzorka određene apsorbancije.²⁹

3.5.3. Zaustavljanje reakcije

Nakon reakcije potrebno je skupiti nekoliko mililitara uzorka za analizu, odnosno mjerenje apsorbancije. Poželjno je zbog toga zaustaviti reakciju u posudi, da bi vrijednost apsorbancije bila što točnija. Za zaustavljanje reakcije korišten je natrijev sulfid (Na_2SO_3).



Osim izbora reagensa za zaustavljanje reakcije, bitan faktor je i izbor filtera. Pri odabiru filtera važno je da odabrani filter ne veže bojilo na sebe. Izabran je PTFE (poli(tetraflouroetilen)) filter s veličinom pora $0,45 \mu\text{m}$ zbog toga što se ta vrsta filtera koristi za filtriranje azo bojila sa sulfonskim skupinama (slika 3.15.).



Slika 3.15. PTFE (*Polytetrafluoroethylene*) filteri

3.6. Izračun reakcijskih volumena milireaktora

Reakcijski volumen je volumen milireaktora u kojemu su reaktanti u međusobnom kontaktu. Teorijski reakcijski volumeni očitani su iz programa Autodesk Fusion 360. Nakon izrade predmeta aditivnom proizvodnjom očekuju se odstupanja stvarnog volumena od teorijskog volumena u CAD-u. Izrađeni milireaktori prvo su vagani prazni sa suhim kanalima nakon čega su cijevi punjene destiliranom vodom te ponovno izvagane. Iz razlike masa dobije se masa vode koja ispunjava reakcijski volumen reaktora, a mjerenjem temperature vode može se odrediti njena gustoća. Iz gustoće i mase destilirane vode lako dobijemo njen volumen te samim time i reakcijski volumen milireaktora.

$$V(\text{ukupni}) = \frac{m(\text{punog milireaktora}) - m(\text{praznog milireaktora})}{\rho(\text{destilirane vode})} \quad (3.1)$$

Slika 3.16. prikazuje reakcijski volumen cijevnog milireaktora, crvenom bojom označen je ulaz reaktanata u reakcijski volumen koji je oduzet od ukupnog volumena da bi se dobio stvarni reakcijski volumen. Crveni dio mora biti oduzet od ukupnog volumena zbog toga što unutar tog volumena reaktanti nisu u kontaktu te se ne odvija reakcija. Volumen reaktanata mora se korigirati jednako kao i reakcijski volumen zbog odstupanja teorijskog volumena od stvarnog. Naposljetku se reakcijskom volumenu dodaje volumen PTFE cijevi promjera 1 mm jer je spojena na izlaz iz milireaktora i reakcija se odvija i u volumeni cijevi. ΔV predstavlja ukupno odstupanje teorijskog od stvarnog volumena te se mora uzeti u obzir pri računanju volumena reaktanata.



Slika 3.16. Cijevni reaktor sa označenim volumenom u kojemu se ne odvija reakcija²⁹

$$V(\text{reaktanata s korekcijom}) = V(\text{reaktanata}) - (V(\text{reaktanata}) \times \Delta V) \quad (3.2)$$

$$V(\text{reakcijski}) = V(\text{ukupni stvarni}) - V(\text{reaktanata s korekcijom}) \quad (3.3)$$

$$V(\text{reakcijski ukupni}) = V(\text{reakcijski}) + V(\text{cijevi}) \quad (3.4)$$

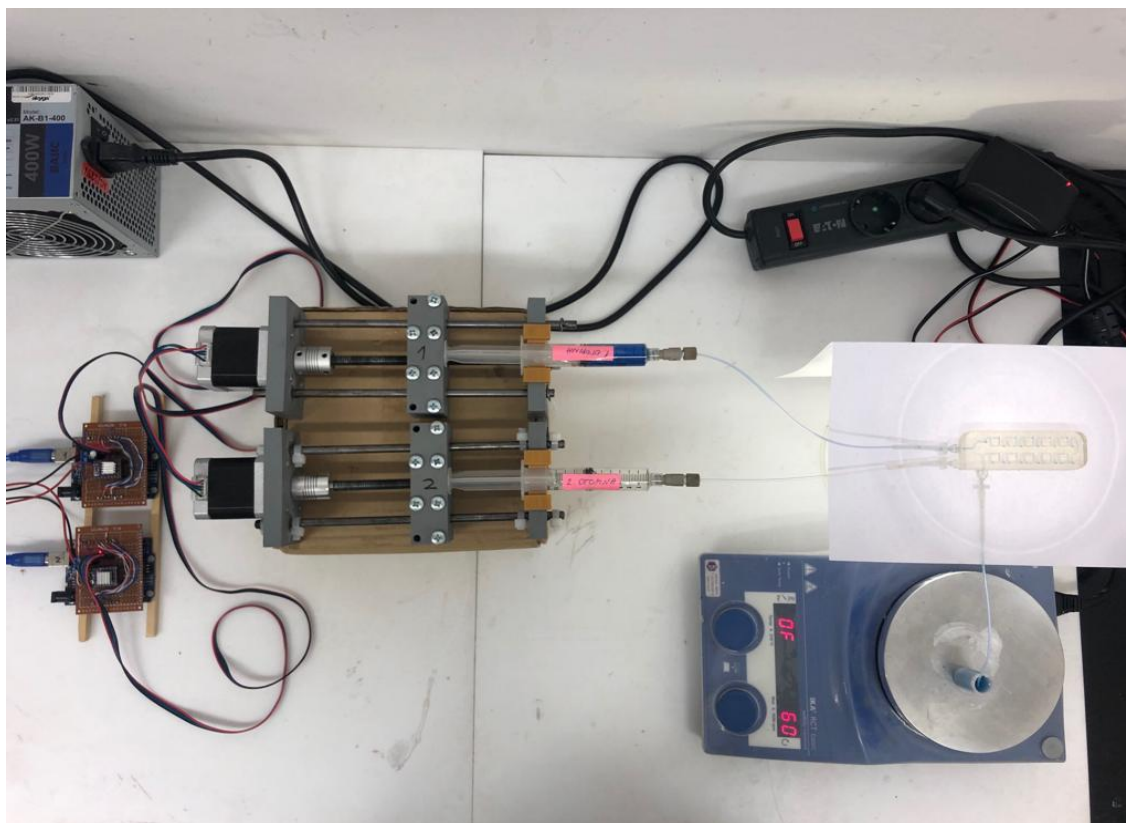
Volumen cijevi se računa prema jednadžbi 3.5, duljina cijevi iznosi $l = 220$ mm, a promjer je $r = 0,5$ mm.

$$V(\text{cijevi}) = r^2 \pi \times l \quad (3.5)$$

3.7. Fenotonove reakcije u milireaktorima

3.7.1. Opis sustava

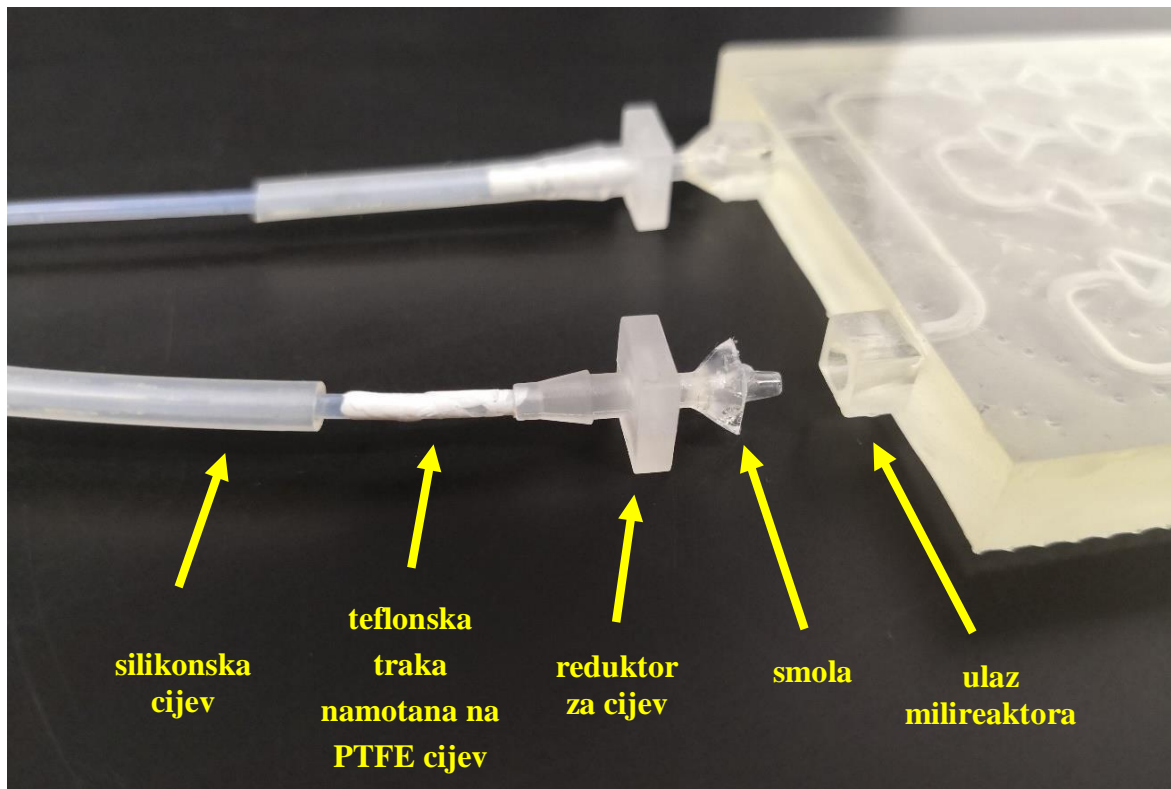
U korištenom sustavu (slika 3.17.) upotrijebljene su samostalno izrađene klipne pumpe kojima se upravljalo pomoću računala te Luer Lock šprice koje su sadržavale reaktante. Šprice su povezane adapterom te PEEK (poli(eter-eterketonskim)) konektorom, oko kojega je namotana teflonska traka radi boljeg brtvljenja (slika 3.18.), na PTFE cijev promjera 1 mm koja se fotopolimernom smolom spaja na ulaz milireaktora (slika 3.19.). PTFE cijev je spojena na milireaktor Cole–Palmer reduktorom od polipropena (slika 3.20.). Drugi kraj reduktora spojen je na milireaktor ručno, kapanjem fotopolimerne smole te očvršćivanjem smole laserskim pokazivačem svjetlosti valne duljine 405 nm (slika 3.21.). Bitno je da smola polimerizira prije ulaska u reaktor kako ga ne bi zaštopala. Takav način brtvljenja osigurava nepropusnost kapljevine. Prije provođenja reakcija, pumpe se moraju kalibrirati te u sučelju odrediti promjer i protok za izabranu reakciju. Pumpe su kalibrirane u sklopu prethodnih eksperimenata u laboratoriju. Promjer se odnosi na promjer korištene šprice; Luer Lock od 10 ml i 20 ml. Šprice Luer Lock od 20 ml imaju promjer 43,1 mm, dok šprice Luer Lock 10 ml imaju promjer 30,5 mm.



Slika 3.17. Reakcijski sustav u kojem su provođene reakcije



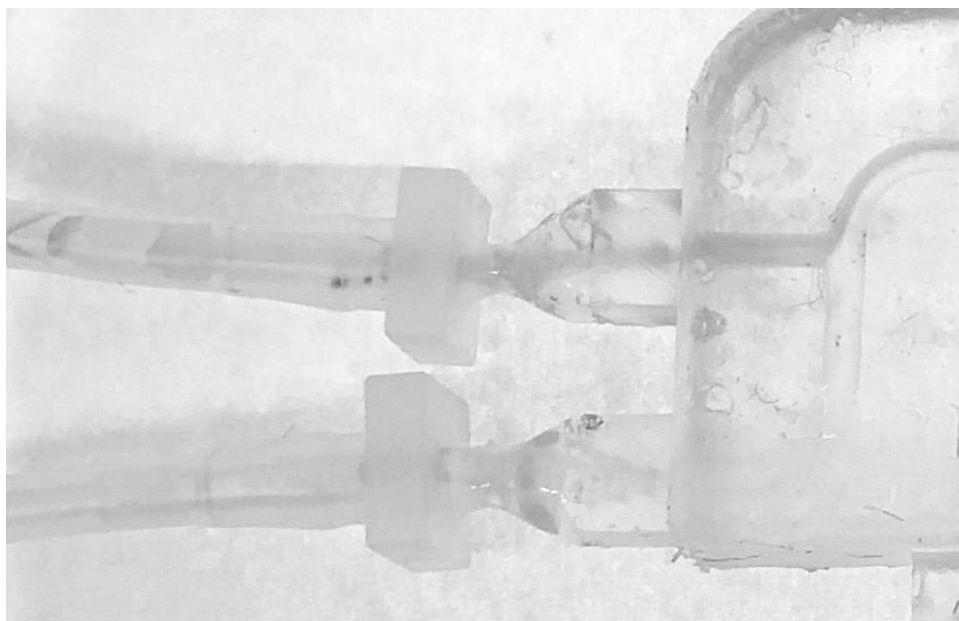
Slika 3.18. PTFE cijev provučena kroz PEEK konektor oko kojega je namotana teflonska traka radi boljeg brtvljenja, konektor se spaja na Luer Lock adapter koji se spaja na špricu



Slika 3.19. PTFE cijev oko koje je namotana teflonska traka te je spojena u konektor i prevučena silikonskom cijevi. Reduktor spaja teflonsku traku i ulaz u milireaktor na koji je spojen pomoću smole i laserskog pokazivača²⁹



Slika 3.20. Cole-Parmer reduktor za cijev



Slika 3.21. Milireaktor spojen na cijev

3.7.2. Provođenje Fentonovih reakcija

Reakcije su provedene na način da su pumpe spojene na računalo te kalibrirane. Nakon kalibracije pumpi dvije Luer Lock šprice napunjene su otopinama 1 i 2 te postavljene na pumpe. Prva pumpa napunjena je vodenom otopinom željezovog sulfata ($\gamma = 0,6 \text{ mg/L}$) i bojila RB182 ($\gamma = 120 \text{ mg/L}$). Druga otopina bila je vodena otopina vodikova peroksida ($\gamma = 136 \text{ mg/L}$). Objema otopinama podešena je kisela pH vrijednost približne vrijednosti 3. Nakon pokretanja pumpi reakcije počinje teći no prije sakupljanja uzorka čeka se da isteknu dva vremena zadržavanja kako bi se reakcija ustalila i uspostavilo stacionarno stanje. Vrijeme zadržavanja je vremenski period u kojemu iz sustava izađe jedan reakcijski volumen reaktora. S obzirom na veličinu protoka korištene su dvije vrste Luer Lock šprice; za većinu protoka (sve protoke manje od $450 \text{ }\mu\text{L/min}$) korištene su Luer Lock šprice od 10 mL s promjerom $30,5 \text{ mm}$. Za protoke veće od $450 \text{ }\mu\text{L/min}$ korištene su Luer Lock šprice od 20 mL s promjerom $43,1 \text{ mm}$. Uzorci za spektrofotometrijsku analizu prikupljeni su u dvije vrste posuda; vijalama od 14 mL te u izrađenim posudama od oko $3,5 \text{ mL}$. Vijale su korištene za sve protoke veće od $500 \text{ }\mu\text{L/min}$, dok su se ostali uzorci skupljali u posebno izrađenim posudama. Za vrijeme skupljanja uzorka u vijalama nije bilo moguće koristiti magnetsku miješalicu s obzirom na njihovo konusno dno, dok je za vrijeme skupljanja uzorka u male posude magnetska miješalica radila na 120 okretaja u minuti. Zbog dužeg vremena skupljanja uzorka kod manjih protoka tvar za zaustavljanje reakcije dodavana je u više navrata. Za protoke veće od 500

$\mu\text{L}/\text{min}$ natrijev sulfit dodavao se 2 puta, za protoke manje od $500 \mu\text{L}/\text{min}$ i veće od $60 \mu\text{L}/\text{min}$ natrijev sulfit dodan je 3 puta, dok je za najmanje protoke natrijev sulfit dodan 5 puta.

3.7.3. Fentonove reakcije

Za provedene reakcije određen je protok nakon čega je pomoću jednadžbe (3.6.) izračunato odgovarajuće vrijeme zadržavanja s obzirom na volumen reaktora.

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (3.6.)$$

U tablici 3.1. prikazani su podaci za svaki reaktor, važno je napomenuti da su prikazane vrijednosti protoka pojedinačne, odnosno obje pumpe imaju zadani protok.

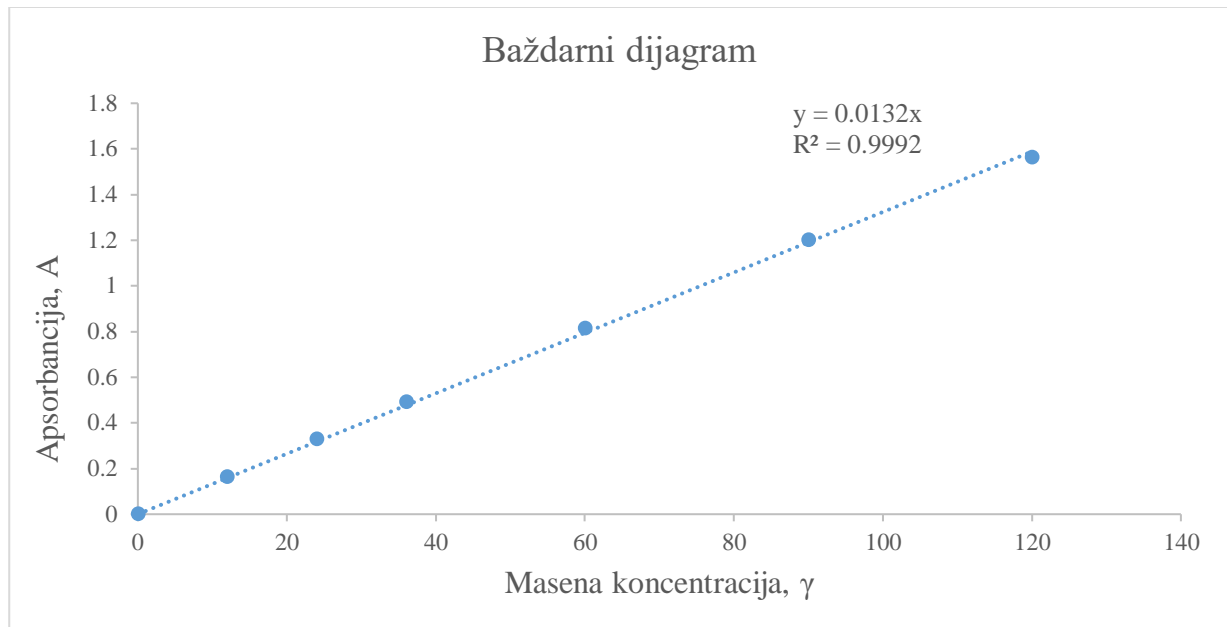
Tablica 3.1. Fiksna retencijska vremena i potrebni protoci

Mobius 10		Mobius 10 bez mrtvih		Cijevni		Mobius 5		Mobius 5 bez mrtvih	
τ / min	$Q / \mu\text{L}/\text{min}$	τ / min	$Q / \mu\text{L}/\text{min}$	τ / min	$Q / \mu\text{L}/\text{min}$	τ / min	$Q / \mu\text{L}/\text{min}$	τ / min	$Q / \mu\text{L}/\text{min}$
2,30	409	1,74	409	2,29	587	1,15	692	0,90	692
4,58	205	3,48	205	4,58	294	2,29	348	1,79	348
9,21	102	6,99	102	9,16	147	4,60	173	3,60	173
13,81	68	10,49	68	13,75	98	6,86	116	5,37	116
18,42	51	13,99	51	18,45	73	9,15	87	7,16	87
27,63	34	20,98	34	27,49	49	13,72	58	10,74	58

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Baždarni dijagram

Na slici 4.1. prikazan je baždarni dijagram ovisnosti apsorbancije bojila Reactive Blue 182 o masenoj koncentraciji, korišten je za izračun nepoznatih koncentracija uzoraka.



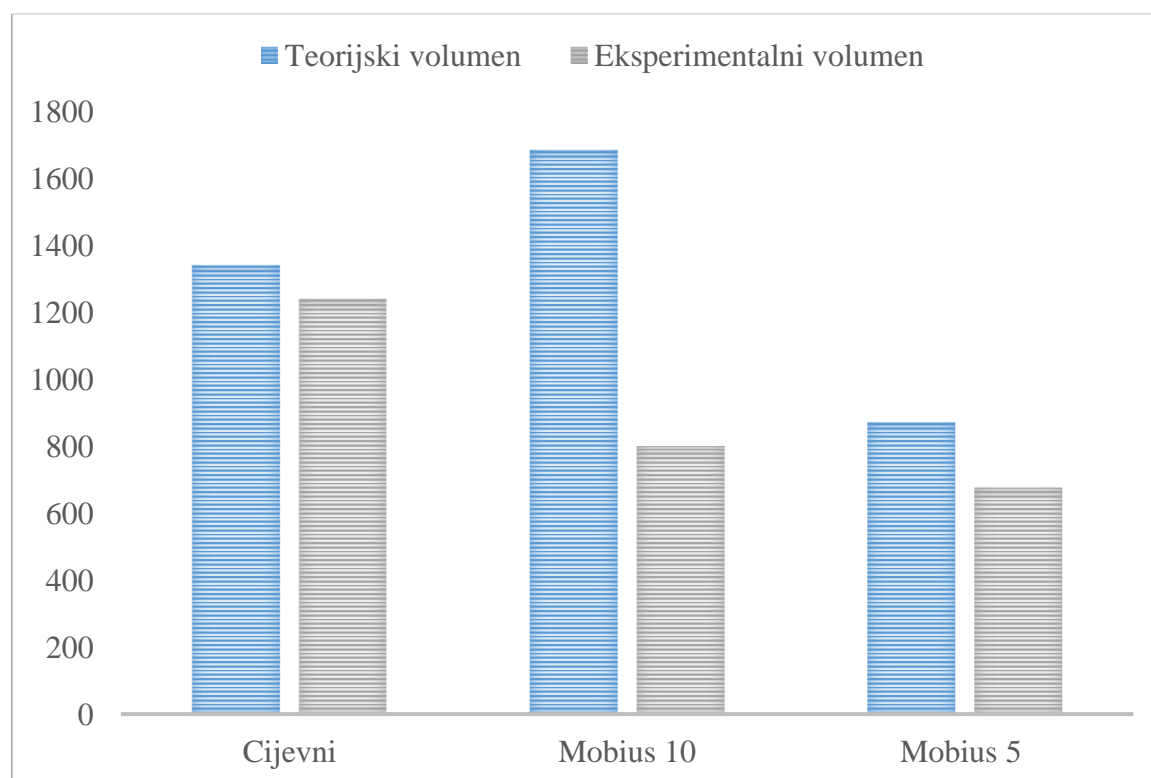
Slika 4.1. Baždarni dijagram bojila Reactive Blue 182²⁹

4.2. Rezultati reakcijskih volumena

Tablica 4.1. sadržava ukupan stvarni izmjereni volumen milireaktora određen vaganjem ($V_{u.s.}$), ukupan teorijski volumen milireaktora određen u CAD – u ($V_{u.t.}$), odstupanje ta dva volumena (ΔV), teorijski volumen puta reaktanata određen u CAD – u ($V_{t.r.}$), volumen puta reaktanata s korekcijom ($V_{s.r.}$), reakcijski volumen (V_r) te reakcijski volumen kojem je dodan volumen reakcijske cijevi ($V_{u.r.}$). Na slici 4.2. prikazana je razlika između teorijskog i eksperimentalnog volumena milireaktora.

Tablica 4.1. Vrijednosti volumena milireaktora

Milireaktor	$V_{u.i.} / \text{mm}^3$	$V_{u.t.} / \text{mm}^3$	$\Delta V / \%$	$V_{t.r.} / \text{mm}^3$	$V_{s.r.} / \text{mm}^3$	$V_r. / \text{mm}^3$	$V_{u.r.} / \text{mm}^3$
Cijevni	1240,77	1341,20	7,49	71,81	66,44	1174,33	1347,12
Mobius 10	800,59	1684,91	52,48	71,58	34,01	766,58	939,36
Mobius 10 bm	800,59	1684,91	52,48	71,58	34,01	540,55	713,34
Mobius 5	677,38	871,303	22,26	70,01	54,42	622,96	795,74
Mobius 5 bm	677,38	871,303	22,26	70,01	54,42	450,26	623,05

**Slika 4.2.** Usporedba vrijednosti teorijskih i eksperimentalnih volumena

Iz grafičkih prikaza vidi se da milireaktori imaju manji volumen nego što je predviđeno u CAD-u. Uz prihvatljivo odstupanje cijevnog reaktora od 7,49 % vrlo je uočljivo odstupanje Mobiusa 10 od 52,48 %. Moguće objašnjenje tolikog odstupanja leži u tome što je izrada Mobius reaktora bila znatno duža od izrade cijevnog reaktora zbog čega je došlo do naknadne polimerizacije kanala zbog disperzije laserske zrake. Osim dugog vremena izrade potencijalni problem s Mobius reaktorima je i znatno složenija geometrija koja uzrokuje djelomično začepljenje kanala zbog nemogućnosti čišćenja istih izopropanolom te naknadnog propuhivanja. Neuklonjeni višak smole naknadno polimerizira i dodatno smanjuje reakcijski volumen reaktora. Jedno od objašnjenja za tolika odstupanja definitivno leži i u činjenici da je u koljena statičkog miksera ušlo zraka. Reaktanti

nisu kao što je predviđeno tekli kroz cijeli statički mikser nego su zbog mogućih nesavršenosti prilikom ispisa reaktora jednostavno birali put koji je zahtijevao manje energije, odnosno pružao manji otpor strujanju. Iako su reaktanti tekli samo kroz jedan dio statičkog miksera te je efektivni volumen manji za pola volumena svakog miksera u račun za teorijski volumen ulazio je cijeli volumen milireaktora. Zbog navedenih razloga dolazi do odstupanja i kod Mobiusa 5 od 22,26 % što je manje nego kod Mobiusa 10, no u obzir se mora uzeti i razlika u ukupnom volumenu te broju statičkih miksera.

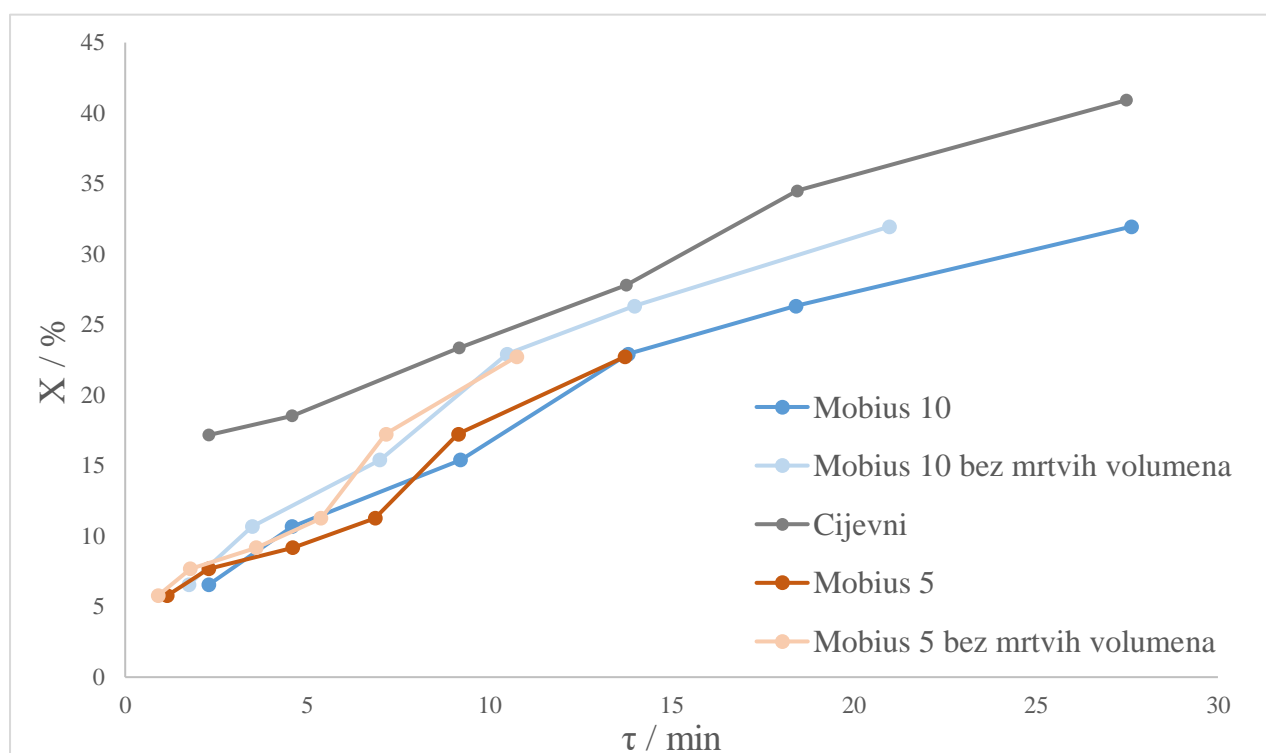
4.3. Rezultati Fentonovih reakcija

Prije skupljanja uzorka za spektrofotometrijsku analizu bilo je potrebno čekati dva vremena zadržavanja da bi se u reakcijskom sustavu uspostavilo stacionarno stanje. Tijekom skupljanja uzoraka, uzorcima je periodično dodavan natrijev sulfit (Na_2SO_3) radi zaustavljanja reakcije. Natrijev sulfit dodavao se između 2 i 5 puta, ovisno o brzini protoka u sustavu, najčešće tri puta, prije početka skupljanja uzorka, za vrijeme skupljanja uzorka i na kraju. Nakon zadnjeg dodavanja natrijevog sulfita uzorku su dodane dvije kapi sumporne kiseline (H_2SO_4) da bi se flokule željezovog(III) hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) otopile. Na kraju cijelog postupka uzorak se filtrirao te nosio na spektrofotometrijsku analizu.

Tablica 4.2. prikazuje rezultate Fentonovih reakcija u milireaktorima. Iz tablice se jasno vidi rastući trend konverzija s porastom vremena zadržavanja do kojeg dolazi zbog toga što je Fentonova reakcija relativno spora pa se iskorištenje povećava dužim izvođenjem reakcije. Veće iskorištenje cijevnog milireaktora bez ikakvih statičkih miksera uzrokovano je velikim odstupanjem teorijskog i eksperimentalnog volumena kao i relativno velikom količinom mrtvog prostora kod Mobius milireaktora, zbog toga smo računali efektivni volumen milireaktora (volumen milireaktora bez mrtvog volumena) te sukladno tome dobili druga vremena zadržavanja.

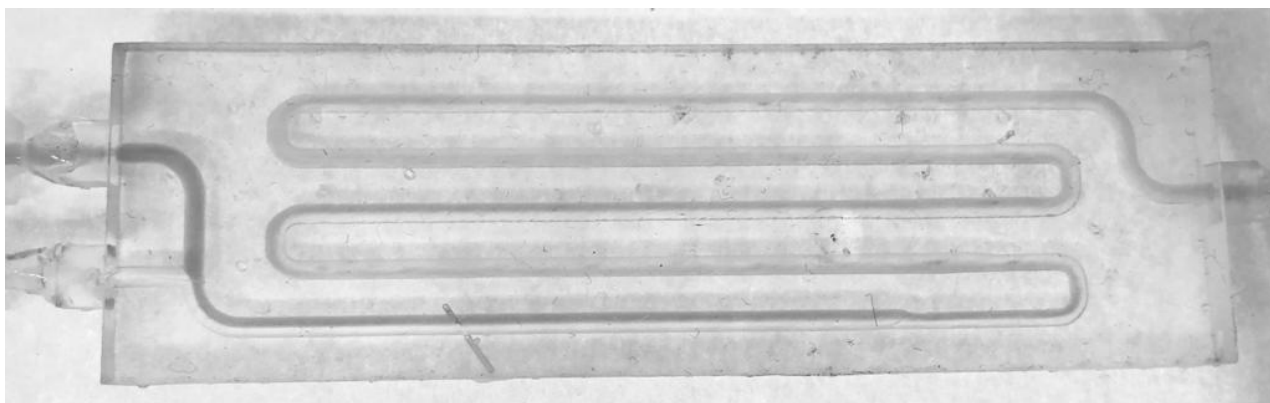
Tablica 4.2. Konverzije reaktora s vremenom zadržavanja

Mobius 10		Mobius 10 bez mrtvih volumena		Cijevni		Mobius 5		Mobius 5 bez mrtvih volumena	
τ / min	Iskorištenje	τ / min	Iskorištenje	τ / min	Iskorištenje	τ / min	Iskorištenje	τ / min	Iskorištenje
2,30	6,56	1,74	6,56	2,29	17,17	1,15	5,78	0,90	5,78
4,58	10,69	3,48	10,69	4,58	18,53	2,29	7,68	1,79	7,68
9,21	15,40	6,99	15,40	9,16	23,34	4,60	9,18	3,60	9,18
13,81	22,92	10,49	22,92	13,75	27,79	6,86	11,26	5,37	11,26
18,42	26,34	13,99	26,34	18,45	34,5	9,15	17,25	7,16	17,25
27,63	31,95	20,98	31,95	27,49	40,92	13,72	22,72	10,74	22,72

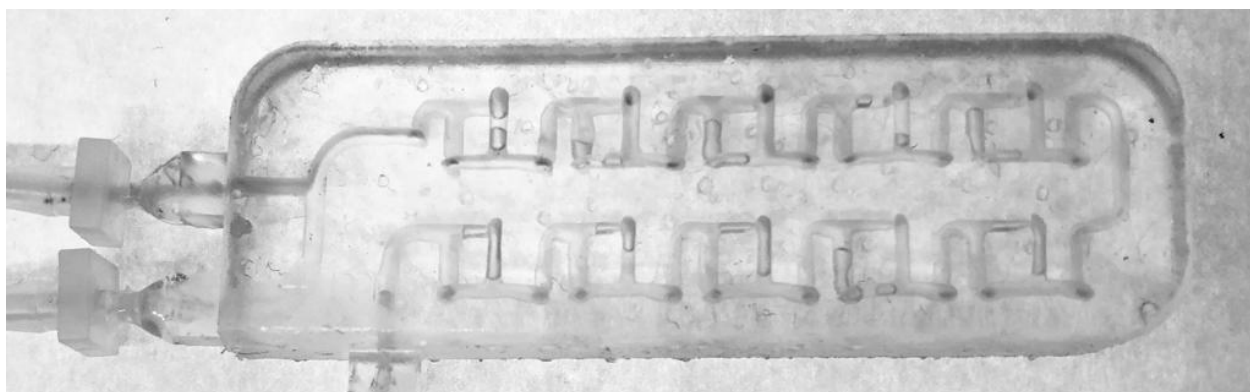


Slika 4.3. Grafički prikaz ovisnosti konverzije reakcije o vremenu zadržavanja

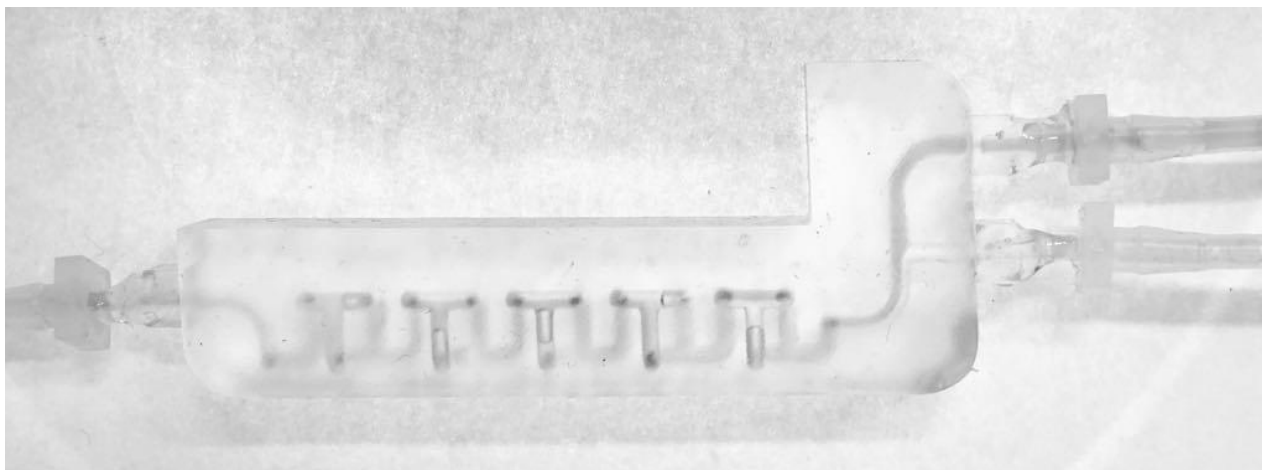
Slike 4.4., 4.5. i 4.6. prikazuju tok strujanja reaktanata unutar milireaktora. Granica između faza se jasno vidi na početku milireaktora no prema kraju milireaktora otopina počinje izgledati homogenije te se granica sve manje vidi. Iako otopina izgleda homogenije, granica između sustava i dalje je vidljiva, a ostvarena strujanja su laminarna. Važno je napomenuti da potpuni potencijal Mobius milireaktora nije ostvaren zbog mjehurića zraka koji su začepili kanale reaktora.



Slika 4.4. Cijevni milireaktor pri protoku od 147 $\mu\text{L}/\text{min}$



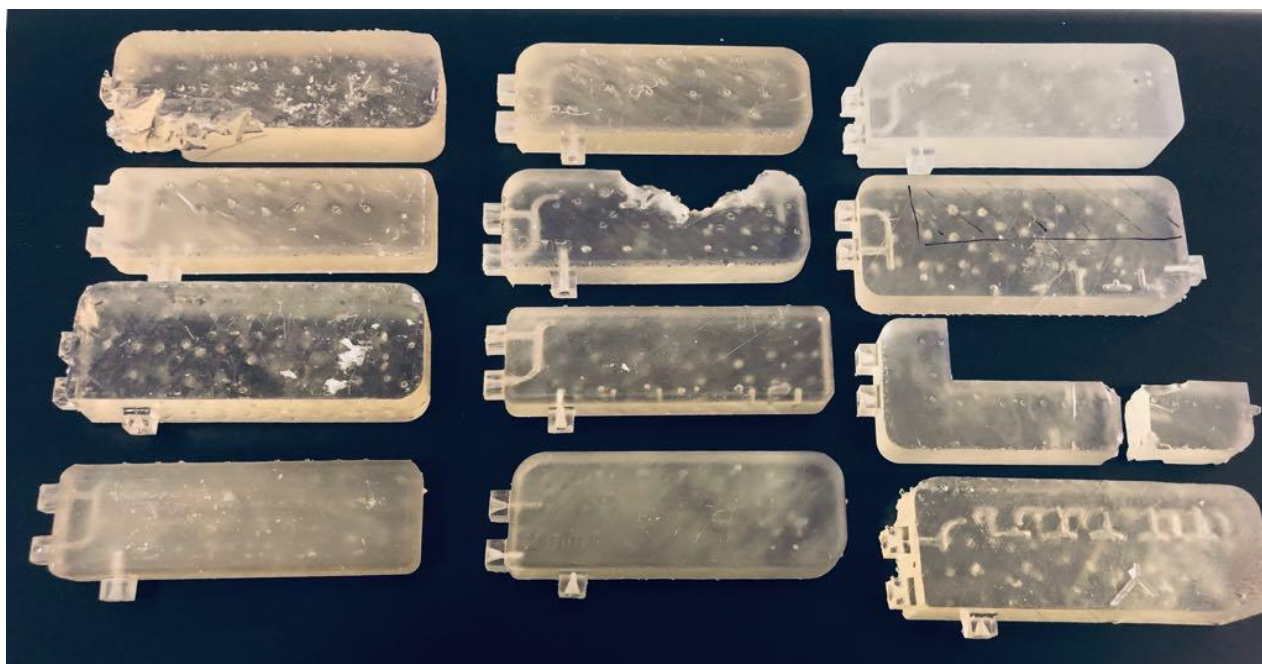
Slika 4.5. Mobius 10 milireaktor pri protoku od 34 $\mu\text{L}/\text{min}$



Slika 4.6. Mobius 5 milireaktor pri protoku od 173 $\mu\text{L}/\text{min}$

4.3. Neuspjeli pokušaji

Na slici 4.7. prikazani su neuspjeli pokušaji izrade milireaktora za vrijeme provođenja završnog rada. Najčešći problem koji je pojavljivao je zaštopavanje kanala te njihova neprohodnost do koje dolazi zbog nakupljanja viška smole. Osim zaštopavanja kanala jedan od problema bio je lijepljenje fotopolimernog sloja za dno kadice te nemogućnost odvajanja istog od dna, što bi uništilo i potrgalo milireaktor.



Slika 4.7. Neuspjeli pokušaji milireaktora

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu dizajnirani su i postupkom stereolitografije izrađeni milireaktori. Uspoređene su konverzije za jedan cijevni milireaktor koji je služio kao referentni i za milireaktore sa statičkim mikserima Mobius. Nakon izrade milireaktori su bili mutni no prozirnost im je povećana premazivanjem željene površine fotopolimernom smolom te držanjem na suncu nekoliko sati.

Natrijev sulfat korišten je kao tvar kojom je zaustavljena odabrana reakcija Fentonovog procesa. Reakciju je potrebno zaustavljati kako se ona ne bi nastavila odvijati u posudi jer bi to pokvarilo reprezentativnost rezultata. Natrijev sulfat dodavan je nekoliko puta, najčešće tri, nakon čega je u posudu dodano par kapi sumporne kiseline koja otapa moguće nastale flokule željezova hidroksida.

Zapažena su velika odstupanja teorijskog i eksperimentalnog volumena Mobius milireaktora što je uzrokovano dugim vremenom izrade, složenom geometrijom milireaktora te velikom količinom mrtvih prostora u kojima se reakcija ne odvija. Unutar milireaktora dolazi do pojave laminarnog strujanja, jasno se vide dvije struje fluida. Prolaskom kroz reaktor dolazi do bolje izmiješanosti, a granica između fluida postaje sve manje jasna. Dobiveni rezultati pokazuju da je iskorištenje reakcije direktno proporcionalno vremenu koje reaktanti provedu u milireaktoru, što je bilo za očekivati. Osim poteškoća i nepravilnosti pri ispisu milireaktora na rezultate je utjecao i loš odabir reakcije koja se sporo odvija u reaktoru i vjerojatno nastavlja u posudi za prikupljanje. Jedan od mogućih problema za vrijeme provođenja eksperimenta je i mogućnost da unutrašnjost milireaktora nije pH neutralna te da se prolaskom kroz reaktor reaktantima mijenja pH. Problem s pH neutralnosti bi se više odrazio na rezultate Mobius milireaktora zbog toga što su noviji te je u njima proveden manji broj reakcija.

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
ΔV	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/> pristup 22. srpnja 2019.
2. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979> pristup 22. srpnja 2019.
3. Pilipović, J., Tko će kontrolirati mogućnosti 3D tiskanja?, Iz svijeta plastike i gume, Polimeri 33 (2012) 3-4.
4. Lukić, M., Rahelić, T. i Vrsaljko, D. (2018). Cijevni milireaktori izrađeni aditivnom proizvodnjom. Kemija u industriji, 67 (13 (special issue)), P95-P106
5. Vanek, P., Model-based characterization of mili-reactor
6. Han, E.H., Meijer Mrityunjay, K., Singh, P., Anderson, D., On the performance of static mixers: A quantitative comparison, Progress in Polymer Science 37 (2012) 1333– 1349
7. Hoobs, D.M., Muzzio, F.J., The Kenics static mixer: a three-dimensional chaotic flow, Chemical Engineering Journal 67 (1997) 153–166
8. Godec, D., Šercer, M., Aditivna proizvodnja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2015. str. 1, 2, 27, 28, 31, 54, 55
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. https://www.hok.hr/content/download/17593/163169/file/17e%20Damir%20Godec%20AdTec_SME_IPA_project_Uvod.pdf pristup 22. srpnja 2019.
12. Krznar, N., Šercer, M., Pilipović, A., Razvoj i izrada polimernog proizvoda pomoću taložnog očvršćivanja, Tehničke znanosti, 19(1) 2015.
13. <https://www.3d globe.net/to-je-gkod> pristup 22. srpnja 2019.
14. https://reprap.org/wiki/G-code#G0_.26_G1:_Move pristup 22. srpnja 2019.
15. Šantek, D.,: Podjela postupaka brze izradbe prototipova, Strojarstvo,37(1995)5-6, 231-237
16. N. N.: Instruction manual for the StereoLithography Apparatus (SLA – 250), 3D Systems, Valencia, 2001.
17. Klocke, F., Freye C.,: Rapid Prototyping and Rapid Tooling, Fraunhofer Institute of Production Tehnology IPT, <http://www.ipt.fraunhofer.de>, pristup 17. rujna 2002.
18. Noorani, R., Rapid Prototyping—Principles and Applications, John Wiley & Sons, 2006.
19. Cooper, K., Rapid Prototyping Technology, Marcel Dekker, 2001.

20. Kruth, P.P., "Material in-process manufacturing by rapid prototyping techniques," *CIRP Annals—Manufacturing Technology*, vol. 40, no. 2, pp. 603–614, 1991
21. Kim, H., Jae-Won, C., Wicker, R., "Scheduling and process planning for multiple material stereolithography," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 16, no. 4, pp. 232–240, 2010.
22. Szilvœi-Nagy, M., Maty, G., 'asi, "Analysis of STL files," ' *Mathematical and Computer Modelling*, vol. 38, no. 7–9, pp. 945–960, 2003.
23. Norton, A.,: *Utilising Rapid Product Development and Late Customisation Methodologies within Manufacturing SME-s*, http://www.lboro.ac.uk/departments/mm/research/IPM-KTN/pdf/Technology_review/rapid-production-development-and-late-customisation-for-manufacturing-smes.pdf pristup 10. lipnja 2003.
24. Gebhardt, A.,: *Rapid Prototyping*, Carl Hanser Verlag, München, 2003.
25. Godec, D.,: *Utjecaj hibridnog kalupa na svojstva injekcijski prešanog plastomernog otpreska*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2005.
26. Levy, G.N., Schindel, R., Kruth, J.P.,: *Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives*, *CIRP Annals – Manufacturing Tehnologies*, 52(2003)2, 589-609.
27. 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.
28. 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.
29. Čevid I. *Razvoj statičkih miksera za milireaktore*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2019.
30. Lindsey, S., Hsu, H.C., Schreiman, I.C., *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4969.
31. Etchells III, A. W., Meyer, C. F., *Mixing in pipelines*, Wiley Interscience, *Handbook of industrial mixing*, USA, 2004. 391-447.
32. Ghanem, A., et al., *Static mixers: Mechanisms, applications and characterization methods – A review*, *Chemical Engineering Research and Design*, 92 (2014), 205-228.
33. Wong, K.V., Hernandez, A., "A Review of Additive Manufacturing," *ISRN Mechanical Engineering*, vol. 2012, Article ID 208760, 10 pages, 2012
34. Zalc, Jeffrey & Szalai, S., Muzzio, E. & J., F & Jaffer, S. (2002). *Characterization of Flow*

- and Mixing in an SMX Static Mixer. *AIChE Journal*. 48. 427 - 436.
35. Park, T., Sung, Y., Kim, T., Lee, I., Choi, G., & Kim, D. (2014). Effect of static mixer geometry on flow mixing and pressure drop in marine scrub applications, *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering*, 6(1), 27-38.
 36. Edward L.P., (2004). *Handbook of Industrial Mixing-Science and Practice*. Hoboken NJ: Wiley, J., & Sons. pp. 399 section 7-3.1.4.
 37. Rafiee, M. & B., Serafim & Fryer, J., Peter & Ingram, A. (2011). Study of laminar mixing in Kenics static mixer by using Positron Emission Particle Tracking (PEPT). *Procedia Food Science*. 1. 10.1016/j.profoo.2011.09.102. Bor, Thomas P., "The Static Mixer as a Chemical Reactor", *British Chemical Engineering*, Vol. 16, No. 7, 1971.
 38. [Westfall Variable Flow Static Mixer Enables Bitumen Pumping via Pipeline](#)". Marketwire. Pristup 4. prosinca 2012.
 39. [Markets & Applications](#)". Sulzer Chemtech. Archived from [the original](#) on 2012-06-30. Retrieved 2011-07-04.
 40. Armeniades, C.D., et al., [U.S. Patent 3,286,992](#) *Mixing Device* issued November 29, 1965
 41. Meijer, H. E. H., Singh, M. K., & Anderson, P. D. (2012). On the performance of static mixers : a quantitative comparison. *Progress in Polymer Science*, 37(10), 1333-1349.
 42. Singh, M.K., Anderson, P.D., Meijer, H.E.H., Understanding and optimizing the SMX static mixer. *Macromol Rapid Commun* 2009;30:362–76.
 43. Galaktionov, O.S., Anderson, P.D., Peters, G.W.M., Meijer H.E.H., Analysis and optimization of Kenics mixers. *Int Polym Process* 2003;18: 138–50.
 44. Vernekar, Madhavi & Lele, Smita. (2007). Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma sp. WR-1*. *Bioresource technology*.
 45. Xia, T., (2019). *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*.
 46. Moissa, F.L., Mittersteiner, M., Saugo, R., Floriani, T.C., de Jesus, P.C., Kinetic behavior of C.I. Reactive Blue 182 towards oxidation with H₂O₂/UV and H₂O₂/NaOH systems. *Molliq*(2017)
 47. Glaze W., Kang J., Chapin D.H., (1987), "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation".*Ozone:Science & engineering: The journal of the international ozone association*", 9:str. 335-352
 48. Shu, H.-Y., Huang, C.-R., Chang, M.-C.,: Decolorization of Mono-azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Process : A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23, *Chemosphere* , Vol. 29-12 (1994) 2597-2607

49. Arslan, I., Balcioglu, A. I., Tuhkanen, T.: Advanced Oxidation Oxidation of Synthetic Dyehouse Effluent by O₃, H₂O₂/ O₃ and H₂O₂ /UV Processes, Water Research ,Vol. 35/2 (2001), str. 567-572
50. 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.
51. Tarr, M.A., Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. in: Tarr, M.A., (Ed.), Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker Inc., New York, 2003, pp. 165-200.
52. https://support.formlabs.com/s/article/Form-2-2?language=en_US pristup 2. rujna 2019.
53. Hrvatska enciklopedija", Leksikografski zavod Miroslav Krleža, www.enciklopedija.hr, 2018.
54. <http://westfallstaticmixers.com/mixers/high-shear-static-mixers/inline-sequential-high-shear-plate-model-2850/#toggle-id-2-closed> pristup 4. rujna 2019.
55. <http://www.jls-europe.de/products/static-mixer/wafer-mixer.html> pristup(4. rujna 2019.
56. <http://westfallstaticmixers.com/mixers/low-headloss-products/low-headloss-flow-conditioner-model-3000/> pristup 4. rujna 2019.
57. <http://www.jls-europe.de/products/static-mixer/fin-type-static-mixer.html> pristup 4. rujna 2019.
58. <http://www.stamixco-usa.com/x-grid> pristup 12. rujna 2019.