Uklanjanje nitrata iz vode adsorpcijom

Milinković, Dragana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:625899

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Dragana Milinković

UKLANJANJE NITRATA IZ VODE ADSORPCIJOM

DIPLOMSKI RAD

Osijek, veljača, 2015.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenu kemiju i ekologiju
Katedra za kemiju i ekologiju
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija vode i goriva
Tema rada je prihvaćena na XI. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 25. rujna 2014..
Mentor: *doc.dr.sc. Mirna Habuda-Stanić*
Pomoć pri izradi: *Marija Nujić, mag. ing.*

UKLANJANJE NITRATA IZ VODE ADSORPCIJOM

Dragana Milinković, 2410/03

Sažetak: Visoka koncentracija nitrata u vodi, kako u površinskim tako i u podzemnim vodama, posljedica je geološkog sastava tla ili antropološkog djelovanja. Povećane koncentracije nitrata u vodi ozbiljan su problem za zdravlje ljudi uzrokujući rak probavnog sustava i druge anomalije. Koncentracije nitrata veće od 50 mg/l mogu dovesti do bolesti zvanom methemoglobinemija kod djece do šest mjeseci starosti hranjena dojenačkom formulom. Nadalje, prisutnost nitrata u vodonosnicima, može utjecati na eutrofikaciju što uključuje i rast algi te smanjenje otopljenog kisika. Prirodna i umjetna gnojiva koja se koriste u ishrani bilja, proizvodnja detergenata, nekontrolirani ispust otpadnih voda u okoliš te industrijski otpad, glavni su izvori nitrata u vodi. Nitrati su stabilni, dobro topivi ioni koji se teško uklanjaju konvencionalnim metodama kao što su koagulacija, flokuacija, mekšanje vapnom ili adsorpcija. Ionska izmjena pokazuje zadovoljavajuće rezultate te je iz toga razloga najčešće korištena metoda za uklanjanje nitrata. Ovim radom ispitana je mogućnost uklanjanja nitrata iz vode primjenom komercijalnih ionskih izmjenjivača: Duolite A7 i Relite A490. Ispitan je utjecaj početne koncentracije nitrata (10, 50 i 100 mg/l), kontaktnog vremena (15 min – 24 sata) i mase ionskog izmjenjivača (0,1 – 0,6 g).

Ključne riječi: koncentracija nitrata, voda za piće, uklanjanje nitrata, ionski izmjenjivači

Rad sadrži: 61 stranica
26 slika
8 tablica
- priloga
32 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1.	izv. prof. dr. sc. Lidija Jakobek	predsjednik
2.	doc. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić	član-mentor
3.	doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač	član
4.	izv. prof. dr. sc. Mirela Planinić	zamjena člana

Datum obrane: 27. veljače 2015.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of applied chemistry and ecology
Subdepartment of chemistry and ecology
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences
Scientific field: Food technology
Course title: Water and fuel technology
Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. XI. held on September 25, 2014.
Mentor: *Mirna Habuda-Stanić, PhD, assistant professor*
Technical assistance: *Marija Nujić, MSc*

NITRATE REMOVAL FROM WATER BY ADSORPTION

Dragana Milinković, 2410/03

Summary: High concentrations of nitrates in the water, both in surface and in groundwater, is a consequence of the geological composition of the soil or human activity. Increased concentrations of nitrate in drinking water is a serious hazard to human heath, causing abnormalities such as cancerous growths in human digestion system. Nitrate concentrations higher than 50 mg/l can lead to disease called methemoglobinemia in children under six months of age fed with infant formula. Furthermore, the presence of nitrate in aquifers can stimulate eutrophication, which compromise the growth of algae and depletion of dissolved oxygen. Natural and chemical fertilizers in crop production, detergent manufacturing, uncontrolled land discharge of municipal wastewater, and industrial wastes have been identified as the main sources of nitrate in water sources. Nitrate is a stable, highly soluble ion that is difficult to remove by conventional water treatment methods such as coagulation, flocculation, lime softening or surface adsorption processes. Ion exchange is the most widely employed procedures used for removing nitrate. In this research the possibility of removing nitrates from water was examined by using commercial ion exchangers: Duolite A7 and Relite A490, respectively. The influence of the initial concentration of nitrate (10, 50 and 100 mg/l), the contact time (15 min - 24 hours) and the mass of the ion exchanger (0,1 to 0,6 g) was also examined.

Key words: nitrate concentration, drinking water, nitrate removal, ion exchangers

Thesis contains:
61 pages
26 figures
8 tables
- supplements
32 references

Original in: Croatian

Defense committee:

1.	*Lidija Jakobek, PhD, associate prof.*	chair person
2.	*Mirna Habuda-Stanić, PhD, assistant prof.*	supervisor
3.	*Dajana Gašo-Sokač, PhD, assistant prof.*	member
4.	*Mirela Planinić, PhD, associate prof.*	stand-in

Defense date: February 27, 2015

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Mirni Habuda-Stanić kao i asistentici Mariji Nujić, mag. ing. na predloženoj temi, trudu, stučnoj pomoći i savjetima prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Od srca zahvaljujem svojim roditeljima na pruženoj potpori, razumijevanju i strpljenju tijekom studiranja.

Sadržaj

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. POJAVA NITRATA U VODI ZA PIĆE 4

2.2. NITRATI U PODZEMNIM VODAMA 5

2.3. UTJECAJ NITRATA IZ VODE NA ZDRAVLJE LJUDI 6

2.4. METODE UKLANJANJA NITRATA IZ VODE 8

2.4.1. Ionska izmjena 9
2.4.1.1 Podjela ionskih izmjenjivača 11
2.4.1.2 Rad ionskih izmjenjivača 14
2.4.1.3 Primjena ionskih izmjenjivača 16
2.4.2. Membranski procesi 18
2.4.3. Elektrodijaliza 21
2.4.4. Fitoremedijacija 22
2.4.5. Biološka denitrifikacija 23

3. EKSPERIMENTALNI DIO 25

3.1. ZADATAK 26

3.2. MATERIJALI I METODE 27

3.2.1. Karakteristike ionskog izmjenjivača DUOLITE A7 27
3.2.2. Karakteristike ionskog izmjenjivača RELITE A490 28
3.2.3. Određivanje učinkovitosti uklanjanja nitrata ionskim izmjenjivačima 30
3.2.4. Određivanje nitrata u vodi (HRN ISO 7890-1) 31

4. REZULTATI 33

4.1. UTJECAJ MASE IONSKOG IZMJENJIVAČA NA UKLANJANJE NITRATA IZ MODELNIH OTOPINA 34

4.1.1. Utjecaj mase ionskog izmjenjivača na uklanjanje nitrata iz modelne otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ 34
4.1.2. Utjecaj mase ionskog izmjenjivača na uklanjanje nitrata iz modelne otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ 38
4.1.3. Utjecaj mase ionskog izmjenjivača na uklanjanje nitrata iz modelne otopine početne koncentracije 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ 42

4.2. UTJECAJ VREMENA NA UČINAK UKLANJANJA NITRATA 46

5. RASPRAVA 47

5.1. UTJECAJ MASE IONSKIH IZMJENJIVAČA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA IZ VODENIH OTOPINA 48

5.2. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE NITRATA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA 49

5.3. UTJECAJ VREMENA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA 50

6. ZAKLJUČCI 51

7. LITERATURA 53

1. UVOD

Voda je neophodan element za održavanje biljnog, životinjskog i ljudskog života na Zemlji. Kvaliteta života izravno ovisi o kvaliteti vode. Ljudsko tijelo sadrži približno 40 l vode, a da bi se zadovoljile sve fiziološke potrebe ljudskog ogranizma dnevna potreba za vodom je 2 – 2,5 l. Voda predstavlja i jednu od najvažnijih industrijskih sirovina te jeftin izvor energije.

Razvoj industije i rast naselja iziskuju čistu i pitku vodu ali istovremeno dovode do prekomjernog onečišćenja vode koje postaje ograničavajući faktor rastu i razvoju gospodarstva pa rješavanje tog problema dobiva sve veći značaj. Mnoge tvari koje onečišćuju vode imaju dugoročne negativne učinke na kvalitetu vode što predstavlja opasnost i za ljudsko zdravlje. Zaštita vodnih resursa puno je jeftinija od njihove sanacije nakon onečišćenja.

Kao posljedica antropološkog djelovanja i geološkog sastava tla, kako u površinskim tako i u podzemnim vodama pojavljuju se povećane koncentracije nitrata. Nitrati, koji se upotrebljavaju kao izvor dušika za ishranu bilja, u koncentracijama većim od 50 mg/l mogu uzrokovati zdravstvene probleme kod odraslih i mogu biti letalne za djecu do 6 mjeseci starosti.

U ovom radu ispitat će se učinkovitost uklanjanja nitrata komercijalnim ionskim izmjenjivačima Duolite A7 i Relite A490. Ispitat će se utjecaj početne koncentracije nitrata (10, 50 i 100 mg/l), kontaktnog vremena (15 min – 24 sata) i mase ionskog izmjenjivača (0,1 – 0,6 g) na učinkovitost uklanjanja nitrata

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POJAVA NITRATA U VODI ZA PIĆE

U atmosferi dušik se u najvećem postotku nalazi u obliku elementarnog plina (N_2), nešto manje u obliku dušikovog oksida te u vrlo maloj količini u obliku amonijaka. Dušikov oksid oborinama dospijeva u vodne sustave. No, najveći dio dušikovih spojeva u vodi dolazi kao rezultat razgradnje organske tvari i ispiranjem poljoprivrednih zemljišta.

Dušik je jedan od najvažnijih i najčešće korištenih elemenata za ishranu bilja. Kao glavni izvor dušika biljke koriste nitrate (NO_3^-). Zbog malih količina dušika u tlu koje su nedovoljne za postizanje visokih prinosa, provodi se gnojidba tla s umjetnim i stajskim gnojivom. Zbog svoje pristupačne cijene i visokog sadržaja dušika, urea je gnojivo koje se sve češće koristi u poljoprivrednoj proizvodnji. Nakon primjene na tlu , urea se brzo razgrađuje do amonijaka jer je vrlo topiva u vodi. Amonijak može biti otrovan za ribe i druge vodne organizme. Veća količina amonijaka u vodi nepovoljna je pri dezinfekciji klorom zbog nastajanja kloramina koji je otrovniji od klora za neke ribe (Čolović, 2009.). Biološka oksidacija amonijevih iona (nitrifikacija) odvija se u dva stupnja: prvo do nitrita, a zatim u nitrate. Za proces nitrifikacije nužne u autotrofne aerobne bakterije. Neiskorišteni nitrati od strane bilja ispiru se oborinama u dublje slojeve tla i podzemnu vodu.

U prirodnim vodama dušikovi spojevi ukazuju na organsko zagađenje te na vrijeme kada je došlo do onečišćenja vode. Amonijak je pokazatelj svježeg onečišćenja, nitriti razmjerno bliskog a nitrati davnog zagađenja organskom tvari.

S obzirom da su nitrati bez okusa, boje i mirisa, voda se mora kemijski testirat kako bi se utvrdilo je li kontaminirana nitratima. Koncentracija nitrata u vodama uvelike ovisi o aktivnostima na poljoprivrednim površinama, intenzitetu oborina, navodnjavanju, uzgajanoj kulturi i dr. a svi navedeni faktori variraju tijekom godine. Najbolje vrijeme za određivanje količine nitrata u vodama je u doba navodnjavanja i jakih kiša jer je tada veća vjerojatnost istjecanja viška nitrata u podzemne vode.

Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (Narodne novine, 56/2013) vodu namijenjenu za ljudsku potrošnju definira kao svu vodu koja je u svojem izvornom stanju ili nakon obrade namijenjena za piće, kuhanje, pripremu hrane ili druge potrebe kućanstava, neovisno o njezinom porijeklu te neovisno o tome potječe li iz sustava javne vodoopskrbe, iz cisterni ili iz boca odnosno posuda za vodu, i svu vodu koja se rabi u industrijama za proizvodnju hrane u

svrhu proizvodnje, obrade, očuvanja ili stavljanja na tržište proizvoda ili tvari namijenjenih za ljudsku potrošnju.

Zdravstveno ispravnom vodom za ljudsku potrošnju smatra se voda koja:

- ne sadrži mikroorganizme, parazite i njihove razvojne oblike u broju koji predstavlja opasnost za zdravlje ljudi,
- ne sadrži štetne tvari u koncentracijama koje same ili zajedno s drugim tvarima predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi,
- ne prelazi maksimalne vrijednosti parametara zdravstvene ispravnosti vode, odnosno njihove maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) (Narodne novine, 56/2013).

Službeni laboratoriji za obavljanje analiza vode su laboratoriji Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo i Zavoda za javno zdravstvo županije, odnosno Grada Zagreba, koji moraju biti akreditirani prema normi HRN EN ISO/IEC 1702. Ministar nadležan za zdravlje donosi popis službenih laboratorija te se popis službenih laboratorija objavljuje u Narodnim novinama i na mrežnim stranicama ministarstva nadležnog za zdravlje.

Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (Narodne novine, 125/2013) maksimalna dopuštena koncentracija nitrata u vodi za piće je 50 mg NO_3^-/l dok maksimalna dopuštena koncentracija nitrita je 0,50 mg NO_2^-/l.

2.2. NITRATI U PODZEMNIM VODAMA

Podzemne vode nalaze se ispod zemljine površine tj. ispunjavaju šupljine zemljine kore. Nastaju prodorom vode kroz pješčano, šljunčano ili pukotinsko kameno tlo. Prolaskom kroz vodonosni sloj, voda prolazi kroz različite fizikalne, fizikalno-kemijske, kemijske i biokemijske procese. Od ukupne količine slatke vode oko 30% zauzimaju podzemne vode. One su izvor pitke vode za oko 2 milijarde ljudi širom svijeta, a globalna zastupljenost podzemne vode u proizvodnji hrane je 40% (Basu i sur., 2014.).

Nitratni ioni nemaju sposobnost vezanja na adsorpcijski kompleks tla te se zbog toga ispiru u dublje slojeve tla i podzemnu vodu. Što se više nitrata nanosi na tlo to se oni više nakupljaju u podzemnim vodama.

Preduvjet za kontrolu i upravljanje onečišćenjem nitratima je identificirati izvore nitrata. Najčešći izvori onečišćenja podzemnih voda nitratima su:

- poljoprivredna aktivnost odnosno upotreba umjetnih i stajskih gnojiva,
- istjecanje iz septičkih jama i neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi,
- ljudski i životinjski otpad te raspadanje biljnog i životinjskog materijala,
- atmosferska depozicija (Filipović i sur., 2013.).

Da bi se smanjilo i spriječilo onečišćenje voda uzrokovano ili izazvano nitratima poljoprivrednog podrijetla, donesena je Nitratna direktiva (Council Directive, 91/676/EEC). Nitratna direktiva propisuje najveću dopuštenu količinu unosa čistog dušika putem organskog gnojiva koja iznosi 170 kg N/ha godišnje, razdoblja u kojima nije prikladno odnosno zabranjeno primjenjivati određeno gnojivo, kapacitet i izradu spremnika za stajsko gnojivo i dr.

Uz podzemne vode zaštićeni su i izvorišta podzemnih voda. U blizini izvorišta zabranjeno je ispuštanje nepročišćenih otpadnih voda, skladištenje i odlaganje otpada, gradnja građevina koja mogu ugroziti kakvoću podzemne vode, formiranje groblja i proširenje postojećih, podzemna i površinska eksploatacija mineralnih sirovina i dr. (Pravilnik o uvjetima uz utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta, Narodne novine 153/2009).

2.3. UTJECAJ NITRATA IZ VODE NA ZDRAVLJE LJUDI

Nitratima se toksičnost uglavnom pripisuje zbog njihove lake redukcije u nitrite. Oralna mikroflora reducira oko 20% nitrata u nitrite koji zatim ulaze u želudac i tanko crijevo gdje bivaju apsorbirani. Nitrit u krvotoku uključen je u oksidaciju hemoglobina (Hb) u methemoglobin (MetHb). Oksidacijom Fe^{2+} u Fe^{3+} hemoglobin odnosno methemoglobin gubi sposobnost prijenosa kisika što rezultira smanjenom opskrbom kisika vitalnih organa u tijelu. Normalna koncentracija methemoglobina u krvi zdravog čovjeka je manja od 2%, dok je kod dojenčadi starosti manje od 3 mjeseca manja od 3%. Kada koncentracija methemoglobina u krvi dosegne višu vrijednost od 10% nastupa stanje zvano methemoglobinemija (WHO, 2011.).

Primarna toksičnost nitrata opisana je kao utjecaj samih nitrata uslijed visokog unosa u organizam. Pojavljuju se smetnje poput abdominalnih bolova, dijareja, povraćanje, hipertenzija, povećana smrtnost kod noorođenčadi, oštećenja centralnog živčanog sustava, spontani pobačaji, respiratorne infekcije i promjena imunološkog sustava. Kod sekundarne toksičnosti, nitrati bivaju reducirani u nitritni ion pomoću intestinalnih bakterija. Tercijarna toksičnost podrazumijeva reakciju između nitrita i skundarnih ili tercijarnih amina kiseloj sredini pri čemu nastaju N-nitrozo spojevi, od kojih su mnogi karcinogeni, mutageni i teratogeni (Samatya i sur., 2006.).

Najuočljiviji simptom trovanja nitratima, odnosno methemoglobinemije, je pojava plavo sive boje kože i sluznice, odnosno stanja zvanog cijanoza. Ostali simptomi su: glavobolja, anksioznost, neraspoloženost, umor, konfuzija, ubrzano disanje, vrtoglavica, lupanje i preskakanje srca. Uzorak krvi kod djece oboljelih od methemoglobinemije je čokoladno smeđe boje zbog manjka hemoglobina u krvi. Liječenje se provodi dozama metilenskog plavila i vitamina C, a kod dojenčadi transfuzijom krvi. Ukoliko se dijagnoza postavi na vrijeme, liječenje se relativno lako provodi bez posljedica na oboljelog, no bez odgovarajućeg tretmana methemoglobinemija može rezultirati oštećenjima unutarnih organa pa čak i smrću.

Methemoglobinemija osobito pogađa dojenčad hranjenu dojenačkom formulom zbog visokog unosa nitrata naspram tjelesne težine. U prvim mjesecima života, dojenčad ima nisku proizvodnju želučane kiseline što pogoduje razvoju bakterija koje reduciraju nitrate u nitrite. Također, gastrointestinalne infekcije značajno pridonose povećanju redukcije nitrata. Od šestog mjeseca života probavni sustav dojenčeta je potpuno razvijen, povećana razina kiseline u želucu uništava većinu bakterija koje reduciraju nitrate te se rizik od razvijanja methemoglobinemije smanjuje. Rizik za razvijanje methemoglobinemije imaju odrasli sa genetičkom predispozicijom, osobe sa povišenim pH želuca i trudnice.

Dugotrajno konzumiranje visokih koncentracija nitrata dovedeno je u vezu s razvojem karcinogenih oboljenja jer nitriti reagiraju sa sekundarnim ili tercijarnim aminima u kiseloj sredini pri čemu nastaju nitrozamini od kojih su mnogi karcinogeni. Postoje studije koje pokušavaju utvrditi vezu između nitrozamina i raka želuca, jednjaka i mjehura, no konačna povezanost nije dokazana zbog mnogih faktora koji također mogu utjecat na razvoj navedenih bolesti.

U laboratorijima se proučava utjecaj nitrata na rad nadbubrežne i štitne žlijezde kod životinja. Nitrat inhibira apsorpciju joda što dovodi do pojave gušavosti. No, ono što se događa u laboratorijima ne mora rezultirati kao štetni učinak na ljudsku populaciju pod normalnim okolnostima izlaganja.

Oko 20% unesenih nitrata potječe iz vode, dok 80% potječe iz hrane. Povrće i suhomesnati proizvodi su glavni izvori nitrata i nitrita u prehrani, dok se u manjoj količini nalaze u ribi i u mliječnim proizvodima. Udio nitrata u povrću uvelike ovisi o korištenju gnojiva pri uzgoju, uvijetima uzgoja i načinu obrade. U povrće sa visokim udjelom nitrata spadaju cikla, zelena salata, rotkvica, špinat, povrće uzgojeno u staklenicima i ukiseljeno povrće.

Kupanje i tuširanje u vodi sa povećanom koncentracijom nitrata ne predstavlja rizik za zdravlje.

2.4. METODE UKLANJANJA NITRATA IZ VODE

Nitrat je stabilan i visoko topiv ion s niskim potencijalom za taloženjem i adsorpcije. Ove osobine čine ga teško uklonjivim za konvencionalne tehnologije pročišćavanja vode. Metode za uklanjanje nitrata iz vode trebaju biti bezopasne, učinkovite i jednostavne tako da voda na kraju procesa udovoljava Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju.

Metode koje se koriste su:

- ionska izmjena,
- membranski procesi,
- elektrodijaliza,
- fitoremedijacija,
- biološka denitrifikacija.

2.4.1. Ionska izmjena

Ionska izmjena jedan je od najčešće korištenih postupaka za uklanjanje nitrata. Ovaj postupak je jednostavan za uporabu, dizajn i kontrolu, a također je troškovno isplativ za izravnu obradu podzemnih voda na izvoru.

Ionska izmjena podrazumijeva proces reverzibilne izmjene iona (vezanje iona) iz otopine na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja pa se ukupan broj iona ne mijenja niti u otopini niti u izmjenjivaču. Općenito, ionska izmjena iona u otopini (A) i iona (B) vezanih na netopljivu strukturu ionskog izmjenjivača (R) može se prikazati jednadžbom:

$$R\text{-}B\ (s) + A\ (l) \rightarrow R\text{-}A(s) + B(l)$$

Ciljevi primjene ionskih izmjenjivača:

1. dekarbonizacija vode,
2. mekšanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju,
3. mekšanja vode,
4. potpuna demineralizacije vode (Habuda-Stanić i sur., 2007.).

Ionski izmjenjivači su čvrste, u vodi netopive, porozne kuglice promjera oko 0,6 mm. Građeni su kao trodimenzionalni kosturi, odnosno rešetke, na kojima su trajno fiksirane aktivne grupe pozitivnog ili negativnog električnog naboja, a koje su neutralizirane protuionima. Protuioni su vezani elektrostatskim silama na aktivne grupe, labilni su i pokretljivi te se lako otpuštaju, a da se pri tome osnovna struktura rešetke ne mijenja.

Netopivost ionskog izmjenjivača u vodi posljedica je umreženosti kostura. U trodimenzionalnom polimeru poprečne veze onemogućavaju razdvajanje lanaca utjecajem polarne molekule vode. U dodiru s vodom, izmjenjivač nabubri zbog visoke koncentracije iona u porama koji se nastoje okružiti molekulama vode i zbog međusobnog elektrostatskog odbijanja aktivnih grupa. Što je umreženost manja to je bubrenje jače izraženo. Bubrenje i nastajanje pora odgovarajuće veličine na izmjenjivaču su osnovni uvjeti izmjene iona.

Kada ionski izmjenjivač dođe u doticaj s otopinom elektrolita, ioni će iz otopine penetrirati u zrno ionskog izmjenjivača do uspostave ravnotežnog stanja. Ta ravnoteža naziva se Donannova ravnoteža. Do izmjene iona između otopine elektrolita i ionskog izmjenjivača može doći samo ako su ioni istih naboja. To znači da se anioni izmjenjuju anionima, a kationi kationima.

U praktičnoj primjeni izmjenjivača vrlo je važna brzina kojom se uspostavlja ravnoteža ionske izmjene. Ako je brzina manja, otopina iona mora dulje biti u dodiru s izmjenjivačem. Na konačnu brzinu izmjene utječe brzina difuzije bilo u izmjenjivaču, bilo u otopini. Brzina difuzije povećava se primjenom izmjenjivača s niskim stupnjem umreženja, smanjenjem veličine zrna i povećanjem poroznosti izmjenjivača te povećanjem temperature.

Ionski izmjenjivač može imati:

- gel strukturu (pore pri bubrenju, veličina pora do 3 nm),
- makroporoznu strukturu (šire pore različitih dimenzija),
- izoporoznu strukturu (sve pore jednakih veličina),
- strukturu za vezanje strogo određene vrste iona.

Glavni parametri ionske izmjene su: kapacitet izmjene, korisni volumni kapacitet i specifično opterećenje.

Kapacitet je mjera sposobnosti izmjene iona koja označava količinu pokretnih iona koju određena količina izmjenjivača može izmjeniti, odnosno vezati. Kapacitet je najvažnije fizikalno-kemijsko svojstvo izmjenjivača i kvantitativna mjera za njegovu sposobnost izmjene. O njoj ovisi količina ionskog izmjenjivača koju treba primijeniti odnosno karakterizira pojedini tip izmjenjivača. Izražava u g CaO/g suhe tvari, a može se i teoretski izračunati.

Korisni volumni kapacitet u praksi predstavlja količinu pokretnih iona koju veže, izmijeni, ionski izmjenjivač do njihove pojave u izlaznoj vodi. Korisni volumni kapacitet nije konstantna vrijednost i varira ovisno o tipu izmjenjivača. Budući da se kod ionske izmjene ionska masa nikad ne iscrpljuje do kraja i da se ionske mase isporučuju, čuvaju i mjere uvijek u vlažnom stanju, korisni volumni kapacitet se izražava u kg CaO/m^3 izmjenjivača.

Efekt izmjene u znatnoj mjeri ovisi i o vremenu koje je minimalno potrebno da voda bude u kontaktu sa ionskom masom, te je važno odrediti volumen vode koji smije proći kroz jedinicu volumena izmjenjivača u jedinici vremena.

Za otkrivanje i određivanje koncentracije nitrata koriste se tehnike kao što su spektrofotometrija, elektrokemijske metode, fluorimetrija, masena spektrometrija, kapilarna elektroforeza, kromatografija te elektrokemijske tehnike. Schnetger i sur. (2014.) navode prednost korištenja metode redukcije na niskoj temperaturi sa vanadij(III)-kloridom (VCl_3) umjesto sa kadmijem zbog manje toksičnost od kadmija, jednostavnosti, manjih financijskih ulaganja te izuzetak pripreme kadmijevih stupaca, a za veću učinkovitost uklanjanja nitrata predlažu veću koncentraciju VCl_3. Camas-Anzueto i sur. (2014.) predstavili su Lophine (2,4,5-trifenilimidazol) imobiliziranog u polivinil kloridu (LI-PVC) za mjerenje i otkrivanje nitrata u vodi za piće. Mjerenjem koncentracije nitrata u vodi od 1 mg/l do 70 mg/l postigli su uspješne rezultate i vrijeme odaziva od 20ms koje pokazuje da je metoda brža od većine drugih poznatih mjernih metoda.

2.4.1.1 Podjela ionskih izmjenjivača

Podjela prema porijeklu

Ionski izmjenjivači prema načinu dobivanja dijele se na:

- anorganske (prirodni i umjetni aluminosilikati),
- organske (na bazi umjetnih masa).

Najčešći način dobivanja je polimerizacija na bazi stirena i divinil-benzena te na bazi meta-akrilne kiseline.

Stiren je meka plastična masa koja u polimerizaciji sa divinil-benzenom, uz dodatak katalizatora, stvara čvrstu netopivu umreženu strukturu u obliku čvrstih kuglica koje u doticaju s vodom bubre u svim smjerovima (nastaje struktura gela). Nakon polimerizacije u

srukturu se ugrađuju aktivne skupine. Ovi ionski izmjenjivači imaju vrlo dobra kemijska i mehanička svojstva i mogu raditi pri visokim temperaturama i kod visoke brzine.

Podjela prema vrsti iona vezanih na aktivne grupe

Ova podjela podrazumijeva podjelu ionskih izmjenjivača na kationske i anionske izmjenjivače.

Kationski izmjenjivači imaju kiselu funkcionalnu grupu (HSO_3, HCO_2).

Anionski izmjenjivači imaju lužnatu funkcionalnu grupu (NH_3OH).

Podjela prema stupnju disocijacije aktivnih grupa

Kationski izmjenjivači dijele se na jako kisele i slabo kisele dok se anionski dijele na jako lužnate i slabo lužnate izmjenjivače.

Jako kiseli kationski izmjenjivači sadrže disociranu sulfonsku skupinu (SO_3^-) koja ima izraziti ionski karakter i bez obzira na pH vrijednost lako ionizira soli mineralnih kiselina. Selektivnost je veća za ione s većom valencijom, a u slučaju više iona istih naboja veže ione veće mase. Najčešće se upotrebljavaju za mekšanje vode u Na^+ formi i kao prva faza demineralizacije u H^+ formi.

Kod ove ionske izmjene odstranjuju se svi kationi iz vode i to, zbog selektivnosti, ovim redoslijedom:

$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > H^+$$

Dobivena voda naziva se dekationirana i pH joj iznosi od 2,8 do 3,8.

Slabo kiseli kationski izmjenjivači dobiveni su polimerizacijom metaakrilne kiseline i divinilbenzena. Sadrže karboksilnu (COO^-) skupinu koja ionizira samo soli disocirane ugljične kiseline. Djeluje u području iznad pH 4,8 odnosno najbolje rezultate daje u neutralnom i alkalnom području.

Slabo kisela ionska izmjena upotrebljava se kod uklanjanja soli karbonatne tvrdoće iz vode (dekarbonizacija vode). Dekarbonizirana voda primjenjuje se u rashladne svrhe, kod proizvodnje piva i bezalkoholnih pića.

Jako kiseli i slabo kiseli kationski izmjenjivači kemijski su vrlo stabilni i otporni su na visoke temperature, a vijek trajanja im je preko 10 godina.

Jako lužnati anionski izmjenjivači imaju kvaterne amine. Postoje 2 tipa ovih izmjenjivača: TIP I (ima trimetilamonijevu skupinu $R\text{-}N^{+}(CH_3)_3$) i TIP II (ima dimetiamonijevu skupinu $R\text{-}N^{+}(CH_3)_2 \cdot CH_2\text{-}CH_2OH$). Jako lužnati anionski izmjenjivači se zbog svoje lužnatosti teško regeneriraju, a afinitet ovisi o valenciji i masi iona:

$$SO_4^{2-} > NO_3^{-} > Cl^{-} > HCO_3^{-} > HSiO_3^{-} > OH^{-}$$

Ovaj tip ionske izmjene primjenjuje se za uklanjanje nitrata iz vode.

Sabo lužnati anionski izmjenjivači posjeduju amine. Koriste se za ionsku izmjenu mineralnih kiselina HCl, H_2SO_4 i soli NH_4Cl, ali ne i za NaCl ili Na_2SO_4. Dijele se na:

- primarne ($NH(CH_3)_2^{+}$),
- sekundarne ($NH_2CH_3^{+}$),
- tercijarne (NH_3^{+}).

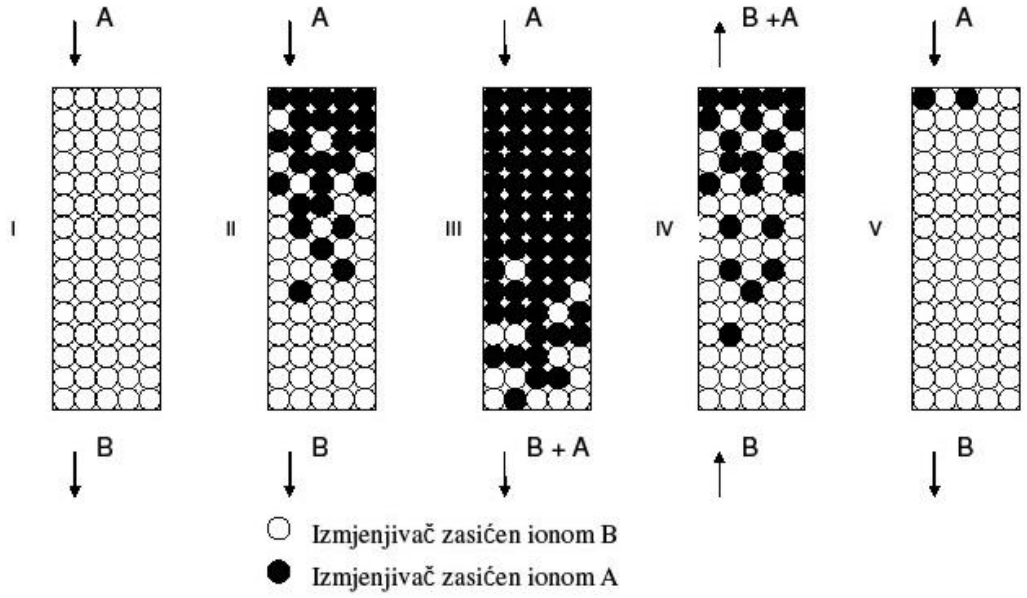
Jako lužnati i slabo lužnati anionski izmjenjivači su manjeg kapaciteta, a vijek trajanja im je do 5 godina.

Izmjenjivači bazirani na bio materijalu nude obnovljivu sirovinu niske cijene za proizvodnju kemikalija za pročišćavanje vode. Wang i sur. (2007.) pokazali su da je modificirani ostatak pšenice učinkovit nitratni adsorbens te njihova analiza adsorpcijske kinetike ukazuje na to da bi modificirani ostatak pšenice moglo biti od velike praktične vrijednosti za tehnološke primjene uklanjanja nitrata iz vodenih otopina. Öztürk i sur. (2004.) istražili su uklanjanje nitrata sepioliteom, mineralom koji ima tri vrste aktivnih površinskih centara: atome kisika, molekule vode i Si-OH skupine a koristi se kao prirodni filter u duhanskim lulama u Turskoj. Sepiolit pokazuje dobra apsorpcijska svojstva zbog strukture pora, velike površine i kapaciteta apsorpcije. Brzina apsorpcije pokazala se vrlo visokom naročito u ranim stadijima procesa. Pošto se radi o otpadnom materijalu metoda je

ekonomična. Keränen i sur. (2013.) upotrebom piljevine i kore običnog bora, kore smreke, kore breze i treseta postigli su kapacitet uklanjanja nitrata 24,2-30,1 mg/g $N\text{-}NO_3^-$.

2.4.1.2 Rad ionskih izmjenjivača

Ionska izmjena odvija se u koloni ispunjenoj ionskim izmjenjivačem. Nakon zasićenja aktivnih grupa izmjenjivača ionima iz otopine, provodi se regeneracija ionskog izmjenjivača otopinom sredstva za eluaciju vezanih iona sa izmjenjivača. Regeneracijom se izmjenjivač ponovo prevodi u početni ionski oblik.



Slika 1. Rad i regeneracija ionskog izmjenjivača u ionskoj formi B koji uklanja ion A (Mijatović, i Matošević, 2008.).

Rad i regeneracija izmjenjivača može se podijeliti u pet stupnjeva:

I početak procesa izmjene,

II sredina procesa izmjene,

III kraj procesa (proboj iona),

IV regeneracija,

V kraj regeneracije.

O učinkovitosti regeneracije ovisi kakvoća dobivene vode i i radno vrijeme filtra za ionsku izmjenu, stoga je najvažnija faza obrade vode ionskom izmjenom. Sredstvo za regeneraciju je otopina s visokom koncentracijom iona s kojim želimo zasititi ionski izmjenjivač i prevesti ga u njegovu aktivnu formu. Vrsta sredstva za regeneraciju ovisi o vrsti ionskog izmjenjivača.

Regeneracija se obavlja u tri faze:

1. rahljenje mase – provodi se u cilju rastresanja i pranja mase, te se smanjuje sabijenost izmjenjivača u filtru i omogućuje lakši prolaz vode kroz filtar odnosno smanji se pad tlaka u filtru. Ovaj proces traje 10 min,
2. sama regeneracija – provodi se propuštanjem sredstva za regeneraciju (kiseline, otopine soli ili lužine). Može biti istostrujna i protustrujna. Kod istostrujne regeneracije, rahljenje mase obavlja se protustrujno dok se ostale faze obavljaju istostrujno. Kod protustrujne sve faze provode se u smjeru u kojem je proveden proces izmjene, trajanje 30-45 min,
3. ispiranje mase – vrši se sa sirovom, omekšanom ili dekarboniziranom vodom u smjeru procesa izmjene. Potrebna je provjera je li ispiranje uspješno završeno i izmjenjivač spreman za daljni rad, oko 20 min.

Kao problem kod ionske izmjene Van Der Hoek i sur. (1987.) navode regeneraciju ionskog izmjenjivača zbog korištenja visoko koncentrirane otopine soli i zbrinjavanje otopine nakon regeneracije, koja sadrži visoku koncentraciju nitrat, sulfat i klorid iona. To može uzrokovati financijske i ekološke probleme.

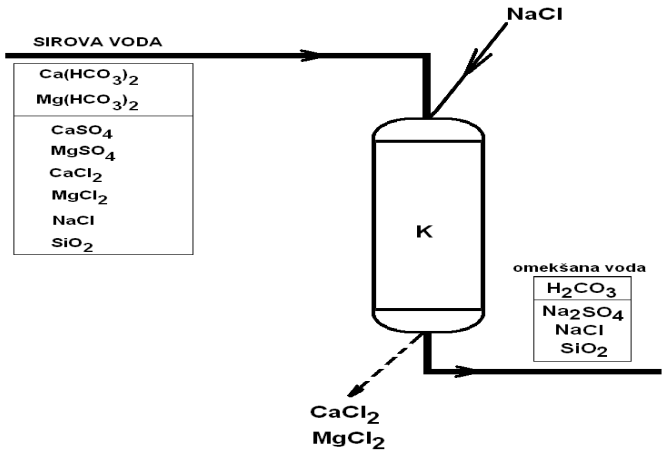
Tablica 1. Ionski izmjenjivači i otopine sredstava za regeneraciju (Habuda-Stanić i sur., 2007.).

Ionski izmjenjivač	Aktivna ionska forma	Sredstvo za regeneraciju
Slabo kiseli	H^+	2% HCl
Jako kiseli	H^+	7% HCl
Jako kiseli	Na^+	8-10% NaCl
Jako lužnati	OH^-	4% NaOH
Jako lužnati	Cl^-	8-10% NaCl
Slabo lužnati	OH^-	2-3% NaOH

Prema Maul i sur. (2014.) klorid (Cl^-) i natrij (Na^+) ioni su najčešće korištene aktivne ionske forme u anionskim i kationskim ionskim izmjenama jer se brzo izmjenjuju sa ionima koje treba ukloniti.

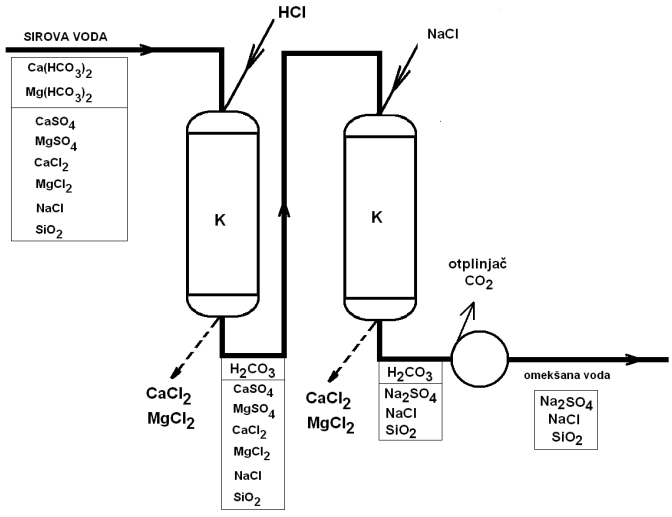
2.4.1.3 Primjena ionskih izmjenjivača

Ionska izmjena u jednom stupnju odvija se upotrebom jako kiselih kationskih izmjenjivača, a regeneracija se obavlja s natrij kloridom. To je direktno mekšanje vode odnosno uklanjanje kalcij i magnezij bikarbonata. Prednosti ove metode su jednostavno rukovanje, niski troškovi regeneracije i dr. Nedostaci su kontinuirano praćenje izlaznih koncentracija, skupo odlaganje sredstva za regeneraciju, potreba za uklanjanjem željeza prije početka procesa.



Slika 2. Shema ionske izmjene u jednom stupnju (Korać, 1985.)

Ionska izmjena u dva stupnja uključuje upotrebu slabo kiselih kationskih izmjenjivača, potom jako kiselih kationskih izmjenjivača. Postupak prikladan za vode s višom karbonatnom tvrdoćom. Smanjuje se ukupna količina soli za ekvivalentnu količinu uklonjenih bikarbonata. Tek prethodno dekarbonizirana voda se ionskom izmjenom dalje mekša, pri čemu se količina soli u vodi više ne smanjuje, već se samo nekarbonatna tvrdoća prevede u ekvivalentnu količinu topljivih neutralnih natrijevih soli. Osnovni cilj je uklanjanje kalcijeve i magnezijeve soli iz vode, koje stvaraju kamen kotlovac, latentan uzročnik opasnosti od eksplozije u kotlovnicama.

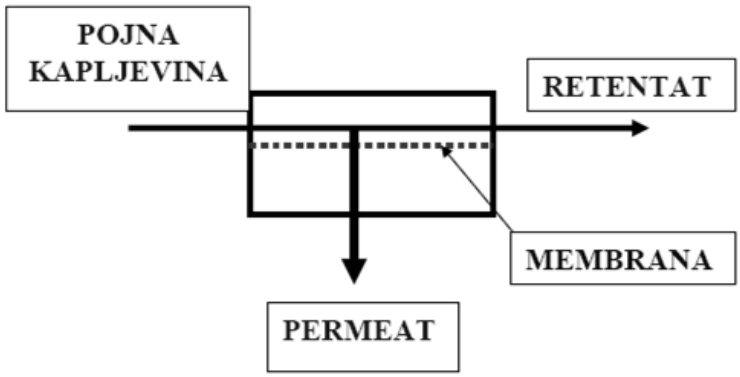


Slika 3. Shema ionske izmjene u dva stupnja (Korać, 1985).

2.4.2. Membranski procesi

Membranski procesi, kao metoda separacije, danas su najznačajnija tehnologija obrade vode. Najveća prednost je sposobnost uklanjanja čitavog niza štetnih sastojaka iz vode.

U membranskim procesima selektivna membrana primjenjuje se za odjeljivanje čestica do kojeg dolazi uslijed razlike u obliku, veličini ili kemijskoj strukturi. Polupropusna membrana odvaja sastojke otopine na permeat, dio koji je prošao kroz membranu, i koncentrat odn retentat, dio vode sa koncentriranim otopljenim tvarima. Jedan od glavnih nedostataka membranskih procesa je to što voda prije dolaska na membranu mora biti obrađena, iz vode treba ukloniti grube i koloidne disperzije te dio soli koji mogu stvarati naslage na membrani. Većinom, pokretačka sila membranske separacije je razlika tlaka koja se naziva transmembranski tlak.



Slika 4. Shematski prikaz dvofaznog sustava razdvojenog membranom (Čolović, 2009.)

Najčešća podjela membranskih procesa je prema veličini pora membrane i primijenjenom tlaku na membrani i to na: mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu.

Tablica 2. Usporedba procesa membranske filtracije.

Membranski proces	Veličina pora membrane (nm)	Raspon transmembranskog tlaka (bar)
Mikrofiltracija, MF	> 100	< 0,1
Ultrafiltracija, UF	5 – 100	1,0 – 5,0
Nanofiltracija, NF	0,5 – 5	5,0 – 10
Reverzna osmoza, RO	0,1 – 1	10 - 100

Mikrofiltracija

Mikrofiltracija je membranski proces najbliži konvencionalnoj gruboj filtraciji. Koristi se u mnogim industrijskim i laboratorijskim filtracijama gdje od otapala treba odvojit čestice veće od 0,1 µm. Najčešće se koristi za sterilizaciju, uklanjanje mikroorganizama iz vode i ostalih medija, te za bistrenje različitih vrsta pića. Membrane za mikrofiltraciju načinjene su od prirodnih i sintetskih polimera (polipropilen, esteri celuloze) kao i od anorganskih materijala (kombinacija nehrđajući čelik i silicij, grafit – grafit). U biotehnologiji najveću primjenu imaju keramičke membrane jer omogućavaju sterilizaciju i sanitaciju postrojenja vodenom parom. O primjeni membrane ovisi broj otvora po jedinici površinskog prostora i forma otvora (Lovrić, 2003.).

Ultrafiltracija

Ultrafiltracija je niskotlačni membranski proces separacije otopljenih tvari veće molekularne mase iz otopine primjenom vanjskog talka. Membrana ima velike pore stoga kroz nju prolaze otapala i soli a molekule relativne molekularne mase veće od 500 zadržavaju se na njoj. Materijali za izradu membrana su modificirani i sintetski polimeri s definiranom veličinom pora. U prehrambenoj industriji ultrafiltracija primjenjuje se kod različitih medija (sokovi, pivo, vino, mlijeko) za bistrenje i koncentriranje. U tehnologiji vode koristi se za

uklanjanje većih organskih molekula, željeza i koloida te za dezinfekciju jer uklanja sve viruse i bakterije.

Nanofiltracija

Pri nanofiltraciji nenabijene organske čestice zadržavaju se na membrani zbog većih dimenzija molekula, dok se električki nabijeni anorganski ioni većeg naboja zadržavaju zbog elektrostatskih interakcija između njih i membrane. Nanofiltracija koristi se za flitraciju voda s manjim koncentracijama soli a većim udjelom dvovalentnih iona, uklanjanje organskih tvari iz površinskih voda u cilju dobivanja vode za piće, djelomično mekšanje vode, te pri obradi otpadnih voda. Santafé-Moros i sur. (2005.) ispitali su četiri nanofiltracijske membrane i postigli efikasnost uklanjanja nitrata preko 90%.

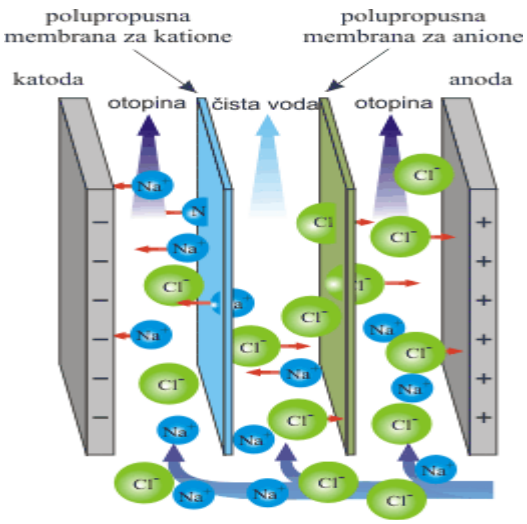
Reverzna osmoza

Osmoza je postupak difuzije u kojoj molekule vode prolaze kroz polupropusnu membranu iz područja niže koncentracije u područje više koncentracije otopljene tvari sve do izjednačenja koncentracija s obje stane membrane. Polupropusna membrana omogućava prolaz vode, ali ne i iona ili većih molekula. Uslijed prolaska vode kroz polupropusnu membranu povećava se tlak vode na strani veće koncentracije otopljene tvari. Osmotski tlak je propocionalan koncentraciji otopljene tvari. Ako se djeluje silom na smjer suprotan od djelovanja osmotskog tlaka dolazi do pojave reverzne osmoze. Kod postupka reverzne osmoze voda prolazi u obrnutom smjeru nego kod osmoze, time se povećava koncentracija otopljene tvari na strani veće koncentracije a na strani manje koncentracije otopljene tvari dolazi samo čista voda. Koriste se membrane u obliku višeslojnih folija koje omogućavaju prolaz samo molekulama vode. Reverzna osmoza primjenjuje se za desalinaciju morske i boćate vode, proizvodnju procesne vode za industriju, obradu otpadnih voda, te koncentriranja.

Tepuš i sur. (2009.) ispitali su razliku mehanizma neprolaska nitrata kroz membrane reverzne osmoze i nanofiltracije i ustvrdili da je prevladavajući mehanizam za odbacivanje nitrat iona kod membrane reverzne osmoze na osnovu veličine, a na osnovu veličine i hidrofobne interakcije je važan mehnizam za membrane nanofiltracije.

2.4.3. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza je elektrolitički proces kojim se iz vodenih otopina uklanjaju anioni i kationi primjenom električnog polja i ion-selektivnih membrana. Uređaji se sastoje od naizmjenično ugrađenih membrana anode i katode. Selektivne membrane, koje dozvoljavaju prolazak pozitivno nabijenih kationa, su negativno nabijene. Selektivne membrane, koje dozvoljavaju prolazak negativno nabijenih aniona, pozitivnog su naboja. Kation selektivna membrana načinjena je od polistirena isprepletenog sa divinilbenzenom, sastavljena je i tretirana solima sulfonske kiseline (RSO_2OH) da proizvodi reaktivne SO_3^- anionske grupe. Anion selektivna membrana istog polimera sadržava reaktivne amonijeve grupe kao što je NH_3^+. Glavna primjena elektrodijalize je pročišćavanje slane vode odn. pretvaranje slane vode u pitku vodu. Ovaj proces bit će manje ekonomičan pri visokim početnim koncentracijama soli jer vrijednost utrošene energije elektrodijalize linearno ovisi o početnoj koncentraciji soli stoga je proces ograničen na boćatu vodu, vodu sa manjom koncentracijom otopljene soli. Elektroliza primjenjuje se i u drugim procesima poput uklanjanja nitrata iz vode i minerala iz otopine glukoze, kod izolacije proteina iz krvne plazme te kod pretvorbe soli u slobodne kiselinu i/ili bazu. Ben Hamouda i sur. (2012.) navode da elektrodijaliza i reverzna osmoza imaju veću ekonomsku isplativost naspram drugih metoda, mogućnosti automatizacije, manje procesnih parametara kontrole i nemaju potrebu za naknadnom obradom vode nakon tretmana. No, korist tih procesa je ograničena jer su relativno skupi i samo zbrinjavanje koncentriranog nitratog otpada predstavljati problem za odlaganje.



Slika 5. Princip elektrodijalize slane vode

2.4.4. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija je ekološki prihvatljiva tehnologija koja koristi biljke za uklanjanje onečišćivača iz tla, vode i zraka. Osim biljaka u fitoremedijaciji sudjeluju i biljkama pridruženi mikrobi i gljive. Razvijeno je nekoliko različitih mehanizama fitoremedijacije, ovisno o vrsti i količini onečišćivača, mjestu kontaminacije i tipu biljke.

Kod fitostabilizacije, biljka korijenskim sustavom stabilizira anorganske onečišćivče i spriječava njihovo otjecanje. Fitofiltracija (rizofiltracija) je proces filtriranja vode kroz korijen pri čemu se organski i anorganski onečišćivači akumuliraju u korijenu biljke. Fitovolatizacija je proces vezanja štetnih tvari, organskog i anorganskog porijekla, iz tla u biljku te njihovo ispuštanje u atmosferu kroz lišće. Procesom fitoekstrakcije biljka akumulira anorganske onečišćivače i redistribuira ih u nadzemne dijelove. Fitotransformacijom, biljka kemijski izmjenjuje onečišćivač u netoksičnu tvar. Biljka, ovom metodom, najčešće metabolizira organske tvari, pesticide, eksplozive, otapala.

Biljka koja se koristi u fitoremedijaciji mora biti neinvazivna vrsta koju životinje ne vole jesti. Izabire se prema njenoj sposobnosti izdvajanja toksina iz okoliša, prilagođenosti na lokalne klimatske prilike, dubini do koje korijen prodire, brzini rasta, jednostavnosti sadnje i održavanja te sposobnosti da upije velike količine vode. Stabla efikasnije tretiraju zagađenja na dubljim tlima od zeljastih biljaka. Najpopularnije stablašice su vrbe i topole zbog velikog

kapaciteta za upijanje vode i brzog rasta nadzemnih dijelova. Fitoremedijacijske biljke koje uklanjaju nitrate: borovica (*Juniperus communis*), raž (*Secale cereale*), grahorice (*Vicia spp*), rogoz (*Typha L.*), vodena leća (*Lemna L.*), lopoč (*Nymphaea alba*).

Prednosti fitoremedijacije su: najmanje štetna metoda za okoliš, nizak utrošak energije i ukupan financijski trošak, jednostavno praćenje procesa, krajnja količina proizvedenog toksičnog otpada nakon tretiranja je puno manja dio količine toksičnog otpada dobivenog korištenjem drugih metoda.

Nedostaci su: sporost metode, način odlaganja toksične zelene mase, mogućnost ulaska toksina u hranidbeni lanac kod bioakumulacije, preživljavanje biljaka ovisi o stupnju onečišćenosti tretiranog tla i vode.

2.4.5. Biološka denitrifikacija

Biološka dentrifikacija je proces prevođenja nitrata u plinoviti dušik pomoću mikroorganizama. Proces se provodi pri aerobnim ili anoksičnim uvijetima (bez kisika ili pri niskim koncentracijama otopljenog kisika).

Pri biološkoj denitrifikaciji nitrat je oksidirajući sastojak (elektron akceptor) u otpadnoj vodi zbog čega mu je potreban elektron donor za prevođenje u plinoviti dušik. Kao izvori ugljika za redukciju nitrata mogu poslužiti različiti organski sastojci, čisti kemijski spojevi ili sastojci otpadne vode. Istovremeno s redukcijom nitrata odvija se i redukcija organskih sastojaka čime se znatno snižava kemijska potrošnja kisika (KPK) u otpadnoj vodi.

Potrebna koncentracija ugljika za provedbu biološke denitrifikacije, uz koncentraciju nitrata, ovisi i o: temperaturi (maksimalna brzina denitrifikacije postiže se na 35 °C), pH vrijednosti (najveća brzina denitrifikacije postiže se pri pH od 7 do 9), prisutnosti kisika, prisutnost hranjiva (fosfor i dušik), alkalitetu vodenog okoliša. Potrebna koncentracija ugljika može se izračunati iz koncentracije sastojaka kao izvora ugljika i koncentracije nitratnog dušika u otpadnoj vodi. No, iskustva pokazuju da je izračunata koncentracija ugljika znatno manja od potrebite koncentracije jer se ugljik troši i za proces denitrifikacije i za sintezu biomase mikroorganizama. Omjer ugljika prema nitratnom dušiku za potpuno prevođenje nitratnog u plinoviti dušik iznosi 4 – 10 : 9 (Mijatović i Matošević, 2008.).

Bakterije koje provode denitrifikaciju su: *Bacterium denitrificans*, *Bacterium fluorescens*, *Bacterium pyiocyaneum*, *Thyiobacillus denitrificans*.

Iako spor i vremenski dug proces, biološka denitrifikacija se smatra ekonomičnom i ekološki prihvatljivom metodom uklanjanja nitrata, posebno kod industrijskih otpadnih voda s visokim koncentracijama nitrata. Prema Pintar i sur. (2001.) glavni razlozi za manju primjenu biološke denitrifikacije kod pročišćavanja pitke vode je mogućnost bakterijske kontaminacije obrađene vode, prisutnost organskih ostataka u tretiranoj vodi, te povećana potreba za kloriranjem pročišćene vode.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zbog geološkog sastava tla ili antropološkog djelovanja dolazi do povećanja koncentracije nitrata u površinskim i podzemnim vodama. Povećane koncentracije nitrata u vodi za piće mogu uzrokovati razne anomalije, pa čak i rak probavnog sustava. Za djecu, hranjena dojenačkom formulom do šest mjeseci starosti, koncentracije nirata veće od 50 mg/l mogu biti letalne.

Cilj ovoga rada je ispitati mogućnost uklanjanja nitrata primjenom komercijalnih ionskih izmjenjivača: Duolite A7 i Relite A490. Učinkovitost uklanjanja nitrata ispitat će se pomoću modelnih otopina nitrata u demineraliziranoj vodi s početnim koncentracijama od 10, 50 i 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ u ovisnosti o masama ionskih izmjenjivača od 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 i 0,60 g i o vremenu od 15, 30, 60, 120, 240, 360 minuta i 24 sata pri konstantnoj temperaturi od 25 °C i brzini protresanja od 120 rpm.

Koncentracija nitrata odredit će se spektrofotometrijskom metodom.

Analize ispitivanih uzoraka izvršene su na standardnim metodama u laboratoriju za Tehnologiju vode i obrade otpadnih voda pri Prehrambeno – tehnološkom fakultetu u Osijeku.

3.2. MATERIJALI I METODE

3.2.1. Karakteristike ionskog izmjenjivača DUOLITE A7

Duolite A7 je slabo lužnata ionsko izmjenjivačka smola izrađena od umreženih fenol-formaldehid polikondenzata. Vrlo porozna struktura ove smole omogućava reverzibilnu adsorpciju velikih organskih molekula kao i uklanjanje kiselosti. Regenerira se brzo i efikasno s malo više od stehiometrijske količine lužine. Vrlo je otporan na fizičke promjene.

Duolite A7 korisiti se za: obezbojenje organskih otopina dobivenih iz fermentacijskih bujona, obezbojenje i smanjenje kiselosti u organskim otopinama (voćni sokovi), uklanjanje kiselina i aminokiselina, obezbojenje i pročišćavanje antibiotika, fiksacija enzima.

Tablica 3. Svojstva ionskog izmjenjivača Duolite A7 (The Dow Chemical Company)

Boja i oblik	Granule krem boje
Matriks	Umreženi fenol-formaldehid polikondenzati
Funkcionalna skupina	Sekundarni amin
Ukupni kapacitet izmjene	≥ 2.1 aq/l
Kapacitet zadržavanja vode	1.085 to 1.115
Specifična težina	610 g/l
Veličina čestica	≤ 2 mm
Prosječna veličina čestica	0.600 do 0.800 mm
Čestice veličine < 0.300 mm	max 3.0 %
Čestice veličine > 1.180 mm	max 5.0 %

Tablica 4. Preporučeni radni uvijeti za Duolite A7 (The Dow Chemical Company)

pH	0 do 6 (otkiseljenje) - 0 do 8 (dekoloracija)		
Maksimalna temperatura	40 °C		
Protok (otkiseljenje)	do 15 BV/h		
Protok (dekoloracija)	do 8 BV/h		
Sredstva za regeneraciju	NaOH	Na_2CO_3	NH_3
Količina (g/l)	40 do 80	65 do 110	20 do 40
Koncentracija	2 do 6	5 do 8	1 do 4
Minimalno vrijeme regeneracije	30 minuta		
Protok	2 to 8 BV/h		

3.2.2. Karakteristike ionskog izmjenjivača RELITE A490

Relite A490 je jako lužnata ionsko izmjenjivačka smola koja ima visoku selektivnost za nitrate. Porozna struktura Relite A490 omogućuje dobru kinetiku izmjene i otpornost prema fizikalnim, termičkim i osmotskim promjenama te prema organskim onečišćenjima.

Afinitet Relite A490 prema ionima je slijedeći:

$$NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$$

Nitrati su čvršće povezani s ionsko izmjenjivačkom smolom. Kao poslijedica toga, tijekom procesa nitrati istiskuju sulfate, kloride i bikarbonate van iz smole.

Tablica 5. Svojstva ionskog izmjenjivača Relite A490 (Mitsubishi Chemical Corporation)

Matriks	Porozan kopolimer DVB-stiren
Funkcionalna grupa	Kvarterna amonijeva grupa
Boja i oblik	Svijetko žućkaste neprozirne kuglice
Raspon veličine čestica	0.30 - 1.18 mm
Stvarna veličina	0.40 mm minimalno
Koeficijent sličnosti	1,6 maksimalno
Ionski oblik	Cl^-
Ukupni kapacitet izmjene	1.3 eq/l minimalno
Zadržavanje vode	38 - 44 %
Kemijska stabilnosti (pH)	0 – 14
pH djelovanja	1 – 12
Otpremna težina	690 g/l
Standardno pakiranje	25 l

Tablica 6. Preporučeni radni uvijeti za Relite A490 (Mitsubishi Chemical Corporation)

Brzina linearnog operativnog toka	5 - 50 m/h
Ekspanzija pri protustujnom ispiranju	50 - 80%
Sredstvo za regeneraciju	NaCl
Raspon količine sredstva za regeneraciju	100 - 200 g/l NaCl
Koncentracija sredstva za regeneraciju	10% NaCl
Sporo ispeni volumen	1.5 - 2.0 BV
Brzo isprani volumen	4 - 6 BV

3.2.3. Određivanje učinkovitosti uklanjanja nitrata ionskim izmjenjivačima

Učinkovitost uklanjanja nitrata ispitat će se pomoću modelnih otopina nitrata u demineraliziranoj vodi s početnim koncentracijama od 10, 50 i 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ u ovisnosti o masama ionskih izmjenjivača od 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 i 0,60 g i o vremenu od 15, 30, 60, 120, 240, 360 minuta i 24 sata pri konstantnoj temperaturi od 25 °C i brzini protresanja od 120 rpm. Početne koncentracije otopina nitrata dobivaju se iz standardne otopine nitrat iona.

Aparatura:

1. Analitička vaga,
2. Tresilica s regulatorom temperature,
3. Sustav za vakuum filtraciju (Sartorius),
4. Uobičajena laboratorijska oprema.

Reagensi:

1. Standardna otopina nitrat iona pripremljena je otapanjem 7,2180 ± 0,0010 g kalij nitrata, prethodno osušenog na 105 °C, u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1000 ml.

   1 ml sadrži 1 mg $N\text{-}NO_3$. Otopina je stabilna 2 mjeseca.

2. Otopine nitrata koncentracije 10, 50 i 100 mg/l pripremljene iz standardne otopine nitrat iona otapanjem 20, 100 i 200 ml standardne otopine nitrat iona u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 2000 ml. Čuvati do mjesec dana.

Postupak:

Odvagne se redom od 0,1000, 0,2000, 0,3000, 0,4000, 0,5000 i 0,6000 ± 0,0020 g ionskog izmjenjivača i stavi u Erlenmeyerove tikvice sa 100 ml otopine nitrata (10, 50 ili 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$). Tikvice se stave u tresilicu (rpm=120/min) na 15, 30, 60, 120, 240, 360 minuta i 24

sata. Nakon tresenja, sadržaj bočica se profiltrira (mikrofiltracija, 0,45µm) te se spektrofotometrijski određuju nitrati u uzorku.

3.2.4. Određivanje nitrata u vodi (HRN ISO 7890-1)

Reakcija nitrata s 2,6-dimetilfenolom uz prisutnost sumporne i fosforne kiseline i stvaranje 4-nitro-2,6-dimetilfenola. Reakcija se odvija u roku 5 minuta. Spektrofotometrijsko mjerenje apsorbancije na 324 nm.

Ovom metodom može se odrediti koncentracija nitrata kao N do 25 mg/l. Za veće koncentracije uzorak se mora razrijediti.

Aparatura:

1. Spektrofotometar,
2. Kivete za spektrofotometar,
3. Uobičajena laboratorijska oprema.

Reagensi:

1. Standardna otopina nitrat iona pripremljena otapanjem 7,2180 ± 0,0010 g kalij nitrata, osušenog na 105 °C, u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od 1000 ml.

   1 ml sadrži 1 mg $N\text{-}NO_3$. Otopina je stabilna 2 mjeseca.

2. Otopina 2,6-dimetilfenola: otopi se 1,2 g 2,6-dimetilfenola ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) u 1000 ml ledene octene kiseline (CH_3COOH) ρ = 1,05 g/ml.
3. Mix kiselina (smjesa kiselina): miješa se 500 ml sumporne kiseline (H_2SO_4) (ρ = 1,84 g/ml) s 500 ml ortofosforne kiseline (H_3PO_4) (ρ = 1,69 g/ml). Otopina je stabilna.

Postupak:

U odmjerne tikvice otpipetira se 15 ml mix kiseline, 2 ml uzorka (ili priređenog razrijeđenja), 2 ml otopine 2,6-dimetilfenola i dobro se promiješa (protrese). Nakon 30 minuta mjeri se apsorbancija na 324 nm u kivetama od 10 mm.

U slijepu probu stavljaju se svi reagensi, a umjesto uzoraka uzima se 2 ml destilirane vode.

Radukcija (R) nitrata u postocima računala se kao:

$$R = \frac{c_0 - c_r}{c_0} \cdot 100$$

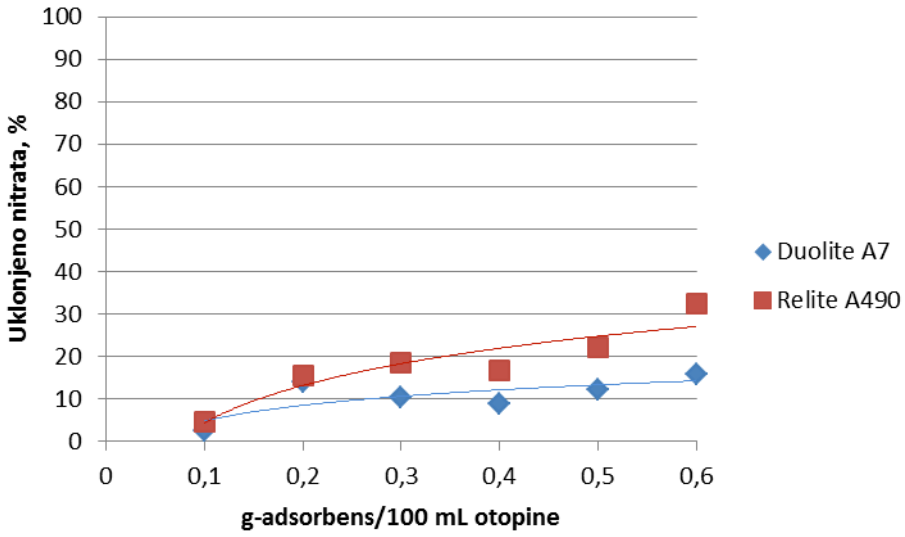
gdje je c_0 početna koncentracija $N\text{-}NO_3^-$ (mg/l), a c_r rezidualna koncentracija (mg/l).

4. REZULTATI

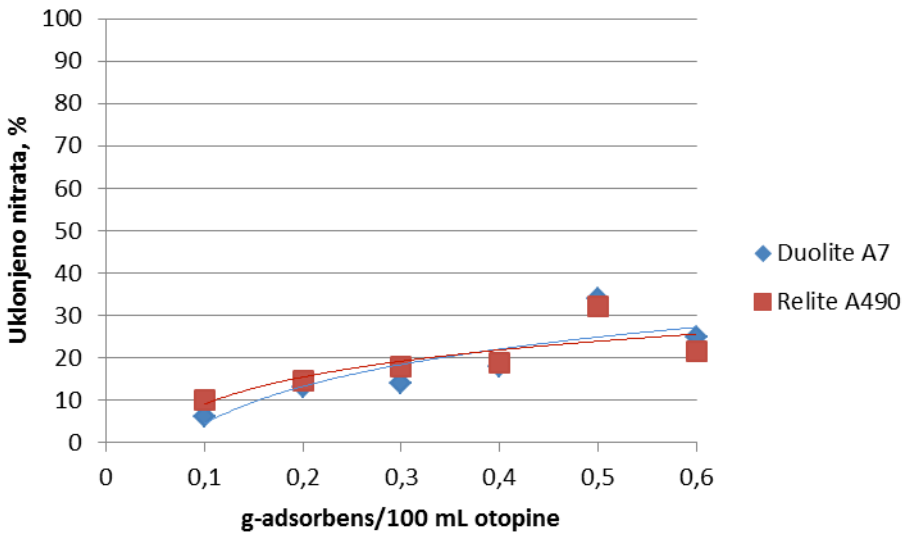
4.1. UTJECAJ MASE IONSKOG IZMJENJIVAČA NA UKLANJANJE NITRATA IZ MODELNIH OTOPINA

Učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina pomoću ionskih izmjenjivača Duolite A7 i Relite A490 ispitan je postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. Dobiveni rezultati prikazani su **slikama 7-27**.

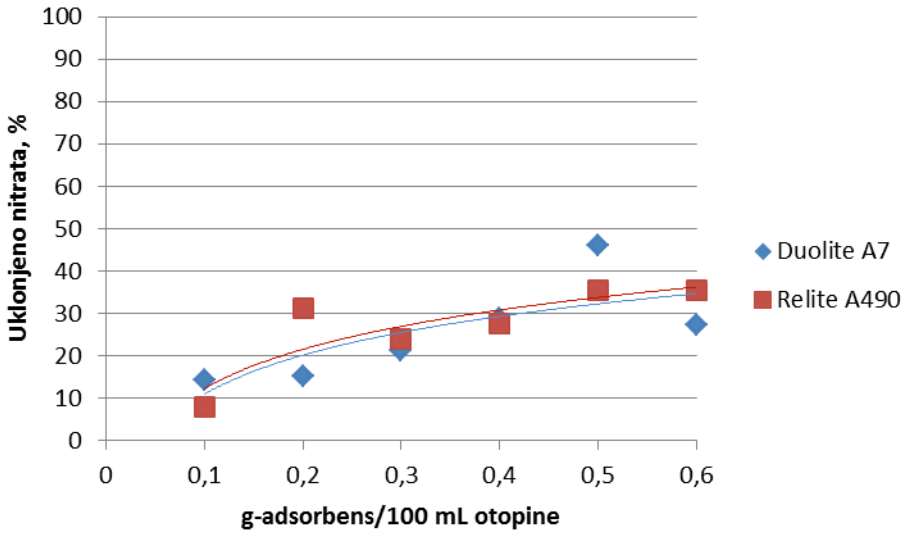
4.1.1. Utjecaj mase ionskog izmjenjivača na uklanjanje nitrata iz modelne otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$



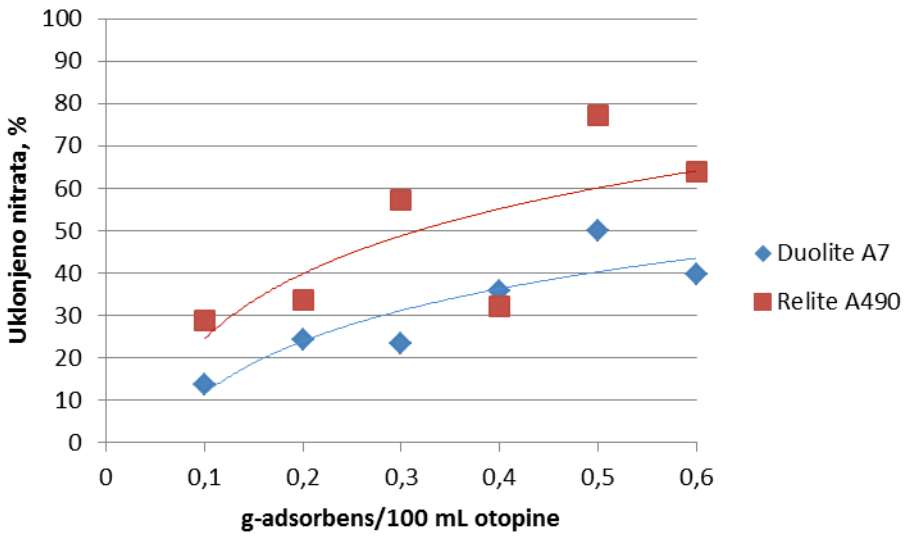
Slika 6. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 15 min



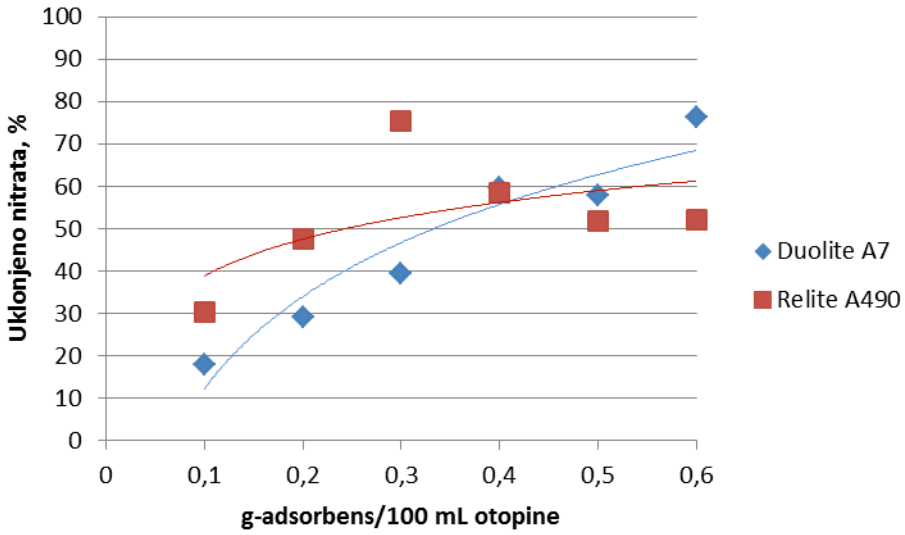
Slika 7. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 30 min



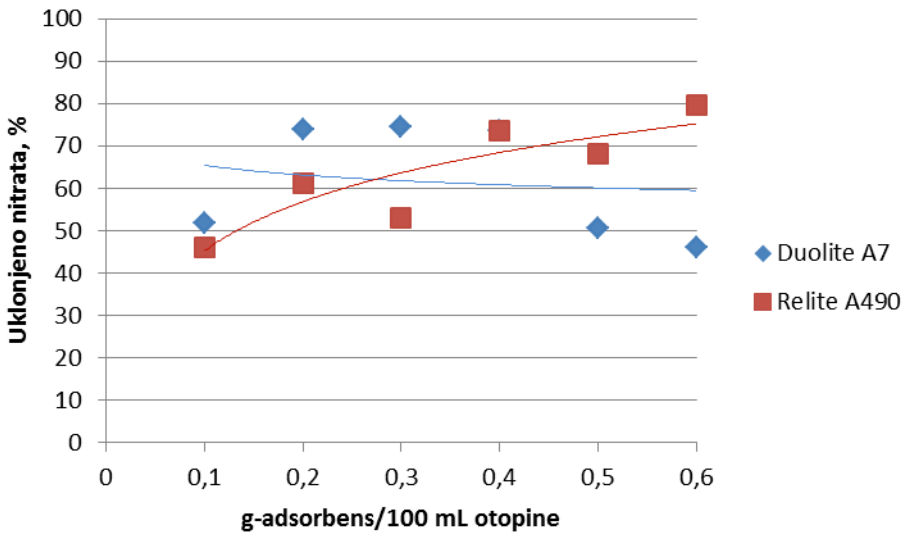
Slika 8. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 60 min



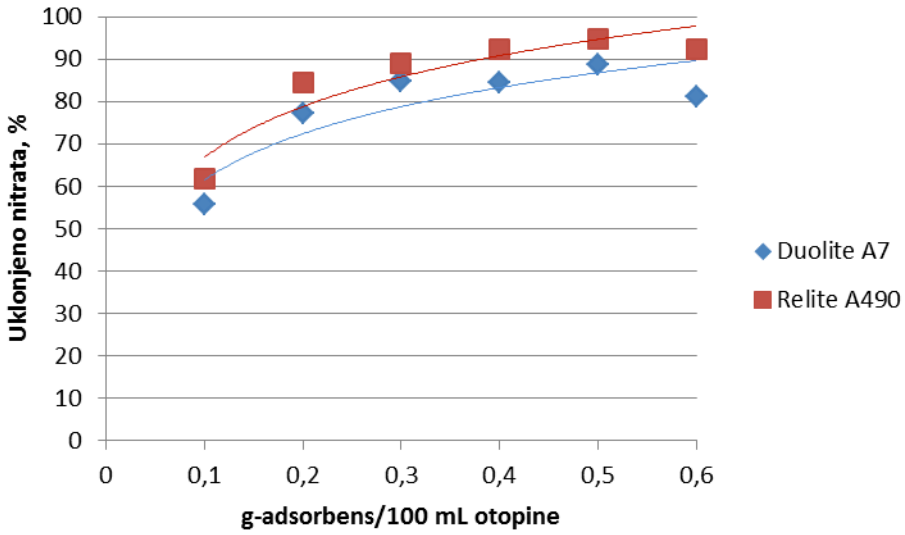
Slika 9. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 120 min



Slika 10. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 240 min

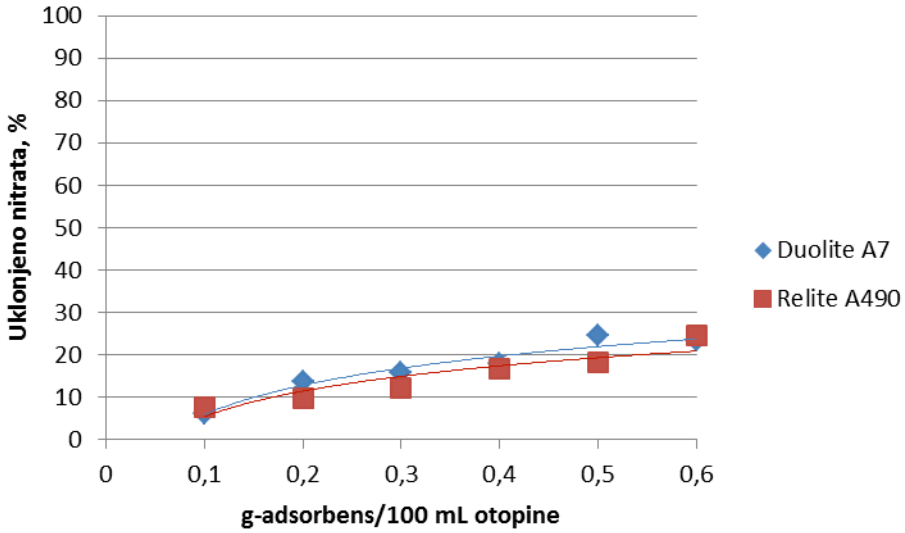


Slika 11. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 360 min

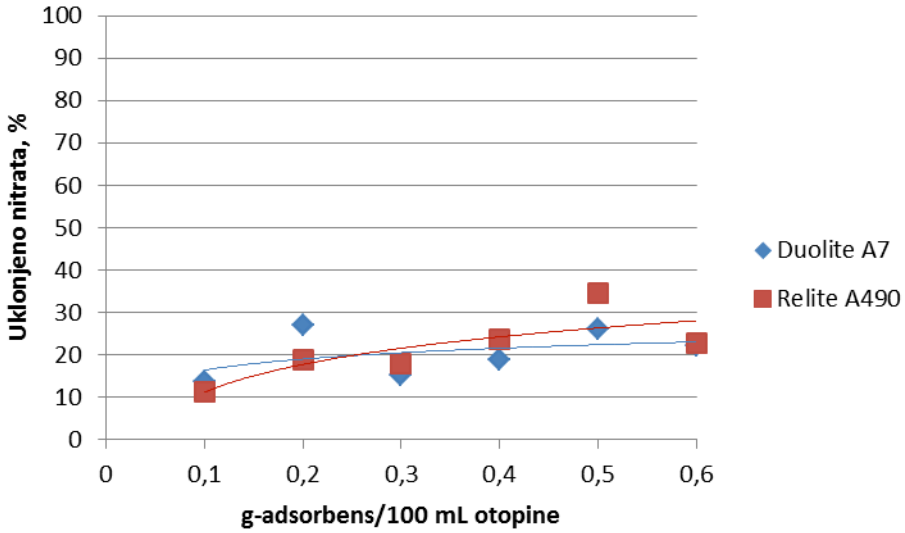


Slika 12. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 24 h

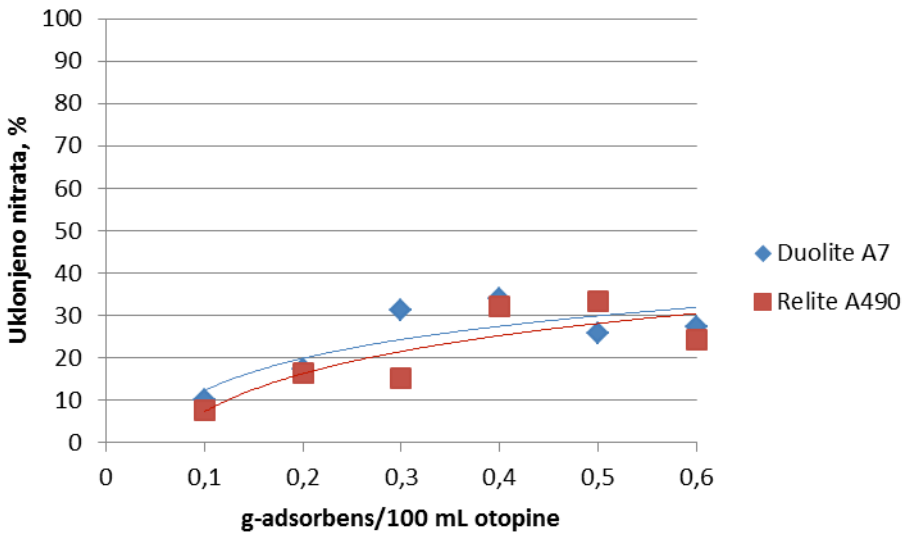
4.1.2. Utjecaj mase ionskog izmjenjivača na uklanjanje nitrata iz modelne otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$



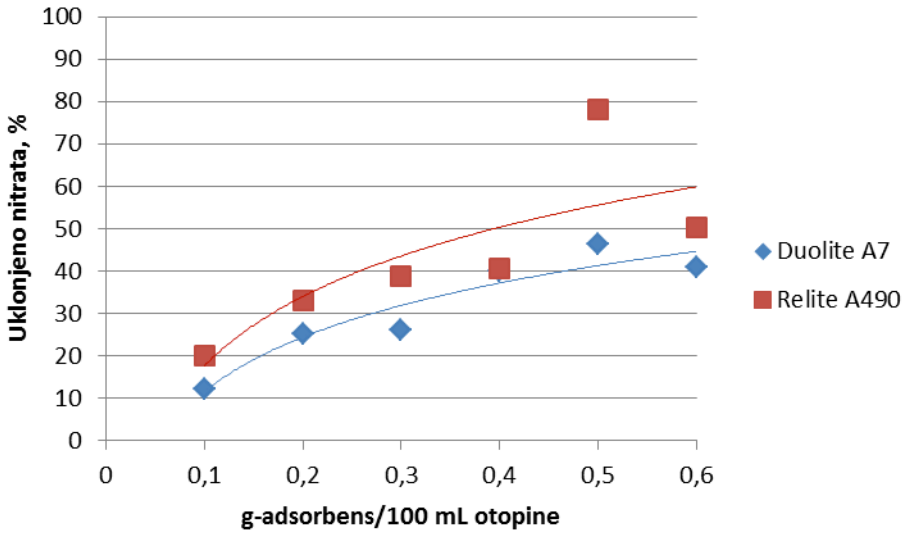
Slika 13. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 15 min



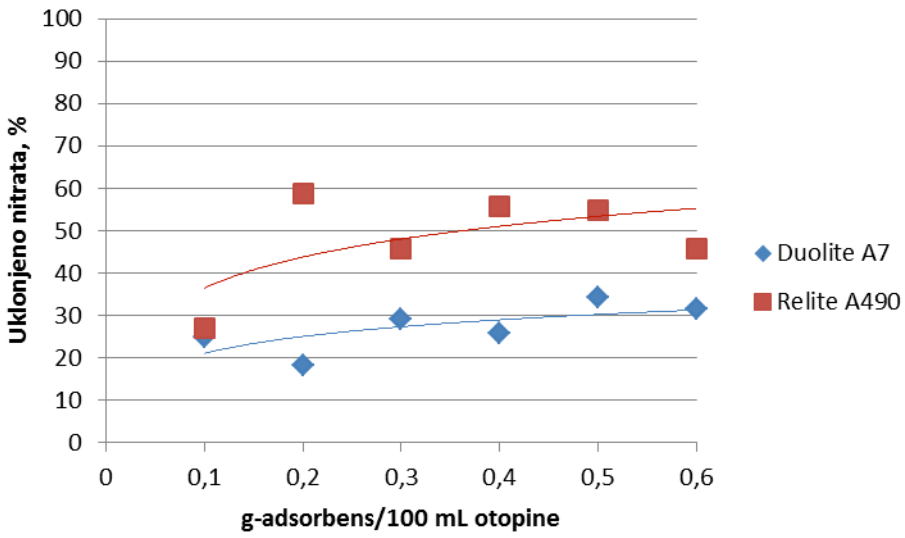
Slika 14. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 30 min



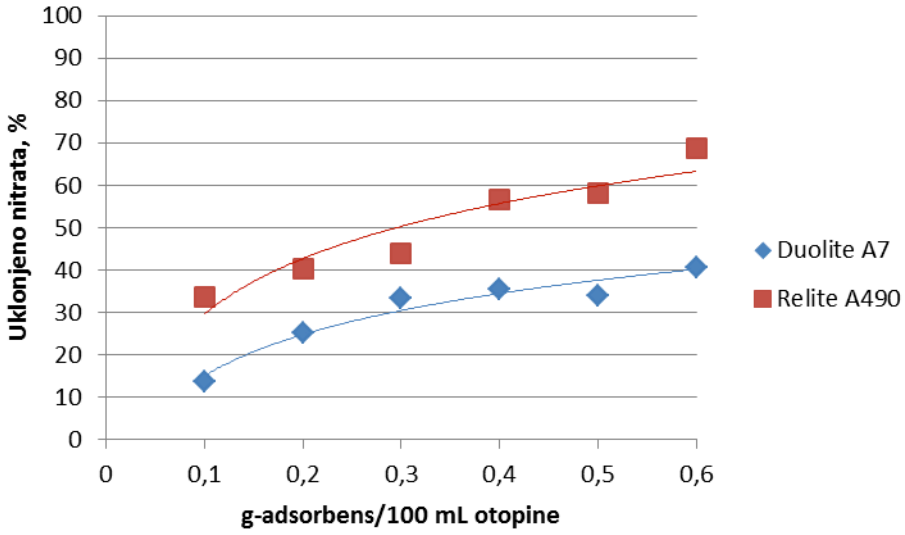
Slika 15. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 60 min



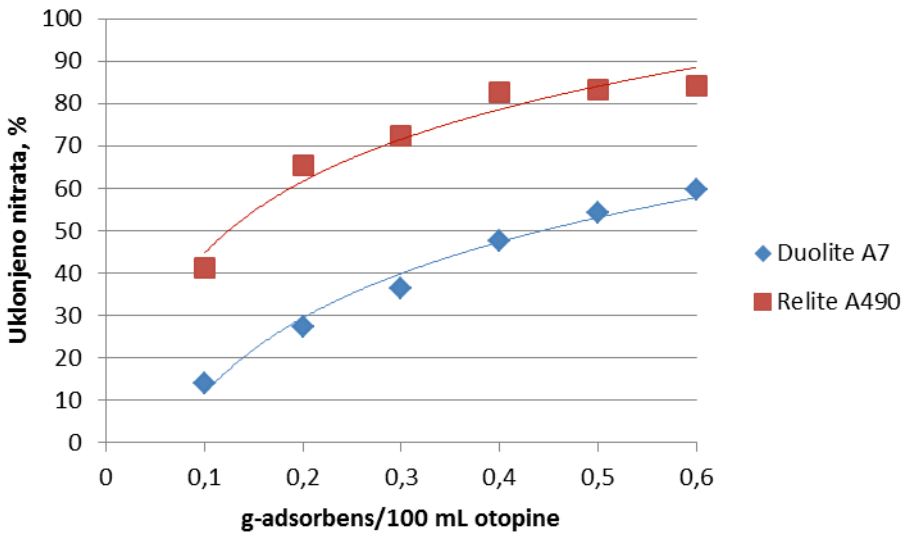
Slika 16. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 120 min



Slika 17. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 240 min

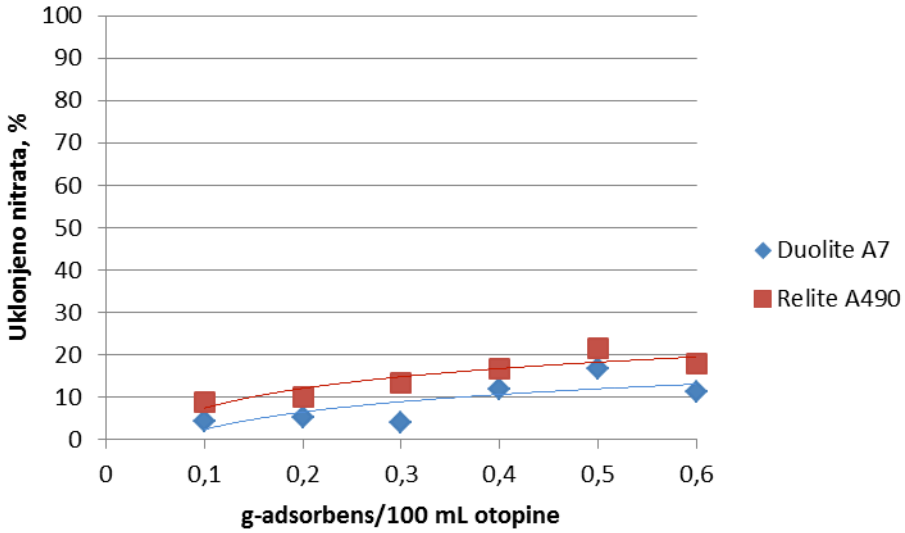


Slika 18. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 360 min

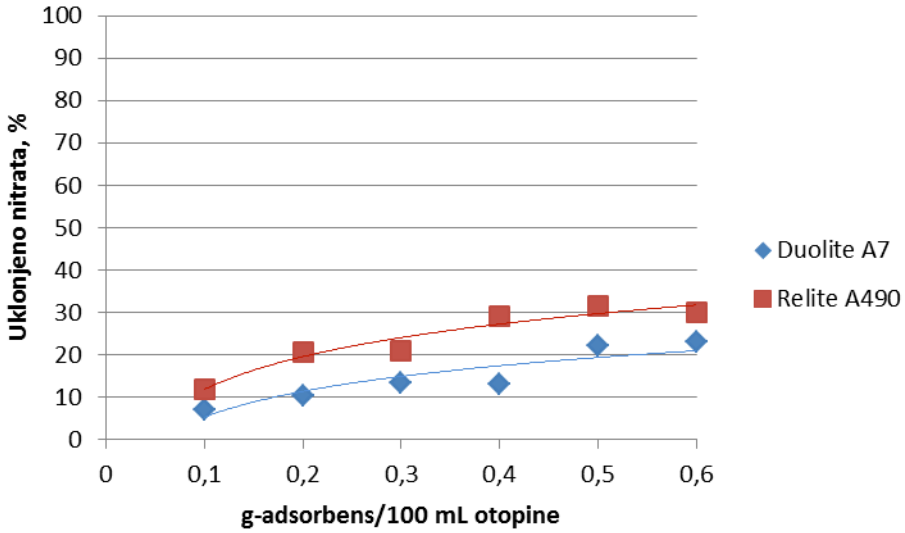


Slika 19. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 24 h

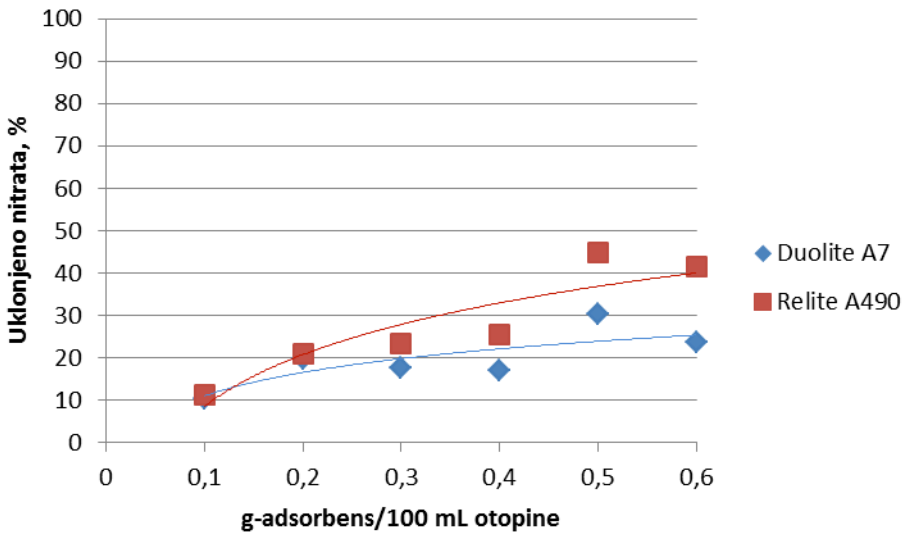
4.1.3. Utjecaj mase ionskog izmjenjivača na uklanjanje nitrata iz modelne otopine početne koncentracije 100 mg/l N-NO_3^-



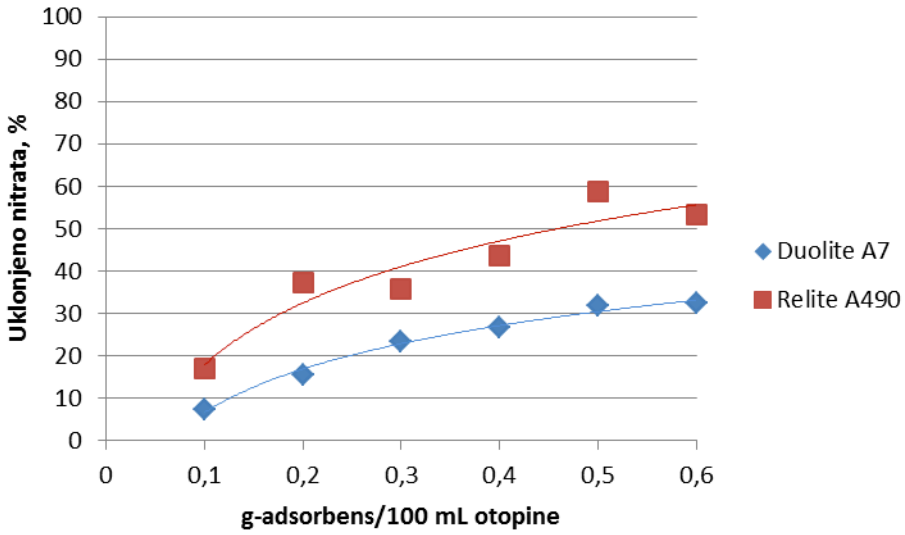
Slika 20. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 100 mg/l N-NO_3^- pri vremenu 15 min



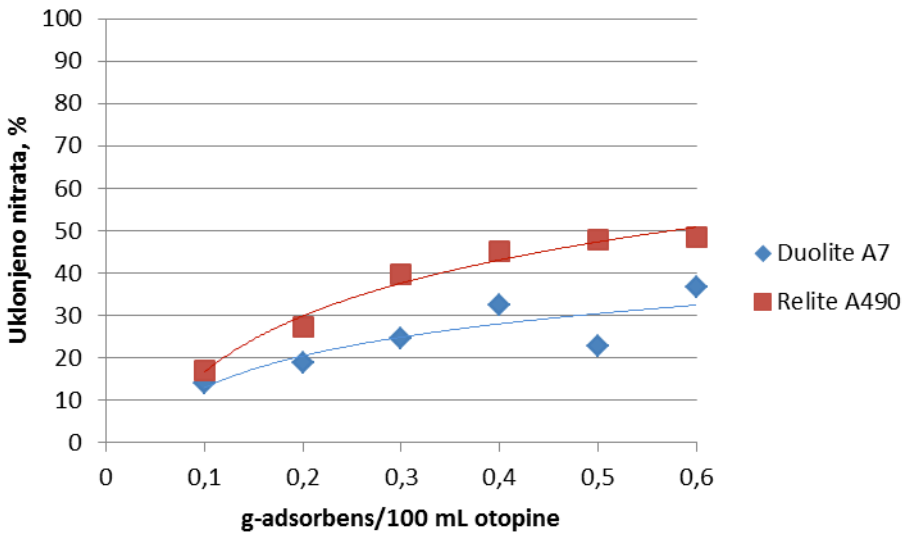
Slika 21. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 100 mg/l N-NO_3^- pri vremenu 30 min



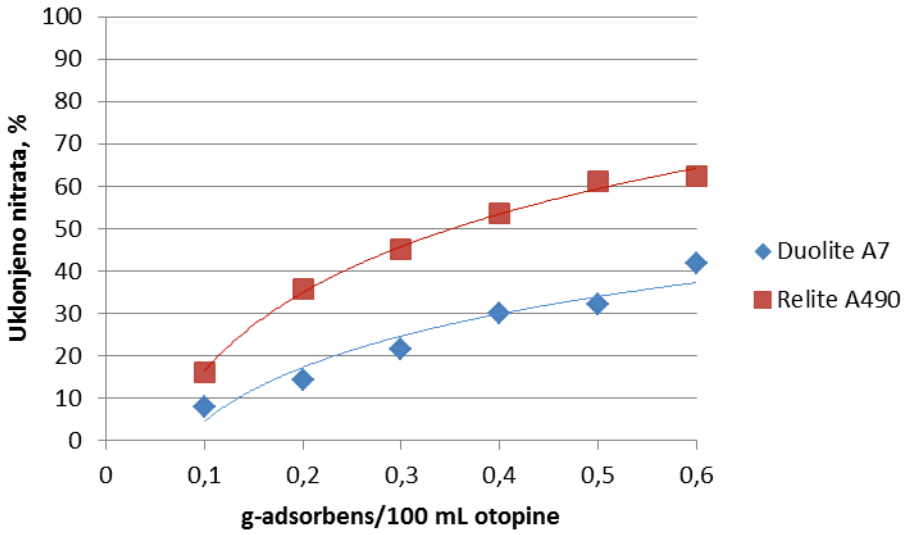
Slika 22. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 60 min



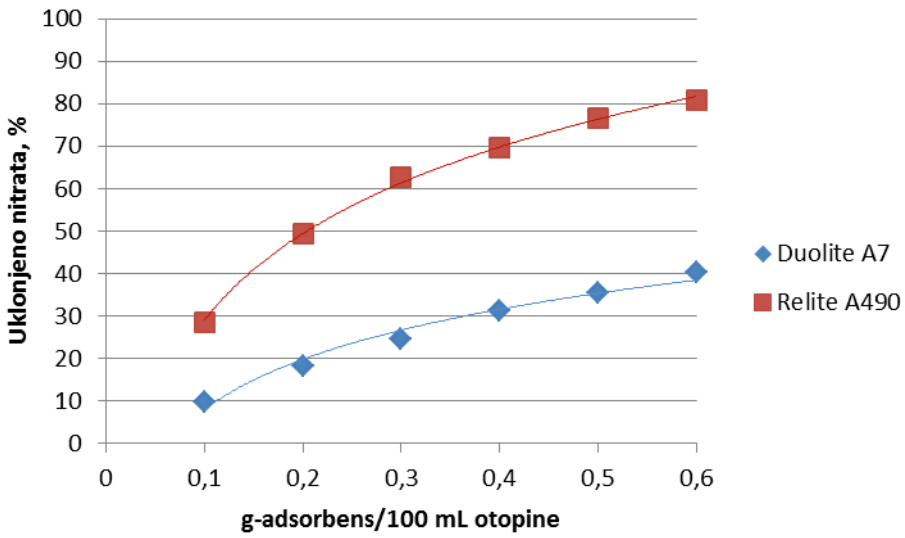
Slika 23. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 120 min



Slika 24. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 240 min



Slika 25. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 360 min



Slika 26. Utjecaj mase ionskog izmjenivača na učinkovitost uklanjanja nitrata iz vodene otopine početne koncentracije 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ pri vremenu 24 h

4.2. UTJECAJ VREMENA NA UČINAK UKLANJANJA NITRATA

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati utjecaja vremena adsorpcije na učinak uklanjanja nitrata iz modelnih otopina različitih početnih koncentracija na ionske mase Duolite A7 i Relite A490. Postupak uklanjanja nitrata opisan je u poglavlju 3.2.3.

Tablica 8. Učinkovitost uklanjanja nitrata iz modelnih otopina s Duolite A7 i Relite A490 ovisno o vremenu. Eksperimentalni uvjeti: m(adsorbens) = 0,1 g, V(uzorak) = 100 mL, pH = 5,4-5,7; rpm = 120/min, početna koncentracija 10, 50 i 100 mg/l N- NO_3^-

Početna koncentracija mg/l N-NO_3^-		10	50	100
	Vrijeme, min	Uklonjeno nitrata, %		
Duolite A7	15	2,387449	5,972475	4,27491
	30	6,164612	13,76266	7,128647
	60	14,39664	10,10509	10,406
	120	13,56658	12,16252	7,29443
	240	17,77927	24,84918	13,81125
	360	51,92494	13,78006	7,847151
Relite A490	15	4,433834	7,660348	8,699779
	30	9,948652	11,22422	11,77056
	60	8,023107	7,469118	11,12817
	120	28,65711	19,91446	17,0832
	240	30,35894	27,00373	16,93522
	360	45,93983	33,50446	16,03548

5. RASPRAVA

Kontinuirano povećanje poljoprivredne proizvodnje i povećana proizvodnja dovodi do povećanja koncentracije nitrata u površinskim i podzemnim vodama što može dovesti do eutrofikacije rijeka, a time i do smanjenja kvalitete vode koju pijemo. Povećane koncentracije nitrata u vodi za piće potencijalni su uzročnici brojnih zdravstvenih problema kod ljudi kao što su cijanoza i methemoglobinemija kod djece te rak probavnog sustava. Iz navedenih razloga, uklanjanje nitrata je od iznimne važnosti za zdravlje ljudi i okoliš.

5.1. UTJECAJ MASE IONSKIH IZMJENJIVAČA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA IZ VODENIH OTOPINA

Da bi se odredila optimalna masa ionskih izmjenivača za kvantitativno uklanjanje nitrata iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija, ispitivale su se mase od 0,1 – 0,6 g anionskih izmjenjivača Duolite A7 i Relite A490 (**Slike 6 -26**).

U većini slučaja, učinkovitost uklanjanja nitrata raste proporcionalno s masom, no najveći postotak uklanjanja uglavnom je uočen kod mase ionskog izmjenivača od 0,5 g što se može objasniti na način da je ravnotežna koncentracija postignuta kod te mase, nakon čega učinkovitost pada.

Najveći postotak nitrata (94,81%) uklonjen je pri masi ionskog izmjenjivača Relite A490 od 0,5 g i početne koncentracije nitrata od 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ (**Slika 12**), a najmanja učinkovitost uočena je kod Duolite A7 mase 0,1 g i vremenu od 15 minuta (**Slika 6**).

Kako je već navedeno, ionski izmjenjivač Duolite A7 najčešće se koristi u prehrambenoj industriji za smanjenje kiselosti u organskim otopinama (voćni sokovi), uklanjanje kiselina i aminokiselina, obezbojenje i pročišćavanje antibiotika, fiksacija enzima i sl., dakle, nije nitratno selektivan, no, ipak pokazuje zadovoljavajuće rezultate, osobito pri duljem kontaktnom vremenu i višim masama izmjenjivača. U pojedinim slučajevima, učinkovitost uklanjanja je približno ista kao i kod nitratno selektivnog ionskog izmjenjivača (**Slike 7 i 8**) te je kod nižih masa čak i viša. S 0,1 g Duolite A7 uklonjeno je oko 14,4% nitrata, dok kod iste mase Relite A490 je uklonjeno svega 8% nitrata nakon 60 minuta i početne koncentracije nitrata od 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ (**Slika 8**). Također, pri masi 0,3 g, početnoj koncentraciji nitrata 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ i vremenu od 360 min s Duolite A7 učinkovitost uklanjanja iznosi 74,4%, a

daljnjim povećanjem mase, učinkovitost opada (**Slika 11**), i slična tendencija uočena je kod Relite A490 i masi 0,3 g, ali nakon 240 min (**Slika 10**).

Zanimljivo je da je kod početne koncentracije nitrata od 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ (**Slike 13-19**), trend kod obje vrste izmjenjivača i svim vremenina gotovo isti. Ipak, najveća učinkovitost uklanjanja uočena je kod Relite A490 i najvišoj masi od 0,6 g pri čemu je uklonjeno 84,13% nitrata, za razliku od Duolite A7 gdje je uklonjeno 59,5% nitrata (**Slika 19**). Slično se može vidjeti i na **Slikama 20-26**, gdje je također najveća učinkovitost (80,78%) postignuta s Relite A490 mase 0,6 g iz otopine s početnom koncentracijom nitrata 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$, a tek 40% s Duolite A7 (**Slika 26**).

5.2. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE NITRATA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA

Kada se promatraju dobiveni rezultati obzirom na početnu koncentraciju nitrata, može se zaključiti da se najveći postoci uklanjanja postižu pri nižim početnim koncentracijama. Međutim, nakon 120 minuta kod Relite A490 mase 0,6 g, uočljivo je da se učinkovitost uklanjanja kretala između 50 i 64% (**Slike 9**, **16** i **23**) što nije prevelika razlika obzrom na početne kocentracije nitrata. Ipak, najveći postotak (76,98%) postignut je kod najniže početne koncentracije i to kod mase 0,5 g Relite A490 (**Slika 9**).

Pri najmanjoj početnoj koncentraciji nitrata u otopini najveći postotak uklonjenih nitrata i to kod Relite A490, pri kontaktnom vremenu od 24 sata mase ionskog izmjenjivača od 0,5 g, iznosi 94,80% a kod Duolite A7, pri kontaktnom vremenu od 24 sata mase ionskog izmjenjivača 0,5 g, iznosi 88,84% (**Slika 12**).

Kod koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ postotak uklonjenih nitrata raste s kontaktnim vremenom za oba ionska izmjenjivača bez većih razlika. Kod koncentracija 50 i 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ postotak uklonjenih nitrata raste s vremenom, ali različito za Duolite A7 i Relite A490. Dok za Duolite A7 postotak uklonjenih nitrata dostiže maksimum na 59,50% i pri 60, 120, 240 i 360 minuta raspon u postotku uklonjenih nitrata je 30-46%, kod Relite A490 postotak uklonjenih nitrata raste paralelno sa kontaktnim vremenom i maksimum dostiže na 84,13% (**Slike 15-18** i **Slike 22-25**).

Uobičajeno je da se utjecaj početne koncentracije nitrata ispituje u koloni. Tako su Keränen i sur. (2015) došli do zaključka da što je viša početna koncentracija nitrata, proboj iona je brži i ionska masa postaje zasićena. Kada je korištena niža koncentracija nitrata, nagib krivulje je blaži u usporedbi s višim koncentracijama. Kod visokih koncentracija nitrata, ionska izmjena je brža, a samim time se i masa brže zasiti. Slično su uočili i Xu i sur. kod sorpcije fosfata s modificiranim ostacima pšenice. Kapaciteti sorpcije za različite početne koncentracije (10, 30 i 50 mg N/l) bile 29,2, 37,5, 31,6 mg/g za $N\text{-}NO_3^-$.

5.3. UTJECAJ VREMENA NA UČINKOVITOST UKLANJANJA NITRATA

Utjecaj vremena ionske izmjene na učinak uklanjanja nitrata ispitan je na termostatskoj tresilici s 0,1 g ispitivanog ionskog izmjenjivača u 100 mL otopine. Ispitivanja su provedena pri konstantnoj temperaturi od 25 °C i pri početnoj pH vrijednosti 5,4-5,7. Kod oba ispitana ionska izmjenjivača, povećanjem vremena adsorpcije, povećava se i učinkovitost uklanjanja nitrata te je najveća nakon najduže provedene adsorpcije (360 min).

Za Duolite A7 najviše uklonjenih nitrata u vremenu od 15 minuta odvilo se pri koncentraciji 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ (**Slika 13**). Kod ostalih kontaktnih vremena najviše uklonjenih nitrata je kod koncentracije 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$.

Za Relite A490 najviše uklonjenih nitrata u vremenu od 60 minuta odvilo se pri koncentraciji 100 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ (**Slika 22**). Kod kontaktnih vremena od 30 i 120 minuta najviše uklonjenih nitrata je kod koncentracije 50 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ (**Slike 14** i **16**). Dok se kod ostalih kontaktnih vremena najviše nitrata uklonilo pri koncentraciji 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. U ovom radu ispitivane su mogućnosti uklanjanja nitrata primjenom ionskih izmjenjivača Duolite A7 i Relite A490. Ispitana je učinkovitost uklanjanja nitrata u ovisnosti o početnoj koncentraciji nitrata u otopini, masi ionskih izmjenjivača i vremenu.

2. Najveću učinkovitost uklanjanja nitrata iz vode pokazao je ionski izmjenjivač Relite A490 kod svih ispitivanih parametara.

3. Primjenom Relite A490 najveći postotak uklanjanja nitrata iz vode od 94,80% postignut je kod početne koncentracije otopine 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$, mase ionskog izmjenjivača od 0,5 g i kod vremena od 24 sata.

4. Ionski izmjenjivač Duolite A7 pokazao se učinkovit kod male početne koncentracije od 10 mg/l $N\text{-}NO_3^-$ i pri vremenu od 30 i 60 minuta.

7. LITERATURA

Basu S, Singh SK, Tewari PK, Batra VS, Balakrishnan M: Treatment of nitrate-rich water in a baffled membrane bioreactor (BMBR) employing waste derived materials. *Journal of Environmental Management* 146:16-21, 2014.

Ben Hamouda S, Touati K, Ben Amor M: Donnan dialysis as membrane process for nitrate removal from drinking water: Membrane structure effect. *Arabian Journal of Chemistry* 2012.

Camas-Anzueto JL, Aguilar-Castillejos AE, Castañón-González JH, Lujpán-Hidalgo MC, Hernández de León HR, Mota Grajales R: Fiber sensor based on Lophine sensitive layer for nitrate detection in drinking water. *Optics and Lasers in Engineering* 60:38–43, 2014.

Čolović U: Uklanjanje nitrata iz vode ultralitracijom u prisutnosti biopolimera i surfaktanata. *Diplomski rad*, Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek, 2009.

Direktiva Vijeća 91/676/EEZ, Nitratna direktiva.

Filipović V, Petošić D, Nakić Z, Bubalo M: Prisutnost nitrata u podzemnim vodama: izvori i procesi. Hrvatske vode, *Časopis za vodno gospodarstvo* 84: 119-128, 2013.

Habuda-Stanić M, Kalajdžić B, Nujić M: *Tehnologija vode i obrada otpadnih voda*. Interna skripta, Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek, 2007.

Habuda-Stanić M, Kalajdžić B, Nujić M: *Tehnologija vode i obrada otpadnih voda*. Upute za laboratorijske vježbe, Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek, 2014.

Hrvatski zavod za norme: HRN ISO 7890 – 1.

Keränen A, Leiviskä T, Gao BY, Hormi O, Tanskanen J: Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chemical Engineering Science* 98:59–68, 2013.

Keränen A, Leiviska T, Hormi O, Tanskanen J: Removal of nitrate by modified pine sawdust: Effects of temperature and co-existing anions. *Journal of Environmental Management* 147:46-54, 2015.

Korać V: Voda u mljekarskoj industriji. *Mljekarstvo, list za unapređenje mljekarstva* 8:169-172, Zagreb, 1963.

Korać V: *Tehnologija vode za potrebe industrije*. Udruženje za tehnologiju vode, Beograd, 1985.

Kraljić S: Nitrati u bunarima Međimurske županije i njihovo uklanjanje pomoću ionskih izmjenjivača. *Diplomski rad*, Prehrambeno – tehnološki fakultet, Osijek, 2009.

Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Hinus, Zagreb, 2003.

Maul GA, Kim Y, Amini A, Zhang Q, Boyer TH: Efficiency and life cycle environmental impacts of ion-exchange regeneration using sodium, potassium, chloride, and bicarbonate salts. *Chemical Engineering Journal* 254:198–209, 2014.

Mijatović I, Matošević M: *Tehnologija vode*. Interna skripta, Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.

Mitsubishi Chemical Corporation: Product description Relite A490, Resindion resins for water treatment.

Narodne novine 125/2013: Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju.

Narodne novine 56/2013: Zakon o vodi za ljudsku potrošnju.

Narodne novine 153/2009: Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta.

Öztürk N, Ennil Bektaş T: Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials* B112:155–162, 2004.

Pintar A, Batista J, Levec J: Catalytic denitrification: direct and indirect removal of nitrates from potable water. *Catalysis Today* 66:503–510, 2001.

Samatya S, Kabay N, Yüksel Ü, Arda M, Yüksel M: Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selecive ion exchange resin. *Reactive and Functional Polymers* 66:1206-1214, 2006.

Santafé-Moros A, Gozálvez-Zafrilla JM, Lora-Garcá J: Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions. *Desalination* 185:281–287, 2005.

Schnetger B, Lehners C: Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium(III)chloride as a reduction agent. *Marine Chemistry* 160:91–98, 2014.

Tepuš B, Simonič M, Petrinić I: Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes. *Journal of Hazardous Materials* 170:1210–1217, 2009.

The Dow Chemical Company: Product Data Sheet: Duolite A7.

Van Der Hoek JP, Klapwijik A: Nitrate removal from ground water. *Wat. Res*. 8:989-997, 1987.

Wang Y, Gao BY, Yue WW, Yue QY: Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids and Surfaces A* 308:1–5, 2007.

World Health Organisation: *Nitrate and nitrite in drinking water*, 2011.

Xu X, Gao B, Wang W, Yue Q, Wang Y, Ni S: Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: characteristics, kinetic and column studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 70:46-52, 2009.