

Primjena ionske izmjene u pripremi vode

Čaušević Pokas, Jasmina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:411920>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Jasmina Čaušević Pokas

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Jasmina Čaušević Pokas

PRIMJENA IONSKE IZMJENE U PRIPREMI VODE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj:

izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Damir Hršak – predsjednik

izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj – član

izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac – Grgurić – član

prof.dr.sc. Zoran Glavaš – zamjenski član

Sisak, rujan 2018.

Zahvaljujem se izv.prof.dr.sc. Aniti Štrkalj na pomoći tijekom izrade i pisanja završnog rada.

Posebno se zahvaljujem svom suprugu Goranu, cijeloj obitelji na razumijevanju, podršci i žrtvama koje su mi pružili tijekom studiranja. Najviše se zahvaljujem svom sinu Gabrielu i baki što su me naučili da nikad ne odustajem od snova.

Ovaj rad posvećujem upravo njima!

PRIMJENA IONSKE IZMJENE U PRIPREMI VODE

Sažetak

Voda je jedna od najvažnijih tvari u prirodi. Koristi se za ljudsku potrošnju, ali i za različite potrebe u industriji. Sukladno zahtjevima potrošača voda mora biti adekvatno pročišćena odnosno pripremljena. Za tu namjenu koriste se različite metode poput adsorpcije, membranske filtracije, reverzne osmoze i slično. Kao najefikasnija, najjednostavnija i ekonomski najisplativija metoda za pripremu vode pokazala se ionska izmjena. U ovom radu su kroz teorijski pregled obrađeni osnovni pojmovi vezani uz ionsku izmjenu. Prikazana je najosnovnija primjena ionskih izmjenjivača u tehnologiji vode, odnosno pri dekarbonizaciji, omekšavanju, demineralizaciji i denitrifikaciji vode. Osim toga, prikazani su osnovni načini regeneracije zasićenih ionskih izmjenjivača.

Ključne riječi: voda, ionska izmjena, dekarbonizacija, omekšavanje, demineralizacija, denitrifikacija

APPLICATION OF ION EXCHANGE IN WATER PREPARATIO

Abstract

Water is one of the most important substances in nature. It is used for human consumption, but also for different needs in the industry. In accordance with the requirements of consumers, the water must be adequately purified or prepared. For this purpose are used different methods such as adsorption, membrane filtration, reverse osmosis and the like. Ion exchange has proved to be the most efficient, simplest and economically most cost-effective method for water preparation. In this final thesis through the theoretical review basic terms related to ion exchange have been elaborated. The most basic application of ion exchangers in water technology, i.e. decarbonisation, softening, demineralisation and denitrification of water is shown. In addition, basic methods of regeneration of saturated ion exchangers are shown.

Keywords: water, ion exchange, decarbonisation, softening, demineralization, denitrification

SADRŽAJ

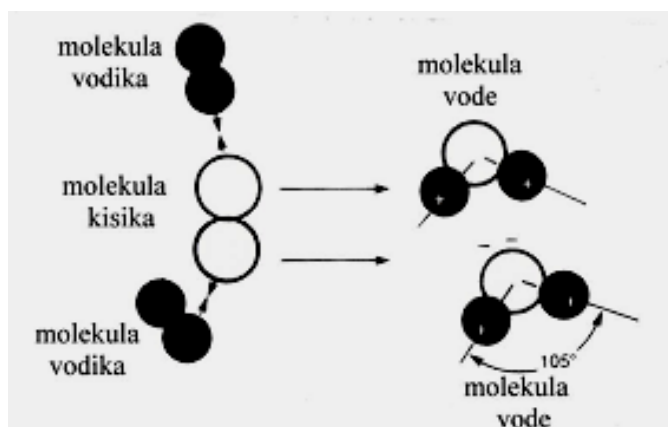
1. UVOD	1
2. OPĆENITO O VODI	2
3. IONSKA IZMJENA	6
3.1 Otkriće i razvoj ionskih izmjenjivača	6
3.2 Struktura ionskih izmjenjivača	7
3.3 Podjela ionskih izmjenjivača	9
3.4 Princip rada ionskih izmjenjivača	11
4. PRIMJENA IONSKIH IZMJENJIVAČA	13
4.1 Dekarbonizacija vode	13
4.2 Omekšavanje vode	15
4.3 Omekšavanje vode uz prethodnu derkarbonizaciju	16
4.4 Demineralizacija vode	17
4.5 Uklanjanje nitrata	18
4.6 Uklanjanje organskih tvari ionskom izmjenom	19
5. ZAKLJUČAK	20
6. LITERTURA	21
ŽIVOTOPIS	23

1. UVOD

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni izvor ograničenih količina i neravnomjerne prostorne i vremenske raspodjele. Svi oblici života i sve ljudske aktivnosti više ili manje vezane su uz vodu. Upravo iz ovih razloga i proizlazi važnost odnosa prema vodi glede gospodarskog razvoja i urbanizacije, s jedne strane, te porasta potrebe za vodom, ugrožavanja njenih izvora i vodenog okoliša, s druge strane. Stoga, voda može postati ograničavajući čimbenik razvoja, te prijetnja ljudskom zdravlju i održivosti prirodnih ekosustava, čemu se treba posvetiti dužna pozornost. Voda je kao sastavnica okoliša u središtu pozornosti održivog razvoja, jer njeni izvori i raspon usluga koje pruža, doprinose smanjenju onečišćenja, omogućavaju ekonomski rast i održivost okoliša. Ubrzani rast i razvoj gradova i naselja, te povećavanje stanovništva uvjetuju zagađenje čovjekove okoline, a pritom i zagađenje vode, što je jedan od najtežih oblika zagađenja. Ubrzanim i povećanim razvojem povećava se i potrošnja vode što uzrokuje i porast količina otpadnih voda. Kako bi se taj problem što lakše riješio razvile su se brojne metode pročišćavanja otpadnih voda. U prirodi postoje dovoljne količine vode za održavanje ljudske civilizacije, ali većina te vode ne zadovoljava svojom kvalitetom zahtjeve koje postavlja suvremeno društvo. U radu je opisana primjena ionskih izmjenjivača u pripremi vode. Procesom ionske izmjene dolazi do izmjene pokretnih iona u stehiometrijski ekvivalentnoj količini s odgovarajućim nabojem iona iz otopine. Ionska izmjena ima široku primjenu u pojedinim vrstama industrije jer je vođenje procesa jednostavno, a instalacija ionskog izmjenjivača u pogonu ne zahtijeva značajniju rekonstrukciju te se kombinacijom pojedinih vrsta ionskih izmjenjivača lako može postići željena kakvoća vode. Navedene su neke međusobne različitosti s obzirom na tip, vrstu naboja iona koje izmjenjuju, kolonu u kojoj se nalaze te pogodan način regeneracije.

2. OPĆENITO O VODI

Voda u prirodi se javlja u tri agregatna stanja - čvrsto, tekuće i plinovito. Voda je građena iz molekula kisika i vodika. Na lijevu i desnu stranu atoma kisika vezan je po jedan atom vodika pod kutom od 105° . Struktura odnosno građa molekule vode je asimetrična (slika 1). Voda je polarna dipolna molekula zbog velike razlike u elektronegativnosti vodika i kisika. Upravo zbog navedene dipolnosti između molekula vode stvaraju se vodikove veze koje uzrokuju asocijaciju molekula u krutom i tekućem stanju [1].



Slika 1. Spajanje vodika i kisika u molekulu vode [2]

Na temperaturi nižoj od 0°C molekule vode tvore tetraedarsku krutu strukturu. U tetraedarskoj strukturi nalaze se šupljine i upravo zbog toga led ima manju gustoću od tekuće vode, pa je voda najgušća pri temperaturi od 4°C . Zbog svoje polarnosti voda je izvrsno otapalo, pa u prirodi nikad nije sasvim kemijski čista.

Voda je pri standardnim uvjetima temperature i tlaka u tekućem agregatnom stanju. Čista voda je bez okusa i mirisa. Prirodna boja vode i leda je vrlo blaga, nježna nijansa plave, mehanički gledano bezbojna. Vodena para je nevidljiva kao plin.

Molekule vode imaju i kohezijska svojstva, odnosno molekule vode uspostavljaju vodikove veze. Kohezivnost uvjetuje veliku površinsku napetost vode, kapilarnost, visoku točku vrelišta, specifičnu toplinu i toplinu isparavanja. Voda se može dobiti izravnom sintezom iz vodika i kisika, a nastaje kao produkt u mnogim drugim kemijskim reakcijama. Može se rastaviti na vodik i kisik elektrolizom, uz dodatak jakoga elektrolita radi povećanja vodljivosti otopine (čista voda provodi električnu struju, ali je generalno vrlo

slab elektrolit. U čistoj vodi postoji ravnoteža autoionizacije vode, tj. autoprotoliza, u kojoj jedna molekula vode djeluje kao kiselina, a druga kao baza:



pa je voda amfoterna. Stoga ona kemijski reagira s oksidima metala i daje baze, a s oksidima nemetala kiseline. Važna je reakcija vode i hidroliza. Voda se ugrađuje u kristalnu rešetku mnogih soli, dajući hidratizirane soli. Čista voda je neutralna, odnosno pH vrijednost joj je 7 [3].

Zbog svoje polarnosti voda je izvrsno otapalo, pa u prirodi nikad nije sasvim kemijski čista. Prolaskom kroz zemlju ili doticajem sa zemljinom površinom otapa različite soli, ponajviše kalcijeve i magnezijeve.

Sadržaj kalcijevih i magnezijevih soli u vodi definira se kao tvrdoća vode. Prema sadržaju kalcijevih ili magnezijevih soli, voda može biti tvrđa ili mekša. Za izražavanje i uspoređivanje tvrdoća vode ustanovljeno je više različitih jedinica. Tvrdoća se često izražava odnosno mjeri u stupnjevima (njemački, francuski i engleski). U Hrvatskoj se najviše upotrebljava njemački stupanj (°nj), koji je definiran kao 1°nj = 10 mg CaO/L. Postoji nekoliko tipova tvrdoća, ovisno o sadržaju otopljenih soli u vodi kao što je to prikazano u tablici 1 [4].

Tablica 1. Tipovi tvrdoće [5]

TVRDOĆA °nj	KVALITETA VODE
0 – 5	Vrlo meka
5 – 10	Meka
10 – 15	Umjereno tvrda
15 – 25	Tvrda
Preko 25	Vrlo tvrda

Osnovna podjela tvrdoće vode može se prikazati na sljedeći način [5]:

- ✓ *Stalna ili nekarbonatna tvrdoća* (za vodu koja u sebi sadrži soli kalcija i magnezija u obliku sulfata ili nitrata),
- ✓ *Privremena ili karbonatna tvrdoća* (za vodu koja u sebi sadrži soli kalcija i magnezija u oblik bikarbonata),
- ✓ *Ukupna tvrdoća vode* (sumarno stalna i privremena tvrdoća.)

Omekšavanje vode ili mekšanje vode je postupak kojim se iz tvrde vode uklanjaju kalcijevi i magnezijevi ioni. Omekšavanje vode se uglavnom izvodi primjenom tri osnovna postupka:

- ✓ Zagrijavanjem vode,
- ✓ Kemijskim omekšavanjem vode dodavanjem kemikalija kao što su nitrati ili kaustična soda (stariji način),
- ✓ Primjenom neutralne ionske izmjene (moderniji način).

Omekšavanje vode zagrijavanjem je najjednostavniji postupak, međutim vrlo rijetko se koristi budući da zahtjeva veću potrošnju energije. Kemijsko taloženje se provodi uglavnom kod većih energetske sustava, dok se kod manjih energetske sustava i u industriji koriste ionski izmjenjivači.

Omekšavanje vode najčešće se provodi ionskim izmjenjivačima koji uklonjene ione zamjenjuju natrijevim ionima. Upravo nakon takve obrade voda se naziva omekšana voda.

Omekšavanje vode provodi se kod obrade vode za industrijsku upotrebu i u pripremi rashladne ili napojne vode.

Dekarbonizacija vode podrazumijeva djelomično omekšavanje vode, odnosno uklanjanje soli karbonatne tvrdoće $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ i $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$. Dekarbonizacija se može provesti toplinskom obradom vode, dodavanjem gašenog vapna u vrućem ili hladnom stanju, te kiselinom ili slabo kiselim ionskim izmjenjivačem, u cilju pripreme vode kod proizvodnje piva i bezalkolnih pića, te u pripremi napojnih ili rashladnih voda. Uklanjanje ukupne, odnosno karbonatne tvrdoće kemijskim putem podrazumijeva primjenu sljedećih taložnih sredstava, a to su: kalcijev hidroksid (gašeno vapno), natrijev karbonat (kalcinirana soda), natrijev hidroksid (kaustična soda), te fosfatne soli [6].

Osim otopljenih soli kalcija i magnezija u vodi mogu biti prisutni i nitrati i nitriti. Prisutnost nitrata u površinskim vodama posljedica je neumjerenog rasta biljnog i životinjskog svijeta i eutrofikacije. U procesu eutrofikacije vodenog sustava dolazi do intenzivnog rasta algi, smanjuje se količina kisika, postupno izumiru životinjske vrste te voda poprima tamnozelenu do smeđu boju [7]. Uzrok povećanoj koncentraciji nitrata i nitrita u površinskim i podzemnim vodama može biti i zbog povećane upotrebe umjetnih gnojiva i neprimjerenog odlaganja otpada te porasta industrijske proizvodnje. Povećane koncentracije nitrata uzrokuju mnoge poteškoće u ekološkom sustavu i smanjuju količinu kvalitete vode za piće. Studije su pokazale da visoka koncentracija nitrata u podzemnim vodama koje se koriste za piće može uzrokovati ozbiljne zdravstvene tegobe i bolesti. Redukcija nitrata u nitrite u želucu može uzrokovati methemoglobinemiju u novorođenčadi, a pri reakciji nitrita sa sekundarnim aminima i amidima mogu nastati karcinogeni nitrozamini i nitrozamidi [8].

Osim većeg broja anorganskih tvari koje može sadržavati, površinska i podzemna voda je medij u kojem se nalaze i organske tvari.

Pojam organskih tvari u vodi odnosi se na skupinu organskih kemijskih spojeva koji se nalaze u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. Isključivo su one razlog odnosno rezultat, u velikoj mjeri, raspadanja biljnog materijala (kopnene i vodene biljke) i različitih bioloških aktivnosti koje uključuju metabolitičke aktivnosti algi, prazivotinja (protozoa) i mikroorganizama kao i izlučevine riba i drugih vodenih organizama [9]. Prirodne organske tvari složene su smjesa organskih spojeva čije se molekule sastoje od alifatskih lanaca i aromatskih prstena na koje su vezane brojne funkcionalne skupine kao što su amidna, karboksilna, hidroksilna, ketonska kao i neke druge manje funkcionalne skupine [10]. Primjeri prirodnih organskih tvari su proteini, aminokiseline, polisaharidi, huminske i fulvinske kiseline. Proteini, aminokiseline i polisaharidi pripadaju nehuminskim tvarima, a, huminska i fulvinska kiselina huminskim tvarima koje čine približno polovicu otopljenog organskog ugljika u vodi [11].

Sadržaj i sastav prirodnih organskih tvari u podzemnim i površinskim vodama, a prema tome i njihova reaktivnost, vrlo je promjenjiv i ovisi o vrsti organske tvari, pH-vrijednosti, ionskoj jakosti, prisutnim kationima u vodi te o prisutnim fotolitičkim i mikrobiološkim postupcima razgradnje kao i o karakteristikama slivnog područja, godišnjim promjenama temperatura i padalinama, također ovisi o dugotrajnim klimatskim promjenama te o ljudskim i životinjskim aktivnostima [10].

Vrijednosti mjerenja svih organskih parametara najčešće su veća u ljetnim mjesecima, a opadaju zimi i u proljeće, iako to nije uvijek slučaj.

U Hrvatskoj je prema važećoj zakonskoj regulativi [12] definiran sadržaj nitrata i nitrita kao i organskih tvari u vodi za ljudsku potrošnju. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15), maksimalna dozvoljena koncentracija organskih tvari iznosi 0,10 mg/L, a nitrata 50 mg/L. Ova činjenica zahtjeva obradu vode u smislu uklanjanja dušikovih i organskih spojeva iz vode za ljudsku potrošnju.

Vodovodna voda koja je ujedno i najčešći oblik vode za ljudsku potrošnju koristi za različitu namjenu u industriji. Često je uvjet za dobar gotovi proizvod voda vrlo niske tvrdoće, odnosno meka voda. Tvrdna voda u industriji često stvara probleme u radu poput taloženja kamenca na stjenkama različitih agregata, cijevi, ventila i sl. Sve ovo su razlozi zbog kojih iz vode treba uklanjati kamenac, ali i dušikove i organske spojeve.

Postoji veliki broj metoda za uklanjanje navedenih spojeva, a kao najefikasnija, najjednostavnija, ali i najekonomičnija metoda upravo za uklanjanje navedenih tvari pokazala se metoda ionske izmjene.

3. IONSKA IZMJENA

3.1 Otkriće i razvoj ionskih izmjenjivača

Pod pojmom ionske izmjene podrazumijeva se reverzna izmjena iona između neke čvrste tvari i otopine. Proces ionske izmjene iona iz otopine provodi se tako da se ioni vežu na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja [8].

Prvi ionski izmjenjivači poznati su još od 1850. godine. Tada su to bili anorganski spojevi na bazi natrij-silikata. Neki od njih su dobiveni umjetno, a neki preradom pijeska, odnosno minerala zeolita [5]. Znanstvenici J. Thomas i H. Thompson otkrili su da prirodni zeoliti imaju svojstvo ionske izmjene. Oni su istraživali može li se amonijak koji je apsorbiran u zemlji isprati kišom. Istraživanja su provodili na zemlji koja je prethodno bila natopljena amonijevim sulfatom. Filtrat koji su dobili sadržavao je kalcij sulfat. Dobiveni rezultat je upućivao da je došlo do izmjene kalcijevih i amonijevih iona. Daljnja istraživanja pokazala su da je osim izmjene Ca^{2+} - NH_4^+ moguća i izmjena drugih iona. Ova teorija je ujedno bila i osnova za proizvodnju prvog ionskog izmjenjivača 1906. godine. Prvi umjetno

proizvedeni ionski izmjenjivač bio je od alumosilikata, a dobiven je taloženjem otopine amonijevih i željeznih soli s tzv. vodenim staklom (silikat). Ovi izmjenjivači poznati su pod nazivom permutit.

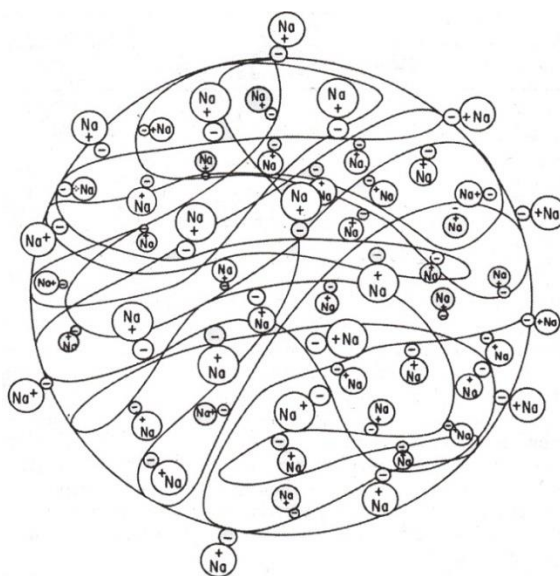
Daljnim intenzivnim istraživanjima pronađeno je da se kao ionski izmjenjivači mogu koristiti i organske tvari. Prvi organski izmjenjivači su bili na bazi ugljena. Ugljen u svom sastavu ima huminsku kiselinu, odnosno karboksilne i hidroksilne grupe. Međutim ugljen nema veliki kapacitet ionske izmjene. Poboljšavanjem svojstava obradom ugljena sulfatnom kiselinom postigla se stabilizacija karboksilnih i hidroksilnih skupina, uvele su se nove jako disocirane sulfo skupine što je rezultiralo povećanim kapacitetom ionske izmjene.

Revolucionaran napredak u istraživanjima tvari koje bi bile potencijalni ionski izmjenjivači postignut je 1935. godine kada su istraživači Adams i Holms otkrili da gramofonske ploče samljevene u fini prah imaju veliki kapacitet ionske izmjene. Ovo su ujedno i počeci stvaranja umjetnih (sintetičkih) ionskih izmjenjivača. 1944. godine sintetiziran je prvi ionski izmjenjivač na bazi polistirena. Od tada pa do danas ionski izmjenjivači su nezamjenjivi posebno u postupcima pripreme vode za industriju, ali i za ljudsku potrošnju [8].

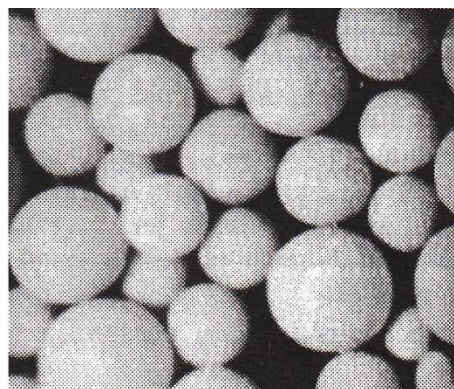
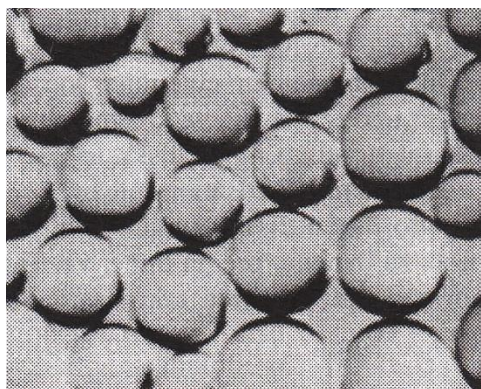
3.2 Struktura ionskih izmjenjivača

Ionski izmjenjivači su krute, u vodi netopive kiseline, baze ili soli, odnosno polielektroliti koji imaju sposobnost izmjene iona. U obliku rešetke (tzv. kostur izmjenjivača) povezane su kovalentnim vezama. Na rešetku su također kovalentnom vezom vezane aktivne grupe koje u vodi disociraju i postaju električki nabijene. Izmjena iona događa se upravo na tim nabijenim funkcionalnim grupama. Ovisno o vrsti aktivnih grupa, rešetka, odnosno ionski izmjenjivač može biti s pozitivnim ili negativnim električnim nabojem. Ukoliko se radi o kiselim aktivnim grupama rešetka je negativno nabijena, odnosno ako je riječ o bazičnim grupama rešetka je nabijena pozitivnim nabojem. Na aktivne grupe vezani su tzv. pokretni ioni suprotnog naboja od naboja rešetke tako da je ionski izmjenjivač prema van električki neutralan. Pokretni ioni su za rešetku vezani slabim elektrostatskim silama što im omogućava lako otpuštanje sa same rešetke na čemu se i osniva princip ionske izmjene [8]. Prilikom kontakta ionskih izmjenjivača s otopinom iona koja je različitog naboja u odnosu na ione ionskog izmjenjivača, ioni će prodirati u zrno ionskog izmjenjivača do uspostave

ravnotežnog stanja. Ovakav oblik ravnoteže naziva se Donannova ravnoteža. Izmjena iona između izmjenjivača i otopine elektrolita može nastupiti samo između iona istih naboja i vrši se reverzibilno. Prilikom ionske izmjene anioni se izmjenjuju anionima, a kationi kationima. Prikaz negativno nabijenog ionskog izmjenjivača na kojem su vezani pozitivno nabijeni ioni natrija prikazan je na slici 2. Tipični ionski izmjenjivači su u obliku kuglica, promjera 0,3 do 0,8 mm s unutarnjom površinom od 400-600 m²/g. Komercijalni ionski izmjenjivači mogu biti dvojake strukture: tip gela i mako-porozni tip (slika 3) [5].



Slika 2. Prikaz negativno nabijenog ionskog izmjenjivača na kojem su vezani pozitivno nabijeni ioni natrija [5]



Slika 3. Uvećana struktura komercijalnih ionskih izmjenjivača, a) tip gela, b) mako-porozni tip [5]

3.3 Podjela ionskih izmjenjivača

Postoji nekoliko različitih podjela ionskih izmjenjivača. Najčešće je to prema njihovoj prirodi, vrsti naboja koji izmjenjuju i načinu dobivanja.

Ionske izmjenjivači se prema njihovoj prirodi dijele na [13]:

- I. grupu – silikatne ionske izmjenjivače,
- II. grupu – ugljene ionske izmjenjivače,
- III. grupu – smolne ionske izmjenjivače.

Prvi silikatni ionski izmjenjivači proizvedeni su taljenjem aluminij silikata, kaolina i sl. Bili su sitnih zrna i zvali su se zeoliti. Ovo su ujedno i prvi ionski izmjenjivači. Kasnije su još proizvedeni i ionski izmjenjivači iz natrijevih i željetnih silikata. Ionski izmjenjivači iz ove skupine poznati su pod nazivom *neopermutit*, *invertiti* i *permutiti A i D*.

Ugljene ionske izmjenjivače čine izmjenjivači organskog porijekla koji se dobivaju djelovanjem kiselina na ugljen, najčešće kameni. U ovu skupinu ubrajaju se ionski izmjenjivači naziva *ozelit* i *permutit S*.

Treća skupina ionskih izmjenjivača su također organski izmjenjivači, na osnovi umjetne smole koji imaju veliku otpornosti prema kiselinama i višim temperaturama, te djelomičnu postojanosti prema alkalijama. U odnosu na ionske izmjenjivače I. i II skupine imaju daleko veći kapacitet i brzinu ionske izmjene. U ovu skupinu ubrajaju se *wolfatiti* i *lewatiti*.

U tablicama 2 i 3 prikazana su osnovna svojstva permutita i lewatita.

Tablica 2. Svojstva različitih tipova permutita [13]

Svojstva	TIP IZMJENJIVAČA				
	RS	C	ES	ESB	E
kisela aktivna grupa	jako	slabo	-	-	-
bazična aktivna grupa	-	-	jako	jako	jako
veličina zrna, mm	0,3-1,2	0,3-1,2	0,3-1,2	0,3-1,2	0,3-1,2
maksimalna temperatura, °C	800	800	800	800	800
dozvoljena pH vrijednost	0-12	0-12	2-14	0-14	2-14
brzina ionske izmjene, m/h	40	40	40	40	20-25

Tablica 3. Svojstva različitih tipova lewatita [13]

Svojstva	TIP IZMJENJIVAČA				
	PN	KSN	CNO	CNS	MIH
kisela aktivna grupa	jako	slabo	slabo	miješano	-
bazična aktivna grupa	-	-	-	-	slabo
veličina zrna, mm	0,3-2	0,3-1,5	0,3-2	0,3-2	0,3-2
maksimalna temperatura, °C	650-700	700-800	750-850	750-850	700
dozvoljena pH vrijednost	8,6-7,8	0-7,8	0-8	0-8	1-14
brzina ionske izmjene, m/h	40-50	40-50	30	30	30

Ionske izmjenjivači se prema vrsti naboja koji se izmjenjuju mogu podijeliti na [8]:

- kationske,
- anionske.

Kationski izmjenjivači su oni čija rešetka nosi negativan naboj, a izmjenjuju ione pozitivnog naboja (vrši se izmjena kationa). Prema stupnju disocijacije mogu biti slabo kiseli i jako kiseli kationski izmjenjivači. Jako kiseli kationski izmjenjivači imaju sulfonsku grupu vezanu na benzenski prsten koja se uvodi u inaktivni polimer pomoću koncentrirane sumporne kiseline postupkom sulfoniranja. Slabo kiseli kationski izmjenjivač proizvodi se iz divinil-benzena i metaakrilne kiseline postupkom kondenzacije. Na ovaj način se direktno uvode karboksilne aktivne grupe. Ovu vrstu izmjenjivača moguće je dobiti i postupkom hidrolize polimetilakrilata iz akrilne kiseline.

Anionski izmjenjivači čija rešetka nosi pozitivan naboj, izmjenjuje ione negativnog naboja (vrši se izmjena aniona).

Prema jačini disocijacije dijele se na slabo bazne i jako bazne anionski izmjenjivače.

Oba tipa ovih izmjenjivača proizvode se na način da se umreženi polistiren u prvoj fazi dobivanja klormetilira s klormetil-metil-eterom uz katalizator aluminijski klorid. Nakon toga se klor supstituira odgovarajućim aminima. Razlika između ova dva tipa anionskih izmjenjivača je u tome što su u jednom slučaju aktivne grupe kvaterni amini (jako bazni izmjenjivači), a u drugom slučaju primarni, sekundarni ili tercijarni amini (slabo bazni izmjenjivači).

U tablici 4 prikazani su ionski izmjenjivači s obzirom na njihove aktivne grupe.

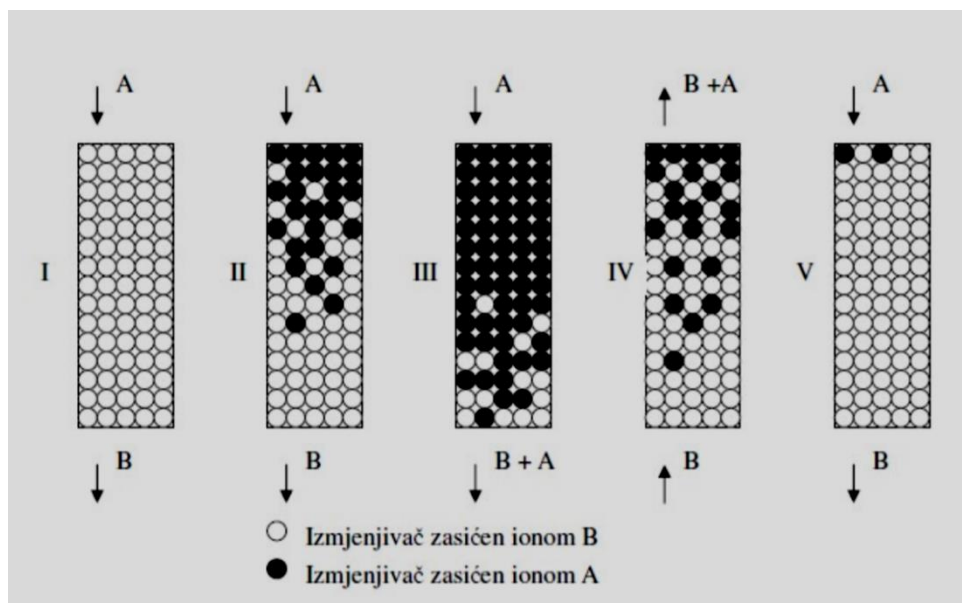
Tablica 4. Ionski izmjenjivači i njihove aktivne grupe [8]

Ionski izmjenjivač	Aktivna grupa
jako kiseli	$-\text{SO}_3^{2-}$
slabo kiseli	$-\text{COO}^-$
jako bazni	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$
slabo bazni	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$, $-\text{NH}_2\text{CH}_3^+$, NH_3^+

Prema načinu dobivanja ionski izmjenjivači dijele se na anorganske koji mogu biti prirodni aluminosilikati i umjetni aluminosilikati i na organske koji su na bazi umjetnih masa. U današnje vrijeme koriste se izmjenjivači na bazi sintetskih masa koji se sintetiziraju na dva načina - polimerizacijom na bazi stirena (vinil-benzena), meta-akrilne kiseline i slično uz dodatak divinil-benzena. Navedeni tipovi izmjenjivača su kuglastog oblika (promjera 0,3-2 mm), imaju velik učinak i površinu, lako propuštaju vodu i mehanički su otporni. Kondenzacijom fenola i formaldehida dobiju se izmjenjivači koji imaju nepravilan oblik (promjer 0,3 -2,5 mm), manji kapacitet izmjene, manju površinu, teže propuštaju vodu i mehanički su manje otporni, te se zbog toga više ne koriste [14].

3.4 Princip rada ionskih izmjenjivača

Ionska izmjena se provodi u koloni napunjenoj ionskim izmjenjivačem, a nakon zasićenja aktivnih grupa ionski izmjenjivač se regenerira otopinom sredstva za eluciju čime se izmjenjivač ponovo prevodi u početni ionski oblik. Prikaz rada i regeneracije ionskog izmjenjivača u koloni zasićenoj ionom B koji služi za uklanjanje iona A iz ulazne vode prikazan je na slici 4.



I. Početak procesa; II. Sredina procesa; III. Kraj procesa – proboj iona A; IV. Regeneracija izmjenjivača otopinom iona B i elucija vezanih iona A; V. Kraj regeneracije i ponovni početak procesa

Slika 4. Rad i regeneracija izmjenjivača u ionskoj formi B koji uklanja ion A [8]

Nakon zasićenja u procesu rada ionski izmjenjivači regeneriraju se odgovarajućom otopinom, odnosno sredstvom za regeneraciju. Učinak regeneracije i radno vrijeme filtra za ionsku izmjenu ovise izravno o uspješnosti obavljenog procesa regeneracije. Zbog ranije navedenih razloga, može se reći da je regeneracija glavna operacija u procesu ionske izmjene.

Sredstva za regeneraciju su otopine koje sadrže visoke koncentracije iona s kojima se provodi zasićenje ionskog izmjenjivača, odnosno prevođenje u njegovu aktivnu formu. U tablici 5 prikazana su sredstva za regeneraciju ovisno o tipu ionskog izmjenjivača.

Tablica 5. Ionski izmjenjivači i sredstva za regeneraciju [15]

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 bazni	OH^-	4 % NaOH
Jako bazni	Cl^-	8 – 10 % NaCl
Slabo bazni	OH^-	2 -3 % NaOH

Regeneracija može biti istostrujna i protustrujna ovisno o smjeru strujanja sredstva za regeneraciju u odnosu na smjer strujanja vode pri radu izmjenjivača.

Proces zasićenja mase ionskog izmjenjivača se provodi u istom smjeru kao i kod istostrujne regeneracije. Rahljenje izmjenjivača odnosno protustrujno pranje ionskog izmjenjivača vodom provodi se tako da se masa rastrese i opere prije uvođenja sredstva za regeneraciju. Rahljenjem se smanji sabijenost i tlak izmjenjivača u filtru i time omogući lakši prolaz vode kroz filtre. Rahljenje se vrši protustrujno radu filtra, odnosno odozdo prema gore pod niskim tlakom, da voda ne bi odnijela čestice mase ionskog izmjenjivača. Uvođenje sredstva za regeneraciju u istom smjeru u kojem je vođen proces ionske izmjene, obavlja se najčešće miješanjem vode i koncentriranog sredstva za regeneraciju [15].

Protustrujna regeneracija ima drugačije uvođenje. Kod nje se voda uvodi suprotnim smjerom od smjera strujanja u procesu. Tim se načinom najbolje regenerira donji sloj izmjenjivača. Protustrujna tehnika troši manju količinu kemikalija i vode te je ova tehnika znatno bolja i jeftinija investicija od procesa istosmjerne regeneracije. Voda se uvodi istim smjerom i specifičnim opterećenjem kao i sredstvo za regeneraciju. Ioni iz vode za ispiranje neće se vezati na izmjenjivač ako je u njemu još visoka koncentracija iona sredstva za regeneraciju, ali ako ispiranje traje predugo i koncentracija iona padne došlo bi do postupnog zasićivanja sloja izmjenjivača ionima iz vode [15].

4. PRIMJENA IONSKIH IZMJENJIVAČA

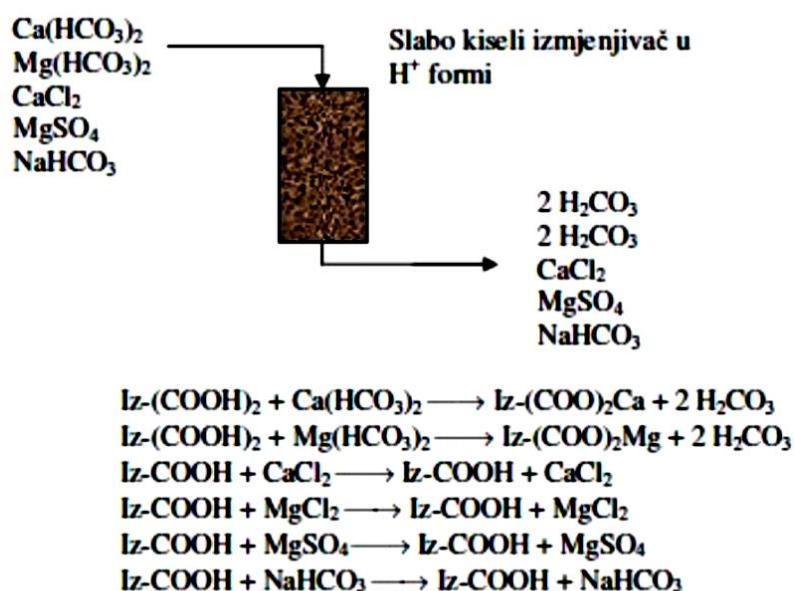
Najčešća primjena ionskih izmjenjivača je kod tehnologije obrade vode. U ovom slučaju ionski izmjenjivači se najčešće primjenjuju u cilju dekarbonizacije vode (dealkalizacija), omekšavanja vode, odnosno omekšavanja vode uz prethodnu dekarbonizaciju, demineralizacija vode, te pri uklanjanju nitrita (denitrifikacija) i organskih tvari iz vode.

4.1 Dekarbonizacija vode

Dekarbonizirana voda je voda u kojoj je uklonjena karbonatna tvrdoća, tj. soli karbonatne tvrdoće [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$]. Proces dekarbonizacije može se provesti termičkom obradom vode, dodatkom vapna u vrućem ili hladnom, kiselinom ili primjenom slabo kiselih ionskih izmjenjivača. Dekarbonizirana voda koristi se u proizvodnji piva i bezalkoholnih pića te kao kotlovska ili rashladna voda [16].

Provođenje dekarbonizacije se može učinkovito izvesti uporabom slabo kiselih izmjenjivača uslijed njihove selektivne moći da se iz vode ukloni samo karbonatna tvrdoća. Budući da su u vodi najzastupljenije soli slabih kiselina tipa karbonatna i hidrogenkarbonatna, ovim korisnim procesom se vodi smanjuje ukupna količina magnezijevih i kalcijevih soli zamjenom s ekvivalentnom količinom hidrogenkarbonata. Proces se provodi tako da se kalcij i magnezij iz hidrogenkarbonata vežu na ionski izmjenjivač, a s izmjenjivača se otpuštaju H^+ ioni pri čemu se stvara karbonatna kiselina (završni pH vode je između 4 – 5). Nastalu karbonatnu kiselinu moguće je iz vode dalje ukloniti procesom otplinjavanja. Kad dođe do promjene agregatnog stanja dolazi i do nastajanja ugljičnog dioksida. Slabo kiseli izmjenjivač ima aktivnu karboksilnu grupu u H^+ obliku. Zbog svoje visoke selektivnosti prema H^+ ionima, nema mogućnost vezanja aniona soli jakih mineralnih kiselina, već samo slabih kiselina. Prolaskom kroz kolonu sa slabo kiselim kationskim izmjenjivačem voda prolazi kroz proces dekarbonizacije te gubi ranije navedenu karbonatnu tvrdoću.

Visoki kapacitet izmjene te učinkovita regeneracija čine proces dekarbonizacije pogodnim za primjenu u vidu predobrade vode u procesu mekšanja vode. Proces je ekonomski isplativ pa se koristi za dobivanje vode pogodne za proizvodnju piva, voćnih sokova ili rashladne vode [14]. Na slici 5 prikazan je postupak dekarbonizacije vode ionskom izmjenom.

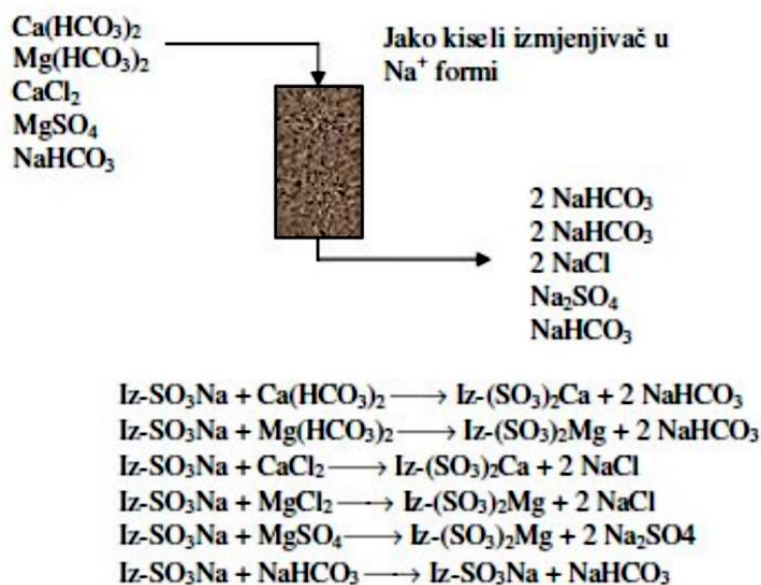


Slika 5. Dekarbonizacija ionskom izmjenom [8]

4.2 Omekšavanje vode

Procesom omekšavanja vode dobiva se voda iz koje je uklonjena ukupna tvrdoća, odnosno sve kalcijeve i magnezijeve soli. Dobiva se omekšavanjem neutralnom ionskom izmjenom. U industriji se omekšana voda najčešće koristi kao napojna voda za kotlove [14].

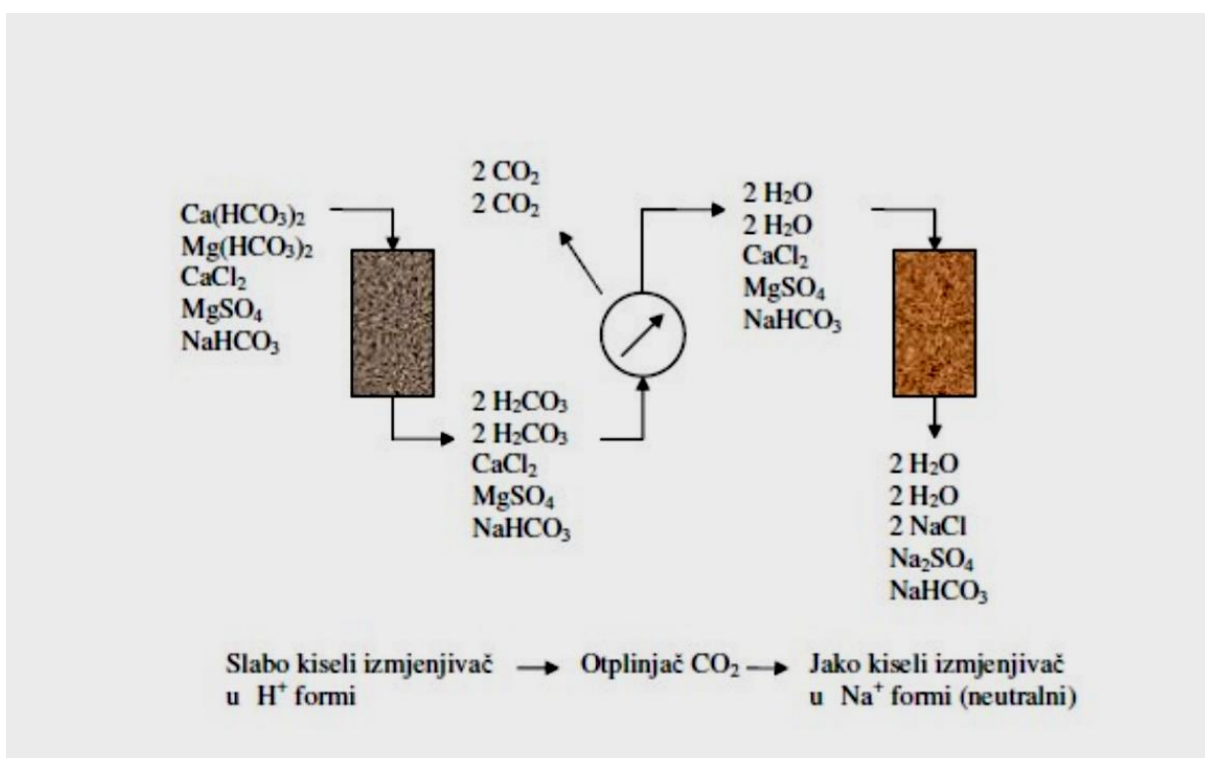
Ovaj proces se najčešće provodi pomoću jako kiselog kationskog ionskog izmjenjivača u natrijevom obliku. Aktivna grupa jako kiselog izmjenjivača je $\text{Iz-SO}_3^-\text{Na}^+$. Neutralnom ionskom izmjenom uklanjaju se iz vode svi kalcijevi i magnezijevi ioni koji se zamjenjuju s ekvivalentnom količinom natrijevih iona koji se otpušta s aktivne skupine ionskog izmjenjivača. Konačan proizvod je omekšana voda, koja sadrži ekvivalentnu količinu natrijevih soli. Svrha procesa primjene neutralne izmjene je dobiti vodu neutralne pH vrijednosti, analogno tome proces nosi naziv neutralna izmjena [15]. Na slici 6 prikazan je postupak neutralne ionske izmjene. Kontrola procesa izmjene provodi se na izlazu kolone mjerenjem ukupne tvrdoće. Ako se tijekom procesa kontrole utvrdi da je ukupna tvrdoća vode porasla iznad $0,1^\circ\text{nj}$ provodi se proces regeneracije neutralnog ionskog izmjenjivača [16].



Slika 6. Omekšavanje vode neutralnom ionskom izmjenom [8]

4.3 Omekšavanje vode uz prethodnu derkarbonizaciju

Kombinacija procesa dekarbonizacije i mekšanja vode provodi se u slučaju kada voda sadrži povišenu tvrdoću. Proces se može provesti tako da se voda prvo dekarbonizira pomoću vapna, a potom omekšava ionskom izmjenom. U današnjem vrijeme se uglavnom upotrebljava kombinacija ionskih izmjenjivača dok dekarbonizacija vapnom izlazi iz upotrebe. Dekarbonizacija i omekšavanje se može provesti u istoj koloni na način da ionski izmjenjivač koji sadrži istovremeno i slabe kisele karboksilne grupe, koje će djelovati kao slabo kiselu izmjenjivači i jako kisele sulfonske grupe u natrijevoj formi koje djeluju kao neutralni izmjenjivač [17]. Na slici 7 prikazan je postupak dekarbonizacije vode uz prethodno miješanje otplinjavanjem.

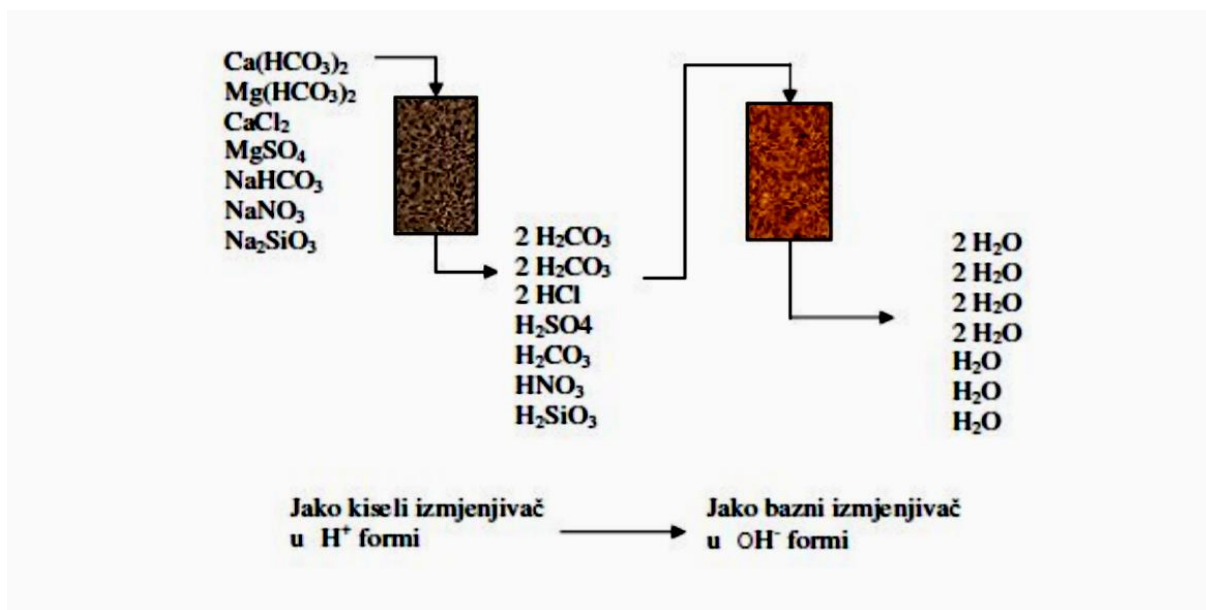


Slika 7. Dekarbonizacija uz prethodno miješanje s otplinjavanjem CO_2 [17]

4.4 Demineralizacija vode

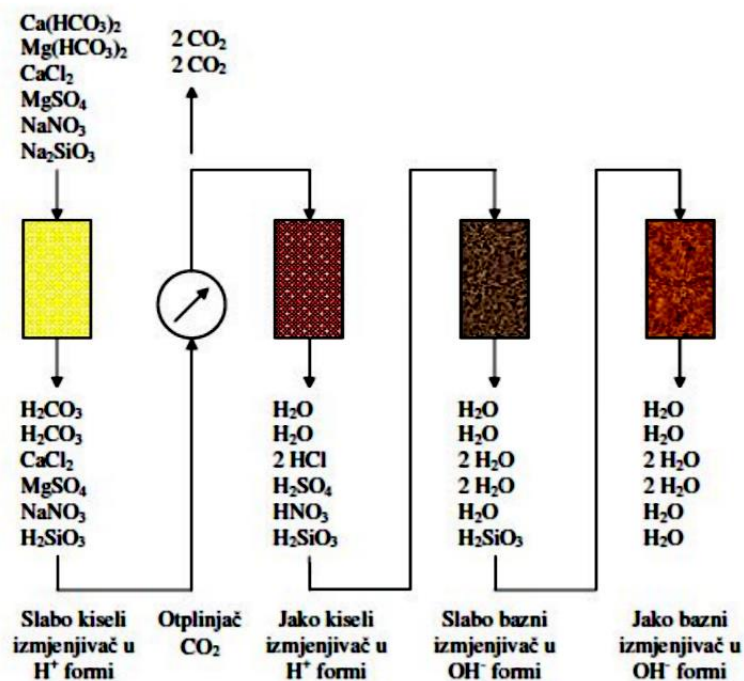
Demineralizirana voda predstavlja vodu kojoj su uklonjene sve soli. Proizvodi se destilacijom, ionskom izmjenom i membranskim procesom reverzne osmoze. Značajna je upotreba navedene vrste vode u proizvodnji jakih alkoholnih pića te kao kotlovska voda [15].

Proces demineralizacije vode ionskom izmjenom provodi se pomoću jako kiselog kationskog ionskog izmjenjivača u aktivnom H^+ obliku te zatim primjenom jako baznog anionskog ionskog izmjenjivača u OH^- obliku. Kationi koji su prisutni u vodi svojom strukturom pogodni su za vezanje na strukturu jako kiselog kationskog ionskog izmjenjivača, a potom kationski ionski izmjenjivač otpušta ekvivalentnu količinu vodikovih iona sa svojih aktivnih skupina. Ovim postupkom dobiva se dekarbonirana voda, koja pokazuje kiselost svojstva pH vrijednosti ispod 4. Nakon ovog postupka slijedi postupak prolaska kroz kolonu s jako baznim ionskim izmjenjivačem koji teži uklanjanju svih aniona iz vode. Analogno tome, anioni se vežu na strukturu jako bazičnog ionskog izmjenjivača, a jako bazični ionski izmjenjivač otpušta ekvivalentnu količinu OH^- iona koji reakcijom s H^+ ionima iz kiselog kationskog izmjenjivača daju vodu. Prilikom izlaska iz anionske kolone produkt je kemijski čista voda. Navedena voda nosi naziv demineralizirana ili destilirana voda te pronalazi svoju primjenu u proizvodnji jakih alkoholnih pića i u farmaceutskoj industriji. Jedno od važnih svojstava navedene vode je da joj vrijednost električne provodnosti mora biti manja od $10 \mu S/cm$ [16]. Na slici 8 prikazana je demineralizacija vode ionskom izmjenom.



Slika 8. Demineralizacija vode ionskom izmjenom [16]

Danas se umjesto jednostavnog sustava jako kiseli-jako bazni sustav za demineralizaciju vode koristi niz od nekoliko (obično 3-4) izmjenjivača uz upotrebu CO₂ (slika 9). Razlog ovoj promjeni je veća isplativosti. Na ovaj način smanjena je i količina HCl potrebnog za regeneraciju [1].



Slika 9. Složeni proces za demineralizaciju vode [16]

4.5 Uklanjanje nitrita

Nitriti se uklanjaju iz vode primjenom određenih metoda: elektrodijalizom, katalitičkom denifikacijom, reverznom osmozom, ionskom izmjenom te biološkom denitrifikacijom koja se do sada pokazala kao najučinkovitijom. Metoda ionske izmjene provodi se jako baznim ionskim izmjenjivačem, a proces se temelji se na izmjeni nitratnih iona s kloridnim ili hidrogenkarbonatnim ionima.

Postupak uklanjanja nitrita se provodi prolaskom nitrata kroz sloj jako baznog ionskog izmjenjivača. Bitno je da je ovakav izmjenjivač u klornoj ili hidrogenkarbonatnoj formi. Postupak se provodi sve dok ne dođe do zasićenja ionskog izmjenjivača nitratima prilikom čega dolazi do prolaska nitrata u konačni produkt izlaznu vodu. Regeneracija se provodi 10 % otopinom NaCl ili NaHCO₃.

Problem u radu izmjenjivača može se dogoditi ukoliko voda sadrži visoku koncentraciju sulfata jer tada dolazi do smanjenja kapaciteta uklanjanja. U tom slučaju je potrebno primijeniti ionski izmjenjivač koji pokazuje veći afinitet za nitratne nego za sulfatne ione. Navedeni oblik izmjenjivača dobiva se povećanjem broja ugljikovih atoma vezanih za dušikov atom aktivne grupe. Osim toga može se provesti i zamjena metilnih grupa etilnima pri čemu se povećava selektivnosti prema nitratima u odnosu na sulfate i to za 10 puta.

Posebnu pozornost treba obratiti na činjenicu da voda nakon denitrifikacije ima smanjen alkalitet i povećan sadržaj klorida, što potiče otapanje cinka u legurama vodovodnih cijevi. Spriječavanje ove pojave moguće je kombiniranom upotrebom natrijeva klorida i natrijeva hidrogenkarbonata kao sredstava za regeneraciju [14].

4.6 Uklanjanje organskih tvari ionskom izmjenom

Pri procesu uklanjanja organskih tvari iz vode mogu se upotrebljavati sljedeće metode: koagulacija i flokulacija, adsorpcija na aktivnom ugljenu, ultrafiltracija, te ionska izmjena. Primjenom metode ionske izmjene, huminske kiseline i organske tvari vežu se za ionski izmjenjivač kemijskom ili elektrostatskom vezom. Osnovni uvjet za ionsku izmjenu je taj da izmjenjivači moraju u svojoj strukturi sadržavati baznu grupu. Poroznost izmjenjivača te pH vrijednost vode, neka su od glavnih svojstava ionskog izmjenjivača koja imaju važnu ulogu prilikom vezanja određene organske tvari. Stoga se prilikom uklanjanja organskih tvari iz vode upotrebljavaju makroporozni ionski izmjenjivači.

Regeneracija se provodi otopinom NaCl ili NaOH, ali i butanolom u slučaju kad je ionski izmjenjivač prije uporabe obrađen kiselinom. Najveći kapacitet uklanjanja organskih tvari pokazao se primjenom slabo i jako baznih makroporoznih ionskih izmjenjivača na bazi stirena i divinil–benzena ili na bazi metaakrilne kiseline koji mogu biti u OH^- , Cl^- ili SO_4^{2-} formi. Uklanjanje organskih tvari ionskom izmjenom može se uspješno primijeniti u svrhu dobivanja vode za piće [8].

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu obrađene literature moguće je zaključiti sljedeće:

- Postupak ionske izmjene predstavlja vrlo učinkovit, jednostavan i ekonomski prihvatljiv postupak za pripremu vode u industriji, ali i vode za ljudsku potrošnju.
- Za uspješnost ionske izmjene potrebno je odabrati odgovarajući izmjenjivač ovisno o vrsti tvari koja se želi ukloniti.
- Uspješnost ionske izmjene osim o tipu izmjenjivača ovisi i o većem broju drugih čimbenika (temperaturi, pH vrijednosti, promjenu zrna ionskog izmjenjivača i sl.).
- U tehnologiji vode ionski izmjenjivači se upotrebljavaju za veliki broj procesa obrade vode: dekarbonizaciju vode slabo kiselom ionskom izmjenom, omekšavanje vode neutralnom ionskom izmjenom pomoću jako kiselog kationskog izmjenjivača u Na^+ formi, omekšavanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju, demineralizacija vode višestupanjskom ionskom izmjenom, uklanjanje nitrata iz vode jako baznim ionskim izmjenjivačem, uklanjanje organskih tvari.

6. LITERATURA

- [1] A. Štrkalj, Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015. (<https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/3-godina-preddiplomskog-studija/oneciscenje-i-zastita-voda/view>, (16.07.2018.)
- [2] https://www.google.hr/search?q=Spajanje+vodika+i+kisika+u+molekulu+vode&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjR6ajx8sTdAhVswYsKHU-xD0gQ_AUICigB&biw=1366&bih=662#imgsrc=OXccNxy6ZuBeGM;, (18.07.2018)
- [3] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [4] F. Briški, Zaštita okoliša, Interna skripta za studente preddiplomskih studija Ekoinženjerstvo i Kemijsko inženjerstvo, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [5] F. N. Kemmer, Nalkov priručnik za vodu, Jugoslavenska istraživačka akademija, Beograd, 2005.
- [6] M. M., Benjamin, Water chemistry. Boston, McGraw-Hill, 2002.
- [7] B. Vidić, J. Ćurko, M. Matošić, K. Jakopović, V. Crnek, I. Mijatović, Uklanjanje nitrata iz vode ionskom izmjenom i regeneracija ionskog izmjenjivača//Voda i javna vodoopskrba/Dadić, Željko (ur.). Zagreb: Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 2008, 211-219.
- [8] I. Mijatović, M. Matošić, Tehnologija vode, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2009.
- [9] J. C. Crittenden, J. H. Borchardt, MWH's water treatment: principles and design, John Wiley & Sons, New York, 2012.
- [10] J. A., Leenheer, J. P. Croue, Characterizing aquatic dissolved organic matter, Environmental Science & Technology, 37(2003)1, 18-26.
- [11] S. A. Parsons, B. Jefferson, E. H. Goslan, P. R. Jarvis, D. A. Fearing, Natural organic matter - the relationship between character and treatability, Water Science and Technology, 4(2004)5-6, 43-48.
- [12] Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju NN 128/15.

- [13] G. Gulič, Priprema vode, Izdavačko štamparsko preduzeće Minerva, Subotica, 1969.
- [14] N. P. Chermisnoff, Biotechnology for Waste and Wastewater treatment, Noyes Publications New Jersey, 1996.
- [15] <http://dardel.info/IX/processes/processes.html#softening>, (21.07.2018)
- [16] S. Luterotti, Uvod u kemijsku analizu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb, 2009.
- [17] J. E. Salmon, D. K. Hale, Ion exchange: A laboratory manual, Academic Press, New York, 1959.

ŽIVOTOPIS

OSOBNİ PODATCI:

Ime i prezime: Jasmina Čaušević Pokas

Datum i mjesto rođenja: 01.03.1994, Sisak

Adresa: Ajdovščinska 7, 44250, Petrinja

Telefon: 092/365-9707

E- mail: jasminacausevic48@gmail.com

OBRAZOVANJE:

2001. – 2009. – Osnovna škola „Braća Ribar“, Sisak

2009. – 2013. – Tehnička škola Sisak, Ekološki tehničar

2014. - Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Rad na računalu: Microsoft Excel, Microsoft Word, Microsoft PowerPoint, Osnove AutoCAD-a, NEO program, VBA, C++

Strani jezici: Engleski jezik