

Primjena ionskih izmjenjivača u procesima obrade voda

Filković, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:109:990679>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Mateja Filković

Primjena ionskih izmjenjivača u procesima obrade voda

završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

Primjena ionskih izmjenjivača u procesima obrade voda

Tehnologija vode i obrada otpadnih voda

Predmetni nastavnik: : doc. dr. sc. Mirna Habuda–Stanić

Student/ica: Mateja Filković (MB: 3734/13)

Mentor: doc. dr. sc. Mirna Habuda Stanić

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena:

Potpis mentora:

Primjena ionskih izmjenjivača u tehnologiji obrade voda

SAŽETAK

Ionski izmjenjivači su krute kiseline, baze ili soli definirane kao netopljivi makromolekularni polielektroliti koji posjeduju svojstvo sposobnosti zamjene određenih iona. Svaki ionski izmjenjivač u svojoj strukturnoj rešetki sadrži čvrstim kovalentnim vezama vezane aktivne grupe koje disociraju u vodi. Zbog disocijacije električki su nabijene te provode izmjenu iona točno fiksiranim mjestima unutar rešetke. Ionski izmjenjivači primjenjuju se različitim industrijama, a najznačajnija je njihova primjena u tehnologiji vode, odnosno pri dekarbonizaciji, mekšanju, demineralizaciji i denitrifikaciji vode. Osim pri obradi vode, ionski izmjenjivači se primjenjuju i u drugim aspektima prehrambene industrije, a naročito kada reaktant u proizvodnom procesu treba biti visoko kvalitetna polazna sirovina, voda. Prilikom primjene ionskih izmjenjivača potrebno je odabrati ionski izmjenjivač koji će nakon uporabe dati produkt zadovoljavajuće kvalitete. Nakon zasićenja ionskog izmjenjivača, isti se regenerira protustrujnim ispiranjem s otopinom kiseline HCl, lužine NaOH ili soli NaCl.

Ključne riječi: ionska izmjena, obrada vode, prehrambena industrija

Applications of Ion Exchange in Water Treatment

ABSTRACT

Ion exchangers are rigid acid, base or salt defined as insoluble macromolecular polyelectrolytes possessing property ability replacement of certain ions. Each ion exchanger in its structural grid contains solid covalently linked active groups which dissociate in water. Because dissociation are electrically charged and implement ion exchange exactly fixed locations within the lattice. Ion exchangers are applied to different industries, but the most important is their application in water technology, or in decarbonisation, softening, demineralization and denitrification of water. In addition to the processing of water, ion exchangers also apply to other aspects of the food industry, and especially when a reactant in the production process should be a high-quality starting material, water. In application of ion exchange is necessary to select the ion exchanger to give the product after use of satisfactory quality. After saturation of the ion exchanger, it is recovered by countercurrent washing with a solution of HCl acid, alkali salts of NaCl or NaOH.

Key words: ion exchange, water treatment, food industry

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OSNOVNE KARAKTERISTIKE VODE	2
2.1.	Osnovne fizikalno – kemijske karakteristike vode.....	2
2.2.	Tvrdoća vode.....	3
2.2.1.	Ukupna tvrdoća	3
2.2.2.	Karbonatna i nekarbonatna tvrdoća.....	3
2.2.3.	Kalcijeva i magnezijeva tvrdoća.....	4
2.3.	Alkalitet vode	4
3.	IONSKA IZMJENA.....	6
3.1.	Princip i definicija	6
3.2.	Povijesni razvoj	7
3.3.	Struktura i svojstva ionskih izmjenjivača.....	8
3.4.	Regeneracija ionskih izmjenjivača.....	11
3.4.1.	Istostrujna regeneracija.....	11
3.4.2.	Protustrujna regeneracija	11
4.	PRIMJENA IONSKE IZMJENE U TEHNOLOGIJI OBRADJE VODE.....	13
4.1.	Dekarbonizacija vode (dealkalizacija)	13
4.1.1.	Primjenom slabo kisele ionske izmjene.....	13
4.1.2.	Kontrola procesa.....	14
4.1.3.	Regeneracija	14
4.2.	Mekšanje vode.....	15
4.2.1.	Primjena neutralne izmjene	15
4.2.2.	Kontrola procesa.....	16
4.2.3.	Regeneracija	16
4.3.	Mekšanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju	17
4.4.	Demineralizacija vode ionskom izmjenom	18
4.4.1.	Provedba jednostavnog procesa demineralizacije	18

4.4.2.	Provedba složenog procesa demineralizacije	19
4.4.3.	Kontrola procesa.....	21
4.4.4.	Regeneracija	22
4.5.	Uklanjanje nitrita (denitrifikacija).....	24
4.5.1.	Općenito o nastanku i štetnosti nitrita	24
4.5.2.	Primjena jako baznog ionskog izmjenjivača	24
4.6.	Uklanjanje organskih tvari ionskom izmjenom.....	25
4.6.1.	Općenito o organskim tvarima prisutnim u vodi	25
4.6.2.	Huminske tvari	26
4.6.3.	Nastanak trihalometana	28
4.6.4.	Metode koje se upotrebljavaju pri procesu uklanjanja	28
5.	PRIMJENA IONSKE IZMJENE U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI	30
5.1.	Primjena ionskih izmjenjivača u mljekarstvu.....	30
5.2.	Primjena ionskih izmjenjivača u proizvodnji šećera	31
5.2.1.	Proces omekšavanja sokova šećerne repe prije isparavanja.....	31
5.2.2.	Proces NRS.....	31
5.2.3.	Uklanjanje boje iz sirupa šećerne trske	32
5.3.	Primjene ionskih izmjenjivača u prehrambenoj industriji.....	32
5.3.1.	Demineralizacija sirutke, sorbitola i želatine	32
5.3.2.	Proizvodnja pića	33
5.3.3.	Regeneracija polifenola, limunske kiseline i aminokiselina.....	33
6.	PROVJERA ISPRAVNOSTI POSTROJENJA ZA IONSKU IZMJENU.....	34
7.	ZAKLJUČAK	35
8.	LITERATURA.....	36

1. UVOD

Voda je jedna od najvažnijih tvari u prirodi. Za moderno ljudsko društvo voda je nezamjenjiv resurs jer se osim za piće i pranje u domaćinstvu, koristi za navodnjavanje u poljoprivredi. Eksplozivni rast čovječanstva paralelno prati i eksplozivni rast potrošnje vode. Sve više dobivaju na se cijeni prirodni izvori kvalitetne vode. U prirodi postoje dovoljne količine vode za održavanje ljudske civilizacije, ali većina te vode ne zadovoljava svojom kvalitetom zahtjeve koje postavlja suvremeno društvo. Različiti tipovi vode mogu se obraditi istim tehnologijama, ali prilikom procesa kvaliteta obrađene vode je u porastu. Važno je naglasiti da se u tehnologiji vode primjenjuje kombinacija različitih procesa obrade. Suvremeni razvoj tehnologije vode i rast cijene vode utjecao je na to da se otpadna voda naprednim procesima kao što su reverzna osmoza, nanofiltracija ili membranski bioreaktor, ponovno koristi kao procesna voda u industriji. Kod prirodnih voda razlikujemo: atmosfersku, izvorsku, bunarsku, riječnu, jezersku i morsku vodu. Atmosferska voda je najčistija prirodna voda. U ovisnosti o zemljištu kroz koje prolaze vode sadrže natrijev i kalcijev klorid, veće količine bikarbonata kalcija i magnezija te ih je potrebno tehnološkim procesom obraditi do željene kvalitete. U radu je opisana primjena ionskih izmjenjivača u tehnologiji obrade 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. U ovom radu je opisana i primjena ionskih izmjenjivača u drugim granama prehrambene industrije kao što su proizvodnja mlijeka i šećera. Također su opisane najvažnije karakteristike ionskih izmjenjivača, s obzirom na njihovu primjenu i svojstva. Navedene su neke međusobne različitosti s obzirom na tip, vrstu naboja iona koje izmjenjuju, kolonu u kojoj se nalaze te pogodan način regeneracije. U radu je također i dan prikaz provjere ispravnosti određenog ionskog izmjenjivača u tehnološkom procesu te usporedba ionskih izmjenjivača s obzirom na procese u kojima se primjenjuju, prema određenoj jačini disocijacije i vrsti iona koje izmjenjuju.

2. OSNOVNE KARAKTERISTIKE VODE

2.1. Osnovne fizikalno – kemijske karakteristike vode

Voda je molekula građena od kisika i vodika. Voda je polarna dipolna molekula zbog velike razlike u elektronegativnosti vodika i kisika. Zbog navedene dipolnosti između molekula vode stvaraju se vodikove veze koje uzrokuju asocijaciju molekula u krutom i tekućem stanju. Pri temperaturi nižoj od 0°C molekule vode tvore tetraedarsku krutu strukturu. Zbog šupljina u tetraedarskoj strukturi, 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. Fizikalno-kemijske analize vode podrazumjevaju određivanje temperature, ukupna tvrdoća, suspendirane tvari, otopljeni kisik, slobodni ugljikov dioksid, sumporovodik i slobodni rezidualni klor. Dok određivanje kemijskih parametara podrazumijeva određivanje koncentracija pojedinih kemijskih tvari u vodi. Pored navedenih svojstava, ispitivati se mogu udjeli drugih sastojaka vode, što ovisi o namjeni vode. Kod industrijskih otpadnih voda određuju se udjeli sastojaka karakterističnih za pojedinu proizvodnju (npr. fenol, ulja, masti, krom, bakar itd.). Osim industrijskih, ispituju se i otpadne vode domaćinstva (komunalne vode) prema drugim parametrima. Opseg ispitivanja kakvoće vode ovisi o prirodi vode te njezinoj namjeni. Ispitivanja treba ograničiti na sastojke koji su značajni za određenu namjenu. Prema namjeni razlikuju se vode za: piće, pripremu piva, sokova, napajanje kotlova, hlađenje i slično. Na ovoj kapljevini bez boje, mirisa i okusa provode se različite analize poput električne vodljivosti, provodnosti, prisutnost slobodnih kiselina sve u cilju povećanja sigurnosti u kvalitetu proizvoda i njezinu poudarnost sa specifikacijama. Električna vodljivost (G) je recipročna vrijednost električnog otpora, a jedinica električne vodljivosti je S (Siemens). Električna provodnost je recipročna vrijednost električne otpornosti i izražava se u S/m (Siemens po metru) ili češće $\mu\text{S}/\text{m}$. Provodnost čiste vode je vrlo niska (0,042 $\mu\text{S}/\text{cm}$) odnosno čista voda je električki izolator, ali ako voda sadrži ione otopljenih soli koje vode struju provodnost će biti znatno veća. Zbog toga električna provodnost može poslužiti kao pokazatelj ukupne koncentracije soli u vodi (Matošić i Mijatović, 2007.).

2.2. Tvrdoća vode

Tvrdoća vode je mjera sadržaja kalcijevih i magnezijevih soli. Analogno tome, prema sadržaju više ili manje kalcijevih ili magnezijevih soli, voda može biti tvrđa ili mekša. Da bismo mogli izražavati tvrdoću vode i uspoređivati vode različitih tvrdoća, ustanovljeno je više vrsta jedinica za tvrdoću vode. Osim SI jedinice koja bi bila mol/L, tvrdoća se često mjeri u stupnjevima. Postoje tako njemački, franuski i engleski stupnjevi, a u Hrvatskoj se najviše upotrebljava njemački stupanj (°nj ili dH), koji je definiran kao: 1° nj = 10 mg CaO/L; Francuski i engleski stupnjevi su definirani kao: 1° f = 10 mg CaCO₃/L; 1° e = 1 grain CaCO₃/galon odnosno 10 mg CaCO₃/0.7 L ili 14.3 mg CaCO₃/L. U SAD-u se tvrdoća najviše izražava u mg CaCO₃/L. Postoji nekoliko tipova tvrdoća, ovisno o sadržaju otopljenih soli u vodi.

2.2.1. Ukupna tvrdoća

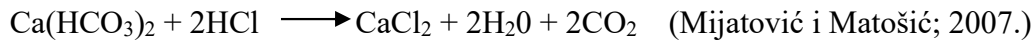
Ukupnu tvrdoću (UT) ima voda koja sadrži sve kalcijeve i magnezijeve soli, ne samo one koje su vezane s hidrogenkarbonatima i karbonatima, već i one koje su vezane sa sulfatima, kloridima, nitratima ili silikatima. Ukupna tvrdoća određuje se titracijom s EDTA uz indikator Erichrome crno T.S.

Obzirom na ukupnu tvrdoću vode se mogu podijeliti na: meke vode (do 9°nj), umjereno tvrde vode (9 – 18 °nj), tvrde vode (18 - 26°nj), vrlo tvrde vode (iznad 26°nj).

2.2.2. Karbonatna i nekarbonatna tvrdoća

Nekarbonatna tvrdoća (NT) čine ostale kalcijeve i magnezijeve soli, tj. sulfati, kloridi, nitrati i silikati. Ona se izračunava iz razlike tj. $NT = UT - KT$.

Karbonatnu tvrdoću (KT) imaju vode koje sadrže sve kalcijeve i magnezijeve hidrogenkarbonate i karbonate. Količina CaCO₃ i MgCO₃ kao takvih u vodi je vrlo malena zbog njihove slabe topivosti, pa se karbonatna tvrdoća, uglavnom sastoji od hidrogenkarbonata. Određivanje karbonatne tvrdoće vrši se titracijom sa 0.1 M HCl uz metil narančasto. Prilikom određivanja karbonatne tvrdoće dolazi do oslobađanja vezane ugljične kiseline iz bikarbonata i karbonata te se na temelju toga određuje alkalitet sirove vode.



Može se desiti da sirova voda sadrži natrijev hidrogenkarbonat, dakle sol koja sadrži vezanu karbonatnu kiselinu, ali ne pripada u ukupnu tvrdoću. U tom je slučaju sadržaj ukupne vezane karbonatne kiseline veći od ukupne tvrdoće vode. Tada se za vrijednost karbonatne tvrdoće uzima dobivena vrijednost ukupne tvrdoće, tj. $\text{KT} = \text{UT}$. Pri tome je nekarbonatna tvrdoća nula.

2.2.3. Kalcijeva i magnezijeva tvrdoća

Kalcijevu tvrdoću (CaT) sačinjavaju sve kalcijeve soli, a magnezijevu tvrdoću (MgT) sve magnezijeve soli. Magnezijeva tvrdoća se direktno ne određuje, već se izračunava iz razlike eksperimentalno određene ukupne i kalcijeve tvrdoće: $\text{MgT} = \text{UT} - \text{CaT}$.

Za potrebe tehnologije ionske izmjene uvedene su još anionska i bazna tvrdoća, ali one ne zadovoljavaju osnovnu definiciju tvrdoće vode.

2.3. Alkalitet vode

Alkalitet vode je njezin kiselinsko neutralizirajući kapacitet (Mijatović i Matošić; 2007.). To je zapravo suma svih prisutnih baza u vodi koje mogu reagirati s kiselinama. Alkalitet u vodi se određuje titracijom kiselinom uz pH indikatore. U ovisnosti o upotrebljenom pH indikatoru variraju vrijednosti izmjerenih alkaliteta. Alkalitet prema fenolftalienu (p-vrijednost) je kvantitativna mjera za alkalitet do pH vrijednosti 8.3. Kod ove titracije 0,1 M HCl reagira s hidroksidnim i karbonatnim ionima pri čemu karbonati prelaze samo u hidrogenkarbonate uz utrošak 1 mola kiseline. Kraj reakcije karakteriziran je promjenom boje indikatora fenoftaleina iz ljubičaste u bezbojnu. Na sličan način određuje se i ukupan alkalitet vode koji se određuje uz indikator metil narančasto koji inducira promjenu pH pri 4,3. Alkalitet određen uz metil narančasto naziva se m – vrijednost. Pri određivanju ukupnog alkaliteta u vodi s kiselinom reagiraju svi hidroksidi, karbonati i hidrogenkarbonati, pri čemu karbonati i hidrogenkarbonati prelaze u CO_2 i H_2O . Ovdje treba primjetiti da se za titraciju mola karbonata troši dva mola kiseline, a za titraciju mola hidrogenkarbonata 1 mol. Rezultati dobiveni određivanjem alkalitet prema fenolftaleinu i totalnog alkaliteta impliciraju tri mogućnosti alkaliteta prisutnih u vodi i to: Alkalitet hidrogenkarbonata, alkalitet karbonata, alkalitet hidroksida. p- i m- vrijednosti mogu poslužiti za računanje navedenih alkaliteta Pri

ovom računanju se pretpostavlja da hidroksidi i hidrogenkarbonati ne mogu biti prisutni u vodi u isto vrijeme. Odnos koncentracije hidroksida, karbonata i hidrogenkarbonata u ovisnosti p i m vrijednosti prikazan je u tablici 1.

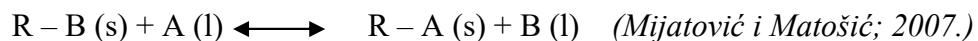
Tablica 1: Odnos utroška 0.1 M HCl za titraciju hidroksida, karbonata i hidrogenkarbonata u 100 mL vode u ovisnosti o odnosu m i p vrijednosti (Mijatović i Matošić; 2007.)

	Alkalitet		
rezultat titracije	hidroksidi	karbonati	hidrogenkarbonati
$p=0$	0	0	m
$2p < m$	0	2p	$m - 2p$
$2p = m$	0	2p	0
$2p > m$	$2p - m$	$2(m - p)$	0
$p = m$	m	0	0

3. IONSKA IZMJENA

3.1. Princip i definicija

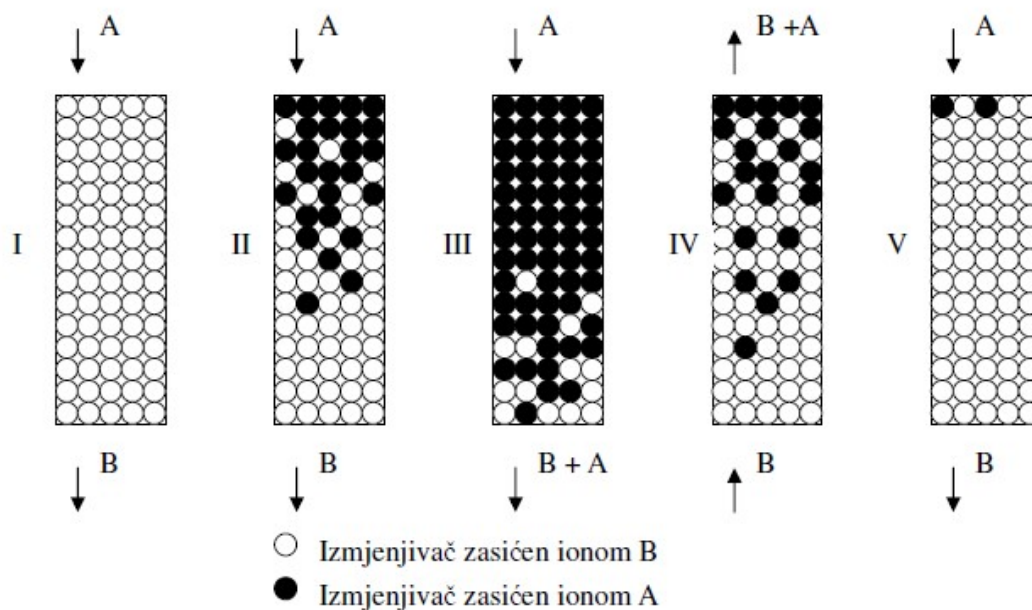
Proces ionske izmjene iona iz otopine provodi se tako da se ioni vežu na kruti ionski izmjenjivač koji otpušta stehiometrijski ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja. Ionski izmjenjivač je građen kao trodimenzionalni kostur na kojem su fiksirani pozitivni ili negativni električni naboji. Kostur tvori polupropusni sustav u koji difundiraju ioni. Izmjenjivač je električki neutralan jer su nepokretni ioni vezani za kostur izmjenjivača kompenzirani pokretnim ionima suprotnog električnog naboja. Kada ionski izmjenjivač dođe u doticaj s otopinom iona koji su različiti od pokretnih iona vezanih na izmjenjivač, ioni će penetrirati u zrno ionskog izmjenjivača do uspostave ravnotežnog stanja. Navedena ravnoteža poznata je pod nazivom Donannova ravnoteža. Izmjena iona između izmjenjivača i otopine elektrolita može nastupiti samo između iona istih naboja i vrši se reverzibilno. To znači da se kationi izmjenjuju kationima, a anioni anionima. Općenito, ionska izmjena otopljenih iona (A) s ionima (B) vezanim na netopljivu makromolekularnu strukturu ionskog izmjenjivača (R) prikazana je sljedećom jednadžbom (*Mijatović i Matošić; 2007.*)



(s) – kruto stanje iona kada su vezani na izmjenjivač

(l) – otopljeno stanje iona kada se nalaze u otopini

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 1.



Slika 1: Rad i regeneracija izmjenjivača u ionskoj formi B koji uklanja ion A (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 (Mijatović i Matošić; 2007.)

3.2. Povijesni razvoj

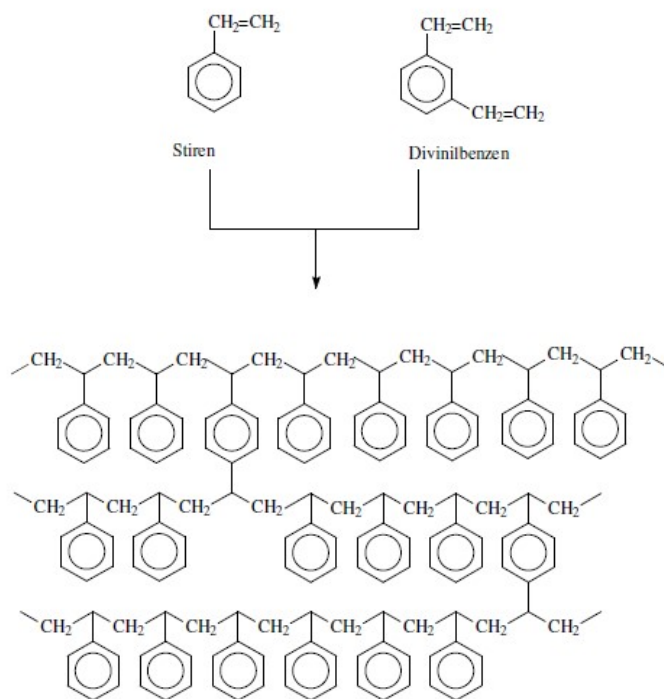
Engleski znanstvenici J. Thomas Way i Harry Thompson 1850. godine objavili su da prirodni zeolit (alumosilikati hidrotermalna podrijetla) pokazuju svojstva izmjene iona. Pod ionskom izmjenom podrazumjeva se reverzibilna izmjena iona između neke čvrste tvari i otopine. Thompsona je zanimalo da li se u zemlji oranici apsorbirani amonijak može isprati kišom. Provedbom pokusa zaključio je da se u filtratu kod ispiranja zemlje koja je prethodno bila natopljena otopinom $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pojavio CaSO_4 umjesto amonijevog sulfata. Došlo je dakle do izmjene Ca iona sa NH_4 ionima. Ustanovio je zatim redosljed po kojemu se kationi uzajamno potiskuju: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{NH}_4^+$. Tada još nije bilo razjašnjeno je li to čisto kemijski ili fizikalni proces. Na temelju rezultata čitavog niza istraživača koji su proučavali mehanizam izmjene i na ostalim mineralima i aluminosilikatima, tek je Ganssen 1906. godine u suradnji sa firmom "Riedel AG" i "Permutit AG" proizveo prve sintetske izmjenjivače permutite u svrhu mekšanja vode za industriju. Prvi permutiti su bili slični aluminosilikati, sintetizirani taloženjem otopine aluminijevih ili željeznih soli s vodenim staklom. Nakon toga započinje proizvodnja taljenih permutita, proizvedenih taljenjem pijeska,

glinenca, kaolina i sode. Osim navedenih ističe se niz anorganskih permutita. Anorganski permutit su osjetljivi na otopljeni CO₂, mehaničke nečistoće i imaju malo sposobnost izmjene. Korak naprijed donosi otkriće da se organska tvar može primjeniti za izmjenu, a da pri tome ne dode do otpuštanja SiO₂. Ističe se primjena ionskih izmjenjivača na bazi ugljena. Svaki ugljen sadrži više ili manje huminskih kiselina koje sadrže aktivne karboksilne (COOH) i kiselo reagirajuće OH grupe. Jedan dio huminskih kiselina prešao je tokom humifikacije ugljena u huminske spojeve humine koji su jako kiselog karaktera. 1930 – tih godina pojavili su se na tržištu novi izmjenjivači na bazi ugljena, pod nazivom 'Zeo – Caron'. U odnosu na anorganske izmjenjivače, izmjenjivač na bazi ugljena je neosjetljiv na CO₂, podnose temperature do 90 °C, ne otpuštaju SiO₂, te se mogu koristiti kako za kiseli tako i za neutralnu izmjenu. Na temelju otkrića da gramofonske ploče smrvljene u prašinu posjeduju izvanredna svojstva ionske izmjene započimje proizvodnja sintetskih izmjenjivača. Tako se na tržištu prvi puta pojavio ionski izmjenjivač na bazi umjetnih masa pod nazivom 'Wofatit'. 1942. godine D' Alelio je sintetizirao prvi anionski izmjenjivač, što je omogućilo uklanjanje aniona iz vode te otvorilo put demineralizaciji vode bez destilacije (*Mijatović i Matošić; 2007.*) 1944. godine sintetiziran je prvi ionski izmjenjivač na bazi polistirena umreženog divinil – benzenom.

3.3. Struktura i svojstva ionskih izmjenjivača

Ionski izmjenjivači su netopivi makromolekularni polielektroliti koji pokazuju sposobnost izmjene iona. To su u stvari, krute kiseline, baze ili soli. Svaki se izmjenjivač sastoji iz kostura odnosno rešetke, koju zajedno drže kovalentne veze. Na nju su također pravom kovalentnom vezom čvrsto vezane aktivne grupe koje disociraju u vodi te su stoga električki nabijene, pa se izmjena vrši na točno fiksiranim mjestima unutar rešetke. Ako su te grupe kisele, rešetka je prema van nabijena negativnim nabojem, a ako su bazične, nabijena je pozitivnim nabojem. Ovaj se naboj kompenzira pokretnim ionom suprotnog naboja tako da je svaka čestica izmjenjivača prema vani električki neutralna. Pokretni ioni su na aktivne grupe vezan samo elektrostatskim silama, te su labilni i pokretljivi. Unatoč njihovoj pokretljivosti, elektrostatičke sile rešetke su još dovoljno jake da drže pokretne ione u stalnoj blizini. Prema načinu dobivanja, izmjenjivače možemo podijeliti na anorganske i organske. Anorganski su prirodni i umjetni aluminosilikati, dok organski su na bazi umjetnih masa. Ionski izmjenjivači dobivaju se najčešće procesima polimerizacije na bazi stirena i divinil – benzena i na bazi meta – akrilne kiseline. Polistirenski kostur ionskog izmjenjivača koji ima najširu primjenu,

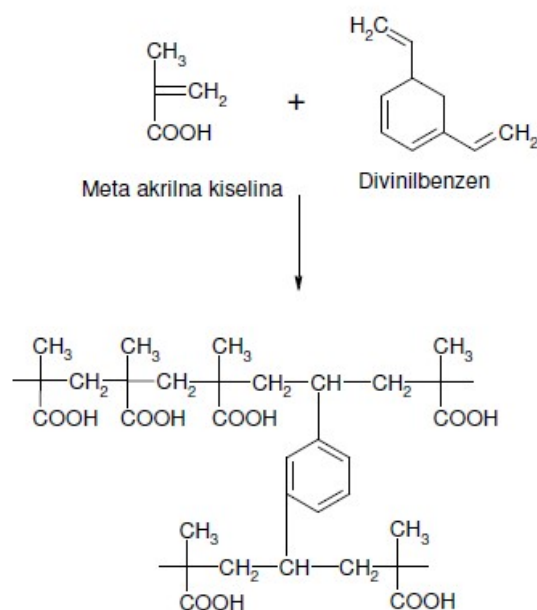
proizvodi se polimerizacijom monomera stirena i divinil – benzena pomiješanih u različitim omjerima (Slika 2). Polimer čistog stirena je meka plastična masa niskog tališta, pa se tek dodatkom divinil – benzena umrežavanjem dobiva čvrsta struktura netopljiva u kiselinama i lužinama. U proizvodnji ionskih izmjenjivača polimerizacija se najčešće odvija u suspenziji gdje se kapljice monomera polimeriziraju u vodi formirajući čvrste kuglice polimera, a kao katalizator polimerizacije upotrebljavaju se organski peroksidi (Mijatović i Matošić; 2007.).



Slika 2: Proizvodnja umreženog polistirena (Mijatović i Matošić; 2007.).

Osnovna struktura ionskog izmjenjivača sastoji se dakle od trodimenzionalnog kostura, na kojem su fiksirani nepokretni ioni u formi aktivnih grupa izmjenjivača. Netopivost izmjenjivača u vodi posljedica je umreženosti kostura. U trodimenzionalnom polimeru poprečne veze onemogućavaju razdvajanje lanaca utjecajem polarne molekule vode tako da izmjenjivač u dodiru s vodom nabubri zbog hidrofilnosti aktivnih skupina. Nabubreni ionski izmjenjivač ima strukturu gela, koji omogućava difuziju iona iz otopine u izmjenjivač i obrnuto. Nabubrenje je jače što je umreženost manja. Na polistirenskom kosturu izmjenjivača nakon polimerizacije kemijskom obradom vežu se električki nabijene aktivne grupe. Prema vrsti vezanja izmjenjivači se dijele na kationske i anionske. Prema stupnju disocijacije aktivnih grupa kationski izmjenjivači se dalje dijele na jako kisele i slabo kisele, a anionski na

slabo bazne i jako bazne. Jako kiseli kationski izmjenjivač ima sulfonsku (SO₃H) aktivnu grupu vezanu na benzenov prsten koja se uvodi u inaktivni polimer sulfoniranjem pomoću koncentrirane sumporne kiseline. Slabo kiseli kationski izmjenjivač proizvodi se kondenzacijom divinil – benzena i metaakrilne kiseline. Kondenzacijom se direktno uvode aktivne karboksilne grupe izmjenjivača jer se aktivna grupa nalazi u samom monomeru metaakrilne kiseline. Slabo kiseli kationski izmjenjivač također je moguće proizvesti hidrolizom polimetilakrilata da bi se dobio kostur od polimerizirane akrilne kiseline (Mijatović i Matošić; 2007.)



Slika 3: Polimerizacija meta akrilne kiseline i divinil – benzena za dobivanje slabo kiselog ionskog izmjenjivača (Mijatović i Matošić; 2007.).

Anionski izmjenjivači se proizvode na isti način kao i kationski izmjenjivači. Inaktivni umreženi polistiren se u prvoj fazi klorometilira s klorometil – metil – eterom uz aluminijev klorid kao katalizator, a zatim se klor supstituira odgovarajućim aminima. Jako bazni ionski izmjenjivači sadrže kao aktivnu grupu kvarterni amini.

3.4. Regeneracija ionskih izmjenjivača

Ionski izmjenjivač nakon zasićenja u procesu rada treba se regenerirati otopinom sredstava za regeneraciju. Učinak regeneracije i radno vrijeme filtera za ionsku izmjenu ovise izravno o uspješnosti obavljenog procesa regeneracije. Isto tako kvaliteta vode ovisi o učinkovitosti procesa regeneracije. Zbog ranije navedenih razloga, možemo reći da je regeneracija najvažnija operacija u procesu ionske izmjene. Sredstva za regeneraciju su otopine koje sadrže visoke koncentracije iona s kojim želimo zasititi ionski izmjenjivač odnosno prevesti ga nazad u njegovu aktivnu formu.

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

Slika 4: Ionski izmjenjivači i otopine sredstava za regeneraciju (Mijatović i Matošić; 2007.).

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

3.4.1. Istostrujna regeneracija

Istostrujna regeneracija provodi se u istom smjeru u kojem se obavlja proces zasićenja mase ionskog izmjenjivača. Protustrujno pranje ionskog izmjenjivača vodom, odnosno rahljenje izmjenjivača provodi se tako da se masa rastrese i opere prije uvođenja sredstva za regeneraciju. Rahljenjem se smanji sabijenost i tlak izmjenjivača u filteru i time omogući lakši prolaz vode kroz filter. Rahljenje se vrši protustrujno radu filtera, odnosno odozdo prema gore pod niskim tlakom, da voda ne bi odnijela čestice mase. Uvođenje sredstva za regeneraciju u istom smjeru u kojem je vođen proces ionske izmjene, obavlja se najčešće miješanjem vode i koncentriranog sredstva za regeneraciju.

3.4.2. Protustrujna regeneracija

Kod protustrujne regeneracije voda se uvodi suprotnim smjerom od smjera strujanja u procesu. Na taj se način najbolje regenerira donji sloj izmjenjivača. Kod protustrujne tehnike troši se manja količina kemikalija i vode te je ova tehnika bolja i jeftinija od procesa

istosmjernje 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 (*Mijatović i Matošić; 2007.*).

4. PRIMJENA IONSKE IZMJENE U TEHNOLOGIJI OBRADJE VODE

U tehnologiji obrade vode ionski izmjenjivači se najčešće primjenjuju u cilju dekarbonizacije vode (dealkalizacije), mekšanja vode, mekšanja vode uz prethodnu dekarbonizaciju, demineralizaciju vode te pri uklanjanju nitrita (denitrifikacija) i organskih tvari iz vode.

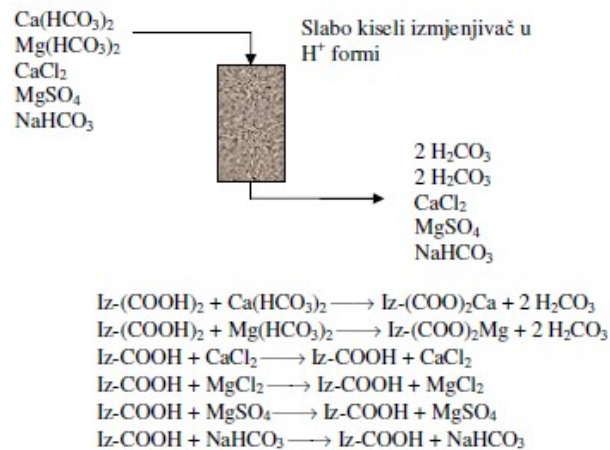
4.1. Dekarbonizacija vode (dealkalizacija)

Dekarbonizirana voda je voda kojoj je uklonjena karbonatna tvrdoća, tj. soli karbonatne tvrdoće $[(Ca(HCO_3)_2) \text{ i } Mg(HCO_3)_2]$. 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.

4.1.1. Primjenom slabo kisele ionske izmjene

Dekarbonizacija vode se može učinkovito provesti upotrebom 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. Promjenom agregatnog stanja dolazi do nastanka ugljičnog dioksida. Slabo kiseli izmjenjivač ima aktivnu karboksilnu grupu u H^+ obliku. Zbog svoje visoke selektivnosti prema H^+ ionima, nema mogućnost vezanja aniona iz 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, ali zaostaje ukupna tvrdoća. Ukupna tvrdoća se sastoji od nekarbonatne tvrdoće ulazne vode. Nizak stupanj disocijacije H^+ oblika uzrokuje druga određena svojstva kao što su ovisnost o temperaturi (optimalna temperatura $28^\circ C$), također pogodno je što niže opterećenje kako bi bila bolja izmjena iona. Visoki kapacitet izmjene te učinkovita regeneracija čine proces dekarbonizacije pogodnim za primjenu u vidu predobrade

vode u procesu mekšanja vode. Ekonomski isplativ proces koristi se za dobivanje vode pogodne za proizvodnju piva, voćnih sokova ili rashladne vode.



Slika 5: Dekarbonizacija ionskom izmjenom (Mijatović i Matošić; 2007.).

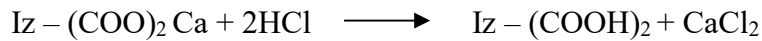
4.1.2. Kontrola procesa

Tehnološki proces najčešće karakteriziraju određeni procesni parametri pomoću kojih je moguće odrediti je li isti u skladu sa specifikacijama, što definira njegovu kvalitetu. Kod procesa demineralizacije vode primjenom slabo kiselih ionskih izmjenjivača jedan od najznačajnijih procesnih parametara je koncentracija hidrogenkarbonata izlazne vode koja se može kontinuirano pratiti određivanjem m-vrijednosti uz indikator metil-narančasto. Proces kontrole se provodi tako da se pazi da m-vrijednost ne bude veća od 0,5. Ukoliko se zabilježi m-vrijednost veća od 0,5 pristupa se procesu regeneracije ionskog izmjenjivača. Osim određivanja koncentracije hidrogenkarbonata i m-vrijednosti, kontrola rada ionskog izmjenjivača se može odraditi i konstantnim mjerenjem pH vrijednosti obrađene vode.

4.1.3. Regeneracija

Ionski izmjenjivač nakon zasićenja u procesu rada potrebno je regenerirati otopinom sredstva za regeneraciju. Ukoliko se procesom kontrole procesa dokaže da je m-vrijednost veća od 0,5, podliježe se ovom procesu. Regeneracije slabo kiselog izmjenjivača provodi se 2 – 4 % otopinom kloridne ili 0,5 – 1 % otopinom sulfatne kiseline. Visoka selektivnost prema H⁺

ionima utječe na regeneraciju. Regeneracija se provodi uz 5 do 10 % suviška kiseline u odnosu na teorijski potrebnu količinu. Ovim postupkom izmjenjivač prelazi iz zasićenog u aktivni oblik. Navedeni proces zamjene (eluacije) prikazan je sljedećim reakcijama:



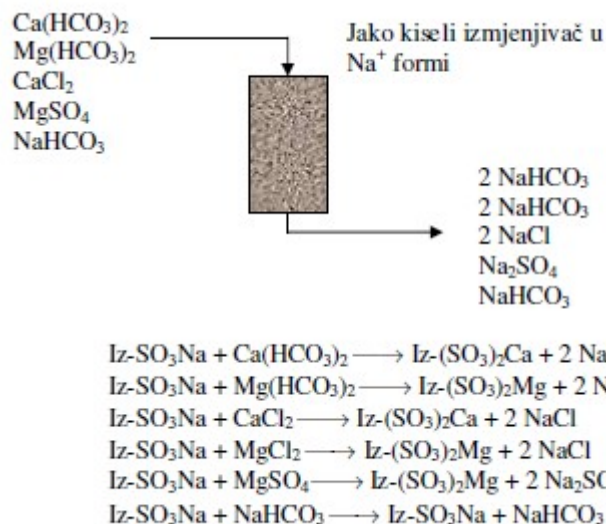
Tijekom procesa regeneracije nastaje kisela otpadna voda koji prije ispuštanja treba neutralizirati dodatkom CaCO_3 , pri čemu dobivamo konačni produkt kalcijevu sol. Kisela otpadna voda nastaje jer se filter nakon prolaska kiseline ispiru s vodovodnom vodom. Ispiranje se provodi dok se pH vrijednost ne ustali, tj. ne povisi iznad 4. Navedeni pH je znak da se iz filtera isprala kiselina i da je filter spreman za rad.

4.2. Mekšanje vode

Omekšana voda predstavlja vodu iz koje je uklonjena ukupna tvrdoća, odnosno sve Ca^{2+} i Mg^{2+} soli. Dobiva se mekšanjem neutralnom ionskom izmjenom. U prehrambenoj industriji omekšana voda se najčešće koristi kao napojna voda za kotlove.

4.2.1. Primjena neutralne izmjene

Mekšanje vode je proces uklanjanja ukupne tvrdoće vode ($UT=0$). U većini slučajeva proces se provodi pomoću jako kiselog kationskog ionskog izmjenjivača u natrijevom obliku. Aktivna grupa jako kiselog izmjenjivača je $\text{Iz}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$. Pokretni ion iz vode se zamjenjuje s natrijevim ionom. Procesom neutralne ionske izmjene 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 ovog procesa je dobiti vodu neutralne pH vrijednosti, analogno tome proces nosi naziv neutralna izmjena. Ranije navedeni jako kiseli izmjenjivač u natrijevom obliku je prema tome neutralan izmjenjivač.



Slika 6: Neutralna ionska izmjena (Mijatović i Matošić; 2007.).

4.2.2. Kontrola procesa

Kontrola procesa neutralne izmjene provodi se na izlazu kolone mjerenjem ukupne tvrdoće. Ako se tijekom procesa kontrole ustvrdi da je ukupna tvrdoća vode porasla iznad 0.1 °nj provodi se proces regeneracije neutralnog ionskog izmjenjivača.

4.2.3. Regeneracija

Kationski izmjenjivač, koji je zasićen nakon procesa mekšanja vode s Ca²⁺ i Mg²⁺ ionima, možemo regenerirati otopinom kuhinjske soli (7 – 10 % NaCl), pa će vezavši na sebe natrijev ion ponovno prijeći u svoju aktivnu natrijevu formu, a istovremeno otpustiti Ca²⁺ Mg²⁺ ione. (Mijatović i Matošić; 2007.). Otopina kuhinjske soli mora biti 7 do 10 % nakon mješanja soli i vode. Natrijev klorid nabavlja se u obliku praha, granula ili peleta, mora biti suh, lako topljiv te oslobođen od gline, spojeva željeza, natrijeva karbonata i drugih sredstava koji stvaraju teško topive taloge. Ako prilikom regeneracija dodajemo sredstva za denaturaciju, navedena sredstva moraju biti topljiva i takvog oblika da ne dovedu do oštećenja ili onečišćenja ionskog izmjenjivača. Proces ispiranja je gotov kada je izlazna ukupna tvrdoća vode 0°nj, te kada se koncentracija navedene soli smanji toliko da izmjenjivač može ponovno vezati dvovalentne ione kalcija i magnezija, odnosno ukupnu tvrdoću. Ako upotrebljavamo filtre za mekšanje vode, kapacitet izmjene opada zbog blokiranja ili začepljenja pora u unutrašnjosti i na površini. Ta pojava je karakteristična zbog mehaničkog nakupljanja željezovog hidroksida

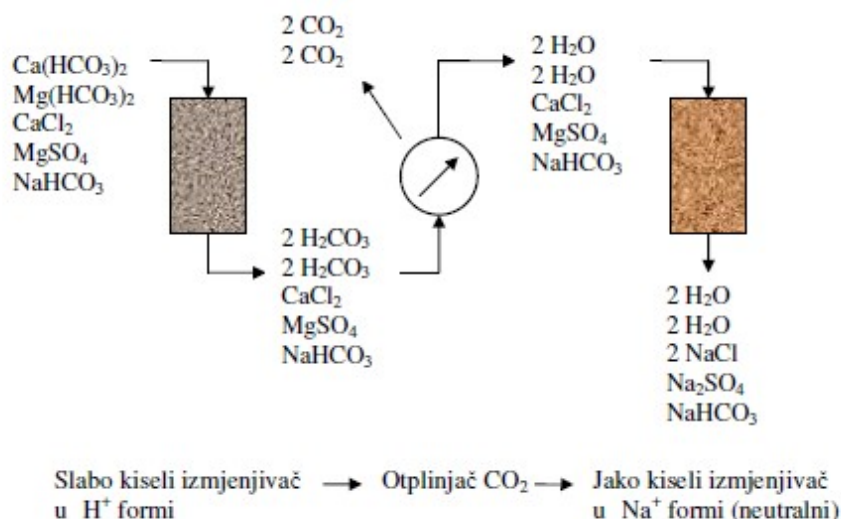
koji ne možemo ukloniti regeneracijom sa kuhinjskom soli. Navedeni željezni hidroksid može se nakupiti i uslijed korozije. Najefikasniji način čišćenja ionskog izmjenjivača od nakupina željeznog hidroksida provodi se u tri koraka: protustrujno ispiranje, djelovanje 10 – 12 % HCl, zatim ispiranje sirovom vodom.

Tablica 2: Karakteristike NaCl za regeneraciju (Mijatović i Matošić; 2007.).

1	udio NaCl	>97%
2	udio vode	<2%
3	udio kalcija	<0.4%
4	udio sulfata	<1%
5	udio netopljivih tvari	<1%
6	topljivo željezo	0

4.3. Mekšanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju

Ako voda sadrži povišenu karbonatnu tvrdoću, potrebno provesti kombinaciju procesa dekarbonizacije i mekšanja. Proces se može provesti tako da se voda prvo dekarbonizira pomoću vapna, a potom mekša ionskom izmjenom. Danas se uglavnom upotrebljava kombinacija navedenih ionskih izmjenjivača dok dekarbonizacija vapnom izlazi iz upotrebe (Mijatović i Matošić; 2007.). Procesom neutralne izmjene stvara se ekvivalentna količina natrijeva hidrogenkarbonata koji se u kotlu raspada u natrijevu lužinu i slobodnu ugljičnu kiselinu koja je glavni uzročnik korozije. Dekarbonizacija i mekšanje se može provesti u istoj koloni koja tada nosi naziv slojni filter. 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.



Slika 7: Dekarbonizacija uz prethodno mekšanje s otplinjavanjem CO₂ (Mijatović i Matošić; 2007.).

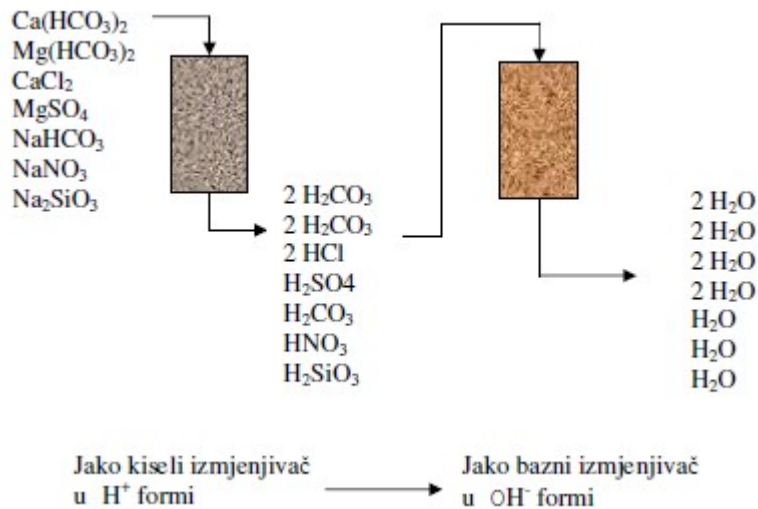
4.4. Demineralizacija vode ionskom izmjenom

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.

4.4.1. Provedba jednostavnog procesa demineralizacije

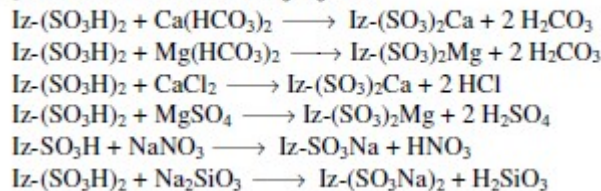
Proces demineralizacije vode ionskom izmjenom provodi se pomoću jako kiselog kationskog ionskog izmjenjivača u aktivnom H⁺ obliku te zatim primjenom jako baznog anionskog ionskog izmjenjivača u OH⁻ obliku. Kationi koji su prisutni u vodi svojom strukturom pogodni su za vezanje na strukturu jako kiselog kationskog ionskog izmjenjivača, a potom kationski ionski izmjenjivač otpušta ekvivalentnu količinu vodikovih iona sa svojih aktivnih skupina. Ovim postupkom dobiva se dekationirana voda, koja pokazuje kisela svojstva i pH vrijednost 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 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

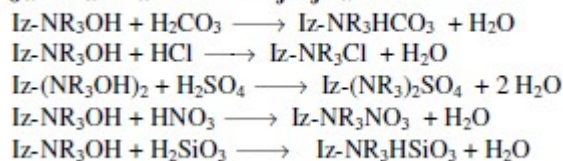


Slika 8: Demineralizacija vode ionskom izmjenom (Mijatović i Matošić; 2007.).

Jako kiseli kationski izmjenjivač:



Jako bazni anionski izmjenjivač:

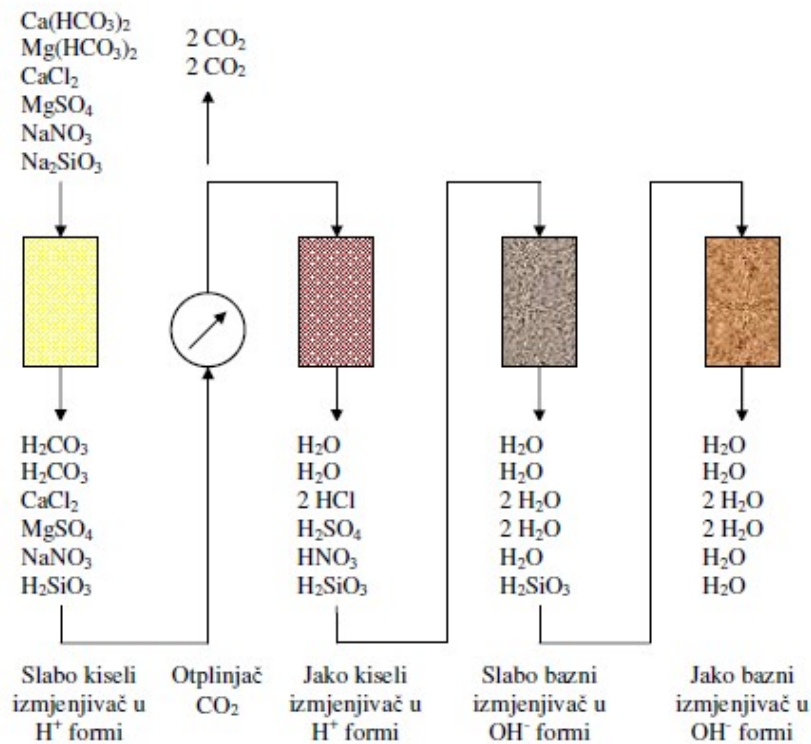


Slika 9: Reakcije pri demineralizaciji ionskom izmjenom (Mijatović i Matošić; 2007.).

4.4.2. Provedba složenog procesa demineralizacije

Ionski izmjenjivači se razlikuju prema kapacitetu izmjene. Tako jako bazni izmjenjivač ima najmanji kapacitet izmjene i efikasnost, dok slabo kiseli izmjenjivač pokazuje bolja svojstva

od jako kiselog izmjenjivača. To je razlog zašto se pri proizvodnji demineralizirane vode umjesto jednostavnog sustava koji je jako kiseli – jako bazni izmjenjivač danas sve više upotrebljava niz od tri ili četiri različite kolone uz upotrebu CO₂ zbog veće isplativosti. Slabo kiseli ionski izmjenjivač primjenjuje se kod procesa uklanjanja soli karbonatne tvrdoće, jer pokazuje visoku učinkovitost kapaciteta izmjene i sposobnosti regeneracije. Analogno tome smanjena je količina HCl-a potrebnog za regeneraciju, a primjenom istog uklanja se karbonatna tvrdoća istodobno. Karbonatna tvrdoća najzastupljenija je u predjelima Hrvatske koja su bogata vapnencem. Za ovaj proces je značajna upotreba otplinjača CO₂ koji svojom strukturom otplinjuje CO₂ bez dodatka kemikalija, dok kod jednostavnog procesa demineralizacije CO₂ se uklanja na jako baznom izmjenjivaču. Za uklanjanje aniona mineralnih kiselina jeftinija je upotreba slabo baznog izmjenjivača koji svojim pogodnim svojstvima posjeduje viši kapacitet i učinkovitost regeneracije. Karbonatna kiselina koju slabo bazni izmjenjivač ne može cijepati otplinjena je, te jako bazni izmjenjivač sada nema ulogu kao u jednostavnom procesu demineralizacije. Sadašnja uloga jako baznog izmjenjivača je uklanjanje silikatne kiseline koja je u vodi često prisutna u tragovima. Kao i kod jednostavne demineralizacije potrebno je preizno određivanje volumena zbog efikasno odražene regeneracije. Često se ovakva složena postrojenja (Slika 10) projektiraju u više kolona kako bi se jedna regenerirala dok druga još radi. Moguća je i kombinacija drugačijih tipova kolona, a mjesto otplinjača ovisi o samom tehnološkom procesu i karakteristikama rada.



Slika 10: Složeni sustav za demineralizaciju vode (Mijatović i Matošić; 2007.).

4.4.3. Kontrola procesa

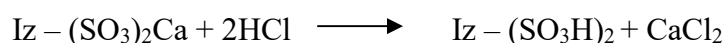
Provedbom jednostavnog ili složenog procesa demineralizacije vode bitno je utjecati na kontrolu kvalitete i ispravnosti procesa. Prilikom provođenja navedenog procesa treba imati na umu da se na jako bazni anionski izmjenjivač u OH^- formi nikada ne smije dovoditi sirova voda, već dekantirana voda koja je prošla proces jako kisele kationske izmjene. Sirova voda sadrži katione kalcija i magnezija koji dovode do taloženja kalcijeva karbonata i začepljenja pora ionskog izmjenjivača. U slučaju nastanka taloga, isti je moguće ukloniti propuštanjem kiseline kroz anionski izmjenjivač, no može doći do negativnih mehaničkih promjena kao što su pucanje zrna izmjenjivača i gubitak dijela kapaciteta. Osim pažnje prilikom odabira vode, bitno je provoditi kontrolu na ovim parametrima tijekom proizvodnje: pH vrijednost, ukupna tvrdoća, koncentracija klorida te vodljivost. Svaki od navedenih parametara mora udovoljavati zahtjevima kontrole kvalitete. Pri procesu demineralizacije kroz kationski izmjenjivač prema njegovoj selektivnosti prvo će doći do proboja natrijevog kationa za koji izmjenjivač ima najmanju selektivnost (Mijatović i Matošić; 2007.). Prolazak iona natrija uvelike ne uzrokuje stvaranje taloga, dok prolaskom natrijevih soli dolazi do navedenog

problema. Prolaskom natrijevih soli kroz jako bazni izmjenjivač nastaje natrijeva lužina što se očituje promjenom određenih parametara kao što su porast pH vrijednosti i provodljivosti. Promjena navedenih parametara ukazuje na potrebu provedbe procesa regeneracije jako baznog ionskog izmjenjivača. Kod primjene kationskog izmjenjivača bitno je paziti na mogućnost nastanka neutralnih soli. Ako se smanjuje kapacitet kationskog izmjenjivača to znači da on sve manje otpušta H^+ iona te se, analogno tome, smanjuje koncentracija slobodnih kiselina, a povećava nastanak neutralnih soli. Mineralne kiseline pokazuju veću sposobnost vodljivosti od neutralnih soli, što dovodi do smanjenja vodljivosti i začepjenja filtra. pH vrijednost raste, a negativna m–vrijednost predstavlja mjeru za sadržaj prisutnih slobodnih kiselina u vodi. m – vrijednost predstavlja utrošak 0,1 M NaOH uz metil-narančasto na 100 ml ispitivane vode, njezino smanjenje implicira iscrpljenost filtra. Kako kod provedbe procesa demineralizacije vode kroz jako kationskog izmjenjivača prolazak ovisi o selektivnosti, analogno tome je i kod jako baznih ionskih izmjenjivača. Kod jako baznih ionskih izmjenjivača najmanji afinitet imaju kloridni ioni te prilikom njihovog prolaska dolazi do povećanja vodljivosti i opada pH vrijednost. Pri kontroli navedenog procesa potrebno je mjeriti vodljivost i uočiti odstupanja. Pojava silikatne kiseline u vodi značajno ne utječe na električnu provodnost vode, jer je silikatna kiselina vrlo slaba kiselina koja ne disocira. Iz ovih razloga je bitno provoditi analizu i kontrolu koncentracije silikata u vodi, te težiti njihovom uklanjanju. Prilikom projektiranja postrojenja potrebno je odrediti točan volumen kationskog i anionskog izmjenjivača. Naročito zbog različitosti u kapacitetu navedenih izmjenjivača prema preporukama uvijek je potrebno nešto više anionskog izmjenjivača kako bi obje kolone bile zasićene u isto vrijeme. Ukoliko je loš proračun u volumenima prilikom procesa kolona će se regenerirati dok još nije u potpunosti zasićena, što nije dobro za kontrolu i kvalitetnu učinkovitost procesa, također utječe i na cijenu procesa (*Mijatović i Matošić; 2007.*).

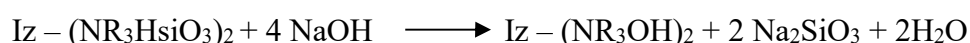
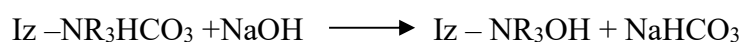
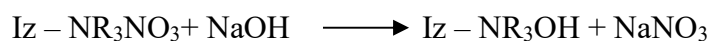
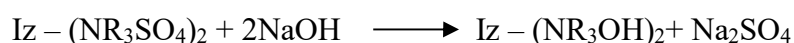
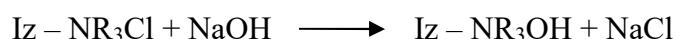
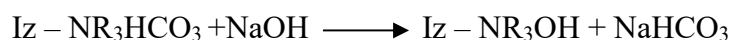
4.4.4. Regeneracija

Prilikom zasićenja ionskih izmjenjivača, kako kationskih tako i anionskih, važno je izvršiti proces regeneracije. Zasićeni jako kiseli ionski izmjenjivač regenerira se kloridnom kiselinom, dok jako bazni ionski izmjenjivač podliježe regeneraciji s natrijevim hidroksidom. Naročito je važan redoslijed regeneracije navedenih izmjenjivača. Prvo se regenerira i ispere kationski izmjenjivač, a tek onda anionski, pri čemu se za razrjeđivanje natrijevog hidroksida i ispiranje anionskog izmjenjivača koristi voda koja je prošla kroz pripremljeni kationski

izmjenjivač da ne bi došlo do taloženja. Regeneracija kationskog izmjenjivača provodi se s 5 – 7 % otopinom kloridne kiseline. Potrebni maseni udio kloridne kiseline dobiva se razrjeđenjem tehničke kloridne kiseline (W = 30 %) vodovodnom vodom.. Doziranje se provodi ejektorom ili pumpom za kiselinu. Također potrebni maseni udio može se odrediti i kontrolirati mjerenjem gustoće pomoću aerometra. Prilikom navedene regeneracije dolazi do prelaska zasićenog oblika u poželjni aktivni H⁺ oblik prema navedenim reakcijama:



Regeneracija jako baznog izmjenjivača provodi se 3 – 4 % otopinom natrijeva hidroksida. Pripravkom odgovarajuće koncentracije natrijevog hidroksida potrebnog za regeneraciju razrjeđuje se 50% tehnička NaOH s vodom koja je prošla kroz regenerirani i isprani jako kiseli kationski izmjenjivač. (Mijatović i Matošić; 2007.). Također i ovdje se maseni udio natrijevog hidroksida, koji se upotrebljava u procesu, može provjeriti mjerenjem gustoće pomoću aerometra. Provedbom ovog procesa regeneracije zasićena forma se potpuno regenerira u aktivnu OH⁻ formu te dovodi do nastanka lužnate otopine natrijevih soli kao konačnog produkta prema navedenim reakcijama:



(Mijatović i Matošić; 2007.).

Proces ispiranja anionskog izmjenjivača nakon regeneracije završava kada voda na izlazu više ne sadrži kloridne ione. Test provjere za navedeno je opet moguće mjerenjem vodljivosti u izlaznoj vodi. Ukoliko vrijednost vodljivosti padne ispod 10 μS/cm to je dokaz da je voda

zadovoljavajuće kvalitete i spremna je za upotrebu. Naravno kao i kod svakog industrijskog procesa, tako i u procesu regeneracije, nastaju velike količine kisele i lužnate otpadne vode koje se moraju zbrinuti u skladu s zakonskom regulativom i to na način da se prije ispuštanja u posebnim spremnicima neutraliziraju, a potom mješaju s vodama javne odvodnje.

4.5. Uklanjanje nitrita (denitrifikacija)

4.5.1. Općenito o nastanku i štetnosti nitrita

Koncentracije nitrata u površinskim i podzemnim vodama bilježe stalni porast zbog povećane upotrebe umjetnih gnojiva i neprimjerenog odlaganja otpada te porasta industrijske proizvodnje. Povećane koncentracije nitrata uzrokuju mnoge probleme u ekološkom sustavu i smanjuju količinu kvalitete vode za piće. Studije su pokazale da visoka koncentracija nitrata u podzemnim vodama koje se koriste u svrhu pića može uzrokovati ozbiljne zdravstvene tegobe i bolesti. Redukcija nitrata u nitrite u želudcu može uzrokovati methemoglobinemiju u novorođenčadi, a pri reakciji nitrita sa sekundarnim aminima i amidima mogu nastati karcinogeni nitrozamini i nitrozamidi (*Mijatović i Matošić; 2007.*). U Hrvatskoj prema pravilniku iz 2013.godine dozvoljena je maksimalna koncentracija nitrata 50mg/l. Prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15), maksimalna dozvoljena koncentracija za nitrite iznosi 0,10 mg/l. 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.

4.5.2. Primjena jako baznog ionskog izmjenjivača

Nitrati se iz vode mogu ukloniti na primjenom sljedećih metoda: elektrodijaliza, katalitička denitrifikacija, reverzna osmoza te ionska izmjena i biološka denitrifikacija koje su se do sada pokazale najučinkovitije. Metoda ionske izmjene provodi se jako baznim izmjenjivačem, a proces se temelji se na izmjeni nitratnih iona s kloridnim ili hidrogenkarbonatnim ionima. Zamjena se provodi prolaskom nitrata kroz sloj jako baznog ionskog izmjenjivača koji je u klornoj ili hidrogenkarbonatnoj formi. Navedeni postupak traje do zasićenja ionskog izmjenjivača nitratima prilikom čega dolazi do prolaska nitrata u konačni produkt izlaznu vodu. Ukoliko dođe do zasićenja izmjenjivača, provodi se postupak regeneracije. Regeneracija se provodi 10% otopinom NaCl ili NaHCO₃ te se izmjenjivač ponovo ovim

postupkom vraća u aktivnu formu. Glavna razlika jako baznog izmjenjivača u Cl^- i HCO_3^- formi od jako baznog izmjenjivača u OH^- formi je u tome što navedeni može raditi sa sirovom vodom bez opasnosti da dođe do taloženja karbonata ili hidroksida. Klasičan jako bazni anionski izmjenjivač ima afinitet prema različitim anionima u rastućem nizu od sulfata, nitrata, klorida i hidrogenkarbonata. Ukoliko voda sadrži visoku koncentraciju sulfata dolazi do smanjenja kapaciteta te je potrebno primijeniti ionski izmjenjivač koji pokazuje veći afinitet za nitrata nego za sulfata. Navedeni oblik izmjenjivača dobiva se povećanjem broja ugljikovih atoma vezanih za dušikov atom aktivne grupe. Također zamjenom metilnih grupa etilenima karakteristično svojstvo selektivnosti prema nitratima u odnosu na sulfata se povećava za 10 puta. Analogno tome što je veća selektivnost produžuje se vrijeme između dviju regeneracije odnosno smanjuje zasićenje, što uvelike utječe na znatno smanjenje troškove procesa. Voda nakon denitrifikacije ima smanjen alkalitet i povećan sadržaj klorida, što potiče otapanje cinka u legurama vodovodnih cijevi. Zaustavljanje ove pojave moguće je kombiniranom upotrebom natrijeva klorida i natrijeva hidrogenkarbonata kao sredstava za regeneraciju. U praksi se navedeni proces provodi miješanjem vode iz dvije denitrificirajuće kolone od kojih je jedna već regenerirana natrijevim kloridom, a druga natrijevim hidroksidom, ali moguće je miješanjem navedenim sredstvima za regeneraciju. Naravno, natrijev hidrogenkarbonat je skuplji od klorida, ali njegova učinkovitost prilikom regeneracije je 10% manja (*Mijatović i Matošić; 2007.*).

4.6. Uklanjanje organskih tvari ionskom izmjenom

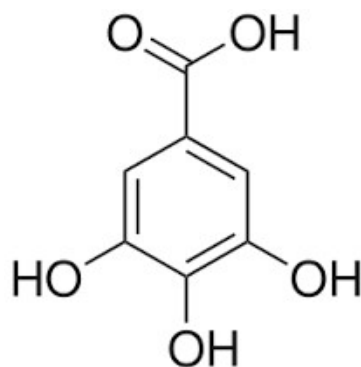
4.6.1. Općenito o organskim tvarima prisutnim u vodi

Površinske vode uslijed svog kemijskog i mikrobiološkog sastava najčešće ne zadovoljavaju uvjetima Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13, 128/15) jer često sadrže povećane količine organskih tvari nastalih razgradnjom biljnog materijala ili su na neki način onečišćene i nepogodne za direktnu konzumaciju. Organska tvar može biti prisutna i u podzemnim vodama, također kao produkt prirodnog raspada ili uslijed djelovanja čovjeka. Prisutnost organskih tvari u vodi može uzrokovati promjene senzorskih svojstva vode, odnosno boje, mirisa i okusa te, analogno tome, može doći do bioloških promjena ili smetnji pri procesima obrade vode. Organske tvari

treba uklanjani iz vode jer su organske tvari prekursor u reakciji nastajanja kancerogenih halogeniranih organskih spojeva tzv. trihalometana, ukoliko se proces dezinfekcije vode provodi elementarnim klorom. Organske tvari treba ukloniti iz vode jer uzrokuju znatne smetnje i prilikom uklanjanja željeza i mangana iz vode. Organska tvar u vodi može se pojaviti u topljivom i netopljivom obliku. Velik dio organskih tvari iz površinskih voda klasificira se kao huminske tvari, te se preko njih vrši određivanje organskih tvari u vodi. Poznato je više metoda za izolaciju huminskih tvari, no najčešća je primjena ionske izmjene na dietilaminoetil celulozni i sorpcija na nepolarnu smolu XAD. Količina organskih tvari određuje se preko kemijske potrošnje kisika (*Mijatović i Matošić; 2007.*).

4.6.2. Huminske tvari

Huminske tvari mogu imati veliki utjecaj na mobilnost i koncentraciju metalnih iona u vodi jer s metalnim ionima stvaraju kompleksne spojeve te utječu na oksido – redukcijske reakcije. Huminske tvari su negativno nabijene makromolekule te u svom sastavu, osim huminskih kiselina, sadrže još fulvinske i himetomelanske kiseline. Huminske kiseline potječu od organskih materijala koje se prirodno nalaze u tlu, a karakterizira ih topljivost u lužinama i netopljivost u kiselinama. Analogno huminskim kiselinama, fulvinske kiseline su također važan sastojak huminskih tvari, ali s drugačijim fizikalnim svojstvima, odnosno topljive su i u kiselinama i u bazama. Glavna huminska tvar ako je prisutna u vodi, posjeduje cikličku strukturu te je sklona prirodnoj kiselosti. Njezino formiranje i struktura ovise o mnogo kompleksnih biosintetskih, biodegradacijskih i enzimskih reakcija. Struktura huminske tvari može se objasniti kroz strukturu galne, fulvinske i huminske kiseline koje su srž navedene tvari. Galna kiselina smatra se kao baza kompleksne fulvinske i huminske kiseline. Prisutna u mnogim biljkama kao ljekoviti tanin, oblik hidrolizabilnog tanina koji posjeduje antifugalna i antioksidativna neka su od svojstava galne kiseline. To je tip fenolne kiseline, točnije 3,4,5 – trihidroksibenzojeva kiselina, koja dokazano pozitivno djeluje na stanice raka, bez oštećenja zdravih stanica. Osim navedenih posjeduje i niz drugih pozitivnih funkcija (*Mijatović i Matošić; 2007.*).



Slika 11: Galna kiselina

Prethodno navedene huminske kiseline, osim karboksilne, sadrže fenolnu, alkoholnu, ketonsku te metoksi grupe koje djeluju na stabilnost kiselina u vodi. Analogno tome, huminske kiseline predstavljaju kisele sastojke huminske tvari, ali sadrže manje karboksilnih grupa nego fulvinske kiseline, a imaju veću molekulsku masu.

Tablica 3: Udio pojedinih elemenata u huminskim i fulvinskim kiselinama – maseni udio [%] (Mijatović i Šljivarčić, 1989.).

Element	Huminska kiselina [%]	Fulvinska kiselina [%]
C	50--60	40--50
H	4--6	4--6
O	30--35	44--45
N	2-- 6	1--3
S	0--2	0--2

Stabilnost huminskih tvari vrlo je važna, a ovisi o ionskoj jakosti i pH vrijednosti. Ionska jakost izražava se kao mjera jakosti električnog polja koje daju ioni u otopini, a s povećanjem pH vrijednosti molekula postaje stabilnija. Prethodno navedena kompleksna struktura huminskih kiselina pogodna je za vezanje anorganskih i organskih mikroonečišćenja poput metala, pri čemu nastaju kompleksi metala i huminskih tvari. Navedeno vezanje ima vrlo važnu ulogu u migraciji metala u okolišu. S obzirom na vezani metal, relativna stabilnost

kompleksa opada sljedećim redom: Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

4.6.3. Nastanak trihalometana

Prisutnost organskih tvari u vodi uzrokuje nastanak kancerogenih trihalometana ukoliko se dezinfekcija vode provodi elementarnim klorom. Klorirani organski spojevi koji nastaju u prethodno navedenim reakcijama su kloroform, CHCl_3 , bromdiklormetan, CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , dibromklormetan. Ovisno o koncentraciji nastalih produkata određuje se stupanj i tip kloriranja, naročito i količina organskih tvari u vodi. Prisutnost trihalometana u neobrađenoj sirovoj vodi nije zapažena. Količina nastalog trihalometana raste sve dok se klor ili prekursor ne iscrpi, a reakcija traje kontinuirano. Ranije navedeni prekursori trihalometana ne reagiraju s klorom samo u trenutku dodavanja navedenog elementa u procesu dezinfekcije, nego obostrano reagiraju i s rezidualnim (zaostalim) klorom. Zbog nastajanja zaostalog klora koji nije uklonjen određenim tehnološkim postupkom, količina trihalometana je veća na mjestu potrošnje nego na mjestu pripreme vode. U najznačajnije prekursore ubrajaju se huminske i fulvinske kiseline, glavni sastojci huminskih tvari (*Mijatović i Šljivarić, 1989.*).

4.6.4. Metode koje se upotrebljavaju pri procesu uklanjanja

Organske tvari iz vode je moguće ukloniti sljedećim metodama: koagulacijom i flokulacijom, adsorpcije na aktivnom ugljenu, ultrafiltracijom te primjenom ionske izmjene. Primjenom metode ionske izmjene, načelno huminske kiseline i organske tvari vežu se za ionski izmjenjivač kemijskom ili elektrostatskom vezom, a ovisno o ukupnom naboju, izmjenjivači na koje se vežu moraju u svojoj strukturi sadržavati baznu grupu. Stupanj disocijacije izmjenjivača mora odgovarati konstanti disocijacije aktivnih grupa organske tvari. Stupanj bubrenja smole, poroznost te pH vrijednost vode, neka su od glavnih svojstava ionskog izmjenjivača koja imaju važnu ulogu prilikom vezanja određene organske tvari. Primjerice, svojstvo poroznosti i uklanjanje organskih tvari u proporcionalnom su odnosu, a povećanjem poroznosti, povećava se mogućnost uklanjanja. U ovu svrhu upotrebljavaju se makroporozni ionski izmjenjivači tzv. „scavengeri“. Vezanje organske tvari na izmjenjivače je reverzibilno, a organske tvari vrlo se dobro sa njega eluiraju. Elucija se odvija za vrijeme procesa regeneracije, koja se provodi otopinom NaCl ili NaOH . Također, poznato je da se elucija može vršiti i s butanolom u slučaju kad je ionski izmjenjivač prije uporabe obrađen kiselinom.

Najveći kapacitet vezanja pokazao se primjenom slabo i jako baznih makroporoznih ionskih izmjenjivača na bazi stirena i divinil–benzena ili na bazi metaakrilne kiseline. Prethodno navedi makroporozni izmjenjivači prilikom procesa vezanja organske tvari mogu raditi u OH^- , Cl^- ili SO_4^{2-} formi, ovisno o željenim svojstvima konačnog produkta. Koncentracija organskih tvari u vodi se može izraziti preko utroška kalijevog permanganata, a topljive huminske kiseline određuju se spektrofotometrijskom metodom. U eksperimentalnom istraživanju uzoraka vode uzetih iz rijeke Save upotrijebljeni su ionski izmjenjivači Amberlite IRA 904, Amberlite IRA 93, Lewatit MP 500 A, Lewatit MP – 64, Lewatit MP -35A, i dokazano je da najbolji učinak uklanjanja organskih tvari i huminskih kiselina ima jako bazni ionski izmjenjivač Amberlite IRA 904 u kloridnoj formi. Adsorpcija na aktivnom ugljenu također je pokazala dosta dobre rezultat, ali bez mogućnosti regeneracije. te se daje određena prednost zbog toga razloga procesu ionske izmjene. Iz provedenih ispitivanja zaključeno je da se ovaj proces može koristiti u svrhu dobivanja vode za piće (*Mijatović i Šljivarić, 1989.*).

5. PRIMJENA IONSKE IZMJENE U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Ionski izmjenjivači često se primjenjuju i u ostalim procesima prehrambene industrije, kao npr. u industriji šećera, mljekarstvu, proizvodnji voćnih sokova, farmaceutskoj industriji, rudarstvu, biokemijskim procesima inaktivacije enzima, hidrokulturi. Sve više se razvija njihova upotreba u procesima selektivnog uklanjanja, izdvajanja i pročišćavanja različitih elemenata te pri uklanjanju obojenih tvari i nečistoća iz škrobnih hidrolizata gdje se mogu koristiti kao dodatak ili zamjena tretmana aktivnog ugljena. Navedeni proces se temelji na prolasku hidrolizata kroz anionski i kationski reaktor. Osim uklanjanja soli, ionski izmjenjivači mogu učinkovito uklanjati proteine, obojene tvari i druga onečišćenja.

5.1. Primjena ionskih izmjenjivača u mljekarstvu

Ionski izmjenjivači se primjenjuju u gotovo svim tehnološkim procesima, a naročito kad je potreban visoko kvalitetan proizvod. Da bi postigli stupanj karakteristika proizvoda koji ispunjava zahtjeve, što prema ISO standardima 9000:2000 predstavlja kvalitetu, često je potrebna i dovoljna količina kvalitetne vode. Primjerice, mljekarska industrija je jedna od onih kod koje odnos dobivenog gotovog proizvoda i utrošene vode brojčano izraženo iznosi 5. Analogno tome, za proizvodnju 1 L konzumnog mlijeka troši se 5 L vode, što je gledano iz perspektive kada se proizvodi nekoliko tisuća litara mlijeka dnevno vrlo mnogo i nedostupno svim potrebnim industrijama. Osim za proizvodnju visokokvalitetne vode, ionski izmjenjivači imaju i druge aspekte primjene u mljekarstvu. Primjerice kod dobivanja mlijeka u prahu se primjenjuju pri uklanjanju tragova teških metala kao što su bakar, nikal, željezo koji se negativno odražavaju na senzorske karakteristike proizvoda te ubrzavaju biokemijske reakcije oksidacije koje vode ka razgradnji našeg proizvoda u nepoželjne komponente. Tako na primjer, pojava suviška mliječne kiseline kod konzumnog, svježeg mlijeka implicira nedovoljno odrađene tehnološke postupke ili preuranjenu fermentaciju. Taj suvišak kiseline može se ukloniti primjenom anionskim izmjenjivačem. Osim kiseline, previsoku količina kalcija u dječjem mlijeku ili kondenziranom mlijeku također se može smanjiti primjenom ionskih izmjenjivača. Slabo bazni anionski izmjenjivači (kvaterni amini) predstavljaju polistirenski kostur aminiran primarnim, sekundarnim ili tercijarnim aminom što ih čini pogodnima za vezanje aniona jakih mineralnih kiselina pri niskom pH. Kapacitet izmjene ovisi o koncentraciji iona ulazne vode, što je pH ulazne vode niži, veći je kapacitet izmjene (Kovač, 1967.).

5.2. Primjena ionskih izmjenjivača u proizvodnji šećera

5.2.1. Proces omekšavanja sokova šećerne repe prije isparavanja

Tvrdoća vode i soka dobivenih neposredno iz šećerne repe rezultat je oscilacije topline na izmjenjivaču koji vrši zagrijavanje. Kako bi spriječili navedene negativne tehnološke posljedice potrebno je povećati toplinsku učinkovitost uz naravno određenu uštedu energije. Uz navedene postupke postigli bi mekšanje šećera, a time u konačnici i finalnog soka. U prethodnim navedenim postupcima koriste se specifične vrste ionskih izmjenjivača sličnih onima koje se koriste za mekšanje vode. Pri tome treba koristiti ionske izmjenjivače pogodne za primjenu u proizvodnji hrane. Osim šećera, u šećernoj repi prisutni su i određeni zemnoalkalijski elementi kao što su primjerice kalcij, magnezij, oni se u soku nalaze u obliku iona, koji se postupkom ionske izmjene zamjenjuju ekvivalentnom količinom natrijevih iona iz smole. U proizvodnji radi nekoliko kolona istodobno, kako bi se osigurao kontinuirani kružni rad, a samim time i navedena ušteda energije te učinkovitost procesa. Od ionskih izmjenjivača, najčešće se koristi Amberlite FPC14 Na (*Dardel, 2016.*).

5.2.2. Proces NRS

Takozvani proces NRS ili Novi Regeneracijski Sistem, prvi puta je korišten u francuskim tvornicama šećera 1970. godine. Tehnološki proces primjenjuje se u svrhu smanjenja količine kalcija u korijenu biljke. Proces se najčešće koristi u tvornicama šećera, šećeranama za poboljšanje učinkovitosti kapaciteta isparivača. Također, pronašao je svoju primjenu u proizvodnji melase, nusproizvoda proizvodnje šećera koji zaostaje nakon proizvodnje kristalnog šećera. Melasa, osim 50 % saharoze koja zaostaje, sadrži i hranjive nutritivne komponente, a značajna upotreba melase u proizvodnji alkoholnih pića, stočne hrane ili kao podloga za razvoj plijesni. U NRS sustavu Amberlite FPC14 Na je smola koja se koristi kao ionski izmjenjivač kojeg je moguće regenerirati otopinom natrijevog hidroksida koja je razrijeđena u soku.

5.2.3. Uklanjanje boje iz sirupa šećerne trske

Smeđi šećer dobiva se od soka šećerne trske. Najznačajnija razlika između bijelog šećera i smeđeg šećera je što smeđi šećer nije rafiniran te pripomaže melasi da se zadrži na kristalima šećera dajući im specifična senzorska svojstva. Smeđi šećer sadrži visok udio saharoze, što ga čini kaloričnim, ali hranjivijim i kvalitetnijim gledano sa strane unosa minerala i elemenata u tragovima. Sirupi šećerne trske obično sadrže veće udjele organskih spojeva koji pridonose senzorskim karakteristikama ili precizirano boji. Boja smeđeg šećera može se optimirati upotrebom jakih baznih izmjenjivača koji se regeneriraju s otopinom kuhinjske soli. Jaki bazni ionski izmjenjivači su makroporozne strukture te mogu ukloniti spojevi visoke molekulske mase. Pri tome se najčešće ionski izmjenjivač koristi u dva stupca u seriji, prvi stupac ispunjen je akrilnom smolom, dok drugi čini polirani stupac stirenske smole. Sirup obrađen ionskom izmjenom ima bolju i stabilniju boju od istih neobrađenih proizvoda (*Dardel, 2016.*).

5.3. Primjene ionskih izmjenjivača u prehrambenoj industriji

5.3.1. Demineralizacija sirutke, sorbitola i želatine

Kako kod proizvodnje šećera imamo nusproizvod melasu, tako kod proizvodnje sira nusproizvod je sirutka. Sirutka sadrži vrijedne proteine i njezina upotreba u prehrambenoj industriji je od velikog značaja. Procesom demineralizacije povećava se čistoća sirutke i omogućuje širi opseg upotrebe. Princip je isti kao demineralizacije vode ili šećerne melase. Koriste se smole Amberlite FPC14 (jako kisela smola), Amberlite FPA51 (slabo alkalna smola) (*Dardel, 2016.*). Osim demineralizacije sirutke, dodatnom procesu čišćenja podliježe i želatina. Želatina se proizvodi od kolagena, mase prirodno prisutne u svinjskoj koži i kostima. U svrhu ove demineralizacije koriste se smole: Amberlite FPC14 ili FPC22 (jako kisela smola), te Amberlite FPA53 (slabo bazna akrilna). Analogno navedenim demineralizacijama, od posebnog je značaja demineralizacija sorbitola. Ovaj snažni zaslađivač može se proizvoditi hidrogeniranjem glukoze ili enzimskim postupkom. Ovisno koliku čistoću konačni produkta trebamo dobiti, može se provesti proces demineralizacije. Koriste se smole: Amberlite FPC22 (jako kiseli), Amberlite FPA51 (slabo bazna), Amberlite FPC52 i FPA90 u poliranje miješanom sloju.

5.3.2. Proizvodnja pića

U procesima proizvodnje pića primjena ionskih izmjenjivača je vrlo česta, a najčešće se primjenjuju u svrhu pripreme vode koja se koristi kao sirovina u proizvodnji različitih napitaka, npr. piva ili bezalkoholnih pića. U cilju postizanja željene kvalitete vode, važno je poboljšati i njena senzorska i organoleptička svojstva odnosno ukloniti mirise, okus, boju i mutnoću. Mutnoću i boja se najčešće uklanja adsorpcijskom smolom. Značajno je uklanjanje kiselina slabo baznom anionskom smolom Amberlite FPA51 te uklanjanje gorčine iz narančastih sokova s neionskom adsorpcijskom smolom Amberlite FPX66 (*Dardel, 2016.*).

5.3.3. Regeneracija polifenola, limunske kiseline i aminokiselina

Ionski izmjenjivači se mogu primjenjivati i za izdvajanje polifenola, odnosno, antocijana. Polifenoli su spojevi koji se nalaze u mnogim vrstama bobičastog voća i pokazuju značajna antioksidacijska svojstva. Antocijani su polifenoli koji se mogu izdvojiti iz mošta grođa i to primjenom Amberlite FPX68 neionske adsorpcijske smole. Uz antocijane, ionski izmjenjivači se učinkovito mogu primijeniti u procesu proizvodnje limunske kiseline., odnosno pri njenom pročišćavanju i izolaciji zahtjeva izmjenu iona procesom demineralizacije. Za navedeno koriste se smole Amberlite FPC22H (jako kiseli), Amberlite FPA51 (slabo bazna). Uz navedeno, ionski izmjenjivači se primjenjuju i pri izolaciji aminokiselina. Aminokiseline su male organske molekule, biomolekule koje sadrže karboksilnu i amino skupinu. U prirodi postoji 100-tinjak različitih aminokiselina koje se dijele na α -, β - ili γ -aminokiseline obzirom na položaj amino skupine u odnosu na karboksilnu skupinu. 20 standardnih α -aminokiselina se ugrađuje u proteine peptidnom vezom. Aminokiseline se sastoje od amino skupine, karboksilne skupine, specifične R-skupine (aminokiselinski ogranak ili pobočni lanac) i vodikova atoma, vezanih za ugljikov atom zvan α -ugljikov atom (C_{α}). Zbog tetraedarskog rasporeda četiriju različitih skupina oko C_{α} atoma aminokiseline su optički aktivne te dolaze u obliku L- ili D- izomera. Jedna od značajnih aminokiselina koja se proizvodi fermentacijom je L – lizin. Lizin se izolirana iz fermentacijske smjese primjenom kationske – izmjenjivačke smole s aktivnom amonijevom skupinom. Koristi se smola Amberlite FPC14 (jako kiseli) (*Dardel, 2016.*).

6. PROVJERA ISPRAVNOSTI POSTROJENJA ZA IONSKU IZMJENU

Ukoliko dolazi do smanjenja kapaciteta ionskog izmjenjivača ili pogoršanja kvalitete vode potrebno je obratiti svakako pozornost na ispravnost postrojenja. Postoji niz činjenica koje mogu dovesti do neispravnosti izmjenjivača koji u konačnici dovode o zdravstveno neispravnog proizvoda štetnog za konzumaciju. Neki od ranije navedenih parametara zahtijevaju strogu kontrolu. Pri provjeri ispravnosti postrojenja za ionsku izmjenu potrebno je obratiti pozornost na sljedeće aspekte koji mogu biti potencijalni uzrok nepravilnog rada ionskih izmjenjivača:

- 1) Provjeriti je li analiza sirove vode u trenutku rada postrojenja odgovara analizi vode, ukoliko je došlo do odstupanja potrebno preračunati ponovno korisne kapacitete i ustanoviti vrijeme regeneracije.
- 2) Provjeriti je li ionski izmjenjivač u svakom pojedinom filtru još uvijek prisutan u prvobitnoj količini, tj. da nije došlo do gubitka mase uslijed protustrujnog pranja
- 3) Provjeriti odabrano specifično opterećenje i koncentraciju sredstva za regeneraciju
- 4) Ukoliko je više filtera u seriji jedan iza drugog, eventualne uzroke nepravilnosti rada pojedinog filtra treba potražiti i u fitru prije i nakon filtra koji stvara poteškoće
- 5) Ako jako bazični filter pokazuje smanjenje kapaciteta, potrebno je provjeriti rad otplinjača CO₂
- 6) Provjeriti ispravnost vodenog sata za mjerenje volumena vode
- 7) Provjeriti ispravnost konduktometar za mjerenje vodljivosti
- 8) Provjeriti ispravnost svih ventila

(Matošić i Mijatović, 2007).

7. ZAKLJUČAK

U tehnologiji vode ionski izmjenjivači se upotrebljavaju za velik broj procesa obrade vode. Njihovom primjenom mogu se dobiti svi tipovi voda i ukloniti sve vrste iona i organskih tvari. Danas se koriste ionski izmjenjivači na bazi sintetskih smola koji se sintetiziraju polimerizacijom stirena ili akrilne kiseline uz dodatak divinil-benzena, a s obzirom na strukturu kostura mogu biti gel ili makroporozni. Prema aktivnim ionskim grupama mogu biti jako, slabo kiseli ili bazni. Važnije primjene ionskih izmjenjivača su u dekarbonizaciji vode slabo kiselom ionskom izmjenom, mekšanje vode neutralnom ionskom izmjenom pomoću jako kiselog kationskog izmjenjivača u Na^+ formi, mekšanje vode uz prethodnu dekarbonizaciju, demineralizacija vode višestupanjskom ionskom izmjenom, uklanjanje nitrata iz vode jako baznim ionskim izmjenjivačem, uklanjanje organskih tvari. Kombinacijom različitih izmjenjivača moguće je dobiti vodu bilo kakvog željenog sastava.

8. LITERATURA

- I. Dardel: *Basic ion exchange processes in water treatment*
<http://dardel.info/IX/processes/processes.html#softening> [2016.]
- II. Ivan Mijatović i Zora Šljivarić: *Uklanjanje organskih tvari ionskim izmjenjivačima u pripremi vode za piće.* ~ dr. Mijatović, mr.; Zagreb; Naučni rad prihvaćen [13.12.1989.]
- III. Marin Matošić i Ivan Mijatović: *Tehnologija vode (Interna skripta)*, Prehrambeno – biotehnološki fakultet sveučilište u Zagrebu, 2007.
- IV. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 56/13,125/13,141/13,128/15)
http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_10_125_2694.html
- V. Zvonimir Kovač: *Kemijska kvaliteta vode u proizvodnji maslaca; Mljekarsvo*, Zagreb, 1967.