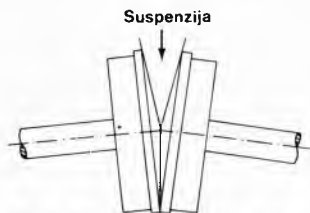


**Preše s valjcima** upotrebljavaju se za odvodnjavanje najviše u proizvodnji celuloze i papira. U tim strojevima isprešava se tlačenjem materijala koji ulazi odozdo, između dva valjka s plaštem od perforiranih ploča. Isprešana se voda izvodi kroz unutrašnju valjka. Odvodnjeni se materijal skida s valjaka strugačima ili beskonačnim užetima, odnosno trakama navučanim na valjke.



Sl. 10. Princip rada preše s pločama

**Preše s pločama** također se upotrebljavaju za slične svrhe, kao i preše s valjcima. To su jednostavni uređaji sa dvije istosmjerno rotirajuće, perforirane, međusobno malo razmaknute, konične ploče (sl. 10). Razmak im se može podešavati prema potrebama.

LIT.: H. Ulrich, *Mechanische Verfahrenstechnik*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1967. — C. F. Gurnham, *Expression*, u djelu J. H. Perry, *Chemical Engineers Handbook*. McGraw Hill, New York 1963.

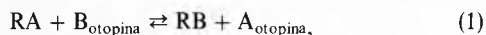
Ž. Viličić

**IZMJENA IONA**, međusobna zamjena iona između krute faze (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (otopine elektrolita). Procesom izmjene ionski se izmjenjivač ne mijenja. Sposobnost izmjene iona ovisi o specifičnoj strukturi krute faze. Ionski izmjenjivač ima tradicionalni kostur na kojem su fiksirani nepokretni ioni s pozitivnim ili negativnim nabojima. Elektro-neutralnost kostura s nepokretnim ionima održavaju pokretni ioni suprotnog naboja (*protuioni*), koji se nalaze unutar izmjenjivača i mogu se zamijeniti ionima istog naboja iz otopine elektrolita. Ta zamjena iona odvija se u stehiometričkom odnosu, pa se ukupna koncentracija elektrolita ne mijenja ni u otopini ni u izmjenjivaču. Mijenja se samo sastav izmjenjivača.

Ionska izmjena je metoda odjeljivanja koja po svojoj važnosti i uspješnosti ne zaostaje za ostalim metodama odjeljivanja u laboratorijskim i tehnološkim procesima: destilacijom, ekstrakcijom, taloženjem i drugima.

Ionska izmjena najprije je bila uočena u agrikulturni. H. S. Thompson i J. T. Way objavili su i tumačili 1850. godine opažanja Spencera, koji je ispitivao gubitke amonijevih soli iz stajskog gnojiva i utvrdio da otopina amonij-sulfata nakon prolaza kroz stupac pjeskovite ilovače izlazi bez amonij-sulfata, ali s povećanim sadržajem kalcij-sulfata. Fenomen je nazvan izmjenom baza, jer tada još nije bila poznata Arrheniusova teorija elektrolitičke disocijacije. W. Henneberg i F. Stohman upozorili su 1858. na stehiometriju i reverzibilnost izmjene. J. Lemberg je 1870. utvrdio da niz minerala posjeduje sposobnost izmjene, prvenstveno zeoliti, prevodeći leucit,  $KAlSi_3O_8 \cdot 2H_2O$ , kvantitativno u izomorfnu analcim,  $NaAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ , ispiranjem s otopinom natrij-klorida. R. Gans je 1905. sintetizirao prve anorganske izmjenjivače, od kojih se permutit primjenjivao za mekšanje vode. Od 1935. godine, kad su B. A. Adams i E. L. Holmes utvrdili da umjetne smole također mogu zamjenjivati ione, započeo je nagli razvoj proizvodnje ionskih izmjenjivača na bazi umjetnih smola. Njihova primjena proširila se do danas od tehnologije vode na ostale kemijske tehnološke procese, zatim u medicini, farmaciji itd.

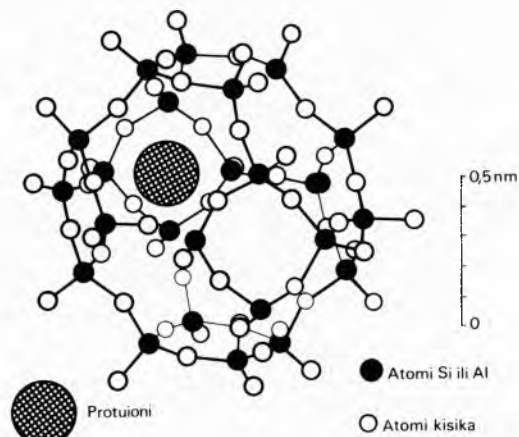
Ionski izmjenjivači su kruti makromolekularni polielektroliti. U dodiru s otopinom elektrolita protuioni se zamjenjuju s ionima jednakog naboja iz otopine:



gdje je R kruti poliion izmjenjivača, A protuion izmjenjivača, a B ion u otopini koji se izmjenjuje. Proces je reverzibilan, pa se izmjenjivač nakon vezanja (sorpcije) iona B iz otopine može vratiti u svoj početni oblik (regeneracija).

Sposobnost ionske izmjene pokazuje niz prirodnih i sintetskih anorganskih i organskih tvari. Primjena anorganskih izmjenjivača ograničena je zbog njihove kemijske nepostojanosti (osjetljivosti prema promjeni pH). Prirodni i sintetski anor-

ganski izmjenjivači jesu *alumosilikati (zeoliti)*. Njihov kruti poliion ima negativni naboj zbog toga što se na nekim mjestima u njegovoj kristalnoj rešetki umjesto silicija nalazi aluminiij. Negativni naboj neutraliziran je pokretnim natrij-ionima,  $Na^+$ , koji se mogu zamijeniti s ionima kalcija ili magnezija ( $Ca^{2+}$  ili  $Mg^{2+}$ ), što nalazi primjenu u mekšanju vode. Neelastična kristalna rešetka ima definiranu veličinu pora i djeluje kao molekulsko ili ionsko sito (sl. 1).



Sl. 1. Kristalna rešetka anorganskog izmjenjivača (habazita)

Od prirodnih organskih tvari sposobnost ionske izmjene imaju pamuk, vuna, celuloza, humusne tvari u tlu i lignin. Najrašireniju primjenu imaju danas organski sintetski izmjenjivači na bazi umjetnih smola zbog svojih svojstava, na kojima se osniva njihova upotrebljivost u laboratoriju i industriji: ekstremno niska topljivost, zbog čega se otopina u dodiru s izmjenjivačem ne zagađuje; struktura hidrofилnog gela, koja omogućuje nesmetanu difuziju iona unutar izmjenjivača; dovoljno visoki kapacitet izmjene, koji se ne smije mijenjati duljom upotrebom; kemijska stabilnost prema kiselinama, lužinama i oksidacijskim sredstvima, te radijaciji; fizička stabilnost, npr. otpornost zrna izmjenjivača prema hidrauličkom tlaku unutar stupca izmjenjivača, te prema osmotskom tlaku unutar zrna, koji može mijenjati volumen zrna promjenom elektrolita i njegove koncentracije; sposobnost brze izmjene iona.

### STRUKTURA I SINTEZA ORGANSKIH SINTETSKIH IZMJENJIVAČA

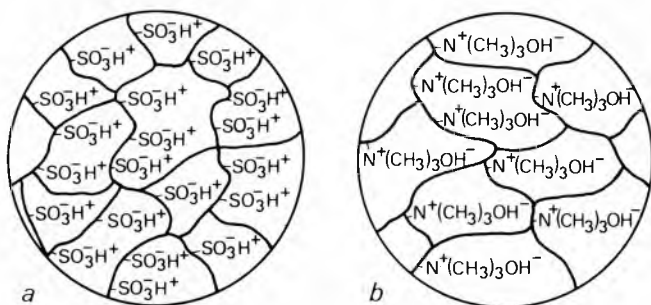
Kostur (matrica) sintetskog izmjenjivača na bazi umjetne smole izgrađen je iz polimernih lanaca alifatskih ili aromatskih spojeva povezanih poprečnom vezom. Takav kostur ima oblik nepravilne trodimenzionalne mreže, na kojoj su smještene funkcionalne grupe. Njihovom ionizacijom nastaju nepokretni ioni na koje se vežu pokretni ioni unutar izmjenjivača.

Prema karakteru funkcionalnih grupa izmjenjivači mogu biti kationski i anionski. Funkcionalne grupe kationskih izmjenjivača imaju kiseli karakter: sulfonska  $-SO_3H$ , karboksilna  $-COOH$ , fenolna hidroksilna grupa i druge. Funkcionalne su grupe anionskih izmjenjivača bazične: primarne, sekundarne, terciarne aminogrupe, te kvaternarne amonijske grupe (sl. 2). Funkcionalne grupe nemaju jednako izraženu kiselost, odnosno bazičnost, koje ovise o njihovoj ionizaciji. Što je ionizacija veća, izmjena iona odvija se u širem pH-području. Prema kiselosti, odnosno bazičnosti funkcionalnih grupa, izmjenjivači se mogu svrstati u jako kisele i slabo kisele kationske izmjenjivače, te u jako bazične, umjereno bazične i slabo bazične anionske izmjenjivače. Izmjenjivači s jednom vrstom funkcionalnih grupa jesu monofunkcionalni, a oni s više vrsta funkcionalnih grupa polifunkcionalni.

Osnovne komponente za sintezu nekog organskog izmjenjivača jesu stvaralac linearnog polimera, stvaralac poprečne veze i odgovarajuća funkcionalna grupa. Iz tih se komponenta izmjenjivač može sintetizirati polimerizacijom ili polikondenzacijom (v. *Polimerizacija i polikondenzacija*). U tim procesima

nastaje trodimenzionalni kostur (matrica), a funkcionalne se grupe ugrađuju za vrijeme sinteze u prostorni polimer ako se već nisu nalazile u monomeru.

Količina stvaraoca poprečne veze regulira stupanj umreženosti izmjenjivača, koji utječe na veličinu pora, na ponašanje elektrolita za vrijeme bubrenja, te na mehanička svojstva izmjenjivača. Stupanj umreženosti označuje se postotkom stvaraoca poprečne veze i piše se iza komercijalnog imena preparata. Tako npr. Dowex 1 × 8 ima 8% stvaraoca poprečne veze (divinilbenzena).



Sl. 2. Struktura jako kiselog (a) i jako bazičnog (b) ionskog izmjenjivača

Polimerizacijski izmjenjivači imaju oblik kuglica, a kondenzacijski oblik granula. Veličina zrna označuje se njegovim promjerom  $d$  u milimetrima ili u mesh-brojevima američkih ili britanskih standardnih sita. Za približno preračunavanje američkih mesh-brojeva služi izraz:

$$d[\text{mm}] = \frac{16}{d[\text{US mesh}]} \quad (2)$$

Izbor veličine zrna izmjenjivača ovisi o primjeni; za tehnička postrojenja uzima se krupnozmatni do 20, za laboratorijske kolone 20...50, pa i do 200...400 američkih mesh-brojeva za kromatografska odjeljivanja.

Izmjenjivači za laboratorijsku upotrebu očišćeni su od teških metala, naročito željeza, imaju približno jednaku veličinu zrna, a označeni su sa AG (za analitičku primjenu) i CG (za kromatografsku primjenu). U programima svakog proizvođača navode se za svaku vrstu izmjenjivača njihovi karakteristični podaci i radni uvjeti ( $pH$ , temperatura). Najvažniji proizvođači ionskih izmjenjivača i njihovi proizvodi jesu: Rohm & Hass, Philadelphia, SAD (Amberlite); Dow Chemical Co. Midland, Michigan, SAD (Dowex); Merck, Darmstadt, SR Njemačka (Ionenaustauscher); Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, SR Njemačka (Lewatit); Permutit AG, Berlin-Schmargendorf, SR Njemačka (Permutit); Farbenfabriken Wolfen, Njemačka DR (Wofatit); Permutit Co. Ltd., London, Velika Britanija (Zerolit). Ruski i mađarski preparati označeni su kao kationiti i anioniti s odgovarajućom šifrom za pojedinu vrstu.

## VRSTE ORGANSKIH SINTETSKIH IZMJENJIVAČA

**Kationski izmjenjivači.** Polimerizacijski jaki kationski izmjenjivači dobivaju se kopolimerizacijom stirena i divinilbenzena. U nastali inaktivni kostur funkcionalna grupa uvođi se sulfoniranjem (sulfonska grupa  $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Izmjena iona je praktički neovisna o  $pH$  otopine. Kapacitet izmjenjivača iznosi 4...5 mval/g. Ti su izmjenjivači termički otporni i mogu se zagrijati do 120°C.

Polimerizacijski slabi kationski izmjenjivači nastaju kopolimerizacijom akrilne ili metakrilne kiseline i divinilbenzena. Funkcionalna grupa je karboksilna ( $-\text{COOH}$ ) i nalazi se u monomeru. Zbog slabe ionizacije izmjena iona moguća je uglavnom u bazičnoj otopini ( $pH$  6...10). Ti se izmjenjivači mogu zagrijavati do 100°C.

Kondenzacijski jaki izmjenjivač dobiva se kondenzacijom  $m$ -fenolsulfonske kiseline i formaldehida. Izmjenjivač je polifunkcionalan jer se u njemu nalaze dvije funkcionalne grupe: sulfonska grupa i fenolna hidroksilna grupa.

**Anionski izmjenjivači.** U sintezi polimerizacijskih jako bazičnih izmjenjivača polazi se od inaktivnog prostornog kopo-

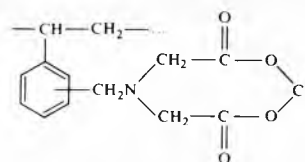
limera stirena i divinilbenzena u koji se ugrađuju funkcionalne grupe u dvije faze. U prvoj se fazi klorometilira. Reakcijom tako nastalog međuprodukta s tercijarnim aminom ugrađuje se jako bazična amonij-grupa. Trimetilamin,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  daje izmjenjivač tipa I s funkcionalnom grupom  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ . Reakcijom s dimetil-etanolaminom,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  nastaje izmjenjivač tipa II. Bazičnost njegove funkcionalne grupe  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+\text{Cl}^-$  slabije je izražena. Kapacitet tih izmjenjivača iznosi 3,2...4,0 mval/g. Izmjena iona moguća je u području  $pH$  od 0...12, odnosno 14. Anionski izmjenjivači kemijski su manje otporni od kationskih, naročito ako su u OH-obliku. U prodaju dolaze u kloridnom obliku.

Slabo bazični izmjenjivači nastaju reakcijom klorometilarnog produkta s amonijakom, primarnim ili sekundarnim aminima. Zbog slabe ionizacije izmjena iona moguća je uglavnom u kiselim otopinama od  $pH$  0...9.

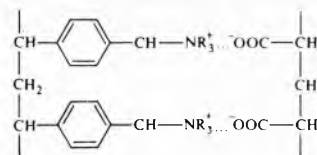
Kondenzacijski bazični izmjenjivači, koji se dobivaju polikondenzacijom aromatskih amina s formaldehidom, polifunkcionalni su i slabo bazični. Jače bazični izmjenjivači nastaju kondenzacijom alifatskih amina s fenolom ili epiklorhidrinom.

**Makroretikularni izmjenjivači.** Ako se polimerizacija stirena i divinilbenzena provodi uz dodatak prikladnog otapala za monomer, nastaju makroretikularni izmjenjivači s makroporoznom strukturom. Promjer njihovih pora dostiže i do 100 nm, a ukupna površina do 100 m<sup>2</sup>/g. Takvi su preparati otporni prema nagloj promjeni osmotskog tlaka (osmotski šok), između njihova bubrenja u polarnim i nepolarnim otapalima nema velike razlike, ali imaju smanjen kapacitet.

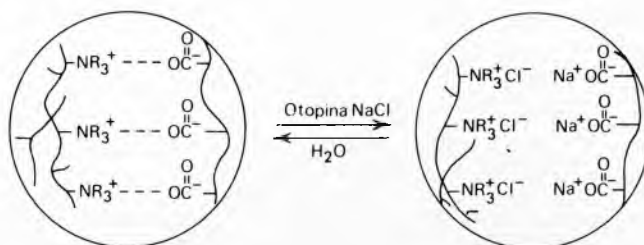
**Specifični i kelatni izmjenjivači.** U kosur specifičnih izmjenjivača ugrađene su funkcionalne grupe, koje imaju djelovanje specifičnog reagensa za određeni ion. Funkcionalne grupe helatnih izmjenjivača mogu stvarati komplekse i vezati niz metalnih iona u obliku kelata. Te obje vrste izmjenjivača imaju osobito značenje u analitičkoj primjeni. Najpoznatiji kelatni izmjenjivač, Dowex A-1, ima polistirenski kostur s iminodiacetatnom grupom, koja stvara heterocikličke metalne kelate s viševalentnim metalnim ionima, npr. s bakrom:



**Amfoterni (bipolarni) izmjenjivači.** Ti izmjenjivači sadrže i kisele i bazične funkcionalne grupe, pa mogu istodobno vezati i katione i anione soli. Zbog svoje specifične strukture nazivaju se i *snake cage* (engl. zmijski kavez) izmjenjivači. Tako je npr. u kostur anionskih izmjenjivača (kavez) s kvaternarnim amonijskim grupama ugrađen linearni polimer (zmijski) s funkcionalnim grupama upadnog naboja:



Linearni polimer dobiven je polimerizacijom akrilne ili metakrilne kiseline. Ti izmjenjivači mogu se regenerirati vodom i primjenjuju se za uklanjanje soli iz vodenih otopina organskih tvari (sl. 3).

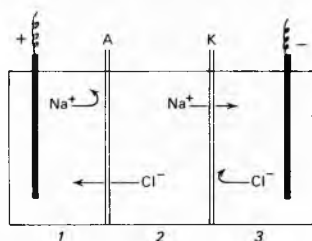


Sl. 3. Odstranjivanje soli i regeneracija amfoternih izmjenjivača

**Ionskoizmjenjivačke membrane.** Izmjenjivačke membrane ionski su izmjenjivači u obliku ploča ili folija. To su permeabilne membrane, koje su propusne samo za kation ili anion elektrolita (v. *Elektrodijaliza*, TE4, str. 337). Selektivna se propusnost temelji na isključivanju iona iz izmjenjivača koji ima jednak naboj kao i nepokretni ion izmjenjivača (Donnanov membranski efekt). Utjecajem električnog polja kroz membranu prolaze odgovarajući pokretni ioni, kojima je koncentracija mnogo veća od koncentracije koiona, tj. jednaka zbroju koncentracija koiona i nepokretnog iona izmjenjivača, npr. za natrij-klorid:



Izmjenjivačke membrane primjenjuju se pri odsoljavanju (desalinizaciji) morske vode (sl. 4) postupkom elektrodijalize (povratna osmoza).



Sl. 4. Trodijelna elektrodijalitička ćelija za odsoljavanje (desalinizaciju) pomoću ionskoizmjenjivačkih membrana. 1 anodni prostor, 2 prostor za odsoljavanje, 3 katodni prostor, A anionski izmjenjivač, K kationski izmjenjivač

Razlikuju se tri vrste izmjenjivačkih membrana: a) heterogene membrane dobivaju se u obliku ploča prešanjem fino samljevenog izmjenjivača s najmanje 30% inertnog elastičnog vezivnog materijala; b) homogene membrane pripremaju se iz kopolimerizata stirena i divinilbenzena u obliku ploča s naknadnim uvođenjem funkcionalnih grupa za kationske, odnosno anionske izmjenjivačke membrane; c) interpolimerne membrane dobivaju se taloženjem filma iz smjese u vodi netopljivog lančanog polimera i u vodi topljivog polielektrolita, koji su otopljeni u zajedničkom otapalu. Primjer interpolimerne membrane jest membrana dobivena iz polistirensulfonske kiseline i poliakrilnitrila otopljenih u dimetilformamidu.

### VOJSTVA IONSKIH IZMJENJIVAČA

Karakteristična svojstva izmjenjivača ovise o vrsti i broju funkcionalnih grupa i o njegovoj strukturi.

**Kapacitet izmjenjivača** je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označuje količinu protuiona koju izmjenjivač može izmijeniti. Treba razlikovati ukupni kapacitet i iskoristivi kapacitet. Ukupni kapacitet odnosi se na ukupnu količinu protuiona izraženu u miligramekivalentima, koju jedinična količina izmjenjivača može izmijeniti. Ako se jedinična količina odnosi na masu osušenog izmjenjivača, definiran je njegov maseni (utezni) kapacitet: mval/g. Volumni kapacitet definiran je prema volumenu nabubrenog izmjenjivača: mval/cm<sup>3</sup>. Numerički podaci odnose se na kationske izmjenjivače u H-obliku i anionske izmjenjivače u Cl-obliku.

Iskoristivi je kapacitet dio ukupnog kapaciteta koji se iskorištava u određenoj primjeni. Ovisan je o uvjetima rada i ne predstavlja materijalnu konstantu izmjenjivača. U tehnici se iskoristivi kapacitet definira masom CaO koju određeni volumen izmjenjivača može vezati (g CaO/dm<sup>3</sup> ili kg CaO/m<sup>3</sup>).

**Bubrenje.** Prodiranjem otapala u pore suhog izmjenjivača elastični se kostur rasteže, pri čemu se manje ili više povećava volumen izmjenjivača. Neposredan je uzrok bubrenju prodiranje otapala i smanjivanje razlike osmotskih tlakova između koncentrirane otopine unutar izmjenjivača i razrjeđenije otopine vanjskog elektrolita. Povećanju volumena zbog bubrenja suprotstavlja se sila elastičnosti kostura.

Na način bubrenja utječu sljedeći faktori: gustoća naboja izmjenjivača; način vezanja protuiona (stvaranje ionskih parova smanjuje bubrenje, a to vrijedi za slabo kisele i slabo bazične izmjenjivače u H-obliku i u OH-obliku); naboj i veličina protuiona (niževalentni i jače hidratizirani protuioni povećavaju bubrenje); stupanj umreženosti (povećanjem stupnja umreže-

nosti bubrenje se smanjuje); koncentracija elektrolita u otopini (povećanjem koncentracije bubrenje se smanjuje); polarnost otapala (u polarnijim otapalima izmjenjivač jače bubri zbog solvatacije funkcionalnih grupa).

U radu s izmjenjivačima u koloni (stupcu) treba izbjegavati velike razlike u koncentracijama otopina za sorpciju i regeneraciju, naročito ako je stupanj umreženosti nizak. Zbog nagle promjene volumena stupca (osmotski šok) nastaju u njemu uzdužni kanali, a stupac se može i prekinuti. U izmjeni H<sup>+</sup> iona ili OH<sup>-</sup> iona s jednovalentnim kationom ili anionom bubrenje se znatno povećava. Tako, npr., Amberlit IR120 u H-obliku prima 43%, a u Na-obliku 73% vode. Slabo bazični izmjenjivač IRC50 prima u H-obliku 48%, a u Na-obliku čak 202%vode!

**Selektivnost izmjenjivača** je svojstvo prema kojem oni različite ione u otopini elektrolita vežu različitim jačinom. Selektivnost ovisi o prirodi iona i izmjenjivača i o sastavu otopine. Selektivnost se u jakim kationskim izmjenjivačima povećava s porastom naboja kationa (elektroselektivnost): Na<sup>+</sup> < Mg<sup>2+</sup> < Al<sup>3+</sup> < Th<sup>4+</sup>. Selektivnost se također povećava ako funkcionalne grupe, pa čak i kostur sam, fiksiraju protuione i tako smanjuju njihov aktivitet unutar izmjenjivača. Slabi kationski i slabi anionski izmjenjivači jače vežu H<sup>+</sup> ione, odnosno OH<sup>-</sup> ione. Slabi kationski izmjenjivač s karboksilnom grupom jače veže viševalentne katione, kojima su karbonati teško topljivi.

Selektivnost opada s rastućim promjerom hidratiziranog iona jednakog naboja: Li<sup>+</sup> < H<sup>+</sup> < NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup>, a također i smanjivanjem aktiviteta iona u otopini visokom koncentracijom otopine, prisutnošću stvaraoča kompleksa, prisutnošću nevodnog otapala s obzirom na njegov utjecaj na smanjenje aktiviteta iona u otopini i u izmjenjivaču. Na selektivnost također utječe omjer koncentracija vezanih iona i iona u otopini. Ona opada za Na<sup>+</sup> ione ako je kationski izmjenjivač djelomično ili potpuno u Na-obliku.

Selektivnost se kvantitativno može izraziti formalnom primjenom zakona o djelovanju masa, jer je izmjena iona reverzibilan proces (izraz 1). Položaj ravnoteže ovisi o selektivnosti izmjenjivača za ion B, a definiran je koeficijentom selektivnosti:

$$K_{cA}^B = \frac{(B)[A]}{(A)[B]}, \quad (4)$$

gdje su koncentracije iona A i B u izmjenjivaču označene okruglim, a u otopini uglatim zagradama. Ako je vrijednost koeficijenta selektivnosti > 1, izmjenjivač je selektivniji za ion B. Koeficijent selektivnosti samo je prividna konstanta za određeni izmjenjivač, jer ovisi o koncentraciji otopine. Termodinamička konstanta ravnoteže, koja ovisi samo o temperaturi, uključuje koeficijente aktiviteta iona koji se izmjenjuju:

$$K_a = K_{cA}^B \cdot \frac{\gamma_B f_A}{\gamma_A f_B}, \quad (5)$$

gdje  $\gamma$  označuje koeficijente aktiviteta u izmjenjivaču, a  $f$  u otopini.

Postojeće teorije nastoje protumačiti selektivnost izmjenjivača pomoću jednostavnih modela. Prema Donnanovoj teoriji kostur izmjenjivača ponaša se kao polupropusna membrana, koja odjeljuje koncentrirani elektrolit unutar nabubrenog izmjenjivača od razrijeđenog elektrolita u vanjskoj otopini. Produkti aktiviteta iona u objema otopinama izjednačeni su za svaki elektrolit u ravnoteži ( $f_A = f_B$ ), pa selektivnost ovisi o veličini koeficijenta aktiviteta zamijenjenog protuiona B u izmjenjivaču:

$$K_A^B = \frac{\gamma_A f_B}{\gamma_B f_A}. \quad (6)$$

Prema Gregorovom modelu selektivnost izmjenjivača ovisi o energiji bubrenja, koja je potrebna za rastezanje elastičnog kostura prilikom zamjene iona različitih promjera:

$$K_A^B = \frac{\Pi}{RT} (V_A - V_B), \quad (7)$$

gdje je  $\Pi$  osmotski tlak, a  $V$  volumen hidratiziranog iona. Ion B jače se veže ako je slabije hidratiziran od iona A.

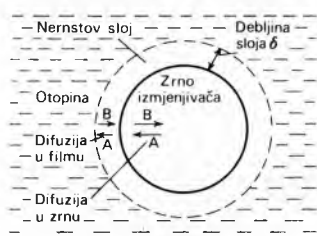
Kako ni jedan od tih modela ne daje potpuno zadovoljavajuću predodžbu o selektivnosti izmjenjivača, koeficijent selektivnosti najbolje se definira izrazom koji uključuje aktivitet i energiju bubrenja:

$$\ln K_A^B = \ln \frac{f_B}{f_A} - \ln \frac{\gamma_B}{\gamma_A} + \frac{\Pi(V_A - V_B)}{RT} \quad (8)$$

**Kinetika ionske izmjene.** Brzina kojom se odvija izmjena iona važan je faktor u praktičkoj upotrebi izmjenjivača, osobito za postupak u koloni. U izmjeni iona postoje tri procesa (sl. 5): a) difuzija iona B i A u otopini kroz difuzijski film, tzv. Nernstov difuzijski sloj, kojemu debljina ovisi o uspješnosti miješanja otopine (difuzija u filmu); b) difuzija iona B i A unutar izmjenjivača (difuzija u zrnu, engl. particle diffusion); c), zamjena protuiona A za ion B iz otopine. Ti procesi ne teku jednakom brzinom. Najveću brzinu ima zamjena protuiona A za ion B. Ukupna brzina ionske izmjene ovisi o polaganijem difuzijskom procesu. Na temelju izraza:

$$\frac{C_r D_r \delta \left(5 + \frac{2}{K_A^B}\right)}{C_s D_s r} \quad (9)$$

gdje su  $C_r$  i  $C_s$  koncentracije elektrolita u izmjenjivaču i otopini,  $D_r$  i  $D_s$  difuzijski koeficijenti iona, a  $r$  je promjer zrna izmjenjivača, može se približno prosuditi koji će od opisanih difuzijskih procesa biti polaganiji. Ako je vrijednost izraza  $\gg 1$ , difuzija u filmu je polaganija za razrijeđene otopine ( $C < 0,01$  M), izmjenjivač je razmjerno visokog kapaciteta, ali slabo umrežen, dimenzija zrna mala, a debljina filma velika zbog neuspješnog miješanja. Za jake kationske i anionske izmjenjivače u razrijeđenoj otopini brzina izmjene iona malih dimenzija ovisi o difuziji u filmu. Ako je, međutim, vrijednost izraza  $\ll 1$ , difuzija u zrnu je polaganija u koncentriranim otopinama elektrolita ( $C > 0,1$  M): izmjenjivač je veoma umrežen i većih dimenzija zrna. Debljina filma je mala zbog uspješnog miješanja. Brzina izmjene višervalentnih iona i velikih organskih iona ovisi o difuziji u zrnu izmjenjivača, a neovisna je o koncentraciji otopine.



Sl. 5. Difuzija u Nernstovom sloju i u zrnu izmjenjivača u kinetici ionske izmjene

**Fizička i kemijska stabilnost.** Fizička stabilnost izmjenjivača očituje se u mehaničkoj i termičkoj otpornosti i ovisi o njegovoj strukturi. Na stabilnost utječu: a) uvjeti rada za vrijeme upotrebe izmjenjivača, npr. brzina protjecanja, miješanje, visina slojeva u koloni punjenoj izmjenjivačem (drobljenje zrna); b) nagla promjena koncentracije otopine za vrijeme sorpcije i regeneracije (pucanje kostura zbog osmotskog šoka); c) visoka temperatura (razgradnja izmjenjivača). Jaki su kationski izmjenjivači, osobito u OH-obliku, termostabilniji (do 120°C) od anionskih (do 50°C).

Taloženje nečistoća na površini i ireverzibilna adsorpcija (trovanje funkcionalnih grupa) može onemogućiti izmjenu iona u nekom izmjenjivaču.

**Kemijska stabilnost** kationskih i anionskih polimerizacijskih i kondenzacijskih izmjenjivača prema neoksidirajućim jakim kiselinama i jakim lužinama jest zadovoljavajuća, iako su anionski izmjenjivači prema jakim lužinama manje otporni. Prema slabim oksidacijskim sredstvima polistirenski kationski izmjenjivači otporniji su od kondenzacijskih (oksidacijom se kostur kationskih izmjenjivača razgrađuje).

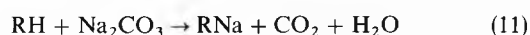
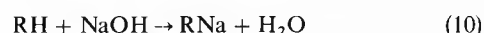
Funkcionalne grupe anionskih izmjenjivača osjetljive su i prema slabim oksidacijskim sredstvima. Redoslijed otpornosti

njihovih funkcionalnih grupa prema oksidaciji jest: terciarni amini > kvaternarni amini > primarni i sekundarni amini > kvaternarni amini s oksialkilnom grupom. Osim u iznimnim slučajevima, organska otapala ne otapaju polimerizacijske i kondenzacijske izmjenjivače.

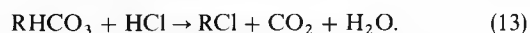
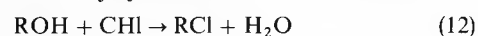
### TEHNIKA RADA S IONSKIM IZMJENJIVAČIMA

Proces izmjene iona može se praktički provesti na tri načina: ravnotežnim (tzv. batch) postupkom, postupkom u koloni i kontinuiranim postupkom. Svi se oni primjenjuju u industrijskim postrojenjima, a prva dva i u laboratorijskom radu.

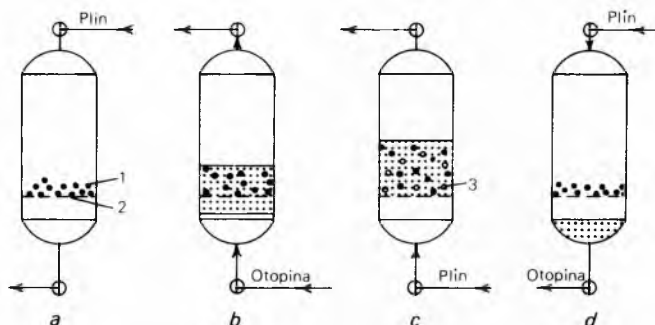
**Ravnotežni (batch) postupak.** Izmjenjivač se miješa s otopinom elektrolita u zatvorenoj posudi dok se ne uspostavi ravnoteža prema izrazu (1). Učinak tog postupka ovisi o konstanti ravnoteže sistema, pa se samo iznimno može postići kvantitativna izmjena, npr. u neutralizaciji lužine kationskim izmjenjivačem:



ili kiseline anionskim izmjenjivačem:



Izmjena iona u industrijskom mjerilu provodi se u kontaktorima (sl. 6). Volumen otopine elektrolita određuje se prema nasipnom volumenu izmjenjivača i smije iznositi najmanje 0,4, a najviše 15 volumena izmjenjivača. Miješa se pomoću plina pod tlakom. U laboratoriju se ravnotežnim postupkom određuje jačina vezanja pojedinih ionskih vrsta u ispitivanom sistemu. Miješa se mehanički pomoću mućkalice.



Sl. 6. Radni ciklusi u kontaktoru u ravnotežnom postupku. a kontaktor s izmjenjivačem, b punjenje otopinom, c uspostavljanje ravnoteže, d pražnjenje kontaktora; 1 izmjenjivač, 2 perforirana ploča, 3 mjehurići plina

Varijanta ravnotežnog postupka jest RIP-postupak (od engl. resin in pulp, *izmjenjivač u suspenziji*). Izmjenjivač se nalazi u sitastim košarama koje se naizmjenice spuštaju i dižu iz spremnika sa sirovom otopinom, odnosno suspenzijom (sorpcija) ili s otopinom za regeneraciju. RIP-postupak primjenjuje se u hidrometalurgiji za akumulaciju urana iz siromašnih sirovina (do 1% urana).

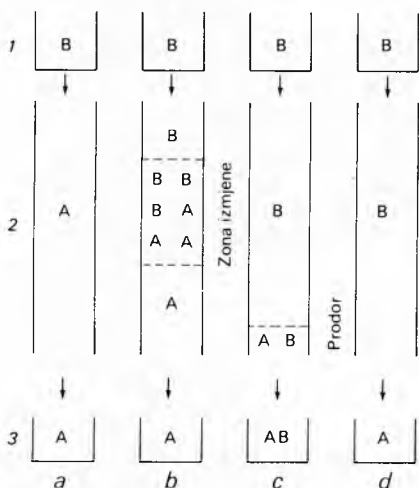
**Postupak u koloni** najvažniji je način primjene ionskih izmjenjivača. Protuioni A iz izmjenjivača zamjenjuju se postepeno s ionima B iz otopine za vrijeme protjecanja ulazne otopine elektrolita (influenta) kroz stupac izmjenjivača u koloni. Otopina na svom putu dolazi neprekidno u dodir sa svježim izmjenjivačem u A-obliku (sl. 7a), pa je nakon određene udaljenosti od vrha stupca zamjena iona potpuna. Iz kolone izlazi otopina (efluent), u kojoj nema prvotne ionske vrste B, već samo ekvivalentna količina iona A. Nakon nekog vremena u gornjem dijelu stupca izmjenjivač je već u B-obliku, dok se u donjem dijelu još nalazi protuion A. U prijelaznoj zoni, zoni izmjene, u izmjenjivaču se nalaze oba protuiona A i B (sl. 7b). Protjecanjem elektrolita zona izmjene se pomiče, i kad stigne do dna stupca, u izlaznoj se otopini pojavljuje i ion B (prodor stupca), a njegova koncentracija se postepeno povećava (sl. 7c). Nakon potpune zamjene iona A iz stupca izlaze samo

ioni B, pa je koncentracija izlazne otopine izjednačena s koncentracijom ulazne otopine (sl. 7d).

Iskoristivi kapacitet stupca ovisi o količini izmjenjivača i o uvjetima rada: o brzini protjecanja otopine, veličini zrna i poroznosti izmjenjivača, o temperaturi i vrijednosti koeficijenta selektivnosti iona koji se veže. U tehničkoj primjeni iskoristivi kapacitet iznosi najviše 50% do 75% ukupnog kapaciteta stupca, već prema stupnju regeneracije.

sredstva za regeneraciju. Prema konstrukciji razlikuju se: 1) filter s istosmjernom regeneracijom (sl. 8), 2) filter s protustrujnom regeneracijom (sl. 9) s jednim ili dva sloja (sloj jakog i slabog izmjenjivača — kationskog ili anionskog), 3) miješani filter, sastavljen od smjese jakih kationskih i jakih anionskih izmjenjivača u određenom omjeru i 4) naplavni filter.

**Kontinuirani postupak.** U kontinuiranom se postupku sve faze radnog ciklusa odvijaju istodobno. Izmjenjivač neprestano kruži



Sl. 7. Izmjena iona u stupcu. 1 ulazna otopina (influent), 2 stupac izmjenjivača, 3 izlazna otopina. A protuioni iz izmjenjivača, B ioni iz otopine, a, b potpuna izmjena iona, c nepotpuna izmjena (prodor stupca), d prolaz otopine kroz stupac bez izmjene iona

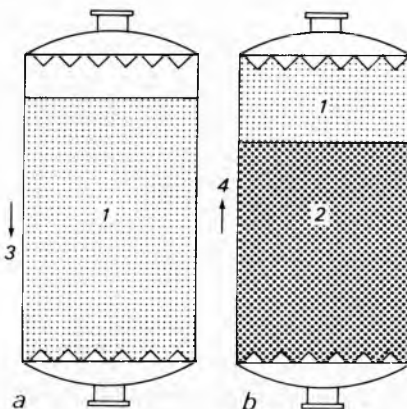
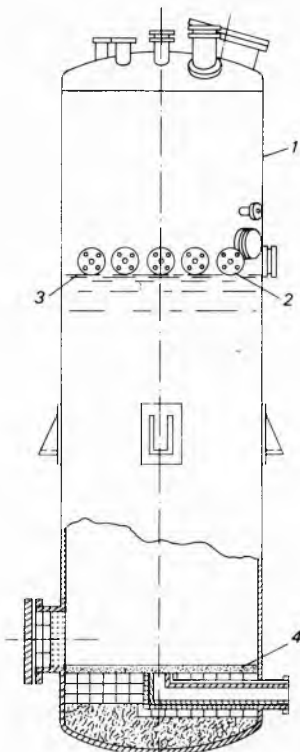
Proces u koloni je diskontinuiran. Radni je ciklus sastavljen od više operacija: zamjene iona (sorpcije), ispiranja stupca, te regeneracije odnosno eluiranja ako se vezani ion također kasnije upotrebljava. Sredstvo za eluiranje ne mora ujedno i regenerirati izmjenjivač. Kolona se ispire poslije svake faze procesa, kako bi se iz stupca uklonila zaostala otopina elektrolita. Ispiranje se najčešće provodi u gornjem dijelu stupca zbog rahljenja stupca i odstranjivanja sitnih čestica izmjenjivača.

**Uređaji za izmjenu u koloni.** Kolone za laboratorijsku upotrebu najčešće su staklene i mogu biti konstruktivno vrlo jednostavne (npr. bireta). Brzina protjecanja regulira se pipcem na koloni ili razlikom razine otopine u rezervoaru i njenog izlaza iz kolone. Konstantnost brzine protjecanja održava se primjenom Mariotteove boce kao rezervoara otopine ili pomoću automatske pumpe.

Za industrijsku provedbu postupka služe kontaktori (sl. 8) u kojima se nalazi sloj izmjenjivača (filter). Njihova veličina i materijal iz kojeg su izgrađeni ovise o primjeni (npr. za rad s korozivnim otopinama na stijenke se stavlja zaštitna obloga). Osnovni zahtjevi prilikom konstrukcije kontaktora jesu: dovoljno velik slobodan prostor iznad sloja izmjenjivača da se omogućujući njegova ekspanzija za vrijeme uzvodnog protjecanja, uređaj za jednoliku raspodjelu otopine po cijeloj površini sloja i dobar odvodni sistem za izlaznu otopinu. Potpuno postrojenje sadrži uz kontaktor i rezervoar za regeneracijsku otopinu, pumpe za regulaciju brzine protjecanja i instrumentaciju za praćenje procesa, odnosno za njegovu automatizaciju.

Radni ciklus izvodi se ručno ili automatskom regulacijom. U provođenju radnog ciklusa postoje razlike u smjeru protjecanja otopine elektrolita i otopine za regeneraciju (istosmjerno ili protusmjerno), te u ponašanju sloja izmjenjivača za vrijeme procesa (mirujući ili lebdeći sloj). Svrha je tih konstrukcijskih varijacija bolje iskorištavanje kapaciteta i manji potrošak

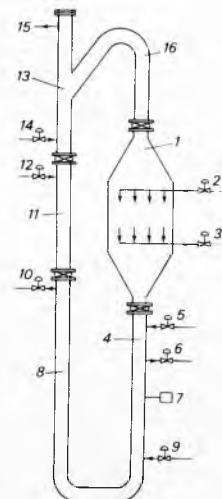
Sl. 8. Kontaktor (filter) s istosmjernom regeneracijom za industrijsku primjenu jednostavne izmjene iona. 1 slobodan prostor za ekspanziju izmjenjivača, 2 uređaj za jednoliku raspodjelu ulazne otopine, 3 razina punjenja kontaktora izmjenjivačem, 4 uređaj za odvod izlazne otopine



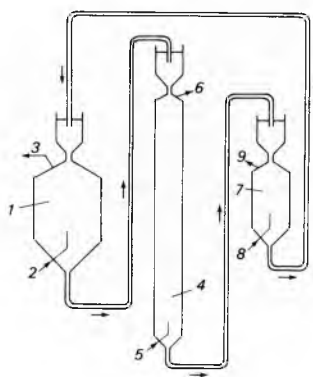
Sl. 9. Kontaktor za protustrujni postupak s lebdećim slojem. a regeneracija, b izmjena; 1 čvrsti izmjenjivač, 2 lebdeći sloj, 3 smjer protjecanja otopine za regeneraciju, 4 smjer protjecanja otopine za izmjenu

i prolazi dijelovima postrojenja u kojima se odvija izmjena iona, ispiranje i regeneracija. Odgovarajuće otopine protječu u suprotnom smjeru. Na taj je način iskorištena prednost protustrujne regeneracije i osjetno smanjena potrebna količina izmjenjivača, jer se iskorišteni izmjenjivač neprestano odvodi u regeneracijski dio postrojenja. Poteškoće kontinuiranog postupka jesu: održavanje jednolikog protjecanja tekućine, nedovoljna mehanička otpornost izmjenjivača (drobljenje), te kontrola i skupo održavanje postrojenja.

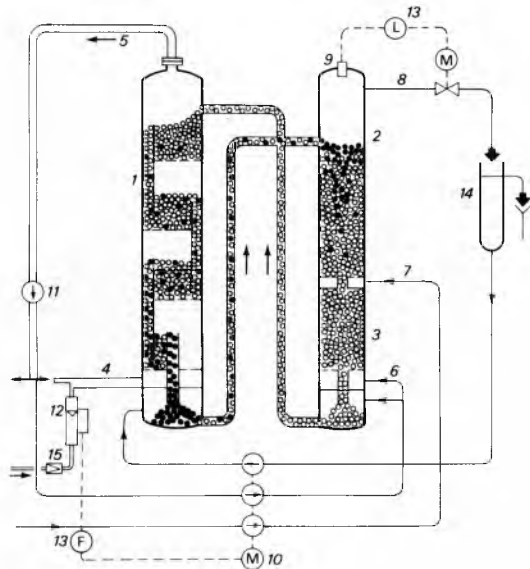
U industrijskoj se praksi primjenjuju tri kontinuirana patentirana postupka: U *Higginsovu postupku* upotrebljava se kružna kolona razdijeljena na zone izmjene, ispiranja i regeneracije (sl. 10). Izmjenjivač i tekućina pokreću se kroz kolo-



Sl. 10. Uređaj za kontinuiranu izmjenu iona prema Higginsu. 1 kolona za izmjenu (filter), 2, 3 ventili za dovod i odvod elektrolita koji se podvrgava izmjeni, 4 kolona za ispiranje, 5, 6 ventili za dovod i odvod tekućine za ispiranje, 7 kontrola ispiranja, 8 kolona za regeneraciju, 9, 10 ventili za dovod i odvod otopine za regeneraciju, 11 pulzirajuća kolona, 12 pulzirajući ventil, 13 kolona za uzvodno ispiranje, 14, 15 ventili za dovod i odvod vode za ispiranje, 16 prelivna cijev za odvod izmjenjivača u kolonu za izmjenu



Sl. 11. Princip postupka Asahi za izmjenu iona. 1 kolona za izmjenu, 2 dovod elektrolita, 3 odvod elektrolita, 4 kolona za regeneraciju, 5 dovod otopine za regeneraciju, 6 odvod otopine za regeneraciju, 7 kolona za ispiranje, 8 dovod vode za ispiranje, 9 odvod vode za ispiranje. Izmjenjivač protječe u smjeru strelice



Sl. 12. Postrojenje za izmjenu iona prema postupku Fluicon. 1 kolona za izmjenu, 2 kolona za regeneraciju, 3 kolona za ispiranje, 4 ulaz sirove vode (koja se podvrgava izmjeni iona), 5 meka voda (nakon izmjene iona), 6 voda za ispiranje, 7 voda za regeneraciju, 8 otopina za regeneraciju, 9 mjerac razine, 10 pumpe za doziranje, 11 cirkulacijske pumpe, 12 mjerac brzine protjecanja, 13 regulatori, 14 međuposuda s ispuustom, 15 smanjivač tlaka

nu dovođenjem vode u dio kolone u kojem se nalazi već regenerirani izmjenjivač (pulzirajući dio kolone). U postupku Asahi postrojenje se sastoji od tri kolone, po jedna za svaki dio radnog ciklusa (sl. 11). Cirkulacija se održava tlakom i automatskim ventilima. U postupku Fluicon radni se ciklus odvija u dvije kolone primjenom vrtložnog sloja izmjenjivača (sl. 12).

### PRIMJENA IONSKIH IZMJENJIVAČA

Ionski izmjenjivači upotrebljavaju se u laboratorijskom radu i u industrijskoj proizvodnji. Oko 75% ionskih izmjenjivača upotrebljava se u tehnologiji vode, 12% za obradu otpadnih voda, 3% u katalitičkim reakcijama, a 10% nalazi primjenu u ostalim područjima.

Najširu primjenu imaju organski sintetski izmjenjivači, a anorganski se izmjenjivači primjenjuju još samo kao molekulska sita ili u procesima u kojima je bitna njihova otpornost prema visokim temperaturama i radioaktivnom zračenju.

Upotreba ionskih izmjenjivača vrlo je raznolika. Njihovom primjenom provodi se jednostavna izmjena iona, odstranjuju elektroliti iz otopine, odjeljuju ioni istog naboja, elektroliti od neelektrolita, te ioni različitih veličina (efekt sita). Osim toga, izmjenjivači služe kao kiselo-bazični katalizatori i kao adsorbensi. Jednostavnom izmjenom iona mogu se ukloniti ioni koji smetaju i zamijeniti ionom pogodnijim pri daljoj upotrebi otopine, akumulirati ioni iz vrlo razrijeđenih otopina, odstraniti ionske nečistoće iz otopine (organski i biološki supstrati i nevodena otapala), te dobiti spojevi koje je teško ili nemoguće pripremiti klasičnim postupcima. Jednostavna izmjena nalazi svoju glavnu primjenu u pripremi vode određenih svojstava za različite industrijske procese. U mekšanju vode zamjenjuje se kalcij-ion i magnezij-ion s natrij-ionom, a potpuna deionizacija (uklanjanje soli) postiže se ili postupnom izmjenom s kationskim izmjenjivačima u H-obliku i anionskim u OH-obliku (dvostepena demineralizacija), ili u jednoj operaciji sa smjesom obaju izmjenjivača (demineralizacija miješanim izmjenjivačima). Istodobno teče i dekarbonizacija. Izmjenjivači mogu izolirati i akumulirati metale iz otpadnih industrijskih voda (galvanotehnika, nuklearna tehnika). Nakon regeneracije izmjenjivača izolirani se metali mogu ponovno upotrijebiti, npr. nakon izolacije bakra iz matičnih lužina u proizvodnji umjetne svile. Na istom principu izmjenjivači se primjenjuju u hidrometalurgiji za dobivanje nekih metala, npr. urana, torija, zlata, platine i drugih. Pomoću specifičnih i ketalnih izmjenjivača vežu se neke nečistoće iz vode, otopina soli ili prehrambenih proizvoda, npr. radioaktivni stroncij iz mlijeka i vode, bakar iz otpadne vode. Akumulacija se primjenjuje i u analizi tragova metala u otopinama (morska voda). U prehrambenoj industriji izmjenjivači uklanjaju elektrolite iz voćnih sokova, šećernog soka prije uparivanja, pri čemu se smanjuje udio melase; u mljekarskoj industriji pomoću ionskih izmjenjivača regulira se sadržaj natrija (dijetalna hrana) i kalcija (kondenzacija mlijeka), u vinarstvu služe za stabilizaciju vina itd. Izmjenjivači s protuionima koji sadrže dušik, fosfor ili kalij služe kao gnojiva, u kojima se zamjena regulira prema potrebi tla. Vrlo je važna primjena izmjenjivača u analitičkoj kemiji (kvalitativnoj i kvantitativnoj), naročito pri separaciji iona vrlo sličnih svojstava, te u preparativnoj kemiji u laboratorijskom mjerilu i u industrijskoj proizvodnji, naročito u farmaceutskoj, npr. dobivanje antibiotika i vitamina u odgovarajućem obliku. U medicini se izmjenjivači sve više primjenjuju, npr. kao nosači lijekova ili kao sredstva za regulaciju nekih iona u organizmu (regulacija pH-vrijednosti u želucu).

LIT.: F. C. Nachod, J. Schubert, Ion exchange technology. Academic Press, New York 1956. — J. A. Kitchener, Ion exchange resins. Methuen & Comp., London, i John Wiley and Sons, New York 1957. — C. Calmon, T. R. E. Kressman, Ion exchangers in organic and biochemistry. Interscience Publishers, New York 1957. — R. Kunin, Ion exchange. John Wiley and Sons, New York 1958. — E. Blasius, Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1958. — J. E. Salmon, D. K. Hale, Ion exchange: A laboratory manual. Academic Press, New York 1959. — F. Helfferich, Ionenaustauscher. I. Band. Verlag Chemie, Weinheim 1959. — F. Helfferich, Ion exchange. McGraw-Hill, New York 1962. — O. Samuelson, Ion exchange separations in analytical chemistry. John Wiley and Sons, New York 1963. — L. Meites, Handbook of analytical chemistry. Section 10: Technique of separation. McGraw-Hill, New York 1963. — J. Inczedy, Analytische Anwendungen von Ionenaustauscher. Verlag der ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1963. — K. Dorfner, Ionenaustauscher. Walter de Gruyter & Co, Berlin 1970.

M. Gyiketta-Ogrizek