

Smanjenje sadržaja nitrata u bunarskoj vodi ionskom izmjenom

Tomić, Andrija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:243298>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Andrija Tomić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**SMANJENJE SADRŽAJA
NITRATA U BUNARSKOJ VODI
IONSKOM IZMJENOM**

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić

Student:

Andrija Tomić

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Hrvoju Juretiću na pruženoj pomoći i vremenu tijekom izrade završnog rada.

Andrija Tomić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Andrija Tomić** Mat. br.: 0035209661

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Smanjenje sadržaja nitrata u bunarskoj vodi ionskom izmjenom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Nitrate reduction in well water by ion exchange**

Opis zadatka:

Potrebno je dimenzionirati postrojenje za smanjenje sadržaja nitrata u pitkoj vodi kapaciteta 200 m³/h postupkom ionske izmjene. Na raspolaganju je bunarska voda sljedećeg sastava:

| Pokazatelj | Vrijednost | Jedinice |
|---------------------------|------------|------------------------------------|
| Temperatura | 13,6 | °C |
| pH vrijednost | 6,75 | - |
| Ukupne suspenzije | 0,6 | mg/L |
| Električna provodnost | 560 | µS/cm |
| Mutnoća | 0,27 | NTU |
| Otopljeni organski ugljik | 0,67 | mg/L |
| Kalcij | 64,79 | mg/L Ca ²⁺ |
| Kalij | 0,60 | mg/L K ⁺ |
| Natrij | 1,70 | mg/L Na ⁺ |
| Magnezij | 27,05 | mg/L Mg ²⁺ |
| Hidrogenkarbonat | 224,10 | mg/L HCO ₃ ⁻ |
| Klorid | 25,75 | mg/L Cl ⁻ |
| Nitrat | 39,92 | mg/L NO ₃ ⁻ |
| Sulfat | 24,18 | mg/L SO ₄ ²⁻ |
| Ukupni koliformi | 0 | br/100 mL |
| <i>Escherichia coli</i> | 0 | br/100 mL |

Rad treba sadržavati:

1. Osnovni proračun postrojenja;
2. Tehnološku shemu postrojenja s posudama, armaturom i opremom za automatski rad;
3. Prikaz utroška energije i kemikalija;
4. Prikaz smještaja postrojenja.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

28. studenog 2019.

Datum predaje rada:

1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Zadatak zadao:

izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Igor Balen

SADRŽAJ

| | |
|---|-----|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | IV |
| POPIS OZNAKA | VI |
| SAŽETAK..... | IX |
| SUMMARY | X |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. KRUŽENJE DUŠIKA | 2 |
| 2.1. Oblici dušika | 2 |
| 2.1.1. Organski dušik | 3 |
| 2.1.2. Amonijak..... | 3 |
| 2.1.3. Nitriti..... | 4 |
| 2.1.4. Nitrati | 4 |
| 2.2. Procesi pretvorbe dušika | 6 |
| 2.2.1. Fiksiranje..... | 6 |
| 2.2.2. Asimilacija | 6 |
| 2.2.3. Mineralizacija..... | 7 |
| 2.2.4. Nitrifiakcija | 7 |
| 2.2.5. Denitrifikacija | 8 |
| 2.3. Dušik u okolišu | 8 |
| 3. IONSKA IZMJENA | 10 |
| 3.1. Konceptija ionskih izmjenjivača | 11 |
| 3.2. Kationski izmjenjivač | 12 |
| 3.2.1. Slabo kiseli kationski izmjenjivač (K1)..... | 13 |
| 3.2.2. Jako kiseli kationski izmjenjivač (K2)..... | 13 |
| 3.3. Anionski izmjenjivač | 13 |
| 3.3.1. Slabo bazni anionski izmjenjivač (A1)..... | 14 |
| 3.3.2. Jako bazni anionski izmjenjivač (A2)..... | 14 |

| | |
|---|----|
| 3.4. Regeneracija..... | 14 |
| 3.5. Kapacitet ionske izmjene | 15 |
| 4. Osnovni proračun postrojenja..... | 16 |
| 4.1. Proračun posuda | 24 |
| 5. Prikaz utroška energije i kemikalija | 27 |
| 5.1. Utrošak kemikalija | 27 |
| 5.2. Utrošak energije | 29 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 34 |

POPIS SLIKA

| | | |
|-----------|---|----|
| Slika 1. | Kruženje dušika | 8 |
| Slika 2 | Obrada vode ionskim izmjenjivačem [10] | 10 |
| Slika 3. | Prikaz izmjenjivača [11]..... | 11 |
| Slika 4. | Kationski izmjenjivač..... | 12 |
| Slika 5. | Anionski izmjenjivač..... | 13 |
| Slika 6. | Fizikalne i kemijske karakteristike ionske mase CQ-N250 | 17 |
| Slika 7. | Proces uklanjanja nitrata [10]..... | 18 |
| Slika 8. | Dijagram ovisnosti korisnog kapaciteta za protustrujnu regeneraciju. | 19 |
| Slika 9. | Dijagram ovisnosti curenja nitrata za protustrujnu regeneraciju..... | 20 |
| Slika 10. | Prikaz cilindričnog plašta. [13] | 24 |
| Slika 11. | Prikaz podnice. [14] | 25 |
| Slika 12. | Koeficijent oblika podnice β za plitke podnice | 26 |
| Slika 13. | Dijagram pada tlaka za ionsku masu DOWEX NSR-1. [16] | 30 |
| Slika 14. | Prikaz pumpe NB 80-250/234. [17] | 31 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Oksidacijska stanja dušika..... | 2 |
| Tablica 2. MDK vrijednosti u vodama za piće prema Pravilniku (N.N. 47/08) | 5 |
| Tablica 3. Sastav bunarske vode | 16 |
| Tablica 4. Kataloški podaci pumpe NB 80-250/234. [17] | 31 |
| Tablica 5. Kataloški podaci pumpe NB 32-125/115. [17] | 32 |
| Tablica 6. Prikaz utroška energije i kemikalija na mjesečnoj razini | 33 |

POPIS TEHNIČKE DOKUMENTACIJE

| BROJ CRTEŽA | Naziv iz sastavnice |
|--------------------|----------------------------|
| ZRAT – 01 | Tehnološka shema |
| ZRAT – 02 | Smještaj postrojenja |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|-------------------|----------------------------|---|
| x_r | g L^{-1} | potrebna masa NaCl po litri ionske mase |
| K_k | mval L^{-1} | korisni kapacitet |
| l_n | mval L^{-1} | curenje nitrata |
| V_{vx} | L L^{-1} | volumen obrađene vode po litri ionske mase |
| V_v | m^3 | volumen obrađene vode po ciklusu |
| Q_v | $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ | protok vode |
| t_{cik} | h | vrijeme trajanja ciklusa |
| V_{im} | L | volumen ionske mase |
| V_p | L | volumen posude |
| d_p | m | promjer posude |
| A_p | m^2 | poprečni presjek posude |
| h_p | m | visina posude |
| m_{NaCl} | kg | masa soli NaCl potrebna za jedan ciklus |
| V_o | L | volumen otopine potrebno za jedan ciklus |
| t_r | min | vrijeme trajanja regeneracije |
| Q_o | $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ | volumenski protok otopine |
| V_{vi} | L | volumen vode za ispiranje |
| Q_{vi} | $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ | volumenski protok vode za ispiranje |
| t_i | min | vrijeme trajanja ispiranja |
| v | m s^{-1} | brzina |
| d_{vp} | m | promjer vodovodne cijevi prije zaobilaznog voda |
| v_{vp} | m s^{-1} | brzine vode prije zaobilaznog voda |
| d_v | m | promjer vodovodne cijevi poslije zaobilaznog voda |
| v_v | m s^{-1} | brzine vode poslije zaobilaznog voda |
| d_{zv} | m | promjer zaobilazne vodovodne cijevi |
| v_{zv} | m s^{-1} | brzine vode u zaobilaznoj cijevi |

| | | |
|---------------|-------------------|--|
| d_o | m | promjer cijevi koja razvodi otopinu |
| v_o | $m s^{-1}$ | brzine vode u cijevi koja razvodi otopinu |
| D_s | m | vanjski promjer osnovnog dijela |
| p_r | $N mm^{-2}$, bar | radni tlak |
| K | $N mm^{-2}$ | granica tečenja |
| ν | - | koeficijent valjanosti zavarenog spoja |
| S | - | stupanj sigurnosti |
| c_1 | mm | dodatak za dopušteno odstupanje materijala |
| c_2 | mm | dodatak zbog smanjenja debljine lima korozijom i trošenjem |
| s_c | mm | debljina stijenke cilindra |
| s_p | mm | debljina stijenke podnice |
| β | - | koeficijent oblika podnice |
| d_u | mm | promjer otvora za priključak |
| R | mm | unutrašnji radijus podnice prema slici 11. |
| r | mm | unutrašnji radijus torusnog dijela prema slici 11. |
| h_1 | mm | visina cilindričnog dijela prema slici 11. |
| h_2 | mm | visina prema slici 11. |
| $N_{cik,mj}$ | - | broj ciklusa mjesečno |
| $V_{o,mj}$ | L | volumen zalihe otopine za mjesec dana |
| $m_{NaCl,mj}$ | kg | masa zalihe soli NaCl za mjesec dana |
| $t_{d,o}$ | dana | dana zalihe regeneracijske otopine za rad u spremniku |
| $V_{spr,o}$ | m^3 | volumen spremnika regeneracijske otopine |
| $V_{spr,ok}$ | m^3 | volumen spremnika za prihvatanje otpadnih kemikalija |
| h_{p1} | m | visina dobave pumpe za vodu |
| p_{im} | bar | pad tlaka u ionskoj masi |
| ρ | $kg m^{-3}$ | gustoća |
| g | $m s^{-2}$ | gravitacija |

| | | |
|------------|--------------|--|
| $v_{v,im}$ | $m s^{-1}$ | linearni protok vode kroz ionsku masu |
| h_{im} | m | visina ionske mase |
| $v_{o,im}$ | $m s^{-1}$ | linearni protok otopine kroz ionsku masu |
| $t_{p,1}$ | h | vrijeme rada pumpe za vodu |
| $t_{p,2}$ | h | vrijeme rada pumpe za otopinu |
| $W_{p,1}$ | kWh | utrošena energija pumpe za vodu u mjesec dana |
| $W_{p,2}$ | kWh | utrošena energija pumpe za otopinu u mjesec dana |
| $P_{p,1}$ | W | snaga pumpe za vodu |
| $P_{p,2}$ | W | snaga pumpe za otopinu |
| W_{uk} | kWh | ukupna utrošena energija |
| $V_{v,mj}$ | m^3 | volumen obrađene vode u mjesec dana |
| w | $kWh m^{-3}$ | utrošak energije po kubiku vode |
| v_o | $L m^{-3}$ | utrošak otopine po kubiku vode |

SAŽETAK

Koncentracije nitrata u podzemnim i površinskim vodama su u porastu, a uzrok te pojave je u velikoj mjeri zbog ljudskog djelovanja. Suvišna gnojidba tla, nekontrolirano ispuštanje otpadnih voda i kemikalija jedni su od glavnih izvora zagađenja voda nitratima. Visoki sadržaj nitrata u pitkoj vodi može uzrokovati razne probleme za ljudsko zdravlje i zbog toga će biti sve veća potreba za njihovim uklanjanjem iz voda za piće. U ovom radu će se objasniti i proračunati postrojenje za uklanjanje nitrata u bunarskoj vodi koje se temelji na tehnologiji ionske izmjene jer se ona smatra jednom od najučinkovitih postupaka.

Ključne riječi: ionska izmjena, nitrat, nitrit, bunarska voda, uklanjanje nitrata.

SUMMARY

Nitrate concentrations in groundwater and surface water are constantly being increased, and the cause is largely due to human activity. Excessive soil fertilization, uncontrolled discharge of wastewater and chemicals are one of the main sources of nitrate pollution in water. The high content of nitrate in drinking water can cause various problems for human health and therefore the need for eliminating them in drinking water will increase. In this thesis it will be explained and calculated the plant for nitrate removal in drinking water based on ion exchange technology because it is considered to be one of the most effective processes.

Key words: ion exchange, nitrate, nitrite, well water, nitrat removal.

1. UVOD

Štetni učinci dušičnih spojeva na hidrosferu su odavno prepoznati. Sama DIREKTIVA VIJEĆA od 12. prosinca 1991. o zaštiti voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima iz poljoprivrednih izvora (91/676/EEZ), govori o problemima stalnoga porasta udjela nitrata u vodama i o prekomjernoj upotrebi gnojiva koja predstavljaju opasnost za okoliš, a sve u svrhu da bi se na vrijeme provele preventivne mjere kojima bi se prepoznao problem i uspješno razriješio.

Dušik prvenstveno završi u okolišu, a samim time i u vodi, poljoprivrednim procesima. Glavni izvori dušikovih spojeva su gnojiva koja sadrže uglavnom nitrate, ali mogu sadržavati i amonijak, ureu i amine. Najčešća gnojiva koja se primjenjuju su NaNO_3 (natrijev nitrat) i NH_4NO_3 (amonijev nitrat). Nakon gnojidbe tla, usjevi uglavnom iskoriste 25-30 % dušičnih spojeva, a ostatak zbog nemogućnosti tla da zadrži dušične spojeve, završi u podzemnim i površinskim vodama. [5].

Dušični spojevi u vodama mogu uzrokovati:

- značajno osiromašenje otopljenog kisika (eutrofikacija) što izaziva neželjeno narušavanje prirodne ravnoteže organizama prisutnih u vodi i pogoršanje kakvoće vode,
- opasnost za zdravlje ljudi, ugroziti žive resurse i ekosustave voda.

Upravo zbog toga su mnoge države ograničile sadržaj nitrata i nitrita u sustavima javne vodoopskrbe zakonom u kojima su propisane maksimalne dopuštene koncentracije nitrata, nitrita i amonijaka.

Kako bi voda za piće bila određene kvalitete potrebno ju je podvrgnuti procesima kojima se uklanjaju nitrati. Postoje razne metode za smanjenje sadržaja nitrata, no u ovom radu će se detaljno opisati metoda uklanjanja ionskom izmjenom te njezina efikasnost i isplativost.

2. KRUŽENJE DUŠIKA

Razumijevanje složenih tokova u kruženju dušika je od velike važnosti jer dušik može ograničiti primarnu proizvodnju u jezerima, potocima, močvarama, podzemnim vodama, priobalnim područjima i morskim vodama. Pored toga nitrati i nitriti mogu štetno djelovati na ljudsko zdravlje i ekosustav, te zbog toga razumijevanje tokova dušika i faktori koji utječu na njih mogu omogućiti ublažavanje nekih problema [1].

2.1. Oblici dušika

Najčešći oblik dušika (N) u biosferi pojavljuje se kao plin N₂. Atmosfera se sastoji od oko 78% N₂. Dušik (N₂) je kemijski inertan plin bez boje, mirisa i okusa.

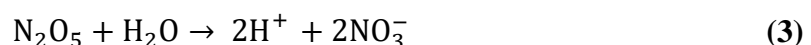
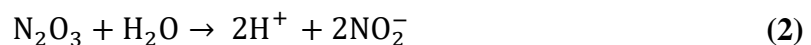
Dušik je neophodan za život na Zemlji. Sastavni je dio složenih organskih molekula, poput aminokiselina, proteina i nukleinskih kiselina.

Dušik ima sedam oksidacijskih stanja.

| -III | 0 | I | II | III | IV | V |
|-----------------|----------------|------------------|----|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| NH ₃ | N ₂ | N ₂ O | NO | N ₂ O ₃ | NO ₂ | N ₂ O ₅ |

Tablica 1. Oksidacijska stanja dušika

Tri oblika otapanjem u vodi formiraju anorganske ionizirane vrste koje mogu dosegnuti velike koncentracije. To su amonijak (NH₄⁺), nitrit (NO₂⁻) i nitrat (NO₃⁻) [2].



Organizmima je vrlo teško izravno koristiti N_2 molekulu jer ima trostruku kovalentnu kemijsku vezu koja zahtijeva znatnu količinu energije da bi se raskinula. Zbog toga su više zanimljivi njegovi oblici u kojima se on još može pojaviti u obliku organskog i anorganskog dušika.

Dušik se mora u nekom obliku asimilirati u organizam jer je potrebna sastavnica za mnoge biološke molekule kao što su bjelančevine. Ljudi i životinje mogu asimilirati dušik samo konzumiranjem biljaka i drugih životinja.

Četiri najvažnija dušikova oblika koja se mogu pojaviti u prirodnim vodama su:

- organski dušik
- amonijak (NH_4^+)
- nitrit (NO_2^-)
- nitrat (NO_3^-)

Oni služe kao hrana raznim mikroorganizmima i biljkama.

2.1.1. Organski dušik

Organski dušik može se pojavljivati u raznim oblicima, uključujući aminokiseline, nukleinske kiseline, proteine i ureu. Organski dušik u vodenim staništima može biti u obliku otopljenog organskog dušika i čestice organskog dušika. Da bi se odvojile čestice od otopljenog organskog dušika uglavnom se koristi 0,45 μm filter.

2.1.2. Amonijak

Amonijak (NH_4^+) je anorganski otopljeni ion dušika koje se nalazi u neutralnim do kiselim vodama. Pri višim pH vrijednostima vode ion (NH_4^+) se pretvara u plinoviti amonijak (NH_3), koji se slobodno giba između hidrosfere i atmosfere, otrovan za mnoge organizme koji žive u vodi, a osim toga je i korozivan.



Pri vrijednosti pH vode ispod 8, 10 % amonijaka je u plinovitom obliku (NH_3) dok je pri pH 9, oko 50 % amonijaka u plinovitom obliku [1].

2.1.3. Nitriti

Nitriti (NO_2^-) su anorganski otopljeni ioni koji su po svojoj prirodi nestabilni te lagano oksidiraju u nitrata ili reduciraju u amonijak. Oni postoje kao međustanje tijekom procesa (oksidacija ili redukcija) između amonijaka i nitrata [6]. Mogu biti problematični zbog svoje toksične prirode.

Oni izazivaju methemoglobinemiju kod dojenčadi. To je poremećaj kod kojega hemoglobin (služi za transport kisika) za sebe veže nitrit umjesto kisik jer se nitrit lakše veže nego kisik. Ovaj poremećaj dovodi do povećane potrebe za kisikom i pojave plave kože kod dojenčadi.

2.1.4. Nitrati

Nitrati (NO_3^-) su anorganski otopljeni ioni dušika koji se povremeno mogu naći u značajnim koncentracijama u prirodnoj vodi na području gdje je izražena poljoprivreda i gdje postoji kanalizacija. Oni su najviše oksidirani oblici dušika. Iako sami po sebi nisu toksični oni mogu uzrokovati razne probleme u okolišu ako se nađu u velikim količinama.

Nitrati, osim disocijacijom N_2O_5 u vodi, nastaju i direktnom oksidacijom molekulskog dušika ili amonijaka u proizvodnji umjetnih gnojiva. Nitrati i amonijak služe za gnojidbu biljaka i pretvaraju se u bjelančevine (organski dušik) uz prisustvo ugljikovog dioksida i sunčeve svjetlosti.



Nitrati služe kao važne hranjive tvari za rast algi, ali ako se nađu u prekomjernoj količini mogu biti odgovorni za promicanje eutrofikacije u površinskim vodama [6].

Eutrofikacija je promjena u ekosustavu uzrokovana prekomjernom brzinom stvaranja organske tvari, odnosno njenim vanjskim donosom. Do eutrofikacije može doći prirodnim mehanizmima, ali i utjecajem čovjeka, npr. neodgovarajućim odlaganjem otpadnih voda u more, čime se mogu prouzročiti i štetne posljedice za lokalni ekosustav. U tom slučaju dolazi zbog visokih koncentracija hranjivih soli dušika i fosfora do prekomjernog razmnožavanja fitoplanktona, a time i proizvodnje organske tvari iznad „kapaciteta razgradnje“ ekosustava. Na razgradnju suviška neiskorištene organske tvari znatno se troši kisik, što rezultira anoksičnim uvjetima [7].

1940. godine je utvrđeno da konzumiranje vode s visokim sadržajem nitrata često dovodi do methemoglobinemije kod dojenčadi jer se redukcijom nitrata u probavnom sustavu formiraju nitriti [2].

Upravo zbog toga su mnoge države ograničile sadržaj nitrata i nitrita u sustavima javne vodoopskrbe [2].

Zakonom su propisane maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) nitrata, nitrita i amonijaka u vodama za piće. U Republici Hrvatskoj prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (N.N. 125/2017), koji je u suglasju s Direktivom Vijeća 98/83/EZ od 3. studenog 1998. (engl. *COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC*) o kakvoći vode za ljudsku potrošnju, vrijednosti maksimalno dopuštenih koncentracija su sljedeće:

| Pokazatelj | Jedinice | MDK |
|-------------------|----------------------|------------|
| Amonijak | NH_4^+ mg/L | 0,50 |
| Nitrati | NO_3^- mg/L | 50* |
| Nitriti | NO_2^- mg/L | 0,50* |

Tablica 2. MDK vrijednosti u vodama za piće prema Pravilniku (N.N. 47/08)

*MDK – vrijednost iznosi za $[\text{nitrat}]/50 + [\text{nitrit}]/3 < 1$, gdje uglate zagrade označavaju koncentraciju u mg/l za nitrat (NO_3^-) i nitrit (NO_2^-). Za nitrite granična vrijednost iznosi 0,10 mg/l u vodi na izlasku iz uređaja za preradu vode za piće.

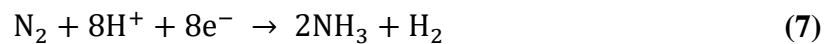
2.2. Procesi pretvorbe dušika

Postoje razni procesi pretvorbe dušika iz jednog kemijskog oblika u drugi. Jedni od najvažnijih procesa su:

- Fiksiranje
- Asimilacija
- Mineralizacija
- Nitrifikacija
- Denitrifikacija

2.2.1. Fiksiranje

Fiksiranje je prirodan proces pretvorbe molekuskog dušika (N₂) u amonijak. Biološko fiksiranje dušika provodi se pomoću enzima nitrogenaze, koja zahtijevaju molibden kao esencijalnu komponentu [3].



Također enzimi ne mogu provesti fiksiranje uz prisutstvo kisika (O₂) pa se zbog toga organizmi moraju nalaziti u anoksičnim staništima ili zaštititi enzime od izlaganja kisiku.

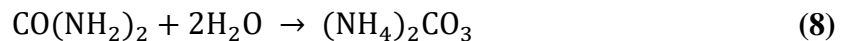
Do fiksiranja dušika može doći u procesima koja nisu biološka, poput procesa izgaranja fosilnih goriva, industrijskih procesa proizvodnje gnojiva te u procesu u kojem se pri električnom izbijanju (munja) proizvede dovoljno energije da se spoji N₂ i O₂ te formira nitrat.

2.2.2. Asimilacija

Asimilacija je proces u kojem biljke i životinje uključuju amonijak i nitrat u vlastito tkivo. Biljke uzimaju ove oblike dušika kroz svoje korijene i uključuju ih u biljne bjelančevine i nukleinske kiseline. Tada ljudi i životinje mogu iskoristiti dušik iz biljnih tkiva [8].

2.2.3. Mineralizacija

Mineralizacija ili amonifikacija je proces biološkog razlaganja organskog dušika u amonijak (NH_4^+). Urin sadrži dušik koji je nastao metaboličkim raspadom bjelančevina. Dušik postoji u urinu uglavnom kao urea koja se brzo hidrolizira enzimima uree u amonijev karbonat. Osnovni proces amonifikacije ure [4]:



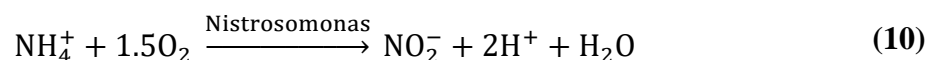
Amonijak koji se oslobađa bakterijskim djelovanjem na ureu mogu koristiti biljke za proizvodnju biljnih bjelančevina. Ako se amonijak oslobađa u većim količinama nego što je potrebno biljkama za njihove metaboličke potrebe, višak se odvodi u okoliš i može se koristiti za druge procese [1].

2.2.4. Nitrifikacija

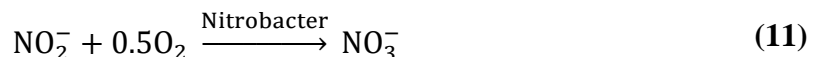
Kada se amonijak nalazi u vodi s otopljenim O_2 , on ima relativni potencijal energije u odnosu na više oksidirane oblike nitrite i nitrata. Upravo taj potencijal energije mogu iskoristiti neke biološke bakterije u procesu nitrifikacije [1].

Proces nitrifikacije odvija se u dva stupnja:

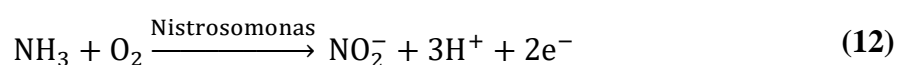
1. U prvom stupnju, djelovanjem bakterija *Nitrosomonas*, oksidira amonijev ion i nastaje nitrit,



2. U drugom stupnju procesa, djelovanjem bakterija *Nitrobacter*, oksidira se nitrit i nastaje nitrat [3].



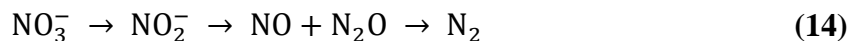
ili



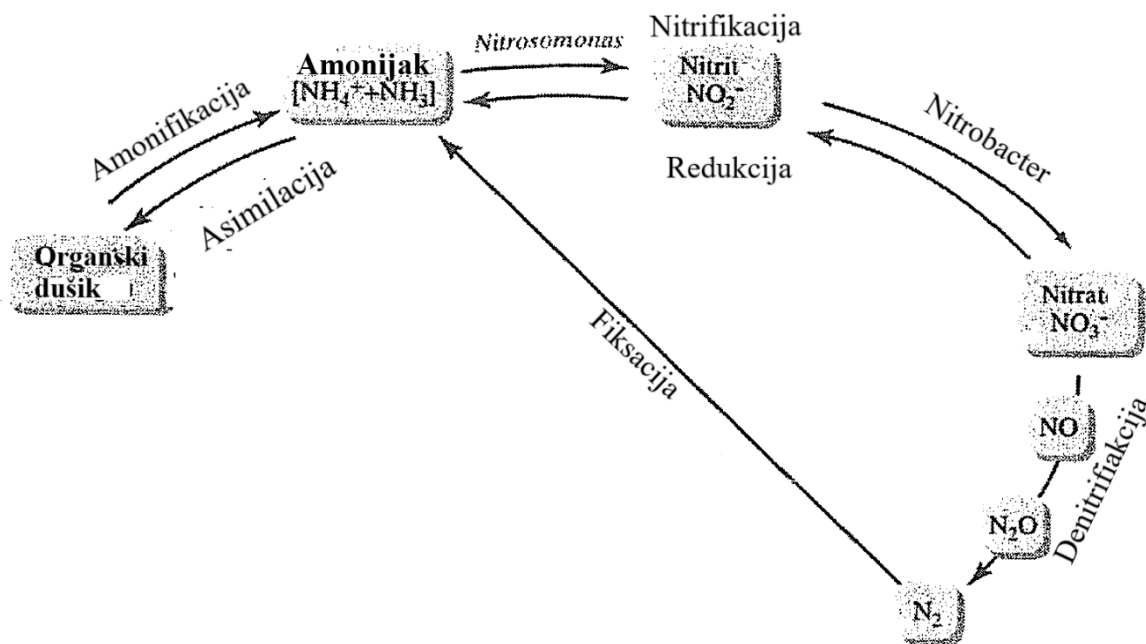
Sposobnost nitrifikacije u anoksičnim uvjetima je minimalna jer u tim uvjetima nitrat ima viši potencijal energije u odnosu na nitrit i amonijak.

2.2.5. Denitrifikacija

Denitrifikacija je mikrobiološki proces redukcije nitrata i nitrita do molekuskog dušika (N_2), pri čemu mogu nastati i drugi dušikovi spojevi (N_2O , NO) [3]:



Denitrifikacija ima bitnu ulogu u kruženju dušika jer dovodi do pretvorbe anorganskog dušika (nitrita i nitrata), koji su štetni i toksični za okoliš, do relativno nedostupnog i inertnog molekuskog dušika (N_2). Ovaj proces je detaljno proučavan, s obzirom na njegovu važnu ulogu u poljoprivredi i kvaliteti vode. Mikroorganizmi (*Pseudomonas*, *Clostridium* i dr.) koji su zaslužni za proces denitrifikacije zahtijevaju nisku koncentraciju O_2 , također i organski ugljik kao izvor energije. Kako je koncentracija O_2 ograničena, mikroorganizmi tijekom staničnog disanja kao elektron-akceptor koriste nitrata i nitrite. Tijekom ovog procesa, organski ugljik se pretvara u CO_2 i staničnu energiju



Slika 1. Kruženje dušika

2.3. Dušik u okolišu

Nitrat je uglavnom dominantan oblik anorganskog dušika u vodama gdje prevladavaju oksični uvjeti, a amonijak je dominantan oblik gdje prevladavaju anoksični uvjeti. Apsolutne koncentracije svakog oblika su vrlo promjenjive u mnogim slatkim vodama.

Tla imaju veći afinitet za nitrata od amonijaka, ali različita tla imaju različit stupanj afiniteta.

U kišnicama gdje prevladavaju oksični uvjeti obično se više pojavljuju nitrati od amonijaka, a koncentracije dušika su geografski zavisne, tj. velikim dijelom ovise o ljudskoj aktivnosti. Dakle, apsolutne koncentracije otopljenog anorganskog dušika mogu biti vrlo varijabilne [1].

Kemičari koji su proučavali otpadne i nedavno zagađene vode uočili su da je dušik uglavnom prisutan u obliku organskog dušika (bjelančevine) i amonijaka. S vremenom bi se organski dušik postupno razlagao u amonijak, a onda nakon toga bi amonijak, ako bi bili prisutni aerobni uvjeti, oksidirao u nitrite pa u nitrata. To znači da ako je u vodi prisutan amonijak i organski dušik smatra se da je voda nedavno zagađena. U vodama u kojima je najveći dio dušika u obliku nitrata smatra se da su bile zagađene prije dosta vremena [2].

3. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena je reverzibilna izmjena iona između čvrste tvari i kapljevite faze-otopine. Proces ionske izmjene iona iz otopine se ostvaruje tako da se ioni u otopini vežu za čvrsti ionski izmjenjivač koji otpušta ekvivalentnu količinu iona istovrsnog naboja [7].

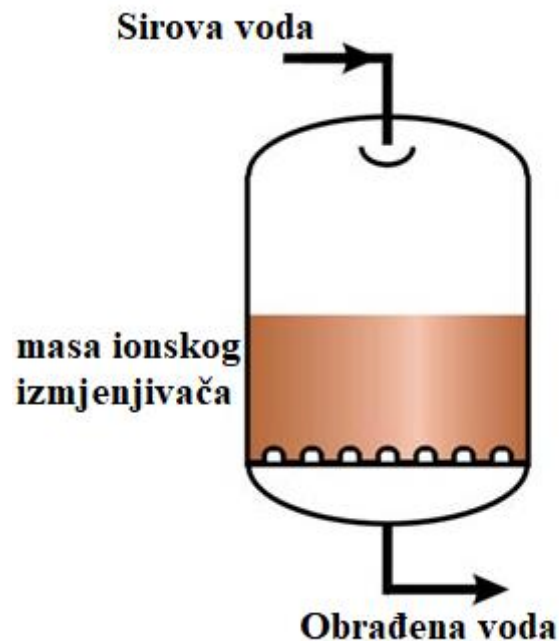


Gdje su:

Iz- izmjenjivač,

A i B – ioni za izmjenu.

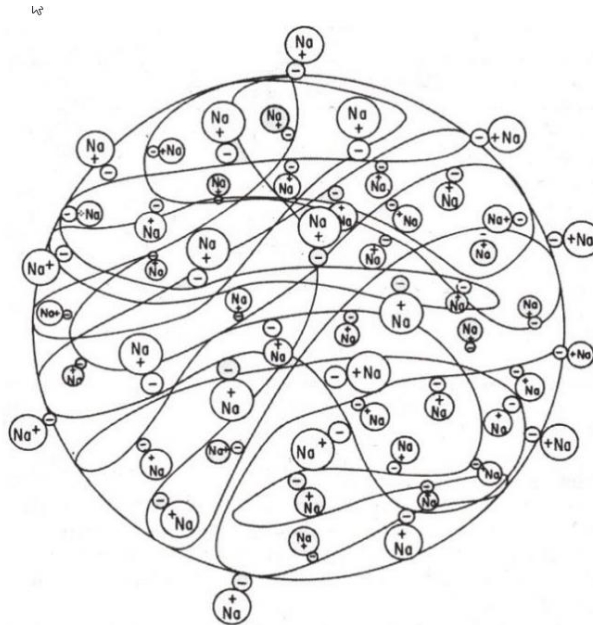
Ionska izmjena se najčešće primjenjuje kod tehnologije obrade vode tj. koristi za umekšavanje vode i demineralizaciju, a može se koristiti i u cilju dealkalizacije, pri uklanjanju nitrita (denitrifikacija), organskih tvari iz vode te pri uklanjanju arsena, barija, radija i perklorata [9].



Slika 2 Obrada vode ionskim izmjenjivačem [10]

3.1. Konceptija ionskih izmjenjivača

Ionski izmjenjivači su čvrste, u vodi netopive ali hidratizirane kiseline, baze ili soli koji imaju sposobnost izmjene iona. Najčešće su ionske mase sastavljene od polistirena čija je struktura jezgre u obliku rešetke povezane kovalentnim vezama. Za jezgru su vezane aktivne skupine s fiksnim ionskim nabojem. Upravo na tim aktivnim skupinama događa se izmjena iona. Ovisno o vrsti aktivnih skupina, jezgra, odnosno ionski izmjenjivač može biti pozitivno ili negativno nabijen. Na aktivne skupine su vezani mobilni ioni suprotnog naboja od površine odnosno jezgre (protuioni) i time se postiže električna neutralnost. Mobilni ioni su vezani za aktivnu skupinu slabim elektrostatskim silama što im daje mogućnost lakog otpuštanja sa same površine. Kada otopina stupi u kontakt sa izmjenjivačem dolazi do izmjene onih iona koji su istog naboja kao i mobilni ioni vezani za jezgru tj. anioni s anionom, odnosno kationi s kationima. Na slici 3. prikazan je negativno nabijeni ionski izmjenjivač (površina) vezan s mobilnim pozitivno nabijenim ionima natrija [9].



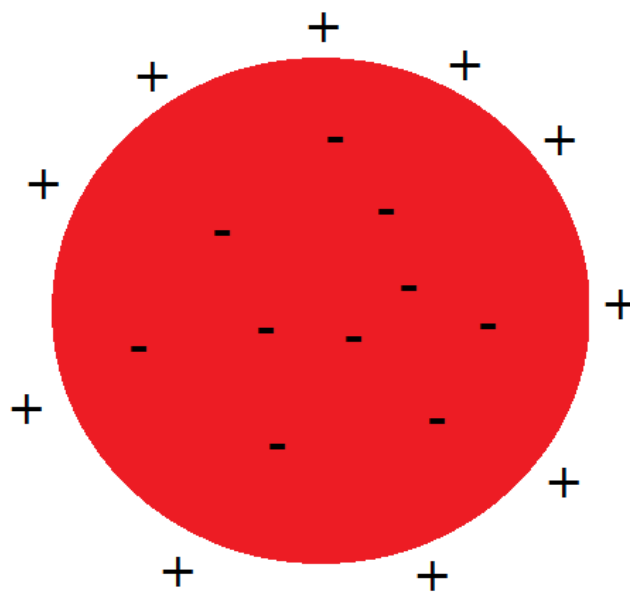
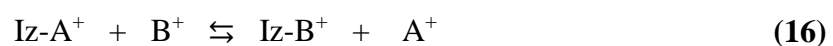
Slika 3. Prikaz izmjenjivača [11]

Prema vrsti iona koji se izmjenjuju, ionski izmjenjivači se dijele na: [9]

- Kationske izmjenjivače,
- Anionske izmjenjivače.

3.2. Kationski izmjenjivač

Kationski izmjenjivač ima jezgru negativno nabijenu a izmjenjuje mobilne ione koji su pozitivno nabijeni (kationi) [9].



Slika 4. Kationski izmjenjivač

Kationski izmjenjivači mogu se podijeliti prema stupnju disocijacije na:

- 1) slabo kiseli kationski izmjenjivač (K1),
- 2) jako kiseli anionski izmjenjivač (K2).

3.2.1. Slabo kiseli kationski izmjenjivač (K1)

Slabo kisela kationska izmjena koristi se za dekarbonizaciju fizikalno čistih voda. Uklanja uglavnom katione koji su vezani za bikarbonat. Ne dolazi do izmjene kationa ako voda ima vrijednost $\text{pH} < 6$ jer ionska masa ima veći afinitet prema vodikovim ionima nego prema drugim kationima [9].

3.2.2. Jako kiseli kationski izmjenjivač (K2)

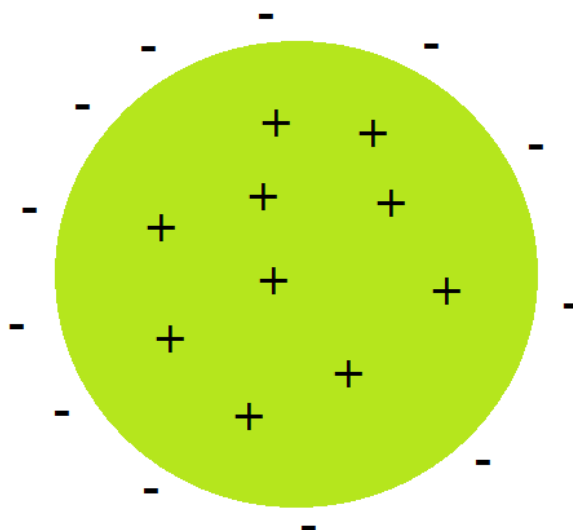
Jako kisela kationska izmjena odstranjuje sve katione. Ionska masa ima mali afinitet prema vodikovima ionima u širokom rasponu pH vrijednosti i rado ga zamjenjuju za druge katione. Obrađena voda ovim načinom je kisela ($\text{pH} < 3,8$) i naziva se dekationirana voda [9].

Redosljed afiniteta kationa prema ionskoj masi:



3.3. Anionski izmjenjivač

Anionski izmjenjivač ima jezgru pozitivno nabijenu a izmjenjuje mobilne ione koji su negativno nabijeni (anioni) [9].



Slika 5. Anionski izmjenjivač

Anionski izmjenjivači dijeli se na:

- 1) slabo bazni anionski (A1),
- 2) jako bazni anionski (A2).

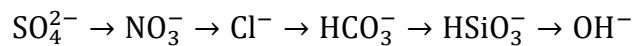
3.3.1. Slabo bazni anionski izmjenjivač (A1)

Slabo bazna anionska izmjena može ukloniti samo kloridne, sumporne, nitratne i druge anione jakih kiselina, ali ne može ukloniti slabe kiseline (SiO_2 i CO_2). Mogu se koristiti i za uklanjanje organskih tvari iz vode koje nose određeni naboj.

3.3.2. Jako bazni anionski izmjenjivač (A2)

Jako bazna anionska izmjena može ukloniti iz vode jake i slabe kiseline.

Redosljed afiniteta aniona prema ionskoj masi:



3.4. Regeneracija

Kako je za ionsku masu vezan konačan broj mobilnih pogodnih iona, pri izmjeni pogodnih iona s ionima u otopini koje želimo ukloniti u jednom trenutku doći će do zasićenja ionske mase tj. neće više biti pogodnih iona za izmjenu. Nakon zasićenja aktivnih skupina, ionski izmjenjivač je potrebno regenerirati otopinom koja sadrži visoku koncentraciju prvobitnih iona. Postoje dvije metode koje se koriste za regeneraciju u odnosu na smjer strujanja vode:

- 1) istostrujna regeneracija- smjer protoka vode i smjer protoka otopine za regeneraciju je isti.
- 2) protustrujna regeneracija. – smjer protoka otopine je suprotni od smjera protoka vode.

Potpuna regeneracija ionske mase zahtijevala bi preveliki višak sredstva za regeneraciju. Kao rezultat, na zadnjim slojevima ionske mase još uvijek postoje kontaminirajući ioni. Kod istostrujne regeneracije dolazi do problema jer su ti zadnji slojevi mase i zadnji slojevi gdje voda prolazi. Zbog toga nakon regeneracije, pri samom početku procesa opterećenja dolazi do proboja kontaminirajućih iona. Kod protustrujne regeneracije nema tih problema i ona zahtjeva manje količine sredstva za regeneraciju [10].

3.5. Kapacitet ionske izmjene

Broj aktivnih skupina u ionskoj smoli predstavlja njen ukupni kapacitet. Kako postoji milijuni aktivnih skupina u pojedinom zrnu mase, kapacitet se najčešće izražava u ekvivalentima po litri mase (val/L). Koliko jedan ekvivalent ima aktivnih skupina nam govori Avogadrov broj tj. ima $6,022 \times 10^{23}$ aktivnih grupa.

Ionska smola je samo pri prvom pokretanju 100 % regenerirana i nikada ni do kraja potrošena. To znači da korisni kapacitet predstavlja broj aktivnih skupina koje sudjeluju u izmjeni iona. Isto se izražava u ekvivalentima po litri. Vrijednost korisnog kapacitet je 40 % do 70 % vrijednosti ukupnog kapaciteta ovisno o pogonskim uvjetima [10].

4. Osnovni proračun postrojenja

Bunarska voda koja je na raspolaganju ima sljedeći sastav vode:

Tablica 3. Sastav bunarske vode

| Pokazatelj | Vrijednost | Jedinice |
|---------------------------|------------|------------------------------------|
| Temperatura | 13,6 | °C |
| pH vrijednost | 6,75 | - |
| Ukupne suspenzije | 0,6 | mg/L |
| Električna provodnost | 560 | μS/cm |
| Mutnoća | 0,27 | NTU |
| Otopljeni organski ugljik | 0,67 | mg/L |
| Kalcij | 64,79 | mg/L Ca ²⁺ |
| Kalij | 0,60 | mg/L K ⁺ |
| Natrij | 1,70 | mg/L Na ⁺ |
| Magnezij | 27,05 | mg/L Mg ²⁺ |
| Hidrogenkarbonat | 224,10 | mg/L HCO ₃ ⁻ |
| Klorid | 25,75 | mg/L Cl ⁻ |
| Nitrat | 39,92 | mg/L NO ₃ ⁻ |
| Sulfat | 24,18 | mg/L SO ₄ ²⁻ |
| Ukupni koliformi | 0 | br/100 mL |
| Escherichia coli | 0 | br/100 mL |

Da bi se uspješno uklonili nitrati iz vode potrebno je imati na umu i sadržaj sulfata u vodi i njihov omjer s nitratom. Kao što je prije spomenuto afinitet standardne ionske mase za sulfate je veći nego za nitrate. Ukoliko voda ima visoki sadržaj sulfata i pri skorom zasićenju ionske mase, može doći do toga da se nitratni ioni, koji su vezani za ionsku masu (zamijenjeni s anionom ionske mase od prije), izmjene sa sulfatnim ionima u vodi pa bi smo imali veći sadržaj nitrata na izlazu iz ionskog izmjenjivača nego na ulazu. Kako bi se spriječio taj problem potrebno je primijeniti ionsku masu koja selektivno uklanja nitrata odnosno ima veći afinitet prema nitratnim ionima nego prema drugim ionima. Treba imati na umu da standardne jako bazne anionske mase imaju veću propusnost kao rezultat većeg totalnog kapaciteta. Hoće li biti potrebna selektivna ili standardna ionska masa značajno ovisi o sadržaju sulfata u bunarskoj vodi odnosno omjeru nitrata i zbroja sulfata i nitrata. Ako je omjer manji od 0,6 preporučuje se selektivna masa [12].

Prvo je potrebno izraziti sadržaj nitrata i sulfata u miliekvivalentima po litri vode (mval/L) kako bi bilo mjerodavno.

$$\text{NO}_3^- = \frac{\text{NO}_3^- * Z_{\text{NO}_3^-}}{M_{\text{NO}_3^-}} = \frac{39,92 * 1}{62} = 0,6439 \text{ mval/L} \quad (18)$$

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{\text{SO}_4^{2-} * Z_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{24,18 * 2}{96,06} = 0,5034 \text{ mval/l} \quad (19)$$

$$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}} = \frac{0,6439}{0,6439 + 0,5034} = 0,5612 < 0,6 \quad (20)$$

Omjer je manji od 0,6, preporučuje se selektivna masa.

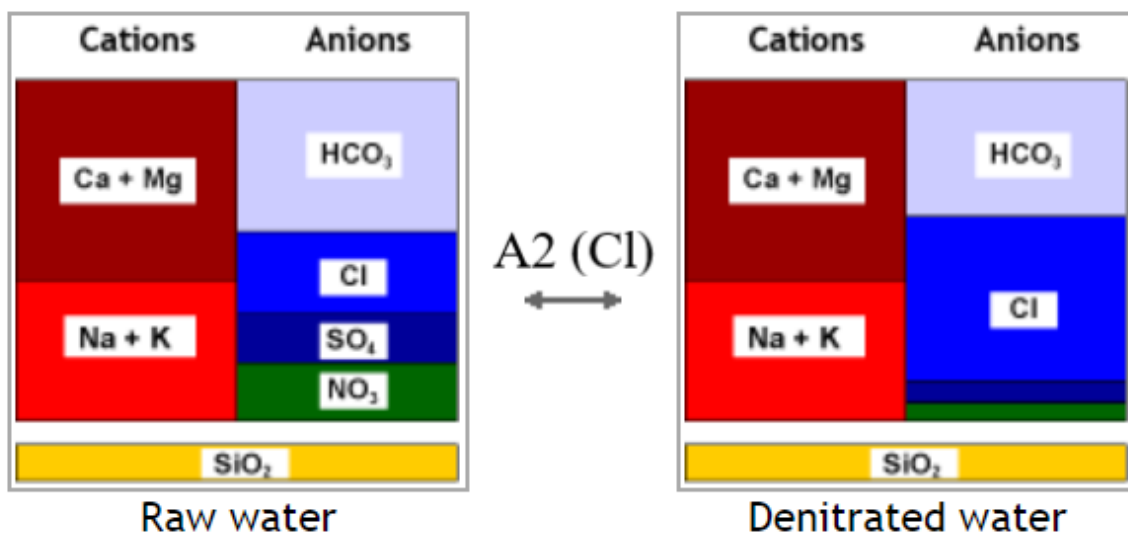
Za uklanjanje nitrata iz bunarske vode odabrana je CQ-N250 ionska masa američkog proizvođača Crystal Quest. CQ-N250 je makroporozna jako bazna anionska masa (A2), posebno konstruirana za selektivno uklanjanje nitrata iz vode.

| Typical Physical & Chemical Characteristics | |
|--|------------------------------------|
| Polymer Matrix Structure | Macroporous Styrene-Divinylbenzene |
| Physical Form and Appearance | Opaque Cream Spherical Beads |
| Whole Bead Count | 95% min. |
| Functional Groups | Quaternary Ammonium |
| Ionic Form, as shipped | Cl ⁻ |
| Shipping Weight (approx.) | 680 g/l (42.5 lb/ft ³) |
| Screen Size Range: - U.S. Standard Screen | 16 - 50 mesh, wet |
| Particle Size Range | +1200 mm <5%, -300 mm <1% |
| Moisture Retention, Cl ⁻ form | 50 - 56% |
| Reversible Swelling Cl ⁻ → SO ₄ /NO ₃ | negligible |
| Total Exchange Capacity, Cl ⁻ form, | |
| wet, volumetric | 0.9 meq/ml min. |
| dry, weight | 2.8 meq/g min. |
| Operating Temperature, Cl ⁻ Form | 100°C (212°F) max. |
| pH Range, Stability | 0 - 14 |
| pH Range, operating | 4.5 - 8.5 |

Slika 6. Fizikalne i kemijske karakteristike ionske mase CQ-N250

Makroporozna stiren-divinilbenzen struktura matrice i posebna izmjenjiva aktivna skupina koju čini kvarterni amonijak daje idealnu selektivnost nitrata prema ionskoj masi, čineći ovu ionsku masu pogodnu za uklanjanje nitrata, čak i kada su koncentracije sulfata povišene.

Ionska masa je u kloridnoj formi što nam govori da neće doći do izmjene klorida s hidrogenkarbonatom zato što je veći afinitet ionske mase prema kloridu nego prema hidrogenkarbonatu. Prema tome, dolazi do izmjene klorida samo sa sulfatom i nitratom.



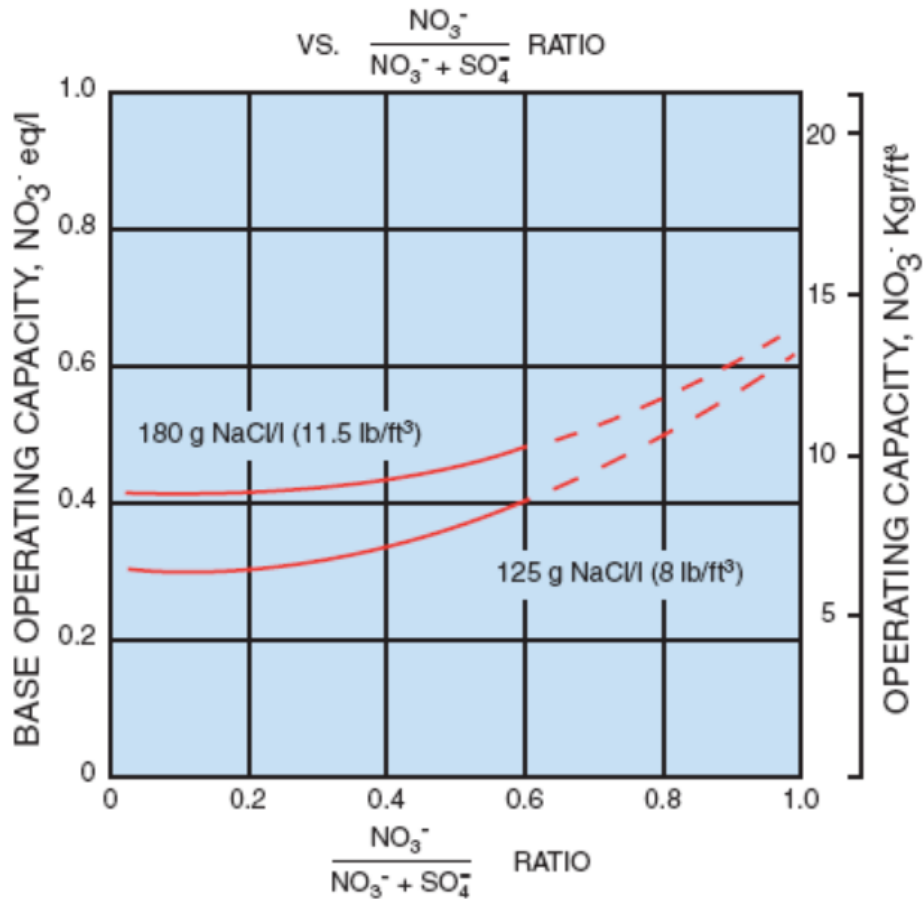
Slika 7. Proces uklanjanja nitrata [10]

Na slici 7. vidimo da je došlo prvenstveno do zamjene klorida sa sulfatima i nitratima. O smanjenju koncentracije hidrogenkarbonata ovisi vrijednosti pH vode, odnosno pri višim vrijednostima pH vode hidrogenkarbonat prelazi u karbonat i tek tada zbog većeg afiniteta ionske mase prema karbonatima dolazi do izmjene s kloridom.

Kako bi se dizajnirao volumen posude u kojoj se nalazi ionska masa potrebno je prvo saznati koliki je koristan kapacitet ionske mase jer on direktno određuje koliki je potreban volumen ionske da se ukloni nitrat iz vode pri određenim radnim uvjetima.

Koristan kapacitet ionske mase ovisi o količini upotrijebljenog regeneracijskog sredstva, metodi za regeneraciju ionske mase i drugim faktorima koji su različiti od proizvođača do proizvođača. Kao metoda regeneracije ionske mase odabrana je protustrujna regeneracija zbog navedenih prednosti.

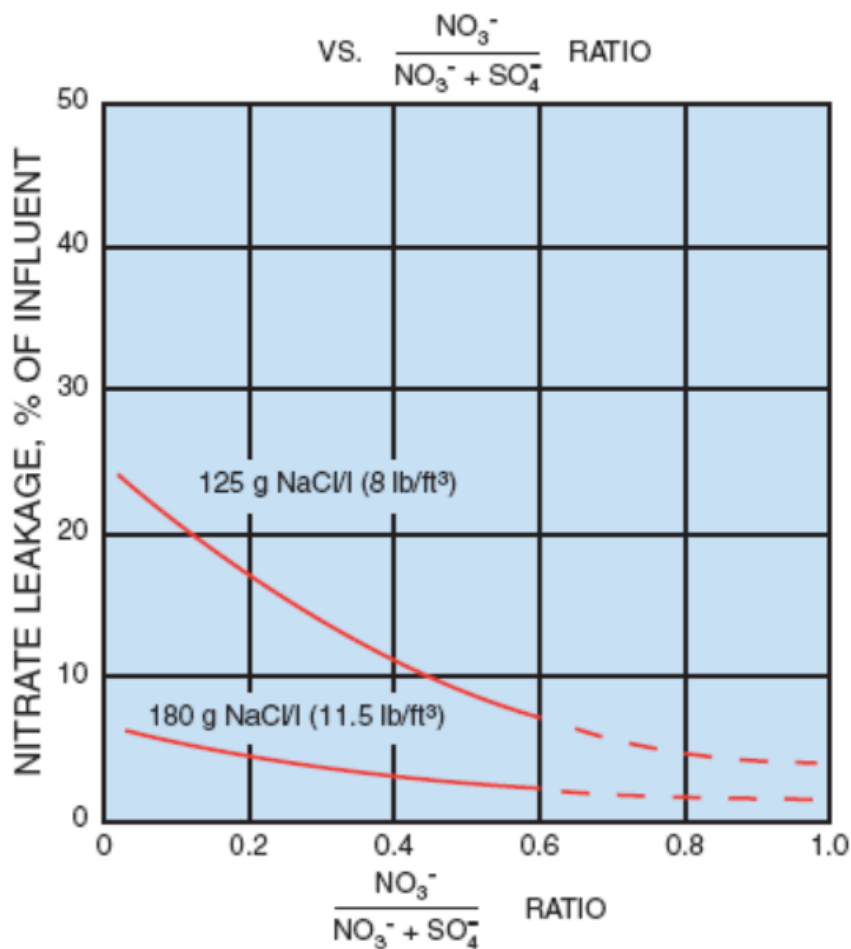
Za regeneraciju odabrana je otopina 125 grama NaCl po litri ionske mase kao 100% otopina ($x_r=125 \text{ g NaCl/l}$). Presjecištem omjera koji je prethodno izračunat s količinom upotrijebljene regeneracije, očita se korisni kapacitet na slici 8.



Slika 8. Dijagram ovisnosti korisnog kapaciteta za protustrujnu regeneraciju.

Korisni kapacitet iznosi 0.39 mval/L ($K_k=0,39 \text{ mval/L}$).

Također je potreban podatak o curenju (leakage) nitrata odnosno količini nitrata na izlazu iz izmjenjivača. Curenje nitrata se dobije na isti način, očitanjem na slici 9.



Slika 9. Dijagram ovisnosti curenja nitrata za protustrujnu regeneraciju

Curenje nitrata iznosi 8% količine nitrata koja se nalazi u bunarskoj vodi.

$$l_n = 8\% \text{ NO}_3^- = 0.08 * 0,6439 = 0,0515 \text{ mval/l} \quad (21)$$

Sada se može izračunati koliko se litara vode može obraditi po litri ionske mase.

$$V'_{vx} = \frac{K_k * 1000}{\text{NO}_3^- - l_n} = \frac{0,39 * 1000}{0,6439 - 0,0515} = 658,34 \text{ l vode/l smole} \quad (22)$$

Zbog sigurnosnih razloga potrebno je pomnožiti s faktorom sigurnosti.

$$V_{vx} = V'_v * 90\% = 658,34 * 0,9 = 592,5 \text{ l vode/l smole} \quad (23)$$

Kako bi se sačuvao okus vode i smanjila količina klorida u obrađenoj vodi potrebno je imati zaobilazni vod s kojim se obrađena voda miješa s 25% izvorne vode.

Volumen sirove vode koji se može obraditi u jednom ciklusu:

$$V_v = 0.75 * Q_v * t_{cik} = 0.75 * 200 * 16 = 2400 \text{ m}^3 \quad (24)$$

$$V_{im} = \frac{V_v}{V_{vx}} = \frac{2400 * 1000}{592,5} = 4050,63 \text{ l (4100 l)} \quad (25)$$

Za volumen posude uzima se dvostruka vrijednost volumena ionske mase kako bi se kompenziralo povećanje volumena ionske mase tijekom protustrujne regeneracije.

$$V_p = 2 * V_{im} = 2 * 4100 = 8200 \text{ l} \quad (26)$$

$$d_p = 2,1 \text{ m} \quad (27)$$

$$A_p = \frac{d_p^2 * \pi}{4} = \frac{2,1^2 * \pi}{4} = 3,464 \text{ m}^2 \quad (28)$$

$$h_p = \frac{V_p}{A_p} = \frac{8200/1000}{3,464} = 2,367 \text{ m (2400 mm)} \quad (29)$$

Slijedi izračun volumnog protoka 10 % otopine NaCl. Kod jako bazne anionske mase potrebno je osigurati regeneraciju mase sa suviškom regeneracijske otopine od 110 % do 120 % u ovisnosti o količini silicija u izvornoj vodi [10].

$$m_{NaCl} = x_r * V_{im} * 110 \% = 125 * 4100 * 1,1 = 563750 \text{ g NaCl} \quad (30)$$

Jedna litra 10 % otopine NaCl sadrži 107,1g NaCl.

$$V_o = \frac{m_{NaCl}}{107,1} = \frac{563750}{107,1} = 5263,77 \text{ l} \quad (31)$$

Trajanje regeneracije preporučuje proizvođač ionske mase te je za proračun odabrano 25 minuta [12].

$$Q_o = \frac{V_o}{t_r/60} = \frac{5263,77}{25/60} = 12633 \text{ l/h} = 12,633 \text{ m}^3/\text{h} \quad (32)$$

Kako otopina kojom se vrši regeneracija ionske mase ne bi završila u prerađenoj vodi, potrebno je određenu količinu bunarske vode propustiti kroz masu odnosno isprati otopinu s nje. Potrebni volumen vode za ispiranje je preporučeno od strane proizvođača ionske mase, a također i trajanje ispiranja. Potrebna protočna količina vode za ispiranje dobiva se kao 5 volumena ionske mase u trajanju od 60 minuta.

$$V_{vi} = 5 * V_{im} = 5 * 4100 = 20500 \text{ l} \quad (33)$$

$$Q_{vi} = \frac{V_{vi}}{t_i/60} = \frac{20500}{60/60} = 20500 \text{ l/h} \quad (34)$$

Brzine vode i otopine u razvodnim sistemima ne bi trebale prelaziti preporučene vrijednosti kako ne bi došlo do pojave šuma i prevelikih linijskih gubitaka ($v = 0.5 - 3 \text{ m/s}$).

Za proračun će se pretpostaviti da je početna brzina u cijevi 2 m/s pa se na temelju nje dobiva promjer cijevi. Promjer vodovodne cijevi prije zaobilaznog voda:

$$d_{vp} = \sqrt{\frac{4 * Q_v}{3600 * v_{vp} * \pi}} = \sqrt{\frac{4 * 200}{3600 * 2 * \pi}} = 0,188 \text{ m} \quad (35)$$

Odabire se sljedeća veća vrijednost koja je po normi za čelične bešavne cijevi a to je DN 200 te se izračuna konačna brzina vode u cijevi.

$$v_{vp} = \frac{4 * Q_v}{3600 * d_{vp}^2 * \pi} = \frac{4 * 200}{3600 * 0.2^2 * \pi} = 1,77 \text{ m/s} \quad (36)$$

Promjer vodovodne cijevi poslije zaobilaznog voda:

$$d_v = \sqrt{\frac{4 * Q_v * 0,75}{3600 * v_v * \pi}} = \sqrt{\frac{4 * 200 * 0,75}{3600 * 2 * \pi}} = 0,163 \text{ m} \quad (37)$$

Odabrana je cijev DN 200.

$$v_v = \frac{4 * Q_v * 0,75}{3600 * d_v^2 * \pi} = \frac{4 * 200 * 0,75}{3600 * 0.2^2 * \pi} = 1,33 \text{ m/s} \quad (38)$$

Promjer zaobilazne vodovodne cijevi:

$$d_{zv} = \sqrt{\frac{4 * Q_v * 0,25}{3600 * v_{zv} * \pi}} = \sqrt{\frac{4 * 200 * 0,25}{3600 * 2 * \pi}} = 0,094 \text{ m} \quad (39)$$

Odabrana je cijev DN 100.

$$v_{zv} = \frac{4 * Q_v * 0,75}{3600 * d_{zv}^2 * \pi} = \frac{4 * 200 * 0,75}{3600 * 0,1^2 * \pi} = 1,768 \text{ m/s} \quad (40)$$

Promjer cijevi koja razvodi otopinu:

$$d_o = \sqrt{\frac{4 * Q_o}{3600 * v_o * \pi}} = \sqrt{\frac{4 * 12,633}{3600 * 2 * \pi}} = 0,04727 \text{ m} \quad (41)$$

Odabrana je cijev DN 50.

$$v_o = \frac{4 * Q_o}{3600 * d_o^2 * \pi} = \frac{4 * 12,633}{3600 * 0,05^2 * \pi} = 1,79 \text{ m/s} \quad (42)$$

4.1. Proračun posuda

Pomoću proračuna čvrstoće dijelova posude pod tlakom može se odrediti debljina stjenke cilindričnog dijela i podnice. Za cilindrični plašt koristimo normu HRN M.E2.250 [13].

$D_s = d_p = 2100$ mm - Vanjski promjer osnovnog dijela.

$p_r = 6$ bar - Radni tlak.

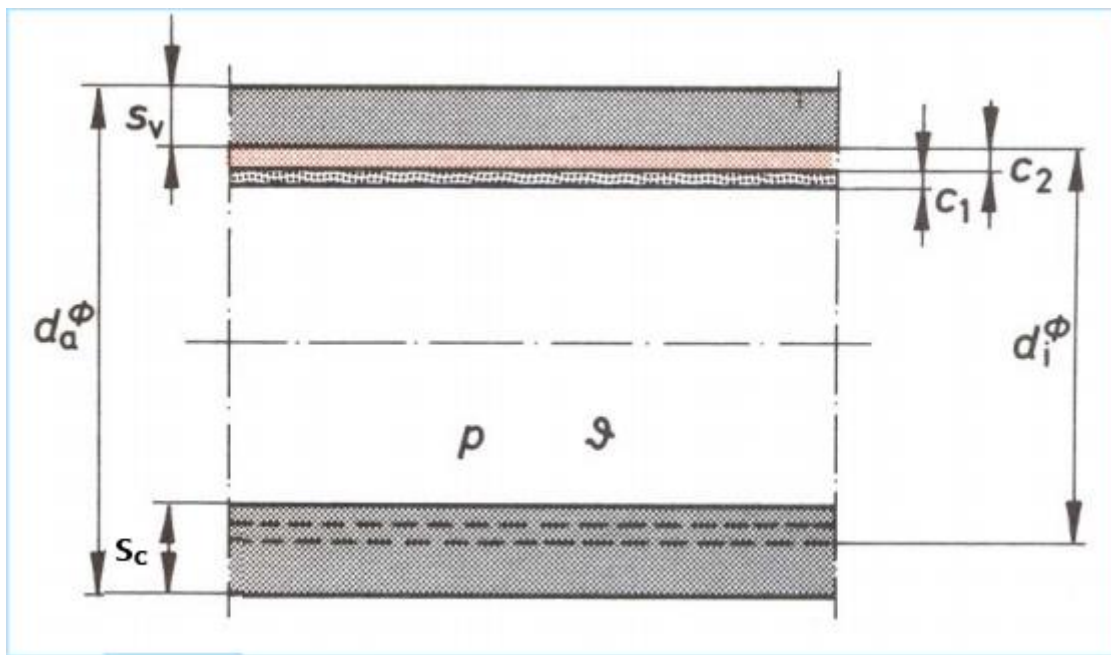
$K = 235$ N/mm² - Granica tečenja za opći konstrukcijski čelik Č 0361 [15]

$v = 0,85$ - Koeficijent valjanosti zavarenog spoja tlačne posude.

$S = 1,1$ – Stupanj sigurnosti za valjani i kovani čelik.

$c_1 = 0,3$ mm - Dodatak za dopušteno odstupanje materijala kod limova (debljina 5-10mm)

$c_2 = 1$ mm - Dodatak zbog smanjenja debljine lima korozijom i trošenjem za feritni čelik.

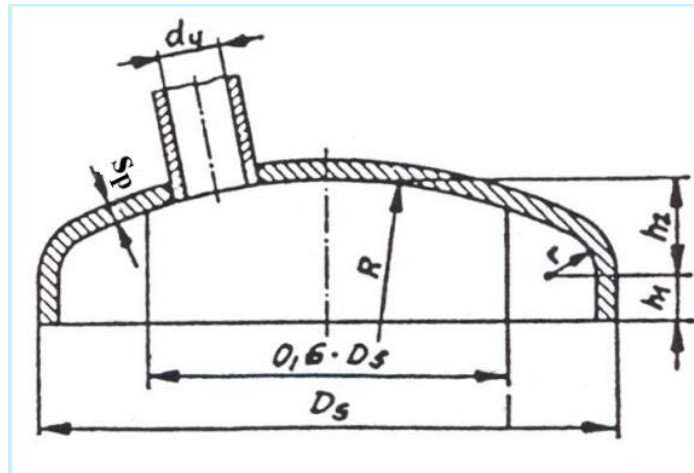


Slika 10. Prikaz cilindričnog plašta. [13]

$$s_c = \frac{D_s * p_r}{20 * \frac{K}{S} * v + p_r} + c_1 + c_2 = \frac{2100 * 6}{20 * \frac{235}{1,1} * 0,85 + 6} + 0,3 + 0,1 =$$

$$= 4,76 \text{ mm (5 mm)} \quad (43)$$

Koristeći normu HRN M.E2.252. može se dobiti debljina stjenke podnice [14].



Slika 11. Prikaz podnice. [14]

$$s_p = \frac{D_s * p_r * \beta}{40 * \frac{K}{S} * v} + c_1 + c_2 \quad (44)$$

$$\beta = f\left(\frac{d_u}{D_s}, \frac{s_p - c_1 - c_2}{D_s}\right) \quad (45)$$

$d_u = 200$ mm – promjer otvora za priključak.

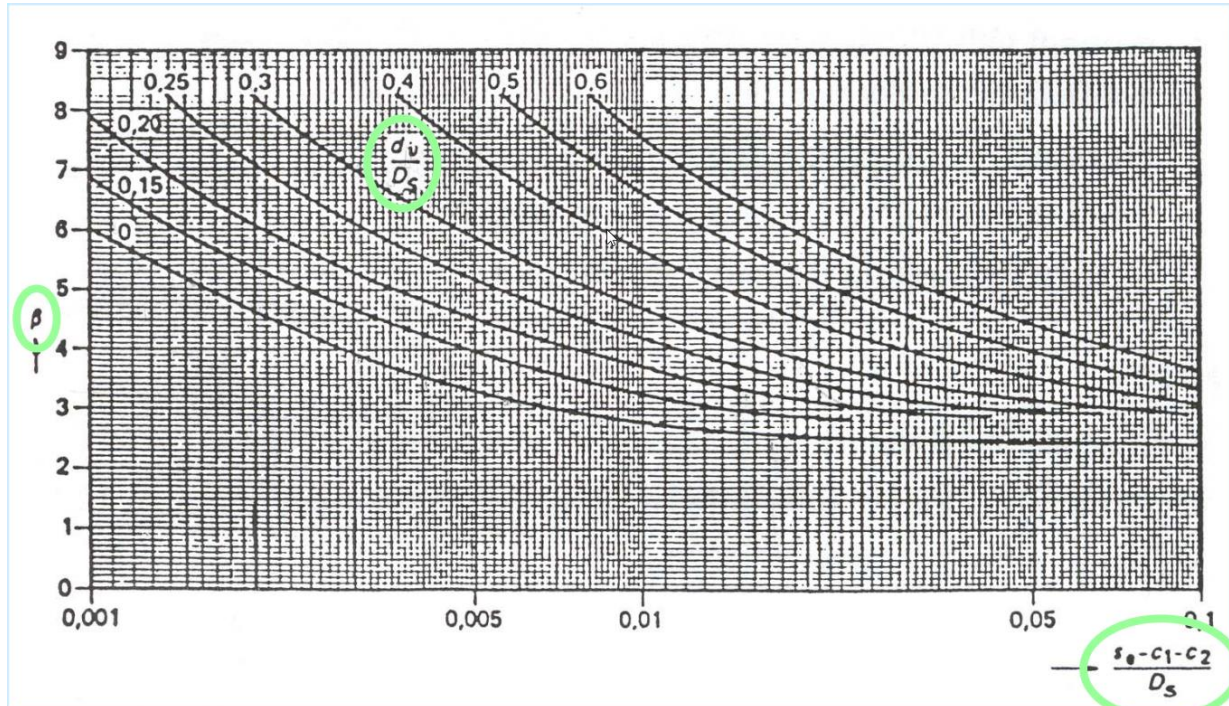
$$\frac{d_u}{D_s} = \frac{d_v}{D_s} = \frac{200}{2100} = 0,09524 \quad (46)$$

Koeficijent oblika podnice (β) ovisi o obliku podnice odnosno za proračun je odabrana plitka podnica. Koeficijent β i debljina stjenke podnice (s_p) se dobije iterativnim postupkom, a koeficijent β iščitava se iz dijagrama na slici 12.

$$\beta = 4,1$$

Iz izraza (44) se može izračunati debljina podnice.

$$s_p = \frac{2100 * 6 * 4,1}{40 * \frac{235}{1,1} * 0,85} + 0,3 + 1 = 8,4 \text{ mm (9 mm)}$$



Slika 12. Koeficijent oblika podnice β za plitke podnice

Ostali parametri plitke podnice prikazani su izrazima (47) do (50).

$$R = D_s = 2100 \text{ mm} \quad (47)$$

$$r = 0,1 * D_s = 0,1 * 2100 = 210 \text{ mm} \quad (48)$$

$$h_1 = 3,5 * s_p = 3,5 * 9 = 31,5 \text{ mm} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} h_2 &= 0,1935 * D_s - 0,455 * s_p = 0,1935 * 2100 - 0,455 * 9 = \\ &= 401,8 \text{ mm} \end{aligned} \quad (50)$$

5. Prikaz utroška energije i kemikalija

5.1. Utrošak kemikalija

Potrebe potrošača za konstantnom opskrbom vode rezultira da postrojenje čini dvije jednake linije za obradu vode koje će se paralelno izmjenjivati. Vrijeme trajanja jednog ciklusa je vrijeme trajanja obrade vode odnosno ionske izmjene, dok ionska masa ne dođe do zasićenja i iznosi 16 h. Vrijeme trajanja regeneracije i ispiranja nije uzeto u obzir zato što dok traje regeneracija i ispiranje na jednoj posudi na drugoj posudi paralelno traje obrada vode pa je trajanje regeneracije i ispiranja cjelokupno pokriveno. Izrazima (30) i (31) je već izračunata potreba otopine 10% NaCl i masa soli NaCl pri jednom ciklusu.

$$V_o = 5263,77 \text{ l/ciklus}$$

$$m_{\text{NaCl}} = 563750 \text{ g NaCl/ciklus}$$

Zbog praktičnosti prikaza rezultata potreba će se svesti na mjesečnu razinu. Izrazom (51) je izračunat broj ciklusa u mjesec dana.

$$N_{\text{cik,mj}} = \frac{31 * 24}{t_{\text{cik}}} = \frac{31 * 24}{16} = 46,5 \text{ ciklusa/mjesec} \quad (51)$$

$$V_{o,mj} = V_o * N_{\text{cik,mj}} = 5263,77 * 46,5 = 244765 \text{ l/mjesec} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{NaCl,mj}} &= m_{\text{NaCl}} * N_{\text{cik,mj}} = 563,75 * 46,5 = \\ &= 26214,375 \text{ kg NaCl/mjesec} \end{aligned} \quad (53)$$

U postrojenju uz posude koje sadrže ionsku masu, postoji spremnik koji služi za zalihu regeneracijske otopine. Mora postojati i drugi spremnik zbog ekoloških razloga, koji služio za prihvatanje otpadnih kemikalija nakon regeneracije i ispiranja ionske mase.

Regeneracijska otopina priprema se kao vodena otopina natrijevog klorida. Zaliha soli koja treba biti na raspolaganju je uzeta za mjesec dana rada. Natrijev klorid dobavlja se u paletama po 20 vreća, gdje jedna vreća ima 50 kg. Za rad od mjesec dana potrebno je u skladištu osigurati 26 paleta. Voda koja se miješa sa solju za dobivanje otopine može biti voda od ispiranja jer je ta voda prošla kroz ionsku masu pa je relativno čista. Kao spremnik za pripremu otopine odabran je najveći spremnik od tvrtke Borplastika, a to je BP SCS 50000 volumena 50 m³. Koliko dana zalihe pokriva spremnik, izračunato je sljedećim izrazom.

$$t_{d,o} = \frac{t_{cik} * V_{spr,o}}{24 * V_o} = \frac{16 * 50}{24 * 5,2638} = 6,3 \text{ dana} \quad (54)$$

Volumen drugog spremnika također mora biti toliko velik da ima mogućnost akumulacije otpadnih kemikalija u periodu od mjesec dana. Uz akumulaciju volumena iskorištene otopine, spremnik se mora dodatno dimenzionirati da akumulira i vodu za ispiranje.

$$V_{spr,ok} = V_{o,mj} + N_{cik,mj} * V_{vi} = 244,765 + 46,5 * 20,5 = 1198 \text{ m}^3 \quad (55)$$

Spremnik zbog velikog volumena bi trebao biti izrađen po mjeri a može biti pravokutnog oblika dimenzija 21400 × 10000 × 5600 mm koji bi se ukopao u zemlju kako bi se smanjila složenost konstrukcija nosača i spriječili razni štetni učinci na okoliš. Otopina natrijevog klorida je jako oksidirajuća što rezultira korozivnim djelovanjem na distribucijski sustav. Zbog toga se preporučuje da su dijelovi koji su u dodiru s regeneracijskom otopinom (spremnici, pumpe i cijevi) napravljeni od materijala koji su otporna na koroziju (npr. polimerske materijale).

U periodu od mjesec dana otpadne kemikalije se moraju zbrinuti na primjeren način. Otopina natrijevog nitrata (NaNO₃) koja se dobije nakon regeneracije može se iskoristiti za gnojidbu tla ili se može preraditi pa iskoristiti za pirotehnička sredstva.

5.2. Utrošak energije

Potreba za energijom postrojenja može biti ključan indikator koliko je to postrojenje učinkovito i ekonomski isplativo. Također se može u dovoljnoj mjeri usporediti s drugim postrojenjima s različitim operacijskim parametrima. U proračunu utroška energije za ovo postrojenje će se pretežito uračunati potreba za električnom energijom koja se koristi za pokretanje pumpi, iako su tu prisutni i razni drugi potrošači kao što su mjerni uređaji, regulacijske upravljačke jedinice i dr., ali zbog jednostavnosti proračuna nećemo ih uzeti u obzir jer nam nisu od velikog značaja u usporedbi s pumpama. U proračun utroška energije će se koristiti modificirana Bernoullijeva jednadžba s određenim pojednostavljenima kako bi se skratio proračun. Linijski gubitci zbog malo utjecajnog faktora u usporedbi sa lokalnim gubitcima, neće se uzeti u obzir.

U sustavu postoje dvije pumpe. Jedna pumpa omogućava radni tlak i distribuira bunarsku vodu kroz postrojenje te ona ujedno i zahtjeva najveću potrebu za energijom. Druga pumpa je pumpa koja služi za distribuciju otopine za vrijeme regeneracije ionske mase. Za odabir pumpe potrebni su nam projektni uvjeti, a to su visina dobave pumpe i protok koje pumpa mora osigurati.

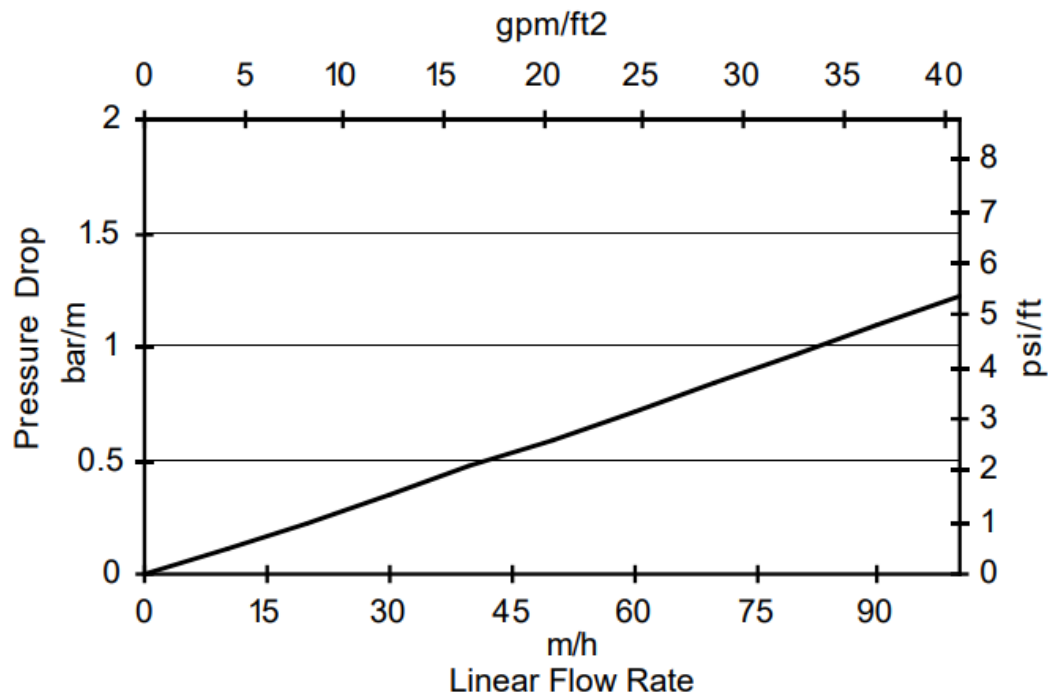
Visinu dobave pumpe možemo izračunati koristeći pojednostavljenu modificiranu Bernoullijevu jednadžbu koja je prikazana izrazom (56).

$$h_{p1} = \frac{p_r}{\rho * g} + \frac{p_{im}}{\rho * g} \quad (56)$$

Pad tlaka u ionskoj masi (p_{im}) je definiran dijagramom ovisnosti pada tlaka o linearnom protoku. Dijagram je definiran od strane proizvođača ionske mase ali kako za ovu masu nije nađen navedeni dijagram, za proračun je uzet dijagram druge ionske mase iste strukture (makroporozna stiren-divinilbenzen), iste gustoće, iste ionske forme i iste selektivnosti prema nitratima.

Linearni protok vode kroz ionsku masu:

$$v_{v,im} = \frac{0,75 * Q_v}{\frac{(d_p - 2 * s_c)^2 * \pi}{4}} = \frac{0,75 * 200}{\frac{(2,1 - 2 * 0,005)^2 * \pi}{4}} = 43,72 \text{ m/h} \quad (57)$$



Slika 13. Dijagram pada tlaka za ionsku masu DOWEX NSR-1. [16]

Na dijagramu prikazanom na slici 13. za izračunati linearni protok očita se pad tlaka po metru ionske mase i on iznosi 0,5 bar/m.

Visina ionske mase je definirana izrazom (58) a izrazom (59) ukupan pad tlaka u ionskoj masi.

$$h_{im} = \frac{V_{im}}{\frac{(d_p - 2 * s_c)^2 * \pi}{4}} = \frac{4100}{\frac{(2,1 - 2 * 0,005)^2 * \pi}{4}} = 1,2 \text{ m} \quad (58)$$

$$p_{im} = h_{im} * 0,5 = 1,2 * 0,5 = 0,6 \text{ bar} \quad (59)$$

Sada se može izrazom (56) dobiti visina dobave pumpe.

$$h_{p1} = \frac{60000}{999 * 9,81} + \frac{60000}{999 * 9,81} = 67,35 \approx 68 \text{ m}$$

Pumpa je odbrana pomoću Grundfosovog kataloga u kojem se upišu projektni podatci, a on prikaže sve pumpe koje rade u sličnim radnim točkama.

Odabrana je centrifugalna pumpa NB 80-250/234 ASF2ABQQE.



Slika 14. Prikaz pumpe NB 80-250/234. [17]

Odabranoj pumpi radna točka pada na malo većem protoku odnosno 209,2 m³/h, ali će se taj višak kompenzirati regulacijom na ventilu.

Tablica 4. Kataloški podaci pumpe NB 80-250/234. [17]

| parametri | mjerna jedinica | vrijednost |
|---------------------------|-------------------|------------|
| protok | m ³ /h | 209,2 |
| visina dobave | m | 68 |
| korisnost pumpe | - | 78,4 % |
| korisnost motora | - | 94,4 % |
| ukupna korisnost | - | 74 % |
| potrebna električna snaga | W | 52280 |

Kod proračuna visine dobave pumpe koja služi za distribuciju otopine, također se koristi pojednostavljena modificirana Bernoullijeva jednadžba. Prije izračuna visine moramo izračunati linearni protok otopine kroz ionsku masu izrazom (60).

$$v_{v,im} = \frac{Q_o}{\frac{(d_p - 2 * s_c)^2 * \pi}{4}} = \frac{12,633}{\frac{(2,1 - 2 * 0,005)^2 * \pi}{4}} = 3,68 \text{ m/s} \quad (60)$$

Iz digrama na slici 13. se za izračunati linearni protok dobije pad tlaka 0.1 bar po metru visine ionske mase. A konačni pad tlaka je.

$$p_{im} = h_{im} * 0,1 = 1,2 * 0,1 = 0,12 \text{ bar} \quad (61)$$

$$h_{p2} = \frac{p_{im}}{\rho * g} + \frac{v_o^2}{2 * g} = \frac{12000}{999 * 9,81} + \frac{1,79^2}{2 * 9,81} = 1,4 \approx 2 \text{ m} \quad (62)$$

Pumpa određena pomoću izračunatih projektnih podataka je NB 32-125/115 AF2KBQQE a izgleda slično kao i pumpa prikazana na slici 14.

Odabranoj pumpi radna točka pada na protoku odnosno 13 m³/h i visina dobave 2,905m gdje će se po potrebi prigušiti na zadanu dobavu.

Tablica 5. Kataloški podaci pumpe NB 32-125/115. [17]

| parametri | mjerna jedinica | vrijednost |
|---------------------------|-------------------|------------|
| protok | m ³ /h | 13 |
| visina dobave | m | 2,911 |
| korisnost pumpe | - | 60,9 % |
| korisnost motora | - | 64,37 % |
| ukupna korisnost | - | 39,2 % |
| potrebna električna snaga | W | 263,3 |

S navedenim snagama pumpe sada se može izračunati kolika je potreba za energijom ovog postrojenja. Izrazima (63) i (64) je prikazano vrijeme rada pojedine pumpe. Prva pumpa radi cijelo vrijeme bez stajanja dok druga pumpa radi samo za vrijeme regeneracije ionske mase.

$$t_{p,1} = t_{sat,mj} = 31 * 24 = 744 \text{ h} \quad (63)$$

$$t_{p,2} = N_{cik,mj} * t_r = 46,5 * \frac{25}{60} = 19,375 \text{ h} \quad (64)$$

$$W_{p,1} = P_{p,1} * t_{p,1} = 52280 * 744 = 38896 \text{ kWh} \quad (65)$$

$$W_{p,2} = P_{p,2} * t_{p,2} = 263,3 * 19,375 = 5,1 \text{ kWh} \quad (66)$$

Kao što je bilo i za očekivati, prva pumpa troši najviše energije a ukupni trošak je dan sljedećim izrazom.

$$W_{uk} = W_{p,1} + W_{p,2} = 38896 + 5,1 = 38901,1 \text{ kWh} \quad (67)$$

Kako bi se što lakše i jasnije mogli usporediti podatci s drugim postrojenjima, pogodno je prikazati utrošak energije po obrađenoj vodi . U izrazu (68) je izračunato koliko se vode obradilo za vrijeme promatranog perioda te uz pomoć tog podatka u izrazu (69) je izračunat specifični utrošak energije po jedinici obrađene vode.

$$V_{v,mj} = Q_v * t_{sat,mj} = 200 * 31 * 24 = 148800 \text{ m}^3 \quad (68)$$

$$w = \frac{W_{uk}}{V_{v,mj}} = \frac{38901,1}{148800} = 0,2614 \text{ kWh/m}^3 \quad (69)$$

$$v_o = \frac{V_{o,mj}}{V_{v,mj}} = \frac{244,765}{148800} = 0,001645 = 1,645 \text{ l/m}^3 \quad (70)$$

Konačni rezultati proračuna su prikazani u tablici 6.

Tablica 6. Prikaz utroška energije i kemikalija na mjesečnoj razini

| naziv | mjerna jedinica | vrijednost |
|-------------------------------------|--------------------|------------|
| volumen 10% otopine NaCl | m ³ | 244,77 |
| masa soli NaCl | kg | 26214,38 |
| specifični volumen 10% otopine NaCl | l/m ³ | 1,645 |
| ukupna energija | MWh | 389,01 |
| specifični utrošak energije | kWh/m ³ | 0,2614 |

6. ZAKLJUČAK

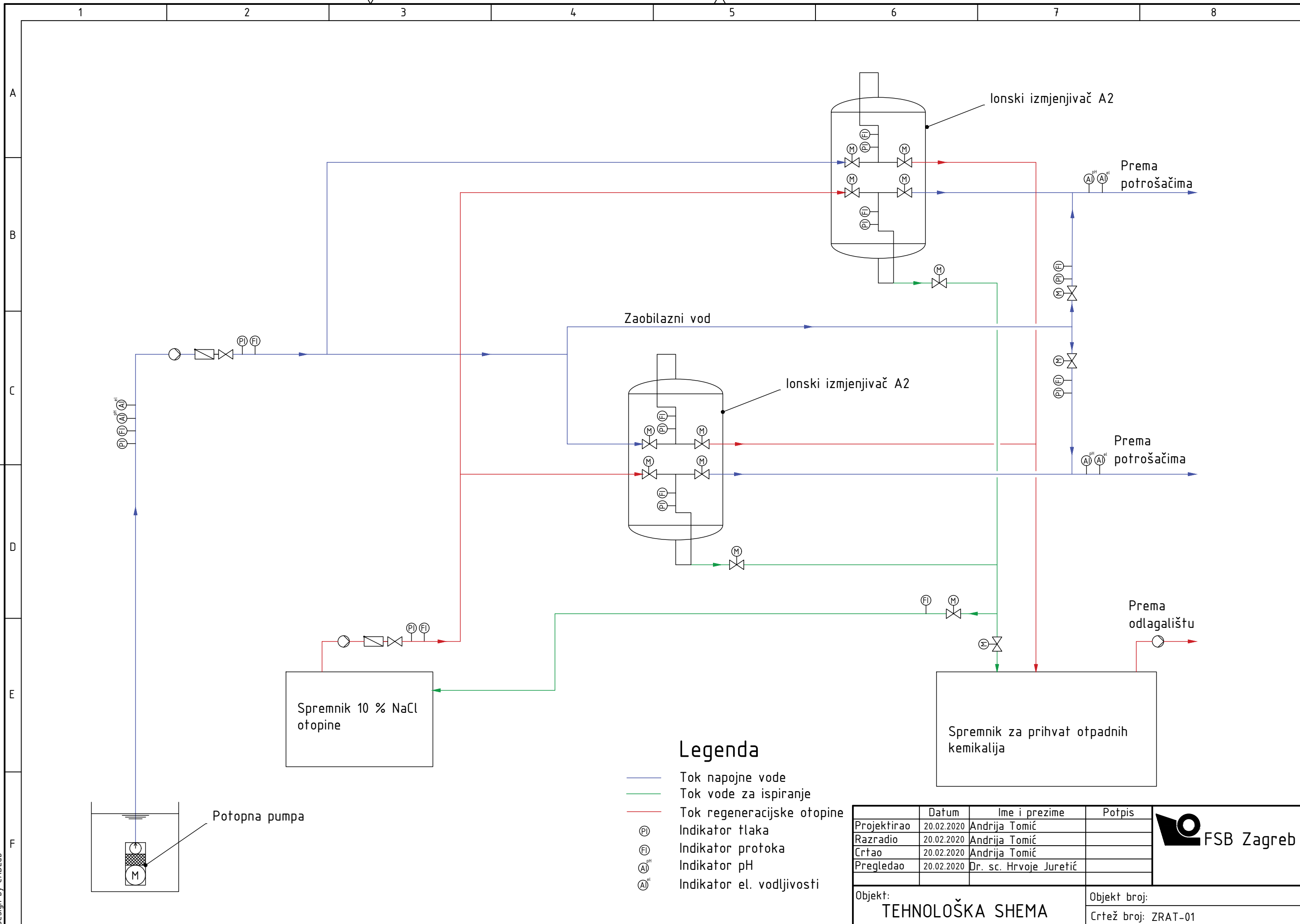
Ionskom izmjenom može se dobiti voda vrlo dobre kvalitete s relativno malim utroškom energije. Treba uložiti veliku pažnju prilikom odabira ionske mase, osobito s obzirom na sadržaj nitrata i sulfata u sirovoj vodi jer sulfati nepovoljno utječu na funkcionalnost ionske mase, odnosno pri višim sadržajima sulfata veća su curenja nitrata i manja je količina vode koja se može obraditi između dvije regeneracije. Zbog velikih dimenzija spremnika otopine za regeneraciju i spremnika za prihvat otpadnih kemikalija, oni se nalaze izvan postrojenja, a spremnik s otpadnim kemikalijama je ukopan u tlo kako bi se smanjili štetni utjecaji na okoliš i smanjila složenost konstrukcije spremnika. Također postoji problem pri daljnjem odlaganju otopine natrijevog nitrata koja nastaje nakon regeneracije ionske mase. U radu su navedeni neki od načina za iskorištavanje otopine. U prilogu je dana tehnološka shema postrojenja s posudama, armaturom i opremom za automatski rad kao i prikaz smještaja opreme.

LITERATURA

- [1] Walter K Dodds, Matt R Whiles - Freshwater ecology_ concepts and environmental applications of limnology. 345.str-357.str
- [2] Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., 2003. Chemistry for environmental engineering and science. Boston, McGraw-Hill.
- [3] Kaštelan-Macan, Marija ; Petrović, Mira, Analitika okoliša, HINUS ; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013 (priručnik).
- [4] <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/ammonification>
- [5] <https://www.lenntech.com/periodic/water/nitrogen/nitrogen-and-water.htm>
- [6] N. P. Chermisnoff, Biotechnology for Waste and Wastewater treatment, Noyes Publications New Jersey, 1996.
- [7] http://baltazar.izor.hr/azopub/indikatori_podaci_sel_detalji2?p_ind_br=4K03&p_godina=2010
- [8] <https://www.fondriest.com/news/nitrogencycle.htm>
- [9] H. Juretić, Ionski izmjenjivači u tehnologiji vode, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2018
- [10] <http://dardel.info/IX/index.html>
- [11] F. N. Kemmer, Nalkov priručnik za vodu, Jugoslavenska istraživačka akademija, Beograd, 2005.
- [12] <https://purewaterfreedom.com/nitrate>
- [13] <https://www.fsb.unizg.hr/termolab/nastava/GA-HRN%20M%20E2%20250%20i%20253.pdf>
- [14] <https://www.fsb.unizg.hr/termolab/nastava/GA-HRN%20M%20E2%20252.pdf>
- [15] Strojarski priručnik", Bojan Kraut, Axiom, Zagreb, 1997.
- [16] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-NSR-1-L.pdf>
- [17] https://product-selection.grundfos.com/product-detail.sizing-result.html?from_suid=1581967847864035766891505913656&pumpsystemid=806930505&qcid=806930696

PRILOZI

- I. CD-R disc
- II. Tehnička dokumentacija



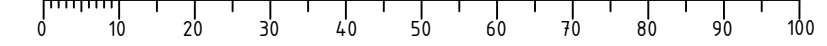
Legenda

- Tok napojne vode
- Tok vode za ispiranje
- Tok regeneracijske otopine
- Ⓟ Indikator tlaka
- Ⓡ Indikator protoka
- Ⓐ^{pH} Indikator pH
- Ⓐ^{el} Indikator el. vodljivosti

| | Datum | Ime i prezime | Potpis |
|-------------|------------|------------------------|--------|
| Projektirao | 20.02.2020 | Andrija Tomić | |
| Razradio | 20.02.2020 | Andrija Tomić | |
| Crtao | 20.02.2020 | Andrija Tomić | |
| Pregledao | 20.02.2020 | Dr. sc. Hrvoje Juretić | |

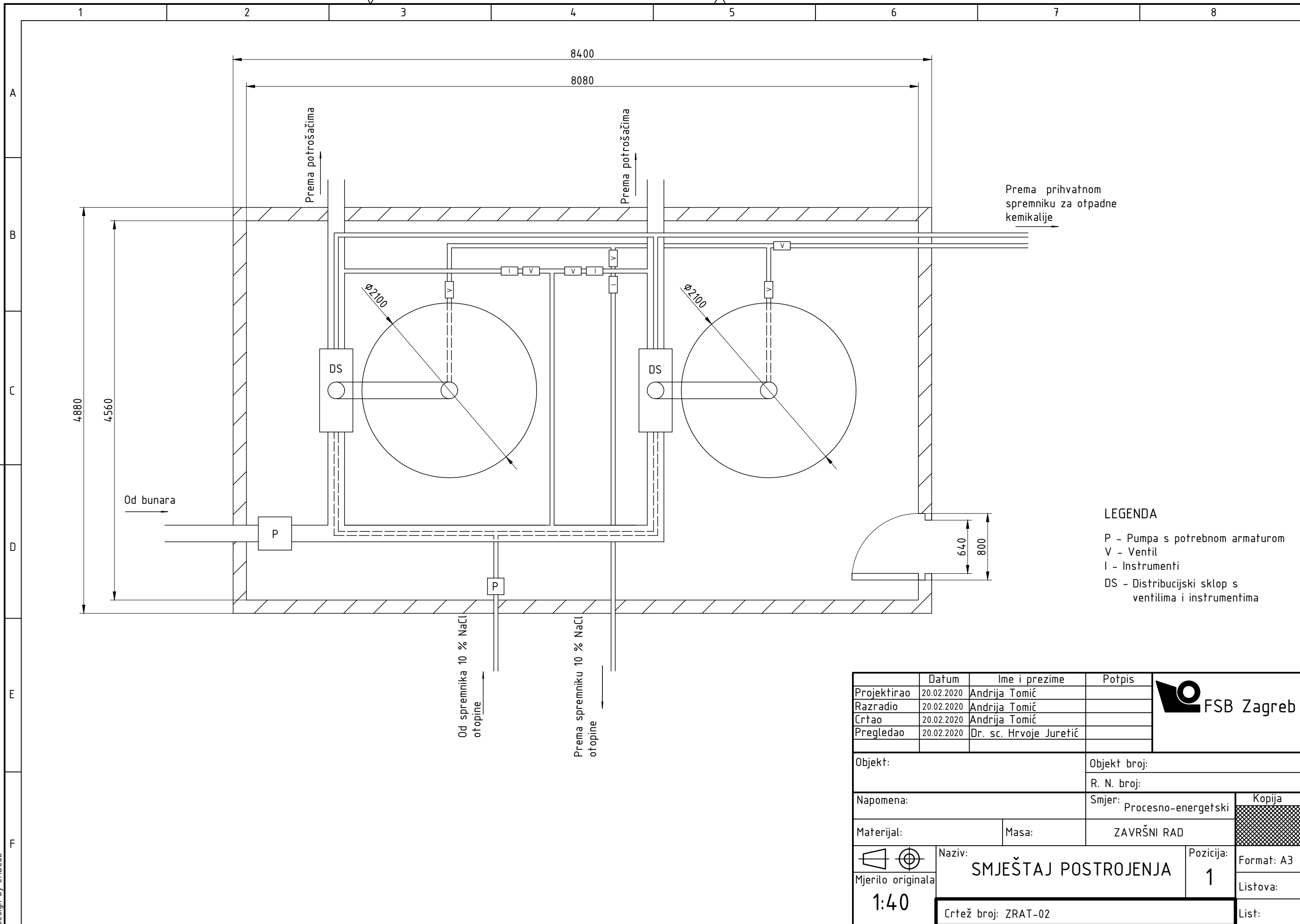


| | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| Objekt: TEHNOLOŠKA SHEMA | Objekt broj: Crtež broj: ZRAT-01 |
|------------------------------------|-------------------------------------|



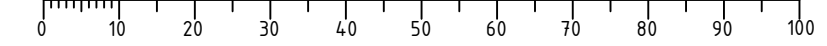
PRODUCED BY AN AUTODESK STUDENT VERSION

PRODUCED BY AN AUTODESK STUDENT VERSION



- LEGENDA**
- P - Pumpa s potrebnom armaturom
 - V - Ventil
 - I - Instrumenti
 - DS - Distribucijski sklop s ventilima i instrumentima

| | | | | |
|-------------------|------------|------------------------|-------------|-----------|
| Projektirao | Datum | Ime i prezime | Potpis | |
| Razradio | 20.02.2020 | Andrija Tomić | | |
| Crtao | 20.02.2020 | Andrija Tomić | | |
| Pregledao | 20.02.2020 | Dr. sc. Hrvoje Juretić | | |
| Objekt: | | Objekt broj: | | |
| Napomena: | | R. N. broj: | | |
| Materijal: | | Masa: | ZAVRŠNI RAD | Kopija |
| | | Naziv: | | Pozicija: |
| Mjerilo originala | | SMJEŠTAJ POSTROJENJA | | 1 |
| 1:40 | | Crtež broj: ZRAT-02 | | Listova: |
| | | | | List: |



PRODUCED BY AN AUTODESK STUDENT VERSION

PRODUCED BY AN AUTODESK STUDENT VERSION

Design by CADLab