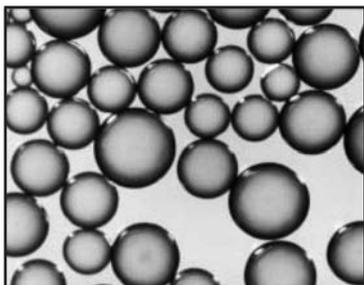
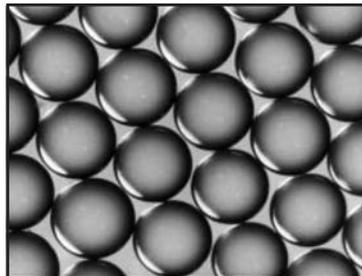


Resina a scambio ionico Dowex Fondamentali / Fundamentals of Dowex Ion Exchange



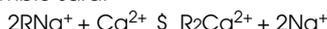
Perline di resina a scambio ionico DOWEX standard
Standard DOWEX Ion Exchange Beads



Perline di resina DOWEX monosfera
DOWEX MONOSPHERE Ion Exchange Beads

PRESENTAZIONE

Lo scambio ionico è un' interscambio reversibile di ioni che avviene tra una sostanza solida (resina) e un liquido non alterante la struttura del solido. Il principio dello scambio ionico, viene applicato sia per il trattamento di molti tipi di acque, che per la separazione di elementi in alcuni liquidi. Esso è molto utilizzato nelle sintesi chimiche, nella ricerca medica, nelle industrie alimentari, nei processi di separazione, in agricoltura e in tante altre applicazioni. L' utilità del processo di scambio ionico è ormai comprovata da tempo, tuttavia è importante sottolineare come il processo deve essere ottimizzato al meglio. Per esempio, in un processo di addolcimento la reazione chimica di scambio sarà:



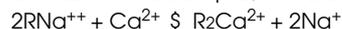
Lo scambiatore R caricato in forma sodica (Na^+), è in grado di scambiare il calcio presente nell' acqua dura con una quantità equivalenti di sodio. Conseguentemente col tempo, la resina si saturerà di calcio e tramite una rigenerazione con sodio ($NaCl$), la resina tornerà di nuovo pronta per rimuovere durezza (reversibilità). Negli impianti moderni di addolcimento, si possono addolcire milioni di litri d' acqua per metro cubo di resina, tuttavia essa non è inesauribile e col tempo va sostituita. Lo scambio ionico è utilizzato dall' industria fin dal 1910 per la rimozione di varie sostanze, prima con l' utilizzo di "resine" naturali, poi con l' introduzione di resine zeoliti sintetizzate. Il primo materiale utilizzato industrialmente come scambiatore di ioni, fu il carbone solfonato, il quale aveva dimostrato grande stabilità anche a pH bassi. L' introduzione sul mercato della prima resina sintetica, risale al 1935, e fu ottenuta dalla sintesi di prodotti fenolici policondensati contenenti gruppi solfonici o amminici capaci di scambiare reversibilmente cationi ed anioni. Oggi, le varietà di gruppi funzionali prodotti e disponibili, rappresentano ormai l' ossatura delle resine sintetiche a scambio ionico. La porosità e il piccolo diametro di queste resine sintetiche, viene monitorato e controllato durante il processo di polimerizzazione e tramite tecnologie di produzione avanzatissime. Ed è per questo motivo che le resine sintetiche hanno ormai da tempo sostituito quelle naturali (Zeoliti, Green Sand ecc), lasciando a queste solo un ruolo marginale in applicazioni grossolane o altamente specifiche.

• **Proprietà fisiche delle resine a scambio ionico**

Le resine a scambio ionico convenzionali, sono delle macromolecole organiche formate da una matrice polimerica e poi opportunamente reticolata con un gran numero di gruppi funzionali attivi in grado di fissare ioni positivi nelle resine

PRESENTATION

Ion exchange is the reversible interchange of ions between a solid (ion exchange material) and a liquid in which there is no permanent change in the structure of the solid. Ion exchange is used in water treatment and also provides a method of separation in many non-water processes. It has special utility in chemical synthesis, medical research, food processing, mining, agriculture and a variety of other areas. The utility of ion exchange rests with the ability to use and reuse the ion exchange material. For example, in water softening



The exchanger R in the sodium ion form is able to exchange for calcium and thus, to remove calcium from hard water and replace it with an equivalent quantity of sodium. Subsequently, the calcium loaded resin may be treated with a sodium chloride solution, regenerating it back to the sodium form, so that it is ready for another cycle of operation. The regeneration reaction is reversible; the ion exchanger is not permanently changed. Millions of liters of water may be softened per cubic meter of resin during an operating period of many years. Ion exchange occurs in a variety of substances and it has been used on an industrial basis since 1910 with the introduction of water softening using natural and later, synthetic zeolites. Sulfonated coal, developed for industrial water treatment, was the first ion exchange material that was stable at low pH. The introduction of synthetic organic ion exchange resins in 1935 resulted from the synthesis(1) of phenolic condensation products containing either sulfonic or amine groups which could be used for the reversible exchange of cations or anions.

A variety of functional groups have been added to the condensation or addition polymers used as the backbone structures. Porosity and particle size have been controlled by conditions of polymerization and uniform particle size manufacturing technology.

Physical and chemical stability have been modified and improved. As a result of these advances, the inorganic exchangers (mineral, greensand and zeolites) have been almost completely displaced by the resinous types except for some analytical and specialized applications. Synthetic zeolites are still used as molecular sieves.

• **Physical Properties of Resins**

Conventional ion exchange resins consist of a cross-linked polymer matrix with a relatively uniform distribution of ion-active sites throughout the structure. A cation exchange resin with a negatively charged matrix and exchange able positive ions

cationiche e ioni negativi nelle resine anioniche (vedi figura 1). (cations) is shown in Figure 1.

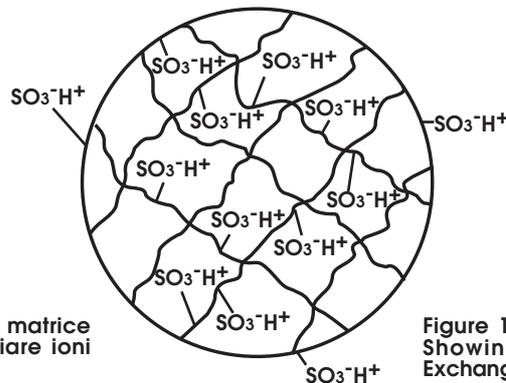


Figura 1. Schema Resina Cationica, matrice caricata negativamente per scambiare ioni positivi.

Figure 1. Cation Exchange Resin Schematic Showing Negatively Charged Matrix and Exchangeable Positive Ions

La resina viene venduta sotto forma di piccole sferette con diametri e uniformità dipendenti dal tipo di applicazione. In linea generale, le resine comuni hanno un diametro compreso tra gli 0.3 mm fino a 1.2 mm, ed esistono resine con una grande uniformità di diametro.

Allo stato gelulare (immersa nell' acqua) la resina ha generalmente un peso specifico di 1.1-1.5 e dopo l' installazione all' interno di una colonna, la sua densità di massa perde al contatto con l' acqua, da un 35 a un 40% del proprio volume. La densità di massa di una resina convenzionale nella forma umida può andare dai 560 ai 960 g/l (35-60 lb/ft³).

Proprietà chimiche delle resine

•Capacità

La capacità di scambio di una resina può essere espressa in vari modi. La capacità totale (il numero totale dei siti disponibili per lo scambio), è la quantità di gruppi attivi per l' unità di peso o di volume. Possiamo quindi affermare che, teoricamente, ad ogni gruppo attivo corrisponde un sito di scambio e che per la determinazione della capacità totale, basterà incrociare opportuni dati ottenuti da test di laboratorio con quelli teorici del numero di gruppi attivi della molecola. Le unità comunemente più utilizzate per esprimere la capacità totale, sono gli eq/l (equivalenti per litro), eq/kg (equivalenti per kg secco) o meq/g (milliequivalenti per grammo secco). La capacità operativa invece, è una capacità che dipende da vari fattori ed è sempre inferiore alla capacità totale. Infatti se da una parte, da un punto di vista economico, non è possibile rigenerare completamente la resina dopo averla esaurita, dall' altra non è possibile utilizzare tutti i gruppi attivi disponibili, se non accettando a fine ciclo una quantità dell' acqua trattata uguale a quella affluente. La capacità operativa è pertanto pari alla percentuale dei gruppi attivi effettivamente utilizzati.

•Rigonfiamento

Il rigonfiamento di una perlina di resina al contatto con l' acqua, è direttamente proporzionale al numero di gruppi attivi della resina stessa. Maggiore è il numero di gruppi attivi e di reticolazione, maggiore sarà l' idratazione della resina. Il volume della resina cambia anche in base alla forma ionica con cui si è legata. Per esempio con ioni monovalenti $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > Ag^+$ abbiamo una idratazione maggiore che con ioni polivalenti ($Ca^{2+} > Al^{3+}$) dovuto ad una riduzione dei collegamenti tra gruppi attivi. Nelle soluzioni molto concentrate la pressione osmotica farà rigonfiare meno la resina.

•Selettività

Lo scambio ionico è una reazione reversibile. Mettendo la resina a contatto con una soluzione satura di elettrolita (B^+ nella reazione di cui sotto) la resina può essere convertita

ion exchange materials are sold as spheres or sometime sgranules with a specific size and uniformity to meet the needs of a particular application. The majority are prepared in spherical (bead) form, either as conventional resin with a polydispersed particle size distribution from about 0.3 mm to 1.2 mm (50-16 mesh) or as uniform particle sized (UPS) resin with all beads in a narrow particle size range. In the water-swollen state, ion exchange resins typically show a specific gravity of 1.1-1.5. The bulk density as installed in a column includes a normal 35-40 percent voids volume for a spherical product. Bulk densities in the range of 560-960 g/l (35-60 lb/ft³) are typical for wet resinous products.

Chemical Properties of Resins.

•Capacity.

Ion exchange capacity may be expressed in a number of ways. Total capacity, i.e., the total number of sites available for exchange, is normally determined after converting the resin by chemical regeneration techniques to a given ionic form. The ion is then chemically removed from a measured quantity of the resin and quantitatively determined in solution by conventional analytical methods. Total capacity is expressed on a dry weight, wet weight or wet volume basis. The water up take of a resin and therefore its wet weight and wet volume capacities are dependent on the nature of the polymer backbone as well as on the environment in which the sample is placed.

Operating capacity is a measure of the useful performance obtained with the ion exchange material when it is operating in a column under a prescribed set of conditions. It is dependent on a number of factors including the inherent (total) capacity of the resin, the level of regeneration, the composition of solution treated, the flow rates through the column, temperature, particle size and distribution.

•Swelling.

Water swelling of an ion exchanger is primarily a hydration of the fixed ionic groups and increases with an increase in capacity to the limits imposed by the polymer network. Resin volumes change with conversion to ionic forms of differing degrees of hydration; thus, for a cation exchanger, there is a volume change with the monovalent ion species, $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > Ag^+$. With polyvalent ions, hydration is reduced by the cross-linking action; therefore, $Ca^{2+} > Al^{3+}$. In more concentrated solutions, less water is taken up owing to greater osmotic pressure.

•Selectivity.

Ion exchange reactions are reversible. By contacting a resin with an excess of electrolyte (B^+ in the following reaction), the resin can be converted entirely to the desired salt form:

completamente nella forma salina desiderata:
 $RA^{++} + B^{+} \rightleftharpoons RB^{++} + A^{+}$

Comunque sia anche se la soluzione non è saturata si stabilirà sempre un equilibrio tra gli ioni A^{+} e B^{+} e lo scambio sarà tanto maggiore quanto la soluzione sarà saturata e tanto più la resina avrà una selettività su quello ione specifico. I coefficienti di selettività sono determinati con dei range che fanno riferimento agli ioni H^{+} e OH^{-} ai quali è stato assegnato il valore di 1.00.

•Cinetica

La cinetica è la velocità con la quale avviene lo scambio ionico. Lo scambio avviene attraverso il film della soluzione che scorre intorno alle perline di resina e, attraverso le reticolazioni della resina stessa, entra nelle perline a contatto con i gruppi attivi di scambio.

La soluzione in ingresso ha una concentrazione ionica inferiore a quella della resina che, in base alla selettività ed equilibri chimici, cede i suoi ioni in cambio di quelli della soluzione. Questa reazione dipende anche dai diametri delle perle di resina, infatti tanto questi sono minori ed uniformi, tanto più il flusso è meglio distribuito e il contatto di interscambio agevolato.

•Stabilità

I forti agenti ossidanti quali l'acido nitrico e cromico, portano ad una degradazione rapida della resina a scambio ionico. Degradazione più lenta ma che può essere aumentata da agenti catalizzanti, viene indotta dalla presenza di cloro e ossigeno. Per questa ragione, la presenza di ioni metallici quali ferro, manganese e rame, dovrebbero essere ridotti al minimo nelle soluzioni con potere ossidante. Nelle resine cationiche, gli agenti ossidanti attaccano irreversibilmente la matrice polimerica della perla di resina, portando, oltre ad una diminuzione della capacità di scambio ionico, alla rottura della sferetta di resina, con conseguenti perdite di carico e una dequalificazione generale del letto di scambio. Stessa sorte avviene per le resine anioniche, con l'unica differenza che gli agenti ossidanti attaccano più velocemente i gruppi funzionali (questo perché presenti in quantità inferiori rispetto ad una resina cationica) portando ad una diminuzione di scambio più rapida e una trasformazione operativa. I limiti di stabilità termica della resina anionica è collegata alla forza di legame dei gruppi funzionali. Questa forza di legame, è sensibile ed influenzabile dal pH, infatti tanto più basso è il pH, tanto più il legame è rafforzato. Il limite di temperatura raccomandato per le resine in ciclo OH^{-} è di $60^{\circ}C$. Anche la stabilità delle resine cationiche dipende dal pH; la stabilità del legame funzionale diminuisce per idrolisi a pH bassi. Esse sono comunque molto più stabili delle resine anioniche e possono operare anche a temperature fino a $150^{\circ}C$.

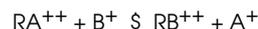
•Produzione e struttura della resina

La produzione della resina, avviene con la preparazione in primis della macromolecola e, successivamente, con la solfonazione si aggiungono i gruppi attivi di scambio (resina cationica). Nella resina anionica, i gruppi attivi si ottengono con clorometilazione e trimetilammina.

•Resine Cationiche

La resina cationica debole viene ottenuta legando ad un monometro (generalmente il divinilbenzene DVB) con acido acrilico o metacrilico. Inizialmente si prepara la molecola dove successivamente si legano i gruppi funzionali acidi. Le resine cationiche deboli hanno un'alta affinità con gli ioni idrogeno e vengono perciò rigenerate con acidi forti. La resina cationica debole ha un'alta capacità sui metalli alcalino terrosi associati all'alcalinità, e una capacità minore per i metalli alcalini legati con l'alcalinità. Per quanto riguarda i sali neutri non si riscontrano particolari affinità.

Se la resina non è stata protonata (esaurita con idrossido di



However, with a limited quantity of B^{+} in batch contact, a reproducible equilibrium is established which is dependent on the proportions of A^{+} and B^{+} and on the selectivity of the resin. Resin selectivity coefficients have been determined for a range of ionic species and related to H^{+} for cations and OH^{-} for anions, which are assigned selectivity values of 1.00.

•Kinetics.

The speed with which ion exchange takes place. The ion exchange process involves diffusion through the film of solution that is in close contact with the resins and diffusion within the resin particle. Film diffusion is rate-controlling at low concentrations and particle diffusion is rate-controlling at high concentrations.

Whether film diffusion or particle diffusion is the rate-controlling mechanism, the particle size of the resin also is a determining factor. Uniform particle sized resins exhibit enhanced kinetic performance compared to conventional polydispersed resins due to the absence of kinetically slow larger beads.

•Stability.

Strong oxidizing agents, such as nitric or chromic acid, rapidly degrade ion exchange resins.

Slower degradation with oxygen and chlorine may be induced catalytically. For this reason, certain metal ions, for example, iron, manganese and copper, should be minimized in an oxidizing solution.

With cation exchangers, attack is principally on the polymer backbone. Highly cross-linked cation resins have an extended useful life because of the great number of sites that must be attacked before swelling reduces the useful volume based capacity and produces unacceptable physical properties, for example, crush strength reduction and pressure drop increase. With anion exchangers, attack first occurs on the more susceptible functional groups, leading to loss of total capacity and/or conversion of strong base to weak base capacity. The limits of thermal stability are imposed by the strength of the carbon-nitrogen bond in the case of anion resins. This strength is sensitive to pH and low pH enhances stability. A temperature limitation of $60^{\circ}C$ ($140^{\circ}F$) is recommended for hydroxide cycle operations. Cation resin stability also is dependent on pH.

The stability to hydrolysis of the carbon-sulfur bond diminishes with a lowering of pH.

They are much more stable than anions however and can be operated up to $150^{\circ}C$ ($300^{\circ}F$).

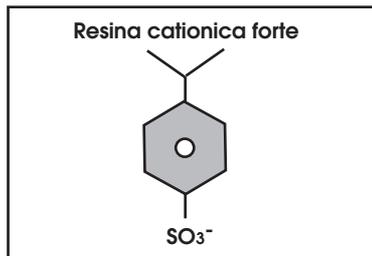
•Resin Structure and Manufacture

The manufacture of ion exchange resins involves the preparation of a cross-linked bead copolymer followed by sulfonation in the case of strong acid cation resins, or chloromethylation and the amination of the copolymer for anion resins.

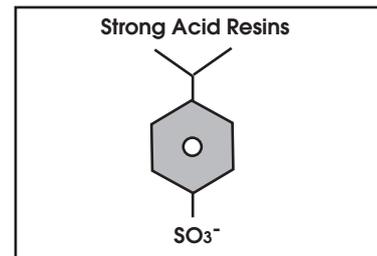
•Cation Exchange Resins.

Weak acid cation exchange resins are based primarily on acrylic or methacrylic acid that has been cross-linked with a di-functional monomer (usually divinylbenzene (DVB)). The manufacturing process may start with the ester of the acid in suspension polymerization followed by hydrolysis of the resulting product to produce the functional acid group. Weak acid resins have a high affinity for the hydrogen ion and are therefore easily regenerated with strong acids. The acid-regenerated resin exhibits a high capacity for the alkaline earth metals associated with alkalinity and a more limited capacity for the alkali metals with alkalinity. No significant salt splitting occurs

sodio), è possibile comunque effettuare processi di addolcimento anche in presenza di un carico salino importante. La resina cationica forte, viene ottenuta per solfonazione del copolimero stirene più divinilbenzene (DVB). Questo polimero opportunamente "attivato" è affine a scambiare sia i cationi che i sali neutri e può essere utilizzato in applicazioni con un ampio range di pH.



with neutral salts. However, when the resin is not protonated (e.g., if it has been neutralized with sodium hydroxide), softening can be performed, even in the presence of a high salt background. Strong acid resins are sulfonated copolymers of styrene and DVB. These materials are characterized by their ability to exchange cations or split neutral salts and are useful across the entire pH range.



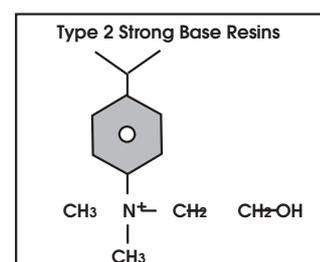
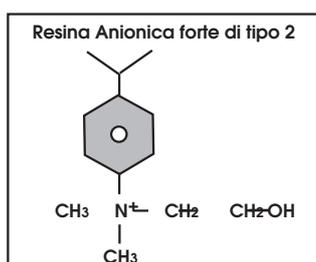
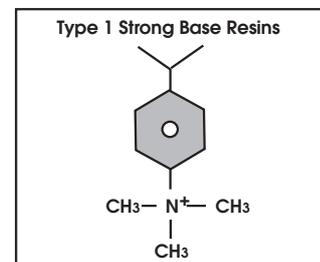
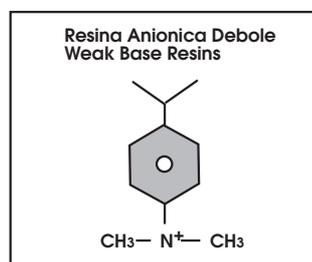
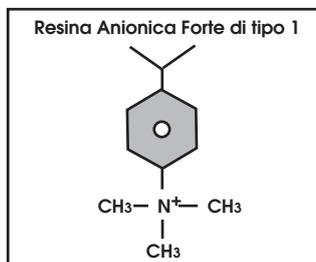
Resine Anioniche

Le resine anioniche deboli non contengono siti di scambio ionico acidi ed adsorbenti e vengono rigenerate con NaOH. Queste resine hanno un'alta affinità con gli anioni di acidi forti (Cl , SO_4 , NO_3) ma non sono in grado di trattenere l'anidride carbonica e la silice. Esse sono particolarmente efficaci se impiegate congiuntamente ad una resina anionica forte. Le resine anioniche forti, sono classificate di tipo 1 e di tipo 2. Quelle di tipo 1 sono ottenute per reazione del copolimero clorometilato con trimetilammina e sono caratterizzate da un gruppo funzionale ammonico quaternario fortemente dissociato. Le resine di tipo 1 hanno il gruppo funzionale più forte e hanno la più alta affinità con gli acidi deboli come quelli silicei e carbonico e sono comunemente utilizzate per i processi di demineralizzazione totale. Tuttavia, l'efficienza rigenerativa di queste resine con idrossido di sodio, è limitata dalla presenza di anioni monovalenti come cloruri e nitrati.

L'efficienza rigenerativa delle resine anioniche di tipo 2 è considerevolmente maggiore di quelle di tipo 1. Esse sono ottenute dalla reazione del copolimero stirene-DVB dimetiletanolammina. Queste ammine quaternarie hanno una basicità più bassa di quelle delle resine di tipo 1 e vengono impiegate con successo per la rimozione di anioni di acidi deboli. La stabilità chimica delle resine di tipo 2 non è buona come quelle di tipo 1, infatti per applicazioni su alte temperature, si privilegia la resina di tipo 1.

Anion Exchange Resins.

Weak base resins do not contain exchangeable ionic sites and function as acid adsorbers. These resins are capable of sorbing strong acids with a high capacity and are readily regenerated with caustic. They are therefore particularly effective when used in combination with a strong base anion by providing an overall high operating capacity and regeneration efficiency. Strong base anion resins are classed as Type 1 and Type 2. Type 1 is a quaternized amine product made by the reaction of trimethylamine with the copolymer after chloromethylation. The Type 1 functional group is the most strongly basic functional group available and has the greatest affinity for the weak acids such as silicic acid and carbonic acid, that are commonly present during a water demineralization process. However, the efficiency of regeneration of the resin to the hydroxide form is somewhat lower, particularly when the resin is exhausted with monovalent anions, such as chloride and nitrate. The regeneration efficiency of a Type 2 resin is considerably greater than that of Type 1. Type 2 functionality is obtained by the reaction of the styrene-DVB copolymer with dimethylethanolamine. This quaternary amine has lower basicity than that of the Type 1 resin, yet it is high enough to remove the weak acid anions for most applications. The chemical stability of the Type 2 resins is not as good as that of the Type 1 resins, the Type 1 resins being favored for high temperature applications.



•Altri gruppi funzionali

Altri gruppi funzionali, vengono prodotti per applicazioni specifiche e particolari.

Sono state prodotte molti tipi di resine a scambio ionico specificatamente studiate per applicazioni metallurgiche. Queste hanno per esempio un' alta "abilità" nel catturare alcuni ioni metallici pesanti

•Polimero e Matrice

La struttura e la porosità di una resina, sono determinate dalle condizioni di polimerizzazione della struttura polimerica. La porosità, determina la taglia della perla di resina, la molecola da utilizzare e il gruppo ionico. Esiste anche una correlazione fondamentale e un equilibrio da rispettare tra il rigonfiamento delle perle di resina e la loro capacità e selettività di scambio ionico. Per esempio, in una resina gelulare convenzionale, lo scambiatore ionico stirenico è costruito su una matrice polimerica formata da stirene e DVB. In queste resine la porosità è inversamente proporzionale alla distanza intramolecolare e quindi essa è molto piccola. Infatti i micro-pori di una resina gelulare, hanno un diametro di 10 o 15 Ångströms. Le resine macroporose invece, sono caratterizzate da macro reticolazioni di taglia molto maggiore di quelle gelulari, di norma di diverse centinaia di Ångströms (circa 200Å). La loro superficie può essere anche più grande di 500 m²/g. Le resine macroporose hanno generalmente gruppi reticolari molto ampi che rallentano il rigonfiamento dovuto agli shock osmotici. Gli ampi e rarefatti gruppi reticolari, aumentano la loro stabilità chimica, tuttavia espongono le resine macroporose, proprio per la loro grande superficie e porosità, all' attacco ossidativo. I difetti delle resine macroporose sono da identificare in una bassa capacità di scambio ionico, bassa resistenza meccanica (dovuta ai macro-pori) e bassa capacità rigenerativa. Le resine macroporose, trovano inoltre applicazione in processi di catalizzazione.

•Tecnologie di rigenerazione nelle resine a scambio ionico

Le tecnologie di rigenerazione si sono sviluppate ed evolute negli anni, partendo da processi rigenerativi semplici in equi-corrente, fino ad arrivare a processi più complicati in contro-corrente con letto compattato compreso il sistema Dow UPCORE. I processi rigenerativi in contro-corrente, hanno permesso sia un importante abbattimento dei costi sui rigeneranti, che una diminuzione dei volumi d'acqua di rigenerazione se comparati ai sistemi tradizionali in equi-corrente. Essi sono altresì più efficienti, utilizzano bombole più piccole, effettuano rigenerazioni più brevi e hanno meno problemi meccanici

Rigenerazione in equi-corrente**•Sistema.**

Questo sistema di rigenerazione, è quello più semplice dove una resina viene rigenerata nella stessa direzione del flusso di servizio (down-flow). Le bombole hanno una grande espansione per permettere durante la fase di controlavaggio, l' espulsione di eventuali solidi sospesi e perline di resina non qualificate.

Rigenerazione in contro-corrente**•Sistema.**

In questo sistema, il flusso di rigenerazione è opposto di quello di servizio. Questo sistema è quello più vantaggioso che permette di avere una qualità di acqua maggiore (minori fughe ioniche), un' alta efficienza rigenerativa e ridotti sprechi dell' acqua di lavaggio. Per ottenere basse fughe ioniche, il processo si basa sul tenere gli ioni "contaminanti" (quelli da rimuovere con la resina) sempre nella parte alta della bombola, sia durante la rigenerazione che durante i risciacqui. Per fare questo è di fondamentale importanza tenere il letto qualificato e compattato, minimizzando le frequenze dei controlavaggi.

•Other Functional Groups.

Ion exchange resins with special functional groups have been made for specific applications. Of interest to the hydrometallurgical industry are a variety of resins having chelating ability and which are particularly applicable for the selective exchange of various heavy metals from alkaline earth and alkali metal solutions.

•Polymer Matrix.

The structure and porosity of an ion exchange resin are determined principally by the conditions of polymerization of the backbone polymer. Porosity determines the size of the species, molecule or ion, that may enter a specific structure and its rate of diffusion and exchange. There also is a strong interrelationship between the equilibrium properties of swelling and ionic selectivity. For example, a conventional gel type, styrenic ion exchanger is built on a matrix prepared by copolymerizing styrene and DVB. In these systems, porosity is inversely related to the DVB cross-linking. Gel resins exhibit microporosity with pore volumes typically up to 10 or 15 Ångströms. Macroporous (macroreticular) ion exchange resins have pores of a considerably larger size than those of the gel type resins with pore diameters up to several hundred Ångströms (about 200Å). Their surface area may reach 500 m²/g or higher. Macroporous polymers are generally highly cross-linked and therefore exhibit little volume change (swelling). Because of the high cross-linkage in the matrix, the apparent oxidation stability of macroporous resins is improved. However, at similar cross-linkages, macroporous resins have greater exposure to potential oxidants than gel resins due to their greater porosity and surface area. Poorer regeneration efficiencies, lower capacities and higher regeneration costs are the penalties paid for the use of the macroporous resins. Macroporous resins may be used as catalysts.

•Ion Exchange Regeneratio Technologies

Ion exchange regeneration technology has developed over the years from the early co-flow regenerated systems to counter-flow block systems and through to packed bed technology, including the DowUPCORE process.

Counter-current regeneration systems have reduced chemical costs, improved water quality and less waste volumes compared to traditional co-flow regenerated systems.

They are also more productive, utilizing smaller vessels, faster regenerations and fewer mechanical failures.

Co-Current Regeneration.**•System.**

This is the simplest system where a resin is regenerated in the same direction as the service flow (down-flow). The vessel has a large freeboard to allow expansion of the resin bed when backwashing is carried out to remove suspended solids and resin fines.

Counter-Current Regeneration.**•Systems.**

In these systems, the regenerant is applied in the opposite direction to the service flow. This has the advantage of providing better water quality (lower ionic leakage), higher chemical efficiency and reduced waste water. In order to obtain low leakage levels from a counter-flow regenerated resin system, the contaminating ions must be kept from the effluent end of the column during re-generation and rinse.

This requires avoidance of conditions that would disrupt the resin bed configuration. Backwash frequency also must be minimized.

•Sistemi compattati

I sistemi compattati sono composti da una presa d'aria posta verso il basso della colonna, una presa d'acqua posta sempre verso il basso ed un inerte. Il flusso di servizio avviene dall'alto verso il basso, mentre la rigenerazione in senso opposto. Per evitare declassificazioni e decompattazioni della resina durante la rigenerazione, viene insuflata aria e acqua dal basso o utilizzato un inerte. Il rigenerante passa attraverso la resina dal basso verso l'alto per poi defluire dal collettore posto al centro della bombola.

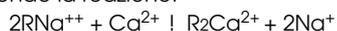
•Sistemi a Letto compattato

Questi sistemi possono funzionare o con il flusso di servizio dal basso verso l'alto e rigenerazione dall'alto verso il basso, o viceversa, come nei sistemi Dow UPCORE

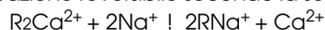
Resina e sue applicazioni.

•Addolcimento

L'addolcimento dell'acqua rappresenta l'applicazione maggiormente utilizzata. L'acqua dura che contiene principalmente ioni di calcio e magnesio, provoca precipitazioni ed incrostazioni nelle caldaie, nelle tubazioni, negli elettrodomestici e sulle stoviglie. L'acqua dura induce anche ad un consumo maggiore di saponi a causa della loro "neutralizzazione". L'addolcimento, è il procedimento di scambio tra la durezza e il sodio della resina. Di norma, l'acqua dura attraversa la bombola di resina carica di sodio venendo così addolcita secondo la reazione:



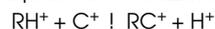
La rigenerazione della resina con una soluzione di NaCl al 8-12% rende la reazione reversibile secondo la seguente formula:



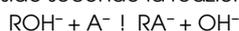
•Dealcalinizzazione

Numerosi processi industriali richiedono una dealcalinizzazione (durezza carbonatica) dell'acqua prima che questa venga utilizzata. Gli ioni disciolti vengono rimossi facendo passare l'acqua alcalina attraverso un letto di resina cationica debole in ciclo acido (H⁺). L'alta capacità di scambio di queste resine deboli permettono di sfruttare al 100% lo scambio di ioni acidi presenti nella resina, minimizzando i costi del rigenerante e ottimizzando gli sprechi. Una resina cationica debole non crea acidità minerale libera all'uscita quando rigenerata a livelli non superiori al 105 - 110% del tenore rigenerativo teorico dato dall'ammontare dei cationi scambiati.

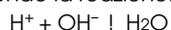
•**Demineralizzazione.** La demineralizzazione tramite il processo di scambio ionico, consiste nel far passare l'acqua da demineralizzare prima attraverso un letto di resina cationica forte e successivamente attraverso ad un letto di resina anionica forte. La cationica forte in forma (RH⁺) scambia gli anioni idrogeno con i cationi presenti in soluzioni secondo la reazione:



dove C⁺ rappresenta i cationi presenti nell'acqua, per esempio Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺. L'acqua in uscita viene fatta passare attraverso un letto di resina anionica in forma R OH⁻ che cede i suoi anioni di idrossido secondo la reazione:



dove A⁻ rappresenta gli anioni presenti nell'acqua, per esempio Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻. Gli ioni idrogeno provenienti dalla colonna cationica, neutralizzano gli ioni idrossido provenienti dalla colonna anionica secondo la reazione:



Il risultato è la rimozione degli elettroliti e un'acqua purificata da ioni. In alternativa, l'acqua da demineralizzare, potrebbe

•Blocked Systems.

This includes air hold down, water hold down and inert mass blocked. The service flow is down-flow and regeneration up-flow.

To avoid disturbance of the resin polishing zone at the bottom of the vessel, the resin bed is held down (blocked) during regeneration by air pressure, water flow or an inert mass in the top part of the vessel. The regenerant passes up through the resin and out of a collector system in the middle part of the vessel.

•Packed Bed Systems.

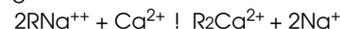
These may be up-flow service with down-flow regeneration or down-flow service with up-flow regeneration, such as the Dow UPCORE system.

Resin Applications.

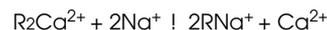
•Water Softening.

Water softening accounts for the major tonnage of resin sales. Hard waters, which contain principally calcium and magnesium ions, cause scale in power plant boilers, water pipes and domestic cooking utensils.

Hardwaters also cause soap precipitation which forms an undesirable gray curd and a waste of soap. Water softening involves the interchange of hardness for sodium on the resin. Typically, hard water is passed through a bed of a sodium cation exchange resin and is softened.



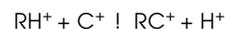
Regeneration of the exchanger involves the passage of a fairly concentrated (8-12 percent) solution of sodium chloride through the resin.



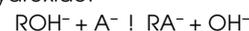
•Dealkalization.

Many industrial processes require that hardness and alkalinity be removed from a raw water before the water is used in the process. Dissolved solids are removed to the extent of the alkalinity in the raw water by passing the raw water through a bed of weak acid cation resin in the hydrogen form. The 100 percent utilization of regenerant acid that is characteristic of this process decreases operating costs and greatly minimizes the waste disposal problem. A weak acid cation resin creates no free mineral acidity in the effluent when regenerated at a level of not more than 105-110 percent of the theoretically required amounts for the cations picked up.

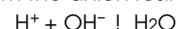
•**Demineralization.** Ion exchange demineralization is a two step process involving treatment with both cation and anion exchange resins. Water is passed first through a column of strong acid cation exchange resin that is in the hydrogen form (RH⁺) to exchange the cation in solution for hydrogen ions:



where C⁺ represents common cations, for example, Ca²⁺, Mg²⁺ and Na⁺. This effluent is passed to a column of anion exchange resin in the hydroxide form R OH⁻ to replace anions in solutions with hydroxide:



where A⁻ represents common anions, for example, Cl⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻. The hydrogen ions from the cation resin neutralize the hydroxide ions from the anion resin:



The net effect is the removal of electrolytes and a yield of purified water. Alternatively, the impure water may be passed through an intimately mixed bed of cation and anion

essere fatta passare attraverso un letto misto singolo contenente resina cationica e anionica secondo la reazione:



La scelta del sistema più appropriato, dipende dalla qualità dell' acqua desiderata, costi di investimento e di gestione e tipologia dell' acqua da trattare.

• **Polishing.**

Consiste in un' applicazione di demineralizzazione tramite resina contenuta all' interno di letti misti o singoli di una certa altezza, per la rimozione di impurità e contaminanti solubili

• **Acqua Ultra Pura**

L' acqua ultra pura è di fondamentale importanza per la produzione di circuiti elettrici stampati nelle industrie di semiconduttori. L' alta purezza dell' acqua è richiesta per ottenere prodotti esenti da vizi, e per questo che si possono applicare sistemi a letto singolo, a letto doppio, misti e con l' ausilio finale di un sistema ad osmosi inversa

• **Rimozione dei nitrati**

Le resine a scambio ionico vengono utilizzate per rimuovere dalle acque gli inquinanti a base di nitrati. Viene utilizzata per questo processo, una resina anionica forte in ciclo Cl (soluzione rigenerante NaCl) con risultati soddisfacenti.

Trattamenti di ricircoli e acque di scarto

• **Radioattive**

Le resine a scambio ionico vengono utilizzate per la rimozione di nuclidi radioattivi nelle centrali nucleari. Gli inquinanti vengono eliminati dalle prima di essere immesse nell' ambiente principalmente utilizzando sistemi a letto misto con resine speciali.

• **Processi chimici - Catalisi**

Dal momento che le resine a scambio ionico sono solide, insolubili (ma estremamente reattive), acide, basiche o saline, possono rimpiazzare gli alcali, acidi e ioni metallici catalizzati, in reazioni di idrolisi, esterificazione, idratazione e disidratazione e epossidazione. I vantaggi delle resine a scambio ionico in applicazioni di catalizzazione, portano a una facile separazione dai prodotti di reazione, uso prolungato e reversibile, riduzione delle reazioni e ausilio per la formazione di leghe.

• **Purificazione**

La purificazione con resine a scambio ionico, serve per la rimozione di contaminanti acidi, alcali, salini o misti in forma non ionizzata o leggermente ionizzata di sostanze organiche ed inorganiche. Esempi si possono ritrovare nella rimozione dell' acido formico da soluzioni di formaldeide al 50%, rimozione delle ammine dal metanolo, rimozione del ferro nella produzione di acciai, purificazione dell' alluminio e del ferro dall' acido cloridrico.

• **Estrazione di metalli, separazione e condensazione**

In soluzioni acquose o di solventi miscelati, sono presenti una grande quantità di contaminanti e una piccola percentuale di soluto buono. La resina a scambio ionico può essere selettivamente utilizzata per concentrare ed isolare il soluto desiderato, per esempio, per il recupero dell' uranio dall' acido solforico tramite una resina anionica forte. Altre resine specifiche chelanti, possono essere impiegate per il recupero di nickel, cobalto, rame e altri metalli preziosi.

• **Essiccazione**

La resina a scambio ionico in particolare quella cationica forte in forma asciutta (dry), viene impiegata come essiccante. Essa ha dimostrato una grande capacità come agente essiccante per i solventi idrofobi, come per esempio gli idrocarburi e idrocarburi legati con cloro (cloroformio, tetracloruro di carbonio)

• **Separazione e rimozione degli zuccheri.**

La resina a scambio ionico viene impiegata integralmente nei

exchange resins where both types of exchange occur simultaneously:



The choice of the ion exchange system for demineralization depends on the water quality desired, operating and capital economics and composition of the raw water.

• **Condensate Polishing.**

Single or mixed bed ion exchange resins are used in deep bed filter demineralizers for reduction of particulate matter and dissolved contaminants in utility power plant condensates.

• **Ultra Pure Water.**

Ultra pure water (UPW) is essential to the proper fabrication of integrated circuit boards in the semiconductor industry. As the degree of integration becomes increasingly more complex, the semiconductor industry requires higher levels of water purity. Single beds, mixed beds and also reverse osmosis are used in the production of ultra pure water.

• **Nitrate Removal.**

Ion exchange is used for the removal of nitrates from nitrate polluted waters. Strong base anion exchange resins operating in the chloride ion form (salt solution regenerated) have been successfully used for this service.

Waste Treatment.

• **Radioactive.**

Radiation waste systems in nuclear power plants include ion exchange systems for the removal of trace quantities of radioactive nuclides from water that will be released to the environment. The primary resin system used is the mixed bed.

• **Chemical Processing - Catalysis**

Since ion exchange resins are solid, insoluble (but reactive) acids, bases, or salts, they may replace alkalis, acids and metal ion catalysts in hydrolysis, inversion, esterification, hydration or dehydration, polymerization, hydroxylation and epoxidation reactions. The advantages of ion exchange resins as catalysts include easy separation from the products of reaction, repeated reuse, reduction of side reactions and lack of need for special alloys or lining of equipment.

• **Purification.**

Purification by ion exchange is used to remove contaminating acids, alkalis, salts or mixtures from non-ionized or slightly ionized organic or in-organic substances. Examples include formic acid removal from 50 percent formaldehyde solutions, removal of amines from methanol, removal of iron from steel pickling operations, purification of aluminum bright dip baths and removal of iron in the purification of hydrochloric acid.

• **Metal Extraction, Separation and Concentration.**

In aqueous or solvent mixtures containing large amounts of contaminants and small amounts of a desired solute, ion exchange resins can be used to selectively isolate and concentrate the desired solute, for example, the recovery of uranium from sulfuric acid leach solution with strong base anion resins.

Other specific chelating resins can be used for metals recovery such as copper, nickel, cobalt and precious metals.

• **Desiccation.**

Ion exchange resins, particularly strong acid cation exchange resins in the dry state, are useful as desiccants. Ion exchange resins show their greatest capability as desiccants in the drying of hydrophobic solvents, for example, hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons.

• **Sugar Separations and Purifications.**

Ion exchange resins are used as an integral part of corn syrup,

processi di produzione degli sciroppi anche in quelli ad alto contenuto di fruttosio. Nel trattamento del saccarosio le resine vengono utilizzate come addolcitore, per recuperi di zuccheri nella melassa o come decoloranti. Esse vengono impiegate anche per la produzione di dolcificanti non alimentari quali la mannite ed il sorbitolo. Le resine e gli adsorbenti vengono utilizzati sostanzialmente in quattro applicazioni per l'addolcimento del mais: deashing (adsorbimento), separazione del glucosio e del fruttosio (chromatographic), letti misti di raffinazione e rimozione dei colori. Nei processi di deashing, generalmente viene impiegato un letto di cationica forte seguito da un letto di anionica debole. Le resine utilizzate sono macroporose per permettere allo sciroppo di entrare liberamente all'interno dei macro-pori.

•Separazione cromo-grafica

La separazione cromo-grafica è un processo che permette di separare, con una resina a scambio ionico, un componente disciolto nell'altro. Questo processo trova impiego nelle industrie di raffinazione degli zuccheri per la purificazione di saccarosio, glucosio, fruttosio, oligo saccaridi, sorbitolo e mannite. Viene utilizzato altresì per la separazione dei sali nella glicerina e per la purificazione di amino-acidi e altri acidi organici. Oggi molte industrie cromo-grafiche, utilizzano la tecnologia SBM (Simulated Moving Bed) per ridurre al minimo l'utilizzo di solventi e abbattere i costi nei confronti delle applicazioni cromografiche tradizionali a Batch.

•Farmaceutici e fermentazione

La resina a scambio ionico viene impiegata come scambiatore di elementi medicinali a piccoli dosaggi. In alcuni casi la resina ha effetti positivi su alcuni medicinali, per esempio le colesterolammine dove una resina anionica forte in forma asciutta (dry) viene impiegata per fissare gli acidi biliari per la riduzione del colesterolo nel sangue. La resina a scambio ionico viene utilizzata anche per molti processi biotecnologici e di fermentazione, come la separazione e purificazione della lisina, streptomycin, neomicina e altri antibiotici similari.

• Bibliografia

- (1)B. A. Adams and E. L. Holmes, J. Soc.Chem. Ind. 54,1-6T (1935).
- (2)D. C. Kennedy, Chem. Eng., (Dune 16,1980).
- (3)U.S. Pat. 3,580,842 (May 25, 1971), I.R. Higgins (to Chemical Separations Corporation).
- (4)Can. Pat. 980,467 (Dec.. 23, 1975), A.Himsley (to Himsley Engineering).
- (5)U.S. Pat. 3,549,526 (Dec. 22, 1970), H.Brown.(6)U.S. Pat. 3,551,118 (Dec. 29,1970), F.L. D. Cloete and M. Streat (to National Research Development Corporation,London).
- (7)W. J. Weber, Jr., "Physico chemical Processes for Water Quality Control" in Ion Exchange, Wiley Inter science, NewYork, 1972, Chapter 6.
- (8)S. B. Applebaum, Demineralixation by Ion Exchange, Academic Press, Inc.,New York, 1968.
- (9)M. Sheinker and J. Cudoluto, PublicWorks, 71 (Dune 1977).(9)K. A. Kraüs and G. E. Moore, J Am.Chem. Soc. 71, 3263 (1949).
- (10)C. E. Wymore, Ind. Eng. Chem. Prod.Res. Deu. 1, 173 (1962).

high-fructose corn syrup (HFCS) processing and other starch based syrups.

In sucrose processing, the resins are often used for softening feed streams, recovering sugar from molasses streams, or decolorization.

They are also used in the production of non-nutritive sweeteners such as sorbitol or mannitol.

Resins and adsorbents are used in four major unit processes in corn sweetener processing: deashing, chromatographic separation of glucose and fructose, mixed bed polishing and color removal. In deashing, a bed of strong acid cation resin is typically followed by a bed of weak base anion resin. The resins used are macroporous, as their large porous structure allows syrup components to move freely into the bead.

•Chromatographic Separation.

Chromatographic separation is a manufacturing process using ion exchange resins to separate one dissolved component from another. It is applied in the sugar industry for the purification of compounds such as sucrose, glucose, fructose, oligosaccharides, sorbitol and mannitol. It can be used to separate salt from glycerol and in purifying amino acids and various organic acids. Most industrial chromatography today utilizes simulated moving bed (SMB) technology to minimize solvent use, leading to a significantly reduced cost of operation when compared to traditional batch chromatography.

•Pharmaceuticals and Fermentation.

Ion exchange resins are useful as carriers for medicinal materials and in slow release applications. In some cases, the ion exchange resin has the medicinal effect desired, for example, Cholestyramine, a dried and ground strong base anion resin used to bind bile acids for reducing blood cholesterol. Ion exchange resins also are used in a variety of fermentation and biotechnology processes, such as the isolation and purification of lysine, streptomycin and neomycin and other similar antibiotics.

• Bibliography

- (1)B. A. Adams and E. L. Holmes, J. Soc.Chem. Ind. 54,1-6T (1935).
- (2)D. C. Kennedy, Chem. Eng., (Dune 16,1980).
- (3)U.S. Pat. 3,580,842 (May 25, 1971), I.R. Higgins (to Chemical Separations Corporation).
- (4)Can. Pat. 980,467 (Dec.. 23, 1975), A.Himsley (to Himsley Engineering).
- (5)U.S. Pat. 3,549,526 (Dec. 22, 1970), H.Brown.(6)U.S. Pat. 3,551,118 (Dec. 29,1970), F.L. D. Cloete and M. Streat (to National Research Development Corporation,London).
- (7)W. J. Weber, Jr., "Physico chemical Processes for Water Quality Control" in Ion Exchange, Wiley Inter science, NewYork, 1972, Chapter 6.
- (8)S. B. Applebaum, Demineralixation by Ion Exchange, Academic Press, Inc.,New York, 1968.
- (9)M. Sheinker and J. Cudoluto, PublicWorks, 71 (Dune 1977).(9)K. A. Kraüs and G. E. Moore, J Am.Chem. Soc. 71, 3263 (1949).
- (10)C. E. Wymore, Ind. Eng. Chem. Prod.Res. Deu. 1, 173 (1962).