

REVERZNA OSMOZA I NEKI PRIMJERI PRIMJENE U MEMBRANSKO^{*)} SEPARACIJSKIM PROCESIMA

Metode membranske separacijske tehnike, mada još uvijek u svom razvoju, imaju široke mogućnosti primjene u gotovo svim područjima kemijske tehnologije kao metode separacije, koncentriranja i čišćenja tekućih i plinskih smjesa. U radu se daje prikaz nekih aplikacija jedne od metoda membranske separacijske tehnike, reverzne osmoze, u industriji, medicini, farmaceutskim djelatnostima te u obradi komunalnih otpadnih voda.

1. UVOD

Reverzna osmoza je tehnološka metoda za tretiranje zagadjenih voda i zagadjivača općenito, posebice za tretiranje slanih voda. U novije vrijeme sve više se koristi kao metoda separacije, koncentracije i čišćenja tekućih i plinskih smjesa u mnogim građama industrije te u medicini i farmaceutskim djelatnostima.

Mehanizam membranske separacijske tehnike koristi se u laboratorijskim mjerilima već više od sto godina uz primjenu raznih životinjskih, biljnih, mineralnih i sintetskih membrana. Šira aplikacija membranske tehnike u industrijskoj praksi počinje šezdesetih godina ovog stoljeća nakon otkrića membrana čije su karakteristike (stupanj separacije, propusnost, kemijska otpornost te mehanička svojstva) omogućile ekonomičnu primjenu u industrijskim razmjerima. Tlačni membranski procesi - reverzna osmoza i ultrafiltracija - posebno se brzo razvijaju pa se već danas smatraju osnovnim operacijama kemijskog inženjerstva.

Membranski separacijski procesi još su uvijek u svom razvoju, a principi njihovog mehanizma još uvijek su sporni, no njihova praktična aplikacija doživljava nagli razvoj i ima široku perspektivu.

^{*)} Članak je radjen na temelju priopćenja referiranog na VI Međukatedarskom sastanku nastavnika tehnoloških disciplina ekonomskih i srodnih fakulteta u Jugoslaviji, održanog 20-21. 09. 1984. u Banjaluci.

2. TLAČNO MEMBRANSKI PROCESI - REVERZNA OSMOZA I ULTRAFILTRACIJA

Reverzna osmoza obično se objašnjava kao proces suprotan od procesa osmoze. Proces osmoze može se definirati kao spontani prolaz čestica otapala u otopinu kroz polupropusnu membranu, u svrhu izjednačavanja koncentracije, ili kao izjednačavanje koncentracije dviju otopina difundiranjem jedne u drugu kroz polupropusnu membranu. Karakteristika procesa je ta da uvijek dolazi do difundiranja čestica otopine s mesta niže koncentracije u mjesto više koncentracije. Tlači li se na polupropusnu membranu u smjeru suprotnom od osmotskog tlaka, kod određene vrijednosti tlaka (osmotski tlak) proces osmoze se zastavlja, a uz daljnje povećanje tlaka dolazi do strujanja tekućine u obrnutom smjeru, iz mesta više koncentracije u mjesto niže koncentracije, tj. iz otopine u otapalo.

Pokretačka sila ovog procesa, suprotnog procesu osmoze, definirana je formulom

$$Q = A (P - \pi), \text{ pri čemu je:}$$

A = konstanta karakteristična za svaku pojedinu membranu,
P = radni tlak,
 π = osmotski tlak.

Opisani proces zove se reverzna osmoza ili reosmoza (RO). U literaturi se javljaju još i nazivi ultrafiltracija (UF), hidrofiltracija ili mikrofiltracija, pri čemu spomenuti izrazi ponekad predstavljaju sinonime ili pak određuju razlike u mehanizmu prolaza kroz membranu. Neki autori, naime, smatraju da je RO proces tlačne membranske separacije kod kojeg se koriste viši radni tlakovi (preko 50 bara), a čestice otapala, odnosno otopljenje tvari, istog su reda veličine. Istovremeno se pod ultrafiltracijom razumijevaju oni separacijski procesi koji rade uz niže radne tlakove, a dimenzije čestica otopljenje tvari su znatno veće u odnosu na dimenzije čestica otapala. Podjela ima praktički značaj, tj. u praktičkim aplikacijama ultrafiltracija obično prati, odnosno prethodi, reverznoj osmozi, no teoretski bitne razlike nema jer do sada nisu utvrđene razlike u mehanizmu prijenosa tvari kroz membranu vezano za razliku u dimenzijama čestica koje se separiraju. Poznato je, međutim, da postoji drugi faktori koji utječu i o kojima ovisi proces separacije, dakle, mehanizam transporta kroz polupropusnu membranu, a to su:

- karakteristike membrane koja se koristi (kemijske karakteristike materijala od kojih se membrana lijeva).
- veličina pora membrane,
- kemijske karakteristike komponenata tvari koje treba separirati,
- radni tlak kod kojeg se proces provodi.

3. ASIMETRIČNE MEMBRANE

Nagli razvoj primjene tlačnih membranskih separacijskih procesa šezdesetih godina ovog stoljeća baziran je na otkriću asimetrične membrane zahvaljujući radovima Loeb-a i Sourirajan-a.¹⁾ Do tog vremena eksperimentiralo se s membranama simetričnog presjeka (kolodij, nitroceluloza i dr.) koje su vršile separaciju cijelim svojim uniformnim presjekom. Prevelika debљina tih membrana uvjetovala je, međutim, nizak protok tekućine, ispod komercijalnog minimuma. Smanjenje debљine simetričnih membrana, čime bi se povećao protok, nije bilo moguće kako zbog tehničkih ograničenja lijevanja tako i zbog neovoljne mehaničke čvrstoće suviše tankih memorana. Međutim, zahtjevi za industrijsku primjenu membranskih separacijskih procesa su drugi; membrana treba, uz potreban stupanj separacije, omogućavati i ekonomičan protok tekućine i imati zadovoljavajuća svojstva. Navedeni problemi riješeni su otkrićem asimetrične membrane.

Asimetrična reverzno osmotska membrana sastoji se od dva osnovna sloja koja se medjusobno razlikuju po strukturi i po funkciji. Nosivi sloj je makroporozne strukture s relativno velikim porama koje propuštaju otopinu uz minimalan otpor. Time je omogućena visoka produktivnost (protok) membrane, a istovremeno makroporozni nosivi sloj osigurava zadovoljavajuća mehanička svojstva membrane. Separacijski sloj je mnogo tanji u odnosu na ukupnu deblijinu membrane, kompaktne je strukture (mnogo manje pore) i ima funkciju separacije otopljene tvari od otapala. Gustoća tog sloja ne predstavlja kočnicu za prolaz tekućine zbog njegove izvanredno male deblijine.

Za lijevanje asimetričnih separacijskih membrana danas se učavnom koriste tri vrste materijala: celulozni di i triacetat, poliamid i polielektrolitni kompleks. Među spomenutim materijalima daleko se najviše koristi celulozni acetat.

Proces reverzne osmoze, uz primjenu asimetričnih polupropusnih membrana, počeo je svoj razvoj kao postupak za desalinaciju morske vode i drugih slanih voda. Ubrzo su, međutim, otkrivenе široke mogućnosti procesa u svim područjima kemijske tehnologije gdje se koristi kao postupak za separaciju, frakcioniranje i koncentriranje organskih i anorganskih tvari iz tekućih i plinskih smjesa. Također sve šire primjenu nalazi u farmaciji, prehrabenoj industriji, medicini, obradi pitkih i otoadnih voda, kao i u mnogim drugim područjima.

4. PRIMJENA REVERZNE OSMOZE U INDUSTRIJI

Tlačni membranski separacijski procesi, reverzna osmoza i ultrafiltracija, zbog svojih ekonomskih a posebno tehnoloških prednosti u odnosu na neke klasične i već tradicionalne procese kemijskog inženjerstva, isiskuju sve više iste i utemeljuju se zauzimajući sve značajnije mjesto u primjeni. Njihovo sve veće značenje nadilazi fazu pilot ispitivanja i već je u punoj fazi industrijske primjene. Širok razvoj i naglu ekspanziju ti procesi doživljavaju, izmedju ostalog, i zato što su u energetskom smislu izvanredno povoljni. Naime, produkt procesa koji pod tlakom prolazi kroz polupropusnu membranu izlazi na suprotnoj strani membrane pri atmosferskom tlaku, a sama separacija provodi se kod temperature okoline. Ne dolazi, dakle, do fazne promjene koja je u svakom procesu njegov energetski najnepovoljniji dio. Zbog niskih radnih temperatura (temperatura okoline) oslabljena je i aktivnost korozijских procesa kao i slabije stvaranje taloga. Sve navedene prednosti dovode do svakodnevnih pronađazaka i poboljšanja na polju membranskih separacijskih procesa i njihove sve šire primjene.

4.1. Primjena reverzne osmoze u industriji mlijeka

U industriji mlijeka membranski separacijski procesi imaju posebno značenje u preradi sirutke, obranog mlijeka, a manje u preradi neobranog mlijeka. Kao membranski materijal koristi se celulozni acetat, a separacijskim postupkom iz sirutke se separiraju i koncentriraju masti, proteini, soli i mliječni šećer. Proteini dobiveni koncentracijom sirutke koriste se kao aditivi za drugu hranu prirodno siromašnu proteinima, a sirutka membranskom separacijom osiromašena na proteinima koristi se kao pedijatrijska i gerijatrijska hrana. Prema nekim podacima iz 1974. godine 2) smatra se da je ukupna

količina proteina u sirutki cijelokupne svjetske proizvodnje tolika da bi mogla zadovoljiti potrebe za proteinima 69 milijuna ljudi. Dovoljan razlog za daljnje usavršavanje procesa reverzne osmoze u svrhu koncentracije proteina! U preradi obranog mlijeka membranski separacijski procesi koriste se u proizvodnji mekog sira te za koncentraciju obranog mlijeka u svrhu lakšeg transporta na veće udaljenosti. Koncentracijom neobranog mlijeka procesom reverzne osmoze ostaju očuvani svi hranjivi sastojci mlijeka (proces bez visokih temperatura) pa taj postupak ima veliku perspektivu u mliječnoj industriji.

4.2. Primjena i perspektive reverzne osmoze u drugim granama industrije proizvodnje hrane

Šira primjena procesa reverzne osmoze u industriji hrane dobiva sve veće značenje. Primjena procesa u industriji mlijeka već je spomenuta. Membranska separacijska tehnika primjenjuje se nadalje za pročišćavanje otpadnih voda industrije proizvodnje hrane, za pridobivanje škroba iz krumpira te za koncentraciju krvne plazme koja nastaje kod prerađe mesa svinja. Tako separirani visokovrijedni proteini iz krvne plazme koriste se kao dodatak hrani. Separacijski membranski procesi koriste se nadalje za koncentraciju vrijednih proteinica iz voda u kojima se moći sušena riba, za separaciju crvene boje butanina iz voda koje zaostaju kod prerađe šećerne repe te za separaciju i de-toksifikaciju proteinica iz sjemena uljane repice.

U industriji hrane RO se nadalje koristi za:

- koncentraciju voćnih sokova bez fazne promjene i bez korištenja visokih temperatura,
- koncentraciju proteinica bjelanjka jajeta,
- koncentraciju pektinskih otopina bez kidanja lanaca pektinskih molekula,
- koncentraciju bjelanjka jajeta, soka ananasa, řećernih otopina, pri čemu se izbjegava nepoželjna reakcija potamnjivanja, itd.

4.3. Primjena reverzne osmoze u proizvodnji piva

Membranska separacijska tehnika koristi se u pivarskoj industriji za smanjivanje količine alkohola u piju, čime se uz ostalo postiže i manja energetska vrijednost piva. Kako pri toj vrsti obrade nema zagrijavanja, ostaju sačuvani svi sastojci (mlijčna kiselina, pjena, boja), relevantni za kvalitetu piva.

4.4. Primjena reverzne osmoze u industriji pulpe i papira

Ekonomična primjena reverzne osmoze u industriji pulpe i papira obuhvaća područja koja se mogu svrstati u tri aplikacije:

- obnavljanje, tj. koncentracija uz ponovno vraćanje u proces vrijednih organskih i anorganskih sastojaka (sredstva za izbjeljivanje, punila i drugi aditivi) iz procesnih voda,
- koncentracija i odstranjivanje polutanata iz otpadnih voda procesiranja, koji su posebno agresivni za vodotoke i tla,
- pročišćavanje, tj. ponovno pridobivanje čistih voda iz otpadnih, uz mogućnost njihove ponovne upotrebe u pogonu.

4.5. Primjena reverzne osmoze u tekstilnoj industriji

Reverzna osmoza je ekonomična metoda za tretiranje procesnih voda tekstilne industrije u svrhu koncentriranja efluenata koji se mogu ponovno upotrijebiti u proizvodnji. Iz procesnih voda mogu se separirati i koncentrirati ostaci boja, kemijski oksidensi i druge soli te se mogu ponovno upotrijebiti za pripremu bojilnih kupelji. Zbog organskih i anorganskih koloidnih supstanci, sadržanih u procesnim vodama tekstilne industrije, te se vode moraju prethodno predobraditi (filtracija, koagulacija i dr.), pa tek naknadno tretirati postupkom reverzne osmoze.

4.6. Primjena reverzne osmoze u fotografskoj industriji

U fotografskoj industriji reverzna osmoza se može koristiti kao metoda za regeneraciju skupog srebra, zatim za regeneraciju kupelji fiksira te razvijača. Prema podacima iz literaturе može se postići regeneracija srebra u vrijednosti od 99%.

4.7. Primjena reverzne osmoze u obradi otpadnih industrijskih voda

Svim metodama za tretiranje otpadnih industrijskih voda onečišćenih vrlo kompleksnim zagadjivačima pridaje se danas velika važnost. Reverzna osmoza se smatra jednom od vrlo efektivnih i ekonomski privlačnih metoda za tu aplikaciju. Posebno je privlačna jer omogućuje odstranjivanje zagadjivača i, u slučaju potrebe, njihovo ponovno vraćanje u proizvodni pro-

ces. Takodjer je moguća ponovna upotreba membranskom separacijom pročišćene vode. Aplikacija, dakle, omogućuje regeneraciju efluenata i čiste vode iz otpadnih voda u gotovo svim granama industrije, uz istovremeno sprečavanje potencijalne kontaminacije tla, rezervi podzemnih voda i vodotoka. U nekim granama industrije (galvanizacija, fotografска industrija) regeneracija i ponovna upotreba skupih efluenata (teški metali, srebro) od posebne je važnosti, kako zbog njihove agresivnosti s aspekta očuvanja čovjekove okolice, tako i zbog njihove cijene koštanja.

4.7.1. Obrada otpadnih voda organske kemijske industrije

Velike organske molekule kao zagadjivači otpadnih voda organske kemijske industrije mogu se, u velikoj mjeri, ukloniti RO tehnikom. Što su molekule manje (manji broj C atoma u molekuli i manje molekularne težine), separacija je slabija. Za stupanj separacije organskih zagadjenja relevantna je i prostorna struktura molekula. Tako se, na primjer, RO tehnikom može postići stupanj separacije normalnog pentanola od svega 40%, dok se 2,2 - dimetil -1- propanol separira čak sa stupnjem separacije od 90%. 3) Veliki utjecaj na separaciju organskih spojeva ima i jačina vodikovih veza, tj. polarna struktura spoja. Specifичna kemijska svojstva pojedinih spojeva takodjer utječu na stupanj separacije.

Separacija nekih pesticida prisutnih u otpadnim vodama organske kemijske industrije pokazuje dobre rezultate sa stupnjem separacije preko 99%. Ispitivana je i separacija nekih kancerogenih supstanci u otpadnim vodama organske kemijske industrije. Budući da je većina kancerogenih supstanci viših molekularnih težina i/ili nisu polarne strukture, dobiveni su zadovoljavajući rezultati (separacija iznad 90%).

4.7.2. Obrada otpadnih voda anorganske kemijske industrije

Za obradu otpadnih voda anorganske kemijske industrije reverzna osmoza se puno koristi, ali u kombinaciji s drugim fizikalnim, kemijskim i biološkim separacijskim tehnikama. Vode se prethodno predobradjuju koagulacijom i filtracijom, naročito ako sadrže u sebi ulja i neke druge organske zagadjivače. Stupanj separacije anorganskih soli je zadovoljavajući te se tako separirane soli mogu ponovno vraćati u proizvodni proces.

4.7.3. Obrada otpadnih voda naftne i petrokemijske industrije

Obrada otpadnih voda naftne i petrokemijske industrije reverznom osmozom moguća je uz uvjet da se vode prethodno obrade adsorpcijom na aktivnom ugljenu, ili nekom drugom metodom, kako bi se produljio vijek trajanja membrana.

Fenol prisutan u nekim pogonima (plinifikacija ugljena npr.) ne može se odstraniti membranama od celuloznog acetata, već uz pomoć drugih, kompleksnije gradjenih membrana.

4.7.4. Obrada otpadnih voda galvanizacije

Otpadne vode galvanizacije vrlo su agresivne i opasne za onečišćenje vodotoka, podzemnih voda i tla. Zakoni o zaštiti voda u svim zemljama strogo reguliraju dozvoljenu količinu teških agresivnih metala i drugih komponenata koja se smije otpuštati u vodotoke. Ogromne štete proizlaze i iz eventualnih gubitaka vrijednih, teških metala sadržanih u ispirnim i otpadnim vodama galvanskih kupelji. Zbog navedenih razloga separacija, koncentriranje i recikliranje ispirnih i otpadnih voda pogona platiniranja od ogromne je važnosti. Uz druge tehnike, reverzna osmoza postaje sve aktualnija metoda u tom području. Svrha tretmana je ta da se pročisti voda koja se pročišćena može vratiti u pogon ili kao neagresivna pustiti u vodotoke. Separacijom koncentrirani skupi teški metali takodjer se recikliraju, tj. vraćaju ponovno u kupelj za platiniranje na ponovno korištenje.

Do sada se reverzna osmoza najviše koristila za separaciju nikla, ili za odvajanje sveukupnih soli iz ispirnih voda galvanskih kupelji. Takodjer se puno primjenjivala za obradu ispirnih voda kupelji za pocinčavanje, dakle za separaciju cinka. Danas su, međutim, aplikacije sve šire pa se reverznom osmozom separiraju iz njihovih ispirnih voda krom, bakar, bakar cijanid, zlato. Prednosti metode u odnosu na neke druge postupke čišćenja jesu niski energetski troškovi, niski troškovi rada i niski investicijski troškovi, a nedostaci su limitirajući pH (pH 2,5 - 12 što omogućuje dulji vijek trajanja membrana), limitirajuća koncentracija otopina (otopine visokih koncentracija ne mogu se obradjavati tehnikom reverzne osmose), te nužnost prethodne predobrade otopina (filtracija, adsorpcija i dr.).

5. PRIMJENA REVERZNE OSMOZE U FARMACEUTSKIM DJELATNOSTIMA I MEDICINI

U farmaceutskim djelatnostima proces reverzne osmoze koristi se za čišćenje i koncentraciju cjepiva, proteina, krvne plazme, hormona, encima, kao i za pridobivanje vode visoke čistoće (ultra čista voda) potrebne za pripremanje farmaceutskih preparata. U posljednjoj aplikaciji RO tehnika koristi se u kombinaciji s metodama demineralizacije vode.

U medicini se procesi membranske separacije koriste za hemodializu, tj. za pročišćavanje krvi kod bubrežnih bolesnika. Kao membranski materijal koristi se uglavnom regenerirana celuloza. Danas se u toj aplikaciji klasične ravne separacijske membrane zamjenjuju membranama od šupljih vlakana koje bolje čiste krv čovjeka od uree nego ravne membrane. Membrane od šupljih vlakana zaustavljaju i proteine krvne plazme koji su uzročnici tromboze, dok je kod ravnih, klasičnih membrana taj problem bio prisutan.

6. OBRADA KOMUNALNIH OTPADNIH VODA

Obrada komunalnih otpadnih voda metodom reverzne osmoze obavlja se sa svrhom odstranjivanja efluenata te njihove eventualne upotrebe kao sekundarnih sirovina, i ponovne upotrebe pročišćene vode bilo za navodnjavanje zemljišta ili puštanja pročišćene vode u vodotoke. Tek u budućnosti planira se čišćenje otpadnih komunalnih voda do takvog stupnja čistoće koji bi omogućavao ponovnu upotrebu tih voda za piće. Prije postupka membranske separacije otpadne komunalne vode se moraju predobraditi, tj. pročistiti od grubih mehaničkih onečišćenja (filtracija, koagulacija i dr.), pa se membranskom separacijom, prema tome, odstranjuju samo sekundarni i tercijarni efluenti. Prema rezultatima istraživanja dobri rezultati postižu se sa separacijom amonijaka, nitrata i fosfata (85 - 100%), također se dobro separiraju druge prisutne anorganske soli, a nešto lošiji stupanj separacije postiže se pri odstranjivanju organskih onečišćenja.

7. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Primjena tehnike reverzne osmoze moguća je u mnogim područjima. S povećanjem cijene koštanja, pridobivanja i procesiranja čiste vode reverzna osmoza kao tehnika za regeneraciju otpadnih voda i njihovu ponovnu upotrebu može potpuno ekonomično udo-

voljiti zahtjevima opskrbe vodom. Regulacija količine zagadji-vača te njihova reciklizacija također je moguća uz primjenu reverzne osmoze, a samim time rješava se problem brige javnosti zbog sve veće količine kemijskih zagadjivača u opticaju. U spremi s koagulacijom, filtracijom, biodegradacijom i drugim postupcima, reverzna osmoza je metoda kojom se na zadovoljavajući način mogu obradjavati i komunalne vode sa svrhom njihove reciklizacije, sigurnog raspolaaganja ili transfera prema konvencionalnim sekundarnim sistemima. Reosmoza je efektivna metoda i za koncentraciju i separaciju vrijednih soli, metala i drugih sastojaka iz otpadnih voda. I konačno, njena primjena u odstranjuvanju vode, i koncentraciji te separaciji visokovrijednih sastojaka u industriji hrane također ima ogromno značenje i široku perspektivu.

LITERATURA

1. Loeb,S., Sourirajan,S., Department of Engineering, University of California, Los Angeles, Report 60-60, 1961.
2. Sourirajan,S., Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, National Research Council Canada, Ottawa, 1977.
3. Slater,C.S., Ahlert,R.C., Uchrin,C.G., Applications of Reverse Osmosis to Complex Industrial Wastewater Treatment, Desalination, 48 (1983), 171-187.
4. Goran,P., Studije poroznosti membrana za reverznu osmozu, Magistarski rad, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1974.
5. Lacey, R.E., Loeb,S., Industrial processing with Membranes, Wiley - Interscience, New York, 1972.
6. Ericson,B., Membrane Processes for Water Supply - a Question of Energy Consumption and Cost, Desalination, 35 (1980), 401-421.
7. Stinson,M.K., Emerging Technologies for Treatment of Electroplating Wastewaters, Water 1978, AIChE Symposium Series, 75 (No 190), 270-248 (1979).

Primljeno: 1984-10-07

Dugandžić V. Reverse Osmosis and Some Instances of its Application to Membrane Separation Processes

S U M M A R Y

The methods of membrane separation techniques, although not yet fully developed, can be widely applied in almost all areas of chemical technology, as the methods of separation, concentration and purification of liquid and gaseous mixtures. The paper deals with some applications of a membrane separation technique method - the reverse osmosis method - in industry, medicine, pharmaceutical processes and sewerage waste water treatment.