

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

FAULTA STROJNÍ



**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
MEMBRÁNOVÉ TECHNOLOGIE
V PRŮMYSLU**

2020

**MARTIN
KÉDL**



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení:	Kédl	Jméno: Martin	Osobní číslo: 437224
Fakulta/ústav:	Fakulta strojní		
Zadávací katedra/ústav:	Ústav procesní a zpracovatelské techniky		
Studijní program:	Teoretický základ strojního inženýrství		
Studijní obor:	bez oboru		

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:
Membránové technologie v průmyslu

Název bakalářské práce anglicky:
Membrane Processes in Industry

Pokyny pro vypracování:
Vypracujte literární rešerši se zaměřením na využití membránových procesů v různých oblastech průmyslu. Při zpracování rešerše se zaměřte zejména na:
* Principy a typy membránových procesů.
* Vlastnosti membrán. Typy membránových modulů.
* Základy výpočtu membránových zařízení.
* Příklady využití membránových procesů v průmyslu.

Seznam doporučené literatury:
Podle pokynů vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:
doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **31.10.2019** Termín odevzdání bakalářské práce: **10.01.2020**

Platnost zadání bakalářské práce: _____

 doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D. podpis vedoucí(ho) práce	 prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D. podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry	 prof. Ing. Michael Valášek, DrSc. podpis děkana(ky)
---	---	--

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

31 -10- 2019
Datum převzetí zadání Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v seznamu citované literatury, která je součástí dokumentu. Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb.

V Praze dne:

Podpis:

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce panu doc. Ing. Radku Šulcovi, PhD. za trpělivost a pomoc při tvorbě práce. Děkuji svým rodičům, bez jejichž podpory bych se býval k ničemu nepřinutil.

Anotace

Bakalářská práce typu literární rešerše pojednávající o membránových technologiích, jejich rozdělení a principu jednotlivých metod. Zmiňuje použití membránových technologií v průmyslu. Přehled membránových materiálů, vlastností a membránových modulů. Poslední část se zmiňuje o základech výpočtu membránového zařízení.

Klíčová slova

membránová technologie, membrány, separace

Abstract

Theoretical bachelor thesis on membrane processes, membrane methods classifications and principle of membrane technology methods. This bachelor thesis is also about application of membrane processes in industry. There is overview of membrane materials, of membrane properties and of membrane modules. In the last part of the bachelor thesis there are some basics of membrane technology designing.

Keywords

membrane processes, membranes, separation

Obsah

1	Úvod.....	9
1.1	Historie a současnost membránových technologií	10
2	Rozdělení membránových procesů	10
2.1	Rozdělení membránových procesů podle hnací síly	10
2.2	Rozdělení membránových procesů dle způsobu separace.....	11
2.3	Rozdělení membránových procesů dle velikosti zachycených částic	11
2.4	Schéma a režim membránové separace	13
3	Tlakové membránové procesy	14
3.1	Úvod	14
3.2	Mikrofiltrace (MF)	17
3.2.1	Přehled.....	17
3.2.2	Využití.....	18
3.2.3	Výrobní průmysl	18
3.2.4	Odpadní voda	19
3.2.5	Pitná voda.....	20
3.2.6	Ostatní aplikace	21
3.3	Ultrafiltrace (UF).....	21
3.3.1	Přehled.....	21
3.3.2	Využití.....	22
3.3.3	Odpadní voda	24
3.3.4	Pitná voda.....	25
3.4	Nanofiltrace (NF)	26
3.4.1	Přehled.....	26
3.4.2	Využití.....	27
3.5	Reverzní osmóza (RO)	29
3.5.1	Přehled.....	29
3.5.2	Využití.....	31
3.6	Diafiltrace	33
3.6.1	Přehled.....	33
3.6.2	Využití.....	33
4	Elektromembránové procesy.....	35
4.1	Úvod	35
4.2	Elektromembránové separační procesy	35
4.2.1	Elektrodialýza (ED).....	35
4.2.2	Elektrodeionizace (EDI).....	38
4.2.3	Kapacitní deionizace (CDI).....	41

4.3	Elektromembránové syntézní procesy	41
4.3.1	Membránová elektrolýza	41
4.3.2	Elektroforéza	42
4.4	Membránové procesy pro konverzi energie	43
4.4.1	Palivové články a elektrolýza vody	43
5	Dialýza	44
5.1	Difúzní dialýza	44
6	Integrované membránové systémy	45
6.1	Přehled a využití	45
6.1.1	Úprava vody	45
6.1.2	Odsolování syrovátky	46
6.2	Membránový reaktor (MR)	46
6.2.1	Membránový bioreaktor (MBR)	47
7	Membránové separování plynů a par	48
7.1	Separace vodíku	49
7.2	Separace helia	50
7.3	Separace oxidu uhličitého	50
7.4	Separace vzduchu	51
7.5	Separace par organických látek	51
7.6	Separace vodních par	52
7.7	Membránová separace bioplynu a zemního plynu	52
7.8	Kapalné membrány (LM)	53
7.9	Membránová destilace (MD)	53
8	Pervaporace	55
8.1	Přehled	55
8.2	Využití	56
9	Membrány a membránové materiály	57
9.1	Rozdělení membrán	59
9.1.1	Podle velikosti pórů	59
9.1.2	Podle chemického složení	60
9.1.3	Podle struktury	61
10	Moduly	66
10.1	Spirálně vinuté moduly	67
10.2	Trubkové moduly neboli tubulární	68
10.3	Moduly s dutými vlákny	69
10.4	Deskové moduly	70
10.4.1	Modul DT	70

10.4.2	Modul CD.....	71
10.4.3	Elektrodialyzér	71
10.4.4	Keramické moduly	72
10.5	Skládané moduly.....	74
10.6	Rotační moduly.....	74
11	Navrhování	75
11.1	Postup návrhu [46].....	75
11.2	Základy výpočtu membránových zařízení [54]	76
11.2.1	Reverzní osmóza [54].....	77
11.2.2	Reverzní osmóza polarizačním modelem [54].....	80
11.2.3	Porézní membrány [60].....	81
11.2.4	Výpočet velikosti zařízení [54].	82
12	Závěr.....	83
13	Citovaná literatura	84
14	Seznam obrázků	88
15	Seznam tabulek	89

1 Úvod

Cílem práce je vypracovat literární rešerši a seznámit čtenáře s membránovými technologiemi, popsat jednotlivé metody, uvést příklady využití membránových procesů v průmyslu, jaké membrány a moduly se používají a jaké mají vlastnosti. Nakonec uvést základy výpočtu membránových zařízení.

Membrána je tenká struktura, která od sebe odděluje různá prostředí. [2] Membránová technologie slouží převážně k oddělení jednotlivých složek směsi díky odlišné schopnosti průchodu membránou, tedy převážně kvůli různé velikosti a tvaru částic. Membrány jako takové známe z různých oblastí, neboť jsou součástí buněčných struktur, kde plní funkci propouštění různých látek požadovaným směrem, jsou většinou polopropustné a umožňují látkovou výměnu. Podobně pak za polopropustné můžeme považovat funkční oblečení, které na jedné straně brání proniknutí vody, ale zároveň umožňuje odchod vzduchu společně s potem (můžeme říci páry) z našeho těla do okolí. Membránu ve funkčním oblečení známe pod názvem GORE-TEX®. V běžném životě se s klasickou filtrací setkáváme, když potřebujeme přefiltrovat kávu.

Separace pomocí membrán je proces, který je na rozhraní mezi mechanickým dělením (filtrací) a difúzí. Membrána tvoří předěl mezi fázemi, mezi nimiž dochází ke sdílení hmoty. Složky směsi se dělí díky odlišnému odporu proti průchodu membránou, tedy díky odlišné schopnosti membránou proniknout [22].

Kromě funkce separační se využívají i jiné vlastnosti určitých membrán a membránových zařízení: v reakcích (katalýza), fázový kontakt (membránové kontakty), palivové články. V různých oblastech jsou požadovány membrány se specifickými vlastnostmi povrchu (hydrofobicita, oleofobicita, hemokompatibilita), funkcionalizované membrány se specifickými ligandy, se zvýšenou odolností např. vůči rozpouštědlům a různým čisticím činidlům, s odolností vůči vysokým teplotám nebo extrémním hodnotám pH, se zvýšenou selektivitou bez poklesu toku, použitelné ve standardních základních modulech apod [2].

Jde o perspektivní metodu separace kvůli nízkým nákladům na provoz, který navíc neprodukuje nový odpad, pouze oddělí jednotlivé složky. V dnešní době stále častěji nahrazuje původní konvenční metody, které využívají chemických aditiv nebo velkého množství energie, jde o procesy: odpařování, odvodňování, odsolování, zahušťování, destilace, sublimace a krystalizace [2].

1.1 Historie a současnost membránových technologií

Počátky sahají až do poloviny 18. století, když Abbé Noilett s kolegy roku 1748 podal teoretický popis osmózy v membránách, které jsou součástí živých organismů [6]. První zásadní teoretické poznatky o membránových procesech pak můžeme datovat do poloviny 19. století. Díky technologickému pokroku v makromolekulární chemii a pokroku ve výrobních technologiích se v polovině 20. století membránové procesy dočkaly i praktického využití [4]. Roku 1907 představil pan Bechold pojem ultrafiltrace, když hnal roztok pod tlakem několika barů přes filtrační papír, který byl naimpregnován. Roku 1950 pan Hassler představil první návrh technologie na odsolování vody. Jako další důležitý počín ještě zmíníme rok 1962, ve kterém páni Loeb a Sourirajan vynalezli takzvanou asymetrickou membránu, díky které se membrány začali uplatňovat v praxi [6]. První membrány, které sloužily ke klasické filtraci se vyráběly z přírodních materiálů: zvířecí střívka a jiné blány, textil a později i celulóza, která se později upravovala na acetát anebo nitrát celulózy. Technologický zlom nastal ve 20. století, když se začaly využívat poznatky z polymerní chemie. Používání polymerů na výrobu membrán mělo na jejich vývoj zásadní vliv [4].

Využívání membránových separačních procesů bylo omezeno jednak ostatními technologiemi, ale také vysokými pořizovacími náklady. V dnešní době je velký tlak na ekonomičnost, ekologii a na recyklování produktů. Nedostatek surovin a tím způsobený nárůst cen surovin podněcuje trh k investování do membránových procesů. Například separace dusíku pomocí membrán je, co se týče provozních nákladů, výhodnější než donedávna používaná kryogenní metoda. Problémy se získávání čisté vody byly také velkým podnětem k aplikaci membránových procesů [4], například v Izraeli se odsolováním mořské vody získává až 70 procent pitné vody za přibližně 13 Kč za metr krychlový, prodejní cena v ČR je od 33 Kč za metr krychlový [5]. Odsolování má velkou budoucnost především v Africe, kde již s vodou obchodují militantní skupiny a dochází k násilným konfliktům. Uplatnění nachází membránové procesy i v biotechnologiích a v elektrotechnice a právem je lze označit za technologii 21. století [4].

2 Rozdělení membránových procesů

2.1 Rozdělení membránových procesů podle hnací síly

Tabulka 1 znázorňuje rozdělení membránových technologií podle hnací síly. Rozdělení není striktní, v některých případech se podílí více vlivů na přenosu hmoty, ale tabulka uvádí dominantní hybné síly jednotlivých procesů.

Tabulka 1 - Rozdělení membránových procesů podle hnací síly [23]

Hnací Síla	Membránový proces
Gradient tlaku	Mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza a separace plynů
Gradient chemického potenciálu	Pervaporace, permeace, separace plynů, dialýza, difuzní dialýza a osmóza
Gradient elektrického potenciálu	Elektrodialýza, membránová elektrolyza, elektroforéza, elektroosmóza a elektrodeionizace
Gradient teploty	Membránová destilace a termoosmóza

2.2 Rozdělení membránových procesů dle způsobu separace

Tabulka 2 znázorňuje dominantní vlastnosti, podle kterých dochází k dělení jednotlivých složek, záleží také na zvoleném matematickém modelu, může pak jít o kombinaci jednotlivých vlastností, např. u reverzní osmózy se používají mikroporézní (neporézní) membrány, pak závisí na difuzivitě i velikosti částic. (pozn.: Osmóza je obrácený děj k reverzní osmóze).

Tabulka 2 - Oddělení složek vstupní suroviny na základě rozdílných fyzikálních a chemických vlastností. [23]

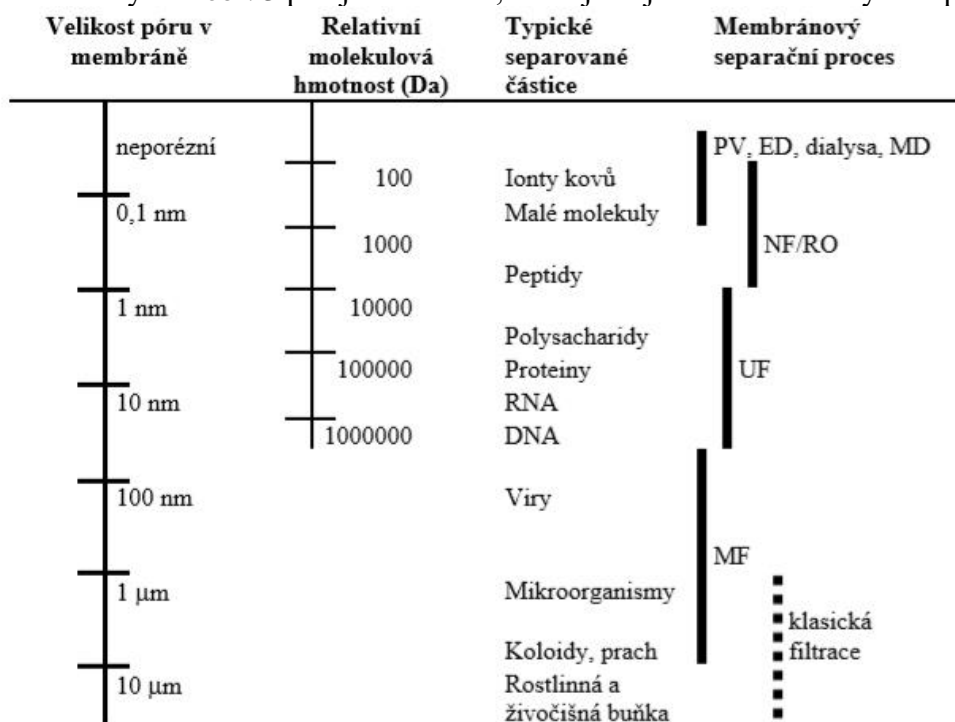
Vlastnost	Metoda
Velikost částic	MF, UF, NF, RO
Difuzivita a velikost částic	Pervaporace, permeace plynů, dialýza, osmóza
Elektrický náboj	Elektrodialýza, membránová elektrolyza

Dále rozpustnost, povrchové vlastnosti, afinita, reaktivita a další.

MF – mikrofiltrace, UF – ultrafiltrace, NF – nanofiltrace, RO – reverzní osmóza

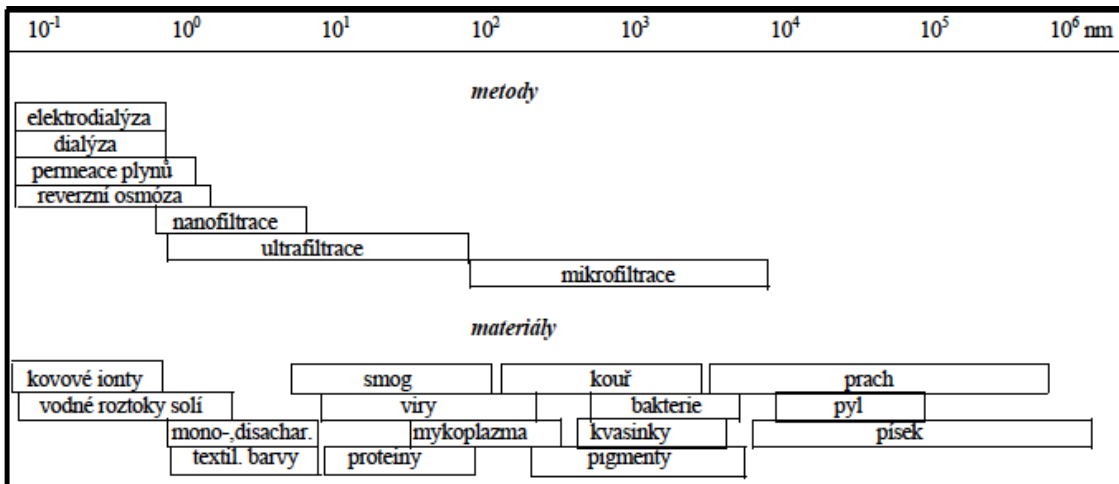
2.3 Rozdělení membránových procesů dle velikosti zachycených částic

Na obr. 1 vidíme rozdělení metod podle velikosti a relativní molární hmotnosti v Daltonech, které jednotlivé metody zachytávají. Ve třetím sloupci zleva jsou uvedeny některé látky. Na obr. 3 pak je více látek, které jsou jednotlivé metody schopné separovat.



obr. 1 - Rozdělení membránových procesů podle velikosti separovaných částic [23]

MF – mikrofiltrace, UF – ultrafiltrace, NF – nanofiltrace, RO – reverzní osmóza, PV – pervaporace, ED – elektrodialýza, MD – membránová destilace



obr. 2 - Přehled membránových procesů a zachytávaných látek [22]

Nízkomolekulární látka je sloučenina, která má relativní molekulovou hmotnost v řádu desítek až stovek. Jedná se jednodušší menší molekuly, která často bývají stavebními kameny pro molekuly složitější tedy pro makromolekuly. Jde například o: jednoduché cukry, aminokyseliny, nukleotidy a další [8, 9]. Anglická zkratka je LMWC.

Vysokomolekulární nebo také makromolekulární látka je sloučenina, která má relativní molekulovou hmotnost v řádu tisíců až milionů. Jsou tvořeny z nízkomolekulárních látek a vytváří velké molekuly a řetězce. Patří mezi ně: bílkoviny, nuklidy, polysacharidy, tuky atd [8, 9]. Anglická zkratka je HMWC.

Relativní molekulová hmotnost:

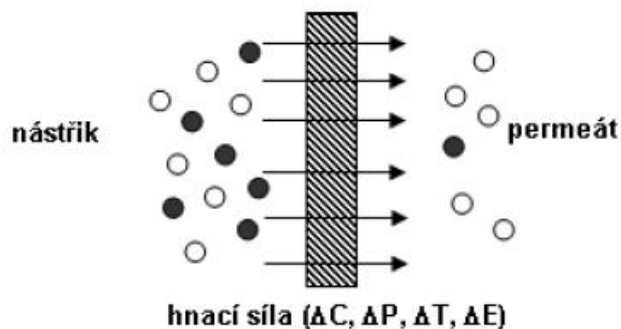
$$M_r = \frac{m_m}{m_u} \quad (1)$$

Kde m_m udává hmotnost molekuly a m_u je atomová hmotností konstanta $m_u \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, která se rovná zavedeným jednotkám 1 Da (dalton) a unifikované atomové hmotnostní jednotce se značkou u. Relativní molekulová hmotnost je bezrozměrná a dá se určit jako součet relativních atomových hmotností jednotlivých atomů v dané molekule, relativní atomové hmotnosti jsou uvedeny v periodické tabulce prvků nad značkou prvku [12, 13].

Koloidní – látka, která zůstává rozptýlená v jiné látce příkladem by mohlo být mléko nebo krev, ve vodě rozptýlené bílkoviny a tuky v mléce a krvinky v krvi.

MWCO (molecular weight cut-off) – označuje nejmenší potřebnou molární hmotnost rozpuštěných látek v roztoku v Daltonech, která zaručuje, aby alespoň 90 % rozpuštěných látek bylo membránou zachyceno.

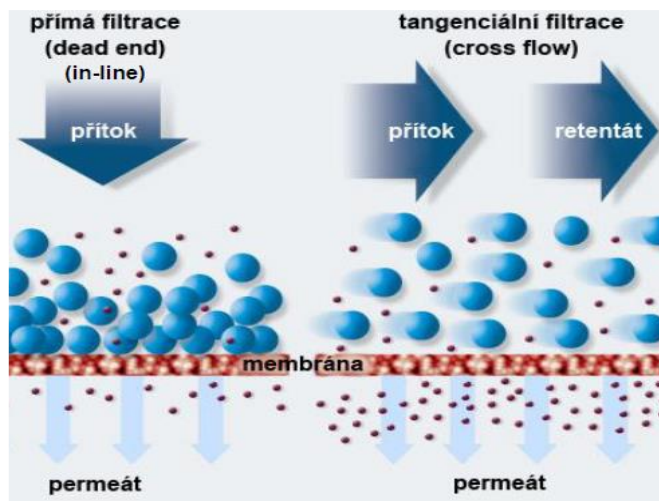
2.4 Schéma a režim membránové separace



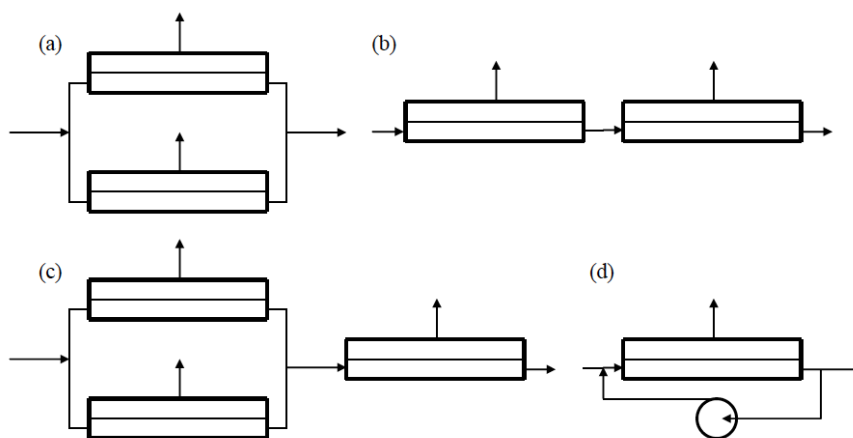
obr. 3 - Schéma membránové separace [23]

Surovina přiváděná k povrchu membrány se nazývá nástrík, látky membránou zachycené se označují jako retentát a v případě RO také koncentrát a surovina, která membránou projde se jmenuje permeát a u pervaporace plynů pak pervaporát [4]. Produktem u čištění je permeát a u zahušťování koncentrát [21]

Režimy toku, ve kterých mohou membrány operovat, se nazývají dead end a cross-flow filtrace, které jsou zobrazené na obr. 4. Dead end filtrace je podobná klasické filtraci, směs proudí kolmo k membráně a prochází přes nahromaděné částice nahromaděné na membráně a následně skrz membránu, čímž vzniká přefiltrovaná látka zvaná filtrát. Ekonomicky výhodnou je pouze při nízké koncentraci částic v původní směsi např. jde o farmaceutický průmysl a sterilní filtraci nápojů. Usazenou vrstvu (filtrační koláč) lze odstranit obrácením směru toku kapaliny, můžeme říci propláchnutím. Cross-flow filtrace je metoda, při které směs proudí rovnoběžně s povrchem membrány a filtrát odchází kolmo k povrchu membrány. Umožňuje separaci koncentrovanějších směsí. Díky proudění kapaliny jsou usazované částice povrchu membrány unášeny, což je velmi výhodné, poněvadž se membrány tolik nezanášejí, tudíž se snižují náklady na jejich čištění. Metoda se používá ke koncentrování nebo promývání směsí obsahující koloidy jako např.: pigmenty, hydroxidy kovů, pektiny a atd., za další pro dělení emulzí (směs vody a oleje) [22]. Používají se moduly vinuté a trubkové. Další výhodou je vyšší výkon a produktivita, jelikož dochází vysoce turbulentnímu proudění, které zlepšuje přenos hmoty membránou [23].



obr. 4 - Režim toku dead end a cross-flow [35]



Obr.27.8. Uspořádání membránových aparátů: a) paralelní; b) sériové; c) smíšené; d) s recyklem

obr. 5 - Uspořádání membránových zařízení [22]

3 Tlakové membránové procesy

3.1 Úvod

Tlakové membránové separační procesy jsou z membránových separačních procesů ty nejpoužívanější. Separaci obstarává vždy polopropustná membrána, pro každý typ tlakového membránového procesu se používá membrána s odlišnými vlastnostmi. Hnací silou je tlakový gradient. Mezi tlakové membránové separační techniky patří: mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Mikrofiltrace (MF) a ultrafiltrace (UF) používají porézní membrány s odlišnou velikostí pórů, tyto metody jsou si velmi podobné a princip přenosu hmoty se u nich shodně označuje jako síťový, tvoří první skupinu. Principem jsou z membránových procesů nejbližší klasickým filtračním metodám. Molekuly rozpouštědla a jiné nízkomolekulární látky membrána propouští, a naopak vysokomolekulární látky póry membrány neprojdou a jsou tak membránou zachyceny. Od MF postupně přes UF, NF až k RO se zvyšuje selektivita a snižuje propustnost, roste tak odpor proti přenosu hmoty, a tím pádem je potřeba zvýšit hnací sílu v tomto případě tlak [4].

Druhou skupinu metod tvoří NF a RO, které mají mnoho společného a od MF a UF se liší tím, že místo porézních membrán využívají membrány neporézní a osmotické. Takové

membrány propouští pouze molekuly rozpouštědla. Mechanismus transportu hmoty již není síťový ale rozpustnostně-difusní, ve kterém díky vysokému tlakovému rozdílu dochází na povrchu membrány k sorpci rozpuštěných látek, nadále dojde k rozpuštění látek v membráně, následně látka membránou difunduje a na druhé straně membrány dojde k její desorpci z povrchu membrány do permeátu [4]. Tabulka 3 shrnuje jednotlivé tlakové separační metody a předkládá, jaké membrány se používají, tloušťku aktivní vrstvy, jaké moduly se používají a jaké látky zachytávají. Tabulka 4 pak ukazuje, jaké látky jednotlivé tlakové separační metody zachytávají.

Tabulka 3 - Základní přehled metod [10]

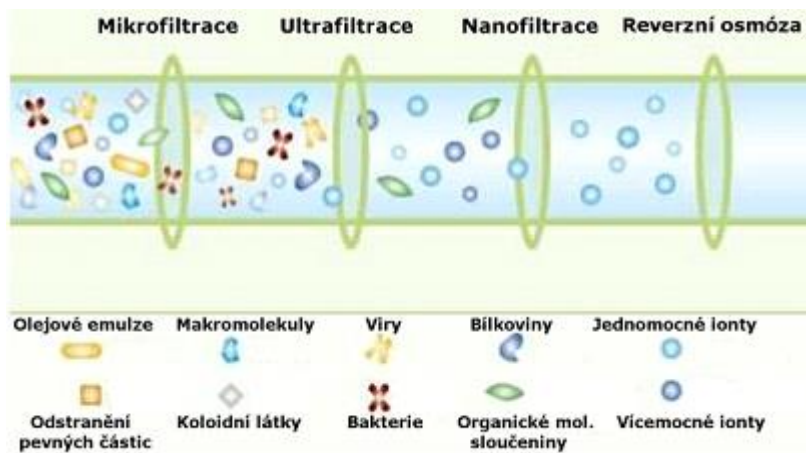
	RO	NF	UF	MF
Membrána	Asymetrická	Asymetrická	Asymetrická	Symetrická Asymetrická
Tloušťka	150 μm	150 μm	150-250 μm	10-150 μm
Skin tl.	1 μm	1 μm	1 μm	
Velikost póru	<0,002 μm	<0,002 μm	0,02 – 0,1 μm	0,02 - 4 μm
Zachytává	HMWC, LMWC, soli, glukóza, aminokyseliny	HMWC, mono-, di-, a oligosacharidy, polyvalentní ionty	makromolekuly, proteiny, polysacharidy, viry	makromolekuly, pevné částice jíl, bakterie
Materiál	Skin z CA	Skin z CA	Skin z keramiky, CA, PSO, PVDF	keramika, PP, PSO, PVDF
Moduly	trubkový, spirálně vinutý, deskový	trubkový, spirálně vinutý, deskový	trubkový, dutá vlákna, spirálně vinutý, deskový	trubkový, dutá vlákna
Tlak	1,5–15 MPa	0,5-3,5 MPa	0,1–1 MPa	<0,2 MPa

Tabulka 3 – acetát celulózy (CA), polysulfony (PSO), polyvinylidenfluorid (PVDF), polypropylen (PP).

Tabulka 4 - přehled použití tlakových membránových procesů [14]

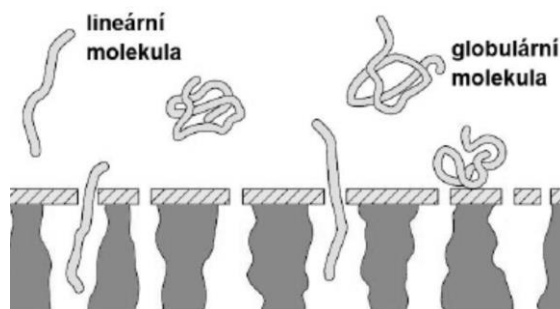
Aplikace	Metoda
Jíl, minerály, koloidní oxid křemičitý, latex	UF
Vzácné kovy, těžké kovy, oddělení katalyzátorů	UF, RO
Inkoust, barviva, pigmenty	UF, NF
Papírenský průmysl	UF, NF, RO
Tenzidy (surfaktanty, saponáty)	UF, NF
Biopolymery, meziprodukty ve farmakologii, kosmetika	MF, UF, NF
Povrchové úpravy	UF, RO

V současnosti se řada odvětví v průmyslu již bez tlakových membránových separačních technologií neobejde například průmysl zpracovávající mléko, farmaceutický průmysl a řada laboratoří analytických, biochemických a laboratoří hygienických stanic. Tlakové membránové procesy jsou součástí řady komplexních technologických procesů, kde ty s nižší selektivitou plní roli předúpravy, a ty s vyšší selektivitou pak mohou dotvářet finální produkt [4].



obr. 6 - Přehled separačních schopností jednotlivých metod [7]

Na obr. 6: zleva doprava se zmenšuje velikost pórů a roste tak selektivita a separační schopnost membránových tlakových separačních procesů. Různé zdroje uvádí odlišné hodnoty velikostí pórů a pracovních tlaků. Tabulka 5 nám říká, jak která metoda a do jaké míry je schopná separovat určité látky [7]. Kromě velikosti a molární hmotnosti také záleží, jestli je molekulový řetězec lineární nebo globulární, pak může i těžší molekula, pokud je narovnaná, projít, i když je ve specifikaci uvedeno, že takto těžké molekuly zachycuje [35].



obr. 7 - Lineární a globulární molekula [35]

Tabulka 5. Odstraňování látek z vody membránovými procesy [16]

Odstraňované látky / Druh filtrace	MF	UF	NF	RO
<i>Suspendované látky</i>	C	C	C	C
<i>Prvoci</i>	C	C	C	C
<i>Bakterie</i>	C	C	C	C
<i>Viry</i>	P	C	C	C
<i>Železo, mangan</i>	D	D	C	C
<i>Huminové látky (NOM)</i>	-	P	C	C
<i>CHSK</i>	-	-	P	C
<i>Syntetické org. látky – pesticidy</i>	-	-	P	C
<i>Ca + Mg</i>	-	-	P	C
<i>Dusičnany</i>	-	-	-	C
<i>Amoniak</i>	-	-	-	C

C – kompletní odstranění, D – v závislosti na chemické formě, P – částečné odstranění
 MF – mikrofiltrace, UF – ultrafiltrace, NF – nanofiltrace, RO – reverzní osmóza

Tabulka 6 - Přehled metod a vhodných modulů [34]

Modul	Trubkový	Dutá vlákna	Deskový	Spirálně vinitý
RO, NF	Ano	Ano	Ano	>95% případů
UF, MF	Ano	>95%	Ano	Ano
Jednoduchost čištění	+	+++	-	+
Nutnost předúpravy	+++	+	+	-
Efektivita	+	+++	+	++
Velikost modulu	-	++	+	++
Cena za m ² filtrační plochy	-	+++	+	+++

Nevýhoda (-), výhoda (+), výrazná výhoda (+++)

MF – mikrofiltrace, UF – ultrafiltrace, NF – nanofiltrace, RO – reverzní osmóza

3.2 Mikrofiltrace (MF)

3.2.1 Přehled

Na počátku 20. století nastal počátek systematického vývoje MF, když pan Bechhold zhotovil MF membránu z nízkonitrované celulózy a byl schopný upravit výrobní proces tak, že byl schopný vytvářet membrány s žádanou velikostí pórů. Páni Zsigmondy a Bachmann zhotovili přibližně v roce 1918 MF membránu z nitrátu celulosy, tato membrána měla komerční využití. Pan Goetz roku 1950 membrány inovoval, čímž se jejich výkon zvýšil, inovovanou techniku převzala společnost Milipore Co. Roku 1954 a začala s průmyslovou výrobou membrán. Původně se membrány vyráběly z nitrátu a esterů celulózy, v dnešní době se již vyrábí z jiných materiálů [4].

Póry používaných membrán mají velikost od 0,05 μm do 10 μm. Používají se porézní asymetrické membrány o celkové tloušťce od 10 μm do 150 μm, aktivní vrstva je přitom 1 μm silná. Membrány se vyrábí z: polymerů, keramiky (oxid křemičitý) a kovů (palladium, stříbro, ocel). Pokud budeme požadovat, aby membrána bylo hydrofobní, tak bude vyrobena z materiálů jako je: Teflon[®], polypropylen, polyethylen a polyvinylidenfluorid.

Pokud naopak budeme hledat membránu hydrofilní, tak to budou tyto materiály: polykarbonáty, polysulfony, polyimidy a alifatické polyamidy [4].

Hnací silou je tlakový gradient, který u mikrofiltrace dosahuje hodnoty až 0,4MPa a separace funguje na síťovém principu. Mikrofiltrace se používá především k dělení suspenzí a disperzí. Zachycuje vysokomolekulární látky, částice pevných látek a také bakterie [4]. Zachycuje částice větší než 0,1 μm [27].

Používají se membrány v následujících konfiguracích: dutá vlákna, spirálově vinutý modul, deskové uspořádané do kazet a trubkové moduly [15]. Nejčastěji se používají dutá vlákna. Mikrofiltrace se provozuje v obou režimech jak dead end, tak i cross-flow [19]. Dutá vlákna jsou nejpoužívanějším modulem, který následuje modul deskový. Modul dutých vláken se běžně provozuje v obou směrech toku inside-out i outside-in. Čištění se provádí zpětným proplachem vodou, vzduchem nebo jejich kombinací. K odstranění nánosu, který nebyl odstraněn zpětným proplachem, se používá chemické čištění slabou kyselinou, hydroxidem, chlornanem sodným atd. Celková výtěžnost MF se pak pohybuje mezi 95 a 99 % [31].

3.2.2 Využití

3.2.2.1 Potravinářský průmysl

Využití nachází v potravinářském průmyslu k oddělení bakterií a kvasinek z piva, vína a mléka. U filtrace vína je tak možné původně několika krokovou deskovou nebo křemelinovou filtraci nahradit MF. Pomocí mikrofiltrace se upravuje a zbavuje se patogenů i zeleninové a ovocné šťávy i jiné nápoje. Tento proces se nazývá pasterace za studena [4, 7]. Při úpravě vína se většinou využívají membrány z polysulfonu, jenž chemicky víno neovlivňuje, tudíž je jsou zachovány sensorické vlastnosti vína, čemuž pomáhá i to, že se nepoužívají chemické látky a že nedochází k zahřátí na vyšší teplotu. Mikrofiltrace vína se provozuje v režimu cross-flow, membrány mají póry od 0,1 do 0,2 μm a podobné membrány se uplatňují při filtraci piva, jen jejich póry jsou větší. V případě úpravy ovocných a zeleninových šťáv se použitím MF vytváří prvotní koncentrát, který se následně ještě více zkoncentruje ve vakuové odparce, MF tak šetří energii, umožňuje snazší transport prvotního koncentráta a tím pádem se takto vzniklé produkty stávají dostupnějšími. Mimo výroby koncentráta se ovocné šťávy čerí, tedy MF membrány zachytávají zákal. K čerění se využívají nejvíce polymerní membrány V potravinářské průmyslu se také používá k úpravě mléka, k úpravě mléka se raději využívají anorganické membrány, které se méně zanáší bílkovinami než membrány polymerní. Mléko se použitím MF zbavuje bakterií, spor a virů, čímž se pasteruje za studena. Výhodou oproti tepelné pasteraci je delší trvanlivost a to, že neovlivňuje sensorické vlastnosti mléka, jelikož nedochází k zahřátí mléka na vysokou teplotu. U mléka se upravuje tučnost a vytváří se koncentrát mléčného proteinu kaseinu, separuje se též mléčný tuk. Dále se separují nečistoty při výrobě cukru [31], zušlechťují se různé cukrové sirupy třeba kukuřičný sirup, který se hojně využívá ke slazení průmyslově vyráběných potravin [15]. Dále se zahušťují jedlé oleje, které se získávají z různých emulzí [4].

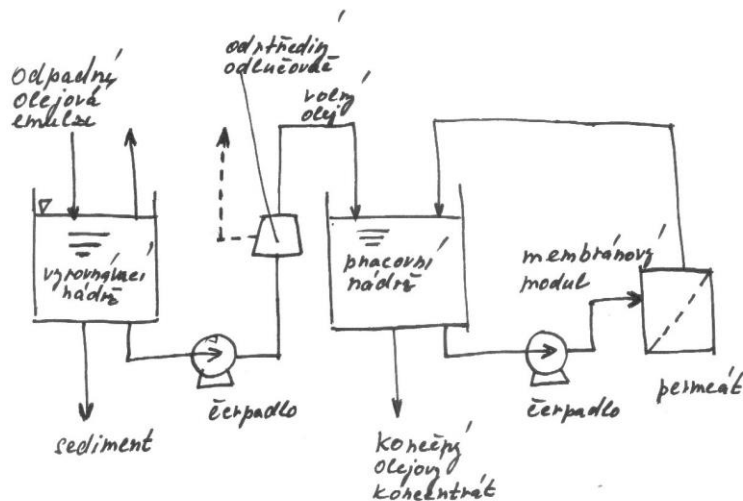
3.2.3 Výrobní průmysl

Slouží k čištění kyseliny sírové, kterou se promývají mikročipy v elektrotechnickém průmyslu. K výrobě takto odolných membrán se používá třeba polytetrafluorethylen. Vyčištěním tak lze zredukovat míru poškození integrovaných obvodů až o polovinu, poněvadž poškození způsobují různé látky, které znečišťují oplachovou kapalinu, a ty lze

pomocí MF odseparovat. Dál se používá MF k regeneraci odmašťovacích lázní. Odmašťovací lázně ztrácejí během procesu svou schopnost odmašťovat, jejich likvidace je složitá a finančně nákladná a je prováděna buď v čističce odpadních vod nebo v deemulgační stanici. Pokud je lázeň či odpadní voda znečištěná ropnými produkty, je možné provést čištění pomocí MF, membránová jednotka se umístí do procesu a není potřeba stavět celou novou část pro čištění takto znečištěné vody. K této aplikaci jsou vhodné keramické membrány, jelikož vykazují dlouhou životnost, jsou chemicky odolné a snadno se čistí. Aby membránová separace dosahovala požadovaných hodnot selektivity a účinnosti separace, je nezbytné oleje a mastnoty stabilizovat do kapek větších než 0,1 μm , čehož se dosáhne organickými flokulanty. Nejdříve se v pracovní nádrži nebo v odlučovači odstraní plovoucí oleje a sedimentující látky, dále emulgované oleje se zachytávají na MF membráně, když se odmašťovací lázeň přes ní čerpá tlakem od 0,1 do 0,4 MPa, vzniklý permeát se pak vrací do lázně a část permeátu se používá ke zpětnému periodickému proplachu keramických membrán, retentát odchází do zásobní nádrže, kde se smíchá s neznečištěnou odmašťovací lázní a celý postup se tak cyklicky opakuje. Permeát vracející se zpět do lázně lze ještě dočistit, pokud to technologie vyžaduje, použitím RO nebo adsorpcí do aktivního uhlí. Úpravou odmašťovací lázně se sníží vynášení ropných produktů do oplachové vody řádově na jednotky mg/l, takové oplachové vody je možné čistit společně s alkalicko-kyselými vodami, aniž by se musela postavit samostatná specializovaná část v čistírně [31].

3.2.4 Odpadní voda

MF se využívá při zpracování odpadních vod znečištěné olejem, rozptýlenými polymery, těžkými kovy nebo při odvodňování kalů. Co se týče čištění odpadních vod znečištěných oleji, tak se kromě MF k čištění takových vod používá i UF, jde o odpadní vodu, která je emulzí vody a oleje a která ještě obsahuje další látky, které olejovou emulzi znečišťují. Olejové emulze slouží jako lubrikační či chladicí prostředek při obrábění nebo jako antioxidační a antikoroziní prostředek. Na obr. 8 je znázorněn proces čištění olejových emulzí. Ve vyrovnávací nádrži se nejprve odstraňují sedimentující látky a volné plovoucí oleje, vyrovnávací nádrž může být k tomuto účelu vybavena zařízením na odstranění volných olejů nebo též rotačním kartáčovým sítem, tlakovým či vakuovým filtrem anebo může hned v procesu následovat odstředivý odlučovač. Odpadní olejová voda pak putuje do pracovní nádrže, odkud se čerpá přes membránový modul při tlaku od 0,1 do 0,4 MPa. Permeát odchází kontinuálně a retentát se kontinuálně vrací do pracovní nádrže, kde se mísí s odpadní olejovou vodou, aby se udržovala stálá hladina, proces probíhá do dosažení určité koncentrace, pak se proces zastaví a vsádka se zkoncentruje, zkoncentrovaný olej se odčerpá a lze jej buď spálit nebo regenerovat pro další použití. Opět je potřeba v tomto procesu stabilizovat oleje do kapek větších než velikost pórů membrány, oleje mají menší povrchové napětí než voda, takže vytváří olejový film na povrchu membrány a následně jí prochází, a naopak voda se dostává do retentátu, bez použití flokulantů by nebylo možné pomocí MF olejové emulze efektivně čistit [31].



obr. 8 - Schéma čištění olejových emulzí [31]

Membrány se oleji zanáší snadněji než při jiných aplikacích, takže se čištění provádí po každém skončeném cyklu. Běžné čištění se provádí tenzidy, horkou vodou, nebo čisticím roztokem, kterým je mýdlová horká voda s upraveným pH na hodnotu 11,5. Pokud se čistí membrány znečištěné kovy, tak se proplachují roztoky kyselin [31].

Dalšími odpadními vodami, které je možno takto čisti, jsou odpadní vody obsahující vodné disperze polymerů, nejvýznamnějšími aplikacemi jsou: zahušťování disperzí PVC mezi polymerací a čištěním, zde je možné koncentraci sušiny zdvojnásobit, čištění zředěných disperzí od oligomerů, katalytických zbytků a solí, a koncentrování zředěných disperzí při jejich výrobě nebo při jejich používání. Konkrétními polymerními disperzemi, které se pomocí MF zpracovávají, jsou: polyvinylacetát a butadien-styrenový kopolymer. Je možné obsah sušiny zvýšit z 0,5 % na 25 %. Čištění se provádí proplachem vodou, pokud se vytvoří na membráně film nečistoty, tak se musí použít nějaké organické rozpouštědlo, neboť takový film se jinak odstraňuje složitě [31].

Čištění průmyslových odpadních vod od kovů probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku se přidá zásaditý roztok uhličitanu vápenatého nebo sodného, který slouží k vysrážení vloček hydroxidů kovů. Vzniklá suspenze se v druhém kroku žene přes MF jednotku, ve které se používají trubkové membrány s keramikou s polymerní aktivní vrstvou [31].

Pomocí MF se odvodňují kaly, které vznikají při zpracovávání komunálních splašků a při chemickém čištění povrchových a odpadních vod. K tomuto účelu se používají volné svazkové kapilární membránové moduly, které se do kalů ponoří a režimem outside-in se přes ně vakuově nasává voda, moduly po zanešení se mohou snadno sundat a vyčistit. Dalším způsobem je použití pružných polyesterových trubkových modulů, koncentraci pevných látek lze snížit až na 1 % původního množství, jako v předchozím případě proces běží ve dvou fázích, v první se filtruje a ve druhé se čistí membrány od filtračního koláče [31].

3.2.5 Pitná voda

Ne nahraditelnou úlohu hraje MF při úpravě pitné vody, eliminuje tzv. prekurzory při úpravě pitné vody. Prekurzory jsou takové látky, které oxidací chlorem a ozonem, který vzniká při chlorování vody, jsou produktem štěpení organických látek a které nesou značná zdravotní rizika, jsou karcinogenní a rakovinotvorné. Pokud MF porovnáme s pískovou

filtrací, tak MF nabízí stálou kvalitu permeátu, separuje koloidní i suspendované látky, účinnost stanovuje velikost pórů membrány, spotřebovává méně vody na proplachování, technologie zabírá méně místa. MF je schopná separovat pesticidy, antibiotika, léky aj., což stávající filtrace dokáže, ale jen pokud se do procesu přidá nějaká chemická látka, aktivní uhlí nebo se zařadí třeba ozonizace, kdežto MF nepotřebuje zařazení dalších takových prvků do procesu. Jelikož se zpřísnují normy na obsah pesticidů apod., budou se takové membránové separační procesy více uplatňovat v procesech úpravy vody [4].

3.2.6 Ostatní aplikace

Ve farmaceutickém průmyslu se homogenizuje struktura produktů separací vzniklých jemných krystalů [4]. Zajímavou aplikací je separace buněk, bakterií, řas a dalších živých organismů, když je potřeba sklídit vypěstované nebo rozmnožené produkty [15]. Důležitou roli hraje jako předřazený proces technologiím, které následují a mají vyšší selektivitu, jde o RO, UF například při výrobě ultra čisté vody. V předúpravě vody nahrazuje klasickou pískovou filtraci, která se také často využívá při předúpravě vody [4, 7, 15]. Klasická filtrace vody nedokáže reagovat na změny ve složení vody, která může obsahovat pesticidy anebo farmaceutika, pokud se s jejich přítomností při návrhu nepočítalo, tak je běžnou filtrací nejsme schopni odstranit. Pokud bychom chtěli podobné látky odstranit, bylo by nutné použít i nějaké chemikálie, při použití MF většinou chemikálie k čištění vody nepoužíváme, pokud je potřeba, tak se používají prostředky k úpravě pH [27]. Je zařazena i v jiných membránových zařízeních jako je membránový bioreaktor [4]. MF se používá k filtraci vzduchu ve stavebnictví a v technice prostředí jako náhrada hloubkových prachových filtrů. V kombinaci s oxidací a s pískovou filtrací je možné separovat mangan z vody [37].

Kromě zmíněných průmyslových aplikací ještě zmiňme, že MF se využívá i v laboratořích, ve zdravotnictví při bioseparaci a v umělých orgánech. Též se vyrábí malé jednotky v kombinaci např. s RO, které se používají k čištění vody i v domácnostech, rodinných domech nebo v bytových domech [31].

3.3 Ultrafiltrace (UF)

3.3.1 Přehled

První studie UF membrán probíhalo již v roce 1907, ale běžnému použití v průmyslu dochází až v šedesátých letech 20. století díky firmám Millipore a Amicon, které v první fázi vyráběly membrány z acetátu celulózy, pak z polysulfonů anebo z polyvinylfluoridů. Společnosti Amicon se podařilo vytvořit i membrány ve formě dutých vláken taktéž v šedesátých letech. Moduly spirálově vinuté a trubkové přichází na trh v na konci téže dekády, respektive na začátku let osmdesátých, díky firmě Abcor. Na konci let devadesátých se na trh podařilo uvést i membrány keramické [4].

Ultrafiltrace tvoří předěl mezi MF a NF. Membrány mají velikost pórů od 1 nm do 100 nm, jsou asymetrické, porézní a jsou okolo 150 μm silné s aktivní vrstvou silnou méně než 1 μm . Používané materiály na membrány pro ultrafiltraci jsou většinou polymerní: polysulfon, polyethersulfon, polyvinylidenfluorid, polyakrylonitril, acetát celulózy, polyamidy a polyimidy. Anorganické membrány se vyrábí z oxidu hlinitého (korund) anebo z oxidu zirkoničitého (zirkonium). Většina UF membrán se vyrábí inverzí fází polymerů [4].

Hnací silou je tlakový rozdíl, který je možné docílit přetlakem i podtlakem a který dosahuje hodnot od 0,1 MPa do 1 MPa. Společně s předešlou mikrofiltrací se řadí k nízkotlakým tlakovým membránovým separačním procesům [4]. Metoda je schopná zkoncentrovat a čistit středněmolekulární a vysokomolekulární látky jako jsou proteiny, karbohydráty a enzymy [31]. Hodnota molekulární hmotnosti látek, které zachytáváme pomocí UF, se pohybuje v rozmezí mezi 103 Da a 105 Da, a velikost zachytávaných částic je od jednotek do sta μm [33]. Hodnota MWCO se zhruba pohybuje od 3000 do 500.000 Da [32].

Používají se nejčastěji moduly deskové a s dutými vlákny, méně se používají moduly trubkové a spirálně vinuté [22]. Výhodou dutých vláken je, že se dají provozovat v režimu inside-out i outside-in. UF může pracovat v režimu dead end i cross-flow stejně jako mikrofiltrace. Čištění je ve všech membránových procesech velmi důležité. U ultrafiltrace je čištění realizováno několika způsoby. Nejpoužívanější je proplach filtrátem v opačném směru, než proudí filtrovaná surovina. Další možností je čištění chemické a profouknutí vzduchem [27].

3.3.2 Využití

3.3.2.1 Potravinářský průmysl

Hlavními důvody a pozitivy použití UF v potravinářském průmyslu jsou: během procesu se většinou nezvyšuje teplota zpracovávané suroviny, tudíž nedochází k její degradaci sensorické ani ke znehodnocení významných nutričních látek, UF nabízí velkou selektivitu, jednoduchá smontovatelnost a kompaktní řešení v podobě modulů, na rozdíl od tepelných procesů je spotřeba energie nižší. Oproti tomu negativy metody jsou: zanášení neboli tzv. fouling, který lze snížit pravidelným čištěním membrán, které se v potravinářství provádí každý den, zanášení lze také snížit výběrem vhodných membrán, což je velmi důležité ve všech membránových aplikacích, a nakonec zvolením vhodných provozních parametrů, vhodného režimu toku a popřípadě uspořádání celého procesu [31].

Uplatňuje se při separaci složek během zpracování mléka, zahušťování mléka, při výrobě sýrů, separace proteinů ze syrovátky, získávání škrobu z brambor, opět při sterilizaci ovocných a zeleninových šťáv a jejich čiření a čištění a také při čištění alkoholických nápojů, dále se používá ke zpracování olejových emulzí, a to jedlých olejů v potravinářském průmyslu, tak i olejů nejedlých, které se používají v emulzích v průmyslu výrobním [4]. Z ovocných šťáv je možné oddělit pektin a částečně glukózu navázanou na pektin ve formě gelu [37]. Zachytávají se bílkoviny v procesech, ve kterých se zpracovává maso a ve kterých se vyrábí masné produkty, také slouží k zahušťování živočišné i rostlinné želatiny. Co se zmíněného filtrování jedlých olejů týče, tak konkrétně se UF filtruje olej olivový, a kromě oleje se též UF čistí ocet od koloidních částic. V masném odvětví se z odpadní vody vzniklé při zpracování masa a ryb separují bílkoviny, oleje, tuky, soli aj. Použitím UF lze nahradit odparku při výrobě želatiny. Porovnání nákladů na výrobu 1 kg želatiny viz Tabulka 7., tak zařízení s UF je méně ekonomicky náročné na provoz než odparka, zároveň takto získaná želatina má lepší technologické vlastnosti. Kolagen a další látky se nejen koncentrují, ale i čistí od anorganických solí, želatina se zahušťuje až na čtvrtinový obsah tuhé fáze v koncentrátu. Kromě živočišné želatiny se zahušťuje a čistí i rostlinná alternativa z řas agar, který se UF zbaví poloviny obsažené vody [31].

Nejvýznamnějším použitím UF v masném odvětví je ale koncentrování bílkovin, které jsou obsaženy v krvi poražených zvířat. Kromě krve se filtrují různé vývary či nálevy, nejen živočišné, ale i zeleninové, koncentrováním lze získat i extrakty [31].

Tabulka 7 - Srovnání nákladů na výrobu želatiny [31]

Spotřeba	Odparka	Zařízení na ultrafiltraci
Pára (kg)	570	0
Voda (m ³)	8,5	0,5
Elektrická energie (kW)	9,13	10
Finanční náklady (Kč/kg)	53,3	4,4

Během fermentace vznikají různé produkty, které jsou dále využitelné, a s pomocí UF se zachytávají, jde např. o enzymy, co se týče čištění produktů fermentace, tak se jedná o již zmíněný ocet, který je zbaven zákalu, plísní, bakterií a koloidních částic a který má lepší sensorické vlastnosti a je čistší než ocet filtrovaný klasickou metodou. UF lze využít jako enzymový reaktor, ve kterém se produkt nepřetržitě odvádí, a tím se posouvá rovnováha chemické reakce, čímž se reakce zefektivňuje [31].

Při výrobě škrobů vzniká odpadní voda, která obsahuje velké množství látek. Na 3 kg škrobu připadá 1 kg těchto látek, jedná se o proteiny, aminokyseliny, sacharidy, organické kyseliny a anorganické soli. Tyto látky způsobují znečištění vody, 1 kg těchto látek odpovídá znečištění vyprodukované 85 obyvateli [31].

UF se využívá k čištění vaječných bílků od solí, glukózy a nízkomolekulárních látek, k zahušťování bílků, karagenů, které se čistí od solí, sacharidů a pigmentů, k zahušťování pektinů, které se čistí od solí, sacharidů a nízkomolekulárních látek [31].

3.3.2.1.1 Mlékárenství

Zpracování, čištění, dělení jednotlivých složek a koncentrace mléka a syrovátky s použitím UF je významná a rozšířená. Dříve v syrovátce obsažené bílkoviny a tuky byly nevyužitelným vedlejším produktem, díky membránové separaci jsme schopni zbytkové látky odseparovat. Při zpracování syrovátky se membránová separace v dnešní době upřednostňuje před ostatními metodami kvůli nízké energetické náročnosti, tato aplikace je druhou nejrozšířenější membránovou aplikací vůbec. Permeát vzniklý z UF syrovátky dále lze zkoncentrovat NF nebo RO a je možné jej dále využít. Mléko je upraveno bez fázových změn a tepelného ovlivnění a lze jej rovnou použít k dalšímu zpracování na výrobu mléčných produktů jako je nízkotučných i smetanových sýrů či jogurtů. Pokud srovnáme mléko upravené UF s klasickými metodami, tak obsahuje více látek, ze kterých se vyrábí sýr, je zapotřebí menšího množství syřidel na vytvoření hrudkovité sraženiny, ze které se následně sýr vyrábí, a spotřebuje se méně dalších kultur, jelikož díky tepelně šetrnému zpracování, je mléko schopnější enzymatické koagulace, syrovátka obsahuje mnohem méně nutričně významných látek, které se z ní vrátí zpět do základu k výrobě sýru, tím se zvýší nutriční hodnoty produkovaného sýru a náklady na zpracování odpadní vody jsou také nižší. Přítomnost syrovátky ve zrajícím sýru prodlužuje a komplikuje jeho zrání. Vícetupňová UF v kombinaci s RO nebo NF se jeví jako lepší technologie z hlediska zanášení a vyšší účinnosti separace k čištění odpadní vody z mlékárenství než použití samotné NF, která se doposud běžně k čištění odpadní vody z mlékárenství používala [31].

Syrovátky vzniká při výrobě sýrů velké množství, na 1 kg přírodního sýru připadá přibližně 10 kg sladké syrovátky, a na 1 kg tvarohu připadá přibližně 7 kg kyselé syrovátky, syrovátka významně znečišťuje odpadní vodu, znečištění 25 l syrovátky je srovnatelné se znečištěním od 40 obyvatelů [38].

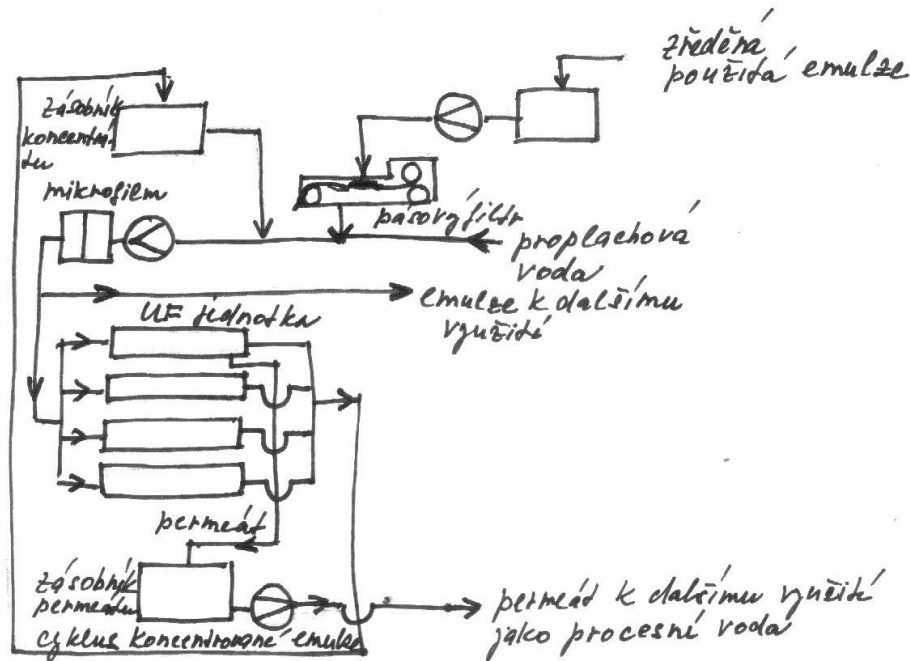
Fouling při zpracovávání mléka vzniká kvůli ucpávání pórů, osvědčilo se proplachování membrán demineralizovanou vodou [31].

3.3.3 Odpadní voda

Můžeme UF najít v procesech čištění městských i průmyslových odpadních vod, oplachových vod a odpadních vod z textilního, sklářského a papírenského průmyslu. V automobilovém průmyslu se využívá k recyklaci elektroforézních barev lakovacích lázní, v této aplikaci se používají moduly spirálně vinuté a trubkové, membrána zachytává lak a zároveň čistí oplachovou vodu, která se pak čerpadlem dopraví do postřikovacího rámu a opláchnou se s ní nalakované díly od přebytečného laku a nečistot, potom voda znovu putuje přes UF membránu, celý proces se opakuje cyklicky. Čistým ultrafiltračním permeátem se provádí finální oplach. Jsme schopni dosáhnout téměř úplné recyklace laku. Z odpadní vody vzniklé při výrobě latexových barviv se zkoncentrováním získávají latexy [31].

3.3.3.1 Olejové odpadní vody

UF lze považovat za jednu z nejefektivnějších metod k čištění odpadních vod, které obsahují organické látky, jedná se o olejové emulze, odmašťovací lázně a mastné výluhy. UF dosahuje vysoké účinnosti, není příliš nákladná na provoz a technologie zabírá málo místa. Olejové odpadní vody vznikají používáním olejových emulzí ve strojírenství jako mazadlo při válcování, chladicí a řezná emulze při obrábění a během povrchových úprav, v textilním průmyslu kvůli mazání textilních vláken a v průmyslu sklářském díky mazání skleněných vláken. (obr. 9) Odpadní vody je nutné čistit od olejů, které se složitě biologicky odbourávají a které znečišťují životní prostředí, a od toxických složek. Olej obsažený v odpadní vodě může být ve třech formách: volné oleje, disperzní oleje a oleje emulgované. Volný olej se v případě úpravy pomocí UF odseparuje hned na počátku procesu, než dojde k membránové separaci, lze toho docílit odstředivě či gravitačně. Před UF se též odstraňují pomocí filtru pevné částice větší než 0,5 mm, předčištěná olejová emulze pak putuje UF jednotkou, vzniklý retentát obsahuje až 50 % i více olejů a zbytek tvoří voda, koncentrát lze spalovat, dále zpracovat nebo regenerovat. Podle složení odpadní vody lze z 1 m³ odpadní vody získat až 950 l čisté vody. Pokud je proces optimalizován, tak je možné odseparovat až 90 % organických látek, v některých případech se dosahuje až 98 %. Pro chemickou a tepelnou odolnost se využívá keramických membrán [31].



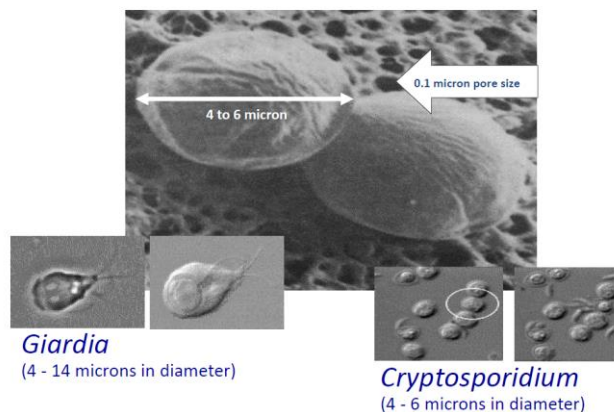
obr. 9 - Schéma UF jednotky pro likvidaci olejových emulzí [31]

3.3.3.2 Papírenský a textilní průmysl

Jde o odvětví, ve kterých je velká spotřeba vody, na 1 t papíru se spotřebuje 10 m³ vody a více. Používají se membrány polymerní, rotační deskové moduly a trubkové moduly. UF se v papírenském průmyslu většinou používá v kombinaci s biologickou nebo fyzikální předúpravou, s jinou membránovou separační technikou např. NF nebo méně často samostatně, v průmyslu textilním se UF využívá jako předúpravy před RO nebo NF. Čistí se a znovu používá odpadní voda, recirkuluje se procesní voda a také se získávají cenné látky z odpadní vody v průmyslu papírenském. Odpadní voda v textilním průmyslu vzniká z odšlichtování a barvení, z odpadní vody je možné získat zpět šlichtovací činidla a barvy a v ideálním případě je možné tyto látky opět použít. Co se týče látek, které odpadní vodu znečišťují, tak se jedná o látky biologicky komplikovaně odbouratelné a některé látky jsou i toxické, proto se využívá membránových separačních procesů. Je nutné takovou odpadní vodu čistit a odseparované nežádoucí látky buď recyklovat nebo likvidovat. K separaci organických barviv z odpadních vod z papírenského průmyslu se využívá keramických a polymerních membrán [31].

3.3.4 Pitná voda

Podobně jako MF se používá k úpravě pitné vody a může být použita jako předúprava vstupní suroviny před RO nebo NF. UF a MF jsou schopné zachytit i viry a bakterie, které jsou do určité míry odolné vůči chlóru, který se používá k ošetření vody, mezi takové organismy patří *Giardia* a *Cryptosporidium*, tyto mikroorganismy jsou zachyceny na obr. 10. [27]. Na rozdíl od MF odstraňuje viry úplně. Metoda je schopná odstraňovat mnohem lépe rozptýlené a koloidní částice, než to dokáže konvenční metody. V porovnání s RO je UF méně ekonomicky náročná na provoz i na zařízení [31].



obr. 10 – Zachycení patogenů membránou pod mikroskopem [10]

Při úpravě pitné vody nejprve voda projde předúpravou, která se skládá z: předfiltrování, koagulační jednotky, absorbent či jiný prostředek k zachycení hrubších nečistot, organických látek nebo látek škodlivých. Voda bývá také ozonizována. Následuje membránová separace, a nakonec finální úprava pitné vody. Je možné takto upravovat vodu povrchovou, studniční atd. Čištění je vyžadováno pravidelně, čehož lze dosáhnout i zpětným proplachem během provozu nebo automatickým systémem čištění a dávkování čistících látek. Kladen je legislativou velký důraz na kvalitu a složení pitné vody, tudíž je do procesu výroby pitné vody zařazena nějaká forma testu integrity [31]. Výhodu oproti běžné filtraci je, že k dosažení požadované kvality pitné vody není potřeba použít fyzikálně-chemické předčištění. Díky tomu, že póry mají jednotnou velikost, je možné dosáhnout téměř úplného odstranění znečišťujících látek [27].

3.3.4.1 Ostatní aplikace

Ve farmaceutickém průmyslu se s její pomocí čistí proteiny. Je součástí hemodialýzy, která se využívá v medicíně [4]. Pomocí UF s flokulací je možné získat rtuť, po flokulaci lze též odstranit UF nebo MF rozpuštěný arsen. V koželužství se čistí a recykluje odpadní voda obsahující soli a také k odstraňování tuků a olejů z odmašťovacích lázní [37].

3.4 Nanofiltrace (NF)

3.4.1 Přehled

Historický vývoj NF membrán jde ruku v ruce s vývojem membrán pro RO, jelikož spolu tyto metody souvisí právě principem separace, a tudíž i v použitých membránách. Podstatné se událo na přelomu padesátých a šedesátých let, když nejdříve byla publikována odporná práce pánů Reida a Bretona, která ukázala, že je možné membránou vyrobenou z acetátu celulózy odseparovat sůl z vodného roztoku. Caotteovi a Petersenovi se jako prvním podařilo navrhnout efektivní kompozitní membránu pro RO, která se průmyslově vyráběla. Nejdříve v provedení dutých vláken, v sedmdesátých letech pak kompozitní s tenkým skinem a modul s dutými vlákny ale již z triacetátu celulózy [4].

NF se nachází na rozhraní mezi RO a UF, někdy se označuje jako nízkotlaká RO. Od RO se liší tím, že se provozuje při nižším tlaku a zároveň s vyšší intenzitou toku permeátu a na rozdíl od RO je NF schopná selektivně separovat polyvalentní ionty [31]. Nanofiltrace se hlavně používá k separaci většiny organických nízkomolekulárních látek a vícevalentních solí od rozpouštědla a od solí jednovalentních v rozpouštědle. Zachytává polyvalentní ionty s retencí vyšší jak 90 % a částečně propouští monovalentní ionty, větší

monovalentní ionty kovů zachytává s retencí většinou menší než 90 % [4]. Používá se k zachytávání látek, které mají relativní molekulární hmotnost od 100 do 10000 Da [39]. MWCO dosahuje hodnoty od 150 do 2.000 Da [32].

Membrány používané pro nanofiltraci se nachází na rozhraní mikroporézních a neporézních membrán. Membrány jsou kompozitní silné od 50 do 150 μm , aktivní vrstva tvořená polyamidy dosahuje tloušťky maximálně 1 μm , velikost pórů aktivní vrstvy nepřekročí hodnotu kolem 2 nm. Zvláštností je, že membrány jsou v převážné většině vyrobené z polymerních materiálů, které obsahují nějakou funkční slupiny se záporným nábojem, což pomáhá při separaci iontů. Zde již mechanismem transportu hmoty není princip síťový, ale rozpustnostně-difuzní, proto se namísto velikosti uvádí molekulární hmotnost látek, které membrána zachytí. Selektivita NF membrány, souvisí s rychlostí rozpouštění látek v polymeru a s rychlostí difuze látek materiálem membrány. Hnací tlak dosahuje hodnot od 1 do 4 MPa [4]. Převážně se používají spirálně vinuté moduly, ve vzácných případech deskové moduly nebo modul s dutými vlákny [23].

3.4.2 Využití

3.4.2.1 Úprava vody

V porovnání s RO, ač je princip separace stejný, dosahuje NF nižší separační schopnosti, nižší účinnosti, která se pohybuje v rozmezí od 80 do 85 %. Schopnost separovat vícemocné ionty lépe než jednomocné se využívá ke změkčování vody, v této aplikaci jsou oproti běžnému změkčování nižší provozní náklady, protože není potřeba změkčovač regenerovat. Pokud NF vyhoví požadavkům, lze ji použít k odsolování vody místo RO, jelikož pracuje při nižším tlaku než RO, tak je spotřeba energie nižší než u RO, navíc celá technologie je pak méně náročná na prostor [31].

NF membrány díky přítomnosti skupin s elektrickým nábojem jsou schopné částečné a selektivní demineralizace solných roztoků, čehož RO schopná není, což z NF činí vhodnou metodu pro výrobu pitné vody, navíc není třeba do procesu díky schopnosti NF částečné a selektivní demineralizace začlenit proces remineralizace. Zmíněných vlastností je využíváno při přímé nanofiltraci mořské vody, kde permeátem je pitná voda a koncentrát je solný roztok, který může být využit v lázních ke koupelím. Někdy se před NF ještě přidává filtr s aktivním uhlím, nějaká klasická filtrace anebo membránová separace např. MF [31].

Kromě odsolování mořské vody je možné odsolovat i vody poloslané neboli brakické, které obsahují více soli než voda sladká a méně než voda mořská, tedy od 0,5 g do 30 g solí na litr. Voda je nejprve předčištěná MF jednotkou, tím se z ní odstraní rozptýlené pevné nečistoty, následnou NF, kterou se odstraní organický i anorganické látky, zachytí až 95 % z celkového množství těchto nežádoucích látek. Selektivní demineralizace aniontů fluoru obsažených ve vodě je další aplikací NF, vyšší koncentrace aniontů fluoru ve vodě než 2 mg/l přináší zdravotní rizika, proto se musí z vody odstranit, používají se k tomu membrány kompozitní tenkovrstvé z polysulfonu se skinem z polyamidu v modulu spirálně vinutém. Selektivní demineralizace aniontů fluoru je možná díky schopnosti membrány snáze zachytávat menší ionty, jako v tomto případě anionty fluoru než větší ionty, při nižším tlaku kolem 0,6 MPa je dominantní selektivita chemická a selektivita fyzikální má menší vliv, selektivní zachytávání iontů je pak ještě výraznější. Po ošetření vody NF je možné snížit koncentraci solí až desetkrát a koncentraci fluorových aniontů až dvacetkrát [31].

Někdy je potřeba snížit tvrdost vody, tak aby bylo vyhověno požadavkům, ke změkčení vody se využívá NF, která separuje bivalentní ionty hořčíku a vápníku, použitím plochého modulu je možné snížit tvrdost vody až šestkrát [31].

NF se vyrábí pitná voda z vody povrchové. Povrchová voda se nejdříve předfiltruje, následně projde NF, kde permeátem je pitná voda, retentát je následně zpracován UF, zde vzniklý koncentrát se využívá k zavlažování a permeát se přivádí zpět před NF, kde se smíchá s předfiltrovanou vodou z povrchových vod. Výťažnost se pohybuje kolem 85 %, oproti RO se pitná voda nemusí remineralizovat. Běžně se používají spirálně vinuté moduly, moduly s dutými vlákny a nově i speciální deskový modul, který se atypicky provozuje v režimu toku dead end [31].

3.4.2.2 Zpracování odpadních vod

Pomocí NF lze odstranit z průmyslových odpadních vod organická barviva, soli těžkých kovů, organické látky, povrchově aktivní látky, nízkomolekulární složky aj. V těchto aplikacích se také používá RO. NF je součástí procesů biologického čištění odpadních vod, kde odstraňuje látky, které jsou toxické pro mikroorganismy, které vodu čistí, odstraňuje také látky, které je složité biologicky odbourat. Použitím NF se snižují provozní náklady na zahušťování vzniklého odpadu, který se ještě odpařuje, aby jej bylo možné likvidovat spalováním [31].

3.4.2.2.1 Barvicí lázně

NF zadržuje molekuly barviva a propouští rozpouštědlo a soli, tím je možné barvivo recyklovat, lze tak získat zpět až 99 % barviva a odstranit až 85 % soli, k tomuto účelu se používá trubkový modul. Kromě znovupoužití barviv je možné pomocí NF regenerovat odpadní vody z textilního průmyslu. Z velmi zředěných roztoků umí NF odstranit soli kovů použitím vhodných polymerů a úpravou pH. NF je součástí technologie, která čistí odpadní vodu od kyselin šťavelové, dusičné a sírové, jde třeba o odpadní vodu z výroby mědi. Odpadní voda z koželužen a z galvanizoven obsahují chrom, pomocí technologie s RO a NF lze odstranit cca. 60 % chromu, koncentrát chromu je možné použít k regeneraci lázně nebo k přípravě nové, nebo se odpadní voda čistí v čističce [31].

3.4.2.3 Odsolování barviv

V průmyslu se využívá k odsolování barviv a k purifikaci barvicích lázní, v tomto procesu membránou projdou soli společně s vodou, membrána však zachytí většinu dvoumocných iontů a molekul barviv. Kromě barviv jsou nanofiltrací membrány schopné zachytit herbicidy, pesticidy, fungicidy a sacharidy. K odsolování surovin, produktů a meziproductů se značně využívá v chemickém průmyslu. Dále se používá k odsolování a ke změkčování vody, k čištění vody od dusičnanů a od jiných nežádoucích látek při výrobě pitné vody s vyššími požadavky na kvalitu a při čištění odpadních vod vniklých při produkci v papírenském a textilním průmyslu a při čištění odpadních vod z pozinkoven. Tyto membrány se používají také k oddělení par a plynů a při pervaporaci [4]. Zařazuje se do procesů, ve kterých se zpracovávají olejové emulze nebo ve kterých se získává elektroforézní barva z oplachových vod nebo ve kterých je potřeba zahustit latexovou emulzi. UF se používá též jako operace předcházející RO, aby zbytečně nedocházelo k zanášení a aby byl celý proces efektivnější [7].

Barviva se odsolují, jelikož soli v barvivu snižují jeho rozpustnost. Při výrobě barviv vysolením z reakční směsi dochází ke komplikaci, některé typy barviv obsahují vedlejší produkty syntézy, ty se dostávají až do finálního produktu, čímž produkt ztrácí kvalitu, aby

se tomu zabránilo, tak se do procesu zařazuje mezikrok v podobě izolace vysolením vedlejších produktů syntézy, tím se sice barvivo vyčistí od zmíněných látek, ale v meziprojektu je zvýšená koncentrace solí, které se pomocí právě NF odstraní. Barvivo vyrobené tímto způsobem vykazuje lepší užité vlastnosti, proces je šetrný k životnímu prostředí a je méně ekonomicky náročný než proces bez mezikroku v podobě izolace vysolením. Pokud se odsoluje více typů barviv, je nutné celou aparaturu vyčistit, pokud se odsoluje nový typ barviva, tak se nejdříve musí odsolování tohoto barviva otestovat, jelikož zařízení nejsou otestovaná na všechny možné typy barviv, není jednoduché získat dodavatelskou záruku, jelikož výrobce přesně neví, jak se bude daná membrána chovat při zpracovávání nového barviva. Převážně probíhá odsolování v režimu toku cross-flow a NF často využívá diafiltraci [31].

3.4.2.4 Potravinářský průmysl

V potravinářském průmyslu se uplatňuje málo, většinou se používá k úpravě vody, konkrétně k odsolování [4]. Kromě vody se odsoluje i syrovátka, díky čemuž se následně syrovátka nebo výrobky z ní uplatní jako krmivo nebo jako potravina. Soli je nutné odstranit ze syrovátky, poněvadž zhoršují chuť a komplikuje sušení. Další aplikací, která přímo do potravinářského průmyslu nespadá, ale souvisí s ním, je čištění oligosacharidů, kterými se selektivně živí bakterie, které lidem pomáhají trávit potravu a jsou součástí střevní mikroflóry nebo se používají k výrobě fermentovaných výrobků v případě *Lactobacilli* [31].

3.4.2.5 Ostatní aplikace

NF nebo RO lze separovat organické molekuly biocidů menší velikosti, těmito metodami jsme schopni odstranit i rozpuštěný arsen, kombinací RO s NF je možné separovat fluoridy. NF je také alternativou k ionexovým technologiím [37]. V medicíně se aplikuje při hemodialýze [31].

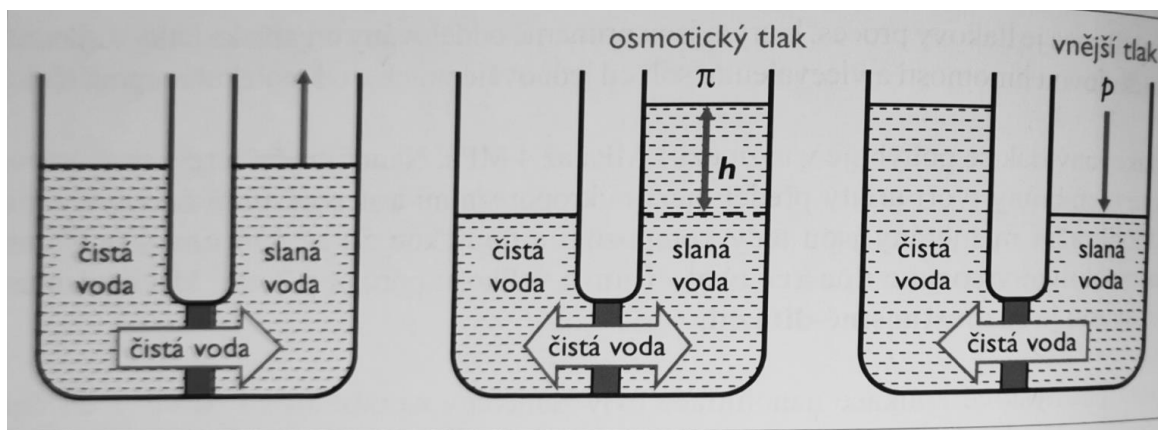
3.5 Reverzní osmóza (RO)

3.5.1 Přehled

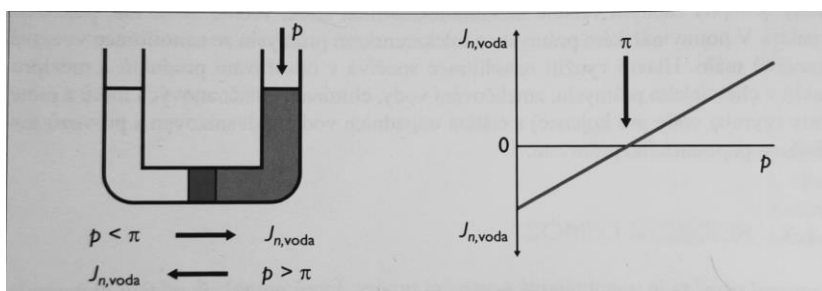
Využívá se hlavně k separaci nízkomolekulárních látek a jednomocných iontů především z vodných roztoků. Společně s UF se jedná o nejvýznamnější metody, co se týče odsolování mořské a brakické vody [4]. RO je v dnešní době nejrozšířenější metodou s membránových tlakových procesů [21]. Moduly spirálově vinuté je v této metodě nejvíce používány, kvůli vysoké produktivitě, výjimečně se používají dutá vlákna [15]. Membrány se používají jak asymetrické, tak i kompozitní, pasivní nosná část je silná kolem 150 μm a aktivní vrstva neboli skin dosahuje tloušťky maximálně kolem 1 μm [4], velikost pórů je maximálně 2 nm. Membrány se zhotovují z esterů celulózy konkrétně z diacetátu nebo triacetátu, zmíněné materiály se vyznačují vysokou propustností pro vodu a zároveň vysokou selektivitou vůči solím, nevýhodou však je jejich nízká chemická, teplotní a bakteriální odolnost. Dalšími materiály jsou aromatické polyamidy, které mají opět vysokou selektivitu vůči solím, ale oproti esterům z celulosy vykazují nižší propustnost [7].

Při osmóze rozpouštědlo prochází k tomuto procesu určenou semipermeabilní membránou, která od sebe odděluje dva prostory, v každém z nich se nachází vodný roztok s odlišnou koncentrací. Na obrázku níže v levé části od membrány se nachází čisté rozpouštědlo v tomto případě jde o vodu a v pravé části pak vodný roztok, který obsahuje nějakou nízkomolekulární látku v tomto případě jde o chlorid sodný, jelikož právě odsolování je

v dnešní době veřejnosti nejznámější aplikací RO. Jelikož vše v přírodě se snaží dosáhnout rovnovážného stavu a v tomto stavu setrvávat, kdyby byla membrána propustná i pro sůl, tak by se koncentrace soli ustálila na stejné hodnotě na obou stranách membrány. Membrána pro RO se někdy nazývá osmotická membrána, která je semipermeabilní (polopropustná), zabraňuje soli, aby se přesunula do méně koncentrovaného roztoku a koncentraci vyrovnala, musí se tedy transportovat rozpouštědlo. Čistá voda je díky gradientu koncentrací nasávána z levého prostoru do pravého, ve kterém se hladina zvedá až do chvíle, než nastane rovnováha mezi osmotickým tlakem rozpouštědla a hydrostatickým tlakem sloupce kapaliny v pravé části viz obr. 11 [4].



obr. 11 - Schéma osmózy a reverzní osmózy [4]



obr. 12 - Tok vody, intenzita toku v závislosti na aplikovaném tlaku [4]

První dva stavy na obr. 11 zachycují osmózu třetí stav úplně vpravo pak reverzní osmózu, abychom tohoto děje dosáhly musíme vyvinout vnější tlak p na roztok vyšší, než je tlak osmotický π , pak jsme schopni membránou přenést rozpouštědlo a zachytit na membráně nízkomolekulární látky. Na obr. 12 je pak znázorněna osmóza pro hnací tlak menší než osmotický a reverzní osmóza pro hnací tlak vyšší než tlak osmotický [4].

Osmotický tlak je dán vztahem:

$$\pi = h\rho g \quad (2)$$

kde h je rozdíl výšek hladin, g je gravitační zrychlení a ρ je hustota roztoku. Abychom ukázali, jak vysoký hnací tlak je potřeba k odsolení mořské vody pomocí RO využijeme Van't Hoffovy rovnice:

$$\pi = i RTc \quad (3)$$

Kde i je počet iontů, na které látka rozpuštěná v roztoku disociuje, c je molární koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, R je molární plynová konstanta a T je teplota termodynamická. V našem případě se jedná roztok vody a chloridu sodného, pro který se $i = 2$,

$R = 8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{J} \cdot \text{k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ a teplotu zvolíme $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pak $T = 293,15 \text{ K}$, průměrná hmotnostní koncentrace solí v moři je $\rho(\text{NaCl}) 35 \text{ g/l} = 35 \text{ kg/m}^3$, molární hmotnost chloridu sodného $M(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ kg/kmol}$, molární koncentrace $c = \rho/M$, budeme tedy přibližně uvažovat $c = 0,6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$. Osmotický tlak pak vychází cca. $2,7 \text{ MPa}$. Z toho vyplývá, že hnací tlak se u této metody pohybuje mezi 2 MPa a 10 MPa . Princip přenou hmoty je rozpustnostně-difuzní [4].

RO nabízí tyto výhody: kontinuální provoz, čištění zabere desítky hodin za rok, stálou kvalitu produktu, ekologicky přívětivá metoda, snadná automatizace procesů, z čehož plynou nízké nároky na obsluhu a údržbu, kompaktnost a nízká prostorová náročnost a při vhodném využití předúpravy vstupní suroviny pomocí filtrace, membránové filtrace, koagulace nebo sorpce, tak i nižší provozní náklady, ty jsou v porovnání s termickými separačními procesy výrazně menší, navíc nedochází při RO k tepelnému ovlivnění látek, které jsou citlivé na vyšší teploty [31].

3.5.2 Využití

Využití nachází RO všude tam, kde je potřeba odsolovat vodu a také vyrábět čistou vodu, ať k samotné výrobě, nebo vyčištění vody odpadní. Odsoluje se voda při výrobě pitné vody i voda procesní. Kromě vody se čistí i jiná rozpouštědla a mimo čištění slouží také k zahušťování látek v rozpouštědle obsažených [4].

3.5.2.1 Úprava pitné vody, odsolování

Odsolování je celosvětově nejrozšířenějším využitím RO. RO membrána zachytává mikroorganismy, koloidní částice, ionty solí a molekuly organických látek, čehož je využito při úpravě pitné vody a odsolování. Pitné vody ve světě ubývá a přibývá díky suchu míst, kde je problém zajistit zdroj pitné vody, jednou z možností, jak situaci zlepšit, je odsolování slané vody pomocí RO. Aby voda byla pitná, může obsahovat maximálně $0,5 \text{ g/l}$ solí, mořská voda obsahuje kolem 35 g/l solí, brakické vody pak méně než mořská voda, ale více než voda pitná. V případě mořské vody je nutné snížit koncentraci soli 70krát. Spotřebu energie, která díky vysokému osmotickému tlaku, který se musí překonat, lze snížit využitím tlaku odpadní vody k rekuperaci energie, což se realizuje tlakovými převodníky, spotřebu el. energie lze snížit pod 3 kWh/m^3 produkované vody [31]. Energetická náročnost desalinizace v kWh/m^3 : mořská voda $2,6-8,5$; znovupoužití odpadní vody $1-2,5$; čištění odpadní vody $0,6-0,9$; pozemní voda kolem $0,5$ a voda z řek a jezer přibližně $0,4$. Z (Tabulka 8) vyplývá, že v porovnání s ostatními desalinizačními technologiemi je RO tou nejméně energeticky náročnou [40].

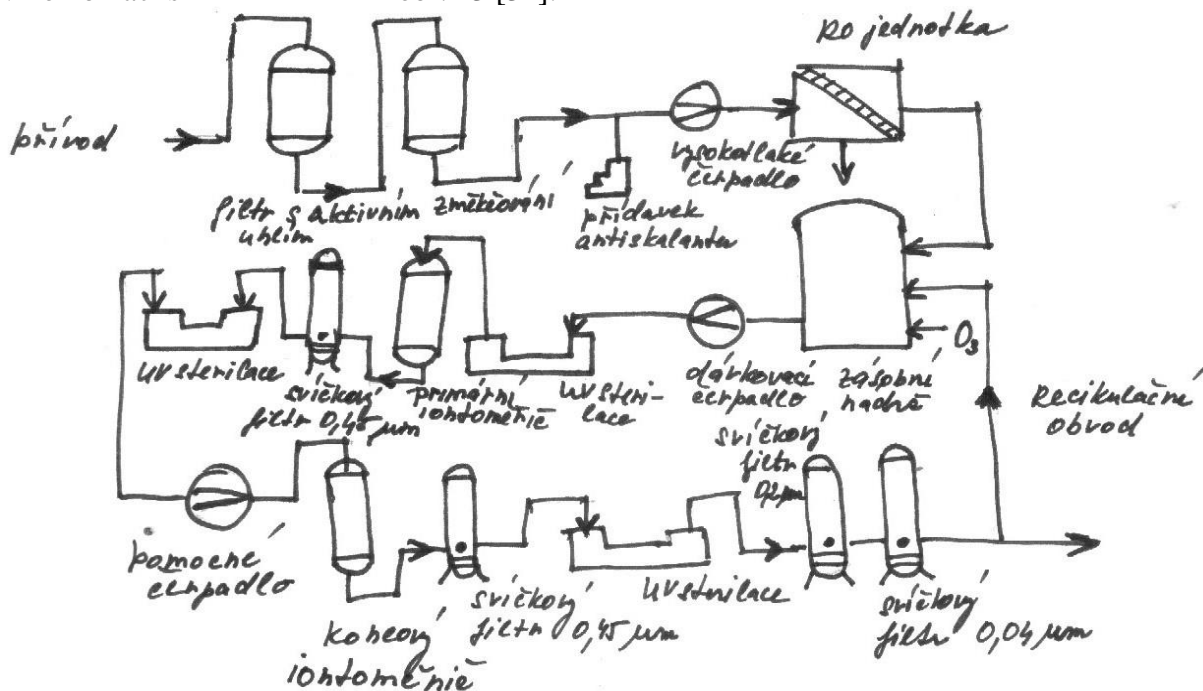
Tabulka 8 - Energetické nároky na odsolování [41]

Separací proces	Spotřeba energie [kcal/m ³]
Teoretické minimum	616
Reverzní osmóza při výtěžnosti 40%	4500
Vymrazování	8000
Elektrodialýza	27692
Vícetupňová destilace	53300

Odsolená voda se nakonec ještě desinfikuje chlorem, aby byla ošetřena při transportu vodovodní sítí, a také se musí remineralizovat, aby nedocházelo k difúzi různých látek do vody a aby byla pro člověka nezávadná, neboť osmotický tlak je velmi důležitou hybnou silou při látkové výměně buněčných struktur.

3.5.2.2 Výroba ultra čisté vody a úprava vody v průmyslu

Nalezneme ji i v produkci ultračisté vody pro potřeby elektronického a farmaceutického průmyslu, dále při úpravě vody pro napájení vysokotlakých kotlů a parogenerátorů. Aplikuje se v procesech čištění odpadních vod z pozinkoven, z továren textilního a papírenského průmyslu. Aplikaci nalézá i mimo průmysl v zařízeních na úpravu a čištění vody pro domácí použití, kdy zbavuje vodu látek, které klasické filtrační metody nejsou schopné zachytit, např.: dusičnany, těžkých kovů, herbicidů, pesticidů [4], arsen, arsenik, radionuklidy, nitridy atd [15]. Obsah minerálních látek, čistota vody, se kvantifikuje el. konduktivitou nebo el. rezistivitou. Vodivost velmi čisté vody se pohybuje pod $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ (S je jednotka Siemens), což odpovídá rezistivitě $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a více. Velmi čistá voda slouží jako voda k čištění mikročipů, polovodičů a displejů v elektrotechnickém průmyslu a v průmyslu farmaceutickém jako voda procesní při výrobě antibiotik nebo infuze. Aby takto čisté vody mohlo být dosaženo, je nezbytné zvolit vícestupňovou RO separaci, použít směsné filtry anebo zařadit elektromembránový separační proces. Proces narušuje tvorba biofilmu na povrchu membrán a chemická desinfekce má omezenou a snižující se schopnost tvorby biofilmu zabránit. Schéma výroby ultra čisté vody pomocí RO v kombinaci s iontoměniči viz obr. 13 [31].



obr. 13 - Schéma výroby ultra čisté vody pomocí RO [31]

3.5.2.3 Odpadní a oplachové vody

RO zachycuje organická barviva, povrchově aktivní složky, organické látky a soli kovů. Díky RO zařazené do technologie čištění oplachových vod je možné zároveň čistit oplachovou vodu a vracet výnos zpět do lázně, taková technologie snižuje náklady a návratnost je kolem 2 let. Kromě povrchových úprav se RO uplatňuje v chemickém, papírenském a textilním průmyslu a v hydrometalurgii. RO se podobně uplatňuje jako NF v běžných biologických procesech čištění odpadních vod [31].

RO je vhodnou metodou k čištění skládkových vod, vstupní voda se předfiltruje klasickou filtrací, MF či UF, nebo koagulací, flokulací anebo srážením, ve vyrovnávací nádrži se upraví pH ke zlepšení separace určitých složek a pak následuje dvoustupňová RO. Při konverzi 80 % se spotřebuje maximálně $5 \text{ kWh}/\text{m}^3$ permeátu [31].

3.5.2.4 Potravinářský průmysl

V potravinářském průmyslu se používá k zahuštění potravinářských produktů jako jsou ovocné a zeleninové šťávy, mléko a syrovátka [4]. Při zpracování syrovátky a mléka zlepšuje texturu, prodlužuje trvanlivost, zvyšuje výtěžnost, snižuje počet procesních operací. Běžně se používá k odsolování syrovátky [31]. Kromě čištění samotných šťáv se čistí i produkty z nich vyrobené třeba jablečný ocet, u kterého bývá nežádoucí zákal, který lze pomocí RO odstranit. K výrobě koncentrátů se používá, protože obecně platí, že jakékoliv procesy, ve kterých surovinu zahříváme a v případě výroby koncentráту odpařujeme vodu, vynakládáme velké množství energie, jelikož voda má vysokou měrnou tepelnou kapacitu, je tedy z provozních nákladů mnohdy výhodnější využít separační membránový proces a snížit obsah vody, následně se v odparech odpařuje zbytek vody nebo s potě ještě produkt suší v sušárnách [15]. RO je schopná z džusů získat aromatické látky a v procesu koncentrace džusu následuje RO po MF či UF [31]. Pomocí RO se dá z mízy javoru cukrového získat koncentrovaný javorový sirup, aniž bychom museli vodu z mízy odpařit, celý proces může probíhat za normální teploty, což je dalším benefitem, jelikož některé suroviny při zahřívání mění své vlastnosti a strukturu, a tím pádem degradují [15]. RO se klasifikují, koncentrují, dělí složky, odsolují, pasterují za studena a čistí nápoje alkoholické i nealkoholické [31].

3.5.2.5 Ostatní aplikace

RO se ošetřuje i voda používaná pro oplach chirurgických a laboratorních nástrojů před tím, než se nástroje sterilizují. Také se používá v zařízeních pro dialýzu [7]. Pro úpravu vody v medicíně a ve farmacii se používá RO, jelikož je schopná kromě bakterií a cyst z vody odseparovat i většinu virů. Uplatnění nachází i v zařízeních, které jsou určeny pro domácí použití, jde o čističky vody do bytových jednotek, celých bytových domů a rodinných domů [15]. Moduly pro domácí použití jsou kompaktní a lze je umístit třeba pod kuchyňskou linku. Také se využívá k úpravě vody pro akvaristiku. Spolehlivě bez aditiv a dalších separačních technologií čistí napájecí vodu do vysokotlakých kotlů. Čistí a odsoluje vodu v laboratořích, výzkumných střediscích a ve zdravotnických zařízeních [31].

3.6 Diafiltrace

3.6.1 Přehled

Jelikož běžným použitím pouze jednoho typu membránového separačního procesu nelze efektivně dosáhnout úplné separace nízkomolekulárních od vysokomolekulárních látek, tak se používá pracovní režim v podobě diafiltrace. V režimu bez diafiltrace ve vsádkovém provedení se retentát vrací zpět do zásobníku, odkud je čerpán a hnán přes membránu, tudíž se v nádrži zvyšuje koncentrace vysokomolekulárních látek, což má za následek snížení separačního účinku, snížení intenzity toku a také zanášení. Diafiltrace není samostatnou metodou, ale pouze označení pro určitý režim, ve kterém lze membránové separační procesy provozovat. Aby nedocházelo k výše popsaným komplikacím, tak se přivádí do zásobní nádrže přivádí rozpouštědlo, čímž se udržuje koncentrace vysokomolekulárních látek nástřiku na optimálně nízké hodnotě [31].

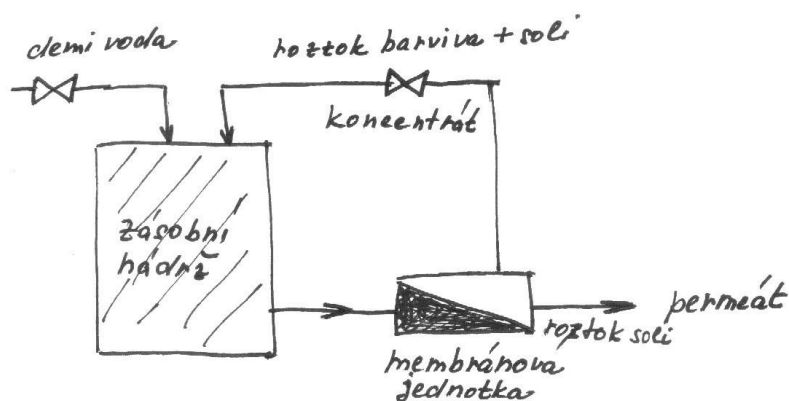
3.6.2 Využití

Diafiltrace se aplikuje, aby bylo dosaženo lepších výsledků při dělení nízkomolekulárních látek od vysokomolekulárních, což je dosaženo přidáním čistého rozpouštědla, které v toto procesu funguje jako stripovací činidlo, podobnou funkci má i při absorpci nebo extrakci. Produktem může být jak retentát s vysokomolekulární látkou, tak i permeát s látkou nízkomolekulární. Díky jednoduchosti a univerzálnosti metody je diafiltrace hojně

využívána. V potravinářském průmyslu se využívá ke zredukování koncentrace laktózy a minerálních látek v mléce před samotnou výrobou sýra nebo při zakonzentrování syrovátky, oddělení laktoglobulinu nebo laktalbuminu ze syrovátkového kaseinu, desalinizace sójové omáčky, desalinizace a zakonzentrování rybí želatiny, čištění sacharidů a dělení sacharidů frakce, oddělení izoflavonů při zpracování sóji, čištění přírodních sladidel, separace koloidních látek z ovocných šťáv a zbavení vína, destilátů nebo octu zákalu. V biotechnologiích se používá k vyčištění enzymů a proteinů od sacharidů a jiných nízkomolekulárních látek, oddělení antibiotik od bílkovin, pyrogenů a rozptýlených částic a k čištění produktů fermentace od buněk a jejich zbytků. Mezi ostatní použití patří odsolování barviv, úprava produktů při zpracování dřeva, separace amonných solí z koksárenských odpadních vod a čištění latexových emulzí [31].

3.6.2.1 Odsolování barviv

Při odsolování barviv se uplatňuje NF membrána, která propouští malé ionty solí, ale velké molekuly barviv zachytává. NF odsolování barviv probíhá ve dvou krocích, v první se diafiltrací čistí barvivo vymýváním solí a nízkomolekulárních látek vzniklých syntézou, při diafiltraci se do nástřiku barviva přivádí rozpouštědlo, čím čistší má být produkt, tím více rozpouštědla je potřeba přivést. V druhém kroku dochází ke zkoncentrování barviva, které je možné zkoncentrovat ze 30 %, zkoncentrování barviva pak snižuje náklady na odpařování rozpouštědla a na sušení barviva v případě práškového barviva. Na obr. 14 je ukázáno schéma odsolování barviva pomocí zmíněného postupu, kde se jako rozpouštědlo používá demineralizovaná voda (demi voda) [31].



obr. 14 - Schéma odsolování barviv [31]

3.6.2.2 Ostatní aplikace

Ve farmaceutickém průmyslu se během vícekové reakce při výrobě léčiv separují meziprodukty reakcí a také se léčivo separuje od rozpouštědla. Využití NF separace je vhodnější než destilace, jelikož některé látky jsou teplotně nestabilní a membránová separace spotřebuje méně energie. Dále se používá NF jednotka k separaci erytromycinu z roztoku v ethylacetátu, erytromycinu se používá při výrobě antibiotik. V průmyslu se čistí a zahušťují bílkoviny, je možné docílit až 98 % čistoty proteinu použitím membrány z polypropylenu se skinem z polysulfonu [31].

4 Elektromembránové procesy

4.1 Úvod

Významný poznatek, že lze přenos iontů neutrální dialyzační membránou urychlit elektrickým polem, o který se zasloužili pánové Morse a Peierce, byl později vylepšen nahrazením neutrální dialyzační membrány membránou iontově selektivní, což vedlo i k významnému praktickému využití. To vše se událo okolo přelomu 19. a 20. stol., ve čtyřicátých a padesátých letech 20. stol. Se iontové selektivní membrány dočkaly vylepšení jejich účinnosti a elektrický odpor, což z elektromembránových procesů udělalo významnou a využitelnou technologii v průmyslu [4].

Hnací silou elektromembránových separačních procesů je gradient elektrického potenciálu, který přenáší ionty v prostředí s iontově selektivními nebo bipolárními membránami. Elektromembránové procesy se staly důležitou a hojně využívanou separační technologií s rozmanitým uplatněním napříč průmyslem. Mezi výhody patří vysoká separační účinnost, spotřebovává méně energie než konvenční metody, procesy se dají snadnou automatizovat a není prostorově náročná. Zmíňme ale i nevýhody, roztoky potřebují určitou předúpravu, kterou mohou obstarat již zmíněné tlakové membránové separační procesy, aby nedocházelo v takové míře k zanášení membrán nerozpustnými látkami [4].

Iontově selektivní membrány můžeme rozdělit podle typu funkční skupiny v membránové matici na aniontově selektivní neboli anexové a kationtově selektivní neboli katexové. Katexové membrány obsahují skupiny se záporným elektrickým nábojem, takže přitahují a membránou propouští kationty, ale anionty zachytávají. Anexové membrány jsou tvořeny skupinami s kladným elektrickým nábojem, které propouští membránou anionty, ale průchod zabrání kationtům. Kromě katexových a anexových membrán existují membrány, které využívají syntézu obou dvou typů, nazývají se membránami bipolárními, které se skládají z anexové a katexové vrstvy. Kromě požadavků na dobré mechanické vlastnosti, chemickou a teplotní odolnost, vysokou selektivitu a propustnost, které se na membrány kladou obecně, musí elektromembrány disponovat nízkým elektrickým odporem [4].

Elektromembránové procesy se ještě dají rozdělit do tří skupin: elektromembránové separační procesy, elektromembránové syntézní procesy a elektromembránové procesy pro konverzi energie látek [4].

4.2 Elektromembránové separační procesy

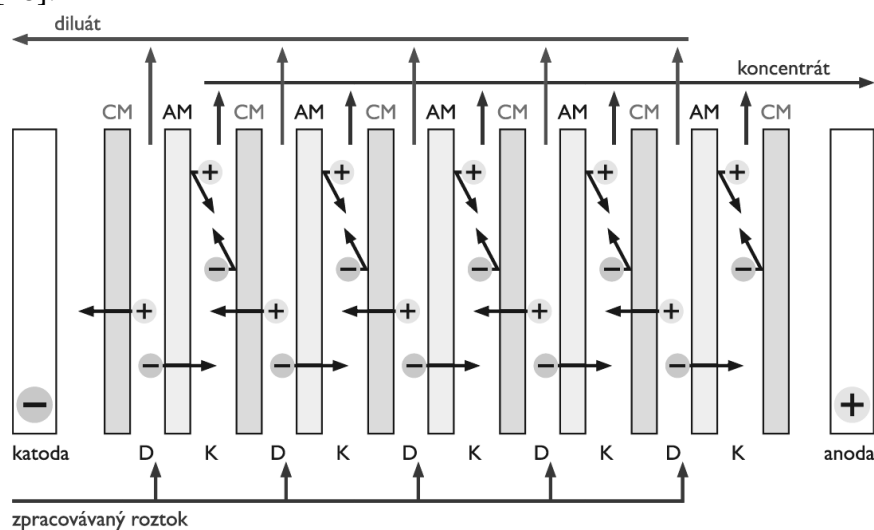
Jde o separační procesy, ve kterých hnací silou je gradient elektrického potenciálu. K selekci iontů a kationtů dochází díky iontově selektivním membránám, které propouští rozpouštědlo a ionty s opačným elektrickým nábojem, než mají funkční skupiny obsažené v membráně.

4.2.1 Elektrodialýza (ED)

4.2.1.1 Přehled

Jde o důležitý elektromembránový separační proces k částečné demineralizaci elektrolytů anebo k jejich koncentrování [28]. Schéma elektrolyzéra a princip metody je schematicky znázorněn na obr. 15. Modul se sestává ze série iontově selektivních membrán a zdroje stejnosměrného elektrického pole. Na levé straně umístěná katoda přitahuje kationty, které se tak pohybují zprava doleva a které jsou kationtově výměnnými membránami propouštěny

a aniontově selektivními membrány zachycovány. Na pravé straně umístěná anoda přitahuje anionty, které putují zleva doprava a které jsou propouštěny aniontově selektivními membránami a zachycovány kationtově selektivními membránami. Tím pádem se střídají místa, odkud byly ionty přesunuty, a místa, kde se ionty koncentrují. Místa, kde dochází ke koncentraci iontů, se označují jako koncentrační komora, těmito komorami se pak odvádí koncentrát. Místa, kudy proudí rozpouštědlo bez iontů, se označují jako diluátová komora, těmito komorami se odvádí dilulát. Finálním produktem může být dilulát, když chceme zbavit rozpouštědlo iontů, třeba při desalinizaci, nebo koncentrát, pokud chceme roztok zkoncentrovat. Při zpracovávání odpadních vod se kladou požadavky jak na dilulát, tak i na koncentrát, můžeme tedy v tomto případě říci, že produktem jsou obě složky. ED je schopná separovat minerální látky o koncentraci od 0,1 do 10 g/l a produkuje pak dilulát o koncentraci až 0,01 g/l anebo koncentrát o koncentraci až 200 nebo 300 g/l [4, 18]. ED umožňuje zároveň demineralizovat i koncentrovat elektrolyt [28].



CM – kationtově výměnná membrána, D – diluátová komora
 AM – aniontově výměnná membrána, K – koncentrační komora

obr. 15 - Schéma elektrodiálýzy [18]

4.2.1.2 Využití

ED můžeme nalézt v následujících průmyslových aplikacích: desalinizace a čištění brakických, odpadních a povrchových vod za účelem výroby vody pitné, demineralizace a změkčování vody, čištění (recyklace a regenerace), odpadních vod z průmyslových procesů, získávání cenných látek z odpadních vod z galvanizoven a jiných závodů na povrchové úpravy, kde se z vody zpět získává chrom, zinek, nikl a další, výroba a čištění látek v chemickém průmyslu, oddělení organických a anorganických látek (elektrolyt/nееlektrolyt), demineralizuje se i odstředěné mléko anebo syrovátka, kde již nejsou velké molekuly lipidů a proteinů, zbavení kyselosti ovocných šťáv a stabilizace vinanových solí, které jsou obsažené ve víně. K výrobě demineralizované vody se ED využívá i v energetice [4]. Jde tedy o metodu, která je schopná separovat rozpuštěné látky z roztoku, a to kombinací membránové separace se hnací silou ve formě elektrického potenciálu. Použití elektrodiálýzy k odsolování brakických vod je energeticky méně náročné, než by bylo použití reverzní osmózy nebo nanofiltrace [17]. Nevýhodou je snížená rychlost separace elektrolytu během upravování zředěných roztoků, což vede k nutnému navýšení aktivní membránové plochy, metoda neumožňuje separovat z vody

disociovatelné neutrální složky. Problémy nastávají, když je proudící voda čistá natolik, že její vodivost je pro technologii příliš nízká, tento problém pak řeší Elektrodeionizace [28].

4.2.1.3 Reverzní elektrodialýza

Jde o elektrodialýzu s obrácenou polaritou elektrod, než je na obr. 15, čímž se komory mezi membránami mění z diluátových na koncentrátové a naopak. Využívá se k čištění nánosů anorganických látek v elektrodialyzéru, také se s její pomocí částečně demineralizují brakické vody, v tomto případě se běžné elektrodialyzéry nepoužívají, ale využívá se sorpce iontů do porézních uhlíkových elektrod, které jsou potažené iontově selektivní membránou [28].

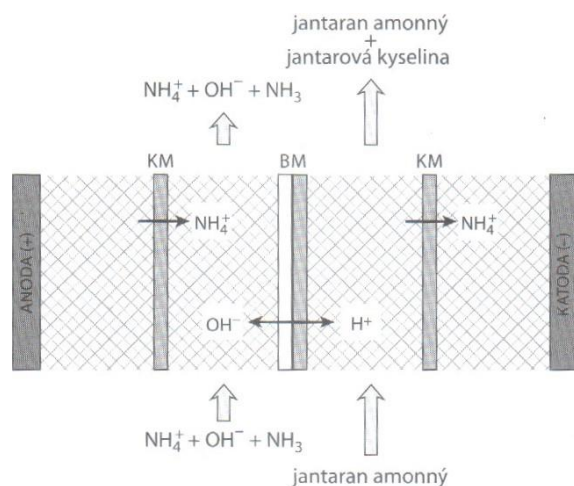
4.2.1.4 Elektrodialýza pro iontovou záměnu

ED je možné využít pouze k odsolování a koncentrování elektrolytů, jiným uspořádáním a provozováním stejných součástek, jaké jsou v běžném elektrolyzáru, lze navíc upravovat chemický základ. Takovými modifikacemi může být použití jednoho typu iontově selektivní membrány, což se používá ke změkčení vody nebo k odkyselení ovocných šťáv, nebo se dávají membrány v párech, anebo se vytváří několik různých proudů diluátu a koncentrátu o různém složení. Při použití jednoho typu iontově výměnné membrány se jedná o proces syntézní [28].

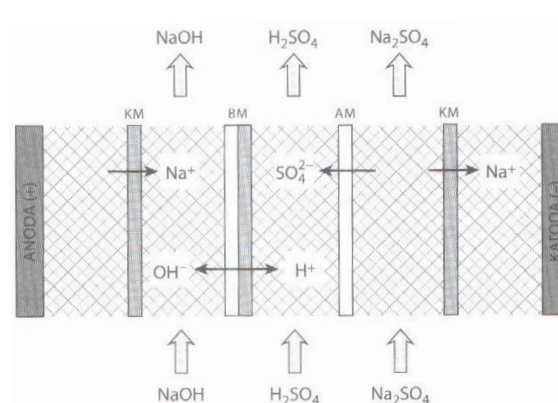
4.2.1.5 Elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM)

4.2.1.5.1 Přehled

Od ED se liší v tom, že využívá bipolární membrány (BM), které dělí vodu na kationtovou a zápornou hydroxidovou část. Jde o syntézní proces. Kromě samostatných bipolárních membrán se nachází v elektrodialyzéru i membrány kationtově selektivní (KM) a aniontově selektivní (AM). Na obr. 15 je znázorněno zařízení se dvěma okruhy a na obr. 16 se třemi okruhy [28].



obr. 16 - Dvouokruhová EDBM [28]

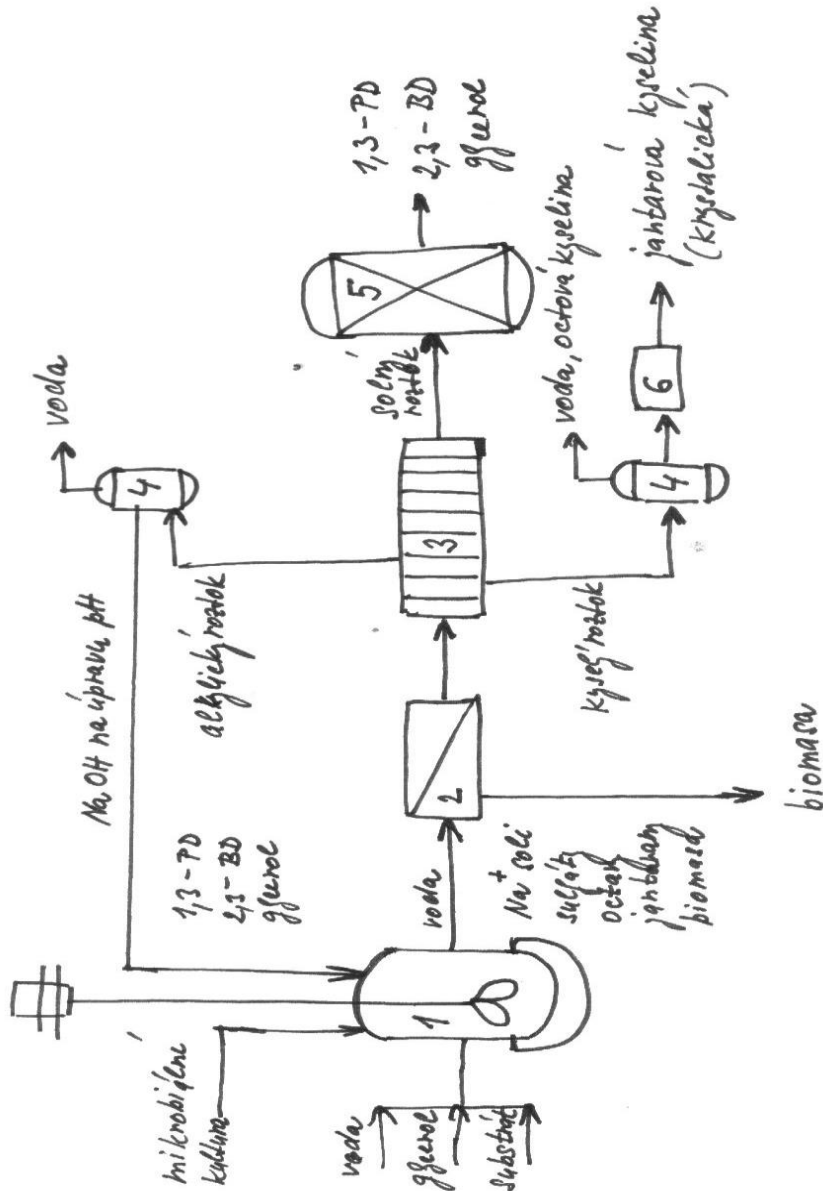


obr. 17 - Tříokruhová EDBM [28]

4.2.1.5.2 Využití

Používá se k regeneraci hydroxidů a kyselin z roztoků solí, které vznikají během odsiřování spalin, během regenerace hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové z odpadních vod vzniklých použitím ionexové metody, během výroby kyselin z jejich solí, při upravování hodnoty pH nápojů. Je možné štěpit síran sodný za vzniku 12-16 % hydroxid sodného a 5-10 % kyseliny sírové při spotřebě kolem 1600 kWh/t hydroxidu

sodného. Nevýhodou je nízká životnost bipolárních membrán, vysoké pořizovací nároky, omezená koncentrace suroviny, nízká selektivita membrán a kationty vodíku snadno prochází všemi membránami. Další konkrétní využití je na obr. 18 a jde o výrobu kyseliny jantarové (kyselina butandiová, $C_4H_6O_4$), EDBM zde slouží k separaci kyseliny jantarové a octové od solí a roztoku 1,3-propandiolu, jehož fermentací kyselina vzniká [28].



obr. 18 - Schéma výroby kyseliny jantarové [28]

1) fermentace, 2) filtrace, 3) EDBM, 4) odparka, 5) separátor, 6) krystalizace

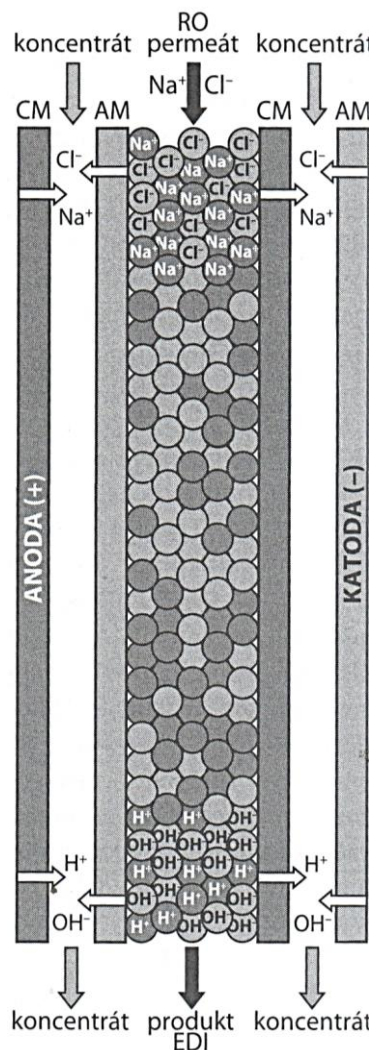
4.2.2 Elektrodeionizace (EDI)

4.2.2.1 Přehled

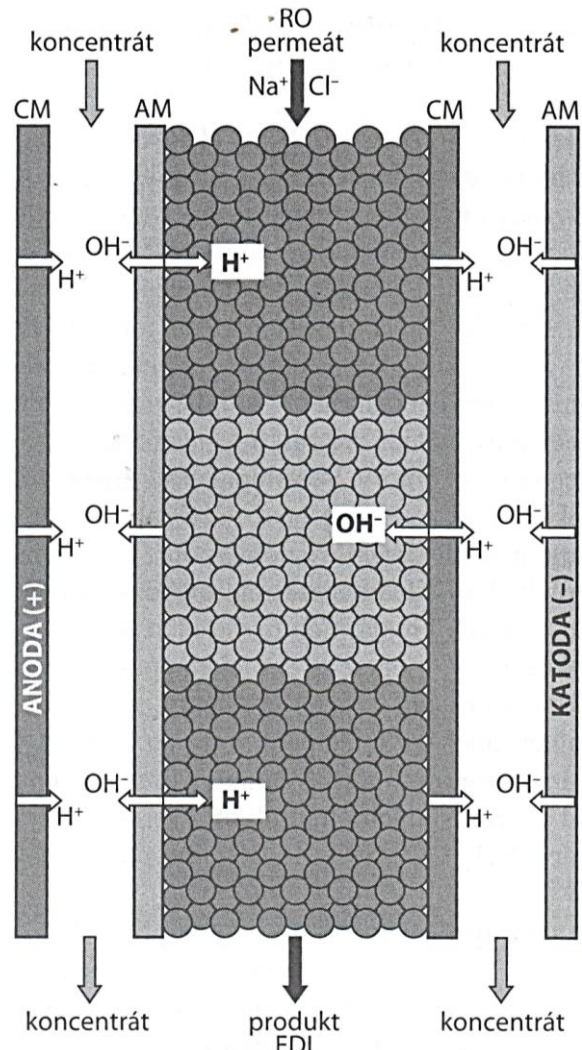
Metoda slouží k odstraňování rozpuštěných látek z roztoku [47], [49] jako jsou ionty a málo disociované složky roztoku [49]. Hnací silou pro elektrodialýzu i pro elektrodeionizaci je rozdíl elektrického potenciálu, který je vytvářen zdrojem stejnosměrného elektrického proudu. Kombinuje membránovou filtraci použitím polopropustné iontové výměnné membrány s iontovou výměnou pomocí ionexů. Ionexy jsou ve formě kuliček, zlepšují vodivost vody a mají podobnou funkci jako iontovýmenné

membrány, akorát místo propouštění a zachytávání iontů fungují jako lapače iontů. Ionexy se dělí na katexy a anexy. Katexy obsahují funkční skupinu se záporným el. nábojem, tudíž na sebe váží kladné ionty. Anexy obsahují funkční skupinu s kladným el. nábojem, takže na sebe váží ionty se záporným el. nábojem. Jde tedy v podstatě o kombinaci elektrodialýzy a iontové výměny viz obr. 19 a obr. 20. Elektrodeionizace funguje podobně jako předchozí elektrodialýza, ale navíc jsou dilulátové oddíly naplněny ionexy pro iontovou výměnu. Tím snižuje elektrický odpor a tím pádem usnadňuje přenos iontů, takže se dá čistota již ošetřené vody ještě zvýšit. Velmi čisté vody se tedy dá docílit právě díky přidání ionexů pro iontovou výměnu. Kvalita a čistota dilulátu se dá určit podle jeho vodivosti, vodivost způsobují přítomné minerální látky, voda samotná má vodivost menší než voda obsahující minerály. Takže čím je voda čistší, tím hůře vede elektrický proud a tím hůře se od iontů solí čistí, takže aby bylo dosaženo určité kvality, která se blíží kvalitě zcela čisté vody, tak by spotřeba energie rostla a membránový proces by byl již neefektivní. Ionexy se postupem času nasatí ionty a musí se regenerovat, což se v tomto případě provádí kontinuálně za provozu samovolně, jelikož kombinací nízké vodivosti a silného elektrického potenciálu dochází k rozdělení molekul vody na povrchu iontových měničů na ionty H^+ a OH^- , které na sebe naváží ionty, které ulpěly na povrchu iontových měničů [47]. Také se může čistit el. proudem po skončení procesu. Používají se zařízení podobná elektrodialyzéru nebo spirálně vinutý modul [48]. Životnost modulů se pohybuje od tří do pěti let [28]. Výhodou je energetická nenáročnost. Na metr krychlový produktu se spotřebuje 0,2 kWh v případě, že je EDI zařazeno do procesu s RO, tak na EDI připadá zmíněná hodnota. V praxi při úpravě vstupní vody, která má konduktivitu 20 $\mu S/cm$, na čistou vodu o konduktivitě cca. 0,06 $\mu S/cm$ při průtoku 10 m^3/h se spotřebuje přibližně 0,4 kWh/ m^3 čisté vody. Navíc oproti konvenčním technologiím pracuje kontinuálně [49].

Dříve používaná technologie EDI na směsném loži (obr. 19) byla nevýhodná, jelikož byla omezená aktivní výměnná plocha membrán a membrány musely být skládané blízko za sebou, aby se kompenzovala snižující se účinnost ionexů s jejich rostoucím počtem, katexy a anexy byly smíchány v loži. Další nevýhodou je zaplnění ionexů ionty, proces se tak musí přerušit a ionexy zregenerovat kyselinou či hydroxidem. Ionexy mají název a principiálně nyní katexy a anexy tvoří vrstvy nebo zóny ve vrstveném loži (obr. 20), díky tomu nehrozí, že by se separované ionty opět uvolnili do vody, zvyšuje se tím výkon, membrány mohou být dále od sebe a tím se snižují pořizovací náklady na taková zařízení, jelikož membrány jsou to nejdražší položkou, a je možné získat vodu ještě čistší. Nevýhodou je menší plocha s bipolárním kontaktem, pro provoz o stejné proudové hustotě se musí dodat vyšší el. napětí, které se může růst v čase, z čehož plyne rychlejší chemické znehodnocení bipolárního rozhraní. V porovnání s ostatními metodami je EDI citlivá na složení vstupní suroviny, a tedy snáze se zanáší, nevyhovuje jí voda kyselá a tvrdá, voda se musí tedy předupravovat dvojitou RO nebo jednoduchou v kombinaci se změkčením vody, dále by vstupní měla obsahovat co nejméně oxidu uhličitého, pro EDI zařízení je proto vždy specifikováno, jaké jsou limitní hodnoty koncentrací jednotlivých látek [28].



obr. 19 - EDI se směsným ložem ionexů [30]



obr. 20 - EDI s vrstveným ložem ionexů [30]

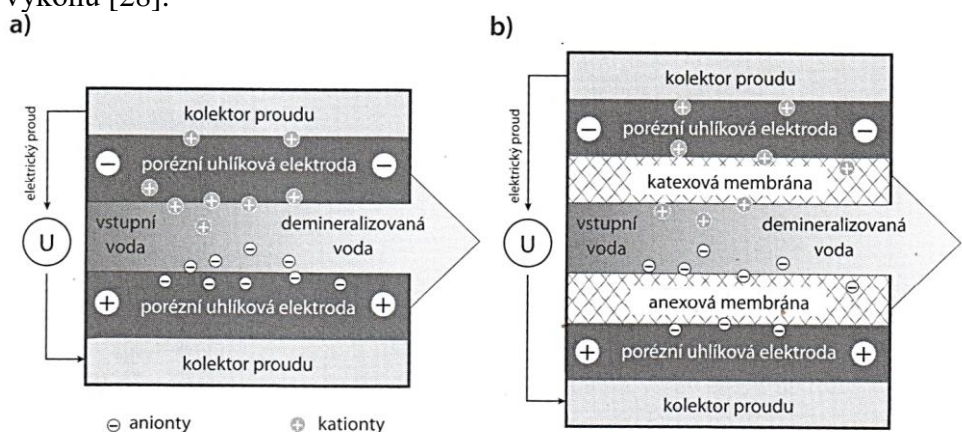
4.2.2.2 Využití

Primárně nachází uplatnění při produkci velmi čisté vody, která se používá v elektrotechnickém průmyslu ve výrobě polovodičů a také v průmyslu energetickém, kde se upravuje procesní napájecí voda pro kotle. Vstupní voda již musí být částečně upravena, takže se elektrodeionizace používá jako dokončovací operace a často bývá zařazena za reverzní osmózu viz obr. 28 [47]. Konkuruje iontové výměně na směsném loži (angl. mixed bed), jde o směs ionexů zásaditého anexu a kyselého katexu [49], oproti které má výhodu, že spotřebuje o 95 % méně chemikálií. Uplatnění nachází tam, kde se vyžaduje konstantní a ekonomické odstraňování nečistot z vody bez použití chemikálií. Například se jedná o recyklaci vody v potravinářském a nápojářském průmyslu, chemický průmysl, biotechnologii, elektronický průmysl (např.: voda k proplachování mikročipů), farmaceutický průmysl, úprava vody pro kotle a další [48]. Ultra čistá voda vyrobená pomocí EDI dosahuje el. konduktivity od 0,05 do 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, koncentrace zbytkových minerálních látek splňuje nároky majoritní části průmyslových použití [28].

4.2.3 Kapacitní deionizace (CDI)

4.2.3.1 Přehled

Slouží k částečné demineralizaci vody. Princip metody viz obr. 21, metoda pracuje ve dvou etapách, a to v adsorpci a desorpci. Při adsorpci jsou ionty přitahovány k opačně nabitě elektrodě a adsorbují se v el. dvojrystvě, dochází k demineralizaci až do chvíle, když se el. dvojrystva nabije. Následně se obrátí polarita nebo se zdroj el. napětí vypne, dochází tak k desorpci iontů a regeneraci elektrod. Tyto cykly se periodicky střídají, v části adsorpce je produkována parciálně demineralizovaná voda, v části desorpce iontů zase vzniká koncentrát. Takto funguje základní provedení v části za a) na br. 20, v části za b) je sofistikovanější postup, který řeší problém nabíjení el. dvojrystvy volnými shodně nabitými ionty. Tato metoda se nazývá membránová kapacitní deionizace, která dosahuje lepšího výkonu [28].



Kapacitní deionizace (CDI) (a) a membránová kapacitní deionizace (MCDI) (b)

obr. 21 - Princip CDI [28]

4.2.3.2 Využití

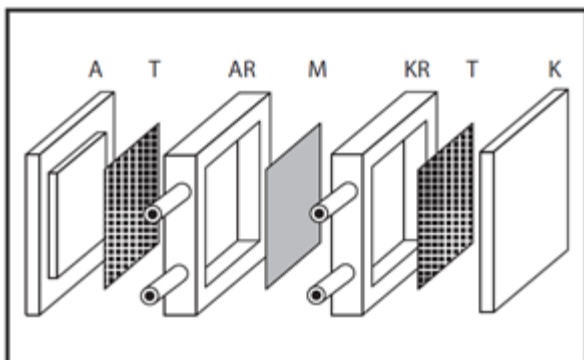
Jde o metodu, která se začala průmyslově využívat poměrně nedávno, ale pouze v menších provozech, neboť metoda má výrobní omezení, která způsobují, že nelze vyrábět dostatečně velká a výkonná zařízení a že jsou zařízení drahá, také se potýká s problémem zanášení a následného čištění elektrod a membrán. Zatím není metoda konkurence schopná i kvůli cyklickému provozu a nikoliv kontinuálnímu. Najdou se však aplikace, ve kterých se došlo k závěru, že je technologie naopak výhodnější na provoz než jiné metody. Např. MCDI byla použita k čištění vody z chladicích věží, k recyklaci odpadní vody, změkčování vody pro neprůmyslové účely, úprava vody pro zemědělství [28].

4.3 Elektromembránové syntézní procesy

Mezi elektromembránové procesy řadíme: membránová elektrolyza, některé typy elektrodiálýzy a elektroforézu [4].

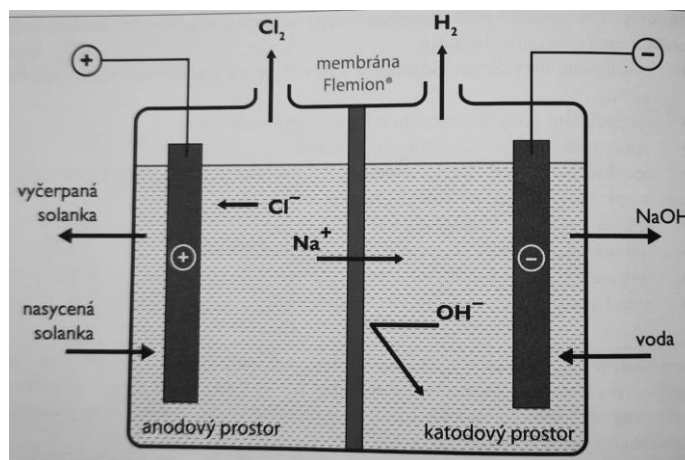
4.3.1 Membránová elektrolyza

Využívá řízeného přenosu iontů v elektrickém poli díky použití iontově selektivních membrán, které výběrovou selekcí iontů, které propouští nebo zachycuje, pomáhá kontrolovat a zlepšovat průběh chemických anebo elektrochemických reakcí, při kterých se produkují různé chemické látky jako např.: chlor, hydroxidy a vodíku, který vzniká při elektrolyze roztoku chloridu sodného a vody, kde kvůli třaskavosti je potřeba vodík oddělit [4].



A – anoda (+)
 T – turbulizátor pro zvýšení turbulence toku
 AR – rám anodového prostoru
 M – membrána
 KR – rám katodového prostoru
 K – katoda (-)

obr. 22 - Schéma elektrolytické jednotky kalolisového typu [24]



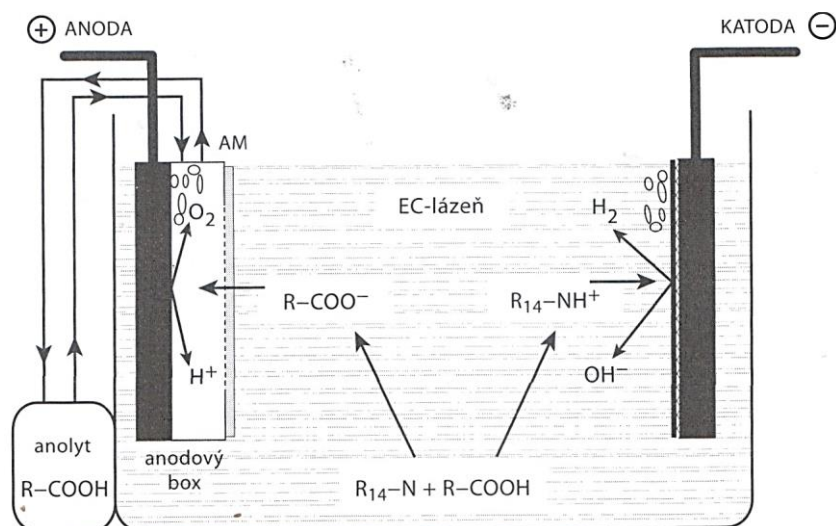
obr. 23 - Schéma membránového elektrolyzéro [4]

Obvykle se elektrolyzér skládá z katody, anody a přepážky, kterou je kationtově selektivní membrána v případě membránové elektrolýzy a která v elektrolyzéro od sebe odděluje anodový a katodový prostor, z nichž každý obsahuje elektrolyt. Anoda je v tomto případě vyrobena z titanu, který je aktivovaný oxidy ruthenia, a katoda bývá niklová či ocelová. obr. 23 znázorňuje výrobu hydroxidu sodného, dalšími produkty je chlór a vodík, který je vedlejším produktem, ale přesto produktem významným. Primárně se vodík vyrábí jiným způsobem, ale každý využitelný vedlejší produkt se odebírání, aby se mohl prodat či použít při dalších chemických reakcích. Chemickou reakci ve znázorněném membránovém elektrolyzéro můžeme zapsat takto: $2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + 2NaOH + H_2$, výsledná hmotnostní koncentrace hydroxidu sodného je 33 %. ME lze využít k výrobě ozonu elektrolýzou vody v elektrolyzéro s pevným elektrolytem, k výrobě peroxidu vodíku a kyseliny chlorovodíkové [4].

4.3.2 Elektroforéza

Jedná se o syntézní elektromembránovou metodu, která je celkem nová a které se využívá při povrchových úpravách. Jsou dva typy elektroforézy: anaforéza a kataforéza [28]. Při kataforéze se nanáší barva kladná disociovaná část barvy a při anaforéze se nanáší záporná část na lakovaný kovový díl. Anoda je uložena v elektroforetickém (na obr. 24 anodovém) boxu s aniontově výměnnou membránou, takový box může být planární nebo tubulární, které jsou upřednostňovány kvůli snazší manipulaci, údržbu a energetické náročnosti [50]. elektroforéza funguje za předpokladu, že lázeň tvoří organická pryskyřice s kladným el. nábojem v případě kataforézy a se záporným el. nábojem v případě anaforézy, lakované díly

jsou el. vodivé a ponořitelné do lázně a že lakované díly nejsou degradovány teplotou kolem 200 °C. Princip kataforézy viz obr. 24, hnací silou je stejnosměrné el. napětí, díky kterému dochází k přesunu iontů k elektrodě s opačným nábojem a k elektrolyze vody, hydroxidový aniont na katodě neutralizuje kationt pryskyřice za vzniku nerozpustné el. neutrální látky. Na anodě vniklé vodíkové kationty se snaží dostat k anodě, je jim v tom zabráněno aniontově selektivní membránou, která propouští vniklý acetát, nedochází tak ke změně pH a ke vzniku sraženin [28].



obr. 24 – Princip elektroforézy [28]

V dnešní době je kataforéza nejpoužívanější metodou komplexní povrchové úpravy kovových dílů, která využívá elektrického potenciálu, dosahuje se sní povrchu, který má velmi dobré antikorozi vlastnosti. Kataforézního lakování se využívá v automobilovém průmyslu [50]. Elektroforéza se kromě lakování používá i k výrobě hydroxidu sodného a chloru v průmyslu chemickém [30]. Dále se uplatňuje ve spotřebním průmyslu a v elektronickém průmyslu [50].

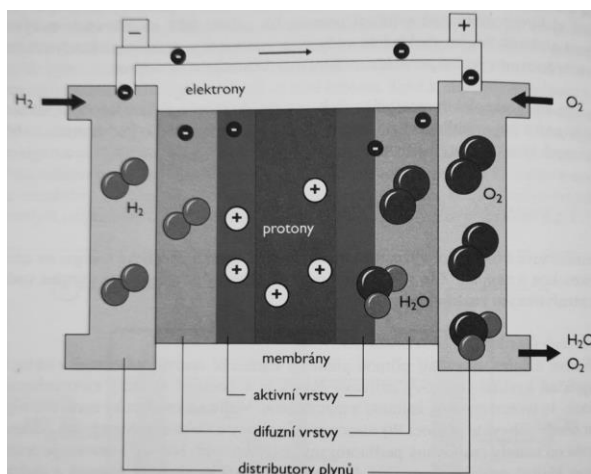
4.4 Membránové procesy pro konverzi energie

Používají se k přeměně energie z chemické reakce na energii elektrickou a naopak, což se děje v palivových článcích. Taktéž se využívají v zařízeních pro výrobu vodíku elektrolytickým rozkladem vody, tento způsob se ale nevyužívá k masové produkci v průmyslu, ale může být součástí komplexních technologií [4].

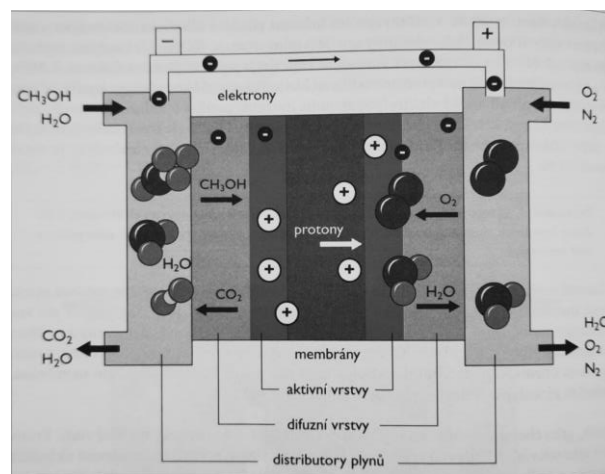
4.4.1 Palivové články a elektrolyza vody

Palivové články slouží k přímé přeměně chemické energie na elektrickou energii. Článek je složený z anody, katody a membrány. Lze je rozdělit dle použitého paliva, separátoru a dle provozní teploty. Elektrolyzéry a palivové články se dle provozní teploty dají rozdělit na nízkoteplotní, středněteplotní a vysokoteplotní. Účinnost se u palivových článků a elektrolyzérů pohybuje od 40 do 60 %. Membránové akumulátory, tedy palivové články, které lze opětovně vybíjet a nabíjet, jsou předmětem mnoha výzkumů např. akumulátory do elektromobilů. Problémem technologie je, že pracuje s třaskavým vodíkem, který ve směsi s kyslíkem je výbušný, další komplikací je schopnost vodíku pronikat materiálem a způsobovat vodíkovou korozi [4].

Pro vysvětlení a znázornění jsme vybrali jako první kyslíko-vodíkový palivový článek, který se nalézá na obr. 25. Anoda je katalyticky upravená nejčastěji pomocí platiny a membrána bývá vyrobena ze sulfonovaného perfluorovaného polymeru [4].



obr. 25 - Kyslíko-vodíkový článek [4]



obr. 26 - Metanolový palivový článek [4]

Na obr. 25 v levé části se přivádí vodík a v pravé kyslík, v pravé dolní části pak odchází kyslík a voda. Vodík na anodě disociuje na protony a elektrony, membrána propouští pouze protony a na katodě se slučují elektrony a protony s kyslíkem, čímž vzniká voda. obr. 26 znázorňuje methanolový palivový článek jako alternativu k prvním zmíněným palivovým článkům, kterým byl kyslíko-vodíkový článek. Methanolový palivový článek používá jako palivo místo vodíku methanol (CH_3OH), který se dodává v levé části společně s vodou, na pravé straně se přivádí, dusík a kyslík, na anodě z methanolu a vody vzniká oxid uhličitý, protony a elektrony, na katodě se vytváří voda z kyslíku, protonů a elektronů [4].

5 Dialýza

Hnací silou je rozdíl koncentrací, kdy difúzí prochází oddělované látky membránou do čistého rozpouštědla na druhé straně membrány vlivem gradientu koncentrací. Odstraňují se nízkomolekulární látky z roztoku. Aby nedocházelo k úniku rozpouštědla, je na straně permeátu roztok o stejném osmotickém tlaku, který odvádí rozpuštěné látky prošlé membránou. Rozdíl koncentrací potřebný k dělení se udržuje díky neustavičnému odvodu permeátu. Účinnost dialýzy snižuje osmóza, která probíhá současně s dialýzou. Používá se k regeneraci hydroxidu sodného z odpadních vod z výroby viskózních vláken a při oddělování alkoholu z alkoholických nápojů např. z piva. Nejznámější a nejzdačnější uplatnění nachází v medicíně, kde se používá při chronických chorobách ledvin k čištění krve mimotělním oběhem, kde se metoda nazývá hemodialýza [22].

5.1 Difúzní dialýza

Difúzní dialýza narozdíl od dialýzy využívá iontově výměnnou membránu, jinak využívá stejného principu přenosu hmoty. Použitím aniontově selektivní membrány se dělí kyseliny od jejich solí, kationty vodíku snadno prochází membránou a pohybují se z části roztoku s vyšší koncentrací do části s nižší koncentrací, kationty či anionty se budou též snažit přejít do roztoku o nižší koncentraci těchto látek, ale díky aniontově selektivní membráně se to podaří pouze aniontům. Na jedné straně se tak hromadí sůl a na druhé kyselina, která je kontinuálně odváděna, aby byl zachován koncentrační spád. K oddělování zásaditých hydroxidů od solí se využívá kationtově selektivní membrány [30].

Využívá se k separaci odpadních kyselin při moření oceli, z rafinace akumulátorů, z rafinace kovů, z leptání kovů, z galvanizoven, a z organických technologií, nejčastěji jde o kyselinu sírovou, dusičnou a chlorovodíkovou [30].

6 Integrované membránové systémy

6.1 Přehled a využití

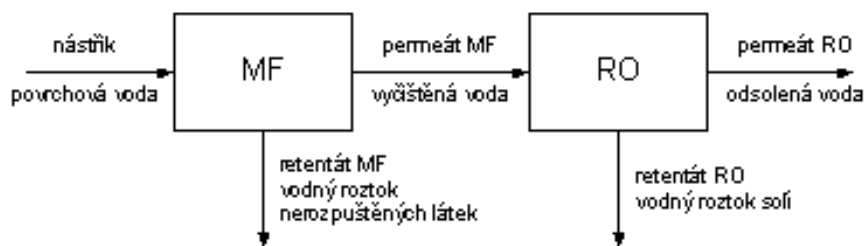
Kvůli zvýšené produkci a snížení pořizovacích cen membrán se častěji využívají integrované membránové systémy. Jde o několik membránových procesů zařazených v jednom procesu za sebou. Kombinováním více metod se zvyšuje výkon, zlepšuje separace a zvyšuje životnost a funkčnost membrán. Roli předúpravy hraje MF nebo UF, které jsou propustnější, následuje selektivnější NF, RO nebo elektromembránové separační procesy. K odstraňování těžkých kovů se používají ke koagulaci soli hliníku nebo železa, k odstranění organických sloučenin se přidává aktivní uhlí a k odstranění iontů se používají měniče iontů [31].

Tabulka 9 - Přehled integrovaných membránových systémů [31]

Jednotlivé operace	Čištění vod
MF + UF - předčištění pro RO	odsolování mořské vody/brakické vody
MF/UF + koagulace	odstraňování těžkých kovů
MF + adsorpce	odstraňování mikrobů, odstranění organických látek
MF + koagulace + adsorpce	čištění odpadních vod
UF + RO	zpracování mléka
UF + adsorpce	potravinářský průmysl, čištění komunálních vod, výroba pitné vody
UF + koagulace	čištění textilních odpadních vod
UF + RO + adsorpce	čištění odpadních vod z výroby antibiotik
NF + RO + flotace	odstraňování těžkých kovů
NF + iontová výměna	čištění kyselých odpadních proudů
RO + iontová výměna/koagulace/ adsorpce	výroba ultra čisté vody
MBR + adsorpce	čištění pitné vody
MBR + biofiltrace	čištění odpadních vod

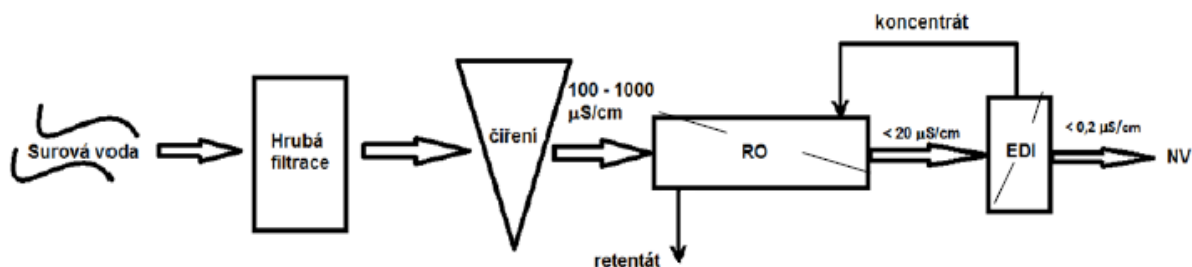
6.1.1 Úprava vody

Příkladem konkrétní aplikace integrovaného membránového systému může být výroba pitné vody s použitím MF jako předúpravy vody, která zachytává větší nečistoty, a RO jako proces dočišťující. Upravuje se voda, která obsahuje nadlimitní množství rozpuštěných solí, k tomu využíváme RO, která však vyžaduje, aby bylo její použití efektivní, vodu bez rozptýlených částic, koloidních částic, organických molekul zkrátka mnohem větších částic, než jsou rozpuštěné soli, kdyby se tyto látky neodseparovali, tak by docházelo k zanášení a tím pádem k vyšší spotřebě energie a snížení produktivity celého procesu. Kromě čištění vody se podobné uspořádání využívá k odsolování vody, která se tak přemění na vodu pitnou. MF je zařazena jako předúprava hlavně tam, kde by nebylo možné odstranit nečistoty klasickými metodami, nebo by to nebylo produktivní [33].



obr. 27 - Proces výroby pitné vody [33]

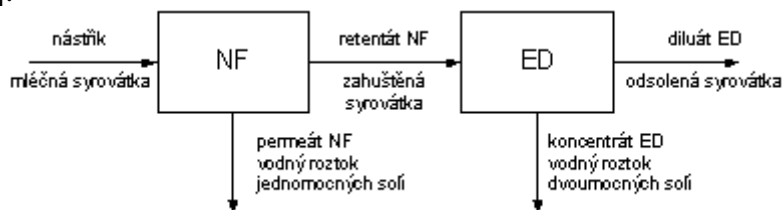
Používají se moduly s dutými vlákny u MF nebo UF a čištění je prováděno provzdušňováním anebo zpětným proplachem. Ve srovnání s klasickými filtračními metodami dosahují integrované systémy lepší a konstantní kvality permeátu, který navíc obsahuje méně koloidních látek, sniží se znečištění vody a také zanášení membrán v RO, je potřeba méně chemických čisticích a integrované uspořádání umožňuje větší flexibilitu díky kompaktnosti a možnosti využít membránové moduly. V jaderné energetice a v energetice se elektromembránovými separačními procesy připravuje demineralizovaná voda, která slouží k napájení vysokotlakých kotlů a parogenerátorů. Na obr. 28 je znázorněno schéma přípravy takové vody kombinací RO a EDI [36]. EDI odstraňuje zbylý absorbovaný kyslík a oxid uhličitý. RO optimalizuje koncentraci minerálů, aby bylo použití EDI co nejefektivnější a nedocházelo k zanášení EDI koloidními částicemi [33].



obr. 28 - Schéma výroby napájecí vody do kotlů [36]

6.1.2 Odsolování syrovátky

Odstředná a pasterovaná mléčná syrovátka se zahustí NF a zbaví se jednomocných solí, následně se ED zbaví dvoumocných solí, a nakonec se syrovátka suší, prášková syrovátka se přidává jako částečná náhražka za mléko do pečiva, zmrzlin apod. NF snižuje provozní náklady ED [33].



obr. 29 - Schéma odsolení syrovátky kombinací NF a ED [33]

6.2 Membránový reaktor (MR)

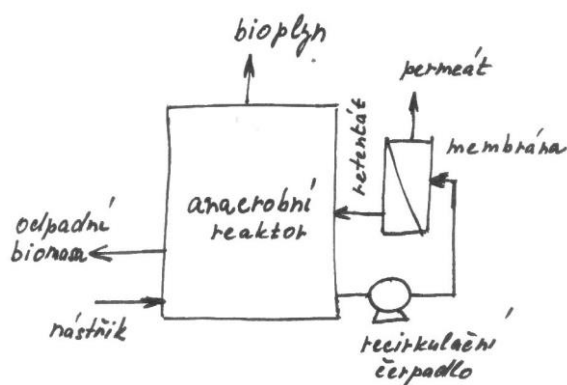
Membránový reaktor je zařízení, které spojuje membránovou separaci a chemickou reakci do jedné aparatury. Membránové separační technologie nahrazují klasické separátory produktů reakce, jde o destilaci a sorpci, a dále se spojuje membránová separace s reakcí v reaktoru. Umístění membrány do reakčního prostoru reaktoru přináší vyšší konverzi, selektivitu, separaci látek před vstupem nebo úprava množství vstupujících reaktantů do reakce zlepšuje průběh reakce a umožňuje zachytávat katalyzátor. Polymerní membrány z polyimidů jsou použitelné i při teplotě 300 °C, takže jsou zajímavou technologií použitelnou v chemickém

průmyslu při katalytických reakcích. Parní reforming uhlovodíků je jednou z aplikací membránového reaktoru. Membránové reaktory lze dělit podle různých kritérií, zaměříme se jen na membránový bioreaktor (MBR) [30].

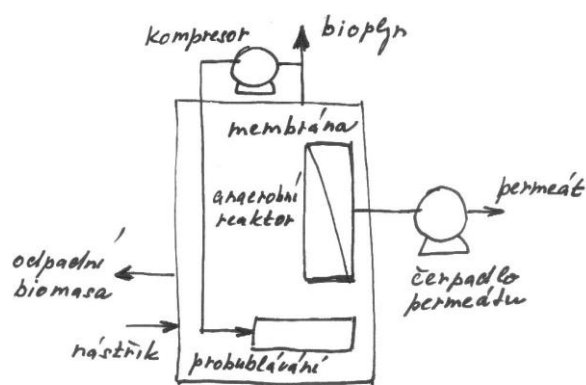
6.2.1 Membránový bioreaktor (MBR)

6.2.1.1 Přehled

Zařízení MBR spojuje biochemické reakce s enzymy, které plní roli katalyzátoru, s membránovou separací vzniklých produktů reakcí. Existují dva typy MBR, první typ využívá membrány jen jako dělicí element, který má vliv na přenos látek z nebo do prostoru reakce, reakce běží mimo membránu, respektive membrána je umístěná mimo reaktor, druhý typ má membránu umístěnou přímo v reakčním prostoru reaktoru a je součástí reakce. V případě MBR s membránou mimo reaktor jsou enzymy buď v reaktoru nebo pouze v membránovém modulu. V případě MBR s membránou ponořenou v reaktoru se enzymy fixují v gelu, v pórech membrány anebo na povrchu membrány [31].



obr. 30 - Recirkulační MBR [31]



obr. 31 - Integrovaný MBR [31]

Kvůli membráně se posune rovnováha vratných reakcí a v reakcích biologických systémů. Umožňují, aby reakce a separace probíhaly současně v jedné operaci a abychom mohli selektivně odstranit více produktů během reakce a dosáhnout vyššího výkonu, odvádíme produkty biologické reakce, tím reakci stále posouváme stav rovnováhy, do kterého se snaží dostat, ale kvůli odstraňování složek ze směsi se do stavu rovnováhy a ustálení reakce nedojde [22]. Díky membránám se dosahuje vyššího výkonu reaktoru, zpracovávaná biomasa může mít vyšší koncentraci, to vše vede k větší konverzi [31].

6.2.1.2 Využití

Slouží především k odstraňování jak organických, tak i anorganických látek z odpadní vody. Kombinace biologického čištění s membránovou separací přináší značné výhody: není potřeba začlenit před tuto metodu proces usazování, čímž se ušetří velký prostor, který by jinak zabralo mohutné sedimentační zařízení, dále zvyšuje životnost použitých membrán. Vyčištěná voda má dostatečnou kvalitu, aby mohla být znovu použita, což má pozitivní dopad na životní prostředí, jelikož vyčištěná voda již nekontaminuje vodní toky, do kterých se obvykle vypouští, využít lze jako voda procesní, závlahová a oplachová. Organické a anorganické látky jsou přeměněny bakteriemi, které metabolizují tyto látky za přítomnosti kyslíku, který je do procesu dodáván. Látky prochází ještě dalšími procesy. Krok sedimentace, který je součástí konvenční metody, je nahrazen membránovou separací, která může pracovat v režimu dle obr. 30 a obr. 31. Používají se polymerní nebo keramické membránové moduly, na kterých záleží, jak čistá voda bude produkována. Dá se tak nastavit kvalita a složení produktu [44]. Pomocí MBR se čistí odpadní vody od cizorodých látek typu

hormonální antikoncepce nebo antibiotik, tyto látky nesou zdravotní a hormonální rizika. Mezi negativa MBR patří komplexní problém foulingu membrán, což komplikuje významnější využití k čištění odpadních vod [45].

Vyplatí se tam, kde je cena pozemků vysoká a kde se vyčištěná odpadní voda dále využívá. Mimo zmíněnou aplikaci čištění odpadních vod nalézají své místo ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu jako biokatalytické membránové reaktory, a ještě se v potravinářském průmyslu uplatňuje při produkci mléka s nízkým obsahem laktózy [30].

7 Membránové separování plynů a par

První poznatky můžeme datovat do třicátých let 19. stol, když pan T. Graham přišel na fakt, že materiály mají odlišnou propustnost pro různé plyny, konkrétně zkoumal propustnost pryžových materiálů pro složky vzduchu a zjistil, že propustnost pro kyslík a dusík není stejná. Graham publikoval i teorii o efuzi plynů roku 1833. Další významný zákon, Fickův zákon, byl formulován A. E. Fickem roku 1855 a za zmínku ještě stojí počín Martina Knudsen z roku 1909, kdy přišel na skutečnost, že počet molekul membránou prošlých je přímo úměrný tlaku plynu a nepřímo úměrný molární hmotnosti plynu, čehož lze využít k dělení složek plyných směsí na základě rozdílné molární hmotnosti jednotlivých složek takové směsi. Avšak využití průmyslového se dočkalo membránové dělení plynů a par až v polovině století 20., čemuž pomohly poznatky a výzkum z oblasti polymerní chemie, o které se postaral pan Barrera, který zkoumal propustnost polymerů pro plyny, a také pan Mearese, jenž zkoumal propustnost a sorpci par organických látek v polymerních materiálech. V současnosti probíhají výzkumy, díky kterým by se našly nové materiály nebo nové provedení membrán s lepšími vlastnostmi. Mezi vhodné kandidáty řadíme: perfluoropolymery, polymery s vnitřní mikroporozitou (PIM), uhlíková nanovlákna, zeolitické membrány anebo hybridní membrány, které se skládají z polymerů a absorbentů, které plní roli plniva. Výzkum bude klíčový k lepšímu a masivnějšímu využití v průmyslu, přesto se již technologie v průmyslu používá více než čtyřicet let, v zahraničí se těší mnohem většímu uplatnění než v ČR [4].

Hnací silou membránové separace plynů a par je tlakový nebo koncentrační gradient. Hnací tlak dosahuje hodnoty až 10 MPa. Mechanismus dělení je založen na velikosti molekul, rozpustnosti v membráně a difuzivitu. Nejsnadněji se ze směsi separují plyny jako: vodík, helium, vodní pára a oxid uhličitý od methanu. Naopak velmi složité je oddělit dusík od oxidu uhelnatého, methanu a jiných uhlovodíků [24]. Složky ze směsi plynů se separují hlavně, když se produkt obohacuje o alespoň jednu složku s nižší požadovanou čistotou produktu, které je možné potom docílit zkvalitněním či rektifikací složek směsi při nízké teplotě [2]. Nezávisí pouze na vlastnostech materiálu, ať jde o vlastnosti chemické, mechanické nebo o teplotní stálost, ale také na tloušťce membrány a na její ploše. Jelikož mechanismem přenosu hmoty je hlavně difúze, tak rozměry membrán hrají ještě větší roli, než tomu bylo u membránových procesů, které využívali dělení na základě odlišné velikosti částic a pórů. Tím pádem se používají moduly v konfiguraci dutých vláken nebo spirálově vinuté moduly. Moduly dutých vláken poskytují separační plochu v desítkách tisíc m^2 a výkon v desítkách tisíc m^3/h v závislosti na množství sériově zapojených modulů. Chemické složení zde má velký vliv na dělicí schopnosti, například hydrofilní membrány z acetátu celulózy propouští vodní páru a hydrofobní membrány propouští páry organických látek. Hydrofobní membrány mohou být vyrobeny například z polypropylenu. Membrány bývají nejčastěji asymetrické z polysulfonu se skinem z polydimethylsinoxanu. Membrány pro separaci plynů se dělí dle použitého materiálu skinu na polymerní a anorganické, dále dle poréznosti na porézní a neporézní, porézní aktivní vrstva bývá vyrobena z anorganických materiálů, kdežto neporézní

bývá zhotovena z materiálů polymerních. Z polymerů se nejčastěji používají polymery sklovité [4]. Běžné jsou neporézní membrány, zatímco porézní membrány se uplatňují v mimořádných případech jako je separace radonu [43].

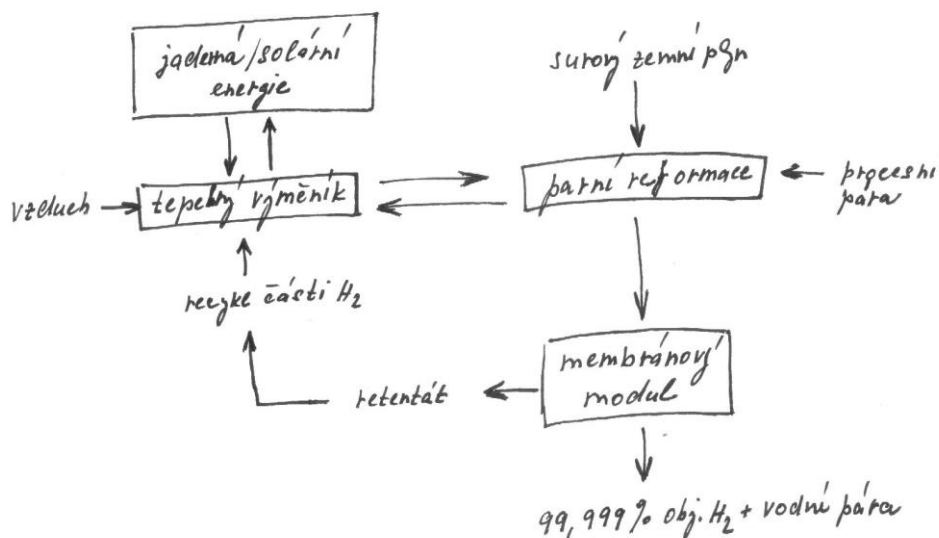
Membránovou separací plynů lze produkovat vodík po vysokotlaké katalytické syntézy amoniaku, technologie umožňuje separovat přibližně 95 % vodíku z celkového množství vodíku procesem vyprodukovaným, získaný vodík dosahuje čistoty pohybující se kolem 97 %, navíc se z retentátu kryogenní metodou produkuje argon. Membránová separace plynů své uplatnění nachází v petrochemickém průmyslu, kde se její pomocí separuje vodík od oxidu uhličitého a uhelnatého a od uhlovodíků, získaný vodík se dále v procesech používá třeba k hydrogenizaci. Vodík se též odděluje od sulfanů a od vodní páry. Kromě vodíku se dá membránovým dělením plynů vytěžit helium, které je obsažené v zemním plynu, který lze membránou technologií nejen zbavit zmíněného hélia, ale také jej lze zbavit vody. V Kataru se tak získává helium, jehož množství se rovná až 30 % světové spotřeby helia. Ze vzduchu je možné zachytit dusík, velmi atraktivní je v dnešní době zachytávání skleníkových plynů ze vzduchu, hlavně se jedná o oxid uhličitý. Mimo plyny jsme schopni ze vzduchu odstranit i páry organických látek, zde máme namysli výpary vzniklé při výrobě laků, v chemických čistírnách, v průmyslových chladicích zařízeních, ve skladech s palivem, s těkavými látkami nebo s látkami, u kterých je riziko, že ve směsi se vzduchem může dojít ke vznícení nebo k výbuchu, a tudíž se musí ze vzduchu odseparovat. V zařízeních, které se nazývají oxygenerátory, se vzduch obohacuje o kyslík [4].

Pozitivem metody je, že probíhá při teplotách blízkých teplotě okolí [2], takže nedochází ke změně skupenství oddělované suroviny, energeticky je méně náročná než vakuově rotační filtraci nebo použití filtru [31]. Nabízí rozmanité možnosti použití několika membránových metod nebo použití běžných fyzikálně-chemických metod, tyto metody se dají spojit do integrovaných procesů [2].

7.1 Separace vodíku

Vyrábět vodík je ekonomicky náročné a jeho spotřeba v průmyslu je vysoká, konkrétně v chemickém, petrochemickém, farmaceutickém a v potravinářském průmyslu. Nejčastějším využitím vodíku je například hydrogenace tuků nebo ropných produktů, používá se k výrobě kyseliny chlorovodíkové, amoniaku anebo jako palivo. Přírodní zdroje jsou omezené, a jelikož se klade velký důraz na využívání všech vedlejších produktů vzniklých při procesech v průmyslu. Vzhledem k tomu, že vodík díky velké difuzivitě prochází membránami snadněji než jiné plyny, je poměrně jednoduché jej separovat. Na jeho separaci se používají membrány ze sklovitých polymerů. Vodík se zachytává i jako meziprodukt, který se následně opět využije v nějakém dalším procesu nebo se vrátí zpět do procesu, odkud byl získán. Vodík, který vzniká během cyklických hydrogenačních procesech, které probíhají při katalytické reformování benzínu, je znečištěn dusíkem, argonem, methanem a dalšími sloučeninami. K vyčištění vodíku od nežádoucích látek se používá membránová separace plynů, vyčištěný vodík se pak vrací do hydrogenačních procesů, které pak probíhají mnohem lépe. Další aplikací je čištění vodíku a jeho následné vrácení zpět do kontinuálně pracujícího reaktoru, při vysokotlaké syntéze amoniaku z vodíku a dusíku. Do reaktoru je možné vrátit až 95 % vodíku o čistotě kolem 90 %. Použitý vodík mohl být získán parním reformingem zemního plynu (obr. 32) nebo jiných uhlovodíků, v tomto procesu se též využívá membránové separace plynů, a to k regulaci složení směsi oxidu uhelnatého s vodíkem, který se membránami oddělí [4]. Začleněním membránové technologie lze snížit náklady na produkci vodíku minimálně o 10 % a zároveň produkovat až o 28 % méně oxidu uhličitého. Při parním reformingu vzniká ze zemního plynu směs vodíku, oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého atd. Membránová

separace vodíku se často kombinuje s metodou pressure swing adsorption (PSA) český ekvivalent je střídání tlaků anebo se kombinuje s kryogenní destilací, těmito metodami se jinak běžně vodík získává. Vhodným modulem je polymerní membrána v modulu dutých vláken, nebo se k separaci vodíku používají membrány z kovových slitin palladia a stříbra [29]. Vysokotlaká katalytická syntéza methanolu je dalším procesem, kde se membránová separace uplatní [4].



obr. 32 - Schéma parního reformingu zemního plynu [29]

7.2 Separace helia

Hélium stejně jako vodík velmi snadno prochází membránou díky velké difuzivitě a je snadné ho ze směsí, ve kterých se nachází, získat [4]. Problematické může být separování helia od metanu, je potřeba, aby selektivita membrány vůči heliu byla více než 1000x vyšší než pro metan, vhodným materiálem pro takové membrány je polymethylmethakrylát (PMMA), jehož poměr selektivit dosahuje hodnoty 1715 a permeabilita helia je jen 9,4 barrer^{*}) [29]. Opět se používají membrány ze sklovitých polymerů. Dostupná zařízení jsou schopná separovat až 95 % helia ze směsi s 99 % čistotou, záleží na molární koncentraci helia ve směsi, zmíněných parametrů lze dosáhnout, pokud je molárně objemová koncentrace helia 5 %, pokud se desetkrát sníží, tak jsme schopni odseparovat přibližně 80 % helia o čistotě kolem 80 %. Samozřejmě záleží na zvoleném zařízení [4]. Hélium se získává ze vzduchu, zemního plynu a z odpadní vody z výroby amoniaku [29]. V Kataru se získává ze zemního plynu takové množství helia, které odpovídá 30 % roční celosvětové spotřeby [51].

7.3 Separace oxidu uhličitého

Oxid uhličitý snadno prostupuje membránami ze sklovitých polymerů, ale na rozdíl od helia a vodíku je to způsobeno jeho značnou rozpustností v polymeru a jeho plastifikačním účinkům. Aplikuje se při vysokotlaké separaci oxidu uhličitého od methanu, při zvýšení výtěžnosti ropných ložisek, kde se vhání do prázdných ropných ložisek, kde difunduje ložiskem a snižuje viskozitu ropných zbytků, zbylou ropu pak vytlačuje do existujících vrtů a následně na zemský povrch, zde je třeba směs vyčistit od nežádoucích složek, k čemuž se používají polymerní membrány, odseparovaný oxid uhličitý je pak připravený k opětovnému použití

*) 1 barrer = $10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{standardní podmínky})\text{cm}}{\text{cm}^2\text{s}(\text{cm Hg})}$

[4]. Polymerní materiály, které se používají k výrobě membrán k separaci oxidu uhličitého jsou nejčastěji: acetát celulózy, polyamid pro separování od methanu a kaučukovité polymery pak pro separaci od vodíku. Nejvýznamnějším využitím je při úpravě zemního plynu, oxid uhličitý se musí separovat dříve, než metan vejde do plynovodné sítě, jelikož oxid uhličitý snižuje výhřevnost a je korozivní. Používají se k tomuto účelu moduly s dutými vlákny a se spirálně vinutými vlákny z polyimidu, acetátu celulózy a perfluorovaného polymeru silikonového kaučuku. Membránová separace se stále více používá na úkor sorpce, jelikož má nižší provozní náklady. Nevýhodou je vyšší ztráta methanu při vyšším toku a nízké koncentraci oxidu uhličitého, zde je zatím bezkonkurenční aminová absorpce, membránová separace může konkurovat při nižším toku a vyšší koncentraci oxidu uhličitého. Takže se často membránová separace kombinuje s aminovou absorpcí. Membránová separace se v kombinaci s aminovou absorpcí používá k výrobě injektážního plynu k těžbě ropy. Kromě petrochemického průmyslu slouží membránová separace k odstranění oxidu uhličitého vzniklého spalováním, čímž se snižuje uhlíková stopa [29].

7.4 Separace vzduchu

Většina membrán vykazuje vyšší propustnost pro kyslík než pro dusík, díky tomu lze stlačený vzduch použitím membrán rozdělit na permeát, který bude obsahovat až 35-45 % kyslíku, a na retentát, který může obsahovat až 99 % dusíku. Výsledné parametry závisí na zvoleném membránovém zařízení, na tlaku a na průtoku. I když se obvykle požaduje, aby membrány používané k separaci plynů měly separační faktor α †) vyšší než 40, tak se používají membrány, které mají separační faktor mnohem menší. Jedná se o membrány z acetátu celulózy, z poly(dimethylsiloxanu), ze směsi polysulfonu s polybutadienem, z poly(fenylenuoxidu), z blokového kopolymeru, z polysiloxanu s polykarbonátem anebo z poly(trimethyl(vinyl)silanu). Oproti kryogenní metodě získávání kyslíku a dusíku ze vzduchu je membránová technologie výrazně energeticky méně náročná, a to až dvojnásobně, zároveň je čistota získaných plynů pro většinu aplikací dostačující. Takto získaný vzduch obohacený o kyslík se používá v medicíně při léčbě astmatu, v průmyslu se využívá ke zlepšení spalování nebo k jiným oxidačním procesům, ve kterých zvyšuje účinnost procesu, snižuje energetickou náročnost a pomáhá nám získat z reakce žádané produkty. Dusík se využívá jako inertní plyn k čištění zařízení a potrubí a také se používá jako inertní atmosféra v balených potravinách a v prostorách s pohonnými hmotami. Také je možné jím nahradit oxid uhličitý při zvyšování výtěžnosti ropných ložisek, kde se opět musí čistit membránami a vracet zpět do procesu [4]. Separace dusíku ze vzduchu je v dnešní době tou nejrozsáhlejší aplikací membránové separace plynů. Získání dusíku ze vzduchu pomocí membrán není složité, ale získání čistého kyslíku je [29].

7.5 Separace par organických látek

Membrány se používají i k oddělení vyšších uhlovodíků ze zemního plynu a také k získání cenných nebo naopak toxických par organických látek ze vzduchu. Nejčastěji se používají membrány kompozitní s aktivní vrstvou z elastomeru jako je třeba poly(dimethylsilandiyl) a hlavně polydimethylsiloxan, separační faktor α dosahuje hodnoty až 100 pro páry organických látek, pro které jsou tyto membrány velmi dobře propustné [4], lépe než pro kyslík, dusík a oxid uhličitý [29]. Propustnost však není ideální, což je překážkou pro výraznější použití, kromě toho membrány brzdí jejich životnost, termická a chemická

†)

$$\alpha = \frac{c_{a(\text{permeát})}/c_{b(\text{permeát})}}{c_{a(\text{retentát})}/c_{b(\text{retentát})}}$$

stabilita. Používají se i některé sklovité polymery na výrobu membrán např. substituované aromatické polyimidy [4]. Velký vliv na separaci par má provozní tlak, který by se měl blížit tlaku sytých par, při průchodu par membránou se separuje směs s nasycenými parami bez fázových změn, při permeaci par tak nedochází ke kondenzaci par kvůli rozdílné koncentraci látek v nástřiku směsi vzduchu s parami [29].

Uplatnění nachází v průmyslových procesech, v petrochemickém průmyslu při skladování a manipulaci s pohonnými hmotami, při produkci lepidel, barev a laků anebo v čistírnách. Využitím membránové separace jsme schopni čistit vzduch nebo jiné plyny, které jsou vypouštěny do atmosféry, abychom zmírnili znečišťování nebo dokonce kontaminaci životního prostředí. Emise jsou regulované zákonem, tudíž je zachytávání těchto par velmi důležité. Kromě membrán lze použít i běžné způsoby jako je adsorpce aktivním uhlím, kondenzace nebo spalování. Použití membránové technologie je vhodné, pokud koncentrace organických par je v rozmezí od 0,1 % do 40 %. Při koncentraci nad 5 % je možné využít i spalování nebo kondenzaci, výhodou membránové technologie oproti spalování je, že lze organické látky získat zpět, že se spotřebuje méně energie a že nevznikají žádné spaliny. Ze zemního plynu se odstraňují vyšší uhlovodíky, aby získaný plyn dosáhl požadovaného složení a aby se dal dopravovat plynovody, a také se tyto uhlovodíky dají dále využívat [4]. Nejvýznamnější aplikací je membránové separace organických par při výrobě polymerů, polymery se separují ze směsi nezareagovaných uhlovodíků, vstupní směs je tlakována kolem 1MPa a při teplotě takové, aby látky byly v plynném skupenství, permeát je též v plynném skupenství. Používají se v tomto případě keramické a uhlíkové membrány [29].

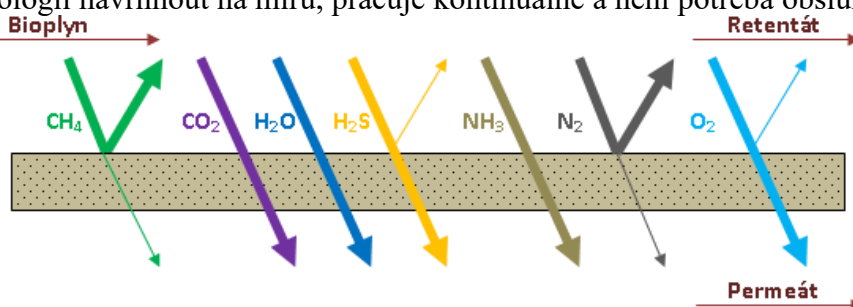
7.6 Separace vodních par

Separaci vodní páry ze vzduchu se získává suchý vzduch, jde tedy o sušení vzduchu, ale kromě vzduchu se dají sušit i jiné plyny. Aerosoly lze separovat filtrací, ale úplná dehydratace je složitá. Účinnost membránové separace je ovlivněna, v jaké míře je membrána schopná vytvářet permeát, i když parciální tlak vodních par dosahuje nízkých hodnot, jelikož hnací silou procesu je právě parciální tlak vodních par, tak aby byly splněny požadavky na složení produktu, který by neměl obsahovat více než jednotky molekul vody v milionu (jednotky ppm) [4]. Nejvíce se používá k separaci vodní páry ze zemního plynu, membránou prochází vodní páry a retentát v podobě suchého plynu je stlačen a připraven k distribuci [29].

7.7 Membránová separace bioplynu a zemního plynu

Princip membránové separace je založen na různé průchodnosti molekul membránou (obr. 33) [24]. Zemní plyn se upravuje použitím polymerních membrán, aby se dosáhlo požadovaného složení jednak k tomu, aby se dal použít jako topný plyn či jako palivo, ale také aby bylo možné jej přepravovat plynovodním potrubím. Hlavním účelem je odseparování oxidu uhličitého, jehož koncentrace dosahuje hodnoty až kolem 10 %. Tlak zemního plynu při jeho těžbě je mezi 4 a 7 MPa, což je dostatečný tlak na snížení koncentrace oxidu uhličitého na hodnotu menší než 2 %. Používané separační membránové jednotky jsou kompaktní, lze je tedy využít i na ropných plošinách, které těží ropu a zemní plyn z mořského dna. Při úpravě zemního plynu lze separovat ze směsi i metan, který se většinou separuje vícečlennou metodou, aby bylo dosaženo co nejvyšší čistoty a zároveň byla výtěžnost co nejvyšší. Kromě oxidu uhličitého obsahuje zemní plyn i sulfan a vodní páru, tyto látky způsobují korozi a sulfan je ještě k tomu toxický, k separaci se hodí membrány ze sklovitých polymerů, která má pro tyto látky vyšší propustnost než pro přítomné uhlovodíky, jsme tak schopni snížit koncentraci těchto nežádoucích látek až na jednotky ppm. Membrány z kaučukovitých polymerů zase velmi dobře propouští uhlovodíky, ale třeba takový dusík, který bývá též přítomný v zemním plynu, membrána propouští velmi málo, čímž je možné jej oddělit.

Membrány ale mají svá omezení, oxid siřičitý, sulfan a oxidy dusíku, jsou látky obsažené v zemním plynu, bioplynu a skládkovém plynu, tyto látky jsou agresivní a snižují životnost membrán, stejně tak snižuje životnost membrán i vysoká teplota. Účinnost separace také snižuje, když je parciální tlak dělených složek příliš nízký. To vše je někdy důvodem, že se upřednostňují běžné separační metody jako je adsorpce a absorpce, také se někdy kombinuje membránová separace s klasickými metodami [4]. Naopak výhodou je, že proces je jednoduchý, má nízké energetické náklady, je nenáročný na údržbu, není zde citlivost na změnu složení plynu a nepoužívají se žádná sorpční média, která by se musela regenerovat nebo likvidovat, z čehož plyne, že membránová separace je vůči životnímu prostředí šetrnější [24]. Výhodné je, že se dají membránové jednotky integrovat do stávajících bioplynových stanic, není nutné stavební povolení, jelikož je k dispozici kontejnerové provedení, celkově zabírá membránová technologie málo místa a lze ji snadno dle potřeby rozšířit, navíc je možné technologii navrhnout na míru, pracuje kontinuálně a není potřeba obsluhy [25].



obr. 33 - Úprava bioplynu [24]

Rozkladem kalů a biologických odpadů lze při absenci vzduchu získat skládkový plyn nebo bioplyn, takový plyn má proměnlivé složení, methanu obsahuje od 50 % do 80 %, oxidu uhličitého od 20 % do 45 % a také obsahuje další sloučeniny jako sulfan a amoniak. Pomocí polymerních membrán je možné upravit složení plynu a získat z něj methan, který se v případě získání z bioplynu nazývá biomethan [4]. Získaný biomethan dosahuje čistoty až 95 % a z původního bioplynu jsme schopni získat až 80 % obsaženého biomethanu. Biomethan se pak používá jako palivo pro CNG motorová vozidla, nebo se distribuuje plynárenskou sítí a používá se jako topidlo [24]. Odseparovaný oxid uhličitý z permeátu je možné upravit tak, aby se dal použít i v potravinářském průmyslu jako ochranná atmosféra nebo k sycení nápojů [4].

7.8 Kapalně membrány (LM)

Pro kapalně membrány platí, že je jejich permselectivní část v kapalném skupenství [29]. Kapalná složka je nemísitelná s jinými fázemi, kapalná fáze je buď zakotvená nebo volná [51]. Zakotvená kapalná membrána má kapalnou fázi v porézní membráně drženou povrchovým napětím. Používají se iontové kapaliny na bázi imidazolu, které mají nízký tlak sytých par, vysokou chemickou stabilitu a afinitu k separované látce. Princip přenosu hmoty je rozpustnostně-difúzní, selektivitu určuje rozpustnost prostupujících látek v kapalně fázi. Metoda je schopná separovat oxid uhličitý od methanu, kyslíku, dusíku a mohlo by se jednat o nový způsob úpravy bioplynu a zemního plynu [29]. Lze ji také využít k separaci cesia, ale většina aplikací LM jsou ve výzkumu, testování nebo v uvádění do provozu [37].

7.9 Membránová destilace (MD)

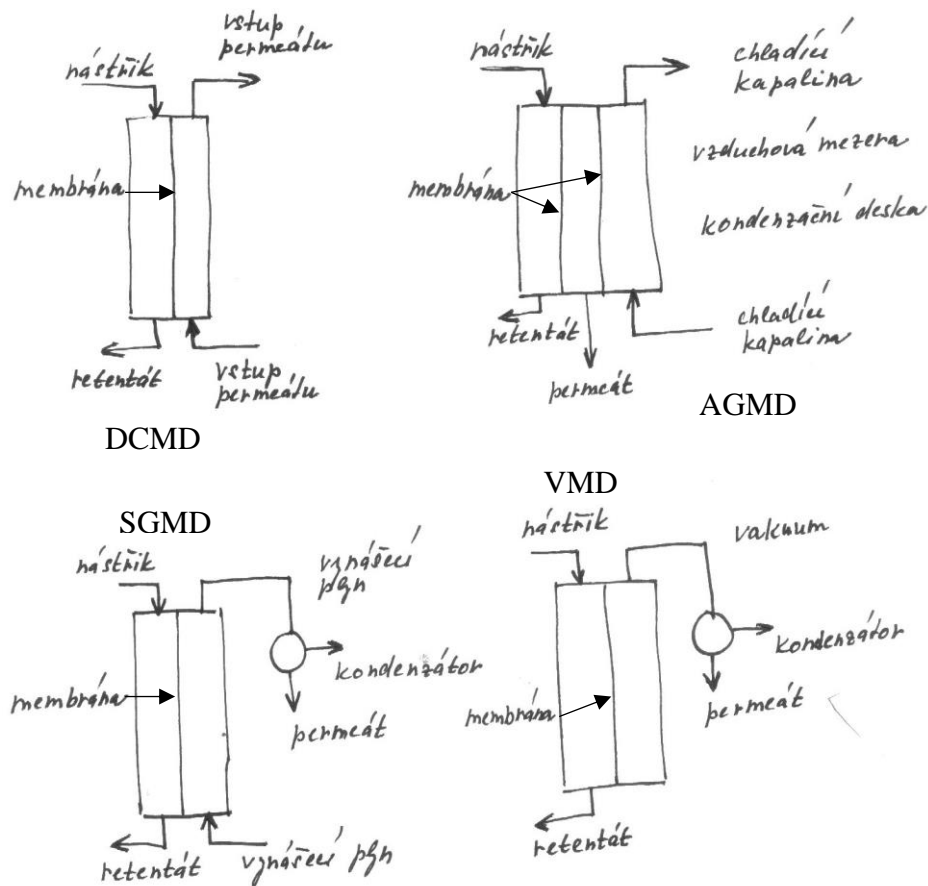
Hnací silou je gradient teploty a díky gradientu parciálního tlaku dochází k přenosu páry membránou. MD zachytává ionty, které tvoří retentát, a propouští páru. Jde o separaci horkých par směsi látek, které difundují membránou do chladnějšího prostoru. Na jedné straně mikroporézní hydrofobní membrány teče horká voda o teplotě nižší než 100 °C, která

hydrofobní membránou nemůže projít, z opačné strany membránou prochází odpařená vodní pára, když projde na druhou stranu, tak kondenzuje. Netěkavé látky neprocházejí membránou a setrvávají v retentátu. Proces se dá popsat ve čtyřech fázích: teplo je vedeno z objemu vody na její povrch, voda se povrchově odpařuje, vodní pára difunduje membránou, a nakonec na druhé straně kondenzuje. MD dosahuje vysoké retence, provozuje se za nízkých tlaků a teplot. Může být součástí integrovaných systémů společně s NF. Oproti RO je možné pomocí MD koncentrovat roztoky s vysokou koncentrací a získat z nich produkt v krystalické formě. Naproti tomu tok permeátu dosahuje nízkých hodnot, vzduch v pórech snižuje transport hmoty a nastávají tepelné ztráty vedením tepla. Membránové moduly se používají trubkové a deskové. Membránové moduly jsou ve čtyřech provedení [29]:

- 1. DCMD (direct contact membrane distillation): teplý nástřík je přes membránu v přímém kontaktu se studeným permeátem. Touto konfigurací lze dosáhnout poměrně vysokých toků a je nejvhodnější pro aplikace jako odsolování a zahušťování vodných roztoků.*
- 2. AGMD (air gap membrane distillation): pára projde membránou a nekondenzuje do permeátu, ale na ochlazovací ploše. Toto uspořádání má nejvyšší energetickou účinnost, ale výsledný tok je obecně nízký.*
- 3. SGMD (sweeping gas membrane distillation): studený inertní plyn nese molekuly par do kondenzátoru mimo membránový modul. Tato konstrukce se používá k odstranění těkavých látek z vodných roztoků.*
- 4. VMD (vacuum membrane distillation): vakuum na straně permeátu zvyšuje tlakový spád. Ke kondenzaci dochází mimo membránový modul. Také tento modul se používá k odstranění těkavých látek z vodných roztoků. ‡)*

Schéma zmíněných modulů pro MD je na obr. 34.

‡) Převzato z: ŠÍPEK, Milan. Membránové dělení plynů a par. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014. [s. 161]. ISBN 9788070808641



obr. 34 - MD moduly [29]

Membrány pro MD nemusí být, na rozdíl od ostatních metod, selektivní, pokud v aplikaci funguje pouze jako předěl mezi kapalinou a párou. Pro výrobu hydrofobních membrán pro MD se používají: polypropylen, polyetylen, polytetrafluoretylen a polyvinylidenfluorid. Membrány jsou porézní s velikostí póru od 0,1 do 0,2 μm [29].

Využívá se k šetrnému odvodňování, lze ji použít v případě, že je možné využít odpadní teplo anebo že tlakové membránové separační procesy nejsou schopné získat solný roztok o požadované koncentraci. Na výrazné uplatnění v průmyslu zatím nedošlo, výzkum se soustředí na uplatnění ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu, kde by se za nízkých teplot daly koncentrovat solné roztoky až na krystalky [29].

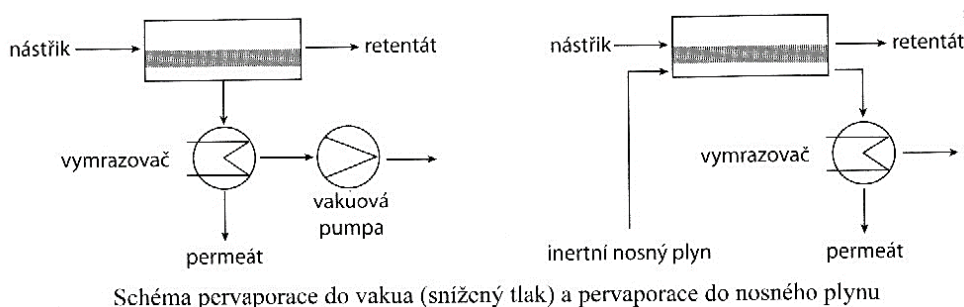
8 Pervaporace

8.1 Přehled

Teprve v osmdesátých letech 20. stol. nadejde okamžik, kdy se začne membránová pervaporace používat k separaci binárních kapalných směsí, v roce 1980 se postavila první pervaporační jednotka, která sloužila k dehydrataci ethanolu, což nastartovalo vývoj a uplatnění pervaporace. Pervaporace se v ČR moc nepoužívá, celkově větší uplatnění je komplikováno vysokou cenou jednotek a jejich krátkou životností [4].

Mechanismus přenosu je rozpustnostně-difuzní. Hnací silou pervaporace je tlakový gradient nebo gradient koncentrační, významnější je gradient tlakový. Pervaporace je jednou z mála membránových separačních procesů, ve kterých se využívá skupenské změny. Konkrétně dochází k vypařování částí kapalně směsi skrze neporézní polymerní membránu. Nástržik je

v kontaktu s membránou, ale permeát (u pervaporace se nazývá pervaporát) se v plynném skupenství se odvádí z protilehlé strany membrány. Nástřík i retentát jsou v kapalně fázi. Na vstupní straně membrány, která je v kontaktu s kapalnou fází, dochází k bobtnání membrány a zvyšuje se propustnost, na straně výstupní je membrána v kontaktu s plynnou fází, tato strana nebobtná. Z původně homogenní struktury se pak stává struktura nehomogenní, rozhraní mezi těmito dvěma stavy pak určuje selektivitu membrány. Existují dva typy pervaporace, a to pervaporace vakuová a pervaporace do nosného plynu, obr. 35 znázorňuje v levé části pervaporaci do vakua a v pravé části ukazuje pervaporaci do nosného plynu [4].



obr. 35 - Schéma pervaporace [29]

Proces lze rozdělit do pěti kroků. Nejdříve dochází k difúzi kapalným roztokem k povrchu membrány, následně dochází na základě afinity k membráně k absorpci na povrchu membrány, kterou následně látka difunduje, až se dostane látka na opačnou strany membrány, následně nastává desorpce látky v plynné fázi na této straně membrány, nakonec difunduje látka v nosném plynu nebo v prostředí za membránou, ve kterém je snížený tlak. Časově nejnáročnější je difúze permeátu v membráně, což z této části procesu činí část nejvýznamnější [4]. Při vakuové pervaporaci alespoň jedna složka kapalně směsi difunduje membránou, odpaří se za sníženého tlaku na straně permeátu a permeát se odsaje vývěvou nebo se nechá zkondenzovat při snížené kondenzační teplotě. Při pervaporaci do nosného plynu přivedením inertního plynu do permeátu se sníží parciální tlak (tlak složky směsi, který by složka směsi měla, pokud by zabírala objem, který zabírá směs) složky v permeátu. V membráně dochází ke změně skupenství. Jak kapalina prochází membránou vydává energii a tím se ochlazuje. Jak teplota klesne, tak se sníží intenzita toku membránou, což snižuje odpařování přiváděné suroviny o 2 % až 5 % na 1°C. Ke zvýšení výkonu se zařazují mezistupně, ve kterých se kapalina ohřívá. Intenzita toku membránou je úměrná koncentračnímu spádu a difúznímu koeficientu složky, která prochází membránou. Jelikož membrána vlivem difundující kapaliny bobtná, tak je koncentrační profil značně nelineární [22].

Složení pervaporátu určují rozpustnosti a difúzní koeficienty látek v nástříku vůči materiálu membrány, složení pervaporátu může být rozdílné od složení parní fáze při rovnovážném stavu kapaliny a páry, z čehož plyne, že je vhodné pervaporaci použít tam, kde ostatní metody separace nejsou tak účinné, což je v případech, když se dělí tepelně nestálé směsi, směsi azeotropní (nedají se dělit destilací, jelikož složení plynné fáze je totožné s fází kapalnou, se kterou jsou páry v rovnováze), když látky ve směsi mají podobnou teplotu varu a když se odděluje voda z kapalných organických látek [4].

8.2 Využití

Nejběžněji se používá k dehydrataci organických látek, alkoholy většinou tvoří s vodou azeotropickou směs, tu jsme schopni pomocí pervaporace rozdělit, poněvadž pervaporace není omezená azeotropním chováním, což je způsobeno tím, že k dělení složek směsi využívá

selektivitu, která využívá odlišné rozpustnosti a difuzivity jednotlivých látek. K dehydrataci směsi organických látek, které obsahují maximálně 10 % hmotnostních, se nejvíce využívají hydrofilní polymerní membrány, které jsou v modulovém provedení jako je spirálně vnutý modu nebo modul s dutými vlákny. Nejběžnějším provedením samotných membrán je konstrukce kompozitní, aktivní vrstva bývá z polyvinylalkoholu a nosná část může být vyrobena z polysulfonu a polyesteru. Zmíněné provedení bývá používáno pro dehydrataci alkoholů. Konkrétně se aplikuje ve farmaceutickém průmyslu k dehydrataci směsi ethanolu s vodou. Tato aplikace je tou momentálně nejčastější. Azeotropický stav nastane, když ethanol dosáhne 95,63 hmotnostních %, ale požaduje se, aby ethanol dosáhl téměř úplné čistoty, čehož se docílí právě pervaporací. Je možné destilací dosáhnout azeotropického stavu a následně použít pervaporaci, což se děje v průmyslových aplikacích. Kromě ethanolu se pervaporace používá k dehydrataci isopropylalkoholu, což je druhým nejběžnějším využitím pervaporace. Membrány se používají stejně jako při pervaporaci ethanolu. Isopropylalkohol slouží k výrobě desinfekcí i čistidel. Třetím využitím je dehydratace ethylenglykolu [4]. Dále se používá k dehydrataci rozpouštědel např. ketonů a chlorovaná rozpouštědla a k odstraňování těkavých organických látek při čištění vody, tento proces je však nákladný a používá se jen tehdy, když není možné, nebo není ekonomické, použít reverzní osmózu nebo jiný proces [26].

Mimo zmíněné se pervaporace také aplikuje v potravinářském průmyslu ke zkoncentrování ovocných a zeleninových šťáv a také k čištění odpadní vody. V odpadní vodě se může separovat např. fenol a aceton. Čištění vody probíhá v několika krocích, kromě pervaporace se též využívá destilace a adsorpce. Nejdříve se destilací separuje aceton a organické látky, následně se pervaporací získá fenol a případně se adsorpcí získá zbylý fenol [4].

Organofilní pervaporace je opačný proces, kdy se z vody oddělují organické látky. Toho se využívá k čištění odpadních vod, oplachových vod z petrochemických závodů. Používají se membrány z polydimethylsiloxanů nebo také kompozitní membrány z polyakrylonitrilu [4].

Organoselektivní pervaporace je pervaporace, ve které se oddělují od sebe jednotlivé organické látky. Například se separuje cyklohexan od benzenu, izomery od ethylbenzenu nebo směsi xylenů. Jelikož pro každou konkrétní aplikaci musí být membrána navržena na míru, tak se tato metoda prozatím v průmyslu moc nepoužívá [4].

Permeace plynů. V zařízeních s porézními membránami se obohacuje uran U^{235} , v zařízeních s neporézními membránami se separuje vodík po reakci syntézního plynu, regeneruje se vodík pro vodíkové krakování a koncentrování hélia obsaženého v zemním plynu. V těchto zmíněných případech se používají kompozitní polysulfonové membrány se silikonovým povlakem v modulech vnutých a z dutých vláken [22]. Perspektivní by mohla být nanofiltrace organických rozpouštědel, která ovšem závisí na výzkumu nových materiálů [29].

9 Membrány a membránové materiály

[4] Separční membrána je nejdůležitějším komponentem membránových modulů a celých separačních zařízeních. Separční membrána je buď aktivní nebo pasivní rozhraní, která odděluje dvě média a umožňuje selektivní přenos požadované části směsi z jedné do druhé na základě odlišné rychlosti transportu skrze membránu. Membrána musí disponovat požadovanými vlastnostmi: mechanická a chemická stálost, musí vydržet tlakové namáhání při aplikaci v membránových tlakových procesech a musí být vůči látkám v procesu inertní, dále musí disponovat požadovanou propustností a selektivitou neboli dělicí schopností.

Selektivita se vyjadřuje jako separační faktor, který se udává jako molární nebo hmotnostní zlomek složení permeátu ke složení nástřiku. Molární zlomek je poměr látkového množství složky směsi ku celkovému látkovému množství celé směsi. Hmotnostní zlomek je poměr hmotnosti složky směsi ku celkové hmotnosti směsi. Účinnost separace se dá též vyjádřit součinitelem retence:

$$R = 1 - (c_p/c_F) \quad (4)$$

kde c_p je koncentrace složky v permeátu a c_F je koncentrace složky v nástřiku. Pro $R = 1$ jde o ideální polopropustnost membrány. Dalšími parametry membrán jsou koeficient propustnosti P , difuze D a sorpce S . Propustnost a selektivita jsou vlastnosti, které spolu souvisí, obecně se dá říci, že membrána s vysokou propustností bude vykazovat nižší selektivitu a obráceně. Díky pokroku v polymerní chemii je tento nepoměr daleko menší než v minulosti, tudíž membrány vykazují dobrou selektivitu a zároveň dobrou propustnost. Přechod látek je rozdílný a liší se podle použité membrány, která se řídí jiným mechanismem např. porézní a neporézní membrána anebo membrány používané elektromembránových procesech. Přenos hmoty se dá vyjádřit následujícími způsoby: Intenzita (hustota) hmotnostního toku J je dána vztahem:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV_p}{d\tau} \quad (5)$$

kde A je plocha membrány v m^2 , τ je čas v sekundách a V_p je objem látky prošlé membránou.

Intenzita hmotnostního toku J_m [kg/m^2s] ... hmotnost látky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času [4].

Intenzita molárního toku J_n [$kmol/m^2s$] ... látkové množství látky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času [4].

Intenzita objemového toku J_V [m^3/m^2s] ... objem látky, který projde jednotkovou plochou za jednotku času. [30] U par a plynů se uvažují hodnoty pro objem za standardních podmínek (STP), kdy teplota $t = 20^\circ C$ [4].

Intenzita pervaporačního toku J [g/mh] jde v podstatě o intenzitu hmotnostního toku, ale obvykle jsou použité jiné jednotky [4].

Koeficient propustnosti P vyjadřuje množství látky, které propustí membrána o tloušťce 1 m a ploše 1 m^2 za jednotku času při tlaku 1 Pa. Množství transportované látky je vyjádřeno podle toho, jestli jde o molární či objemovou propustnost, u koeficientu molární propustnosti (P_n) jde o látkové množství a u objemové (P_V) pak o objem, pro P_n platí:

$$P_n = \frac{n \cdot s}{A \cdot p \cdot t} \quad (6)$$

kde n je molární množství v molech, s je tloušťka membrány v metrech, A je plocha membrány v m^2 , p je tlak v pascálech a t je čas v sekundách.

Propustnost (P) neboli permeabilita se stanovuje na základě experimentálních měření, hraje významnou roli při návrhu membránového zařízení. Propustnost je ovlivněna materiálem, teplotou, hydrodynamických vlastností membránového modulu a na chemických a fyzikálních vlastnostech separované složky. Propustnost je také ovlivněna během samotného procesu separace hromaděním látky na membráně nebo větší částice blokují póry membrány, vzniká tzv. koncentrační polarizace, pokud se dosáhne velké míry koncentrační polarizace vzniká

filtrační koláč nebo gelová vrstva. Tento jev se musí zohlednit při navrhování metod podobných klasické filtraci, což je MF a UF. Reálná propustnost je také závislá na hnací síle a koncentraci látek v nástríku. Každá membrána je efektivní jen do určité hodnoty koncentrace nástríku [54].

Separační faktor α je dán vztahem [23]:

$$\alpha = \frac{c_{a(\text{permeát})}/c_{b(\text{permeát})}}{c_{a(\text{retentát})}/c_{b(\text{retentát})}} \quad (7)$$

Kde c je koncentrace, $a; b$ označují složku směsi plynů.

9.1 Rozdělení membrán

[4] Membrány se rozdělují podle následujících vlastností:

- Podle fáze:
 - o Sklovité
 - o Kaučukovité
- Podle původu
 - o Přírodní
 - organické
 - anorganické
 - o umělé
 - anorganické
 - organické (polymerní)
- Podle stavu
 - o Amorfní
 - o Semikrystalické
 - o Krystalické
- Podle morfologie
 - o Iontově výměnné
 - o Asymetrické
 - Kompozitní (se skinem)
 - Integrované (s klesající porozitou)
 - o Porézní
 - o Neporézní
 - Kapalné
 - Tuhé

9.1.1 Podle velikosti pórů

9.1.1.1 Porézní

Velikost pórů je dle metody od jednotek mikrometru a menší. Membrány s většími póry fungují jako filtr a používají se pro MF, UF a NF. Dělení složek směsi se uskutečňuje na základě rozdílné schopnosti složek směsi projít membránou, hlavní roli hraje rozdílná velikost pórů membrány a velikost částic, uspořádání a plastická schopnost molekuly a molární hmotnost. Pokud je molekula menší než pór, jde o filtraci. Pokud je větší než pór, závisí prostupnost na ostatních zmíněných parametrech. U separaci plynů záleží na střední volné dráze molekul [22, 23].

9.1.1.2 Neporézní

Možná lepší označení by bylo mikroporézní, protože většina materiálů póry má, ale ty jsou tak malé, že mluvíme o prakticky neporézních materiálech. To se také projevuje v přístupech při navrhování a matematickém modelování přenosu hmoty. Složky směsi se nejprve v membráně rozpustí (dojde k sorpci), pak difundují membránou do permeátu, kde se na straně permeátu z membrány uvolňují (dojde k desorpci). Děje se tak díky odlišné difuzivitě jednotlivých složek směsi pro daný materiál membrány. Pokud jsou složky elektricky nabitými částicemi (ionty), používají se elektromembránové procesy, kde membrány jsou propustné pouze pro kationy nebo aniony, což je způsobeno elektrickým nábojem membrány. Jelikož nejsme schopni vyrobit membránu tak, aby póry byly všechny stejně velké, tak dochází k sorpci nejen v neporézních, ale i v porézních membránách. V neporézních membránách se může vyskytnout narušení, to u pervaporace narušuje separační účinek [22, 23].

9.1.2 Podle chemického složení

9.1.2.1 Organické (polymerní)

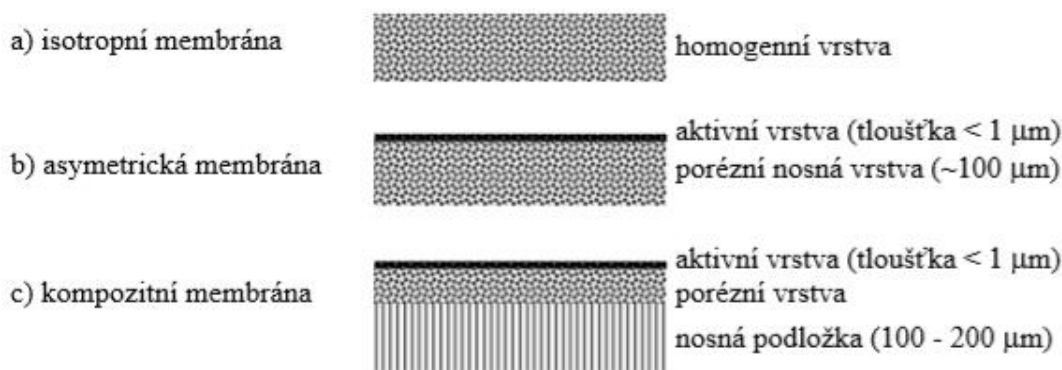
Polymerní materiály jsou ty vůbec nepoužívanější k výrobě membrán kvůli vlastnostem, a hlavně kvůli tomu, že lze vyrobit membránu požadovaných vlastností. Polymerní makromolekula je řetězec, který se skládá z minimálně jedné opakující se základní molekuly. Základní molekula či molekuly jsou uspořádány v určité konfiguraci. Je-li makromolekula tvořena molekulami stejné struktury, vzniká homopolymer. Je-li makromolekula tvořena molekulami odlišné struktury, vzniká kopolymer [4, 22, 23]. Pokud se molekuly v kopolymeru střídají náhodně, tak mluvíme o kopolymeru statistickém, pokud se molekuly střídají pravidelně jeden typ vedle druhého typu, jedná se o kopolymer alternující, pokud se střídají skupiny obsahující vždy jen jeden typ molekuly s druhou skupinou obsahující jinou molekulu, jde o kopolymer blokový [30]. Ve většině polymerních membrán můžeme najít lineární anebo rozvětvené řetězce a některé mohou být vzájemně zasíťované. Některé polymery se vyznačují schopností krystalizovat, tedy vytvářet pravidelné uspořádání a většina polymerů ještě kromě pravidelné struktury obsahuje neuspořádané řetězce amorfní fáze. Polymery se mohou vyskytovat ve dvou fázových stavech: v krystalickém a amorfním. Amorfní stav se dá dále dělit na další fáze v závislosti na teplotě se pak nachází v následujících stavech: skelný, kaučukovitý (elastomer) a plastický. S rostoucí teplotou přechází ze stavu skelného přes stav kaučukovitý až do stavu plastického. Tavenina se následně zpracovává běžným způsobem například vytlačováním a tímto způsobem vznikají neporézní polymerní membrány, kromě výroby přímo z taveniny se také vyrábí z roztoku taveniny v rozpouštědle. U elastomerů je separace možná díky odlišným rozpustnostem dělených složek. Elastomery mají velkou propustnost, jsou tedy vhodné pro dělení plynů a par. Do skupiny elastomerů můžeme řadit tyto používané materiály: amidy, kopolymery PEO/PO, PDMS a poly(dimethylsioxan). Selektivita sklovitých membrán je způsobena odlišnou difuzivitou dělených složek. Mezi nevýhody sklovitých polymerů patří nižší propustnost, většinou propouští plyny s menšími molekulami, to je kompenzováno dobrou selektivitou a mechanickou odolností, jsou používanější než elastomery. Mezi sklovité polymery patří: acetát celulózy (CA), polyperfluorodioxoly, polykarbonáty (PC), polyimidy (PI), polyfenylenoxid (PPO) a polysulfon (PSF). Dříve se používaly polymery na přírodní bázi (celulóza a její deriváty). V dnešní době se využívají syntetické polymery jako například: polysulfon, polyamidy, polyethylen, polypropylen, polyethiramid, polyethersulfon, polyvinylidenfluorid, polytetrafluorethylen. A také modifikované přírodní polymery: acetát, acetylbutyrát a nitrit celulózy. Syntetické polymery jsou chemicky a fyzikálně stabilnější, tedy jejich odolnost vůči organickým rozpouštědlům, pH a teplotě je vyšší [4, 22, 23]. Pro dělení

plynů od organických par je vhodným materiálem pro výrobu takových membrán poly(dimethylsiloxan), pro separaci organických par zase kompozitní membrány z polysiloxanů. V separační metodě separace plynů a par polymerní materiály představují výhodu díky pořizovacím nákladům, snadnému zpracování do geometrické formy asymetrických dutých vláken i plochých kompozitních membrán, ale také mají své nevýhody, které jsou dány fyzikálními vlastnostmi a chemickou odolností, což má za následek omezení provozních teplot, zvýšená citlivost na chemicky agresivní prostředí, plastifikace a bobtnání, což způsobuje přítomnost oxidu uhličitého nebo vyšších uhlovodíků a což má za následek snížení separačních schopností nebo dokonce nevratné poškození [4].

9.1.2.2 Anorganické

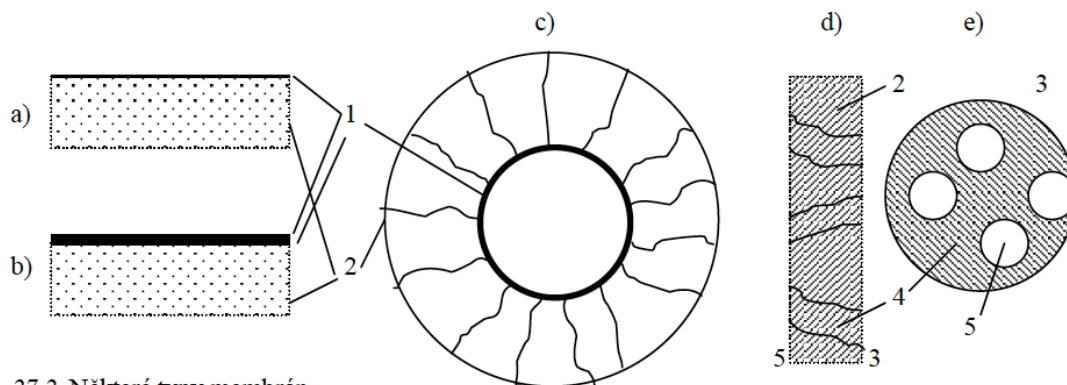
Do skupiny anorganických materiálů se řadí podskupiny kovů a keramiky. Keramické membrány se vyrábí z oxidu titaničitého, oxidu křemičitého, z mikroporézního uhlíku, oxidu zirkoničitého, oxidu hlinitého, karbidů, zeolitů a skla [4, 22, 23]. Zeolity mají jako centrální atom hliník či křemík ve svých trojrozměrných mřížkových uspořádáních. Prášky jsou vypálené a spečené při teplotě 1000–1800 °C [53]. Kovové membrány se špatně vyrábí, jsou křehké a dochází k únavě kovu. Kovové membrány se vyrábí z titanu, palladia, wolframu a stříbra [4, 22, 23]. Neporézní kovy se vyznačují větší permeabilitou a selektivitou, ale mají špatné mechanické vlastnosti, jsou křehké, další obtíž nastává hlavně u neporézních kovů, řeč je o jejich vysoké teplotní roztažnosti, která znesnadňuje výrobu membránových modulů. Neporézní kovy se používají k výrobě membrán, které se aplikují při separaci plynů a par [4]. Ještě existují perovskity, které jsou složené z barya, stroncia, kobaltu, železa a lanthanu, vypalují se při teplotě blízké 1300 °C [53].

9.1.3 Podle struktury



obr. 36 - Struktura membrán [23]

Na obr. 28 můžete vidět jednotlivé strukturální typy provedení membrán i s popisem a tloušťkou jednotlivých vrstev a na obr. 37 je tento přehled ještě rozšířený o další typy jako je za c) membrána s trubkovou podložkou a d) a za e) typy provedení kapalných membrán.



Obr. 27.2. Některé typy membrán.

a) asymetrická membrána; b) kompozitní asymetrická membrána; c) membrána s trubkovou podložkou; d) upoutaná kapalná membrána; e) kapalná membrána v dvojité emulzi
1-aktivní membrána; 2-porézní podložka; 3,5-vodný roztok; 4-hydrofóbní organické rozpouštědlo

obr. 37 - Typy membrán [22]

9.1.3.1 Izotropní

Neboli symetrické, jsou v průřezu homogenní, mohou být jak porézní, tak i neporézní. Póry jsou jednotně velké a ve stejné hustotě. Symetrická membrána viz. a) obr. 36 [22].

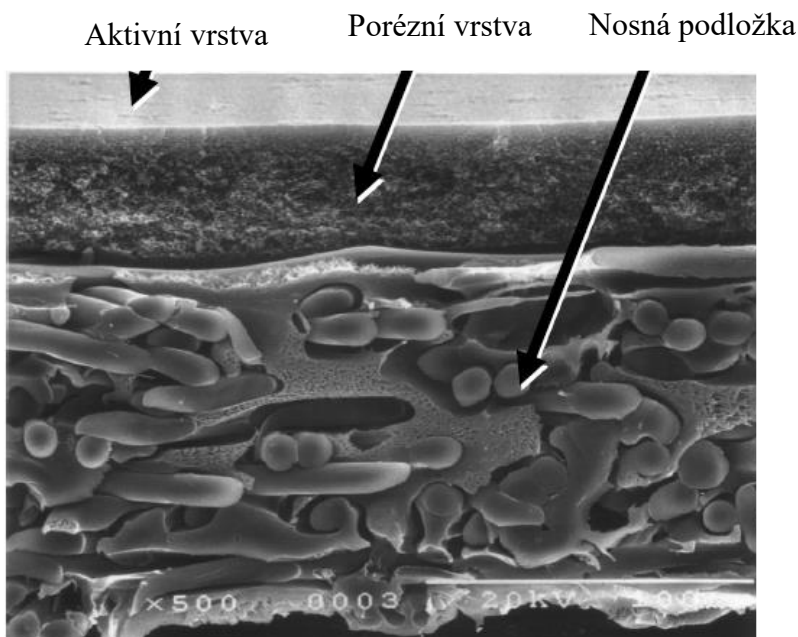
9.1.3.2 Asymetrické

[22] Má hustou, ale tenkou aktivní vrstvu, která zajišťuje požadovanou kvalitu separace, a dále se pod aktivní vrstvou nachází ještě část nosná, která dodává stabilitu, kompaktnost a pevnost membrány. Obě části jsou ze stejného materiálu. Asymetrická membrána viz. b) obr. 36 [22]. Mohou být i integrální s měnící se porozitou, kdy na povrchu směrem k nástřiku jsou póry menší, mají charakteristickou velikost, a postupně se zvětšují.

9.1.3.3 Kompozitní

Sestává se z více vrstev z různých materiálů, které mají rozdílné funkce a které mají i odlišné vlastnosti mechanické nebo odlišnou poréznost. Aktivní vrstva se stará o požadovanou filtraci a je připojená k vrstvě porézní, která funguje jako drenáž, jelikož odvádí permeát. Základ této konstrukce pak tvoří nosná makroporézní podložka, často tzv. netkaná textilie. Aktivní vrstva je tenká, jelikož se tím zkrátí vzdálenost, kterou musejí částice ve stísněném prostoru při průchodem membránou překonat, a tím pádem se výrazně sníží odpor při membránové separaci. Následující vrstvy již jsou daleko propustnější a nekladou takový odpor a mohou být tedy silnější [22]. Nosná podložka může být v případě membrány pro RO nebo NF vyrobená z netkané tkaniny viz obr. 38, kde je nosná podložka z netkané tkaniny.

Zvláštní formou jsou tzv. dynamické membrány, které existují jen během separace. Skládají se z koloidů, které obsahuje nástřik a které se ukládají na velmi porézní podložce a postupně se z ní odplavují. Vykazují vysokou propustnost [22].



obr. 38 - Mikroskopický snímek kompozitní membrány [10]

9.1.3.4 Kapalné membrány

Kapalnou membránu může vytvářet hydrofobní organické rozpouštědlo, které odděluje dva vodné roztoky nebo kapalina, která od sebe dělí většinou dva plyny. Kapalná membrána může být na pevném porézním podkladu nebo může být ve formě dvojité emulze viz obr. 37. Membrány s póry propojující obě strany membrány se využívají při kapalinové extrakci. Velkou mezifázovou plochu nabízí zařízení s rovinnými deskami nebo s dutými vlákny. Je možné použít protiproud, aniž by došlo k zahlcení, ke kterému dochází ve sprchových věžích nebo ve věžích s výplní. Kapalná membrána navíc v tomto případě klade odpor proti přenosu hmoty, který při obyčejné extrakci nenastává. Aby jednotlivé fáze do sebe nevnikaly, využívá se membrány z materiálu, který je jednou z kapalin nesmáčivý např. pro vodu to je teflon nebo polypropylen. Póry membrány se vyplní organickou kapalinou a voda, pokud se nepřekročí kritická hodnota tlaku, membránou neprosteoupí. Hydrofobní membrána má póry vyplněné vodou, která se musí udržovat v přetlaku, aby do ní nepronikla kapalina organická. Ve dvojité emulzi je membránová hustota rovna až 3000 m^{-1} . §) Díky tomu jsme schopni oddělit složky i z velmi málo koncentrovaných vodných roztoků třeba při zpracování rud. Metoda je vhodná, když probíhá chemická reakce, která vytváří potřebnou hnací sílu pro permeaci tím, že se látka pronikající mění na látku v membráně nerozpustnou např. reakce amoniaku s kyselinou sírovou nebo fenolu s hydroxidem sodným. Celý proces se urychluje díky tvorbě komplexu, který vznikne z pronikající složky a z přísad rozpuštěných v membráně [22].

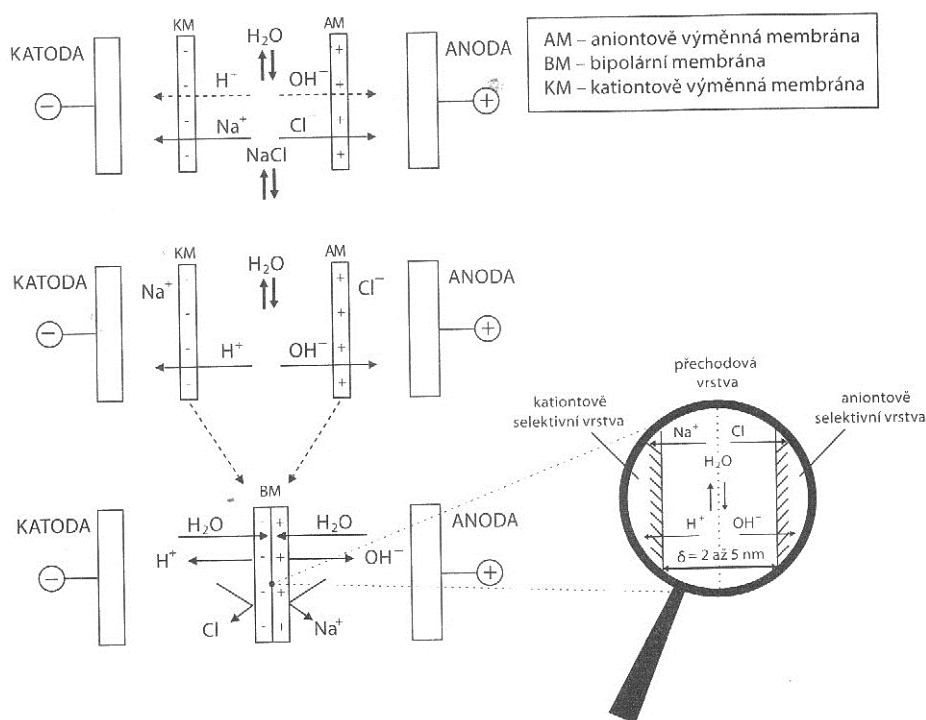
§) Membránová hustota $a = \frac{A}{V} [\text{m}^{-1}]$, kde A je plocha a V je objem membránového modulu.

9.1.3.5.2 Aniontově výměnné membrány

Zde funkční skupiny mají kladný el. náboj, jsou to skupiny obsahující vodík nebo alkalickou skupinu s dusíkem, fosforem či sírou. Membrána zachytává kationty a propouští anionty. Aniontově výměnná membrána by měla stejnou strukturu jako je na obr. 41, avšak by obsahovala místo karboxylové skupiny skupinu s kladným el. nábojem [28].

9.1.3.5.3 Bipolární membrána

Slouží ke štěpení vody na kationt vodíku a aniont hydroxidové skupiny. Membrána se skládá ze dvou membrán, a to z aniontově a z kationtově selektivní membrány, mezi kterými je prostor o velikosti od 2 do 5 nm. Prostor mezi membránami může být naplněn katalyzátory [28].

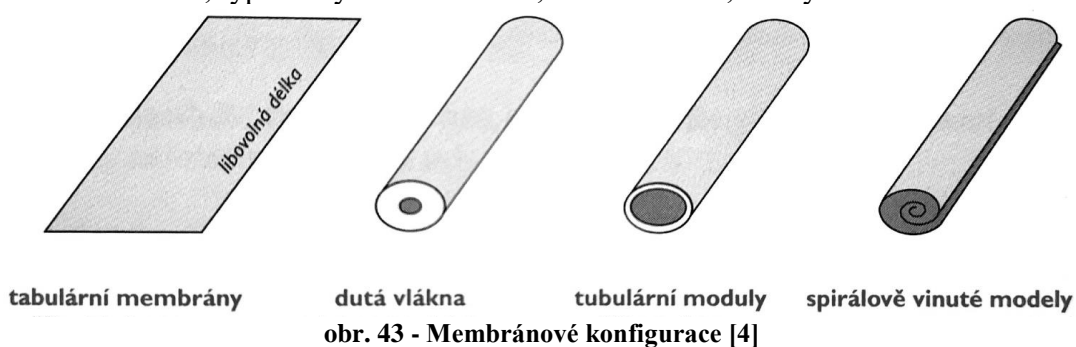


obr. 42 - Bipolární membrána [28]

10 Moduly

Zařízení, ve kterých dochází k membránovým procesům, se sestávají z membránových modulů, což jsou elementy obsahující vhodně uspořádané odpovídající membrány pro danou aplikaci. Na moduly jsou kladeny určité požadavky: velká membránová hustota neboli velký povrch membrány modulu vztažen na jednotkový objem modulu, nízká cena, snadné čištění, snadná manipulace např. při výměně a neměl by obsahovat žádný neúčinný prostor, kde se kapalina neobnovuje [22].

Membránové moduly se rozdělují dle hybné síly na tlakové a rotační moduly, dle tvaru použité membrány (obr. 43) na trubkové, dutá vlákna, deska-trubka a spirálně vinuté moduly anebo dle materiálu membrány na polymerními a na keramické. Tabulka 10 nám říká, které moduly jsou vhodné pro jednotlivé membránové separační metody. Na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** pak můžeme vidět přehled jednotlivých modulů, jejich vlastností jako je membránová hustota, typická rychlost nástřiku, tlaková ztráta, náchylnost k zanášení atd. [1].



Tabulka 10 - Volba typu modulu [22]

membránový proces	typ modulu				
	trubkový	kapilární	s dutými vlákny	deskový	vinutý
reverzní osmóza	+	-	++	+	++
ultrafiltrace	++	+	-	++	+
mikrofiltrace	++	+	-	-	-
nanofiltrace	+	0	+	+	++
pervaporace	0	0	++	++	++
permeace plynů	-	0	++	-	++
elektrodialýza	-	-	-	++	-

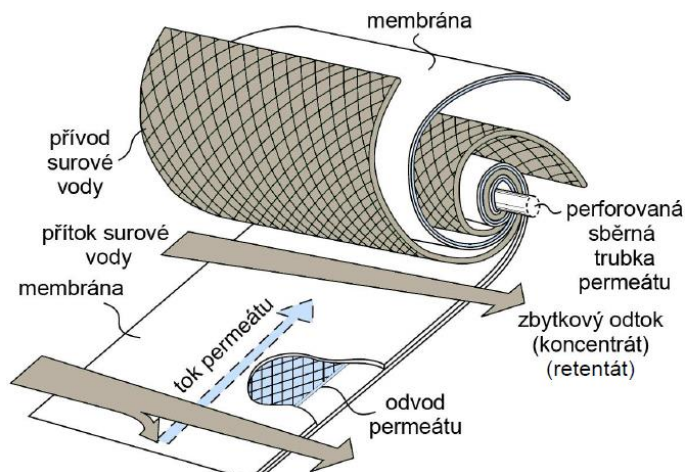
Symboły: ++ doporučuje se; + lze použít; 0 nejsou informace; - nelze použít

Tabulka 11 - Charakteristika modulů [31]

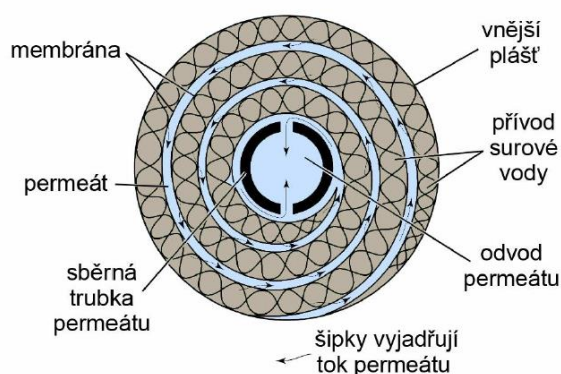
Charakteristika	Typ modulu			
	spirálně vinutý	dutá vlákna	trubkový	deskový
Membránová hustota (m ² /m ³)	600-1000	3000-6000	70-150	300-600
Rychlost nástřiku (m/s)	0,3-0,8	0,005-0,05	1-8	0,8-1,6
Tlaková ztráta na nástřikové straně (kPa)	300-600	10-30	50-300	100-500
Tendence k zanášení	vyšší	vyšší	střední	nízká
Doporučená předúprava (ve velikosti pórů v μm)	10-25	5-10	není třeba	10-25
Snadnost čištění	špatná až dobrá	špatná	výborná	dobrá
Relativní náklady na získání jednotky objemu permeátu	nízké	nízké	vysoké	vysoké

10.1 Spirálně vinuté moduly

Konstrukcí se podobá deskovému modulu, ale na rozdíl od něj jsou vrstvy navinuté, je kompaktnější a membránová hustota dosahuje hodnot přes 900 m^{-1} . Pracovní přetlak může dosáhnout hodnoty kolem 10 MPa [22]. Modul (obr. 44 a obr. 45) se skládá z jedné nebo několika membránových obálek, které obalují perforovanou centrální trubku. K dosažení maximálního výkonu, tedy k co největší filtrační ploše, jsou ploché polopropustné membrány přilepené na třech stranách k nepropustnému plátu a pak jsou takové obálky těsně navinuté okolo centrální trubky. Nezalepená strana obálky se nalepí na trubku podélně přes otvory v trubce. Takto připravená součást je vložena do další trubky. Nástřik se přivádí do spirálně vinutých membrán axiálně skrze vinutý svazek membrán a v centrální trubce se sbírá permeát a na konci svazku spirálně vinutých membrán se získává koncentrát [55]. Patří k těm levnějším modulům, nabízí velký filtrační výkon díky velké filtrační ploše, přesto zabírá velmi málo místa, ale zároveň je náchylná k zanešení a její čištění je komplikovanější. Modul se používá výhradně pro reverzní osmózu a nanofiltraci [34]. Typicky se používá v RO např. v odsolování, kde se řadí moduly za sebou do série [22]. Modul spirálně vinutý je již velmi dobře optimalizovaný a řadu let používaný, je složité jeho konstrukci nějak vylepšit, jediné možné vylepšení závisí na použitém materiálu membrány. Retentátový prostor je úzký, může snadněji díky tomu docházet k zanášení a k některým aplikacím, jako je čištění barviv, se proto nehodí [1].



obr. 44 - Spirálně vinutý modul [35]



obr. 45 - Spirálně vinutý modul v řezu [35]

10.2 Trubkové moduly neboli tubulární



obr. 46 - Trubková membrána [53]



obr. 47 - Trubkový modul [57]

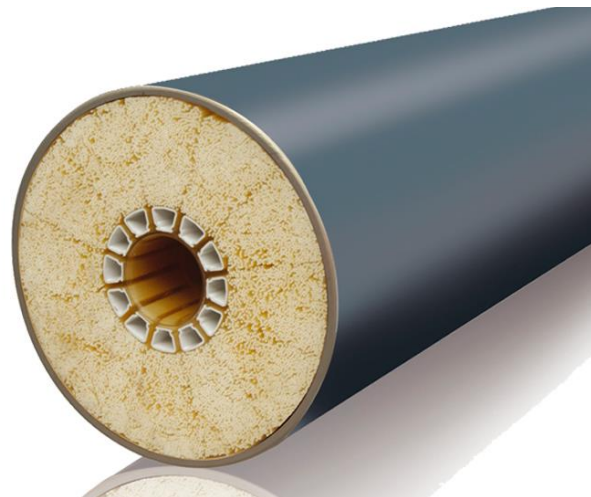
Modul (obr. 47) se skládá ze svazku porézních nebo perforovaných nepoddajných polymerních trubek (obr. 47) o průměru 10 až 30 mm. Membrána je aplikovaná na vnitřní plochu trubky. Uplatňuje se při separaci pevných částic obsažených v kapalině [22]. Průměr trubek je obvykle od 4 do 25 mm. Velmi odolné proti zanesení a následnému ucpání. Vhodné pro vyšší koncentraci rozpuštěných pevných látek a kompozitních vláken [34]. Obecně se používá pro kapaliny s vyšší viskozitou, anebo s vyšší koncentrací látek, které chceme odstranit. Nevyžaduje předúpravu vstupní suroviny. Nástřík se přivádí pod tlakem jádrem

trubky s membránou, permeát prostupuje membránou a je shromažďován v trubkovém plášti, ve kterém jsou jednotlivé trubkové membránové svazky usazeny. Nevýhodou je nekompaktnost a vysoká cena zařízení vztažená na filtrační plochu [56]. Vynakládá se značné množství energie při čerpání kapaliny, jelikož se musí čerpat velké množství velkým prostorem, na druhou stranu oproti spirálně vinutému modulu neobsahuje spacer, komponent vytvářející prostor mezi jednotlivými vrstvami navinuté membránové obálky ve spirálně vinutém modulu, a to je jeden z důvodů, proč se modul zanáší méně než ostatní moduly [1]. Při použití v RO se používá proudění cross-flow, při separaci plynů se používá dead end. Uspořádání proudění závisí na použití [22].

10.3 Moduly s dutými vlákny



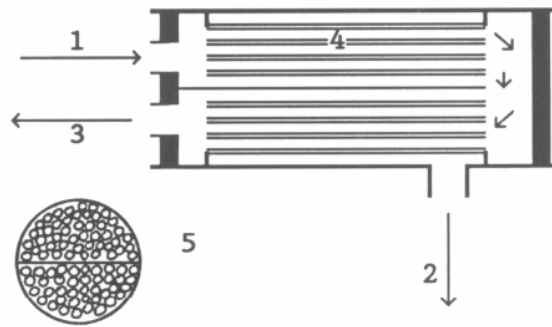
obr. 48 - Membrána v dutém vlákně [53]



obr. 49 - Modul s dutými vlákny [58]

Známé pod angl. názvem jako hollow fibre (HF). Membrána je umístěna na vnitřní ploše porézní trubičky (obr. 48), která měří v průměru 0,2 až 1,5 mm. V některé literatuře se ještě rozlišovali kapilární moduly s kapilárními trubičkami, které měří v průměru 0,01 až 0,04 mm a samotná membrána se nachází na vnější ploše kapilár. Membránová hustota v modulu dosahuje přibližně $a \approx 10^3 \text{ m}^{-1}$ a je možné použít přetlak v kapiláře až 1 MPa [22]. Modul (obr. 49) pak obsahuje svazek vláken. Nástřik teče jádrem vláken a permeát se sbírá do zásobníkových trubek, do nichž jsou vlákna vsazena. Zařízení může fungovat i naopak, že nástřik proudí trubkami a permeát se odvádí vlákny [56]. Velká hustota svazku a otevřený design umožňuje proplach ze strany permeátu, což je zvláště vhodné pro roztoky s nízkým obsahem pevných látek [34] Využívá se při odsolování v MF a RO, MF využívá podtlakové moduly s dutými vlákny, které se ponoří do odpadní vody nebo jiné kapaliny a nasává se přesně zpracovávaná kapalina, výhodou je nízký pracovní tlak [1].

Kapilární moduly se liší od modulu s dutými vlákny pouze rozměrem trubiček v průměru [1]. Kapilární modul (obr. 50) obsahuje kapilární vlákna, která jsou zhotovena z polymeru a která jsou v modulu umístěna jako vlasečnice. Díky tomu, že přetlak působí z vnější strany kapilár, může přetlak dosáhnout vyšších hodnot a to až 8 MPa. Přívodní trubka má uzavřený konec a její část, která je vyplněná kapiláry, je porézní. Nástřik proudí skrze stěnu trubky díky pórům a dostává se do prostoru mezi vlákny. Membránou prochází permeát a pak proniká stěnou vláken až se dostane do dutiny samotného vlákna, z jehož konce vystoupí z modulu trubkou. Trubkou na druhé straně odchází retentát poté, co opustí prostor mezi vlákny. Čištění vláken je složitější, neboť jsou velmi tenká. Vykazuje ale vyšší kvalitu produktu, i když dojde k porušení membrány, jelikož se porušené vlákno vlivem vnějšího tlaku uzavře [22].



b) kapilární modul
 1-surovina; 2-permeát; 3-retentát; 4-kapilární trubky;
 5-průřez modulem

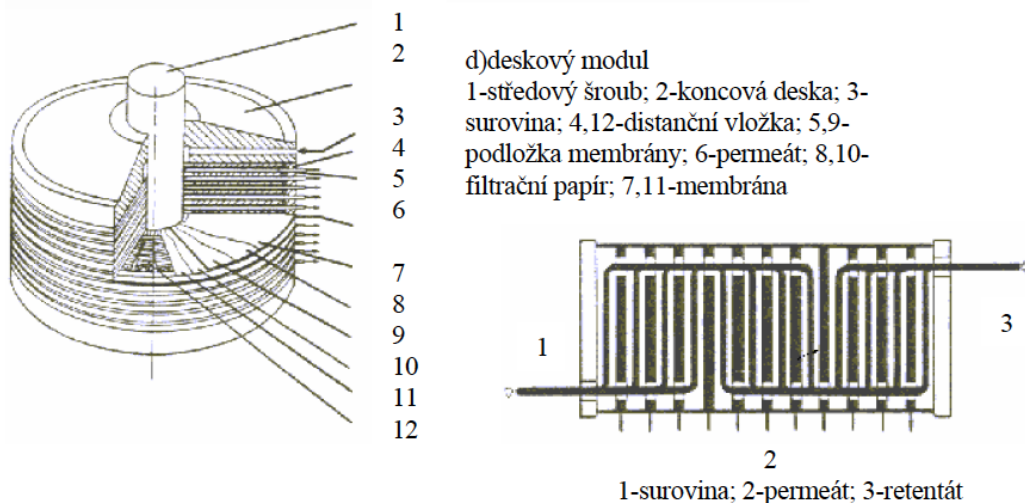
obr. 50- Kapilární modul [22]

10.4 Deskové moduly

Do těchto modulů se vkládají ploché membrány ve formě listů či desek vložených do rámců skládaných za sebou, což je výhodné pro křehké anorganické materiály, jako jsou kovy, takové membrány se používají k separaci plynů a par nebo pervaporaci. Používají se k úpravě velmi nekvalitní vody. Konstrukce se skládá z balíků na sebe naskládaných membrán a podpůrných desek [34]. Nejstarší provedení deskového modulu je modul rám-deska, ve kterém jsou ploché membrány skládané za sebou v nosné konstrukci a jsou prokládány spacerem, takové uspořádání se nejvíce podobá kalolisu. Kvůli potížím s těsností rámců a desek se taková konfigurace používá čím dál tím méně. Současně využívané konfigurace jsou moduly DT a CD [31]. Membránová hustota deskového modulu je přibližně $a \approx 100$ až 400 m^{-1} . Soudobé moduly již nepoužívají distanční vložky pro retentát [22].

10.4.1 Modul DT

Modul DT (deska-trubka) (obr. 51) se skládá z oboustranných membránových obálek, distančních vložek a rozvodných podložek, vše je vloženo do válcové nádoby. Modul trpí na výkyvy tangenciální rychlosti uvnitř a na povrchu, navíc se směr toku mění, to vše má za následek zanášení v mrtvých místech a k značným tlakovým ztrátám [31].

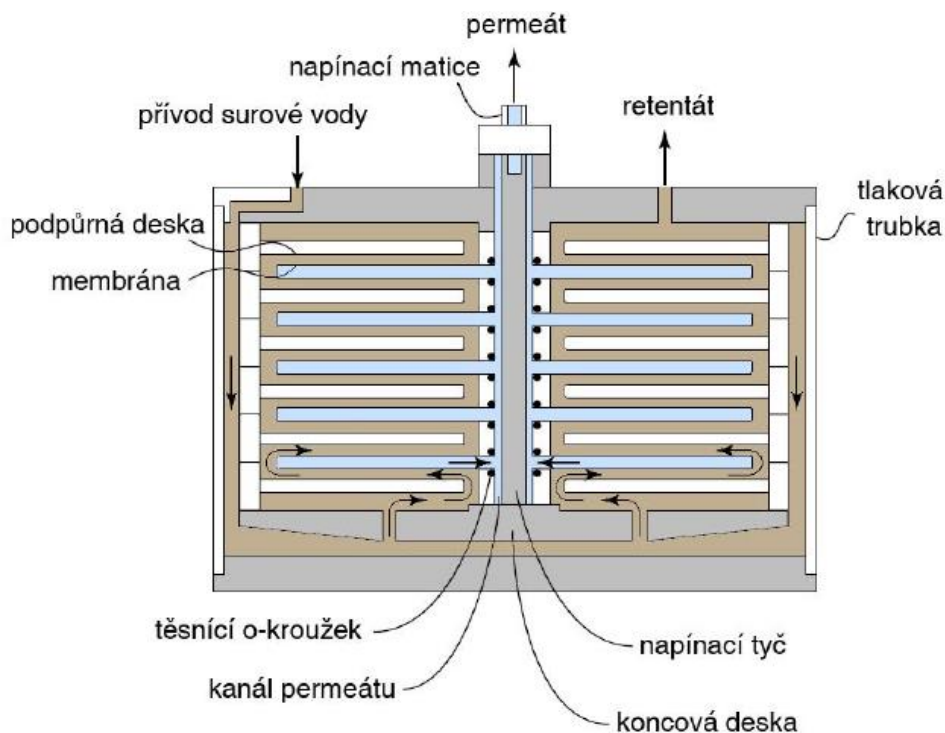


d) deskový modul
 1-středový šroub; 2-koncová deska; 3-surovina; 4,12-distanční vložka; 5,9-podložka membrány; 6-permeát; 8,10-filtrační papír; 7,11-membrána

1-surovina; 2-permeát; 3-retentát

obr. 51 - Deskový modul DT [22]

10.4.2 Modul CD



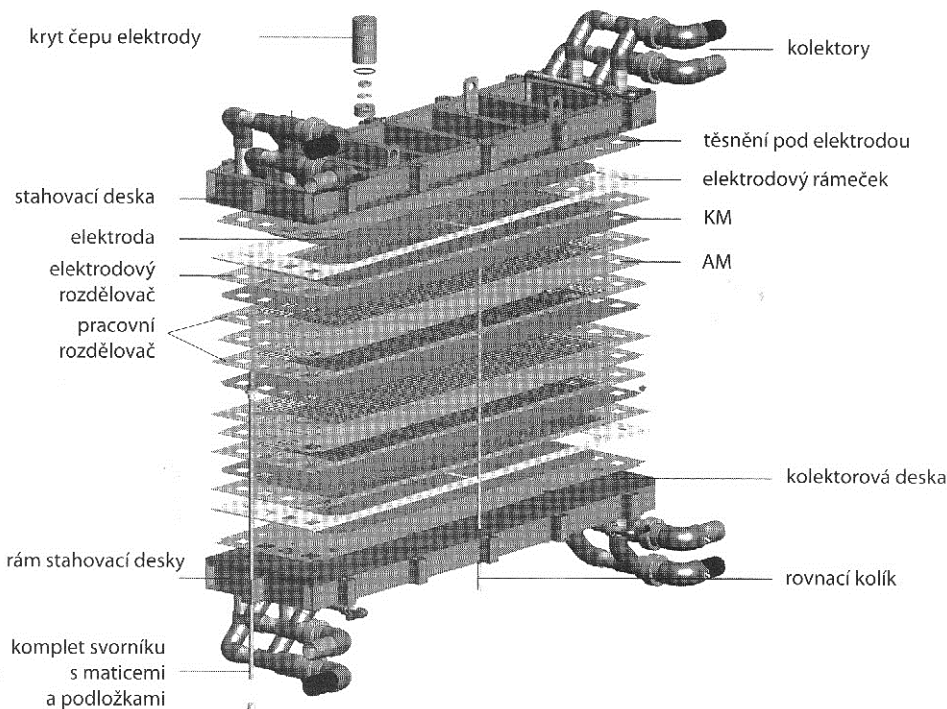
obr. 52 - Deskový modul CD [35]

Ve srovnání s DT modulem je tlaková ztráta nižší, CD modul má tlakovou ztrátu 0,2 MPa/m modulu, DT modul má tlakovou ztrátu 0,3-0,7 MPa/m modulu. Oba typy modulů jak DT, tak i CD, mají vysokou dobu zdržení, díky sériově uspořádaným membránám, doba zdržení deskových modulů dosahuje až 70 sekund, spirálně vinuté moduly pouze 3 sekundy, což vede k energetické účinnosti separace, jsou vhodné ke koncentrování. Nevýhodou je nerovnoměrná separace, jelikož se kapalina vnitřní a vnější zdržují jinak dlouho, další nevýhodou v určitých typech použití je dlouhá doba zdržení. Tyto nevýhody zamezují použití těchto modulů k separaci kapalin, které jsou náchylné k tomu, aby se v nich oddělovaly a tvořili pevné fáze [31].

V uspořádání viz obr. 52 surovina je přiváděna přívodní trubkou, poté proudí v režimu cross-flow mezi svazky membrán, prostorem mezi membránami prochází permeát, který je v centrální části shromažďován v kanálu permeátu, kapalina a nečistoty opouští zařízení jako retentát. Nástřik vstupuje do modulu prostorem, který je vymezený distančními vložkami, kapalina a nepropuštěné látky odchází ze zařízení jako retentát.

10.4.3 Elektrodialyzér

Zvláštní formou deskového modulu je deskový elektrodialyzér (obr. 53), který se používá hlavně pro E a EDI.



obr. 53 - Elektrodialyzér [28]

Elektrodialyzér je nejčastěji deskový, který je podobný kalolisu nebo deskovému výměníku tepla. Skládá se z kationtově a aniontově výměnných membrán, které jsou v zařízení umístěny tak, že se střídají, dále obsahuje elektrody a rozdělovače, které usměrňují a turbulizují tok kapaliny a které se vkládají mezi membrány, aby odváděly koncentrát a diluát. Běžně se elektrodialyzéry zapojují do série nebo se vytváří dílčí rozdělené okruhy, provozují se vsádkově, kontinuálně s recyklem anebo bez něj. Zvýšit výkon během provozu lze vhodně jednotlivé režimy měnit. Elektrodialyzér se vyrábí a používá i jako spirálně vinutý modul [28].

10.4.4 Keramické moduly

Keramické moduly jsou velmi vhodnou technologií v produkci čisté pitné vody, vody používané v průmyslu a zpracování odpadních vod, kde plní funkci čistící, jelikož odstraňuje z vody rozpuštěné látky tvořící zákal, bakterie, prvoky, a navíc moduly jsou robustní a odolné vůči vyšším teplotám a tlakům, dále disponují dobrou odolností proti agresivním chemikáliím (látky s vysokým nebo nízkým pH). Větší odolnost má nejen výhodu v tom, že keramické moduly mají mnohem širší uplatnění v průmyslu, ale též to znamená, že se dají lépe čistit, a to za použití vyššího tlaku vody nebo přidání chemických čistidel. Vyznačují se dlouhou životností (dlouho si udrží požadované vlastnosti). Dosahují vysoké účinnosti při separaci a díky velké hustotě filtrační plochy také dobrému výkonu [59].

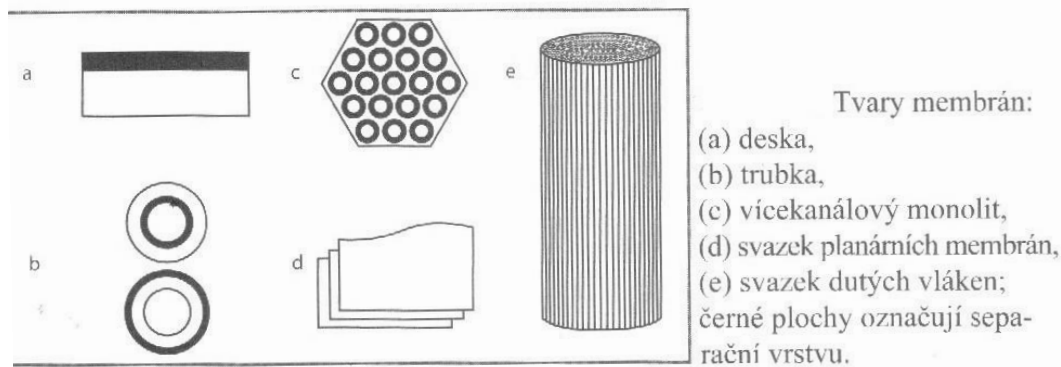


CeraMac block
with 200 elements
in a single vessel.

obr. 54 - Keramický modul CeraMac od firmy Rwb [59]

Keramický modul od firmy Rwb (obr. 54) má velikost pórů 0,1 μm , takže spadá do mikrofiltrační třídy. Na jeden modul připadá 25 m² filtrační plochy. Membrána je monoblok, tedy je vyrobena jen z keramiky. Tvoří ji masivní kus extrudované keramiky, ve kterém se zhotoví kanálky pro vstupní surovinu a odvod permeátu (vícekanálový monolit viz obr. 55). Během filtračního procesu se zachycují nerozpuštěné látky, které jsou větší, než je velikost pórů, a začnou se akumulovat, čímž se zvýší tlak v zařízení, proto se používá periodická kombinace vysokotlakého zpětného proplachu o tlaku 5 barů s proplachem dopředným. Tato metoda čištění je efektivní, minimálně přerušuje proces, ale použití je omezeno kladenými požadavky na vodu, která se na zpětný proplach používá. Dá se použít pro režim toku dead end i cross-flow. Režim toku cross-flow se využívá u emulzí vody a olejů nebo ropných produktů. Dále se používá v kombinaci s klasickou pískovou filtrací, díky čemuž můžeme znovu využít vodu, která sloužila k proplachu pískového filtru. Existuje i kombinace společně s filtrací aktivním uhlím a to tak, že vrstva práškového aktivního uhlí se aplikuje do keramické membrány. Hybridní proces nabízí pak výhody obou metod, takže spolehlivě odstraní residua medikamentů a pesticidů z druhotné odpadní vody, která se po ošetření dá bezpečně znovu použít. Použití keramických membrán v čištění odpadní vody pomocí fyzikálně-chemického ošetřování vody umožní odstranit oleje, tuky, mýdla a těžké kovy najednou. Při použití fyzikálně-chemických procesů se jednotlivé složky odstraňovali postupně [59].

Když jsme mluvili o extrémě vysoké nebo nízké hodnotě pH, tak většina keramických membrán odolává roztokům s pH od 1 do 12,5, existují však firmy, které jsou schopné vyrobit membrány, které odolávají pH=14. Membrány z keramiky odolávají i teplotám, které převyšují hodnotu 300 °C, jsou chemicky stabilní a odolné vůči rozpouštědlům. Stejně jako ukázaný modul, tak většina keramických modulů slouží k MF a UF, jelikož separují látky o molární hmotnosti vyšší jak 15 kDa . Kombinací s polymerní aktivní separační vrstvou je pak možné vyrobit i zařízení určené pro NF, cena takových zařízení je ale příliš vysoká. Co se další velké výhody týče, tak životnost keramických membrán převyšuje hranici pěti let. Na obr. 55 jsou znázorněny typy keramických membrán, ze kterých se nejvíce používá již zmíněný vícekanálový monolit, ale také trubka a deska. Kromě vody se používají ke sklizení mikroorganismů (angl. cell harvesting), separaci bílkovin a čištění agresivních chemikálií [1].

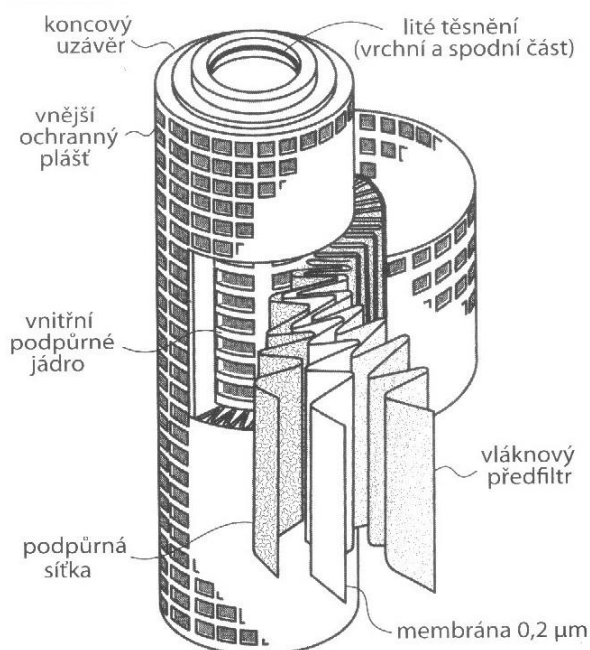


obr. 55 - Tvar keramických membrán [30]

Keramické membrány typ trubka, vícekanálový monolit a svazek dutých vláken jsou v podstatě zvláštním případem membránového modulu tubulárního [31].

10.5 Skládané moduly

Také se mu říká svíčkový modul. Modul se skládá z plochých membrán, které jsou složené do plisované sukně kolem jádra centrální svíčky. Modul díky tomu nabízí velkou hustotu membránové plochy, ale kvůli obtížné udržitelnosti toku v režimu cross-flow se používá jen v režimu toku dead end a slouží pouze pro aplikace blízké klasické filtraci jako je MF a jemná filtrace. Svíčkové moduly použité v procesu můžete vidět na obr. 13, kde je modul použitý právě jako forma předúpravy vody v podobě předfiltrace [1].



Obr. 56 - Skládaný modul [31]

10.6 Rotační moduly

Hnací síla se vytváří vynucenou rotací membrány nebo diskem, který rotuje v blízkosti membrány, tím udělíme kapalině tangenciální rychlost. Tangenciální rychlost není závislá na průtoku vstupní suroviny ani retentátu. Jsme tak schopni zvýšit dobu zdržení kapaliny v době, kdy dochází jen k mírnému zanášení membrány. Při separaci použitím cross-flow režimu toku není potřeba dosahovat vysokých tangenciálních rychlostí, které pak způsobují

tlakové ztráty a které kladou vyšší nároky na čerpadla, abychom získali pomocí např. NF produkt o požadované kvalitě. Lze tak pomocí NF odsolovat. Membránové rotační moduly mohou být v různém provedení: membrána je umístěná na rotujícím válci, membrána je umístěná v blízkosti rotujícího válce, membrána je umístěná v blízkosti rotujícího disku, membrána je umístěná v blízkosti rotujícího disku anebo je membrána umístěná na rotujícím disku i v jeho blízkosti. Přičemž vždy rotuje jen jeden z dvojice disk a válec, druhá součást je tuhá. [1, 31].

11 Navrhování

11.1 Postup návrhu [46]

Rozhodující faktory při volbě technologie: náklady pořizovací, provozní, na udržování, dále si pozornost zaslouží spolehlivost a životnost, kvalita a složení vstupní suroviny, výkon a kapacita, synchronizace s navazujícími technologiemi ekonomičnost a proveditelnost, tedy zda dané požadavky vůbec může technologie splnit. Projektování: fázování projektu, projektový harmonogram, prostorové řešení, oprávnění a dodržení předepsaných požadavků. Fáze realizace projektu: membránová technologie je, co se týče fázování, podobná ostatním technologiím, ale má určité požadavky na detaily a na pořadí učiněných kroků. Typický sled operací může vypadat takto:

Fáze 1: Zhodnocení proveditelnosti

Sdělí se, s jakými látkami se bude v procesu pracovat a jaké jsou požadavky na technologii například, co se týče kvality a složení výstupní suroviny, jak velká bude produkce a jak snadné a rychlé bude provedení údržby, aby odstávka měla na provoz, co nejmenší vliv. Je možnost využít poradenských služeb firem, které se membránovou technologií zabývají, jako každá technologie má své výhody a nevýhody, které se musí hned na počátku projektování zhodnotit, a na základě rozboru pak stanovit, jestli se rozhodneme pro tuto metodu či nikoliv.

Fáze 2: Koncepční návrh

Zde se již bez specializovaných odborníků neobejdeme, zároveň jde o poslední možnost, kdy se dá od využití membrán upustit, aniž by se zakázka výrazně prodražila. Dochází k detailní studii chování surovin, se kterými se bude v procesu zacházet, a dále se ověří, zda a v jakém provedení se membrány dají použít. Na základě studie se stanoví potřební parametry, které se dále využijí k návrhu v dalším kroku. Na některé aplikace se vyžaduje vypracovat studii a následně sepsat protokol, na jehož základě se celý projekt schválí příslušnými orgány (např.: ministerstvo životního prostředí, pokud se jedná o úpravu pitné vody). Výsledkem této části navrhování by mělo být, jakou metodu filtrace zvolíme, jaké použijeme membrány a jakého zvolíme dodavatele.

Fáze 3: Detailní návrh

Veškeré parametry, které jsme získali v předešlých úkonech, se musí stanovit a následně projevit při konstruování. Mimo již zmíněné (viz. rozhodující faktory) se jedná o: provozní podmínky, teploty, vlivy okolí na látky v procesu, zhodnocení chování odpadních látek a jak s nimi bude naloženo po odseparování. Tyto požadavky pak jsou zohledněny při detailním návrhu.

Fáze 4: Fáze nabídky

Dochází ke zkoumání trhu a hledání vhodných zařízení, modulů, celých jednotek nebo ke konstrukci jednotky nové se specifickými vlastnostmi, podle požadavků zákazníka. Shánění jednotlivých komponent.

Fáze 5: Konstrukce

Dojde k sestavení zařízení či celé linky.

Fáze 6: Testování funkčnosti, ladění, uvedení do provozu a spuštění

Fáze 7: Uzavření projektu

Zákazník a jeho zaměstnanci jsou seznámeni s technickou dokumentací, dochází tedy ke školení pracovníků, aby všemu rozuměli, aby mohli zařízení obsluhovat případně na něm provádět potřebné práce.

11.2 Základy výpočtu membránových zařízení [54]

Za předpokladu, že se rozhodneme separaci provádět využitím membránových separačních procesů, musíme následně zvolit jednu z nich, neboť návrhové výpočty se u jednotlivých metod liší, a provést návrhový výpočet zařízení. Musíme zhodnotit podle vstupní suroviny, které metody jsou vhodné, případně celý proces rozdělit do jednotlivých dílčích kroků. Při navrhování membránových zařízení je obecně důležitým kritériem výkon takového zařízení, který lze charakterizovat hustotou toku J , pro který univerzálně pro všechny membránové metody platí tento vztah:

$$\begin{aligned} \text{Hustota toku} &= \frac{\text{průtok}}{\text{plocha membrány}} \\ &= \frac{\text{propustnost}}{\text{tloušťka membrány}} \cdot \text{hnací síla} \end{aligned} \quad (8)$$

Hnací síly jednotlivých metod viz Tabulka 1.

Hustota toku může být objemová J' [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$], hmotnostní j [$\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$] a látkového množství J [$\text{kmol}/\text{m}^2\text{s}$]. Pro složku směsi lze napsat:

$$j = J' \cdot \rho = J \cdot M \quad (9)$$

kde ρ [kg/m^3] je hustota složky a M [kg/kmol] je molární hmotnost složky.

Selektivita membrány (α_{AB}) je poměr propustnosti jednotlivých složek, označíme první složku jako složku A a druhou složku jako B, pak můžeme psát:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (10)$$

Další charakteristikou je podíl permeátu v literatuře označený jako θ , podíl vyjadřuje rozdělení proudů na permeát a retentát. Jde o podíl průtoku permeátu ku průtoku nástřiku. Průtok může být hmotnostní \dot{m} [kg/s], objemový \dot{V} [m^3/s] nebo molární \dot{n} [kmol/s]. Zvolíme obecné označení průtoku F jako flux. Dolním indexem IN budeme značit přítok neboli nástřik, spodním indexem P označíme permeát a nakonec indexem OUT budeme značit retentát. Nástřik se přitom rozdělí na permeát a retentát. Podíl permeátu (nebo také tzv. relativní množství permeátu) lze vyjádřit takto:

$$\theta = \frac{F_P}{F_{IN}} \quad (11)$$

Dalším důležitým parametrem je retence, která udává účinnost membránové separace:

$$R = 1 - (c_{BP}/c_{BF}) \quad (12)$$

kde c_{BP} je koncentrace složky B v permeátu a c_{BF} je koncentrace složky B v nástřiku, koncentrace c je v $[\text{kmol}/\text{m}^3]$. Výslednou hodnotu ještě vynásobíme stem a dostaneme hodnotu v procentech. V katalogu bychom poté hledali vhodné moduly s vyšší hodnotou retence (angl rejection)

Jsou různé způsoby a matematické modely přenosu látek, které se pro jednotlivé metody liší. Odlišné metody jsou pro membránové separační techniky využívající porézní membrány a jiné matematické modely se používají při navrhování metod, které využívají membrány neporézní. Při navrhování zařízení s pórovitými membránami se používají modely pracující s velikostí a hustotou pórů, s povrchovým napětím kapaliny v pórech, póry jsou charakterizovány jako štěrby. Dalším přístupem pro porézní membrány je zahrnutí polarizačního gelu, vrstvy nanesených pevných částic. U neporézních membrán se setkáváme s modelem sériově řazených odporů a modelem rozpustnostně-difúzním.

Pro návrh budeme potřebovat určit osmotický tlak (π), který získáme z Van't Hoffovy rovnice:

$$\pi = i \cdot cRT \quad (13)$$

Kde i je Van't Hoffův faktor, který se rovná počtu disociovaných iontů (pro chlorid sodný se $i=2$), c je molární koncentrace $[\text{kmol}/\text{m}^3]$, R je univerzální plynová konstanta $R= 8,314472 [\text{m}^3\text{kPa}/\text{J}\cdot\text{kmol}\cdot\text{K}]$ a T je termodynamická teplota v kelvinech. Osmotický tlak nabývá vysoké hodnoty a my ho musíme překonat dodaným tlakem.

11.2.1 Reverzní osmóza [54]

Ukážeme některé základní vztahy a přístupy při navrhování reverzní osmózy. Pokud bychom problém velmi zjednodušili, tak v ideálním případě nedochází ke koncentrační polarizaci, tedy koncentrace rozpuštěné složky c_{BF} (v našem případě soli) v nástřiku se rovná koncentraci složky na stěně membrány c_{BM} . Uvažujeme tedy ideální míchání nástřiku, membrána propouští pouze rozpouštědlo (v našem případě vodu). Pro vodu jako rozpouštědlo použijeme index VOD. V tomto zjednodušeném případě můžeme hustotu objemového toku vody napsat takto:

$$J'_{VOD} = \frac{P_{VOD}}{\delta_M} [\Delta p - \pi(c_{BF})] \quad (14)$$

Kde $P_{VOD} [\text{m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}]$ je propustnost membrány vůči vodě, $\Delta p [\text{Pa}]$ je tlakový spád (hybná síla procesu) a $\delta_M [\text{m}]$ je tloušťka membrány. V některých publikacích se celý zlomek před hranatou závorkou označuje jako konstanta např. K jako koeficient propustnosti, která charakterizuje vlastnosti membrány. Osmotický tlak rozpuštěné soli B odpovídá koncentraci soli v hlavním proudu, jelikož většina membrán RO k odsolování má retenci kolem 99,8 %, tak prakticky můžeme jako hlavní tok považovat retentát. Bez počítání s koncentrační polarizací vychází tok menší, jelikož vlivem koncentrační polarizace vzniká další hybná síla, díky rozdílu koncentrací usazených disociovaných iontů na membráně a v hlavním proudu. Vzniká tak difúzní tok v opačném směru toku permeátu, tedy konvektivnímu toku. Tím se usazené soli z membrány opět vracejí do hlavního toku. Pro přesnější vyjádření by se mohla část $\pi(c_{BF})$ v rovnici nahradit $\Delta\pi$, rozdílem osmotických tlaků v nástřiku a permeátu [31].

Dle [60] lze zmíněnou konstantu vyjádřit také takto:

$$K = \frac{D_{AB}SV_m}{RT\delta_M} \quad (15)$$

Kde D_{AB} [m²/s] je difúzní součinitel, S je rozpustnost soli (solubility) v membráně, V_m [m³/mol] je molární objem definovaný jako podíl objemu a látkového množství.

Hustota molárního toku J rozpuštěné soli membránou lze vyjádřit takto [31]:

$$J = P(c_{BF} - c_{Bp}) \quad (16)$$

Kde P je koeficient propustnosti dán vztahem [31]:

$$P = \frac{D_{AB}K_S}{\delta_M} \quad (17)$$

Kde K_S je rozdělovací koeficient [31].

Skutečné membrány ale nemají stoprocentní retenci je to zmiňovaných až 99,8 % možná i někdy více, záleží na membráně a provozních podmínkách, ale přesto to není úplné. Další přístup tedy již počítá s koncentrační polarizací na membráně.

11.2.1.1 Koncentrační polarizace neboli filmový model [54].

Zavedeme pojmy a označení. Koncentrace soli v hlavním proudu budeme značit c_{BF} s jednotkou [kmol/m³], koncentraci soli na membráně c_{BM} s jednotkou [kmol/m³], koncentraci soli na v permeátu c_{Bp} s jednotkou [kmol/m³], tloušťku mezní vrstvy označíme jako δ_C [m] a celkový tok složky B ve směru x (x bude ve směru skrze membránu) označíme jako N_{Bx} . Hledáme ustálený stav, při kterém se konvektivní a zpětný difúzní tok rovnají:

$$N_{Bx} = -D_{BA} \frac{dc_B}{dx} + c_B J' = 0 \quad (18)$$

Využijeme:

$$D_{BA} = D_{AB} = konst. \quad (19)$$

Můžeme vztah integrovat:

$$\int_{c_{BF}}^{c_{BM}} \frac{dc_B}{c_B} = \frac{J'}{D_{AB}} \int_0^{\delta_C} dx \quad (20)$$

Získáme:

$$\ln(c_{BM}) - \ln(c_{BF}) = \frac{J' \delta_C}{D_{AB}} \quad (21)$$

Upravíme:

$$\ln\left(\frac{c_{BM}}{c_{BF}}\right) = \frac{J' \delta_C}{D_{AB}} \quad (22)$$

Zavedeme polarizaci M :

$$M = \frac{c_{BM}}{c_{BF}} \quad (23)$$

Dosadíme do a převedeme na exponenciální tvar:

$$M = \exp\left(\frac{J' \delta_c}{D_{AB}}\right) \quad (24)$$

Jelikož součinitel přestupu hmoty β :

$$\beta = \frac{D_{AB}}{\delta_c} \quad (25)$$

Vyjádříme hustotu objemového toku takto:

$$J' = \beta \cdot \ln(M) \quad (26)$$

Předpokládáme, že $M \geq 1$. Pro zjednodušení můžeme uvažovat laminární proudění v plochém kanálku o rozměrech $a \cdot b$, přičemž delší strana bude b . Při zjednodušení spirálně vinutého modulu by pak hodnota a představovala tloušťka kanálku a hodnotu b pak rozvinutá délka membránové obálky. Využijeme odpovídající kritériální rovnici, která v tomto případě je Lévequeova:

$$Sh = 1,62 \left(ReSc \frac{d_H}{L} \right)^{0,33} \quad (27)$$

Kritériální rovnice je použitelná pokud splňuje předpoklad:

$$100 < ReSc \frac{d_H}{L} < 5000 \quad (28)$$

Kde Sh je Sherwoodovo číslo, Sc je Schmidtovo číslo, Re je Reynoldsovo číslo, L [m] je délka kanálku a d_H [m] je hydraulický průměr. Podobnostní čísla jsou bezrozměrná. Hydraulický průměr se rovná 4krát průtočná plocha dělená omočeným obvodem:

$$d_H = \frac{4S}{O} = \frac{4ab}{2b} \quad (29)$$

Pro trubkový kanálek je pak hydraulický průměr roven vnitřnímu průměru trubky, v našem případě se rovná $2 \cdot a$.

Sherwoodovo číslo:

$$Sh = \frac{\beta d_H}{D_{AB}} \quad (30)$$

Kde β [m/s] je součinitel přestupu hmoty, D_{AB} [m²/s] je difúzní součinitel a d_H [m] je hydraulický průměr.

Schmidtovo číslo:

$$Sc = \frac{v}{D_{AB}} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (31)$$

Kde ρ [kg/m³] je hustota, D_{AB} [m²/s] je difúzní součinitel, ν [m²/s] je kinematická viskozita a μ [Pa·s] je dynamická viskozita.

Reynoldsovo číslo:

$$Re = \frac{\rho u d_H}{\mu} = \frac{u d_H}{\nu} \quad (32)$$

Kde ρ [kg/m³] je hustota, u [m/s] je střední rychlost, ν [m²/s] je kinematická viskozita a μ [Pa·s] je dynamická viskozita.

Můžeme poté ze Schmidtova čísla použitím Lévequeovy rovnice vyjádřit součinitel přestupu hmoty β :

$$\beta = 0,708 \left(\frac{6u D_{AB}^2}{aL} \right)^{0,33} \quad (33)$$

Díky tomu jsme schopní vyjádřit objemový tok J' .

11.2.2 Reverzní osmóza polarizačním modelem [54]

Skutečné membrány propouští kromě rozpouštědla i sůl (složka B), budeme uvažovat koncentrační polarizaci. Hustotu molárního toku složky B membránou (J_B) můžeme vyjádřit takto:

$$J_B = \frac{P_B}{\delta_M} (c_{BM} - c_{BF}) = \frac{P_B}{\delta_M} (M c_{BF} - c_{Bp}) \quad (34)$$

Pro skutečnou membránu dále platí

$$J_B = c_{Bp} \cdot J'_B \approx c_{Bp} \cdot J'_{VOD} \quad (35)$$

Nyní vyjádříme hustotu objemového toku vody membránou:

$$\begin{aligned} J'_{VOD} &= \frac{P_{VOD}}{\delta_M} \{ \Delta p - [\pi(c_{BM}) - \pi(c_{BF})] \} \\ &= \frac{P_{VOD}}{\delta_M} \{ \Delta p - [\pi(M c_{BF}) - \pi(c_{BF})] \} \end{aligned} \quad (36)$$

Retenci lze poté vyjádřit takto:

$$R = 1 - \frac{M}{1 + \alpha \{ \Delta p - [\pi(c_{BF}) - \pi(c_{BF})] \}} \quad (37)$$

Kde α je selektivita, $\alpha_{AB} = P_{VOD}/P_B$

11.2.3 Porézní membrány [60]

Teorie transportu hmoty porézními membránami se často vyjadřuje takto:

$$\vec{N}_B = \rho_B \vec{u} - D_{BA} \nabla \rho_B \quad (38)$$

Kde N_B [kg/t·A] = [hmotnost/čas·plocha membrány] je hmotnostní tok složky B membránou, ρ_B je hmotnostní koncentrace složky B v [kg/m³], \vec{u} je střední rychlost kapaliny procházející membránou, D_{BA} je difúzní součinitel složky B membránou a $\nabla \rho_B$ je gradient hmotnostní koncentrace. Pokud použijeme model zahrnující vliv pórů, významnou roli bude hrát tok póry, pak se často využívá Darcyho zákona:

$$\vec{u} = -\frac{k}{\mu} (\nabla p - \rho \vec{g}) \quad (39)$$

Kde k [m/s] je Darcyho koeficient (nebo také koeficient propustnosti, udává permeabilitu média membránou), μ [Pa·s] je dynamická viskozita kapaliny, ∇p je gradient tlaku, ρ [kg/m³] je hustota roztoku a \vec{g} [m/s²] je gravitační zrychlení. Omezíme se pouze na tok ve směru x, který bude kolmý na plochu membrány, zanedbáme možné zakřivení vinuté membrány a nakonec zanedbáme vliv gravitačního pole Země. Dosadíme z rovnice do rovnice za rychlost proudění \vec{u} , dostaneme:

$$N_{Bx} = \frac{\rho_B k}{\mu} \frac{dp}{dx} - D_{BA} \frac{d\rho_B}{dx} \quad (40)$$

První část rovnice představuje hmotnostní tok vzniklý tlakem hnanou konvekcí hmoty póry membrány, druhá část rovnice představuje hmotnostní tok vzniklý působením difúze. Difúze je v porézních membránách obvykle zanedbatelná vůči konvektivnímu hmotnostnímu toku. V tom případě je hmotnostní tok přímo úměrný tlakovému spádu napříč membránou. Tento tlakový spád je hnací silou přenosu hmoty porézní membránou. To lze využít u MF a UF. Tento postup je značně zjednodušený, jelikož se zanedbává vznik koncentrační polarizace, tvorbě polarizačního gelu a v případě MF vzniká také filtrační koláč, s jehož plasticitou komplexnější a komplikovanější matematické modely počítají. Můžeme pak hmotnostní tok vyjádřit takto:

$$N_{Bx} = \frac{\rho_B k}{\mu} \frac{\Delta p}{\delta_M} \quad (41)$$

Kde Δp [Pa] je tlakový spád a δ_M [m] je tloušťka membrány.

Lze pak vyjádřit objemový průtok \dot{V} takto [31]:

$$\dot{V} = \frac{\Delta p \cdot A \cdot k}{\mu \cdot \delta_M} \quad (42)$$

Koeficient permeability lze určit z různých experimentálních modelů např. z kapilárního modelu toku vrstvy částic [31].

11.2.4 Výpočet velikosti zařízení [54].

Vstupními parametry bývá nějaký průtok (objemový, molární nebo hmotnostní), dále bývá zadána koncentrace látek v nástřiku a požadovaná koncentrace permeátu. Z bilance se dopočítají potřebné zbylé koncentrace a průtoky. Dále se vypočítá retence a průtok permeátu, aby bylo dosaženo požadovaných parametrů. Od toho se také odvíjí výběr uspořádání technologie. Následuje vypočtení hustoty toku membránou a hustota toku permeátu. Potřebná plocha membrány A [m^2] je pak dána vztahem:

$$A = \frac{\dot{V}_p}{J'_p} \quad (43)$$

Kde \dot{V}_p [m^3/s] je objemový tok permeátu a J'_p [m^3/m^2s] je hustota objemového toku permeátu

A pokud se jedná o membránový modul, tak můžeme hledat objem membránového modulu V :

$$V = \frac{A}{a} \quad (44)$$

Kde a [m^2/m^3] je hustota membránové plochy.

12 Závěr

Napsal jsem literární rešerši dle zadání zaměřenou na princip a typy membránových procesů, na vlastnosti membrán, typy membránových modulů a na příklady využití v průmyslu. V poslední části práce pak byly uvedeny základy výpočtu membránových zařízení. Pozornost jsem zaměřil na reverzní osmózu.

Membránové separační i syntézní procesy jsou velmi moderní a perspektivní, póry jsou stejnoměrné a vykazují dobré tepelné a mechanické vlastnosti, membránové separační procesy jsou schopné při vhodné optimalizaci a navržnutí procesu oddělit složky, které jiné metody oddělují velmi složitě nebo vůbec, a navíc dokáží snížit provozní náklady a být šetrné vůči životnímu prostředí. Trh s membránami roste a stejně tak i jejich výzkum a inovace. Hledají se nové materiály, které by membrány ještě vylepšili. Uplatnění nachází nejvíce při hemodialýze, stále častěji pak RO v odsolovacích zařízeních, které by mohly pomoci vyřešit očekávanou krizi s pitnou vodou. Odsolování syrovátky či příprava procesní vody jsou jedny z aplikací, které se provádí výhradně membránovými separačními metodami. Také jsme zmínili důležitou roli membránových procesů jak separačních, tak i syntézních, v integrovaných systémech, ať už jsou membránové metody součástí procesů nebo zařízení. Připomeňme membránové reaktory, ve kterých se zachytává katalyzátor nebo látky jej poškozující. Syntézní membránovým procesem, který pravděpodobně čeká zajímavá budoucnost, je membránový akumulátor, kvůli nastupující elektromobilitě. Některé aplikace a výraznější uplatnění membránových procesů stále komplikují pořizovací náklady membrán a jejich omezená životnost, která je doprovázena a zkracována zanášením membrán, membrány se musí velmi často čistit. K regeneraci membrán se používají proplachy vodnými roztoky kyselin, oxidačními činidly, detergenty nebo organickými rozpouštědly [22].

13 Citovaná literatura

- [1] **PRÍDAL, Jaroslav.** *Separáční membrány a jejich průmyslové využití.* Praha : Chemické Listy 93, 432-440, 1999. Dostupné online z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_432-440.pdf
- [2] **BARTOŠ, Jan; ROUBAL, Petr; DRBOHLAV, Jan.** *Časopis Zemědělec.* Praha : Česká akademie zemědělských věd, 2017, 46. číslo, 12. strana.
- [3] **CHUDOBA, Pavel; ČIŽÍK, Michal.** *Membránové technologie pro úpravu pitných vod.* Praha: Veolia Water ČR. Dokument dostupný online z: www.smv.cz/res/archive/014/001694.pdf
- [4] **ŠÍPEK, Milan.** *Základní membránové procesy.* Vydání: první. Praha; Česká Lípa;: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2018. ISBN 978-80-7592-023-2
- [5] **MACHÁČEK, Štěpán.** *Pitná voda z moře: Izrael pokrývá odsolováním většinu spotřeby, cena je nižší než v Česku.* Český rozhlas. Článek dostupný online z: www.irozhlas.cz/zpravy-svet/izrael-pitna-voda-z-more-odsolovani-galilejske-jezero_1911230915_ako
- [6] **KOŁTUNIEWICZ, Andrzej B.** *The History and State of Art in Membrane Technologies.* Wrocław: Wrocław University of Technology, Chemistry Department Institute of Chemical Engineering, 2005. Pdf dokument dostupný online z: www.etseq.urv.es/assignatures/ops/presentacio_membranes.pdf
- [7] **Česká membránová platforma o.s.** Přehled membránových procesů. www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy
- [8] **VŠCHT.** Učební materiály e-learning. www.e-learning.vscht.cz/knihy/uid_es-003/hesla
- [9] www.publi.cz/books/294/02.html
- [10] **KINSLOW, Jarrett; HUDKINS, Jill.** *Advancements in Membrane Technology: Standardizations and Innovations in Drinking Water Applications,* Tetra Tech, 2016
- [11] **Česká membránová platforma o.s.** *Membránové procesy v potravinářství,* Česká Lípa, 2015. ISBN 978-80-904517-5-9. Pdf dokument dostupný online z: http://www.ctpp.cz/data/files/Sbornik_Membranove_procesy.pdf
- [12] cs.wikipedia.org/wiki/Atomová_hmotnostn%C3%AD_konstanta
- [13] <http://www.realisticky.cz/>
- [14] **Koch Membrane Systems, Inc.** *Membrane Technology for the Chemicals Industry.* Dostupné online z: <http://www.kochmembrane.com/PDFs/Application-Bulletins/KMS-Applications-Chemicals.aspx>
- [15] **American Membrane Technology Association (AMTA).** *Applications of Membrane Technologies in Food and Beverage,* Florida, 2017. Dokument dostupný online z: http://www.amtaorg.com/wp-content/uploads/1_applicationofmembranetechnologies.pdf
- [16] **DOLEJŠ, Petr; KALOUSKOVÁ, Nataša; NOGOVÁ, Zuzana.** *Využití membránových procesů při úpravě pitné vody.* W&ET Team, Fakulta chemická VUT, České Budějovice Brno. Dokument dostupný online z: <http://www.smv.cz/res/archive/014/001646.pdf>

- [17] <http://www.rwbwater.com/technology/electro-dialysis-electro-deionization/>
- [18] <https://www.membrain.cz/elektrodialyza.html>
- [19] <https://www.membrain.cz/mikrofiltrace.html>
- [20] **Česká membránová platforma o.s.** Obecné informace o membránových procesech. www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/obecne-informace-o-membranovych-procesech
- [21] **Membrain s.r.o.** Informace o reverzní osmóze. <https://www.membrain.cz/reverzni-osmoza.html>
- [22] **VŠCHT.** Učební materiály. <https://vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k27.membranove.procesy.pdf>
- [23] **VŠCHT.** Učební materiály <http://ub.vscht.cz/files/uzel/0015847/separ.pdf?redirected>
- [24] <http://www.czemp.cz/cs/seznam-membranovych-procesu/g-s-separace-plynu>
- [25] <https://www.membrain.cz/files/procesy/membranova-technologie-pro-vyrodu-biometanu-z-biop.pdf>
- [26] <http://www.czemp.cz/cs/seznam-membranovych-procesu/vp-separace-par>
- [27] **GEA Group A.G.** *Membrane Filtration*. Pdf dokument dostupný online z: http://www.gea.com/en/binaries/membrane-filtration-ultrafiltration-nanofiltration-microfiltration-reverse-osmosis-gea_tcm11-34841.pdf
- [28] **NOVÁK, Luboš.** *Elektromembránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 9788070808658
- [29] **ŠÍPEK, Milan.** *Membránové dělení plynů a par*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014. ISBN 9788070808641
- [30] **PALATÝ, Zdeněk, BERNAUER, Bohumil.** *Membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 9788070808085
- [31] **MIKULÁŠEK, Petr** a kolektiv. *Tlakové membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2013. ISBN 9788070808627
- [32] <https://www.kochmembrane.com/Technical-Resources/Membrane-Technologies>
- [33] **Česká membránová platforma o.s.** Obecné informace o membránových procesech. <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/integrované-membranove-procesy>
- [34] <https://www.lenntech.com/library/ultrafiltration/ultrafiltration.htm>
- [35] **PIVOKONSKÝ, Martin.** *Membránové procesy při úpravě vody*. Přednáška ve formátu pdf. dostupná online z: http://www.pivokonsky.wz.cz/UV16-17/uprava_vod_7.pdf
- [36] **MAREK, Jaromír.** *Membránové procesy úpravy vody v jaderné energetice*. Membrain s.r.o., NUSIM, 2013.
- [37] **Česká membránová platforma o.s.** Seznam aplikací membránových procesů. <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/seznam-aplikaci>
- [38] **SUKOVÁ, Irena.** *Použití membránové techniky v mlékárenství*. Článek č. 29830, vydán 11.10.2004.

- [39] <https://www.membrain.cz/nanofiltrace.html>
- [40] **TALBOT, David.** *Desalination out of Desperation.* MIT Technology Review, 16.12.2014. Článek dostupný online z: <https://www.technologyreview.com/s/533446/desalination-out-of-desperation/>
- [41] <https://www.nazeleno.cz/technologie-1/odsolovani-vody-destilace-vymrazovani-kompresie-a-dalsi.aspx>
- [42] **Česká membránová platforma o.s.** Obecné informace o membránových procesech. <http://www.czemp.cz/cs/seznam-membranovych-procesu/mbr-membranovy-bioreaktor>
- [43] **Česká membránová platforma o.s.** Obecné informace o membránových procesech. <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/separace-plynu-a-par>
- [44] <http://www.rwbwater.com/technology/mbr-technology/>
- [45] **Česká membránová platforma o.s.** Obecné informace o membránových procesech. <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/membranove-reaktory>
- [46] **American Membrane Technology Association (AMTA).** *Applications of Membrane Technologies in Food and Beverage*, Florida, 2017. Dokument dostupný online z: https://www.amtaorg.com/wp-content/uploads/15_PlanningandProcurementforMembranePlants.pdf
- [47] **Rwb water co.** Informace o membránových technologiích. <http://www.rwbwater.com/technology/electro-dialysis-electro-deionization/>
- [48] <https://www.lenntech.com/library/edi/edi.htm>
- [49] <https://www.membrain.cz/elektrodeionizace.html>
- [50] <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/elektromembranove-procesy>
- [51] **MANICKAM, Luke; COCKERILL, Rob.** *Helium: Qatar mulls Helium 4 plant possibilities.* Gasworld, 21.5.2018. Článek dostupný online z: <https://www.gasworld.com/helium-qatar-4-plant-considered/2014735.article>
- [52] **Česká membránová platforma o.s.** Obecné informace o membránových procesech. <http://www.czemp.cz/cs/seznam-membranovych-procesu/lm-kapalne-membrany>
- [53] **Česká membránová platforma o.s.** Obecné informace o membránových procesech. <http://www.czemp.cz/sites/default/files/mm.pdf>
- [54] **DITL, Pavel.** *Difúzně separační pochody.* Vyd. 3. Praha: ČVUT, 2008. [s. 181-190] ISBN 978-80-01-03972-4.
- [55] **Rwb water co.** Informace o membránových technologiích. <http://www.rwbwater.com/technology/nano-filtration-reverse-osmosis/>
- [56] <https://www.lenntech.com/tubular-shaped-membranes.htm>
- [57] <https://www.kochmembrane.com/Products/Tubular-Membranes/FEG-PLUS,-ULTRA-COR-and-INDU-COR>
- [58] <https://www.forwardosmosistech.com/hollow-fiber-forward-osmosismembranemodules/>
- [59] **Rwb water co.** Informace o membránových technologiích. <http://www.rwbwater.com/technology/ceramic-membrane-filtration/>

- [60] **SAGLE, Alyson;FREEMAN, Benny.** *Fundamentals of Membranes for Water Treatment. The Future of Desalination in Texas. 2., 2004.* Dostupné online z: https://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered_reports/doc/R363/C6.pdf

14 Seznam obrázků

obr. 1 - Rozdělení membránových procesů podle velikosti separovaných částic [23].....	11
obr. 2 - Přehled membránových procesů a zachytávaných látek [22]	12
obr. 3 - Schéma membránové separace [23].....	13
obr. 4 - Režim toku dead end a cross-flow [35]	14
obr. 5 - Uspořádání membránových zařízení [22]	14
obr. 6 - Přehled separačních schopností jednotlivých metod [7].....	16
obr. 7 - Lineární a globulární molekula [35]	16
obr. 8 - Schéma čištění olejových emulzí [31]	20
obr. 9 - Schéma UF jednotky pro likvidaci olejových emulzí [31]	25
obr. 10 – Zachycení patogenů membránou pod mikroskopem [10].....	26
obr. 11 - Schéma osmózy a reverzní osmózy [4]	30
obr. 12 - Tok vody, intenzita toku v závislosti na aplikovaném tlaku [4].....	30
obr. 13 - Schéma výroby ultra čisté vody pomocí RO [31].....	32
obr. 14 - Schéma odsolování barviv [31]	34
obr. 15 - Schéma elektrodialýzy [18]	36
obr. 16 - Dvouokruhová EDBM [28]	37
obr. 17 - Tříokruhová EDBM [28]	37
obr. 18 - Schéma výroby kyseliny jantarové [28]	38
obr. 19 - EDI se směsným ložem ionexů [30]	40
obr. 20 - EDI s vrstveným ložem ionexů [30]	40
obr. 21 - Princip CDI [28]	41
obr. 22 - Schéma elektrolytické jednotky kalolisového typu [24].....	42
obr. 23 - Schéma membránového elektrolyzéro [4]	42
obr. 24 – Princip elektroforézy [28]	43
obr. 25 - Kyslíko-vodíkový článek [4]	44
obr. 26 - Metanolový palivový článek [4]	44
obr. 27 - Proces výroby pitné vody [33].....	46
obr. 28 - Schéma výroby napájecí vody do kotlů [36]	46
obr. 29 - Schéma odsolení syrovátky kombinací NF a ED [33].....	46
obr. 30 - Recirkulační MBR [31].....	47
obr. 31 - Integrovaný MBR [31].....	47
obr. 32 - Schéma parního reformingu zemního plynu [29]	50
obr. 33 - Úprava bioplynu [24].....	53
obr. 34 - MD moduly [29]	55
obr. 35 - Schéma pervaporace [29].....	56
obr. 36 - Struktura membrán [23].....	61
obr. 37 - Typy membrán [22]	62
obr. 38 - Mikroskopický snímek kompozitní membrány [10].....	63
obr. 39 - Kapalná membrána [35].....	64
obr. 40 - Polymery pro iontovýmenné membrány [28].....	64
obr. 41 – Kationtově výměnná membrána [35].....	64
obr. 42 - Bipolární membrána [28].....	65
obr. 43 - Membránové konfigurace [4]	66
obr. 44 - Spirálně vinutý modul [35]	68
obr. 45 - Spirálně vinutý modul v řezu [35]	68
obr. 46 - Trubková membrána [53]	68
obr. 47 - Trubkový modul [57].....	68
obr. 48 - Membrána v dutém vlákne [53].....	69
obr. 49 - Modul s dutými vlákny [58]	69

obr. 50- Kapilární modul [22]	70
obr. 51 - Deskový modul DT [22]	70
obr. 52 - Deskový modul CD [35]	71
obr. 53 - Elektrodialyzér [28]	72
obr. 54 - Keramický modul CeraMac od firmy Rwb [59].....	73
obr. 55 - Tvar keramických membrán [30].....	74
Obr. 56 - Skládání modul [31].....	74

15 Seznam tabulek

Tabulka 1 - Rozdělení membránových procesů podle hnací síly [23]	10
Tabulka 2 - Oddělení složek vstupní suroviny na základě rozdílných fyzikálních a chemických vlastností. [23]	11
Tabulka 3 - Základní přehled metod [10].....	15
Tabulka 4 - přehled použití tlakových membránových procesů [14]	15
Tabulka 5. Odstraňování látek z vody membránovými procesy [16].....	17
Tabulka 6 - Přehled metod a vhodných modulů [34]	17
Tabulka 7 - Srovnání nákladů na výrobu želatiny [31]	23
Tabulka 8 - Energetické nároky na odsolování [41].....	31
Tabulka 9 - Přehled integrovaných membránových systémů [31]	45
Tabulka 10 - Volba typu modulu [22]	66
Tabulka 11 - Charakteristika modulů [31]	67