



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

MEMBRÁNY

PŘÍPRAVA A KONSTRUKČNÍ MATERIÁLY

Ing. Miroslav Bleha, CSc.
Česká membránová platforma o.s.

miroslav.bleha@czemp.cz

MATERIÁLOVÁ PROBLEMATIKA MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

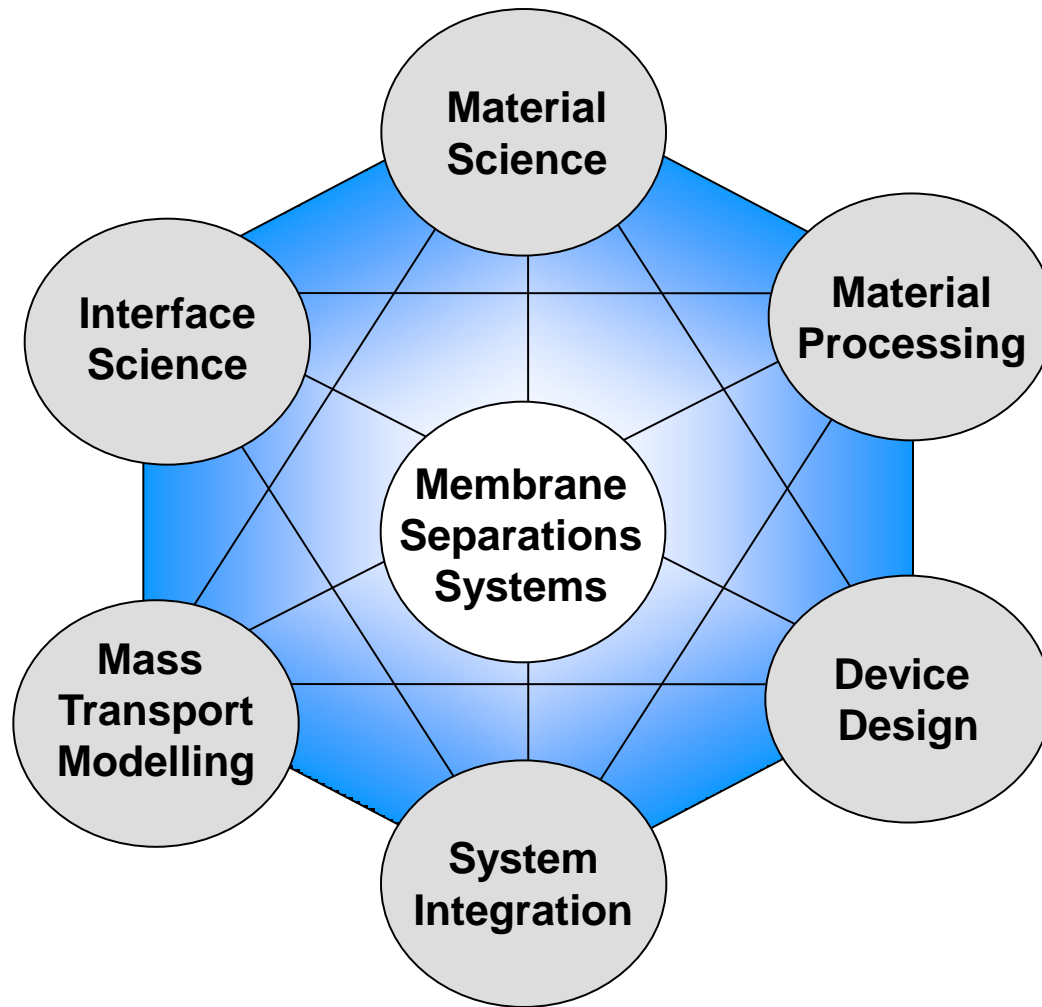
Membránové procesy

**separační technologie
biologické a chemické reaktory
membránová energetika**

Membránové inženýrství

**konstrukce aparátů
modelování procesů
optimalizace technologických
postupů**

MEMBRANE SEPARATION



MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

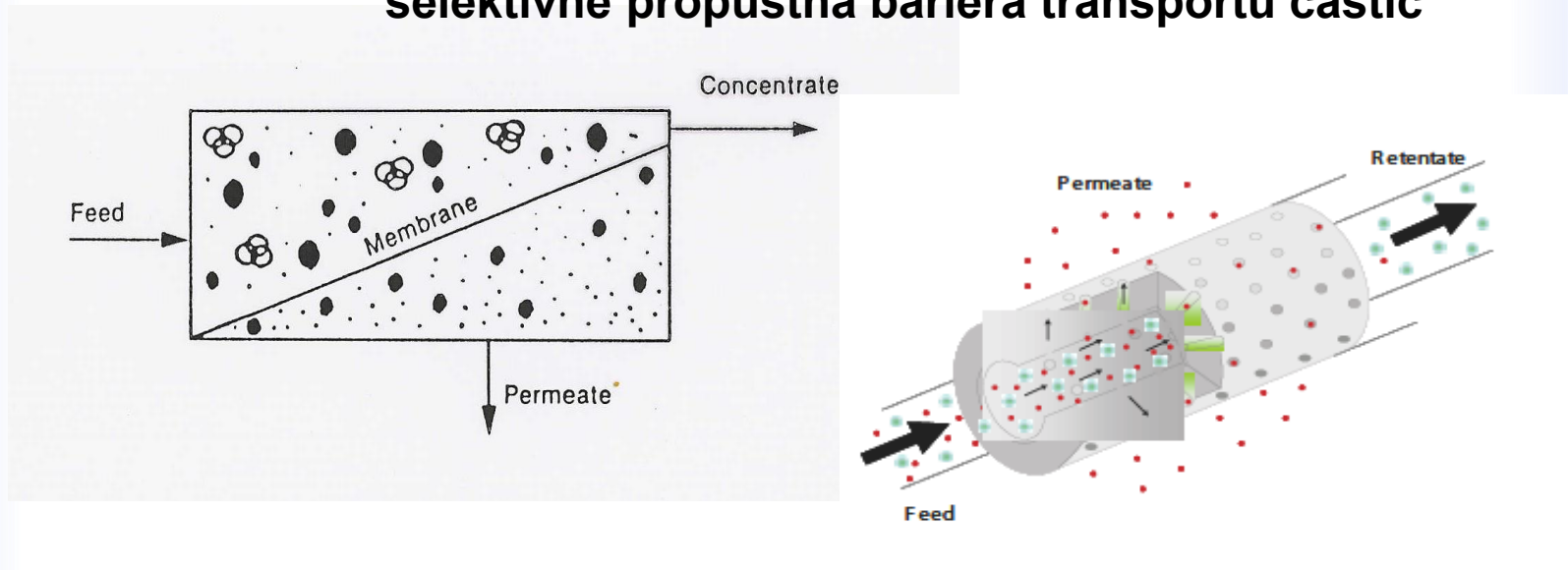
Membrány - separační medium i chemický reaktor

Membránové materiály – příprava, vlastnosti

Polymerní membrány – charakteristika a oblasti využití

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Definice membrány –
selektivně propustná bariéra transportu částic



Funkcionalizovaná membrána – bioreaktor, membránový reaktor

Projekt 7 RP - DEMCAMER

ROZDĚLENÍ MEMBRÁN

podle tvaru

- ploché listy (tabulární moduly)
- trubice (tubulární moduly)
- spirálově vinuté
- dutá vlákna
- kapalné membrány



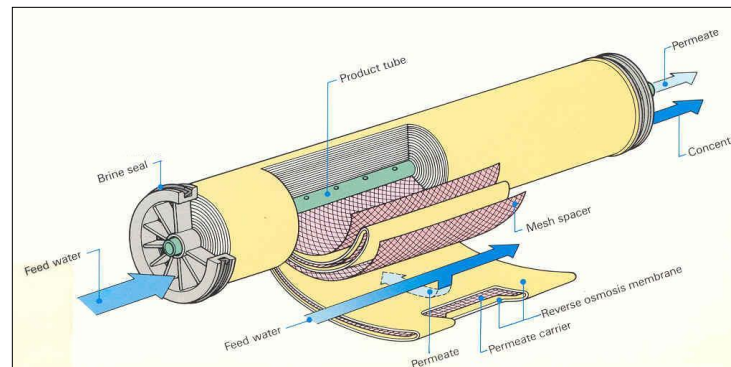
Ploché listy



Dutá vlákna



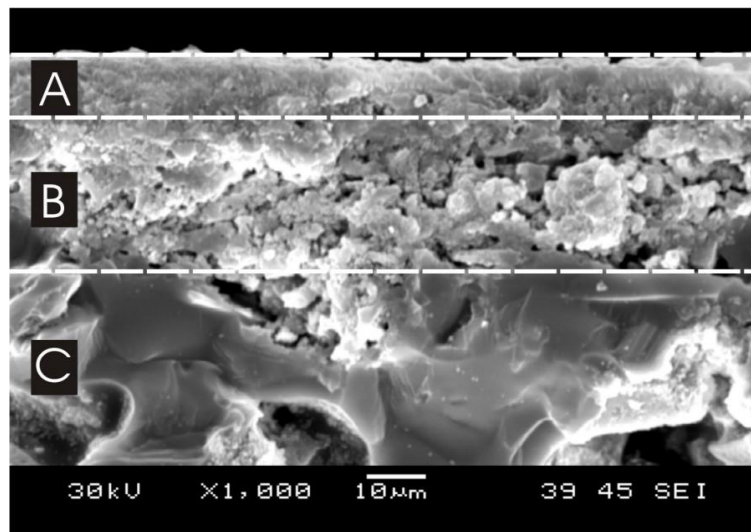
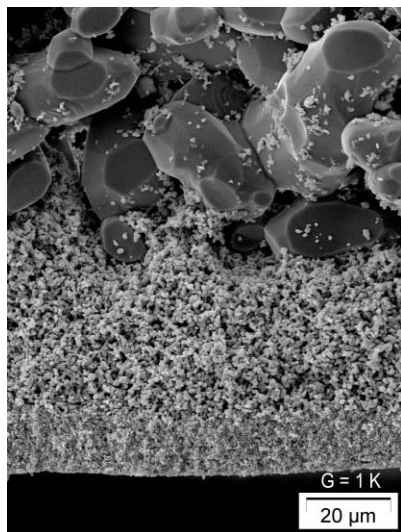
Tubulární moduly



Modul se spirálově vinutou membránou

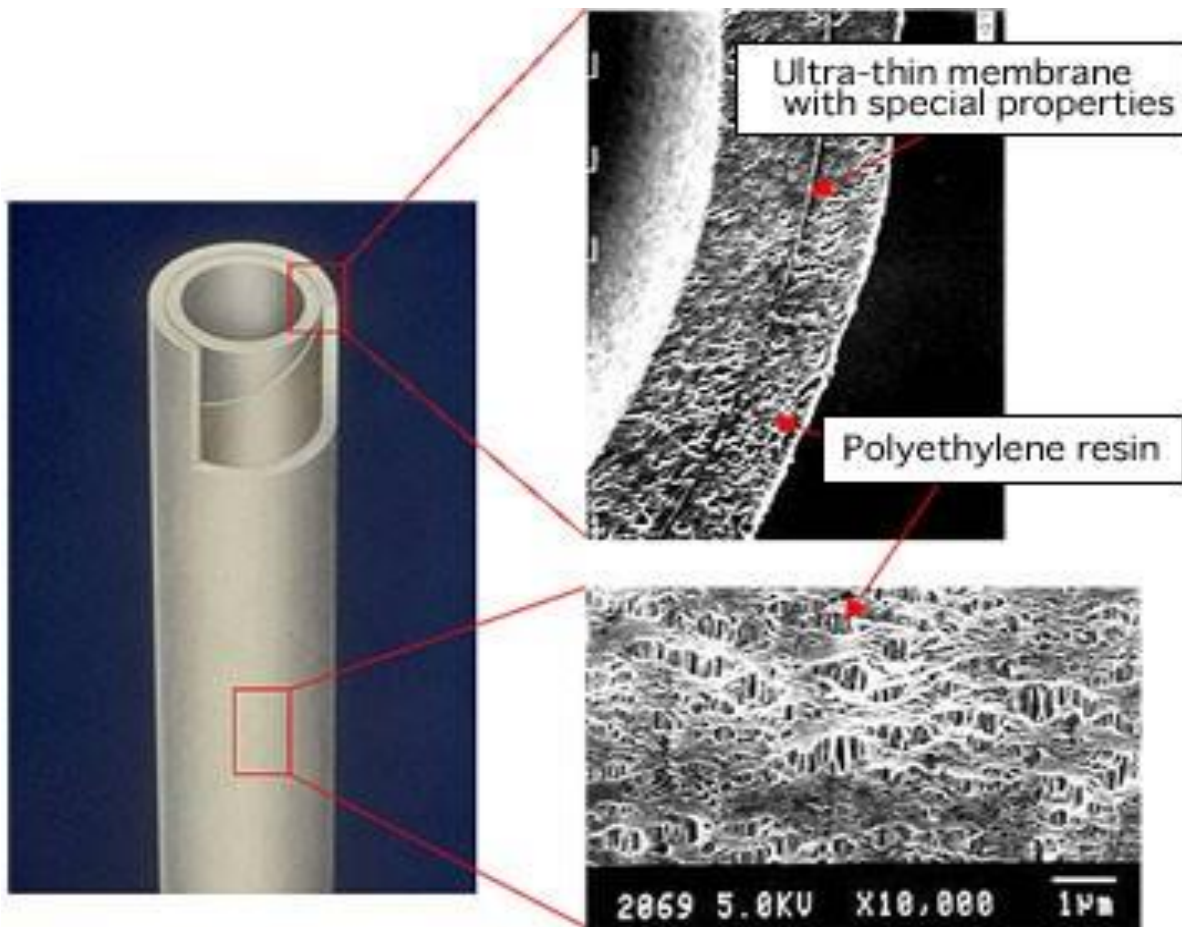
ROZDĚLENÍ MEMBRÁN

- přirozené – umělé
- anorganické – organické – hybridní
- porézní – neporézní
- homogenní - nehomogenní



mikroporézní vrstva
mezoporézní mezivrstva
makroporézní nosič

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY



MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

„MEMBRANE SCIENCE“

membrány:

výběr materiálu – polymery,
keramika, kovy

příprava, charakterizace
transportní vlastnosti
moduly, technická výbava

dělené systémy:

kapalina – pevná fáze

kapalina – kapalina

kapalina – plyn

plyn – plyn

membránová energetika:

palivové články, baterie,

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Materiály pro přípravu – výrobu membrán

polymery - organické sloučeniny, přírodní materiály
(fluoropolymery, polyimidy, funkcionalizované kopolymery)
(celulóza a její deriváty, chitosan)

anorganické látky

*kysličníky Si, Al, Zr, Ti; zeolity, perovskity,
kovy Fe, Pd*

kapalné sloučeniny

oximy, aminy v póresní matici = SLM

biologické preparáty

lipidové dvojvrstvy, protein = transportní medium

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vlastnosti polymerů

základní strukturní jednotka a jejich počet v řetězci

složení polymerů – homopolymer, kopolymer

stereoisomerie - isotaktický, ataktický, syndiotaktický řetězec

- isomerie funkčních skupin

uspořádání polymerních řetězců

- lineární polymer, kopolymer

- rozvětvený polymer, kopolymer

- síťovaný polymer, kopolymer

- blokový kopolymer

- roubovaný kopolymer

interakce mezi polymerními řetězci

flexibilita (pohyblivost) polymerního řetězce

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymery

Polymerní řetězec strukturních jednotek – monomerů

stupeň polymerizace, molekulová hmotnost,

určuje vlastnosti, nC_2H_4 – plyn, kapalina, vosk, plast

polymer – kopolymer

SBR, NBR, ABS, EPDM, EVA, SIS (blok kopolymer)

kopolymery

AAAAABBBBBBAAABBBBBBBAAAAAAA

block

AABABBABABABAAABABBABABABAABB

„random“

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

graft

B

B

B

B

B

B

B

B

B

B

B

B

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

polymery, kopolymery

lineární, větvené, síťované

stereoizomerie

vinylderiváty $CH_2=CHR$

polypropylen, polybutylen, polystyren,

polyvinylchlorid, polyakrylonitril,

polyvinylalkohol,

polymetakrylát, polyvinylpyrolidon

ataktický, isotaktický, syndiotaktický polymer

souvislosti: krystalinita, permeabilita

cis – trans isomerie na dvojně vazbě

isopren = poly-2-methylbutadien

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymery

Interakce řetězců - vzájemné vlivy

dipól efekty polárních substituentů (OH,CO,J,Br,Cl,F)

disperzní síly (fluktuace elektronové hustoty na řetězci)

vodíkové vazby – nejsilnější sekundární efekt (-N...H...N-)

Strukturální faktory ovlivňují charakter polymeru

T_g – teplota skelného přechodu (změna skelného stavu na kaučukovitý) a krystalinita

změny volného objemu v makromolekule

vliv na mechanické, tepelné, chemické a permeační vlastnosti

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymery

Tepelná a chemická stabilita

*charakteristické konstanty - T_g a T_m
zvýšení stability je dáno faktory které zvyšují T_g , T_m a
krystalinitu*

*složení kopolymeru –
resonanční struktura aromatických kopolymerů
isomerie - pohyblivost řetězců*

Elastomery

*teplota použití je v porovnání s T_g vyšší
PDMS (-123°C), přírodní kaučuk (-72°C),
butylkaučuk (-65°C), polyisopren (-73°C)*

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

separace fází v polymerech

Inverse fází

obdobné termodynamické principy

výchozí – termodynamicky stabilní roztok polymeru

interakce polymer – penetrant

Flory-Huggins a další sofistikované teorie

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

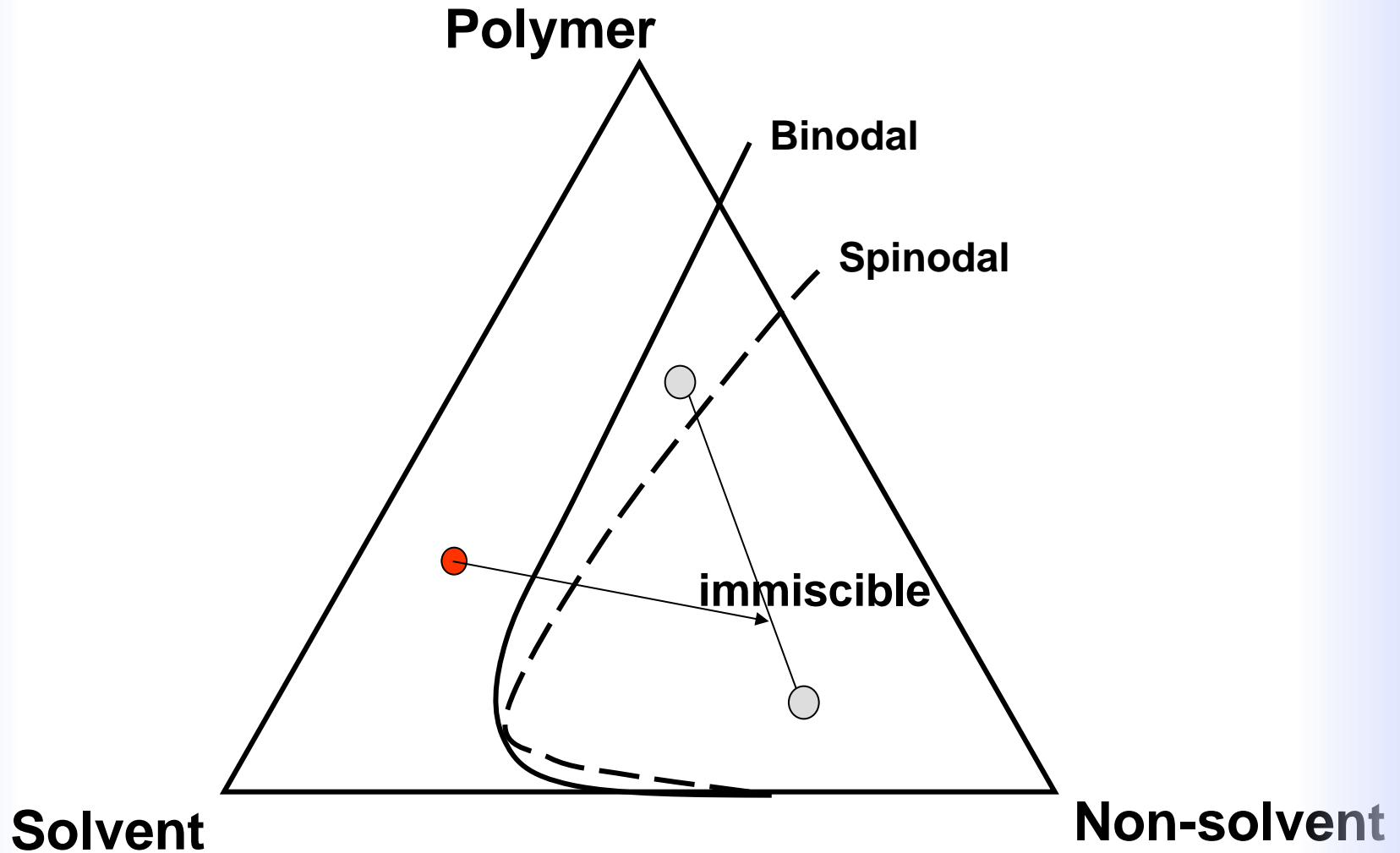
dokonalá mísitelnost $\Delta G_m < 0$

kinetika krystalizace polymerních

kinetika difuze v procesu koagulace

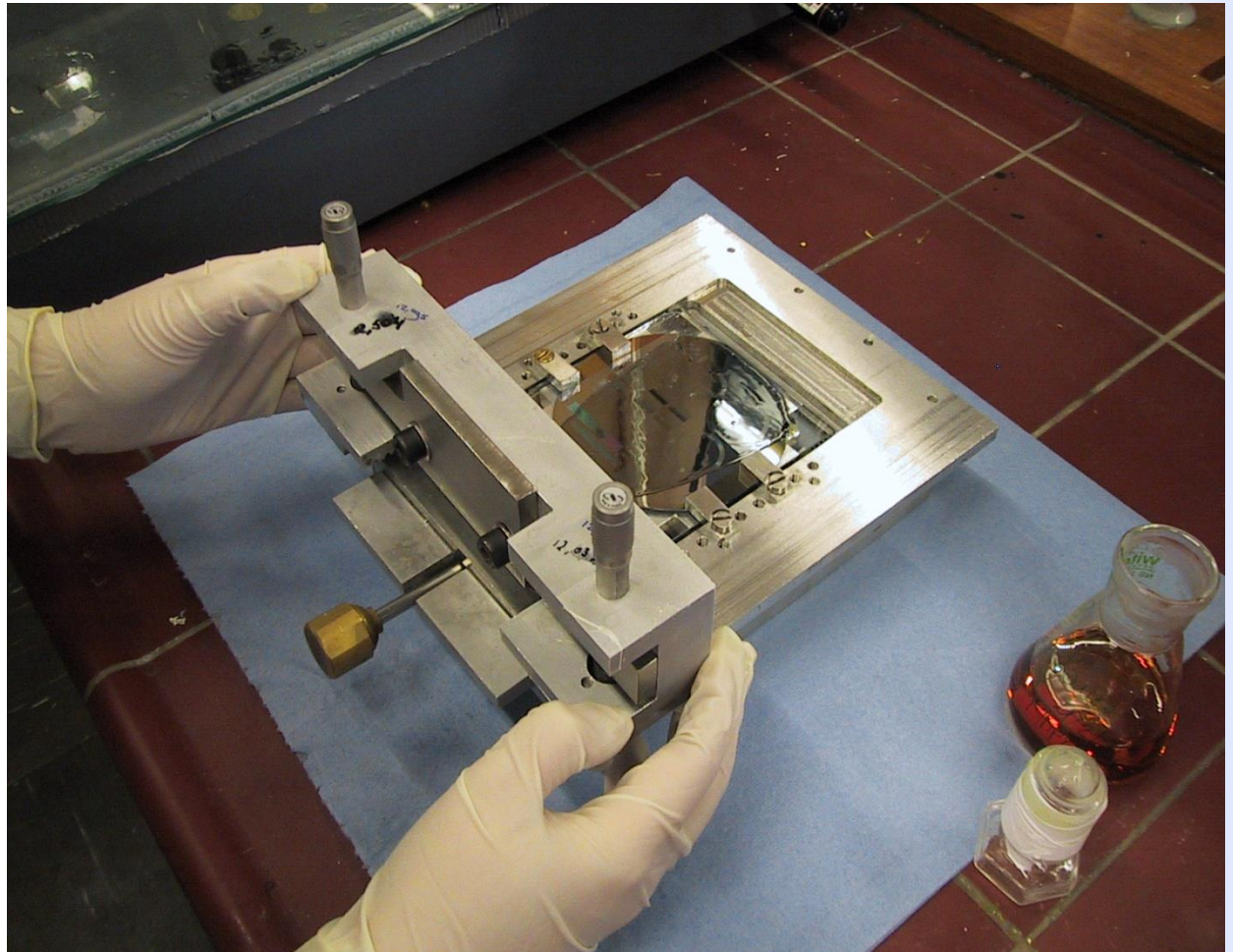
MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

termodynamika a vznik membrány



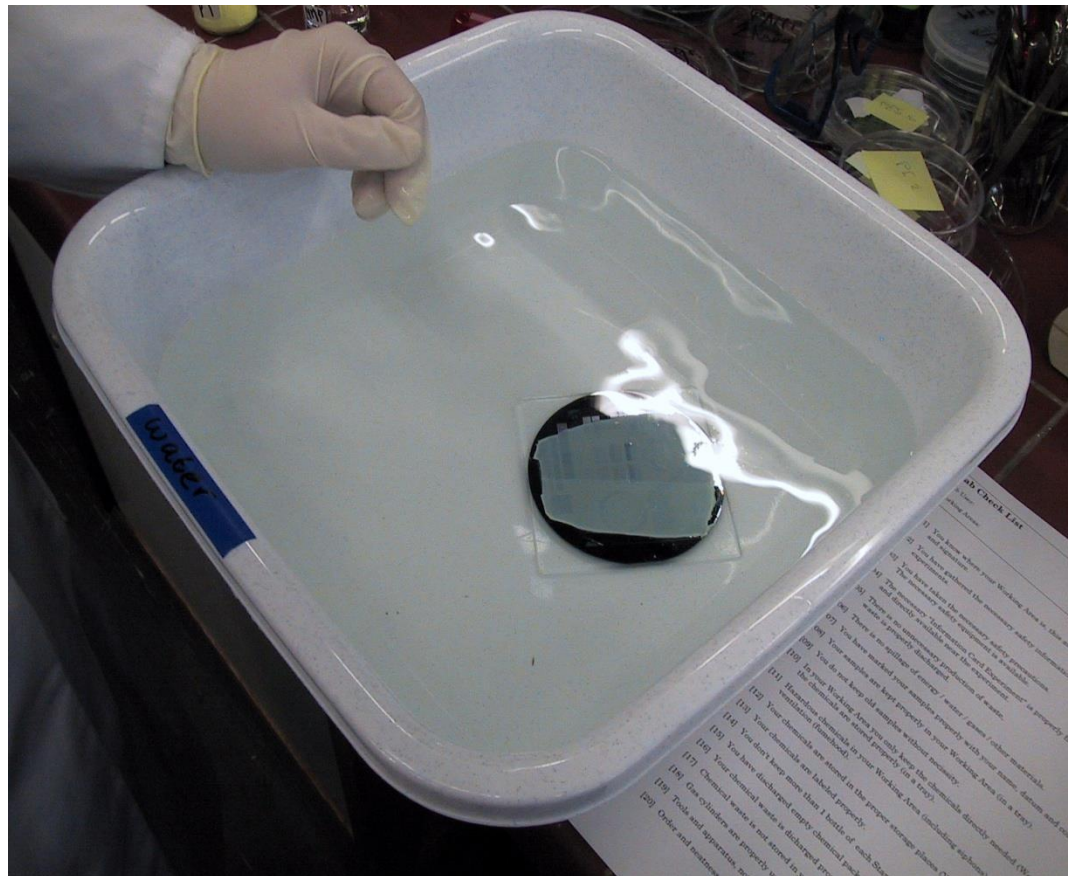
MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

*Příprava membrán
litím - inverze fází*



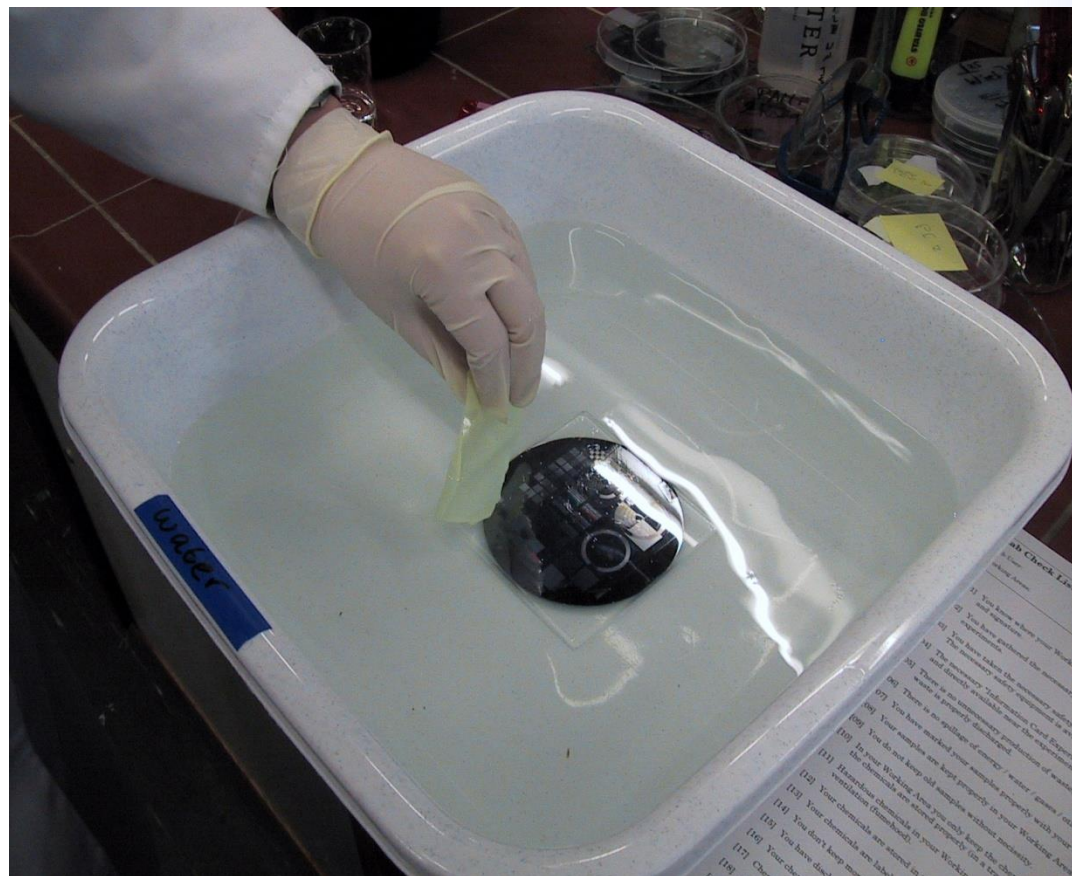
MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

**Koagulace v
srážecím roztoku**



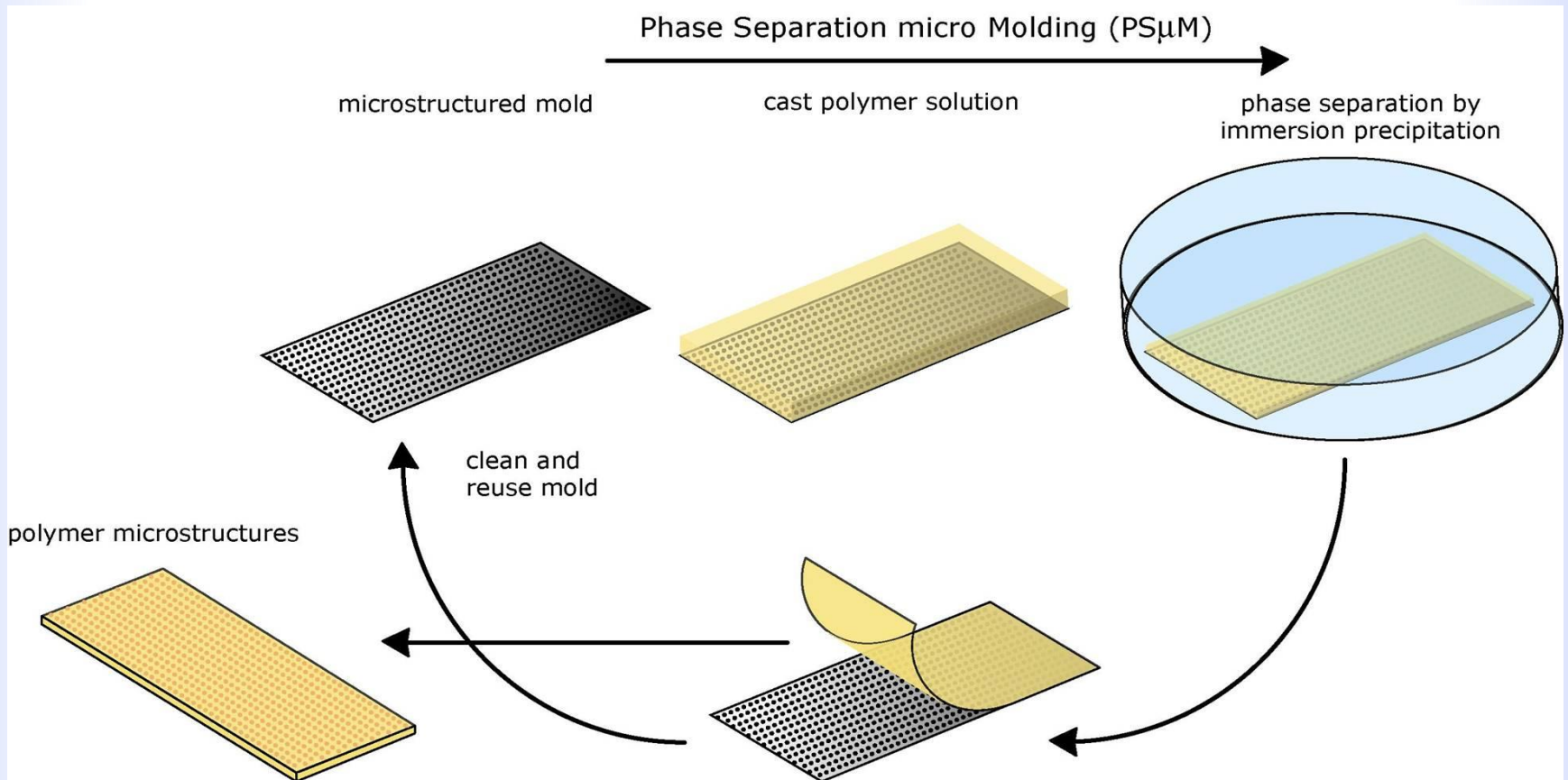
MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

*Asymetrická porézní
membrána*

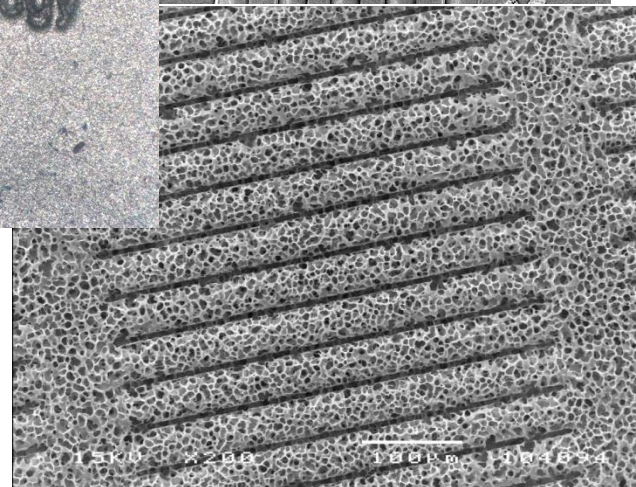
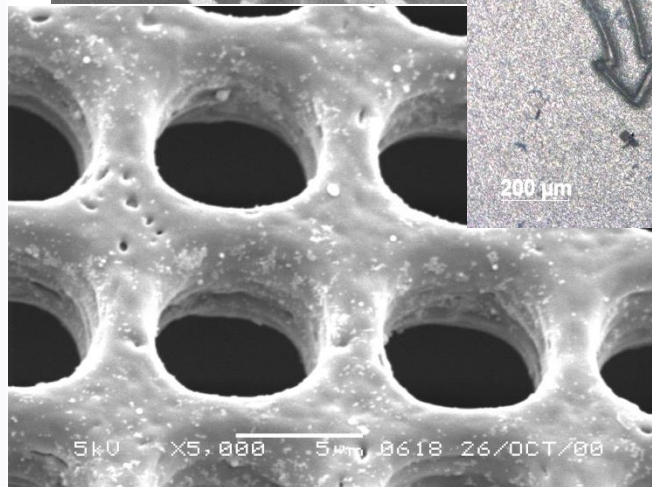
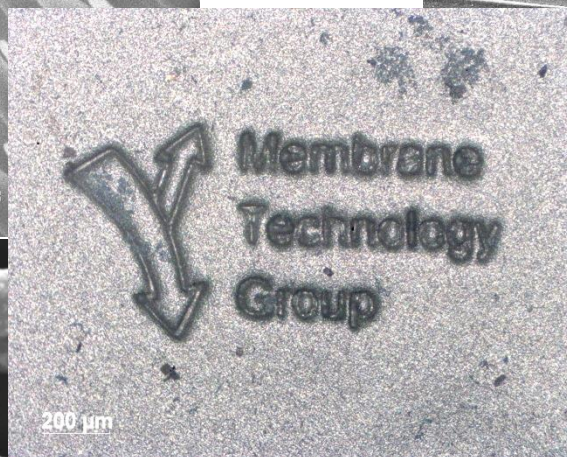
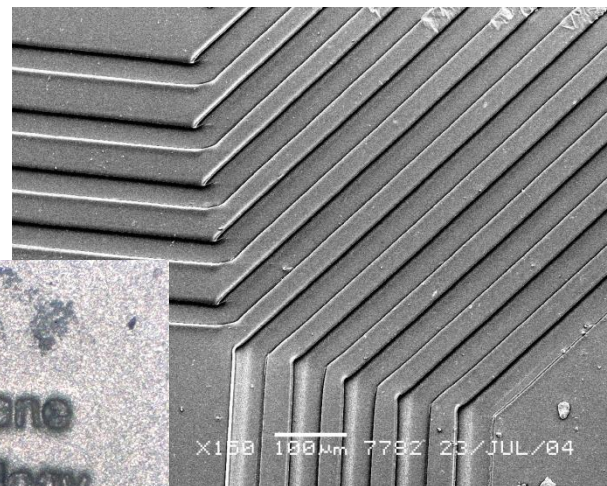
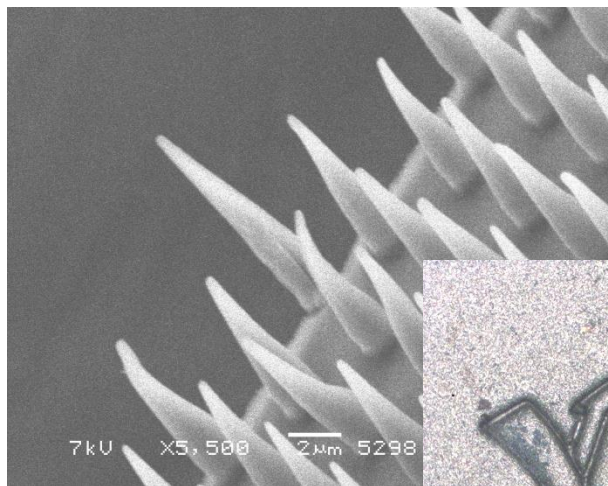


MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Příprava strukturovaných membrán



Heterogenita geometrie membrány



MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymerní blendy

Směs dvou nebo více polymerů či kopolymerů

homogenní blendy

složky mísitelné na molekulární úrovni

(jedno T_g , aplikační vlastnosti mezi

hodnotami složek)

heterogenní blendy

složky omezeně mísitelné

dvě nebo více hodnot T_g , neurčené aplikační

vlastnosti, kompatibilizátor

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Anorganické materiály

Keramické poresní materiály

kysličníky Al, Ti, Zr, Si

*keramický prášek – suspence roztoku pojiva –
sušení – vypálení (sintering 1000 – 1800 °C)*

perovskity – BSCFO (Ba,Sr,Co,Fe,O)

La, Sr,Co,Fe

*suspence, prášek, sušení 400 °C,
pražení 800 °C, vypálení 1300 °C,*

zeolity – přírodní, syntetické

mřížkové struktury s centrálním atomem

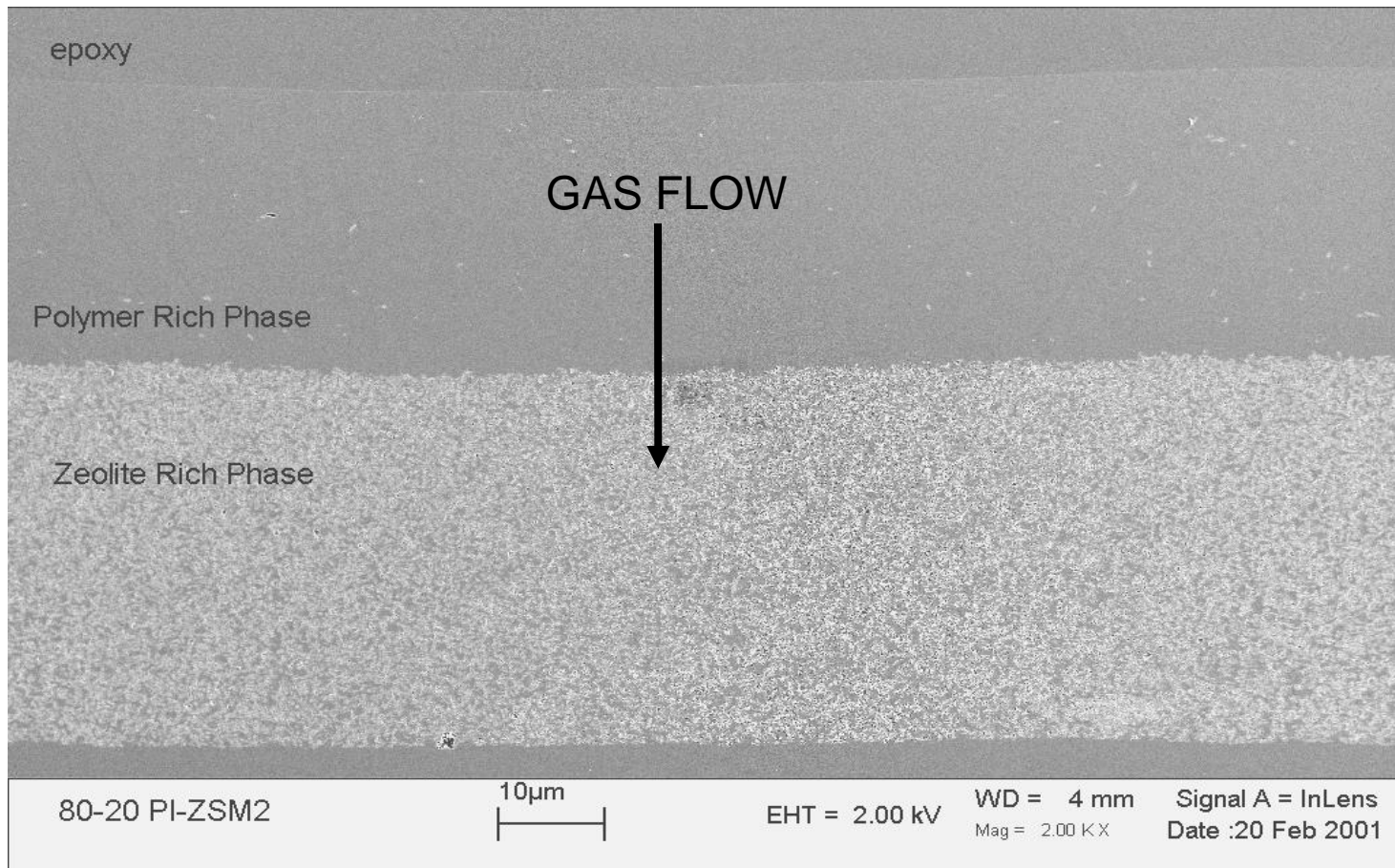
Si, Al

Kovové materiály

sintrované prášky, homogenní Pd

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Separáčn \acute{y} vrstva – zeolit, částice



MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Polymerní blendy

Směs dvou nebo více polymerů či kopolymerů

homogenní blendy

složky mísitelné na molekulární úrovni

(jedno T_g , aplikační vlastnosti mezi

hodnotami složek)

heterogenní blendy

složky omezeně mísitelné

dvě nebo více hodnot T_g , neurčené aplikační

vlastnosti, kompatibilizátor

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Funkcionalizované polymery

Polyelektrolyty

Polymery obsahující iontové skupiny

polymerní řetězce s fixovaným nábojem

přítomnost protiiontů

disociace ve vodě a polárních rozpouštědlech

kationvýměnné (C⁺) , anionvýměnné (A⁻)

elektrochemie –

vodivost polymeru, specifický a plošný odpor ,

Donnanův potenciál – povrchový efekt

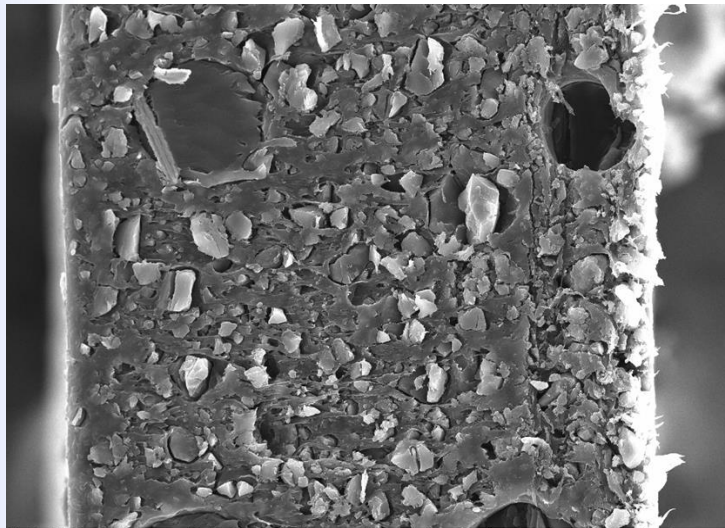
Donnanova exkluze - vyloučení ko-iontu

typické funkční skupiny

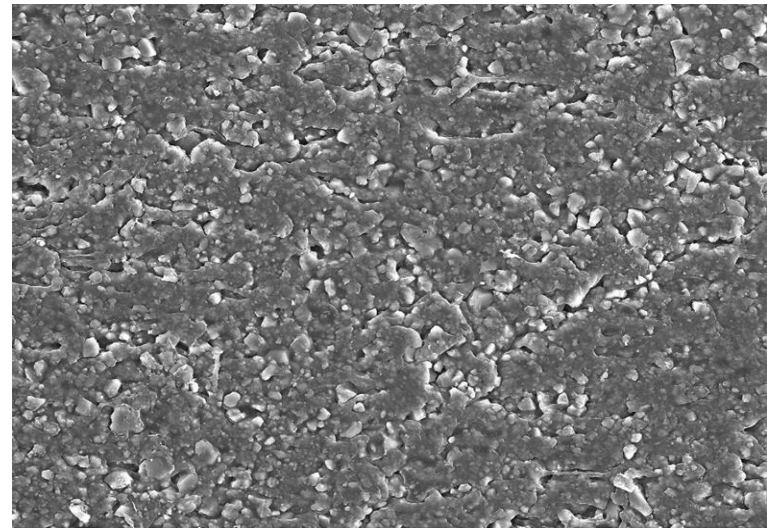
MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Morfologie heterogenních ionexových membrán

Vícesložková struktura – ionex, pojivo, textilie,



SEM MAG: 600 x
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 01/07/05
Device: 5135
200 µm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging



SEM MAG: 300 x
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 01/05/05
Device: 5135
200 µm
Vega ©Tescan
Digital Microscopy Imaging

Morfologie membrán ovlivňuje elektrochemické i mechanické vlastnosti

***Výrobní linka ionexových membrán RALEX
MEGA a.s.***



MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Perspektivy rozvoje membrán

**chemie polymerů,
anorganických kompozitů
kovů
hybridních struktur**

**inovace technologií výroby membrán
nanotechnologie
modifikované materiály
optimalizace kvality**

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu:

Polyimidy, polyestery, polyamidy

*rigidní dvojvalentní strukturní jednotky
stericky nemožná úplná rotace (360°)
více než 50% řetězce má strukturu aromátu*

*skelný stav polymeru
polyimidy – diaminy + dianhydridy kyselin
zvýšení sorpční selektivity - modifikace PEO
zvýšení difuzní selektivity - modifikace síťováním*

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu:

Polyacetyleny

*polydiarylacetyleny a jejich deriváty
substituované polyarylacetyleny
poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyn]*

*skelný stav polymerů = selektivita dle velikosti
molekul plynů*

polymery selektivní pro velké molekuly

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Vliv složení a struktury materiálu:

Zeolity

*variace krystalické struktury
separace CO₂-CH₄ , CH₄ a uhlovodíky*

Polymerní elektrolyty

*komplexní polymerní soli Ag, Cu, Co, Fe
s PEO, PA12-PTMO, PVP, PVMK, Pebax, CA*

MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

Závěry

Membrána - základní součást membránového procesu

Struktura a složení membrány určuje její efektivitu

**Rozhodující parametry - selektivita a propustnost
pro vybranou látku, částici**

Literatura:

Membránové procesy, VŠCHT Praha 2012

**An Introduction to Membrane Science and Technology,
IMT CNR-ITM 2006**



Děkuji za Vaši pozornost