

PŘEDMLUVA

Při dnešní světové ekonomické situaci jsou vědci a inženýři nuceni reagovat na rychle se měnící potřeby společnosti i průmyslu. Jejich úsilí směřuje k řešení často protichůdných problémů, jako jsou stále více omezené zdroje surovin, úspora energie či ochrana životního prostředí vystaveného vlivům činnosti člověka a jeho vzrůstajících požadavků na nové produkty se specifickými koncovými vlastnostmi. Jedním z nejschůdnějších způsobů, jak „uchopit budoucnost“ a zajistit trvale udržitelný rozvoj společnosti, je intenzifikace výrobních procesů. V zásadě to znamená nahradit velká, drahá a energeticky náročná technologická zařízení a procesy menšími, méně nákladnými a účinnějšími, která minimalizují dopad na životní prostředí, jsou bezpečnější a současně umožňují či usnadňují řízení na dálku, automatizaci a zajišťují vyšší kvalitu produktů.

Membránové procesy a jim příslušné technologie jsou bezpochyby správnou odpovědí na tyto různorodé požadavky. Byly vyvíjeny v období posledních zhruba padesáti let jako metody separace založené na molekulových vlastnostech oddělovaných látek. Základním principem každého separačního procesu je dosažení minimální spotřeby energie a dokonalé oddělení žádaného produktu od příměsí. Teoreticky je takový cíl dosažitelný při spotřebě energie rovnající se energii potřebné k smíchání příslušných složek, nebo energii větší. Pokud při separačním procesu nedochází k přechodu fází, je možné předpokládat i relativně nízké energetické nároky technologické operace.

Na začátku 21. století je možné zaznamenat několik základních a technologicky rozvinutých membránových technik pro oddělování vysokomolekulárních látek od nízkomolekulárních, pro odsolování vodných roztoků nebo přípravu velmi čisté vody. Rozvíjí se membránové oddělování plynů a par, především dusíku a kyslíku ze vzduchu, a v rámci přípravy nových bezodpadových technologií nacházejí membrány stále větší prostor ke svému uplatnění. Vedle již „klasických“ i nových separačních operací se membrány stávají klíčovou součástí systémů přeměny energie, přípravků pro řízené dávkování léků a v umělých orgánech vyvíjených pro zdravotnictví. Membrány pro tak rozsáhlé spektrum aplikací vyžadují specifické pracovní charakteristiky, a tudíž se odlišují materiálovou strukturou i složením. Není proto snadné nalézt souhrnnou informaci o membránách a membránových procesech v jednotlivých technologiích. Odborné a popularizující články v časopisech stejně jako specializované monografie jsou totiž většinou orientovány na určitou část problematiky a v české odborné literatuře dosud chybí přehledná monografie pojednávající o základech membránových procesů.

Předkládaná publikace přináší v devíti kapitolách soubor poznatků, díky nimž se čtenář může seznámit s teoretickými principy funkce membrán i s inženýrskými přístupy k membránovým procesům. Svým obsahem je kniha určena odborným pracovníkům, kteří se zabývají možnostmi využití membránových procesů v různých oblastech lidských aktivit a uplatní se jako zdroj informací pro studenty řady přírodovědných a technických studijních směrů.

První kapitola je úvodem do problematiky membrán a vedle historického přehledu naznačuje i směry, kterými se bude vyvíjet příprava nových membrán a jejich praktické využití. Tato část může být pro čtenáře inspirací k vlastním úvahám o využití membránových procesů při studiu dalších kapitol. **Ve druhé kapitole** jsou pojednány teoretické základy transportu látek membránami a z nich odvozené vztahy specifické pro hodnocení efektivity membrán. Plné porozumění této kapitole je zárukou úspěšného studia dalších částí knihy. Následující **třetí kapitola** je věnovaná membránovým materiálům. Membrána je často označována za „srdce“ membránového procesu, čímž je vyjádřena její podstatná role v separační nebo jiné membránové operaci. Pozornost je zde věnována jak polymerním membránám, dosud nejvíce rozšířeným, tak těm z keramických materiálů, kovů či uhlíku. Popsány jsou membrány pro jednotlivé typy procesů i způsoby jejich přípravy, včetně kompozitních (vrstvených) a hybridních (anorganicko-organických) membránových struktur.

Dalších pět kapitol knihy je věnováno charakterizaci membránových technik. **Ve čtvrté kapitole** jsou uvedeny tlakové membránové procesy, dosud nejrozšířenější membránová aplikační oblast zahrnující mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. Vedle typů používaných membrán jsou zmíněny aplikační oblasti jednotlivých metod a možnosti jejich intenzifikace. Elektromembránovým procesům je věnována **pátá kapitola**. Ta charakterizuje roli iontově výměnných membrán v elektromembránových separačních procesech i při konverzi energie a popisuje jejich technické uspořádání v elektrodiálýze, elektrolýze či v palivových článcích, a to v aplikačních souvislostech. **Šestá kapitola** se zabývá problematikou průmyslové membránové separace plynů a par a je strukturována podle produktů jednotlivých technologií. Jsou to technologie zaváděné v posledních desetiletích, z nichž některé jsou dosud ověřované v pilotních jednotkách. V rámci filozofie obnovitelných zdrojů patří právě tyto procesy mezi velmi perspektivní. Do stejné skupiny patří i proces pervaporace popsáný v **kapitole sedmé**. Pervaporace získává velký aplikační význam, protože dovoluje odstranit ze směsí i minoritní složky. K řešení takových problémů jsou zapotřebí kvalitní, cíleně připravené membrány, jejichž vhodným složením a strukturou je možné realizovat hybridní membránové procesy, tj. procesy, kdy v jednom zařízení probíhají souběžně dva technologické kroky (někdy i více kroků). **Osmá kapitola** pojednává o membránových reaktorech a je členěna podle typů reakce na bioreaktory, pervaporační

reaktory a katalytické membránové reaktory. Membránové reaktory patří mezi nejnovější generaci membránových technologií a právě jim je předpovídána perspektivní budoucnost vzhledem k jejich využití v již zmíněných hybridních systémech nebo v integrovaných membránových technologiích řadících membránové procesy do technologických celků. Poslední, **devátá kapitola** uvádí moderní modifikace nejstaršího membránového postupu – dialýzy. I tyto metody mají své někdy nezastupitelné místo v posloupnosti všech uvedených membránových postupů.

Membránové procesy se stávají nedílnou součástí technického rozvoje společnosti a patří k těm aspektům, které vedou k její trvale udržitelné prosperitě. Membránové inženýrství je oborem, který je pro splnění takových cílů nezbytný a vyžaduje výchovu mladých odborníků – techniků, výzkumníků i konstruktérů. Tato kniha byla psána i proto, aby tuto ideu podpořila.

Miroslav Bleha
Česká membránová platforma

OBSAH

SEZNAM SYMBOLŮ	13
1 MEMBRÁNOVÉ PROCESY A JEJICH HISTORIE	19
1.1 Membrány a membránové procesy	19
1.2 Milníky vývoje membránových procesů	19
2 TRANSPORT LÁTEK MEMBRÁNAMI	23
2.1 Úvod	23
2.2 Transport látek porézními membránami	24
2.2.1 Plouživý tok nestlačitelných tekutin vrstvou částic	25
2.2.2 Tok stlačitelných tekutin vrstvou částic	30
2.2.3 Základní modely toku látek porézními membránami	32
2.3 Transport látek neporézními polymerními membránami	38
2.3.1 Difuze v polymerních membránách	40
2.3.2 Propustnost polymerních membrán	44
2.3.3 Závislost transportních parametrů na teplotě	47
2.3.4 Sorpce v polymerních membránách	47
2.3.5 Selektivita membrány	49
2.4 Transport hmoty a náboje v iontově výměnných membránách	50
2.4.1 Mechanismy transportu hmoty a náboje v elektrolytu	50
2.4.2 Iontové výměnná membrána jako tuhý elektrolyt	53
2.5 LITERATURA	64
3 MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY	67
3.1 Úvod	67
3.2 Polymery	67
3.2.1 Závislost vlastností polymerů na molekulové hmotnosti	68
3.2.2 Krystalinita polymerů	69
3.2.3 Závislost fyzikálního stavu polymerů na teplotě	70
3.2.4 Rozpouštění polymerů	71
3.3 Membrány pro tlakové procesy	72
3.3.1 Membrány pro reverzní osmózu	73
3.3.2 Membrány pro nanofiltraci	74
3.3.3 Membrány pro ultrafiltraci	76
3.3.4 Membrány pro mikrofiltraci	77
3.4 Membrány pro elektromembránové procesy	79
3.4.1 Kationtově výměnné membrány	79
3.4.2 Aniontově výměnné membrány	81
3.4.3 Membrány pro palivové články	82
3.4.4 Bipolární membrány	83
3.4.5 Mozaikové membrány	84
3.4.6 Role membrány v elektromembránových procesech	84

3.5	Membrány pro separace plynů a par	87
3.5.1	Membrány pro separaci dvou inertních plynů	87
3.5.2	Membrány pro separaci dvou plynných látek, z nichž jedna má velkou afinitu k materiálu membrány	88
3.5.3	Příprava a struktura polymerních membrán pro separace plynů	89
3.6	Membrány pro pervaporaci	91
3.7	Anorganické membránové materiály	94
3.7.1	Architektura anorganických membrán, jejich textura a porézni systém	94
3.7.2	Funkce jednotlivých vrstev v architektuře anorganické membrány	95
3.7.3	Výroba základních těles nosičů a mikrofiltračních membrán	96
3.7.4	Příprava keramických separačních vrstev technikou sol-gel	97
3.7.5	Membrány se separační vrstvou na bázi zeolitů	100
3.7.6	Membrány se separační vrstvou na bázi mikroporézního uhlíku	101
3.7.7	Membrány s hustou separační vrstvou na bázi palladia a jeho slitin	103
3.7.8	Husté keramické membrány a keramické separační vrstvy pro selektivní transport kyslíku a vodíku	104
3.8	Hybridní membrány	105
3.8.1	Robesonova limita separační účinnosti čistě polymerních membrán	105
3.8.2	Typy hybridních membrán a problém mezifázové adheze	105
4	TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY	109
4.1	Úvod	109
4.2	Typy membrán	112
4.3	Charakterizace membrán	114
4.4	Membrány a moduly	119
4.4.1	Deskové moduly	120
4.4.2	Spirálně vinuté moduly	120
4.4.3	Trubkové moduly	121
4.4.4	Kapilární moduly	122
4.4.5	Moduly s dutými vlákny	122
4.5	Membránová zařízení	124
4.6	Procesní charakteristiky	125
4.6.1	Doba trvání procesu	125
4.6.2	Režim proudění nástřiku	127
4.6.3	Rozdíl tlaků nad membránou a pod ní	127
4.6.4	Koncentrace nástřiku	128
4.6.5	Vliv dalších parametrů	128
4.7	Mikrofiltrace	129
4.7.1	Základní popis	129
4.7.2	Aplikace mikrofiltrace	130
4.7.3	Souhrn	133
4.8	Ultrafiltrace	134
4.8.1	Základní popis	134
4.8.2	Aplikace ultrafiltrace	135
4.8.3	Souhrn	136

4.9	Nanofiltrace	136
4.9.1	Základní popis	136
4.9.2	Aplikace nanofiltrace	137
4.9.3	Souhrn	139
4.10	Reverzní osmóza	139
4.10.1	Základní popis	139
4.10.2	Aplikace reverzní osmózy	142
4.10.3	Souhrn	144
4.11	Metody intenzifikace	144
4.11.1	Metody vyžadující přerušení procesu	146
4.11.2	Metody nevyžadující přerušení procesu	147
4.11.3	Souhrn	152
5	ELEKTROMEMBRÁNOVÉ PROCESY	155
5.1	Úvod	155
5.2	Základní pojmy a zákonitosti elektrochemie	156
5.3	Elektromembránové separační procesy	158
5.3.1	Princip elektrodialýzy	158
5.3.2	Princip elektrodeionizace	163
5.3.3	Navrhování a provoz elektromembránových separačních zařízení	168
5.4	Membránová elektrolýza a elektroforéza	179
5.4.1	Konstrukce membránového elektrolyzéro	179
5.4.2	Konstrukce elektroforetické lázně	182
5.4.3	Průmyslové aplikace	183
5.5	Membránové systémy pro konverzi energie	186
5.5.1	Palivové články a elektrolýza vody	187
5.5.2	Další membránové systémy pro konverzi energie	200
6	SEPARACE PLYNŮ A PAR	205
6.1	Úvod	205
6.2	Průmyslové dělení směsí plynů nebo par	207
6.2.1	Separace vodíku	208
6.2.2	Separace helia	210
6.2.3	Separace oxidu uhličitého	211
6.2.4	Dělení vzduchu	211
6.2.5	Separace par organických látek	212
6.2.6	Separace vodních par	213
6.2.7	Separace zemního plynu a bioplynu	214
6.3	Perspektivy a trendy	215
7	PERVAPORACE	219
7.1	Úvod	219
7.1.1	Podstata pervaporačního procesu	219
7.1.2	Výkon pervaporační jednotky	220
7.1.3	Měrná spotřeba energie	223
7.1.4	Teplotní difference při pervaporaci	223
7.1.5	Pervaporační tok s koncentračně závislým difuzním koeficientem	224

7.2	Pervaporace v chemickém průmyslu	224
7.2.1	Hybridní procesy	224
7.2.2	Hydrofilní pervaporace v chemickém průmyslu	225
7.2.3	Organofilní pervaporace v chemickém průmyslu	227
7.2.4	Organoselektivní pervaporace v chemickém průmyslu	228
7.2.5	Pervaporace zvyšující výtěžnost chemické reakce	228
7.3	Pervaporace v potravinářském průmyslu	229
7.3.1	Zpracování aromat	229
7.3.2	Odstraňování alkoholu z nápojů	230
7.3.3	Odstraňování alkoholu z fermentačních živných roztoků	230
7.4	Perspektivy a nové trendy pervaporace	231
8	MEMBRÁNOVÉ REAKTORY	237
8.1	Úvod	237
8.1.1	Definice membránového reaktoru	239
8.1.2	Typy a uspořádání membránových reaktorů	240
8.2	Membránové bioreaktory	247
8.3	Pervaporační membránové reaktory	250
8.4	Katalytické membránové reaktory	251
8.4.1	Dehydrogenační reakce	251
8.4.2	Hydrogenační reakce	257
8.4.3	Oxidační reakce	258
8.5	Perspektivy a nové trendy membránových reaktorů	261
9	DIALÝZA A JEJÍ MODIFIKACE	265
9.1	Úvod	265
9.2	Difuzní dialýza	265
9.2.1	Transport složky membránou	266
9.2.2	Vsádková cela	268
9.2.3	Kontinuální dialyzér	271
9.3	Donnanova dialýza	275
9.4	Neutralizační dialýza	277
REJSTŘÍK		281