

# Strategická výzkumná agenda zpracovaná pomocí technologického foresightu

Česká membránová platforma, z.s.

Strategická výzkumná agenda byla zpracována v rámci projektu  
MEMPRO – Membránové procesy (CZ.01.1.02./0.0/0.0/15\_037/0007060)



EVROPSKÁ UNIE  
Evropský fond pro regionální rozvoj  
Operační program Podnikání  
a inovace pro konkurenceschopnost



MINISTERSTVO  
PRŮMYSLU A OBCHODU



© Česká membránová platforma, z.s. v České Lípě, 2019

ISBN 978-80-906831-6-7

Dostává se Vám do rukou aktualizované vydání Strategické výzkumné agentury České membránové platformy, z.s. Od jejího prvního vydání již uplynulo dlouhých osm let a za tuto dobu došlo v oboru membránových technologií k dalšímu znatelnému pokroku v jejich využívání. Významně se rozšířilo portfolio aplikací membránových technologií a došlo k výraznému růstu kombinací aplikací různých membránových technologií, od různých typů filtrací, reverzní osmózy až k elektrodialýze. Všechny tyto skutečnosti se kolektiv autorů z vysokých škol, ústavů Akademie věd ČR a Membránového inovačního centra snažil do této publikace zahrnout. Velký důraz byl přitom kladen na to, aby byl text přehledný a srozumitelný i pro člověka, který nemá hlubší vzdělání v oboru membránových technologií.

Na publikaci se podílel tým expertů v tomto složení:

**Doc. Ing. Milan Šípek, CSc.** – vedoucí týmu, VŠCHT Praha, MemBrain s.r.o.

**Prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.** – vedoucí skupiny Tlakové membránové procesy, Univerzita Pardubice

**Doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.** – člen skupiny Tlakové membránové procesy, Univerzita Pardubice

**Ing. Hana Jiránková, Dr.** – členka skupiny Tlakové membránové procesy, Univerzita Pardubice

**Ing. Miroslav Bleha, CSc.** – vedoucí skupiny Membránové materiály, MemBrain s.r.o.

**Ing. Libuše Brožová, CSc.** – členka skupiny Membránové materiály, Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.

**Ing. Jan Křivčík** – člen skupiny Membránové materiály, MEGA a.s.

**Ing. Pavel Izák, Ph.D., DSc.** – vedoucí skupiny Separace plynů a par, Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

**Ing. Zuzana Petrusová, Ph.D.** – členka skupiny Separace plynů a par, Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

**Ing. Pavel Brož** – člen skupiny Separace plynů a par, MemBrain s.r.o.

**Ing. Petr Křižánek, Ph.D.** – vedoucí skupiny Elektromembránové procesy, MemBrain s.r.o.

**Doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.** – člen skupiny Elektromembránové procesy, Univerzita Pardubice

**Ing. Helena Bendová, Ph.D.** – členka skupiny Elektromembránové procesy, Univerzita Pardubice

Na vypracování Strategické výzkumné agendy se podílel tým odborníků z Univerzity Pardubice – Fakulty chemicko-technologické, Ústavu chemických procesů a Ústavu makromolekulární chemie při Akademii věd ČR, Membránového inovačního centra společnosti MemBrain s.r.o. a společnosti MEGA a.s.



Univerzita  
Pardubice  
Fakulta  
chemicko-technologická

# OBSAH

<b>1</b>	<b>MEMBRÁNY A MEMBRÁNOVÉ MODULY.....</b>	<b>7</b>
1.1	Rozdělení a tvar separačních membrán .....	7
1.2	Materiály pro různé typy membrán .....	8
1.3	Membrány a moduly pro tlakové procesy .....	17
1.3.1	Membrány pro mikrofiltraci, ultrafiltraci a nanofiltraci .....	17
1.3.2	Membrány pro reverzní osmózu.....	18
1.4	Membrány a moduly pro koncentračně řízené procesy .....	18
1.4.1	Materiály pro separaci plynů a par .....	18
1.4.2	Membránové materiály pro pervaporaci .....	19
1.4.3	Membránové moduly pro tlakové a koncentračně řízené procesy .....	20
1.5	Membrány a moduly pro elektromembránové procesy .....	25
1.6	Závěr.....	28
1.7	Literatura .....	31
<b>2</b>	<b>TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY .....</b>	<b>35</b>
2.1	Základní popis a historický vývoj .....	35
2.1.1	Konvenční tlakové membránové procesy [1].....	35
2.1.1.1	Mikrofiltrace.....	35
2.1.1.2	Ultrafiltrace .....	36
2.1.1.3	Nanofiltrace .....	38
2.1.1.4	Reverzní osmóza .....	39
2.1.2	Osmotické procesy (přímá osmóza a tlakově zpomalená osmóza) .....	41
2.2	Uspořádání tlakových membránových procesů, membránové moduly.....	44
2.3	Aplikace tlakových a osmotických membránových procesů .....	47
2.3.1	Oblast chemických a průmyslových výrob .....	47
2.3.2	Energetika.....	51
2.3.3	Oblast potravinářství a farmacie.....	53
2.3.4	Oblast ochrany životního prostředí .....	57
2.4	Závěr.....	63
2.5	Literatura .....	65

<b>3</b>	<b>MEMBRÁNOVÉ DĚLENÍ PLYNŮ, PAR A KAPALIN .....</b>	<b>73</b>
3.1	Membrány a membránové materiály pro dělení plynů, par a kapalin .....	73
3.2	Popis procesu membránového dělení plynů, par a kapalin .....	76
3.3	Současné výzkumné priority a nové strategie procesu dělení plynů, par a kapalin ..	78
3.4	Oblasti aplikace procesu dělení plynů, par a kapalin .....	81
3.4.1	Aplikace v chemickém a petrochemickém průmyslu .....	83
3.4.2	Aplikace v potravinářském průmyslu .....	86
3.4.3	Aplikace v biotechnologiích .....	87
3.4.4	Aplikace v ochraně životního prostředí .....	89
3.5	Závěr .....	91
3.6	Literatura .....	93
<b>4</b>	<b>DIFUZNÍ DIALÝZA .....</b>	<b>97</b>
4.1	Úvod .....	97
4.2	Membrány pro difuzní dialýzu .....	99
4.3	Zpracování roztoků anorganických kyselin .....	100
4.4	Zpracování roztoků organických kyselin .....	107
4.5	Zpracování roztoků zásad .....	107
4.6	Difuzní dialýza solí .....	108
4.7	Současný stav difuzní dialýzy v České republice a ve světě .....	109
4.8	Závěr .....	113
4.9	Literatura .....	114
<b>5</b>	<b>ELEKTROMEMBRÁNOVÉ PROCESY .....</b>	<b>117</b>
5.1	Popis elektromembránových procesů .....	117
5.2	Možnosti průmyslového využití elektromembránových procesů .....	131
5.3	Situace elektromembránových procesů v ČR .....	135
5.4	Závěr .....	138
5.5	Literatura .....	139

# 1 MEMBRÁNY A MEMBRÁNOVÉ MODULY

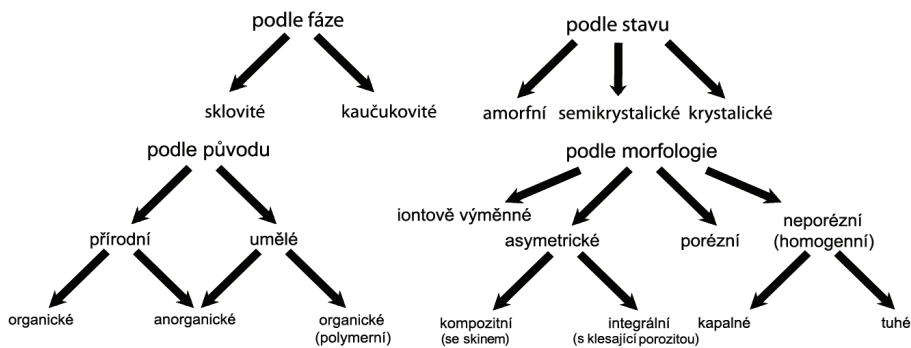
Miroslav Bleha, Libuše Brožová, Jan Křivčík

Jako nejstarší membránové materiály, např. ke klasické filtraci, sloužily přírodní materiály, jako jsou střívka, měchýře nebo textilie. Jistým pokrokem byl vstup chemie do přípravy membránových materiálů, jmenovitě úprava celulosy na acetát nebo nitrát celulosy se zlepšenými separačními účinky i mechanickými vlastnostmi.

Naprostý zlom však nastává začátkem 20. století, kdy se na přípravě membránových materiálů podílí rozvíjející se polymerní chemie. Bez nadsázky se dá konstatovat, že bez polymerních membránových materiálů by dnes neexistovaly membránové separační procesy v takové míře a s takovým dopadem na průmysl, jak je dnes evidentní v mnoha oborech. Rovněž rozvoj anorganické chemie přispěl k rozvoji membránovým separačním procesům, avšak v daleko menší míře. Membránové separační procesy jsou jasnou ukázkou toho, že rozvoj jednoho odvětví vědy podmiňuje rozvoj jiného odvětví a umožňuje řešení mnoha technologických problémů. Zásadní problém totiž spočívá v tom, že obecně membrány s dobrými separačními vlastnostmi vykazují malou propustnost. A právě polymerní chemie v druhé polovině minulého století umožnila řešení tohoto závažného problému tím, že polymerní chemici umějí dnes vyrobit separační membrány s dobrou propustností i dobrými separačními vlastnostmi, ať již homogenní nebo kompozitní a to požadované struktury nebo tvaru. Membrány s dobrými separačními vlastnostmi musí mít dostatečnou plochu a velmi malou separující vrstvu (tzv. skin), musí být mechanicky i chemicky stabilní. Proto, např. pro dělení směsí plynů a par, se používají polymerní membrány ve tvaru dutých vláken umístěných do membránových modulů nebo spirálně vinutých membrán, které splňují tyto náročné požadavky. Nelze opomenout také skutečnost, že v druhé polovině 20. století dochází také k rozvoji experimentální techniky, která umožňuje testovat membrány stanovením tzv. transportních parametrů membrány – koeficientů propustnosti, difuze a sorpce.

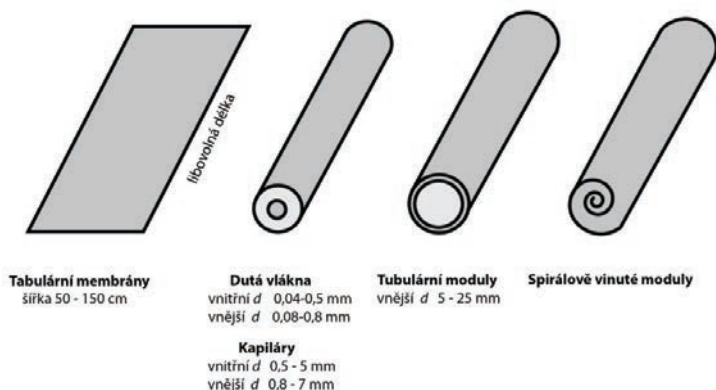
## 1.1 Rozdělení a tvar separačních membrán

Nejdůležitějším elementem každého membránového separačního procesu je separační membrána jako pasivní nebo aktivní bariéra oddělující dvě fáze a umožňující selektivní transport jednotlivých složek dělené směsi membránou jako důsledek rozdílné rychlosti jejich transportu membránou. Rychlost transportu závisí na velikosti hnacích sil, pohyblivosti a koncentraci jednotlivých složek v membráně. Hnacími silami mohou být gradienty chemického potenciálu (tlaku a koncentrace), elektrického potenciálu, teploty a tíhového zrychlení. Separací (tzn. semipermeabilní nebo permselektivní) membrány se klasifikují podle původu a morfologie tak, jak je znázorněno na **Obr. 1.1**.



Obr. 1.1 Rozdělení separačních membrán

Separační membrány mohou být ve formě plochých listů (tabulární), tubic (tubulární), vinutých spirál nebo dutých vláken (viz Obr. 1.2).



Obr. 1.2 Tvar separačních membrán

## 1.2 Materiály pro různé typy membrán

Specifickým rysem membránových separačních procesů je využití selektivní, polopropustné (semipermeabilní) membrány jako základního separačního elementu. V každém membránovém procesu je zpracovávaná surovina (nástrík) přiváděna tak, aby byla v kontaktu s aktivní vrstvou membrány, přitom některé komponenty membránou procházejí (permeát) a jiné jsou membránou zadržovány (retentát). Základní částí membránového zařízení jsou tedy polopropustné porézní nebo neporézní membrány. Pro účely membránových separačních procesů definujeme membránu obvykle jako tenkou přepážku, v níž je dělení složek dosaženo na základě rozdílné rychlosti transportu složek touto přepážkou uskutečňovaného pomocí různých hnacích sil. Struktura membrány musí být taková, aby zajišťovala odpovídající selektivitu pro separované komponenty a minimální hydraulický odpor vůči toku permeátu membránou. Přitom musí být zajištěna i dostatečná mechanická pevnost membrány. Podle



struktury rozlišujeme membrány homogenní (symetrické), nehomogenní (asymetrické) a kompozitní.

Základní rozdělení membrán podle materiálového původu, který je buď přírodní, nebo syntetický. Přírodní materiály odvozené od celulosy jsou používány již omezeně, vývoj řízeně degradovatelných materiálů využívá chitosanových derivátů. Syntetické materiály jsou buď anorganické, nebo organické. Mezi anorganické řadíme keramické, zeolitické, kovové a uhlíkové, organické jsou syntetické polymery. Kombinací materiálů se vyvíjejí materiály hybridní s cílem optimalizovat jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Matrice membrány může být polymerní nebo anorganická a plnivo nebo kompozitní vrstva opačného druhu [1, 2].

**Anorganické membrány** mohou mít tvar plochých membrán, trubek, vícekanálových monolitů nebo dutých vláken. Mohou být jednovrstvé nebo vícevrstvé (kompozitní), izotropní nebo anizotropní, kompaktní nebo porézní.

Použitelné jsou pro mikrofiltraci, nanofiltraci, reverzní osmózu, pervaporaci, plynové separace, čištění odpadních vod, membránové reaktory, membránové katalytické reakce.

**Organické (polymerní) membrány** z širokého spektra polymerů jako jsou polysulfon, polyethersulfon, acetát celulosy, polymethylpenten, polyimid, polyetherimid, polykarbonát, polydimethylsiloxan, polyfenylenoxid a další mohou mít tvar plochých membrán nebo dutých vláken, mohou být jednovrstvé nebo vícevrstvé (kompozitní), izotropní nebo anizotropní, kompaktní nebo porézní, mohou být homogenní nebo heterogenní.

Využívají se v mikrofiltraci, nanofiltraci, reverzní osmóze, pervaporaci, plynové separaci, čištění odpadních vod, pro membránové reaktory a membránové katalytické reakce.

**Hybridní membrány** mají typického představitele v polymerní matici, do které jsou zabudována anorganická plniva (zeolity, ZIF – zeolit-imidazole framework, MOF – metalorganic framework, uhlíkové sorbenty a další).

### ***Keramické membrány***

Keramické membrány jsou na bázi anorganických materiálů, jako jsou oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý, karbid křemíku, nitrid křemíku atd. Keramické membrány se vyznačují vysokou odolností proti agresivním činidlům a vysokým teplotám. Mohou být ve tvaru plochých membrán, dutých vláken, vícekanálových monolitů nebo trubek a mohou být slinuté nebo s různým stupněm pórovitosti. Využití keramických membrán je při separaci plynů, pervaporaci, čištění odpadních vod, mikrofiltraci, apod. V současné době je trendem příprava vícevrstevných kompozitních membrán a kombinace keramických membrán s polymerní separační vrstvou. Nevýhodou keramických membrán je jejich vysoká cena [3].

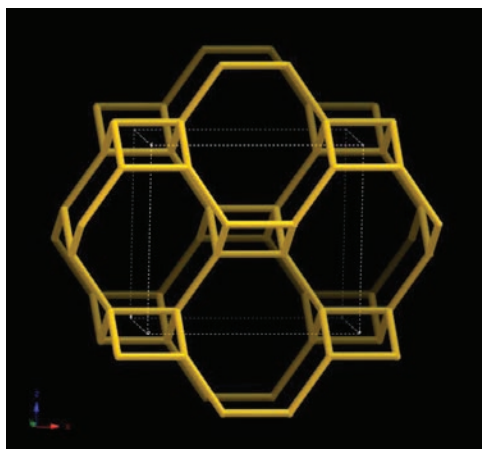
### ***Zeolitické membrány***

Zeolity jsou mikroporézní materiály na bázi krystalických hliníkokřemičitanů s třírozměrnou krystalickou mřížkou tvořící tetraedry. Tetraedry nesou záporný náboj, který je kompenzován kationtem. Toto prostorové uspořádání s přesně definovanými a uspořádanými kavitami a kanály umožňuje síťový efekt při separaci. Zeolity se běžně vyskytují v přírodě. Je známo přibližně 40 přírodních zeolitů. V poslední době bylo připraveno velké množství syntetických

zeolitů s řízenou strukturou ([www.iza-structure.org](http://www.iza-structure.org)), viz **Obr. 1.3**. Příprava zeolitů probíhá hydrotermálním procesem. Typická směs obsahuje několik složek, kde zdrojem Si jsou různé formy  $\text{SiO}_2$  (koloidní, pyrogenní), křemičitan sodný, tetraethylortosilikát (TEOS), zdrojem Al je např. hlinitan sodný, hydroxid sodný nebo hlinité soli, strukturu je možné řídit přidávkem aminů, tetralkylamoniové soli, crown – eterů apod. Zdrojem alkalinity jsou alkalické kovy nebo organické báze. Součástí směsi je i voda. Na tvorbu zeolitů mají vliv i fyzikální podmínky během syntézy, jako je homogenizace, teplota, nukleace a krystalizace.

Zeolity mohou být nanášeny na keramické, kovové, polymerní nosiče nebo mohou být zamíchány do polymerní matrice.

Zeolitové membrány mohou být využívány při separacích za vysokých teplot. Využívají se při dělení plynů ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ), pervaporaci (voda/organická rozpouštědla, výroba bezvodého etanolu), v membránových reaktorech, v katalytických a elektromembránových procesech [4,5].



**Obr. 1.3** Ukázka struktury zeolitu typu  $|\text{Li} - \text{H}_2\text{O}| [\text{Al} - \text{Si} - \text{O}]$ -ABW, systém orthorhombický [6]

### ***Kovové membrány***

Kovové membrány se většinou používají pro separaci vodíku. Kovové membrány jsou kompaktní a mají převážně tvar plochých filmů, přes které prochází vodík ve formě protonu a elektronu. Na nástřikové straně membrány musí být vodík katalyticky rozložen na proton a elektron, v této formě přechází přes membránu a na produktové straně opět dochází ke sloučení protonů a elektronů na molekuly vodíku. Tímto způsobem lze dosáhnout veliké čistoty vodíku, protože ostatní molekuly plynů ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  apod.) přes membránu neprocházejí. Kovy vhodné pro separaci vodíku musejí splňovat vysokou permeabilitu vodíku (rozpuštěně-difúzní model) a vysokou teplotní stabilitu (parní reforming zemního plynu nebo uhlovodíků). Kovy, které splňují tyto podmínky, jsou přechodové kovy tantal (Ta), vanad (V), niob (Nb), platina (Pt) a palladium (Pd). Nejvíce využívané jsou platina a palladium. Pd membrány jsou velice propustné pro vodík a na jejich povrchu přirozeně

probíhají katalytické procesy disociace a opětovného slučování molekul vodíku. Membrány jsou však velice citlivé na „otravu“ sirnými sloučeninami.

V současné době se vyvíjejí a využívají membrány na bázi slitin kovů IV skupiny (zirkon – Zr, titan – Ti a hafnium – Hf) a kovů V skupiny (V, Nb, Ta), které se vyznačují vysokou permeabilitou pro vodík a dobrými fyzikálně chemickými vlastnostmi (pevnost, odolnost proti degradaci).

Výzkum v oblasti kovových membrán na bázi slitin se zaměřuje na vliv krystalinity a vliv amorfních kovů na výsledné vlastnosti membrán.

Kovové membrány se nejčastěji vyrábějí procesem naprašování, tepelným odpařováním, tavením v elektrickém oblouku, odléváním a elektrodepozicí [7].

### ***Membrány na bázi uhlíku***

Membrány na bázi uhlíku patří mezi porézní membrány a lze je rozdělit podle velikosti pórů na uhlíková molekulová síta s velikostí pórů mezi 3-5 Å a adsorpčně selektivní uhlíkové membrány s póry mezi 5-7 Å.

Uhlíkové membrány jsou vyráběny pyrolýzou z termosetových polymerních materiálů jako je poly(vinyliden chlorid) (PVDC), polyakrylonitril (PAN), poly(furfuryl alkohol) (PFA), celuloza, triacetát celulosy a mnoho dalších. V uhlíkových membránách je rozměr pórů závislý na morfologii použitého polymerního prekurzoru a na podmínkách pyrolýzy. Termosetové polymery neprocházejí během zahřívání změkčením ani taveninou, a proto si zachovávají strukturu výchozího prekurzoru, což vede k tvorbě definovaných pórů. V případě uhlíkových molekulových sít pak tato póry určují ideální separační faktor pro různé kombinace plynů a v případě adsorpčně selektivních uhlíkových membrán mají vliv na mechanismus separace neadsorbovatelných, či málo adsorbovatelných plynů od plynů, které se snadno na povrch pórů adsorbují.

Uhlíkové membrány mohou být samonosné ve tvaru plochých filmů, kapilár či dutých vláken, nebo mohou být naneseny na podložku, která je buď plochá, nebo ve tvaru trubky.

Využití uhlíkových membrán je zejména při separaci čistého dusíku ze vzduchu, při získávání vodíku z odpadních plynů, čištění metanu, separaci lehkých alkenů od alkanů v petrochemickém průmyslu a mají též využití v membránových reaktorech.

Uhlíkové membrány mají vysoké permeability, jsou tlakově a teplotně stálé, jsou schopné pracovat v agresivním prostředí, snadno se regenerují. Nevýhodou uhlíkových membrán je jejich křehkost a to, že bývají selektivní jen pro určité směsi plynů [8].

### ***Polymerní membrány***

Polymerní membrány nacházejí široké uplatnění ve všech membránových procesech tak, jak šel jejich historický vývoj. Jedny z prvních polymerních membrán vycházely z přírodních materiálů, jako je například celuloza. V dnešní době se převážně používají syntetické polymery, jejichž někteří zástupci jsou uvedeni v **Tab. 1**, která zahrnuje i jejich nejčastější aplikační uplatnění. Aplikace každého polymerního materiálu v membránových procesech je daná jeho chemickým složením, jeho fyzikálními vlastnostmi (teplota skelného přechodu, krystalinita) a samozřejmě mechanickými vlastnostmi [1, 9].

**Tabulka 1: Některé polymerní materiály pro membránové separace**

Polymery	Aplikace						
	MF	UF	NF	RO	GS	PV	MD
Acetát celulosy	X	X	X	X	X	X	
Estery celulosy	X						
Polyvinyl alkohol (PVA, PVOH, PVAL)	X						
Polyakrylonitril (PAN)		X				X	
Polyvinyl chlorid (PVC)	X						
PVC kopolymery	X	X	X	X			
Aromatické polyamidy	X	X	X	X			
Alifatické polyamidy	X	X					
Polyimidy (PA)	X	X	X	X	X		
Polyetherimidy	X						
Polysulfon (PSU)	X	X			X		
Polyethersulfon		X					
Polyetheretherketon (PEEK)	X	X			X		
Polykarbonát (PC)	X				X		
Polyester (PES)	X						
Polypropylen (PP)	X					X	X
Polyethylen (PE)	X					X	X
Polytetrafluoroethylen (PTFE)	X	X				X	
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	X	X				X	X
Polydimethylsiloxan					X	X	
Polymethylpenten					X		
Polyfenylenoxid (PPO)					X		
Polymaleimid (PMAI)						X	
Poly(1-trimethylsilyl-1-propyn) (PTMSP).						X	

MF – mikrofiltrace, UF – ultrafiltrace, NF – nanofiltrace, RO – reverzní osmóza, GS – separace plynů, PV – pervaporace, MD – membránová destilace

Polymerní membrány lze dělit na základě jejich morfologie na:

- **neporézní** - připravují se odléváním z roztoků nebo extruzí z taveniny
- **porézní** - symetrické, s rovnoměrným rozdělením pórů asymetrické, struktura pórů se v průřezu membrány mění od velkých až po velmi malé
- **kompozitní** - sestávají z více vrstev, kde neporézní separační vrstva je nanesena na porézní podložku, která je propustná a zajišťuje dobré mechanické vlastnosti
- **hybridní** - jsou tvořeny anorganickými částicemi rozptýlenými v polymerní matici

Polymerní membrány lze dělit též podle jejich **porozity** na:

- **neporézní** (pervaporace, plynová separace, reverzní osmóza, elektrodialýza)
- **mikroporézní**, póry menší než 2 nm (dialýza, nanofiltrace)
- **mesoporézní**, póry 2 až 100 nm (dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza)
- **makroporézní**, póry 100 až 500 nm (mikrofiltrace)

Polymerní membrány mohou mít tvar plochých listů, které jsou vkládány do deskových modulů nebo spirálně vinutých modulů. Mohou mít tvar dutých vláken. Mohou být samonosné nebo nanesené na podložku. Podložkou může být polymerní materiál (porézní, neporézní) nebo anorganický materiál.

Polymerní membrány jsou většinou využívány v mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci, reverzní osmóze, separaci plynů, dialýze, elektrodialýze, palivových článcích, membránových kontaktech, membránové destilaci, membránových reaktorech a dalších membránových aplikacích.

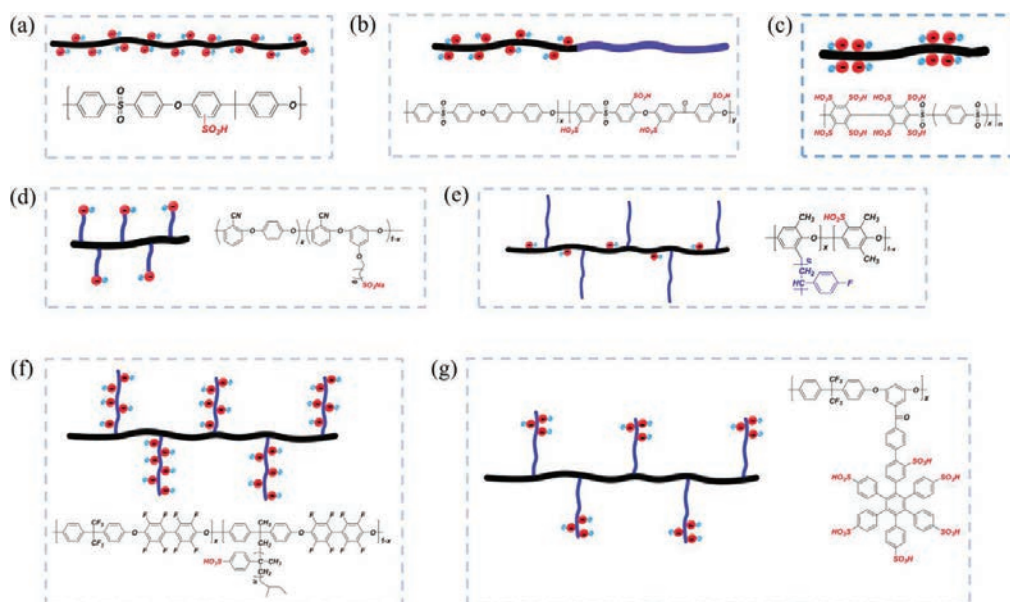
### ***Iontovýměnné membrány***

Přestože aplikace využívající iontovýměnné membrány jsou výrazně méně rozšířené než aplikace pro tlakové separační procesy, je zájem o vývoj iontovýměnných membrán stále rostoucí, soudě podle rostoucího trendu počtu článků, konferencí či knih [10]. Článek shrnuje vývoj membránových materiálů od roku 2005 do roku 2016, tj. od roku prvního vydání souhrnného článku stejného autora [11]. V novějším souhrnu se článek zabývá převážně homogenními membránami, resp. vývojem homogenních iontovýměnných polymerních materiálů. V zásadě se jedná o funkcionalizaci různých základních polymerů, přičemž funkční skupiny jsou vázány do různých pozic základního polymeru (viz **Obr. 1.4**). Různá pozice a uspořádání funkčních skupin, stejně jako typ polymeru, má za následek ovlivnění nejen transportních vlastností membrán, ale i jejich dalších parametrů jako jsou mechanické vlastnosti, selektivita, povrchové napětí apod. Vodivost iontovýměnných membrán není dána jen obsahem funkčních skupin. To by v tomto případě bylo nejvýhodnější použití lineárního základního polymeru např. na bázi styrenu. Řada prací ukazuje, že i materiály s nižším obsahem funkčních skupin mohou dosahovat vyšších vodivostí. Důvodem je zřejmě fázová separace polárních a nepolárních skupin, která vytváří doménovou strukturu s vysoce vodivými centry propojenými kanály nepolárního polymeru. Podobnou strukturu mají

i heterogenní membrány, avšak s výrazně většími doménami dané velikostí mletého ionexu na úrovni i několika desítek mikronů.

Větvené typy iontovýměnných materiálů jsou inspirovány strukturou Nafionu. Výhodou této struktury je zachování vysoké pevnosti základního řetězce a mobility bočních řetězců, které tak mohou snadněji vytvářet příslušné vodivé domény.

Mezi nejčastěji používané základní polymery pro homogenní membrány jsou polyethersulfon, polyetherketon, polybenzimidazol, polyimid, polyfenylen a další. Samotný polystyren je z důvodu velmi malé houževnatosti nevhodný, nicméně jeho zesíťovaná varianta je základem prakticky všech iontoměničů, a tedy i heterogenních membrán. Při výrobě homogenních membrán se využívá řada postupů v závislosti na možnostech daného polymeru, resp. výrobního procesu. Základem je často polymerace, a to na úrovni základního nosiče, který je následně funkcionalizován. Ojedinele je prováděna polymerace, kdy jeden z prekurzorů má již vázané funkční skupiny.



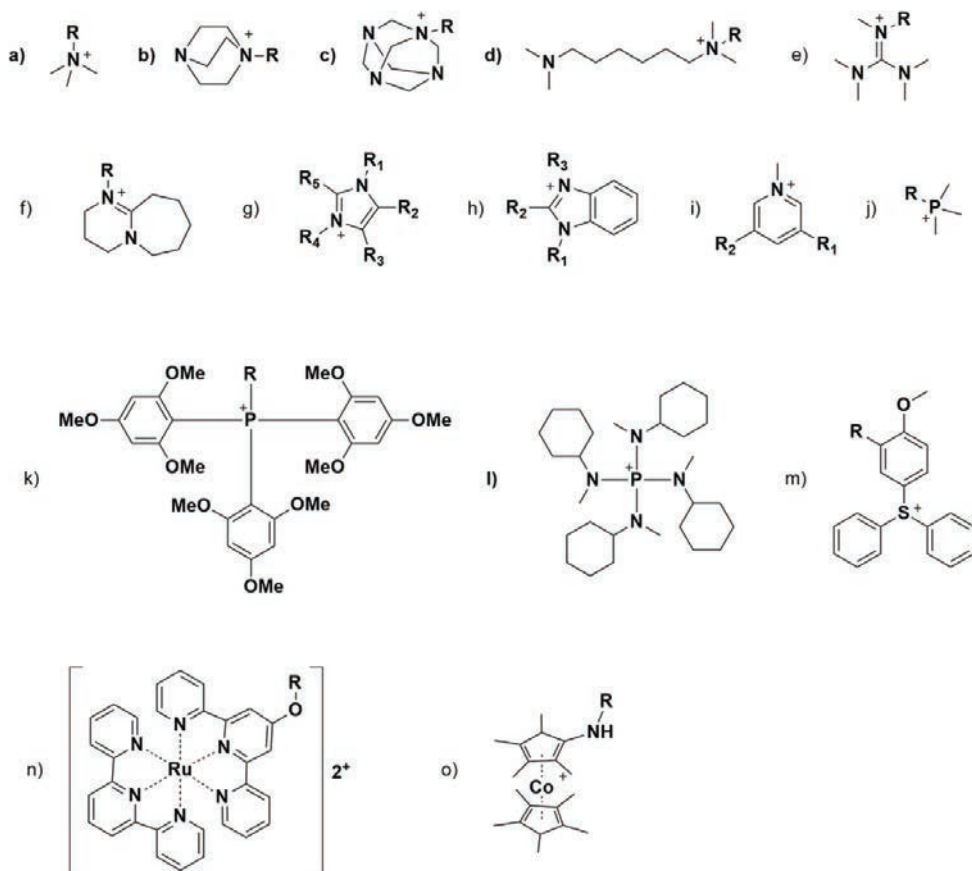
**Obr. 1.4 Ukázka rozmístění funkčních skupin podél polymerního řetězce [10]**

Pokud jsou výsledné polymery těžko rozpustné, je nutné polymeraci provádět již do podoby tenkého filmu. Jsou-li získané polymery rozpustné nebo tavitelné, je možné je zpracovat do podoby membrán různými technikami, přičemž při výrobě je možno použít vícero polymerů obdobně jako u heterogenních membrán, nicméně alespoň jeden z polymerů musí mít vázané funkční skupiny nebo musí být schopen následné funkcionalizace. Výhodou takto směsných membrán je možnost kombinace nosiče funkčních skupin s chemicky a mechanicky odolným polymerem, který membráně zajistí příslušné mechanické vlastnosti. Homogenní membrány se často vyrábějí i jako kompozit, tj. produktem není pouhý polymerní film, ale membrána může být rovněž armována vhodnou textilií pro zlepšení mechanických vlastností.

Alternativou je využití porézního nosiče, a to jak polymerního, tak i keramického, do jehož pórů je následně vnesen příslušný funkcionalizovaný polymer.

Většina heterogenních membrán je kompozitem jemně mletého iontoměničce a nejčastěji termoplastického pojiva jako je PE, PP, PVDF nebo PVC. Ojedinele se používají netavitelné, ale rozpustné polymery (často podobné těm jako u homogenních membrán), a takové membrány se poté vyrábějí rozpouštědlovým způsobem odléváním ze suspenze. Použití měkkých polymerů nebo polymerů s nízkým bodem tání, mechanickými vlastnostmi nebo omezenou chemickou odolností není žádoucí. Z důvodu heterogenního charakteru membrány a nižší adheze pojiva a iontovýmenné složky mají membrány horší mechanické vlastnosti. Z tohoto důvodu se drtivá většina heterogenních membrán armuje vhodnou textilií. Přestože heterogenní membrány mají nižší selektivitu a vodivost než homogenní membrány, jejich hlavní výhodou je nižší cena a také robustnost daná větší tloušťkou a přítomností pevné armující textilie. Další výhodou heterogenních membrán může být právě jejich nehomogenita povrchu, kde se střídá vodivá a nevodivá část. Tato heterogenita způsobuje při průchodu iontů lokální tvorbu vírů, které narušují mezní vrstvu a tím zvyšují intenzitu přenosu iontů přes membránu. Tuto problematiku popisuje článek [12].

Jak v případě homogenních, tak i heterogenních membrán jsou základem vhodné funkční skupiny, které jsou schopné výměny iontů. Zatímco u katexových membrán je v drtivé většině funkční skupinou sulfonový anion  $-\text{SO}_3^-$ , u anexových membrán je nejčastější funkční skupinou kvarterní amin  $-\text{N}^+\text{R}_3$  (nejčastěji trimethylamin). Sulfonová skupina je chemicky a teplotně velmi stabilní a zároveň má dostatečnou iontovou vodivost. Naproti tomu, kvarterní amin má nižší iontovou vodivost a zároveň není tato skupina dostatečně chemicky ani teplotně odolná, zvláště pak v alkalickém prostředí. Z tohoto důvodu se řada vědců zabývá vývojem stabilnější a iontově vodivější varianty (viz **Obr. 1.5**). Velmi zajímavou možností se zdají konjugované sloučeniny dusíku (viz **Obr. 1.5** - e až h), které vykazují velmi vysokou bazicitu a tím i vysokou iontovou vodivost. Zároveň vykazují velmi dobrou chemickou stabilitu v alkalickém prostředí v porovnání s běžným kvarterním aminem. V případě imidazolů nebo benzimidazolů (viz **Obr. 1.5** - g a h) bylo zjištěno, že stabilitu v alkalickém prostředí silně ovlivňuje typ substituentu. Bez substituentu dochází v alkalickém prostředí k otevření cyklu. Dalo by se očekávat, že bude-li substituent dostatečně objemný jako např. terc butyl nebo fenylyl, bude docházet ke sterickému bránění a tím zvýšení chemické odolnosti. Paradoxně takto substituované imidazoly vykazují horší stabilitu v alkalickém prostředí než za použití méně objemných substituentů. Někteří vědci ale zjistili, že stabilita imidazolů v alkalickém prostředí není dána jen velikostí substituentu, ale i jeho dalších vlastností jako např. elektronegativitou [13].



Obr. 1.5 Ukázka nejčastěji používaných anion výměnných funkčních skupin [10]

Obecně nelze říci, která anion výměnná funkční skupina by byla nejlepší, neboť se vždy jedná o kombinaci funkční skupiny a substituovaného polymeru. Vzhledem k nepřehledným variacím funkčních skupin základního polymeru a různých modifikací dostáváme velké množství množství kombinací. Pro průmyslové použití je vždy nutné přihlídnout i k samotné syntéze, která musí být relativně jednoduchá a levná. V opačném případě by takové membrány byly velmi drahé a téměř nepoužitelné. Z tohoto důvodu se stále prosazují např. membrány na bázi styren-divinylbenzenu a to jak v podobě homogenních membrán Ionics, tak obecně téměř všech heterogenních membrán.

V hledáčku zájmu jsou i keramické iontovýmenné membrány, jejichž největší předností by měla být chemická a teplotní odolnost. Stejná skupina autorů [14, 15] prezentuje kation i anion výměnné membrány založené na porézním keramickém nosiči, do kterého je vnesena kation výměnná složka na bázi hydrogenfosforečnanu zirkoničitého nebo anion výměnná složka v podobě oxidu zirkoničitého. V obou případech vykazují membrány nízkou iontovýmennou kapacitu a také vodivost, a proto jsou vhodné jen pro velmi náročné aplikace, kde běžné membrány použít nelze. Příkladem jsou např. vysokoteplotní katalýza či středně až vysokoteplotní palivové články.



Zvláštním typem iontovýměnných membrán jsou tzv. **bipolární membrány**, jejichž úkolem není separace iontů, ale rozklad vody. Tyto membrány mají kationtovou a aniontovou vrstvu, přičemž pro zvýšení účinku rozkladu vody je snahou mezifázové rozhraní obohatit o vhodný katalyzátor. I v tomto případě se setkáváme jak s homogenními, tak i heterogenními typy membrán, přičemž jejich vlastnosti korespondují s vlastnostmi monopolárních ekvivalentů. Zatímco homogenní bipolární membrány (BM) vynikají v selektivitě, a tedy schopnosti dosahovat vysoké čistoty produktů, heterogenní bipolární membrány jsou výrazně levnější, což umožňuje jejich použití i na aplikace, které by byly z důvodu drahých homogenních BM neekonomické. Vývojem heterogenních BM se v Rusku zabývá skupina kolem V. Zabolotského [16], v České republice poté MemBrain s.r.o, jako dceřiná společnost firmy MEGA a.s., která patří mezi výrobce heterogenních membrán RALEX.

### 1.3 Membrány a moduly pro tlakové procesy

Membránové tlakové procesy nacházejí velké využití v technologických separacích mnoha průmyslových odvětví, zejména při koncentraci a čištění v chemickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu, při zpracování odpadních vod. Klasické membránové procesy využívané v těchto odvětvích jsou mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza.

#### 1.3.1 Membrány pro mikrofiltraci, ultrafiltraci a nanofiltraci

Membrány pro mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF) a nanofiltraci (NF) [17] patří mezi porézní membrány. Mikrofiltrační membrány mají velikost pórů mezi 0,1 až 10  $\mu\text{m}$  a používají se k separaci částic, velkých bakterií, kvasinek a makromolekul. Membrány pro ultrafiltraci s velikostí pórů mezi 2 a 100 nm se využívají k separaci bakterií, velkých virů, makromolekul a proteinů. Separace u mikrofiltračních a ultrafiltračních membrán probíhá na základě rozdílné velikosti částic. Membrány pro nanofiltraci mají velikost pórů  $< 2$  nm a jejich využití je v separaci virů a vícevalentních iontů. Separace probíhá na základě síťového efektu, rozpustnostně-difuzního principu a přítomnosti elektrického náboje.

Membrány pro MF, UF a NF mohou být anorganické, které sestávají z makroporézního nosiče na bázi kovu, keramiky, porézního skla, na kterém je nanesena selektivní separační vrstva na bázi keramiky, zeolitů nebo uhlíku. Membrány mohou mít tvar desek, vícekanálových monolitů, dutých vláken nebo trubek.

Organické membrány pro mikrofiltraci jsou na bázi polymerů (polyetylen – PE, polypropylen – PP, polyethylentereftalát – PET, polytetrafluoroethylen – PTFE). Polymerní membrány pro mikrofiltraci se připravují metodou inverze fází, mechanickým dloužením nebo ozářením a leptáním.

Organické ultrafiltrační membrány se převážně připravují metodou inverze fází. Membrána se odlévá na netkanou textilií a je ponořena do koagulační lázně, kde dojde k vytvoření asymetrické struktury membrány. Polymery vhodné pro UF membrány jsou polysulfon, polyethersulfon, acetát celulosy, polyvinylidenfluorid, polyakrylonitril.

Organické membrány pro nanofiltraci jsou vícevrstvé (kompozitní). Většina nanofiltračních membrán se připravuje mezifázovou polykondenzací vodného roztoku alifatického diaminu,

kterým je nasycena mikrofiltrační nebo ultrafiltrační membrána a ta je potom ponořena do roztoku vícefunkčního chloridu. Tím je vytvořena nanoporézní polyamidová separační vrstva. Další příprava nanofiltrační membrány spočívá v nanosení hydrofilního sulfonovaného polymeru na hydrofobní mikroporézní podložku. Ponořením do vody dojde k zbotnění hydrofilního polymeru a tím vzniknou nanopóry, které zároveň nesou záporný náboj.

V poslední době se výzkum zaměřuje na modifikaci membrán pro nanofiltraci pomocí jílových materiálů (attapulgit - koloidní magnesium-aluminium-hydrosilikát) či grafenoxidu. Snahou je využití jejich pozitivních vlastností v separaci vícevalentních i monovalentních iontů při zachování nebo zvýšení toku přes membránu a snížení zanášení membrán [18-22].

### **1.3.2 Membrány pro reverzní osmózu**

Reverzní osmóza [17] se převážně používá k odsolování mořské nebo brakické vody, k čištění pitné vody pro průmyslové nebo lékařské účely a k zakoncentrování roztoků. Membrány mají tu vlastnost, že jsou schopny separovat nízkomolekulární látky a monovalentní ionty převážně z vodných roztoků. Reverzně osmotické membrány jsou navrženy buď jako asymetrické membrány s tenkou neporézní separační vrstvou, které jsou připravovány metodou inverze fází nebo jako kompozitní vícevrstvé membrány, kde tenká neporézní separační vrstva je nanosená na porézní podložku metodou mezifázové polykondenzace.

## **1.4 Membrány a moduly pro koncentračně řízené procesy**

### **1.4.1 Materiály pro separaci plynů a par**

Separace plynů a par je popsána rozpustnostně-difuzním modelem. V současné době membránová separace plynů a par nabývá na významu. Membránové separační jednotky jsou průmyslově aplikovány při separaci vodíku při výrobě amoniaku, dehydrataci vzduchu a zemního plynu, odstraňování organických par ze vzduchu či dusíku, při dělení vzduchu na kyslík a dusík, obohacování metanu při výrobě bioplynu, separaci helia ze zemního plynu a další [23].

#### ***Kovové membrány***

Membrány na bázi palladia se využívají ve vysokoteplotních reaktorech při výrobě čistého vodíku, kde vodíkový atom difunduje kovem ve formě protonu. Díky tomu jsou palládiové membrány extrémně selektivní, protože ostatní plyny membránou neprocházejí. Cena palládiových membrán je vysoká [7, 24].

#### ***Keramické a zeolitové membrány***

Jedná se o vícevrstvé kompozitní membrány s tenkou keramickou nebo zeolitovou vrstvou nanosenou na tenkou porézní keramickou podložku. Jsou schopné pracovat při vyšších teplotách. Jejich využití je v dehydrataci alkoholů a odstraňování organických par. Přípravují se ve formě tubulárních membrán. Nevýhodou je jejich vysoká cena.

### ***Membrány na bázi uhlíku.***

Jedná se o membrány na bázi uhlíkových molekulových sít. Jsou nejčastěji připravovány pyrolýzou polymerních prekurzorů ve formě tenkých filmů. Nejčastěji používané prekurzory jsou polyimidy. Uhlíkové membrány jsou termicky a chemicky odolné a lze je použít k separaci lehkých plynů. Nevýhodou jsou špatné mechanické vlastnosti a vysoká cena. Zajímavými materiály pro separaci plynů a par mohou být uhlíkové nanotrubičky a grafen. Grafen je velice nepropustný, ale může být chemicky modifikován a převeden např. na grafenoxid.

### ***Polymerní membrány***

Nejvíce průmyslově využívané polymery pro separaci plynů a par jsou: acetát celulosy, etylcelulosa, polykarbonát, polydimethylsiloxan, polyimid, polymethylpenten, polyfenylenoxid a polysulfon. Všechny tyto materiály mají dobré mechanické vlastnosti a jsou cenově přijatelné. Většina z nich jsou sklovité polymery. Z hlediska nových typů polymerů pro separaci plynů jsou zajímavé polyetheretherketony (PEEK), které mají horší separační vlastnosti než polyimidy, ale jsou mnohem levnější. Další skupinu tvoří polymery s vysokým volným objemem, jako je poly[(trimethylsilyl)propyn (PTMSP), poly(4-methyl-2-pentyn) (PMP) nebo perfluorovaný Teflon AF 2400 (kopolymer tetrafluoroethylenu a perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxolu). Volný objem je u těchto polymerů propojený, což způsobuje vysoké toky přes membránu.

Další skupinu tvoří polymery s vnitřní porozitou PIM (polymers of intrinsic porosity). V těchto materiálech mají polymerní řetězce konformační volnost. Tyto materiály lze zařadit do molekulových sít. Výjimečné vnitřní uspořádání s úzkými nanopóry usnadňuje průchod malých molekul plynů ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He) při zádrži objemově větších molekul ( $\text{CH}_4$ ). Mezi organicko-anorganické materiály patří MOF (metal organic frameworks). Jedná se o koor-dinační polymery, které jsou tvořeny kovovými ionty a organickými ligandy (linkry). Tvoří až třírozměrné struktury. Výběr kovového iontu a ligandu ovlivňuje výslednou strukturu a tvar pórů. Díky unikátní struktuře pórů mohou MOF najít uplatnění v separaci, čištění a skladování plynů.

## **1.4.2 Membránové materiály pro pervaporaci**

Pervaporační membrány se používají k dělení kapalných směsí (azeotropní směsi, voda znečištěná organickými rozpouštědly apod.) Pervaporační membrány jsou neporézní. Separace pomocí pervaporace je založena na afinitě membránového materiálu k jedné složce dělené směsi. Tato složka se adsorbuje na membránu a difunduje přes ni, druhá složka je membránou zadržována. Jednou z hlavních aplikací pervaporace je dehydratace organických kapalin. Nejvíce využívané membránové materiály jsou hydrofilní polymery na bázi polyvinylalkoholu (PVA), polyimidu (PI), polymaleimidu (PMAI), polyakrylonitrilu (PAN).

Hydrofobní pervaporační membrány se používají k odstraňování organických těkavých látek z vody. Vhodným hydrofobním membránovým materiálem pro pervaporaci je polydimethylsiloxan (PDMS) nebo poly(1-trimethylsilyl-1-propyn) (PTMSP).

V současné době je výzkum zaměřen na nové typy membrán a to polymerní, anorganické a hybridní. Anorganické membrány jsou vhodné do aplikací se zvýšenou teplotou, jsou

chemicky odolné. Převážně se vyrábějí sol-gel metodou, kdy na vhodnou porézní podložku je nanášena tenká separační vrstva. Nevýhodou těchto membrán, která brání jejich širšímu využití, je jejich cena.

Jako nejlepší volba se jeví hybridní vícevrstvé membrány, které v sobě slučují výhody organické a anorganické složky. Organickou složkou jsou osvědčené polymery, do kterých jsou zakomponovány anorganické částice, jako jsou zeolity, polyelektrolyty apod. [25, 26].

### 1.4.3 Membránové moduly pro tlakové a koncentračně řízené procesy

Jeden z požadavků na membránově separační zařízení pro průmysl je efektivně a ekonomicky výhodně separovat velké objemy látek. Z těchto důvodů je nutné, aby separační plocha membrán byla co největší a zároveň zaujímala co nejmenší prostor. Řešením je, vtěsnat co největší membránovou plochu do co nejmenšího objemu, při zachování přijatelného průtoku a separační schopnosti, to znamená vytvořit membránový modul. Moduly umožňují provozní flexibilitu při začleňování jednotlivých membránových procesů do technologických kroků na základě požadavků výroby [27]. Nejčastěji používané typy membrán pro membránové moduly jsou ukázány na **Obr. 1.6**.

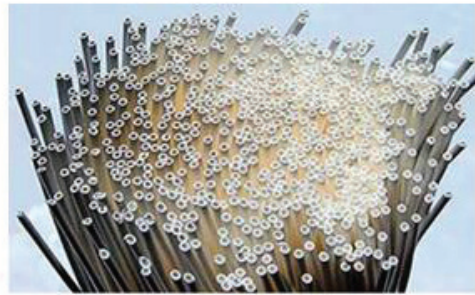
Membránové moduly lze rozdělit na:

- deskové
- spirálně vinuté
- tubulární
- moduly z dutých vláken

Deskové moduly. Deskové membránové moduly byly jedny z prvních membránových systémů. Jsou složeny z plochých membrán, které jsou odděleny distančními sítkami, které umožňují snadné proudění médií (**Obr. 1.7**). Membrány tak vytvářejí střídavě komory nástríkové a permeátové. Do nástríkových komor na jedné straně vstupuje separované médium a na druhé vystupuje ta část média, která je membránami zadržována – retentát. Do permeátových komor přechází ta část separovaného média, která je membránami propouštěna. Průmyslové moduly obsahují stovky membrán (**Obr. 1.8**). Deskové moduly jsou aplikovány v MF, UF, NF, RO, GS, PV, FC, MD, MC.



Deskové membrány - Flat sheet membrane



Dutá vlákna - Hollow fibre membranes

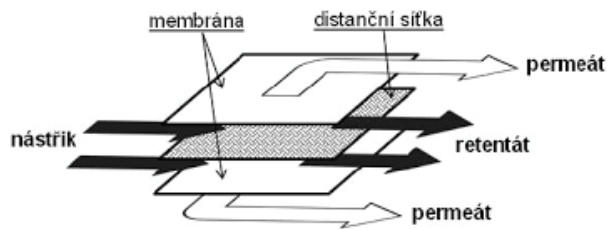


Tubulární membrány - Tubular membranes



Keramické membrány - Ceramic membranes

Obr. 1.6 Nejčastější typy membrán [28, 29]

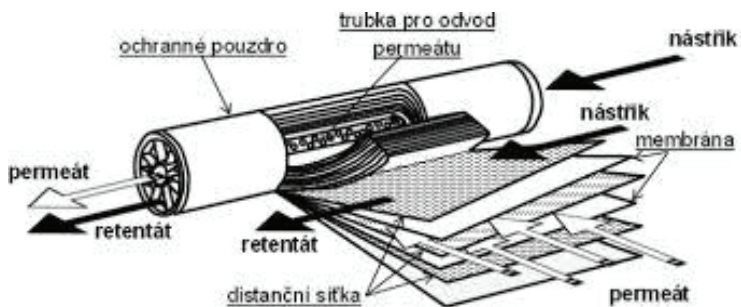


Obr. 1.7 Schéma deskového membránového modulu [30]



Obr. 1.8 Průmyslový deskový modul [31]

**Spirálně vinuté moduly.** Spirálně vinuté moduly obsahují propustnou membránu spirálovitě obtočenou kolem středového jádra, jak je znázorněno na **Obr. 1.9**. Membrána je na okrajích utěsněna a je opatřena distančními sítkami, které na vstupní straně umožňují průtok vstupní kapaliny a odtok retentátu a na permeátové straně umožňuje odtok permeátu. Na jednom konci do modulu vstupuje médium, které má být separováno, separace probíhá na membráně uvnitř modulu, kdy jedna část média je membránou zadržována a odchází na druhé straně modulu jako retentát a část média prochází přes membránu a je odváděn z permeátové strany středovou děrovanou trubicou jako permeát. Tyto moduly mohou být řazeny paralelně nebo v sérii podle potřeby dané technologie. Průmyslové spirálně vinuté moduly (**Obr. 1.10**) lze aplikovat na MF, UF, NF, RO, PV pro oddělení organických kapalin či na GS.



Obr. 1.9 Schéma spirálně vinutého membránového modulu [32]



**Obr. 1.10** Průmyslový spirálně vinutý modul pro RO [33]

**Tubulární moduly.** Tubulární membrány mívají separační vrstvu nanesenou na vnitřní nebo vnější straně porézní trubky (nosiče), která je vyrobena ze speciálního organického či anorganického materiálu. Jako nosič se také používají slinuté pryskyřice a plasty vyztužené porézními vlákny. V anorganických membránových modulech jsou používány keramické trubky nebo monolitické děrované tvarovky s větším množstvím kanálků různého tvaru v jednom prvku (**Obr. 1.11**). V monolitním typu protéká přírodní roztok vnitřkem trubice a filtrát vytéká z vnějšího povrchu monolitického prvku. Tubulární membránové moduly lze rozdělit na trubkové (**Obr. 1.12**), které obsahují svazky trubiček o průměru přibližně 4–20 mm a na kapilární, které obsahují svazky kapilár o průměru 1,5–4 mm. Tyto moduly jsou převážně využívány v aplikacích s ultrafiltrací, kde je upřednostňována vyšší odolnost vůči znečištění membrány před vysokou cenou.



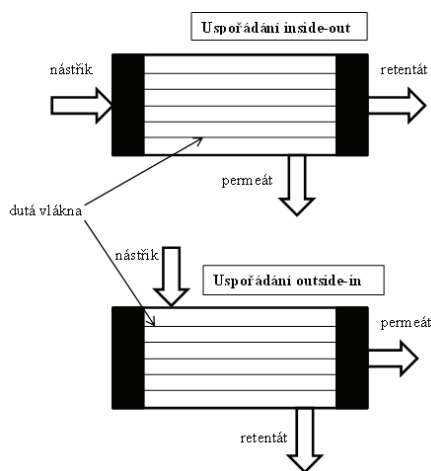
**Obr. 1.11** Příklad keramických vícekanálových monolitických tvarovek [34]



**Obr. 1.12** Příklad tubulárního modulu [35]

**Membránové moduly z dutých vláken.** Moduly s dutými vlákny jsou v separačních procesech široce využívány. Tyto moduly jsou vyrobeny z trubkového pouzdra, do kterého je vložen svazek dutých vláken, který je na obou stranách pouzdra utěsněn nejčastěji epoxidovou pryskyřicí. Dutá vlákna mají vnitřní průměr menším než 1 mm. Toto uspořádání dovoluje vtěsnat velkou separační plochu do velice malého objemu až  $30\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ . Moduly z dutých vláken mohou být provozně rozděleny na dva typy (**Obr. 1.13**):

- Inside-out: nástřík je veden do vnitřní části dutých vláken a separace probíhá zevnitř dutého vlákna na jeho vnější stranu. Toto uspořádání umožňuje vysoké průtoky.
- Outside-in: nástřík je přiváděn na vnější stranu dutých vláken a separace probíhá z vnější strany vlákna do jeho vnitřní strany. Toto uspořádání umožňuje snazší čištění membrán.



**Obr. 1.13** Schéma uspořádání membránových modulů z dutých vláken

Moduly z dutých vláken se používají v takových aplikacích, kdy nástřík není znečištěn nebo prošel dostatečnou předúpravou. Takovými aplikacemi jsou separace plynů a pervaporace.



## 1.5 Membrány a moduly pro elektromembránové procesy

Při výrobě membrán je snahou dosáhnout co nejlepších požadovaných vlastností, přičemž ve většině případů je prioritou vodivost a selektivita. Ne vždy je možné dosáhnout těchto vlastností vhodným výběrem základních složek, a proto se řada vědců ubírá různými směry, jako jsou např. vícevrstvé či profilované membrány. Rovněž různé další modifikace prováděné na již hotových membránách jsou jedním ze směrů zlepšení určitých vlastností membrán, nejčastěji pak selektivity či antifoulingových vlastností. Toto se týká i v případě membrán pro difúzní dialýzu, kde zatímco u běžných membrán je snahou dosáhnout co největší selektivity, u membrán pro difúzní dialýzu není selektivita důležitá a mnohdy i nežádoucí, neboť membrána pro difúzní dialýzu musí propouštět oba typy iontů pro zachování elektroneutality. V případě selektivní separace kyselin pomocí anexových membrán je žádoucí, aby membrána propouštěla protony, ale zároveň blokovala transport ostatních kationtů. Pro selektivní separaci iontů pomocí difúzní dialýzy nejsou obecně nutné iontovýměnné membrány a bohatě postačují filtrační membrány s odpovídající velikostí pórů. Rovněž u membrán pro difúzní dialýzu se zdá být žádoucí forma dutých vláken, kde je možné dosáhnout největší hustoty membránové plochy a zároveň velmi malé tloušťky membrány, což obojí výrazně zvyšuje transport iontů daného modulu.

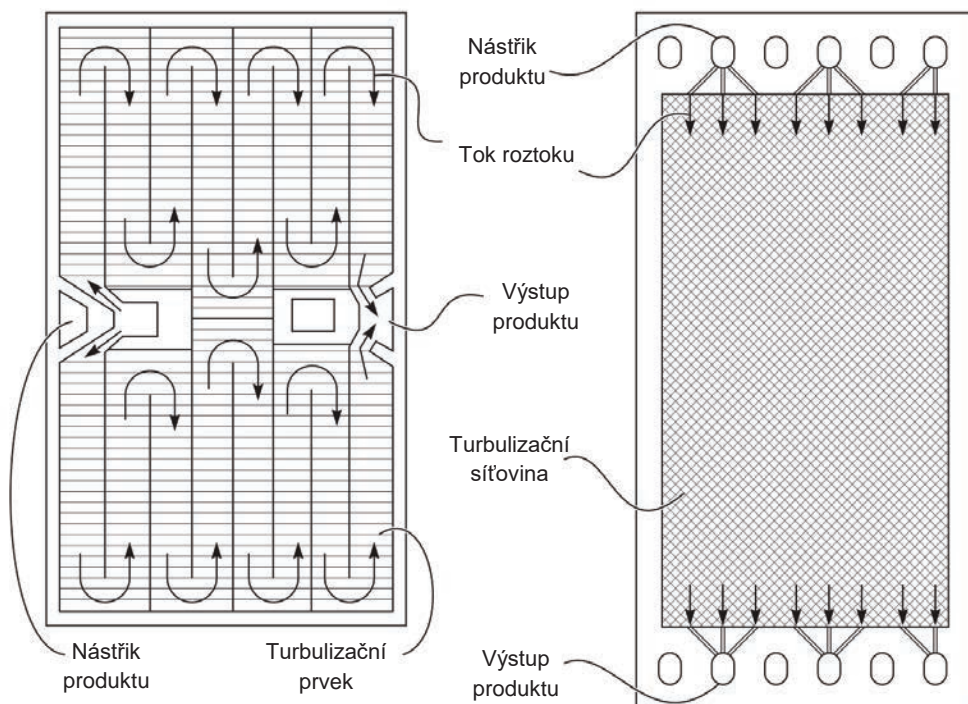
**Konstrukce elektrodialyzačních modulů (ED)** se od jejich počátku výrazně nezměnila. Stále se v drtivé většině používají deskové moduly, kde se střídají katexové a anexové membrány oddělené distributorem toku. Kromě iontovýměnných membrán je právě distributor toku druhou nejdůležitější komponentou ED modulů, která zajišťuje turbulizaci kapaliny, čímž narušuje mezní vrstvu u povrchu membrán a tím zvyšuje intenzitu toku iontů přes membránu. Ideální distributor toku by měl být co nejtenčí, měl mít co nejmenší tlakovou ztrátu a zároveň by měl poskytovat co největší turbulizaci. Bohužel tyto požadavky jdou proti sobě, neboť snižováním tloušťky komory roste tlaková ztráta stejně jako snaha o zvýšení turbulizace použitím např. husté síťoviny. Příliš komplikovaná geometrie a hustá struktura navíc zvyšuje odpor komory v důsledku stínění elektrického pole.

Obecně nelze říci jaký design modulu či geometrie toku je nejlepší. Vše má své výhody i nevýhody. Např. modul s dlouhou dráhou kapaliny dosahuje vysokého stupně odsolení, ale za cenu sníženého průtoku nebo přetoků kapaliny přes vestavěné přepážky. Vše je tedy spíše otázkou kompromisu, možnostmi výroby rozdělovače toku a v neposlední řadě i požadavky na danou technologii jako je množství převedených solí, celkový stupeň odsolení a další.

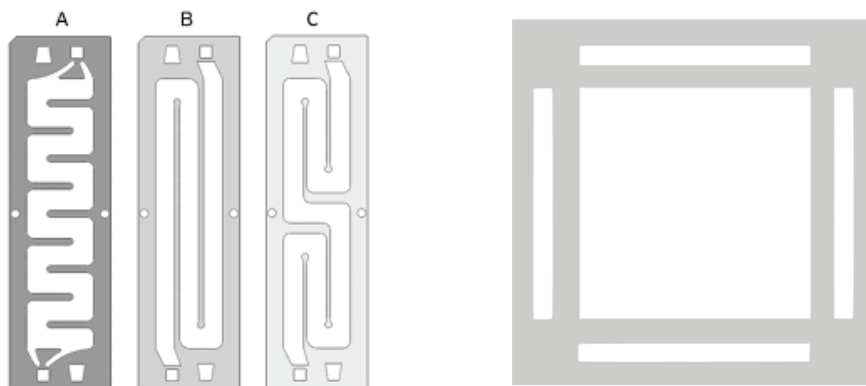
Kromě deskové podoby ED modulu se objevují i prototypy tzv. **spirálně vinutých modulů**, které ale nejsou zcela vhodné pro velkokapacitní technologie. Zatímco u tlakových membránových procesů má spirálně vinutý modul velký přínos, u ED vyvstává problém s nerovnoměrnou proudovou hustotou, a to jak na straně elektrod, tak i na straně membrán, kde dochází k nerovnoměrnému přenosu iontů. Takovýto spirálně vinutý modul by spíše byl vhodný pro difúzní dialýzu podobně jako modul s dutými vlákny.

Snahou při návrhu ED modulu je i zohlednění dalších požadavků jako jsou snadná montáž, servis, čištění, manipulace a v neposlední řadě i cena. Řada odborníků např. řeší i problém využitelnosti membránové plochy nebo tzv. napalování svazku. Vzhledem k tomu, že iontovýměnné membrány jsou výrazně dražší než plastové rozdělovače, má smysl uvažovat

o maximálním využití membránové plochy. Z tohoto pohledu nejsou vhodné rozdělovače s dlouhou dráhou kapaliny, kde nemalou část membránové plochy zabírají přepážky pro vytvoření dlouhého kanálu (viz **Obr. 1.14 a 1.15 vlevo**). Naproti tomu standardní geometrie rozdělovačů (viz **Obr. 1.14 a 1.15 vpravo**) umožňují využít značnou část membránové plochy a zároveň vykazují nejnížší tlakovou ztrátu, která je vhodná např. pro husté roztoky, jako je syrovátka, glycerin, glykol či roztoky cukrů.



**Obr. 1.14** Ukázka dvou typických geometrií toku rozdělovače, vlevo labyrintový, vpravo klasický síťový [36]



**Obr. 1.15** Ukázka dalších geometrií toku rozdělovače, vlevo labyrintový, vpravo s tzv. křížovým tokem [37]

Řada ED modulů se za provozu rovněž potýká s napalováním u nátokových kanálů, což je způsobeno nežádoucím tokem proudu mezi aktivní plochou a distribučními kanály. Příčinou je nehomogenní distribuce elektrického pole a také fakt, že membrána je iontově vodivá ve všech směrech. Proto se řada odborníků snaží tento problém řešit např. izolací membrán v oblasti nátokových kanálů vkládáním izolačních rámečků, případně zcela odlišnou koncepcí svazku, kdy je membrána vkládána převážně do aktivní plochy podobně jako u **elektrodionizace (EDI)**. U EDI se s výhodou využívá konceptu tzv. membránových rámečků, do kterých je vsazena membrána. Výhodou tohoto systému je maximální těsnost, která zaručuje dosažení vysoké čistoty odsolené vody a zároveň tím zabráňuje možnému napalování z důvodu izolace nátokových kanálů. Bohužel tento koncept membránových rámečků je snadno realizovatelný u EDI, kde mají rámečky tloušťku i několik milimetrů, zatímco u ED je požadavek na tloušťku rozdělovače pod cca 1 mm z důvodu snížení elektrického odporu komor.

Poslední neméně důležitou komponentou ED modulů jsou elektrody, které jsou nejčastěji titanové opatřené vrstvou platiny. Pokud nejsou ED moduly provozovány v tzv. reverzačním módu, může být katoda i z neušlechtilých kovů či bez ochranného platinového povlaku. Novinkou posledních několika let jsou tzv. kapacitní uhlíkové elektrody, u nichž nedochází k elektrodové reakci a tím i vývinu nežádoucích plynů. Nevýhodou těchto elektrod je nízká kapacita náboje, a proto jsou tyto elektrody vhodné pouze pro reverzační systémy a odsolování zředěných roztoků.

Odlišným typem elektromembránových modulů jsou boxy pro **elektroforézu**, které jsou tvořeny z jedné elektrody a jedné membrány, převážně heterogenního charakteru. Tyto boxy mohou být buď deskové, polokruhové nebo v podobě trubek. Právě trubkové boxy jsou nejvíce rozšířené, neboť z důvodu jejich výrazně menší velikosti, je box lehčí a snadno se s ním manipuluje. Výhodou je i fakt, že při poruše jednoho boxu nedojde k výpadku tak velké membránové plochy jako v případě velkoformátových plochých boxů. Pro trubkové boxy se používají buď ploché membrány, které se do podoby trubky lepí, případně svařují, nebo se používají přímo tzv. extrudované trubky. Každá z těchto variant má své výhody i nevýhody. Výhodou extrudovaných trubek je bezešvý design a vysoká hladkost povrchu, na kterém výrazně neulpívá barva z lakovací lázně. Naproti tomu značnou nevýhodou jsou velké rozměrové změny při botnání, neboť extrudovaná trubková membrána není nijak vyztužena, a také výrazně nižší tlaková odolnost boxu. Z důvodu minimalizace rozměrových změn a zajištění dostatečné tlakové odolnosti musí mít membránová směs minimální obsah ionexu a také minimální tloušťku stěny. Boxy z plochých membrán mají mnohem lepší mechanické vlastnosti právě z důvodu přítomnosti armující textilie. Jejich nevýhodou je lehce narušený a porézní povrch, na kterém může barva více ulpívat. Vzhledem k přítomnosti armující textilie mohou být membrány mnohem tenčí při stále výrazně větší mechanické pevnosti. Protože je elektrochemický odpor závislý právě na tloušťce, mají extrudované membrány výrazně vyšší odpory než boxy z plochých membrán. Pro aplikaci elektroforézy jsou z celkového pohledu výhodnější právě lepené nebo nejlépe svařované boxy. Výhodou svařovaných boxů je zachování funkčnosti i ve sváru a také fakt, že zde není použito žádné lepidlo, které by mohlo interagovat s barvou a narušovat kvalitu naneseného laku.

## 1.6 Závěr

Materiál membrány ovlivňuje ve zvýšeně míře proveditelnost procesu, příp. účinnost separace. Pro výrobu membrán lze použít různé polymerní materiály (deriváty celulosy, akryláty, polyamidy, polysulfony, polyestery, polyvinylchlorid, polypropylén, polykarbonát, fluoroplasty apod.). Známe ale také i membrány ze sintrovaných kovů, skla, uhlíku, speciálních typů keramiky, např. na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  nebo  $\text{TiO}_2$ . Výběr je závislý především na typu separované látky a teplotě, při které separace probíhá. Vzhledem k tomu, že základní výkonová charakteristika membrány, tj. intenzita toku permeátu (množství permeátu získané při daných pracovních podmínkách na jednom metru čtverečném membrány) je relativně nízká (desítky až stovky litrů na čtverečný metr za hodinu), je nezbytné pro zpracování větších množství nástřiku zajistit v průmyslových zařízeních velkou aktivní plochu membrán (desítky až tisíce  $\text{m}^2$ ). Proto jsou membrány již při výrobě obvykle zabudovávány do ochranných pouzder, modulů.

Výzkum a vývoj membránových materiálů a membrán je širokým multidisciplinárním oborem, který je v současné době v České republice zajištěn zejména akademickými pracovišti a jejich případnou kooperací s výrobcem. Oblast základního a aplikovaného výzkumu zahrnuje v hlavním směru ionexové heterogenní membrány a bipolární membrány s komplexním přístupem od materiálového výzkumu funkcionalizovaných iontovýměnných materiálů až po technologii jejich výrob. Dále pak v menším rozsahu zahrnuje nepolární membrány pro tlakové separace, membrány a materiály využitelné pro separace plynů. Součástí aktivit České membránové platformy je podpora charakterizace vlastností, studium morfologie, sledování rizika zanášení a otravy membrán s vazbou na regenerační postupy, technologie přípravy a výroby a modelování transportních dějů na membránách. Cílem aktivit platformy je zajistit přenos informací a podporu kooperací při řešení přípravy nových modifikovaných typů heterogenních ionexových membrán pro demineralizaci vod a průmyslových roztoků, pro produkci ultračisté vody a pro potravinářství včetně návrhu technologie výroby. Výsledkem posledního období je modifikovaná heterogenní ionexová membrána pro elektroforézu ve formě bezešvé samonosné trubky včetně technologie její výroby a druhým výsledkem je stabilní bipolární membrána heterogenního typu včetně technologie výroby.

Pro bezproudové použití iontovýměnné membrány je připravena a testována heterogenní membrána ve tvaru dutého vlákna s cílovým využitím v difúzní dialýze.

Mezi nová témata patří studium a příprava hybridních membránových struktur, která je současným vývojovým trendem vedoucím k novým materiálům a jejich aplikacím k výkonným membránovým separacím, často s kumulovaným účinkem katalyzované chemické reakce. Pozornost je věnována antibakteriálním úpravám membrán zajišťujícím ochranu povrchu membrán při zpracování biologických substrátů. Jednou z možných cest je modifikace stávajících membránových struktur postupy používanými v nanotechnologiích. Takovým systémům je předpokládána významná perspektiva v rámci ekologického pojetí výrobních technologií i ochrany životního prostředí. Zábranou jejich aplikačního rozvoje je nedostatečné zpracování chemických a fyzikálních souvislostí transportu látek multifunkční membránou.

Strategickým úkolem je rozvoj iontovýměnných heterogenních membrán vedoucí k optimalizaci jejich využití v různých aplikačních oblastech. Sleduje se zvýšení jejich mechanické a tepelné odolnosti i chemická stabilita umožňující využití v širokém intervalu koncentrací substrátů.

Výzkum v oblasti membrán a membránových modulů považujeme za klíčovou část optimalizace a inovace v membránových procesech užívaných v řadě separačních technologií. Na výzkumných projektech pro tuto oblast se musí podílet jak výzkum základní, uskutečňovaný na akademických pracovištích, tak aplikační výzkum s navazujícím vývojem prováděný v kooperaci s výrobcem, méně často s uživatelem membránového procesu. Sledované problémy zahrnují studium transportu látek membránou, hydrauliky a přenosu hmoty v membránových modulech, optimalizaci a design modulů i jejich uspořádání v membránovém zařízení. Perspektivní je i matematické modelování procesů pro následný návrh technologií. Z hlediska kategorizace membránových procesů se jedná o elektromembránové procesy – elektrodialýza (ED), elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM), elektroforéza (EFC), elektrodeionizace (EDI), dále o tlakové membránové procesy – reverzní osmóza (RO), nanofiltrace (NF), ultrafiltrace (UF), mikrofiltrace (MF) a membránové moduly pro separace plynů a par, kde začíná výrazný nárůst poptávky vhodných technologií. Znalostní báze procesních charakteristik modulů tlakových membránových procesů postrádá dosud řešení složitějších, vícesložkových systémů v návaznosti na předpokládaný aplikační potenciál.

Membrány jsou nepostradatelné v řadě aplikací: produkce pitné vody, energie, regenerace tkání, balící technika, potravinářství (vinařství, pivovarnictví, mlékárny), separace nutné pro výrobu chemického, automobilového a elektronického průmyslu, atd. Vedle jejich tradiční separační funkce se objevují další požadavky pro specifická užití, např. při reakcích (katalýza), fázovém kontaktu (membránové stykače). 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 čistícím činidlům, s odolností vůči vysokým teplotám nebo extrémním pH, se zvýšenou selektivitou bez poklesu toku, použitelné ve standardních základních modulech apod. Odpovědí na všechny tyto rozdílné požadavky je škála materiálů (polymery, kovové, keramické či hybridní), stejně tak různé metody jejich přípravy, včetně tenkých vrstev. Významným prostředkem pro pochopení mechanismu a předpovídání výkonu za daných pracovních podmínek jsou modelování a simulace.

Modelování a simulace [38] jsou využívány při výzkumu a vývoji membrán pro chirální dělení enantiomerů z racemických směsí, což je velice palčivá problematika v oblasti potravinářství a farmacie. Velká část přírodních látek je chirálních. Vyskytují se ve formě enantiomerů či diastereomerů. Každý z enantiomerů má jiné stereoselektivní chování. V potravinářství se jedná o různou chuť či vůni. Při aplikaci léčiv mohou být důsledky mnohem závažnější. Ve farmaceutickém průmyslu jsou enantiomery využívány pro jejich rozdílné terapeutické působení. Jeden z enantiomerů může mít velice pozitivní účinky na léčbu, kdežto druhý může tyto účinky snižovat nebo dokonce může být škodlivý a jeho podání může mít až fatální důsledky. Z těchto důvodů se v potravinářství a farmacii klade

důraz na dělení enantiomerů z racemických směsí. Enantiomery obsažené v racemické směsi mají stejné chemické i fyzikální vlastnosti, proto se velice těžce oddělují.

Enantioselektivní membrány se jeví jako velice zajímavé řešení separace chirálních látek [39-43]. Separace probíhá díky chirálním místům, která jsou zabudována v membráně. Mohou být rozděleny na kapalné chirálně selektivní membrány (Supported liquid – chirální kapalina je imobilizována v pevném porézním nosiči, Bulk liquid – dvě nemísitelné kapaliny, z nichž jedna je chirální, Emulsion liquid – chirální kapalina je stabilizována surfaktanty) a pevné polymerní chirálně selektivní membrány, kdy chirální vlastnosti má hlavní polymerní řetězec (celulosa, chitosan, alginát sodný atd.), nebo na hlavním polymerním řetězci jsou navázány chirální větve, nebo v polymerní membráně jsou zabudovány chirálně selektivní ligandy (cyklodextrin, crown ethery, albumin, apoenzym, protilátky, DNA), nebo nechirální membrány, které byly připraveny z achirálního polymeru s transformací do jednostranné šroubovice nebo do nechirálního polymeru byl proveden otisk jednoho z enantiomerů (Molecularly imprinting membrane).

V posledních letech se výzkum a vývoj již nezaměřuje na osvědčené membránové materiály, ale zabývá se spíše modifikacemi, které by výrazně vylepšily požadované vlastnosti membrán (selektivita, zvýšený transport, odolnost proti zanášení). Jsou vyvíjeny nové typy kompozitních nebo hybridních membrán šité na míru požadovaným separacím [44].

Jedním ze směrů je vývoj membrán s usnadněným transportem, které mají ve své struktuře zabudovanu látku, která má afinitu k jedné ze složek dělené směsi a tato složka je preferenčně transportována přes membránu. Vhodná látka s požadovanou afinitou může být dispergovány kov v polymeru, zabudovaná iontová kapalina [45], iontovýměnné skupiny apod.

Výzkum též řeší odolnost membrán proti zanášení jejich povrchovou modifikací (zvýšení hydrofobicity, povrchový náboj). Bez významu není ani výzkum a vývoj nových, chytrých membrán, které by byly schopné separovat vysoce cenné látky ze zředěných roztoků [46].

Aplikace výsledků ve výzkumu a vývoji nových membrán je omezena možností implementace nových typů membrán do průmyslu z hlediska materiálového, technologického a ekonomického.

## 1.7 Literatura

1. Maciel-Cerda A. (Ed.), *Membranes, Materials, Simulations, and Applications*. Springer International Publishing, eBook, 2017.
2. Drioli E., Giorno L. (Eds.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, eBook, 2016.
3. da Silva Biron D., dos Santos V., Zeni M., *Ceramic Membranes Applied in Separation Processes*, Springer International Publishing, eBook, 2018.
4. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, 2003.
5. van Koningsveld H., *Compendium of Zeolite Framework Types: Building Schemes and Type, Characteristics*, Elsevier, 2007.
6. Ockwig N. W., Nenoff T. M., *Membranes for Hydrogen Separation*, Chem. Rev., 2007.
7. Ismail, A. F., Rana, D., Matsuura, T., Foley, H. C., *Carbon-based Membranes for Separation Processes*, Springer-Verlag New York, 2011.
8. Ladewig B, Al-Shaeli M. N. Z., *Fundamentals of Membrane Bioreactors: Materials, Systems and Membrane Fouling*, Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering, 2017.
9. Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., bakagura E., Xu T., Ion exchange membranes: New developments and applications, *Journal of Membrane science* (2017), 522, 267–291.
10. Xu T., Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science* (2005), 263, 1–29.
11. Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J., Sizat P., Pourcelly G., Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, *Desalination*, (2014), 342, 85–106.
12. Wang J., Gu S., Kaspar R. B., Zhang B., Yan Y., Stabilizing the imidazolium cation in hydroxide-exchange membranes for fuel cells, *ChemSusChem*, (2013), 6, 2079–2082.
13. Marti-Calatayud M. C., Garcia-Gabaldón M., Pérez-Herranz V., Sales S., Mestre S., Synthesis and electrochemical behaviour of ceramic cation-exchange membranes based on zirconium phosphate, *Ceramics International* (2013) 39, 4, 4045–4054.
14. Marti-Calatayud M. C., Garcia-Gabaldón M., Pérez-Herranz V., Sales S., Mestre S., Ceramic anion-exchnage membranes base on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide, *RSC Adv.* (2015), 5, 46348–46358.
15. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S., Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis, *Desalination* (2014), 342, 183–203.
16. Mikulášek P. a kol., *Tlakové membránové procesy*, 1. Vydání, VŠCHT Praha, 2013.
17. Yap Ang M. B. M., Ji Y. L., Huang S. H., Tsai H. A., Hung W. S., Hu C. C., Lee K. R., Lai J. Y., Incorporation of carboxylic monoamines into thin-film composite polyamide membranes to enhance nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science* (2017), 539, 52–64.

18. Kong X., Zhang Y., Zeng S. Y., Zhu B. K., Zhu L. P., Fang L. F., Matsuyama H., Incorporating hyperbranched polyester into cross-linked polyamide layer to enhance both permeability and selectivity of nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* (2016), 518, 141–149.
19. Wu M., Ma T., Su Y., Wu H., You X., Jiang Z., Kasher R., Fabrication of composite nanofiltration membrane by incorporating attapulgite nanorods during interfacial polymerization for high water flux and antifouling property, *Journal of Membrane Science* (2017), 544, 79–87.
20. Wen P., Chena Y., Hu X., Cheng B., Liu D., Zhang Y., Nair S., Polyamide thin film composite nanofiltration membrane modified with acyl chlorided graphene oxide, *Journal of Membrane Science* (2017), 535, 208–220.
21. Zhang H., Li B., Pan J., Qi Y., Shen J., Gao C., Van der Bruggen B, Carboxyl-functionalized graphene oxide polyamide nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing monovalent salt, *Journal of Membrane Science* (2017), 539, 128–137.
22. Jakub Peter, Membránová separace plynů a par, Membrane gas and vapor separation, Praha: Deep Synergy, 2016.
23. Buxbaum R. E., Space group Cp2 alloys for the use and separation of hydrogen, US Pat. 7,323,034, 2008.
24. Jyoti G., Keshav A., Anandkumar J., Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction, *Journal of Engineering* (2015), 1–24.
25. Vane L. M., A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2006), 81, 7, 328–328.
26. Uragami T., Science and Technology of Separation Membranes, 1. edition, John Wiley & Sons Ltd, 2017.
27. <https://www.asio.cz/cz/264.tlakove-membranove-procesy-ve-vodnim-hospodarstvi>
28. <http://sch.vscht.cz/vyzkum/laboratore-a-vyzkumne-skupiny/vyzkumna-skupina-potravinarskych-procesu/technologicka-hala-procesu/>
29. Membránové procesy v potravinářství, Česká membránová platforma o.s., Česká Lípa, 2015.
30. [http://www.wassertech.net/images/stories/filtration\\_equipment/filtration\\_en.jpg](http://www.wassertech.net/images/stories/filtration_equipment/filtration_en.jpg)
31. <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/1071/prilohy/1.mempro-mlk.pd>
32. <https://www.appliedmembranes.com/toray-membranes.html>
33. <http://www.sxceramic.com/cs/ceramic-membrane.html>
34. <http://pcimemtech.com/A5.html>
35. Baker R W Membrane Technology and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2004.
36. Václavík L., Káňavová N., Machuča L., Doležel M., Amrich M., Tvrzník D., The development of electrodialysis modules for specific applications, *Desalination and Water Treatment*, (2015), 56, 12, 3278–3284.



37. Škvára J., Nezbeda I., Molecular dynamics study of racemic mixtures: Solutions of ibuprofen and  $\beta$ -cyclodextrin in methanol, *Journal of Molecular Liquids*, (2018), 265, 791–796.
38. Charcosset C., *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceuticals*, Elsevier, 2012.
39. Xie R., Chu L. Y., Deng J. G., Membranes and membrane processes for chiral resolution, *Chem. Soc. Rev.* (2008), 37, 1243–1263.
40. Okamoto Y., Chiral Polymers for Resolution of Enantiomers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (2009), 47, 1731–1739.
41. Hovorka Š., Randová A., Borbášová T., Sysel P., Vychodilová H., Červenková-Šťastná L., Brožová L., Žitka J., Storch J., Kačírková M., Drašar P., Izák P., Permeability and diffusion coefficients of single methyl lactate enantiomers in Nafion® and cellophane membranes measured in diffusion cell, *Separation and Purification Technology* (2016), 158, 322–332.
42. Brožová L., Žitka J., Sysel P., Hovorka Š., Randová A., Storch J., Kačírková M., Izák P., Stereoselective behavior of Nafion® membranes towards (+)-.alpha.-pinene and (-)-.alpha.-pinene, *Chemical Engineering & Technology* (2015), 38, 9, 1617–1624.
43. Zhang Q., Zhang Z., Dai L., Wang H., Li S., Zhang S., Novel insights into the interplay between support and active layer in the thin film composite polyamide membranes, *Journal of Membrane Science* (2017), 537, 372–383.
44. Noble R. D., Gin D. L., Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science* (2011), 369, 1–4.
45. Zhang L., Zha X., Zhang G., Gu J., Zhang W., Huang Y., Zhang J., Chen T., Designing a reductive hybrid membrane to selectively capture noble metallic ions during oil/water emulsion separation with further function enhancement, *J. Mater.Chem.A*, (2018), 6, 10217–10225.



## 2 TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY

Petr Mikulášek, Hana Jiránková, Jiří Cakl

### 2.1 Základní popis a historický vývoj

#### 2.1.1 Konvenční tlakové membránové procesy [1]

Názvem konvenční tlakové membránové procesy se zpravidla označují čtyři typy separačních technik: **mikrofiltrace** (MF), **ultrafiltrace** (UF), **nanofiltrace** (NF) a **reverzní osmóza** (RO). Jejich společným znakem je použití polopropustné membrány jako separačního elementu a tlakového rozdílu jako hnací síly transportu přes membránu. Vzájemná odlišnost spočívá ve velikostech používaných tlakových rozdílech, vlastnostech membrán a převažujícím transportním mechanismu. Tlakové membránové procesy se využívají ke koncentrování nebo čištění zředěných roztoků a disperzí. Velikost separovaných částic nebo molekul a chemické vlastnosti rozpouštědla jsou určujícími faktory pro výběr vhodného typu membrány.

Působením hnací síly, tj. tlakového rozdílu nad membránou a pod ní, procházejí membránou molekuly rozpouštědla, resp. nízkomolekulární látky, zatímco větší molekuly nebo částice jsou membránou zachyceny. Postupujeme-li od MF přes UF a NF k RO, velikost separovaných částic (nebo molekul) klesá, a tedy i velikost pórů odpovídajících membrán musí být menší. To rovněž znamená, že se zvyšuje odpor membrány vůči transportu hmoty a pro dosažení stejné intenzity toku permeátu je nutné aplikovat stále vyšší tlak. Mezi jednotlivými tlakovými membránovými procesy nicméně neexistuje ostrá hranice.

##### 2.1.1.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace je proces, který se nejvíce podobá klasické filtraci. Velikost pórů mikrofiltračních membrán se pohybuje v rozmezí od 0,05  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ , z čehož vyplývá, že proces se uplatňuje především pro dělení suspenzí a disperzí. Mikrofiltrační membrány se připravují jak z organických látek (polymerů), tak i anorganických materiálů (keramika, kovy, sklo) a jedná se nejčastěji o (a)symetrické, příp. kompozitní, porézní membrány.

Systematické studium mikrofiltrace je datováno na počátek dvacátého století, kdy Bechold připravil první membrány z roztoků a byl schopen podle typu přípravy měnit velikost pórů membrány. Zároveň jako první použil metodu bublinkového tlaku ke stanovení maximální velikosti pórů. Kolem roku 1918 Zsigmondy a Bachmann vyvinuli jako první metodu pro přípravu membrán z nitrátu celulosy, které byly komerčně využitelné. Zároveň jako první použili termín „membránový filtr“. Membránové separační metody se staly důležitými těsně po druhé světové válce, kdy byly použity k bakteriologickému vyšetření systémů zásobování vodou a právě toto využití se stalo počátkem rozsáhlého studia technologií membránové filtrace, tj. mikrofiltrace. V roce 1950 Goetz vyvinul novou metodu pro přípravu membrán s vyšším výkonem, kterou v roce 1954 převzala firma Millipore, Co. k průmyslové produkci membrán.

První komerční aplikací MF membrán byla biologická a farmaceutická výroba v šedesátých letech. V následujících 20 letech byly MF membrány využívány převážně pro sterilní filtrace (odstranění mikroorganismů) ve farmaceutickém průmyslu a jako koncová filtrace (odstranění

částic) oplachových vod při výrobě polovodičů. MF byla také použita pro sterilizaci piva a vína, jakož i pro snadné a ekonomicky výhodné čiření jablečných a jiných ovocných šťáv. Vzhledem k vyšším nákladům nebyla MF až do poloviny 80. let používána v úpravnách vody. Velká změna v použití MF byla způsobena epidemií *Cryptosporidium* v USA v roce 1992, což vzhledem k přísným normám na odstranění uvedeného patogenu v systémech pro zásobování vodou vedlo k širokému využití tlakových membránových procesů. Před rokem 1963 byly membrány pro MF vyráběny převážně z nitrocelulosity nebo esterů celulosy. Vývoj vysoce odolných membrán na bázi polypropyleny, polyamidu a polysulfonu umožnil v dalších letech výrazný rozvoj použití MF v dalších aplikacích.

## **Aplikace mikrofiltrace**

Mikrofiltrace se používá v laboratorním i průmyslovém měřítku tam, kde je nutné z kapaliny odstranit částice větší než 0,1  $\mu\text{m}$ . V průmyslovém měřítku bývá nejvíce využívána pro předčišťování nástřiku (tzv. pojistná filtrace) před reverzní osmózou při výrobě velmi čisté vody (pro farmaceutický, kosmetický, elektrochemický průmysl a energetiku) a procesní vody (výroba pitné vody, alkoholu, apod.). Stále širší uplatnění nachází též v procesech čištění odpadních vod, zvláště ve zpracování odpadních proudů ve speciálních chemických technologiích, kde umožňuje snadnou a rychlou recyklaci cenných látek jejich zkoncentrováním. Skutečným odpadním produktem poté zůstává pouze čistá voda, kterou lze též vracet do technologického procesu.

Stále více se mikrofiltrace využívá přímo v technologických procesech především v potravinářském průmyslu, a to jako proces čistě separační, či jako součást membránového bioreaktoru. V něm, kromě funkce separační, též slouží velký aktivní povrch membrán jako nosič pro zachycení živých kultur.

### **2.1.1.2 Ultrafiltrace**

Ultrafiltrace představuje jakýsi předěl mezi mikrofiltrací a nanofiltrací. Velikost pórů ultrafiltračních membrán se pohybuje v rozmezí od 10 nm do 0,05  $\mu\text{m}$ . Typické použití ultrafiltrace je zachycování makromolekulárních a koloidních látek z roztoků (s molekulovou hmotností  $10^3$ – $10^6$  Da). Ultrafiltrační membrány lze společně s mikrofiltračními považovat za čistě porézní membrány, jejichž rejeckce je dána poměrem velikosti a tvaru zachycovaných molekul a velikosti pórů. Transport částic (molekul) je pak přímo úměrný velikosti působícího tlakového rozdílu nad a pod membránou.

Hlavní rozdíl mezi oběma procesy, tj. mezi MF a UF, spočívá v menší velikosti pórů a menší porositě ultrafiltračních membrán a tedy i vyšším hydrodynamickém odporu. Tloušťka aktivní vrstvy je zde obvykle menší než 1  $\mu\text{m}$ .

Většina komerčně vyráběných ultrafiltračních membrán se vyrábí inverzí fází polymerních materiálů. Některé z těchto materiálů jsou polysulfony, polyvinylfluoridy, polyakrylonitril, acetáty celulosy, polyamidy, polyimidy. Kromě toho se používají i anorganické materiály, tj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ .

Ultrafiltrační membrány byly studovány v laboratorním nebo v malém měřítku již od roku 1907. První komerční UF-membrány byly zavedeny v polovině šedesátých let firmami Millipore a Amicon jako součást vývoje asymetrických RO-membrán. Výroba UF-membrán vycházela na počátku z komerčního acetátu celulosy, protože byly připravovány souběžně s výrobou RO-membrán. Historický vývoj procesu ultrafiltrace je uveden v **Tab. 2.1**.

**Tabulka 2.1: Historický vývoj procesu ultrafiltrace**

Rok	Popis vývoje UF
1907	Bechhold připravil membrány vyrobené z roztoku nízkonitrované celulosy s definovanou velikostí pórů, první použití názvu ultrafiltrace
1918	Zsigmondy a Bachmann patentovali filtr vyrobený z roztoku nízkonitrované celulosy
1926	komercializace výroby UF-membrán firmou Membrane Filter GmbH
1963	Loeb a Sourirajan vyvinuli asymetrické RO-membrány
1966	průmyslová výroba UF-membrán v laboratořích firmy Amicon, vývoj polysulfonových a PVDF-membrán
1967	výroba prvních UF-membrán ve formě dutých vláken firmou Amicon
1969	instalace komerční trubkové UF-jednotky firmou Abcor
1973	představení UF-jednotky s membránami ve formě dutých vláken firmou Romicon
1980	komercializace spirálně vinutých UF-modulů firmou Abcor
1988	první významné komerční použití keramických UF-membrán

Ultrafiltrace se často používá pro zkoncentrování makromolekul z roztoků, přičemž do permeátu přecházejí nízkomolekulární látky (a molekuly rozpouštědla). Pro výběr vhodné membrány se jako kritérium zpravidla uvažuje hodnota cut-off.

Při návrhu a hodnocení procesu je třeba opět přihlížet k existenci a vlivu koncentrační polarizace a zanášení membrán. V průběhu ultrafiltrace se často na povrchu membrány hromadí zachycované makromolekuly a zvyšují tak jejich koncentraci v blízkosti membrány. Při ustáleném stavu je konvektivní tok molekul k membráně rovný zpětné difuzi do hlavního proudu. Dalším zvyšováním tlaku již pak neroste intenzita toku permeátu, protože se současně zvyšuje odpor mezní vrstvy (dosáhlo se limitní hodnoty). Tento jev pak významně ovlivňuje výkon zařízení. Proto je i vývoj membrán a membránových jednotek zaměřen na tepelnou a chemickou odolnost materiálu a schopnost snížit (zamezit) zanášení membrán. Velký důraz je opět kladen na výběr vhodného typu modulu a konstrukci celého systému.

## Aplikace ultrafiltrace

Ultrafiltrace nachází využití v široké oblasti aplikací, kdy je potřeba separovat makromolekulární látky, resp. látky s vysokou molární hmotností. Příkladem mohou být např. zkoncentrování mléka a výroba sýrů v potravinářství, získávání proteinů ze syrovátky, čištění

ovocných džusů a alkoholických nápojů a další aplikace v chemickém a farmaceutickém průmyslu, metalurgii a papírenství.

Mikrofiltrace i ultrafiltrace se často využívají jako předřadné procesy před reverzní osmózou.

### 2.1.1.3 Nanofiltrace

Nanofiltrace je tlakový membránový proces, při kterém jsou primárně oddělovány organické látky s nízkou molekulovou hmotností (200–1000 Da) a vícevalentní soli od jednovalentních a od molekul rozpouštědla. Velikost aplikovaných tlaků se pohybuje v rozmezí  $10\text{--}40 \cdot 10^5$  Pa (je nutné překonat osmotický tlak).

Nanofiltrační a reverzně-osmotické membrány představují jakýsi předěl mezi mikroporézními membránami a neporézními membránami pro pervaporaci či separaci plynů. Protože intenzita toku permeátu je nepřímo úměrná tloušťce materiálu, je zřejmé, že důležitým požadavkem na nanofiltrační membrány bude co nejmenší tloušťka aktivní vrstvy. Ta se pohybuje pod 1  $\mu\text{m}$ , vrstva nosiče má obvykle tloušťku 50-150  $\mu\text{m}$ . Z množství polymerních materiálů pak pro separace vodných systémů (např. odsolování) nejvíce vyhovují hydrofilní polymery s nízkou propustností pro separovanou složku.

Na tomto místě je však nutné zdůraznit, že na separační vlastnosti NF-membrán má výrazný vliv náboj membrány a současně i pH prostředí, které výrazně ovlivňuje dělicí schopnost membrány v případě ionizujících organických látek.

Termín nanofiltrace byl zaveden firmou FilmTec v druhé polovině osmdesátých let minulého století k popisu RO procesu, který „selektivně a úmyslně umožňuje některým iontům obsaženým ve vodném roztoku prostupovat membránou“. Během několika let další membranologové začali používat tento název a Eriksson v roce 1988 byl jedním z prvních, který prosadil toto označení do terminologie membránových procesů. Je však nutné uvést, že ve skutečnosti tyto membrány, které vykazovaly selektivitu mezi oblastmi použití UF a RO, existovaly již v šedesátých letech minulého století, avšak byly označovány jako „otevřené RO-membrány“, „volné RO-membrány“, „nízkotlaké RO-membrány“, resp. jako „mezilehlé RO/UF-membrány“ nebo „nepropustné UF-membrány“.

### Aplikace nanofiltrace

První průmyslové aplikace byly zaměřeny na odsolování barviv a opticky zjasňujících prostředků. Retence nanofiltračních membrán pro jednovalentní ionty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) je mnohem nižší, než pro ionty vícemocné ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Kromě toho jsou nanofiltrační membrány schopny zachytit většinu nízkomolekulárních látek včetně herbicidů, pesticidů, barviv a cukrů. V menší míře lze nanofiltraci využít i v potravinářském a mlékárenském průmyslu.

#### 2.1.1.4 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza je membránová separace schopná dělit nízkomolekulární látky i jednovalentní ionty převážně z vodných roztoků. Používají se asymetrické membrány s vysokým hydrodynamickým odporem, aplikovaný tlak ( $20\text{--}100 \cdot 10^5$  Pa) musí být vyšší než osmotický tlak systému.

Významnou skupinu materiálů pro reverzně-osmotické membrány tvoří estery celulosy, především diacetát a triacetát celulosy. Tyto materiály jsou vhodné především pro svou vysokou propustnost pro vodu a nízkou permeabilitu pro sůl. Nicméně jejich chemická, tepelná a bakteriální odolnost je velmi nízká.

Jiným materiálem, který lze využít pro výrobu RO-membrán, jsou aromatické polyamidy. Ty rovněž vykazují vysokou selektivitu pro sůl, jejich permeabilita je však o něco nižší.

Osmóza a reverzní osmóza byly studovány více než dvě století; nicméně až na počátku šedesátých let minulého století bylo prokázáno, že RO je proces vhodný k separaci iontů z roztoků a je i technicky proveditelný. V roce 1959 Reid a Breton ukázali, že filmy vyrobené z acetátu celulózy jsou schopné oddělit sůl z vody, avšak získané intenzity toku permeátu (čisté vody) byly příliš malé na to, aby byly vhodné pro praktické využití. V roce 1962 Loeb a Sourirajan připravili první syntetické RO membrány z acetátu celulosy, které vykazovaly vysokou rejekci solí při relativně vysoké intenzitě toku permeátu. Cadotte a Petersen později připravili první skutečně efektivní kompozitní membrány s malou tloušťkou, což představovalo klíčový průlom k rozsáhlému a ekonomicky schůdnému použití RO membrán. Historický vývoj procesu reverzní osmózy je uveden v **Tab. 2.2**.

Aplikované tlakové rozdíly se při reverzní osmóze pohybují v rozmezí  $20\text{--}100 \cdot 10^5$  Pa, tedy v hodnotách podstatně vyšších, než při ultrafiltraci a nanofiltraci. Výběr vhodného typu membrány se řídí požadavkem, aby hodnoty permeability rozpouštědla byly co nejvyšší a naopak, aby rejekce iontů byla co nejnižší. Materiál membrány musí být tedy co nejpropustnější pro rozpouštědlo (nejčastěji vodu) a co nejméně propustný pro rozpouštěnou látku.

**Tabulka 2.2: Historický vývoj procesu reverzní osmózy**

Rok	Popis vývoje RO
1959	Reid a Breton poukázali na možnost využití filmů vyrobených z acetátu celulosy pro odsolování
1963	Loeb a Sourirajan vyvinuli asymetrické RO-membrány
1963	vývoj spirálově vinutého modulu firmou General Atomic Co.
1963	ověření asymetrické struktury membrán z acetátu celulosy a návrhí modelu „rozpuštění–difuze“ k popisu transportu látek membránou (Lonsdale, Merten, Riley)
1964	návrh kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (Francis)
1967	modul s polyamidovými membránami ve formě dutých vláken (DuPont)
1972	návrh mezifázové kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (Cadotte)
1973	kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (Toray)
1971–1974	modul s membránou ve formě dutých vláken vyrobených z triacetátu celulosy (Dow)
1978	kompozitní membrána s tenkou aktivní vrstvou vyrobená z aromatického polyamidu (Cadotte)
1986	komerční využití modulu s polyamidovými membránami ve formě dutých vláken (DuPont)
1986-	modifikace stávajících technologií pro použití při nižších tlakových rozdílech (Fluid Systém, Nitto Denko, FilmTec Hydranautic)
1994	membrány s nízkým vlivem na zanášení (TriSep)
1995	polyamidové membrány s nízkou energetickou spotřebou (Hydranautic)
2002	první modul o průměru 18" MegaMagnum (Koch)
2006	nanokompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (UCLA)

## Aplikace reverzní osmózy

Reverzní osmóza je využívána v řadě aplikací, ať už se jedná o čištění rozpouštědla (vody) nebo zkoncentrování rozpouštěné složky. Hlavní oblastí využití reverzní osmózy je bezesporu odsolování mořské a brakické vody. Velký význam má i produkce ultračisté vody používané při výrobě polovodičů. Reverzní osmóza se také používá při zkoncentrování potravinářských produktů. Ve většině případů předchází vlastnímu procesu předúprava separovaného systému, ať už se jedná o sedimentaci, koagulaci, adsorpci nebo např. mikrofiltraci.

Hlavní výhody reverzní osmózy jsou:

- provoz RO zařízení je prakticky nepřerušovaný, čištění membrán představuje jen několik desítek hodin ročně;
- kvalita produkované vody je konstantní;
- proces je ekologicky nezávadný;
- automatizace procesu je snadná;

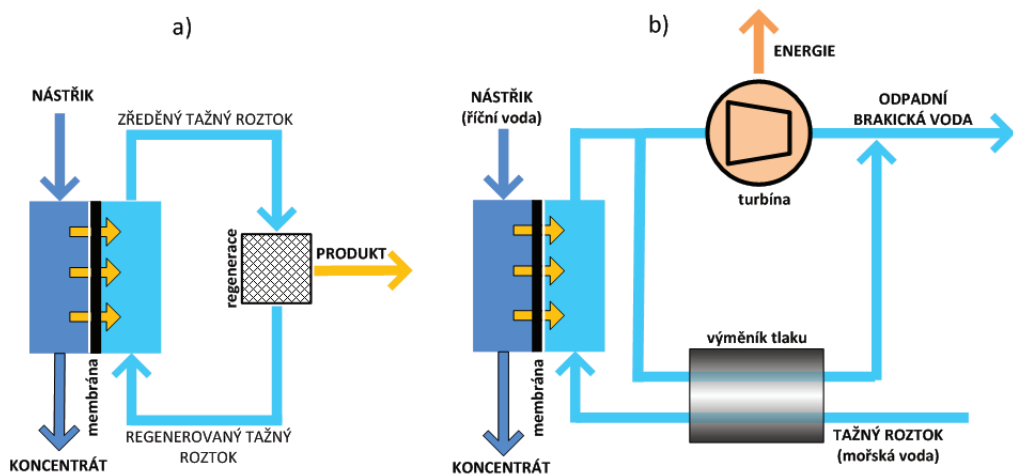


- nároky na obsluhu a údržbu jsou minimální;
- provedení včetně předfiltrace a předúpravy vstupující vody je kompaktní (zastavěný prostor je menší);
- provozní náklady jsou nízké.

### 2.1.2 Osmotické procesy (přímá osmóza a tlakově zpomalená osmóza)

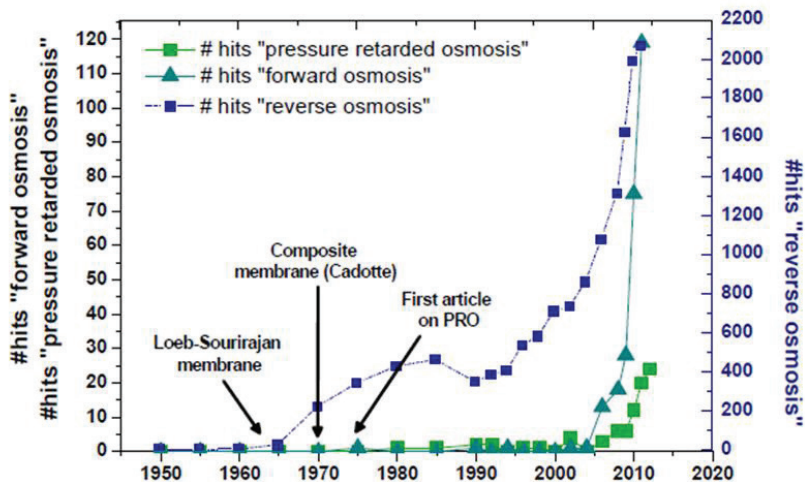
Osmotické procesy jsou v poslední době široce využívány zejména při separacích ve vodných systémech, ať už se jedná o zkoncentrování potravinářských, farmaceutických a chemických produktů, zpracování odpadních vod nebo o přípravu demineralizované a pitné vody z mořské vody a brakických vod. V neposlední řadě je využití těchto procesů testováno i při produkci elektrické energie. Při **přímé osmóze** (osmosis, direct osmosis a nejčastěji forward osmosis, dále jen **FO**) prochází voda semipermeabilní membránou z roztoku o nižší koncentraci rozpuštěných látek do roztoku s vysokou koncentrací ve snaze o vyrovnání (přiblížení) koncentrací na obou stranách membrány. Separální membrána je v tomto případě propustná pro rozpouštědlo a méně propustná nebo nepropustná pro rozpuštěné látky. Tento jev se nazývá osmóza (přímá osmóza). Velikost osmózy je dána rozdílem koncentrací a následně osmotických tlaků na obou stranách polopropustné membrány. Technické využití procesu je závislé zejména na nalezení způsobu, jak efektivně následně oddělit prošlé rozpouštědlo od koncentrovanějšího, tzv. „tažného“ roztoku [2]. **Tlakově zpomalená osmóza** (pressure retarded osmosis, dále jen **PRO**) je pak proces úzce navazující na FO. Při PRO se přeměňuje část osmotického tlaku vznikajícího v koncentrovanějším roztoku na jeho hydrostatický tlak, který může být využit standardním postupem, například pro produkci elektrické energie [3, 4]. Zjednodušeně jsou procesy FO a PRO znázorněny na **Obr. 2.1**.

Ve srovnání s konvenčními tlakovými membránovými procesy, jako je například reverzní osmóza (RO) a nanofiltrace (NF), nabízí proces FO několik základních výhod. Jedná se zejména o to, že při tomto procesu není potřebný žádný, nebo jen minimální externě vytvářený tlakový rozdíl pro zajištění transportu rozpouštědla membránou, membrány mají obvykle vysokou selektivitu a velmi nízkou tendenci k zanášení. Na druhé straně se mohou v některých případech objevit problémy se snižováním hnací síly procesu nebo se znečišťováním koncentrátu. Proto je při těchto procesech především důležité podchycení jevů souvisejících se vznikem koncentrační polarizace v těsné blízkosti membrán.



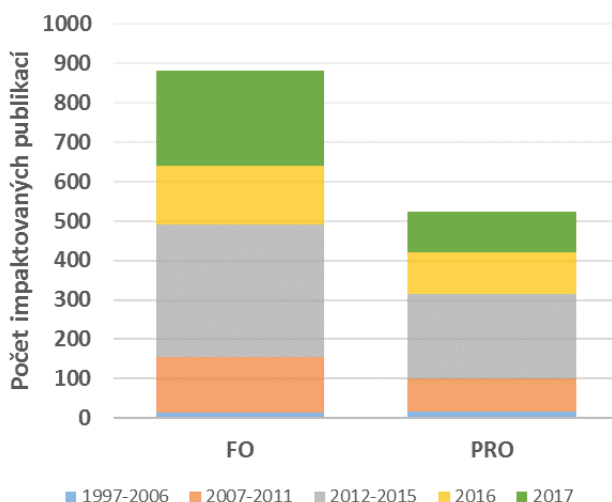
Obr. 2.1 Princip a) přímé osmózy a b) tlakově zpomalené osmózy

Počty publikací zaměřených na osmotické procesy jsou shrnuty na Obr. 2.2 a Obr. 2.3. Z uvedených obrázků je zřejmý zvyšující se zájem o tuto problematiku cca od roku 2007.



Obr. 2.2 Počet publikací o FO, PRO a RO od roku 1950 do roku 2012 (převzato z [5])

Oba procesy jsou intenzivně studovány jak z pohledu přípravy nových membrán a tažných roztoků (např. [5-7]), teoretických základů [2, 3, 8], tak i technologických a inženýrských charakteristik potenciálních aplikací [4, 9].



**Obr. 2.3 Počet impaktovaných publikací o FO a PRO v letech 1997–2017 (PRIMO, Univerzita Pardubice, duben 2018)**

Ukazuje se, že využití klasických RO membrán není pro tyto aplikace vhodné, protože mají zbytečně vysoký hydraulický odpor zapříčiněný především mohutnou podpůrnou vrstvou membrány, která zajišťuje její mechanickou odolnost při vysokých provozních tlacích RO. Osmotické procesy tyto vysoké tlaky nevyžadují, a proto jsou vyvíjeny nové membrány s tenkou podpůrnou vrstvou a modifikovanou aktivní vrstvou [7]. Cílem je získat membrány s vysokou selektivitou při provozních hodnotách intenzity toku permeátu 0,5 až 8 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>. Experimentální studie též potvrdily, že u FO je výhodnější orientace aktivní vrstvy membrány směrem ke zpracovávanému nástříku, zatímco u PRO směrem k tažnému roztoku. Výsledky experimentálních i teoretických studií též naznačují, že vliv koncentrační polarizace na průběh procesu je výrazně vyšší než u RO; přitom ve větší míře tento jev ovlivňuje chování ze strany koncentrovanějšího tažného roztoku [4]. Pro potlačení tohoto jevu je nezbytná úprava cirkulačních okruhů zajišťující efektivnější rozrušování koncentračně polarizační vrstvy.

Efektivitu, zejména FO, ovlivňuje správný výběr tažného roztoku tak, aby umožňoval vytváření dostatečného osmotického tlaku při účinné a nenákladné regeneraci umožňující jeho recirkulaci. Přehled v současnosti používaných a testovaných tažných roztoků společně s naznačením základních výhod a nevýhod je uveden v **Tab. 2.3**. Při PRO je jako tažný roztok nejčastěji používána mořská voda; alternativně lze použít i koncentrát z RO nebo různé minerální vody s vysokou solností.

**Tabulka 2.3: Přehled a základní charakteristiky tažných roztoků**

skupina tažných roztoků	typické příklady	výhody	nevýhody
běžné anorganické soli	NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	vysoký osmotický tlak, cenově dostupné, pro regeneraci lze využít RO	vyšší difuze do nástřiku, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> prekurzor srážení
snadno rozložitelné anorganické soli	(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub> → NH <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub>	vysoký osmotický tlak, cenově dostupné, pro regeneraci lze využít tepelný rozklad	vyšší difuze do nástřiku, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> prekurzor srážení, vyšší obsah amonných iontů v produktu
běžné organické látky	sacharóza, fruktóza	vhodné pro potraviny/nápoje (riziko difuze do nástřiku), cenově dostupné, pro regeneraci lze využít NF	nižší osmotický tlak, vyšší viskozita,
organické soli	zwitterionty, iontové kapaliny, tenzidy	zanedbatelná difuze do nástřiku, nižší energetické náklady na regeneraci	vysoká cena
další látky	magnetické nanočástice, reaktivní polymery, atd.	potenciálně velmi nízké náklady na regeneraci	ve fázi výzkumu, vysoká cena

## 2.2 Uspořádání tlakových membránových procesů, membránové moduly

Pro úspěšnou aplikaci membránového procesu je nezbytné umístit membránu do pouzdra, které označujeme jako membránový modul. Dva základní typy, tedy tubulární a plošné moduly, vycházejí ze základních konfigurací membrán. Deskové a spirálně vinuté moduly obsahují plošné membrány, moduly trubkové, kapilární a s dutými vlákny pak zahrnují membrány tubulární [10].

V trubkových modulech a v modulech s dutými vlákny jsou jednotlivé membrány obvykle paralelně uspořádány do svazků. Obecně platí, že separační systém obsahuje řadu modulů, jejichž konkrétní uspořádání se liší podle ekonomických a technických požadavků dané technologie [1]. Pro zajištění ekonomického provozu je třeba, aby membránové moduly měly pokud možno co největší specifickou plochu membrán, malou náchylnost ke znečištění, resp. snadné čištění a nízkou cenu.

Membránový modul si lze představit jako nejmenší pracovní jednotku, která je složena z jedné či více membrán a ostatních pomocných prvků.

**Konfigurace plošné** nebo **deskové** se používaly jako jedny z prvních. Z důvodu malé efektivní plochy však byly pro průmyslové využití nedostačující. Tento problém byl vyřešen umístěním několika (desítek) membrán oddělených distančním sítkem (spacerem) do modulu.

Vznikla tak modifikovaná konfigurace plošných, deskových membránových modulů. Tato konfigurace našla uplatnění především ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Pro separaci extrémně zasolených odpadních vod, které vykazují vysoké osmotické tlaky (například při zpracování průsaků ze skládek komunálního odpadu) byly vyvinuty **DT (disc-tube) moduly**, které lze provozovat při provozních tlakových rozdílech až 100 bar.

**Spirálově vinuté** membrány jsou obvykle umístěny v tzv. sendvičovém uspořádání. Dvě membrány jsou k sobě umístěny nástřikovou stranou a mezi ně je vložen rozdělovač („spacer“). Takto připravené membrány jsou pak navinuty na centrální trubku. Nástřik je axiálně veden skrze modul podél výstupu permeátu. Radiálně k toku retentátu proudí permeát. Spirálově vinutá konfigurace je nejvíce využívána pro reverzní osmózu.

V případě **trubkové (tubulární) konfigurace** je několik membrán umístěno do pouzdra z různého materiálu, jako je např. keramika, polymer nebo ocel. Počet membrán není omezen, ale obvykle se jedná o rozmezí 1–100 kusů. Nástřik je veden skrze střed trubkových membrán, permeát prostupuje stěnou membrány a retentát je odváděn na druhém konci membrány. Základním používaným materiálem je keramika, tedy materiál, který je dostatečně tepelně a relativně mechanicky odolný. Z tohoto důvodu jsou často tubulární trubkové membrány využívány v odvětvích, kde je zvýšená potřeba čištění nebo používání vysokých teplot.

**Kapilární modul** je složen z velkého počtu kapilár, jejichž konce jsou umístěny do matic z polymerního materiálu (epoxid, polyuretan apod.). Jsou používány dva typy nastavení:

*Inside-out* – nástřik je veden do kapilár a permeát je odebírán z vnější strany kapilár,

*Outside-in* – nástřik je veden z vnější strany kapilár a permeát je odveden vnitřní stranou membrány.

Výběr vhodného nastavení je závislý na technologických parametrech a na procesu, pro které je nastavení posuzováno.

**Konfigurace tubulární, dutá vlákna** pracuje na stejném principu jako modul kapilární. Od uvedené konfigurace se liší pouze rozměrem kapilár. Tento typ membránového modulu je často využíván při mikrofiltraci, hemodialýze a separaci plynů.

Z hlediska procesního uspořádání existují dva základní typy membránových procesů – **dead-end a cross-flow konfigurace**. Při dead-end filtraci teče nástřikový proud kolmo na membránu a zachycené částice vytvářejí na jejím povrchu vrstvu. Tloušťka vrstvy se s časem zvyšuje a úměrně tomu klesá rychlost toku permeátu. K odstranění vrstvy se obvykle používá periodické odmytí pomocí zpětného proplachu. Při cross-flow separaci protéká nástřik podél povrchu membrány, většina částic je postupně odmyvána a ustavuje se rovnováha závislá především na míře vratného a nevratného zanášení membrány.

**Membránová zařízení** pro tlakové membránové procesy se obecně skládají z těchto částí [1]:

- membránový modul (deskový, spirálově vinutý, trubkový, kapilární, s dutými vlákny),
- čerpadlo (odstředivé, pístové, membránové),
- nádrž na nástřik a permeát, výměník tepla,
- potrubí a armatury,
- měřicí zařízení (manometry, teploměry, průtokoměry).

Podle způsobu provozu membránových procesů je možný provoz:

- kontinuální (retentát se nevrací do nádrže, nástřík je doplňován),
- vsádkový (diskontinuální),
- semikontinuální (s recirkulací), část retentátu se vrací do zásobní nádrže a část se odvádí.

**Kontinuální průtočné uspořádání** je znázorněno na **Obr. 2.4 a)**. Jedná se o cross-flow konfiguraci, kdy nástřík proudí velkou rychlostí podél povrchu membrány a permeát odtéká kolmo na vstupní proud. Tvorba mezní vrstvy je zde výrazně omezena a proces je možné realizovat kontinuálně.

Schéma **vsádkově pracujícího zařízení** je uvedeno na **Obr. 2.4 b)**. Je to nejjednodušší způsob provozu a používá se především u laboratorních a poloprovozních membránových zařízení. Při tomto uspořádání se dosáhne nejrychlejšího zahuštění daného množství výchozího roztoku a je postačující nejmenší plocha membrán.

Zapojení **průtokového modulu s vnitřní recirkulací** retentátu je uvedeno na **Obr. 2.4 c)**. Výhodou tohoto uspořádání je možnost volby hydrodynamických podmínek, tedy především rychlosti proudění nad membránou a optimální hodnoty Reynoldsova kritéria.

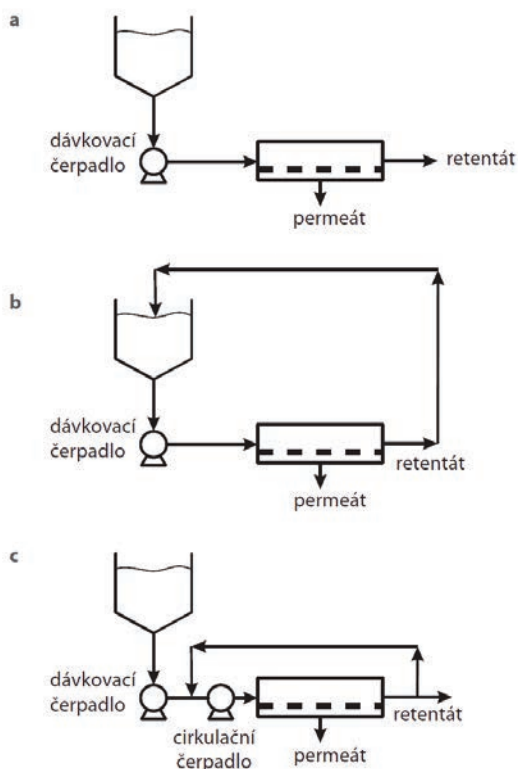
Výtěžek permeátu v průtokových zařízeních lze zvýšit sériovým zapojením modulů, čímž se zvýší doba zdržení nástříku. Výkon jednotky je pak možné zvýšit paralelním zapojením modulů.

Způsob zlepšení separace nízkomolekulárních a vysokomolekulárních látek při tlakových membránových operacích představuje pracovní režim diafiltrace.

Technika **diafiltrace** je využívána především pro odstranění nízkomolekulárních látek ze suroviny. Toho je dosaženo použitím promývací kapaliny, která je přidávána do zásobní nádrže. Diafiltrace je nejčastěji využívána pro získávání retentátu bez obsahu příměsí, nebo pro zvýšení koncentrace nízkomolekulárních látek v permeátu.

Diafiltraci lze provozovat v několika pracovních režimech. Diafiltrace za konstantního objemu v nádrži je prováděna ve vsádkovém provedení. Do zásobní nádrže je přiváděna zvolená diafiltrační kapalina, která kompenzuje úbytek permeátu tak, aby objem vsádky byl konstantní.

Nevýhodu kontinuální diafiltrace, tedy velkou spotřebu diafiltrační kapaliny, částečně řeší uspořádání tzv. counter-current diafiltrace. V tomto případě je část permeátu vznikajícího při diafiltraci vedena zpět do procesu jako diafiltrační kapalina.



**Obr. 2.4** Schematické znázornění základních uspořádání membránového procesu:  
a) průtočné, b) vsádkové, c) s částečným vracením retentátu

## 2.3 Aplikace tlakových a osmotických membránových procesů

### 2.3.1 Oblast chemických a průmyslových výrob

Tlakové (TMP) a osmotické (OMP) membránové procesy dnes nacházejí uplatnění i v řadě oblastí, které přímo nesouvisí s úpravou nebo čištěním vody. Kromě potravinářství a farmacie, kterým je věnována samostatná kapitola, se jedná zejména o výrobu chemických látek (meziproduktů) různé čistoty, petrochemii, spotřební chemii, kosmetiku, barviva, pigmenty, polymerní materiály, textilní a kožedělný průmysl, strojírenství, elektrotechniku a dopravu (především automobilový průmysl a lodní dopravu).

Na straně provozovatele, či uživatele je základní motivací pro zavádění TMP a OMP procesů do výroby především snaha o získání zcela nových produktů, zvýšení užitné hodnoty a kvality stávajících výrobků, vyšší čistota produktů a meziproduktů, zvýšení výtěžnosti procesů, snížení energetické náročnosti výroby, omezení, či úplná eliminace dopadů výroby na životní a pracovní prostředí a v neposlední řadě ekonomická výhodnost nového zařízení či

technologie. Na straně nabídky, tj. producentů membrán, zařízení a technologií, napomáhají rychlejšímu rozvoji zejména nové odolnější materiály membrán, jejich antifoulingové úpravy a nízkotlaká provedení (robustní ultratenké membrány), prováděná v některých případech i poklesem ceny membrán souvisejícím zejména s rozsahem a centralizací jejich produkce. Z hlediska technologického nasazení byly vypracovány a ověřeny metodiky testování a návrhu jednotlivých procesů, zvládnuta předúprava nástřiku a čisticí postupy. Zároveň je ve zvýšené míře uplatňována modularita, unifikace a automatizace. Rozumně je zvládnán i transfer znalostí na národní i nadnárodní úrovni. Kvalitní vývojové a dodavatelské firmy se produktově a technologicky úzce specializují s cílem zvládnutí i všech souvisejících procesů zvažované výroby. Z hlediska technologického je stávající etapa rozvoje též charakterizována zaváděním membránových reaktorů a bioreaktorů a nástupem integrace membránových procesů do složitějších výrobních celků.

V oblasti chemických a průmyslových výrob jsou testovány a v řadě případů nacházejí TMP a OMP své uplatnění zejména jako:

- alternativní procesy k rektifikaci, extrakci a adsorpci při dělení, čištění, regeneraci, recyklaci nebo valorizaci vedlejších produktů reakcí (NF, RO, FO),
- alternativní procesy k sorpci, extrakci a iontové výměně při zpracování a recyklaci vynášených složek z lakování, moření a dalších povrchových úprav (UF, NF, RO, FO),
- alternativní procesy k odparkám při zvyšování koncentrace produktů (MF, UF, NF, RO, FO),
- alternativní procesy k iontové výměnné demineralizaci při odsolování a promývání produktů (UF, NF v diafiltračním módu),
- procesy zvyšující výtěžek reakcí prostřednictvím nových konceptů membránových reaktorů a bioreaktorů, které například rozšiřují oblasti využití homogenních operací v důsledku
  - snadné recyklace dispergovaného katalyzátoru (MF),
  - odvodu nízkomolekulárních produktů reakce (NF, FO),
  - selektivního dávkování reaktantů pomocí membrán (UF, NF),
  - využití membrány jako nosiče katalyzátoru, a současně separačního elementu (MF, UF, NF),
- procesy umožňující efektivní přípravu technologické vody o požadované kvalitě (MF, UF, NF, RO, FO),
- procesy pro produkci velmi čisté vody pro high-tech technologie, například v elektrotechnice (vícestupňová RO v různých kombinacích s IE a elektro-membránovými procesy),
- součást integrovaných složitějších membránových výrobních celků (například autothermní reforming).

Možnosti využití **membránových reaktorů a bioreaktorů** a příklady různých aplikací souhrnně zpracovává např. práce [11]. Z pohledu membránových reaktorů největší rozvoj v posledních letech zaznamenaly aplikace zaměřené na reakce probíhající v plynné fázi, a tedy s membránami pro separace plynů, které jsou podrobně zpracovány v dalších kapitolách této práce. Nicméně objevují se i aplikace využívající TMP. Jedná se například

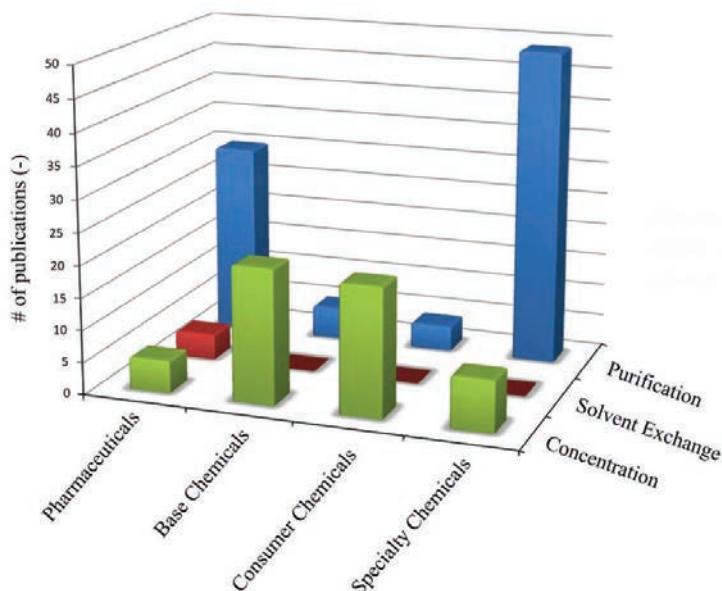


o membránové reaktory se zeolitovými membránami, které byly použity pro přípravu a separaci izomerů xylenu, etanolovou esterifikaci, hydrolýzu olivového oleje, či produkci metanolu.

Řada prací je zaměřena i na **membránové fotolytické a fotokatalytické reaktory**, v nichž dochází například k destrukci složitějších organických látek (pesticidy, léčiva, barviva) a použitá NF membrána propouští pouze nízkomolekulární rozkladné produkty. Samostatnou a prudce se rozvíjející oblastí pak jsou **membránové bioreaktory**. Dominantní využití našly při aerobním nebo anaerobním zpracování odpadních vod, a to jak v ponorném dead-end, tak i v cross-flow uspořádání. Budoucí rozvoj procesu však lze spatřovat i při intenzifikaci pokročilých bioprocésů, jejichž produktem jsou cenné specifické látky a léčiva.

Zajímavou oblastí je využití TMP při zpracování a čištění vody využívané nebo odpadající v různých fázích **petrochemických procesů**. Nejnovější kritický přehled stávajících přístupů doplněný o naznačení budoucích trendů zpracovali autoři [12]. Podle autorů [12] má začlenění membránových technologií v ropném průmyslu značný potenciál už jen z toho pohledu, že v současnosti je celosvětově v provozu cca 700 000 ropných vrtů a 655 ropných rafinerií, které mají značnou potřebu upravené vody a zároveň produkují velké množství odpadů. Využití membránových procesů akceleruje cca od roku 2000. V roce 2012 se v ropném průmyslu zpracovávalo membránovými procesy 1,57 milionu m<sup>3</sup>/d nástríku. Tento údaj byl získán z analýzy 268 aplikací z 32 zemí, které používaly různé membránové technologie. Většina implementací se nacházela v zemích produkujících ropu a směřovala hlavně k úpravě procesní a studniční vody (injekční vody), brakické vody, mořské vody a povrchové vody. Základním trendem do budoucna se předpokládá omezení vypouštění upravených odpadních vod a jejich další dočištění, recyklace a opětovné použití.

Rozvíjející se oblastí je **nanofiltrace organických rozpouštědel**. Proces je charakteristický řadou neobvyklých interakcí materiálu membrány a rozpouštědla. Od roku 2007–2011 byl počet impaktovaných článků v této oblasti konzistentně mezi 7 a 10 ročně. Avšak od roku 2012 se zastoupení publikací v této oblasti zvyšovalo, až na úroveň 41 publikací v roce 2016 [13]. Proces nanofiltrace organických rozpouštědel má širokou škálu tematických podskupin, která mohou být označeny [14] jako zkoncentrování rozpouštědla, výměna rozpouštědla (diafiltrace), nebo jeho čištění a opětovné využití (recovery). Systém lze dále rozšířit o syntézu a krystalizaci s asistující nanofiltrací organického rozpouštědla nebo celou řadu katalytických procesů. **Obr. 2.5** shrnuje přehled článků publikovaných (2010–2013) o jednotlivých podskupinách ve vazbě na oblast použití.



**Obr. 2.5** Počty publikovaných článků zabývajících se nanofiltrací organických rozpouštědel (převzato z [13])

Řada aplikací zaměřených na specifika konkrétních látek je podrobně popsána například v literatuře [13-15]. Rostoucí trend je zřejmý ve využití komerčně dostupných kompozitních nanofiltracních membrán, které lze vybrat (přizpůsobit) tak, aby byl vytvořený systém optimalizován pro danou separaci. Zejména druhá generace membrán (např. DuraMem, SolSep, GMT-oNF-2) má mnohem spolehlivější stabilnější výkonové charakteristiky, což pravděpodobně urychlí další zavádění nanofiltracních procesů s organickými rozpouštědly v průmyslu. V tomto ohledu je důležitý i vztah mezi celkovými náklady technologie a velikostí zařízení. Je pravděpodobné, že průmysl bude nejprve investovat do malých aplikací (např. pro farmaceutické a speciální chemické účely), a teprve po ověření a zavedení technologie se investice uskuteční ve větším měřítku (například u základních a spotřebitelských chemických aplikací). V některých případech je váhavost investorů ovlivněna také konkurenceschopností membránové filtrace vůči konvenčním postupům pro provádění některých náročných separací, jako je například oddělení molekul s molekulovou hmotností menší než  $200 \text{ g mol}^{-1}$ . Není-li membránová filtrace dostatečně selektivní pro dosažení požadované čistoty a nemůže tedy nahradit obvyklé purifikační postupy, může být stále výhodná pro zkoncentrování anebo diafiltraci látky a integruje tak konvenční purifikační procesy do hybridních membránových systémů. Na druhou stranu existují případy, kdy membránová filtrace je téměř jedinou alternativou (například pro molekuly citlivé na teplo nebo pro diafiltracní výměnu netěkavých rozpouštědel).

**Textilní průmysl** včetně průmyslu výroby odpovídajících **barviv** jsou další oblasti, ve kterých nacházejí uplatnění membránové procesy, především NF pro odsolování (diafiltraci) barviv a membránové bioreaktory pro čištění odpadních vod. Přehled nejnovějších poznatků

je uveden například v literatuře [16, 17]. Uplatnění nachází NF i při odsolování speciálních barviv pro **digitální tisk** [18].

Další zajímavou oblastí pro nasazení a širší využívání membránových separací je **strojírenství, automobilový průmysl** a zejména **povrchová úprava** kovů a dalších materiálů. Zde je již celosvětově standardně využívána ultrafiltrace při elektroforetickém nanášení katodických i anodických nátěrových materiálů. Dále jsou TMP testovány a využívány při recyklaci oplachových vod jak z galvanických procesů, fosfátovacích procesů, tak i z procesů využívajících k povrchové ochraně vodou ředitelné nátěrové hmoty. Významné uplatnění též nachází MF a UF při údržbě a recyklaci kovoobráběcích řezných a chladicích emulzí.

Využití membránových technologií v **úpravárenství**, tj. při přípravě pitné a technologické vody o různé požadované kvalitě je celosvětově jednou z nejrozvinutějších oblastí využití membrán. V ČR však zpravidla naráží na přetrvávající všeobecné povědomí, že se jedná o technologie investičně a provozně drahé. V uplynulých letech byly provedeny firmou SWECO Hydroprojekt poloprovozní testy, při kterých se posuzovala možnost náhrady dvoustupňové technologie (sedimentace + filtrace) na povrchové vodě jednostupňovou úpravnou vody s membránovou filtrací (úpravná vody III. Mlýn, Bedřichov, Vimperk). První větší aplikace membránové filtrace pak byla realizována na úpravně vody Březová. Dále byly instalovány keramické mikrofiltrační membrány na úpravně vody Trnová a RO je v provozu na úpravně vody Frýdlant, kde slouží pro odstranění dusičnanů.

### 2.3.2 Energetika

Energetika se zabývá výrobou, spotřebou, importem a exportem energie, zejména ve formě elektřiny. V roce 2017 se v Česku vyrobilo 81 TWh a bylo spotřebováno 61,9 TWh elektřiny. Většina elektřiny se vyrábí v uhelných (50,9 %) a jaderných (33 %) elektrárnách. V elektrárnách využívajících obnovitelné zdroje energie se v Česku vyrobí cca 7,1 % elektrické energie, zatímco průměr EU je 20,1 %. Celosvětově bylo zavádění membránových separací v energetice započato koncem 80. let minulého století, zejména jako konkurenční proces k iontové výměnné demineralizaci při přípravě napájecí vody parních kotlů. V průběhu následujících let membránové technologie postupně pronikly i do dalších částí a oblastí energetiky, jedná se zejména o:

- další zvýšení účinnosti a odstranění některých nedostatků (investiční náročnost, zastavěná plocha, pracnost a ekologické dopady) stávajících energetických zařízení, tj. klasická tepelná energetika, jaderná energetika a energetické systémy s vazbou na obnovitelné zdroje,
- vývoj energetických systémů, v nichž jsou membrány součástí centrální produkční jednotky energie – membránové energetické systémy, tzv. „blue energy“.

Důležitou část stávajících **tepelných energetických zařízení** tvoří systém vodního hospodářství. Ten lze principiálně rozdělit na oblast vstupní suroviny (vody), vodu technologickou a vodu odpadní. Tlakové membránové procesy se dnes uplatňují různou měrou ve všech třech oblastech. Zejména se jedná o náhradu **vstupních pískových filtrů** (MF

v cross-flow i dead-end ponorném uspořádání), při přípravě **napájecí vody** jako alternativa k iontové výměně (RO v jednostupňovém i vícestupňovém uspořádání, popřípadě v kombinaci se směsným ionexem (mixbed), nebo membránovou elektrodeionizací).

MF se též využívá při čištění **vratných kondenzátů**, tj. pro odstranění nečistot a iontového znečištění (z koroze potrubí) při zvýšené teplotě kondenzátů. Řada publikovaných prací zmiňuje i využití MF, UF, NF nebo RO při úpravě a čištění **chladicí vody**. Míra zavádění těchto technologií je výrazně závislá na již vybudované základní infrastruktuře výroby energie. To znamená, že nové jednotky stavěné na „zelené louce“ jsou obvykle vybaveny nejmodernějšími membránovými postupy, zatímco inovace starších technologií často pouze kopíruje na vyšší úrovni původní zařízení. To je jednou z hlavních příčin, proč se například ionexové technologie používané pro úpravu napájecí vody stále úspěšně udržují.

V oblasti **jaderné energetiky** nacházejí membránové separace obdobné uplatnění jako u klasických tepelných zařízení. Navíc jsou publikovány výsledky studií zaměřených na využití RO a NF pro čištění **primárního chladicího okruhu** elektrárny. Jedná se především o odstraňování kyseliny borité a dalších kontaminantů. Například autoři [19] realizovali řadu experimentů, jejichž cílem byla náhrada odparky membránovou separací (RO) pro elektrárnu Temelín.

Uvádí se též, že malé a střední jaderné reaktory jsou vhodné jako zdroj energie pro odsolování (např. mořské vody), a to často **v kombinaci s kogenerací elektřiny** využívající nízkotlakou páru z turbíny a teplý nástřik mořské vody z koncového chladicího systému reaktoru. Systémy byly ověřeny například na jaderných letadlových lodích americké armády. Současné případné odsolování umožňuje snadné změny odběru elektřiny při zachování optimálního výkonu reaktoru. Odsolenou (pitnou) vodu lze přitom skladovat mnohem snadněji než elektrickou energii.

V posledních letech je široce studována možnost využití **tlakově zpomalené osmózy** (PRO) pro produkci elektrické energie při směšování „sladké“ říční a „slané“ mořské vody. Tlakový rozdíl (protitlak) vytvářený proti osmotickému tlaku je využíván pro pohon klasické vodní turbíny. V současnosti jsou provozovány různé pilotní jednotky ověřující funkcionalitu systémů. Nejznámější je jednotka PRO, která byla navržena a postavena firmou Statkraft v Tofte (Norsko) v roce 2009. Cílem projektu byl elektrický výkon 10 kW při použití nástřiku říční vody a mořské vody jako tažný roztok. Byly použity spirálově vinuté membránové moduly o celkové ploše 2000 m<sup>2</sup> při tlaku 10–15 bar. Výsledkem dlouhodobého studia byla energetická hustota 3 W/m<sup>2</sup>. Bohužel tato hodnota je nižší než očekávaná hodnota 5 W/m<sup>2</sup>, která byla považována za hraniční pro ekonomickou úspěšnost projektu. Statkraft oznámil ukončení projektu na konci roku 2012. Na základě bohatých zkušeností se v návaznosti na projekt předpokládá zahájení výstavby větší PRO jednotky (2 MW). Mezitím byly hledány cesty zvýšení ekonomické účinnosti procesu. Ukazuje se, výhodné by mohlo být vytváření tzv. hybridních systémů [4]. Prototyp takového hybridního RO-PRO systému byl postaven ve Fukuoce (Japonsko) v rámci řešení projektu “Mega-ton Water System”. Technologie byla navržena jako kombinace odsolování mořské vody s využitím RO, PRO, a čističky odpadních vod. Využitím 420 m<sup>3</sup>/d odpadní vody jako nástřiku PRO, 460 m<sup>3</sup>/d RO koncentrátu z odsolování mořské vody jako tažný roztok a 10 palcových membránových modulů z dutých

vláken (Toyobo) byl dosažen maximální výkon  $13 \text{ W/m}^2$  při tlaku 30 bar. Hybridní proces RO-MD (membránová destilace) -PRO je testován v Koreji (čistička odpadních vod v Nambu, přístavní město Busan). V tomto případě je koncentrát z RO dále zkoncentrován MD a až poté je využit jako tažný roztok PRO.

### 2.3.3 Oblast potravinářství a farmacie

**Membránové technologie** (především **tlakové membránové procesy**) využívané v **potravinářství** jsou vhodnou a energeticky úspornou alternativou k tradičním procesům. Nacházejí stále větší uplatnění i v průmyslovém měřítku a to zejména při úpravě vody, v biotechnologiích a při zpracování potravin. Membránové separace se také stávají součástí technologických procesů pro výrobu nových produktů o vysoké čistotě [1, 20].

**Mikrofiltrace** může být použita k odstraňování bakterií a spor z mléka, syrovátky a dalších meziproduktů. Kromě zlepšení trvanlivosti má metoda tu výhodu, že organoleptické a chemické vlastnosti mléka zůstanou nezměněny. Mikrofiltraci lze využít i při výrobě dalších mléčných výrobků, při výrobě sýrů zlepšuje trvanlivost sýra a eliminuje potřebu přísad, např. dusičnanů.

Použití **ultrafiltrace** umožňuje získat cenné proteiny ze syrovátky, s výhodou lze membránovými procesy separovat z mléka i další složky (kasein a jiné bílkoviny), a to bez fázových změn a teplotních šoků [21]. Ultrafiltraci lze dále využít při normalizaci proteinu a celkové sušiny v mléce pro využití ve fermentovaných výrobcích, jako jsou smetana, sýry, jogurty a tvarohy.

Zpracováním a využitím koncentráту z mléčných proteinů pomocí ultrafiltrace a diafiltrace se zabývá práce [22]. V přehledu je zkoumána důležitost a vliv různých faktorů, jako jsou podmínky ultrafiltrace a diafiltrace na flux, vliv okyselení mléka, přísadku minerálů, stabilizujících solí, homogenizace, podmínek sušení a jejich vztahu k rozpustnosti koncentráту z mléčných proteinů. Pozornost je věnována lepšímu pochopení a sjednocení pojmu MPC a dále parametrům ovlivňujícím rozpustnost, tepelnou stabilitu a novým možnostem jejich uplatnění v potravinářství.

Aplikaci cross-flow nanofiltrace jako třetího stupně úpravy vody v mlékárenství popsali autoři [23]. Zabývali se nalezením vhodné cross-flow rychlosti proudění nástřiku a stanovením optimálního stupně získání permeátu. Pro přípravu velmi čisté vody z předupravené znečištěné vody z mlékárenství bylo v práci [24] použito reverzní osmotických spirálně vinutých modulů, čímž byla snížena vodivost a také došlo k významnému poklesu obsahu organických látek.

Integrovaný membránový proces pro zpracování odpadní vody z mlékárenství studovali autoři [25]. Jednalo se o kombinaci srážení, ultrafiltrace, nanofiltrace a fermentačního procesu pro recyklaci vody a získání bílkovin a kyseliny mléčné. Proces umožnil snížení koncentrační polarizace a výrazně omezil zanášení membrán. Syrovátkové bílkoviny přesto v omezené míře způsobovaly zanášení PES membrán.

Ekonomické posouzení výhodnosti reverzní osmózy aplikované při úpravě odpadní vody v mlékárenství založené na experimentálních datech provedli autoři [26]. Pro reálnější

podmínky byly uvažovány ještě dodatečné provozní náklady. Model byl ověřen prostřednictvím konkrétní aplikace.

K dalším zajímavým oblastem využití ultrafiltrace/nanofiltrace patří např. zpracování odpadní vody vznikající při výrobě instantních nápojů nebo při zpracování cukrové třtiny. Také v těchto aplikacích se často využívají integrované procesy spojující klasické metody předúpravy (koagulace, flokulace) s membránovou separací [27], příp. je membránový proces realizován v režimu diafiltrace [28]. Vzhledem k nutnosti častého čištění membrán jsou obvykle používány keramické membrány. Tyto membrány se uplatňují i v řadě dalších aplikací, jako jsou čištění odpadních vod ze zpracování oliv, kukuřice, masa, ryb i ovocných šťáv, nápojů, vína a piva [29]. Protože v potravinářských technologiích je nezbytné pravidelné čištění zařízení, jsou keramické membrány výhodné pro možnost snadné sterilizace a zajištění hygienické nezávadnosti potravin.

Poměrně velké využití nacházejí tlakové membránové procesy při úpravě odpadní vody ze zpracování olivového oleje. I zde je snaha o její vyčištění a opětovné použití. Přítomnost fyto toxických znečišťujících látek odolných biologické degradaci snižuje účinnost biologické úpravy vody. Bylo navrženo množství integrovaných procesů pro zpracování těchto vod, jejich účinnost ale nebyla dostatečná. Dalším problémem jsou vysoké náklady pro čištění vody pro menší producenty olivového oleje. Membránové technologie se tak stávají účinným prostředkem pro zpracování odpadních vod a jejich použití se rozšiřuje. K tomu přispívá rozvoj nových materiálů, designu a membránových modulů. Limitujícím faktorem je opět zanášení membrán, které vede ke snížení účinnosti separačních procesů a tím i ke zvýšení provozních nákladů. Přehledová práce [30] je zaměřena na zpracování odpadní vody z výroby olivového oleje se zaměřením na možnosti předúpravy, použití integrovaných membránových procesů i způsoby omezení zanášení membrán.

Nový způsob destabilizace suspenze při úpravě odpadní vody ze zpracování olivového oleje studovali autoři [31]. Sledovali vliv zeta-potenciálu na podmínky destabilizace a testovaný systém se ukázal jako velmi efektivní pro odstranění suspendovaných částic před použitím membránového procesu (mikrofiltrace a ultrafiltrace). Nejlepších výsledků (vysoké hodnoty fluxu) pak bylo dosaženo při použití keramických membrán.

Ochando-Pulido et al. v své práci [32] zkoumali problematiku zanášení reverzně osmotických membrán při úpravě odpadní vody ze zpracování olivového oleje. Autoři posuzovali vliv jednotlivých odporů (gelová a koncentrační polarizace) na průběh procesu a příspěvek látek způsobujících vnitřní zanášení na celkové zanášení membrán. Bylo prokázáno, že největší vliv mají přítomné koloidní látky.

Další oblastí využití ultrafiltrace je zpracování ryb, masa a drůbeže, separace peptidů a jejich frakcionace. S touto problematikou úzce souvisí i čištění odpadních vod z těchto odvětví. Vzhledem k přítomnosti organických látek, které se při zpracování vyskytují, je častým problémem zanášení membrán, které je často způsobeno především proteiny a polysacharidy. Omezení zanášení membrány je možné řešit jak vhodnou předúpravou, tak výběrem či modifikací membrán i změnou hydrodynamických podmínek separace [33].

Pro zahušťování ovocných šťáv, sirupů, protlaků a dalších potravinářských (mezi)produktů lze využít většinu **tlakových membránových procesů**, především **ultrafiltraci, mikrofiltraci a reverzní osmózu** [20, 34]. Čiření a zahušťování ovocných šťáv tak představuje rozsáhlou oblast použití membránových separací. Zahušťování ovocných šťáv pomocí membránových procesů zajišťuje jejich mikrobiologickou stabilitu, ale také přináší ekonomické úspory při balení a distribuci produktů. Hlavním problémem při použití membránových separací pro čiření a zahušťování ovocných džusů je zanášení membrán. Stupeň zanášení je pak určující pro frekvenci čištění, životnost membrán i pro výběr vhodné konfigurace. Zlepšení předúpravy (např. pomocí enzymů) i metod čištění by mohlo napomoci širší aplikaci membránových procesů při zpracování ovocných šťáv. Z tohoto hlediska se jeví výhodné použití keramických membrán, které mají oproti polymerním membránám řadu výhod, ale také podstatně vyšší cenu. Mezi další, dosud ne zcela vyřešené aspekty membránových procesů při zpracování ovocných šťáv, patří „scale-up“ laboratorních modulů na (polo)průmyslné zařízení.

Faktory ovlivňující průběh mikrofiltrace a ultrafiltrace ovocných šťáv se zabývá práce [34]. Autoři se zaměřili na typ nástřiku (ovocná šťáva), výběr membrány a provozní parametry (teplotu, tlakový rozdíl nad a pod membránou, cross-flow rychlost). Dále v práci řešili problematiku zanášení membrán, resp. metod jeho omezení. Konkrétně jsou diskutovány možnosti enzymatické úpravy a mechanické i elektrické techniky ovlivňující hodnoty fluxu v průběhu čiření.

Podrobnou studii zaměřenou na využití membránových technologií při zpracování ovocných šťáv vypracovali autoři [35]. Ve své rozsáhlé práci se autoři zaměřili na přehled používaných tlakových membránových procesů, problémy se zanášením membrán, možnosti čištění i předúpravy, výběr vhodných membrán i modulů i integrované membránové procesy.

Kromě čiření nacházejí tlakové membránové procesy využití při zpracování a úpravě piva a vína. Jedná se například o tzv. „studenou“ sterilizaci či pasteraci, tedy významné snížení obsahu mikroorganismů v těchto nápojích pomocí **mikrofiltrace** a **ultrafiltrace** [36]. Další zajímavou aplikací je výroba nízkoalkoholických nápojů. Kromě nejvíce používaných biologických metod představují membránové procesy další způsob, jak získat kvalitní nízkoalkoholické nápoje s možností uchování co nejlepších chuťových vlastností a přirozeného aroma [36, 37].

Pro zpracování odpadní vody z pivovarnictví, lihovarnictví i dalších odvětví nápojářského průmyslu se rovněž využívá řada membránových procesů. Nejčastěji používané jsou ultrafiltrace a nanofiltrace [38-40].

Velká pozornost je v potravinářství věnována čištění membrán a především optimalizaci provozu CIP („cleaning in proces“) v průběhu separací [41]. S výhodou se také používají kombinované či hybridní membránové procesy nebo membránové bioreaktory [42-44].

Pro oblast aplikací membránových procesů byla vypracována řada přehledových studií zabývajících se jednotlivými aspekty provozování membránových technologií [45], např. předúpravou nástřiku, konfiguracemi a výběrem membrán, znovuzískáváním živin i opětovným použitím vody, zanášením membrán i modelováním procesu [39, 40, 44].

Přehledem odsolovacích technik a jejich využitím v zemědělství se zabývá práce [46]. Největší pozornost je zde věnována reverzní osmóze a elektrodialýze se zaměřením na vliv provozních a investičních nákladů na celkovou ekonomičnost procesů a také na jejich využití při zavlažování a pěstování plodin.

O využití membránových procesů při odsolování vody, resp. při zpracování odpadní vody pro účely zavlažování pojednává studie [47]. V práci jsou popsány možnosti využití reverzní osmózy, přímé osmózy a membránových bioreaktorů při úpravě a recyklaci vody a obnově živin.

Vzhledem k tomu, že zanášení membrán zůstává hlavním problémem provozování tlakových membránových procesů, je této oblasti věnována velká pozornost. Zanášení membrán vede k vyššímu operačnímu tlaku, snížení fluxu, častějšímu chemickému čištění a kratší životnosti membrán. V přehledových pracích [48, 49] jsou popsány druhy zanášení a strategie jejich snížení se zaměřením na poslední vývoj. Podrobněji jsou diskutovány biofouling, organické zanášení, anorganický „scaling“ a zanášení koloidní. Zvláště jsou pak projednávány možnosti zmírnění zanášení, tedy předúprava nástríku, čištění, povrchová úprava membrán (náboj, hydrofilnost) a použití nových materiálů.

Využitím technologií v různých inženýrských aplikacích zaměřených na osmoticky řízené membránové procesy se zabývali autoři [50]. Ve své přehledové práci zkoumali přímou osmózu (FO) a tlakově zpomalenou osmózu (PRO), které v posledních letech představovaly významný přínos v oblasti čištění a úpravy vody. Výkon i další aplikace těchto metod jsou nicméně dosud významně limitovány zanášením membrán. Zanášení je komplexní problém a je spojeno s vytvářením vrstvy na povrchu membrány, koncentrační polarizací a zpětnou difuzí částic. Autoři se zaměřili na přehled faktorů způsobujících zanášení membrán a jejich možné ovlivnění. Některé z těchto činitelů a mechanismů mohou být aplikovány na tlakově řízené procesy obecně, např. vliv hydrodynamických podmínek, složení nástríku a vlastnosti a složení membrán.

Porovnáním různých technologií pro odsolování odpadní vody se zabývá práce [51]. Velká část přehledu je věnována přímé osmóze a reverzní osmóze a využití nových typů membrán, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, grafenová vlákna, apod.

Sterilní filtrace, **mikrofiltrace** a separace látek podle molekulové hmotnosti nebo na základě afinitních principů jsou obecně nejvíce používané membránové technologie ve **farmaceutickém průmyslu**. Pro separaci výsledných produktů, resp. pro dočišťování odpadní vody lze v řadě případů organických syntéz pro výrobu léčiv využít **nanofiltraci** [1]. Vedle reverzní osmózy je tak právě nanofiltrace jednou z široce se rozvíjejících separačních technik v této oblasti. Jak vyplývá také z přehledové práce [13], je nanofiltraci věnována především v posledních 5 letech stále větší pozornost v oblasti výzkumu i aplikace separace organických látek, zpracování odpadní vody ve farmaceutickém průmyslu i v dalších. Farmaceuticky aktivní látky ovlivňují významným způsobem kvalitu vodních zdrojů, do kterých se mohou poměrně snadno uvolnit. Jejich odstraňování je důležitým úkolem z hlediska ochrany životního prostředí. Přehledem membránových procesů používaných pro separaci těchto látek se zabývá práce [52]. Ze studie vyplývá, že reverzně osmotické membrány jsou schopny efektivně odstranit většinu organických látek i solí, i když za vyšších nákladů. Používané



nanofiltrační membrány jsou pak často ovlivněny elektrostatickými a hydrofobními interakcemi. Pro zlepšení výkonů membránových technologií je vhodné je kombinovat s dalšími operacemi, jako je například použití aktivního uhlí nebo enzymatické degradace.

Stále zajímavějších výsledků je dosahováno především vývojem nových typů membrán s lepšími morfologickými vlastnostmi a vyšší permeabilitou. Zajímavou alternativou nejen v této oblasti je například modifikace polymerních membrán s použitím grafenových nanovláken [53].

Aplikace mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace využívající polymerní membrány ve farmaceutickém průmyslu nacházejí uplatnění v různých oborech. Jedná se například o odstranění organických látek a endokrinních disruptorů, separaci a opětovné použití antibiotik z odpadních vod, izolaci a čištění biologicky aktivních látek, jako jsou např. enzymy, apod. Polymerní membrány nejsou v těchto případech příliš vhodné vzhledem k jejich citlivosti vůči čisticím prostředkům a tedy nemožnosti efektivní sterilizace. Proto se i v těchto aplikacích využívají keramické membrány [29].

K lepšímu rozdělení nízkomolekulárních a vysokomolekulárních látek lze při membránových separacích využít techniku **diafiltrace**, kdy přidavkem čistého rozpouštědla dochází k ředění nástřiku, zvýšení intenzity toku permeátu, snížení zanášení membrán a účinnější separaci požadovaných složek [1]. Oblast použití diafiltrace je velmi široká, v biotechnologiích se jedná například o snížení obsahu cukrů při přípravě čistých enzymů, separaci antibiotik od proteinů nebo separaci buněk při čištění produktů fermentace.

**Reverzní osmóza** má uplatnění v mnoha oblastech **medicíny**, tedy ve stomatologii, lékárnách, laboratořích a jiných zdravotnických zařízeních, která vyžadují konstantní kvalitu vody a její neustálý přísun. V souvislosti s provozem hemodialýzy je reverzní osmóza často využívána jak pro výrobu velmi čisté vody, tak pro opětovné čištění koncentrátu [54]. Další alternativou využití reverzně osmotických modulů při úpravě vody je aplikace přímé osmózy [55].

Stejně jako u ostatních membránových procesů zůstává hlavním omezujícím faktorem rozsáhlejšího použití tlakových membránových procesů zanášení membrán a nutnost pravidelného čištění.

Kromě toho je v současné době velmi aktuální otázka dalšího zpracování koncentrátů (retentátů) získaných z tlakových procesů jako odpad, případně vedlejší produkt. V této souvislosti se často využívají především hybridní a integrované membránové procesy spojující membránové separace s dalšími technikami, jako jsou katalyzované oxidační procesy, ozonace, membránové bioreaktory a další [56, 57].

Rozsáhlé využití tlakových membránových procesů v evropském i světovém měřítku je dnes již nezpochybnitelnou součástí moderních technologických celků.

### 2.3.4 Oblast ochrany životního prostředí

Rychlý populační a průmyslový rozvoj vede k velmi rozsáhlému znečištění životního prostředí a to je jedna z příčin stále většího nedostatku vody. Voda patří mezi nepostradatelné

zdroje života na Zemi a je nezbytná pro všechny živé organismy. Vyskytuje se ve všech složkách životního prostředí a je rovněž využívána k výrobě energie, v dopravě či v průmyslu. Stále častěji se četné znečišťující látky vyskytují v kontaminovaném vodním prostředí, a to zejména v povrchových a v podzemních vodách [12, 58, 59]. Mikropolutanty v povrchových vodách pocházejí z dešťových srážek, odpadních vod, průmyslových odpadních vod a výluhů ze skládek. Koncentrace mikropolutantů v povrchových vodách závisí především na jejich zdroji a stupni znečištění odpadních vod. Znečišťujícími látkami a organickými přísadami přítomnými v přírodních vodách jsou především rozptýlené látky a mikroorganismy, organické sloučeniny, včetně přírodních organických látek (NOM), endokrinně účinných látek (EAC, EDC) a zbytků léčivých přípravků a produktů osobní hygieny, jakož i anorganických látek (včetně těžkých kovů a toxických aniontů) [60-66]. Voda v průmyslu slouží hlavně jako rozpouštědlo a jejím používáním klesá její kvalita. Takto dochází k tvorbě odpadních vod různého složení a jakosti. Tyto odpadní vody pak obsahují různé znečišťující látky, jako např. látky toxické nebo biologicky těžko odbouratelné. Odpadní vody proto představují vážný ekologický problém, a proto je nezbytné, aby byly před vypouštěním do životního prostředí zpracovány.

Čištění odpadních vod je založeno na odstraňování nebo redukování existujících znečišťujících kontaminantů ve vodě mechanickými, chemickými či biologickými metodami. V posledních letech došlo k velmi rychlému rozvoji tlakových membránových procesů. Tyto metody jsou stále častěji využívány v praxi a nahrazují, příp. doplňují, dosud používané technologie. Membrány mohou selektivně oddělovat složky různých systémů v širokém rozmezí velikostí částic a molekulových hmotností [62, 63]. Membránové technologie se v posledních desetiletích staly důstojnou náhradou klasických separačních technologií. Hlavní výhodou membránových technologií je skutečnost, že probíhají bez přidání chemikálií, s relativně nízkými energetickými náklady a snadným a přehledným vedením procesu.

Náprava životního prostředí a úprava, resp. recyklace vody, vyžaduje zavedení nových materiálů a technologií, které budou nákladově a energeticky úsporné. Optimálním řešením je použití nanomateriálů [58, 60, 62], které mají unikátní chemické a fyzikální vlastnosti. Mezi tyto vlastnosti patří např. poměrně velký specifický povrch a vysoké hodnoty porozity, které umožňují dobrou propustnost a tím i vysoký výkon tohoto typu separačních materiálů.

U řady anorganických sloučenin, včetně aniontů (dusičnany, chlorečnany, bromičnany, boritany a fluoridy) byly zjištěny potenciálně škodlivé koncentrace v přírodních vodních zdrojích a v odpadních vodách. Některé z těchto sloučenin jsou vysoce rozpustné ve vodě a zcela disociují, což vede k tvorbě iontů, které jsou při normálních vodních podmínkách chemicky stabilní.

Podrobné studie zaměřené na využití membránových technologií při **odstraňování anorganického znečištění**, zvláště pak aniontů a těžkých kovů pomocí nanofiltrace a reverzní osmózy, jsou zaměřeny zejména na separaci Pb, Cd, Cu, Hg, Cr, Ag, Fe, Zn [67], ale i dalších kovům, jako Co, As, Mn, Ni [68-72]. V publikovaných článcích je uvedeno mnoho údajů týkající se nanofiltrace (reverzní osmózy), jak jednotlivých iontů kovů, tak především jejich různých směsí. Kromě testovaných vzorků průmyslových vod z výrobních závodů jsou simulovány a modelovány jejich různé kombinace. Tak např. byla publikována studie pro

využití nanofiltrace vod z celé průmyslové oblasti Reghaia v Alžírsku, studie čištění odpadních vod z galvanizoven [71], ale i separace směsí těžkých kovů [72].

O širokém zájmu odstraňování těžkých kovů z odpadních vod za období let 2013-2018 svědčí 375 článků v odborné literatuře. V některých případech (zvláště při vyšších koncentracích) jsou jako předúprava používány i tzv. klasické postupy s následnou membránovou separací. Agarwal a Singh [72] v přehledovém článku uvádějí přednosti i negativa jednotlivých postupů separace:

- srážecí metody (hydroxidy, sulfidy),
- iontoměniče (přírodní i syntetické),
- adsorpční metody (aktivní uhlí, bioadsorbenty, low-cost adsorbenty),
- koagulace, flokulace a flotace,
- elektrochemické metody,
- membránové separace (MF, UF, NF, RO, elektrodialýza).

Jelikož pro odstraňování anorganického znečištění (odsolování) je výhodnější dosáhnout vyšších intenzit toku permeátu (tj. zvýšit vlastní výkon procesu), byly testovány membrány označované jako tzv. „loose“ nanofiltrační membrány. Jedná se vlastně o membrány s rejekčními vlastnostmi na hranici nanofiltrace a ultrafiltrace. Obdobně byly testovány ultrafiltrační membrány označené jako tzv. „tight“. Jedná se tedy o ultrafiltrační membrány, které se svojí dělicí schopností blíží membránám nanofiltračním. Cut-off hodnota takových membrán je v jednotkách kDa. V důsledku jejich nižší rejekce barviva jsou tyto membrány určeny spíše pro odpadní vody, tzn. obecně pro méně koncentrované nástříky (z pohledu koncentrace barviva) [73].

V současnosti probíhá také výzkum nových typů membránových materiálů vhodných pro odsolování barviv. Jedná se o materiály s vlastnostmi na rozhraní NF a UF [74, 75].

### **Odstraňování organického znečištění cílené zvláště na vedlejší produkty desinfekce a oxidačních postupů.**

Vedlejší produkty desinfekce a oxidačních postupů tvoří skupinu nežádoucích látek, které vznikají v důsledku reakce desinfekčních a jiných silných oxidantů s látkami znečišťujícími vodu a příměsemi. RO a NF se nejčastěji používají k odstranění trihalometanů (THM), halogenovaných derivátů kyseliny octové a jiných halogenovaných uhlovodíků z vody.

### **Odstraňování organického znečištění cílené zvláště na endokrinně účinné látky.**

Podle definice se jedná o chemikálie, které mohou přímo nebo nepřímo zasahovat do endokrinního systému a způsobit nežádoucí účinek v cílových orgánech nebo tkáních. Skupina EDC zahrnuje endogenní hormony, přírodní organické sloučeniny produkované houbami (včetně toxinů, tj. mykoestrogenů) a rostlin (fytoestrogenů) a širokou škálu antropogenních mikropolutantů, z nichž nejdůležitější jsou:

- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH),
- povrchově aktivní látky,
- přípravky na ochranu rostlin (pesticidy, herbicidy a insekticidy),
- ftaláty,
- halogenované sloučeniny, včetně dioxinů, furanu, polychlorovaných bifenylů,
- sloučeniny fenolu (alkylfenoly, bisfenoly).

Hlavními zdroji endokrinně účinných látek jsou jak potraviny, tak i pitná voda, u kterých je toto znečištění způsobováno dešti, průsakovými vodami a průmyslovými odpadními vodami. Studie účinnosti odstraňování endokrinně účinných látek v čistírnách odpadních vod ukázaly, že biologické metody nejsou vždy dostatečné. K odstraňování těchto látek z vody a odpadních vod lze použít adsorpci na aktivním uhlí a membránové procesy (NF a RO) a v případě čištění odpadních vod i membránové bioreaktory.

### **Odstraňování organického znečištění cílené zvláště na léčiva a produkty osobní hygieny.**

Tato skupina zahrnuje jak sloučeniny s farmaceutickou aktivitou, tak i látky používané osobami k udržování osobní hygieny. Tyto látky vstupují značně do odpadních vod, povrchových a podzemních vod. Hlavními zdroji znečištění vodného prostředí léčivými přípravky jsou domácnosti a nemocnice, diagnostické jednotky, rostliny pro farmacii a chov hospodářských zvířat.

Mezi léčiva je možné řadit látky různých chemických struktur a fyzikálních vlastností. Tyto látky jsou navrhovány tak, aby měly vysokou biologickou aktivitu již v malých množstvích a byly rezistentní k biodegradaci. Do životního prostředí (ŽP) se primárně dostávají po použití konečnými spotřebiteli, nejčastěji prostřednictvím odpadních vod [61, 64].

Odpadní vody (OV) jsou v ČR převážně čištěny na čistírnách odpadních vod (ČOV), zahrnující standardní operace v rámci mechanického a biologického stupně čištění. Účinnost eliminace některých farmak v těchto zařízeních může při optimalizaci procesu čištění dosahovat až „100 %“. Jejich odbourávání na ČOV ovlivňuje mnoho faktorů, jako je konstrukce a technologie čištění, doba zdržení, roční období, výkon ČOV, ale i teplota okolí nebo množství srážek.

Hlavními mechanismy degradace léčiv na běžné ČOV jsou:

- sorpce na aktivovaný kal,
- biotická degradace,
- abiotická degradace včetně hydrolýzy a fotodegradace.

Žádný proces však není účinný pro všechna léčiva, která jsou běžně přítomná v OV. Během procesu odbourávání léčiv dochází k jejich transformaci na strukturálně různé i podobné sloučeniny, které mohou mít stejnou, nižší nebo dokonce vyšší biologickou aktivitu, než původní molekula. Některá léčiva jsou díky svým vlastnostem a sklonem k bioakumulaci a perzistenci na ČOV odstraněna jen málo, nebo dokonce vůbec [76, 77].

Pokud léčivo a jeho produkty rozkladu nejsou úplně eliminovány na ČOV, dostávají se v nižších koncentracích s „vyčištěnou“ vodou do říčního recipientu, kde primárně působí na vodní organismy a další složky ŽP. Zemědělskou výrobou a také upravováním povrchových vod na dolních tocích řek na pitnou vodu se dostávají zpět k člověku a tím se jejich koloběh uzavírá [78].

Studie účinnosti odstraňování léčiv v čistírnách odpadních vod ukázaly, že biologické metody nejsou vždy dostatečné. Problematikou co neúčinnější eliminace léčiv z ŽP se v současnosti zabývá mnoho prací a je možné ji provádět mnoha technikami [76-81]. K odstraňování léčiv z vody a odpadních vod lze použít především pokročilou oxidaci a adsorpci na aktivním uhlí. Mezi nimi mají své místo membránové tlakové procesy, zvláště pak ultrafiltrace, nanofiltrace

a reverzní osmóza, a v případě čištění odpadních vod i membránové bioreaktory. Nanofiltrace a reverzní osmóza se vyznačují vysokou účinností oddělení léčiv z odpadních vod (75-99 %) [79-81]. Nanofiltrace má proti reverzní osmóze přijatelnější náklady na provoz, tj. že vyžaduje nižší tlakový rozdíl než reverzní osmóza, a díky tomu vykazuje i nižší spotřebu energie [81].

Membránové procesy, jako jsou RO a NF, UF a MF v kombinovaných systémech, jakož i MBR (pokud jsou správně navrženy), nabízejí celou řadu výhod při výrobě vysoce kvalitní pitné vody a při čištění odpadních vod, včetně přírodních vodních zdrojů.

Kombinované (hybridní) membránové procesy jsou procesy skládající se z použití předúpravy nánástríku (koagulace, adsorpce na granulovaném, resp. práškovém, aktivním uhlí, úprava pH, ozonizace atd.) a membránových procesů za účelem zlepšení kvality produktů, zvýšení životnosti membrán, k zlepšení jejich funkce, intenzifikace procesu, odstranění dalších škodlivin jako jsou organické látky, ionty těžkých kovů apod. Kombinované procesy nacházejí využití v potravinářském, farmaceutickém, chemickém průmyslu i při ochraně životního prostředí zejména při čištění vod. Voda upravená pomocí těchto procesů může být zbavena nerozpuštěných látek, koloidů, organických látek, těžkých kovů, detergentů, stopového množství průmyslových polutantů.

Důvody použití kombinace membránové separace a předúpravy nánástríku, tj. kombinovaných membránových procesů jsou následující:

- intenzifikace procesu,
- odstranění dalších škodlivin (ionty těžkých kovů, organické látky),
- možnost zlepšit funkci membrány (zpětné promývání, probublávání, distributory toku, apod.).

Membránové technologie představují jedno z možných řešení jak vyhovět zpřísnujícím se limitům na kvalitu čištěných odpadních vod vypouštěných do recipientu. Tato v ČR relativně nová technologie byla již ve světě ověřena řadou aplikací (např. Nizozemí, Francie, SRN, VB). Membránová technologie je kombinací biologického čištění odpadních vod a velmi účinné separace pevné a tekuté fáze. Jednou z hlavních výhod této technologie (na rozdíl od dosazovacích nádrží) je, že kvalita finálního odtoku není ovlivňována špatnými sedimentačními vlastnostmi kalu či tvorbou biologické pěny. Membránové aktivační reaktory (MBR) mohou být provozovány při vysoké koncentraci biomasy (až cca 15 kg m<sup>-3</sup>), což umožňuje výrazně snižovat nejen objemy nádrží, ale i produkci přebytečného kalu. I přesto, že s provozem membránové separace aktivovaného kalu (AK) na čistírně odpadních vod jsou spojeny vyšší náklady a také poměrně vysoké vstupní investice, je velmi pravděpodobné, že této technologii bude v oblasti čištění odpadních vod patřit budoucnost. Důvodem je nejen vysoká kvalita získávaného odtoku a další často zmiňované výhody, ale i rostoucí konkurence výrobců membrán v této oblasti, která se podílí na postupném snižování cen membrán a na jejich rostoucí kvalitě.

Membránový modul je možné umístit:

- a) přímo do aktivační nádrže — označováno jako bioreaktor s membránovým separátorem kalu (MBR; Membrane Bio-Reactor). Pod modul je přiváděn provozní vzduch (jemnobublinná aerace) a současně také vzduch prací (hrubobublinné elementy), který snižuje zanášení membrán. Přebytečný kal je odváděn přímo z aktivační nádrže.
- b) mimo prostor aktivační nádrže, do samostatné kontejnerové jednotky, do které se přečerpává aktivační směs z aktivační nádrže a zpět se vrací zkoncentrovaný aktivovaný kal.
- c) za dosazovací nádrž — slouží potom jako terciární dočištění odtoku z ČOV.

Při zpracování odpadních vod se nejčastěji používají integrované membránové bioreaktory s membránovým modulem ponořeným do reakční suspenze nebo membránové bioreaktory s recyklem, kde roztok cirkuluje reaktorem a membránovou jednotkou umístěnou mimo bioreaktor. Zpracovaná odpadní voda je separována z aktivovaného kalu pomocí nízkotlakých membránových separací, jako je mikrofiltrace nebo ultrafiltrace, kde se používají běžně dostupné mikrofiltrační membrány se středními rozměry pórů v intervalu 0,01 až 0,4  $\mu\text{m}$  nebo moduly s dutými vlákny. Protože používané membrány zabraňují průniku bakterií, v případě ultrafiltračních membrán i virů, do vyčištěné odpadní vody, zajišťují tyto procesy významný stupeň fyzikální desinfekce.

Náprava životního prostředí a úprava, resp. recyklace vody, vyžaduje zavedení nových materiálů a technologií, které budou nákladově a energeticky úsporné. Optimálním řešením je použití nanomateriálů, které mají speciální chemické a fyzikální vlastnosti [82]. Mezi tyto vlastnosti patří např. poměrně velký specifický povrch a vysoké hodnoty porozity, které umožňují dobrou propustnost a tím i vysoký výkon tohoto typu separačních materiálů. Byly optimalizovány materiály, jejich zpracování, stejně tak jako průměr a poměr povrchu a hmotnosti vlákna nanovlákných membrán [83-84]. Byly provedeny srovnávací testy nanovlákných membrán – v laboratoři připravená polysulfonová (PSfI) membrána s komerční polyvinyliden fluoridovou (PVDFt) a polyethylenovou (PEk) membránou. Výsledky přehledové práce [85] ukazují, že nízkonákladové nanovlákné membrány jsou vhodné pro použití v MBR a je možné je použít jako náhradu komerčně dostupných membrán.

Z přehledu publikovaných prací uvedených v [85] je zřejmé, že netkané nanovlákné membrány mohou být použity jako separační materiál hlavně v procesech využívajících membránové bioreaktory. Rovněž je patrné, že nanovlákné membrány, které se vyrábějí metodou elektrovlákňování především z polyakrylonitrilu na polyethylentereftalátové netkané matici, vykazují mnohonásobně vyšší hodnoty průtoku permeátu (2-3krát), než komerčně dostupné polymerní a keramické membrány využívané pro mikrofiltraci.

Provedená literární rešerše rovněž potvrzuje skutečnost, že použití nanovlákných membrán je vhodnou a perspektivní metodou pro čištění odpadních vod z různých zdrojů. Nanovlákné membrány dosahují stejných a/nebo i lepších výsledků při čištění odpadních vod, než komerční membrány běžně používané v různých technologiích.

## 2.4 Závěr

**Tlakové membránové procesy** využívané v oblasti **chemických a průmyslových výrob, energetice, potravinářství, farmaceutickém průmyslu, ochraně životního prostředí** i v dalších odvětvích jsou vhodnou alternativou k tradičním technologiím. Nacházejí stále větší uplatnění zejména při úpravě pitné vody, při zpracování a recyklaci odpadní vody, v biotechnologiích a při zpracování potravin.

V evropském i v celosvětovém měřítku je nejvíce rozšířeným tlakovým procesem **reverzní osmóza**, která se kromě své primární aplikace (odsolování mořské a brakické vody) využívá prakticky ve všech oborech lidské činnosti jak pro přípravu velmi čisté vody (elektrotechnický průmysl, energetika, zdravotnictví), tak často i pro finální úpravu vody procesní a odpadní. Vzhledem k obrovskému rozsahu použití reverzní osmózy je tato technologie již velmi dobře zvládnutá a komerčně dostupná pro různé aplikace díky vědeckému pokroku a vývoji nových typů levnějších a kvalitnějších membrán. Z možných konfigurací se nejvíce využívají spirálně vinuté moduly z modifikovaného polyamidu a dalších polymerních materiálů.

V mlékárenství, při zpracování ovocných šťáv, v pivovarnictví nebo při zpracování odpadní vody z olivového oleje se již v poměrně velkém rozsahu využívají **mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace**. Pro oblast aplikací membránových procesů byla vypracována řada přehledových studií zabývajících se jednotlivými aspekty provozování membránových technologií, např. předúpravou nástřiku, konfiguracemi a výběrem membrán, znovuzískáváním živin i opětovným použitím vody, zanášením membrán i modelováním, apod. (např. [39, 40, 44]).

Vzhledem k nutnosti častého čištění membrán jsou v různých technologiích často používány keramické membrány, které jsou výhodné pro možnost snadné sterilizace a zajištění hygienické nezávadnosti potravin. Velká pozornost je v potravinářství věnována čištění membrán a především optimalizaci provozu CIP v průběhu separací. S výhodou se také používají kombinované či hybridní membránové procesy nebo membránové bioreaktory.

Techniky vysokotlakých TMP, tj. RO a NF, mohou být použity k přímému odstranění anorganických a organických mikropolutantů, zatímco nízkotlaké techniky TMP (MF a UF) většinou v kombinovaných procesech (společně s koagulací a adsorpcí), příp. jsou používány v MBR.

Hlavním omezením tlakových membránových procesů, které brání jejich ještě širšímu použití, zůstává zanášení membrán. Problematika tzv. „foulingu“, „biofoulingu“, koncentrační polarizace a dalších jevů s nimi spojených je dlouhodobě řešena jak v odborných publikacích, tak při konkrétním provozování membránových technologií. Faktory, které významným způsobem ovlivňují zanášení membrán lze rozdělit do tří skupin [48]:

- 1) Modifikace, tj. předúprava nástřiku, změna vlastností nástřiku, úprava pH a dalších vlastností.
- 2) Design, výběr membrány a vhodné konfigurace, uspořádání separačních modulů.
- 3) Provozní parametry, teplota, intenzita toku permeátu, cross-flow rychlost, zpětné promývání a dvoufázový tok.

Předúprava spočívá obvykle v aplikaci srážení, adsorpce, oxidačních procesů nebo zařazení předfiltru před vlastní membránovou separací a slouží k (částečnému) odstranění potenciálních zdrojů zanášení membrán. Změna fyzikálních, chemických a biologických vlastností nástřiku přidávkem dalších látek může také významným způsobem ovlivnit zanášení, například eliminovat množství v potravinářství často se vyskytujících proteinů a polysacharidů.

Výběr vhodné membrány pak závisí na vlastnostech zpracovávané směsi, požadované rejekci, možnosti a snadnosti čištění (sterilizace), ale také třeba na elektrickém náboji a zeta potenciálu systému.

Lze očekávat, že i v budoucnu se bude rozšiřovat využití membránových technologií. Jako příklad může sloužit koncepce opětovného využití odpadních a dešťových vod, která nabývá v poslední době většího významu. Nutností se tyto systémy stávají i v Evropě, kde prozatím takový tlak na znovuvyužití šedých a dešťových vod nebyl.

Šedá voda dostala svoje pojmenování podle nezaměnitelného zbarvení a zahrnuje splaškové odpadní vody neobsahující fekálie a moč, které odtékají z umyvadel, praček, van, sprch, dřezů apod. Recyklovanou šedou vodu (zejména z koupele) je možné po úpravě využívat jako vodu provozní (tzv. bílá voda), tj. např. pro splachování záchodů, pisoárů a zalévání zahrad.

Hlavním důvodem pro recyklaci „šedých“ vod je především to, že jsou minimálně znečištěny a jejich úprava není příliš náročná; navíc lze s výhodou využít tepla, které je v nich obsaženo. Důvodem pro dělení vod v tomto případě je tedy hlavně oddělení šedé vody, na rozdíl od decentralizovaného čištění odpadních vod, kde se hlavně odděluje tzv. „žlutá voda“ za účelem snížení množství nutrientů na odtoku. V případě šedých vod a vyčištěných šedých vod (bílých vod) se často uvažuje o kombinaci se srážkovými vodami a minimalizuje se tak problém s nerovnoměrností srážek.

Membránové separace se stávají součástí technologických procesů pro výrobu nových produktů o vysoké čistotě, umožňují zvýšení výtěžnosti procesů, snížení energetické náročnosti výroby, omezení, či úplnou eliminaci dopadů výroby na životní prostředí. Z hlediska technologického dnes již byly vypracovány a ověřeny metodiky testování a návrhu jednotlivých procesů, zvládnuta předúprava nástřiku a čisticí postupy. Rychlejšímu rozvoji napomáhá také vývoj nových odolnějších materiálů membrán, často se speciální úpravou povrchu, což vede k omezení zanášení membrán, méně častému čištění i snížení cen některých membrán, které se používají pro nejrozšířenější aplikace.



## 2.5 Literatura

1. Mikulášek P. a kol.: Tlakové membránové procesy, VŠCHT Praha, 2013.
2. Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M.: Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *J. Membr. Sci.* (2006), 281, 70–87.
3. Helfer F., Lemckert Ch., Anissimov Y.G.: Osmotic power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, performance and trends – A review. *J. Membr. Sci.* (2014), 453, 337–358.
4. Kim J., Jeong K., Park M.J., Shon H.K., Kim J.H.: Recent Advances in Osmotic Energy Generation via Pressure-Retarded Osmosis (PRO): A Review. *Energies* (2015), 8(10), 11821–11845.
5. Alsvik I.L., Hägg M.B.: Pressure Retarded Osmosis and Forward Osmosis Membranes: Materials and Method. *Polymers* (2013), 5, 303–327.
6. Cai Y., Hu X.M.: A critical review on draw solutes development for forward osmosis. *Desalination* (2016), 391, 16–29.
7. Xu W., Chen Q., Ge Q.: Recent advances in forward osmosis (FO) membrane: Chemical modifications on membranes for FO processes. *Desalination* (2017), 419, 101–116.
8. Lee S., Boo C., Elimelech M., Hong S.: Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). *J. Membr. Sci.* (2010) 365, 34–39.
9. Thompson N.A., Nicoll P.G.: Forward osmosis desalination: A commercial reality, IDA World Congress – Perth Convention and Exhibition Centre (PCEC), Perth, Western Australia September 4-9, 2011, ref: IDAWC/PER11-198, 1–16.
10. Mulder M.: Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 2000.
11. Gallucci F., Basile A., Hai F.I.: Introduction - A review of membrane reactors. In A. Basile and F. Gallucci (Eds.), *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection*. United Kingdom: John Wiley & sons, 2011.
12. Alzahrani S., Mohammad A.W.: Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. *J. Water Proc. Eng.* (2014), 4, 107–133.
13. Oatley-Radcliffe D.L., Walters M., Ainscough T.J., Williams P.M., Mohammad A.W., Hilala N.: Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade. *J. Water Proc. Eng.* (2017), 19, 164–171.
14. Marchetti P., Jimenez Solomon M.F., Szekely G., Livingston A.G.: Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review. *Chem. Rev.* (2014), 114(21), 10735–10806.

15. Lau W.J., Gray S., Matsuura T., Emadzadeh D., Chen J.P., Ismail A.F.: A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications: challenges and approaches. *Water Res.* (2015), 80, 306–324.
16. Giwa A., Ogunribido A.: The applications of membrane operations in the textile industry: a review. *British Journal of Applied Science & Technology* (2012), 2(3), 296–310.
17. Jegatheesan T.V., Pramanik B.K., Chen J., Dimuth Navaratna D., Chang C.Y., Shu L.: Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. *Bioresource Technology* (2016), 204, 202–212.
18. Ye W., Lin J., Borrego R., Chen D., Sotto A., Luis P., Liu M., Zhao S., Tang C.Y., van der Bruggen B.: Advanced desalination of dye/NaCl mixtures by a loose nanofiltration membrane for digital ink-jet printing. *Sep. Purif. Technol.* (2018), 197, 27–35.
19. Bártová Š., Kůs P., Skala M., Vonková K.: Reverse osmosis for the recovery of boric acid from the primary coolant at nuclear power plants. *Nuclear Engineering and Design* (2016), 300, 107–116.
20. Melzoch K.: *Procesy a zařízení v potravinářství a biotechnologiích (kapitola 21 Membránové separace)*, KEY Publishing, Ostrava, 2013.
21. Hinkova A., Zidova P., Pour V., Bubnik Z., Henke S., Salova A., Kadlec P.: Potential of membrane separation processes in cheese whey fractionation and separation. *Procedia Engineering* (2012), 42, 1425–1436.
22. Meena G.S., Singh A.K., Panjagari N.R., Arora S.: Milk protein concentrates: opportunities and challenges. *J. Food Sci. Technol.* (2017), 54(10), 3010–3024.
23. Andrade L.H., Mendes F.D.S., Espindola J.C., Amaral M.C.S.: Nanofiltration as Tertiary Treatment for the Reuse of Dairy Wastewater Treated by Membrane Bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* (2014), 126, 21–29.
24. Suarez A., Fidalgo T., Riera F.A.: Recovery of Dairy Industry Wastewater by Reverse Osmosis: Production of Boiler Water. *Sep. Purif. Technol.* (2014), 133, 204–213.
25. Chen Z., Luo J., Wang Y., Cao W., Qi B., Wan Y.: A novel membrane-based integrated process for fractionation and reclamation of dairy wastewater. *Chem. Eng. J.* (2017), 313, 1061–1070.
26. Suarez A., Fernández P., Iglesias J.R., Iglesias E., Riera F.A.: Cost Assessment of Membrane Processes: A Practical Example in the Dairy Wastewater Reclamation by Reverse Osmosis. *J. Membr. Sci.* (2015), 493, 389–402.
27. Chen B., Xiong X., Yao Z., Yin N., Low Z.L., Zhong Z.: Integrated Membrane Process for Wastewater Treatment from Production of Instant Tea Powders. *Desalination* (2015), 355, 147–154.
28. Luo J., Hang X., Zhai W., Qi B., Song W., Chen X., Wan Y.: Refining Sugarcane Juice by an Integrated Membrane Process: Filtration Behavior of Polymeric Membrane at High Temperature. *J. Membr. Sci.* (2016), 509, 105–115.

29. Samaei S.M., Gato-Trinidad Altaee A.: The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. *Sep. Purif. Technol.* (2018), 200, 198–220.
30. Ochando-Pulido J.M.: A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. *Sci. Total. Environ.* (2016), 563-564, 664–675.
31. Bazzarelli F., Poerio T., Mazzei R., D’Agostino N., Giorn L.: Study of OMWWs Suspended Solids Destabilization to Improve Membrane Processes Performance. *Sep. Purif. Technol.* (2015), 149, 183–189.
32. Ochando-Pulido J.M., Victor-Ortega A., Martinez-Ferez A.: Membrane Fouling Insight during Reverse Osmosis Purification of Pretreated Olive Mill Wastewater. *Sep. Purif. Technol.* (2016), 168, 177–187.
33. Mohammad A., Ng Ch., Lim Y., Ng G.: Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. *Food Bioprocess. Technol.* (2012), 5, 1143–1156.
34. Urošević T., Povrenovic D., Vukosavljevic P., Urošević I., Stevanovic S.: Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices. *Food Bioprod. Process.* (2017), 106, 147–161.
35. Bhattacharjee Ch., Saxena V.K., Dutta S.: Fruit juice processing using membrane technology: A review. *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.* (2017), 43, 136–153.
36. Ambrosi A., Medeiros Cardozo N.S., Tessaro I.C.: Membrane Separation Processes for the Beer Industry: a Review and State of the Art. *Food Bioprocess. Technol.* (2014), 7, 921–936.
37. Brányik T., Silva D.P., Baszczyński M., Lehnert R., Almeida de Silva J.B.: A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. *J. Food Eng.* (2012), 108, 493–506.
38. Sheldon M.S., Erdogan I.G.: Multi-Stage EGSB/MBR Treatment of Soft Drink Industry Wastewater. *Chem. Eng. J.* (2016), 285, 368–377.
39. Pellegrin M.L., Burbano M.S., Sadler M.E., Diamond J., Baker S., Greiner A.D., Arabi S., Wong J., Doody A., Padhye L.P., Sears K., Kistenmacher P., Kent F., Tootchi L., Aguinaldo J., Saddredini S., Schilling B., Min K., McCandless R., Danker B., Gamage N.G., Wang S., Aerts P.: Membrane Processes. *Water Environ. Res.* (2016), 88(10), 1050–1124.
40. Pellegrin M.L., Arabi S., Aguinaldo J., Sadler M.E., Greiner A.D., Padhye L.P., Burbano M.S., Wong J., Kent F., Dow A., Danker B., Diamond J., Sadreddini S., McCandless R., Tootchi L., Schilling B., Kinser K.: Membrane Processes. *Water Environ. Res.* (2017), 89(10), 1066–1135.
41. Götz G., Geißen S.U., Ahrens A., Reimann S.: Adjustment of the Wastewater Matrix for optimization of Membrane Systems Applied for Water Reuse in Breweries. *J. Membr. Sci.* (2014), 465, 68–77.

42. Moore A., Zytne, R.G., Chang S.: Potential Water Reuse for High Strength Fruit and Vegetable Processor Wastewater with an MBR. *Water Environ. Res.* (2016), 88, 852–870.
43. Lameloise M.L., Gavach M., Boui M., Fargues C.: Combining Reverse Osmosis and Ion-Exchange Allows Beet Distillery Condensates to be Recycled as Fermentable Dilution Water. *Desalination* (2015), 363, 75–81.
44. Pellegrin M.L., Sadler M.E., Greiner A.D., Aguinaldo J., Min K., Zhang K., Arabi S., Burbano M.S., Kent F., Shoaf R.: Membrane Processes, *Water Environ. Res.* (2015), 87(10), 1000–1074.
45. Buonomenna M.G.: Membrane processes for a sustainable industrial growth. *RSC Adv.* (2013), 3, 5694–5740.
46. Burn S., Hoang M., Zarzo D., Olewniak F., Campos E., Bolto B., Barron O.: Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture. *Desalination* (2015), 364, 2–16.
47. Quist-Jensen C.A., Macedonio F., Drioli E.: Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination* (2015), 364, 17–32.
48. Zhang W., Luo J., Ding L., Jaffrin M.Y.: Review on Flux Decline Control Strategies in Pressure-Driven Membrane Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2015), 54, 2843–2861.
49. Jiang S., Li Y., Ladewig B.P.: A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Sci. Total Environ.* (2017), 595, 567–583.
50. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang Ch. Y.: Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review. *J. Membr. Sci.* (2016), 499, 201–233.
51. Subramani A., Jacangelo J.G.: Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Research* (2015), 75, 164–187.
52. Taheran M., Brar S.K., Verma M., Surampalli R.Y., Zhang T.C., Valero J.R.: Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Sci. Total Environ.* (2016), 547, 60–77.
53. Lawler J.: Incorporation of Graphene-Related Carbon Nanosheets in Membrane Fabrication for Water Treatment: A Review. *Membranes* (2016), 6(57), 1–21.
54. Smith M.C., Reynolds K.J.: Forward osmosis dialysate production using spiral-wound reverse-osmosis membrane elements: Practical limitations. *J. Membr. Sci.* (2015), 484, 18–26.
55. Nasr P., Sewilam H.: Forward osmosis: an alternative sustainable technology and potential applications in water industry. *Clean Technol. Environ. Policy* (2015), 17, 2079–2090.
56. Joo S. H., Tansel B.: Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. *J. Environ. Management* (2015), 150, 322–335.

57. Ganiyu S. O., van Hullebusch, E. D, Cretin M., Esposito G., Oturan M. A.: Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Sep. Purif. Technol.* (2015), 156, 891–914.
58. Qu X., Alavarez P.J.J., Li Q.: Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research* (2013), 47, 3931–3946.
59. Brunetti A., Macedonio F., Barbieri G. Drioli E.: Membrane engineering for environmental protection and sustainable industrial growth: Options for water and gas treatment. *Environ. Eng. Res.* (2015), 20(4), 307–328.
60. Gehrke I., Geiser A., Somborn-Schulz A.: Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnology, Science and Applications* (2015), 8, 1–17.
61. Bodzek M.: Applications of membrane techniques for the removal of micropollutants from water and wastewater. *Copernican Letters* (2015), 6, 24–33.
62. Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N.: Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination* (2015), 356, 226–254.
63. Lee A., Elam J.W., Darling S.B.: Membrane materials for water purification: design, development, and applications. *Environ Sci.: Water Res. Technol.* (2016), 2, 17–42.
64. Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernandez J.M., Goonetilleke A., Bandala E.R.: Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* (2017), 323, 361–380.
65. Silva L.L.S., Moreira C.G., Curzio B.A., da Fonseca F.V.: Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes – A Review. *Journal of Water Resource and Protection* (2017), 9, 411–431.
66. Ng L.Y., Ng Ch.Y., Mahmoudi E., Ong. Ch.B., Mohammad A.W.: A review of the management of inflow water, wastewater and water reuse by membrane technology for a sustainable production in shrimp farming. *J. Water Process Eng.* (2018), 23, 27–44.
67. Abhang R.M., Wani K.S., Patil V.S., Pangarkar B.L., Parjane S.B.: Nanofiltration for Recovery of Heavy Metal Ions from Waste Water – A Review. *International Journal of Research in Environmental Science and Technology* (2013), 3(1), 29–34.
68. Gherasim C.-V., Cuhorka J., Mikulášek P.: Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling. *J. Membr. Sci.* (2013), 436, 132–144.
69. Gherasim C.-V., Mikulášek P.: Influence of operating variables on the removal of heavy ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination* (2014), 343, 67–74.
70. Gunatilake S.K.: Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies* (2015), 1(1), 12–18.
71. Hosseini S.S., Bringas E., Tan N.R., Ortiz I., Ghahramani M., Shahmirzadi M.A.A.: Recent progress in development of high performance polymeric membranes and

- materials for metal plating wastewater treatment: A review. *J. Water Process Eng.* (2016), 9, 78–110.
72. Renu Agarwal M., Singh K.: Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review* (2017), 18(2) 124–142.
73. Hairom N.H.H., Mohammad A.W., Kadhum A.A.H.: Nanofiltration of hazardous Congo red dye: Performance and flux decline analysis. *J. Water Process Eng.* (2014), 4, 99–106.
74. Wenten I.G., Khoiruddin P.T.P. Aryanti, Hakim A.N.: Scale-up Strategies for Membrane-Based Desalination Processes: A Review. *J. Membr. Sci. Research* (2016), 2, 42–58.
75. Goh P.S., Matsuura T., Ismail A.F., Hilal N.: Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. *Desalination* (2016), 391, 43–60.
76. Martínez F., López-Muñoz M.J., Aguado J., Melero J.A., Aruaga J., Sotto A., Molina R., Segura Y., Parienta M.I., Revilla A., Cerro L., Carenas G.: Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water Research* (2013), 47, 5647–5658.
77. de Cazes M., Abejón R., Belleville M.-P. Sanchez-Marcano J.: Membrane Bioprocesses for Pharmaceutical Micropollutant Removal from Waters. *Membranes* (2014) 4, 692–729.
78. Li K., Cheng Y., Wang J., Zhang J., Liu J., Yu D., Li M., Wei Y.: Effect of returning NF concentrate on the MBR-NF proces treating antibiotic production wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2016), 23, 13114–13127.
79. Szymonik A., Lach J., Malińska K.: Fate and removal of pharmaceuticals and illegal drugs present in drinking water and wastewater. *Ecol. Chem. Eng. S.* (2017), 24(1), 65–85.
80. Yang Y., Ok Y.S., Kim K.-H., Kwon E.E., Tsang Y.F.: Occurences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment* (2017), 596-597, 303–320.
81. Benítez F.J., Real F.J., Acero J.L., Casas F.: Use of ultrafiltration and nanofiltration processes for the elimination of three selected emerging contaminants: Amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol. *Environment Protection Engineering* (2017), 43, 125–141.
82. Balamurugan R., Sundarrajan S., Ramakrishna S.: Recent Trends in Nanofibrous Membranes and Their Suitability for Air and Water Filtrations. *Membranes* (2011), 1, 232–248.

83. Wang Z., Crandall C., Sahadevan R., Menkhaus T.J.: Microfiltration performance of electrospun nanofiber membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities and thicknesses. *Polymer* (2017), 114, 64–72.
84. Yalcinkaya F., Yalcinkaya B., Hruza J., Hrabak P.: Effect of Nanobibrous Membrane Structures on the Treatment of Wastewater Microfiltration. *Science of Advanced Materials* (2017), 9, 747–757.
85. Mikulášek P., Cuhorka J.: Chapter 12. Application of nanofibrous membranes and their suitability for membrane bioreactor processes in wastewater treatment. *Fibrous Filter Media (The Textile Institute Book Series)*, Edited by Philip J. Brown and Christopher L. Cox, Elsevier Ltd., Kidlington, UK, 275–290, 2017.





### 3 MEMBRÁNOVÉ DĚLENÍ PLYNŮ, PAR A KAPALIN

Pavel Izák, Zuzana Petrusová, Pavel Brož

#### 3.1 Membrány a membránové materiály pro dělení plynů, par a kapalin

V druhé polovině minulého století prošly membránové separační procesy prudkým vývojem a začaly se uplatňovat i v praxi. Až do té doby bylo studium membránových dějů (membranologie) jen úzkým oborem fyzikální chemie s dlouhou historií, ale omezenou praktickou aplikací. Komerční neporézní membrány se používají pro separaci plynů v procesech, jako je obohacování dusíkem, odstraňování kyselých plynů, znovuzískávání čpavku, čištění rafinérského plynu, oxo-chemická syntéza a dehydratace [1]. První studie transportu plynu přes polymer byl pozorován Grahamem [2] v roce 1892. První membránový modul pro průchod plynu byl navržen v roce 1950 Wellerem a Steinerem [3]. Od 19. století mají membrány zvláštní postavení v separačních technologiích, které představují velké průmyslové procesy [4]. Separace směsi plynů se často provádí za podmínek ustáleného stavu a tlakový rozdíl je aplikován nad membránou, která je pod vakuem nebo nosným plynem.

Výběr separačního procesu pro specifickou aplikaci, zejména v průmyslu, závisí na řadě proměnných. Membránové separace našly své uplatnění především v těchto aplikacích:

- Čištění vodíku - polysulfon, polyimid, polyaramid [5].
- Separace dusíku ze vzduchu - polysulfon, polyimid, polyaramid, polykarbonát [6].
- Odlučování vzduchu a CO<sub>2</sub> - polysulfon, polyimid, polyaramid.
- Odstraňování CO<sub>2</sub> při zpracování zemního plynu - acetát celulózy.
- Odstraňování těkavých organických sloučenin [7] - silikonový kaučuk (kompozit).
- Sušení plynů [8] - polysulfon, polyimid, polyaramid, polyfenylenoxid a v dalších drobných aplikacích.
- Oddělení vzácných plynů, např. helium - polyfosfazen [9], sklovité materiály.
- Separace kyslíku [10] - silikonová pryž, polyvinyltrimethylsilan.
- Produkce chemikálií s vysokou přidanou hodnotou [11] - sklovité polyimidové membrány.
- Separace izotopů, např. vodík [12] - silikonová pryž, teflon.
- Snižování emisí skleníkových plynů [13, 14] - kompozitní membrány.

Průmyslové moduly jsou reprezentovány čtyřmi hlavními konfiguracemi v uspořádání polymerních membrán v separátoru, jmenovitě: ploché membrány, spirálně-vinutý modul, trubkový modul a modul s dutými vlákny [15, 16, 17]. Pro průmyslové aplikace, ale existují v podstatě dva hlavní typy membrán: asymetrické membrány a kompozitní membrány. V případě průmyslové aplikace musí být polymery vyrobeny s tenkou aktivní vrstvou o velikosti maximálně 1 μm až 50 nm nebo nižší v případě sklovitých polymerů [18].

U sklovitých polymerů je separace řízena velikostí molekuly permeantu a byla pozorována níže uvedená závislost rychlosti permeace jednotlivých plynů [18]:



V případě kaučukových polymerů je rozpustnost permeantu v polymeru hlavním faktorem rychlosti propustnosti molekul. V důsledku toho zůstává voda nejrychleji permeující molekulou, ale ostatní molekuly mají jiné pořadí propustnosti přes membránu [18]:



Během posledních desetiletí byly syntetizovány membrány, které jsou velmi důležité pro rychlou a účinnou separaci plynů. Komerčně relevantní polymery jsou polysulfony (PSF), polykarbonáty, acetáty celulózy, polyfenylénoxidy, aramidy (aromatické polyamidy) a polyimidy [19].

Dnes je velice aktuální a rychle se rozvíjející aplikací čištění spalin, zejména jedná-li se spalování fosilních paliv (např. uhlí, ropa nebo zemní plyn), které jsou široce používány k výrobě energie pro elektřinu, průmyslové procesy a dopravu. Všechny tyto procesy vedou k vysokým emisím plynů do atmosféry, které je nezbytné zachytávat, aby nedocházelo k dalšímu znečišťování životního prostředí.

Separace organických par ze vzduchu je úzce spojená se separací plynů a pervaporací, proto i používané typy membrán jsou stejné jako u těchto dvou aplikací [20]. Používané membrány lze rozdělit do dvou základních kategorií – polymerní a anorganické. Druhá skupina zahrnuje využití různých zeolitů nebo uhlíkových aditiv ve formě vláken nebo trubiček (tzv. smíšené membránové matrice MMM). Jako polymerní materiál se nejčastěji používá organofilní polydimethylsiloxan (PDMS). Tento materiál může být buď vrchní tenkou vrstvou na kompozitní membráně anebo samostatnou membránou. Nevýhodou tohoto materiálu je, že může silně botnat po kontaktu s organickými parami, čímž může docházet ke změnám transportních a separačních vlastností.

Často je studována pouze propustnost čisté látky, protože se jedná o rychlé a snadné experimenty. Kromě dříve zmíněných nižších uhlovodíků ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ ) jsou jako modelové sloučeniny dále vybírány: toluen, butadien a propylen [21, 22, 23]. V posledních letech jsou již studovány i modelové vícesložkové směsi, binární směsi dusík + modelová VOC nebo ternární směsi dusík + různé dvě modelové VOC. Výzkum se v posledních letech kromě samotného experimentálního pozorování toků a určení selektivity dělení, zaměřuje i na matematický odhad potřebné plochy membrány k dostatečnému odstranění VOC ze vzduchu [23]. V přítomnosti více kondenzovatelné složky lze pozorovat vyšší selektivity dělené směsi v porovnání s ideálními separačními faktory měřenými pouze s čistými plyny [22, 24].

Vysoká propustnost je charakteristická pro kaučukovité polymery a to zejména pro výše zmíněný PDMS. Dále je možné potenciálně využít i sklovité polymery jako např. poly(trimethylsilylpropin) (PTMSP) a polyacetylen (PAC). Nedávno byly objeveny další potenciálně vhodné druhy skelných polymerů s naadovaným Si anebo s pružnými vazbami Si–O v postranních řetězcích [22]. Díky volnému objemu jsou sklovité polymery lépe propustné pro kondenzovatelné organické látky než plyny. Avšak tyto materiály mohou s časem ztrácet své separační vlastnosti vlivem stárnutí.

Membrány pro dělení kapalin, pervaporaci (PV), musí splňovat tři základní kritéria, stejná jako u předchozích aplikací při dělení plynů a par, a to: stabilitu, selektivitu a výkon. Dlouhodobá stabilita membrány je zajištěna chemickými a fyzikálními vlastnostmi materiálu

k přípravě membrány. Produktivita procesu z hlediska toku membránou je ovlivněna tloušťkou membrány a je klíčovým faktorem pro ekonomickou životaschopnost procesu. Příprava vysoce výkonných PV membrán s dlouhodobou stabilitou je stále výzvou pro dodavatele membránových materiálů a modulů. Membrány se připravují z různých materiálů, které mohou být rozděleny podobně jako u plynů a par na polymerní a anorganické typy. Polymerní membrány jsou značně využívány pro jejich poměrně snadnou výrobu, možnost rozšíření a přijatelné výrobní náklady. Hlavní nevýhody jsou jejich průměrné permeability a nízké chemické a tepelné odolnosti. Nicméně výhody polymerních membrán převažují nad jejich nevýhodami. Kompozitní membrány používané pro PV se skládají z porézního nosiče, např. polysulfon nebo polyester, na kterém je ukotvena tenká neporézní vrstva selektivního polymeru, např. polyvinylalkohol (PVA). Hlavní výhodou kompozitní membrány spočívá v použití tenké membrány s požadovanými separačními vlastnostmi na vysoce porézní podložku, která zajišťuje membráně vyšší mechanickou odolnost a nebrzdí transport separované složky.

Anorganické PV membrány mají mimořádně vysokou propustnost a selektivitu v kombinaci s tepelnou a chemickou stabilitou. Nicméně omezení, jako jsou vysoké výrobní náklady, nízká mechanická stabilita, složité výrobní postupy a nižší reprodukovatelnost vlastností membrány, dělají výrobu a aplikaci anorganických membrán obtížnější než v případě polymerních membrán. Zeolitové anorganické membrány se většinou připravují hydrotermální syntézou, která se skládá z krystalizace zeolitické vrstvy na porézním nosiči. Většina anorganických membrán aplikovaných v PV náleží do typu kompozitních membrán. Jsou obvykle připravené procesem sol-gel, vrchní vrstva obsahuje anorganický materiál typu  $\text{TiO}_2$ , nebo  $\text{SiO}_2$  a spodní nosič je většinou tvořený z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hybridní, nebo „mixed matrix“ membrány (MMM) se připravují dispergováním anorganických plniv v matici polymeru a nabízejí možnost překonat kompromis mezi permeabilitou a selektivitou polymerních membrán. MMM kombinují jednoduchost zpracování polymerních membrán s vynikajícími přenosovými vlastnostmi anorganických částic, jako jsou například zeolity, molekulární uhlíková síta a oxid křemičitý.

Membrány se u pervaporace integrují do membránových modulů, které je možné rozdělit na tři typy: ploché membrány („plate and frame“), spirálně vinuté a moduly s dutými vlákny. Moduly „plate and frame“ patří k nejstarším typům modulů používaných pro PV, hustota membrán bývá  $100\text{--}400\text{ m}^2/\text{m}^3$ . Spirálně vinuté moduly se používají tam, kde není možné vyrobit duté vlákno a PV membrána je dostupná pouze ve formě archů. Použití spirálně vinutých modulů je někdy omezeno z důvodu nízké chemické kompatibility lepidla spojujícího membránu s rozvaděčem, který je společně s membránou navinutý kolem centrální trubky. Moduly s dutými vlákny patří k nejnovějším typům PV membránových modulů. Výhodou je intenzifikace procesu PV, která je dána velkou membránovou plochou modulu, nevýhodou může být nízká chemická kompatibilita zalévací hmoty vláken.

### 3.2 Popis procesu membránového dělení plynů, par a kapalin

Transportní mechanismus plynů, par i kapalin přes neporézní polymerní membránu je nejčastěji popsán rozpustnostně-difuzním modelem. Tento proces lze rozdělit na tři po sobě následující kroky:

1. sorpce na povrchu membrány a rozpouštění molekuly tekutin na horní straně membrány,
2. difuze přes membránu,
3. desorpce molekuly tekutiny na spodní straně membrány.

Řídícím dějem pro transport menších molekul je primárně difuze, nicméně pro transport větších molekul je to sorpce.

U separačního procesu na dělení plynných i kapalných směsí, rozlišujeme obecně tři proudy:

1. Nástřík – složka vstupní tekutiny.
2. Permeát (v případě dělení plynů a par) nebo Pervaporát (u pervaporace) – látka či směs látek prošlých skrz membránu.
3. Retentát – tekutina, která prošla kolem vstupní strany membrány.

Oproti konvenčním separačním metodám membránové separace nabízejí řadu výhod [25]: snadná realizace, není třeba přidávat rozpouštědlo nebo jiné extrakční činidlo, možnost umístit membránový modul do kompaktního zařízení zabírajícího relativně malou plochu s využitím svinutých membránových modulů nebo modulů vytvořených ze svazku dutých vláken.

Membránové separace představují bezpečnější a kontinuální separační metodu. Díky tomu, že separace plynů a par nepotřebuje fázový přechod jako by tomu bylo u kondenzace, destilace nebo pervaporace, není vyžadován ani cyklus chlazení. To znamená, že odpadá obecně energeticky náročný krok a realizace membránové separace je ekonomicky výhodnější. Studium membrán již od počátku patří mezi multidisciplinární obor, kterým se zabývá řada chemiků, biochemiků, fyziků, biologů a zoologů. Zájem o membránové separace v posledních letech narůstá díky tomu, že se většinou jedná o bezodpadové technologie s řadou výhod, jako jsou nízká spotřeba energie a nízké provozní náklady, ekologicky šetrný provoz, kompaktnost systému a možnost přesunu na požadované místo v mobilním kontejneru, snadná obsluha a snadná údržba, flexibilní systém reagující na proměnlivé vstupní podmínky a v neposlední řadě bezpečný provoz.

Historický vývoj membránových procesů je možné rozdělit na dva základní směry [26]:

- vědecký výzkum zaměřený na studium transportních vlastností; především objasnění separačních vlastností semipermeabilního materiálu a souvisejících jevů; studium základních vlastností membránového materiálu,
- aplikační výzkum zaměřený na nalezení vhodného dostatečně stabilního membránového materiálu pro průmyslové aplikace.

Při výběru membránového materiálu je nutno vzít v úvahu, že se během separačního procesu mohou zásadně měnit vlastnosti polymerní membrány způsobené botnáním, plastifikací a/nebo změkčením membrány. Proto je nezbytné vzít v úvahu problémy se stabilitou membrány při separaci par. Pro optimalizaci membránové separace je nezbytné stejně jako

u všech membránových separací obecně minimalizovat tloušťku membrány a maximalizovat efektivní plochu membrány.

Dělení plynů je téma, které se ve světě řeší již mnoho desetiletí a před 35 lety se úspěšně přešlo z laboratorních měřítek do komerční praxe, kde fungují i větší technologické celky. V České republice se úspěšně rozvíjí jen čištění surového bioplynu dvěma konkurenčními metodami. Membrain s.r.o. vyvinula technologii na získání biomethanu z bioplynu a tato pilotní jednotka využívá polyimidová dutá vlákna [27]. Firma ČEZ a.s. ve spolupráci s Českou hlavou s.r.o. úspěšně otestovala pilotní jednotku na čištění bioplynu metodou vodní kondenzující membrány na spirálně vinutých reverzně-osmotických modulech [28]. Ve světě jsou separace plynů membránovými jednotkami mnohem rozšířenější. První úspěšnou aplikací membránové separace plynné směsi vodíku a dusíku provedla firma Monsanto Company, Permea, Inc. (dnešní Air Product Inc.) v polovině 80. let 20. století [29]. Další zajímavou aplikací membránové separace je získávání helia a to především v USA a Evropě. V roce 2013 byla nicméně uvedena do provozu jednotka na rafinaci zemního plynu, resp. separaci He ze zemního plynu v Kataru, která by měla pokrývat 20% světové potřeby He [30]. Velmi rozšířenou membránovou aplikací je dále separace dusíku ze vzduchu. Pro získání  $N_2$  a  $O_2$  se využívá vzduch s obsahem 78 obj. %  $N_2$ , 21 obj. %  $O_2$  a 1 obj. % dalších minoritních složek. Pro dělení vzduchu lze použít mnoho membrán, které se liší selektivitou a propustností. Nicméně naprostá většina aplikací využívá membránové moduly z dutých vláken, které pracují za nízkých tlaků (do 1 MPa) [31]. V současné době se celosvětově velmi dynamicky rozvíjí membránové dělení  $CO_2$  ze směsi s  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $N_2$  a vyšších uhlovodíků, kde se nejvíce používají acetátcelulosové a polyamidové polymerní membrány. První systémy membránové separace  $CO_2$  ze zemního plynu zavedla společnost Grace Membrane Systems, Separex a Cynara, kde se používaly anizotropní acetátcelulosové membrány [29]. Nyní je v této oblasti nejdále americká společnost MTR, která na trh uvádí celé separační jednotky o kapacitě čištění vstupního plynu mnoha tisíc  $Nm^3/h$  [32].

Separace organických par je nezbytná pro ochranu životního prostředí a pro minimalizaci ekonomických ztrát. Záchyt těkavých organických sloučenin (VOC) ze vzduchu je spojen s řadou aplikací [33] z oblasti chemie, potravinářství, farmaceutiky, metalurgie, chlazení atd. Separace VOC je zásadní pro minimalizaci dopadu průmyslových procesů na životní prostředí. Technologie zachycování VOC se v průmyslovém měřítku přednostně používají k recyklaci různých sloučenin. Pozornost je zaměřena především na separaci plynných alkanů s 1 až 4 atomy uhlíku ( $C_1$ – $C_4$ ), které jsou složkami zemního plynu a ropných plynů [21]. Kromě odstranění VOC z plynného proudu je další důležitou aplikací záchyt vodní páry. Vodní páru je třeba odstranit, neboť může urychlit korozi různých částí zařízení, ovlivňovat výsledek různých procesů a v neposlední řadě z ekologického hlediska, protože se jedná o významný skleníkový plyn.

Pro separaci par existuje řada konvenčních metod [24], které jsou založeny především na sorpčních vlastnostech (adsorpce do vybraného rozpouštědla nebo adsorpce na povrch aktivního uhlí). Nejčastěji používanou technikou záchytu par je adsorpce na aktivním uhlí nebo ve vhodném rozpouštědle [24, 33]. Nicméně sorpce je diskontinuální proces, u kterého je potřeba pravidelné regenerace sorpčního činidla. Navíc je tento proces spojen s rizikem úniku toxického odpadu. Další možnou separační metodou je prostá kondenzace [33].

Kondenzace se jeví jako atraktivní separační metoda, protože nabízí možnost regenerace VOC z proudu vzduchu v kapalném stavu nedestruktivním separačním procesem. Pro dosažení tohoto cíle je často vyžadována velmi nízká kondenzační teplota. Právě proto se často jedná o energeticky velmi náročný proces. Samostatná kondenzace zůstává účinnější pro VOC s vysokým bodem varu (např. toluen, oktan, aceton), zatímco pro VOC se střední až nízkou teplotu varu (např. ethylen) je vhodnější hledat hybridní separační metodu, která není tak energeticky náročná. V tomto případě se ukazuje zařazení membránového modulu jako vhodná varianta. Pervaporace je nerovnovážený dynamický proces, při kterém se transportní veličiny mění s časem. Z tohoto důvodu je nutno docílit ustáleného stavu tj. stavu, kdy jsou jednotlivé transportní veličiny časově neměnné a až poté začít s jejich měřením. Měřenými veličinami jsou pervaporační tok a závislost složení pervaporátu na složení retentátu. Ze složení retentátu a pervaporátu se pak vyhodnotí separační vlastnosti membrány. Pervaporační tok představuje rychlost separace. Vyjadřuje množství pervaporátu prošlého jednotkovou plochou membrány za jednotku času při dané tloušťce membrány. Pro vyjádření selektivity pervaporace se používá stupně obohacení nebo separačního faktoru. V případě pervaporace ovšem fyzikálně chemický význam separačního faktoru není zcela jasný, neboť v důsledku silných křížových efektů nejsou složky směsi transportovány nezávisle. Separací faktor je z fyzikálně-chemického hlediska vhodnějším parametrem, neboť je mnohem citlivější na změny složení retentátu a pervaporátu. Pro dokonale polopropustnou membránu dosahuje nekonečné hodnoty.

### **3.3 Současné výzkumné priority a nové strategie procesu dělení plynů, par a kapalin**

Hlavní výzkumnou prioritou v oblasti dělení plynů ve světě, ale i v ČR je čištění vzduchu z hlavních zdrojů průmyslových emisí a to především ze spalovacích procesů. Spalovací procesy se využívají v řadě průmyslových procesů včetně zpracování odpadů, kde s výhodou umožňují snížit výsledný objem skládkovaných odpadů a také v řadě tepelných elektráren a tepláren na pevná paliva. Vedle pevných odpadů vzniká při těchto procesech řada sloučenin, které ze systému odchází v plynném stavu. V současnosti existují pro čištění odpadních plynů různé technologie, které umožňují, aby spaliny vypouštěné do ovzduší plně vyhovovaly normám na emisní čistotu. Již nyní však tyto technologie často dosahují maximálních limitů svých separačních schopností a je tedy zřejmé, že po očekávaném zpřísnění emisních limitů nebudou schopny novým emisním normám vyhovět. Proto na vývoji nových účinnějších technologií pracuje řada renomovaných vědců po celém světě.

Během posledních let jsou zkoumány tak zvané smíšené membrány složené z polymerní matrice a anorganických částic – uhlíkových vláken nebo trubiček [34]. Tyto membrány nabízejí výhodné mechanické vlastnosti. Ploché membrány potřebují dobrou mechanickou odolnost, aby vydržely mechanické namáhání během separačního procesu. Přidáním anorganického aditiva dojde ke zvýšení mechanické odolnosti původního polymerního materiálu. Aditivum může buď zvýšit, snížit anebo téměř neovlivnit separační vlastnosti. Přidaná uhlíková vlákna nebo trubičky působí velmi často jako nepropustné částice. Novým

slibným membránovým materiálem se ukazují membrány s nanoporézní strukturou v materiálech na bázi uhlíku, jako je grafen nebo uhlíkové nanotrubičky [35]. Tyto membrány mají velmi vysokou permeabilitu a velmi dobrou selektivitu. Díky entropické bariéře dojde k selektivnímu oddělení molekul podobných plynů, jako je ethan a ethen nebo propan a propen.

V průmyslovém měřítku se využívají takzvané kompozitní membrány, které využívají velké toky díky své minimální tloušťce selektivní vrstvy. Kompozitní membrány lze například připravit z poly(ether-blok-amidu) (PEBA) na dutých vláknech z polyvinylidenfluoridu (PVDF) pro separaci VOC od dusíku [36]. PVDF byl zvolen jako podklad díky své vynikající tepelné a chemické stabilitě a dobré mechanické odolnosti. Tyto kompozitní membrány prokázaly účinné odstranění reprezentativních par VOC (např. hexan, heptan, cyklohexan, ethanol, methanol a methyl-terc-butylether) od dusíku [36]. Rovněž lze použít různé typy zeolitů ve spojení s matricí PEBA [37].

V neposlední řadě lze využít výhodu spojení polymerní matrice a iontových kapalin [38], které jsou v posledních letech intenzivně zkoumány. Iontové kapaliny mají nulovou nebo zanedbatelnou tenzi par a mohou být syntetizovány přímo na míru požadované aplikaci díky nekonečnému množství kombinací existujících kationtů a aniontů a možnosti navazovat různé substituenty [39]. Využití iontových kapalin při přípravě membrán přináší zvýšení propustnosti membrány díky rychlejší difuzi kapalnou fází [40, 41, 42]. Tyto membrány mohou být buď připraveny z polymerizovatelné iontové kapaliny, případně mohou vytvořit vazbu k základní polymerní matrici anebo mohou být naneseny do porézního podkladu, kde se zachytí kapilárními silami.

Separace vodních par je studována buď pro potřeby získání suchého vzduchu anebo pro separaci plyné směsi, kde by přítomnost vodní páry mohla ovlivňovat transportní a separační vlastnosti. Pokud je studována separace vodní páry ze vzduchu (případně vodní pára / dusík), bylo zjištěno, že je separační mechanismus založen na rozdílném chování dusíku a vodní páry. Transport vodní páry membránou je závislý na rozpustnosti, zatímco transport dusíku membránou je dán difuzivitou. Transport vodní páry byl například pozorován pro dutá vlákna připravená z polyethersulfonu (PES) [43]. Na těchto vláknech byly vytvořeny tenkovrstvé kompozitní polymerní membrány. Pro přípravu selektivní vrstvy byly použity různé typy monomerů (s řadou reaktivních skupin) a jejich struktura byla optimalizována tak, aby membrány dosáhly maximální permeace plynů a bylo dosaženo maximální účinnosti separace vodní páry a N<sub>2</sub>. Transport vodní páry membránou je také důležitý pro další zpracování zemního plynu. Pro studium úpravy zemního plynu byly zvoleny komerčně dostupné membrány běžně využívané pro odstraňování oxidu uhličitého (například acetát celulózy, polyimid a perfluoropolymery). Problémy ovlivňující životaschopnost membrán jsou „sorpční soupeření“ jednotlivých dělených složek a plastifikace membrány. Pro účinnější dehydrataci je nezbytné dále vyvíjet vhodné stabilní membrány [44].

Byla porovnána propustnost různých plynů (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> a He) membránou připravené z polymerizovatelné iontové kapaliny (PIL) [45]. Bylo zjištěno, že přítomnost vodní páry vede ke zvýšení propustnosti plynů membránou. Propustnost rostla lineárně s rostoucím obsahem vodní páry. Zatímco selektivita zůstala nezměněna, neboť propustnost methanu

i oxidu uhličitého rostla vlivem přítomnosti vodní páry stejně rychle. Na rozdíl od PIL tok polyimidovou (PI) membránou klesne, pokud je kromě  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  ve vstupním proudu přítomna i vodní pára [46, 47]. K tomuto poklesu dojde vlivem soutěžení o sorpční kapacitu membrány.

V posledních letech se dostává do popředí výzkum takzvaných smíšených matrixových membrán (MMM) [48] s použitím nanočástic obsahujících uhlíky, porézní organické polymery a kovové organické matrice (MOF). Bylo nezbytné zjistit, jak přítomnost vodní páry ovlivňuje separaci  $\text{CO}_2$  při použití MMM membrán. Bylo potvrzeno, že použití hydrofilních MOF vzroste propustnost vodních par membránou. Z čehož lze vyvodit závěr, že rozpustnost je řídicím parametrem transportu membránou. Propustnost plynů MMM za přítomnosti vodní páry byla rovněž silně ovlivněna i přítomností porézních hydrofobních nanočástic. Nicméně vliv přítomnosti vodní páry není tak výrazný jako vlastní změna propustnosti po přidání nanočástic do čistého polymeru.

Současné výzkumné priority a nové strategie se promítají do nového vývoje membrán, modelování pervaporačního procesu a jeho nových aplikací. V případě vývoje membrán se objevuje široká škála nově vznikajících materiálů pro pervaporační membrány nové generace, od funkcionalizovaných keramických membrán, smíšených matricových membrán a kapalné membrány na nosiči. V poslední době jsou intenzivně zkoumány biomateriály pro přípravu vhodných PV membrán imitací výjimečných kompozic, struktur, tvarů a funkcí biologických nebo přírodních materiálů. Tyto membrány vykazují vynikající vlastnosti a výkony, jako jsou selektivita, stabilita a odolnost. Přístupy biomimetické syntézy nabízejí cestu k dalším sofistikovaným vysoce výkonným membránám, které napodobují buněčné membrány. Zatím se pro tyto membrány potvrdily jejich výjimečné vlastnosti pouze v laboratorních testech, jejich zpracovatelnost pro průmyslové nasazení je zatím obtížná. Obecně lze konstatovat, že pokročilé membrány jsou často založeny na přesně přizpůsobené funkční makromolekule polymeru pro danou aplikaci PV. V posledních letech roste zájem o hybridní anorganicko-organické nanokompozitní materiály kvůli jejich mimořádným vlastnostem, které jsou založeny na jedinečné synergické kombinaci anorganických složek nanočástic s organickými polymery. Inkorporace nanočástic anorganických látek do objemových polymerních matric přidává další rozměr výroby membrány, protože nabízí možnost výroby nových ultratenkých smíšených matricových membrán se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, lepší chemickou a tepelnou stabilitou. Výsledkem je zvýšená permeabilita kombinovaná vysokou sorpční, nebo difuzní selektivitou. Aby byl plně využit potenciál membrán se smíšenou maticí, musí být další vývoj zaměřen na pochopení komplexní souhry dějů na rozhraní nanočástic a polymeru. Vytvoření matematického modelu je nezbytné k integraci této technologie do průmyslu.

Tento úkol je o to náročnější, že chybí matematický popis typických modelů pro průmyslové aplikace PV. Přesto je zapotřebí vyvinout úsilí k matematickému popisu přenosu hmoty v průběhu pervaporace. Nejpoužívanější modely pro popis přenosu hmoty v membráně jsou: rozpustnostně-difuzní model, který je aplikovatelný pro neporézní membrány (běžné polymerní membrány) a model pro porézní membrány (obvyklé anorganické membrány). Přejít v použití těchto dvou matematických modelů přenosu hmoty se zdá být mezi 5-10 Å průměru pórů. Rovněž je třeba zvážit účinky koncentrační polarizace, zejména u velmi



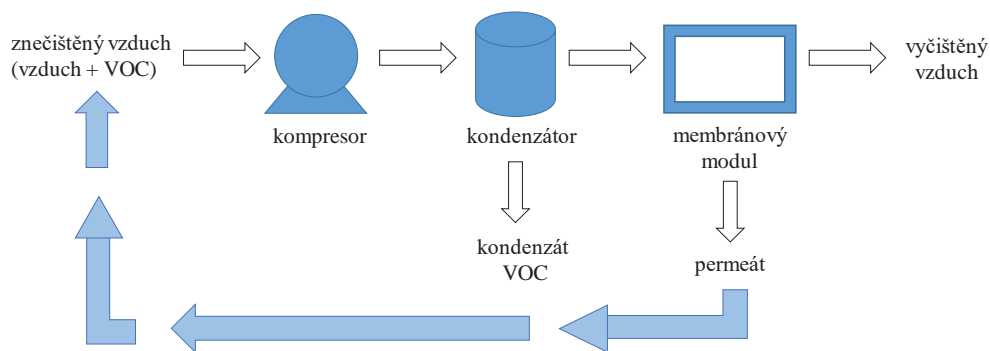
zředěných roztoků. Modelování pervaporace umožňuje popisovat přenos hmoty přes membránu a zároveň také určuje směr vývoje nových materiálů pro vylepšení účinnosti procesu. Nejjednodušším přístupem je použití empirických, nebo semi-empirických modelů přizpůsobením parametrů matematického modelu experimentálními hodnotami. Tento přístup je užitečný v prvních fázích vývoje membrán, ale stává se nedostatečným nástrojem pro vývoj reálných procesů. Hlavní příčinou je omezená aplikace modelu pro jiné podmínky než ty, které byly studovány. Proto jsou ve vývoji pokusy předpovědět permeabilitu a selektivitu membrány pomocí výpočetních metod. Nicméně v některých případech není použita PV jako jediná operace, ale sdružuje se do hybridních systémů s obvykle destilací, nebo méně často s reverzní osmózou. Koncepční návrh procesu je jedním z nejdůležitějších úkolů ve vývoji nových hybridních chemických procesů a zahrnuje výběr jednotkových operací a jejich kombinací a propojení, včetně také ekonomiky procesů.

### 3.4 Oblasti aplikace procesu dělení plynů, par a kapalin

Dnes velké nadnárodní společnosti jako jsou Air Products, Air Liquids, MTR a další konstruují velké průmyslové membránové systémy pro výrobu dusíku, biomethanu ze surového bioplynu, odstraňování CO<sub>2</sub> ze spalin a čištění směsných plynů. Tyto průmyslové systémy namontované na ližinách se používají i v ropném a plynárenském průmyslu, závodech na výrobu čpavku, výrobních zařízeních pro chemické látky a ropných rafinériích.

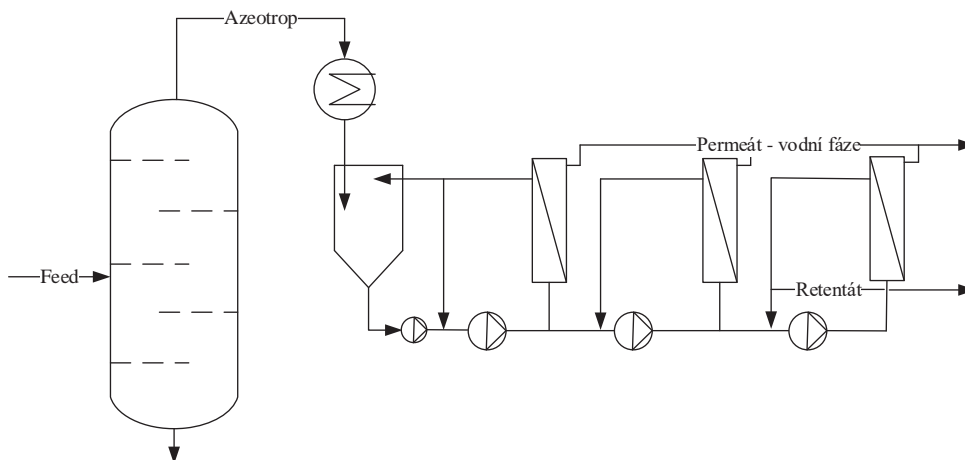
Membránové systémy pro regeneraci a čištění procesních plynů poskytují ekonomické a trvalé řešení pro rafinérská a petrochemická zařízení. Aplikace zahrnují regeneraci vodíku, čištění vodíku, čištění oxidu uhelnatého a úpravu poměru syntetického plynu. Každý systém je dodáván dle různých a specifických požadavků zákazníků s malým půdorysem a vyžadují pouze minimální údržbu a pozornost obsluhy.

Membránová separace par je využívána například pro záchyt polyvinylchloridu při výrobě, odplynění polyolefinů a záchyt vodní páry ze vzduchu. Při odplyňování polyofinů lze membránovou separací získat jak uhlovodíky, tak i dusík. Separace vodní páry ze vzduchu je již dnes běžně komerčně ve světě prováděna pomocí membrán. V případě separace těkavých organických látek ze znečištěného vzduchu záleží na charakteru separované páry a její vstupní koncentraci. Často je membránová technologie využívána v kombinaci s jinou separační metodou – buď s použitím sorpce na aktivním uhlí v případě benzínových přečerpávacích stanic, nebo chlazením a záchytem kondenzátu (viz **Obr. 1**). Membránové separace se osvědčily jako závěrečný, tzv. dočišťující krok. Samostatné využití membránové separace pro páry je dosud nesnadné vzhledem k velkému botnání membránových materiálů a přítomnosti par, což vede k nestabilitě transportních a separačních vlastností.



**Obr. 3.1** Schéma hybridního kontinuálního procesu využívaného k separaci organických par ze znečištěného vzduchu

Pervaporace je v systému zapojena buď s předřazeným zásobníkem, reaktorem, nebo je kombinována s jednou, nebo více separačními technikami, popřípadě s jiným typem technologie, např. destilací. PV se většinou provádí šaržovitě. Použitím dvou a více předlohových zásobníků je možné minimalizovat nevýhody diskontinuálního procesu, případně může být PV jako kontinuální proces. Příklad hybridního kontinuálního procesu destilační kolona – pervaporace je na následujícím obrázku (**Obr. 2**), kde feed je nástřik vstupní směsi.



**Obr. 3.2** Schéma hybridního kontinuálního procesu destilační kolona – pervaporace

V průmyslu se nejvíce soustřeďuje použití PV na tři oblasti: dehydratace organických látek, separace organických látek z vodných roztoků a separace organických směsí.

Dehydratace organických látek byla první průmyslovou aplikací PV pro dehydrataci organických rozpouštědel. Tento typ dodnes zůstává hlavní aplikací PV. Spojení destilace a pervaporace je ideální proces k úplné dehydrataci organických látek v chemickém a petrochemickém průmyslu. Hydrofilní PV se může spojit s reaktorem, nebo bioreaktorem pro odstranění vody z finálního produktu, např. při esterifikačních reakcích.

Separace organických látek z vodných roztoků se uplatňuje v čištění odpadních vod a v ochraně životního prostředí. Separace organických směsí se využívají hlavně v chemickém a petrochemickém průmyslu, novou aplikací je desulfurizace benzínu.

### 3.4.1 Aplikace v chemickém a petrochemickém průmyslu

Koncem sedmdesátých let a především začátkem osmdesátých let minulého století americká firma Monsanto (později Permea, nyní Air Products) přichází na trh se zařízením PRISM<sup>®</sup> Separator, jehož modul obsahuje velké množství dutých polysulfonových vláken s asymetrickou strukturou a skinem z polydimethylsiloxanu. Tento separátor byl instalován v mnoha státech světa (nejvíce v Číně) pro získání vodíku po vysokotlaké katalytické syntéze amoniaku, přičemž lze zpět získat až 95 % vodíku s čistotou 97 %. Z retentátu obsahujícího až 40 % inertů lze kryogenní metodou získat argon.

Separátor PRISM<sup>®</sup> našel i další četná uplatnění v petrochemickém průmyslu při oddělení oxidu uhličitého od vodíku, pro opětné získání vodíku po hydrogenačních procesech nebo nastavení poměru oxidu uhličitého k vodíku v syntézním plynu tak, aby výsledným produktem chemické reakce byl metanol, octová kyselina nebo ethylenglykol. Používá se také v rafineriích při opětném získání vodíku po hydrogenační rafinaci nebo hydrokrakování, který v množstvích 6 000 až 8 000 m<sup>3</sup> vodíku za hodinu lze vrátit do hydrogenačních procesů.

Molekula H<sub>2</sub>, která má jeden z nejmenších kinetických průměrů má ve většině případů největší difúzní koeficient v membránových materiálech a tím je dosaženo jeho preferenční permeace různými typy membrán. Například porézní anorganické materiály jako jsou membrány na bázi zeolitu, křemíku a uhlíku, kovové organické matrice – MOF, ZIF jsou vhodné pro separaci lehkých plynů. Obecně se tyto membrány připravují ve formě ultra tenkých vrstev nanosených na nosiči, která zajišťuje celkovou mechanickou pevnost. V současné době se tyto mikroporézní anorganické membrány s průměrem pórů menší než 2 nm či ještě menší řídí mechanismem molekulárního síta.

V současné době jsou polymerní membrány pro separaci CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub> na bázi polyimidů (PI), derivátů polybenzimidazolu (PBI) a tepelně přestavovaných (TR) polymerů. Polymerní membrány selektivní vůči CO<sub>2</sub> jsou většinou založeny na membránách na bázi polyethylenoxidu a membránách založených na iontových kapalinách.

Například japonská firma UBE Industries, Ltd., dodává na trh UBE GAS SEPARATOR s polyimidovými dutými membránami, které mají vysoký separační faktor pro vodík a helium, a proto se uplatňují v chemickém průmyslu (při výrobě amoniaku nebo methanolu), v rafineriích při opětném získání vodíku po katalytickém reformingu, hydrokrakování, hydrogenacích, hydrodesulfuraci nebo získání helia ze zemního plynu.

Souhrnně lze říci, že technologicky se polymerní membrány používají k získání helia ze zemního plynu, k oddělení vodíku od uhlovodíků, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, sulfanu a vodních par od uhlovodíků, k obohacení vzduchu kyslíkem v tzv. oxygenerátorech, k získání dusíku ze vzduchu, k dehydrataci zemního plynu a k odstranění par organických látek ze vzduchu v místech jejich nejvyšších koncentrací (tj. při výrobě laků, v chemických

čistírnách, v průmyslových chladicích jednotkách, při skladování pohonných hmot včetně moderních čerpacích stanic).

Pro průmyslové aplikace propustnosti par (vapour permation) VP a pervaporaci (PV) je v současné době používáno komerčně dostupných membrán, které lze rozdělit do tří základních skupin: hydrofilní membrány (např. PVA/PAN), organofilní membrány (např. PDMS) a organo-selektivní membrány (podle druhu separované látky) [49]. Výsledky výzkumu ukazují, že by se membránové procesy měly dát úspěšně realizovat zejména pro petrochemický průmysl. Membránové technologie jsou využívány pro záchyt a recyklaci monomerů (ethylen, propylen, vinyl chlorid atd.). V případě záchytu monomeru vinyl chloridu se membránová separace ukázala jako velmi účinná.

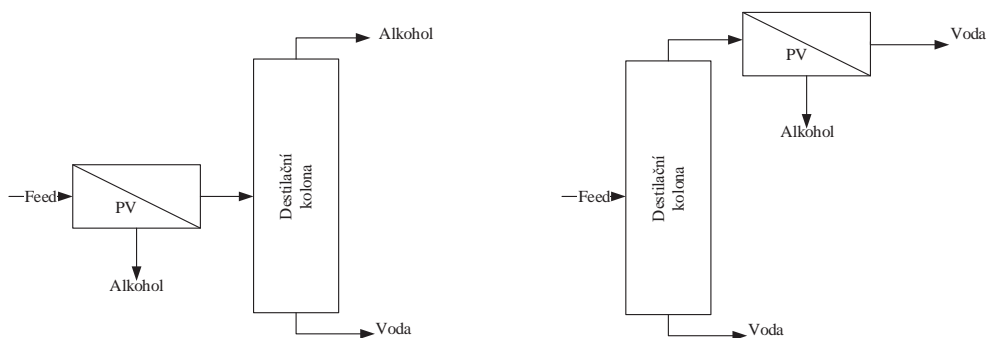
Dalším využitím membránové technologie je v rámci Evropy záchyt uhlovodíkových par u přečerpacích stanic (systém VACONOVENT<sup>®</sup> založený na membránové technologii VACONORE<sup>®</sup>). Pro tuto aplikaci jsou využívány komerčně produkované membrány společností GKSS. Dále se společnost Aluminium Rheinfelden podílí na snižování emisí uhlovodíků do ovzduší a německá společnost Borsig nabízí systém pro separaci organických par (VAPOURED<sup>®</sup> systém) pro stejnou aplikaci. Další významnou průmyslovou aplikací je sušení zemního plynu. Tímto procesem se kromě záchytu uhlovodíků, které by mohly být emitovány do ovzduší, se zabývá sdružení Sterling group (Sterling Fluid Systems ve Francii a Sterling—Sihi Anlagentechnik v Německu). V neposlední řadě jsou membránové separace využívány v průmyslu pro selektivní oddělení vybraných organických látek (kromě již dříve zmíněného vinyl chloridu, se jedná o například aceton a hexan).

Ačkoliv počet patentů PV membránových technologií v 80. letech minulého století převládá nad počtem patentů VP technologií, již na konci století byl tento poměr obrácený. A vývoj těchto (VP) technologií ve světě nadále pokračuje. V rámci Evropy se VP technologií zabývají především německé a švýcarské firmy, např. se jedná o německé společnosti: Aluminium Rheinfelden GmbH, GKSS, STERLING-SIHI, Anlagentechnik, Beroplan GmbH, SULZER CHEMTECH a Borsig GmbH; ve Švýcarsku: CM-CELFA Membrantrenntechnik AG, KREBS SWISS a KÜHNI; ve Francii: Sterling Fluid Systems a v Holandsku: PERVATECH BV. Mimo Evropu jsou významnými dodavateli VP technologií společnosti v USA, např.: Bend Research Inc., Isotronics a Membrane Technology and Research Inc. Další americké společnosti se věnují aplikacím pro sušení vzduchu nebo plyných směsí, např. firmy Air Products and Chemicals, Permea Division, Membrane Technology and Research Inc. a Whatman.

Použití pervaporace v oblasti chemického a petrochemického průmyslu má vzrůstající tendenci. Hydrofobní membrány se používají hlavně na čištění odpadních vod a k recyklaci organických látek, další relevantní typy membrán jsou hydrofilní a organoselektivní membrány.

Hydrofilní membrány se používají na čištění organických látek jako alkoholů, ketonů, aminů a ke zvýšení reakční rychlosti odstraněním vody, která vystupuje jako vedlejší produkt. Mnoho organických sloučenin vytváří azeotropické směsi, takže oddělení jejich rozdělení destilací s použitím látek k porušení rovnováhy azeotropické směsi je energeticky náročné. PV je ve spojení s destilací ideálním řešením pro dělení azeotropických směsí. V [50] byla

představena technicko-ekonomická studie hybridního procesu destilace/PV, ve kterém nejdříve vstupuje jako nástřik (feed) isopropanol (IPA) o koncentraci 95,64 hm. % na hydrofilní PV membránu a vystupuje retentát s obsahem 99,7 hm. % IPA. Pervaporát odchází na destilační kolonu k zakonzentrování IPA a ke snížení jeho ztrát v procesu. Obdobná studie na získání etanolu (EtOH) byla provedena v [51], ve které jsou navrženy dva způsoby k získání čistého EtOH – viz **Obr. 3.3**.



**Obr. 3.3** Způsoby zapojení PV s destilační kolonou

Pro aplikace v chemickém a petrochemickém průmyslu se rozdělují hydrofilní membrány na tři skupiny [52]:

1. polymerické membrány (PVA, chitosan, polysulfon, alginátové membrány, polyimidy, polyamidy, polyanilín apod.),
2. anorganické membrány (zeolity a keramické membrány) a
3. membrány se smíšenou maticí (MMM).

V případě esterifikačních reakcí v chemickém průmyslu bylo provedeno velké množství experimentů, které zkoumaly pervaporaci membránových reaktorů (PVMR) jako je reakční teplota, plocha, typ membrány apod., aby se dosáhlo maximální konverzi esteru. Esterifikační reakce jsou reakce typicky řízené termodynamickou rovnováhou, kdy je žádoucí rychlé odstranění vody, která je vedlejším produktem v probíhající reakci. Proto má použití PV hydrofilní membrány velký vliv na zvýšení rychlosti a konverze esterifikační reakce tím, že odstraňuje vodu z reakčního prostředí. Např. při esterifikaci kyseliny olejové s metanolem je na počátku rychlost reakce vysoká, ale jakmile se v reakčním prostředí objeví více vody, reakční rychlost se sníží a konverze nakonec dosáhne 98,7 %, zatímco při použití hydrofilní PVA membrány se dosáhne 100 % konverze.

Použití organoselektivních PV membrán se v chemickém a petrochemickém průmyslu zaměřuje na odsíření benzínu, separaci polárních/nepolárních rozpouštědel, aromatických/alicyklických směsí a separaci isomerů (**Tab. 1**). Velmi nízký obsah síry v benzínu snižuje znečištění životního prostředí výfukovými plyny spalovacích motorů. Typickými sirnými složkami v benzínu jsou merkaptany, sulfidy, disulfidy a thiofen a jeho deriváty. Právě thiofen a jeho deriváty vykazují značnou resistenci na konvenční odsíření kvůli jeho heterocyklickému tvaru. Z toho důvodu se zaměřuje značná pozornost na oddělení thiofenu

od ostatních uhlovdíků pomocí PV. Použití PV k separaci organických směsí je uvedeno v následující tabulce [53].

**Tabulka 3.1: Příklady separace organických směsí pomocí PV**

Typ separace	Aplikace na směsi
Polární/nepolární rozpouštědla	Metanol/benzen, Metanol/toluen, Metanol/MTBE, Etanol/MTBE, Etanol/toluen, Etanol/cyklohexan, IPA/cyklohexan
Aromatické/alicyklické směsi	Benzen/cyklohexan, Toluen/cyklohexan
Aromatické/(alifatické, nebo aromatické) uhlovdíky	Toluen/n-heptan, Toluen/n-hexan, Toluen/n-oktan, Benzen/n-hexan, Benzen/toluen
Izomery	p-Xylen/m-xylen, p-Xylen/o-xylen, n-hexan/cyklohexan,
Desulfurizace	Thiofen/alkan, Thiofen/alkan-olefin, Thiofen/alkan-aromatic

### 3.4.2 Aplikace v potravinářském průmyslu

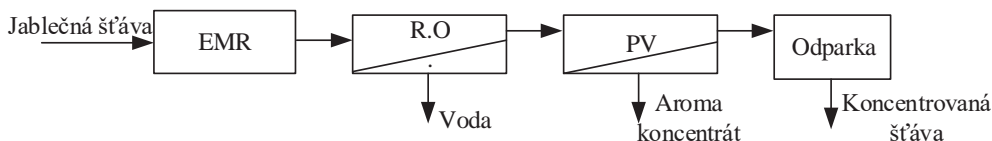
Separátor PRISM<sup>®</sup> ALPHA uvedený na trh v roce 1977 umožňuje získat ze vzduchu dusík o čistotě až 99 %, který lze použít k čištění potrubí, skladovacích tanků nebo jako inertní atmosféru při transportu např. výbušnin nebo některých potravin.

Od té doby se na trhu objevila řada dalších separátorů pro dělení směsí plynů nebo par, vybavených moduly tvořenými buď spirálově vinutými polymerními membránami, nebo dutými vlákny vyrobenými např. z polyimidů, polyamidů, polykarbonátů, poly(trimethylvinylsilanů).

Membránové technologie VP nejsou přímo zaměřeny pro aplikace v potravinářském průmyslu. Ale lze je využít jako podporu pro kontrolu prostředí, ve kterém jsou potravinářské produkty připravovány. Například lze využít membránovou technologii pro sušení vzduchu či záchyt případných organických par uvolňovaných z nátěrů vnitřního prostředí apod.

Aplikace PV v potravinářském průmyslu se soustřeďuje na získání aromatických látek z přírodních zdrojů ze dvou důvodů. Při získání přírodního aroma se dodá výrobek s plnou přírodní chutí a vůní, druhým důvodem je vzrůstající tlak na odstranění umělých vůní, které mohou mít nepříznivý vliv na lidské zdraví, popř. na životní prostředí. Proto byly vyvinuty inovativní metody k separaci aromatických sloučenin. Membránové procesy patří k šetrným moderním separačním technikám z hlediska nízkého tepelného zatížení procesu separace. Aromatické látky jsou těkavé sloučeniny aldehydů, ketonů, alkoholů, esterů, éterů, mastných kyselin, terpenů a dalších látek, které jsou všeobecně hydrofobní a z toho důvodu procházejí kaučukovitými polymery typu PDMS, PEBA, polyoctylmetylsiloxan. Integrací PV a zároveň s koncentračními procesy je možné získat džusy s plným přírodním aroma. V případě

jablečného džusu vstupuje surová jablečná šťáva do enzymatického membránového reaktoru s ultrafiltrací k vyčištění surové šťavy, koncentrace vyčištěné šťavy se provede na reverzní osmóze, pomocí PV se získá přírodní aroma a potom se zahustí jablečná šťáva odpařením. Schéma procesu je na následujícím obrázku (**Obr. 3.4**).



**Obr. 3.4 Membránový proces spojený s PV k získání přírodního aroma a koncentráту jablečného džusu**

Získání přírodních aromat se provádělo na dalších surovinách jako např.: kiwi [54], pomeranče [55], citrony [56], borůvky [57], granátová jablka [58]. Výrobu vanilínu, jednoho ze známých přírodních aromat, je možné provést ve fotokatalytickém reaktoru s izolací vanilínu pomocí PV. Polymer PV membrány je hydrofobní, např. PEBAX, PEBA.

### 3.4.3 Aplikace v biotechnologiích

Biotechnologie přinášejí inovativní přístupy při využití fermentace s daným typem mikroorganismu k výrobě důležitých chemických látek, jako jsou např. alkoholy, estery, které se využívají na biopaliva, nebo suroviny pro potravinářský, farmaceutický, kosmetický průmysl atd. V současnosti je velká pozornost věnována separaci oxidu uhličitého od methanu s cílem získat z bioplynu (obsahujícího okolo 60 % methanu a 40 % oxidu uhličitého) biomethan pro pohon motorových vozidel nebo k distribuci do spotřebitelské sítě. Aktuální je rovněž problematika odstranění oxidu uhličitého a jiných látek ze vzduchu (řešení tzv. skleníkového efektu) a jeho skladování.

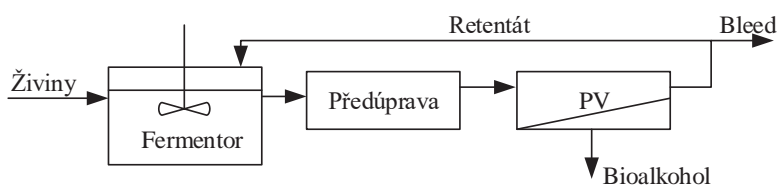
Pro všechny tyto aplikace je snaha získat nové membrány s vysokou propustností a zároveň s vysokou dělicí schopností (selektivitou). Z tohoto pohledu se ukazují perspektivní polymery s velkým volným objemem, jako je poly(1-trimethylsilylprop-1-yn), poly(4-methylpent-2-yn), perfluoropolymery (např. Teflon AF 2400) nebo PIM (polymery s vnitřní mikroporozitou), uhlíková nanovlákna, zeolitické membrány nebo hybridní membrány kombinující polymery se specifickými absorbenty jako plnivy.

V literatuře se uvádí, že např. v roce 2010 byly vyrobeny membrány pro dělení plyných směsí za 500 milionů amerických dolarů a je předpoklad, že výroba bude narůstat díky většímu uplatnění membrán při separaci oxidu uhličitého od dusíku a vodíku a především při dělení vzduchu.

Membránové technologie VP nejsou přímo zaměřeny pro aplikace v biotechnologiích. Ale lze je využít stejně jako v potravinářském průmyslu využít jako podporu pro kontrolu prostředí,

ve kterém jsou biotechnologické technologie provozovány. Tedy opět lze VP proces využít pro sušení vzduchu, separaci vodních nebo organických par jako před-úpravu pro další aplikace nebo záchyt případných organických par uvolňovaných z nátěrů vnitřního prostředí apod.

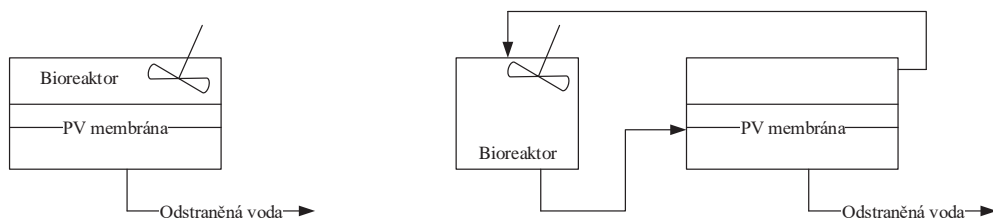
PV hraje důležitou roli pro odstranění vody z fermentačních procesů. Tím je možné zvýšit koncentraci substrátu a intenzifikovat fermentační proces. Kromě PV se pro oddělení metabolitů z fermentace uplatňuje také destilace, extrakce, adsorpce a stripování plynem. Nicméně při použití PV nedochází k mechanickému, chemickému, nebo tepelnému stresu mikroorganismů a proto má vyšší potenciál pro separaci, koncentraci a čištění v moderních biotechnologiích v průmyslovém měřítku. Zapojení PV je znázorněno na následujícím obrázku (**Obr. 3.5**).



**Obr. 3.5** Zapojení pervaporace do procesu fermentace

V předúpravě před PV se uplatňuje hlavně mikrofiltrace, popř. ultrafiltrace k oddělení mikroorganismů. PV systém se obvykle skládá z modulů napojených na chladič pervaporátu a vývěvu. Případně se místo vývěvy použije inertní nosný plyn. Retentát je recyklován zpět do fermentoru a pro udržení dlouhodobého provozu je nutné část retentátu vyčistit z důvodu odstranění starých buněk a toxických vedlejších produktů. Pro separaci etanolu, butanolu, acetonu se používají PV polymerní membrány z PDMS, PTFE, PVA, případně keramické membrány. Využití PV nachází také při odstranění vody z esterifikačních enzymatických reakcí, první kdo kombinoval PV s enzymatickou esterifikací byl Van der Padt a kol. (1993) pro syntézu triacylglycerolu z mastné kyseliny a glycerolu. Pro zvýšení produkce esterů se shromáždily výsledky různých prací pro porovnání výrobních systémů bez a s použitím membránových separačních procesů, přičemž bylo zjištěno významné zvýšení konverze při zařazení membránových procesů do výrobní technologie. Pro zařazení PV do procesu využívající enzymatické reakce k produkci esterů byly navrženy dva způsoby zapojení PV. První možností je vložení PV membrány přímo do reaktoru, nevýhodou je nižší plocha membrány vzhledem k objemu reaktoru a z toho vyplývající nižší pervaporační tok a větší vliv koncentrační polarizace. PV membrána může být použita i k imobilizaci enzymů. Druhý systém se skládá z bioreaktoru spojeného s PV. Oba systémy jsou znázorněny na **Obr. 3.6**.





**Obr. 3.6 Způsoby zapojení PV do enzymaticko-esterifikačního procesu**

### 3.4.4 Aplikace v ochraně životního prostředí

V rámci ochrany životního prostředí bude pozornost zaměřena na výzkum vhodných procesů pro snižování průmyslových emisí, aby splňovaly nové přísnější emisní limity, které vstoupí v platnost od roku 2021. Jedním z hlavních zdrojů těchto emisí jsou technologie spalování. Používají se v řadě průmyslových procesů včetně zpracování odpadů, kde umožňují snížení výsledného objemu skládky. Vedle pevných odpadů ovšem vzniká při těchto procesech řada sloučenin, které ze systému odchází v plynném stavu. V rámci jednotlivých výzkumných aktivit naší laboratoře budou testovány možnosti odstraňování kyselých složek z těchto odpadních plynů a to pomocí nových membránových technologií na bázi neporézních dutých vláken či velmi inovativní technologii vodní kondenzující membrány.

Obrovský potenciál membránových separačních procesů (MSP) byl zaznamenán během posledních desetiletí. Ve srovnání s tradičními separačními procesy, jako je kryogenní destilace nebo metoda PSA, MSP představují moderní a čistou separační techniku s nízkými nároky na energii. MSP tedy pozitivně přispívá k rozvoji alternativních, obnovitelných nebo nízkoenergetických zdrojů energie.

Membránové technologie VP jsou často využívány pro ochranu životního prostředí při zachytu vodní páry, které je skleníkovým plynem nebo při zachytu organických par, které by mohly být emitovány do ovzduší a vést k dalšímu znečištění životního prostředí [58]. Významnou aplikací je již dříve zmíněný záchyt uhlovodíkových par z ovzduší. Význam VP v průmyslové praxi začal narůstat až na konci minulého století díky vývoji nových membránových materiálů.

Velký průmyslový vývoj společností VP narůstá až v posledních letech i přes relativně malý počet patentů a malou výzkumnou aktivitu zaměřenou na VP po celém světě. Často se VP prosazuje díky svým výhodám oproti klasickým separačním metodám, ale vždy záleží na konkrétním druhu aplikace.

Lze předpokládat, že v budoucnu procesy PV a VP naleznou větší uplatnění vzhledem ke stále rostoucím nákladům na energii a přísnějším legislativním podmínkám pro kontrolu emisí znečišťujících látek a ochranu životního prostředí. Poslední výzkumný vývoj v těchto oborech, především vývoj VP aplikací, ukazuje také velmi široký potenciál těchto nových separačních procesů pro využití v chemickém nebo petrochemickém průmyslu. Vývoj VP

a PV je stále otevřen novým možnostem industrializace těchto inovativních separačních procesů.

Technologie PV je ekologicky šetrná technologie, protože neprodukuje odpady a její provoz nevyžaduje použití agresivních chemikálií. PV ve spojení s dalšími technikami může zajistit plnění limitů škodlivin v odpadních vodách, velký potenciál PV je v odstranění VOC, kdy je možnost zpětné recyklace získaného VOC. Jednou z nebezpečných VOC látek je fenol, který je rozšířeným polutantem v odpadních vodách při výrobě fenolových pryskyřic. Při oxidaci kumenu v produkci fenolu vznikají odpadní vody s obsahem fenolu (1–3 %), aceton a další látky. K odstranění fenolu z odpadních vod je vhodná membrána PEBA, byl navržen komplexní proces skládající se z destilace, PV a adsorpce. V destilaci se odstraní aceton a další uhlovodíky, fenol se odstraní pomocí PV a zbytky fenolu je možné odstranit adsorpcí. Další aplikací PV byla separace dichlormetanu a n-butanolu z odpadních vod. Navržena byla dvoustupňová PV, kdy v prvním stupni se použije hydrofobní membrána k oddělení VOC, získaný dichlormetan a n-butanol se oddělil ze zbývající vodní fáze na hydrofilní membráně a vyčištěná voda je získaná v permeátu. Další aplikací PV je separace metylacetátu z odpadních vod pomocí hydrofobní PDMS membrány, podobně byla navržena separace butanolu z ternární směsi butanol-voda- síran amonný. Dále bylo studováno použití PV na separaci toluenu, benzenu, etylbenzenu, xylenu, styrenu, acetonu a chlorovaných rozpouštědel. Přes získané výsledky na reálných směsích s komerčními membránami je nutné dále pokračovat ve výzkumu. Použití PV bylo navrženo do systému fotokatalytického reaktoru, ve kterém dojde k degradaci organických látek a produkty fotokatalytické reakce jsou odstraněny pomocí PV. Použití PV je limitováno hlavně z důvodu širokého spektra sloučenin v odpadních vodách v různých průmyslových odvětvích. Ke splnění limitů škodlivin ve vypouštěných odpadních vodách je proto nutné doplnit PV procesy předúpravy, nebo koncového dočištění. V předúpravě se uplatňuje destilace, v koncovém dočištění např. adsorpce, bioreaktory apod.

### 3.5 Závěr

Obrovský potenciál membránových separačních procesů (MSP) byl zaznamenán během posledních desetiletí. Ve srovnání s tradičními separačními procesy, jako je kryogenní destilace, nebo absorpční či adsorpční metody, MSP představují moderní, čistou separační techniku s nízkými nároky na energii. MSP tak pozitivně přispívají k rozvoji alternativních, obnovitelných nebo nízkoenergetických zdrojů energie. Stále se očekává, že fosilní paliva budou převládajícím zdrojem energie v celosvětovém měřítku v blízké budoucnosti, a proto velmi důležitým a dynamicky se rozvíjejícím odvětvím je membránové čištění spalin (odstranění  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ ). Dále v oblasti energetiky je to čištění syntézního plynu, recyklace a čištění vodíku a čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu.

Ačkoliv je záchyt uhlovodíků z plynné fáze studován již od 80. let 20. století, je potřeba pokračovat i v současné době ve výzkumu a hledání vhodných materiálů pro tyto separační procesy. Využití membrán přináší řadu výhod, avšak při aplikacích pro separace par z plynné fáze je nezbytné najít mechanicky dostatečně odolný materiál. Dále je nezbytné najít materiál, který nepodléhá rychlému stárnutí. Nežádoucí jsou změny transportních a separačních vlastností vlivem botnání polymerní matrice membrány. Tomu lze teoreticky zabránit přidávkou aditiva, které zajistí dostatečnou pevnost a stabilitu požadovaných vlastností. V případě separace par bude třeba ještě dalšího výzkumu pro zlepšení a separačních vlastností a nalezení požadovaných materiálů pro dané separace. Z hlediska výzkumu se jeví jako velmi slibné membrány s iontovými kapalinami. Avšak z hlediska průmyslové aplikace jsou pro nejbližší budoucnost ekonomicky nevýhodné.

Pervaporace je separační membránová technika vhodná pro procesy separace kapalin, čištění směsí voda-organická látka, nebo organických směsí. Pro její lepší uplatnění v budoucnu je potřeba dále vylepšovat několik důležitých faktorů. Zvýšit informovanost o použití PV a potencionálním uživatelům PV podat reálné možnosti PV a její budoucí trendy. Je důležité vyvíjet další materiály pro PV membrány, jako jsou nové polymery, zesíťovatelné polymery, membrány se smíšenou maticí, zeolitové, keramické a nanokompozitní membrány, které budou podporovat použití PV dosažením lepších selektivně-difuzních vlastností membrán a také zlepšit jejich chemické a teplotní vlastnosti. Obecně lze konstatovat, že polymery nových membrán budou mít vlastnosti speciálně navržené na daný typ a vlastnosti separovaných látek ve směsi. Předpokládá se velký zájem o hybridní anorganicko-organické nanokompozitní materiály kvůli jejich mimořádným vlastnostem, které jsou založené na kombinaci nanostruktur anorganických složek s polymery. Vývoj nových polymerů v kombinaci s anorganickými membránami bude mít v budoucnu vliv na rozšíření PV pro nové průmyslové aplikace v chemii, petrochemii, potravinářství, kosmetice a nápojovém průmyslu. K většímu využití PV v průmyslu přispěje lepší integrace PV s procesy předúpravy, jako jsou mikrofiltrace, ultrafiltrace, destilace, extrakce, reversní osmóza a koncových procesů, např. absorpce, adsorpce, fotokatalytické reaktory apod. Dalším faktorem k rozšíření aplikace PV je matematické modelování procesu. Zlepšení matematického popisu procesů probíhajících při přenosu hmoty membránou a umět je aplikovat na řešení separací reálných směsí. Zároveň dokázat matematicky modelovat a optimalizovat řešení propojení PV s jinými technikami k předúpravě suroviny, nebo finální úpravě produktu. Hlavní zaměření PV je nyní na dehydrataci organických látek, ve světě se

tato technologie již úspěšně používá. Velkou výzvou pro PV je odsíření benzínu v petrochemickém průmyslu, kde kromě příležitosti realizovat velké aplikace PV, je to i z důvodu, že další snížení obsahu síry v benzínu má velký vliv na snížení plynných škodlivin v životním prostředí. Další výzvy pro aplikaci PV jsou v získávání aromat přírodních látek, kde použití PV hraje důležitou roli, nicméně stejně důležité je najít vhodné spojení s dalšími technikami – ultrafiltrace, reverzní osmóza atd. Velkým a stále se rozšiřujícím polem je aplikace PV v biotechnologiích hlavně z důvodu „šetrnosti“ PV k produkčním mikroorganismům, enzymům apod. Obdobně se bude více prosazovat použití PV pro čištění odpadních vod z průmyslu, hlavně při odstranění VOC. V ČR není zatím průmyslová aplikace PV, přestože v ČR je potenciál pro její aplikaci. Hlavní oblastí možné aplikace PV v ČR bude obdobně jako ve světě dehydratace organických rozpouštědel. Další oblastí, kde by se v ČR mohla PV uplatnit bude životní prostředí ohledně odstranění VOC z průmyslových odpadních vod a třetí potenciální aplikací je potravinářský průmysl k získání aroma z přírodní suroviny. PV technologie nepatří k typicky kontinuálním technologiím, vyjma potenciální aplikace v petrochemickém průmyslu. Proto je potřeba volit aplikaci PV s ohledem na výkon a na výhody použití PV, které spočívají v jednoduchosti aparatury, malém tepelném stresu pro senzitivní suroviny a vyloučení použití dalších pomocných chemických látek v PV procesu.

### 3.6 Literatura

1. US Department of Energy Report. Materials for separation technology: Energy and emission reduction opportunities, [http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries\\_technologies/imf/pdfs/separationsreport.pdf](http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/imf/pdfs/separationsreport.pdf); 2004.
2. Drioli E., Giorno L., Fontananova E., Eds.: *Comprehensive Membrane Science and Engineering* 2<sup>nd</sup> Edition, pp. 165-172, Elsevier, 2017.
3. Pettersen T., Lien K.M.: A new robust design model for gas separating membrane modules, based on analogy with counter-current heat exchangers. *Computers & Chem. Eng.* (**1994**), 18 (5), 427–439.
4. Koros W. J., Ma Y. H., Shimidzu T. J.: Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* (**1996**), 68 (7), 1479–1489.
5. Schell W. J. J.: Commercial applications for gas permeation membrane systems. *J. Membr. Sci.* (**1985**), 22, 217–224.
6. Spillman R. W.: Economics of gas separation membrane processes. *Chem. Eng. Prog.* (**1989**), 1, 41–62.
7. Lütke O., Behling R. D., Ohlrogge K. J.: Concentration polarization in gas permeation. *J. Membr. Sci.* (**1998**), 146 (2), 145–157.
8. Ye X., LeVan D. J.: Water transport properties of Nafion membranes: Part I. Single-tube membrane module for air drying. *J. Membr. Sci.* (**2003**), 221, 147–161.
9. Peterson E. S., Stone M. L.: Helium separation properties of phosphazene polymer membranes. *J. Membr. Sci.* (**1994**), 86, 57–65.
10. Bhide B. D., Stern S. A. J.: A new evaluation of membrane processes for the oxygen-enrichment of air. I. Identification of optimum operating conditions and process configuration. *J. Membr. Sci.* (**1991**), 62, 13–35.
11. Li Y., Duchateau E.: Process and System for Selective Abatement of Reactive Gases and Recovery of Perfluorocompound Gases. US Pat. 5,759,237.
12. Agrinier P., Roizard D., Ruiz Lopez M., Favre E.: Permeation selectivity of gaseous isotopes through dense polymers: Peculiar behavior of the hydrogen isotopes. *J. Membr. Sci.* (**2008**), 318, 373–378.
13. Van der Sluis J. P., Hendriks C. A., Blok K.: Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases. *Energy Conv. Manag.* (**1992**), 33(5-8), 429–436.
14. Ho M. T., Allinson G. W., Wiley D. E.: Reducing the Cost of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* (**2008**), 47, 1562–1568.
15. Naylor R. W., Backer P. O.: Enrichment calculations in gaseous diffusion: Large separation factor, *AIChE J.* (**1955**), 1, 95–99.

16. Shindo Y., Hakuta T., Yoshitome H., Inoue H.: Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation. *Sep. Sci. Technol.* (1985), 20, 445–459.
17. Zolandz R., Fleming G. K.: Gas Permeation Applications. In *Membrane Handbook*; Ho, W. S., Sirkar, K. K., Eds.; Van Nostrand Reinhold: pp. 17–85, New York, 1992.
18. Jonsson G.: Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* (2010), 30(3), 224–44.
19. Sanders D. F., Smith Z. P., Guo R., Robeson L. M., McGrath J. E., Paul D. R., Freeman B. D.: Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future : A review. *Polymer.* (2013) 54(18), 4729–4761.
20. Basile A., Figoli A., Khayet M.: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications, 6. kapitola: Membranes for vapour permeation: preparation and characterization (A. Wrolińska-Grabczyk, A. Jankowski), ISBN: 978-1-78242-256-3, 2015.
21. Grinevich Y., Starannikova L., Yampol'skii Y., Gringol'ts M., Finkel'shtein E.: Membrane separation of gaseous C1-C4 alkanes, *Petrol. Chem.* (2011), 51(8), 585–594.
22. Yampol'skii Y., Starannikova, L., Belov, N., Bermeshev, M., Gringol'ts, M., Finkelshtein, E.: Solubility controlled permeation of hydrocarbons: New membrane materials and results (Review), *J. Membr. Sci.* (2014), 453, 532–545.
23. Rebollar-Pérez G., Carretier E., Lesage N., Moulin P.: Vapour permeation of VOC emitted from petroleum activities: Application for low concentrations, *J. Ind. Eng. Chem.* (2012) 18(4), 1339–1352.
24. Amitay-Rosen T., Leibman A., Nir I., Zaltsman A., Kaplan D.: The Effects of Aging on the Dynamic Adsorption of Hazardous Organic Vapors on Impregnated Activated Carbon, *J. Occup. Environ. Hygiene* (2015), 12(2), 130–137.
25. Rebollar-Perez G., Carretier E., Lesage N., Moulin P.: Volatile Organic Compound (VOC) Removal by Vapor Permeation at Low VOC Concentrations: Laboratory Scale Results and Modeling for Scale Up, *Membranes* (2011), 1(1), 80–90.
26. Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*, kapitola I.1. Separation processes, Kluwer Academic Publishers, 1996.
27. <https://www.membrain.cz/files/procesy/membranova-technologie-pro-vyrobu-biometanu-z-biop.pdf> (staženo 19. června 2018)
28. <https://www.cez.cz/cs/vyzkum-a-vzdelavani/veda-a-vyzkum/aktuality-z-vyzkumu-a-vyvoje-cez/17.html>
29. Bobák M., Dolejš P., Izák P., Sedláková Z.: Kapitola 5: Průmyslové aplikace dělení plynů a par., 103-131, Vydavatelství VŠCHT, Praha, 2014.

30. Nuttall W. J., Clarke R. H., Glowacki B. A.: Stop squandering helium. *Nature* (2012), 485, 573–575.
31. Baker R. W.: Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002), 41(6), 1393–1411.
32. [http://www.mtrinc.com/co2\\_removal.html](http://www.mtrinc.com/co2_removal.html) (staženo 19. června 2018)
33. Belaïssaoui B., Le Moullec Y., Favre E.: Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach, *Energy* (2016), 95, 291–302.
34. Sedláková Z., Clarizia G., Bernardo P., Jansen J. C., Slobodian P., Svoboda P., Karászová M., Friess K., Izák P.: Carbon Nanotube- and Carbon Fiber-Reinforcement of Ethylene-Octene Copolymer Membranes for Gas and Vapor Separation, *Membranes* (2014), 4(1), 20–39.
35. Solvik K., Weaver J.A., Brockway A.M., Schrier J.: Entropy-driven molecular separations in 2D-nanoporous materials, with application to high-performance paraffin/olefin membrane separations, *J. Phys. Chem. C* (2013), 117(33), 17050–17057.
36. Kang G.-D., Cao Y.-M.: Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review, *J. Membr. Sci.* (2014), 463, 145–165.
37. Friess K., Hynek V., Šípek M., Kujawski W. M., Vopička O., Zgažar M., Kujawski M. W.: Permeation and sorption properties of poly (ether-block-amide) membranes filled by two types of zeolites, *Sep. Purif. Technol.* (2011), 80(3), 418–427.
38. Noble R. D., Gin D. L.: Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* (2011), 369(1–2), 1–4.
39. Bernardo P., Jansen J. C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., Jarmarová V., Kačírková M., Clarizia G.: Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes, *Sep. Purif. Technol.* (2012), 97, 73–82.
40. Lozano L.J., Godínez C., de los Ríos A.P., Hernández-Fernández F.J., Sánchez-Segado S., Alguacil F.J., *J. Membr. Sci.* (2011), 376(1–2), 1–14.
41. Rynkowska E., Fatyeyeva K., Kujawski W.: Application of polymer-based membranes containing ionic liquids in membrane separation processes: a critical review, *Rev. Chem. Eng.* (2017), 34(3), 1–23.
42. Kárászová M., Kačírková M., Friess K., Izák P.: Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review, *Sep. Purif. Technol.* (2014), 132, 93–101.
43. Ingole P. G., Choi W. K., Lee G. B., Lee H. K.: Thin-film-composite hollow-fiber membranes for water vapor separation, *Desalination* (2017), 403, 12–23.
44. Scholes C. A., Stevens G. W., Kentish S. E.: Review article – Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel* (2012), 96, 15–28.

45. Ansaloni L., Nykaza J. R., Ye Y., Elabd Y. A., Baschetti M. G.: Influence of water vapor on the gas permeability of polymerized ionic liquids membranes, *J. Membr. Sci.* (2015), 487, 199–208.
46. Chen G. Q., Scholes C. A., Qiao G. G., Kentish S. E., Water vapor permeation in polyimide membranes, *J. Membr. Sci.* (2011), 379, 479–487.
47. Bolto B., Hoang M., Gray S. R., Xie Z.: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation, Principles and Applications, chapter 9: New generation vapour permeation membranes (pages 247-273), Woodhead Publishing Series in Energy (<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-246-4.00009-X>), 2015.
48. Kanehashi S., Chen G. Q., Ciddor L., Chaffee A., Kentish S. E.: The impact of water vapor on CO<sub>2</sub> separation performance of mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.* (2015), 492, 471–477.
49. Jonquière A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B.: Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. Membr. Sci.* (2002), 206 (1–2), 87–117.
50. Sosa, M. A., & Espinoza, J.: Feasibility analysis of isopropanol recovery by hybrid distillation/pervaporation process with the aid of conceptual models: Separation and Purification technology, (2011), 78, 237–244.
51. Szitkai, Z., Lelkes, Z., Rev, E., & Fonyo, Z.: Optimization of hybrid etahanol dehydration systems: *Chemical Engineering and Processing* (2002), 41, 631–646.
52. Chapman, P. D., Oliviera, T., Livingstona, A. G., & Li, K.: Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation: *Journal of Membrane Science* (2008), 318, 5–37.
53. Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet: *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, p. 75, Elsevier, 2015
54. Casano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G., & Drioli, E.: Integrated membrane process for the production of highly nutritonal kiwifruit juice: *Desalination* (2006), 189, 21–30.
55. Aroujalian, A., & Raisi, A.: Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation: *Journal of Membrane Science* (2007), 303, 154–161.
56. Rafia, N., Aroujalian, A., & Raisi, A.: Pervaporative aroma compounds recovery from lemon juice using poly(octylmethyl siloxane) membrane: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2007), 86, 534–540.
57. Diban, N., Urtiaga, A., & Ortiz, I.: Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane: *Desalination* (2008), 224, 34–39.
58. Raisi, A., Aroujalian, A., & Kaghazchi, T.: Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice: *Journal of Membrane Science* (2008), 322, 339–348.

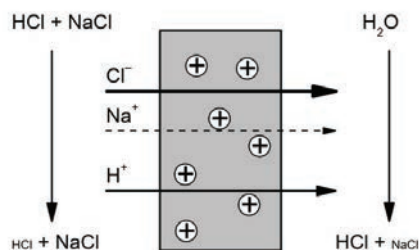


## 4 DIFUZNÍ DIALÝZA

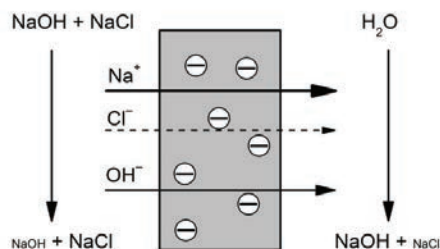
Zdeněk Palatý

### 4.1 Úvod

Difuzní dialýza (DD) je separační proces, který za pomoci iontově výměnných membrán separuje ze zpracovávaného roztoku (dialyzátu) vybrané ionty do roztoku na druhé straně membrány (difuzátu), kterým je nejčastěji voda. Hnací silou tohoto procesu je koncentrační gradient mezi roztoky na obou stranách membrány. DD s aniontově výměnnými membránami je známá již řadu let a je nejčastěji využívána pro získávání kyselin z různých typů kyselých odpadních roztoků znečištěných kovovými ionty (**Obr. 4.1**). DD s kationtově výměnnými membránami je novější záležitost a její hlavní potenciál je v čištění zásaditých roztoků (**Obr. 4.2**).



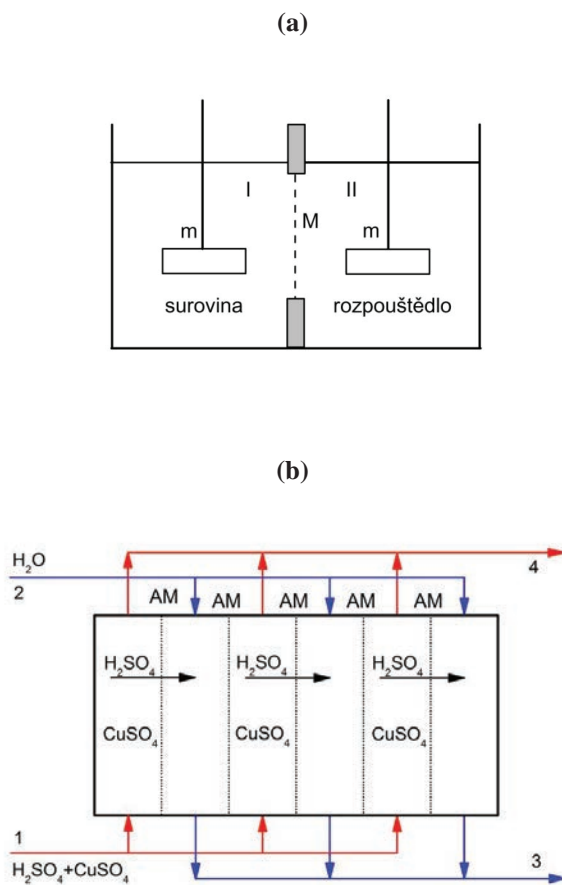
Obr. 4.1 Princip difuzní dialýzy s aniontově výměnnou membránou



Obr. 4.2 Princip difuzní dialýzy s kationtově výměnnou membránou

Mezi výhody DD patří nízká spotřeba energie (pouze na čerpání roztoků), relativně nízké investiční a provozní náklady a jednoduchá manipulace a údržba. Nevýhodou však je poměrně nízká výrobní kapacita, spotřeba vody a nutnost filtrace zpracovávaných roztoků

kvůli zamezení zanášení membrán. DD je možné provozovat vsádkově nebo kontinuálně (**Obr. 4.3**). Vsádkové uspořádání je typické zejména pro malé laboratorní zařízení. Kontinuální dialyzéry jsou nejčastěji protiproudé (pro dosažení maximálního koncentračního gradientu) a jsou pro ně charakteristické nízké lineární rychlosti proudění. Detailně jsou principy difuzní dialýzy popsány v literatuře [1, 2].



**Obr. 4.3** Schéma (a) vsádkové a (b) kontinuální difuzní dialýzy; I, II – části cely, M – membrána, m – míchadlo; 1 – nástřík, 2 – rozpouštědlo, 3 – dialyzát, 4 – difuzát

Ve vědecké literatuře bylo již popsáno mnoho potenciálních aplikací DD, bohužel experimenty byly provozovány často s malými laboratorními zařízeními a mnohdy pouze s modelovými roztoky. Byly použity vsádkové i kontinuální dialyzéry, v případě kontinuálních testů šlo ve velké většině o moduly deskového typu. Pouze jedna skupina čínských vědců se zabývala také spirálně vinutým modulem a modulem s dutými vlákny.

## 4.2 Membrány pro difuzní dialýzu

Iontově výměnné membrány pro separaci anorganických kyselin z odpadních kyselých vod musí dobře propouštět anionty a účinně zdržovat kationty. Skutečnost, že vodíkové ionty vykazují vysokou pohyblivost nejen ve vodném roztoku ale i v membránové fázi a membránou dobře procházejí, není v této separaci nežádoucí. Pro zajištění vysoké čistoty regenerovaných kyselin musí však membrány vykazovat dobrou selektivitu mezi protony a kationty kovů. Vysoká chemická odolnost je samozřejmostí. Ve světě existuje jen několik výrobců, kteří zvládli náročnou technologii membrán nejen pro difuzní dialýzu, ale i pro řadu dalších elektromembránových procesů. Přehled světových výrobců membrán a membrán pro difuzní dialýzu je uveden v **Tab. 4.1 a 4.2**.

**Tabulka 4.1: Světoví výrobci iontové výměnných membrán**

Výrobce	Země původu	Aplikace
FuMA-Tech GmbH	Německo	odsolování regenerace kyselin regenerace alkálií konverze solí
ASTOM Corp.	Japonsko	odsolování regenerace kyselin regenerace alkálií konverze solí
DuPont Co.	USA	palivové články
Asahi Glass Co., Ltd.	Japonsko	odsolování regenerace kyselin
Chemjoy Polymer Materials Co., Ltd.	ČLR	odsolování konverze solí
Shandong Tianwei Membrane Technology Co., Ltd.	ČLR	odsolování regenerace kyselin konverze solí
Beijing Tingrum Membrane Technology Co., Ltd.	ČLR	odsolování konverze solí

**Tabulka 4.2: Aniontově výměnné membrány pro difuzní dialýzu**

Výrobce	Membrána	Tloušťka, $\mu\text{m}$	IEC, $\text{meq g}^{-1}$	Materiál
FuMA-Tech GmbH	Fumasep-FAD	80 – 90	1,5 – 1,7	-
ASTOM Corp.	Neosepta-AFN	160	2,0 – 3,5	S/DVB
Asahi Glass Co, Ltd.	Selemion-DSV	130 – 170	4,5 – 5,5	aminovaný PS
Shandong Tianwei Membrane Technology Co., Ltd.	DF-120 I	230 – 320	1,9 – 2,2	BPPO
	DF-120 III	200 – 230	1,7 – 1,9	BPPO

IEC – iontově výměnná kapacita

S/DVB – kopolymer styrenu a divinylbenzenu

PS – polysulfon

BPPO – bromovaný polyfenylenoxid

### 4.3 Zpracování roztoků anorganických kyselin

Roztoky anorganických kyselin znečištěné kovovými ionty mohou pocházet z různých průmyslových odvětví, nejčastěji jsou však odpadními proudy při zpracování oceli nebo hliníku nebo galvanizaci kovových součástek. Nejpoužívanější konkurenční techniky DD v této oblasti jsou uvedeny v **Tab. 4.3**.

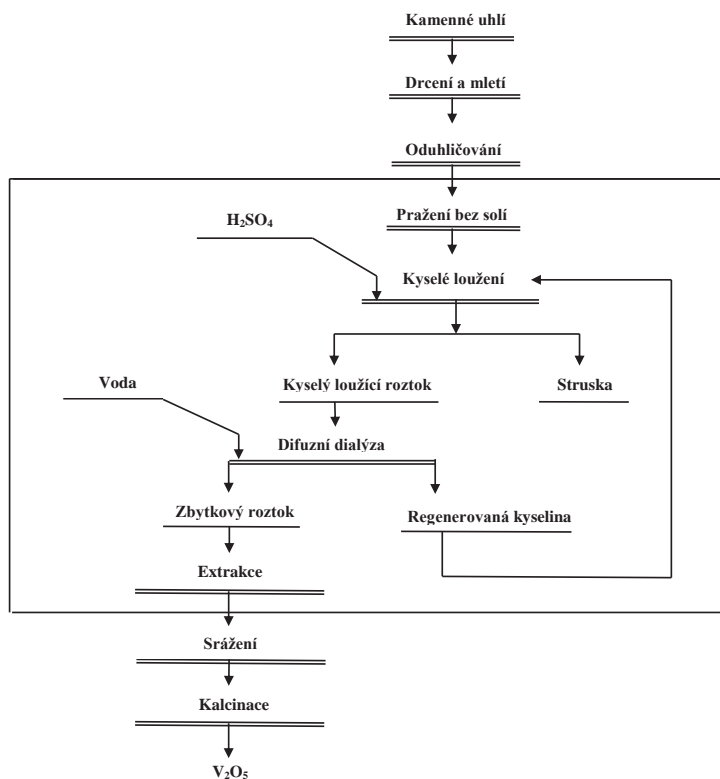
**Tabulka 4.3: Shrnutí separačních metod používaných pro čištění roztoků anorganických kyselin od kovových iontů [3]**

<b>Metody regenerace</b>	<b>Kov</b>	Retardace/Iontová výměna		
		Nedisperzní extrakce / Emulsní pertrakce	Krystalizace	
		Extrakce rozpouštědlem		
		Difuzní dialýza, Elektrodialýza, Membránová elektrolýza		
	<b>Kyselina</b>	Membránová dialýza	Odpařování	
		Rozprašovací pražení, srážení		
		HCl	HNO <sub>3</sub> /HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Korejští vědci se zabývali zpracováním kyseliny sírové znečištěné zejména ionty niklu a železa generované v procesu výroby diamantů (konkrétní technologický krok nebyl

specifikován). Použili pilotní dialyzér deskového typu Asahi Type T-0b od společnosti Asahi Glass vybavený membránami Selemion DSV, který měl tyto vlastnosti: celková efektivní membránová plocha  $0,327 \text{ m}^2$ , počet membrán 19, rozměry membrány  $16 \times 24 \times 0,16 \text{ cm}$ , vzdálenost mezi membránami  $1,9 \text{ mm}$ , celkové rozměry  $20 \times 30 \times 13,5 \text{ cm}$ . Experimenty prováděli s modelovým i reálným roztokem a zaměřili se na nalezení optimálních provozních podmínek. Článek obsahuje také ekonomickou analýzu využití DD (efektivní membránová plocha  $150 \text{ m}^2$ ) v továrně na výrobu diamantů v Koreji [4].

Difuzní dialýza byla aplikována pro zpracování kyselého výluhu generovaného při výrobě vanadu z tzv. kamenného uhlí (uhlíkatá břidlice). Schéma technologického procesu je znázorněno na **Obr. 4.4**. Tento výluh obsahoval kyselinu sírovou znečištěnou zejména V, Al a Fe. Autoři pro experimenty použili modelový i reálný roztok, které zpracovávali pilotním dialyzérem deskového typu vlastní výroby HKY-001 se 40 membránami DF120-I nebo DF120-III. Efektivní rozměry membrány byly  $20 \times 40 \text{ cm}$  a celková efektivní membránová plocha byla  $3,2 \text{ m}^2$ . Články byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek [5], srovnání obou typů membrán a také ekonomickou analýzu zpracování  $300 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  kyselého výluhu pomocí průmyslového dialyzéru od společnosti Shandong Tianwei Membrane Technology, jehož vlastnosti nebyly specifikovány [6].



**Obr. 4.4** Technologické schéma výroby vanadu z kamenného uhlí s aplikací DD [5]

Jako vstupní surovina pro difuzní dialýzu byla také použita odpadní kyselina sírová z procesu povrchového opracování hliníkových součástek. Experimenty byly provedeny s modelovým roztokem na pilotním dialyzéru Asahi Type T-0 s membránami Selemion DMV. Vlastnosti modulu byly tyto: celková efektivní membránová plocha  $0,326 \text{ m}^2$ , počet membrán 19, rozměry membrány  $10 \times 17,2 \times 0,16 \text{ cm}$ , rozměry modulu  $35 \times 35 \times 55 \text{ cm}$ , provozní průtok  $10 \text{ l h}^{-1}$ . Článek byl zaměřen na nalezení optimálních provozních podmínek a obsahoval také ekonomickou analýzu pro továrnu produkující 1 000 t hliníkových součástek měsíčně [7].

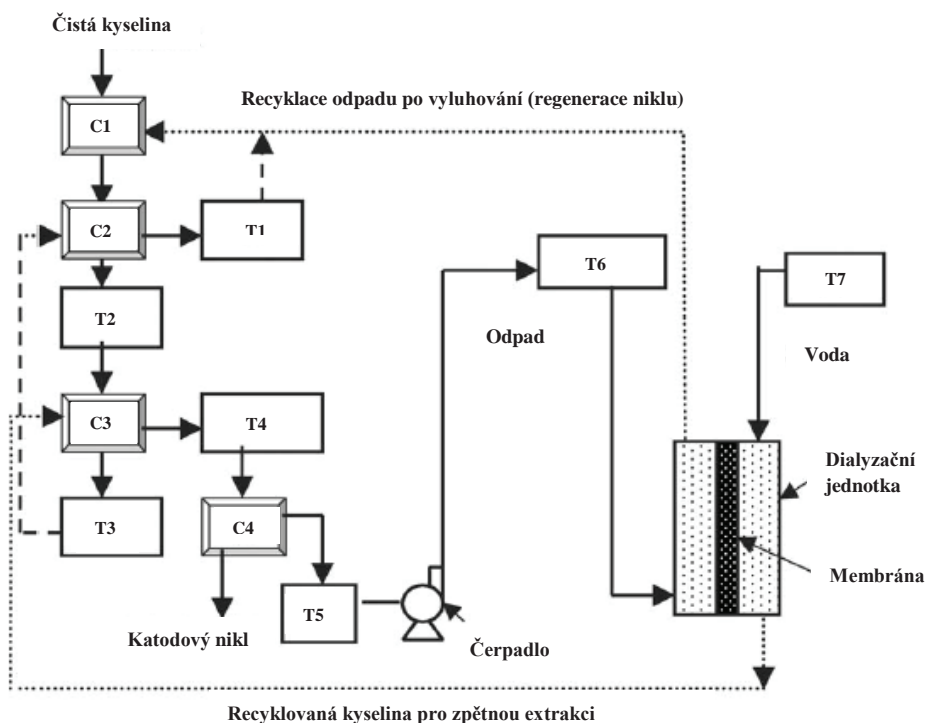
Odpadní kyselinu sírovou z anodické oxidace hliníkových výrobků znečištěnou ionty hliníku a mědi zpracovávali pomocí DD čínští autoři. Provedli vsádkové i kontinuální testy s modelovým i reálným roztokem. Pro kontinuální testy byl použit pilotní protiproudý dialyzér se 40 membránami DF120 (rozměr  $0,2 \times 0,4 \text{ m}$ ) s celkovou efektivní membránovou plochou  $3,2 \text{ m}^2$  a s rozdělovači s tloušťkou 2 mm. Tento dialyzér byl instalován přímo v provozu a zpracovával  $0,05 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  roztoku odpadní kyseliny [8].

Při výrobě titanové běloby se používá kyselinu sírová k louhování ložisek a vzniká velké množství odpadní kyseliny sírové znečištěné zejména  $\text{TiO}_2$  a  $\text{FeSO}_4$  (200 – 400 t odpadní kyseliny na 1 t vyrobeného pigmentu). Kolektiv autorů [9] se zabýval aplikací DD pro čištění této kyseliny a vývojem AEM speciálně pro tuto aplikaci. Za tímto účelem provedli vsádkové laboratorní testy DD.

Recyklací použité kyseliny sírové při výrobě niklu pomocí DD se zabývali čínští vědci. Proces výroby niklu pozůstává z těchto kroků:

- a) Louhování rudy roztokem kyseliny sírové s pH 2 až 3
- b) Extrakce kovu z roztoku kyseliny do organické fáze
- c) Zpětná extrakce organické fáze kyselinou sírovou
- d) Elektrolýza kyseliny sírové obsahující nikl (nikl se vyredukuje na katodě)

DD byla použita pro zpracování roztoku kyseliny sírové po elektrolýze pro dosažení bezodpadové technologie. Navržené technologické schéma je na **Obr. 4.5**, kde je vidět, že difuzát se vrací do kroku zpětné extrakce a dialyzát do kroku louhování rudy. Byly provedeny vsádkové laboratorní testy i kontinuální pilotní testy. Pro kontinuální testy byl použit pilotní dialyzér s 49 membránami ( $0,21 \times 0,3 \text{ m}$ ) vlastní výroby o celkové ploše  $3 \text{ m}^2$  a celkové efektivní ploše  $2,32 \text{ m}^2$ . Tloušťka rozdělovačů byla 2 mm [10].



**Obr. 4.5** Technologické schéma výroby niklu s využitím DD; C1 – louhování rudy, C2 – extrakce, T1 – anorganická kyselá fáze po extrakci, T2 – organická fáze po extrakci obsahující nikl, C3 – zpětná extrakce, T3 – regenerovaná organická fáze, T4 – anorganické fáze obsahující nikl, C4 – elektrolýza, T5 a T6 – kyselina po elektrolýze, T7 – zásobník vody pro DD [10]

Difuzní dialýza byla aplikována také pro čištění zředěné kyseliny sírové po regeneraci kationtově výměnných kolon v závodě na produkci hnojiv v Indii, kde se pomocí iontovýměnných kolon demineralizovala voda pro výrobu vysokotlaké páry. Tato kyselina byla znečištěna zejména ionty  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ . Kyselinu získanou v procesu DD sice už nebylo možné použít opět pro regeneraci kolon, ale závod měl potenciál zužitkovat ji v jiných technologických krocích. Experimenty byly provedeny s reálným roztokem a s modulem TSD-2-20 od Tokuyama Soda a byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek [11].

Získáváním kyseliny sírové z odpadního roztoku, který vzniká při výrobě kyseliny sírové z pyritu, se zabývala další vědecká skupina. Při pražení pyritu vznikají výpary, které jsou zachycovány zředěnou kyselinou sírovou. Tuto kyselinu je pak možné čistit pomocí DD, ale autoři zjistili, že je takto možné odstranit jenom kovové kationty a nikoliv anionty arsenu a fluoru, které kyselina taktéž obsahovala. V testech byl použit reálný roztok obsahující ionty arsenu, fluoru, mědi, zinku a železa a laboratorní dialyzér TSD-2 od Tokuyama Soda (9 membrán Neosepta AFX nebo S203, efektivní membránová plocha  $0,02 \text{ m}^2$ ) [12].

Proces pro zpracování oplachových roztoků z galvanizace s cílem získávání a koncentrování zinku a mědi sestávající z kontinuální membránové extrakce a difuzní dialýzy navrhli polští autoři. Oplachové roztoky běžně obsahují ionty  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  a  $Na^+$ . Pomocí membránové extrakce je možné z těchto roztoků oddělit zinek a měď, ale výsledný roztok obsahuje kyselinu sírovou, která se používá jako stripovací médium pro kovové ionty. Proto byla následně za účelem deacidifikace aplikovaná DD, po které bylo možné recyklovat zinek a měď zpátky do procesu galvanizace. V experimentech byl použit laboratorní dialyzér s membránami Neosepta AFN-7 [13].

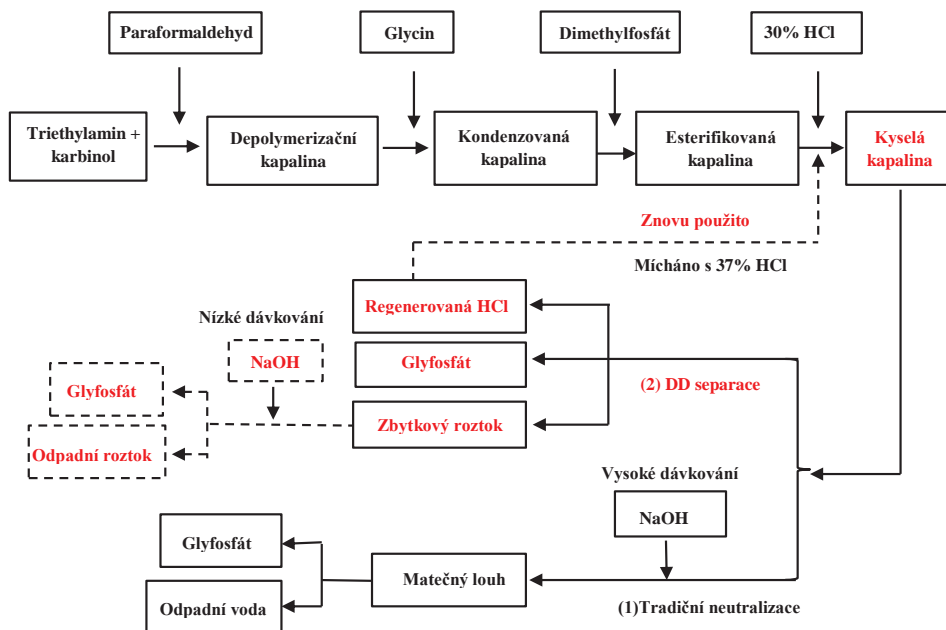
Pro zpracování použité kyseliny chlorovodíkové z procesu leptání hliníkové fólie do elektrolytických kapacitorů navrhli autoři z Číny integrovaný proces sestávající z DD a elektrodialýzy s bipolárními membránami. Použitá kyselina byla nejprve zpracována pomocí DD. Difuzát byl vrácen do procesu leptání a dialyzát byl dále zpracován pomocí dvoukomorové EDBM, kde zásaditý proud byl poté využit jako zdroj pro získání hliníku a kyselý proud byl také vrácen do procesu leptání. Experimenty byly provedeny pouze s modelovým roztokem na pilotním dialyzéru vlastní výroby. Ten byl složen z rozdělovačů s dlouhou dráhou kapaliny a 27 membrán DF120 uspořádaných do tří hydraulických stupňů s celkovou délkou dráhy 170 cm. Článek byl zaměřen na nalezení optimálních provozních podmínek celého procesu [14]. Pro stejný účel navrhla jiná autorská skupina integrovaný proces sestávající z DD a klasické ED, kde ED následovala po DD a zpracovávala difuzát. Koncentrát (zkonzentrovaná kyselina) se vracel zpátky do procesu leptání a diluát se použil místo vody jako vstupní proud pro DD. Pokusy byly provedeny s modelovým roztokem a spirálně vinutým dialyzérem vlastní výroby s membránami DF120, celkovou membránovou plochou  $1,2 \text{ m}^2$  a efektivní membránovou plochou cca  $1 \text{ m}^2$ . Délka dialyzéru byla 470 mm a poloměr v průřezu 50 mm. Testy byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek (technologické schéma procesu bylo poměrně složité) [15]. Stejní autoři se také zabývali srovnáním spirálně vinutého a deskového dialyzéru ve stejné aplikaci. Použili modelový roztok, spirálně vinutý dialyzér popsany výše a deskový dialyzér s ekvivalentními vlastnostmi. Jako nevýhody deskových dialyzérů autoři uvádějí jejich rozměrnost, náročnou přepravu a nižší rychlost transportu hmoty. V experimentech dosáhl spirálně vinutý modul ve srovnání s deskovým vyšší výtěžek kyseliny a menší znečištění produkované kyseliny ionty Al při stejném náběhovém čase [16]. Kromě spirálně vinutého modulu se tato autorská skupina zabývala také vývojem membrán ve formě dutých vláken a testovala je na modelovém roztoku kyseliny chlorovodíkové znečištěné ionty Al. Sestavili modul složený ze 100 dutých vláken s délkou 600 mm a celkovou efektivní membránovou plochou cca  $0,15 \text{ m}^2$  [17].

Kyselý odpadní roztok z galvanizace hrců sestávající zejména z kyseliny chlorovodíkové a iontů železa a zinku zpracovávali pomocí DD další autoři. Použili modelový i reálný roztok a pilotní deskový dialyzér se 40 membránami DF120 s celkovou efektivní membránovou plochou  $3,2 \text{ m}^2$ . Při experimentech pozorovali velké znečištění produktu zinkem patrně z důvodu tvorby záporně nabitých Zn komplexů [18].

DD byla využita také v technologii produkce herbicidu glyfosátu, kde byl takto zpracováván roztok vznikající po hydrolýze kyselinou chlorovodíkovou. Tento roztok obsahoval kromě HCl a glyfosátu ještě cca 35 % dalších organických sloučenin. Schéma procesu je na **Obr.4.6**.



Účelem aplikace DD byla regenerace kyseliny pro hydrolyzu a úspora zásady potřebné pro neutralizaci roztoku. Experimenty byly provedeny pouze ve vsádkovém režimu (je otázkou, zda by byl průtočný režim vůbec možný, jelikož během DD dochází vlivem změny pH v dialyzátu ke krystalizaci glyfosátu [19]).

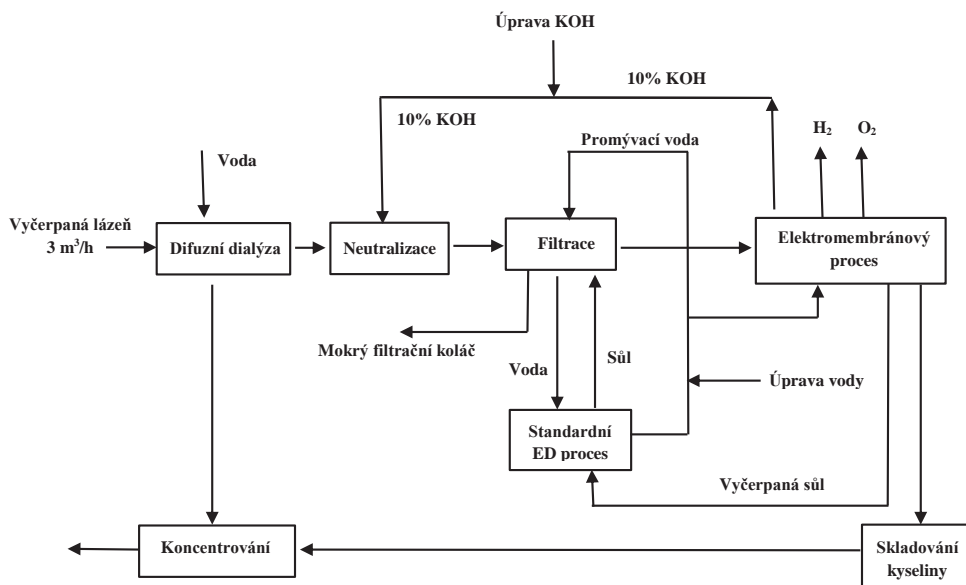


**Obr. 4.6** Produkce herbicidu glyfosátu – tradiční neutralizace hydrolyzátu pomocí NaOH vs. DD [19]

V procesu výroby polovodičů vzniká při leptání směs odpadních kyselin (octová, dusičná a fosforečná) znečištěná ionty hliníku a/nebo molybdenu. Pro recyklaci kyseliny fosforečné byl navržen proces sestávající z DD pro odstranění Al a Mo a následné vakuové destilace kyselin pro separaci  $H_3PO_4$ . V experimentech byl použitý reálný roztok a laboratorní deskový dialyzér T-0b od společnosti Asahi Glass vybavený nově vyvinutými silně bazickými membránami APS s těmito vlastnostmi: rozměry dialyzéru  $20 \times 30 \times 13,5$  cm, rozměry membrány  $16 \times 24$  cm, efektivní plocha jedné membrány  $172 \text{ cm}^2$ , počet membrán 8, tloušťka rozdělovače 1,9 mm. Článek byl zaměřený na nalezení optimálních provozních podmínek [20].

Pro čištění použité směsi kyselin HF a  $HNO_3$  z mořicích lázní ve výrobě oceli byla také aplikována DD. Tato aplikace difúzní dialýzy je jedna z nejstarších a nejnámějších. Japonští autoři použili pro experimenty pilotní dialyzér se 40 membránami Neosepta AFN s efektivní plochou jedné membrány  $200 \text{ cm}^2$  ( $11,3 \times 17,7$  cm) a s tloušťkou rozdělovačů 1 mm. Zaměřili se zejména na nalezení optimálních provozních podmínek [21]. Pro stejný účel navrhli další autoři komplexní proces sestávající z DD pro recyklaci použitých kyselin, z následné neutralizace dialyzátu za účelem vysrážení solí a filtrace pro jejich separaci, a nakonec

z EDBM nebo membránové elektrolýzy pro zpracování nasyceného roztoku zbylého po odfiltrování vysrážených solí. Všechny produkty EDBM nebo membránové elektrolýzy (kyselý proud, zásaditý proud a odsolený roztok) by pak mohly být vráceny do procesu a technologie by byla bezodpadová [22]. Schéma procesu je na **Obr. 4.7**.



**Obr. 4.7** Navržené schéma pro zpracování použité směsi kyselin z mořících lázní ve výrobě oceli [22]

Směs kyselin HF a HNO<sub>3</sub> použitých v mořících lázních v procesu výroby titanových materiálů byla pomocí DD čištěna v průmyslovém měřítku pomocí nově vyvinutých membrán právě pro tento účel. Byla provedena i ekonomická analýza pro případ zpracování 2400 m<sup>3</sup> roztoku ročně s využitím dialyzéru s 499 membránami o rozměru 1600×800 mm. Efektivní membránová plocha byla 512 m<sup>2</sup> a tloušťka roztělovačů 2 mm [23].

Difuzní dialýza byla dále využita pro recyklaci kyseliny dusičné použité jako elektrodový roztok v procesu ED vody ze slaných jezer za účelem získávání lithia. HNO<sub>3</sub> byla znečištěna zejména ionty Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> a Ca<sup>2+</sup>. Na testy byl použitý modelový roztok a pilotní dialyzér HKY-001 od společnosti Shandong Tianwei Membrane Technology se 40 membránami DF120 s efektivními rozměry jedné membrány 20×40 cm. Bylo zjištěno, že membránou byly dobře zadržovány ionty Mg<sup>2+</sup> a Ca<sup>2+</sup>, ionty Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> však procházely [24].

Proces složený z DD a následné ED byl navržen pro zpracování roztoku radionuklidů Sr a Cs v HNO<sub>3</sub> s cílem získávání radionuklidů, které mohou být dále využity na výrobu tepla. Tento roztok vzniká během čištění (proces PUREX) vyhořelého nukleárního paliva. DD měla za úkol snížit kyselost roztoku z 3,0 M na 0,3 M a následná ED zkoncentrovat radionuklidy. Testy DD byly provedeny ve vsádkovém režimu v laboratorním měřítku [25]. Podobný výzkum, avšak se zaměřením na získávání radionuklidů americia a na srovnání difuzní,

Donnanovy a neutralizační dialýzy, byl také ve vsádkovém režimu a laboratorních podmínkách popsán o něco později stejnou autorskou skupinou [26].

#### 4.4 Zpracování roztoků organických kyselin

Již v devadesátých letech byly s výhledem na využití v procesu DD studovány transportní vlastnosti různých biotechnologicky významných karboxylových kyselin, jako jsou kyselina octová, propionová, mléčná, citronová a šťavelová. Cílem aplikace difuzní dialýzy bylo odstraňování biotoxických kyselin z fermentačních médií pro zlepšení produktivity mikroorganismů anebo jejich přímé získávání z médií jako produktu fermentace. Dvoukomorový průtočný systém s membránou Neosepta AMH použili pro experimenty difuzní dialýzy i neutralizační dialýzy němečtí autoři [27]. Membrány Neosepta AFN-7 a Selemion DSV srovnávali v procesu DD za účelem separace kyseliny octové a propionové od jejich sodných solí [28] a kyseliny mléčné od její sodné soli [29] další autoři, kteří podrobně studovali a popsali transportní vlastnosti těchto kyselin.

Difuzní dialýza a elektro-elektrodialýza byly srovnávány za účelem recyklace kyseliny mravenčí použité v mořících lázních v kožedělném průmyslu. Autoři zkoumali různé operační podmínky a iontově výměnné membrány, experimenty proběhly ve vsádkovém režimu v laboratorních podmínkách [30].

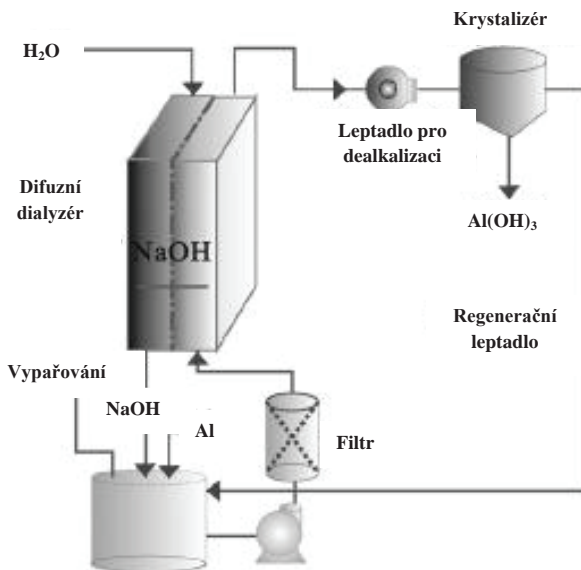
#### 4.5 Zpracování roztoků zásad

První CEM pro DD zásaditých roztoků byla vyvinuta japonskou společností Astom Corporation před zhruba 20 lety. Tato společnost také navrhla proces recyklace NaOH difuzní dialýzou v procesu leptání hliníkových součástí (**Obr. 4.8**). Existuje několik článků popisujících i jiné aplikace DD pro zpracování zásaditých roztoků, avšak tyto články jsou dostupné pouze v čínštině. Proto jsou zde tyto aplikace zmíněny jen okrajově bez dalších podrobností. Jedná se o recyklaci zásaditého roztoku používaného v průmyslu získávání wolframu z wolframové rudy a recyklaci zásaditého roztoku v papírenském průmyslu [2].

Zásaditý roztok obsahující NaOH a  $\text{NaAl(OH)}_4$  vznikající v procesu získávání hliníku z hliníkové rudy byl zpracováván pomocí DD nebo ED. Bylo zjištěno, že s ED je možné dosahovat vyšší kapacitu zpracovaného roztoku a také vyšší koncentraci získaného roztoku NaOH. Naproti tomu DD je méně energeticky náročná a méně náchylná na zanášení membrán. Experimenty byly provedeny vsádkově v laboratorním měřítku, byly použity membrány FSB od společnosti Hefei Chemjoy Polymer Materials [31].

Zásaditý silně mineralizovaný roztok pocházející z tepelné elektrárny byl za účelem recyklace zásady zpracováván pomocí DD (separace louhu) a následné ED (koncentrace roztoku louhu). Byly testovány různé typy membrán (mimo jiné i membrány RALEX IM-PAD, dále ruské MA-40, MK-40 a další, a také membrány od Ionics) a aparáty pro oba procesy dodala společnost JSC Membranines Technologijos LT. Autoři provedli pilotní testy v kogenerační

elektrárně v Kazani. Dialyzér deskového typu EMA-120/2 se skládal ze 118 pracovních komor ( $750 \times 500 \times 1$  mm) a jeho kapacita byla  $1,5-2,1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  [32].



Obr. 4.8 Technologické schéma pro recyklaci NaOH v procesu leptání hliníkových součástek [2]

#### 4.6 Difuzní dialýza solí

Tato aplikace DD je poměrně řídká a byly nalezeny pouze dva literární zdroje, které se jí zabývají. Starší z nich je z devadesátých let a popisuje srovnání DD a NF pro odstraňování stopových prvků (zejména B, F a Se) z usazovacích nádrží popela vzniklého spalováním uhlí v elektrárnách. Autoři článku testovali několik typů kationtově a aniontově výměnných membrán vsádkovým způsobem a zjistili, že největší problém je s odstraňováním selenu. Navíc by bylo nutné za DD nebo NF zařadit ještě další technologický krok s cílem koncentrace odstraněných iontů [33]. Novější článek se zabývá vývojem speciální membrány pro DD za účelem separace NaCl a NaAc zejména z roztoků obsahujících aminokyseliny. Konkrétně se jednalo o roztok obsahující NaCl a aminokyselinu treonin a odpadní roztok obsahující NaAc a další organické nečistoty. Experimenty byly provedeny vsádkově v laboratorním měřítku [34].

## 4.7 Současný stav difuzní dialýzy v České republice a ve světě

V současné době neexistuje v České republice výrobce iontově výměnných membrán vhodných pro difuzní dialýzu a následně i výrobce průmyslových dialyzačních jednotek. Kromě toho není známo, že by v České republice byla instalována dialyzační jednotka pro regeneraci kyselin nebo alkálií. V roce 2015 byl na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice realizován smluvní výzkum pro EKOMOR s.r.o. Lískovec, který je lídrem v oboru pokročilých technologií pro povrchové úpravy kovů. Cílem výzkumu bylo ověřit možnost regenerace směsné kyseliny ( $\text{HF}/\text{HNO}_3$ ) z reálných vyčerpaných mořících lázní. O využití výsledků v praxi nejsou k dispozici žádné informace.

Zmapovat průmyslové aplikace difuzní dialýzy v zahraničí je prakticky nemožné. Protože existuje jejich přímá vazba na výrobce iontově-výměnných membrán a dialyzačních jednotek je v dalším uveden přehled světových výrobců komerčně dostupných membrán a modulů pro difuzní dialýzu.

### Exergy Technologies Corp. (USA)

Společnost Exergy nabízí dva základní typy zařízení pro difuzní dialýzu kyselých roztoků pod značkou PurOxys<sup>TM</sup>. Moduly jsou deskového typu.

- Model 320 s kapacitou do 3 gal h<sup>-1</sup> a poloautomatickým provozem, rozměry 76,2×103,6×198,1 cm
- Model 1750 s kapacitou větší než 3 gal h<sup>-1</sup> s plně automatickým provozem a rozměry 243,8×182,9×228,6 cm

### Pure Cycle Environmental (USA)

Společnost nabízí deskové moduly pro difuzní dialýzu kyselých roztoků o různé procesní kapacitě. Přehled modulů rozdělených podle procesní kapacity je uveden v **Tab. 4.4**. Detaily těchto modulů nejsou na webových stránkách dostupné.

**Tabulka 4.4: Přehled typů dialyzérů od společnosti Pure Cycle Environmental**

Zpracovávaný objem, gal ►	50	100	200	500	1 000	5 000
Frekvence zpracování ▼						
Jednou za den	A-150	A-250	A-150XL	A-350XL	A-650XL	5A-650XL
Jednou za týden	AJ-10	AJ-20	A-150	A-250	A-150XL	2A-650XL
Jednou za měsíc	AJ-5	AJ-5	AJ-10	A-125	A-150	A-150XL

### Mech-Chem Associates, Inc. (USA)

Tato společnost nabízí široké portfolio modulů deskového typu pro zpracování kyselých roztoků difuzní dialýzou, a to od laboratorního zařízení až po průmyslové. Laboratorní jednotka DD AP-L05 je určena pro zpracování max. 1 galonu kyseliny za den (cca 3,78 l). Vlastnosti větších zařízení jsou shrnuty v **Tab. 4.5**. Dále společnost nabízí také zařízení AP-150 a AP-300 pro zpracování 150 gal d<sup>-1</sup> a 300 gal d<sup>-1</sup> kyseliny. V nabídce jsou také zařízení s ještě větší kapacitou dle přání zákazníka na bázi modulů AP-300.

**Tabulka 4.5: Vlastnosti nabízených jednotek pro DD společnosti Mech-Chem Associates, Inc.**

Označení jednotky	AP-15	AP-30	AP-45	AP-60
Kapacita, gal d <sup>-1</sup>	15	30	45	60
Rozměry jednotky, cm				
délka	68,6	106,7	106,7	106,7
šířka	94,0	76,2	76,2	76,2
výška	168,9	204,5	204,5	204,5
Hmotnost jednotky, kg	290,3	344,7	358,3	371,9
Max. teplota, °C	43	43	43	43

### Astom Corp. (Japonsko)

Společnost Astom Corp. nabízí deskové dialyzéry pro zpracování kyselých roztoků s membránami Neosepta pod značkou ACILYZER DD. Přehled zařízení je uveden v **Tab. 4.6**.

**Tabulka 4.6: Přehled nabízených zařízení pro DD od společnosti Astom Corp.**

	Model	Kapacita, l h <sup>-1</sup>	Rozměry š×d×v, cm
Laboratorní zařízení	AC02D	0,4	80×64×142
Pilotní zařízení	AC10D	20	200×130×180
	AC25D	250	350×140×210
Průmyslové zařízení	AC50D	více než 250	N/A

### Asahi Glass Co. (Japonsko)

Společnost Asahi Glass Co. nabízí deskové dialyzéry pro zpracování kyselých roztoků s membránami Selemion™. Přehled jejich portfolia pro tuto aplikaci je uveden v **Tab. 4.7**.

**Tabulka 4.7: Přehled modulů pro DD od společnosti Asahi Glass Co.**

Typ modulu	Laboratorní	Malý	Střední	Velký	
Označení modulu	T-0	Type 1	Type 3	Type 4	Type 5
Rozměr jedné membrány, mm	160×240	180×550	550×1120	1120×1120	1120×2300
Plocha jedné membrány, m <sup>2</sup>	---	0,099	0,616	1,254	2,576
Efektivní rozměr membrány, mm	---	130×390	470×900	900×1020	920×1940
Efektivní plocha membrány (m <sup>2</sup> )	0,017	0,051	0,423	0,918	1,785
Max. počet membrán	19	100	220	1200	2250

#### **Shandong Tianwei Membrane Technology Co. (Čína)**

Tato čínská společnost založená v roce 2003 nabízí systémy jak pro zpracování kyselých, tak i zásaditých roztoků. Bohužel na webových stránkách nejsou k těmto systémům žádné další informace, jen podle fotografií se dá soudit, že se jedná o dialyzéry deskového typu. Společnost vyrábí také vlastní iontově-výměnné membrány.

#### **OSMO Membrane Systems, GmbH (Německo)**

Společnost nabízí deskové průmyslové dialyzéry pro následující aplikace:

- Regenerace směsné kyseliny (HF/HNO<sub>3</sub>) z vyčerpaných mořících lázní.
- Regenerace směsných kyselin (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl) z vyčerpaných lázní při moření neželezných kovů.
- Regenerace anorganických kyselin (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> a HCl) z odpadních lázní při moření oceli a neželezných kovů.

#### **FUMATECH BWT, GmbH (Německo)**

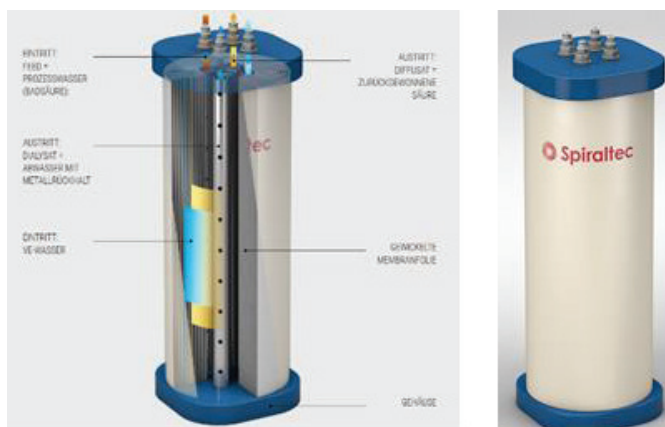
Společnost má více než 25-leté zkušenosti s membránovými technologiemi, mezi něž kromě tlakových procesů patří elektrodialýza, membránová elektrolýza a difuzní dialýza. Pro difuzní dialýzu byly vyvinuty moduly (specifika nejsou uvedena) s vysoce propustnými membránami Fumasep. Kromě toho byl vyvinut hybridní proces kombinující difuzní dialýzu a nanofiltraci pro zpracování velkých objemů vod s nízkou koncentrací solí.

#### **SpiralTec, GmbH (Německo)**

Firma dodává na trh průmyslové spirálově vinuté DD moduly s membránami Fumatech, **Obr. 4.9**. Do modulu je možné vložit jakoukoliv membránu jak typu AM, tak CM. Nezanedbatelnými výhodami těchto modulů jsou snadná manipulovatelnost, konektivita

a snadný servis modulu a prakticky nulový úkap. V některých podmínkách provozu je možné i provozování bez nutnosti použití čerpadel, stačí vhodně využít hydrostatický tlak nádrže s dialyzátem a vodou. To dělá proces DD ekonomičtější při vhodné volbě následujícího koncentračního procesního kroku.

Vliv různých parametrů na DD, jako jsou režimy připojení, počet membránových modulů, průtok a počáteční koncentrace roztoku ukazují výsledky, že poměr rekuperace kyselin se zvyšuje s počtem membránových modulů a snižuje s průtokovou rychlostí, ale minimálně se mění s počáteční koncentrací [36]. Koncentrace obnovené kyseliny, tak i koncentrace kyseliny dialyzátu jsou přímo úměrné koncentraci vstupního roztoku pro různé počty spirálově vinutých DD modulů. U systému s dvojími DD membránovými modulů se zdá, že režim sériové připojení modulů na obou stranách vody je nejlepší z integrovaných hledisek poměru obnovy kyseliny a získané koncentrace kyseliny. U systému s více moduly je kapacita zpracování mnohem vyšší než poměr, kterým by přispěl každý modul. Při zkouškách regenerace kyseliny sírové z autobaterií (roztok 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 g l<sup>-1</sup> Na, 50 ppm Cu, 800 ppm Fe) byly naměřené hodnoty výtěžku kyseliny vždy vyšší než 94 % a rejekci jednotlivých iontů shrnuje **Tab. 4.8** [36].



Obr. 4.9 Řez modulem firmy Spiraltec [35]

Tabulka 4.8: Výsledky měření kyseliny sírové z autobaterií na jednom modulu DD

	Výtěžek kyseliny %	Rejekce Na %	Rejekce Fe %	Rejekce Cu %	Tok g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
Vzorek 1	95	66	81	80	155
Vzorek 2	94	81	95	cca 95	140



## 4.8 Závěr

Stejně jako u jiných membránových procesů, i zde platí, že pro samotný proces dle povahy roztoku je nutná předúprava ve formě zbavení se hrubých nečistot a tuků a olejů z roztoku. Proces difuzní dialýzy s aniontově výměnnými membránami nalézá v průmyslu poměrně široké spektrum využití, a to nejen při zpracování použitých kyselin z mořících lázní pro povrchové úpravy kovů. Své uplatnění má také v procesech galvanizace, výroby elektroniky nebo produkce různých chemických specialit. Difuzní dialýza s kationtově výměnnými membránami není až tak běžná, ale také nalézá své místo v průmyslu, a to např. při recyklaci roztoků z opracování hliníkových fólií nebo z výroby buničiny a papíru. Většina vědců zabývajících se difuzní dialýzou používá moduly deskového typu, využití spirálně vinutých modulů nebo modulů s dutými vlákny je poměrně zřídka. Moduly s dutými vlákny se častěji používají na medicínské účely (umělá ledvina) než v chemickém průmyslu. Také komerčně nabízené průmyslové moduly jsou deskového typu. Na trhu je několik významných dodavatelů technologií pro proces difuzní dialýzy, často se jedná současně o výrobce iontově výměnných membrán.

### Zkratky a symboly

AEM	aniontově výměnná membrána
CEM	kationtově výměnná membrána
DD	difuzní dialýza
ED	elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolárními membránami
NF	nanofiltrace
RO	reverzní osmóza

## 4.9 Literatura

1. Davis T.A., "Diffusion Dialysis" in Encyclopedia of desalination, pp. 1694–1701, New York, USA: Academic Press, 2000.
2. Luo J.Y., Wu C.M., Xu T.W., Wu Y.H.: Diffusion dialysis - concept, principle and applications. *Journal of Membrane Science* (2011), 366, 1–16.
3. Regel-Rosocka M.: A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* (2010), 177, 57–69.
4. Jeong J., Kim M.S., Kim B.S., Kim S.K., Kim W.B., Lee J.C.: Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from waste acid solution by a diffusion dialysis method. *Journal of Hazardous Materials* (2005), 124, 230–235.
5. Li W., Zhang Y.M., Huang J., Zhu W.B., Wang Y.: Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* (2012), 96, 44–49.
6. Wei C., Li X.B., Deng Z.G., Fan G., Li M.T., Li C.X.: Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from an acid leach solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* (2010), 176, 226–230.
7. Lin S.H., Lo M.C.: Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* (1998), 60, 247–257.
8. Xu J., Fu D., Lu S.G.: The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminum oxidation solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* (2009), 69, 168–173.
9. Xu T.W., Yang W.H.: Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes - static runs. *Journal of Membrane Science* (2001), 183, 193–200.
10. Xu T.W., Yang W.H.: Tuning the diffusion dialysis performance by surface cross-linking of PPO anion exchange membranes - simultaneous recovery of sulfuric acid and nickel from electrolysis spent liquor of relatively low acid concentration. *Journal of Hazardous Materials* (2004), B109, 157–164.
11. Sridhar P., Subramaniam G.: Recovery of acid from cation exchange resin regeneration waste by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* (1989), 45, 273–280.
12. Guiqing Z., Qixiu Z., Kanggen Z.: Acid recovery from waste sulfuric acid by diffusion dialysis; *Journal of Central South University of Technology* (1999), 6, 103–106.
13. Wódzki R., Szczepanski P.: Treatment of electroplating rinse solution by continuous membrane extraction and diffusion dialysis. *Polish Journal of Environmental Studies* (2001), 10, 101–111.
14. Zhuang J.X., Chen Q., Wang S., Zhang W.M., Song W.G., Wan L.J., Ma K.S., Zhang C.N.: Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: Coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science* (2013), 432, 90–96.
15. Zhang X., Li C.R., Wang X.L., Wang Y.M., Xu T.W.: Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: An integration of diffusion dialysis and electrodialysis. *Journal of Membrane Science* (2012), 409 - 410, 257–263.

16. Zhang X., Li C.R., Wang H.C., Xu T.W.: Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foil wastewater by spiral wound diffusion dialysis (SWDD) membrane module. *Journal of Membrane Science* (2011), 384, 219–225.
17. Xu T.W., Liu Z.M., Huang C.H., Wu Y.H., Wu L., Yang W.H.: Preparation of a novel hollow-fiber anion exchange membrane and its preliminary performance in diffusion dialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2008), 47, 6204–6210.
18. Xu J., Lu S.G., Fu D.: Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* (2009), 165, 832–837.
19. Wang P.F., Zhang G.C., Wu Y.H.: Diffusion dialysis for separating acidic HCl/glyphosate liquor. *Separation and Purification Technology* (2015), 141, 387–393.
20. Kim J.Y., Shin C.H., Choi H., Bae W.: Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation. *Separation and Purification Technology* (2012), 90, 64–68.
21. Kobuchi Y., Motomura H., Noma Y., Hanada F.: Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* (1986), 27, 173–179.
22. Negro C., Blanco M.A., López-Mateos F., DeJong A.M.C.P., LaCalle G., Van Erkel J., Schmal D.: Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths. *Separation Science and Technology* (2001), 36, 1543–1556.
23. Xu T.W., Yang W.H.: Industrial recovery of mixed acid (HF + HNO<sub>3</sub>) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* (2003), 220, 89–95.
24. Lan S.J., Wen X.M., Zhu Z.H., Shao F., Zhu C.L.: Recycling of spent nitric acid solution from electro-dialysis by diffusion dialysis. *Desalination* (2011), 278, 227–230.
25. Mathur J.N., Murali M.S., Krishna M.V.B., Ramachandran V., Hanra M.S., Misra B.M.: Diffusion dialysis aided electro-dialysis process for concentration of radionuclides in acid medium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (1998), 232, 237–240.
26. Charyulu M. M., Ramachandran V., Swarup R., Ramakrishna V. V., Hanra M. S., Venugopal V., Mishra B. M.: Concentration with selective acid removal from americium solution using ion exchange membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2000), 243, 697-700.
27. Zheleznov A., Windmüller D., Körner S., Bøddeker K. W.: Dialytic transport of carboxylic acids through an anion exchange membrane. *Journal of Membrane Science* (1998), 139, 137–143.
28. Narebska A., Staniszewski M.: Separation of carboxylic acids from carboxylates by diffusion dialysis. *Separation Science and Technology* (2008), 43, 490–501.
29. Narebska A., Staniszewski M.: Separation of fermentation products by membrane techniques. I. Separation of lactic acid/lactates by diffusion dialysis. *Separation Science and Technology* (1997), 32, 1669–1682.
30. Akgemci E.G., Ersöz M., Atalay T.: Transport of formic acid through anion exchange membranes by diffusion dialysis and electro-electrodialysis. *Separation Science and Technology* (2004), 39, 165–184.

31. Yan H.Y., Xue S., Wu C.M., Wu Y.H., Xu T.W.: Separation of NaOH and NaAl(OH)<sub>4</sub> in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electrodialysis. *Journal of Membrane Science* (2014), 469, 436–446.
32. Chichirova N.D., Chichirov A.A., Lyapin A.I., Minibaev A.I., Silov I.Y., Tolmachev L. I.: Electromembrane recycling of highly mineralized alkaline blowdown water from evaporative water treatment plants at thermal power stations. *Thermal Engineering* (2016), 63, 1046–1050.
33. Simons R., Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis. *Desalination* (1993), 89, 325–341.
34. Xu C.Q., Xue S., Wang P., Wu C.M., Wu Y.H.: Diffusion dialysis for NaCl and NaAc recovery using polyelectrolyte complexes/PVA membranes. *Separation and Purification Technology* (2017), 172, 140–146.
35. <https://www.spiraltecgbh.com/> (10.5.2018)
36. Šeda L., Čopák M.: Zpráva z testů DD a porovnání s plochými membránami Ralex; MemBrain, 2018.

## 5 ELEKTROMEMBRÁNOVÉ PROCESY

Petr Křižánek, Helena Bendová

### 5.1 Popis elektromembránových procesů

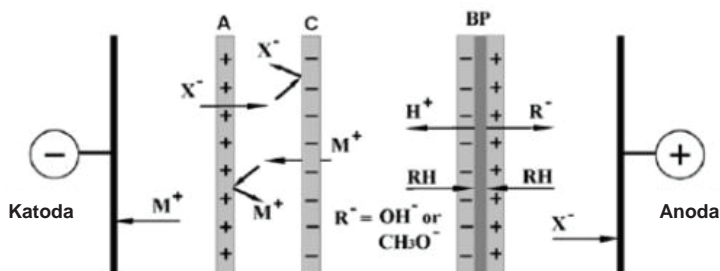
Elektromembránové procesy jsou stále jednou z důležitých separačních metod, široce používaných pro odstranění nabitých složek z roztoků. Jedná se o stále se rozvíjející obor s množstvím stávajících i nově vyvíjených aplikací. Separace běží přes iontově výměnné membrány, jedná se tedy o separace založené na iontové výměně přes nabitě membrány vložené do elektrického pole. Limitujícím faktorem pro použití iontově výměnných membrán je účinnost konverze a chemická a tepelná stabilita membrán. V odborných kruzích jsou diskutovány základní fyzikální a elektro-chemické vlastnosti membrán, ale i práce týkající se zvýšení přenosu hmoty, přednostnímu převodu určitých druhů iontů nebo možnosti snížení polarizace. V poslední době se také významně rozvíjí aplikační pole v oblasti integrovaných procesů až po hybridní elektromembránové procesy.

Nejnámějšími elektromembránovými procesy jsou procesy elektrolýzy a elektrodialýzy. Pro výrobu ultračisté vody jsou dnes už běžně používané procesy EDI (elektrodeionizace) nebo CEDI (kontinuální elektrodeionizace). Pro znovuvyužití nebo purifikace roztoků jsou používány kombinace bipolární elektrodialýzy (EDBM) nebo elektro-elektrodialýzy (EDD). Rozvíjejícím procesem je membránová kapacitní deionizace (MCDI). Dále ještě existují procesy elektrochemická iontová výměna (EIX), elektroaktivní iontová výměna (EaIX), elektroforéza, dvoufázová elektro-elektrodialýza (TPEED) a polarizační elektrodialýza.

#### Elektrodialýza

Elektrodialýza je nejběžnějším elektromembránovým procesem. Solné roztoky proudí střídavě mezi iontově výměnnými membránami – katexové membrány mají záporný náboj, anexové membrány mají kladný náboj. Pokud jsou tyto membrány vložené do elektrického pole kolmého k proudění roztoku, kationty migrují přes katexovou membránu a anionty přes anexovou membránu (**Obr. 5.1**). Na rozdíl od tlakových procesů, kde je energie úměrná množství převáděného rozpouštědla, u ED je energie úměrná převodu iontů přes membránu.

Elektrodialýza je vhodná pro použití na odsolení relativně malého množství solí do cca 7 000 mg l<sup>-1</sup> nebo naopak na zakoncentrování solí pro další výrobní procesy, jako jsou procesy ZLD nebo výroba solí a jiných látek. Jedním ze směrů je i využití koncentrovaných roztoků chloridů v elektrolýze v chloralkalickém průmyslu.



**Obr. 5.1 Schéma elektrodialýzy: BP – bipolární membrána, A – anion-výměnná membrána, C – kation-výměnná membrána,  $M^+$  - kation,  $X^-$  - aniont,  $H^+$  - vodíkový ion,  $OH^-$  - hydroxylový ion,  $CH_3O^-$  - methoxidový ion**

Elektromembránové procesy všeobecně čelí několika problémům, např. koncentračnímu spádu v komorách mezi membránami. V průběhu elektrodialytického odsolování se s klesající koncentrací iontů v diluátu zvyšuje elektrický odpor roztoku. I když malé mezimembránové vzdálenosti umožňují dosažení velmi nízkých koncentrací diluátu, samostatným elektrodialyzačním svazkem nelze ekonomicky vyrobit vodu o velmi nízké slanosti vzhledem k vysokým investičním nákladům. Elektrodialýza se stává neúčinná při nízké slanosti vlivem vysokého elektrického odporu roztoku. Tento problém částečně řeší procesy EDI. Na druhou stranu, elektrodialýza vysoce koncentrovaných roztoků vyžaduje použití vysokých proudových hustot, což zvyšuje energetickou náročnost ED. Dle povahy roztoku je nutné vhodně zvolit iontově-výměnné membrány. Nejčastěji se výběru uvažuje elektrický odpor, permeační selektivita, chemická stabilita, mechanická pevnost a teplotní stabilita. Tyto parametry jsou často protichůdné: například vysoký stupeň zaplnění a zasiťování iontově-výměnným materiálem zlepšuje mechanickou pevnost a snižuje bobtnavost membrán, ale naopak zvyšuje elektrický odpor. Permeační selektivita u ionexových membrán popisuje snadnost migrace protiiontů přes membránu, pokud neprojde žádný iont, jedná se vlastně o ideální membránu. Ve skutečnosti množství transportovaných iontů přes membránu závisí na koncentraci elektrolytu a iontově-výměnné kapacitě. Elektrický odpor (IEM) je důležitým faktorem při vysoké koncentraci a vysoké proudové hustotě a závisí na morfologii membrány a její tloušťce.

Dále mohou mít membrány na svém povrchu vrstvy, které zvyšují permeační selektivitu vůči jednomocným iontům. Bipolární membrána (BM) je v principu vrstvená membrána konstruovaná tak, že jeden povrch je složen z katexové vrstvy, zatímco opačná plocha je z anexové vrstvy. Mezi těmito dvěma vrstvami dochází k hydrolýze vody, která snižuje pH roztoku na katexové straně a zvyšuje pH roztoku na anexové straně.

Vývoj v oblasti iontově-výměnných membrán je v současnosti zaměřen na univalentní permselectivní membrány a bipolární membrány. Jednomocné permselectivní membrány se skládají ze standardního iontoměničové membrány potažené tenkou vrstvou jiného iontovýměnného materiálu. Dále je vývoj zaměřen na hybridní membrány, kdy jsou do

morfologie membrány integrované polovodičové materiály na bázi SiO<sub>2</sub> nebo slabé iontově-výměnné anorganické materiály. Řada prací využívá grafenového fenoménu.

Dále se v procesech elektrodialýzy usiluje o ovlivnění koncentrační polarizace, protože počet transportovaných iontů je vyšší v membráně než v roztoku. Koncentrace iontů v mezní vrstvě je jiný než v elektrolytu (nižší na dilačované straně a vyšší na koncentrační straně). Jak se zvyšuje proudová hustota na koncentrační straně, na dilačované straně dochází až k tzv. „LCD“, což může způsobit electrosplitting vody, což sníží proudový výtěžek. Změny pH mohou vést až k precipitaci málo rozpustných hydroxidů kovů, tj. hydroxidu vápenatého, hydroxidu hořečnatého. Tyto vlivy lze ovlivnit konstrukcí rozdělovačů – dostatečnou turbulizací a optimalizováním tloušťky komory a aktivním řízením napětí vstupujícím na elektrodialyzér. Lze použít i magnetické pole, ale primárně je toto řešení používáno spíše proti scalingu dvojmocných iontů, které narušuje iontovou vrstvu obklopující koloidní částice a jejich zeta potenciál působením Lorentzovy síly. Ta působí buď na pohybující se ionty nebo na nabitě pevné částice; výsledkem je snížení nukleační rychlosti.

V procesech elektrodeionizace jsou komory mezi iontově-výměnnými membrány vyplněny iontoměničovými pryskyřicemi jednotlivých typů ionexu nebo mixem o různém poměru aniontové nebo kationtové pryskyřice. To umožňuje regeneraci pryskyřice in situ v důsledku vytvoření hydroxylových a vodíkových iontů rozštěpením vody způsobeného elektrickým přepětím. Takováto výplň zároveň snižuje odpor v dané komoře. EDI má několik výhod oproti tradiční iontové výměně – nepřetržitý provoz, regenerace resinu in situ, nevznikají žádné eluátové odpady jako z iontoměničových regenerací. Podobně jako elektrodialýzu je možné elektrodeionizaci provozovat s využitím bipolárních membrán nebo se dá použít pro nevodné roztoky. Nevýhodou EDI je, že vyžaduje vysoce kvalitní napájecí vodu, typicky s celkovým obsahem rozpuštěných solí nižším než 25 mg l<sup>-1</sup>. Z tohoto důvodu se používá předúprava vody pomocí reverzní osmózy.

**Tabulka 5.1: Přehled základních elektromembránových procesů a jejich využití**

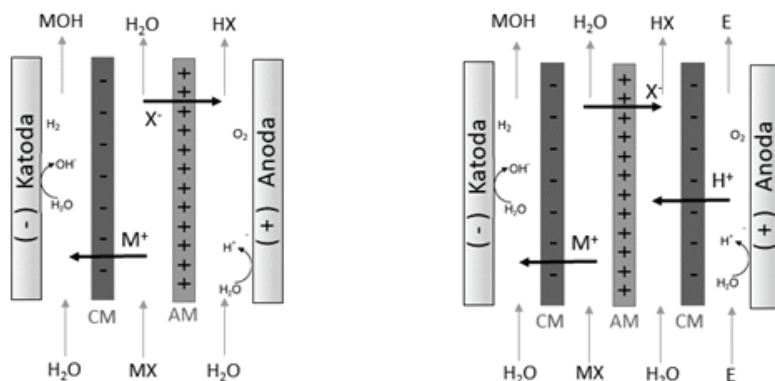
<b>Proces</b>	<b>Hlavní funkce</b>	<b>Aplikovatelnost</b>	<b>Stav</b>
ED, EDR, CED	Odsolování, purifikace	Odsolování průmyslových roztoků, odsolování brakických vod, purifikace farmaceutických látek – odstranění kyselin a anorganických solí	Průmyslové provozy
EDI, CEDI	Deionizace	Příprava ultračisté vody	Průmyslové provozy
EDBM	Acidifikace nebo alkalizace, výroba kyselin a zásad	Výroba a zpětné využití organických a anorganických kyselin	Průmyslové provozy
CDI, MCDI	Odsolování, předúprava	Úprava znečištěných vod, změkčování vody	Průmyslové provozy
EED	Elektrolýza s iontovou záměnou	Chlor-alkalický průmysl, elektro-hydrmetalurgické procesy, elektroredukce	Poloprovozy
EDM	Odsolování a iontová záměna	Výroba solí z roztoků, výroba iontových kapalin	Pilotně-průmyslové provozy
Elektroforéza	Přenos elektricky nabitých částic	Nanášení barev Dělení molekul podle velikosti elektrického náboje – senzorová technika	Průmyslové, analytická technika
TPEED	Koncentrování, regenerace	Výroba málo rozpustných kyselin	Laboratorně – pilotní provozy
PED, ICP	Odsolování, koncentrace	Odsolování nebo koncentrování roztoků, odsolování brakických vod	Pilotní provozy
EIX		Separace slabých radioaktivních látek nebo vzácných kovů	Pilotně-průmyslové
EaIX	Přenos elektricky nabitých částic, iontová separace	Superkapacity, senzorová technika, iontová separace	Elektrotechnika průmyslově, ostatní laboratorně pilotní procesy
Palivové články	Převod iontů	Výroba elektrické energie	Průmyslové
Redox průtočné baterie	Přenos elektricky nabitých částic	Skladování a výroba elektrické energie	Průmyslové



## Elektro-elektrodialýza (EED)

Elektro-elektrodialýza (EED) se dá označit jako přechodný proces mezi elektrolýzou a elektrodialýzou. Ve tří-komorovém svazku se do středu přivádí solný roztok, kde se kationy dopravují přes CEM směrem ke katodě a anionty přes AEM směrem k anodě, což vede k vyčerpávání solného roztoku. V katolytu a anolytu probíhá vodní elektrolýza a vzniklé ionty jsou volné pro vznik zásady a kyseliny. V některých variantách je umístěna další iontově výměnná membrána pro oddělení analytického prostoru, což snižuje tok protonů (**Obr. 5.2**).

Modul EED se skládá z tripletů, což zvyšuje náklady spojené s kapacitou podobně jako u elektrolýzy. Vyčerpání solného roztoku se zvyšuje napětí nutné pro provoz modulu a s tím i provozní náklady. Koncentrace produktů je omezena hlavně přenosem vody, chemickou odolností IEM a únikem protonů. Významné přetoky protonů vedou k okyselení solné komory, čímž dochází k poklesu proudové účinnosti. Místo kovových iontů prochází vodíkové ionty přes CEM a vzniká katolyt. Čistota produktů z EED může být velmi vysoká, protože kontaminační ionty jsou z procesních roztoků odstraněny elektro-migrací (elektrostatickým polem). Všechny výše uvedená opatření činí EED účinný proces určený pro rozklad soli, aby z nich došlo k obnově/výrobě odpovídající kyseliny a zásady o vysoké čistotě.



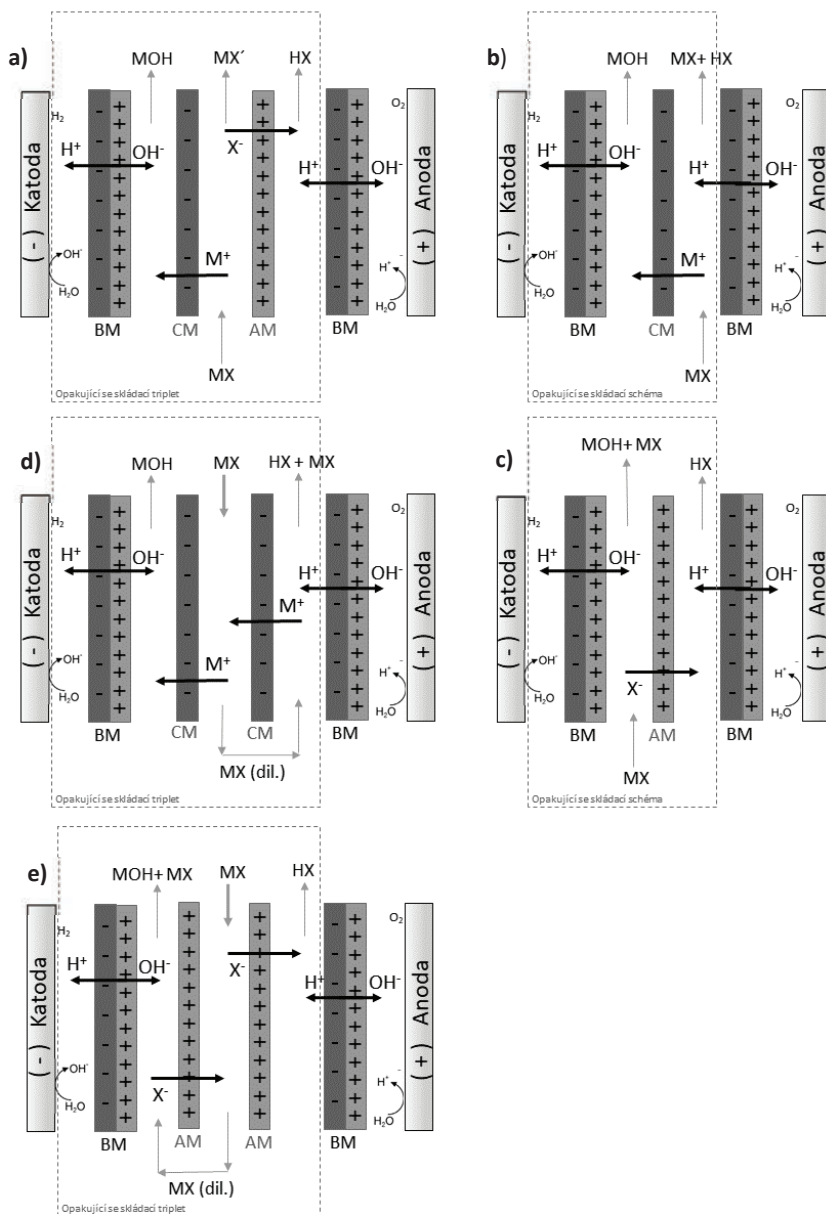
Obr. 5.2 Schémata možného uspořádání elektro-elektrodialýzy

## Bipolární elektrodialýza (EDBM)

Bipolární elektrodialýza (EDBM) je membránová technika, která se vyznačuje použitím bipolárních membrán (BPM) místo elektrod pro tvorbu hydroxylových iontů a protonů. V EDBM se modul skládá z BPM společně s monopolárními IEM. Možné konfigurace modulů závisí na aplikaci. Pro úpravu poměrně koncentrovaných solných roztoků, ze kterých vznikají odpovídající kyseliny a zásady, se používá trojúhelníkový modul (**Obr. 5.3a**), jak s AEM, tak s CEMs. Dvouokruhový modul se používá převážně pro regeneraci kyselin nebo zásad. Tato konfigurace může být použita společně s CEM pro okyselení roztoku (**Obr. 5.3b**) nebo s AEM pro alkalizaci roztoku (**Obr. 5.3c**) nebo proudů soli. Konfigurace se dvěma monopolárními membránami umožňuje zvýšit poměr kyseliny (a zásady) k produkované soli,

jelikož výstup z okruhu přilehlého k BPM je znovu recyklován do komory sousedící BPM (**Obr. 5.3d, Obr. 5.3e**) [1-3]. Je třeba poznamenat, že v současné době jsou všechny možné konfigurace modulů komerčně dostupné.

Selektivita EDBM silně závisí na koncentracích solí, kyselin a zásad. To přispívá k omezování vlastností samotných monopolárních membrán (přetoky, transport vody). BPM omezuje složení roztoku: ionty vícemocných kovů by měly být odstraněny z roztoků před EDBM, protože jejich transport (únik) přes aniontovou stranu BPM vede k možnému vzniku hydroxidů a tím i k poškození membrány. Koncentrace produktů je omezena převážně permselektivitou monopolárních membrán a přetoky BPM a chemickou stabilitou membrán (zejména proti zásadám). Hlavním omezením pro výrobu silné kyseliny nebo zásady procesem EDBM je možnost získání koncentrovaných roztoků. Při aplikaci EDBM na výrobu silných kyselin se maximální koncentrace pohybuje mezi 1–2 M z důvodu nedostatečné selektivity BPM a monopolárních membrán. Zatímco pro většinu organických a slabých kyselin je hlavním omezením procesu nízká vodivost procesních roztoků, kdy se naopak získávají poměrně koncentrované roztoky (až 6 M) [4]. Kromě toho v tříkomorovém uspořádání nesmí být stupeň odsolování příliš vysoký – při nízkých koncentracích se zvyšuje napětí na modulu v důsledku elektrického odporu elektrolytu.



Obr. 5.3 Možnosti uspořádání EDBM

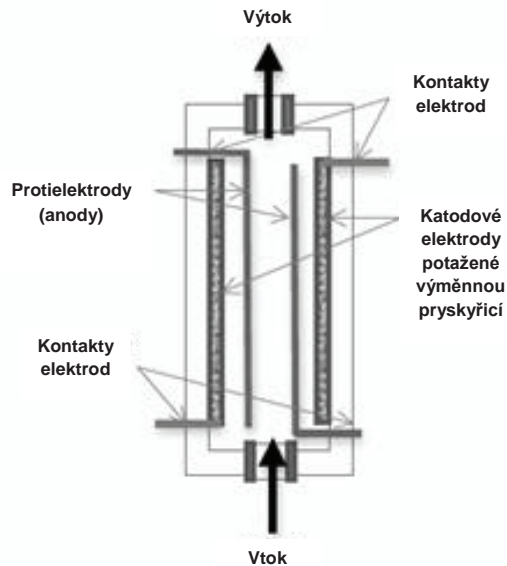
Ve srovnání s dříve popsanými membránovými procesy odvozených z elektrolýzy je EDBM účinnější z hlediska spotřeby energie. Spotřeba energie je teoreticky asi o 40 % nižší než při membránové elektrolýze spojené s vývojem plynné fáze. Modul může být složen z různých se opakujících párů – tripletů. Provozní náklady jsou bohužel spojeny s nutností pravidelné výměny drahé BPM. Účinnost rozkladu a vznik hydroxylových iontů a protonů je omezena

hlavně výkonem BPM. Na rozdíl od procesu ME při rozkladu vody nedochází k vývinu plynů ( $H_2$ ,  $O_2$ ). Únik soli přes BPM vede ke kontaminaci kyseliny nebo zásady ionty soli (odhaduje se na 5 %). EDBM je účinný proces určený pro rozdělení soli a slabou regeneraci kyseliny nebo zásady. Ekonomicky nejzajímavější aplikace EDBM jsou integrované procesy se současnou produkcí kyseliny a zásady [2].

### **Elektrochemická iontová výměna (EIX) a Elektroaktivní iontová výměna (EaIX)**

Při elektrochemické iontové výměně jsou používány iontově výměnné membrány, které jsou v přímém kontaktu s povrchem elektrody nebo kdy je iontoměnič integrovaný do struktury elektrody. Jedná se tedy o heterogenní membrány o tloušťce 2–20 mm. Pokud jsou tyto membrány vloženy do externího elektrického pole, dochází k řízenému toku iontů a eluaci v závislosti na směru proudu. Dochází přitom k dvěma souběžným procesům, elektrolýze vody na vnějších elektrodách a k migraci vody přes iontoměnič. Při vložení negativního potenciálu na elektrodách dochází k vzniku  $OH^-$  elektrolýzou vody, ale zároveň k aktivaci iontoměničové vrstvy pro pohlcení kationtů za předpokladu, že elektrodová sestava obsahuje katexový materiál. K eluování kationtů je pozitivní potenciál aplikovaný na  $H^+$  ionty, které jsou nutné pro regeneraci iontoměničového materiálu a jsou generovány štěpením vody. Těsná blízkost generovaných iontů  $H^+$  a  $OH^-$  potřebných k iontové výměně snižuje čas nutný pro přijetí a vyplavení iontů a tím se zvyšuje i rychlost procesu iontové výměny. Tato metoda byla původně vyvinuta pro zpracování nízko radioaktivních odpadů. V současnosti je využívána pro obnovu toxických a vzácných kovů. V dalším typu EIX jsou iontovýměnná média připojena přímo na povrch elektrody. Protielektroda je umístěna oproti elektrodě pokryté médii a průtoky tekutin probíhají výsledné komory. Při provozu se ionty adsorbují a poté migrují do média pomocí elektrického gradientu. Opačná polarita pole má opačný účinek, ionty jsou vytlačovány z média [1].

Hlavní oblasti použití pro EIX se týkají odstraňování nebo regenerace kovů z odpadních vod. Tyto procesy zahrnují dekontaminaci proudů produkovaných reaktory pod tlakem (PWR) a oddělení radioaktivity ze zařízení pro skladování odpadů z nádrží, selektivní odstraňování a využití vzácných kovů z technologií rafinace kovů i kovů z galvanických vod, zpracování nemocničního odpadu a odstraňování stříbra z praček při vyvolávání fotografií. Tento proces byl také využit k odstranění toxických těžkých kovů, jako je arsen, z dodávek pitné vody. V poslední době byla technika kombinována s elektroremediací (primární léčba) jako integrovaný balíček technologických postupů pro dekontaminaci půdy. Níže uvedená tabulka obsahuje informace o úspěšných řešeních na roztocích pocházejících z jaderných a průmyslových odpadů. V každém případě se jednalo o simultánní testování pro hodnocení a optimalizaci procesu před samotnou aplikací skutečných odpadních roztoků.



**Obr. 5.4 Princip elektrochemické výměny iontů [5]**

Zpráva ze studie pro Mitsubishi Research Institute [6] konstatuje, že EIX může být prováděna při celistvém objemu vody, v důsledku toho může být proces používán k získání koncentrovaných a relativně čistých roztoků ze zachycených iontů. Tato technologie je mimořádně užitečná pro provoz ve zředěných směsích. V praxi není neobvyklé, že se snižuje iontové koncentrace od ppm do ppb. Elektrochemická regenerace (používá se pouze roztok v rámci modulu) v kombinaci s vývojem iontově specifických médií umožňuje použití tohoto procesu, kdy se produkují čistě koncentrované roztoky zředěných komplexních roztoků. U procesů EIX jsou často uváděny následující výhody oproti tradiční iontové výměně (IEX):

- Kinetika procesu je řádově až 100x větší než u IEX kolon, což vede ke kompaktnější technologii zpracování a nižším investičním nákladům.
- Využití kapacity iontově výměnné pryskyřice je stejně vysoké jako u iontů v pryskyřicové matici elektromigrace.
- Konstrukce otevřených buněk zabraňuje znečištění běžně spojenému s náplní IEX. EIX má modulární konstrukci a možnost lineární škálovatelnosti.
- Eluce se může provádět v jediném objemu bez dalších chemikálií o vysoké čistotě.
- Velmi vysokou úroveň selektivity je možné získat elektrochemickým řízením procesu a pečlivým designem katodových elektrod potažených iontově výměnnou pryskyřicí. Proces funguje stejně i pro anionty. Alternativně se mohou odstraňovat anionty i kationty na stejném EIX modulu. Pomocí takového přístupu se EIX používá i k výrobě ultračisté vody (> 10 W cm).

Tabulka 5.2: Provozované aplikace EIX

Typ	Kationty	Anionty			
			Laboratorní	Pilotní	Průmyslové
PWR	Cs, Co, Mn, Li	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	+	+	+
Zásobník na palivo	U, Pu	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	+	
Výroba paliv	U, Ra		+		
Přepřacování	Cs, Sr	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+		
Vodní tryskání, stínění vodou	Cs, Co		+	+	
Dekategorizace pryskyřice	Co, Mn, Ni	Citráty a EDTA	+		
Kyselé důlní odvodnění	Cu, Zn	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+		
Pitná voda	Čpavek a těžké kovy	Kyanidy	+	+	
Vypírání půdy	Těžké kovy	As, F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	+	
Nanášení oplachové vody	Cd, Ni, Cu	CN <sup>-</sup>	+		
Polovodičová oplachová voda	Pb		+	+	
Fotografické oplachování	AG	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+		
Rafinace odpadů	Cu, Zn	Pt	+		

Elektroaktivní iontová výměna (EaIX) představuje nový proces, ve kterém je transport iontů přes membránu iniciován in situ přechodem z oxidačního stavu iontově výměnného materiálu. Separační mechanismus je iniciován použitím elektrického potenciálu na rozdíl od separací poháněných rozdílem iontové afinity. Hybnou silou EaIX je přítomnost koncentračního gradientu a oxidační stav iontoměniče. U EIX je potřeba k aktivaci elektrolyza vody, aktivace a deaktivace iontově výměnného materiálu za účelem transportu hmoty přes EaIX membránu je prováděna za sebou jdoucími procesy redukce a oxidace iontově výměnného materiálu. Hlavním kritériem pro iontově výměnný materiál je elektroaktivita – možnost projítí reverzibilní oxidací a redukcí. Tyto membránové materiály obsahují redoxní pár, ve kterém může být oxidační stav změněn použitím externího potenciálu (**Obr. 5.4**) [2,3]. Elektroaktivní iontově výměnné materiály s unikátní elektrochemickou výměnou funkcí mají v budoucnu

vysoký potenciál pro použití v různých oblastech, včetně iontově výměnných procesů s vysokým znovuvyužitím iontů, odstraněním toxických iontů, zařízení pro skladování energie, elektrochemické senzory, selektivní iontové separace, superkondenzátory. Rozvoji napomáhají i nanostrukturované materiály, které jsou společně s kombinací anorganicko-organických materiálů tahouny bouřlivého rozvoje těchto materiálů a procesů [3,4].

### **Dvoufázová elektro-elektrodialýza (TPEED)**

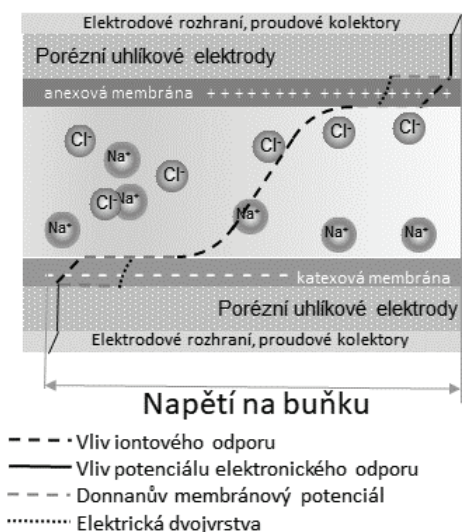
Pro překonání nevýhod elektro-elektrodialýzy (EED) je vyvíjena elektromembránová technika spojená s procesem dvoufázové elektroforézy a EED. Dvoufázová elektro-elektrodialýza (TPEED) by měla sloužit zejména pro regeneraci a koncentraci roztoků. Produktem jsou ve vodě málo rozpustné organické kyseliny s použitím organických rozpouštědel. Málo rozpustné organické kyseliny a organické soli vytváří v roztocích malé pevné částice nebo suspendované částice, které vstupují v proudícím mediu do ED, což způsobuje znečištění membrán, erozi zařízení, snižuje produktivitu a vede k nestabilitě procesu. Samozřejmě je možné tento problém řešit vhodnou volbou organického rozpouštědla, ale i tato volba je důležitá pro proces TPEED [7]. Jsou známé procesy pro výrobu kyseliny salicylové a alifatických kyselin. Organické soli jsou v těchto případech rozpuštěny v 50% roztoku vody a ethanolu. Protože přebytek ethanolu se bude společně s organickými ionty přednostně spojovat s ionty  $H^+$ , které migrují z vedlejších komor. Bohužel tato substituce voda-ethanol vede ke zvyšování elektrického odporu modulu. Komory vedle nástřiku jsou naopak plněny vodou, což přispívá k rozpouštění nosného elektrolytu (anorganické kyseliny) více než ethanolu a pomáhá udržovat elektrický odpor systému. Toto organické rozhraní je vhodné i pro potlačení úniku organických aniontů. Ty jsou přednostně distribuovány do organické fáze. Organicko-vodní rozhraní má pozitivní vliv i na snižování osmotických vlivů. Organické rozpouštědlo může být naopak použito i jako extrakční činidlo a propůjčit ED selektivitu pro požadované reakční složky. Tento postup je možné použít při výrobě kyseliny citrónové [8]. Kyselina je selektivně extrahována z fermentačního kalu pomocí organického extrakčního činidla z roztoku citrátu sodného. Kyselé molekuly jsou izolovány v alkalickém prostředí vzniklého z katodové reakce  $OH^-$ . Vzniklé anionty migrují do anodových prostor, kde při styku s  $H^+$  vytváří kyselinu citronovou ( $H^+$  z anodové reakce). Na rozdíl od použití EDBM tento proces realizuje současně extrakci, zpětnou extrakci, separaci a koncentraci kyseliny citrónové za přijatelné energetické náročnosti procesu. Při této výrobě je dále možné jako anolyt použít organickou fázi n-butanol, který nahradí vodnou fázi organickou fází n-butanolu a výrazně tak potlačuje elektro-osmózu a osmózu vody. Zpětná difuze způsobená rozdílem koncentrací může být v tomto případě řízená na rozhraní kapalina – kapalina.

### **Membránová kapacitní deionizace**

Membránová kapacitní deionizace (MCDI) je proces odstranění iontů působením rozdílného elektrického potenciálu ve vodném roztoku, který proudí mezi protilehlé umístěnými porézními elektrodami, na jejichž povrchu jsou iontově-výměnné membrány. Vzhledem

k aplikovanému potenciálu ionty migrují a jsou selektivně absorbovány v elektrodách a tím vzniká proud se sníženou koncentrací solí. Vložení membrán má výhodu, že z porézní elektrody nemůže dojít k uvolnění iontu, čímž se zvyšuje účinnost odstraňování solí. Pokud se během desorbce ionty uvolní, mohou být ve větší míře uvolněny z oblasti elektrody, čímž se zvyšuje hnací síla pro odstranění iontů v dalším cyklu. Nejvíce prozkoumaná oblast MCDI je v úpravě brakické vody (BRWO) pro využití v zemědělství nebo ve výrobě pitné vody.

Vzhledem k potřebě nízkého napětí při malých solnostech elektrolytu je možné tento proces spojit s energií získanou ze solárního panelu pro výrobu čisté vody. V současné době jsou tyto systémy komerčně úspěšné jako náhrada změkčovačích stanic používajících k záměně  $\text{Ca}^{2+}$  iontů za sodné ionty (získané z NaCl). Tento proces je bez použití chemikálií a vypouštěné množství sorbovaných iontů přímo do odpadních vod výrazněji nemění jejich povahu. Jsou známé i první aplikace do automobilového průmyslu pro nátěrové linky pro opakované použití oplachové vody [9].



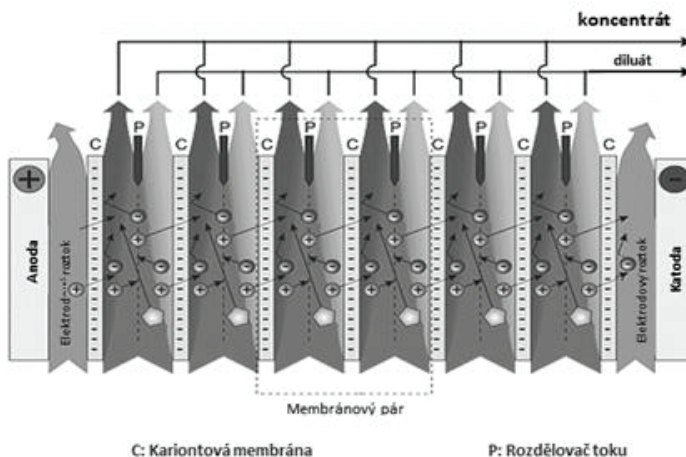
**Obr. 5.5 MCDI napěťový profil komory**

### Polarizační elektrodialýza

Proces odsolování při polarizační elektrodialýze (PED) je založený na svazku složeného jen z unipolárních iontově-výměnných membrán. Na rozdíl od ED svazků, které mají páry složené z AM a CM membrán, je svazek pro polarizační elektrodialýzu tvořen pouze jedním typem membrány (**Obr. 5.6**). Při odsolování nenastává žádný rozdíl koncentrací solí v komorách mezi membránami. Nicméně polarizací se iontová koncentrace liší na protilehlých plochách membrány nebo v jejím prostoru. Koncentrace iontů je vyšší u jedné membránové hranice a nižší u druhé hranice membrány. Umístěním rozdělovače proudu elektrolytu mezi membránami dochází k rozdělení na dva proudy průtoku, kdy jeden je tvořen odsolenou vodou a druhý koncentrátem vody. Výraznou výhodou PED odsolování je jeho proudová



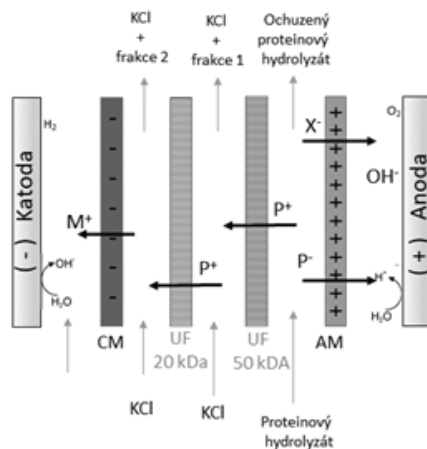
účinnost vyšší než 100%, která může generovat úspory energie kolem 40 % v porovnání s ED pro stejný stupeň odstranění solí. Tradiční elektrochemické odsolovací metody jako ED, CDI a EDI mají maximální teoretickou proudovou účinnost 100 % a v praxi proudovou účinnost dosahuje cca 90 %. Unipolární převod iontů je použitelný i pro vícemocné/vícesložkové elektrolyty, proto má významný dopad na různé elektrochemické systémy. Odsolování pomocí PED má výhodu, že jsou soli odstraňovány současně a s tím dochází současně i odstraňování různorodých pevných částic. Membrány a modul mají tedy menší náchylnost k zanášení, což je velkou výzvou v každém membránovém procesu [10].



Obr. 5.6 Princip PED s CM [10]

### Elektrodialýza s MF nebo UF membránami (EDUF)

ED procesy s UF membránami o různé velikosti pórů vloženými do elektrodialyzéru byly zkoumány z pohledu možnosti separace nabitých velkých částic na základě jejich molekulárního náboje a velikost v elektrickém poli bez jakéhokoliv tlaku, nebo jako nahrazení procesů hydrolýzy peptidů a proteinů. Jsou známy postupy a uspořádání modulů pro bioaktivní peptidy a potravinářské proteiny jak rostlinného, tak biologického původu (beta laktoglobulin, sójové proteiny, proteiny z vaječného žloutku, syrovátkové proteinové hydrolyzáty, antibakteriální peptidy). Získání bioaktivních peptidů, jako jsou antioxidanty, antihypertenziva, protinádorové, antimikrobiální a imunomodulační peptidy je separačně náročné a purifikační procesy jsou kritickým místem při výrobě v průmyslovém měřítku.



Obr. 5.7 EDUF pro získání antihypertenzních peptidů [11]

### Bezodpadové odsolování

Na univerzitě v Jižní Karolíně [12] vyvinuli technologii označovanou jako bezodpadovou (ZDD) pro úpravu RO brinu z odsolování mořské vody (PCT/US03/24250). Proces je zaměřen na výrobu pitné vody a solí NaCl, Mg(OH)<sub>2</sub> a Br<sub>2</sub>. Procesní schéma je složeno z různých procesních konfigurací, všechny jsou založené na ED. V základní konfiguraci se separuje chlorid sodný od formy suché soli, vzniklé odpadní proudy Mg(OH)<sub>2</sub> a Br<sub>2</sub> jsou vráceny do moře.

Ve druhé konfiguraci je čistý chlorid sodný produkovaný v krystalizátoru a z odpadních proudů, které se v prvním případě vrací do moře. Po odpaření vody je sůl používána k výrobě posypových solí. Pokusy prováděné v laboratorním měřítku ukázaly, že přibližně 75 % NaCl ve slané vodě bylo získáno v krystalické formě o vysoké čistotě NaCl v procesu odpařování-krytalizace. Pomocí ED se zkoncentruje až na 20 % NaCl, což má v technologii důsledek ve vynaložené energii na krystalizaci chloridu, která je o 1/3 nižší než v případě zpracování nezakonzentrovaného RO brinu. Experimenty také ukázaly, že produkce Mg(OH)<sub>2</sub> a vyšší čistoty 99 % bylo dosaženo vysrážením vápníku pomocí Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Při použití Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dochází také ke srážení hořčičku, což negativně ovlivňuje jeho výtěžnost z procesu. Produkce Br<sub>2</sub> byla vypočtena pouze teoreticky.

Univerzita v Jižní Karolíně [13] patentovala i jiný proces ZDD (Patent PCT/US2005/032419), který byl licenčně prodán společnosti Veolia pro mezinárodní komercializaci. Tento proces využívá technologii elektromembránové separace označovaný jako metateze elektrodialýzy (EDM) spojené s následnou krystalizací v krystalizátoru. Soli odmítnuté RO jsou přiváděny do EDM procesu, který je jednak použitý k další koncentraci solí do dvou koncentrátových proudů. Jeden proud je bohatý na chlorid vápenatý a druhý obsahuje síran sodný. U těchto dvou koncentrátových proudů může dojít k jejich smíchání, aby došlo k vysrážení síranu vápenatého nebo sádry. Diluát z EDM může být vrácen jako nástřik před RO. Hlavní rozdíl mezi EDM a konvenční elektrodialýzou je použití pěti okruhů pro roztoky (včetně

elektrolytu). Složení komor je následující: odsolovací komora, dva koncentrátové okruhy, jeden okruh pro roztok NaCl. Poslední okruh je určen pro distribuci elektrodového roztoku. [14]. Pokud je v procesu EDM přidávána sůl, tvoří provozní náklady na tuto sůl 40 %. Alternací je použití monoselektivních membrán pro koncentrování a produkci málo rozpustných solí. Další z možností je použití proudů z NF. Ve spojení s RO mohou obě konfigurace ZDD dosáhnout až 99 % obnovy vody. Kapitálové náklady ZDD jsou však vysoké kvůli spojení několika odsolovacích technik RO, ED(M), krystalizátoru a předčištění solných proudů [12-14].

## 5.2 Možnosti průmyslového využití elektromembránových procesů

- demineralizace proudů ze syrovátky – ED,
- demineralizace UF permeátů – ED,
- demineralizace želatiny – ED,
- obohacování syrovátkových frakcí ED, hybridní – ED,
- úprava kyselosti šťáv a koncentrátů (z rajčat, kávy) – EDBM, ED,
- hydrolyzáty z ryb – ED,
- hydrolyzáty ze sóje – EDBM,
- obnova náplní baterií – ED, EDM, EDBM, EED
- Li Baterie – ED, EDM, EDBM,
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ED, EDM, EDBM, DD,
- obnova organických kyselin – ED, EDBM,
- obnova NH<sub>3</sub> a HNO<sub>3</sub> z odpadních proudů obsahující NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> nebo NaNO<sub>3</sub> – ED, EDBM, EDM,
- recyklace mořicích lázní – ED, EDBM, DD,
- HNO<sub>3</sub>, HF – ED, EDBM, DD,
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl – ED, EDBM, DD,
- obnova Cu z ředicích roztoků – ED, EDBM,
- regenerace odsiřovacích činidel spalin – EDBM,
- čištění a regenerace spalin (CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>) – EDBM, kontaktor,
- obnova kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) – ED, EDM,
- obnova anorganických kyselin a zásad – EDBM, ED,
- obnova a koncentrování barviv – NF, ED,
- obnova extrakčních činidel – ED, EDM, EDBM,
- denitrifikace pitné vody – ED, EDBM,
- obnova methansulfonové kyseliny (MTA) z roztoku methansulfonátu (MTS) – EDBM,
- kyselina mléčná – ED, EDBM,
- obnova aminokyselin z fermentačních kalů – EDBM,
- kyselina citronová – EDBM,
- výroba kyseliny křemičité – EDBM,
- vitamín C (kyselina askorbová) – EDBM,

- kyselina glukonová a vitamín C – EDBM,
- koncentrování lysinu – ED,
- koncentrování kyseliny mravenčí – ED, EDBM,
- kyselina jantarová – EDBM,
- purifikace GABA aminomáselné kyseliny – ED,
- kyselina glykolová – ED+EDBM,
- obnova organických kyselin – kyselina máselná, kyselina valerová, kyseliny adipová, kapronová a kyselina šťavelová – ED,
- odstraňování chloridů z kraft procesu v papírenství – ED, SED, EDM,
- výroba málo rozpustných organických kyselin – ED, SED, EDM,
- oplachové vody lakovací lázně z elektroforézy – ED, CDI,
- získávání fosfátu z odpadních vod – SED,
- obnova xylózy – ED, EDBM,
- purifikace API – ED, EDBM,
- čištění odpadních vod z koželužen – NF, SED, EDBM, ED.

### **Výroba iontových kapalin elektrodialýzou**

Iontové kapaliny jsou organické soli, které se skládají pouze z iontů. Aby se iontové kapaliny odlišily od tavených solí, je nutné přidat ještě jednu podmínku. Roztavené soli jsou viskózní a korozi látky, jejichž bod tání je velmi vysoký, zatímco iontové kapaliny se vyskytují v kapalném skupenství při teplotách menších než 100° C. Iontové kapaliny se výrazně liší od klasických kapalin, mají výjimečné vlastnosti. Jsou stabilní i při velmi vysokých teplotách, nejsou toxické ani hořlavé. Mají unikátní solvatační vlastnosti a mohou nahrazovat těžká rozpouštědla, jsou snadno uchovatelná. Vzhledem k tomu, že jsou tyto kapaliny složeny z iontů, jsou velmi polárními rozpouštědly. Díky těmto jedinečným vlastnostem, naráží syntéza zejména hydrofilních iontových kapalin na některé problémy. Elektrodialýza – methathesis (EDM) je alternativou pro syntézu hydrofilních iontových kapalin. Je velmi snadné kombinovat různé anionty a kationty v iontových kapalinách ve větším měřítku v poměrně krátkém čase. V současné době jsou známy výrobní procesy pro výrobu EMIMOH pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami. EDBM v kombinaci s iontovými membránami pro výměnu aniontů se provádí v membránovém modulu, kde je generován EMIMOH z eduktů EMIMEtOSO<sub>3</sub>, s roztokem HEtOSO<sub>3</sub> jako vedlejší produkt. V literatuře je popsáno i složení ED modulu s konfigurací 2 BM + 1 AEM + 1 CEM, z něhož je možné získat produkt o čistotě téměř 95 hmotnostních % v Emim + iontu, což představuje EMIMOH v roztoku. Pro konfiguraci 2 svazků o složení 3 BMS + 2 AEM + 2CEM stoupá čistota až na více než 98 hm. %. ED proces je relativně jednoduchý a bezpečný a lze ho použít i pro výrobu iontových kapalin z levných surovin. Cholin iontové kapaliny: thiokyanátu, acetátu a dikyanamidu byly úspěšně připraveny elektrodialýzou z levného prekurzor cholinchloridu s celkovou konverzní účinností 65-80% [15]. Nicméně, čistota produktu byla nižší než u běžných metod, a poměr zotavení byl nízký z důvodu nízkého převodu vody. 1-butyl-3-methylimidazol tetrafluorboritan ([BMIM] BF<sub>4</sub>) se připraví pomocí ED-M [BMIM] Cl s NaBF<sub>4</sub> s 92 % výtěžkem a o čistotě nad 95 %. [16]

## Elektrodialýza nevodných roztoků

Elektrodialýzu nevodných roztoků je možné použít v procesech syntézy kvarterních amoniových hydroxidů a nevodných rozpouštědel. Syntéza kvartérních amoniových hydroxidů je používána jako katalyzátor fázového přenosu nebo prekurzor pro přípravu nanočástic. CEM membránová elektrolýza je vhodná pro syntézu sloučenin s nižší molekulovou hmotností, zatímco AEM umožňují tvorbu sloučenin s vysokou molekulovou hmotností. Syntéza pomocí BMED předčí membránovou elektrolýzu, pokud jde o čistotu produktu, výkon procesu se snižuje s nárůstem molekulové hmotnosti halogenidových solí [17]. Elektro-membránové procesy mají nižší spotřebu energie než v průmyslové praxi běžně používaný proces kvartérní syntézy hydroxidu amonného. Další oblastí, která není optimální pro použití BPM, je využití v alkoholových roztocích, kdy se může alkohol rozdělit na alkoxidové anionty a proton ( $H^+$ ) methoxidu sodného se syntetizuje z methanolového roztoku octanu sodného, v závislosti na celkové reakci. BMED je také použitelná pro přípravu sloučenin s alkoxylovou skupinou. Tento proces je zvláště významný, poskytuje levné chemikálie pro různé syntézy, Claisenovu kondenzaci a Dieckmannovu kondenzační reakci [18]. V syntéze esteru acetocové mohou být oba kroky kondenzace a protonizace provedeny v jednom kroku ED, s alkoxidem vzniká v membráně a okamžitě je převeden na enolát sodný a sodný ion recyklován a konzervován uvnitř systému [18]. Methylmethoxyacetát jako důležitý meziprodukt byl zkušebně připraven BMED ze vstupních surovin methanolu s  $LiNO_3$  jako nosném elektrolytu a methylesteru chlorocové [19]. Alkoxid byl vyroben s konverzním efektem kolem 60 až 70 %. Bohužel následující reakční kroky ukázaly poněkud nízký výtěžek: 15 % pro methoxyacetate a 23 % pro ester. Výsledky ukazují, že pokud se zvyšuje hustota, zvyšuje se výnos produktu, ale klesá proudová účinnost. Pro snížení elektrického odporu to znamená vyplnění komor mezi membránami iontově-výměnou pryskyřicí. Tato strategie se používá pro výrobu methylmethoxyacetátu z methanolu. Nejnižšího poklesu napětí bylo dosaženo použitím makroretikulární anexové pryskyřice (pokles napětí o cca 50 %). Zároveň ale došlo k mírnému snížení výtěžku produktu a proudové účinnosti vzhledem k adsorpci methylmethoxyacetátu do pryskyřice. Tyto elektromembránové procesy pro disociaci methanolu, methyl-chloracetát, methoxy-acetátu jsou nejen bezpečné, ale i šetrné k životnímu prostředí [18].

## Reverzní elektrodialýza

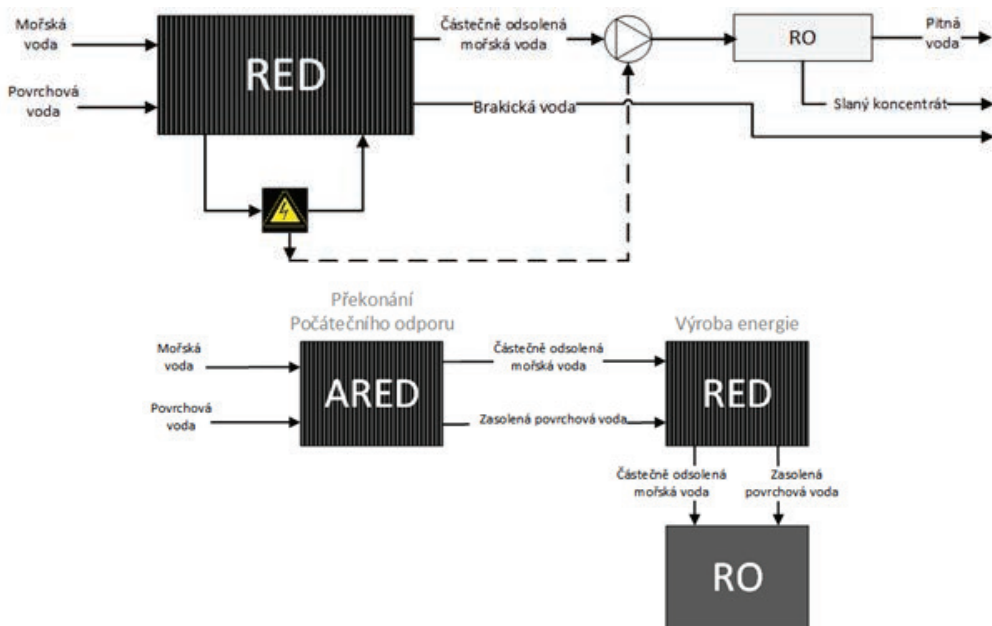
Reverzní elektrodialýza (RED) je technologie založená na ion-výměnných membránách, která zachycuje elektřinu z řízeného míchání dvou roztoků o různé salinitě. Aby byl proces ekonomický, musí být všechny komponenty používané v elektrodialyzačním modulu velmi levné. Dále i přes vysoký gradient je velikost získávaného proudu a napětí více než diskutabilní. Typický RED modul obsahuje katexové membrány (CEM) a aniontové výměnné membrány (AEM) sestavené střídavě pro vytvoření průtokových prostorů s vysokým podílem toku salinity (HS) a nízkým slanostmi (LS). Kationty a anionty v HS jsou transportovány do LS přes CEM a AEM v opačných směrech pod jejich příslušnými koncentračními gradienty, které mohou být přeměněny na elektřinu redoxní reakcí na elektrodách. Několik recenzních

publikací o RED je již v literatuře k dispozici. V perspektivním dokumentu publikovaném v roce 2012 poskytli Logan a Elimelech [20] přehled o různých technologiích (např. RED, osmotická tlaková retardace).

Navzdory existujícím publikacím stále chybí komplexní přehled o nejnovějším vývoji v oblasti RED, zejména vzhledem k exponenciálně rostoucímu počtu publikací v posledním desetiletí. Tyto studie lze klasifikovat na základě jejich primárního zaměření na optimalizaci RED modulů, vývoj hybridního procesu (např. mikrobiální reverzní elektrodialyzační moduly, hybridní systém RED/reverzní osmóza, RED pomocí termolytických roztoků apod.). Během uplynulých pěti let se oblast výzkumu RED rychle rozšířila a systematické úsilí o řešení znečištění, žádosti o skladování energie a snižování znečišťujících látek a pilotní studie. Komplexní přezkum je proto opodstatněný pro řešení tohoto nedávného vývoje technologie RED. Velmi podstatným jevem ovlivňující samotný proces je i fouling na membránách a praktické využití celého procesu RED.

Přestože se reverzní osmóza (RO) blíží k termodynamickému minimálnímu limitu energie, je to stále energeticky náročný proces vyžadující 2 až 3 kWh/m<sup>3</sup> při 50 % recovery vody. Předběžná odsolování mořské vody reverzní elektrodialýzou (RED) s použitím zhoršeného zdroje vody může dále snížit tuto potřebu energie tím, že produkuje energii a snižuje koncentraci mořské vody. RED však brání počáteční vysoký odpor čisté vody, což má za následek nutnost použití velké membránové plochy (tj. vysoké investiční náklady).

Reverzní elektrolýza, pro kterou nejsou nutné samostatné investiční náklady bez nutnosti další infrastruktury, se označuje jako Asistovaná RED (ARED). V ARED se uplatňuje malý potenciální rozdíl ve směru přírodního salinického gradientu, čímž se zvyšuje iontová transportní rychlost a rychle se snižuje počáteční odpor zředění. Zdá se, že některé negativní účinky jsou těmito řešeními potlačovány, jako například jevy způsobené polarizační koncentrací. To vede k efektivnějšímu než teoreticky očekávanému procesu. Vzhledem k tomu, že tento účinek je důležitý především při nízkých koncentracích roztoků (až do 0,1 M), ARED je navržen jako první krok v ekonomickém a energeticky účinném ARED-RO hybridním procesu. Přestože poptávka po energii pro ARED je vyšší než u RED, proces ARED-RO stále dosahuje snížení celkové energetické náročnosti jen díky vyšší návratnosti RO v porovnání se samostatnou RO. Avšak ceny ion-výměnné membrány se pro tento proces budou muset snížit na 1 až 10 € m<sup>2</sup> pro hybrid ARED-RO, aby se stal tento projekt ekonomicky životaschopným při současných cenách energie.



**Obr. 5.8** Schéma hybridního procesu včetně ARED a RED jako kroků před odsolování pomocí RO. Znečištěná voda je zde preferovaným zdrojem málo slané vody, která slouží jako koncentrační roztok pro ionty z mořské vody [21]

### 5.3 Situace elektromembránových procesů v ČR

Jediným výrobcem ion-výměnných membrán v ČR je firma MEGA a.s. pod obchodním označením RALEX<sup>®</sup>. Z této skutečnosti vyplývá i využívání těchto membrán ve vlastních membránových elektrodialyzačních modulech a jednotkách využívající tyto moduly. V současné době jsou na trhu dostupné jak heterogenní ion-výměnné membrány typu RALEX<sup>®</sup>, tak i heterogenní bipolární membrány RALEX<sup>®</sup>.

Membrány RALEX<sup>®</sup> jsou instalovány do modulů nebo technologií značených RALEX<sup>®</sup> EWDU nebo RALEX<sup>®</sup> EWTU (EWDU Electrodialysis whey desalination unit, EWTU Electrodialysis water treatment unit), moduly jsou vyráběny pod obchodní značkou RALEX<sup>®</sup> ED(R)II/100-600 (číslo udává počet membránových párů v elektrodialyzačním modulu). Modul je možné dodávat s reverzací, která slouží jako prevence proti zanášení povrchu membrán, nebo bez reverzace pro produkty o vysoké čistotě a minimalizaci ztrát produktu.

Dále jsou membrány RALEX<sup>®</sup> používány v modulech pro EDI, které byl vyvinuty firmou MemBrain pro MEGA a.s. a prodávají se pod obchodním označením MPure<sup>™</sup>. V současnosti je tedy MEGA a.s. jediným výrobcem zařízení EDI v ČR, to ale neznamená, že jsou na trhu v ČR nabízeny pouze tyto moduly. Přes své obchodní zástupce jsou nabízeny v ČR EDI moduly od následujících firem: BWT (SEPTRON<sup>®</sup> EDI), DOW (DOW<sup>™</sup> EDI), Evoqua (IONPURE<sup>®</sup>), SUEZ (E-Cell).

## Elektrolýza

Dalším elektromembránovým procesem, kde jsou využívány iontově výměnné membrány, je proces elektrolýzy. V ČR je elektrolýza používána v procesech výroby NaOH a HCl, poslední instalace membránové elektrolýzy proběhla v Spolchemii, homogenní membrány dodal čínský dodavatel. Tím budou nahrazeny všechny dosavadní amalgámové procesy. Dále je proces elektrolýzy nabízen i v zařízeních pro výrobu bazénové desinfekce, kdy je pomocí elektrolýzy z roztoku s NaCl získáván desinfekční prostředek. Jako příklad lze uvést zařízení fumaGen<sup>®</sup>LS HC, kde je produkován HOCl sloužící k desinfekci. Další proces od firmy Fumatech prodáváný v ČR je systém fumaGen<sup>®</sup>LS – A. Jedná se o inovaci klasického procesu ECA, kdy při použití solného roztoku (NaCl) se pro výrobu dezinfekčního prostředku využívá katodových a anodových reakcí. Při této klasické elektrolýze je konverze max. 20 % z roztoku solanky na desinfekční činidlo (HOCl). Významná nevýhoda a hrozba při provozu takových zařízení je samozřejmě vysoké riziko koroze tímto desinfekčním prostředkem. Elektrochemická aktivace pomocí FumaGen<sup>®</sup> je proces elektrolýzy, při jehož použití je v desinfikované vodě vytvářeno desinfekční činidlo. Potřebná sůl je poskytována z třetí komory, která je hydraulicky oddělená od ostatních proudů, jedná se tedy o EED. Generované látky jsou: anolyt HOCl a zředěný katolyt NaOH (koncentrace 2 %). Rozdíl oproti běžnému elektrolytickému systému je v použití patentované chlorově stabilní aniontové membráně a inovovaných anodových elektrod, výrobce udává vynikající vlastnosti včetně samostatného poměru konverze 1:1 (sůl:chloridy). Využití tohoto systému je vhodné pro procesy CIP v potravinářství a pivovarnictví. HOCl slouží k desinfekci roztoků a vzniklý luh se skládá do tanku a tento roztok je následně použit při louhovém cyklu CIP.

## Elektrodialýza

Jediným dodavatelem a výrobcem v ČR je skupina firem MEGA group. V ČR jsou průmyslově provozována zařízení na zpracování sladké syrovátky, glykolů - antifreezů, purifikaci farmaceutických roztoků a prebiotik a pro koncentrování síranu sodného. EDI je v ČR používáno pro přípravu teplárenské vody pro kotle. Komerčně jsou dále procesy elektrodialýzy nabízeny v následujících segmentech:

- Mléčný průmysl - pro odsolování syrovátky, ideální syrovátky z tlakových procesů, ochucovadel, umělých sladiv, proteinů, delaktózované syrovátky, UF – permeátů z syrovátky nebo mléka, cukrovarnictví a v procesech výroby laktózy.
- Energetika a úprava vody - ultračistá voda, koncentrování solných proudů, odsolování brakických vod, chladicí vody, zpracování RO brinu.
- Chemický průmysl - glykoly, glyceroly, recovery organických kyselin, zpracování hydrolyzátových kalů, hnojiva
- Farmacie - odsolování roztoků, purifikace API (aktivní farmaceutické látky), recovery cenných látek z odpadních proudů, purifikace roztoků a předúprava procesních vod
- Krmiva pro zvířata - velmi podobné v oblasti odsolování laktózy a syrovátky, ale produkt má nižší úroveň kvality, zpracování různých hydrolyzátových proudů z procesů hydrolyzy v kafilerích.



## **Kapacitní deionizace**

V oblasti kapacitní deionizace (CDI) vede vlastní výzkumné práce v různém stavu rozpracovanosti firma ASIO, spol. s r.o. v projektu CADESTECH.

## **Redox flow battery**

V oblasti průtočných baterií typu Redox flow battery je veden výzkum na spolupracujících pracovištích VŠCHT Praha, ZČU Plzeň a TIÚ-plast a.s.

## **Elektroforéza**

V ČR je jediný výrobce membránových boxů jak tubulárních, tak plochých, firma MEGA a.s. Firma může dodávat jak kataforezní boxy, tak i anaforní membránové boxy. V praxi jsou ale využívány z více než 90 % kataforezní boxy pro kataforetické lakování. Kataforeza (KTL) je jedním ze dvou způsobů elektroforetického lakování (elektroforéza, ETL), druhým je lakování anaforetické (anaforní, ATL). Při kataforeze se používají kationické ve vodě rozpustné nátěrové hmoty na bázi epoxidů popř. akrylátů s velmi nízkým obsahem organických rozpouštědel (okolo 2 %) obsahující částice laku ve formě polymerních kationtů. Při lakování je výrobek ponořen do lakovací lázně a zapojen jako katoda. Vložením stejnosměrného napětí mezi výrobek a protielektrodu (anodu) se vytvoří elektrické pole, vlivem kterého putují polykationty ke katodě, kde reakcí s hydroxylovými ionty (vznikajícími na ní rozkladem vody) ztrácejí rozpustnost a vylučují se na povrchu dílů. S narůstající tloušťkou povlaku roste odpor vrstvy a klesá rychlost vylučování, které pak přednostně probíhá na místech s ještě malou tloušťkou, tedy místech stíněných, v dutinách ap. Tím dochází k tvorbě velmi rovnoměrného povlaku na celém povrchu včetně těžko přístupných míst, hran či rohů. Po dosažení určité tloušťky povlaku na celém povrchu se další vylučování zastaví. Tloušťka závisí především na velikosti použitého napětí, běžně se pohybuje mezi 15 až 30  $\mu\text{m}$ , při extrémních požadavcích až okolo 45  $\mu\text{m}$  (tzv. silnovrstvá kataforeza). Elektricky vyloučená vrstva pevně lne k podkladu, přebytečný lak se opláchně. Vyloučený povlak je nutno vypálit při teplotách okolo 160 až 180°C, kdy dochází k polymeraci a povlak získává konečné vlastnosti.

## **Zkratky a symboly**

API	aktivní farmaceutické ingredience
AEM	aniontově výměnná membrána
CEM	kationtově výměnná membrána
DD	difuzní dialýza
ED	elektrodialýza
ME	elektrolýza
EDM	elektrodialýza metathese
EDBM	elektrodialýza s bipolárními membránami

SED	selektivní elektrodialýza
NF	nanofiltrace
RO	reverzní osmóza
RED	reverzní elektrodialýza
ARED	asistovaná reverzní elektrodialýza
UF	ultrafiltrace
TDS	rozpuštěné soli

## 5.4 Závěr

Technologie, které integrují ED, poskytují univerzálním řešením separace, purifikace v chemickém, biochemickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu. V dnešní době je EDI široce používaná technologie pro přípravu energetických vod nebo v elektronickém a farmaceutickém průmyslu. BMED se používá k výrobě a regeneraci některých organických kyselin z hydrolyzovaných (fermentovaných) roztoků, jako jsou aminokyseliny, kyselina mléčná a kyselina octová. ED a integrované procesy UF - RO - MF - NF jsou široce využívány pro úpravu vody, cirkulaci zdrojů a ochranu životního prostředí. Ačkoliv některé integrace ED, jako je EDM, MCDI, adsorpce BMED, ED extrakce dosahují poloprovozních zkoušek, nejsou stále běžně komerčně dostupné. I přesto tyto procesy vykazují vysokou technickou a ekonomickou smysluplnost.

Všechny tyto elektromembránové separační procesy jsou všestrannými nástroji pro zvládnutí konkrétních požadavků na purifikaci roztoků. Je bohužel nutné poznamenat, že separace na bázi ED jsou slibné technologie pro čistou výrobu a separaci, ale před větší industrializací v průmyslu musí někdy urazit zdoluhavou cestu. Mezi překážky patří omezený výběr membrán a extrémně vysoká cena elektrodialyzátoru. Iontovýměnné membrány jsou drahé a samotné ED má omezenou účinnost kvůli problémům souvisejícím s membránou, jako je polarizační koncentrace, štěpení vody, selektivita a monopolárnost membrán. Mnoho aplikací na bázi ED je soustředěno jen na vodní roztoky. Využitelnost elektromembránových procesů v nevodných médiích, je technicky proveditelná, ale má omezení z důvodu špatné fyzikálně chemické stability membrán a rozdělovačů v organických rozpouštědlech a vysokému elektrickému odporu při vysokém stupni odsolení, které všeobecně vedou k vyšší spotřebě energie a nízké proudové účinnosti ED modulů. Proto se mnoho VaV prací snaží snížit náklady na výrobu membrán a elektrod a vylepšit konfiguraci modulů. Naštěstí jsou v některých aplikacích preferovány procesy založené na ED, a to navzdory nákladové nevýhodě, protože mohou poskytovat produkty o vyšší kvalitě, jsou flexibilní nebo jsou šetrnější k životnímu prostředí. Zvyšování povědomí o životním prostředí a nákladů na suroviny urychlilo používání integraci procesů založených na ED, prožívají renezanci od roku 2012 a to zejména ve vysoce industrializovaných a hustě obydlených zemích. VaV práce se proto věnují interdisciplinárním znalostem, které se snaží zkombinovat výhody jednotlivých technologických řešení.

## 5.5 Literatura

1. Pourcelly G.: Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications. *Russ. J. Electrochem.* (2002), 38, 919–926.
2. Balster J., Stamatialis D., Wessling M.: Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (2004), 43, 1115–1127.
3. Xu T.: Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review. *Resour. Conserv. Recycl.* (2002), 37, 1–22.
4. Pourcelly G., Gavach C.: Electrodialysis water splitting-application of electrodialysis with bipolar membranes. In: Kemperman A.J.B. (Ed.), *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, Enschede, 2000.
5. Basha C.A., Ghosh P.K., Gajalakshmi G.: Total dissolved solids removal by electrochemical ion exchange (EIX) proces. *Electrochimica Acta* (2008), 54, 474–483.
6. Lambda Consult: Mitsubishi Research Institute Inc. Management Office of the Project of Decommissioning and contaminated water management, Demonstration Project for Seawater Purification Technologies, 2014.
7. Widiassa I.N., Sutrisna P.D., Wenten I.G.: Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery. *Sep. Purif. Technol.* (2004), 39, 89–97.
8. Tanaka Y.: Ion Exchange Membranes; Fundamentals and Applications. In: *Membrane Science and Technology Series*, vol. 12. Elsevier, Amsterdam, 2007.
9. [www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-31/issue-1/products/membranes.html](http://www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-31/issue-1/products/membranes.html)
10. WO 2014142756 A1
11. Arroume N., Froidevaux R., Kapel R., Cudennec B., Ravallec R., Flahaut Ch., Bazinet L., Dhulster P.: Food peptides: Purification, identification and role in the metabolism. *Current Opinion in Food Science* (2016), 7, 101–107.
12. Davis T.A.: Zero Discharge Seawater Desalination: Integrating the Production of Freshwater, Salt, Magnesium, and Bromine. *Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No. 111*, U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation, 2006.
13. Davies T.A.: *Water Desalination Process and Apparatus*, PCT/US2005/032419, 2005.
14. Bond R., Batchelor B., Davis T., Klayman B.: Zero liquid discharge desalination of brackish water with an innovative form of electrodialysis: electrodialysis metathesis. *Florida Water Resour. J.* (2011), 38–42.
15. Nagasubramanian N., Chlanda F.P., Liu K.J.: Use of bipolar membranes for generation of acid and base — An engineering and economic analysis. *J. Membr. Sci.* (1977), 2, 109–124.
16. Meng H., Li H., Li Ch., Li L.: Synthesis of ionic liquid using a four-compartment configuration electrodialyzer. *J. Membr. Sci.* (2008), 318, 1–4.

17. Hen J., Yu J., Liu L., Lin J., Van der Bruggen B.: Synthesis of quaternary ammonium hydroxide from its halide salt by bipolar membrane electro dialysis (BMED): effect of molecular structure of ammonium compounds on the process performance. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (**2014**), 89, 841–850.
18. Sridhar S., Feldmann C.: Electro dialysis in a non-aqueous medium: a clean process for the production of acetoacetic ester. *J. Membr. Sci.* (**1997**), 124, 175–179.
19. Li Q., Huang C., Xu T.: Bipolar membrane electro dialysis in an organic medium: Production of methyl methoxyacetate. *J. Membr. Sci.* (**2009**), 339, 28–32.
20. Logan B.E., Elimelech M.: Membrane-based processes for sustainable power generation using water; *Nature* (**2012**), 488, 313–319.
21. Vanoppen M., Criel E., Walpot G., Vermaas D.A., Verliefde A.: Assisted reverse electro dialysis: principles, mechanisms, and potential. *NPJ CLEAN WATER* (2018), 9, 1–5.

# VÝZKUMNÍCI, VÝROBCI A VIZIONÁŘI



## VÝZKUM, VÝROBA A DODÁVKY PRŮMYSLOVÝCH TECHNOLOGIÍ DO CELÉHO SVĚTA

- » Demineralizace, koncentrace a recyklace roztoků v potravinářství, farmacii a chemickém průmyslu
- » Příprava ultračisté vody elektrodeionizací
- » Náprava ekologických škod inovativními metodami
- » Materiály a služby pro průmyslové povrchové úpravy

[www.mega.cz](http://www.mega.cz)







# PRŮMYSLOVÝ VÝZKUM A INOVACE

- Provádíme smluvní výzkum a vývoj aplikací elektrodialýzy, elektrodeionizace a separace plynů pro partnery z průmyslových firem.
- V rámci Membránového inovačního centra mají naši výzkumníci nadstandardní technické a technologické zázemí.
- Využíváme nejmodernější metody technologických procesů s použitím nejvyspělejších technik a zařízení.



[www.membrain.cz](http://www.membrain.cz)







NEW

Technical University of Liberec

# Nanotechnology Ph.D. program

## Absolvent's knowledge

- Preparation of nanomaterials (nanofibres, nanoparticles, nanosurfaces, nanostructures)
- Nanomaterials characterization
- Applications mainly in technologies and engineering, science and research

## Research field of membranes

- Membrane modification and preparation
- Mixed matrix membranes doped by nanoparticles
- Membranes characterization and testing
- Membrane bioreactors for advanced (waste) water treatment

## Absolvent's profile

- Broad knowledge of physics, chemistry, biology and mathematics
- Experience with modern analytical and diagnostic equipment and methods
- Gained skills to solve scientific and technical problems
- International experience
- Prepared for technical and scientific research and nanotechnology applications

## Our Ph.D. program

- 4-year postgraduate program in an expanding field
- No tuition-fee
- Participation in scientific projects
- Experienced tutors with international renown
- Min. 6 months of internship abroad
- Attendance at national and international conferences



## About Technical University of Liberec

- Leading institution in nanomaterials' research
- Over 8000 students
- More than 100 ongoing Czech research projects
- International projects of H2020, FP7 EU etc.
- Cooperation e.g. with Volkswagen, BOSCH, ČEZ and ASIO
- Located near the edge of Jizera Mountains with beautiful nature and countless sport opportunities



Contact person: Prof. Miroslav Černík | miroslav.cernik@tul.cz





## CENTRE OF POLYMER SYSTEMS

## TOMAS BATA UNIVERSITY IN ZLIN



### COOPERATION OFFER:

- ▲ Research projects with academic, public and private organizations
- ▲ Contracted research upon requests of industrial partners
- ▲ Help in technical and technological problem solutions
- ▲ Preparation of analyses, case studies
- ▲ Training courses, organizing of workshops and conferences

Centre  
of Polymer Systems  
Trida T. Bati 5678  
760 01 Zlin  
Czech Republic  
[www.cps.utb.cz](http://www.cps.utb.cz)  
[cps@utb.cz](mailto:cps@utb.cz)

### PHD STUDY PROGRAMMES:

- ▲ Material Sciences and Engineering – Biomaterials and Biocomposites
- ▲ Nanomaterials and Advanced Technologies <https://apply.utb.cz>





[www.czemp.cz](http://www.czemp.cz)

Hlavní činností České membránové platformy, z.s. je propagace a popularizace membránových procesů, vzdělávání laické i odborné veřejnosti, vydávání odborných publikací a studií. Důležitou činností je organizace seminářů, workshopů a národních i mezinárodních konferencí.

Pravidelné akce pořádané CZEMP:

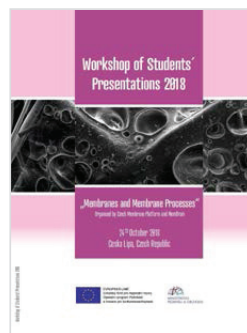
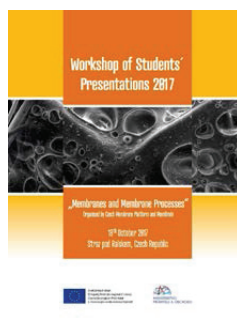
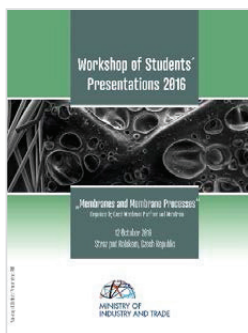
**MELPRO – Membránové a elektromembránové procesy**  
Mezinárodní konference se konají ve dvouletém cyklu v sudém roce.



**MEMPUR – Membránové procesy pro udržitelný rozvoj**  
Národní konference se konají v dvouletém cyklu v lichém roce.



**Workshop studentských prací, který se koná každoročně.**



## **Strategická výzkumná agenda**

### **Česká membránová platforma, z.s.**

Vydala: Česká membránová platforma, z.s.  
Mánesova 1580, 470 01 Česká Lípa

Editor: Česká membránová platforma, z.s.

Tisk: Ivana Jakubcová - DI PRINT  
Býkovice 7, 679 71 Lysice

Grafické zpracování obálky: Rudolf Živec - DEUS

Rok vydání: 2019

Náklad: 75 ks