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

MINISTERSTVO
PRŮMYSLU A OBCHODU

CZEMP

Strategická výzkumná agenda pro

Českou membránovou platformu

Aktualizace k 31. 8. 2017

Autor: doc. Ing. Milan Šípek, CSc. s kolektivem

Vypracováno v rámci projektu Membránové procesy (MEMPRO) v rámci programu Operační program Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost

Výzva: Spolupráce - Technologické platformy - 1. Výzva

Registrační číslo projektu: CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_037/0007060

Obsah

1 Úvod ... 5
2 Tlakové membránové procesy ... 7
2.1 Stručný historický úvod ... 7
2.2 Tlakové membránové procesy v chemických výrobách v různých průmyslových oblastech. 8
2.3 Tlakové membránové procesy v energetice ... 10
2.4 Tlakové membránové procesy v potravinářství, farmacii a medicíně. ... 10
2.5 Tlakové membránové procesy v oblasti ochrany životního prostředí. ... 12
2.6 Aplikace tlakových membránových procesů v České Republice ... 14
2.7 Terciární vzdělávání ... 16
2.8 Literatura ... 20
3 Difuzní dialýza ... 23
3.1 Stručný historický úvod ... 23
3.2 Úvod ... 23
3.3 Zpracování roztoků anorganických kyselin ... 26
3.4 Zpracování roztoků organických kyselin ... 31
3.5 Zpracování roztoků zásad ... 32
3.6 Difuzní dialýza solí ... 33
3.7 Aplikace difuzní dialýzy v České republice ... 33
3.8 Literatura ... 37
4 Elektromembránové procesy ... 40
4.1 Stručný historický úvod ... 40
4.2 Úvod ... 42
4.3 Elektro-elektrodialýza (EED) ... 46
4.4 Bipolární elektrodialýza (EDBM) ... 47
4.5 Electrochemical Ion Exchange (EiX) a Electroactive Ion Exchange (EaIX) ... 49
4.6 Dvoufázová elektro-elektrodialýza (TPEED) ... 50
4.7 Membránová kapacitní deionizace ... 51
4.8 Polarizační elektrodialýza PED ... 52
4.9 Elektrodialýza s MF nebo UF membránami (EDUF) ... 52
4.10 Zero discharge desalination nebo zero liquid desalination ... 53
4.11 Možnosti průmyslového využití elektromembránových procesů ... 56
4.12 Výroba iontových kapalin elektrodialýzou ... 57
4.13 Elektrodialýza nevodných roztoků ... 58

4.14 Aplikace elektromembránových procesů v České republice ... 59
4.15 Zkratky a symboly ... 61
4.16 Literatura ... 62
5 Membránové dělení plynů a par ... 74
5.1 Stručný historický úvod k membránovému dělení plynů i par ... 74
5.2 Membránové dělení směsi plynů ... 76
5.2.1 Oblast energetiky ... 76
5.2.2 Oblast životního prostředí ... 76
5.2.3 Aplikace membránového dělení plynů v České Republice ... 81
5.2.4 Terciární vzdělávání ... 82
5.2.5 Literatura ... 86
5.3 Membránová separace par ... 88
5.3.1 Membránové dělení par v České Republice a ve světě ... 90
5.3.2 Literatura ... 91
6 Pervaporace ... 93
6.1 Stručný historický úvod ... 93
6.2 Úvod ... 94
6.3 Oblasti aplikace pervaporace ... 95
6.3.1 Chemický a farmaceutický průmysl ... 95
6.3.2 Životní prostředí ... 96
6.3.3 Potravinářský průmysl ... 97
6.4 Membránové materiály pro pervaporaci ... 97
6.5 Aplikace pervaporace v České republice a ve světě ... 99
6.6 Terciární vzdělávání ... 100
6.7 Závěr ... 100
6.8 Literatura ... 101
7 Membránové materiály ... 103
7.1 Stručný historický úvod ... 103
7.2 Rozdělení a tvar separačních membrán ... 103
7.3 Aplikace membránových materiálů ... 104
7.4 Iontovýměnné membrány ... 115
7.5 Efektivní přístupy vývoje nových membrán ... 117
7.6 Aplikační potenciál iontovýměnných membrán ... 119
7.7 Terciární vzdělávání ... 122

7.8 Literatura 123
8 Závěr..... 124

1 Úvod

Strategická výzkumná agenda pro Českou membránovou společnost byla vypracována v roce 2011 v rámci projektu „Česká membránová platforma“ - 5.1SPTP01/007, program OPPI Spolupráce - Technologické platformy. Od té doby se membránové technologie opět posunuly směrem k dalším aplikacím.

V rámci projektu MEMPRO CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_037/0007060 je klíčovou aktivitou č. 1 Technologický foresight v oblasti membránových technologií. V této aktivitě byly vytvořeny expertní skupiny tematicky zaměřené na oblasti:

a) membránové materiály

b) tlakové membránové procesy

c) elektromembránové procesy

d) membránové dělení plynů a par

Cílem činnosti těchto skupin je vypracovat prognózy pro začlenění integrovaných membránových procesů do jednotlivých oblastí, vycházející ze současných požadavků trhu s výhledem do budoucnosti. Prognózy budou vycházet z dlouhodobě předpokládaného vývoje, z predikce požadavků s ohledem na vývoj na trhu, z technologického pokroku, potřeb energetiky, vodohospodářství, chemie apod. Cílem je vytvořit strategii pro rozhodování v daných oblastech. Expertní tým byl složen z následujících odborníků v membránových technologiích

Expertní tým pro technologický foresight

Jméno odborníka	Postavení v expertním týmu
Doc. Ing. Milan Šípek, CSc.	Vedoucí expertního týmu
Prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.	Vedoucí skupiny tlakových procesů
Ing. Hana Jiránková, CSc., Dr.	Členka skupiny tlakových procesů
Doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.	Člen skupiny tlakových procesů
Ing. Pavel Izák, Ph.D., DSc.	Vedoucí skupiny separace plynů
Ing. Zuzana Petrusová, Ph.D.	Členka skupiny separace plynů
Ing. Pavel Brož	Člen skupiny separace plynů
Ing. Petr Křižánek, Ph.D.	Vedoucí skupiny elektromembránových a difuzních procesů
Doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.	Člen skupiny elektromembránových a difuzních procesů
Ing. Helena Bendová, Ph.D.	Členka skupiny elektromembránových a difuzních procesů
Ing. Miroslav Bleha, CSc.	Vedoucí skupiny membránových materiálů
Ing. Libuše Brožová, CSc.	Členka skupiny membránových materiálů
Ing. Jan Křivčík	Člen skupiny membránových materiálů

Organizačně zajišťují práci expertního týmu zaměstnanci CZEMP, kteří tvoří realizační tým projektu, a to Ing. Miroslav Strnad, ředitel CZEMP a projektový manažer, Ing. Jan Bartoň, CSc. - projektový manažer a Ing. Blanka Košťálová, projektová manažerka. Ti všichni se svým dílem zasloužili na činnosti, která vyústila v předkládanou aktualizaci SVA. V druhé etapě projektu MEMPRO se všichni výše uvedení experti a členové realizačního týmu zúčastnili školícího semináře o technologickém foresightu tak, aby využili metodiku technologického foresightu ke své expertní a organizační činnosti.

Každá hlavní očíslovaná kapitola má své vlastní číslování tabulek, obrázků a odkazů na literaturu.

2 Tlakové membránové procesy

2.1 Stručný historický úvod

Tlakové membránové procesy zahrnují mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzí osmózu (RO). Společným znakem všech těchto filtračních procesů je polopropustná membrána a tlakový rozdíl jako hnací síla transportu membránou, při čemž odlišnost spočívá v rozdílných vlastnostech membrán, použitém tlakovém rozdílu a mechanismu transportu. V podstatě i běžná filtrace patří k tlakovým procesům, neboť k oddělení pevných částic od kapaliny používá lidstvo od nepaměti nějaký přírodní materiál jako filtr (např. textil nebo papír). Hnací silou je hydrostatický tlak, mechanismem transportu je sítový efekt, kdy velikost pórů rozhoduje o tom, která částice se zachytí a kterou naopak filtr propustí. Postupujeme-li od MF přes UF, NF až k RO, velikost separovaných částic (molekul) klesá, velikost pórů membrány musí být menší a tlakový rozdíl větší. A právě rozdílné vlastnosti membrán a různé požadavky na jejich použití stojí za historickým vývojem tlakových membránových procesů.

Mikrofiltrace je nejvíce podobná klasické filtraci, kdy velikost pórů mikrofiltrační membrány je v rozmezí mezi 0,05 µm do 10 µm a tyto membrány se nejčastěji používají pro dělení suspenzí disperzí. Systematické studium mikrofiltrace je datováno na začátek dvacátého století, kdy Bechold připravil mikrofiltrační membránu z roztoku a rozdílným způsobem přípravy membrány byl schopen měnit velikost jejích pórů. Kolem roku 1918 Zsigmondy a Bachmann vyvinuli komerčně využitelnou mikrofiltrační membránu z nitrátu celulosy. Prudký rozvoj mikrofiltrace nastal po 2. světové válce. V roce 1950 Goetz vyvinul novou metodu přípravy membrán s vyšším výkonem, kterou v roce 1954 převzala firma Milipore Co., a mikrofiltrační membrány začala průmyslově vyrábět, což činí dodnes. Původně vyráběné mikrofiltrační membrány z nitrocelulosy nebo esterů celulosy jsou nyní vyráběny z polypropylenu, polyamidu a polysulfonu. Tyto vysoce odolné membrány umožnily v dalších letech rozvoj mikrofiltrace z hlediska její dalších aplikací.

Ultrafiltrace představuje předěl mezi mikrofiltací a nanofiltrací, kdy velikost pórů je v rozmezí od 10 nm do 0,05 µm. Většina komerčně vyráběných ultrafiltračních membrán se vyrábí inverzí fází polymerních materiálů. V laboratorním nebo poloprovozním měřítku byly ultrafiltrační membrány studovány již od roku 1907. První komerční ultrafiltrační membrány byly zavedeny v polovině šedesátých let minulého století firmami Millipore a Amicon nejprve na bázi acetátu celulosy, později na bázi polysulfonů nebo polyvinylfluoridů. Výroba prvních UF membrán ve formě dutých vláken firmou Amicon je datována rokem 1967, UF-jednotky se stejnými typy membrán uvádí na trh firma Romicon v roce 1973. UF-jednotky s trubkovými nebo spirálně vinutými moduly uvádí firma Abcor na trh v roce 1969, resp. 1980. Od roku 1988 se datuje komerční použití keramických UF-membrán.

Nanofiltrační membrány představují předěl mezi mikroporézními membránami a neporézními membránami, které se používají pro separaci plynů a par nebo pro pervaporaci. Slouží primárně k oddělení organických látek s nízkou molekulovou hmotností a vícevalentních solí od jednovalentních a od molekul rozpouštědla. Historický vývoj těchto membrán úzce souvisí s vývojem membrán pro reverzní osmózu, kterou lze oddělit nízkomolekulární látky i jednovalentní ionty převážně z vodných roztoků a které také vydrží velké tlaky řádu 10^6 Pa a více.

V roce 1959 práce Reida a Bretona ukázala, že membrány z acetátu celulosy jsou schopny oddělit sůl z vodných roztoků. Loeb a Sourirajan v roce 1962 připravili první reverzně osmotické membrány z acetátu celulosy, které vykazovali vysokou schopnost oddělit sůl při relativně vysoké intenzitě toku permeátu (čisté vody). Cadotte a Petersen byli první, kteří připravili skutečně efektivní, kompozitní reverzně osmotickou membránu, kterou řada firem začala komerčně vyrábět. Např. firma DuPont v roce 1967 uvedla na trh RO-modul s polyamidovými membránami ve formě dutých vláken, firma Toray v roce 1973 pak kompozitní RO-membrány s tenkou aktivní vrstvou, firma Dow Chemicals RO-modul s dutými vlákny z triacetátu celulosy. Konec minulého století i současnost je ve znamení komerčního využití reverzní osmózy s membránami, které mají nízkou energetickou spotřebu (firma Hydranautic), nízké zanášení (firma TriSep). Některé firmy (Nitto Denko, Fluid System) se snaží modifikovat stávající RO-technologii při použití nižších tlakových rozdílů. Reverzní osmóza, vedle ultrafiltrace, je v současné době jeden z nejvýznamnějších membránových procesů, který umožňuje získání pitné vody odsolením bragických vod nebo mořské vody.

2.2 Tlakové membránové procesy v chemických výrobách v různých průmyslových oblastech

<u>Stěžejní odvětví:</u>

- Výroba chemických látek (meziproduktů) různé čistoty,
- Petrochemie,
- Spotřební chemie, kosmetika,
- Barviva, pigmenty,
- Polymerní materiály,
- Textilní a kožedělný průmysl,
- Strojírenství a elektrotechnika,
- Doprava, automobilový průmysl.

<u>Motivace pro zavádění TMP procesů do chemických výrob</u>

- Na straně odběratele, tj. chemických výrob zejména
  - nové produkty,
  - vyšší užitná hodnota a kvalita,
  - vyšší čistota,

- zvýšení výtěžnosti,
- snížení energetické náročnosti,
- eliminace dopadů na životní a pracovní prostředí, ZLD (zero liquid discharge),
- ekonomická výhodnost, atd.

- Na straně nabídky, tj. producentů membrán, zařízení a technologií zejména
  - nové odolnější materiály membrán, antifoulingové úpravy,
  - pokles ceny některých membrán (Čína),
  - vypracovány a ověřeny metodiky testování a návrhu procesů,
  - zvládnuta předúprava nástřiku a čistící postupy,
  - uplatňována modularita, unifikace a automatizace,
  - zavádění membránových reaktorů a biorektorů,
  - úzká specializace vývojových a dodavatelských firem a transfer znalostí,
  - integrace membránových procesů do složitějších výrobních celků, atd.

<u>Užší oblasti použití TMP v chemických výrobách:</u>

- alternativní procesy k rektifikaci, extrakci a adsorpci při dělení, čištění, regeneraci, recyklaci nebo valorizaci vedlejších produktů reakcí (NF, RO)
- alternativní procesy k rektifikaci, extrakci, adsorpci a iontové výměně při zpracování a recyklaci vynášených složek z lakování, moření a dalších povrchových úprav (UF, NF, RO)
- alternativní procesy k odparkám při zvyšování koncentrace produktů (MF, UF, NF, RO),
- alternativní procesy k iontově výměnné demineralizaci při odsolování produktů (UF, NF v diafiltračním módu),
- zvýšení účinnosti reakcí prostřednictvím nových konceptů membránových reaktorů, které například rozšiřuji oblast homogenních operaci v důsledku
  - snadné recyklace dispergovaného katalyzátoru (MF),
  - odvodu nízkomolekulárních produktů reakce (NF),
  - využití membrány jako nosiče katalyzátoru, a současně separačního elementu (MF, UF, NF),
- příprava technologické vody o požadované kvalitě (MF, UF, NF, RO),
- produkce velmi čisté vody pro high-tech procesy, například v elektrotechnice (RO v různých kombinacích s IE a elektro-membránovými procesy),
- integrace membrán do složitějších membránových výrobních celků (například autothermní reforming).

2.3 Tlakové membránové procesy v energetice

Očekává se, že membránové technologie postupně proniknou do následujících částí a oblastí energetiky:

- úspora energií obecně,
- zvýšení účinnosti stávajících energetických zařízení (klasická tepelná energetika, jaderná energetika, energetické systémy s vazbou na obnovitelné zdroje)
- vývoj energetických systémů, v nichž jsou membrány centrální jednotkou technologie – membránové energetické systémy).

Obecná úspora energií
Jedná se například o náhradu fázových změn při energeticky náročných procesech jako je destilace, rektifikace a odpařování membránovými procesy (NF, RO). MF lze dále například využít pro čištění vstupního vzduchu při rekuperaci tepla v obytných systémech, výrobních halách a dalších vyhřívaných objektech.

Zvýšení účinnosti stávajících energetických zařízení
Důležitou část těchto zařízení tvoří systém vodního hospodářství. Ten lze principiálně rozdělit na oblast vstupní vody, vodu technologickou a vodu odpadní.
Tlakové membránové procesy se uplatňují zejména

- jako náhrada vstupních pískových filtrů (MF),
- při přípravě napájecí vody jako náhrada iontové výměny (RO),
- při čištění vratných kondenzátů – odstranění nečistot a iontového znečištění (koroze potrubí) při zvýšené teplotě (zejména MF),

Membránové energetické systémy
Široce je studována možnost využití tlakově zpomalené osmózy (PRO - pressure retarded osmosis) 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 pilotní jednotky ověřující funkcionalitu systémů.

2.4 Tlakové membránové procesy v potravinářství, farmacii a medicíně.

Následující text je zaměřen na stručný přehled aktuálních aplikací tlakových membránových procesů v potravinářství, farmacii a medicíně. Je doplněn o citace vybraných literárních zdrojů z let 2012-2016.

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).

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. Ultrafiltraci lze dále využít při normalizaci proteinu a celkové sušiny v mléce pro využití ve fermentovaných výrobcích, jako jsou smetana, sýry, jogurty a tvarohy. 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 foulingu je možné řešit jak vhodnou předúpravou, tak výběrem či modifikací membrán i změnou hydrodynamických podmínek separace.
Pro zahušťování ovocných šťáv, sirupů, protlaků a dalších potravinářských (mezi)produktů lze využít většinu **tlakových membránových procesů**, především **ultrafiltraci a reverzní osmózu**.
Kromě čiření nacházejí využití některé tlakové membránové procesy 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**. 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.

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**. Vedle reverzní osmózy je tak právě nanofiltrace jednou z široce se rozvíjejících separačních technik v této oblasti. 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.

K lepšímu rozdělení nízkomolekulárních a vysokomolekulárních látek lze při membránových separacích využít techniku **diafiltrace**, kdy přídavkem čistého rozpouštědla dochází k nařeďování nástřiku, zvýšení intenzity toku permeátu, snížení zanášení membrán a účinnější separaci požadovaných složek. 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 využívaná jak pro výrobu velmi čisté vody, tak pro opětovné čištění koncentrátu.

Další alternativou využití reverzně osmotických modulů při úpravě vody je aplikace tlakově podpořené osmózy (forward osmosis).

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.

2.5 Tlakové membránové procesy v oblasti ochrany životního prostředí.

Stále častěji se četné znečišťující látky vyskytují v kontaminovaném vodném prostředí, a to zejména v povrchových a v podzemních vodách. 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).

<u>Užší oblasti použití TMP v oblasti OŽP:</u>

1. odstraňování anorganického znečištění, zvláště pak aniontů a těžkých kovů (NF, RO)
2. odstraňování organického znečištění cílené zvláště na:
    a) vedlejší produkty desinfekce a oxidačních postupů,
    b) endokrinně účinné látky,
    c) léčiva a produkty osobní hygieny.

ad1) 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.

ad2a) 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.

ad2b) 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 chemikáliemi z deště, průsakovými vodami a průmyslovými odpadními vodami.

ad2c) 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, farmaceutické rostliny a chov hospodářských zvířat. Studie účinnosti odstraňování léčiv v čistírnách odpadních vod ukázaly, že biologické metody nejsou vždy dostatečné. K odstraňování léků z vody a odpadních vod lze použít pokročilou oxidaci, adsorpci na aktivním uhlí a membránové procesy (NF a RO) a v případě čištění odpadních vod membránové bioreaktory.

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.

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.

2.6 Aplikace tlakových membránových procesů v České Republice

Na využívání membránových procesů lze pohlížet jak z hlediska dodavatelského, tak uživatelského. V ČR není mnoho primárních dodavatelů membrán a membránových zařízení. Často se jedná o dodávky zahraničních producentů, případně implementace jejich membrán do výrobků české provenience. Za zmínku stojí především společnosti, schopné nabídnout komplexní program nabídky membránových produktů a služeb. To znamená dodávky membrán a membránových technologií, s plnou podporou aplikačních pracovišť, řešící komplexně vlastní technologickou realizaci membránového procesu včetně výroby a návrhu zařízení nebo dodání komplexního technologického celku na klíč. Do této skupiny lze zařadit společnosti jako MEGA a.s. (světový lídr v oblasti iontovýměnných membrán a elektromembránových procesů s vlastní výrobou membrán značky RALEX), ProMinent Dosiertechnik CS s.r.o. (dominantní postavení v dodávkách tlakových membránových procesů v segmentu vod), VWS Memsep s.r.o., (významný výrobce a dodavatel tlakových membránových procesů), Watek, s. r. o. (dodavatel reverzní osmózy a elektrodeionizace v segmentu voda), KEMIRA (dodavatel chemikálií a technologií v segmentu vod), Eurowater spol. s.r.o, Culligan s.r.o. (dodavatelé komplexních technologií úpravy vody, včetně aplikace membránových procesů-RO), INTREL a.s. (dodavatel komplexních technologií, včetně aplikace membránových procesů-RO), ASIO, spol. s.r.o. (dodavatel technologií pro úpravy surové a odpadní vody), Mikropur, s.r.o. (výrobce a dodavatel speciálních membránových zařízení), MEGA-TEC s.r.o. (s působností v průmyslu povrchových úprav), IRCON s.r.o. (technologicko inženýrská činnost v oblasti vodohospodářských systémů), Chemcomex Praha a.s., TRACTEBEL Engineering a.s. a další. Rovněž na našem trhu působí řada zahraničních firem v oblasti nabídky membránových procesů, mezi které lze zařadit firmy, resp. světové hráče na poli membrán a membránových procesů jako je General Electric (nově zahrnuje i UF membrány typu ZeeWeed – dřívější Zenon), Koch, Dow Chemicals (zn. FilmTech), Toray, Hydranautics, Microdyn-Nadir (dřívější Hoechst) a řada dalších.

Největšího aplikačního potenciálu dosáhly membránové procesy v oblasti zpracování vod. Zde jsou využívány pro přípravu vod pitných, speciálních (demi-vody, ultračistá voda) a také při zpracování vod odpadních (čističky odpadních vod, odpadní průmyslové vody apod.). Mezi nejvýznamnější membránové procesy v této aplikační kategorii uvádíme reverzní osmózu (RO), elektrodialýzu (ED), ultrafiltraci (UF), mikrofiltraci (MF), elektrodeionizaci (EDI) a membránové bioreaktory (MBR). V poslední době nabývá na významu využití MF a UF provozované v tzv. dead end módu se zpětným proplachem, kde jsou při separaci využity ponorné deskové moduly nebo moduly z dutých vláken. O uplatnění na tomto trhu se snaží i český producent membrán a modulů z dutých vláken firma Zena s.r.o. Dalším významným aplikačním segmentem českého trhu se jeví aplikace membránových procesů v automobilovém průmyslu. Zde hovoříme o procesu elektroforézy (EFC), která využívá speciální membránové cely v lakovacích lázních a proces ultrafiltrace (UF), který nabízí možnost rekuperace vynášených složek lakovacích lázní.

Neméně důležitou aplikační oblastí je potravinářský průmysl. Také v České republice nacházejí tyto technologie postupně své uplatnění. Prakticky ve všech oborech včetně potravinářství a zdravotnictví se využívají reverzně osmotické jednotky, ať už pro přípravu velmi čisté vody jako vstupní suroviny nebo pro její opětovné použití. Mezi přední dodavatele zařízení pro přípravu ultračisté vody patří u nás inženýrsko-dodavatelská firma ASIO, spol. s r.o. a společnost Eurowater spol. s r.o., která vyrábí a dodává zařízení pro úpravu a čištění

vody pro pivovary, potravinářský a nápojový průmysl i další průmyslová odvětví. Dalším významným výrobcem je firma Watek, s.r.o., která se zaměřuje na výrobu technologických celků pro úpravu vody a přípravu demineralizované vody. Firma již realizovala zakázky nejen v České republice (Nestlé Olomouc, nemocnice Třebíč), ale i v řadě evropských zemí.

Na oblast potravinářství, především vinařství a pivovarnictví je zaměřena společnost Bílek Filtry s.r.o., která vyrábí filtrační a sanitační zařízení pro mnoho různých aplikací v potravinářských procesech. Provádí se na strojních technologiích prostřednictvím mechanických filtračních prostředků od jemné filtrace a mikrofiltrace až k nanofiltraci. Mezi její nejzajímavější aplikace patří FCB crossflow mikrofiltrace piva a FMS mikrofiltrace s využitím mikrobiologických membránových filtrů, která zajišťuje mikrobiologickou stabilitu a trvanlivost nápojů. Technologie této firmy používají u nás například pivovary Prazdroj a.s., Bernard s.r.o. nebo pivovar Svijany a.s.

V mlékárenském průmyslu je i v České republice pozornost věnována zpracování syrovátky a opětovnému využití nutričně významných složek v ní obsažených. Kromě elektrodialýzy se při procesu zkoncentrování syrovátkových bílkovin uplatňuje především ultrafiltrace. Příkladem dalšího využití membránových procesů v této oblasti může být spolupráce mezi Výzkumným ústavem mlékárenským, s.r.o. a Bohušovickou mlékárnou, a.s. zaměřená na využití koncentrátu syrovátkových bílkovin při výrobě tvarohů a jogurtů. Lze očekávat, že také v mlékárenství bude docházet k rozsáhlejšímu využití membránových procesů v jednotlivých etapách zpracování mléka a výrovy mléčných produktů.

Aplikační prostor pro realizaci nabídkového programu je dosud v České republice poměrně široký. Většina provozních aplikací průmyslového charakteru je stále soustředěna do oblasti přípravy technologické vody o požadované kvalitě, např. při úpravě podzemní a povrchové vody pro napájení technologie výroby alkoholických nápojů (piva, likérů, apod.), pro napájení technologií s vyššími kvalitativními požadavky např. v chemickém a farmaceutickém průmyslu. Proces využívají i jiné obory jako je sklářský a textilní průmysl, průmysl povrchové úpravy kovů a energetický průmysl. Vedle průmyslového využití se nesmí zapomenout na drobné uživatele, především z pohledu kapacitních požadavků. Do této skupiny patří laboratoře, medicínské provozy, soukromí uživatelé pro zajištění pitné vody apod. Modelem aplikace mohou být koncoví uživatelé, kteří membránové procesy již ve svých provozech používají nebo jejich zavedení připravují. Ty je možno rozdělit na společnosti dle aplikačního zaměření. Z oblasti segmentu vod jsou to regionálně nejvýznamnější DIAMO, s.p., zejména pak jeho odštěpný závod GEAM v Dolní Rožínce, Chemkomex (všichni s vazbou na energetiku), KEMIFLOC, a.s. (nadnárodní společnost). V oblasti potravinářství jsou to zejména InerlactoGroup s.r.o., Moravia Lacto a.s., Mlékárna Olešnice, Plzeňský Prazdroj a.s., v oblasti farmacie LONZA Biotec Kouřim a v oblasti automobilového průmyslu ŠKODA Auto, a.s. Mladá Boleslav a Benteller s.r.o.

V ČR je zatím realizována a v provozu skupiny Veolia provozována jediná větší paralelní dvoulinková komunální ČOV Benecko – Štěpanická Lhota s membránovou separací aktivovaného kalu před vypouštěním do recipientu. Je osazena technologií společnosti Envipur (www.envipur.cz). Výstavba ČOV musela respektovat přísné požadavky vodoprávního úřadu na vypouštění do málo vodnatého recipientu i přítomnost ČOV ve 3. ochranném pásmu KRNAP a také zohlednit značné sezónní výkyvy v zatížení dané turistickým ruchem v oblasti. Firma ASIO nabízí typovou řadu čističek odpadních vod

ASVARIO comp NULTRA vhodnou pro 30–300 ekvivalentních obyvatel. Tyto vystrojené čistírny odpadních vod jsou určené k čištění splaškových odpadních vod z trvale obývaných objektů, jako jsou například hotely, bytové domy, penziony či menší obce pro 30–300 ekvivalentních obyvatel. ČOV je vybavena membránovou technologií, která vyčištěnou vodu zbavuje většiny virů a bakterií. Vyčištěná voda je kvalitou srovnatelná s dešťovou vodou a použitelná pro zalévání, a i jako voda užitková do domácnosti.

2.7 Terciární vzdělávání

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Pedagogická činnost

S membránovými separačními procesy jsou seznamováni studenti bakalářského studijního programu „Chemie a technická chemie“ v předmětech „***Chemické inženýrství I***“ a „***Chemické inženýrství II***“ (v rozsahu 3, resp. 2, hodin za semestr) a „***Moderní technologické procesy***“ (rozsah 2h přednášek/týden). Druhý předmět navazuje na znalosti z chemického inženýrství. Studenti jsou seznamováni s principy, fyzikálními a fyzikálně-chemickými základy biotechnologických procesů, se způsoby provozování bioreaktorů a jejich nejběžnějšími typy a s aplikacemi biotechnologií při ochraně životního prostředí. Druhá část přednášek je věnována moderním separačním procesům a jejich aplikacím v chemickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu, v biotechnologiích a při zpracování odpadních vod.

V navazujícím magisterském studijním programu „Chemické a procesní inženýrství“ ve studijních oborech „Chemické inženýrství“ a „Inženýrství životního prostředí“ zajišťuje Ústav environmentálního a chemického inženýrství výuku předmětu „***Membránové procesy***“ v rozsahu 2 hodiny týdně přednášek a 2 hodiny týdně cvičení.

Rovněž i v doktorském studijním programu „Chemické a procesní inženýrství“ v obou akreditovaných studijních oborech „Chemické inženýrství“ a „Environmentální inženýrství“ jsou vyučovány dva předměty „***Tlakové membránové procesy***“ a „***Difúzní a elektro-difúzní membránové procesy***“ a řada témat doktorských disertačních prací se bezprostředně týká membránových separačních procesů.

Bakalářský studijní program:

Název předmětu: ***Chemické inženýrství I***

Garant předmětu: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.

Obsah přednášky:

Filtrace, filtrace při konstantním tlakovém rozdílu, filtrace konstantní rychlostí, promývání filtračního koláče. Typy filtrů a jejich funkce, filtrační přepážky. Membránové procesy, mikrofiltrace a ultrafiltrace.

Název předmětu: ***Chemické inženýrství II***

Garant předmětu: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.

Obsah přednášky:

Filtrace, diferenciální rovnice filtrace. Filtrace při dopravě suspenze odstředivým čerpadlem. Membránové separační procesy, základní výpočtové vztahy tlakových membránových procesů, procesní charakteristiky a metody intenzifikace membránových procesů.

Název předmětu: ***Moderní technologické procesy***

Garant předmětu: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.

Sylabus předmětu:

- Klasifikace membránových procesů.
- Tlakové membránové procesy.
- Elektrodialýza.
- Pervaporace, membránová separace plynů, membránová destilace.
- Membránové kontaktory a bioreaktory.
- Kombinace membránových a klasických procesů.
- Technologie pro zpracování některých typů odpadních vod.
- Vybrané průmyslové aplikace membránových procesů.

Témata bakalářských prací:

- Využití nanofiltrace v chemickém průmyslu.
- Membránové reaktory.
- Membránové bioreaktory.
- Aplikace membránových bioreaktorů při čištění odpadních vod.
- Zpracování odpadních vod elektrodialýzou.
- Použití elektrodialýzy ve farmaceutickém průmyslu.
- Využití tlakových membránových procesů při čištění a likvidaci odpadních vod.
- Vliv předúpravy nástřiku na membránovou mikrofiltraci.
- Separace kapalných směsí difúzní dialýzou.

Navazující magisterské studium:

Název předmětu: ***Membránové procesy***

Garanti předmětu: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., Ing. Dr. Hana Jiránková, doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.

Sylabus předmětu:

Principy, fyzikální a fyzikálně-chemické teoretické základy a modely, výroba a vlastnosti membrán, popis zařízení a jeho prvků, výpočty zařízení a aplikace níže uvedených membránových procesů v chemickém, potravinářském, farmaceutickém průmyslu, v biotechnologiích a v technice ochrany životního prostředí.

- Mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza.
- Difúzní dialýza, elektrodialýza.
- Pervaporace, membránová destilace.
- Separace pomocí kapalných membrán.
- Membránová separace plynů.
- Membránové reaktory.

Název předmětu: ***Bioinženýrství***

Garant předmětu: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.

Sylabus předmětu:

- Membránové bioreaktory.
- Enzymové reaktory a membránové fermentory.
- Klasické a netradiční separační metody v biotechnologiích - membránové separace.
- Environmentální inženýrství.
- Technologie pro zpracování některých typů odpadních vod.

Témata diplomových prací:

- Vliv předúpravy nástřiku na průběh mikrofiltrace vodných suspenzí.
- Diafiltrace roztoků organických barviv.
- Využití kontaktorů s dutými vlákny pro odstraňování CO_2 z plynných směsí.
- Vsádková dialýza organických kyselin.
- Kontinuální dialýza organických kyselin, směsí anorganická kyselina/sůl.
- Nanofiltrace. Modelování procesu diafiltrace.
- Numerická analýza usnadněného transportu membránami.
- Transport vybraných solí kyseliny sírové anion-výměnnou membránou.

Doktorské studijní programy:

Školitelé: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., doc. Ing. Jiří Cakl, CSc., doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.

Název předmětu: ***Tlakové membránové procesy***

Přednášející: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.

Sylabus předmětu:

Principy, fyzikální a fyzikálně-chemické teoretické základy a modely, výroba a vlastnosti membrán, popis zařízení a jeho prvků, výpočty zařízení a aplikace níže uvedených membránových procesů v chemickém, potravinářském, farmaceutickém průmyslu, v biotechnologiích a v technice ochrany životního prostředí.

- Mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza.
- Membránová separace plynů.
- Membránové kontraktory a bioreaktory

Název předmětu: ***Difúzní a elektro-difúzní membránové procesy***
Přednášející: doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.

Sylabus předmětu:

Modely pro difúzi. Difúze ve zředěných roztocích, stacionární a nestacionární difúze, konvekce a difúze. Difúze v koncentrovaných roztocích, difúze a konvekce. Odhady difúzních koeficientů. Difúze v elektrolytech. Vícesložková difúze. Difúze a chemická reakce.

Témata disertačních prací:

- Odstraňování nízkomolekulárních látek z vody pomocí nanofiltrace.
- Odsolování organických barviv membránovou diafiltrací.
- Studium tlakových membránových procesů při separaci pšeničného hydrolyzátu.
- Studium vlivu elektrokinetických vlastností disperzí na mikrofiltraci.
- Vliv předúpravy nástřiku na mikrofiltraci.
- Čištění odpadních vod s využitím kombinovaných membránových procesů.
- Modelování procesu mikrofiltrace kombinované se sorpcí na aktivním uhlí.
- Procesní charakteristiky mikrofiltrace využívající ponorné moduly z dutých vláken.

- Studium účinnosti procesu zpětného promývání mikrofiltračních dutých vláken.
- Neutralizační dialýza organických kyselin.
- Elektrodialýza technologických roztoků.
- Elektro-elektrodialýza organických kyselin.

2.8 Literatura

Abhanga R. M., K. S. Wanib, V. S. Patilc, B. L. Pangarkara, S. B. Parjanea: 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.

Alzahrania S., A. W. Mohammad: Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. Journal of Water Process Engineering, 2014, 4, 107–133.

Ambrosi A. et al.: Membrane Separation Processes for the Beer Industry: A Review and State of the Art. Food Bioprocess Technol., 2014, 7, 921–936.

Bodzek M.: Application of membrane techniques for the removal of micropollutants from water and wastewater. Copernican Letters, 2015, 6, 24–33.

Brányik T. et al.: A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. J. Food Eng. 2012, 108, 493–506.

Brunetti A., F. Macedonio, G. Barbieri, E. Drioli: Membrane engineering for environmental protection and sustainable industrial growth: Options for water and gas treatment. Environ. Eng. Res., 2015, 20(4), 307–328.

Buonomenna M. G., Choi S. H., Drioli E.: Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role. Asia-Pac. J. Chem. Eng., 2010, 5, 26–34.

De Cazes M., Abejón R., Belleville M.-P., Sanchez-Marcano J.: Membrane Bioprocesses for Pharmaceutical Micropollutant Removal from Waters (Review). Membranes, 2014, 4, 692–729.

Doleček P.: Kap. 9. Diafiltrace. In Mikulášek a kol.: Tlakové membránové procesy, VŠCHT Praha 2013, str. 149–164.

Ganiyu S. O. et al.: Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. Sep. Purif. Technol., 2015, 156, 891–914.

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.

Goh P.S., T. Matsuura, A.F. Ismail, N. Hilal: Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. Desalination, 2016, 391, 43–60.

Hinkova A. et al.: Potential of membrane separation processes in cheese whey fractionation and separation. Procedia Engineering, 2012, 42, 1425–1436.

Joo S. H., Tansel B.: Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. J. Environ. Management, 2015, 150, 322–335.

Klaysom Ch., T. Y. Cath, T. Depuydta, I.F.J. Vankelecom: Forward and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply. Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 6959–6989.

Lawler J.: Incorporation of Graphene-Related Carbon Nanosheets in Membrane Fabrication for Water Treatment: A Review. Membranes, 2016, 6(57), 1–21.

Lee A., J. W. Elamb, S. B. Darling: Membrane materials for water purification: design, development, and application. Environ. Sci.: Water Res. Technol., 2016, 2, 17–42.

Melzoch K.: Procesy a zařízení v potravinářství a biotechnologiích (kapitola 21: Membránové separace), KEY Publishing, Ostrava, 2013.

Mikulášek P. a kol.: Tlakové membránové procesy (kapitoly 11-14), VŠCHT Praha 2013.

Mohammad A.W., Y.H. Teowa, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal: Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. Desalination, 2015, 356, 226–254.

Molinari R., Lavorato C., Argurio P.: Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. Catalysis Today, 2017, 281, 144–164.

Nasr P., Sewilam H.: Forward osmosis: an alternative sustainable technology and potential applications in water industry. Clean Techn. Environ. Policy, 2015, 17, 2079–2090.

Ravanchi M. T. et al. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. Desalination, 2009, 235, 199–244.

Silva L.L.S., C. G. Moreira, B. A. Curzio, F. V. da Fonseca: Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes–A Review. Journal of Water Resource and Protection, 2017, 9, 411–431.

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.

Wenten I. G., Khoiruddin, P.T.P. Aryanti, A. N. Hakim: Scale-up Strategies for Membrane-Based Desalination Processes: A Review. Journal of Membrane Science and Research, 2016, 2, 42–58.

Xueliang Dong X., Jin W., Xua N., Lib K.: Dense ceramic catalytic membranes and membrane reactors for energy and environmental applications. Chem. Commun., 2011, 47, 10886–10902.

Mohammad A.W. et al.: Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. Food Bioprocess Technol., 2012, 5, 1143–1156.

3 Difuzní dialýza

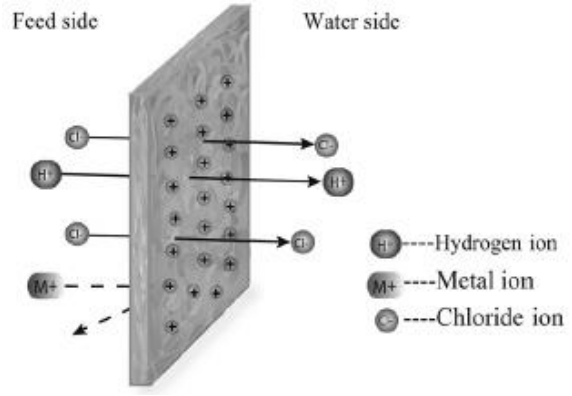
3.1 Stručný historický úvod

Propustnost membrán v roce 1748 poprvé studoval Abbé Nollet. Když víno v nádobě uzavřel kouskem vlhkého prasečího měchýře a nádobu ponořil do vody, tak zjistil, že po určité době se měchýř vzdul nebo prasknul. Měchýř totiž představoval polopropustnou membránu, kterou pronikala pouze voda, a který praskl v důsledku osmotického tlaku, jehož zákonitosti popsal v roce 1860 van´t Hoff. Dialýzou se kolem roku 1860 zabýval také Adolf Fick, který formuloval základní zákony difuze. Propustnost membrán studoval také W. Ostwald a v roce 1890 zjistil, že polopropustná membrána není propustná pro elektrolyt, není-li propustná pro jeho kationty nebo anionty. První zavedl pojem membránový **potenciál**, který vzniká na membráně oddělující dva vodné roztoky elektrolytů o různé koncentraci iontů. Frederick Donnan studoval v roce 1911 vztahy mezi rovnovážnou koncentrací iontů v roztoku a koncentrací iontů v membráně a formuloval podmínky tzv. Donnanovy rovnováhy. Ukázalo se, že přítomnost iontů, pro které je membrána nepropustná, způsobí nerovnoměrné rozdělení ostatních iontů mezi roztoky po obou stranách membrány.
Dialýzu se rozumí transport rozpuštěné složky membránou vlivem rozdílných koncentrací po obou stranách membrány. Podmínkou separace je rozdílná rozpustnost a rozdílné difuzní koeficienty jednotlivých složek v membráně. S elektrodialýzou se poprvé setkáváme v roce 1903, kdy Morse a Pierce zavedl elektrody do dvou roztoku oddělených klasickou dialyzační membránou. Aplikací elektrického potenciálu došlo k podstatnému urychlení dialýzy. Původně bez použití iontově selektivních membrán. Difuzní dialýza se od dialýzy liší použitím iontově selektivních membrán (kation-selektivních nebo anion-selektivních).
Použití iontově selektivních membrán studoval od roku 1925 Fujita a Michaelis.
Významným membránovým procesem souvisejícím s dialýzou je **hemodialýza**, při které se pomocí dialyzační membrány odstraňují z krve toxické látky. Tyto hemodialyzační jednotky zachraňují život lidem s poruchou ledvin nebo bez funkčních ledvin. Hemodialýzou se v roce 1944 začal zabývat Kolff.

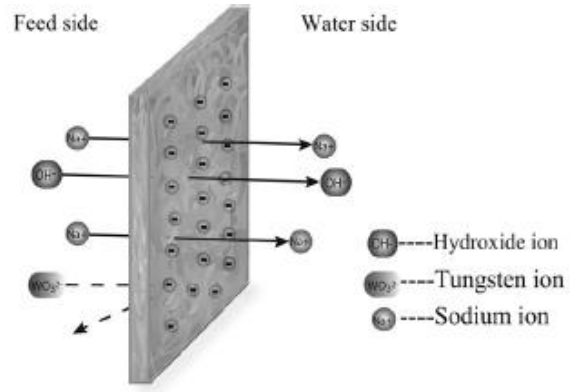
3.2 Úvod

Difuzní dialýza je separační proces, který za pomoci iontovýměnných 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. 1). DD s kationtově výměnnými membránami je novější záležitost a její hlavní potenciál je v čištění zásaditých roztoků (Obr. 2). Mezi výhody DD patří nízká spotřeba energie (pouze na čerpání roztoků), relativně malé instalační a provozní náklady a jednoduchá manipulace a údržba. Nevýhodou však je poměrně nízká výrobní kapacita, spotřeba vody a nutnost filtrace zpracovávaných roztoků

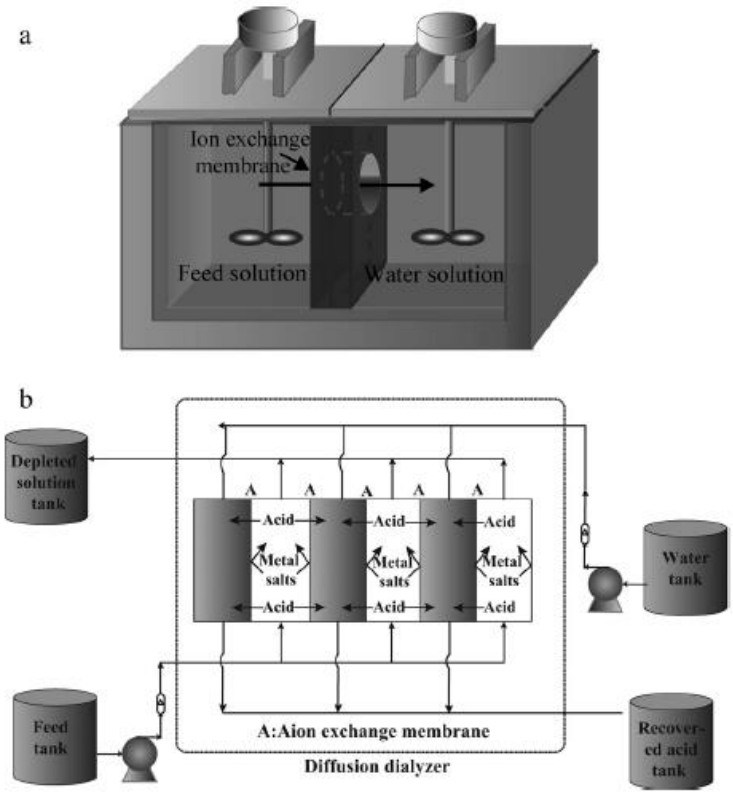
kvůli zamezení zanášení membrán. DD je možné provozovat vsádkově nebo kontinuálně (Obr. 3). Vsádkové uspořádání je typické zejména pro malé laboratorní zařízení. Kontinuální dialyzéry jsou nejčastěji protiproudé (pro dosažení maximálního koncentračního gradientu) a jsou pro ně charakteristické nízké lineární rychlosti proudění. Detailně jsou principy difuzní dialýzy popsané v literatuře [1], [2].



Obr. 1 Princip DD s AEM vysvětlený na příkladu separace HCl od kovových nečistot [2]



Obr. 2 Princip DD s CEM vysvětlený na příkladu separace NaOH od Na_2WO_4 [2]



Obr. 3 Schéma (a) vsádkové a (b) kontinuální DD [2]

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, a 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. Konkrétní články jsou diskutovány v dalších částech rešerše. Vlastnosti nejčastěji používaných iontovýměnných membrán jsou shrnuty v Tab. 1. S ohledem na aplikační zaměření rešerše do ní nebyly zahrnuty články zabývající se vývojem iontovýměnných membrán pro DD (pokud se nejednalo o vývoj membrán pro konkrétní aplikaci) nebo teoretickými modely a popisem transportu hmoty v různých roztocích zpracovávaných pomocí DD.

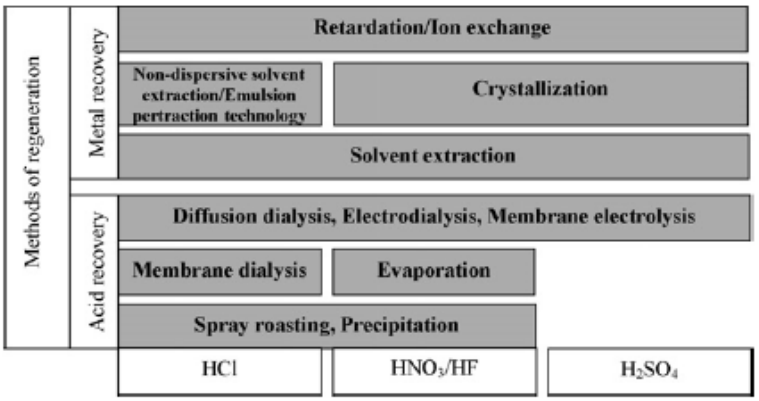
Tab. 1 Vlastnosti nejčastěji používaných komerčně dostupných iontovýměnných membrán pro DD [2]

Membrane	Type	Thickness [mm]	IEC [meq/g]	Area resistance [Ω cm²]	Materials	Manufacturer
Selemion DSV	AEM	0.12–2.5	4.5–5.5	–	Aminated polysulfone	Asahi Glass, Tokyo, Japan
Neosepta AFN	AEM	0.15–0.18	2.0–3.5	0.2–1.0	Polystyrene crosslinking and amination	Tokuyama Co., Japan
Neosepta AFX	AEM	0.14–0.17	1.5–2.0	0.7–1.5	Poly-styrene-co-divinylbenzene, aminated	Tokuyama Co., Japan
Neosepta AMH	AEM	2.25–0.26	1.3–1.5	11.0–13.0	Poly-styrene-co-divinylbenzene, aminated	Tokuyama Co., Japan
SB-6407	AEM	0.152	2.15	0.3–1.2	Aminated polysulfone	Gelman Sciences
DF120-I	AEM	0.23–0.32	1.9–2.2	1.5–2.1	BPPO amination	Shandong Tianwei Membrane Technology Co., China
DF120-III	AEM	0.20–0.23	1.7–1.9	3.5–4.0	BPPO amination and crosslinking	Shandong Tianwei Membrane Technology Co., China
DC120	CEM	0.20–0.25	1.5–2.0	1.5–2.0	Sulphonated PPO	Shandong Tianwei Membrane Technology Co., China

3.3 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. 2.

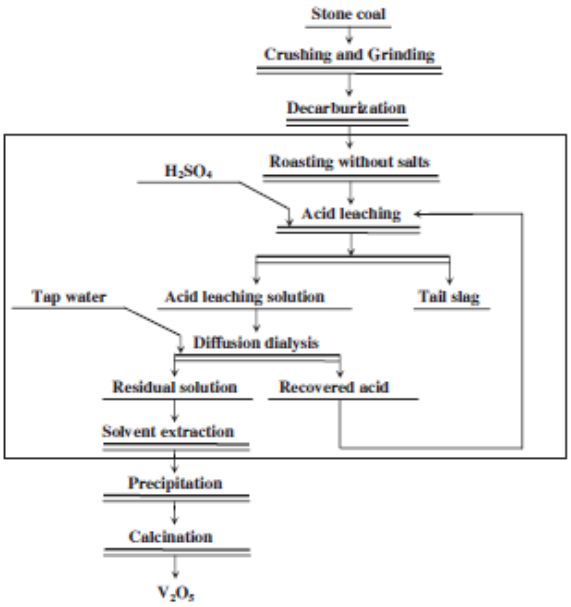
Tab. 2 Shrnutí separačních metod používaných pro čištění roztoků anorganických kyselin od kovových iontů [3]



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 m^2, počet membrán 19, rozměry membrány 16 x 24 x 0,16 cm, vzdálenost mezi membránami 1,9 mm, celkové rozměry 20 x 30 x 13,5 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 m^2) ve fabrice 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.

Tento výluh obsahoval kyselinu sírovou znečištěnou zejména V, Al a Fe. Autoři pro experimenty použili modelový i reálný roztok, které zpracovávali



Obr. 4 Technologické schéma výroby vanadu z kamenného uhlí s aplikací s pilotním dialyzérem deskového typu vlastní výroby HKY-001 se 40 membránami DF120-I nebo DF120-III. Efektivní rozměry membrány byly 20 x 40 cm a celková efektivní membránová plocha byla 3,2 m^2. Články byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek [5], srovnání obou typů membrán a také ekonomickou analýzu zpracování 300 m^3/d kyselého výluhu pomocí průmyslového dialyzéru od společnosti Shandong Tianwei Membrane Technology, jehož vlastnosti nebyly specifikovány [6].

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 m^2, počet membrán 19, rozměry membrány 10 x 17,2 x 0,16 cm, rozměry modulu 35 x 35 x 55 cm, provozní průtok 10 l/h. Článek byl zaměřen na nalezení optimálních provozních podmínek a obsahoval také ekonomickou analýzu pro továrnu produkující 1000t hliníkových součástek měsíčně [7].

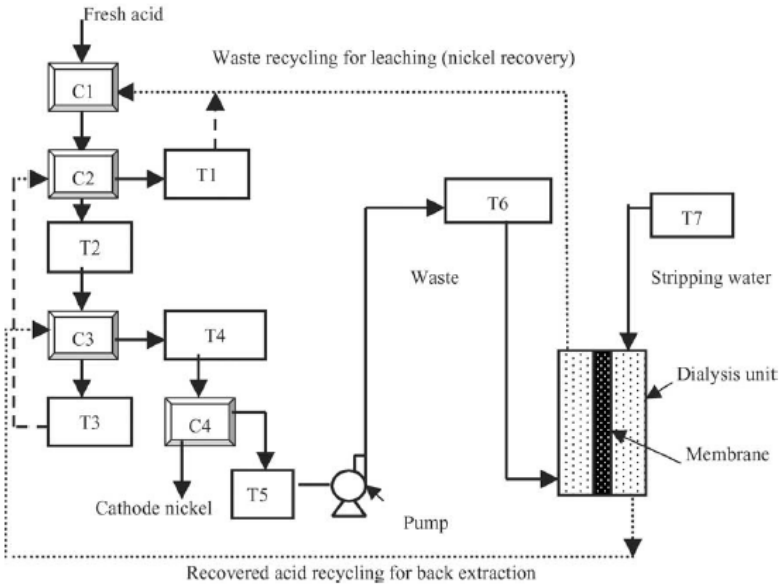
Odpadní kyselinu sírovou z anodické oxidace hliníkových výrobků znečištěnou ionty hliníku a mědi zpracovávali pomocí DD čínští autoři. Provedli vsádkové i kontinuální testy s modelovým i reálným roztokem. Pro kontinuální testy byl použit pilotní protiproudý dialyzér se 40 membránami DF120 (rozměr 0,2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

Při výrobě titanové běloby se používá kyselina sírová k louhování ložisek a vzniká velké množství *odpadní kyseliny sírové* znečištěné zejména TiO_2 a $FeSO_4$ (200 – 400 t odpadní kyseliny na 1 t vyrobeného pigmentu). Kolektiv autorů se zabýval aplikací DD pro čištění této kyseliny a vývojem AEM speciálně pro tuto aplikaci. Za tímto účelem provedli vsádkové laboratorní testy DD [9].

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. 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 použitý pilotní dialyzér s 49 membránami (0,21 x 0,3 m) vlastní výroby o celkové ploše 3 m^2 a celkové efektivní ploše 2,32 m^2. Tloušťka rozdělovačů byla 2 mm [10].



Obr. 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 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} a 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 přemývány 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 použitý 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 m^2) [12].

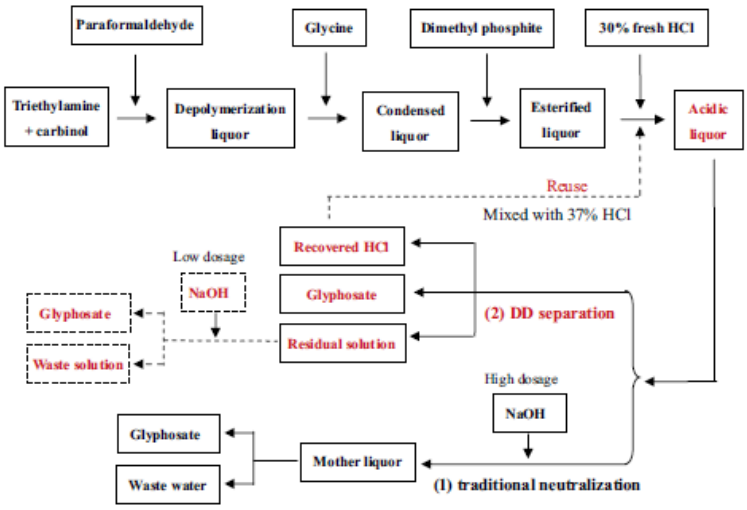
Proces pro *zpracování oplachových roztoků z galvanizace s cílem získávání a koncentrování zinku a mědi* sestávající z kontinuální membránové extrakce a difuzní dialýzy navrhli polští autoři. Oplachové roztoky běžně obsahují ionty Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ a Na^+. Pomocí membránové extrakce 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 použitý laboratorní dialyzér s membránami Neosepta AFN-7 [13].

Pro aplikaci *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 navrácen 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 navrácen 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]. Na stejný účel navrhla jiná autorská skupina integrovaný proces sestávající z DD a klasické ED, kde ED následovala po DD a zpracovávala difuzát. Koncentrát (zakoncentrovaná 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 m^2 a efektivní membránovou plochou cca 1 m^2. Délka dialyzéru byla 470 mm a poloměr v průřezu 50 mm. Testy byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek (technologická schéma procesu byla poměrně složitá) [15]. Ti samí autoři se také zabývali srovnáním spirálně vinutého a deskového dialyzéru ve stejné aplikaci. Použili modelový roztok, *spirálně vinutý dialyzér* popsaný výše a deskový dialyzér s ekvivalentními vlastnostmi. Jako nevýhody deskových dialyzérů autoři uvádějí jejich rozměrnost, náročnou přepravu a nižší přestup 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 m^2 [17].

Kyselý odpadní roztok z galvanizace hrnců 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 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. 6. Účelem aplikace DD byla regenerace kyseliny pro hydrolýzu a úspora zásady potřebné pro neutralizaci

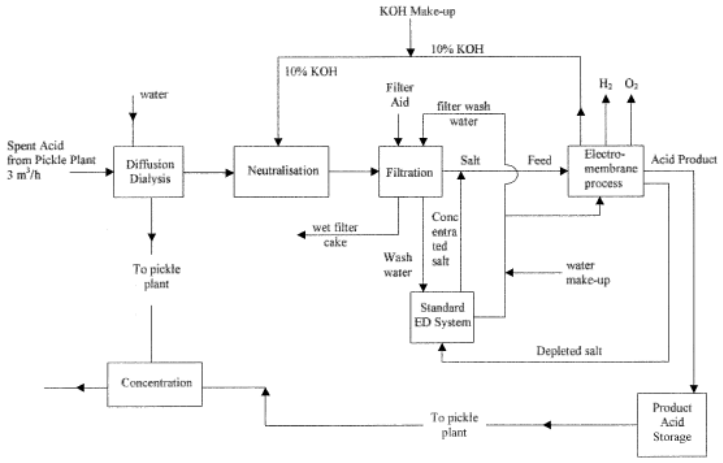
roztoku. Experimenty byly provedeny pouze ve vsádkovém režimu (je otázkou, zda by byl průtočný režim vůbec možný, jelikož během DD dochází vlivem změny pH v dialyzátu ke krystalizaci glyfosátu) [19].



Obr. 6 Produkce herbicidu glyfosátu – tradiční neutralizace hydrolyzátu pomocí NaOH vs. DD [19]

V procesu výroby polovodičů vzniká při leptání mix odpadních kyselin (octová, dusičná a fosforečná) znečištěný ionty hliníku a/anebo 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 x 30 x 13,5 cm, rozměry membrány 16 x 24 cm, efektivní plocha jedné membrány 172 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 mořících lázní ve výrobě oceli* byla také aplikována DD. Tato aplikace difuzní dialýzy je jedna z nejstarších a nejznámějších. Japonští autoři použili pro experimenty pilotní dialyzér se 40 membránami Neosepta AFN s efektivní plochou jedné membrány 200 cm^2 (11,3 x 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 navráceny do procesu a technologie by byla bezodpadová[22]. Schéma je na Obr.7.



Obr. 7 Navržené schéma pro zpracování použité směsi kyselin z mořících lázní ve výrobě oceli [22]

Směs kyselin HF a HNO_3 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^3 roztoku ročně s využitím dialyzéru s 499 membránami o rozměru 1600 x 800 mm. Efektivní membránová plocha byla 512 m^2 a tloušťka rozdělovačů 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_3 byla znečištěna zejména ionty Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} a Ca^{2+}. 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 x 40 cm. Bylo zjištěno, že membránou byly dobře zadržovány ionty Mg^{2+} a Ca^{2+}, ale hůř už to bylo s ionty Li^+, Na^+ a K^+ [24].

Proces složený z DD a následné ED byl navržen pro *zpracování roztoku radionuklidů Sr a Cs v HNO_3* 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].

3.4 Zpracování roztoků organických kyselin

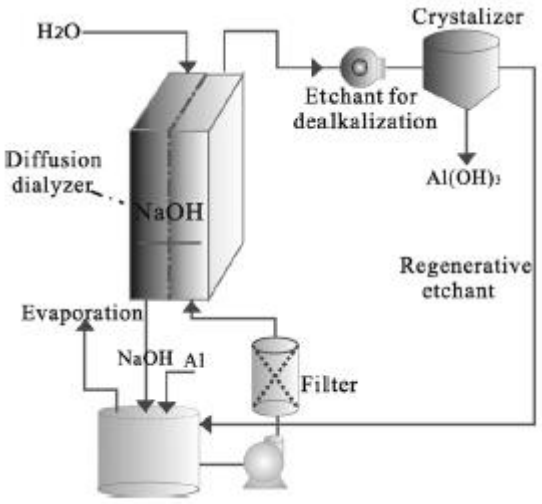
Již v devadesátých letech byly s výhledem na využití v procesu DD studovány transportní vlastnosti různých biotechnologicky významných karboxylových kyselin, jako jsou kyselina octová, propionová, mléčná, citronová a šťavelová. Cílem aplikace difuzní dialýzy bylo odstraňování biotoxických kyselin z fermentačních médií pro zlepšení produktivity mikroorganizmů 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 iontovýměnné membrány, experimenty proběhly ve vsádkovém režimu v laboratorních podmínkách [30].

3.5 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 součástek (Obr. 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].



Obr. 8 Technologické schéma pro recyklaci NaOH v procesu leptání hliníkových součástek [2]

Zásaditý roztok obsahující NaOH a $NaAl(OH)_4$ 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 fouling 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 provedly pilotní testy v kogenerační elektrárně v Kazani. Dialyzér deskového typu EMA-120/2 se skládal ze 118 pracovních komor (750 x 500 x 1 mm) a jeho kapacita byla 1,5 – 2,1 m^3/h [32].

3.6 Difuzní dialýza solí

Tato aplikace DD je poměrně zřídkavá 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 katexových i anexových 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].

3.7 Aplikace difuzní dialýzy v České republice

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 2005 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 (HF/HNO_3) z reálných vyčerpaných mořicích lázní. O využití výsledků v praxi nejsou k disposici 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™. Moduly jsou deskového typu.

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

Stránky společnosti: www.exergycorp.com

- **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 Tabulce 1. Detaily těchto modulů nejsou na webových stránkách dostupné.

Tabulka 1 Přehled typů dialyzérů od společnosti Pure Cycle Environmental

Zpracovávaný objem, gal ▶ Frekvence zpracování ▼	50	100	200	500	1000	5000
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
Jednou za čtvrtrok	AJ-5	AJ-5	AJ-5	AJ-10	AJ-20	A-250

Stránky společnosti: www.purecycle.com

- **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 Tabulce 2. Dále společnost nabízí také zařízení AP-150 a AP-300 pro zpracování 150 gal d^{-1} a 300 gal d^{-1} kyseliny. V nabídce jsou také zařízení s ještě větší kapacitou dle přání zákazníka na bázi modulů AP-300.

Stránky společnosti: www.acidrecovery.com

Tabulka 2 Vlastnosti nabízených jednotek pro DD společnosti Mech-Chem Associates, Inc.

Označení jednotky	AP-15	AP-30	AP-45	AP-60
Kapacita, gal d^{-1}	15	30	45	60
Rozměry jednotky, cm				
délka	68,6	106,68	106,68	106,68
šířka	94,0	76,2	76,2	76,2
výška	168,9	204,5	204,5	204,5
Hmotnost jednotky, kg	290,3	344,73	358,34	371,95
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 Tabulce 3.

Stránky společnosti: www.astom-corp.jp

Tabulka 3 Přehled nabízených zařízení pro DD od společnosti Astom Corp.

	Model	Kapacita, l h^{-1}	Rozměry š×d×v, cm
Laboratorní zařízení	AC02D	0,4	80×64×142
Pilotní zařízení	AC10D AC25D	20 250	200×130×180 350×140×210
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 Tabulce 4.

Tabulka 4 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^2	---	0,099	0,616	1,254	2,576
Efektivní rozměr membrány, mm	---	130×390	470×900	900×1020	920×1940
Efektivní plocha membrány (m^2)	0,017	0,051	0,423	0,918	1,785
Max. počet membrán	19	100	220	1200	2250

Stránky společnosti: www.agc.com

- **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.

Stránky společnosti: http://en.sdtianwei.com/

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

Společnost nabízí deskové průmyslové dialyzéry pro následující aplikace:

- Regenerace směsné kyseliny (HF/HNO_3) z vyčerpaných mořicích lázní.
- Regenerace směsných kyselin (H_2SO_4/HNO_3 a H_2SO_4/HCl) z vyčerpaných lázní při moření neželezných kovů.
- Regenerace anorganických kyselin (H_2SO_4, HNO_3 a HCl) z odpadních lázní při moření oceli a neželezných kovů.

Stránky společnosti: www.osmo-membrane.de

- **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.

Stránky společnosti: www.bet-group.com

Zkratky a symboly

AEM	aniontově výměnná membrána
CEM	kationtově výměnná membrána
DD	difuzní dialýza
ED	elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolárními membránami
EPO	Evropský patentový úřad (European Patent Office)
NF	nanofiltrace
RO	reverzní osmóza

3.8 Literatura

[1] T. A. Davis, "Diffusion Dialysis," in ***Encyclopedia*** *of desalination*, New York, USA: Academic Press, 2000, pp. 1694 - 1701.

[2] J. Luo, C. Wu, T. Xu and Y. Wu, "Diffusion dialysis - concept, principle and applications," *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 366, pp. 1 - 16.

[3] M. Regel-Rosocka, "A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing," *Jornal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 177, pp. 57 - 69.

[4] J. Jeong, M.-S. Kim, B.-S. Kim, S.-K. Kim, W.-B. Kim and J.-C. Lee, "Recovery of H2SO4 from waste acid solution by a diffusion dialysis method," *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol. B124, pp. 230 - 235.

[5] W. Li, Y. Zhang, J. Huang, X. Zhu and Y. Wang, "Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis," *Separation and Purification Technology*, 2012, vol. 96, pp. 44 - 49.

[6] C. Wei, X. Li, Z. Deng, G. Fan, M. Li and C. Li, "Recovery of H2SO4 from an acid leach solution by diffusion dialysis," *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 176, pp. 226 - 230.

[7] S. H. Lin and M. C. Lo, "Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis," *Journal of Hazardous Materials*, 1998, vol. 60, pp. 247 - 257.

[8] J. Xu, D. Fu and S. Lu, "The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminum oxidation solution by diffusion dialysis," *Separation and Purification Technology*, 2009, vol. 69, pp. 168 - 173.

[9] X. Tongwen and Y. Weihua, "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, vol. 183, pp. 193 - 200.

[10] X. Tongwen and Y. Weihua, "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, vol. B109, pp. 157 - 164.

[11] P. Sridhar and G. Subramaniam, "Recovery of acid from cation exchange resin regeneration waste by diffusion dialysis," *Journal of Membrane Science*, 1989, vol. 45, pp. 273 - 280.

[12] Z. Guiqing, Z. Qixiu and Z. Kanggen, "Acid recovery from waste sulfuric acid by

diffusion dialysis," *Journal of Central South University of Technology*, 1999, vol. 6, pp. 103 - 106.

[13] R. Wódzki and P. Szczepanski, "Treatment of electroplating rinse solution by continuous membrane extraction and diffusion dialysis," *Polish Journal of Environmental Studies*, 2001, vol. 10, pp. 101 - 111.

[14] J.-X. Zhuang, Q. Chen, S. Wang, W.-M. Zhang, W.-G. Song, L.-J. Wan, K.-S. Ma and C.-N. Zhang, "Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: Coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes," *Journal of Membrane Science*, 2013, vol. 432, pp. 90 - 96.

[15] X. Zhang, C. Li, X. Wang, Y. Wang and T. Xu, "Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: An integration of diffusion dialysis and electrodialysis," *Journal of Membrane Science*, 2012, Vols. 409 - 410, pp. 257 - 263.

[16] X. Zhang, C. Li, H. Wang and T. Xu, "Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foil wastewater by spiral wound diffusion dialysis (SWDD) membrane module," *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 384, pp. 219 - 225.

[17] T. Xu, Z. Liu, C. Huang, Y. Wu, L. Wu and W. Yang, "Preparation of a novel hollow-fiber anion exchange membrane an its preliminary performance in diffusion dialysis," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47, pp. 6204 - 6210.

[18] J. Xu, S. Lu and D. Fu, "Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis," *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 165, pp. 832 - 837.

[19] P. Wang, G. Zhang and Y. Wu, "Diffusion dialysis for separating acidic HCl/glyphosate liquor," *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 141, pp. 387 - 393.

[20] J.-Y. Kim, C.-H. Shin, H. Choi and W. Bae, "Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation," *Separation and Purification Technology*, 2012, vol. 90, pp. 64 - 68.

[21] Y. Kobuchi, H. Motomura, Y. Noma and F. Hanada, "Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis," *Journal of Membrane Science*, 1986, vol. 27, pp. 173 – 179.

[22] C. Negro, M. A. Blanco, F. López-Mateos, A. M. C. P. DeJong, G. LaCalle, J. Van Erkel and D. Schmal, "Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths," *Separation Science and Technology*, 2001, vol. 36, pp. 1543 - 1556.

[23] X. Tongwen and Y. Weihua, "Industrial recovery of mixed acid (HF + HNO3) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with a new series of anion

exchange membranes," *Journal of Membrane Science*, 2003, vol. 220, pp. 89 - 95.

[24] S. Lan, X. Wen, Z. Zhu, F. Shao and C. Zhu, "Recycling of spent nitric acid solution from electrodialysis by diffusion dialysis," *Desalination*, 2011, vol. 278, pp. 227 - 230.

[25] J. N. Mathur, M. S. Murali, M. V. Balarama Krishna, V. Ramachandhran, M. S. Hanra and B. M. Misra, "Diffusion dialysis aided electrodialysis process for concentration of radionuclides in acid medium," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, vol. 232, pp. 237 - 240.

[26] M. M. Charyulu, V. Ramachandhran, R. Swarup, V. V. Ramakrishna, M. S. Hanra, V. Venugopal and B. M. Mishra, "Concentration with selective acid removal from americium solution using ion exchange membranes," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, vol. 243, pp. 697 - 700.

[27] A. Zheleznov, D. Windmöller, S. Körner and K. W. Böddeker, "Dialytic transport of carboxylic acids through an anion exchange membrane," *Journal of Membrane Science*, 1998, vol. 139, pp. 137 - 143.

[28] A. Narebska and M. Staniszewski, "Separation of carboxylic acids from carboxylates by diffusion dialysis," *Separation Science and Technology*, 2008, vol. 43, pp. 490 - 501.

[29] A. Narebska and M. Staniszewski, "Separation of fermentation products by membrane techniques. I. Separation of lactic acid/lactates by diffusion dialysis," *Separation Science and Technology*, 1997, vol. 32, pp. 1669 - 1682.

[30] E. G. Akgemci, M. Ersöz and T. Atalay, "Transport of fromic acid through anion exchange membranes by diffusion dialysis and electro-electrodialysis," *Separation Science and Technology*, 2004, vol. 39, pp. 165 - 184.

[31] H. Yan, S. Xue, C. Wu, Y. Wu and T. Xu, "Separation of NaOH and NaAl(OH)4 in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electrodialysis," *Journal of Membrane Science*, 2014, vol. 469, pp. 436 - 446.

[32] N. D. Chichirova, A. A. Chichirov, A. I. Lyapin, A. I. Minibaev, I. Y. Silov and L. I. Tolmachev, "Electromembrane recycling of highly mineralized alkaline blowdown water from evaporative water treatment plants at thermal power stations," *Thermal Engineering*, 2016, vol. 63, pp. 1046 - 1050.

[33] R. Simons, "Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis," *Desalination*, 1993, vol. 89, pp. 325 - 341.

[34] C. Xu, S. Xue, P. Wang, C. Wu and Y. Wu, "Diffusion dialysis for NaCl and NaAc recovery using polyelectrolyte complexes/PVA membranes," *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 172, pp. 140 - 146.

4 Elektromembránové procesy

4.1 Stručný historický úvod

Jak již bylo dříve napsáno, k prvním badatelům, kteří se začali v osmdesátých až devadesátých 19. století zabývat elektromembránovými procesy byl Wilhelm Ostwald, který definoval **membránový potenciál** jako potenciálový rozdíl vznikající na rozhraní mezi membránou a vodným roztokem iontů v důsledku rozdílné koncentrace iontů v membráně a v roztoku. Existenci membránového potenciálu potvrdil později také Donnan, který studoval a matematicky popsal koncentrační rovnováhu mezi iontově selektivní membránou a roztokem elektrolytu.

Elektromembránové procesy, jmenovitě elektrodialýzu studovali také Morse a Pierce a na základě experimentů došli k závěru, že transport elektricky nabitých částic nenabitou, neutrální dialyzační membránou lze podstatně urychlit elektrickým polem. K praktickému využití elektrodialýzy došlo o dvacet let později při odstraňování malého množství elektrolytu z koloidního roztoku použitím nenabité membrány.

Použití iontově selektivních membrán v roce 1925 bylo významným přínosem, neboť tyto membrány brání průniku ko-iontů (tj. iontů se stejným nábojem, jako je fixní náboj membrány) a umožňují elektrodialýzu v multikomorovém uspořádání při pravidelném střídání aniontově aktivní a kationtově aktivní membrány v tzv. svazcích. V takto uspořádaném elektrodialyzéru je třeba pouze jednoho páru elektrod pro mnoho svazků membrán, což minimalizuje nevratné energetické ztráty z vedlejších elektrodových reakcí.

Zájem o širší průmyslové využití elektrodialýzy podnítil ve čtyřicátých letech minulého století vývoj a výrobu dostatečně selektivních syntetických iontově selektivních membrán, zpočátku na bázi fenol-formaldehydových pryskyřic, později na bázi polystyrenu síťovaného s divinylbenzenem, které byly stabilnější. V padesátých letech minulého století byl výzkum zaměřen na přípravu dalších stabilních a vysoce účinných iontově selektivních membrán s nízkým elektrickým odporem.

Od té doby se elektrodialýza stává významným technologickým procesem při odsolování a zakoncentrování roztoků elektrolytů. V celém světě se začíná využívat k přípravě pitné vody odsolováním brakických vod pomocí membrán s vysokou selektivitou a nízkou osmotickou

nebo elektroosmotickou propustností pro vodu ve styku se zředěným roztokem. Těmto požadavkům vyhovují membrány s heterogenní strukturou, připravené rozptýlením jemně rozemletého měniče iontů v polymerní matrici. Po úpravě lze získat stabilní iontově selektivní membrány, které mají lepší mechanickou, chemickou i tepelnou stabilitu než reverzně osmotické, ultrafiltrační nebo mikrofiltrační membrány. Zvláště kationtově selektivní membrány mohou pracovat při vyšším pH a ani při zvýšené teplotě neztrácejí své separační vlastnosti.

V Evropě, na Středním východě, v Perském zálivu, ale především v USA jsou v šedesátých letech 20. st. uváděny do provozu další elektrodialyzační jednotky s účinnějšími iontově selektivními membránami sloužící pro odsolování mořské vody s cílem získat pitnou vodu.

V roce 1979 přichází firma Ionics Inc. s možností tzv. reverzace při procesu elektrodialýzy, kdy jsou elektrody v elektrodialyzéru přepólovávány, což omezí tvorbu sraženin solí na elektrodách a membránách; tím se zvýší využitelnost elektrodialyzéru a zkrátí se doba jeho čištění.

V Japonsku se využívá elektrodialýza ke zkoncentrování chloridu sodného a získání jedlé soli z mořské vody. V sedmdesátých letech minulého století elektrodialýza nachází četná uplatnění také v potravinářském a farmaceutickém průmyslu s použitím nových iontově selektivních membrán s dostatečnou chemickou a tepelnou stabilitou. V těchto letech americká firma DuPont uvádí na trh membránu Nafion a japonská firma Asahi Glass Co. membránu Flemion. Jsou to vysoce stabilní iontově selektivní membrány na bázi perfluorovaných polymerů, které nacházejí uplatnění při elektrolýze solanky, při níž výslednými produkty jsou hydroxid sodný a chlor. V Japonsku se přestal vyrábět NaOH amalgamových způsobem z důvodů ekologických a zdravotních – docházelo tam totiž k velkým zdravotním potížím lidí, kteří konzumovali ryby kontaminované rtutí.

Iontově selektivní membrány na bázi perfluorovaných polymerů nacházejí v současnosti široké uplatnění i v mnoha jiných elektrochemických procesech a slouží i jako tuhý elektrolyt v nízkoteplotních palivových článcích. Výzkum a vývoj těchto palivových článků je v současnosti předmětem zvýšeného zájmu vědeckých pracovišť na univerzitách i ve výzkumných centrech.

Další kategorií představují **bipolární membrány**, které se skládají z katexové a anexové membrány s aktivní katalytickou mezivrstvou. Tyto membrány byly vyvinuty v roce 1976 a umožňují další aplikace, např. výrobu organických kyselin z jejich solí, úpravu pH v potravinářském průmyslu bez použití chemikálií, štěpení solí na kyseliny a hydroxidy .

Není bez zajímavosti, že kombinaci elektrodialýzy s konvenční deionizací na měničích iontů se v 1971, jako jeden z prvních, začal zabývat prof. Zdeněk Matějka z VŠCHT Praha. Tento proces, dnes označovaný jako kontinuální elektrodeionizace, nachází komerční využití při výrobě ultračisté vody.

Vývoj v oblasti iontově selektivních membrán není zdaleka ukončen jak z hlediska materiálového, tak výrobního i aplikačního. V současnosti se materiálový a aplikační výzkum

iontově selektivních membrán zaměřuje na snížení energetické náročnosti a rozšíření jejich aplikačních možností.

4.2 Úvod

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

Nejznámnějšími elektromembránovými procesy jsou procesy elektrolýzy a elektrodialýzy. Pro výrobu ultračisté vody jsou dnes už běžně používané procesy EDI nebo CEDI. Pro znovuvyužití nebo purufikace roztoků jsou používány kombinace bipolární elektrodialýzy (EDBM) nebo elekto-elektrodialýzy (EDD). Rozvíjejícím procesem je mebránová kapacitní deionizace (MCDI). Dále ještě existují procesy, electrochemical ion exchange (EIX), Electroactive ion exchange (EaIX), electrophoresiss – a její druhy k povrchové úpravě, dvoufázová elekto-elektodialýza (two-phase electro-electrodialysis-TPEED) a polarizační elektrodialýza. Elektrodialýza je nejběžnější elektromembránovým procesem. Solné roztoky proudí střídavě mezi iontovýměnnými membránami – katexové membrány mají záporný náboj, aniontové membrány mají kladný náboj. Pokud jsou tyto membrány vloženy do elektrického pole kolmého k prodění roztoku, kationty migrují přes katexovou membránu, anionty jsou odmítány, anionty migrují přes aniontovou membránu (obr. 1). Na rozdíl od tlakových procesů kde je energie úměrná množství rozpouštědla, které je převáděno, u ED je to energie úměrná převodu iontů, které musí být převedeny přes membránu.

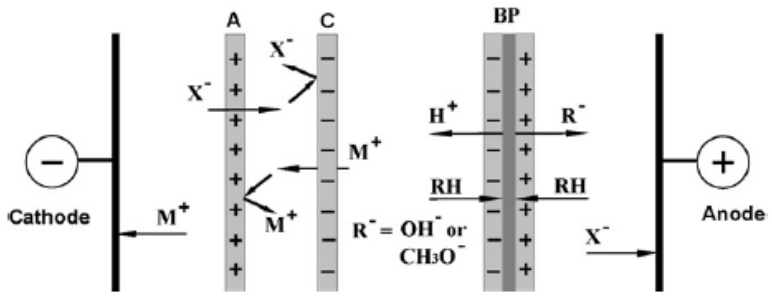


Fig. 2. Schematic representation of electrodialysis. BP: bipolar membrane; A: anion-selective membrane; C: cation-selective membrane; M^+: cation; X^-: anion; H^+: hydrogen ion; OH^-: hydroxide ion; CH_3O^-: methoxide ion.

Obr. 1 Schéma elektrodialýzy

Elektrodialýza je vhodná pro použití na odsolení relativně malého množství solí do cca 7000 mg/l, 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 chlor-alkalickém průmyslu.

Elektromembránové procesy všeobecně čelí několika problémům. Koncentračnímu spádu v komorách mezi membránami. V průběhu elektrodialytického odsolování se snižující se koncentrací iontů v diluátu se zvyšuje elektrický odpor roztoku. I když malé mezi membránové vzdálenosti umožňují dosažení velmi nízkých koncentrací diluátu [7], samostatným elektrodialyzačním svazkem nelze ekonomicky vyrobit vodu o velmi nízké slanosti vzhledem k vysokým investičním nákladům. Elektrodialýza se stává neúčinnou při nízké slanosti vlivem vysokého elektrického odporu roztoku tento problém částečně řeší procesy EDI. Na druhé straně, elektrodialýza vysoce koncentrovaných roztoků vyžaduje použití vysokých proudových hustot, což zvyšuje energetickou náročnost ED. Dle povahy roztoku je nutné vhodně zvolit iontovýměnné membrány. Nejčastěji se bere v úvahu elektrický odpor, permeační selektivita, chemická stabilita, mechanická pevnost, teplotní stabilita. Tyto parametry jsou často protichůdné: například vysoký stupeň zaplnění a zasíťování iontovýměnným materiálem zlepšuje mechanickou pevnost, snižuje bobtnavost membrán, ale 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 membrány mít 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 [9]. Mezi těmito dvěma vrstvami dochází k hydrolýze vody, která snižuje pH roztoku v kontaktu s výměnou kationtů a zvyšuje pH roztoku na anexové straně.

Vývoj v oblasti iontovýměnných membrán je v současnosti zaměřen na univalentní permselektivní membrány a bipolární membrány. Jednomocné permselektivní membrány se skládají ze standardního iontoměničové membrány potažené tenkou vrstvou jiného iontovýměnného materiálu. Nebo na vývoj hybridních membrán kdy do morfologie membrány jsou integorvané polovodičové materiály na bázi SiO_2 nebo slabé iontovýměnné anaorganické materiály a řada prací využívá grafenového fenoménu.

Dále v procesech elektrodialýzy je usilováno 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 diluátového straně a vyšší na koncentrátové straně). Jak se zvyšuje proudová hustota na koncentrátové straně na diluátové straně dochází až k tzv. „LCD“, což může způsobit electrosplitting vody, což sníží proudový výtěžek, změny pH můžou vést až k precipitaci málo rozpustných hydroxidů kovů, tj. hydroxidu vápenatého, hydroxidu hořečnatého [1]. 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 toto řešení je spíše používáno proti scalingu dvojmocných iontů, které narušuje iontovou vrstvu obklopující koloidní částice a jejich zeta potenciál působením Lorentzovy síly, která působí buď na pohybující se ionty nebo na nabité pevné částice - výsledkem je snížení nukleační rychlosti [2].

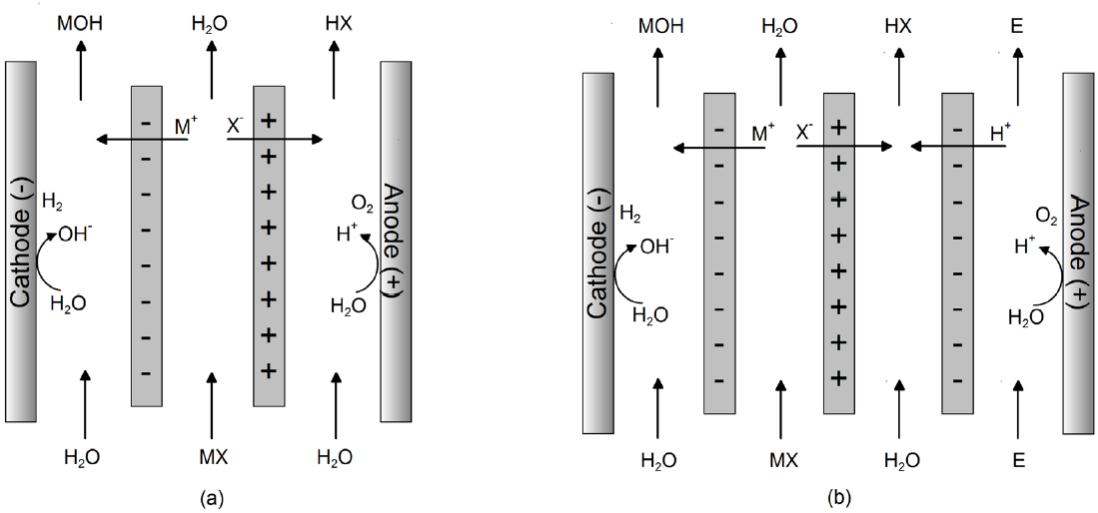
V procesech elektrodeionizace jsou komory mezi iontovýměnnými membrány vyplněny, iontoměničovými pryskyřicemi jednotlivých typů ionexu nebo mixbedem o různém poměru anexové nebo katexové pryskyřice. To umožňuje regeneraci pryskyřice in situ v důsledku vytvoření hydroxylových a vodíkových iontů rozštěpením vody způsobené elektrickým přepětí [3]. Takováto výplň zároveň snižuje odpor v dané komoře. EDI má několik výhod oproti tradičním iontové výměně- nepřetržitý provoz, regenerace resinu in situ, nevznikají žádné eluátové odpady jako z iontoměničových regenerací. Podobně jako elektrodialýzu je možné elektrodeionizaci provozovat a využít bipolárních membrán [4,5,6] nebo se dá použít pro nevodné roztoky. Nevýhodou EDI je, že vyžaduje vysoce kvalitní napájecí vodu, typicky s celkovým obsahem rozpuštěných solí (TDS) nižším než 25 mg/litr. Z tohoto důvodu se používá předúprava vody pomocí reverzní osmózy.

Tab. 1 Přehled základních elektromembránových procesů a jejich využití

Proces	Hlavní funkce	Aplikovatelnost	Stav
ED,EDR,CED	Odsolování, purifikace,	Odsolování průmyslových roztoků, odsolování brakických vod, purifikace farmaceutických látek – odstranění kyselin a anorganických solí	Průmyslové,
EDI, CEDI	Deionizace	Příprava ultračisté vody	Průmyslové,
EDBM	Acidifikace nebo alkalizace, výroba kyselin zásad	Výroba a zpětné využití organických a anorganických kyselin	Průmyslové,
CDI, MCDI	Odsolování, předúprava	Úprava znečištěných vod, změkčování vody	Průmyslově
EED	Elektrolýza s iontovou záměnou	Chlor-alkalický, průmysl, elekrto-hydrametalurgické procesy, elektroredukce	Poloprovozy
EDM	Odsolování a iontová záměna	Výroba solí z roztoků, výroba iontových kapalin	Pilotně-průmyslové
Electrophoresis	Přenos elektricky nabitých částic	Nanášení barev Dělení molekul podle velikosti el. náboje– senzorová technika	Průmyslové, analytická technika
Proces	Hlavní funkce	Aplikovatelnost	Stav
TPEED	Koncentrování, regenerace	Výroba málo rozpustných kyselin	Laboratorně - pilotní
PED. ICP	Odsolování, koncentrace	Odsolování nebo koncentrování roztoků, odsolování brakických vod	Pilot
EiX		Separace slabých radioktivních látek nebo vzácných kovů	Pilotně-průmyslové
EaIX	Přenos elektricky nabitých částic, iontová separace	Superkapacitory, senzorová technika, iontová separace	Elektortechnika průmyslově, ostatní laboratorně pilotní procesy
Palivové články	Převod iontů	Výroba elektrické energie	Průmyslově
Redox Flow battery	Přenos elektricky nabitých částic	Skladování a výroba elektrické energie	Průmyslově

4.3 Elektro-elektrodialýza (EED)

Elektro-elektrodialýza (EED) se dá označit jako přechodný proces mezi ME 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 (obr. 2a). V katolytu a anolytu probíhá vodní elektrolýza a vzniklé ionty jsou volné pro vznik zásady a kyseliny. V některých variantách je umístěna další iontovýměnná membrána pro oddělení anolytického prostoru což snižuje tok protonů (obr. 2b).



Obr. 2 Schéma elektro-elektrodialýzy

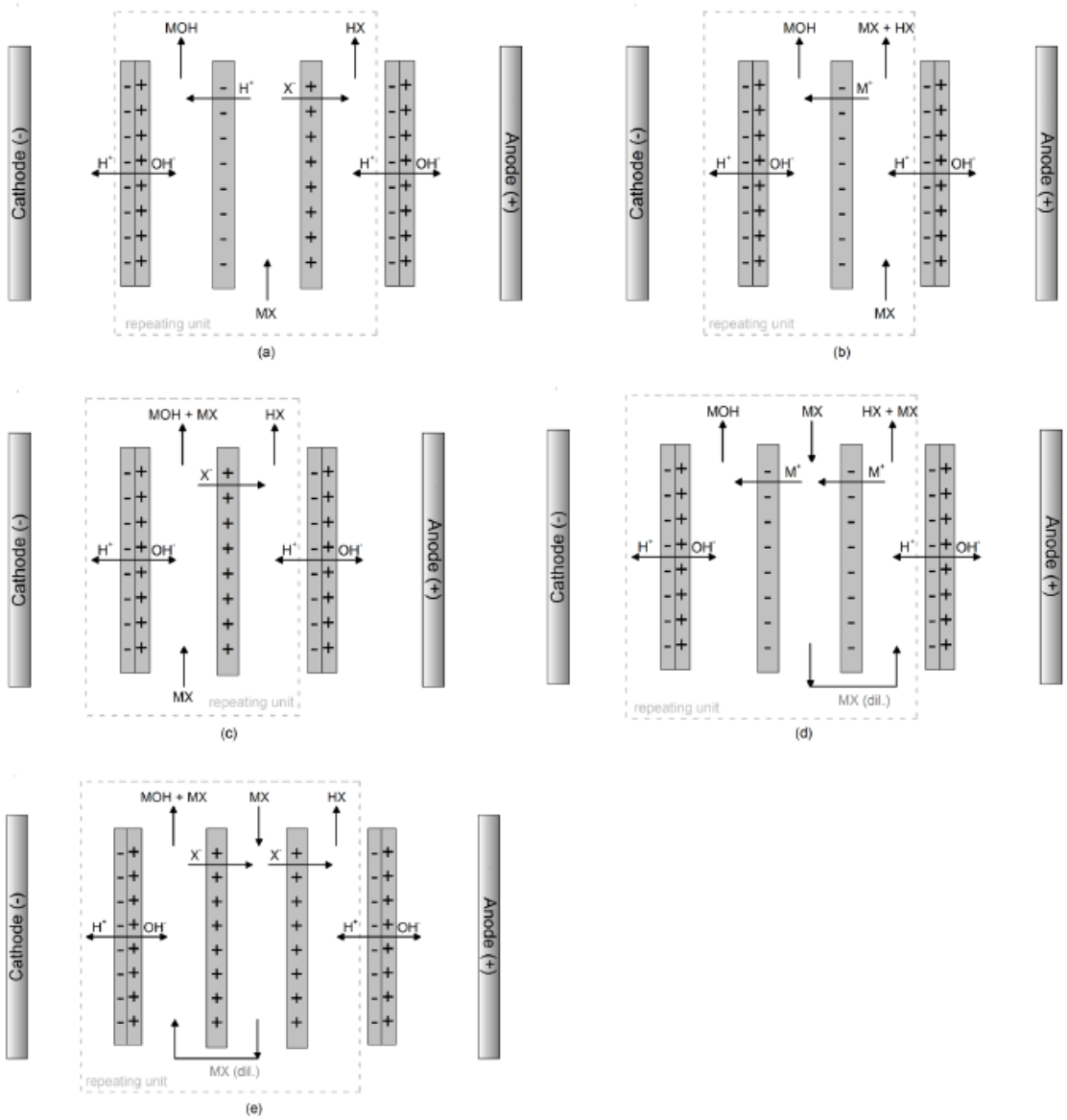
Modul EED se skládá z tripletů, což zvyšuje náklady spojené s kapacitou podobně jako u ME. Vyčerpání solného roztoku zvyšuje napětí nutné pro provoz modulu a s tím i provozní náklady. Koncentrace produktů je omezena hlavně přenosem vody, chemickou odolností IEM a únikem protonů. Významné přetoky protonů vedou k okyselování solné komory, čímž dochází k poklesu proudové účinnosti. Místo kovových iontů prochází vodíkové ionty přes CEM a vzniká katolyt [13,14]. 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 současně odpovídající kyseliny a zásady o vysoké čistotě. [13,14]

4.4 Bipolární elektrodialýza (EDBM)

Bipolární elektrodialýza (EDBM) je membránová technika, která se vyznačuje použitím BPM používaného 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, které jsou rozděleny do odpovídajících kyselin a zásad, analogicky jako EED, se používá trojokruhový modul (obr. 3a), jak s AEM tak s CEMs. Dvouokruhový modul se používá převážně pro regeneraci kyseliny nebo zásady. Tato konfigurace může být použita společně s CEM pro okyselení roztoku (obr. 3b) nebo s AEM pro alkalizaci roztoku (obr. 3c) nebo proudu soli. Konfigurace se dvěma monopolárními membránami umožňuje zvýšit poměr kyselin (a zásady) k produkované soli, jelikož výstup z kruhu přilehlého k BPM je znovu recyklován do komory sousedící BPM (obr. 3d, 3e) [15-17]. Je třeba poznamenat, že v současné době jsou všechny možné konfigurace modulů komerčně dostupné.

Selektivita BMED silně závisí na koncentracích solí, kyseliny a zásady. 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 [7]. Koncentrace produktů je omezena převážně permselektivitou monopolárních membrán a přetoky BPM a chemickou stabilitou membrán (zejména proti zásadám) [7,16]. Hlavním omezením pro výrobu silné kyseliny nebo zásady procesem EDBM je možnost získání koncentrovaných roztoků. Při aplikaci BMED 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 omezení procesu v nízké vodivosti procesních roztoků, se naopak získávají poměrně koncentrované roztoky (až 6 M) [18]. Kromě toho v tříkomorovém uspořádání nesmí stupeň odsolování být příliš vysoký - při nízkých koncentracích se zvyšuje napětí na modulu v důsledku elektrického odporu elektrolytu.

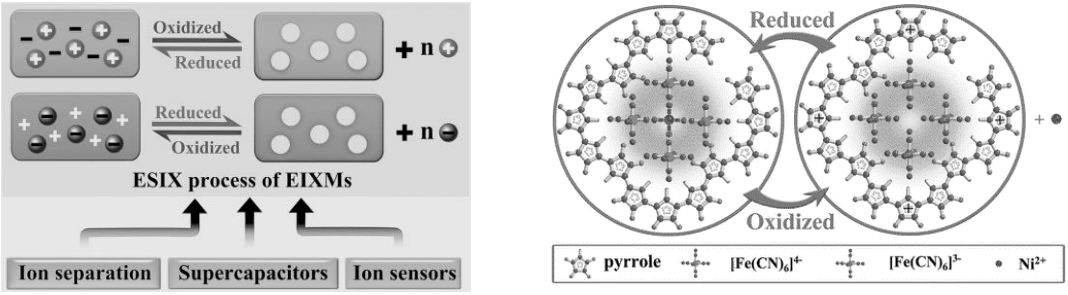
Ve srovnání s dříve popsanými membránovými procesy odvozených z elektrolýzy je EDBM účinnější z hlediska spotřeby energie. Spotřeba energie je teoreticky asi o 40% nižší než při membránové elektrolýzy spojené s vývojem plyné fáze [14]. Modul může být složen z různě se opakujících párů - tripletů. Provozní náklady jsou bohužel spojeny s nutností pravidelné výměny drahé BPM. Účinnost rozkladu a vznik hydroxylových iontů a protonů je omezena hlavně výkonem BPM [19]. 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% [20,21]). Závěrem EDBM je účinný proces určený pro rozdělení soli a slabou regeneraci kyseliny nebo zásady. Ekonomicky nejzajímavější aplikace BMED jsou integrované procesy se současnou produkcí kyseliny a zásady [16].



Obr. 3 Možnosti uspořádání technologie EDBM

4.5 Electrochemical Ion Exchange (EiX) a Electroactive Ion Exchange (EaIX)

Při elektrochemické iontové výměně jsou používány iontovýměnné membrány, které jsou v přímém kontaktu s povrchem elektrody nebo 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. V procesu dochází 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 materiálů a jsou generovány štěpením vody. Těsná blízkost generovaných iontů H^+ a OH^- potřebných k iontové výměně snižuje čas potřebný pro příjmutí 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 recovery toxických a vzácných kovů. [14,15]



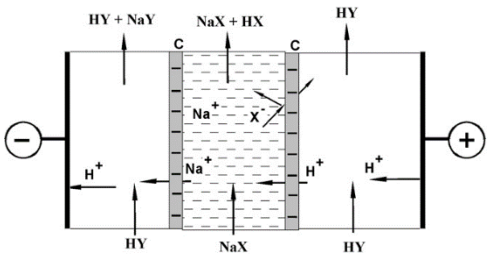
Obr. 4 Principy elektroaktivní iontové výměny a její využití [17,18]

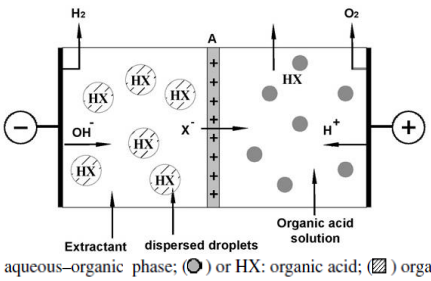
Elektroaktivní iontová výměna (EaIX) představuje nový proces, ve kterém transport iontů přes membránu je iniciován in situ přechodem z oxidačního stavu iontovýměnného materiálu. Separační mechanismus je iniciován použitím elektrického potenciálu na rozdíl od separací poháněných rozdílem iontové afinity. Hybnou silou EaIX je přítomnost koncentračního gradientu a oxidační stav iontoměniče. U EIX je potřeba k aktivaci elektrolýza vody, aktivace a deaktivace iontovýměnného materiálu za účelem transportu hmoty přes EaIX membránu je prováděno za sebou jdoucími procesy redukce a oxidace iontovýměnného materiálu. Hlavním kritériem pro iontovýměnný materiál je electroaktivita – možnost projítí reverzibilních oxidací a redukcí. Tyto membránové matriály obsahují redoxní pár, ve které může být oxidační stav změněn použitím externího potenciálu (obr.4). [16,17] Elektroaktivní iontovýměnné materiály s unikátní elektrochemickou výměnou funkcí mají vysoký potenciál v budoucnu pro použití v různých oblastech, včetně iontovýměnných procesů s vysokým znovu využitím 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. [17-21]

4.6 Dvoufázová elektro-elektrodialýza (TPEED)

Aby se překonaly nevýhody elektro-elektrodialýzou (EED) je vyvíjena elektoromembránová technika spojená s procesem dvoufázové elektroforézy a EED. Dvoufázová electro-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 [8-10]. Jsou známé procesy pro výrobu kyseliny salicylové a alifatických kyselin. Organické soli jsou v těchto případech rozpuštěny v 50%ním roztoku vody a ethanolu. Protože přebytek etanolu se bude společně s organickými ionty chtít přednostně spojit s ionty H^+, které migrují z vedlejších komor. Bohužel tato substituce voda ethanol vede ke zvyšování elektrického odporu modulu. Komory vedle feedu jsou naopak plněny vodou, což přispívá k rozpouštění nosného elektrolytu (anorganické kyseliny) více než ethanol a pomáhá udržovat elektrický odpor systému. Toto organické rozhraní je i vhodné pro potlačení uniku organických aniontů. Ty jsou přednostně distribuobány do organické fáze. Organicko vodní rozhraní má i pozitivní vliv na snížování osmotických vlivů.





NaX: sodium organic salt; (⊟) aqueous–organic phase; (●) or HX: organic acid; (▨) organic phase; (□) aqueous phase

Obr. 5 Dvoufázová elektro-elektrodialýza pro produkci rozpustných kyselin se zpětnou extrakcí

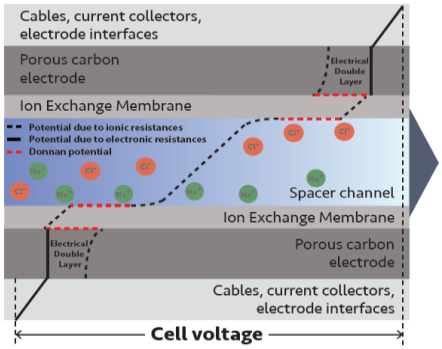
Obr. 6 Dvoufázová elektro-elektrodialýza pro produkci málo rozpustných organických kyselin

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 [7]. Kyselina je selektivně extrahována z fermentačního kalu pomocí organického extrakčního činidla z roztoku citrátu sodného. Kyselé molekuly jsou izolovány v alkalickém pH 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 [11] a výrazně tak potlačuje elektro-osmózu a osmózu vody. Zpětná difúze způsobená rozdílem koncentrací může být v tomto případě řízená na rozhraní kapalina kapalina.

4.7 Membránová kapacitní deionizace

Membránová kapacitní deionizace (MCDI) je proces odstranění iontů působením rozdílného elektrického potenciálu ve vodném roztoku, který proudí mezi protilehle umístěnými porézními elektrodami, na jejichž povrchu jsou iontoměnné membrány. Vzhledem k aplikovanému potenciálu ionty migrují a jsou selektivně absorbovány v elektrodách a tím vzniká proud se sníženou koncentrací solí. Vložení membrán má výhody, 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 elektrodami, na jejichž povrchu jsou

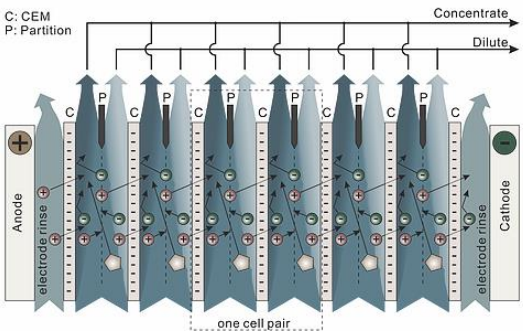


Obr. 7 MCDI napěťový profil komory

Vložení membrán má výhody, 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 změkčovacích stanic používajících k záměně Ca^{2+} iontů za sodné ionty 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[22,30].

4.8 Polarizační elektrodialýza PED



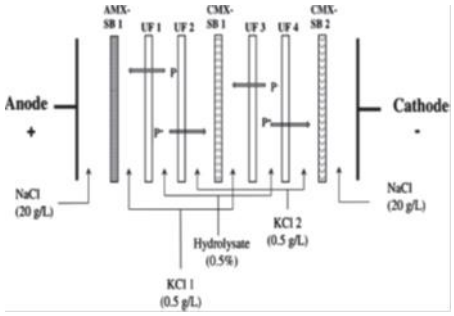
Obr. 8 Princip PED s CM [29] Obr. 7

Proces odsolování je založený na svazku složeného jen z unipolárních ionto-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. 8.). Při odsolování není žádný rozdíl koncentrací solí v komorách mezi membránami. Nicméně, vzhledem ke koncentraci iontů a 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, rozdělí proud na dva proudy průtoku. Jeden tvoří odsolenou vodou, a druhý koncentrát 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%, v praxi proudová účinnost dosahuje cca 90%. Zatím tyto procesy nepřekročily laboratorní měřítko. Unipolární převod iontů je použitelný i pro vícemocné/vícesložkové elektrolyty, proto má významný dopad do různých elektrochemických systémů. Odsolování pomocí PED má výhodu, že jsou soli odstraňovány současně a s tím i současně různorodé pevné částice. Membrány a modul má tedy menší náchylnost k zanášení, což je velkou výzvou v každém membránovém procesu. [24-29]

4.9 Elektrodialýza s MF nebo UF membránami (EDUF)

ED procesy s vloženými UF membránami o různé velikosti pórů 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, potravinářské proteiny jak rostlinného tak biologického původu. (beta laktoglobulin, sojové proteiny, proteiny z vojtěšky, syrovátkové proteinové hydrolyzáty, antibakteriální peptidy).

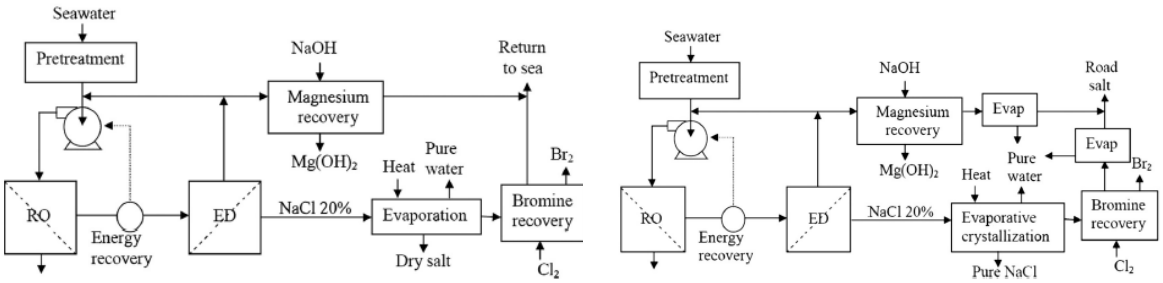


Obr. 9 EDUF pro získání antihypertenzních peptitů [61]

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.[47-62]

4.10 Zero discharge desalination nebo zero liquid desalination

Na univerzitě v Jižní Karolíně [71] vyvinuli technologii označovanou jako bezodpadovou (ZDD) pro úpravu RO brinu z odsolování mořské vody (PCT/US03/24250).

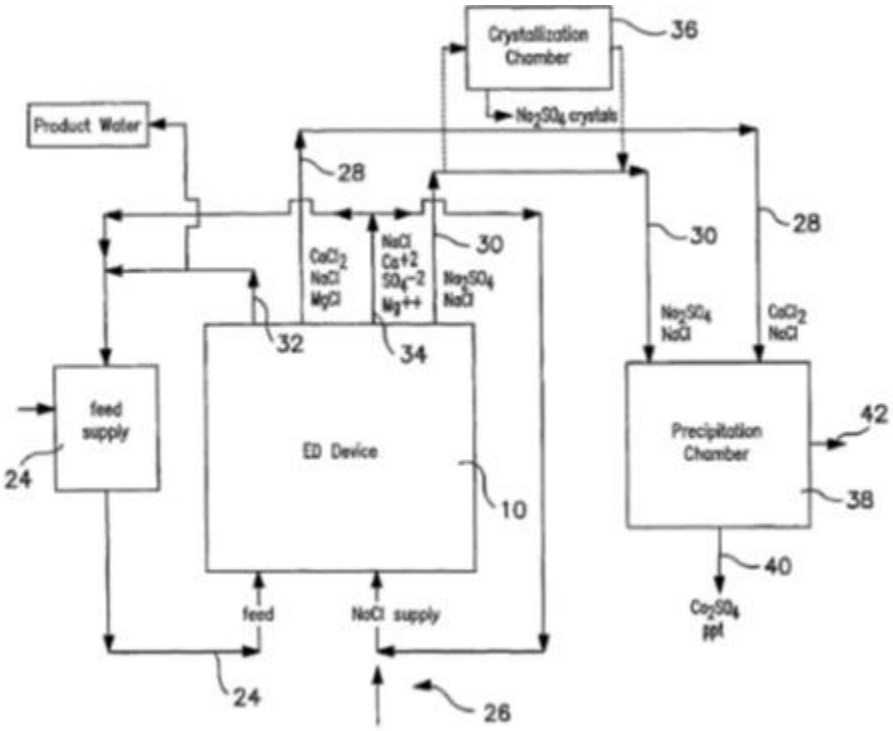


Obr. 10. Možné uspořádaní ZDD s využitím EDM

Proces je zaměřen na výrobu pitné vody a soli: NaCl, $Mg(OH)_2$ a Br_2. Procesní schéma je složené z různých procesních konfigurací, všechny jsou založené na ED. V základní konfiguraci (Obr. 4) se separuje chlorid sodný od formy suché soli, vzniklé odpadní proudy $Mg(OH)_2$ a Br_2 jsou vráceny do moře.

Ve druhé konfiguraci je čistý chlorid sodný produkovaný v krystalizátoru a z odpadních proudů, které se v prvním případě vrací na moře. Po odpaření vody je sůl používaná k výrobě posypových solí (obr. 4). 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-krystalizace. 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 nezakoncentrovaného RO brinu. Experimenty také ukázaly, že produkce Mg $(OH)_2$ a vyšší a čistoty 99% bylo dosažena vysrážením vápníku pomocí Na_2CO_3. Při použití Na_2CO_3 dochází také ke srážení hořčíku, což negativně ovlivňuje jeho výtěžnost z procesu. Produkce Br_2 byla vypočtena pouze teoreticky. Univerzita v Jižní Karolíně [72] patentovala i jiný proces ZDD (Patent PCT/US2005/032419), který byl licenčně prodán společnosti Veolia pro mezinárodní komercializace. 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



Obr. 11. Možné uspořádaní ZDD dle patentu Patent PCT/US2005/032419

síranu vápenatého nebo sádry. Diluát z EDM může být vrácen jako feed před RO. Hlavní rozdíl mezi EDM a jednoprůchodovou nebo 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. [73]

Pokud je v procesu EDM přidávána sůl tvoří provozní náklady na tuto sůl 40 %. [90] Alternací je použití monoselektivních membrán pro koncentrování a produkci málo rozpustných solí použití. Další z možností je použití proudů z NF. [91]

Ve spojení s RO mohou obě konfigurace ZDD dosáhnout až 99% recovery vody. Kapitálové náklady ZDD jsou však vysoké kvůli spojení několika odsolovacích technik RO, ED (M), krystalizátoru a předčištění solných proudů. [71,72]

4.11 Možnosti průmyslového využití elektromembránových procesů

Využití ED a EDBM

Demineralizace proudů proudů ze syrovátky - ED
Demineralizace UF permeátů - ED
Demineralizace želatýny -ED
Obohacování syrovátkových frakcí ED, hybridní ED
Úprava kyselosti šťáv a koncentrátů (z rajčat, kávy) -EDBM
Hydrolyzáty z ryb ED
Hydrolyzáty ze sóji EDBM
Recovery náplní baterií – ED,EDBM, EED
Li Baterie
H_2SO_4
Recovery organických kyselin ED,EDBM
Recovery NH_3 a HNO_3 z odpadních proudů obsahující NH_4NO_3 nebo $NaNO_3$ ED,EDBM,EDM
Recyklace mořících lázní - EDBM
HNO_3 , HF
H_2SO_4, HCl,
Recovery Cu z ředících roztoků ED, EDBM
Regenerating flue-gas desulfurizing agents EDBM
Flue gases (COx, NOx and SOx) cleaning and recovery EDBM, kontaktor
Recovery ethylendiaminatetraacetic acid (EDTA)
Recovery anorganických kyselin a zásad – EDBM, ED
Výroba Methylmethoxyacetátu
Obnova a koncentrování barviv NF – ED
Recovery extrakčních činidel
Denitrifikace pitné vody ED-EDBM
Recovery methanesulphonic acid (MTA) z roztoku methanesulphonatu (MTS) EDBM
Kyselina mléčná ED-EDBM
Recovery aminokyselin z fermentačních kalů EDBM
Kyselina citronová EDBM
Výroba kyseliny křemičité EDBM
Vitamín C (kyselina askorbová) EDBM
Kyselina glukonová a vitamín C EDBM
Recycling of dimethyl isopropyl amine in the production of concentration amine
Koncentrování Lysinu ED
Koncentování kyseliny mravenčí ED a regenerace EDBM
Kyselina jantarová EDBM
Purifikace GABA aminobutyric acid ED

Kyselina glykolová ED+EDBM
Recovery of organic acids - kyselina máselná, kyselina valerová, kyseliny adipová, kapronová a kyselina šťavelová
Odstraňování chloridů z kraft procesu v papírenství ED, SED,EDM
Výroba málo rozpustných organických kyselin ED, SED,EDM
Oplachové vody lakovací lázně z elektorforézy ED, CDI
Získávání fosfátu z odpadních vod SED
Xylozá recovery kyselin
Purifikace API ED,EDBM
Čištění odpadních vod z koželužen
[95 - 211]

4.12 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 korozní 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 těkavá 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 $EMIMEtOSO_3$, s roztokem $HEtOSO_3$ jako vedlejší produkt. V literatuře je popsané i složení ED modulu s konfiguraci 2 BM+1 AEM + 1 CEM z nějž 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, čistota stoupá až na více než 98 hmotnostních %[30-33]. 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% [20]. 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 4) se připraví pomocí ED-M [BMIM] Cl s $NaBF_4$ s 92% výtěžkem a o čistotě nad 95%. [33-39]

4.13 Elektrodialýza nevodných roztoků

Je možné použít v procesech syntézy kvarterních amoniových hydroxidů a nevodných rozpouštědel. Syntéza kvartérních amoniových hydroxidů je používaná 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 [40-43]. Syntéza pomocí BMED předčí membránovou elektrolýzu, pokud jde o čistotu produktu [43-47], výkon procesu se snižuje s nárůstem molekulové hmotnosti halogenidových solí [40]. Elektro-membránové procesy mají nižší spotřebu energie než běžně používané v průmyslové praxi systém kvartérní syntézy hydroxidu amonného. Další oblastí, která není optimální pro použití BPM je využití v alkoholových roztocích, 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[44]. V syntéze esteru acetoctové, 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 recyklovaný a konzervováný uvnitř systému [44]. Methylmethoxyacetátu jako důležitý meziprodukt, byl zkušebně připraven BMED ze vstupních surovin methanolu s $LiNO_3$ jako nosném elektrolytu a methylesteru chloroctové [45]. 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 výnos produktu, ale klesá proudová účinnost. Pro snížení elektrického odporu, to znamená vyplnění komor mezi membránami iontovýměnou pryskyřicí. Tato strategie se používá pro výrobu methylmethoxyacetátu v methanolu. Nejnižší poklesu napětí bylo dosaženo použitím makroretikulární anexové pryskyřice (pokles napětí o cca 50%). Zároveň ale došlo k mírnému snížení výtěžku produktu a proudovou účinnosti vzhledem k adsorpci methylmethoxyacetátu do pryskyřice. Tyto elektromembránové procesy procesy pro disociaci methanolu, methyl-chloracetát ,methoxy-acetátu jsou nejen bezpečné, ale i šetrné k životnímu prostředí. [44]

4.14 Aplikace elektromembránových procesů v České republice

Jediným výrobcem iontovýměných membrán v ČR je firma MEGA a.s. pod obchodním označením RALEX®. Z této skutečnosti vyplývá i využivání těchto membrán ve vlastních membránových elektrodialyzačních modulech a jednotkách využívající tyto moduly. V současné době jsou na trhu dostupné jak heterogení iontovýměnné membrány typu RALEX® tak i heterogení bipolární membrány RALEX®.

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

Dále jsou membrány RALEX® používany v modulech pro EDI, které byl vyvinuty firmou MemBrain pro MEGA a.s. a prodávají pod obchodním označením **MPure™.** 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® EDI), DOW (DOW™ EDI), Evoqua (IONPURE®), SUEZ (E-Cell).

Elektrolýza

Dalším elektromembránovým procesem kde jsou využívány iontovýmené membrány je proces elektrolýzy. V ČR je elektrolýza používaná v procesech výroby NaOH a HCl, poslední instalace membránové elektrolýzy proběhla v Spolchemii, homogení membrány dodal čínský dodavatel. Tím budou nahrazeny všechny dosavadní amalgámové procesy. Dále je proces elektrolýzy nabízen i v zařízeních pro bázenovou desinfekcí. Kdy je pomocí elektrolýzy z roztoku s NaCl získáván desinfekční prostředek. Jsako příklad lze uvést zařízení fumaGen®LS HC kde je produkován HOCl sloužící k desinfekci. Další proces od firmy Fumatech prodávaný v ČR je systém fumaGen ®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 dezinfekční činidlo (HOCl). Významná nevýhoda a hrozba při provozu takových zařízení je samozřejmě vysoké riziko koroze tímto desinfekčním prostředkem. Elektrochemická aktivace pomocí FumaGen® 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 jsou tedy: anolyt HOCl a zředěný katolyt NaOH (koncentrace 2 %). Rozdíl oproti běžnému elektrolytickému systému je v použití patentované chlorověstabilní 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 vznklý louh se skladuje 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 prosecy elektrodialýzi nabízeny v následujících segmentech:
- Dairy ingredients , pro odsolování syrovátky, ideální syrovátky z tlakových procesů, ochucovadel, umělých sladiv, proteinů, delaktozované syrovátky, UF – permeátů z syrovátky nebo mléka, cukrovarnictví a v procesech výroby laktózy
- Energetika a úpravy vody, ultračistá voda, koncentroavání solných proudů, odsolovaní brakických vod, chladící vody, zpracování RO brinu.
- Chemical industry, glykoly, glyceroly, recovery organických kyselin, zpracování hydrolyzátových kalů, hnojiva
- Pharmacy , odsolování roztoků, purifikace API (aktivní farmaceutické látky), recovery cených látek z odpadních proudů, purifikace roztoků a předúprava procesních vod
- Animal food je velmi podobné v oblasti odsolování laktózy a syrovátky, ale produkt má nižší grade kvality produktu, zpracování různých hydrolizátových proudů z procesů hydrolýzy v kafileriích.

Kapacitní deionizace

V oblasti kapacitní deionizace (CDI) vede vlastní výzkumné práce v různém stavu rozpacovanosti firma ASIO 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 cataforezní boxy tak i anaforézní membránové boxy. V praxy jsou ale využívaný z více než 90% kataforezní boxy. Tyto boxy jsou používány pro kataforetické lakování (kataforéza, KTL) je jedním ze dvou způsobů elektroforetického lakování (elektroforéza, ETL), druhým je lakování anaforetické (anaforéza, ATL). Při

kataforéze 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, jehož vlivem 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 atp.. 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 a 30 µm, při extrémních požadavcích až okolo 45 µm (tzv. silnovrstvá kataforéza). Elektricky vyloučená vrstva pevně lne k podkladu, přebytečný lak se opláchne. Vyloučený povlak je nutno vypálit při teplotách okolo 160 až 180°C, kdy dochází k polymeraci a povlak získává konečné vlastnosti.

4.15 Zkratky a symboly

API	aktivní farmaceutické ingredinece
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

4.16 Literatura

1)Park J.-S., Song J.-H., Yeon K.-H., Moon S.-H., Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes, Desalination 202 (2007) 1–8.
2)Wen R., Deng S., Zhang Y., The removal of silicon and boron from ultra-pure water by brackish water desalination, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 88 (2015) 47-57.
3) Y., Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications, Elsevier, 2015.
4) Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G., Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: influence of concentrate and protection compartment, Sep. Purif. Technol. 60 (2008) 86–95.
5) Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G., The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: influence of the anion-exchange membrane permselectivity, J. Membr. Sci. 281 (2006) 297–306.
6) Casas S., Bonet N., Aladjem C., Cortina J. L., Larrotcha E., Cremades L., Modelling sodium chloride concentration from seawater reverse osmosis brine by electrodialysis: Preliminary results, Solvent Extr. Ion Exch. 29 (2011) 488–508.
7) Tanaka Y., Ion Exchange Membranes; Fundamentals and Applications. In: Membrane Science and Technology Series, vol. 12. Elsevier, Amsterdam 2007
9) I. N. Widiasa, P. D. Sutrisna, I. G. Wenten, Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery, Sep. Purif. Technol. 39 (2004) 89–97.
13) Rakib M., Mocoteguy Ph., Viers Ph., Petit E., Durand G., Behaviour of Nafion 350 membrane in sodium sulphate electrochemical splitting: continuous process modelling and pilot scale tests, J. Appl. Electrochem., 1999, 29, 1439–1448
14) Jörissen J., Simmrock K. H., The behaviour of ion exchange membranes in electrolysis and electrodialysis of sodium sulphate, J. Appl. Electrochem., 1991, 21, 869–876
15) Pourcelly G., Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications, Russ. J. Electrochem., 2002, 38, 919–926
16) 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
17) Xu T., Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection — a review, Resour. Conserv. Recycl., 2002, 37, 1–22
18) 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
19) Bauer B., Gerner F. J., Strathmann H., Development of bipolar membranes, Desalination, 1988, 68, 279–292
20) 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
21) Raucq D., Pourcelly G., Gavach C., Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electro-electrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane, Desalination, 1993, 91, 163–175

24) Jung Jae Kim, Sung Hee Ko, Kwan Hyoung Kang , Jongyoon Han Direct seawater desalination by ion concentration polarization, Nature Nanotechnology 5, 297 - 301 (2010)
25) Rhokyun Kwak, Van Sang Pham, Bumjoo Kim, Lan Chen, Jongyoon Han: Enhanced Salt Removal by Unipolar Ion Conduction in Ion Concentration Polarization Desalination *Scientific Reports* **6**, Article number: 25349 (2016)
26) Kwak, R., Guan, G., Peng, W. K., & Han, J. (2013). Microscale electrodialysis: Concentration profiling and vortex visualization. *Desalination*, *308*, 138–146. doi:10.1016/j.desal.2012.07.017
27)Kwak, R., Pham, V. S., Kim, B. J., Chen, L., & Han, J. (2013). HIGH-THROUGHPUT SALT / BIO-AGENT REMOVAL BY ION CONCENTRATION POLARIZATION FOR WATER DESALINATION , PURIFICATION , AND MONITORING, microTAS 2013.
28)Choi, S., & Han, J. (2014). Flexible Water Treatment by Electrocoagulation (EC) and Ion Concentration Polarization (ICP) Hybrid System, microTAS 2014.
29)WO 2014142756 A1
30)http://www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-31/issue-1/products/membranes.html
31) Haerens K., De Vreese P., Matthijs E., Pinoy L., Production of ionic liquids by electrodialysis, Sep. Purif. Technol., 2012, 97, 90–95
32) Himmler S., Konig A., Wasserscheid P., Synthesis of [EMIM]OH via bipolar membrane electrodialysis – precursor production for the combinatorial synthesis of [EMIM]-based ionic liquids, Green Chem., 2007, 9, 935–942
33) 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
34) Bai L., Wang X.L., Nie Y., Dong H.F., Zhang X.P., Zhang S.J., Study on the recovery of ionic liquids from dilute effluent by
35) Li H., Meng H., Li C., Li L., Competitive transport of ionic liquids and impurity ions during the electrodialysis process, Desalination, 2009, 245, 349–356
36) Haiyang Yan, Chunyan Xu, Wei Li, Yaoming Wang*,Tongwen Xu,Electrodialysis To Concentrate Waste Ionic Liquids: Optimization of Operating Parameters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55 (7), pp 2144–2152
37) Alexander M. Lopez, Jamie A. HestekinSeparation of organic acids from water using ionic liquid assisted electrodialysis, Separation and Purification Technology,Volume 116, 15 September 2013, Pages 162–169
38) Jorge Luis Wong Dávila HERSTELLUNG IONISCHER FLÜSSIGKEITEN DURCH METATHESE UND SCHMELZKRISTALLISATION, Erlangen 2009
39) Haiyang Yan, Chunyan Xu,Wei Li,Yaoming Wang,Tongwen Xu: Electrodialysis To Concentrate Waste Ionic Liquids: Optimization of Operating Parameters
40) Hen J., Yu J., Liu L., Lin J., Van der Bruggen B., Synthesis of quaternary ammonium hydroxide from its halide salt by bipolar membrane electrodialysis (BMED): effect of molecular structure of ammonium compounds on the process performance, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2014, 89, 841–850

41) Shen J., Yu J., Huang J., Van der Bruggen B., Preparation of highly pure tetrapropyl ammonium hydroxide using continuous bipolar membrane electrodialysis, Chem. Eng. J., 2013, 220, 311–319
42) Feng H.Z., Huang C.H., Xu T., Production of tetramethyl ammonium hydroxide using bipolar membrane electrodialysis, Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 7552–7557
43) Sridhar S., Electrodialysis in a non-aqueous medium: production of sodium methoxide, J. Membr. Sci., 1996, 113, 73-79
44) Sridhar S., Feldmann C., Electrodialysis in a non-aqueous medium: a clean process for the production of acetoacetic ester, J. Membr. Sci., 1997, 124, 175–179
45) Li Q., Huang C., Xu T., Bipolar membrane electrodialysis in an organic medium: Production of methyl methoxyacetate, J. Membr. Sci.,
46) US20150353401 A1, WATER RECOVERY SYSTEM FOR USE IN CONFINED SPACES
47) Bazinet, L. (2005). "Electrodialytic Phenomena and Their Applications in the Dairy Industry: A Review." Critical Reviews in Food Science and Nutrition 44(7-8): 525-544.
48) Bazinet, L, M. Araya-Farias (2005). "Electrodialysis of calcium and carbonate high concentration solutions and impact on composition in cations of membrane fouling." Journal of Colloid and Interface Science 286(2): 639-646.
49) Bazinet, L. and F. Castaigne (2011). Concepts de génie alimentaire : procédés associés et applications à la conservation des aliments. Paris, Tec et Doc. 177
50) Bazinet, L. and L. Firdaous (2011). "Recent Patented Applications of Ion-Exchange Membranes in the Agrifood Sector." Recent Patents on Chemical Engineering 4(2): 207-216.
51) Bazinet, L., D. Ippersiel, et al. (2000). "Cationic balance in skim milk during bipolar membrane electroacidification." Journal of Membrane Science 173(2): 201-209.
52) Bazinet, L., D. Ippersiel, et al. (2001). "Effect of added salt and increase in ionic strength on skim milk electroacidification performances." Journal of Dairy Research 68(02): 237-250.
53) Bazinet, L., D. Ippersiel, et al. (2000). "Effect of membrane permselectivity on the fouling of cationic membranes during skim milk electroacidification." Journal of Membrane Science 174(1): 97-110.
54) Bazinet, L., F. Lamarche, et al. (1998). "Bipolar-membrane electrodialysis: Applications of electrodialysis in the food industry." Trends in Food Science & Technology 9(3): 107-113.
55) Bazinet, L., F. Lamarche, et al. (1999). "Bipolar Membrane Electroacidification To Produce Bovine Milk Casein Isolate." Journal of Agricultural and Food Chemistry 47(12): 5291-5296.
56) Bazinet, L., D. Montpetit, et al. (2001). "Identification of Skim Milk Electroacidification Fouling: A Microscopic Approach." Journal of Colloid and Interface Science 237(1): 62-69.
57) Alain Doyen, Chibuike C. Udenigwe, Patricia L. Mitchell , André Marette , Rotimi E. Aluko,Laurent Bazinet, Anti-diabetic and antihypertensive activities of two flaxseed protein hydrolysate fractions revealed following their simultaneous separation by electrodialysis with ultrafiltration membranes, Food Chemistry 145 (2014) 66–76
58) Aishwarya Mohan Subin R. C. K. Rajendran,a Quan Sophia Heb Laurent Bazinet,,

Encapsulation of food protein hydrolysates and peptides: a review, RSC Adv., 2015, 5, 79270–79278

59) V. Y. Koumfieg Noudou, S. Suwal, J. Amiot, S. Mikhaylin, L. Beaulieu, L. Bazinet, Simultaneous electroseparation of anionic and cationic peptides: Impact of feed peptide concentration on migration rate, selectivity and relative energy consumption, Separation and Purification Technology 157 (2016) 53–59.

60) Rong He, Abraham T. Girgih, Elodie Rozoy Laurent Bazinet , Xing-Rong Ju, Rotimi E. Aluko,Selective separation and concentration of antihypertensive peptides from rapeseed protein hydrolysate by electro-dialysis with ultrafiltration membranes , Food Chemistry 197 (2016) 1008–1014.

61) 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

62) S. Suwal, C. Roblet , A. Doyen, J. Amiot , L. Beaulieu , J. Legault, L. Bazinet, ,Electrodialytic separation of peptides from snow crab by-product hydrolysate: Effect of cell configuration on peptide selectivity and local electric field, Separation and Purification Technology 127 (2014) 29–38.

63) Šubrtová Martina, Doležel Marek, Characterization of EDBM-Z/2x Module by Substitution of Lactate Acid, 2014

64) Gineste J.I., Pourcelly G., Lorrain Y., Persin F., Analysis of factors limiting the use of bipolar membranes, J. Membr. Sci., 1996, 112, 199–208

65) IPPC Integrated Pollution Prevention and Control: Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry, 2013

66) Strathmann, H., A. Grabowski, et al. (2013). "Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry." Industrial & Engineering Chemistry Research 52(31): 10364-10379

67)Tanaka, Y. (2003). "Mass transport and energy consumption in ion-exchange membrane electrodialysis of seawater." Journal of Membrane Science 215(1–2): 265-279

68) Zachem, Comments and information provided to draft 1 during the first review of the chlor-alkali BREF, 2012.

69) Gain, E., et al. (2002). "Ammonium nitrate wastewater treatment by coupled membrane electrolysis and electrodialysis." Journal of Applied Electrochemistry 32(9): 969-975.

71) T.A. Davis, S. Rayman, Zero discharge seawater desalination: integrating the production of freshwater, salt, magnesium, and bromine, USBR Desalin. Water Purif. Res. Dev. Progr. Rep., 2006.

72) T.A. Davies, Water Desalination Process and Apparatus, PCT/US2005/032419, 2005.

73) R. Bond, B. Batchelor, T. Davis, B. Klayman, Zero liquid discharge desalination of brackish water with an innovative form of electrodialysis: electrodialysis metathesis, Florida Water Resour. J. (2011) 38–42.

75) ABQTIC- Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro (2012), Brazilian Leather Guide. ABQTIC, Brasil

76) Ahmed MT, Taha S, Chaabane T et al (2006) Nanofiltration process applied to the tannery

solutions. Desalination 200(1–3):419–420. doi:10.1016/j.desal.2006.03.354
77) Aleixandre MVG, Roca JAM, Bes-Piá A (2011) Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollutionprevention techniques and nanofiltration. J Clean Prod 19:91–98. doi:10.1016/j.jclepro.2010.09.006
78) Bertazzoli R, Pelegrini R (2002) Photoelectrochemical discoloration and degradation of organic pollutants in aqueous solutions. Quim Nova 25:477–482
79) Brazil (2005) Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, Resolução 357, de 17 de março de 2005, Dispõe sobre a classificacão dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condiçõese padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências
80) Cañizares P, Martínez F, Jiménez C et al (2006) Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes. Ind Eng Chem Res 45:8749–8756
81) Cassano A, Adzet J, Molinari R et al (2003) Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. Water Res 37(10):2426–2434. doi:10.1016/S0043-1354(03)00016-2
82) Costa CR, Botta CMR, Espindola ELG et al (2008) Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA_ electrodes. J Hazard Mater 153(1–2):616–627. doi:10.1016/ j.jhazmat.2007.09.005
83) Das C, De S (2009) Steady state modeling for membrane separation of pretreated liming effluent under cross-flow mode. J Membr Sci 338(1–2):175–181. doi:10.1016/ j.memsci.2009.04.029
84) Gisi S, Galasso M, De Feo G (2009) Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane. Desalination 249(1):337–342. doi:10.1016/j.desal.2009.03.014
85) Lindstrand V, Sundstrom G, Jonson A-S (2000) Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. Desalination 128(1):91–102. doi:10.1016/S0011-9164(00)00026-6
86) Mellon FE, Gruber AH, Staller VM (1972) An electrodialysis cell for the determination of total electrolyte in cured or pickled hides. J.A.L. C. A. 67:5–15
87) Meneses ES, Arguelho MLPM, Alves JPH (2005) Electroreduction of the antifouling agent
TCMTB and its electroanalytical determination in tannery wastewaters. Talanta 67(4):682–685. doi:10.1016/j.talanta.2005.01.058
88) Rao JR, Prasad BGS, Narasimhan V et al (1989) Electrodialysis in the recovery and reuse of chromium from industrial effluents. J Membr Sci 46(1–3):215–224. doi:10.1016/S0376-7388(00)80336-1
89) 23. Rodrigues MAS, Amado FDR, Xavier JLN et al (2008) Application of hot electro-chemicalelectrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. Journal of Cleaner Production 16:605–611.doi: org/10.1016 /j.jclepro. 2007.02.002
90) Rick Bond, Tom Davis, Jay DeCarolis,Mike Dummer, Energy Research and Development Division, FINAL PROJECT REPORT: DEMONSTRATION OF A NEW ELECTRODIALYSIS TECHNOLOGY TO REDUCE ENERGY REQUIRED FOR SALINITY MANAGEMENT, JULY 2015, CEC-500-2015-097

91) Liang Ge, Bin Wu, Qiuhua Li, Yaqin Wang, Dongbo Yu, Liang Wu, Jiefeng Pan, Jibin Miao, Tongwen Xu, Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation, Journal of Membrane Science, Volume 498, 2016, Pages 192-200, ISSN 0376-7388,

92) Rottiers T., De la Marche G., Van der Bruggen B., Pinoy L., Co-ion fluxes of simple inorganic ions in electrodialysis metathesis and conventional electrodialysis, J. Membr. Sci., 2015, 492, 263–270

93) Pisarska B., Transport of co-ions across ion exchange membranes in electrodialytic metathesis MgSO4 + 2KCl -› K 2 SO4 + MgCl2, Desalination, 2008, 230, 298–304

94) Sahu SK, Meshram P, Pandey BD et al (2009) Removal of chromium (III) by cation exchange
resin, Indion 790 for tannery waste treatment. Hydrometall 99(3–4):17–170. doi:10.1016/ j.hydromet.2009.08.002

95) Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ (2004) Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. Desalination 164:249–259. doi:10.1016/S0011-9164(04)00193-6

96). Streit KF, Ferreira JZ, Bernardes et al (2009) Ultrafiltration/nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents. Environ Sci Technol 43:9130–9135. doi: 10.1021/ es 902105q

97) Streit KF, Gerevini G, Rodrigues MAS et al (2013) Electrodialysis in an Integrated NF/ED
Process for Water Recovery in the Leather Industry. Sep Sci Technol 48:445–454

98). Szpyrkowicz L, Kaul SN, Neti RN et al (2005) Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. Water Res 39(8):1601–1613. doi:10.1016/j.watres.2005.01.01699) Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D. F., Pourcelly G., Wessling M., Chromic acid recovery by electro-electrodialysis: I. evaluation of anion-exchange membrane. J. Membr. Sci., 2005, 261, 49–57

100)Letord M. M., Ducourroy A., Audran J., Electrochemical cell, especially for recycling of chromic acid, Patent EP 0483015 B1, 1991

101) Dalla Costa R. F., Rodrigues M.A.S., Ferreira J.Z., Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, Sep. Sci. Technol., 1998, 33, 1135–1143

102)Khan J., Tripathi B. P., Saxena A., Shahi V. K. Electrochemical membrane reactor: In situ separation and recovery of chromic acid and metal ions, Electrochim. Acta, 2007, 52, 6719–6727

103) Frenzel I., Holdik H., Stamatialis D. F., Pourcelly G., Wessling M., Chromic acid recovery by electro-electrodialysis: II. pilot scale process, development, and optimization , Sep. Purif. Technol., 2005, 47, 27–35

104)Stender W. W., Seerak I. J., Electrolysis of aqueous solutions of alkali sulphates, Trans. Electrochem. Soc., 1935, 68, 493–520

105) Mazrou S., Kerdjoudj H., Cherif A.T., Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electrodialysis, J. Appl. Electrochem., 1997, 27, 558–567

106) Gain E., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Hartmann D., Durand G., Ammonium nitrate wastewater treatment by an electromembrane process, Desalination, 2002, 149, 337–342
107) Sawa T., Hirose Y., Ishii Y., Development of treatment system of waste water containing NH4NO3 by application of electrochemical process, Soda to enso, 1998, 49, 248–257
108) Ben Ali M. A., Rakib M., Laborie S., Viers P., Durand G., Coupling of bipolar membrane electrodialysis and ammonia stripping for direct treatment of wastewaters containing ammonium nitrate, J. Membr. Sci., 2004, 244, 89–96
109) Kurath D. E., Hollenberg G. W., Jue J., Smith J., Virkar A. V., Balagopal S., Sutija D. P., Salt splitting using ceramic membranes, Sep. Sci. Technol., 1997, 32, 557–572
110) Girard F., Izquierdo R., Quenneville E., Bah S. T., Paleologou M., Meunier M., Ivanov D., Yelon A., Evaluation of a ceramic – polymer composite cation-selective membrane for sodium salt splitting, J. Electrochem. Soc., 1999, 146, 2919–2924
111) Mani K. N., Chlanda F. P., Byszewski C. H., Aquatech membrane technology for recovery of acid/base values from salt streams., Desalination, 1988, 68, 149–166
112) Mani K. N., Electrodialysis water splitting technology, J. Membrane Sci., 1991, 58, 117–138
113) Agrawal A., Sahu K. K., An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, J. Hazard. Mater., 2009, 171, 61–75
114) Paleologou M., Thibault A., Wong P. Y., Thompson R., Berry R. M., Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system, Sep. Purif. Technol., 1997, 11, 159–171
Unauthenticated Download Date | 7/11/17 12:21 AM Ion-exchange membranes in chemical synthesis – a review 17
115) Paleologou M., Wong P. Y., Berry R. M., Solution to caustic/chlorine imbalance: Bipolar membrane electrodialysis, J. Pulp Pap. Sci., 1992, 18, 138–145
116) Thompson R., Paleologou M., Berry R. M., Caustic soda and sulfuric acid production from sodium sulfate by-product of chlorine dioxide generation - economics, Tappi J., 1995, 78, 127–134
117) Joore L., Verstraeten E., Hooimeijer A., Salt removal and recovery of paperchemicals by use of membrane electro(dia)lysis, Pap. Technol., 2000, 41, 47–54
118) Thompson R., Paleologou M., Berry R. M., Sodium recovery with chloride removal from electrostatic precipitator catch at coastal and/or closed-cycle mills using bipolar membrane electrodialysis, Tappi J., 1997, 80, 154–160
119) Mazrou S., Kerdjoudj H., Chérif A. T., Elmidaoui A., Molénat J., Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide with bipolar membrane electrodialysis from pure sodium chloride, New J. Chem., 1998, 22, 355–359
120)Carmen C., Bipolar membrane pilot performance in sodium chloride salt splitting, Desalination & Water Reuse, 1995, 4, 46–52
121) Faverjon F., Durand G., Rakib M., Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide from purified sodium chloride by membrane electrolysis using a hydrogen diffusion anode-membrane assembly, J. Membr. Sci., 2006, 284, 355–359
122) Paleologou M., Wong P. Y., Thompson R., Berry R. M., Bipolar membrane electrodialysis for sodium hydroxide production from sodium chlorate: Comparison of the two- and three-compartment configurations, J. Pulp Pap. Sci., 1996, 22, 1–7

123) Paleologou M., Berry R. M., Berry R. M., Sodium chlorate splitting: a new solution to the problems of chemical imbalance in kraft mills, J. Pulp Pap. Sci., 1994, 20, 39–45
124) Cherif A. T., Molenat J., Elmidaoui A., Nitric acid and sodium hydroxide generation by using bipolar membranes, J. Appl. Electrochem., 1997, 27, 1069–1074
125) Robinson J. M., Mechalke E. J., Rogers T. E., Holland P.L., Barber W.C., Electrohydrolysis recycling of waste iodide salts into hydriodic acid for the chemical conversion of biomass into liquid hydrocarbons, J. Membr. Sci., 2000, 179, 109–125
126) Xu T., Development of bipolar membrane-based processes, Desalination, 2001, 140, 247–258
127) Graillon S., Persin F., Pourcelly G., Gavach C., Development of electrodialysis with bipolar membrane for the treatment of concentrated nitrate effluents, Desalination, 107, 1996, 159–169
128)Ben-Ali M. A., Rakib M., Laborie S., Viers Ph., Durand G., Coupling of bipolar membrane electrodialysis and ammonia stripping for direct treatment of wasterwater containing ammonium nitrate, J. Membr. Sci., 2004, 244, 89–96
129) Wei Y. X., Li C. R., Wang Y. M., Zhang X., Li Q. H., Xu T., Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED), Sep. Purif. Technol., 2012, 86, 49–54
130) Wei Y., Wang Y., Zhang X., Xu T., Comparative study on regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED) and electro-electrodialysis (EED), Sep. Purif. Technol., 2013, 118, 1–5
131) Lin A. G., Application of bipolar membrane electrodialysis in production of silicic acid, Membr. Sci. Technol. (in Chinese), 2001, 21, 66–69
132) Cherif A. T., Gavach C., Cohen T., Dagard P., Albert L., Sulfuric acid concentration with an electro-electrodialysis process, Hydrometallurgy, 1988, 21, 191–201
133) Tzanetakis N., Taama W., Scott K., Salt splitting in a three-compartment membrane electrolysis cell, Filtr. Sep., 2002, 39, 30–38
134) Gineste J. L., Pourcelly G., Lorrain Y., Persin F., Gavach C., Analysis of factors limiting the use of bipolar membranes: a simplified model to determine trends, J. Membr. Sci., 1996, 112, 199–208
135) Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G., Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments, J. Membr. Sci., 2007, 288, 1–12
136) Kumar S., Babu B. V., Process intensification for separation of carboxylic acids from fermentation broths using reactive extraction, J. Fut. Eng. Technol., 2008, 3, 21–28
137) Li H., Mustacchi R., Knowles C. J., Skibar W., Sunderland G., Dalrymple I., Jackman S. A., An electrokinetic bioreactor: using direct electric current for enhanced lactic acid fermentation and product recovery, Tetrahedron, 2004, 60, 655–661
138)Kumar M., Tripathi B. P., Shahi V. K., Electro-membrane reactor for separation and in situ ion substitution of glutamic acid from its sodium salt, Electrochim. Acta., 2009, 54, 4880–4887
139) Ishizaki A., Nomura Y., Iwahara M., Built-in electrodialysis batch culture, a new approach to release of end product inhibition, J. Ferment. Bioeng., 1990, 70, 108–113
140)Hongo M., Nomura Y., Iwahara M., Novel method of lactic acid production by electrodialysis fermentation, Appl. Environ. Microbiol., 1986, 52, 314–319

141) Bailly M., Roux-de Balmann H., Aimar P., Lutin F., Cheryan M., Production processes of fermented organic acids targeted around membrane operations: Design of the concentration step by conventional electrodialysis, J. Membr. Sci., 2001, 191, 129–142
142) Novalic S., Kulbe K. D., Separation and concentration of citric acid by means of electrodialytic bipolar membrane technology, Food Technol. Biotechnol., 1998, 36, 193–195
143) Wang X., Wang Y., Zhang X., Feng H., Xu T., In-situ combination of fermentation and electrodialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: Continuous operation, Bioresour. Technol., 2013, 147, 442–448
144) Ferrer J.S.J., Laborie S., Durand G., Rakib M., Formic acid regeneration by electromembrane process, J. Membr. Sci., 2006, 280, 509–516
145) Hábová V., Melzoch K., Rychtera M., Sekavová B., Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth, Desalination, 2004, 163, 361–372
146) Lameloise M. L., Lewandowski R., Recovering l-malic acid from a beverage industry waste water: Experimental study of the conversion stage using bipolar membrane electrodialysis, J. Membr. Sci., 2012, 403-404, 196–202
147) Saxena A., Gohil G. S., Shahi V. K., Electrochemical membrane reactor: single-step separation and ion substitution for the recovery of lactic acid from lactate salts, Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46, 1270–1276
148) Sridhar P., Palaniappan R., Preparation of pyrazine 2,3-dicarboxylic acid from its potassium salt by electrodialysis., J. Appl. Electrochem., 1989, 19, 293–295
149) Hanna Jaroszek, Piotr Dydo [149]Sridhar S., Application of electrodialysis in the production of malic acid, J. Membr. Sci., 1988, 36, 489–95
150) Choi J.H., Kim S.H., Moon S.H., Recovery of lactic acid from sodium lactate by ion substation using ion-exchange membrane, Sep. Purif. Technol., 2002, 28, 69–79
151) Zhang Y., Chen Y., Yue M., Ji W., Recovery of L - lysine from L - lysine monohydrochloride by ion substitution using ion-exchange membrane, Desalination, 2011, 271, 163–168
152) Bélafi-Bakó K., Nemestóthy N., Gubicza L., A study on applications of membrane techniques in bioconversion of fumaric acid to l-malic acid, Desalination, 2004, 162, 301–306
153) Wang Z. X., Luo Y. B., Yu P., Recovery of organic acids fromwaste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electrodialysis, J.Membr. Sci., 2006, 280, 134–137
154) Kumar M., Tripathi B. P., Shahi, V. K., Electro-membrane process for in situ ion substitution and separation of salicylic acid from its sodium salt, Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 923–930
155) Boniardi N., Rota R., Nano G., Mazza B., Lactic acid production by electrodialysis. Part I. Experimental tests, J. Appl. Elelctrochem., 1997, 27, 125–133
156) Wang Q. H., Cheng G. S., Sun X. H., Jin B., Recovery of lactic acid from kitchen garbage fermentation broth by four-compartment configuration electrodialyzer, Process Biochem., 2006, 41, 152–158
157) Heriban V., Škára J., Šturdík E., Ilavský J., Isolation of free lactic acid using electrodialysis, Biotechnol. Tech., 1993, 7, 63–68
158) Ochoa G.J.R., Santa-Olalla G.J., de Diego Z. A., Martin R.J.L., Isolation and purification of iminodiacetic acid from its sodium salt by electrodialysis, J. Appl. Elelctrochem., 1993, 23, 56–59

159) Huang C., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G., Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments, J. Membr. Sci., 2007, 288, 1–12
160) Kim Y. H., Moon S. H., Lactic acid recovery from fermentation broth using one-stage electrodialysis, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, 76, 169–178
161) Akerberg C., Zacchi G., An economic evaluation of the fermentative production of lactic acid from wheat flour, Bioresour. Technol., 2000, 75, 119–126
162) Hábová V., Melzoch K., Rychtera M., Sekavová B., Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth, Desalination, 2004, 163, 361–372
163) Madzingaidzo L., Danner H., Braun R., Process development and optimization of lactic acid purification using electrodialysis, J. Biotechnol., 2002, 96, 223–239
164) Li H., Mustacchi R., Knowles C. J., Skibar W., Sunderland G., Dalrymple I., Jackman S.A., An electrokinetic bioreactor: using direct electric current for enhanced lactic acid fermentation and product recovery, Tetrahedron, 2004, 60, 655–661
165) Wang X., Wang Y., Zhang X., Feng H., Xu T., In-situ combination of fermentation and electrodialysis with bipolar membranes for the production of lactic acid: Continuous operation, Bioresour. Technol., 2013, 147, 442–448
166) Lee E. G., Moon S. H., Chang Y.K., Yoo I.K., Chang H.N., Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modeling, J. Membr. Sci., 1998, 145, 53–66
167) Xu T., Yang W., Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes, Chem. Eng. Process., 2002, 41, 519–524
168) Xu T., Yang W., Effect of cell configurations on the performance of critic acid production by a bipolar membrane electrodialysis, J. Membr. Sci., 2002, 203, 145–153
169)Novalic S., Kulbe K. D., Separation and concentration of citric acid by means of electrodialytic bipolar membrane technology, Food Technol. Biotechnol., 1998, 36, 193–195
170) Pinacci P., Radaelli M., Recovery of citric acid from fermentation broths by electrodialysis with bipolar membranes, Desalination, 2002, 148, 177–179
171) Novalic S., Okwor J., Kulbe K. D., The characteristics of critic acid separation using electrodialysis with bipolar membranes, Desalination, 1996, 105, 277–282
172) Novalic S., Kongbangkerd T., Kulbe K. D., Recovery of organic acids with high molecular weight using a combined electrodialytic process, J. Membr. Sci., 2000, 166, 99–104
173) Prochaska K., Woźniak-Budych M. J., Recovery of fumaric acid from fermentation broth using bipolar electrodialysis, J. Membr. Sci., 2014, 469, 428–435
174) Ferrer J.S.J., Laborie S., Durand G., Rakib M., Formic acid regeneration by electromembrane process, J. Membr. Sci., 2006, 280, 509–516
175) Jaime-Ferrer J. S., Couallier E., Viers P., Durand G., Rakib M., Three-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: role of diffusion of molecular acid, J. Membr. Sci., 2008, 325, 528–536
176) Trivedi G. S., Shah B. G., Adhikary S. K., Indusekhar V. K., Rangarajan R., Studies on bipolar membranes. Part II. Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide, React. Funct. Polym., 1997, 32, 209–215
177) Zhang X., Li C., Wang Y., Luo J., Xu T., Recovery of acetic acid from simulated acetaldehyde wastewaters: Bipolar membrane electrodialysis processes and membrane selection, J. Membr. Sci., 2011, 379, 184–190

178) Yu L. X., Su J., Wang J., Bipolar membrane-based process for the recycle of p-toluenesulfonic acid in D-(-)-p-hydroxyphenylglycine production, Desalination, 2005, 177, 209–215
179) Alvarez F., Alvarez R., Coca J., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C., Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes, J.Membr. Sci., 1997, 123, 61–69
180) Yu L. X., Lin A. G., Zhang L. P., Chen C. X., Jiang W.J., Application of electrodialysis to the production of Vitamin C, Chem. Eng. J., 2000, 78, 153–157
181) Kumar M., Saxena A., Shahi V. K., Comparative Studies on Electro-Membrane Processes for Recovery of Ascorbic Acid from its Sodium Salt, Sep. Sci. Technol., 2011, 46, 774–785
182) Gutiérrez L. F., Bazinet L., Hamoudi S., Belkacemi K., Production of lactobionic acid by means of a process comprising the catalytic oxidation of lactose and bipolar membrane electrodialysis, Sep. Purif. Technol., 2013, 109, 23–32
183) Cauwenberg V., Peels J., Resbeut S., Pourcelly G., Application of electrodialysis within fine chemistry, Sep. Purif. Technol., 2001, 22/23, 115–121
184) Jiang C., Wang Y., Xu T., An excellent method to produce morpholine by bipolar membrane electrodialysis, Sep. Purif. Technol., 2013, 115, 100–106
185) Zhang K., Wang M., Wang D., Gao C., The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling Unauthenticated Download Date | 7/11/17 12:21 AM Ion-exchange membranes in chemical synthesis – a review 19 bipolar membrane electrodialysis, J. Membr. Sci., 2009, 341, 246–251
186)Liu X., Li Q., Jiang C., Lin X., Xu T., Bipolar membrane electrodialysis in aqua – ethanol medium: Production of salicylic acid, J. Membr. Sci., 2015, 482, 76–82
187) Zhang F., Huang C. H., Xu T., Production of sebacic acid using two-phase bipolar membrane electrodialysis, Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 7482–7488
188) Kameche M., Xu F., Innocent C., Pourcelly G., Electrodialysis in water – ethanol solutions: application to the acidification of organic salts, Desalination, 2003, 154, 9–15
189) Xu F., Innocent C., Pourcelly G., Electrodialysis with ion exchange membranes in organic media, Sep. Purif. Technol., 2005, 43, 17–24
190) Fu L., Gao X., Yang Y., Aiyong F., Hao H., Gao C., Preparation of succinic acid using bipolar membrane electrodialysis, Sep. Purif. Technol., 2014, 127, 212–218
191) Xu T., Weihua Y., Effect of cell configurations on the performance of citric acid production by a bipolar membrane electrodialysis, J. Membr. Sci., 2002, 203, 145–153
192) Novalic S., Kongbangkerd T., Kulbe K. D., Separation of gluconate with conventional and bipolar electrodialysis, Desalination., 1997, 114, 45–50
193) Wang Y., Zhang N., Huang C., Xu T., Production of monoprotic, diprotic, and triprotic organic acids by using electrodialysis with bipolar membranes: Effect of cell configurations, J. Membr. Sci., 2011, 385-386, 226–233
194)Shen J., Lin J., Yu J., Jin K., Gao C., Van der Bruggen B., Clean post-processing of 2 - amino -1- propanol sulphate by bipolar membrane electrodialysis for industrial processing of 2 - amino -1- propanol, Chem. Eng. Process. Process Intensif., 2013, 72, 137–143
195) de Groot M. T., de Rooij R. M., Bos A.A.C.M., Bargeman G., Bipolar membrane electrodialysis for the alkalinization of ethanolamine salts, J. Membr. Sci., 2011, 378, 415–424
196)Shen J., Huang J., Liu L., Ye W., Lin J., Van der Bruggen B., The use of BMED for glyphosate recovery from glyphosate neutralization liquor in view of zero discharge, J. Hazard. Mater., 2013, 260, 660–667

197) Liu K. J., Chlanda F. P., Nagasubramanian K., Application of bipolar membrane technology: A novel process for control of sulfur dioxide from flue gases, J. Membr. Sci., 1978, 3, 57–70
198) Huang C., Xu T., Jacobs M. L., Regenerating flue-gas desulfurizing agents by bipolar membrane electrodialysis, AIChE Journal, 2006, 52, 393–401
199) Huang C., Xu T., Yang X. F., Regenerating fuel-gas desulfurizing agents by using bipolar membrane electrodialysis (BMED): effect of molecular structure of alkanolamines on the regeneration performance, Environ. Sci. Technol., 2007, 41, 984–989
200)Huang C., Xu T., Comparative study on the regeneration of flue-gas desulfurizing agents by using conventional electrodialysis (ED) and bipolar membrane electrodialysis (BMED), Environ Sci Technol., 2007, 40, 5527–5531
201)Hu Y., Yang C., Cao L., Yang J., An electrochemical membrane reactor for a recycled FGD process, Chem. Eng. J., 2013, 223, 563–571
202)Yang C., Hu Y., Cao L., Yang J., Performance Optimization of an Electromembrane Reactor for Recycling and Resource Recovery of Desulfurization Residuals, AIChE, 2014, 60, 2613–2624
203) Eisaman M. D., Alvarado L., Larner D., Wang P., Garg B., Littau K. A., CO2 separation using bipolar membrane electrodialysis, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 1319–1328
204)Nagasawa H., Yamasaki A., Iizuka A., Kumagai K., Yanagisawa Y., A New Recovery Process of Carbon Dioxide from Alkaline Carbonate Solution via Electrodialysis, AIChE, 2009, 55, 3286–3293
205)Iizuka A., Hashimoto K., Nagasawa H., Kumagai K., Yanagisawa Y., Yamasaki A., Carbon dioxide recovery from carbonate solutions using bipolar membrane electrodialysis, Sep. Purif. Technol., 2012, 101, 49–59
206) Shuangchen M., Tingting H., Lan M., Jingxiang M., Gongda C., Jing Y., Experimental study on desorption of simulated solution after ammonia carbon capture using bipolar membrane electrodialysis, Int. J. Greenh. Gas Control, 2015, 42, 690–698
207) Eisaman M. D., Alvarado L., Larner D., Wang P., Littau K. A., CO2 desorption using high-pressure bipolar membrane electrodialysis, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 4031–4037
208) Shuto D., Nagasawa H., Iizuka A., Yamasaki A., A CO2 fixation process with waste cement powder via regeneration of alkali and acid by electrodialysis, RSC Adv., 2014, 4, 19778–19788
209) Shuto D., Igarashi K., Nagasawa H., Iizuka A., Inoue M., Noguchi M., Yamasaki A., CO2 Fixation Process with Waste Cement Powder via Regeneration of Alkali and Acid by Electrodialysis: Effect of Operation Conditions, Ind. Eng. Chem. Res., 2015, 54, 6569–6577
210) Ye W., Huang J., Lin J., Zhang X., Shen J., Luis P., Van der Bruggen B., Environmental evaluation of bipolar membrane electrodialysis for NaOH production from wastewater: Conditioning NaOH as a CO2 absorbent, Sep. Purif. Technol., 2015, 144, 206–214
211) Koter S., Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis – A Patents Review, Recent Patents on Chemical Engineering, 2011, 4, 14

5 Membránové dělení plynů a par

5.1 Stručný historický úvod k membránovému dělení plynů i par

V druhé polovině minulého století prošly membránové separační procesy prudkým vývojem a začaly se uplatňovat v praxi. Až do té doby bylo studium membránových dějů (membranologie) jen úzkým oborem fyzikální chemie s dlouho historií, ale omezenou praktickou aplikací.

Přitom už skotský chemik Thomas Graham ve třicátých letech 19. století zjistil, že vzduch po průchodu pryžovou hadicí mění své složení, neboť propustnost pryže pro kyslík je větší než pro dusík. Vedle Thomase Grahama se sorpcí plynů v kaučukovitých materiálech zabýval i J. K. Mitchell a oba provedli kvantitativní měření propustnosti těchto materiálů pro plyny. Thomas Graham se kromě difuze a propustnosti plynů zabýval také dialýzou a položil základy koloidní chemie. Významný Grahamův zákon o efuzi plynů byl publikován v roce 1833, Fickovy zákony difuze byly formulovány a publikovány v roce 1855. V roce 1909 Martin Knudsen formuloval zákonitosti toku plynů porézním materiálem. Zjistil, že počet molekul plynu, který projdou úzkým pórem membrány je přímo úměrný tlaku plynu a nepřímo úměrný jeho molární hmotnosti. Knudsenova difuze se používá k dělení směsi plynů s rozdílnou molární hmotností.

Membránové dělení plynů a par je typickou ukázkou toho, jak poznatky a rozvoj jednoho vědního oboru ovlivňují rozvoj jiného oboru. Bez významného rozvoje polymerní chemie, která se zasloužila o přípravu polymerních membrán požadovaných vlastností z hlediska jejich propustnosti a separačních vlastností, by nedošlo k praktickému využití těchto polymerních membrán. Zde je nutno zmínit zejména přínos R. M. Barrera, který v polovině minulého století publikoval mnoho prací o propustnosti polymerů pro plyny, a P. Mearese, který se zabýval propustností a sorpcí par organických látek v polymerech.

Výzkum, vývoj a výroba dostatečně výkonných a efektivních polymerních membrán ve formě dutých vláken umožnila výrobu separačních modulů s požadovanou velkou plochou a velmi tenkou separační vrstvou (skinem) a jejich technologické využití v relativně nedávné době.

Koncem sedmdesátých let a především začátkem osmdesátých let minulého století americká firma Monsanto (později Permea, nyní Air Products) přichází na trh se zařízením PRISM® 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® 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 methanol, 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^3 vodíku za hodinu lze vrátit do hydrogenačních procesů.

Separátor PRISM® 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). 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 rafinériích při opětném získání vodíku po katalytickém reformingu, hydrokrakování, hydrogenacích, hydrodesulfinaci 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 skladovaní pohonných hmot včetně moderních čerpacích stanic).

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 plynných 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.

5.2 Membránové dělení směsi plynů

Proces separace směsí plynů se používá v řadě průmyslových technologií, jako jsou separace O_2 a N_2, separace H_2 nebo He, čištění surového bioplynu včetně zpracování odpadů, kde s výhodou umožňuje snížit výsledný objem například skládkovaných odpadů. Vedle pevných odpadů vzniká při těchto procesech řada sloučenin, které ze systému odchází v plynném stavu. V současné době existují na čištění odpadních plynů různé technologie, aby spaliny vypouštěné do ovzduší plně vyhovovaly současným normám na emisní čistotu. Bohužel v současné době dosahují tyto technologie často maximálních limitů svých separačních schopností a je tedy zřejmé, že při očekávaném zpřísnění emisních limitů v roce 2021 tyto technologie nebudou dále těmto emisním normám schopny vyhovět. Proto na vývoji nových účinnějších technologií pracuje řada renomovaných vědců po celém světě a chceme se na ně soustředit i v České republice.

5.2.1 Oblast energetiky

Vodík je široce akceptován jako čistý a účinný nosič energie a skladovací médium. Disponuje výraznými výhodami vysoké hustoty gravimetrické energie (1,43 × 108 J / kg), velmi nízkou objemovou hustotou energie nad konvenčním kapalným palivem a nízkou emisí skleníkových plynů. Kromě toho je vodík důležitou surovinou se stoupajícími nároky na chemický průmysl. Technologie separace plynů založená na membráně pro čištění vodíku přitahuje značnou pozornost, která těží z rostoucího vývoje chemie, materiálů a membránové vědy.

V současné době se však používají komerční membrány (H_2 selektivní a CO_2 selektivní membrány), které vykazují vysokou selektivitu, ale nízkou propustnost, čímž omezují aplikace průmyslových membrán na malé a střední separace plynů [1-4]. Naproti tomu nově vyvinuté vysoce propustné polymery s vnitřní mikroporozitou [6] mají potenciál pro rozsáhlé separace, ale pouze tehdy, je-li možné zvýšit selektivitu [7] a fyzikální stárnutí polymeru (postupný kolaps volného objemu frakce) [8]. S ohledem na to, že hlavním problémem úspěšného budoucího výzkumu a vývoje membrán pro separaci plynů je dosažení vysoké selektivity směrem k cílovému plynu spolu se zvýšenou propustností [2, 3].

5.2.2 Oblast životního prostředí

V rámci tohoto problému 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 [1]. Ve srovnání s tradičními separačními procesy, jako je kryogenní destilace nebo metoda PSA, MSP představují moderní a čistou separační techniku s nízkými nároky na energie. MSP tedy pozitivně přispívá k rozvoji alternativních, obnovitelných nebo nízkoenergetických zdrojů energie.

V současnosti je velmi aktuální téma čištění spalin. Hlavními nežádoucími složkami jsou v případě spalin SO_2 a CO_2. Tyto znečišťující plyny se dnes většinou odstraňují vodní vypírkou. Vodní vypírka je založena na principu vysoké rozpustnosti SO_2 a CO_2 ve vodě. Henryho konstanty jsou 1,2 mol/kg/bar pro SO_2 a 0,034 mol/kg/bar pro CO_2 při 25°C, tedy rozpustnost SO_2 ve vodě je 35x vyšší než rozpustnost CO_2. Zachycení nežádoucího SO_2 ze spalin lze realizovat absorpcí v 1M roztoku $NaHCO_3$ a Na_2SO_3 [1]. Úspěšná separace SO_2 může být tedy realizována pomocí kapalných membrán připravených z vodného roztoku. Alternativní metody zachycení CO_2 popsali ve své práci Granite a O'Brien [2]. V roce 2005 se metody použitelné pro zachycení CO_2 omezovaly na využití elektrochemických pump, membránové separace pomocí membrán vyrobených na bázi paladia nebo polyimidu a použití chemických procesů. Tyto alternativní metody používají velmi drahé materiály jako jsou drahé kovy, takže separační procesy založené na těchto metodách nejsou z pravidla v praxi ekonomicky využitelné. Naproti tomu membránové separace obecně přitahují pozornost výzkumných týmů právě pro svou dobrou ekonomickou bilanci díky kombinaci jejich vysoké účinnosti a nízkých provozních nákladů [1]. V případě membránové separace pomocí neporézní membrány platí, že hnací síla je přímo úměrná rozdílu parciálních tlaků. Membránové separace jsou tedy velmi užitečné v aplikacích, kde nástřik probíhá za zvýšeného tlaku. Technologické plyny a spaliny vystupují z procesu obvykle za atmosférického tlaku a proto velký potenciál spočívá v nových membránových materiálech, které lze provozovat při nízkých tlacích.

Spaliny často obsahují výrazný podíl popela v pevné fázi a právě pevné částice mohou zablokovat povrch membrány [3]. Toto je jedním z důvodů proč nejsou membránové separace dosud více využívány pro čištění spalin. V současnosti jsou vyvinuty nové membránové materiály založené především na kompozitních membránách se selektivní polymerní vrstvou. Kompozitní membrány jsou teplotně i chemicky odolné a zanášení pevnými částicemi je méně silné než v případě ostatních typů membrán [1]. Dále je možné kompozitní membrány regenerovat například zvýšením provozní teploty nebo průplachem. Pro výběr vhodného membránového materiálu je nutné vzít v úvahu též přítomnost vodní páry. Požadavky na

membránový materiál dále zahrnují jeho stabilitu v přítomnosti vodní páry a za sníženého pH, protože separační schopnost membrány nesmí být redukována kontaktem s vlhkým nástřikem. Na druhou stranu některé membrány jsou schopny oddělit vodní páru společně s nežádoucími nečistotami i při nízkém pH. Vhodnou membránou je například velmi hustá membrána připravená z polyéter-blok-amidu PEBAX® 1074 [4]. Výhodou této membrány je i její vysoká selektivita pro separaci CO_2 ze vzduchu při současném zachování vysokého toku membránou. Membrána vyrobená z materiálu PEBAX® 1074 byla též úspěšně testována pro separace reálných spalin a byla prokázána její dlouhodobá stabilita [4].

V rámci předkládaného projektu se budeme dále soustředit na moduly z dutých vláken [5], které obsahují polymerní vrstvu odolnou proti vysoce korozivnímu prostředí a kyselým plynům [6]. Díky dobře zvládnuté technologii jejich výroby pro průmyslové uplatnění, vykazují dutá vlákna velkou účinnou plochu na malém prostoru. Polymer PEBAX® 1074 je slibným materiálem nejen díky hustotě polymeru, ale je také dobře využitelný pro výrobu dutých vláken [7]. Dosud publikované výsledky ukázaly možnost připravit kompozitní dutá vlákna se selektivní vrstvou z polymeru PEBAX® 1074 o tloušťce nižší než 500 nm. Výsledný modul vykazoval vysokou propustnost pro CO_2 a zároveň velmi dobrou selektivitu CO_2/N_2. Velkou výhodou tohoto polymeru je jeho schopnost dehydratovat spaliny [8]. Při použití modulu s aktivní vrstvou z tohoto polymeru není nutné provádět předčištění spalin za účelem odstranění vodní páry. Modul z dutých vláken s aktivní vrstvou z PEBAX® 1074 je navíc schopen separovat CO_2 i SO_2 [9]. Účinnost odstraňování SO_2 je v tomto případě až 90 %. Pokud je použit dvoustupňový modul, ztráty CO_2 jsou menší než 20 %.

Materiál použitý pro kompozitní membrány z dutých vláken je založen hlavně na polydimetylsiloxanu (PDMS), polyvinylidenfluoridu (PVDF), polyéter-blok-amidu (PEBAX® 1074), polypropylenu (PP), polysulfonu (PES) nebo jde o moduly s nosným roztokem (jedná se obvykle o vodné roztoky monoethanolaminu, diethanolaminu nebo triethanolaminu nebo roztoků smíšených aminů) nanesených na lumenové straně vláken. Současným problémem přístupů k zachycování CO_2 ze spalin je zanedbání vlivu vodní páry a dalších přídavných složek, jako jsou SO_x, NO_x apod. Většina publikovaných prací je zaměřena pouze na jeden plyn nebo separaci CO_2 z binárních směsí CO_2 a N_2 [10,11]. Pouze několik prací je zaměřeno alespoň na zvlhčený plyn, binární nebo ternární směsi. Mnoho membrán nepracuje dobře ve vlhkých podmínkách a vyžaduje předúpravu plynu v podobě odstranění vodních par. K tomuto účelu může například sloužit nová nanokompozitní membrána s dutými vlákny s karboxylovanými nanočásticemi TiO_2, která může spaliny přímo dehydratovat [12].

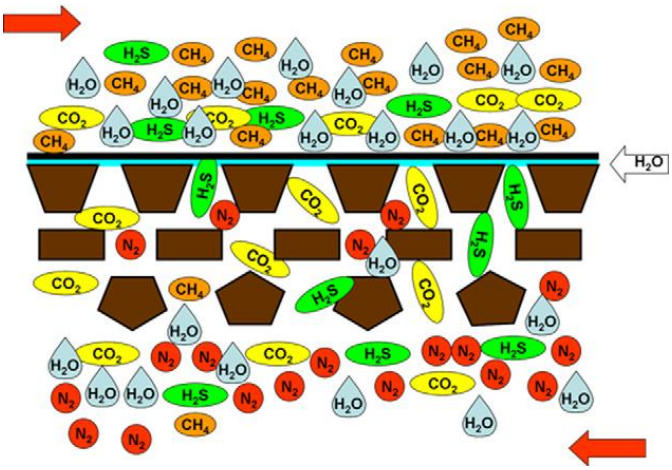
Jiným typem membrán jsou kapalné membrány. I kapalné membrány jsou potenciálně použitelné pro čištění spalin. Separace SO_2 i CO_2 může být zajištěna dvěma po sobě jdoucími membránovými moduly obsahujícími kapalné membrány [7]; retentát (výstup) z prvního modulu slouží jako feed (nástřik) pro druhý modul. První membránový modul je založen na selektivní vrstvě obsahující polyethylenglykol 400 (PEG 400), která odstraňuje významnou část SO_2 ze spalin. Druhý membránový modul je založen na diethanolaminu (DEA), který je

podepřen membránou PEG 400 a dokáže zachytit významnou část CO_2 ze spalin. Oddělené plyny s membránou PEG 400 nereagují. Separace je zde založena na rozpustnostně difúzním mechanismu, který je typický pro PEG 400 membránu. Selektivita SO_2/CO_2 není pro membránu PEG 400 vysoká, protože prostup CO_2 membránou je vysoký. Nástřikový proud na moduly DEA / PEG 400 obsahuje zbytkové množství SO_2 a většinu přítomného CO_2 ze spalin. Transport CO_2 je ovlivněn vratnou chemickou reakcí CO_2 s DEA ve druhém modulu.

Kapalné membrány mohou být také připraveny i zakotvením iontových kapalin v polymeru [13]. U tohoto typu membrán došlo v posledních letech k průlomu v jejich aplikovatelnosti. Povrch těchto membrán je však citlivý na ucpání pevnými nečistotami, které se vyskytují ve spalinách. Hlavní výhodou použití iontových kapalin je jejich zanedbatelná tenze par, která zamezuje odpařování iontové kapaliny. Iontové kapaliny také nabízejí další výhody, jako je vyšší propustnost plynů v těchto membránách ve srovnání s klasickými polymery. To umožňuje mnohem vyšší rychlost prostupu membránou a také účinnější separaci jednotlivých složek směsi [13]. Dnes hrají iontové kapaliny důležitou roli v řadě separačních procesů, včetně extrakce a chromatografie. Většina separačních procesů s použitím iontových kapalin je v současnosti založena na sloučeninách obsahujících kation imidazolu, anionty jsou potom $[Tf_2N]^-$, $[PF_6]^-$ nebo $[BF_4]^-$. Bohužel tyto anionty obsahující fluor mohou ve vlhké atmosféře hydrolyzovat a uvolňovat nebezpečný HF. Tyto membrány lze tedy použít pro separaci CO_2 od nepolárních plynů, jako je metan, dusík a kyslík, pouze pokud jsou dostatečně suché.

Mechanismus transportu CO_2 v membránách tvořenými iontovými kapalinami byl již v odborné literatuře podrobně diskutován. Podle původních názorů je rozpustnost CO_2 v iontových kapalinách spojena s interakcí mezi CO_2 a alkylamonnými skupinami nebo aminoskupinami. Předpokládalo se, že zde dochází k tzv. usnadněnému transportu [14,15]. Nicméně separace jednotlivých složek spalin je ve skutečnosti založena na jejich různé rozpustnosti v iontové kapalině [16]. Imidazoliové iontové kapaliny již byly úspěšně použity pro odsíření spalin [14]. Selektivní odstranění SO_2 bylo téměř 20x vyšší než odstranění CO_2. Jednu z nejnovějších studií o separaci směsí CO_2/CH_4 publikoval Scovazzo a kol. [17]. Tito autoři testovali několik iontových kapalin v širokém spektru experimentálních podmínek. Ukázalo se, že membrány z iontových kapalin mohou překonat horní hranici v tzv. Robesonově grafu, což zaručuje velký potenciál pro průmyslové aplikace. Většina publikovaných prací je věnována studiu propustnosti jednotlivých plynů nebo (méně často) binárních směsí [17,18]. Nicméně v současnosti neexistuje rozsáhlý výzkum, při kterém by membrány připravené z iontových kapalin byly testovány na čištění spalin v delším časovém období. Ukotvení iontové kapaliny v polymerním gelu může významně zlepšit stabilitu membrány a její odolnost vůči kolísání tlaku ve srovnání s membránami, ve kterých je iontová kapalina zachycena pouze van der Waalsovými silami uvnitř pórů [16]. Z uvedeného vyplývá, že příprava neporézních polymerních membrán s kovalentně navázanou iontovou kapalinou povede ke zlepšení separačních vlastností membrán a otevřou se tak další možnosti pro uplatnění těchto systémů v praxi.

Nadějným kandidátem na čištění odpadních spalovacích plynů pomocí membrán je technologie, která byla vyvinuta a patentována [19,20] kolektivem z Ústavu chemických procesů AV ČR a je založena na vodou zbobtnalém tenkém filmu na povrchu membrány [21]. Voda jako polární rozpouštědlo přednostně rozpouští polární plyny. Na rozdíl od iontových kapalin se voda z membrány během separace odpařuje, ale je průběžně doplňována vlhkostí přítomnou v přiváděném plynu, např. ve spalinách. Toto doplňování přináší jednu důležitou výhodu pro separaci: selektivní vrstva se neustále obnovuje, takže nemůže dojít k jejímu přesycení pronikajícím plynem jako v případě kapaliny v pórech membrány. Membrána založená na tomto principu (Obr. 1) prokázala svůj potenciál při čištění surového bioplynu, kdy byl CH_4 oddělen od CO_2, H_2O, H_2S, NH_3, aromatických a alifatických uhlovodíků [20].



Obr. 1: Princip separace surového bioplynu pomocí kompozitní reverzně-osmotické membrány [21].

Veškerá voda použitá pro separaci pochází z vlhkosti obsažené v přiváděném plynu, a to buď v surovém bioplynu, nebo z vlhkosti obsažené ve spalinách. Tato vlhkost kondenzuje na povrchu hydrofilní membrány a její teplota je konstantně udržována pod rosným bodem. Kondenzující voda na povrchu hydrofilní zbobtnalé tenkovrstvé kompozitní membrány (TFC) vytváří separační vrstvu, která odděluje CO_2, H_2S a další polární plyny od CH_4 v surovém bioplynu díky jejich vyšší rozpustnosti ve vodě. Naším cílem je prokázat, že tato metoda je vhodná i pro jiné ve vodě rozpustné sloučeniny, jako jsou SO_2, HCl, HF, CO_2 a NO_x přítomné ve spalinách. Kontakt povrchu TFC membrány s vodou způsobuje bobtnání tenkého polyamidového filmu. Během impregnace je porézní nosič také nasycen vodou a během experimentu se tato voda díky nízkému tlaku odpaří ze spodní strany membrány. Ve

skutečnosti se jedná o jednostupňovou technologii, kde vodní páry a všechny nežádoucí sloučeniny rozpustné ve vodě permeují přes membránu TFC do proudu permeátu – tedy odpadu. Odpadní proud z membránového čištění může být dále účinně vyčištěn řadou návazných technologií, např. pomocí elektrochemických procesů.

5.2.3 Aplikace membránového dělení plynů v České Republice

Dělení směsi 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 dvěmi konkurenčními metodami. Membrain s.r.o. vyvinula technologii na získání biomethanu z bioplynu a tato pilotní jednotka využívá polyamidová dutá vlákna. Firma ČEZ a.s. ve spolupráci s Českou hlavou s.r.o. úspěšně otestovali pilotní jednotku na čištění bioplynu metodou vodní kondenzující membrány na spirálně vinutých reverzně-osmotických modulech.

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. 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.

Velmi rozšířenou membránovou aplikací je 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).

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. Nyní je v této oblasti nejdále americká společnost MTR, která na trh uvádí celé separační jednotky o kapacitě čištění vstupního plynu mnoha tisíc Nm3/h.

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 bobtnání polymerní matrice membrány. Tomu lze teoreticky zabránit přídavkem aditiva, které zajistí dostatečnou pevnost a stabilitu požadovaných vlastností. V případě

separace plynů bude třeba ještě dalšího výzkumu pro zlepšení a separačních vlastností a nalezení požadovaných materiálů pro dané separace.

5.2.4 Terciární vzdělávání

V níže uvedené tabulce je přehled všech předmětů přednášených na VŠCHT, Praha, které souvisí s membránovými separačními procesy.

Kód	**Název**	Rozsah	**Examinace**	**Ústav**	**Ústav**	**Pozn**
		Semestr		**Vyučující**	**Název**	
N105033	Chemické a biochemické membránové technologie	Zimní	Zápočet+Zkouška	Paidar	Ústav anorganická technologie	
N403048	Fyzikálně chemické principy membránových procesů	Letní	Zápočet+Zkouška	Friess	Ústav fyzikální chemie	
N105029	Laboratoř vodíkových a membránových technologií	Zimní	Klasifikovaný Zápočet	Sedlářová		
S105013	Membrane Processes	Letní	Zápočet+Zkouška	Bouzek		v AJ
S105013A	Membrane Processes	Zimní	Zápočet+Zkouška	Bouzek		v AJ
D218005	Membránové a sorpční procesy v úpravě vody	oba	Zkouška	Jelínek/Parschová/Mištová	Ústav energetiky	PGS
N105013	Membránové procesy	Zimní	Zápočet+Zkouška	Fíla/Bouzek		
N112042	Polymerní membrány a jejich transportní charakteristiky	Letní	Zápočet+Zkouška	Sysel/Kosek	Ústav polymerů	
N105030	Syntéza a charakterizac	Letní	Zkouška	Fíla		

	e membránových materiálů					
D403007	Transportní jevy a membránové separační procesy	Letní	Zkouška	Friess/Izák		PGS
N105028	Základy membránových a vodíkových procesů	Zimní	Zkouška	Fíla/Bouzek		

Kód	**Semestr Název**	**Anotace**
N105033	Chemické a biochemické membránové technologie	Předmět "Chemické a biochemické membránové technologie " rozšiřuje znalosti studentů o průmyslové aplikace membránových procesů v klasické chemické technologii a biotechnologii. Studenti se seznámí s membránovými technologiemi používanými k čištění pitných a technologických vod, výrobě chemických látek včetně specialit. Rovněž bude pozornost věnována membránovým biotechnologiím v úpravě potravin a ve farmacii.
N403048	Fyzikálně chemické principy membránových procesů	Cílem předmětu je seznámit studenty s fyzikálně-chemickým popisem dějů a jevů vyskytujících se na fázových rozhraních při membránových separačních procesech. Nejprve budou seznámeni s obecným popisem procesů (základy lineární nevratné termodynamiky a termodynamiky otevřených systémů) a odvozené vztahy budou následně aplikovány na transportní děje a příslušné jevy. Obsahem přednášek budou vedle transportních dějů v roztocích elektrolytů zejména transportní děje v různých typech membrán. Část přednášek proto bude věnována fyzikálně chemickému popisu dějů při jejich aplikaci pro různé typy separačních procesů, tzn. I) tlakové procesy, II) dělení směsí plynů a par a pervaporace a III) membránové destilace a elektromembránové procesy.
N105029	Laboratoř vodíkových a membránových technologií	Cílem předmětu je seznámit studenty se základními experimentálními metodami používanými při sledování vodíkových procesů a přípravě a charakterizaci membrán.
S105013	Membrane Processes	The aim of this course is to make students familiar with the basic principles of the progressive membrane processes. They receive an increasing attention especially during the last few decades. After brief introduction focused on the basic membrane materials production and characterization the attention will be paid mainly to the separation processes. Both pressure as well as electric field driven processes are considered. Provided theoretical information

		will be documented on the examples of the industrial processes. In the final part of the course the issue of the fuel cells technology will be discussed as well.
S105013 A	Membrane Processes	The aim of this course is to make students familiar with the basic principles of the progressive membrane processes. They receive an increasing attention especially during the last few decades. After brief introduction focused on the basic membrane materials production and characterization the attention will be paid mainly to the separation processes. Both pressure as well as electric field driven processes are considered. Provided theoretical information will be documented on the examples of the industrial processes. In the final part of the course the issue of the fuel cells technology will be discussed as well.
D218005	Membránové a sorpční procesy v úpravě vody	Předmět Membránové a sorpční procesy v úpravě vody se zabývá separací iontových součástí vody pomocí chemických a fyzikálně-chemických metod. Hlavní pozornost předmětu je věnována iontové výměně a membránovým procesům.
N105013	Membránové procesy	Cílem tohoto předmětu je seznámit posluchače s progresivními membránovými technologiemi, které získávají v průběhu posledních několika desetiletí na praktickém významu. Náplní předmětu jsou po stručné informaci o typických materiálech, způsobech výroby membrán a metodách jejich charakterizace zejména membránové separační procesy. Uvažovány jsou technologie využívající jako hnací sílu jak gradient tlaku a koncentrace, tak elektrické pole. Získané teoretické poznatky jsou diskutovány na příkladu významných průmyslových technologií. V závěru kurzu je detailněji diskutována rovněž problematika membránových procesů v energetice.
N112042	Polymerní membrány a jejich transportní charakteristiky	Cílem předmětu je pochopení souvislostí mezi strukturou polymerů, jejich základními vlastnostmi, zejména transportními a využitelnosti membrán na jejich bázi v separačních procesech.
N105030	Syntéza a charakterizace membránových materiálů	Cílem tohoto předmětu je seznámit posluchače s metodami přípravy a charakterizace anorganických, polymerních a kompozitních membrán. Náplň předmětu je soustředěna nejen na postupy syntézy vlastních separačních vrstev, ale studenti budou seznámeni i s metodami používanými při zvyšování mechanické stability připravovaných membrán a s postupy přípravy nosičů separačních vrstev.
D403007	Transportní jevy a membránové separační procesy	Doktorandi budou seznámeni se základy lineární nevratné termodynamiky. Odvozené Saxenovy vztahy budou aplikovány na elektrokinetické jevy. Na základě bilančních rovnic bude odvozena obecná rovnice kontinuity i rovnice kontinuity složky, které budou aplikovány na difúzní děje. Obsahem přednášek budou také transportní děje v roztocích elektrolytů, membránové rovnováhy a difúze ve vícesložkových systémech, včetně metod stanovení

		difúzních koeficientů. Závěrečné přednášky budou věnovány membránovým separačním procesům, tzn. mikrofiltraci, ultrafiltraci, reverzní osmóze, dialýze, elektrodialýze, dělení směsí plynů a par a pervaporaci.
N105028	Základy membránových a vodíkových procesů	Cílem tohoto předmětu je seznámit posluchače s progresivními membránovými technologiemi, které získávají v průběhu posledních několika desetiletí na praktickém významu. Náplň předmětu je soustředěna zejména na membránové procesy aplikované v průmyslu. Uvažovány jsou technologie využívající jako hnací sílu jak gradient tlaku a koncentrace, tak elektrické pole. Zvláštní pozornost je věnována procesům, které nachází uplatnění v oblasti vodíkových technologií.

Od zimního semestru akademického roku 2014/15 je na Ústavu fyzikální chemie vyučován ***volitelný předmět Fyzikálně-chemické principy membránových procesů, FCHI, VŠCHT, postgraduální a magisterské studium.*** Předmět je vyučován i v angličtině pro zájemce z řad zahraničních studentů přijíždějících v rámci programu ERASMUS. Studenti mohou v rámci kurzu také navštívit ÚCHP AV ČR, v.v.i. a seznámit se s membránovými procesy realizovanými v rámci skupiny Membránové separace

Od zimního semestru akademického roku 2014/15 je na Katedře chemie Univerzity Jana Evangelisty Purkyně vyučován ***volitelný předmět Membránové separace pro bakalářské studium*** oborů Toxikologie a Učitelství chemie. Předmět je vyučován i v angličtině pro zájemce z řad zahraničních studentů přijíždějících v rámci programu ERASMUS. Studenti mohou v rámci kurzu také navštívit ÚCHP AV ČR, v.v.i. a seznámit se s membránovými procesy realizovanými v rámci skupiny Membránové separace.

Kurz poskytuje základní přehled membránových separací:

1. Historie membránových separací a transport látek membránami
2. Druhy membrán a jejich charakterizace
3. Membrány a membránové moduly
4. Tlakové a elektro-membránové procesy
5. Mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza; Dialýza
6. Separace vodíku, helia a oxidu uhličitého
7. Separace vzduchu
8. Separace organických par
9. Separace vodních par
10. Pervaporace

11. Membránové reaktory
12. Průmyslové využití membránových separací

5.2.5 Literatura

1. *& Business Media B. V.* 272, (1994)
2. Granite E. J., O'Brien T.: Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases. *Fuel Process. Technol.* 86, 14-15, 1423–1434 (2005).
3. Izák P., Godinho M. H., Brogueira P., Figueirinhas J. L., Crespo J. G.: 3D topography design of membranes for enhanced mass transport. *J. Membr. Sci.* 321(2), 337–343 (2008).
4. Sijbesma H., Nymeijer K., van Marwijk R., Heijboer R., Potreck J., Wessling M.: Flue gas dehydration using polymer membranes. *J. Membr. Sci.* 313(1-2), 263–276 (2008).
5. Scholes C. A., Jin J., Stevens G. W., Kentish S. E.: Competitive Permeation of Gas and Water Vapour in High Free Volume Polymeric Membranes. *J. Polym. Sci., Part B-Polymer Phys.*, 53(10), 719–728 (2015).
6. Lasseuguette E., Ferrari M. C., Brandani S.: Humidity impact on the gas permeability of PIM-1 membrane for post-combustion application. *Energy Procedia* 63, 194–201 (2014).
7. Chen Y., Wang B., Zhao L., Dutta P., Ho W.S.W.: New Pebax (R)/zeolite Y composite membranes for CO2 capture from flue gas. *J. Membr. Sci.* 495, 415–423 (2015).
8. Xiuxiu R., Kanji N., Masakoto K., Hiroki N., Tomohisa Y., Toshinori T.: CO2 Permeation through Hybrid Organosilica Membranes in the Presence of Water Vapor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (14), 6113–6120 (2014).
9. Kim K. H., Kim J. H., Lee H. K.: Hollow fiber membrane process for SO2 removal from flue gas. *J. Chem. Technol. Biotech.* 90(3), 423–431 (2015).
10. Rafiq S., Deng L., Hagg M. - B.: Role of Facilitated Transport Membranes and Composite Membranes for Efficient CO2 Capture - A Review. *Chem. Bio. Eng. Rev.* 3(2), 68–85 (2016).
11. Khalilpour R., Mumford K., Zhai H., Abbas A., Stevens G., Rubin E. S.: Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. *J. Clean. Prod.* 103, 286–300 (2015).
12. Baig M. I., Ingole P. G., Choi W. K., Park S.R., Kang E.C., Lee H.K.: Development of carboxylated TiO2 incorporated thin film nanocomposite hollow fiber membranes for flue gas dehydration. *J. Membr. Sci.* 514, 622–635 (2016).

13. Chakma A.: SEPARATION OF CO2 AND SO2 FROM FLUE-GAS STREAMS BY LIQUID MEMBRANES. *Energy Conv. Manag.* 36(6-9), 405-410 (1995).

14. Krull F. F., Fritzmann C., Melin T.: Liquid membranes for gas/vapor separation. *J. Mem. Sci.* 325(2), 509-519 (2008).

15. Jiang Y. - Y., Zhou Z., Jiao Z., Li L., Wu Y. - T., Zhang Z. - B.: SO2 gas separation using supported ionic liquid membranes. *J. Phys. Chem. B* 111(19), 5058-5061 (2007).

16. Friess K., Lanč M., Pilnáček K., Fíla V., Vopička O., Sedláková Z., Cowan M. G., McDaniel W. M., Noble R. D., Gin D. L., Izák P.: CO2/CH4 separation performance of ionic-liquid-based epoxy-amine ion gel membranes under mixed feed conditions relevant to biogas processing. *J. Membr. Sci.* 528, 64–71 (2017).

17. Scovazzo P., Havard D., McShea M., Mixon S., Morgan, D.: Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO2/CH4 and CO2/N-2 separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes. *J. Mem. Sci.* 327(1-2), 41-48 (2009).

18. Jansen J. C., Friess K., Clarizia G., Schauer J., Izák P.: High Ionic Liquid Content Polymeric Gel Membranes: Preparation and Performance. *Macromolecules* 44(1), 39-45 (2011).

19. Izák P., Poloncarzová M., Vejražka J.: A Process for Enriching Biogas from Sewerage Plants or Agricultural Basic Industries in Methane and an Apparatus for Carrying Out the Same. Pat. No. EP2576010/WO 2011150899. Applied: 11. 05. 13, Patented: 16. 08. 04.

20. Poloncarzová M., Vejražka J., Veselý V., Izák P.: Effective Purification of Biogas by a Condensing-Liquid Membrane. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50(3), 669-671 (2011).

21. Kárászová M., Vejražka J., Veselý V., Friess K., Randová A., Hejtmánek V., Brabec L., Izák P.: A water-swollen thin film composite membrane for effective upgrading of raw biogas by, methane. *Sep. Purif. Technol.* 89, 212-216 (2012).

5.3 Membránová separace par

Během průmyslových výrobních procesů může docházet k úniku těkavých organických látek do ovzduší. Exhaláty jsou nejen páry z použitých organických rozpouštědel, ale i prekurzory různých syntéz. Mezi tyto syntézní procesy patří především produkce různých polymerů a polymerních produktů nezbytných pro moderní společnost.

Dalším polutantem ovzduší je vodní pára, která významně přispívá ke zhoršování skleníkového efektu. Je nezbytné hledat nové možnosti jejího záchytu nejen kvůli ochraně životního prostředí, ale je nezbytné uvažovat o možnosti dalšího využití zachycené vodní páry vzhledem k tomu, že ubývá zásob pitné vody. Jednou ze zkoumaných možností je použití polyimidové membrány a její modifikace [1].

V neposlední řadě je třeba sledovat i kvalitu vnitřního prostředí [2], které může být zhoršeno výpady z různých barev a laků.

Pro membránovou separaci par existuje řada konvenčních metod [3] především založených na sorpčních vlastnostech (absorpce do vybraného rozpouštědla nebo adsorpce na povrch aktivního uhlí), kondenzaci a destilaci. Sorpční metody ale nabízejí diskontinuální možnosti separace s nezbytným krokem regenerace nebo výměny rozpouštědla. Oproti konvenčním separačním metodám membránové separace nabízejí řadu výhod [4]: 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.

Vhodný materiál pro membránové separace par musí být dostatečně odolný, neboť kontaktem s parami může docházet vlivem bobtnání ke změně transportních vlastností. Jako materiál se nejčastěji používá PDMS (polydimethysiloxan), který je organofilním polymerem. Tento materiál může být buď vrchní tenkou vrstvou na kompozitní membráně anebo samostatnou membránou. Nevýhodou tohoto matriálu je, že může silně botnat po kontaktu s organickými parami.

Dalším studovaným materiálem je PTMSP (poly(1-trimethylsilyl-1-propin)) s velkým volným objemem. Díky volnému objemu jsou kondenzovatelné organické látky více propustné než plyny. Avšak tento materiál může ztrácet své separační vlastnosti vlivem stárnutí membrány.

Během posledních let jsou zkoumány tak zvané smíšené membrány složené z polymerní matrice a anorganických částic – uhlíkových vláken nebo trubiček [5]. Tyto membrány nabízejí výhodné mechanické vlastnosti. Ploché membrány potřebují dobrou mechanickou odolnost, aby vydržely mechanické namáhání během separačního procesu. Přídavkem 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.

Blok-kopolymer PEBA (poly(ether-amid)), typ Pebax® 2533 je vhodný pro separaci organických. Obsahuje 80 amorfních jednotek PE (polyethylen oxid) ku 40 jednotek PA (polyamidových řetězců). Tento polymer lze kombinovat s dalším, např. PVDF (polyvinyliden fluoridem) [6] pro separační procesy. Anebo lze použít různé typy zeolitů ve spojení s matricí PEBA [7]. V neposlední řadě lze využít výhodu spojení polymerní matrice s iontových kapalin, 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 [8].

Využití iontových kapalin při přípravě membrán přináší zvýšení propustnosti membrány díky snazší difuzi kapalnou fází [9–11].

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 přídavkem 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.

Unikající páry látek při výrobních procesech znamenají i ekonomickou ztrátu, neboť potom není zcela využita všechna vložená energie do výrobního procesu.

K membránové separaci par dochází převážně

v oblasti ochrany životního prostředí

Zvýšené nároky současné společnosti a potřeba pohodlí vede k extrémnímu nárůstu automobilového provozu. A proto je nezbytné řešit únik par různých uhlovodíků z pohonných hmot nejen v okolí velkých zásobních nádrží a přečerpávacích stanic, ale i v blízkosti malých čerpacích stanic. K významnému znečištění životního prostředí může docházet během výroby řady polymerů a polymerních výrobků. Nejčastějšími emisemi těkavých organických látek jsou různé uhlovodíky, ethyl acetát, glykol estery a aceton. Dalších významným antropogenním znečištěním ovzduší je dým z cigaret a doutníků, zásobní nádrže paliv atp. V České republice jsou průběžně monitorovány koncentrace toxických organických látek, jako jsou benzen, toluen, polycyklické sloučeniny v rámci výzkumu Českého hydrometeorologického ústavu.

5.3.1 Membránové dělení par v České Republice a ve světě

Bohužel žádná komerční technologie pro separaci par nebyla v České republice vyvinuta aplikována.

Membránové separace par lze rozdělit do dvou základních skupin na separace vodní páry a separace par organických sloučenin.

První skupině je věnováno velké úsilí již od minulého století v evropském i celosvětovém měřítku. V rámci evropských technologií je nutné zmínit např. ***excelentní holandské centrum výzkumu WETSUS*** (European centre of excellence for sustainable water technology) [12]. V rámci holandského výzkumu byla vyvinuta membránová technologie pro záchyt vodní páry ze vzduchu. Membránová separace funguje díky obnovitelné větrné energii. Tímto postupem je ušetřeno až 60% energie pro produkci čisté vody.

Ve světě je pro dehydrataci proudícího plynu využívána membránová technologie (např. komerční klimatizační ***systém HVAC odstraňující nadbytečnou vlhkost ze vzduchu***, využívaný např. v USA a Austrálii) [13]. Po roce 2009 se objevuje v USA (Gas Technology Institute, Illinois, USA) nový trend pro extrakci vodní páru z proudu spalin za účelem zvlhčování vzduchu pro domácnosti [14]. V Illinois byla vyvinuta koncepce membránového zvlhčovače (***TMH, transport membrane humidifier***). Separační mechanismus je založen na kapilární kondenzaci v nanoporézní membráně. Kondenzační účinek umožňuje vysokou selektivitu transportu vodní páry, zatímco průchod nekondenzovatelných plynů je blokován. Vodní pára je odseparována z proudu spalin unikajících z plynového kotle s vysokou účinností. A tato vodní pára je dále využívána pro udržování konstantní vlhkosti uvnitř budov.

Výsledky ukazují, že výkon TMH je stabilní a dlouhodobě vysoký bez nutnosti údržby. To významně odlišuje tuto technologii od konvenčního zvlhčování. Konvenční metody pro zvlhčování vzduchu v uzavřených prostorech většinou vyžadují pravidelnou výměnu vlčícího média a to pravidelně každé 2 nebo 3 měsíce anebo minimálně každou topnou sezónu. Tato výměna zvlhčující vody je nezbytná kvůli přítomným minerálům, které se v čase kumulují a ucpávají přívodní potrubí. Oproti tomu poskytuje TMH velkou výhodu udržování konstantní vlhkosti prostředí bez nutnosti potřeby umělé vodní nádrže.

Po ověření funkčnosti konceptu v laboratorním měřítku (během období 2009–2010) byla navržená membránová technologie pro zvlhčování vzduchu v uzavřených prostorech ověřována pro domácnosti. Zvlhčování vzduchu touto membránovou technologií přineslo úspory energie, jak se prokázalo po instalaci dvou jednotek ve dvou domácnostech. (provoz byl sledován od začátku listopadu 2010).

Další americké membránové technologie ***Generon***® a ***Air Products*** využívají dutá vlákna pro separaci vodní páry ze stlačeného vzduchu nebo zemního plynu [15,16].

Zatímco separaci vodní páry se věnuje ve světě řada pracovišť, separace organických par je studována hlavně v laboratorním měřítku. Separace organických par je nezbytná hlavně pro čištění vzduchu a odpadních plynů [17]. V malém měřítku se jeví jako potenciálně vhodné využití iontových kapalin, které lze vybrat na míru separované organické páře z proudu vzduchu [18].

Komerční využití polymerních membrán pro separaci organických par využívá např. americká ***technologie SIHI***® (***vapour recovery unit, VRU***) [19]. Tato technologie je využívána u zásobních nádrží pohonných hmot. V rámci komerčního využití převládají americké technologie. Ale existuje i evropské zastoupení membránových technologií pro separaci organických par (***PERVATECH***®, Holandsko) [20].

5.3.2 Literatura

1. George Q. Chen, Colin A. Scholes, Greg G. Qiao, Sandra E. Kentish, Water vapor permeation in polyimide membranes, Journal of Membrane Science 2011, 379(1–2), 479-487.
2. Yvan Wenger, Dingsheng Li, Olivier Jolliet, Indoor intake fraction considering surface sorption of air organic compounds for life cycle assessment, International Journal of Life Cycle Assessment 2012, 17(7), 919–931.
3. Tal Amitay-Rosen, Amir Leibman, Ido Nir, Amalia Zaltsman, Doron Kaplan, The Effects of Aging on the Dynamic Adsorption of Hazardous Organic Vapors on Impregnated Activated Carbon, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2015, 12(2), 130 – 137.
4. Georgette Rebollar-Perez, Emilie Carretier, Nicolas Lesage, Philippe Moulin, Membranes, 2011, 1(1), 80–90.
5. Zuzana Sedláková, Gabriele Clarizia, Paola Bernardo, Johannes C. Jansen, Petr Slobodian, Petr Svoboda, Magda Karászová, Karel Friess, Pave Izák, Carbon Nanotube- and Carbon Fiber-Reinforcement of Ethylene-Octene Copolymer Membranes for Gas and Vapor Separation, Membranes 2014, 4(1), 20–39.
6. Samaneh Soloukipour, Ehsan Saljoughi, Seyed Mahmoud Mousavi, Mahdi Pourafshari Chenar, PEBA/PVDF blend pervaporation membranes: preparation and performance, Polymer Advanced Technologies 2017, 28, 113–123

7. Karel Friess, Vladimír Hynek, Milan Šípek, Wojciech M. Kujawski, Ondřej Vopička, Miroslav Zgažar, Maciej W. Kujawski, Separation and Purification Technology, 2011, 80(3), 418–427.
8. Paola Bernardo, Johannes Carolus Jansen, Fabio Bazzarelli, Franco Tasselli, Alessio Fuoco, Karel Friess, Pavel Izák, Veronika Jarmarová, Marie Kačírková, Gabriele Clarizia, Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes, 2012, 97, 73–82.
9. L.J. Lozano, C. Godínez, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, F.J. Alguacil, Journal of Membrane Science 2011, 376(1–2), 1–14.
10. Edyta Rynkowska, Kateryna Fatyeyeva, Wojciech Kujawski, Application of polymer-based membranes containing ionic liquids in membrane separation processes: a critical review, Reviews in Chemical Engineering, 2017, 1–23.
11. Magda Kárászová, Marie Kačírková, Karel Friess, Pavel Izák, Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review, 2014, 132 93–101.
12. Excelentní holandské centrum výzkumu WETSUS: http://www.wetsus.eu
13. Ray, R., Newbold, D. D., McCray, S. B., and Frlesen, D. T., A Novel Membrane Device for the Removal of Water Vapor and Water Droplets From Air, 1992, SAE Technical Paper No. 921322.
14. Dexin Wang, Ainan Bao, William Liss, An Innovative Technology Development for Building Humidification and Energy Efficiency, Journal of Solar Energy Engineering, 2013, Vol. 135, 1–7.
15. Technologie GENERON®: http://www.igs-italia.com/download_PDF/IGSGeneronMembraneTechnology.pdf
16. Air Producst Technology: http://www.airproducts.no/products/technology/
17. Paola Bernardo, Gabriele Clarizia, 30 Years of Membrane Technology for Gas Separation, Chemical Engineering Transactions, 2013, 32, 1999–2004.
18. M. J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, J. Quesada-Medina, Review: Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs), Journal of Hazardous Materials, 2017, 321, 484–499.
19. SIHI® technologie: http://www.flowserve.com
20. Technologie PERVATECH®:http://pervaporationmembranes.com/home/introduction-to-pervaporation-and-vapor-permeation/

6 Pervaporace

6.1 Stručný historický úvod

Skutečnost, že pergamen, jako sušená a hlazená vepřová, kozí, ovčí či telecí kůže, propouští po určité době kapaliny, zjistil již v roce 1917 Filip Kober. V literatuře lze najít práce zabývající se selektivním transportem směsi uhlovodíku s alkoholem skrze tenkou membránu z kaučuku (L. Kahlenberg – 1906), dehydratací alkoholů pomocí folie z celofánu o tloušťce 20 µm (Y. Schwob – 1949), separací směsi uhlovodíků pomocí polyethylenové membrány (R. C. Binning se spolupracovníky – 1958 až 1962) nebo významné práce o selektivním transportu kapalných směsí polymerními membránami (J. Neel a P. Aptel – 1965 až 1969), nicméně k technologickému použití neporézních membrán k separaci binárních kapalných směsí dochází až v osmdesátých letech minulého století a tento membránový proces se v odborné literatuře začíná nazývat **pervaporace.** Proces pervaporace je založen na rozpustnostně-difuzním modelu transportu membránou a od ostatních membránových procesů se liší tím, že během tohoto separačního procesu dochází k fázovému přechodu pronikající látky pervaporační membránou. Nástřik na jedné straně membrány je v kapalné fázi, permeát na druhé straně membrány je v parní fázi.

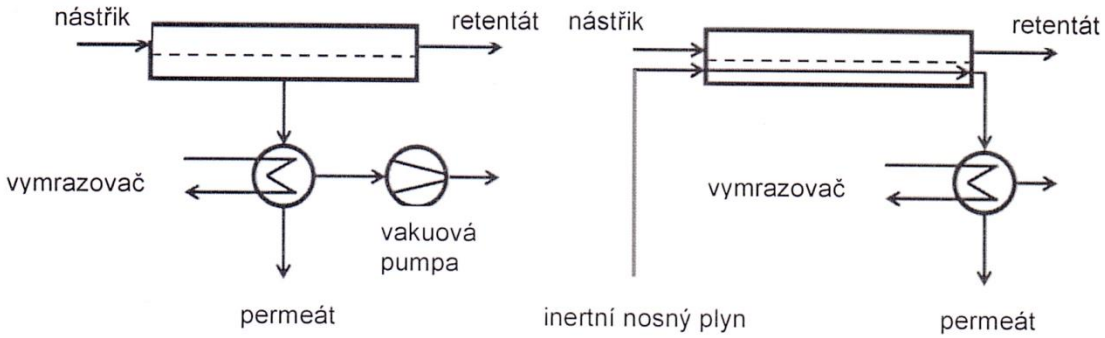
V roce 1980 firma Deutsche Carbone AG, Membrane Trennverfahren GFT (později Carbone Lorraine, dnes Sulzer Chemtech GmbH) postavila první pervaporační jednotku na dehydrataci ethanolu. Od té doby vyrábí např. PERVAP s moduly tvořenými tabulárními nebo spirálově vinutými membránami k dehydrataci organických látek (alkoholů, ketonů, alifatických i aromatických uhlovodíků, chlorovaných uhlovodíků, esterů i etherů) pomocí hydrofilních membrán s mikroporézní polyakrylonitrilovou podložkou a separační vrstvou z polyvinylalkoholu, k odstranění stejných organických látek z vodných roztoků pomocí organofilních membrán na bázi polydimethylsiloxanu nebo par organických rozpouštědel ze vzduchu nebo jiných plynů. Pervaporace je významným separačním procesem také proto, že umožňuje dělit i azeotropickou směsi s minimálním bodem varu.

V současnosti řada světových firem nabízí průmyslová zařízení pro pervaporaci do vakua nebo nosného plynu a také zařízení pro odstranění vodních par nebo par organických látek z plynné fáze. Firma Sulzer Chemtech např. dodává na trh vakuové pervaporační zařízení k odstranění methanolu a vody ze směsi s jinými těkavými organickými látkami pomocí kompozitní polymerní membrány s aktivní separační vrstvou z polyvinylalkoholu o tloušťce 0,5 až 5 µm. Toto pervaporační zařízení pracuje při tlaku až 1,2 MPa a teplotě 120 °C. Nástřikem může být kapalná směs těchto látek nebo směs jejich nasycených par získaná vypařením kapalné směsi.

Jelikož většina alkoholů, esterů, etherů nebo jiných těkavých látek tvoří s vodou nebo methanolem azeotropickou směs, hybridní technologie vyvinutá firmou Sulzer kombinuje k rozdělení těchto azeotropických směsí klasickou destilaci s pervaporačním zařízením. Tato technologie umožňuje získat např. 99,5%ní isopropylalkohol z produktů vznikajících při regeneraci aktivního uhlí vodní parou, které obsahují 20 až 30 % isopropylalkoholu.

6.2 Úvod

Pervaporace je jedním z membránových separačních procesů, při kterém dochází k dělení kapalných směsí jejich částečným vypařováním přes neporézní polymerní membránu. Pervaporace se dělí na vakuovou (snížený tlak) pervaporaci a na pervaporaci do nosného plynu (viz. Obr. 5.1). Vstupní kapalina je v přímém kontaktu s povrchem membrány, zatímco výsledný permeát – (někdy nazývaný též pervaporát) - je v parní fázi odstraňován z opačné strany membrány.



Obr. 5.1: Schéma pervaporace do vakua (snížený tlak) a pervaporace do nosného plynu.

Hnací silou tohoto procesu je gradient chemického potenciálu napříč membránou. Konkrétně se jedná o gradient tlaku, který má na průchod hmoty membránou větší vliv nežli koncentrační gradient [1]. Transport hmoty při pervaporaci v polymerních neporézních membránách můžeme rozdělit do pěti po sobě následujících kroků:

- difúze kapalným roztokem k vstupnímu povrchu membrány
- sorpce na vstupním povrchu membrány
- difúze uvnitř membrány
- desorpce na opačné straně membrány

- difúze v nosném plynu či ve sníženém tlaku od membrány

Složky kapalné směsi projdou difúzí kapalným roztokem k povrchu membrány kde jsou adsorbovány na membránou na základě afinity k membráně, difundují skrze ni a posléze z ní v parní fázi desorbují na straně pervaporátu a dále difundují od membrány v nosném plynu či ve sníženém tlaku. Nejpomalejším, a tudíž řídícím dějem tohoto procesu je difúze permeantů v membráně. Výsledné složení pervaporátu je určeno zejména rozpustnostními a difúzními koeficienty vstupních složek v materiálu membrány a může být velmi odlišné od složení parní fáze při rovnováze kapalina-pára. Z těchto důvodů je výhodné používat pervaporaci tam, kde ostatní separační procesy nejsou účinné

Například při [2] :

dělení tepelně nestálých směsí

dělení azeotropických směsí

dělení látek s blízkými body varu

odstranění vody z kapalných organických látek

6.3 Oblasti aplikace pervaporace

6.3.1 Chemický a farmaceutický průmysl

a) Dehydratace organických látek

Oddělení vody od azeotropických směsí je v současné době největší aplikací pervaporace. Uplatňuje se hlavně při výrobě biolihu. Dalšími vhodnými organickými látkami k odstranění zbytků vody pervaporací jsou následující:

- Aceton a kyselina octová: Bod varu je blízký bodu varu vody a vyžaduje vysoký počet pater destilační kolony a vysoký refluxní poměr. Pervaporace je ideální doplňující proces pro snížení

náročnosti destilačního procesu.

- Acetonitril: použití pervaporace nad azeotropickým bodem
- Etylenglykol: použití destilace a pervaporace k zakoncentrování

- Kaprolaktam: pervaporace je vhodnou alternativou k tlakové destilaci, která má vysoké provozní náklady.
-

b) Dehydratace při esterifikačních reakcích

Výroba THF.

c) Separace organických směsí

Separace polárních/nepolárních rozpouštědel

Příklady směsí: Metanol/benzen, metanol/toluen, etanol/toluen, metanol/cyklohexan, etanol/cyklohexan, IPA/cyklohexan, metanol/MTBE, etanol/ETBE

- **Separace aromatických/alicyklických směsí, separace isomerů**

Příklady směsí: Benzen/cyklohexan, toluen/cyklohexan.

- **Separace aromatických/alifatických uhlovodíků**

Příklady směsí: Toluen/n-heptan, toluen/n-hexan, toluen/n-oktan, benzen/n-hexan, benzen/n-heptan, benzen/toluen, styren/etylbenzen

- **Separace izomerů**

Příklady směsí: p-Xylen/m-xylen, p-xylen/o-xylen, n-hexan/2,2 dimetylbutan, n-buten/i-buten, n-propanol/i-propanol

d) Desulfurizace [1]

Příklady směsí: Thiofen/alkan, thiofen/alkan-olefin, thiofen/alkan-aromatic

6.3.2 Životní prostředí

V ochraně životního prostředí je a bude důležité nasazení pervaporace k čištění kontaminovaných vod zároveň s využitím dalších procesů jako je destilace a adsorpce, nebo připojením k bioreaktorům a fotokatalytickým reaktorům. Příkladem může být odstranění fenolu z odpadních vod při oxidaci kumenu. Tento proces produkuje odpadní vody s obsahem 1 – 3% fenolu, acetonu a dalších látek. Čištění těchto odpadních vod vede k procesu ve složení destilace-pervaporace-adsorpce. Destilací se oddělí aceton a organické látky,

pervaporací se separuje fenol a eventuálně přidanou adsorpcí se separují poslední zbytky fenolu.

6.3.3 Potravinářský průmysl

V potravinářském průmyslu integrací pervaporace do zakoncentrování džusů získáme koncentráty bohaté na aroma zpracovávaného ovoce. Vanilin je velmi známé aroma a může být vyrobený fermentací s fotokatalytickým reaktorem. Izolace vanilínu může být potom provedena pomocí pervaporace.

Poznámka: Větší komercionalizaci PV procesu v průmyslovém měřítku omezuje několik faktorů – nízký výkon a vysoká cena PV membrán, krátká životnost membrán, cena PV průmyslových jednotek a nedostatek vědomostí o reálném potenciálu PV.

6.4 Membránové materiály pro pervaporaci

a) Membrány pro hydrofilní pervaporaci

Jedná se o dehydrataci organických látek) [2]

PVA [3] – hydrofilní polymer s vysokou permeabilitou vody, vysokou odolností proti otěru a výbornými mechanickými vlastnostmi. Typickým představitelem je kompozitní membrána Pervap® od firmy Sulzer ChemTech.

Další polymery vhodné pro hydrofilní pervaporaci:

Polysulfon, polyimidy, polyamidy, polykarbonát

Anorganické membrány pro dehydrataci:

NaA zeolity[4] – dodává firma Mitsui Japonsko, mikroporézní silica HybSi® od firmy Pervatech [5].

b) Membrány pro organofilní pervaporaci

Jedná se odstranění stopových množství organických látek z vodných roztoků.

PDMS – hydrofobní polymer pro přípravu PV membrán s vynikající hydrofobicitou a nízkou pořizovací cenou. Kompozitní membrány s PDMS dodává firma Sulzer ChemTech [6], Pervatech a SepraTek (Jižní Korea) [7].

POMS [8] – alternativa k PDMS. POMS má nižší tok, ale vykazuje vyšší selektivitu na organické látky jak PDMS.

K odstranění stopových množství VOC jsou vhodné polymery PEBA (polyéter-blok-polyamid), PPOP (poly[bis (fenoxy)fosfazen], PVDF.

Anorganické membrány pro organofilní PV:

Zeolity ZSM-5 [9]

c) Membrány pro separaci organických směsí

Separace polárních/nepolárních rozpouštědel [10]

PVA a CA vykazují perfektní selektivitu pro směs MeOH (5-90%)/toluen. PVA, CA a CTA jsou vhodné polymery pro PV membrány pro separaci směsi MeOH/MTBE. MeOH, popř. EtOH je sekundární produkt odpadající při výrobě MTBE, nebo ETBE.

Separace aromatických/alicyklických směsí [11]

Směs cyklohexan/benzen je typickým příkladem této separace, protože cyklohexan se vyrábí katalytickou hydrogenací benzenu. Izolace produktu z reaktoru je kritickým parametrem pro maximalizaci výtěžku reakce. K tomu účelu byla navržena PV membrána složená z CA s příměsí polyfosfonátového estheru, která má vysoký tok a střední selektivitu.

Separace alifatických uhlovodíků [12]

Všeobecně separace olefinů, nebo parafinů je extrémně složitá, protože molekuly obsažené v nástřiku jsou podobného chemického složení a srovnatelných chemických a fyzikálních vlastností. Separace těchto směsí se provádí na základě rozdílných rozměrů a váhy molekul a rozdílné difuze.

Separace aromatických izomerů [13]

První studie separace aromatických izomerů pomocí PV byla provedena v r.1982 (Mulder) s použitím membrány na bázi esterů celulózy pro separaci xylenů. Membrána měla dobrý tok, ale nízkou selektivitu. Následně v r. 1987 byly připraveny další polymery na separaci p-

xylen/m-xylen se separačním faktorem pod 1,7. V současné době nejlepší separační faktor okolo 500 vykazuji zeolitové membrány typu MFI pro separaci směsi p/o-xylen

6.5 Aplikace pervaporace v České republice a ve světě

Česká Republika

V ČR není průmyslová aplikace pervaporace. Pervaporace je předmětem výzkumu na ÚCHP, Membrain – výběr vhodných pervaporačních membrán k danému složení média na vlastních pervaporačních aparaturách, ÚMCH – vývoj pervaporačních membrán.

Evropa

V Evropě je několik světově významných producentů pervaporačních membrán a dodavatelů technologií k pervaporaci. Hlavním zaměřením pervaporace je:

- Chemický průmysl, biotechnologie: dehydratace organických látek
- Vodní hospodářství: odstranění malých koncentrací VOC z kontaminovaných vod
- Životní prostředí: odstranění organických látek z průmyslových odpadních vod

Příklady firem:

PolyAn [14] – SRN, separace organických látek

GFT Membrane Systems GmbH [15] - SRN, separace binárních a multikomponentních směsí organických látek

PervaTech – Holandsko, keramické membrány, hydrofilní a organofilní pervaporace

Sulzer – Švýcarsko, hydrofilní a organofilní pervaporace

Svět

- **Asie**

Obdobně jako v Evropě, tak i v Asii a USA jsou významné firmy dodávající pervaporační membrány a technologie.

Jiangse Jiuwu Hi-Tech Co., Ltd. [16] – Čína, keramické pervaporační membrány

Airrane [17]- Jižní Korea, odstranění VOC z odpadních vod

MItsui – Japonsko, odstranění vody z organických látek

- **USA**

3M Purification, GE Water&Process Technologies, Aquatech, Calgon Carbon, Dow Water, Parker-Hannifin, Pentair.

6.6 Terciární vzdělávání

Ve firmě Membrain s.r.o. probíhají každoročně studentské stáže pro studenty technických vysokých škol z ČR i zahraničí se zaměřením na membránové procesy. Výsledky prací jsou potom prezentovány na ***Workshopu studentských prací*** každý rok v říjnu. Nejlepší práce jsou finančně odměněny.

6.7 Závěr

V biotechnologii se může pervporace integrovat do procesu fermentace bioalkoholů. Aplikace pervaporce v enzymatických esterifikačních reakcích provedených v nevodném prostředí vede k odstranění vody z reakčního média a dosáhne se tak vyšší produktivity. V chemickém a petrochemickém průmyslu se integrací pervaporace do destilace sníží energetická náročnost procesu destilace. Spojením pervaporace s reaktory, ve kterých probíhají vratné reakce, se zvýší konverze tím, že se průběžně odstraňují vedlejší produkty reakce. Odsíření nafty je další budoucí možnost nasazení pervaporace. Pervaporace integrována do procesu odsíření vede ke zvýšení účinnosti celé odsiřovací jednotky.

Pervaporace je technicky srovnatelná s ostatními separačními procesy pro dehydrataci organických látek, extrakci organických látek z vodných roztoků a separaci organických směsí. Nejlepší strategií k nasazení pervaporace je správné využití dalších procesů k předúpravě, nebo finální úpravě daného produktu.

Od r. 1999 se intenzivně vyvíjejí nové membrány jak na poli výzkumu, tak u výrobců membrán. Hlavní zlomem je realizace speciálních modulů s dutými vlákny osazených

odolnými membránami s vysokou teplotní odolností (r. 2008). Nové trendy jsou ve vývoji membrán na bázi zesíťovaných polymerů, zeolitových membrán, keramických membrán a nanokompositních membrán. Dále kombinace polymerů s anorganickými membránami může zatraktivnit PV a rozšířit pole průmyslových aplikací v separacích organických směsí, částečně pro chemický a petrochemický průmysl a pro získání aromat v nápojovém a potravinářském průmyslu.

6.8 Literatura

1. Nunes, S.P.,& Peinemann, K. –V. (2006). *Membrane technology in the chemical industry, Germany.* Weihheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
2. Doc. Šípek et al. *Membránové procesy*, VŠCHT Praha 2014, 156 – 158
3. Praptowidodo, V. S. (2005). Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. *Journal of Molecular Structure, 739, 207-212.*
4. http://www.yanggroup.dicp.ac.cn/fabiaowenzhang/2004/Synthesis%20of%20NaA%20zeolite%20membrane%20on%20a%20ceramic%20hollow%20fiber.pdf
5. http://www.hybsi.com/
6. http://www.sulzer.com/ms/Products-and-Services/Separation-Technology/Membrane-Technology/Pervaporation
7. http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0ahUKEwiot5Cm2sbVAhWBbRQKHXhpD44QFggzMAI&url=http%3A%2F%2Fwww.sepratek.com%2Fdata.brd%2F_1.1.18d005c8%2FSepraTek%2520company.pdf&usg=AFQjCNFQDbgHmsgg4faAqNQSKWaPw4TQFg
8. Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet (2015). *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation.* Elsevier ISBN 978-1-78242-246-4, str. 30
9. Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet (2015). *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation.* Elsevier ISBN 978-1-78242-246-4, str. 32
10. Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet (2015). *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation.* Elsevier ISBN 978-1-78242-246-4, str. 51

11. Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet (2015). *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation.* Elsevier ISBN 978-1-78242-246-4, str. 51-52

12. Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet (2015). *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation.* Elsevier ISBN 978-1-78242-246-4, str. 52

13. Angelo Basile, Alberto Figoli and Mohamed Khayet (2015). *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation.* Elsevier ISBN 978-1-78242-246-4, str. 52-53

14. http://www.poly-an.de/products/specialties-custom-manufacturing/membranes/pervaporation-membranes/

15. https://gft-gmbh.com/

16. http://jjhtcl.en.china.cn/

17. http://www.airrane.com/?r=en&c=55/71

7 Membránové materiály

7.1 Stručný historický úvod

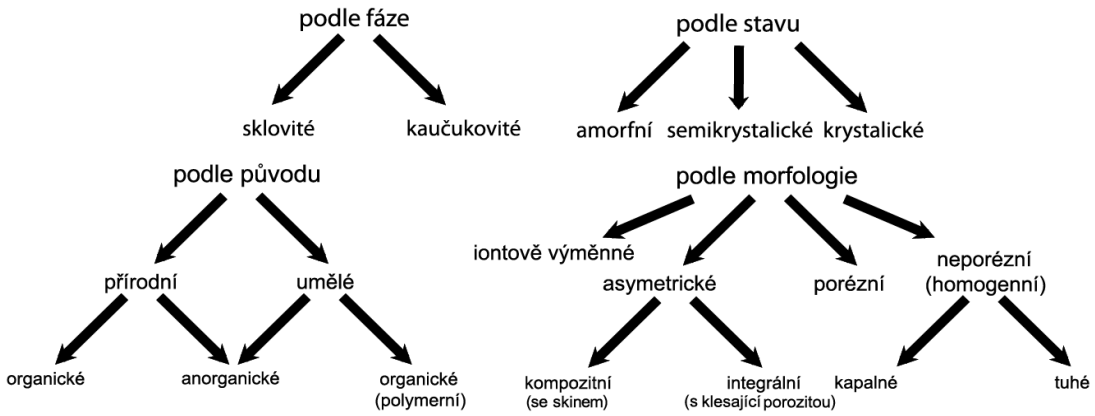
Jako nejstarší membránové materiály, např. ke klasické filtraci, sloužily přírodní materiály, jako jsou střívka, měchýře, textil nebo později celulosa. Jistým pokrokem byl vstup chemie do přípravy membránových materiálů, jmenovitě úprava celulosy na acetát nebo nitrát celulosy se zlepšenými separačními 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 mnoho oborech. Rovněž rozvoj anorganické chemie přispěl k rozvoji membránovým separačních procesů, 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 vlastnosti, 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.

7.2 Rozdělení a tvar separačních membrán

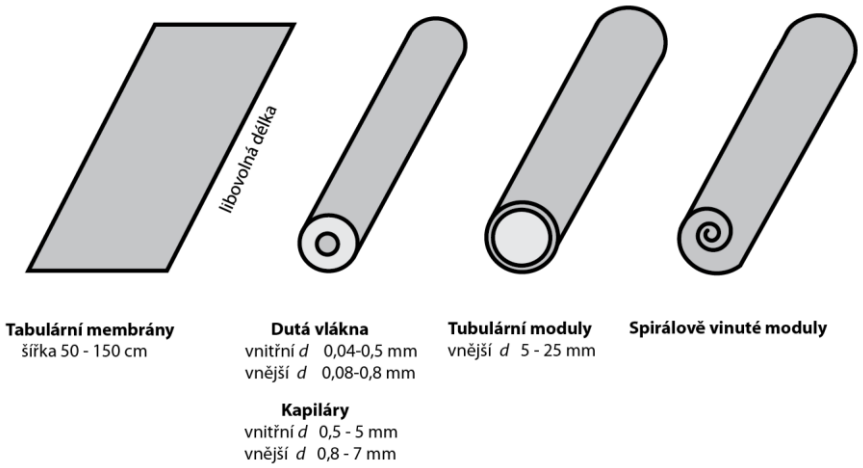
Nejdůležitějším elementem každého membránového separačního procesu je separační membrána jako pasivní nebo aktivní bariéra oddělující dvě fáze a umožňující selektivní transport jednotlivých složek dělené směsi membránou jako důsledek rozdílné rychlosti jejich transportu membránou. Rychlost transportu 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. Separační (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), trubic (tubulární), vinutých spirál nebo dutých vláken (viz **Obr. 1.2**).



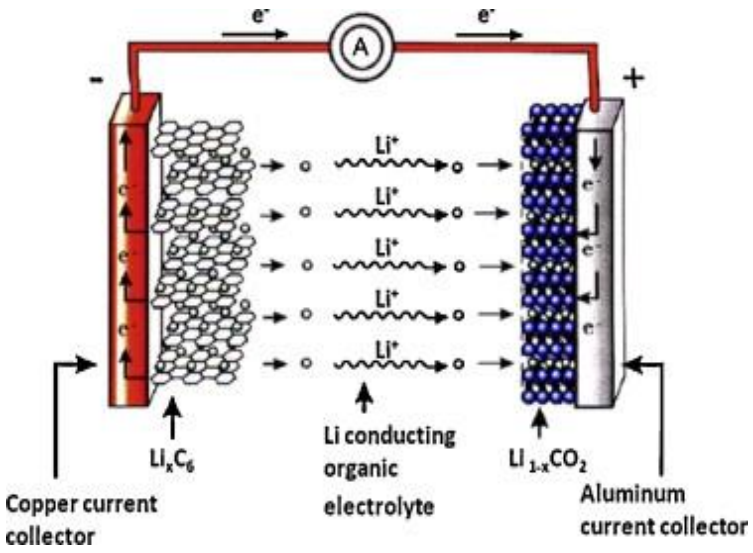
Obr. 1.2: Tvar separačních membrán

7.3 Aplikace membránových materiálů

a) Membránové materiály pro energetiku

Zaměření na výrobu energie, obnovitelné zdroje energie, skladování energie, úspora energie.

1. **Membrány pro elektrolýzu vody**. Výroba velmi čistého vodíku a kyslíku. Využití přebytečné energie z obnovitelných zdrojů (fotovoltaické elektrárny, větrné elektrárny). V alkalických elektrolyzérech se v dnešní době využívají kancerogenní azbestové diafragmy. Tyto se dají nahradit anionaktivními stabilními membránami (J. Schauer, J. Hnát, L. Brožová, J. Žitka, K. Bouzek, Anionic catalyst binders based on trimethylamine-quaternized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for alkaline electrolyzers, Journal of Membrane Science, Vol. 473, p. 267-273, 2015). Jako nejstabilnější funkční skupina v silně alkalickém prostředí se ukázala benzyltrimethylammoniová funkční skupina (J. Hnát, M. Paidar, J. Schauer, J. Žitka, K. Bouzek, Polymer anion selective membranes for electrolytic splitting of water. Part I: stability of ion-exchange groups and impact of the polymer binder, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 1043–1052. doi:10.1007/s10800-011-0309-9). Jako vhodný nosič se ukázal blokový kopolymer polystyren-block-poly(ethylen-ran-butylen)-block-polystyren. Jeho výhodou je separace fází a vznik mikroseparovaných domén a kanálků, zvyšující vodivost oproti homogenním membránám.
2. **Pevné elektrolyty do Li-ion baterií**. V současných Li-ion akumulátorech se využívají polymerní separátory na bázi mikroporézních polyolefinových membrán a kapalné elektrolyty. Kapalné elektrolyty na bázi karbonátů mají vysokou vodivost, ale jsou toxické a hořlavé (Luo, Jia-Yan. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte, Nature Chemistry, Vol. 2, Iss. 9 p. 760 -765, 2010). Je snahou je nahradit pevnými nebo gelovými elektrolyty, které jsou netoxické a méně hořlavé (Stephan, AM. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, European Polymer Journal, vol. 42 Iss. 1, p. 21-42, 2006). Bohužel, tyto pevné nebo gelové elektrolyty mají i nižší vodivost. V oddělení Polymerních membrán ÚMCH AV ČR, v.v.i. jsou vyvíjeny nové typy polymerních neporézních membrán na bázi polymerizovatelných iontových kapalin, které slouží jako separátor i jako elektrolyt. Osvědčili se poly(vinylalkylmidazolium) bis(trifluoromethylsulfonyl imide) a poly(vinylbenzyltributylphosphonium) bis(trifluoromethylsulfonyl imide). Polymerní membrány se dají jednoduše modifikovat výměnou aniontu, například za dicyanamidový. Perspektivním materiálem pro tuhé elektrolyty Li-ion baterií jsou kopolymery tetrahydrofuranu a epichlorohydrinu vyvinuté v oddělení Polymerních membrán Polymerních membrán ÚMCH AV ČR, v.v.i. Jejich výhodou je chemická podobnost s poly(oxyethylen)em, který je známý jsou schopností rozpouštět a dobře vést lithné ionty. Další jeho výhodou je nulová krystalinita dále zvyšující vodivost lithných iontů. V neposlední řadě obsahuje polymer reaktivní chloromethylénové skupiny, které se dají použít pro navázání ionogenních funkčních skupin, které dále pozitivně ovlivňují vodivost lithných iontů (Evropský projekt MAT4BAT).



3. **Palivové články.** V současnosti používané katexové membránové elektrolyty pro palivové články jsou nejčastěji na bázi perfluorovaných sulfonovaných polymerů (K. Hooshyari, M. Javanbakht, L. Naji, M. Enhessari, Nanocomposite proton exchange membranes based on Nafion containing Fe_2TiO_5 nanoparticles in water and alcohol environments for PEMFC, J. Memb. Sci. 454 (2014) 74–81. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.033.). Jejich výhoda je excelentní chemická odolnost, ale nevýhodou je velmi vysoká cena. Materiály vyvíjené v oddělení Polymerních membrán ÚMCH AV ČR, v.v.i. jsou na bázi fosfonovaných polymerů s nosičem z blokového polystyren-block-poly(ethylen-ran-butylen)-block-polystyren. V současnosti byly připraveny membrány s esterifikovanými fosfonovými skupinami a je vyvíjena metoda hydrolýzy fosfoesterů.

b) Membránové 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 (Membránová separace plynů a par.[Membrane gas and vapor separation.]Praha: Deep Synergy, 2016. 77 s. ISBN 978-80-906355-0-0).

1. **Kovové membrány**. Membrány na bázi palladia se využívají ve vysokoteplotních reaktorech při výrobě čistého vodíku, kde vodíkový atom difunduje kovem ve formě protonu. Cena membrán je vysoká. [(Baker R. W., Louie J., Pfromm P.H., Wijmans J.G., Ultrathin composite metal membranes, 1989), (Edlund D.J. Friesen D.T.,

Hydrogen/permeable composite metal membrane and uses thereof, 1993), (Buxbaum R.E., Space group Cp2 alloys for the use and separation of hydrogen, 2008)].

2. **Keramické a zeolitové membrány**. Jedná se o vícevrstvé kompozitní membrány s tenkou keramickou nebo zeolitovou vrstvou nanesenou na tenkou porézní keramickou podložku. Jsou schopné pracovat při vyšších teplotách. Jejich využití je v dehydrataci alkoholů a odstraňování organických par. Připravují se ve formě tubulárních membrán. Nevýhodou je jejich vysoká cena.
3. **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 lehčích plynů. Nevýhodou jsou špatné mechanické vlastnosti a vysoká cena. Zajímavými materiály pro separaci plynů a par mohou být uhlíkové nanotrubky a grafen. Grafen je velice nepropustný, ale může být chemicky modifikován a převeden např. na grafenoxid.
4. **Polymerní membrány**. Nejvíce průmyslově využívané polymery pro separaci plynů a par jsou: acetát celulózy, ethylcelulóza, polykarbonát, polydimethilsiloxan, polyimid, polymethylpenten, polyfenylenoxid a polysulfon. Všechny tyto materiály mají dobré mechanické vlastnosti a jsou cenově přijatelné. Většina z nich jsou sklovité polymery.
    a. Z hlediska nových typů polymerů pro separaci plynů jsou zajímavé polyetheretherketony (PEEK), které mají horší separační vlastnosti než polyimidy, ale jsou mnohem levnější.
    b. Další skupinu tvoří polymery s vysokým volným objemem, jako je poly[(trimethylsilyl)propyne] (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.
    c. Další skupinu tvoří polymery s vnitřní porozitou PIM (polymers of intrisic porozity). 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 (CO_2, H_2, He) při zádrži objemově větších molekul (CH_4).
    d. Mezi organicko-anorganické materiály patří MOF (metal organic frameworks). Jedná se o koordinační 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.
    e. Membrány s vysokými rozpustnostními selektivitami preferenčně propouštějí větší molekuly plynů oproti menším molekulám na základě preferenční sorpce. Nacházejí uplatnění při odstraňování organických par od plynů, při recyklaci monomerů, separaci vyšších uhlovodíků od metanu apod. Mezi tyto materiály patří

např. poly(ethylenoxid) (PEO), kde dochází při separaci CO_2/H_2 k silným interakcím kvadrupolárního CO_2 s etherovými kyslíky.

c) Membránové materiály v potravinářství a farmacii

V poslední době se výzkum zaměřuje na membránové dělení enantiomerů z racemických směsí.
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 nantiomerů z racemických směsí. Enantiomery obsažené v racemické směsi mají stejné chemické i fyzikální vlastnosti, proto se velice těžce oddělují.

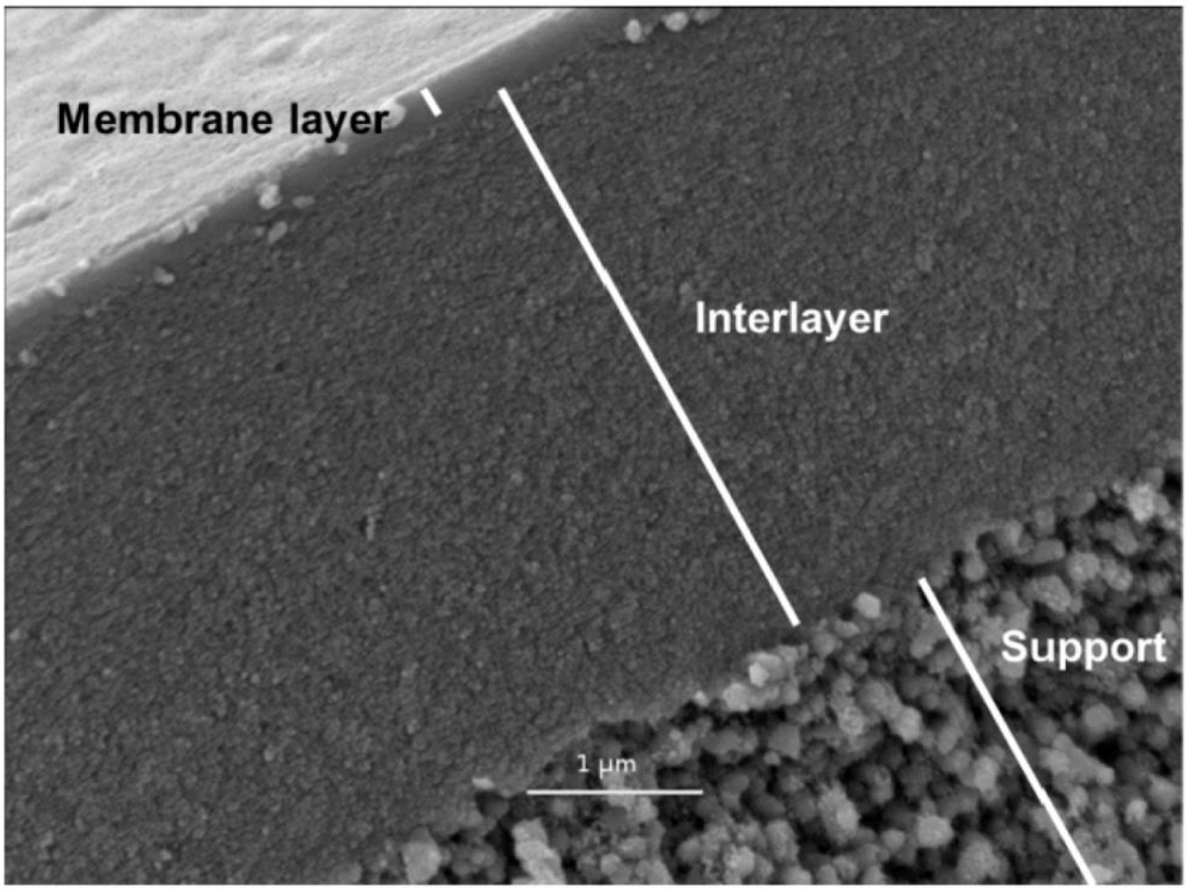
d) Membránové materiály pro tlakovou separaci kapalin a plynů

Pro tlakové separační procesy se používají jak neporézní, tak i porézní membrány s jasně definovanou velikostí pórů. Čím užší je distribuce velikosti pórů, tím je membrána selektivnější, neboť je schopna přesněji separovat částice o dané velikosti. Pro výrobu membrán se používá řada technik od sintrování u keramických membrán (viz Obr. 9), extruze s následným dloužením (viz. Obr. 10), rozpouštědlový systém v případě licích technik nebo tzv. metody inverze fází (viz. Obr. 11), zvlákňováním a souběžným vrstvením vláken (viz Obr. 12) nebo další speciální metody např. řízené děrování (tzv. track-etching, viz Obr. 13). Každá z technik je schopna vytvářet určitou strukturu, která má svoje výhody i nevýhody a je vhodná pro určitý okruh materiálů. Nelze jednoznačně říci, který způsob výroby či jaká struktura je nejlepší, neboť je zde řada dalších aspektů, které mohou zcela zvrátit kategorizaci podle jiných klíčových parametrů.

Sintrované membrány s uniformní porozitou

Tyto membrány mají uniformní porozitu v celé tloušťce, která jim zaručuje relativně vysokou selektivitu záchytu v důsledku nižší pravděpodobnosti průniku větších částic. Tato struktura je nejvíce používaná u keramických membrán, které se vyrábí sintrováním mleté keramiky, přičemž velikost pórů je daná velikostí částic vstupního materiálu a stupni komprese. Nevýhodou této struktury je

vysoká tlaková ztráta daná právě větší tloušťkou separační vrstvy. Z tohoto důvodu se i u těchto membrán objevují vícevrstvé struktury, kde nosná vrstva s velkou porozitou zajišťuje požadované mechanické vlastnosti a vrchní tenká separační vrstva zajišťuje požadované separační vlastnosti. Pro dosažení velmi malé velikosti pórů se nejčastěji využívá tzv. sol-gel procesu, kdy se na povrchu porézní nosné vrstvy z koloidní suspenze vyloučí gelová fáze. Ta se následně stabilizuje např. žíháním, čímž se dosáhne velmi kompaktní a tvrdé vrstvy. Tohoto vícevrstvého konceptu se snaží využívat řada dalších membrán. Výhoda této struktury je spojena spíše s použitím keramiky, která zajišťuje vysokou chemickou, mechanickou a teplotní stabilitu. Nevýhodou je pak vyšší cena daná složitostí výroby, vyšší křehkost a vyšší hmotnost. Vše je ale kompenzováno výrazně delší životností a možnosti použití agresivnějších metod regenerace jako jsou vysoké tlaky při zpětném proplachu, chemické čištěné nebo dokonce i termické čištění (tzv. vypalování).

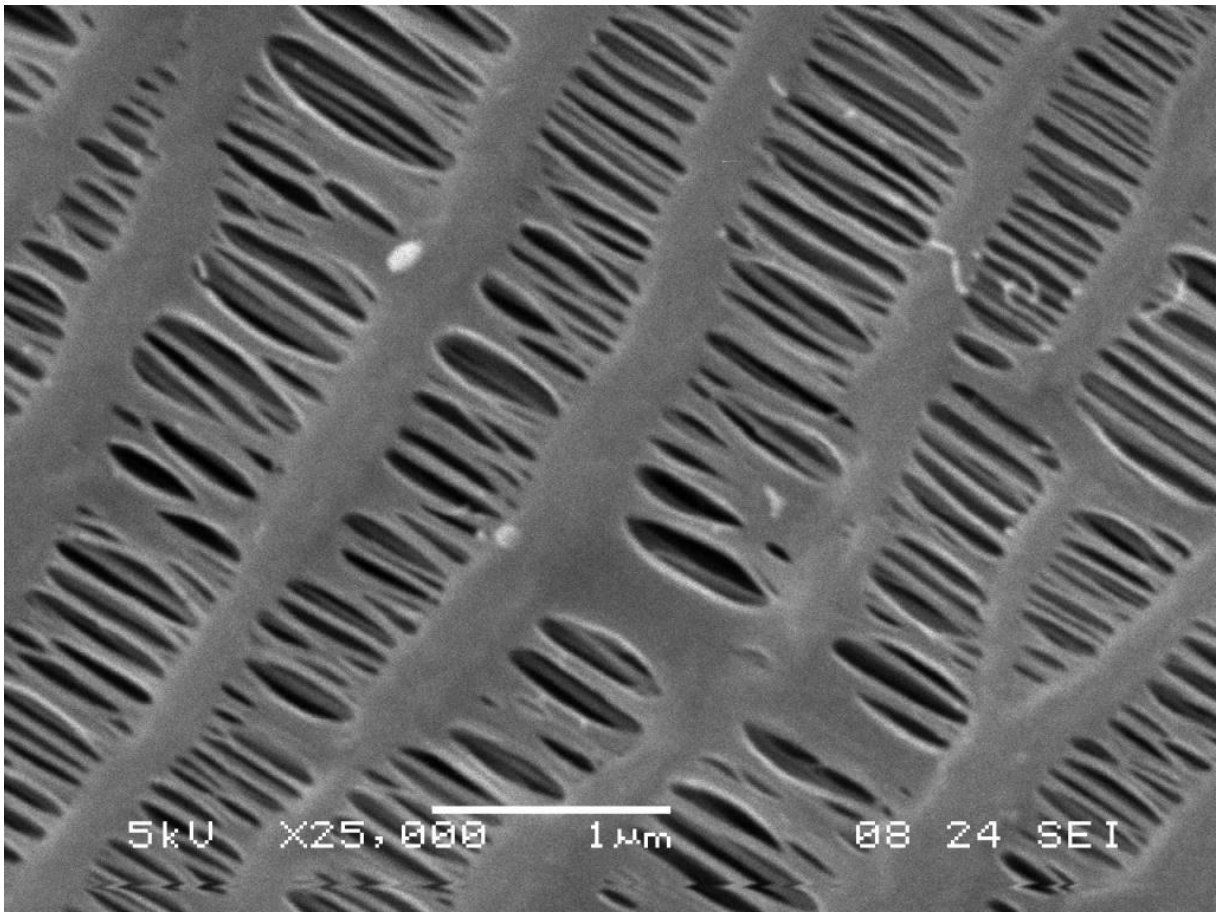


Obr. 9: Ukázka tradiční porézní struktury filtrační membrány s uniformní porozitou připravená jako vicevrstvý kompozit (zdroj http://www.mdpi.com/2073-4441/4/3/629/htm)

Extrudované filtrační membrány

Porozita těchto membrán je vytvářena řízeným dloužením za přesně definovaných podmínek během extruze. Ze strukturní analýzy je vidět, že póry jsou v tomto případě podlouhlé a rozhodně nelze u takového struktury očekávat úzkou distribuci velikosti pórů. Rovněž nelze touto technikou vyrábět membrány s velmi malou velikostí pórů, a proto jsou tyto membrány určeny prakticky výhradně jen pro mikrofiltraci. Přestože uniformita pórů není u těchto membrán tak dobrá, jako

v jiných případech, výhodou těchto membrán je jejich extrémně nízká cena daná jednoduchostí výroby a možnosti použití velmi levných materiálů jako je např. polypropylen. Nejčastěji se tyto membrány vyrábí ve formě dutých vláken. Vzhledem k tomu, že mikrofiltrace je často užívána jako jeden z hlavních kroků předúpravy vstupních roztoků, kde se očekává silné znečištění, je použití velmi levných membrán adekvátní.



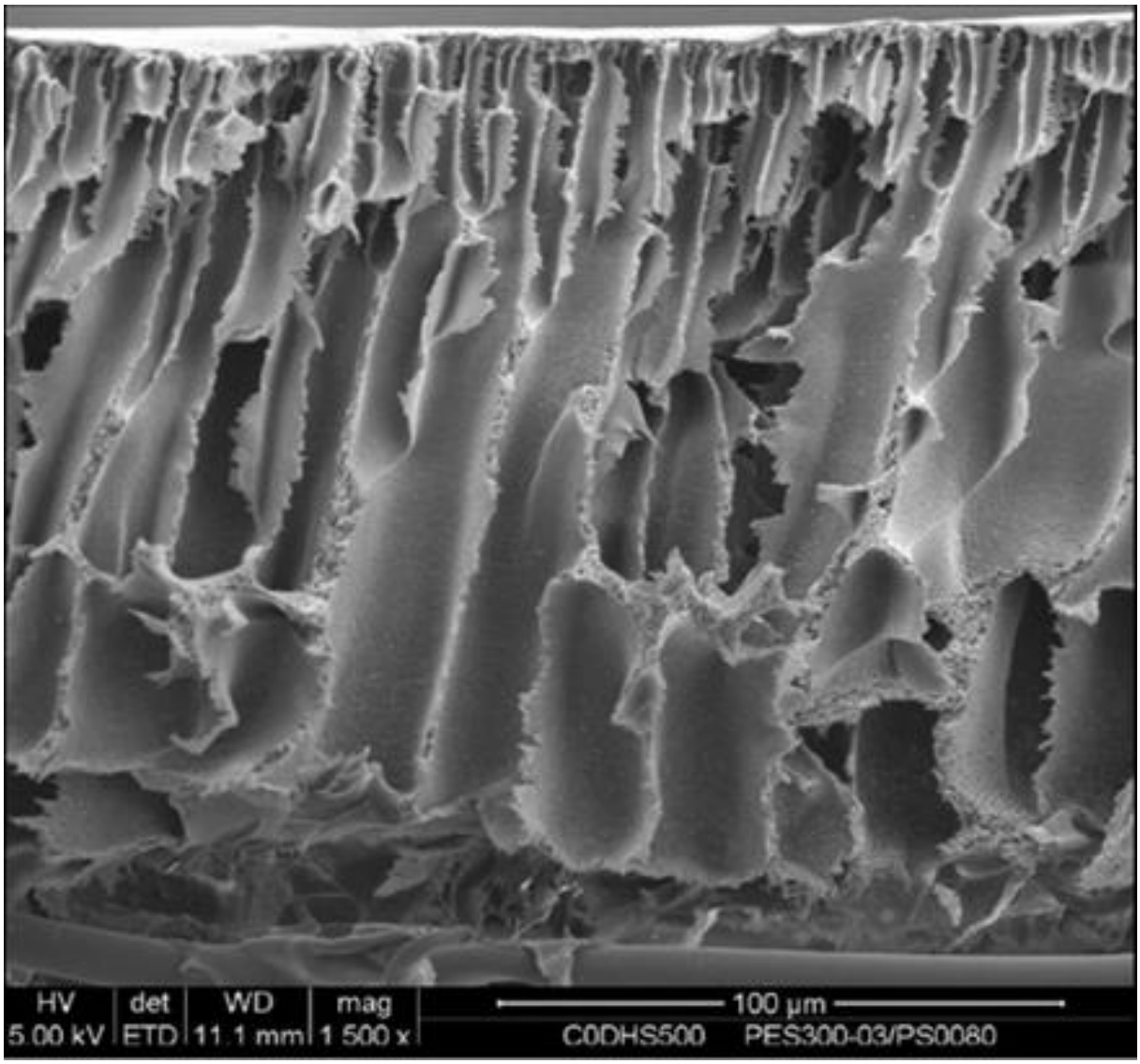
Obr. 10: Ukázka vnitřní struktury extrudované polypropylenové membrány ve formě dutého vlákna od Zena Membranes (zdroj http://www.zena-membranes.cz/index.php/products/membrane/45-polypropylene)

Membrány vyráběné z roztoků polymerů

Touto metodou se vyrábí řada porézních, ale i neporézních membrán. Z tohoto jasně plyne, že touto metodou lze oproti předchozím způsobům výroby vyrábět membrány s řízenou porozitou. Řízená tvorba pórů je založena na tzv. inverzi fází, kdy se roztok polymeru sráží přídavkem jiného rozpouštědla, ve kterém je daný polymer nerozpustný nebo méně rozpustný. Právě řízeným srážením (resp. rychlostí srážení) lze připravovat různě veliké póry. Nejčastěji se tyto porézní membrány vyrábí ve formě dutého vlákna s typickou prstovou strukturou vnitřní porozity. Tato struktura se velmi podobá vícevrstvým strukturám uvedeným na Obr. 9, které jsou velmi efektivní. Separace pak probíhá ve směru od povrchu s nejmenšími póry. Pokud by separace byla prováděna z opačné strany, tj. ve směru od největších pórů, došlo by velmi rychle k zanesení membrány. Ojediněle se tyto membrány vyrábí jako vícevrstvé. Prakticky stejným způsobem se vyrábí i membrány pro separaci plynů, kde je proces srážení řízen tak, aby se na povrchu membrány (nejčastěji vnitřním povrchu dutého vlákna) vytvořila kompaktní neporézní vrstva.

Z roztoků se vyrábí i další neporézní membrány pro pervaporaci či reverzní osmózu, nejčastěji pak ve formě nekonečného pásu. V tomto případě se roztok polymeru nanáší na porézní podkladovou podložku a rozpouštědlo se nechá řízeně odpařit. Tím vznikne kompaktní neporézní vrstva. Touto technikou je možné připravovat i vícevrstvé membrány a rovněž řídit i tloušťku jednotlivých vrstev v závislosti na koncentraci roztoku polymeru.

S klesající velikostí pórů a zvláště pak u neporézních membrán nabývá na důležitosti správná volba polymeru. U porézních membrán je to z nutnosti kontrolované přípravy porézních membrán, neboť ne každý polymer je schopen vytvářet požadovanou porézní strukturu. V případě neporézních membrán je správná volba polymeru přímo nutností, neboť separace zde probíhá na základě tzv. rozpustnostně difúzního mechanismu. U neporézních membrán je třeba mít na paměti, že selektivita membrán není závislá na tloušťce, zatímco permeabilita ano. U plochých membrán je zároveň nutné, aby byl polymer schopen tvorby velmi tenké separační vrstvy (tzv. filmotvornost), neboť intenzita toku látek přes membránu klesá s klesající velkostí pórů a tloušťkou membrány.

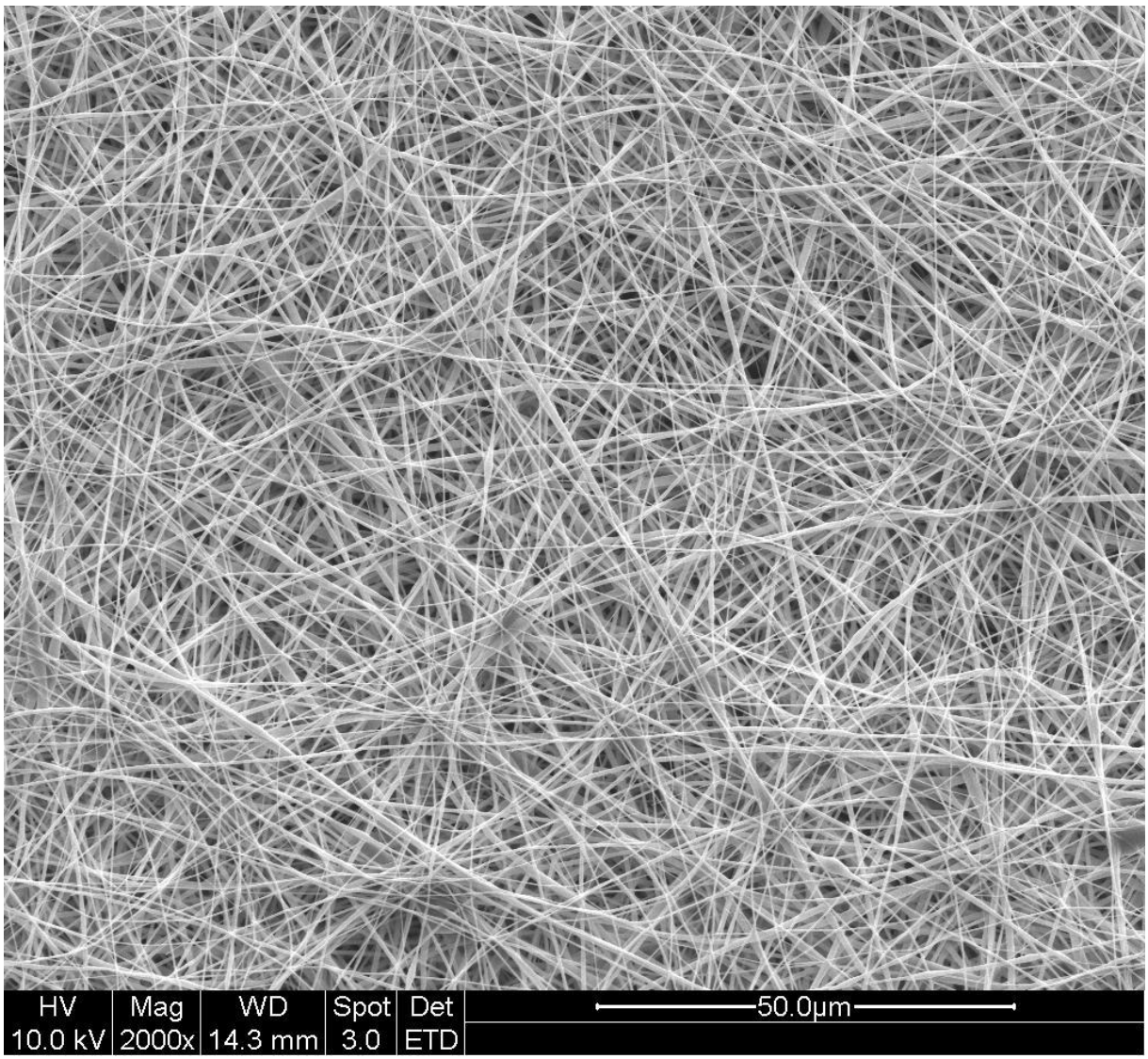


Obr. 11: Ukázka typické prstové struktury (finger-like) filtrační membrány od Synder Filtration (zdroj http://synderfiltration.com/learning-center/articles/introduction-to-membranes/definition-of-a-membrane/)

Mikro a nanovlákenné membrány

Tyto membrány jsou vyráběny nejčastěji třemi způsoby: spunbond, meltblown a electrospinning. Ve všech třech případech je postup výroby stejný, tj. zvlákňování polymeru, nanášení na podložku nebo podkladový pás a zpevnění struktury. Jednotlivé způsoby se od sebe liší prakticky způsobem zvlákňování. Při tzv. spunbond se tavenina polymeru ze zvlákňovací trysky kruhového průřezu dlouží na nekonečné vlákno, u meltblown se tavenina ze zvlákňovací trysky štěrbinového průřezu rozfukuje vysokým proudem horkého vzduchu a u elektrospiningu se z roztoku polymeru pomocí vysokého napětí odtahuje nanovlákno, které je v důsledku působení elektrického pole přitahováno k opačně nabité elektrodě, kde je umístěn podkladový materiál.
Nejlevnější a masově nerozšířenější je metoda spunbond, pomocí které se vyrábí drtivá většina netkaných textilií. Nevýhodou je velká porozita, a proto se takový materiál hodí spíše jako nosná podložka pro jiné typy membrán. Podobně je na tom druhá nejrozšířenější metoda meltblown, jež je výrobně energeticky náročnější. Je ale schopna vyrobit textilii s menší

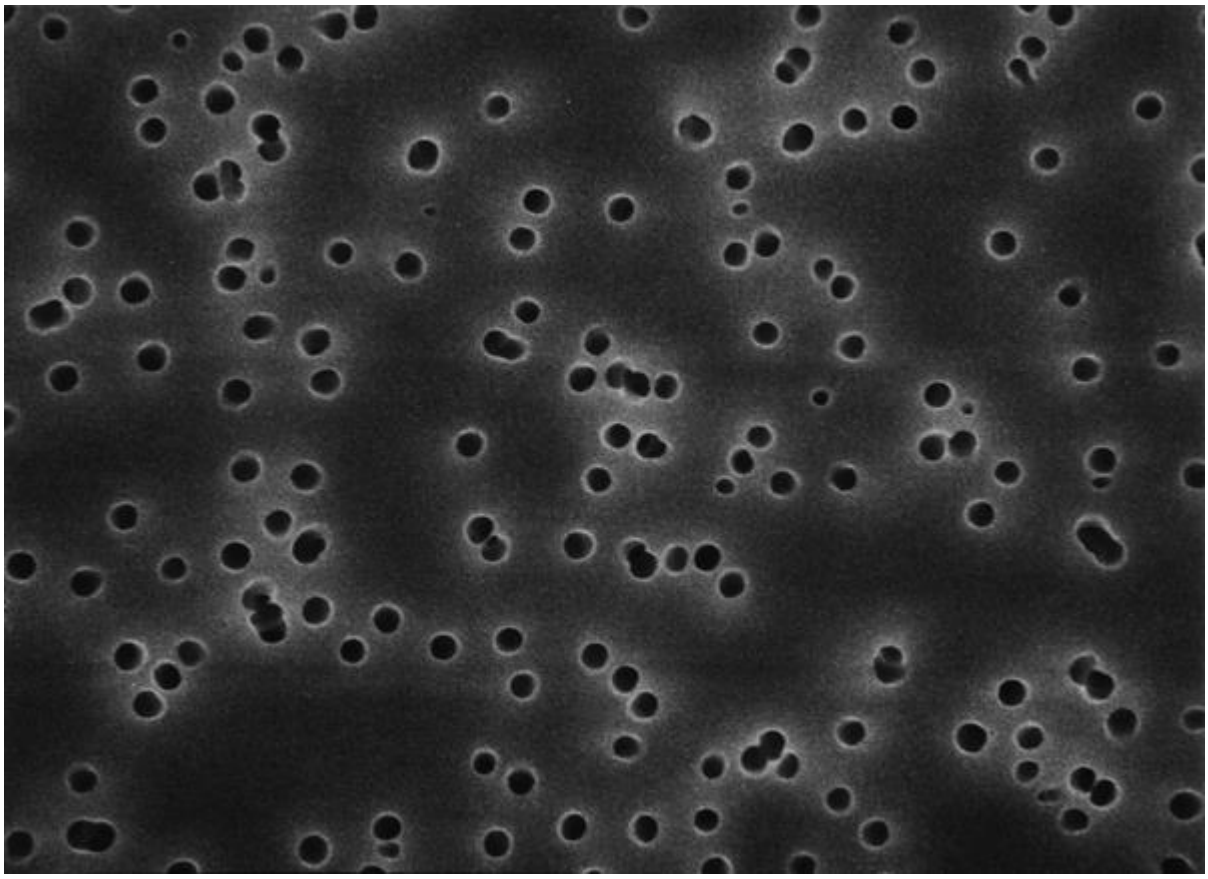
velikostí pórů, která je stále pro účely membránové separace příliš vysoká. Vzhledem k vyšší ceně výrobního procesu není tento materiál používaný ani jako nosná podložka, ale využívá se pro jiné účely. Především pak jako sorpční materiál vzhledem k vysoké jemnosti vláken a tím dosahovaném vysokém měrném povrchu. Poslední metoda elektrospinningu je schopna vytvářet velmi jemnou porézní strukturu, která je již vhodná pro separaci, nejčastěji separaci vzduchu.
Ve všech případech je hlavní nevýhodou těchto struktur malá soudržnost, která se zvyšuje různými způsoby zpevnění např. mechanicky (proplétání, vpichování), chemicky (impregnací nějakou pojivovou složkou) nebo tepelně (teplým vzduchem, kalandry). Z tohoto důvodu je použití těchto „membrán“ spíše pro krátkodobé nebo jednorázové účely jako jsou osobní filtry apod.



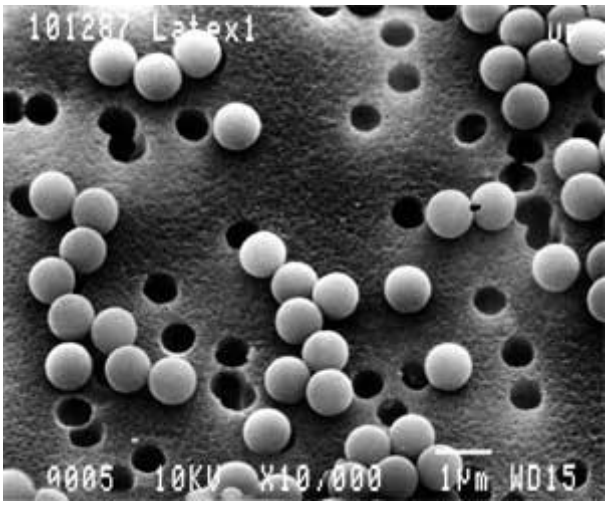
Obr. 12: Ukázka membrány z nanovláken od ElectrospinTech (zdroj http://electrospintech.com/microfilter.html)

Membrány s kontrolovanou porozitou

Ideálem porézních separačních membrán jsou membrány s řízenou velikostí a distribucí pórů po povrchu. Takovouto strukturu je možné připravit jedině pomocí řízeného děrování např. za použití laseru, iontového paprsku a dalších technik. Nevýhodou tohoto způsobu je vysoká cena výroby daná malou produktivitou a také nízký tok kapaliny přes membránu v důsledku nízké hustoty pórů. Z tohoto důvodu jsou tyto membrány určeny jen pro speciální účely jako např. pro laboratoře, kde je žádoucí vysoká přesnost separace dle velikosti. Vzhledem k tomu, že póry se vytváří dodatečně, je materiál volen s ohledem na možnost daného způsobu děrování a požadovaných fyzikálně-mechanických vlastnostech. Z důvodu jasně definované velikosti pórů, které jsou navíc přímé skrz celou membránu, je zde minimální efekt zanášení pórů (viz Obr. 14).



Obr. 13: Ukázka radiačně děrované (tzv. track-etched) membrány od Millipore (zdroj https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Isopore%E2%84%A2-Membrane-Filters,MM_NF-C153)



Obr. 14: Ukázka kontrolované separace latexu na děrované membráně od Simpex (zdroj http://filter-systems.com/en/trekovaya-membrana-v-vodyanom-filtre.html)

7.4 Iontovýměnné membrány

Z označení vyplývá, že iontovýměnné membrány (IM) jsou určeny pro separaci iontových látek a nikoliv pro separaci neutrálních molekul nebo dokonce částic. U tohoto typu membrán je hnací silou separace elektrické pole nebo rozdíl koncentrací. Přestože se tyto membrány řadí do kategorie neporézních membrán, mohou zvláště heterogenní membrány vykazovat jistou porozitu. Vzhledem k rovnotlakému režimu provozu (případně mírnému přetlaku) a velmi malé velikosti pórů nedochází k permeabilitě roztoků jako v případě porézních filtračních membrán. Nicméně porozita má vliv na separační vlastnosti, neboť snižuje selektivitu separace v důsledku tzv. volného objemu, kde nedochází k interakci volných iontů s fixovanými ionty vázaných na polymerním řetězci např. ionexu. Aby iontovýměnná membrána správně pracovala, je třeba, aby byla dostatečně zbotnalá. Z tohoto důvodu nelze zcela eliminovat přítomnost volného objemu, a proto tyto membrány vždy budou vykazovat jistou porozitu a omezenou selektivitu. U heterogenních iontovýměnných membrán je porozita vždy vyšší v důsledku narušení homogenní fáze pojiva heterogenní fází ionexu, přičemž porozita membrán roste s rostoucí botnavostí membrán. Na druhou stranu velký volný objem a porozita snižuje odpor vůči transportu protiiontů iontů, které tak mají snadnější cestu průchodem membránou. Bohužel ale snadnější cestu mají i koionty a neutrální molekuly, čímž dochází k poklesu selektivity membrány a také maximální dosažitelné koncentrace v koncentrátu v důsledku velkého elektroosmotického toku vody.

Nejčastěji jsou iontovýměnné membrány používány pro elekrodialýzu, kde může být žádoucím produktem jak odsolený diluát, tak i zahuštěný koncentrát. Mezi další aplikace patří elektroforetické nanášení laků, difúzní dialýza či elektrodialýza (ED) s bipolární membránou. Nejedná se ale o velkokapacitní technologie jako v případě elektrodialýzy. Relativně velký aplikační potenciál by měla nabízet technologie reversní elektrodialýzy (RED) jakožto alternativního zdroje elektrické energie. Nicméně výkonový potenciál je tak malý, že by nedokázal pokrýt ani vlastní provoz. Praktické zkoušky pak ukazují výkony kolem 1 W/m^2, přičemž některé články hovoří o teoretickém maximu kolem 5 W/m^2 [1]. Při představě modul

EDR-III/600 od firmy MEGA a.s. s aktivní plochou 250 m^2 by dával teoretický výkon 1250 W, což by nestačilo na provoz ani jednoho čerpadla. Přitom teoretický výkon je počítán za předpokladu použití velmi tenkých rozdělovačů, kde je mnohem vyšší tlaková ztráta a tedy byla by zde nutnost použít výkonnější čerpadlo. RED technologie tedy nemá vůbec žádné využití a je tedy zcela nesmyslné se zabývat vývojem speciálních membrán.

Speciálním případem použití iontovýměnných membrán jsou tzv. palivové články, kde membrána neslouží primárně pro separaci, ale jako tuhý elektrolyt oddělující katodový a anodový prostor. Obdobně je na tom i membránová elektrolýza a tzv. průtočné baterie, ale v těchto případech je již nutná jistá permselektivita, neboť membrána odděluje dva kapalné elektrolyty. Ve všech případech je žádoucí velmi vysoká vodivost.

Výroba membrán se liší podle typu. V případě homogenních membrán se funkční skupiny vnáší buď během polymerace např. použitím monomeru s vázanou funkční skupinou, nebo se funkční skupiny zavádí do polymerního filmu např. radiačním roubováním nebo klasickými metodami funkcioanalizace jako u klasických ionexů. V případě heterogenních membrán se nejčastěji používají běžné metody zpracování plastů, tj. kompaundace jemně mletého ionexu s termoplastickým pojivem a následnou extruzí do podoby tenké fólie. U velké většiny membrán se navíc používá i armující textilie pro zvýšení mechanické pevnosti. Různé postupy přípravy membrán rozdílných struktur (ploché, vícevrstvé, dutá vlákna, mozaikové uspořádání apod.) popisují články [2] a [3].

Nelze objektivně říci, zda jsou lepší homogenní nebo heterogenní membrány. Každý typ membrán má svoje výhody, ale i nevýhody, a to nejen z hlediska výroby, či ceny, ale také z aplikačního. To je také důvod, proč se v některých aplikacích prosazují více homogenní a v jiných naopak heterogenní membrány.

a) Homogenní membrány

Hlavní předností homogenních membrán je jejich nízká porozita a s tím související vysoká permselektivita a také i vysoká vodivost. Rovněž lze homogenní membrány vyrábět jako velmi tenké fólie s velmi vysokou vodivostí, což je obzvláště žádoucí např. pro palivové články. Nevýhodou řady homogenních membrán je nutnost skladování ve zbotnalém stavu a náchylnost na porušení. Toto se netýká plastických membrán jako je Nafion nebo membrány od Fuji, které se dodávají i v suchém stavu. Výhodou, ale zároveň i nevýhodou homogenních membrán je jejich vysoká selektivita daná velmi nízkou porozitou. Tyto membrány přednostně transportují malé univalentní ionty, ale méně ochotně převádí větší ionty. Proto se spíše hodí pro aplikace, kde je vysoká selektivita žádoucí.

b) Heterogenní membrány

Hlavní předností heterogenních membrán je především jejich robustnost, relativně jednoduchá a nenáročná výroba a také možnost vysoké variability složení. Prakticky všechny tyto membrány se vyrábí v suchém stavu, což ulehčuje skladování a manipulaci. Nevýhodou těchto membrán je nižší selektivita daná vyšší porozitou, nižší vodivost daná větší tloušťkou membrán a také vyšší křehkost v suchém stavu. Výhodou, ale zároveň i nevýhodou

heterogenních membrán je jejich nižší selektivita daná větší porozitou. Tyto membrány jsou schopné transportu i větších iontů, a proto se dobře hodí v případech, kde je žádoucí odstranění všech iontů bez rozdílu preference. Příkladem může být hluboké odsolování syrovátky, kde elektrodialýza s heterogenními membránami je schopna velmi snadno dosahovat vysokého stupně odsolení oproti elektrodialýze s homogenními membránami.

7.5 Efektivní přístupy vývoje nových membrán

U všech typů membrán je vždy nutné jasně specifikovat základní požadované vlastnosti a určit jejich prioritu. Ne vždy je totiž možné vyhovět všem požadavkům, a proto je nutné přistoupit k určitým kompromisům. Pro průmyslovou aplikaci je prvořadá tzv. robustnost, tj. vlastnost hodnotící dlouhodobou odolnost. Pro úspěšnou komercializaci je rovněž nezbytné využívat stávající metody přípravy, případně využívat takové metody, které jsou průmyslově schůdné a nenákladné. Je zcela zbytečné vyvíjet membránu s vynikajícími vlastnostmi, jejíž vysoká cena by prakticky znemožnila větší aplikační potenciál. To je možné jen v případě, kdy by taková membrána byla jedinečná a použitelná pro určité aplikace, kde by nebyla jiná alternativa. Příkladem je např. velmi drahá iontovýměnná membrána Nafion, která se využívá např. v palivových článcích či membránové elektrolýze.

Při vývoji nových membrán je třeba si v prvé řadě zodpovědět otázku, zda je možné dosáhnout požadovaných vlastností změnou struktury za použití stávajících materiálů nebo je pro dosažení kýžených vlastností třeba vyvinout nový materiál. Vzhledem k tomu, že vývoj nových materiálů je často složitější a nákladný, ubírá se nejčastěji pozornost směrem k optimalizaci struktury či výrobního procesu.

Důležitou součástí vývoje by měla být i literární rešerše, kde jsou mnohdy velmi zajímavé myšlenky nebo se naopak můžeme vyhnout zbytečným pokusům a neopakovat slepé cesty. Vždy je ale třeba mít na paměti, že řada publikací a článků vzniká za účelem prosté publikace a honby za citacemi a referencemi, za které jsou poté autoři a nakonec i samotné instituce hodnoceny. Z tohoto důvodu je třeba jistá obezřetnost a stanovit si míru relevance takových článků např. na základě porovnání výsledků s jinými podobnými články nebo s vlastní zkušeností. Vždy je třeba mít na paměti, že výsledky získané za ideálních podmínek nebo na velmi malých vzorcích membrán či modulů nemusí být převoditelné do velkokapacitních technologií. Pro zvýšení úspěšnosti vývoje je neméně důležitá spolupráce několika pracovišť s různými zkušenostmi a také obory. Nesmí se rovněž zapomínat na spolupráci s konkrétními výrobci případně uživateli membrán, které mají bohaté zkušenosti s reálnými aplikacemi a často ví, jaké vlastnosti by taková membrána měla mít.

Potencionální směry vývoje

a) Membrány pro tlakovou separaci kapalin

Membránové separace založené na separaci dle velikosti mají jen velmi omezený potenciál vývoje. V drtivé většině se jedná spíše o optimalizaci struktury s cílem dosáhnout jasně definované velikosti pórů a co nejmenší tlakové ztráty pro maximalizaci toku permeátu. Z tohoto důvodu se preferuje asymetrická struktura a to jak vícevrstvá, tak tzv. prstová struktura (finger-like). Bohužel příprava co nejtenčí separační vrstvy sebou přináší řadu komplikací a především pak nebezpečí, že zde bude větší výskyt míst s větší porozitou či bude docházet k narušení této vrstvy v průběhu separace. Tím by se ztrácely separační vlastnosti a membrány by tak byly znehodnoceny. Příkladem může být v poslední době velký zájem o grafenové membrány, které jsou sice z pohledu separačních vlastností vynikající, ale postrádají základní požadavek průmyslu a tou je již zmiňovaná robustnost. Membrány, jejichž separační vrstvu budou tvořit jedno či víceatomové struktury nebudou nikdy dosahovat průmyslové spolehlivosti.

b) Membrány pro separaci plynů

Z důvodu rozpustnostně-difúzního mechanismu separace těchto membrán nelze dosáhnout odpovídajících separačních vlastností jinak než za použití vhodného materiálu. Intenzitu toku permeátu lze stejně jako u jiných membrán ovlivnit tloušťkou separační vrstvy, a proto i zde jsou žádoucí jak vícevrstvé, tak prstové struktury. V této oblasti se řada vědců zabývá vývojem polymerů s vnitřní mikroporozitou (PIM), které mají velmi zajímavý potenciál. Tyto polymery umožňují tvorby žádoucí struktury, která má dostatečný volný objem pro průchod plynů. Ovlivněním velikosti tohoto objemu je možné řídit selektivitu k příslušným plynům. Rovněž zavádění určitých funkčních skupin do této struktury je schopno výrazným způsobem zvýšit nebo naopak snížit průchod určitých plynů. Z tohoto důvodu PIM materiály dosahují jak vysokých selektivity, tak i permeabilit, což je řadí na vrchol pomyslného žebříčku v Robesonově diagramu. Obdobně jsou na tom i hybridní zeolitické membrány pod označením ZIF, které využívají přirozené porozity zeolitických materiálů.

c) Iontovýměnné membrány

U iontovýměnných membrán je největší snaha o dosažení co nejvyšší iontové vodivosti a permselektivity. Vzhledem k tomu, že vodivost membrány roste s klesající tloušťkou, je snaha vyrábět membrány co nejtenčí. Na druhou stranu ale musí být dostatečně silné a pevné, aby je bylo možno upevnit v ED svazku. Nejtenčí membrány je možno použít v palivových článcích, neboť zde je membrána uchycena nejen v těsnící, ale je fixována i v aktivní ploše pomocí vysoce porézní difúzní vrstvy.

Vzhledem k tomu, že iontovýměnné membrány nejsou tak mechanicky namáhané jako u tlakových separačních procesů, nejsou zde takové nároky na mechanickou odolnost. Na druhou stranu je třeba si uvědomit, že membrány jsou v elektodialyzním svazku upevněny mezi rozdělovače a celý blok je stažen určitou silou. Z tohoto důvodu nemůže být membrána

příliš měkká, jinak by došlo k její přílišné deformaci a např. v nátokové oblasti by tato deformace způsobovala uzavření tokového kanálu. Z tohoto důvodu se i některé homogenní membrány (např. GE Ionics) vyrábí s větší tloušťkou na úrovni heterogenních membrán.

Aby mohla být membrána iontově vodivá, musí obsahovat silně kyselé nebo bazické skupiny. U katexových membrán se tak v drtivé většině jedná o sulfonovou skupinu a u anexových o kvarterní aminy. Rovněž je třeba uvážit, že s rostoucím obsahem funkčních skupin roste i obsah vody, přičemž polymer se může stát i zcela rozpustným. Z tohoto důvodu je řada polymerů stabilizována zesíťováním. V současné době se zájem IM (a to jak u homogenních, tak i heterogenních) ubírá směrem ke speciálním membránám, jako jsou membrány s preferenčním transportem univalentních iontů, membrány se sníženým transportem vody pro maximalizaci koncentrací v koncentrátu nebo bipolární membrány.

U heterogenních membrán ovlivňují vlastnosti nejen typ použitého pojiva a ionexu, ale i obsah a distribuce velikosti částic ionexu. Všechny tyto faktory mohou zásadním způsobem ovlivnit vlastnosti membrán. Přestože existuje řada teorií popisující transport iontů v IM, nepodařilo se zatím tyto teorie využít pro simulaci a predikci vlastností membrán s cílem určit nejlepší složení. Z tohoto důvodu je výzkum v této oblasti veden spíše metodou pokus omyl (dodejme, že často plánovaně). Snahou je získat co nejvíce informací o vazbě mezi složením a vlastnostmi membrány, na jejichž základě by bylo možné dále vylepšovat požadované parametry.

Vždy je třeba mít na paměti, že řada vlastností si u IM konkuruje. Často tak není možné zlepšit jeden parametr, aniž by nedošlo ke zhoršení jiného. Příkladem může být snaha o snížení převodu vody k získání co největší koncentrace soli v koncentrátu nebo omezení zpětné difúze. V obou případech je často problém řešen vyplněním vnitřní mikroporozity vzniklé při botnání použitím nanočástic nejčastěji siliky [5]. Bohužel negativním dopadem je snížení vodivosti v důsledku omezení volného průchodu iontů skrze membránu.

7.6 Aplikační potenciál iontovýměnných membrán

Kdyby se aplikační potenciál iontovýměnných membrán měl hodnotit podle zájmu vědců, byly by na prvním místě membrány pro palivové články (PEMFC), které by měli být určeny převážně pro mobilní aplikace, jako jsou záložní zdroje či automobilový průmysl. Bohužel jsou tu dva základní problémy související s platinou a vodíku jako paliva. Palivové články pro svůj chod vyžadují Pt, která katalyzuje chemickou reakci a vzhledem k omezeným světovým zásobám a obtížné těžbě je nutno Pt co nejvíce recyklovat. V současné době obsahují membránové palivové články výrazně více Pt než je použito v katalyzátorech aut. Navíc je tato Pt obtížně recyklovatelná z důvodu jejího přílišného rozptýlení a přítomnosti fluorované membrány [4]. Při pyrogenním zpracování se totiž z fluorovaných membrán uvolňuje nebezpečný fluorovodík, který je nutno zachycovat. Krom toho samotná recyklace palivového článku je náročnější kvůli jeho složitosti než v případě katalyzátorů u aut. Přestože se počítá se snížením obsahu Pt v PEMFC až na úroveň kolem 0,02 mg Pt/cm^2, je třeba si uvědomit, že výkon PEMFC závisí právě na obsahu a formě Pt. S klesajícím obsahem Pt tedy klesá i měrný výkon PEMFC, který je nutno kompenzovat větším velikostí svazku a tím i nárůstu jeho ceny.

Vodík jako palivo je sice čisté, ale je třeba si uvědomit, že jeho výroba zanechává nemalou uhlíkovou stopu. Krom toho se vodík velmi špatně skladuje, protože je velmi obtížné jeho zkapalnění. Jako stlačený plyn stále zaujímá příliš velký objem, což znamená výrazně nižší dojezd automobilů. Skladování v hydridech zase zvyšuje hmotnost a tím i měrnou spotřebu vodíku na pohon vozidel. A co teprve samotná výroba vodíku. Elektrolýza není moc efektivní, neboť dosahuje velmi malé účinnosti kolem 35 %, u vysokoteplotní až cca 45 %. Neúčinnější je parní reforming zemního plynu, kde se dosahuje účinnosti až 80 %. Jenže zemního plynu není dost na pokrytí spotřeby a výroba z fosilních paliv, nejčastěji z ropy, dále snižuje účinnost produkce vodíku. Dále je třeba zmínit, že nemalá část energie se spotřebuje na vysokotlakou kompresi vodíku. Ve svém důsledku je značné množství energie promrháno na výrobu vodíku. Přestože jsou výše uvedené věci známy již desítky let, stále není vidět žádný větší pokrok, a proto považuji PEMFC za okrajovou záležitost určenou jen pro specifické účely. Nemá tedy smysl investovat lidské zdroje a peníze na výzkum něčeho, co nebude mít větší aplikační potenciál.

Mnohem větší potenciál je v aplikacích ED, které nachází řadu využití. V kombinaci s tlakovými membránovými procesy se technologie stávají mnohem efektivnější. Vzhledem k výrazně nižšímu aplikačnímu potenciálu ED, resp. objemu zpracovávaných vod či roztoků, není o iontovýměnné membrány takový zájem jako v případě tlakových separačních procesů. Bez ED by ale řada technologií byla velmi neekonomická, neboť alternativní ionexové technologie vyžadují chemickou regeneraci, čímž navyšují množství zasolených roztoků. Vývoj nových iontovýměnných membrán je ale poměrně složitý, neboť je zde jen velmi malý potenciál ke zlepšení. Stagnace vývoje iontovýměnných membrán je vidět na faktu, že řada membrán je na trhu prakticky bez změny vlastností i desítky let.

S narůstajícími požadavky legislativy na vypouštění odpadních vod nutí zpracovatele investovat do nových technologií pro recyklaci nebo úpravu odpadních. Často jsou tak vídány koncepty bezodpadových technologií pod názvem ZLD (zero liquid discharge). Cílem těchto technologií je většinou minimalizovat množství odpadních vod, protože tzv. totální recyklace není mnohdy možná. V těchto případech se úspěšně prosazuje kombinace filtračních metod (nejčastěji MF a RO) s následným zakoncentrováním na ED. RO totiž není schopna dosahovat tak vysokého stupně zakoncentrování z důvodu příliš vysokého osmotického tlaku. Investičně a provozně je ale levnější než ED. Odsolený diluát se poté vrací před RO a koncentrát z ED je možné dále zpracovávat např. krystalizací nebo na odparce, které jsou investičně a provozně nejdražší. Proto je žádoucí, aby ED v těchto případech byla schopna dosahovat co nejvyššího stupně zakoncentrování.

V řadě případů je ED využívána nejen pro úpravu odpadních roztoků, ale je využívána pro odsolování produktů jakými jsou např. syrovátka, karnitin, glycerol apod. ED je také používána pro recyklaci jako např. zpětné získávání dusičnanů z kondenzátu při výrobě hnojiv, úpravy pitné vody odstraněním nadbytečného množství minerálních složek (nejčastěji dusičnanů) apod. ED se používá i ve variantě tzv. metateze, neboli podvojné záměny, kdy je možné málo rozpustnou sůl převézt na více rozpustné soli a tím dosáhnout vyššího stupně zakoncentrování a snížit tak objem odpadu.

Další významný aplikační potenciál je v oblasti ultračisté vody, kde se úspěšně prosazuje koncept tzv. elektrodeionizace. Jedná se o kontinuální technologii přípravy ultračisté vody,

která nevyžaduje chemikálie pro regeneraci ionexového lože, které se standardně u těchto aplikací používá. Největšími spotřebiteli ultračisté vody jsou elektrárny a i zde se pomalu začínají zpřísňovat legislativní požadavky na redukci odpadních vod.

Zajímavou je i technologie elektrodialýzy s bipolární membránou (EDBM), která je určena nejen pro výrobu kyselin a zásad, ale je možná i regulace pH např. u džusů apod. Výhodou je, že se u takto upravovaných roztoků nepřidávají další chemikálie, které by zvyšovali minerální obsah složek a narušovali by přirozenou chuť nápojů. Podobné je i využití např. ED pro úpravu vína selektivním odstraněním vínanu. U některých technologií je možné EDBM využít k regeneraci kyselin a zásad, které se využívají ve vlastním procesu a tím snížit spotřebu těchto chemikálií a rovněž i odpadů, neboť odpadní sůl je zpětně transformována na kyseliny a zásady.

Zajímavou aplikací je i difúzní dialýza, kde se nabízí možnost uplatnění membrán i ve formě dutých vláken, které mají největší hustotu membránové plochy na jednotku objemu modulu. Další výhodou modulů z dutých vláken je vysoká těsnost s minimálními přetoky, které zde mohou mít vzhledem k nízkým tokům iontů zásadní vliv na účinnost procesu. Membrány ve formě dutých vláken mohou být přitom nejen homogenního typu, ale také jako heterogenní vyráběné extruzí.

7.7 Terciární vzdělávání

a) MEGA a MemBrain

MEGA a MemBrain se značnou měrou podílí na vzdělávání a prezentaci v oblasti elektromembránových procesů a to jak formou konferencí, kde patří mezi hlavní organizátory (Letní membránová škola 2015, MELPRO 2016, MEMPUR 2017, atd.), tak formou publikací a příspěvků v odborných časopisech a dalších národních nebo mezinárodních konferencí nejen v České Republice, ale prakticky po celém světě. Krom toho jsou v MemBrain realizovány krátkodobé a dlouhodobé studentské stáže, které mají za cíl seznámit studenty a potencionální mladé vědce s problematikou elektromembránových procesů v praxi. Studenti přitom nepochází jen z ČR, ale prakticky z celého světa (např. v rámci programu Erasmus Mundus).

b) ÚMCH AV ČR, v.v.i.

1. **Přednášky:** VŠCHT, Ústav anorganické technologie 2x2 přednášky ročně na téma Katexové a anexové membrány.
2. **Vzdělávání studentů**: Studentské stáže v oddělení Polymerních membrán ÚMCH AV ČR, v.v.i. v rozsahu 2 až 3 týdnů pro studenty bakalářského a magisterského studia vysokých škol.
3. **Doktorské studium:** V současné době jsou v oddělení polymerních membrán dva studenti doktorského studia. V rámci studia vycestoval jeden student na odbornou stáž do MEET (Münster Electrochemical Energy Technology), Německo. Účast studentů na letních membránových školách a workshopech.
4. **UNESCO/IUPAC Course:** Desetiměsíční kurz vzdělávání zahraničních studentů v oblasti polymerní chemie. V rámci kurzu jsou pro studenty pořádány odborné přednášky. Jedním z témat jsou Polymerní membrány a membránové operace (Polymer Membranes and Membrane Operations).
5. **Stáže zahraničních studentů:** Odborné stáže zahraničních studentů v oddělení Polymerních membrán ÚMCH AV ČR, v.v.i. pořádané **IAESTE International** *(The International Association for the Exchange of Students for Technical Experience - Mezinárodní organizace pro výměnu studentů za účelem získání technické praxe)*.
6. Účast pracovníků oddělení Polymerních membrán ÚMCH AV ČR, v.v.i. na workshopech studentských prací.
7. **Spolupráce s vysokými školami a ústavy Akademie věd:** V rámci společných projektů spolupráce s VŠCHT s Ústavem anorganické technologie, s Ústavem Polymerů a Ústavem fyzikální chemie a spolupráce s ÚCHP AV ČR, v.v.i.
8. **Spolupráce s aplikační sférou:** Mega a.s., MemBrain s.r.o., ÚJV Řež, Chemcomex Praha a.s., Fenestra Wieden s.r.o.
9. **Spolupráce se zahraničními pracovišti**: Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint. Petersburg,

10. **Spolupráce v rámci řešení evropských projektů**: Evropský projekt MAT4BAT zaměřený na výzkum a vývoj nových pevných nebo gelových elektrolytů do Li-ion baterií. Složení konsorcia kooperujících pracovišť je následující:
    a. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Paris, France
    b. Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek n.v. Belgium
    c. Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A., Italy
    d. Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Stuttgart, Germany
    e. Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Praha, Česká republika
    f. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany.
    g. Timcal SA Graphites & Carbon, Switzerland
    h. Celaya Emparanza Y Galdos Internacional, S.A., Spain
    i. Renault SAS., France
    j. Centro de Investigación Cooperativa de Energías Alternativas Fundación, Spain
    k. Association de gestion de l'ecole d'ingenieurs en genie des systemes industriels, France
    l. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France
    m. Fundacion Cidetec, Spain
    n. Solvionic SA, France
    o. Directa Plus Spa, Italy
    p. University in Newcastle upon Tyne, United Kingdom

7.8 Literatura

[1] Reverse electro dialysis, design and optimization by modeling and experimentation, Joost Weerman, 2010, ISBN: 978-90-367-4464-5
[2] Tongwen Xu, Ion exchange membranes: State of their development and perspective, Journal of Membrane Science 263 (2005) 1–29
[3] JinRan, Liang Wu, Yubin He, Zhengjin Yang, Yaoming Wang, Chenxiao Jiang, Liang Ge, Erigene Bakangura, Tongwen Xu, Ion exchange membranes: New developments and applications, Journal of Membrane Science, Volume 522, 2017, 267-291
[4] Rikka Wittstock, Alexandra Pehlken, Michael Wark, Challenges in Automotive Fuel Cells Recycling, Recycling 2016, 1, 343-364; doi:10.3390/recycling1030343
[5] P. K. Leung, Q. Xu, T. S. Zhao, L. Zeng, C. Zhang, Prepaation of silica nanocomposite anio-exchange membranes with low vanadium-ion crossower for vanadium redox flow batteries, Electrochemica Acta 105, 2013, 584-592

8 Závěr

Aktualizace Strategické výzkumné agendy (SVA) vznikla v rámci klíčové aktivity č. 1 projektu Membránové procesy (MEMPRO) v rámci programu Operační program Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost - registrační číslo projektu: CZ.01.1.02/0.0/0.0/15_037/0007060.

Projekt byl zahájen v březnu 2016, oznámení o podpoře bylo datováno koncem ledna 2017. Teprve v tomto okamžiku bylo možné se členy expertního týmu uzavřít pracovní smlouvy a práce expertního týmu se posunula na vyšší úroveň. V období od února 2017 do srpna 2017 tak byla vykonána zásadní část na aktualizaci Strategické výzkumné agendy pro Českou membránvou platformu,z.s.

V rámci klíčové aktivity č. 1, která je definována jako **Technologický foresight v oblasti membránových technologií,** byl vytvořen expertní tým se čtyřmi expertními skupinami:

a)membránové materiály

b) tlakové membránové procesy

c) elektromembránové procesy

d) membránové dělení plynů a par

Cílem činnosti těchto skupin je vypracovat prognózy pro začlenění integrovaných membránových procesů do jednotlivých oblastí, vycházející ze současných požadavků trhu s výhledem do budoucnosti.

V předkládané aktualizaci SVA jsou promítnuty nové směry vývoje membránových technologií od doby prvního vydání SVA z roku 2011. Předpokládáme, že předložená aktualizace se stane základem pro finální verzi SVA, kterou plánujeme vydat tiskem v závěrečné etapě projektu koncem roku 2018.