

27 Membránové procesy

Hlavní cíle kapitoly: Seznámit s typy membránových procesů a zařízení a s principy, na nichž se zakládá popis těchto procesů.

Požadované znalosti: Chemický potenciál, aktivita a aktivitní koeficient, osmóza, 1. Fickův zákon difuze, rychlost filtrace.

Prvá část kapitoly obsahuje kvalitativní diskusi rozličných membránových procesů, typů membrán a používaných membránových modulů. Kvantitativní popis se probírá v druhé části, která obsahuje materiálovou a entalpickou bilanci a rovnice kinetiky membránových procesů.

27.1 Úvod

Membránové separace je možno považovat za procesy na přechodu mezi mechanickým dělením (filtrací, viz kap.9) a difuzními procesy. Fáze, mezi nimiž se sdílí hmota, jsou odděleny *membránou*, tj. tenkou přepážkou, a dělení se zakládá na tom, že se jednotlivé složky směsi navzájem liší v odporu proti průchodu membránou. Na druhé straně membrány pak vzniká směs, která má jiné složení než původní směs. Při pronikání porézní membránou složka prochází póry membrány a dělení směsi se zakládá na rozdílech mezi schopností složek pronikat póry. V neporézní membráně se složka nejprve rozpustí, difunduje membránou a proniká do tekutého prostředí za membránou. Dělení způsobuje odlišná difuzivita složek směsi.

Pronikání membránou se nazývá *permeace* a vzniklá směs po průchodu membránou a odváděná jako produkt je *permeát*. Směs vzniklá ze suroviny, která zbývá na vstupní straně membrány po oddělení permeátu, se nazývá *retentát*. Zde se tyto názvy uplatní na celou oblast před a za membránou a koncové produkty se odliší indexem. Membránové separace patří k základním buněčným procesům, mají význam v lékařství (hemodialýza) a stále více se uplatňují v průmyslu při dělení kapalných a plynných směsí. Perspektivní uplatnění nacházejí v energetice (palivové články) a v biotechnologiích (membránové reaktory).

Membránové reaktory se uplatňují tehdy, když se účinkem membrány posune rovnováha vratných reakcí, a dále při reakcích v biologických systémech. Membránové reaktory umožňují kombinovat reakci a dělení v jediné operaci. Dovolují též selektivní odstraňování jednoho či více produktů během reakce, čímž se reakční rovnováha neustále posouvá ve směru tvorby produktů a zvětšuje se konverze. Rozšíření membránových reaktorů brání malá intenzita toku složek membránou a poměrně vysoká cena membrán.

Procesy, které se používají průmyslově, jsou *mikrofiltrace*, *ultrafiltrace*, *nanofiltrace*, *reverzní osmóza (hyperfiltrace)*, *dialýza* a *elektrodialýza*, *permeace plynů* a *pervaporace*.

27.1.1 Druhy membránových procesů

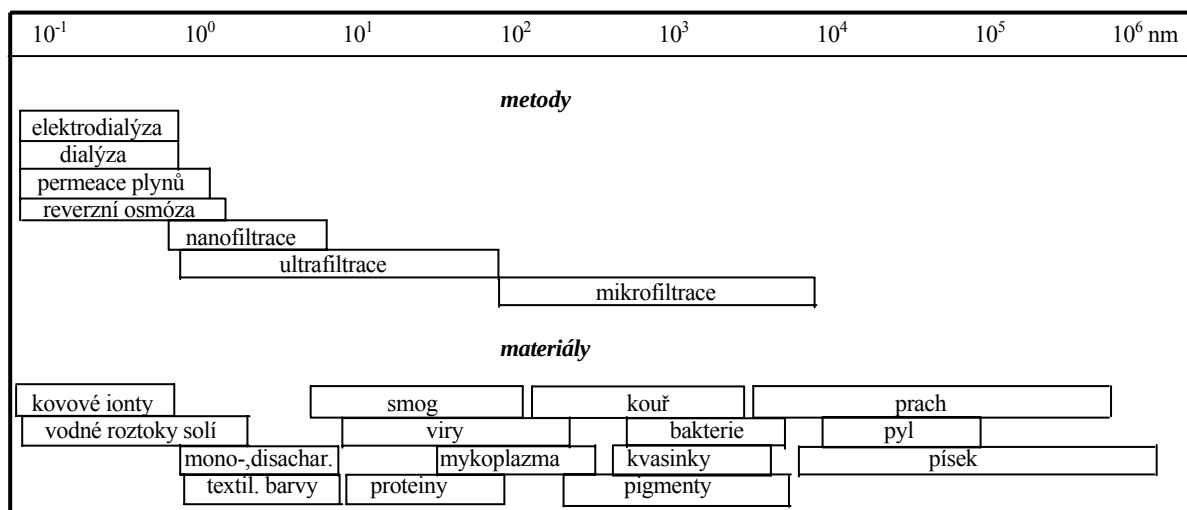
V tomto oddílu je podrobnější diskuse jednotlivých membránových procesů a jejich praktického uplatnění.

Membránové procesy založené na oddělování částic určité velikosti z tekutiny vlivem rozdílu tlaků jsou mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza.

Na rozdíl od běžné filtrace, při které mají nejmenší částice ve filtračním koláči průměr řádově v jednotkách mikrometrů, se při *mikrofiltraci* oddělují částice, které mají délkový rozměr

řádově 10^4 až 10^2 nm. Tento proces se používá k odstraňování částic koloidního charakteru z plynů a kapalin. Provádí se dvěma způsoby označovanými zkratkou DEF (dead-end filtration) a CFF (cross-flow filtration).

Tab.27.1. Rozmezí velikostí částic dělených membránovou separací a způsoby jejich dělení



Metoda DEF je obdoba obyčejné filtrace, tj. směs proudí kolmo k ploše membrány a filtrát, tj. tekutina bez částic, prochází vrstvou částic a membránou. Je ekonomická jen tehdy, když je koncentrace částic v původní směsi malá, jako např. při sterilní filtraci nápojů nebo ve farmaceutickém průmyslu. Usazenou vrstvu částic lze odstraňovat krátkodobým obrácením směru proudění kapaliny. Tím se zvětšuje rychlost permeace. Podle metody CFF proudí směs rovnoběžně s povrchem membrány a filtrát odchází ve směru kolmém k povrchu. Této metody se dá použít i při větších koncentracích částic. Na membráně zachycené částice nevytvářejí silnou vrstvu, protože jsou unášeny proudem tekutiny podél membrány. Metoda se používá pro zahušťování nebo promývání suspenzí koloidů (pigmenty, hydroxidy kovů, pektiny, produkty rozmělnění), dále pro dělení emulzí (průmyslové odpadní vody obsahující olej).

Rozdíl tlaků potřebný k mikrofiltraci dosahuje až 0,5 MPa. Používá se trubkových, deskových a kapilárních membránových modulů. Typy membránových modulů se probírají v odd.27.1.3.

Při *ultrafiltraci* se zachycují částice průměru řádově 10^2 až 10^0 nm. Koncentrují se relativně velké molekuly (polymery, proteiny) nebo koloidy tím, že se odstraňuje část rozpouštědla. Protože je koncentrace vysokomolekulárních složek poměrně malá, není osmotický tlak významný. Zvýšeným tlakem se odstraňuje při ultrafiltraci rozpouštědlo, ovšem přetlak není vysoký (asi 0,8 MPa) a membrána má větší průměr pórů, ježto není nutné zadržovat sůl. Ultrafiltrace se využívá v potravinářském průmyslu, kde se tak např. koncentrují proteiny v syrovátce (produkovaný permeát obsahující vodu, laktosu a minerální látky se dělí dále reverzní osmózou na čistou vodu a koncentrovanou laktosu s minerálními látkami, z níž se sušením získá práškový produkt). Uplatňuje se dále na zahušťování emulzí a roztoků enzymů. Potřebný rozdíl tlaků před a za membránou nepřesahuje 1 MPa. Ultrafiltrace se obvykle provádí v deskových či trubkových modulech.

Nanofiltrace umožňuje oddělit dvojmocné anionty, s rozměry kolem 1 nm, od jednomocných (např. sírany a uhličitany od chloridů) a zachycuje malé organické molekuly (mono- a disacharidy, textilní barviva). Uplatňuje se při zpracování odpadních vod obvykle ve vinutých modulech.

Částice menší než 1nm se oddělují při reverzní osmóze. Jestliže se oddělí dva různě koncentrované roztoky membránou, která propouští rozpouštědlo, ale je téměř neprostupná pro rozpouštěnou látku, nastává difuze rozpouštědla do koncentrovanějšího roztoku, neboť tam je aktivita rozpouštědla menší. Tato difuze rozpouštědla se nazývá osmóza. Existuje v rostlinných a živočišných buňkách. Zvyšováním tlaku nad koncentrovanějším roztokem se tok rozpouštědla zpomaluje až se zastaví a při dalším zvýšení tlaku rozpouštědlo difunduje opačným směrem než při osmóze. Tento jev se nazývá *reverzní osmóza*.

Reverzní osmóza se používá především k přípravě čisté vody ze zředěných vodných roztoků. Hlavní předností tohoto postupu je to, že se dělení provádí za atmosférické teploty bez změny skupenství, která by spotřebovala velké množství energie. Při dělení se energie spotřebuje na zvýšení tlaku suroviny a dá se částečně regenerovat, využije-li se turbíny. Termodynamická účinnost procesu je tedy poměrně vysoká.

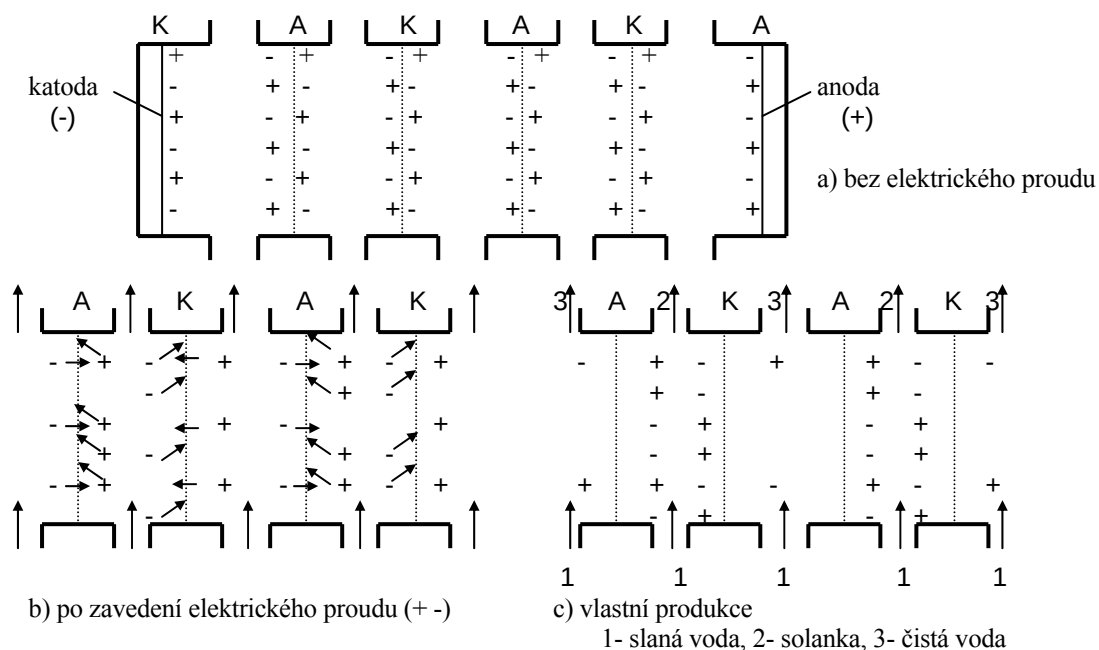
Reverzní osmóza patří spolu s mikrofiltrací a hemodialýzou k nejběžnějším membránovým separacím. Uplatňuje se při odsolování mořské a poloslané vody a při úpravě odpadních vod v chemickém, potravinářském a papírenském průmyslu. Používaný rozdíl tlaků dosahuje až 10 MPa. Běžně se používá modulů s dutými vlákny, vinutých a deskových modulů.

Vlastní *osmóza* nemá technický význam, protože probíhá příliš pomalu. Na rozdíl od uvedených procesů, v nichž je hybnou silou rozdíl tlaků, závisí rychlost osmózy na rozdílu koncentrací.

Rozdíl tlaků jako hybná síla se využívá i při *permeaci plynů*. Pracuje se jednak s porézními membránami, jež se též uplatňují v dosud uvedených membránových procesech, ale především se používá neporézních membrán. V aparátech s porézními membránami se obohacoval U^{235} , neporézními membránami se odděluje vodík z produktů po reakci syntézního plynu, regeneruje se vodík pro hydrokrak nebo se koncentruje helium obsažené v zemním plynu. Na rozdíl od reverzní osmózy je permeace plynů velmi citlivá na možné nedokonalosti (mikropóry) membrány. Používá se kompozitních polysulfonových membrán se silikonovým povlakem. Moduly jsou vinuté a z dutých vláken.

K membránovým procesům, jejichž rychlost závisí na rozdílu koncentrací, patří vedle osmózy *dialýza*. Při ní se odstraňují nízkomolekulární látky z roztoku. Zabraňuje se úniku rozpouštědla tím, že na permeátové straně membrány je roztok se stejným osmotickým tlakem, který odnáší rozpouštěné složky, které prošly membránou. Neustálým odváděním permeátu se dá udržovat rozdíl koncentrací potřebný pro dělení. Obvykle probíhá současně osmóza, a to snižuje účinnost dialýzy. Tento proces se průmyslově využívá např. k regeneraci NaOH z odpadních vod výroby viskózních vláken nebo při odstraňování alkoholu z piva. Významné je uplatnění v lékařství při chronických chorobách ledvin.

Elektrodialýza se aplikuje na ionty procházející membránou a je to dialýza v elektrickém poli působícím kolmo k ploše membrány. Používá se iontově selektivních membrán. Elektrodialýza umožňuje zvětšit koncentraci rozpuštěných látek v roztoku, ale i naopak demineralizovat roztok. Schéma aparátu na elektrodialýzu je na *obr. 27.1*. Aparát je rozdělen iontově selektivními membránami na několik komor. Membrána A propouští pouze anionty, membrána K pouze kationty. Je-li zařízení bez proudu, jsou ionty rozděleny náhodně v celém objemu roztoku (viz *obr. 27.1a*). Jakmile se zavede stejnosměrný elektrický proud, mají kationty tendenci putovat ke katodě (na obrázku *27.1-1b* směrem doleva). Když dospějí k membráně, projdou jí do sousední komory jen tehdy, když je pro ně iontově selektivní membrána propustná (K), jinak zůstanou v původní komoře. Obdobná je situace pro anionty, které putují opačným směrem. Jak je vidět ze schématu *27.1c*, získá se z původního roztoku jednak koncentrovanější a jednak zředěnější roztok. Elektrodialýza se uplatňuje při odsolování poloslané vody, používá se k předběžnému zahušťování při výrobě soli z mořské vody nebo k demineralizaci syrovátky.



Obr. 27.1. Elektrodialýza slané vody v deskovém modulu

A-membrána selektivní na anionty; K-membrána selektivní na kationty; $\rightarrow$ - prostupnost,
 $\nearrow$ - neprostupnost membránou

Pervaporace je děj, při kterém jedna nebo více složek kapalně směsi difunduje selektivní membránou, odpaří se při sníženém tlaku na permeátové straně membrány a permeát se odsává vývěvou nebo kondenzací při nízké teplotě. Zmenšení parciálního tlaku složky v permeátu se dosáhne také přiváděním inertního plynu do prostoru permeátu. Používá se složených membrán s neporézní vrstvou ve styku s kapalinou a porézním podkladem ve styku s párou na straně permeátu. Změna skupenství nastává v membráně. Kapalina procházející membránou dodává potřebnou energii a tím se ochlazuje. Pokles teploty snižuje intenzitu toku membránou a to omezuje možné odpařené množství v jednom stupni na 2 až 5 procent přiváděné suroviny. Má-li se odpařit více, zapojí se několik stupňů za sebou a mezi stupni se kapalina ohřívá.

Obvykle mají membrány tvar desky a jsou uspořádány jako v kalosisu. Intenzita toku membránou je úměrná gradientu koncentrace a difuznímu koeficientu složky procházející membránou. Koncentrační profil v membráně je značně nelineární, protože membrána vlivem difundující kapaliny botná.

Selektivita pervaporace je poměrně velká a souvisí s rozdílnou sorpcí složek kapalně směsi v membráně. Je možno překonat případný azeotropický bod rovnováhy kapalina-pára. Byl tak např. získán velmi čistý ethanol ze zředěného vodného roztoku. Používá se k odvodnění dalších alkoholů a jiných rozpouštědel, jako ketony či chlorovaná rozpouštědla. Dají se též odstraňovat těkavé organické nečistoty při čištění vody. Proces je nákladnější než např. reverzní osmóza a je vhodný jen tam, kde je dělení obtížné a jiné způsoby dělení jsou finančně náročnější^{*)}.

V tomto oddílu jsou některé základní informace o principech typických membránových procesů a o jejich uplatnění v praxi. Přehled těchto procesů, oddělovaných částic a jejich rozměrů podává tab.27.1.

^{*)}Problémy s potřebným vysokým tlakem se dají obejít tak, že na straně permeátu není čistá voda, ale vodný roztok glykolu, čímž se potřebný tlak na straně suroviny značně sníží. Roztok glykolu se snadno regeneruje rektifikací.

27.1.2 Typy používaných membrán

V tomto oddílu se probírají požadavky na vlastnosti membrán a materiály, z nichž se membrány vyrábějí. Popisují se moduly, které se z membrán sestavují a uvádí se tabulka, ze které se dá vybrat modul vhodný pro konkrétní membránový proces.

Neexistuje univerzální membrána vhodná pro všechny uvedené membránové procesy. Na membránu používanou k dělení směsí se kladou tyto požadavky:

1. velká selektivita,
2. velká permeabilita,
3. velká životnost.

Selektivita (dělicí schopnost) ovlivňuje účinnost dělení, regeneraci a čistotu produktu a je nepřímo úměrná potřebné velikosti plochy membrány. Klade se v hodnocení membrány na první místo, protože nedostatečná selektivita vyžaduje vícestupňové zařízení, a to je obvykle méně ekonomické nežli provedení konvenčním separačním procesem.

Permeabilita (propustnost) má vliv na rychlost procesu a rovněž ovlivňuje potřebnou velikost plochy membrány, a tedy investiční náklady. Nedostatečná permeabilita se kompenzuje větší plochou membrány.

Životnost membrány závisí na její odolnosti vůči mechanickým, tepelným a chemickým vlivům a ovlivňuje náklady na údržbu a případnou výměnu membrány.

Membrány se navzájem liší velikostí průměru pórů od hodnot řádově jednotek mikrometru až po neporézní membrány. Mohou být složeny z více vrstev. Popis průchodu oddělované složky membránou závisí na druhu membrány a na procesu, k němuž se membrány používá (např. zda se uplatňuje vliv elektrického pole). Membrány s většími průměry pórů fungují jako filtry a s tím souvisejí též názvy procesů, jako je mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace. Jestliže se jedná o dělení plynů, záleží na hodnotě střední volné dráhy molekul. Pokud je menší než průměr pórů, funguje membrána rovněž jako filtr, tj. dělení závisí na velikosti částic. Póry s průměrem významně menším, než je střední volná dráha molekul, však způsobují, že propustnost membrány závisí na molární hmotnosti složek (jedná se o tzv. Knudsenovo proudění). Konečně když nejsou žádné póry v membráně, složky obsažené v surovině se nejprve v membráně rozpustí (sorpce), pak difundují kolmo k ploše membrány na stranu permeátu, kde se z membrány uvolňují (desorpce). Když mají dělené složky elektrický náboj (ionty), dá se pohyb složky membránou ovlivňovat elektrickým polem a membrány mohou být propustné pouze pro kationty nebo jen pro anionty.

Velikosti pórů reálné membrány však mají určitý rozptyl a sorpce nastává i v porézních membránách. Proto skutečné separace probíhají obecně několika mechanismy zároveň. To někdy může výrazně narušit separaci. Tak např. dělení složek při pervaporaci je založeno na odlišné rozpustnosti složek v membráně. Ta tedy musí být neporézní a v tomto ohledu vadná membrána separační účinek ruší.

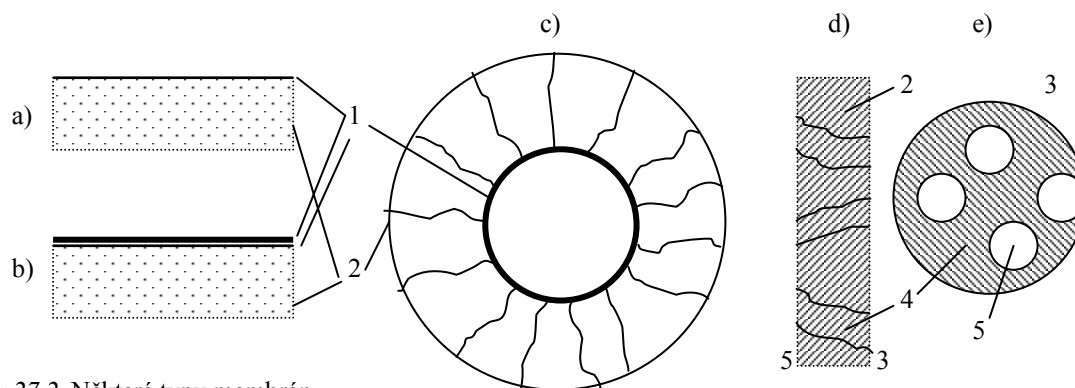
Membrány obvykle tvoří tenkou aktivní vrstvu na silně porézní podložce, ale používá se též tzv. dynamických membrán, které vznikají a současně zanikají během separace. Ty se skládají z koloidních částic (obsažených ve zpracovávané tekutině), jež se ukládají na silně porézní podložce a postupně se z ní zase odplavují. Jejich výhodou je velká permeabilita.

Membrány se vyrábějí z modifikovaných přírodních polymerů (např. acetať, acetylbutyrát a nitrát celulózy), ze syntetických polymerů (např. polyamidy, polyethylen a polypropylen) a z rozličných dalších materiálů (např. skleněné, keramické a kovové membrány).

U kovových membrán jsou problémy s jejich výrobou, s křehkostí a únavou kovu. Perspektivní jsou keramické membrány, jejichž póry jsou stejnoměrné a které mají dobré tepelné a mechanické vlastnosti.

Propustnost membrán s dobou provozu klesá zejména vlivem zanášení jejich pórů. Proto se membrány po určité době provozu regenerují (vodnými roztoky kyselin, oxidačních činidel, detergenty nebo organickými rozpouštědly).

Membrána má být co nejtenčí, aby její odpor proti pronikání složky byl co nejmenší (ve srovnání s transportem hmoty mezi fázemi je to vlastně odpor navíc). Přitom musí odolávat i velkému rozdílu tlaků (při reverzní osmóze až 10 MPa). Proto se obvykle vyrábí jako tenká vrstva na silně porézní pevné podložce, kladoucí minimální odpor pronikající látce (tzv. asymetrická membrána, viz *obr. 27.2a,c*). Může mít i více vrstev (kompozitní membrána, viz *obr. 27.2b*).



Obr.27.2. Některé typy membrán.

a) asymetrická membrána; b) kompozitní asymetrická membrána; c) membrána s trubkovou podložkou; d) upoutaná kapalná membrána; e) kapalná membrána v dvojité emulzi

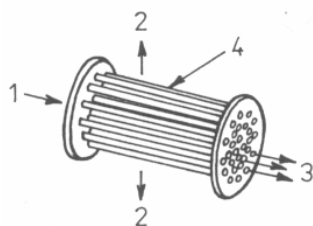
1-aktivní membrána; 2-porézní podložka; 3,5-vodný roztok; 4-hydrofóbní organické rozpouštědlo

Porézní membrána s póry vyplněnými kapalinou je *obr.27.2d*. Kapalnou membránu může např. tvořit hydrofóbní organické rozpouštědlo oddělující dva vodné roztoky nebo kapalina oddělující dvě plynné fáze. Jak je znázorněno na *obr. 27.2d,e*, může být kapalná membrána upoutána na pevný porézní podklad nebo se používá ve formě dvojité emulze. Porézní membrány s póry propojujícími obě strany membrány se používá při kapalinové extrakci. Aparát s membránami ve tvaru rovinných desek nebo dutých vláken poskytuje velkou mezifázovou plochu. Lze užít protiproudů aniž by hrozilo zahlcení, které nastává ve sprchových věžích nebo ve věžích s výplní. Ovšem membrána klade odpor proti transportu hmoty, který je tu navíc oproti obyčejné extrakci. Vnikání jedné fáze do druhé se brání tím, že se používá membrány, která se jednou z kapalin nesmáčí. Např. voda neprochází teflonovou či polypropylenovou membránou. Póry takové membrány vyplňuje organická kapalina, pokud přetlak na straně vody nepřesáhne jistou kritickou hodnotu, která je poměrně vysoká. Póry hydrofilní membrány vyplňuje voda, ve které se musí udržovat dostatečný přetlak, aby do ní nevnikaly kapky organické kapaliny.

Hustota povrchu membrány ve dvojité emulzi (*obr. 27.2e*) dosahuje hodnot až $3 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$ a to naznačuje možnost získávání složek z velmi zředěných vodných roztoků (např. při zpracování rud). Membránová separace tohoto typu je vhodná tehdy, když při ní probíhá chemická reakce udržující dostatečně velkou hybnou sílu pro permeaci tím, že se pronikající složka mění na látku nerozpustnou v membráně (např. reakce NH_3 s H_2SO_4 nebo fenolu s NaOH). Využívá se možnosti tvorby a disociace komplexu, který vzniká z pronikající složky a z přísady rozpuštěné v membráně. Vlivem existence takového komplexu se celý proces urychluje.

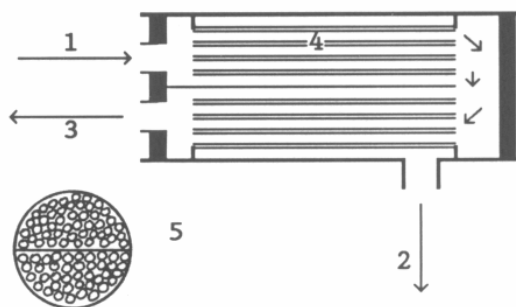
27.1.3 Typy membránových modulů

Aparáty, v nichž se provádějí membránové procesy, se skládají z membránových modulů, tj. stavebních elementů obsahujících vhodné uspořádání membrán pro daný proces. Požadavky na modul jsou zejména



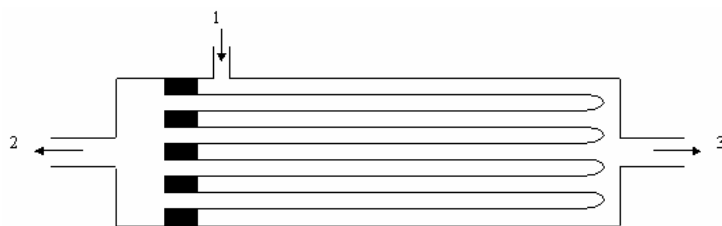
a)trubkový modul

1-surovina; 2-permeát; 3-retentát;
4-tenkostěnné plastové trubky



b)kapilární modul

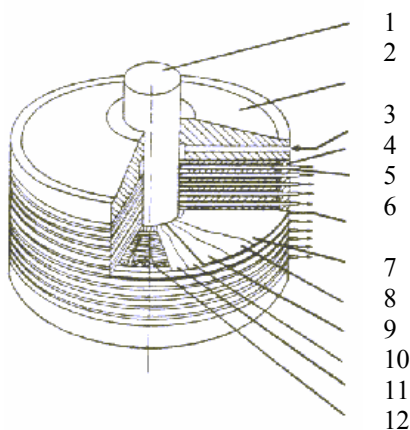
1-surovina; 2-permeát; 3-retentát; 4-kapilární trubky;
5-průřez modulem



c)modul s dutými vlákny (souplem)

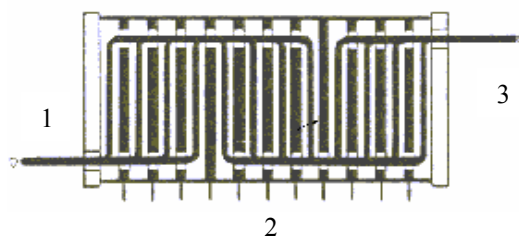
1-surovina; 2-permeát; 3-retentát

Obr.27.3. Typy membránových
modulů

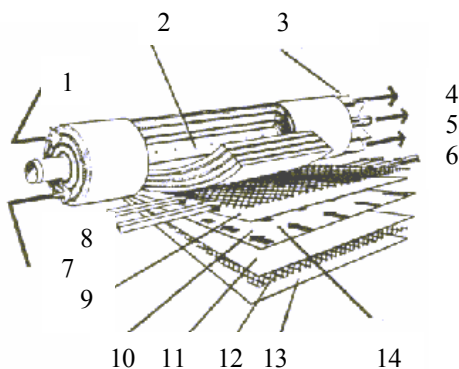


d)deskový modul

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

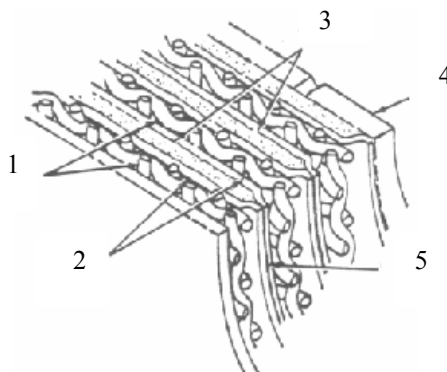


1-surovina; 2-permeát; 3-retentát



e)vinutý modul

1,7-surovina; 2-otvory pro sběr permeátu; 3-přepážka bránící axiálnímu posuvu; 4,6-retentát; 5-permeát; 8-směr proudění suroviny; 9,11-membrána; 10-sběr permeátu; 12-distanční vložka pro surovinu; 13-kryt; 14-směr proudění permeátu (po průchodu membránou)



detail vinutého modulu

1-distanční vložka; 2-membrána; 3-podložka permeátového prostoru; 4-trubka na permeát; 5-pojivo

1. velký povrch membrány na jednotkový objem modulu,
2. levná výroba,
3. snadný přístup při čištění,
4. snadná výměna membrány.

Je též třeba, aby v modulu nebyla místa, kde se tekutina neobnovuje (neúčinný prostor, viz kap. 13).

Rozeznává se zhruba pět hlavních typů modulů. Jsou to moduly

- a) trubkové,
- b) kapilární,
- c) s dutými vlákny,
- d) deskové,
- e) vinuté.

Uspořádání proudění v modulu může být rozličné podle jeho uplatnění. Tak např. v modulu s dutými vlákny je při reverzní osmóze proudění křížové, kdežto při dělení plynů se používá protiproudu. Moduly (a), (b) a (c) jsou si navzájem blízké, ve všech má membrána tvar trubky. Oproti modulu (a) však má modul (b) řádově menší průměr trubek a modul (c) má o řád menší průměr trubek než modul (b). Moduly (a) a (b) mají membránu na vnitřní straně trubky, modul (c) na vnější straně.

Příklad *trubkového modulu* je znázorněn na *obr. 27.3a*. Je to svazek porézních či perforovaných tuhých plastových trubek o průměru 10 až 30 mm. Membrána pokrývá vnitřní povrch trubky. Surovina se přivádí pod tlakem do trubek. Používá se především pro kapaliny obsahující pevné částice nebo z nichž se může pevná fáze vylučovat.

Kapilární modul je na *obr. 27.3b*. Membrána pokrývá opět vnitřní stěnu porézní trubky, která má vnitřní průměr 0,2 až 1,5 mm. Vlastní modul obsahuje velký počet trubek a jeho průměr bývá mezi 50 až 150 mm. Hustota povrchu membrán v modulu je $a \approx 10^3 \text{ m}^{-1}$ a přetlak uvnitř kapilár může být až 1 MPa.

Obr. 27.3c znázorňuje *modul s dutými vlákny*. Vlákna jsou kapiláry z plastického materiálu a v modulu jsou obvykle uložena ve tvaru vlasečnice. Mají vnitřní průměr 0,01 mm až 0,04 mm a membrána pokrývá jejich vnější povrch. Přetlak je tedy vně vláken a může dosáhnout až 8 MPa. Trubka pro přívod suroviny má uzavřený konec a její část, která je v prostoru s dutými vlákny, je porézní. Surovina proniká póry stěny trubky do prostoru mezi vlákny. Permeát prochází membránou a stěnou dovnitř dutých vláken a vytéká z jejich konců a z modulu vystupuje trubkou 2. Retentát odchází z prostoru mezi vlákny na druhém konci modulu a vystupuje z něj trubkou 3. Problém mohou činit potíže s čištěním vláken. Naproti tomu je modul bezpečný s ohledem na snížení kvality produktu vadnou membránou. Při narušení stěny se přetlakem vlákno uzavře. Modul se uplatňuje zejména při mikrofiltraci a reverzní osmóze.

Na *obr. 27.3d* je detail *deskového modulu*, z něhož je patrné, že proudění suroviny je kolmé ke směru průchodu membránou a dále ke směru proudění odváděného permeátu. Surovina přichází do prostoru vymezeného distančními vložkami ve střední části obrázku a permeát proniká membránou jednak do prostoru vymezeného distančními vložkami znázorněného v horní části obrázku a jednak do obdobného prostoru znázorněného v dolní části obrázku. Jiný typ deskového modulu uvedený na obrázku je obdoba filtračního kalolisu. Hustota povrchu je zhruba $a \approx 100 \text{ m}^{-1}$ až 400 m^{-1} . Novější varianty nevyžadují distanční vložky pro retentát.

Vinutý modul znázorněný na *obr. 27.3e* je obdoba deskového modulu. Je však kompaktnější, hustota povrchu membrány je větší než 900 m^{-1} . Přetlak suroviny může dosáhnout až 10 MPa. Surovina prochází prostorem vymezeným distančními vložkami a proudí ve směru osy aparátu. Permeát proniká membránou kolmo ke směru proudění suroviny a dostává se do prostoru s porézním materiálem, jímž se po spirále dopraví až k děrované trubce v ose modulu. Trubkou se pak odvádí z aparátu. Je obvyklý při odsolování mořské vody.

V tab. 27.2 je přehled uplatnění modulů v jednotlivých membránových procesech.

K činnosti membránových modulů v zařízení pro membránovou separaci jsou třeba zásobníky a výměníky tepla (při pervaporaci). Procesy se provozují vsádkově, nepřetržitě či kombinovaně.

Tab. 27.2. Volba typu modulu

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

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

Tento oddíl obsahuje základní informace o membránách a membránových modulech spolu s požadavky, které jsou na ně kladeny.

27.2 Materiálová a entalpická bilance

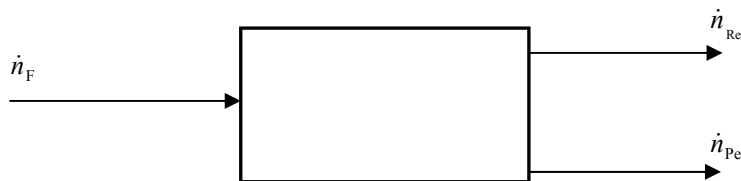
Bilance látkového množství složky k směsi procházející membránovým aparátem je podle obr.27.4

$$\dot{n}_F z_{kF} = \dot{n}_{Re} x_{ke} + \dot{n}_{Pe} y_{ke} \quad (27.2-1)$$

Podobně pro směsi platí

$$\dot{n}_F = \dot{n}_{Re} + \dot{n}_{Pe} \quad (27.2-2)$$

Indexem "e" se vyjadřuje obecně odlišné množství a složení produktů na výstupu z aparátu od hodnot uvnitř aparátu. Není nutný při dokonalém promíchávání směsí na obou stranách membrány.



Obr.27.4. Bilanční schéma proudů membránového aparátu

Činnost membránového aparátu charakterizuje relativní množství permeátu, veličina Θ , tj. množství permeátu připadající na jednotkové množství suroviny (s anglickým názvem "cut")

$$\Theta = \frac{\dot{n}_{Pe}}{\dot{n}_F} \quad (27.2-3)$$

Bilance složky k se po dosazení této veličiny zjednoduší na tvar

$$z_{kF} = (1 - \Theta)x_{ke} + \Theta y_{ke} \quad (27.2-1a)$$

Pokud membránový proces není izotermní, je k popisu nutná bilance entalpie

$$\dot{n}_F h_F + \dot{Q} = \dot{n}_{Re} h_{Re} + \dot{n}_{Pe} h_{Pe} \quad (27.2-4)$$

kde symbol h označuje molární entalpii směsi. Výsledný tepelný příkon procesu $\dot{Q}$ se v rovnici vyskytuje tehdy, když děj není adiabatický. Rovn.(27.2-4) se dá upravit na tvar

$$h_F + (\dot{Q} / \dot{n}_F) = (1 - \Theta)h_{Re} + \Theta h_{Pe} \quad (27.2-4a)$$

27.3 Kinetika membránových procesů

27.3.1 Úvod

Plocha membrány potřebná k separaci se odvozuje z definice intenzity toku látkového množství membránou j_k

$$dA = \frac{d\dot{n}_{kP}}{j_k} \quad (27.3-1)$$

integrací a vyjádřením toku látkového množství složky v permeátu

$$A = \int \frac{d\dot{n}_{kP}}{j_k} = \int \frac{d(\dot{n}_P y_k)}{j_k} = \frac{\dot{n}_{Pe} y_{ke}}{\langle j_k \rangle} \quad (27.3-1a)$$

Intenzita toku závisí na mechanismu průchodu membránou, který je obecně pro jednotlivé membránové procesy odlišný. Proto se liší i popis kinetiky procesu. Transport membránou s většími póry se popisuje rovnicí filtrace, pro membrány neporézní nebo s velmi malými póry se používá difuzních rovnic.

Separační schopnost membrány charakterizuje *rejekce* vybrané složky k

$$R_k \equiv 1 - \frac{C_{kP}}{C_{kR}} \quad (27.3-2)$$

Za složku k se volí ta, která má zůstat v retentátu, tj. $C_{kP} < C_{kR}$. Pro ideální membránu je $R_k = 1$.

Ve zbývajících částech tohoto oddílu bude vyloženo vyjádření intenzity toku membránou pro jednotlivé membránové procesy. Obecně se dá zapsat ve tvaru

$$(\text{intenzita toku}) = [(\text{permeabilita})/(\text{tloušťka membrány})] \cdot (\text{hybná síla}) \quad (27.3-3)$$

kterým je definována *permeabilita* (propustnost) membrány. Permeabilita a rejekce jsou základní vlastnosti membrány a jsou udávány výrobci membránových modulů.

27.3.2 Dělení plynných směsí membránami

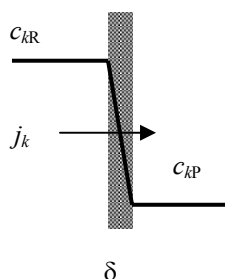
Plynné směsi se dělí membránami především tehdy, když má být produkt obohacen o jednu nebo více složek a nepožaduje se velká čistota produktu. Té se dosáhne zkapalněním nebo rektifikací při nízkých teplotách. Výhoda dělení membránou spočívá v tom, že se dá provést při teplotách blízkých atmosférické teplotě.

Při dělení vzduchu se membránovou separací průmyslově vyrábí směs obsahující 95 až 99% dusíku, která se uplatňuje jako inertní plyn. Plyn obsahující jen několik ppm kyslíku se z této směsi vyrobí, přidá li se k ní vodík a směs se katalyticky spálí. Pro lékařské účely se vyrábí vzduch obsahující 40 až 50% kyslíku. Tuto směs je možné dále zpracovat adsorpcí. Tím se podstatně zvýší výkonnost adsorbéru vyrábějícího kyslík. Membrány se často používají k oddělování vodíku a odpadních plynů při výrobě amoniaku či methanolu nebo při hydrogenaci. Uplatňují se při odstraňování CO_2 ze zemního plynu a perspektivní je výroba helia z tohoto plynu.

Dělicí aparáty mají průměr do 0,3 m a délku do 5 m. Jeden aparát zpracuje řádově jednotky krychlových metrů plynu za minutu, proto je obvyklé paralelní uspořádání více aparátů.

Pokud je průměr pórů membrány menší než střední volná dráha molekul, vyjadřuje se při dělení plynů intenzita toku látkového množství j_k vzorcem ve tvaru integrálu 1. Fickova zákona difuze rovinou deskou [viz rovn.(22.3-9) a obr.27.5.]

$$j_k = (D_k / \delta)(c_{kR} - c_{kP}) \quad (27.3-4)$$



Obr.27.5. Difuze membránou

kde je D_k efektivní difuzní koeficient složky k pronikající membránou, c_k molární koncentrace této složky v membráně, přičemž index R značí vstupní stranu membrány (ve styku s retentátem) a index P výstupní stranu membrány (ve styku s permeátem) a δ je tloušťka membrány.

Při výpočtech membránových procesů je obvyklé udávat množství proudů v objemových jednotkách. Proto se používá intenzity objemového toku složky ϕ_{vk} , která se vypočte z intenzity toku látkového množství násobením molárním objemem složky v_k

$$\phi_{vk} = v_k j_k = \frac{v_k D_k}{\delta} (c_{kR} - c_{kP}) \quad (27.3-5)$$

Jestliže se složka k v membráně rozpouští, předpokládá se na rozhraní mezi tekutou fází vně membrány a membránou fázová rovnováha. Při dělení plynů se popisuje Henryovým zákonem

$$c_k = p_k / H_k = p_k S_k \quad (27.3-6)$$

kde je p_k parciální tlak složky k , H_k její Henryův koeficient a veličina $S_k = 1/H_k$ je obvyklá při popisu membránových procesů.

Když platí vztah $S_{kR} = S_{kP} = S_k$ (proces je běžně izotermní), je podle rovn.(27.3-5)

$$\phi_{vk} = \frac{v_k D_k S_k}{\delta} (p_{kR} - p_{kP}) \equiv \frac{P_k}{\delta} (p_{kR} - p_{kP}) \equiv P_{\delta k} (p_{kR} - p_{kP}) \quad (27.3-7)$$

Veličina P_k je permeabilita složky k v membráně [z rovn. (27.3-3)] a $P_{\delta k}$ se nazývá *permeance* složky k (viz lit.[61]). Hodnotu permeability určují vlastnosti membrány spolu s vlastnostmi složky, permeance zahrnuje i tloušťku membrány. Zjišťují se pokusně. Tento tvar mají též rovnice popisující jiné membránové procesy než je dělení plynů. Parciální tlaky složky se vyjádří součinem tlaku permeátu či retentátu a příslušného molárního zlomku.

Selektivita membrány je poměr hodnot permeability či permeance dvou složek k a l

$$\alpha_{kl} \equiv \frac{P_k}{P_l} = \frac{P_{\delta k}}{P_{\delta l}} \quad (27.3-8)$$

Hodnoty difuzního koeficientu a rozpustnosti složky v membráně jsou silně závislé jak na vlastnostech membrány tak na vlastnostech složek. Proto je pro některý materiál membrány a některé dvojice složek hodnota selektivity vysoká. Z praxe vyplývá, že dělení je ekonomicky výhodné při hodnotách selektivity $\alpha_{kl} > 4$.

Permeabilita většiny plynů roste s teplotou. S rostoucí teplotou však klesá selektivita, proto je třeba najít takovou teplotu, při které je hodnota intenzity toku membránou dostatečně velká a přitom je hodnota selektivity přiměřeně vysoká. Teplota tedy plyne z ekonomické analýzy.

Proces charakterizuje poměr tlaků retentátu a permeátu, tzv. redukovaný tlak p_r (také se používá reciproké hodnoty)

$$p_r \equiv p_R / p_P \quad (27.3-9)$$

Potřebná plocha membrány se analogicky k rovn. (27.3-1) určí z hodnoty intenzity toku složky membránou na základě definice intenzity objemového toku ϕ_{V_k}

$$dA = \frac{d(\dot{V}_P y_k)}{\phi_{V_k}} \quad (27.3-10)$$

ze které plyne

$$A = \int_0^{\dot{V}_{Pe} y_{ke}} \frac{d(\dot{V}_P y_k)}{\phi_{V_k}} = \frac{\dot{V}_{Pe} y_{ke}}{\langle \phi_{V_k} \rangle} \quad (27.3-11)$$

Mění-li se ve směru proudění směsi její množství a složení, určuje složení permeátu v určitém průřezu místní hodnota intenzity toku složek membránou. Když lze permeát považovat za ideální plyn, platí pro molární zlomek složky A ve směsi dvou složek A a B

$$y_A = \frac{\phi_{VA}}{\phi_{VA} + \phi_{VB}} = \frac{1}{1 + \frac{\phi_{VB}}{\phi_{VA}}} \quad [\text{ideální plyn}](27.3-12)$$

Když platí rovn.(27.3-7), plyne z rovn.(27.3-12), (27.3-8) a (27.3-9)

$$y_A = \frac{1}{1 + \frac{(P_B / \delta)(p_R x_B - p_P y_B)}{(P_A / \delta)(p_R x_A - p_P y_A)}} = \frac{1}{1 + \alpha_{AB}^{-1} \frac{p_r(1 - x_A) - 1 + y_A}{p_r x_A - y_A}} \quad (27.3-13)$$

To se upraví na tvar

$$\frac{1}{y_A} = 1 + \frac{1}{\alpha_{AB}} \left(\frac{p_r - 1}{p_r x_A - y_A} - 1 \right) \quad (27.3-14)$$

a další úpravou plyne kvadratická rovnice pro y_A

$$y_A^2 - \{[x_A + (\alpha_{AB} - 1)^{-1}]p_r + 1\}y_A + \alpha_{AB}(\alpha_{AB} - 1)^{-1}x_A p_r = 0 \quad (27.3-15)$$

Do této rovnice se dosadí známé hodnoty α_{AB} , p_r a x_A a vypočte se molární zlomek složky A v permeátu v daném průřezu.

Rovn.(27.3-15) ukazuje vliv poměru tlaků retentátu a permeátu, selektivity a složení suroviny či retentátu na složení permeátu. Mezní hodnota y_A pro nulový tlak na straně permeátu se odvodí dělením rovnice redukovaným tlakem a přechodem na $p_r \rightarrow \infty$. Pro zadané hodnoty α_{AB} a x_A

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{(\alpha_{AB} - 1)x_A + 1} \quad (27.3-16)$$

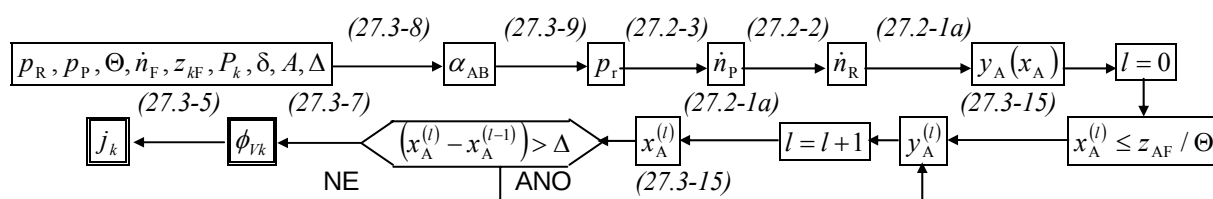
Při dané hodnotě p_r se dá hodnota y_A zvýšit zvětšením hodnoty selektivity. Hodnota y_A však má svou horní mez, protože parciální tlak složky v permeátu může dosáhnout maximálně hodnoty parciálního tlaku v retentátu

$$p_R x_A \geq p_P y_A = \frac{p_R}{p_r} y_A$$

neboli

$$y_A \leq p_r x_A \quad (27.3-17)$$

V obr. 27.I. je znázorněn algoritmus výpočtu membránového modulu separace plynů



Obr.27.I. Algoritmus výpočtu membránové separace plynů-složení permeátu a výkonnost membránového modulu

27.3.3 Pervaporace

Při pervaporaci nastává sorpce transportované složky ze suroviny (retentátu) do membrány a po difuzi membránou desorpce do permeátu. Hybná síla procesu je rozdíl parciálních tlaků, přičemž je snaha, aby na straně permeátu byl tlak co možná nejmenší. Pro binární směs složek A

a B je intenzita toku hmotnosti složky A (permeance složky příslušná toku hmotnosti je označena $P'_{\delta A}$)

$$j_A = P'_{\delta A} (\gamma_A x_A p_A^* - y_A p_P) \quad (27.3-18)$$

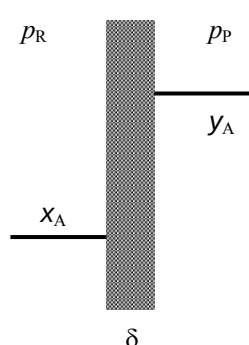
a pro složku B

$$j_B = P'_{\delta B} [\gamma_B (1 - x_A) p_B^* - (1 - y_A) p_P] \quad (27.3-19)$$

přičemž platí

$$y_A = \frac{j_A}{j_A + j_B} \quad (27.3-20)$$

Rovnice jsou podobné jako pro dělení plyných směsí, ale poměr tlaků se nahrazuje modifikovaným poměrem



$$p_{rA} = \frac{\gamma_A p_A^*}{p_P}, \quad p_{rB} = \frac{\gamma_B p_B^*}{p_P} \quad (27.3-21)$$

Aktivitní koeficienty a tlaky par čistých látek jsou rovněž obsaženy v modifikované selektivitě

$$\alpha'_{AB} = \frac{P'_{\delta A} \gamma_A p_A^*}{P'_{\delta B} \gamma_B p_B^*} \quad (27.3-22)$$

Obr. 27.6. Změna koncentrace při pervaporaci

Kombinací rovnic (27.3-18) až (27.3-22) získáme kvadratickou rovnici pro lokální hodnotu y_A

$$(\alpha'_{AB} p_{rA} - p_{rB}) y_A^2 + [p_{rB} + x_A - 1 - \alpha'_{AB} (p_{rA} + x_A)] y_A + \alpha'_{AB} x_A = 0 \quad (27.3-23)$$

Místní hodnota y_A je největší na vstupu suroviny a postupně její hodnota klesá. Přeslé množství se zjistí integrací. Musí se vzít v úvahu pokles teploty, který snižuje hybnou sílu a permeabilitu. Určí se z bilance entalpie.

Efektivní difuzní koeficient může při pervaporaci vlivem botnění membrány vzrůst až o dva řády. Jeho závislost na koncentraci se vyjadřuje exponenciálně (viz lit.[39])

$$D_k = D_{k0} \exp(\beta c_k) \quad (27.3-24)$$

kde D_{k0} a β jsou pokusně určené veličiny.

27.3.4 Reverzní osmóza

V popisu reverzní osmózy se vyskytuje osmotický tlak. Vzniká působením polopropustné membrány, která odděluje čisté rozpouštědlo od roztoku. Membrána zadržuje ionty soli a propouští molekuly rozpouštědla. Je-li tlak v obou kapalinách stejný, proudí rozpouštědlo

membránou do roztoku, neboť tam má menší hodnotu chemického potenciálu. Zvyšováním tlaku nad roztokem se proudění rozpouštědla membránou zpomaluje a při určité hodnotě tlaku se zastaví. Pak nastane rovnováha mezi roztokem na jedné a čistým rozpouštědlem na druhé straně membrány.

Při rovnováze mezi čistým rozpouštědlem l a roztokem složky k odděleným polopropustnou membránou nechť má roztok tlak p a čisté rozpouštědlo tlak p_l^o přičemž jejich teplota T je stejná. Hodnota parciální molární Gibbsovy funkce neboli chemického potenciálu rozpouštědla v roztoku ($\bar{g}_l$) a čistého rozpouštědla (g_l^o) na druhé straně membrány jsou při rovnováze stejné. Pro rozpouštědlo v roztoku se vyjádří chemický potenciál pomocí jeho hodnoty v referenčním stavu (za který se volí čistá kapalná složka při teplotě a tlaku roztoku) a pomocí aktivity, takže při rovnováze platí

$$g_l^o(T, p_l^o) = \bar{g}_l(T, p) = g_l^o(T, p) + RT \ln a_l \quad (27.3-25)$$

Z těchto rovnic vyplývá:

$$-RT \ln a_l = g_l^o(T, p) - g_l^o(T, p_l^o) = \int_{p_l^o}^p v_l^o dp \cong v_l^o (p - p_l^o) \quad (27.3-26)$$

Zde je v_l^o molární objem čistého rozpouštědla při rovnováze za teploty systému T . Pokud změna tlaku není příliš velká (daleko od kritického bodu rozpouštědla), může se hodnota v_l^o považovat za nezávislou na tlaku. Rozdíl tlaků nad roztokem a nad čistým rozpouštědlem při termodynamické rovnováze, $(p - p_l^o)$, se nazývá *osmotický tlak* a označuje se obvykle symbolem π . Z rovn.(27.3-26) plyne

$$\boxed{p - p_l^o \equiv \pi = - (RT / v_l^o) \ln a_l} \quad (27.3-27)$$

Aktivita rozpouštědla se vyjádří pomocí aktivitního koeficientu γ_l a pokud je roztok rozpuštěné látky k zředěný, platí pro rozpouštědlo $\gamma_l \rightarrow 1$, neboť $x_l \rightarrow 1$ (referenční stav je čistá složka při T, p směsi). Proto

$$a_l = \gamma_l x_l \cong x_l = 1 - x_k$$

kde x_k je molární zlomek rozpuštěné látky. Jeho hodnota je malá, proto

$$\ln a_l \cong \ln(1 - x_k) \cong -x_k$$

takže

$$\pi \cong \frac{RT}{v_l^o} x_k = \frac{n_k}{n v_l^o} RT \cong \frac{n_k}{V} RT = c_k RT \quad (27.3-28)$$

kde n je látkové množství a V je objem roztoku. Tuto rovnici odvodil van't Hoff. Při výpočtech se používá rovnice

$$\pi = \beta c_k RT \quad (27.3-29)$$

s korekčním koeficientem β , který se nazývá *osmotický koeficient*.

Při reverzní osmóze je tlak roztoku větší než osmotický a rozpouštědlo prochází polopropustnou membránou ven z roztoku, tedy koncentrace rozpuštěné látky roste. Intenzitu objemového toku rozpouštědla membránou popisuje vztah

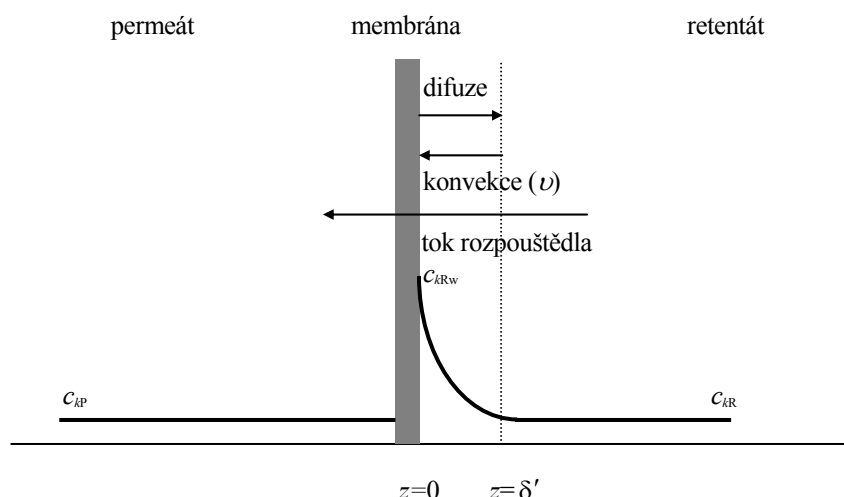
$$\phi_{vl} = \frac{P_l}{\delta} (\Delta p - \Delta \pi) = P_{\delta l} (\Delta p - \Delta \pi) \quad (27.3-30)$$

V rovnici je P_l permeabilita a $P_{\delta l}$ permeance rozpouštědla v membráně, δ tloušťka membrány a symbol Δ značí rozdíl hodnot na vstupu a na výstupu z membrány. Membrána odděluje obecně dva roztoky s odlišnou koncentrací rozpuštěné látky a každému z nich přísluší určitý osmotický tlak, proto se ve vzorci vyskytuje rozdíl osmotických tlaků a podle rovn. (27.3-28) platí:

$$\Delta \pi \cong (c_{kR} - c_{kP}) RT \quad (27.3-31)$$

Pokud je hodnota Δp velká a roztoky jsou zředěné nebo má rozpuštěná látka velkou molární hmotnost, zjednoduší se rovn. (27.3-30) na:

$$\phi_{vl} = P_{\delta l} \Delta p \quad (27.3-32)$$



Obr.27.7. Grafické znázornění polarizace membrány.

Protože dělení není při membránovém procesu nikdy dokonalé, prochází membránou při reverzní osmóze současně s rozpouštědlem i rozpuštěná látka, a to jednak difuzí způsobenou koncentračním gradientem a jednak unášením proudem rozpouštědla. Rozpuštěná látka k se hromadí u polopropustné membrány. Tento jev se nazývá *koncentrační polarizace*. Koncentraci složky k na rozhraní mezi membránou a retentátem označíme c_{kRw} a ta je větší než její hodnota uvnitř retentátu c_{kR} . Vztah mezi těmito koncentracemi udává *polarizační modul* M_k

$$M_k \equiv c_{kRw} / c_{kR} \quad (27.3-33)$$

Intenzita toku látkového množství rozpuštěné látky k membránou se popisuje vzorcem

$$\phi_k = P_{\delta k}^+ (c_{kRw} - c_{kP}) = P_{\delta k}^+ (M_k c_{kR} - c_{kP}) \quad (27.3-34)$$

kde $P_{\delta k}^+$ je permeance, která je vztažena k intenzitě toku látkového množství.

Vlivem koncentrační polarizace narůstá koncentrace rozpuštěné látky v blízkosti membrány (viz obr.27.7). Zvětšuje se osmotický tlak u membrány a tím se podle rovn.(27.3-30) zmenšuje hybná síla procesu. Tvoří se koncentrační gradient pro difuzi rozpuštěné látky ve směru proti proudu rozpouštědla zpět do hlavní části retentátového roztoku. Dále se zvětší koncentrační gradient rozpuštěné látky membránou, který podporuje průnik rozpuštěné látky membránou, tedy zmenšuje selektivitu membrány.

Významný vliv může mít koncentrační polarizace na mikrofiltraci a ultrafiltraci. Koncentrace unášené rozpuštěné látky k může u povrchu membrány dosáhnout hodnoty až několika-násobně větší než je hodnota uvnitř retentátu.

Koncentrační profil rozpuštěné látky na straně retentátu se odvozuje z definiční rovnice intenzity toku složky konvekci a difuzí. Z obdoby rovnic (22.2-3) a (22.2-4) se dá při konstantní hodnotě hustoty a difuzního koeficientu vyjádřit intenzita toku látkového množství (protože se uvažuje jednosměrný systém, bude vynechán index z označující průmět vektorové veličiny do směru proudění z) vztahem

$$\phi_k = \nu c_k - D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} \quad (27.3-35)$$

Při ustáleném stavu a bez chemické reakce plyne z obdoby rovn.(22.2-11)

$$\frac{d\phi_k}{dz} = 0$$

Intenzita toku složky k tedy nezávisí na vzdálenosti. Při ustáleném stavu přechází parciální derivace na totální, takže podle rovn.(27.3-35) platí

$$dz = D_k \frac{dc_k}{\nu c_k - \phi_k} \quad (27.3-36)$$

Rychlost ν je intenzita objemového toku rozpouštědla a je při ustáleném stavu konstantní. Při konstantní hodnotě difuzního koeficientu je integrál v mezích $z = 0$ $c_k = c_{kR}$ a $z = \delta$ $c_k = c_{kRw}$

$$\delta = \frac{D_k}{\nu} \ln \frac{\nu c_{kRw} - \phi_k}{\nu c_{kR} - \phi_k} \quad (27.3-37)$$

Intenzita toku rozpuštěné látky membránou ϕ_k má mít malou hodnotu, proto se v rozdílu zanedbává a rovnice přechází na tvar

$$\nu = \frac{D_k}{\delta} \ln \frac{c_{kRw}}{c_{kR}} = \frac{D_k}{\delta} \ln M_k$$

Podle filmové teorie je zlomek D_k/δ koeficientem přestupu hmoty k_c [viz rovn.(22.4-14)]. Poměr koncentrací v logaritmu je mírou koncentrační polarizace a podle rovn.(27.3-33) je to polarizační modul M_k . Protože $\phi_{VI} = \nu$, je možné rovnici zapsat ve tvaru

$$\boxed{\phi_{VI} = k_c \ln M_k} \quad (27.3-38)$$

Pro intenzitu toku látkového množství rozpuštěné látky platí podle rovn.(27.3-34)

$$\phi_k = P_{\delta k}^+ (M_k c_{kR} - c_{kP}) = c_{kP} \phi_{VP} \cong c_{kP} \phi_{VI} \quad (27.3-39)$$

Zde je intenzita toku látkového množství složky vyjádřena též intenzitou toku objemového množství permeátu. Vzhledem k tomu, že do permeátu přechází jen malé množství rozpuštěné látky, dá se intenzita objemového toku permeátu nahradit intenzitou objemového toku rozpouštědla. Rovnice se upraví na tvar

$$P_{\delta k}^+ \left(M_k - \frac{c_{kP}}{c_{kR}} \right) = \frac{c_{kP}}{c_{kR}} \phi_{VI} \quad (27.3-40)$$

což se zapíše jako

$$M_k = \frac{c_{kP}}{c_{kR}} \left(\frac{\phi_{VI}}{P_{\delta k}^+} + 1 \right) \quad (27.3-41)$$

Je třeba určit koncentraci rozpuštěné látky v permeátu. Pro intenzitu toku rozpouštědla platí podle rovnice (27.3-30)

$$\phi_{VI} = P_{\delta l}^+ \{ \Delta p - [\pi(c_{kRW}) - \pi(c_{kP})] \} = P_{\delta l}^+ \{ \Delta p - [M_k \pi(c_{kR}) - \pi(c_{kP})] \} \quad (27.3-42)$$

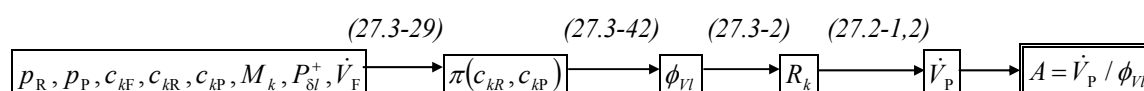
a po dosazení do rovn.(27.3-41) a úpravě

$$\frac{c_{kP}}{c_{kR}} = \frac{M_k}{\frac{\phi_{VI}}{P_{\delta k}^+} + 1} = \frac{M_k}{\frac{P_{\delta l}^+}{P_{\delta k}^+} \{ \Delta p - [M_k \pi(c_{kR}) - \pi(c_{kP})] \} + 1} = \frac{M_k}{\alpha_{lk}^+ [\Delta p - M_k \pi(c_{kR}) + \pi(c_{kP})] + 1}$$

kde bylo použito selektivity membrány z rovn.(27.3-8). Z toho se vyjádří rejekce [rovn.(27.3-2)]

$$R_k = 1 - \frac{c_{kP}}{c_{kR}} = 1 - \frac{M_k}{\alpha_{lk}^+ [\Delta p - M_k \pi(c_{kR}) + \pi(c_{kP})] + 1} \quad (27.3-43)$$

Uvedené vztahy se uplatňují i při nanofiltraci. Obr.27.II. znázorňuje algoritmus výpočtu membránového modulu reverzní osmózy



Obr.27.II. Algoritmus výpočtu reverzní osmózy s koncentrační polarizací a neideální membránou-plocha membrány

27.3.5 Ultrafiltrace a mikrofiltrace

Kinetiku mikrofiltrace popisuje rovnice filtrace. Permeát prochází vrstvou filtračního koláče a membránou a oba odpory se sčítají. Specifický odpor koláče závisí na jeho mezerovitosti a obecně na rozdílu tlaků. Tloušťka koláče roste s množstvím permeátu. Polarizace je zanedbatelná, protože částice, které se filtrují, jsou relativně velké.

Při ultrafiltraci charakterizuje výkonnost membrány intenzita toku permeátu, rejekce filtrované látky a koncentrace filtrované látky v proudě retentátu. Intenzita toku permeátu často postupně klesá, protože se membrána ucpává, ale ucpávání pórů zvětšuje rejekci.

Hodnota ϕ_{vl} závisí na hodnotě koeficientu přestupu hmoty a podle rovn.(27.3-32) na rozdílu tlaků mezi retentátem a permeátem. Koeficient přestupu hmoty roste s rychlostí tekutiny a při dané rychlosti retentátu je koeficient přestupu hmoty konstantní a hodnota ϕ_{vl} roste s rozdílem tlaků (viz *obr.18-4* v *Příkladech*). Zároveň roste i koncentrace rozpuštěné látky k na fázovém rozhraní či na rozhraní mezi vrstvou gelu a kapalinou. Tato koncentrace má však svou horní mez, kterou nemůže překročit. Je to rozpustnost složky k v rozpouštědle či koncentrace při které se začíná vylučovat gel. Proto při jistém rozdílu tlaků ϕ_{vl} již zůstává konstantní, bez ohledu na další zvyšování rozdílu tlaků. Čím je rychlost retentátu nižší, tím dříve k tomuto jevu dochází. Naopak při velkých rychlostech je ϕ_{vl} úměrné rozdílu tlaků v celém rozsahu a k vlivu polarizace není třeba přihlížet.

Koncentrace na fázovém rozhraní či na rozhraní s gelovou vrstvou se zjišťuje pokusně. Vychází se z rovn.(27.3-38) která se rozepíše na

$$\phi_{vl} = k_c \ln c_{kRw} - k_c \ln c_{kR} \quad (27.3-44)$$

Při konstantní rychlosti retentátu se nemění koeficient přestupu hmoty a provádějí se pokusy s proměnnou koncentrací složky v retentátu. V semilogaritmickém grafu závislosti ϕ_{vl} na c_{kR} dostaneme přímku (viz *obr.18-5* v *Příkladech*), jejíž směrnice je koeficient přestupu hmoty a průsečík s osou úseček je hledaná koncentrace na fázovém rozhraní či na rozhraní s vrstvou gelu, neboť podle rovnice pro $\phi_{vl} = 0$ je $c_{kRw} = c_{kR}$.

Podle rovn.(9-21) je intenzita objemového toku filtrátu, tj. rychlost kapaliny proudící vrstvou

$$\phi_{vl} = \frac{(\psi d_p)^2 \varepsilon^3 \Delta p}{C(1-\varepsilon)^2 \eta h} = \frac{\Delta p}{\eta R_c} \quad (27.3-45)$$

kde je d_p průměr částic ve vrstvě a ψ jejich sféricita, ε je mezerovitost a h tloušťka vrstvy, η viskozita a R_c celkový hydrodynamický odpor proti proudění. Obvyklá hodnota numerické konstanty je $C = 150$ (rovnice Karmana a Kozeného).

Při uplatnění na mikrofiltraci a ultrafiltraci se skládá celkový odpor z odporu samotné membrány R_m a gelové vrstvy R_g , pokud existuje

$$R_c = R_m + R_g \quad (27.3-46)$$

Jednotlivé dílčí odpory lze podle rovn.(27.3-45) vyjádřit jako poměr tloušťky membrány (vrstvy) a permeability, tj. $R_m = \delta_m / P_m$ a $R_g = \delta_g / P_g$. Pro intenzitu objemového toku rozpouštědla dostáváme

$$\phi_{vl} = \frac{\Delta p}{\eta \left(\frac{\delta_m}{P_m} + \frac{\delta_g}{P_g} \right)} \quad (27.3-47)$$

Při mikrofiltraci a někdy i při ultrafiltraci nastávají situace, kdy lze zanedbat odpor gelové vrstvy a rovnice se redukuje na

$$\phi_{vl} = \frac{P_m \Delta p}{\delta_m \eta} \quad (27.3-48)$$

27.3.6 Dialýza

Dialýza je membránový proces, při kterém složky s dostatečně malými molekulami procházejí póry. Na obou stranách membrány je tedy roztok. Tok složky závisí na jejích koncentracích na rozhraní mezi membránou a oběma roztoky

$$\phi_k = P_{\delta k}^+ (c_{kR} - c_{kP}) \quad (27.3-49)$$

Vztah mezi koncentrací na rozhraní a uvnitř roztoku popisuje rovnice přestupu hmoty. S výhodou se využije rovnice prostupu hmoty

$$\phi_k = K_{ck} (c_{kR} - c_{kP}) \quad (27.3-50)$$

kde platí pro rovinnou membránu

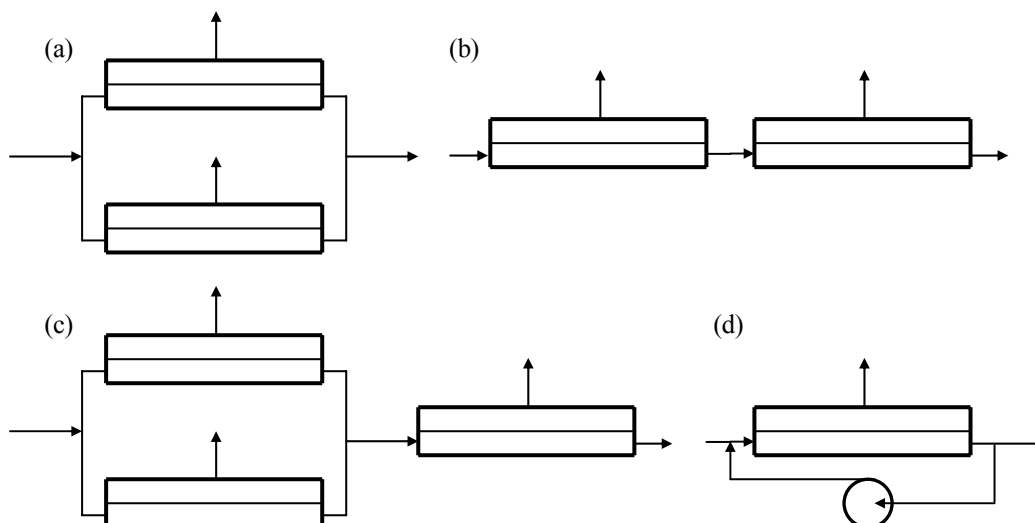
$$\frac{1}{K_{ck}} = \frac{1}{k_{cR}} + \frac{\delta}{P_{\delta k}^+} + \frac{1}{k_{cP}} \quad (27.3-51)$$

a K_{ck} značí koeficient prostupu, k_{cR} a k_{cP} koeficienty přestupu hmoty v retentátu a permeátu (je to obdoba prostupu tepla rovinnou stěnou). Tyto vnější odpory se uplatňují i při jiných membránových procesech

27.4 Aplikace

Výpočet rozměrů zařízení pro membránové procesy souvisí s tím, o jaký proces se jedná, zda je vícestupňový či jednostupňový a jaké je uspořádání modulu. Vychází se z bilance hmotnosti a pokud děj není izotermní, též z bilance energie, dále z kinetického vztahu pro intenzitu toku složky pronikající membránou a z vyjádření fázové rovnováhy, jak je obvyklé u ostatních difuzních procesů. Jestliže složky chemicky reagují, je třeba mít údaje o stechiometrii a kinetice chemických reakcí.

Problém řešení membránové separace spočívá v získání hodnoty intenzity toku j_k , která závisí nejen na vlastnostech membrány, ale též na vlastnostech směsi a podmínkách proudění na obou stranách membrány. Proudění se modeluje podle konstrukce aparátu; píستovým profilem proudění retentátu a dokonalým promícháváním permeátu, jako sou proud, protiproud, křížové a kombinované uspořádání proudění tekutin na obou stranách membrány (viz též např. lit.[46]).



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

Tab.27.3 Přehled základních rovnic v membránových procesech

BILANCE	ROVNOVÁHA, KINETIKA A J.
Ustálený stav $\dot{n}_F = \dot{n}_{Re} + \dot{n}_{Pe}$ $\dot{n}_F z_{kF} = \dot{n}_{Re} x_{ke} + \dot{n}_{Pe} y_{ke}$ $\dot{n}_F h_F + \dot{Q} = \dot{n}_{Re} h_{Re} + \dot{n}_{Pe} h_{Pe}$	Rovnováha $c_k = p_k / H_k = p_k S_k$ (27.3-6) Kinetika $A = \int \frac{d\dot{n}_{kP}}{j_k} = \int \frac{d(\dot{n}_P y_k)}{j_k} = \frac{\dot{n}_{Pe} y_{ke}}{\langle j_k \rangle}$ Dělení plynných směsí $j_k = (D_k / \delta)(c_{kR} - c_{kP})$ (27.3-4) $\phi_{Vk} = v_k j_k = \frac{v_k D_k}{\delta} (c_{kR} - c_{kP})$ $\phi_{Vk} = \frac{v_k D_k S_k}{\delta} (p_{kR} - p_{kP})$ (27.3-7) $\equiv \frac{P_k}{\delta} (p_{kR} - p_{kP}) \equiv P_{\delta k} (p_{kR} - p_{kP})$ $y_A = \frac{\phi_{VA}}{\phi_{VA} + \phi_{VB}} = \frac{1}{1 + \frac{\phi_{VB}}{\phi_{VA}}}$ [ideální plyn] (27.3-12) Pervaporace $j_A = P'_{\delta A} (\gamma_A x_A p_A^* - y_A p_P)$ $j_B = P'_{\delta B} [\gamma_B (1 - x_A) p_B^* - (1 - y_A) p_P]$ $y_A = \frac{j_A}{j_A + j_B}$ (27.3-20) Reverzní osmóza $\phi_{vl} = \frac{P_l}{\delta} (\Delta p - \Delta \pi) = P_{\delta l} (\Delta p - \Delta \pi)$ (27.3-30) $\phi_k = P_{\delta k}^+ (c_{kRW} - c_{kP}) = P_{\delta k}^+ (M_k c_{kR} - c_{kP})$ (27.3-34) $M_k \equiv c_{kRW} / c_{kR}$ (27.3-33)

Zařízení může být vícestupňové s paralelním či sériovým uspořádáním, opatřeným případně též zpětným tokem, jak znázorňuje obr.27.8.

Tento oddíl obsahuje základy kvantitativního popisu kinetiky membránových separací.

V této kapitole byly probrány základy kvalitativního a kvantitativního popisu membránových procesů. Obsah zahrnuje, na rozdíl od předešlých kapitol rozličné fyzikální děje, které mají společný tok membránou. Proto je kvantitativní popis rozličných dějů odlišný.

KONTROLNÍ ÚLOHY

- 27.1.** Jaké jsou přednosti membránové separace ve srovnání s klasickými difuzními procesy?
- 27.2.** Kdy není membránová separace ekonomicky výhodná?
- 27.3.** Co je hybnou silou transportu složky membránou?
- 27.4.** Proč se osmózy nevyužívá průmyslově?