

18 Membránové procesy

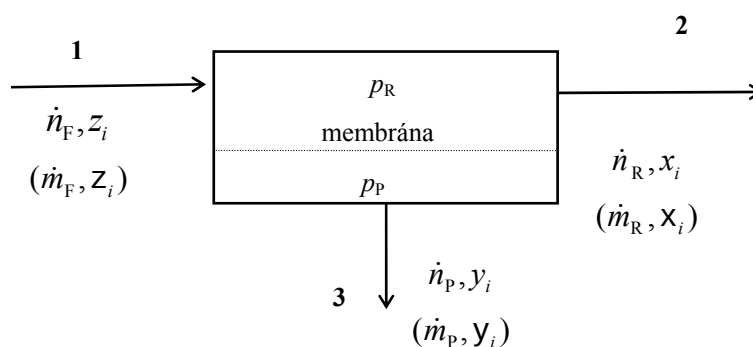
Pavel Hasal, Vladimír Míka

V této kapitole jsou uvedeny základní vztahy popisující činnost membránových aparátů při dělení směsí složek mikrofiltrací (MF) a ultrafiltrací (UF), reversní osmosou (RO), plynovou permeací (PP) a pervaporací (PV). Tato kapitola si klade za cíl seznámit čtenáře se základními principy popisu membránových separačních zařízení a využívá přitom maximálního možného zjednodušení, takže např. koncentrační polarizace membrán je uvažována pouze u těch membránových procesů, při kterých se významně uplatňuje a jsou popisovány především membránové separace za předpokladu ideálního promíchávání fází po obou stranách membrány.

A Výpočtové vztahy

18.1 Materiálová bilance pro membránový aparát

Bilanční schéma dělicího zařízení využívajícího separačního účinku membrány, tj. selektivně propustné přepážky, jejíž tloušťka je velmi malá ve srovnání s její plochou, je na obr. 18-1. Směs separovaných složek (kapalná nebo plynná směs, pravý nebo koloidní roztok, suspence pevných mikročástic v kapalině)



Obr.18-1: Bilanční schéma membránového dělicího zařízení

1 ... surovina, 2 ... retentát, 3 ... permeát

se přivádí do membránového aparátu jako *surovina*, která přichází do styku se vstupní stranou membrány. Složky, které membránou prošly, se na výstupní straně membrány odebírají jako tzv. *permeát*. Intenzity toku různých složek procházejících membránou jsou obecně rozdílné. Složky membránou úplně nebo částečně zadržené vystupují z aparátu jako

tzv. *retentát*. Nadále budeme užívat index i pro označení veličin vztahujících se k obecné složce ve vícesložkové směsi. V případech membránových dělení dvousložkových směsí (např. reversní osmosou) budeme užívat index A pro složku membránou převážně procházející a index B pro složku membránou převážně zadržovanou.

Bilance celkového látkového množství směsí je

$$\dot{n}_F = \dot{n}_P + \dot{n}_R \quad (18-1)$$

a bilance látkového množství složky i je

$$\dot{n}_F z_i = \dot{n}_P y_i + \dot{n}_R x_i \quad (18-2)$$

Pro složky, které membránou neprocházejí, platí

$$y_i = 0. \quad (18-3)$$

Obdobný tvar jako rovnice (18-1) a (18-2) mají bilance hmotnosti.

Při popisu některých membránových separačních zařízení (RO, MF, UF) se množství proudů obvykle vyjadřují objemovým průtokem. Do bilancí látkových množství v takovém případě za látkové toky dosazujeme součiny objemového průtoku proudy $\dot{V}_k$ a molární koncentrace složky c_{ik} v tomto proudu

$$\dot{n}_{ik} = \dot{V}_k c_{ik}, \quad (k \equiv F, R, P). \quad (18-4)$$

Do bilancí hmotnosti dosazujeme za hmotnostní toky jednotlivých proudů výrazy

$$\dot{m}_k = \rho_k \dot{V}_k, \quad (k \equiv F, R, P) \quad (18-5)$$

kde ρ_k jsou hustoty jednotlivých proudů.

Důležitým provozním parametrem membránových dělicích zařízení je tzv. relativní množství permeátu (řez, anglicky *cut*) Θ definované jako poměr množství permeátu ku množství suroviny, např. toků látkového množství

$$\Theta = \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_F}. \quad (18-6)$$

Obdobně je definován poměr hmotnostních nebo objemových toků příslušných proudů. Bilanci látkového množství složky i vyjádřenou tímto poměrem dostaneme z rovnic (18-1), (18-2) a (18-6)

$$z_i = \Theta y_i + (1 - \Theta) x_i. \quad (18-2a)$$

Schopnost membrány zadržet některou ze složek dělené směsi na retentátové straně je charakterizována tzv. *rejekčním faktorem (účinností membrány)* pro zvolenou složku i , který může být definován více způsoby: Zdánlivý rejekční faktor

$$R_i = 1 - \frac{c_{iP}}{c_{iR}}, \quad (18-7)$$

kde c_{iP} je molární koncentrace složky i v permeátu na výstupu ze zařízení a c_{iR} je koncentrace této složky v retentátu na výstupu ze zařízení (rejekční faktor lze analogicky definovat i jinými koncentračními veličinami, např. molárními nebo hmotnostními zlomky). Jestliže membrána danou složku nepropouští je $c_{iP} = 0$ a rejekční faktor $R_i = 1$. Membrána s takovými vlastnostmi se označuje jako *ideální membrána*. Není-li proud tekutiny na retentátové straně membrány ideálně promícháván, nemají koncentrace složek po celé ploše membrány konstantní hodnoty, ale mění se v závislosti na směru proudění retentátového proudu podél membrány. Analogicky k rovnici (18-7) lze pak definovat místní hodnotu rejekčního faktoru R_i^* pro složku i

$$R_i^* = 1 - \frac{c_{iP}}{c_{ib}}, \quad (18-8a)$$

kde c_{ib} je místní koncentrace složky i v turbulentním jádře retentátového proudu (viz obr. 18-2) a c_{iP} pak označuje místní koncentraci složky i na permeátové straně membrány.

Kromě rejekčního faktoru R_i , resp. R_i^* definovaných rovnicemi (18-7) a (18-8a) se též užívá tzv. objemový rejekční faktor R_{Vi} , který vyjadřuje poměr intensity objemového toku permeátu malými póry v membráně (ve kterých je nulová koncentrace zadržované složky), ku celkové intensitě objemového toku permeátu (tj. malými i velkými póry, ve kterých je koncentrace zadržované složky rovna c_{iw} – viz obr. 18-2). S použitím rejekčního faktoru R_{Vi} lze vyjádřit intensitu toku látkového množství zadržované složky membránou vztahem

$$j_i = (1 - R_{Vi})c_{iw}\phi_{VP}, \quad (18-8b)$$

kde ϕ_{VP} je intensita objemového toku permeátu membránou. Mezi oběma rejekčními faktory platí vztah

$$1 - R_i = (1 - R_{Vi})M, \quad (18-8c)$$

kde M je tzv. polarizační modul (viz následující odstavec).

18.2 Koncentrační polarizace membrány

Při některých membránových separacích se uplatňuje tzv. *koncentrační polarizace membrány*. Vysvětlení pojmu koncentrační polarizace membrány vychází ze schématu na obr. 18-2, kde je zobrazen koncentrační profil složky i u diferenciálního elementu povrchu membrány. Složky procházející membránou proudí kolmo k rovině membrány. Složka i retentátového proudu, která je membránou částečně nebo zcela zadržována, je tímto prouděním unášena směrem k povrchu membrány, kde je zadržena, takže její koncentrace na povrchu membrány c_{iw} má vyšší hodnotu než její koncentrace c_{ib} v turbulentním jádře

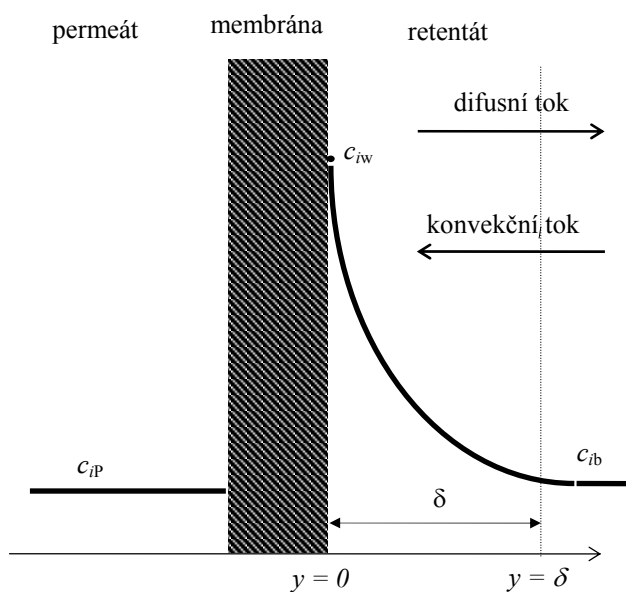
retentátového proudu. Vzniká tak koncentrační gradient složky i , který je hybnou silou difusního toku složky i směrem od membrány (viz obr. 18-2). V ustáleném stavu se rychlost konvekčního transportu složky i k povrchu membrány vyrovná součtu rychlosti jejího difusního transportu směrem od membrány a rychlosti transportu membránou (pokud $R_{Vi} < 1$). Koncentrace c_{iw} , c_{iP} a c_{ib} dosáhnou ustálených hodnot. Kvantitativní charakteristikou koncentrační polarizace membrány je tzv. *polarizační modul* M

$$M = \frac{c_{iw}}{c_{ib}} \geq 1, \quad (18-9)$$

jehož hodnota je závislá na poloze na povrchu membrány, protože koncentrace c_{ib} se v obecně mění podél povrchu membrány. Když se koncentrační polarizace neuplatňuje, je $M = 1$. To může (ale nemusí) nastat při velmi intenzivním promíchávání retentátového proudu. Vliv koncentrační polarizace lze zanedbat téměř vždy při membránové separaci plynů. Hodnotu polarizačního modulu M v ustáleném stavu lze určit ze vztahu (viz [W1], str. 734)

$$M = \frac{\exp\left(\frac{\phi_{VP}}{k_{ci}}\right)}{R_{Vi} + (1 - R_{Vi}) \exp\left(\frac{\phi_{VP}}{k_{ci}}\right)}, \quad (18-10)$$

kde ϕ_{VP} je intenzita objemového toku permeátu membránou a $k_{ci} = D_i/\delta$ je součinitel přestupu hmoty pro složku i (D_i je difusní koeficient pro složku i).



Obr.18-2: Koncentrační profil při polarizaci membrány

Hodnota součinitele přestupu hmoty k_{ci} a tím i hodnota polarizačního modulu M je závislá na hydrodynamickém režimu proudění retentátového proudu a geometrickém uspořádání membránového modulu (viz např. [W1], str.734).

Laminární režim proudění v trubkách nastává při hodnotách $Re \leq 2300$, přičemž

$$Re = \frac{d v \rho}{\eta}, \quad (18-11)$$

kde d je průměr kanálu kruhového průřezu, kterým protéká tekutina na retentátové straně, resp. ekvivalentní průměr kanálu v případě jiného než kruhového průřezu, v je střední rychlost proudění tekutiny na straně retentátu, ρ a η jsou hustota a dynamická viskozita retentátového proudu. Při laminárním proudění retentátového proudu se hodnota součinitele přestupu hmoty k_{ci} mění se vzdáleností ve směru proudění (tloušťka difusní vrstvy narůstá). V kanálech kruhového průřezu lze střední hodnotu součinitele přestupu vypočítat ze vztahu [F1],[S1]

$$k_{ci} = 1,295 \left[\frac{2 v D_i^2}{d L} \right]^{1/3}, \quad (18-12)$$

kde L je délka trubky. Při proudění ve štěrbině mezi rovinnými membránami, jejichž vzdálenost je $2h$ a délka ve směru proudění L , je hodnota součinitele přestupu dána vztahem [F1],[S1]

$$k_{ci} = 1,177 \left[\frac{v D_i^2}{h L} \right]^{1/3}. \quad (18-13)$$

Vztahy (18-12) a (18-13) nezahrnují všechny možné případy, např. laminární proudění retentátu okolo vnějšího povrchu membránových trubek, mezi rovinnými membránami se speciálními distančními vložkami atp. V takových případech je nutno použít experimentálně stanovené hodnoty součinitele k_{ci} udávané výrobcem membránového modulu.

Turbulentní režim proudění v membránových aparátech nastává při hodnotách $Re > 2300$. Při proudění retentátového proudu trubkou kruhového průřezu je možno hodnotu k_{ci} vypočítat ze vztahu (tzv. Colburnova analogie, viz. [M1], rovnice (4.4-14) na str. 109)

$$k_{ci} = \frac{1}{8} \lambda v Sc^{-2/3}, \quad (18-14)$$

kde λ je součinitel tření, jehož hodnotu lze určit ze vztahu (tzv. Blasiov vzorec)

$$\lambda = 0,316 Re^{-1/4}. \quad (18-15)$$

Hodnota Reynoldsova kriteria je opět definována vztahem (18-11). Symbol Sc v rovnici (18-14) označuje Schmidtovo kritérium

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_i}. \quad (18-16)$$

Význam symbolů je stejný jako ve výše uvedených vztazích. K výpočtu hodnoty součinitele k_{ci} lze též použít korelaci pro součinitele přestupu hmoty při turbulentním proudění v trubkách kruhového průřezu [M1, str. 108]

$$k_{ci} = 0,023 \frac{D_i}{d} \text{Re}^{0,83} \text{Sc}^{0,44} . \quad (18-17)$$

Při turbulentním proudění v mechanicky promíchávaných nádobách (např. některá pokusná mikro- a ultrafiltrační zařízení) lze použít vztah [F1]

$$k_{ci} = 0,0443 \frac{D_i}{d_N} \left(\frac{\nu}{D_i} \right)^{0,33} \left(\frac{\omega d_N^2}{\nu} \right)^{0,75} . \quad (18-18)$$

V této rovnici d_N označuje vnitřní průměr nádoby, ν je kinematická viskozita vsádky a úhlová rychlost $\omega = 2\pi n$, kde n je frekvence otáčení míchadla.

18.3 Kinetika transportu hmoty membránou

18.3.1 Membránová separace plynů (plynová permeace, PP)

Při membránové separaci složek plyné směsi je hybnou silou pro transport složky membránou rozdíl jejích parciálních tlaků po obou stranách membrány. Intenzita objemového toku složky i membránou je dána vztahem

$$\phi_{Vi} = \frac{D_i S_i}{\delta_M} (p_{iR} - p_{iP}) = \frac{D_i S_i}{\delta_M} (p_R x_i - p_P y_i) \quad (18-19)$$

příčemž

$$S_i = \frac{x_{iM}}{p_{iR}} = \frac{y_{iM}}{p_{iP}} . \quad (18-20)$$

Zde je D_i difusivita složky i v materiálu membrány, S_i je konstanta charakterizující rozpustnost složky v materiálu membrány (obdoba Henryovy konstanty), x_{iM} , y_{iM} je molární zlomek složky v membráně, p_{iR} její parciální tlak v jádru plyného proudu na vstupní straně membrány (strana retentátu, resp. suroviny), tj. na straně s vyšším celkovým tlakem plynu p_R ; p_{iP} je parciální tlak složky i v jádru plyného proudu na výstupní straně membrány (strana permeátu), tj. na straně s nižším celkovým tlakem plynu p_P , δ_M je tloušťka membrány. Rovnice (18-19) odpovídá rovnici (4.3-8) v [M1] pro ustálenou molekulární difusi stěnou tloušťky δ_M , přičemž se předpokládá zanedbatelný odpor proti přestupu hmoty v plyné fázi a ustavení fázové rovnováhy mezi plynem a membránou pro všechny složky, které membránou procházejí. Rovnice (18-19) dále předpokládá nezávislost koeficientů D_i a S_i na tlaku a koncentraci složky v membráně. Součin $D_i S_i$ se označuje jako *permeabilita membrány* P_i pro složku i

$$P_i = D_i S_i . \quad (18-21)$$

Permeabilita membrány se určuje experimentálně a v některých případech, kdy je obtížné

určit tloušťku tzv. aktivní vrstvy membrány (viz např. [M2],[R1]), je do její hodnoty zahrnuta i tloušťka membrány

$$P_{\delta i} = \frac{D_i S_i}{\delta_M} \quad (18-22)$$

Rovnice (18-19) má potom tvar

$$\phi_{Vi} = \frac{P_i}{\delta_M} (p_R x_i - p_P y_i) = P_{\delta i} (p_R x_i - p_P y_i) \quad (18-23)$$

přičemž tvaru užívajícímu permeabilitu P_i podle rovnice (18-21) se dává přednost. Hodnota permeability je závislá na teplotě a tlaku. Tabelované hodnoty jsou obvykle přepočítány na normální podmínky¹, takže hodnotu intenzity objemového toku složky ϕ_{Vi} vypočítanou z rovnice (18-23) je nutno přepočítat na aktuální separační podmínky, tj. na tlak a teplotu permeátu. Hodnotu intenzity objemového toku složky lze přepočítat na intenzitu toku látkového množství j_i dělením hodnotou molárního objemu složky v_{iP} nebo násobením hodnotou molární hustoty složky c_{iP}

$$j_i = \frac{\phi_{Vi}}{v_{iP}} = \phi_{Vi} c_{iP} \quad (18-24)$$

Vztahy udávající závislost složení permeátu na složení retentátu a složení retentátu na složení permeátu při membránové separaci plyných složek za předpokladu ideálního promíchávání po obou stranách membrány mají tvar [M1, str. 203, rovn. (9.5-13)], [W1]

$$y_i = B - \sqrt{B^2 - \frac{\alpha_{ij} p_r}{\alpha_{ij} - 1} x_i} \quad (18-25a)$$

$$x_i = \frac{[p_r + (1 - y_i)(\alpha_{ij} - 1)] y_i}{p_r [\alpha_{ij} - (\alpha_{ij} - 1) y_i]} \quad (18-25b)$$

kde parametr B je definován vztahem

$$B = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{p_r}{\alpha_{ij} - 1} + p_r x_i \right) \quad (18-26)$$

Symbol α_{ij} označuje tzv. selektivitu membrány pro složku i vůči složce j

¹ Pozn.: Běžně užívanou jednotkou permeability P_i (avšak nekonzistentní se soustavou jednotek SI) je 1 Barrer = $7,500 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Je to objem plyné složky v 10^{-10} cm^3 , přepočtený na standardní podmínky, tj. 0° C a 0,1013 MPa, prošlý plochou 1 cm^2 membrány o tloušťce 1 cm za jednu sekundu při tlakovém rozdílu 10 Torr.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (18-27)$$

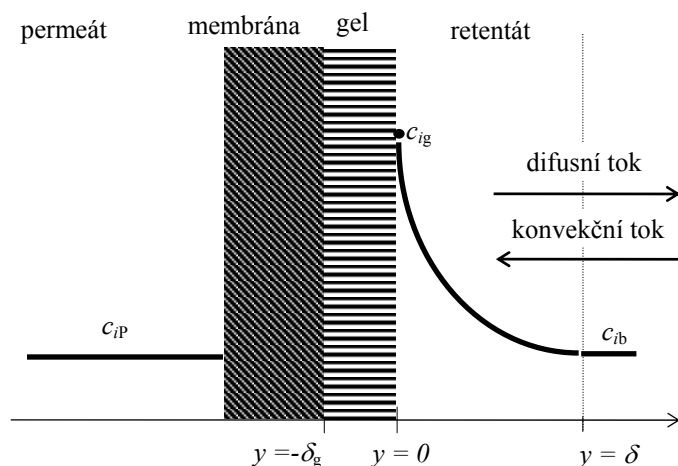
a

$$p_r = \frac{p_R}{p_P} \quad (18-28)$$

je poměr tlaků plynu po obou stranách membrány označovaný někdy jako redukovaný tlak.

18.3.2 Ultrafiltrace a mikrofiltrace

Mikrofiltrace (MF) a ultrafiltrace (UF) jsou membránové separační procesy, jejichž hybnou silou je tlakový rozdíl mezi retentátovou a permeátovou stranou membrány. Membrána zadržuje suspendované mikročástice, resp. rozpuštěné makromolekulární látky, které neprojdou skrze póry v aktivní vrstvě membrány. Mikrofiltrací se oddělují tuhé mikročástice s velikostí větší než cca 0,01 μm (např. buňky bakterií nebo kvasinek nebo přírodní a syntetické polymerní mikročástice) od kapaliny, ve které jsou suspendovány. Ultrafiltrací se rozděluje směs rozpuštěných makromolekulárních látek (např. proteinů, polysacharidů nebo jiných polymerních látek) na základě rozdílných molárních hmotností



Obr.18-3: Koncentrační profil při polarizaci membrány s tvorbou gelové vrstvy

(velikostí molekul). V obou případech membránou prochází permeát, nazývaný v tomto případě obvykle filtrát, který tvoří buďto čisté rozpouštědlo nebo rozpouštědlo obsahující molekuly nebo částice, jejichž velikost je menší než velikost pórů aktivní vrstvy membrány, takže nebyly membránou zadrženy. Membrány pro MF a UF se liší velikostí pórů aktivní vrstvy membrány a její tloušťkou [M2]. Při MF a UF je hodnota osmotického tlaku

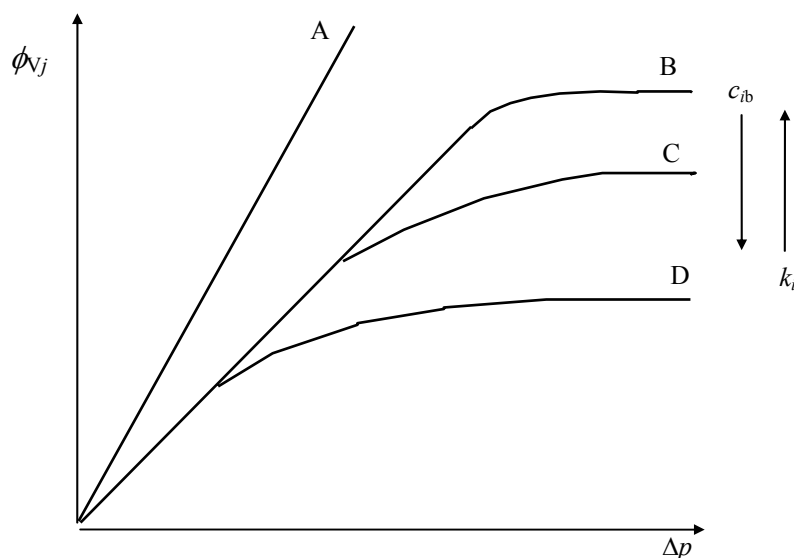
membránou zadržené složky velmi nízká, takže se jeho vliv na průběh procesu zanedbává. Je však nutno při popisu těchto dvou membránových procesů uvažovat koncentrační polarizaci membrány.

Existují dva způsoby realizace membránové filtrace: a) s uzavřeným výstupem retentátu (označovaný zkratkou DEF, z angl. *dead-end filtration*) a b) s křížovým tokem (zkratka CFF, z angl. *cross-flow filtration*) [M1, str. 196]. Při způsobu DEF se z membránového modulu neodebírá retentát; jediným výstupním proudem je permeát (označovaný často jako filtrát). Zadržené částice vytvářejí na povrchu membrány filtrační koláč, jehož tloušťka postupně v průběhu filtrace narůstá. Průběh a popis procesu DEF je analogický běžné filtraci a nebudeme se jím proto v této kapitole zabývat. Při způsobu CFF se z membránového modulu retentát odebírá, směr proudění retentátového proudu je rovnoběžný s povrchem membrány a zadržené částice nevytvářejí filtrační koláč na povrchu membrány, ale obvykle se výrazně uplatňuje koncentrační polarizace membrány. UF se realizuje pouze metodou CFF a je obvykle doprovázena tvorbou gelové vrstvy na povrchu membrány.

Hodnotu intenzity objemového toku rozpouštědla (složka j) membránou při MF a UF lze obecně vyjádřit rovnicí

$$\phi_{vj} = \frac{\Delta p}{\eta R_c}, \quad (18-29)$$

kde Δp je rozdíl tlaků před a za membránou, η je dynamická viskozita permeátu a R_c je



Obr.18-4: Závislost intenzity objemového toku rozpouštědla membránou na tlakovém rozdílu při MF a UF

celkový hydrodynamický odpor proti proudění permeátu, který zahrnuje odpor samotné membrány R_M a odpor gelové vrstvy na povrchu membrány R_g (pokud je tato vrstva přítomna). Při MF a UF se mohou uplatňovat ještě další hydrodynamické odpory (viz např. [M2]), které zde nebudeme uvažovat. Omezíme se pouze na ty případy UF a MF, kdy se významně uplatňuje koncentrační polarizace (viz obr. 18-2) a na případy, kdy se kombinuje

koncentrační polarizace s tvorbou gelové vrstvy na povrchu UF membrány (viz obr. 18-3). Gelová vrstva se na povrchu membrány vytváří ze zadržených makromolekul rozpuštěné složky i . Tloušťku této vrstvy δ_g budeme pro jednoduchost předpokládat konstantní po celém povrchu membrány. Koncentrace složky i uvnitř gelové vrstvy c_{ig} se pokládá za konstantní ve směru kolmém na povrch membrány. Podél povrchu membrány se koncentrace c_{ig} může obecně měnit.

Odpor MF nebo UF membrány a odpor gelové vrstvy se vyjadřují poměrem tloušťky membrány δ_M , resp. gelové vrstvy δ_g , k permeabilitě membrány P_M , resp. gelové vrstvy P_g . Odpor R_c v rovnici (18-29) lze potom zapsat ve tvaru

$$R_c = R_M + R_g = \frac{\delta_M}{P_M} + \frac{\delta_g}{P_g}. \quad (18-30)$$

Po dosazení do rovnice (18-29) obdržíme vztah pro intenzitu objemového toku rozpouštědla membránou ve tvaru (viz rovnici (9.5-1) v [M1], kde je uvažováno $\delta_g = 0$)

$$\phi_{Vj} = \frac{\Delta p}{\eta \left(\frac{\delta_M}{P_M} + \frac{\delta_g}{P_g} \right)}. \quad (18-31)$$

Odpor gelové vrstvy při UF je často mnohem větší než odpor samotné UF membrány ($\delta_M/P_M \ll \delta_g/P_g$), který se proto v takových případech zanedbává. Permeabilitu gelové vrstvy lze vypočítat, známe-li střední průměr d_p částic ve vrstvě a mezerovitost vrstvy ε , z Karman-Kozenyho rovnice [N1, rovn. (8-21), (8-23) a (8-24)], [W1, str. 679]

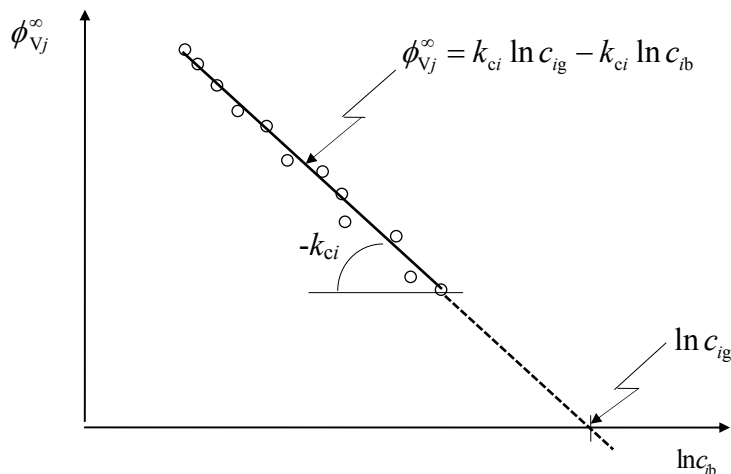
$$\frac{P_g}{\eta} = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{150 \eta (1 - \varepsilon)^2}. \quad (18-32)$$

Nedochází-li k tvorbě gelové vrstvy na povrchu membrány, tj. při MF a v nepříliš častých případech i při UF, zjednoduší se rovnice (18-31) na tvar

$$\phi_{Vj} = \frac{P_M \Delta p}{\eta \delta_M}, \quad (18-33)$$

ze kterého vyplývá lineární závislost intenzity objemového toku rozpouštědla membránou na tlakovém rozdílu (viz obr. 18-4, přímka A). Hodnota permeability P_M membrány pro rozpouštědlo (nebo přímo výrazů P_M/δ_M či $P_M/(\delta_M \eta)$) se určuje experimentálně měřením závislosti ϕ_{Vj} na tlakovém rozdílu Δp , nebo je udána výrobcem membrány, resp. membránového modulu.

Při UF není závislost ϕ_{Vj} na Δp lineární, protože tloušťka gelové vrstvy δ_g roste se vzrůstajícím tlakovým rozdílem Δp takovým způsobem, že po překročení určité limitní hodnoty Δp již není další nárůst hodnoty ϕ_{Vj} možný (viz např. [M2],[W1]). Intenzita objemového toku ϕ_{Vj} dosáhne tzv. limitní hodnoty ϕ_{Vj}^∞ , která je závislá na koncentraci složky v retentátovém proudu c_{ib} a hodnotě součinitele přestupu hmoty k_{ci} , ale nezávisí již na Δp (viz



Obr.18-5: Určení koncentrace složky v gelové vrstvě při UF

obr. 18-4, křivky B,C,D). Důsledkem tohoto jevu je, že při UF nelze, po dosažení limitní intenzity toku permeátu, zvýšit výkonnost UF modulu, resp. zmenšit potřebnou plochu membrány zvýšením tlakového rozdílu.

Hodnota koncentrace c_{ig} složky i v gelové vrstvě a tloušťka vrstvy δ_g závisejí složitým způsobem na řadě fyzikálně-chemických faktorů, takže jejich stanovení výpočtem je ve většině případů nemožné [M2],[W1]. Experimentální stanovení koncentrace c_{ig} vychází ze vztahu (viz např. [M1, str. 207, rovn. (9.5-29)], [W1])

$$\phi_{Vj}^{\infty} = k_{ci} \ln \frac{c_{ig}}{c_{ib}} , \quad (18-34)$$

kde c_{ib} je koncentrace složky i v jádře retentátového proudu v daném místě na povrchu membrány (viz obr. 18-3). Rovnice (18-34) platí i pro popis MF a UF bez tvorby gelové vrstvy na povrchu membrány. V těchto případech se koncentrace c_{ig} v čitateli zlomku na pravé straně rovnice (18-34) nahradí koncentrací c_{iw} (vztah mezi touto koncentrací a koncentrací složky v turbulentním jádře retentátového proudu je znázorněn na obr. 18-2 a popsán v odst. 18.2). Závislost ϕ_{Vj}^{∞} na $\ln c_{ib}$ je podle rovnice (18-34) lineární (viz obr. 18-5). Pokusně se stanoví několik hodnot ϕ_{Vj}^{∞} při různých hodnotách koncentrace složky i v retentátu. Zjištěné hodnoty se vynesou do grafu podle obr. 18-5 a experimentálními hodnotami se proloží přímka. Hodnota směrnice této přímky určuje hodnotu součinitele přestupu hmoty k_{ci} (výpočet hodnoty k_{ci} z kritériálních rovnic je uveden v odst. 18.2). Koncentrace složky i v gelové vrstvě se stanoví v průsečíku přímky s osou $\ln c_{ib}$.

Intenzita toku látkového množství rozpuštěné složky i UF membránou je dána rovnicí

$$j_i = M c_{ib} (1 - R_{vi}) \phi_{Vj} , \quad (18-35)$$

kde M je polarizační modul (viz odst. 18.2). Při ultrafiltraci s tvorbou gelové vrstvy platí

$$c_{ig} = M c_{ib} . \quad (18-36)$$

Obdobnou rovnici jako je rovnice (18-35) lze zapsat i pro intenzitu hmotnostního toku suspendované složky při MF.

18.3.3 Reversní osmosa (hyperfiltrace)

Při reversní osmose (RO) se pomocí membrány odděluje rozpouštědlo od roztoku nízkomolekulární látky tím způsobem, že se působením vysokého tlaku na roztok obrátí směr osmotického toku rozpouštědla. Reversní osmosa je z tohoto hlediska obdobná ultrafiltraci, ale liší se především nutností používat velmi vysokých hodnot tlakového rozdílu mezi retentátovou a permeátovou stranou membrány (osmotický tlak roztoků nízkomolekulárních látek nabývá velmi vysokých hodnot) a použitím speciálních typů membrán. Reversní osmosa se někdy též označuje jako hyperfiltrace. Nadále budeme pro jednoduchost uvažovat pouze binární roztoky, přičemž rozpouštědlo (membránou procházející) označíme symbolem A a rozpuštěnou nízkomolekulární látku (membránou převážně zadržovanou) symbolem B.

V idealizovaném případě, kdy nedochází ke koncentrační polarizaci a pro ideální membránu je koncentrace složky B v permeátu nulová ($c_{BP} = 0$) a intenzita objemového toku rozpouštědla membránou je dána rovnicí

$$\phi_{VA} = \frac{P_A}{\delta_M} [\Delta p - \pi(c_{Bb})], \quad (18-37)$$

kde Δp je rozdíl tlaků mezi vstupní (retentátovou) a výstupní (permeátovou) stranou RO membrány a $\pi(c_{Bb})$ je místní hodnota osmotického tlaku retentátového proudu při dané teplotě a molární koncentraci rozpuštěné složky c_{Bb} . P_A je permeabilita membrány pro čisté rozpouštědlo A (zjišťuje se obvykle pokusem, při kterém membránou prochází pouze čisté rozpouštědlo) a δ_M je tloušťka membrány.

Hodnota osmotického tlaku $\pi(c_B)$ roztoku o molární koncentraci rozpuštěné látky c_B se nejspolehlivěji určí z tabelovaných experimentálních dat, kterých je však v literatuře nedostatek, takže se hodnota osmotického tlaku určuje obvykle výpočtem.

Osmotický tlak lze vypočítat z van't Hoffovy rovnice (viz např. [M1], str.205, rovn. (9.5-19); [M3])

$$\pi(c_B) = c_B R T, \quad (18-38)$$

která platí dostatečně přesně při nízkých hodnotách koncentrace rozpuštěné složky (přibližně do 1 hmotn.%), R je universální plynová konstanta a T je absolutní teplota roztoku. Jestliže molekula složky B disociuje při rozpouštění na i iontů, je hodnota osmotického tlaku roztoku dána modifikovanou van't Hoffovou rovnicí

$$\pi(c_B) = i c_B R T. \quad (18-39)$$

Přesnější hodnoty v širším rozmezí koncentrací poskytuje rovnice (viz [M1], rovnice (9.5-19), str. 205; [M3], str. 269)

$$\pi(c_B) = -\frac{RT}{\nu_A} \ln x_A \doteq \frac{RT}{\nu_A} x_B, \quad (18-40)$$

kde ν_A je molární objem rozpouštědla A, x_A je jeho molární zlomek v roztoku s molárním zlomkem rozpuštěné látky x_B . Pro výpočet osmotického tlaku roztoku lze užít též aproximaci

$$\pi(c_B) = a_B c_B^n, \quad (18-41)$$

kde a_B je empiricky stanovená konstanta pro danou soustavu rozpouštědlo - rozpuštěná látka a danou teplotu. Pro nízkomolekulární látky se používá lineární aproximace, tj. hodnota $n = 1$, a pro roztoky látek makromolekulárních aproximace s $n > 1$, obvykle kvadratická $n = 2$. Jsou-li k dispozici experimentální údaje o tlaku sytých par nad roztokem, jehož osmotický tlak potřebujeme zjistit, lze velmi dobrý odhad vypočítat z rovnice (viz též rovnici (18-40))

$$\pi(c_B) = \frac{RT}{\nu_A} \ln \frac{p_A^0}{p_A^*(c_B)}, \quad (18-42)$$

ve které ν_A je molární objem rozpouštědla A, p_A^0 je tlak nasycených par čistého rozpouštědla A a $p_A^*(c_B)$ je tlak nasycených par nad roztokem s koncentrací rozpuštěné složky c_B . Oba tlaky jsou při teplotě roztoku T .

Reálné (neideální) membrány jsou částečně propustné i pro rozpuštěnou složku B, tj. $c_{BP} > 0$, a uplatňuje se obvykle i koncentrační polarizace membrány. Intenzita objemového toku rozpouštědla A membránou je v tomto případě dána vztahem

$$\phi_{VA} = \frac{P_A}{\delta_M} \{ \Delta p - [\pi(c_{Bw}) - \pi(c_{BP})] \} = \frac{P_A}{\delta_M} \{ \Delta p - [\pi(Mc_{Bb}) - \pi(c_{BP})] \}, \quad (18-43)$$

kde hodnoty jednotlivých osmotických tlaků vyhovují rovnici (18-43) nebo (18-39), tj. jsou dány příslušnými koncentracemi rozpuštěné látky a pracovní teplotou RO modulu. Na permeátové straně membrány předpokládáme ideální promíchávání a tudíž všude stejné složení roztoku.

Intenzita toku látkového množství rozpuštěné složky B je dána vztahem

$$j_B = \frac{P_B^+}{\delta_M} (c_{Bw} - c_{BP}) = \frac{P_B^+}{\delta_M} (Mc_{Bb} - c_{BP}) \quad (18-44)$$

kde P_B^+ je permeabilita RO membrány pro složku B při hybné síle vyjádřené rozdílem molárních koncentrací. Pro intenzitu toku látkového množství rozpuštěné složky dále platí

$$j_B = c_{BP} \phi_{VP} \approx c_{BP} \phi_{VA}, \quad (18-45)$$

kde $\phi_{VP} = \phi_{VA} + \phi_{VB}$ je intenzita celkového objemového toku permeátu. Protože koncentrace rozpuštěné složky v permeátu je při použití kvalitních RO membrán velmi nízká, platí s dostatečnou přesností

$$\phi_{VP} \approx \phi_{VA}. \quad (18-46)$$

S použitím rovnic (18-43,44,45) a (18-8) lze odvodit vztah pro hodnotu rejekčního faktoru pro složku B

$$R_B = 1 - \frac{M}{1 + \alpha_{AB}^+ \{ \Delta p - [M\pi(c_{Bb}) - \pi(c_{BP})] \}} , \quad (18-47)$$

kde $\alpha_{AB}^+ = P_A / P_B^+$ je selektivita RO membrány pro složku A vůči složce B. Na rozdíl od selektivity α_{ij} definované rovnicí (18-27) není α_{AB}^+ bezrozměrovou veličinou.

Pro popis RO v membránových modulech platí, kromě dosud uvedených rovnic, též obecně platné rovnice uvedené v odst. 18.1.

18.3.4 Pervaporace

Pervaporace (PV) je membránový dělicí proces, při kterém je směs kapalných složek zahřátá na vyšší teplotu (pod teplotou bodu varu při daném tlaku) uvedena do styku se vstupní (retentátovou) stranou membrány, v jejímž materiálu se některé složky rozpouštějí, difundují membránou a na permeátové straně se odpařují. Permeát tudíž z PV membránového zařízení vystupuje jako parní směs. Odpařování složek na permeátové straně membrány je podpořeno snížením celkového tlaku nebo prouděním inertního plynu podél povrchu membrány. Nadále budeme uvažovat pouze dělení binárních směsí.

Skutečnost, že PV membrána je na jedné straně ve styku s kapalnou směsí a na druhé straně se směsí parní, způsobuje, že se vlastnosti membrány ve směru permeace složek značně mění. Jednoduchý teoretický popis procesu permeace proto neexistuje a při návrhu PV dělicích zařízení se obvykle vychází z experimentálně zjištěných údajů.

Zjišťují se tak především hodnoty *selektivity membrány* α_{ij} pro složku i vůči složce j při pervaporaci s ideálním promícháváním fází po obou stranách membrány ²

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)} . \quad (18-48)$$

Ta je složitou funkcí koncentrace složek a teploty.

Z bilanční rovnice (18-2a) plyne

$$x_i = \frac{z_i - \Theta y_i}{1 - \Theta} . \quad (18-49)$$

Z rovnice (18-48) vyplývá

² Pozn.: Selektivita α_{ij} je rovnicí (18-48) definována formálně shodným způsobem jako relativní těkavost složek i a j (viz [M1] rovnici (3.2-7), str. 58 nebo kap.19 v těchto skriptech). Je však nutno upozornit, že při pervaporaci není mezi retentátovou a permeátovou fází ustavena fázová rovnováha, nýbrž hodnota selektivity je dána rozdílnou rychlostí permeace složek membránou.

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1)x_i} \quad (18-50)$$

Po dosazení za x_i z bilance (18-49) do (18-50) a po úpravách obdržíme kvadratickou rovnici pro výstupní koncentraci y_i složky i v permeátu

$$y_i^2 - \frac{(\alpha_{ij} - 1)(z_i + \Theta) + 1}{(\alpha_{ij} - 1)\Theta} y_i + \frac{\alpha_{ij} z_i}{(\alpha_{ij} - 1)\Theta} = 0 \quad (18-51)$$

Z rovnic (18-49) a (18-50) lze dále odvodit vztahy pro relativní množství permeátu Θ poskytující požadované složení retentátu a permeátu při zadaném složení suroviny

$$\Theta = \frac{z_i - x_i}{y_i - x_i} = \frac{\alpha_{ij} z_i - (\alpha_{ij} - 1)z_i y_i - y_i}{(\alpha_{ij} - 1)y_i(1 - y_i)} \quad (18-52)$$

a vztah pro složení suroviny potřebné k získání permeátu a retentátu o požadovaných složeních při předepsaném relativním množství permeátu

$$z_i = \Theta y_i + \frac{1 - \Theta}{\alpha_{ij} \left(\frac{1}{y_i} - 1 \right) + 1} \quad (18-53)$$

Rovnice (18-51) až (18-53) jsou snadno řešitelné, pokud je možno předpokládat $\alpha_{ij} = \text{konst}$, což však ve většině případů splněno není, proto je obecně při řešení úloh dělení směsí kapalných složek pervaporací nutno používat iteračních postupů. Závislost α_{ij} na složení retentátového nebo permeátového proudu se přitom určuje z experimentálních dat. Stejně tak se i intenzita toku permeátu membránou (potřebná pro výpočet plochy membrány) stanovuje pokusně.

Enthalpická bilance PV membránového modulu

$$\dot{n}_F h_F = \dot{n}_R h_R + \dot{n}_P h_P \quad (18-54)$$

se používá k určení hodnoty relativního toku permeátu Θ . Po vydělení rovnice (18-54) tokem látkového množství suroviny, kombinaci s bilancí proudů a úpravě obdržíme

$$\Theta = \frac{h_F - h_R}{h_P - h_R}, \quad (18-55)$$

kde hodnoty molárních enthalpií vyčísľujeme při odpovídajících teplotách proudů, tj. t_F , t_R a t_P . Při *ideálním promíchávání* kapaliny na retentátové straně membrány je $t_R = t_P$. Volíme-li referenční teplotu pro výpočet enthalpií v tomto případě rovnu t_R , přejde vztah (18-55) na tvar

$$\Theta = \frac{c_{pF} (t_F - t_R)}{\Delta h_{lgP}}, \quad (18-56)$$

kde c_{pF} je molární tepelná kapacita suroviny a Δh_{lgP} je molární výparná enthalpie permeátu. Z rovnice (18-56) vyplývá, že relativní množství permeátu lze zvětšit zvýšením teplotního

rozdílu $t_F - t_R$. Vstupní teplota suroviny t_F je však omezena teplotou varu suroviny a tepelnou odolností PV membrány; teplota t_P je určena celkovým tlakem na výstupní straně membrány.

18.4 Výpočet velikosti plochy membrány

Velikost plochy membrány daného membránového modulu potřebnou k dosažení žádané výkonnosti (vyjádřené jako tok permeátu hmotnostní, látkového množství nebo objemový) lze obecně vypočítat z kombinace bilančních rovnic a vztahů pro intenzitu toku permeátu nebo jeho složek membránou.

V případě jednoduchého membránového modulu podle bilančního schématu na obr. 18-1 a za předpokladu ideálního promíchávání fází po obou stranách membrány lze plochu membrány A_M vypočítat například ze vztahu

$$y_i \dot{n}_P = j_i A_M, \quad (18-57)$$

kde j_i je intenzita toku látkového množství složky i membránou, nebo z rovnice (pokud známe intenzitu celkového toku permeátu membránou j_P)

$$\dot{n}_P = j_P A_M. \quad (18-58)$$

Formálně shodné vztahy se použijí při výpočtu plochy membrány, je-li znám hmotnostní nebo objemový tok permeátu a příslušné intenzity hmotnostního nebo objemového toku složky i membránou.

Jestliže fáze po jedné nebo i po obou stranách membrány nejsou ideálně promíchávány, nejsou hodnoty intenzit toku složek membránou, koncentrací složek, toků fází (a dalších veličin, které jsou uvedenými veličinami určeny, např. rejekčního faktoru nebo polarizačního modulu) konstantní po celé ploše membrány. Potom je nutno zapsat bilanční rovnici (18-57) pro diferenciální element plochy membrány a celková plocha membrány se určí integrací výsledné diferenciální rovnice. Při formulaci bilančních rovnic v případě, že tekutá fáze není ideálně promíchávaná, se předpokládá pístový tok tekutiny podél membrány. Vzájemné uspořádání toků fází po obou stranách membrány může být souprroudé, protiproudé, křížové, kombinované atd. Způsob výpočtu plochy membrány pro různá uspořádání toků v membránovém zařízení lze nalézt ve specializované literatuře (např. [B1]). Pro popis souprroudého a protiproudého uspořádání lze využít i postupy pro výpočet výměníků hmoty se spojitým stykem fází popsané např. v kapitole 15 „Absorpce“.

B Úlohy

U18-1: Permeací membránou z acetátu celulosy se má dělit plynná směs $\text{CO}_2 - \text{N}_2$. Surovina vstupující do membránového modulu obsahuje 40 mol.% N_2 a 60 mol.% CO_2 . Na permeátové straně membrány je tlak 1,33 MPa a na straně retentátové je tlak

13,3 MPa. Membrána má aktivní vrstvu o tloušťce 1,5 μm . Určete složení retentátu a permeátu, jestliže relativní množství permeátu má mít hodnotu 0,55. Permeability složek mají hodnoty: $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ pro oxid uhličitý a $2,25 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ pro dusík (obě permeability jsou přepočteny na normální podmínky). Určete plochu membrány v modulu potřebnou ke zpracování $150 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ suroviny (vztaženo na normální podmínky). Předpokládejte ideální plyn a ideální promíchávání plynné fáze po obou stranách membrány.

Výsledek: Permeát bude obsahovat 91,4 mol.% CO_2 a obsah CO_2 v retentátu bude 21,6 mol.%. Plocha membrány potřebná pro zpracování zadaného množství suroviny je 127 m^2 .

U18-2: Směs kyslíku a dusíku se separuje permeací membránou ze silikonového kaučuku. Plyn vstupující do separátoru obsahuje 21 mol.% kyslíku. Je požadován permeát s obsahem 27 mol.% kyslíku. Selektivita membrány α_{AB} má hodnotu 2,1. Redukovaný tlak $p_r = 2,86$. Membránový modul je ideálně promícháván po obou stranách membrány. Jakou hodnotu musí mít relativní množství permeátu, aby byl získán permeát požadovaného složení?

Výsledek: Potřebná hodnota relativního množství permeátu je 0,233.

U18-3: Směs kyslíku a dusíku se dělí kompozitní membránou. Selektivita membrány pro kyslík vůči dusíku je 5,4. Poměr tlaků $p_R/p_P = 4$ a relativní množství permeátu má hodnotu 0,6. Požadován je permeát s obsahem 95 mol.% kyslíku. Jaký musí být obsah kyslíku ve vstupním proudu do membránového modulu? Vstupující směs obsahuje pouze kyslík a dusík. Lze předpokládat ideální plyn a ideální promíchávání obou proudů v modulu.

Výsledek: Plynná směs vstupující do membránového modulu musí obsahovat alespoň 88,2 mol.% kyslíku.

U18-4: V příkladu P18-2 byla vypočtena hodnota molárního zlomku CO_2 v retentátu $x_{\text{CO}_2} = 0,01681$. Jak se změní velikost relativního množství permeátu, budeme-li za jinak nezměněných podmínek membránové separace požadovat hodnotu $x_{\text{CO}_2} = 0,01$?

Výsledek: Hodnotu relativního množství permeátu je nutno zvýšit na 0,880.

U18-5: Je známo, že bílkoviny krevní plasmy při ultrafiltraci vytvářejí gelovou vrstvu na povrchu membrány, ve které hmotnostní zlomek bílkoviny má hodnotu 0,2. Bílkovinné molekuly lze považovat za kulové částice o průměru $30 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Gelová vrstva má mezerovitost 0,5. Při pokusu s čistou vodou byla změřena intenzita objemového toku permeátu UF membránou $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ při rozdílu tlaků před a za

membránou $\Delta p = 68,96 \text{ kPa}$. Při ultrafiltraci krevní plasmy při rozdílu tlaků $\Delta p = 103,44 \text{ kPa}$ má intenzita objemového toku filtrátu hodnotu $0,416 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Filtrace probíhá při teplotě 25°C . Jaká je tloušťka gelové vrstvy v ustáleném stavu, tj. po dosažení limitní hodnoty intenzity toku filtrátu? Jaká bude tloušťka této vrstvy po zvýšení filtračního přetlaku na dvojnásobek původní hodnoty? Předpokládejte, že viskozita roztoku plasmy a filtrátu se sobě rovnají a mají hodnotu viskozity vody při teplotě ultrafiltrace.

Výsledek: Tloušťka gelové vrstvy v ustáleném stavu bude $74 \mu\text{m}$ a po zvýšení tlakového rozdílu vzroste na $158 \mu\text{m}$.

U18-6: Při ultrafiltraci vodného roztoku dextransu byla získána tato data:

$\phi_{vj}^\infty / \text{cm min}^{-1}$	0,055	0,045	0,030	0,018
x_{bD}	0,01	0,02	0,05	0,10

kde ϕ_{vj}^∞ je limitní hodnota intenzity toku filtrátu a x_{bD} je hmotnostní zlomek dextransu v retentátovém proudě, který je ideálně promícháván. Odhadněte hmotnostní zlomek dextransu v gelové vrstvě a hodnotu součinitele přestupu hmoty pro dextrans.

Výsledek: Hmotnostní zlomek dextransu v gelové vrstvě je $0,314$ a součinitel přestupu hmoty má hodnotu $2,69 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$.

U18-7: Vodný roztok NaCl o koncentraci $0,4 \text{ kmol m}^{-3}$ se má zpracovávat reversní osmosou kompozitní polymerní membránou. Intenzita objemového toku rozpouštědla membránou při pokusu s čistou vodou při tlakovém rozdílu 7 MPa činila $0,750 \text{ m den}^{-1}$. Objemový rejekční faktor membrány pro uvedený roztok NaCl při $\Delta p = 7 \text{ MPa}$ a při hodnotě polarizačního modulu $M = 1$ je roven $0,995$. RO modul se skládá z membránových trubek o vnitřním průměru 10 mm . Střední rychlost proudění v trubce je 13 m s^{-1} a tlakový rozdíl je 5 MPa . Relativní množství permeátu při reversní osmose roztoku NaCl má být rovno $0,1$. Pracovní teplota je 18°C . Osmotický tlak roztoku NaCl lze počítat z rovnice (18-41), kde $a_B = 44,29 \text{ at (kmol m}^{-3})^{-1}$ a $n = 1$. Difusní koeficient NaCl za uvedených podmínek má hodnotu $1,18 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Vypočítejte: střední hodnoty polarizačního modulu a intenzity toku vody membránou a koncentraci NaCl v retentátu a permeátu.

Výsledek: Střední hodnota polarizačního modulu je $1,009$, intenzita objemového toku permeátu membránou $0,326 \text{ m den}^{-1}$, koncentrace NaCl v permeátu má hodnotu $2,22 \cdot 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$ a koncentrace NaCl v retentátu hodnotu $0,444 \text{ kmol m}^{-3}$.

U18-8: V průtočné ultrafiltrační cele promíchávané rotačním míchadlem se zahušťuje vodný roztok bílkoviny ultrafiltrací membránou z acetátu celulosy. Koncentrace bílkoviny ve vstupujícím roztoku je 26 kg m^{-3} a požadovaná koncentrace v retentátu je 40 kg m^{-3} . UF probíhá při teplotě 8°C a netvoří se gelová vrstva na povrchu

membrány. Objemový rejekční faktor membrány pro filtrovanou bílkovinu má hodnotu 0,98. Rozdíl tlaků při UF má hodnotu 0,75 MPa. Při permeačním pokusu s čistou vodou při teplotě 20° C a tlakovém rozdílu 0,4 MPa byla naměřena hodnota intenzity objemového toku filtrátu $5,16 \cdot 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$. Vnitřní průměr svisle umístěné válcové UF cely je 0,250 m a frekvence otáčení míchadla je 400 min^{-1} . Kinematická viskozita roztoku bílkoviny o koncentraci 40 kg m^{-3} má při teplotě 8° C hodnotu $58 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; hustota tohoto roztoku je 1083 kg m^{-3} (pro jednoduchost předpokládejte, že hustota a viskozita roztoku bílkoviny jsou lineární funkcí její koncentrace). Určete hodnotu polarizačního modulu při UF, koncentraci bílkoviny v permeátu a intenzitu objemového toku vody membránou. Difusivita bílkoviny ve vodném roztoku při teplotě 8° C je $2,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Výsledek: Hodnota polarizačního modulu je 1,0028, koncentrace bílkoviny v permeátu $0,8 \text{ kg m}^{-3}$ a intenzita objemového toku vody membránou $4,34 \cdot 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$.

U18-9: Z mořské vody o koncentraci NaCl 35 kg m^{-3} se má reversní osmosou připravovat voda obsahující $1,5 \text{ kg m}^{-3}$ NaCl. Požadovaná výkonnost RO stanice je 1000 m^3 za den odsolené vody. Předpokládá se použití membránových modulů s plochou membrány 3 m^2 . Objemový rejekční faktor membrány má hodnotu 0,99 a při tlakovém rozdílu 15 bar, teplotě 16° C a koncentraci NaCl v retentátovém proudu $1,5 \text{ kg m}^{-3}$ byla pokusem zjištěna intenzita toku permeátu membránou $1,3 \text{ m den}^{-1}$. Odsolování mořské vody bude probíhat při tlakovém rozdílu 200 bar. Určete počet RO modulů potřebný k zajištění požadované výkonnosti odsolovací stanice, objemový tok suroviny, relativní množství permeátu a koncentraci NaCl v retentátu. Předpokládejte, že osmotický tlak roztoků NaCl je lineární funkcí koncentrace; hodnota osmotického tlaku roztoku NaCl o koncentraci 5 kg m^{-3} je 0,372 MPa (při teplotě 16° C). Neuvažujte koncentrační polarizaci.

Výsledek: Potřebný počet modulů je 40, objemový tok suroviny 1290 m^3 za den. Relativní množství permeátu bude mít hodnotu 0,774 a koncentrace NaCl v retentátu bude mít hodnotu 150 kg m^{-3} .

U18-10: Pervaporací kompositní PVA-PAN membránou se odstraňuje voda ze směsi s metanolem. Pracovní teplota uvnitř PV modulu je 70° C. Na retentátové straně membrány je tlak 0,2 MPa. Byla naměřena závislost intenzity hmotnostního toku vody membránou v závislosti na hmotnostním zlomku vody (V) v surovině. Výsledky jsou v tabulce:

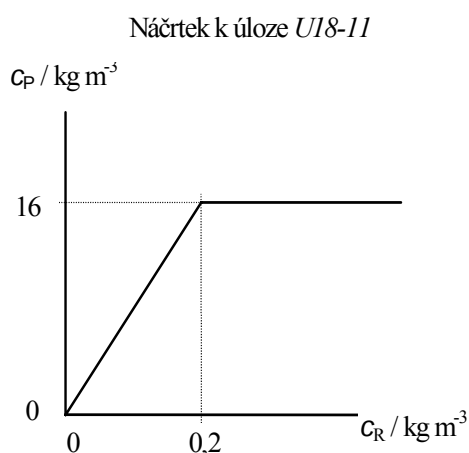
z_v	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$j_v / \text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	0	0,61	1,09	1,39	1,72	2,15	2,35	2,52

Hmotnostní zlomek vody v retentátu má mít maximální hodnotu 0,05. Relativní množství permeátu při pervaporaci má hodnotu 0,055. Lze předpokládat, že selektivita membrány má v uvedeném koncentračním rozsahu přibližně konstantní

hodnotu 4,75. Určete složení suroviny zajišťující požadované složení produktů pervaporace. Jaká plocha membrány je zapotřebí pro zpracování 460 kg h^{-1} suroviny? Jakou teplotu musí mít surovina vstupující do PV modulu není-li do modulu dodáváno teplo z okolí?

Výsledek: Surovina musí obsahovat max. 5,83 hmotn.% vody; potřebná plocha membrány je $2,2 \text{ m}^2$ a potřebná vstupní teplota suroviny $88,4^\circ \text{C}$.

U18-11: Odpadní voda obsahuje $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ toluenu, jehož koncentrace se má snížit pervaporací na přípustnou hodnotu $0,1 \text{ kg m}^{-3}$. K pervaporaci se použije hydrofobní



membrána, pro kterou byla laboratorními testy zjištěna lineární závislost mezi intenzitou hmotnostního toku permeátu membránou a hmotnostním zlomkem toluenu v retentátu. Směrnice této závislosti má hodnotu $1200 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Dále byla stanovena závislost koncentrace toluenu v permeátovém proudu (po kondenzaci) na jeho koncentraci v proudu retentátovém. Výsledky ukazuje náčrtek. Určete koncentraci

toluenu v permeátu, hmotnostní toky permeátu a retentátu a potřebnou plochu membrány, jestliže se má zpracovávat 1000 kg h^{-1} suroviny.

Výsledek: Koncentrace toluenu v kondenzovaném permeátu bude 8 kg m^{-3} , hmotnostní tok permeátu bude $50,6 \text{ kg h}^{-1}$ a tok retentátu $949,4 \text{ kg h}^{-1}$. Potřebná plocha membrány je 420 m^2 .

U18-12: Kontinuální rektifikací za normálního tlaku se produkuje azeotropní směs ethanol - voda, ze které se odstraňuje voda pervaporací membránou na bázi polyvinylalkoholu. Je požadován retentát s obsahem vody sníženým na 0,3 hmotn.%. Určete, jakou hodnotu musí mít relativní množství permeátu Θ , hmotnostní zlomek vody v permeátu a potřebnou vstupní teplotu suroviny, jestliže pracovní teplota PV modulu je 90°C a do modulu by nebyl z okolí dodáván žádný tepelný tok. Dále určete plochu PV membrány potřebnou pro zpracování 1300 kg h^{-1} suroviny. Při podmínkách separace je intenzita hmotnostního toku permeátu ($v \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) lineární funkcí hmotnostního zlomku vody x_v v retentátovém proudu: $j_p = 11,08 x_v$ (pro $x_v \leq 0,1$). Experimentálně zjištěná závislost hmotnostního zlomku vody y_v v permeátovém proudu na hmotnostním zlomku vody x_v v retentátovém proudu je v tabulce. PV modul je ideálně promícháván po obou stranách membrány.

x_v	0	0,0025	0,005	0,0075	0,010	0,015	0,020
y_v	0	0,532	0,742	0,800	0,835	0,884	0,914
x_v	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
y_v	0,947	0,960	0,962	0,965	0,968	0,973	0,974

Výsledek: Relativní množství permeátu bude mít hodnotu 0,073 a hmotnostní zlomek vody v permeátu hodnotu 0,565. Potřebná vstupní teplota suroviny by byla 125° C a plocha membrány 2860 m².

U18-13: Vodná suspence částic kaolinu se má zahušťovat mikrofiltrací. Tloušťka aktivní vrstvy MF membrány je 100 µm a membránu lze považovat za ideální. Suspence přicházející do MF zařízení obsahuje 8 obj.% kaolinových částic. Zahuštěná suspence (retentát) má obsahovat 15 obj.% částic. Pracovní teplota při MF je 26° C a střední hodnota tlakového rozdílu při mikrofiltraci je 0,7 MPa. Při permeačním pokusu s čistou vodou při rozdílu tlaků 0,36 MPa a teplotě 14° C byla naměřena pro tutéž MF membránu hodnota intenzity objemového toku filtrátu 0,416 m h⁻¹. Vypočítejte plochu membrány potřebnou pro zpracování 125 m³ za den suroviny. Jaká budou množství zahuštěné suspence a filtrátu za den? Určete koncentraci kaolinových částic prošlých membránou do permeátu, pro případ, kdy bude použita neideální membrána (s hodnotou objemového rejekčního faktoru 0,8) se stejnou permeabilitou jako měla původně použitá membrána ideální. Jaká budou v tomto případě množství retentátu a permeátu a potřebná plocha membrány?

Výsledek: Pro ideální membránu: množství permeátu 58,3 m³ za den, množství retentátu 66,7 m³ za den, plocha membrány 2,25 m². Pro neideální membránu: permeát bude obsahovat 3 obj.% částic, množství permeátu 72,9 m³ za den, množství retentátu 52,1 m³ za den, plocha membrány 2,80 m².

U18-14: Reversní osmosou se zpracovává odpadní roztok nízkomolekulárních organických látek ve vodě. Objemový tok roztoku do RO modulu je 26 m³ h⁻¹. Koncentrace rozpuštěných látek je 0,1 kmol m⁻³. Osmotický tlak tohoto roztoku má hodnotu 0,45 MPa a lze předpokládat lineární vztah mezi osmotickým tlakem a molární koncentrací rozpuštěných látek. Při RO se neuplatňuje koncentrační polarizace membrány. Tlakový rozdíl v RO modulu má hodnotu 3 MPa. Relativní množství permeátu má mít hodnotu 0,4 a objemový rejekční faktor membrány má hodnotu 0,9. Permeabilita membrány pro čistou vodu byla zjištěna experimentálně: $P_A/\delta_M = 0,5 \cdot 10^{-4}$ cm MPa⁻¹ s⁻¹. RO modul lze považovat za ideálně promíchávaný po obou stranách membrány. Vypočítejte: objemové toky permeátu a retentátu, molární koncentrace rozpuštěných látek v permeátu a retentátu a potřebnou velikost plochy membrány.

Výsledek: Objemový tok retentátu bude mít hodnotu 15,6 m³ h⁻¹ a objemový tok permeátu 10,4 m³ h⁻¹. Koncentrace rozpuštěných látek v retentátu bude 0,156

kmol m^{-3} a v permeátu $0,0156 \text{ kmol m}^{-3}$. Potřebná plocha membrány je 2450 m^2 .

Literatura

- B1. Blaisdell C. K., Kammermeyer K.: *Chem. Eng. Sci.* **28**, 1249-1255 (1973).
F1. Flinn J.E.: *Membrane Science and Technology*. Plenum Press, New York 1970, str. 47-97.
H1. Holeček O.: *Chemicko-inženýrské tabulky*. Skriptum VŠCHT Praha, Praha 1997.
M1. Míka V., Neužil L.: *Chemické inženýrství II*. Skriptum VŠCHT Praha, Praha 1999.
M2. Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1992.
M3. Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1979.
N1. Neužil L., Míka V.: *Chemické inženýrství IA,B*. Skriptum VŠCHT Praha, Praha 1998.
R1. Rautenbach R., Albrecht R.: *Membrane Processes*. John Wiley & Sons, New York 1989.
S1. Schweitzer P.A. (Ed.): *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*. McGraw-Hill, New York 1979, část 2.1.
W1. Wankat P. C.: *Rate-Controlled Separations*. Elsevier, London 1990.

Symboly (se specifickým významem v kapitole 18)

B	konstanta definovaná rovnicí (18-26)
M	polarizační modul
P	permeabilita membrány pro složku i
R_i	rejekční faktor membrány pro složku i
R_{Vi}	objemový rejekční faktor pro složku i
S	rozpuštnost složky i v materiálu membrány
α	selektivita membrány
Θ	relativní množství permeátu

Indexy dolní

b	vztaženo k jádru retentátového proudu
c	celková hodnota
g	vztaženo ke gelové vrstvě
i	označení složky
j	označení složky
F	vztaženo k surovině
M	vztaženo k membráně
N	vztaženo k nádobě
P	vztaženo k permeátu

R vztaženo k retentátu

Indexy horní

∞ mezní (limitní) hodnota