

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Úvod do membránových procesů, teorie, základní principy



Ing. Pavel Izák, Ph.D.

Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

Membránový proces	Mechanismus dělicího účinku	Hnací síla	Nejdůležitější aplikace
reverzní osmóza	rozpouštění–difuze	tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány	odsolování vody
nanofiltrace	kombinace síťového efektu, mechanismu rozpouštění–difuze a odpuzování molekul s elektrickým nábojem materiálem membrány	tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány	změkčování vody; separace nízkomolekulárních organických sloučenin z vodných roztoků
ultrafiltrace	síťový efekt	tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány	separace vysokomolekulárních sloučenin z vodných roztoků
mikrofiltrace	síťový efekt	tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány	zadržování mikročástic dispergovaných v kapalinách

Membránový proces	Mechanismus dělicího účinku	Hnací síla	Nejdůležitější aplikace
dialýza	síťový efekt	koncentrační rozdíl rozpuštěných látek mezi oběma stranami membrány	hemodialýza
elektrodialýza	interakce mezi molekulami s elektrickým nábojem a membránami s elektrickým nábojem	rozdíl elektrických potenciálů	odsolování vody a vodných roztoků
separace plynů a par	rozpouštění–difuze	tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány	separace směsí plynů; odstraňování par ze vzduchu
pervaporace	rozpouštění–difuze	rozdíl parciálních tlaků složky směsi	dehydratace organických rozpouštědel; dělení azeotropických směsí

Vývoj membránových separačních procesů ve světě

Membranový proces	Země	Rok instalace	Aplikace
mikrofiltrace	Německo	1920	laboratorní odstraňování bakterií
ultrafiltrace	Německo	1930	laboratorní filtrace
hemodialýza	Nizozemí	1950	umělá ledvina
elektrodialýza	USA	1955	odsolování
reverzní osmóza	USA	1960	odsolování mořské vody
ultrafiltrace	USA	1960	zakoncentrování makromolekul
separace plynů	USA	1979	získávání vodíku
membránová destilace	Německo	1981	zakoncentrování kapalných směsí
pervaporace	Německo	1982	dehydratace organických kapalin

Základní rovnice a „jistá analogie“

Tok hmoty	$J_m = -D \, dc/dx$	(Fick)
Objemový tok	$J_v = -L_p \, dP/dx$	(Darcy)
Tok tepla	$J_h = -\lambda \, dT/dx$	(Fourier)
Tok hybnosti	$J_n = -\nu \, dv/dx$	

(Newton)

Elektrický tok	$J_i = -1/R \, dE/dx$	(Ohm)
----------------	-----------------------	-------

D – difuzní koeficient

L_p – koeficient permeability

λ – koeficient přestupu tepla

ν – kinematická viskozita

$1/R$ – elektrická vodivost

Různé druhy separačních polymerních membrán

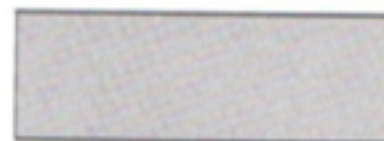
symetrické



porézní cylindrické



porézní



neporézní - homogenní

asymetrické



porézní



selektivní
vrstva

porézní s integrovanou
selektivní vrstvou na povrchu

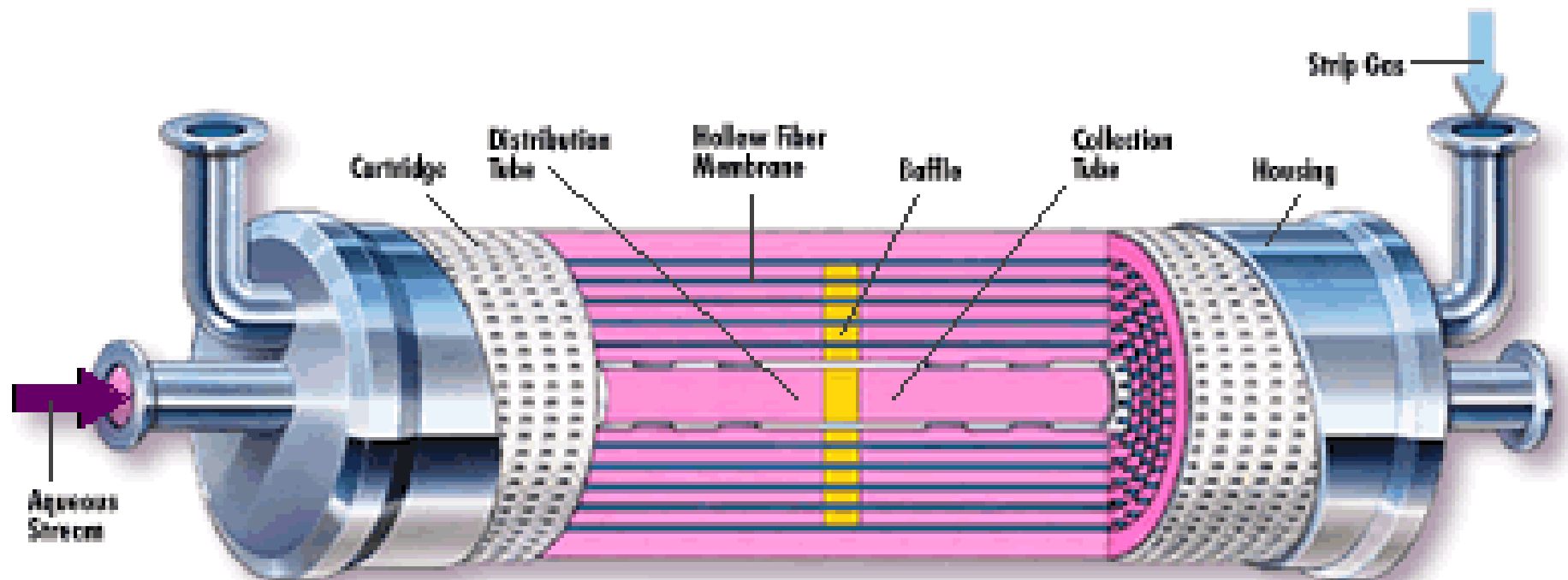


selektivní neporézní vrstva

porézní membrána

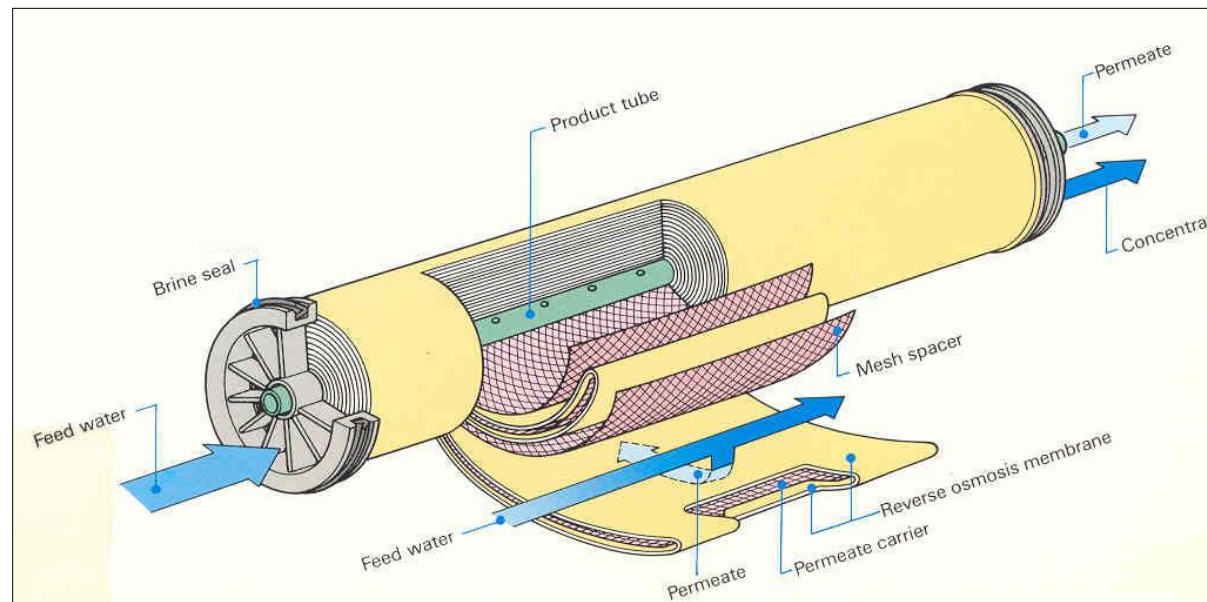
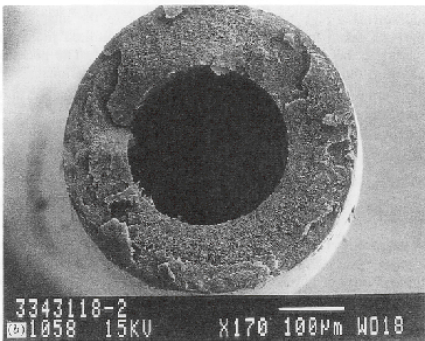
kompozitní membrány

Membranový modul



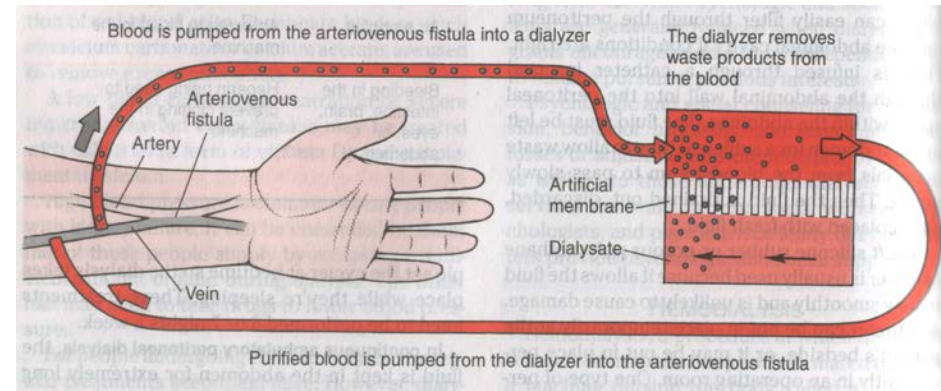
Struktura membrán

- ploché listy (tabulární moduly)
- trubice (tubulární moduly)
- spirálově vinuté
- dutá vlákna
- kapalné membrány



Aplikace membránových separačních procesů

- čištění vody, odpadní, odsolování
- potravinářský průmysl
- farmaceutický průmysl



Kompozitní materiály – vyšší toky

- reverzně osmotická membrána
- thin film composite

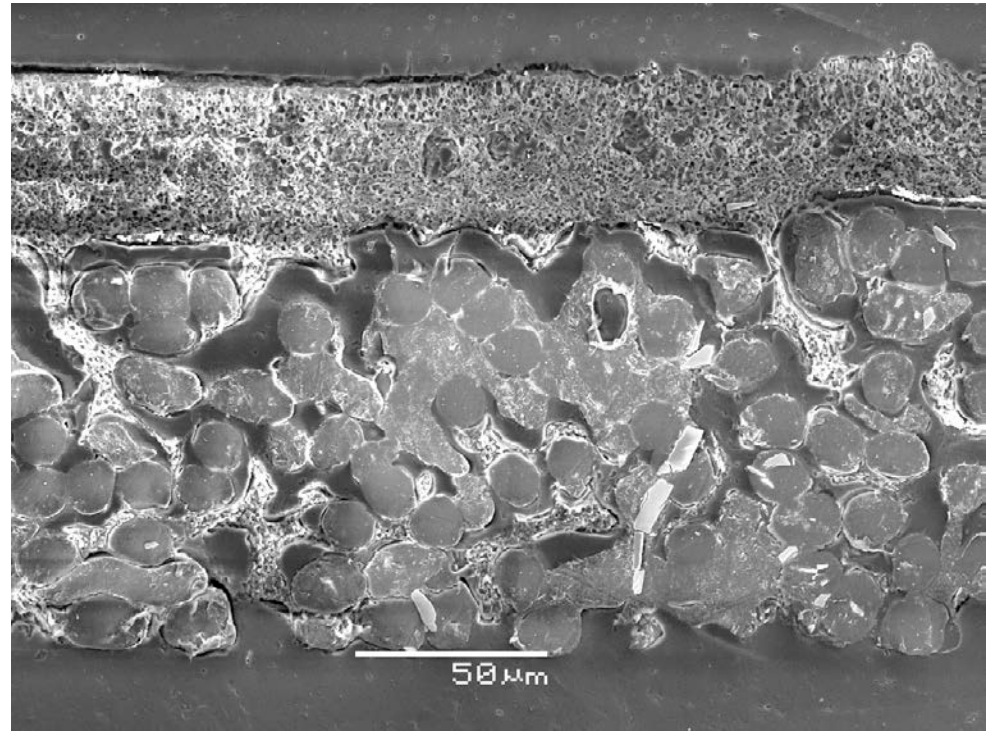
charakterizace: polyamid

selektivní vrstva

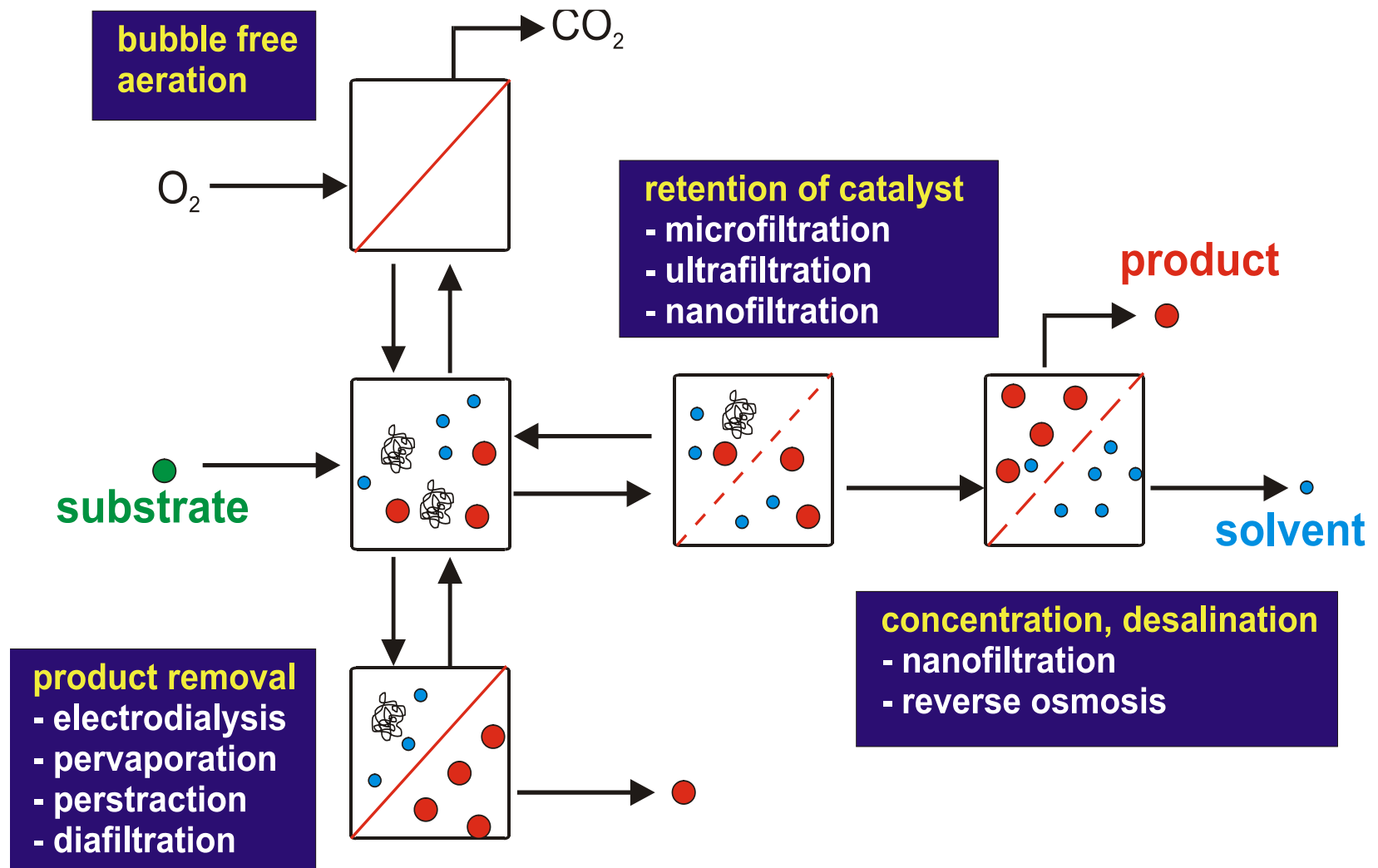
polysulfon a polyester

porézní vrstva

podporující polyamid

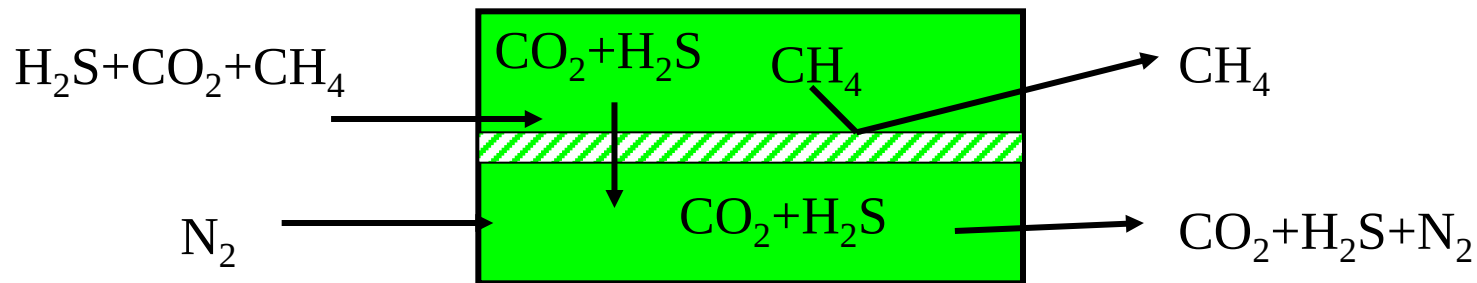


Aplikace membrán v hybridních procesech



Membránová separace plynů

- Membrána = semi-permeabilní bariéra

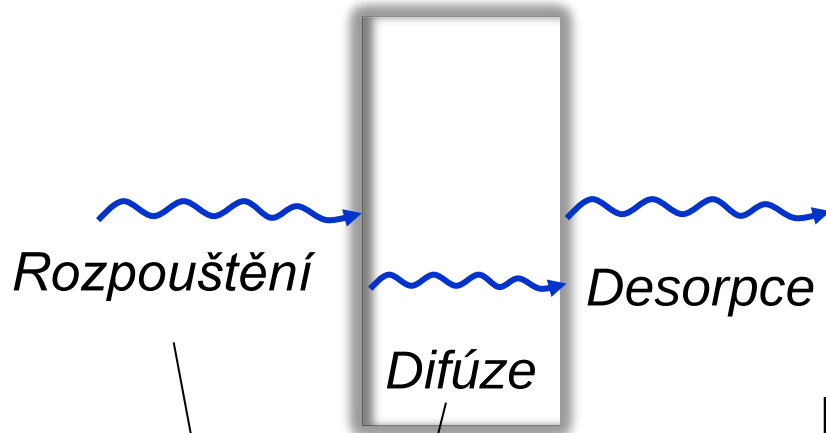


- Rozpustnostně – difúzní model
- Hnací síly = rozdíl chemických potenciálů

Rozpustnostně - difúzní model

$$J_i = \frac{P_i}{l} (p_i^1 - p_i^2)$$

Permeabilita



$$S(c)_i \times D(c)_i = P_i$$

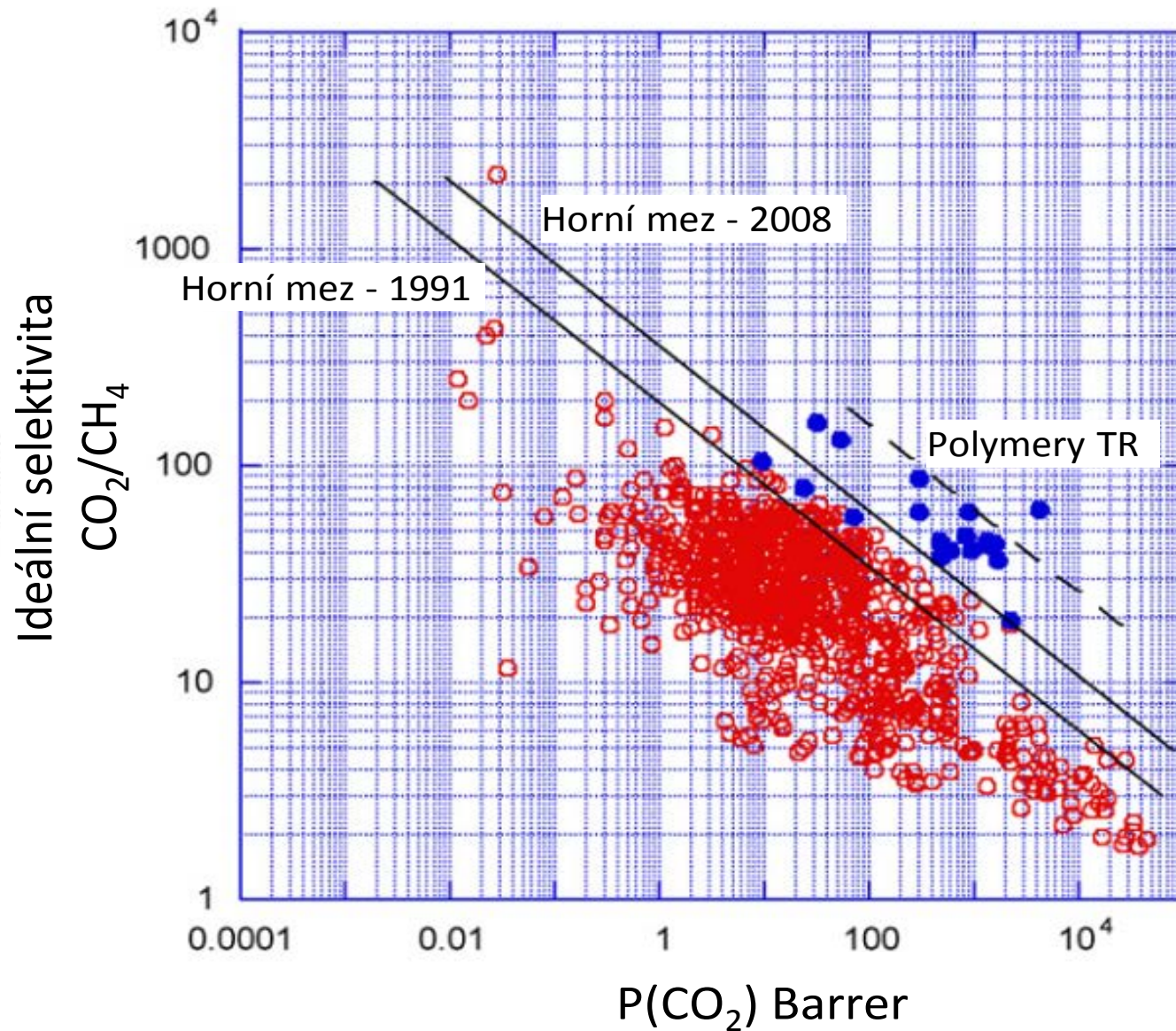
$$[P_i] = \frac{\text{mol m}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$$

$$[P] = \text{barrer}$$

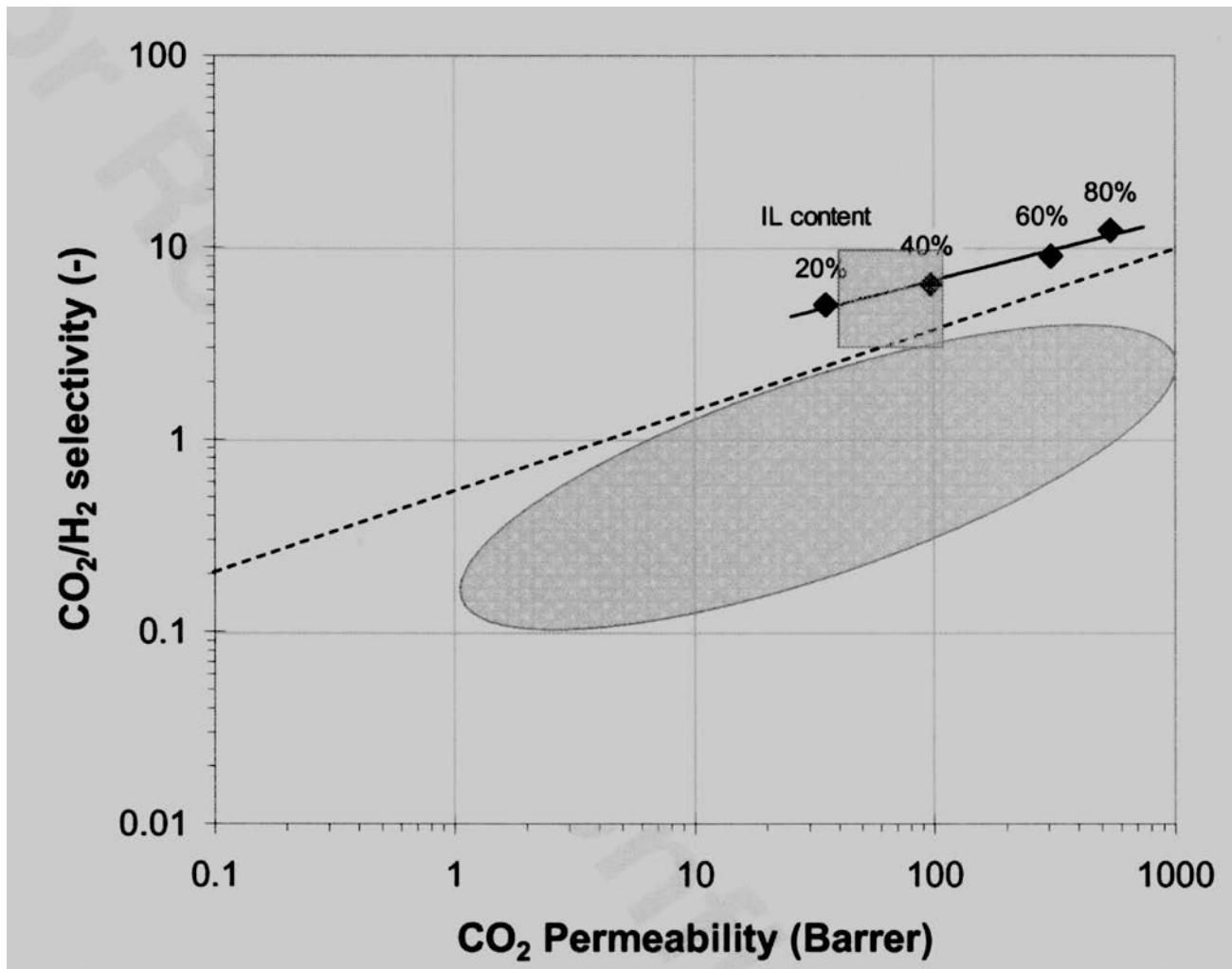
Selektivita

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j}$$

Robesonův diagram

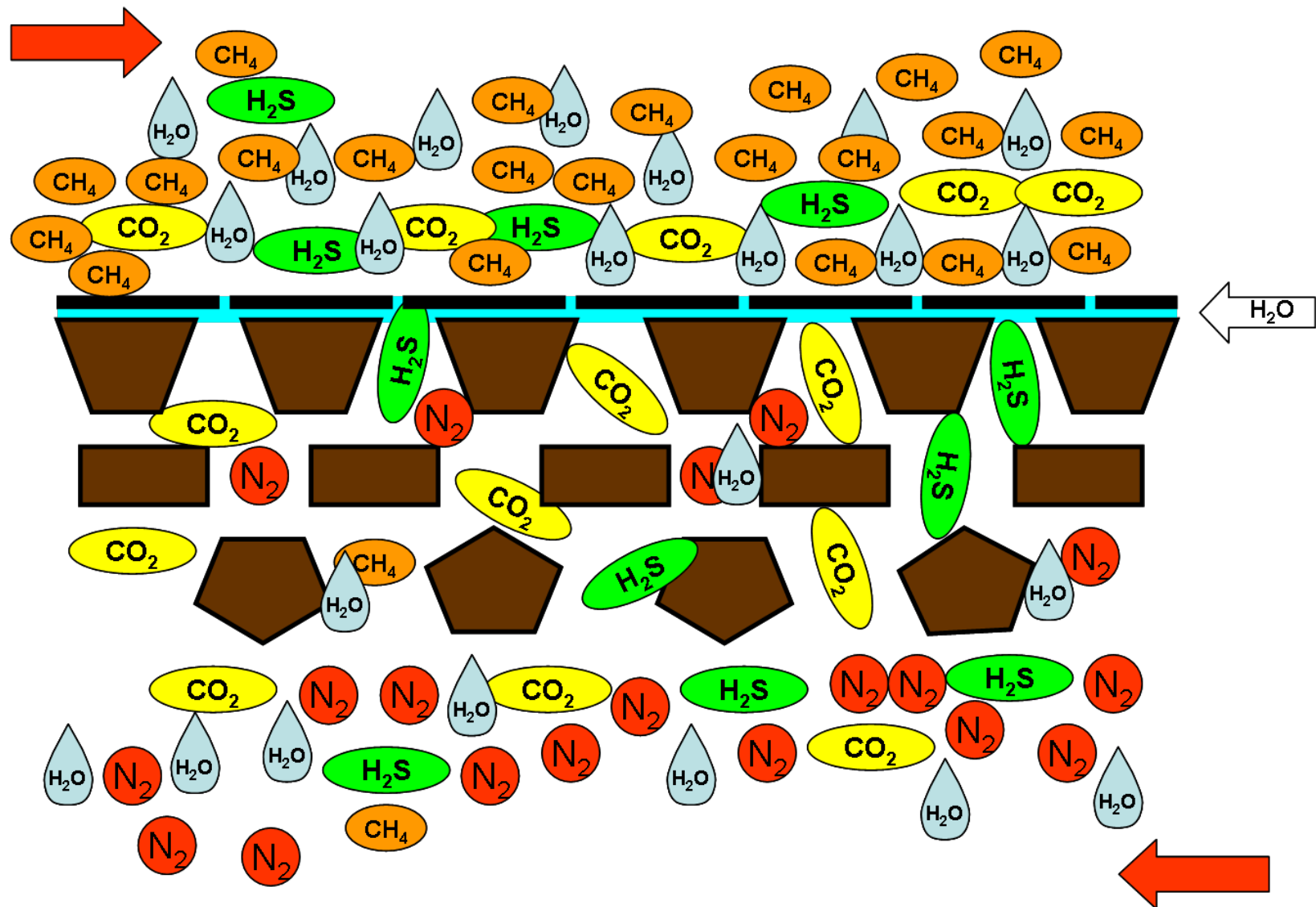


Robesonův diagram a závislost množství IL v polymeru na selektivitě a permeabilitě



J. Jensen, K. Friess, G. Clarizia, J. Schauer, P. Izák: High ionic liquid content polymeric gel membranes: preparation and performance, **Macromolecules**

Kondenzující vodní membrána – na kompozitní RO membráně



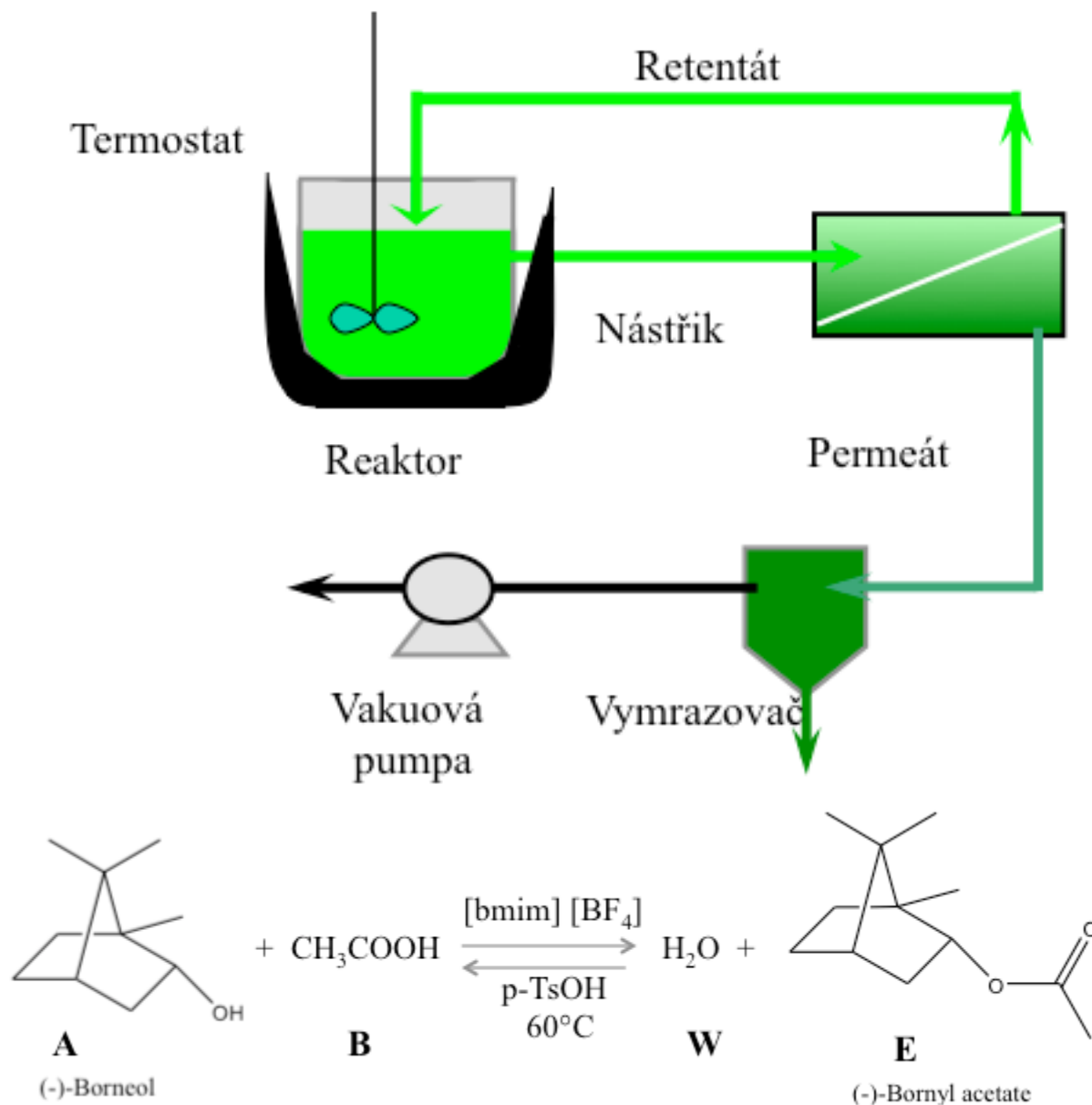
Aplikace membranových separačních procesů v praxi 6 Nm³/h



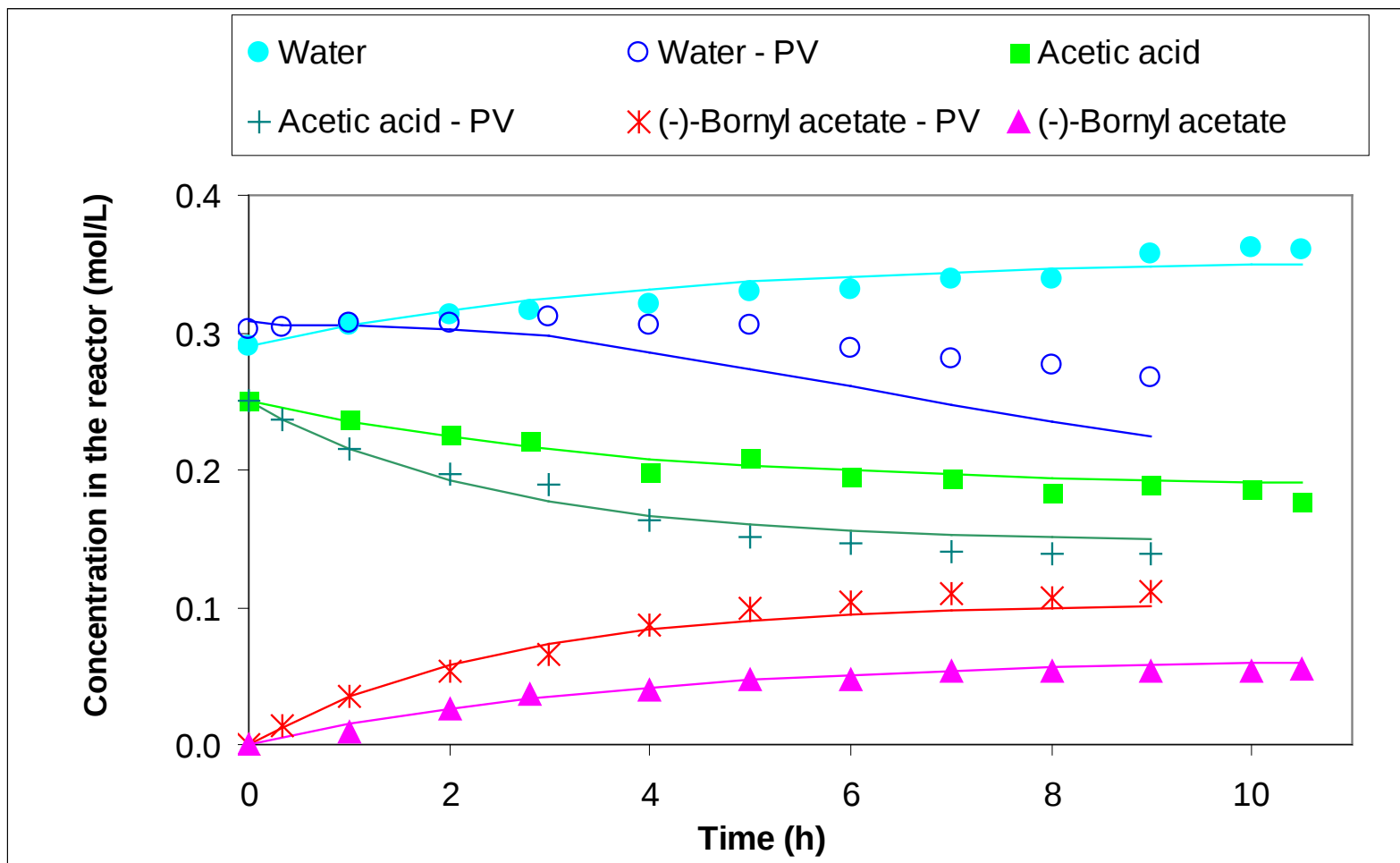
Membránové směsi - Iontové kapaliny

- Chemické látky podobné solím, bod tání pod 100°C
- Široké spektrum chemických a fyzikálních vlastností – velký výběr
- Vyšší rozpustnost CO_2 než CH_4
- Neměřitelná tenze par při pokojové teplotě

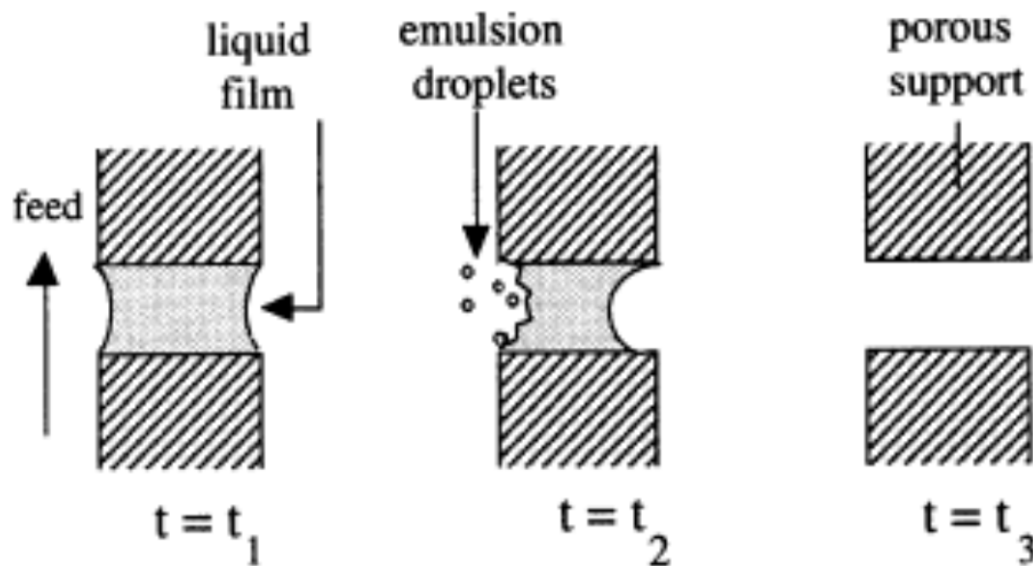
Pervaporace a hybridní procesy



Porovnání esterifikační reakce s a bez pervaporace

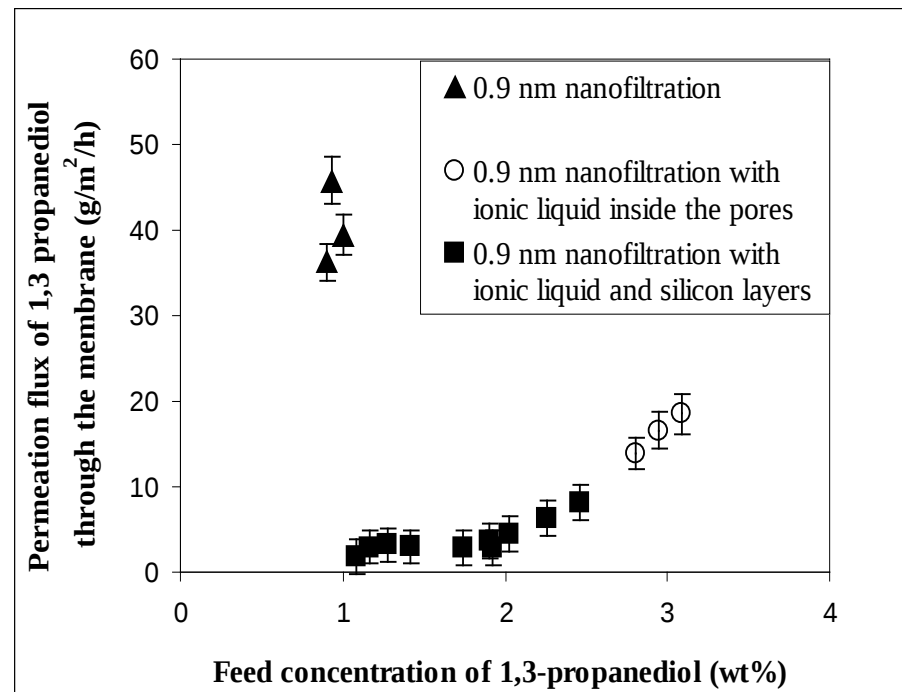
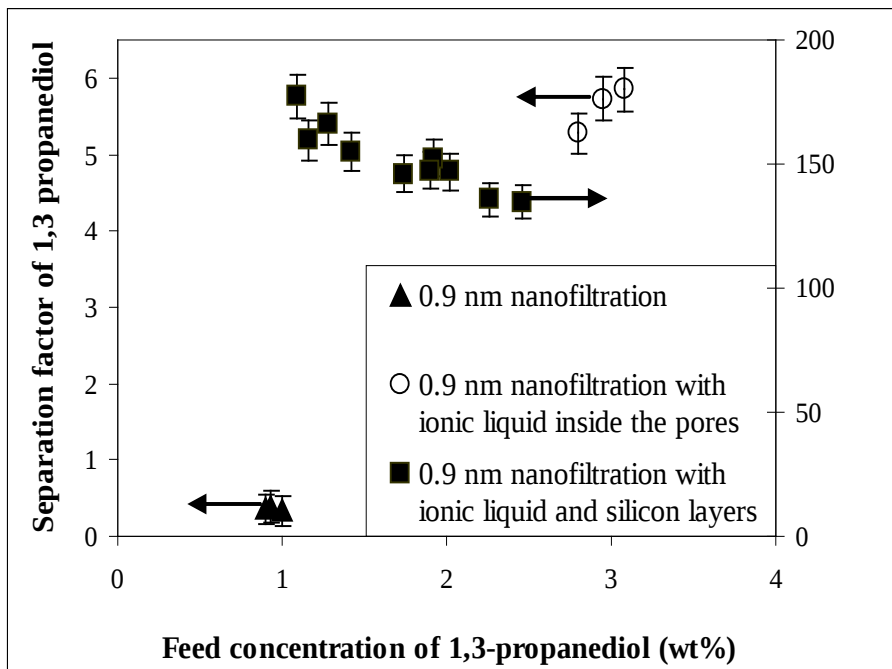


Iontové kapaliny jako separační medium



Jaká je stabilita iontových kapalin v porech membrány? (v h.)

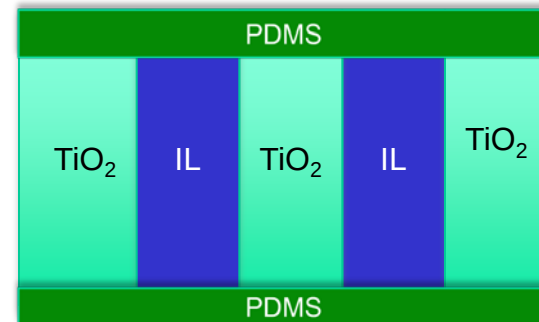
ceramic module	IL			
pore size (nm)	$C_{14}H_{24}N^+BF_4^-$	$C_4mim^+PF_6^-$	$C_8H_{26}N_2^+B(CN)_4^-$	$C_{27}H_{54}F_6N_2O_4S_2$
200	0.1	-	-	-
60	0.5	-	-	-
5	-	1.3	1.9	-
0.9	1.2	2.4	3.5	0.15



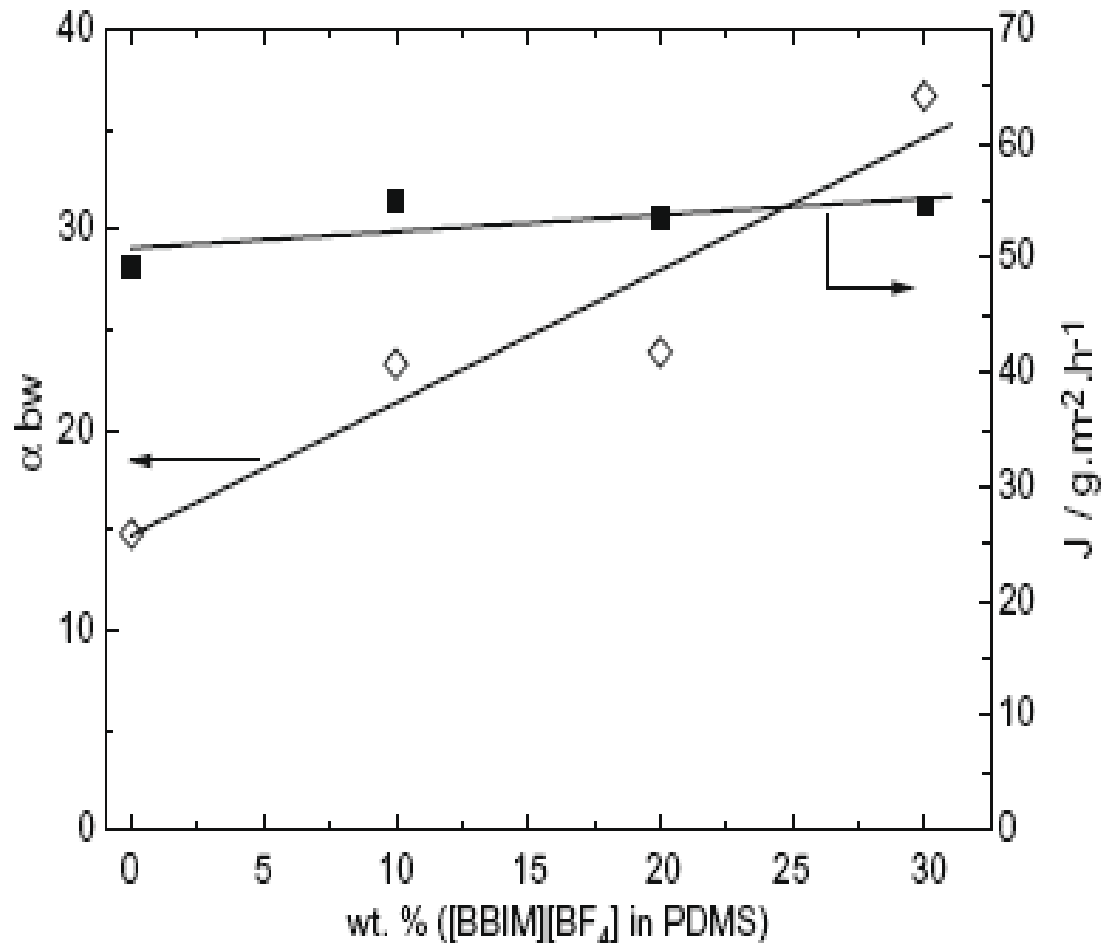
Odstraňování 1,3-propanediolu z fermentačního substrátu: NF (▲); NF keramický modul s 0.9 nm póry vypnými IL (○); NF keramický modul s 0.9 nm póry vypnými IL, pokrytý z obou stran tenkou vrstvou PDMS (■).

Publikováno: 1. P. Izák, U. Kragl, M. Köckerling; University of Rostock, Germany, 2006. "Multiphase membrane"; DE 10 2006 024 397 B3, prodáno MERCK a.s.

2. P. Izák, M. Köckerling, U. Kragl; Stability and selectivity of a multiphase membrane, consisting of a dimethylpolysiloxane on ionic liquid, used in the separation of solutes from aqueous mixtures by pervaporation, **Green Chem.**, **8** (2006) 947-948.



Pervaporace binárního systému voda a butan-1-ol



- Celkový permeační tok i selektivita roste s rostoucím obsahem IL v PDMS membráně.*

Publikováno: M.

Kohoutová, A. Sikora, Š. Hovorka, A. Randová, J. Schauer, M. Tišma, K. Setničková, S. Guernik, N. Greenspoon, P. Izák: Influence of ionic liquid content on properties of dense polymer membranes, **European Polymer Journal**, 45 (2009) 813–819.

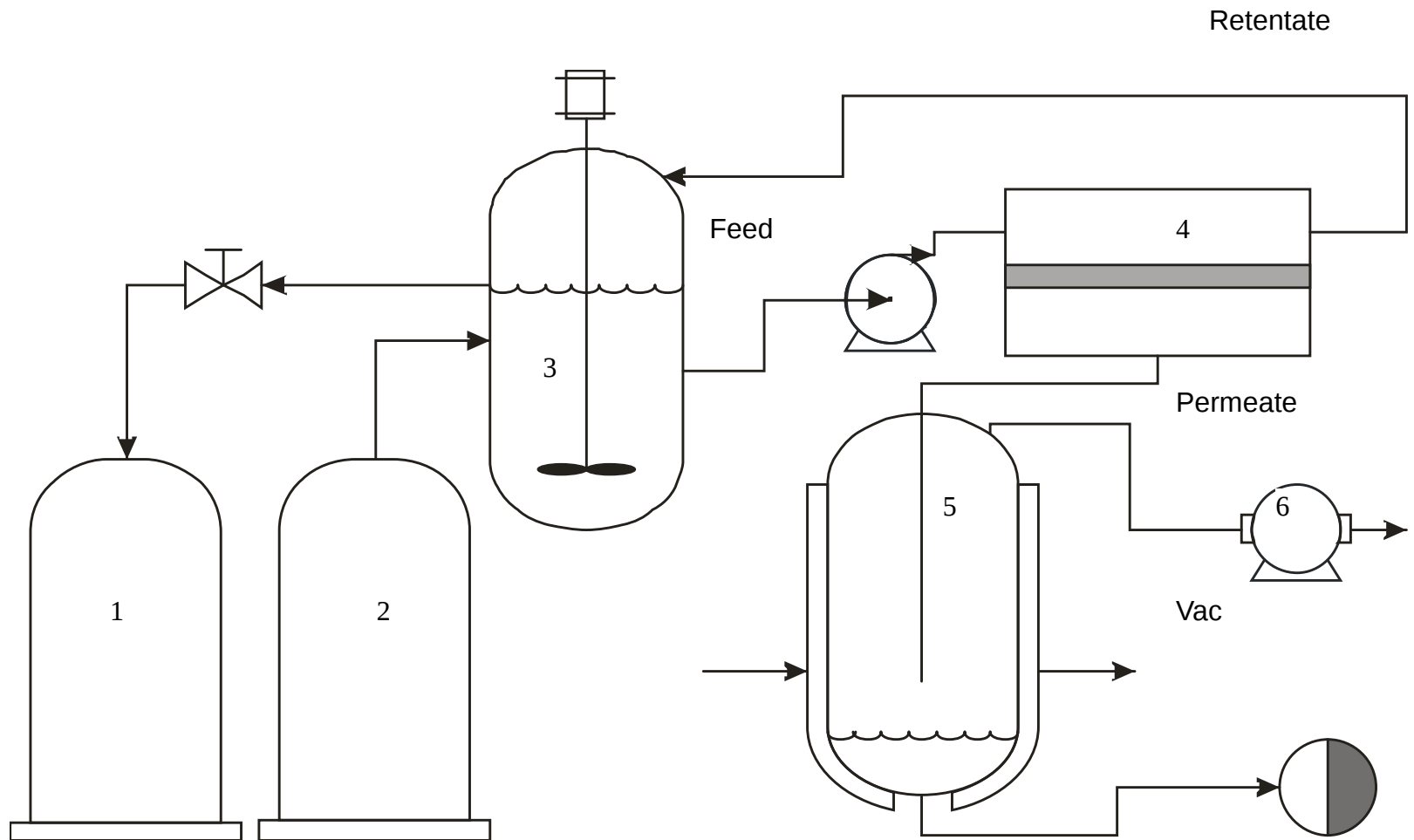
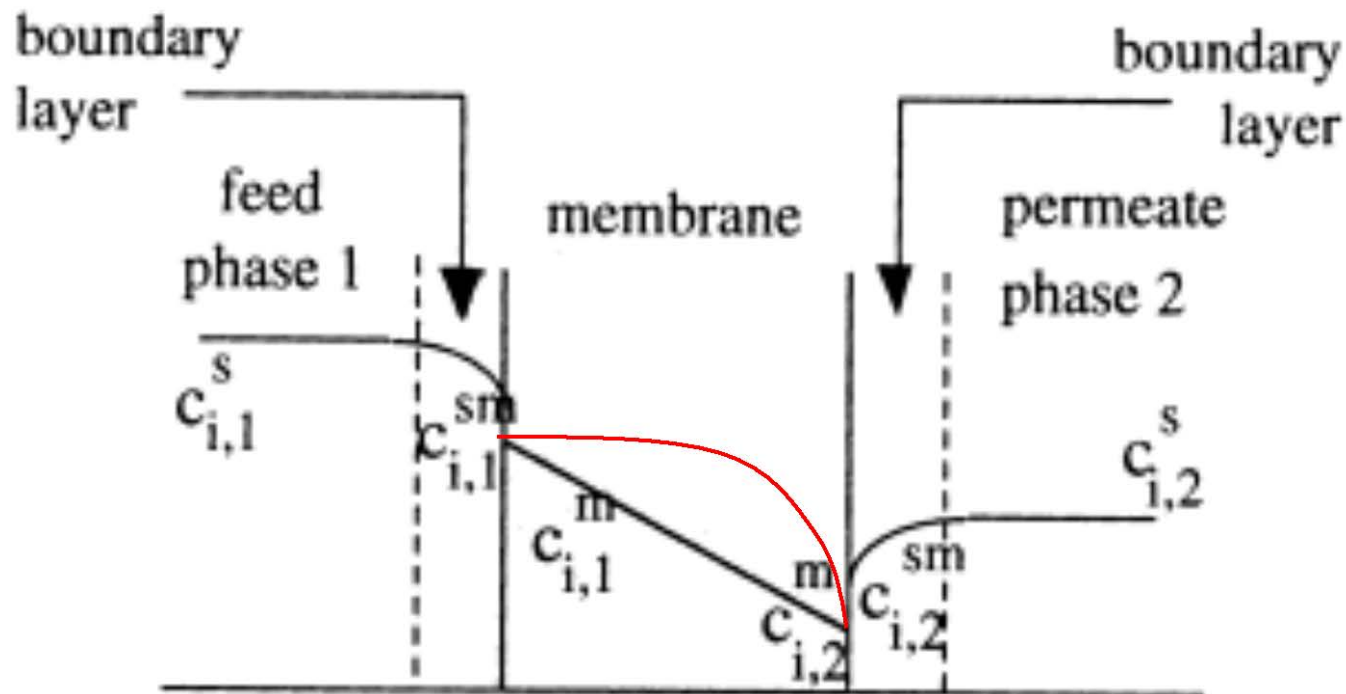


Schéma kontinuální fermentace spojené s pervaporací:

1. Odpadní tank; 2. Tank se substrátem; 3. Reaktor; 4. Pervaporation cela; 5. Vymrazovač; 6. Vakuová pumpa

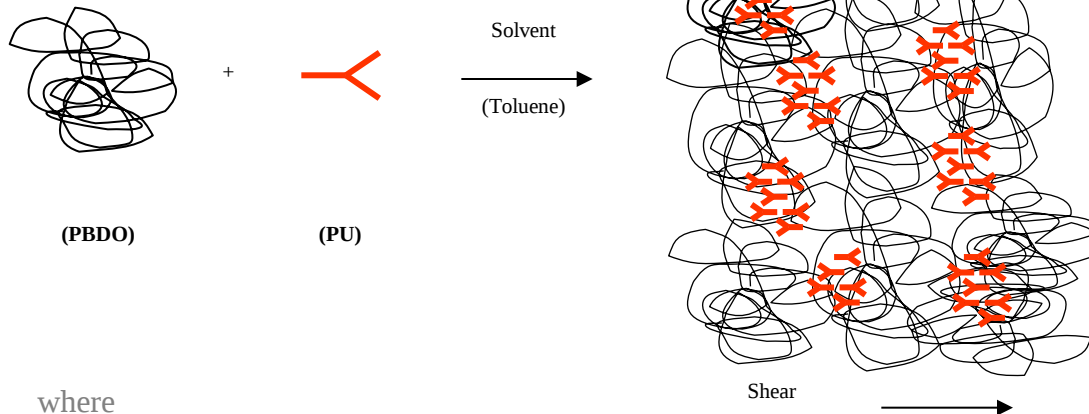
Koncentrační polarizace – snížení efektivity membránové separace

- vytvořit na povrchu membrány mikroturbulentní proudění



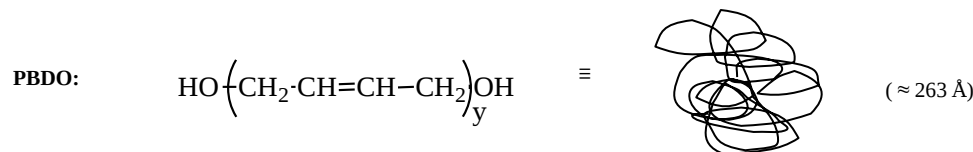
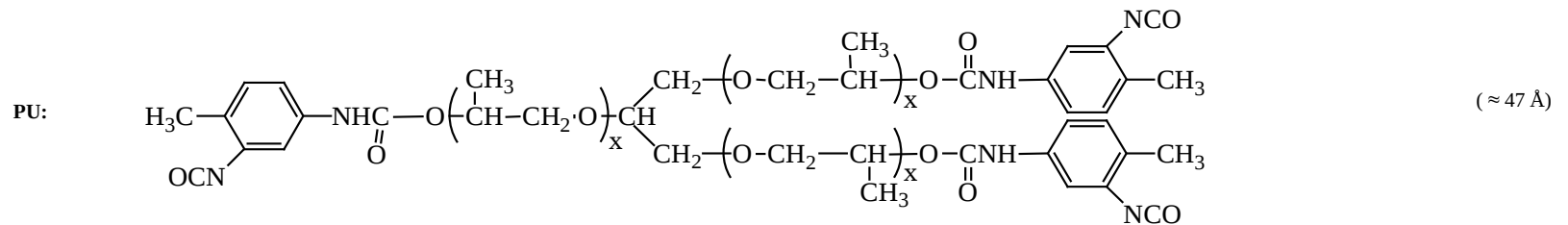
Struktura modifikované polymerní membrány PU/PBDO

UV radiace ($\lambda = 254$ nm) for 24 h.

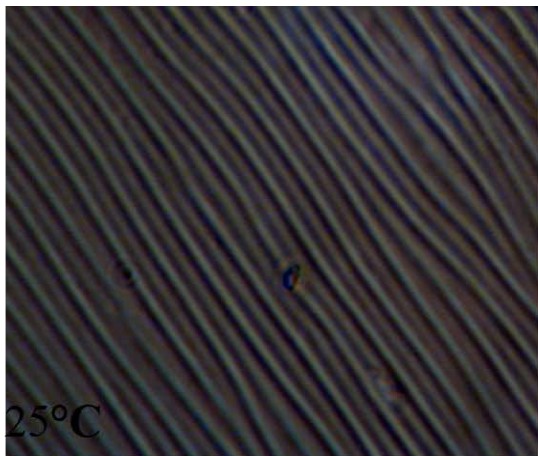


Aplikace stříhového napětí:
($F = 85 \text{ N m}^{-2}$)

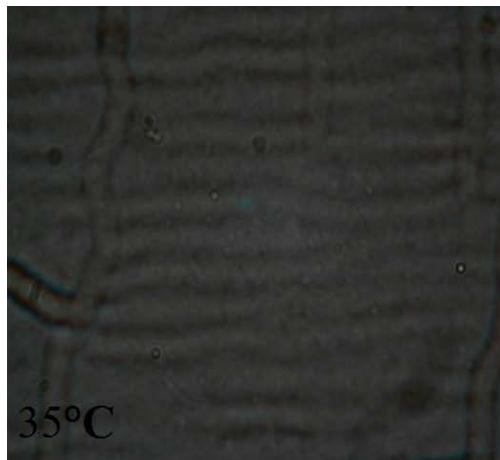
where



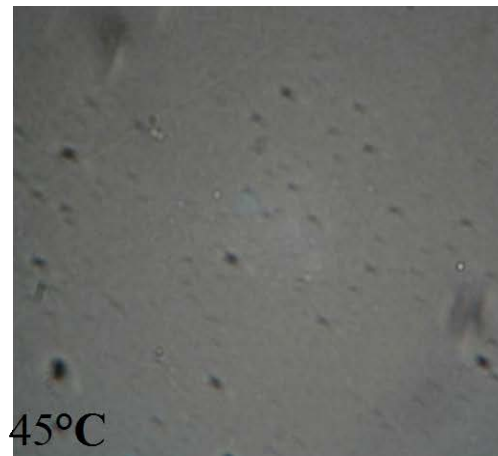
Stabilita povrchové modifikace



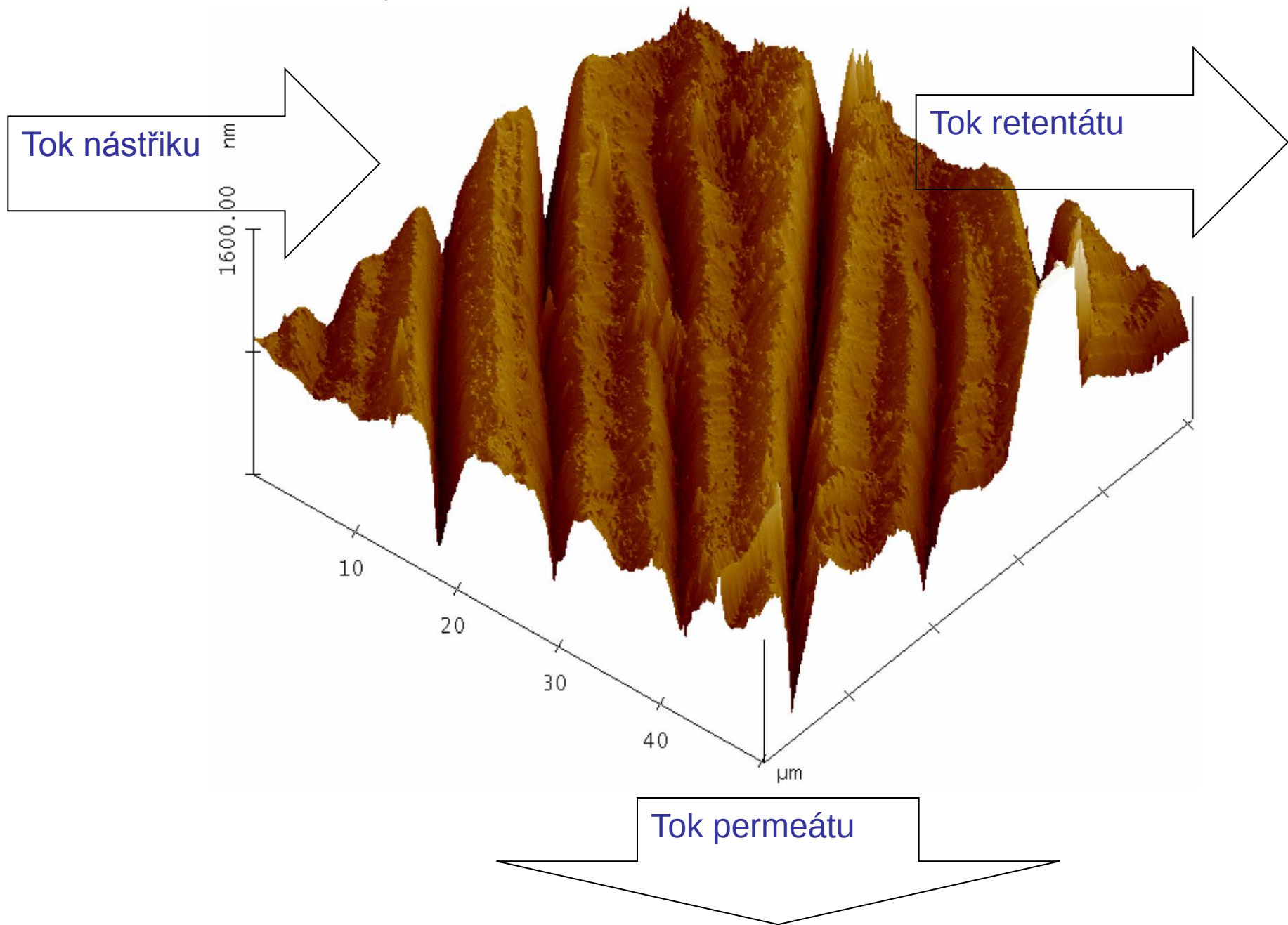
25°



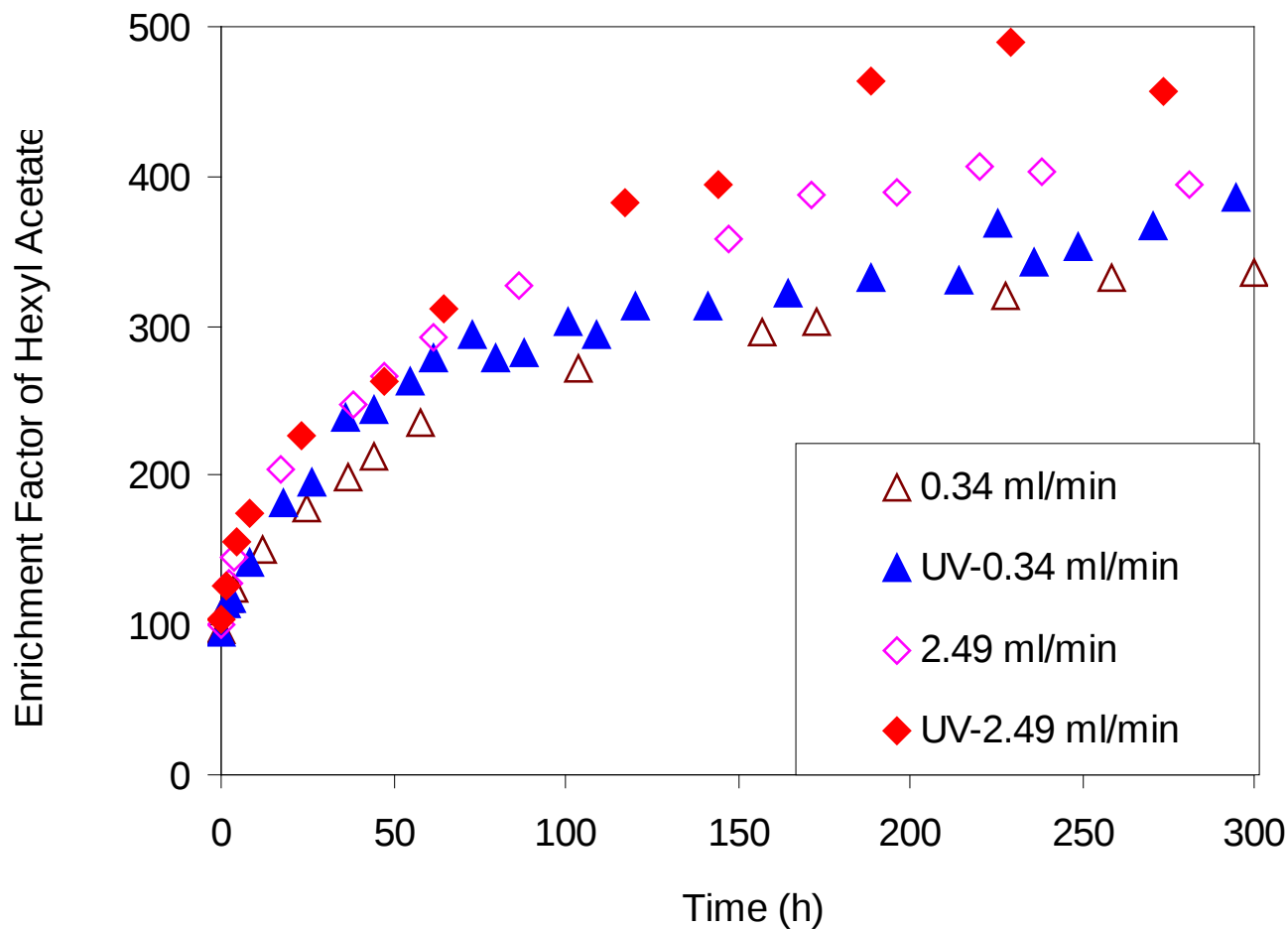
35°



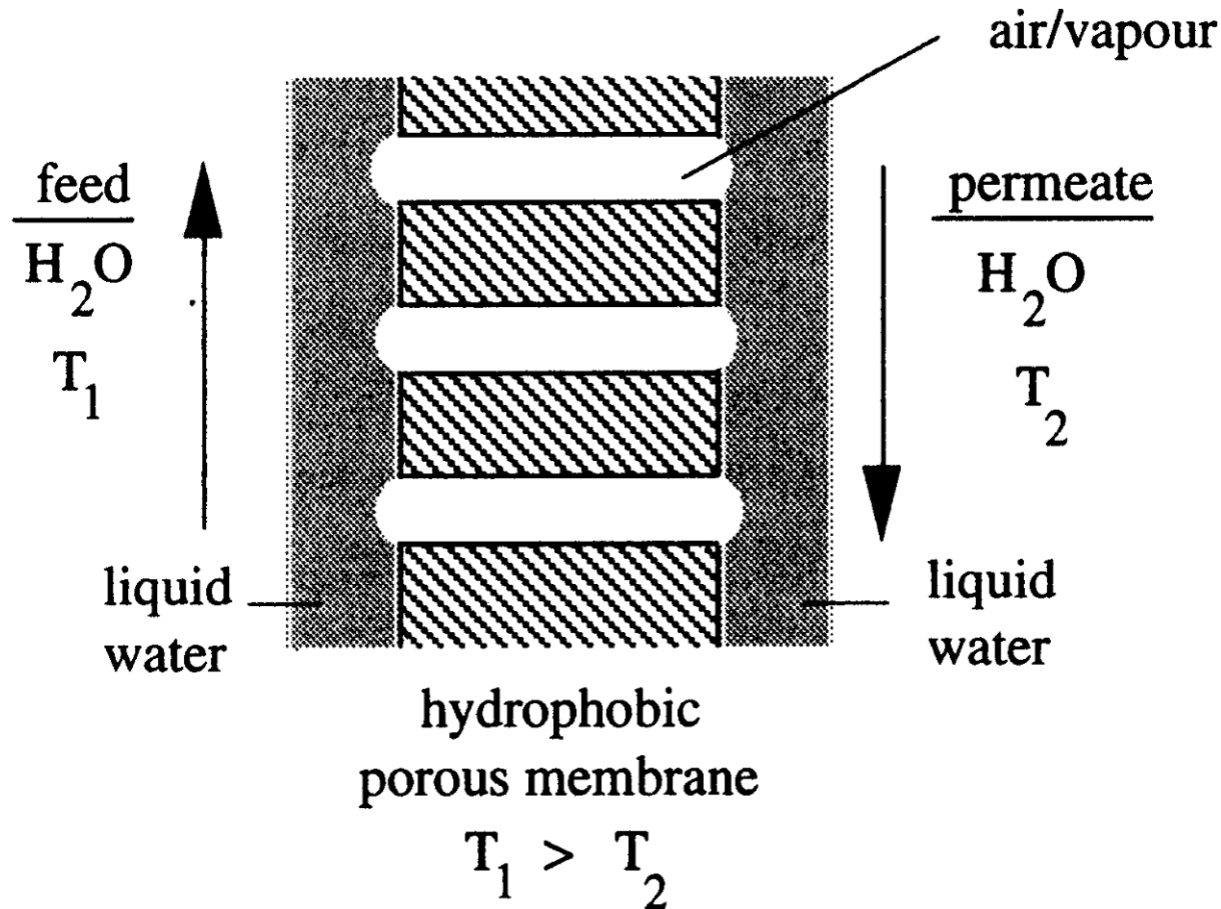
3D AFM PU/PBDO-UV

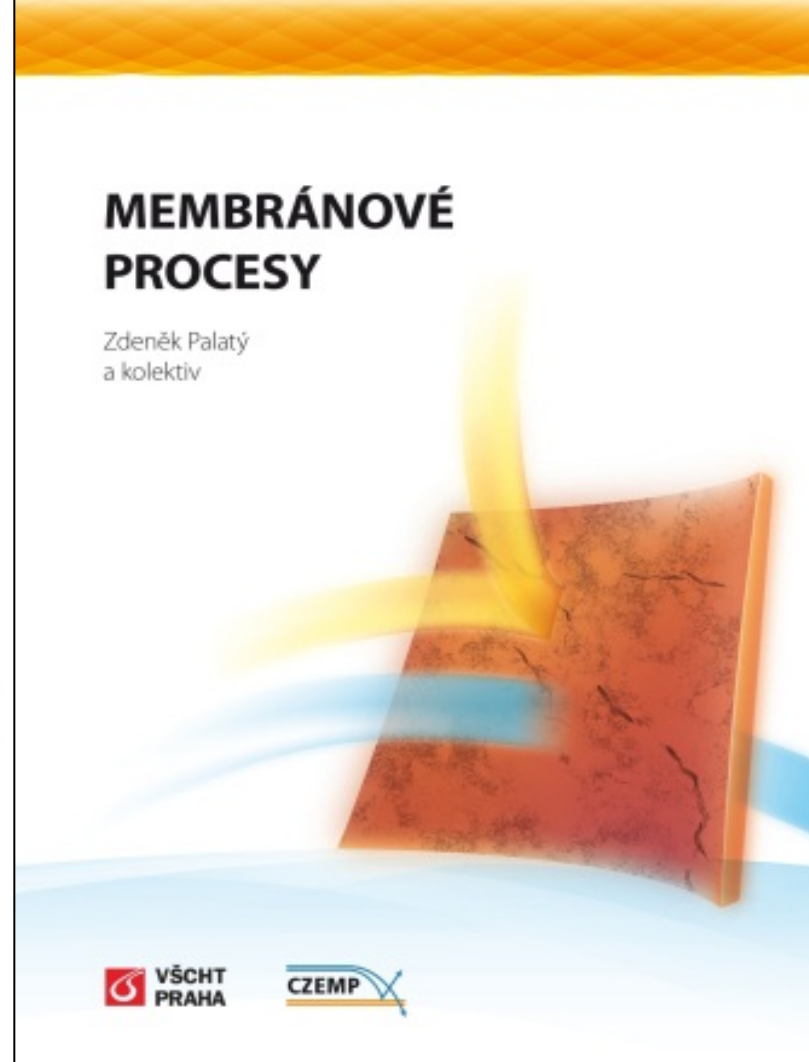
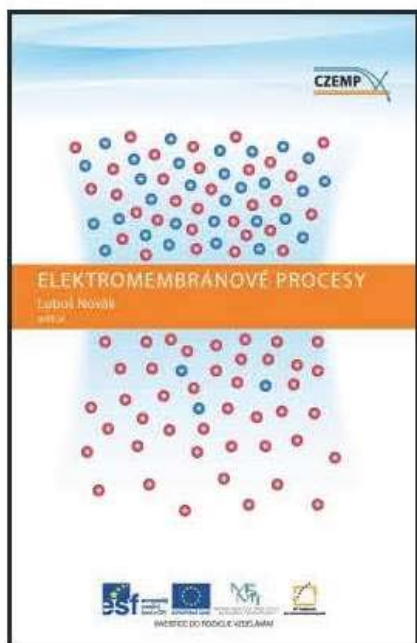
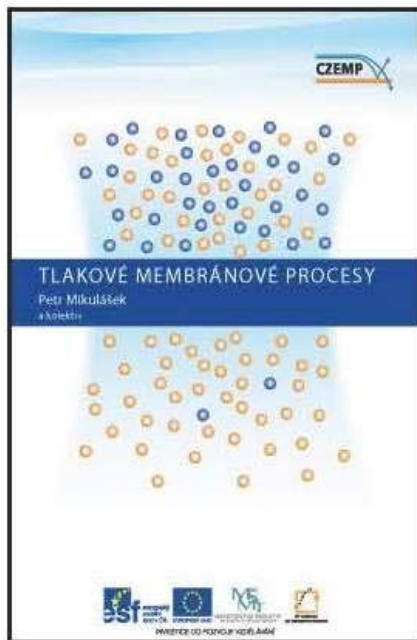


Vliv povrchové modifikace membrány na separační vlastnosti separačního procesu



Membránová destilace – výhoda vůči klasickým metodám – velký povrch vůči objemu – dutá vlákna a kapilární moduly





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Děkuji za Vaši pozornost a
jsem připraven na vaše
zvědavé otázky**