

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

## VÝVOJ A TESTOVÁNÍ LABORATORNÍ JEDNOTKY MEMBRÁNOVÉ DESTILACE

DEVELOPMENT AND TESTING OF A LABORATORY UNIT OF MEMBRANE DISTILLATION

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petr Plachý

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1684/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany  
životního prostředí  
Student: **Bc. Petr Plachý**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany  
životního prostředí  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany  
životního prostředí  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Vývoj a testování laboratorní jednotky membránové destilace

### Zadání diplomové práce:

1. Vypracování rešeršní práce na téma membránová destilace, typy zařízení a uspořádání, typy membrán, laboratorní jednotky a použití membránové destilace.
2. Vývoj jednotky membránové destilace založené na polypropylenových vláknech.
3. Testování jednotky pro destilaci vody a vodných roztoků.
4. Diskuze dosaženého stavu, návrhy zlepšení.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Petr Plachý  
student

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá vývojem a testováním laboratorní jednotky membránové destilace s použitím mikroporézních membrán z polypropylenových dutých vláken. Za tímto účelem byl vyvinut originální membránový modul, který umožňuje snadnou a rychlou výměnu membránových svazků. Tento modul teoreticky umožňuje membránovou destilaci s přímým kontaktem (DCMD), se vzduchovou mezerou (AGMD), s proudícím plynem (SGMD) a vakuovou membránovou destilací (VMD). Modul byl použit v laboratorní jednotce, která byla zkonstruována za účelem testování procesu membránové destilace. Tato jednotka byla úspěšně použita na destilaci vody. Na laboratorní jednotce byl testován vliv několika provozních parametrů na produkci destilátu v režimech VMD a SGMD. Byl popsán kombinovaný vliv teploty a průtoku nástřiku a změn tlaku v modulu na produkci destilátu.

## **ABSTRACT**

This thesis describes the development and testing of a membrane distillation laboratory unit based on microporous membranes made of polypropylene hollow fibers. For this purpose, a membrane module has been developed that allows easy and fast exchange of membrane bundles. Theoretically, this module enables direct (DCMD), air gap (AGMD), sweeping gas (SGMD) and vacuum (VMD) membrane distillation. The module was used in a laboratory unit that has been designed for testing of the membrane distillation process. This unit has been successfully used for water distillation. In this work the influence of several operating parameters on distillate production in VMD and SGMD modes has been tested. In addition, the combined effect of feed temperature and flow and module pressure on distillate production has been described.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Membránová destilace, laboratorní jednotka, polypropylenová dutá vlákna, mikroporézní membrány.

## **KEYWORDS**

Membrane distillation, laboratory unit, polypropylene hollow fibers, microporous membranes.

PLACHÝ, Petr. *Vývoj a testování laboratorní jednotky membránové destilace*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138499>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis autora

## **PODĚKOVÁNÍ**

Mé velké poděkování patří vedoucímu práce panu prof. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za velmi kvalitní vedení, vstřícný přístup a cenné připomínky k mé práci. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Bc. Alanu Strungovi za konzultace a ochotnou asistenci při práci v laboratoři. Děkuji také své rodině za pochopení a nehynoucí podporu po celou dobu mého studia.

## **OBSAH**

1 ÚVOD .....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Úvod k membránové destilaci.....	8
2.2 Historie membránové destilace .....	8
2.3 Princip metody .....	10
2.3.1 Přenos hmoty.....	11
2.3.2 Přenos tepla .....	12
2.4 Typy uspořádání.....	15
2.4.1 Uspořádání DCMD .....	15
2.4.2 Uspořádání AGMD .....	16
2.4.3 Uspořádání SGMD.....	16
2.4.4 Uspořádání VMD .....	17
2.5 Typy modulů .....	17
2.5.1 Deskový modul .....	18
2.5.2 Spirálově vinutý modul .....	18
2.5.3 Trubkový a kapilární modul.....	19
2.5.4 Modul s dutými vlákny .....	19
2.6 Typy membrán .....	20
2.6.1 Polymerní membrány .....	20
2.6.2 Anorganické membrány .....	21
2.6.3 Elektrostaticky zvlákněné membrány (ENM).....	22
2.7 Aplikace MD .....	22
2.7.1 Odsolování vody .....	23
2.7.2 Zpracování průmyslových odpadních vod .....	24
2.7.3 Aplikace v potravinářském průmyslu .....	25
2.7.4 Technika pro zakoncentrování a regeneraci látek .....	25
2.7.5 Ostatní aplikace .....	26
2.8 Laboratorní jednotky MD.....	26
3 CÍL PRÁCE.....	27
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
4.1 Popis membránového svazku .....	28
4.2 Testování svazku .....	28

4.3 Testování laboratorní jednotky.....	29
5 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	31
5.1 Životnost membránového svazku.....	31
5.2 Tepelná stabilita membrán .....	31
5.3 Vývoj laboratorní jednotky .....	33
5.4 Experimenty s pitnou vodou .....	40
5.5 Vliv provozních parametrů.....	42
6 ZÁVĚR.....	47
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	49
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	53

## 1 ÚVOD

Mezi hlavní problémy související s ochranou životního prostředí patří neustále se zvyšující spotřeba energie, kterou naše civilizace využívá ke svému fungování. Zároveň je s růstem civilizace spojen i narůstající problém se spotřebou čisté vody. Membránová destilace je proces, který může přispět k řešení obou těchto problémů současně.

Membránová destilace je separační proces, který umožňuje produkci velmi čisté vody. Teoreticky s ní lze dosáhnout 100% odstranění veškerých nerozpuštěných látek, koloidů, iontů a všech netěkavých sloučenin. Hnací silou separace je rozdíl tenze par nad kapalinou, takže separace může být řízena primárně teplotním gradientem. Díky tomu může membránová destilace jako zdroj energie odpadní teplo, anebo může být poháněna výhradně energií z obnovitelných zdrojů, např. solární energií.

V současné době je komerční využití membránové destilace značně omezené. Velký zájem však zaznamenává v akademické sféře, kde stále pokračují snahy o její zdokonalení. Hlavní uvažovanou aplikací pro membránovou destilaci je odsolování. Velký potenciál je však také spatřován v chemickém a farmaceutickém průmyslu, v biotechnologiích a v čištění průmyslových odpadních vod.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Úvod k membránové destilaci

Membránová destilace (MD) je tepelně řízený separační proces. Jedná se o proces alternativní např. k běžné destilaci a k reverzní osmóze (RO). Separace se odehrává na hydrofobní membráně, která tvoří neprostupnou bariéru pro kapalnou vodu a umožňuje průchod pouze molekulám v plynném skupenství. Hnací silou procesu je gradient parciálního tlaku v plynné fázi [1].

Zde jsou vyjmenovány hlavní výhody MD oproti jiným používaným separačním procesům [2]:

- Teoreticky 100% separace netěkavých sloučenin, iontů, makromolekul, koloidních látek a buněk.
- Nižší provozní teplota než při běžné destilaci.
- Nižší provozní tlak než při tlakových membránových separacích (např. RO).
- Nižší pravděpodobnost chemické interakce mezi membránou a procesním roztokem.
- Nižší požadavky na mechanické vlastnosti membrán.
- Menší rozměry odpařovacích prostor ve srovnání s běžnou destilací.

Proces je limitován na dostatečně zředěné vodné roztoky. Proto je vhodný především k odsolování vody, odstraňování stopových těkavých organických látek z odpadní vody a zahušťování vodných roztoků iontů, koloidů a dalších netěkavých látek [2].

### 2.2 Historie membránové destilace

Proces MD je známý od 60. let 20. století. Poprvé ho popsal Bruce R. Bodell v roce 1963. Jeho patent popisuje metodu, která je schopna produkovat pitnou vodu ze slaných vod, a aparát používaný k tomuto účelu. Jednalo se o nádobu, kterou byla cirkulována slaná voda v kontaktu se svazkem tubulárních membrán ze silikonové gumy. Membrány měly vnitřní průměr 0,30 mm, vnější průměr 0,64 mm, další specifikace membrán (např. velikost a geometrie pórů, porozita atd.) nebyla diskutována. Je zde pouze uvedeno, že membrány nepropouští kapalnou vodu, ale jsou propustné pro vodní páru. Vnitřkem membrán byl profukován vzduch, který odváděl vodní páru do externího kondenzátoru. Autor zde předpokládal také možnost použití sníženého tlaku k transportu páry do kondenzátoru, avšak se zřetelem na riziko protržení membrány [3].

Autorem dalšího patentu z této doby je Peter K. Weyl. V roce 1967 jím byl patentován způsob získávání demineralizované vody ze slané vody. Výhodou jeho způsobu bylo, že pára nebyla odváděna vzduchem, ale kondenzovala přímo do studené vody, která byla v kontaktu s druhou stranou membrány, což snižovalo procesní náklady a prostorovou náročnost soudobých technologií. Byly zde používány membrány z PTFE o tloušťce 3,2 mm a porozitě přibližně 42 %. Průměrná šířka pórů byla 9  $\mu\text{m}$ . Metoda poskytovala výtěžek demineralizované vody až  $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . Takové výtěžky byly však stále příliš malé, než aby mohly konkurovat reverzní osmóze, která disponuje výtěžky 5–75  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  [2]. Weyl mj. zmiňoval možnost použití membrán z dalších materiálů, např. z PE, PP, PVC nebo z hydrofilních polymerů s hydrofobním povlakem. Dále také navrhnul vícestupňovou MD, ve které mělo být skupenské teplo vody recyklováno a použito na ohřev znečištěné vody [4].



První odborná publikace týkající se MD vyšla roku 1967, jejím autorem je M. E. Findley. V publikaci se poprvé objevují odborné teoretické podklady pro MD a také výsledky experimentů s různými materiály membrán (papír, dřevo gumovníku, hliníková folie, skelná vlákna, celofán, nylon, křemelina), často povrchově ošetřenými silikonem, teflonem nebo jinými hydrofobními materiály. Jsou zde popsány efekty porozity a tloušťky membrány na efektivitu procesu. Z výsledků experimentů je vyvozováno, že pokud by se objevily komerčně dostupné membrány s požadovanými vlastnostmi, MD by se mohla stát ekonomicky výhodným odpařovacím procesem a také důležitým způsobem odsolování mořské vody [5].

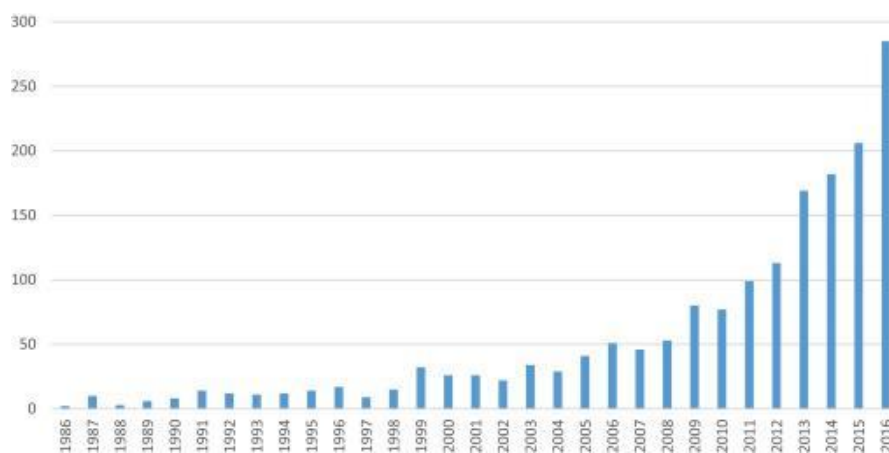
Kvůli tomu, že proces nebyl ekonomicky konkurenceschopný vůči tlakovým membránovým procesům, a také kvůli nedostupnosti membrán s adekvátními vlastnostmi, upadá koncem 60. let zájem o MD. Zde je nutné podotknout, že data, která byla použita k ekonomické analýze procesu, často pocházela z experimentů provedených za neoptimálních podmínek, např. příliš nízký teplotní gradient v důsledku teplotní polarizace (viz 2.3.2 Přenos tepla) [6].

Díky vývoji výrobních procesů byly později komerčně zpřístupněny membrány s lepšími vlastnostmi, a tak se začátkem 80. let obnovil zájem o technologii MD. Nové membrány dosahovaly porozity až 80 % a mohly být až 50  $\mu\text{m}$  tenké. Tím byla jejich propustnost (definována jako poměr výtěžku k tlakové ztrátě) zvýšena více než stokrát oproti membránám používaným v 60. letech. K obnovení zájmu přispěly také pokroky v porozumění principu teplotní a koncentrační polarizace v okolí membrány (viz 2.3 Princip metody) a vývoj pokročilejších návrhů procesních zařízení. Z MD se tak stala konkurenceschopnější technologie. Právě v této době zahajují společnosti Gore and Associates (USA), The Swedish Development Co. (Švédsko) a Enka AG (Německo) pokusy o komercializaci MD. Společnost Enka AG dokázala vytvořit komerční systém využívající membrány typu dutých vláken z PP, avšak systém se nasetkal s velkým zájmem [2]. Přestože došlo ke značným pokrokům, MD stále nebyla dostatečně produktivní technologií, aby mohla plně konkurovat již používaným technologiím. Mimoto byl její vývoj znesnadněn potřebou optimalizovat široký výčet technologických problémů, jako jsou vysoká spotřeba energie, vysoké riziko prosakování, nízké výtěžky a limitace designu zařízení [7].

Nicméně akademický zájem o MD od 80. let stále narůstal, jak je patrné z nárůstu počtu odborných publikací (Obrázek 1). I z tohoto důvodu byl v roce 1986 svolán mezinárodní workshop, na kterém byla jasně definována terminologie týkající se MD. Tato terminologie definuje MD jako proces, který splňuje následující charakteristiky [8]:

- Membrána by měla být porézní.
- Membrána by neměla být smáčena procesními kapalinami.
- Uvnitř pórů by nemělo docházet ke kapilární kondenzaci.
- Membrána nesmí ovlivňovat rovnováhu kapalina/pára jednotlivých složek roztoku.
- Alespoň jedna strana membrány by měla být v přímém kontaktu s procesní kapalinou.
- Pro transport každé složky je hnací silou gradient tenze par nad kapalnou fází.

Zájem o výzkum a vývoj na poli MD je dán její mnohostrannou využitelností, možností propojit různé inženýrské koncepty a v poslední době i možností využívat k jejímu provozu alternativní zdroje energie [9].



Obrázek 1 Vývoj počtu odborných publikací o MD mezi lety 1986 a 2016 [10]

Počátkem 21. století se začaly objevovat pilotní a demonstrační jednotky MD (např. společnosti Memstill a Memsys). První komerční jednotka MD pro odsolování mořské vody byla instalována společností Aquaver na Maledivách v roce 2014. Tato jednotka využívající odpadní teplo z místní elektrárny dokáže vyprodukovat 10 m<sup>3</sup> pitné vody za den. Nedlouho poté byla společností Memsys patentována technologie integrující MD s vícestupňovou destilací. Tato metoda využívá několikastupňové uspořádání MD, kde kondenzační teplo z jednoho stupně je zužitkováno k ohřevu nástřiku stupně dalšího. Tato inovace dala procesu lepší poměr vložené energie k výtěžku (140–180 kWh·m<sup>-3</sup>), ten se však stále nevyrovnával konkurenčnímu procesu RO (2–3 kWh·m<sup>-3</sup>). Nicméně snahy o komercializaci MD v tomto období vykazují nebývalý růst, což dokládá skutečnost, že zatímco v období od prvního patentu z roku 1963 bylo až do roku 2012 publikováno pouze 12 dalších patentů, 8 nových patentů vzniklo jen mezi roky 2013 a 2014. Zaměřují se např. na syntézu nových membrán, integraci MD s dalšími separačními procesy, design jednotek, modifikaci konfigurací MD apod. [9].

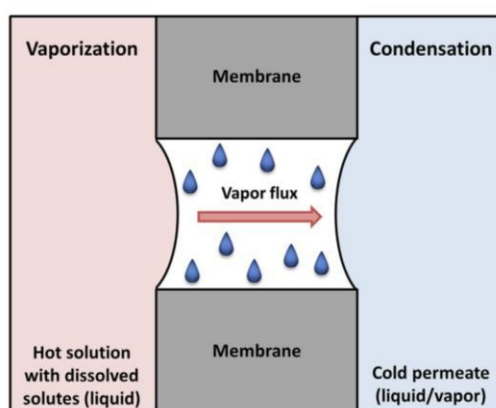
V současnosti stále roste zájem o MD a rozšiřuje se výčet jejích potenciálních aplikací, avšak proces stále není dostatečně efektivní, aby se ve větší míře uplatnil v komerčním sektoru. Zefektivnění procesu je podmíněno dalším výzkumem a vývojem. Podle některých expertů v oboru by se měl výzkum zaměřit především na energetickou účinnost procesu a nežádoucí jevy zanášení membrán (tzv. fouling v případě suspendovaných nečistot a tzv. scaling v případě krystalizace rozpuštěných látek u vstupu do póru). Většina výzkumného úsilí je však v posledních letech stále věnována vývoji membrán [11].

### 2.3 Princip metody

MD je tepelně řízený separační proces, při kterém se využívá porézní hydrofobní membrána. Přitékající teplá voda (nástřik) je v přímém kontaktu s jednou stranou membrány. Díky hydrofobnímu charakteru membrány nevstupuje voda do vnitřního prostoru pórů [12]. Místo toho vznikne při vstupech do pórů fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází (Obrázek 2). Povrchové napětí tvoří jedinou bariéru proti vstupu kapaliny do pórů. Póry mohou na druhou stranu membrány převádět pouze vodní páru nebo těkavé sloučeniny [8]. Tento transport může být realizován difuzí nebo konvekcí. Hnací silou tohoto transportu je transmembránový rozdíl tenze par. Získaná destilovaná voda, která kondenzuje uvnitř membránového modulu nebo v externím kondenzátoru se označuje jako permeát. Membránou prochází pouze voda a těkavé

složky. Diferenciace látek při separaci je téměř zanedbatelná, výjimku tvoří pouze mezní případy, kdy je velikost pórů mnohem menší než střední volná dráha difundujících molekul par – v takovém případě je částečně upřednostňován transport molekul s nižší molekulovou hmotností. Ionty, koloidy a makromolekulární látky zůstávají zadrženy v přívodním roztoku, jejich separace je teoreticky stoprocentní [2].

Existuje řada procesních parametrů, kterými lze ovlivňovat efektivitu procesu. Mezi hlavní z nich patří teplota a vstupní koncentrace nástríku, rychlost cirkulace/míchání nástríku, vstupní teplota permeátu, rozdíl teplot, průtoková rychlost permeátu a rozdíl tlaku par. Důležité jsou také vlastnosti membrány, u které je brán zřetel na její tloušťku, porozitu, velikost a distribuce velikostí pórů, tortuozita pórů a charakter povrchu membrány. Řídicími kroky procesu jsou potom přenos hmoty a přenos tepla [12].



Obrázek 2 Princip membránové destilace [8]

### 2.3.1 Přenos hmoty

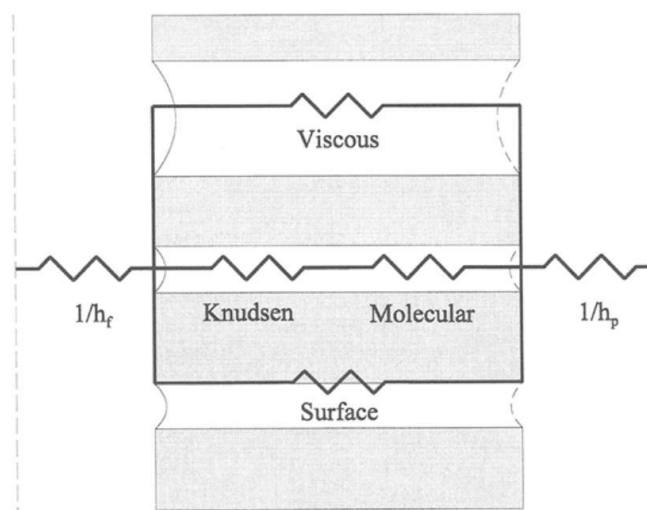
Molekuly vody nebo těkavé látky jsou nejprve transportovány molekulární difúzí z objemu nástríku přes mezní vrstvu k fázovému rozhraní. Následně se vypařují a jsou přeneseny pórem na permeátovou stranu membrány. Zde v případě MD s přímým kontaktem (označována jako DCMD, viz 2.4 Typy uspořádání), což je jedna ze čtyř základních konfigurací MD, kondenzují molekuly vodní páry na fázovém rozhraní a následně difundují přes mezní vrstvu do objemu permeátu. U ostatních konfigurací se třetí krok poněkud liší, protože pára musí být ještě transportována ke kondenzátoru nebo kondenzačnímu povrchu [13].

Transport v mezní vrstvě je definován mechanismem molekulární difúze. Transport v pórech je možné popsat několika různými mechanismy. Jedná se o Knudsenovu difúzi, Poiseuilleovo (viskózní) proudění, molekulární difúzi a povrchovou difúzi. K popisu nebo predikci přenosu hmoty přes membránu v MD se často používá model Dusty gas, který v sobě kombinuje výše uvedené mechanismy [6]. Limitujícím krokem v přenosu hmoty bývá zpravidla molekulární difúze přes mezní vrstvu [2].

Pro určení dominantního mechanismu přenosu hmoty membránou je třeba stanovit Knudsenovo číslo ( $K_n$ ), které je definováno jako poměr střední volné dráhy molekul a střední velikosti pórů. Při hodnotách menších než 0,01 převládá molekulární difúze a rychlost difúze nezávisí na velikosti pórů. Při hodnotách větších než 1 převládá Knudsenova difúze a rychlost

difúze je přímo úměrná velikosti pórů. Při hodnotách mezi 0,01 a 1 nastává Poiseuillův viskózní tok a molekuly par se chovají jako spjitá tekutina poháněná tlakovým gradientem [13].

Schéma na Obrázku 3 znázorňuje uspořádání odporů vůči přenosu hmoty podle modelu Dusty gas. Knudsenův odpor je způsobován kolizemi molekul par se stěnami pórů. Molekulární odpor způsobují kolize s jinými molekulami (par nebo vzduchu). Viskózní odpor je způsoben přenosem hybnosti na membránu. Knudsenův odpor je dán kolizemi molekul se stěnou póru. Molekulární odpor je dán kolizemi molekul s ostatními molekulami v póru. Povrchový odpor souvisí s povrchovou difúzí, která se ovšem zanedbává, protože poměr povrchu k objemu póru bývá velmi vysoký. Tento odpor však může výrazněji přispívat v případech, kdy jsou póry extrémně malé. Odpor vůči přenosu hmoty v mezních vrstvách souvisí s molekulární difúzí a výrazně přispívá k celkovému odporu. Proto bývá molekulární difúze v mezních vrstvách často limitujícím krokem přenosu hmoty [2].



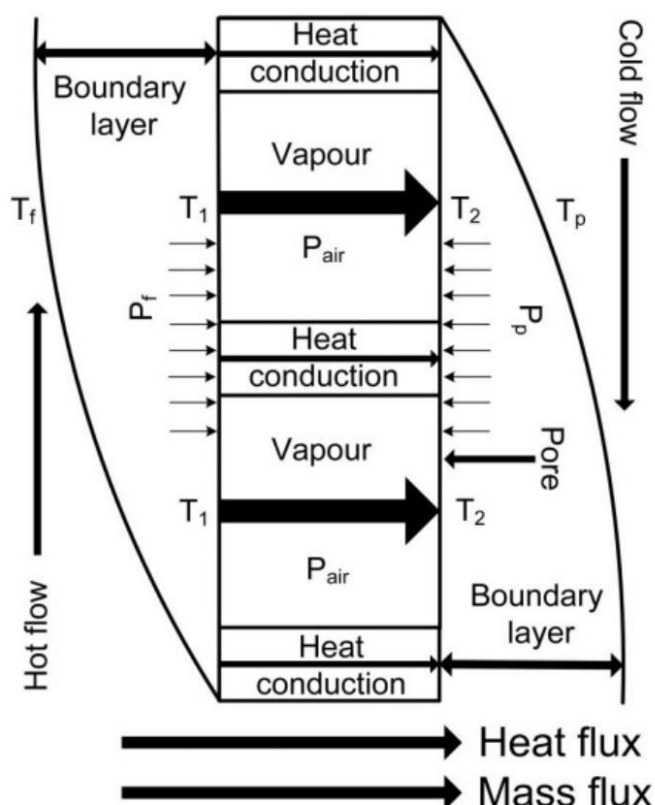
Obrázek 3 Odporů vůči přenosu hmoty v konfiguraci DCMD [2]

Na přenos hmoty mají zásadní vliv dva faktory. Jedním je tlak nasycených par. Hmotnostní tok v MD je přímo úměrný rozdílu tlaku nasycených par na nástřikové a permeátové straně. Druhým faktorem je permeabilita membrány. Ta ovlivňuje hodnotu Knudsenova čísla (viz výše) [13]. Důležitým fenoménem v přenosu hmoty je také tzv. koncentrační polarizace, která nastává v mezní vrstvě na nástřikové straně membrány, když se těkavá složka odpařuje rychleji, než je dodávána z objemu nástřiku. Základním rysem koncentrační polarizace je koncentrační gradient v okolí membrány, kdy koncentrace těkavé složky na nástřikové straně klesá s klesající vzdáleností od povrchu membrány [7]. Při membránové destilaci některých vícesložkových roztoků (např. voda a alkohol) se koncentrační polarizace může stát limitujícím krokem [12]. V jiných případech (např. roztoky solí) může dojít k lokálnímu přesycení roztoku, takže na povrchu membrány u vstupu do póru se tyto soli sráží a mohou vstup uzavřít (tzv. scaling), nebo jejich vlivem může dojít ke smáčení membrány (tzv. wetting) [2].

### 2.3.2 Přenos tepla

Přenos tepla probíhá v MD ve stejném směru jako přenos hmoty, tj. směrem od nástřikové strany k permeátové straně. U DCMD se přenos tepla skládá ze dvou kroků (viz Obrázek 4).

Prvním je přenos tepla z objemu nástřiku k fázovému rozhraní, přičemž v termální mezní vrstvě klesá teplota až na teplotu povrchu membrány na nástřikové straně. V druhém kroku je teplo transportováno třemi paralelními mechanismy, tj. vedením přes materiál membrány, vedením přes plyn uvnitř pórů a dále jako latentní skupenské teplo, které bylo využito na vypaření transportovaných molekul [6]. Teplo transportované vedením se zde považuje za tepelné ztráty, protože mu neodpovídá žádný přenos hmoty [2]. U DCMD následuje kondenzace páry a odvádění tepla přes mezní vrstvu do objemu permeátu, přičemž v mezní vrstvě klesá teplota postupně se vzdáleností od povrchu membrány. U dalších uspořádání se přenos tepla na permeátové straně mírně liší, protože se v něm uplatňují jiné mechanismy transportu tepla [6].



Obrázek 4 Přenos tepla a hmoty v konfiguraci DCMD [6]

Entalpickou bilanci procesu lze vyjádřit rovnicí

$$\frac{\lambda}{l}(T_1 - T_2) + J_m H_g = \alpha(T_f - T_1),$$

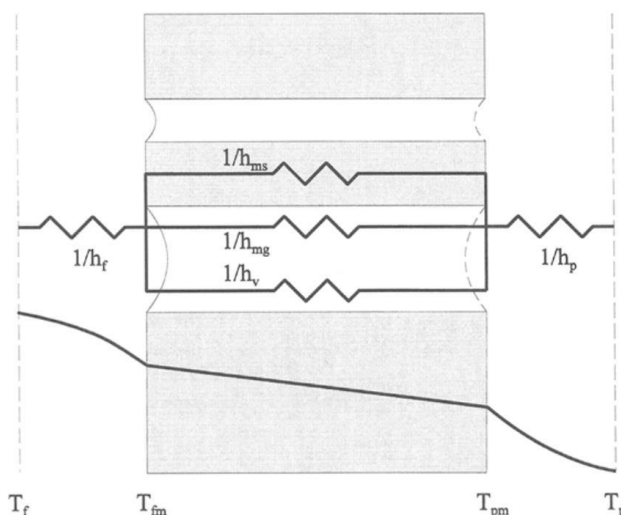
kde  $\lambda$  je tepelná vodivost membrány (vč. pórů),  $l$  je tloušťka membrány,  $T_1$  je teplota povrchu membrány na nástřikové straně,  $T_2$  je teplota povrchu membrány na straně permeátu,  $J_m$  je hmotnostní tok permeátu membránou,  $H_g$  je výparná entalpie permeátu,  $\alpha$  je součinitel přestupu tepla na teplé straně a  $T_f$  je teplota nástřiku. Levá strana představuje celkový tepelný tok membránou, přičemž první člen vyjadřuje transport vedením a druhý člen tok latentního výparného tepla. Pravá strana představuje tepelný tok z objemu nástřiku přes mezní vrstvu k povrchu membrány. Rovnice vychází z předpokladu, že se tyto dva toky rovnají, což vyplývá ze zákona zachování energie [13].

Za předpokladu, že tortuozita membrány se blíží 1, tepelnou vodivost membrány lze odhadnout podle rovnice

$$\lambda = \lambda_{\text{pára}} \varepsilon + \lambda_{\text{memb}} (1 - \varepsilon),$$

kde  $\lambda_{\text{pára}}$  je tepelná vodivost v pórech,  $\lambda_{\text{memb}}$  je tepelná vodivost materiálu membrány a  $\varepsilon$  je porozita membrány [13].

Odpory vůči přenosu tepla jsou znázorněny v Obrázku 5. Odpor v mezních termálních vrstvách se z velké části podílí na celkovém odporu vůči přenosu tepla. Přenos tepla přes tyto mezní vrstvy bývá často limitujícím krokem pro přenos hmoty v MD [2].



Obrázek 5 Odpory vůči přenosu tepla v DCMD [2]

Jev, který je spojen s odporem vůči přenosu tepla v mezních vrstvách, se nazývá teplotní polarizace. Spočívá v tom, že rozdíl teplot u povrchu membrány na obou stranách je nižší, než rozdíl teplot nástřiku a permeátu. To snižuje hnací sílu destilace, která se zvyšujícím se rozdílem teplot stoupá exponenciálně. Teplotní polarizace přispívá k odporu vůči přenosu hmoty a bývá považována za hlavní příčinu nízkých toků v MD. Pro popis teplotní polarizace se používá rovnice

$$TP = \frac{T_1 - T_2}{T_f - T_p},$$

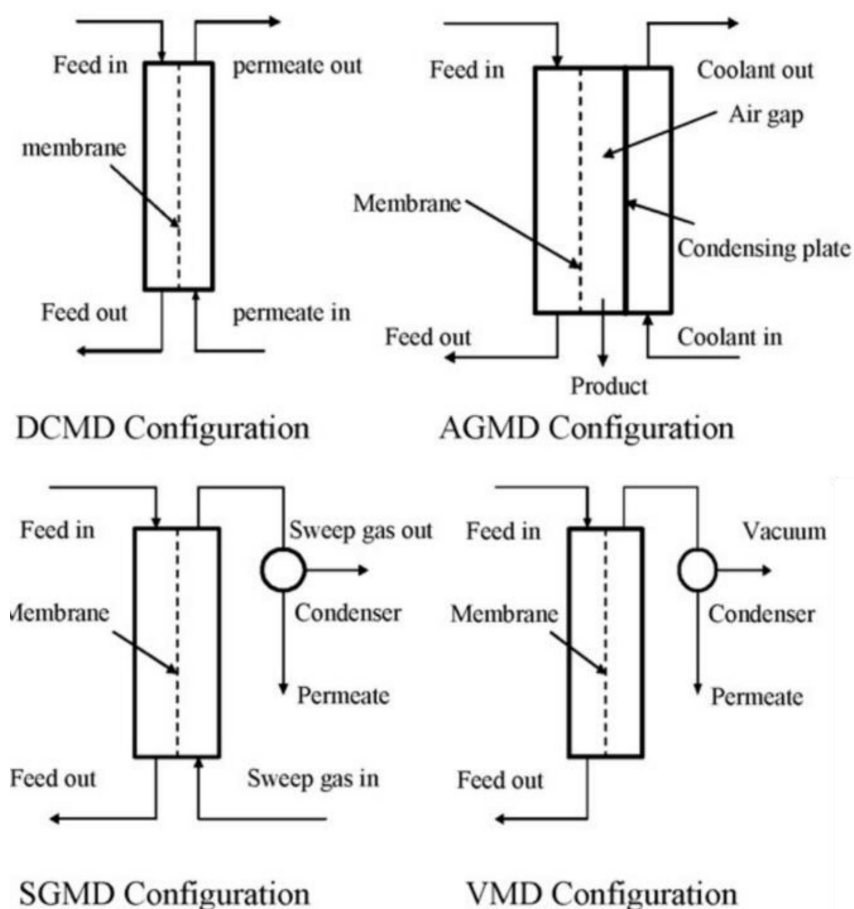
kde TP je koeficient teplotní polarizace,  $T_1$  je teplota povrchu membrány na nástřikové straně,  $T_2$  je teplota povrchu membrány na straně permeátu,  $T_f$  je teplota nástřiku a  $T_p$  je teplota permeátu [6]. Teploty povrchů membrány nemohou být přímo změřeny, ale k jejich predikci se využívá speciální matematický model [1].

Teplotní polarizaci lze ovlivnit řadou provozních parametrů (rychlost proudění, konstrukce membránového modulu, přítomnost distančních vložek, fyzikální vlastnosti kapalně fáze) a vliv mají také vlastnosti membrány (porozita, permeabilita, tloušťka, tepelná vodivost). Obecně platí, že míra tepelné polarizace stoupá s koncentrací solí, teplotou nástřiku, laminárním charakterem proudění a se zvyšujícím se tepelnou vodivostí a permeabilitou membrán. Ke snížení tepelné polarizace se běžně používá vyšší rychlost proudění, což snižuje tloušťku mezní vrstvy.

Dále se využívají různé distanční vložky a zvlněné kanálky na nástřikové straně pro vyvolání turbulentního proudění, které podporuje transport tepla. Teplotní polarizace může být také omezena použitím membrán s vyšší porozitou a většími póry, což vede ke snížení tepelných ztrát vedením [14].

## 2.4 Typy uspořádání

Existuje několik různých způsobů uspořádání MD procesu. Tato uspořádání se liší způsobem tvorby transmembránového rozdílu tlaku nasycených par a také způsobem odvodu nebo kondenzace vodní páry. V literatuře jsou zpravidla rozlišovány 4 základní konfigurace MD (Obrázek 6). Jedná se o MD s přímým kontaktem (direct contact membrane distillation; DCMD), MD se vzduchovou mezerou (air gap membrane distillation; AGMD), MD s proudícím plynem (sweeping gas membrane distillation; SGMD) a vakuovou MD (vacuum membrane distillation; VMD) [2].



Obrázek 6 Schéma základních uspořádání MD [12]

### 2.4.1 Uspořádání DCMD

Při DCMD je k permeátové straně přiváděna chladná voda, která je s membránou v bezprostředním kontaktu. Plynná fáze se tak nachází pouze ve vnitřním prostoru pórů, kam se voda nedostane kvůli povrchovému napětí. Hnací silou je zde pouze transmembránový teplotní rozdíl. Molekuly vody, které se odpaří z fázového rozhraní nástřiku a plynné fáze, difundují plynnou fází směrem k fázovému rozhraní plynu a chladicí vody, kde kondenzují [12].

Toto uspořádání nabízí poměrně vysoký tok permeátu oproti uspořádáním SGMD a AGMD, protože přímý kontakt membrány s chladicí kapalinou minimalizuje odpor přenosu hmoty. Díky kondenzaci na permeátové straně nevyžaduje zapojení externího kondenzátoru a je tedy nejjednodušším uspořádáním. Pravděpodobně proto je také široce studován v laboratorním měřítku. Nevýhodou DCMD je teplotní polarizace, která je zde nejvyšší oproti ostatním uspořádáním. V důsledku přímého kontaktu s chladicí vodou nastávají vysoké teplotní ztráty vedením přes membránu. DCMD má tedy ze všech uspořádání obecně nejnižší energetickou účinnost [6, 7].

DCMD se často testuje v procesech odsolování, koncentrování vodných roztoků v potravinářském průmyslu a také při výrobě kyselin [1].

#### **2.4.2 Uspořádání AGMD**

Mezi membránou a kondenzačním povrchem je vrstva stojatého vzduchu, tzv. vzduchová mezera. Molekuly vodní páry odpařené z fázového rozhraní na membráně procházejí póry a následně difundují vzduchovou mezerou až ke studenému kondenzačnímu povrchu, kde kondenzují. Zkondenzovaná voda následně stéká po kondenzačním povrchu a opouští membránovou jednotku [12].

Ze všech uspořádání má AGMD nejvyšší energetickou účinnost. Vzduchová mezera funguje jako tepelný izolátor, takže tepelné ztráty i teplotní polarizace jsou poměrně nízké. Také zde není potřeba zapojovat externí kondenzátor ani vzduchové dmychadlo jako např. u SGMD. Kondenzační teplo uvolněné na kondenzačním povrchu lze využít k rekuperaci a zlepšit tak energetickou bilanci procesu. Nevýhodou je nízký tok permeátu, který je způsoben jednak nízkým teplotním rozdílem a jednak dodatečným odporem vůči přenosu hmoty, který je dán tloušťkou vzduchové mezery [6, 7].

AGMD je možné použít na všechny aplikace podobné těm u DCMD. Navíc nabízí i možnost separace těkavých látek (např. alkoholů) z vodného roztoku. Díky vzduchové mezeře zde totiž odpadá riziko spojené se smáčením membrány ze strany permeátu [7]. AGMD je nejvyužívanějším uspořádáním v komerční sféře. Její použití je vhodné zejména v případech, kdy je dostupnost energie nízká [6].

#### **2.4.3 Uspořádání SGMD**

Studený inertní plyn proudí podél permeátové strany membrány. Odpařené molekuly jsou po průchodu membránovými póry unášeny proudem tohoto plynu do externího kondenzátoru mimo membránovou jednotku [12].

Toto uspořádání bylo vyvinuto jako přechodné uspořádání mezi DCMD a AGMD. Odpor vůči přenosu hmoty je snížen prouděním plynu a díky tomu je zde tok permeátu vyšší než u obou předchozích uspořádání. Zároveň v důsledku použití plynu na permeátové straně dochází k nižším tepelným ztrátám než u DCMD. Nevýhodou SGMD je, že relativně malé množství páry difunduje do velkého objemu plynu, takže je zapotřebí zařadit do procesu kondenzátor s dostatečně velkou kapacitou. Dále je nutné použití plynového dmychadla nebo stlačeného vzduchu. Tím se navyšují pořizovací náklady a spotřeba energie, což snižuje ekonomickou



konkurenceschopnost tohoto uspořádání. Rekuperace tepla je zde komplikovanější než u AGMD kvůli větší komplexnosti procesu [1, 12].

Za zmínku stojí kombinované uspořádání spojující AGMD a SGMD, tzv. termostatická SGMD (TSGMD), kde inertní plyn proudí mezerou mezi membránou a kondenzačním povrchem, takže část páry kondenzuje na kondenzačním povrchu a část v externím kondenzátoru [15].

SGMD je vhodná na separaci těkavých látek z vodného roztoku, protože není náchylná ke smáčení z permeátové strany [7].

#### 2.4.4 Uspořádání VMD

Na permeátové straně membrány je snížen tlak. Tento tlak je nižší než tlak nasycených par. Pára je kondenzována v externím kondenzátoru [12].

Uspořádání VMD poskytuje poměrně vysoký tok permeátu. Hnací síla je zde teoreticky nejvyšší, protože tlak nasycených par na permeátové straně může být snížen téměř na nulu [6]. Tepelné ztráty jsou díky sníženému tlaku zanedbatelné. Rizikem je zvýšená náchylnost ke smáčení a zanášení membrány. Transmembránový hydrostatický tlak musí být udržován pod minimální hodnotou vstupního tlaku kapaliny, aby nedocházelo ke smáčení z nástřikové strany membrány. Náchylnost ke smáčení je také důvodem, proč se pro VMD většinou používají membrány s menší velikostí pórů než u ostatních uspořádání. Velikost pórů pro VMD bývá menší než 0,45  $\mu\text{m}$ . Rekuperace tepla je komplikovaná kvůli složitosti procesu stejně jako u SGMD [7, 12].

VMD je užitečná při separaci těkavých látek z vodných roztoků [6].

#### 2.5 Typy modulů

Existují různé typy membránových modulů využívaných pro membránovou destilaci. Jejich konstrukce se odvíjí od typu membrán. Membrány mohou být ploché, trubkové nebo ve formě dutých vláken. Základními typy membránových modulů jsou deskové moduly a spirálově vinuté moduly (pro ploché membrány), trubkové moduly (pro trubkové membrány) a moduly s dutými vlákny [1,6]. Výhody a nevýhody základních typů modulů shrnuje Tabulka 1.

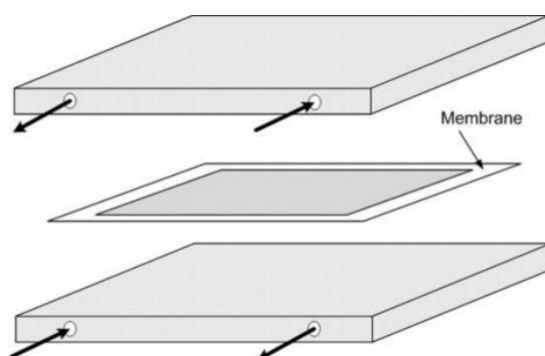
Tabulka 1: Porovnání různých typů membránových modulů pro MD [16]

	Tabular	Plate-and-frame	Spiral-wound	Capillary	Hollow fiber
Packing density	Low	—————→			Very high
Investment	High	—————→			Low
Fouling tendency	Low	—————→			Very high
Cleaning	Good	—————→			Poor
Operating cost	High	—————→			Low
Membrane replacement	Yes	No	No	No	No

### 2.5.1 Deskový modul

V deskovém modulu (Obrázek 7) jsou ploché membrány spolu s porézními nosnými deskami a rozpěrkami vloženy mezi dvě koncové desky. Pro zvýšení efektivního povrchu na jednotku objemu se používá řazení více membrán za sebou v rámci jednoho modulu. V závislosti na počtu použitých membrán dosahuje poměr efektivního povrchu k objemu modulu 100 až 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> [16].

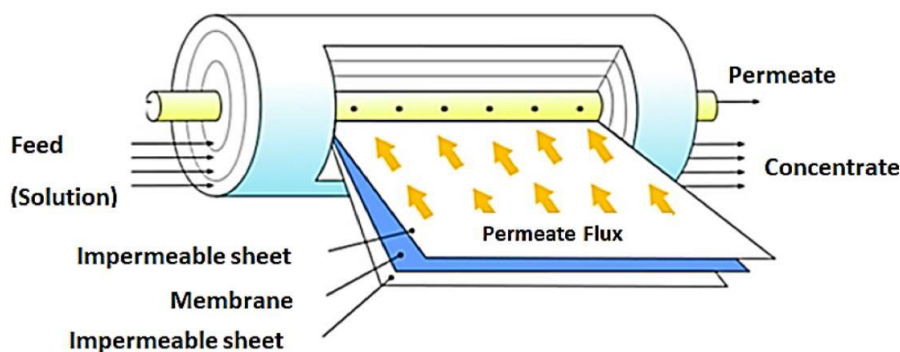
Deskové moduly jsou nejběžnějším typem modulů používaných k výzkumu MD v laboratořích. Jsou široce využívány k výzkumu vlivů vlastností membrán a procesních parametrů na výtěžnost, energetickou efektivitu apod. Jejich výhodou je snadná výměna membrány a také skutečnost, že jeden modul může být použit na různé druhy membrán. Charakter proudění může být snadno ovlivněn vložením různých rozpěrek. Přítomnost nosné desky a rozpěrek však může mít negativní vliv na energetickou efektivitu kvůli tepelným ztrátám a polarizaci [2, 6].



Obrázek 7 Deskový modul [6]

### 2.5.2 Spirálově vinutý modul

Spirálově vinutý modul (Obrázek 8) také obsahuje plochou membránu, nosné porézní desky a rozpěrky. Toto uskupení je zde ovšem spirálově navinuté kolem centrální perforované trubice. Nástřík proudí v axiálním směru. Permeát proudí radiálně směrem ke středové trubici, kterou je odváděn z modulu. Poměr efektivního povrchu k objemu je 300 až 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> [16].



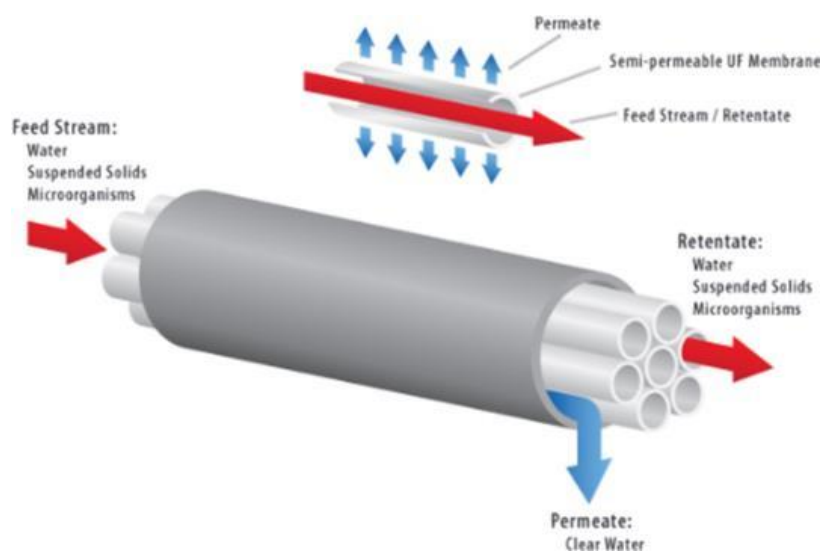
Obrázek 8 Spirálově vinutý modul [17]

Spirálově vinuté uspořádání bylo již využito v průmyslovém měřítku pro odsolování vody membránovou destilací [16]. Spirálově vinuté moduly vykazují dobrý poměr povrchu k objemu, akceptovatelnou spotřebu energie a průměrnou náchylnost k zanášení suspendovanými částicemi (tzv. fouling) [1].

### 2.5.3 Trubkový a kapilární modul

V trubkových modulech (Obrázek 9) je trubková membrána (nebo více membrán) umístěna do porézní trubice (z nerezové oceli nebo z plastu vyztuženého skelným vláknem) kryté plášťovou trubicí. Trubkové membrány mají průměr typicky mezi 1 a 2,5 cm. Poměr efektivního povrchu k objemu je zhruba  $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . V MD se tyto moduly používají pro vysoce viskózní kapaliny [16].

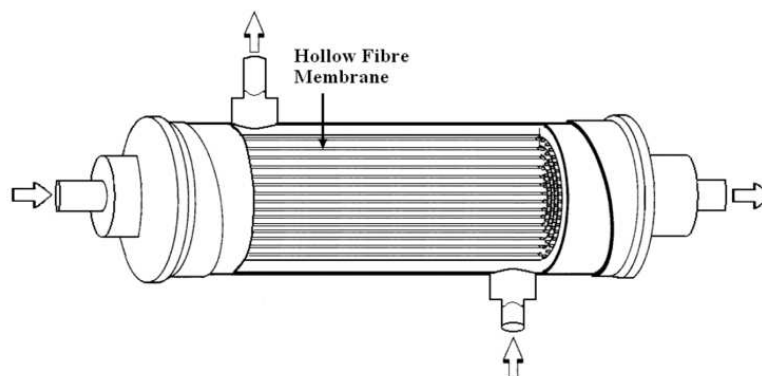
V trubkovém modulu lze dosáhnout vysokých průtokových rychlostí, čímž lze snížit polarizační jevy a tendence k zanášení. Při použití kapilárních membrán (vnitřní průměr 0,2 až 3 mm) je možné vložit svazek paralelně uspořádaných membrán přímo do plášťové trubice a zvýšit tak poměr povrchu k objemu na  $600$  až  $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [16].



Obrázek 9 Trubkový modul [18]

### 2.5.4 Modul s dutými vlákny

Konstrukce modulů s dutými vlákny (Obrázek 10) se podobá konstrukci modulů s kapilárními membránami (viz výše), liší se však v rozměrech membrán. Membrány v modulu s dutými vlákny mají vnější průměr 50 až 100  $\mu\text{m}$ , podobají se tedy tenkým vláknům. Jsou uspořádány do svazků o tisících vláken. Poměr efektivní plochy k objemu dosahuje u těchto modulů až  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  [16]. Modul nabízí dvě uspořádání: tok permeátu může směřovat z vnitřní strany membrán k vnější anebo naopak [1].



Obrázek 10 Modul s dutými vlákny [6]

Hlavními výhodami modulů s dutými vlákny jsou vysoký poměr plochy k objemu a nízká spotřeba energie. Nevýhodou je vysoká náchylnost k foulingu a také poměrně obtížné čištění a vyšší nároky na údržbu. Pokud v modulu tvořeném svazkem vláken umístěným v plášťové trubici dojde k proniknutí nástřiku do pórů některého z vláken, je třeba nahradit celý modul [1]. Pokud dojde k porušení některého z vláken, nemůže být toto vlákno nahrazeno. Může být však detekováno a vyřazeno z provozu při zachování modulu. Nevýhodou může být také obtížná dosažitelnost dobré distribuce toku uvnitř vláken, což může umocňovat efekt teplotní polarizace. V rámci řešení tohoto problému byly vyvinuty moduly s křížovým tokem [6]. Díky vysokému poměru plochy k objemu a nízké spotřebě energie mají moduly s dutými vlákny velký potenciál v komerčních aplikacích [16].

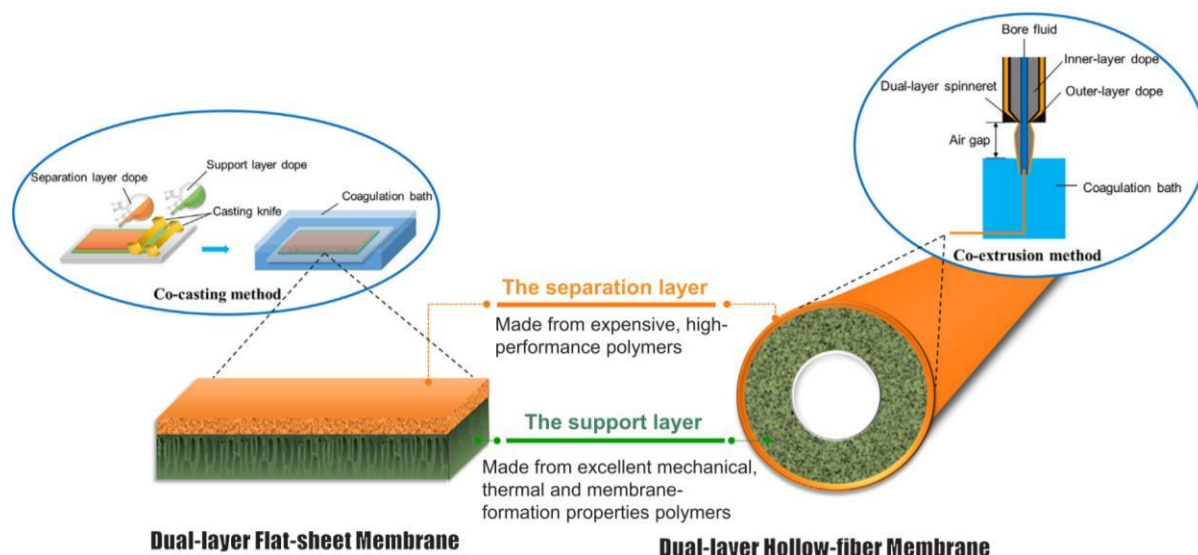
## **2.6 Typy membrán**

Kromě rozdělení na ploché a trubkové membrány, které je naznačeno v předchozí kapitole, je možné membrány pro MD rozdělit podle materiálu, který je tvoří. V zásadě je možné rozdělit je na polymerní, anorganické a elektrostaticky zvlákněné membrány (electrospun nanofibrous membranes; ENM), přičemž třetí jmenované jsou sice tvořeny polymerem stejně jako klasické polymerní membrány, avšak odlišují se formou tohoto polymeru, který se v ENM vyskytuje v podobě nanovláknů. Každá skupina obsahuje mnoho typů membrán, neboť v poslední době je kladen velký důraz na vývoj nových typů membrán s požadovanými vlastnostmi pro MD [19].

### **2.6.1 Polymerní membrány**

Konvenční polymerní membrány se vyrábí z těch polymerů, které jsou samy o sobě hydrofobní, a jejich výroba je založena na konvenčních metodách výroby syntetických membrán (např. fázová inverze). Typickými materiály pro tyto membrány jsou polyvinylidenfluorid (PVDF), polytetrafluorethylen (PTFE), polypropylen (PP) a polyethylen (PE) [19].

Kromě konvenčních polymerních membrán lze do této skupiny zařadit také dvojvrstvé polymerní membrány. Ty jsou tvořené dvěma vrstvami ze dvou různých materiálů. Tyto dvě vrstvy mohou být syntetizovány současně v jenom kroku, což je z ekonomického hlediska výhodné [20]. Takto lze syntetizovat ploché membrány i membrány typu duté vlákno (viz Obrázek 11). Membrány se skládají z tlustší podpůrné vrstvy a tenké hydrofobní vrstvy. Podpůrná vrstva má optimální mechanické a tepelné vlastnosti, zatímco tenká hydrofobní vrstva z materiálu vhodného pro MD má klíčové vlastnosti pro efektivní separaci. Tím je řešen kompromis mezi požadavky na vlastnosti membrán, které jsou zpravidla poněkud protichůdné. Dvojvrstvé membrány tak dosahují vyšší výtěžnosti, mechanické integrity, lepšího přenosu tepla a odolnosti proti smáčení [19].



Obrázek 11 Schéma konceptů a výroby dvojrstvých membrán [20]

Do zvláštní podskupiny lze potom zařadit modifikované komerční membrány. Jedná se o komerčně dostupné polymerní membrány, které byly v některých studiích povrchově modifikovány. Pro zlepšení vlastností požadovaných pro MD je možné modifikovat membrány pomocí plazmatu [21] nebo depozicí nanočástic [22] nebo uhlíkových nanovláken na povrch membrány, popř. následovanou fluorací [23].

### 2.6.2 Anorganické membrány

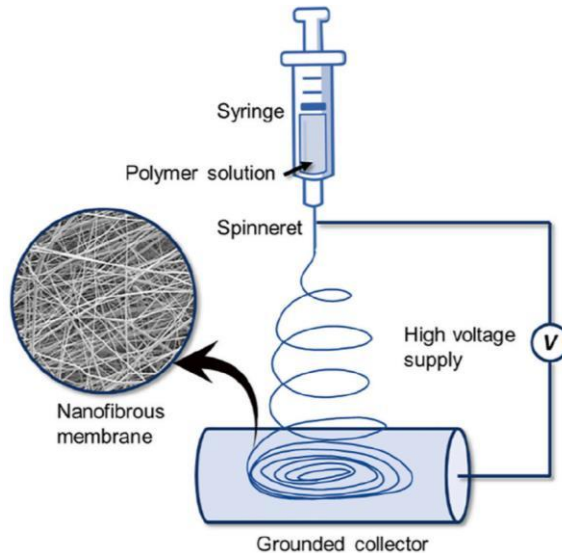
Hlavním představitelem anorganických membrán jsou keramické membrány. Syntetizují se převážně z oxidů železa, hliníku, titanu a zirkonia a z nitridu křemíku. Oproti polymerním membránám mají vyšší mechanickou, chemickou i tepelnou odolnost. Díky těmto vlastnostem je mj. možné čistit membrány extrémnějšími technikami, jako je čištění horkou párou, vysokým tlakem nebo chemickými činidly. Nevýhodou keramických membrán je hydrofilní povrch, vyšší cena a vyšší tepelná vodivost. Membrány lze hydrofobizovat povrchovými úpravami, nejčastěji se tak děje nanášením silanových činidel, což opět zvyšuje výslednou cenu membrány. Výzkum keramických membrán se nyní soustředí na vývoj levnějších membrán s nižší tepelnou vodivostí. Dalším potenciálním polem pro výzkum je použití kompozitních keramicko-polymerních materiálů. [19]

Dalším materiálem pro výrobu anorganických membrán jsou uhlíkové nanotrubičky (CNT). Z nich jsou vytvářeny tzv. CNT Bucky-paper membrány, které jsou tvořeny ze struktur, jež se podobají papíru, tvořených uhlíkovými nanotrubičkami. Tyto struktury drží pohromadě prostřednictvím van der Waalových sil. CNT membrány jsou vysoce hydrofobní, porézní, odolné vůči foulingu a mají vynikající mechanické vlastnosti [19]. V experimentálních studiích se však ukázalo, že vykazují vyšší tepelnou vodivost než polymerní membrány, a navíc se rychle opotřebovávají [24]. Prodloužení mechanické odolnosti bylo dosaženo povrchovými úpravami [25]. Vývoj CNT membrán je však zatím v počáteční fázi. Hlavní výhodou CNT membrán oproti polymerním membránám je vysoká odolnost proti organickým činidlům, z čehož vyplývá jejich potenciální aplikovatelnost na zpracování organických rozpouštědel [6].

### 2.6.3 Elektrostaticky zvlákněné membrány (ENM)

ENM se vyrábí elektrostatickým zvlákněním neboli elektrospinningem (viz Obrázek 12), což je nejsnadnější a nejlevnější technika pro výrobu nanovláken. Tato technika spočívá v aplikaci vysokého elektrického napětí mezi nabitý roztok nebo taveninu polymeru a uzeměný kolektor. Roztok nebo tavenina jsou umístěny ve stříkačce zakončené zvláknovací tryskou. Stlačením stříkačky dochází k vytlačení polymeru, který vlivem vysokého napětí vytváří tzv. Taylorův kužel. Pakliže napětí překročí odpor povrchového napětí, z vrcholu Taylorova kužele začne vycházet proud roztoku/taveniny polymeru, který je přitahován ke kolektoru. V prostoru mezi tryskou a kolektorem dojde k odpaření rozpouštědla a dojde ke zformování pevného nanovlákná, které je deponováno na kolektoru [19].

ENM je v poslední době věnováno mnoho pozornosti díky jejich širokým možnostem přizpůsobení a velkému potenciálu pro MD. Mají slibné vlastnosti, jako je vhodná velikost pórů, vysoký poměr plochy k objemu, vysoký poměr pevnosti k hmotnosti, vysokou poréznost (až 90 %), vysokou propojenost pórů, rovnoměrnou distribuci velikostí pórů a nastavitelný průměr vláken. Kromě toho mohou být snadno funkcionalizovány povrchovou úpravou nebo začleněním nanočástic pro zlepšení pevnosti, odolnosti proti smáčení nebo dodání superhydrofobního či omifobního charakteru. Rovněž mohou být touto technikou vyrobeny i dvojvrstvé nebo trojvrstvé membrány. Jejich široké využití v MD je zatím limitováno vyšší cenou. Pro překonání této limitace musí být vynaloženo úsilí o vývoj levnějších a komerčně dostupných modifikačních technik. Pozornost by také měla být věnována riziku uvolňování nanočástic z modifikovaných membrán [19].



Obrázek 12 Schéma výroby ENM [19]

### 2.7 Aplikace MD

Pro MD existuje široká škála aplikací. Nejvíce pozornosti je v současnosti věnováno odsolování mořské a brakické vody za účelem produkce pitné vody. Druhou nejstudovanější aplikací je čištění odpadních vod, a to zejména průmyslových. Dále může nacházet průmyslové uplatnění v potravinářském průmyslu, recyklaci hodnotných materiálů z procesních roztoků v chemickém průmyslu nebo např. v separaci azeotropních směsí [26].



Aplikace ve velkém průmyslovém měřítku jsou stále vzácné a k jejich rozvinutí je potřeba další výzkum ve spolupráci s průmyslovou sférou [26]. Většina aplikací se omezuje na laboratorní nebo malá pilotní měřítka [7]. MD proces stále vykazuje některé nevýhody oproti konvenčním technikám, avšak v některých případech se osvědčuje jako levná a energeticky šetrná alternativa konvenčních separačních procesů jako je destilace a RO [9]. Výhodami použití MD oproti aplikacím konvenčních separačních metod jsou možnost propojení s odpadním teplem a obnovitelnými zdroji energie, fungování za nižších teplot (50–80 °C) a nižších tlaků než u tepelně a tlakově řízených procesů, možnost přerušovaného fungování, aniž by došlo k poškození modulu nebo membrány, schopnost pracovat s vysokými koncentracemi solných roztoků a minimum chemikálií potřebných na předúpravu nástřiku [6].

MD je často využívána ve spojení s dalšími separačními procesy. V odsolování se kombinuje s RO za účelem snížení objemu odpadní solanky. Dalším příkladem je spojení MD s přímou osmózou (FO-MD) pro čištění průmyslových odpadních vod. V kombinaci s krystalizací se používá ke zpracování solanky, odpadních vod nebo např. ke krystalizaci proteinů z vodného roztoku. Za integrovaný proces je považováno i použití MD pro čištění odtoku z bioreaktorů (MDBR), kde nahrazuje mikro- nebo ultrafiltraci, které jsou méně účinné v odstraňování organického uhlíku [27].

### **2.7.1 Odsolování vody**

Zřejmě první potenciální aplikací MD, která byla extenzivně studována krátce po jejím patentování, je odsolování vody. Tehdy nedokázala v tomto odvětví konkurovat RO kvůli nevyhovujícím vlastnostem tehdejších membrán [2]. Odsolování je však dodnes nejstudovanější aplikací MD jak v akademické, tak v průmyslové sféře [11]. Produktem odsolování může být vysoce čistá, demineralizovaná nebo pitná voda [16].

MD je vhodná k odsolování mořské vody v místech s nedostatkem pitné vody a dostatečným výskytem slunečního záření. Zde může být napájena solární energií. Díky schopnosti MD fungovat přerušovaně bez rizika poškození membrány nejsou případné fluktuace v přísunu energie problémem. Provozní náklady takového zařízení jsou minimální. Jedinou limitací může být počáteční investice, na níž má nejvyšší podíl cena solárního ohříváče. V případě odsolování brakických vod v geotermálních oblastech může být MD napájena geotermální energií [6]. MD se využívá k odsolování jako alternativa k tlakově řízené RO nebo jako její doplněk pro dosažení vyšší koncentrace solanky a tím nižšího objemu odpadu [9].

Dominantním hráčem v průmyslové sféře na poli odsolování pomocí MD je německá společnost Memsys. V roce 2011 instalovala Memsys solárně poháněná zařízení na odsolování mořské vody v Singapuru a na Kanárských ostrovech a zařízení na odsolování podzemní vody v Austrálii. O rok později instalovala zařízení na koncentraci solanky v Kataru. V roce 2014 postavila společnost Memsys na Maledívách v rámci projektu Aquaver DTS 500 první komerční MD zařízení na světě. Toto zařízení využívá odpadní teplo z místní elektrárny k produkci pitné vody odsolováním mořské vody. Zařízení je schopné produkovat 10 tun pitné vody za den [7, 26].

### 2.7.2 Zpracování průmyslových odpadních vod

Po odsolování vody je zpracování průmyslových odpadních vod druhým nejdiskutovanějším využitím MD. Jako zdroj energie je zde možno využít odpadní teplo z průmyslových procesů. Účelem zpracování těchto vod pomocí MD je nejčastěji produkce permeátu se sníženým obsahem nebezpečných látek (s výjimkou látek těkavých) a retentátu, ve kterém jsou koncentrovány cenné chemikálie za účelem jejich opětovného využití. Může sloužit i ke snížení objemu kapalných odpadů a získávání pitné vody. MD již byla úspěšně aplikována např. na čištění odpadních vod z textilního a farmaceutického průmyslu, odpadních vod obsahujících těžké kovy apod. [2, 6].

Problémy mohou vznikat v případech, kdy odpadní voda obsahuje anorganické soli, které způsobují nežádoucí scaling. Řešením je použití antiscalingového činidla [28]. Při zpracování vod obsahujících suspendované částice pevných nečistot dochází k foulingu a proto je u takovýchto typů vod vhodné upravit vodu nejprve jinou technikou. V souvislosti s tímto problémem byl vyvinut kombinovaný systém přímé osmózy a membránové destilace (FO-MD) [29]. Tento systém byl testován na čištění odpadní vody, odstraňování těžkých kovů, olejů a barviv. Bylo prokázáno zvýšení toku oproti samostatné přímé osmóze. Podmínkou fungování systému je vhodný tahový roztok pro FO, který nezpůsobuje koncentrační polarizaci v MD [27].

Velký potenciál MD je spatřován v čištění olejnatých odpadních vod. MD byla použita na dočištění olejnaté vody po ultrafiltraci. Výsledkem bylo kompletní odstranění olejů a vysoká redukce celkového organického uhlíku (99,5 %) a celkových rozpuštěných látek (99,9 %) [16]. Potenciál je zejména v čištění emulzí, kde není možné oddělit olej klasickými způsoby využívajícími gravitační sílu. MD zde vykazuje menší tendence k foulingu než tlakově řízené membránové procesy [27].

MD může být také s výhodou použita na odstraňování nízkomolekulárních kontaminantů, které jsou obtížně odstranitelné klasickými metodami jako je nanofiltrace nebo RO. Vynikající výsledky má MD např. v odstraňování sloučenin boru (redukce 99,8 % oproti 30–50 % při použití RO a elektrodialýzy) [30]. Rovněž byla úspěšně použita na odstraňování těžkých kovů, amoniaku, aromatických sloučenin a těkavých halogenovaných uhlovodíků [27]. Díky možnosti odstraňovat těžké kovy a mikropolutanty je zvažováno i použití MD pro čištění odpadní vody ze zpracování břidlicového plynu [31].

Zajímavou aplikací je zpracování kapalného radioaktivního odpadu v jaderných elektrárnách. Tento proces se konvenčně provádí chemickým srážením, iontovou výměnou nebo evaporací. Výhodou MD je zde opět téměř 100% odstranění kontaminace. MD zde navíc může využívat odpadní teplo z jaderné elektrárny [6, 16]. Schopnost 100% odstranění kontaminace je také zásadní v čištění vod z polovodičového průmyslu, což je další potenciální využití MD [9].

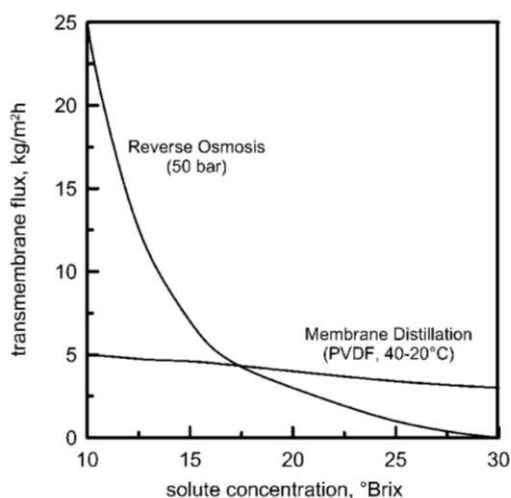
Navzdory potenciálu pro čištění průmyslových odpadních vod zatím nedošlo k široké komerční implementaci MD. V současné době je pro tuto metodu obtížné umístit se mezi snadno dostupnými, dobře technologicky zvládnutými a široce komercializovanými konvenčními procesy [6].



### 2.7.3 Aplikace v potravinářském průmyslu

Zajímavým polem pro aplikace MD je potravinářský průmysl. Zde může MD sloužit jako koncentrační technika. Je užitečná zejména při zpracování látek citlivých na vysoké teploty, což z ní dělá kompetitivní alternativu ke klasickým metodám jako je třeba evaporace [16].

MD byla úspěšně použita k zahušťování ovocných šťáv, které díky nižším teplotám při MD nepřicházejí o své organoleptické vlastnosti [32]. Obrázek 13 znázorňuje výhodu MD oproti RO v oblasti vysokých koncentrací při zahušťování pomerančové šťávy. Dále byla MD použita např. k zahušťování šťávy z cukrové třtiny [33] nebo ke zvýšení podílu alkoholu v moštu [34]. V mléčném průmyslu byla MD použita k sušení syrovátky [35] a odstředěného i plnotučného mléka [36].



Obrázek 13 Porovnání toků permeátu MD a RO při zahušťování pomerančové šťávy [32]

Ke komerčním aplikacím MD v potravinářském průmyslu však nedochází ze stejného důvodu jako v oblasti čištění průmyslových odpadních vod. Rozšíření MD brání vysoká konkurence konvenčních procesů jako je RO a evaporace, přestože MD by měla být např. levnější než evaporace [6].

### 2.7.4 Technika pro zakoncentrování a regeneraci látek

MD byla úspěšně použita k zakoncentrování různých netěkavých rozpuštěných látek. Je možné ji aplikovat např. na zakoncentrování zředěných netěkavých kyselin jako je kyselina sírová a fosforečná [37]. Stejně tak může být využita jako koncentrační technika těkavých látek. K tomuto účelu je vhodná zejména konfigurace VMD. VMD byla úspěšně použita k separaci ethanolu, acetonu, 2-propanolu, methylbutyletheru, ethylacetátu, methylacetátu, benzenu a chlorovaných uhlovodíků ze zředěných vodných roztoků. [38–41]

Zajímavou skutečností je schopnost MD dělit azeotropní směsi ve výhodnějším poměru, než jak je tomu u konvenční destilace (tzv. rozbití azeotropu), což vede k vyšším koncentracím separovaných složek. Takto byla MD použita k destilaci HCl a propanové kyseliny z vodných roztoků [42].

Mezi konkrétní aplikace patří regenerace kyselin, zásad a solí z procesních vod v metalurgii. Zde je výhodou přítomnost velkého množství odpadního tepla [43]. Další možností využití je

separace/regenerace organických rozpouštědel benzenu toluenu. K jejich separaci bylo použito keramických membrán. Použitý systém působí slibně pro využití v provozním měřítku [44]. MD je také vhodná k recyklaci látek po čištění povrchů kyselinou chlorovodíkovou. V průmyslu takto vzniká mnoho odpadních vod obsahujících HCl, těžké kovy a anorganické soli. Po zpracování pomocí MD je získán čistý a koncentrovanější roztok HCl a koncentrovaný roztok anorganických sloučenin, které je možné dále separovat a znovu využít [45]. Potenciál má MD také v separaci fosforu z odpadů z domácností, zemědělství a průmyslu. Teoreticky lze využít MD v kombinaci s krystalizací (MD-C) k recyklaci fosforu z odpadních vod, což je výhodné vzhledem k tomu, že zdroje fosforu jsou omezené [46].

### **2.7.5 Ostatní aplikace**

MD byla použita v kombinaci s membránovým bioreaktorem (tedy systém MDBR) za účelem kontinuálního odstraňování ethanolu z bioreaktoru, tedy jako downstreamová technika [47]. Nahradila zde konvenční techniky (mikro- a ultrafiltraci), přičemž poskytovala vyšší selektivitu. Při použití MF a UF pronikají do permeátu nežádoucí organické látky. MDBR byl také aplikován na čištění odpadní vody s dobrými výsledky [48].

Potenciálně lze využít MD ve farmaceutickém průmyslu a biomedicíně. Lze ji použít např. ve spojení s krystalizací (MD-C) ke krystalizaci proteinu nebo farmaceutik. Při použití MD lze jemně ovlivňovat míru, rychlost a selektivitu krystalizace [9]. Další možnou aplikací je šetrná koncentrace biologických roztoků, např. krve a plazmy [49]. MD byla také posuzována jako součást léčby urémie, kde by měla sloužit k čištění krevního ultrafiltrátu před vrácením do tělního oběhu [50].

## **2.8 Laboratorní jednotky MD**

Laboratorní jednotky MD slouží především k vývoji a výzkumu, nejčastěji jsou na nich zkoumány vlivy operačních podmínek. Komerční laboratorní jednotky MD nejsou zatím dostupné. Mohou však být zastoupeny modifikovanými membránovými jednotkami určenými původně pro jiné separační techniky. Nejpoužívanějším typem laboratorních jednotek MD jsou deskové moduly, které se snadno čistí a vyměňují [1]. Jejich dalšími výhodami je univerzálnost použití, jednoduchá konstrukce a snadná výroba, údržba, charakterizace a provoz [11, 16].

Nejpoužívanější konfigurací pro laboratorní jednotky je DCMD. Tato skutečnost je dána relativní jednoduchostí DCMD, kterou lze v laboratorních podmínkách snadno provozovat. Při jejím provozu odpadá potřeba externího chladiče. Dalším důvodem jejího rozšíření je vyšší tok permeátu a lepší poměr vstup/výstup než u ostatních konfigurací [11].

Při posuzování efektivity procesu na laboratorních jednotkách je třeba věnovat zvýšenou pozornost potenciálním vlivům up-scalingu procesu. Bylo ukázáno, že efektivnost v laboratorním měřítku a v pilotním měřítku se mohou velmi lišit. Studie, která porovnávala konfigurace DCMD a AGMD v laboratorním a pilotním měřítku došla k pozoruhodným závěrům. Přestože byl použit stejný typ membrány pro obě konfigurace, byl zjištěn velký rozdíl mezi relativní efektivitou těchto konfigurací v laboratorním a pilotním měřítku. Zatímco v laboratorním měřítku vykazovala DCMD 4x vyšší tok permeátu než AGMD, v pilotním měřítku byl u AGMD pozorován vyšší tok permeátu než u DCMD, a to za současné nižší spotřeby energie [51].

### **3 CÍL PRÁCE**

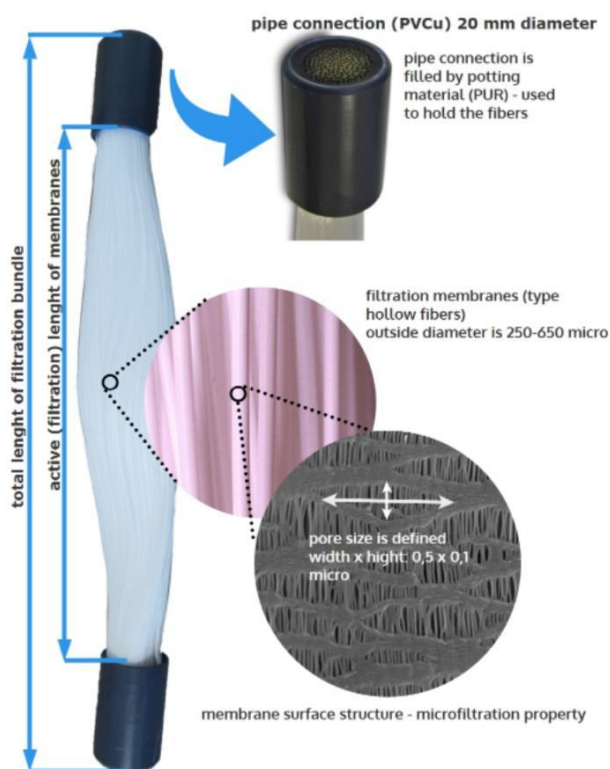
Cílem této diplomové práce je rozšíření poznatků týkajících se konstrukce laboratorních jednotek a modulů určených pro membránovou destilaci. Zároveň je cílem práce umožnění dalšího výzkumu v oblasti hlubšího pochopení procesů v membránové destilaci prostřednictvím testování těchto procesů na vyvinuté laboratorní jednotce.

Za cíl práce lze také považovat využití mikroporézních membrán firmy ZENA, které jsou svými vlastnostmi poměrně unikátní, k membránové destilaci. V tomto ohledu se diplomová práce částečně podílí na projektu FW03010181, který je zadán Technologickou agenturou České republiky.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Popis membránového svazku

Membránové svazky (Obrázek 14), které byly použity v této práci, byly poskytnuty firmou ZENA, s.r.o. Svazek se skládá z 1380 PP membrán typu duté vlákno s perforací po celém povrchu. Tato vlákna jsou na obou koncích zalita polyuretanem do válcovité koncovky z PVCu o průměru 20 mm. Vnější průměr jednotlivých vláken je 310  $\mu\text{m}$  a jejich vnitřní průměr je 240  $\mu\text{m}$ . Průměrná velikost membránových pórů je 0,1  $\mu\text{m}$ . V experimentech byly použity svazky o délkách 750 a 250 mm. Plocha aktivního povrchu je uvedena výrobcem: 0,9  $\text{m}^2$  pro svazek o délce 750 mm, resp. 0,3  $\text{m}^2$  pro svazek o délce 250 mm. Materiál svazku je odolný vůči pH 2–11. Maximální doporučená pracovní teplota je 40  $^{\circ}\text{C}$  [52, 53].



Obrázek 14 Membránový svazek [52]

### 4.2 Testování svazku

Materiál membrán byl podroben termické analýze metodou diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC), aby mohla být posouzena tepelná odolnost membrán. Při DSC se lineárně zvyšuje nebo snižuje teplota vzorku a referenčního materiálu (prázdna pánvička). Během toho se měří rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí, což umožňuje zjišťovat charakter procesů, které vyvolá ohřev nebo ochlazení vzorku (např. tání, krystalizace, změny tepelné kapacity). Tento rozdíl teplot se zaznamenává jako funkce teploty a po kalibraci umožňuje stanovit teplo daného procesu.

Experimenty byly prováděny na přístroji TA Instruments DSC Q2500 vybaveném chladičí jednotkou RCS90. Vzorky o hmotnosti několika miligramů byly naváženy do hliníkových pánviček, přitlačeny víčkem ke dnu pánvičky a umístěny do přístroje. Experimenty probíhaly v dusíkové atmosféře s průtokem dusíku 50 ml/min.

V prvním experimentu byly vzorky vystaveny ohřevu z 30 °C na 220 °C krokem 10 °C/min. Následně došlo k ochlazení vzorků stejným tempem na -70 °C. Poté byly vzorky znovu ohřívány stejným tempem na 220 °C. Experiment sloužil k porovnání vlastností vzorků s čistým polypropylenem a také k posouzení vlivu vysokých teplot na materiál membrány.

Druhý experiment byl proveden za účelem zjištění vlivu dlouhodobého vystavení zvýšené teplotě. Na základě výsledků předchozího experimentu byla pro tento experiment zvolena teplota 80 °C. Této teplotě byly vzorky membrány vystaveny po dobu 240 minut. Následně byly opět zahřívány na 220 °C rychlostí 10 °C/min.

Jiný experiment byl v rámci projektu proveden na Fakultě strojního inženýrství. Zde byla testována životnost vláken podle normy ISO 19892:2011. Podmínky experimentu byly teplota 80 °C a tlak ve vláknech mírně nad 0,2 MPa, což by mělo být větší zatížení, než jakých je běžně dosahováno při membránové destilaci. Délka jednoho tlakového cyklu byla 1,8 s a celkem bylo provedeno deset tisíc cyklů.

V rámci testování svazku byl také zařazen experiment, jehož cílem bylo zjistit, zda je tlak potřebný k zatečení vody do pórů membrány dostatečně vysoký, aby umožňoval využití svazku pro membránovou destilaci. Jeden konec svazku byl napojen pomocí hadice na výstup vodovodní sítě a druhý konec byl zaslepen. Postupně byl zvyšován tlak vody ve svazku až k maximální hodnotě, kterou umožňovalo nastavení experimentu, a během toho byl pozorován povrch vláken.

### **4.3 Testování laboratorní jednotky**

Testy provedené na prvním modulu byly převážně orientační a jejich výsledky nebyly systematicky vyhodnocovány. Šlo především o pilotní experimenty, pozorování jevů, které nastávají v aparatuře během membránové destilace, orientační stanovení výtěžku a posouzení kvality permeátu.

Během pilotních experimentů byla destilována kohoutková voda ohřátá na teplotu 60 °C. Do této vody byl přidán polyfosfát, aby se zabránilo růstu krystalů na stěnách membrány, což by mohlo vést k nežádoucímu smáčení. Takový postup je uveden ve výzkumu, ve kterém byla prováděna membránová destilace na stejných polypropylenových membránách [54]. Byl sledován průtok vody vlákny a tlak v aparatuře před vstupem do modulu. Dále byl sledován výtěžek permeátu bez aplikace vakua na permeátové straně membrány, což by v podstatě odpovídalo konfiguraci AGMD. Pro posouzení kvality destilované vody byla zvolena konduktometrie. K tomuto účelu byl využit tester Hanna Instruments HI 98130. Byla měřena elektrická vodivost nástríkové vody a permeátu.

Testování laboratorní jednotky využívající druhý modul bylo již zaměřeno na posouzení vlivu provozních parametrů na výtěžek destilované vody. Tyto experimenty byly prováděny při aplikaci konfigurací VMD a SGMD. Byl sledován vliv kombinací následujících parametrů: průtok nástríkové vody, teplota nástríkové vody a v případě konfigurace VMD i tlak na straně permeátu. Bylo zvoleno 5 hodnot průtoků v rozmezí 0,5–2,5 l/min, 3 různé teploty (50, 60 a 70 °C) a tři hodnoty tlaku v rozmezí 0,03–0,06 MPa. Při konfiguraci SGMD byla aplikována pouze jedna konstantní hodnota průtoku vzduchu. Tento průtok byl dán nastaveným tlakovým

spádem mezi vnitřním prostředím modulu a tlakem nasávaného vzduchu. Tlakový spád byl 0,015 MPa.

Pokles průtoku s časem způsobený postupným zanášením vstupu do svazku pevnými nečistotami byl během experimentu kompenzován regulátorem výkonu čerpadla. Aby se zamezilo přílišnému zanášení vstupu, byla v těchto experimentech používána pouze čistá destilovaná voda.

Destilát byl odebírán vždy až po ustálení destilačního procesu. Doba pro akumulaci destilátu ve sběrné baňce byla 10 minut. Během prvních několika měření byl objem destilátu stanoven vždy na základě třech opakování. Kvůli časové náročnosti experimentu bylo následně přistoupeno ke stanovení na základě jednoho opakování, přičemž průměrné směrodatné odchylky výsledků byly převzaty z výsledků zmíněných prvních měření.

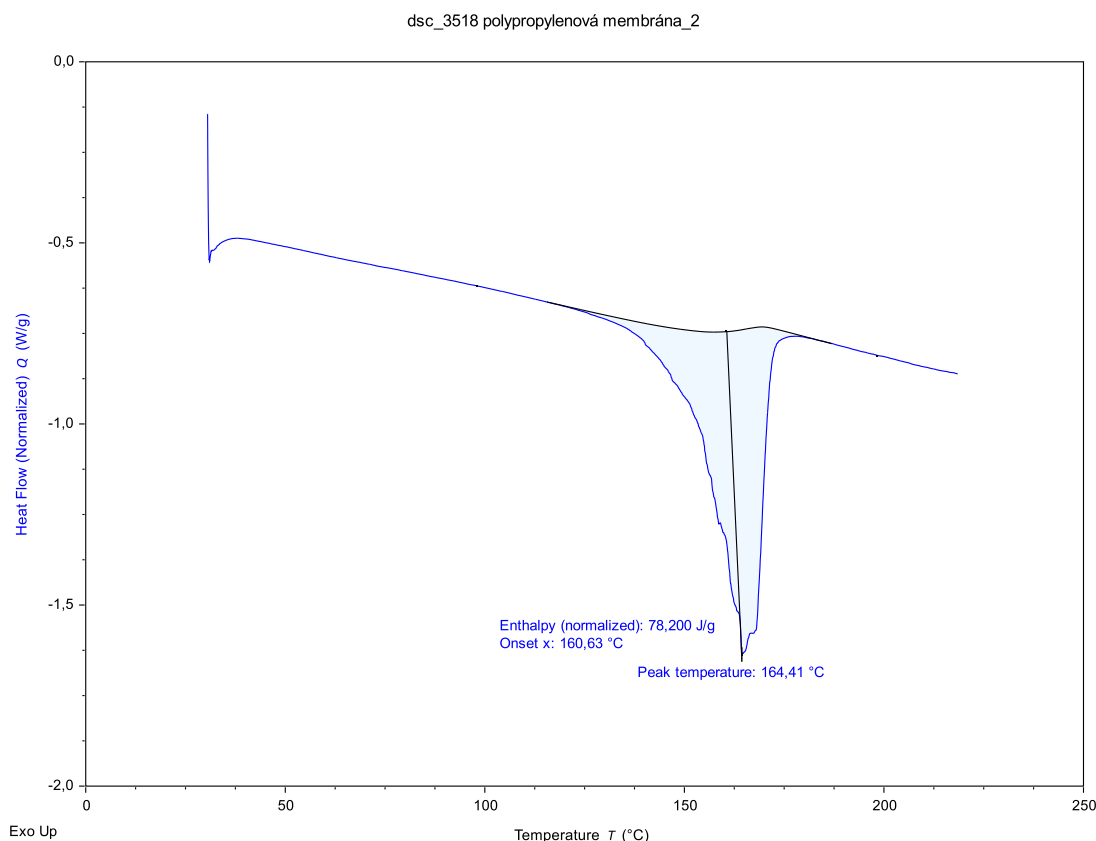
## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Životnost membránového svazku

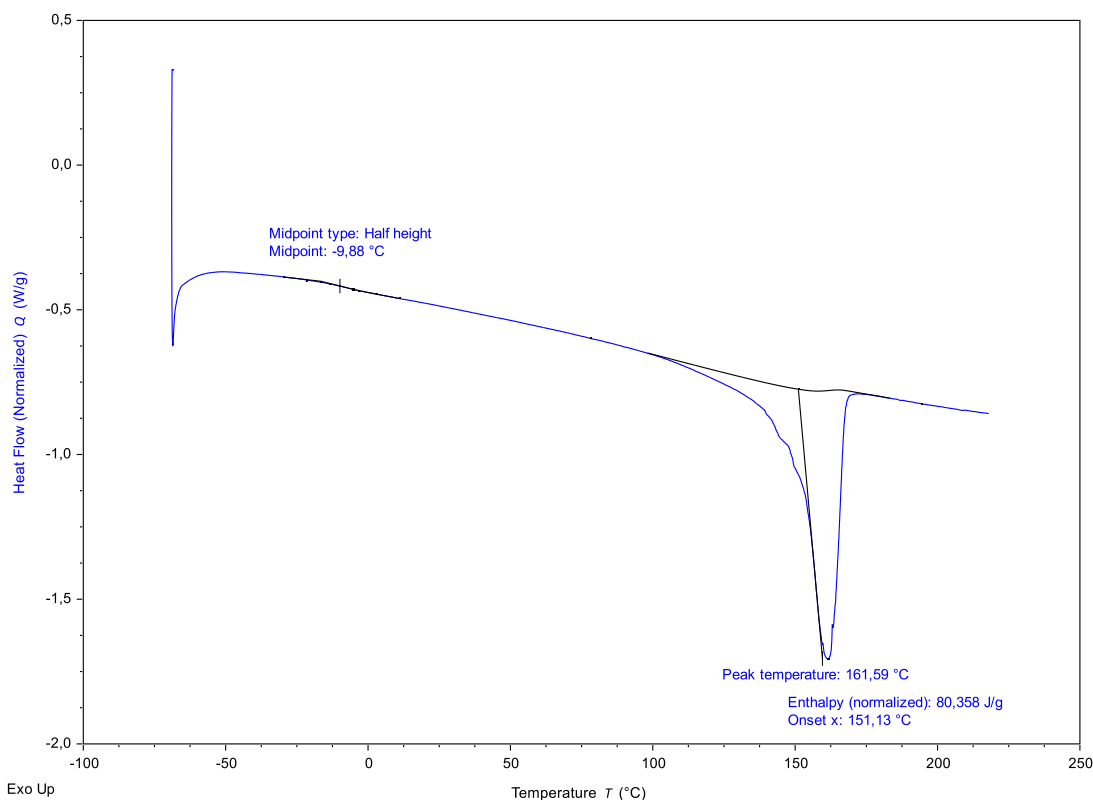
Životnost membránových svazků byla testována podle normy ISO 19892:2011. Po deseti tisících tlakových cyklech byl experiment ukončen. Tlakovým cyklováním nedošlo k žádnému porušení svazku, takže lze prohlásit, že svazek má vysokou životnost. Fyzikální podmínky aplikované při testování (teplota 80 °C, tlak 0,2 MPa) byly zvoleny tak, aby představovaly výraznější zatížení, než jaké je běžné pro membránovou destilaci. Protože membránový svazek vykazoval vysokou životnost za těchto podmínek, měl by být vhodný pro použití v membránové destilaci.

### 5.2 Tepelná stabilita membrán

Tepelná stabilita membránových vláken byla testována metodou DSC. Záznam na Obrázku 15 odpovídá prvnímu ohřevu z 30 °C na 220 °C rychlostí 10 °C/min. Záznam na Obrázku 16 potom odpovídá druhému ohřevu, který následoval po ochlazení vzorku z 220 °C na -70 °C. Na obou těchto záznamech lze vidět pík tání, který začíná cca u 100 °C, přičemž jeho extrapolovaný náběh lze zaznamenat cca při 150 °C. Plocha píku představuje entalpii tání. Tato entalpie byla při prvním ohřevu, tedy v případě membrány bez předchozího tepelného zatížení, stanovena na 78,20 J/g. Při druhém ohřevu byla entalpie tání stanovena na 80,36 J/g.



Obrázek 15 Záznam prvního ohřevu



Obrázek 16 Záznam druhého ohřevu

Na základě entalpie tání byl stanoven podíl krystalické fáze v materiálu membrán. Entalpie tání čistého PP je 207 J/g [55]. Krystalický podíl lze stanovit s použitím následujícího výpočtu.

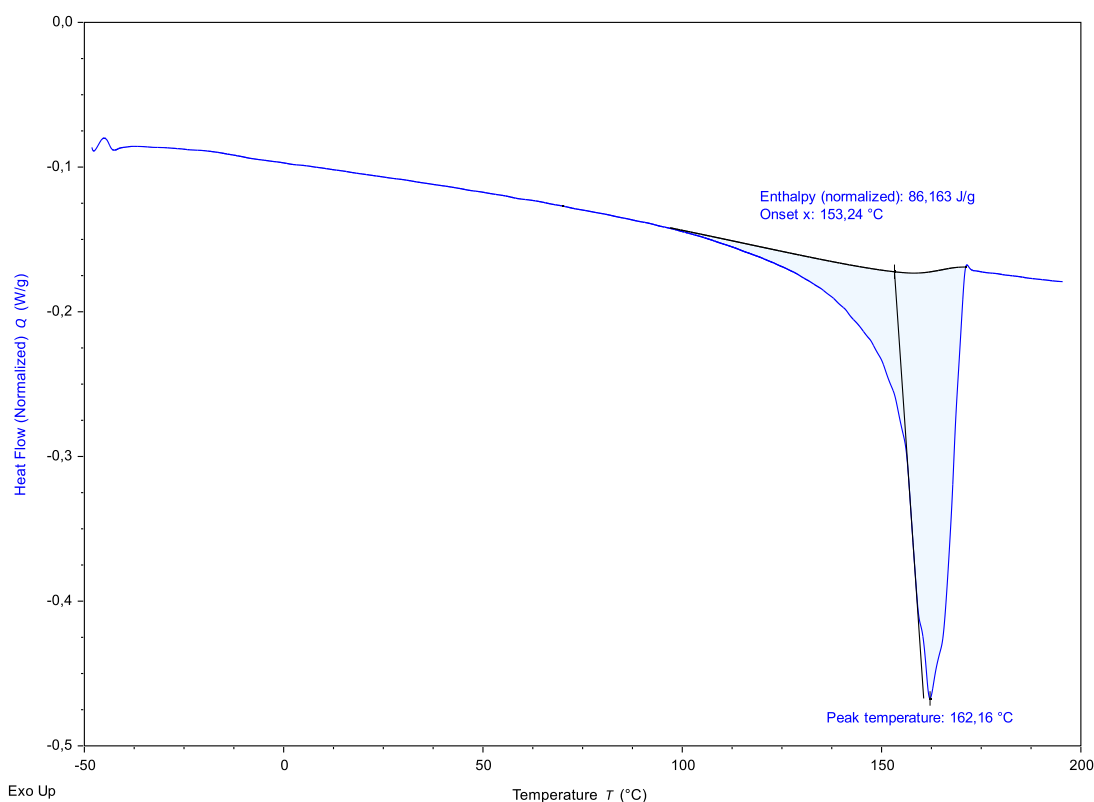
$$\% \text{ krystalické fáze} = \frac{\Delta h_{vz}}{\Delta h_{PP}} \cdot 100$$

$$\% \text{ krystalické fáze} = \frac{78,20}{207} \cdot 100 = 37,8 \%$$

Z výpočtu vyplývá, že krystalický podíl v materiálu membrán je 37,8 %. Výše uvedeným výpočtem byl stanoven i podíl krystalické fáze v membráně po vystavení tepelnému zatížení způsobenému prvním ohřevem. Zde byl podíl krystalické fáze stanoven na 38,8 %. Je tedy zjevné, že uvedené tepelné zatížení nezpůsobilo výraznější posun v podílu krystalické fáze. V materiálu membrán by tedy vlivem jednorázového působení vysokých teplot nemělo docházet k chemickým změnám a nemělo by tedy docházet ani k trvalým změnám mechanických vlastností membrán.

Zaznamenaný drobný posun v podílu krystalické fáze byl však důvodem pro zkoumání vlivu dlouhodobého tepelného zatížení na tento podíl. Experiment byl proto modifikován tak, že v prvním kroku byl materiál vystaven zvýšené teplotě pod dobu 240 min. Byla zvolena teplota 80 °C, což je vyšší teplota, než jaká je běžná pro membránovou destilace, zároveň je však dost nízká na to, aby nedocházelo k tání materiálu. V druhém kroku byl pak na materiál aplikován stejný teplotní program jako při výše popsáném experimentu. Záznam finálního ohřevu je na Obrázku 17.





Obrázek 17 Záznam finálního ohřevu

Entalpie tání byla v tomto případě stanovena na 86,16 J/g. Podíl krystalické fáze stanovený na základě této entalpie je 41,6 %. Dlouhodobým působením zvýšené teploty, která je jen o málo vyšší než teploty používané pro membránovou destilaci, bylo tedy způsobeno mírně výraznější zvýšení krystalického podílu než jednorázovým působením. Nicméně vzhledem k míře tohoto zvýšení se neočekává výraznější změna krystalického podílu ani při dlouhodobějším zatížení. Lze tedy tvrdit, že membrány jsou tepelně stabilní a vhodné pro membránovou destilaci.

Během experimentu určenému k zjištění tlaku potřebného k zatečení vody do pórů membrány bylo dosaženo nejvyššího tlaku 0,35 MPa. Toto byl maximální tlak, jaký umožňovalo připojení k vodovodní síti. Na povrchu vláken nebyl pozorován žádný výskyt prosakující vody. Tlak potřebný k zatečení vody do pórů je tedy vyšší než 0,35 MPa. Tento tlak je vyšší než tlaky běžně aplikované v membránové destilaci, takže membrány jsou pro membránovou destilaci použitelné.

### 5.3 Vývoj laboratorní jednotky

Vzhledem k tomu, že membránový svazek je tvořen membránami typu dutých vláken, pro konstrukci jednotky se nabízely dva různé přístupy. Jedním z nich je konstrukce takové jednotky, ve které je nástřík aplikován na vnější stranu vláken a permeát proniká na vnitřní stranu vláken (tzv. outside-in). Výhodou takového uspořádání je snazší čištění zanesených membrán. Druhou možností je potom aplikace nástříku na vnitřní stranu vláken, přičemž permeát uniká na vnější stranu vláken do okolí svazku (tzv. inside-out). Tato možnost by měla

poskytovat lepší kontakt nástřiku s membránou a rovnoměrnou distribuci proudění v okolí povrchu membrány. Rovněž by tento způsob měl být univerzálně použitelný pro všechny základní konfigurace, protože na rozdíl od předešlého přístupu umožňuje konfiguraci AGMD. Co se týče konfigurací VMD a SGMD, měla by v rámci inside-out systému být alespoň méně problémová, protože v opačném případě (tj. outside-in) by potenciálně mohlo docházet ke kondenzaci permeátu na vnitřní straně vláken, což by mohlo mít negativní účinky na fungování procesu. Z uvedených důvodů bylo rozhodnuto, že laboratorní jednotky bude konstruována systémem inside-out, a to za předpokladu použití pouze takových typů nástřiku, které obsahují minimum anebo neobsahují vůbec žádné suspendované látky.

Při návrhu laboratorní jednotky byl zvolen standardní design modulů pro dutá vlákna. Obecně se jedná se o válcovitý plášť, ve kterém je umístěn svazek vláken, který je na obou koncích vodotěsně a vzduchotěsně připojen ke dvěma výstupům z pláště. Další dva výstupy slouží k přívodu a odvodu média, které z modulu odvádí permeát. Takové moduly jsou v současnosti komerčně dostupné a zpravidla je jejich schránka tvořena plastem. Příklad takového komerčního modulu je na Obrázku 18.

Bylo rozhodnuto, že pro laboratorní experimenty v rámci této práce bude vytvořen modul, jehož plášť nebude z plastu, ale ze skla. Výhodou skla je, že u něj nedochází k sorpci organických látek, což by mohl být u plastového pláště problém při potenciálních experimentech se směsmi obsahujícími organické látky. Kromě toho je možné skrz skleněný plášť dobře pozorovat jaké jevy nastávají uvnitř modulu během destilace.



*Obrázek 18 Komerčně dostupný modul s dutými vlákny pro membránovou destilaci [56]*

Nejnáročnějším úkolem se ukázalo být řešení připojení membránového svazku k plášti. Na spojení byly totiž kladeny poněkud protichůdné požadavky. Spojení s oběhem nástřikového roztoku musí být vodotěsné a musí odolávat zvýšenému tlaku, aby vlivem tohoto tlaku nedošlo k uvolnění koncovky svazku z jejího uchycení. Zároveň však toto uchycení nesmí způsobovat přílišnou deformaci koncovky, aby nedošlo k ucpaní některých vláken nebo dokonce ke vzniku prasklin v polyuretanovém zalití, čímž by byla porušena podmínka vodotěsnosti. Mimoto byl kladen důraz na to, aby byla možnost snadno a rychle nahradit použitý svazek novým. Celé spojení svazku s oběhem nástřikového roztoku pak musí být vzduchotěsné a vodotěsné ukotveno ve skleněném plášti rovněž s možností snadné a rychlé výměny.

V rámci řešení tohoto úkolu byl navrhnout systém uchycení svazku k výstupu ze skleněného pláště. Tento systém je inspirován uzávěrem skleněné laboratorní promývačky, který je tvořen závitem GL45, perforovaným plastovým víkem a kruhovým těsněním. Pro membránový modul

bylo využito gumové těsnění s vyztužujícím plastovým kroužkem (Obrázek 19). Systém funguje tak, že membránový svazek je uchycen v kovovém válcovitém nástavci, jehož tělo prochází perforovaným plastovým víkem, v němž je utěsněno kruhovým těsněním.



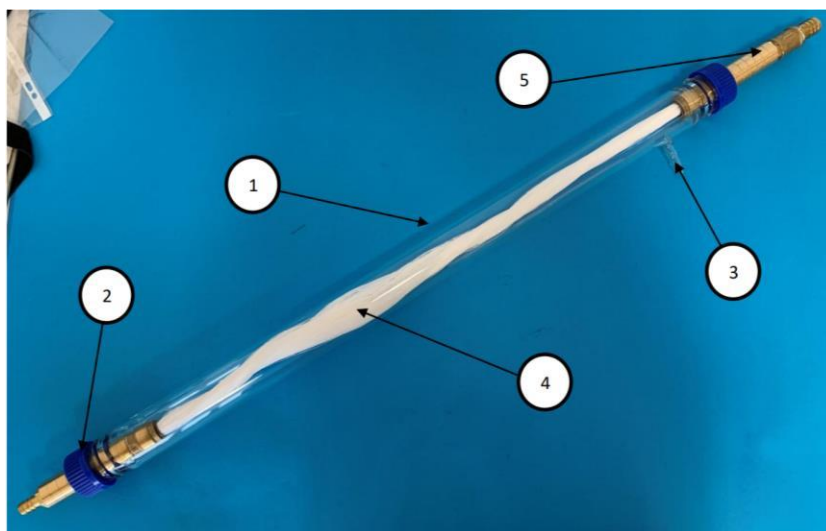
Obrázek 19 Systém uchycení nástavce v závitu GL45

Zmíněný kovový nástavec byl zakončen atypickou svěrnou spojkou na jedné straně a hadičníkem na straně druhé. Svěrná spojka zde slouží k uchycení plastové koncovky membránového svazku a hadičník k připojení hadice pro oběh nástřikové vody. Během úvodních experimentů se ukázalo, že svěrná spojka nedokázala dlouhodobě odolávat tlaku nástřiku a svazek se brzy uvolnil z nástavce. Proto byl vyvinut jiný systém, který držel svazek v nástavci pomocí dvou kovových segmentů přiložených k vláknům těsně za plastovou koncovkou svazku, takže po zašroubování nástavce bránily uvolnění svazku. Tento systém se však po nějaké době ukázal být také problémovým, protože usazováním vodního kamene a teplotní roztažností materiálu znesnadňoval rychlou výměnu svazku. Nakonec byl vyvinut třetí systém, který byl vyroben z mosazi a využíval mosaznou komerční svěrnou spojkou. Tato spojka však musela být opracována tak, aby prošla závitem GL45 dovnitř skleněného pláště, což velikost běžných komerčních svěrných spojek nedovoluje. Tento třetí design nástavce již dovoľoval dlouhodobější využití při testování modulu. Všechny tři nástavce a příklady komerčně dostupných svěrných spojek jsou na Obrázku 20.

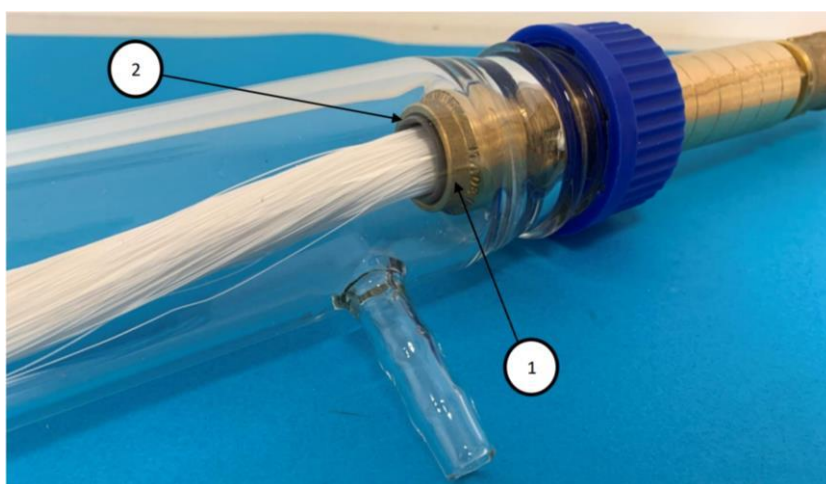


Obrázek 20 Nástavce k uchycení membránového svazku (1 – první design, 2 – druhý design, 3 – třetí design, 4–6 – příklady komerčně dostupných spojek z různých materiálů)

První modul byl sestaven ze skleněného pláště, dvou plastových uzávěrů s těsněním, dvou kovových nástavců a membránového svazku (Obrázky 21 a 22). Ke konstrukci byl využit standardní svazek o délce 750 mm. Plášť byl vytvořen ze skleněné trubice o průměru 50 mm zakončené na obou stranách závitem GL45. Tento plášť měřil na délku 810 mm a byl opatřen jedním bočním výstupem, který měl sloužit k odvodu permeátu. K modulu je možné připojit oběhový systém permeátu jednoduše pomocí hadic a hadicových spon. Na boční výstup je možné navléct gumovou nebo silikonovou hadičku způsobem běžným pro standardní laboratorní vybavení. Modul byl vyvinut pro aplikaci konfigurace VMD, která je poměrně jednoduchá a poskytuje vysoké výtěžky. Je také teoreticky využitelný pro konfiguraci AGMD, v takovém případě by skleněný plášť plnil úlohu kondenzační desky. Nutno však podotknout, že aby se jednalo o AGMD v pravém slova smyslu, bylo by potřeba upravit modul tak, aby byl jeho skleněný plášť neustále ochlazován. Během destilace se totiž plášť zahřívá, takže by došlo k poklesu teplotního gradientu mezi nástříkem a kondenzační plochou, a tedy ke snížení hnací síly procesu.



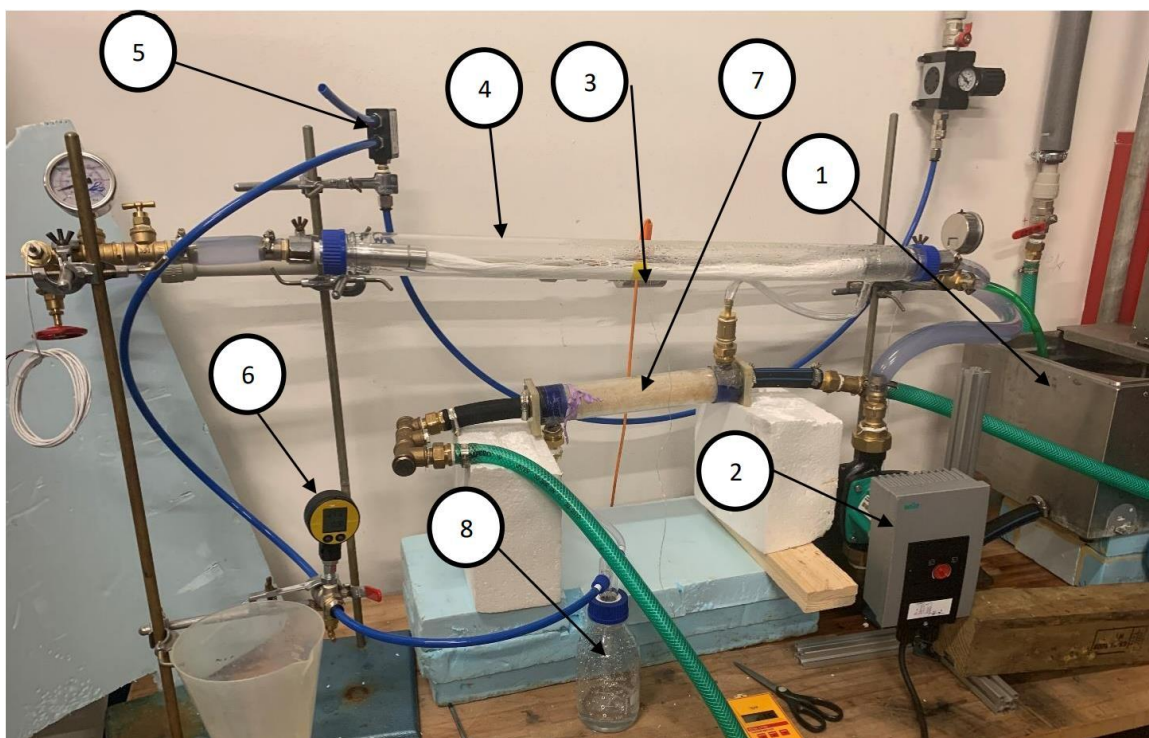
Obrázek 21 První design membránového modulu (1 – skleněný plášť, 2 – závit GL45, 3 – boční výstup pro odvod permeátu, 4 – membránový svazek, 5 – mosazný nástavec)



Obrázek 22 Detail uchycení svazku v mosazném nástavci s mosaznou svěrnou spojkou (1 – svěrná spojka, 2 – plastová koncovka svazku)



Pro testování modulu byla sestavena aparatura (Obrázek 23). K ohřevu nástřikové vody byl použit laboratorní termostat WSL TIP 100-2. Z něj byla čerpána voda elektronickým oběhovým čerpadlem Wilo Yonos MAXO 25/0,5-12 PN 10 do membránového modulu. Čerpadlo poskytovalo možnost regulace výkonu. Mezi čerpadlem a modulem byl umístěn magneticko-induktivní senzor proudění IFM SM6000, kontrolní tlakové a teplotní čidlo, pojistný ventil a odvzdušňovací ventil. K propojení okruhu bylo pro svou jednoduchost použito běžné mosazné šroubení a gumové hadice. Retentát byl z modulu veden zpět do termostatu, čímž byl uzavřen cirkulační okruh nástřikové vody. Z bočního výstupu modulu byla vakuem odtahována vznikající vodní pára do kondenzátoru z polypropylenových vláken, jimiž cirkulovala chladicí voda. K akumulaci zkondenzovaného permeátu sloužila promývačka, na kterou byla napojena vícestupňová vývěva IMI NORGEN M/58102/20 poháněná stlačeným vzduchem. Plak v této smyčce byl kontrolován manometrem KELLER LEO2. V pozdějších experimentech byl polypropylenový kondenzátor nahrazen skleněným šroubovým chladičem dle Friedrichse a kondenzát byl akumulován ve sběrné baňce spojené s chladičem přes NZ 29/32.



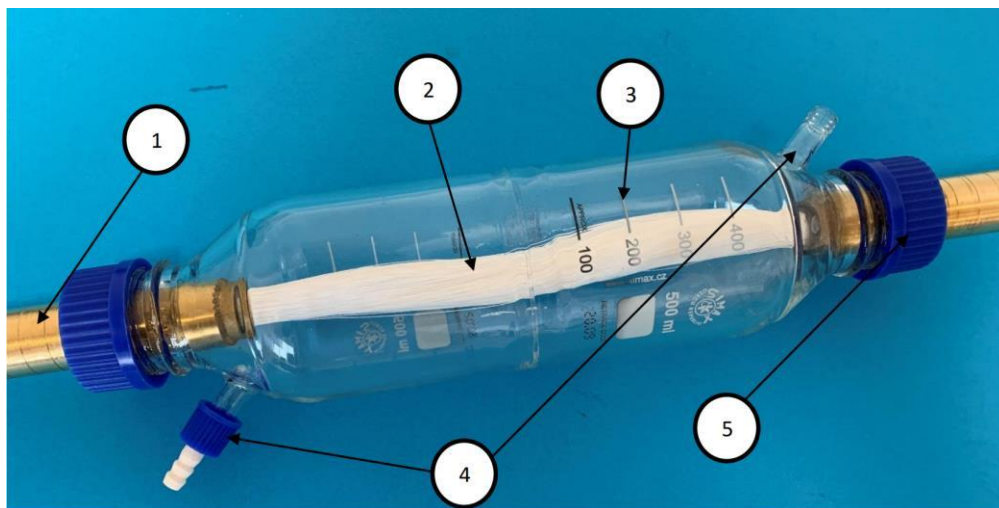
Obrázek 23 Původní aparatura (1 – termostat, 2 – čerpadlo, 3 – senzor proudění, 4 – membránový modul, 5 – vývěva, 6 – manometr, 7 – kondenzátor, 8 – promývačka)

Později se ukázalo, že délka membránového svazku značně omezuje možnosti průtoku vody svazkem, protože membránová vlákna svým malým průměrem a hydrofobním povrchem generovala příliš velký hydraulický odpor. Maximální dosažený průtok vody v této aparatuře byl přibližně 0,9 l/min. Navíc se svazek v modulu díky své délce ztlačoval, takže se přímo dotýkal stěny modulu, jak je patrné z Obrázku 23. Tato skutečnost negativně ovlivňuje výtěžnost anebo reprodukovatelnost jejího stanovení. Při experimentech se ukázalo, že tento problém mnohdy nejde vyřešit pouhým napnutím svazku, protože i při pokusech o napnutí se ukázalo, že některá vlákna jsou stále prověšená. Tento problém je zřejmě způsoben teplotní roztažností polypropylenových vláken. Vzhledem k tomu, že při experimentech často

docházelo k částečnému ucpání vstupu do svazku, tedy k ucpání pouze některých vláken, mohlo docházet k tomu, že vlákna s ucpáním vstupem byla vystavena nižší teplotě než vlákna průchodná a tím pádem se méně prodloužila. Tento problém pochopitelně nabývá významu se vzrůstající délkou svazku. Proto bylo rozhodnuto, že druhý modul bude nejen kratší, ale také širší.

Mezi nevýhody tohoto modulu patří i jeho velký rozměr, díky kterému má celá aparatura vyšší prostorové nároky, což je v laboratorní praxi nežádoucí. Rovněž manipulace s takovým modulem je poněkud nepraktická a vzhledem k tomu, že plášť modulu je ze skla, je zvýšené riziko rozbíjení modulu. S délkou modulu logicky souvisí i větší tepelné ztráty vedením na úseku dopravujícím nástřik z termostatu do modulu a zpátky. Kvůli kombinaci těchto nevýhod bylo rozhodnuto o konstrukci kratšího modulu i za cenu snížení aktivního povrchu.

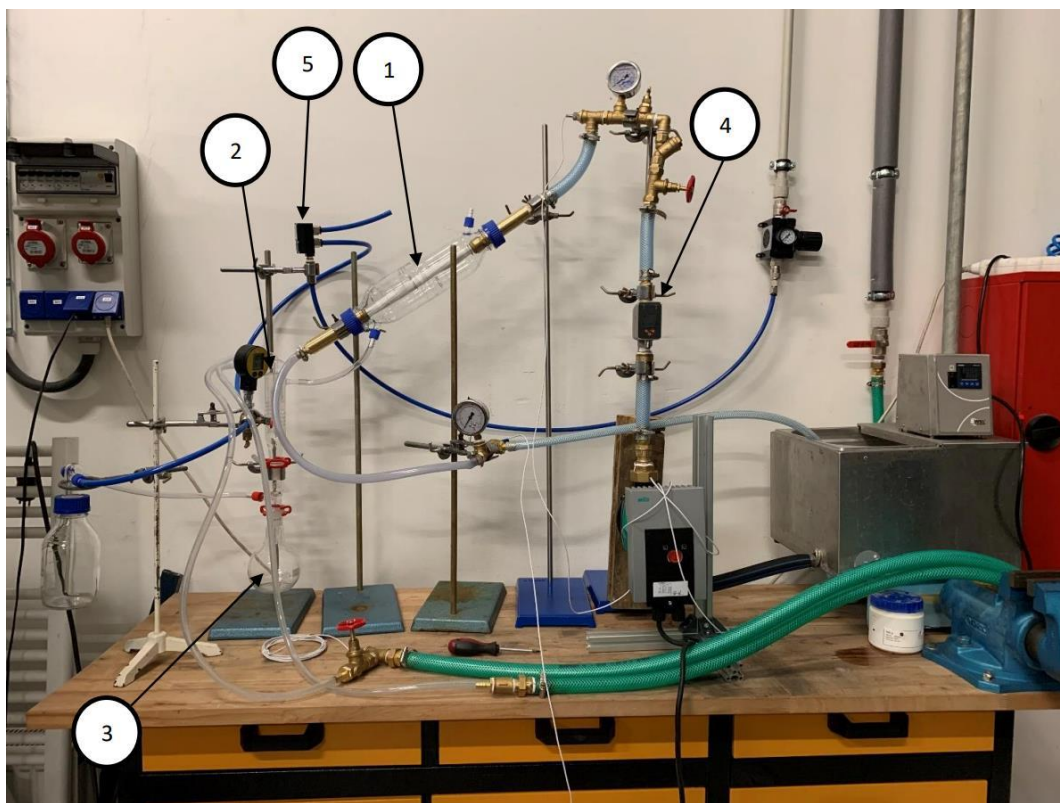
Na základě zjištění zmíněných nedostatků prvního modulu byl navržen nový design (Obrázek 24). Nový modul byl navržen pro kratší membránové svazky o délce 250 mm, poskytoval tak přibližně třikrát menší aktivní povrch než první modul. K jeho výrobě byly použity dvě promývačky, jimž bylo odebráno dno a v místě chybějícího dna byly napojeny jedna na druhou. Kromě zkrácené délky se nový design odlišoval tím, že byl širší, což ve výsledku efektivně bránilo kontaktu membrán se skleněným pláštěm. Výhodou druhého modulu je přítomnost dvou bočních vstupů. Při zaslepení jednoho bočního vstupu je možné provozovat konfigurace VMD a AGMD stejným způsobem jako v případě prvního modulu. S využitím obou vstupů je pak možné provozovat i konfigurace SGMD a DCMD. Druhý modul je tedy teoreticky univerzálně využitelný pro všechny základní konfigurace. Boční výstupy byly navíc opatřeny závitem a adaptérem převzatým z designu promývaček, takže byly lépe kombinovatelné s hadicemi.



Obrázek 24 Druhý design membránového modulu (1 – mosazný nástavec, 2 – membránový svazek (250 mm), 3 – skleněný plášť, 4 – boční výstupy (nalevo s adaptérem), 5 – závitek GL45)

K testování druhého modulu byla sestavena do jisté míry totožná aparatura (Obrázek 25) jako v předcházejícím případě. K zaznamenávání průtokové vody zde byl aplikován elektromagnetický průtokoměr KROHNE AF-E 400, který poskytoval hodnoty s přesností na 0,02 l/min, což bylo přesnější než původní průtokoměr, který měřil s přesností 0,1 l/min.

Modul je orientován šikmo, aby boční výstup odvádějící permeát byl co nejnižší. Promývačka v této aparatuře slouží pouze jako pojistná nádoba, aby se snížilo riziko vniknutí vody do vývěvy. V aparatuře jsou umístěna tři teplotní čidla. První se nachází před vstupem vody do modulu, druhé za výstupem retentátu z modulu. Tato čidla monitorují teplotu nástřiku těsně před vstupem a její pokles během průchodu svazkem. Třetí čidlo je umístěno v okruhu chladicí vody, aby mohly být brány v potaz vlivy případných odchylek teploty chladicí vody.



Obrázek 25 Finální aparatura (1 – krátký membránový modul, 2 – skleněný chladič, 3 – sběrná baňka, 4 – průtokoměr, 5 – vývěva)

Díky zkrácení membránového svazku stoupl maximální průtok k hodnotám mezi 3–4 l/min, tedy přibližně troj- až čtyřnásobek oproti původnímu delšímu svazku. Vyšší průtok zkrátí dobu, po kterou se nástřik vyskytoval mimo termostat, což vedlo ke snížení poklesu teploty během průchodu svazkem. Tato skutečnost přispívá ke zvýšení výtěžnosti procesu. Zkrácení nástřikového okruhu zase teoreticky snižuje tepelné ztráty. Díky rozšíření pláště nedochází u tohoto modulu k nežádoucímu prověšení vláken. Rozšíření také teoreticky umožňuje využití různých rozdělovacích elementů k oddělení jednotlivých vláken od sebe a zvýšení aktivního povrchu, tato možnost je však značně limitována rozměrem vstupů pláště.

Oba vyvinuté moduly mají skleněný plášť, takže při práci s organickými sloučeninami by nemělo docházet k jejich adsorpci na vnitřní straně pláště. Destilát, který by obsahoval takové látky je tedy možné odvádět z modulu v nezměněné kvalitě. Oba moduly také obsahují totožné mosazné nástavce k vodotěsnému upevnění svazku. Nástavce a jejich upevnění v plášti modulu umožňují snadnou a rychlou výměnu membránového svazku, který touto výměnou není nijak poškozen.



V případě použití laboratorních modulů pro úpravu roztoků, které neinteragují s polymerními materiály, by bylo vhodné zvážit výměnu skleněného pláště za plastový. Plast by pravděpodobně vykazoval nižší tepelné ztráty vedením, a navíc by jeho výroba měla být jednodušší než výroba skleněného pláště. Také by použitím plastu byla umožněna větší variabilita designu.

Dalším krokem ke zdokonalení modulů by mohl být vývoj plastových nástavců. Tyto by mohly přispět k dalšímu snížení tepelných ztrát, tepelná vodivost plastů bývá totiž výrazně nižší, než jak je tomu u mosazi. Současný design modulů brání využití plastových svěrných spojek, které zpravidla bývají větších rozměrů než ty mosazné, avšak v kombinaci s výše uvedenou možností vývoje plastového pláště by tento problém mohl být vyřešen přizpůsobením designu tohoto pláště.

Zvýšenou pozornost je třeba věnovat polyuretanovému zalití vláken v plastových koncovkách svazku. Co se týká chemické odolnosti, jedná se o nejzranitelnější část membránového svazku. Při práci s některými agresivnějšími sloučeninami by pravděpodobně bylo nutné zajistit odpovídající úpravu tohoto zalití.

Některé obrázky v této kapitole byly použity v technické zprávě k projektu FW03010181 Technologické agentury České republiky, na jehož řešení se podílí tato diplomová práce.

#### **5.4 Experimenty s pitnou vodou**

Pilotní experimenty byly prováděny na prvním modulu se 750 mm dlouhým membránovým svazkem. Jako nástřik byla použita voda z veřejné vodovodní sítě. Již od první minuty bylo možné sledovat kondenzaci kapaliny na vnitřní stěně skleněného pláště modulu. Bylo dosaženo výtěžku permeátu cca 30 ml/hod, což odpovídalo toku permeátu přibližně 0,033 kg/m<sup>2</sup>h. Elektrická vodivost permeátu byla orientačně stanovena na 30 μS/cm. Pro porovnání vodivost původní vody se pohybovala kolem 530 μS/cm a vodivost deionizované vody používané v laboratoři byla stanovena na 3 μS/cm.

Výrazné snížení elektrické vodivosti permeátu oproti nástřiku dokazuje správné fungování destilace. Vyšší vodivost oproti deionizované vodě z laboratoře lze vysvětlit jako následek kontaminace, která má původ v součástech aparatury.

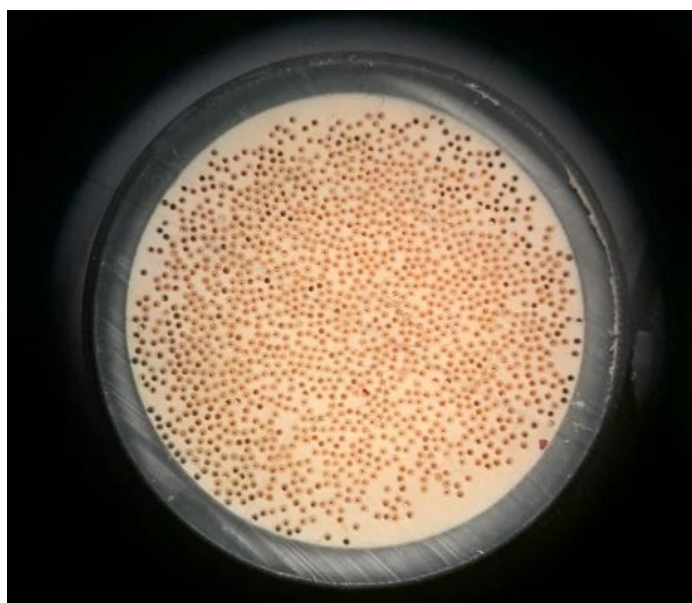
Během experimentů byl pozorován samovolný výrazný pokles průtoku nástřiku svazkem. V jednom případě byl zaznamenán pokles průtoku z 0,9 l/min na 0,45 l/min během 2 hod. Po vyjmutí svazku z modulu bylo na vstupu do svazku pozorováno nahromadění nerozpuštěných nečistot (Obrázek 26). Nahromaděním nečistot došlo pravděpodobně k postupnému ucpání vstupů většiny vláken. To je zřejmě důvodem postupně klesajícího průtoku vody ve svazku. Z tohoto důvodu by při destilaci vody obsahující takovéto nečistoty touto aparaturou měl být před vstupem do svazku zařazen filtr.





*Obrázek 26 Nečistoty nahromaděné na vstupu do svazku*

Po očištění nahromaděných nečistot fungoval membránový svazek stejně jako předtím. V časovém horizontu několika dní, během nichž byl svazek přerušovaně používán k experimentům, začalo docházet k postupnému omezení průtoku, které již nebylo možné napravit pouhým očištěním vstupu. Následně byl vstup do svazku sledován pod mikroskopem. Zde byly pozorovatelné známky zanesení vnitřní strany membrán, čímž došlo k jejich částečnému ucpání (Obrázek 27). Není vyloučeno, že se jedná o vodní kámen. Z tohoto důvodu bylo rozhodnuto, že v dalších experimentech bude používána laboratorní deionizovaná voda.



*Obrázek 27 Částečně ucpané vstupy vláken*

Během destilace byl také uvnitř modulu pozorován vznik drobných kapiček na povrchu některých vláken (Obrázek 28). Tyto kapičky se s časem zvětšovaly. Existuje riziko, že je tento jev způsoben zvýšeným smáčením, které se může objevovat v důsledku usazování vodního kamene v okolí pórů. Omezený výskyt pouze u některých vláken by v tom případě mohl souviset s ucpáváním vstupů vláken. U vláken s ucpáním vstupů by se totiž wetting neobjeoval. V případě destilace vod s obsahem minerálů způsobujících tvorbu vodního kamene by měla být tomuto jevu věnována zvýšená pozornost.



Obrázek 28 Kapičky na povrchu vláken

### 5.5 Vliv provozních parametrů

Na druhém modulu byl zkoumán vliv vybraných provozních parametrů procesu membránové destilace. Při různých kombinacích těchto parametrů byl zaznamenáván výtěžek destilátu. Výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny v Tabulkách 2–5. Dále jsou některé výsledky pro názornost uvedeny v Grafech 1–7.

Tabulka 2: Výtěžky destilátu při VMD s tlakem uvnitř modulu 0,03 MPa

Teplota nástřiku:	50 °C	60 °C	70 °C
	Výtěžek destilátu (l/hod)		
Průtok nástřiku 30 l/hod	0,036 ± 0,001	0,072 ± 0,002	0,108 ± 0,003
Průtok nástřiku 60 l/hod	0,040 ± 0,001	0,087 ± 0,002	0,144 ± 0,004
Průtok nástřiku 90 l/hod	0,044 ± 0,001	0,093 ± 0,003	0,162 ± 0,005
Průtok nástřiku 120 l/hod	0,048 ± 0,001	0,096 ± 0,003	0,168 ± 0,005
Průtok nástřiku 150 l/hod	0,052 ± 0,001	0,108 ± 0,003	0,186 ± 0,005

Tabulka 3: Výtěžky destilátu při VMD s tlakem uvnitř modulu 0,045 MPa

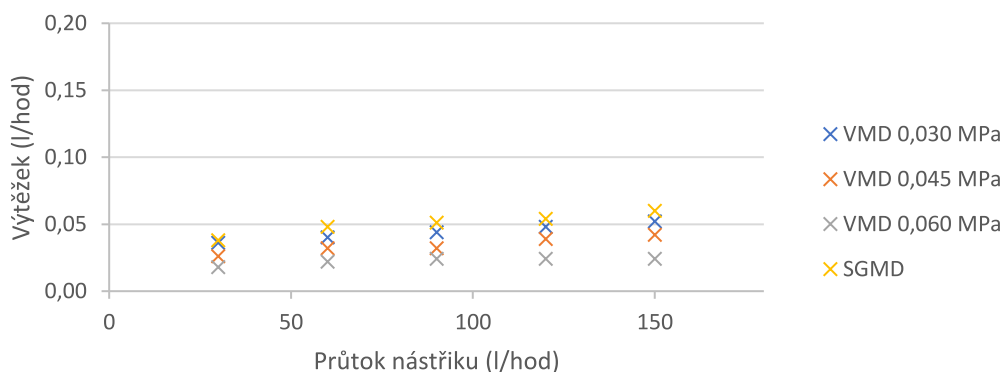
Teplota nástřiku:	50 °C	60 °C	70 °C
	Výtěžek destilátu (l/hod)		
Průtok nástřiku 30 l/hod	0,026 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,075 ± 0,002
Průtok nástřiku 60 l/hod	0,032 ± 0,001	0,057 ± 0,002	0,093 ± 0,003
Průtok nástřiku 90 l/hod	0,034 ± 0,001	0,066 ± 0,002	0,108 ± 0,003
Průtok nástřiku 120 l/hod	0,039 ± 0,001	0,070 ± 0,002	0,117 ± 0,003
Průtok nástřiku 150 l/hod	0,042 ± 0,001	0,075 ± 0,002	0,126 ± 0,004

Tabulka 4: Výtěžky destilátu při VMD s tlakem uvnitř modulu 0,06 MPa

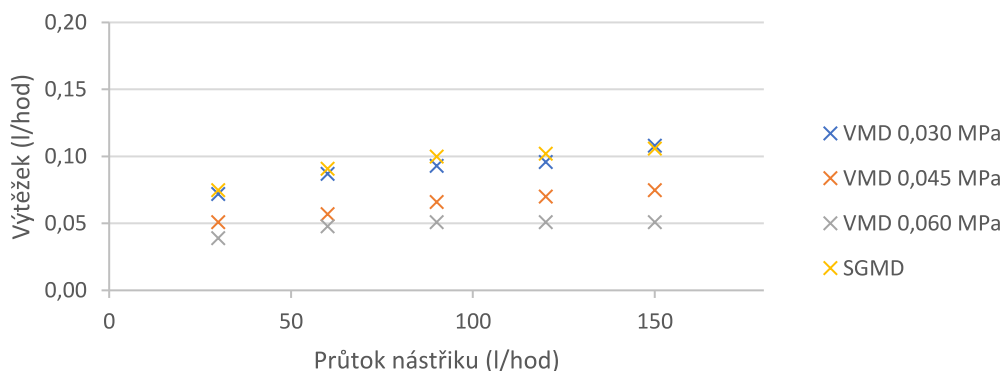
Teplota nástřiku:	50 °C	60 °C	70 °C
	Výtěžek destilátu (l/hod)		
Průtok nástřiku 30 l/hod	0,018 ± 0,001	0,039 ± 0,001	0,057 ± 0,002
Průtok nástřiku 60 l/hod	0,022 ± 0,001	0,048 ± 0,001	0,069 ± 0,002
Průtok nástřiku 90 l/hod	0,024 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,078 ± 0,002
Průtok nástřiku 120 l/hod	0,024 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,084 ± 0,002
Průtok nástřiku 150 l/hod	0,024 ± 0,001	0,051 ± 0,001	0,085 ± 0,002

Tabulka 5: Výtěžky destilátu při SGMD

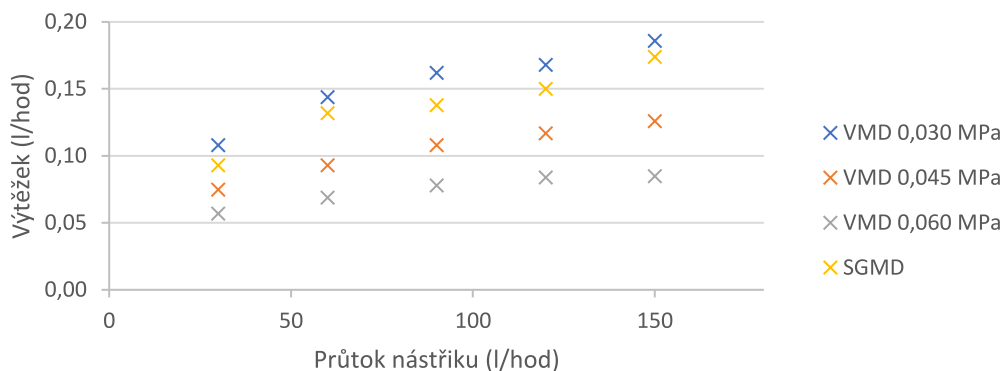
Teplota nástřiku:	50 °C	60 °C	70 °C
	Výtěžek destilátu (l/hod)		
Průtok nástřiku 30 l/hod	0,038 ± 0,001	0,075 ± 0,002	0,093 ± 0,003
Průtok nástřiku 60 l/hod	0,048 ± 0,001	0,091 ± 0,003	0,132 ± 0,004
Průtok nástřiku 90 l/hod	0,051 ± 0,001	0,100 ± 0,003	0,138 ± 0,004
Průtok nástřiku 120 l/hod	0,054 ± 0,002	0,102 ± 0,003	0,150 ± 0,004
Průtok nástřiku 150 l/hod	0,060 ± 0,002	0,106 ± 0,003	0,174 ± 0,005



Graf 1: Závislost výtěžku na průtoku při teplotě nástřiku 50 °C



Graf 2: Závislost výtěžku na průtoku při teplotě nástřiku 60 °C



Graf 3: Závislost výtěžku na průtoku při teplotě nástríku 70 °C

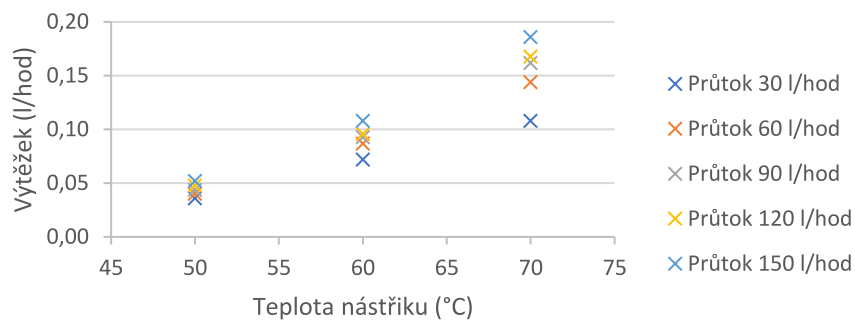
Z Grafů 1–3 je patrný nárůst produkce destilátu se zvyšujícím se průtokem nástríku. Zdá se, že tento nárůst se u vyšších hodnot průtoku zpomaluje. Tento jev je pravděpodobně způsoben výraznějším poklesem teploty při nižších průtocích, kdy se prodlužuje doba přítomnosti nástríku mimo termostat. Příklad údajů vedoucích k tomuto závěru je uveden v Tabulce 6, která uvádí teploty naměřené u výstupu retentátu ze svazku. Tento jev nabývá většího významu při zvyšující se teplotě nástríku, což lze vysvětlit větší hnací silou přenosu tepla v důsledku většího teplotního gradientu.

Dále je z těchto grafů patrný nárůst produkce destilátu se zvyšující se teplotou a v případě VMD je patrný také nárůst produkce se snižujícím se tlakem uvnitř modulu. Pokud jde o produkci destilátu, konfigurace SGMD za daných podmínek je srovnatelná s konfigurací VMD při tlaku 0,03 MPa uvnitř modulu. Zajímavým výsledkem je, že zatímco při teplotách nástríku 50 a 60 °C poskytovala konfigurace SGMD mírně vyšší výtěžek než VMD při tlaku 0,03 MPa, při teplotě nástríku 70 °C byl její výtěžek naopak nižší. Zdá se tedy, že výtěžnost konfigurace VMD roste se zvyšující se teplotou nástríku výrazněji než výtěžnost konfigurace SGMD. Konfigurace SGMD by tedy měla konkurovat konfiguraci VMD spíše při nižších teplotách nástríku.

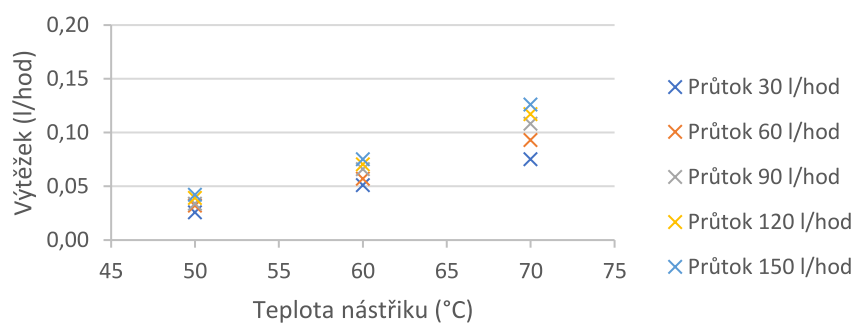
Tabulka 6: Pokles teploty nástríku v aparatuře při výchozí teplotě 70 °C při různých průtocích

Průtok nástríku (l/hod)	Teplota nástríku za výstupem z modulu (°C)
30	68,35
60	67,90
90	67,30
120	66,10
150	62,80

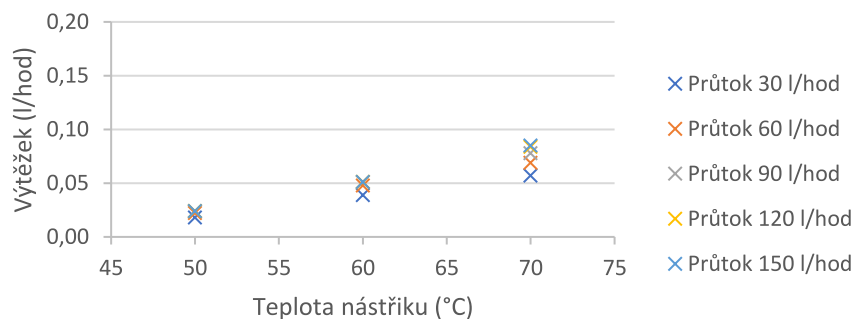
Grafy 4–7 znázorňují závislost výtěžku na teplotě nástríku při různých tlacích v modulu a při SGMD.



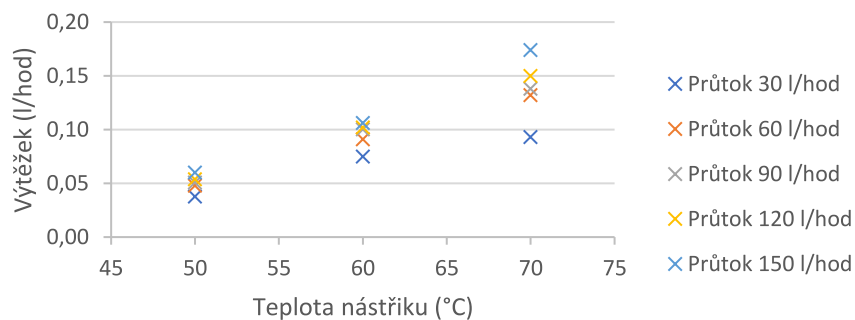
Graf 4: Závislost výtěžku na teplotě nástřiku při konfiguraci VMD s tlakem v modulu 0,03 MPa



Graf 5: Závislost výtěžku na teplotě nástřiku při konfiguraci VMD s tlakem v modulu 0,045 MPa



Graf 6: Závislost výtěžku na teplotě nástřiku při konfiguraci VMD s tlakem v modulu 0,06 MPa



Graf 7: Závislost výtěžku na teplotě nástřiku při konfiguraci SGMD

Je patrné, že při nízkých průtocích je závislost výtěžku na teplotě v daném rozsahu teplot téměř lineární. Již bylo řečeno, že nízký výtěžek při malém průtoku je pravděpodobně z velké míry způsoben tepelnými ztrátami. Zvýšení výtěžku při malých průtocích je tedy za daných podmínek procesu podmíněno zlepšením tepelné izolace nástřikového okruhu. Při větších průtocích se nárůst produkce s rostoucí teplotou zvyšuje, což je patrné na všech čtyřech grafech.

Téměř lineární závislost výtěžku na teplotě je v daném rozsahu teplot patrná u všech průtoků při VMD s tlakem 0,06 MPa (Graf 6). Zůstává otázkou, zda jsou takovéto tlaky ve VMD reálně využitelné a zda by dokázaly konkurovat např. konfiguraci SGMD při stejné spotřebě energie.

Obecně lze říct, že výtěžnost destilátu na testované laboratorní jednotce se výrazně zvyšuje s teplotou nástřiku a v případě VMD také s klesajícím tlakem v modulu. Je patrný i nárůst produkce vlivem zvýšení průtoku nástřiku, jeho přínos je ale diskutabilní vzhledem k pravděpodobnosti, že do značné míry souvisí s tepelnými ztrátami aparatury. Ukázalo se, že výtěžek roste při kombinaci parametrů v daném rozsahu jednoznačně při současném zvyšování teploty a průtoku a při snižování tlaku při VMD. V konfiguraci SGMD poskytovala laboratorní jednotka výtěžnost srovnatelnou s konfigurací VMD v daném rozsahu tlaků v modulu.

Spolu s optimalizací provozních podmínek by v budoucnu měla být provedena také analýza energetické náročnosti procesu. V rámci efektivního využití energie by mohla být předmětem dalšího výzkumu i rekuperace tepla v membránové jednotce. Ještě předtím by však měla být věnována zvýšená pozornost omezení tepelných ztrát a zdokonalení membránového modulu.

## 6 ZÁVĚR

Zadáním této diplomové práce bylo vypracování literární rešerše, vývoj laboratorní jednotky membránové destilace a její testování a diskuze dosaženého stavu. Toto zadání bylo v daném rozsahu splněno.

Jedním z cílů práce bylo využití mikroporézních membrán firmy ZENA. U těchto membrán byly provedeny testy životnosti a tepelné odolnosti. Bylo shledáno, že životnost membrán umožňuje jejich využití v membránové destilaci v širokém rozsahu provozních podmínek. Tepelná stabilita membrán se také ukázala být dostatečná pro využití membrán v tomto procesu. Dlouhodobé tepelné zatížení by nemělo závažně ovlivnit vlastnosti membrán.

Vzhledem k nedostatku literatury zabývající se vývojem a konstrukcí laboratorních jednotek pro membránovou destilaci, byl v této práci podrobně diskutován vývoj laboratorní jednotky. Přestože existující komerčně dostupné membránové moduly by teoreticky mohly být použitelné pro membránovou destilaci, bylo přistoupeno ke konstrukci originálního membránového modulu, který umožňoval plnou kompatibilitu s dodanými membránovými svazky. Kromě toho tento modul poskytoval unikátní vlastnosti, jako je snadná a rychlá výměna membránového svazku a chemicky inertní plášť modulu. Konstrukce modulu byla zamýšlena tak, aby nástřík proudil vnitřkem membránových vláken a permeát byl odváděn do okolního prostoru vláken. Laboratorní jednotka využívající tento modul byla úspěšně použita k membránové destilaci.

Účinnost destilace na vyvinuté laboratorní jednotce byla prokázána měřením elektrické vodivosti destilátu během experimentů s pitnou vodou. Bylo zjištěno značné omezení procesu v důsledku ucpávání vstupu membránového svazku pevnými částicemi. Kvůli tomuto jevu je proces v daném režimu vhodný pouze pro extrémně čisté roztoky, což omezuje použitelnost takovéto jednotky na laboratorní aplikace nebo např. na použití ve farmaceutickém průmyslu.

Laboratorní jednotka byla testována v odpovídajícím rozsahu. Pro testování byly vybrány konfigurace VMD a SGMD. Testy spočívaly v měření časové výtěžnosti destilátu v závislosti na změnách vybraných provozních podmínek. Výtěžnost měla být ovlivňována změnami teploty a průtoku nástříku a tlaku v membránovém modulu při konfiguraci VMD. Na základě těchto testů byl určen jednoznačný směr ovlivňování těchto parametrů pro zvýšení výtěžnosti. Tento směr platí jak při změnách jednotlivých vybraných parametrů, tak i při kombinaci změn všech těchto parametrů. Výtěžnost destilátu tedy jednoznačně stoupá se zvyšující se teplotou nástříku, se zvyšujícím se průtokem nástříku a se snižujícím se tlakem v modulu při VMD.

Testování laboratorní jednotky muselo být vzhledem k možnostem práce značně omezené svým rozsahem. Proto by se v budoucnu mělo v tomto testování pokračovat. Hlavní oblastí dalšího testování by měla být energetická efektivita procesu. Dále by na laboratorní jednotce měly proběhnout experimenty s reálnými pracovními roztoky.

Další testování by mělo být spojeno s postupným zdokonalováním membránové jednotky, např. omezením tepelných ztrát náhradou skleněných a kovových součástí plastem, což bude pravděpodobně vyžadovat rozsáhlou modifikaci membránového modulu. Zvýšená pozornost by měla být věnována polyuretanovému zalití membrán v koncovkách svazku, protože jakožto nejméně chemicky rezistentní část svazku by zalití mohlo být ohroženo působením některých

reálných roztoků. Dalším směrem výzkumu by mělo být také testování obráceného režimu, tedy destilace směrem dovnitř vláken. Takový režim by mohl umožňovat aplikaci méně čistých roztoků a tím rozšířit možnosti potenciálního využití.



## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ALKHUDHIRI, Abdullah; DARWISH, Naif; HILAL, Nidal. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*, 2012, 287: 2-18.
- [2] LAWSON, Kevin W.; LLOYD, Douglas R. Membrane distillation. *Journal of membrane Science*, 1997, 124.1: 1-25.
- [3] BODELL, Bruce R. Distillation of saline water using silicone rubber membrane, United States Patent Application Serial No. US3361645A (1968).
- [4] WEYL, Peter K. Recovery of demineralized water from saline waters, United States Patent Application Serial No. US3340186A (1967).
- [5] FINDLEY, M. E. Vaporization through porous membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1967, 6.2: 226-230.
- [6] CAMACHO, Lucy Mar, et al. Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications. *Water*, 2013, 5.1: 94-196.
- [7] TAI, Zhong Sheng, et al. An Overview of Membrane Distillation. *Membrane Separation Principles and Applications*, 2019, 251-281.
- [8] SMOLDERS, KFACM; FRANKEN, A. C. M. Terminology for membrane distillation. *Desalination*, 1989, 72.3: 249-262.
- [9] DRIOLI, Enrico; ALI, Aamer; MACEDONIO, Francesca. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination*, 2015, 356: 56-84.
- [10] GONZÁLEZ, Daniel; AMIGO, José; SUÁREZ, Francisco. Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80: 238-259.
- [11] THOMAS, Navya, et al. Membrane distillation research & implementation: Lessons from the past five decades. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 108-127.
- [12] EL-BOURAWI, M. S., et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of membrane science*, 2006, 285.1-2: 4-29.
- [13] ŠÍPEK, Milan, ed. *Membránové dělení plynů a par*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-864-1.
- [14] ANVARI, Arezou, et al. State-of-the-art methods for overcoming temperature polarization in membrane distillation process: A review. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118413.
- [15] RIVIER, C. A., et al. Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation: I. Theory and simulations. *Journal of Membrane Science*, 2002, 201.1-2: 1-16.

- [16] CURCIO, Efrem; DRIOLI, Enrico. Membrane distillation and related operations—a review. *Separation and Purification Reviews*, 2005, 34.1: 35-86.
- [17] OBOTEY EZUGBE, Elorm; RATHILAL, Sudesh. Membrane technologies in wastewater treatment: a review. *Membranes*, 2020, 10.5: 89.
- [18] MOHD RAMLI, Mohamad Razif, et al. Advanced Application and Fouling Control in Hollow Fibre Direct Contact Membrane Distillation (HF-DCMD). *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2021, 46.7: 6439-6456.
- [19] QASIM, Muhammad, et al. Comprehensive review of membrane design and synthesis for membrane distillation. *Desalination*, 2021, 518: 115168.
- [20] XIA, Qian-Cheng, et al. Structure design and applications of dual-layer polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 2018, 562: 85-111.
- [21] YANG, Chi, et al. CF<sub>4</sub> plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 2014, 456: 155-161.
- [22] RAZMJOU, Amir, et al. Superhydrophobic modification of TiO<sub>2</sub> nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation. *Journal of membrane science*, 2012, 415: 850-863.
- [23] WANG, Yuting, et al. Beneficial CNT intermediate layer for membrane fluorination toward robust superhydrophobicity and wetting resistance in membrane distillation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12.18: 20942-20954.
- [24] DUMÉE, Ludovic F., et al. Characterization and evaluation of carbon nanotube Bucky-Paper membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 2010, 351.1-2: 36-43.
- [25] DUMÉE, Ludovic, et al. The impact of hydrophobic coating on the performance of carbon nanotube bucky-paper membranes in membrane distillation. *Desalination*, 2011, 283: 64-67.
- [26] KISS, Anton A.; KATTAN READI, Olga M. An industrial perspective on membrane distillation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93.8: 2047-2055.
- [27] WANG, Peng; CHUNG, Tai-Shung. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *Journal of membrane science*, 2015, 474: 39-56.
- [28] HE, Fei; SIRKAR, Kamalesh K.; GILRON, Jack. Effects of antiscalants to mitigate membrane scaling by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 2009, 345.1-2: 53-58.

- [29] MARTINETTI, C. Riziero; CHILDRESS, Amy E.; CATH, Tzahi Y. High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation. *Journal of membrane science*, 2009, 331.1-2: 31-39.
- [30] CRISCUOLI, A., et al. Boron removal by membrane contactors: the water that purifies water. *Clean technologies and environmental policy*, 2010, 12.1: 53-61.
- [31] BROWN, Stephen; KRUPNICK, Alan. Abundant shale gas resources: long-term implications for US natural gas markets. *Available at SSRN 1666996*, 2010.
- [32] DRIOLI, E.; JIAO, B. L.; CALABRÒ, V. The preliminary study on the concentration of orange juice by membrane distillation. In: *Proceeding of International Society of Citriculture*. 1992. p. 1140-1144.
- [33] NENE, Sanjay, et al. Membrane distillation for the concentration of raw cane-sugar syrup and membrane clarified sugarcane juice. *Desalination*, 2002, 147.1-3: 157-160.
- [34] BANDINI, Serena; SARTI, Giulio C. Concentration of must through vacuum membrane distillation. *Desalination*, 2002, 149.1-3: 253-259.
- [35] CHRISTENSEN, Knud, et al. Using direct contact membrane distillation for whey protein concentration. *Desalination*, 2006, 200.1: 523-525.
- [36] HAUSMANN, Angela, et al. Direct contact membrane distillation of dairy process streams. *Membranes*, 2011, 1.1: 48-58.
- [37] TOMASZEWSKA, M.; GRYTA, Mr; MORAWSKI, A. W. Study on the concentration of acids by membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 1995, 102: 113-122.
- [38] SARTI, G. C.; GOSTOLI, C.; BANDINI, S. Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 1993, 80.1: 21-33.
- [39] BANDINI, Serena; GOSTOLI, C.; SARTI, G. C. Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 1992, 73.2-3: 217-229.
- [40] BANAT, Fawzi A.; SIMANDL, Jana. Removal of benzene traces from contaminated water by vacuum membrane distillation. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51.8: 1257-1265.
- [41] SEMMENS, Michael J.; QIN, Ren; ZANDER, Amy. Using a microporous hollow-fiber membrane to separate VOCs from water. *Journal-American Water Works Association*, 1989, 81.4: 162-167.
- [42] UDRIOT, H.; ARAQUE, A.; VON STOCKAR, U. Azeotropic mixtures may be broken by membrane distillation. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 1994, 54.2: 87-93.

- [43] ZENG, Li; GAO, Congjie. The prospective application of membrane distillation in the metallurgical industry. *Membrane Technology*, 2010, 2010.5: 6-10.
- [44] KOONAPHAPDEELERT, Sirichai, et al. Solvent distillation by ceramic hollow fibre membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 2008, 314.1-2: 58-66.
- [45] TOMASZEWSKA, M.; GRYTA, M.; MORAWSKI, A. W. The influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 1998, 14.1-3: 183-188.
- [46] XIE, Ming, et al. Toward resource recovery from wastewater: extraction of phosphorus from digested sludge using a hybrid forward osmosis–membrane distillation process. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1.2: 191-195.
- [47] GRYTA, Marek; MORAWSKI, Antoni Waldemar; TOMASZEWSKA, Maria. Ethanol production in membrane distillation bioreactor. *Catalysis today*, 2000, 56.1-3: 159-165.
- [48] PHATTARANAWIK, Jirachote, et al. Experimental study and design of a submerged membrane distillation bioreactor. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 2009, 32.1: 38-44.
- [49] SAKAI, KIYOTAKA, et al. Extraction of solute-free water from blood by membrane distillation. *ASAIO Journal*, 1986, 32.1: 397-400.
- [50] CAPUANO, A., et al. Membrane distillation of human plasma ultrafiltrate and its theoretical applications to haemodialysis techniques. *The International Journal of Artificial Organs*, 2000, 23.7: 415-422.
- [51] EYKENS, L., et al. Direct contact and air gap membrane distillation: Differences and similarities between lab and pilot scale. *Desalination*, 2017, 422: 91-100.
- [52] ZENA MEMBRANES. Membrane bundle. *Zena membranes* [online]. zena-membranes.cz, © 2015 [Cit. 23.4.2022]
- [53] ZENA MEMBRANES. Membrane P60. *Zena membranes* [online]. zena-membranes.cz, © 2015 [Cit. 23.4.2022]
- [54] KÚDELOVÁ, Tereza, et al. Fully polymeric distillation unit based on polypropylene hollow fibers. *Polymers*, 2021, 13.7: 1031.
- [55] BICERANO, Jozef. Crystallization of polypropylene and poly (ethylene terephthalate). 1998.
- [56] HYDRO BLUE. PTFE Membrane Distillation Module. *Hydrobluemem* [online]. hydrobluemem.com, © 2018 [Cit. 10.5.2022]

## **8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ**

AGMD	membránová destilace se vzduchovou mezerou
CNT	uhlíkové nanotrubičky
DCMD	membránová destilace s přímým kontaktem
DSC	diferenciální kompenzační kalorimetrie
ENM	elektrostaticky zvlákněné membrány
FO	přímá osmóza
FO-MD	přímá osmóza s membránovou destilací
MD	membránová destilace
MD-C	membránová destilace s krystalizací
MDBR	bioreaktor s membránovou destilací
PE	polyethylen
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluorethylen
PVC	polyvinylchlorid
PVCu	neměkčený polyvinylchlorid
PVDF	polyvinylidenfluorid
RO	reverzní osmóza
SGMD	membránová destilace s proudícím vzduchem
TSGMD	termostatická membránová destilace s proudícím vzduchem
UF	ultrafiltrace
VMD	vakuová membránová destilace