VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2019

Martin Liman

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ÚČINNOST CHEMICKÝCH REAKCÍ PROBÍHAJÍCÍCH NA MEMBRÁNOVÉM REAKTORU

EFFICIENCY OF SELECTED CHEMICAL REACTIONS ON THE MEMBRANE REACTOR

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR **Martin Liman**

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

BRNO 2019



Zadání bakalářské práce

Akademický rok:

2018/19

Vedoucí práce:	prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní program:	Chemie a chemické technologie
Student:	Martin Liman
Ústav:	Ústav chemie materiálů
Číslo práce:	FCH-BAK1340/2018

Název bakalářské práce:

Účinnost chemických reakcí probíhajících na membránovém reaktoru

Zadání bakalářské práce:

1) Literární rešerše chemických reakcí, probíhajících na membránových kontaktorech.

2) Experimenty prověřujících možnosti využití reakcí na membránových kontaktorech na vybraném typu reakcí.

3) Vyhodnocení kinetiky a účinnosti reakce proměřené na membránovém kontaktoru v porovnání s reakčním uspořádáním na běžném typu chemického reaktoru.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

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

Martin Liman prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc. doc. Ing. František Šoukal, Ph.D. student(ka) vedoucí práce vedoucí ústavu

_ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _ _

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D. děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zaměřuje na účinnost chemických reakcí probíhajících na membránovém reaktoru neboli kontaktoru. Teoretická část obsahuje základní nahlédnutí do teorií potřebných k pochopení chemicko – fyzikálních dějů na membránových kontaktorech. Dále je teoretická část literární rešerší na moderní technologie membránových kontaktorů, včetně příkladů jejich využití. Experimentální část se skládá z popisu použitého membránového kontaktoru, metodiky měření a datového výstup z měření. Výsledky jsou dále diskutovány a rozvedeny do širšího měřítka směrem k možnostem využití v technologické praxi.

ABSTRACT

This bachelor's thesis focuses on the efficiency of reactions happening on the membrane reactor or also known as a contactor. The theoretical part contains basic insight into the theories needed to understand chemically physical phenomena on membrane contactors. Furthermore, the theoretical part serves as a recherche for modern membrane contactor technologies, including the examples of their usage. The practical part consists of a description of the membrane contactor that is used, the methodology of the measuring and the measured data output. Afterwards, the results are being talked over and developed further to the possible use in the current technologies.

KLÍČOVÁ SLOVA

membránový kontaktor, amoniak, separace, absorpce, absorpce s chemickou reakcí

KEYWORDS

membrane contactor, ammonia, separation, absorption, absorption with chemical reaction

LIMAN, Martin. *Účinnost chemických reakcí probíhajících na membránovém reaktoru*. Brno, 2019. 62 s. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113409. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Svěrák.

PROHLÁŠENÍ

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

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych touto cestou poděkovat panu prof. Ing. Tomáši Svěrákovi, CSc. za vedení mojí práce, podnětné připomínky, odborné konzultace a velmi příjemný lidský přístup. Velké díky patří i Ing. Josefovi Kalivodovi PhD., za vedení práce v laboratoři a odborné rady. Další dík patři panu Lubomíru Mišíkovi za skvělou asistenci během měření, bez jeho výpomoci a technických nápadů bych se neobešel. Taky děkuji rodině za skvělou podporu a vynikající studijní zázemí. Děkuji!

Obsah

1	ÚVOD		7	1
2	TEORET	ICKÁ ČÁST	8	3
	2.1 Mem	IBRÁNOVÝ KONTAKTOR	8	3
	2.1.1	Specifikace	8	3
	2.1.2	Membrány	8	3
	2.2 Prin	cip fungování	8	3
	2.2.1	Přestup hmoty	9)
	2.2.2	Hnací síla přestupu hmoty	10)
	2.2.3	Limitace hnací síly	10)
	2.2.4	Pracovní režimy	10)
	2.3 VYU	ŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH KONTAKTORŮ	11	
	2.3.1	Využití membránových kontaktorů pro separaci amoniaku	11	L
	2.3.2	Závislost přestupu hmoty na pH	12)
	2.4 Apli	KACE POKROČILÝCH TECHNOLOGIÍ	14	ŀ
	2.5 Abso	ORPCE HMOTY	15	5
	2.5.1	Rovnováha při absorpci	15	5
	2.5.2	Rychlost absorpce	17	7
	2.5.3	Látkové bilance	20)
	2.6 Abso	ORPCE S CHEMICKOU REAKCÍ	22)
	2.6.1	Rychlost chemické reakce	22)
	2.6.2	Hattovo kritérium	22)
	2.7 Pote	ENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ KONCENTRACÍ	23	;
	2.7.1	Potenciometrické titrace	24	ŀ
3	EXPERM	UNTÁL NÍ ČÁST	26	5
J			-0	-
	3.1 MEM	IBRANOVY KONTAKTOR	26)
	3.1.1		27	
	3.2 ITTR	ACNI APARATURA	32	2
	3.2.1	pH metr	32	<u>'</u>
	3.2.2	pH sonda	33) ,
	3.2.3		33) 1
	3.3 POUZ	ZITE CHEMIKALIE	34 24	} 1
	3.3.1	v oda	34 24	} 1
	3.3.2	Amoniak	34 24	1
	3.3.3	Kyselina dusicna	34 24	•
	3.3.4	Hydroxia soany	34	ł
	5.5.5 2.2.6	Kysenna staveiova	33 25)
	5.5.0 2 2 7	rully	25)
	5.5./		30) -
	3.4 EXP	EKIMEN I	33)
	3.4.1	wystenka experimentu	33)

3.4.2	Kalibrace pH metrů	
3.4.3	Příprava ochranného roztoku pro pH sondy	
3.4.4	Příprava roztoku kyseliny šťavelové pro standardizaci NaOH	
3.4.5	Příprava hydroxidu sodného	
3.4.6	Stanovení přesné koncentrace hydroxidu sodného	
3.4.7	Měření na membránovém kontaktoru	
3.4.8	Postup titrace vzorků	
3.4.9	Rozvržení měření	
4 VÝSLE	DKY A DISKUZE	
4.1 Pří	PRAVY POTŘEBNÝCH ROZTOKŮ	
4.1.1	Příprava ochranného roztoku pro pH sondy	
4.1.2	Příprava kyseliny šťavelové	
4.1.3	Příprava hydroxidu sodného	
4.1.4	Stanovení přesné koncentrace hydroxidu sodného	
4.2 MĚ	ŘENÍ NA MEMBRÁNOVÉM KONTAKTORU	
4.2.1	První spuštění kontaktoru	
4.2.2	První série měření	
4.2.3	Druhá série měření	
4.2.4	Měření s fugátem	
4.3 DIS	KUZE VÝSLEDKŮ	
4.3.1	Měření s čistými chemikáliemi	
4.3.2	Měření s fugátem	
5 ZÁVĚR		
SEZNAM P	OUŽITÝCH ZDROJŮ	
SEZNAM P	OUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	

1 ÚVOD

V době snahy o alternativní zdroje energie využívající například biologické (obnovitelné) suroviny se začínají objevovat i nové problémy spojené s procesy přeměny biomasy na energii. Jedním z problémů je například zvýšený výskyt amoniaku v průběhu získávání energie. Se zvyšujícím úsilím redukovat množství znečisťujících látek produkovaných při výrobě energie a se zvyšujícím počtem stanic transformujících biologickou výrobu na energii se logicky zvyšuje vědecký výzkum zabývající se problematikou využitelnosti odpadních látek, jež jsou právě produktem obnovitelných zdrojů energie. Jedním ze novodobých zdrojů energie, ale taktéž odpadních látek, jsou bioplynové stanice, kde se využívá k získání energie krom rostlinné výroby i produkce živočišná. A právě problematika s odbouráváním odpadních látek živočišné výroby prošlé skrz bioplynovou stanici je klíčovou složkou této bakalářské práce.

Použitá metoda k odstranění amoniaku je moderní pojetí absorpce a absorpce s chemickou reakcí jako fyzikálněchemických jevů s možností využití vznikajících produktů jako látek využitelných opět k živočišné nebo rostlinné výrobě. Díky této metodě jsme schopni skrze membránu absorbovat do rozpouštědla znečisťující látky a díky chemické reakci v rozpouštědle je přeměnit na látky potřebné. Tato metoda spadá do moderního pojetí využitelnosti a recyklace biologických zdrojů.

Samotný membránový kontaktor je významným hráčem na poli absorpce a má skvělé vyhlídky do budoucnosti. A to zejména díky nízkým pořizovacím nákladům, široké míry individualizace přesně na danou problematiku a poměrně snadnému provozu. Membránový kontaktor nemusí sloužit jen jako separátor polutantů ze znečištěné vody nebo vzduchu, ale i jako selektivní separátor při různých procesech, kdy chceme jednu vstupní surovinu ochudit o danou látku a druhou surovinu o ni obohatit. Díky membráně tato výměna funguje, aniž by se vzájemně obě fáze promíchaly.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Membránový kontaktor

2.1.1 Specifikace

Membránový kantaktor je zařízení, které slouží k přestupu látek mezi dvěma fázemi, aniž by docházelo k disperzi jedné fáze do druhé. Fáze kapalina/kapalina nebo plyn/kapalina jsou navzájem odděleny membránou [1]. Fáze mohou proudit v kontaktoru buď ve stejném směru, označováno jako souproudé uspořádání, nebo ve směrech vzájemně opačných, tudíž protiproudé uspořádání. Tvar kolony membránového kontaktoru je nejčastěji válcovitý, uvnitř rozdělen membránou.

Membránové kontaktory se používají k separaci látek z jedné fáze, například znečištěné vody, do fáze druhé, absorpčního média (rozpouštědla).

2.1.2 Membrány

Nejdůležitější součástí kontaktoru jsou membrány. Rozdělují se podle použitého materiálu a od jeho výběru se odvíjí použití. Membrána představuje rozhraní a je definovaná jako permaselektivní bariéra mezi dvěma homogenními fázemi. Membrána uskutečňuje separaci a dopravu specifických komponentů na základě různých fyzikálních nebo chemických vlastností mezi membránou a komponentami [2].

2.1.2.1 Izotropní membrány

Izotropní (mající ve všech směrech stejné vlastnosti) membrány se pro svoji hustotu a pomalý přenos látek skrz materiál v praxi nepoužívají. Najdou ale uplatnění při laboratorním měřítku práce. Mohou být buď mikroporézní (0,01 až 10 µm v průměru), kdy skrz membránu přechází částice pouze menší než daný rozměr póru (separace je tedy funkce převážně distribuce a velikosti pórů a velikost částic), nebo neporézní [3].

2.1.2.2 Anizotropní membrány

Anizotropní membrány se skládají z extrémně tenké povrchové vrstvy nanesené na mnohem silnější porézní spodní konstrukci. V kompozitních membránách jsou vrstvy obvykle vyrobeny z různých polymerů. Separační vlastnosti a rychlost průniku skrz membránu jsou určeny převážně povrchovou vrstvou; spodní vrstva funguje jako mechanická opora [3].

2.1.2.3 Membrány z dutých vláken

Transport látek skrz duté vlákna je prováděn přes mikropóry. Pokud hovoříme o separaci látek z vody, je nejdůležitější parametr membrán jejich hydrofobní charakter [4]. Membrána z dutých vláken má dvě strany, vnitřní strana vlákna je anglicky zvaná jako lumen side a vnější shell side [4].

2.2 Princip fungování

Membránové kontaktory jsou většinou mikroporézní a neselektivní. Nejběžněji používané jsou s membránami z dutých vláken. Vhodné materiály pro výrobu membrán z dutého vlákna jsou například polytetrafluorethylen, polypropylen, polyethylen, polyvinylidenfluorid [5]. Membránové kontaktory poskytují velkou a stabilní mezifázovou plochu, hydrofobní mikroporézní polymerní membrána zajišťuje přenosovou oblast a omezuje průnik vody z jedné fáze do druhé [5]. Transport hmoty skrz membránu z dutých vláken je hnán na základě kapilární síly vláken. Pokud je jedna strana membrány hydrofobní a je v kontaktu

s vodou, či vodným roztokem, povrch membrány není smáčen a voda neproniká do pórů. Tento jev je způsoben povrchovým napětím vody. O tom, zda bude povrch membrány smáčen rozhoduje tzv. kontaktní úhel. Pokud je kontaktní úhel kapalina-pevná fáze menší než 90° (například u běžného skla) bude povrch smáčen a hovoříme o hydrofilním materiálu. Bude-li úhel větší než 90° povrch pevné fáze nebude smáčen a hovoříme o hydrofobním materiálu [6]. Pro superhydrofóbní materiály platí, že jejich úhel smáčení je větší než 150° [7]. Tento úhel se zvyšuje se zvyšujícím rozdílem polarit mezi membránovým materiálem a kapalinou [8].

Pokud budou mikroporézní hydrofobní dutá vlákna naplněna vzduchem a jejich povrch nebude smáčen, nebude voda pronikat do pórů, dokud nepřekročí kritický mezní tlak. Rozsah tohoto kritického mezního diferenciálního tlaku (tlak vody mínus tlak vzduchu) je matematicky odvozen jako Young–Laplacova rovnice [6].

$$\delta P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{d_p} = P_{k1} - P_{k2} \tag{2.2.1}$$

kde θ je úhel smáčení membrány [°]

 γ je povrchové napětí kapaliny [N · m⁻¹]

d_p je průměr póru [m]

 P_{kl} je tlak z vnější strany membrány [Pa]

 P_{k2} je tlak zvnitřní strany membrány [Pa]

Jeli rozdíl tlaků obou fází v rozmezí 0 a δP_c mohou obě fáze proudit za stálého kontaktu bez narušení fázového rozhraní. To umožňuje přenos a výměnu hmoty mezi fázemi jako absorpce či strippování [6].

2.2.1 Přestup hmoty

Samotný přestup hmoty, označme ji S, se uskutečňuje v následujících pěti krocích.

- 1) Překonání hraniční vrstvy vodného roztoku rozpouštěnou hmotou S
- Fázová rovnováha mezi přívodním roztokem s hmotou S a plynem (například vzduch) v pórech membrány.
- 3) Přestup hmoty těkavé látky S přes plyn v póru membrány
- Vznik fázové rovnováhy mezi plynou fází a přijímacím roztokem. Na rozhraní se může vytvářet absorbována vrstva hmoty S
- 5) Přestup hmoty přes hraniční vrstvu přijímacího roztoku

Protože porézní membrána je hydrofobní, membrána nedovolí vodě z vodného roztoku procházet skrz póry a tím vytváří rozhraní plyn-kapalina na obou stranách membrány [8].



Obrázek 1 Přestup hmoty skrz membránu [8]

2.2.2 Hnací síla přestupu hmoty

Hnací síla přes membránu je většinou rozdíl v tlacích, koncentracích či aktivitách mezi oběma fázemi [2]. Směr přenosu libovolné molekuly (difuze skrz membránu) závisí na hnací síle rozdílu koncentrace udržované v membráně. Přítomnost stacionární (nepohyblivé) fáze v póru membrány vytváří dodatečný odpor přestupu hmoty. Tento odpor je ale vůči velké ploše přestupu zanedbatelný [6]. Pokud dochází k rychlé přeměně rozpuštěné látky S v přijímacím roztoku, netvoří se vrstva rozpuštěné látky S u stěny membrány a tím nezvyšuje koncentraci látky S a nebrzdí další přestup hmoty S. Absorpce látky S do přijímacího roztoku je jedno z určujících kritérií rychlosti a efektivity separace na membránových kontaktorech [8].

2.2.3 Limitace hnací síly

Jedno z největších omezení hnací síly souvisí s hydrodynamickými podmínkami v membránových kontaktorech používaných pro separace. Geometrie membránových kontaktorů s dutými vlákny zahrnuje cirkulaci roztoků laminárním prouděním s extrémně nízkými Reynoldsovými čísly, která představují nízkou hodnotu přestupu hmoty v hraničních vrstvách v blízkosti membrány [8]. Například u konvekčních reaktorů je proudění látek většinou turbulentní, zatímco u membrán z mikroporézních dutých vláken díky malým rozměrům je proudění laminární. Obecně platí, že odpor přestupu hmoty je menší u turbulentního proudění než u proudění laminárního [9].

2.2.4 Pracovní režimy

Ve srovnání s obvyklými způsoby absorpce existuje několik výhod použití mikroporézních modulů (membrán) s dutými vlákny pro absorpci nebo odizolování plynu. Patří mezi ně větší plocha pro přestup na jednotku objemu, možnost nezávislé regulace průtoků obou kapalin bez jakéhokoliv záplavu, zatížení, pěnění apod. [6].

Ve většině případech se pracuje v suchém režimu, při kterém jsou póry membrány naplněny plyny, membrána je hydrofobní a jejích povrch je tedy nesmáčen. Celkový odpor soustavy je pak menší než u režimu se smáčeným povrchem – v mokrém režimu. Koeficient přestupu hmoty v suchém režimu je roven [9]:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_{m,nw}} + \frac{1}{k_2}$$
(2.2.4.1)

kde K_c je celkový koeficient přestupu hmoty [m · s⁻¹]

 $k_{1,2}$ je odpor jednotlivých kapalin/plynů [m · s⁻¹]

 $k_{m,nw}$ je odpor nezvlhčené membrány [m · s⁻¹]

Pro režim mokré membrány platí [9]:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_{m,w}} + \frac{1}{k_2}$$
(2.2.4.2)

kde K_c je celkový koeficient přestupu hmoty [m · s⁻¹]

 $k_{1,2}$ je odpor jednotlivých kapalin/plynů [m · s⁻¹]

 $k_{m,w}$ je odpor vlhké membrány [m · s⁻¹]

Koeficient přestupu hmoty pro mokrý režim je díky většímu odporu membrány menší než u nesmáčeného povrchu membrány. Mokrý režim může však stále najít uplatnění pro svoji možnou větší selektivitu [9].

2.3 Využití membránových kontaktorů

Membránové kontaktory se používají k separaci látky z jedné fáze do druhé. Na základě druhu fáze, kapalina nebo plyn, rozlišujeme následující uspořádání. Kapalina/plyn, plyn/kapalina, kapalina/kapalina.

Uspořádání plyn/kapalina se využívá například pro separaci SO₂, CO₂, CO, NO_x ze zplodin pohonných hmot, CO₂ a H₂S ze zemního plynu, NH₃ ze vzduchu nebo těkavé organické látky z odpadních plynů. Kapalina/plyn se využívá například k odstranění těkavých látek (alkoholy, aromatické sloučeniny) nebo ke snížení obsahu kyslíku ve vodě. Soustava kapalina/kapalina se využívá pro těžké kovy, produkty fermentace jako například kyselina mléčná nebo octová. Dále se může využít pro separaci penicilinu nebo fenolů [2].

2.3.1 Využití membránových kontaktorů pro separaci amoniaku

Využití membránových kontaktorů pro separaci amoniaku, jednoho ze znečisťujících elementů odpadních vod, má před sebou velkou budoucnost vzhledem k tomu, že lze amoniak převést do formy znovu využitelné. V moderních zařízeních se amoniak z odpadní vody, například z bioplynových stanic nebo z granulátu horniny zeolitu, separuje do kyseliny dusičné či fosforečné. Vznikají tak dusičnany a fosforečnany, které jsou bohatě využívané na hnojení zemědělských plodin [10]

2.3.1.1 Rovnice toku hmoty amoniaku

Transport amoniaku skrz membránu závisí na povaze absorpčního média, Tok amoniaku skrz membránu J_{NH3} $[1 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}]$ je řízen rozdílem parciálních tlaků amoniaku mezi jednotlivými stranami membrány čili mezi parciálním tlakem ve znečištěné vodě a parciálním tlakem v absorpčním roztoku (HNO₃, H₃PO₄), matematicky vyjádřeno jako Δp_{NH3} . Dále je tok řízen celkovým koeficientem přestupu amoniaku K_mNH₃ [10].

$$J_{NH_3} = \frac{K_{m(NH_3)}(p_{NH_3,f} - p_{NH_3,s})}{RT}$$
(2.3.1.1.1)

kde K_m je koeficient přestupu amoniaku [m · s⁻¹]

pNH3,f je parciální tlak amoniaku v znečištěné vodě [Pa]

pNH3,s je parciální tlak amoniaku v absorpčním roztoku [Pa]

- *R* je univerzální plynová konstanta $[J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}]$
- *T* je termodynamická teplota [K]

Celkový koeficient přestupu byl experimentálně stanoven a je roven [11]:

$$K_m = \frac{V}{A_t} \ln\left(\frac{C_o}{C_t}\right) \tag{2.3.1.1.2}$$

- kde K_m je celkový koeficient přestupu hmoty [m · s⁻¹]
 - V je celkový objem znečištěné vody $[m^3]$
 - A je aktivní povrch membrány $[m^2]$

 C_o, C_t jsou koncentrace amoniaku na začátku a v čase t v znečištěné vodě [mol \cdot m⁻³]

2.3.2 Závislost přestupu hmoty na pH

Výskyt amoniaku se předpokládá ve dvou formách, a to v závislosti na pH roztoku.

$$NH_3 + H_2 0 \leftrightarrow NH_4^+ + 0H^- \tag{2.3.2.1}$$

Účinnost separace amoniaku z odpadní vody do absorpčního roztoku je tedy rovna [11]:

$$R(\%) = \frac{[NH_3]_0 - [NH_3]_t}{[NH_3]_0}$$
(2.3.2.2)

kde $[NH_3]_0$ je rovnovážné koncentrace amoniaku v čase 0, vztaženo na amoniak v znečištěné vodě $[mol \cdot m^{-3}]$

 $[NH_3]_t$ je rovnovážné koncentrace amoniaku v čase t, vztaženo na amoniak v znečištěné vodě [mol · m⁻³]

Z důvodu snadné disociace amoniaku je lepší pro celkový koeficient použít [11]:

$$K = \frac{V}{A_t} ln(\frac{[NH_3]_0}{[NH_3]_t})$$
(2.3.2.3)

Experimentálně bylo zjištěno, že hodnota pH přímo ovlivňuje průběh reakce a výkon přestupu hmoty. Je zřejmé, že celkový součinitel přestupu hmoty K_m a tok hmoty J_{NH3} vstupní fáze se zvyšuje s rostoucí hodnotou pH. Zvýšení pH ve fázi přivádění znečištěné vody do kontaktoru by mohlo výrazně podpořit separaci amoniaku do absorpčního média. Pokud je počáteční hodnota pH nízká, počáteční koncentrace vodíkových iontů ve vstupní fázi je poměrně vysoká a bude se spíše tvořit iont NH_4^+ , který nepříznivě ovlivňuje migraci amoniaku. [12].



Obrázek 2 Vliv pH na koeficient přestupu hmoty amoniaku ze znečištěné vody [12]



Obrázek 3 Vliv pH na tok hmoty amoniaku, J_f pro tok amoniaku ze znečištěné vody, J_s pro tok amoniaku do absorpčního média [12]

Tato skutečnost vyplývá i z distribučního diagramu systému NH₄⁺/NH₃ ve vodném prostředí. Tento diagram vypovídá o tom, jaké bude zastoupení složek NH₄⁺ a NH₃ při daném pH. Pro účely membránového děje a přestupu hmoty je důležité, aby byl amoniak

volný, tudíž nevázán na vodné prostředí a mohl samovolně difundovat skrz membránu. Z toho plyne, jak již bylo zmíněno výše, že forma NH₃ je pro nás zásadní.

Zastoupení NH4⁺ se počítá podle [13]:

$$\delta_{NH_4^+} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{BH^+}}$$
(2.3.2.4)

$$\delta_{NH_3} = \frac{K_{BH^+}}{[H^+] + K_{BH^+}}$$
(2.3.2.5)

kde δ_{NH4+} je zastoupení NH₄⁺ [1]

 δ_{NH3} je zastoupení NH₃ [1]

 $[H^+]$ je koncentrace H⁺ iontů z hodnoty pH [mol · m⁻³]

*K*_{BH+} je konstanta bazicity [1]



*Obrázek 4 Graf distribuce NH*₄⁺ *a NH*₃ *ve vodném prostředí při teplotě 25* °C. *Hodnota pK*_{BH+} *je rovna 9,245*

2.4 Aplikace pokročilých technologií

Nové směry využití membránových kontaktorů vedou k hledání nových materiálů membrán nebo využití speciálních roztoků pro separaci. Jedním z inovátorských počinů je tvorba super hydrofobní membrány, která snižuje celkový odpor přestupu hmoty skrz samotnou membránu.

Dalším směrem může být vytvoření tenké ochranné vrstvy na povrchu membrány. Povrch membrány, jako každý jiný povrch, se časem opotřebovává nebo znečišťuje, to vede ke

snížené účinnosti membránového kontaktoru. Byly testovány povrchové úpravy na bází chitosanu, polyfunkčního lysinu a algininu sodného, které zaznamenaly pozitivní výsledky se snížením znečištění. Taktéž byly testovány kompozitní membrány s přidaným stříbrem. Takto vytvořená membrána měla větší odolnost vůči bakteriím a usazování bakterií na povrchu membrány. [4]

2.5 Absorpce hmoty

Účinnost celého procesu difuze látky skrz membránu do absorpčního média závisí nejen na vlastnostech membrány a roztoku separované látky, ale i na vlastnostech fáze, do které se bude daná látka absorbovat. Tento princip popisuje teorie absorpce a s ní spjaté pojmy a veličiny.

2.5.1 Rovnováha při absorpci

V nejjednodušší soustavě jsou při absorpci přítomné tři složky a dvě fáze, obě dvousložkové. Kapalnou fázi tvoří absorbovaná složka rozpuštěná v rozpouštědle, plynou fázi tvoří inertní plyn a absorbovaná složka.

K popisu slouží Gibbsovo fázové pravidlo [14]:

$$f + v = k + 2 \tag{2.5.1.1}$$

kde f označuje počet fází [1]

v je počet stupňů volnosti [1]

k je počet složek směsi v soustavě [1]

Při difuzních procesech připadají k úvaze dvě fáze (f = 2) a platí tedy podle (2.5.1.1), že systém ze tří složek (plyn, absorbent, absorbovaná látka) má počet stupňů volnosti roven k = v = 3. Prakticky se k popisu systému používají absolutní teplota *T* a tlak *P*. Z toho plyne, že za izotermicko-izobarických podmínek udáním složení jedné fáze je určeno složení druhé fáze a to podle [14]:

$$y_A = f(x_A)_{T, P}$$
(2.5.1.2)

kde y_A je molový zlomek absorbované složky A v plynné fázi [1]

 x_A je molový zlomek absorbované složky A v kapalné fázi [1]

Tato rovnovážná funkce lze vyjádřit i pro relativní molové zlomky, parciální tlak nebo koncentraci [14]:

$$Y_A = f (X_A)_{T,P}$$
(2.5.1.3)

$$P_A = f(x_A)_{T,P} (2.5.1.4)$$

$$Y_A = f (C_A)_{T,P}$$
(2.5.1.5)

- kde *Y_A, X_A* jsou relativní molové zlomky absorbované složky A v plynné, resp. v kapalné fázi [1]
 - *P*_A je parciální tlak absorbované složky A v plynné fázi [Pa]
 - C_A je molová koncentrace absorbované složky A v plynné fázi [mol · m⁻³]

Parciální tlak je dán:

$$P_A = y_A \cdot P \tag{2.5.1.6}$$

kde y_A je molový zlomek složky A v plynné fázi [1] *P* je celkový tlak v plynné fázi [Pa]

Rovnovážný stav mezi plynnou složkou a jejím nasyceným roztokem má dynamický charakter, což znamená, že ve stejném časovém intervalu se do roztoku absorbuje stejné množství molekul jako se z něj desorbuje. Zvýšením parciálního tlaku P_A absorbované složky nad roztokem způsobí při stejné teplotě a tlaku zvýšení jejího množství pohlceného v nasyceném roztoku. A to podle Henryho zákona [14]:

$$P_A = H \cdot x_A \tag{2.5.1.7}$$

kde *H* je Henryho konstanta [Pa]

Rozpustnost plynné složky v kapalném rozpouštědle je podle (2.5.1.7) přímo úměrná parciálnímu tlaku složky nad roztokem. Podle modifikovaného Henryho zákona, kde Henryho konstanta Hc je v [mol · m⁻³ · Pa⁻¹] [14]:

$$C_A = H_c \cdot P_A \tag{2.5.1.8}$$

Rozpustnost složky se dá na základě Henryho zákona vyjádřit i pomocí Ostwaldova absorpčního součinitele. Protože podle Boyeleova zákona je objem nepřímo úměrný tlaku, bude za izotermických podmínek při různých parciálních tlacích plynné složky nad roztokem P_A rovnovážný objem pohlcené složky stejný. Ostwaldův součinitel je tedy roven [14]:

$$\alpha_0 = \frac{V_A}{V} \tag{2.5.1.9}$$

kde α_0 je Ostwaldův absorpční součinitel [1]

 V_A je objem rozpustné složky A ve stavu nasycení při dané teplotě [m³]

V je objem kapaliny, ve které je rozpuštěný objem V_A plynné složky při té stejné teplotě [m³]

Na základě hodnot Ostwalda absorpčního součinitele lze porovnat absorpční schopnosti různých plynů. Součinitel není nikterak závislý na tlaku, avšak s rostoucí teplotou rychle klesá. Hodnota součinitele pro NH₃ a SO₂ je poměrně vysoká (1305 pro NH₃ a 79,8 pro SO₂) a může tak voda sloužit jako jejich dobré rozpouštědlo. Hodnoty pro O₂, N₂ se pohybují kolem 0,002 [14].

Platnost Henryho zákona je vázaná na absorbovanou složku s vlastnostmi ideálního plynu a na existenci nekonečně zředěného kapalného roztoku. Proto Henryho konstanta nezávisí na koncentraci složky v roztoku. Závisí pouze na teplotě a tlaku, s tím, že závislost na tlaku je poměrně nevýznamná a při běžných pracovních tlacích se často zanedbává. Závislost na teplotě má význam větší a je proto důležité ji věnovat zvýšenou pozornost.

Závislost na teplotě je vyjádřena pomocí následujícího termodynamického zákona [14]:

$$\left(\frac{\partial lnH}{\partial T}\right)_{P} = \frac{\Delta_{rozp}h}{RT^{2}}$$
(2.5.1.10)

kde $\Delta_{rozp}h$ je změna entalpie jednotkového látkového množství složky při jejím přechodě ze stavu ideálního plynu do nekonečně zředěného kapalného roztoku.

Pokud budeme uvažovat hodnotu diferenciální rozpouštěcí teplo plynné složky v nekonečně zředěném kapalném roztoku ($\Delta_{rozp}h$) v určitém teplotním intervalu za přibližně konstantní dostáváme po integraci rovnice (2.5.1.10) [14]:

$$\ln H = \frac{\Delta_{rozp}h}{RT} + I_H \tag{2.5.1.11}$$

kde I_H je integrační konstanta [1]

po úpravě:

$$H = k \cdot e^{\left(\frac{\Delta_{rozp}h}{RT}\right)}$$
(2.5.1.12)

Konstantu *H* je tedy možno považovat za konstantní pouze při konstantní teplotě. Pokud je průběh rozpouštění absorbované složky exotermický (náš případ reakce NH₃ s absorpčním médiem), $\Delta_{rozp}h < 0$, pak se se zvyšující se teplotou zvyšuje i hodnota *H* a podle rovnice (2.5.1.7) se rozpustnost složky zmenšuje. Avšak při teplotě limitně se blížící ke kritické teplotě rozpouštědla rozpustnost plynu s rostoucí teplotou opět roste Při endotermické rozpustnosti $\Delta_{rozp}h > 0$, roste s teplotou i rozpustnost.

Pokud by v rozpouštědle bylo rozpuštěno více plynných složek, tak by parciální tlak každé složky byl roven parciálnímu tlaku, který by nabývala, pokud by byla rozpuštěna sama. Z toho plyne, že rozpustnost jednotlivých složek nezávisí na koncentraci ostatních složek v kapalném roztoku rozpouštědla. Henryho zákon je tedy možno aplikovat individuálně

V praxi se však Henryho zákon využívá jen při málo rozpustných plynech, a to vzhledem k velmi nízkému obsahu absorbované složky v kapalném rozpouštědle. Pro dobře rozpustné plyny se používají experimentálně naměřená data, která bývají v podobě funkcí (2.5.1.1), (2.5.1.3) nebo (2.5.1.4) s parametrem teploty. Lze však všeobecně říci, že s rostoucí teplotou rozpustnost plynů klesá. Při stejném parciálním tlaku absorbované složky bude rovnovážná koncentrace složky v kapalné fázi větší při menší teplotě [14].

2.5.2 Rychlost absorpce

Pro zjednodušení posouzení rychlosti absorpce budeme uvažovat soustavu s nepřerušovaným kontaktem fází. Uvažujme absorpci jediné složky A, ta je původně v plynné směsi s inertní složkou I, která se absorpce nezúčastňuje. Složka A se bude

v jednosměrném přestupu přes mezifázové rozhraní absorbovat do absorpční složky (rozpouštěla) *L*.

Rychlost absorpce se dá nejlépe vyjádřit skrz rychlostní rovnice přestupu látky mezi fázemi. Pokud jsou známy parciální koeficienty přestupu látky v plynné a kapalné fázi k_{gP} , k_{lC} , [14], pak:

$$\frac{\dot{n}}{A} = k_{gP} \cdot (P_g - P_f) = k_{lC} \cdot (C_f - C_l)$$
(2.5.2.1)

kde

 $\frac{\dot{n}}{A}$ je ustálená hustota látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze [mol · m⁻² · m⁻¹]

- \dot{n} je ustálený tok látkového množství složky z plynné do kapalné fáze [mol \cdot s^-1]
- A je plocha povrchu mezifázového rozhraní kolmo na směr difuze $[m^2]$
- P_g je parciální tlak absorbované složky v jádře proudící plynné fáze [Pa]
- *P_f* je parciální tlak absorbované složky na mezifázovém rozhraní [Pa]
- C_f je molární koncentrace (objemové látkové množství) absorbované složky na mezifázovém rozhraní [mol·m⁻³]
- K_{gP} je parciální koeficient přestupu látky v plynné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění přestupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v plynné fázi a na fázovém rozhraní $(P_g P_f)$ [mol · m⁻² · s⁻¹ · Pa⁻¹]

 K_{gP} je definován [14]:

$$k_{gP} = \frac{D_g}{R \cdot T \cdot z_{gd}} \left(\frac{P}{P_{Ils}}\right)$$
(2.5.2.2)

- kde *P* je tlak [Pa]
 - *T* je termodynamická teplota [K]
 - *R* je plynová konstanta $[J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}]$
 - P_{Ils} je střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky I v plynné fázi, vypočtená z hodnot P_{Ig} a P_{If} [Pa]
 - D_g je difuzní koeficient absorbované složky v plynné fázi $[m^2 \cdot s^{-1}]$
 - z_{gd} je tloušťka difúzního filmu v proudící plynné fázi [m]
 - K_{lC} je parciální koeficient přestupu látky v kapalné fázi, patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění přestupu látky v kapalné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v kapalné fázi a na fázovém rozhraní ($C_1 - C_f$) [m · s⁻¹].

 K_{lC} je definován [14]:

$$k_{lC} = \frac{D_l}{Z_{ld}} \left(\frac{\sum_i C_i}{C_{Lls}} \right)$$
(2.5.2.3)

kde $\sum_i C_i$ je součet molárních koncentrací absorbované složky a rozpouštědla L v kapalině [mol · m⁻³]

- C_{Ils} je střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky *I* v plynné fázi, vypočtená z hodnot C_{Lf} a P_{Ll} [mol · m⁻³]
- D_l je difuzní koeficient absorbované složky v kapalné fázi $[m^2 \cdot s^{-1}]$

Z_{ld} je tloušťka difúzního filmu v proudící kapalné fázi [m]

V praxi se často rychlost absorpce posuzuje přes úhrnné koeficienty přestupu látky mezi fázemi (koeficienty přestupu látky) K_P a K_C [14]:

$$\frac{\dot{n}}{A} = K_P (P_{gA} - P_l) = K_C (C_g - C_l)$$
(2.5.2.4)

- kde P_l je rovnovážný parciální tlak absorbující se plynné složky, kterému v kapalné fázi zodpovídá koncentrace absorbované složky C_l [Pa]
 - P_{gA} je parciální tlak absorbující se plynné složky [Pa]
 - C_g je rovnovážná molární koncentrace absorbované složky v kapalné fáze, které v plynné fázi odpovídá parciální tlak absorbující se plynné složky P_g [mol \cdot m⁻³]
 - C_l je koncentrace absorbované složky [mol · m⁻³]
 - K_C je koeficient přestupu látky mezi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného přestupu látky mezi fázemi, s úhrnnou hnací silou vyjádřenou rozdílem molárních koncentrací absorbované složky ($C_g C_l$) [m · s⁻¹]
 - K_P je úhrnný koeficient přestupu látky mezi fázemi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného přestupu látky mezi fázemi, s úhrnnou hnací silou vyjádřenou parciálních tlaků absorbované složky ($P_g P_l$) [mol \cdot m⁻² \cdot s⁻¹ \cdot Pa⁻¹]

Přes Henryho konstantu lze vyjádřit vztah mezi K_C a K_P [14]:

$$K_p = K_c \cdot H_c \tag{2.5.2.5}$$

kde H_c je Henryho konstanta [$mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}$]

Dá se konstatovat, že vliv vzrůstající teploty má negativní dopad na rychlost absorpce. Malé zvýšení hodnot koeficientu přestupu látky při zvýšení teploty nikdy nevyváží současný pokles hnacích sil absorpce. Vliv zvýšení tlaku je poměrně přínosný, protože malé snížení parciálního koeficientu přestupu látky je vyrušeno větším zvýšením hnacích sil absorpce. Z toho lze usuzovat, že zvýšení tlaku má hlavně význam při absorpci méně rozpustných plynů. Při dobře rozpustných plynech je tato technologie zbytečně nákladná [14].

2.5.3 Látkové bilance

2.5.3.1 Látková bilance souproudého absorbéru



Obrázek 5 Schéma souproudého absorbéru [14]

$$\dot{n} = \dot{n}_I (Y_2 - Y_1) = \dot{n}_L (X_1 - X_2)$$
(2.5.3.1.1)

- kde \dot{n} *je* ustálený tok látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze [mol · s⁻¹]
 - \dot{n}_I je ustálený tok látkového množství inertní složky I absorbérem v plynné fázi [mol · s⁻¹]
 - \dot{n}_L je ustálený tok látkového množství čistého rozpouštědla L absorbérem v kapalné fázi [mol · s⁻¹]
 - *Y*₁, *Y*₂ jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v plynné fázi na spodku, respektive na hlavě absorbéru [1]
 - X_1, X_2 jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v plynné fázi na spodku, respektive na hlavě absorbéru [1]

Rovnice látkové bilance se dá zaspat i v hmotnostním vyjádření [14]:

$$\dot{m} = \dot{m}_I (\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1) = \dot{m}_L (\bar{X}_1 - \bar{X}_2)$$
(2.5.3.1.2)

kde \dot{m} jsou hmotností toky složek [kg · s⁻¹]

 $\overline{Y}, \overline{X}$ jsou relativní hmotností zlomky [1]



Obrázek 6 Schéma protiproudého absorbéru [14]

$$\dot{n} = \dot{n}_I (Y_1 - Y_2) = \dot{n}_L (X_1 - X_2)$$
(2.5.3.2.1)

- kde \dot{n} je ustálený tok látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze [mol \cdot s⁻¹]
 - \dot{n}_I je ustálený tok látkového množství inertní složky I absorbérem v plynné fázi [mol · s⁻¹]
 - \dot{n}_L je ustálený tok látkového množství čistého rozpouštědla L absorbérem v kapalné fázi [mol · s⁻¹]
 - *Y*₁, *Y*₂ jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v plynné fázi na spodku, respektive na hlavě absorbéru [1]
 - X_1, X_2 jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v plynné fázi na spodku, respektive na hlavě absorbéru [1]

Rovnice látkové bilance se dá zapsat i v hmotnostním vyjádření [14]:

$$\dot{m} = \dot{m}_I (\overline{Y}_2 - \overline{Y}_1) = \dot{m}_L (\overline{X}_1 - \overline{X}_2)$$
(2.5.3.2.2)

kde \dot{m} je hmotností toky složek [kg · s⁻¹]

 $\overline{Y}, \overline{X}$ jsou relativní hmotností zlomky [1]

2.5.3.3 Specifická spotřeba absorbentu

Jedná se o bezrozměrnou veličinu vyjadřující látkové množství čistého absorbéru (složky *L*, rozpouštědla), které je potřebné na zpracování takového látkového množství surové plynné směsi, ve které se nachází jednotkové látkové množství inertní složky *I* [14].

Pro protiproudé uspořádání platí:

$$\boldsymbol{L} = \left(\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_I}\right) = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \tag{2.5.3.3.1}$$

Pro souproudé uspořádání platí:

$$\boldsymbol{L} = \left(\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_I}\right) = \frac{Y_2 - Y_1}{X_1 - X_2} \tag{2.5.3.3.2}$$

Snižováním hodnoty specifické spotřeby absorbentu se koncentrace absorbované složky v absorbentu zvyšuje, což má pozitivní dopad na náklady na množství absorbentu. Na druhou stranu se snižuje hnací síla absorpce a celá rychlost absorpce [14].

2.6 Absorpce s chemickou reakcí

Dochází-li při absorpci k chemické reakci absorbentu a absorbované látky, je tento stav převážně žádaný, neboť při absorpci volíme takový absorbent, který dobře pohlcuje danou složku [14].

Látková bilance je pak popsána následujícím způsobem[15]:

r – – – ·			r – –		r	r		r – –		٦
¦ př	ŕívod	—	I I	odvod	; =	akumulace	+	I I	reakce	I I
					-	·		L — —		J

Obrázek 7 Látková bilance při absorpci s chemickou reakcí [16]

2.6.1 Rychlost chemické reakce

Máme obecnou rovnici chemické reakce [15],[17]:

$$aA + bB \xrightarrow{k_r} cC + dD \tag{2.6.1.1}$$

kde *a,b,c,d* jsou stechiometrické koeficienty [1]

 k_r je rychlostní konstanta reakce [s⁻¹ · (mol · m⁻³)^{1-nr}]

Rychlost chemické reakce je pak definována jako [16]:

$$v_A = k \cdot c_A^{\alpha} \cdot c_B^{\beta} \tag{2.5.3.2}$$

kde v_A je rychlost reakce [mol \cdot m⁻³ \cdot s⁻¹]

 k_r je rychlostní konstanta reakce [s⁻¹ · (mol · m⁻³)^{1-nr}]

 α , β jsou dílčí řády reakce vztažené ke složce A, respektive B [1]

Celkový řád reakce *n* je dán vztahem [17]:

$$n_r = \alpha + \beta \tag{2.5.3.3}$$

2.6.2 Hattovo kritérium

Poměr rychlosti chemické reakce a rychlosti absorpce, kdyby běžela bez chemické reakce udává Hattovo kritérium N_{Ha} [16]. Matematicky vyjádřeno [15],[18]:

$$N_{Ha} = \sqrt{\frac{D_{Al} \cdot v_a}{C_A \cdot (k_{lc}^0)^2}}$$
(2.6.2.1)

- kde D_{Al} je difúzní koeficient složky A v kapalné fázi $[m^2 \cdot s^{-1}]$
 - v_A je rychlost reakce [mol \cdot m⁻³ \cdot s⁻¹]
 - C_A je molární koncentrace absorbované složky [mol \cdot m⁻³]
 - k^{0}_{lC} je součinitel přestupu hmoty v kapalné fázi bez chemické reakce [m · s⁻¹]

Z pohledu absorpčních procesů rozdělujeme [16]:

- velmi pomalé reakce $N_{Ha} \le 10^{-2}$
- pomalé reakce $10^{-1} \le N_{Ha} \le 100$
- rychlé reakce $100 < N_{Ha}$

2.6.2.1 Velmi pomalé reakce

Při velmi pomalých reakcích bude reagovat absorbovaná složka s absorbentem v absorpčním zařízení velmi málo, nebo vůbec. Důsledek toho bude absorbovaná složka odváděna proudem absorbentu z absorpčního zařízení bez zreagování. Rychlost absorpce absorbované složky bude rovna rychlosti, jakou bude rozpouštěný plyn odnášen pryč z absorpčního zařízení. Absorpce je tedy řízena pouze fyzikálními jevy a chemická reakce zde nemá žádný význam [19].

2.6.2.2 Pomalé reakce

Pokud bude reakce pomalého typu, zreaguje v absorpčním zařízení ještě před tím, než ho opustí, část absorbované složky, zanedbatelná část zreaguje v difúzním filmu. Většina prošlého plynu zreaguje až ve středu proudícího absorbentu. Z toho vyplývá, že nezreagovaný plyn bude difundovat z difúzního filmu do středu proudícího absorbentu stejnou rychlostí jako z povrchu kapaliny do difúzního filmu. Rychlost chemické reakce je závislá na velikosti zádrže kapaliny v absorpčním zařízení [19].

2.6.2.3 Rychlé reakce

Většina množství absorbované složky reaguje již v difúzním filmu, blízko mezifázového rozhraní. Pouze minimální množství je přenášeno do středu proudícího absorbentu [19]. Plocha mezifázového rozhraní je faktorem určující rychlosti absorpce [15]. Rychlý typ reakce přispívá nejvíce ke zvýšení rychlosti absorpce. Ideální stav by byl při okamžité reakci, kdy veškerá absorbovaná složka zreaguje v difúzním filmu [16].

2.7 Potenciometrické stanovení koncentrací

Potenciometrie je analytická metoda, založená na redoxní reakci bez průchodu proudu. Měří elektromotorické napětí galvanického článku a sleduje se závislost napětí na koncentraci stanovovaného iontu [20]. Podle Nernst-Petersovy rovnice:

$$E = E^{o} + \frac{RT}{n_{e}F} \cdot \ln \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}}$$
(2.7.1)

kde *E* je potenciál elektrody [mV]

 E^0 je standardní redoxní potenciál [mV]

 n_e je počet vyměněných elektronů [1]

F je Faradayova konstanta [96485 $C \cdot mol^{-1}$]

 α je aktivita oxidované, respektive redukované formy [1]

Aparatura se pak sestává ze dvou elektrod. Měrné, která funguje jako chemický senzor, reaguje na koncentraci analytu a referenční elektrody, která má známý a stálý potenciál, nezávislý na složení roztoku.

Pro měření pH se využívá upravená rovnice, kde počet vyměněných elektronů se rovná jedné a aktivita redukované formy je rovna taky jedné. Pak pro atmosféricky tlak a teplotu 25 °C platí [20]:

$$E = E^0 - 0,059 \cdot pH \tag{2.7.2}$$

2.7.1 Potenciometrické titrace

Měří se závislost rovnovážného napětí nebo pH na přídavku titračního činidla. V bodě ekvivalence se pak vyrovnávají koncentrace analytu a titračního činidla, nastane změna napětí z kladného na záporné, respektive ze záporného na kladné. Přesný objem titračního činidla lze zjistit metodou druhé derivace [21]:

$$V_x = V^+ + \Delta V + \frac{\Delta^2 U_+}{\Delta^2 U_+ + |\Delta^2 U_-|}$$
(2.7.1.1)

kde Vx je přesný objem titračního činidla v bodě ekvivalence [ml]

- V+ je objem odměrného roztoku odpovídající poslední kladné druhé derivaci napětí [ml]
- ΔV je hodnota konstantního přídavku odměrného roztoku [1]
- $\Delta^2 V_{+-}$ jsou hodnoty poslední kladné, resp. první záporné druhé derivace napětí [1]

Z přesného objemu titračního činidla se vypočte koncentrace analytu [21]:

$$c_A = \frac{V_R \cdot c_R \cdot f_t}{V_{An}} \tag{2.7.1.2}$$

kde

 c_A je koncentrace analytu [mol · dm⁻³]

- *V*_{An} je objem analytu [ml]
- V_R je objem titračního činidla [ml]
- c_R je koncentrace titračního činidla [mol · dm⁻³]
- f_t je titračního faktor [1]

Pak se přes látkové množství [21]:

$$n = \frac{m}{Mr} \tag{2.7.1.3}$$

kde *n* je látkové množství [mol]

m je hmotnost analytu [g]

Mr je molární hmotnost [g · mol⁻¹]

Dostáváme vztah pro koncentraci [21]:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{Mr}}{V}$$
(2.7.1.4)

kde V je objem analytu [l]

Úpravou dostáváme vztah pro výpočet hmotnosti [21]:

$$m = c_A \cdot Mr \cdot V \tag{2.7.1.5}$$

3 EXPERMINTÁLNÍ ČÁST

Pro měření experimentální části byla využita sestava membránového kontaktoru navrhnutá a postavená firmou MVB Opava CZ s.r.o. ve spolupráci s chemickými inženýry FCH VUT v Brně. Samotné zařízení slouží k ověření teoretických předpokladů na přestup amoniaku skrz membránu a prohloubení znalostí a zákonitostí membránových separací, a to převážně s použitím experimentálních čistých roztoků. Membránový kontaktor byl sestaven jako prototyp zařízení již v roce 2018. Stávající membránový kontaktor umožňuje pouze proti proudé měření.

3.1 Membránový kontaktor

Modul membránového kontaktoru je horizontální, typ kapalina-kapalina, membrána je pevně uchycena ze dvou stran do držáku a zajištěna kovovou závlačkou. Samotná membrána je po koncích zalita pryskyřicí, která drží v daném místě vlákna při sobě a umožňuje tak její pevné zakotvení v držáku. Z obou stran membrány, respektive modulu membránového kontaktoru, je přívod a odvod kapaliny do membrány. Proudění kapaliny vně membrány zajišťují spodní a vrchní vstupy a výstupy.

Zařízení použité pro měření se skládá ze dvou kapalinových okruhů. První, cirkulační, pro absorpční médium, rozpouštědlo, absorbent. Druhý okruh je určený pro fugát, odpadní vodu z bioplynových stanic, respektive vodného roztoku amoniaku. Fugátový okruh není v této fázi výzkumu cirkulační.

Okruh pro rozpouštědlo (kyselinu) je vybaven jednou zásobní nádrží o objemu 6 litrů, nalévacím a vypouštěcím ventilem, čerpadlem, filtrem pevných částic, výpustním ventilem a ventilem nad čerpadlem. Do modulu kontaktoru je zapojen ze spodní strany, odtok je z opačné vrchní. Kapalina proudí vně membrány a je posléze opět přiváděna do zásobní nádrže.

Okruh pro fugát je čerpán ze zásobní nádrže o objemu 6 litrů přes dva filtry pevných částic do membrány a z ní putuje přes pH sondu s teploměrem do zachytávací nádrže, taky o objemu 6 litrů. Obě nádrže jsou vybaveny vypouštěcím ventilem. Vstupní nádrž je opatřena ještě nalévacím ventilem. Na nejnižším bodě je okruhu je vypouštěcí ventilem. Čerpadlo je opatřeno bočním obtokem pro možné zkratování obvodu.

Ve všech třech nádržích je teplotní sonda. Nad oběma čerpadly je umístněný rotametr a tlakové čidlo. Celé zařízení je schované pod odsávací jednotkou napojenou na vzduchovou techniku s výustí mimo budovu. Odsávání je zde z důvodu unikání plynů skrz netěsnosti aparatury. Odsávací jednotka byla v průběhu experimentu vylepšena ohebnou rourou, kterou šlo nasměrovat přímo ke zdroji největších úniků.



Obrázek 8 Celkový pohled na zařízení membránového kontaktoru

3.1.1 Osazení membránového kontaktoru

3.1.1.1 Čerpadla

V systému jsou použita dvě, na sobě nezávislá čerpadla. Čerpadlo pro okruh kyseliny je horizontální odstředivé CTM 20-7P-01P, s pracovní výškou 7,5 m [22]. Čerpadlo je dostatečně silné, aby vytlačilo kyselinu do kolony i skrz ni. Kontaktní části jsou vyrobeny z PVDF, který zajišťoval bezproblémový styk s použitými chemikáliemi. Čerpadlo je vybaveno magnetickou spojkou a motor je přímo napojen na čerpadlo [23]. Čerpadlo pro experiment bylo nastaveno na konstantní průtok a nebylo již možné ho měnit.



Obrázek 9 Čerpadlo CTM 20-7P-01P

Druhé čerpadlo je DOSEURO SR, TYP D, jedná se o dávkovací horizontální čerpadlo se standartním převodovým redukčním systémem a se svisle namontovaným motorem [24].



Obrázek 10 Čerpadlo DOSEURO SR, TYP D

3.1.1.2 Filtry pevných částic

V systému jsou 3 filtry pevných částic. Dva na okruhu pro fugát a jeden na okruhu pro kyselinu. Typově stejné filtry jsou umístěny hned za čerpadly a mají sítový charakter. Průměr filtrovaných částic je nad 0,5 mm. Druhý filtr v okruhu pro fugát pracuje na základě průtoku kapaliny skrz 10 µm póry pórovitého válce.



Obrázek 11 Porézní filtr pevných částic a filtr pevných částic 0,5 mm

3.1.1.3 Membrána

Použitá membrána, od firmy Zena Membranes, má konce zality v pryskyřici pro lepší manipulaci. Vlastnosti jsou shrnuty v *tabulce 1*.

Тур	Hydrofobní, porézní
Materiál	Polypropylen
Počet vláken	1260
Průměr vlákna	290 μm
Délka vlákna	65 cm
Specifický povrch	0,86 m ²

Tabulka 1 Vlastnosti použité membrány [25]

3.1.1.4 Čidla a sondy

V celém systému jsou čtyři teploměry, tři od firmy Erdness + Hauser, model Easytemp TMR 31 a jeden v rámci pH sondy. Teplotní sondy od firmy Erdness + Hauser jsou kryty nerezovou ocelí, která bez problémů odolává použitým chemikáliím. Tyto teploměry pracují v rozmezí od -50 do 200 °C. Dosahují minimální délky odezvy na změnu teploty [26].



Obrázek 12 Teplotní sonda [26]

Teplotní sonda při pH elektrodě má rozsah měření -15 až 80 °C [26]. Sonda i pH elektroda je od firmy Erdness + Hauser a jsou napojeny na jednokanálový převodník Liquiline CM14. Tento převodník se vyznačuje svou kompaktností, snadnou ovladatelností a příznivě rychlou odezvou na změny [27].



Obrázek 13 Teplotní sonda a pH elektroda.

O měření průtoku se starají moderní průtokoměry fungující na magneticko-indukčním principu. Jsou vyroben firmou Erdness + Hauser, typ Picomag DMA 20.



Obrázek 14 Průtokoměr Picomag DMA 20

Použitý materiál je nerezová ocel. Průtokoměry jsou vybaveny technologii SmartBlue, která umožňuje ovládání skrze chytrý telefon a Bluetooth. Průtokoměry kromě aktuálního průtoku zaznamenávají i protečené množství kapalina od posledního resetování. Dále je možno měřit teplotu proudící kapaliny [28]. Jejich důležité parametry shrnuje *tabulka 2*.

Tabulka 2 Parametry průtokoměru [28]						
Procesní tlak	0–16 bar					
Teplotní rozsah měření	-10–70 °C					
Odchylka měření	± 2 % hodnoty $\pm 0,5$ % rozsahu					
Jednotka průtoku	$1 \cdot \min^{-1}$					
Jednotka protečeného množství	1					
Jednotka teploty	°C					

Systém je dále vybaven dvěma tlakovými převodníky Cerabar PMC11 od firmy Erdness + Hauser. Jedná se o převodník s kapacitním, bezolejovým keramickým senzorem a lze pomocí něj měřit v rozsahu tlaku od 400 mbar do 40 bar s přesností ± 0.5 % [29].



Obrázek 15 Tlakový převodník Cerabar PMC11

3.1.1.5 Sběrnice dat

Všechny sondy, čidla a převodníky, vyjímaje pH elektrody, jsou napojeny na centrální sběrnici dat Ecograph T RSG35 od firmy Erdness + Hauser. Tato sběrnice dat disponuje barevným 5.7" TFT displejem. Je možno do ní přivádět až 12 analogových vstupů nebo 6 digitálních. Sběrnice má vlastní 128 MB vnitřní paměť, ale je možné ji napojit buď přes ethernet a podobné kabelové výstupy k počítači, nebo je zde možnost i řízení pomocí integrovaného webového serveru. Dále je možno data exportovat na SD kartu či USB Flashdisk. Ke sběrnici je taky možno připojit klávesnici, ale základní ovládání je možno udělat pomocí multifunkčního otočného ovladače. Vnitřní systém sběrnice dat je schopen ukládat data v chráněném nebo .csv formátu. Zobrazení naměřených dat je grafické i číselné s možností vybrání časového úseku k zobrazení i k exportu [30].



Obrázek 16 Sběrnice dat Ecograph T RSG35

3.1.1.6 1kanálový převodník pro pH sondu

Pro odečítání hodnoty pH na výstupu z modulu membránového kontaktoru byl použit 1kanálový převodník Liquiline CM14 od firmy Erdness + Hauser. Tento převodník disponuje dvouřádkových displejem. Zobrazované hodnoty jsou v krátkém intervalu mezi sebou střídány. Nastavení a kalibrace se provádí pomocí tří tlačítek. Převodník byl použit pro zobrazení aktuální hodnoty pH a teploty při pH sondě [27].



Obrázek 17 Ikanalový převodník Liquiline CM14 [27]

3.2 Titrační aparatura

3.2.1 pH metr

Pro potenciometrické titrace byl použit pH metr od firmy WTW. Model inoLab pH 7310. Moderní pH metr s víceřádkovým displejem, možností uložení několika kalibrací, s možností uložení naměřených dat a možným exportem do počítače pomocí USB kabelu. Je možné během měření libovolně přepínat mezi pH a naměřeným napětím. Software pH metru dokáže upozornit na životnost použitých elektrod a kalibrace [31].

	pH • • • • • • • •	
L	20.3 C	
	inoLab	

Obrázek 18 pH meter WTW model inoLab pH 7310. [31]

Veličina	Minimum	Maximum	Odchylka
	-2,0	20,0	±0,1
рН	-2,00	20,00	$\pm 0,01$
	-2,000	19,999	$\pm 0,005$
V	-1200,0	1200,0	±0,3
	-2500	2500	± 1
Teplota	5,0 °C	105,0 °C	0,1

Tabulka 3 Důležité parametry pH metru [31]

3.2.2 pH sonda

Použitá elektroda je SenTix 41 od firmy WTW. Jedná se o kombinovanou sondu s gelovým elektrolytem, vláknovou diafragmou a zabudovaným teplotním čidlem. Měřitelný interval pro pH je od 0 do 14, pro teplotu od 0 °C do 80 °C [32].



Obrázek 19 Kombinovaná pH elektroda SenTix 41

3.2.3 Aparatura

Aparatura pro titraci byla sestavena z již zmíněného pH metru InoLab pH 7310, pH sondy SenTix 41, magnetického míchadla Witeg typ MSH-30D, míchadla, plastové kádinky 50 ml, byrety 25 ml s teflonovým kohoutem, stojanu a dvou držáků na byrety.



Obrázek 20 Pohled na titrační aparaturu

3.3 Použité chemikálie

3.3.1 Voda

Pro měření byla použita destilovaná voda z fakultní úpravny vody. Pro potřeby čištění byla použita pitná voda z vodovodního systému.

3.3.2 Amoniak

Roztok amoniaku byl použit čistý 25-29% od firmy Penta. Amoniak je čirá, bezbarvá kapalina, doprovázena charakteristickým zápachem. Zastoupení NH₃ a NH₄⁺ vyjadřuje distribuční diagram na *obrázku 4*.

Netěkavé látky	max. 0,005 %				
Železo (Fe)	max. 0,00001 %				
Chloridy (Cl)	max. 0,0003 %				
Uhličitany (CO ₃) ²⁻	max. 0,002 %				
Celková síra	max. 0,001 %				

Tabulka 4 Čistota amoniaku [33]

3.3.3 Kyselina dusičná

Pro měření byla použita 65% koncentrovaná kyselina dusičná. Dýmavá, bez většího zápachu.

3.3.4 Hydroxid sodný

Roztok NaOH použitý jako titrační činidlo byl připraven z peciček hydroxidu sodného p.a. Roztok pro úpravu pH fugátu byl použit ze zásobního kanystru s 50%_{hmot} roztokem NaOH.

3.3.5 Kyselina šťavelová

Standart pro měření koncentrace NaOH. Dodává se jako dihydrát. Jedná se o dvojsytnou kyselinu. Použit byla prášková forma p.a.

3.3.6 Pufry

Na kalibraci pH sond byly použity pufry firmy Erdness + Hauser. A to o pH 4 (červený) a 7 (zelený). Pufry mají jmenovitou přesnost ± 0.02 pH [33].



Obrázek 21 Použité pufry

3.3.7 Chlorid draselný

Roztok chloridu draselného se používá jako ochranný roztok pH elektrod. Samotný chlorid draselný je bílá krystalická látka, pro přípravu roztoku byl použit chlorid draselný p.a. o čistotě min. 99 %.

3.4 Experiment

3.4.1 Myšlenka experimentu

Úkolem experimentu bylo zjistit funkčnost a účinnost stávajícího membránové kontaktoru. K tomu byly provedeno několik měření, které budou dále diskutována. Základní myšlenkou experimentu je přestup hmoty amoniaku a jeho absorpce do kyseliny dusičné. Tento děj se odehrává v koloně (modulu) membránového kontaktoru. Do něj byly přiváděny měřené chemikálie, a to tak, že roztok amoniaku proudil uvnitř duté porézní membrány, z ní amoniak difundoval do roztoku kyseliny dusičné, jež proudila okolo membrány. Okruh roztoku kyseliny dusičné byl cirkulační, okruh roztoku amoniaku byl diskontinuální. Účinnost se měřila na základě změny složení roztoku amoniaku na začátku a na konci měření a složení kyseliny dusičné, do které se absorboval amoniak. Chemická reakce v kyselině lze zapsat:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \tag{3.4.1}$$

V Průběhu měření byly pomocí sběrnice dat zaznamenávány důležité parametry ovlivňující membránový proces, konkrétně tlak, teplota v nádržích a průtok kapalin za čerpadlem. Z lkanalového převodníku byly zapisovány hodnoty pH a teploty fugátu na výstupu z kolony. Pro experimentální měření byl fugát nahrazen roztokem amoniaku. Bylo

provedeno i jedno měření se samotným fugatem. Vliv fyzikálních parametrů na měření jsou dále diskutovány.

Jednotlivé koncentrace potřebné pro výpočet byly určovány potenciometrickou titrací. Roztok kyseliny dusičné se stanovoval titračně pomocí roztoku NaOH, počáteční koncentrace amoniaku se stanovovala zpětnou titrací přebytku kyseliny dusičné roztokem NaOH. Koncová koncentrace amoniaku byla stanovená z rozdílu původní koncentrace a množství, které přešlo do kyseliny dusičné. To bylo zjištěno titrací kyseliny po ukončení měření.

Byly provedeny měření na základě různých průtokových rychlostí. Koncentrace amoniaku byla zvolena přibližně na 3,5 g/l a byla snaha o zajištění stále koncentrace na vstupu všech měření. Kyselina dusičná byla volena v různých násobcích koncentrace amoniaku, aby byla zjištěna závislost účinnosti zařízení na poměru koncentrace amoniaku a kyseliny dusičné. Koncentrace kyseliny šťavelové a hydroxidu sodného pro použití při titracích bylo zvoleno kolem 0,5 M. Což odpovídalo i chtěné koncentraci amoniaku na vstupu.

3.4.2 Kalibrace pH metrů

Pro správnost měření byly kalibrovány oba pH metry pomocí pufrů od firmy Erdness + Hauser. Oba dva pH metry měly vlastní postup kalibrace, ale principálně stejné. Pomocí přiložených návodů k pH metrům InoLab pH 7310 a Liquiline CM14 byly použity prvně pufr o pH 4 a posléze o pH 7. Po kalibraci byly pH sondy uchovávány v připraveném 3 M roztoku KCl

3.4.3 Příprava ochranného roztoku pro pH sondy

- 1. Na analytických vahách bylo naváženo potřebné množství KCl
- 2. KCl bylo kvantitativně převedeno do 100 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku
- Připravený roztok byl odlit do vyčištěné zásobní lahvičky a uchován pro pozdější využití

3.4.4 Příprava roztoku kyseliny šťavelové pro standardizaci NaOH

- 1. Na analytických vahách bylo naváženo potřebné množství kyseliny šťavelové
- 2. Kyselina šťavelová byla kvantitativně převedena do 1000 ml odměrné baňky a doplněna po rysku
- 3. Do zásobní láhve byla odlita část připraveného roztoku a uchován pro pozdější využití

3.4.5 Příprava hydroxidu sodného

- 1. Na analytických vahách bylo naváženo potřebné množství NaOH
- 2. Hydroxid byl kvantitativně převeden do 1000 ml odměrné baňky, důkladně rozpuštěn a doplněn po rysku
- 3. Roztok byl odlit do zásobní láhve a uchován pro pozdější využití

3.4.6 Stanovení přesné koncentrace hydroxidu sodného

- 1. Byla sestavena aparatura pro potenciometrickou titraci
- 2. Byreta byla propláchnuta roztokem kyseliny šťavelové
- 3. Byreta byla naplněna po risku roztokem kyseliny šťavelové
- 4. Do kádinky bylo odpipetování 15 ml roztoku kyseliny šťavelové

- 5. Roztok byl míchán magnetickou míchačkou
- 6. Byla umyta v destilované vodě a osušena kombinovaná pH elektroda
- 7. Do roztoku byla ponořena kombinovaná pH elektroda
- 8. Do roztoku bylo přikapávána kyselina dusičná, a to zpočátku po 1 ml, kolem bodu ekvivalence po 0,1 ml, za bodem ekvivalence bylo měřeno ještě 5 hodnot
- 9. Byly zaznamenávány hodnoty napětí a spotřeby hydroxidu sodného
- 10. Po dokončení bylo vše důkladně umyto a vysušeno

3.4.7 Měření na membránovém kontaktoru

- 1. Zásobníky a celý membránový kontaktor byl propláchnut roztoky kyseliny a amoniaku
- 2. Byly připraveny roztoky o dané koncentraci a objemu 6,1 litru pro kyselinu dusičnou a 7,11 pro roztok amoniaku
- Do uzavíratelné nádoby byl odebrán vzorek roztoku kyseliny dusičné v množství 50 ml
- 4. Do druhé uzavíratelné nádoby bylo odpipetováno 25 ml roztoku kyseliny dusičné k ní bylo odpipetováno 25 ml roztoku amoniaku
- 5. Nádoby byly uzavřeny a přeneseny k titraci
- 6. Byla opláchnuta a osušena pH sonda v kontaktoru
- 7. Bylo změřeno pH roztoku amoniaku
- 8. Byl odmontován a napuštěn filtr pevných částic v okruhu amoniaku
- 9. Filtr byl zpět přimontován do okruhu
- 10. Roztoky kyseliny a amoniaku byly nality do zásobníků
- 11. Byla spuštěna sběrnice dat
- 12. Bylo spuštěno čerpadlo pro okruh kyseliny
- 13. Po 30 vteřinách bylo spuštěno čerpadlo pro okruh fugátu.
- 14. Byl zkratován okruh fugátu, aby došlo ke kompletnímu naplnění filtru pevných částic
- 15. Byl zavřen zkrat a roztok amoniaku začal proudit do kolony kontaktoru
- 16. Byl regulován průtok okruhem fugátu na požadovanou hodnotu
- 17. V 30 sekundovém intervalu byly zaznamenávány hodnoty do sběrnice dat
- 18. V minutém intervalu byly zaznamenány hodnoty pH a teploty na 1kanolovém převodníku.
- 19. Po přečerpání veškerého roztoku amoniaku bylo čerpadlo pro tento okruh zastaveno
- 20. Za 30 vteřin bylo zastaveno čerpadlo pro okruh kyseliny
- 21. Ze zásobníku kyseliny bylo vypuštěno něco kyseliny
- 22. Byl odebrán vzorek ze zásobníku kyseliny a přenesen k titraci
- 23. Okruhy byly vylity

3.4.8 Postup titrace vzorků

- 1. Byla postavena aparatura podle
- 2. Byreta byla propláchnuta a naplněna zásobním roztokem hydroxidu sodného
- 3. Byla umyta v destilované vodě a osušena kombinovaná pH elektroda

- 4. Do kádinky bylo odpipetováno 15 ml vzorku
- 5. Do kádinky bylo ponořeno magnetické míchadlo a kombinovaná pH elektroda
- 6. Do roztoku bylo přikapávána kyselina dusičná, a to zpočátku po 1 ml, kolem bodu ekvivalence po 0,1 ml, za bodem ekvivalence bylo měřeno ještě 5 hodnot
- 7. Byly zaznamenávány hodnoty napětí a spotřeby hydroxidu sodného
- 8. Kombinovaná pH elektroda byla umyta v destilované vodě a osušena
- 9. Kádinka s míchadlem byla vylita, opláchnuta a osušena

3.4.9 Rozvržení měření

Měření bylo rozděleno do několika částí, tak aby byly pokryty základní potřeby a byla vyzkoušena kompletní funkčnost zařízení a správnost analytické metody.

První bylo potřeba zařízení po roční odstávce uvést do provozu a zkontrolovat vlastní funkčnost jednotlivých čidel, sond, čerpadel, filtrů a samozřejmě membrány.

V druhém kroku bylo provedeno pět měření s požadavkem na stejnou koncentraci amoniaku a různou koncentraci kyselinu dusičné. Rozdíl koncentrací byl zvolen, aby pokryl koncentraci kyseliny dusičné menší, stejnou a větší než koncentraci amoniaku. Všech pět měření bylo provedeno se stejnou rychlostí dávkovacího čerpadla.

Třetí typ měření měl zjistit, zda zpomalení rychlosti průtoku amoniaku ovlivní pozitivně účinnost membránové separace. Z tohoto důvodu byla volena poloviční rychlost průtoku amoniaku. Měření probíhalo za stejné koncentrace amoniaku jako v druhém kroku, kyselina byla v nadbytku.

V posledním kroku byla provedena zkouška membránového kontaktoru s reálným fugátem a přebytkem kyseliny. Tato zkouška si vyžádala menší přestavbu zařízení, kdy bylo potřeba zajistit, aby fugát proudil mimo membráno a kyselina v membráně. Pro tento důvod byly vyměněny okruhy kapalin. Okruh kyseliny, dříve fugátový, byl pomocí gumové hadice zacyklen, tím způsobem že z nádrže na protečenou kapalin skrz membránu bylo uděláno propojení zpět k čerpadlu.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Přípravy potřebných roztoků

4.1.1 Příprava ochranného roztoku pro pH sondy

Výpočet navážky chloridu sodného pomocí rovnice (2.7.1.5), pro objem 100 ml, koncentraci 3 mol \cdot dm⁻³ a molární hmotnost 74,56 g \cdot mol⁻¹:

$$m = c_A \cdot Mr \cdot V = 3 \ mol \cdot l^{-1} \cdot 74,56 \cdot 0,11 = 22,368 \ 0 \ g \tag{4.1.1.1}$$

Roztok byl připraven podle přesné navážky, jeho finální koncentrace byla tedy 3 M a byl použit na uchovávání elektrod po dokončených měření

4.1.2 Příprava kyseliny šťavelové

Byl připraven roztok kyseliny šťavelové z jejího dihydrátu a předpokládané koncentrace 0,25 mol \cdot dm⁻³ a to z důvodů, že kyselina šťavelová je dvojsytná a na neutralizaci 0,5 mol \cdot dm⁻³ NaOH je tudíž potřeba poloviční koncentrace. Vypočet teoretické navážky podle rovnice (2.7.1.5), pro objem 0,1 l a molární hmotnost 126,07 g \cdot mol⁻¹:

$$m = c_A \cdot Mr \cdot V = 0.25 \cdot 126.07 \cdot 0.1 = 3.15175 g \qquad (4.1.2.1)$$

Naváženo bylo m = 3,1542 g. Přesná koncentrace je rovna podle rovnice (2.7.1.4):

$$c = \frac{\frac{m}{Mr}}{V} = \frac{\frac{3,15175}{126,07}}{1} = 0,250\ 19\ mol \cdot l^{-1} \tag{4.1.2.2}$$

4.1.3 Příprava hydroxidu sodného

Z hlediska využití NaOH na titrace, kdy na každé jedno měření připadají 3 titrace byl připraven zásobní roztok o objemu 1 l a koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tato koncentrace odpovídá zvolené koncentraci amoniaku. Navážka hydroxidu sodného byla vypočítaná podle rovnice (2.7.1.5):

$$m = c_A \cdot Mr \cdot V = 0.5 \cdot 39.997 \cdot 0.1 = 19.9985 g \qquad (4.1.3.1)$$

4.1.4 Stanovení přesné koncentrace hydroxidu sodného

Použitý hydroxid sodný není uváděn jako standard. Pro titrace bylo nutné určit jeho přesnou koncentraci přes připravený standard kyseliny šťavelové o známé koncentraci. Protože byly voleny korespondující koncentrace hydroxidu sodného a kyseliny šťavelové a množství analytu bylo 15 ml, dalo se předpokládat, že spotřeba titračního činidla se bude pohybovat taky kolem 15 ml. Průběh titrace lze pozorovat na následujícím grafu:

.



V [ml]

Obrázek 22 Průběh standardizace NaOH pomocí kyseliny šťavelové o známé koncentraci

Jak je vidět z grafu, bod ekvivalence čili místo, kde se rovnají koncentrace, se opravdu pohybovalo kolem spotřebovaného objemu 15 ml. Pro přesnější výpočet bylo potřeba použít metodu druhé derivace.



Obrázek 23 Určení koncentrace NaOH metodou druhé derivace

Metoda druhé derivace titrační křivky na grafu ukázala, že bod ekvivalence se pohybuje kolem 15,5 ml spotřeby titračního činidla. Pro přesné výpočet byla použita rovnice (2.7.1.1).

$$V_x = V^+ + \Delta V + \frac{\Delta^2 U_+}{\Delta^2 U_+ + |\Delta^2 U_-|}$$

$$Vx = 15,5 + 0,1 + \frac{161,7}{161,7 + |-177,4} = 15,547\ 7\ ml \tag{4.1.4.1}$$

Ze spotřeby titračního činidla byla vypočtena koncentrace přesná spotřeba hydroxidu sodného. Podle rovnice (2.7.1.2):

$$c_A = \frac{V_R \cdot c_R \cdot f_t}{V_A} = \frac{15,547.7 \cdot 0,250.19 \cdot 2}{15} = 0,518.6 \text{ mol} \cdot l^{-1}$$
(3.1.1.6.2)

Přesná koncentrace hydroxidu sodného se přibližně rovná předpokládanému výpočtu. Roztok mohl být bez problémů použitý pro všechny titrace během celého měření. Množství připraveného roztoku (1 litr) pokryl kompletní spotřebu na experimentální část.

4.2 Měření na membránovém kontaktoru

4.2.1 První spuštění kontaktoru

Před prvním ostrým testem bylo zařízení uvedeno do provozu. Byla namontována nová membrána, její vlastnosti jsou uvedeny v kapitole *3.1.1.3*. Úspěšně byl proveden test funkčnosti obou čerpadel, kdy bylo kontrolováno, zda se rotor čerpadla točí správným směrem.

Do obou zásobních nádrží bylo nalito 6 l destilované vody. Pokud by byla použita voda z vodovodního řádu a následně použit roztok amoniaku, mohl by se vytvářet uhličitan, který by systém zanášel.

Čerpadlo pro okruh kyseliny fungovalo bezproblémově, jeho průtok je uveden v *tabulce 5*. Čerpadlo pro fugát s převodovkou a možností regulace se ukázalo jako lehce problematické, protože nedokázalo vytlačit kapalinu skrz porézní filtr pevných částic. Z tohoto důvodu byl spuštěn vedlejší zkratový okruh, který čerpadlu pomohl. Tento poznatek byl později využit a v dalších měření se filtr plnil před měřením. Dále z něj byla vyjmuta pórovitá část, která zbytečně zadržovala kapalinu. Průtoky čerpadla jsou zaznamenány v *tabulce 5*.

	<i>v</i> 1	
	Čerpadlo pro fugát	Čerpadlo pro kyselinu
Maximální výkon	$0,77 \ 1 \cdot \min^{-1}$	$4,581 \cdot \text{min}^{-1}$
Střední výkon	$0,375 1 \cdot min^{-1}$	$4,581 \cdot \min^{-1}$

Tabulka 5 Průtoky čerpadel

Během testu byly kontrolovány všechny spoje a těsnění na kontaktoru. Ukázalo se, že ze systému nikde neproniká kapalina. Při zkoumání možných úniků plynů bylo zjištěno, že potenciální únik amoniaku hrozí u nalívání zásobního roztoku do nádrží a při vypouštění systému. Pro zabránění šíření výparů byla k digestoři připojena plastová ohybatelná roura, kterou šlo nasměřovat přímo k nalévacím, respektive vypouštěcím místům a dokonale tak odsát vznikající výpary.

4.2.2 První série měření

V první sérii bylo provedeno 5 měření. Koncentrace kyseliny byly v rozsahu od $0,1160 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (amoniak v přebytku) po $0,7625 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (kyselina v přebytku).

Amoniak byl připraven v rozmezí od 0,262 0 mol \cdot dm⁻³ po 0,484 2 mol \cdot dm⁻³. Z naměřených hodnot pH na začátku a na konci měření vodného roztoku amoniaku byla vypočtena jeho distribuce ve vodném roztoku. Hodnoty shrnuje *tabulka* 6.

Měření	pH NH ₃		δ NH3		C _{HNO3} [mol · dm ⁻³]		C _[NH3] [mol · dm ⁻³]	
číslo	začátek	konec	začátek	konec	začátek	konec	začátek	konec
1	10,8	11,1	0,9725	0,9860	0,3993	0,3372	0,2921	0,2268
2	11,2	11,1	0,9889	0,9860	0,7625	0,6946	0,4788	0,4052
3	10,7	11,1	0,9656	0,9860	0,2269	0,1951	0,2530	0,2181
4	10,8	11,0	0,9725	0,9825	0,1160	0,0858	0,3034	0,2685
5	11,2	11,1	0,9889	0,9860	0,6796	0,6035	0,4345	0,3533

Tabulka 6 Naměřené hodnoty a distribuce amoniaku v první sérii

Průtok amoniaku byl nastaven na maximální hodnotu, a to v průměru $0,771 \cdot \text{min}^{-1}$. Výpočet doby, po kterou amoniak setrvá v modulu membránového kontaktoru:

$$t = \frac{l}{w} = \frac{\frac{l}{\dot{V}}}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} = \frac{\frac{0,65}{0,77 \cdot 10^{-3}}}{\frac{60}{\frac{\pi \cdot 0,02^2}{4}}} = 15,79 s$$
(4.2.2.1)

kde *l* je délka membrány [m]

w je rychlost $[m \cdot s^{-1}]$

- \dot{V} je objemový průtok [m³ · s⁻¹]
- *d* je průměr modulu [m]

Čerpadlo kyseliny dusičné nemá možnost regulace výkonu, jeho průměrný výkon byl $4,45 \ 1 \cdot \min^{-1}$. V průběhu všech měření první série byl průtok přibližně konstantní. Doba jednoho měření byla 7 minut (za sedm minut se přečerpal veškerý roztok amoniaku skrz membránu).

Měření se dají rozdělit do třech typů. První měření je v přebytku kyseliny, druhé v přebytku amoniaku a třetí byl test, kdy se koncentrace vyrovnaly. Z důvodu různé koncentrace fugátu, nebylo nutné udržovat koncentraci při experimentální části na stejné úrovni. Přesto byla tendence stabilizovat koncentraci amoniaku. Pokud byla kyselina v nadbytku, měření číslo 1, 2 a 5, byla účinnost separace větší, než když byl v nadbytku amoniak, nebo když byly koncentrace vyrovnané. Závislost účinnosti na poměru mezi kyselinou a amoniakem je znázorněna na *obrázku 24*.



Obrázek 24 Závislost účinnosti na poměru koncentrací

Největší účinnost byla vypočítána při prvním měření, poměr koncentrací 1,3667 a účinnost 22,36%. Při zvýšení poměru, měření 2 a 5, se účinnost zmenšila, avšak zůstala větší než při poměru menším než jedna. Nejmenší účinnost byla při poměru 0,3824 a to 11,52 %. Jednotlivé výsledky jsou vypsané v *tabulce 7*.

měření C _{HNO3} C _[NH3] Poměr R% číslo [mol · dm ⁻³] [mol · dm ⁻³] [1] [%] 1 0,3993 0,2921 1,3667 22,36 2 0,7625 0,4788 1,5924 15,38 3 0,2269 0,2530 0,8969 13,78		,	1		
číslo $[mol \cdot dm^{-3}]$ $[mol \cdot dm^{-3}]$ $[1]$ $[\%]$ 10,39930,29211,366722,3620,76250,47881,592415,3830,22690,25300,896913,78	měření	C _{HNO3}	C[NH3]	Poměr	R‰
10,39930,29211,366722,3620,76250,47881,592415,3830,22690,25300,896913,78	číslo	$[mol \cdot dm^{-3}]$	$[mol \cdot dm^{-3}]$	[1]	[%]
20,76250,47881,592415,3830,22690,25300,896913,78	1	0,3993	0,2921	1,3667	22,36
3 0.2269 0.2530 0.8969 13.78	2	0,7625	0,4788	1,5924	15,38
	3	0,2269	0,2530	0,8969	13,78
4 0,1160 0,3034 0,3824 11,52	4	0,1160	0,3034	0,3824	11,52
5 0,6796 0,4345 1,5643 18,68	5	0,6796	0,4345	1,5643	18,68

Tabulka 7 Hodnoty účinnosti vztažené na poměry koncentrací

Pro porovnání s dalšími měřeními je důležité vyjádřit množství přestoupeného amoniaku v čase. Závislost přestoupeného amoniaku za sekundu na jednotlivých měření je znázorněna na *obrázku 25*.



Obrázek 25 Hmotnostní tok amoniaku v jednotlivých měřeních

Hmotnostní tok udává, kolik gramů amoniaku se absorbuje do kyseliny za sekundu. Z grafu a vypočtených hodnot (*tabulka 8*) vyplívá, že nejrychlejší tok byl při měření číslo 5 a to 0,018 5 g \cdot s⁻¹. Rozdíly mezi dalšími měřeními, kde byla kyselina v nadbytku, jsou poměrně zanedbatelné, protože se drobně lišily i počáteční koncentrace amoniaku. Avšak je vidět, že při měření s nadbytkem amoniaku byl hmotnostní tok o setiny menší.

měření	Сниоз	C[NH3]	poměr	m	'n
číslo	$[mol \cdot dm^{-3}]$	$[mol \cdot dm^{-3}]$	[1]	[g]	$[g \cdot s^{-1}]$
1	0,3993	0,2921	1,3667	6,3464	0,0151
2	0,7625	0,4788	1,5924	6,9380	0,0165
3	0,2269	0,2530	0,8969	3,2470	0,0077
4	0,1160	0,3034	0,3824	3,0833	0,0073
5	0,6796	0,4345	1,5643	7,7799	0,0185

Tabulka 8 Hmotnostní tok amoniaku při první sérii měření

Naměřená data průtoků, teplot a tlaků byla u všech měření téměř identická, a proto nebudou v této práci diskutována.

4.2.3 Druhá série měření

Druhá série měření probíhala s polovičním průtokem roztoku amoniaku. Předpoklad byl takový, že delší expozice amoniaku zvýší účinnost. Byly provedeny dvě měření. Koncentrace byly voleny, aby přibližně odpovídaly nejúčinnějším měřením z první série.

Průtok roztoku amoniaku byl nastaven na $0,375 \ 1 \cdot \min^{-1}$. Výpočet doby, po kterou amoniak setrvá v modulu membránového kontaktoru:

$$t = \frac{l}{v} = \frac{\frac{l}{\dot{V}}}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} = \frac{\frac{0,65}{0,375 \cdot 10^{-3}}}{\frac{\pi \cdot 0,02^2}{4}} = 32,67s$$
(4.2.3.1)

Byly provedeny dvě měření, jejich specifikace sumarizuje tabulka 9.

měření	pH I	NH ₃	δΝ	H ₃	C _{HNO3} [m	ol · dm ⁻³]	C _[NH3] [m	ol · dm ⁻³]
číslo	začátek	konec	začátek	konec	začátek	konec	začátek	konec
1	10,8	11,2	0,9725	0,9889	0,4474	0,3890	0,3258	0,2644
2	11,2	11,2	0,9889	0,9889	0,7106	0,6097	0,4716	0,3666

Tabulka 9 Naměřené hodnoty a distribuce amoniaku v druhé sérii

Stejně jako v první sérii se zjišťovala účinnost jednotlivých měření v závislosti na poměru kyseliny dusičné a amoniaku. Z prvního série byly vyškrtnuty měření s nadbytkem amoniaku pro jejich malou účinnost. Vypočtenou účinnost a poměry zaznamenává *tabulka 10* graficky *obrázek 26*.



Obrázek 26 Závislost účinnosti na poměru koncentrací kyseliny a amoniaku v porovnání s první sérií

Snížením rychlosti průtoku vodného roztoku amoniaku došlo k posunutí účinností směrem k vyšším poměrům kyseliny a amoniaku. Při měření číslo jedna, obdobné k měření číslo jedna z první série, byla naměřena menší účinnost, konkrétně 18,84 % oproti 22,36 %. Naopak při zvýšení poměru byla účinnost, konkrétně 22,27 % oproti 18,68 % (měření číslo 5, první série). Výsledky shrnuje *tabulka 10*.

		≈ <i>F</i> · · · · · · · · · · · ·		
měření	Сниоз	C _[NH3]	poměr	R %
Číslo	$[mol \cdot dm^{-3}]$	$[mol \cdot dm^{-3}]$	[1]	[%]
1. druhá série	0,4474	0,3258	1,3731	18,84
2. druhá série	0,7106	0,4716	1,5067	22,27
1. první série	0,3993	0,2921	1,3667	22,36
5. první série	0,6796	0,4345	1,5643	18,68

Tabulka 10 Účinnost druhé série v závislosti na poměru koncentrací a porovnání s obdobnými daty z první série

Porovnáním rychlostí, kolik gramů se absorbuje za sekund mezi první a druhou sérií byla získána grafická závislost, viz *obrázek 26*. Sice 2. měření 2. druhé série mělo přibližně stejně velikou účinnost jako nejúčinnější měření z první série, tak samotná rychlost byla menší o 0,006 2 g \cdot s⁻¹. Porovnání obou sérií je znázorněno v *tabulce 11*.

				-	
měření	Сниоз	C[NH3]	poměr	Μ	'n
Číslo	$[mol \cdot dm^{-3}]$	$[mol \cdot dm^{-3}]$	[1]	[g]	$[g \cdot s^{-1}]$
1. druhá série	0,4474	0,3258	1,3731	5,9698	0,0071
2. druhá série	0,7106	0,4716	1,5067	10,3086	0,0123
1. první série	0,3993	0,3004	1,3291	6,3464	0,0151
5. první série	0,6796	0,4394	1,5469	7,7799	0,0185

Tabulka 11 Porovnání hmotnostního toku přestupu amoniaku

Ačkoliv při druhém měření druhé série byla hmotnost přestoupeného amoniaku největší ze všech měření, tak díky 14 minutovému cyklu byla rychlost menší.



Obrázek 27 Porovnání závislostí hmotnostního toku na účinnosti první a druhé série

4.2.4 Měření s fugátem

Pro měření s reálným roztokem fugátu bylo potřeba zařízení upravit. Byly prohozeny kapalinové okruhy.



Obrázek 28 Zařízení při měření s fugátem

Dané propojení nemělo žádný vliv na rychlost průtoku kyseliny. Rychlost byla stejná jako při odebírání kapaliny přímo ze zásobníku nad čerpadlem.

Koncentrace kyseliny dusičné byla zjištěna potenciometricky na 0,416 6 mol · dm⁻³. Původní koncentrace amoniaku ve fugátu se nepodařilo potenciometricky určit a bude dále diskutována. Pro výpočet účinnosti musely tudíž být použity hodnoty naměřené dřívějším analytickým rozborem. Hodnoty tedy neodpovídají přesně reálnému složení, protože je fugát biologicky aktivní roztok a dochází v něm k neustálým reakcím a změnám složení. Avšak pro demonstraci měření jsou v orientačním hledisku minulé hodnoty přijatelné.

Měření fugátu probíhalo ve třech stupních podle množství přidaného hydroxidu sodného. Hydroxid sodný se přidával pro úpravu pH fugátu. Měření probíhalo s 4,2 litru fugátu a 6 litry kyseliny dusičné.

Tabulka 12	Specifikace jednotlivých měře	ení
Množství přidaného NaOH	pH fugátu	zastoupení NH3 formy [%]
0 ml	7,7	0,23
100 ml	9,9	81,65
200 ml	11,9	99,78

Roztok fugátu byl hustý, tmavě hnědozelený s typickým zápachem kejdy. V prvním měření byl použit fugát bez přidaného hydroxidu sodného. S přídavkem hydroxidu se hustota roztoku mírně zmenšila, vzrostla teplota a díky zvýšení pH byl zápach intenzivnější. A to hlavně díky většímu zastoupení amoniaku ve formě NH₃, viz *obrázek 4*. Podle rovnice (2.3.2.5) bylo vypočítané procentuální zastoupení NH₃ formy amoniaku, výsledky shrnuje *tabulka 12*.

Již podle zastoupení formy NH₃ ve fugátu, se dalo očekávat, že při první měření nebude množství přestoupeného amoniaku nikterak veliké. Se zvyšující se hodnotou pH by mělo růst i množství vyseparovaného amoniaku. Tuto skutečnost se podařilo ověřit a výsledky jsou znázorněny na *obrázku 29*.



Obrázek 29 Závislost vyseparovaného množství amoniaku na pH fugátu

Při počátečním pH fugátu 7,7 se do kyseliny dusičné dostalo 6,981 1 mg amoniaku ve formě NH₃. Při druhém měření, kdy se pH fugátu zvýšilo přídavkem 100 ml NaOH na 9,9, přešlo skrz membránu 0,731 3 g NH₃. Při třetím měření se úpravou dalšími 100 ml NaOH dostalo pH na hodnotu 11,9 a vyseparovalo se z fugátu 0,989 3 g amoniaku. Pokud se vyjádří v koncentraci, v prvním měření se vyseparovalo 0,975 $9 \cdot 10^{-5}$ mol · dm⁻³, v druhém měření 0,010 2 mol · dm⁻³ a ve třetím 0,013 8 mol · dm⁻³. Množství amoniaku ve fugátu se podle dřívějších rozborů se pohybovalo mezi 2,0 g · dm⁻³ a 3,5 g · dm⁻³. Účinnost měření byla vztažena na tyto dvě krajní hodnoty. Podle rovnice (2.3.2.2) byly vypočteny přesné účinnosti závislé na rovnovážné koncentraci NH₃. Následující graf vyjadřuje závislost účinnosti na pH fugátu.



Obrázek 30 Závislost účinnosti separačního procesu na pH fugátu

Pokud by počáteční koncentrace amoniaku byla ve fugátu rovna 2,0 g \cdot dm⁻³, dosáhlo by se maximální účinnosti při pH 11,9 (třetí měření). Při tomto pH byla účinnost separace amoniaku 12,91 %. Při druhém měření a pH 9,9 8,7 % a když byl roztok fugátu na začátku bez úpravy pH účinnost separace byla rovna 0,08 %. Avšak při vyšší počáteční koncentraci amoniaku by účinnost byla ještě menší, v pořadí podle rostoucího pH: 0,05 %, 4,97 % a 7,08 %.

Důležitým faktorem sledovaným při měření s fugátem byl jeho vliv na průtok. Předpokladem byla změna rychlosti k menším hodnotám v důsledků vyšší hustoty a viskozity kapaliny. Protože byly prohozeny kapalinové okruhy, byl pozorován rozdíl mezi průtokem kyseliny z měření s čistými chemikáliemi a měření s fugátem.



Obrázek 31 Porovnání průtoku fugátu s průtokem kyseliny

Z grafu je patrné snížení průtoku a jeho nestálost při měření s fugátem, zapříčiněné zejména zvýšenou hustotou a viskozitou kapaliny a zanášením filtru pevných částic. Právě přes filtr pevných částic nedokázalo kontinuálně čerpadlo protlačit fugát. Postupným ředěním použitého fugátu hydroxidem sodným docházelo k navýšení průtoku a k mírné eliminaci ucpávání filtru.

Aby bylo možné lépe porovnat čisté roztoky a fugát, je za potřebí vyjádření přechodu amoniaku za čas.

Množství NoOU	лU	m	mi
WINOZSTVI NAOH	рп	111	111
[ml]	[1]	[g]	$[g \cdot s^{-1}]$
0	7,7	0,0070	0,00001
100	9,9	0,7313	0,00094
200	11,9	0,9893	0,00110

Tabulka 13 Množství absorbovaného amoniaku za sekundu

Už z hodnot hmotnosti přestoupeného amoniaku, jde vidět, že oproti měření s čistými roztoky jsou naměření veličiny výrazně menší. Čisté chemikálie se absorbovaly téměř 10 krát rychleji než fugát, jak je patrné na *obrázku 32*.



Obrázek 32 Porovnání závislostí rychlostí přestoupené hmotnostní amoniaku na jednotlivých měřeních první série a měření s fugátem

4.3 Diskuze výsledků

4.3.1 Měření s čistými chemikáliemi

Bylo provedeno sedm měření s čistými chemikáliemi. Měření byla rozdělena do dvou sérií. V první sérií bylo provedeno pět měření s rychlostí průtoku roztoku amoniaku 0,77 l · min⁻¹. Doba, po kterou zůstal amoniak v koloně kontaktoru, byla spočtena na 15,79 s. Byly spočítány účinnosti jednotlivých měření, koncentrace přestoupeného amoniaku, hmotnost přestoupeného amoniaku a hmotnost přestoupeného amoniaku za sekundu. Z první série měření bylo nejúčinnější měření číslo jedna s účinností 22,36 %. Nejvíc amoniaku přestoupilo v měření číslo pět, konkrétně 7,779 9 g. Všechna měření první série trvala 7 minut. Proto i páté měření mělo největší množství amoniaku prošlého za sekundu. Hodnoty jsou zkreslené nestejnoměrnou koncentrací amoniaku v základním roztoku. Právě první a páté měření bylo vybráno pro druhou sérii měření, která si kladla za úkol zvýšení účinnosti prodloužením doby expozice amoniaku kyselině dusičné.

Druhá série měření proběhla s průtokem roztoku amoniaku o průměrné hodnotě $0,355 \ 1 \cdot \min^{-1}$. Doba setrvání v koloně byla spočtena na 32,67 s. Z *obrázku 26* je patrné posunutí účinnosti směrem k většímu poměru koncentrací kyseliny a amoniaku z důvodu delší expozice amoniaku v kontaktoru. Avšak navýšení nebylo natolik dostačující, aby vedlo k dalším pokusům. Nejúčinnější bylo druhé měření s účinností 22,27 %. Za dobu měření 14 minut přešlo i nevětší množství amoniaku, 10,308 6 g. Avšak vztaženo na čas, hodnota byla menší než při první sérii a měřením s obdobným poměrem kyseliny k amoniaku. To je další důvod, proč snižování rychlosti průtoku roztoku amoniaku nemá většího významu.

Měření první série s přebytkem amoniaku ukázalo, že hnací síla celého přestupu hmoty není tolik silná jako když je v nadbytku kyselina.

Výsledky účinnosti jsou ovlivněny mnoha faktory. Nejzásadnější překážkou k dosažení větší účinnosti je orientace membránového modulu kontaktoru. Díky horizontálnímu ukotvení nebylo během celého průběhu měření možno zajistit kompletní ponoření membrány do

roztoku kyseliny dusičné. Z toho důvodu nebyla velká aktivní plocha membrány, jedna z velkých výhod této metody, využita 100%. Tento problém by se měl vyřešit změněním z horizontálního do vertikálního uspořádání. Viz *obrázek 33*.

Dalším negativním jevem byla tvorba bublinek v membránovém kontaktoru. Během měření byla snaha o jejich eliminaci. Bohužel díky nemožnosti regulovat průtok v okruhu kyseliny se bublinky nepodařilo úplně eliminovat.



Obrázek 33 Ponoření membrány během měření

Snížení účinnosti procesu separace měla za následek i distribuce NH₃ formy amoniaku. Ačkoliv minimálně distribuce v sériích byla 0,972 5 (pH 10,8), alkaličtější prostředí by účinnost lehce zvýšilo.

4.3.2 Měření s fugátem

Byly vypočteny účinnosti přestupu amoniaku z fugátu do kyseliny dusičné. Z naměřených dat je jasně patrné, že bez úpravy pH hydroxidem sodným by nedocházelo téměř k žádnému přestupu. Maximální účinnost zařízení při měření s fugátem byla 12,91 %. Ačkoliv byla zvolena koncentrace kyseliny, která měla největší účinnost při práci s čistými roztoky, bylo dosaženo účinnosti o 10 % menší, a to ještě za předpokladu, že původní koncentrace amoniaku ve fugátu byla pouze $2,0g \cdot dm^{-3}$. S rostoucí počáteční koncentrací by účinnost ještě víc klesala.

Množství přešlého amoniaku bylo ovlivněno několika faktory. Prvním z nich byla hodnota pH fugátu. Se zvyšující se hodnotou se zvýšila i účinnost, jak je vidět na *obrázku 30*. Při pH 11,9 byl v roztoku přítomen amoniak výhradně ve formě NH₃, která je z našeho pohledu nejvhodnější. Při tomto pH je skoro všechen amoniak ve volné, nevázané formě, a může volně difundovat z fugátu přes membránu do kyseliny.

Další vliv na účinnost měla konstrukce modulu membránového kontaktoru, kdy díky horizontálnímu řešení byla část membrány po většinu měření neponořena, a tudíž nedocházelo k využití celého aktivního povrchu membrány. Na nezaplavení celého povrchu membrány mělo vliv i čerpadlo, které nemělo dostatečně silný výkon, aby kontinuálně čerpalo dostatečné množství fugátu do modulu.



Obrázek 34 Svrchní pohled na membránu

Dále skrz membránu mohly difundovat i jiné látky než amoniak a tím zamezovat jeho přechodu v celém objemu membrány. Fugát obsahuje těkavé složky, které způsobují například jeho charakteristický zápach. Tento zápach byl vnímán i při titraci kyseliny dusičné po ukončení měření. Z toho plyne další problém. Nemůžeme si být naprosto jisti, že s kyselinou zreagoval pouze amoniak, a ne další látky.

Při zjišťování koncentrace amoniaku ve fugátu zpětnou titrací v přebytku kyseliny dusičné, byl zjištěn nedostatek v analytické metodě. Fugát s kyselinou bouřlivě reagoval, pěnil a docházelo v něm k chemickým reakcím, díky kterým nebylo možné zaznamenat konstantní napětí a metodu provést. Pro budoucí měření bude potřeba upravit analytickou metodu.

5 ZÁVĚR

V teoretické části bakalářské práce jsou shrnuty základní procesy ovlivňující průběh a účinnost separace na membránovém kontaktoru. S ohledem na experimentální část, kde se měřilo s čistými roztoky, ale i se vzorky technické praxe, lze říct, že nejvýznamnější efekt na účinnost má pH a poměr koncentrací separované látky a absorbujícího rozpouštěla. Dále jsou v teoretické části nastíněny možné směry vylepšení samotné membrány. Například proti bakteriím a plísním, které budou mít v technické praxi negativní dopad na membrány, z důvodu biologicky aktivního fugátu.

Experimentální část byla uskutečněna na membránovém kontaktoru sestaveným firmou MVB Opava. Zařízení nebylo dlouho používáno a muselo být na začátku experimentu znovu rozchozeno, prověřeno a doplněno o drobná vylepšení. Zejména byla vylepšena digestoř. Vylepšení vedlo ke snížení rozptylu unikajícího amoniaku do laboratoře.

Byly celkově provedeny tři typy měření. Všechna měření si kladla za úkol změřit účinnost membránové reakce (separace) a prověřit provozuschopnost experimentálního zařízení. První série měření byla provedena s největším výkonem čerpadel a byla rozdělena na 5 měření. Experimentální koncentrace kyselina dusičné a amoniaku byly voleny, aby pokryly základní možnou škálu rozdílů, a to nadbytek kyseliny, nadbytek amoniaku a stejné koncentrace obou látek. Rozdělení experimentu sumarizuje *tabulka* 6. Ukázalo se, že velký nadbytek kyseliny nebo amoniaku má nižší účinnost než menší nadbytek kyseliny. Nejúčinnější bylo hned první měření s poměrem kyselina k amoniaku 1,366 7. Při tomto poměru byla účinnost 22,36 %.

Druhá série proběhla za účelem zvýšení účinnosti pomocí snížení průtoku roztoku amoniaku, kdy se prodloužila doba, kterou strávil amoniak v koloně membránového kontaktoru. Rychlost se snížila z $0,7701 \cdot \min^{-1}$ na $0,3751 \cdot \min^{-1}$. Byly provedeny dvě měření, koncentracemi zvolenými podle největší účinnosti z první série měření. Výsledky shrnuje *tabulka 10*. Při snížení průtoku nedošlo k výraznému zlepšení účinnosti, naměřené hodnoty se posunuly k většímu poměru mezi koncentracemi kyseliny a amoniaku. Nejúčinnější bylo měření číslo dva, kde byl poměr koncentrací 1,506 7 a účinnost 22,27 %.

První dvě série ukázaly na dva nedostatky sestaveného membránového kontaktoru. Největším z nich je horizontální pojetí kolony, při tomto uspořádání nedocházelo k úplnému zaplavení membrány a tím se nevyužil celý její aktivní povrch. Druhým problémem byly zvolené kapalinové okruhy, kdy v membráně proudil amoniak a mimo ni kyselina. V technické praxi by to mělo být naopak.

Poslední typ měření bylo se samotným fugátem. Byly provedeny tři měření. Na začátku prvního měření nedocházelo téměř k žádnému přestupu amoniaku, a to z důvodu příliš nízkého pH fugátu. Další dvě měření byly s přídavkem 100 ml NaOH, respektive 200 ml NaOH. Přidáním hydroxidu sodného se zvýšilo původní pH ze 7,7 na 9,9, respektive 11,9. Krom zvýšení pH se lehce naředil i samotný fugát. To vedlo ke snížení ucpávání systému, které je znázorněné na *obrázku 31.* Zvýšení pH vedlo ke zvýšení účinnosti separace a ke zvýšení množství přestoupeného amoniaku. Největší množství přestoupeného amoniaku bylo při pH 11,9 a to 0,989 3 g. Největší množství přestoupeného amoniaku bylo při druhém měření druhé série, konkrétně 10,308 6 g. Měření s fugátem nám mnohé zajímavé poznatky, kterým se bude potřeba do budoucna věnovat.

Prvním z nich je hodnota pH na vstupu fugátu do zařízení. Fugát se kterým bylo měřeno, měl pH 7,7, při tomto pH je amoniak zastoupen v roztoku ve volné formě NH₃ pouze ze 23 %. Pokud by měl být fugát využit k separaci amoniaku, bude potřeba jeho pH dostat v technické praxi co nejvýše. Hodnota pH se dá ovlivnit například hydroxidem sodným, avšak musí se vzít v potaz, že přidáním hydroxidu proběhne ve fugátu řada chemických reakcí a zvýší se jeho teplota. Vliv zvýšení teploty bude do budoucna určitě velmi diskutované téma. Další důležitý poznatek z měření s fugátem je problém s čerpáním a s ucpáváním kapalinového okruhu, a to díky jeho zvýšené hustotě a viskozitě. Pro budoucí využití budou muset být volena silnější čerpadla a eliminovány elementy potrubí jako například filtry pevných částic nebo kolena.

Membránové kontaktory jsou velkými hráči na poli separace, čištění, absorpce a když se vychytají výše zmíněné nedostatky, čeká je velká a slavná budoucnost i v odstraňování amoniaku z tekutých odpadů bioplynových stanic.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- GABELMAN, Alan a Sun-Tak HWANG. Hollow fiber membrane contactors. Journal of Membrane Science [online]. 1999, 159(1-2), 61-106 [cit. 2019-01-29]. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00040-X. ISSN 03767388. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673889900040X
- [2] STANOJEVIĆ, Miroslav, Bojan LAZAREVIĆ a Dejan RADIĆ. Review of membrane contactors designs and applications of different modules in industry. FME Transactions [online]. 2003, 31(2), 91-98 [cit. 2019-01-29]. Dostupné z: http://scindeks.ceon.rs/article.aspx?artid=1450-82300302091S
- [3] BAKER, Richard W. *Membrane technology and applications*. 3rd ed. Hoboken: John Wiley, 2012. ISBN 978-047-0743-720.
- [4] DARESTANI, Mariam, Victoria HAIGH, Sara J. COUPERTHWAITE, Graeme J. MILLAR a Long D. NGHIEM. *Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments. Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2017, 5(2), 1349-1359 [cit. 2019-02-04]. DOI: 10.1016/j.jece.2017.02.016. ISSN 22133437. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717300672
- [5] MANDOWARA, Amish a Prashant K. BHATTACHARYA. Simulation studies of ammonia removal from water in a membrane contactor under liquid–liquid extraction mode. Journal of Environmental Management [online]. 2011, 92(1), 121-130 [cit. 2019-02-04]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.08.015. ISSN 03014797. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030147971000263X
- [6] PABBY, Anil Kumar a Ana Maria SASTRE. State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes. Journal of Membrane Science [online]. 2013, 430, 263-303 [cit. 2019-02-05]. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.11.060. ISSN 03767388. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738812008885
- [7] Contact Angle and Wetting Properties. GIANANGELO, Bracco a Bodil HOLST. Surface science techniques [online]. 1. New York: Springer, 2013, s. 4-34
 [cit. 2019-02-05]. E-ISBN 978-3-642-34243-1. Dostupné z: https://www.springer.com/gp/book/9783642342424#
- [8] HASANOĞLU, Ayça, Julio ROMERO, Andrea PLAZA a Wladimir SILVA. Gasfilled membrane absorption: a review of three different applications to describe the mass transfer by means of a unified approach. Desalination and Water Treatment [online]. 2013, 51(28-30), 5649-5663 [cit. 2019-02-09]. DOI: 10.1080/19443994.2013.769603. ISSN 1944-3994. Dostupné z: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.769603
- [9] KREULEN, H., C.A. SMOLDERS, G.F. VERSTEEG a W.P.M. VAN SWAAIJ. Determination of mass transfer rates in wetted and non-wetted microporous membranes. *Chemical Engineering Science* [online]. 1993, 48(11), 2093-2102 [cit.

2019-02-12]. DOI: 10.1016/0009-2509(93)80084-4. ISSN 00092509. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250993800844

- [10] VECINO, X., M. REIG, B. BHUSHAN, O. GIBERT, C. VALDERRAMA a J.L. CORTINA. Liquid fertilizer production by ammonia recovery from treated ammonia-rich regenerated streams using liquid-liquid membrane contactors. Chemical Engineering Journal [online]. 2019, 22(360), 890-899 [cit. 2019-02-16]. DOI: 10.1016/j.cej.2018.12.004. ISSN 13858947. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718324768
- [11] ZHU, Z, Z HAO, Z SHEN a J CHEN. Modified modeling of the effect of pH and viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors. Journal of Membrane Science [online]. 2005, 250(1-2), 269-276 [cit. 2019-02-16]. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.10.031. ISSN 03767388. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673880400732X
- [12] LIU, Weidong, Lichao HE, Mengyao WANG, Lu WEI, Lei XU, Zhiyong ZHOU a Zhongqi REN. *Effective removal of ammonia from wastewater using hollow fiber renewal liquid membrane*. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* [online].
 2018, 13(5) [cit. 2019-02-17]. DOI: 10.1002/apj.2245. ISSN 19322135. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/apj.2245
- [13] Distribuční diagramy. *Výpočty z analytické chemie* [online]. UPOL: Univerzita Palackého, Katedra analytické chemie [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: http://ach.upol.cz/ucebnice/protolyty29.htm
- [14] DOJČANSKÝ, Ján a Jaroslav LONGAUER. Chemické inžinierstvo II: difúzne procesy, prestup látky, absorpcia, adsorpcia, destilácia a rektifikácia, extrakcia, úprava vzduchu a chladenie vody, sušenie, kryštalizácia, membránové procesy. Bratislava: Malé Centrum, 2000. ISBN 80-967-0648-9. [cit. 2019-04-20]
- [15] KALIVODA, Josef. Odstraňování plynných polutantů ze vzdušnin na poloprovozní pračce: dizertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 2017. 216 s. Školitel doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc. [cit. 2019-04-19]

Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/104739

- [16] KALIVODA, Josef. Absorpce s chemickou reakcí [přednáška]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 3. 4. 2019. [cit. 2019-04-19]
- [17] NOVÁK, Josef. Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3. [cit. 2019-04-19]
- [18] KUMAR, P. Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microporous membrane hollow fiber. Journal of Membrane Science [online]. 2003, 213(1-2), 231-245 [cit. 2019-04-19]. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00531-8. ISSN 03767388. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738802005318
- [19] DANCKWERTS, P.V. Reakce v soustavě plyn kapalina. Praha: SNTL, 1975, 310 s.

- [20] KŘÍŽENECKÁ, Sylvie a Václav SYNEK. Základy analytické chemie. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-804-0.
- [21] ŠIMEK, Zdeněk, Renata KOMENDOVÁ, Ivan MAŠEK a Petr VOZNICA. Kvantitativní analýza: Vybrané postupy gravimetrie, volumetrie, optických, elektrochemických a separačních metod. Praktikum z analytické chemie I, II. Vydání druhé, přepracované. Brno: Vysoké učení technické V Brně, Fakulta chemická, 2003.
- [22] Odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou: CTM 20-7P-01P. [online]. Tapflo, All about your flow, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: http://tapflo.com/en/centrifugal-pumps/magnetic-drive-pumps/ctm-20-7
- [23] *Odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou: CTM 20-7P-01P.* [online]. Tapflo, All about your flow, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: http://www.tapflo.cz/produkty/ostrediva-cerpadla/tapflo-ctm
- [24] Dávkovací čerpadlo: D-050N-50/B-12 [online]. Desuro, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: http://www.doseuro.com/4/en/Spring%20Return%20Mechanical%20Diaphragm%20P ump
- [25] MEMBRANE P60. Zena Membranes [online]. Zena, 2019 [cit. 2019-04-20].Dostupnéz:http://www.zena-membranes.cz/index.php/products/membrane/membrane-p60
- [26] Odporový teplotní senzor Easytemp TMR31 RTD [online]. Endress+Hauser Czech, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: https://www.cz.endress.com/cs/Polniinstrumentace-sita-na-miru/mereni- teploty/Kompaktn%C3%AD-teplom%C4%9Breasytemp-tmr31
- [27] Kompletní měřicí okruh s technologií Memosens pro měření pH, vodivosti nebo koncentrace rozpuštěného kyslíku [online]. Erdness+Hauser, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné
 z: https://www.e-direct.endress.com/cz/cs/analýza-měření-ph-vodivosti-rozpuštěného-kyslíku
- [28] Průtokoměr: Picomag DMA 20 [online]. Endress+Hauser, 2019 [cit. 2019-04-20].
 Dostupné z: https://www.e-direct.endress.com/pl/en/electromagnetic-flowmeter-picomag
- [29] Převodník tlaku s keramickými a kovovými senzory Cerabar PMC11 / PMP11. Endress+Hauser [online]. Endress+Hauser, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: https://www.e-direct.endress.com/cz/cs/snimac-relativniho-tlaku-cerabar-pmc11pmp11

- [30] Sběrnice dat Ecograph T RSG35. Endress+Hauser [online]. Endress+Hauser [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: https://www.edirect.endress.com/cz/cs/univerz%C3%A1ln%C3%AD-z%C3%A1znamn%C3%ADkdat-ecograph
- [31] PH meter inoLab pH 7310. WTW [online]. Xylem Analytics, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: https://www.wtw.com/en/products/product-categories/benchtop-meters/inolabrbenchtop-meters/inolabr-ph-7310.html
- [32] *Kombinovaná elektroda SenTix 41. WTW* [online]. Xylem Analytics, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: http://www.wtwcz.com/ph-elektrody-71/
- [33] *Amoniak: Specifikace* [online]. Pentachemicals, 2019 [cit. 2019-04-20]. Dostupné z: https://www.pentachemicals.eu/soubory/specifikace/specifikace_24.pdf
- [34] Pufry pH 4 a 7. Endress+Hauser [online]. Endress+Hauser, 2019 [cit. 2019-04-20].
 Dostupné z: https://www.cz.endress.com/cs/Polni-instrumentace-sita-na-miru/analyza-kapalin/pH-Pufry-cpy20

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

А	plocha povrchu mezifázového rozhraní kolmo na směr difuze [m ²]
a,b,c,d	stechiometrické koeficienty
C_{HNO3}	Koncentrace kyseliny dusičné
C _[NH3]	koncentrace rovnovážná
CA	molová koncentrace absorbované složky A v plynné fázi [mol · m ⁻³]
CA	molární koncentrace absorbované složky [mol · m ⁻³]
CA	koncentrace analytu [mol · dm ⁻³]
C_{f}	molární koncentrace (objemové látkové množství) absorbované složky na mezifázovém rozhraní [mol·m ⁻³]
C_g	rovnovážná molární koncentrace absorbované složky v kapalné fáze, které v plynné
	fázi odpovídá parciální tlak absorbující se plynné složky $P_g \ [mol \cdot m^{-3}]$
C _{IIs}	střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky I v plynné fázi,
	vypočtená z hodnot C_{Lf} a P_{Ll} [mol \cdot m ⁻³]
Cl	koncentrace absorbované složky [mol · m ⁻³]
C _o , C _t	koncentrace amoniaku na začátku a v čase t v znečištěné vodě. [mol \cdot m ⁻³]
CR	koncentrace titračního činidla [mol · dm ⁻³]
d	průměr modulu [m]
d_p	průměr póru [m]
D _{Al}	difúzní koeficient složky A v kapalné fázi [m ² · s ⁻¹]
Dg	difuzní koeficient absorbované složky v plynné fázi [m ² · s ⁻¹]
D_1	difuzní koeficient absorbované složky v kapalné fázi [m ² · s ⁻¹]
E	potenciál elektrody [mV]
E^0	standardní redoxní potenciál [mV]
F	Faradayova konstanta [96485 C · mol ⁻¹]
f	počet fází [1]
\mathbf{f}_t	titračního faktor [1]
H _c	Henryho konstanta [mol \cdot m ⁻³ \cdot Pa ⁻¹]
I_{H}	integrační konstanta [1]
J _{NH3}	tok amoniaku $[1 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}]$
K	počet složek směsi v soustavě [1]
kr	rychlostní konstanta reakce $[s^{-1} \cdot (mol \cdot m^{-3})^{1-nr}]$
k ⁰ 1C	součinitel přestupu hmoty v kapalné fázi bez chemické reakce $[m \cdot s^{-1}]$
k _{1,2}	odpor jednotlivých kapalin/plynů [m · s ⁻¹]
K_{BH^+}	konstanta bazicity [1]
K _C	koeficient přestupu látky mezi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného přestupu látky mezi fázemi, s úhrnnou hnací silou vyiádřenou rozdílem molárních
	koncentrací absorbované složky ($C_g - C_l$) [m · s ⁻¹]
Kc	celkový koeficient přestupu hmoty $[m \cdot s^{-1}]$
 K _α P	parciální koeficient přestupu látky v plvnné fázi patřící k integrální rvchlostní
	rovnici ustáleného jednosměrného proudění přestupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v plynné fázi a na

	fázovém rozhraní ($P_g - P_f$) [mol \cdot m ⁻² \cdot s ⁻¹ \cdot Pa ⁻¹]
K _{IC}	parciální koeficient přestupu látky v kapalné fázi, patřící k integrální rychlostní
	rovnici ustáleného jednosměrného proudění přestupu látky v kapalné fázi, s hnací
	silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v kapalné fázi a na
	fázovém rozhraní ($C_1 - C_f$) [m · s ⁻¹]
K	celkový koeficient přestupu hmoty $[m \cdot s^{-1}]$
lx m	odnor nozvíhě oné membrény [m · s]
Km,nw	odpor ulbké membrény [m · s-1]
K _{m,w}	Support vinke memorany $[m \cdot s-1]$
KP	uhrnny koeficient prestupu latky mezi fazemi patrici k integralni rychlostni rovnici
	ustaleného přestupu látky mezi fázemi, s úhrnnou hnaci silou vyjádřenou
	parciálních tlaků absorbované složky $(P_g - P_l) [mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}]$
1	délka [m]
m	hmotnost [g]
ṁ	hmotností toky složek [kg · s ⁻¹]
Mr	molární hmotnost $[g \cdot mol^{-1}]$
n _e	počet vyměněných elektronů [1]
Ν	látkové množství [mol]
n _r	řád reakce
N_{Ha}	Hattovo kritérium [1]
'n	ustálený tok látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze
	$[mo] \cdot s^{-1}]$
'n	ustálená hustota látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze
\overline{A}	$[mol \cdot m^{-2} \cdot m^{-1}]$
'nτ	ustálený tok látkového množství inertní složky Labsorbérem v plynné fázi
11	[mol \cdot s ⁻¹]
'n	ustálený tak látkového množství čistého roznouštědla Labsorbérem v kanalné fázi
IIL	[mol · s ⁻¹]
D	tlak [Da]
r D	uak [r a]
P _A	parcialni tiak absorbovane složky A v prynne taži [Pa]
P _f	parcialni tlak absorbovane složky na mežitažovem rozhrani [Pa]
Pg	parcialni tlak absorbovane složky v jadre proudici plynne faze [Pa]
P_{ga}	parciální tlak absorbující se plynné složky [Pa]
P _{Ils}	střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky I v plynné fázi,
P_{k1}	tlak z vnější strany membrány [Pa]
P _{k2}	tlak zvnitřní strany membrány [Pa]
P_1	rovnovážný parciální tlak absorbující se plynné složky, kterému v kapalné fázi
	zodpovídá koncentrace absorbované složky C1 [Pa]
$pNH_{3,f}$	parciální tlak amoniaku v znečištěné vodě [Pa]
pNH _{3,s}	parciální tlak amoniaku v absorpčním roztoku [Pa]
R	univerzální plynová konstanta $[J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}]$
R%	účinnost [%]
Т	termodynamická teplota [K]
V	objem [m ³]
	-

v	počet stupňů volnosti [1]
V_A	objem analytu [l]
V+	objem odměrného roztoku odpovídající poslední kladné druhé derivaci napětí [ml]
VA	rychlost reakce [mol \cdot m ⁻³ \cdot s ⁻¹]
V_{An}	objem analytu [ml]
V_A	objem rozpustné složky A ve stavu nasycení při dané teplotě [m ³]
V_R	objem titračního činidla [ml]
Vx	přesný objem titračního činidla v bodě ekvivalence [ml]
W	rychlost $[m \cdot s^{-1}]$
X_1	relativní molový zlomek absorbované složky dole v plynné fázi na spodku,
	absorbéru [1]
X_2	relativní molový zlomek absorbované složky dole v plynné fázi na hlavě absorbéru
	[1]
XA	molový zlomek absorbované složky A v kapalné fázi [1]
Y1,	relativní molový zlomek absorbované složky dole v plynné fázi na spodku
	absorbéru [1]
\mathbf{Y}_2	je relativní molový zlomek absorbované složky dole v plynné fázi na hlavě
	absorbéru [1]
УА	molový zlomek absorbované složky A v plynné fázi [1]
Zgd	tloušťka difúzního filmu v proudící plynné fázi [m]
Z_{ld}	tloušťka difúzního filmu v proudící kapalné fázi [m]
a	aktivita oxidované, respektive redukované formy [1]
αο	Ostwaldův absorpční součinitel [1]
α, β	dílčí řády reakce vztažené ke složce A, respektive B [1]
Γ	povrchové napětí kapaliny [N · m-1]
δ_{NH3}	zastoupení NH ₃ [1]
δ_{NH4+}	zastoupení NH4 ⁺ [1]
Θ	úhel smáčení membrány [°]
Ŷ	relativní hmotností zlomky [1]
$\Delta^2 V_{+}$	hodnoty poslední kladné, resp. první záporné druhé derivace napětí [1]
ΔV	hodnota konstantního přídavku odměrného roztoku [1]

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

- NaOH
- HNO₃
- hydroxid sodný kyselina dusičná Polyvinylidenfluorid PVDF