

Strategická výzkumná agenda

(aktualizace – červen 2026)

Česká membránová platforma, z.s.

Aktualizace dokumentu Strategická výzkumná agenda byla zpracována
v rámci projektu Membrány v digitální a zelené transformaci průmyslu –
MEMGREENTRANS (CZ.01.01.01/07/23_010/0001224)



Spolufinancováno
Evropskou unií



MINISTERSTVO
PRŮMYSLU A OBCHODU



© Česká membránová platforma, z.s.

Česká Lípa 2026

ISBN 978-80-909640-2-0

ISBN 978-80-909640-2-0



9 788090 964020

Kolektiv autorů:

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc. – hlavní editor

(Ing. Helena Bendová, Ph.D.)

(Ing. Libuše Brožová, CSc.)

Ing. Jaromír Fiala, Ph.D.

(doc. Ing. Pavel Izák, Ph.D., DSc.)

Ing. Petr Křížánek, Ph.D.

doc. Ing. Jaroslav Raclavský, Ph.D.

Ing. Marek Šír, Ph.D.



UNIVERZITA
PARDUBICE
FAKULTA
CHEMICKO-
TECHNOLOGICKÁ



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE



FAKULTA ústav
STAVEBNÍ vodního
hospodářství obcí



Obsah

PŘEDMLUVA.....	8
1 MEMBRÁNY A MEMBRÁNOVÉ MODULY	9
1.1 Rozdělení a tvar separačních membrán.....	9
1.2 Materiály pro různé typy membrán.....	10
1.3 Membrány pro tlakové procesy.....	19
1.4 Membrány pro koncentračně řízené procesy	20
1.5 Membrány pro pervaporaci.....	21
1.6 Membránové moduly pro tlakové a koncentračně řízené procesy	22
1.7 Membránové moduly pro elektromembránové procesy	27
1.8 Membrány a moduly pro membránovou destilaci	30
1.9 Závěr.....	37
1.10 Literatura.....	41
2 TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY	45
2.1 Základní popis a historický vývoj.....	45
2.1.1 Konvenční tlakové membránové procesy.....	45
2.1.2 Osmotické procesy (přímá osmóza a tlakově zpomalená osmóza).....	51
2.2 Uspořádání tlakových membránových procesů, membránové moduly	54
2.3 Aplikace tlakových a osmotických membránových procesů.....	57
2.3.1 Oblast chemických a průmyslových výrob.....	57
2.3.2 Energetika	61
2.3.3 Oblast potravinářství a farmacie	76
2.3.4 Oblast ochrany životního prostředí	84
2.4 Závěr.....	96
2.5 Literatura.....	99
3 MEMBRÁNOVÉ DĚLENÍ PLYNŮ, PAR A KAPALIN.....	114
3.1 Membrány a membránové materiály pro dělení plynů, par a kapalin.....	114
3.2 Popis procesu membránového dělení plynů, par a kapalin.....	116
3.3 Současné výzkumné priority a nové strategie procesu dělení plynů, par a kapalin.	119
3.4 Oblasti aplikace procesu dělení plynů, par a kapalin	122
3.4.1 Aplikace v chemickém a petrochemickém průmyslu	123

3.4.2	Aplikace v potravinářském průmyslu.....	127
3.4.3	Aplikace v biotechnologiích.....	128
3.4.4	Aplikace v ochraně životního prostředí.....	129
3.5	Závěr.....	131
3.6	Literatura.....	133
4	DIFUZNÍ DIALÝZA	137
4.1	Úvod.....	137
4.2	Membrány pro difuzní dialýzu.....	139
4.3	Zpracování roztoků anorganických kyselin.....	140
4.4	Zpracování roztoků organických kyselin	149
4.5	Zpracování roztoků zásad.....	149
4.6	Difuzní dialýza solí	151
4.7	Současný stav difuzní dialýzy v České republice a ve světě.....	151
4.7.1	Stav difuzní dialýzy v České republice	151
4.7.2	Stav difuzní dialýzy ve světě.....	152
4.7.3	Průmyslové aplikace difuzní dialýzy ve světě.....	156
4.8	Závěr.....	159
4.9	Literatura.....	160
5.	ELEKTROMEMBRÁNOVÉ A ELEKTROCHEMICKÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY.....	164
5.1	Popis elektromembránových a elektrochemických membránových procesů.....	164
5.2	Technologie elektrochemických membrán.....	169
5.3	Elektrodialýza (ED) a její aplikace	174
5.3.1	Důlní vody a „oil and gas“	176
5.3.2	Energetika.....	177
5.3.3	Průmyslové odpadní vody	177
5.3.4	Odpadní vody z výroby farmak	178
5.3.5	Separace těžkých kovů	178
5.3.6	Regenerace odpadních vod z galvanizoven.....	178
5.3.7	Zinek.....	178
5.3.8	Olovo	178
5.3.9	Zkoncentrování OV s chloridem sodným.....	179
5.3.10	Nakládání s jinými odpadními vodami.....	179

5.3.11	Komunální čistírny odpadních vod	180
5.3.12	Zemědělství.....	180
5.3.13	Regenerace baterií	187
5.4	Elektrodeionizace (EDI)	187
5.4.1	Aplikace EDI při úpravě vodných roztoků.....	188
5.4.2	EDI pro odstranění kovových iontů	189
5.4.3	Odstranění arsenu.....	189
5.4.4	Odstranění chromových iontů.....	189
5.4.5	Odstranění kobaltu	190
5.4.6	Odstranění niklu	190
5.4.7	Odstranění iontů mědi	191
5.4.8	Odstranění ostatních kovových iontů	191
5.4.9	EDI pro změkčování vody	192
5.4.10	EDI pro dekontaminaci radioaktivních vod.....	193
5.5	Elektro-elektrodialýza (EED)	193
5.6	Bipolární elektrodialýza (BMED).....	194
5.6.1	Regenerace kyselin/zásad spojená s přeměnou jejich solí.....	196
5.6.2	Použité roztoky z chemické absorpce spalin	197
5.6.3	BMED přepracování síranu sodného	198
5.6.4	Úprava pH odpadních vod.....	198
5.6.5	Organické kyseliny.....	200
5.7	Konfigurace BM-CEM-AEM	201
5.8	Konfigurace BM-AEM a BM-CEM.....	201
5.9	Polarizační elektrodialýza.....	204
5.10	Elektrodialýza s MF nebo UF membránami (EDUF)	206
5.11	Elektrolýza	209
5.11.1	Elektrolýza pro výrobu vodíku	210
5.11.2	Mikro-kogenerační jednotky.....	213
5.12	Membránová kapacitní deionizace.....	214
5.12.1	Srovnání elektrodialýzy a membránové kapacitní deionizace.....	215
5.13	Bezodpadové odsolování	216
5.14	Možnosti průmyslového využití elektromembránových procesů	217
5.15	Elektroforéza.....	218

5.15.1	Elektroforetická depozice	218
5.16	Reverzní elektrodialýza	226
5.17	Situace elektromembránových procesů v ČR	228
5.18	Literatura.....	232
6	TERMÁLNÍ MEMBRÁNOVÉ PROCESY	249
6.1	Úvod do termálních membránových procesů	249
6.2	Popis membránové destilace (MD)	250
6.2.1	Základní principy a hnací síly MD.....	250
6.2.2	Konfigurace MD systémů.....	251
6.2.3	Membrány pro MD.....	254
6.2.4	Transportní jevy v MD	258
6.2.5	Zanášení a smáčení membrán	261
6.3	Aplikace membránové destilace	266
6.3.1	Odsolování mořské a brakické vody	267
6.3.2	Čištění průmyslových a komunálních odpadních vod	267
6.3.3	Potravinářský průmysl.....	268
6.3.4	Získávání cenných látek	268
6.4	Energetická bilance MD a hybridní MD systémy.....	268
6.4.1	Faktory ovlivňující energetickou účinnost	268
6.4.2	Integrace s obnovitelnými zdroji energie	269
6.5	Specializovaní poskytovatelé systémů MD	271
6.6	Závěr.....	272
6.7	Literatura.....	274

PŘEDMLUVA

Tato aktualizovaná a rozšířená verze navazuje na Strategickou výzkumnou agendu vydanou Českou membránovou platformou, z.s. v roce 2022 (ISBN 978-80-908781-0-5).

1 MEMBRÁNY A MEMBRÁNOVÉ MODULY

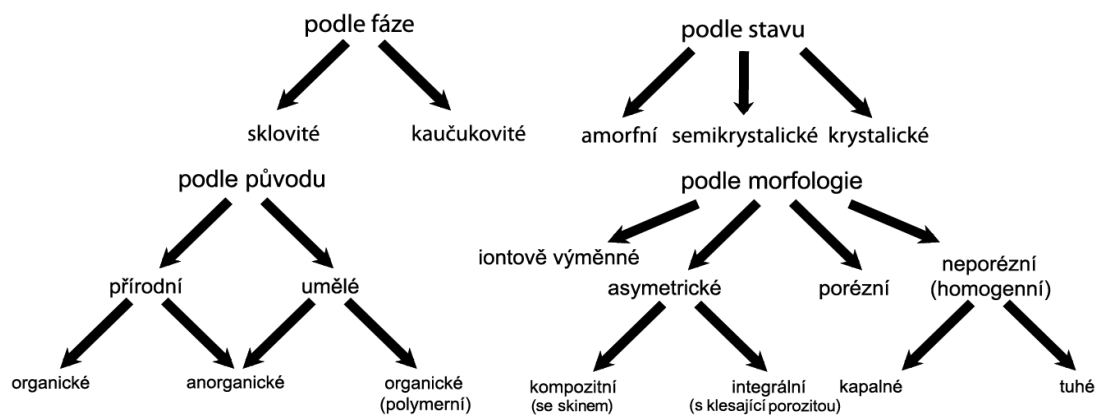
Libuše Brožová (Marek Šír)

Jako nejstarší membránové materiály, např. ke klasické filtraci, sloužily přírodní materiály, jako jsou střívka, měchýře nebo textilie. Jistým pokrokem byl vstup chemie do přípravy membránových materiálů, jmenovitě úprava celulózy na acetát nebo nitrát celulózy se zlepšenými separačními účinky i mechanickými vlastnostmi.

Naprostý zlom však nastává začátkem 20. století, kdy se na přípravě membránových materiálů podílí rozvíjející se polymerní chemie. Bez nadsázky se dá konstatovat, že bez polymerních membránových materiálů by dnes neexistovaly membránové separační procesy v takové míře a s takovým dopadem na průmysl, jak je dnes evidentní v mnoha oborech. Rovněž rozvoj anorganické chemie přispěl k rozvoji membránovým separačním procesům, avšak v daleko menší míře. Membránové separační procesy jsou jasnou ukázkou toho, že rozvoj jednoho odvětví vědy podmiňuje rozvoj jiného odvětví a umožňuje řešení mnoha technologických problémů. Zásadní problém totiž spočívá v tom, že obecně membrány s dobrými separačními vlastnostmi vykazují malou propustnost. A právě polymerní chemie v druhé polovině minulého století umožnila řešení tohoto závažného problému tím, že polymerní chemici umějí dnes vyrobit separační membrány s dobrou propustností i dobrými separačními vlastnostmi, ať již homogenní nebo kompozitní, a to požadované struktury nebo tvaru. Membrány s dobrými separačními vlastnostmi musí mít dostatečnou plochu a velmi malou separující vrstvu (tzv. skin), musí být mechanicky i chemicky stabilní. Proto, např. pro dělení směsí plynů a par, se používají polymerní membrány ve tvaru dutých vláken umístěných do membránových modulů nebo spirálně vinutých membrán, které splňují tyto náročné požadavky. Nelze opomenout také skutečnost, že v druhé polovině 20. století dochází také k rozvoji experimentální techniky, která umožňuje testovat membrány stanovením tzv. transportních parametrů membrány – koeficientů propustnosti, difuze a sorpce.

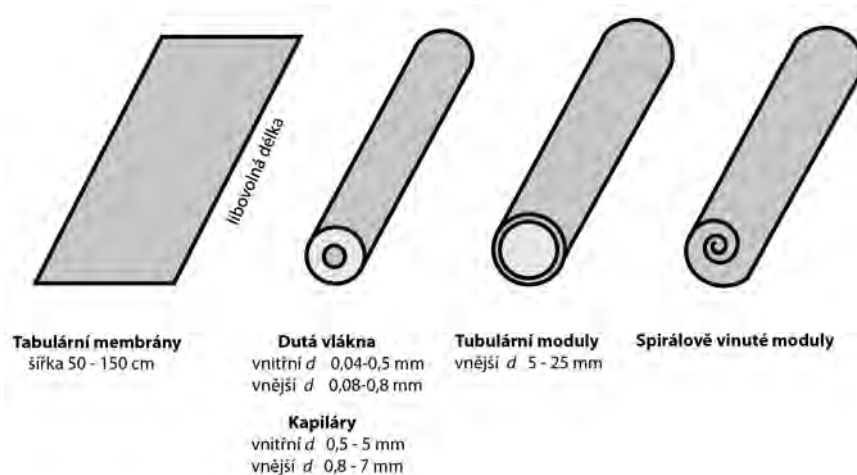
1.1 Rozdělení a tvar separačních membrán

Nejdůležitějším elementem každého membránového separačního procesu je separační membrána jako pasivní nebo aktivní bariéra oddělující dvě fáze a umožňující selektivní transport jednotlivých složek dělené směsi membránou jako důsledek rozdílné rychlosti jejich transportu membránou. Rychlost transportu závisí na velikosti hnacích sil, pohyblivosti a koncentraci jednotlivých složek v membráně. Hnacími silami mohou být gradienty chemického potenciálu (tlaku a koncentrace), elektrického potenciálu, teploty a tíhového zrychlení. Separací (tzn. semipermeabilní nebo permselektivní) membrány se klasifikují podle původu a morfologie tak, jak je znázorněno na **Obr. 1.1**.



Obr. 1.1 Rozdělení separačních membrán

Separací membrány mohou být ve formě plochých listů (tabulární), trubic (tubulární), vinutých spirál nebo dutých vláken (viz **Obr. 1.2**).



Obr. 1.2 Tvar separačních membrán

1.2 Materiály pro různé typy membrán

Specifickým rysem membránových separačních procesů je využití selektivní, polopropustné (semipermeabilní) membrány jako základního separačního elementu. V každém membránovém procesu je zpracovávaná surovina (nástržik) přiváděna tak, aby byla v kontaktu s aktivní vrstvou membrány, přitom některé komponenty membránou procházejí (permeát) a jiné jsou membránou zadržovány (retentát). Základní částí membránového zařízení jsou tedy polopropustné porézní nebo neporézní membrány. Pro účely membránových separačních procesů definujeme membránu obvykle jako tenkou přepážku, v níž je dělení složek dosaženo na základě rozdílné rychlosti transportu složek touto přepážkou uskutečňovaného pomocí různých hnacích sil. Struktura membrány musí být taková, aby zajišťovala odpovídající selektivitu pro separované komponenty a minimální hydraulický odpor vůči toku permeátu membránou. Přitom musí být zajištěna i dostatečná mechanická pevnost membrány. Podle struktury rozlišujeme membrány homogenní (symetrické), nehomogenní (asymetrické) a kompozitní.

Základní rozdělení membrán podle materiálového původu, který je buď přírodní, nebo syntetický. Přírodní materiály odvozené od celulózy jsou používány již omezeně, vývoj řízeně degradovatelných materiálů využívá chitosanových derivátů. Syntetické materiály jsou buď anorganické, nebo organické. Mezi anorganické řadíme keramické, zeolitické, kovové a uhlíkové, organické jsou syntetické polymery. Kombinací materiálů se vyvíjejí materiály hybridní s cílem optimalizovat jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Matrice membrány může být polymerní nebo anorganická a plnivo nebo kompozitní vrstva opačného druhu [1, 2].

Anorganické membrány mohou mít tvar plochých membrán, trubek, vícekanálových monolitů nebo dutých vláken. Mohou být jednovrstvé nebo vícevrstvé (kompozitní), izotropní nebo anizotropní, kompaktní nebo porézní.

Použitelné jsou pro mikrofiltraci, nanofiltraci, reverzní osmózu, pervaporaci, plynové separace, čištění odpadních vod, membránové reaktory, membránové katalytické reakce.

Organické (polymerní) membrány z širokého spektra polymerů jako jsou polysulfon, polyethersulfon, acetát celulózy, polymethylpenten, polyimid, polyetherimid, polykarbonát, polydimethylsiloxan, polyfenylenoxid a další mohou mít tvar plochých membrán nebo dutých vláken, mohou být jednovrstvé nebo vícevrstvé (kompozitní), izotropní nebo anizotropní, kompaktní nebo porézní, mohou být homogenní nebo heterogenní.

Využívají se v mikrofiltraci, nanofiltraci, reverzní osmóze, pervaporaci, plynové separaci, čištění odpadních vod, pro membránové reaktory a membránové katalytické reakce.

Hybridní membrány mají typického představitele v polymerní matici, do které jsou zabudována anorganická plniva (zeolity, ZIF – zeolit-imidazole framework, MOF – metalorganic framework, uhlíkové sorbenty a další).

Keramické membrány

Keramické membrány jsou na bázi anorganických materiálů, jako jsou oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý, karbid křemíku, nitrid křemíku atd. Keramické membrány se vyznačují vysokou odolností proti agresivním činidlům a vysokým teplotám. Mohou být ve tvaru plochých membrán, dutých vláken, vícekanálových monolitů nebo trubek a mohou být slinuté nebo s různým stupněm pórovitosti. Využití keramických membrán je při separaci plynů, pervaporaci, čištění odpadních vod, mikrofiltraci, apod. V současné době je trendem příprava vícevrstevných kompozitních membrán a kombinace keramických membrán s polymerní separační vrstvou. Nevýhodou keramických membrán je jejich vysoká cena [3].

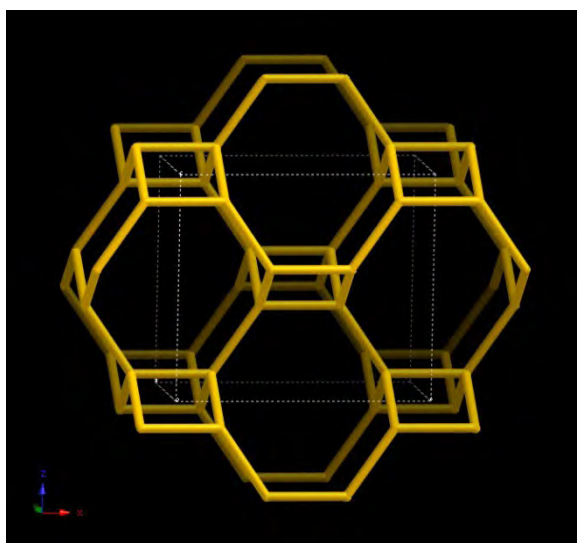
Zeolitické membrány

Zeolity jsou mikroporézní materiály na bázi krystalických hlinitokřemičitanů s třírozměrnou krystalickou mřížkou tvořící tetraedry. Tetraedry nesou záporný náboj, který je kompenzován kationtem. Toto prostorové uspořádání s přesně definovanými a uspořádanými kavitami a kanály umožňuje síťový efekt při separaci. Zeolity se běžně vyskytují v přírodě. Je známo přibližně 40 přírodních zeolitů. V poslední době bylo připraveno velké množství syntetických zeolitů s řízenou strukturou (www.iza-structure.org), viz **Obr. 1.3**. Příprava zeolitů probíhá hydrotermálním procesem. Typická směs obsahuje několik složek, kde zdrojem Si jsou různé formy SiO₂ (koloidní, pyrogenní), křemičitan sodný, tetraethylortosilikát (TEOS), zdrojem Al je např. hlinitan sodný, hydroxid sodný nebo hlinité soli, strukturu je možné řídit přidávkem

aminů, tetralkylamoniové soli, crown – eterů apod. Zdrojem alkalinity jsou alkalické kovy nebo organické báze. Součástí směsi je i voda. Na tvorbu zeolitů mají vliv i fyzikální podmínky během syntézy, jako je homogenizace, teplota, nukleace a krystalizace.

Zeolity mohou být nanášeny na keramické, kovové, polymerní nosiče nebo mohou být zamíchány do polymerní matrice.

Zeolitové membrány mohou být využívány při separacích za vysokých teplot. Využívají se při dělení plynů (CO_2/CH_4), pervaporaci (voda/organická rozpouštědla, výroba bezvodého etanolu), v membránových reaktorech, v katalytických a elektromembránových procesech [4, 5].



Obr. 1.3 Ukázka struktury zeolitu typu $|\text{Li} - \text{H}_2\text{O}| [\text{Al} - \text{Si} - \text{O}]$ -ABW, systém orthorhombický [6]

Kovové membrány

Kovové membrány se většinou používají pro separaci vodíku. Kovové membrány jsou kompaktní a mají převážně tvar plochých filmů, přes které prochází vodík ve formě protonu a elektronu. Na nástřikové straně membrány musí být vodík katalyticky rozložen na proton a elektron, v této formě přechází přes membránu a na produktové straně opět dochází ke sloučení protonů a elektronů na molekuly vodíku. Tímto způsobem lze dosáhnout veliké čistoty vodíku, protože ostatní molekuly plynů (N_2 , CO , CO_2 , O_2 apod.) přes membránu neprocházejí. Kovy vhodné pro separaci vodíku musejí splňovat vysokou permeabilitu vodíku (model rozpouštění–difuze) a vysokou teplotní stabilitu (parní reforming zemního plynu nebo uhlovodíků). Kovy, které splňují tyto podmínky, jsou přechodové kovy tantal (Ta), vanad (V), niob (Nb), platina (Pt) a palladium (Pd). Nejvíce využívané jsou platina a palladium. Pd membrány jsou velice propustné pro vodík a na jejich povrchu přirozeně probíhají katalytické procesy disociace a opětovného slučování molekul vodíku. Membrány jsou však velice citlivé na „otravu“ sírnými sloučeninami.

V současné době se vyvíjejí a využívají membrány na bázi slitin kovů IV. skupiny (zirkon – Zr, titan – Ti a hafnium – Hf) a kovů V. skupiny (V, Nb, Ta), které se vyznačují vysokou

permeabilitou pro vodík a dobrými fyzikálně chemickými vlastnostmi (pevnost, odolnost proti degradaci).

Výzkum v oblasti kovových membrán na bázi slitin se zaměřuje na vliv krystalinity a vliv amorfních kovů na výsledné vlastnosti membrán.

Kovové membrány se nejčastěji vyrábějí procesem naprašování, tepelným odpařováním, tavením v elektrickém oblouku, odléváním a elektrodepozicí [7].

Membrány na bázi uhlíku

Membrány na bázi uhlíku patří mezi porézní membrány a lze je rozdělit podle velikosti pórů na uhlíková molekulová síta s velikostí pórů mezi 3–5 Å a adsorpčně selektivní uhlíkové membrány s póry mezi 5–7 Å.

Uhlíkové membrány jsou vyráběny pyrolýzou z termosetových polymerních materiálů jako je poly(vinyliden chlorid) (PVDC), polyakrylonitril (PAN), poly(furfuryl alkohol) (PFA), celuloza, triacetát celulosy a mnoho dalších. V uhlíkových membránách je rozměr pórů závislý na morfologii použitého polymerního prekurzoru a na podmínkách pyrolýzy. Termosetové polymery neprocházejí během zahřívání změkčením ani taveninou, a proto si zachovávají strukturu výchozího prekurzoru, což vede k tvorbě definovaných pórů. V případě uhlíkových molekulových sít pak tato póry určují ideální separační faktor pro různé kombinace plynů a v případě adsorpčně selektivních uhlíkových membrán mají vliv na mechanismus separace neadsorbovatelných, či málo adsorbovatelných plynů od plynů, které se snadno na povrch pórů adsorbují.

Uhlíkové membrány mohou být samonosné ve tvaru plochých filmů, kapilár či dutých vláken, nebo mohou být nanoseny na podložku, která je buď plochá, nebo ve tvaru trubky.

Využití uhlíkových membrán je zejména při separaci čistého dusíku ze vzduchu, při získávání vodíku z odpadních plynů, čištění metanu, separaci lehkých alkenů od alkanů v petrochemickém průmyslu a mají též využití v membránových reaktorech.

Uhlíkové membrány mají vysoké permeability, jsou tlakově a teplotně stálé, jsou schopné pracovat v agresivním prostředí, snadno se regenerují. Nevýhodou uhlíkových membrán je jejich křehkost a to, že bývají selektivní jen pro určité směsi plynů [8].

Polymerní membrány

Polymerní membrány nacházejí široké uplatnění ve všech membránových procesech tak, jak šel jejich historický vývoj. Jedny z prvních polymerních membrán vycházely z přírodních materiálů, jako je například celulóza. V dnešní době se převážně používají syntetické polymery, jejichž někteří zástupci jsou uvedeni v **Tab. 1.1**, která zahrnuje i jejich nejčastější aplikační uplatnění. Aplikace každého polymerního materiálu v membránových procesech je daná jeho chemickým složením, jeho fyzikálními vlastnostmi (teplota skelného přechodu, krystalinita) a samozřejmě mechanickými vlastnostmi [1, 9].

Tabulka 1.1: Některé polymerní materiály pro membránové separace.

Polymery	Aplikace						
	MF	UF	NF	RO	GS	PV	MD
Acetát celulózy	X	X	X	X	X	X	
Estery celulózy	X						
Polyvinyl alkohol (PVA, PVOH, PVAL)	X						
Polyakrylonitril (PAN)		X				X	
Polyvinyl chlorid (PVC)	X						
PVC kopolymery	X	X	X	X			
Aromatické polyamidy	X	X	X	X			
Alifatické polyamidy	X	X					
Polyimidy (PA)	X	X	X	X	X		
Polyetherimidy	X						
Polysulfon (PSU)	X	X			X		
Polyethersulfon		X					
Polyetheretherketon (PEEK)	X	X			X		
Polykarbonát (PC)	X				X		
Polyester (PES)	X						
Polypropylen (PP)	X					X	X
Polyethylen (PE)	X					X	X
Polytetrafluoroethylen (PTFE)	X	X				X	
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	X	X				X	X
Polydimethylsiloxan					X	X	
Polymethylpenten					X		
Polyfenylenoxid (PPO)					X		
Polymaleimid (PMAI)						X	
Poly(1-trimethylsilyl-1-propyn) (PTMSP).						X	

MF – mikrofiltrace, UF – ultrafiltrace, NF – nanofiltrace, RO – reverzní osmóza, GS – separace plynů, PV – pervaporace, MD – membránová destilace

Polymerní membrány lze dělit na základě jejich morfologie na:

- **neporézní** – připravují se odléváním z roztoků nebo extruzí z taveniny
- **porézní** – symetrické, s rovnoměrným rozdělením pórů asymetrické, struktura pórů se v průřezu membrány mění od velkých až po velmi malé
- **kompozitní** – sestávají z více vrstev, kde neporézní separační vrstva je nanášena na porézní podložku, která je propustná a zajišťuje dobré mechanické vlastnosti
- **hybridní** – jsou tvořeny anorganickými částicemi rozptýlenými v polymerní matici

Polymerní membrány lze dělit též podle jejich **porozity** na:

- **neporézní** (pervaporace, plynová separace, reverzní osmóza, elektrodialýza)
- **mikroporézní**, póry menší než 2 nm (dialýza, nanofiltrace)
- **mesoporézní**, póry 2 až 100 nm (dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza)
- **makroporézní**, póry 100 až 500 nm (mikrofiltrace)

Polymerní membrány mohou mít tvar plochých listů, které jsou vkládány do deskových modulů nebo spirálně vinutých modulů. Mohou mít tvar dutých vláken. Mohou být samonosné nebo nanášené na podložku. Podložkou může být polymerní materiál (porézní, neporézní) nebo anorganický materiál.

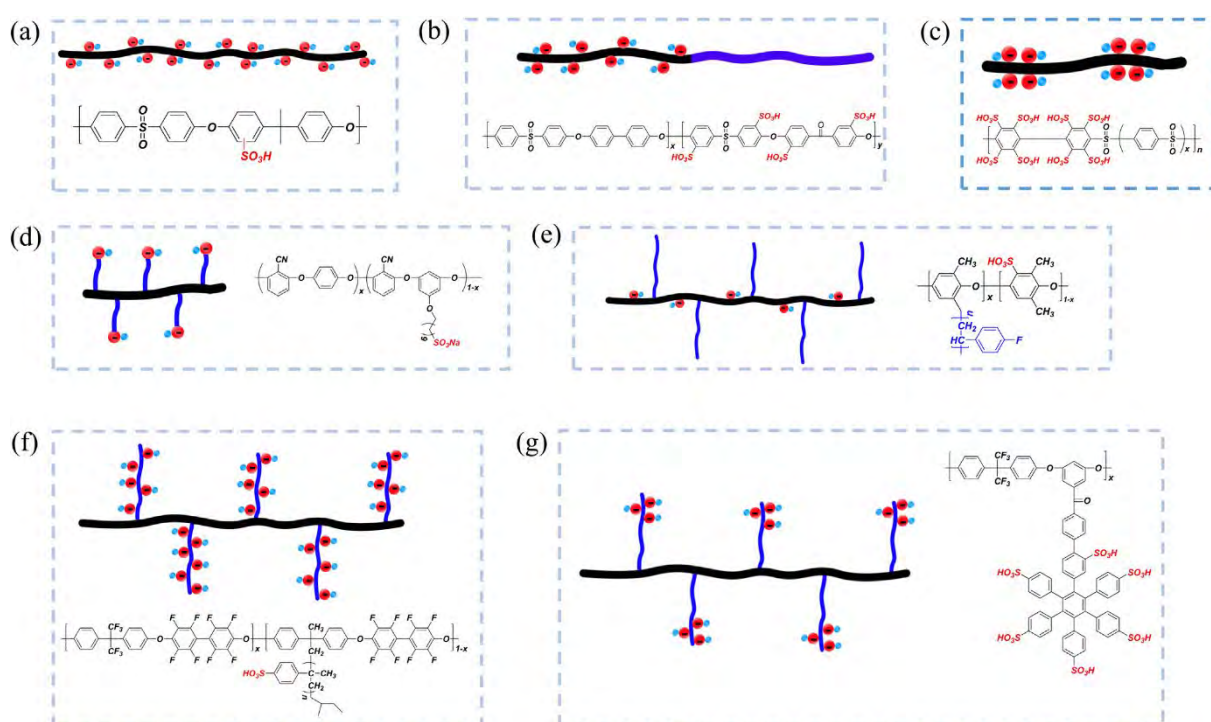
Polymerní membrány jsou většinou využívány v mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci, reverzní osmóze, separaci plynů, dialýze, elektrodialýze, palivových článcích, membránových kontaktorech, membránové destilaci, membránových reaktorech a dalších membránových aplikacích.

Iontovýmienné membrány

Přestože aplikace využívající iontovýmienné membrány jsou výrazně méně rozšířené než aplikace pro tlakové separační procesy, je zájem o vývoj iontovýmienných membrán stále rostoucí, soudě podle rostoucího trendu počtu článků, konferencí či knih [10]. Článek shrnuje vývoj membránových materiálů od roku 2005 do roku 2016, tj. od roku prvního vydání souhrnného článku stejného autora [11]. V novějším souhrnu se článek zabývá převážně homogenními membránami, resp. vývojem homogenních iontovýmienných polymerních materiálů. V zásadě se jedná o funkcionalizaci různých základních polymerů, přičemž funkční skupiny jsou vázány do různých pozic základního polymeru (viz **Obr. 1.4**). Různá pozice a uspořádání funkčních skupin, stejně jako typ polymeru, má za následek ovlivnění nejen transportních vlastností membrán, ale i jejich dalších parametrů jako jsou mechanické vlastnosti, selektivita, povrchové napětí apod. Vodivost iontovýmienných membrán není dána jen obsahem funkčních skupin. To by v tomto případě bylo nejvýhodnější použití lineárního základního polymeru např. na bázi styrenu. Řada prací ukazuje, že i materiály s nižším obsahem funkčních skupin mohou dosahovat vyšších vodivostí. Důvodem je zřejmě fázová separace polárních a nepolárních skupin, která vytváří doménovou strukturu s vysoce vodivými centry propojenými kanály nepolárního polymeru. Podobnou strukturu mají i heterogenní membrány, avšak s výrazně většími doménami dané velikostí mletého ionexu na úrovni i několika desítek mikronů.

Větvené typy iontovýměnných materiálů jsou inspirovány strukturou Nafionu. Výhodou této struktury je zachování vysoké pevnosti základního řetězce a mobility bočních řetězců, které tak mohou snadněji vytvářet příslušné vodivé domény.

Mezi nejčastěji používané základní polymery pro homogenní membrány jsou polyethersulfon, polyetherketon, polybenzimidazol, polyimid, polyfenylen a další. Samotný polystyren je z důvodu velmi malé houževnatosti nevhodný, nicméně jeho zesíťovaná varianta je základem prakticky všech iontoměničů, a tedy i heterogenních membrán. Při výrobě homogenních membrán se využívá řada postupů v závislosti na možnostech daného polymeru, resp. výrobního procesu. Základem je často polymerace, a to na úrovni základního nosiče, který je následně funkcionalizován. Ojedinele je prováděna polymerace, kdy jeden z prekurzorů má již vázané funkční skupiny.

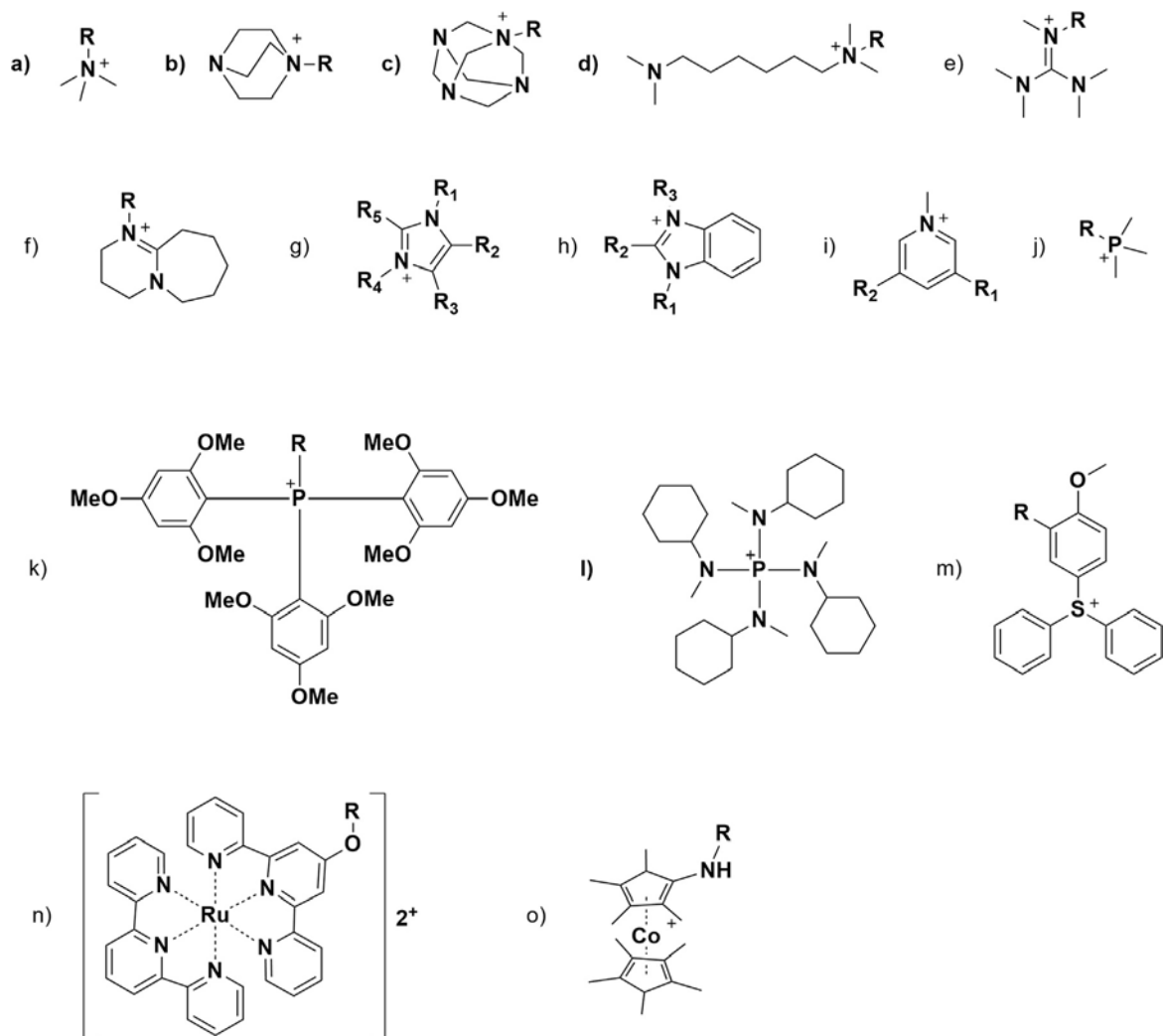


Obr. 1.4 Ukázka rozmístění funkčních skupin podél polymerního řetězce [10]

Pokud jsou výsledné polymery těžko rozpustné, je nutné polymeraci provádět již do podoby tenkého filmu. Jsou-li získané polymery rozpustné nebo tavitelné, je možné je zpracovat do podoby membrán různými technikami, přičemž při výrobě je možno použít vícero polymerů obdobně jako u heterogenních membrán, nicméně alespoň jeden z polymerů musí mít vázané funkční skupiny nebo musí být schopen následné funkcionalizace. Výhodou takto směsných membrán je možnost kombinace nosiče funkčních skupin s chemicky a mechanicky odolným polymerem, který membráně zajistí příslušné mechanické vlastnosti. Homogenní membrány se často vyrábějí i jako kompozit, tj. produktem není pouhý polymerní film, ale membrána může být rovněž armována vhodnou textilií pro zlepšení mechanických vlastností. Alternativou je využití porézního nosiče, a to jak polymerního, tak i keramického, do jehož pórů je následně vnesen příslušný funkcionalizovaný polymer.

Většina heterogenních membrán je kompozitem jemně mletého iontoměničce a nejčastěji termoplastického pojiva jako je PE, PP, PVDF nebo PVC. Ojedinele se používají netavitelné, ale rozpustné polymery (často podobné těm jako u homogenních membrán), a takové membrány se poté vyrábějí rozpouštědlovým způsobem odléváním ze suspenze. Použití měkkých polymerů nebo polymerů s nízkým bodem tání, mechanickými vlastnostmi nebo omezenou chemickou odolností není žádoucí. Z důvodu heterogenního charakteru membrány a nižší adheze pojiva a iontovýměnné složky mají membrány horší mechanické vlastnosti. Z tohoto důvodu se drtivá většina heterogenních membrán armuje vhodnou textilií. Přestože heterogenní membrány mají nižší selektivitu a vodivost než homogenní membrány, jejich hlavní výhodou je nižší cena a také robustnost daná větší tloušťkou a přítomností pevné armující textilie. Další výhodou heterogenních membrán může být právě jejich nehomogenita povrchu, kde se střídá vodivá a nevodivá část. Tato heterogenita způsobuje při průchodu iontů lokální tvorbu vírů, které narušují mezní vrstvu a tím zvyšují intenzitu přenosu iontů přes membránu. Tuto problematiku popisuje článek [12].

Jak v případě homogenních, tak i heterogenních membrán jsou základem vhodné funkční skupiny, které jsou schopné výměny iontů. Zatímco u katexových membrán je v drtivé většině funkční skupinou sulfonový anion $-\text{SO}_3^-$, u anexových membrán je nejčastější funkční skupinou kvarterní amin $-\text{N}^+\text{R}_3$ (nejčastěji trimethylamin). Sulfonová skupina je chemicky a teplotně velmi stabilní a zároveň má dostatečnou iontovou vodivost. Naproti tomu, kvarterní amin má nižší iontovou vodivost a zároveň není tato skupina dostatečně chemicky ani teplotně odolná, zvláště pak v alkalickém prostředí. Z tohoto důvodu se řada vědců zabývá vývojem stabilnější a iontově vodivější varianty (viz **Obr. 1.5**). Velmi zajímavou možností se zdají konjugované sloučeniny dusíku (viz **Obr. 1.5 e** až **h**), které vykazují velmi vysokou bazicitu a tím i vysokou iontovou vodivost. Zároveň vykazují velmi dobrou chemickou stabilitu v alkalickém prostředí v porovnání s běžným kvarterním aminem. V případě imidazolů nebo benzimidazolů (viz **Obr. 1.5 g** a **h**) bylo zjištěno, že stabilitu v alkalickém prostředí silně ovlivňuje typ substituentu. Bez substituentu dochází v alkalickém prostředí k otevření cyklu. Dalo by se očekávat, že bude-li substituent dostatečně objemný jako např. terc butyl nebo fenyl, bude docházet ke sterickému bránění a tím zvýšení chemické odolnosti. Paradoxně takto substituované imidazoly vykazují horší stabilitu v alkalickém prostředí než za použití méně objemných substituentů. Někteří vědci ale zjistili, že stabilita imidazolů v alkalickém prostředí není dána jen velikostí substituentu, ale i jeho dalších vlastností jako např. elektronegativitou [13].



Obr. 1.5 Ukázka nejčastěji používaných anion výměnných funkčních skupin [10]

Obecně nelze říct, která anion výměnná funkční skupina by byla nejlepší, neboť se vždy jedná o kombinaci funkční skupiny a substituovaného polymeru. Vzhledem k nepřeborným variacím funkčních skupin základního polymeru a různých modifikací dostáváme velké množství kombinací. Pro průmyslové použití je vždy nutné přihlédnout i k samotné syntéze, která musí být relativně jednoduchá a levná. V opačném případě by takové membrány byly velmi drahé a téměř nepoužitelné. Z tohoto důvodu se stále prosazují např. membrány na bázi styren-divinylbenzenu a to jak v podobě homogenních membrán Ionics, tak obecně téměř všech heterogenních membrán.

V hledáčku zájmu jsou i keramické iontovýměnné membrány, jejichž největší předností by měla být chemická a teplotní odolnost. Stejná skupina autorů [14, 15] prezentuje kation i anion výměnné membrány založené na porézním keramickém nosiči, do kterého je vnesena kation výměnná složka na bázi hydrogenfosforečnanu zirkoničitého nebo anion výměnná složka v podobě oxidu zirkoničitého. V obou případech vykazují membrány nízkou iontovýměnnou kapacitu a také vodivost, a proto jsou vhodné jen pro velmi náročné aplikace, kde běžné membrány použít nelze. Příkladem jsou např. vysokoteplotní katalýza či středně až vysokoteplotní palivové články.

Zvláštním typem iontovýmenných membrán jsou tzv. **bipolární membrány**, jejichž úkolem není separace iontů, ale rozklad vody. Tyto membrány mají kationtovou a aniontovou vrstvu, přičemž pro zvýšení účinku rozkladu vody je snahou mezifázové rozhraní obohatit o vhodný katalyzátor. I v tomto případě se setkáváme jak s homogenními, tak i heterogenními typy membrán, přičemž jejich vlastnosti korespondují s vlastnostmi monopolárních ekvivalentů. Zatímco homogenní bipolární membrány (BM) vynikají v selektivitě, a tedy schopnosti dosahovat vysoké čistoty produktů, heterogenní bipolární membrány jsou výrazně levnější, což umožňuje jejich použití i na aplikace, které by byly z důvodu drahých homogenních BM neekonomické. Vývojem heterogenních BM se v Rusku zabývá skupina kolem V. Zabolotského [16], v České republice poté MemBrain s.r.o, jako dceřiná společnost firmy MEGA a.s., která patří mezi výrobce heterogenních membrán RALEX.

1.3 Membrány pro tlakové procesy

Membránové tlakové procesy nacházejí velké využití v technologických separacích mnoha průmyslových odvětví, zejména při koncentraci a čištění v chemickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu, při zpracování odpadních vod. Klasické membránové procesy využívané v těchto odvětvích jsou mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza.

1.3.1 Membrány pro mikrofiltraci, ultrafiltraci a nanofiltraci

Membrány pro mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF) a nanofiltraci (NF) [17] patří mezi porézní membrány. Mikrofiltrační membrány mají velikost pórů mezi 0,1 až 10 μm a používají se k separaci částic, velkých bakterií, kvasinek a makromolekul. Membrány pro ultrafiltraci s velikostí pórů mezi 2 a 100 nm se využívají k separaci bakterií, velkých virů, makromolekul a proteinů. Separace u mikrofiltračních a ultrafiltračních membrán probíhá na základě rozdílné velikosti částic. Membrány pro nanofiltraci mají velikost pórů < 2 nm a jejich využití je v separaci virů a vícevalentních iontů. Separace probíhá na základě síťového efektu, rozpustnostně-difuzního principu a přítomnosti elektrického náboje.

Membrány pro MF, UF a NF mohou být anorganické, které sestávají z makroporézního nosiče na bázi kovu, keramiky, porézního skla, na kterém je nanosená selektivní separační vrstva na bázi keramiky, zeolitů nebo uhlíku. Membrány mohou mít tvar desek, vícekanálových monolitů, dutých vláken nebo trubek.

Organické membrány pro mikrofiltraci jsou na bázi polymerů (polyethylen – PE, polypropylen – PP, polyethylentereftalát – PET, polytetrafluoroethylen – PTFE). Polymerní membrány pro mikrofiltraci se připravují metodou inverze fází, mechanickým dloužením nebo ozářením a leptáním.

Organické ultrafiltrační membrány se převážně připravují metodou inverze fází. Membrána se odlévá na netkanou textilii a je ponořena do koagulační lázně, kde dojde k vytvoření asymetrické struktury membrány. Polymery vhodné pro UF membrány jsou polysulfon, polyethersulfon, acetát celulózy, polyvinylidenfluorid, polyakrylonitril.

Organické membrány pro nanofiltraci jsou vícevrstvé (kompozitní). Většina nanofiltračních membrán se připravuje mezifázovou polykondenzací vodného roztoku alifatického diaminu, kterým je nasycena mikrofiltrační nebo ultrafiltrační membrána a ta je potom ponořena do

roztoku vícefunkčního chloridu. Tím je vytvořena nanoporézní polyamidová separační vrstva. Další příprava nanofiltrací membrány spočívá v nanosení hydrofilního sulfonovaného polymeru na hydrofobní mikroporézní podložku. Ponořením do vody dojde k zbotnění hydrofilního polymeru a tím vzniknou nanopóry, které zároveň nesou záporný náboj.

V poslední době se výzkum zaměřuje na modifikaci membrán pro nanofiltraci pomocí jílových materiálů (attapulgit – koloidní magnesium-aluminium-hydrosilikát) či grafenoxidu. Snahou je využití jejich pozitivních vlastností v separaci vícevalentních i monovalentních iontů při zachování nebo zvýšení toku přes membránu a snížení zanášení membrán [18–22].

1.3.2 Membrány pro reverzní osmózu

Reverzní osmóza [17] se převážně používá k odsolování mořské nebo brakické vody, k čištění pitné vody pro průmyslové nebo lékařské účely a ke zkoncentrování roztoků. Membrány mají tu vlastnost, že jsou schopny separovat nízkomolekulární látky a monovalentní ionty převážně z vodných roztoků. Reverzně osmotické membrány jsou navrženy buď jako asymetrické membrány s tenkou neporézní separační vrstvou, které jsou připravovány metodou inverze fáze nebo jako kompozitní vícevrstvé membrány, kde tenká neporézní separační vrstva je nanesena na porézní podložku metodou mezifázové polykondenzace.

1.4 Membrány pro koncentračně řízené procesy

1.4.1 Materiály pro separaci plynů a par

Separace plynů a par je popsána rozpustnostně–difuzním modelem. V současné době membránová separace plynů a par nabývá na významu. Membránové separační jednotky jsou průmyslově aplikovány při separaci vodíku při výrobě amoniaku, dehydrataci vzduchu a zemního plynu, odstraňování organických par ze vzduchu či dusíku, při dělení vzduchu na kyslík a dusík, obohacování metanu při výrobě bioplynu, separaci helia ze zemního plynu a další [23].

Kovové membrány

Membrány na bázi palladia se využívají ve vysokoteplotních reaktorech při výrobě čistého vodíku, kde vodíkový atom difunduje kovem ve formě protonu. Díky tomu jsou palladiové membrány extrémně selektivní, protože ostatní plyny membránou neprocházejí. Cena palladiových membrán je vysoká [7, 24].

Keramické a zeolitové membrány

Jedná se o vícevrstvé kompozitní membrány s tenkou keramickou nebo zeolitovou vrstvou nanesenou na tenkou porézní keramickou podložku. Jsou schopné pracovat při vyšších teplotách. Jejich využití je v dehydrataci alkoholů a odstraňování organických par. Připravují se ve formě tubulárních membrán. Nevýhodou je jejich vysoká cena.

Membrány na bázi uhlíku.

Jedná se o membrány na bázi uhlíkových molekulových sít. Jsou nejčastěji připravovány pyrolýzou polymerních prekurzorů ve formě tenkých filmů. Nejčastěji používané prekurzory jsou polyimidy. Uhlíkové membrány jsou termicky a chemicky odolné a lze je použít k separaci lehčích plynů. Nevýhodou jsou špatné mechanické vlastnosti a vysoká cena. Zajímavými

materiály pro separaci plynů a par mohou být uhlíkové nanotrubky a grafen. Grafen je velice nepropustný, ale může být chemicky modifikován a převeden např. na grafenoxid.

Polymerní membrány

Nejvíce průmyslově využívané polymery pro separaci plynů a par jsou: acetát celulózy, etylcelulóza, polykarbonát, polydimethylsiloxan, polyimid, polymethylpenten, polyfenylenoxid a polysulfon. Všechny tyto materiály mají dobré mechanické vlastnosti a jsou cenově přijatelné. Většina z nich jsou sklovité polymery. Z hlediska nových typů polymerů pro separaci plynů jsou zajímavé polyetheretherketony (PEEK), které mají horší separační vlastnosti než polyimidy, ale jsou mnohem levnější. Další skupinu tvoří polymery s vysokým volným objemem, jako je poly[(trimethylsilyl)propyn (PTMSP), poly(4-methyl-2-pentyn) (PMP) nebo perfluorovaný Teflon AF 2400 (kopolymer tetrafluoroethylenu a perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxolu). Volný objem je u těchto polymerů propojený, což způsobuje vysoké toky přes membránu.

Další skupinu tvoří polymery s vnitřní porozitou PIM („polymers of intrinsic porosity“). V těchto materiálech mají polymerní řetězce konformační volnost. Tyto materiály lze zařadit do molekulových sít. Výjimečné vnitřní uspořádání s úzkými nanopóry usnadňuje průchod malých molekul plynů (CO₂, H₂, He) při zádrži objemově větších molekul (CH₄). Mezi organicko–anorganické materiály patří MOF („metal organic frameworks“). Jedná se o koordinační polymery, které jsou tvořeny kovovými ionty a organickými ligandy (linkry). Tvoří až třírozměrné struktury. Výběr kovového iontu a ligandu ovlivňuje výslednou strukturu a tvar pórů. Díky unikátní struktuře pórů mohou MOF najít uplatnění v separaci, čištění a skladování plynů.

1.5 Membrány pro pervaporaci

Pervaporační membrány se používají k dělení kapalných směsí (azeotropní směsi, voda znečištěná organickými rozpouštědly apod.) Pervaporační membrány jsou neporézní. Separace pomocí pervaporace je založena na afinitě membránového materiálu k jedné složce dělené směsi. Tato složka se adsorbuje na membránu a difunduje přes ni, druhá složka je membránou zadržována. Jednou z hlavních aplikací pervaporace je dehydratace organických kapalin. Nejvíce využívané membránové materiály jsou hydrofilní polymery na bázi polyvinylalkoholu (PVA), polyimidu (PI), polymaleimidu (PMAI), polyakrylonitrilu (PAN).

Hydrofobní pervaporační membrány se používají k odstraňování organických těkavých látek z vody. Vhodným hydrofobním membránovým materiálem pro pervaporaci je polydimethylsiloxan (PDMS) nebo poly(1-trimethylsilyl-1-propyn) (PTMSP).

V současné době je výzkum zaměřen na nové typy membrán a to polymerní, anorganické a hybridní. Anorganické membrány jsou vhodné do aplikací se zvýšenou teplotou, jsou chemicky odolné. Převážně se vyrábějí sol-gel metodou, kdy na vhodnou porézní podložku je nanosena tenká separační vrstva. Nevýhodou těchto membrán, která brání jejich širšímu využití, je jejich cena.

Jako nejlepší volba se jeví hybridní vícevrstvé membrány, které v sobě slučují výhody organické a anorganické složky. Organickou složkou jsou osvědčené polymery, do kterých jsou zakomponovány anorganické částice, jako jsou zeolity, polyelektrolyty apod. [25, 26].

1.6 Membránové moduly pro tlakové a koncentračně řízené procesy

Jeden z požadavků na membránově separační zařízení pro průmysl je efektivně a ekonomicky výhodně separovat velké objemy látek. Z těchto důvodů je nutné, aby separační plocha membrán byla co největší a zároveň zaujímala co nejmenší prostor. Řešením je, vtěsnat co největší membránovou plochu do co nejmenšího objemu, při zachování přijatelného průtoku a separační schopnosti, to znamená vytvořit membránový modul. Moduly umožňují provozní flexibilitu při začleňování jednotlivých membránových procesů do technologických kroků na základě požadavků výroby [27]. Nejčastěji používané typy membrán pro membránové moduly jsou ukázány na **Obr. 1.6**.

Membránové moduly lze rozdělit na:

- deskové
- spirálově vinuté
- tubulární
- moduly z dutých vláken

Deskové moduly

Deskové membránové moduly byly jedny z prvních membránových systémů. Jsou složeny z plochých membrán, které jsou odděleny distančními sítěkami, které umožňují snadné proudění médií (**Obr. 1.7**). Membrány tak vytvářejí střídavě komory nástřikové a permeátové. Do nástřikových komor na jedné straně vstupuje separované médium a na druhé vystupuje ta část média, která je membránami zadržována – retentát.

Do permeátových komor přechází ta část separovaného média, která je membránami propouštěna. Průmyslové moduly obsahují stovky membrán (**Obr. 1.8**). Deskové moduly jsou aplikovány v MF, UF, NF, RO, GS, PV, FC, MD, MC.



Deskové membrány - Flat sheet membrane



Dutá vlákna - Hollow fibre membranes

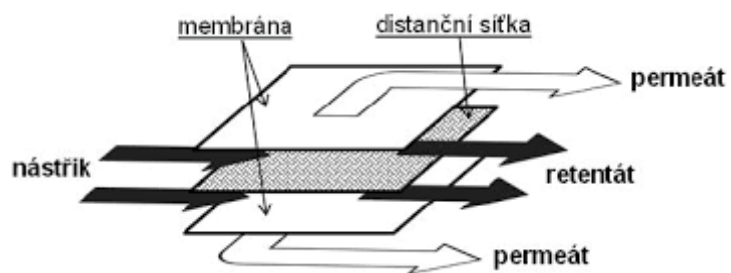


Tubulární membrány - Tubular membranes



Keramické membrány - Ceramic membranes

Obr. 1.6 Nejčastější typy membrán [28, 29]



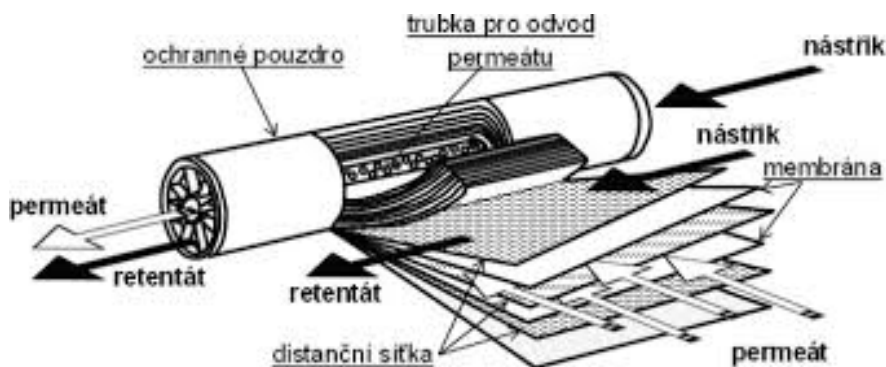
Obr. 1.7 Schéma deskového membránového modulu [30]



Obr. 1.8 Průmyslový deskový modul [31]

Spirálově vinuté moduly

Spirálově vinuté moduly obsahují propustnou membránu spirálovitě obtočenou kolem středového jádra, jak je znázorněno na **Obr. 1.9**. Membrána je na okrajích utěsněna a je opatřena distančními sítkami, které na vstupní straně umožňují průtok vstupní kapaliny a odtok retentátu a na permeátové straně umožňuje odtok permeátu. Na jednom konci do modulu vstupuje médium, které má být separováno, separace probíhá na membráně uvnitř modulu, kdy jedna část média je membránou zadržována a odchází na druhé straně modulu jako retentát a část média prochází přes membránu a je odváděn z permeátové strany středovou děrovanou trubicou jako permeát. Tyto moduly mohou být řazeny paralelně nebo v sérii podle potřeby dané technologie. Průmyslové spirálově vinuté moduly (**Obr. 1.10**) lze aplikovat na MF, UF, NF, RO, PV pro oddělení organických kapalin či na GS.



Obr. 1.9 Schéma spirálově vinutého membránového modulu [32]



Obr. 1.10 Průmyslový spirálově vinutý modul pro RO [33]

Tubulární moduly

Tubulární membrány mívají separační vrstvu nanesenou na vnitřní nebo vnější straně porézní trubky (nosiče), která je vyrobena ze speciálního organického či anorganického materiálu. Jako nosič se také používají slinuté pryskyřice a plasty vyztužené porézními vlákny. V anorganických membránových modulech jsou používány keramické trubky nebo monolitické děrované tvarovky s větším množstvím kanálků různého tvaru v jednom prvku (**Obr. 1.11**). V monolitním typu protéká přírodní roztok vnitřkem trubice a filtrát vytéká z vnějšího povrchu monolitického prvku. Tubulární membránové moduly lze rozdělit na trubkové (**Obr. 1.12**), které obsahují svazky trubiček o průměru přibližně 4–20 mm a na kapilární, které obsahují svazky kapilár o průměru 1,5–4 mm. Tyto moduly jsou převážně využívány v aplikacích s ultrafiltrací, kde je upřednostňována vyšší odolnost vůči znečištění membrány před vysokou cenou.



Obr. 1.11 Příklad keramických vícekanálových monolitických tvarovek [34]

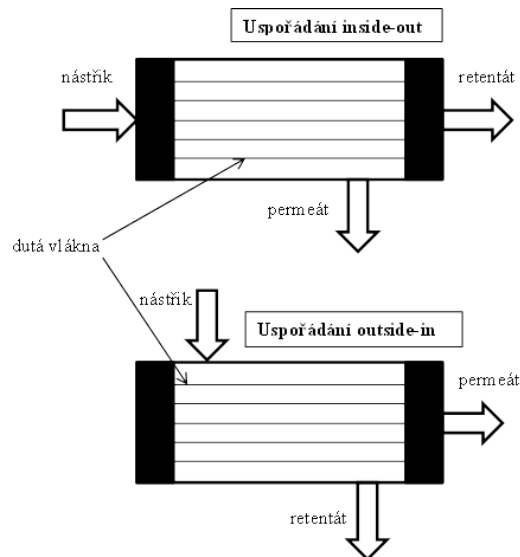


Obr. 1.12 Příklad tubulárního modulu [35]

Membránové moduly z dutých vláken

Moduly s dutými vlákny jsou v separačních procesech široce využívány. Tyto moduly jsou vyrobeny z trubkového pouzdra, do kterého je vložen svazek dutých vláken, který je na obou stranách pouzdra utěsněn nejčastěji epoxidovou pryskyřicí. Dutá vlákna mají vnitřní průměr menší než 1 mm. Toto uspořádání dovoluje vtěsnat velkou separační plochu do velice malého objemu až 30 000 m²/m³. Moduly z dutých vláken mohou být provozně rozděleny na dva typy (**Obr. 1.13**):

- Inside–out: nástřik je veden do vnitřní části dutých vláken a separace probíhá zevnitř dutého vlákna na jeho vnější stranu. Toto uspořádání umožňuje vysoké průtoky.
- Outside–in: nástřik je přiváděn na vnější stranu dutých vláken a separace probíhá z vnější strany vlákna do jeho vnitřní strany. Toto uspořádání umožňuje snazší čištění membrán.



Obr. 1.13 Schéma uspořádání membránových modulů z dutých vláken

Moduly z dutých vláken se používají v takových aplikacích, kdy nástřík není znečištěn nebo prošel dostatečnou předúpravou. Takovými aplikacemi jsou separace plynů a pervaporace.

Projekt firmy MemBrain s.r.o. končící v roce 2022 měl název **Zařízení pro výrobu membránových modulů s dutými vlákny**. Cílem projektu bylo vyvinout zařízení pro dokonalé odstranění rozpouštědla z dutého vlákna, kontinuální úpravu povrchu vlákna silikonovým kaučukem a zalévání dutých vláken do koncovek membránových modulů. Cílem projektu je také optimalizace procesu výroby membrány a membránového modulu pro cílové aplikace na základě ověřených matematických modelů.

1.7 Membránové moduly pro elektromembránové procesy

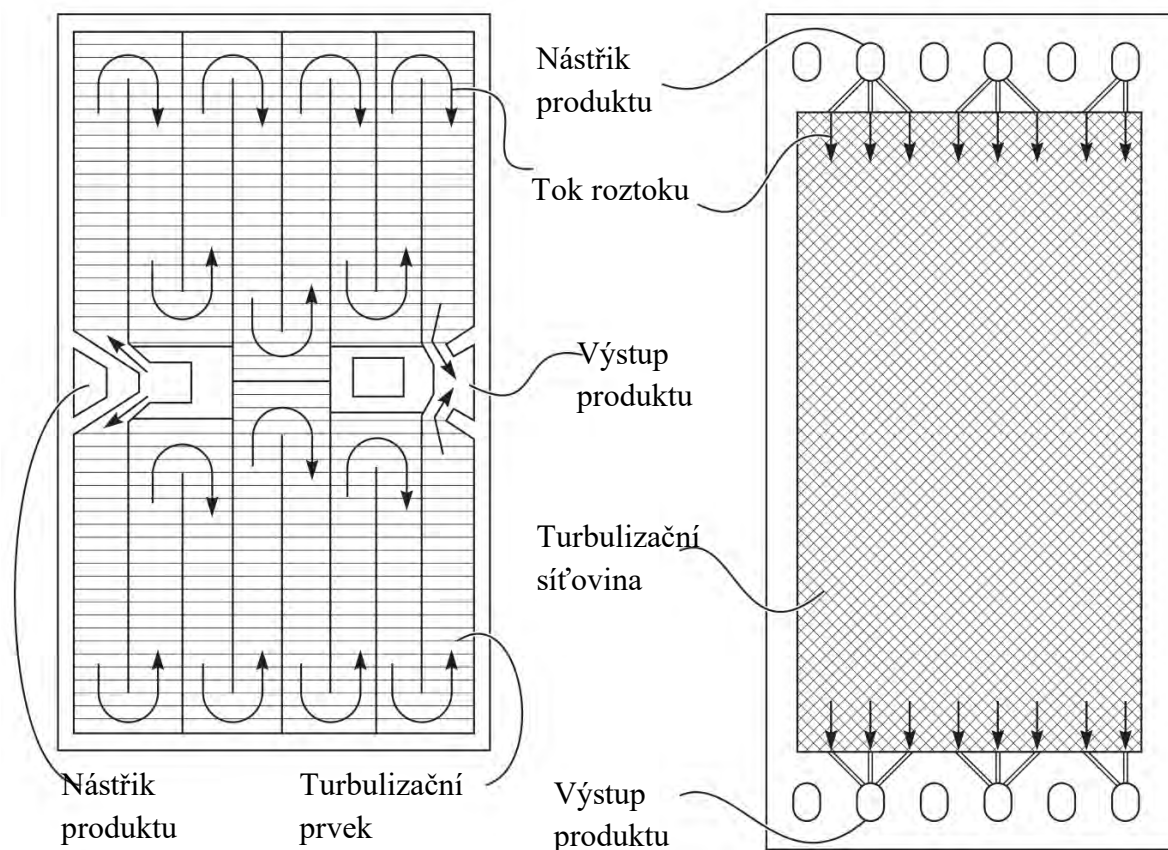
Při výrobě membrán je snahou dosáhnout co nejlepších požadovaných vlastností, přičemž ve většině případů je prioritou vodivost a selektivita. Ne vždy je možné dosáhnout těchto vlastností vhodným výběrem základních složek, a proto se řada vědců ubírá různými směry, jako jsou např. vícevrstvé či profilované membrány. Rovněž různé další modifikace prováděné na již hotových membránách jsou jedním ze směrů zlepšení určitých vlastností membrán, nejčastěji pak selektivity či „antifoulingových“ vlastností. Toto se týká i v případě membrán pro difúzní dialýzu, kde, zatímco u běžných membrán je snahou dosáhnout co největší selektivity, u membrán pro difúzní dialýzu není selektivita důležitá a mnohdy i nežádoucí, neboť membrána pro difúzní dialýzu musí propouštět oba typy iontů pro zachování elektroneutality. V případě selektivní separace kyselin pomocí anexových membrán je žádoucí, aby membrána propouštěla protony, ale zároveň blokovala transport ostatních kationtů. Pro selektivní separaci iontů pomocí difúzní dialýzy nejsou obecně nutné iontovýmenné membrány a bohatě postačují filtrační membrány s odpovídající velikostí pórů. Rovněž u membrán pro difúzní dialýzu se zdá být žádoucí forma dutých vláken, kde je možné dosáhnout největší hustoty membránové plochy a zároveň velmi malé tloušťky membrány, což obojí výrazně zvyšuje transport iontů daného modulu.

Konstrukce elektrodialyzačních modulů (ED) se od jejich počátku výrazně nezměnila. Stále se v drtivé většině používají deskové moduly, kde se střídají katexové a anexové membrány oddělené distributorem toku. Kromě iontovýměnných membrán je právě distributor toku druhou nejdůležitější komponentou ED modulů, která zajišťuje turbulentní tok kapaliny, čímž narušuje mezní vrstvu u povrchu membrán a tím zvyšuje intenzitu toku iontů přes membránu. Ideální distributor toku by měl být co nejtenčí, měl mít co nejmenší tlakovou ztrátu a zároveň by měl poskytovat co největší rozsah turbulencí proudícího roztoku. Bohužel tyto požadavky jdou proti sobě, neboť snižováním tloušťky komory roste tlaková ztráta stejně jako snaha o zvýšení turbulencí použitím např. husté síťoviny. Příliš komplikovaná geometrie a hustá struktura navíc zvyšuje odpor komory v důsledku stínění elektrického pole.

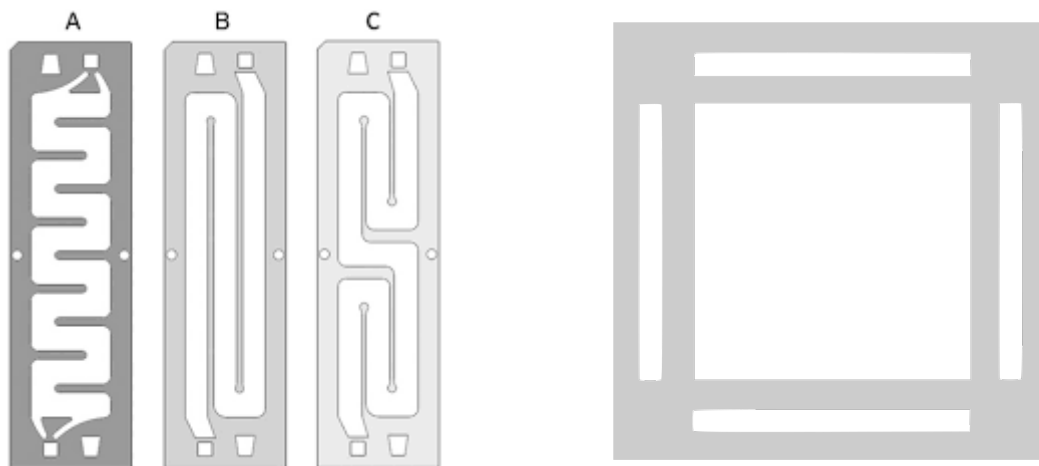
Obecně nelze říct jaký design modulu či geometrie toku je nejlepší. Vše má své výhody i nevýhody. Např. modul s dlouhou dráhou kapaliny dosahuje vysokého stupně odsolení, ale za cenu sníženého průtoku nebo přetoků kapaliny přes vestavěné přepážky. Vše je tedy spíše otázkou kompromisu, možnostmi výroby rozdělovače toku a v neposlední řadě i požadavky na danou technologii jako je množství převedených solí, celkový stupeň odsolení a další.

Kromě deskové podoby ED modulu se objevují i prototypy tzv. **spirálově vinutých modulů**, které ale nejsou zcela vhodné pro velkokapacitní technologie. Zatímco u tlakových membránových procesů má spirálně vinutý modul velký přínos, u ED vyvstává problém s nerovnoměrnou proudovou hustotou, a to jak na straně elektrod, tak i na straně membrán, kde dochází k nerovnoměrnému přenosu iontů. Takovýto spirálně vinutý modul by spíše byl vhodný pro difúzní dialýzu podobně jako modul s dutými vlákny.

Snahou při návrhu ED modulu je i zohlednění dalších požadavků jako jsou snadná montáž, servis, čištění, manipulace a v neposlední řadě i cena. Řada odborníků např. řeší i problém využitelnosti membránové plochy nebo tzv. napalování svazku. Vzhledem k tomu, že iontovýměnné membrány jsou výrazně dražší než plastové rozdělovače, má smysl uvažovat o maximálním využití membránové plochy. Z tohoto pohledu nejsou vhodné rozdělovače s dlouhou dráhou kapaliny, kde nemalou část membránové plochy zabírají přepážky pro vytvoření dlouhého kanálu (viz **Obr. 1.14 a 1.15** vlevo). Naproti tomu standardní geometrie rozdělovačů (viz **Obr. 1.14 a 1.15** vpravo) umožňují využít značnou část membránové plochy a zároveň vykazují nejnížší tlakovou ztrátu, která je vhodná např. pro husté roztoky, jako je syrovátka, glycerin, glykol či roztoky cukrů.



Obr. 1.14 Ukázka dvou typických geometrií toku rozdělovače, vlevo labyrintový, vpravo klasický síťový [36]



Obr. 1.15 Ukázka dalších geometrií toku rozdělovače, vlevo labyrintový, vpravo s tzv. křížovým tokem [37]

Řada ED modulů se za provozu rovněž potýká s napalováním u vtokových kanálů, což je způsobeno nežádoucím tokem proudu mezi aktivní plochou a distribučními kanály. Příčinou je nehomogenní distribuce elektrického pole a také fakt, že membrána je iontově vodivá ve všech směrech. Proto se řada odborníků snaží tento problém řešit např. izolací membrán v oblasti vtokových kanálů vkládáním izolačních rámečků, případně zcela odlišnou koncepcí svazku, kdy je membrána vkládána převážně do aktivní plochy podobně jako u **elektrodionizace (EDI)**. U EDI se s výhodou využívá konceptu tzv. membránových rámečků, do kterých je

vsazena membrána. Výhodou tohoto systému je maximální těsnost, která zaručuje dosažení vysoké čistoty odsolené vody a zároveň tím zabraňuje možnému napalování z důvodu izolace vtokových kanálů. Bohužel tento koncept membránových rámečků je snadno realizovatelný u EDI, kde mají rámečky tloušťku i několik milimetrů, zatímco u ED je požadavek na tloušťku rozdělovače pod cca 1 mm z důvodu snížení elektrického odporu komor.

Poslední neméně důležitou komponentou ED modulů jsou elektrody, které jsou nejčastěji titanové opatřené vrstvou platiny. Pokud nejsou ED moduly provozovány v tzv. reverzačním módu, může být katoda i z neušlechtilých kovů či bez ochranného platinového povlaku. Novinkou posledních několika let jsou tzv. kapacitní uhlíkové elektrody, u nichž nedochází k elektrodové reakci a tím i vývinu nežádoucích plynů. Nevýhodou těchto elektrod je nízká kapacita náboje, a proto jsou tyto elektrody vhodné pouze pro reverzační systémy a odsolování zředěných roztoků.

Odlisným typem elektromembránových modulů jsou boxy pro **elektroforézu**, které jsou tvořeny z jedné elektrody a jedné membrány, převážně heterogenního charakteru. Tyto boxy mohou být buď deskové, polokruhové nebo v podobě trubek. Právě trubkové boxy jsou nejvíce rozšířené, neboť z důvodu jejich výrazně menší velikosti, je box lehčí a snadno se s ním manipuluje. Výhodou je i fakt, že při poruše jednoho boxu nedojde k výpadku tak velké membránové plochy jako v případě velkoformátových plochých boxů. Pro trubkové boxy se používají buď ploché membrány, které se do podoby trubky lepí, případně svařují, nebo se používají přímo tzv. extrudované trubky. Každá z těchto variant má své výhody i nevýhody. Výhodou extrudovaných trubek je bezešvý design a vysoká hladkost povrchu, na kterém výrazně neulpívá barva z lakovací lázně. Naproti tomu značnou nevýhodou jsou velké rozměrové změny při botnání, neboť extrudovaná trubková membrána není nijak vyztužena, a také výrazně nižší tlaková odolnost boxu. Z důvodu minimalizace rozměrových změn a zajištění dostatečné tlakové odolnosti musí mít membránová směs minimální obsah ionexu a také minimální tloušťku stěny. Boxy z plochých membrán mají mnohem lepší mechanické vlastnosti právě z důvodu přítomnosti armující textilie. Jejich nevýhodou je lehce narušený a porézní povrch, na kterém může barva více ulpívat. Vzhledem k přítomnosti armující textilie mohou být membrány mnohem tenčí při stále výrazně větší mechanické pevnosti. Protože je elektrochemický odpor závislý právě na tloušťce, mají extrudované membrány výrazně vyšší odpory než boxy z plochých membrán. Pro aplikaci elektroforézy jsou z celkového pohledu výhodnější právě lepené nebo nejlépe svařované boxy. Výhodou svařovaných boxů je zachování funkčnosti i ve sváru a také fakt, že zde není použito žádné lepidlo, které by mohlo interagovat s barvou a narušovat kvalitu naneseného laku.

1.8 Membrány a moduly pro membránovou destilaci

Membrány jsou klíčovou komponentou systému membránové destilace (MD), která přímo ovlivňuje jeho výkonnost a spolehlivost. Vlastnosti membrán a způsob jejich výroby jsou předmětem intenzivního výzkumu.

Pro efektivní a stabilní provoz membránové destilace musí membrány splňovat řadu specifických požadavků [47, 48, 50–52].

Hydrofobnost je nejdůležitější vlastností, která zabraňuje pronikání kapaliny do pórů membrány a zajišťuje, že se transportují pouze páry. Tato vlastnost je typicky kvantifikována kontaktním úhlem, přičemž hodnoty nad 90° jsou považovány za hydrofobní a pro MD jsou ideální kontaktní úhly výrazně vyšší (např. $>130^\circ$ pro silanizované povrchy nebo $\sim 150^\circ$ pro SiO_2 aerogel).

Membrány musí mít **mikroporézní strukturu**, aby umožnily difuzi par. Optimální velikost pórů se pohybuje v rozmezí 0,1 až 0,5 μm nebo 10 nm až 1 μm , přičemž je preferována úzká distribuce velikosti pórů pro zajištění stabilního výkonu.

Vysoká pórovitost (pro PVDF typicky $>80\%$ oproti 5–35 % u konvenčních membrán) je nezbytná pro zajištění nízkého odporu proti přenosu hmoty a dosažení vysokého toku permeátu.

Nízká tepelná vodivost membrány je kritická pro minimalizaci tepelných ztrát napříč membránou a snížení teplotní polarizace, což pomáhá udržet efektivní hnací sílu procesu. Materiály jako SiO_2 aerogel s tepelnou vodivostí 0,012–0,030 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ jsou v tomto ohledu velmi slibné.

Další podmínkou je **vysoká mechanická pevnost a strukturální stabilita**, aby odolala tlaku kapaliny a zajistila dlouhodobou provozní spolehlivost. Je však nutné poznamenat, že tenčí membrány, ačkoliv zvyšují tok, mohou mít nižší mechanickou pevnost.

Vysoký tlak vstupu kapaliny („Liquid Entry Pressure“ – LEP) je dalším důležitým parametrem pro odolnost proti smáčení. Výzkum ukazuje, že distribuce LEP je lepším prediktorem odolnosti proti smáčení než pouze minimální hodnoty LEP.

Odolnost proti zanášení („fouling“) a tvorbě úsad („scaling“) – snížená velikost pórů nebo pórovitost povrchu se v některých případech ukazuje jako účinnější pro prevenci úsad než pouhé zvýšení hydrofobnosti.

Konečně, **chemická a tepelná stabilita** je klíčová pro odolnost membrány vůči širokému rozsahu chemikálií a teplot, což zajišťuje dlouhou životnost v různých aplikacích. Všechny tyto vlastnosti přispívají k **nízkému odporu proti přenosu hmoty**, což je nezbytné pro vysoký tok permeátu.

Při návrhu a optimalizaci membrán pro MD je nutné zohlednit vzájemnou závislost a kompromisy mezi těmito vlastnostmi. V této souvislosti lze např. uvést, že ačkoliv tenčí membrány zvyšují tok par, zároveň vedou k vyšším tepelným ztrátám a snižují mechanickou pevnost [48]. Podobně, zmenšení pórů pro zlepšení odolnosti proti smáčení může negativně ovlivnit tok. To znamená, že neexistuje jediná „vynikající“ membrána pro všechny aplikace MD. Optimalizace membrány spočívá v nalezení nejlepší rovnováhy pro konkrétní vstupní tok a provozní podmínky. Pro vysoce zasolené roztoky může být například prioritou odolnost proti smáčení a tvorbě úsad, i za cenu nižšího toku. Tento komplexní pohled vede k potřebě sofistikovanějšího membránového inženýrství, které se zaměřuje na vícefunkční materiály, jako jsou kompozitní membrány, nebo na hierarchické struktury, které mohou oddělit nebo minimalizovat tyto kompromisy. Příkladem je vytvoření tenké hydrofobní vrstvy na hydrofilním nosiči, což může zlepšit jak tok, tak tepelnou izolaci [49–51].

Výběr materiálu MD membrány je rozhodující pro výkonnost a životnost MD systému. Používají se různé typy materiálů, z nichž každý má své specifické výhody a nevýhody.

Polymerní membrány jsou v MD nejčastěji využívány díky své flexibilitě, snadné zpracovatelnosti a možnosti modifikace. Mezi často používané materiály patří fluoropolymery, které se vyznačují vysokou chemickou a tepelnou odolností a přirozenou hydrofobností [50–57].

- **Polyvinylidenfluorid (PVDF):** PVDF je jedním z nejpoužívanějších polymerů pro MD membrány. Nabízí stabilní chemické vlastnosti a ultra-vysokou hydrofobnost. Mezi jeho výhody patří vysoká mechanická a chemická stabilita, dobrá zpracovatelnost a tepelná odolnost. PVDF membrány mají nízkou afinitu k proteinům, jsou biokompatibilní a sterilizovatelné, což je činí vhodnými pro biologické a farmaceutické aplikace. Lze je modifikovat tak, aby vykazovaly hydrofilní nebo hydrofobní vlastnosti, a obvykle mají vysokou hustotu pórů. Nicméně, PVDF má relativně vysokou tepelnou vodivost ($0,1652–0,1848 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), což může vést ke zvýšeným tepelným ztrátám a snížení tepelné účinnosti. Další nevýhody zahrnují omezené použití v silných zásadách, křehkost při velmi nízkých teplotách, omezené dostupné velikosti pórů ve srovnání s jinými materiály, potenciální extrahovatelné látky a náchylnost k zanášení v některých aplikacích.
- **Polytetrafluorethylen (PTFE):** PTFE je známý svou nejvyšší hydrofobností mezi běžnými polymerními materiály, což je dáno jeho velmi nízkou povrchovou energií. Vyniká také mimořádnou chemickou odolností a tepelnou stabilitou, což z něj činí ideální volbu pro náročné chemické prostředí a vysoké teploty. Firma Sumitomo Electric vyvinula PTFE dutá vlákna s vysokou odolností proti tlaku vody, což je klíčové pro MD, kde smáčení membrány vede ke ztrátě separační kapacity. Hlavní nevýhodou PTFE je však obtížná příprava membrán metodami tahu nebo slinování, což může zvyšovat výrobní náklady.
- **Polypropylen (PP):** PP membrány vykazují vynikající odolnost vůči rozpouštědlům a vysokou krystalinitu. Podobně jako PTFE, i PP je často vyráběn metodami založenými na tahu a tepelné fázové inverzi, které jsou komplexní.
- **Polyimidy:** Polyimidové membrány mohou být rovněž použity v MD. Jsou vhodné pro separaci plynů a par, separaci kapalin v extrémním chemickém prostředí, pervaporační procesy a vysokoteplotní aplikace díky své tepelné stabilitě.

Volba materiálu membrány je strategickým rozhodnutím, které ovlivňuje celý životní cyklus MD systému [47–51]. Vysoká tepelná vodivost PVDF přímo přispívá k tepelným ztrátám a teplotní polarizaci, což snižuje celkovou účinnost MD. Naopak, obtížná zpracovatelnost PTFE zvyšuje výrobní náklady. Volba materiálu tak není jen o počátečním výkonu, ale o dlouhodobé stabilitě, odolnosti vůči zanášení a chemické degradaci, stejně jako o ekonomické proveditelnosti. Například pro vysoce korozivní látky by PTFE mohl být preferován navzdory vyšším výrobním nákladům. Výběr polymerního materiálu je tedy komplexní inženýrské rozhodnutí, které musí zohlednit specifické požadavky aplikace, včetně chemického složení nástřiku, provozních teplot, požadované životnosti a ekonomické proveditelnosti. Tento přístup vede k vývoji kompozitních membrán, které kombinují výhody různých materiálů (např. PTFE povlak na PET nosiči) nebo k modifikaci stávajících polymerů s nanočásticemi [53] pro

překonání individuálních omezení. Běžně používané materiály pro výrobu MD membrán jsou uvedeny v **Tab. 1.2**.

Tabulka 1.2: Vlastnosti běžně používaných polymerních materiálů pro výrobu MD membrán.

Materiál	Klíčové vlastnosti	Výhody použití	Nevýhody použití
PVDF	Hydrofobní, mikroporézní, stabilní chemické vlastnosti, vysoká mechanická pevnost, dobrá zpracovatelnost, nízká vazba proteinů, biokompatibilní, sterilizovatelný, vysoká hustota pórů	Ultra-vysoká hydrofobnost, dobrá tepelná odolnost, snadné smáčení (lze modifikovat), stabilní výkon v DCMD	Relativně vysoká tepelná vodivost ($0,1652-0,1848 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) vedoucí k tepelným ztrátám, omezené použití v silných zásadách, křehkost při nízkých teplotách, náchylnost k znečištění
PTFE	Nejvyšší hydrofobnost (velmi nízká povrchová energie), vynikající chemická odolnost, vysoká tepelná stabilita, vysoká odolnost proti tlaku vody	Extrémně vysoká hydrofobnost, robustní pro korozivní prostředí a vysoké teploty, nízké tepelné ztráty ve VMD	Obtížná příprava metodami protahování nebo slinování, což zvyšuje výrobní náklady
PP	Hydrofobní, vynikající odolnost vůči rozpouštědlům, vysoká krystalinita	Dobrá chemická odolnost, stabilní výkon při dlouhodobém provozu	Komplexní příprava metodami protahování a tepelné fázové inverze
Polyimid	Tepelná stabilita, odolnost vůči chemikáliím	Vhodné pro vysokoteplotní aplikace a drsná chemická prostředí	Specifické aplikace v MD méně prozkoumané ve srovnání s fluoropolymerem

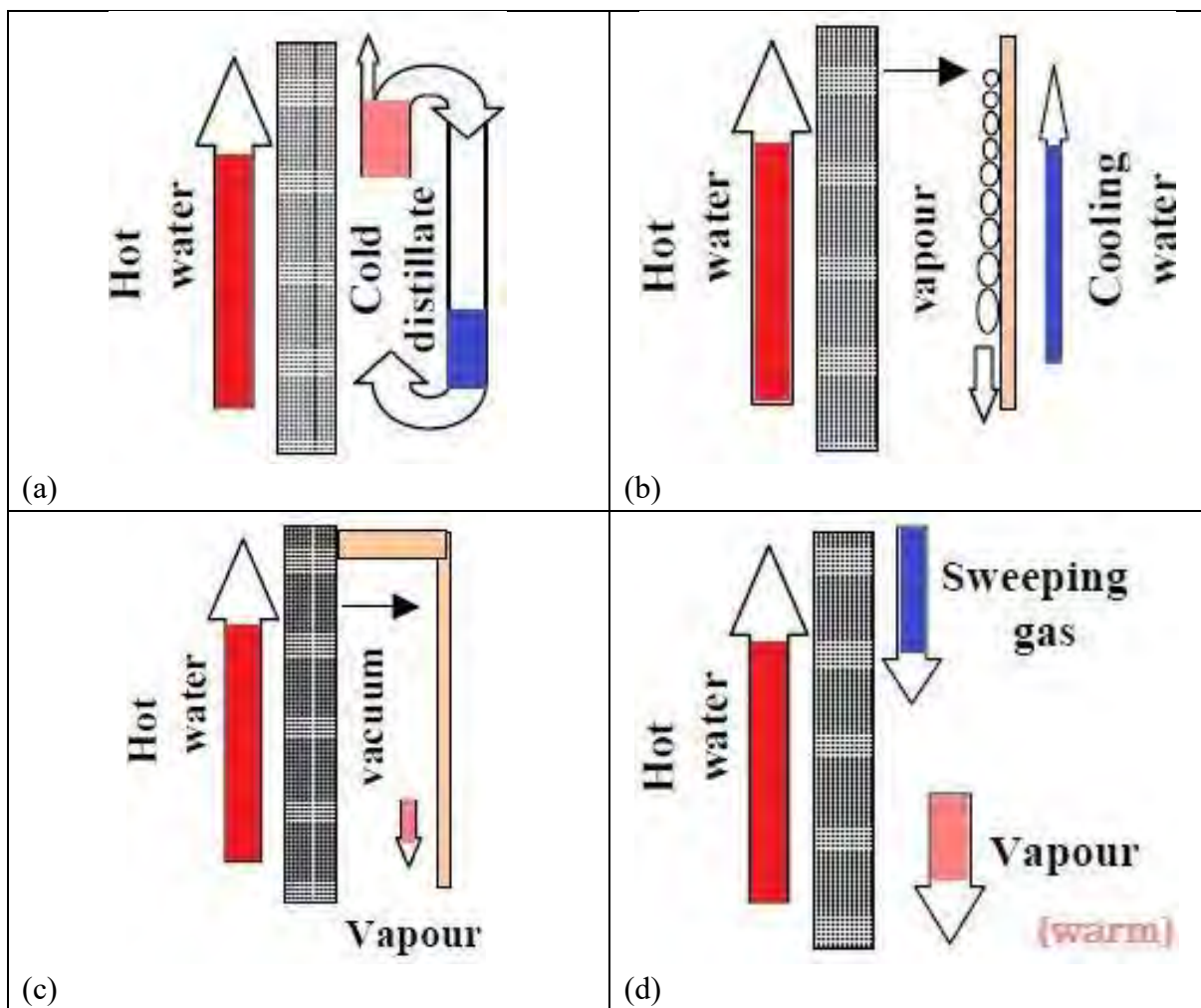
Kromě polymerních membrán se jako robustní alternativa pro MD objevují i **keramické membrány**. Tyto membrány nabízejí vynikající chemickou a tepelnou odolnost, což je činí vhodnými pro zpracování vysoce zasolených a abrazivních suspenzí [54–58]. Pro jejich použití v MD je však nezbytná chemická modifikace, která jim propůjčí hydrofobní vlastnosti a zabrání smáčení, zejména pro vakuovou membránovou destilaci (VMD). Studie ukázaly, že membrány z TiO_2 mohou překonat membrány z Al_2O_3 z hlediska přenosu hmoty, což je připisováno jejich větší velikosti pórů podpůrné vrstvy a nižší tepelné vodivosti. To naznačuje, že i v oblasti anorganických membrán existuje prostor pro optimalizaci materiálových vlastností pro specifické MD aplikace.

Pro překonání omezení jednotlivých materiálů a optimalizaci výkonu MD se stále více využívají **kompozitní membrány**. Tyto membrány integrují ultratenkou aktivní vrstvu s porézní podpůrnou maticí. Příkladem jsou ploché PVDF kompozitní membrány obsahující nanočástice, které jsou připravovány metodou lití roztoku na netkanou polyesterovou tkaninu

jako nosič. Dalším příkladem jsou PET-TM/PTFE kompozitní membrány, které kombinují hydrofobní vlastnosti a výrazně snižují náchylnost PTFE k zanášení s mechanickou pevností a odolností PET-TM. Aplikace PTFE povlaků na inherentně hydrofilní PET-TM membrány propůjčuje kritickou vodoodpudivost, což umožňuje lepší kontrolu nad smáčecími vlastnostmi, propustností a snižováním blokování pórů membrány. Plazmová úprava povrchu může dále zvýšit jejich hydrofobnost a celkovou provozní účinnost. Tyto kompozitní struktury mají potenciál zlepšit jak propustnost, tak tepelně izolační vlastnosti membrány [50, 51–55].

Způsob, jakým je generován rozdíl tlaku par napříč membránou, je určen specifickou konfigurací modulu. V **Tab. 1.3** a následně na **Obr. 1.16** je popsáno několik hlavních konfigurací MD:

- **DCMD („Direct Contact Membrane Distillation“ – Membránová destilace s přímým kontaktem):** jedná se o nejběžnější a nejstarší konfiguraci, kde je horký přiváděný roztok a studený permeátový roztok v přímém kontaktu s oběma stranami hydrofobní membrány. Pára se odpařuje z horké strany, prochází póry membrány a kondenzuje přímo v chladném permeátu.
- **AGMD („Air Gap Membrane Distillation“ – Membránová destilace se vzduchovou mezerou):** v této konfiguraci je mezi membránou a kondenzační plochou vzduchová mezera. Pára prochází membránou a vzduchovou mezerou, kde kondenzuje na chladné kondenzační ploše.
- **VMD („Vacuum Membrane Distillation“ – Vakuová membránová destilace):** na permeátové straně membrány je aplikováno vakuum, které snižuje parciální tlak par a usnadňuje transport. Kondenzace par probíhá mimo membránový modul.
- **SGMD („Sweep Gas Membrane Distillation“ – Membránová destilace se strhávacím plynem):** na permeátovou stranu membrány je přiváděn studený, inertní strhávací plyn, který odvádí páry pryč od membrány. Kondenzace par probíhá mimo modul.
- **PGMD („Permeate Gap Membrane Distillation“ – Membránová destilace s permeátovou mezerou):** novější konfigurace, která kombinuje prvky AGMD a DCMD. Vzduchová mezera v AGMD je vyplněna permeátovou vodou.



Obr. 1.16: Ukázka uspořádání běžně používaných membránových modulů: (a) – DCMD, (b) – AGMD, (c) VMD, (d) SGMD [51].

Tabulka 1.3: Porovnání běžně používaných MD modulů.

Konfigurace	Výhody použití	Nevýhody použití	Typické aplikace
DCMD	Jednoduchý návrh a provoz, vysoký tok permeátu.	Vysoké ztráty tepla kondukcí, nízká tepelná účinnost.	Odsolování mořské/brakické vody, odstraňování kontaminantů.
AGMD	Vysoká čistota permeátu, nízké riziko smáčení, nízké ztráty tepla kondukcí.	Vysoký odpor proti přenosu hmoty, nižší tok permeátu.	Zpracování odpadních vod, separace/odstraňování anorganických kyselin a organických sloučenin.
VMD	Zanedbatelné ztráty tepla kondukcí, vysoký tok permeátu.	Riziko smáčení membrány kvůli vakuu, vyšší spotřeba elektrické	Koncentrace ovocných šťáv, anorganických kyselin, získávání těkavých organických

		energie (vakuové zařízení).	sloučenin, koncentrace RO solanky.
SGMD	Nízké konduktivní ztráty tepla, vysoký tok permeátu.	Vyžaduje velký kondenzátor (kvůli objemu plynu), drahé.	Koncentrace ovocných šťáv, odstraňování netěkavých organických látek, zpracování ethanolu.
PGMD	Nižší odpor proti přenosu hmoty než AGMD, přímé použití přiváděné vody jako chladiva.	Novější konfigurace, méně prozkoumaná komerční implementace.	Odsolování mořské vody (např. solární systémy).

Na **Obr. 1.17** je znázorněn deskový modul pro membránovou destilaci s přímým kontaktem fází, s možným souproudým i protiproudým uspořádání.



Obr. 1.17: Ukázka komerčního deskového modulu pro membránovou destilaci s přímým kontaktem fází [57].

Navzdory svému značnému potenciálu čelí membránová destilace (MD) několika významným technickým a ekonomickým výzvám, které brání jejímu širšímu průmyslovému uplatnění. Současný výzkum a vývoj je zaměřen na překonání těchto bariér a na posun MD technologie vpřed [59].

Mezi hlavní výzvy, které je třeba řešit, patří především **relativně nízký tok permeátu** ve srovnání s tlakově řízenými membránovými procesy. Dalším kritickým problémem jsou **vysoké konduktivní ztráty tepla**, které snižují celkovou tepelnou účinnost a efektivní teplotní gradient napříč membránou. Tento jev, známý jako teplotní polarizace, je hlavním omezujícím faktorem účinnosti přenosu hmoty. **Smáčení membrány („wetting“)**, kdy kapalina proniká do pórů, je závažným problémem, který vede ke snížení kvality permeátu a ztrátě separační kapacity. S tím souvisí i **zanášení membrány a tvorba úsad**, které vedou k redukci toku a degradaci výkonu. Tvorba úsad je zvláště problematická při odsolování [56–59].

Problémy se týkají jak membrán, tak modulů. Stále existuje **nedostatek membrán s ideálními vlastnostmi** pro MD. Membrány musí mít vysokou hydrofobnost, vysoký tlak vstupu kapaliny (LEP), vysokou propustnost, nízkou náchylnost k zanášení, nízkou tepelnou vodivost a vynikající chemickou, tepelnou a mechanickou stabilitu. Existuje inherentní kompromis mezi propustností a odolností proti smáčení, a tenčí membrány, ačkoliv zlepšují přenos hmoty, zvyšují tepelné ztráty a snižují mechanickou pevnost [52].

V oblasti modulů je výzvou návrh **energeticky účinných konfigurací**, které jsou schopny zmírnit teplotní polarizaci a zlepšit přenos hmoty a tok permeátu. Chybí také standardizované testovací podmínky, což ztěžuje srovnání různých konfigurací. Celkový návrh modulu a procesu je pro úspěch MD klíčový.

Budoucí výzkum a vývoj v oblasti MD je tedy zaměřen na několik klíčových směrů s cílem překonat současné výzvy a rozšířit její uplatnění. Jedním z hlavních směrů je **vývoj nových membránových materiálů a uspořádání modulů**. To zahrnuje optimalizaci vlastností membrán, jako je struktura pórů, superhydrofobní povrch a prevence smáčení. Cílem je dosáhnout vyššího toku permeátu, lepší odolnosti proti zanášení a smáčení a vyšší energetické účinnosti. Dalším klíčovým trendem je **zlepšování energetické účinnosti** celého procesu. To zahrnuje minimalizaci tepelných ztrát a optimalizaci rekuperace tepla v rámci modulů a systémů. **Zvětšování měřítka („scaling up“)** MD systémů z laboratorní na průmyslovou úroveň je rovněž prioritou [51–53].

1.9 Závěr

Materiál membrány ovlivňuje ve zvýšeně míře proveditelnost procesu, příp. účinnost separace. Pro výrobu membrán lze použít různé polymerní materiály (deriváty celulózy, akryláty, polyamidy, polysulfony, polyestery, polyvinylchlorid, polypropylén, polykarbonát, fluoroplasty apod.). Známe ale také i membrány ze sintrovaných kovů, skla, uhlíku, speciálních typů keramiky, např. na bázi Al_2O_3 , ZrO_2 nebo TiO_2 . Výběr je závislý především na typu separované látky a teplotě, při které separace probíhá. Vzhledem k tomu, že základní výkonová charakteristika membrány, tj. intenzita toku permeátu (množství permeátu získané při daných pracovních podmínkách na jednom metru čtverečném membrány) je relativně nízká (desítky až stovky litrů na čtverečný metr za hodinu), je nezbytné pro zpracování větších množství nástríku zajistit v průmyslových zařízeních velkou aktivní plochu membrán (desítky až tisíce m^2). Proto jsou membrány již při výrobě obvykle zabudovávány do ochranných pouzder, modulů.

Výzkum a vývoj membránových materiálů a membrán je širokým multidisciplinárním oborem, který je v současné době v České republice zajištěn zejména akademickými pracovišti a jejich

případnou kooperací s výrobcem. Oblast základního a aplikovaného výzkumu zahrnuje v hlavním směru ionexové heterogenní membrány a bipolární membrány s komplexním přístupem od materiálového výzkumu funkcionalizovaných iontovýměnných materiálů až po technologii jejich výrob. Dále pak v menším rozsahu zahrnuje nepolární membrány pro tlakové separace, membrány a materiály využitelné pro separace plynů. Součástí aktivit České membránové platformy je podpora charakterizace vlastností, studium morfologie, sledování rizika zanášení a otravy membrán s vazbou na regenerační postupy, technologie přípravy a výroby a modelování transportních dějů na membránách. Cílem aktivit platformy je zajistit přenos informací a podporu kooperací při řešení přípravy nových modifikovaných typů heterogenních ionexových membrán pro demineralizaci vod a průmyslových roztoků, pro produkci ultračisté vody a pro potravinářství včetně návrhu technologie výroby. Výsledkem posledního období je modifikovaná heterogenní ionexová membrána pro elektroforézu ve formě bezešvé samonosné trubky včetně technologie její výroby a druhým výsledkem je stabilní bipolární membrána heterogenního typu včetně technologie výroby.

Pro bezproudové použití iontovýměnné membrány je připravena a testována heterogenní membrána ve tvaru dutého vlákna s cílovým využitím v difuzní dialýze.

Mezi nová témata patří studium a příprava hybridních membránových struktur, která je současným vývojovým trendem vedoucím k novým materiálům a jejich aplikacím k výkonným membránovým separacím, často s kumulovaným účinkem katalyzované chemické reakce. Pozornost je věnována antibakteriálním úpravám membrán zajišťujícím ochranu povrchu membrán při zpracování biologických substrátů. Jednou z možných cest je modifikace stávajících membránových struktur postupy používanými v nanotechnologiích. Takovým systémům je předpovídána významná perspektiva v rámci ekologického pojetí výrobních technologií i ochrany životního prostředí. Zábranou jejich aplikačního rozvoje je nedostatečné zpracování chemických a fyzikálních souvislostí transportu látek multifunkční membránou.

Strategickým úkolem je rozvoj iontovýměnných heterogenních membrán vedoucí k optimalizaci jejich využití v různých aplikačních oblastech. Sleduje se zvýšení jejich mechanické a tepelné odolnosti i chemická stabilita umožňující využití v širokém intervalu koncentrací substrátů.

Výzkum v oblasti membrán a membránových modulů považujeme za klíčovou část optimalizace a inovace v membránových procesech užívaných v řadě separačních technologií. Na výzkumných projektech pro tuto oblast se musí podílet jak výzkum základní, uskutečňovaný na akademických pracovištích, tak aplikační výzkum s navazujícím vývojem prováděný v kooperaci s výrobcem, méně často s uživatelem membránového procesu. Sledované problémy zahrnují studium transportu látek membránou, hydrauliky a přenosu hmoty v membránových modulech, optimalizaci a design modulů i jejich uspořádání v membránovém zařízení. Perspektivní je i matematické modelování procesů pro následný návrh technologií. Z hlediska kategorizace membránových procesů se jedná o elektromembránové procesy – elektrodialýza (ED), elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM), elektroforéza (EFC), elektrodeionizace (EDI), dále o tlakové membránové procesy – reverzní osmóza (RO), nanofiltrace (NF), ultrafiltrace (UF), mikrofiltrace (MF) a membránové moduly pro separace plynů a par, kde začíná výrazný nárůst poptávky vhodných technologií. Znalostní báze

procesních charakteristik modulů tlakových membránových procesů postrádá dosud řešení složitějších, vícesložkových systémů v návaznosti na předpokládaný aplikační potenciál. Výzkum v oblasti MD se zaměřuje zejména na další vývoj membránových materiálů a návrhů modulů, zlepšování energetické účinnosti, zvětšování měřítka a integraci s jinými technologiemi. Tyto snahy posilují pozici MD jako klíčové technologie pro udržitelné hospodaření s vodou a zdroji, zejména v kontextu s rostoucím nedostatkem vody a s potřebou zpracování komplexních odpadních toků. Neustálá inovace v materiálové vědě a systémové integraci je nezbytná pro plné využití potenciálu membránové destilace v průmyslových aplikacích.

Membrány jsou nepostradatelné v řadě aplikací: produkce pitné vody, energie, regenerace tkání, balící technika, potravinářství (vinařství, pivovarnictví, mlékárny), separace nutné pro výrobu chemického, automobilového a elektronického průmyslu atd. Vedle jejich tradiční separační funkce se objevují další požadavky pro specifická užití, např. při reakcích (katalýza), fázovém kontaktu (membránové stykače). V různých oblastech jsou požadovány membrány se specifickými vlastnostmi povrchu (hydrofobicita, oleofobicita, hemokompatibilita), funkcionalizované membrány se specifickými ligandy, se zvýšenou odolností např. vůči rozpouštědlům a různým čistícím činidlům, s odolností vůči vysokým teplotám nebo extrémním pH, se zvýšenou selektivitou bez poklesu toku, použitelné ve standardních základních modulech apod. Odpovědí na všechny tyto rozdílné požadavky je škála materiálů (polymery, kovové, keramické či hybridní), stejně tak různé metody jejich přípravy, včetně tenkých vrstev. Významným prostředkem pro pochopení mechanismu a předpovídání výkonu za daných pracovních podmínek jsou modelování a simulace.

Modelování a simulace [38] jsou využívány při výzkumu a vývoji membrán pro chirální dělení enantiomerů z racemických směsí, což je velice palčivá problematika v oblasti potravinářství a farmacie. Velká část přírodních látek je chirálních. Vyskytují se ve formě enantiomerů či diastereomerů. Každý z enantiomerů má jiné stereoselektivní chování. V potravinářství se jedná o různou chuť či vůni. Při aplikaci léčiv mohou být důsledky mnohem závažnější. Ve farmaceutickém průmyslu jsou enantiomery využívány pro jejich rozdílné terapeutické působení. Jeden z enantiomerů může mít velice pozitivní účinky na léčbu, kdežto druhý může tyto účinky snižovat nebo dokonce může být škodlivý a jeho podání může mít až fatální důsledky. Z těchto důvodů se v potravinářství a farmacii klade důraz na dělení enantiomerů z racemických směsí. Enantiomery obsažené v racemické směsi mají stejné chemické i fyzikální vlastnosti, proto se velice těžce oddělují.

Enantioselektivní membrány se jeví jako velice zajímavé řešení separace chirálních látek [39–43]. Separace probíhá díky chirálním místům, která jsou zabudována v membráně. Mohou být rozděleny na kapalné chirálně selektivní membrány (Supported liquid – chirální kapalina je imobilizována v pevném porézním nosiči, Bulk liquid – dvě nemísitelné kapaliny, z nichž jedna je chirální, Emulsion liquid – chirální kapalina je stabilizována surfaktanty) a pevné polymerní chirálně selektivní membrány, kdy chirální vlastnosti má hlavní polymerní řetězec (celulóza, chitosan, alginát sodný atd.), nebo na hlavním polymerním řetězci jsou navázány chirální větve, nebo v polymerní membráně jsou zabudovány chirálně selektivní ligandy (cyklodextrin, crown ethery, albumin, apoenzym, protilátky, DNA), nebo nechirální membrány, které byly připraveny z achirálního polymeru s transformací do jednostranné šroubovice nebo do

nechirálního polymeru byl proveden otisk jednoho z enantiomerů („molecularly imprinting membrane“).

V posledních letech se výzkum a vývoj již nezaměřuje na osvědčené membránové materiály, ale zabývá se spíše modifikacemi, které by výrazně vylepšily požadované vlastnosti membrán (selektivita, zvýšený transport, odolnost proti zanášení). Jsou vyvíjeny nové typy kompozitních nebo hybridních membrán šité na míru požadovaným separacím [44].

Jedním ze směrů je vývoj membrán s usnadněným transportem, které mají ve své struktuře zabudovanu látku, která má afinitu k jedné ze složek dělené směsi a tato složka je preferenčně transportována přes membránu. Vhodná látka s požadovanou afinitou může být dispergováný kov v polymeru, zabudovaná iontová kapalina [45], iontovýměnné skupiny apod.

Výzkum též řeší odolnost membrán proti zanášení jejich povrchovou modifikací (zvýšení hydrofobicity, povrchový náboj). Bez významu není ani výzkum a vývoj nových, chytrých membrán, které by byly schopné separovat vysoce cenné látky ze zředěných roztoků [46].

Aplikace výsledků ve výzkumu a vývoji nových membrán je omezena možností implementace nových typů membrán do průmyslu z hlediska materiálového, technologického a ekonomického.

1.10 Literatura

1. Maciel-Cerda A. (Ed.), *Membranes, Materials, Simulations, and Applications*. Springer International Publishing, eBook, 2017.
2. Drioli E., Giorno L. (Eds.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, eBook, 2016.
3. da Silva Biron D., dos Santos V., Zeni M., *Ceramic Membranes Applied in Separation Processes*, Springer International Publishing, eBook, 2018.
4. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, 2003.
5. van Koningsveld H., *Compendium of Zeolite Framework Types: Building Schemes and Type, Characteristics*, Elsevier, 2007.
6. Ockwig N. W., Nenoff T. M., *Membranes for Hydrogen Separation*, Chem. Rev., 2007.
7. Ismail, A. F., Rana, D., Matsuura, T., Foley, H. C., *Carbon-based Membranes for Separation Processes*, Springer-Verlag New York, 2011.
8. Ladewig B, Al-Shaeli M. N. Z., *Fundamentals of Membrane Bioreactors: Materials, Systems and Membrane Fouling*, Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering, 2017.
9. Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., bakagura E., Xu T., Ion exchange membranes: New developments and applications, *Journal of Membrane science* (2017), 522, 267–291.
10. Xu T., Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science* (2005), 263, 1–29.
11. Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J., Sifat P., Pourcelly G., Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, *Desalination*, (2014), 342, 85–106.
12. Wang J., Gu S., Kaspar R. B., Zhang B., Yan Y., Stabilizing the imidazolium cation in hydroxide-exchange membranes for fuel cells, *ChemSusChem*, (2013), 6, 2079–2082.
13. Marti-Calatayud M. C., Garcia-Gabaldón M., Pérez-Herranz V., Sales S., Mestre S., Synthesis and electrochemical behaviour of ceramic cation-exchange membranes based on zirconium phosphate, *Ceramics International* (2013), 39(4), 4045–4054.
14. Marti-Calatayud M. C., Garcia-Gabaldón M., Pérez-Herranz V., Sales S., Mestre S., Ceramic anion-exchange membranes base on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide, *RSC Adv.* (2015), 5, 46348–46358.
15. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S., Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis, *Desalination* (2014), 342, 183–203.
16. Mikulášek P. a kol., *Tlakové membránové procesy*, 1. Vydání, VŠCHT Praha, 2013.
17. Yap Ang M. B. M., Ji Y. L., Huang S. H., Tsai H. A., Hung W. S., Hu C. C., Lee K. R., Lai J. Y., Incorporation of carboxylic monoamines into thin-film composite polyamide membranes to enhance nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science* (2017), 539, 52–64.

18. Kong X., Zhang Y., Zeng S. Y., Zhu B. K., Zhu L. P., Fang L. F., Matsuyama H., Incorporating hyperbranched polyester into cross-linked polyamide layer to enhance both permeability and selectivity of nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* (2016), 518, 141–149.
19. Wu M., Ma T., Su Y., Wu H., You X., Jiang Z., Kasher R., Fabrication of composite nanofiltration membrane by incorporating attapulgite nanorods during interfacial polymerization for high water flux and antifouling property, *Journal of Membrane Science* (2017), 544, 79–87.
20. Wen P., Chena Y., Hu X., Cheng B., Liu D., Zhang Y., Nair S., Polyamide thin film composite nanofiltration membrane modified with acyl chlorided graphene oxide, *Journal of Membrane Science* (2017), 535, 208–220.
21. Zhang H., Li B., Pan J., Qi Y., Shen J., Gao C., Van der Bruggen B, Carboxyl-functionalized graphene oxide polyamide nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing monovalent salt, *Journal of Membrane Science* (2017), 539, 128–137.
22. Jakub Peter, Membránová separace plynů a par, Membrane gas and vapor separation, Praha: Deep Synergy, 2016.
23. Buxbaum R. E., Space group Cp2 alloys for the use and separation of hydrogen, US Pat. 7,323,034, 2008.
24. Jyoti G., Keshav A., Anandkumar J., Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction, *Journal of Engineering* (2015), 25, 27068.
25. Vane L. M., A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2005), 80, 603–629.
26. Uragami T., Science and Technology of Separation Membranes, 1. edition, John Wiley & Sons Ltd, 2017.
27. Guan K., Liu G., Matsuyama H., Jin W., Graphene-based membranes for pervaporation processes, *Chinese Journal of Chemical Engineering* (2020), 28(7), 1755–1766.
28. <https://www.asio.cz/cz/264.tlakove-membranove-procesy-ve-vodnim-hospodarstvi>
29. <http://sch.vscht.cz/vyzkum/laboratore-a-vyzkumne-skupiny/vyzkumna-skupina-potravinarskych-procesu/technologicka-hala-procesu/>
30. Membránové procesy v potravinářství, Česká membránová platforma o.s., Česká Lípa, 2015.
31. http://www.wassertech.net/images/stories/filtration_equipment/filtration_en.jpg
32. <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/1071/prilohy/1.mempro-mlk.pdf>
33. <https://www.appliedmembranes.com/toray-membranes.html>
34. <http://www.sxceramic.com/cs/ceramic-membrane.html>
35. <http://pcimemtech.com/A5.html>
36. Baker R W Membrane Technology and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2004.

37. Václavík L., Káňavová N., Machuča L., Doležel M., Amrich M., Tvrzník D., The development of electrodialysis modules for specific applications, *Desalination and Water Treatment*, (2015), 56(12), 3278–3284.
38. Škvára J., Nezbeda I., Molecular dynamics study of racemic mixtures: Solutions of ibuprofen and β -cyclodextrin in methanol, *Journal of Molecular Liquids*, (2018), 265, 791–796.
39. Charcosset C., *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics*, Elsevier, 2012.
40. Xie R., Chu L. Y., Deng J. G., Membranes and membrane processes for chiral resolution, *Chem. Soc. Rev.* (2008), 37, 1243–1263.
41. Okamoto Y., Chiral Polymers for Resolution of Enantiomers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (2009), 47, 1731–1739.
42. Hovorka Š., Randová A., Borbášová T., Sysel P., Vychodilová H., Červenková-Šťastná L., Brožová L., Žitka J., Storch J., Kačírková M., Drašar P., Izák P., Permeability and diffusion coefficients of single methyl lactate enantiomers in Nafion® and cellophane membranes measured in diffusion cell, *Separation and Purification Technology* (2016), 158, 322–332.
43. Brožová L., Žitka J., Sysel P., Hovorka Š., Randová A., Storch J., Kačírková M., Izák P., Stereoselective behavior of Nafion® membranes towards (+)- α -pinene and (-)- α -pinene, *Chemical Engineering & Technology* (2015), 38(9), 1617–1624.
44. Zhang Q., Zhang Z., Dai L., Wang H., Li S., Zhang S., Novel insights into the interplay between support and active layer in the thin film composite polyamide membranes, *Journal of Membrane Science* (2017), 537, 372–383.
45. Noble R. D., Gin D. L., Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science* (2011), 369, 1–4.
46. Zhang L., Zha X., Zhang G., Gu J., Zhang W., Huang Y., Zhang J., Chen T., Designing a reductive hybrid membrane to selectively capture noble metallic ions during oil/water emulsion separation with further function enhancement, *J. Mater.Chem.A*, (2018), 6, 10217–10225.
47. Regmi C., Kshetri Y.K., Wickramasinghe S.R., Carbon-Based Nanocomposite Membranes for Membrane Distillation: Progress, Problems and Future Prospects, *Membranes* (2024), 14, 160.
48. Xue L., Pan. J., Macedonio F., Ursino C., Carraro M., Bonchio M., Drioli E., Figoli A., Wang Z., Cui Z., Fluoropolymer Membranes for Membrane Distillation and Membrane Crystallization. *Polymers*, (2022), 14, 5439.
49. Eykens L., Sitter. K.D., Dontremont C., Pinov L., Van der Bruggen B., Membrane synthesis for membrane distillation: A review, *Separation and Purification Technology* (2017), 182, 36-51.
50. Satulu L., Kravets L.I., Orelovich O.L., Mitu B., Dinescu G., High-Performance PET-TM/PTFE-like Composite Membranes for Efficient Salt Rejection via Air Gap Membrane Distillation, *Polymers* (2025), 17, 290.
51. Mashetseva A.A., Sutekin D.S., Rakisheva S.R., Barsbay M., Composite Track-Etched Membranes: Synthesis and Multifaced Applications. *Polymers*, *Polymers* (2024), 16, 2616.

52. Francis L., Ahmed F.E., Hilal N., Advances in Membrane Distillation Module Configurations. *Membranes*, (2022), 12(1), 81.
53. Zhang Z., Xian H., Review of Hybrid Membrane Distillation Systems, *Membranes*, (2024), 14(1), 25.
54. Floros I.N., Kouvelos E.P., Pilatos G.I., Hadjigeorgiou E.P., Gotzias A.D., Favvas E.P., Sapalidis A.A., Enhancement of Flux Performance in PTFE Membranes for Direct Contact Membrane Distillation, *Polymers* (2020), 12(2), 345.
55. Shakayeva A.K., Yeszhanov A.B., Borissenko A.N., Kassymzhanov M.T., Zhumazhanova A.T., Khlebnikov N.A., Nurkassimov A.K., Zdorovets M.V., Güven O., Korolkov I.V., Surface Modification of Polyethylene Terephthalate Track-Etched Membranes by 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptyl Acrylate for Application in Water Desalination by Direct Contact Membrane Distillation, *Membranes* (2024), 14(7), 145.
56. Su, C., Horseman, T., Cao, H., Christie, K., Li, Y., Lin, S., Robust superhydrophobic membrane for membrane distillation with excellent scaling resistance. *Environmental Science and Technology* (2019), 53, 11801–11809.
57. <https://pmiapp.com/products/membrane-distillation-module/>
58. Ming L.C., Hafiz P.M., Dzarfan O.M.H., Roziana K., Maryam J.S., Membrane Distillation for Wastewater Treatment: Advances in Membrane Types, Materials, Design, Challenges, and Emerging Innovations, *Journal of Membrane Science and Research* (2025), 3, 11.
59. Shirazi M.M.A., The Latest Developments and Future Directions in Membrane Distillation, *Journal of Membrane Science and Research* (2023), 9(2), 93–98.

2 TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY

Petr Mikulášek (Jaromír Fiala, Jaroslav Raclavský, Marek Šír)

2.1 Základní popis a historický vývoj

2.1.1 Konvenční tlakové membránové procesy

Názvem konvenční tlakové membránové procesy se zpravidla označují čtyři typy separačních technik: **mikrofiltrace (MF)**, **ultrafiltrace (UF)**, **nanofiltrace (NF)** a **reverzní osmóza (RO)** [1]. Jejich společným znakem je použití polopropustné membrány jako separačního elementu a tlakového rozdílu jako hnací síly transportu přes membránu. Vzájemná odlišnost spočívá ve velikostech používaných tlakových rozdílů, vlastnostech membrán a převažujícím transportním mechanismu. Tlakové membránové procesy se využívají ke koncentrování nebo čištění zředěných roztoků a disperzí. Velikost separovaných částic nebo molekul a chemické vlastnosti rozpouštědla jsou určujícími faktory pro výběr vhodného typu membrány.

Působením hnací síly, tj. tlakového rozdílu nad membránou a pod ní, procházejí membránou molekuly rozpouštědla, resp. nízkomolekulární látky, zatímco větší molekuly nebo částice jsou membránou zachyceny. Postupujeme-li od MF přes UF a NF k RO, velikost separovaných částic (nebo molekul) klesá, a tedy i velikost pórů odpovídajících membrán musí být menší. To rovněž znamená, že se zvyšuje odpor membrány vůči transportu hmoty a pro dosažení stejné intenzity toku permeátu je nutné aplikovat stále vyšší tlak. Mezi jednotlivými tlakovými membránovými procesy nicméně neexistuje ostrá hranice.

2.1.1.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace je proces, který se nejvíce podobá klasické filtraci. Velikost pórů mikrofiltračních membrán se pohybuje v rozmezí od 0,05 μm do 10 μm , z čehož vyplývá, že proces se uplatňuje především pro dělení suspenzí a disperzí. Mikrofiltrační membrány se připravují jak z organických látek (polymerů), tak i anorganických materiálů (keramika, kovy, sklo) a jedná se nejčastěji o (a)symetrické, příp. kompozitní, porézní membrány.

Systematické studium mikrofiltrace je datováno na počátek dvacátého století, kdy Bechold připravil první membrány z roztoků a byl schopen podle typu přípravy měnit velikost pórů membrány. Zároveň jako první použil metodu bublinkového tlaku ke stanovení maximální velikosti pórů. Kolem roku 1918 Zsigmondy a Bachmann vyvinuli jako první metodu pro přípravu membrán z nitrátu celulosy, které byly komerčně využitelné. Zároveň jako první použili termín „membránový filtr“. Membránové separační metody se staly důležitými těsně po druhé světové válce, kdy byly použity k bakteriologickému vyšetření systémů zásobování vodou, a právě toto využití se stalo počátkem rozsáhlého studia technologií membránové filtrace, tj. mikrofiltrace. V roce 1950 Goetz vyvinul novou metodu pro přípravu membrán s vyšším výkonem, kterou v roce 1954 převzala firma Millipore, Co. k průmyslové produkci membrán.

První komerční aplikací MF membrán byla biologická a farmaceutická výroba v šedesátých letech. V následujících 20 letech byly MF membrány využívány převážně pro sterilní filtrace (odstranění mikroorganismů) ve farmaceutickém průmyslu a jako koncová filtrace (odstranění

částic) oplachových vod při výrobě polovodičů. MF byla také použita pro sterilizaci piva a vína, jakož i pro snadné a ekonomicky výhodné čiření jablečných a jiných ovocných šťáv. Vzhledem k vyšším nákladům nebyla MF až do poloviny 80. let používána v úpravách vody. Velká změna v použití MF byla způsobena epidemií *Cryptosporidium* v USA v roce 1992, což vzhledem k přísným normám na odstranění uvedeného patogenu v systémech pro zásobování vodou vedlo k širokému využití tlakových membránových procesů. Před rokem 1963 byly membrány pro MF vyráběny převážně z nitrocelulózy nebo esterů celulózy. Vývoj vysoce odolných membrán na bázi polypropylenu, polyamidu a polysulfonu umožnil v dalších letech výrazný rozvoj použití MF v dalších aplikacích.

Aplikace mikrofiltrace

Mikrofiltrace se používá v laboratorním i průmyslovém měřítku tam, kde je nutné z kapaliny odstranit částice větší než 0,1 μm . V průmyslovém měřítku bývá nejvíce využívána pro předčišťování nástřiku (tzv. pojistná filtrace) před reverzní osmózou při výrobě velmi čisté vody (pro farmaceutický, kosmetický, elektrochemický průmysl a energetiku) a procesní vody (výroba pitné vody, alkoholu apod.). Stále širší uplatnění nachází též v procesech čištění odpadních vod, zvláště ve zpracování odpadních proudů ve speciálních chemických technologiích, kde umožňuje snadnou a rychlou recyklaci cenných látek jejich zkoncentrováním. Skutečným odpadním produktem poté zůstává pouze čistá voda, kterou lze též vracet do technologického procesu.

Stále více se mikrofiltrace využívá přímo v technologických procesech především v potravinářském průmyslu, a to jako proces čistě separační, či jako součást membránového bioreaktoru. V něm, kromě funkce separační, též slouží velký aktivní povrch membrán jako nosič pro zachycení živých kultur.

2.1.1.2 Ultrafiltrace

Ultrafiltrace představuje jakýsi předěl mezi mikrofiltrací a nanofiltrací. Velikost pórů ultrafiltračních membrán se pohybuje v rozmezí od 10 nm do 0,05 μm . Typické použití ultrafiltrace je zachycování makromolekulárních a koloidních látek z roztoků (s molekulovou hmotností 10^3 – 10^6 Da). Ultrafiltrační membrány lze společně s mikrofiltračními považovat za čistě porézní membrány, jejichž rejekce je dána poměrem velikosti a tvaru zachycovaných molekul a velikosti pórů. Transport částic (molekul) je pak přímo úměrný velikosti působícího tlakového rozdílu nad a pod membránou.

Hlavní rozdíl mezi oběma procesy, tj. mezi MF a UF, spočívá v menší velikosti pórů a menší porozitě ultrafiltračních membrán, a tedy i vyšším hydrodynamickém odporu. Tloušťka aktivní vrstvy je zde obvykle menší než 1 μm .

Většina komerčně vyráběných ultrafiltračních membrán se vyrábí inverzí fází polymerních materiálů. Některé z těchto materiálů jsou polysulfony, polyvinylfluoridy, polyakrylonitril, acetáty celulosy, polyamidy, polyimidy. Kromě toho se používají i anorganické materiály, tj. Al_2O_3 a ZrO_2 .

Ultrafiltrační membrány byly studovány v laboratorním nebo v malém měřítku již od roku 1907. První komerční UF-membrány byly zavedeny v polovině šedesátých let firmami Millipore a Amicon jako součást vývoje asymetrických RO-membrán. Výroba UF-membrán

vycházela na počátku z komerčního acetátu celulózy, protože byly připravovány souběžně s výrobou RO-membrán. Historický vývoj procesu ultrafiltrace je uveden v **Tab. 2.1**.

Tabulka 2.1: Historický vývoj procesu ultrafiltrace

Rok	Popis vývoje UF
1907	Bechhold připravil membrány vyrobené z roztoku nízkonitrované celulózy s definovanou velikostí pórů, první použití názvu ultrafiltrace
1918	Zsigmondy a Bachmann patentovali filtr vyrobený z roztoku nízkonitrované celulózy
1926	komercializace výroby UF-membrán firmou Membrane Filter GmbH
1963	Loeb a Sourirajan vyvinuli asymetrické RO membrány
1966	průmyslová výroba UF membrán v laboratořích firmy Amicon, vývoj polysulfonových a PVDF membrán
1967	výroba prvních UF membrán ve formě dutých vláken firmou Amicon
1969	instalace komerční trubkové UF jednotky firmou Abcor
1973	představení UF jednotky s membránami ve formě dutých vláken firmou Romicon
1980	komercializace spirálově vinutých UF modulů firmou Abcor
1988	první významné komerční použití keramických UF membrán

Ultrafiltrace se často používá pro zkoncentrování makromolekul z roztoků, přičemž do permeátu přecházejí nízkomolekulární látky (a molekuly rozpouštědla). Pro výběr vhodné membrány se jako kritérium zpravidla uvažuje hodnota „cut-off“.

Při návrhu a hodnocení procesu je třeba opět přihlížet k existenci a vlivu koncentrační polarizace a zanášení membrán. V průběhu ultrafiltrace se často na povrchu membrány hromadí zachycované makromolekuly a zvyšují tak jejich koncentraci v blízkosti membrány. Při ustáleném stavu je konvektivní tok molekul k membráně rovný zpětné difuzi do hlavního proudu. Dalším zvyšováním tlaku již pak neroste intenzita toku permeátu, protože se současně zvyšuje odpor mezní vrstvy (dosáhlo se limitní hodnoty). Tento jev pak významně ovlivňuje výkon zařízení. Proto je i vývoj membrán a membránových jednotek zaměřen na tepelnou a chemickou odolnost materiálu a schopnost snížit (zamezit) zanášení membrán. Velký důraz je opět kladen na výběr vhodného typu modulu a konstrukci celého systému.

Aplikace ultrafiltrace

Ultrafiltrace nachází využití v široké oblasti aplikací, kdy je potřeba separovat makromolekulární látky, resp. látky s vysokou molární hmotností. Příkladem mohou být např. zkoncentrování mléka a výroba sýrů v potravinářství, získávání proteinů ze syrovátky, čištění ovocných džusů a alkoholických nápojů a další aplikace v chemickém a farmaceutickém průmyslu, metalurgii a papírenství.

Mikrofiltrace i ultrafiltrace se často využívají jako předřadné procesy před reverzní osmózou.

2.1.1.3 Nanofiltrace

Nanofiltrace je tlakový membránový proces, při kterém jsou primárně oddělovány organické látky s nízkou molekulovou hmotností (200–1000 Da) a vícevalentní soli od jednovalentních solí a od molekul rozpouštědla. Velikost aplikovaných tlaků se pohybuje v rozmezí $10\text{--}40 \cdot 10^5$ Pa (je nutné překonat osmotický tlak).

Nanofiltrační a reverzně-osmotické membrány představují jakýsi předěl mezi mikroporézními membránami a neporézními membránami pro pervaporaci či separaci plynů. Protože intenzita toku permeátu je nepřímě úměrná tloušťce materiálu, je zřejmé, že důležitým požadavkem na nanofiltrační membrány bude co nejmenší tloušťka aktivní vrstvy. Ta se pohybuje pod 1 μm , vrstva nosiče má obvykle tloušťku 50–150 μm . Z množství polymerních materiálů pak pro separace vodných systémů (např. odsolování) nejvíce vyhovují hydrofilní polymery s nízkou propustností pro separovanou složku.

Na tomto místě je však nutné zdůraznit, že na separační vlastnosti NF-membrán má výrazný vliv náboj membrány a současně i pH prostředí, které výrazně ovlivňuje dělicí schopnost membrány v případě ionizujících organických látek.

Termín nanofiltrace byl zaveden firmou FilmTec v druhé polovině osmdesátých let minulého století k popisu RO procesu, který „selektivně a úmyslně umožňuje některým iontům obsaženým ve vodném roztoku prostupovat membránou“. Během několika let další membranologové začali používat tento název a Eriksson v roce 1988 byl jedním z prvních, který prosadil toto označení do terminologie membránových procesů. Je však nutné uvést, že ve skutečnosti tyto membrány, které vykazovaly selektivitu mezi oblastmi použití UF a RO, existovaly již v šedesátých letech minulého století, avšak byly označovány jako „otevřené RO-membrány“, „volné RO-membrány“, „nízkotlaké RO-membrány“, resp. jako „mezilehlé RO/UF-membrány“ nebo „nepropustné UF-membrány“.

Aplikace nanofiltrace

První průmyslové aplikace byly zaměřeny na odsolování barviv a opticky zjasňujících prostředků. Retence nanofiltračních membrán pro jednovalentní ionty (Na^+ , Cl^-) je mnohem nižší, než pro ionty vícemocné (Ca^{2+} , CO_3^{2-}). Kromě toho jsou nanofiltrační membrány schopny zachytit většinu nízkomolekulárních látek včetně herbicidů, pesticidů, barviv a cukrů. V menší míře lze nanofiltraci využít i v potravinářském a mlékárenském průmyslu.

2.1.1.4 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza je membránová separace schopná dělit nízkomolekulární látky i jednovalentní ionty převážně z vodných roztoků. Používají se asymetrické membrány s vysokým hydrodynamickým odporem, aplikovaný tlak ($20\text{--}100 \cdot 10^5$ Pa) musí být vyšší než osmotický tlak systému.

Významnou skupinu materiálů pro reverzně-osmotické membrány tvoří estery celulózy, především diacetát a triacetát celulózy. Tyto materiály jsou vhodné především pro svou vysokou propustnost pro vodu a nízkou permeabilitu pro sůl. Nicméně jejich chemická, tepelná a bakteriální odolnost je velmi nízká.

Jiným materiálem, který lze využít pro výrobu RO-membrán, jsou aromatické polyamidy. Ty rovněž vykazují vysokou selektivitu pro sůl, jejich permeabilita je však o něco nižší.

Osmóza a reverzní osmóza byly studovány více než dvě století; nicméně až na počátku šedesátých let minulého století bylo prokázáno, že RO je proces vhodný k separaci iontů z roztoků a je i technicky proveditelný. V roce 1959 Reid a Breton ukázali, že filmy vyrobené z acetátu celulózy jsou schopné oddělit sůl z vody, avšak získané intenzity toku permeátu (čistě vody) byly příliš malé na to, aby byly vhodné pro praktické využití. V roce 1962 Loeb a Sourirajan připravili první syntetické RO membrány z acetátu celulózy, které vykazovaly vysokou rejekci solí při relativně vysoké intenzitě toku permeátu. Cadotte a Petersen později připravili první skutečně efektivní kompozitní membrány s malou tloušťkou, což představovalo klíčový průlom k rozsáhlému a ekonomicky schůdnému použití RO membrán. Historický vývoj procesu reverzní osmózy je uveden v **Tab. 2.2**.

Aplikované tlakové rozdíly se při reverzní osmóze pohybují v rozmezí $20\text{--}100 \cdot 10^5$ Pa, tedy v hodnotách podstatně vyšších, než při ultrafiltraci a nanofiltraci. Výběr vhodného typu membrány se řídí požadavkem, aby hodnoty permeability rozpouštědla byly co nejvyšší a naopak, aby rejekce iontů byla co nejnižší. Materiál membrány musí být tedy co nejpropustnější pro rozpouštědlo (nejčastěji vodu) a co nejméně propustný pro rozpouštěnou látku.

Tabulka 2.2: Historický vývoj procesu reverzní osmózy

Rok	Popis vývoje RO
1959	Reid a Breton poukázali na možnost využití filmů vyrobených z acetátu celulózy pro odsolování
1963	Loeb a Sourirajan vyvinuli asymetrické RO-membrány
1963	vývoj spirálově vinutého modulu firmou General Atomic Co.
1963	ověření asymetrické struktury membrán z acetátu celulózy a návrh modelu „rozpouštění–difuze“ k popisu transportu látek membránou (Lonsdale, Merten, Riley)
1964	návrh kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (Francis)
1967	modul s polyamidovými membránami ve formě dutých vláken (DuPont)
1972	návrh mezifázové kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (Cadotte)
1973	kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (Toray)
1971–1974	modul s membránou ve formě dutých vláken vyrobených z triacetátu celulózy (Dow)
1978	kompozitní membrána s tenkou aktivní vrstvou vyrobená z aromatického polyamidu (Cadotte)
1986	komerční využití modulu s polyamidovými membránami ve formě dutých vláken (DuPont)
1986–	modifikace stávajících technologií pro použití při nižších tlakových rozdílech (Fluid Systém, Nitto Denko, FilmTec Hydranautic)
1994	membrány s vlastnostmi snižujícími zanášení (TriSep)
1995	polyamidové membrány s nízkou energetickou spotřebou (Hydranautic)
2002	první modul o průměru 18" MegaMagnum (Koch)
2006	nanokompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (UCLA)

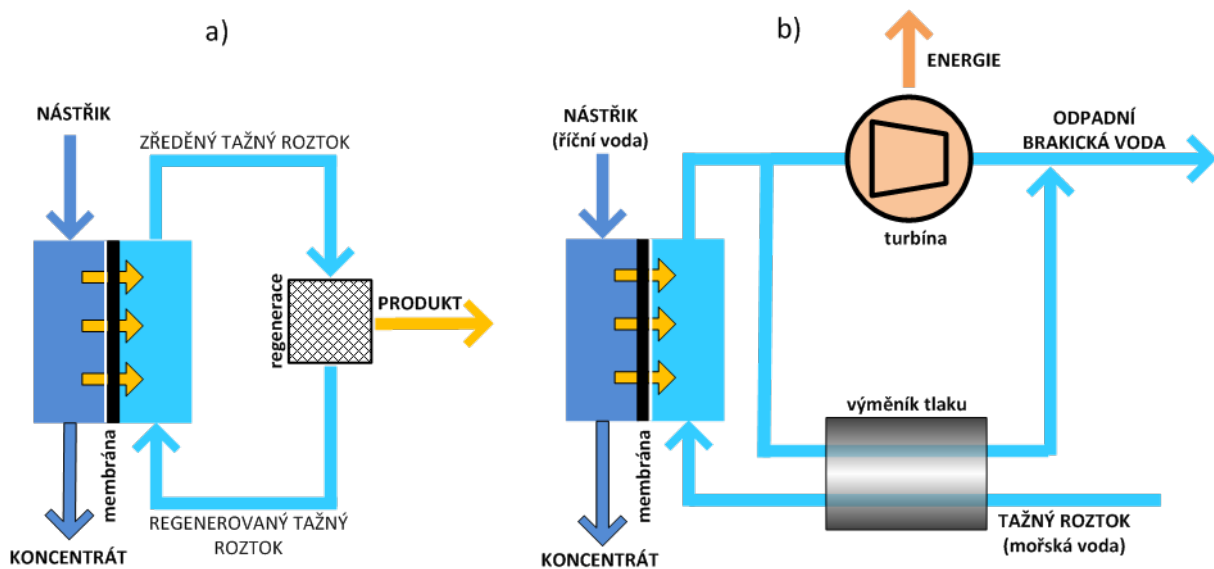
Aplikace reverzní osmózy

Reverzní osmóza je využívána v řadě aplikací, ať už se jedná o čištění rozpouštědla (vody) nebo zkoncentrování rozpuštěné složky. Hlavní oblastí využití reverzní osmózy je bezesporu odsolování mořské a brakické vody. Velký význam má i produkce ultračisté vody používané při výrobě polovodičů. Reverzní osmóza se také používá při zkoncentrování potravinářských produktů. Ve většině případů předchází vlastnímu procesu předúprava separovaného systému, ať už se jedná o sedimentaci, koagulaci, adsorpci nebo např. mikrofiltraci.

Hlavní výhody reverzní osmózy jsou:

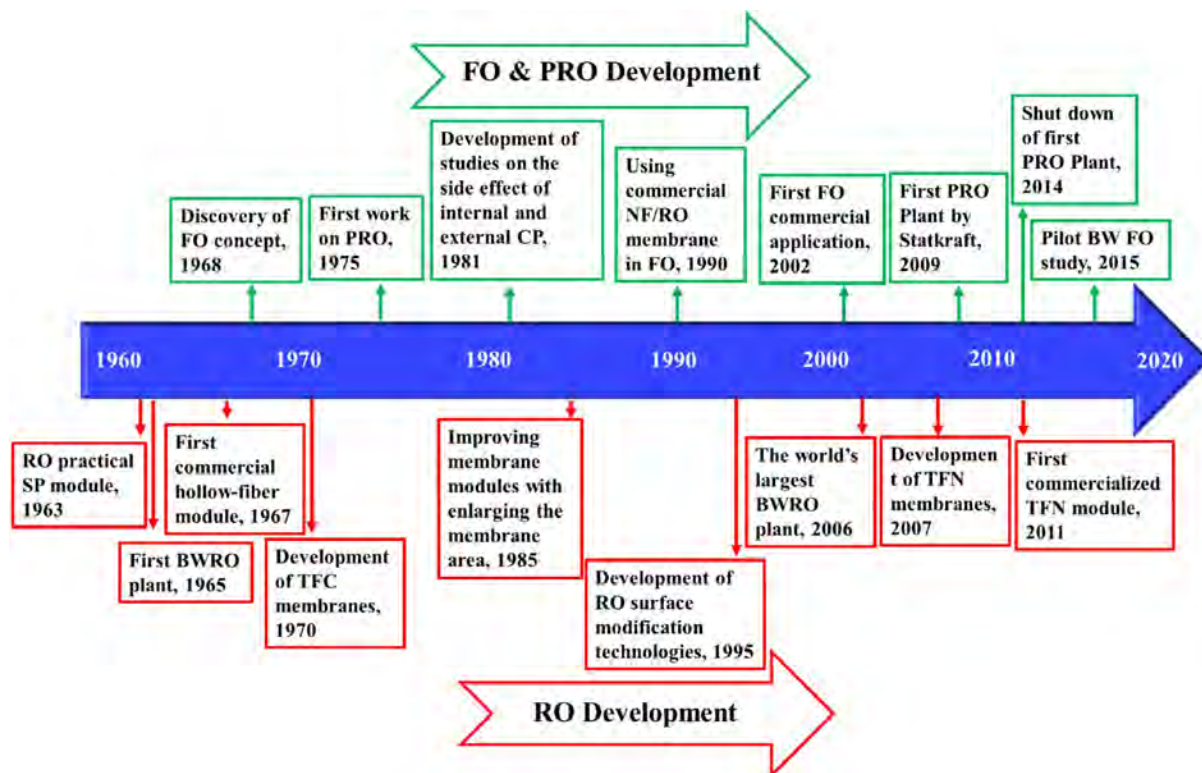
- provoz RO zařízení je prakticky nepřerušovaný, čištění membrán představuje jen několik desítek hodin ročně;
- kvalita produkované vody je konstantní;
- proces je ekologicky nezávadný;
- automatizace procesu je snadná;
- nároky na obsluhu a údržbu jsou minimální;
- provedení včetně předfiltrace a předúpravy vstupující vody je kompaktní (zastavěný prostor je menší);
- provozní náklady jsou nízké.

2.1.2 Osmotické procesy (přímá osmóza a tlakově zpomalená osmóza)



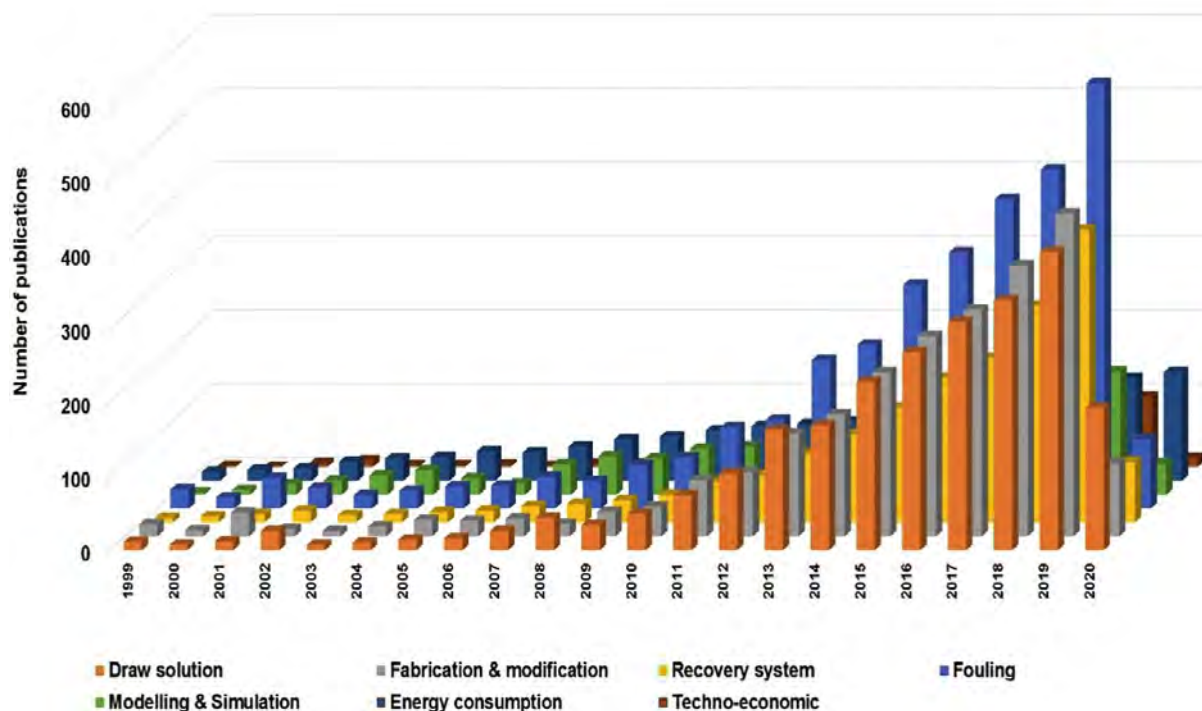
Obr. 2.1 Princip a) přímé osmózy a b) tlakově zpomalené osmózy

Procesy založené na RO a uvedených osmotických procesech se vyvíjely v průběhu několika posledních desetiletí a shrnutí jejich historického vývoje je uvedeno na **Obr. 2.2**. Navzdory své vyspělosti zaznamenaly technologie zlepšení účinnosti až díky vývoji v oblasti membrán a optimalizace procesních parametrů.



Obr. 2.2 Časová osa klíčového vývoje procesů reverzní osmózy (RO), přímé osmózy (FO) a tlakově zpomalené osmózy (PRO) [5].

Počty publikací zaměřených na osmotické procesy jsou shrnuty na Obr. 2.3. Z uvedeného obrázku je zřejmý zvyšující se zájem o tuto problematiku cca od roku 2010.



Obr. 2.3 Počet publikací o přímé osmóze (FO) od roku 1999 do roku 2020 (převzato z [6])

Oba procesy jsou intenzivně studovány jak z pohledu přípravy nových membrán a tažných roztoků (např. [7–9]), teoretických základů [2, 3, 10], tak i technologických a inženýrských charakteristik potenciálních aplikací [4, 11, 12].

Ukazuje se, že využití klasických RO membrán není pro tyto aplikace vhodné, protože mají zbytečně vysoký hydraulický odpor zapříčiněný především mohutnou podpůrnou vrstvou membrány, která zajišťuje její mechanickou odolnost při vysokých provozních tlacích RO. Osmotické procesy tyto vysoké tlaky nevyžadují, a proto jsou vyvíjeny nové membrány s tenkou podpůrnou vrstvou a modifikovanou aktivní vrstvou [9]. Cílem je získat membrány s vysokou selektivitou při provozních hodnotách intenzity toku permeátu $0,5\text{--}8\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ bar}^{-1}$. Experimentální studie též potvrdily, že u FO je výhodnější orientace aktivní vrstvy membrány směrem ke zpracovávanému nástríku, zatímco u PRO směrem k tažnému roztoku. Výsledky experimentálních i teoretických studií též naznačují, že vliv koncentrační polarizace na průběh procesu je výrazně vyšší než u RO; přitom ve větší míře tento jev ovlivňuje chování ze strany koncentrovanějšího tažného roztoku [4]. Pro potlačení tohoto jevu je nezbytná úprava cirkulačních okruhů zajišťující efektivnější rozrušování koncentračně polarizační vrstvy.

Efektivitu, zejména FO, ovlivňuje správný výběr tažného roztoku tak, aby umožňoval vytváření dostatečného osmotického tlaku při účinné a nenákladné regeneraci umožňující jeho recirkulaci. Přehled v současnosti používaných a testovaných tažných roztoků společně s naznačením základních výhod a nevýhod je uveden v **Tab. 2.3**. Při PRO je jako tažný roztok nejčastěji používána mořská voda; alternativně lze použít i koncentrát z RO nebo různé minerální vody s vysokou solností.

Tabulka 2.3: Přehled a základní charakteristiky tažných roztoků

Skupina tažných roztoků	Typické příklady	Výhody	Nevýhody
běžné anorganické soli	NaCl, Na ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄	vysoký osmotický tlak, cenově dostupné, pro regeneraci lze využít RO	vyšší difuze do nástríku, SO ₄ ²⁻ prekurzor srážení
snadno rozložitelné anorganické soli	(NH ₄)HCO ₃ → NH ₃ +CO ₂	vysoký osmotický tlak, cenově dostupné, pro regeneraci lze využít tepelný rozklad	vyšší difuze do nástríku, CO ₃ ²⁻ prekurzor srážení, vyšší obsah amonných iontů v produktu
běžné organické látky	sacharóza, fruktóza	vhodné pro potraviny/nápoje (riziko difuze do nástríku), cenově dostupné,	nižší osmotický tlak, vyšší viskozita,

		pro regeneraci lze využít NF	
organické soli	zwitterionty, iontové kapaliny, tenzidy	zanedbatelná difuze do nástřiku, nižší energetické náklady na regeneraci	vysoká cena
další látky	magnetické nanočástice, reaktivní polymery atd.	potenciálně velmi nízké náklady na regeneraci	ve fázi výzkumu, vysoká cena

2.2 Uspořádání tlakových membránových procesů, membránové moduly

Pro úspěšnou aplikaci membránového procesu je nezbytné umístit membránu do pouzdra, které označujeme jako membránový modul. Dva základní typy, tedy tubulární a plošné moduly, vycházejí ze základních konfigurací membrán. Deskové a spirálně vinuté moduly obsahují plošné membrány, moduly trubkové, kapilární a s dutými vlákny pak zahrnují membrány tubulární [13].

V trubkových modulech a v modulech s dutými vlákny jsou jednotlivé membrány obvykle paralelně uspořádány do svazků. Obecně platí, že separační systém obsahuje řadu modulů, jejichž konkrétní uspořádání se liší podle ekonomických a technických požadavků dané technologie [1]. Pro zajištění ekonomického provozu je třeba, aby membránové moduly měly, pokud možno, co největší specifickou plochu membrán, malou náchylnost ke znečištění, resp. snadné čištění a nízkou cenu.

Membránový modul si lze představit jako nejmenší pracovní jednotku, která je složena z jedné či více membrán a ostatních pomocných prvků.

Konfigurace plošné nebo **deskové** se používaly jako jedny z prvních. Z důvodu malé efektivní plochy však byly pro průmyslové využití nedostačující. Tento problém byl vyřešen umístěním několika (desítek) membrán oddělených distančním sítkem do modulu. Vznikla tak modifikovaná konfigurace plošných, deskových membránových modulů. Tato konfigurace našla uplatnění především ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Pro separaci extrémně zasolených odpadních vod, které vykazují vysoké osmotické tlaky (například při zpracování průsaků ze skládek komunálního odpadu) byly vyvinuty **DT („disc-tube“)** **moduly**, které lze provozovat při provozních tlakových rozdílech až 100 bar.

Spirálově vinuté membrány jsou obvykle umístěny v tzv. sendvičovém uspořádání. Dvě membrány jsou k sobě umístěny nástřikovou stranou a mezi ně je vložen rozdělovač („spacer“). Takto připravené membrány jsou pak navinuty na centrální trubku. Nástřik je axiálně veden skrze modul podél výstupu permeátu. Radiálně k toku retentátu proudí permeát. Spirálově vinutá konfigurace je nejvíce využívána pro reverzní osmózu.

V případě **trubkové (tubulární) konfigurace** je několik membrán umístěno do pouzdra z různého materiálu, jako je např. keramika, polymer nebo ocel. Počet membrán není omezen, ale obvykle se jedná o rozmezí 1–100 kusů. Nástřík je veden středem trubkových membrán, permeát prostupuje stěnou membrány a retentát je odváděn na druhém konci membrány. Základním používaným materiálem je keramika, tedy materiál, který je dostatečně tepelně a relativně mechanicky odolný. Z tohoto důvodu jsou často tubulární trubkové membrány využívány v odvětvích, kde je zvýšená potřeba čištění nebo používání vysokých teplot.

Kapilární modul je složen z velkého počtu kapilár, jejichž konce jsou umístěny do matic z polymerního materiálu (epoxid, polyuretan apod.). Jsou používány dva typy nastavení:

Inside-out – nástřík je veden do kapilár a permeát je odebírán z vnější strany kapilár,

Outside-in – nástřík je veden z vnější strany kapilár a permeát je odveden vnitřní stranou membrány.

Výběr vhodného nastavení je závislý na technologických parametrech a na procesu, pro které je nastavení posuzováno.

Konfigurace tubulární, dutá vlákna pracuje na stejném principu jako modul kapilární. Od uvedené konfigurace se liší pouze rozměrem kapilár. Tento typ membránového modulu je často využíván při mikrofiltraci, hemodialýze a separaci plynů.

Z hlediska procesního uspořádání existují dva základní typy membránových procesů – **dead-end a cross-flow konfigurace**. Při dead-end separaci teče nástříkový proud kolmo na membránu a zachycené částice vytvářejí na jejím povrchu vrstvu. Tloušťka vrstvy se s časem zvyšuje a úměrně tomu klesá rychlost toku permeátu. K odstranění vrstvy se obvykle používá periodické odmytí pomocí zpětného proplachu. Při cross-flow separaci protéká nástřík podél povrchu membrány, většina částic je postupně odmyvána a ustavuje se rovnováha závislá především na míře vratného a nevratného zanášení membrány.

Membránová zařízení pro tlakové membránové procesy se obecně skládají z těchto částí [1]:

- membránový modul (deskový, spirálově vinutý, trubkový, kapilární, s dutými vlákny),
- čerpadlo (odstředivé, pístové, membránové),
- nádrž na nástřík a permeát, výměník tepla,
- potrubí a armatury,
- měřicí zařízení (manometry, teploměry, průtokoměry),
- zařízení pro předcházející úpravu zpracovávaných roztoků (např. filtrace, chemická úprava apod.),
- zařízení pro kontrolu a řízení procesu (měření složení proudů),
- zařízení pro eventuální čištění zanesených membrán.

Podle způsobu provozu membránových procesů je možný provoz:

- kontinuální (retentát se nevrací do nádrže, nástřik je doplňován),
- vsádkový (diskontinuální),
- semikontinuální (s recirkulací), část retentátu se vrací do zásobní nádrže a část se odvádí.

Kontinuální průtočné uspořádání je znázorněno na **Obr. 2.4 a)**. Jedná se o cross-flow konfiguraci, kdy nástřik proudí velkou rychlostí podél povrchu membrány a permeát odtéká kolmo na vstupní proud. Tvorba mezní vrstvy je zde výrazně omezena a proces je možné realizovat kontinuálně.

Schéma **vsádkově pracujícího zařízení** je uvedeno na **Obr. 2.4 b)**. Je to nejjednodušší způsob provozu a používá se především u laboratorních a poloprovozních membránových zařízení. Při tomto uspořádání se dosáhne nejrychlejšího zahuštění daného množství výchozího roztoku a je postačující nejmenší plocha membrán.

Zapojení **průtokového modulu s vnitřní recirkulací** retentátu je uvedeno na **Obr. 2.4 c)**. Výhodou tohoto uspořádání je možnost volby hydrodynamických podmínek, tedy především rychlosti proudění nad membránou a optimální hodnoty Reynoldsova kritéria.

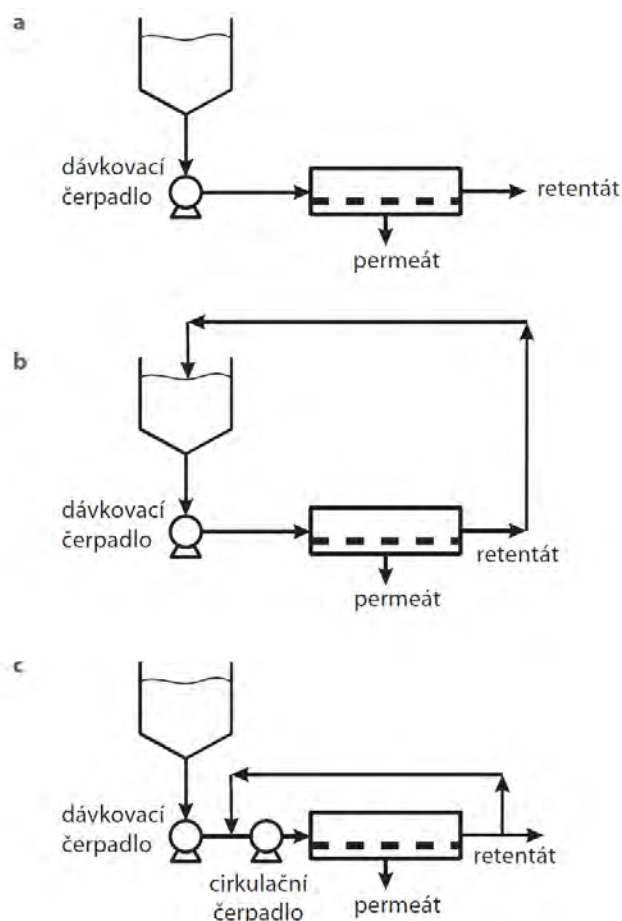
Výtěžek permeátu v průtokových zařízeních lze zvýšit sériovým zapojením modulů, čímž se zvýší doba zdržení nástřiku. Výkon jednotky je pak možné zvýšit paralelním zapojením modulů.

Způsob zlepšení separace nízkomolekulárních a vysokomolekulárních látek při tlakových membránových operacích představuje pracovní režim diafiltrace.

Technika **diafiltrace** je využívána především pro odstranění nízkomolekulárních látek ze suroviny. Toho je dosaženo použitím promývací kapaliny, která je přidávána do zásobní nádrže. Diafiltrace je nejčastěji využívána pro získávání retentátu bez obsahu příměsí, nebo pro zvýšení koncentrace nízkomolekulárních látek v permeátu.

Diafiltraci lze provozovat v několika pracovních režimech. Diafiltrace za konstantního objemu v nádrži je prováděna ve vsádkovém provedení. Do zásobní nádrže je přiváděna zvolená diafiltrační kapalina, která kompenzuje úbytek permeátu tak, aby objem vsádky byl konstantní.

Nevýhodu kontinuální diafiltrace, tedy velkou spotřebu diafiltrační kapaliny, částečně řeší uspořádání tzv. „counter-current“ diafiltrace. V tomto případě je část permeátu vznikajícího při diafiltraci vedena zpět do procesu jako diafiltrační kapalina.



Obr. 2.4 Schematické znázornění základních uspořádání membránového procesu:
 a) průtočné, b) vsádkové, c) s částečným vracením retentátu

2.3 Aplikace tlakových a osmotických membránových procesů

2.3.1 Oblast chemických a průmyslových výrob

Tlakové (TMP) a osmotické (OMP) membránové procesy dnes nacházejí uplatnění i v řadě oblastí, které přímo nesouvisí s úpravou nebo čištěním vody. Kromě potravinářství a farmacie, kterým je věnována samostatná kapitola, se jedná zejména o výrobu chemických látek (meziproduktů) různé čistoty, petrochemii, spotřební chemii, kosmetiku, barviva, pigmenty, polymerní materiály, textilní a kožedělný průmysl, strojírenství, elektrotechniku a dopravu (především automobilový průmysl a lodní dopravu).

Na straně provozovatele, či uživatele je základní motivací pro zavádění TMP a OMP procesů do výroby především snaha o získání zcela nových produktů, zvýšení užitné hodnoty a kvality stávajících výrobků, vyšší čistota produktů a meziproduktů, zvýšení výtěžnosti procesů, snížení energetické náročnosti výroby, omezení, či úplná eliminace dopadů výroby na životní a pracovní prostředí a v neposlední řadě ekonomická výhodnost nového zařízení či technologie. Na straně nabídky, tj. producentů membrán, zařízení a technologií, napomáhají rychlejšímu rozvoji zejména nové odolnější materiály membrán, jejich „antifoulingové“ úpravy a nízkotlaká provedení (robustní ultratenké membrány), provázená v některých případech i poklesem ceny membrán souvisejícím zejména s rozsahem a centralizací jejich produkce. Z hlediska

technologického nasazení byly vypracovány a ověřeny metodiky testování a návrhu jednotlivých procesů, zvládnuta předúprava nástřiku a čisticí postupy. Zároveň je ve zvýšené míře uplatňována modularita, unifikace a automatizace. Rozumně je zvládnán i transfer znalostí na národní i nadnárodní úrovni. Kvalitní vývojové a dodavatelské firmy se produktově a technologicky úzce specializují s cílem zvládnutí i všech souvisejících procesů zvažované výroby. Z hlediska technologického je stávající etapa rozvoje též charakterizována zaváděním membránových reaktorů a bioreaktorů a nástupem integrace membránových procesů do složitějších výrobních celků.

V oblasti chemických a průmyslových výrob jsou testovány a v řadě případů nacházejí TMP a OMP své uplatnění zejména jako:

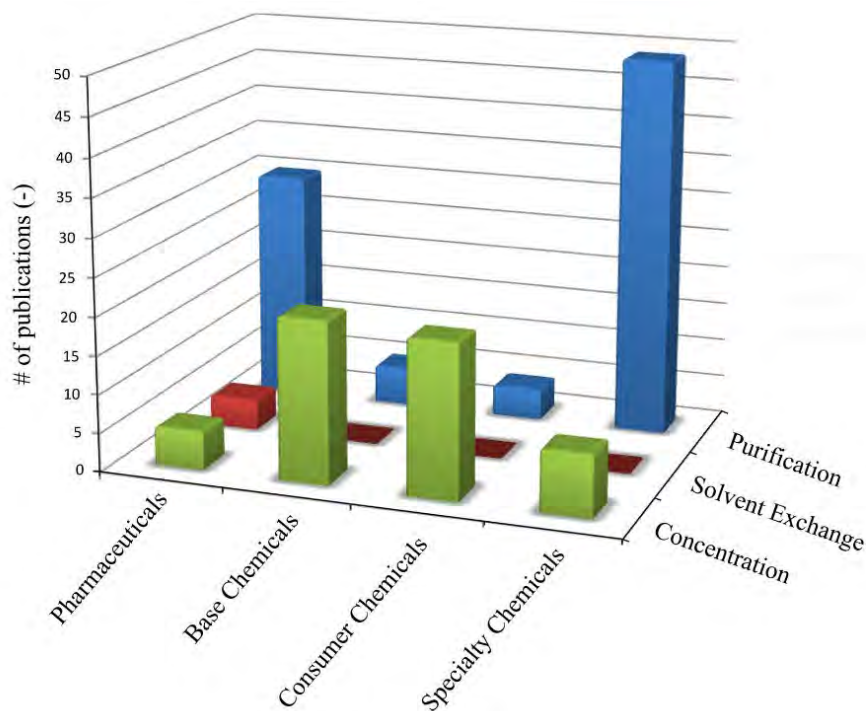
- alternativní procesy k rektifikaci, extrakci a adsorpci při dělení, čištění, regeneraci, recyklaci nebo valorizaci vedlejších produktů reakcí (NF, RO, FO),
- alternativní procesy k sorpci, extrakci a iontové výměně při zpracování a recyklaci vynášených složek z lakování, moření a dalších povrchových úprav (UF, NF, RO, FO),
- alternativní procesy k odparkám při zvyšování koncentrace produktů (MF, UF, NF, RO, FO),
- alternativní procesy k iontové výměnné demineralizaci při odsolování a promývání produktů (UF, NF v diafiltračním módu),
- procesy zvyšující výtěžek reakcí prostřednictvím nových konceptů membránových reaktorů a bioreaktorů, které například rozšiřují oblasti využití homogenních operací v důsledku
 - snadné recyklace dispergovaného katalyzátoru (MF),
 - odvodu nízkomolekulárních produktů reakce (NF, FO),
 - selektivního dávkování reaktantů pomocí membrán (UF, NF),
 - využití membrány jako nosiče katalyzátoru, a současně separačního elementu (MF, UF, NF),
- procesy umožňující efektivní přípravu technologické vody o požadované kvalitě (MF, UF, NF, RO, FO),
- procesy pro produkci velmi čisté vody pro high-tech technologie, například v elektrotechnice (vícestupňová RO v různých kombinacích s IE a elektro-membránovými procesy),
- součást integrovaných složitějších membránových výrobních celků (například autothermní reforming).

Možnosti využití **membránových reaktorů a bioreaktorů** a příklady různých aplikací souhrnně zpracovávají např. práce [14–21]. Z pohledu membránových reaktorů největší rozvoj v posledních letech zaznamenaly aplikace zaměřené na reakce probíhající v plynné fázi, a tedy s membránami pro separace plynů, které jsou podrobně zpracovány v dalších kapitolách této práce. Nicméně objevují se i aplikace využívající TMP. Jedná se například o membránové reaktory se zeolitovými membránami, které byly použity pro přípravu a separaci izomerů xylenu, etanolovou esterifikaci, hydrolýzu olivového oleje, či produkci metanolu.

Řada prací je zaměřena i na **membránové fotolytické a fotokatalytické reaktory**, v nichž dochází například k destrukci složitějších organických látek (pesticidy, léčiva, barviva) a použitá NF membrána propouští pouze nízkomolekulární rozkladné produkty. Samostatnou a prudce se rozvíjející oblastí pak jsou **membránové bioreaktory**. Dominantní využití naležly při aerobním nebo anaerobním zpracování odpadních vod, a to jak v ponorném dead-end, tak i v cross-flow uspořádání. Budoucí rozvoj procesu však lze spatřovat i při intenzifikaci pokročilých bioprocésů, jejichž produktem jsou cenné specifické látky a léčiva.

Zajímavou oblastí je využití TMP při zpracování a čištění vody využívané nebo odpadající v různých fázích **petrochemických procesů**. Kritický přehled stávajících přístupů doplněný o naznačení budoucích trendů zpracovali autoři [22]. Podle autorů [22] má začlenění membránových technologií v ropném průmyslu značný potenciál už jen z toho pohledu, že v současnosti je celosvětově v provozu cca 700 000 ropných vrtů a 655 ropných rafinerií, které mají značnou potřebu upravené vody a zároveň produkují velké množství odpadů. Využití membránových procesů akceleruje cca od roku 2000. V roce 2012 se v ropném průmyslu zpracovávalo membránovými procesy 1,57 milionu m³/d nástřiku. Tento údaj byl získán z analýzy 268 aplikací z 32 zemí, které používaly různé membránové technologie. Většina implementací se nacházela v zemích produkujících ropu a směřovala hlavně k úpravě procesní a studniční vody (injekční vody), brakické vody, mořské vody a povrchové vody. Základním trendem do budoucnosti se předpokládá omezení vypouštění upravených odpadních vod a jejich další dočištění, recyklace a opětovné použití.

Rozvíjející se oblastí je **nanofiltrace organických rozpouštědel**. Proces je charakteristický řadou neobvyklých interakcí materiálu membrány a rozpouštědla. Od roku 2007–2011 byl počet impaktovaných článků v této oblasti konzistentně mezi 7 a 10 ročně. Avšak od roku 2012 se zastoupení publikací v této oblasti zvyšovalo, až na úroveň 41 publikací v roce 2016 [23]. Proces nanofiltrace organických rozpouštědel má širokou škálu tematických podskupin, která mohou být označeny [24] jako zkoncentrování rozpouštědla, výměna rozpouštědla (diafiltrace), nebo jeho čištění a opětovné využití („recovery“). Systém lze dále rozšířit o syntézu a krystalizaci s asistující nanofiltrací organického rozpouštědla nebo celou řadu katalytických procesů. **Obr. 2.5** shrnuje přehled článků publikovaných (2010–2013) o jednotlivých podskupinách ve vazbě na oblast použití.



Obr. 2.5 Počty publikovaných článků zabývajících se nanofiltrací organických rozpouštědel (převzato z [23])

Řada aplikací zaměřených na specifika konkrétních látek je podrobně popsána například v literatuře [23–25]. Rostoucí trend je zřejmý ve využití komerčně dostupných kompozitních nanofiltračních membrán, které lze vybrat (přizpůsobit) tak, aby byl vytvořený systém optimalizován pro danou separaci. Zejména druhá generace membrán (např. DuraMem, SolSep, GMT-oNF-2) má mnohem spolehlivější stabilnější výkonové charakteristiky, což pravděpodobně urychlí další zavádění nanofiltračních procesů s organickými rozpouštědly v průmyslu. V tomto ohledu je důležitý i vztah mezi celkovými náklady technologie a velikostí zařízení. Je pravděpodobné, že průmysl bude nejprve investovat do malých aplikací (např. pro farmaceutické a speciální chemické účely), a teprve po ověření a zavedení technologie se investice uskuteční ve větším měřítku (například u základních a spotřebitelských chemických aplikací). V některých případech je váhavost investorů ovlivněna také konkurenceschopností membránové separace vůči konvenčním postupům pro provádění některých náročných separací, jako je například oddělení molekul s molekulovou hmotností menší než 200 g mol^{-1} . Není-li membránová separace dostatečně selektivní pro dosažení požadované čistoty a nemůže tedy nahradit obvyklé purifikační postupy, může být stále výhodná pro zkoncentrování nebo diafiltraci látky a integruje tak konvenční purifikační procesy do hybridních membránových systémů. Na druhou stranu existují případy, kdy membránová separace je téměř jedinou alternativou (například pro molekuly citlivé na teplo nebo pro diafiltrační výměnu netěkavých rozpouštědel).

Textilní průmysl včetně průmyslu výroby odpovídajících **barviv** jsou další oblasti, ve kterých nacházejí uplatnění membránové procesy, především NF pro odsolování (diafiltraci) barviv a membránové bioreaktory pro čištění odpadních vod. Přehled nejnovějších poznatků je uveden

například v literatuře [26–28]. Uplatnění nachází NF i při odsolování speciálních barviv pro **digitální tisk** [29].

Další zajímavou oblastí pro nasazení a širší využívání membránových separací je **strojírenství, automobilový průmysl** a zejména **povrchová úprava** kovů a dalších materiálů. Zde je již celosvětově standardně využívána ultrafiltrace při elektroforetickém nanášení katodických i anodických nátěrových materiálů. Dále jsou TMP testovány a využívány při recyklaci oplachových vod jak z galvanických procesů, fosfátovacích procesů, tak i z procesů využívajících k povrchové ochraně vodou ředitelné nátěrové hmoty. Významné uplatnění též nachází MF a UF při údržbě a recyklaci kovoobráběcích řezných a chladicích emulzí.

Využití membránových technologií v **úpravárenství**, tj. při přípravě pitné a technologické vody o různé požadované kvalitě je celosvětově jednou z nejrozvinutějších oblastí využití membrán. V ČR však zpravidla naráží na přetrvávající všeobecné povědomí, že se jedná o technologie investičně a provozně drahé. V uplynulých letech byly provedeny firmou SWECO Hydroprojekt poloprovozní testy, při kterých se posuzovala možnost náhrady dvoustupňové technologie (sedimentace + filtrace) na povrchové vodě jednostupňovou úpravnou vody s membránovou filtrací (úpravna vody III. Mlýn, Bedřichov, Vimperk). První větší aplikace membránové separace pak byla realizována na úpravně vody Březová. Dále byly instalovány keramické mikrofiltrační membrány na úpravně vody Trnová a RO je v provozu na úpravně vody Frýdlant, kde slouží pro odstranění dusičnanů.

2.3.2 Energetika

Energetika zahrnuje výrobu, spotřebu, dovoz a vývoz energie, především ve formě **elektriny**. V roce 2023 se v České republice vyrobilo přibližně **84,4 TWh** elektriny, zatímco **domácí spotřeba činila 58,3 TWh**. Přebytek elektriny byl tradičně exportován, i když exportní bilance v posledních letech kolísá v souvislosti s evropskou energetickou krizí a proměnlivostí výroby z obnovitelných zdrojů.

Struktura výroby elektriny se postupně mění. Většina elektriny je stále produkována v **uhelných (37–40 %)** a **jaderných elektrárnách (cca 36 %)**, avšak podíl **obnovitelných zdrojů energie** nadále roste – v roce 2023 tvořil přibližně **13–15 %** celkové výroby. Tento podíl je však stále pod průměrem Evropské unie, který přesahuje **30 %** [30].

Z globálního hlediska se zavádění membránových separačních technologií v energetice začalo prosazovat koncem 80. let 20. století, především jako konkurence k iontově výměnné demineralizaci při úpravě napájecí vody pro parní kotle.

Během následujících dekád se membránové procesy postupně rozšířily do dalších oblastí energetiky, a to zejména za účelem:

- zvýšení účinnosti a odstranění nevýhod klasických technologií (např. vysoké investiční náklady, nároky na prostor, pracnost a ekologická zátěž) v oblasti klasické tepelné energetiky, jaderné energetiky i energetických systémů využívajících obnovitelné zdroje,
- vývoje nových koncepčních energetických systémů, kde membrány tvoří integrální součást zdroje energie – tzv. membránové energetické systémy, včetně konceptů jako je „blue energy“ (např. energie z rozdílu solnosti mezi sladkou a slanou vodou – reverzní elektrodialýza a tlakově zpomalená osmóza).

Membránové technologie nabízejí podstatné výhody oproti tradičním separačním procesům díky své vysoké účinnosti, efektivním nákladům, environmentální udržitelnosti, malým nárokům na prostor a schopnosti nepřetržitého provozu. Tyto technologie mohou vést k až desetinásobně nižší spotřebě energie ve srovnání s tradičními procesy, jako je destilace a absorpce. To je kritický faktor pro snižování provozních nákladů a environmentálního dopadu v energetické výrobě. Specifické přínosy zahrnují sníženou spotřebu chemikálií, minimalizaci odpadu a zvýšenou regeneraci zdrojů, což je v souladu s principy oběhového hospodářství [31, 32].

Vlastní energetická účinnost membránových procesů je zásadní pro globální energetickou transformaci. Membránové technologie jsou charakterizovány výrazně nižší spotřebou energie ve srovnání s konvenčními tepelnými separačními metodami. Tato inherentní účinnost je klíčová v kontextu globálního posunu k udržitelnější energetice, kde je snižování spotřeby energie a emisí skleníkových plynů prioritou. Nižší energetický vstup se přímo promítá do nižších provozních nákladů a menší uhlíkové stopy, čímž se membránové procesy stávají nezbytným nástrojem pro dekarbonizaci. Jejich schopnost efektivně separovat látky ovlivňuje celý energetický řetězec, od čištění surovin, jako je zemní plyn a vodík, až po zpracování odpadu a obnovu zdrojů, což činí celý systém udržitelnějším. Membránová technologie tak není pouze dílčí součástí, ale strategickým nástrojem pro dosažení cílů energetické transformace.

Rychlý růst trhu membránových separací, zejména v oblasti úpravy vody a RO, svědčí o globálním uznání výzev v propojení vody a energie a o klíčové roli membrán při jejich řešení. Výrazný růst trhu membránových separací, s dominancí úpravy vody a RO, je přímou reakcí na rostoucí nedostatek vody a zhoršující se kvalitu vodních zdrojů, které jsou kritické pro energetickou výrobu. Energetický sektor, zejména tepelné a jaderné elektrárny, je vysoce náročný na vodu. Zvyšující se globální populace a urbanizace dále zvyšují tlak na vodní zdroje, což činí efektivní hospodaření s vodou v energetice nezbytným pro udržitelnost. Vysoká míra přijetí RO konkrétně poukazuje na potřebu ultračisté vody, která je zásadní pro prevenci koroze a usazování v zařízeních elektráren, což zajišťuje optimální výkon a dlouhou životnost. Investice do membránových technologií jsou tak vnímány jako strategická nutnost pro udržení spolehlivé a účinné energetické výroby tváří v tvář vodnímu stresu, což podtrhuje vzájemnou propojenost vodní a energetické bezpečnosti.

Vodní hospodářství je důležitou součástí stávajících tepelných energetických zařízení a lze jej rozdělit na oblast vstupní suroviny (vody), technologické vody a odpadní vody. Tlakové membránové procesy se dnes uplatňují v různé míře ve všech třech oblastech. Jedná se zejména o náhradu vstupních pískových filtrů (MF v cross-flow i dead-end ponorném uspořádání) a přípravu napájecí vody jako alternativa k iontové výměně (RO v jednostupňovém i vícestupňovém uspořádání, příp. v kombinaci se směsným ionexem („mixbed“), nebo membránovou elektrodeionizací) [33–35].

Aplikace tlakových membránových procesů ve vodním hospodářství energetických zařízení

Příprava vysoce čisté napájecí vody pro parní kotle je v tepelných a jaderných elektrárnách klíčová pro prevenci koroze a usazování, které mohou významně ovlivnit účinnost a životnost systému. Tlakové membránové procesy, včetně mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmózy (RO), jsou široce používány jako alternativy nebo vylepšení tradiční demineralizace iontovou výměnou. V energetickém sektoru ČR se využívají pokročilé technologie úpravy vody, se zaměřením na napájecí vodu pro kotle. Zatímco nové jednotky stavěné „na zelené louce“ jsou obvykle vybaveny nejmodernějšími membránovými postupy, inovace starších technologií často pouze kopíruje na vyšší úrovni původní zařízení, což je jedním z důvodů, proč se ionexové technologie stále úspěšně využívají. Čeští výrobci nicméně produkují vysoce kvalitní RO jednotky pro výrobu demineralizované vody, které konkurují globálním dodavatelům.

Membránové technologie, zejména MF a RO, se používají k **čištění vratných kondenzátů**. MF se využívá k odstraňování nečistot a iontového znečištění (např. z koroze potrubí) při zvýšené teplotě kondenzátů. Reverzní osmóza (RO) je používána k čištění kondenzátu z odpařovacích zařízení, čímž se odpadní proudy přeměňují na znovu použitelnou procesní, chladicí nebo oplachovou vodu, případně pro přímé vypouštění. Tento proces účinně odstraňuje nečistoty a ionty, a produkuje vysoce kvalitní vodu s nízkým obsahem iontů a nízkou vodivostí. Například systém GEA Condensate Polisher využívá RO k dosažení vysoce kvalitní procesní vody pro opětovné použití ve výrobních zařízeních, což významně snižuje hydraulické zatížení systémů odpadních vod a spotřebu čerstvé vody (až 90 % zpětného získání) [36].

Chladicí věže v elektrárnách vyžadují vodu s nízkým obsahem minerálů, aby se zabránilo usazování vodního kamene a korozi, které mohou vést k poruchám zařízení a neplánovaným odstávkám. MF, UF, NF a RO se používají k **úpravě a čištění chladicí vody**. UF vyniká v odstraňování suspendovaných pevných látek, bakterií a virů, slouží jako klíčový krok pro předúpravu před RO nebo jako samostatné řešení pro čištění odpadních vod před vypouštěním. RO je vysoce účinná v prevenci usazování vodního kamene a koroze v chladicích věžích tím, že odstraňuje rozpuštěné soli a minerály, čímž zajišťuje optimální výkon a dlouhou životnost. Použití neoxidujících biocidů, jako jsou DBNPA a Bronopol, může doplňovat membránové procesy kontrolou mikrobiálního růstu a znečištění v RO jednotkách, zejména tam, kde jsou polyamidové membrány citlivé na chlór [37].

Rozšířené používání membránových technologií v **hospodaření s vodou v elektrárnách**, navzdory přetrvávání starších technologií, odhaluje strategický posun k integrovaným, vysoce čistým, vodním cyklům, poháněným efektivitou a environmentálními požadavky. Přetrvávání starších technologií ve stávajících elektrárnách je pravděpodobně způsobeno vysokými kapitálovými investicemi do celkových rekonstrukcí a robustností stávajících, byť méně účinných, systémů. Nicméně, důraz na přínosy membránových technologií, jako je ekonomická, technická a environmentální výhodnost, naznačuje, že nové instalace a významné modernizace budou stále více upřednostňovat tyto technologie. Trendem není jen nahrazování starého novým, ale strategická integrace membránových systémů (např. UF jako předúprava pro RO) k dosažení ultračisté kvality vody, snížení spotřeby chemikálií a minimalizaci odpadu,

což je kritické jak pro provozní efektivitu, tak pro dodržování předpisů. Tento posun směřuje k vysoce recyklovaným vodním systémům v elektrárnách, poháněným jak ekonomickými pobídkami (snížená spotřeba chemikálií, méně odstávek, delší životnost zařízení), tak environmentálními tlaky (snížené vypouštění, nedostatek vody) [38].

Strategická **integrace různých typů membránových procesů** (např. UF jako předúprava RO) a jejich kombinace s chemickými úpravami (např. biocidy) odráží sofistikovaný, více bariérový přístup ke kvalitě vody, optimalizující výkon a prodlužující životnost aktiv, namísto spoléhání se na jediné řešení. Použití MF a UF jako prvního kroku chrání RO membrány před většími částicemi a mikroorganismy, čímž se snižuje znečištění, prodlužuje životnost RO membrán a snižují celkové provozní náklady. Přidání specifických biocidů cílí na biologický růst, který membrány samy o sobě nemusí plně kontrolovat, čímž se zajišťuje dlouhodobá účinnost membránového systému. Tím se minimalizuje potřeba častého a nákladného chemického čištění a výměny membrán. Tento integrovaný, vícebariérový přístup demonstruje zralé porozumění komplexní chemii vody a provozním výzvám v elektrárnách. Přesahuje jednoduchou filtraci a směřuje k holistické strategii hospodaření s vodou, která maximalizuje účinnost, minimalizuje prostoje a zajišťuje dlouhou životnost drahých aktiv, což významně přispívá k ekonomickému a environmentálnímu výkonu elektrárny.

Následující **Tab. 2.4.** shrnuje aplikace membránových technologií ve vodním hospodářství energetických zařízení.

Tabulka 2.4: Aplikace membránových technologií ve vodním hospodářství energetických zařízení

Oblast aplikace	Použité membránové procesy	Klíčové odstraňované/cílené kontaminanty	Primární přínos/cíl	Relevantní český kontext
Příprava napájecí vody pro kotle	MF, UF, NF, RO	Suspendované pevné látky, koloidy, organické látky, rozpuštěné soli, minerály, ionty	Prevence koroze a usazování, výroba ultračisté vody, zvýšení účinnosti kotlů	Nově instalované jednotky již využívají moderní membránové postupy
Čištění vratných kondenzátů	MF, RO	Nečistoty, iontové znečištění (koroze potrubí), COD	Zpětné získání procesní vody, snížení spotřeby čerstvé vody, snížení hydraulického zatížení ČOV	Běžné aplikace v tepelné energetice
Úprava chladicí vody	MF, UF, NF, RO	Minerály, suspendované pevné látky, bakterie, viry, usazeniny	Prevence usazování a koroze v chladicích věžích, optimalizace	Běžné aplikace v tepelné energetice

			výkonu, prodloužení životnosti zařízení	
--	--	--	--	--

Kromě tradičních aplikací v úpravě vody se membránové technologie stále více uplatňují v inovativních oblastech energetického sektoru, které se zaměřují na výrobu energie, získávání zdrojů a snižování environmentálního dopadu.

Membránové bioreaktory (MBR) kombinují membránové procesy (jako je MF nebo UF) s biologickým čištěním odpadních vod (proces aktivovaného kalu) a jsou stále více využívány pro čištění komunálních a průmyslových odpadních vod. MBR jsou intenzifikované systémy, které spojují biochemickou konverzi s membránovým separačním procesem, nabízející významný potenciál pro prevenci znečištění, získávání zdrojů, chemické čištění a úspory energie.

Aplikace související s energií:

- Výroba čisté vody z komunálních nebo průmyslových odpadních vod pro opětovné použití, čímž se snižuje závislost na čerstvých vodních zdrojích.
- Výroba bioplynu (metanu) jako vedlejšího produktu anaerobní digesce v reaktoru, přispívající k alternativním zdrojům energie. Například integrovaný proces AnMBR-RO-IE dosáhl téměř 76,8 % hodnot vstupní CHSK převedené na metan, což odpovídá 0,41 kWh/m³ čištěné odpadní vody [39].
- Výroba bionafty z obnovitelných zdrojů, jako je rostlinný olej.

Konfigurace: **MBR** mohou být vnitřní/ponorné (iMBR) nebo vnější/boční (eMBR). Systémy iMBR jsou preferovány pro svou nižší spotřebu energie, vyšší účinnost biodegradace a snížené rychlosti znečištění.

Výhody: Zmenšené nároky na prostor, jednodušší modernizace, schopnost zpracovávat vyšší koncentrace suspendovaných pevných látek a vysoká rychlost odstraňování znečišťujících látek (např. 96–99 % odstranění CHSK/BSK) [40].

Vodík se stává klíčovým zdrojem energie v globálním přechodu k nízkouhlíkové ekonomice, s rostoucí poptávkou po tzv. „zeleném vodíku“ (z obnovitelných zdrojů energie) a „modrém vodíku“ (se zachycováním uhlíku). Membránová technologie hraje zásadní roli při výrobě a čištění vodíku selektivní separací molekul vodíku ze směsných plynných proudů.

Přínosy: Zvýšená účinnost pro palivové články poháněné vodíkem, čistší výroba energie (eliminace znečišťujících látek a skleníkových plynů) a škálovatelnost.

Typy membrán pro separaci vodíku:

- Membrány na bázi palladia: Vysoce selektivní a propustné pro vodík, produkující ultračistý vodík. Používají se při zpracování vodního plynu a při parním reformování.
- Polymerní membrány: Všestranné a nákladově efektivní, používané při velkoobjemové úpravě vody pro separaci na mikronové úrovni.
- Membrány z kovalentních organických struktur (COF): Porézní krystalické materiály s

modifikovatelnými velikostmi pórů, používané v úpravách vody pro separaci vodíku.

- Mikroporézní anorganické membrány: Nabízejí vyšší propustnost, lepší tepelnou a tlakovou odolnost a lepší selektivitu ve srovnání s polymerními membránami.

Integrované membránové reaktory: Kombinace reakce a separace v jediné jednotce, zvyšující účinnost a kompaktnost posunem rovnováhy k maximalizaci získávání vodíku (např. z amoniaku) [41–42].

Ekonomická analýza: Zatímco parní reformování metanu (SMR) s tlakovou adsorpcí (PSA) má v současnosti nejnižší celkové náklady životního cyklu (LCC) na výrobu vodíku, membránové systémy (např. SMR s palladiovými nebo keramicko – karbonátovými membránami) nabízejí výhody v čistotě a snižování emisí, zejména v kombinaci se systémy zachycování uhlíku (CCS). Jejich vyšší kapitálové a provozní náklady jsou kompenzovány tam, kde jsou environmentální hlediska prvořadá [43].

Bioplyn, produkovaný anaerobní digescí organických materiálů, se skládá především z metanu (CH_4) a oxidu uhličitého (CO_2). Pro použití jako palivo pro vozidla nebo vstřikování do plynovodů vyžaduje úpravu na biometan odstraněním CO_2 a dalších nečistot. Membránová separace je osvědčená technologie pro úpravu bioplynu, nabízející výhody oproti vodnímu skrápění, aminovému skrápění a tlakové adsorpci (PSA).

Proces se opírá o tlakový rozdíl přes povrch membrány: vysokotlaký bioplyn je přiváděn a CO_2 prochází membránou rychleji než CH_4 , což vede k retentátu bohatému na CH_4 a permeátu bohatému na CO_2 .

Přínosy: Energeticky účinná separace při okolních teplotách, nepřetržitý provoz, žádné požadavky na teplo, žádné dodatečné chemikálie, kompaktní modulární design a nákladová efektivita pro menší kapacity. Vícestupňové membránové systémy, někdy kombinované s kryogenními systémy, mohou produkovat jak biometan, tak 100% kapalný CO_2 , čímž se maximalizuje získávání zdrojů a minimalizují emise.

Ekonomická konkurenceschopnost: Třístupňový membránový separační proces využívající biopolymerní membrány s hybridní maticí pro úpravu bioplynu se ukázal jako technoeconomicky konkurenceschopný, zejména při vyšších tlakových poměrech a větších kapacitách [44].

Moderní jaderné elektrárny (JE) hrají významnou roli v globální výrobě elektřiny a pokrývají přibližně 10 % celosvětové produkce [45]. K roku 2023 je na světě v provozu více než 410 jaderných reaktorů a desítky dalších se nacházejí ve výstavbě nebo v plánu [45]. Drtivá většina reaktorů jsou vodou chlazené tepelné reaktory, konkrétně tlakovodní reaktory (PWR, VVER) a varné reaktory (BWR). V ČR jsou provozovány tlakovodní jaderné elektrárny – konkrétně čtyři bloky VVER-440 (JE Dukovany) a dva bloky VVER-1000 (JE Temelín).

V tlakovodním reaktoru PWR se teplo vzniklé jaderným štěpením v aktivní zóně přenáší do primárního vysokotlakého vodního okruhu, který ohřívá sekundární parní okruh; vzniklá pára následně pohání turbínu generující elektřinu. Ve varném reaktoru BWR voda v aktivní zóně přímo přechází do páry, jež přímo roztáčí turbínu. Oba koncepty jsou výrazně závislé na vodě pro chlazení a přenos tepla a pracují s termodynamickou účinností zhruba 30–35 % [45]. To znamená, že 65–70 % tepelné energie se odvádí jako odpadní teplo, které se obvykle odstraní

vodou v kondenzačních systémech [45]. Toto odpadní teplo musí být rozptýleno do prostředí pomocí chladicích systémů, např. chladicích věží či velkých vodních ploch, takže hospodaření s vodou představuje kritický aspekt provozu jaderných elektráren.

Současné reaktory jsou převážně velké konstrukce II. a III. generace s elektrickým výkonem v řádu gigawattů. Téměř všechny využívají vodu jako chladivo i moderátor neutronů; jen několik málo jednotek je chlazeno plynem či kapalnými kovy. Závislost na vodě se projevuje také ve zvolených chladicích režimech: přibližně 45 % jaderných bloků používá mořskou vodu v průtočném chlazení, 15 % čerpá z jezer, 14 % z řek a zhruba 25 % spoléhá na recirkulační chladicí věže zásobované sladkou vodou [46].

Jednotlivé reaktory mohou odebírat enormní objemy vody – specifický odběr na jednotku vyrobené energie je u jaderných elektráren vyšší než u fosilních zdrojů obdobného výkonu. Typický 1 GW_e blok potřebuje pro pokrytí chladicích potřeb přibližně 1 500–2 700 l vody (jedná se o ztrátu výparem u věžového chlazení) na MWh vyrobené elektřiny [46]. Vysoká spotřeba vody vyplývá z nižších parametrů páry (teplota/tlak) u dnešních reaktorů, které vedou k nižší termodynamické účinnosti. Průměrně tak současné jaderné elektrárny vyžadují asi o 25 % více chladicí vody než srovnatelně výkonné fosilní zdroje, protože pracují při nižších parametrech páry [47]. Vyšší vodní náročnost představuje zásadní problém zejména v oblastech s nedostatkem vody či během vln veder, kdy omezená dostupnost chladicí vody může omezit provoz reaktorů.

Z hlediska bezpečnosti a provozu mají jaderné elektrárny několik oddělených vodních okruhů. Primární chladivo (u PWR) či reaktorová voda (u BWR) cirkuluje aktivní zónou; po kontaktu s palivem se stává radioaktivní (zejména u BWR) a musí být bezpečně zachycena a upravena. Sekundární okruh (u PWR) – nebo tentýž okruh u BWR – odvádí páru na turbínu a dále do kondenzátorů, kde teplo odebírá terciární chladicí voda.

V průtočných systémech chlazení se nasávají velké objemy vody (z moře, řek či jezer), které projdou kondenzátory a jsou ohřáté vypuštěny zpět. U recirkulačních systémů se teplo odvádí odparem v chladicích věžích či nádržích. Hospodaření s vodou musí zajistit spolehlivou dodávku chladicí vody, zabránit tepelné zátěži recipientu a udržovat chemické parametry v přísných mezích, aby se chránilo zařízení a minimalizovala koroze i radioaktivní kontaminace.

Jaderné elektrárny navíc vyžadují ultračistou vodu pro primární chladivo a parogenerátory. Používá se demineralizovaná voda s minimálním obsahem nečistot, aby se předešlo tvorbě úsad, korozi a pohlcování neutronů. Vysoké čistoty se tradičně dosahovalo chemickou deionizací (iontovou výměnou); jak bude dále uvedeno, stále častěji se prosazují membránové metody demineralizace, například reverzní osmóza [48].

Moderní jaderná elektrárna je tedy složitý termohydraulický systém a její výkon i bezpečnost jsou těsně spjaty s účinným využíváním a úpravou vody.

Vodní hospodářství v jaderných elektrárnách zahrnuje získávání, úpravu, recyklaci a vypouštění vody v průběhu celého životního cyklu zařízení. Patří sem voda pro chlazení reaktoru, výrobu páry, chlazení pomocných systémů i zpracování radioaktivních odpadních vod. Efektivní nakládání s vodou je nezbytné nejen pro nepřetržitý provoz, ale také pro ochranu životního prostředí a splnění legislativních požadavků. Klíčovým aspektem je vyvážení značné

vodní náročnosti reaktorů s potřebou šetřit a chránit vodní zdroje [47]. Mezinárodní agentura pro atomovou energii (MAAE) a další instituce proto spustily programy (např. „Water Management Programme“ – WAMP), které pomáhají provozovatelům posuzovat varianty chladicích systémů a optimalizovat spotřebu vody v jaderných elektrárnách [47]. Tyto nástroje umožňují porovnávat různé chladicí technologie za specifických podmínek lokality s ohledem na dostupnost vody, environmentální dopady a ekonomiku [47].

Jedním z klíčových prvků vodního hospodářství je volba chladicího režimu:

- Průtočné (jednorázové) chlazení odebírá enormní objemy vody, avšak většinu vrací zpět do zdroje ohřátou; vyznačuje se tedy vysokým odběrem („withdrawal“), ale relativně nízkou čistou spotřebou („consumption“).
- Recirkulační chladicí věže výrazně snižují odběr, protože voda koluje v uzavřeném okruhu, avšak část se odpaří a zahušťují se v ní nečistoty, které je nutné odvádět (tzv. „blowdown“, průběžné vypouštění).

Oba přístupy mají svá pro a proti: průtočné systémy mohou zatěžovat recipient tepelně i ekologicky, zatímco věžové systémy spotřebovávají vodu a vyžadují úpravu doplňovací a průběžně vypouštěné vody.

Současné strategie proto často usilují o snížení jak odběru, tak spotřeby:

- instalaci hybridních chladicích systémů,
- nebo suchým chlazením (vzduchové kondenzátory), pokud to podmínky dovolují.

Suché či hybridní chlazení však obvykle znamená vyšší investiční náklady a mírně nižší účinnost. Vzhledem k narůstajícímu nedostatku vody a ke změnám klimatu se intenzivně zkoumají pokročilé chladicí technologie, které by vodní náročnost jaderných elektráren dále snížily [47]. Nové projekty v suchých oblastech proto zvažují například vzduchové kondenzátory nebo využití recyklované („reclaimed“) vody místo cenné sladké vody [47].

Dalším stěžejním aspektem je řízení kvality vody. V reaktorových a sekundárních okruzích musí mít voda mimořádně vysokou čistotu. Jaderné elektrárny proto využívají čisticí systémy, jako je filtrace, demineralizace na iontoměničích a chemická úprava, aby udržely optimální chemické složení.

U BWR se chladivo procházející aktivní zónou aktivuje (a při netěsnostech paliva může zachytit i štěpné produkty) a stává se slabě radioaktivním. Tato voda se průběžně čistí demineralizací, filtrací a v některých koncepcích i destilací, aby se odstranily kontaminanty a nečistoty [48]. Jakákoli voda, která přijde do styku s radioaktivitou (např. z chladicích smyček, z bazénů s vyhořelým palivem či z laboratorních odpadů), je vedena do systému zpracování radioaktivních odpadních vod. Ten odstraňuje radionuklidy a voda je skladována nebo vypouštěna až po splnění přísných limitů.

V PWR není voda v hlavním turbínovém kondenzátu/napájecí vodě radioaktivní (protože je oddělena od primárního okruhu), přesto však vyžaduje vysokou čistotu k omezení koroze. Kondenzátní odlučovače („condensate polishing units“) – obvykle se smíšenými loži iontoměničů nebo membránami – odstraňují stopové nečistoty. Odpady, jako je odpouštění

parogenerátorů („steam-generator blowdown“) a další technologické vody, se rovněž chemicky upravují, než jsou vypuštěny nebo znovu použity.

Opětovné využívání a recyklace vody jsou v jaderných elektrárnách stále více zdůrazňovány. Mnohé bloky dnes zavádějí systémy umožňující opakované použití jak chladicí, tak provozní vody v maximální možné míře. V recirkulačním chladicím okruhu například koluje voda opakovaně přes kondenzátor a doplňovací voda („make-up“) se přidává pouze k nahrazení ztrát. Uvádí se, že recyklační okruhy v jaderných elektrárnách mohou vodu prakticky neomezeně cirkulovat s pouze občasným doplňováním [48]. Opětovné využívání vody snižuje jak potřebu čerstvých odběrů, tak objem odpadních vod k vypouštění. Některé elektrárny navíc využívají alternativní zdroje, například městské odpadní vody, které jsou po úpravě použity pro chlazení. Významným příkladem je americká elektrárna Palo Verde, která pro své chladicí věže používá vyčištěné komunální splašky – průkopnický postup šetřící sladkou vodu. Tento trend odpovídá principu „efektivního vodního hospodářství“ zdůrazněnému MAAE, zahrnujícímu strategie, jako je odsolování (rozšíření zásob sladké vody) a rekultivace/recyklace vody pro potřeby jaderných zařízení [47].

Vodní hospodářství v jaderných elektrárnách musí počítat také s extrémními podmínkami. Během období sucha či vln veder může klesnout dostupnost chladicí vody, případně se zvýší její teplota, což si vynucuje snížení výkonu („derating“), nebo dokonce dočasné odstavení bloku z důvodu bezpečnosti [47]. Provozovatelé proto zvažují adaptační opatření, jako jsou:

- zvětšení akumulacích (vyrovnávacích) nádrží či chladicích jezírek;
- sezónní optimalizace provozu (úprava zatížení během nejteplejších měsíců);
- instalace dodatečných či doplňkových chladicích systémů (např. mobilních chladicích věží nebo hybridních zařízení).

V nouzových scénářích – například při haváriích spojených s únikem kontaminované vody (příkladem je Fukushima) – musí elektrárny disponovat robustními plány pro zachycení a zpracování velkých objemů radioaktivní vody, aby zabránily únikům do životního prostředí.

Celkově je vodní hospodářství v jaderných elektrárnách křehkou rovnováhou mezi potřebou zajištění dostatečného chlazení a ochrany reaktoru na jedné straně a minimálním dopadem na okolní ekosystém a udržitelným využíváním vodních zdrojů na straně druhé.

V posledních desetiletích získaly membránové technologie stále větší význam při úpravě vody a v pomocných systémech jaderných elektráren. Membránové procesy se uplatňují jak při rutinním provozu (např. výroba ultračisté vody a úprava chladicí vody), tak při nakládání s radioaktivními odpadními vodami. Ve srovnání s tradičními metodami, jako je tepelná destilace či čistě chemická iontová výměna, nabízejí membránové systémy vysokou účinnost, modularitu a zpravidla i nižší spotřebu chemikálií. Komplexní přehled o úpravě jaderných odpadních vod z roku 2023 uvádí, že právě membránová separace a adsorpce představují v současnosti nejvyspělejší a nejrozvinutější technologie pro zpracování radioaktivních odpadních vod [49]. V praxi moderní jaderná zařízení často volí hybridní přístupy, kdy se membrány kombinují s adsorbenty nebo iontoměniči, aby se zvýšila účinnost a bezpečnostní rezerva procesu [49].

Běžnou aplikací membránových technologií je výroba demineralizované (ultračisté) vody pro doplňování primárního okruhu a sekundární parní cyklus. Řada elektráren zavádí reverzní

osmózu (RO) jako stupeň předúpravy, který odstraní převážnou část rozpuštěných solí z napájecí vody; následuje dočišťování („polishing“) iontovou výměnou nebo elektrodeionizací. RO je tlakem poháněný membránový proces schopný odstranit přibližně 98 % celkového množství rozpuštěných látek [48].

Například elektrárna Surry (USA) zavedla pro své kotle systém demineralizace založený na RO, čímž výrazně snížila spotřebu iontoměničových pryskyřic. Surry navíc nedávno obdržela oborové ocenění za inovativní projekt rekuperace koncentráту z RO, díky němuž zvýšila míru zpětného získávání vody a během pěti let ušetřila přes 21 milionů galonů vody (≈ 80 milionů litrů) [48]. Tento příklad ukazuje, že membránové procesy nejen zajišťují vysokou čistotu vody, ale také přispívají k její úspoře tím, že umožňují další využití koncentráту, který by jinak představoval odpad, a tím snižují odběr čerstvé vody.

Membránové technologie se uplatňují také při zpracování radioaktivních odpadních vod a výpustí. Průtoky radioaktivních odpadů s nízkou a střední úrovní aktivity (LRW) v jaderných elektrárnách – například podlahové odtoky, dekontaminační roztoky z čištění zařízení či voda z bazénů pro skladování vyhořelého paliva – se tradičně zpracovávaly evaporací nebo iontovou výměnou. V současnosti se tlakové membránové procesy (MF, UF, NF a RO) běžně začleňují do systémů úpravy radioaktivních odpadů [50]. Podle technické zprávy MAAE řada moderních linek pro zpracování radioaktivních odpadů kombinuje membránovou separaci s konvenčními kroky a v některých případech tvoří membránová jednotka hlavní stupeň čištění [50]. Tyto membránové systémy účinně odstraňují radioaktivní částice i rozpuštěné kontaminanty, čímž produkují vysoce kvalitní odtok vhodný k vypuštění nebo opětovnému použití, a současně koncentrují radionuklidy do menšího objemu určeného k likvidaci [50]. Výhodou je zmenšení objemu sekundárních odpadů (např. koncentrovaných solanek či filtrů, které je nutno ukládat jako radioaktivní odpad) oproti čistě chemickým metodám.

Výrazným příkladem použití membrán v jaderném prostředí byla likvidace následků havárie elektrárny Fukušima Daiiči. Po událostech v roce 2011 byla začleněna soustava úpraven, jež musely zpracovat velké objemy kontaminované chladicí vody. Jednou z klíčových technologií byla reverzní osmóza (RO), která vodu zároveň odsolovala a zbavovala radionuklidů tak, aby ji bylo možné znovu využít pro chlazení reaktorů. Tato zkušenost podnítila širší zájem o nasazení RO při jaderné dekontaminaci [51].

Laboratorní a poloprovozní zkoušky ukázaly, že běžné polyamidové RO membrány (např. série Dow FilmTec SW30) dokážou za realistických podmínek zadržet 96–98 % klíčových radionuklidů, jako jsou ^{137}Cs a ^{90}Sr [51]. Proces oddělil podstatnou část radioaktivních iontů od vody, přesto se projeví problémy se zanášením membrán, zejména sraženinami vápníku a stroncia [51]. Zjištění však potvrdila, že po vhodné předúpravě představuje RO proveditelnou metodu dekontaminace vody po jaderných nehodách a může doplňovat další postupy, jako je adsorpce či srážení.

Vedle reverzní osmózy se v jaderných provozech používají – nebo se zvažují – i další membránové procesy:

- Ultrafiltrace (UF) a mikrofiltrace (MF)
 - slouží jako separační stupeň k odstranění suspendovaných látek, koloidů a částicových radionuklidů;

- často fungují jako předúprava chránící RO membrány nebo zachycují „crud“ (korozní produkty, aktivované částice) z reaktorové vody.
- Nanofiltrace (NF)
 - selektivně zadržuje více hodnotné ionty, takže dokáže koncentrovat radionuklidy těžkých kovů (Co, Sr aj.), zatímco většina vody a monovalentních solí prochází;
 - může se tedy uplatnit u specifických odpadních proudů s problémovými ionty.
- Membránové kontakory
 - využívají hydrofobní membrány pro přenos plynů (O₂, CO₂) z vody bez jejího kontaktu s atmosférou;
 - nasazují se k odplynění napájecí vody a snižují tak korozi, čímž představují alternativu k vakuovým deaerátorům či chemickým odstraňovačům kyslíku.

Uvedené procesy rozšiřují možnosti úpravy vody v jaderných elektrárnách a doplňují základní technologii reverzní osmózy o specializované funkce pro separaci, zahušťování radionuklidů a odplynění.

Další významnou aplikací je odsolování mořské vody pro výrobu pitné vody. Jaderné elektrárny lze propojit s odsolovacími jednotkami, které z mořské vody získávají vodu sladkou, a to buď pro vlastní potřebu elektrárny, nebo pro regionální zásobování. V praxi byla většina takových projektů založena na reverzní osmóze (RO), napájené elektrinou či párou z reaktoru. Podle MAAE již byl tento způsob odsolování úspěšně demonstrován v Indii, Japonsku a Kazachstánu, kde se nasbíraly stovky reaktor–roků provozních zkušeností [52].

Většina zmíněných zařízení využívá RO jako hlavní separační technologii, často v hybridní kombinaci s tepelným odsolováním. Například odsolovací závod v Kalpakkamu (Indie) spojil RO s vícestupňovou „flash“ destilací a produkoval tisíce m³ sladké vody denně. Rychlý sodíko-draslíkový reaktor BN-350 v Aktau (Kazachstán) po desetiletí kogeneroval elektrinu a sladkou vodu pomocí hybridního tepelně–membránového systému. Tyto příklady ukazují, že RO membrány již rozšiřují roli jaderné energie za hranici pouhé výroby elektriny a umožňují dvojitý přínos v podobě čisté vody (zvláště cenný v suchých oblastech). MAAE konstatuje, že „jaderné odsolování“ může být nákladově konkurenceschopné a výrazně méně uhlíkově intenzivní než odsolování poháněné fosilními palivy [52].

Jak bylo uvedeno výše, membránové technologie jsou dnes v jaderné energetice pevně zavedeny ve třech hlavních oblastech:

1. Výroba vysoce čisté vody (RO, EDI aj.) pro reaktor a parní cyklus;
2. Úprava radioaktivních a procesních odpadních vod (kombinace MF/UF/NF/RO) k odstranění kontaminantů a recyklaci vody;
3. Kogenerace sladké vody prostřednictvím jaderně poháněného odsolování (především RO).

Tyto aplikace využívají přednosti membrán – vysokou separační účinnost, modularitu a snížené spotřeby chemikálií – k posílení udržitelnosti a bezpečnosti provozu jaderných elektráren. Membrány přitom často pracují v tandemu s konvenčními metodami (iontová výměna,

evaporace), čímž vznikají kombinované (integrované) systémy s lepšími parametry, než by poskytla jediná samostatná technologie [50].

Za uplynulé desetiletí – a zejména za posledních pět let – proběhly významné výzkumné a vývojové aktivity zaměřené na zlepšení a rozšíření využití membránových procesů v jaderné energetice a souvisejícím hospodaření s vodou. Tyto inovace jsou motivovány několika faktory: potřebou udržitelnějšího využívání vody, tlakem na zvýšení bezpečnosti a minimalizaci odpadů a příležitostmi, aby jaderné reaktory v uhlíkově omezeném světě poskytovaly také neelektrické služby, jako je odsolování nebo dálkové vytápění [52]. Níže jsou uvedeny některé klíčové trendy výzkumu a vývoje:

(a) Pokročilé materiály membrán a záření odolné membrány

Komerční tenkovrstvé polyamidové membrány pro reverzní osmózu (RO) již vykazují překvapivou základní odolnost: expozice dávkám až 2 kGy γ - a elektronového záření nezpůsobila zjizvitelné strukturní změny, což potvrzuje jejich vhodnost pro běžnou úpravu nízkoaktivních odpadních vod [52].

Přesto se však polymerní řetězce při vyšších dávkách nebo ve vysoce oxidačním prostředí časem štěpí, a proto současné přehledy doporučují přesunout kritické čisticí stupně na oxidové či jiné keramické NF/RO podložky, které jsou díky svým vlastnostem odolné vůči záření, teplotě i extrémnímu pH [49].

Membrány z polymerů s modifikovaným povrchem. Cílené nastavení povrchového náboje je stejně důležité: navázáním kvartérních amoniových skupin (EPTAC), polyethyleniminu, poly(vinylalkoholu) nebo polyakrylové kyseliny na povrchovou vrstvu RO membrán je možné cíleně modulovat elektrostatické interakce. Kladně nabitě povrchy aktivně odpuzují kationtové radionuklidy (Cs^+ , Sr^{2+}), zatímco hydrofilní neutrální vrstvy minimalizují zanášení povrchově aktivními látkami a zachovávají tok [49]. Diskově tubulární RO modul (DTRO) s takovými povlaky byl již odzkoušen na odpadních proudech z vysokoteplotního plynem chlazeného reaktoru a prokázal stabilní provoz v měřítku elektrárny [49].

Nové procesy poháněné tlakem, osmózou a teplem. Přímá osmóza (FO) a membránová destilace (MD) nabývají na významu, protože FO se obejde bez hydraulického tlaku a MD využívá nízkopotenciální teplo běžně dostupné v jaderných lokalitách; v laboratorních zkouškách dosáhly obě technologie vysokých retenčních hodnot radionuklidů, nasazení však zatím limituje nízký tok FO a smáčení membrán v MD [49, 53].

Hybridní adsorpční membrány. Nejperspektivnějším směrem je kombinace odstranění látek na základě síťového efektu s vestavěnými sorbenty. Samouspořádané lamináty MOF/grafenoxidu zachytily více jak 99 % Cs^+ při současné funkci hloubkového filtru – důkaz konceptu membrán, jež zároveň separují a imobilizují prioritní nuklidy [53]. Nedávné přehledy je vyzdvihují jako lídra mezi hybridními technologiemi pro dekontaminaci jaderných odpadních vod [49].

Klíčové závěry:

- Polyamidové RO membrány zůstávají osvědčenou technikou, avšak při kumulativních dávkách nad několik kGy je nutné je stínit či nahradit.

- Keramické a oxidicky povlakované membrány slibují dlouhou životnost i za extrémního záření, vysokých hodnot teploty a pH.
- Povrchový náboj (kladný pro vyšší záchyt, neutrálně–hydrofilní pro odolnost vůči zanášení) zvyšuje dekontaminační faktory o řády.
- FO a MD využívají místní energetické výhody, zatímco hybridní adsorpční membrány stlačují zbytkové aktivity k mezím povolených výpustí s minimální produkcí sekundárních pevných odpadů.

(b) Membránová destilace (MD) a využití odpadního tepla

Membránová destilace je nízkoteplotní termální odsolovací proces, při němž hydrofobní mikroporézní membrána propouští pouze vodní páru z teplejšího slaného či radioaktivního proudu do chladnějšího proudu permeátu; netěkavé ionty a radionuklidy zůstávají v koncentrátu [30]. Účinné provozní teploty se pohybují kolem 50–80 °C, což se ideálně kryje s 60–70 °C teplotou odpadního tepla z kondenzátoru, které každá jaderná elektrárna stejně odvádí [45].

Jaderné elektrárny vypouštějí přibližně 60 % svého tepelného výkonu do okolí – energii, kterou lze zpětně využít bez dodatečného spalování paliva [30]. Přehled založený na metodice SOAR proto označuje membránovou destilaci za jednu z odsolovacích technologií nové generace, kterou umožňuje právě rekuperace jaderného odpadního tepla [45].

Koncepce integrace:

- Moduly přímo kontaktní nebo vakuové MD mohou být ohřívány obtokovou větví sekundárního okruhu; je-li nutná radiologická bariéra, kompaktní mezilehlý výměník tepla oddělí chladivo od odsolovací smyčky a zabrání křížové kontaminaci, zatímco teplo se stále využívá [45].
- Hybridní linky kombinují elektricky poháněnou reverzní osmózu s termicky poháněným dočištěním (RO-LTE/MD). RO odstraní hlavní podíl solí; stupeň MD, napájený výhradně jinak nevyužitým teplem z kondenzátoru, dále koncentruje solanku, posouvá elektrárnu k režimu téměř nulové kapalně emise a současně přidává doplňkovou chladicí kapacitu [45].

Procesní výhody v jaderném kontextu:

- Využívá existující nízko potenciální teplo místo vysokotlakých čerpadel → nižší měrná energetická náročnost.
- Pracuje pod atmosférickým tlakem či v mírném vakuu, čímž se vyhýbá korozi a inkrustacím při vysoké salinitě [45].
- Dosahuje velmi vysokých dekontaminačních faktorů pro netěkavé radionuklidy a současně zmenšuje objem sekundárních odpadů.
- Moduly s dutými vlákny či deskové moduly lze dodatečně osadit do stávajících chladicích okruhů JE s minimální zastavěnou plochou.

(c) Pokročilé opětovné využívání vody a systémy s nulovou kapalnou výpustí (ZLD):

Přísnější regulace spotřeby vody a rostoucí nedostatek nutí jaderné elektrárny přecházet od klasického průtočného vypouštění k provozu v uzavřené smyčce – a v některých případech až k cíli nulové kapalné výpusti (ZLD) [55]. Klíčovou roli v této transformaci hrají membránové technologie: nejnovější přehledy o udržitelnosti vody v JE zdůrazňují linky ultrafiltrace (UF), reverzní osmózy (RO) a iontové dočišťování, které recyklují odsolovací vody z chladicích věží, pomocné drenáže a další vnitřní proudy tak, že lze na místě znovu využít až 85–90 % vody elektrárny [55].

Konkrétní pokroky:

- *Referenční závod ZLD.* Elektrárna Tarapur (Indie) provozuje plnou ZLD linku, která vyčistí a vrátí veškerou procesní vodu, takže zůstává pouze pevný zbytek určený k likvidaci – tím plní předpisy a výrazně zmenšuje vodní stopu [55].
- *Pokročilé modelování.* Bueso et al. [55] využili modely strojového učení k optimalizaci provozu chladicích věží v režimu ZLD pro odsolovací závody, čímž poskytli přenositelnou metodiku pro řízení odsolovacích výpustí v elektrárnách [54, 55].
- *100% opětovné využití odpadní vody.* JE Palo Verde (USA) již běží výhradně na přečištěném komunálním odtoku, což dokládá, že externí „odpadní“ voda může nahradit odběr čerstvé vody i při přísných regionálních limitech [53].
- *Rekuperace koncentráту z RO.* Ve stanici Surry společnosti Dominion Energy retrofit Veolia zpracovává polovinu koncentráту z RO ve druhém stupni „recovery-RO“, čímž snižuje odběr sladké vody o $\approx 13,9$ milionu US gal ročně ($\approx 52,6$ tisíc m^3 ročně) a přibližuje lokalitu k cílům ZLD [48].

Uvedené příklady společně ukazují, že integrované membránové linky, okruhy pro zpětné zpracování koncentráту a datově řízená optimalizace mohou zredukovat rutinní kapalnou výpustě na minimum, takže dříve regulované odpadní vody se mění na interně recyklované zdroje a pevné zbytky, které se následně snadněji (a levněji) stabilizují a likvidují.

(d) Sanace radioaktivních odpadních vod a limity pro jejich vypouštění do životního prostředí

Mezinárodní agentura pro atomovou energii (MAAE) řadí kapalnou radioaktivní odpady na stupnici od vyjmutých odpadů („exempt waste“ – EW) přes velmi nízkoaktivní odpady („very-low-level waste“ – VLLW) až po vysokoaktivní odpady (HLW); pouze proudy EW a VLLW lze vypouštět bez dalších zásahů [49]. Po havárii Fukušima (2011) se národní povolení zpřísnila. Provozovatelé nyní musí prokázat, že vypouštěné dlouhodobě života-schopné radionuklidy jsou pod mezí detekce a jednoznačně „tak nízké, jak je rozumně dosažitelné“ (ALARA) [49].

Proto je u každé linky součástí provozu robustní verifikace. Elektrárny instalují duální in-situ γ -spektrometry (HPGe + NaI(Tl)) vyvinuté v Laboratoři MAAE pro mořské prostředí; tyto přístroje sledují týdenní kompozitní vzorky na výpustích do moře a měří ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{131}I a tritium, aby doložily plnění limitů [49].

K dosažení požadovaných standardů se monitorování kombinuje s vícebariérovou sanací:

- Nanofiltrace s vysokým tokem nebo reverzní osmóza odstraní hlavní podíl ^{90}Sr , ^{137}Cs a ^{60}Co s běžnou účinností vyšší než 95 % [49].
- Vakuová či nekontaktní membránová destilace udrží triciovanou vodu v malém koncentrátu, a přitom zadrží více jak 99 % zbylých kovových radionuklidů [49].
- Selektivní iontoměniče nebo adsorpční membrány dočistí monovalentní radionuklidy, jako jsou ^{99}Tc a ^{129}I , na úroveň pod ppt [49].

Tyto stupně společně snižují aktivitu o několik řádů a vracejí odtokové vody hluboko do rozmezí EW/VLLW definovaného MAAE [49].

(e) Membrány v pokročilých reaktorech a zařízeních palivového cyklu

Pokročilé a nově navrhované reaktory se koncipují jako skutečná kogenerační centra, v nichž stejný tepelný a elektrický výkon, jenž udržuje reaktor v kritickém stavu, zároveň pohání nízkouhlikové okruhy úpravy vody. Základem těchto okruhů jsou membrány – kompaktní, modulární a stále odolnější vůči záření – které provozovateli umožňují „jemně ladit“ jak kvalitu provozní vody, tak parametry výpustí do životního prostředí.

- *Reaktorem napájené odsolování.* MAAE uvádí, že většina demonstrací jaderného odsolování dnes spoléhá na linky reverzní osmózy (RO) poháněné reaktorovou elektřinou či nízkopotenciálním parním odběrem; jen v Indii, Japonsku a Kazachstánu se nasbíraly „stovky reaktor-roků“ takového provozu [52]. V rámci výcvikových programů se již připravují kombinace malých modulárních reaktorů (SMR) a RO jednotek pro suché státy, jako je Jordánsko, kde SMR poskytne jak energii pro čerpání, tak odpadní teplo pro předúpravu [52].
- *Uzavřená recyklace vody uvnitř elektrárny.* V pokročilých lehkovodních a sodíkem chlazených koncepcích se membránová separace, RO a ionexové skidy vkládají přímo do okruhů pomocného chlazení a odsolování. Tyto jednotky tak účinně odstraňují rozpuštěné soli a radionuklidy, že stejná voda může oběhnout „stovky cyklů“ bez nutnosti odpouštění, což dramaticky snižuje celkové odběry i tepelné výpustě [54]. Než je případný zbytkový proud znovu použit či vypuštěn, finální stupeň RO zaručí, že částice i γ -emitory klesnou pod mez detekce [54].
- *Proudý palivového cyklu a manipulace s odpady.* Membránové linky jsou stejně cenné i mimo ostrov reaktoru — zpracovávají vodu z bazénů s vyhořelým palivem, dekontaminují prádelní odpady a čistí kondenzáty z procesu vitifikace. Integrované moduly membrána + adsorbent nyní ve zkouškách dokážou současně zachycovat koloidní ^{137}Cs a rozpuštěný ^{60}Co , a představují tak robustní alternativu k evaporátorům pro koncentráty nízkooaktivních odpadů.
- *Materiály a řízení pro příští dekádu.* Výzkum směřuje k nanomateriálově vylepšeným RO a UF plošným membránám, které odolávají zanášení v teplých, vysoce slaných okruzích a snášejí vyšší neutronové/ γ pole, zatímco systémy řízení s umělou inteligencí průběžně optimalizují tok a předpovídají termíny výměny [54]. Takové „smart-membránové“ balíčky zapadají do „plug-and-play“ filozofie SMR a mikroreaktorů a pomáhají budoucím elektrárnám přiblížit se skutečně bezodtokovému provozu.

Stručně řečeno, membrány už nejsou doplňkem, ale klíčovou technologií pro vodohospodářsky inteligentní reaktory i zařízení palivového cyklu přinášejí dvojitý přínos v podobě přísnější radiologické kontroly a drasticky menší spotřeby sladké vody.

V posledních letech je široce studována možnost využití **tlakově zpomalené osmózy (PRO)** pro produkci elektrické energie při směšování „sladké“ říční a „slané“ mořské vody. Tlakový rozdíl vytvářený proti osmotickému tlaku je využíván pro pohon klasické vodní turbíny. V současnosti jsou provozovány různé pilotní jednotky ověřující funkcionalitu systémů. Nejznámější je jednotka PRO, která byla navržena a postavena firmou Statkraft v Tofte (Norsko) v roce 2009. Cílem projektu byl elektrický výkon 10 kW při použití nástřiku říční vody a mořské vody jako tažný roztok. Byly použity spirálově vinuté membránové moduly o celkové ploše 2000 m² při tlaku 10–15 bar. Výsledkem dlouhodobého studia byla energetická hustota 3 W/m². Bohužel tato hodnota je nižší než očekávaná hodnota 5 W/m², která byla považována za hraniční pro ekonomickou úspěšnost projektu. Statkraft oznámil ukončení projektu na konci roku 2012. Na základě bohatých zkušeností se v návaznosti na projekt předpokládá zahájení výstavby větší PRO jednotky (2 MW). Mezitím byly hledány cesty zvýšení ekonomické účinnosti procesu. Ukazuje se, výhodné by mohlo být vytváření tzv. hybridních systémů [4]. Prototyp takového hybridního RO-PRO systému byl postaven ve Fukuoce (Japonsko) v rámci řešení projektu „Mega-ton Water System“. Technologie byla navržena jako kombinace odsolování mořské vody s využitím RO, PRO, a čističky odpadních vod. Využitím 420 m³/d odpadní vody jako nástřiku PRO, 460 m³/d RO koncentrátu z odsolování mořské vody jako tažný roztok a 10palcových membránových modulů z dutých vláken (Toyobo) byl dosažen maximální výkon 13 W/m² při tlaku 30 bar. Hybridní proces RO-MD-PRO je testován v Koreji (čistička odpadních vod v Nambu, přístavní město Busan). V tomto případě je koncentrát z RO dále zkoncentrován MD a až poté je využit jako tažný roztok v případě PRO.

2.3.3 Oblast potravinářství a farmacie

Membránové technologie (především **tlakové membránové procesy**) využívané v **potravinářství** jsou vhodnou a energeticky úspornou alternativou k tradičním procesům. Nacházejí stále větší uplatnění i v průmyslovém měřítku, a to zejména při úpravě vody, v biotechnologiích a při zpracování potravin. Membránové separace se také stávají součástí technologických procesů pro výrobu nových produktů o vysoké čistotě [1, 56].

Mikrofiltrace může být použita k odstraňování bakterií a spor z mléka, syrovátky a dalších meziproduktů. Kromě zlepšení trvanlivosti má metoda tu výhodu, že organoleptické a chemické vlastnosti mléka zůstanou nezměněny. Mikrofiltraci lze využít i při výrobě dalších mléčných výrobků, při výrobě sýrů zlepšuje trvanlivost sýra a eliminuje potřebu přísad, například dusičnanů.

Použití **ultrafiltrace** umožňuje získat cenné proteiny ze syrovátky, s výhodou lze membránovými procesy separovat z mléka i další složky (kasein a jiné bílkoviny), a to bez fázových změn a teplotních šoků [57]. Ultrafiltraci lze dále využít při normalizaci proteinu a celkové sušiny v mléce pro využití ve fermentovaných výrobcích, jako jsou smetana, sýry, jogurty a tvarohy.

Zpracováním a využitím koncentráту z mléčných proteinů pomocí ultrafiltrace a diafiltrace se zabývá práce [58]. V přehledu je zkoumána důležitost a vliv různých faktorů, jako jsou podmínky ultrafiltrace a diafiltrace na flux, vliv okyselení mléka, přidavku minerálů, stabilizujících solí, homogenizace, podmínek sušení a jejich vztahu k rozpustnosti koncentráту z mléčných proteinů. Pozornost je věnována lepšímu pochopení a sjednocení pojmu MPC a dále parametrům ovlivňujícím rozpustnost, tepelnou stabilitu a novým možnostem jejich uplatnění v potravinářství.

Aplikaci cross-flow nanofiltrace jako třetího stupně úpravy vody v mlékárenství popsali autoři [59]. Zabývali se nalezením vhodné cross-flow rychlosti proudění nástríku a stanovením optimálního stupně získání permeátu. Pro přípravu velmi čisté vody z předupravené znečištěné vody z mlékárenství bylo v práci [60] použito reverzně osmotických spirálně vinutých modulů, čímž byla snížena vodivost a také došlo k významnému poklesu obsahu organických látek.

Integrovaný membránový proces pro zpracování odpadní vody z mlékárenství studovali autoři [61]. Jednalo se o kombinaci srážení, ultrafiltrace, nanofiltrace a fermentačního procesu pro recyklaci vody a získání bílkovin a kyseliny mléčné. Proces umožnil snížení koncentrační polarizace a výrazně omezil zanášení membrán. Syrovátkové bílkoviny přesto v omezené míře způsobovaly zanášení PES membrán.

Ekonomické posouzení výhodnosti reverzní osmózy aplikované při úpravě odpadní vody v mlékárenství založené na experimentálních datech provedli autoři [62]. Pro reálnější podmínky byly uvažovány ještě dodatečné provozní náklady. Model byl ověřen prostřednictvím konkrétní aplikace.

K dalším zajímavým oblastem využití ultrafiltrace/nanofiltrace patří např. zpracování odpadní vody vznikající při výrobě instantních nápojů nebo při zpracování cukrové třtiny. Také v těchto aplikacích se často využívají integrované procesy spojující klasické metody předúpravy (koagulace, flokulace) s membránovou separací [63], příp. je membránový proces realizován v režimu diafiltrace [64]. Vzhledem k nutnosti častého čištění membrán jsou obvykle používány keramické membrány. Tyto membrány se uplatňují i v řadě dalších aplikací, jako jsou čištění odpadních vod ze zpracování oliv, kukuřice, masa, ryb i ovocných šťáv, nápojů, vína a piva [65]. Protože v potravinářských technologiích je nezbytné pravidelné čištění zařízení, jsou keramické membrány výhodné pro možnost snadné sterilizace a zajištění hygienické nezávadnosti potravin.

Poměrně velké využití nacházejí tlakové membránové procesy při úpravě odpadní vody ze zpracování olivového oleje. I zde je snaha o její vyčištění a opětovné použití. Přítomnost fytotoxických znečišťujících látek odolných biologické degradaci snižuje účinnost biologické úpravy vody. Bylo navrženo množství integrovaných procesů pro zpracování těchto vod, jejich účinnost ale nebyla dostatečná. Dalším problémem jsou vysoké náklady pro čištění vody pro menší producenty olivového oleje. Membránové technologie se tak stávají účinným prostředkem pro zpracování odpadních vod a jejich použití se rozšiřuje. K tomu přispívá rozvoj nových materiálů, designu a membránových modulů. Limitujícím faktorem je opět zanášení membrán, které vede ke snížení účinnosti separačních procesů a tím i ke zvýšení provozních nákladů. Přehledová práce [66] je zaměřena na zpracování odpadní vody z výroby olivového

oleje se zaměřením na možnosti předúpravy, použití integrovaných membránových procesů i způsoby omezení zanášení membrán.

Nový způsob destabilizace suspenze při úpravě odpadní vody ze zpracování olivového oleje studovali autoři [67]. Sledovali vliv zeta–potenciálu na podmínky destabilizace a testovaný systém se ukázal jako velmi efektivní pro odstranění suspendovaných částic před použitím membránového procesu (mikrofiltrace a ultrafiltrace). Nejlepších výsledků (vysoké hodnoty fluxu) pak bylo dosaženo při použití keramických membrán.

Ochando-Pulido et al. v své práci [68] zkoumali problematiku zanášení reverzně osmotických membrán při úpravě odpadní vody ze zpracování olivového oleje. Autoři posuzovali vliv jednotlivých odporů (gelová a koncentrační polarizace) na průběh procesu a příspěvek látek způsobujících vnitřní zanášení na celkové zanášení membrán. Bylo prokázáno, že největší vliv mají přítomné koloidní látky.

Další oblastí využití ultrafiltrace je zpracování ryb, masa a drůbeže, separace peptidů a jejich frakcionace. S touto problematikou úzce souvisí i čištění odpadních vod z těchto odvětví. Vzhledem k přítomnosti organických látek, které se při zpracování vyskytují, je častým problémem zanášení membrán, které je často způsobeno především proteiny a polysacharidy. Omezení zanášení membrány je možné řešit jak vhodnou předúpravou, tak výběrem či modifikací membrán i změnou hydrodynamických podmínek separace [69].

Pro zahušťování ovocných šťáv, sirupů, protlaků a dalších potravinářských (mezi)produktů lze využít většinu **tlakových membránových procesů**, především **ultrafiltraci, mikrofiltraci a reverzní osmózu** [56, 70]. Čiření a zahušťování ovocných šťáv tak představuje rozsáhlou oblast použití membránových separací. Zahušťování ovocných šťáv pomocí membránových procesů zajišťuje jejich mikrobiologickou stabilitu, ale také přináší ekonomické úspory při balení a distribuci produktů. Hlavním problémem při použití membránových separací pro čiření a zahušťování ovocných džusů je zanášení membrán. Stupeň zanášení je pak určující pro frekvenci čištění, životnost membrán i pro výběr vhodné konfigurace. Zlepšení předúpravy (např. pomocí enzymů) i metod čištění by mohlo napomoci širší aplikaci membránových procesů při zpracování ovocných šťáv. Z tohoto hlediska se jeví výhodné použití keramických membrán, které mají oproti polymerním membránám řadu výhod, ale také podstatně vyšší cenu. Mezi další, dosud ne zcela vyřešené aspekty membránových procesů při zpracování ovocných šťáv, patří „scale–up“ laboratorních modulů na (polo)provozní zařízení.

Faktory ovlivňujícími průběh mikrofiltrace a ultrafiltrace ovocných šťáv se zabývá práce [70]. Autoři se zaměřili na typ nástřiku (ovocná šťáva), výběr membrány a provozní parametry (teplotu, tlakový rozdíl nad a pod membránou, cross–flow rychlost). Dále v práci řešili problematiku zanášení membrán, resp. metod jeho omezení. Konkrétně jsou diskutovány možnosti enzymatické úpravy a mechanické i elektrické techniky ovlivňující hodnoty fluxu v průběhu čiření.

Podrobnou studii zaměřenou na využití membránových technologií při zpracování ovocných šťáv vypracovali autoři [71]. Ve své rozsáhlé práci se autoři zaměřili na přehled používaných tlakových membránových procesů, problémy se zanášením membrán, možnosti čištění i předúpravy, výběr vhodných membrán i modulů i integrované membránové procesy.

Kromě čiření nacházejí tlakové membránové procesy využití při zpracování a úpravě piva a vína. Jedná se například o tzv. „studenou“ sterilizaci či pasteraci, tedy významné snížení obsahu mikroorganismů v těchto nápojích pomocí **mikrofiltrace** a **ultrafiltrace** [72]. Další zajímavou aplikací je výroba nízkoalkoholických nápojů. Kromě nejvíce používaných biologických metod představují membránové procesy další způsob, jak získat kvalitní nízkoalkoholické nápoje s možností uchování co nejlepších chuťových vlastností a přirozeného aroma [72, 73].

Pro zpracování odpadní vody z pivovarnictví, lihovarnictví i dalších odvětví nápojářského průmyslu se rovněž využívá řada membránových procesů. Nejčastěji používané jsou ultrafiltrace a nanofiltrace [64–76].

Velká pozornost je v potravinářství věnována čištění membrán, a především optimalizaci provozu CIP („cleaning in proces“) v průběhu separací [77]. S výhodou se také používají kombinované či hybridní membránové procesy nebo membránové bioreaktory [78–80].

Pro oblast aplikací membránových procesů byla vypracována řada přehledových studií zabývajících se jednotlivými aspekty provozování membránových technologií [81], např. předúpravou nástřiku, konfiguracemi a výběrem membrán, znovuzískáváním živin i opětovným použitím vody, zanášením membrán i modelováním procesu [75, 76, 80].

Přehledem odsolovacích technik a jejich využitím v zemědělství se zabývá práce [82]. Největší pozornost je zde věnována reverzní osmóze a elektrodiálýze se zaměřením na vliv provozních a investičních nákladů na celkovou ekonomičnost procesů a také na jejich využití při zavlažování a pěstování plodin.

O využití membránových procesů při odsolování vody, resp. při zpracování odpadní vody pro účely zavlažování pojednává studie [83]. V práci jsou popsány možnosti využití reverzní osmózy, přímé osmózy a membránových bioreaktorů při úpravě a recyklaci vody a obnově živin.

Vzhledem k tomu, že zanášení membrán zůstává hlavním problémem provozování tlakových membránových procesů, je této oblasti věnována velká pozornost. Zanášení membrán vede k vyššímu operačnímu tlaku, snížení intenzity toku permeátu, častějšímu chemickému čištění a ke kratší životnosti membrán. V přehledových pracích [84, 85] jsou popsány druhy zanášení a strategie jejich snížení se zaměřením na poslední vývoj. Podrobněji jsou diskutovány biofouling, organické zanášení, anorganický „scaling“ a zanášení koloidní. Zvláště jsou pak projednávány možnosti zmírnění zanášení, tedy předúprava nástřiku, čištění, povrchová úprava membrán (náboj, hydrofilnost) a použití nových materiálů.

Využitím technologií v různých inženýrských aplikacích zaměřených na osmoticky řízené membránové procesy se zabývali autoři [86]. Ve své přehledové práci zkoumali přímou osmózu (FO) a tlakově zpomalenou osmózu (PRO), které v posledních letech představovaly významný přínos v oblasti čištění a úpravy vody. Výkon i další aplikace těchto metod jsou nicméně dosud významně limitovány zanášením membrán. Zanášení je komplexní problém a je spojeno s vytvářením vrstvy na povrchu membrány, koncentrační polarizací a zpětnou difuzí částic. Autoři se zaměřili na přehled faktorů způsobujících zanášení membrán a jejich možné ovlivnění. Některé z těchto činitelů a mechanismů mohou být aplikovány na tlakově řízené

procesy obecně, např. vliv hydrodynamických podmínek, složení nástřiku a vlastnosti a složení membrán.

Porovnáním různých technologií pro odsolování odpadní vody se zabývá práce [87]. Velká část přehledu je věnována přímé osmóze a reverzní osmóze a využití nových typů membrán, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, grafenová vlákna apod.

Membránové procesy se používají k pokročilé **úpravě vody** pro potravinářskou výrobu, přičemž se klade důraz na úsporu vody a energie [88–92]. Reverzní osmóza, nanofiltrace a ultrafiltrace jsou běžně používány k odstraňování mikroorganismů [93], solí, těžkých kovů a organických znečišťujících látek z vody, což je klíčové pro výrobu potravin, nápojů a surovin [94].

Jedním z hlavních trendů je využívání membránových procesů pro **koncentraci potravin** s minimalizováním ztrát živin, chuti a textury. Ultrafiltrace a nanofiltrace jsou ideální pro koncentraci ovoce, zeleniny, mléčných výrobků a šťáv, což umožňuje výrobcům vytvářet vysoce kvalitní koncentráty, které mohou být snadno skladovány a přepravovány, aniž by došlo ke ztrátě nutriční hodnoty [95–98].

S rostoucím zájmem o **alternativní bílkoviny** (například rostlinné, hmyzí nebo mikrobiální bílkoviny) se tlakové membránové procesy stávají klíčovým nástrojem pro výrobu proteinových koncentrátů a izolátů. Ultrafiltrace je obzvláště efektivní při extrakci bílkovin z různých surovin, jako jsou sója, hrachová bílkovina, řasy nebo mycelium [99]. Tyto technologie umožňují efektivní oddělení bílkovin od dalších složek (např. sacharidů, tuků), což je nezbytné pro výrobu produktů s vysokým obsahem bílkovin. např. izolace syrovátkové bílkoviny z mléka, což je důležité pro sportovní výživu a doplňky stravy. Dále selektivní odstranění tuků z potravin, což je užitečné při výrobě nízkotučných výrobků [100, 101].

Pokračuje trend používání membránových procesů v lékářském průmyslu, zejména v oblasti filtrace, koncentrace a oddělování bílkovin. Mikrofiltrace a ultrafiltrace se používají pro odstranění mikroorganismů a pro zvýšení koncentrace bílkovin v mléčných výrobcích, jako jsou jogurty a sýry. Reverzní osmóza se používá k odstranění vody z mléčných produktů, což šetří náklady na skladování a dopravu [102].

Tyto technologie umožňují **úsporu vody a energie**, což je kladně hodnoceno v kontextu environmentálních tlaků na průmysl. Například recyklace vody prostřednictvím membránových procesů snižuje spotřebu vody v potravinářských výrobních procesech. Energetická efektivita těchto procesů je také klíčová, zejména při použití moderních nízkotlakých membrán a inovací v energetickém managementu [103].

Membránové procesy jsou efektivní při odstraňování mikroorganismů, virů a bakterií z potravinářských produktů, což výrazně přispívá k zabezpečení **bezpečnosti potravin**. Mikrofiltrace a ultrafiltrace jsou široce používány k čištění potravinových tekutin, jako jsou džusy, piva, víno a další nápoje, čímž zajišťují prodloužení trvanlivosti a zlepšení hygienických podmínek [104].

Stále častěji se membránové procesy používají při zpracování ovoce a zeleniny, zejména při odstranění vody nebo koncentraci šťáv. Procesy jako ultrafiltrace nebo nanofiltrace pomáhají udržet vysokou kvalitu chuťových a nutričních vlastností produktů, čímž umožňují výrobu

vysoce kvalitních koncentrátů a past. Tyto koncentráty mohou být následně použity v dalších potravinářských výrobcích.

V oblasti výroby nápojů, včetně alkoholických a nealkoholických nápojů, se tlakové membránové procesy používají k filtraci, koncentraci a úpravě chuti. Mikrofiltrace je běžně využívána v pivovarnictví a ve výrobě vína k odstranění kvasnic a nežádoucích mikroorganismů. Používají se také pokročilé membránové filtrace pro výrobu nápojů s **přidanou hodnotou**, například probiotických nápojů, které vyžadují zachování mikrobiální stability. Stále častěji dochází k aplikacím při výrobě funkčních potravin, které mají prokázaný zdravotní účinek, například potraviny obohacené o probiotika, prebiotika nebo minerály. Těmito procesy je možné extrahovat a koncentrovat bioaktivní složky z různých přírodních zdrojů, jako jsou byliny, řasy nebo jiné superpotraviny [105, 106].

Očekává se také pokrok v oblasti **nových materiálů membrán a designu**. Využití nanotechnologií a pokročilých povrchových úprav membrán může přispět ke zlepšení jejich životnosti, snížení rizika zanášení a zvýšení selektivity pro různé složky potravinářských produktů [107–109].

Sterilní filtrace, **mikrofiltrace** a separace látek podle molekulové hmotnosti nebo na základě afinitních principů jsou obecně nejvíce používané membránové technologie ve **farmaceutickém průmyslu**. Pro separaci výsledných produktů, resp. pro dočištění odpadní vody lze v řadě případů organických syntéz pro výrobu léčiv využít **nanofiltraci** [1]. Vedle reverzní osmózy je tak právě nanofiltrace jednou z široce se rozvíjejících separačních technik v této oblasti. Jak vyplývá také z přehledové práce [20], je nanofiltraci věnována především v posledních 5 letech stále větší pozornost v oblasti výzkumu i aplikace separace organických látek, zpracování odpadní vody ve farmaceutickém průmyslu i v dalších. Farmaceuticky aktivní látky ovlivňují významným způsobem kvalitu vodních zdrojů, do kterých se mohou poměrně snadno uvolnit. Jejich odstraňování je důležitým úkolem z hlediska ochrany životního prostředí. Přehledem membránových procesů používaných pro separaci těchto látek se zabývají např. práce [110–112]. Ze studií vyplývá, že reverzně osmotické membrány jsou schopny efektivně odstranit většinu organických látek i solí, i když za vyšších nákladů. Používané nanofiltrační membrány jsou pak často ovlivněny elektrostatickými a hydrofobními interakcemi. Pro zlepšení výkonů membránových technologií je vhodné je kombinovat s dalšími operacemi, jako je například použití aktivního uhlí nebo enzymatické degradace.

Stále zajímavějších výsledků je dosahováno především vývojem nových typů membrán s lepšími morfologickými vlastnostmi a vyšší permeabilitou. Zajímavou alternativou nejen v této oblasti je například modifikace polymerních membrán s použitím grafenových nanovláken [113].

Aplikace mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace využívající polymerní membrány ve farmaceutickém průmyslu nacházejí uplatnění v různých oborech. Jedná se například o odstranění organických látek a endokrinních disruptorů, separaci a opětovné použití antibiotik z odpadních vod, izolaci a čištění biologicky aktivních látek, jako jsou např. enzymy apod. Polymerní membrány nejsou v těchto případech příliš vhodné vzhledem k jejich citlivosti vůči čisticím prostředkům, a tedy nemožnosti efektivní sterilizace. Proto se i v těchto aplikacích využívají keramické membrány [65].

K lepšímu rozdělení nízkomolekulárních a vysokomolekulárních látek lze při membránových separacích využít techniku **diafiltrace**, kdy přidavkem čistého rozpouštědla dochází k ředění nástríku, zvýšení intenzity toku permeátu, snížení zanášení membrán a účinnější separaci požadovaných složek [1]. Oblast použití diafiltrace je velmi široká, v biotechnologiích se jedná například o snížení obsahu cukrů při přípravě čistých enzymů, separaci antibiotik od proteinů nebo separaci buněk při čištění produktů fermentace.

Reverzní osmóza má uplatnění v mnoha oblastech **medicíny**, tedy ve stomatologii, lékárnách, laboratořích a jiných zdravotnických zařízeních, která vyžadují konstantní kvalitu vody a její neustálý přísun. V souvislosti s provozem hemodialýzy je reverzní osmóza často využívána jak pro výrobu velmi čisté vody, tak pro opětovné čištění koncentrátu [114]. Další alternativou využití reverzně osmotických modulů při úpravě vody je aplikace přímé osmózy [115].

Stejně jako u ostatních membránových procesů zůstává hlavním omezujícím faktorem rozsáhlejšího použití tlakových membránových procesů zanášení membrán a nutnost pravidelného čištění.

Kromě toho je v současné době velmi aktuální otázka dalšího zpracování koncentrátů (retentátů) získaných z tlakových procesů jako odpad, případně vedlejší produkt. V této souvislosti se často využívají především hybridní a integrované membránové procesy spojující membránové separace s dalšími technikami, jako jsou katalyzované oxidační procesy, ozonace, membránové bioreaktory a další [116, 117].

Tlakové membránové procesy se stávají stále důležitějšími ve farmacii, a to díky jejich schopnosti **zlepšit efektivitu, kvalitu a udržitelnost** výroby farmaceutických produktů. Pokroky v technologii membrán, vývoj nových materiálů a rostoucí důraz na udržitelnost přispívají k jejich širšímu využití v různých oblastech farmaceutické výroby a výzkumu.

Tlakové membránové procesy, zejména reverzní osmóza a nanofiltrace, se i nadále široce používají pro **úpravu vody** ve farmaceutické výrobě. Farmaceutická voda (např. voda pro injekce – WFI) musí splňovat přísné normy kvality [118].

Reverzní osmóza je nejčastěji používána k odstranění solí, mikroorganismů, bakterií a virů, čímž poskytuje vysoce kvalitní vodu, která je nezbytná pro výrobu injekčních roztoků, infuzí a dalších farmaceutických přípravků.

Očekává se větší **integrace energeticky efektivních** membrán a procesů recyklace vody, což přispívá k ekologičtější výrobě a snižování nákladů na výrobu kvalitní vody [119].

Membránové procesy se stále častěji používají k **purifikaci a izolaci** aktivních farmaceutických ingrediencí – API [120]. Ultrafiltrace je obzvláště efektivní při separaci bílkovin, peptidů, nukleových kyselin a jiných biologických molekul z roztoků, což umožňuje efektivní oddělení nežádoucích částí, jako jsou soli, organické nečistoty nebo mikroorganismy.

Tato technologie je využívána například při výrobě monoklonálních protilátek, vakcín a dalších biologických léčiv. Membránové procesy pomohou zefektivnit výrobu těchto vysoce nákladných a vysoce účinných léčiv.

Tlakové membránové procesy jsou stále častěji používány ke koncentraci farmaceutických produktů, což umožňuje **optimalizovat skladování a dopravu**. Technologie jako ultrafiltrace

a nanofiltrace jsou ideální pro koncentrování biologických roztoků a farmaceutických směsí, jako jsou vakcíny, protilátky nebo enzymy, čímž se snižují náklady na logistiku a uskladnění. Tato aplikace se očekává, že bude klíčová pro biotechnologické farmaceutické produkty, které jsou často v tekuté formě a potřebují stabilizaci.

Farmaceutické produkty vyrobené pomocí biotechnologických metod, jako jsou bílkovinné léky a enzymy, vyžadují pokročilé metody purifikace. Mikrofiltrace a ultrafiltrace jsou často používány pro odstranění nežádoucích složek, jako jsou nečistoty, fragmenty buněk nebo proteiny, a zároveň pro koncentraci aktivních složek. Tento proces je klíčový v biotechnologických výrobnách, kde se vyrábějí monoklonální protilátky, rekombinantní proteiny a další biologické léky. Očekává se rozvoj nových typů membrán pro zlepšení selektivity a účinnosti těchto procesů, což by mělo vést k vyšší výtěžnosti a nižším nákladům na výrobu těchto léků.

Dále tlakové membránové procesy hrají klíčovou roli při **sterilizaci farmaceutických produktů**, kde je nezbytné odstranit mikroorganismy bez použití tepla nebo chemikálií. Mikrofiltrace a ultrafiltrace se používají k odstranění bakterií a částic z farmaceutických roztoků, což je zásadní pro výrobu sterilních přípravků. Tento proces je stále důležitější u injekčních roztoků, očních kapek a infuzí, kde je sterilita kritická pro **bezpečnost pacientů** [121, 122].

S rostoucím důrazem na kvalitu a čistotu farmaceutických produktů se membránové procesy stávají ještě důležitějšími. Například reverzní osmóza může pomoci při odstraňování nečistot a nežádoucích chemikálií z farmaceutických surovin a meziproductů. Tento proces se používá k čištění složek, jako jsou excipienty, a zajištění, že finální produkt bude splňovat přísné farmaceutické normy.

Stále větší důraz je kladen na **udržitelnost** ve farmaceutickém průmyslu. Membránové procesy jsou energeticky účinné a mohou pomoci snížit spotřebu vody a chemikálií, což přispívá k ekologičtějším výrobním metodám. Například recyklace vody a úspora energie při použití reverzní osmózy nebo ultrafiltrace se stávají stále důležitějšími, zejména v souvislosti s rostoucím tlakem na snižování emisí a ekologickou odpovědnost ve farmaceutické výrobě.

V oblasti nanomedicíny a nanotechnologií mohou membránové procesy pomoci při výrobě nanočástic pro **cílenou léčbu**, kde je důležitá kontrola velikosti a distribuce částic. Nanofiltrace a ultrafiltrace mohou pomoci při purifikaci a kontrole velikosti nanočástic, které jsou základem pro nové léky nebo nosiče pro cílenou distribuci léčiv.

Stále více se farmaceutický průmysl zaměřuje na **personalizovanou medicínu** [123], což vyžaduje vývoj specifických farmaceutických přípravků přizpůsobených individuálním potřebám pacientů. Membránové procesy mohou hrát roli při výrobě malých šarží specifických léčiv nebo biologických produktů, což zefektivňuje výrobu na míru pro konkrétního pacienta nebo skupinu pacientů. Membrány se používají v implantabilních zařízeních a transdermálních náplastech, kde regulují uvolňování léků do těla, čímž zajišťují stabilní terapeutické hladiny. Také k výrobě nanokrystalických forem léčiv, což zlepšuje jejich rozpustnost a biologickou dostupnost, zejména pro špatně rozpustné sloučeniny [124].

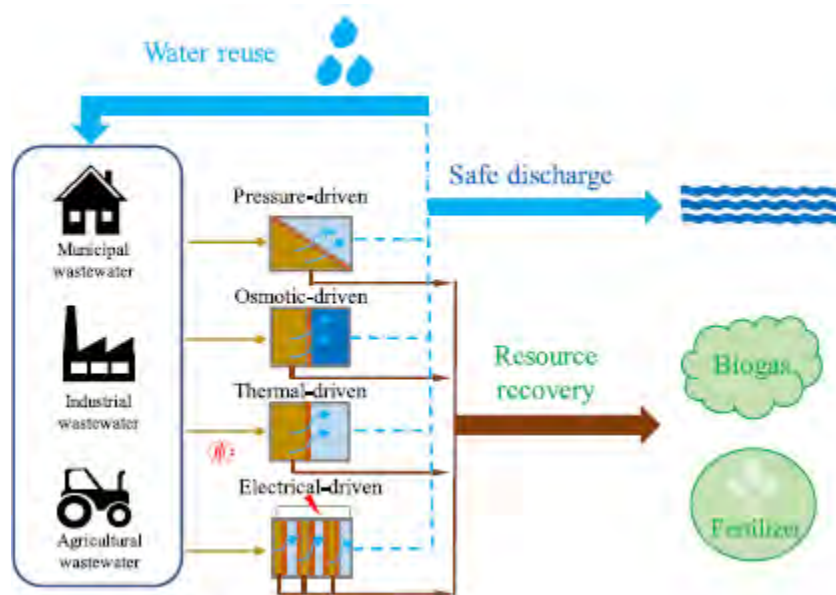
Pokračuje vývoj nových membránových materiálů s **lepší selektivitou, odolností proti zanášení a delší životností**. Pokročilé membrány, které jsou odolné vůči agresivním chemikáliím a vysoce specifické pro konkrétní aplikace, mohou zlepšit účinnost farmaceutických procesů, jako je purifikace, koncentrace a sterilizace.

Membránové tlakové systémy jsou v potravinářství i farmaceutickém průmyslu nezbytným nástrojem pro efektivní separaci, čištění, koncentraci a sterilizaci. Jejich využívání přispívá k **vysoké kvalitě a bezpečnosti produktů**, zajišťuje **udržitelnost** výroby a minimalizuje negativní dopady na životní prostředí. Očekává se, že budou membránové technologie i nadále hrát klíčovou roli ve zlepšování procesů a zvyšování efektivity v obou těchto průmyslových sektorech.

2.3.4 Oblast ochrany životního prostředí

Rychlý populační a průmyslový rozvoj vede k velmi rozsáhlému znečištění životního prostředí, a to je jedna z příčin stále většího nedostatku vody. Voda patří mezi nepostradatelné zdroje života na Zemi a je nezbytná pro všechny živé organismy. Vyskytuje se ve všech složkách životního prostředí a je rovněž využívána k výrobě energie, v dopravě či v průmyslu. Stále častěji se četné znečišťující látky vyskytují v kontaminovaném vodním prostředí, a to zejména v povrchových a v podzemních vodách [125–132]. Mikropolutanty v povrchových vodách pocházejí z dešťových srážek, odpadních vod, průmyslových odpadních vod a výluhů ze skládek. Koncentrace mikropolutantů v povrchových vodách závisí především na jejich zdroji a stupni znečištění odpadních vod. Znečišťujícími látkami a organickými přísadami přítomnými v přírodních vodách jsou především rozptýlené látky a mikroorganismy, organické sloučeniny, včetně přírodních organických látek (NOM), endokrinně účinných látek (EAC, EDC) a zbytků léčivých přípravků a produktů osobní hygieny, jakož i anorganických látek (včetně těžkých kovů a toxických aniontů) [131–146]. Voda v průmyslu slouží hlavně jako rozpouštědlo a jejím používáním klesá její kvalita. Takto dochází k tvorbě odpadních vod různého složení a jakosti. Tyto odpadní vody pak obsahují různé znečišťující látky, jako např. látky toxické nebo biologicky těžko odbouratelné. Odpadní vody proto představují vážný ekologický problém, a proto je nezbytné, aby byly před vypouštěním do životního prostředí zpracovány.

Čištění odpadních vod je založeno na odstraňování nebo redukování existujících znečišťujících kontaminantů ve vodě mechanickými, chemickými či biologickými metodami [147]. V posledních letech došlo k velmi rychlému rozvoji tlakových membránových procesů [148]. Tyto metody jsou stále častěji využívány v praxi a nahrazují, příp. doplňují, dosud používané technologie. Membrány mohou selektivně oddělovat složky různých systémů v širokém rozmezí velikostí částic a molekulových hmotností [140, 141, 149].



Obr. 2.6 Schematické znázornění využití membránových procesů pro čištění odpadních vod (převzato z [94])

Membránové technologie se v posledních desetiletích staly důstojnou náhradou klasických separačních technologií. Hlavní výhodou membránových technologií je skutečnost, že probíhají bez přidání chemikálií, s relativně nízkými energetickými náklady a snadným a přehledným vedením procesu.

Náprava životního prostředí a úprava, resp. recyklace vody, vyžaduje zavedení nových materiálů a technologií, které budou nákladově a energeticky úsporné. Optimálním řešením je použití nanomateriálů [131, 138, 140, 146], které mají unikátní chemické a fyzikální vlastnosti. Mezi tyto vlastnosti patří např. poměrně velký specifický povrch a vysoké hodnoty porozity, které umožňují dobrou propustnost a tím i vysoký výkon tohoto typu separačních materiálů.

U řady anorganických sloučenin, včetně aniontů (dusičnany, chlorečnany, bromičnany, boritany a fluoridy) byly zjištěny potenciálně škodlivé koncentrace v přírodních vodních zdrojích a v odpadních vodách. Některé z těchto sloučenin jsou vysoce rozpustné ve vodě a zcela disociují, což vede k tvorbě iontů, které jsou při normálních vodních podmínkách chemicky stabilní.

Podrobné studie zaměřené na využití membránových technologií při **odstraňování anorganického znečištění**, zvláště pak aniontů a těžkých kovů pomocí nanofiltrace a reverzní osmózy, jsou zaměřeny zejména na separaci Pb, Cd, Cu, Hg, Cr, Ag, Fe, Zn [150], ale i dalších kovů, jako Co, As, Mn, Ni [151–155]. V publikovaných článcích je uvedeno mnoho údajů týkajících se nanofiltrace (reverzní osmózy), jak jednotlivých iontů kovů, tak především jejich různých směsí. Kromě testovaných vzorků průmyslových vod z výrobních závodů jsou simulovány a modelovány jejich různé kombinace. Tak např. byla publikována studie pro využití nanofiltrace vod z celé průmyslové oblasti Reghaïa v Alžírsku, studie čištění odpadních vod z galvanizoven [154], ale i separace směsí těžkých kovů [155].

O širokém zájmu odstraňování těžkých kovů z odpadních vod svědčí velmi vysoký počet článků v odborné literatuře. V některých případech (zvláště při vyšších koncentracích) jsou jako předúprava používány i tzv. klasické postupy s následnou membránovou separací. Autoři [155–162] v přehledových článcích uvádějí přednosti i negativa jednotlivých postupů separace:

- srážecí metody (hydroxidy, sulfidy),
- iontoměniče (přírodní i syntetické),
- adsorpční metody (aktivní uhlí, bioadsorbenty, „low-cost“ adsorbenty),
- koagulace, flokulace a flotace,
- elektrochemické metody,
- membránové separace (MF, UF, NF, RO, elektrodialýza).

Jelikož pro odstraňování anorganického znečištění (odsolování) je výhodnější dosáhnout vyšších intenzit toku permeátu (tj. zvýšit vlastní výkon procesu), byly testovány membrány označované jako tzv. „loose“ nanofiltrační membrány. Jedná se vlastně o membrány s rejekčními vlastnostmi na hranici nanofiltrace a ultrafiltrace. Obdobně byly testovány ultrafiltrační membrány označené jako tzv. „tight“. Jedná se tedy o ultrafiltrační membrány, které se svojí dělicí schopností blíží membránám nanofiltračním. Cut-off hodnota takových membrán je v jednotkách kDa. V důsledku jejich nižší rejekce barviva jsou tyto membrány určeny spíše pro odpadní vody, tzn. obecně pro méně koncentrované nástríky (z pohledu koncentrace barviva) [163].

V současnosti probíhá také výzkum nových typů membránových materiálů vhodných pro odsolování barviv. Jedná se o materiály s vlastnostmi na rozhraní NF a UF [164, 165].

Odstraňování organického znečištění cílené zvláště na vedlejší produkty dezinfekce a oxidačních postupů.

Vedlejší produkty dezinfekce a oxidačních postupů tvoří skupinu nežádoucích látek, které vznikají v důsledku reakce dezinfekčních a jiných silných oxidantů s látkami znečišťujícími vodu a příměsemi. RO a NF se nejčastěji používají k odstranění trihalometanů (THM), halogenovaných derivátů kyseliny octové a jiných halogenovaných uhlovodíků z vody.

Odstraňování organického znečištění cílené zvláště na endokrinně účinné látky.

Podle definice se jedná o chemikálie, které mohou přímo nebo nepřímo zasahovat do endokrinního systému a způsobit nežádoucí účinek v cílových orgánech nebo tkáních. Skupina EDC zahrnuje endogenní hormony, přírodní organické sloučeniny produkované houbami (včetně toxinů, tj. mykoestrogenů) a rostlin (fytoestrogenů) a širokou škálu antropogenních mikropolutantů, z nichž nejdůležitější jsou:

- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH),
- povrchově aktivní látky,
- přípravky na ochranu rostlin (pesticidy, herbicidy a insekticidy),
- ftaláty,
- halogenované sloučeniny, včetně dioxinů, furanu, polychlorovaných bifenyly,
- sloučeniny fenolu (alkylfenoly, bisfenoly).

Hlavními zdroji endokrinně účinných látek jsou jak potraviny, tak i pitná voda, u kterých je toto znečištění způsobováno deště, průsakovými vodami a průmyslovými odpadními vodami. Studie účinnosti odstraňování endokrinně účinných látek v čistírnách odpadních vod ukázaly, že biologické metody nejsou vždy dostatečné. K odstraňování těchto látek z vody a odpadních vod lze použít adsorpci na aktivním uhlí a membránové procesy (NF a RO) a v případě čištění odpadních vod i membránové bioreaktory.

Odstraňování organického znečištění cílené zvláště na léčiva a produkty osobní hygieny.

Tato skupina zahrnuje jak sloučeniny s farmaceutickou aktivitou, tak i látky používané osobami k udržování osobní hygieny. Tyto látky vstupují značně do odpadních vod, povrchových a podzemních vod. Hlavními zdroji znečištění vodního prostředí léčivými přípravky jsou domácnosti a nemocnice, diagnostické jednotky, rostliny pro farmacii a chov hospodářských zvířat.

Mezi léčiva je možné řadit látky různých chemických struktur a fyzikálních vlastností. Tyto látky jsou navrhovány tak, aby měly vysokou biologickou aktivitu již v malých množstvích a byly rezistentní k biodegradaci. Do životního prostředí (ŽP) se primárně dostávají po použití konečnými spotřebiteli, nejčastěji prostřednictvím odpadních vod [139, 143].

Studie účinnosti odstraňování léčiv v čistírnách odpadních vod ukázaly, že biologické metody nejsou vždy dostatečné. Problematikou co neúčinnější eliminace léčiv z ŽP se v současnosti zabývá mnoho prací (viz **Obr. 2.6**) a je možné ji provádět mnoha technikami [166–172]. K odstraňování léčiv z vody a odpadních vod lze použít především pokročilou oxidaci a adsorpci na aktivním uhlí. Mezi nimi mají své místo membránové tlakové procesy, zvláště pak ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza, a v případě čištění odpadních vod i membránové bioreaktory. Nanofiltrace a reverzní osmóza se vyznačují vysokou účinností oddělení léčiv z odpadních vod (75–99 %) [169–172]. Nanofiltrace má proti reverzní osmóze přijatelnější náklady na provoz, tj. že vyžaduje nižší tlakový rozdíl než reverzní osmóza, a díky tomu vykazuje i nižší spotřebu energie [170].



Obr. 2.6 Počet impaktovaných publikací souvisejících s odstraněním léčiv za období 1993–2019 (převzato z [173])

Odpadní vody (OV) jsou převážně čištěny na čistírnách odpadních vod (ČOV), zahrnující standardní operace v rámci mechanického a biologického stupně čištění. Účinnost eliminace některých farmak v těchto zařízeních může při optimalizaci procesu čištění dosahovat až „100 %“. Jejich odbourávání na ČOV ovlivňuje mnoho faktorů, jako je konstrukce a technologie čištění, doba zdržení, roční období, výkon ČOV, ale i teplota okolí nebo množství srážek.

Hlavními mechanismy degradace léčiv na běžné ČOV jsou:

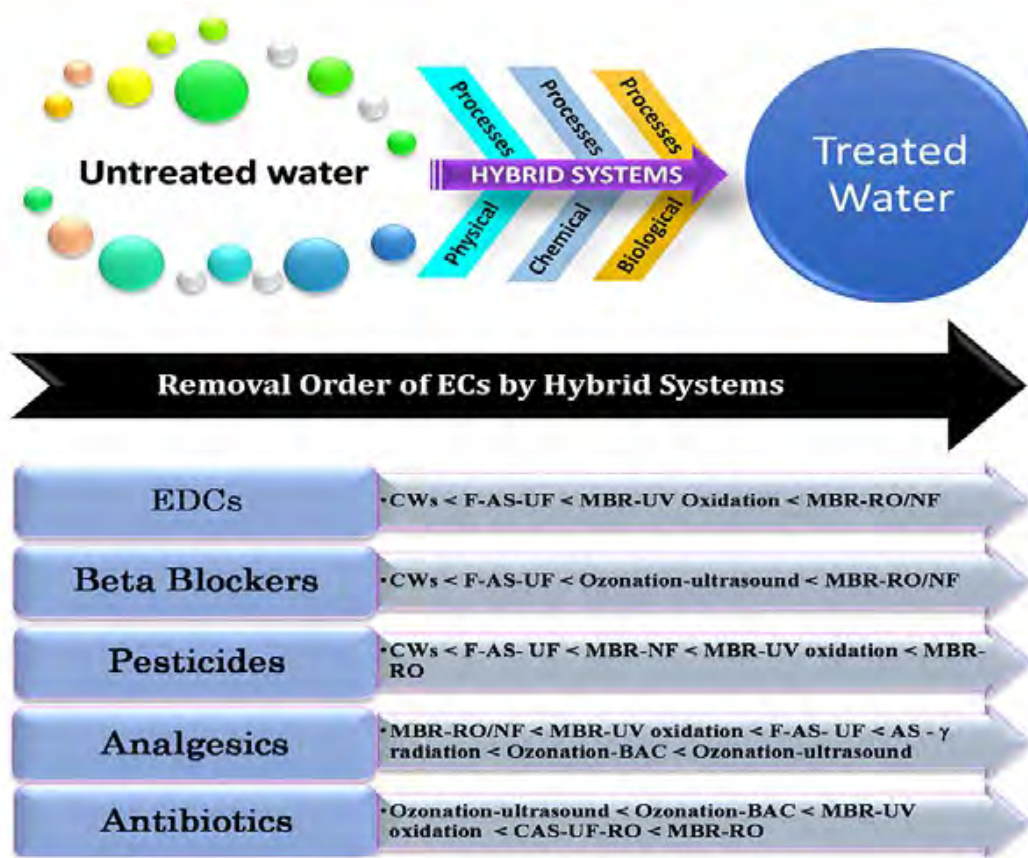
- sorpce na aktivovaný kal,
- biotická degradace,
- abiotická degradace včetně hydrolýzy a fotodegradace.

Žádný proces však není účinný pro všechna léčiva, která jsou běžně přítomná v OV. Během procesu odbourávání léčiv dochází k jejich transformaci na strukturně různé i podobné sloučeniny, které mohou mít stejnou, nižší nebo dokonce vyšší biologickou aktivitu než původní molekula. Některá léčiva jsou díky svým vlastnostem a sklonem k bioakumulaci a perzistenci na ČOV odstraněna jen málo, nebo dokonce vůbec [125, 127, 176, 177].

Pokud léčivo a jeho produkty rozkladu nejsou úplně eliminovány na ČOV, dostávají se v nižších koncentracích s „vyčištěnou“ vodou do říčního recipientu, kde primárně působí na vodní organismy a další složky ŽP. Zemědělskou výrobou a také upravováním povrchových vod na dolních tocích řek na pitnou vodu se dostávají zpět k člověku a tím se jejich koloběh uzavírá [168–173].

Membránové procesy, jako jsou RO a NF, UF a MF v kombinovaných systémech, jakož i MBR (pokud jsou správně navrženy), nabízejí celou řadu výhod při výrobě vysoce kvalitní pitné vody a při čištění odpadních vod, včetně přírodních vodních zdrojů.

Kombinované (hybridní) membránové procesy (viz **Obr. 2.7**) jsou procesy skládající se z použití předúpravy nánátriku (koagulace, adsorpce na granulovaném, resp. práškovém, aktivním uhlí, úprava pH, ozonizace atd.) a membránových procesů za účelem zlepšení kvality produktů, zvýšení životnosti membrán, ke zlepšení jejich funkce, intenzifikace procesu, odstranění dalších škodlivin jako jsou organické látky, ionty těžkých kovů apod. [15, 16, 174, 175]. Kombinované procesy nacházejí využití v potravinářském, farmaceutickém, chemickém průmyslu i při ochraně životního prostředí zejména při čištění vod. Voda upravená pomocí těchto procesů může být zbavena nerozpuštěných látek, koloidů, organických látek, těžkých kovů, detergentů, stopového množství průmyslových polutantů.



Obr. 2.7 Schematické znázornění hybridních systémů kombinujících fyzikální, chemické a biologické procesy (převzato z [15]).

Důvody použití kombinace membránové separace a předúpravy nánástríku, tj. kombinovaných membránových procesů jsou následující:

- intenzifikace procesu,
- odstranění dalších škodlivin (ionty těžkých kovů, organické látky),
- možnost zlepšit funkci membrány (zpětné promývání, probublávání, distributory toku apod.).

Membránové technologie představují jedno z možných řešení, jak vyhovět zpřísnujícím se limitům na kvalitu čistěných odpadních vod vypouštěných do recipientu. Tato v ČR relativně nová technologie byla již ve světě ověřena řadou aplikací (např. Nizozemí, Francie, SRN, VB). Membránová technologie je kombinací biologického čištění odpadních vod a velmi účinné separace pevné a tekuté fáze. Jednou z hlavních výhod této technologie (na rozdíl od dosazovacích nádrží) je, že kvalita finálního odtoku není ovlivňována špatnými sedimentačními vlastnostmi kalu či tvorbou biologické pěny. Membránové aktivační reaktory (MBR) mohou být provozovány při vysoké koncentraci biomasy (až cca 15 kg m^{-3}), což umožňuje výrazně snižovat nejen objemy nádrží, ale i produkci přebytečného kalu. I přesto, že s provozem membránové separace aktivovaného kalu (AK) na čistírně odpadních vod jsou spojeny vyšší náklady a také poměrně vysoké vstupní investice, je velmi pravděpodobné, že této technologii bude v oblasti čištění odpadních vod patřit budoucnost. Důvodem je nejen vysoká kvalita získávaného odtoku a další často zmiňované výhody, ale i rostoucí konkurence výrobců

membrán v této oblasti, která se podílí na postupném snižování cen membrán a na jejich rostoucí kvalitě.

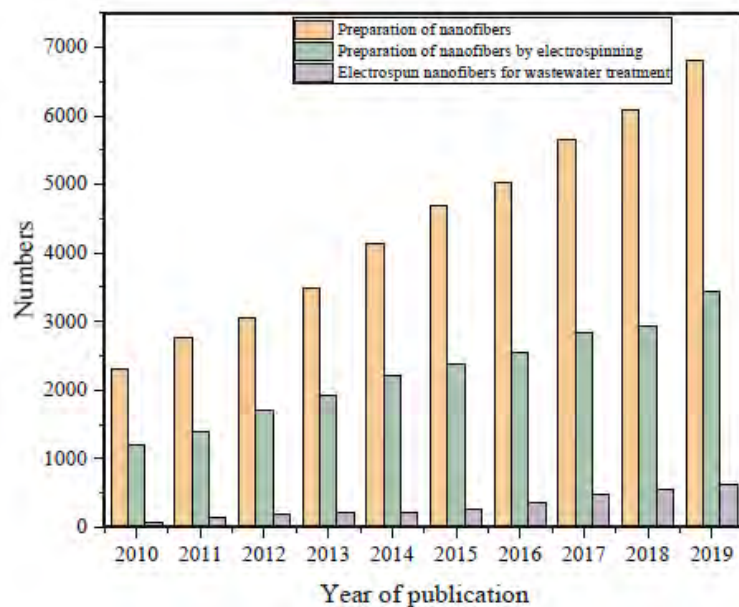
Membránový modul je možné umístit:

- a) přímo do aktivační nádrže — označováno jako bioreaktor s membránovým separátorem kalu (MBR; Membrane Bio-Reactor). Pod modul je přiváděn provozní vzduch (jemnobublinná aerace) a současně také vzduch prací (hrubobublinné elementy), který snižuje zanášení membrán. Přebytečný kal je odváděn přímo z aktivační nádrže.
- b) mimo prostor aktivační nádrže, do samostatné kontejnerové jednotky, do které se přečerpává aktivační směs z aktivační nádrže a zpět se vrací zkoncentrovaný aktivovaný kal.
- c) za dosazovací nádrž — slouží potom jako terciární dočištění odtoku z ČOV.

Při zpracování odpadních vod se nejčastěji používají integrované membránové bioreaktory s membránovým modulem ponořeným do reakční suspenze nebo membránové bioreaktory s recyklem, kde roztok cirkuluje reaktorem a membránovou jednotkou umístěnou mimo bioreaktor. Zpracovaná odpadní voda je separována z aktivovaného kalu pomocí nízkotlakých membránových separací, jako je mikrofiltrace nebo ultrafiltrace, kde se používají běžně dostupné mikrofiltrační membrány se středními rozměry pórů v intervalu 0,01 až 0,4 μm nebo moduly s dutými vlákny. Protože používané membrány zabraňují průniku bakterií, v případě ultrafiltračních membrán i virů, do vyčištěné odpadní vody, zajišťují tyto procesy významný stupeň fyzikální dezinfekce.

Náprava životního prostředí a úprava, resp. recyklace vody, vyžaduje zavedení nových materiálů a technologií, které budou nákladově a energeticky úsporné. Optimálním řešením je použití nanomateriálů, které mají speciální chemické a fyzikální vlastnosti [176]. Mezi tyto vlastnosti patří např. poměrně velký specifický povrch a vysoké hodnoty porozity, které umožňují dobrou propustnost a tím i vysoký výkon tohoto typu separačních materiálů. Byly optimalizovány materiály, jejich zpracování, stejně tak jako průměr a poměr povrchu a hmotnosti vlákna nanovlákných membrán [177, 178]. Byly provedeny srovnávací testy nanovlákných membrán – v laboratoři připravená polysulfonová (PSf) membrána s komerční polyvinyliden fluoridovou (PVDFt) a polyethylenovou (PEk) membránou.

Počty publikací zaměřených na procesy spojených s nanovláknými membránami jsou shrnuty na **Obr. 2.8**. Z uvedeného obrázku je zřejmý zvyšující se zájem o tuto problematiku v rámci sledované dekády.



Obr. 2.8 Počet impaktovaných publikací souvisejících s nanovláknými membránami a jejich použitím pro čištění odpadních vod (převzato z [180])

Z přehledu publikovaných prací uvedených v [179–182] je zřejmé, že netkané nanovlákné membrány mohou být použity jako separační materiál hlavně v procesech využívajících membránové bioreaktory. Rovněž je patrné, že nanovlákné membrány, které se vyrábějí metodou elektrovláknování především z polyakrylonitrilu na polyethylentereftalátové netkané matrici, vykazují mnohonásobně vyšší hodnoty průtoku permeátu (2–3krát), než komerčně dostupné polymerní a keramické membrány využívané pro mikrofiltraci.

Provedená literární rešerše rovněž potvrzuje skutečnost, že použití nanovlákných membrán je vhodnou a perspektivní metodou pro čištění odpadních vod z různých zdrojů. Nanovlákné membrány dosahují stejných a/nebo i lepších výsledků při čištění odpadních vod než komerční membrány běžně používané v různých technologiích.

Z hlediska **recyklace vody a udržitelného hospodaření s vodou** lze konstatovat, že celosvětově narůstá povědomí o nutnosti chránit vodní zdroje a hospodařit s nimi efektivně. Čistá voda se stává nedostatkovou – podle odhadů nemá každý čtvrtý člověk na světě přístup k bezpečné pitné vodě a problém zhoršuje populační růst a změna klimatu [183]. Státy proto zavádějí strategie pro opětovné využívání vyčištěných odpadních vod (recyklaci vody) v průmyslu, zemědělství i obcích, aby snížily odběr cenné pitné vody z přírody a zároveň omezily znečišťování prostředí.

Česká republika ovšem zatím recyklovanou odpadní vodu využívá jen minimálně, zejména v zemědělství. Až donedávna to legislativa ani neumožňovala – používání přечиštěných odpadních vod k zavlažování nebylo povoleno [183]. Situace se ale mění s novými předpisy EU i ČR. Od června 2023 platí Nařízení (EU) 2020/741, které stanoví harmonizované minimální požadavky na kvalitu recyklované městské odpadní vody pro závlahy v zemědělství [184]. Toto nařízení, implementované i v ČR novelou vodního zákona a prováděcími předpisy, umožňuje za přísných podmínek využít vyčištěné odpadní vody k závlaze plodin. Stanovuje čtyři kategorie kvality recyklované vody podle druhu zavlažovaných plodin, s detailními limity

mikrobiologických a chemických ukazatelů a povinným rizikovým managementem. Nové požadavky začaly platit v době, kdy Česko trápí opakující se sucha – například v nížinném Polabí a na jižní Moravě stále častěji chybí vláha a srážkový deficit se projevuje nepřetržitě od roku 2015. Rok 2020 byl již sedmým suchým rokem v řadě; v kulminaci sucha byla pětina obcí vystavena riziku nedostatku vody, zvláště na jižní Moravě. Oblast Polabí dnes trpí nedostatkem podzemní vody a v létě vysychají drobné toky, přičemž se očekává další zhoršení v důsledku klimatických extrémů. V těchto podmínkách se potřeba využití recyklované vody bude zvyšovat a stane se nezbytností. Česko tak musí rychle dohnat zpoždění a zavést recyklaci vody v širším měřítku; to představuje velkou příležitost pro pokročilé čistírenské technologie, zejména membránové, které dokážou zajistit potřebnou kvalitu přečištěné vody pro další použití.

Také v průmyslu narůstá trend cirkulárního nakládání s vodou – voda se v procesech stále dokola využívá a čistá voda z přírodních zdrojů se nahrazuje vodou recyklovanou. V papírenském průmyslu se již dnes převážná část procesní vody opětovně využívá; voda v oběhu může být použita desetkrát i vícekrát, přičemž až 88 % odebrané vody se po vyčištění vrací zpět do životního prostředí [185]. Do roku 2030 se očekává další výrazné zvýšení podílu recyklované vody v papírnách, neboť odvětví investuje do technologií umožňujících uzavřený vodní cyklus. Obdobně i další odvětví (chemický, potravinářský aj.) zavádějí interní recyklaci procesních vod, čímž snižují spotřebu čerstvé vody a zároveň objem znečištěných odpadních vod k likvidaci. Studie Evropské agentury pro životní prostředí odhaduje, že v odvětvích s vysokou spotřebou vody (jako výroba papíru, potravin a nápojů či ocelářství) je díky technickým inovacím, recyklaci a znovuvyužití vody možné snížit odběr vody o 30–50 % [186].

Recyklace vody a uzavírání lokálních vodních cyklů patří k hlavním cílům zelené transformace a přechodu k cirkulární ekonomice. Moderní technologie membránového čištění umožňují z odpadních vod získat nejen vodu vhodnou k dalšímu využití, ale i cenné složky pro opětovné zpracování – například živiny (dusík, fosfor) či soli. To je v souladu s principy udržitelného rozvoje hospodaření se zdroji. V rámci evropských projektů se již testuje získávání fosforu a dusíku z odpadních vod na hnojiva [183]. Investice do moderních systémů na čištění a recyklaci vody jsou plně v souladu s cíli strategie Evropské zelené dohody („**Green Deal**“), která zdůrazňuje efektivní využívání zdrojů a snižování znečištění. Tyto inovativní „čisté“ technologie jsou proto začleněny i do národních strategických dokumentů (např. plánů pro zlepšení energetické účinnosti či plánů rozvoje cirkulární ekonomiky) a jsou podporovány dotačními programy. Například dotační výzvy zaměřené na udržitelné hospodaření s vodou pomáhají financovat projekty na optimalizaci využití vodních zdrojů a podporují inovace ve vodním hospodářství podniků.

Membránové technologie pro úpravu a čištění vody v posledních letech rychle inovují, aby obstály před novými výzvami v oblasti ochrany vod. Hlavní trendy zahrnují integraci membrán s dalšími pokročilými procesy a využití nových materiálů pro zlepšení výkonu:

- Nanomateriály v membránách: Do struktury membrán se zabudovávají nanomateriály (např. uhlíkové nanotrubičky, grafenové oxidy či nanočástice kovů), které zvyšují selektivitu, propustnost a odolnost vůči zanášení. Výsledkem jsou nanokompozitní membrány s vylepšenou účinností separace – nabízejí vyšší průtok, lepší oddělení

požadovaných látek a menší náchylnost k zanášení ve srovnání s tradičními materiály [187]. Nanostrukturované povlaky zvyšují hydrofilitu povrchu a brání ulpívání nečistot, čímž prodlužují životnost membrán. Díky těmto materiálovým inovacím dokážou membrány efektivněji odstraňovat i specifické kontaminanty, jako jsou těžké kovy nebo organické mikropolutanty, které dříve činily potíže. Například doplnění membrán o sorpční nanočástice může výrazně zlepšit zachytávání toxických kovových iontů či zbytků pesticidů z vody. Nanotechnologie tak pomáhají překlenout tradiční kompromis mezi propustností a selektivitou membrány – díky nanočásticím lze dosáhnout současně vysoké propustnosti i účinného záchytu cílových látek.

- Hybridní procesy s pokročilou oxidací (AOP): Kombinace membránových separací s pokročilými oxidačními procesy, jako je UV/peroxidová oxidace nebo ozonizace, umožňuje současně oddělovat a rozkládat perzistentní organické znečišťující látky v jednom integrovaném systému. Membrána v takovém hybridním reaktoru obvykle nejprve odstraní suspendované pevné částice a část organických látek, ale nejodolnější mikropolutanty (např. zbytky farmaceutik) mohou projít přes membránu – ty jsou následně rozloženy oxidačním stupněm na jednodušší a méně škodlivé sloučeniny [188]. Výzkumy potvrzují, že membránově-oxidační hybridy dosahují vyšší celkové účinnosti než samostatné procesy – membrána odstraní většinu znečištění a AOP degradují zbytkové těžko odbouratelné látky. Zároveň dochází k potlačení zanášení membrán, protože oxidace rozkládá organické látky, které by jinak póry zanášely. Tím se prodlužují intervaly mezi čištěními membrán a zvyšuje provozní stabilita. Hybridní membránové oxidační procesy se uplatňují např. při odstraňování mikropolutantů ze zdravotnických odpadních vod, kde konvenční čistírny selhávají – membrána zachytí bakterie a nerozložená léčiva a následná oxidace zničí antibiotika, hormony aj. rezidua, čímž se zabrání jejich úniku do životního prostředí.
- Propojení s elektrochemickými metodami: Integrace membrán s elektrochemickými procesy (např. elektrokoagulací, elektrolýzou či elektrodialýzou) vede k velmi efektivnímu odstraňování iontových polutantů. Například u těžkých kovů ve vodě lze použít hybrid elektrokoagulace + membrána: elektrochemický stupeň ve vodě vygeneruje hydroxidové vločky, které vysrážejí kovové ionty, a membránový filtr je následně zachytí jako kal [189]. Kombinace elektrodialýzy s membránovou filtrací zase umožňuje selektivně odebírat z vody nežádoucí soli nebo dusičnany – membrána plní funkci iontově selektivní bariéry a elektrické pole pohání migraci iontů správným směrem. Některé pokročilé systémy dokonce umožňují současnou výrobu energie při čištění. Příkladem jsou mikrobiální palivové články s membránou: ve speciálním reaktoru bakterie rozkládají organické znečištění a generují při tom elektrony, které produkují elektrický proud. Nový typ mikrobiálního palivového článku tak při čištění odpadní vody generuje elektřinu a zároveň výrazně snižuje produkci kalu [190]. Byť jde zatím o doplňkový zdroj nízkého výkonu (řádově jednotky wattů na metr krychlový odpadní vody), *energie získaná z odpadní vody může částečně pokrýt provozní spotřebu systému nebo předehřev vody*. Do budoucna tyto „energeticky pozitivní“ membránové čistírny slibují alespoň částečnou energetickou soběstačnost – což významně zlepšuje celkovou uhlíkovou bilanci technologie.

- Pokročilé membránové bioreaktory (MBR): Vývoj membránových bioreaktorů pokračuje zdokonalováním biologické složky procesu. Klasický MBR kombinuje aktivovaný kal s membránovou filtrací – mikroorganismy rozkládají znečištění a membrána zadrží kal i většinu bakterií a virů. Moderní přístupy však jdou dále: využívají se speciální biofilmy přímo na povrchu membrán či v jejich blízkosti, které jsou osazeny mikroorganismy cíleně vybranými (nebo i geneticky upravenými) k degradaci vybraných polutantů. Například byly vyvinuty kmeny bakterií schopné rozkládat specifické farmaceutické látky nebo pesticidy, které běžná mikroflóra neodbourá [191]. Pokud takové organismy vytvoří biofilm na membráně v MBR, dokáží odstranit z vody i jinak perzistentní látky. Geneticky modifikované mikroby s upraveným metabolismem se už zkoušejí pro rozklad toxických látek (např. některých herbicidů či rozpouštědel) v odpadních vodách. To výrazně rozšiřuje spektrum znečišťujících látek, které lze v MBR eliminovat. Zároveň biofilm na membráně může působit jako „ochranný filtr“, který zadržuje cílové polutanty v blízkosti mikroorganismů, čímž zvyšuje účinnost jejich biodegradace. Výsledkem je vyšší účinnost čištění a schopnost odbourat i obtížně rozložitelné organické látky (např. zbytková léčiva, chlorovaná rozpouštědla apod.), které dříve ve vyčištěné vodě zůstávaly.

Všechny tyto inovativní přístupy posouvají možnosti nasazení membránových technologií do náročnějších podmínek a nových oblastí. Pokročilé membránové procesy a jejich kombinace dnes nacházejí uplatnění nejen při čištění průmyslových odpadních vod, ale i při odstraňování solí z mořské vody (odsolování), v systémech recyklace městských komunálních vod a při úpravě vody pro závlahy v zemědělství.

Ultrafiltrační membrány se využívají jako pokročilý terciární stupeň čištění městských odpadních vod, aby produkovaná recyklovaná voda splňovala přísné hygienické standardy pro zavlažování či jiné nepitné účely. Zároveň je kladen důraz na digitalizaci a chytré řízení procesů: moderní membránové systémy jsou vybavovány senzory a automatizovanými jednotkami řízení. Senzory (tlakové, vodivostní, zákaloměry, organického uhlíku aj.) kontinuálně monitorují stav membránové separace a kvalitu permeátu, přičemž naměřené údaje jsou využity pro automatické řízení provozu [192]. Pokročilé řídicí algoritmy dokážou v reálném čase optimalizovat průtoky a frekvenci proplachů tak, aby bylo zamezeno nadměrnému zanášení a membrány pracovaly co nejefektivněji. On-line diagnostika zanášení membrán navíc umožňuje včas odhalit počínající nárůst usazenin a spustit čisticí sekvenci dříve, než dojde ke snížení výkonu. Díky automatizaci se zvyšuje spolehlivost provozu a snižují provozní náklady (např. úsporou chemikálií na čištění a prodloužením životnosti membrán). To vše směřuje k efektivnějšímu a udržitelnějšímu nakládání s vodou, což je klíčové pro řešení globálních výzev spojených s nedostatkem čisté vody.

Při zavádění moderních membránových procesů je nutné zohlednit **platné legislativní požadavky na ochranu vod a životního prostředí**. Na úrovni Evropské unie i České republiky existuje řada právních předpisů, které nepřímou podporují využívání pokročilých technologií čištění vody tím, že stanovují přísné cíle a limity kvality:

- Rámcová směrnice o vodě 2000/60/ES: Tento základní předpis EU ustavuje rámec pro ochranu a zlepšování kvality veškerých vod v Evropě. Cílem směrnice je zabránit zhoršování stavu vodních útvarů a dosáhnout dobrého stavu řek, jezer a podzemních vod [193]. Směrnice požaduje snižovat znečištění vod, chránit vodní ekosystémy a zajistit udržitelné využívání vody občany i podniky. Všechny nové technologie pro úpravu vody (včetně membránových) by tedy měly napomáhat plnění těchto cílů – např. tím, že umožní odstranit znečišťující látky z odpadních vod účinněji než konvenční metody a přispějí tak ke zlepšení ekologického stavu vodních toků. Členské státy při plánování v oblasti vod postupně zpřísňují emisní i imisní limity, aby dosáhly cílů směrnice. To vytváří poptávku po pokročilých čistírenských technologiích včetně membránových, které jsou schopny zajistit potřebnou kvalitu čištěné vody.
- Směrnice o průmyslových emisích 2010/75/EU („Industrial Emissions Directive“ – IED) a BAT [194]: Tato směrnice zavádí pro průmyslové a zemědělské provozy povinnost integrovaného povolení a zejména využívání nejlepších dostupných technik („Best Available Techniques“ – BAT). Průmyslové podniky musí splňovat přísné emisní limity do vody, ovzduší i půdy – IED byla přijata v roce 2010 právě za účelem kontroly znečištění z průmyslu stanovením limitů a podmínek provozu. Pro různé sektory jsou publikovány referenční dokumenty BAT (BREF), které popisují osvědčené techniky minimalizace emisí. V oblasti čištění odpadních vod mnohé BREF zmiňují membránové procesy jako doporučené technologie k dosažení potřebné kvality výstupních vod. Dodržování závěrů BAT je pro průmysl právně závazné – integrované povolení stanoví emisní limity obvykle na úrovni odpovídající nejlepším technikám. V praxi to vede k širšímu nasazení membránových technologií tam, kde představují efektivní řešení z hlediska dosažení zákonných parametrů vyčištěné vody. Pokud chce tedy např. chemický podnik splnit přísné limity pro obsah organického uhlíku či dusíkatých látek ve vypouštěné vodě, často sáhne po kombinaci biologické čistírny a membránového dočištění, aby dostal požadavkům IED.
- Česká legislativa pro vypouštění odpadních vod: Na národní úrovni stanoví rámcové požadavky zejména nařízení vlády č. 401/2015 Sb. ve znění pozdějších předpisů, kterým se určují ukazatele a nejvýše přípustné hodnoty znečištění vypouštěných odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Tento právní předpis detailně vyjmenovává limitní koncentrace znečišťujících látek (CHSK, BSK, dusík, fosfor, kovy, mikropolutanty aj.) pro různé typy zdrojů znečištění [195].
- Normy pro opětovné využití vody: Jak již bylo zmíněno, od roku 2023 je v EU účinné Nařízení (EU) 2020/741, které stanoví minimální požadavky na bezpečné opětovné využívání vyčištěné městské odpadní vody pro závlahy v zemědělství. Toto nařízení bylo v ČR promítnuto do legislativy novelou vodního zákona č. 254/2001 Sb. a připravuje se prováděcí předpis stanovující konkrétní parametry [196]. Recyklovaná voda používaná k zavlažování musí splňovat stanovené mikrobiologické a chemické limity (např. na obsah E. coli, enterokoků, zákalu, obsahu těžkých kovů atd.) podle zamýšleného účelu – nejprísnejší třída A pro plodiny konzumované syrové vyžaduje téměř pitnou kvalitu vody. Nařízení rovněž ukládá provozovatelům recyklačních zařízení vypracovat podrobný plán řízení rizik, který posoudí možná zdravotní a

environmentální rizika a nastaví opatření k jejich minimalizaci. V roce 2024 vydala Evropská komise i doplňující nařízení (EU) 2024/1765, které upřesňuje technické specifikace k plánům řízení rizik opětovného využití vody – má zajistit jednotný, kvalitní postup hodnocení rizik v členských státech [197]. Tyto nové normy fakticky podporují rozvoj technologií schopných dosáhnout požadované kvality recyklované vody – typicky membránových filtrací kombinovaných s dezinfekcí (UV zářením, chlorací apod.).

- Strategie „Zelené dohody“ pro Evropu: Ambiciózní plán EU pro udržitelnou ekonomiku klade důraz i na šetrné hospodaření se zdroji vody a podporu inovativních čistých technologií. Jedním z cílů je dosáhnout „nulového znečištění“ („zero pollution“), což zahrnuje i snižování znečištění vod a efektivní recyklaci [198]. Investice do moderních membránových systémů na čištění a recyklaci vody proto mají silnou institucionální podporu – přispívají ke snižování spotřeby energie (vyšší energetická účinnost procesů vůči některým konvenčním metodám) a k opětovnému využívání cenných zdrojů místo vypouštění odpadů. Tyto technologie jsou zmiňovány v národních plánech a mohou čerpat dotace z fondů EU i národních programů (např. z Operačního programu Životní prostředí či programů pro výzkum a inovace). V rámci naplňování Green Deal v ČR byly vyhlášeny výzvy „Přechod k cirkulární ekonomice“ a „Udržitelné hospodaření s vodou“, které poskytují finanční podporu projektům recyklace a úspor vody v průmyslu

Zpřísňující se limity a nové regulace v oblasti ochrany vod vytvářejí tlak i příležitost pro širší nasazení membránových technologií. Pro splnění legislativních požadavků je často nutné dosáhnout vysoké účinnosti čištění – například odstranění nutrientů, patogenních mikroorganismů či stopových organických polutantů na úroveň stanovenou právními předpisy, což moderní membránové procesy dokážou zajistit [199, 200]. Současně platí, že vývoj inovací musí kráčet ruku v ruce s úpravou technických norem a standardů – aby nové materiály a procesy byly náležitě certifikovány a mohly být rychle implementovány v praxi. Podpora ze strany státu a mezinárodních institucí je klíčová, a to jak formou progresivního legislativního rámce (stanovení cílů, které stimulují inovace), tak formou finančních nástrojů (dotace, zvýhodněné úvěry, investice do výzkumu). Jen tak se nové membránové technologie mohou rychle rozšířit v praxi a přispět ke zlepšení stavu vodního prostředí i k zajištění udržitelné zásoby vody pro budoucí generace.

2.4 Závěr

Tlakové membránové procesy využívané v oblasti chemických a průmyslových výroby, energetice, potravinářství, farmaceutickém průmyslu, ochraně životního prostředí i v dalších odvětvích jsou vhodnou alternativou k tradičním technologiím. Nacházejí stále větší uplatnění zejména při úpravě pitné vody, při zpracování a recyklaci odpadní vody, v biotechnologiích a při zpracování potravin.

V evropském i v celosvětovém měřítku je nejvíce rozšířeným tlakovým procesem **reverzní osmóza**, která se kromě své primární aplikace (odsolování mořské a brakické vody) využívá prakticky ve všech oborech lidské činnosti jak pro přípravu velmi čisté vody (elektrotechnický

průmysl, energetika, zdravotnictví), tak často i pro finální úpravu vody procesní a odpadní. Vzhledem k obrovskému rozsahu použití reverzní osmózy je tato technologie již velmi dobře zvládnutá a komerčně dostupná pro různé aplikace díky vědeckému pokroku a vývoji nových typů levnějších a kvalitnějších membrán. Z možných konfigurací se nejvíce využívají spirálně vinuté moduly z modifikovaného polyamidu a dalších polymerních materiálů.

V mlékárenství, při zpracování ovocných šťáv, v pivovarnictví nebo při zpracování odpadní vody z olivového oleje se již v poměrně velkém rozsahu využívají **mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace**. Pro oblast aplikací membránových procesů byla vypracována řada přehledových studií zabývajících se jednotlivými aspekty provozování membránových technologií, např. předúpravou nástríku, konfiguracemi a výběrem membrán, znovuzískáváním živin i opětovným použitím vody, zanášením membrán i modelováním apod.

Vzhledem k nutnosti častého čištění membrán jsou v různých technologiích často používány keramické membrány, které jsou výhodné pro možnost snadné sterilizace a zajištění hygienické nezávadnosti potravin. Velká pozornost je v potravinářství věnována čištění membrán, a především optimalizaci provozu CIP v průběhu separací. S výhodou se také používají kombinované či hybridní membránové procesy nebo membránové bioreaktory.

Techniky vysokotlakých TMP, tj. RO a NF, mohou být použity k přímému odstranění anorganických a organických mikropolutantů, zatímco nízkotlaké techniky TMP (MF a UF) většinou v kombinovaných procesech (společně s koagulací a adsorpcí), příp. jsou používány v MBR.

Hlavním omezením tlakových membránových procesů, které brání jejich ještě širšímu použití, zůstává zanášení membrán. Problematika tzv. „foulingu“, „biofoulingu“, koncentrační polarizace a dalších jevů s nimi spojených je dlouhodobě řešena jak v odborných publikacích, tak při konkrétním provozování membránových technologií. Faktory, které významným způsobem ovlivňují zanášení membrán lze rozdělit do tří skupin:

- 1) Modifikace, tj. předúprava nástríku, změna vlastností nástríku, úprava pH a dalších vlastností.
- 2) Design, výběr membrány a vhodné konfigurace, uspořádání separačních modulů.
- 3) Provozní parametry, teplota, intenzita toku permeátu, cross-flow rychlost, zpětné promývání a dvoufázový tok.

Předúprava spočívá obvykle v aplikaci srážení, adsorpce, oxidačních procesů nebo zařazení předfiltru před vlastní membránovou separací a slouží k (částečnému) odstranění potenciálních zdrojů zanášení membrán. Změna fyzikálních, chemických a biologických vlastností nástríku přidávkem dalších látek může také významným způsobem ovlivnit zanášení, například eliminovat množství v potravinářství často se vyskytujících proteinů a polysacharidů.

Výběr vhodné membrány pak závisí na vlastnostech zpracovávané směsi, požadované rejeckci, možnosti a snadnosti čištění (sterilizace), ale také třeba na elektrickém náboji a zeta potenciálu systému.

Lze očekávat, že i v budoucnu se bude rozšiřovat využití membránových technologií. Jako příklad může sloužit koncepce opětovného využití odpadních a dešťových vod, která nabývá

v poslední době většího významu. Nutností se tyto systémy stávají i v Evropě, kde prozatím takový tlak na znovuvyužití šedých a dešťových vod nebyl.

Šedá voda dostala svoje pojmenování podle nezaměnitelného zbarvení a zahrnuje splaškové odpadní vody neobsahující fekálie a moč, které odtékají z umyvadel, praček, van, sprch, dřezů apod. Recyklovanou šedou vodu (zejména z koupele) je možné po úpravě využívat jako vodu provozní (tzv. bílá voda), tj. např. pro splachování záchodů, pisoárů a zalévání zahrad.

Hlavním důvodem pro recyklaci „šedých“ vod je především to, že jsou minimálně znečištěny a jejich úprava není příliš náročná; navíc lze s výhodou využít tepla, které je v nich obsaženo. Důvodem pro dělení vod v tomto případě je tedy hlavně oddělení šedé vody, na rozdíl od decentralizovaného čištění odpadních vod, kde se hlavně odděluje tzv. „žlutá voda“ za účelem snížení množství nutrientů na odtoku. V případě šedých vod a vyčištěných šedých vod (bílých vod) se často uvažuje o kombinaci se srážkovými vodami a minimalizuje se tak problém s nerovnoměrností srážek.

Membránové separace se stávají součástí technologických procesů pro výrobu nových produktů o vysoké čistotě, umožňují zvýšení výtěžnosti procesů, snížení energetické náročnosti výroby, omezení, či úplnou eliminaci dopadů výroby na životní prostředí. Z hlediska technologického dnes již byly vypracovány a ověřeny metodiky testování a návrhu jednotlivých procesů, zvládnuta předúprava nástřiku a čisticí postupy. Rychlejšímu rozvoji napomáhá také vývoj nových odolnějších materiálů membrán, často se speciální úpravou povrchu, což vede k omezení zanášení membrán, méně častému čištění i snížení cen některých membrán, které se používají pro nejrozšířenější aplikace.

2.5 Literatura

1. Mikulášek P. a kol.: Tlakové membránové procesy, VŠCHT Praha, 2013.
2. Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M.: Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *J. Membr. Sci.* (2006), 281, 70–87.
3. Helfer F., Lemckert Ch., Anissimov Y.G.: Osmotic power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, performance and trends – A review. *J. Membr. Sci.* (2014), 453, 337–358.
4. Kim J., Jeong K., Park M.J., Shon H.K., Kim J.H.: Recent Advances in Osmotic Energy Generation via Pressure-Retarded Osmosis (PRO): A Review. *Energies* (2015), 8(10), 11821–11845.
5. Honarparvar S., Zhang X., Chen T., Alborzi A., Afroz K., Reible D.: Frontiers of Membrane Desalination Processes for Brackish Water Treatment: A Review. *Membranes* (2021), 11, 246.
6. Suwaileh W., Pathak N., Hokyong Shon H., Hilal N.: Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook. *Desalination* (2020), 485, 114455.
7. Alsvik I.L., Hägg M.B.: Pressure Retarded Osmosis and Forward Osmosis Membranes: Materials and Method. *Polymers* (2013), 5, 303–327.
8. Cai Y., Hu X.M.: A critical review on draw solutes development for forward osmosis. *Desalination* (2016), 391, 16–29.
9. Xu W., Chen Q., Ge Q.: Recent advances in forward osmosis (FO) membrane: Chemical modifications on membranes for FO processes. *Desalination* (2017), 419, 101–116.
10. Lee S., Boo C., Elimelech M., Hong S.: Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). *J. Membr. Sci.* (2010) 365, 34–39.
11. Thompson N.A., Nicoll P.G.: Forward osmosis desalination: A commercial reality, IDA World Congress – Perth Convention and Exhibition Centre (PCEC), Perth, Western Australia September 4-9, 2011, ref: IDAWC/PER11-198, 1–16.
12. Wu X., Lau C.H., Pramanik B.K., Zhang J., Xie Z.: State-of-the-Art and Opportunities for Forward Osmosis in Sewage Concentration and Wastewater Treatment. *Membranes* (2021), 11, 305.
13. Mulder M.: Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 2000.
14. Gallucci F., Basile A., Hai F.I.: Introduction - A review of membrane reactors. In A. Basile and F. Gallucci (Eds.), *Membranes for membrane reactors: preparation, optimization and selection*. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2011.
15. Goswami L., Kumar R.V., Borah S.N., Manikandan N.A, Pakshirajan K., Pugazhentia, G.: Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant

- removal from wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering* (2018), 26, 314–328.
16. Kwon Y., Lee D.G.: Removal of contaminants of emerging concern (CECs) using a membrane bioreactor (MBR): a short review. *Global NEST Journal* (2019), 21(3), 337–346.
 17. Ezugbe E.O., Rathilal S.: Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* (2020), 10, 89–117.
 18. Gkotsis P., Banti D., Pritsa A., Mitrakas M., Samaras P., Peleka E., Zouboulis A.: Effect of Operating Conditions on Membrane Fouling in Pilot-Scale MBRs: Filaments Growth, Diminishing Dissolved Oxygen and Recirculation Rate of the Activated Sludge. *Membranes* (2021), 11, 490.
 19. O’Connell M.G., Rajendran N., Elimelech M., Gilron J., Dunn J.B.: Analysis of energy, water, land and cost implications of zero and minimal liquid discharge desalination technologies. *Nature Water* (2024), 2, 1116–1127.
 20. Jian Li, Wei Cheng, Haorui Wang, Yiwen Luo, Qingliang Liu, Xinyan Wang, Leyi Wang, Zhang T.: Reverse osmosis and nanofiltration processes in industrial wastewater treatment: The recent progress, challenge, and future opportunity. *Sep. Purif. Technol.* (2025), 362, 131687.
 21. Charcosset C.: Classical and Recent Developments of Membrane Processes for Desalination and Natural Water Treatment. *Membranes* (2022), 12, 267.
 22. Alzahrani S., Mohammad A.W.: Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. *J. Water Proc. Eng.* (2014), 4, 107–133.
 23. Oatley-Radcliffe D.L., Walters M., Ainscough T.J., Williams P.M., Mohammad A.W., Hilala N.: Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade. *J. Water Proc. Eng.* (2017), 19, 164–171.
 24. Marchetti P., Jimenez Solomon M.F., Szekely G., Livingston A.G.: Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review. *Chem. Rev.* (2014), 14(21), 10735–10806.
 25. Lau W.J., Gray S., Matsuura T., Emadzadeh D., Chen J.P., Ismail A.F.: A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications: challenges and approaches. *Water Res.* (2015), 80, 306–324.
 26. Giwa A., Ogunribido A.: The applications of membrane operations in the textile industry: a review. *British Journal of Applied Science & Technology* (2012), 2(3), 296–310.
 27. Jegatheesan T.V., Pramanik B.K., Chen J., Dimuth Navaratna D., Chang C.Y., Shu L.: Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. *Bioresource Technology* (2016), 204, 202–212.
-

28. Yanyan Liu, Junyong Zhu, MingShuo Chi, Gilles Van Eygen, Kecheng Guan, Hideto Matsuyama: Comprehensive review of nanofiltration membranes for efficient resource recovery from textile wastewater. *Chem. Eng. J.* (2025), 506, 160132.
29. Ye W., Lin J., Borrego R., Chen D., Sotto A., Luis P., Liu M., Zhao S., Tang C.Y., van der Bruggen B.: Advanced desalination of dye/NaCl mixtures by a loose nanofiltration membrane for digital ink-jet printing. *Sep. Purif. Technol.* (2018), 197, 27–35.
30. Skoczko I.: Energy Efficiency Analysis of Water Treatment Plants: Current Status and Future Trends, *Energies* (2025), 18(5), 1086.
31. Alabid M., Dinca C., Membrane CO₂ Separation System Improvement for Coal-Fired Power Plant Integration, *Energies* (2024), 17(2), 464.
32. Kabay N., Shirazi M.M.A., Güler E., Bryjak M.: Grand Challenges in Membrane Modules and Processes, *Frontiers in Membrane Science and Technology* (2022), 1, 397.
33. Alkandari S.H., Castro-Dominguez B., Advanced and sustainable manufacturing methods of polymer-based membranes for gas separation: a review. *Frontiers in Membrane Science and Technology* (2024), 3, 551.
34. Ezugbe E.O., Rathial S., Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review, *Membranes* (2020), 10(5), 89.
35. Advanced Membrane Materials, Term, <https://energy.sustainability-directory.com/term/advanced-membrane-materials/> [cit. 19. 6. 2025].
36. Panagopoulos A., Michailidis P., Membrane Technologies for Sustainable Wastewater Treatment: Advances, Challenges, and Applications in Zero Liquid Discharge (ZLD) and Minimal Liquid Discharge (MLD) Systems, *Membranes* (2025), 15(2), 64
37. Abdelrazeq H., Khraishen M., Ashraf H.M., Ebrahimi P., Kunju A., Sustainable Innovation in Membrane Technologies for Produced Water Treatment. *Sustainability* (2021), 13(12), 6759.
38. Membrane Separation Technology Market Size to Hit USD 100.93 Billion by 2034, Precedence Research (2024), <https://www.precedenceresearch.com/membrane-separation-technology-market>, [cit. 19. 6. 2025].
39. Marek J.: State-of-the-Art Water Treatment in Czech Power Sector: Industry-proven Case Studies Showing Economic and Technical Benefits of Membrane, *Scribd* (2021), <https://www.scribd.com/document/860638266/Marek-2021-State-of-the-Art-Water-Treatment-in-Czech-Power-Sector>, [cit. 19. 6. 2025].
40. Ongis M., Baiguini M., Marcoberardino G.D., Galluci F., Binotti M., Techno-economic analysis for the design of membrane reactors in a small-scale biogas-to-hydrogen plant, *International Journal of Hydrogen Energy* (2025), 101(3), 887-903
41. U.S. Department of Energy: Funding Selections for Hydrogen Electrolysis, Manufacturing, and Recycling Activities under the Infrastructure Investment and Jobs Act, DOE (2023),

<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/bipartisan-infrastructure-law-clean-hydrogen-electrolysis-manufacturing-and-0>, [cit. 19. 6. 2025].

42. Zito P.F., Techno-Economic Analysis of Membrane-Based Plants for H₂/CH₄ Purification, *Membranes* (2025), 15(11), 336.
43. Jeon J., Kim D., Kim S., Energy Efficient Forward Osmosis to Maximize Dewatering Rates. *Membranes* (2025), 15(6), 171.
44. Haupt A., Lerch A., Forward Osmosis Application in Manufacturing Industries: A Short Review, *Membranes* (2018), 8(7), 199.
45. Sudalaimuthu P., Sathyamurthy R., Elshiekh A.: Nuclear power plant waste heat opens a window of next-generation desalination hybridization: a SOAR-based review. *Water Sci. Technol.* (2025), 91(1), 1–11.
46. Membracon: Nuclear power and water consumption. *Smart Water Magazine*, 30 August 2022.
47. Khamis I., El-Emam R.: Towards efficient water management in nuclear power plants. *Des. Water Treat.* (2020), 176, 396–406.
48. Veolia Water Technologies & Solutions: RO concentrate recovery reduces water demand for Dominion Energy’s Surry Station. Case study. (2023), 6 str.
49. Kadadou D., Ahmed E.S., Ajaj R., Hasan S.W.: Research advances in nuclear wastewater treatment using conventional and hybrid technologies: toward sustainable wastewater reuse and recovery. *J. Water Process Eng.* (2023), 52, 103604.
50. International Atomic Energy Agency: Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing. Technical Reports Series No. 431, IAEA, Vienna. 6. TRS 431. 2024.
51. Combernoux N., Schrive L., Labeed V., Wyart Y., Carretier E., Moulin P.: Treatment of radioactive liquid effluents by reverse osmosis membranes: from lab-scale to pilot-scale. *Water Res.* (2017), 123, 311–320.
52. Yusuf O.: Harnessing nuclear power for desalination to secure freshwater resources. *IAEA Bull.* (2023), 64(3), 34–38.
53. Zhuang S., Wang J.: Cesium removal from radioactive wastewater by adsorption: a review. *Front. Environ. Sci. Eng.* (2024), 18(3), 38.
54. Jayabal R.: Next-generation solutions for water sustainability in nuclear power plants: innovations and challenges. *Nucl. Eng. Des.* (2025), 432, 113757.
55. Bueso M.C., Prado de Nicolás A., Vera-García F., Molina-García Á.: Cooling tower modeling based on machine learning approaches: application to zero liquid discharge in desalination processes. *Appl. Therm. Eng.* (2024), 242, 122522.
56. Melzoch K.: *Procesy a zařízení v potravinářství a biotechnologiích (kapitola 21 Membránové separace)*, KEY Publishing, Ostrava, 2013.

57. Hinkova A., Zidova P., Pour V., Bubnik Z., Henke S., Salova A., Kadlec P.: Potential of membrane separation processes in cheese whey fractionation and separation. *Procedia Engineering* (2012), 42, 1425–1436.
58. Meena G.S., Singh A.K., Panjagari N.R., Arora S.: Milk protein concentrates: opportunities and challenges. *J. Food Sci. Technol.* (2017), 54(10), 3010–3024.
59. Andrade L.H., Mendes F.D.S., Espindola J.C., Amaral M.C.S.: Nanofiltration as Tertiary Treatment for the Reuse of Dairy Wastewater Treated by Membrane Bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* (2014), 126, 21–29.
60. Suarez A., Fidalgo T., Riera F.A.: Recovery of Dairy Industry Wastewater by Reverse Osmosis: Production of Boiler Water. *Sep. Purif. Technol.* (2014), 133, 204–213.
61. Chen Z., Luo J., Wang Y., Cao W., Qi B., Wan Y.: A novel membrane-based integrated process for fractionation and reclamation of dairy wastewater. *Chem. Eng. J.* (2017), 313, 1061–1070.
62. Suarez A., Fernández P., Iglesias J.R., Iglesias E., Riera F.A.: Cost Assessment of Membrane Processes: A Practical Example in the Dairy Wastewater Reclamation by Reverse Osmosis. *J. Membr. Sci.* (2015), 493, 389–402.
63. Chen B., Xiong X., Yao Z., Yin N., Low Z.L., Zhong Z.: Integrated Membrane Process for Wastewater Treatment from Production of Instant Tea Powders. *Desalination* (2015), 355, 147–154.
64. Luo J., Hang X., Zhai W., Qi B., Song W., Chen X., Wan Y.: Refining Sugarcane Juice by an Integrated Membrane Process: Filtration Behavior of Polymeric Membrane at High Temperature. *J. Membr. Sci.* (2016), 509, 105–115.
65. Samaei S.M., Gato-Trinidad Altae A.: The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. *Sep. Purif. Technol.* (2018), 200, 198–220.
66. Ochando-Pulido J.M.: A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. *Sci. Total. Environ.* (2016), 563-564, 664–675.
67. Bazzarelli F., Poerio T., Mazzei R., D’Agostino N., Giorn L.: Study of OMWWs Suspended Solids Destabilization to Improve Membrane Processes Performance. *Sep. Purif. Technol.* (2015), 149, 183–189.
68. Ochando-Pulido J.M., Victor-Ortega A., Martinez-Ferez A.: Membrane Fouling Insight during Reverse Osmosis Purification of Pretreated Olive Mill Wastewater. *Sep. Purif. Technol.* (2016), 168, 177–187.
69. Mohammad A., Ng Ch., Lim Y., Ng G.: Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. *Food Bioprocess. Technol.* (2012), 5, 1143–1156.
70. Urošević T., Povrenović D., Vukosavljević P., Urošević I., Stevanović S.: Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices. *Food Bioprod. Process.* (2017), 106, 147–161.

71. Bhattacharjee Ch., Saxena V.K., Dutta S.: Fruit juice processing using membrane technology: A review. *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.* (2017), 43, 136–153.
72. Ambrosi A., Medeiros Cardozo N.S., Tessaro I.C.: Membrane Separation Processes for the Beer Industry: A Review and State of the Art. *Food Bioprocess. Technol.* (2014), 7, 921–936.
73. Brányik T., Silva D.P., Baszczyński M., Lehnert R., Almeida de Silva J.B.: A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. *J. Food Eng.* (2012), 108, 493–506.
74. Sheldon M.S., Erdogan I.G.: Multi-Stage EGSB/MBR Treatment of Soft Drink Industry Wastewater. *Chem. Eng. J.* (2016), 285, 368–377.
75. Pellegrin M.L., Burbano M.S., Sadler M.E., Diamond J., Baker S., Greiner A.D., Arabi S., Wong J., Doody A., Padhye L.P., Sears K., Kistenmacher P., Kent F., Tootchi L., Aguinaldo J., Saddredini S., Schilling B., Min K., McCandless R., Danker B., Gamage N.G., Wang S., Aerts P.: Membrane Processes. *Water Environ. Res.* (2016), 88(10), 1050–1124.
76. Pellegrin M.L., Arabi S., Aguinaldo J., Sadler M.E., Greiner A.D., Padhye L.P., Burbano M.S., Wong J., Kent F., Dow A., Danker B., Diamond J., Sadreddini S., McCandless R., Tootchi L., Schilling B., Kinser K.: Membrane Processes. *Water Environ. Res.* (2017), 89(10), 1066–1135.
77. Götz G., Geißen S.U., Ahrens A., Reimann S.: Adjustment of the Wastewater Matrix for optimization of Membrane Systems Applied for Water Reuse in Breweries. *J. Membr. Sci.* (2014), 465, 68–77.
78. Moore A., Zytne, R.G., Chang S.: Potential Water Reuse for High Strength Fruit and Vegetable Processor Wastewater with an MBR. *Water Environ. Res.* (2016), 88, 852–870.
79. Lameloise M.L., Gavach M., Boui M., Fargues C.: Combining Reverse Osmosis and Ion-Exchange Allows Beet Distillery Condensates to be Recycled as Fermentable Dilution Water. *Desalination* (2015), 363, 75–81.
80. Asgharnejad H., Nazloo E.K., Larijani M.M., Hajinajaf N., Rashidi H.: Comprehensive review of water management and wastewater treatment in food processing industries in the framework of water-food-environment nexus. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* (2021), 20(5), 4779–4815.
81. Buonomenna M.G.: Membrane processes for a sustainable industrial growth. *RSC Adv.* (2013), 3, 5694–5740.
82. Burn S., Hoang M., Zarzo D., Olewniak F., Campos E., Bolto B., Barron O.: Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture. *Desalination* (2015), 364, 2–16.
83. Quist-Jensen C.A., Macedonio F., Drioli E.: Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination* (2015), 364, 17–32.

84. Zhang W., Luo J., Ding L., Jaffrin M.Y.: Review on Flux Decline Control Strategies in Pressure-Driven Membrane Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2015), 54, 2843–2861.
85. Jiang S., Li Y., Ladewig B.P.: A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Sci. Total Environ.* (2017), 595, 567–583.
86. She Q., Wang R., Fane A.G., Tang Ch. Y.: Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review. *J. Membr. Sci.* (2016), 499, 201–233.
87. Subramani A., Jacangelo J.G.: Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Research* (2015), 75, 164–187.
88. Allesandro F.: Freshwater and minerals recovery from synthetic produced water by membrane distillation/membrane crystallization processes. *Appl. Water Sci.* (2024), 14, 104.
89. Osman A. I., Chen Z., Elgarahy A.M., Farghali M., Mohamed I.M.A., Priya A.K., Hawash H.B., Yap P.: Membrane Technology for Energy Saving: Principles, Techniques, Applications, Challenges, and Prospects. *Advanced Energy and Sustainability Res.* (2024), 5(5), 1–29.
90. Shalaby S. M., Zayed M.E., Hammad F.A., Menesy A.S., Elbar A.R.A.: Recent advances in membrane distillation hybrids for energy-efficient process configurations: Technology categorization, operational parameters identification, and energy recovery strategies, *Process Safety Environ. Protect.* (2024), 190, 817–838.
91. Lee B. and Kim C.: Innovative membrane technology for water treatment solutions: Current status and future prospects of carbon nanotube membranes. *Environ. Eng. Res.* (2024), 29(6), 240104.
92. Aliaskari M., Ramos, R.L., Schäfer, A.I.: Removal of Arsenic and Selenium from Brackish Water Using Electrodialysis for Drinking Water Production. *Desalination* (2023), 548, 116298.
93. Obayomi O.V., Olawoyin D.C., Oguntimehin O., Mustapha L.S., Kolade S.O., Oladoye P.O., Oh S., Obayomi K.S.: Exploring emerging water treatment technologies for the removal of microbial pathogens. *Current Res. Biotechnol.* (2024), 8, 100252.
94. Al-Obaidi M., Alsarayreh A.A., Rashid F.L., Sowgath M.T., Alsadaie S., Ruiz-García A., Khayet M., Ghaffour N., Mujtaba I.M.: Hybrid membrane and thermal seawater desalination processes powered by fossil fuels: A comprehensive review, future challenges and prospects. *Desalination* (2024), 583, 117694.
95. Sarbatly R., Sariau J., Krishnaiah D.: Recent Developments of Membrane Technology in the Clarification and Concentration of Fruit Juices. *Food Eng. Rev.* (2023), 15(3), 420–437.
96. Phinney R., Tivana L.D., Sjöholm I., Östbring K., Jeje I., Guibundana D., Rayner M.: Concentration of Citrus Fruit Juices in Membrane Pouches with Solar Energy Part 1: How Solar Drying Setup and Juice Pretreatment Determine the Drying Flux. *J. Food Process Eng.* (2020), 43, 13335.

97. Sarbatly R., Sariau J., Krishnaiah D.: Recent Developments of Membrane Technology in the Clarification and Concentration of Fruit Juices. *Food Eng. Rev.* (2023), 15, 420–437.
98. Wenten I.G., Khoiruddin K., Reynard R., Lugito G., Julian H.: Advancement of Forward Osmosis (FO) Membrane for Fruit Juice Concentration. *J. Food Eng.* (2021), 290, 110216.
99. Alemu T.M., Janssen A.E.M., van der Padt A., Boom R.M.: Micro – and ultrafiltration of pea proteins from a water-only extraction process, *Sep. Purif. Technol.* (2025), 374, 133663.
100. Molina L.C.A., Magalhães-Ghiotto G.A.V., Nichi L., Dzyazko Y.S., Bergamasco R.: Membranes Modified with Rigid Polymer for Processing Solutions of Vegetable Proteins. *Acta Period. Technol.* (2023), 54, 313–324.
101. Shu Z., Li H.Z., Shi Y., Zuo D.Y., Yi Z., Gao C.J.: Dual Sugar and Temperature Responsive Isoporous Membranes for Protein Sieving with Improved Separation Coefficient and Decreased Denaturation. *J. Membr. Sci.* (2023), 672, 121450.
102. Brião V.B., Salla A.C.V., Miorando T., Hemkemeier M., Favaretto D.P.C.: Water recovery from dairy rinse water by reverse osmosis: Giving value to water and milk solids. *Resources, Conservation and Recycling.* (2019), 140, 313–323.
103. Sonawane A.V., Murthy Z.V.P.: Dairy Industry Wastewater Treatment by MOF and 2D Nanomaterial Engineered PVDF Membranes Based Aerobic MBR: Membrane Fouling Mitigation and Stability Study. *Process Saf. Environ. Prot.* (2023), 171, 680–693.
104. Schwaminger S.P., Eigenfeld M.: Chapter 11 - Application of filtration in the fruit juice processing, Editor(s): Seid Mahdi Jafari, Asli Can Karaca, In *Unit Operations and Processing Equipment in the Food Industry, Mechanical Separation Processes in the Food Industry.* (2025), Woodhead Publishing, 293–330.
105. do Nascimento N.N., Beltran L.B., Negrão F.N., de Araujo Silva J.V., Bergamasco R., Vieira, A.M.S.: Innovative Strategy to Improve β -Carotene Recovery from Carrot Peel Extracts: Ultrafiltration with Layer-by-Layer Graphene Oxide Membrane Coating. *Observatório de la Economía Latinoamericana* (2023), 21, 27115–27137.
106. Magalhães F.S., Ribeiro S.R.F.L., Santos, S.S., Boffito D.C., Cardoso V.L., Reis M.H.M.: Tailored Ethylenediamine-Functionalized Graphene Oxide Membrane on Kaolin Hollow Fibers for Pectin Concentration. *Int. J. Biol. Macromol.* (2024), 254, 127896.
107. Nascimento N.N., Paraíso C.M., Molina L.C., Dzavazko Y.S., Bergamasco R., Vieira A.: Innovative Trends in Modified Membranes: A Mini Review of Applications and Challenges in the Food Sector. *Membranes* (2024), 14(10), 209.
108. Jagtiani E.: Advancements in Nanotechnology for Food Science and Industry. *Food Front.* (2022), 3, 56–82.
109. Li Z., Peng S., Zhang W., Zhang J., Jiao Y., Li R., Shen L., Lin H., Xu Y.: Innovative role of polyvinylpyrrolidone in tailoring polyamide layer for high-performance nanofiltration membranes, *Desalination.* (2023), 564, 116767.

110. Taheran M., Brar S.K., Verma M., Surampalli R.Y., Zhang T.C., Valero J.R.: Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Sci. Total Environ.* (2016), 547, 60–77.
111. Couto C.F., Lange L.C., Amaral M.C.S.: Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants – A review. *J. Water Process Eng.* (2019), 32, 100927.
112. Khan N.A., Khan S.U., Ahmed S., Farooqi I.H., Yousefi M., Mohammadi A.A., Changani F.: Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging pollutants – A critical review. *Trends in Analytical Chem.* (2020), 122, 115744.
113. Lawler J.: Incorporation of Graphene-Related Carbon Nanosheets in Membrane Fabrication for Water Treatment: A Review. *Membranes* (2016), 6(57), 1–21.
114. Smith M.C., Reynolds K.J.: Forward osmosis dialysate production using spiral-wound reverse-osmosis membrane elements: Practical limitations. *J. Membr. Sci.* (2015), 484, 18–26.
115. Nasr P., Sewilam H.: Forward osmosis: an alternative sustainable technology and potential applications in water industry. *Clean Technol. Environ. Policy* (2015), 17, 2079–2090.
116. Joo S. H., Tansel B.: Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. *J. Environ. Management* (2015), 150, 322–335.
117. Ganiyu S. O., van Hullebusch, E. D, Cretin M., Esposito G., Oturan M. A.: Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Sep. Purif. Technol.* (2015), 156, 891–914.
118. Wang Z., Liu H., Liu Z., Wang Y., Yang J., Bai L., Wang J., Zhang H., Li G., Liang H.: Nanofiltration membranes with fast water transport induced by controlled interfacial diffusion to enhance desalination and micropollutant removal, *Water Res.* (2025), 273, 123070.
119. Sawunyama L., Oyewo O.A., Seheri N., Onjefu S.A., Onwudiwe D.C.: Metal oxide functionalized ceramic membranes for the removal of pharmaceuticals in wastewater. *Surfaces and Interfaces* (2023) 38, 102787.
120. Peeva L., Burgal J.S., Valtcheva I., Livingston A.G.: Continuous purification of active pharmaceutical ingredients using multistage organic solvent nanofiltration membrane cascade, *Chem. Eng. Sci.* (2014), 116, 183–194.
121. Bardhan A., Akhtar A., Subbiah S.: Chapter 1 – Microfiltration and ultrafiltration membrane technologies, Editor(s): Nayak S.K., Dutta K., Gohil J.M.: *Advancement in Polymer-Based Membranes for Water Remediation*, 2022, Elsevier, Pages 3–42.
122. Mehta P., Sharma M., Devi M.: An overview of its classifications, properties, and applications. *J. Mech. Behaviour of Biomed. Materials* (2023), 147, 106145.
123. Dey S., Hassan S., Pandey R.K.: Nanomedicine in Targeted Drug Delivery: Precision Therapeutics for Personalized Medicine. In: Gautam, V., Kumar, R., Das Manandhar, K., Kamble, S.C. (eds) *Nanomedicine. Nanotechnology in the Life Sciences*, 2024, Springer.

124. Chaparro D. and Goudeli E.: Design of engineered nanoparticles for biomedical applications by computational modeling. *Nanoscale*, (2025), 17, 9705–9737.
125. Ma R., Li J., Zeng P., Duan L., Dong J., Ma Y., Yang L.: The Application of Membrane Separation Technology in the Pharmaceutical Industry. *Membranes* (2024), 14, 24.
126. Montes C., Guerreroa S., Morenoa M., Henao L.: Tracing antibiotics in sewers: Concentrations, measurement techniques, and mathematical approaches. *Water Sci. Technol.* (2025), 91(9), 993–1009.
127. Hanafiah Z.M. et al.: Removal of pharmaceutical compounds from sewage effluent by the nanofiltration membrane. *J. Water Process Eng.* (2024), 68, 106320.
128. Cevallos-Mendoza J., Amorim C.G., Rodríguez-Díaz J.M., Montenegro M.d.C.B.S.M.: Removal of Contaminants from Water by Membrane Filtration: A Review. *Membranes* (2022), 12, 570.
129. Fernando García-Ávila, Alessandro Zambrano-Jaramillo, Cinthya Velecela-Garay, Karla Coronel-Sánchez, Valdiviezo-Gonzales L.: Effectiveness of membrane technologies in removing emerging contaminants from wastewater: Reverse Osmosis and Nanofiltration. *Water Cycle* (2025), 6, 357–373.
130. Esra Can Doğan, Aynur Yaşar, Ali Oğuzhan Narci, Berna Kırıl Mert, Berkay Umut Yeşildağlı: Optimisation of nanofiltration process for pharmaceutically active compounds: Removal of paracetamol, diclofenac and metoprolol. *Water and Environ. J.* (2024), 1–15.
131. Qu X., Alavarez P.J.J., Li Q.: Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research* (2013), 47, 3931–3946.
132. Brunetti A., Macedonio F., Barbieri G. Drioli E.: Membrane engineering for environmental protection and sustainable industrial growth: Options for water and gas treatment. *Environ. Eng. Res.* (2015), 20(4), 307–328.
133. Brito F., Santos C., Carpanez T., Rezende Moreira V., Amaral M.: Membrane technology as a strategy for microplastics removal from landfill leachate: a review. *Water Sci. Technol.* (2024), 90(9), 2469–2484.
134. Di Bella G., Corsino S.F., De Marines F., Lopresti F., La Carrubba V., Torregrossa M., Viviani G.: Occurrence of Microplastics in Waste Sludge of Wastewater Treatment Plants: Comparison between Membrane Bioreactor (MBR) and Conventional Activated Sludge (CAS) Technologies. *Membranes* (2022), 12, 371.
135. Bodzek M., Pohl A.: Possibilities of removing microplastics from the aquatic environment using membrane processes. *Des. Water Treat.* (2023), 288, 104–120.
136. Pinto P.E., Giacobbo A., Almeida G.M.d., Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M.: Pressure-Driven Membrane Processes for Removing Microplastics. *Membranes* (2025), 15, 81.
137. Bodzek M., Bodzek P.: Remediation of Micro- and Nanoplastics by Membrane Technologies. *Membranes* (2025), 15, 82.

138. Gehrke I., Geiser A., Somborn-Schulz A.: Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnology, Science and Applications* (2015), 8, 1–17.
139. Bodzek M.: Applications of membrane techniques for the removal of micropollutants from water and wastewater. *Copernican Letters* (2015), 6, 24–33.
140. Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N.: Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination* (2015), 356, 226–254.
141. Lee A., Elam J.W., Darling S.B.: Membrane materials for water purification: design, development, and applications. *Environ Sci.: Water Res. Technol.* (2016), 2, 17–42.
142. Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernandez J.M., Goonetilleke A., Bandala E.R.: Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* (2017), 323, 361–380.
143. Silva L.L.S., Moreira C.G., Curzio B.A., da Fonseca F.V.: Micropollutant Removal from Water by Membrane and Advanced Oxidation Processes – A Review. *J. Water Resource and Protect.* (2017), 9, 411–431.
144. Ng L.Y., Ng Ch.Y., Mahmoudi E., Ong. Ch.B., Mohammad A.W.: A review of the management of inflow water, wastewater and water reuse by membrane technology for a sustainable production in shrimp farming. *J. Water Process Eng.* (2018), 23, 27–44.
145. Hidalgo A.M., León G., Murcia M.D., Gómez M., Gómez E., Gómez J.L.: Using Pressure-Driven Membrane Processes to Remove Emerging Pollutants from Aqueous Solutions. *Int. J. Environ. Res. Public Health* (2021), 18, 4036.
146. Khan F.S.A., Mubarak N.M., Khalid M., Tan Y.H., Abdullah E.C., Rahman M.E., Karri R.R.: A comprehensive review on micropollutants removal using carbon nanotubes-based adsorbents and membranes. *J. Environ. Chem. Eng.* (2021), 9, 106647.
147. Tang Ch.Y., Yang Z., Guo H., Wen J.J., Nghiem L.D., Cornelissen E.: Potable Water Reuse through Advanced Membrane Technology. *Environ. Sci. Technol.* (2018), 52, 10215–10223.
148. Hube S., Eskafi M., Hrafnkelsdóttir K.F., Bjarnadóttir B., Bjarnadóttir M.Á., Axelsdóttir S., Wu B.: Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review. *Sci. Total Environ.* (2020), 710, 136375.
149. Ahmad N.N.R., Ang W.L., Leo C.P., Mohammad A.W., Hilal N.: Current advances in membrane technologies for saline wastewater treatment: A comprehensive review. *Desalination* (2021), 517, 115170.
150. Abhang R.M., Wani K.S., Patil V.S., Pangarkar B.L., Parjane S.B.: Nanofiltration for Recovery of Heavy Metal Ions from Wastewater – A Review. *Inter. J. Res. Environ. Sci. Technol.* (2013), 3(1), 29–34.
151. Gherasim C.-V., Cuhorka J., Mikulášek P.: Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling. *J. Membr. Sci.* (2013), 436, 132–144.

152. Gherasim C.-V., Mikulášek P.: Influence of operating variables on the removal of heavy ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination* (2014), 343, 67–74.
153. Gunatilake S.K.: Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *J. Multidisciplinary Eng. Sci. Studies* (2015), 1(1), 12–18.
154. Hosseini S.S., Bringas E., Tan N.R., Ortiz I., Ghahramani M., Shahmirzadi M.A.A.: Recent progress in development of high-performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review. *J. Water Process Eng.* (2016), 9, 78–110.
155. Agarwal R.M., Singh K.: Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environ. Rev.* (2017), 18(2) 124–142.
156. Balanyà T., Labanda J., Llorens J., Sabaté J.: Influence of chemical speciation on the separation of metal ions from chelating agents by nanofiltration membranes. *Sep. Sci. Technol.* (2018), 54, 143–152.
157. Abdullah N., Yusof N., Lau W.J., Jaafar J., Ismail A.F.: Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *J. Ind. Eng. Chem.* (2019), 76, 17–38.
158. López J., Gibert O., Cortina J.L.: Integration of membrane technologies to enhance the sustainability in the treatment of metal-containing acidic liquid wastes. An overview. *Sep. Purif. Technol.* (2021), 265, 118485.
159. Nazaripour M., Reshadi M.A.M., Mirbagheri S.A., Nazaripou M., Bazargan A.: Research trends of heavy metal removal from aqueous environments. *J. Environ. Management* (2021), 287, 112322.
160. Dobre T., Isopencu G.O., Bdaiwi Ahmed S., Deleanu I.M.: Heavy Metal Pollution and Solutions for Its Control: General Aspects with a Focus on Cobalt Removal and Recovery from Aqueous Systems. *ChemEngineering* (2024), 8, 118.
161. Chen S., Ding Y.: Systematic bibliographic analysis of heavy metal remediation. *Water Sci. Technol.* (2024), 91(1), 56–68.
162. Castro K., Abejón R.: Removal of Heavy Metals from Wastewaters and Other Aqueous Streams by Pressure-Driven Membrane Technologies: An Outlook on Reverse Osmosis, Nanofiltration, Ultrafiltration and Microfiltration Potential from a Bibliometric Analysis. *Membranes* (2024), 14, 180.
163. Hairom N.H.H., Mohammad A.W., Kadhum A.A.H.: Nanofiltration of hazardous Congo red dye: Performance and flux decline analysis. *J. Water Process Eng.* (2014), 4, 99–106.
164. Wenten I.G., Khoiruddin P.T.P. Aryanti, Hakim A.N.: Scale-up Strategies for Membrane-Based Desalination Processes: A Review. *J. Membr. Sci. Research* (2016), 2, 42–58.
165. Goh P.S., Matsuura T., Ismail A.F., Hilal N.: Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. *Desalination* (2016), 391, 43–60.
166. Martínez F., López-Muñoz M.J., Aguado J., Melero J.A., Aruaga J., Sotto A., Molina R., Segura Y., Parienta M.I., Revilla A., Cerro L., Carenas G.: Coupling membrane separation

- and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water Res.* (2013), 47, 5647–5658.
167. de Cazes M., Abejón R., Belleville M.-P. Sanchez-Marcano J.: Membrane Bioprocesses for Pharmaceutical Micropollutant Removal from Waters. *Membranes* (2014) 4, 692–729.
 168. Li K., Cheng Y., Wang J., Zhang J., Liu J., Yu D., Li M., Wei Y.: Effect of returning NF concentrate on the MBR-NF proces treating antibiotic production wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2016), 23, 13114–13127.
 169. Szymonik A., Lach J., Malińska K.: Fate and removal of pharmaceuticals and illegal drugs present in drinking water and wastewater. *Ecol. Chem. Eng. S.* (2017), 24(1), 65–85.
 170. Yang Y., Ok Y.S., Kim K.-H., Kwon E.E., Tsang Y.F.: Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* (2017), 596-597, 303–320.
 171. Benítez F.J., Real F.J., Acero J.L., Casas F.: Use of ultrafiltration and nanofiltration processes for the elimination of three selected emerging contaminants: Amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol. *Environ. Protection Eng.* (2017), 43, 125–141.
 172. Couto C.F., Lange L.C., Amaral M.C.S.: Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants – A review. *J. Water Process Eng.* (2019), 32, 100927.
 173. Taoufik N., Boumya W., Janannia F.Z., Elhalil A., Mahjoubi F.Z., Barka N.: Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review. *J. Environ. Chem. Eng.* (2020), 8, 104251.
 174. Dhangar K., Kumar M.: Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. *Sci. Total Environ.* (2020), 738, 140320.
 175. Chen M., Heijman S.G.J., Rietveld L.C.: State-of-the-Art Ceramic Membranes for Oily Wastewater Treatment: Modification and Application. *Membranes* (2021), 11, 888.
 176. Balamurugan R., Sundarajan S., Ramakrishna S.: Recent Trends in Nanofibrous Membranes and Their Suitability for Air and Water Filtrations. *Membranes* (2011), 1, 232–248.
 177. Wang Z., Crandall C., Sahadevan R., Menkhaus T.J.: Microfiltration performance of electrospun nanofiber membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities and thicknesses. *Polymer* (2017), 114, 64–72.
 178. Yalcinkaya F., Yalcinkaya B., Hruza J., Hrabák P.: Effect of Nanobibrous Membrane Structures on the Treatment of Wastewater Microfiltration. *Sci. Advanced Materials* (2017), 9, 747–757.
 179. Mikulášek P., Cuhorka J.: Chapter 12. Application of nanofibrous membranes and their suitability for membrane bioreactor processes in wastewater treatment. *Fibrous Filter*
-

- Media (The Textile Institute Book Series), Edited by Philip J. Brown and Christopher L. Cox, Elsevier Ltd., Kidlington, UK, 275–290, 2017.
180. Cui J., Li F., Wang Y., Zhang Q., Ma W., Huang Ch.: Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications. *Sep. Purif. Technol.* (2020), 250, 117116.
 181. Kugarajah V., Ojha A.K., Ranjan S., Dasgupta N., Ganesapillai M., Dharmalingam S., Elmoll A., Hosseini S.A., Muthulakshmi L., Vijayakumar S., Mishra B.N.: Future applications of electrospun nanofibers in pressure driven water treatment: A brief review and research update. *J. Environ. Chem. Eng.* (2021), 9, 105107.
 182. Sewerin T., Elshof M.G., Matencio S., Boerrigter M., Yu J., de Grooth J.: Advances and Applications of Hollow Fiber Nanofiltration Membranes: A Review. *Membranes* (2021), 11, 890.
 183. Rambæk I.: It is not enough to save water – we must reuse it. SINTEF (Norwegian SciTech News), 28. 10. 2022. Dostupné z: <https://www.sintef.no/en/latest-news/2022/it-is-not-enough-to-save-water-we-must-also-reuse-it/> [cit. 9. 6. 2025].
 184. European Commission. *Regulation (EU) 2020/741 on minimum requirements for water reuse – description*. Climate-ADAPT database, publikováno 18. 3. 2021. Dostupné z: <https://climate-adapt.eea.europa.eu/en/metadata/guidances/regulation-on-minimum-requirements-for-water-reuse> [cit. 9. 6. 2025].
 185. American Forest & Paper Association (AF&PA): *A Closer Look at How the Paper Industry Achieves Sustainability*. AF&PA News, 2023. Dostupné z: <https://www.afandpa.org/news/2023/closer-look-how-paper-industry-achieves-sustainability> [cit. 9. 6. 2025].
 186. European Environment Agency: *Water savings for a water-resilient Europe*. EEA Briefing No 01/2025, Kodaň, 2025. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/publications/water-savings-for-a-water-resilient-europe> [cit. 9. 6. 2025].
 187. Aquatech Online: *TECH DIVE: Membranes and the anti-fouling holy grail*. Aquatech (Water Treatment), 2023. Dostupné z: <https://www.aquatechtrade.com/news/water-treatment/tech-dive-membranes-anti-fouling> [cit. 9. 6. 2025].
 188. Rosman N., Salleh W. N. W., Mohamed M. A. a kol.: Hybrid membrane filtration–advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. *J. Colloid Interface Sci.* (2018), 532, 236–260.
 189. Atallah Ch., Mosadeghsedghi S., Kenari S.L.D., Hudder M., Morin L., Volchek K., Mortazavi S., Salah I.B.: Removal of heavy metals from mine water using a hybrid electrocoagulation-ceramic membrane filtration process. *Des. Water Treat.* (2024), 320, 100730.
 190. Tweed K.: Fuel Cell Treats Wastewater and Harvests Energy. *Scientific American*, 16. 7. 2012. Dostupné z: <https://www.scientificamerican.com/article/microbial-fuel-cell-treats-wastewater-harvests-energy/> [cit. 9. 6. 2025].

191. Chattopadhyay A., Chakraborty S., Rade A. a kol.: Microbial remediation of polluted environment by using recombinant *E. coli*: a review. *Biotech Environ.* (2024), 4(1), 8.
192. Camin N., Betancourt O.: Variety of Sensors Needed to Monitor Membrane Treatment Systems. *Water Technology (WaterTechOnline)*, 1. 7. 2012. Dostupné z: <https://www.watertechonline.com/home/article/14171731/variety-of-sensors-needed-to-monitor-membrane-treatment-systems> [cit. 9. 6. 2025].
193. EUR-Lex: *Směrnice 2000/60/ES – rámeček pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky (souhrn)*. Summaries of EU Legislation, rev. 2017. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=LEGISSUM:l28002b> [cit. 9. 6. 2025].
194. Směrnice o průmyslových emisích 2010/75/EU (Industrial Emissions Directive, IED). 24.11.2021. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075> [cit. 9. 6. 2025].
195. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod. (Plné znění na Portálu veřejné správy). Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401> [cit. 9. 6. 2025].
196. Nařízení (EU) 2020/741 Evropského parlamentu a Rady ze dne 25. května 2020 o minimálních požadavcích na opětovné využívání vody. Úřední věstník EU, L 177, 5. 6. 2020, s. 32–55. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32020R0741> [cit. 9. 6. 2025].
197. Nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) 2024/1765 ze dne 11. března 2024, kterým se doplňuje nařízení (EU) 2020/741, pokud jde o technické specifikace hlavních prvků řízení rizik. Úřední věstník EU, L 233, 19. 7. 2024, 11–27. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:32024R1765> [cit. 9. 6. 2025].
198. Bolton R.: Industrial Emissions Directive: EU Wastewater Sector Impact. *Cambi Blog*, 14. 5. 2024. Dostupné z: <https://www.cambi.com/blog/industrial-emissions-directive> [cit. 9. 6. 2025].
199. The MBR Site. Pathogen removal by microfiltration MBRs. *The MBR Site*, 27. 11. 2022. Dostupné z: <https://www.thembrsite.com/features/pathogen-removal-microfiltration-mbrs> [cit. 9. 6. 2025].
200. Pearce G.: Membrane technology in controlling micropollutants and pathogens. *The MBR Site*, 26. 4. 2021 (aktual. 6. 2. 2023). Dostupné z: <https://www.thembrsite.com/features/membrane-technology-in-controlling-micropollutants-and-pathogens/> [cit. 9. 6. 2025].

3 MEMBRÁNOVÉ DĚLENÍ PLYNŮ, PAR A KAPALIN

Pavel Izák

3.1 Membrány a membránové materiály pro dělení plynů, par a kapalin

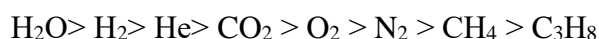
V druhé polovině minulého století prošly membránové separační procesy prudkým vývojem a začaly se uplatňovat i v praxi. Až do té doby bylo studium membránových dějů (tzv. membranologie) jen úzkým oborem fyzikální chemie s dlouhou historií, ale omezenou praktickou aplikací. Komerční neporézní membrány se používají pro separaci plynů v procesech, jako je obohacování dusíkem, odstraňování kyselých plynů, znovuzískávání čpavku, čištění rafinérského plynu, oxo-chemická syntéza a dehydratace [1]. První studie transportu plynu přes polymer byl pozorován Grahamem [2] v roce 1892. První membránový modul pro průchod plynu byl navržen v roce 1950 Wellerem a Steinerem [3]. Od 19. století mají membrány zvláštní postavení v separačních technologiích, které představují velké průmyslové procesy [4]. Separace směsi plynů se často provádí za podmínek ustáleného stavu a tlakový rozdíl je aplikován nad membránou, která je pod vakuem nebo nosným plynem.

Výběr separačního procesu pro specifickou aplikaci, zejména v průmyslu, závisí na řadě proměnných. Membránové separace našly své uplatnění především v těchto aplikacích:

- Čištění vodíku – polysulfon, polyimid, polyaramid [5].
- Separace dusíku ze vzduchu – polysulfon, polyimid, polyaramid, polykarbonát [6].
- Odlučování vzduchu a CO₂ – polysulfon, polyimid, polyaramid.
- Odstraňování CO₂ při zpracování zemního plynu – acetát celulózy.
- Odstraňování těkavých organických sloučenin [7] – silikonový kaučuk (kompozit).
- Sušení plynů [8] – polysulfon, polyimid, polyaramid, polyfenylenoxid a v dalších drobných aplikacích.
- Oddělení vzácných plynů, např. helium – polyfosfazen [9], sklovité materiály.
- Separace kyslíku [10] – silikonová pryž, polyvinyltrimethylsilan.
- Produkce chemikálií s vysokou přidanou hodnotou [11] – sklovité polyimidové membrány.
- Separace izotopů, např. vodík [12] – silikonová pryž, teflon.
- Snižování emisí skleníkových plynů [13, 14] – kompozitní membrány.

Průmyslové moduly jsou reprezentovány čtyřmi hlavními konfiguracemi v uspořádání polymerních membrán v separátoru, jmenovitě: ploché membrány, spirálně-vinutý modul, trubkový modul a modul s dutými vlákny [15, 16, 17]. Pro průmyslové aplikace, ale existují v podstatě dva hlavní typy membrán: asymetrické membrány a kompozitní membrány. V případě průmyslové aplikace musí být polymery vyrobeny s tenkou aktivní vrstvou o velikosti maximálně 1 μm až 50 nm nebo nižší v případě sklovitých polymerů [18].

U sklovitých polymerů je separace řízena velikostí molekuly permeantu a byla pozorována níže uvedená závislost rychlosti permeace jednotlivých plynů [18]:



V případě kaučukových polymerů je rozpustnost permeantu v polymeru hlavním faktorem rychlosti propustnosti molekul. V důsledku toho zůstává voda nejrychleji permeující molekulou, ale ostatní molekuly mají jiné pořadí propustnosti přes membránu [18]:



Během posledních desetiletí byly syntetizovány membrány, které jsou velmi důležité pro rychlou a účinnou separaci plynů. Komerčně relevantní polymery jsou polysulfony (PSF), polykarbonáty, acetáty celulózy, polyfenylénoxidy, aramidy (aromatické polyamidy) a polyimidy [19].

Dnes je velice aktuální a rychle se rozvíjející aplikací čištění spalin, zejména jedná-li se spalování fosilních paliv (např. uhlí, ropa nebo zemní plyn), které jsou široce používány k výrobě energie pro elektřinu, průmyslové procesy a dopravu. Všechny tyto procesy vedou k vysokým emisím plynů do atmosféry, které je nezbytné zachytávat, aby nedocházelo k dalšímu znečišťování životního prostředí.

Separace organických par ze vzduchu je úzce spojená se separací plynů a pervaporací, proto i používané typy membrán jsou stejné jako u těchto dvou aplikací [20]. Používané membrány lze rozdělit do dvou základních kategorií – polymerní a anorganické. Druhá skupina zahrnuje využití různých zeolitů nebo uhlíkových aditiv ve formě vláken nebo trubiček (tzv. smíšené membránové matrice MMM). Jako polymerní materiál se nejčastěji používá organofilní polydimethylsiloxan (PDMS). Tento materiál může být buď vrchní tenkou vrstvou na kompozitní membráně anebo samostatnou membránou. Nevýhodou tohoto materiálu je, že může silně botnat po kontaktu s organickými parami, čímž může docházet ke změnám transportních a separačních vlastností.

Často je studována pouze propustnost čisté látky, protože se jedná o rychlé a snadné experimenty. Kromě dříve zmíněných nižších uhlovodíků (C_1 – C_4) jsou jako modelové sloučeniny dále vybírány: toluen, butadien a propylen [21, 22, 23]. V posledních letech jsou již studovány i modelové vícesložkové směsi, binární směsi dusík + modelová VOC nebo ternární směsi dusík + různé dvě modelové VOC. Výzkum se v posledních letech kromě samotného experimentálního pozorování toků a určení selektivity dělení, zaměřuje i na matematický odhad potřebné plochy membrány k dostatečnému odstranění VOC ze vzduchu [23]. V přítomnosti více kondenzovatelné složky lze pozorovat vyšší selektivity dělené směsi v porovnání s ideálními separačními faktory měřenými pouze s čistými plyny [22, 24].

Vysoká propustnost je charakteristická pro kaučukovité polymery, a to zejména pro výše zmíněný PDMS. Dále je možné potenciálně využít i sklovité polymery jako např. poly(trimethylsilylpropin) (PTMSP) a polyacetylen (PAc). Nedávno byly objeveny další potenciálně vhodné druhy skelných polymerů s naadovaným Si anebo s pružnými vazbami Si–O v postranních řetězcích [22]. Díky volnému objemu jsou sklovité polymery lépe propustné pro kondenzovatelné organické látky než plyny. Avšak tyto materiály mohou s časem ztrácet své separační vlastnosti vlivem stárnutí.

Membrány pro dělení kapalin, pervaporaci (PV), musí splňovat tři základní kritéria, stejná jako u předchozích aplikací při dělení plynů a par, a to: stabilitu, selektivitu a výkon. Dlouhodobá stabilita membrány je zajištěna chemickými a fyzikálními vlastnostmi materiálu k přípravě

membrány. Produktivita procesu z hlediska toku membránou je ovlivněna tloušťkou membrány a je klíčovým faktorem pro ekonomickou životaschopnost procesu. Příprava vysoce výkonných PV membrán s dlouhodobou stabilitou je stále výzvou pro dodavatele membránových materiálů a modulů. Membrány se připravují z různých materiálů, které mohou být rozděleny podobně jako u plynů a par na polymerní a anorganické typy. Polymerní membrány jsou značně využívány pro jejich poměrně snadnou výrobu, možnost rozšíření a přijatelné výrobní náklady. Hlavní nevýhody jsou jejich průměrné permeability a nízké chemické a tepelné odolnosti. Nicméně výhody polymerních membrán převažují nad jejich nevýhodami. Kompozitní membrány používané pro PV se skládají z porézního nosiče, např. polysulfon nebo polyester, na kterém je ukotvena tenká neporézní vrstva selektivního polymeru, např. polyvinylalkohol (PVA). Hlavní výhoda kompozitní membrány spočívá v použití tenké membrány s požadovanými separačními vlastnostmi na vysoce porézní podložku, která zajišťuje membráně vyšší mechanickou odolnost a nebrzdí transport separované složky.

Anorganické PV membrány mají mimořádně vysokou propustnost a selektivitu v kombinaci s tepelnou a chemickou stabilitou. Nicméně omezení, jako jsou vysoké výrobní náklady, nízká mechanická stabilita, složité výrobní postupy a nižší reprodukovatelnost vlastností membrány, dělají výrobu a aplikaci anorganických membrán obtížnější než v případě polymerních membrán. Zeolitové anorganické membrány se většinou připravují hydrotermální syntézou, která se skládá z krystalizace zeolitické vrstvy na porézním nosiči. Většina anorganických membrán aplikovaných v PV náleží do typu kompozitních membrán. Jsou obvykle připravené procesem sol-gel, vrchní vrstva obsahuje anorganický materiál typu TiO_2 , nebo SiO_2 a spodní nosič je většinou tvořený z Al_2O_3 . Hybridní, nebo „mixed matrix“ membrány (MMM) se připravují dispergováním anorganických plniv v matrici polymeru a nabízejí možnost překonat kompromis mezi permeabilitou a selektivitou polymerních membrán. MMM kombinují jednoduchost zpracování polymerních membrán s vynikajícími přenosovými vlastnostmi anorganických částic, jako jsou například zeolity, molekulární uhlíková síta a oxid křemičitý.

Membrány se u pervaporace integrují do membránových modulů, které je možné rozdělit na tři typy: ploché membrány („plate and frame“), spirálově vinuté a moduly s dutými vlákny. Moduly „plate and frame“ patří k nejstarším typům modulů používaných pro PV, hustota membrán bývá $100\text{--}400\text{ m}^2/\text{m}^3$. Spirálově vinuté moduly se používají tam, kde není možné vyrobit duté vlákno a PV membrána je dostupná pouze ve formě archů. Použití spirálně vinutých modulů je někdy omezeno z důvodu nízké chemické kompatibility lepidla spojovacího membránu s rozvaděčem, který je společně s membránou navinutý kolem centrální trubky. Moduly s dutými vlákny patří k nejnovějším typům PV membránových modulů. Výhodou je intenzifikace procesu PV, která je dána velkou membránovou plochou modulu, nevýhodou může být nízká chemická kompatibilita zalévací hmoty vláken.

3.2 Popis procesu membránového dělení plynů, par a kapalin

Transportní mechanismus plynů, par i kapalin přes neporézní polymerní membránu je nejčastěji popsán modelem rozpouštění–difuze. Tento proces lze rozdělit na tři po sobě následující kroky:

- 1) sorpce na povrchu membrány a rozpouštění molekuly tekutin na horní straně membrány,
- 2) difuze přes membránu,

3) desorpce molekuly tekutiny na spodní straně membrány.

Řídícím dějem pro transport menších molekul je primárně difúze, nicméně pro transport větších molekul je to sorpce.

U separačního procesu na dělení plynných i kapalných směsí, rozlišujeme obecně tři proudy:

- 1) Nástřík – složka vstupní tekutiny.
- 2) Permeát (v případě dělení plynů a par) nebo pervaporát (u pervaporace) – látka či směs látek prošlých membránou.
- 3) Retentát – tekutina, která prošla kolem vstupní strany membrány.

Oproti konvenčním separačním metodám membránové separace nabízejí řadu výhod [25]: snadná realizace, není třeba přidávat rozpouštědlo nebo jiné extrakční činidlo, možnost umístit membránový modul do kompaktního zařízení zabírajícího relativně malou plochu s využitím svinutých membránových modulů nebo modulů vytvořených ze svazku dutých vláken.

Membránové separace představují bezpečnější a kontinuální separační metodu. Díky tomu, že separace plynů a par nepotřebuje fázový přechod jako by tomu bylo u kondenzace, destilace nebo pervaporace, není vyžadován ani cyklus chlazení. To znamená, že odpadá obecně energeticky náročný krok a realizace membránové separace je ekonomicky výhodnější. Studium membrán již od počátku patří mezi multidisciplinární obor, kterým se zabývá řada chemiků, biochemiků, fyziků, biologů a zoologů. Zájem o membránové separace v posledních letech narůstá díky tomu, že se většinou jedná o bezodpadové technologie s řadou výhod, jako jsou nízká spotřeba energie a nízké provozní náklady, ekologicky šetrný provoz, kompaktnost systému a možnost přesunu na požadované místo v mobilním kontejneru, snadná obsluha a snadná údržba, flexibilní systém reagující na proměnlivé vstupní podmínky a v neposlední řadě bezpečný provoz.

Historický vývoj membránových procesů je možné rozdělit na dva základní směry [26]:

- vědecký výzkum zaměřený na studium transportních vlastností; především objasnění separačních vlastností semipermeabilního materiálu a souvisejících jevů; studium základních vlastností membránového materiálu,
- aplikační výzkum zaměřený na nalezení vhodného dostatečně stabilního membránového materiálu pro průmyslové aplikace.

Při výběru membránového materiálu je nutno vzít v úvahu, že se během separačního procesu mohou zásadně měnit vlastnosti polymerní membrány způsobené botnáním, plastifikací a/nebo změkčením membrány. Proto je nezbytné vzít v úvahu problémy se stabilitou membrány při separaci par. Pro optimalizaci membránové separace je nezbytné stejně jako u všech membránových separací obecně minimalizovat tloušťku membrány a maximalizovat efektivní plochu membrány.

Dělení plynů je téma, které se ve světě řeší již mnoho desetiletí a před 35 lety se úspěšně přešlo z laboratorních měřítek do komerční praxe, kde fungují i větší technologické celky. V České republice se úspěšně rozvíjí jen čištění surového bioplynu dvěma konkurenčními metodami. Membrain s.r.o. vyvinula technologii na získání biomethanu z bioplynu a tato pilotní jednotka využívá polyimidová dutá vlákna [27]. Firma ČEZ a.s. ve spolupráci s Českou hlavou s.r.o. úspěšně otestovala pilotní jednotku na čištění bioplynu metodou vodní kondenzující membrány

na spirálně vinutých reverzně-osmotických modulech [28]. Ve světě jsou separace plynů membránovými jednotkami mnohem rozšířenější. První úspěšnou aplikací membránové separace plyné směsi vodíku a dusíku provedla firma Monsanto Company, Permea, Inc. (dnešní Air Product Inc.) v polovině 80. let 20. století [29]. Další zajímavou aplikací membránové separace je získávání helia, a to především v USA a Evropě. V roce 2013 byla nicméně uvedena do provozu jednotka na rafinaci zemního plynu, resp. separaci He ze zemního plynu v Kataru, která by měla pokrývat 20% světové potřeby He [30]. Velmi rozšířenou membránovou aplikací je dále separace dusíku ze vzduchu. Pro získání N₂ a O₂ se využívá vzduch s obsahem 78 obj. % N₂, 21 obj. % O₂ a 1 obj. % dalších minoritních složek. Pro dělení vzduchu lze použít mnoho membrán, které se liší selektivitou a propustností. Nicméně naprostá většina aplikací využívá membránové moduly z dutých vláken, které pracují za nízkých tlaků (do 1 MPa) [31]. V současné době se celosvětově velmi dynamicky rozvíjí membránové dělení CO₂ ze směsi s CH₄, CO, N₂ a vyšších uhlovodíků, kde se nejvíce používají acetát celulózové a polyamidové polymerní membrány. První systémy membránové separace CO₂ ze zemního plynu zavedla společnost Grace Membrane Systems, Separex a Cynara, kde se používaly anizotropní acetát celulózové membrány [29]. Nyní je v této oblasti nejdále americká společnost MTR, která na trh uvádí celé separační jednotky o kapacitě čištění vstupního plynu mnoha tisíc Nm³/h [32].

Separace organických par je nezbytná pro ochranu životního prostředí a pro minimalizaci ekonomických ztrát. Záchyt těkavých organických sloučenin (VOC) ze vzduchu je spojen s řadou aplikací [33] z oblasti chemie, potravinářství, farmaceutiky, metalurgie, chlazení atd. Separace VOC je zásadní pro minimalizaci dopadu průmyslových procesů na životní prostředí. Technologie zachycování VOC se v průmyslovém měřítku přednostně používají k recyklaci různých sloučenin. Pozornost je zaměřena především na separaci plyných alkanů s 1 až 4 atomy uhlíku (C₁–C₄), které jsou složkami zemního plynu a ropných plynů [21]. Kromě odstranění VOC z plyného proudu je další důležitou aplikací záchyt vodní páry. Vodní páru je třeba odstranit, neboť může urychlit korozi různých částí zařízení, ovlivňovat výsledek různých procesů a v neposlední řadě z ekologického hlediska, protože se jedná o významný skleníkový plyn.

Pro separaci par existuje řada konvenčních metod [24], které jsou založeny především na sorpčních vlastnostech (absorpce do vybraného rozpouštědla nebo adsorpce na povrch aktivního uhlí). Nejčastěji používanou technikou záchytu par je adsorpce na aktivním uhlí nebo ve vhodném rozpouštědle [24, 33]. Nicméně sorpce je diskontinuální proces, u kterého je potřeba pravidelné regenerace sorpčního činidla. Navíc je tento proces spojen s rizikem úniku toxického odpadu. Další možnou separační metodou je prostá kondenzace [33]. Kondenzace se jeví jako atraktivní separační metoda, protože nabízí možnost regenerace VOC z proudu vzduchu v kapalném stavu nedestruktivním separačním procesem. Pro dosažení tohoto cíle je často vyžadována velmi nízká kondenzační teplota. Právě proto se často jedná o energeticky velmi náročný proces. Samostatná kondenzace zůstává účinnější pro VOC s vysokým bodem varu (např. toluen, oktan, aceton), zatímco pro VOC se střední až nízkou teplotu varu (např. ethylen) je vhodnější hledat hybridní separační metodu, která není tak energeticky náročná. V tomto případě se ukazuje zařazení membránového modulu jako vhodná varianta. Pervaporace je nerovnovážný dynamický proces, při kterém se transportní veličiny mění

s časem. Z tohoto důvodu je nutno docílit ustáleného stavu, tj. stavu, kdy jsou jednotlivé transportní veličiny časově neměnné a až poté začít s jejich měřením. Měřenými veličinami jsou pervaporační tok a závislost složení pervaporátu na složení retentátu. Ze složení retentátu a pervaporátu se pak vyhodnotí separační vlastnosti membrány. Pervaporační tok představuje rychlost separace. Vyjadřuje množství pervaporátu prošlého jednotkovou plochou membrány za jednotku času při dané tloušťce membrány. Pro vyjádření selektivity pervaporace se používá stupně obohacení nebo separačního faktoru. V případě pervaporace ovšem fyzikálně-chemický význam separačního faktoru není zcela jasný, neboť v důsledku silných křížových efektů nejsou složky směsi transportovány nezávisle. Separační faktor je z fyzikálně-chemického hlediska vhodnějším parametrem, neboť je mnohem citlivější na změny složení retentátu a pervaporátu. Pro dokonale polopropustnou membránu dosahuje nekonečné hodnoty.

3.3 Současné výzkumné priority a nové strategie procesu dělení plynů, par a kapalin

Hlavní výzkumnou prioritou v oblasti dělení plynů ve světě, ale i v ČR je čištění vzduchu z hlavních zdrojů průmyslových emisí, a to především ze spalovacích procesů. Spalovací procesy se využívají v řadě průmyslových procesů včetně zpracování odpadů, kde s výhodou umožňují snížit výsledný objem skládkovaných odpadů a také v řadě tepelných elektráren a tepláren na pevná paliva. Vedle pevných odpadů vzniká při těchto procesech řada sloučenin, které ze systému odcházejí v plynném stavu. V současnosti existují pro čištění odpadních plynů různé technologie, které umožňují, aby spaliny vypouštěné do ovzduší plně vyhovovaly normám na emisní čistotu. Již nyní však tyto technologie často dosahují maximálních limitů svých separačních schopností a je tedy zřejmé, že po očekávaném zpřísnění emisních limitů nebudou schopny novým emisním normám vyhovět. Proto na vývoji nových účinnějších technologií pracuje řada renomovaných vědců po celém světě.

Během posledních let jsou zkoumány tak zvané smíšené membrány složené z polymerní matrice a anorganických částic – uhlíkových vláken nebo trubiček [34]. Tyto membrány nabízejí výhodné mechanické vlastnosti. Ploché membrány potřebují dobrou mechanickou odolnost, aby vydržely mechanické namáhání během separačního procesu. Přídavkem anorganického aditiva dojde ke zvýšení mechanické odolnosti původního polymerního materiálu. Aditivum může buď zvýšit, snížit anebo téměř neovlivnit separační vlastnosti. Přidaná uhlíková vlákna nebo trubičky působí velmi často jako nepropustné částice. Novým slibným membránovým materiálem se ukazují membrány s nanoporézní strukturou v materiálech na bázi uhlíku, jako je grafen nebo uhlíkové nanotrubičky [35]. Tyto membrány mají velmi vysokou permeabilitu a velmi dobrou selektivitou. Díky entropické bariéře dojde k selektivnímu oddělení molekul podobných plynů, jako je ethan a ethen nebo propan a propen.

V průmyslovém měřítku se využívají takzvané kompozitní membrány, které využívají velké toky díky své minimální tloušťce selektivní vrstvy. Kompozitní membrány lze například připravit z poly(ether-blok-amidu) (PEBA) na dutých vláknech z polyvinylidenfluoridu (PVDF) pro separaci VOC od dusíku [36]. PVDF byl zvolen jako podklad díky své vynikající tepelné a chemické stabilitě a dobré mechanické odolnosti. Tyto kompozitní membrány prokázaly účinné odstranění reprezentativních par VOC (např. hexan, heptan, cyklohexan, ethanol,

methanol a methyl-terc-butylether) od dusíku [36]. Rovněž lze použít různé typy zeolitů ve spojení s maticí PEBA [37].

V neposlední řadě lze využít výhodu spojení polymerní matrice a iontových kapalin [38], které jsou v posledních letech intenzivně zkoumány. Iontové kapaliny mají nulovou nebo zanedbatelnou tenzi par a mohou být syntetizovány přímo na míru požadované aplikaci díky nekonečnému množství kombinací existujících kationtů a aniontů a možnosti navazovat různé substituenty [39]. Využití iontových kapalin při přípravě membrán přináší zvýšení propustnosti membrány díky rychlejší difuzi kapalnou fází [40, 41, 42]. Tyto membrány mohou být buď připraveny z polymerizovatelné iontové kapaliny, případně mohou vytvořit vazbu k základní polymerní matici anebo mohou být nanесeny do porézního podkladu, kde se zachytí kapilárními silami.

Separace vodních par je studována buď pro potřeby získání suchého vzduchu anebo pro separaci plyné směsi, kde by přítomnost vodní páry mohla ovlivňovat transportní a separační vlastnosti. Pokud je studována separace vodní páry ze vzduchu (případně vodní pára / dusík), bylo zjištěno, že je separační mechanismus založen na rozdílném chování dusíku a vodní páry. Transport vodní páry membránou je závislý na rozpustnosti, zatímco transport dusíku membránou je dán difuzivitou. Transport vodní páry byl například pozorován pro dutá vlákna připravená z polyethersulfonu (PES) [43]. Na těchto vláknech byly vytvořeny tenkovrstvé kompozitní polymerní membrány. Pro přípravu selektivní vrstvy byly použity různé typy monomerů (s řadou reaktivních skupin) a jejich struktura byla optimalizována tak, aby membrány dosáhly maximální permeace plynů a bylo dosaženo maximální účinnosti separace vodní páry a N_2 . Transport vodní páry membránou je také důležitý pro další zpracování zemního plynu. Pro studium úpravy zemního plynu byly zvoleny komerčně dostupné membrány běžně využívané pro odstraňování oxidu uhličitého (například acetát celulózy, polyimid a perfluoropolymery). Problémy ovlivňující životaschopnost membrán jsou „sorpční soupeření“ jednotlivých dělených složek a plastifikace membrány. Pro účinnější dehydrataci je nezbytné dále vyvíjet vhodné stabilní membrány [44].

Byla porovnána propustnost různých plynů (CO_2 , CH_4 , N_2 a He) membránou připravené z polymerizovatelné iontové kapaliny (PIL) [45]. Bylo zjištěno, že přítomnost vodní páry vede ke zvýšení propustnosti plynů membránou. Propustnost rostla lineárně s rostoucím obsahem vodní páry. Zatímco selektivita zůstala nezměněna, neboť propustnost methanu i oxidu uhličitého rostla vlivem přítomnosti vodní páry stejně rychle. Na rozdíl od PIL tok polyimidovou (PI) membránou klesne, pokud je kromě CH_4 a CO_2 ve vstupním proudu přítomna i vodní pára [46, 47]. K tomuto poklesu dojde vlivem soutěžení o sorpční kapacitu membrány.

V posledních letech se dostává do popředí výzkum takzvaných smíšených matrixových membrán (MMM) [48] s použitím nanočástic obsahujících uhlíky, porézní organické polymery a kovové organické matrice (MOF). Bylo nezbytné zjistit, jak přítomnost vodní páry ovlivňuje separaci CO_2 při použití MMM membrán. Bylo potvrzeno, že použití hydrofilních MOF vzroste propustnost vodních par membránou. Z čehož lze vyvodit závěr, že rozpustnost je řídicím parametrem transportu membránou. Propustnost plynů MMM za přítomnosti vodní páry byla rovněž silně ovlivněna i přítomností porézních hydrofobních nanočástic. Nicméně vliv

přítomnosti vodní páry není tak výrazný jako vlastní změna propustnosti po přidání nanočástic do čistého polymeru.

Současné výzkumné priority a nové strategie se promítají do nového vývoje membrán, modelování pervaporačního procesu a jeho nových aplikací. V případě vývoje membrán se objevuje široká škála nově vznikajících materiálů pro pervaporační membrány nové generace, od funkcionalizovaných keramických membrán, smíšených matricových membrán a kapalných membrán na nosiči. V poslední době jsou intenzivně zkoumány biomateriály pro přípravu vhodných PV membrán imitací výjimečných kompozic, struktur, tvarů a funkcí biologických nebo přírodních materiálů. Tyto membrány vykazují vynikající vlastnosti a výkony, jako jsou selektivita, stabilita a odolnost. Přístupy biomimetické syntézy nabízejí cestu k dalším sofistikovaným vysoce výkonným membránám, které napodobují buněčné membrány. Zatím se pro tyto membrány potvrdily jejich výjimečné vlastnosti pouze v laboratorních testech, jejich zpracovatelnost pro průmyslové nasazení je zatím obtížná. Obecně lze konstatovat, že pokročilé membrány jsou často založeny na přesně přizpůsobené funkční makromolekule polymeru pro danou aplikaci PV. V posledních letech roste zájem o hybridní anorganicko – organické nanokompozitní materiály kvůli jejich mimořádným vlastnostem, které jsou založeny na jedinečné synergické kombinaci anorganických složek nanočástic s organickými polymery. Inkorporace nanočástic anorganických látek do objemových polymerních matic přidává další rozměr výroby membrány, protože nabízí možnost výroby nových ultratenkých smíšených matricových membrán se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, lepší chemickou a tepelnou stabilitou. Výsledkem je zvýšená permeabilita kombinovaná vysokou sorpční, nebo difúzní selektivitou. Aby byl plně využit potenciál membrán se smíšenou maticí, musí být další vývoj zaměřen na pochopení komplexní souhry dějů na rozhraní nanočástic a polymeru. Vytvoření matematického modelu je nezbytné k integraci této technologie do průmyslu.

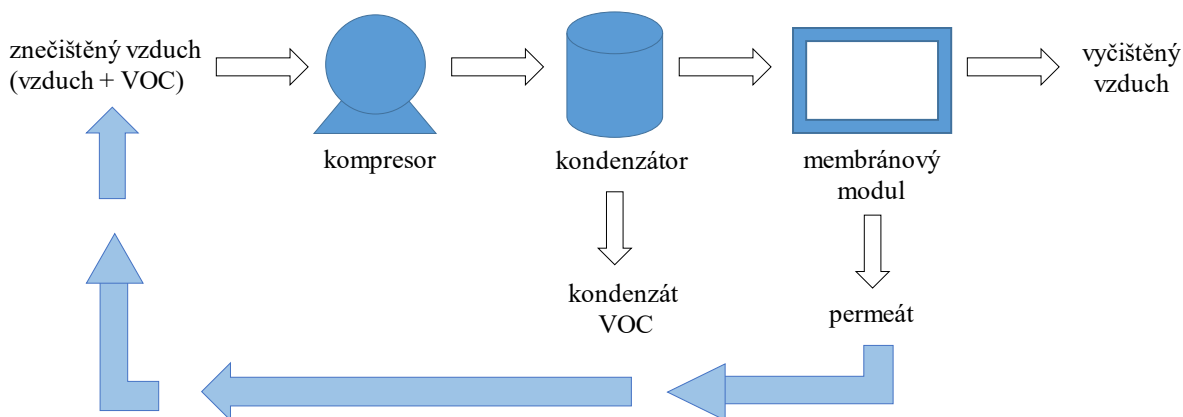
Tento úkol je o to náročnější, že chybí matematický popis typických modelů pro průmyslové aplikace PV. Přesto je zapotřebí vyvinout úsilí k matematickému popisu přenosu hmoty v průběhu pervaporace. Nejpoužívanější modely pro popis přenosu hmoty v membráně jsou: model rozpouštění–difúze, který je aplikovatelný pro neporézní membrány (běžné polymerní membrány) a model pro porézní membrány (obvyklé anorganické membrány). Přechod v použití těchto dvou matematických modelů přenosu hmoty se zdá být mezi 5-10 Å průměru pórů. Rovněž je třeba zvážit účinky koncentrační polarizace, zejména u velmi zředěných roztoků. Modelování pervaporace umožňuje popisovat přenos hmoty přes membránu a zároveň také určuje směr vývoje nových materiálů pro vylepšení účinnosti procesu. Nejjednodušším přístupem je použití empirických, nebo semi–empirických modelů přizpůsobením parametrů matematického modelu experimentálními hodnotám. Tento přístup je užitečný v prvních fázích vývoje membrán, ale stává se nedostatečným nástrojem pro vývoj reálných procesů. Hlavní příčinou je omezená aplikace modelu pro jiné podmínky než ty, které byly studovány. Proto jsou ve vývoji pokusy předpovědět permeabilitu a selektivitu membrány pomocí výpočetních metod. Nicméně v některých případech není použita PV jako jediná operace, ale sdružuje se do hybridních systémů s obvykle destilací, nebo méně často s reverzní osmózou. Koncepční návrh procesu je jedním z nejdůležitějších úkolů ve vývoji nových hybridních chemických procesů a zahrnuje výběr jednotkových operací a jejich kombinací a propojení, včetně také ekonomiky procesů.

3.4 Oblasti aplikace procesu dělení plynů, par a kapalin

Dnes velké nadnárodní společnosti jako jsou Air Products, Air Liquids, MTR a další konstruuji velké průmyslové membránové systémy pro výrobu dusíku, biomethanu ze surového bioplynu, odstraňování CO₂ ze spalin a čištění směsných plynů. Tyto průmyslové systémy namontované na ližinách se používají i v ropném a plynárenském průmyslu, závodech na výrobu čpavku, výrobních zařízeních pro chemické látky a ropných rafinériích.

Membránové systémy pro regeneraci a čištění procesních plynů poskytují ekonomické a trvalé řešení pro rafinérská a petrochemická zařízení. Aplikace zahrnují regeneraci vodíku, čištění vodíku, čištění oxidu uhelnatého a úpravu poměru syntetického plynu. Každý systém je dodáván dle různých a specifických požadavků zákazníků s malým půdorysem a vyžadují pouze minimální údržbu a pozornost obsluhy.

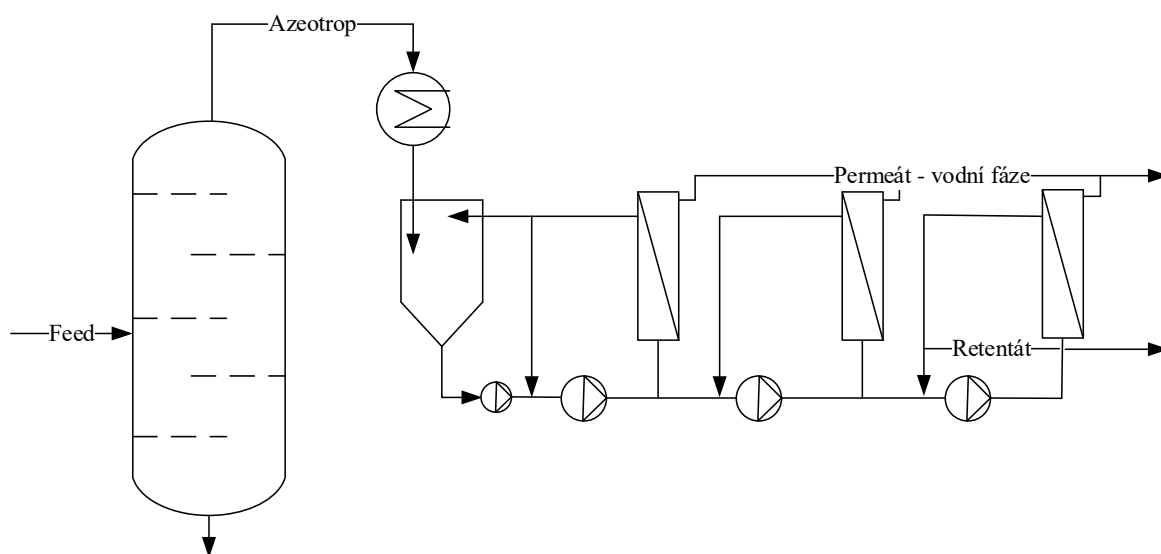
Membránová separace par je využívána například pro záchyt polyvinylchloridu při výrobě, odplynění polyolefinů a záchyt vodní páry ze vzduchu. Při odplyňování polyofinů lze membránovou separací získat jak uhlovodíky, tak i dusík. Separace vodní páry ze vzduchu je již dnes běžně komerčně ve světě prováděná pomocí membrán. V případě separace těkavých organických látek ze znečištěného vzduchu záleží na charakteru separované páry a její vstupní koncentraci. Často je membránová technologie využívána v kombinaci s jinou separační metodou – buď s použitím sorpce na aktivním uhlí v případě benzínových přečerpávacích stanic, nebo chlazením a záchytem kondenzátu (viz **Obr. 3.1**). Membránové separace se osvědčily jako závěrečný, tzv. dočišťující krok. Samostatné využití membránové separace pro páry je dosud nesnadné vzhledem k velkému botnání membránových materiálů a přítomnosti par, což vede k nestabilitě transportních a separačních vlastností.



Obr. 3.1 Schéma hybridního kontinuálního procesu využívaného k separaci organických par ze znečištěného vzduchu

Pervaporace je v systému zapojena buď s předřazeným zásobníkem, reaktorem, nebo je kombinována s jednou, nebo více separačními technikami, popřípadě s jiným typem technologie, např. destilaci. PV se většinou provádí šaržovitě. Použitím dvou a více předlohových zásobníků je možné minimalizovat nevýhody diskontinuálního procesu, případně

může být PV jako kontinuální proces. Příklad hybridního kontinuálního procesu destilační kolona – pervaporace je na následujícím obrázku (**Obr. 3.2**), kde „feed“ je nástřik vstupní směsi.



Obr. 3.2 Schéma hybridního kontinuálního procesu destilační kolona – pervaporace

V průmyslu se nejvíce soustřeďuje použití PV na tři oblasti: dehydratace organických látek, separace organických látek z vodných roztoků a separace organických směsí.

Dehydratace organických látek byla první průmyslovou aplikací PV pro dehydrataci organických rozpouštědel. Tento typ dodnes zůstává hlavní aplikací PV. Spojení destilace a pervaporace je ideální proces k úplné dehydrataci organických látek v chemickém a petrochemickém průmyslu. Hydrofilní PV se může spojit s reaktorem, nebo bioreaktorem pro odstranění vody z finálního produktu, např. při esterifikačních reakcích.

Separace organických látek z vodných roztoků se uplatňuje v čištění odpadních vod a v ochraně životního prostředí. Separace organických směsí se využívají hlavně v chemickém a petrochemickém průmyslu, novou aplikací je desulfurizace benzínu.

3.4.1 Aplikace v chemickém a petrochemickém průmyslu

Koncem sedmdesátých let, a především začátkem osmdesátých let minulého století, americká firma Monsanto (později Permea, nyní Air Products) přichází na trh se zařízením PRISM[®] Separator, jehož modul obsahuje velké množství dutých polysulfonových vláken s asymetrickou strukturou a skinem z polydimethylsiloxanu. Tento separátor byl instalován v mnoha státech světa (nejvíce v Číně) pro získání vodíku po vysokotlaké katalytické syntéze amoniaku, přičemž lze zpět získat až 95 % vodíku s čistotou 97 %. Z retentátu obsahujícího až 40 % inertů lze kryogenní metodou získat argon.

Separátor PRISM[®] našel i další četná uplatnění v petrochemickém průmyslu při oddělení oxidu uhličitého od vodíku, pro opětné získání vodíku po hydrogenačních procesech nebo nastavení poměru oxidu uhličitého k vodíku v syntézním plynu tak, aby výsledným produktem chemické reakce byl metanol, octová kyselina nebo ethylenglykol. Používá se také v rafineriích při

opětném získání vodíku po hydrogenační rafinaci nebo hydrokrakování, který v množstvích 6 000 až 8 000 m³ vodíku za hodinu lze vrátit do hydrogenačních procesů.

Molekula H₂, která má jeden z nejmenších kinetických průměrů má ve většině případů největší difúzní koeficient v membránových materiálech a tím je dosaženo jeho preferenční permeace různými typy membrán. Například porézní anorganické materiály jako jsou membrány na bázi zeolitu, křemíku a uhlíku, kovové organické matrice – MOF, ZIF jsou vhodné pro separaci lehkých plynů. Obecně se tyto membrány připravují ve formě ultra tenkých vrstev nanesených na nosiči, která zajišťuje celkovou mechanickou pevnost. V současné době se tyto mikroporézní anorganické membrány s průměrem pórů menší než 2 nm či ještě menší řídí mechanismem molekulárního síta.

V současné době jsou polymerní membrány pro separaci CO₂ a H₂ na bázi polyimidů (PI), derivátů polybenzimidazolu (PBI) a tepelně přestavovaných (TR) polymerů. Polymerní membrány selektivní vůči CO₂ jsou většinou založeny na membránách na bázi polyethylenoxidu a membránách založených na iontových kapalinách.

Například japonská firma UBE Industries, Ltd., dodává na trh UBE GAS SEPARATOR s polyimidovými dutými membránami, které mají vysoký separační faktor pro vodík a helium, a proto se uplatňují v chemickém průmyslu (při výrobě amoniaku nebo methanolu), v rafinériích při opětném získání vodíku po katalytickém reformingu, hydrokrakování, hydrogenacích, hydrodesulfinači nebo získání helia ze zemního plynu.

Souhrnně lze říci, že technologicky se polymerní membrány používají k získání helia ze zemního plynu, k oddělení vodíku od uhlovodíků, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, sulfanu a vodních par od uhlovodíků, k obohacení vzduchu kyslíkem v tzv. oxygenerátorech, k získání dusíku ze vzduchu, k dehydrataci zemního plynu a k odstranění par organických látek ze vzduchu v místech jejich nejvyšších koncentrací (tj. při výrobě laků, v chemických čistírnách, v průmyslových chladicích jednotkách, při skladování pohonných hmot včetně moderních čerpacích stanic).

Pro průmyslové aplikace propustnosti par („vapour permation“) VP a pervaporaci (PV) je v současné době používáno komerčně dostupných membrán, které lze rozdělit do tří základních skupin: hydrofilní membrány (např. PVA/PAN), organofilní membrány (např. PDMS) a organo–selektivní membrány (podle druhu separované látky) [49]. Výsledky výzkumu ukazují, že by se membránové procesy měly dát úspěšně realizovat zejména pro petrochemický průmysl. Membránové technologie jsou využívány pro záchyt a recyklaci monomerů (ethylen, propylen, vinyl chlorid atd.). V případě záchytu monomeru vinyl chloridu se membránová separace ukázala jako velmi účinná.

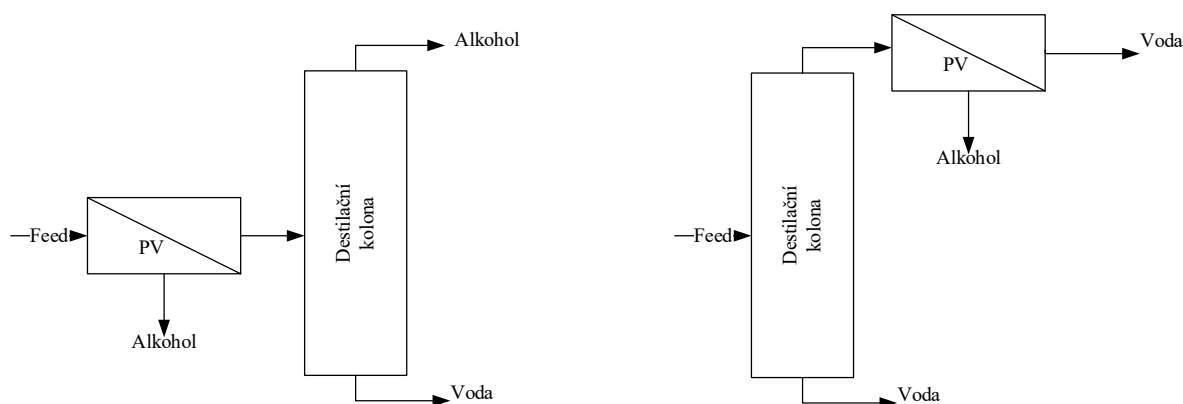
Dalším využitím membránové technologie je v rámci Evropy záchyt uhlovodíkových par u přečerpacích stanic (systém VACONOVENT[®] založený na membránové technologii VACONORE[®]). Pro tuto aplikaci jsou využívány komerčně produkované membrány společností GKSS. Dále se společnost Aluminium Rheinfelden podílí na snižování emisí uhlovodíků do ovzduší a německá společnost Borsig nabízí systém pro separaci organických par (VAPOURED[®] systém) pro stejnou aplikaci. Další významnou průmyslovou aplikací je sušení zemního plynu. Tímto procesem se kromě záchytu uhlovodíků, které by mohly být

emitovány do ovzduší, se zabývá sdružení Sterling group (Sterling Fluid Systems ve Francii a Sterling—Sihi Anlagentechnik v Německu). V neposlední řadě jsou membránové separace využívány v průmyslu pro selektivní oddělení vybraných organických látek (kromě již dříve zmíněného vinyl chloridu, se jedná o například aceton a hexan).

Ačkoliv počet patentů PV membránových technologií v 80. letech minulého století převládá nad počtem patentů VP technologií, již na konci století byl tento poměr obrácený. A vývoj těchto (VP) technologií ve světě nadále pokračuje. V rámci Evropy se VP technologií zabývají především německé a švýcarské firmy, např. se jedná o německé společnosti: Aluminium Rheinfelden GmbH, GKSS, STERLING-SIHI, Anlagentechnik, Beroplan GmbH, SULZER CHEMTECH a Borsig GmbH; ve Švýcarsku: CM-CELFA Membrantrenntechnik AG, KREBS SWISS a KÜHNI; ve Francii: Sterling Fluid Systems a v Holandsku: PERVATECH BV. Mimo Evropu jsou významnými dodavateli VP technologií společnosti v USA, např.: Bend Research Inc., Isotronics a Membrane Technology and Research Inc. Další americké společnosti se věnují aplikacím pro sušení vzduchu nebo plyných směsí, např. firmy Air Products and Chemicals, Permea Division, Membrane Technology and Research Inc. a Whatman.

Použití pervaporace v oblasti chemického a petrochemického průmyslu má vzrůstající tendenci. Hydrofobní membrány se používají hlavně na čištění odpadních vod a k recyklaci organických látek, další relevantní typy membrán jsou hydrofilní a organoselektivní membrány.

Hydrofilní membrány se používají na čištění organických látek jako alkoholů, ketonů, aminů a ke zvýšení reakční rychlosti odstraněním vody, která vystupuje jako vedlejší produkt. Mnoho organických sloučenin vytváří azeotropické směsi, takže oddělení jejich rozdělení destilací s použitím látek k porušení rovnováhy azeotropické směsi je energeticky náročné. PV je ve spojení s destilací ideálním řešením pro dělení azeotropických směsí. V [50] byla představena technicko-ekonomická studie hybridního procesu destilace/PV, ve kterém nejdříve vstupuje jako nástřík (feed) isopropanol (IPA) o koncentraci 95,64 hm. % na hydrofilní PV membránu a vystupuje retentát s obsahem 99,7 hm. % IPA. Pervaporát odchází na destilační kolonu k zakoncentrování IPA a ke snížení jeho ztrát v procesu. Obdobná studie na získání etanolu (EtOH) byla provedena v [51], ve které jsou navrženy dva způsoby k získání čistého EtOH – viz **Obr. 3.3**.



Obr. 3.3 Způsoby zapojení PV s destilační kolonou

Pro aplikace v chemickém a petrochemickém průmyslu se rozdělují hydrofilní membrány na tři skupiny [52]:

- 1) polymerické membrány (PVA, chitosan, polysulfon, alginátové membrány, polyimidy, polyamidy, polyanilín apod.),
- 2) anorganické membrány (zeolity a keramické membrány) a
- 3) membrány se smíšenou maticí (MMM).

V případě esterifikačních reakcí v chemickém průmyslu bylo provedeno velké množství experimentů, které zkoumaly pervaporaci membránových reaktorů (PVMR) jako je reakční teplota, plocha, typ membrány apod., aby se dosáhlo maximální konverze esteru. Esterifikační reakce jsou reakce typicky řízené termodynamickou rovnováhou, kdy je žádoucí rychlé odstranění vody, která je vedlejším produktem v probíhající reakci. Proto má použití PV hydrofilní membrány velký vliv na zvýšení rychlosti a konverze esterifikační reakce tím, že odstraňuje vodu z reakčního prostředí. Např. při esterifikaci kyseliny olejové s metanolem je na počátku rychlost reakce vysoká, ale jakmile se v reakčním prostředí objeví více vody, reakční rychlost se sníží a konverze nakonec dosáhne 98,7 %, zatímco při použití hydrofilní PVA membrány se dosáhne 100% konverze.

Použití organoselektivních PV membrán se v chemickém a petrochemickém průmyslu zaměřuje na odsíření benzínu, separaci polárních/nepolárních rozpouštědel, aromatických/alicyklických směsí a separaci izomerů (**Tab. 3.1**). Velmi nízký obsah síry v benzínu snižuje znečištění životního prostředí výfukovými plyny spalovacích motorů. Typickými sirnými složkami v benzínu jsou merkaptany, sulfidy, disulfidy a thiofen a jeho deriváty. Právě thiofen a jeho deriváty vykazují značnou resistenci na konvenční odsíření kvůli jeho heterocyklickému tvaru. Z toho důvodu se zaměřuje značná pozornost na oddělení thiofenu od ostatních uhlovodíků pomocí PV. Použití PV k separaci organických směsí je uvedeno v následující tabulce [53].

Tabulka 3.1: Příklady separace organických směsí pomocí PV

Typ separace	Aplikace na směsi
Polární/nepolární rozpouštědla	Metanol/benzen, Metanol/toluen, Metanol/MTBE, Etanol/MTBE, Etanol/toluen, Etanol/cyklohexan, IPA/cyklohexan
Aromatické/alicyklické směsi	Benzen/cyklohexan, Toluen/cyklohexan
Aromatické/(alifatické, nebo aromatické) uhlovodíky	Toluen/n-heptan, Toluen/n-hexan, Toluen/n-oktan, Benzen/n-hexan, Benzen/toluen
Izomery	p-Xylen/m-xylen, p-Xylen/o-xylen, n-hexan/cyklohexan,
Desulfurizace	Thiofen/alkan, Thiofen/alkan-olefin, Thiofen/alkan-aromatic

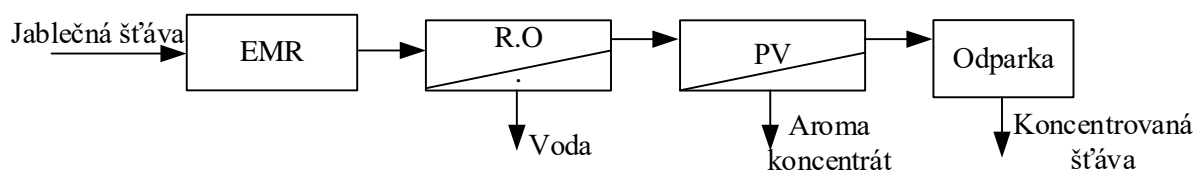
3.4.2 Aplikace v potravinářském průmyslu

Separátor PRISM® ALPHA uvedený na trh v roce 1977 umožňuje získat ze vzduchu dusík o čistotě až 99 %, který lze použít k čištění potrubí, skladovacích tanků nebo jako inertní atmosféru při transportu např. výbušnin nebo některých potravin.

Od té doby se na trhu objevila řada dalších separátorů pro dělení směsí plynů nebo par, vybavených moduly tvořenými buď spirálově vinutými polymerními membránami, nebo dutými vlákny vyrobenými např. z polyimidů, polyamidů, polykarbonátů, poly(trimethylvinylsilanů).

Membránové technologie VP nejsou přímo zaměřeny pro aplikace v potravinářském průmyslu. Ale lze je využít jako podporu pro kontrolu prostředí, ve kterém jsou potravinářské produkty připravovány. Například lze využít membránovou technologii pro sušení vzduchu či záchyt případných organických par uvolňovaných z nátěrů vnitřního prostředí apod.

Aplikace PV v potravinářském průmyslu se soustřeďuje na získání aromatických látek z přírodních zdrojů ze dvou důvodů. Při získání přírodního aroma se dodá výrobek s plnou přírodní chutí a vůní, druhým důvodem je vzrůstající tlak na odstranění umělých vůní, které mohou mít nepříznivý vliv na lidské zdraví, popř. na životní prostředí. Proto byly vyvinuty inovativní metody k separaci aromatických sloučenin. Membránové procesy patří k šetrným moderním separačním technikám z hlediska nízkého tepelného zatížení procesu separace. Aromatické látky jsou těkavé sloučeniny aldehydů, ketonů, alkoholů, esterů, éterů, mastných kyselin, terpenů a dalších látek, které jsou všeobecně hydrofobní a z toho důvodu procházejí kaučukovitými polymery typu PDMS, PEBA, polyoctylmetylsiloxan. Integrací PV a zároveň s koncentračními procesy je možné získat džusy s plným přírodním aroma. V případě jablečného džusu vstupuje surová jablečná šťáva do enzymatického membránového reaktoru s ultrafiltrací k vyčištění surové šťávy, koncentrace vyčištěné šťávy se provede na reverzní osmóze, pomocí PV se získá přírodní aroma a potom se zahustí jablečná šťáva odpařením. Schéma procesu je na následujícím obrázku (**Obr. 3.4**).



Obr. 3.4 Membránový proces spojený s PV k získání přírodního aroma a koncentrátu jablečného džusu

Získání přírodních aromat se provádělo na dalších surovinách jako např.: kiwi [54], pomeranče [55], citrony [56], borůvky [57], granátová jablka [58]. Výrobu vanilínu, jednoho ze známých přírodních aromat, je možné provést ve fotokatalytickém reaktoru s izolací vanilínu pomocí PV. Polymer PV membrány je hydrofobní, např. PEBAX, PEBA.

3.4.3 Aplikace v biotechnologiích

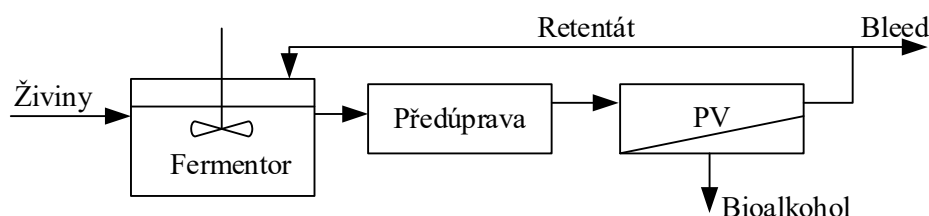
Biotechnologie přináší inovativní přístupy při využití fermentace s daným typem mikroorganismu k výrobě důležitých chemických látek, jako jsou např. alkoholy, estery, které se využívají na biopaliva, nebo suroviny pro potravinářský, farmaceutický, kosmetický průmysl atd. V současnosti je velká pozornost věnována separaci oxidu uhličitého od methanu s cílem získat z bioplynu (obsahujícího okolo 60 % methanu a 40 % oxidu uhličitého) biometan pro pohon motorových vozidel nebo k distribuci do spotřebitelské sítě. Aktuální je rovněž problematika odstranění oxidu uhličitého a jiných látek ze vzduchu (řešení tzv. skleníkového efektu) a jeho skladování.

Pro všechny tyto aplikace je snaha získat nové membrány s vysokou propustností a zároveň s vysokou dělicí schopností (selektivitou). Z tohoto pohledu se ukazují perspektivní polymery s velkým volným objemem, jako je poly(1-trimethylsilylprop-1-yn), poly(4-methylpent-2-yn), perfluoropolymery (např. Teflon AF 2400) nebo PIM (polymery s vnitřní mikroporozitou), uhlíková nanovlákná, zeolitické membrány nebo hybridní membrány kombinující polymery se specifickými absorbenty jako plnivý.

V literatuře se uvádí, že např. v roce 2010 byly vyrobeny membrány pro dělení plyných směsí za 500 milionů amerických dolarů a je předpoklad, že výroba bude narůstat díky většímu uplatnění membrán při separaci oxidu uhličitého od dusíku a vodíku, a především při dělení vzduchu.

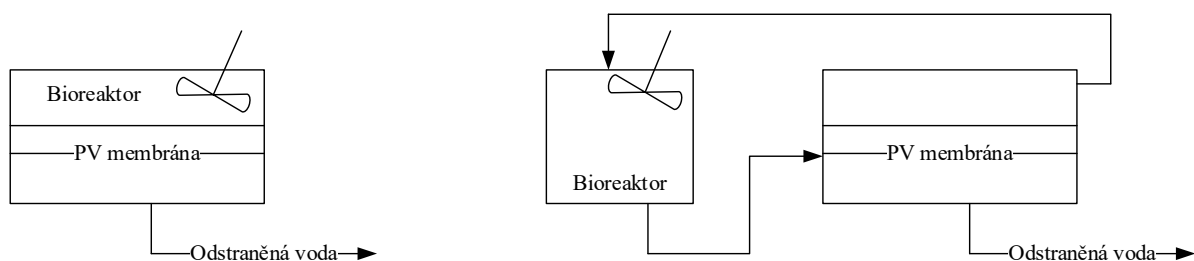
Membránové technologie VP nejsou přímo zaměřeny pro aplikace v biotechnologiích. Ale lze je využít stejně jako v potravinářském průmyslu využít jako podporu pro kontrolu prostředí, ve kterém jsou biotechnologické technologie provozovány. Tedy opět lze VP proces využít pro sušení vzduchu, separaci vodních nebo organických par jako před-úpravu pro další aplikace nebo záchyt případných organických par uvolňovaných z nátěrů vnitřního prostředí apod.

PV hraje důležitou roli pro odstranění vody z fermentačních procesů. Tím je možné zvýšit koncentraci substrátu a intenzifikovat fermentační proces. Kromě PV se pro oddělení metabolitů z fermentace uplatňuje také destilace, extrakce, adsorpce a stripování plynem. Nicméně při použití PV nedochází k mechanickému, chemickému, nebo tepelnému stresu mikroorganismů, a proto má vyšší potenciál pro separaci, koncentraci a čištění v moderních biotechnologiích v průmyslovém měřítku. Zapojení PV je znázorněno na následující obrázku (Obr. 3.5).



Obr. 3.5 Zapojení pervaporace do procesu fermentace

V předúpravě před PV se uplatňuje hlavně mikrofiltrace, popř. ultrafiltrace k oddělení mikroorganismů. PV systém se obvykle skládá z modulů napojených na chladič pervaporátu a vývěvu. Případně se místo vývěvy použije inertní nosný plyn. Retentát je recyklován zpět do fermentoru a pro udržení dlouhodobého provozu je nutné část retentátu vyčistit z důvodu odstranění starých buněk a toxických vedlejších produktů. Pro separaci etanolu, butanolu, acetonu se používají PV polymerní membrány z PDMS, PTFE, PVA, případně keramické membrány. Využití PV nachází také při odstranění vody z esterifikačních enzymatických reakcí, první, kdo kombinoval PV s enzymatickou esterifikací byl Van der Padt a kol. (1993) pro syntézu triacylglycerolu z mastné kyseliny a glycerolu. Pro zvýšení produkce esterů se shromáždily výsledky různých prací pro porovnání výrobních systémů bez a s použitím membránových separačních procesů, přičemž bylo zjištěno významné zvýšení konverze při zařazení membránových procesů do výrobní technologie. Pro zařazení PV do procesu využívající enzymatické reakce k produkci esterů byly navrženy dva způsoby zapojení PV. První možností je vložení PV membrány přímo do reaktoru, nevýhodou je nižší plocha membrány vzhledem k objemu reaktoru a z toho vyplývající nižší pervaporační tok a větší vliv koncentrační polarizace. PV membrána může být použita i k imobilizaci enzymů. Druhý systém se skládá z bioreaktoru spojeného s PV. Oba systémy jsou znázorněny na **Obr. 3.6**.



Obr. 3.6 Způsoby zapojení PV do enzymaticko-esterifikačního procesu

3.4.4 Aplikace v ochraně životního prostředí

V rámci ochrany životního prostředí bude pozornost zaměřena na výzkum vhodných procesů pro snižování průmyslových emisí, aby splňovaly nové přísnější emisní limity, které vstoupí v platnost od roku 2021. Jedním z hlavních zdrojů těchto emisí jsou technologie spalování. Používají se v řadě průmyslových procesů včetně zpracování odpadů, kde umožňují snížení výsledného objemu skládky. Vedle pevných odpadů ovšem vzniká při těchto procesech řada sloučenin, které ze systému odchází v plynném stavu. V rámci jednotlivých výzkumných aktivit naší laboratoře budou testovány možnosti odstraňování kyselých složek z těchto odpadních plynů, a to pomocí nových membránových technologií na bázi neporézních dutých vláken či velmi inovativní technologii vodní kondenzující membrány.

Obrovský potenciál membránových separačních procesů (MSP) byl zaznamenán během posledních desetiletí. Ve srovnání s tradičními separačními procesy, jako je kryogenní destilace nebo metoda PSA, MSP představují moderní a čistou separační techniku s nízkými nároky na

energie. MSP tedy pozitivně přispívá k rozvoji alternativních, obnovitelných nebo nízkoenergetických zdrojů energie.

Membránové technologie VP jsou často využívány pro ochranu životního prostředí při zachytu vodní páry, které je skleníkovým plynem nebo při zachytu organických par, které by mohly být emitovány do ovzduší a vést k dalšímu znečištění životního prostředí [58]. Významnou aplikací je již dříve zmíněný záchyt uhlovodíkových par z ovzduší. Význam VP v průmyslové praxi začal narůstat až na konci minulého století díky vývoji nových membránových materiálů.

Velký průmyslový vývoj společností VP narůstá až v posledních letech i přes relativně malý počet patentů a malou výzkumnou aktivitu zaměřenou na VP po celém světě. Často se VP prosazuje díky svým výhodám oproti klasickým separačním metodám, ale vždy záleží na konkrétním druhu aplikace.

Lze předpokládat, že v budoucnu procesy PV a VP naleznou větší uplatnění vzhledem ke stále rostoucím nákladům na energii a přísnějším legislativním podmínkám pro kontrolu emisí znečišťujících látek a ochranu životního prostředí. Poslední výzkumný vývoj v těchto oborech, především vývoj VP aplikací, ukazuje také velmi široký potenciál těchto nových separačních procesů pro využití v chemickém nebo petrochemickém průmyslu. Vývoj VP a PV je stále otevřen novým možnostem industrializace těchto inovativních separačních procesů.

Technologie PV je ekologicky šetrná technologie, protože neprodukuje odpady a její provoz nevyžaduje použití agresivních chemikálií. PV ve spojení s dalšími technikami může zajistit plnění limitů škodlivin v odpadních vodách, velký potenciál PV je v odstranění VOC, kdy je možná zpětná recyklace získaného VOC. Jednou z nebezpečných VOC látek je fenol, který je rozšířeným polutantem v odpadních vodách při výrobě fenolových pryskyřic. Při oxidaci kumenu v produkci fenolu vznikají odpadní vody s obsahem fenolu (1–3 %), aceton a další látky. K odstranění fenolu z odpadních vod je vhodná membrána PEBA, byl navržen komplexní proces skládající se z destilace, PV a adsorpce. V destilaci se odstraní aceton a další uhlovodíky, fenol se odstraní pomocí PV a zbytky fenolu je možné odstranit adsorpcí. Další aplikací PV byla separace dichlormetanu a n-butanolu z odpadních vod. Navržena byla dvoustupňová PV, kdy v prvním stupni se použije hydrofobní membrána k oddělení VOC, získaný dichlormetan a n-butanol se oddělil ze zbývající vodní fáze na hydrofilní membráně a vyčištěná voda je získána v permeátu. Další aplikací PV je separace metylacetátu z odpadních vod pomocí hydrofobní PDMS membrány, podobně byla navržena separace butanolu z ternární směsi butanol-voda-síran amonný. Dále bylo studováno použití PV na separaci toluenu, benzenu, etylbenzenu, xylenu, styrenu, acetonu a chlorovaných rozpouštědel. Přes získané výsledky na reálných směsích s komerčními membránami je nutné dále pokračovat ve výzkumu. Použití PV bylo navrženo do systému fotokatalytického reaktoru, ve kterém dojde k degradaci organických látek a produkty fotokatalytické reakce jsou odstraněny pomocí PV. Použití PV je limitováno hlavně z důvodu širokého spektra sloučenin v odpadních vodách v různých průmyslových odvětvích. Ke splnění limitů škodlivin ve vypouštěných odpadních vodách je proto nutné doplnit PV procesy předúpravy, nebo koncového dočištění. V předúpravě se uplatňuje destilace, v koncovém dočištění např. adsorpce, bioreaktory apod.

3.5 Závěr

Obrovský potenciál membránových separačních procesů (MSP) byl zaznamenán během posledních desetiletí. Ve srovnání s tradičními separačními procesy, jako je kryogenní destilace, nebo absorpční či adsorpční metody, MSP představují moderní, čistou separační techniku s nízkými nároky na energii. MSP tak pozitivně přispívají k rozvoji alternativních, obnovitelných nebo nízkenergetických zdrojů energie. Stále se očekává, že fosilní paliva budou převládajícím zdrojem energie v celosvětovém měřítku v blízké budoucnosti, a proto velmi důležitým a dynamicky se rozvíjejícím odvětvím je membránové čištění spalin (odstranění CO₂, SO₂ a NO_x). Dále v oblasti energetiky je to čištění syntézního plynu, recyklace a čištění vodíku a čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu.

Ačkoliv je záchyt uhlovodíků z plynné fáze studován již od 80. let 20. století, je potřeba pokračovat i v současné době ve výzkumu a hledání vhodných materiálů pro tyto separační procesy. Využití membrán přináší řadu výhod, avšak při aplikacích pro separace par z plynné fáze je nezbytné najít mechanicky dostatečně odolný materiál. Dále je nezbytné najít materiál, který nepodléhá rychlému stárnutí. Nežádoucí jsou změny transportních a separačních vlastností vlivem botnání polymerní matrice membrány. Tomu lze teoreticky zabránit přidáním aditiva, které zajistí dostatečnou pevnost a stabilitu požadovaných vlastností. V případě separace par bude třeba ještě dalšího výzkumu pro zlepšení a separačních vlastností a nalezení požadovaných materiálů pro dané separace. Z hlediska výzkumu se jeví jako velmi slibné membrány s iontovými kapalinami. Avšak z hlediska průmyslové aplikace jsou pro nejbližší budoucnost ekonomicky nevýhodné.

Pervaporace je separační membránová technika vhodná pro procesy separace kapalin, čištění směsí voda-organická látka, nebo organických směsí. Pro její lepší uplatnění v budoucnu je potřeba dále vylepšovat několik důležitých faktorů. Zvýšit informovanost o použití PV a potencionálním uživatelům PV podat reálné možnosti PV a její budoucí trendy. Je důležité vyvíjet další materiály pro PV membrány, jako jsou nové polymery, zesítovatelné polymery, membrány se smíšenou maticí, zeolitové, keramické a nanokompozitní membrány, které budou podporovat použití PV dosažením lepších selektivně-difuzních vlastností membrán a také zlepšit jejich chemické a teplotní vlastnosti. Obecně lze konstatovat, že polymery nových membrán budou mít vlastnosti speciálně navržené na daný typ a vlastnosti separovaných látek ve směsi. Předpokládá se velký zájem o hybridní anorganicko-organické nanokompozitní materiály kvůli jejich mimořádným vlastnostem, které jsou založené na kombinaci nanostruktur anorganických složek s polymery. Vývoj nových polymerů v kombinaci s anorganickými membránami bude mít v budoucnu vliv na rozšíření PV pro nové průmyslové aplikace v chemii, petrochemii, potravinářství, kosmetice a nápojovém průmyslu. K většímu využití PV v průmyslu přispěje lepší integrace PV s procesy předúpravy, jako jsou mikrofiltrace, ultrafiltrace, destilace, extrakce, reversní osmóza a koncových procesů, např. absorpce, adsorpce, fotokatalytické reaktory apod. Dalším faktorem k rozšíření aplikace PV je matematické modelování procesu. Zlepšení matematického popisu procesů probíhajících při přenosu hmoty membránou a umět je aplikovat na řešení separací reálných směsí. Zároveň dokázat matematicky modelovat a optimalizovat řešení propojení PV s jinými technikami k předúpravě suroviny, nebo finální úpravě produktu. Hlavní zaměření PV je nyní na dehydrataci organických látek, ve světě se tato technologie již úspěšně používá. Velkou výzvou

pro PV je odsíření benzínu v petrochemickém průmyslu, kde kromě příležitosti realizovat velké aplikace PV, je to i z důvodu, že další snížení obsahu síry v benzínu má velký vliv na snížení plynných škodlivin v životním prostředí. Další výzvy pro aplikaci PV jsou v získávání aromat přírodních látek, kde použití PV hraje důležitou roli, nicméně stejně důležité je najít vhodné spojení s dalšími technikami – ultrafiltrace, reverzní osmóza atd. Velkým a stále se rozšiřujícím polem je aplikace PV v biotechnologiích hlavně z důvodu „šetrnosti“ PV k produkčním mikroorganismům, enzymům apod. Obdobně se bude více prosazovat použití PV pro čištění odpadních vod z průmyslu, hlavně při odstranění VOC. V ČR není zatím průmyslová aplikace PV, přestože v ČR je potenciál pro její aplikaci. Hlavní oblastí možné aplikace PV v ČR bude obdobně jako ve světě dehydratace organických rozpouštědel. Další oblastí, kde by se v ČR mohla PV uplatnit bude životní prostředí ohledně odstranění VOC z průmyslových odpadních vod a třetí potenciální aplikací je potravinářský průmysl k získání aroma z přírodní suroviny. PV technologie nepatří k typicky kontinuálním technologiím, vyjma potenciální aplikace v petrochemickém průmyslu. Proto je potřeba volit aplikaci PV s ohledem na výkon a na výhody použití PV, které spočívají v jednoduchosti aparatury, malém tepelném stresu pro senzitivní suroviny a vyloučení použití dalších pomocných chemických látek v PV procesu.

3.6 Literatura

1. US Department of Energy Report. Materials for separation technology: Energy and emission reduction opportunities.
2. http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/imf/pdfs/separationsreport.pdf; 2004.
3. Drioli E., Giorno L., Fontananova E., Eds.: *Comprehensive Membrane Science and Engineering* 2nd Edition, pp. 165-172, Elsevier, 2017.
4. Pettersen T., Lien K.M.: A new robust design model for gas separating membrane modules, based on analogy with counter-current heat exchangers. *Computers & Chem. Eng.* (1994), 18(5), 427–439.
5. Koros W. J., Ma Y. H., Shimidzu T. J.: Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* (1996), 68(7), 1479–1489.
6. Schell W. J. J.: Commercial applications for gas permeation membrane systems. *J. Membr. Sci.* (1985), 22, 217–224.
7. Spillman R. W.: Economics of gas separation membrane processes. *Chem. Eng. Prog.* (1989), 1, 41–62.
8. Lüdtke O., Behling R. D., Ohlogge K. J.: Concentration polarization in gas permeation. *J. Membr. Sci.* (1998), 146(2), 145–157.
9. Ye X., LeVan D. J.: Water transport properties of Nafion membranes: Part I. Single-tube membrane module for air drying. *J. Membr. Sci.* (2003), 221, 147–161.
10. Peterson E. S., Stone M. L.: Helium separation properties of phosphazene polymer membranes. *J. Membr. Sci.* (1994), 86, 57–65.
11. Bhide B. D., Stern S. A. J.: A new evaluation of membrane processes for the oxygen-enrichment of air. I. Identification of optimum operating conditions and process configuration. *J. Membr. Sci.* (1991), 62, 13–35.
12. Li Y., Duchateau E.: Process and System for Selective Abatement of Reactive Gases and Recovery of Perfluorocompound Gases. US Pat. 5,759,237.
13. Agrinier P., Roizard D., Ruiz Lopez M., Favre E.: Permeation selectivity of gaseous isotopes through dense polymers: Peculiar behavior of the hydrogen isotopes. *J. Membr. Sci.* (2008), 318, 373–378.
14. Van der Sluis J. P., Hendriks C. A., Blok K.: Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases. *Energy Conv. Manag.* (1992), 33(5–8), 429–436.
15. Ho M. T., Allinson G. W., Wiley D. E.: Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 1562–1568.
16. Naylor R. W., Backer P. O.: Enrichment calculations in gaseous diffusion: Large separation factor, *AIChE J.* (1955), 1, 95–99.

17. Shindo Y., Hakuta T., Yoshitome H., Inoue H.: Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation. *Sep. Sci. Technol.* (**1985**), 20, 445–459.
18. Zolandz R., Fleming G. K.: Gas Permeation Applications. In *Membrane Handbook*; Ho, W. S., Sirkar, K. K., Eds.; Van Nostrand Reinhold: pp. 17–85, New York, 1992.
19. Jonsson G.: Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* (**2010**), 30(3), 224–44.
20. Sanders D. F., Smith Z. P., Guo R., Robeson L. M., McGrath J. E., Paul D. R., Freeman B. D.: Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future : A review. *Polymer.* (**2013**) 54(18), 4729–4761.
21. Basile A., Figoli A., Khayet M.: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications, 6. kap.: Membranes for vapour permeation: preparation and characterization (A. Wrolińska-Grabczyk, A. Jankowski), ISBN: 978-1-78242-256-3, 2015.
22. Grinevich Y., Starannikova L., Yampol'skii Y., Gringol'ts M., Finkel'shtein E.: Membrane separation of gaseous C1-C4 alkanes, *Petrol. Chem.* (**2011**), 51(8), 585–594.
23. Yampolskii Y., Starannikova, L., Belov, N., Bermeshev, M., Gringol'ts, M., Finkelshtein, E.: Solubility controlled permeation of hydrocarbons: New membrane materials and results (Review), *J. Membr. Sci.* (**2014**), 453, 532–545.
24. Rebollar-Pérez G., Carretier E., Lesage N., Moulin P.: Vapour permeation of VOC emitted from petroleum activities: Application for low concentrations, *J. Ind. Eng. Chem.* (**2012**) 18(4), 1339–1352.
25. Amitay-Rosen T., Leibman A., Nir I., Zaltsman A., Kaplan D.: The Effects of Aging on the Dynamic Adsorption of Hazardous Organic Vapors on Impregnated Activated Carbon, *J. Occup. Environ. Hygiene* (**2015**), 12(2), 130–137.
26. Rebollar-Perez G., Carretier E., Lesage N., Moulin P.: Volatile Organic Compound (VOC) Removal by Vapor Permeation at Low VOC Concentrations: Laboratory Scale Results and Modeling for Scale Up, *Membranes* (**2011**), 1(1), 80–90.
27. Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology*, kap. I.1. Separation processes, Kluwer Academic Publishers, 1996.
28. <https://www.membrain.cz/files/procesy/membranova-technologie-pro-vyrobu-biometanu-z-biop.pdf> (staženo 19. června 2018)
29. <https://www.cez.cz/cs/vyzkum-a-vzdelavani/veda-a-vyzkum/aktuality-z-vyzkumu-a-vyvoje-cez/17.html>
30. Bobák M., Dolejš P., Izák P., Sedláková Z.: Kapitola 5: Průmyslové aplikace dělení plynů a par., 103-131, Vydavatelství VŠCHT, Praha, 2014.
31. Nuttall W. J., Clarke R. H., Glowacki B. A.: Stop squandering helium. *Nature* (**2012**), 485, 573–575.

32. Baker R. W.: Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002), 41(6), 1393–1411.
33. http://www.mtrinc.com/co2_removal.html (staženo 19. června 2018)
34. Belaissaoui B., Le Moullec Y., Favre E.: Energy efficiency of a hybrid membrane/condensation process for VOC (Volatile Organic Compounds) recovery from air: A generic approach, *Energy* (2016), 95, 291–302.
35. Sedláková Z., Clarizia G., Bernardo P., Jansen J. C., Slobodian P., Svoboda P., Karászová M., Friess K., Izák P.: Carbon Nanotube- and Carbon Fiber-Reinforcement of Ethylene-Octene Copolymer Membranes for Gas and Vapor Separation, *Membranes* (2014), 4(1), 20–39.
36. Solvik K., Weaver J.A., Brockway A.M., Schrier J.: Entropy-driven molecular separations in 2D-nanoporous materials, with application to high-performance paraffin/olefin membrane separations, *J. Phys. Chem. C* (2013), 117(33), 17050–17057.
37. Kang G.-D., Cao Y.-M.: Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review, *J. Membr. Sci.* (2014), 463, 145–165.
38. Friess K., Hynek V., Šípek M., Kujawski W. M., Vopička O., Zgažar M., Kujawski M. W.: Permeation and sorption properties of poly (ether-block-amide) membranes filled by two types of zeolites, *Sep. Purif. Technol.* (2011), 80(3), 418–427.
39. Noble R. D., Gin D. L.: Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* (2011), 369(1–2), 1–4.
40. Bernardo P., Jansen J. C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., Jarmarová V., Kačirková M., Clarizia G.: Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes, *Sep. Purif. Technol.* (2012), 97, 73–82.
41. Lozano L.J., Godínez C., de los Ríos A.P., Hernández-Fernández F.J., Sánchez-Segado S., Alguacil F.J., *J. Membr. Sci.* (2011), 376(1–2), 1–14.
42. Rynkowska E., Fatyeyeva K., Kujawski W.: Application of polymer-based membranes containing ionic liquids in membrane separation processes: a critical review, *Rev. Chem. Eng.* (2017), 34(3), 1–23.
43. Kárászová M., Kačirková M., Friess K., Izák P.: Progress in separation of gases by permeation and liquids by pervaporation using ionic liquids: A review, *Sep. Purif. Technol.* (2014), 132, 93–101.
44. Ingole P. G., Choi W. K., Lee G. B., Lee H. K.: Thin-film-composite hollow-fiber membranes for water vapor separation, *Desalination* (2017), 403, 12–23.
45. Scholes C. A., Stevens G. W., Kentish S. E.: Review article – Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel* (2012), 96, 15–28.
46. Ansaloni L., Nykaza J. R., Ye Y., Elabd Y. A., Baschetti M. G.: Influence of water vapor on the gas permeability of polymerized ionic liquids membranes, *J. Membr. Sci.* (2015), 487, 199–208.

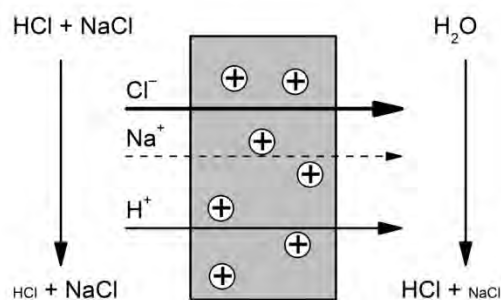
47. Chen G. Q., Scholes C. A., Qiao G. G., Kentish S. E., Water vapor permeation in polyimide membranes, *J. Membr. Sci.* (2011), 379, 479–487.
48. Bolto B., Hoang M., Gray S. R., Xie Z.: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation, Principles and Applications, chapter 9: New generation vapour permeation membranes (pages 247-273), Woodhead Publishing Series in Energy (<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-246-4.00009-X>), 2015.
49. Kanehashi S., Chen G. Q., Ciddor L., Chaffee A., Kentish S. E.: The impact of water vapor on CO₂ separation performance of mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.* (2015), 492, 471–477.
50. Jonquière A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B.: Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. Membr. Sci.* (2002), 206 (1–2), 87–117.
51. Sosa, M. A., & Espinoza, J.: Feasibility analysis of isopropanol recovery by hybrid distillation/pervaporation process with the aid of conceptual models: Separation and Purification technology, (2011), 78, 237–244.
52. Szitkai, Z., Lelkes, Z., Rev, E., & Fonyo, Z.: Optimization of hybrid ethanol dehydration systems: *Chemical Engineering and Processing* (2002), 41, 631–646.
53. Chapman, P. D., Oliviera, T., Livingston, A. G., & Li, K.: Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation: *Journal of Membrane Science* (2008), 318, 5–37.
54. Basile A., Figoli A., Khayet M.: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation, p. 75, Elsevier, 2015
55. Casano, A., Figoli, A., Tagarelli, A., Sindona, G., & Drioli, E.: Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice: *Desalination* (2006), 189, 21–30.
56. Aroujalian, A., & Raisi, A.: Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation: *Journal of Membrane Science* (2007), 303, 154–161.
57. Rafia, N., Aroujalian, A., & Raisi, A.: Pervaporative aroma compounds recovery from lemon juice using poly(octylmethyl siloxane) membrane: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2007), 86, 534–540.
58. Diban, N., Urriaga, A., & Ortiz, I.: Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane: *Desalination* (2008), 224, 34–39.
59. Raisi, A., Aroujalian, A., & Kaghazchi, T.: Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice: *J. Membr. Sci.* (2008), 322, 339–348.

4 DIFUZNÍ DIALÝZA

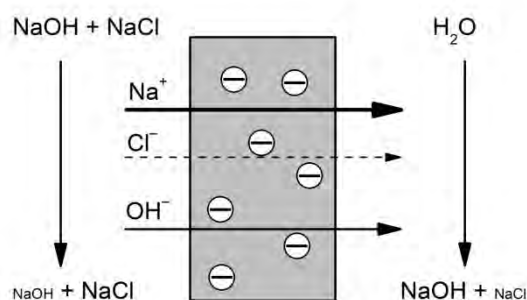
Helena Bendová

4.1 Úvod

Difuzní dialýza (DD) je separační proces, který za pomoci iontově výměnných membrán separuje ze zpracovávaného roztoku (dialyzátu) vybrané ionty do roztoku na druhé straně membrány (difuzátu), kterým je nejčastěji voda. Hnací silou tohoto procesu je koncentrační gradient mezi roztoky na obou stranách membrány. DD s aniontově výměnnými membránami je známá již řadu let a je nejčastěji využívána pro získávání kyselin z různých typů kyselých odpadních roztoků znečištěných kovovými ionty (**Obr. 4.1**). DD s kationtově výměnnými membránami je novější záležitost a její hlavní potenciál je v čištění zásaditých roztoků (**Obr. 4.2**).



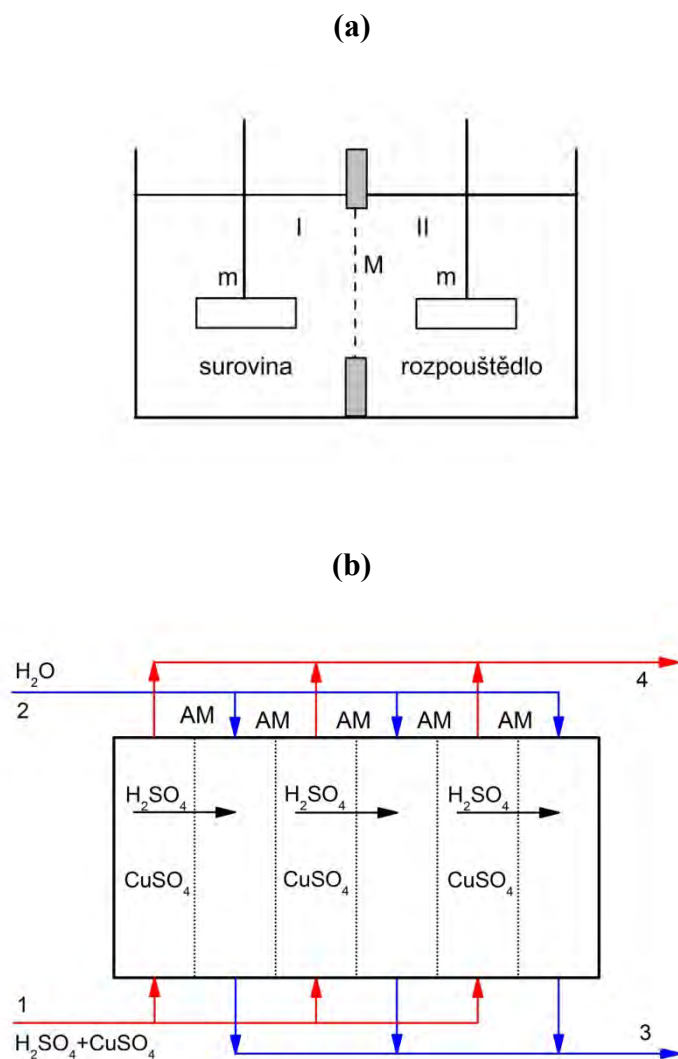
Obr. 4.1 Princip difuzní dialýzy s aniontově výměnnou membránou



Obr. 4.2 Princip difuzní dialýzy s kationtově výměnnou membránou

Mezi výhody DD patří nízká spotřeba energie (pouze na čerpání roztoků), relativně nízké investiční a provozní náklady a jednoduchá manipulace a údržba. Nevýhodou však je poměrně nízká výrobní kapacita, spotřeba vody a nutnost separace zpracovávaných roztoků kvůli

zamezení zanášení membrán. DD je možné provozovat vsádkově nebo kontinuálně (**Obr. 4.3**). Vsádkové uspořádání je typické zejména pro malé laboratorní zařízení. Kontinuální dialyzéry jsou nejčastěji protiproudé (pro dosažení maximálního koncentračního gradientu) a jsou pro ně charakteristické nízké lineární rychlosti proudění. Detailně jsou principy difuzní dialýzy popsány v literatuře [1, 2].



Obr. 4.3 Schéma (a) vsádkové a (b) kontinuální difuzní dialýzy; I, II – části cely, M – membrána, m – míchadlo; 1 – nástřik, 2 – rozpouštědlo, 3 – dialyzát, 4 – difuzát

Ve vědecké literatuře bylo již popsáno mnoho potenciálních aplikací DD, bohužel experimenty byly provozovány často s malými laboratorními zařízeními a mnohdy pouze s modelovými roztoky. Byly použity vsádkové i kontinuální dialyzéry, v případě kontinuálních testů šlo ve velké většině o moduly deskového typu. Pouze jedna skupina čínských vědců se zabývala také spirálně vinutým modulem a modulem s dutými vlákny.

4.2 Membrány pro difuzní dialýzu

Iontově výměnné membrány pro separaci anorganických kyselin z odpadních kyselých vod musí dobře propouštět anionty a účinně zadržovat kationty. Skutečnost, že vodíkové ionty vykazují vysokou pohyblivost nejen ve vodném roztoku ale i v membránové fázi a membránou dobře procházejí, není v této separaci nežádoucí. Pro zajištění vysoké čistoty regenerovaných kyselin musí však membrány vykazovat dobrou selektivitu mezi protony a kationty kovů. Vysoká chemická odolnost je samozřejmostí. Ve světě existuje jen několik výrobců, kteří zvládli náročnou technologii membrán nejen pro difuzní dialýzu, ale i pro řadu dalších elektromembránových procesů. Přehled světových výrobců membrán a membrán pro difuzní dialýzu je uveden v **Tab. 4.1 a 4.2**.

Tabulka 4.1: Světoví výrobci iontově výměnných membrán

Výrobce	Země původu	Aplikace
FuMA-Tech GmbH	Německo	odsolování regenerace kyselin regenerace alkálií konverze solí
ASTOM Corp.	Japonsko	odsolování regenerace kyselin regenerace alkálií konverze solí
DuPont Co.	USA	palivové články
Asahi Glass Co., Ltd.	Japonsko	odsolování regenerace kyselin
Chemjoy Polymer Materials Co., Ltd.	ČLR	odsolování konverze solí
Shandong Tianwei Membrane Technology Co., Ltd.	ČLR	odsolování regenerace kyselin konverze solí
Beijing Tingrum Membrane Technology Co., Ltd.	ČLR	odsolování konverze solí

Tabulka 4.2: Aniontově výměnné membrány pro difuzní dialýzu

Výrobce	Membrána	Tloušťka, μm	IEC, meq g^{-1}	Materiál
FuMA-Tech GmbH	Fumasep-FAD	80–90	1,5 – 1,7	-
ASTOM Corp.	Neosepta-AFN	160	2,0 – 3,5	S/DVB
Asahi Glass Co, Ltd.	Selemion-DSV	130–170	4,5 – 5,5	aminovaný PS
Shandong Tianwei Membrane Technology Co., Ltd.	DF-120 I	230–320	1,9 – 2,2	BPPO
	DF-120 III	200–230	1,7 – 1,9	BPPO

IEC – iontově výměnná kapacita

S/DVB – kopolymer styrenu a divinylbenzenu

PS – polysulfon

BPPO – bromovaný polyfenylenoxid

4.3 Zpracování roztoků anorganických kyselin

Roztoky anorganických kyselin znečištěné kovovými ionty mohou pocházet z různých průmyslových odvětví, nejčastěji jsou však odpadními proudy při zpracování oceli nebo hliníku nebo galvanizaci kovových součástek. Nejpoužívanější konkurenční techniky DD v této oblasti jsou uvedeny v **Tab. 4.3**.

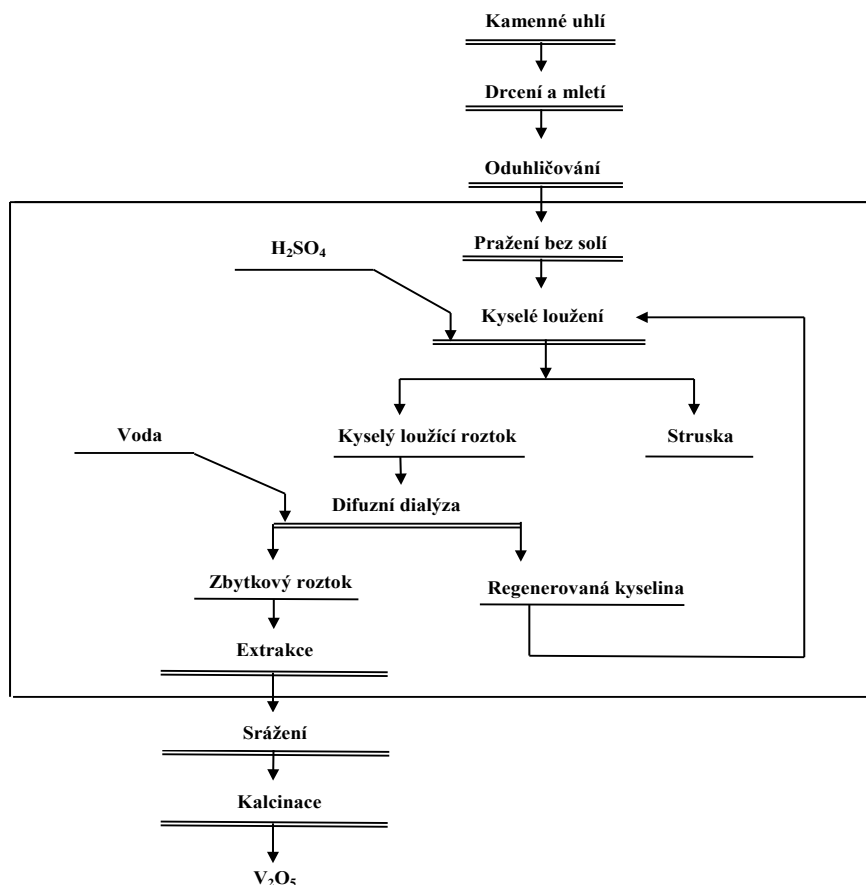
Tabulka 4.3: Shrnutí separačních metod používaných pro čištění roztoků anorganických kyselin od kovových iontů [3]

Metody regenerace	Kov	Retardace/Iontová výměna		
		Nedisperzní extrakce / Emulsní pertrakce	Krystalizace	
		Extrakce rozpouštědlem		
	Kyselina	Difuzní dialýza, Elektrodialýza, Membránová elektrolýza		
		Membránová dialýza	Odpařování	
		Rozprašovací pražení, srážení		
		HCl	HNO ₃ /HF	H ₂ SO ₄

Korejsí vědci se zabývali zpracováním kyseliny sírové znečištěné zejména ionty niklu a železa generované v procesu výroby diamantů (konkrétní technologický krok nebyl specifikován). Použili pilotní dialyzér deskového typu Asahi Type T-0b od společnosti Asahi Glass vybavený membránami Selemion DSV, který měl tyto vlastnosti: celková efektivní membránová plocha

0,327 m², počet membrán 19, rozměry membrány 16×24×0,16 cm, vzdálenost mezi membránami 1,9 mm, celkové rozměry 20×30×13,5 cm. Experimenty prováděli s modelovým i reálným roztokem a zaměřili se na nalezení optimálních provozních podmínek. Článek obsahuje také ekonomickou analýzu využití DD (efektivní membránová plocha 150 m²) v továrně na výrobu diamantů v Koreji [4].

Difuzní dialýza byla aplikována pro zpracování kyselého výluhu generovaného při výrobě vanadu z tzv. kamenného uhlí (uhlíkatá břidlice). Schéma technologického procesu je znázorněno na **Obr. 4.4**. Tento výluh obsahoval kyselinu sírovou znečištěnou zejména V, Al a Fe. Autoři pro experimenty použili modelový i reálný roztok, které zpracovávali pilotním dialyzérem deskového typu vlastní výroby HKY-001 se 40 membránami DF120-I nebo DF120-III. Efektivní rozměry membrány byly 20×40 cm a celková efektivní membránová plocha byla 3,2 m². Články byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek [5], srovnání obou typů membrán a také ekonomickou analýzu zpracování 300 m³ d⁻¹ kyselého výluhu pomocí průmyslového dialyzéru od společnosti Shandong Tianwei Membrane Technology, jehož vlastnosti nebyly specifikovány [6].



Obr. 4.4 Technologické schéma výroby vanadu z kamenného uhlí s aplikací DD [5]

Jako vstupní surovina pro difuzní dialýzu byla také použita odpadní kyselina sírová z procesu povrchového opracování hliníkových součástek. Experimenty byly provedeny s modelovým roztokem na pilotním dialyzéru Asahi Type T-0 s membránami Selemion DMV. Vlastnosti

modulu byly tyto: celková efektivní membránová plocha 0,326 m², počet membrán 19, rozměry membrány 10×17,2×0,16 cm, rozměry modulu 35×35×55 cm, provozní průtok 10 l h⁻¹. Článek byl zaměřen na nalezení optimálních provozních podmínek a obsahoval také ekonomickou analýzu pro továrnu produkující 1 000 t hliníkových součástí měsíčně [7].

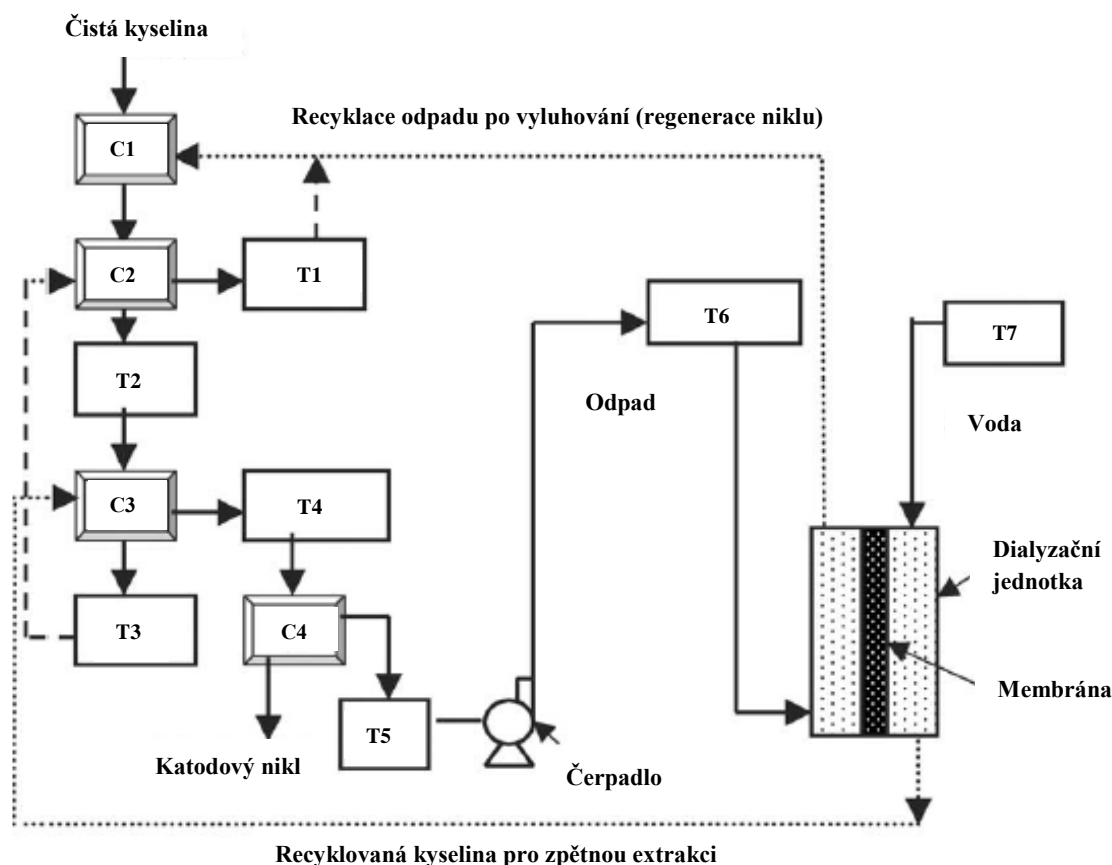
Odpadní kyselinu sírovou z anodické oxidace hliníkových výrobků znečištěnou ionty hliníku a mědi zpracovávali pomocí DD čínští autoři. Provedli vsádkové i kontinuální testy s modelovým i reálným roztokem. Pro kontinuální testy byl použit pilotní protiproudý dialyzér se 40 membránami DF120 (rozměr 0,2×0,4 m) s celkovou efektivní membránovou plochou 3,2 m² a s rozdělovači s tloušťkou 2 mm. Tento dialyzér byl instalován přímo v provozu a zpracovával 0,05 m³ d⁻¹ roztoku odpadní kyseliny [8].

Při výrobě titanové běloby se používá kyselina sírová k louhování ložisek a vzniká velké množství odpadní kyseliny sírové znečištěné zejména TiO₂ a FeSO₄ (200–400 t odpadní kyseliny na 1 t vyrobeného pigmentu). Kolektiv autorů [9] se zabýval aplikací DD pro čištění této kyseliny a vývojem AEM speciálně pro tuto aplikaci. Za tímto účelem provedli vsádkové laboratorní testy DD.

Recyklaci použité kyseliny sírové při výrobě niklu pomocí DD se zabývali čínští vědci. Proces výroby niklu pozůstává z těchto kroků:

- 1) Louhování rudy roztokem kyseliny sírové s pH 2 až 3,
- 2) Extrakce kovu z roztoku kyseliny do organické fáze,
- 3) Zpětná extrakce organické fáze kyselinou sírovou,
- 4) Elektrolýza kyseliny sírové obsahující nikl (nikl se vyredukuje na katodě).

DD byla použita pro zpracování roztoku kyseliny sírové po elektrolýze pro dosažení bezodpadové technologie. Navržené technologické schéma je na **Obr. 4.5**, kde je vidět, že difuzát se vrací do kroku zpětné extrakce a dialyzát do kroku louhování rudy. Byly provedeny vsádkové laboratorní testy i kontinuální pilotní testy. Pro kontinuální testy byl použit pilotní dialyzér s 49 membránami (0,21×0,3 m) vlastní výroby o celkové ploše 3 m² a celkové efektivní ploše 2,32 m². Tloušťka rozdělovačů byla 2 mm [10].



Obr. 4.5 Technologické schéma výroby niklu s využitím DD; C1 – louhování rudy, C2 – extrakce, T1 – anorganická kyselá fáze po extrakci, T2 – organická fáze po extrakci obsahující nikl, C3 – zpětná extrakce, T3 – regenerovaná organická fáze, T4 – anorganické fáze obsahující nikl, C4 – elektrolyza, T5 a T6 – kyselina po elektrolyze, T7 – zásobník vody pro DD [10]

Difuzní dialýza byla aplikována také pro čištění zředěné kyseliny sírové po regeneraci kationtově výměnných kolon v závodě na produkci hnojiv v Indii, kde se pomocí iontovýměnných kolon demineralizovala voda pro výrobu vysokotlaké páry. Tato kyselina byla znečištěna zejména ionty Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ a K^+ . Kyselinu získanou v procesu DD sice už nebylo možné použít opět pro regeneraci kolon, ale závod měl potenciál zužitkovat ji v jiných technologických krocích. Experimenty byly provedeny s reálným roztokem a s modulem TSD-2-20 od Tokuyama Soda a byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek [11].

Získáváním kyseliny sírové z odpadního roztoku, který vzniká při výrobě kyseliny sírové z pyritu, se zabývala další vědecká skupina. Při pražení pyritu vznikají výpary, které jsou zachycovány zředěnou kyselinou sírovou. Tuto kyselinu je pak možné čistit pomocí DD, ale autoři zjistili, že je takto možné odstranit jenom kovové kationty, a nikoliv anionty arsenu a fluoru, které kyselina taktéž obsahovala. V testech byl použit reálný roztok obsahující ionty arsenu, fluoru, mědi, zinku a železa a laboratorní dialyzér TSD-2 od Tokuyama Soda (9 membrán Neosepta AFX nebo S203, efektivní membránová plocha $0,02 \text{ m}^2$) [12].

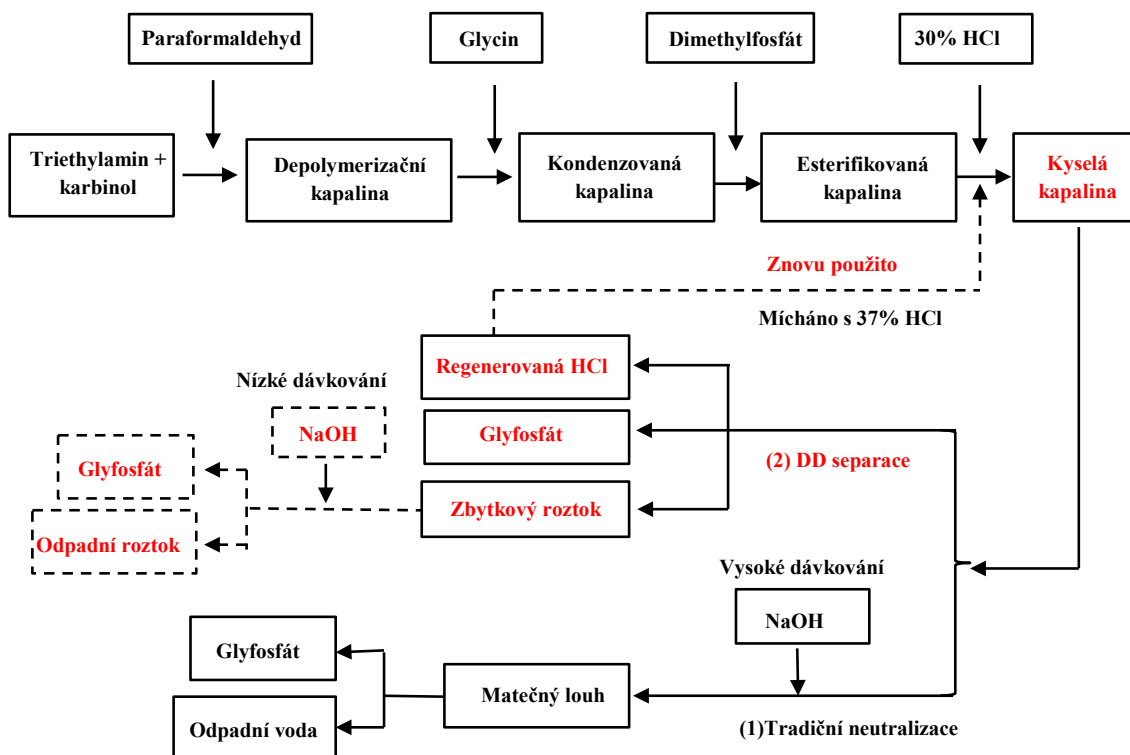
Proces pro zpracování oplachových roztoků z galvanizace s cílem získávání a koncentrování zinku a mědi sestávající z kontinuální membránové extrakce a difuzní dialýzy navrhli polští autoři. Oplachové roztoky běžně obsahují ionty Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ a Na^+ . Pomocí

membránové extrakce je možné z těchto roztoků oddělit zinek a měď, ale výsledný roztok obsahuje kyselinu sírovou, která se používá jako stripovací médium pro kovové ionty. Proto byla následně za účelem deacidifikace aplikovaná DD, po které bylo možné recyklovat zinek a měď zpátky do procesu galvanizace. V experimentech byl použit laboratorní dialyzér s membránami Neosepta AFN-7 [13].

Pro zpracování použité kyseliny chlorovodíkové z procesu leptání hliníkové fólie do elektrolytických kapacitorů navrhli autoři z Číny integrovaný proces sestávající z DD a elektrodialýzy s bipolárními membránami. Použitá kyselina byla nejprve zpracována pomocí DD. Difuzát byl vrácen do procesu leptání a dialyzát byl dále zpracován pomocí dvoukomorové EDBM, kde zásaditý proud byl poté využit jako zdroj pro získání hliníku a kyselý proud byl také vrácen do procesu leptání. Experimenty byly provedeny pouze s modelovým roztokem na pilotním dialyzéru vlastní výroby. Ten byl složen z rozdělovačů s dlouhou dráhou kapaliny a 27 membrán DF120 uspořádaných do tří hydraulických stupňů s celkovou délkou dráhy 170 cm. Článek byl zaměřen na nalezení optimálních provozních podmínek celého procesu [14]. Pro stejný účel navrhla jiná autorská skupina integrovaný proces sestávající z DD a klasické ED, kde ED následovala po DD a zpracovávala difuzát. Koncentrát (zkonzentrovaná kyselina) se vracel zpátky do procesu leptání a diluát se použil místo vody jako vstupní proud pro DD. Pokusy byly provedeny s modelovým roztokem a spirálově vinutým dialyzérem vlastní výroby s membránami DF120, celkovou membránovou plochou 1,2 m² a efektivní membránovou plochou cca 1 m². Délka dialyzéru byla 470 mm a poloměr v průřezu 50 mm. Testy byly zaměřeny na nalezení optimálních provozních podmínek (technologické schéma procesu bylo poměrně složité) [15]. Stejní autoři se také zabývali srovnáním spirálově vinutého a deskového dialyzéru ve stejné aplikaci. Použili modelový roztok, spirálově vinutý dialyzér popsáný výše a deskový dialyzér s ekvivalentními vlastnostmi. Jako nevýhody deskových dialyzérů autoři uvádějí jejich rozměrnost, náročnou přepravu a nižší rychlost transportu hmoty. V experimentech dosáhl spirálově vinutý modul ve srovnání s deskovým vyšší výtěžek kyseliny a menší znečištění produkované kyseliny ionty Al při stejném náběhovém čase [16]. Kromě spirálově vinutého modulu se tato autorská skupina zabývala také vývojem membrán ve formě dutých vláken a testovala je na modelovém roztoku kyseliny chlorovodíkové znečištěné ionty Al. Sestavili modul složený ze 100 dutých vláken s délkou 600 mm a celkovou efektivní membránovou plochou cca 0,15 m² [17].

Kyselý odpadní roztok z galvanizace hrnců sestávající zejména z kyseliny chlorovodíkové a iontů železa a zinku zpracovávali pomocí DD další autoři. Použili modelový i reálný roztok a pilotní deskový dialyzér se 40 membránami DF120 s celkovou efektivní membránovou plochou 3,2 m². Při experimentech pozorovali velké znečištění produktu zinkem patrně z důvodu tvorby záporně nabitých Zn komplexů [18].

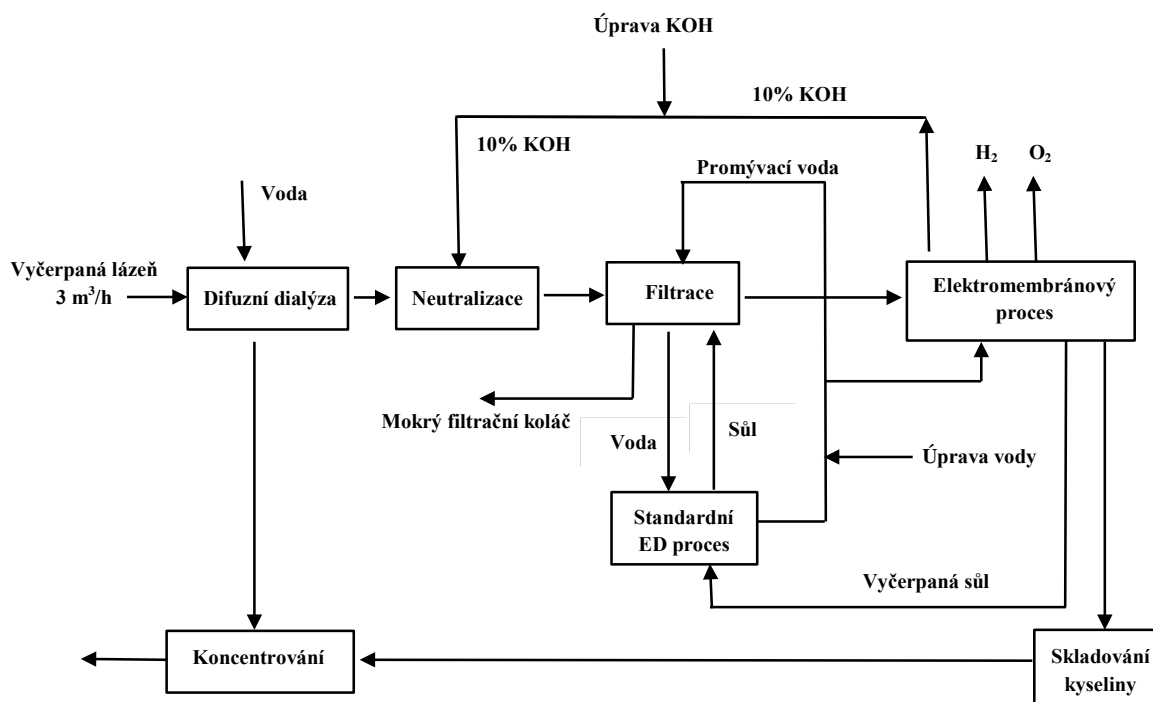
DD byla využita také v technologii produkce herbicidu glyfosátu, kde byl takto zpracováván roztok vznikající po hydrolýze kyselinou chlorovodíkovou. Tento roztok obsahoval kromě HCl a glyfosátu ještě cca 35 % dalších organických sloučenin. Schéma procesu je na **Obr.4.6**. Účelem aplikace DD byla regenerace kyseliny pro hydrolýzu a úspora zásady potřebné pro neutralizaci roztoku. Experimenty byly provedeny pouze ve vsádkovém režimu (je otázkou, zda by byl průtočný režim vůbec možný, jelikož během DD dochází vlivem změny pH v dialyzátu ke krystalizaci glyfosátu [19]).



Obr. 4.6 Produkce herbicidu glyfosátu – tradiční neutralizace hydrolyzátu pomocí NaOH vs. DD [19]

V procesu výroby polovodičů vzniká při leptání směs odpadních kyselin (octová, dusičná a fosforečná) znečištěná ionty hliníku a/nebo molybdenu. Pro recyklaci kyseliny fosforečné byl navržen proces sestávající z DD pro odstranění Al a Mo a následné vakuové destilace kyselin pro separaci H_3PO_4 . V experimentech byl použitý reálný roztok a laboratorní deskový dialyzér T-0b od společnosti Asahi Glass vybavený nově vyvinutými silně bazickými membránami APS s těmito vlastnostmi: rozměry dialyzéru $20 \times 30 \times 13,5$ cm, rozměry membrány 16×24 cm, efektivní plocha jedné membrány 172 cm^2 , počet membrán 8, tloušťka rozdělovače 1,9 mm. Článek byl zaměřený na nalezení optimálních provozních podmínek [20].

Pro čištění použité směsi kyselin HF a HNO_3 z mořících lázní ve výrobě oceli byla také aplikována DD. Tato aplikace difuzní dialýzy je jedna z nejstarších a nejznámějších. Japonští autoři použili pro experimenty pilotní dialyzér se 40 membránami Neosepta AFN s efektivní plochou jedné membrány 200 cm^2 ($11,3 \times 17,7$ cm) a s tloušťkou rozdělovačů 1 mm. Zaměřili se zejména na nalezení optimálních provozních podmínek [21]. Pro stejný účel navrhli další autoři komplexní proces sestávající z DD pro recyklaci použitých kyselin, z následné neutralizace dialyzátu za účelem vysrážení solí a filtrace pro jejich separaci, a nakonec z EDBM nebo membránové elektrolýzy pro zpracování nasyceného roztoku zbylého po odfiltrování vysrážených solí. Všechny produkty EDBM nebo membránové elektrolýzy (kyselý proud, zásaditý proud a odsolený roztok) by pak mohly být vráceny do procesu a technologie by byla bezodpadová [22]. Schéma procesu je na **Obr. 4.7**.



Obr. 4.7 Navržené schéma pro zpracování použité směsi kyselin z mořících lázní ve výrobě oceli [22]

Směs kyselin HF a HNO₃ použitých v mořících lázních v procesu výroby titanových materiálů byla pomocí DD čištěna v průmyslovém měřítku pomocí nově vyvinutých membrán právě pro tento účel. Byla provedena i ekonomická analýza pro případ zpracování 2400 m³ roztoku ročně s využitím dialyzéru s 499 membránami o rozměru 1600×800 mm. Efektivní membránová plocha byla 512 m² a tloušťka rozdělovačů 2 mm [23].

Difuzní dialýza byla dále využita pro recyklaci kyseliny dusičné použité jako elektrodový roztok v procesu ED vody ze slaných jezer za účelem získávání lithia. HNO₃ byla znečištěna zejména ionty Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ a Ca²⁺. Na testy byl použitý modelový roztok a pilotní dialyzér HKY-001 od společnosti Shandong Tianwei Membrane Technology se 40 membránami DF120 s efektivními rozměry jedné membrány 20×40 cm. Bylo zjištěno, že membránou byly dobře zadržovány ionty Mg²⁺ a Ca²⁺, ionty Li⁺, Na⁺ a K⁺ však procházely [24].

Proces složený z DD a následné ED byl navržen pro zpracování roztoku radionuklidů Sr a Cs v HNO₃ s cílem získávání radionuklidů, které mohou být dále využity na výrobu tepla. Tento roztok vzniká během čištění (proces PUREX) vyhořelého nukleárního paliva. DD měla za úkol snížit kyselost roztoku z 3,0 M na 0,3 M a následná ED zkoncentrovat radionuklidy. Testy DD byly provedeny ve vsádkovém režimu v laboratorním měřítku [25]. Podobný výzkum, avšak se zaměřením na získávání radionuklidů americia a na srovnání difuzní, Donnanovy a neutralizační dialýzy, byl také ve vsádkovém režimu a laboratorních podmínkách popsán o něco později stejnou autorskou skupinou [26].

Autoři [27] se zabývali regenerací cínu a kyseliny dusičné z použitých pájecích roztoků, které jsou vedlejšími produkty výroby desek s plošnými spoji a obsahují cín, měď, železo a olovo, pomocí difuzní dialýzy. Zpočátku bylo více než 90 % cínu úspěšně regenerováno jako vysoce

čistý SnO_2 tepelným srážením při $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Poté bylo asi 94 % kyseliny dusičné účinně regenerováno z vyčerpaných roztoků difuzní dialýzou, po které zůstala v roztoku měď, železo a olovo. Prostup Sn přes aniontově výměnnou byla nejnižší (0,026 %), zatímco nejvyšší byl zjištěn průstup Pb (4,26 %).

V publikaci [28] byla difuzní dialýza použita k získání kyseliny sírové z kyselého louhovacího roztoku z kamenného uhlí. Autoři stanovili dialyzační koeficienty iontů H^+ , V, Al, Fe, Mg, K, F, P a S anion-výměnnou membránu DF120-III. Zjištěný výtěžek kyseliny sírové byl 71 %, ale zároveň byla zjištěna vysoká rejekce F ve formě komplexů a P ve formě neúplně disociované kyseliny.

Selektivním odstraňováním halogenidů z vyčerpaného elektrolytu síranu zinečnatého difuzní dialýzou se zkoumali autoři [29]. Kovový zinek se vyrábí hlavně hydrometalurgickým procesem, při kterém se zinkový elektrolyt recirkuluje a následně se hromadí nečistoty, zejména halogenidy, které mají negativní vliv na výrobní proces a výsledný produkt. Autoři pozorovali významné permeselektivity iontů Cl^- a F^- oproti HSO_4^- . Účinnost odstraňování byla až 50–70 % pro chlorid a 30–42 % pro fluorid, zatímco ztráta zinku je menší než 1 %.

Na experimentální výzkum a modelování difuzní dialýzy pro zpětné získávání HCl z mořicích roztoků se zaměřili autoři [30]. Výtěžek kyseliny chlorovodíkové a rejekce FeCl_2 byl studován za použití laboratorní testovací soupravy pro vsádkovou difuzní dialýzu (DD) s membránami Fumasep. V další práci [31] testovali použití difuzní dialýzy k oddělení kyseliny chlorovodíkové od železa a zinku z vysoce koncentrovaných mořicích roztoků za použití laboratorní vsádkové dialýzy a větší kontinuální, obě vybavené aniontově výměnnými membránami Fumasep. Získané výsledky ukázali, že koncentrace zinku a železa ovlivňují regeneraci HCl opačným způsobem. Chloridy železa zvyšují výtěžek kyseliny, zatímco ZnCl_2 značně difundují přes membránu v důsledku tvorby negativně nabitých chlorokomplexů a mírně snižují difuzi kyseliny chlorovodíkové. Autoři [32] dále navrhli inovativní membránový proces regenerace kyselin z mořicího roztoku spojením technologií difuzní dialýzy (DD) a membránové destilace (MD) s reaktivní srážecí jednotkou (CSTR), kde lze ionty železa oddělit od roztoku bohatého na zinek, aby se získaly cenné produkty. Integrace těchto tří procesů umožňuje minimalizovat produkci odpadních toků a uskutečnit proces uzavřené smyčky, čímž se zvyšuje udržitelnost životního prostředí a ekonomický dopad průmyslu galvanizování. V další jejich práci [33] byl prezentován pilotní provoz tohoto kombinovaného procesu. Spolehlivost procesu byla prokázána provozem demonstrátoru v reálném průmyslovém zařízení žárového zinkování Tecnozinco SrL (Carini, Itálie), přičemž byla hodnocena skutečná výkonnost při úplném omezení likvidace použitého moření a zpětného získávání užitečných látek. Zkoušky byly prováděny nejprve syntetickými roztoky a poté skutečnými odpadními roztoky z mořírén. V jednotce difuzní dialýzy bylo dosaženo vysokého výtěžku kyseliny (80 %) a kvantitativní separace kovů, přičemž hydroxid železa byl vyroben v 99 % čistotě.

Pro překonání omezení tradičního procesu DD, jako je nízká kapacita zpracování a velká osmóza vody, navrhuje autoři [34] proces difuzní dialýzy s dvojitým „pohonem“ koncentrací a tlakem (PCDD), kde rozdíl koncentrací je hlavní silou přenosu hmoty a tlakový rozdíl je pomocnou silou přenosu hmoty. Ke zkoumání procesu PCDD použili běžný systém směsných

roztoků $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ a zjišťovali vliv provozních parametrů (tlakový rozdíl a počáteční koncentrace látek v nástríku) na výkon procesu PCDD. Výsledky ukázaly, že vysoký tlakový rozdíl může významně podpořit zvýšení dialyzačního koeficientu H^+ a Fe^{2+} iontů a může také změnit směr osmózy vody. Prezentovaný výzkum naznačuje, že pomocí procesu PCDD je možné zvýšit zpracovatelskou kapacitu DD, udržovat dobrý separační účinek a současně inhibovat osmózu vody.

Selektivním odstraněním chloridů z lázně obsahující adipáty ve fóliovém průmyslu difuzní dialýzou se zabývali autoři [35]. Výroba hliníkových elektrodových fólií zahrnuje použití různých chemikálií a vytváří obrovské množství vyčerpaného odpadního roztoku sestávajícího z vysoce koncentrovaného adipátu amonného a stopové nečistoty Cl. Ztráta těchto drahých chemikálií je pro výrobce fólií velkou zátěží, které je možné vyřešit použitím difuzní dialýzy. Autoři zjistili vynikající permeabilitu iontu Cl^- ve srovnání s adipátovým iontem při použití konvenčních aniont výměnných membrán. Zkoumali účinky intenzity toku a koncentrace chloridů na výkon selektivní dechlorace a také dlouhodobou stabilitu membrán. Celková ekonomika tohoto procesu byla velmi slibná, bylo dosaženo neuvěřitelně krátké návratnosti (43 dní). Tato práce nejenže řeší problém opětovného použití vyčerpaného roztoku adipátové lázně, ale také dále demonstruje velký potenciál procesu DD v aplikacích selektivní iontové separace.

Obnova prvků vzácných zemin z elektronického odpadu difuzní dialýzou se zabývali autoři [36]. V této práci prokázali, že difuzní dialýza má velký potenciál pro regeneraci neodymu (Nd) a praseodymu (Pr) obsaženého v Nd-Fe-B magnetech z pevných disků počítačů na konci životnosti.

Práce [37] představuje vícestupňovou hydrometalurgickou separaci Co^{2+} z průmyslových odpadních vod, dosaženou v integrovaném systému obsahujícím difuzní dialýzu (DD) ke snížení kyselosti průmyslového odpadu, následovaného srážením Al^{3+} , Fe^{3+} a Cr^{3+} hydroxidů, selektivní extrakci Co^{2+} kyselinou bis (2,4,4-trimethylpentyl) fosfinovou (Cyanex 272) a stripování Co^{2+} z vložené organické fáze za vzniku elektrolytu.

Obnova kyselin z metalurgických proudů mědi znečištěných arsenem difuzní dialýzou se zabývají autoři [38]. Tavnice mědi generuje roztoky obsahující H_2SO_4 , nekovy (As) a kovy (Zn, Fe a Cd), které jsou likvidovány pomocí vápna. Možnost obnovy kyseliny sírové difuzní dialýzou byla hodnocena pomocí laboratorní jednotky obsahující anion-výměnnou membránu Neosepta-AFX pomocí vsádkových i dynamických experimentů. Při optimálních provozních podmínkách se ukázalo, že Neosepta-AFX umožňuje transport H_2SO_4 (výtěžek kyseliny byl 67 %) a účinně zadržuje kovové nečistoty (rejekce > 85%). Bohužel přes membránu zároveň procházel As kvůli jeho přítomnosti ve formě neutrálních látek ($\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_3\text{AsO}_3$), proto autoři navrhli pro odstranění As extrakci před použitím DD.

4.4 Zpracování roztoků organických kyselin

Již v devadesátých letech byly s výhledem na využití v procesu DD studovány transportní vlastnosti různých biotechnologicky významných karboxylových kyselin, jako jsou kyselina octová, propionová, mléčná, citronová a šťavelová. Cílem aplikace difuzní dialýzy bylo odstraňování biotoxických kyselin z fermentačních médií pro zlepšení produktivity mikroorganismů a/nebo jejich přímé získávání z médií jako produktu fermentace. Dvoukomorový průtočný systém s membránou Neosepta AMH použili pro experimenty difuzní dialýzy i neutralizační dialýzy němečtí autoři [39]. Membrány Neosepta AFN-7 a Selemion DSV srovnávali v procesu DD za účelem separace kyseliny octové a propionové od jejich sodných solí [40] a kyseliny mléčné od její sodné soli [41] další autoři, kteří podrobně studovali a popsali transportní vlastnosti těchto kyselin.

Difuzní dialýza a elektro-elektrodialýza byly srovnávány za účelem recyklace kyseliny mravenčí použité v mořicích lázních v kožedělném průmyslu. Autoři zkoumali různé operační podmínky a iontově výměnné membrány, experimenty proběhly ve vsádkovém režimu v laboratorních podmínkách [42].

Autoři [43] navrhli optimalizovaný proces pro zpracování odpadních zbytků octanu sodného spojením difuzní dialýzy (DD) nebo elektrodialýzy (ED) s bipolární membránovou elektrodialýzou (BMED). Odpadní zbytky octanu sodného produkované továrnami na insekticidy obsahují většinou CH_3COONa (77 hm.%) a další organické nečistoty a byly zpracovány bipolární membránovou elektrodialýzou (BMED) za vzniku CH_3COOH a NaOH . Z důvodu vysoké spotřeby energie a nedostatečné čistoty produktů byl proces BMED spojen s difuzní dialýzou (DD) nebo elektrodialýzou (ED) pro předčištění odpadu, čímž došlo k významné optimalizaci procesu.

Obnova kyseliny z vodných roztoků kyseliny šťavelové obsahujících trojmocný chrom byla zkoumána [44] pomocí vsádkové difuzní dialýzy s anion-výměnnými membránami G-1201 a AMI. Výsledky ukázaly, že celkový koeficient přenosu hmoty membrány G-1201 byl dvojnásobný než u membrány AMI. Tato membrána (G-1201) také vykazovala zvýšení celkového koeficientu přenosu hmoty se zvyšujícím se objemovým průtokem a teplotou a se snížením počáteční koncentrace kyseliny šťavelové a chromu.

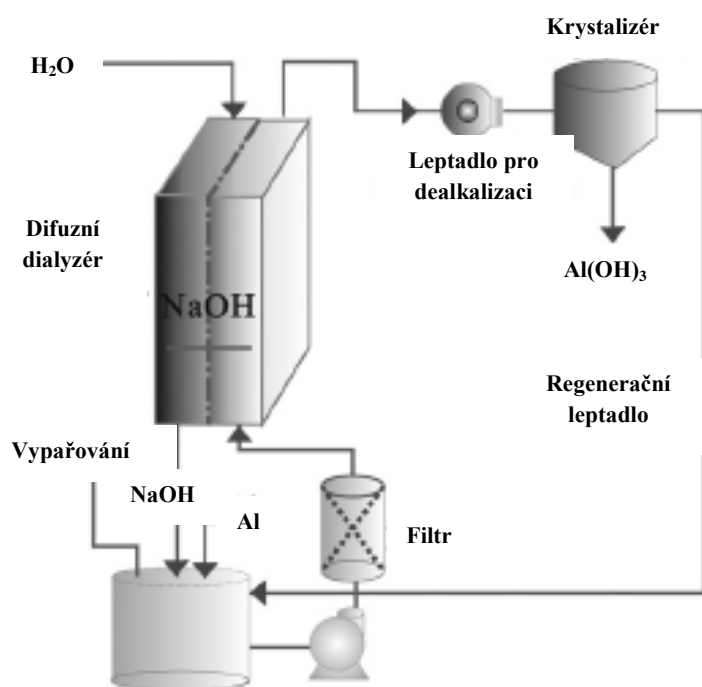
4.5 Zpracování roztoků zásad

První CEM pro DD zásaditých roztoků byla vyvinuta japonskou společností Astom Corporation před zhruba 20 lety. Tato společnost také navrhla proces recyklace NaOH difuzní dialýzou v procesu leptání hliníkových součástí. Existuje několik článků popisujících i jiné aplikace DD pro zpracování zásaditých roztoků, avšak tyto články jsou dostupné pouze v čínštině. Proto jsou zde tyto aplikace zmíněny jen okrajově bez dalších podrobností. Jedná se o recyklaci zásaditého roztoku používaného v průmyslu získávání wolframu z wolframové rudy a recyklaci zásaditého roztoku v papírenském průmyslu [2].

Zásaditý roztok obsahující NaOH a $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ vznikající v procesu získávání hliníku z hliníkové rudy byl zpracováván pomocí DD nebo ED. Bylo zjištěno, že s ED je možné dosahovat vyšší kapacitu zpracovaného roztoku a také vyšší koncentraci získaného roztoku

NaOH. Naproti tomu DD je méně energeticky náročná a méně náchylná na zanášení membrán. Experimenty byly provedeny vsádkově v laboratorním měřítku, byly použity membrány FSB od společnosti Hefei Chemjoy Polymer Materials [45].

Zásaditý silně mineralizovaný roztok pocházející z tepelné elektrárny byl za účelem recyklace zásady zpracováván pomocí DD (separace louhu) a následné ED (koncentrace roztoku louhu). Byly testovány různé typy membrán (mimo jiné i membrány RALEX IM-PAD, dále ruské MA-40, MK-40 a další, a také membrány od Ionics) a aparáty pro oba procesy dodala společnost JSC Membranines Technologijos LT. Autoři provedli pilotní testy v kogenerační elektrárně v Kazani. Dialyzér deskového typu EMA-120/2 se skládal ze 118 pracovních komor (750×500×1 mm) a jeho kapacita byla 1,5–2,1 m³ h⁻¹ [46].



Obr. 4.8 Technologické schéma pro recyklaci NaOH v procesu leptání hliníkových součástek [2]

Autoři [47] publikovali studii, ve které byl zkoumán dvoustupňový systém difuzní dialýzy (DD) a elektrodialýzy (ED) pro odstraňování a regeneraci hydroxidu sodného z průmyslových odpadních vod. V první fázi dvoustupňového procesu DD bylo celkově z odpadní vody odstraněno 80 až 83 % NaOH. Ve druhé fázi byl roztok odebraný z difuzní cely přenesen do ED cely jako vstupní roztok pro další čištění a obnovu hydroxidu sodného.

Autoři [48] navrhli proces integrace difuzní dialýzy s membránovou elektrolýzou pro regeneraci hydroxidu sodného z alkalického roztoku metavanadičnanu sodného. Tento integrovaný proces může dosáhnout recyklace alkálií s menší spotřebou energie. Kromě toho mohou být jako vedlejší produkty použity plyny H₂ a O₂ produkované v procesu membránové elektrolýzy. Výsledky naznačují, že celkový výtěžek alkálie může být 100 % a rejekce vanadu

93 %. Kromě toho jejich předběžné ekonomické vyhodnocení ukázalo, že provozní náklady lze u navrhované metody výrazně snížit (oproti tradiční metodě).

Kombinaci kontinuální difuzní dialýzy a elektrodialýzy pro separaci roztoku NaOH/NaAlO₂ prezentovali autoři [49]. K separaci alkalického roztoku byl nejprve použit kontinuální DD proces s vlastní katexovou membránou na bázi polyvinylalkoholu (PVA), s výtěžkem 44 % a rejekcí 91 %. Zbytkový louh byl dále oddělován ED procesem. Kombinací obou procesů DD a ED bylo možno odstranit 98 % NaOH s rejekcí AlO₂ 85 % a k významné úspoře energie.

Kontinuální separace alkálie a soli (NaOH/Na₂WO₄) pomocí tlakově-koncentračně dvojitě řízené difuzní dialýzy (PCDD) byla zkoumána autory [50]. Ti také navrhli matematický model přenosu hmoty pro simulaci procesu kontinuální separace PCDD. Prezentovaná práce naznačuje, že kontinuální difúzní dialýza PCDD je proveditelná a slibná, že bude v budoucnu industrializována.

4.6 Difuzní dialýza solí

Tato aplikace DD je poměrně řídká a byly nalezeny pouze dva literární zdroje, které se jí zabývají. Starší z nich je z devadesátých let a popisuje srovnání DD a NF pro odstraňování stopových prvků (zejména B, F a Se) z usazovacích nádrží popela vzniklého spalováním uhlí v elektrárnách. Autoři článku testovali několik typů kationtově a aniontově výměnných membrán vsádkovým způsobem a zjistili, že největší problém je s odstraňováním selenu. Navíc by bylo nutné za DD nebo NF zařadit ještě další technologický krok s cílem koncentrace odstraněných iontů [51]. Novější článek se zabývá vývojem speciální membrány pro DD za účelem separace NaCl a NaAc zejména z roztoků obsahujících aminokyseliny. Konkrétně se jednalo o roztok obsahující NaCl a aminokyselinu treonin a odpadní roztok obsahující NaAc a další organické nečistoty. Experimenty byly provedeny vsádkově v laboratorním měřítku [52].

4.7 Současný stav difuzní dialýzy v České republice a ve světě

4.7.1 Stav difuzní dialýzy v České republice

Do nedávné doby neexistoval v České republice výrobce iontově výměnných membrán vhodných pro difuzní dialýzu a následně i výrobce průmyslových dialyzačních jednotek. Kromě toho není známo, že by v České republice byla instalována dialyzační jednotka pro regeneraci kyselin nebo alkálií. Na základě výsledků níže zmíněných projektů začala v současné době firma Mega a.s. ve spolupráci s MemBrain s.r.o. nabízet první spirálně vinitý modul pro komerční využití na světě (výrobce Spiraltec GmbH) a také vlastní vyvinutý modul s membránami z dutého vlákna pro směs kyselin HNO₃ a HF. Dále také firma nabízí komplexní služby vývoje technologie difuzní dialýzy: laboratorní testy a pilotní testy ve firmě MemBrain nebo v místě provozu, inženýring a výrobu, dovoz a instalaci technologie, zprovoznění technologie a zaučení obsluhy, záruční a pozáruční servis.

V roce 2015 byl na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice realizován smluvní výzkum pro EKOMOR s.r.o. Lískovec, který je lídrem v oboru pokročilých technologií pro povrchové úpravy kovů. Cílem výzkumu bylo ověřit možnost regenerace

směsné kyseliny (HF/HNO₃) z reálných vyčerpaných mořicích lázní. O využití výsledků v praxi nejsou k dispozici žádné informace.

Firma Ekomor s.r.o. společně s firmou MemBrain s.r.o. zrealizovala v letech 2015 až 2020 projekt *Difuzní dialýza v remediačních procesech odpadních vod*. Základním cílem projektu bylo vyvinout a ověřit technologii na bázi difuzní dialýzy, která zajistí dostatečnou regeneraci těkavých kyselin (HNO₃, HF, HCl) v kvalitě umožňující provoz mořicích lázní s dostatečným mořicím výkonem. Výsledkem mělo být ekonomicky výhodnější řešení této problematiky moření oceli a kovů, než je to současné. Ověření spočívalo ve výstavbě, testech a nalezení provozních podmínek pro pilotní jednotku s integrovaným modulem pro difuzní dialýzu s reálnými roztoky vyčerpaných mořicích lázní. Výstupem toho projektu je prototyp – poloprovozní membránový modul pro difuzní dialýzu s heterogenní anion-výměnnou membránou ve formě dutých vláken vyvinutý pro regeneraci vyčerpaných mořicích lázní. Vertikální uložení modulu, protiproudé uspořádání – čerpání zpracovávaného roztoku zespod dovnitř vláken, stripovací kapalina svrchu zvnějšku vláken. S membránovou plochou 9,5 m² a pro zpracování 6–12 L/h roztoku. Výtěžek volné kyseliny >70 %, rejekce kovů >75 %. Dalším výsledkem projektu je funkční vzorek optimalizované anion-výměnné heterogenní membrány ve formě dutého vlákna pro difuzní dialýzu a funkční vzorek – kyselinovzdorný laboratorní membránový modul vhodný pro ověření separačních vlastností připravovaných membrán ve formě dutých vláken.

Česká membránová platforma se spolupráci s firmou MemBrain s.r.o. zrealizovala v roce 2018 a 2019 v rámci programu Inovační voucher Libereckého kraje projekt *Regenerace roztoku odpadní kyseliny sírové z autobaterií pomocí difuzní dialýzy*. V rámci projektu bylo provedeno pilotní měření využití difuzní dialýzy pro regeneraci odpadní kyseliny sírové. Cílem bylo zbavit odpadní kyselinu z autobaterií těžkých kovů a získat tak produkt, který by byl vhodný pro další využití, například pro výrobu sádrokartonů. Dosud se odpadní kyselina z autobaterií musela likvidovat po neutralizaci vápnem jako nebezpečný odpad z důvodu vysokého obsahu těžkých kovů v sádrovci. Pilotní testy difuzní dialýzy prokázaly, že lze většinu těžkých kovů z odpadní kyseliny sírové odstranit s účinností bezmála 90 %, při použití dvoustupňové technologie je účinnost odstranění těžkých kovů 99 %. Testy zároveň prokázaly, že difuzní dialýza je vhodnou technologií na čištění odpadní kyseliny sírové a vyčištěnou odpadní kyselinu sírovou lze využít pro výrobu sádrovce pro sádrokartony.

4.7.2 Stav difuzní dialýzy ve světě

Zmapovat průmyslové aplikace difuzní dialýzy v zahraničí je prakticky nemožné. Protože existuje jejich přímá vazba na výrobce iontově-výměnných membrán a dialyzačních jednotek je v dalším uveden přehled světových výrobců komerčně dostupných membrán a modulů pro difuzní dialýzu.

Přehled výrobců membrán a modulů pro difuzní dialýzu:

Exergy Technologies Corp. (USA)

Společnost Exergy nabízí dva základní typy zařízení pro difuzní dialýzu kyselých roztoků pod značkou PurOxysTM. Moduly jsou deskového typu.

- Model 320 s kapacitou do 3 gal h⁻¹ a poloautomatickým provozem, rozměry 76,2×103,6×198,1 cm
- Model 1750 s kapacitou větší než 3 gal h⁻¹ s plně automatickým provozem a rozměry 243,8×182,9×228,6 cm

Pure Cycle Environmental (USA)

Společnost nabízí deskové moduly pro difuzní dialýzu kyselých roztoků o různé procesní kapacitě. Přehled modulů rozdělených podle procesní kapacity je uveden v **Tab. 4.4**. Detaily těchto modulů nejsou na webových stránkách dostupné.

Tabulka 4.4: Přehled typů dialyzérů od společnosti Pure Cycle Environmental

Zpracovávaný objem, gal ► Frekvence zpracování ▼	50	100	200	500	1 000	5 000
Jednou za den	A-150	A-250	A-150XL	A-350XL	A-650XL	5 A-650XL
Jednou za týden	AJ-10	AJ-20	A-150	A-250	A-150XL	2 A-650XL
Jednou za měsíc	AJ-5	AJ-5	AJ-10	A-125	A-150	A-150XL

Mech-Chem Associates, Inc. (USA)

Tato společnost nabízí široké portfolio modulů deskového typu pro zpracování kyselých roztoků difuzní dialýzou, a to od laboratorního zařízení až po průmyslové. Laboratorní jednotka DD AP-L05 je určena pro zpracování max. 1 galonu kyseliny za den (cca 3,78 l). Vlastnosti větších zařízení jsou shrnuty v **Tab. 4.5**. Dále společnost nabízí také zařízení AP-150 a AP-300 pro zpracování 150 gal d⁻¹ a 300 gal d⁻¹ kyseliny. V nabídce jsou také zařízení s ještě větší kapacitou dle přání zákazníka na bázi modulů AP-300.

Tabulka 4.5: Vlastnosti nabízených jednotek pro DD společnosti Mech-Chem Associates, Inc.

Označení jednotky	AP-15	AP-30	AP-45	AP-60
Kapacita, gal d ⁻¹	15	30	45	60
Rozměry jednotky, cm				
délka	68,6	106,7	106,7	106,7
šířka	94,0	76,2	76,2	76,2
výška	168,9	204,5	204,5	204,5
Hmotnost jednotky, kg	290,3	344,7	358,3	371,9
Max. teplota, °C	43	43	43	43

Astom Corp. (Japonsko)

Společnost Astom Corp. nabízí deskové dialyzéry pro zpracování kyselých roztoků s membránami Neosepta pod značkou ACILYZER DD. Přehled zařízení je uveden v **Tab. 4.6**.

Tabulka 4.6: Přehled nabízených zařízení pro DD od společnosti Astom Corp.

	Model	Kapacita, l h ⁻¹	Rozměry š×d×v, cm
Laboratorní zařízení	AC02D	0,4	80×64×142
Pilotní zařízení	AC10D	20	200×130×180
	AC25D	250	350×140×210
Průmyslové zařízení	AC50D	více než 250	N/A

Asahi Glass Co. (Japonsko)

Společnost Asahi Glass Co. nabízí deskové dialyzéry pro zpracování kyselých roztoků s membránami Selemion™. Přehled jejich portfolia pro tuto aplikaci je uveden v **Tab. 4.7**.

Tabulka 4.7: Přehled modulů pro DD od společnosti Asahi Glass Co.

Typ modulu	Laboratorní	Malý	Střední	Velký	
Označení modulu	T-0	Type 1	Type 3	Type 4	Type 5
Rozměr jedné membrány, mm	160×240	180×550	550×1120	1120×1120	1120×2300
Plocha jedné membrány, m ²	---	0,099	0,616	1,254	2,576
Efektivní rozměr membrány, mm	---	130×390	470×900	900×1020	920×1940
Efektivní plocha membrány (m ²)	0,017	0,051	0,423	0,918	1,785
Max. počet membrán	19	100	220	1200	2250

Shandong Tianwei Membrane Technology Co. (Čína)

Tato čínská společnost založená v roce 2003 nabízí systémy jak pro zpracování kyselých, tak i zásaditých roztoků. Bohužel na webových stránkách nejsou k těmto systémům žádné další informace, jen podle fotografií se dá soudit, že se jedná o dialyzéry deskového typu. Společnost vyrábí také vlastní iontově-výměnné membrány.

OSMO Membrane Systems, GmbH (Německo)

Společnost nabízí deskové průmyslové dialyzéry pro následující aplikace:

- Regenerace směsné kyseliny (HF/HNO₃) z vyčerpaných mořicích lázní.
- Regenerace směsných kyselin (H₂SO₄/HNO₃ a H₂SO₄/HCl) z vyčerpaných lázní při moření neželezných kovů.
- Regenerace anorganických kyselin (H₂SO₄, HNO₃ a HCl) z odpadních lázní při moření oceli a neželezných kovů.

FUMATECH BWT, GmbH (Německo)

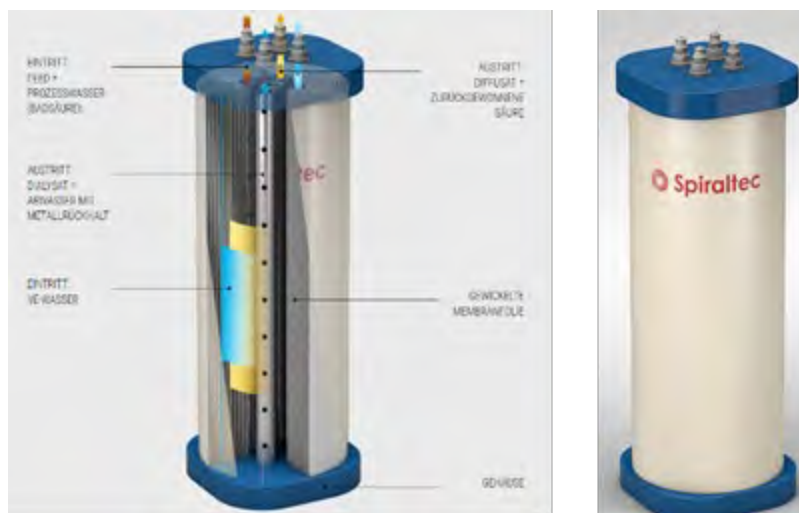
Společnost má více než 25leté zkušenosti s membránovými technologiemi, mezi něž kromě tlakových procesů patří elektrodialýza, membránová elektrolýza a difuzní dialýza. Pro difuzní dialýzu byly vyvinuty moduly (specifika nejsou uvedena) s vysoce propustnými membránami

Fumasep. Kromě toho byl vyvinut hybridní proces kombinující difuzní dialýzu a nanofiltraci pro zpracování velkých objemů vod s nízkou koncentrací solí.

SpiralTec, GmbH (Německo)

Firma dodává na trh průmyslové spirálově vinuté DD moduly s membránami Fumatech, **Obr. 4.9**. Do modulu je možné vložit jakoukoliv membránu jak typu AM, tak CM. Nezanedbatelnými výhodami těchto modulů jsou snadná manipulovatelnost, konektivita a snadný servis modulu a prakticky nulový úkap. V některých podmínkách provozu je možné i provozování bez nutnosti použití čerpadel, stačí vhodně využít hydrostatický tlak nádrže s dialyzátem a vodou. To dělá proces DD ekonomičtější při vhodné volbě následujícího koncentračního procesního kroku.

Vliv různých parametrů na DD, jako jsou režimy připojení, počet membránových modulů, průtok a počáteční koncentrace roztoku ukazují výsledky, že poměr rekuperace kyseliny se zvyšuje s počtem membránových modulů a snižuje s průtokovou rychlostí, ale minimálně se mění s počáteční koncentrací [53]. Koncentrace obnovené kyseliny, tak i koncentrace kyseliny dialyzátu jsou přímo úměrné koncentraci vstupního roztoku pro různé počty spirálově vinutých DD modulů. U systému s dvojitých DD membránových modulů se zdá, že režim sériové připojení modulů na obou stranách vody je nejlepší z integrovaných hledisek poměru obnovení kyseliny a získané koncentrace kyseliny. U systému s více moduly je kapacita zpracování mnohem vyšší než poměr, kterým by přispěl každý modul. Při zkouškách regenerace kyseliny sírové z autobaterií (roztok 10 % H_2SO_4 , 5 g l^{-1} Na, 50 ppm Cu, 800 ppm Fe) byly naměřené hodnoty výtěžku kyseliny vždy vyšší než 94 % a rejekci jednotlivých iontů shrnuje **Tab. 4.8** [54].



Obr. 4.9 Řez modulem firmy Spiraltec [35]

Tabulka 4.8: Výsledky měření kyseliny sírové z autobaterií na jednom modulu DD

	Výtěžek kyseliny %	Rejekce Na %	Rejekce Fe %	Rejekce Cu %	Tok $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
Vzorek 1	95	66	81	80	155
Vzorek 2	94	81	95	cca 95	140

4.7.3 Průmyslové aplikace difuzní dialýzy ve světě

V současné době se komerčně dodávají DD moduly klasického deskového typu, ale jsou nově používány i moduly spirálně vinuté, které dodává firma Spiraltex a čínští dodavatelé na základě patentu prof. T.XU CN101983756A. Nejvíce aplikačních průmyslových instalací difuzní dialýzy je v Číně, Japonsku a Koreji, drobné instalace jsou i v USA, Kanadě, Německu. Difuzní dialýza se používá hlavně pro separaci a čištění organických a anorganických elektrolytů, v environmentálním inženýrství hlavně pro zpracování a regeneraci kyselých a alkalických odpadních roztoků.

Oblasti použití difuzní dialýzy jsou hydrometalurgie, moření oceli, výroba hliníkových fólií, baterie a jejich recyklace, oxid titaničitý, loužení mědi, moření hliníkových profilů (lázeň NaOH) a eloxování hliníkových výrobků (lázeň nejčastěji H_2SO_4), polovodiče, galvanické pokovování, zpracování titanu, sacharizace pro rostlinné látky, výroba tištěných spojů, loužení vzácných zemin a jiných neželezných kovů a další průmyslová odvětví.

Regenerace kyseliny v zařízení DD může dosáhnout více než 80 % se stupněm odstranění kovových iontů ≥ 90 %.

Aplikace DD zařízení v provozech vyrábějících nerezové plechy

Během mořícího procesu se vytváří směs odpadních kyselin. Vypouštění těchto odpadních kyselin znamená plýtvání zdroji a zvyšování nákladů na produkci. Vezme-li se jako příklad výrobce elektrodových fólií, vzniká 15 až 20 % odpadní roztok kyseliny chlorovodíkové o objemu 30 tun za den, což odpovídá plýtvání s 15 až 20 tunami 31% kyseliny. Použitím technologie difuzní dialýzy je možné účinně regenerovat kyselinu chlorovodíkovou a ekonomické přínosy úspory kyseliny chlorovodíkové za měsíc byly vypočteny na 300 000 €/rok. Parametry DD udává **Tab. 4.9**.

Tabulka 4.9: Parametry DD při obnově kyseliny z moření nerezových plechů

Kyselina	Odpadní kyselina (mol/l)	Regenerov. kyselina (mol/l)	Odpadní kyselina - Al^{3+} (g/l)	Regener. kyselina - Al^{3+} (g/l)	Výtěžek kyseliny (%)	Rejekce Al^{3+} (%)
HNO_3	0,8	0,66	6	0,4	83	93
HCl	1,6	1,4	9	0,54	84	93
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$	5,1	4,5	9	0,52	82	91

Aplikace DD při eloxování hliníkových profilů

Během procesu eloxování hliníkových profilů vzniká velké množství odpadní kyseliny. Pokud jsou tyto odpadní kyseliny neutralizovány, nebude kyselina plně využita a dochází k spotřebě velkého množství zásaditých látek. Obecně je koncentrace odpadní kyseliny vypouštěné z eloxování hliníkových profilů 18 % a koncentrace kovových iontů je kolem 1,5 %. Kyselina může být regenerována pomocí DD s 90 % odstraněním Al iontů. Koncentrace kyseliny v regenerovaném roztoku kyseliny je stabilní a následné míchání kyselin je procesně snadné.

Aplikace DD v průmyslu tištěných a plošných spojů

Při výrobě tištěných a plošných spojů (PS) se vypouští velké množství odpadních roztoků jako jsou dielektrické kapaliny, kyselina chlorovodíková a oxidační kyseliny, zejména H_2SO_4 . Pomocí DD dochází nejen k recyklaci většiny odpadních roztoků, ze které jsou odstraněny ionty hliníku, ale také se stabilizuje kolísání dielektrických a oxidačních roztoků během výroby, čímž dochází i ke zvýšení kvality PS.

Tab. 4.10: Parametry DD při zpracování kyselin používaných v technologii tištěných spojů

Odvětví	Kyselina	Odpadní kyselina (%)	Regenerov. kyselina (%)	Odpadní kyselina - Al^{3+} (g/l)	Regener. kyselina - Al^{3+} (g/l)	Výtěžek kyseliny (%)	Rejekce Al^{3+} (%)
Tisk PS	H_2SO_4	18	≥ 15	9	0,9	83	93
Tisk PS	HCl	1,0- 1,6	1,4-1,8	10	1,0	90	94
Výroba Al profilů	H_2SO_4	17	≥ 14	15	1,3	82	94

Aplikace DD v grafitovém průmyslu

Po těžbě grafitu je potřeba „zušlechtní“. Existují dva způsoby, jak získat komerční koncentrát grafitu nebo produktu: opakované drcení a rozplavování (až sedmkrát) k čištění koncentráту, nebo kyselé loužení rozpouštějící hlušinu HF (grafit v silikátových horninách) nebo HCl (karbonáty). V grafitovém průmyslu o vysoké čistotě se při chemickém moření grafitu generuje velké množství odpadní kyseliny, která je neutralizována pomocí alkálií.

Při použití DD je regenerováno a recyklováno cca 80 % kyseliny, což snižuje výrobní náklady podniku a snižuje vypouštění odpadů a poplatky za vypouštění OV. Podle USGS byla světová produkce v roce 2016 1,2 mil. tun, z nichž následující hlavní vývozci jsou: Čína 780 tis. tun, Indie 170 tis. tun, Brazílie 80 tis. tun, Turecko 32 tis. tun a Severní Korea 30 tis. tun. Grafit se netěží v USA, ale americká výroba syntetického grafitu v roce 2010 byla 134 tis. tun v hodnotě 1,07 mld. \$.

Aplikace DD v galvanickém průmyslu

Při výrobě pro elektrolytický průmysl musí být povrch materiálu očištěn nebo povrchově upraven, ať už se jedná o zpracování mědi, cínu, galvanizaci či niklování. Materiály jsou ponořeny pro povrchové úpravy do kyseliny, tím dochází ke vzniku velkého množství odpadní kyseliny. Typ odpadní kyseliny je různý, koncentrace kyseliny je relativně vysoká a následná

likvidace roztoku pomocí neutralizace se jeví jako zbytečná. Z aplikací v Číně se dá vyvodit následující závěr – zpracováním pomocí DD je recyklováno 80 % kyseliny a odstraněno 90 % kovových iontů, které je možné následně zpracovat.

Aplikace DD při moření ocelových nerezových výztuží a drátů

Pro ocelový kord mořicí lázeň obsahuje roztok H_2SO_4 , HCl , HNO_3 a HF . Vypouštění takové odpadní kapaliny v Číně v současné době probíhá hlavně pomocí neutralizace s následnou krystalizací spojenou s prudkým snížením teploty (chlazením). DD od čínských dodavatelů je bezpečně provozně provozována na mořicí lázně obsahující max. 0,5 % Fe. Ostatní data regenerace jsou shrnuta v **Tab. 4.11**.

Tabulka 4.11: DD při obnově mořicí lázně z produkce ocelových drátů

Odvětví	Kyselina	Odpadní kyselina (%)	Regenerov. kyselina (%)	Odpadní kyselina - Fe^{2+} (g/l)	Regener. kyselina – Fe^{2+} (g/l)	Výtěžek kyseliny (%)	Rejekce Fe^{2+} (%)
Nerezová ocel	HCl	16	18	90	5	83	93
	HNO_3	14	15	15	0,6	82	93
Ocelový kord	HCl	10	11	130	10	84	91
	H_2SO_4	25	21	110	9	83	93

Aplikace DD při recyklaci baterií

DD je používána při recyklaci mikrobaterií, více informací o procesu technologie není známo. Pouze to, že DD se používá k regeneraci a úpravě odpadní kyseliny a chemické odpadní kyseliny z elektrolytu.

Tabulka 4.12: Regenerace kyseliny pomocí DD z recyklace autobaterií

Kyselina	Odpadní kyselina (%)	Regenerov. kyselina (%)	Odpadní kyselina - Fe^{2+} (ppm)	Regener. kyselina – Fe^{2+} (ppm)	Výtěžek kyseliny (%)	Rejekce Fe^{2+} (%)
H_2SO_4	18	15	8	0,6	83	92

Aplikace DD v hydrometalurgickém průmyslu

Při výrobě mědi se produkuje velké množství elektrolytického roztoku, který je neutralizován vápnem. Tabulka 4.13 ukazuje využití DD v tomto procesu.

Tabulka 4.13: Využití DD při výrobě mědi

Kyselina	Odpadní kyselina (%)	Regenerov. kyselina (%)	Odpadní kyselina - Cu ²⁺ (g/l)	Regener. kyselina – Cu ²⁺ (g/l)	Výtěžek kyseliny (%)	Rejekce Cu ²⁺ (%)
H ₂ SO ₄	20	17	50	4,5	82	91

Aplikace DD při výrobě polovodičů

Polykrystalický křemík je hlavní surovinou pro výrobu monokrystalického křemíku do solárních článků, jedná se o vysoce čistý produkt. Při výrobě vzniká velké množství odpadního roztoku obsahující kyseliny.

Tabulka 4.14: Využití DD při regeneraci kyseliny z výroby polovodičů

Kyselina	Odpadní kyselina (%)	Regenerovaná kyselina (%)	Výtěžek kyseliny (%)	Rejekce znečišť. iontů (%)
HCl + HF	13	11	83	92

4.8 Závěr

Stejně jako u jiných membránových procesů, i zde platí, že pro samotný proces dle povahy roztoku je nutná předúprava ve formě zbavení se hrubých nečistot a tuků a olejů z roztoku. Proces difúzní dialýzy s aniontově výměnnými membránami nalézá v průmyslu poměrně široké spektrum využití, a to nejen při zpracování použitých kyselin z mořících lázní pro povrchové úpravy kovů. Své uplatnění má také v procesech galvanizace, výroby elektroniky nebo produkce různých chemických specialit. Difúzní dialýza s kationtově výměnnými membránami není až tak běžná, ale také nalézá své místo v průmyslu, a to např. při recyklaci roztoků z opracování hliníkových fólií nebo z výroby buničiny a papíru. Většina vědců zabývajících se difúzní dialýzou používá moduly deskového typu, využití spirálově vinutých modulů nebo modulů s dutými vlákny je poměrně zřídka. Moduly s dutými vlákny se častěji používají na medicínské účely (umělá ledvina) než v chemickém průmyslu. Také komerčně nabízené průmyslové moduly jsou deskového typu. Na trhu je několik významných dodavatelů technologií pro proces difúzní dialýzy, často se jedná současně o výrobce iontově výměnných membrán. Oblasti použití difúzní dialýzy jsou hydrometalurgie, moření oceli, výroba hliníkových fólií, baterie a jejich recyklace, oxid titaničitý, loužení mědi, moření hliníkových profilů (lázeň NaOH) a eloxování hliníkových výrobků (lázeň nejčastěji H₂SO₄), polovodiče, galvanické pokovování, zpracování titanu, sacharizace pro rostlinné látky, výroba tištěných spojů, loužení vzácných zemin a jiných neželezných kovů a další průmyslová odvětví.

4.9 Literatura

1. Davis T.A., „Diffusion Dialysis“ in Encyclopedia of desalination, pp. 1694–1701, New York, USA: Academic Press, 2000.
2. Luo J.Y., Wu C.M., Xu T.W., Wu Y.H.: Diffusion dialysis – concept, principle and applications. *Journal of Membrane Science* (2011), 366, 1–16.
3. Regel-Rosocka M.: A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* (2010), 177, 57–69.
4. Jeong J., Kim M.S., Kim B.S., Kim S.K., Kim W.B., Lee J.C.: Recovery of H₂SO₄ from waste acid solution by a diffusion dialysis method. *Journal of Hazardous Materials* (2005), 124, 230–235.
5. Li W., Zhang Y.M., Huang J., Zhu W.B., Wang Y.: Separation and recovery of sulfuric acid from acidic vanadium leaching solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* (2012), 96, 44–49.
6. Wei C., Li X.B., Deng Z.G., Fan G., Li M.T., Li C.X.: Recovery of H₂SO₄ from an acid leach solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* (2010), 176, 226–230.
7. Lin S.H., Lo M.C.: Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* (1998), 60, 247–257.
8. Xu J., Fu D., Lu S.G.: The recovery of sulphuric acid from the waste anodic aluminum oxidation solution by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* (2009), 69, 168–173.
9. Xu T.W., Yang W.H.: Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes – static runs. *Journal of Membrane Science* (2001), 183, 193–200.
10. Xu T.W., Yang W.H.: Tuning the diffusion dialysis performance by surface cross-linking of PPO anion exchange membranes - simultaneous recovery of sulfuric acid and nickel from electrolysis spent liquor of relatively low acid concentration. *Journal of Hazardous Materials* (2004), B109, 157–164.
11. Sridhar P., Subramaniam G.: Recovery of acid from cation exchange resin regeneration waste by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* (1989), 45, 273–280.
12. Guiqing Z., Qixiu Z., Kanggen Z.: Acid recovery from waste sulfuric acid by diffusion dialysis; *Journal of Central South University of Technology* (1999), 6, 103–106.
13. Wódzki R., Szczepanski P.: Treatment of electroplating rinse solution by continuous membrane extraction and diffusion dialysis. *Polish Journal of Environmental Studies* (2001), 10, 101–111.
14. Zhuang J.X., Chen Q., Wang S., Zhang W.M., Song W.G., Wan L.J., Ma K.S., Zhang C.N.: Zero discharge process for foil industry waste acid reclamation: Coupling of diffusion dialysis and electrodialysis with bipolar membranes. *Journal of Membrane Science* (2013), 432, 90–96.

15. Zhang X., Li C.R., Wang X.L., Wang Y.M., Xu T.W.: Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: An integration of diffusion dialysis and electro dialysis. *Journal of Membrane Science* (**2012**), 409–410, 257–263.
16. Zhang X., Li C.R., Wang H.C., Xu T.W.: Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foil wastewater by spiral wound diffusion dialysis (SWDD) membrane module. *Journal of Membrane Science* (**2011**), 384, 219–225.
17. Xu T.W., Liu Z.M., Huang C.H., Wu Y.H., Wu L., Yang W.H.: Preparation of a novel hollow-fiber anion exchange membrane and its preliminary performance in diffusion dialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (**2008**), 47, 6204–6210.
18. Xu J., Lu S.G., Fu D.: Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* (**2009**), 165, 832–837.
19. Wang P.F., Zhang G.C., Wu Y.H.: Diffusion dialysis for separating acidic HCl/glyphosate liquor. *Separation and Purification Technology* (**2015**), 141, 387–393.
20. Kim J.Y., Shin C.H., Choi H., Bae W.: Recovery of phosphoric acid from mixed waste acids of semiconductor industry by diffusion dialysis and vacuum distillation. *Separation and Purification Technology* (**2012**), 90, 64–68.
21. Kobuchi Y., Motomura H., Noma Y., Hanada F.: Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* (**1986**), 27, 173–179.
22. Negro C., Blanco M.A., López-Mateos F., DeJong A.M.C.P., LaCalle G., Van Erkel J., Schmal D.: Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths. *Separation Science and Technology* (**2001**), 36, 1543–1556.
23. Xu T.W., Yang W.H.: Industrial recovery of mixed acid (HF + HNO₃) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* (**2003**), 220, 89–95.
24. Lan S.J., Wen X.M., Zhu Z.H., Shao F., Zhu C.L.: Recycling of spent nitric acid solution from electro dialysis by diffusion dialysis. *Desalination* (**2011**), 278, 227–230.
25. Mathur J.N., Murali M.S., Krishna M.V.B., Ramachandran V., Hanra M.S., Misra B.M.: Diffusion dialysis aided electro dialysis process for concentration of radionuclides in acid medium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (**1998**), 232, 237–240.
26. Charyulu M. M., Ramachandran V., Swarup R., Ramakrishna V. V., Hanra M. S., Venugopal V., Mishra B. M.: Concentration with selective acid removal from americium solution using ion exchange membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (**2000**), 243, 697–700.
27. Ahn J.W., Ryu S.H., Kim T.Y.: Recovery of Tin and Nitric Acid from Spent Solder Stripping Solutions. *Korean Journal of Metals and Materials* (**2015**), 53, 426–431.
28. Wang K., Zhang Y.M., Huang J. Liu T., Wang J.P.: Recovery of sulfuric acid from a stone coal acid leaching solution by diffusion dialysis. *Hydrometallurgy* (**2017**), 173, 9–14.

29. Xiao H.F., Chen Q., Cheng H., Li X.M., Qin W.M., Chen B.S., Xiao D., Zhang W.M.: Selective removal of halides from spent zinc sulfate electrolyte by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* (2017), 537, 111–118.
30. Gueccia R., Randazzo S., Martino D.C., Cipollina A., Micale G.: Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution. *Journal of Environmental Management* (2019), 235, 202–212.
31. Gueccia R., Aguirre A.R., Randazzo S., Cipollina A., Micale G.: Diffusion Dialysis for Separation of Hydrochloric Acid, Iron and Zinc Ions from Highly Concentrated Pickling Solutions . *Membranes* (2020), 10, 129.
32. Culcasi A., Gueccia R., Randazzo S., Cipollina A., Micale G.: Design of a novel membrane-integrated waste acid recovery process from pickling solution. *Journal of Cleaner Production* (2019), 236, 117623.
33. Gueccia R., Winter D., Randazzo S., Cipollina A., Koschikowski J., Micale G.D.M.: An integrated approach for the HCl and metals recovery from waste pickling solutions: pilot plant and design operations. *Chemical Engineering Research&Design* (2021), 168, 383–396.
34. Zhang X., Fan M.Q., Li W.J., Wu C.M., Han X.Z., Zhong S., Chen Y.S.: Application and modeling of pressure-concentration double-driven diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* (2020), 595, 117478.
35. Du M.G., Chen Q., Gao W.T., Li X.M., Zhang W.M.: Selective removal of chloride from the adipate formation bath in foil industry by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* (2020), 230, 115871.
36. Hammache Z., Bensaadi S., Berbar Y., Audebrand N., Szymczyk A., Amara M.: Recovery of rare earth elements from electronic waste by diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* (2021), 254, 117641.
37. Kadlubowicz A., Janiszewska, M., Baraniak M., Lota G., Staszak K., Regel-Rosocka, M.: Diffusion dialysis and extraction integrated system for recovery of cobalt(II) from industrial effluent . *Journal of Water Process Engineering* (2021), 39, 101754.
38. Lopez J., de Oliveira R. R., Reig, M., Vecino, X., Gibert, O., de Juan, A., Cortina, J.L.: Acid recovery from copper metallurgical process streams polluted with arsenic by diffusion dialysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021), 9, 104692.
39. Zheleznov A., Windmüller D., Körner S., Böddeker K. W.: Dialytic transport of carboxylic acids through an anion exchange membrane. *Journal of Membrane Science* (1998), 139, 137–143.
40. Narebska A., Staniszewski M.: Separation of carboxylic acids from carboxylates by diffusion dialysis. *Separation Science and Technology* (2008), 43, 490–501.
41. Narebska A., Staniszewski M.: Separation of fermentation products by membrane techniques. I. Separation of lactic acid/lactates by diffusion dialysis. *Separation Science and Technology* (1997), 32, 1669–1682.

42. Akgemci E.G., Ersöz M., Atalay T.: Transport of formic acid through anion exchange membranes by diffusion dialysis and electro-electrodialysis. *Separation Science and Technology* (2004), 39, 165–184.
43. Xue S., Wu C.M., Wu Y.H. Zhang C.Y.: An optimized process for treating sodium acetate waste residue: Coupling of diffusion dialysis or electro-dialysis with bipolar membrane electro-dialysis. *Chemical Engineering Research&Design* (2018), 129, 237–247.
44. Wang T.G., Li C.: Chromium separation from oxalic acid solution by dialysis. *Desalination and Water Treatment* (2018), 104, 201–205
45. Yan H.Y., Xue S., Wu C.M., Wu Y.H., Xu T.W.: Separation of NaOH and NaAl(OH)₄ in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electro-dialysis. *Journal of Membrane Science* (2014), 469, 436–446.
46. Chichirova N.D., Chichirov A.A., Lyapin A.I., Minibaev A.I., Silov I.Y., Tolmachev L. I.: Electromembrane recycling of highly mineralized alkaline blowdown water from evaporative water treatment plants at thermal power stations. *Thermal Engineering* (2016), 63, 1046–1050.
47. Imran B., Khan S.J., Qazi I.A., Arshad M.: Removal and recovery of sodium hydroxide (NaOH) from industrial wastewater by two-stage diffusion dialysis (DD) and electro-dialysis (ED) processes. *Desalination and Water Treatment* (2016), 57, 7926–7932.
48. Dialysis with Membrane Electrolysis for Recovering Sodium Hydroxide from Alkaline Sodium Metavanadate Solution *ACS Sustainable Chemistry&Engineering* (2017), 5, 5382–5393.
49. Wu Y.H., Li Y., Du X., Zou L.F.: Combination of continuous diffusion dialysis and electro-dialysis for separating NaOH/NaAlO₂ solution, *Desalination and Water Treatment* (2018), 133, 37–44.
50. Li Y.A., Liu W.X., Fan, M.Q., Zhang X., Han X.Z., Jin G.P., Xu C.: Continuous separation of alkali and salt through pressure-concentration double driven diffusion dialysis and its mathematic model. *Separation and Purification Technology* (2021) 272, 118934.
51. Simons R., Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis. *Desalination* (1993), 89, 325–341.
52. Xu C.Q., Xue S., Wang P., Wu C.M., Wu Y.H.: Diffusion dialysis for NaCl and NaAc recovery using polyelectrolyte complexes/PVA membranes. *Separation and Purification Technology* (2017), 172, 140–146.
53. <https://www.spiraltecgbh.com/> (10.5.2018)
54. Šeda L., Čopák M.: Zpráva z testů DD a porovnání s plochými membránami Ralex; MemBrain, 2018.

5. ELEKTROMEMBRÁNOVÉ A ELEKTROCHEMICKÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY

Petr Křížánek

5.1 Popis elektromembránových a elektrochemických membránových procesů

Elektrochemické membránové technologie (ECM) kombinují elektrochemické procesy a techniky membránové separace v různých chemických a průmyslových procesech. Zahrnuje použití membrán jako bariéry pro oddělení různých složek v roztoku nebo směsi při současném využití elektrochemických reakcí k usnadnění specifických transformací nebo separací. Systémy ECM mohou selektivně separovat ionty nebo molekuly na základě jejich náboje, velikosti a dalších vlastností. Tato selektivita je užitečná v aplikacích jako je sanace životního prostředí, úprava vody, obnova zdrojů, výroba a skladování energie, separace směsných roztoků a výroba nebo čištění chemikálií. Procesy ECM mohou využívat elektrochemické gradienty ke snížení potřeby tradičních tepelných nebo vysokotlakých systémů. Mnoho aplikací technologie ECM je považováno za šetrné k životnímu prostředí, protože snižují spotřebu agresivních chemikálií a mohou přispět k efektivnímu využívání zdrojů a snížení množství odpadů. Aplikace elektrického pole při elektrodialýze a souvisejících procesech umožňuje přesnou kontrolu nad transportem iontů, což umožňuje oddělit a koncentrovat specifické složky v roztoku. Reaktory ECM integrují membránovou separaci a elektrochemické reakce do jedné jednotky. Tato integrace může zefektivnit procesy a snížit potřebu více stupňů nebo zařízení. Technologie ECM může usnadnit získávání cenných materiálů a zdrojů z odpadních toků, čímž přispívá k principům udržitelnosti a oběhového hospodářství. Konstrukci systémů ECM lze přizpůsobit tak, aby splňovala specifické požadavky, jako je odstranění specifických kontaminantů nebo výroba požadovaných produktů. Technologie ECM může být aplikována v různých měřítcích, od malých laboratorních sestav až po velké průmyslové systémy, takže je přizpůsobitelná různým aplikacím a průmyslovým odvětvím. Technologie ECM je klíčovým aspektem oběhového hospodářství, které se zaměřuje na minimalizaci odpadu prostřednictvím obnovy, opětovného použití a recyklace zdrojů [1]. Technologie ECM hraje klíčovou roli při minimalizaci odpadu prostřednictvím cirkulárních obchodních modelů. Na rozdíl od lineární ekonomiky, která se řídí modelem „vzít-vyrobít-použít-vyhodit“, cirkulární ekonomika těží cenné zdroje z odpadu, aby snížila produkci odpadu [2].

V odpadních vodách lze pomocí procesů ECM získat cenné zdroje, jako jsou kovy a živiny. Tyto procesy, včetně elektrodialýzy (ED) [3], elektro–dopředné osmózy (eFO), elektromembránové destilace (eMD), membránových bioelektrochemických systémů (BES) (jako jsou mikrobiální palivové články [MFC]) a elektrochemického membránového bioreaktoru (eMBR), mají různé aplikace v oběhovém hospodářství. Zpětné získávání dusíku a fosforu z odpadních vod je zvláště důležité pro udržitelné opětovné využití zdrojů. Technologie ECM navíc usnadňuje získávání kovů, jako je lithium, fosfor, které jsou nezbytné pro výrobu a recyklaci baterií. Opětovné získávání znečištěných membrán z procesu odsolování reverzní osmózou (RO) a recyklace kovového šrotu jako elektrod dále zvyšují cíle oběhového hospodářství. Technologie ECM také přispívá ke snížení emisí skleníkových plynů a zlepšení

energetické účinnosti. Palivové články využívající ECM vyrábějí čistou elektřinu s vysokou účinností a minimálními emisemi, což je v souladu s cílem oběhového hospodářství dosáhnout nízkouhlíkového energetického mixu.

V dalším textu jsou popsány základní aplikace a principy fungování procesů ECM spolu s různými konfiguracemi – transportní mechanismy ECM, úprava vody, skladování a výroba energie, obnova zdrojů a chemické výroby, a to v různých měřítcích. Rovněž je nutné zmínit, že technologie ECM jsou rovněž hnací silou při dosahování udržitelného rozvoje a prosazování principů oběhového hospodářství.

Elektrochemické membránové materiály

Elektrochemické membránové materiály jsou klíčové pro elektrochemické membrány (EMT), protože vlastnosti elektrochemických membrán do značné míry určují jejich vlastnosti propustnost, selektivitu, elektronovou nebo iontovou vodivost a další funkční vlastnosti elektrochemických membránových materiálů (např. katalytický výkon, odolnost proti znečištění atd.). Elektrochemické membrány mohou mít buď charakter vodivých membrán nebo iontově výměnných membrán.

Vodivé membrány se používají jako bariéry v procesu membránové separace a také plní roli elektrod v elektrochemickém procesu, aby se dosáhlo účinku elektrolytické membrány, funkcí proti znečištění, dezinfekci a degradaci kontaminantů. Na druhou stranu mohou IEM částečně nebo zcela vyloučit průchod iontů se stejným nábojem jako membrána. V praxi jsou tyto elektrochemické membrány vždy navrženy nebo přizpůsobeny na míru různými postupy tak, aby splňovaly konkrétní požadavky.

Iontovýmienné membrány

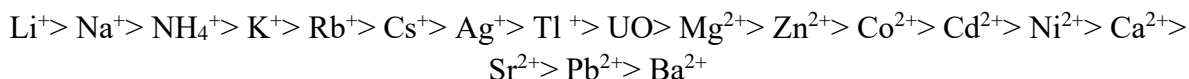
Iontovýmienné membrány (IEM) jsou membrány navrženy tak, aby selektivně umožňovaly průchod určitých iontů a zároveň bránily průchodu jiným iontům. Tyto membrány se skládají z nabitých skupin, které přitahují ionty s opačnými náboji a účinně řídí transport iontů. IEM jsou primárně složeny z hustých polymerních materiálů, které obsahují pevné náboje v polymerní matici. Existuje pět hlavních typů IEM klasifikovaných na základě jejich nabitých skupin: katexové membrány (CEM), aniontově výměnné membrány (AEM), mozaikové IEM, bipolární membrány a amfoterní membrány. CEM selektivně umožňují průchod kationtů, zatímco AEM usnadňují transport aniontů. Mozaikové IEM, bipolární IEM a amfoterní IEM vykazují jedinečné vlastnosti, které umožňují specifické transportní charakteristiky iontů. Kromě toho jsou IEM klasifikovány jako homogenní nebo heterogenní na základě uspořádání nabitých skupin v polymerní matici. Homogenní IEM jsou široce dostupné a skládají se z fluorokarbonových nebo uhlovodíkových polymerních filmů, které obsahují nabitě skupiny. V těchto membránách jsou nabitě skupiny buď fyzikálně smíchány nebo chemicky navázány na polymerní matici, což zajišťuje rovnoměrné transportní vlastnosti iontů. Nedávný pokrok v IEM zahrnuje vývoj nových výrobních metod a vytváření IEM specifických pro danou aplikaci. Tyto inovace mají za cíl zvýšit výkon a životnost IEM, rozšířit potenciální aplikace IEM, což povede ke zlepšení iontové separace, zvýšení účinnosti a širšímu využití v různých průmyslových odvětvích [4].

Tabulka 5.1: Hlavní kategorie rozdělení iontovýměných membrán

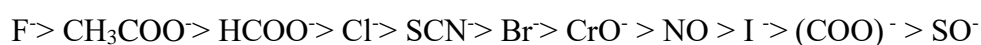
Základní klasifikace	Typ	Popis
Podle typu iontových skupin	Katexová membrána	Selektivně transportují kationty, ale odpuzují anionty
	Anexová membrány	Selektivně transportují anionty, ale odpuzují kationty
Podle uspořádání iontové skupiny v membráně	Amfoterní iontovýměnná membrána	Membrány obsahují kladně i záporně nabitě skupiny a tyto skupiny jsou v membránách rozmístěny náhodně
	Zwitteriontová iontovýměnná membrána	Membrány obsahují stejný počet kladně a záporně nabitých skupin.
	Mozaiková iontovýměnná membrána	Druh kompoziční membrány, která se přinejmenším skládá z kationtové selektivní a aniontové volitelné vrstvy
	Bipolární iontoměničová membrána	Druh vrstvené membrány, která se přinejmenším skládá z kationtové selektivní a aniontové volitelné vrstvy
	Monovalentní perm-selektivní membrány	Membrány mohou oddělit monovalentní ionty od multivalentních iontů
Způsob připojení iontových skupin	Homogenní iontovýměnná membrána	Iontové skupiny jsou kovalentně spojeny s polymerní páteří
	Heterogenní iontovýměnná membrána	Iontové skupiny jsou fyzicky smíchány s polymerní maticí
	Polohomogenní iontovýměnná membrána	Připojení se kombinují výše dvěma způsoby
Podle rozmanitosti membránových materiálů	Anorganické iontovýměnné membrány	Skládá se převážně z anorganických materiálů
	Organické iontovýměnné membrány	Skládá se převážně z organických polymerních materiálů
	Anorganicko-organické (hybridní) iontovýměnné membrány	Míchání anorganických materiálů s organickými polymery na molekulární úrovni
Podle struktury průřezu membrány	Symetrické iontovýměnné membrány	Symetrická konstrukce průřezu
	Asymetrické iontovýměnné membrány	Asymetrická struktura průřezu
	Kompozitní iontovýměnné membrány	Pokrytí asymetrických membrán jednou nebo více vrstvami
Podle struktury pórů membrán	Husté iontovýměnné membrány	Nemají téměř žádný volný objem v membránách
	Mikroporézní iontovýměnné membrány	Membrány obsahují póry o velikosti menší než 2 nm, které se skládají z nabitých mikroporézních polymerů nebo směsných materiálů (polymery smíchané s mikroporézními plnivými, jako jsou COF, MOF a grafen)
	Porézní iontovýměnné membrány	Membrány připravené procesem fázové inverze obsahují póry o velikosti nad 2 nm a používají se především pro difúzní dialýzu nebo elektronanofiltraci

Iontovými membrány lze rozdělit do pěti typů **podle jejich funkcí**: kationtovými membrány, aniontovými membrány, amfoterní výměnné membrány, mozaikové, profilované iontovými membrány a polyelektrolytové kompozitní membrány. Struktura iontovými membrány se dá popsat jako struktura iontovými pryskyřice, ale ve formě membrány (filmu).

Membránový odpor a selektivní permeabilita iontovými membrány jsou důležitými indikátory elektrochemického výkonu membrány. Pořadí propustnosti kationtů v pozitivně nabitě membráně je:



Pořadí propustnosti aniontů v negativně nabitě membráně je:



Iontovými membrány mohou být **podle struktury** rozděleny do následujících skupin:

I) Heterogenní iontovými membrána

Je tvořena smícháním práškové iontovými pryskyřice a pojiva, extruzí nebo lisováním za tepla s armující textilií. Pryskyřice je dispergována v pojivu, takže chemická struktura membrány není jednotná.

II) Homogenní iontovými membrána

Homogenní iontovými membrána se vyrábí zavedením aktivních skupin do inertního nosiče. Nemá žádnou fázovou strukturu a je sama o sobě homogenní. Její chemická struktura je jednotná, póry jsou malé, odpor membrány je malý, propustnost pro roztoky není snadná, elektrochemický výkon je vynikající a je široce používána ve výrobě. Samotná průmyslová výroba je komplikovaná a mechanická pevnost je poměrně nízká u folií bez armování.

III) Polohomogenní iontovými membrány

Tyto membrány se vyrábějí zavedením aktivních skupin do polymerních nosičů. Ale tyto dvě vrstvy tvoří chemickou kompozici a jejich výkon je mezi homogenní iontovými membránou a heterogenní iontovými membránou.

IV) Bipolární membrány

Bipolární membrány (BPM) jsou speciální druh iontovými membrán tvořených kationtovou a aniontovou výměnnou vrstvou, která umožňuje tvorbu protonů a hydroxidových iontů pomocí mechanismu disociace vody na rozhraní těchto vrstev. Mezi těmito dvěma vrstvami díky hydrolyze vody dochází ke snížení pH roztoku na katexové straně a zvýšení pH roztoku na anexové straně. Tato jedinečná vlastnost činí bipolární membrány atraktivní pro různé aplikace v mnoha odvětvích, jako je (bio)chemický průmysl, zpracování potravin, ochrana životního prostředí a přeměna a skladování energie. Výzkum a vývoj BPM v posledních dvou desetiletích vytvořil rostoucí trh s komerčními BPM a moduly. Dnes jsou k dispozici od více výrobců. Kromě toho BPM rychle získávají pozornost pro jejich technický, environmentální a ekonomický pokrok ve srovnání s konvenčními procesy pro výrobu kyseliny a zásad, nebo pro úpravu pH *in-situ*.

V) Mozaikové membrány

Mozaikové membrány (MM) jsou složeny z makroskopických pevných domén kationtové výměny (záporně nabité) a aniontové výměny (kladně nabité) uspořádaných v paralelních pryskyřicích oddělených neutrálním polymerem nebo matricí iontovýměnných kanálů. Uvnitř kanálů s kladným nábojem je vyšší koncentrace záporně nabitých aniontů a naopak. MM jsou účinné při koncentraci zředěných elektrolytů v přítomnosti hydrostatického tlaku a gradientu chemického potenciálu (piezodialýza). Mozaikovou membránu lze použít i pro separaci elektrolytů od neelektrolytů.

VI) Kompozitní – „mix matrix“ membrány

Membrány se smíšenou matricí jsou alternativní membrány k anorganickým a polymerním membránám a dokážou se vyrovnat s tradičními omezeními polymerních a anorganických materiálů i polymerních směsných membrán. Membrány se smíšenou matricí vznikají, když se anorganické materiály v mikronovém nebo nanometrovém měřítku smíchají do kontinuální fáze polymerní matrice jako dispergovaná fáze.

Dále mohou mít membrány na svém povrchu vrstvy, které zvyšují permeační selektivitu vůči jednomocným iontům. Vývoj v oblasti iontově-výměnných membrán je v současnosti zaměřen na univalentní permselektivní membrány a bipolární membrány. Jednomocné permselektivní membrány se skládají ze standardního iontoměničové membrány potažené tenkou vrstvou jiného iontově-výměnného materiálu. Dále je vývoj zaměřen na hybridní membrány, kdy jsou do morfologie membrány integrované polovodičové materiály na bázi SiO_2 nebo slabé iontově-výměnné anorganické materiály.

Iontově-výměnné membrány je nutné vhodně zvolit rovněž podle povahy roztoku. Nejčastěji se při výběru uvažuje elektrický odpor, permeační selektivita, chemická stabilita, mechanická pevnost a teplotní stabilita. Tyto parametry jsou často protichůdné: například vysoký stupeň zaplnění a zasíťování iontovýměnným materiálem zlepšuje mechanickou pevnost a snižuje botnavost membrán, ale naopak zvyšuje elektrický odpor. Permeační selektivita u ionexových membrán popisuje snadnost migrace protiiontů přes membránu, pokud neprojde žádný iont, jedná se vlastně o ideální membránu. Ve skutečnosti množství transportovaných iontů přes membránu závisí na koncentraci elektrolytu a iontově-výměnné kapacitě. Elektrický odpor (IEM) je důležitým faktorem při vysoké koncentraci a vysoké proudové hustotě a závisí na morfologii membrány a její tloušťce.

Iontově-výměnné membrány mohou mít na svém povrchu rovněž funkční vrstvy, které zvyšují permeační selektivitu vůči jednomocným iontům.

Vývoj v oblasti iontově-výměnných membrán je v současnosti zaměřen na univalentní permselektivní membrány a bipolární membrány. Jednomocné permselektivní membrány se skládají ze standardního iontoměničové membrány potažené tenkou vrstvou jiného iontově-výměnného materiálu. Dále je vývoj zaměřen na hybridní membrány, kdy jsou do morfologie membrány integrované vodivé kovy nebo slabé iontově-výměnné anorganické materiály. Řada prací využívá různých forem uhlíku od formy nanotrubiček až po grafenový fenomén.

Aplikační možnosti iontovýmenné membrány vedou jak základní, tak i aplikovaný, výzkum ke zlepšení „klíčových“ vlastností složek iontovýmenných membrán (IEM). Vývoj IEM a jejich derivátů se nyní snaží být aplikován na míru, specifickým požadavkům procesu, které mu nejlépe vyhovují, jako je nízký elektrický odpor membrány, monovalentní iontová selektivita nebo „antifoulingové“ vlastnosti (odolnost proti zanášení). Materiálové vlastnosti IEM jsou tedy hlavně studovány za tímto účelem, zatímco návrh a hydrodynamické podmínky elektromembránových zařízení prochází jen dílčími změnami, protože tradiční uspořádání elektromembránových modulů je ve formě desek a rámců do kterých jsou ploché IEM dosud nejběžněji skládány, ale objevují se i snahy o spirálově vinuté moduly zejména pro využití BP membrán.

Iontovýmenné membrány hrají tedy stále důležitou roli v průmyslovém měřítku v následujících oblastech. Pro výrobu pitné a užitkové vody, pro zpracování průmyslových odpadních vod elektrolytickou syntézu chlóru, zásad a vodíku. V poslední době rychle roste zájem o další procesy, jako je extrakce antioxidantů z odpadních roztoků nebo zvýšení jejich koncentrace v ovocných šťávách, jakož i využití doplňků stravy a cenných léčivých přípravků z odpadů ze zpracovávaných zemědělských komodit. Dále je zájem o elektrodialytické štěpení vody s bipolárními membránami. Zejména použití iontovýmenných membrán v systémech přeměny a skladování energie, jako jsou palivové články nebo „redox flow“ baterie, reverzní elektrodialýza atd. Tyto membrány mohou hrát důležitou roli v budoucnosti výroby elektrické energie bez použití fosilních surovin. Další využití je ve formě iontovýmenných membránových (bio)reaktorů. V malé míře se iontovýmenné membrány používají jako senzory. Dalším specifickým využitím je v procesech povrchové úpravy elektroforéze (EF).

Elektromembránové procesy jsou tedy ekologicky šetrné membránové technologie, které aktivně nahrazují tradiční chemické a fyzikálně-chemické metody čištění, koncentrace, úpravy a oddělování látek.

5.2 Technologie elektrochemických membrán

Za elektrochemické membránové technologie se označuje spojování procesů na bázi membrán pracujících v elektrickém poli. V elektrochemickém membránovém procesu se uplatňují jak elektrochemické jevy (např. elektromigrace/elektroforéza, elektroosmóza, elektro sorpce, elektrolýza, elektroforéza, elektro oxidace, elektro redukce a mikrobiální metabolismus) a elektrochemické procesy a zároveň lze pozorovat membránové jevy (např. zanášení, separaci, selektivitu). Kromě toho je spojení obou procesů výhodné pro zvýšení separačního výkonu, protože například umožňuje usnadnění přenosu hmoty, zmírňuje zanášení membrány a v případě energetického využití zlepšuje účinnost přenosu náboje.

Podle charakteristik membrán používaných v elektrochemických membránových technologiích lze membrány rozdělit do dvou typů:

- nevodivé, ale povrchově nabitě membrány, které umožňují průchod určitých iontů membránovou vrstvou, zatímco jiné odmítají (např. IEM);
- vodivé (CM), které mohou přenášet elektrony (např. kovové membrány).

Obě membrány mohou fungovat jako selektivní bariéry, přičemž každá z nich také vykazuje jedinečné vlastnosti při spojení s elektrickým polem. Vzhledem ke klasifikaci membrán tedy

odpovídajícím způsobem elektrochemicky membránové technologie rovněž klasifikovány do dvou typů:

- elektrochemické membránové technologie založené na iontovýměných membránách (IEM);
- elektrochemické membránové technologie založené na vodivých membránách (CM).

Elektrochemické technologie založené na IEM zahrnují ED, EDBM EDI, SED, EDM, RED, MFC, MDC a MCDI, zatímco elektrochemické technologie založené na CM zahrnují zmírňování zanášení membrán, elektrochemickou oxidaci membrán a elektrochemickou redukci membrán. Stručný přehled hlavních aplikací jednotlivých technologií při čištění vody a odpadních vod je uveden v **Tab. 5.2**.

Elektromembránové procesy se skládají z technologií, které jako hnací sílu transportu iontů používají gradient elektrického potenciálu. Do tohoto toku jsou vloženy jako bariéra iontovýměnné membrány, které dle povahy náboje iontu v závislosti na vlastním náboji membrán buď dovolí transport iontu membránou nebo dojde k nepropouštění iontu o shodném náboji.

Tabulka 5.2: Klasifikace a přehled hlavních elektrochemických membránových technologií.

Kategorie	Technologie	Membrány	Hlavní funkce a aplikace
Elektrochemická technologie založené na IEM	Elektrodialýza	Kationtová/aniontová výměnná membrána	Výroba solí a separace iontů: Ionty z upraveného roztoku (diluátu) migrují do jiného roztoku (koncentrátu) přes IEM, čímž vznikají proudy se zředěnými a koncentrovanými ionty.
	Odvracená elektrodialýza	Kationtová/aniontová výměnná membrána	Výroba energie: Elektrina se získává smícháním dvou proudů vody s různou salinitou, obvykle mořské a říční vody.
	Membránová kapacitní deionizace	Kationtová/aniontová výměnná membrána	Separace iontů: Ionty jsou elektricky absorbovány na povrchu nabitých elektrod a koiontové vylučování CDI je zmírněno použitím IEM.
	Mikrobiální palivový článek	Membrány s protonovou výměnou	Výroba energie: elektrický proud je generován mikroorganismy, které oxidují organické látky a uvolňují elektrony mimo modul.
	Mikrobiální odsolovací článek	Kationtová/aniontová výměnná membrána	Výroba energie a separace iontů: elektrický proud se vyrábí biodegradací organických látek v odpadní vodě a vyrobený elektrický proud se využívá k současnému odsolování odpadní vody za pomoci IEM.
Elektrochemická technologie na bázi CM	Zmírňování zanášení membrán	Vodivé membrány	Kontrola zanášení: zanášení membrán se zmírňuje tím, že se brání usazování/adsorpci znečištěných látek na povrchu membrány, což je především důsledek elektrostatického odpuzování, které probíhá mezi přiloženým elektrickým důsledek elektrostatického odpuzování, které probíhá mezi přiloženým elektrickým potenciálem a nabitými znečištěnými látkami.
	Elektrochemická membránová oxidace	Vodivé membrány	Oxidace organických polutantů/mikroorganismů: Oxidace organických polutantů nebo mikroorganismů se realizuje přímým přenosem elektronů nebo nepřímými mezilehlými oxidanty (např. -OH) vodivých membránových elektrod nebo oxidací EF. Výkon se dále zlepšuje díky zvýšení přenosu hmoty membránovou filtrací.

	Elektrochemická membránová redukce	Vodivé membrány	Denitrifikace/dehalogenace nebo elektrodepozice: redukce dusičnanových/halidových/kovových iontů se realizuje prostřednictvím přímého přenosu elektronů nebo nepřímých mezilehlých reduktorů (např. HT) vodivých membránových elektrod; a výkon se dále zlepšuje díky zvýšení přenosu hmoty membránovou filtrací.
--	------------------------------------	-----------------	---

Elektrolýza

Je známo, že elektrolýza probíhá, když se na elektrody ponořené do vody přivede přímý elektrický potenciál (potenciál musí být vyšší než tzv. nefaradické reakční okno) bez vnější kontroly. Obecně platí, že anoda vytváří kyselý proud, zatímco katoda zásaditý proud. Typ elektrolýzních reakcí závisí zejména na dostupnosti chemických látek v okolí elektrod a na elektrochemickém potenciálu těchto reakcí [5].

Elektroosmóza

Elektroosmóza je vlastně označení pro elektroosmotický tok (EOF). Je to ve své podstatě pohyb vody vyvolaný pohybem čistého pohyblivého elektrického náboje v dané oblasti vodného roztoku. Při pohybu kationtů ke katodě je ke katodě transportována i hydratovaná voda. Jelikož H-vazba je kohezní podstatou hydratované vody, může vést k tomu, že celý pufrovací roztok je přetahován ke katodě, a tím vzniká EOF. Elektroosmotický tok lze různě modifikovat a lze jej potlačit např. pomocí nízkého pH (nedojde k ionizaci daných skupin) [5].

Elektroforéza a elektromigrace

Elektromigrace (nebo elektroforéza) je pohyb iontů (nebo nabitých částic) ve vodném prostředí, který je poháněn elektrickým polem aplikovaným mezi elektrodami. Obecně se jedná o kationty/pozitivně nabitě částice, které se pohybují směrem ke katodě, zatímco anionty – záporně nabitě částice, se pohybují směrem k anodě [5].

Elektrosorpce

Elektrosorpce je migrace iontů do elektrických dvojrůstek (EDL), které se vytvořily podél pórů na povrchu na rozhraní elektroda/voda. Elektrosorpce je v elektrifikovaných systémech všudypřítomná a přispívá k odstraňování iontů v závislosti na potenciálu elektrody (vyšší potenciál nad nefaradickým reakčním oknem povede k elektrolýze) a vlastnostech elektrody (např. jejího specifického povrchu) [4,5].

Elektrochemická oxidace/redukce

Elektrochemická oxidace a redukce jsou redoxní procesy zahrnující přenos elektronů z elektrody. Tyto procesy mohou odstraňovat cílové znečišťující látky prostřednictvím přímých i nepřímých účinků. Při přímém elektrochemickém redoxním procesu jsou znečišťující látky nejprve adsorbovány na povrchu elektrod a poté odstraněny přímým přenosem elektronů z elektrod. Při nepřímém elektrochemickém redoxním procesu se vytvářejí meziprodukty (např. -OH, H⁺), které pak spolu reagují s cílovými druhy [6,7].

Elektro-Fentonova reakce

Elektro-Fentonova reakce je elektrochemicky asistovaná Fentonova reakce, při níž mohou vznikat hydroxylové radikály (-OH) mezi H_2O_2 a železem. Na rozdíl od potřeby Fentonova činidla ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) při klasickém Fentonově procesu, se mohou *in situ* elektrogenerovat H_2O_2 nebo regenerovat Fe^{2+} prostřednictvím elektrokatalýzy [6–8]. Je to tedy elektrochemický pokročilý oxidační proces založený na *in situ* generování hydroxylových radikálů ($\bullet\text{OH}$) elektrokatalytickým způsobem. Činidla potřebná k vytvoření $\bullet\text{OH}$ se tvoří (H_2O_2) nebo regenerují (Fe^{2+} jako katalyzátor) elektrochemií).

Mikrobiální metabolismy

Mikrobiální metabolismy by mohly vyrábět elektrinu v bioelektrochemických systémech. Bakterie by mohly přenášet elektrony z „paliva“ (např. organické látky, dusičnany, sírany, oxid uhličitý atd.). Poté jsou elektrony buď přímo nebo nepřímo přenášeny z buňky na přítomné oxidy kovů nebo elektrody [9].

Elektromembránové procesy probíhající na bázi IEM lze nejčastěji rozdělit do následujících typů:

- I) Oddělení složek, jako jsou soli nebo kyseliny a zásady z roztoků elektrolytů. K oddělení dochází hybnou silou transportu iontů přes membránu díky elektrickému potenciálu, jako u elektrodialýzy nebo koncentrační gradient jako při difuzní dialýze. Při Donnanově dialýze je hnací silou také koncentrační gradient, ale membrána přenáší anionty nebo kationty podle permselectivity. Difuzní dialýza s aniontovými výměnnými membránami se používá k získávání kyselin např. z mořicích roztoků. Donnanova dialýza je používána ke změkčování vody nebo k regeneraci organických látek. Elektrodialýza (ED) se používá k transportu solí iontů z jednoho roztoku prostřednictvím iontové výměny membránou do jiného roztoku pod vlivem rozdílu elektrických potenciálů. Základní uspořádání (membránový pár) se skládá z napájecího (zředěného) média a koncentrátového (solného) oddílu tvořeného rozdělovači a aniontově výměnnou membránou a kationtově výměnnou membránou umístěnou mezi dvěma elektrodami. Téměř ve všech praktických ED se používá více párů (několik stovek), které jsou uspořádány do modulové konfigurace ED (ED modul). Konvenční ED se používá hlavně pro odsolování vody, fyziologických roztoků (chemikálií) nebo mléčné syrovátky (potravinářský průmysl). Může být kombinována s bipolární membránami (BMED) která se zejména používají k výrobě a regeneraci kyselin a zásad z jejich solí; tento způsob se jeví jako atraktivní a má několik interpotenciálních aplikací, zejména v potravinářství, chemii nebo biotechnologiích.
- II) Druhý typ procesů zahrnuje elektrochemickou reakci produkující chemikálie, jako je chlor, kyseliny a zásady nebo organické a anorganické sloučeniny. Nejznámějším způsobem tohoto typu je výroba chloru, louhu a vodíku. Klíčovou složkou je opět iontovýměnná membrána. Základní buňky modulu jsou uspořádány podobně jako v případě elektrodialyzačním modulu, v různých konfiguracích s použitím monopolárních nebo bipolárních elektrod.

- III) Třetí typ iontovýměnných membránových procesů je spojen s přeměnou na elektrickou energii a naopak. Nejvýznamnější aplikací je tuhý polymerní elektrolytový palivový článek. Existují i konverzní systémy, jako jsou baterie a další druhy palivových článků. Palivový článek je vlastně elektrochemický reaktor, ve kterém se energie převede na elektrickou energii. Obecně palivové články nejčastěji využívají vodík, který se transformuje na protony v katalytické anodě s elektrony. Protony pak migrují právě díky protonové vodivosti membrán a s následnou reakcí s kyslíkem vzniká katalyticky na katodě voda.
- IV) Pojem elektroforéza označuje pohyb suspendovaných částic v elektrickém poli. Mezi separačními technikami se elektroforéza široce používá ve výzkumu a vývoji a při kontrole kvality v oborech, jako je biochemie, imunologie, genetika a molekulární biologie. Elektroforéza je založena na diferenciální migraci nabitých iontů v polovodivém prostředí pod vlivem elektrického pole. Na základě rozdílů ve velikosti náboje a hydrofobnosti lze oddělit mnoho různých druhů sloučenin včetně proteinů, DNA, nukleotidů, léčiv a mnoho dalších biochemických látek. V analytice je to zejména gelová elektroforéza, kapilární elektroforéza a dvourozměrná elektroforéza. Z tohoto základu byla vyvinuta elektroforetická depozice (EPD) (nazývaná také elektropovlakování, e-potahování, kataforéza a/nebo elektroforetické nanášení), což je jednoduchá a účinná technika pro nanášení nabitých částic na substráty. Má několik výhod, včetně kontinuálního zpracování, rovnoměrného nanášení a kontroly tloušťky a morfologie naneseného filmu nastavením doby nanášení a jeho kvality pomocí vkládaného elektrického potenciálu. Při EPD jsou nabitě částice prášku, rozptýlené nebo suspendované v kapalném roztoku, přitahovány a deponovány na vodivý povrch s opačným nábojem při použití stejnosměrného elektrického pole. Existují dva typy elektroforetického nanášení: pokud jsou částice kladně nabitě, depozice probíhá na záporné elektrodě (katodě) a proces se označuje jako katodická elektroforetická depozice. Usazování záporně nabitých částic na kladné elektrodě (anodě) se nazývá anodická elektroforetická depozice. Vhodnou modifikací povrchového náboje částic je možný kterýkoli z obou způsobů depozice. Tato technika je vhodná pro stabilní suspenze obsahující nabitě částice, které se mohou volně pohybovat v elektrickém poli. Proto lze EPD použít na jakýkoli materiál, který je k dispozici jako jemný prášek (např. velikost částic $<30\ \mu\text{m}$) nebo jako koloidní suspenze, včetně kovů, polymerů, keramiky a skel. EPD je experimentálně zkoušena i jako metoda pro výrobu zeolitových membrán. Zeolity jsou krystalické struktury, které mají rovnoměrně póry molekulární velikosti. Zeolitové membrány mají velký potenciál v separačních a katalytických procesech díky svým jedinečným vlastnostem, pórovité struktuře a adsorpčním vlastnostem a jejich vysoké tepelné, mechanické a chemické stabilitě ve srovnání s polymerními membránami. Vzhledem k tomu, že zeolity jsou záporně nabitě, mohou být účinně přitahovány k substrátům s kladným nábojem. Pomocí EPD se na nosiči vytvoří orientovaná souvislá vrstva zeolitů o nano velikosti a slouží jako zárodky pro další krok, kterým je růst krystalů za daných hydraulických a tepelných podmínek.

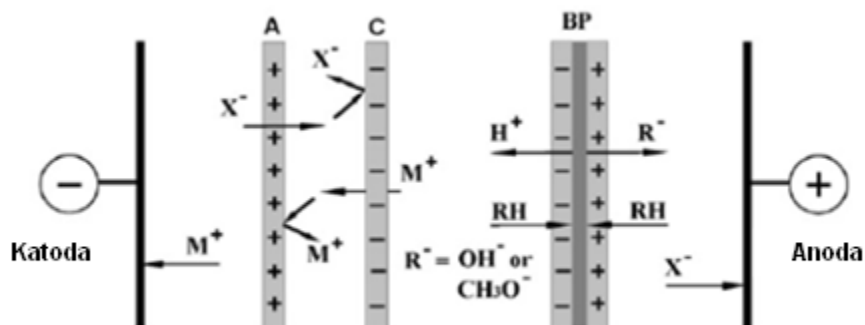
Tabulka 5.3: Přehled základních elektromembránových procesů a jejich využití

Proces	Hlavní funkce	Aplikovatelnost	Stav
ED, EDR, CED	Odsolování, purifikace	Odsolování průmyslových roztoků, odsolování brakických vod, purifikace farmaceutických látek – odstranění kyselin a anorganických solí	Průmyslové provozy
EDI, CEDI	Deionizace	Příprava ultračisté vody	Průmyslové provozy
EL	Elektrolýza	Výroba Cl, louhů, vodíku	Průmyslové provozy
BMED	Acidifikace nebo alkalizace, výroba kyselin a zásad	Výroba a zpětné využití organických a anorganických kyselin	Průmyslové provozy
CDI, MCDI	Odsolování, předúprava	Úprava znečištěných vod, změkčování vody	Průmyslové provozy
EED	Elektrolýza s iontovou záměnou	Chlor-alkalický průmysl, elektro-hydrometalurgické procesy, elektroredukce	Průmyslové provozy
EDM	Odsolování a iontová záměna	Výroba solí z roztoků, výroba iontových kapalin, separace	Průmyslové provozy
Elektroforéza	Přenos elektricky nabitých částic	Nanášení barev Dělení molekul podle velikosti elektrického náboje – senzorová technika	Průmyslové, analytická technika
PED, ICP	Odsolování, koncentrace	Odsolování nebo koncentrování roztoků, odsolování brakických vod	Pilotní provozy
Palivové články	Převod iontů	Výroba elektrické energie	Průmyslové provozy
Redox průtočné baterie	Přenos elektricky nabitých částic	Skladování a výroba elektrické energie	Průmyslové provozy

5.3 Elektrodialýza (ED) a její aplikace

Elektrodialýza je jednou z nejdůležitějších aplikací IEM [1, 2, 4]. Elektrodialýza používá aplikovaný rozdíl elektrického potenciálu jako hnací sílu k odsolování nebo koncentrování jednoho z proudů cirkulujících elektrodialyzátorem, který se skládá ze série aniontových (AEM) a kationtových membrán (CEM) umístěných střídavě mezi dvěma elektrodami a oddělených rozdělovači toku. Během provozu jsou elektrody polarizovány, čímž je mezi nimi generováno elektrické pole, které umožňuje kationům migrovat směrem ke katodě procházející CEM. Podobně aniony migrují směrem k anodě procházející AEM, zatímco mezi těmito membránami proudí odsolovací a koncentrační roztok. Rozdíl elektrického potenciálu na elektrodách tedy umožňuje transport iontů v elektrodialyzátoru, což vede k čistému transportu iontů ze zředěné komory do komory koncentrátu. energii spotřebovanou elektrodialýzou lze připsat dvěma hlavním zdrojům, tj. čerpání a odsolování roztoku. Energie potřebná k transportu iontů z diluátu ke koncentraci (energie odsolování) závisí na výkonu systému, který je určen hlavně elektrickým odporem membrán a roztoků. Ve většině případů je nejvyšší odpor v systému způsoben difuzními hraničními vrstvami blízko povrchu membrán v diluátové komoře. Kvůli nehomogennímu promíchání roztoků v blízkosti IEM dochází ke koncentrační polarizaci, což způsobují difuzní mezní vrstvy nezanedbatelné tloušťky uvnitř kanálu. Koncentrační polarizační jevy v ED jsou zvýšeny, když se zvyšuje hustota proudu, tj. zejména, je-li dosaženo

mezní podmínky, kdy se koncentrace iontů na rozhraní membrány a roztoku blíží nule a odpovídající hodnota proudu se označuje jako mezní hustota proudu.



Obr. 5.1 Schéma elektrodialýzy: BP – bipolární membrána, A – anion-výměnná membrána, C – kation-výměnná membrána, M^+ - kation, X^- - anion, H^+ - vodíkový ion, OH^- - hydroxylový ion, CH_3O^- - methoxidový ion

V roce 2020 představovalo odsolování mořské vody a recyklace odpadních vod více než 70 % elektromembránových aplikací. Vzhledem k budoucím trendům v aplikacích ED systémů bude voda v příštích desetiletích hlavním odvětvím se stále rostoucím trhem pro aplikace a vývoj elektromembránových systémů založených na iontovýměnné membráně, a to zejména díky rostoucímu trendu urbanizace a industrializace, který způsobuje celosvětově rostoucí tlak na zdroje sladké vody. Jedná se tedy o jeden z největších globálních problémů, který způsobuje velké ohrožení kvality vody, bezpečnosti ekosystémů a hospodářského růstu. Sladká voda je hojně využívána v průmyslu, v důsledku čehož vzniká značné množství odpadních vod. Od průmyslových podniků se vyžaduje, aby přijaly strategie udržitelného hospodaření s vodou, rekultivaci odpadních vod s cílem snížit spotřebu vedoucí k minimalizaci kontaminace recipientů. V současné době se vzhledem k neustálé a rostoucí poptávce po vodě stala rekultivace průmyslových odpadních vod velmi aktivní oblastí výzkumu a prodeje ED zařízení.

V poslední době se v důsledku vážného nedostatku vody a kontaminace vodního prostředí po celém světě zvyšuje zájem o technologie ZLD. Přísné politiky v oblasti regulace životního prostředí, rostoucí cena sladké vody a rostoucí náklady na likvidaci odpadních vod navíc podporují snahy o to, aby se technologie ZLD staly cenným prostředkem čištění průmyslových odpadních vod). ZLD lze skutečně považovat za potřebnou strategii pro udržitelné nakládání s odpadními vodami. Celosvětově činí investice do vývoje technologie ZLD nejméně 100–200 milionů dolarů, přičemž se jedná o rychlý růst jak ve vyspělých regionech, jako jsou USA a Evropa, tak i v rozvíjejících se ekonomikách, jako jsou Čína a Indie.

Mnoho průmyslových odpadních vod (např. z úpravy kovů, koželužství, zpracování celulózy a papíru) má komplexní složení s kontaminanty a/nebo cennými složkami, např. ionty těžkých kovů, kyseliny, organické látky atd. Podobně i vyčištěné odpadní vody z komunálních nebo živočišných zdrojů obsahují např. živiny a vodu. A konečně, odpadní solanky z odsolovacích zařízení mohou poskytovat vodu nebo sůl. Díky své schopnosti oddělovat nabitě částice mohou metody ED z těchto odpadních vod účinně získávat vodu nebo jiné produkty, včetně elektrické

energie. Elektrodialýza je tedy technika používaná pro odsolování mořské/brakické vody díky vysoké výtěžnosti vody a přijatelné spotřebě energie.

5.3.1 Důlní vody a „oil and gas“

I když odklon od spalování uhlí pro energetické účely je znatelný, stále uhlí zůstane důležitou složkou pro výrobu železa v podobě koksovatelného uhlí tak i jako zdroj pro chemickou výrobu. Jedenáct členských států EU těží uhlí, které je důležitým zdrojem energie pro téměř polovinu zemí EU. Evropská komise označila koksovatelné uhlí za kritickou surovinu [3] kvůli jeho významu pro metalurgické odvětví. V uhelném průmyslu vzniká obrovské množství odpadních vod. Odpadní vody z těžby uhlí mají vysokou salinitu, která někdy dokonce převyšuje salinitu mořské vody, což je způsobeno tím, že sloje uhelného revíru leží v převážně pískovcových vrstvách, v nichž se salinita vod v této vodonosné vrstvě s rostoucí hloubkou postupně zvyšuje. To způsobuje obrovské ekologické problémy a vyvolává nutnost využití odpadních vod. Pro úpravu důlních vod byly navrženy různé metody: aplikace nanofiltrace, tepelné metody předúpravy, integrovaný systém reverzní osmózy a dopředné osmózy pro úpravu důlních vod s nízkou salinitou, kapacitní deionizace a elektrodialýza. Jednou z možných metod využití důlních vod může být jejich zkoncentrování buď tepelnými, nebo membránovými metodami, a následné využití při výrobě tzv. odparné soli. Jako koncentrační krok před odpařováním je možné použít koncentrační ED.

Při předpokládaném schématu použití NF/RO pro před-zkoncentrování a následovné koncentrování pomocí ED by se náklady na přípravu koncentrovaného roztoku z důlních vod mohly pohybovat mezi 18–37 USD.m⁻³.

Při využívání elektrodialýzy k odsolování těžebních vod z „oil and gas“ je jedním z důležitých aspektů spotřeby energie pro odsolování i energie pro čerpání, která výrazně přispívá k celkové spotřebě energie. Je to dáno trochu atypickými pracovními podmínkami, než např. při srovnání s odsolováním brakických vod, kde je tato energie obvykle zanedbatelná. Energetický náročnější se ED stává při odsolování viskózních směsí. Tuto zvýšenou viskozitu v těžebních vodách z „oil and gas“ způsobuje vysoce viskózní směs voda–polymer. U vysoce viskózních vstupních roztoků (12 cP) může představovat čerpací energie vstupního roztoku (s nízkou slaností) až 50 % celkové energie nutné pro odsolování. Jednou z možností, jak optimalizovat odpovídající provozní podmínky k omezení ztrát energie čerpáním, je používat vyšší teplotu, při které dochází k snížení viskozity roztoku. V případě zmiňovaných těžařských vod se tedy tyto vody nechladí. Tuto teplotní závislost je možné využít i pro ED jako i u dalších viskózních medií, jako je např. odsolování glycerolu a kolagenu. Tyto aplikace mají společnou vysokou viskozitu vstupních roztoků, obvykle v rozmezí 2–20 cP, tj. několikanásobně vyšší, než v případě mořské nebo poloslané vody. Při elektrodialýze může viskozita napájecího roztoku ovlivňovat nejen přenos hmoty mezi roztokem a membránami, a tudíž energii potřebnou k odsolování, ale také energii potřebnou k čerpání vstupního roztoku modulem – elektrodialyzátorem. Při použití viskózních roztoků v ED jsou jejich třecí síly vyšší než u neviskózních roztoků. Lze tedy očekávat větší tlakové ztráty než u jiných vodných systémů.

V ideálním případě by mělo být zpětné získávání chemických látek spojeno se strategiemi zabývajících se odsolováním mořské vody nebo znečišťováním odpadních vod pro lepší ekologickou účinnost, jak bude uvedeno v dalších částech. ZLD přesto není vždy dosažitelný.

Za účelem přezkoumání příslušných studií zaměřených na konečné výrobky a jejich udržitelné použití klade tato část důraz na strategie vedoucí k vysoce čistým výrobkům s potenciálem pro přímé použití jako vysoce hodnotné chemikálie.

Jednou z možných cest je využití tzv. teplotní ED do teploty 75°C. Teplotně závislý odsolovaný roztok v membráně přispívá k transportu iontů elektroosmotickou cestou a difúzí dochází v důsledku koncentračního gradientu pomocí aplikovaného potenciálu. Odsolování pomocí teplotních procesů se rozlišuje na metody s fázovou změnou a bez fázové změny. Metoda fázové změny zahrnuje ohřev napájecí vody a zachycení par, přičemž jsou kontaminanty separovány samostatně. Dalšími tepelnými odsolovacími technikami jsou vícestupňové více účinné odpařovací/destilační zařízení, komprese par a solární odsolování. Metodou bez změny fází je ED a RO systém, kde membrána působí jako selektivní bariéra pro transport iontů. Teplotní gradient má ve spojení s koncentračním gradientem obrovský potenciál, pokud se použije na membráně ke snížení spotřeby energie pro odsolování. Transport iontů má při vysoké teplotě tendenci získávat na pohyblivosti a zvyšovat rychlost difuze. Spotřeba energie je v takovém to případě provozování ED minimální, když je teplota napájecí vody stejná ve srovnání s jinými kombinacemi. Termodynamicky se při různé teplotě iontová rovnováha zvyšuje se zvýšenou teplotou [4] a koeficient selektivity se také zvyšuje s rostoucí teplotou [5].

5.3.2 Energetika

Odpadní vody nebo odluh z chladicích věží elektráren mohou být zpracovány také pomocí ED. Tento proces je spojen bohužel s náročností použitých organických látek a aditiv přidávaných do chladicí vody z důvodu zabránění růstu plísní a jiných organických látek, inhibitory koroze atd. Nejznámější je průmyslové EDR v elektrárně Tutuka (JAR), která je známa i svým přístupem k ZLD. Zařízení pro čištění odpadní vody bylo postupně modernizováno až na kapacitu zpracování odluhů o kapacitě 13 200 m³/den. Složení odsolované vody je 2 500 mg/l TDS s cca 50% nasycením CaSO₄. Jako krok předúpravy je použito dávkování HCl pro inhibici tvorby vodního kamene, dále dávkování chloru proti organickým látkám a nakonec koagulačně-filtrační část pro odstranění nerozpuštěných pevných látek. EDR v tomto případě umožňuje regenerovat až 75 % vody při $\eta = 86$ %. Dalším známým případem zpracování odluhu z chladicích věží (vodivost OV od 2,3 do 3,5 mS/cm, průtok 2,3 m³/h) pomocí EDR je známé z pilotního ověřování v nizozemském Terneuzenu. Jedná se o EDR v čtyřstupňovém hydraulickém uspořádání ve dvou elektrických stupních (celá pilotní technologie má následovně procesní uspořádání – lamelový separátor, UF, MF, EDR).

5.3.3 Průmyslové odpadní vody

Průmyslové odpadní vody jsou náchylnější k obsahu nebezpečných znečišťujících látek ve srovnání s komunálními odpadními vodami, např. těžké kovy, kyseliny, zásady nebo zbytkový odpad z těžby ropy, plynu, uhlí a získávání energie. Při nakládání s průmyslovými odpadními vodami se ED považuje za ekologicky účinnější alternativu ZLD než RO, protože dosahuje vyšších koncentrací a nižších objemů retentátů. Odpadní vody z průmyslu mohou mít různé složení, tj. často však obsahují i rozpuštěné ionty. Elektrodialytické úpravy průmyslových odpadních vod lze rozdělit na:

- Odsolování,

- separaci iontů těžkých kovů,
- regeneraci kyselin/zásad,
- přeměnu solí,
- úprava pH.

5.3.4 Odpadní vody z výroby farmak

Ve výrobním procesu farmaceutických meziproductů a chemických sloučenin se produkuje velké množství organických látek obsahujících vysoce slanou odpadní vodu. Vzhledem k vysokému obsahu soli v odpadní vodě je obtížné provádět biochemické čištění, aby byly splněny normy pro vypouštění nebo opětovné použití. Při použití elektrodialýzy by docházelo ke snížení slanosti a voda by mohla splňovat biochemické standardy, přičemž tato voda by mohla být opětovně používána v závodě. Koncentrát z ED by se mohl zkoncentrovat na více než 12 % (max. 15 %) a následně odpařit pomocí MVR. Tedy tyto recyklace by mohly zlepšit ekonomickou bilanci podniku z důvodu šetření zdrojů a nákladů na úpravy zdrojové vody.

5.3.5 Separace těžkých kovů

Těžké kovy se vyznačují toxicitou, karcinogenitou, nerozložitelností a perzistencí v životním prostředí a v živočiších. ED je využitelná pro průmyslové odpadní vody z několika procesů zušlechťování kovů, kožedělného průmyslu, textilního průmyslu z pohledu jejich opětovného využití. ED může zde být využita i navíc např. jako rekuperátor vody a kovů z vyčerpaných lázní nebo oplachových vod z pokovovacích procesů.

5.3.6 Regenerace odpadních vod z galvanizoven

Nikl se používá pro procesy pokovování kovových kusů galvanickou lázní, po níž následuje několik stupňů oplachování vodou. ED lze použít k úpravě prvního oplachového roztoku, čímž se získá koncentrát Ni^{2+} recyklovaný do galvanické lázně a zředěný roztok recyklovaný do oplachových stupňů. Podle technologického uspořádání z pilotních testování se pomocí ED podařilo získat 90 % Ni (5 g/l oplachové odpadní vody). Lze očekávat že při optimalizaci procesu by bylo možné získat finální koncentrace kolem 15 %.

Byla prokázána účinnost ED při separaci Cu^{2+} . Za optimálních podmínek lze dosáhnout až 97% odstranění. ED může upravovat a recyklovat oplachovou vodu z elektrického pokovování, lázní a oplachových roztoků z kyanidového galvanického pokovování apod. [6].

5.3.7 Zinek

Se zinkem se provádějí různé procesy pokovování. Mezi nimi se povlakové vrstvy $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ vytvářejí prostřednictvím fosfátových pokovovacích lázní s H_3PO_4 . Oplachové roztoky kontaminované různými ionty (Zn^{2+} , Fe^{2+} , PO_4^{3-} , NO_3^-) lze upravit rovněž pomocí ED [4, 10, 11].

5.3.8 Olovo

ED bylo testována i pro odpadní vody obsahující olovo, které pochází z průmyslových procesů (týkajících se například baterií, elektroniky, tiskařských pigmentů, výbušin, metalurgických procesů). S modelovým roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ se při experimentech podporovaných analýzou

rozptylu posuzoval vliv koncentrace (100–1000 ppm), průtoku, napětí a teploty [11]. Separace byla ovlivněna především průtokem a za optimálních podmínek dosáhla ~ 95 %. Dalším důležitým provozním parametrem je pH. Optimální hodnoty pH se pohybují v rozmezí 3–5.

ED je možné použít i pro separaci dalších kovů jako jsou kadmium, chrom atd., a je možné ED používat i pro separaci směsí těžkých kovů.

5.3.9 Zkoncentrování OV s chloridem sodným

Pro koncentraci slané průmyslové odpadní vody je možné použít technologii elektrodialýzy. Jsou známé průmyslové podniky, které zpracovávají OV o koncentraci 1,1 % chloridu sodného pomocí ED na koncentraci až 15 % s tím, že koncentrace soli ve vyčištěné vodě se pohybuje 0,1 % až 0,5 %. Spotřeba elektřiny na tunu takovéto OV vody jsou udávány mezi 2 až 3 kW a náklady na čištění jsou vyčíslovány na 0,30 USD/t odpadní vody.

5.3.10 Nakládání s jinými odpadními vodami

Jedná se o využití ED pro separaci, odsolování, koncentraci, regeneraci nebo energetické využití aplikovaných na jiné průmyslové odpadní vody, které nebyly uvedeny v předchozích částech.

Odsolování pomocí ED může vést k opětovnému použití upravené komunální odpadní vody. Dále jsou studovány metody ED k regeneraci živin (stejně jako vody) a v některých případech těkavých mastných kyselin (VFA) z upravené odpadní vody a souvisejících podobných odpadních vod. Další studovanou aplikací ED je regenerace kapalných vysoušecích roztoků pro klimatizace. Kromě toho byly navrženy metody ED pro odsolování drenážních odpadních vod pro opětovné použití v zemědělství.

Sekundární nebo dokonce terciární odpadní vody z čistíren odpadních vod (ČOV) obvykle nelze znovu použít při zavlažování, pro doplňování vodonosné vrstvy nebo průmyslových procesech. Protože slanost upravených odpadních vod je relativně vysoká, zde ji lze opět vhodně snížit pomocí ED. MF se často používá před ED k odstranění nerozpuštěných látek a mikroorganismů. Předběžné úpravy, provoz EDR a čisticí postupy proti znečištění mohou alespoň částečně zachovat nebo obnovit vlastnosti znečištěných IEM.

Technologie založená na rychlé pískové filtraci s aktivním uhlím a EDR s kapacitou kolem 1 100 m³/den dodává upravenou odpadní vodu jako závlahovou vodu pro rostliny a rybníky Moody Gardens (Galveston, USA) [12–16]. Ve stejných pracích byly citovány další závody EDR (Střední východ). Na Gran Canarii byl pilotní závod MF-EDR testován na opětovné použití závlahové vody [17]. EDR dosáhlo snížení vodivosti a TDS o 89 %, resp. 74 %, z vod s průměrnou vodivostí 2,7 mS/cm a průměrnou TDS 1565 mg/l. Mezi dalšími fyzikálně-chemickými parametry bylo dosaženo odstranění: 79 % amoniaku, 88 % dusičnanů, 59 % fosfátu, 83 % BSK₅, 40 % CHSK, 50 % fekálních koliformních bakterií, z roztoků o koncentracích 24 mg/L, 50 mg/L, 56 mg/L, 18 mg/L, 65 mg/L, E_{coli} 4 kolonie/100 ml. Tento případ a řešení vede k mírnému snížení kapitálových nákladů ve srovnání s RO cca o 6 % [16–17].

V jiném zařízení s UF a RO pro opětovné použití zavlažování (Las Palmas, Gran Canaria) vyprodukovalo pilotní EDR 100–140 m³/den odsolené vody (500 mg/L) s 82–90 % výtěžkem.

Pilotní závod s kapacitou 144 m³/den sestával z předfiltrování 500 µm, koagulace-dezinfekce (Fe₂(SO₄)₃ a NaClO), 15 µm filtrace a EDR. EDR provedla odsolování ~ 70 % (1104 mg/L TDS v nástřiku EDR), čímž poskytla odpadní vodu pro opětovné použití v zahradnictví s TDS pod cílovou hodnotou 375 mg/l určenou normami. Specifická spotřeba energie je 1 kWh /m³ (60 % z toho připadá na EDR) a 82 % odpadní vody bylo získáno zpět s odhadovanými provozními náklady 0,18 \$/m³. Další výhodou ED je produkce chlornanu v anolytu, který lze poté použít k dezinfekci. Pilotní MF-RO a MF-EDR byly porovnány pro terciární odpadní vody obsahující chemikálie narušující endokrinní systém a farmaceutické výrobky a výrobky osobní hygieny, což ukazuje, že pouze RO je schopna podle očekávání odstranit tyto polutanty. Stejný závěr byl učiněn i z jiné studie, která vykazovala mírné odstranění některých sloučenin (48–58 %) a nízké odstranění zbývajících polutantů [18–21].

Existují i různá další schémata spojená s ED a dopřednou osmózou (FO). Tak např. voda extrahovaná FO ze sekundárního odtoku (koncentrace soli 0,05 M) tak, aby ji poskytla tažnému roztoku NaCl, byla následně odeslána do stupně ED. V retentátu FO byly zachyceny organické a anorganické látky, zatímco tažný roztok je obohacovaný vodou (zředěný z 0,5 M na 0,2 M). To poskytlo vysoce kvalitní vodu (0,81–0,88 mS/cm) pro FO. ED poháněná fotovoltaickou energií vykazovala Espec 4,98–5,57 kWh/m³ a η 78,2–100 %, zatímco odhadované náklady na systém vyrábějící pitnou vodu 130 l/den byly 3–7 USD/m³ [22].

5.3.11 Komunální čistírny odpadních vod

Komunální odpadní vody z ČOV mohou poskytovat živiny, tj. amoniak, fosforečnany, dusičnany a draslík, přičemž tyto složky mohou posloužit k výrobě hnojiv. Za tímto účelem mohou systémy ED koncentrovat živiny na bázi P před srážením/krytalizací struvitu, tj. (NH₄) MgPO₄.6 (H₂O), nebo fosforečnanů vápenatých. Několik studií testovalo jednotky SED s MVA na frakcionaci a koncentraci fosfátu. Experimenty se syntetickými odpadními vodami (3–7 mM KH₂PO₄ a 13–17 mM NaCl) dosáhly odstranění fosfátů 62,3 % s koncentrací produktu 16 mM při čistotě 44 % a odstranění Cl 87 %. Hodnoty η pro H₂PO₄²⁻ prostřednictvím AEM a pro Cl⁻ prostřednictvím MVA byly 26,6 %, resp. 63 %. Tyto výsledky byly získány při pH = 12 v produktu, protože za alkalických podmínek převládají multivalentní fosfáty (HPO₄²⁻ a PO₄³⁻). Krytalizací s CaCl₂ v peletovém reaktoru byl získán hydroxyapatit a kartit s účinností 82,7 %, což ukazuje proveditelnost integrovaného procesu. Dále jsou navrženy techniky ED také pro regeneraci hnojiv z přebytečných vedlejších proudů kalu (supernatant, centrát, filtrát) z komunálních ČOV. Ekonomická analýza ED odhadla celkové náklady na 0,392 USD/kg N (kapacita 29,5 m³/den), z čehož 65 % jsou provozní náklady (spotřeba energie ED je 2,36 kWh/kg) [22, 23]. Bohužel provozní náklady takto upravené ČOV jsou zvýšeny o cca 20 %, což je z pohledu provozovatele nepřijatelné. Zde tedy bude vše závislé na legislativních požadavcích jednotlivých států a na dotační politice.

5.3.12 Zemědělství

Zintenzivnění živočišné výroby způsobené masivní spotřebou masa má několik dopadů na životní prostředí, včetně dopadů spojených s nevhodnou likvidací surového nebo tráveného hnoje zvířat (např. eutrofizace). Zvířecí hnůj je kal, který obsahuje výkaly, slámu, moč a vodu, i když se v některých případech pevná frakce shromažďuje odděleně [24]. Obsah živin (P, K,

N) by mohl jako dříve umožňovat hnojení půdy hnojem zvířat. Hnůj může být navíc použit pro bioplynové stanice – anaerobní digesce. Přímé použití v zemědělství je bohužel omezeno náklady na dopravu a zápachem. Tyto problémy však může vyřešit separace a koncentrace živin ze surového nebo digestovaného hnoje. Velkou výzvou ED v této problematice je reverzace za účelem odstranění organického zanášení.

Membránové odsolovací technologie pro zemědělské účely se široce uplatňují v mnoha zemích světa. K dispozici jsou udržitelné a nákladově efektivní odsolovací technologie, jako je reverzní osmóza (RO), membránová destilace, přímá osmóza, membránový bioreaktor a elektrodialýza, které poskytují upravenou vodu. Bohužel takto upravené vody neobsahují požadované množství živin pro závlahu zemědělských polí nebo skleníkových hydroponií. To lze překonat použitím směsné vody, která splňuje požadovanou kvalitu závlahové vody pro rostlinnou výrobu. Přijetí hybridního systému nabízí mnoho výhod, například výrobu pitné vody a vody obohacené živinami při nízkých nákladech a spotřebě energie, pokud se využívá přírodní energie. ED lze využít k minimalizaci energetických nároků jiných membránových technologií. MD ve spojení se systémem ED lze také využít k výrobě vysoce kvalitní zavlažovací vody při nízké energetické náročnosti. Hybridní systém FO–ED vykazuje v pilotních projektech ve srovnání s jinými hybridními systémy vynikající výkon a velmi nízkou spotřebu energie [25]. Aby se maximalizoval zemědělský výkon a minimalizovaly dopady na přírodní vodní zdroje, mnoho zemí začíná využívat zavlažovanou vodu vyrobenou z různých zdrojů slané vody, aby se vyrovnalo s vysokými nároky na produkci potravin. Některá potenciální řešení mají vyvinout levné a na klimatu nezávislé vodní zdroje jak pro zavlažování, tak pro hnojení, které souvisejí s technologiemi odsolování. Účinné technologie odsolování pro zemědělství závisí na odsolování vody a rekultivaci odpadních vod. Mnoho zemí začalo používat odsolenou vodu pro zemědělské účely k uspokojení svých potřeb vody. Španělsko například spotřebovalo 22 % použité odsolené vody k zavlažování z celkové odsolovací kapacity 1,4 milionu m³/den [26], zatímco Kuvajť má odsolovací kapacitu vyšší než 1 milion m³/den a 13 % je určeno na zavlažování. Přesto se v současnosti k zavlažování používá pouze 0,5 % odsolené vody. Itálie a Bahrajn mají odsolovací kapacitu cca 64 700 m³/den a 620 000 m³/den, zatímco pro zemědělství se používá pouze malý podíl odsolené vody 1,5 % a 0,4 %. USA a Katar používají pro zemědělské účely pouze 1,3 %, resp. 0,1 %, odsolené vody.

Španělsko i Austrálie rovněž využívají technologii odsolování mořské vody pomocí SWRO pro výrobu vody pro zavlažování v zemědělství.

Další inovativní metoda využívající technologii RO byla vyvinuta v Austrálii Gregem Leslieem a Bruceem Suttonem a nazývá se sub-povrchová kapková závlaha (ROSDI) [22, 27]. Tento proces funguje na principech RO, ale místo použití vysokého aplikovaného tlaku na „slané“ straně membrány se k protlačení vody přes membránu používá napětí na straně půdy. Byl prokázán tok mezi 0,25 a 1,5 l/h.m² podle druhu plodin s rejekcí soli kolem 50 %. Tato nová technologie umožňuje extrahovat pouze tolik vody, kolik je nutné k zavlažování. Průměr trubkové membrány (2–5 cm) snižuje zanášení a akumulaci solí.

Některé překážky spojené s procesem RO bránily jeho využití pro zemědělské aspekty. Odsolená voda například neobsahuje přijatelné množství živin, boru či chloridů pro závlahovou vodu, do moře se vypouští velké množství solanky, do ovzduší se mohou uvolňovat škodlivé

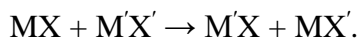
plyny, přebytek sodíku ovlivňuje půdu a výnosy, spotřeba energie a náklady na její úpravu jsou vysoké [26]. Kromě toho jsou navrženy strategie obnovy, které mají koncentrovat živiny a zajistit vhodnou kvalitu závlahové vody. Některé z těchto metod jsou adsorbenty, jako jsou adsorbenty na bázi uhlíku a sepiolitu, spolu s membránovými technologiemi, jako jsou procesy FO, ED, RO.

Tabulka 5.4: Standardy Organizace pro výživu a zemědělství (FAO) pro závlahovou vodu [27]

	Žádná omezení	Mírná omezení	Přísné omezení
pH	6,5–8,4		
Na (povrchová závlaha) [meg/l]	< 3 (69mg/l)	3–9	> 9
Na (postřiková závlaha) [meg/l]	< 3		
Cl (povrchová závlaha) [meg/l]	< 4	4–10	> 10
Cl (postřiková závlaha) [mg/l]	< 3		
B [meg/l]	< 0,7	0,7–3,0	> 3
NO ₃ -N [meg/l]	< 5	5 - 30	> 30

Zero liquid discharge (ZLD), elektrodialyzační metatéze (EDM) a selektivní ED

Moduly ED mohou být uspořádány tak, aby bylo možné provádět metatézi solí, známou také jako „dvojitý rozklad“ (výměna kationtů a aniontů mezi solemi).



EDM má čtyřpárově se opakující složení modulu, které zahrnuje dva kanály pro ředění a dva pro koncentráty, přičemž všechny se navzájem liší, komory v modulu jsou děleny dvěma AEM a dvěma CEM. Vstupní roztok (D1) obsahuje sůl nebo směs solí, zatímco substituční roztok teče podél druhého kanálu ředění (D2). Z roztoku D1 se anionty přesouvají na koncentrát C1 a kationty se přesouvají na koncentrát C2; zatímco ze substitučního roztoku D2 se anionty přenesou do koncentrátu C2 a kationty se přenesou do koncentrátu C1. Výsledkem je, že v produktech koncentrátu dochází k metatézi solí mezi krmivem a substitučním roztokem. Pro zvýšení výkonu ED lze do kanálů vložit iontoměničové pryskyřice (IXR). Hybridizace ED a iontové výměny (IX) se označuje jako elektrodeionizace (EDI) nebo kontinuální elektrodeionizace (CEDI).

V EDI jednotkách způsobuje kontinuálně regenerované lože IXR v diluátu (někdy také v koncentrátu) přírůstek vodivosti a snížení koncentrační polarizace. Tím je dosaženo vylepšeného transportu iontů, což umožňuje účinně zpracovávat velmi zředěné roztoky díky nižším elektrickým odporům a vyšším mezním proudům. Regenerace IXR *in-situ* se provádí pomocí H⁺ anebo OH⁻ z disociace vody, ke které dochází při bipolárních kontaktech částic IXR nebo mezi IXR a IEM. EDI je vhodnější než jeho zdrojové technologie pro výrobu průmyslové ultračisté vody a pro čištění některých druhů odpadních vod, např. odpadních vod obsahujících kovové ionty. Plně regenerované IXR mohou navíc ionizovat a odstraňovat slabě nabitě látky (SiO₂, CO₂, bór a NH₃).

Selektivní ED se vyskytuje v elektrodialyzátorech obsahujících monovalentní selektivní membrány (MVM), které mohou být anoxové (MVA) anebo katexové (MVC) a oddělují jednomocné a multivalentní ionty. Konkrétně má proces selektivní elektrodialýzy (SED) tříkompaktní konfiguraci s MVM a dvěma konvenčními IEM a frakcionuje ionty pomocí tří různých proudů. Byl vyvinut proces vázaný na SED-BMED pro konverzi směsí odpadních solí (NaCl a Na₂SO₄, vzniklých při syntéze barviv) na NaOH a oddělené kyseliny (HCl a H₂SO₄). Byly použity různé napájecí roztoky s koncentrací síranů od 26 do 840 mM a koncentrací chloridů od 63 do 497 mM. SED s MVA rozdělil soli na dva proudy produktu o čistotě ~ 90 % pro Cl⁻ a více než 90 % pro SO₄²⁻. Z těchto roztoků poskytly procesy BMED čistý NaOH a kyselé roztoky bohaté na HCl nebo H₂SO₄ o 87 %, resp. 93 %. Espec byl průměrně ~ 6,4 kWh/kg produktu pro SED s roztoky se střední až vysokou koncentrací, zatímco pro BMED to je 5 kWh/kg_{NaOH}.

I když se ZLD aplikace staví po celém světě a historicky je najdeme nejvíce v zemích Evropské unie, Austrálii, Středním východě nebo Mexiku, jejich tržní potenciál se v blízké budoucnosti předpokládá hlavně na území USA, Číny a Indie. Hlavními faktory pro jejich potenciál je rozložení těžkého průmyslu, počet a růst obyvatel a jejich ekonomická síla.

Tradiční těžební průmysl na pevnině se potýká s problémy kvůli vyčerpání vysoce kvalitních nerostných surovin, nedostatku vody a energie, environmentálním problémům a geopolitickým konfliktům. Mořská voda na Zemi obsahuje přibližně 5×10^{16} tun solí, což je podle odhadů mnohem více než všechny nerosty dostupné ze všech pozemních dolů dohromady. V mořské vodě se nachází většina známých prvků, i když mnohé z nich jsou ve velmi nízkých koncentracích. Čtyři nejkoncentrovanější kovy – sodík, hořčík, vápník a draslík – se již blíží svému komerčnímu vytěžení a diskutuje se také o těžbě dalších kritických kovů a cenných prvků, jako jsou prvky vzácných zemin, kovy platinové skupiny (PGM), lithium, měď, kobalt, stříbro a zlato [28, 29]. Přestože relativně nízká koncentrace minerálů v přírodní slané vodě znesnadňuje realizaci extrakce, odsolovaná solanka vykazuje mnohem vyšší salinitu, a po dalším získávání sladké vody je pravděpodobné, že solanka dosáhne téměř nasycené koncentrace, což výrazně zvýhodní extrakci minerálů. Zájem o získávání surovin ze solanky vznikl od 70. let 20. století. Zájem o tyto proudy nabral na dynamice v posledních 5 letech. Důvody tohoto rychlého nárůstu zájmu jsou: prudký nárůst odsolovací kapacity po celém světě, pozoruhodný odpočet nákladů na odsolování a vznik nových vývojových metod k získávání těchto surovin. Díky těmto novým pokrokům by se extrakce minerálů z odsolovacích solanek mohla stát proveditelnější a ekonomičtější.

Tabulka 5.5: Přehled odsolovacích zařízení ve světě

	Počet odsolovacích zařízení	Odsolovací kapacita	
		(milion m ³ /den)	(%)
Celkem ve světě	15 906	95,37	100,0
Blízký východ a Severní Afrika	4 826	45,32	47,5
Východní Asie a Pacifik	3 505	17,52	18,4

Severní Amerika	2 341	11,34	11,9
Východní Evropa	2 337	8,75	9,2
Latinská Amerika a Karibik	1 373	5,46	5,7
Jižní Asie	655	2,94	3,1
Východní Evropa a Centrální Asie	566	2,26	2,4
Sub-Saharská Afrika	303	1,78	1,9

Obecně lze složky odsolovacích koncentrátů rozdělit na:

a) **hlavní složky** jako jsou chloridy (Cl^-), sodík (Na^+), sírany (SO_4^{2-}), hořčík (Mg^{2+}), vápník (Ca^{2+}), draslík (K^+), a

b) **vedlejší složky**, definované jako ty, které se vyskytují v koncentracích nižších než 1,0 mg/l, jako je lithium (Li^+), rubidium (Rb), bor (B), stroncium (Sr), indium (In), baryum (Ba), nikl (Ni), uran (U), cesium (Cs) a germanium (Ge).

Šest nejrozšířenějších iontů mořské vody v sestupném pořadí jsou chloridy (Cl^-) > sodík (Na^+) > sírany (SO_4^{2-}) > hořčík (Mg^{2+}) > vápník (Ca^{2+}) > draslík (K^+). Koncentrace minerálů v solance je obvykle dvakrát vyšší než v mořské vodě, což podporuje jejich krystalizaci před nebo po adsorpci pro další zkoncentrování. V současné době jsou pro vyhodnocení proveditelnosti získávání minerálů z mořské vody nebo odsolovacího koncentrátu důležité úvahy o technologii, spotřebě energie a nákladech, jakož i o výkyvech na trhu získaných minerálů.

Směsné solné proudy, jako je směs NaCl a Na_2SO_4 , se obvykle získávají z běžných odsolovacích procesů. Aby bylo možné splnit požadavek na využití soli, má selektivní separace jedno a vícevalentních iontů důležité uplatnění při opětovném využití vody, odsolování a výrobě soli. Obecně existují dva způsoby frakcionace dvojmocné a monovalentní soli: selektrodialýza (SED) a proces nanofiltrace (NF). Výkonnost iontové frakcionace závisí na permselectivitě nanofiltrační membrány a monovalentní iontoměničové membrány. Vývoj monovalentní iontoměničové membrány je proto pro získávání minerálů zásadní.

Obecně se zjistilo, že iontová frakcionace se řídí speciálními vlastnostmi iontů, dielektrickou exkluzí a sterickou překážkou [30]. Kromě toho je důležité vyvinout vysoce monovalentní aniontově selektivní membrány (MASM) se stabilní strukturou pro širokou škálu aplikací. Za účelem realizace účinné separace monovalentních/valentních aniontů Liao aj. [31] připravili MASM membrány smícháním poly(arylen ether sulfonu) obsahujícího amin (PAES- NH_2) s 15 % hm. sulfonovaného polysulfonu (SPSf), po kterém následovalo roubování postranních alkylových řetězců zakončených imidazolovou solí na páteř PAES. Při proudové hustotě 2,5 mA/cm^2 vykazoval vynikající permselectivitu ($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$) 21,8 v procesu ED, k čemuž přispívá elektrostatický odpudivý rozdíl záporně nabitých sulfonátových skupin vůči monovalentním iontům Cl^- a dvojmocným iontům SO_4^{2-} a rozdíl hydratované energie.

Procesy získávání lithia ze zdrojů mořské vody lze rozdělit do čtyř kategorií: srážení, iontová výměna a sorpce, extrakce kapalina–kapalina a membránový proces.

Hořčík je po sodíku a chloridu třetím nejrozšířenějším prvkem rozpuštěným v mořské vodě. Proud odsolovací solanky obsahuje vysokou koncentraci hořčíku až 2,51 kg/m³, který by mohl být využit jako zdroj cenných hořčíkových produktů a má potenciál vytvářet ekonomické, sociální a ekologické přínosy, jako je čištění odpadních vod, zpomalovače hoření, stavební a chemické látky atd. V **Tab. 5.6** jsou uvedeny metody používané pro získávání hořčíku z mořské vody a jejich výsledky spolu s aplikacemi produktů.

Tabulka 5.6: Metody získávání hořčíku z odpadních roztoků

Produkt	Aplikace	Metoda	Výsledky
MgO	Metalurgie, žáruvzdorné hmoty, zemědělství, farmacie	Srážení pomocí alkálií, Membránová separace IEM a alkalického postupu	Čistoty produktů vyšší než 99,5 %, srážení a kalcinace Mg(OH) ₂ . Celkové provozní náklady odsolování lze výrazně snížit, i když se vyrábí pouze MgO
Mg(OH) ₂	Žárohmoty, farmacie, chemický průmysl	Přídavek vápna; srážení reakcí MgCO ₃ s hydroxidem amonným; Odvzdušňování	Čistota obvykle pod 80 % PŘÍ POUŽITÍ vápna je cca 99% výtěžnost Mg ve formě Mg(OH) ₂ při srážení; 99 % Mg(OH) ₂ při srážení finální čistoty je dosaženo pomocí deaerací
Struvit	Struvit	ED, Anaerobní digestát	Vyšší Mg ²⁺ , při nižší proudové hustotě, přítomnost Ca ²⁺ neovlivňuje frakcionalizaci Mg ²⁺ , poměr Mg/Ca vede k vyššímu obsahu struvitu
MgSO ₄		Srážení	Srážení 93% čistota, ve formě MgSO ₄ ·7H ₂ O; více než 90 % čistoty je dosahováno ve formě MgSO ₄ ·6H ₂ O

Stále nejpoužívanější technikou pro získávání hořčíku z odsolovací solanky je stále srážení přidáním alkálie. Aby se však dosáhlo ZLD a snížily se problémy s vlivy na životní prostředí, jako je sekundární znečištění a likvidace kalů, bylo také prokázáno, že nové technologie, jako je krystalizace a ED, mají vysokou účinnost při získávání hořčíku z permeátu SWRO.

Potravinářství

Technologie ED jsou zvláště vhodné pro nízko maržový velkoobjemový potravinářský průmysl. Umožňují výrazné zvýšení hodnoty potravinářských výrobků při relativně nízkých výrobních nákladech.

Mlékárenství

Syrovátka je vedlejším produktem z mlékárenského průmyslu vytvářeným ve velkém množství. Jeho likvidace vyvolává problémy s životním prostředím kvůli vysokému obsahu organických kyselin a rozpuštěných látek.

Zkoncentrovaná syrovátka pomocí NF nebo RO je procesem ED odsolována pro účely dalšího zpracování, např. pro výrobu dětské výživy. Výhodou procesu ED je možnost snadné škálovatelnosti obsahu minerálních látek v syrovátce v závislosti na dalším zpracování a receptuře výživových doplňků.

Obdobně je možné zpracovat laktózoové proudy po separaci proteinů pomocí UF, a to jak z mléka, tak syrovátky – zpracovává se pomocí ED v tomto případě tzv. UF permeát dle zdroje, tj. buď mléčný nebo syrovátkový. Dle následného výrobního schématu zpracování laktózy je možné purifikovat pomocí ED i tzv. mateční roztok („mother liquor“) po separaci krystalů laktózy.

Ovocné džusy

Zde je technologie ED využívána ke snížení obsahu organických kyselin, tj. tedy k úpravě pH.

Masný a rybí průmysl

Možné vedlejší produkty ze zpracování ryb a masa jsou zdroj vysoce hodnotných látek; některé tyto odpadní proudy jsou fermentačně zpracovávány a tyto roztoky je opět možné separovat pomocí ED (např. mukózu). Všeobecně lze konstatovat, že ED lze použít na různé druhy aminokyselin (kolagen). Mukóza je přírodní protein získávaný enzymatickou hydrolyzou prasečí slizniční tkáně. Dalším zpracováním se z mukózy získává farmaceutický heparin. Mukóza je po předčištění odsolována pomocí elektrodialýzy, zahušťována a sušena.

Galaktooligosacharidy (GOS)

Proces kombinuje běžnou demineralizaci nanofiltrací v režimu diafiltrace a elektrodialýzu pro hlubší odsolení, protože klíčovou složkou minerální soli je síran sodný. Počáteční sušina roztoku byla 15 %, obsah popela v sušině byl 2,5 % (kvalita D70). Proces odsolování je veden při konstantním napětí a teplotě 15 °C, kdy průměrná proudová hustota činila 30 A·m⁻². Elektrodialýza umožnila snížení obsahu popela v sušině pod 0,3 %. Průměrná intenzita toku solí byla 77 g·m⁻²·h⁻¹). Pro roztok o refraktometrické sušině kolem 15°Brix šlo o odsolení z 3,5 mS·cm⁻¹ na hodnotu v intervalu od 0,4 do 0,5 mS·cm⁻¹. Uvedeným krokem může elektrodialýza pomoci vyrobit produkt vhodný i pro kojeneckou výživu.

Laktulóza

Rožtok sacharidu laktulózy může sloužit jako projímadlo. O produkci jeho odsolených roztoků jeví zájem potravinářské nebo biotechnologické společnosti. Cílem elektrodialýzy je vysoký stupeň odsolení pro zajištění kvality produktu pro lidskou spotřebu. ED je schopná zajistit odsolení produktu v rozmezí stupně odsolení D50 a D70 (4,0 až 2,5 % popela v sušině).

Celosvětová produkce potravin do roku 2050 se musí **zdvojnásobit**, aby odražela nárůst obyvatelstva a měnící se stravovací návyky. V současné době čelíme změnám klimatu, které mají dopad na biologickou rozmanitost, kvalitu půdy a vody, a zároveň se musí reagovat na poptávky na globálním trhu, což bude zvyšovat tlak na využití odpadních proudů z potravinářství, jak za účelem využití v potravinářství a krmiv, tak za účelem zvýšení produkce. Tento vliv bude působit i na zpracovatele, kteří budou nuceni zvyšovat kapacity svých výroby. I když jsou potraviny z EU kvalitní, existuje zde stále větší tlak na udržení kvality a bezpečnosti těchto potravin. Bohužel se mění i sortiment pěstování odrůd a typů plodin na polích v EU.

Tento jev bude souviset s nárůstem maximálního využití jak ve zpracování a získávání cenných látek z odpadních proudů potravinářství, tak s nutností recirkulace používaných vod v potravinářství. Proto se předpokládá stabilizace a rozvoj elektromembránových procesů v potravinářství.

5.3.13 Regenerace baterií

ED má velký potenciál při získávání kovů z pevných matic (např. zemin, popílku, sedimentů a hlušiny). Další z možností a možnou aplikací ED je při recyklaci a využití zbytků ze sekundární regenerace baterií, tj. zejména z procesů hydrometalurgie, jako jsou např. lithium-iontové baterie (LIB).

LIB jsou v současnosti hlavní zařízení pro ukládání energie používané v moderní elektronice, tj. že se dnes běžně vyskytují ve většině přenosných elektronických zařízení. Dalšími aplikacemi, které zvyšují poptávku po LIB, jsou hybridní a elektrická vozidla, skladování energie z obnovitelných zdrojů a vlastní výroba baterií. Široká škála aplikací LIB je motivována jejich charakteristikami: vysoká hustota energie, dlouhá životnost, vysoká účinnost, široký rozsah provozní teploty, vysoká spolehlivost, relativní bezpečnost, chemie s ekologickými materiály, rychlé dobíjení a nízká samo vybíjecí rychlost.

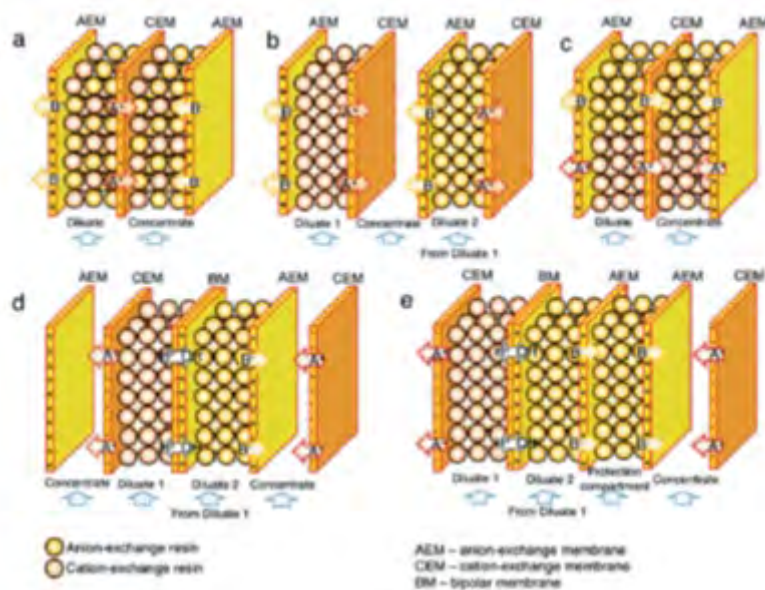
Používání LIB v těchto odvětvích podporuje vývoj technologií s nižšími emisemi uhlíku. Například US Energy Information Administration předpověděl, že prodej elektrických vozidel dosáhne do roku 2035 6,9 milionu [31–35]. Poptávka po LIB v těchto rozvíjejících se odvětvích má za následek zvýšení pozornosti věnované recyklaci použitých baterií. Odhaduje se, že procento lithia použitého na výrobu baterií vzroste do roku 2025 na 66 % současné celosvětové výroby. Pokud jde o využití lithia, ve zprávě o stavu UNEP se uvádí, že se recykluje méně než 1 % lithia [33].

Navzdory tomu, že samotné lithium je považován za materiál šetrný k životnímu prostředí, likvidace odpadu z LIB s sebou nese rizika pro životní prostředí. Některé složky baterií jsou totiž toxické pro životní prostředí. Suroviny používané v LIB, jako je kobalt a přírodní grafit, mají vysoký ekonomický význam a jsou klasifikovány jako „kritické suroviny“. Kobalt je považován za překážku v odvětví LIB, který lze řešit pouze obnovou a recyklací baterií. Dalšími relevantními prvky pro sektor LIB jsou Al, Fe, Ti, P, Mn, Ni a Cu. Současné trendy spotřeby lithia jej řadí na seznam kritických materiálů do roku 2030. Dále se lithiové zdroje, převážně získávané ze slaných jezer a solných pánví, nacházejí ve velmi omezeném počtu regionů, zejména v Argentině, Chile, Bolívii, Číně, USA, Kanadě, Rusku, Kongu a Srbsku.

5.4 Elektrodeionizace (EDI)

Elektrodeionizace (EDI), která kombinuje výhody elektrodialýzy (ED) a konvenční iontoměničové procesy (IX) je běžně používána pro výrobu ultračisté vody. Se schopností provádět nepřetržitý a hluboký deionizační proces bez regenerace chemikálií našla EDI řadu nových zajímavých aplikací, např. při čištění odpadních vod a separaci, čištění biotechnologických produktů, a i další potenciálních využitích. V procesech elektrodeionizace jsou komory mezi iontově-výměnnými membrány vyplněny iontoměničovými pryskyřicemi jednotlivých typů ionexu nebo mixem o různém poměru anexové nebo katexové pryskyřice. To

umožňuje regeneraci pryskyřice in-situ v důsledku vytvoření hydroxylových a vodíkových iontů rozštěpením vody způsobeného elektrickým přepětím. Takováto výplň zároveň snižuje odpor v dané komoře. EDI má několik výhod oproti tradičním iontové výměně – nepřetržitý provoz, regenerace pryskyřice *in-situ*, nevznikají žádné eluátové odpady jako z iontoměničových regenerací. Podobně jako elektrodialýzu je možné elektrodeionizaci provozovat s využitím bipolárních membrán nebo se dá použít pro nevodné roztoky. Nevýhodou EDI je, že vyžaduje vysoce kvalitní napájecí vodu, typicky s celkovým obsahem rozpuštěných solí nižším než 25 mg/litr. Z tohoto důvodu se používá předúprava vody pomocí reverzní osmózy.



Obr. 5.2 Možné konfigurace EDI modulů. a) mixbed, b) neplněná C komora, c) vrstvené komory, d) s bipolární membránou (BMEDI) a s neplněnou C komorou, e) BMEDI s přidavným ochranným prostorem [35]

5.4.1 Aplikace EDI při úpravě vodných roztoků

Elektrodeionizace představuje inovativní metodu čištění vody, která byla poprvé objevena v roce 1955. Tato technologie byla původně navržena pro odstraňování radioaktivních odpadních vod, což dokazuje její důležitou roli v oblasti vodního hospodářství. Pozdější dekády, konkrétně období mezi lety 1950 a 1970, přinesly studie zaměřené na využití EDI při výrobě ultra čisté vody z brakické vody z vodovodních řádů.

EDI se ukázala jako úspěšná technologie pro různé účely v oblasti úpravy vody, mezi které patří:

- odsolování vody,
- změkčení vody,
- obnova zdrojů vody,
- odstranění kovových iontů [36].

Kromě těchto aplikací byly provedeny výzkumy zaměřené na odstranění celkového organického uhlíku (TOC), oxidu uhličitého, oxidu křemičitého a boru z odpadních vod [36]. Tyto rozmanité schopnosti EDI ukazují na její flexibilitu a efektivnost v boji proti různým typům znečištění.

5.4.2 EDI pro odstranění kovových iontů

Většina výzkumu EDI se zaměřuje na odstraňování radioaktivních a nebezpečných kovů, jako je kobalt, nikl, stroncium, kadmium a měď atd. z mono nebo vícesložkových roztoků. Ionty těžkých kovů jsou jedním z typů hlavních znečišťujících látek ve vodě, které představují vážná zdravotní rizika uvnitř biologických systémů, pokud jsou užívány nad svým nebezpečným koncentračním limitem kvůli své toxické, karcinogenní, mutagenní a kumulativní povaze. V souladu s tím se maximální povolené koncentrační limity různých těžkých kovů stanovené Světovou zdravotnickou organizací (WHO) pohybují od 0,005 do 0,1 mg.l⁻¹. Ionty těžkých kovů mohou pocházet buď z přírodních nebo antropogenních zdrojů. Vzhledem k závažným účinkům na lidské zdraví je sanace vody z těchto těžkých kovů kritická [37].

5.4.3 Odstranění arsenu

Arsen (As) je metaloid a je běžně klasifikován WHO (vedle jiných těžkých kovů kvůli jejich podobné toxicitě a hustotě) jako karcinogenní látka kategorie I. EPA uvádí maximální povolenou koncentraci As iontů v potravinách a pitné vodě 0,01 mg.l⁻¹. Běžné oxidační číslo As zahrnuje +3 a +5. EDI systém lze použít k odstranění As z odpadních vod a pitné vody, přičemž účinnost může dosáhnout až 99 %. Důležité faktory ovlivňující výkon zahrnují konstrukci modulu, aplikované napětí a úroveň nasycení pryskyřice. Optimální hodnota pH pro nejvyšší kapacitu odstranění je kolem 8. Výzkumy ukazují, že při nižším napětí (5–20 V) může EDI dosáhnout až 98,8 % účinnosti odstranění As [37].

5.4.4 Odstranění chromových iontů

Chrom (Cr) se přirozeně vyskytuje v zemské kůře v proměnlivých oxidačních stavech v rozmezí od +2 do +6 [38]. Nejběžnější oxidační stav Cr ve vodě je +3 a +6, Cr(VI) jsou vysoce rozpustné, toxické a karcinogenní. Jejich primárním zdrojem jsou antropogenní činnosti ze zpracování kovů, koželužen, výroby chromátů, svařování nerezové oceli a výroby ferochromových pigmentů. Podle WHO je přípustný limit koncentrace Cr v potravinách a pitné vodě 0,05 mg.l⁻¹ [36].

Jak již bylo zmíněno dříve, proces EDI funguje na principech procesů IEX a ED a vykazuje vyšší energetickou účinnost než oba zmiňované procesy. Pro srovnání, procesy IE a ED odstraňují ionty Cr do 50 % a 90 % se spotřebou energie 0,91 a 1,21 kWh m⁻³, [36]. Proces elektrodeionizace (EDI) nabízí výrazně vyšší energetickou účinnost ve srovnání s tradičními procesy iontové výměny (IEX) a elektrodiálýzy (ED). Zatímco procesy IEX a ED odstraňují ionty chromu s účinností 50 % a 90 %, při energetické spotřebě 0,91 a 1,21 kWh.m⁻³, proces EDI dosahuje až 99,8% odstranění iontů Cr s výrazně nižší spotřebou energie 0,167 kWh.m⁻³.

5.4.5 Odstranění kobaltu

Průmyslové odpadní vody obvykle způsobují kontaminaci kobaltem (Co) ve vodě, protože je široce používán v různých průmyslových odvětvích, např. v magnetických materiálech, slitných karbidech, keramice, slitinách na bázi kobaltu, chemii a elektronice. Co je radioizotop (^{60}Co) který se často používá v jaderných elektrárnách jako primární chladivo a je součástí léků pro radioterapii. Stopové množství kobaltu je pro člověka nezbytné (například Co je základní složkou vitamínu B12). Požití Co ve vyšších koncentracích však může vést k závažným zdravotním problémům, které mohou mít za následek i smrt. WHO stanovila přípustný limit koncentrace Co ve vodě a potravinách na $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ [36].

Elektrodeionizační (EDI) systémy dosáhly účinnosti přes 97 % při odstraňování Co iontů z odpadních vod. Přídavek ultrafialově upravené iontovýmenné textilie (IET) do systému CEDI zvýšil proudový výstup, což vedlo k vyšší účinnosti odstraňování. Další techniky zahrnují kombinaci silně kyselého a slabě bazického iontovýmenného lože, která snižuje koncentraci Co^{2+} z 300 na 2 mg.l^{-1} , nebo použití EDTA jako komplexotvorného činidla, které umožnilo selektivní odstranění $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ díky Donnanovu vylučovacímu efektu. Systémy založené na elektrostatickém stínění prokázaly vysokou účinnost při čištění odpadních vod z galvanického pokovování, přičemž koncentrace Co^{2+} klesla pod $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

5.4.6 Odstranění niklu

Nikl (Ni) je potenciální karcinogenní kov a může vést k různým zdravotním problémům, tj. plicní fibróze, gastrointestinálním potížím, nosohltanu, dermatologickým onemocněním a zhoubným nádorům. Hlavními přispěvateli ke znečištění Ni v životním prostředí jsou nerezová ocel, instalatérství, pokovování a potravinářský průmysl. Podle WHO je nejvyšší přípustná úroveň Ni^{2+} v potravinách a vodě je $0,07 \text{ mg.l}^{-1}$. K detoxikaci odpadních vod obsahujících Ni jsou v současnosti používány techniky čištění, jako je chemické srážení, IEX, adsorpce, elektrokoagulace, biologické přístupy a membránová separace.

Lu a jeho tým vyvinuli dvoustupňovou EDI metodu, která zaručuje téměř dokonalé odstranění niklu z odpadních vod. První stupeň procesu dosahuje 94% odstranění Ni^{2+} , zatímco druhý stupeň zvyšuje účinnost na 96,7 %. Výsledná voda má vysokou čistotu a může být znovu využita jako procesní voda. Tento systém také snižuje množství vypouštěných odpadních vod o 7200 m^3 ročně a generuje finanční úspory ve výši $27\,000 \text{ €}$ [36].

Spoor a jeho kolegové zkoumali různé metody aplikace napětí na lože iontovýmenných pryskyřic. Výzkum ukázal, že nízko zesítené pryskyřice mají vyšší absorpční kapacitu pro Ni^{2+} , ale čelí problémům s botnáním při regeneraci. Dzyazko popsal využití makroporézních iontoměníčů, zatímco Rozhdestvenska zavedla inovativní elektromigrační metodu využívající hydrogel hydrofosforečnanu zirkoničitého (ZHP). Zvýšená kapacita iontové výměny je vysoce závislá na pH.

Systém MFEDI představuje další krok k vyšší efektivitě odstraňování niklu. Použitím iontoměníčů s funkčními skupinami kyseliny fosforečné dokáže tento systém snížit spotřebu energie až o 73 % ve srovnání s tradičními procesy. Technologie MFEDI také umožňuje vysoký poměr rekuperace vody při optimalizované spotřebě energie. Pokročilé technologie, jako je dvoustupňový EDI a MFEDI, představují zásadní přínos v boji proti znečištění životního prostředí niklem [36, 38].

5.4.7 Odstranění iontů mědi

Měď (Cu) je nezbytný stopový prvek, který hraje klíčovou roli v mnoha biologických procesech. Podporuje pevnost šlach a chrupavek, funguje jako kofaktor pro enzymy a společně s železem a zinkem přispívá k celkovému zdraví organismu. Nadměrná koncentrace mědi však může způsobit zdravotní komplikace, jako jsou gastrointestinální problémy, Wilsonova choroba či poškození jater. Primárními zdroji kontaminace Cu jsou různá průmyslová odvětví, jako je zpracování kovů, papírenství, výroba celulózy, hnojiv, vodárenství, polovodiče, mobilní telefony, baterie, elektronické čipy, pesticidy (insekticidy a fungicidy), katalyzátory a těžba. Podle WHO je maximální povolená hladina Cu v pitné vodě a potravinách $1,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Velká pozornost je tedy věnována vývoji nových metod čištění průmyslových odpadních vod kontaminovaných Cu a dalšími těžkými kovy [36].

Jednou z pokročilých metod čištění odpadních vod je technologie CEDI (kapacitní deionizace), která umožňuje nejen produkci vysoce čisté vody, ale také získání síranu měďnatého (CuSO_4) zpět z oplachových odpadních vod. To umožňuje jeho recyklaci v procesech galvanického pokovování. Výsledky studií ukazují, že jednostupňový proces CEDI účinně odstraňuje měď a zároveň produkuje koncentrovaný roztok CuSO_4 s koncentrací kolem 4000 mg/l . Pro stabilní a efektivní provoz je nutné regulovat pH a optimalizovat konfiguraci zařízení. Výzkumy ukazují, že nízké pH a vhodně navržený modul mohou zabránit tvorbě vodního kamene ve formě oxidu mědi (CuO) [36].

Další výzkumy navrhují využití smíšených pryskyřic („mix-bed“) mezi membránami k dosažení vyšší účinnosti. Metoda dosáhla odstranění mědi až $\sim 88 \%$. Klíčovými faktory ovlivňujícími účinnost jsou však ukládání mědi na katodě, boční difuze iontů a vznik vodního kamene na membránách. Výsledky studií dále vedly k zavedení mikroprůtokových modulů EDI, přičemž studie na nich založených naznačují, že účinnost mikroprůtokových systémů závisí na parametrech, jako je hustota mědi, průtok roztoku a koncentrace kyseliny sírové (H_2SO_4) v elektrodovém roztoku.

5.4.8 Odstranění ostatních kovových iontů

Grebeňuk a kol. [39] představili EDI systém pro odstranění Zn^{2+} z vody, při kterém byla použita centrální komora potažená polyelektrolytem. Tento povlak měl dva zásadní dopady na proces odstraňování solí: zvýšení pH v odsolovacím prostoru a efektivní přenos Na do koncentračního prostoru. Výsledky ukázaly, že polyelektrolytem potažená pryskyřice umožnila přibližně 50násobné snížení koncentrace Zn^{2+} z původních $1440 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na $32 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, což je výrazné zlepšení oproti nepotažené pryskyřici.

Bašta a kol. [40] vyvinuli hybridní EDI proces pro Pb^{2+} , kde byly použity iontoměničové membrány (IEM) a katexové textilie v centrálních komorách modulu EDI. Přítomnost slabě a silně kyselých funkčních skupin (karboxylová a sulfonová kyselina) v textilií významně zvýšila účinnost odstraňování Pb^{2+} . Systém dosáhl až 95% účinnosti odstranění a snížil koncentraci Pb^{2+} ve vstupním roztoku z $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na pouhý $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, přičemž elektroregenerace měla 100% poměr při nízké energetické spotřebě.

Souilah a kol. [41] demonstrovali schopnost EDI systému vyčistit průmyslové odpadní vody od iontů Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+} . Při aplikované proudové hustotě $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ byla získána

ultračistá voda s celkovou slaností $0,02 \text{ g.l}^{-1}$ a vodivost se snížila na pouhých $40 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$. Výsledky potvrdily účinnost EDI při různých úrovních znečištění.

Feng a kol. [42] navrhli upravenou konfiguraci membránového modulu EDI, která se ukázala jako účinná při odstraňování Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} a Cr^{3+} . Tato inovace umožnila dosáhnout až 99,8% účinnosti odstranění a proudové účinnosti 38 %. Navíc byla zvýšena regenerace procesu přidáním malého množství Na_2SO_4 do roztoku a zvýšením počáteční koncentrace nástríku spolu s hodnotou aplikovaného napětí.

Müşerref Arda a kol. [36] představili efektivní využití EDI systému a polymerního sorbentu impregnovaného iontovou kapalinou (ILIS) pro odstranění manganu (Mn^{2+}). Sorpce Mn^{2+} byla závislá na pH a maximálního snížení bylo dosaženo při pH 9. Rovnováhy sorpce bylo dosaženo za 20 minut. Optimalizací koncentrace H_2SO_4 , vstupního průtoku a aplikovaného potenciálu bylo možné účinně snížit koncentraci Mn^{2+} ve vstupním roztoku.

EDI systém v konfiguraci MFEDI byl použit k odstranění Cd^{2+} , přičemž byly vyvinuty elektrody na bázi grafitového prášku [180]. Tento materiál funguje jako elektrostatická stínící zóna, která umožňuje současnou chemickou a elektrickou obnovu ložisek iontoměničové membrány. Systém produkoval ultračistou vodu s koncentrací Cd^{2+} pod $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ [36].

5.4.9 EDI pro změkčování vody

EDI je moderní technika, která umožňuje odstranění iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} z vyčištěné vody s vysokou účinností. Výsledky ukazují, že proces EDI dokáže odstranit 99,7 % iontů Ca^{2+} a 99,97 % iontů Mg^{2+} , což svědčí o jeho výjimečné efektivitě. Tvrdost vody z vodovodu přitom může být snížena na hodnotu nižší než $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Tento proces zároveň vykazuje nízkou spotřebu energie, což činí technologii EDI nejen rychlou, ale i nákladově efektivní metodu [36].

Lee a jeho spolupracovníci zkoumali vylepšený systém EDI, nazvaný EDIR, který využívá periodické obrácení polarity. Tato inovace inhibuje tvorbu vodního kamene na membránách a zvyšuje účinnost regenerace iontů. Výsledky ukazují, že systém EDIR dosahuje odstranění iontů tvrdosti bez tvorby vodního kamene na povrchu membrán, což zlepšuje dlouhodobou udržitelnost procesu. Liu a jeho kolegové vyvinuli novou konfiguraci modulů EDI, která umožňuje hluboké odsolování a změkčování vody. Tato konfigurace zahrnuje membránově chráněné oddíly naplněné specifickým podílem smíšeného lože, což minimalizuje zanášení membrán. Ve zkouškách byla napájecí voda s tvrdostí (CaCO_3) $7,9 \text{ mg.l}^{-1}$ úspěšně odsolena s účinností 99,8 % při aplikovaném napětí 8 V. Tento systém běžel stabilně po dobu 400 hodin bez zanášení, což potvrzuje jeho výhodu v praktických aplikacích [36, 43, 44].

V zemědělských oblastech je koncentrace dusičnanů často nad přípustnými limity pro pitnou vodu, což vyžaduje efektivní metody jejich odstraňování. EDI se ukázala jako účinná technologie pro eliminaci dusičnanů z podzemních vod. Parker a jeho tým vyvinuli metodu EDI s iontově selektivní pryskyřicí, která dosáhla účinnosti >99 % při spotřebě energie $0\text{--}1,7 \text{ kWh.m}^{-3}$. Oproti tradičním metodám nabízí tato inovace vyšší míru regenerace.

Zhang, Chen a jejich kolegové zkoumali EDI pro odstraňování dusičnanů ze zemědělských odpadních vod. Výsledky prokázaly, že proces EDI dokáže odstranit >90 % dusičnanů při nízkém konstantním napětí (1,9 V), což je energeticky úsporné. Navíc byly ionty tvrdosti jako

Ca^{2+} a Mg^{2+} úspěšně regenerovány, což umožňuje kontinuální a udržitelné řešení pro úpravu podzemních vodních zdrojů [36].

5.4.10 EDI pro dekontaminaci radioaktivních vod

Kontaminace vodních zdrojů radioaktivním odpadem představuje globální ekologickou hrozbu s vážnými dopady na lidské zdraví a životní prostředí. S rozvojem jaderných technologií vzrůstá potřeba efektivních metod pro eliminaci radioaktivních stopových prvků z odpadních vod, tj. především kapacitně elektrodialytické deionizace (CEDI), která se ukazuje jako perspektivní řešení [36].

Tradiční metody, jako iontová výměna (IEX) a odpařování, byly dlouhodobě využívány díky jejich jednoduchosti a účinnosti. Nicméně tyto metody čelí několika problémům:

- IEX generuje velké množství radioaktivních vyčerpaných pryskyřic, jejichž likvidace je náročná.
- Odpařování trpí problémy s korozí, usazováním vodního kamene a vysokými energetickými nároky.

S rostoucími požadavky na ekologickou udržitelnost a bezpečnost vodních zdrojů je nezbytné hledat nové inovativní přístupy. Technologie CEDI kombinuje principy elektrodialýzy a iontové výměny, čímž zvyšuje účinnost odstranění radioaktivních stopových prvků, jako jsou cesium (Cs^+), stroncium (Sr^{2+}) a thoriové ionty (Th^{4+}). Výsledky studií ukázaly, že CEDI dosahuje účinnosti odstranění >99,9 % pro nízké koncentrace radioaktivních iontů. Výrazného snížení množství radioaktivní pryskyřice v porovnání s tradičními metodami.

Studie Zahakifara a kol. zdůraznila význam CEDI při použití umělé neuronové sítě (ANN) k optimalizaci parametrů, jako je aplikované napětí a průtok. Bylo zjištěno, že vyšší napětí zvyšuje kapacitu odstranění iontů, zatímco vyšší průtok ji naopak snižuje. Optimální podmínky vedly k 67,6% odstranění Cs^+ a 97,6% odstranění Sr^{2+} .

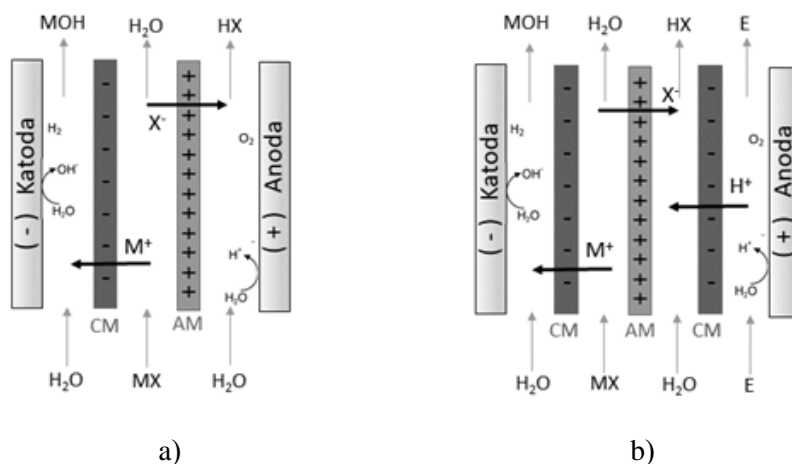
Thoriové ionty (Th^{4+}) jsou významným radioaktivním kontaminantem s vysokou toxicitou. Metoda CEDI byla aplikována Souderjanim a kol., kteří dosáhli 98,09% účinnosti při použití hybridního systému s iontoměničovými pryskyřicemi Amberlite IRA-400 a IR-120. Výsledky ukázaly, že CEDI je o více než 35 % [36, 45].

5.5 Elektro-elektrodialýza (EED)

Elektro-elektrodialýza (EED) se dá označit jako přechodný proces mezi elektrolýzou a elektrodialýzou. Ve tří-komorovém svazku se do středu přivádí solný roztok, kde se kationy dopravují přes CEM směrem ke katodě a anionty přes AEM směrem k anodě, což vede k vyčerpávání solného roztoku (**Obr. 5.3 a**). V katolytu a anolytu probíhá elektrolýza vody a vzniklé ionty jsou volné pro vznik zásady a kyseliny. V některých variantách je umístěna další iontovýměnná membrána pro oddělení analytického prostoru, což snižuje tok protonů (**Obr. 5.3 b**).

Modul EED se skládá z tripletů, což zvyšuje náklady spojené s kapacitou podobně jako u elektrolýzy. Vyčerpání solného roztoku se zvyšuje napětí nutné pro provoz modulu a s tím i provozní náklady. Koncentrace produktů je omezena hlavně přenosem vody, chemickou

odolností IEM a únikem protonů. Významné přetoky protonů vedou k okyselování solné komory, čímž dochází k poklesu proudové účinnosti. Místo kovových iontů prochází vodíkové ionty přes CEM a vzniká katolyt. Čistota produktů z EED může být velmi vysoká, protože kontaminační ionty jsou z procesních roztoků odstraněny elektro-migrací (elektrostatickým polem). Všechny výše uvedená opatření činí EED účinný proces určený pro rozklad soli, aby z nich došlo k obnově/výrobě odpovídající kyseliny a zásady o vysoké čistotě.



Obr. 5.3 Schémata možných uspořádání elektro-elektrodialýzy

EED je tedy alternativní metoda, kterou se tedy dá použít, k přeměně organické soli na organickou kyselinu díky její účinné funkční integraci iontovýměnných membrán a štěpení vody vytvořené na katodě a anodě a probíhajících dějů, tj. redukce a oxidace. U EED je aniontově výměnná membrána nezbytná, protože kyseliny jsou vytěšňovány permselectivním transportem kyselých aniontů přes aniontovou výměnnou membránu a elektrodialýzou protonů z elektrochemických reakcí, ke kterým dochází na elektrodách. Tato metoda byla použita hlavně pro výrobu kyseliny mravenčí. Aniont mravenčanu (HCOO^-) procházejí aniontovou výměnnou membránou do anolytu. V tomto oddílu vzniká kyselina mravenčí spojením mravenčanových aniontů s protony produkovanými oxidací anodického roztoku vody. Mezitím je H^+ zadržován v katolytu a reaguje s hydroxidovými ionty za vzniku vody.

Kromě kyseliny mravenčí se EED také používá k získávání kyseliny mléčné, kyseliny octové, kyseliny salicylové, kyseliny glutamové a kyseliny propionové. Obecně platí, že celková účinnost elektrického proudu EED je mnohem vyšší než u konvenční ED. Koncentrační poměr koncentrovaných roztoků je však nízký, dokonce nižší než 1,0. Proto některé studie vyvinuly dvoufázovou elektrodialýzu (TPEED) ke zlepšení výtěžnosti vyrobené kyseliny. TPEED se používá k rekuperaci kyseliny citronové. Tato metoda úspěšně zvýšila poměr koncentrace kyseliny s poloviční spotřebou energie pro EED [46–57].

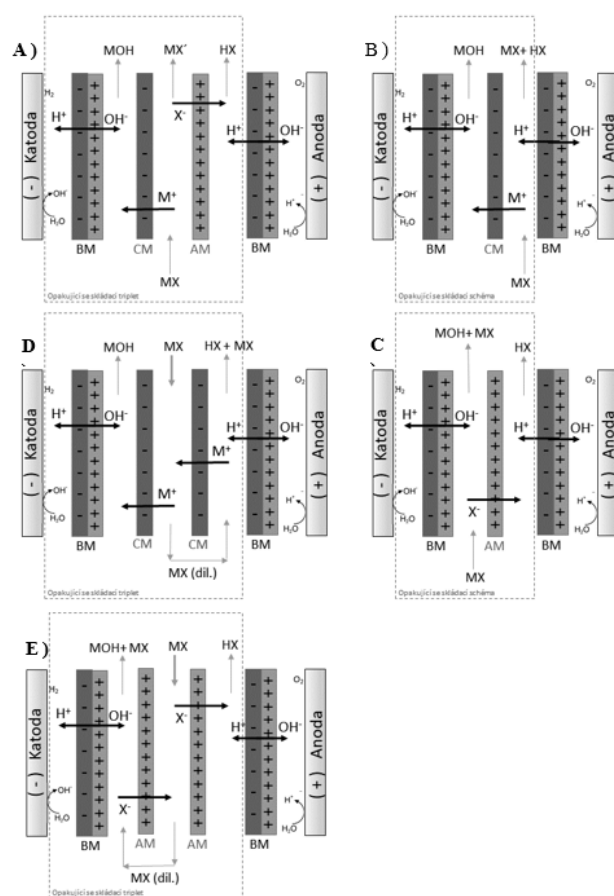
5.6 Bipolární elektrodialýza (BMED)

Bipolární elektrodialýza (BMED) je membránová technika, která se vyznačuje použitím bipolárních membrán (BPM) místo elektrod pro tvorbu hydroxylových iontů a protonů. V BMED se modul skládá z BPM společně s monopolárními IEM. Možné konfigurace modulů závisí na aplikaci. Pro úpravu poměrně koncentrovaných solných roztoků, ze kterých vznikají odpovídající kyseliny a zásady, se používá trojúhelníkový modul (**Obr. 5.4 a**), jak s AEM, tak

s CEMs. Dvouokruhový modul se používá převážně pro regeneraci kyselin nebo zásad. Tato konfigurace může být použita společně s CEM pro okyselení roztoku (**Obr. 5.4 b**) nebo s AEM pro alkalizaci roztoku (**Obr. 5.4 c**) nebo proudu soli. Konfigurace se dvěma monopolárními membránami umožňuje zvýšit poměr kyseliny (a zásady) k produkované soli, jelikož výstup z okruhu přilehlého k BPM je znovu recyklován do komory sousedící BPM (**Obr. 5.4 d, 5.4 e**) [4, 58]. Je třeba poznamenat, že v současné době jsou všechny možné konfigurace modulů komerčně dostupné.

Selektivita BMED silně závisí na koncentracích solí, kyselin a zásad. To přispívá k omezování vlastností samotných monopolárních membrán (přetoky, transport vody). BPM omezuje složení roztoku: ionty vícemocných kovů by měly být odstraněny z roztoků před BMED, protože jejich transport (únik) přes aniontovou stranu BPM vede k možnému vzniku hydroxidů a tím i k poškození membrány. Koncentrace produktů je omezena převážně permselektivitou monopolárních membrán a přetoky BPM a chemickou stabilitou membrán (zejména proti zásadám). Hlavním omezením pro výrobu silné kyseliny nebo zásady procesem BMED je možnost získání koncentrovaných roztoků. Při aplikaci BMED na výrobu silných kyselin se maximální koncentrace pohybuje mezi 1–2 M z důvodu nedostatečné selektivity BPM a monopolárních membrán. Pro většinu organických a slabých kyselin je hlavním omezením procesu nízká vodivost procesních roztoků, kdy se naopak získávají poměrně koncentrované roztoky (až 6M) [4]. Kromě toho v tříkomorovém uspořádání nesmí být stupeň odsolování příliš vysoký – při nízkých koncentracích se zvyšuje napětí na modulu v důsledku elektrického odporu elektrolytu.

Ve srovnání s dříve popsanými membránovými procesy odvozených z elektrolýzy je BMED účinnější z hlediska spotřeby energie. Spotřeba energie je teoreticky asi o 40 % nižší než při membránové elektrolýze spojené s vývojem plynné fáze. Modul může být složen z různě se opakujících párů – tripletů. Provozní náklady jsou bohužel spojeny s nutností pravidelné výměny drahé BPM. Účinnost rozkladu a vznik hydroxylových iontů a protonů je omezena hlavně výkonem BPM. Na rozdíl od procesu ME při rozkladu vody nedochází k vývinu plynů (H_2 , O_2). Únik soli přes BPM vede ke kontaminaci kyseliny nebo zásady ionty soli. BMED je účinný proces určený pro rozdělení soli a slabou regeneraci kyseliny nebo zásady. Ekonomicky nejzajímavější aplikace BMED jsou integrované procesy se současnou produkcí kyseliny a zásady [58].



Obr. 5.4 Možnosti uspořádání BMED

5.6.1 Regenerace kyselin/zásad spojená s přeměnou jejich solí

Při mnoha výrobních procesech vzniká velké množství kyselých/alkalických odpadních roztoků a neutralizace se běžně používá k jejich likvidaci. V jiných případech vznikají z použitých alkalických/kyselých roztoků odpadní proudy solí. Ve všech případech lze z přístupů k opětovnému použití (recyklaci) získat ekonomické i environmentální výhody. Z tohoto pohledu lze elektrodialytické procesy (zejména ED a BMED) použít k úpravě různých průmyslových odpadních vod, jako jsou kyselé odpadní vody s ionty těžkých kovů z moření a jiných procesů, odpadní roztoky bez iontů těžkých kovů, použité alkalické roztoky z chemické absorpce spalin a odpadní vody s organickými látkami, včetně organických kyselin.

Odpadní kyselé vody vznikají při moření a dalších procesech výroby kovů a metalurgického průmyslu. Zejména moření je povrchová úprava, která odstraňuje nečistoty (oxidy, rez a další) před tím, než kovové kusy projdou lakováním, pokovováním atd. Hlavní aplikací je moření oceli kyselinou. Mořidla obsahují kyselinu sírovou, chlorovodíkovou, dusičnou nebo fluorovodíkovou, které reagují s oxidy, a tím rozpouštějí ionty kovů. Tyto mořicí lázně se považují za vyčerpané, jakmile se koncentrace kyseliny sníží o 75–80 % a koncentrace kovů stoupne na 150–250 g/l. Procesy moření tedy produkují velké množství vyčerpaných roztoků. Například ocelárny v Evropě produkují $3 \cdot 10^5$ m³/rok odpadních mořících roztoků.

Regenerace (zpětné získávání a čištění) odpadních vod z mořících operací lze provádět několika metodami, včetně ED pro koncentraci kyselin a separaci kovů. Tak např. 60–70 % H_2SO_4 bylo regenerováno z oplachové vody z moření (9100 ppm) při desetinásobně zvýšeném poměru koncentrace kyseliny a železa. Rozhodující jsou optimální provozní podmínky a selektivní vlastnosti membrány.

BMED může obnovovat kyselé/alkalické roztoky z několika slaných odpadních vod vznikajících v průmyslových procesech. V závodech na výrobu hedvábí může BMED obnovit kyselost odstředivých lázní přeměnou části Na_2SO_4 z vyčerpaných lázní na H_2SO_4 a vyrobit NaOH znovu použitelný při rozpouštění celulózy. Krystalizací Na_2SO_4 vzniká Glauberova sůl. Po vyčištění a rozpouštění ve vodě roztok prochází kyselým oddílem dvoukomorové jednotky BMED nebo solným oddílem tříkomorové jednotky BMED (přičemž do kyselinové komory modulu se dostávala část použité lázně). Byly zaznamenány hodnoty η 80–95 %. Pro výrobu 10 000 Mt/rok NaOH byla odhadnuta doba návratnosti 2–5 let [4, 58].

BMED může být nákladově efektivní i pro odsolování odluhů z chladicích věží a produkci kyselin a zásad, které by mohly být znovu použity na místě, např. pro regeneraci devíti kolon. Při testech na syntetických roztoků NaCl bylo 73–81 % soli převedeno na kyselinu/zásadu, při η vyšším než 75 % a specifické spotřebě energie mezi 0,02–0,09 kWh/mol [4, 58–60].

5.6.2 Použité roztoky z chemické absorpce spalin

Chemická absorpce prostřednictvím mokřých praček se používá v čistících linkách pro odpadní plyny vznikající při spalování v elektrárnách, a i při jiných procesech. BMED nebo ED lze použít k regeneraci vyčerpaných alkalických nebo kyselých roztoků z chemické absorpce spalin, čímž se recykluje absorbent pro práci věž. Byly vyvinuty dva různé procesy regenerace použitých alkalických absorbentů pro SO_2 .

Jeden z nich byl založen na tříkomorové BMED napájené roztokem Na_2SO_4 ze stripovací kolony za účelem výroby NaOH, který se znovu používá pro absorpci. Druhý proces byl vyvinut na základě dvoukomorové jednotky BMED s BM a CEM a jako průmyslový proces přijal název SoxalTM. Použitým roztokem je směs $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, která se přeměňuje na regenerovaný proud Na_2SO_3 (v bazickém kanálu) a na proud s SO_2 (v kyselém kanálu), který se následně odbourává. Tyto regenerační procesy vedly k významným ekonomickým výhodám, vykazují $\eta \approx 90$ % se specifickou spotřebou energie 1,3 kWh/kg_{báze}.

ED může být nákladově efektivní pro regeneraci vyčerpaných alkanoaminových odpadních vod používaných pro absorpci H_2S , a to odstraněním anorganických a organických vedlejších produktů rozkladu, které tvoří teplotně stabilní soli. Odhadované náklady činily 14,6 USD/tunu_{soli} při specifické spotřebě energie 39,4 kWh/tunu_{soli} pro odpadní vodu z odsířování H_2S v tepelné elektrárně (20,38 % hm. N-methyldietanolaminu a 2,54 % hm. solí, 36 l/den). Selektivního odstraňování teplotně stabilních solí spolu s minimalizací ztrát N-methyldiethanolaminu bylo dosaženo vývojem ED nebo EDI modulů. Použitý roztok pocházející ze stripovací kolony pro odsíření H_2S v elektrárně s integrovaným zplyňovacím kombinovaným cyklem obsahoval 21,06 % hmot. N-methyldiethanolaminu a 5,19 % hmot. teplotně stabilních solí při pH 9,4 a vodivosti 12,32 mS/cm. U tříkomorové EDI, tříkomorové ED a konvenční ED byly soli odstraněny z 94 %, 86 % a 65 %, přičemž ztráty aminu činily

3,8 %, 5,6 % a 21,1 %, při specifická spotřebě energie 56,25 kWh/m³ odpadní vody a odhadované celkové náklady na 1,04 USD/kg tepelně stabilní soli (kapacita zpracování 48 l/h). Podobně může ED regenerovat použité alkanolaminové absorbenty CO₂. Byly provedeny studie v pilotním měřítku s použitým roztokem o obsahu 30 % hmot. monoethanolaminu, které prokázaly stabilní výkonnost během dlouhodobého provozu [10]. Vliv zatížení CO₂ (od 0 do 0,2 molu/monoethanolaminu) na odstranění teplotně stabilních solí (48 meq/l) z rozpouštědla na bázi monoethanolaminu (30 % hmot.) byl studován pomocí dvoustupňové ED. Se snižující se koncentrací CO₂ byl pozorován nárůst výtěžnosti solí, což bylo způsobeno menším obsahem aminu nabitých forem a jejich nižším kompetitivním transportem. Byla odhadnuta optimální náplň CO₂ 0,1 molu/monoethanolaminu a s ní spojený specifická spotřebě energie 25,9 MJ/kg rozpouštědla, přičemž je nutné vzít v úvahu, že změna náplně CO₂ by vyžadovala dodatečný výkon pro další regeneraci rozpouštědla ve stripovací koloně [61].

5.6.3 BMED přepracování síranu sodného

Známý jsou průmyslové aplikace z Japonska a Číny, které zpracovávají 0,5 mol/l roztok síranu sodného, který je zpracováván při teplotě 25 °C a proudové hustotě mezi 10–100 mA/cm² při transmembránovém napětí mezi 0,9 a 1,8 V. Při srovnání procesu BMED s membránami od AGS a Fumatechu je uváděno, že CAPEX je výrazně nižší cca o ½ ve prospěch IEM AGC. Koncentrace roztoků produkovaných pomocí BMED je u kyselin 5 % a louhu 4 %. Pro následné zpracování je prováděno částečné naředění z důvodu dalšího zkoncentrování na ED na koncentraci 8 %. Spotřeba energie na tunu získané 8% kyseliny je v rozmezí 1 500–2 500 kWh [58–66].

Zařízení firmy ASTOM na obdobný nástřik používá membrány o rozměru 500 × 1500 mm, počet tripletů membrán je 320, velikost modulu je 840 mm × 3950 mm × 2125 mm, hmotnost nezavodněného BMED modulu je 2 500 kg. Kapacita zařízení je udávána na 10 000 t/rok Na₂SO₄, což znamená zpracování 550 kg solného roztoku hodinově. Teplota procesu je maximálně 35°C.

5.6.4 Úprava pH odpadních vod

Odpadní vody obsahující minerální kyseliny nebo zásady se před vypouštěním do vodních toků nebo před použitím v technologických procesech neutralizují. Neutralizace se provádí proto, aby se zabránilo korozi materiálů čisticích zařízení, narušení biochemických procesů v biologických oxidačních prostředcích a ve vodních tocích a také kvůli vysrážení solí těžkých kovů z odpadních vod.

Podle stupně agresivity se průmyslové odpadní vody dělí na mírně agresivní (slabě kyselé s pH = 6,0–6,5 a mírně zásadité s pH = 8,0–9,0), silně agresivní (silně kyselé s pH <6 a silně zásadité s pH >9) a neagresivní (pH = 6,5–8,0) [61]. Při vypouštění průmyslových odpadních vod do povrchových vod nebo městské kanalizační sítě ze směsi s pH = 6,5–8,5 považují za prakticky neutrální. S ohledem na neutralizační schopnost nádrže a alkalickou rezervu městských ČOV by měli být neutralizovány odpadní vody s pH nižším než 6,5 a vyšším než 8,0.

Neutralizaci lze provádět různými metodami: mícháním kyselých a zásaditých odpadních vod, přidáváním činidel, filtrací kyselých vod přes neutralizační materiály, absorpcí kyselých plynů v zásaditých vodách nebo absorpcí amoniaku v kyselých vodách. Při chemickém čištění průmyslových odpadních vod se používají různá činidla. K neutralizaci kyselých vod lze použít např.: NaOH, KOH, Na₂CO₃, čpavkovou vodu, CaCO₃ a MgCO₃. Pro alkalické vody různé kyseliny nebo kyselé plyny, např. odpadní plyny obsahující CO₂, SO₂, NO₂, N₂O₃ apod.

Při úpravě pH kapalin chemickými činidly [62] a při přípravě vody k čiření se kyselost reguluje dávkováním alkalických nebo kyselých roztoků. V hydroponických systémech pro pěstování rostlin ve sklenících se také navrhuje automatické měřicí zařízení pro měření alkalických a kyselých roztoků o koncentraci 20–30 %. Přes rozmanitost metod dávkování chemických činidel vede jejich používání zpravidla k velkým nepříjemnostem při uvedených procesech z následujících důvodů:

- tvorba velkého množství usazenin v důsledku změn kyselosti,
- narušení činnosti dávkovacího mechanismu v důsledku ucpání dávkovacích míst,
- nutnost přípravy roztoků činidel o určité koncentraci,
- nepřesnost při předpovídání a získávání hodnot kyselosti.

Zvyšování rozsahu výrobní spotřeby navíc vyžaduje další náklady na činidla, a tudíž zvyšuje náklady na úpravu vody. Vody s pH~7 navíc v případě zvýšené salinity velkých objemů vody představují hrozbu pro životní prostředí. ED a BMED metody čištění odpadních vod jsou alternativou k systémům regulace pH pomocí činidel, šetří zdroje, jejich použití umožňuje zlepšit kvalitu vypouštěných odpadních vod, snížit kvantitativní vypouštění znečišťujících látek do vodních útvarů a minimalizovat odběr přírodní vody díky možnosti opětovného využití vyčištěných odpadních vod v uzavřených vodovodních systémech.

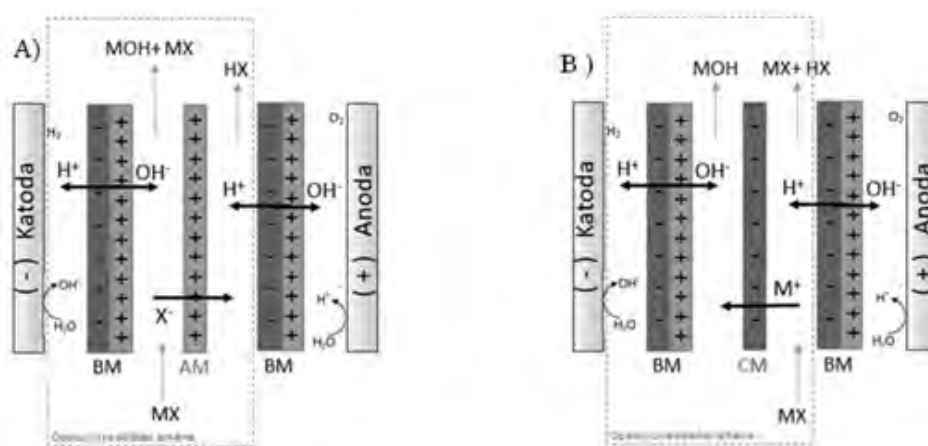
Schopnosti bipolární membrány se úspěšně využívá k získávání kyselin a zásad z roztoků solí nebo k jiným chemickým přeměnám, při nichž se používají vodíkové a hydroxylové ionty. Rozklad vody v takových systémech je „pracovní“ proces a účinnost použité elektromembránové technologie závisí na přepětí a účinnosti proudu, s nímž jsou generovány ionty H⁺ a OH⁻. V současné době se ED s bipolárními membránami používá nejen k získávání kyselin a zásad, ale také k regulaci pH různých kapalin bez použití činidel. Je známo, že při pěstování rostlin na umělých substrátech je nutné pravidelně sledovat hodnotu pH. Pro většinu rostlin je optimální kyselost vody pH 5,5 až 6,5 [66].

BMED je tedy schopná řešit i problém kontroly kyselosti hydroponických roztoků. Tato metoda by, na rozdíl od chemické metody, umožnila získat stabilní ukazatele kyselosti roztoku bez změny organoleptických vlastností. Mnoho vědců a inženýrů se pokouší vyvinout systémy úpravy roztoků v průmyslových a zemědělských procesech za účelem kontroly pH (příprava prací vody, úprava průmyslových odpadních vod, procesy výroby kaustické sody a chloru, úprava mléčné syrovátky a přípravu vody pro použití v zemědělství a vodovodních systémech). Podniky, které jsou spotřebiteli velkého množství vody, mají na vodu určité požadavky. Například účinnost koagulačního procesu v systémech úpravy vody do značné míry závisí na pH upravované vody, protože pouze při optimálním pH = 10,0–10,5 je dosaženo minimální rozpustnosti a maximální pevnosti vznikajících hydroxidů. Také praní odpadních vod,

získaných po acidobazické regeneraci iontoměničů a těch, které se používají v tepelné a jaderné energetice, před jejich vypouštěním do kanalizace vyžaduje úpravu kyselosti na pH neutrální. Je však třeba poznamenat, že pro každý konkrétní případ použití procesu elektrodialýzy je v závislosti na cíli nutné zvolit typ ED modulu a membrán, hydraulický obvod a elektrické parametry procesu [64–66]. Problematika úpravy pH solných roztoků a průmyslových odpadních vod bez použití chemických činidel je tedy stále aktuální, protože by mohly zjednodušit používaná technologická schémata, sníží objem odpadních vod a náklady na chemická činidla a také koncentrování nebo dokonce recyklaci cenných produktů do technologického cyklu a tím učinit proces ekonomičtějším a v souladu s tím by došlo ke snížení rizika znečištění životního prostředí.

Proces úpravy pH bez použití činidel je možné použít např. u solných roztoků různých kyselostí ve vícekomorovém BMED modulu pracujícím v koncentračním systému, s využitím bipolárních membrán.

Prostřednictvím tohoto systému není neutralizovaný roztok přiváděn do koncentračních komor. V těchto komorách vzniká roztok s OH ionty a hydratovaných sodných iontů bipolární membránou, přenášených přes kationtovou výměnnou membránu, to znamená, že v koncentračních komorách vzniká zásada. Pokud se v koncentračních komorách použije aniontově výměnná membrána, vzniká v důsledku generace iontů H^+ a hydratovaných iontů chloru bipolární membránou kyselina. Souběžně probíhá elektroosmotický přenos vody do koncentračních komor.



Obr. 5.5 Složení modulů pro úpravu pH roztoků pomocí BM
A) korekce alkality B) korekce kyselosti roztoku

5.6.5 Organické kyseliny

Výroba organických kyselin je klíčovým procesem v mnoha průmyslových odvětvích, avšak její náklady jsou značně ovlivněny efektivitou regenerace fermentačního produktu, která tvoří přibližně 50 % až 70 % celkových výdajů. Tradiční technologie, jako srážení, extrakce, adsorpce nebo iontovýměnné systémy, se sice osvědčily, avšak přinášejí ekologické a ekonomické výzvy. Použití nebezpečných rozpouštědel, produkce ekologicky škodlivého odpadu, vysoká energetická náročnost a dodatečné kroky koncentrace před dosažením požadované čistoty patří mezi hlavní problémy těchto metod [67–123].

Elektromembránové procesy, zejména metoda bipolární elektrodialýzy (BMED), představují současnou alternativu pro ekologičtější a efektivnější výrobu organických kyselin. Jednou z hlavních výhod BMED je možnost využití odpadních vod z průmyslových procesů, např. z povrchové úpravy kovů, k regeneraci organických kyselin (kyselina octová). Tento proces zahrnuje několik přípravných kroků, tj. např. předfiltraci a odsolení, zajišťující vhodné krmné médium pro fermentační vývar. Napájecí roztok obsahuje ionty v různých formách jako Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , rozpuštěné organické látky (např. cukry) a nerozpuštěné pevné či koloidní látky. Tyto komponenty musí být před vstupem do procesu BMED upraveny, aby bylo možné dosáhnout vysoké čistoty výsledného produktu. Dalším krokem je použití iontově selektivních membrán, které umožňují získat organickou kyselinu s minimální kontaminací kovovými ionty.

Pro efektivní separaci organických kyselin byly v elektromembránových procesech testovány tři běžné konfigurace: BM-AEM, BM-CEM a BM-CEM-AEM.

5.7 Konfigurace BM-CEM-AEM

Uspořádání BM-CEM-AEM zahrnuje bipolární membránu (BM), aniontově selektivní membránu (AEM) a kationtově selektivní membránu (CEM), které tvoří oddíly pro kyselinu, bázi a napájecí roztok. V aplikovaném elektrickém poli kationty migrují přes CEM do základního prostoru, kde se spojují s hydroxylovými ionty disociovanými z BM. Organické anionty se přesouvají přes AEM do kyselého prostoru a spojují se s protony disociovanými z BM, čímž vzniká organická kyselina. Tento systém poskytuje vyšší čistotu produkovaných látek, jako je NaOH a organická kyselina, avšak za cenu vyšší energetické náročnosti.

5.8 Konfigurace BM-AEM a BM-CEM

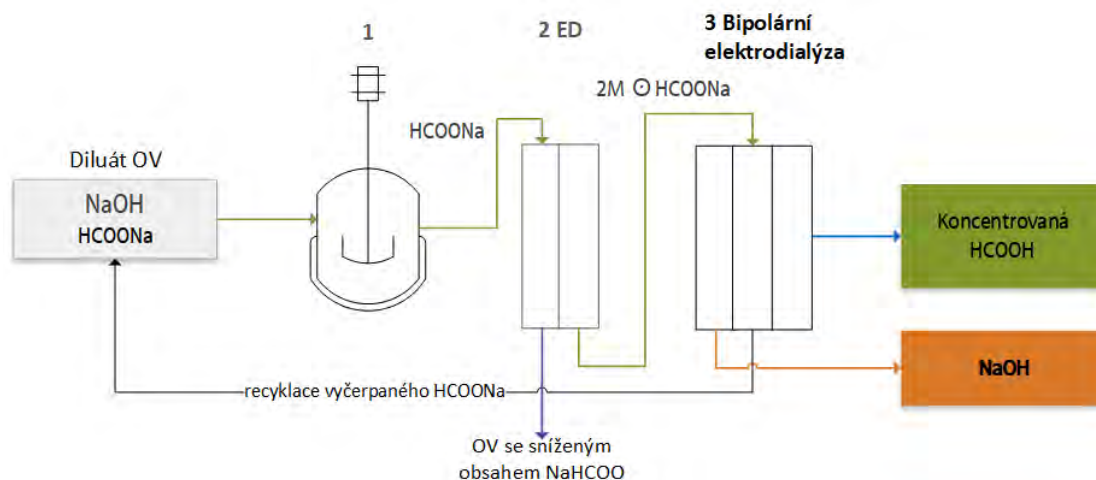
U BM-AEM konfigurace migrují organické anionty přes AEM do kyselého prostoru, kde se kombinují s protony z BM, zatímco kationty zůstávají v napájecím prostoru a tvoří vedlejší produkty. Konfigurace BM-CEM naopak umožňuje migraci kationtů přes CEM do základního prostoru, kde se spojují s hydroxylovými ionty z BM, zatímco organická kyselina je produkována substitucí protonů v napájecím prostoru.

Mezi jednotlivými uspořádáními se konfigurace BM-CEM-AEM ukazuje jako nejefektivnější z hlediska čistoty výsledného produktu, avšak její vyšší energetická náročnost může být omezujícím faktorem. U konfigurace BM-AEM je sice dosaženo vysoké čistoty organické kyseliny, avšak difuze protonů mezi oddíly může snížit účinnost procesu. Konfigurace BM-CEM má výhodu v nižším riziku zanášení membrán, protože neobsahuje AEM, což minimalizuje usazování nečistot. Proto je BM-CEM preferovanou konfigurací pro přeměnu organických kyselin. Kyselina octová, kyselina mravenčí a kyselina L-maleinová jsou tři klasické organické kyseliny, jejichž výroba pomocí BMED je již dnes běžně touto metodou prováděna.

Kyselina octová je běžná organická kyselina široce používaná v potravinářském, farmaceutickém a chemickém průmyslu. V těchto odvětvích vzniká velké množství odpadních vod obsahujících kyselinu octovou různých koncentrací. Proces BMED se ukázal jako účinný prostředek pro odsolování těchto odpadních vod, přičemž získaná kyselina octová může být dále použita jako cenný produkt. Kritickými faktory efektivity procesu jsou konfigurace

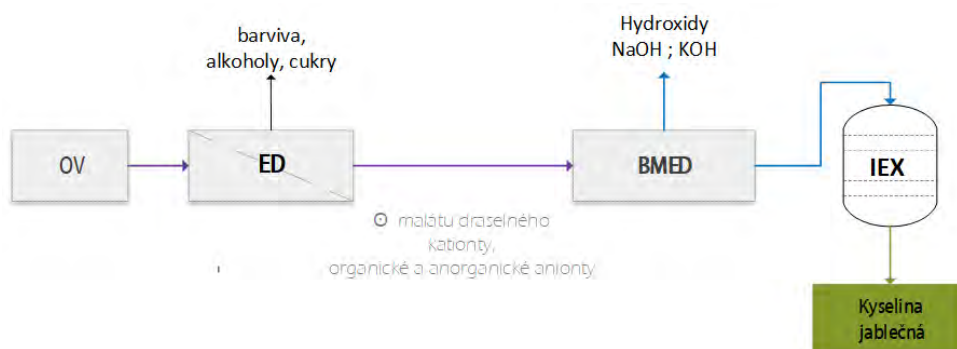
membrán a vlastnosti iontové výměny. Za optimalizovaných podmínek bylo dosaženo proudové účinnosti 56,72 % a nízké spotřeby energie 0,61 kWh/kg [71–72].

Rekuperace *kyseliny mravenčí* zahrnuje integrovaný elektromembránový proces, ve kterém hraje BMED klíčovou roli. Třífázový proces zahrnuje neutralizaci odpadních vod, koncentraci mravenčanu sodného konvenční elektrodialýzou (CED) a jeho přeměnu na kyselinu mravenčí a hydroxid sodný pomocí BMED. Tento postup umožnil výrobu kyseliny mravenčí s koncentrací 7 mol/l, proudovou účinností 80 % a elektrochemickou spotřebou energie 2,6 kWh/kg [73].



Obr. 5.6 Proces čištění odpadních vod obsahujících mravenčan sodný a hydroxid sodný
1) neutralizace odpadních vod; 2) koncentrace mravenčanu sodného konvenční elektrodialýzou (CED); 3) BMED pro přeměnu mravenčanu sodného na kyselinu mravenčí

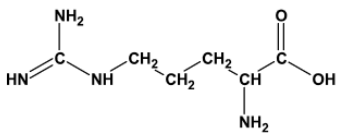
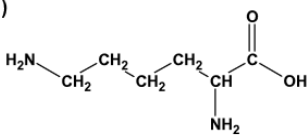
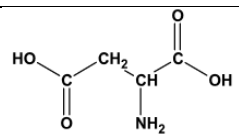
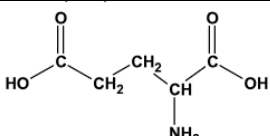
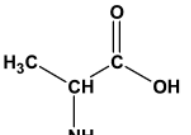
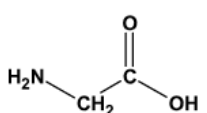
Kyselina jablečná byla úspěšně rekuperována z odpadních vod nápojového průmyslu za použití kombinace ED a BMED. Dvoustupňový proces zahrnoval dvoukomorový modul (BM-CEM), který umožnil dosáhnout proudové účinnosti 87 %, účinnosti rekuperace 97 % a specifické spotřeby energie v rozmezí 1,15–1,27 kWh/kg. Předběžné čištění odpadních vod bylo nezbytné k odstranění aniontových nečistot, které by jinak zvýšily energetickou náročnost procesu [73].

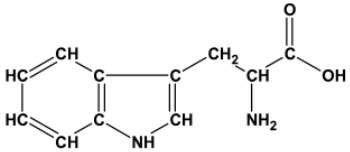


Obr 5.7 Integrovaný proces, tj. ED + BMED + IEX pro zpětné získávání kyseliny jablečné z odpadních vod nápojového průmyslu

Produkce aminokyselin představuje specifickou oblast, kde může být BMED efektivně využita. Aminokyseliny jsou zvláštní třídou organických kyselin, které obsahují karboxylovou i aminovou skupinu, což jim propůjčuje amfiprotické vlastnosti. Jejich regenerace probíhá odlišně od běžných karboxylových organických kyselin a závisí na pH roztoku. Pomocí BMED lze manipulovat s pH fermentačního vývaru, což umožňuje oddělení aminokyselin. Dvoukomorové BMED moduly, jako jsou BM-AEM a BM-CEM, byla použita k produkci methioninu, alaninu, glycinu, fenylalaninu, serinu, valinu, lysinu a histidinu [202–207]. V tomto případě vyčištěný fermentační vývar cirkuluje v základní komoře a neutrální aminokyselina se spojí s hydroxylovými ionty a přemění se na aniontové formy. Poté se aniontová forma může transportovat přes AEM a kombinovat se s protony za vzniku neutrální aminokyseliny v kyselé komoře.

Tabulka 5.7: Fyzikálně-chemické vlastnosti některých aminokyselin které je možné zpracovávat pomocí bipolární elektrodialýzy

Typ aminokyseliny	Struktura	Náboj postranního řetězce
Arginin		pozitivní
Lysin		pozitivní
Kyselina aspargová		negativní
Kyselina glutamová		negativní
Alanin		negativní
Glycin		negativní

Tryptofan		negativní
-----------	---	-----------

Z literatury jsou známy ještě následující procesy EDBM:

- zelená produkce: methionin [74–75], glycin, fenylalanin, serin, valin [76];
- zelená produkce [EMIM]OH [80], kyselina salicylová [81], tetramethylamonný hydroxid [82], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [83], glykofosát [84], borax [85], NaF [86], bór a lithium [87];
- rekultivace odpadů: kyselina vinná [88], kyselina fosforečná [89];
- smíšené produkce kyselin/zásad: Methionin [204, 205], glycin, fenylalanin, serin, valin [100–107];
- anorganická transformace soli: solanka SWRO [119–123]; Li_2CO_3 [123], bór a lithium [227];
- komunální odpadní vody [229–235], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [236], solanka [236];
- organické kyseliny/zásady, kyselina fumarová, kyselina jantarová, Alfa-ketoglutarová [110–117];
- transformace anorganických solí, průmyslová slaná voda [120], KCl [122], NaF [123], bór a lithium [252].

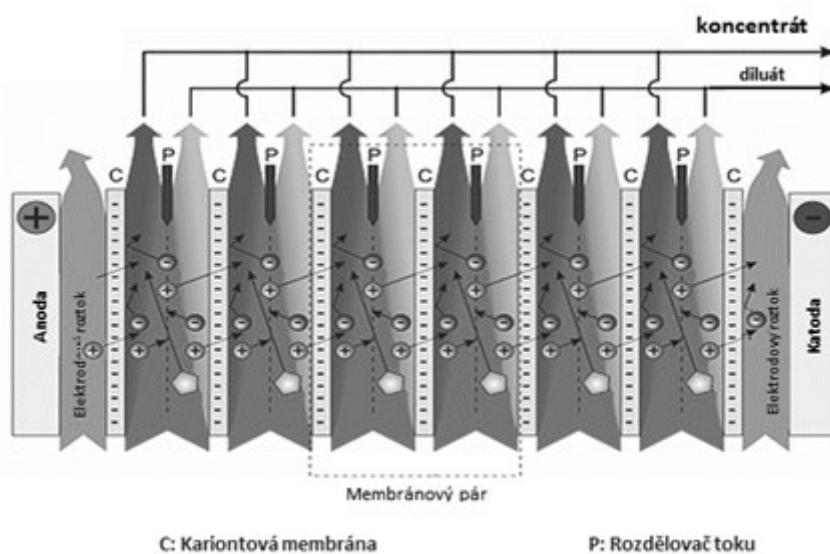
Technologie BMED představuje již delší dobu revoluční přístup k získávání organických kyselin z odpadních zdrojů a fermentačních vývarů. Její výhody zahrnují vysokou energetickou efektivitu, čistotu získaných produktů a možnost snížení environmentálních dopadů chemické výroby. Tato metoda poskytuje perspektivu pro čistší a udržitelnější budoucnost v chemickém průmyslu kde existují tři různé scénáře integrace BMED do průmyslových procesů:

- BMED jako proces následného zpracování pro acidobazické získávání ze slaných odpadních vod;
- BMED jako proces předúpravy pro tvorbu cenných chemikálií pro zlepšení celkové účinnosti výroby produktů a snížení vypouštění odpadu;
- BMED jako proces předúpravy i následné úpravy pro současné zvýšení efektivity výroby a získávání chemikálií z odpadních vod.

5.9 Polarizační elektrodialýza

Proces odsolování při polarizační elektrodialýze (PED) je založený na svazku složeného jen z unipolárních iontově-výměnných membrán. Na rozdíl od ED svazků, které mají páry složené z AM a CM membrán, je svazek pro polarizační elektrodialýzu tvořen pouze jedním typem membrány (**Obr. 5.8**). Při odsolování nenastává žádný rozdíl koncentrací solí v komorách mezi membránami. Nicméně polarizací se iontová koncentrace liší na protilehlých plochách membrány nebo v jejím prostoru. Koncentrace iontů je vyšší u jedné membránové hranice a nižší u druhé hranice membrány. Umístěním rozdělovače proudu elektrolytu mezi membránami dochází k rozdělení na dva proudy průtoku, kdy jeden je tvořen odsolenou vodou

a druhý koncentrátem vody. Výraznou výhodou PED odsolování je jeho proudová účinnost vyšší než 100 %, která může generovat úspory energie kolem 40 % v porovnání s ED pro stejný stupeň odstranění solí. Tradiční elektrochemické odsolovací metody jako ED, CDI a EDI mají maximální teoretickou proudovou účinnost 100 % a v praxi proudovou účinnost dosahuje cca 90 %. Unipolární převod iontů je použitelný i pro vícemocné/vícesložkové elektrolyty, proto má významný dopad na různé elektrochemické systémy. Odsolování pomocí PED má výhodu, že jsou soli odstraňovány současně a s tím dochází současně i odstraňování různorodých pevných částic. Membrány a modul mají tedy menší náchylnost k zanášení, což je velkou výhodou v každém membránovém procesu [124].



Obr. 5.8 Princip PED s CM [124]

V současnosti byly provedeny laboratorní testy pro vyhodnocení IPC z pohledu ekonomické a procesní návratnosti při zpracování koncentrátů z RO:

- částečné odsolování RO koncentráту pomocí ICP (nástřík se měnil od 35 do 75 g/kg) na běžnou úroveň vstupní mořské vody do RO (35 g/kg) v hybridním uspořádání systému ICP-RO,
- částečné odsolování OV z těžby ropy,
- koncentrování RO koncentráту pro výrobu soli.

Pro první aplikaci částečného odsolení na slanost mořské vody (35 g/kg) analýza nákladů ukázala, že náklady na částečné odsolování pomocí ICP při salinitě vstupní vody 75 g/kg jsou srovnatelné s výkonem elektrodialýzy při podobné salinitě vstupní vody a produktu. Tyto náklady jsou mnohem nižší než úplné odsolení pomocí MVC, což je současná metoda odsolování produkované vody s vysokou salinitou. Proto se úprava solanky odsolováním pomocí ICP v kombinaci s RO mořské vody při úrovni salinity vstupní vody může stát ekonomicky konkurenceschopnou možností odsolování nástříků s vysokou salinitou. Analýza nákladů na hybridní ICP-RO ukazuje, že pro rozsah slanosti vstupní vody, při kterém je běžně k dispozici RO, není hybridní ICP-RO ekonomicky smysluplné, a to zejména kvůli snížené

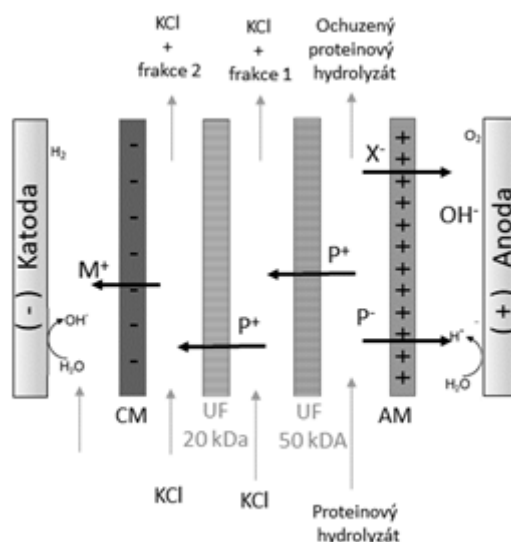
výtěžnosti při ICP-RO. Náklady na RO byly relativně necitlivé na zvyšující se salinitu vstupního roztoku (v rozmezí 10–50 g/kg). Hybrid ICP-RO však může být ekonomicky životaschopným řešením pro úpravu solanky ze zařízení na odsolování koncentráту z odsolování mořské vody při vstupní koncentraci kolem 75 g/kg, což je koncentrace nad provozním limitem konvenční SWRO [124].

Při druhé aplikaci pro odsolování solanky (od 160 g/kg) pro opětovné využití odpadní solanky v ropného průmyslu byl použit vícestupňový proces ICP, kde je vstupní nástřík odsolován postupně. Se zvýšením počtu stupňů se údajně snižují provozní náklady při snížení spotřeby energie přerodělením energetické zátěže pro odstraňování solí. Odsolování ICP má tu výhodu, že snadno umožňuje částečné odsolování, což je vlastnost společná elektrodialýze, při níž se získává voda při nákladech 25,9; 20,5 a 16,4 USD/m³, tedy relativně minimální LCOW, pro dosažení konečné 10, 25 a 40 g/kg koncentrace. Ve srovnání s elektrodialýzou je však systém ICP flexibilnější z pohledu zanášení, z důvodu, že lze používat pouze CEM, které jsou odolnější vůči znečištění.

Aplikace pro zkoncentrování solanky na 200 g/kg vícestupňovým procesem ICP pro výrobu soli, byla opět závislá od počtu stupňů IPC. Došlo se k závěru, že provoz se stává efektivnějším, když se počet stupňů minimalizuje. Optimální třístupňový systém vedl k LCOW ve výši 135 USD/t vyrobené soli. Tyto náklady jsou přibližně dvakrát vyšší než náklady na koncentraci solanky pomocí ED. K vysokým nákladům na ICP může přispět velký objem zpracovávaného roztoku, který je nutný v prvních fázích kvůli limitu výtěžnosti ICP držet na cca 50 %. Aby se snížily náklady na ICP pro koncentraci solanky, mělo by se zvýšit zadržování soli v proudě koncentráту a lze optimalizovat rozložení poměru koncentrace soli (nebo odstranění soli) ve stupních roztocích.

5.10 Elektrodialýza s MF nebo UF membránami (EDUF)

ED procesy s UF membránami o různé velikosti pórů vloženými do elektrodialyzéru byly zkoumány z pohledu možnosti separace nabitých velkých částic na základě jejich molekulárního náboje a velikost v elektrickém poli bez jakéhokoliv tlaku, nebo jako nahrazení procesů hydrolyzy peptidů a proteinů. Jsou známy postupy a uspořádání modulů pro bioaktivní peptidy a potravinářské proteiny jak rostlinného, tak biologického původu (beta laktoglobulin, sójové proteiny, proteiny z vojtěšky, syrovátkové proteinové hydrolyzáty, antibakteriální peptidy). Získání bioaktivních peptidů, jako jsou antioxidanty, antihypertenziva, protinádorové, antimikrobiální a imunomodulační peptidy je separačně náročné a purifikační procesy jsou místem při výrobě v průmyslovém měřítku. Testy s různými druhy IEM a UF a MF membránami v jednom modulu neopustily laboratorní měřítko, jejich přerod do pilotního měřítko komplikují zejména organická povaha a tvorba vrstvy způsobená zanášením na AEM membránách, dráha v pilotních modulech spojený s polarizačním efektem a změnou pH, malá kapacita zpracovávaného media. [125, 126].



Obr. 5.9 EDUF pro získání antihypertenzních peptidů [125]

Shrnutí

ED a nekonvenční konfigurace ED, tj. BMED, SED, EDM a EED, mají velký potenciál ve strategiích odsolování a valorizace odpadních vod pro širokou škálu aplikací k získání vody anebo jiných cenných složek. Hlavními z nich jsou kovy, soli, kyseliny, zásady, živiny a organické látky.

Metody ED lze použít pro odpadní vody pocházející z různých průmyslových procesů. Při separaci iontů těžkých kovů, jako jsou Ni, Cu, Zn, Cr, Cd a Pb, může ED poskytnout roztoky vhodné k opětovnému použití, např. pokovovací lázně a oplachové vody, včetně roztoků s komplexotvornými činidly (kyanid nebo organické kyseliny) a tríslovin. Dvoustupňové operace (obě nebo jedna s MVM) mohou zlepšit čistotu, zatímco EDI může snížit spotřebu energie při úpravě zředěných roztoků (včetně nízkoradioaktivních odpadních vod). Techniky ED (včetně ED s komplexací) mohou také vyrábět opakovaně použitelné roztoky ze směsí iontů těžkých kovů. BMED a SED byly dosud málo v praxi využity, ale vykazují slibné výsledky.

Pro regeneraci kyselin a přeměnu solí je možné používat metodu ED a BMED pro různé průmyslové odpadní vody. V přítomnosti iontů těžkých kovů (odpadní roztoky z moření a jiných metalurgických procesů) je pro regeneraci kyselin pomocí ED pro finální koncentrace rozhodující použití AEM blokující průstup protonu a protonově selektivních CEM. Zajímavé je, že NF membrány namísto CEM mohou výrazně zvýšit permselektivitu protonů/kovů.

BMED je platnou alternativou a může také převádět soli na kyseliny a zásady, a to buď s předchozím vysrážením těžkých kovů, nebo bez něj, jsou-li přítomny. Regenerace vyčerpaných roztoků z chemické absorpce spalin (SO_2 , H_2S , CO_2) je zajímavou aplikací procesu ED, které můžou nabídnout ekonomické výhody. Byly zpracovány i různé odpadní vody obsahující organické látky, přičemž v mnoha případech byly zjištěny pouze drobné problémy se zanášením.

Odsolování prostřednictvím ED umožňuje opětovné využití vody úpravou slaných odpadních vod z různých průmyslových zdrojů. Vytěžená voda z těžby ropy a zemního plynu představuje

výzvu spojenou s vysokou spotřebou energie v případě vysoce slaných zdrojů OV. Předběžné studie ukazují, že optimalizované systémy mohou být konkurenceschopné i v případě těchto řešení, ale v tomto směru je ještě třeba vyvinout značné úsilí. Zařízení regenerující odpadní vody z rafinerií a petrochemického průmyslu, drenážní vody a nadbilanční vody z uhelných dolů, odpadní vody z elektráren. Ukázalo se, že náklady na čištění jsou v některých případech velmi atraktivní.

Metody ED mohou být účinné i pro různé jiné průmyslové odpadní vody. Jednotlivé soli nebo směsi, odpadní vody z výroby celulózy a papíru, zpracování textilu a biorafinace jsou jen některé příklady. Pro každou aplikaci však bylo dosud provedeno pouze malé množství studií. Proto je zapotřebí další optimalizace s cílem zlepšit výkonnost (např. z hlediska selektivity a spotřeby energie/rekuperace) a vyvinout technickoekonomicky konkurenceschopné systémy pro různé typy průmyslových odpadních vod.

Existuje několik možných aplikací pro komunální odpadní vody i další odpadní vody. Při odsolování odpadních vod z komunálních ČOV může být ED nákladově efektivní úpravou umožňující opětovné využití vody např. pro zavlažování, jak ukázalo několik aplikací v provozních zařízeních. Zajímavé výsledky ukázaly i některé studie o ED ve spojení s FO pro obnovu vysoce kvalitní vody nebo pro kontrolu nárůstu zasolení tažného roztoku.

Přítomnost organických látek vyžaduje vývoj nákladově efektivních předúprav a metod čištění proti zanášení, což umožňuje dlouhodobý provoz se stabilním výkonem. Některá pilotní zařízení již byla vyzkoušena, ale chybí některé technickoekonomické dlouhodobé analýzy.

Další možností je zpětné získávání živin prostřednictvím SED nebo ED, ale je třeba ještě vyhodnotit spotřebu energie a náklady. Hnojiva lze vyrábět také ED úpravou přebytečných bočních kalů, lidské moči a odpadních vod z chovu zvířat. Byla provozována pilotní zařízení a tyto procesy mohou být konkurenceschopné.

Zpětné získávání vody a solí pomocí ED již bylo prokázáno v různých systémech s nulovým vypouštěním solanek – ZLD. ED vykazuje konkurenceschopné náklady při získávání vody ze solanek z BWRO. Totéž platí pro ED s MVM při získávání koncentrovaných solanek pro výrobu jedlé soli (odpařování–krystalizace) a zředěných roztoků (sladké nebo brakické vody) z retentátu SWRO. Konkurenceschopnost ve srovnání se samostatným SWRO však závisí na místních cenách vody, soli a elektřiny. Naopak získávání NaCl pro průmyslové využití (např. v chlóro-alkalickém průmyslu) zatím není samostatně proveditelné. K separaci solí byla navržena metoda EDM, která se ukázala jako účinná. Je však třeba posoudit celkový proces. Některé studie ukázaly, že obnovení vody pomocí ED může být proveditelné také ze solanky z ČOV (buď z komunálních odpadních vod, nebo z průmyslových odpadních vod, např. z petrochemických provozů). V přítomnosti organických látek (např. odpadní vody z potravinářského průmyslu) je třeba věnovat pozornost jejich molekulové hmotnosti a náboji, které ovlivňují jejich transport. IEM a výtěžnost.

Úprava povrchové vody z IX vyčerpaných regeneračních solanek obsahujících NOM. Roztoky NaCl, které byly opětovně použitelné pro regeneraci IX, byly získány pomocí ED s MVM, čímž se minimalizovala likvidace odpadních solanek. Další studie by se měly zaměřit na možné opětovné použití roztoku NOM, udržitelnost procesu a dlouhodobý provoz.

Přeměna solí na kyseliny a zásady z odpadních solanek je metoda obnovy, kterou lze provádět pomocí BMED. Odsolený roztok může navíc zlepšit využití vody. Získané kyseliny a zásady nedosahují kvalitativních standardů komerčních chemikálií. To ve spojení s vysokou spotřebou energie zatím neumožňuje konkurenceschopný vstup na trh. Použití *in situ* v odsolovacích zařízeních je však možné. Použití MVR výrazně zvyšuje čistotu produktů. Budoucí výzkum by se měl zintenzivnit v tomto směru, stejně jako ve vývoji vysoce selektivních membrán, v optimalizaci procesu, ve vyhodnocování post-koncentračních systémů a v rozšiřování.

Využití technik ED při čištění odpadních vod nabízí nové možnosti ochrany životního prostředí a využití zdrojů. Technicko-ekonomické problémy stále existují, ale hlavně v posledních 20 letech bylo vynaloženo velké úsilí, které otevírá slibné perspektivy v rámci účinných systémů ZLD. Některé komerční aplikace a několik pilotních instalací jsou doprovázeny stovkami studií s laboratorními testy.

Některá omezení procesu lze zmírnit nebo dokonce odstranit. Provoz EDR, pulzní elektrické pole, předúprava a postupy čištění proti znečištění IEM mohou zachovat nebo alespoň částečně obnovit vlastnosti IEM. Může však dojít i k trvalému znečištění a tzv. „otravě“ membrán. Speciální membrány, např. protonově blokující AEM, selektivní CEM, monovalentně selektivní membrány, a dokonce UF nebo NF membrány, mohou zlepšit selektivitu procesu a čistotu produktů. Spotřeba energie však může být vysoká. Kromě vývoje vysoce výkonných membrán (nízký odpor, vysoká selektivita, nízký osmotický transport) je proto pro zavedení konkurenceschopných procesů nezbytná optimalizace návrhu a provozu systému. V tomto ohledu poskytují zajímavá technologická řešení nové koncepce založené na víceúrovňových konfiguracích ED nebo integrovaných (elektro)membránových procesech. U aplikací ED je nutné vyhodnocovat vždy celkovou udržitelnost provozu a technickoekonomickou analýzu. Snížení nákladů na membrány je sice vždy důležité pro zlepšení ekonomiky procesu zpracování, ale bez optimalizace provozních podmínek bude využitelnost elektro-membránového procesu ležet na hranici životnosti samotného zařízení.

5.11 Elektrolýza

Membránová elektrolýza je proces, při kterém jsou obě elektrodové reakce, tj. katodická redukce a anodická oxidace, spojeny s transportem a přenosem nabitých iontů. Při membránové elektrolýze je reakce elektrody pro vlastní separační proces zásadní. Účelem membrány je oddělit anodovou smyčku (anolyt) od katodové smyčky (katolytu) roztokem, aby se zabránilo nežádoucím sekundárním reakcím, aby se spojila reakce elektrody se separačním krokem nebo aby se produkty izolovaly odděleně na elektrodě. Při elektrolýze vodou mohou být takové produkty v plynné formě, jako je kyslík a vodík, stejně jako kyseliny (H^+) a zásady (OH^-) vytvořené na elektrodě nebo kombinace plynného chloru a roztoku hydroxidu sodného a vodíku jako při NaCl elektrolýze. Mezi elektrochemické reakce, které jsou často pozorovány, patří depozice kovů, tvorba vodíku na katodě a anodická oxidace organických sloučenin, ale také iontů, jako je chlorid, kyanid, dusitan a další. V závislosti na účelu separačního procesu jsou pro průmysl zajímavé jak oxidační, tak redukční přeměny. Elektrolýza chloridu sodného pro výrobu roztoku chloru a louhu sodného je celosvětově nejdůležitějším elektromembránovým procesem. Dále se používá membránová elektrolýza pro výrobu chlornanu sodného pro

dezinfekci pitné vody. V poslední době se při dezinfekci pitné vody stále častěji používají procesy elektrolýzy pro výrobu ozónu, oxidu chloričitého nebo kyseliny chlorné. Mezi anodové a katodové oddíly je umístěna kationtově selektivní permeační membrána a do anodového prostoru je přiveden nasycený roztok chloridu sodného. Tato membrána odmítá průchod chloridových iontů (záporně nabitých), ale umožňuje průchod iontů sodíku (kladně nabitých). Membrány první generace mohou fungovat pouze při nízkých korozních koncentracích, zatímco nejmodernější membrány jsou vyrobeny z polymerní vrstvy z kyseliny perfluorosulfonové (PFSA), vyztuženou tkaninou z polytetrafluorethylenu (PTFE) a kyseliny perfluorokarboxylové (PFCA). Polymery jsou spojeny dohromady. Používaná membrána má nízký elektrický odpor a vysokou iontově selektivní propustnost a může pracovat ve vysoce korozivním elektrolytovém prostředí

Chlor-alkalická elektrolýza se používá k výrobě hydroxidu sodného (NaOH) nebo louhu draselného (KOH), chloru (Cl_2) a vodíku (H_2) elektrolýzou solanky chloridu sodného (roztok NaCl/KCl). Surovinou pro použití při chlor-alkalické elektrolýze jsou sůl (NaCl nebo KCl) a voda (H_2O). Mezi zdroje soli patří mořská voda (solná sůl NaCl), minerální usazeniny (kamenná sůl NaCl nebo KCl) nebo sůl vyráběná odpařováním solanky (nejčastěji sůl NaCl nebo KCl). Produkty elektrodialýzy jsou tedy nejčastěji kyselina solná (HCl) o koncentraci 32 %, NaOH o koncentraci 29 % a až 32 % u roztoku KOH, plynný vodík a plynný chlor jsou primárními produkty získanými v procesu chlor-alkalické elektrolýzy za použití IEM.

Chlor-alkalický průmysl je jedním z nejzákladnějších chemických odvětví, kde se vyrábí hlavně chlor (Cl_2) a hydroxid sodný (NaOH). Celosvětová roční produkce chloru přesahuje 75 milionů tun. Každá tuna chloru spotřebuje přibližně 2 200–2 600 kWh elektřiny a celosvětový průmysl chloru a zásad potřebuje ke své produkci každoročně více než 150 TWh elektřiny, což představuje přibližně 10 % celosvětové spotřeby elektrické energie. Chlor je používán v celé řadě aplikací, včetně výroby stavebních materiálů, jako je polyvinylchlorid, k organické syntéze, metalurgii, úpravě vody [2] a výrobě oxidu titaničitého [3]. Chlor-alkalický průmysl zažil dlouhý vývojový proces od rtuťových, membránových elektrolytických článků až po elektrolytické články s iontově výměnou membránou (IEM). V současné době představuje technologie membránových elektrolytických článků přibližně 81 % celosvětové kapacity chlor-alkalického průmyslu. NaOH je běžnou chemickou surovinou, která se široce používá při výrobě detergentů, herbicidů, pesticidů, léčiv, plastů a mýdel. Současný chlor-alkalický průmysl je však jedním z odvětví s vysokou spotřebou energie, který uvolňuje velké množství znečišťujících látek a způsobují závažné environmentální problémy. Úspora energie a snižování emisí v procesu výroby jsou proto důležitými směry vývoje.

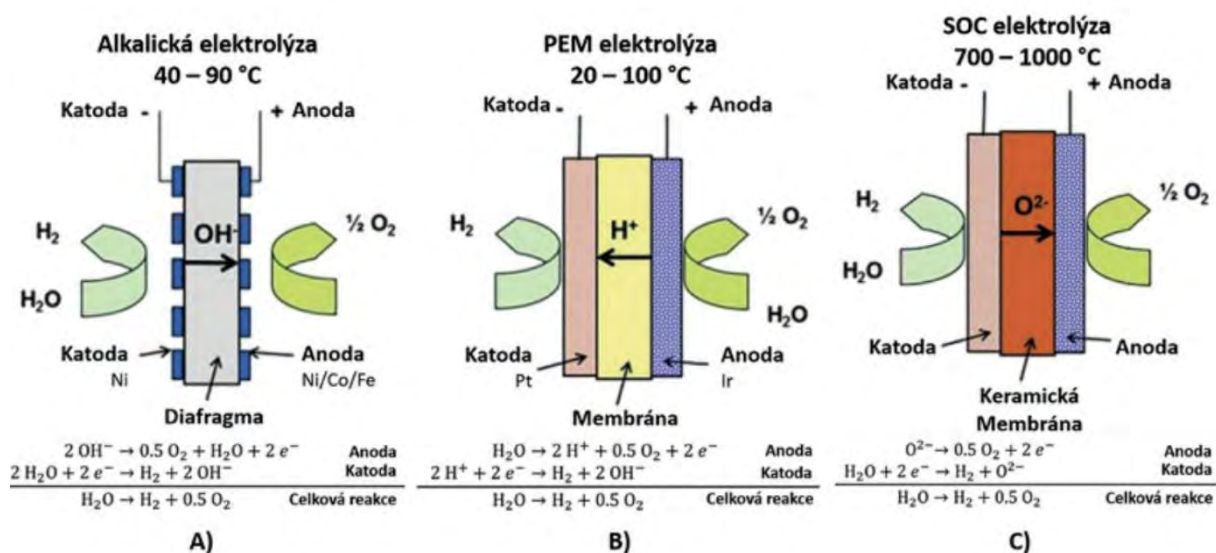
Elektrolýza chloridu sodného pro výrobu roztoku chloru a sodného louhu je celosvětově nejdůležitějším elektro-membránovým procesem. Dále se používá membránová elektrolýza pro výrobu chlornanu sodného pro dezinfekci pitné vody. V poslední době se pro dezinfekci pitné vody stále častěji používají procesy elektrolýzy pro výrobu ozónu, oxidu chloričitého nebo kyseliny chlorné.

5.11.1 Elektrolýza pro výrobu vodíku

Nízkoteplotní vodní elektrolýza je jednou z nejmodernějších technologií pro udržitelnou přeměnu vodíku z obnovitelné energie pomocí vody. Tato technologie nabízí adekvátní nástroj

pro skladování energie a vyvažování sítě v provozech typu „power-to-gas“. Mezi výhody, které nabízí nízkoteplotní vodní elektrolýza, patří vysoká účinnost, vysoká čistota produktu, stabilní výkon, proveditelnost velkovýroby a schopnost začlenit obnovitelnou energii jako zdroj energie.

Zelený vodík vyráběný z vody využívající obnovitelnou energii je uznáván jako nejslibnější nosič energie, který v mnoha odvětvích plně nahrazuje fosilní paliva. Během minulého století bylo vyvinuto několik různých technologií používaných při výrobě zeleného vodíku, ale velmi důležitý díl skládačky dlouho chyběl, tj. zásobník AEM, kde dochází k reakci štěpení vody. Jak je znázorněno na **Obr. 5.10**, jedna buňka je rozdělena na dvě poloviční buňky membránou pro výměnu aniontů. Každý půlčlánek se skládá z elektrody, plynové difúzní vrstvy (GDL) a bipolární desky (BPP). Bipolární deskou je spojeno více jednotlivých buněk, aby se vytvořil svazek AEM.



Obr. 5.10 Principy elektrolýzy vody [127]

Půlčlánekové uspořádání v elektrolyzáru AEM, na rozdíl od tradičního alkalického (TA) modulu, umožňuje výrobu vodíku a kyslíku pod tlakem 35 barů, resp. 1 bar. Tlakový rozdíl mezi polovičními články může zabránit přechodu produkovaného kyslíku do vysokotlakého půlčlátku, a tím zajistit, že vodík má velmi vysokou čistotu (99,9 %)

PEM elektrolýza vytváří reakci pomocí iontově vodivého pevného polymeru, nikoli kapaliny. Když je napětí aplikováno mezi dvě elektrody, záporně nabitý kyslík v molekulách vody dává svůj elektron, což má za následek protony, elektrony a O_2 na anodě. Ionty H^+ procházejí protonově vodivým polymerem směrem ke katodě, kde odebírají elektron a stávají se neutrálními atomy H. Ty se spojí a vytvoří na katodě H_2 . Elektrolyt a dvě elektrody jsou vloženy mezi dvě bipolární desky, které k nim dopravují vodu, transportují plyny produktu z článku, vedou elektrinu a cirkulují chladicí kapalinou, aby proces ochladily.

V současné době jsou hlavními komerčně dostupnými technologiemi vodní elektrolýzy elektrolýza s protonovou výměnnou membránou (PEM) a alkalická elektrolýza. Byl

zaznamenán výkon elektrolýzy PEM 3000 mA cm⁻² při 1,8 V. Kyselé prostředí požadované při elektrolýze PEM však omezuje výběr katalyzátorů na drahé vzácné kovy, jako je platina, iridium a jeho oxidy. Kromě toho komponenty PEM na bázi Nafionu a titanové komponenty přímo zvyšují kapitálové náklady procesu elektrolýzy, což brání širšímu použití této technologie. Na druhou stranu máme alkalickou elektrolýzu, která je vyspělou a méně nákladnou technologií, ale nemůže být spojena s obnovitelnými energiemi (sluneční, větrná apod.).

Nedávno byla vyvinuta nová technologie třetí generace, tzv. vodní elektrolýza aniontoměničové membrány (AEM), která integruje výhody konvenční PEM i alkalické elektrolýzy. Technologie elektrolýzy AEM využívá levné katalytické materiály, jako při alkalické elektrolýze, a architekturu elektrolytu z pevného polymeru, jako v technologii elektrolýzy PEM. Schéma elektrolýzy AEM je znázorněno na **Obr. 5.10 A**. Technologie elektrolýzy AEM pracuje v zásaditém prostředí (pH~10), což umožňuje použití skromných elektrokatalyzátorů z neušlechtilých kovů. Membrána použitá v tomto typu elektrolýzy je polymerní membrána obsahující kvartérní amoniové soli. Je relativně levný a má nízkou interakci s atmosférickým CO₂. Očekává se tedy, že tato technologie elektrolýzy by měla nabídnout lepší výkon při nižších celkových nákladech.

Vodní elektrolyt, obsahující pouze 1 % hydroxidu draselného (KOH), cirkuluje pouze v polovičním článku anody a zvlhčuje membránu, zatímco katodová strana zůstává suchá. Proto má vodík vyrobený z katodového půlčlánku nízký obsah vlhkosti a je důležité si uvědomit, že v katodovém půlčlánku nelze nalézt žádný KOH. Molekuly vody procházejí membránou a jsou redukovány na katodě za vzniku vodíku. Napájení z vnějšího obvodu slouží k vytvoření rozdílu elektrického potenciálu na rozhraní elektrolytu a elektrody. Potenciální rozdíl pak pohání reakci evoluce vodíku (HER) pomocí přenosu elektronu (e⁻): $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2$.

Vyrobený vodík se pak uvolňuje přes GDL do výstupního potrubí. Vhodné HER katalyzátory na katodě usnadňují proces snížením energetické bariéry reakce. pH a vývoj kyslíku. V mírném alkalickém prostředí elektrolyzátoru AEM se zbývající hydroxidový ion (OH⁻) z HER vrátí přes membránu do anodického půlčlánku. Vyměněný OH⁻ je anion, který dává AEM název. V elektrolyzátoru s protonovou výměnnou membránou (PEM) je proton (H⁺) transportován přes PEM ve vysoce kyselém prostředí. Proto elektrolyzátor PEM vyžaduje kovy platinové skupiny (PGM) jako katalyzátory a drahé titanové bipolární desky, aby přežily vysoce korozivní kyselé prostředí, zatímco katalyzátory jiné než PGM a ocelové bipolární desky jsou dostatečné pro efektivní produkci vodíku v elektrolyzátoru AEM. Naředěný roztok KOH v elektrolyzátoru AEM je mnohem bezpečnější pro manipulaci než z elektrolytu o pH 14 v elektrolyzátoru typu TA.

Poté, co je OH⁻ transportován zpět na anodovou stranu elektrolyzátoru AEM, je spotřebován reakcí evoluce kyslíku (OER): $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$. Na každé dvě jednotky vodíku je jedna jednotka kyslíku generována přenosem čtyř jednotek elektronů. Koncentrace OH⁻ v elektrolytu proto může zůstat konstantní díky neustálému přívodu vody bez přidání dalšího KOH. OER je poháněn potenciálním rozdílem v katalytických místech na anodě a vyrobený kyslík je odstraňován z polovičního článku anody pomocí GDL spolu s cirkulací elektrolytu.

Pomocí vodní elektrolýzy AEM mohou modulární elektrolyzéry Enaperu vyrobit 500 NL zeleného vodíku za hodinu s čistotou 99,9 % (po vysušení 99,999 %) při tlaku 35 barů z 0,4 litru vody a 2,4 kWh obnovitelné energie [128].

Takto vyrobený vodík se dá použít i pro výrobu tzv. „zeleného čpavku“.

Tabulka 5.7: Přehled procesů výroby vodíku a jejich účinnost

Metoda	Účinnost procesu [%]	Teplota / Tlak
Elektrolýza PEM	67–82	<100 °C / 0,3 MPa
Elektrolýza nízkoteplotní	80–90	<100 °C / 0,1 MPa
Elektrolýza vysokoteplotní	90–95	700–900 °C / 0,1 MPa
Parní reforming	65	700–950 °C / 0,3–2,5 MPa
Parciální oxidace	60–80	1 400 °C / 3–8 MPa
Termochemický siřičito-jodový (S-I) cyklus	35–50	800–1 000 °C / 0,1 MPa
Zplyňování uhlí	60	1 000–2 000 °C / 0,1–3 MPa
Zplyňování biomasy	35–50	800–1 000 °C / 0,1–0,5 MPa

5.11.2 Mikro-kogenerační jednotky

Mikro-kogenerační jednotky (mikro-CHP) na bázi palivového článku představují poměrně technologii, která v případě zlevnění může nahradit plynové kotle. Mikro CHP jsou kogenerační jednotky na bázi palivového článku, s elektrickým výkonem do 50 kW. Zařízení s kapacitou do 5 kW jsou využívána v obytných budovách, případně menších budovách (úřady, nemocnice, školy, haly atd.). Mikro CHP mají celkovou účinnost přeměny energie okolo 90 %. Elektrická účinnost u jednotek s PEM palivovými články je 32 %, tepelná účinnost dosahuje 57 %. Jednotky využívající SOC palivové články vykazují obvykle elektrickou účinnost 37 % a tepelnou účinnost 46 % [129, 131]. PEM palivové články jsou navzdory nižší elektrické účinnosti běžnější, díky dobrým dynamickým vlastnostem. Produkovaný proud je stejnosměrný. Dalšími komponentami systému jsou například tepelné výměníky, recirkulace plynu a zásobníky na teplou vodu. PEM palivové články musí navíc obsahovat tzv. reformér, ve kterém dojde k dehydrogenaci uhlovodíků ze zemního plynu na vodík. Technologie mikro-CHP je atraktivní a poskytuje řadu benefitů, aby však bylo dosaženo jejího masového uvedení na trh, je třeba ji zpočátku dotačně podpořit.

V Japonsku bylo v roce 2012 postaveno přes 25 000 jednotek. Do konce roku 2014 to bylo přibližně 138 000 mikro CHP, z nichž 85 % je založeno na technologii PEM a zbytek na SOC [129, 132]. K začátku roku 2019 se již jedná o 292 654 kusů [130, 132]. Jednotky mohou být napájeny zemním plynem, vodíkem, LPG nebo kerosinem, ethanolem. Teplota vody, kterou jednotka poskytuje, dosahuje 60 °C.

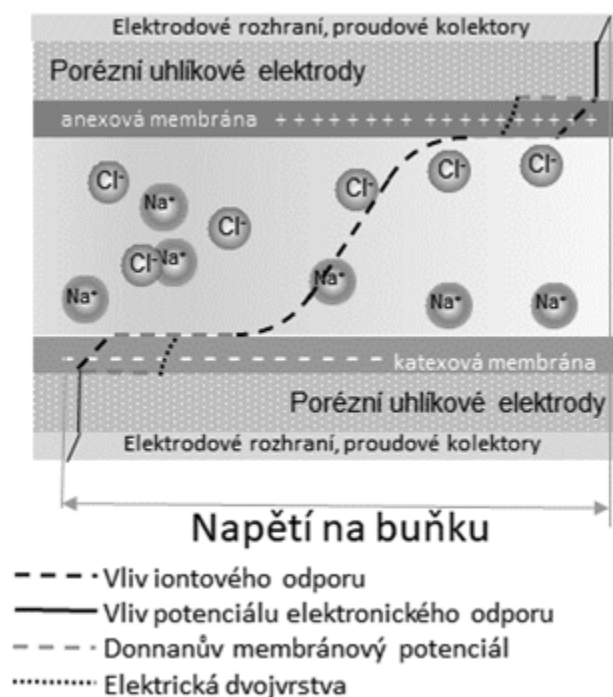
V EU funguje program PACE, jež má za cíl do roku 2021 instalovat napříč Evropou 2 800 jednotek mikro CHP do domácností. Tento dotační program poskytuje dotaci ve výši až 15 % pořizovací ceny [130–132]. Německo, má mimo projektu PACE vlastní národní programy Kfw433 a KWK. První z nich je zaměřen na poskytování dotací na nákup mikro CHP ve výši 40 % ceny na jednotky do kapacity 20 kWEL. Druhý program nabízí dotaci v rozmezí 1 800–3 500 € v závislosti na výkonu zařízení [132]. Díky nařízení o kogeneračních jednotkách z roku 2016 mohou provozovatelé mikro CHP v Německu dostávat zapláceno za elektřinu, kterou dodají do sítě.

5.12 Membránová kapacitní deionizace

Membránová kapacitní deionizace (MCDI) je proces odstranění iontů působením rozdílného elektrického potenciálu ve vodném roztoku. Ve svém jádru závisí činnost MCDI na procesu adsorpce a desorpce iontů, ke kterému dochází na porézním povrchu uhlíkové elektrody. Systém se skládá z páru takových elektrod a iontově selektivní membrány. Když je na tyto elektrody aplikován elektrický potenciál, ionty v napájecí vodě jsou přitahovány k povrchu elektrody a adsorbovány. Tím se snižuje koncentrace iontů v napájecí vodě, což vede k vyčištěné vodě. Adsorbované ionty lze odstranit regenerací povrchu elektrody, čehož je dosaženo obrácením elektrického potenciálu a aplikací desorpčního napětí. Tento proces uvolňuje adsorbované ionty a vrací je zpět do vstupního proudu, což umožňuje opětovné použití elektrod.

Vložení membrán má výhodu, že z porézní elektrody nemůže dojít k uvolnění iontu, čímž se zvyšuje účinnost odstraňování solí. Pokud se během desorpce ionty uvolní, mohou být ve větší míře uvolněny z oblasti elektrody, čímž se zvyšuje hnací síla pro odstranění iontů v dalším cyklu.

Nejvíce prozkoumaná oblast MCDI je v úpravě brakické vody (BRWO) pro využití v zemědělství nebo ve výrobě pitné vody. Vzhledem k potřebě nízkého napětí při malých solnostech elektrolytu je možné tento proces spojit s energií získanou ze solárního panelu pro výrobu čisté vody. V současné době jsou tyto systémy komerčně úspěšné jako náhrada změkčovacích stanic používajících k záměně Ca^{2+} iontů za sodné ionty (získané z NaCl). Tento proces je bez použití chemikálií a vypouštěné množství sorbovaných iontů přímo do odpadních vod výrazněji nemění jejich povahu. Jsou známé i první aplikace do automobilového průmyslu pro nátěrové linky pro opakované použití oplachové vody, pro chladicí vody a pro odluhové vody z tepelných elektráren.



Obr. 5.11 MCDI napěťový profil odsolovací komory

5.12.1 Srovnání elektrodialýzy a membránové kapacitní deionizace

Elektrodialýza (ED) a membránová kapacitní deionizace (MCDI) využívají elektrické pole k oddělení nabitých látek nejčastěji z vodných roztoků od vody. U ED se pro odsolování mořské nebo brakické vody používají moduly složené se střídavě aniontově výměnnými membránami (AEM) a katexovými membránami (CEM). Aplikace elektrického potenciálu přes tyto membrány vytváří elektrické pole, které indukuje migraci iontů membránami. Kladně nabitě ionty se pohybují směrem k záporné elektrodě, zatímco záporně nabitě ionty migrují směrem ke kladné elektrodě. Výsledkem tohoto procesu je vyčištěný proud vody se sníženou koncentrací iontů. Naproti tomu MCDI používá pro úpravu vody porézní uhlíkovou elektrodu a iontově selektivní membránu. Elektrický potenciál aplikovaný na elektrodu vytváří elektrické pole, které přitahuje ionty k povrchu elektrody, kde jsou uloženy. Tyto uložené ionty mohou být odstraněny a elektroda může být regenerována obrácením elektrického potenciálu. **Tab. 5.8** poskytuje souhrn obvykle uváděných rozdílů mezi ED a MCDI. Obě metody se vyznačují vysokou mírou rekuperace vody a nízkou spotřebou energie. Systémy ED a MCDI jsou co do složitosti ovládaní a rozvodů medií shodné. Systémy ED vyžadují relativně více údržby a čištění, zatímco MCDI má kratší životnost kvůli povaze porézní elektrody.

Tabulka 5.8: Některé klíčové rozdíly mezi elektrodialýzou (ED) a membránovou kapacitní deionizací (MCDI).

Vlastnosti	ED	MCDI
Princip činnosti	Využívá elektrický proud k pohonu iontů přes svazek střídavé aniontové výměnné membrány (AEM) a katexové výměnné membrány (CEM)	Využívá elektrický proud k nabíjení porézní uhlíkové elektrody, která přitahuje a odstraňuje ionty z vody,
Typy membrán	AEM / CEM /monosektivní/BP	Iontově selektivní membrány
Spotřeba energie	1–7 kWh.m ⁻³	0,5–2,3 kWh.m ⁻³
Stupeň odsolení	Vysoký 99 %	Nízký ≤ 90%
Aplikace	Velké odsolovací zařízení	Malé odsolovací zařízení nebo typ „point of use“ zařízení
Cena	Dražší (0,40–0,76 €/m ³ upravené vody)	Levnější (0,45 €/m ³ upravené vody)
Koncentrace vstupního roztoku	1000–15 000 ppm	< 3000 ppm
Selektivita	Odstraňuje specifické ionty na základě jejich náboje a použité membrány	Odstraňuje všechny typy iontů bez ohledu na jejich náboj

5.13 Bezodpadové odsolování

Na univerzitě v Jižní Karolíně [133] vyvinuli technologii označovanou jako bezodpadovou (ZDD) pro úpravu RO koncentráту z odsolování mořské vody (PCT/US03/24250). Proces je zaměřen na výrobu pitné vody a solí NaCl, Mg(OH)₂ a Br₂. Procesní schéma je složeno z různých procesních konfigurací, všechny jsou založeny na ED. V základní konfiguraci se separuje chlorid sodný od formy suché soli, vzniklé odpadní proudy Mg(OH)₂ a Br₂ jsou vráceny do moře.

Ve druhé konfiguraci je čistý chlorid sodný produkovaný v krystalizátoru a z odpadních proudů, které se v prvním případě vrací do moře. Po odpaření vody je sůl používána k výrobě posypových solí. Pokusy prováděné v laboratorním měřítku ukázaly, že přibližně 7 % NaCl ve slané vodě bylo získáno v krystalické formě o vysoké čistotě NaCl v procesu odpařování-krystalizace. Pomocí ED se zkoncentruje až na 20 % NaCl, což má v technologii důsledek ve vynaložené energii na krystalizaci chloridu, která je o 1/3 nižší než v případě zpracování nezkoncentrovaného RO retentátu. Experimenty také ukázaly, že produkce Mg(OH)₂ a vyšší čistoty 99 % bylo dosaženo vysrážením vápníku pomocí Na₂CO₃. Při použití Na₂CO₃ dochází také ke srážení hořčíku, což negativně ovlivňuje jeho výtěžnost z procesu. Produkce Br₂ byla vypočtena pouze teoreticky.

Univerzita v Jižní Karolíně [134] patentovala i jiný proces ZDD (Patent PCT/US2005/032419), který byl licenčně prodán společnosti Veolia pro mezinárodní komercializaci. Tento proces využívá technologii elektromembránové separace označovaný jako metateze elektrodialýzy

(EDM) spojené s následnou krystalizací v krystalizátoru. Soli odmítnuté RO jsou přiváděny do EDM procesu, který je jednak použitý k další koncentraci solí do dvou koncentrátových proudů. Jeden proud je bohatý na chlorid vápenatý a druhý obsahuje síran sodný. U těchto dvou koncentrátových proudů může dojít k jejich smíchání, aby došlo k vysrážení síranu vápenatého nebo sádry. Diluát z EDM může být vrácen jako nástrík před RO. Hlavní rozdíl mezi EDM a konvenční elektrodialýzou je použití pěti okruhů pro roztoky (včetně elektrolytu). Složení komor je následující: odsolovací komora, dva koncentrátové okruhy, jeden okruh pro roztok NaCl. Poslední okruh je určen pro distribuci elektrodového roztoku. Pokud je v procesu EDM přidávána sůl, tvoří provozní náklady na tuto sůl 40 %. Alternací je použití monoselektivních membrán pro koncentrování a produkci málo rozpustných solí. Další z možností je použití proudů z NF. Ve spojení s RO mohou obě konfigurace ZDD dosáhnout až 99% obnovy vody. Kapitálové náklady ZDD jsou však vysoké kvůli spojení několika odsolovacích technik RO, ED(M), krystalizátoru a předčištění solných proudů [133, 134].

5.14 Možnosti průmyslového využití elektromembránových procesů

- Demineralizace proudů ze syrovátky – ED
- Demineralizace UF permeátů – ED
- Demineralizace želatiny – ED
- Obohacování syrovátkových frakcí ED, hybridní – ED
- Úprava kyselosti šťáv a koncentrátů (z rajčat, kávy) – BMED, ED
- Hydrolyzáty z ryb – ED
- Hydrolyzáty ze sóji – BMED
- Obnova náplní baterií – ED, EDM, BMED, EED
- Li baterie – ED, EDM, BMED
- H₂SO₄ – ED, EDM, BMED, DD
- Obnova organických kyselin – ED, BMED
- Obnova NH₃ a HNO₃ z odpadních proudů obsahující NH₄NO₃ nebo NaNO₃ – ED, BMED, EDM
- Recyklace mořicích lázní – ED, BMED, DD
- HNO₃, HF – ED, BMED, DD
- H₂SO₄, HCl – ED, BMED, DD
- Obnova Cu z ředicích roztoků – ED, BMED
- Úprava pH z OV – ED, BMED
- Regenerace odsiřovacích činidel spalin – BMED
- Čištění a regenerace spalin (CO_x, NO_x and SO_x) – BMED, kontaktor
- Obnova kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) - ED, EDM,
- Obnova anorganických kyselin a zásad – BMED, ED
- Obnova a koncentrování barviv – NF, ED
- Obnova extrakčních činidel – ED, EDM, BMED
- Denitrifikace pitné vody – ED, BMED
- Obnova methansulfonové kyseliny (MTA) z roztoku methansulfonátu (MTS) – BMED
- Kyselina mléčná – ED, BMED
- Obnova aminokyselin z fermentačních kalů – BMED

- Kyselina citronová – BMED
- Výroba kyseliny křemičité – BMED
- Vitamín C (kyselina askorbová) – BMED
- Kyselina glukonová a vitamín C – BMED
- Koncentrování lysinu – ED
- Koncentrování kyseliny mravenčí – ED, BMED
- Kyselina jantarová – BMED
- Purifikace GABA aminomáselné kyseliny – ED
- Kyselina glykolová – ED+BMED
- Obnova organických kyselin – kyselina máselná, kyselina valerová, kyseliny adipová, kapronová a kyselina šťavelová – ED
- Odstraňování chloridů z kraft procesu v papírenství – ED, SED, EDM
- Výroba málo rozpustných organických kyselin – ED, SED, EDM
- Oplachové vody lakovací lázně z elektroforézy – ED, CDI
- Získávání fosfátu z odpadních vod – SED
- Získávání Li, Mg, P, Ca z OV a permeátů RO
- Obnova xylózy – ED, BMED
- Purifikace API – ED, BMED
- Čištění odpadních vod z koželužen – NF, SED, BMED, ED

5.15 Elektroforéza

Elektromigrace (nebo elektroforéza) je pohyb iontů (nebo nabitých částic) ve vodném prostředí, který je poháněn elektrickým polem působícím mezi elektrodami. Obecně platí, že kationty/kladně nabitě částice se pohybují směrem ke katodě, zatímco anionty/záporně nabitě částice se pohybují směrem k anodě. Suspendované částice mají elektrický povrchový náboj, silně ovlivněný povrchově adsorbovanými částicemi, na který vnější elektrické pole působí elektrostatickou Coulombovou silou. Podle teorie dvojité vrstvy jsou všechny povrchové náboje v tekutinách stíněny difuzní vrstvou iontů, která má stejný absolutní náboj, ale opačné znaménko vzhledem k povrchovému náboji. Elektrické pole také působí silou na ionty v difuzní vrstvě, která má opačný směr, než je směr působící na povrchový náboj. Tato druhá síla není ve skutečnosti aplikována na částici, ale na ionty v difuzní vrstvě umístěné v určité vzdálenosti od povrchu částic a její část je přenášena až na povrch částic prostřednictvím viskózního napětí.

5.15.1 Elektroforetická depozice

Elektroforetická depozice (EPD) je termín pro širokou škálu průmyslových procesů, které zahrnují elektrolytické nanášení, katodické elektro nanášení, anodické elektro nanášení a elektroforetické povlakování nebo elektroforetické lakování. Charakteristickým rysem tohoto procesu je technika zpracování materiálu využívající depozici nabitých částic ve stabilní koloidní suspenzi na vodivém substrátu, který působí jako jeden ze dvou opačně nabitých elektrod v článku EPD. Usazené částice tvoří zamýšlený materiál nebo zařízení [135]. Je možné v procesu EPD aplikovat jak střídavý proud (AC), tak i stejnosměrný proud (DC) [135–144]. Elektroforetická depozice (EPD) je jedním z koloidních procesů a má výhody krátké doby formování, vyžaduje jednoduché zařízení, malé omezení tvaru substrátu, žádný požadavek na

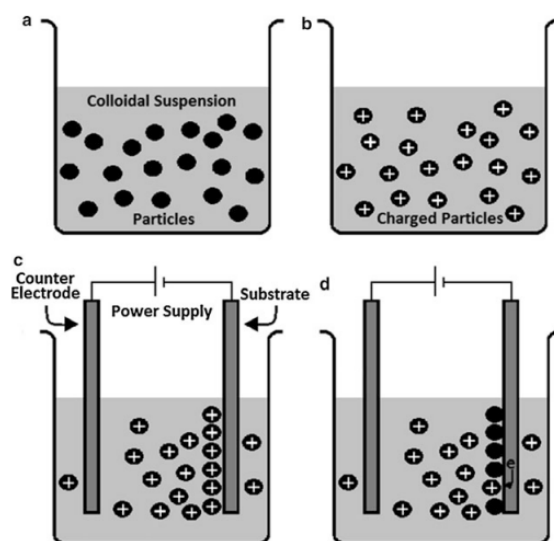
vyhoření pojiva, protože zelený povlak obsahuje málo nebo žádné organické látky. Ve srovnání s jinými pokročilými technikami je proces EPD velmi univerzální, protože jej lze snadno upravit pro konkrétní aplikaci. Například nanášení může být provedeno na plochý, válcový nebo jakýkoli jiný tvarovaný substrát pouze s malou změnou v konstrukci a umístění elektrody. Přestože se jedná o mokrý proces, EPD nabízí snadnou kontrolu tloušťky a morfologie nanesené vrstvy prostřednictvím jednoduchého nastavení doby nanášení a aplikovaného potenciálu. V EPD jsou nabitě práškové částice, dispergované nebo suspendované v kapalném médiu, přitahovány a ukládány na vodivý substrát opačného náboje při aplikaci stejnosměrného elektrického pole. Termín „elektrodepozice“ se často používá poněkud dvojznačně k označení galvanického pokovování nebo elektroforetické depozice, i když častěji odkazuje na první z nich. **Tab. 5.9** představuje rozdíl mezi těmito dvěma procesy. Základní rozdíl mezi procesem elektroforetické depozice (EPD) a procesem elektrolytické depozice (ELD) spočívá v tom, že první je založen na suspenzi částic v rozpouštědle, zatímco druhý je založen na roztoku solí, tj. iontových forem. Mohou existovat dva typy elektroforetické depozice v závislosti na tom, na které elektrodě k nanesení dochází. Když jsou částice kladně nabitě, dochází k usazování na katodě a proces se nazývá katodická elektroforetická depozice. Depozice záporně nabitých částic na kladnou elektrodu (anodu) se nazývá anodická elektroforetická depozice. Vhodnou úpravou povrchového náboje na částicích je možný kterýkoli ze dvou režimů depozice [138–146].

Tabulka 5.9: Charakteristika elektrodepozičních technik

Vlastnosti	Galvanování	Elektroforetická depozice
Pohyblivé částice	Ionty	Tuhé částice
Změna náboje při depozici	Iontová redukce	Žádná
Vodivost roztoku	Vysoká	Nízká
Preferovaný typ roztoku	Voda	Organické roztoky

EPD modul obsahuje čtyři různé části: pracovní elektrody (substrát a protielektroda), koloidní suspenzi a napájecí zdroj (AC nebo DC). Navzdory skutečnosti, že pro EPD bylo navrženo mnoho mechanismů, existuje několik nesporných charakteristik, které odlišují EPD od jiných podobných technik založených na depozici. Jak je vidět na **Obr. 5.10**:

- a) koloidní částice jsou dobře rozptýlené a mohou se volně a nezávisle pohybovat v suspenzi rozpouštědla,
- b) elektrochemická rovnováha rozpouštědla je zodpovědná za povrchový náboj částic,
- c) částice se pohybují elektroforeticky ve většině suspenze k opačně nabitě elektrodě (substrátu),
- d) substrát je pokryt neutralizovanou, pevně uloženou vrstvou částic.



Obr. 5.11 Elektroforetická depozice [138]

Proces EPD je obecně považován za dvoustupňový. Nejprve částice migrují k substrátu vlivem elektrického pole. Jakmile dosáhnou substrátu, dochází ke složitým elektrochemickým reakcím, agregaci a následné tvorbě vrstvy. Přestože základní principy jsou známy, přesné mechanismy zůstávají částečně nepochopené. Elektrostatické síly hrají klíčovou roli při pohybu částic směrem k substrátu. Pokud je pole příliš silné, může dojít k potlačení elektrostatického odpuzování a částice se začnou usazovat. Nerovnoměrné elektrické pole však může vést k nepravidelnému usazení a vytvoření nerovnoměrné vrstvy. Pokud dojde k aglomeraci částic, vzniká sediment s nízkou hustotou, který je obtížné vysušit bez vzniku prasklin. Naopak stabilní suspenze vede k silně ulpívajícímu sedimentu. Sedimentace je ovlivněna jak gravitací, tak elektricky indukovaným tokem částic k substrátu.

Reakce generující hydroxylové ionty (OH) mohou snížit odpudivé síly mezi částicemi, což podporuje jejich flokulaci. Zvýšení koncentrace elektrolytu v blízkosti substrátu snižuje zeta potenciál a indukuje agregaci částic. Polymery mohou hrát zásadní roli při stabilizaci částic. Vytvoření polymerních můstků mezi částicemi podporuje pevnost vrstvy. Další mechanismus nazývaný „vytlačování“ („squeezing out“) způsobuje, že elektroforetická síla přivádí dva polymery do kontaktu, což vede k jejich usazení. Snížení iontové koncentrace kolem substrátu zvyšuje gradient napětí, což podporuje vedení mezi nevyváženými ionty. Tento efekt může vést k tvorbě rovnoměrné vrstvy. Naopak zvýšení iontové koncentrace činí elektrostatickou mezní vrstvu částic nestabilní, což může zabránit tvorbě sedimentu.

V EPD zůstává kapalina nehybná, zatímco částice a ionty se pohybují pod elektrostatickou silou. Stejně jako u každého jiného systému je naprosto nezbytné zabránit kontaminaci nebo nečistotám, které mohou nepříznivě ovlivnit vlastnosti procesu nebo výsledných materiálů. Vzhledem k tomu, že vlastnosti výsledných materiálů jsou vysoce závislé na stabilitě suspenze a kontrole na povrchovém náboji, je ve vodném EPD potřeba mnohem nižšího napětí, existuje větší kontrola nad teplotou a depozice probíhá rychleji. Elektrolýza vody bohužel vytváří plynové bubliny, které dramaticky ohrožují kvalitu nanosené vrstvy. Z literatury vyplývá, že

aplikace krátkých napěťových pulzů ve vodném systému EPD může potlačit efekt bublin [140–144].

Bylo zjištěno, že stabilní suspenze může produkovat silně ulpívající sediment. Sediment se tvoří v nejnvnitřnější vrstvě částic vlivem gravitace a tlaku vytvářeného elektricky indukovaným tokem částic k substrátu. Přestože je hustota nanesené vrstvy velmi dobrá, náboj vrstvy je konfrontován s elektrochemickým nábojem rozpouštědla a působí jako hnací síla snižující elektroforetickou sílu ve vrstvě. Tato nestabilita může způsobit konvekci ve vrstvě částic předtím, než se usadí na substrát. Snižování celkové iontové koncentrace kolem substrátu může zvýšit gradient napětí a potlačením konvekce v důsledku toho dochází k vedení mezi nevyváženými ionty [140–148].

Rezistentní a antioxidační keramické povlaky, výroba funkčních filmů pro pokročilá mikroelektronická zařízení a palivové články s pevnými oxidy, stejně tak jako vývoj nových kompozitů nebo bioaktivních povlaků pro lékařské implantáty představují rostoucí zájem o jejich použití v případě pokročilých funkčních materiálů. Elektroforetická depozice nabízí také důležité výhody při nanášení komplexních sloučenin a keramických laminátů. Stupeň stechiometrie v elektroforetickém roztoku je řízen stupněm stechiometrie v použitém prášku. Podle Sarkara a Nicholsona se reakce částic/elektrod nepodílejí na EPD a keramické částice neztrácejí svůj náboj při nanášení, což lze ukázat z pozorování, že obrácení elektrického pole odstraní nanesenou vrstvu. Proto je důležité používat podobně nabitě částice a podobné systémy rozpouštědlo–pojivo–dispergační činidlo pro získání lepší kontroly nad tloušťkou vrstvy [140–148].

Hlavní hnací silou pro elektroforetickou depozici (EPD) je náboj na částici a elektroforetická mobilita částic v rozpouštědle pod vlivem aplikovaného elektrického pole. Technika EPD byla úspěšně použita pro aplikaci filmu oxidu křemičitého o větší tloušťce [149], pro nanozeolitovou membránu, hydroxyapatitový povlak na kovovém substrátu pro biomedicínské aplikace, luminiscenční materiály, supravodivé vrstvy s vysokým obsahem TC, elektrody a senzory pro difúzi plynu, vícevrstvé kompozity, kompozity se skleněnou a keramickou maticí infiltrací keramických částic na vláknité tkaniny, „nanowhiskery“ nebo nanotyčky z oxidů, film z uhlíkových nanotubic, funkčně odstupňovanou keramiku, vrstevnatou keramiku, supravodiče, piezoelektrické materiály apod. Jedinou nevýhodou EPD ve srovnání s jinými koloidními procesy (např. ponorným a suspenzním povlakováním) je to, že nemůže používat vodu jako kapalnou médium, protože aplikace napětí na vodu způsobuje vývoj plynného vodíku a kyslíku na elektrodách, což by mohlo nepříznivě ovlivnit kvalitu vytvořených usazenin. Vzhledem k četným nevodným rozpouštědlům, která jsou k dispozici, je však toto omezení malé [149–218].

Aplikace

Vzhledem k širokému využití elektroforetických procesů v mnoha průmyslových odvětvích je vodná EPD nejběžněji komerčně používaným procesem EPD. Jsou však známy aplikace nevodné elektroforetické depozice. Aplikace nevodného EPD jsou v současné době zkoumány pro použití při výrobě elektronických součástek a výrobě keramických povlaků. Nevodné procesy mají tu výhodu, že se vyhýbají elektrolýze vody a vývoji kyslíku, který doprovází elektrolýzu.

Tento proces se průmyslově používá pro nanášení povlaků na kovové výrobky. Široce se používá k nátěru karoserií a dílů automobilů, traktorů a těžkých zařízení, elektrických spínacích zařízení, spotřebičů, kovového nábytku, nádob na nápoje, spojovacího materiálu a mnoha dalších průmyslových výrobků.

Procesy EPD se často používají pro výrobu fotokatalyzátorů s podporovaným oxidem titaničitým (TiO_2) pro aplikace čištění vody pomocí prekurzorových prášků, které lze imobilizovat pomocí metod EPD na různé podpůrné materiály. Takto vyrobené tlusté vrstvy umožňují levnější a rychlejší syntézu ve srovnání se sol-gel tenkými vrstvami spolu s vyššími úrovněmi povrchu fotokatalyzátoru.

Při výrobě palivových článků s pevnými oxidy jsou techniky EPD široce používány pro výrobu porézních anod ZrO_2 z práškových prekurzorů na vodivé substráty.

Procesy EPD mají řadu výhod, díky nimž jsou tyto metody široce používány:

- Proces aplikuje povlaky, které mají obecně velmi rovnoměrnou tloušťku povlaku bez pórovitosti.
- Složité vyrobené předměty lze snadno provést povlakování, a to jak uvnitř dutin, tak na vnějších površích.
- Relativně vysoká rychlost povlakování.
- Relativně vysoká čistota.
- Použitelnost pro širokou škálu materiálů (kovy, keramika, polymery).
- Snadná kontrola složení nátěru.
- Proces je vysoce automatizovaný a vyžaduje méně lidské práce než jiné procesy lakování.
- Vysoce efektivní využití nátěrových hmot vede k nižším nákladům ve srovnání s jinými procesy.
- Moderní elektroforetické nátěrové hmoty jsou výrazně šetrnější k životnímu prostředí než mnoho jiných lakovacích technologií.

Orientované keramické materiály

EPD byla v posledních desetiletích věnována zvláštní pozornost jako přední technice elektrolytického nanášení keramiky [149, 182]. Tato technika způsobila revoluci v pokročilém zpracování keramických materiálů jak v akademické sféře, tak v průmyslu. V keramickém průmyslu lze tenké keramické filmy získat z koloidních suspenzí. Jeví se jako slibná technika pro výrobu krystalicky orientovaných vrstev [144, 148, 149]. Oxid titaničitý, který má tři krystalografické struktury (anatas, rutil a brookit), byl široce používán v různých oblastech díky svým pozoruhodným optickým vlastnostem. V jiné studii [152] bylo prokázáno, že EPD v silném magnetickém poli umožňuje využít magnetické anizotropie materiálů s asymetrickými krystalickými strukturami k vytvoření vrstev uspořádaných krystalických magnetických částic.

Je známo, že α -oxid hlinitý je zajímavý technický materiál [150]. Byla zkoumána možnost výroby texturovaného oxidu hlinitého pomocí EPD [155]. Byly použity vysoce čisté jemné α -oxidy hlinité a hexagonální destičky oxidu hlinitého jako matricový prášek a templát. Matricový prášek byl mlet po dobu 24 hodin v ethanolu a 0,5 obj. % deionizované vody. Destičky byly poté přidány do suspenze s n-butylaminem a Dolapixem Ce-64 (Dolapix je

aniontový dispergátor polyelektrolytů, který obsahuje amonnou sůl kyseliny polymethakrylové [183]), aby se částice záporně nabily a dispergovaly. Hodnota pH suspenze byla na 11,5 po celou dobu trvání procedury (450 s). Výsledkem byla stejnoměrná textura oxidu hlinitého.

Vícevrstvé kompozity

Bylo také uvedeno, že EPD je schopno vyrábět funkčně gradientní a vícevrstvé kompozity a sendvičové struktury. Funkčně tříděné materiály jsou pokročilé kompozitní materiály, které se skládají z různých vrstev s různými mechanickými vlastnostmi a jsou schopny zmírnit problémy spojené s rozhraními různých materiálů [156, 157]. Polykrystalický diamant má široké uplatnění při řezání a broušení v obráběcím, těžebním a ropném průmyslu. Výzkumníci byli úspěšní v elektroforéze diamantového prášku, který byl nejprve promyt kyselinou a poté vařen a opláchnut v roztoku HCl a destilované vodě. Stejnoseměrné EPD na substrátech z karbidu wolframu bylo prováděno při konstantním napětí 1,5 po dobu 7,5 min pro každou vrstvu. Díky vysoké přesnosti EPD mohou být materiály se sendvičovou strukturou vyráběny po několika krocích jak v experimentech s jednou lázní, tak s více lázněmi [158].

Termoelektrické vrstvy

Pomocí elektroforézy lze nanášet i elementární prášky Si a Ge [159]. U vysoce účinného termoelektrického zařízení musí být odpor ohmického kontaktu mnohem menší než odpor termoelektrického prvku. Malé tloušťky termoelektrických obvodů představují výzvu pro svoji složitost současných elektrických kontaktů s celým termoelektrickým polem. I malá výšková odchylka v jednom z kontaktů může vést k selhání otevřeného obvodu celého elektrického modulu. EPD prokázalo velké schopnosti při výrobě takovýchto stejnoměrně tlustých kontaktů o tloušťce od submikronů do stovek mikronů při zachování složení výchozích materiálů se stejnými stechiometrickými poměry.

Separace velikosti částic

Separace velikosti částic je další kapacitou EPD [160]. Při jednom výzkumu byly dvě paralelní nevodivé elektrody připevněny k borosilikátovému sklu zlatou pastou. Částice SnO₂ byly dispergovány v čistém acetonu a EPD se střídavým proudem bylo provedeno při 40 V po dobu 10 minut. Ukázalo se, že zvýšení frekvence AC pole vede ke zúžení křivky distribuce velikosti částic [160].

Depozice nanotrubiček pomocí EPD

EPD je možné použít ke zlepšení distribuce uhlíkových nanotrubic (CNT), k výrobě CNT-kompozitů a k syntéze grafenu. Různé kompozity včetně SiO₂/CNT, CNT/TiO₂, MnO₂/CNT, Fe₃O₄/CNT, hydroxyapatit/CNT a bioaktivní kompozity sklo/CNT byly vyrobeny pomocí homogenní disperze CNT ve vhodném rozpouštědle. Vlákna potažená jednostěnnými CNT, která lze použít pro extrakci fenolů z vodných roztoků, byla také připravena elektroforézou suspenze CNT v dimethylformamidu [149–171].

Solární články citlivé na barvivo

Účinné solární články citlivé na barvivo (DSSC) mohou být vyrobeny prostřednictvím více EPD. DSSCs jsou fotovoltaická zařízení s vysokou účinností konverze a jejich vlastnosti byly modifikovány po EPD při konstantním napětí 10 V pro dvacet 15 s cyklů při 25°C a dalším

žiháním. Kompozity vyztužené vlákny SiC Kompozity vyztužené vlákny SiC mají velký potenciál pro použití ve fúzních reaktorech díky své pozoruhodné odolnosti proti toku neutronů [187, 188].

Optické modulátory

WO₃ se používají pro optickou modulaci díky své elektrochromní barvě. Ačkoli je hydrotermální proces nejpobulárnější technikou pro syntézu oxidu wolframu, potřebuje několik dalších kroků k dokončení postupu. EPD má v takovémto procesu významnou výhodu v tom, že má kontrolu nad celým procesem prostřednictvím manipulace s úrovní pH, délkou procesu a elektrickým výkonem. EPD lze úspěšně použít pro transparentních tenké vrstvy ze ZnO [189–192].

Baterie a elektrochemické kondenzátory

Schopnost produkovat rovnoměrné relativně tlusté vrstvy pomocí EPD je činí zajímavými i pro použití v lithiových bateriích [180]. Vysoký výkon a dlouhá životnost elektrochemických kondenzátorů, které fungují s využitím dvojité vrstvy vytvořené na rozhraní elektrody a elektrolytu. Výkony superkapacitoru lze významně zlepšit díky nanesení pomocí EPD částic oxidu ruthenia s polytetrafluorethylenem (PTFE) ve vodném roztoku. Povlaky z oxidu manganu pro aplikace superkondenzátorů lze také vyrábět elektroforézou [191].

Palivové články s pevným oxidem (SOFC)

Palivové články s pevným oxidem (SOFC) hrají klíčovou vedoucí roli při výrobě energie. Jak je patrné z názvu, rozdíl mezi SOFC a konvenčním palivovým článkem spočívá v tom, že první z nich používá jako elektrolyt pevnou iontově vodivou keramiku, zatímco druhý pracuje s kapalnými elektrolyty. Elektronická vodivost hustého elektrolytu SOFC při pracovní teplotě přibližně 600–1000 °C by měla být nízká. V SOFC je katoda vystavena vzduchu nebo kyslíku a kyslík je redukován na kyslíkový aniont. Poté kyslíkové anionty putují elektrolytem k anodě, kde jsou molekuly vodíku nebo uhlovodíky oxidovány při provozních teplotách. Nejoblíbenějšími materiály pro elektrolyt jsou oxidy hořčíku, lanthanu strontnatého a galia (LSGM), kobaltové ferity lanthanu stroncia (LSCF), yttriem stabilizovaný oxid oxidu zirkoničitého (YSZ) a oxidy ceria gadolinia (CGO). Ni fólie, cermet Ni/ZrO₂ a Ni/YSZ se používají jako katody a anody. EPD bylo v posledních dvou desetiletích široce využíváno k výrobě SOFC. EPD je schopno vyrábět složité tvary, připravovat husté i porézní vrstvy a umožňuje používání různých zdrojových materiálů. Správný výběr rozpouštědla, dispergátoru a pojiva má velký význam při elektroforéze keramických laminátů používaných v SOFC [192–197].

Korozivzdorné povlaky

EPD je jednou z technik pro nanášení antikoročních materiálů. Korozivzdorné povlaky se používají k ochraně různých podkladů, které trpí slabou odolností proti korozi. Hybridní povlaky oxidu křemičitého poskytují vynikající mechanické vlastnosti i odolnost proti korozi. Jedna studie porovnávala korozní chování křemičitých hybridních povlaků vyrobených máčením s povlaky vyrobenými EPD [198–214].

Suporty katalyzátorů a molekulárních sít

Porézní keramika se používá jako suport katalyzátorů a molekulárních sít díky své odolnosti proti korozi a stabilitě při vysokých teplotách. Aby se rozšířil a modifikoval rozsah jejich použití, jsou povlaky nanášeny po celém vnějším i vnitřním povrchu této keramiky. EPD umožňuje zabudování silných a rovnoměrných povlaků na materiály složitých tvarů, jako je povlakování vnitřního povrchu porézních pěn a trubek. Téměř 200 nm vrstva částic oxidu hlinitého byla nanášena na vnitřní povrch porézní trubice z oxidu hlinitého pomocí elektroforézy [217–219].

Senzory

Senzory plynů s vysokou citlivostí a se schopností detekce v reálném čase a ekonomickou efektivitou jsou široce používány v průmyslu [219]. EPD významně přispělo ke vzniku nových původních i upravených výrobní postupy pro výrobu běžných sensorových fólií. Např. proces výroby plynového senzoru s anodickým substrátem z oxidu hlinitého (AAO)/Al. Je nutné, aby mezi fólií detekující plyn a vodivým substrátem byla použita vrstva izolátoru, aby se zabránilo zkratu mezi těmito dvěma vrstvami [218, 219].

Piezelektrické pohony

Piezelektrické pohony (PA) využívají napětově indukované změny velikosti feroelektrik pro vysoce přesné mechanické aktuátory. Dobrý PA poskytuje vysoké síly při nízkém napětí. Kromě toho jsou velmi důležité nízké teploty slinování a vysoká Curieova teplota a vysoká piezelektrická konstanta. PA se používají v široké škále aplikací, od optického až po letecký průmysl. PA trpí slabými mechanickými vlastnostmi při nízkých i vysokých teplotách a jejich účinnost je vysoce závislá na kontinuitě a uniformitě jejich struktur. EPD by mohla tyto nedostatky úspěšně řešit díky svým výhodným vlastnostem. Známé jsou dvě verze piezelektrických aktuátorů na bázi oxidů Pb-Zr-Ti-Bi-Fe-Ba-Cu-W, které byly testovány ve funkčně gradovaných strukturách s postříbenými elektrodami. V dalším výzkumu bylo EPD použito k nanesení piezelektrické vrstvy na grafitovou tyč ze suspenze obsahující dopovaný piezelektrický materiál. Tedy i zde se EPD jeví jako slibná metoda při výrobě PA [220–224].

Biomedicínské aplikace

EPD vykazuje mnoho zajímavých charakteristik pro biomedicínské aplikace, jako je jednoduchost, nákladová efektivita, vysoká rychlost výroby, nízká teplota zpracování, plná ovladatelnost, schopnost vytvářet složité tvary a struktury a nízká teplota zpracování [149].

Vytváření biokompatibilních vrstev

Obecně platí, že kovové biomateriály, které jsou široce používány jako protézy a implantáty, mají jeden důležitý nedostatek, kterým je jejich bioinertní povaha. Po překonání tohoto problému může EPD vytvářet bioaktivní keramické povlaky. Mimo jiné byla vědci rozsáhle zkoumána elektroforéza hydroxyapatitu (HA) a bioaktivního skla (BG). HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) je krystalický minerál, který má velmi podobné chemické složení jako kostní a zubní tkáň a má vynikající biokompatibilitu, osteokonduktivitu a bioaktivitu, tj. je široce používán jako náhrady kyčelního kloubu a zubní implantáty [224–229]. Zpracování HA práškovou cestou má mnoho obtíží, například slinování musí být prováděno při relativně vysokých teplotách, což může obětovat biokompatibilitu a rozložit příznivou strukturu HA. Bylo prokázáno, že elektroforéza

tepelně nastříkaných HA prášků v etanolové suspenzi při pH 5, pomocí grafitových a nerezových elektrod, vede k úspěšné přípravě porézního hydroxyapatitového nosiče. Ve srovnání s louhováním solí a vypalováním mikrosfér, což jsou dvě oblíbené cesty pro výrobu porézních vrstev, má EPD výhody v tom, že nepotřebuje žádné přísady ani pojiva a je jednodušším procesem, i když náklady na přípravu velkých komponent jsou vyšší. Vzhledem k tomu, že HA má špatné mechanické vlastnosti, její aplikace jsou většinou v nátěrech a kompozitech s kovovými substráty a matricemi. BG (FDA schválené složení směsi SiO_2 , CaO , Na_2O a P_2O_5) je povrchově reaktivní skleněný biomateriál s velmi dobrou biokompatibilitou. Nedostatky jak BG, tak některých kovových implantátů (které jsou charakteristické svou nízkou odolností proti korozi a nízkou biokompatibilitou), byly odstraněny nanosením BG na kovové implantáty [225–229].

Ochrana implantátů proti korozi

Slitiny hořčíku mají vynikající poměr pevnosti k hmotnosti, vhodnou biologickou odbouratelnost a rovněž nejsou toxické, což z nich činí vhodné kandidáty pro implantáty. Hlavní nevýhodou těchto slitin je jejich nízká odolnost proti korozi v těle. Ukázalo se, že EPD je užitečné při vytváření korozivzdorných povlaků na hořčíkových bioimplantátech. Bioimplantáty ze slitiny AZ91 Mg byly potaženy nanostrukturovaným akermanitem ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) pro zlepšení odolnosti těchto implantátů proti korozi [230].

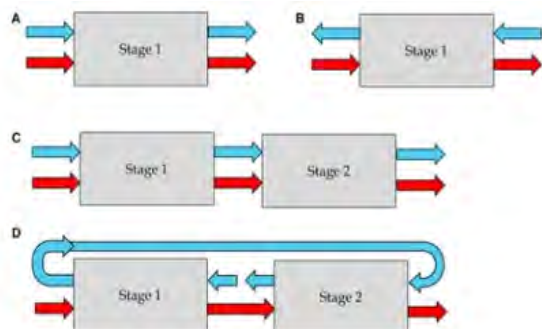
5.16 Reverzní elektrodialýza

Reverzní elektrodialýza (RED) je technologie založená na iontově výměnných membránách, která zachycuje elektřinu z řízeného míchání dvou roztoků o různé salinitě. Aby byl proces ekonomický, musí být všechny komponenty používané v elektrodialyzačním modulu velmi levné. Dále i přes vysoký gradient je velikost získávaného proudu a napětí více než diskutabilní. Typický RED modul obsahuje katexové membrány (CEM) a aniontové výměnné membrány (AEM) sestavené střídavě pro vytvoření průtokových prostorů s vysokým podílem toku salinity (HS) a nízkou koncentrací soli (LS). Kationty a anionty v HS jsou transportovány do LS přes CEM a AEM v opačných směrech pod jejich příslušnými koncentračními gradienty, které mohou být přeměněny na elektřinu redoxní reakcí na elektrodách. Několik recenzních publikací o RED je již v literatuře k dispozici. V perspektivním dokumentu publikovaném v roce 2012 poskytli Logan a Elimelech [231] přehled o různých technologiích (např. RED, osmotická tlaková retardace apod.).

Vícestupňová RED představuje významné zlepšení oproti jednostupňovým systémům. Tím, že umožňuje nezávislé elektrické řízení každého stupně, nabízí možnost optimalizace podmínek procesu. Tato konfigurace maximalizuje výstupní výkon a zvyšuje energetickou účinnost. Zejména díky flexibilnímu nastavení stupňů s různými materiály a konfiguracemi se tato technologie stává klíčovou pro efektivní využití vysoce slaných vodních zdrojů.

Studie Veermana a jeho kolegů ukazuje, že třístupňový systém RED zvýšil energetickou účinnost o více než 50 % ve srovnání s jednostupňovým uspořádáním [232]. Tato zjištění jsou dále podpořena vylepšenými matematickými modely, jako je ten, který představil Wang. Jeho model zahrnuje metodu sériového řízení a optimalizaci roje částic, což umožňuje nalezení optimálních podmínek pro různé gradienty salinity. Zároveň byla zjištěna vyšší výstupní

efektivita při vyšších koncentracích vstupního roztoku, např. 4,98 kW při 12 stupních a koncentracích 5 M/0,05 M [233–241].

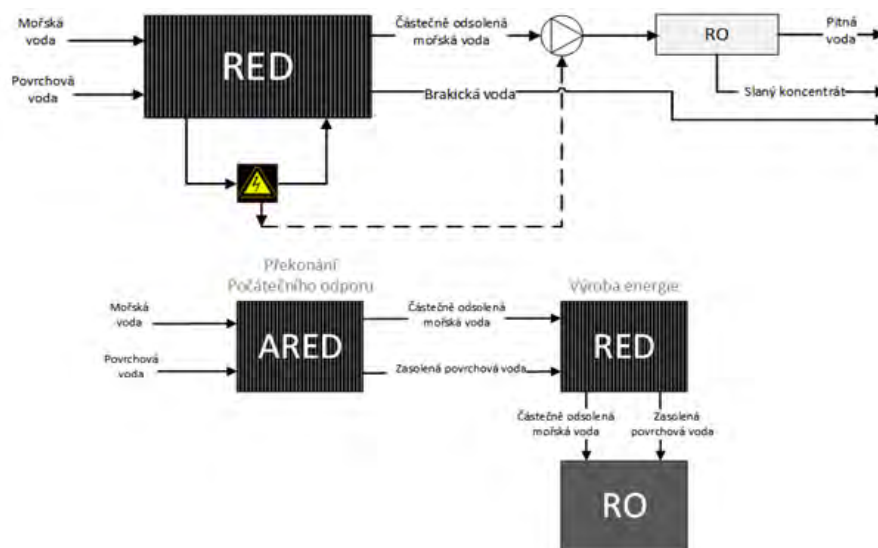


Obr. 5.12 Konfigurace průtoku a stupně RED: (A) jednostupňový proud, (B) jednostupňový protiproud, (C) vícestupňový, (D) vícestupňový protiproud.

Simões a jeho tým zkoumal dvoustupňový systém RED s příčným prouděním napájený říční vodou a přírodní mořskou vodou. Tento systém vykazoval hodnoty energetické účinnosti mezi 30 až 37 % a hustotu hrubého výkonu mezi 0,3 a 0,4 W/m². Výsledky ukazují, že i při nízkých gradientních hodnotách salinity může dvoustupňová konfigurace významně zlepšit energetickou účinnost.

Další výzkum byl zaměřen na studium vlivu režimů proudění – protiproudého a souprroudého – na výkonnost systému RED. Studie prokázala, že protiproudý režim je obecně efektivnější, což vede k vyšší hustotě čistého výkonu a lepší účinnosti přeměny energie. Tak např. při deseti stupních zvyšuje protiproudý režim účinnost přeměny energie o 5,4 % a maximální hustotu výkonu o 6,1 % oproti souprroudému režimu [232–236].

Asistovaná reverzní elektrodiálýza (ARED) představuje další krok v evoluci této technologie. Tím, že aplikuje malý potenciální rozdíl ve směru přírodního salinického gradientu, snižuje počáteční odpor zředění a zvyšuje rychlost iontového transportu. ARED se ukazuje jako efektivní první krok v hybridním procesu ARED-RO, který kombinuje ARED s reverzní osmózou (RO). Tento proces může nejen snížit energetickou náročnost, ale také zlepšit celkovou efektivitu odsolování. Přesto ekonomická životaschopnost tohoto procesu závisí na snižování nákladů na iontově selektivní membrány. Současný výzkum se zaměřuje na vývoj membrán s optimalizovanými vlastnostmi, jako jsou heterogenní membrány MMM nebo techniky povrchových úprav pomocí nanokompozitních materiálů [240, 241].



Obr. 5.13 Schéma hybridního procesu včetně ARED a RED jako kroků před odsolování pomocí RO.

Přes všechny pokroky čelí technologie RED několika výzvám. Jednou z nich je zanášení membrán, které ovlivňuje výkon a zvyšuje náklady. Strategie, jako je předúprava roztoků a návrhy přizpůsobených membrán, jsou zásadní pro udržitelnost této technologie. Budoucnost RED spočívá v jejím integračním potenciálu. I když nemusí generovat obrovské množství energie, její skutečná síla spočívá v synergických aplikacích vedle procesů, jako je přeměna energie, skladování, čištění odpadních vod a odsolování. Výzkum bude pravděpodobně pokračovat ve zkoumání tohoto integračního potenciálu v nadcházejících letech, aby byla RED ekonomicky životaschopná (z hlediska nákladově efektivního návrhu IEM membrány). Kromě toho specializované pilotní projekty a rozsáhlé globální výzkumné úsilí posouvají po malých krůčcích RED k větší životaschopnosti jako obnovitelného zdroje energie. Avšak ceny iontové výměnné membrány se pro tento proces budou muset snížit na 1 až 10 €/m² pro hybridní uspořádání ARED-RO, aby se stal tento projekt ekonomicky životaschopným při současných cenách energie.

5.17 Situace elektromembránových procesů v ČR

Výrobcem heterogenních iontově výměnných membrán v ČR je firma MEGA a.s. pod obchodním označením RALEX®. Z této skutečnosti vyplývá i využívání těchto membrán ve vlastních membránových elektrodialyzačních modulech a jednotkách využívající tyto moduly. V současné době jsou na trhu dostupné jak heterogenní iontově výměnné membrány typu RALEX®, tak i heterogenní bipolární membrány RALEX®.

Membrány RALEX® jsou instalovány do modulů nebo technologií označovaných RALEX®EWDU nebo RALEX®EWTU (EWDU „Electrodialysis whey desalination unit“, EWTU „Electrodialysis water treatment unit“), resp. moduly jsou vyráběny pod obchodní značkou RALEX®ED(R)II/100-600 (číslo udává počet membránových párů v elektrodialyzačním modulu). Modul je možné dodávat s reverzací, která slouží jako prevence proti zanášení povrchu membrán, nebo bez reverzace pro produkty o vysoké čistotě a s minimalizací ztrát

produktu. Dále jsou membrány RALEX® používány v modulech pro EDI, které byl vyvinuty firmou MemBrain pro MEGA a.s. a prodávají se pod obchodním označením MPure™. V současnosti je tedy MEGA a.s. jediným výrobcem zařízení EDI v ČR, to ale neznamená, že jsou na trhu v ČR nabízeny pouze tyto moduly. Přes své obchodní zástupce jsou nabízeny v ČR EDI moduly od následujících firem“ BWT (SEPTRON® EDI), DOW (DOW™ EDI), Evoqua (IONPURE®), Veolia (E-Cell).

Dalším výrobcem IEM je start-up TailorMem s.r.o, který se snaží na trhu prosadit se semihomogenními membránami na bázi elastomeru SEBS. Firmou vyvíjené IEM jsou určeny zejména pro procesy elektrolýzy, palivové články, baterie a MFC.

Elektrolýza

Dalším elektromembránovým procesem, kde jsou využívány iontově výměnné membrány, je proces elektrolýzy. V ČR je elektrolýza používána v procesech výroby NaOH a HCl, poslední instalace membránové elektrolýzy proběhla ve Spolchemii, Ústí nad Labem, homogenní membrány byly dodány čínskou formou. Touto technologií budou nahrazeny všechny dosavadní amalgámové procesy. Dále je proces elektrolýzy nabízen v zařízeních pro výrobu bazénové dezinfekce, kdy je pomocí elektrolýzy z roztoku s NaCl získáván dezinfekční prostředek. Jako příklad lze uvést zařízení fumaGen®LS HC, kde je produkován HOCl sloužící k desinfekci. Další proces od firmy Fumatech prodáváný v ČR je systém fumaGen®LS – A. Jedná se o inovaci klasického procesu ECA, kdy při použití solného roztoku (NaCl) se pro výrobu dezinfekčního prostředku využívá katodových a anodových reakcí. Při této klasické elektrolýze je konverze maximálně 20 % z roztoku solanky na dezinfekční činidlo (HOCl). Významná nevýhoda a hrozba při provozu takových zařízení je samozřejmě vysoké riziko koroze tímto desinfekčním prostředkem. Elektrochemická aktivace pomocí FumaGen® je proces elektrolýzy, při jehož použití je v dezinfikované vodě vytvářeno desinfekční činidlo. Potřebná sůl je poskytována z třetí komory, která je hydraulicky oddělená od ostatních proudů, jedná se tedy o EED. Generované látky jsou: anolyt HOCl a zředěný katolyt NaOH (koncentrace 2 %). Rozdíl oproti běžnému elektrolytickému systému je v použití patentované chlórově stabilní aniontové membráně a inovovaných anodových elektrod (výrobce udává vynikající vlastnosti včetně samostatného poměru konverze 1:1 – sůl:chloridy). Využití tohoto systému je vhodné pro procesy CIP v potravinářství a pivovarnictví. HOCl slouží k desinfekci roztoků a vzniklý luh se skladuje do tanku a tento roztok je následně použit při louhovém cyklu CIP.

Palivové články/elektrolýza

V ČR existuje několik firem zabývajících se vývojem a výzkumem palivových článků a existuje i několik integrátorů v oblasti elektrolýzy a palivových článků. Jako jsou např. firmy Devinn, Jablotron, REXOFT s.r.o. atd. Výrobou a výzkumem se zabývá f. LEANCAT (PEMWE) - LEANCAT ELECTROLYZERS s.r.o., NANO Advanced (Brno–start-up); GREEN REMEDY, s.r.o.; ÚJV Řež a.s. V ČR působí v této oblasti spousta zahraničních firem jak se svými výrobními kapacitami, tak sítí prodejců (Bosh, Siemens, ASG atd.).

Elektrodialýza

Jediným dodavatelem a výrobcem v ČR je skupina firem MEGA group. V ČR jsou průmyslově provozována zařízení na zpracování sladké syrovátky, glykolů – „antifreezeů“, purifikaci farmaceutických roztoků a prebiotik a pro koncentrování síranu sodného. EDI je v ČR používáno pro přípravu teplárenské vody pro kotle. Komerčně jsou dále procesy elektrodialýzy nabízeny v následujících segmentech:

- Mléčný průmysl – pro odsolování syrovátky, ideální syrovátky z tlakových procesů, ochucovadel, umělých sladiv, proteinů, delaktosované syrovátky, UF – permeátů ze syrovátky nebo mléka, cukrovarnictví a v procesech výroby laktózy.
- Energetika a úprava vody – ultračistá voda, koncentrování solných proudů, odsolování brakických vod, chladicí vody, zpracování RO koncentrátu.
- Chemický průmysl – glykoly, glyceroly, znovuzískávání organických kyselin, zpracování hydrolyzátových kalů, hnojiva.
- Farmacie – odsolování roztoků, purifikace API (aktivní farmaceutické látky), znovuzískávání cenných látek z odpadních proudů, purifikace roztoků a předúprava procesních vod.
- Krmiva pro zvířata – velmi podobné v oblasti odsolování laktózy a syrovátky, ale produkt má nižší úroveň kvality, zpracování různých hydrolyzátových proudů z procesů hydrolýzy v kafilerích.

Novým integrátorem elektrodialýzy a elektrodeionizace v ČR je firma MICO spol.s.r.o., která dodala pro teplárnu Carthamus (Český Krumlov) zařízení ED pro recyklaci retentátu napájecí vody kotle a OV od firmy Evogua – Nexed a EDI pro přípravu ultračisté vody od stejné firmy.

CDI

V oblasti kapacitní deionizace vede vlastní výzkumné práce v různém stavu rozpracovanosti firma ASIO v projektu CADESTECH. Z obchodního hlediska nabízí ve svém portfoliu BKG, v současnosti běží projekt spojený s modelováním na JU 2021-2024, "*Kapacitní deionizace: Porozumění pomocí molekulárního modelování*", standardní projekt GA ČR, 21-27338S. 2021-2023.

Redox flow battery

V oblasti průtočných baterií typu „Redox flow battery“ proběhl nebo probíhá výzkum na spolupracujících pracovištích VŠCHT Praha, ZČU Plzeň a TIÚ-plast a.s. Jediným výrobcem v ČR je firma Pinflow energy storage.

Elektroforéza

V ČR je jediný výrobce membránových boxů jak tubulárních, tak plochých, tj. firma MEGA a.s. Firma může dodávat jak kataforezní boxy, tak i anaforní membránové boxy. V praxi jsou ale využívány z více než 90 % kataforezní boxy pro kataforetické lakování. Kataforeza (KTL) je jedním ze dvou způsobů elektroforetického lakování (elektroforéza, ETL), druhým je lakování anaforetické (anaforní, ATL). Při kataforeze se používají kationické ve vodě rozpustné nátěrové hmoty na bázi epoxidů, popř. akrylátů, s velmi nízkým obsahem organických rozpouštědel (okolo 2 %) obsahující částice laku ve formě polymerních kationtů. Při lakování je výrobek ponořen do lakovací lázně a zapojen jako katoda. Vložením

stejnoseměrného napětí mezi výrobek a protielektrodu (anodu) se vytvoří elektrické pole, vlivem kterého putují polykationty ke katodě, kde reakcí s hydroxylovými ionty (vznikajícími na ní rozkladem vody) ztrácejí rozpustnost a vylučují se na povrchu dílů. S narůstající tloušťkou povlaku roste odpor vrstvy a klesá rychlost vylučování, které pak přednostně probíhá na místech s ještě malou tloušťkou, tedy místech stíněných (v dutinách apod.). Tím dochází k tvorbě velmi rovnoměrného povlaku na celém povrchu včetně těžko přístupných míst, hran či rohů. Po dosažení určité tloušťky povlaku na celém povrchu se další vylučování zastaví. Tloušťka závisí především na velikosti použitého napětí, běžně se pohybuje mezi 15 a 30 μm , při extrémních požadavcích až okolo 45 μm (tzv. „silnovrstvá“ kataforéza). Elektricky vyloučená vrstva pevně přilne k podkladu, přebytečný lak se opláchne. Vyloučený povlak je nutno vypálit při teplotách okolo 160 až 180 $^{\circ}\text{C}$, kdy dochází k polymeraci a povlak získává konečné vlastnosti.

5.18 Literatura

1. Al-Amshawee, S., Yunus, M. Y. B. M., Azoddein, A. A. M., Hassell, D. G., Dakhil, I. H., & Hasan, H. A.: Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. *Chem. Eng. J.* (2020), 380, 122231.
2. Campione, A., Gurreri, L., Ciofalo, M., Micale, G., Tamburini, A., Cipollina, A.: Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. *Desalination* (2018), 434, 121–160.
3. European Commission, Commission of European Communities, Communication on the 2017 List of Critical Raw Materials for the EU (COM No. 490), (2017), 10.1017/CBO9781107415324.004.
4. Tanaka, Y.: *Ion exchange membranes: fundamentals and applications* (Vol. 12). Elsevier 2015.
5. Usman, M., Glass, S., Mantel, T., Filiz, V., & Ernst, M.: Electro-sorption and-desorption characteristics of electrically conductive polyacrylonitrile membranes to remove aqueous natural organic matter in dead-end ultrafiltration system. *J. Water Process Eng.* (2024), 58, 104733.
6. Li, J., Li, Y., Chen, M., Gao, F., Li, X., Ma, J., & Wang, Z.: Chapter I: Introduction to electrochemical membrane technology: current status and recent developments. In *Electrochem. Membr. Technol. Water Wastewater Treatment*, Elsevier, 1–42, 2022.
7. Radjenovic, J., & Sedlak, D. L.: Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. *Environ. Sci. Technol.* (2015), 49(19), 11292–11302.
8. Rodrigo, M. A., Oturan, N., & Oturan, M. A.: Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. *Chem. Rev.* (2014) 114(17), 8720–8745.
9. Logan, B. E., & Rabaey, K.: Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. *Science* (2012), 337(6095), 686–690.
10. Babilas, D., & Dydo, P.: Zinc salt recovery from electroplating industry wastes by electrodialysis enhanced with complex formation. *Sep. Sci. Technol.* (2020), 55(12), 2250–2258.
11. Juve, J. M. A., Christensen, F. M. S., Wang, Y., & Wei, Z.: Electrodialysis for metal removal and recovery: A review. *Chem. Eng. J.* (2022), 435, 134857.
12. Zhao, W.Y., Zhou, M., Yan, B., Sun, X., Liu, Y., Wang, Y., Xu, T.: Zhang, Y. Waste conversion and resource recovery from wastewater by ion exchange membranes: State-of-the-art and perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2018), 57, 6025–6039.
13. Kamcev, J., Sujanani, R., Jang, E.S., Yan, N., Moe, N., Paul, D.R., Freeman, B.D.: Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes. *J. Membr. Sci.* (2018), 547, 123–133.

14. La Cerva, M., Gurreri, L., Tedesco, M., Cipollina, A., Ciofalo, M., Tamburini, A., Micale, G.: Determination of limiting current density and current efficiency in electro dialysis units. *Desalination* (2018), 445, 138–148.
15. Allison, R.P. Electro dialysis reversal in water reuse applications. *Desalination* (1995), 103, 11–18.
16. Del Pino, M.P., Durham, B.: Wastewater reuse through dual-membrane processes: Opportunities for sustainable water resources. *Desalination* (1999), 124, 271–277.
17. Llanos, J., Cotillas, S., Cañizares, P., Rodrigo, M.A.: Novel electro dialysis-electrochlorination integrated process for the reclamation of treated wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* (2014), 132, 362–369.
18. Snyder, S.A., Redding, A.M., Yoon, Y., Adham, S., Wert, E.C., Cannon, F.S., Oppenheimer, J., DeCarolis, J.: Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, (2006), 202, 156–181.
19. Guedes-Alonso, R., Montesdeoca-Esponda, S., Pacheco-Juárez, J., Sosa-Ferrera, Z.: A survey of the presence of pharmaceutical residues in wastewaters. Evaluation of their removal using conventional and natural treatment procedures. *Molecules* (2020), 25, 1639.
20. Hang, Y., Pinoy, L., Meesschaert, B., Van Der Bruggen, B. A.: Natural driven membrane process for brackish and wastewater treatment: Photovoltaic powered ED and FO hybrid system. *Environ. Sci. Technol.* (2013), 47, 10548–10555.
21. Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., Meesschaert, B.: Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (2015), 45, 336–384.
22. Liu, R., Wang, Y., Wu, G., Luo, J., Wang, S.: Development of a selective electro dialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment. *Chem. Eng. J.* (2017), 322, 224–233.
23. Hjorth, M., Christensen, K. V., Christensen, M. L., Sommer, S. G.: Solid–liquid separation of animal slurry in theory and practice. *Sustainable Agriculture* (2011), 2, 953–986.
24. Suwaileh, W., Johnson, D., & Hilal, N.: Membrane desalination and water re-use for agriculture: State of the art and future outlook. *Desalination* (2020), 491, 114559.
25. Barron, O., Ali, R., Hodgson, G., Smith, D., Qureshi, E., McFarlane, D., Zarzo, D.: Feasibility assessment of desalination application in Australian traditional agriculture. *Desalination* (2015), 364, 33–45.
26. Quist-Jensen, C. A., Macedonio, F., Drioli, E.: Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination* (2015), 364, 17–32.
27. <https://www.fao.org/3/t0234e/t0234e01.htm> (citováno 5. 5. 2021).

28. Dorji, P., Kim, D. I., Hong, S., Phuntsho, S., & Shon, H. K.: Pilot-scale membrane capacitive deionisation for effective bromide removal and high water recovery in seawater desalination. *Desalination* (2020), 479, 114309.
29. Bardi, U., Chimica, D., & Firenze, U.: Extracting minerals from seawater: an energy analysis. *Sustainability* (2010), 2, 980–992.
30. Diallo, M. S., Kotte, M. R., & Cho, M.: Mining critical metals and elements from seawater: opportunities and challenges. *Environ. Sci. Technol.* (2015), 49(16), 9390–9399.
31. Li, Y., Zhao, Y., Wang, H., & Wang, M.: The application of nanofiltration membrane for recovering lithium from salt lake brine. *Desalination* (2019), 468, 114081.
32. Liao, J., Chen, Q., Pan, N., Yu, X., Gao, X., Shen, J., & Gao, C.: Amphoteric blend ion-exchange membranes for separating monovalent and bivalent anions in electro dialysis. *Sep. Purif. Technol.* (2020), 242, 116793.
33. Energy Information Administration (US), ed. Annual energy outlook 2012, with projections to 2035. Government Printing Office, 2012.
34. Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., & Wang, Y.: Current and prospective Li-ion battery recycling and recovery processes. *Jom*, (2016), 68, 2632–2638.
35. Khoiruddin, K., Hakim, A. N., & Wenten, I. G.: Advances in electrodeionization technology for ionic separation—A review. *Membr. Water Treat.* (2014), 5(2), 87–108.
36. Khan, Z. U., Moronshing, M., Shestakova, M., Al-Othman, A., Sillanpää, M., Zhan, Z., ... & Lei, Y.: Electrodeionization (EDI) technology for enhanced water treatment and desalination: A review. *Desalination* (2023), 548, 116254.
37. Mahmoud A., Muhr L., Gr'evillot G., Lapicque F.: Experimental tests and modelling of an electrodeionization cell for the treatment of dilute copper solutions, *Can. J. Chem. Eng.* (2007), 85, 171–179.
38. Xing Y., Chen X., Wang D.: Variable effects on the performance of continuous electrodeionization for the removal of Cr(VI) from wastewater, *Sep. Purif. Technol.* (2009), 68, 357–362.
39. Grebenyuk V., Chebotareva R., Linkov N., Linkov V., Electromembrane extraction of zn from na-containing solutions using hybrid electro dialysis-ion exchange method, *Desalination* (1998), 115, 255–263.
40. Basta K., Aliane A., Lounis A., Sandeaux R., Sandeaux J., Gavach C.: Electroextraction of Pb²⁺ ions from diluted solutions by a process combining ion-exchange textiles and membranes, *Desalination* (1998), 120, 175–184.
41. Souilah O., Akretche D., Amara M.: Water reuse of an industrial effluent by means of electrodeionisation, *Desalination* (2004), 167, 49–54.

42. Feng X., Wu Z., Chen X.: Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water, *Sep. Purif. Technol.* (2007), 57, 257.
43. Lee H.-J., Hong M.-K., Moon S.-H.: A feasibility study on water softening by electrodeionization with the periodic polarity change, *Desalination* (2012), 248, 221–227.
44. Liu Y., Wang J., Xu Y., Wu B.: A deep desalination and anti-scaling electrodeionization (EDI) process for high purity water preparation, *Desalination* (2019), 468, 114075.
45. Zahakifar F., A. Keshtkar, E. Nazemi, A. Zaheri, Optimization of operational conditions in continuous electrodeionization method for maximizing strontium and cesium removal from aqueous solutions using artificial neural network, *Radiochim. Acta* (2017), 105, 583–591.
46. Cattoir S., Smets D., Rahier A.: The use of electro-electrodialysis for the removal of sulphuric acid from decontamination effluents, *Desalination* (1999), 121, 123–130.
47. Güler Akgemci E., Ersöz M., Atalay T.: Transport of Formic Acid Through Anion Exchange Membranes by Diffusion Dialysis and Electro-Electro Dialysis *Sep. Sci. Technol.* (2005), 39, 165–184.
48. Luo, G. S., & Wu, F. Y.: Concentration of formic acid solution by electro-electrodialysis. *Sep. Sci. Technol.* (2000), 35(15), 2485–2496.
49. Yi S.S., Lu Y.C., Luo G.S.: Separation and concentration of lactic acid by electro-electrodialysis. *Sep. Purif. Technol.* (2008), 60(3), 308–314.
50. Ahmed, F., Hashaikeh, R., Hilal, N.: *Electrically Conductive Membrane Materials and Systems: Fouling Mitigation for Desalination and Water Treatment*, CRC Press, 2023.
51. Koter, S.: Separation of weak and strong acids by electro-electrodialysis—Experiment and theory. *Sep. Purif. Technol.* (2008), 60(3), 251–258.
52. Kumar M., Tripathi B.P., Shahi V.K.: Electro-Membrane Process for In Situ Ion Substitution and Separation of Salicylic Acid from its Sodium Salt. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009), 48, 923–930.
53. Kumar M., Tripathi B.P., Shahi V.K.: Electro-membrane reactor for separation and in situ ion substitution of glutamic acid from its sodium salt. *Electrochim. Acta* (2009), 54, 4880–4887.
54. Boyaval P., Seta J., Gavach C.: Concentrated propionic acid production by electrodialysis. *Enzyme Microb. Technol.* (1993), 15, 683–686.
55. Yan, J., Yu, W., Wang, Z., Wu, L., Wang, Y., Xu, T.: Review on high-performance polymeric bipolar membrane design and novel electrochemical applications. *Aggregate* (2024), 5(4), e527.
56. Luo, G. S., Shan, X. Y., Qi, X., & Lu, Y. C.: Two-phase electro-electrodialysis for recovery and concentration of citric acid. *Sep. Purif. Technol.* (2004), 38(3), 265.
57. Yi S.S., Lu Y.C., Luo G.S., An in situ coupling separation process of electro-electrodialysis with back-extraction. *J. Membr. Sci.* (2005), 255, 57–65.

58. Pourcelly G.: Electrodialysis with bipolar membranes: principles, optimization, and applications, *Russ. J. Electrochem.* (2002), 38, 919–926.
59. Regel-Rosocka, M.: A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *J. Hazard. Mater.* (2010), 177, 57–69.
60. Davis, J.R., Chen, Y., Baygents, J.C., Farrell, J.: Production of Acids and Bases for Ion Exchange Regeneration from Dilute Salt Solutions Using Bipolar Membrane Electrodialysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2015), 3, 2337–2342.
61. Bejanidze, I., Pohrebennyk, V., Kharebava, T., Koncelidze, L., & Jun, S.: Correction of the chemical composition of the washing waters received as a result of h Cation exchange of ion-exchange Resin. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*, (2019),19(5.1), 133–139.
62. Zhao, W.Y., Zhou, M., Yan, B., Sun, X., Liu, Y., Wang, Y., Xu, T., Zhang, Y.: Waste conversion and resource recovery from wastewater by ion exchange membranes: State-of-the-art and perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2018), 57, 6025–6039.
63. Kamcev, J., Sujanani, R., Jang, E.S., Yan, N., Moe, N., Paul, D.R., Freeman, B.D.: Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, (2018), 547, 123–133.
64. La Cerva, M., Gurreri, L., Tedesco, M., Cipollina, A., Ciofalo, M., Tamburini, A., Micale, G.: Determination of limiting current density and current efficiency in electrodialysis units. *Desalination* (2018), 445, 138–148.
65. Allison, R.P.: Electrodialysis reversal in water reuse applications. *Desalination* (1995), 103, 11–18.
66. Del Pino, M.P., Durham, B.: Wastewater reuse through dual-membrane processes: Opportunities for sustainable water resources. *Desalination* (1999), 124, 271–277.
67. Bechthold I., Bretz K., Kabasci S., Kopitzky R., Springer A.: Succinic acid: a new platform chemical for biobased polymers from renewable resources. *Chem. Eng. Technol.* (2008), 31, 647–654.
68. Handojo L., Wardani A.K., Regina D., Bella C., Kresnowati M.T.A.P., Wenten I.G., Electromembrane processes for organic acid recovery. *RSC Adv.* (2019), 7854–7869.
69. Bai T., Wang M., Zhang B., Jia Y., Chen Y.: Anion-exchange membrane with ion-nanochannels to beat trade-off between membrane conductivity and acid blocking performance for waste acid reclamation. *J. Membr. Sci.* (2019), 573, 657–667.
70. Zhang X., Li C., Wang Y., Luo J., Xu T.: Recovery of acetic acid from simulated acetaldehyde wastewaters: bipolar membrane electrodialysis processes and membrane selection. *J. Membr. Sci.* (2011), 379, 184–190.
71. Yu L., Guo Q., Hao J., Jiang W.: Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis, *Desalination* (2000), 129, 283–288.

72. Yu L., Lin T., Guo Q., Hao J.: Relation between mass transfer and operation parameters in the electrodialysis recovery of acetic acid. *Desalination* (**2003**), 154, 147–152.
73. Lameloise, M. L., Lewandowski, R.: Recovering l-malic acid from a beverage industry waste water: Experimental study of the conversion stage using bipolar membrane electrodialysis. *J. Membr. Sci.* (**2012**), 403, 196–202.
74. Jiang C., Wang Q., Zhang Y., Li Y., Wang Y., Xu T.: Separation of methionine from the mixture with sodium carbonate using bipolar membrane electrodialysis. *J. Membr. Sci.* (**2016**), 498, 48–56.
75. Jiang C., Zhang Y., Feng H., Wang Q., Wang Y., Xu T.: Simultaneous CO₂ capture and amino acid production using bipolar membrane electrodialysis (BMED). *J. Membr. Sci.* (**2017**), 542, 264–271.
76. Lin X., Pan J., Zhou M., Xu Y., Lin J., Shen J.: Extraction of Amphoteric amino acid by bipolar membrane electrodialysis: methionine acid as a case study. *Ind. Eng. Chem. Res.* (**2016**), 542, 2813–2820.
77. Grib H., Bonnal L., Sandeaux J., Sandeaux R., Gavach C., Mameri N.: Extraction of amphoteric amino acids by an electromembrane process. pH and electrical state control by electrodialysis with bipolar Membranes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (**1998**), 73, 64–70.
78. Eliseeva T.V., Tekuchev A.Y., Shaposhnik V.A., Lushchik I.G.: Electrodialysis of amino acid solutions with bipolar ion-exchange Membranes. *Russ. J. Electrochem.* (**2001**), 31, 423–426.
79. Jiang C., Wang Q., Zhang Y., Li Y., Wang Y., Xu T.: Separation of methionine from the mixture with sodium carbonate using bipolar membrane electrodialysis. *J. Membr. Sci.* (**2016**), 498, 48–56.
80. Himmler S., König A., Wasserscheid P., Synthesis of [EMIM] OH via bipolar membrane electrodialysis precursor production for the combinatorial synthesis of [EMIM]-based ionic liquids, *Green Chem.* (**2007**), 9, 935–942.
81. US20200308028A1 Return flow system for ion concentration polarization (icp) desalination, 2020.
82. Feng H., Huang C., Xu T.: Production of tetramethyl ammonium hydroxide using bipolar membrane electrodialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* (**2008**), 47, 7552–7557.
83. Zhang Y., Angelidaki I., Recovery of ammonia and sulfate from waste streams and bioenergy production via bipolar bioelectrodialysis. *Water Res.* (**2015**), 85, 177–184.
84. Wang, X. X., Wang, M., Jia, Y. X., & Yao, T. T.: The feasible study on the reclamation of the glyphosate neutralization liquor by bipolar membrane electrodialysis. *Desalination* (**2012**), 300, 58–63.
85. Erkmen, J., & Yapici, S.: A environmentally friendly process for boric acid and sodium hydroxide production from borax; bipolar membrane electrodialysis. *Des. Water Treat.* (**2016**), 57, 20261–20269.

86. Erkmen, J., Yapıcı, S., Arzutuğ, M. E., Aydın, Ö., Ata, O. N., & Öner, M. R.: Hydrofluoric acid and sodium hydroxide production by bipolar membrane electro dialysis. *Des. Water Treat.* (2016), 57, 20254–20260.
87. Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., Yoshizuka, K., & Nishihama, S.: Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electro dialysis (BMED). *Desalination* (2017), 416, 10–15.
88. Mohammadi, T., Razmi, M.: Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electro dialysis. *Desalination* (2004), 167, 379–385.
89. Monat, L., Chaudhury, S., Nir, O.: Enhancing the sustainability of phosphogypsum recycling by integrating electro dialysis with bipolar membranes. *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2020), 8(6), 2490–2497.
90. İlhan, F., Kabuk, H. A., Kurt, U., Avsar, Y., & Gonullu, M. T.: Recovery of mixed acid and base from wastewater with bipolar membrane electro dialysis—A case study. *Des. Water Treat.* (2016), 57(11), 5165–5173.
91. Reig, M., Valderrama, C., Gibert, O., Cortina, J. L.: Selectro dialysis and bipolar membrane electro dialysis combination for industrial process brines treatment: Monovalent-divalent ions separation and acid and base production. *Desalination* (2016), 399, 88–95.
92. Wu, W., Yan, J., Li, H., Zuo, P., Yang, Z., & Xu, T.: Efficient acid/alkali recovery enabled by only one negatively charged microporous polymer membrane. *AIChE Journal* (2024), 70(5), 18395.
93. Chen B., Jiang C., Wang Y., Fu R., Liu Z., Xu T.: Selectro dialysis with bipolar membrane for the reclamation of concentrated brine from RO plant. *Desalination* (2018), 442, 8–15.
94. H. Yan, W. Li, Y. Zhou, M. Irfan, Y. Wang, C. Jiang et al.: In-situ combination of bipolar membrane electro dialysis with monovalent selective anion-exchange membrane for the valorization of mixed salts into relatively high-purity monoprotic and diprotic acids, *Membranes* (2020), 10, 135.
95. C. Chen, C. Meurk, J. Chen, M. Lv, Z. Wen, Y. Jiang et al.: Restoration design for Three Gorges Reservoir shorelands, combining Chinese traditional agro-ecological knowledge with landscape ecological Analysis. *Ecol. Eng.* (2014), 71, 584–597.
96. Zhang X., Lu W., Ren H., Cong W.: Sulfuric acid and ammonia generation by bipolar membranes electro dialysis: transport rate model for ion and water through anion exchange membrane. *Chem. Biochem. Eng. Q.* (2008), 22, 1–8.
97. Yan, H., Wu, L., Wang, Y., Irfan, M., Jiang, C., Xu, T.: Ammonia capture from wastewater with a high ammonia nitrogen concentration by water splitting and hollow fiber extraction. *Chem. Eng. Sci.* (2020), 227, 115934.
98. Bunani, S., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Arda, M., & Kabay, N.: Application of bipolar membrane electro dialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions. *Desalination* (2017), 424, 37–44.

99. Ferrer J.S.J., Laborie S., Durand G., Rakib M.: Formic acid regeneration by electromembrane processes. *J. Membr. Sci.* (2006), 280, 509–516.
100. Lameloise M.-L., Lewandowski R.: Recovering l-malic acid from a beverage industry waste water: experimental study of the conversion stage using bipolar membrane electro dialysis. *J. Membr. Sci.* (2012), 403-404, 196–202.
101. AzadiAghdam M., Achilli A., Snyder S.A., Farrell J.: Increasing water recovery during reclamation of treated municipal wastewater using bipolar membrane electro dialysis and fluidized bed crystallization. *J. Water Process. Eng.* (2020), 38, 101555.
102. Himmler S., König A., Wasserscheid P.: Synthesis of [EMIM] OH via bipolar membrane electro dialysis precursor production for the combinatorial synthesis of [EMIM]-based ionic liquids. *Green Chem.* (2007), 9, 935–942.
103. Rottiers T., Van der B B., Pinoy L.: Production of salicylic acid in a three compartment bipolar membrane electro dialysis configuration. *J. Ind. Eng. Chem.* (2017), 54, 190–199.
104. Feng H., Huang C., Xu T.: Production of tetramethyl ammonium hydroxide using bipolar membrane electro dialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008), 47, 7552–7557.
105. Ye W., Huang J., Lin J., Zhang X., Shen J., Luis P. et al.: Environmental evaluation of bipolar membrane electro dialysis for NaOH production from wastewater: conditioning NaOH as a CO₂ absorbent. *Sep. Purif. Technol.* (2015), 144, 206–214.
106. Herrero-Gonzalez M., Diaz-Guridi P., Dominguez-Ramos A., Irabien A., Ibañez R.: Highly concentrated HCl and NaOH from brines using electro dialysis with bipolar Membranes. *Sep. Purif. Technol.* (2020), 242, 116785.
107. Zhang Y., Angelidaki I.: Recovery of ammonia and sulfate from waste streams and bioenergy production via bipolar bioelectro dialysis. *Water Res.* (2015), 85, 177–184.
108. Fernandez-Gonzalez C., Dominguez-Ramos A., Ibañez R., Chen Y., Irabien A.: Valorization of desalination brines by electro-dialysis with bipolar membranes using nanocomposite anion Exchange Membranes. *Desalination* (2017), 406, 16–24.
109. Wang X.-X., Wang M., Jia Y.-X., Yao T.-T.: The feasible study on the reclamation of the glyphosate neutralization liquor by bipolar membrane electro dialysis. *Desalination* (2012), 47, 58–63.
110. Prochaska K., Staszak K., Wozniak-Budych M.J., Regel-Rosocka M., Adamczak M., Wisniewski M. et al.: Nanofiltration, bipolar electro dialysis and reactive extraction hybrid system for separation of fumaric acid from fermentation broth. *Bioresour. Technol.* (2014), 167, 219–225.
111. Wozniak M.J., Prochaska K.: Fumaric acid separation from fermentation broth using nanofiltration (NF) and bipolar electro dialysis (EDBM). *Sep. Purif. Technol.* (2014), 125, 179–186.
112. Prochaska, K., Woźniak-Budych, M. J.: Recovery of fumaric acid from fermentation broth using bipolar electro dialysis. *J. Membr. Sci.* (2014), 469, 428–435.

113. Tran A.T., Jullok N., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B.: Pellet reactor pretreatment: a feasible method to reduce scaling in bipolar membrane electro dialysis. *J. Colloid Interface Sci.* (2013), 401, 107–115.
114. Patil R., Genco J., Pendse H., van Heiningen A., Treating kraft mill extract using bipolar membrane electro dialysis for the production of acetic acid. *Tappi J.* (2016), 15, 215–226.
115. Szczygiełda M., Antczak J., Prochaska K.: Separation and concentration of succinic acid from post fermentation broth by bipolar membrane electro dialysis (EDBM). *Sep. Purif. Technol.* (2017), 181, 53–59.
116. Szczygiełda M., Prochaska K.: Alpha-ketoglutaric acid production using electro dialysis with bipolar membrane. *J. Membr. Sci.* (2017), 536, 37–43.
117. Szczygiełda M., Prochaska K.: Effective separation of bio-based alpha-ketoglutaric acid from post fermentation broth using bipolar membrane electro dialysis (EDBM) and fouling Analysis. *Biochem. Eng. J.* (2021), 166, 107883.
118. Reig M., Casas S., Gibert O., Valderrama C., Cortina J.L.: Integration of nanofiltration and bipolar electro dialysis for valorization of seawater desalination brines: production of drinking and waste water treatment chemicals. *Desalination* (2016), 382, 13–20.
119. Reig M., Casas S., Valderrama C., Gibert O., Cortina J.L.: Integration of monopolar and bipolar electro dialysis for valorization of seawater reverse osmosis desalination brines: production of strong acid and base. *Desalination* (2016), 398, 87–97.
120. Abdullahi, S. R., Öner, M. R., Ata, O. N.: Fractional Factorial Design Application for the Determination of Parameters Affecting KOH and HCl Generation from Simulated Wastewater Solution by Bipolar Membrane Electro dialysis. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* (2019), 17, 866–873.
121. Erkmen J., Yapıcı S.: A environmentally friendly process for boric acid and sodium hydroxide production from borax, bipolar membrane electro dialysis, *Des. Water Treat.* (2016), 57, 20261–20269.
122. Erkmen J., Yapıcı S., Arzutug M., Aydın Ö., Ata O., Öner M.: Hydrofluoric acid and sodium hydroxide production by bipolar membrane electro dialysis. *Des. Water Treat.* (2016), 57, 20254–20260.
123. Bunani S., Arda M., Kabay N., Yoshizuka K., Nishihama S.: Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electro dialysis (BMED). *Desalination* (2017), 416, 10–15.
124. WO 2014142756 A1, 2014.
125. He, R., Girgih, A. T., Rozoy, E., Bazinet, L., Ju, X. R., Aluko, R. E.: Selective separation and concentration of antihypertensive peptides from rapeseed protein hydrolysate by electro dialysis with ultrafiltration membranes. *Food Chem.* (2016), 197, 1008–1014.
126. Adaile-Pérez, V. M., Thibodeau, J., Ortiz-Basurto, R. I., de Lourdes García-Magaña, M., & Bazinet, L.: Enhanced antihypertensive chicken by-product hydrolysate fraction after

- ts separation by electrodialysis with ultrafiltration membrane (EDUF). *Food Res. Internat.* (2025), 202, 115595.
127. Dostupné z <https://allforpower.cz/technologie-a-materialy/vyuziti-vodikovych-technologie-v-energetice-228> (květen 2025).
 128. https://handbook.enapter.com/knowledge_base/aem_technology.html
 129. Gandiglio, M. A. R. T. A., Ferrero, D., Lanzini, A., & Santarelli, M. A. S. S. I. M. O.: Fuel cell cogeneration for building sector: European status. *REHVA J.* (2020), 57, 21–25.
 130. Gandiglio, M., Accurso, F., Santarelli, M., Buunk, J., Hakala, T., Kiviaho, J., Varkaraki, E.: Installation of fuel cell-based cogeneration systems in the commercial and retail sector: Assessment in the framework of the COMSOS project. *Energy Conversion and Management* (2021), 239(1), 114202.
 131. <https://www.h2-international.com/2016/10/28/financial-support-for-efficient-heating-systems/> (září 2021).
 132. <https://www.h2-international.com/2016/11/01/german-government-launches-fc-subsidy-program/> (září 2021).
 133. Morillo, J., Usero, J., Rosado, D., El Bakouri, H., Riaza, A., Bernaola, F. J.: Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *Desalination* (2014), 336, 32–49.
 134. WO2006031732A3, 2005.
 135. Besra, L., Liu, M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* (2007), 52(1), 1–61.
 136. Yoshioka, T., Chávez-Valdez, A., Roether, J. A., Schubert, D. W., & Boccaccini, A. R.: AC electrophoretic deposition of organic–inorganic composite coatings. *J. Colloid Inter. Sci.* (2013), 392, 167–171.
 137. Gardeshzadeh, A. R., Raissi, B., Marzbanrad, E.: Electrophoretic deposition of SnO₂ nanoparticles using low frequency AC electric fields. *Mater Letters* (2008), 62(10-11), 1697–1699.
 138. Sarkar P., De D., Uchikochi T, L Besra: Electrophoretic deposition (EPD): fundamentals and novel applications in fabrication of advanced ceramic microstructures. In: *Electrophoretic deposition of nanomaterials*. Springer, New York, 181–215, 2011.
 139. Besra L, Uchikoshi T, Suzuki T, Sakka Y (2008) Bubble-free aqueous electrophoretic deposition (EPD) by pulse potential application. *J Am Ceram Soc* 91 Besra, L., Uchikoshi, T., Suzuki, T. S., Sakka, Y.: Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application. *J. American Cer. Soc.* (2008), 91(10), 3154–3159.
 140. Besra, L., Uchikoshi, T., Suzuki, T. S., & Sakka, Y.: Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD). *J. European Cer. Soc.* (2009), 29(10), 1837–1845.

141. Hamaker, H. C.: Formation of a deposit by electrophoresis. *Trans. Faraday Soc.* (**1940**), 35, 279–287.
142. Hamaker, H. C., Verwey, E. J. W.: Part II. Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. *Trans. Faraday Soc.* (**1940**), 35, 180–185.
143. Pickard, W. F.: Remarks on the theory of electrophoretic deposition. *J. Electrochem. Soc.* (**1968**), 115(4), 105C.
144. Sarkar, P., Nicholson, P. S.: Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics. *J. American Cer. Soc.* (**1996**), 79(8), 1987–2002.
145. Harsanyi E.: Method of coating radiant bodies. US Patent 1,897,902, 1933.
146. Blickwedel, W Rhyne: Cataphoretically coated heater insulator assembly. US Patent Patent 2,831,140, 1958.
147. Tang, F., Sakka, Y., Uchikoshi, T.: Electrophoretic deposition of aqueous nano-sized zinc oxide suspensions on a zinc electrode. *Mater. Res. Bulletin* (**2003**), 38(2), 207–212.
148. Van der Biest, O. O., Vandeperre, L. J.: Electrophoretic deposition of materials. *Annual Review Mater. Sci.* (**1999**), 29(1), 327–352.
149. Boccaccini, A. R., Zhitomirsky, I.: Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* (**2002**), 6(3), 251–260.
150. Uchikoshi, T., Suzuki, T. S., Iimura, S., Tang, F., Sakka, Y.: Control of crystalline texture in polycrystalline TiO₂ (Anatase) by electrophoretic deposition in a strong magnetic field. *J. European Cer. Soc.* (**2006**), 26(4-5), 559–563.
151. De Rango, P., Lees, M., Lejay, P., Sulpice, A., Tournier, R., Ingold, M., Pernet, M.: Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field. *Nature* (**1991**), 49(6312), 770–772.
152. Uchikoshi, T., Suzuki, T. S., Tang, F., Okuyama, H., Sakka, Y.: Crystalline-oriented TiO₂ fabricated by the electrophoretic deposition in a strong magnetic field. *Cer. Internat.* (**2004**), 30(7), 1975–1978.
153. Uchikoshi, T., Suzuki, T. S., Sakka, Y.: Crystalline orientation of alumina ceramics prepared by electrophoretic deposition under a high magnetic field. *J. Mater. Sci.* (**2006**), 41, 8074–8078.
154. Zhang, L., Vleugels, J., Van der Biest, O.: Fabrication of textured alumina by orienting template particles during electrophoretic deposition. *J. European Cer. Soc.* (**2010**), 30(5), 1195–1202.
155. Suzuki, T. S., Uchikoshi, T., Okuyama, H., Sakka, Y., Hiraga, K.: Mechanical properties of textured, multilayered alumina produced using electrophoretic deposition in a strong magnetic field. *J. European Cer. Soc.* (**2006**), 26(4-5), 661–665.

156. Askari, E., Mehrali, M., Metselaar, I. H. S. C., Kadri, N. A., & Rahman, M. M.: Fabrication and mechanical properties of Al₂O₃/SiC/ZrO₂ functionally graded material by electrophoretic deposition. *J. Mech. Behaviour Biomed. Mater.* (2012), 12, 144–150.
157. Ferrari, B., Bartret, A., Baudín, C.: Sandwich materials formed by thick alumina tapes and thin-layered alumina–aluminium titanate structures shaped by EPD. *J. European Cer. Soc.* (2009), 29(6), 1083–1092.
158. Dzepina, B., Sigalas, I., Herrmann, M., & Nilen, R.: The aqueous electrophoretic deposition (EPD) of diamond–diamond laminates. *Internat. J. Refractory Metals Hard Mater.* (2013), 36, 126–129.
159. Nozariasbmarz, A., Rad, A. T., Zamanipour, Z., Krasinski, J. S., Tayebi, L., & Vashae, D.: Enhancement of thermoelectric power factor of silicon germanium films grown by electrophoresis deposition. *Scripta Materialia* (2013), 69(7), 549–552.
160. Raissi, B., Marzbanrad, E., & Gardeshzadeh, A. R.: Particle size separation by alternating electrophoretic deposition. *J. European Cer. Soc.* (2009), 29(15), 3289–3291.
161. Boccaccini, A. R., Cho, J., Subhani, T., Kaya, C., & Kaya, F.: Electrophoretic deposition of carbon nanotube–ceramic nanocomposites. *J. European Cer. Soc.* (2010), 30(5), 1115–1129.
162. Wang L, Chen Y, Chen T, Que W, Sun Z.: Optimization of field emission properties of carbon nanotubes cathodes by electrophoretic deposition. *Mater. Lett.* (2007), 61, 1265–1269.
163. Ata, M. S., Sun, Y., Li, X., & Zhitomirsky, I.: Electrophoretic deposition of graphene, carbon nanotubes and composites using aluminum as charging and film forming agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2012), 398, 9–16.
164. Chicatun, F., Cho, J., Schaab, S., Brusatin, G., Colombo, P., Roether, J. A., & Boccaccini, A. R.: Carbon nanotube deposits and CNT/SiO₂ composite coatings by electrophoretic deposition. *Adv. Applied Cer.* (2007), 106(4), 186–195.
165. Lee, S. W., & Sigmund, W. M.: Formation of anatase TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes. *Chem. Commun.* (2003), (6), 780–781.
166. Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpoux, S., Béguin, F., & Bonnamy, S.: Synthesis and characterization of carbon nanotubes–TiO₂ nanocomposites. *Carbon* (2004), 42(5-6), 1147–1151.
167. Li, J., & Zhitomirsky, I.: Electrophoretic deposition of manganese dioxide–carbon nanotube composites. *J. Mater. Process. Technol.* (2009), 209(7), 3452–3459.
168. Mahajan, S. V., Hasan, S. A., Cho, J., Shaffer, M. S. P., Boccaccini, A. R., & Dickerson, J. H.: Carbon nanotube–nanocrystal heterostructures fabricated by electrophoretic deposition. *Nanotechnology* (2008), 19(19), 195301.
169. White, A. A., Best, S. M., Kinloch, I. A.: Hydroxyapatite–Carbon Nanotube Composites for Biomedical Applications: A Review. *Progress in Nanotechnol.: Applications* (2009), 56–69.

170. Peng, X., Chen, J., Misewich, J. A., Wong, S. S.: Carbon nanotube–nanocrystal heterostructures. *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38(4), 1076–1098.
171. Ma, J., Wang, C., Peng, K. W.: Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold. *Biomaterials* (2003), 24(20), 3505–3510.
172. Boccaccini, A. R., Chicatun, F., Cho, J., Bretcanu, O., Roether, J. A., Novak, S., & Chen, Q. Z.: Carbon nanotube coatings on bioglass-based tissue engineering scaffolds. *Adv. Functional Mater.* (2007), 17(15), 2815–2822.
173. Harrison, B. S., Atala, A.: Carbon nanotube applications for tissue engineering. *Biomaterials* (2007), 28(2), 344–353.
174. Chiu, W. H., Lee, K. M., & Hsieh, W. F.: High efficiency flexible dye-sensitized solar cells by multiple electrophoretic depositions. *J. Power Sources* (2011), 196(7), 3683–3687.
175. Hamadani, M., Gravand, A., Jabbari, V.: High performance dye-sensitized solar cells (DSSCs) achieved via electrophoretic technique by optimizing of photoelectrode properties. *Mater. Sci. Semiconductor Process.* (2013), 16(5), 1352–1359.
176. Novak, S., Rade, K., König, K., Boccaccini, A. R.: Electrophoretic deposition in the production of SiC/SiC composites for fusion reactor applications. *J. European Cer. Soc.* (2008), 28(14), 2801–2807.
177. Yaroslavtsev, A. B.: Ion conductivity of composite materials on the base of solid electrolytes and ion-exchange membranes. *Inorg. Mater.* (2012), 48, 1193–1209.
178. Khoo, E., Lee, P. S., Ma, J.: Electrophoretic deposition (EPD) of WO₃ nanorods for electrochromic application. *J. European Cer. Soc.* (2010), 30(5), 1139–1144.
179. Verde, M., Peiteado, M., Caballero, A. C., Villegas, M., Ferrari, B.: Electrophoretic deposition of transparent ZnO thin films from highly stabilized colloidal suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* (2012), 373(1), 27–33.
180. Ferrari, B., Moreno, R., Hernán, L., Melero, M., Morales, J., Caballero, A.: EPD of thick films for their application in lithium batteries. *J. European Cer. Soc.* (2007), 27(13-15), 3823–3827.
181. Jang, J. H., Machida, K., Kim, Y., Naoi, K.: Electrophoretic deposition (EPD) of hydrous ruthenium oxides with PTFE and their supercapacitor performances. *Electrochim. Acta* (2006), 52(4), 1733–1741.
182. Gni, M. S. J.: Electrophoretic Deposition—A Review. *Ind. Ceramics* (1994), 14(4), 163–174.
183. Sarraf, H., Skarpova, L., Louda, P.: Influence of different anionic polyelectrolyte dispersants on the rheological and electrokinetic properties of carbon nanotubes. *Annual Transact. – Nordic Rheol. Soc.* (2007), 15, 1–4.
184. Suresh, S., Mortensen, A.: Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Part 2 Thermomechanical behaviour. *Inter. Mater. Rev.* (1997), 42(3), 85–116.

185. Bueno, S., Baudín, C.: Layered materials with high strength and flaw tolerance based on alumina and aluminium titanate. *J. European Cer. Soc.* (**2007**), 27(2-3), 1455–1462.
186. Li, Q., Wang, X., Yuan, D.: Preparation of solid-phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples. *J. Chromatography A* (**2009**), 1216(9), 1305–1311.
187. Muroga, T., Gasparotto, M., Zinkle, S. J.: Overview of materials research for fusion reactors. *Fusion Eng. Design* (**2002**), 61, 13–25.
188. Tavassoli, A. A.: Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors—a review. *J. Nuclear Mater.* (**2002**), 302(2-3), 73–88.
189. Niklasson, G. A., Granqvist, C. G.: Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J. Mater. Chem.* (**2007**), 17(2), 127–156.
190. Subrahmanyam, A., Karuppasamy, A.: Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO₃) thin films. *Solar Energy Mater. Solar Cells* (**2007**), 91(4), 266–274.
191. Chen, C. Y., Wang, S. C., Lin, C. Y., Chen, F. S., Lin, C. K.: Electrophoretically deposited manganese oxide coatings for supercapacitor application. *Cer. Internat.* (**2009**), 35(8), 3469–3474.
192. Minh, N. Q.: Ceramic fuel cells. *J. American Cer. Soc.* (**1993**), 76(3), 563–588.
193. Minh, N. Q.: Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics* (**2004**), 174(1-4), 271–277.
194. Sun, C., Stimming, U.: Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* (**2007**), 171(2), 1009–1020
195. Badwal, S. P. S., Foger, K.: Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Cer. Internat. Mater. Forum.* (**1997**), 21, 257–265.
196. Yokokawa, H., Tu, H., Iwanschitz, B., Mai, A.: Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. *J. Power Sources* (**2008**), 182(2), 400–412.
197. Zhu, B.: Functional ceria–salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. *J. Power Sources* (**2003**), 114(1), 1–9.
198. Talebi, T., Raissi, B., Haji, M., Maghsoudipour, A.: The role of electrical conductivity of substrate on the YSZ film formed by EPD for solid oxide fuel cell applications. *Internat. J. Hydrogen Energy* (**2010**), 35(17), 9405–9410.
199. Chen, F., Liu, M.: Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM–YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process. *J. European Cer. Soc.* (**2001**), 21(2), 127–134.

200. Sora, I. N., Pelosato, R., Simone, A., Montanaro, L., Maglia, F., Chiodelli, G.: Characterization of LSGM films obtained by electrophoretic deposition (EPD). *Solid State Ionics* (2006), 177(19-25), 1985–1989.
201. Zhitomirsky, I., Petric, A.: Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications. *J. European Cer. Soc.* (2000), 20(12), 2055–2061.
202. Ishihara, T., Sato, K., Takita, Y.: Electrophoretic deposition of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electrolyte films in solid oxide fuel cells. *J. American Cer. Soc.* (1996), 79(4), 913–919.
203. Ishihara, T., Sato, K., Mizuhara, Y., Takita, Y.: Preparation of Ytria-Stabilized Zirconia Films for Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition Method. *J. American Cer. Soc.* (1992), 21, 943–946.
204. Ishihara, T., Shimose, K., Kudo, T., Nishiguchi, H., Akbay, T., Takita, Y.: Preparation of Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-Doped LaMnO₃ Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells. *J. American Cer. Soc.* (2000), 83(8), 1921–1927.
205. Jia, L., Lü, Z., Huang, X., Liu, Z., Chen, K.: Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs. *J. Alloys Compounds* (2006), 424(1-2), 299–303.
206. Konno, H., Tokita, M., Furusaki, A., Furuichi, R.: Electrochemical formation of a-site substituted perovskite structure La_{1-x}M_xCrO₃ oxide coatings. *Electrochim. Acta* (1992), 37(13), 2421–2426.
207. Zhitomirsky, I., Petric, A.: Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO₂ films. *Mater. Letters* (1999), 40(6), 263–268.
208. Zhitomirsky, I., Petric, A.: Electrolytic deposition of Gd₂O₃ and organoceramic composite. *Mater. Letters* (2000), 42(5), 273–279.
209. Priyantha, N., Jayaweera, P., Sanjurjo, A., Lau, K., Lu, F., Krist, K.: Corrosion-resistant metallic coatings for applications in highly aggressive environments. *Surface Coatings Technol* (2003), 163, 31–36.
210. El-Sharif, M. R., Su, Y. J., Chisholm, C. U., Watson, A.: Corrosion resistance of electrodeposited zinc-chromium alloy coatings. *Corrosion Sci.* (1993), 35(5-8), 1259–1265.
211. O'Donnell, P. M: Beryllium fluoride coating as a corrosion retardant for beryllium. *Corrosion Sci.* (1967), 7, 717–718.
212. Pepe, A., Galliano, P., Ceré, S., Aparicio, M., Durán, A.: Hybrid silica sol–gel coatings on Austempered Ductile Iron (ADI). *Mater. Letters* (2005), 59(17), 2219–2222.
213. Pepe A, Galliano P, Ceré S, Aparicio M, Durán A.: Hybrid silica sol–gel coatings on Austempered Ductile Iron (ADI). *Mater. Letters* (2005), 59, 2219–2222.
214. Lu, H. B., Hu, Y., Gu, M. H., Tang, S. C., Lu, H. M., Meng, X. K.: Synthesis and characterization of silica–acrylic–epoxy hybrid coatings on 430 stainless steel. *Surface Coatings Technol.* (2009), 204(1-2), 91–98.

215. Castro, Y., Ferrari, B., Moreno, R., Durán, A.: Corrosion behaviour of silica hybrid coatings produced from basic catalysed particulate sols by dipping and EPD. *Surface Coatings Technol.* (2005), 191(2-3), 228–235.
216. Kreethawate, L., Larpkittaworn, S., Jiemsirilers, S., Besra, L., Uchikoshi, T.: Application of electrophoretic deposition for inner surface coating of porous ceramic tubes. *Surface Coatings Technol.* (2010), 205(7), 1922–1928.
217. Kanamura, K., Hamagami, J. I.: Innovation of novel functional material processing technique by using electrophoretic deposition process. *Solid State Ionics* (2004), 172(1-4), 303–308.
218. Boccaccini, A. R., Schindler, U., Krüger, H. G.: Ceramic coatings on carbon and metallic fibres by electrophoretic deposition. *Mater. Letters* (2001), 51(3), 225–230.
219. de Abreu Franchini, R. A., de Souza, C. F., Colombara, R., Costa Matos, M. A., Matos, R. C.: Rapid determination of hydrogen peroxide using peroxidase immobilized on Amberlite IRA-743 and minerals in honey. *J. Agricultural Food Chem.* (2007), 55(17), 6885–6890.
220. King, T. G., Preston, M. E., Murphy, B. J. M., Cannell, D. S.: Piezoelectric ceramic actuators: A review of machinery applications. *Precision Eng.* (1990), 12(3), 131–136.
221. Crawley, E. F., De Luis, J.: Use of piezoelectric actuators as elements of intelligent structures. *AIAA J.* (1987), 25(10), 1373–1385.
222. Chao, X., Yang, Z., Li, G., Cheng, Y.: Fabrication and characterization of low temperature sintering PMN–PZN–PZT step-down multilayer piezoelectric transformer. *Sensors and Actuators A: Physical* (2008), 144(1), 117–123.
223. Trolier-McKinstry, S., Muralt, P.: Thin film piezoelectrics for MEMS. *J. Electroceramics* (2004), 12, 7–17.
224. Dong, W., Sun, L. N., Du, Z. J.: Design of a precision compliant parallel positioner driven by dual piezoelectric actuators. *Sensors and Actuators A: Physical* (2007), 135(1), 250–256.
225. Wang, P., Li, C., Gong, H., Jiang, X., Wang, H., Li, K.: Effects of synthesis conditions on the morphology of hydroxyapatite nanoparticles produced by wet chemical process. *Powder Technol.* (2010), 203(2), 315–321.
226. Wang, C., Ma, J., Cheng, W., Zhang, R.: Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition. *Mater. Letters* (2002), 57(1), 99–105.
227. Mahmoodi, S., Sorkhi, L., Farrokhi-Rad, M., Shahrabi, T.: Electrophoretic deposition of hydroxyapatite–chitosan nanocomposite coatings in different alcohols. *Surface Coatings Technol.* (2013), 216, 106–114.
228. Jones, J. R.: Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia* (2013), 9(1), 4457–4486.

229. Hench, L. L. (Ed.): Introduction to Bioceramics, An. World Scientific Publishing Company, 2013.
230. Razavi, M., Fathi, M., Savabi, O., Razavi, S. M., Beni, B. H., Vashae, D., Tayebi, L.: Controlling the degradation rate of bioactive magnesium implants by electrophoretic deposition of akermanite coating. *Ceram. Internat.* (2014), 40(3), 3865–3872.
231. Logan, B. E., Elimelech, M.: Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature* (2012), 488(7411), 313–319.
232. Tufa, R. A., Pawlowski, S., Veerman, J., Bouzek, K., Fontananova, E., di Profio, G.: Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Appl. Energy* (2018), 225, 290–331.
233. Wang, L., Zhao, Y., Long, R., Liu, Z., Liu, W.: Techno-economics of multi-stage reverse electrodialysis for blue energy harvesting. *Carb. Neutrality* (2024), 3, 12.
234. Simões, C., Saakes, M., and Brilman, D.: Toward redox-free reverse electrodialysis with carbon-based slurry electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2023), 62(3), 1665–1675.
235. Song, H. B., Kim, D. H., Kang, M. S.: Thin-reinforced anion-exchange membranes with high ionic contents for electrochemical energy conversion processes. *Membranes*, (2022), 12(2), 196.
236. Simões, C., Pintossi, D., Saakes, M., Brilman, W.: Optimizing multistage reverse electrodialysis for enhanced energy recovery from river water and seawater: experimental and modeling investigation. *Adv. Appl. Energy* (2021), 2, 100023.
237. Vanoppen, M., Criel, E., Walpot, G., Vermaas, D. A., Verliefde, A.: Assisted reverse electrodialysis—principles, mechanisms, and potential. *Clean Water* (2018), 1(1), 9.
238. Simões, C., Saakes, M., and Brilman, D.: Toward redox-free reverse electrodialysis with carbon-based slurry electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2023), 62(3), 1665–1675.
239. Siekierka, A., Yalcinkaya, F., Bryjak, M.: Recovery of transition metal ions with simultaneous power generation by reverse electrodialysis. *J. Environ. Chem. Eng.* (2023), 11(3), 110145.
240. Gao, H., Li, J., Fu, R., Wang, L., Wang, H., Pan, T.: The effect of flow modes on the capture of the energy between concentrated brine and seawater by reverse electrodialysis. *Energy Convers. Manag.* (2023), 292, 117357.
241. Gül, T. F., Akalın, M., Dönmezler, E. N., Bolat, A., Cihanoğlu, A., Güler, E., Kabay, N.: Review on reverse electrodialysis process—a pioneering technology for energy generation by salinity gradient. *Frontiers Membr. Sci. Technol.* (2024), 3, 1414721.

6 TERMÁLNÍ MEMBRÁNOVÉ PROCESY

Marek Šír

6.1 Úvod do termálních membránových procesů

Termální membránové procesy představují specifickou kategorii separačních technik, které se odlišují od již konvenčních membránových metod, jako je např. reverzní osmóza nebo ultrafiltrace, především povahou své hnací síly. Zatímco tlakem řízené procesy využívají jako hnací sílu tlakový rozdíl a koncentračně řízené procesy (např. dialýza) rozdíl koncentrací, termální membránové procesy jsou primárně poháněny teplotním gradientem [1]. Tento teplotní gradient indukuje buď rozdíl parciálních tlaků par těkavé složky přes porézní membránu, což je charakteristické pro membránovou destilaci (MD), nebo vede k fázové změně spojené se selektivní permeací složek přes neporézní membránu, což je principem pervaporace (PV) [2, 3].

Obecně lze membránové procesy klasifikovat na základě velikosti separovaných částic a povahy a velikosti aplikované hnací síly. V rámci této klasifikace tvoří termální procesy, jmenovitě membránová destilace a pervaporace, významnou skupinu. Jejich unikátní mechanismus separace otevírá možnosti pro aplikace, kde tradiční metody narážejí na své limity. Tak např. schopnost zpracovávat roztoky s vysokou koncentrací rozpuštěných látek, a tedy vysokým osmotickým tlakem, činí MD atraktivní alternativou k reverzní osmóze [4]. Klíčovým aspektem, který přispívá k rostoucímu zájmu o tyto technologie, je jejich potenciál využívat nízkopotenciální odpadní teplo nebo obnovitelné zdroje energie, jako je solární nebo geotermální energie. Tento rys je činí perspektivními z hlediska udržitelnosti a snižování energetické náročnosti separačních procesů [5].

Význam termálních membránových procesů neustále roste, což je podpořeno širokým spektrem potenciálních i již realizovaných aplikací. Mezi klíčové oblasti patří odsolování mořské a brakické vody, čištění průmyslových a komunálních odpadních vod, včetně zpracování vysoce koncentrovaných solanek, a aplikace v potravinářském průmyslu, například pro koncentraci ovocných a zeleninových šťáv. V chemickém a farmaceutickém průmyslu nacházejí uplatnění při dehydrataci organických rozpouštědel, separaci azeotropních směsí a získávání cenných látek [6, 7].

Historicky se membránová destilace a pervaporace vyvíjely paralelně s ostatními membránovými technologiemi, avšak jejich intenzivnější výzkum a snahy o komercializaci zesílily v posledních desetiletích. Současné trendy ve výzkumu a vývoji se soustředí na několik klíčových oblastí: vývoj pokročilých membránových materiálů s vylepšenou hydrofobicitou, omnifobicitou a odolností proti zanášení a smáčení; zvyšování energetické účinnosti procesů prostřednictvím optimalizace návrhu modulů a rekuperace tepla; integrace s obnovitelnými zdroji energie pro udržitelný provoz; a rozšiřování aplikačního potenciálu v kontextu cirkulární ekonomiky, např. při získávání cenných zdrojů z odpadních proudů [8].

Odklon od dominantních tlakem řízených membránových paradigmat je pro termální procesy charakteristický. Většina zavedených membránových technologií, jako je reverzní osmóza (RO), nanofiltrace (NF), ultrafiltrace (UF) a mikrofiltrace (MF), se spoléhá na tlakový rozdíl

jako primární hnací sílu. Termální procesy, jako MD a PV, naproti tomu využívají teplotní gradienty a následné rozdíly parciálních tlaků par nebo fázové změny pro dosažení separace. Tato odlišná hnací síla nejenže umožňuje zpracování roztoků, které jsou problematické pro tlakem řízené procesy (např. vysoce zasolené roztoky, roztoky s vysokým osmotickým tlakem), ale také otevírá možnost využití nízkopotenciálního tepla, které by jinak zůstalo nevyužito. Důsledkem je potřeba odlišných membránových materiálů a návrhů modulů, které jsou optimalizovány pro efektivní tepelný transport a řízení fázové změny, nikoli primárně pro mechanickou odolnost vůči vysokým tlakům, jak je tomu např. u RO.

Současný výzkum a vývoj v oblasti termálních membránových procesů je silně motivován snahou o dosažení vyšší udržitelnosti [9]. Tradiční destilační procesy, které rovněž využívají fázovou změnu, jsou často energeticky velmi náročné. Membránová destilace explicitně cílí na využití nízkopotenciálního tepla, typicky v rozmezí teplot 45–85 °C, odpadního tepla z průmyslových procesů nebo solární energie. Pervaporace je rovněž prezentována jako energeticky úsporná alternativa k destilaci pro specifické typy separací, například pro separaci azeotropních směsí. Tento důraz na energetickou efektivitu a využití alternativních zdrojů energie naznačuje, že hlavní výhodou těchto technologií není pouze samotná schopnost separace, ale jejich potenciál integrovat se do energeticky efektivnějších a ekologicky šetrnějších průmyslových systémů. Tímto způsobem mohou termální membránové procesy významně přispět k principům cirkulární ekonomiky, například recyklací vody a materiálů z odpadních proudů [10–14]. Následující text je zaměřen (vzhledem k předchozím kapitolám) zejména na proces membránové destilace.

6.2 Popis membránové destilace (MD)

Membránová destilace (MD) je tepelně řízený separační proces, který kombinuje výhody membránové separace a konvenční destilace. Využívá hydrofobní porézní membránu jako bariéru mezi horkým napájecím roztokem a studeným permeátovým proudem (nebo vakuem/promývacím plynem).

6.2.1 Základní principy a hnací síly MD

Základním principem MD je transport těkavých složek (typicky vodní páry) z teplého napájecího roztoku přes póry hydrofobní membrány do chladnější permeátové fáze, kde dochází ke kondenzaci. Separace je tedy založena na fázové změně – odpařování na straně napájecího roztoku a kondenzaci na straně permeátu. Membrána sama o sobě neparticipuje na separaci v tom smyslu, že by selektivně propouštěla určité molekuly na základě jejich velikosti nebo náboje, jako je tomu u tlakem řízených procesů. Místo toho působí jako fyzická bariéra, která zabraňuje průchodu kapalně fázové a netěkavých složek, zatímco umožňuje průchod par.

Hnací silou pro tento transport hmoty je rozdíl parciálních tlaků par těkavé složky na obou stranách membrány (ΔP_v). Tento rozdíl parciálních tlaků je přímo indukován teplotním gradientem (ΔT) udržovaným napříč membránou. Vyšší teplota na straně napájecího roztoku vede k vyššímu parciálnímu tlaku páry na povrchu membrány ve srovnání s chladnější permeátovou stranou. Typický teplotní rozdíl se pohybuje mezi 5 a 20 K. Vodní pára se vyvíjí na povrchu membrány na teplé straně, sleduje pokles tlaku, prochází póry a kondenzuje na chladnější straně.

Klíčovou roli hraje hydrofobicita membrány. Membrána musí být vyrobena z hydrofobního materiálu (např. PTFE, PVDF, PP), aby se zabránilo pronikání kapalné fáze (napájecího roztoku) do pórů. Hydrofobní povrch zajišťuje, že se na vstupu do pórů vytvoří rozhraní kapalina–pára, a kapilární síly brání kapalině ve smáčení pórů, pokud aplikovaný hydrostatický tlak nepřekročí tzv. vstupní tlak kapaliny („Liquid Entry Pressure“ – LEP) [15].

Na rozdíl od izotermických tlakem řízených procesů je MD fundamentálně neizotermický proces. Udržování teplotního gradientu ΔT je nezbytné pro generování hnací síly, což vyžaduje kontinuální přívod tepla na napájecí stranu a odvod kondenzačního tepla na permeátové straně. Tento neizotermický charakter nevyhnutelně vede k tepelným ztrátám vedením přes samotnou membránu a materiál modulu. Tyto ztráty jsou významnou výzvou pro celkovou tepelnou účinnost MD, zejména u konfigurací, kde jsou teplá a studená fáze v těsném kontaktu, jako je přímokontaktní MD (DCMD). Optimalizace MD procesu se proto musí zaměřit nejen na vlastnosti membrány pro efektivní přenos hmoty, ale také na minimalizaci tepelných ztrát a co nejúčinnější rekuperaci tepla [16–18].

Jednou z inherentních výhod MD, vyplývající z jejího principu, je teoreticky 100% rejekce netěkavých rozpuštěných látek, jako jsou soli, cukry nebo makromolekuly. Protože pouze těkavé složky (např. vodní pára) mohou přejít do plynné fáze a následně projít póry membrány, netěkavé látky zůstávají v napájecím roztoku. Tento princip poskytuje MD výhodu oproti tlakem řízeným procesům, jako je RO, kde může docházet k částečnému průniku malých iontů, zejména při vysokých tlacích nebo u membrán s nižší selektivitou. Tato vysoká teoretická rejekce je základem pro aplikace MD při odsolování vysoce koncentrovaných solanek nebo při zpracování roztoků, kde je požadována extrémně vysoká kvalita permeátu. Jakékoli praktické odchylky od 100% rejekce jsou obvykle spojeny s problémy, jako je smáčení membrány nebo přítomnost defektů v membráně [19].

6.2.2 Konfigurace MD systémů

Existují čtyři základní konfigurace membránové destilace, které se liší především způsobem, jakým je pára odváděna z permeátové strany membrány a jak dochází k její kondenzaci [20–23]. Každá konfigurace má své specifické výhody, nevýhody a oblasti použití.

Přímokontaktní MD („Direct Contact Membrane Distillation“ – DCMD)

V konfiguraci DCMD je jak horký napájecí roztok, tak studený kapalný permeát (obvykle destilovaná voda) v přímém kontaktu s oběma stranami hydrofobní membrány. Pára, která projde membránou, kondenzuje přímo do studeného permeátového proudu na permeátové straně membrány.

- **Výhody:** DCMD se vyznačuje jednoduchým návrhem a provozem. Díky přímé kondenzaci na povrchu membrány může dosahovat relativně vysokého toku permeátu ve srovnání s jinými konfiguracemi.
- **Nevýhody:** Hlavní nevýhodou DCMD jsou značné tepelné ztráty vedením přes membránu, protože teplý napájecí roztok a studený permeát jsou odděleny pouze tenkou membránou. To vede k nízké tepelné účinnosti. V některých případech byla pozorována i nižší rejekce netěkavých látek.
- **Aplikace:** DCMD je nejvíce studovanou a nejčastěji laboratorně testovanou konfigurací,

zejména pro odsolování mořské vody, brakické vody a zpracování hypersalinních roztoků.

MD se vzduchovou mezerou („Air Gap Membrane Distillation“ – AGMD)

U AGMD je mezi permeátovou stranou membrány a chlazeným kondenzačním povrchem vytvořena statická vzduchová mezera. Pára difunduje přes membránu a následně přes tuto vzduchovou mezeru, kde kondenzuje na vnitřním chlazeném povrchu modulu. Kondenzát (permeát) je pak sbírán odděleně.

- **Výhody:** Přítomnost vzduchové mezery působí jako tepelná izolace, což výrazně snižuje tepelné ztráty vedením ve srovnání s DCMD. To vede k vyšší tepelné účinnosti a možnosti interní rekuperace tepla. AGMD také typicky dosahuje vysoké rejeckce netěkavých látek a produkuje permeát vysoké čistoty. Je také méně náchylná k zanášení.
- **Nevýhody:** Vzduchová mezera představuje dodatečný odpor pro přenos hmoty, což má za následek nižší tok permeátu ve srovnání s DCMD za jinak stejných podmínek.
- **Aplikace:** AGMD se používá pro odsolování a čištění odpadních vod, kde je kladen důraz na tepelnou účinnost a kvalitu permeátu.

MD s promývacím plynem („Sweeping Gas Membrane Distillation“ – SGMD)

V konfiguraci SGMD proudí na permeátové straně membrány studený, inertní plyn (např. vzduch, dusík). Tento plyn strhává vodní páru, která prošla membránou, a odvádí ji do externího kondenzátoru, kde pára kondenzuje a permeát je sbírán.

- **Výhody:** SGMD má nízké ztráty tepla vedením, protože na permeátové straně není kapalná fáze v kontaktu s membránou. Může dosahovat vysokého toku permeátu.
- **Nevýhody:** Tato konfigurace vyžaduje velký externí kondenzátor a systém pro cirkulaci a případnou úpravu promývacího plynu, což zvyšuje komplexitu a náklady. Rekuperace tepla je obtížná.
- **Aplikace:** SGMD se zkoumá pro specifické aplikace, jako je koncentrace ovocných šťáv, odstraňování těkavých organických látek z vody a zpracování etanolu. Je to jedna z méně studovaných konfigurací.

Vakuová MD („Vacuum Membrane Distillation“ – VMD)

U VMD je na permeátové straně membrány aplikováno vakuum, které aktivně odsává vodní páru procházející membránou. Kondenzace této páry probíhá v externím kondenzátoru, mimo samotný membránový modul. Tlak vakua je udržován pod saturačním tlakem páry permeující složky při dané teplotě.

- **Výhody:** Díky vakuu je hnací síla pro transport páry maximalizována, což může vést k nejvyššímu toku permeátu ze všech základních konfigurací. Tepelné ztráty vedením přes membránu jsou zanedbatelné. VMD umožňuje koncentrovat roztoky při nižších teplotách ve srovnání s jinými MD konfiguracemi
- **Nevýhody:** Hlavní nevýhodou je vysoké riziko smáčení membrány (pronikání kapaliny do pórů) v důsledku velkého tlakového rozdílu napříč membránou. Systém vyžaduje vakuové čerpadlo a externí kondenzátor, což zvyšuje jeho složitost. Rekuperace tepla je

rovněž obtížná. VMD je také silně ovlivněna jevy koncentrační polarizace.

- **Aplikace:** VMD se používá pro koncentraci ovocných šťáv, anorganických kyselin, získávání těkavých organických látek z vodných roztoků a pro koncentraci solanek z reverzní osmózy. Ačkoliv nabízí vysoký tok, problémy se smáčením a zanášením jsou významné [24, 25].

Nové a hybridní konfigurace MD

Výzkum v oblasti MD se neustále vyvíjí a objevují se modifikované nebo hybridní konfigurace, které se snaží kombinovat výhody základních typů a minimalizovat jejich nevýhody.

- **Vakuově asistovaná AGMD (V-AGMD):** Kombinuje AGMD s aplikací mírného vakua ve vzduchové mezeře. Cílem je snížit odpor přenosu hmoty ve vzduchové mezeře a tím zvýšit tok permeátu, aniž by se dosáhlo tak vysokého vakua jako u VMD, což by mohlo snížit riziko smáčení.
- **Termostatická SGMD (TSGMD):** Jedná se o kombinaci principů SGMD a AGMD, kde je snahou zvýšit hnací sílu zahrnutím studené stěny pro snížení teploty promývacího plynu.
- **Kapalinová nebo vodní mezera MD (LGMD/WGMD):** V této konfiguraci, která je kombinací DCMD a AGMD, je mezera mezi membránou a kondenzačním povrchem vyplněna destilovanou vodou, která působí jako statická studená kapalina.

Výběr konkrétní MD konfigurace je vždy kompromisem mezi několika faktory. DCMD nabízí jednoduchost a potenciálně vysoký tok, ale za cenu nízké tepelné účinnosti kvůli významným ztrátám tepla vedením. AGMD zlepšuje tepelnou účinnost zavedením izolační vzduchové mezery, což však vede ke snížení toku permeátu kvůli dodatečnému odporu přestupu hmoty. VMD může dosáhnout nejvyššího toku díky silné hnací síle vakua a minimálním ztrátám tepla vedením, ale vyžaduje komplexnější aparaturu (vakuový systém, externí kondenzátor) a je náchylnější ke smáčení membrány. SGMD má také nízké ztráty tepla vedením, ale komplikace spojené s cirkulací promývacího plynu a externí kondenzací omezují její praktické využití. Tato inherentní dilemata znamenají, že neexistuje univerzálně „nejlepší“ konfigurace pro všechny aplikace. Volba závisí na specifických požadavcích dané aplikace, jako je dostupnost a cena nízkopotenciálního tepla, požadovaná kvalita permeátu, tolerance k provozní složitosti a kapitálovým nákladům.

Vývoj novějších a hybridních konfigurací, jako je V-AGMD nebo TSGMD, představuje snahu o synergické spojení výhod základních konfigurací a zároveň o minimalizaci jejich inherentních nevýhod. Například v případě V-AGMD je snahou zvýšit tok permeátu charakteristický pro AGMD aplikací částečného vakua, čímž se snižuje odpor přenosu hmoty ve vzduchové mezeře, aniž by bylo nutné dosáhnout plného vakua jako u VMD, což by mohlo snížit riziko smáčení membrány. Tento trend ukazuje na neustálou snahu o jemné vyladění procesních podmínek a návrhu modulů s cílem dosáhnout optimální rovnováhy mezi výkonem, účinností a robustností procesu. Naznačuje to také, že oblast membránové destilace je stále ve fázi aktivního vývoje a hledání inovativních řešení pro překonání stávajících limitací.

Pro lepší přehlednost jsou klíčové charakteristiky hlavních konfigurací MD shrnuty v **Tab. 6.1**.

Tabulka 6.1: Srovnání hlavních konfigurací membránové destilace.

Konfigurace	Princip sběru permeátu	Hlavní výhody	Hlavní nevýhody	Typické aplikace	Relativní tok permeátu	Relativní tepelná účinnost
DCMD	Přímý kontakt s kapalným permeátem, kondenzace na membráně	Jednoduchý návrh a provoz, vysoký tok	Vysoké ztráty tepla vedením, nízká tepelná účinnost, nižší rejekce netěkavých látek (někdy)	Odsolování (mořská, brakická, hypersalinní voda)	Vysoký	Nízká
AGMD	Vzduchová mezera, kondenzace na vnitřním chlazeném povrchu	Nižší ztráty tepla vedením, vyšší tepelná účinnost, interní rekuperace tepla, vysoká rejekce	Nižší tok kvůli odporu vzduchové mezery	Odsolování, čištění odpadních vod	Střední	Vysoká
SGMD	Promývací plyn, externí kondenzace	Nízké ztráty tepla vedením, vysoký tok	Velký externí kondenzátor, obtížná rekuperace tepla, nákladné (plyn)	Koncentrace šťáv, odstraňování organických látek, zpracování etanolu	Vysoký	Střední až vysoká
VMD	Vakuum, externí kondenzace	Zanedbatelné ztráty tepla vedením, potenciálně nejvyšší tok, koncentrace při nižších T	Riziko smáčení (vysoký ΔP), obtížná rekuperace tepla, ovlivněna CP	Koncentrace šťáv, kyselin, VOC, solanek z RO	Velmi vysoký	Vysoká

6.2.3 Membrány pro MD

Výběr a návrh membrány jsou pro úspěšný provoz membránové destilace naprosto klíčové. Ideální MD membrána musí splňovat několik základních požadavků: **vysokou hydrofobicitu**, která se projevuje vysokým kontaktním úhlem s vodou (typicky $>90^\circ$); vhodnou velikost pórů (obvykle v rozmezí 0,1 až 1 μm) a **úzkou distribuci velikosti pórů**, aby se zabránilo smáčení a zároveň umožnil dostatečný transport páry; **vysokou porozitu** pro minimalizaci odporu

přestupu hmoty; **nízkou tepelnou vodivost materiálu membrány** pro snížení tepelných ztrát vedením; **dobrou chemickou a tepelnou stabilitu** v provozních podmínkách; a **dostatečnou mechanickou pevnost** pro manipulaci a dlouhodobý provoz. Výzkum v posledních pěti letech se intenzivně zaměřuje na vývoj nových materiálů a modifikací stávajících s cílem zlepšit tyto vlastnosti, zejména odolnost proti zanášení a smáčení [26–30].

Hydrofobní polymerní membrány (PTFE, PVDF, PP)

Tradičně se pro MD používají běžné hydrofobní polymery jako polytetrafluorethylen (PTFE), polyvinylidenfluorid (PVDF) a polypropylen (PP). Tyto materiály jsou atraktivní díky své přirozené hydrofobitě, relativně nízké ceně a dobré chemické inertnosti.

Například studie [27] popisuje přípravu vysoce hydrofobní PVDF membrány pomocí techniky fázové inverze s využitím duálního koagulačního lázně. Postupně ponoření litého filmu PVDF/N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) nejprve do alkoholu (methanol, ethanol, n-propanol nebo n-butanol) na krátkou dobu (2 sekundy) a následně do vodní lázně vedlo ke zpožděné precipitaci polymeru. Výsledkem byla membrána s drsnějším povrchem, vyšší porozitou a kontaktním úhlem s vodou přibližně 140° , ve srovnání s membránou připravenou pouze ve vodní lázni.

Přes své výhody však tyto standardní polymerní membrány čelí výzvám, zejména pokud jde o jejich náchylnost ke smáčení organickými látkami s nízkým povrchovým napětím (např. oleje, tenzidy) a k zanášení, což může vést k poklesu toku permeátu a ztrátě selektivity.

Omnifobní a superhydrofobní membrány

Pro překonání limitací konvenčních hydrofobních membrán se výzkum zaměřil na vývoj povrchů s extrémně vysokými hodnotami smáčivosti, jako jsou superhydrofobní a omnifobní membrány. Superhydrofobní povrchy vykazují kontaktní úhel s vodou $>150^\circ$ a nízký úhel skluzu, zatímco omnifobní membrány jsou navrženy tak, aby odpuzovaly širokou škálu kapalin, včetně těch s nízkým povrchovým napětím, které by jinak snadno smočily běžné hydrofobní materiály.

Dosažení těchto vlastností obvykle vyžaduje kombinaci dvou faktorů: nízké povrchové energie materiálu a specifické hierarchické nebo tzv. re-entrantní (zpětně zahnuté) mikro/nano struktury povrchu. Příkladem z přírody je povrch lotosového listu, který vykazuje superhydrofobitu díky kombinaci voskového povlaku a mikro/nano struktury. Re-entrantní struktury vytvářejí stabilní vzduchovou vrstvu (Cassie–Baxterův stav), která brání kapalině v kontaktu s pevným povrchem membrány, čímž se zvyšuje odolnost proti smáčení i kapalinami s nízkým povrchovým napětím.

Výzkum v této oblasti je intenzivní. Tak např. superhydrofobní povrchy vykazují výrazně delší odolnost proti zanášení v mořském prostředí (více než tři týdny) ve srovnání s méně hydrofobními povrchy (zanášení během jednoho dne). Studie [31] popisuje vývoj omnifobních membrán odolných vůči tlaku, které byly syntetizovány roubováním re-entrantních nanostruktur na porézní aluminové membrány s následnou hydrofobní modifikací. Tyto membrány dosáhly vstupního tlaku kapaliny (LEP) až 36,2 bar pro vodu a odolaly aplikovanému tlaku až 15,5 bar u směsi ethanol–voda s nízkým povrchovým napětím. Simulace

ukázaly, že re-entrantní struktury zvýšily odolnost proti smáčení kapalinou s nízkým povrchovým napětím o 220 % ve srovnání s kontrolní membránou s cylindrickými póry.

Další práce [32, 33] se zaměřují na různé metody vytváření omnifobních povrchů, včetně potahování nasycenými mastnými kyselinami jako nefluorované alternativy, nebo využití nanomateriálů pro vytvoření požadované topografie. Přestože jsou tyto pokročilé povrchy velmi slibné, výzvou zůstává jejich škálovatelná a nákladově efektivní výroba, zejména na flexibilních a porézních substrátech.

Keramické membrány pro MD

Keramické membrány nabízejí několik potenciálních výhod pro MD, včetně vynikající chemické stability (odolnost vůči agresivním chemikáliím a pH), tepelné stability (provoz při vyšších teplotách) a mechanické pevnosti, což může vést k delší životnosti ve srovnání s polymerními membránami [28].

Hlavní výzvou u keramických materiálů (jako je oxid hlinitý – Al_2O_3 , oxid titaničitý – TiO_2 , oxid zirkoničitý – ZrO_2 , a/nebo zeolity) je jejich přirozená hydrofilicita. Pro použití v MD je proto nezbytné jejich povrch hydrofobizovat. Toho se dosahuje různými modifikačními technikami, například roubováním fluorovaných silanů nebo jiných nízkoenergetických molekul na povrch keramiky. Dalšími nevýhodami mohou být jejich křehkost a obecně vyšší výrobní náklady ve srovnání s polymery.

Současný výzkum se zaměřuje na vývoj robustních hydrofobizačních metod pro keramické povrchy a na optimalizaci jejich porézní struktury pro MD aplikace.

Kompozitní a mixed-matrix membrány (MMMs)

Kompozitní membrány a zejména mixed-matrix membrány (MMMs) představují slibný směr ve vývoji materiálů pro MD. Cílem je zkombinovat výhodné vlastnosti různých materiálů, typicky polymerní matrice s anorganickými plnivými, a vytvořit tak materiál s vylepšenými charakteristikami.

V kontextu MD mohou MMMs zahrnovat disperzi hydrofobních nebo funkčních nanočástic (např. nanočástice SiO_2 , TiO_2 , uhlíkové nanotrubičky (CNTs), grafen oxid (GO), nebo metaloorganické sítě (MOFs)) v hydrofobní polymerní matrici (např. PVDF, PTFE). Přidání těchto plniv může vést ke zlepšení několika vlastností:

- **Zvýšení hydrofobicity a drsnosti povrchu:** Některé nanočástice mohou indukovat tvorbu hierarchické povrchové struktury, podobně jako u superhydrofobních povrchů, což zvyšuje kontaktní úhel a odolnost proti smáčení [34].
- **Zlepšení mechanické a tepelné stability:** Anorganická plniva mohou zvýšit pevnost a teplotní odolnost polymerní matrice.
- **Snížení zanášení:** Modifikovaný povrch může vykazovat nižší adhezi látek způsobujících zanášení membrán [32, 33].
- **Řízení tepelné vodivosti:** Vhodným výběrem plniva lze potenciálně ovlivnit tepelnou vodivost membrány.

Dále byly syntetizovány fluorované částice oxidu křemičitého (FSi) a dispergované v roztoku PVDF pro přípravu membrán z dutých vláken. Bylo dosaženo maximálního kontaktního úhlu s vodou $\sim 140^\circ$ pro membránu s FSi. Jinou strategií je použití tzv. povrchově modifikujících makromolekul (SMMs), což jsou oligomerní fluoropolymery, které se přidávají do polymerního roztoku. Prince et al. pomocí SMMs připravili superhydrofobní PVDF membránu s kontaktním úhlem 151° . Nevýhodou těchto *in situ* metod přidávání částic však může být snížení porozity membrán.

Nanokompozitní membrány a tenkovrstvé kompozitní membrány jsou obecně široce používány pro odsolování díky dobře zavedeným technikám výroby a robustním mechanickým vlastnostem. Vývoj MD membrán se tedy posunul od pouhého dosažení základní hydrofobicity k vytváření sofistikovaných „super“ povrchů, jako jsou superhydrofobní a omnifobní membrány, které často využívají komplexní povrchovou topografii na mikro- a nanoúrovni. Standardní hydrofobní polymery (PTFE, PVDF, PP) sice tvoří základ, ale jejich limity, zejména při kontaktu s kapalinami s nízkým povrchovým napětím nebo v podmínkách náchylných k zanášení, vedly k tomuto intenzivnímu výzkumu. Vytváření povrchů s re-entrantní geometrií a nízkou povrchovou energií nabízí robustnější odolnost proti smáčení a zanášení, což je klíčové pro zpracování složitějších a reálnějších napájecích roztoků, jako jsou průmyslové odpadní vody obsahující oleje a tenzidy. Budoucnost MD tak zřejmě spočívá v pokročilem materiálovém inženýrství, které přesahuje pouhý výběr polymeru.

Zároveň lze pozorovat konvergenci různých materiálových strategií. Například keramické membrány, které jsou přirozeně hydrofilní, vyžadují hydrofobizaci, což je forma povrchové modifikace. Mixed-matrix membrány mohou využívat nanočástice k vytvoření hierarchické drsnosti povrchu, což je princip známý z přípravy superhydrofobních povrchů. Omnifobní vlastnosti se dosahují kombinací specifické chemie povrchu (nízká povrchová energie) a topografie (re-entrantní struktury), a tyto principy mohou být aplikovány na různé typy substrátů (polymerní, keramické) pomocí široké škály technik. Tato konvergence naznačuje, že výzkumníci čerpají inspiraci a metody z širšího spektra materiálových věd a nanotechnologií, aby řešili specifické výzvy membránové destilace, což vede k vývoji stále sofistikovanějších a multifunkčních membránových systémů. Vybrané pokročilé materiály pro MD jsou uvedeny v **Tab. 6.2**.

Tabulka 6.2: Přehled pokročilých membránových materiálů pro MD

Typ materiálu	Metoda přípravy /modifikace	Klíčové zlepšené vlastnosti	Zlepšený výkon v MD	Cílová aplikace
Superhydrofobní PVDF	Duální koagulační lázeň (alkohol/voda) pro vytvoření drsnosti	Kontaktní úhel $\sim 140^\circ$, zvýšená porozita	Vyšší tok, dobrá rejekce	Odsolování
Omnifobní membrána (např. na bázi Alumina/PTFE)	Roubování re-entrantních nanostruktur,	Vysoký LEP (až 36,2 bar pro vodu), odpuzuje nízkonapětové	Stabilní destilace nízkonapětových kapalin, >97% rejekce solí	Zpracování vod obsahujících tenzidy/oleje,

	hydrofobní modifikace	kapaliny, odolnost proti tlaku		hypersalinní roztoky
Janus membrány (hydrofilní /omnifobní vrstvy)	LbL assembly, potahování MXene, modifikace PDA/fluorinace	Asymetrická smáčivost, anti-fouling (hydrofilní strana), anti-wetting (omnifobní strana)	Stabilní tok, vysoká kvalita efluentu při zpracování komplexních odpadních vod	Čištění odpadních vod s oleji a tenzidy
PVDF-HFP s AIFu MOF (MMMs)	Elektrostatické zvlákňování PVDF-HFP s inkorporovanými AIFu MOF částicemi	Zvětšená velikost pórů, zlepšená tepelná účinnost	Zvýšený tok permeátu	Odsolování
Keramická membrána s hydrofobním povlakem	Např. potažení fluorosilanem	Vysoká chemická a tepelná stabilita, definovaná struktura pórů (po hydrofobizaci)	Potenciálně dlouhodobě stabilní výkon, odolnost vůči agresivním podmínkám	Zpracování agresivních roztoků, vysokoteplotní aplikace
PVDF s <i>in situ</i> přidanými FSi nanočásticemi (MMMs)	Disperze FSi v polymerním roztoku před zvlákňováním dutých vláken	Kontaktní úhel $\sim 140^\circ$	Dobrá hydrofobicita, potenciálně zlepšená odolnost proti smáčení	Odsolování, čištění vod

6.2.4 Transportní jevy v MD

Pochopení mechanismů přenosu tepla a hmoty je zásadní pro analýzu, modelování a optimalizaci MD procesů. V MD dochází k simultánnímu přenosu hmoty (vodní páry) a tepla přes membránu a hraniční vrstvy.

Přenos tepla a hmoty

Přenos hmoty v MD je primárně dán difuzí vodní páry přes póry hydrofobní membrány. Dominantní mechanismus difuze závisí na poměru střední volné dráhy molekul páry (λ) k průměrné velikosti pórů membrány (d_p), což je vyjádřeno Knudsenovým číslem ($K_n = \lambda/d_p$).

- Pokud $K_n > 10$ (malé póry nebo nízký tlak), dominuje **Knudsenova difuze**, kde jsou srážky molekul páry se stěnami pórů častější než srážky mezi molekulami.
- Pokud $K_n < 0,01$ (velké póry nebo vysoký tlak), dominuje **molekulární difuze** (nebo Fickova difuze), kde jsou dominantní srážky mezi molekulami páry a molekulami inertního plynu (např. vzduchu) přítomného v pórech.

- V přechodové oblasti ($0,01 < K_n < 10$) se uplatňují oba mechanismy a pro popis se často používá „**Dusty Gas Model**“, který zahrnuje jak Knudsenovu, tak molekulární difuzi. Celkový tok permeátu (J) je přímo úměrný rozdílu parciálních tlaků vodní páry na obou stranách membrány ($P_{fm} - P_{pm}$), kde P_{fm} je parciální tlak páry na povrchu membrány na straně napájecího roztoku a P_{pm} je parciální tlak páry na povrchu membrány na straně permeátu. Tento vztah lze obecně vyjádřit jako $J = B_m \cdot (P_{fm} - P_{pm})$, kde B_m je koeficient přestupu hmoty membránou.

Přenos tepla v MD probíhá několika mechanismy a ve třech hlavních oblastech:

Na straně napájecího roztoku: Teplo je přenášeno konvekcí z objemové fáze horkého napájecího roztoku (T_{bf}) k povrchu membrány (T_{fm}) přes tepelnou hraniční vrstvu. Tok tepla (Q_f) je dán vztahem $Q_f = h_f \cdot (T_{bf} - T_{fm})$, kde h_f je koeficient přestupu tepla na straně napájecího roztoku.

Přes membránu: Teplo je přenášeno jednak vedením (Q_{cond}) přes pevný materiál membrány a plyn (pára a případně vzduch) vyplňující póry, a jednak jako latentní teplo odpařování (Q_v) spojené s transportem vodní páry. Celkový tok tepla přes membránu (Q_m) je tedy $Q_m = Q_{cond} + Q_v = h_m \cdot (T_{fm} - T_{pm}) + J \cdot \Delta H_v$, kde h_m je koeficient přestupu tepla vedením přes membránu, T_{pm} je teplota povrchu membrány na straně permeátu a ΔH_v je latentní teplo odpařování vody. U VMD konfigurace je tepelná ztráta vedením často považována za zanedbatelnou kvůli nízkému tlaku na permeátové straně.

Na straně permeátu: Mechanismus přenosu tepla závisí na konfiguraci. U DCMD dochází ke konvekčnímu přenosu tepla z povrchu membrány (T_{pm}) do objemové fáze studeného permeátu (T_{bp}): $Q_p = h_p \cdot (T_{pm} - T_{bp})$, kde h_p je koeficient přestupu tepla na straně permeátu. U AGMD a SGMD je situace složitější kvůli přítomnosti vzduchové mezery nebo promývacího plynu a externí kondenzaci.

Pro výpočet koeficientů přestupu tepla h_f a h_p se často používají Nusseltovy korelace pro nucenou konvekci v kanálech, které závisí na Reynoldsově a Prandtlově čísle a geometrii kanálu.

Teplotní polarizace (TP) a její vliv

Teplotní polarizace (TP) je jedním z hlavních jevů omezujících výkon membránové destilace. Vzniká v důsledku existence tepelných hraničních vrstev na obou stranách membrány. Na straně napájecího roztoku vede odpor přestupu tepla v hraniční vrstvě k tomu, že teplota na povrchu membrány (T_{fm}) je nižší než teplota v objemové fázi napájecího roztoku (T_{bf}). Podobně na straně permeátu je teplota na povrchu membrány (T_{pm}) vyšší než teplota v objemové fázi permeátu (T_{bp}).

Důsledkem TP je, že skutečný teplotní rozdíl přímo na povrchu membrány ($\Delta T_m = T_{fm} - T_{pm}$) je menší než teplotní rozdíl mezi objemovými fázemi ($\Delta T_b = T_{bf} - T_{bp}$). Protože hnací síla pro MD (rozdíl parciálních tlaků par) je funkcí teplot na povrchu membrány, TP efektivně snižuje tuto hnací sílu a tím i tok permeátu (J).

Míra teplotní polarizace se kvantifikuje pomocí **koeficientu teplotní polarizace (TPC)**, definovaného jako $TPC = (T_{fm} - T_{pm}) / (T_{bf} - T_{bp})$. Hodnota TPC se pohybuje mezi 0 a 1. Nižší hodnota TPC indikuje silnější efekt teplotní polarizace (tj. větší rozdíl mezi teplotami na povrchu a v objemu).

Mitigace TP je klíčová pro zlepšení výkonu MD. Strategie zahrnují:

- Optimalizaci hydrodynamických podmínek: Zvýšení rychlosti proudění a turbulence v blízkosti povrchu membrány může zmenšit tloušťku hraničních vrstev a tím zlepšit přestup tepla. Toho lze dosáhnout vyššími průtoky nebo použitím promotorů turbulence (např. distanční vložky). Je však třeba dbát na to, aby vysoké průtoky nevedly k nadměrnému tlakovému spádu a riziku smáčení membrány.
- Vlastnosti membrány: Teoreticky by membrány s vyšší tepelnou vodivostí mohly snížit TP tím, že by lépe vedly teplo k odpařovacímu povrchu. To je však v rozporu s požadavkem na nízkou tepelnou vodivost membrány pro minimalizaci tepelných ztrát vedením. Tenčí membrány mohou také přispět ke snížení TP.
- Design modulu: Vhodný design modulu, který zajišťuje rovnoměrné proudění a minimalizuje mrtvé zóny, je důležitý. Studie ukazují, že TPC klesá s rostoucí vstupní teplotou napájecího roztoku, zatímco zvýšení průtoku napájecího roztoku vede ke snížení polarizačního jevu.

Koncentrační polarizace (CP) a její vliv

Koncentrační polarizace (CP) v MD nastává, když se v důsledku odpařování vody z povrchu membrány na straně napájecího roztoku zvyšuje koncentrace rozpuštěných netěkavých látek (např. solí) v blízkosti povrchu membrány. Vytváří se tak koncentrační hraniční vrstva, kde je koncentrace na povrchu membrány (C_{fm}) vyšší než koncentrace v objemové fázi napájecího roztoku (C_{fb}).

Hlavní negativní dopady CP v MD jsou:

- Snížení hnací síly: Zvýšená koncentrace solí na povrchu membrány snižuje aktivitu vody (a_w) na tomto povrchu. Protože parciální tlak vodní páry je přímo úměrný aktivitě vody ($P_{fm} \propto a_w \cdot P_{w0}$, kde P_{w0} je tenze nasycených par čisté vody), snížení a_w vede ke snížení P_{fm} a tím i k poklesu celkové hnací síly (ΔP_v) a toku permeátu.
- Zvýšené riziko zanášení: Pokud koncentrace solí na povrchu membrány (C_{fm}) překročí jejich mez rozpustnosti, dochází k jejich krystalizaci a tvorbě úsad („scaling“) na povrchu membrány nebo uvnitř pórů. Toto zanášení dále snižuje tok permeátu, může způsobit poškození membrány a vést ke smáčení pórů. Míra koncentrační polarizace se kvantifikuje pomocí koeficientu koncentrační polarizace (CPC), definovaného jako $CPC = C_{fm} / C_{fb}$. Vyšší hodnota CPC (typicky >1) indikuje silnější efekt CP a má negativní dopad na tok permeátu. Ve srovnání s tlakem řízenými procesy, jako je RO, je CP v MD obecně považována za méně závažný problém, protože transport vody přes membránu není přímo ovlivněn osmotickým tlakem roztoku. Nicméně, u vysoce koncentrovaných napájecích roztoků nebo při vysokých tocích permeátu může být CP významná a vést k výše uvedeným problémům. Strategie pro mitigaci CP v MD jsou podobné jako u TP a

zahrnují optimalizaci hydrodynamických podmínek (zvýšení rychlosti proudění a turbulence) pro zlepšení promíchávání v blízkosti povrchu membrány a vhodný design modulu.

Při návrhu a provozu MD systémů je třeba brát v úvahu inherentní konflikt v požadavcích na tepelné vlastnosti membrány [35]. Pro minimalizaci tepelných ztrát vedením, a tedy pro zlepšení celkové tepelné účinnosti procesu, je žádoucí, aby membrána měla co nejnižší tepelnou vodivost. Na druhou stranu, pro minimalizaci teplotní polarizace, a tedy pro maximalizaci efektivní hnací síly a toku permeátu, by byla teoreticky výhodnější vysoká tepelná vodivost materiálu membrány. Vyšší km by umožnila efektivnější přenos tepla z objemové fáze napájecího roztoku k samotnému rozhraní kapalina–pára na povrchu membrány, čímž by se teplota na tomto rozhraní (T_{fm}) více přiblížila teplotě objemové fáze (T_{bf}) a efekt TP by se snížil. Tento konflikt znamená, že návrh MD membrán musí vždy hledat určitý kompromis. Současný důraz na použití tenkých polymerních membrán, které mají přirozeně nízkou tepelnou vodivost, sice favorizuje snížení tepelných ztrát vedením, ale může potenciálně zhoršovat problém teplotní polarizace. To naznačuje, že strategie pro řešení TP se musí více soustředit na optimalizaci hydrodynamiky a designu modulu, nebo na vývoj inovativních materiálů, které by mohly například nabídnout anizotropní tepelné vlastnosti (tj. rozdílnou tepelnou vodivost v různých směrech).

Zatímco koncentrační polarizace je v MD obecně považována za méně kritickou než teplotní polarizace, její role jako přímého prekursoru anorganického zanášení a následného smáčení membrány je naprosto zásadní, zejména při zpracování roztoků blízko stavu nasycení nebo hypersalinních roztoků. CP vede ke zvýšení koncentrace solí na povrchu membrány (C_{fm}) nad úroveň koncentrace v objemové fázi (C_{fb}). Pokud C_{fm} překročí rozpustnost dané soli při lokální teplotě, dojde k její krystalizaci a tvorbě pevných úsad buď na povrchu membrány, nebo přímo v jejích pórech. Tyto krystaly mohou nejen mechanicky poškodit membránu a ucpat póry, čímž se sníží tok permeátu, ale co je ještě závažnější, mohou změnit lokální smáčivost povrchu membrány. Hydrofobní povrch se může stát lokálně hydrofilnějším, což vede ke snížení vstupního tlaku kapaliny (LEP) a následnému smáčení pórů. To znamená, že i relativně mírná CP, která by sama o sobě nemusela významně snížit hnací sílu procesu, může mít katastrofální následky pro dlouhodobý a stabilní provoz MD kvůli indukovanému zanášení a smáčení. Proto je kontrola CP, zejména u vysoce koncentrovaných roztoků, klíčová nejen pro udržení vysokého toku permeátu, ale především pro prevenci nevratného poškození membrány a selhání celého procesu.

6.2.5 Zanášení a smáčení membrán

Navzdory mnoha výhodám čelí membránová destilace významným výzvám, které brání jejímu širokému průmyslovému uplatnění. Mezi nejkritičtější patří zanášení a smáčení membrán. Tyto jevy vedou k poklesu výkonu, zkrácení životnosti membrán a zvýšení provozních nákladů.

Mechanismy zanášení (anorganické, organické, biologické, koloidní)

Zanášení membrán je obecně definováno jako nežádoucí depozice a akumulace různých látek přítomných v napájecím roztoku na povrchu membrány nebo uvnitř jejích pórů. Důsledkem je postupný pokles toku permeátu, zhoršení selektivity membrány (tj. kvality permeátu) a v

konečném důsledku zkrácení její provozní životnosti. Zanášení je komplexní jev ovlivněný řadou faktorů, včetně chemického složení napájecího roztoku (pH, iontová síla, typ a koncentrace složek způsobujících zanášení), jevů koncentrační polarizace, vlastností samotné membrány (morfologie povrchu, drsnost, hydrofobicita, povrchový náboj) a provozních podmínek procesu (teplota, tlak, rychlost proudění).

V MD lze rozlišit několik hlavních typů zanášení:

- **Anorganické zanášení („scaling“):** Jedná se o srážení a krystalizaci anorganických solí na povrchu membrány. K tomu dochází, když koncentrace solí v blízkosti povrchu membrány (v důsledku odpařování vody a koncentrační polarizace) překročí jejich mez rozpustnosti při dané teplotě. Běžnými anorganickými látkami, které způsobují zanášení MD membrán jsou uhličitán vápenatý (CaCO_3), síran vápenatý (CaSO_4), síran barnatý (BaSO_4), chlorid sodný (NaCl) a různé oxidy kovů. Například při odsolování mořské vody pomocí AGMD bylo pozorováno, že vytvořená vrstva byla tvořena převážně oxidy kovů. Zanášení může vést k ucpání pórů, snížení toku a změně smáčivosti povrchu.
- **Organické zanášení:** Je způsobeno adsorpcí a depozicí organických látek, jako jsou huminové látky, proteiny, polysacharidy nebo oleje, na povrchu membrány. Tyto látky mohou pocházet z přírodních vod nebo průmyslových odpadních vod. Organické zanášení může nejen snížit tok permeátu vytvořením gelové vrstvy, ale také vést k zvýšenému smáčení membrány, pokud adsorbované organické látky snižují povrchové napětí roztoku nebo mají afinitu k hydrofobnímu povrchu membrány.
- **Biologické zanášení („biofouling“):** Je způsobeno adhezí, růstem a množением mikroorganismů (bakterie, houby, řasy) na povrchu membrány a následnou tvorbou biofilmu. Biofilm je komplexní struktura tvořená mikroorganismy a jejich extracelulárními polymerními látkami (EPS). V MD je biofouling obecně považován za méně častý problém ve srovnání s tlakem řízenými procesy, jako je RO, a to díky vyšším provozním teplotám a často vysoké salinitě napájecího roztoku, které nejsou pro většinu mikroorganismů příznivé. Nicméně, za určitých podmínek, například při nižších provozních teplotách (kolem $40\text{ }^\circ\text{C}$), může k biofoulingu dojít. Zvýšení teploty na $70\text{ }^\circ\text{C}$ výskyt biofoulingu snižuje.
- **Koloidní zanášení:** Je způsobeno depozicí jemných suspendovaných částic nebo koloidů, jako jsou jíly, oxid křemičitý, nebo organické koloidy, na povrchu membrány. Tyto částice mohou ucpat póry nebo vytvořit vrstvu na povrchu, která zvyšuje odpor přestupu hmoty.

Mechanismy smáčení pórů

Smáčení pórů je kritickým problémem v MD, který vede ke ztrátě selektivity membrány a kontaminaci permeátu. K smáčení dochází, když kapalná fáze napájecího roztoku pronikne do původně plynem (párou) vyplněných pórů hydrofobní membrány.

Hlavní příčiny a mechanismy smáčení zahrnují:

- **Překročení vstupního tlaku kapaliny („Liquid Entry Pressure“ – LEP):** LEP je minimální hydrostatický tlak, který je nutný k překonání kapilárních sil a protlačení

kapaliny do hydrofobního póru. Je dán Young-Laplaceovou rovnicí a závisí na povrchovém napětí kapaliny, kontaktním úhlu mezi kapalinou a materiálem membrány, a geometrii (velikosti a tvaru) pórů. Pokud tlakový rozdíl v systému překročí LEP, dojde ke smáčení.

- **Snížení povrchového napětí napájecího roztoku:** Přítomnost povrchově aktivních látek (tenzidů), olejů nebo některých organických rozpouštědel v napájecím roztoku může významně snížit jeho povrchové napětí. To vede ke snížení LEP a usnadňuje smáčení pórů i při nižších tlacích.
- **Degradace hydrofobicity membrány:** Dlouhodobý provoz, vystavení agresivním chemikáliím nebo vysokým teplotám může vést k chemické nebo fyzikální degradaci povrchu membrány. To může způsobit snížení kontaktního úhlu (ztrátu hydrofobicity) a tím i náchylnost ke smáčení.
- **Zanášení vedoucí ke změně smáčivosti:** Jak bylo zmíněno výše, depozice některých typů látek způsobujících zanášení (např. anorganické soli tvořící krystalické struktury, nebo adsorpce organických látek) může lokálně změnit smáčivost povrchu membrány z hydrofobní na hydrofilnější, což usnadní průnik vody do pórů.
- **Kapilární kondenzace:** Za určitých podmínek, např. při poklesu teploty na permeátové straně pod rosný bod páry uvnitř pórů, může dojít ke kondenzaci páry přímo uvnitř pórů. To může vést k postupnému zaplňování pórů kapalinou. Smáčení může probíhat v různých stupních: od povrchového smáčení, kdy je zasažena pouze vstupní část pórů, přes částečné smáčení, kdy jsou některé póry zcela zaplaveny kapalinou, až po úplné smáčení, kdy většina pórů ztratí svou bariérovou funkci. Modely ukazují, že částečné smáčení pórů může být zesíleno zvýšením tlaku napájecího roztoku, zejména u membrán s většími póry (např. 1 μm), zatímco u membrán s menšími póry (např. 0,1 μm) se tento efekt může snižovat.

Strategie prevence a zmírňování zanášení a smáčení

Vzhledem k závažnosti problémů zanášení a smáčení je výzkum intenzivně zaměřen na vývoj účinných strategií pro jejich prevenci a zmírňování. Tyto strategie lze rozdělit do tří hlavních kategorií:

- **Modifikace membrán:**
 - **Vývoj pokročilých povrchů:** klíčovým směrem je vývoj superhydrofobních, omnifobních a Janusových membrán. Tyto membrány, často s hierarchickou nebo re-entrantní povrchovou strukturou, vykazují výrazně vyšší odolnost proti smáčení i kapalinami s nízkým povrchovým napětím a zároveň mohou snižovat adhezi látek způsobujících zanášení. Například omnifobní membrány s re-entrantní strukturou poskytují kinetickou bariéru proti smáčení. Janusovy membrány, které mají jednu stranu hydrofilní (obrácenou k napájecímu roztoku) a druhou hydrofobní/omnifobní, mohou kombinovat odolnost proti zanášení (díky hydratační vrstvě na hydrofilním povrchu) s odolností proti smáčení.

- **Povrchové úpravy:** Různé techniky, jako je potahování, roubování nízkoenergetických molekul (např. fluorovaných sloučenin, nasycených mastných kyselin), plazmová polymerizace nebo depozice z plynné fáze (CVD), se používají k vytvoření stabilních hydrofobních nebo omnifobních povrchů a ke snížení adheze látek způsobujících zanášení.
- **Začlenění nanomateriálů (MMMs):** Přidání nanočástic, jako jsou oxidy kovů, uhlíkové nanomateriály nebo nanočástice stříbra (AgNPs) pro antibakteriální účinky, do polymerní matrice může zlepšit odolnost proti zanášení a smáčení.
- **Předúprava napájecího roztoku:** Cílem předúpravy je odstranit nebo snížit koncentraci látek, které způsobují zanášení nebo smáčení, dříve, než se dostanou do kontaktu s MD membránou. Metody zahrnují:
 - Konvenční separační techniky (mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace) pro odstranění suspendovaných látek, koloidů a makromolekul.
 - Koagulace a flokulace pro odstranění jemných částic a některých organických látek.
 - Adsorpce (např. na aktivním uhlí) pro odstranění rozpuštěných organických látek a tenzidů.
 - Úprava pH a dávkování antiskalantů pro prevenci anorganického zanášení. Je však třeba opatrnosti, protože některé antiskalanty mohou být organické povahy a samy o sobě přispívají k organickému zanášení nebo smáčení.
- **Optimalizace provozních podmínek a návrhu systému:**
 - Udržování rozdílu tlaku výrazně pod hodnotou LEP je zásadní pro prevenci smáčení.
 - Optimalizace teploty napájecího roztoku a permeátu a rychlosti proudění může pomoci snížit teplotní a koncentrační polarizaci, a tím i riziko zanášení. Vyšší rychlosti proudění také zvyšují smykové napětí na povrchu membrány, což může pomoci odstraňovat usazené látky.
 - Pravidelné čištění membrán je nezbytné pro odstranění nahromaděných látek způsobujících zanášení a obnovení výkonu. Čištění může být fyzikální (např. zpětný proplach, proplach plynem) nebo chemické (s použitím kyselin, zásad, oxidantů nebo tenzidů v závislosti na typu zanášení). Studie ukázala, že čištění 3% peroxidem vodíku dokázalo obnovit více než 97 % původního toku permeátu u AGMD membrán z PTFE zanesených při zpracování mořské vody a skládkového výluhu.
 - Zavádění vzduchových bublin do napájecího roztoku nebo na povrch membrány bylo navrženo jako metoda pro snížení zanášení a prevenci smáčení tím, že se udržuje ochranná vzduchová vrstva nebo se zvyšuje turbulence. Je třeba poznamenat, že regenerace již smočených MD membrán je často velmi obtížná, a ne vždy úspěšná, zejména pokud došlo k nevratným změnám struktury membrány nebo chemické degradaci jejího povrchu. Proto je kladen velký důraz na preventivní opatření.

Zanášení a smáčení jsou v praxi často silně propojené jevy, kde jeden může vyvolat nebo zhoršit druhý, což vede k rychlému a někdy i nevratnému selhání MD procesu. Například anorganické zanášení nebo adsorpce hydrofobních organických látek mohou zásadně změnit povrchovou chemii a topografii původně hydrofobní membrány. Krystaly solí mohou na povrchu vytvořit hydrofilnější body nebo dokonce mechanicky poškodit membránu, čímž se lokálně sníží vstupní tlak kapaliny (LEP) a usnadní se tak pronikání vody do pórů, tedy smáčení. Podobně adsorbované organické látky, jako jsou tenzidy nebo oleje, mohou přímo snížit povrchové napětí na rozhraní kapalina–membrána a způsobit okamžité smáčení. Jakmile dojde k částečnému smáčení pórů, mohou se v těchto již smočených pórech hromadit rozpuštěné látky z napájecího roztoku a následně zde krystalizovat. Tento jev, označovaný jako vnitřní zanášení, dále zhoršuje zanášení a může vést k úplnému a nevratnému smáčení celé membrány. Toto úzké propojení a kaskádový charakter problémů znamená, že strategie prevence musí být komplexní a zaměřené na řešení obou problémů současně. Například vývoj omnifobních membrán je motivován snahou vytvořit povrchy, které by byly inherentně odolné jak vůči adhezi látek způsobujících zanášení, tak vůči smáčení různými typy kapalin.

Současný výzkum se stále více orientuje na proaktivní strategie prevence zanášení a smáčení, spíše než na reaktivní metody, jako je čištění nebo regenerace již zanesených či smočených membrán. Důvodem je skutečnost, že regenerace, zejména u smočených MD membrán, je často obtížná, neúplná a někdy i nemožná. Čištění membrán, ačkoliv je v mnoha případech nezbytné, zvyšuje provozní náklady (chemikálie, energie, pracovní síla), prodlužuje dobu odstávky zařízení a může vést k postupné degradaci membrány při opakovaných cyklech čištění. Proto je velký důraz kladen na vývoj membrán s inherentní odolností proti zanášení a smáčení. To zahrnuje již zmíněné superhydrofobní, omnifobní a Janusovy povrchy, které díky své specifické chemii a mikro/nano-topografii minimalizují interakce s látkami způsobujícími zanášení a kapalinami. Další proaktivní strategií je důkladná předúprava napájecího roztoku, jejímž cílem je odstranit potenciální látky způsobující zanášení a látky způsobující smáčení ještě předtím, než se dostanou do kontaktu s citlivým povrchem MD membrány. Tento posun od reaktivních k proaktivním přístupům naznačuje snahu o dosažení dlouhodobě stabilního a pokud možno bezúdržbového (nebo alespoň nízkou údržbového) provozu MD, což je naprosto klíčové pro její úspěšnou komercializaci a široké průmyslové nasazení. Aktuální strategie pro optimalizaci výkonu MD membrán jsou uvedeny v **Tab. 6.3**.

Tabulka 6.3: Nedávné pokroky ve strategiích zmírňování zanášení a smáčení pro MD.

Strategie	Cílový problém	Popis inovace	Zlepšení výkonu (příklad)
Omnifobní membrána s re-entrantní strukturou (např. modifikovaná PTFE)	Smáčení olejem, tenzidy; anorganické/organické zanášení	Vytvoření hierarchické povrchové topografie s nízkou povrchovou energií, odpuzuje široké spektrum kapalin.	Výrazně prodloužená doba stabilního provozu (>100 h) se syntetickou vodou obsahující olej a tenzidy, vysoká rejekce solí.

Superhydrofobní PVDF membrána s nanostrukturami (např. ZnO nanotyčinky)	Anorganické zanášení („scaling“), smáčení	Elektrostaticky zvlákněná PVDF membrána s následným růstem ZnO nanotyčinek a hydrofobní úpravou pro vytvoření superhydrofobního povrchu.	Zvýšený kontaktní úhel (>150°), zlepšená odolnost proti zanášení CaCO ₃ , stabilní tok po delší dobu.
Janus membrána (např. hydrofilní–omnifobní)	Organické zanášení, smáčení olejem/tenzidy	Asymetrická membrána s hydrofilní vrstvou (např. PVA, MXene) na straně napájecího roztoku a omnifobní vrstvou na straně pórů/permeátu.	Snížená adheze organických látek způsobujících zanášení, vysoká odolnost proti smáčení nízkonapětovými kapalinami, stabilní výkon.
Předúprava napájecího roztoku (např. koagulace, adsorpce)	Všechny typy zanášení, smáčení	Odstranění suspendovaných látek, koloidů, organických látek a tenzidů před vstupem do MD modulu.	Prodloužení provozních cyklů mezi čištěním, snížení rychlosti poklesu toku.
Integrované čištění plynem (např. probublávání vzduchu)	Zanášení, smáčení	Periodické nebo kontinuální zavádění vzduchových bublin do napájecího kanálu pro zvýšení turbulence a odstranění depozit.	Částečná obnova toku, snížení rychlosti zanášení, potenciální prevence smáčení u supraerofobních povrchů.
Chemické čištění (např. H ₂ O ₂)	Všechny typy zanášení	Použití 3% H ₂ O ₂ pro čištění PTFE membrán zanesených mořskou vodou a skládkovým výluhem.	Obnova >97 % původního toku permeátu.

6.3 Aplikace membránové destilace

Membránová destilace si nachází své specifické uplatnění především tam, kde konvenční membránové metody, zejména reverzní osmóza, narážejí na své technologické nebo ekonomické limity. To platí zejména pro zpracování roztoků s velmi vysokou salinitou nebo vysokým obsahem jiných rozpuštěných látek, kde osmotický tlak pro RO dosahuje prohibivních hodnot. MD, jejíž hnací síla je založena na rozdílu parciálních tlaků par, není

tímto jevem přímo omezena, a proto může efektivně pracovat i s roztoky blízko nasycení. Dále, MD obecně vykazuje nižší náchylnost k zanášení ve srovnání s RO, a to díky větším pórům membrány a nižším provozním tlakům, což nevyvolává tak silnou depozici a zhutňování vrstvy látek způsobujících zanášení na povrchu membrány. Tyto vlastnosti činí MD atraktivní technologií pro zpracování obtížných vod, jako jsou například solanky z RO, průmyslové odpadní vody s vysokým obsahem solí a organických látek, nebo pro dosažení velmi vysokého stupně zkoncentrování v potravinářských aplikacích. Schopnost zpracovávat takto koncentrované roztoky je klíčová pro strategie minimalizace odpadu a směřování k nulovému vypouštění kapalin (ZLD), což je stále důležitější aspekt udržitelného hospodaření s vodními zdroji.

V potravinářském průmyslu, např. při koncentraci ovocných šťáv, je hlavním lákadlem membránové destilace její schopnost pracovat za mírných teplotních podmínek. Tradiční metody koncentrace, jako je tepelná evaporace, často využívají vysoké teploty, které mohou vést k degradaci termolabilních složek, jako jsou vitamíny, antioxidanty, přírodní barviva a aromatické látky, což negativně ovlivňuje nutriční hodnotu a sensorické vlastnosti finálního produktu. MD umožňuje odstraňování vody při teplotách výrazně pod bodem varu daného roztoku, typicky v rozmezí 40–80 °C. Četné studie prokázaly, že při správně optimalizovaných provozních podmínkách lze pomocí MD dosáhnout požadované koncentrace produktu při zachování vysokého podílu bioaktivních a sensoricky důležitých látek. To znamená, že v potravinářských aplikacích MD nekonkuruje pouze na základě energetické účinnosti nebo nákladů, ale především na základě schopnosti dodávat vysoce kvalitní finální produkt, což je pro spotřebitele i výrobce často rozhodujícím faktorem.

6.3.1 Odsolování mořské a brakické vody

Odsolování je jednou z nejméně zkoumaných a nejslibnějších aplikací MD. Schopnost procesu teoreticky dosáhnout 100% rejekce netěkavých solí a efektivně zpracovávat roztoky s velmi vysokou salinitou, kde jiné technologie jako reverzní osmóza (RO) narážejí na limity osmotického tlaku, činí MD atraktivní volbou [36]. Rostoucí globální poptávka po sladké vodě podtrhuje význam vývoje účinných odsolovacích technologií. MD, zejména ve spojení s obnovitelnými zdroji energie nebo odpadním teplem, je považována za perspektivní řešení. Projekt společnosti Aquastill na ostrově Bonaire je toho ukázkovým příkladem.

6.3.2 Čištění průmyslových a komunálních odpadních vod

MD nabízí potenciál pro zpracování široké škály odpadních vod, které jsou často obtížně čistitelné jinými metodami. To zahrnuje:

- **Zpracování solanek z RO („RO brine concentration“):** RO je dominantní odsolovací technologií, ale produkuje koncentrovaný odpadní proud (solanku), jehož likvidace je problematická. MD může být použita k dalšímu zkoncentrování této solanky, čímž se snižuje její objem a zvyšuje celková výtěžnost vody z původního zdroje. V některých případech může MD přiblížit proces k tzv. nulovému vypouštění kapalin („Zero Liquid Discharge“ – ZLD).
- **Odpadní vody z průmyslu:** MD je testována pro čištění odpadních vod z textilního průmyslu (obsahující barviva a soli), těžebního průmyslu (často s vysokým obsahem solí a těžkých kovů) a pro zpracování skládkových výluhů, které jsou komplexní směsí

organických a anorganických polutantů.

- **Odstraňování specifických kontaminantů:** MD může efektivně odstraňovat těžké kovy, radionuklidy a další netěkavé organické a anorganické kontaminanty z vody.

6.3.3 Potravinářský průmysl

V potravinářském průmyslu se MD uplatňuje především při koncentraci tekutých produktů, jako jsou ovocné a zeleninové šťávy, mléko nebo různé extrakty. Hlavní výhodou MD v těchto aplikacích je možnost pracovat při relativně nízkých teplotách (typicky 40–60 °C), což minimalizuje tepelnou degradaci citlivých složek, jako jsou vitamíny, antioxidanty, barviva a aromatické látky. Tím se zachovává vyšší nutriční hodnota a lepší sensorické vlastnosti finálního produktu ve srovnání s konvenčními metodami koncentrace, jako je vakuová evaporace, která často vyžaduje vyšší teploty.

6.3.4 Získávání cenných látek

MD může být také využita pro získávání cenných látek z různých roztoků:

- **Získávání minerálů ze solanek:** Vysoce koncentrované solanky, ať už z odsolovacích procesů nebo z geotermálních zdrojů, mohou obsahovat cenné minerály (např. lithium, hořčík, draslík). MD může sloužit k jejich dalšímu zkoncentrování a usnadnění následné extrakce.
- **Regenerace kyselin a zásad:** V některých průmyslových procesech je potřeba regenerovat kyseliny nebo zásady z jejich zředěných roztoků. MD může být použita k odstranění vody a zkoncentrování těchto chemikálií. Cílem je často dosažení konceptu ZLD, kde se veškerá voda recykluje a z rozpuštěných látek se stávají potenciálně využitelné produkty, například pevné krystaly solí nebo jiné cenné minerály.

6.4 Energetická bilance MD a hybridní MD systémy

Energetická účinnost je jedním z klíčových faktorů ovlivňujících konkurenceschopnost a udržitelnost membránové destilace. Ačkoliv MD nabízí výhodu využití nízkopotenciálního tepla, její celková energetická bilance je komplexní a závisí na mnoha faktorech.

6.4.1 Faktory ovlivňující energetickou účinnost

Hlavní energetickou vstupní položkou v MD je tepelná energie potřebná k odpaření vody (latentní teplo odparu) a k udržení požadovaného teplotního gradientu napříč membránou. Elektrická energie je spotřebovávána především čerpadly pro cirkulaci napájecího roztoku a permeátu (u DCMD, AGMD) nebo pro provoz vakuového čerpadla (u VMD) a ventilátorů (u SGMD) [37].

Významné faktory snižující energetickou účinnost MD zahrnují:

- **Tepelné ztráty vedením:** Teplo je vedeno nejen přes kapalnou fázi a páru, ale také přes samotný materiál membrány a konstrukci modulu. Tyto ztráty jsou obzvláště významné u DCMD, kde je teplotní gradient lokalizován na tenké membráně oddělující teplý a studený proud.

- **Nedostatečná rekuperace tepla:** Velká část tepla dodaného do systému je odvedena s odcházejícími proudy (teplý retentát, teplý permeát u DCMD nebo kondenzační teplo u ostatních konfigurací). Efektivní rekuperace tohoto tepla a jeho navrácení do procesu je zásadní pro snížení celkové spotřeby primární energie.
- **Teplotní polarizace:** TP snižuje efektivní teplotní rozdíl na povrchu membrány, což vede k nižší hnací síle a nutnosti udržovat větší teplotní rozdíl mezi objemovými fázemi pro dosažení požadovaného toku. To nepřímou zvyšuje energetickou náročnost. Vysoká energetická náročnost a související výrobní náklady jsou stále považovány za jednu z hlavních překážek pro širší komerční uplatnění MD, navzdory jejímu potenciálu. Pro hodnocení energetické účinnosti se používají různé parametry, jako je specifická spotřeba energie („Specific Energy Consumption“ – SEC, obvykle v kWh/m³ vyrobeného permeátu) nebo „Gained Output Ratio“ (GOR), což je poměr energie využité pro odpaření k celkové dodané tepelné energii. Studie ukazují široký rozptyl hodnot SEC a GOR v závislosti na konfiguraci MD, provozních podmínkách a účinnosti rekuperace tepla. SGMD může za optimalizovaných podmínek dosáhnout SEC kolem 500 kWh/m³ a GOR až 2. Porovnání DCMD a SGMD ve stejné studii ukázalo výrazně vyšší SEC pro DCMD (5100 kWh/m³) ve srovnání s SGMD (1200 kWh/m³), což zdůrazňuje vliv konfigurace na energetickou náročnost. Ve srovnání s reverzní osmózou, která je obecně považována za energeticky nejúčinnější zavedenou odsolovací technologii, se MD snaží konkurovat především tam, kde je k dispozici levné nebo odpadní teplo.

6.4.2 Integrace s obnovitelnými zdroji energie

Schopnost MD pracovat s nízkoteplotními zdroji tepla (typicky 45–90 °C) ji činí ideálním kandidátem pro integraci s obnovitelnými zdroji energie a odpadním teplem. Nejčastěji zkoumané možnosti zahrnují:

- **Solární energie:**
 - **Solární termální kolektory:** Mohou přímo ohřívat napájecí roztok pro MD. Různé typy kolektorů (ploché, vakuové trubkové, koncentrační) mohou být použity v závislosti na požadované teplotě a dostupnosti slunečního záření.
 - **Fotovoltaicko–termální (PVT) systémy:** Tyto systémy současně produkují elektrickou energii (z fotovoltaické části) a teplo (z termální části), které lze využít pro MD. Tím se zvyšuje celková efektivita využití solární energie. Studie popisují návrh a simulaci pilotního PVT-FO-MD systému pro současnou produkci vody a elektřiny, který by mohl ročně vyprodukovat 106 m³ vody. Modelování integrovaných solárně poháněných VMD modulů je také předmětem výzkumu.
- **Geotermální energie:** Geotermální zdroje mohou poskytovat stabilní dodávku nízkoteplotního tepla pro MD, což je výhodné pro kontinuální provoz.
- **Odpadní teplo z průmyslu:** Mnoho průmyslových procesů generuje odpadní teplo nízké kvality, které je často bez užitku vypouštěno do okolí. MD může toto teplo využít pro odsolování nebo čištění odpadních vod, čímž se zvyšuje celková energetická efektivita průmyslového závodu a snižuje environmentální dopad.

Kombinace MD s jinými membránovými nebo konvenčními separačními procesy do tzv. hybridních systémů je dalším slibným směrem vývoje. Cílem je synergicky využít výhod jednotlivých technologií k překonání jejich limitací a dosažení lepších celkových výkonnostních parametrů, jako je vyšší výtěžnost vody, nižší energetická náročnost, schopnost zpracovávat složitější napájecí proudy nebo dosažení ZLD.

- **MD-RO:** V této kombinaci se RO používá pro primární odsolování a MD následně zpracovává koncentrovanou solanku z RO. Tím se zvyšuje celková výtěžnost sladké vody a snižuje objem finálního odpadu.
- **MD-FO („Forward Osmosis“):** FO je osmoticky řízený proces, který může pracovat s nízkou spotřebou energie pro počáteční separaci vody. MD se pak používá pro regeneraci tažného roztoku („draw solution“) použitého ve FO, přičemž využívá nízkopotenciální teplo. Tento typ hybridního systému je intenzivně zkoumán, například v kontextu již zmíněného PVT-FO-MD systému.
- **Další hybridní systémy:** MD může být integrována i s jinými technologiemi, jako je elektrodialýza (ED), krystalizace, nebo dokonce s procesy pro výrobu energie (např. využití koncentrovaného odtoku z MD pro osmotickou výrobu energie nebo jako vstup pro palivové články po dalším zpracování).

Ačkoliv je schopnost MD využívat nízkopotenciální nebo odpadní teplo často prezentována jako její hlavní energetická výhoda, celková energetická účinnost a ekonomická životaschopnost silně závisí na efektivitě rekuperace tepla a minimalizaci tepelných ztrát v samotném MD modulu a systému. MD vyžaduje přívod tepla pro odpařování. Pokud je toto teplo skutečně „zdarma“ (jako odpadní teplo) nebo velmi levné (např. z přímých solárních kolektorů), mohou se provozní náklady významně snížit. Avšak samotný MD proces může být vnitřně tepelně neefektivní, zejména kvůli tepelným ztrátám vedením (kritické u DCMD) a neúplné rekuperaci latentního tepla kondenzace. Dosažení vysokých hodnot GOR, které kvantifikují efektivitu využití tepla, je obtížné bez sofistikovaných a často nákladných systémů rekuperace tepla. Studie exetické účinnosti hybridního VMD systému ukázala, že i když došlo ke zlepšení GOR, celková exetická účinnost (která zohledňuje kvalitu energie) se výrazně nezvýšila, a to kvůli nadměrné spotřebě energie v přídavných komponentech systému, jako jsou ohřívače a chladiče. To znamená, že pouhá dostupnost nízkopotenciálního tepla automaticky nezaručuje vysokou celkovou energetickou účinnost; optimalizace návrhu modulu a celého systému pro maximální interní rekuperaci tepla je naprosto kritická.

Hybridní systémy, jako jsou MD-RO, MD-FO nebo PVT-MD, nepředstavují jen jednoduché aditivní spojení jednotlivých technologií. Jsou spíše výsledkem snahy o dosažení synergického efektu, kde silné stránky jednoho procesu kompenzují slabiny druhého, a naopak. Cílem je překonat individuální limitace a dosáhnout lepších celkových výkonnostních parametrů, jako je vyšší celková výtěžnost vody, nižší specifická energetická náročnost, nebo schopnost efektivně zpracovávat komplexnější a obtížnější napájecí toky. Například reverzní osmóza je energeticky velmi účinná pro odsolování vody do určité hranice koncentrace solí, ale její výkon a účinnost klesají s rostoucím osmotickým tlakem. Membránová destilace naopak dokáže efektivně zpracovávat vysoce koncentrované solanky, které jsou pro RO již neekonomické nebo technicky neproveditelné. Spojením RO pro primární odsolování a MD pro dočištění

koncentrátu z RO lze dosáhnout vyšší celkové výtěžnosti vody. Podobně, dopředná osmóza (FO) může pracovat s velmi nízkou spotřebou externí energie pro počáteční separaci vody, ale vyžaduje následnou regeneraci použitého tažného roztoku. Pro tuto regeneraci může být MD, využívající nízkokvalitní teplo, velmi vhodnou technologií. Integrace MD s fotovoltaicko-termálními (PVT) panely umožňuje současnou produkci elektrické energie (pro pohon čerpadel a dalších zařízení) a tepla (pro samotný MD proces), čímž se maximalizuje využití dostupné solární energie a zvyšuje autonomie systému. Tento zřetelný trend směřující k hybridizaci a integraci různých technologií ukazuje, že budoucnost účinného a udržitelného zpracování vody a dalších komplexních separací pravděpodobně spočívá v inteligentním kombinování různých procesů, kde každý hraje svou specifickou a optimalizovanou roli v celkovém schématu. Několik případových studií sledujících účinnost MD je uvedeno v **Tab. 6.4**.

Tabulka 6.4: Případové studie udávající energetickou náročnost MD

Případová studie	Typ napájecí vody / TDS	Kapacita (m ³ /den)	Specifická spotřeba energie (kWh/m ³)	LCOW (USD/m ³)
MD Bonaire (Aquistill)	Mořská voda (~35 g/l)	~15-30	~0.5 elektrická + odpadní teplo	Nízké (přesná LCOW neuvedena, ale OPEX je nízký)
MD – Těžba plynu (s odpadním teplem)	Produkována voda (>100 g/l)	~ 100	~1.0 elektrická + odpadní teplo	~0,74
MD – Těžba plynu (s dodávaným teplem)	Produkována voda (>100 g/l)	Neuvedeno	~1.0 elektrická + dodané teplo	~5,70
Srovnávací SWRO	Mořská voda (~35 g/l)	> 20,000	3–5 (elektrická)	0,50–1,50

6.5 Specializovaní poskytovatelé systémů MD

Na rozdíl od trhu s RO, kterému dominují velcí diverzifikovaní výrobci, jsou skutečnými inovátory a komerčními hybateli v oblasti MD menší, vysoce specializované inženýrské firmy.

- **EvCon:** Německo–singapurská společnost, která je průkopníkem a lídrem na trhu s odhadovaným podílem 18 %. Její klíčovou technologií je patentovaný systém V-MEMD. Společnost, založená v roce 2009, industrializovala technologii pomocí automatizované výroby a úspěšně ji nasadila v projektech v USA, Evropě, Asii a na Blízkém východě. Její moduly se vyznačují modulární konstrukcí z korozi odolných polymerů, což snižuje investiční náklady [38].
- **Aquistill:** Nizozemský technologický lídr specializující se na systémy AGMD. Zaměřuje se na udržitelné odsolování s využitím odpadního nebo solárního tepla. Společnost má za sebou více než 40 úspěšných instalací po celém světě, včetně klíčového

referenčního projektu v resortu Buddy Dive na ostrově Bonaire. Nabízí systémy pro laboratorní účely (PURA-Lab), produkční jednotky (PURA-10/100) a také technologické licence [39].

- **Condorchem Envitech:** Španělská environmentální inženýrská společnost, která působí jako systémový integrátor a nabízí kompletní řešení na klíč, zejména pro dosažení ZLD. Ve svém portfoliu má specifické produktové řady MD (memDist 4-6.4 a memDist 6-52) určené pro zpracování složitých průmyslových odpadních vod. Jejich síla spočívá v integraci MD do širších technologických celků pro čištění vod [40].
- **RN Solutions BV:** Nizozemská společnost nabízející patentované obdélníkové MD moduly navržené pro vysokou účinnost a bezproblémovou integraci do průmyslových provozů. Jejich technologie využívá odpadní teplo k výrobě vysoce čisté vody a je dodávána ve spolupráci se systémovými integrátory [41].
- **Další významní hráči:** Tržní zprávy často zmiňují i další specializované firmy jako Aquaver, Ederna, SolMem LLC a Xzero AB, které přispívají k inovacím a růstu trhu.

Velké chemické a materiálové společnosti, které jsou často uváděny v obecných zprávách o trhu s membránami, hrají v ekosystému MD odlišnou, ale zásadní roli. Společnosti jako **The Dow Chemical Company (DuPont), Toray Industries, Koch Separation Solutions a Merck Group** jsou světovými lídry ve výrobě membrán, avšak jejich hlavní činnost je drtivou většinou zaměřena na tlakově řízené membrány (RO, NF, UF). Jejich role na trhu s MD spočívá především v dodávkách surovin (např. PVDF granulátu) nebo ve výrobě samotných hydrofobních membránových fólií či dutých vláken. Tyto komponenty jsou následně nakupovány a integrovány do finálních modulů specializovanými firmami uvedenými v předchozí části.

Existují také menší, specializovaní dodavatelé, jako je **Porous Materials Inc. (PMI)**, která nabízí laboratorní MD modul pro hodnocení deskových membrán, **Sterlitech Corporation**, která poskytuje stolní testovací DCMD celu.

6.6 Závěr

Membránová destilace (MD) se v rámci termálních membránových procesů profiluje jako **slibná separační technologie**, která kombinuje principy membránové separace a konvenční destilace. Její klíčová odlišnost spočívá ve **využití teplotního gradientu jako hnací síly**, což jí umožňuje efektivně zpracovávat roztoky s **vysokou koncentrací rozpuštěných látek**, včetně hypersalinních solanek, kde tradiční tlakem řízené procesy (jako reverzní osmóza) narážejí na limitace osmotického tlaku. Vysoká **teoretická rejekce netěkavých látek**, typicky blížící se 100 %, zaručuje produkci permeátu vysoké čistoty.

Výzkum a vývoj MD se intenzivně soustředí na překonání hlavních výzev, kterými jsou **zanášení a smáčení** membrán. Klíčovým směrem je vývoj pokročilých membránových materiálů, jako jsou **superhydrofobní a omnifobní membrány**, často s komplexní hierarchickou nebo re-entrantní povrchovou strukturou. Tyto inovace směřují k výraznému zvýšení odolnosti membrány proti adhezi látek způsobujících zanášení a pronikání kapalin, což

je zásadní pro dlouhodobou stabilitu a spolehlivost procesu při zpracování složitých odpadních proudů. Další strategie zahrnují **důkladnou předúpravu napájecího roztoku** a optimalizaci provozních podmínek.

Ačkoliv energetická náročnost MD může být značná kvůli latentnímu teple odparu a tepelným ztrátám vedením (zejména u DCMD konfigurace), její hlavní energetickou výhodou je **schopnost využívat nízkopotenciální teplo**. Tato vlastnost ji činí ideálním kandidátem pro **integraci s obnovitelnými zdroji energie** (např. solární, geotermální) a pro **využití odpadního tepla** z průmyslových procesů. Důraz na **rekuperaci tepla** v designu modulů je přitom klíčový pro dosažení celkové energetické účinnosti.

Trend směřuje k **hybridním systémům** (např. MD-RO, MD-FO), které synergicky kombinují silné stránky různých technologií k překonání individuálních omezení a dosažení lepších celkových výkonnostních parametrů, jako je vyšší výtěžnost vody nebo dosažení konceptu **nulového vypouštění kapalin (ZLD)**.

Celkově vzato, membránová destilace představuje **perspektivní a flexibilní technologii** s rostoucím významem v oblastech, jako je odsolování, čištění průmyslových odpadních vod a zpracování potravin. Její vývoj, zaměřený na inovativní materiály a inteligentní integraci do širších systémů, naznačuje, že MD bude hrát stále důležitější roli v **udržitelném hospodaření s vodními zdroji** a v kontextu **cirkulární ekonomiky**.

6.7 Literatura

1. Wang, L., Wang, Y., Wu, L., Wei, G., Fabrication, Properties, Performances, and Separation Application of Polymeric Pervaporation Membranes: A Review, *Polymers* (2020), 12(7), 1466.
2. Parani S., Oluwafemi O.S., Membrane Distillation: Recent Configurations, Membrane Surface Engineering, and Applications. *Membranes* (2021), 11(12), 934.
3. Zhang H., Xian H., Review of Hybrid Membrane Distillation Systems, *Membranes* (2024), 14(1), 25.
4. Soumbati, Y., Bouatou, I., Abushaban, A., Belmabkhout, Y., Necibi, M.Ch., Review of membrane distillation for desalination applications: Advanced modeling, specific energy consumption, and water production cost, *Journal of Water Process Engineering* (2025), 71, 107296.
5. Foorginezhad, S., Zerafat, M.M., Ismail, A.F., Goh, P.S., Emerging membrane technologies for sustainable water treatment: a review on recent advances, *Environmental Science: Advances* (2025), 4(4), 530–570.
6. Charcosset, C.: Classical and Recent Developments of Membrane Processes for Desalination and Natural Water Treatment, *Membranes* (2022), 12(3), 267.
7. Ali, S.A., Bounahmidi, T.: Design of PVT driven forward osmosis and membrane distillation pilot plant for co-production of water and electricity, *RSC Advances* (2025), 15(8), 5751–5765.
8. Quiñones-Bolaños, E., Hongde Zhou, H., Parkin, G.: Membrane Pervaporation for Wastewater Reuse in Microirrigation, *Journal of Environmental Engineering* (2005), 131(12), 1633–1643.
9. Salameh, T., Abdul Samad, M.Z., El-Fadel, M., Al-Sayah, M., Saoud, M.: Technologies for the wastewater circular economy – A review. *Journal of Water Process Engineering* (2024), 59, 104996.
10. Conidi C., Castro-Munoz R., Cassano A., Membrane-Based Operations in the Fruit Juice Processing Industry: A Review, *Beverages* (2020), 6(1), 18.
11. Sorbatly R., Sariau J., Krishnaiah D. Recent Developments of Membrane Technology in the Clarification of Fruit and Vegetable Juices, *Food Engineering Reviews* (2023), 15, 420-437
12. Rostovseva V., Faykov I., Pulyalina A., A Review of Recent Developments of Pervaporation Membranes for Ethylene Glycol Purification. *Membranes* (2022), 12(3), 312.
13. Lira, J.P., Arévalo, N.R., Saravia, S., Lira, S., de Lira, M.C.: Systems level roadmap for solvent recovery and reuse in industries – A review. *Cleaner Production Letters* (2021), 1, 104.
14. Imad M., Castro-Munoz R., Ongoing Progress on Pervaporation Membranes for Ethanol Separation. *Membranes* (2023), 13(10), 848.

15. Prasanna M.S., Choudhary N., Singh N., Raghavarao K., Omniphobic membranes in membrane distillation for desalination applications: A mini-review. *Chemical Engineering Journal Advances* (2023), 14, 100486.
16. Newater: Reverse Osmosis vs Distillation: Which is Better in Desalination? *Newater* (2025), <https://www.newater.com/reverse-osmosis-vs-distillation-in-desalination/>, (cit. 12. června 2025).
17. NU Aqua Systems: Reverse Osmosis vs. Distillation: Choosing the Right Method. (2025), <https://nuaquasystems.com/blogs/news/reverse-osmosis-vs-distillation-choosing-the-right-method>, (cit. 12. června 2025).
18. Zhang H., Xian H., Review of Hybrid Membrane Distillation Systems. *Membranes* (2024), 14(1), 25.
19. Kalla S., Kiash K.P.S., Sanyal O., Anti-fouling and anti-wetting membranes for membrane distillation, *Journal of Water Process Engineering* (2022), 46, 102634.
20. Rezaei, M., Khademi, M.R., Heat and Mass Transport in Modeling Membrane Distillation: A Review. *Frontiers in Energy Research* (2018), 6, 130.
21. Yeszhanov A.B., Korolkov I.V., Dosmagabemtova S.S., Zdorovets M.V., Guven O., Recent Progress in the Membrane Distillation and Impact of Track-Etched Membranes. *Membranes* (2021), 11(8), 597.
22. Parani S., Oluwafemi O.S., Membrane Distillation: Recent Configurations, Membrane Surface Engineering, and Applications. *Membranes* (2021), 11(12), 934.
23. Lu K.J., Chen Y., Chung T.S., Design of omniphobic interfaces for membrane distillation - A review, *Water* (2019), 162, 64-77.
24. Lee S., Laris O.A., Hjelvik E.A., Hoek E.M.V., Straub A.P., High Pressure Resistance in Omniphobic Distillation Membranes with Re-entrant Nanostructures, *NanoLetters* (2025), 25, 17, 7170–7177.
25. Rezaei, M., Khademi, M.R., Wetting phenomena in membrane distillation: A critical review. *Water Research* (2018), 139, 305–322.
26. Al-Obaidi, H.K., Al-Jazairry, R.A., Al-Saadi, A.A., Ghaffour, N., Analysis of Temperature and Concentration Polarizations to Improve the Performance of Vacuum Membrane Distillation. *Journal of Water Resource and Protection* (2023), 15(6), 373–393.
27. Aijaz M.O., Karim M.R., Othman M.H.D., Samad U.A. Anti-fouling/wetting electrospun nanofibrous membranes for membrane distillation desalination: A comprehensive review, *Desalination* (2023), 553, 116475.
28. Ruthusree S., Sandarrajan S., Ramakrishna S., Progress and Perspectives on Ceramic Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration. *Membranes* (2019), 9(10), 128.
29. Arudhathi B., Pabba M., Raj S.S., Sahu N., Sridhar S., Advancements in Mixed-Matrix Membranes for Various Separation Applications: State of the Art and Future Prospects. *Membranes* (2024), 14(11), 224.

30. Alshami, H., Alhazmi, M., Alshami, A.R., Mixed matrix membranes for hydrogen separation: a comprehensive review and performance analysis. *Journal of Materials Chemistry A* (2025), Advance article, <https://doi.org/10.1039/D5TA00834D>
31. AlSawavtah N., Abuwatfa W., Darwish N., Husseini N., A Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation, *Water* (2021), 13(9), 1327.
32. Khan A., Yadav S., Ibrar I., Juboori R.A.A., Razak S.A., Deka P., Subbiah S., Shan S., Fouling and Performance Investigation of Membrane Distillation at Elevated Recoveries for Seawater Desalination and Wastewater Reclamation. *Membranes* (2022), 12(10), 951.
33. Batouti M.E., Alharby N.F., Elewa M.M., Review of New Approaches for Fouling Mitigation in Membrane Distillation. *Membranes* (2024), 9(1), 1.
34. Ahmad S.N.A., Matsuura T., Jaafar J., Jyiang J.I., Ismail A.F., Othman M.H.D., Rahman M.A., Modeling pore wetting in direct contact membrane distillation—effect of interfacial capillary pressure, *Frontiers in Membrane Science and Technology* (2024), 2, 1355598.
35. PMI: Membrane Distillation Module (AGMD, VMD, SGMD, DCMD, CGMD, PGMD). *PMI* (2025), <https://pmiapp.com/products/membrane-distillation-module/>, (cit. 12. června 2025).
36. Khalifa A., Kotb M., Alawad S.M., Energy-efficient and cost-effective water desalination using membrane distillation with air-cooled dehumidifier bank. *Energy Conversion and Management: X* (2025), 25, 100844.
37. Najib A., Mana T., Ali E., Ansary H. Almehmadi F.A., Alhoshan M., Experimental Investigation on the Energy and Exergy Efficiency of the Vacuum Membrane Distillation System with Its Various Configurations. *Membranes* (2024), 14(2), 54.
38. <https://evcon-water.com/vmemd-technology>
39. <https://www.aquastill.nl/aquastill-membrane-distillation-technology/>
40. <https://condorchem.com/en/membrane-distillation/>
41. <https://www.rnsolutionsbv.com/technology/>