

SEPARAČNÍ MEMBRÁNY A JEJICH PRŮMYSLOVÉ POUŽITÍ - DNEŠNÍ TRENDY A VYBRANÉ MODERNÍ APLIKACE

JAROSLAV PŘIDAL

Mikropur, s.r.o., Wonkova 385, 500 02 Hradec Králové 2,
e-mail: pridal@serverhk.czcom.cz, http://www.czcom.cz/pub/
mikropur

Došlo dne 14.IV.1999

Klíčová slova: čištění vod, membránové separační procesy,
nanofiltrace, reverzní osmóza

Obsah

1. Úvod
2. Membránové separační procesy (MSP)
3. Membrány
4. Moduly
5. Příklady moderních technologických aplikací
 - 5.1. RO a NF čištění vod s obsahem kyselin
 - 5.2. NF a diafiltrace v průmyslu barviv
 - 5.3. RO/NF likvidace odpadních a průsakových vod
 - 5.4. NF výroba pitné vody z povrchové vody
6. Závěr

1. Úvod

Hlavním zdrojem nejnovějších předkládaných informací jsou dvě odborné konference, které se konaly v uplynulém roce: *Filtration and Separation II* (Las Palmas, Kanárské ostrovy, 19.-21.2.1998, pod patronací španělsko-portugalské a britské filtrační společnosti) a *Membrány v technologické výrobě pitné a průmyslové vody* (Amsterdam, 21.-24.9.1998), která probíhá souběžně se světovou výstavou vodárenské technologie Aquatech 98, pod záštitou velkých světových vodárenských organizací, IWSA (International Water Services Association), AWWA a EDS. Jednání přineslo novinky v membránovém zpracování technologických kapalin, pitné, mořské, užitkové a odpadní vody.

Tabulka I
Dělení procesů

Proces	Velikost otvorů v membráně [nm] Velikost zachycovaných látek [D]	Nejmenší zachycované látky
MF	50–1000 nm	zákal, mikroorganismy, koloidní částice
UF	3–50 nm / 1000–106 D	makromolekuly, organické látky
NF	1–3 nm / 200–1000 D	vícemocné soli
RO	pod 1 nm / pod 200 D	jednomocné soli

2. Membránové separační procesy (MSP)

V posledním desetiletí se MSP již stále častěji stávají ekonomicky rovnocennými náhradami klasických separačních procesů. Platí to jak při výrobě pitné vody, tak při likvidaci odpadních nebo průsakových vod, či v nejrůznějších výrobních technologiích. Mnohdy díky svým schopnostem klasifikovat molekuly (dělit podle velikosti) otevírají zcela nové, dříve nepředstavitelné perspektivy. Obliba MSP je založena na tom, že mají vysokou separační účinnost a poskytují tudíž brilantní permeát o velmi vysoké čistotě, zařízení jsou modulární s malými nároky na obsluhu a procesy jsou šetrné k separovaným tekutinám, protože ve většině případů nevyžadují změny fázi.

Tyto velké výhody jsou dnes ve vyspělých státech masově považovány za dostatečnou protiváhu nedostatků MSP, jež bývají spatřovány ve vyšších pořizovacích a provozních nákladech, nízkých průtocích permeátu a vysokých pracovních tlacích. Trh s membránovými systémy se dynamicky rozvíjí a každoročně vzrůstá o 8-10 %. Prodej membránových zařízení dosáhl¹ celosvětově v roce 1997 již 5 miliard USD. Tento článek je zaměřen především na tlakově hnané MSP, které kromě čerpací techniky nevyžadují žádné další energetické vstupy.

Stručné charakteristiky (tab. I) starších procesů MF, UF, RO lze nalézt v literatuře, např.².

U mikrofiltrace (MF) je zanedbatelný osmotický tlak, tok membránou je přímo úměrný použitému tlaku, praktické výkony membrán (flux) při běžných provozních tlacích 0,2-0,6 MPa bývají ve stovkách l/hm², membrány symetrické i asymetrické, polymerní, keramické.

U ultrafiltrace (UF) je rovněž zanedbatelný osmotický tlak, tok membránou je přímo úměrný použitému tlaku, praktické výkony membrán při běžných provozních tlacích 0,2-0,6 MPa bývají v desítkách až stovkách l/hm², membrány asymetrické, polymerní, keramické.

U reverzní osmózy (RO) působí proti procesu osmotický tlak, tok membránou je přímo úměrný rozdílu vyvozeného a osmotického tlaku, praktické výkony membrán při běžných provozních tlacích 2-3 MPa bývají v desítkách až jednotkách l/hm², membrány asymetrické, kompozitní.

Charakteristickým rysem dnešní doby je nástup historicky nejnovější operace - nanofiltrace (NF). Výrobci NF membrán nejsou pobízeni pouze potřebou vyrobit membránu o co nej-

vyšším měrném toku permeátu a nejvyšší rejekci rozpuštěné látky, jako u RO, ale musí vyrobit membránu s dostatečným tokem permeátu, ale současně i definovanou rejekcí pro ionty různých mocností. Použití NF je jak v odsolování technologických kapalin, tak při výrobě čisté vody pro chemický, farmaceutický a potravinářský průmysl a při zpracování odpadních vod.

NF membrány jsou polymerní, asymetrické, kompozitní. V poslední době se objevila membrána s keramickým nosičem s nanofiltrací funkcí. Ta je zajištěna polymerní separační vrstvou Nafion. Výrobce je francouzská firma CEA. Nadějně jsou i NF/UF keramické membrány TAMI s hodnotou dělicího faktoru 1 kD, které se objevily na výstavě Aquatech 98. Cena m² však činí 850 DEM a převyšují cenu polymerních membrán několikrát. Životnost přes 5 let však keramické membrány převyšují polymerní membrány rovněž několikrát. Výzkumy NF keramických membrán s dělicím faktorem 300-500 D probíhají na různých evropských pracovištích.

Dominantním mechanismem zachycování při NF není síťový efekt, založený na velikosti molekul a otvorů v membráně, ale většinou jiné síly - adsorpční aktivita rozpuštěné látky vůči membráně, elektrický náboj membrány a molekul rozpuštěné látky, mocností^{7,8}. NF membrány mohou oddělovat organické látky od nízkomolekulárních anorganických látek, jako barviva od solí, dvojmocné soli od NaCl, soli od kyselin (např. ¹⁵CuSO₄ od H₂SO₄).

3. Membrány

Separční membrány mají různé geometrické formy: ploché, trubkové - nejnověji jako samonosné polymerní trubičky,

kapilární, dutá vlákna, keramické multikapiláry, kazety, kapalné membrány.

Výčet nejčastěji používaných membránových materiálů:

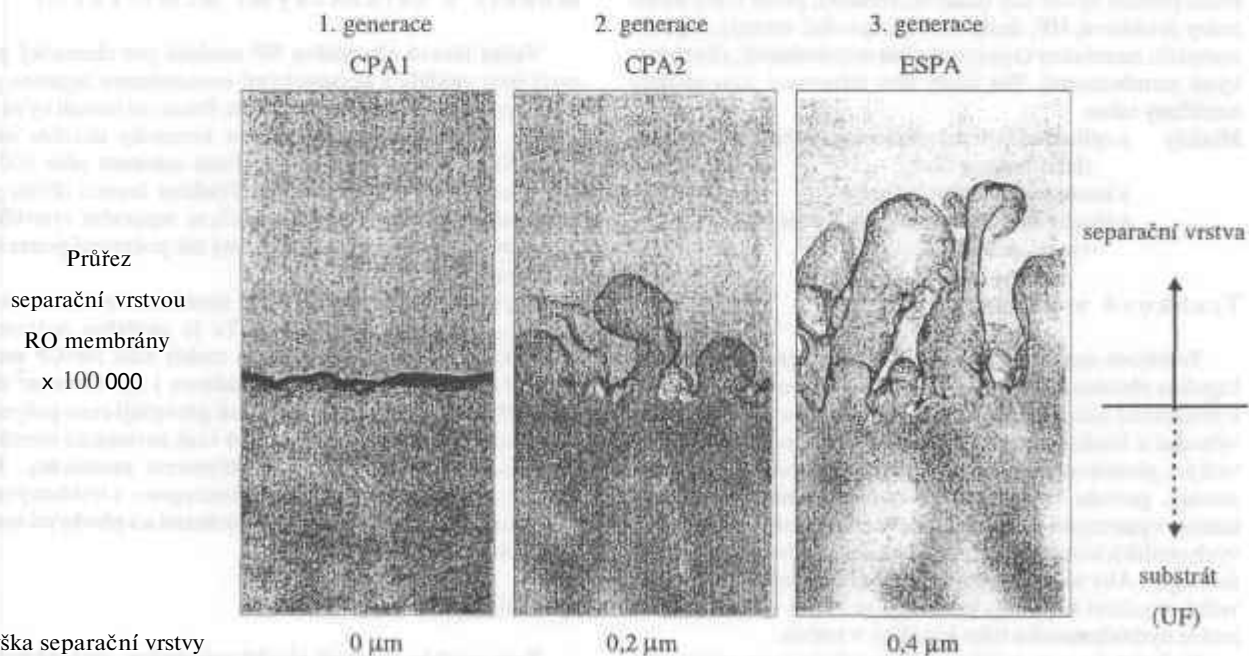
- MF: polymery hydrofobní (teflon, polypropylen), polymery hydrofilní (polykarbonát, polysulfon, polyethersulfon, polyimid, polyetherimid, polyamidy alifatické), keramika: Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, C, Pd, W, Ag
- UF: polysulfon, polyethersulfon, polyvinylidenfluorid, polyakrylonitril, acetát celulosy, polyimid, polyetherimid, alifatický polyamid, Al a Zr keramika
- NF: polypiperazin amid, polyamidový skin na polysulfonovém nosiči
- RO: acetát celulosy, aromatické polyamidy, polyimid
- NF: viz tab. II

Tabulka II

Hlavní představitelé současných NF membrán

Typ	Výrobce	Země
Desal 5,	Osmonics (Desal)	USA
NTR, řada 7400	Nitto Denco	Japonsko
NF 45	Dow (Filmtec)	USA
SU 600, TR70, TR20	Toray	Japonsko
ESNA	Hydranautics	USA
MFP 21	Koch (Kiryat Weizmann)	USA
ASP35	Advanced Membrane Technology	USA

Příklad provedení: NTR řady 7400 mají podložku z neutrálního polysulfonu, separační vrstvu 0,3 μm ze sulfono-



Obr. 1. Tloušťka povrchové vrstvičky na separační straně membrány se zvětšuje, čímž roste aktivní plocha membrány a tím i její specifický výkon

vaného polyethersulfonu, iontovýměnná kapacita 0,5-2 meq/g, odolnost pH 1-13, chlor 10 g.l^{-1} , vysoká rejekce negativně nabitých částic.

V současnosti je většina membrán dovážena do Evropy z USA nebo Japonska od firem jako Osmonics (Desal), Koch (Fluid Systems), Nitto Denko (Hydranautics), Toray, TriSep, Dow (Filmtec), v České republice pak vyrábí MF dutá vlákna firma Eidos, s.r.o. Zlín. Z dovezených membrán staví evropští výrobci vlastní membránové moduly a systémy. Na těchto membránách je rovněž založen vývoj vlastních modulů a stanic v tuzemské firmě Mikropur, s.r.o. Existují však i evropští výrobci celého řetězce (membrána-modul-stanice), např. britská firma PCI po nedávné fúzi s firmou Memtech (UK).

Určitou zajímavostí posledních let je, že RO membrány se dostávají do podstatně nižších pracovních tlaků kolem 10 barů z původních 20-30 barů, a to při stále stejně vysoké rejekci^{3,4} NaCl nad 99 %. Umožňuje to nová generace nízkotlakých RO membrán. U firmy Nitto Denko jsou představovány membránou 759HR, u firmy Hydranautics řadou ESPA (energy saving polyamide). Např. u membrány ESPA se nezměnilo polymerní složení, ale struktura koncové separační vrstvičky této kompozitní membrány je v rozmezí své tloušťky $0,4 \mu\text{m}$ hluboce zvlněná a podobá se protuberancím na slunečním povrchu. Tím se dosáhlo zdvojení separační plochy a zvýšení výkonu, neboli při stejném výkonu je umožněno snížit pracovní tlak (viz obr. 1, převzatý z cit.¹). Tento „drsný“ povrch nevykazuje vyšší sklony k zanášení, protože prostírky v povrchu membrány jsou dostatečně malé vzhledem k částicím zanášejícím membránu (obr. 1).

4. Moduly

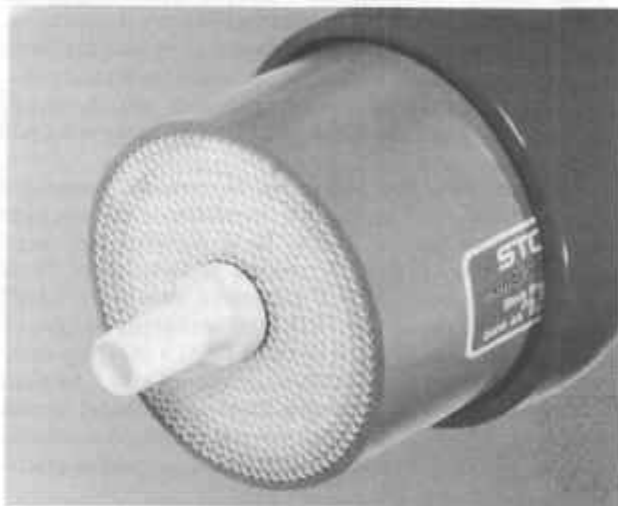
Membránové moduly lze třídit z různých hledisek, např. podle použité hybné síly (tlakové, rotační), podle tvaru membrány (trubkové, HF, deska-trubka, spirálně vinuté), či podle materiálu membrány (s polymerními membránami, s keramickými membránami). Pro účely této informace jsou moduly rozděleny takto:

Moduly s cylindrickými membránami: trubkové, vláknové (HF - hollow fibre)
s keramickými membránami
s plochými membránami: skládané (MF), spirálně vinuté, rotační, deskové.

Trubkové moduly

Trubkové moduly jsou obecně vhodné pro případy, kdy kapalina obsahuje tuhou fázi, nebo tam, kde může dojít např. k precipitaci během separace. Energeticky jsou však nejméně výhodné z hlediska přečerpávání velkého množství kapaliny velkým prostorem uvnitř trubek. Jsou však velmi často nasazovány, protože nevyžadují na straně retentátu spacer (tj. kaninu vymezující vzdálenost dvou sousedních membránových obálek), který bývá příčinou biologického zanášení (bio-foulingu). Aby se nemuselo čerpat trubkovými membránami velké množství kapaliny, zkoumají se různé vestavby, které změni hydrodynamiku toku kapaliny v trubce.

Poslední formou trubkových membrán jsou samonosné polymerní membránové trubičky, které se ukládají do modulu ve vzájemném doteku a umožňují vyšší koncentraci membrá-



Obr. 2. Modul s trubkovými samonosnými polymerními membránami

nové plochy. Na obr. 2 je takový modul holandské firmy Stork Friesland, B.V.

Moduly s dutými vlákny

Tato forma našla široké uplatnění v mikrofiltraci a v reverzní osmóze při desalinaci mořské vody. V mnoha MF aplikacích se dnes objevují podtlakové moduly s dutými vlákny, které se ponořují přímo do tanku se zpracovávanou kapalinou či odpadní vodou, pracují při velmi malém tlaku a nevyžadují tlakové nádoby⁶.

Moduly s keramickými membránami

Velmi lákavá alternativa NF modulů pro chemický průmysl jsou moduly s keramickými membránami zejména pro svoji chemickou a teplotní odolnost. Pracovní rozsah bývá pH 1-12,5, avšak změnou kompozice keramiky dosáhla např. firma Tami rozsah pH 1-14, teplotní odolnost přes $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a netečnost vůči rozpouštědlům. Tradiční hranicí dělení pro keramické membrány na bázi Al_2O_3 se separační vrstvičkou $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ je však 15 kD a membrány tak pokrývají pouze MF a UF rozsah.

V poslední době se objevila membrána s keramickým nosičem s nanofiltrací funkcí. Ta je zajištěna polymerní vrstvičkou Nafion. Nadějně by se mohly zdát NF/UF membrány TAMI s hodnotou dělicího faktoru 1 kD. Cena m^2 však činí 850 DEM a několikanásobně tak převyšují cenu polymerních membrán. Životnosti přes 5 let však keramické membrány několikanásobně převyšují polymerní membrány. Komerčně dostupné jsou hlavně dvě koncepce - s trubkovými či vícekanálovými (viz obr. 3a) membránami a s plochými membránami ve tvaru kazet.

Skládané moduly

Tyto moduly obsahují ploché membrány, složené kolem jádra MF svíčky jako plisovaná sukně, čímž se dosáhne poměrně velké koncentrace membránové plochy. Zabezpečit

křížový tok je však technickým problémem, a proto je jejich použití omezeno pouze pro klasickou filtraci bez křížového toku, tudíž na operace jemné filtrace a mikrofiltrace.

Spirálně vinuté moduly

Spirálně vinuté (SW) moduly (viz obr. 3b) jsou matematicky modelově nejpropracovanější, jsou optimalizované a geometrickými úpravami již nezlepšitelné, což odpovídá vysoké potřebě a masovému nasazení těchto modulů při desalinaci mořské vody. Nejpropracovanější koncepcí SW modulu se zdá být modul firmy Dow Filmtec BW30-400. Klasický návin z několika paralelních membránových obálek je u něj doveden až do počtu 29 automatizovaně navíjených a současně lepěných obálek v modulu o průměru 200 mm. Poměr navíjené délky a šířky membránové obálky tak klesl pod 1, což snižuje tlakovou ztrátu v permeátovém spaceru. Určitou nevýhodou této SW koncepce je velmi malá výška retentátového kanálu, který je navíc částečně blokován retentátovým spacerem. Z tohoto důvodu jsou tyto moduly méně vhodné pro aplikace, kde může dojít k precipitaci během NF (jako je tomu např. u výroby barviv) a tam, kde hrozí biofouling.

Rotační moduly

Vynucenou rotací membrány v prostoru uložení (housingu) se docílí nezávislosti tangenciální rychlosti na průtoku vstupní kapaliny (resp. retentátu). To umožňuje docílit vyšší doby zdržení při stále ještě nízkém zanášení membrán. Bylo např. prokázáno, že permeátový tok při UF separaci proteinů byl nezávislý na axiální složce tangenciální rychlosti retentátu. Znamená to dále, že na rozdíl od požadavku určité dostatečně velké tangenciální rychlosti při filtraci za křížového toku (cross-flow), není nutno v rotačním modulu pracovat při vysokých rychlostech průtoku retentátu, které vedou k vysokým tlakovým ztrátám a vysokým nákladům na čerpací techniku. Proto v rotačním modulu lze docílit dlouhé doby

zdržení a následkem toho získat například požadované odsolení na NF membráně nižším počtem průchodů vstupní kapaliny modulem.

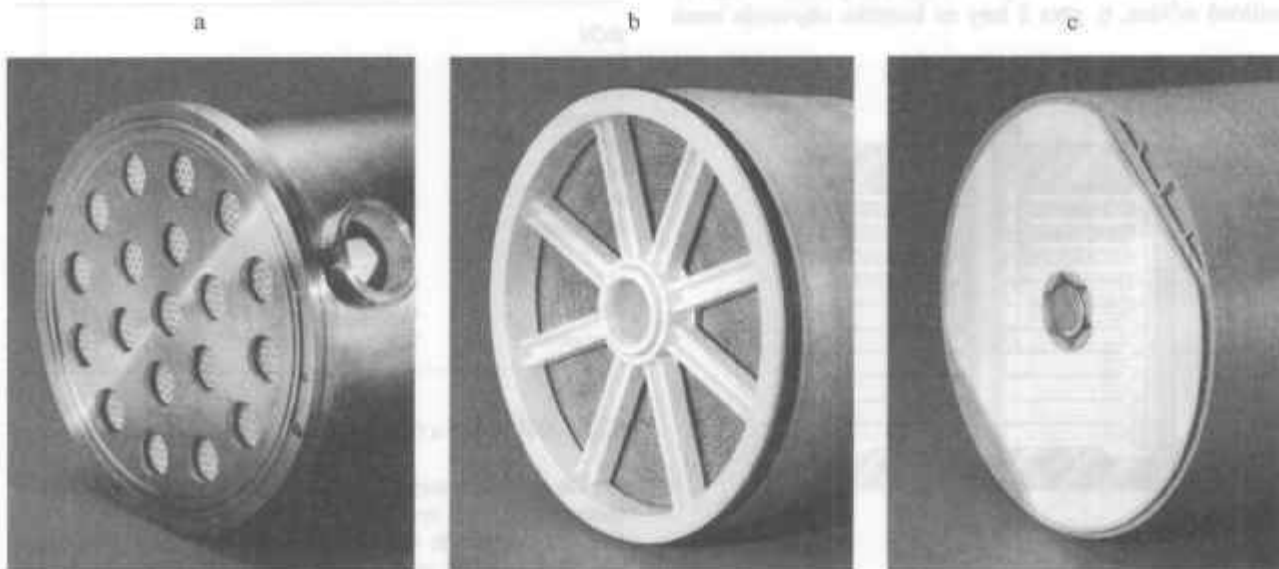
Deskové moduly

Tyto moduly odstraňují nedostatky SW modulů a kromě systému rám-deska dnes již neobsahují retentátový spacer.

Moduly rám-deska představují nejstarší koncepci deskových modulů s plochými membránami (ještě s retentátovým spacerem), odvozenou z rámových kalosisů, která byla hojně užívána v osmdesátých letech firmami DDS, Pasilac ajinými. Zejména nutnost těsnění dlouhých styčných křivek na obvodu jednotlivých desek a rámu vedla k všeobecnému opuštění této koncepce, kterou lze považovat za technicky překonanou. Velmi rozšířené ploché membrány našly uplatnění u dalších forem DT a CD modulů.

DT moduly jsou založeny na svazku oboustranných membránových obálek, proložených rozvodovými a podkladními deskami, který je umístěn do válcové tlakové nádoby (obr. 3c). Zpracovávaná kapalina tangenciálně omývá jednotlivé membránové obálky, při čemž se do obálek filtruje permeát. Obtok obálek je buďto z centra na obvod a zpět, nebo zprava doleva a zpět ve směru kolmém na osu nádob. U těchto modulů dochází k velkému kolísání tangenciální rychlosti ve středu a na obvodu a ke změně toku o 180°, což vede k možnosti zanášení v mrtvých koutech a k velkým tlakovým ztrátám na modulu. Tyto nevýhody se snaží odstranit CD koncepce.

U *CD modulu* (circular disc) je tok kapaliny po deskách rotační, přičemž po průchodu kolem desky kapalina vystoupí radiální štěrbinou o desku výše (viz obr. 4). CD moduly mají ve srovnání s DT moduly výhodu ve velmi nízké tlakové ztrátě, podle firemních údajů německé firmy MFT u cca 1 m dlouhého modulu je to 0,19 MPa oproti 0,3-0,7 MPa u DC modulů. Podle téhož pramene vykazují rozdíl v tangenciální rychlosti na vnější a vnitřní proudnici 20 %. DT a CD moduly mají desky zařazené v sérii a dosahují velmi vysokých dob



Obr. 3. Porovnání vstupních částí modulů (odleva) s vícekanálovými keramickými membránami (a), modul se spirálně vinutými plochými membránami (b) a DT modul s membránovými obálkami (c)

zdržení kapaliny v modulu a to 50–70 sekund oproti např. 3 sek u SW modulů. Proto jsou energeticky velmi výhodné pro aplikace jako je likvidace průsakových vod ze skládek tuhých odpadů a všude tam, kde je cílem maximálně zahustit koncentrát.

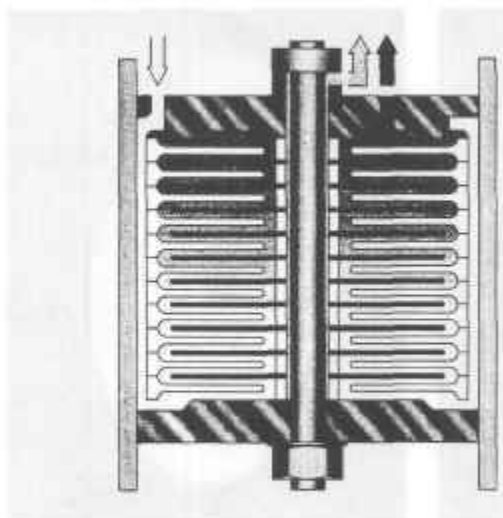
Obava však vzniká z úvahy, že pokud v plochém cirkulárním kanálu (výška 2 mm, šířka 90 mm, průměr desky cca 250 mm) nedochází k intenzivnímu promíchávání mezi vnitřními (malý průměr) a vnějšími (velký průměr) proudnicemi, k čemuž ostatně nejsou teoretické předpoklady, pak rozdíl v době zdržení vnitřní a vnější kapaliny je cca čtyřnásobný (při nulovém radiálním míchání 4,8x). Prakticky to znamená, že na různých poloměrech dochází k různě velkému odsolení, což opět může u kapalin náchylných k precipitaci zabránit použití tohoto modulu. Druhou nevýhodou CD koncepce je vysoká doba zdržení kapaliny v modulu, která rovněž zabraňuje použití modulu v aplikacích choulostivých z hlediska precipitace látek během provozu. Na odstranění uvedených nevýhod se pracuje ve vývoji firmy Mikropur s.r.o.

Řada aktuálních informací se dnes týká nových konstrukcí modulů. Zajímavé je japonské zdokonalení DT modulu (deska-trubka) zavedením torzních vibračních desek. Tím se dosáhlo v modulech průmyslové velikosti vysoké smykové rychlosti kapaliny na povrchu membrán a v důsledku toho účinného odstranění zanášení membrán při čištění říční vody s vysokým obsahem huminových látek⁵.

O řadě dalších novinek, např. využití Deanových vírů nebo tzv. křížového zpětného toku v souvislosti se zanášením membrán, či o novém způsobu volby NF membrán podle parametrů požadovaného procesu odsolování, které jsou v současnosti diskutovány, není ve vymezeném rozsahu článku prostor (bližší informace jsou k dispozici u autora).

5. Příklady moderních technologických aplikací

Největší nasazení tlakově hnaných membránových separací je v průmyslu odsolování mořské a brakické vody, kde celosvětová denní výroba pitné vody RO procesem činí 16 miliardů m³/den, tj. přes 2 litry na každého obyvatele země



Obr. 4. CD modul používaný pro dosažení vysokého zakoncentrování retentátu (průsakové vody ze skládek)

denně. Velmi rozšířené jsou tyto operace v potravinářském průmyslu, od čiření piva, vína, ovocných šťáv, nápojů, octa, přes výrobu čisté vody pro nejrůznější potravinářské výroby, odsolování syrovátky, čiření řízkolisových vod v cukrovarnictví, odvodňování vaječného bílku, až po likvidaci potravinářských odpadních vod s vysokými organickými podíly. Časté jsou membránové sterilizace kapalin ve farmacii a příprava napájecí vody v energetice. Uvedené procesy však nespádají do chemického průmyslu, kde dosud nejsou MS tak obvyklé jako v jiných odvětvích. V další části jsou vybrány případy, které jsou chemickému průmyslu více či méně blízké.

5.1. RO a NF čištění vod s obsahem kyselin

V různých technologiích vznikají odpadní vody s obsahem kyselin. Např. z aparátu pračky vzdušiny v chemických závodech na Moravě odchází proud roztoku demineralizované vody, kyseliny dusičné (0,5 g.l⁻¹) a kyseliny šťavelové (0,5 g.l⁻¹) a tyto odpadní vody je nutno čistit a likvidovat. Jiným příkladem jsou např. odpadní vody z výroby měděných tyčí, jejichž membránové čištění je popsáno v obr. 5. Z výroby odchází 17 m³/h dvouprocentní kyseliny sírové s rozpuštěnou mědí v koncentraci 1230 ppm. Ve dvou RO stupních s SW moduly Desal SE 8040 FXF se provádí zakoncentrování kyseliny na 10 % a současně dočištění permeátu na hodnotu pod 50 ppm kyseliny a pod 3 ppm CUSO₄. Tento permeát je znovu používán v procesu jako procesní voda. V následném NF stupni s SW moduly Desal DK 4040 FJL se zvyšuje obsah mědi v 10 % kyselině sírové z 8100 na 29400 ppm Cu (tabulka III).

Tabulka III

Zpracování odpadní vody z výroby měděných tyčí

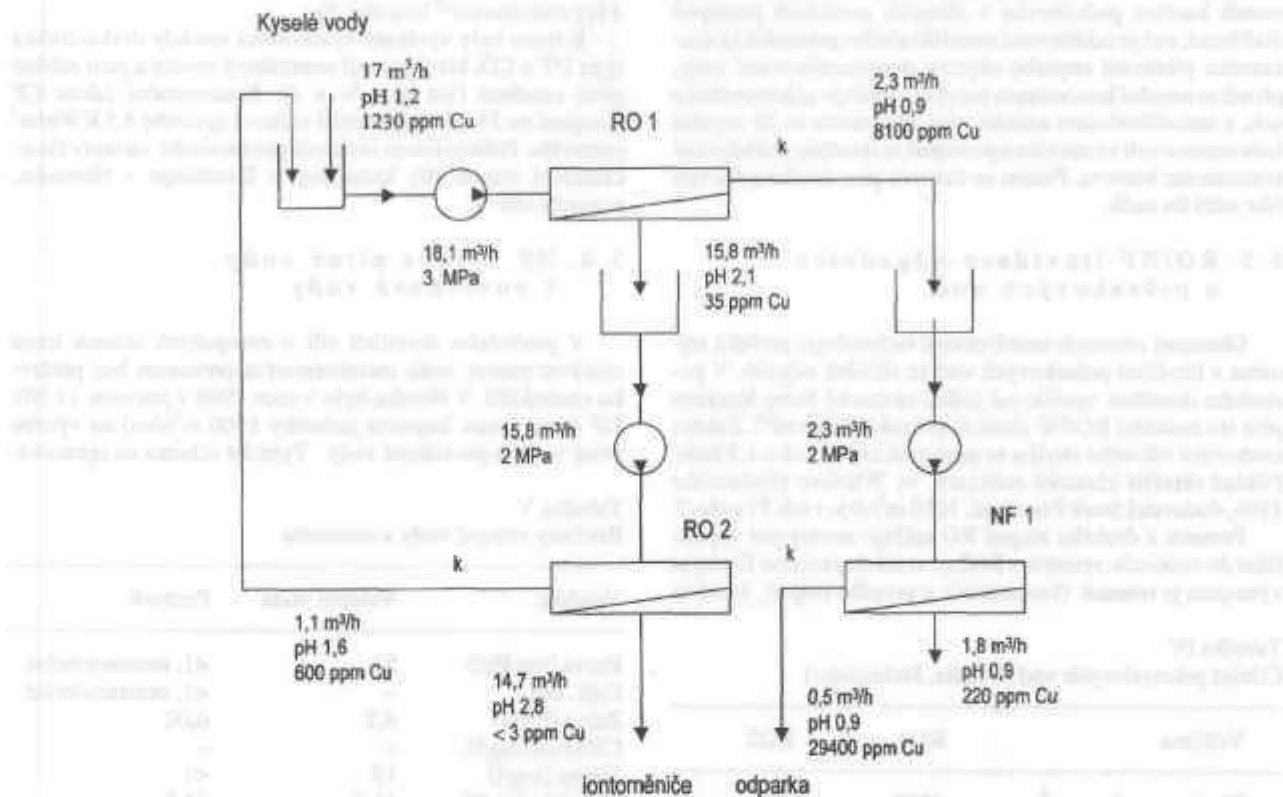
Parametr	pH	H ₂ SO ₄ [%]	Cu [ppm]
RO1			
Nátok	1,2	2	1200
Permeát	2,1	0,1	35
Koncentrát	0,9	10	8100
RO2			
Nátok	2,1	0,1	35
Permeát	2,8	<50 ppm	<3
Koncentrát	1,3	1	600
NF1			
Nátok	0,9	10	8100
Permeát	0,9	10	220
Koncentrát	0,9	10	29400

5.2. NF a dia filtrace v průmyslu barviv

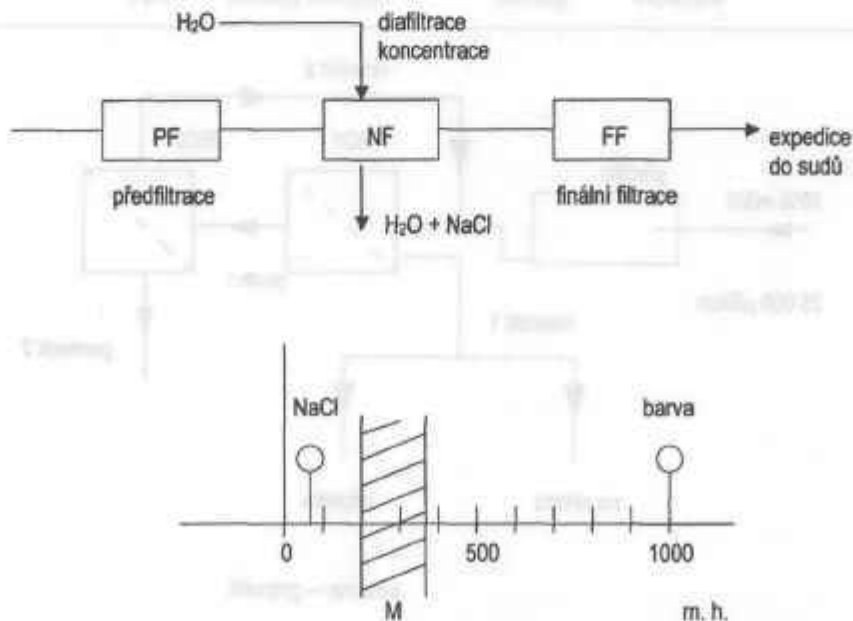
Do jisté míry stejné problémy se řeší při výrobě tekutých forem barviv a při zpracování odpadních vod z barvíren a textilních továren. Při výrobě tekutých forem barviv obsahuje výsledný barevný roztok určité množství chloridu sodného, který je z technologických důvodů nezbytný. Pro dosažení požadované koncentrace barviva však je zapotřebí chlorid

sodný z roztoku odstranit a neztrácet přitom do odpadu barvivo. Molekulová hmotnost barviv je řádově 800-1000 a v dolní části obr. 6 je vidět, jak lze požadovaného dělení dosáhnout pomocí vhodně volené nanofiltrační membrány, která bude propouštět monovalentní soli, ale nebude propouštět organická barviva.

Podobný problém se řeší při likvidaci odpadních vod z této výroby a při likvidaci odpadních vod v textilním průmyslu, kde opět použití pouhé reverzní osmózy nevyhovuje, protože osmotický tlak odpadní vody je vysoký. I kdybychom však uvažovali vysokotlakou reverzní osmózu, která by tento tlak překonala, dostaneme koncentrát, který bude směsí barviva



Obr. 5. Schéma RO a NF zpracování 17 m³/h vod s obsahem kyseliny sírové a rozpuštěné mědi (k = koncentrát)



Obr. 6. Nanofiltrační odsolování tekutých barviv

a solí a nebude použitelný. Elegantní řešení opět nabízí nanofiltrace, která rozdělí při nižších tlakových nárocích než reverzní osmóza soli od organických sloučenin. Nejčastěji se používají moduly spirálně vinuté a trubkové.

V horní části obr. 6 je vidět základní schéma zpracování tekutých forem barviv při jejich výrobě, kde po předfiltraci je roztok barviva podrobován v různých periodách postupně diafiltraci, což je oddělování nanofiltračního permeátu za současného přidávání stejného objemu demineralizované vody, při níž se nemění koncentrace barviva a snižuje se koncentrace solí, a nanofiltračnímu zahušťování, při kterém se již nemění koncentrace solí v retentátu a postupně se dosáhne požadované koncentrace barviva. Potom se barvivo přes finální policejní filtr stáčí do sudů.

5.3. RO/NF likvidace odpadních a průsakových vod

Ohromný rozmach membránové technologie probíhá zejména v likvidaci průsakových vod ze skládek odpadů. V posledním desetiletí vzniklo od jediné německé firmy Rochem přes sto instalací RO/NF čističek průsakových vod¹⁴. Zakoncentrování tekutého zbytku se postupně zvýšilo až o 1,5 řádu. Příklad dřívější klasické realizace, ve Wijssferu (Holandsko 1986, dodavatel Stork Friesland, 1056 m³/d) je v tab. IVa obr. 7.

Permeát z druhého stupně RO splňuje normy pro vypouštění do vodoteče, retentát z RO2 se vrací do procesu. Druhým výstupem je retentát (koncentrát) z prvního stupně, který se

Tabulka IV
Čištění průmyslových vod (Wijssfer, Holandsko)

Veličina	RO1	RO2
Plochy membrán m ²	1702	691
Tlak, MPa	4,0	5,0
Druh membrán	trubkové	spirální

dříve vracel na skládku, později se přikročilo ke koncentraci na odparce a solidifikaci. Stupeň dosažené koncentrace byl 1,9.

Potíže s odpařováním (zanášení desek, časté čištění) se dnes odstraňuje dalším stupněm HPRO (vysokotlaká RO při 12 a 20 MPa) v součinnosti s mezistupněm NF (3 MPa) a krystalizátorem¹⁵ (viz obr. 8).

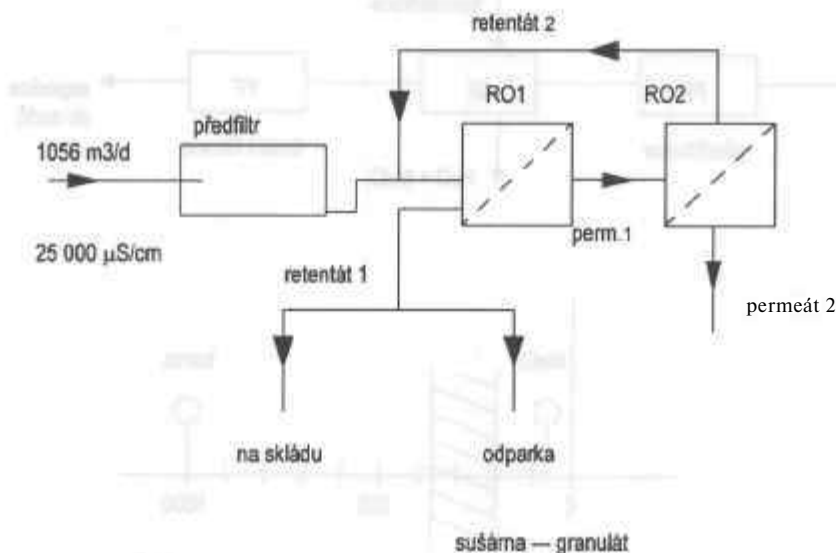
K tomu byly vyvinuty vysokotlaké moduly deska-trubka typu DT a CD, které nemají retentátový spacer a jsou odolné proti zanášení (viz obr. 3c a 4). Koncentrační faktor CF stoupl na 33, při velmi nízké celkové spotřebě 8,5 kWh/m³ permeátu. Průmyslovou realizaci předposlední varianty (koncentrační stupeň 10), která stojí v Ihlenbergu v Německu, popisuje obr. 9.

5.4. NF výroba pitné vody z povrchové vody

V posledním desetiletí sílí v evropských státech trend získávat pitnou vodu membránovým procesem bez přidavku chemikálií. V Norsku bylo v roce 1996 v provozu 14 NF/UF stanic (max. kapacita jednotky 1500 m³/den) na výrobu pitné vody z povrchové vody. Typické schéma na zpracová-

Tabulka V
Rozbory vstupní vody a permeátu

Veličina	Vstupní voda	Permeát
Barva (mg Pt/l)	51	<1, nestanovitelné
Celk. org. C	—	<1, nestanovitelné
Zákal (FNU)	4,2	0,02
CHSK _{Mn} (mg/l)	-	-
Sířany (mg/l)	15	<1
Chloridy (mg/l)	11,6	11,5
Železo (mg/l)	0,4	<0,05
Vodivost (mS/m)	14,4	9,6



Obr. 7. Klasické schéma RO zneškodňování průsakových vod s koncentračním faktorem 1,9

ni vody s vysokým obsahem huminových látek je na obr. 10 (cit.⁹).

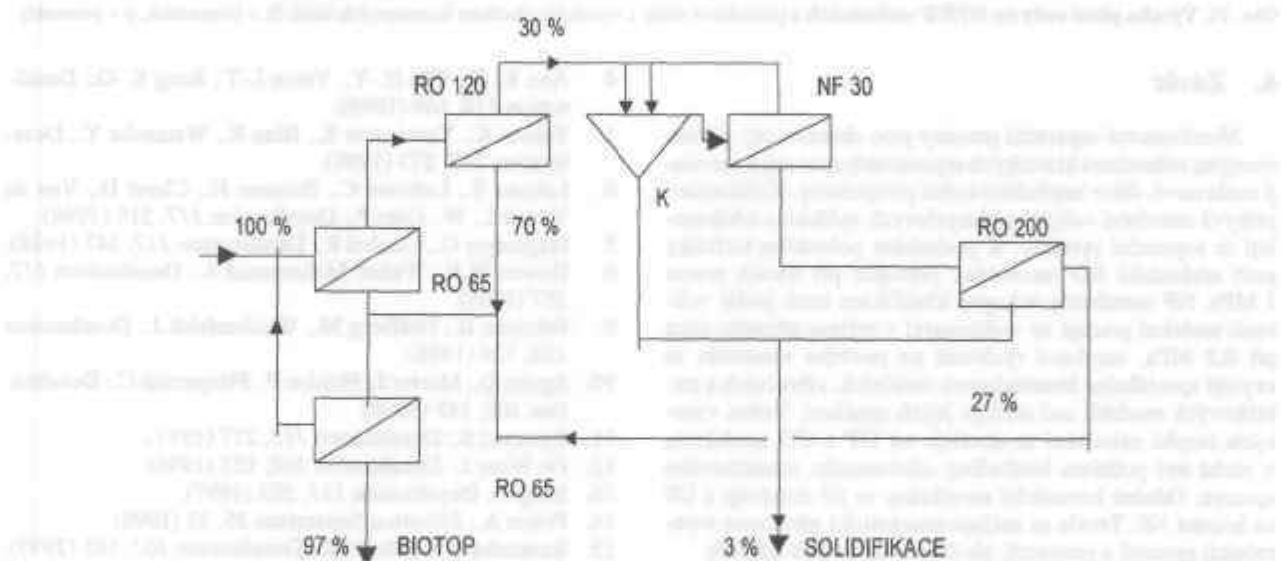
Voda se po jednostupňové předfiltraci na mikrosítech 15 μm přivádí do NF jednotky, permeát se používá na konzumaci jako pitná voda, která vyhovuje ve všech parametrech. NF koncentrát se vede na UF zahušťování. UF permeát se vrací před NF za předfiltry. UF koncentrát se používá k zavlažování (tabulka V).

(Parametry procesu: tlak 0,8 MPa, výkon stanice 3 m^3/h na vstupu, výtěžnost 85 %, membrány: Desal DL5, měrný výkon membrán 46 l/h.m^2).

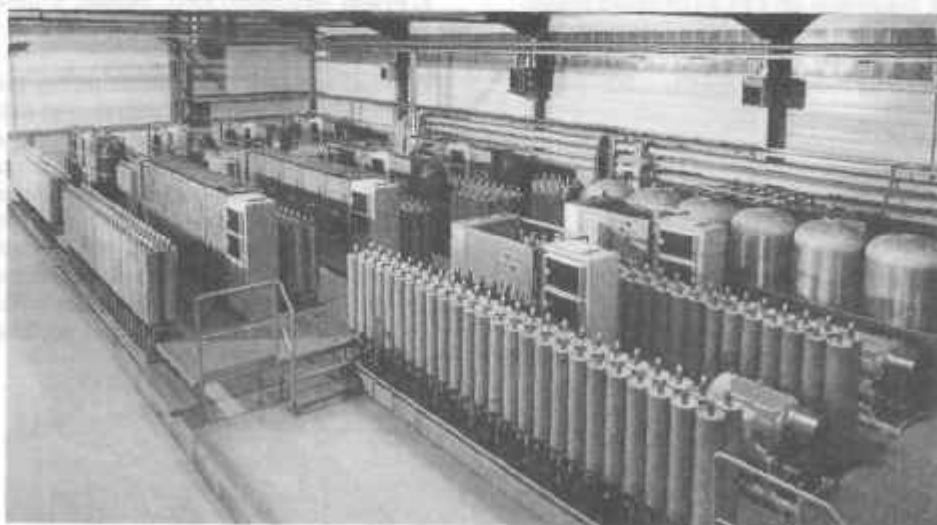
Pitná voda vyhovuje všem ukazatelům a cena její výroby byla spočtena 0,6 USD/ m^3 = cca 22 Kč/ m^3 . Výhodou NF přípravy pitné vody je oproti RO to, že odpadá potřeba dodatečné remineralizace permeátu.

Dalším příkladem podobných technologií je NF výroba

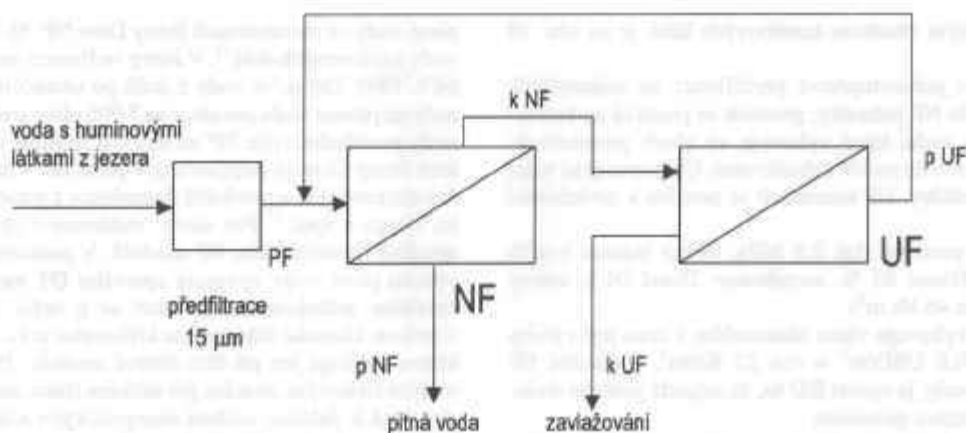
pitné vody na membránách firmy Dow NF 70-345 ze zasolené vody zaplavených dolů¹¹. V Jarmy ve Francii se tak zpracovává od r. 1995 150 m^3/h vody z dolů po ukončení těžby železné rudy na pitnou vodu pro obce se 7 000 obyvateli. Výroba pitné vody prostřednictvím NF na nových spirálně vinutých modulech firmy Dow je popisována v práci de Witte¹², NF odstraňování pesticidů a produktů dezinfekce z pitné vody je v článku Berga a spol.¹³ Pro účely vodárenství se hojně používá spirálně vinutých nebo HF modulů. V poslední době byly pro výrobu pitné vody vyvinuty speciální DT moduly s přímým axiálním průtokem vody, které se z velké části provozují v režimu klasické filtrace bez křížového toku. Křížový tok se krátce aplikuje jen při fázi čištění modulu. Proces běží díky malým tlakovým ztrátám při nízkém tlaku do 0,2 MPa a dochází tak k dalšímu snížení energetických nákladů na úpravu vody až na hodnotu 0,35 kWh/m^3 .



Obr. 8. Moderní schéma RO zpracování průsakových vod ze skládek tuhého odpadu, koncentrační faktor 33



Obr. 9. Stanice firmy Rochem pro čištění 70 m^3/h průsakové vody ze skládky Ihlenberg, Německo. Výstupem je 63 m^3/h čisté vody do vodoteče a 7 m^3/h koncentrátu, který se solidifikuje; koncentrační faktor 10



Obr. 10. Výroba pitné vody na NF/UF membránách z povrchové vody s vysokým obsahem huminových látek (k = koncentrát, p = permeát)

6. Závěr

Membránové separační procesy jsou ekonomicky rovnocennými náhradami klasických separačních procesů a otevírají zcela nové, dříve nepředstavitelné perspektivy. Každoročně přibývá množství velkých průmyslových aplikací a zdokonaľují se separační systémy. K posledním pokrokům techniky patří nízkotlaké RO membrány pracující při tlacích pouze 1 MPa. NF membrány schopné klasifikace látek podle velikosti molekul pracují ve vodárenství v režimu přímého toku při 0,2 MPa, smykové rychlosti na povrchu membrán se zvyšují speciálními konstrukcemi rotačních, vibračních a trubičkových modulů, což snižuje jejich zanášení. Velmi vysokých stupňů zahuštění se docílí na DT a CD modulech, v nichž byl potlačen biofouling odstraněním retentátového spaceru. Odolné keramické membrány se již dostávají z UF na hranici NF. Trvale se snižuje energetická náročnost separačních procesů a provozní, ale často i investiční náklady.

Autor článku je českým zástupcem v evropské pracovní skupině Filtration & Separation při EFCE (Evropská federace chemického inženýrství). Děkujeme MŠMT za poskytnutí grantu INGO LA 003, který mu umožnil účast na odborných jednáních této skupiny a na odborných konferencích.

LITERATURA

1. Strathmann H.: předneseno na konferenci *Membranes in drinking and industrial water production*, Amsterdam 1998.
2. Bleha M.: Interní sdělení. Ústav makromolekulární chemie AV ČR.
3. Gerard R., Hachisuka H., Hirose M.: *Desalination* 119, 47 (1998).
4. Ahn K.-H., Cha H.-Y., Yeom I.-T., Song K.-G.: *Desalination* 119, 169 (1998).
5. Takata K., Yamamoto K., Bian R., Watanebe Y.: *Desalination* 117, 273 (1998).
6. Lebeau T., Lelievre C., Buisson H., Cleret D., Van de Venter L. W., Cote P.: *Desalination* 117, 219 (1998).
7. Hagemeyer G., Gimbel R.: *Desalination* 117, 247 (1998).
8. Bowen W.R., Wahab Mohammad A.: *Desalination* 117, 257 (1998).
9. Ericsson B., Hallberg M., Wachenfeldt J.: *Desalination* 108, 129 (1996).
10. Squire D., Murrer J., Holden P., Fitzpatrick C.: *Desalination* 108, 143 (1996).
11. Bertrand S.: *Desalination* 113, 277 (1997).
12. De Witte J.: *Desalination* 108, 153 (1996).
13. Berg P.: *Desalination* 113, 205 (1997).
14. Peters A.: *Filtration Separation* 55, 33 (1998).
15. Rautenbach R., Mellis R.: *Desalination* 101, 105 (1995).

J. Přidal (Mikropur, s.r.o., Hradec Králové): **Membranes and Their Application in Industry**

Potential and limits of pressure driven membrane separation processes are discussed with respect to the application in industrial separations. Based on membrane separation conferences held in 1998 the present state of the art is described and information about new achievements presented. Low pressure RO membranes, enhanced shear rate modules (centrifugal, vibratory), direct filtration NF modules for potable water production, DT and CD modules eliminating retentate spacer and some latest developments in NF ceramic membranes are discussed. Four industrial applications are described in detail.