VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2018 Bc. Petr Král

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ABSORPCE PLYNNÝCH POLUTANTŮ NA MEMBRÁNOVÝCH KONTAKTORECH
ABSORPTION OF GASEOUS POLLUTANTS ON MEMBRANE CONTACTORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. Petr Král
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2018

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1140/2017
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student:	**Bc. Petr Král**
Studijní program:	Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce:	**doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
Akademický rok:	2017/18

Název diplomové práce:

Absorpce plynných polutantů na membránových kontaktorech

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše membránových kontaktorů,
2. Úpravy laboratorního kontaktoru pro vybraný polutant;
3. Eperimentální práce prověřující úroveň přestupu hmoty zvoleného polutantu pro daný systém kapalina–plyn na laboratorním kontaktoru;
4. Vyhodnocení experimentů.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Petr Král student(ka)	doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc. vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá odstraňováním vybraného polutantu NH_3 z vodného roztoku za pomoci experimentálního technologického zařízení - membránového kontaktoru. Teoretická část je zaměřena zejména na rešerši momentální situace týkající se membránových kontaktorů. Teoretická část práce také obsahuje teorii potřebnou k pochopení fyzikálně chemické podstaty absorpce, chemisorpce a mikroreakcí, ke kterým dochází při převodu hmoty na membránových kontaktorech. Experimentální část se zabývá stavbou a složením technologického zařízení a dále popisuje jeho účinnost při převodu amoniaku do formy soli HNO_3. Naměřené výsledky byly dále diskutovány.

ABSTRACT

The diploma thesis is devoted to the separation of a pollutant (NH_3) from a water solution using an experimental technology device - membrane contactor. The theoretical part is mostly focused on the recent progress in the field of membrane contactors. The theoretical part also contains theory of absorption, chemisorption and microreactions, which is needed to understand the subject properly. The experimental part focuses on the construction of the experimental device and what does experimental device consist of. The efficiency of the device in transfer of ammonia to an nitrate salt of nitric acid solution was tested. At the end, experimental data are further discussed.

KLÍČOVÁ SLOVA

absorpce amoniaku, membránový kontaktor, dutá vlákna

KEYWORDS

Ammonia absorption, membrane contactor, hollow fiber

CITACE

KRÁL, P. *Absorpce plynných polutantů na membránových kontaktorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 67 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Tomáš Svěrák CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

…….

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Poděkování patří panu doc. Ing. Tomáši Svěrákovi CSc. za vstřícný přístup, odborné rady na konzultacích a také pomoc při zaběhávání zařízení v laboratoři. Velkým dílem mi pomohl také Marek Machel z dodavatelské firmy MVB Opava CZ s.r.o. při rozjíždění zařízení. Dále bych chtěl poděkovat za pomoc v laboratoři a dobré nápady Ing. Jaroslavu Vlasákovi. Nesmím opomenout také odbornou pomoc a materiálové zázemí v laboratoři Chemického inženýrství, což poskytl beze zbytku pan Lubomír Mikšík. Na závěr bych rád poděkoval i své rodině za podporu a pevné nervy při vytváření této diplomové práce.

OBSAH

1 ÚVOD ... 7

2 TEORETICKÁ ČÁST ... 8

2.1 Polutanty ... 8

2.1.1 Druhy polutantů ... 8

2.2 Absorpce ... 9

2.2.1 Absorpční zařízení se souvislým kontaktem fází ... 9

2.2.2 Absorpční zařízení se stupňovitým kontaktem fází ... 13

2.3 Membránové kontaktory ... 14

2.3.1 Definice a popis funkce zařízení ... 14

2.3.2 Kapalné absorbenty a směsi v systémech kapalina/kapalina ... 16

2.3.3 Využití systémů kontaktorů ... 16

2.3.3.1 Systémy pro odstraňování amoniaku ... 17

2.3.4 Vlastnosti membrán kontaktorů ... 21

2.3.4.1 Přídavky organických sloučenin pro zlepšení vlastností ... 24

2.4 Teorie absorpce ... 25

2.4.1 Fázová rovnováha ... 25

2.4.2 Rychlost absorpce ... 29

2.4.3 Absorpce doprovázená chemickou reakcí ... 32

2.4.4 Systém amoniak - voda ... 33

2.4.5 Látková bilance ... 34

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ... 37

3.1 Experimentální zařízení ... 37

3.1.1 Schéma Scavengeru ... 38

3.1.2 Kolona s dutými vlákny ... 40

3.1.3 Čerpadlo pro okruh s kyselinou CTM 20-7P-01P ... 41

3.1.4 Čerpadlo pro okruh s fugátem D-050N-50/B-12 ... 43

3.1.5 Filtr pevných částic ... 43

3.1.6 Magneticko-indukční průtokoměr pro vodivé kapaliny – Picomag DMA 20 ... 44

3.1.7 Univerzální grafický záznamník dat – Ecograph T RSG35 ... 45

3.1.8 Kompaktní teploměr – Easytemp TMR 31 ... 45

3.1.9 Převodník tlaku – Cerabar PMC11 ... 46

3.1.10 1kanálový převodník – Liquiline CM14 ... 47

3.2 Použité chemikálie **48**
3.2.1 Voda 48
3.2.2 Amoniak 48
3.2.3 Kyselina dusičná 48
3.3 Experiment **49**
3.3.1 Postup měření 49
3.3.2 Kalibrace pH metru 49
4 VÝSLEDKY A DISKUSE **50**
4.1 Kalibrace pro experiment **50**
4.2 Vlastní experiment **51**
4.2.1 První série měření 51
4.2.2 Druhá série měření 51
4.3 Koncentrace amoniaku a hodnota pH **52**
4.4 Účinnost procesů odstraňování amoniaku **54**
4.5 Závislost pH na teplotě **55**
4.6 Koeficient prostupu hmoty **55**
5 ZÁVĚR **57**
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ **59**
7 SEZNAM OBRÁZKŮ **63**
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ **65**

1 ÚVOD

Je celosvětovým problémem, že vzniká čím dál víc polutantů a jejich producentů. S tím, jak vznikají, tak i vlády mnoha zemí se snaží tento problém řešit tedy přímo regulovat. Omezování velkých podniků není snadné, ale mělo by být cílem do budoucna, aby se naší planetě alespoň trochu ulevilo. Různých škodlivin je čím dál více a regulace poněkud vázne.

Pravda je ale taková, že problémy se na jedné straně snaží řešit, ale na straně druhé je čím dál větší množství podniků, které se nařízením vládních orgánů brání a dělají si co chtějí. Na občany se kladou nároky například na třídění odpadů nebo šetření s přírodními zdroji a na straně druhé si korporace kupují povolenky na vyšší produkcí emisí nad povolené limity. Na konci tím trpí ale všichni lidé, přičemž většina z nás s tím nic nezmůže.

V této souvislosti jsou procesy absorpce důležitým faktorem pro snížení obsahu polutantů vznikajících různými průmyslovými procesy. V chemickém průmyslu zaujímá absorpce důležité postavení už dlouho, a to zejména při výrobě základních chemických látek jako například kyselina sírová, dusičná nebo chlorovodíková. V potravinářském průmyslu vévodí sycené nápoje oxidem uhličitým. Z druhé stránky jde právě o zachycování látek produkovaných různými činiteli jako například oxidy síry, dusíku či organických látek, odvozených derivátů benzenu. Zde je možná cesta do budoucna. A nejde jen o zachycování těchto látek, ale i o zlepšování technologií užívaných k jejich stripování, odstraňování. Velkým cílem je zavedení do běžné praxe ve větším měřítku užívání kontaktorových systémů, které mají mnohdy větší účinnost absorpce než běžné absorbéry se souvislým kontaktem fází a také mnohem menší spotřebu vstupních materiálů potřebných pro absorpci. Potenciál má také užití kontaktorových systémů jako mikroreaktorů s velkým specifickým povrchem.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polutanty

Látky znečišťující ovzduší, polutanty, jsou všechny látky, které nepatří do ovzduší z principu jeho složení. Atmosférický vzduch se skládá z 78 obj. % dusíku, 21 obj. % kyslíku a 1 obj. % vzácných a jiných plynů. Mezi ně náleží z většiny argon a dále pak oxid uhličitý, ozon, amoniak, methan, oxidy dusíku aj. Všechny ostatní látky, které se v atmosféře objevují, jsou dle této definice považovány za polutanty.

Znečišťující látky lze jednoduše třídit dle jejich skupenství. Jsou to pevné, plynné nebo kapalné látky, které se v atmosféře vyskytují v koncentracích nepříznivě ovlivňujících ovzduší a interagují s ním nebo jinou látkou za následných nepříznivých účinků na živé organismy [1].

2.1.1 Druhy polutantů

Podle původu polutantů je možné rozdělit znečišťující látky na přírodní a antropogenní.
Mezi přírodní zdroje se řadí polutanty vzniklé procesy v přírodě. Patří sem například prach vzniklý sopečnou aktivitou, písek nesený vzdušným prouděním z pouští, bioplyn (methan) vznikající procesy trávení zvířat apod.

K antropogenním zdrojům se řadí jakékoliv polutanty vzniklé lidskou činností. Řadí se sem produkty spalování různých typů paliv (uhlí, dřevo, …) a jiná výrobní či zpracovatelská průmyslová činnost.

Polutanty se dále rozdělují na 2 druhy dle zdroje znečištění, a to primární a sekundární. Primární zdroje uvolňují znečišťující látky přímo ze zdroje znečištění. Mezi sekundární zdroje znečištění se řadí zdroje vzniklé reakcí primárních polutantů mezi sebou nebo s jinými látkami [1].
V Tabulce 1 je vidět druhy a množství polutantů pro Jihomoravský kraj z Registru emisí a zdrojů znečištění.

Tabulka 1:Polutanty v Jihomoravském kraji [3]

Kraj, okresy *Region, districts*	**Emise tuhé** *Solids*		**Oxid siřičitý (SO_2)** *Sulphur dioxide*		**Oxidy dusíku (NO_x)** *Nitrogen oxides*		**Oxid uhelnatý (CO)** *Carbon monoxide*	
	REZZO 1	**REZZO 1-3**	REZZO 1	REZZO 1-3	REZZO 1	REZZO 1-3	REZZO 1	REZZO 1-3
	Celkem (t)				*Total (Tonnes)*			
Jihomoravský kraj	**471,1**	**2 247,5**	**2 841,1**	**4 122,9**	**3 376,6**	**4 811,5**	**2 081,7**	**5 842,3**
Blansko	44,0	**367,9**	149,9	**381,9**	154,1	**341,0**	93,9	**766,3**
Brno-město	110,7	**161,8**	102,6	**178,5**	765,4	**1 081,7**	105,2	**331,2**
Brno-venkov	97,5	**442,4**	41,4	**288,0**	934,1	**1 169,7**	638,1	**1 398,1**
Břeclav	22,2	**224,2**	4,2	**158,3**	373,4	**556,5**	120,4	**665,2**
Hodonín	166,8	**374,1**	2 154,2	**2 317,7**	715,9	**902,1**	275,7	**611,2**
Vyškov	16,6	**268,2**	205,7	**315,3**	94,5	**223,1**	56,2	**365,7**
Znojmo	13,3	**408,9**	183,1	**483,2**	339,2	**537,4**	792,2	**1 704,6**
	Měrné emise (t/km^2)				*Specific emissions ($Tonnes/km^2$)*			

2.2 Absorpce

Absorpce je fyzikálně chemický difúzní jev, který spočívá v rozpouštění plynu v kapalině (absorbentu). Jedná se o kontakt plynné fáze a kapalné fáze. Tato mezifázová interakce probíhá díky vznikajícímu mezifázovému rozhraní, přičemž plynná fáze prostupuje do fáze kapalné [4].

Na základě interakce mezi absorbentem a absorbovanou látkou lze rozdělit samotnou absorpci na 3 druhy.

Základním druhem je fyzikální absorpce, kdy dochází k interakci absorbované látky na základě její vyšší rozpustnosti v kapalné fázi. K rovnováze dochází při vyrovnání parciálních tlaků složek.

Dále existují 2 druhy chemisorbce. Při reverzibilní chemisorpci dochází k vratné chemické reakci, zatímco u ireverzibilní reakce nikoliv.

Zařízení užívaná pro absorpci v praxi pro odstraňování plynných polutantů se nazývají absorbéry, pračky plynů či Gaswäscher nebo Scrubber. Všechna zařízení jsou sestavená tak, aby poskytovala pokud možno co největší mezifázové rozhraní pro styk mezi kapalnou a plynnou či další kapalnou fází. Tato zařízení lze také dost často používat jako mikroreaktory pro rychlý průběh různých chemických reakcí s velkým specifickým povrchem. Existuje mnoho zařízení s různou dobou dosažení tohoto rozhraní [4, 5].

Zařízení vytváří maximální povrch následovně:

- probublává se plynná fáze skrze fázi kapalnou
- skrápí se plynná fáze dispergovanou fází kapalnou (drobné kapičky)
- skrze náplňovou kolonu prochází kapalná fáze přes porézní materiál, kde dochází ke styku fází

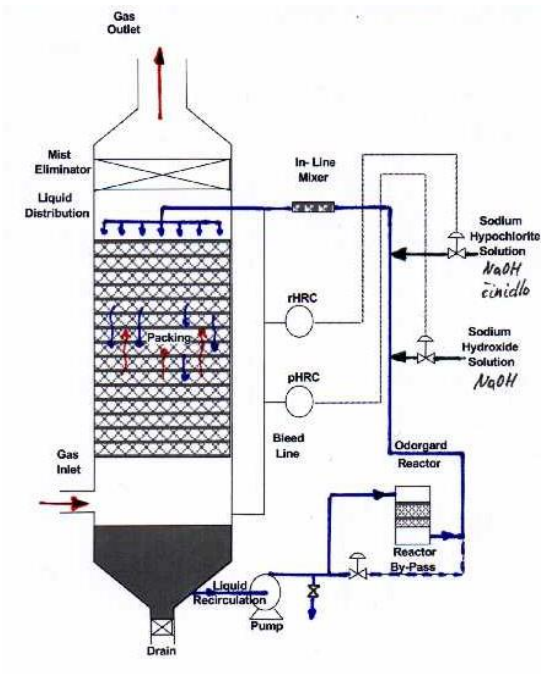
Z konstrukčního hlediska lze rozdělit absorpční zařízení na 2 typy:

- absorbéry s nepřerušovaným (souvislým) kontaktem fází
- absorbéry s přerušovaným (stupňovitým) kontaktem fází

2.2.1 Absorpční zařízení se souvislým kontaktem fází

Náplňový absorbér

Náplňové kolony jsou využívány tam, kde je potřeba funkčně jednodušších systémů. To je zároveň staví na první místo mezi průmyslově nejpoužívanější absorbéry. Staví se v podobě válcových věží, kde jsou uloženy na roštových nosnících jeho náplně. V normálním, protiproudém uspořádání, vstupuje plyn u dna kolony a vystupuje ve vrchní části zařízení. V horní části dochází k stejnoměrnému rozdělování kapaliny, jejímu stékání v podobě tenkého filmu po povrchu náplní a následnému odtékání ve spodní části. Jako náplně jsou užívána kovová či keramická tělíska, jako například sedla nebo drcená křemenná drť, viz Obrázek 2. Pro náplně musí platit to, že musí mít co největší specifický povrch, volný objem, účinný průřez a také malou objemovou hmotnost, aby tlak působící na stěny absorbéru byl co nejmenší. Náplně lze také dělit dle jejich způsobu uložení na náplně volně sypané a pravidelně uspořádané [4].

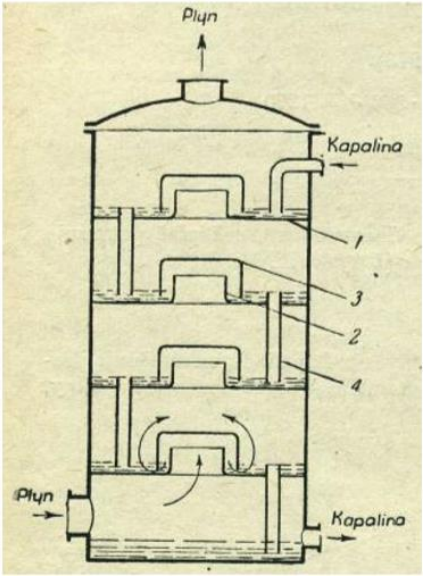


Obrázek 1: Schéma náplňového absorbéru [6]

Obrázek 2: Náplně kolon absorbérů [7]

Probublávací absorbér

Tento absorbér zajišťuje styk plynné a kapalné fáze, jak již plyne z názvu, probubláváním, propouštěním bublinek skrze vrstvu kapaliny. Tyto přístroje se konstruují nejčastěji jako věže s kloboučkovými nebo síťovými talíři, které lze technicky nazvat patry absorbéru. K jejich výhodám patří dobrý kontakt mezi fázemi a užití téměř jakékoliv hustoty skrápění fáze. Oproti náplňovým absorbérům jsou menší a lehčí. K záporům patří zase jejich konstrukční složitost a ve většině případů velký hydraulický odpor v systému. Bublinky plynu zajišťují co největší styčný povrch. Absorpce probíhá na povrchu bublin do okolní kapalné fáze. Dalším probubláváním dochází k dobrému promíchávání fáze [4, 5].

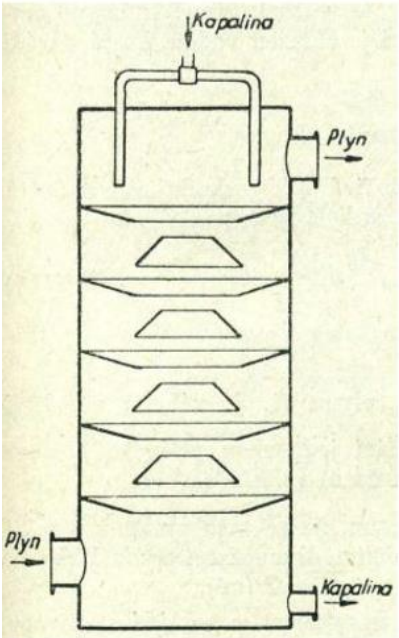


Obrázek 3: Schéma probublávacího absorbéru; 1 – talíř, 2 – hrdlo přívodu plynu, 3 – klobouček a 4 – přetokové potrubí [5]

Kaskádový absorbér

Absorbér kaskádového typu je určen pro skrápění plynné fáze vnitřní části přístroje. Uvnitř jsou umístěny vodorovně nebo šikmě vestavěné přepážky různého tvaru. Stykový povrch fází je dán součtem smáčeného povrchu stékající kapaliny a povrchu vytvořeným prameny a kapkami uvnitř absorbéru.

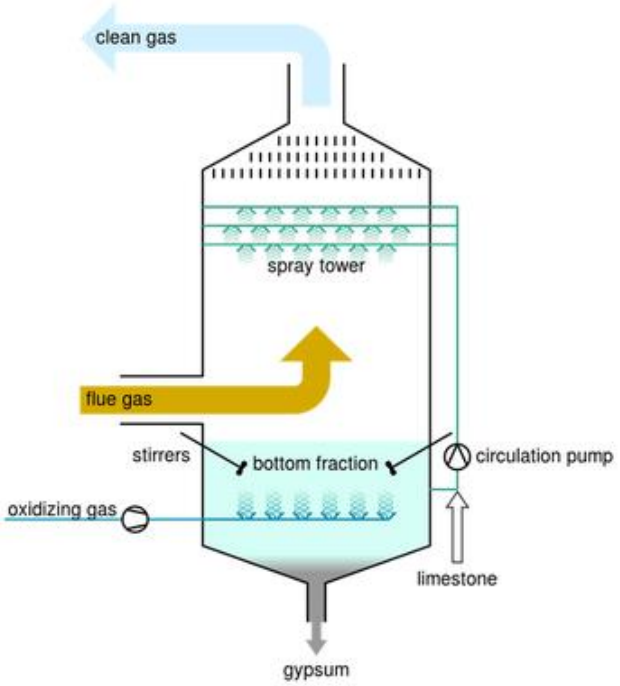
Mezi výhody kaskádového absorbéru patří hlavně jeho malá tlaková ztráta. V tomto měřítku je porovnatelný se sprchovým absorbérem [5].



Obrázek 4: Schéma kaskádového absorbéru [5]

Sprchový absorbér

Tzv. Scrubbery se používají tam, kde je třeba pročistit velké objemy plynů. Složením patří k absorbérům s jednodušší stavbou a nejlevnějším provozem. Citlivost absorbéru na znečištění je malá a také tlaková ztráta systému je minimální. Mezi další přednosti patří snadná údržba a variabilita nastavení průtoků fází. Mezifázová plocha se realizuje rozprašováním kapaliny na kapky pomocí sít, trysek či jiných prvků zajišťujících rozprášení kapaliny. Takto rozprášena kapalina vytváří uvnitř kolony dvoufázový tok, kde kapky padají účinkem gravitační síly do v protisměru proudícího plynu. Největší účinnosti lze dosáhnout nejlepší kvalitou rozprášení a vzniku co největšího specifického povrchu. Dále také co nejrovnoměrnějším rozložením těchto kapek v koloně. Při jemném rozprášení kapaliny hrozí únos těchto jemných kapiček proudem plynu, nebo dokonce vznik aerosolu. Velmi jemného rozprášení se ale dosahuje jen velmi těžko. U scrubberů dochází ke kontaktu fází na velmi krátkou dobu, proto je třeba do těchto systémů volit vhodné rozpouštědlo ve kterém je polutant velmi dobře rozpustný [4, 5].

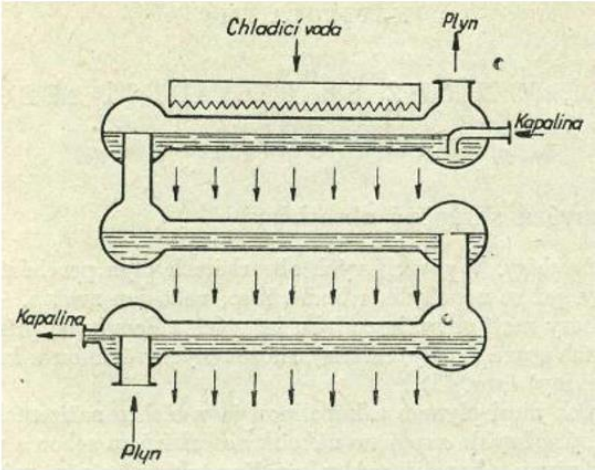


Obrázek 5: Schéma sprchového absorbéru [8]

Povrchový absorbér

U povrchových absorbérů dochází ke kontaktu fází pouze na povrchu kapaliny. Styčná plochá fází je tedy poměrně malá. Tyto absorbéry mají podobu ležatých válcovitých přístrojů nebo nádob zvláštních tvarů, jako turily nebo celárie, zhotovených většinou z keramických hmot. Protože kapalina tvoří poměrně velkou část objemu absorbéru, lze jej použít v systémech s vysokým podílem rozpouštěcího tepla, které vzniká právě při absorpci plynu. S tímto souvisí i chlazení systému. Systém je chlazen vzduchem nebo vodou. Z důvodu malého pohybu kapaliny v absorbéru se pro vyšší účinnost systému spojují absorbéry do série po směru toku kapaliny tak, aby každý další přístroj byl níže než ten předcházející. Absorbéry

jsou umístěny tak, že každý následující přístroj ve směru toku kapaliny leží níž než předcházející [4].

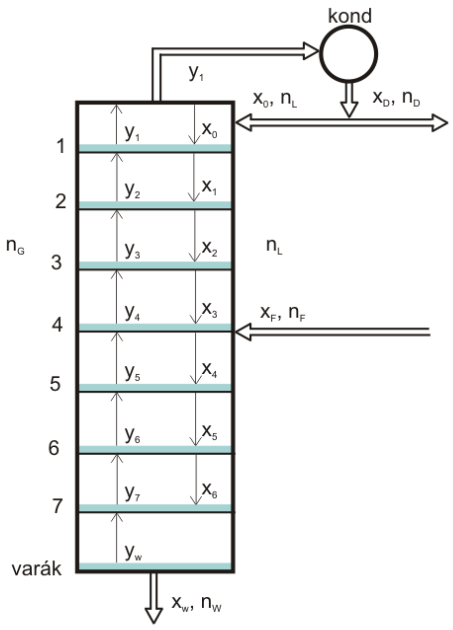


Obrázek 6: Schéma povrchového absorbéru [5]

2.2.2 Absorpční zařízení se stupňovitým kontaktem fází

Etážové absorbéry

Tento druh absorbérů je hojně využíván pro oddělování směsí polutantů. Jeho charakteristickým znakem oproti náplňové koloně je jeho nižší hmotnost a vysoký rozsah průtoků fází kolonou. Díky delším zádržným nádobám v kolonách se v těchto absorbérech snadněji stabilizují chemisorbce a kontroluje teplotní zabarvení reakce [4].



Obrázek 7: Schéma etážového uspořádání [9]

2.3 Membránové kontaktory

2.3.1 Definice a popis funkce zařízení

Z principu se jedná o neselektivní a mikroporézní zařízení s plošným uspořádáním. Nejčastěji jsou však ve formě svazků porézních umělých dutých vláken o malém průměru. Póry jsou vedeny celou strukturou vláken zevnitř až na vnější povrch.

Membrány zastupují funkci pasivní bariéry mezi dvěma nemísitelnými tekutými fázemi jako například plyn a kapalina či organická a anorganická kapalina. Nemísitelné fáze se dostávají tím pádem do kontaktu bez toho, aby vznikala disperze. Fázové rozhraní se imobilizuje na povrchu pórů membránového kontaktoru, který je naplněn jednou z tekutin. Pro přímý kontakt fází funguje membránový kontaktor funguje jako přístroj kontinuálního přenosu hmoty. Vláknové membrány, ze kterých je kontaktor složen, jsou většinou vyrobeny z hydrofobních materiálů jako například polypropylen (PP), polyethylen (PE) nebo polyvinylidenfluorid (PVDF) [10].

Tabulka 2: Další materiály pro výrobu dutých vláken [10]

Acetát celuózy	CA
Polyethersulfon	PES
Polyetherimid	PEI
Polybenzimidazol	PBI
Polyetherketon	PEK
Polyanilin	PAni
Silikonová guma	SR
Polyakrylonitril	PAN
Polytetrafluorethylen	PTFE
Chitosan	Ch

Membránový kontaktor charakterizuje především jeho neselektivita a kapilární síla z principu jeho struktury. Jestliže je jedná část hydrofobní, membrána kontaktoru (vláknová membrána samotná), která je přivedena do kontaktu s vodou či jiným polárním roztokem, tak membrána není smočena. Hydrofobita membrány neumožňuje smočení, protože zde působí efekt povrchového napětí. Mezifáze mezi kapalinou (voda nebo vodný polární roztok) a pevnou látkou (stěnou membrány) je možno charakterizovat kontaktním úhlem. Smáčivost pevného povrchu kapalinou se snižuje se zvyšujícím se kontaktním úhlem. Tedy kontaktní úhel menší než 90° znamená, že se kapalina bude snažit smočit povrch, je hydrofilní. Kdežto při kontaktním úhlu větším než 90° kapalina povrch smáčet nebude, je hydrofobní [11].

Tabulka 3: Kontaktní úhly materiálů ve vodě při okolní teplotě [11]

Teflon	112
Polypropylen	108
Polyethylen	96
Nylon	79
Polymethylmethakrylát	74
Platina	40
Běžné sklo	20

Když je jádrem porézního vlákna vedena plynná složka a vlákno je ponořeno do kapaliny (například vody), tak kapalina nepřejde dovnitř vláknové membrány dřív, než tlak vody dosáhne určité kritické průlomové hodnoty. Rozsah kritické průlomové hodnoty diferenciálu tlaků ΔP_C (P_K -P_P) je vyjádřen rovnicí (1), která je často nazývána jako Laplaceova-Youngova rovnice [11]:

$$\Delta P_C = -\frac{4\lambda \cos\theta}{d} = P_K - P_P \qquad (1)$$

kde λ je povrchové napětí kapaliny [N · m^{-1}]

θ je kontaktní úhel ve stupních pro systém membrány kapalina-plyn [°]

d je efektivní průměr póru membrány za předpokladu, že póry jsou kruhovitého tvaru [m]

P_K je tlak kapaliny z vnějšku membrány [Pa]

P_P je tlak plynu z vnitřku membrány [Pa]

Pro hydrofobní pórovitý materiál s kontaktním úhlem vyšším než 90° je hodnota $\Delta P_C > 0$ a záleží na velikosti pórů a povrchovém napětí kapaliny. Pro příklad lze vzít systém membrány polypropylen – voda – vzduch. Například póry velikosti 30 nm mají kritickou průlomovou hodnotu vody více než 20 bar. Dokud kapalná fáze nesmočí póry vlákna, může být vytvořeno a udrženo stabilní fázové rozhraní kapalina – plyn. Toto fázové rozhraní vydrží, dokud je tlak kapaliny vyšší než tlak plynu v pórech, ale zároveň jejich diferenciál fází ΔP (rozdíl tlaku vzduchu a tlaku plynu) leží v intervalu 0 až ΔP_C. Pokud by byla překročena hodnota ΔP_C, došlo by k průniku kapaliny dovnitř vláknové membrány. Když by byla hodnota $\Delta P < 0$, došlo by k průchodu plynu do kapalné fáze. Průtoky kapalné a plynné fáze mohou být proměnné, ale fázové rozhraní zůstává stabilní po celé délce membrány. Správnou kontrolou tlaků lze dosáhnout stabilního fázového rozhraní dvou nemísitelných fází, aniž by došlo ke vzniku disperze. Obdobně je tomu i u systému kapalina-kapalina [11].

Tato technologie dovoluje transport hmoty či její výměnu mezi fázemi jako absorpce plynů nebo stripping plynů, jejich odstraňování (desorpce). V separačních technologiích je velká poptávka po novějších a zlepšených procesech, kterými by se mohly stát membránové kontaktory. Jejich využití zdaleka nekončí na stripovacích procesech. Jejich velký aktivní povrch je předurčuje k širokému využití nejen v oblasti chemického, ale i petrochemického a farmaceutického průmyslu. Ve zdravotnictví se mohou dutá vlákna použít i pro transport léčiv. V závislosti na volbě typů vláken se ukázalo, že pro transport jsou vhodnější elektroneutrální látky než látky ionizované. Ale měření ukázala, že při pochopení možných interakcí mezi vápeno-fosfátovými dutými vlákny a léčivy, potažmo barvivy, lze dosáhnout výborných výsledků i při transportu hluboko do tkání [12].

Nejen materiál dutých vláken je schopen ovlivnit proces absorpce či stripping plynů, ale i drsnost nebo také tvar povrchu vláken. V jednom z experimentů je použití PVDF-HFP (polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen) vláken s vlnitým povrchem v různých módech smáčení. Vlnitý vnější povrch působil jako mikroporbulentní aktivátor, čímž se zmírňoval účinek teplotní polarizace a zlepšila se vnější kondenzační plocha vláknové membrány. V obou případech byla zlepšena propustnost vláken. Avšak bylo zjištěno, že zvlnění větší než

asi 30 μm už nezlepšují tok permeátu v této technologii membránové destilace. Faktor odsolování membrán s dutými vlákny byl vyšší než 99,9 % a nejvyšší tok permeátu těchto měření byl vyšší než doposud prezentované membrány z dutých vláken PVDF-HFP [13].

Z praxe je například známý systém CCS – Carbon Capture and Storage. Systém pro zachycení a uložení uhlíku, potažmo oxidu uhličitého z ovzduší. Systém funguje pomocí hybridní membrány HASMC (Hybrid Absorption/Stripping Membrane) [14].

2.3.2 Kapalné absorbenty a směsi v systémech kapalina/kapalina

Separační absorpční systém je definován jako převod jedné nebo více látek z plynné či kapalné fáze do kapalné fáze. Absorpční procesy lze rozdělit na fyzikální absorpci a chemickou absorpci (chemisorpci). Při fyzikální absorpci dochází k průniku molekul plynu mezi molekuly kapaliny. Při chemické absorpci dochází mezi molekulami kapaliny a plynu k chemické reakci, čímž dochází k vlastnímu sorbování látky. Pro správné navržení funkčních systémů je nutné znát detailní informace o difuzivitě a rozpustnosti jednotlivých plynů v kapalné fázi systému. Důležité je taktéž znát možné reakce látek v případě chemisorpce [15].

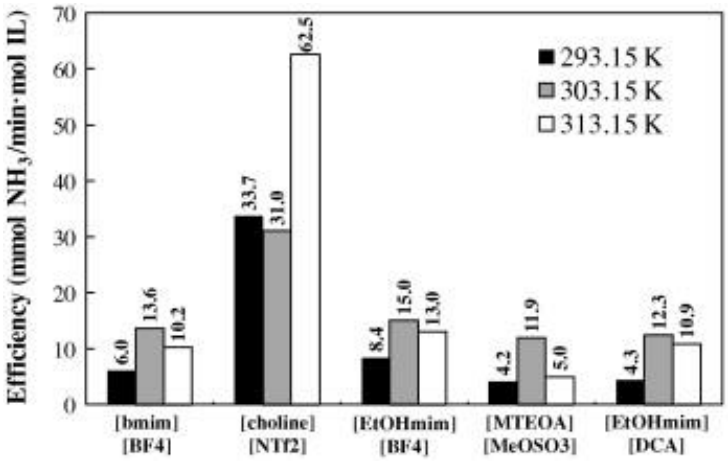
Ideálním stavem pro absorpci plynů do kapaliny by měly být póry kontaktorové membrány zaplněny plynem v celém svém povrchu tak, aby se minimalizoval jakýkoliv odpor, který by mohl avizovat přítomnost membrány. Kapaliny poskytující chemickou reakci jsou preferovány, protože jejich kapacita a celková rychlost absorpce je mnohem rychlejší. Z toho plyne, že samotná membrána většinou neposkytuje žádnou selektivitu k různým složkám plynu. Roli selektivity zde plní kapalné médium v systému. Proto funkci celého systému neovlivňuje pouze velikost pórů, ale i průtok kapalného média či médií [16].

I když velký rozdíl hustoty mezi kapalinou a kapalinou či plynem může vést k rychlejším proudům v zařízeních kontaktorů a zároveň zmírňovat problémy v části zaplavování systému v konvenčním zařízení. Takto výhody membránových kontaktorů stále převyšují starší technologie [16].

2.3.3 Využití systémů kontaktorů

V praxi se dnes poměrně často objevují tzv. ILs (Ionic Liquids), iontové kapaliny s větší selektivitou pro vybrané látky, které mají zachycovat. V jedné ze studií se objevily například tyto [EtOHmim] [BF_4], 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborát; [cholin] [NTf_2], cholin bis(trifluoromethylsulfonyl)imid; [MTEOA] [$MeOSO_3$], tris(2-hydroxyethyl)methyl-ammonium methylsulfát a 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium dicyanamid, [EtOHmim] [DCA] jako potenciální absorbenty amoniaku při okolní teplotě a atmosférickém tlaku. Tyto absorbenty byly předtím vybrány z kvantově chemické analýzy COSMO-RS, přičemž byly analyzovány jak termodynamické, tak kinetické aspekty. Křivky absorpční rychlosti byly popsány fenomenologickým difúzním modelem, které umožňovaly kvantitativní srovnání různých absorbentů pro stanovení účinné difuzivity NH_3. Z kombinace kinetických a termodynamických aspektů v absorpčně-desorpčních cyklech, viz Obrázek 8, kde byl jako referenční absorbent použit [bmim] [BF_4], 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborát, lze usoudit, že [cholin] [NTf_2] je nejvhodnější absorbent z výše zmiňovaných pro absorpci NH_3, protože vykazuje mnohem vyšší hodnoty jednotkové absorpce-desorpce v uvedeném rozsahu teplot a také vhodnější polymorfické chování ve studovaném rozsahu

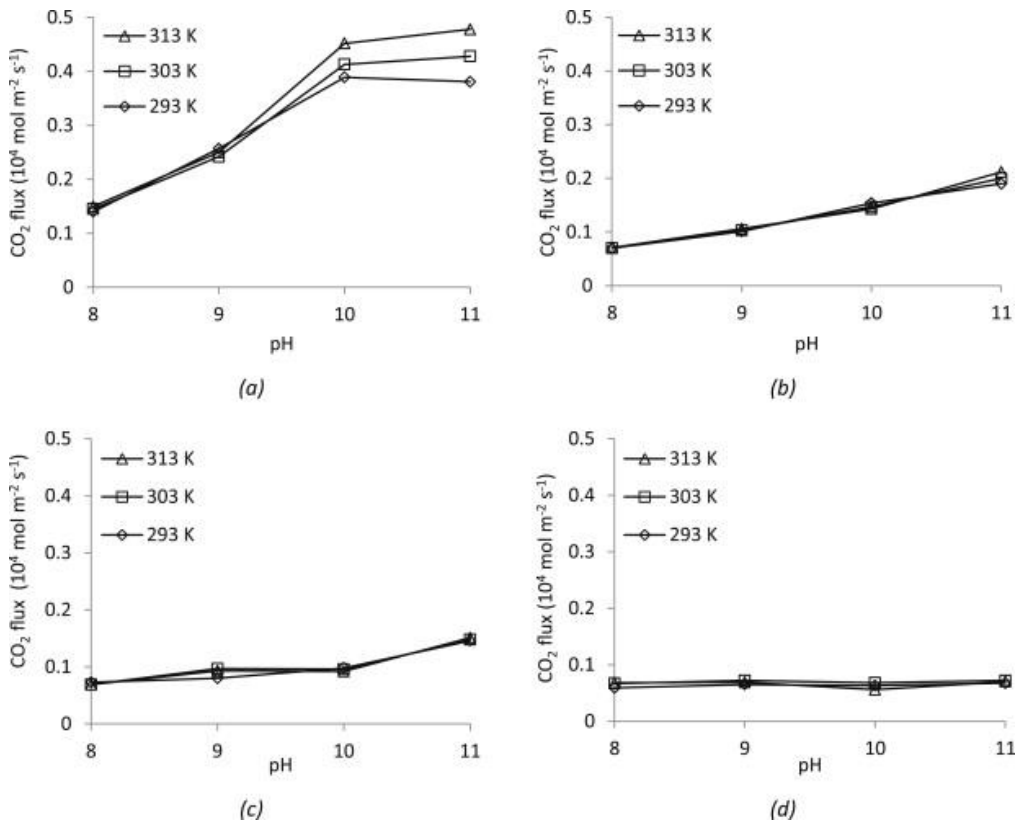
teplot. To zapříčiňuje vyšší difuzivitu ve spojení s nízkou viskozitou, která u jiných absorbentů snižovala absorpční kapacitu a i celkovou účinnost cyklů absorpce-desorpce [17].



Obrázek 8: Účinnost cyklů absorpce-desorpce pro vybrané iontové kapaliny při různých teplotách [17]

2.3.3.1 Systémy pro odstraňování amoniaku

Pro příklad, ve srovnání oxidu uhličitého v odpadních vodách s analogickými rozpouštědly absorbujícími amoniak, to že odpadní vody bohaté na čpavek mohou usnadnit chemicky zvýšenou separaci CO_2. To eliminuje potřebu nákladných exogenních chemikálií nebo komplexní chemické manipulace, což jsou kritické překážky pro realizaci chemické absorpce. Při testování analogů NH_3 byl rovněž ilustrován potenciál obnovit reakční produkt NH_4HCO_3 (hydrogenuhličitan amonný) v krystalické formě. To by naznačovalo významnou novou cestu pro separaci amoniaku, která by zabraňovala biologické nitrifikaci a produkovala amoniak stabilizovaný na komerčně životaschopné hnojivo. V reálných odpadních vodách bohatých na čpavek se přednostně vytváří $NaHCO_3$ a $CaCO_3$ na úkor NH_4CO_3. Ve stádiu návrhu je to, že NH_4HCO_3 by mohl být přednostně produkován manipulací s iontovou výměnou systému, tak jako s absorpčními aditivy. Na Obrázku 9 je vidět to, že růst pH vede k rovnováze amoniakálního dusíku v systému a také to, že počáteční koncentrace amoniaku příznivě pomohly ke zvyšování toku oxidu uhličitého, což byl případ méně koncentrovaných kapalin. Absorpční teplota výrazně neměnila tok CO_2 s výjimkou nejkoncentrovanějšího absorbentu [18].



Obrázek 9: Vliv pH a teploty na tok CO_2 v analozích absorbentů NH_3 s koncentracemi: (a) 10 000 g $NH_3 \cdot m^{-3}$, (b) 1 000 g $NH_3 \cdot m^{-3}$, (c) 100 g $NH_3 \cdot m^{-3}$ a (d) 10 g $NH_3 \cdot m^{-3}$ s ustáleným tokem plynu a kapaliny [18]

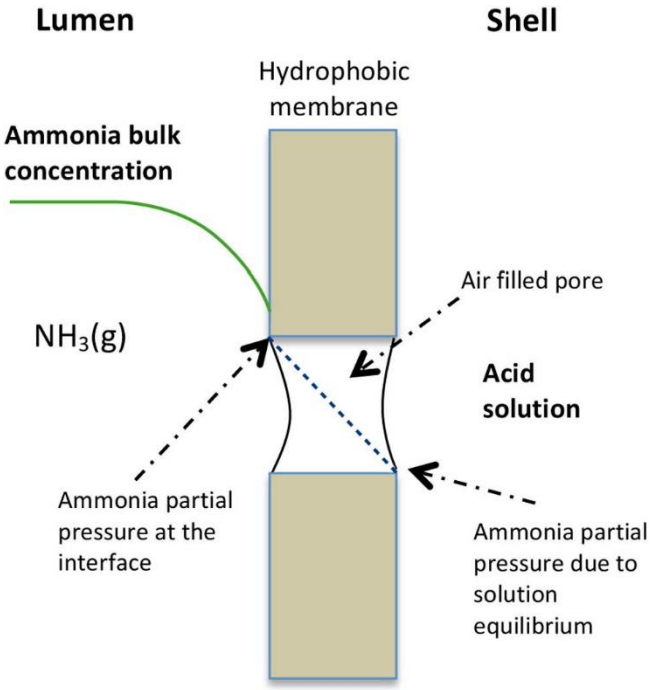
Výběrem vysoce reaktivního roztoku pro separovaný plyn lze docílit vyšší absorpční rychlosti a snížení odporu vůči přenosu hmoty. Celkově vychází lépe vodné roztoky než organické látky pro využití jako absorbenty v kontaktorových systémech. Dále je důležitý i výběr kapalných absorbentů pro snadnost jejich regenerace. Pro tento faktor jsou nejlepší vodné roztoky aminů z důvodu své slabé bazicity. Po proběhnutí chemické reakce dochází ke vzniku komplexní sloučeniny se slabými chemickými vazbami. Tyto vazby mohou být snadno rozbity prostým zahřátím roztoku a sníženým tlakem nad roztokem [14, 15].

Existují také různá alkalická činidla pro úpravu pH kapaliny (případně štěpených suspenzí). Ty mohou ovlivnit produkci pěny v systému [19].

Je patrné, že zvýšení pH pomocí přidávání CaO může významně zvýšit tvorbu pěny a omezit schopnost odpařování plynů z testovaných roztoků, než přídavky NaOH. Přidání 0,75% NSO (běžný silikonový olej) nebo 0,01% PMSO (polyether – modifikovaný silikonový olej) jako činidla proti pěnění zmírňovalo tvorbu pěny, ale pouze v systému, kde bylo pH upraveno pomocí NaOH, nikoliv CaO. Kromě toho přidání těchto protipěnivých látek vedlo ke snížení účinnosti odstraňování NH_4^+ během jeho odstraňování. Potencionálním řešením je neutrální stripování za vysokých teplot a bez úprav pH. To by mělo zajistit menší pěnivost v systémech pro odstraňování plynů ze suspenzí. Tento způsob může udržovat vyrovnaný výkon při odstraňování amoniaku a odtok vypouštěný v důsledku tohoto stripovacího procesu může být snadno manipulován, aniž by způsoboval těžké negativní dopady kvůli zbytkovému obsahu alkalických látek. Dalším užitím vypouštěné odpadní vody

z procesu odstraňování amoniaku může být využití jako teplá recirkulační voda v anaerobních digestorech [19].

Jiné případy pro kontaktory kapalina - kapalina za použití kyseliny dusičné a kyseliny fosforečné jako stripovacího roztoku vedly k získání amoniaku o kapacitě vyšší než 95 – 98 % za předpokladu, když byla ve fázi odstraňování přítomna volná kyselina. Produkované amonné soli byly vysoce čisté, protože pouze hydrolyzující membrány mohou převádět plynné složky. Model navržený v této studii byl schopen popsat proces odstraňování amoniaku s minimálními odchylkami od experimentálních dat. Bez přítomnosti kovových iontů nebo organických mikropolutantů je kvalita vedlejších produktů vysoká, protože jejich transport na membránovém kontaktoru je omezen čistě vlastnostmi vybrané polypropylenové membrány. Ve srovnání s konvenčními postupy odvádění vzduchu poskytují kontaktory kapalina - kapalina nezávislé řízení průtoků plynů a kapalin bez jakéhokoli záplavu nebo pěnění a nevyžadují provoz za velmi vysokých tlaků [20].

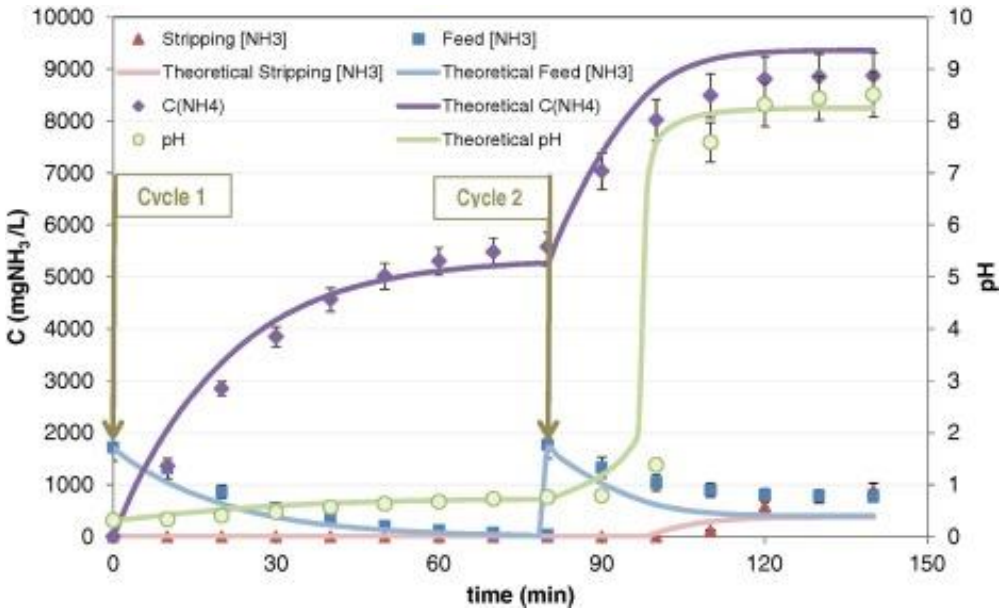


Obrázek 10: Transport amoniaku z kapaliny skrz membránu [20]

$$NH_{3\ rozt.} = NH_3\ (g)_{rozt.}$$
$$NH_3\ (g)_{rozt.} \leftrightarrow NH_3\ (g)_{rozt.+\ membrána}$$
$$NH_3\ (g)_{membrána\ +\ odstr.plyn} \leftrightarrow NH_3\ (g)_{odstr.plyn} \qquad (2)$$
$$NH_3\ (g)_{odstr.plyn} + HNO_3 \leftrightarrow NH_4NO_3\ (HNO_3\ \text{jako odstraňovací roztok})$$
$$2NH_{3\ odstr.} + H_3PO_4 \leftrightarrow (NH_4)_2HPO_4\ (H_3PO_4\ \text{jako odstraňovací roztok})$$

Roztok pro příjem amoniaku se skládá ze silně kyselého roztoku, který reaguje s přepravovaným amoniakem. Proto se volná koncentrace protonů postupně snižuje, dokud není kyselina (HNO_3 nebo H_3PO_4) zcela neutralizována. Pracuje se při pH > 12. Pro přívodní proud se silně zásaditými podmínkami byl přenos hmoty $NH_{3\ rozt.}$ ovlivněn pouze koncentrací volné kyseliny v stripovací fázi a řízen neutralizačními reakcemi, viz 2 poslední rovnice (2). Koncentrace volné kyseliny v systému je tedy primární hnací silou pro zvýšení odstranění amoniaku ze zdrojového roztoku, viz Obrázek 10 [20].

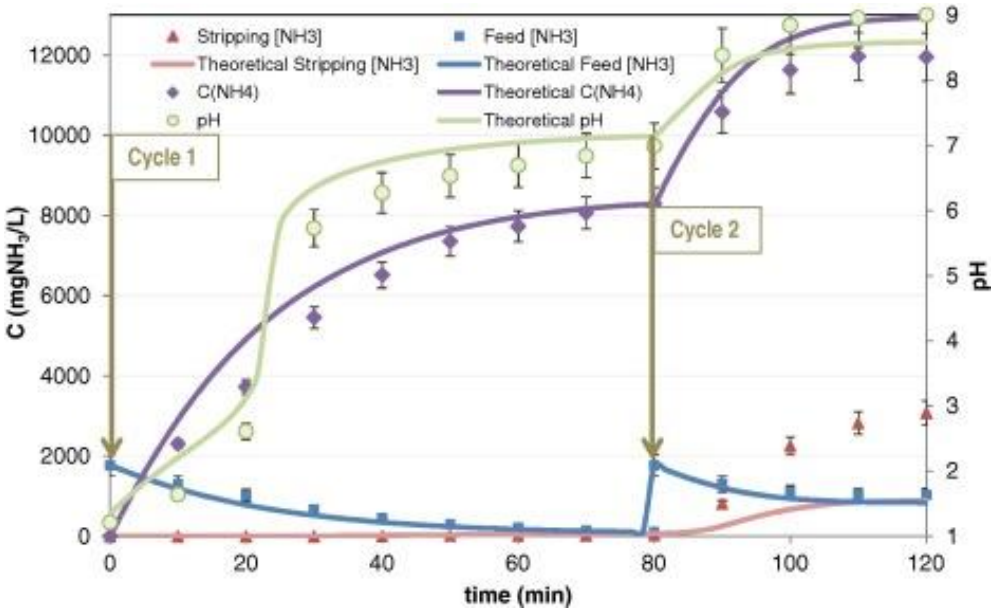
Pro produkci NH_4NO_3 a fosforečných solí byly v experimentu provedeny kontinuální extrakční procesy. Změna celkové koncentrace amoniaku a pH stripovacího roztoku jako funkce času pro dva po sobě jdoucí experimenty jsou vyneseny do grafů, viz Obrázek 11 a Obrázek 12. V prvním cyklu po poklesu koncentrace amoniaku z 1,7 g · l^{-1} na 20 mg · l^{-1} amoniaku. To odpovídá 98% odstranění polutantu. pH roztoku stripování 0,5 mol · l^{-1} HNO_3 bylo 0,3, což bylo sníženo na hodnotu 0,8 v důsledku neutralizační reakce. Cyklus trval asi 80 minut [20].



Obrázek 11: Průběh koncentrace amoniaku a fosforečnanu amonného jako funkce času pro koncentraci 0,5 g · l^{-1} roztoku [20]

Změna celkové koncentrace amoniaku a pH stripovacího roztoku jako funkce času pro dva po sobě jdoucí cykly je znázorněna na Obrázku 12. V prvním cyklu po poklesu koncentrace amoniaku z 1760 na 105 mg · l^{-1} amoniaku. To odpovídá 94% odstranění polutantu a pH 0,4 mol · l^{-1} roztoku H_3PO_4 se snížilo. Hodnoty pH nevykazují typickou neutralizační funkci tvaru písmene S pro dosažení stabilizace přibližně při pH = 7. Neutralizační reakce, probíhá ve dvou krocích podle vlastností H_3PO_4 viz rovnice (3) [20].

$$\begin{aligned} NH_{3\ odstr.plyn} + H_3PO_4 &\leftrightarrow NH_4H_2PO_4 \\ NH_4H_2PO_4 + NH_3 &\leftrightarrow (NH_4)_2HPO_4 \end{aligned} \tag{3}$$



Obrázek 12: Průběh koncentrace amoniaku a fosforečnanu amonného jako funkce času pro koncentraci 0,4 mol · l^{-1} roztoku [20]

V jiném případě bylo hlavním cílem obnova fosforu s vedlejším cílem, kterým bylo zachytávání amoniaku. Tu šlo o membránovou destilaci v kombinaci s membránovou krystalizací z odpadní vody [21].

Výkonnost testů prokázala stabilní tok při velmi vysokých faktorech obnovy vody (~ 70%). Obnova fosforu získaná v této studii je přibližně 60 %. Efektivita je vyšší o 35% vyšší, než kdyby nebyl proveden pokus o obnovu fosforu. Očekává se však, že obnovení se zvýší, pokud bude zavedena lepší regulace pH a teploty. Membránová destilace a krystalizace umožňují transport těkavých sloučenin, jako je amoniak. Proud bohatý na amoniak může být použit přímo pro jiné účely, např. jako hnojivo. Dle studie lze produkovat dva druhy hnojiv - pevný precipitát struvitu, $NH_4MgPO_4 \cdot 6\ H2O$ a tekutý proud NH_4^+. Velkou výhodou je také to, že mohou být provozovány s využitím odpadního tepla, zdůrazňuje potenciál implementace v čistírnách odpadních vod. To platí u mnoha podobných procesů při odstraňování polutantů [21].

2.3.4 Vlastnosti membrán kontaktorů

Obvykle je hlavním úkolem při navrhování a ovládání těchto zařízení maximalizace rychlosti přenosu hmoty tím, že se snaží vytvořit co největší plochu pro styk obou fází, jak je to jen možné. U statických membrán to vyžaduje správný výběr obalového materiálu a rovnoměrné rozdělení kapalné či plynné fáze na vstupu do kolony. V případě alternativních zařízení s pohyblivými vnitřními částmi je konstrukčním problémem minimalizovat velikost bublin nebo kapiček, které by znemožňovaly maximální plochy výměny hmoty a byl zajištěn nedisperzivní kontakt fází. Také je nevýhodou membránových kontaktorů to, že je nutno

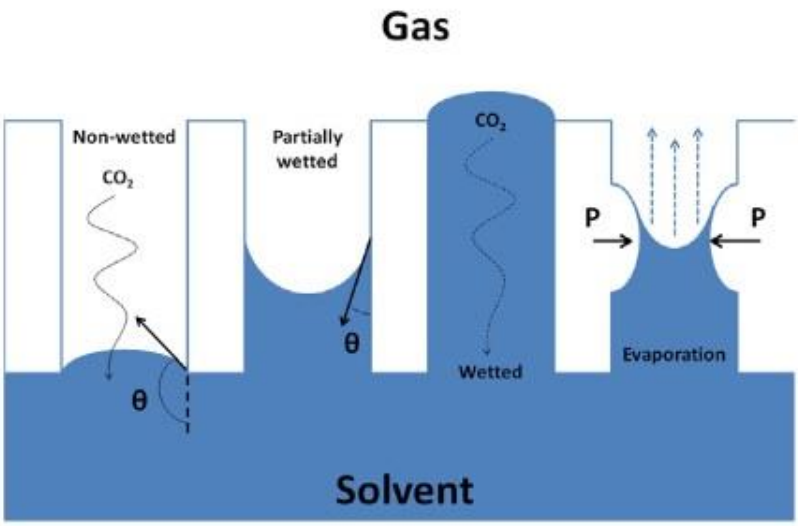
zajistit bezpečnost jejich použití. Velmi rizikový je průnik kapaliny do membrány kontaktoru, zejména při určitých procesech [15].

Oproti běžným absorpčním zařízením získává technologie membránových kontaktorů tu výhodu, že většinu zmiňovaných nevýhod téměř eliminuje. Alternativní technologie, která překonává tyto nevýhody a rovněž nabízí podstatně více mezifázovou plochu než konvenční přístupy, je nedisperzivní kontakt přes mikroporézní membránu. Při použití vhodného uspořádání membrány, jako jsou duté vláknové membrány nebo ploché fólie, jsou kapaliny, plyny či směsi, které mají být v kontaktu, čerpány na protilehlých stranách membrány a ke styku fází dochází většinou v ústí každého membránového póru. Hromadný velký přenos hmoty probíhá difúzí přes rozhraní, stejně jako v tradičním kontaktním zařízení, dnes běžně užívaném [15].

V kontaktorech jsou možné dva režimy provozu, a to mokrý režim a suchý režim. Mokrý režim je tehdy, když jsou póry naplněny kapalinou. Je to například situace, pokud je kapalná fáze vodná a používá se hydrofilní membrána. Opakem je hydrofobní membrána. Ta bude v tomto případě pracovat v suchém režimu, protože póry budou naplněny plynem. Režim sušení se obvykle upřednostňuje, aby se využila vyšší difuzivita plynu. Jde-li ale o případ rychlé nebo okamžité reakce v kapalné fázi může být upřednostňován režim navlhčování a v důsledku toho dochází k regulaci odporu plynu v plynné fázi. Jestliže plyn proudící kolonou obsahuje částice, které jsou i o řád menší, než je vnitřní průměr vláken, tak nepotřebují regulaci tlaků skrze přídavné boční kolony. Na druhé straně jsou větší částice v tomto případě pravděpodobně usazeny v mrtvých místech na straně pláště kolony, což naznačuje, že by se měly případné velké částice zmenšovat. V praxi to znamená dokonce i zařazení například homogenizátoru nebo mlecích zařízení [22].

Na rozdíl od většiny membránových operací, membrána kontaktorů neposkytuje selektivitu k separaci. Membrána nemá žádný vliv na rozdělovací koeficienty. Konvenční membránové aplikace jako například mikrofiltrace nebo ultrafiltrace u nichž je hnací silou pro separaci spíše koncentrace, než tlakový gradient se ve skutečnosti vyžaduje pouze velmi malá tlaková ztráta [15, 22].

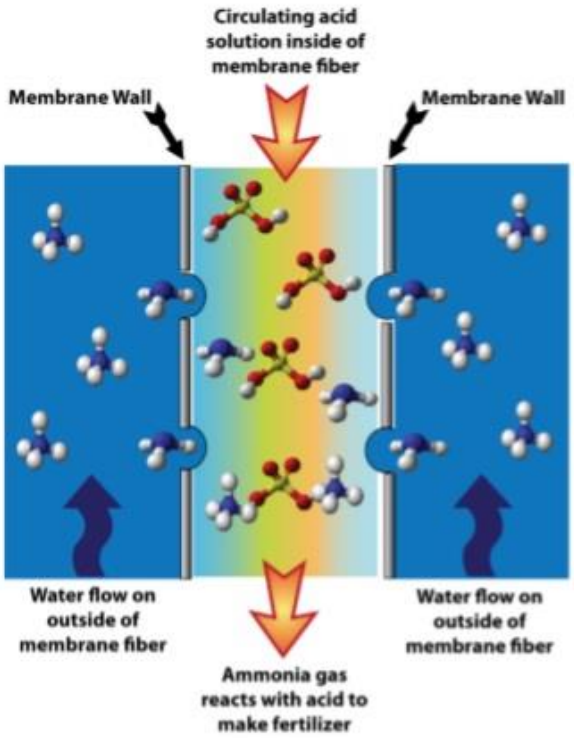
Pro využití v systému kapalné a plynné či kapalné fáze lze použít různé typy membrán. Může jít o symetrická pórovitá vlákna či asymetrické ultra tenké membrány z hydrofobních materiálů. Všechny musí být schopny separovat od sebe jednotlivé fáze. Typické membrány jsou vyrobeny z hydrofobního polymerního materiálu poskytujícího vysokou porozitu. V případě neporózních ultra tenkých membrán se fyzický oddělí kapalin a plyn. Dále pouze plyn skrze vysoce zádržný polymer. V systému je třeba udržovat ideální tlakový poměr mezi plynnou a kapalnou fází pro zachování ideálního přenosu hmoty. Důsledkem vzrůstu tlaku kapaliny může dojít ke smáčení pórů membrán, a tudíž snížení maximálního možného přenosu hmoty, viz Obrázek 13 [22].



Obrázek 13: Membrána kontaktoru, která není smáčena, je částečně smáčena nebo zcela smáčena během regenerace [21]

Membrány pro odstraňování amoniaku z odpadních vod disponují velice vysokou kontaktní plochou udávanou běžně v m^2/m^3 a velikostí pórů okolo 0,3 µm. Pro využití odstraňování amoniaku se také užívá kyselého prostředí kyseliny sírové a jejich rekce za vzniku $(NH_4)_2SO_4$. Postupnou reakcí klesá parciální tlak amoniaku na obou stranách, a tudíž dochází k jeho postupnému odstraňování ze systému. Velký vliv na odstraňování amoniaku má pH prostředí, salinita a teplota systému. Užívané materiály membrán jsou nejčastěji PE, PP, PVDF a PTFE [23].

Posledním počinem byla výroba super hydrofobní membrány s využitím elektrospinningu. Tyto materiály mají kontaktní úhel přes 150° a jejich velmi nízká smáčivost a dobrá schopnost sebečištění jsou žádoucí pro mnoho nejen průmyslových aplikací. Právě neznečišťující se povrchy jsou nyní středem zájmu pro použití na obdobných systémech, viz. Obrázek 14 [23].



Obrázek 14: Membrána kontaktoru pro odstraňování amoniaku z odpadní vody [23]

2.3.4.1 Přídavky organických sloučenin pro zlepšení vlastností

Například organické sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností byly přidávány do zvlákňovacích roztoků jako promotory pro inverzi fází. Zkoumány byly jejich účinky na strukturu dutých vláknových membrán polyetherimidu (PEI), jakožto i jejich účinnost v membránovém kontaktoru. K rozpouštědlu N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) se přidala voda, methanol, ethanol, glycerol a kyselina octová, aby se připravil zvlákňovací roztok obsahující 15 hm. % PEI, 4 hm. % přísad, 81 hm. % NMP [24].

Roztok obsahující vodu jako přísadu měl nejnižší termodynamickou stabilitu a nejvyšší viskozitu. To vše díky dutému vláknu s tenkou houbovitou vrstvou o vysoké poréznosti. Ostatní polymerní roztoky byly termodynamicky stabilnější a méně viskózní. Přídavek methanolu vedl u všech polymerních vláken k nejvyššímu absorpčnímu toku, který byl připisován jeho vysoké pórovitosti.

Vyrobené membrány byly charakterizovány z hlediska průměrné velikosti pórů, účinné povrchové pórovitosti a membránové pórovitosti. Kromě toho byla zkoumána výkonnost vyrobených membrán v procesu absorpce plynu v membránovém kontaktoru.

V případě vláknových membrán PEI v NMP s vodou má sestava nejnižší termodynamickou stabilitu. NMP a voda má nejvyšší povrchovou pórovitost. Membrána v NMP a vodě tvoří houbovitou podvrstvu s některými dutinami ve tvaru kapky, které jsou vytvořeny v důsledku vysoké viskozity roztoku polymeru. Jiné membrány tvoří tzv. makrovoidy, větší póry, protože mají nízkou viskozitu samotného roztoku polymeru. Struktura membránové podvrstvy závisí hlavně na směnném poměru rozpouštědla. Rychlost transportu hmoty se snižuje s rostoucí viskozitou roztoku. Když se voda používá jako vnitřní a vnější koagulant, tak se rychle vytvářejí různé vrstvy zachycených látek na vnitřních

a vnějších plochách dutých vláken. Vlákna s NMP a methanolem v roztoku měly nejvyšší absorpční tok v důsledku vysoké pórovitosti. Pro srovnání vláknových membrán s NMP a vodou, které měly nejvyšší permeabilitu plynu, tak jejich absorpční tok byl nejnižší vzhledem k nejvyššími přilnavosti vznikající houbovité podvrstvy [24].

2.4 Teorie absorpce

2.4.1 Fázová rovnováha

Rovnovážné děje za přítomnosti plynné a kapalné fáze popisuje Gibbsův fázový zákon [4, 5]:

$$f + v_s = c + 2 \tag{4}$$

kde f je počet fází [1]
v_s je počet stupňů volnosti [1]
c je počet složek [1]

Pro výpočet počtu stupňů volnosti přechází Gibbsův fázový zákon na následující tvar [4, 5]:

$$v_s = c - f + 2 \tag{5}$$

V systému, který je složen ze dvou fází (f = 2) a ze tří složek (absorbovaná látka, absorbent a inertní plyn), kdy je pohlcována pouze jedna složka (c = 3), je výsledný počet stupňů volnosti roven 3.

V praxi se většinou pracuje s provozní teplotou a tlakem systému. To vypovídá, že za dané teploty a tlaku odpovídá určité rovnovážné složení jedné fáze zcela určitě rovnovážnému složení fáze druhé [4, 5]:

$$y_A = f(x_A)_{T,P} \tag{6}$$

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

Rovnici (6) lze vyjádřit i skrze relativní molové zlomky Y_A a X_A, relativní molové zlomky složky A v plynné, respektive kapalné fázi. Další možnost je vyjádření pomocí parciálního tlaku P_A absorbované složky v plynné fázi, viz rovnice (7), (8) a (9) [4, 5]:

$$Y_A = f(X_A)_{T,P} \tag{7}$$

$$P_A = f(x_A)_{T,P} \tag{8}$$

$$P_A = f(C_A)_{T,P} \tag{9}$$

kde C_A je molární koncentrace absorbované složky A v kapalné fázi [mol · m^{-3}]

Dle uvedených vztahů lze sestrojit rovnovážnou čáru, která bude vyjadřovat závislost parciálního tlaku absorbované složky v plynné fázi na molární koncentraci látky v kapalné fázi.

Složení plynné fáze se může vyjádřit pomocí parciálních tlaků jednotlivých složek. Pro složku A tedy platí [4, 5]:

$$P_A = y_A \cdot P \tag{10}$$

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

Stav rovnováhy mezi plynnou složkou a nasyceným roztokem má za izotermicko-izobarických podmínek charakter dynamický. Z této dynamické rovnováhy vyplývá, že za stejný časový interval do roztoku vstoupí i z něj vystoupí stejné množství látky. Z tohoto je zřejmé, že zvýšení parciálního tlaku P_A absorbované složky nad roztokem, při stejné teplotě a tlaku, vede ke zvýšení absorpce této složky v nasyceném roztoku. Tento děj vyjadřuje Henryho zákon a pro složku A platí ve tvaru [4, 5]:

$$P_A = H_A \cdot x_A \tag{11}$$

kde x_A je molární zlomek absorbované složky A v kapalné fázi [1]
H_A je Henryho konstanta pro složku A a rozpouštědlo [Pa]
P_A je parciální tlak složky A nad kapalinou [Pa]

Pak rozpustnost plynné složky v rozpouštědle je podle Henryho zákona přímo úměrná parciálnímu tlaku této složky nad roztokem, což se také dá vyjádřit rovnicí ve tvaru [4, 5]:

$$C_A = H_C \cdot P_A \tag{12}$$

kde H_C je Henryho konstanta [mol·m^{-3}·Pa^{-1}]
P_A je parciální tlak složky A nad kapalinou [Pa]
C_A je molární koncentrace absorbované složky A v kapalné fázi [mol·m^{-3}]

Mezi konstantami H_A a H_C je nepřímo úměrná vazba a je třeba brát zřetel na rozlišnost těchto fyzikálních konstant. Tyto konstanty se liší nejen svými hodnotami, ale liší se i svými jednotkami. Běžně se totiž Henryho konstanta vyjadřuje v jednotkách Pa·m^3·mol^{-1}. Látkové množství rozpuštěné plynné složky A v jednotkovém objemu nasycené kapaliny C_A je při dané teplotě a tlaku přímo úměrné parciálnímu tlaku této složky nad roztokem. Dle Boyleova zákona je objem nepřímo úměrný tlaku. Za izotermických podmínek bude při různých

parciálních tlacích plynné složky nad roztokem rovnovážný objem pohlcené složky stejný. Na základě Henryho zákona lze vyjádřit rozpustnost složky také prostřednictvím Ostwaldova absorpčního součinitele α [4]:

$$\alpha = \frac{V_A}{V} \tag{13}$$

kde V_A je objem rozpuštěné plynné složky A za stavu úplného nasycení při dané teplotě [m^3]
V je objem kapaliny, ve které je rozpuštěný objem V_A při stejné teplotě [m^3]

Ostwaldův absorpční součinitel α nezávisí na tlaku a s rostoucí teplotou jeho hodnota zpravidla rychle klesá. Na základě hodnoty absorpčního součinitele α se může porovnat absorpční schopnost různých plynů. Z Tabulky 4 je vidět, že kyslík, vodík a dusík mají několikanásobně nižší rozpustnost než SO_2 nebo čpavek. Tudíž se plyny s hodnotou součinitele α blížící se 0 mohou v odůvodněných případech považovat za plyny inertní [4, 5].

Tabulka 4: Henryho konstanta H a rozpustnost α vybraných plynů při 0 °C ve vodě [4]

Plyn	**H_2**	**N_2**	**O_2**	**CO_2**	**SO_2**	**NH_3**
α	0,0215	0,0239	0,0489	1,713	79,800	1305
H [MPa]	5870	5360	2570	73,700	1,670	0,208

Platnost Henryho zákona je spojena s absorbovanou složkou, vlastností ideálního plynu a existencí nekonečně zředěného kapalného roztoku. Právě proto je Henryho konstanta nezávislá na koncentraci absorbované složky v roztoku. Závisí ale na teplotě a tlaku. Při běžných provozních tlacích se v praxi závislost na tlaku neuvažuje. Závislost Henryho konstanty na teplotě vyjadřuje termodynamický vztah [4, 5]:

$$\left(\frac{\partial \ln H_A}{\partial T}\right) = -\frac{\Delta_{rozp.} H}{R \cdot T^2} \tag{14}$$

kde: $\Delta_{rozp.}$ H je změna entalpie jednotkového množství složky ze stavu ideálního plynu do nekonečně zředěného roztoku kapaliny [$J \cdot mol^{-1}$]
R je plynová konstanta [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]
T je termodynamická teplota [K]

Bude-li se uvažovat v určitém intervalu teplot diferenciální rozpouštěcí teplo plynné složky $\Delta_{rozp.}$ H v nekonečně zředěném kapalném roztoku za přibližně konstantní, lze provést úpravu rovnice:

$$\int \mathrm{d} \ln H_A = \int -\frac{\Delta_{rozp.} H}{R \cdot T^2} \mathrm{d}T \Rightarrow \int \mathrm{d} \ln H_A = -\frac{\Delta_{rozp.} H}{R} \cdot \int \frac{1}{T^2} \mathrm{d}T \tag{15}$$

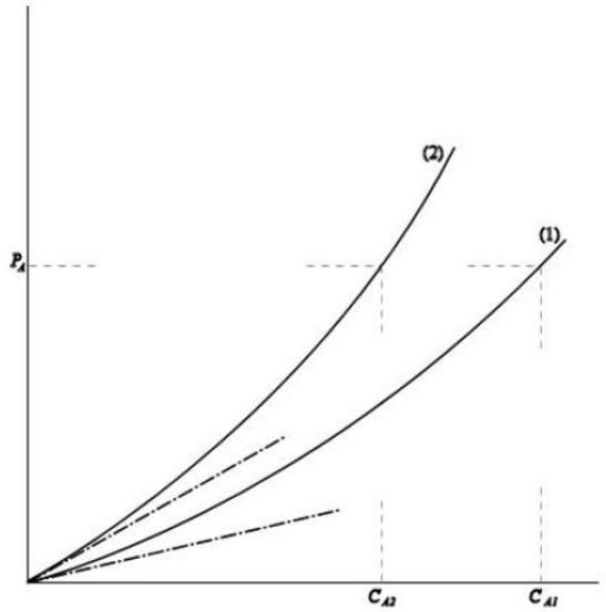
a jeho integrací získat výraz:

$$\ln H_A = \frac{\Delta_{rozp.} H}{R \cdot T} + I_H \tag{16}$$

$$H = k \cdot e^{\left(\frac{\Delta_{rozp.} H}{R \cdot T}\right)} \tag{17}$$

kde I_H je integrační konstanta [1]

Henryho konstantu lze tedy považovat za konstantní veličinu pouze při konstantní teplotě, viz rovnice (17) [4].



Obrázek 15: Vliv teploty na absorpční rovnováhu $t_2 > t_1$ [4]

Obrázek 15 popisuje závislost parciálního tlaku složky A na její koncentraci v plynné fázi pomocí dvou rovnovážných křivek. Rovnovážné křivky (1) a (2) jsou znázorněny pro teploty t_1 a t_2, přičemž přerušované přímky naznačují rovnovážné stavy dle Henryho zákona [4].

Běžným případem bývá absorpční proces exotermického charakteru, $\Delta_{rozp.} H < 0$, kdy dochází ke vzrůstu teploty dle rovnice (17). Pak se bude i Henryho konstanta pro složku A zvětšovat. S rostoucí hodnotou Henryho konstanty bude rozpustnost složky A klesat, viz rovnice (11). Při vysokých teplotách rozpustnost plynů se vzrůstající teplotou roste. Rozpustnost jednotlivých složek není závislá na koncentraci ostatních složek v kapalině, protože je-li v kapalném roztoku absorbováno více plynných složek, tak parciální tlak každé z těchto složek nabývá takové hodnoty, které by nabyla při rozpuštění v roztoku bez jiných příměsí. Henryho konstantu H lze tedy považovat za konstantní veličinu pouze při konstantní teplotě. V praxi je použitelný jen v souvislosti s málo rozpustnými plyny za předpokladu velmi malého obsahu absorbované látky v kapalině [4, 10].

2.4.2 Rychlost absorpce

Pro definici rychlosti absorpce se musí uvažovat jednoduchý systém s nepřerušovaným kontaktem fází. Pro demonstraci se hodí příklad systému podobného náplňové koloně, kde dochází k absorpci složky A, která je ve směsi s inertní složkou I. Základním předpokladem je ustálený jednosměrný proces prostupu složky A z proudící fáze plynné přes mezifázové rozhraní do proudící kapaliny, značené v tomto případě S.

Rychlost absorpce se dá nejlépe vyjádřit pomocí rychlostních rovnic prostupu hmoty mezi různými fázemi. Při známých hodnotách parciálních koeficientů prostupu látky v plynné a kapalné fázi k_{gP}, k_{lC} je rychlost absorpce dána rovnicí [4, 5]:

$$\frac{\dot{n}}{A} = k_{gP} \cdot \left(P_g - P_f\right) = k_{lC} \cdot \left(C_f - C_l\right) \tag{18}$$

kde $\frac{\dot{n}}{A}$ je hustota toku látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze [mol · m^{-2} · s^{-1}]

$\dot{n}$ je ustálený tok látkového množství absorbované složky plynné do kapalné fáze [mol · s^{-1}]

A je plocha povrchu mezifázového rozhraní [m^2]

P_g je parciální tlak absorbované složky v jádře proudící plynné fáze [Pa]

P_f je parciální tlak absorbované složky na mezifázovém rozhraní [Pa]

C_f je koncentrace absorbované složky na mezifázovém rozhraní [mol · m^{-3}]

C_l je molární koncentrace absorbované složky v proudící kapalině [mol · m^{-3}]

k_{gP} je parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v plynné fázi a na fázovém rozhraní ($P_g - P_f$) [mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1}]

Parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi je dán rovnicí [4, 5]:

$$k_{gP} = \frac{D_g}{R \cdot T \cdot z_{gf}} \cdot \left(\frac{P}{P_{\Pi s}}\right) \tag{19}$$

kde P je tlak [Pa]

T je absolutní teplota [K]

R je univerzální plynová konstanta [J · mol^{-1} · K^{-1}]

$P_{\Pi s}$ je střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky I v plynné fázi, vypočtená z hodnot P_{Ig} a P_{If} [Pa]

D_g je difúzní koeficient prostupu látky v kapalné fázi, patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v kapalné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem molárních koncentrací absorbované složky ($C_f - C_l$) [m^2 · s^{-1}]

Parciální koeficient prostupu látky v kapalné fázi je při jednosměrném transportu látky v proudící kapalné fázi dán rovnicí:

$$k_{lC} = \frac{D_l}{z_{id}} \cdot \left(\frac{\sum_{(i)} C_i}{C_{Sls}} \right) \tag{20}$$

kde $\sum_{(i)} C_i$ je součet molárních koncentrací složek v kapalině [$m^2 \cdot s^{-1}$]

C_{Sls} je střední logaritmická hodnota molové koncentrace rozpouštědla S v kapalné fázi, vypočtená z hodnot C_{Sf} a C_{Sl} [$m^2 \cdot s^{-1}$]

D_l je difúzní koeficient absorbované složky v kapalné fázi [$m^2 \cdot s^{-1}$]

z_{ld} je tloušťka difúzního filmu v proudící plynné fázi [m]

Využití rovnice (18) k určení ustálené rychlosti přestupu látky přes mezifázové rozhraní předpokládá znalost hodnot veličin P_f a C_f na mezifázovém rozhraní. Experimentální stanovení je ale téměř neuskutečnitelné, protože na mezifázovém rozhraní je trvalý rovnovážní stav. Za známých podmínek rovnováhy lze užít izotermicko-izobarické rovnovážné funkce:

$$P_f = f\left(C_f\right) \tag{21}$$

kdy úpravou rovnice (18) získáme rovnici:

$$P_g - P_f = -\frac{k_{lC}}{k_{gP}} \cdot \left(C_l - C_f\right) \tag{22}$$

kde P_g je parciální tlak absorbované složky v jádře proudící plynné fáze [Pa]

P_f je parciální tlak absorbované složky na mezifázovém rozhraní [Pa]

C_f je koncentrace absorbované složky na mezifázovém rozhraní [$mol \cdot m^{-3}$]

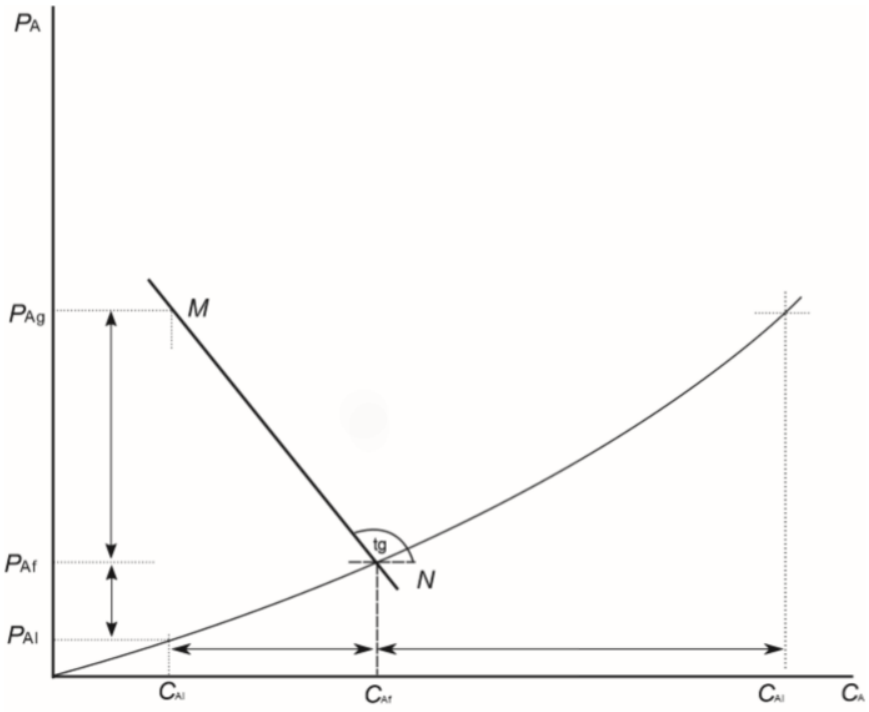
C_l je molární koncentrace absorbované složky v proudící kapalině [$mol \cdot m^{-3}$]

k_{gP} je parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi, patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v plynné fázi a na fázovém rozhraní ($P_g - P_f$) [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$]

k_{lC} je parciální koeficient prostupu látky v kapalné fázi, patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v kapalné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v kapalné fázi a na fázovém rozhraní ($C_l - C_f$) [$m \cdot s^{-1}$]

Když jsou známy hodnoty parciálních koeficientů prostupu látky ve fázích k_{gP} a k_{lC} a i obsahu složky A v jádru obou fází, tak bude rychlostní rovnice (18) v rovnovážném izotermicko-izobarickém diagramu $P_A - C_A$ představovat přímku, určenou směrnicí – (k_{lC} /

k_{gP}) a bodem s pravoúhlými souřadnicemi P_g – C_l. Izotermicko-izobarická rovnovážná rovnice (21) je v diagramu, viz Obrázek 16, monotónně rostoucí funkcí. Protože jsou hodnoty parciálních koeficientů prostupu látky k_{gP} a k_{lC} kladná čísla, tak směrnice této přímky bude mít vždy zápornou hodnotu a v diagramu se bude nacházet ve druhém kvadrantu. V diagramu jsou zobrazeny hnací síly přestupu látky v jednotlivých fázích, parciální hnací síly, hnací síly přestupu látky mezi fázemi a úhrnné hnací síly. Za tohoto předpokladu je určování rychlosti prostupu látky přes mezifázové rozhraní snadnější [5].



Obrázek 16: Izotermicko-izobarický diagram P_A – C_A [4]

Společný bod N zobrazených čar určuje poměry na mezifázovém rozhraní. Graficky se souřadnice bodu N (P_A, C_A) určí po přeložení směrnice (23) bodem M (P_A, C_A) [4]:

$$tg\alpha = -\left(\frac{k_{lC}}{k_{gP}}\right) \tag{23}$$

kde k_{gP} je parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi, patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v plynné fázi a na fázovém rozhraní (P_g – P_f) [mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1}]

k_{lC} je parciální koeficient prostupu látky v kapalné fázi, patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v kapalné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v kapalné fázi a na fázovém rozhraní (C_l – C_f) [m · s^{-1}]

Platí to, že přestup látky mezi fázemi bude tím rychlejší, čím větší bude rozdíl v koncentraci látky ve zmíněné fázi a na mezifázovém rozhraní. Jde o stav, kdy je soustava do

rovnovážného stavu vzdálenější. Proces difuzního prostupu látky mezi fázemi je dovršen po dosažení mezifázové rovnováhy. Tato situace může nastat pouze teoreticky. Rovnováha nastane po nekonečně dlouhé době kontaktu fází nebo na nekonečně velké stykové ploše [4].

Pro využití všech získaných součinitelů přestupu hmoty je nutné znát koncentraci na rozhraní fází, která se v praxi běžně nezná. Zavedením součinitelů prostupu hmoty se to dá vyřešit, které se definují stejně, jako v případě převodu tepla. Charakterizovány jsou součinitelem K_C, který v sobě zahrnuje přestupy hmoty v obou fázích, viz rovnice (24) [4, 26]:

$$\frac{\dot{n}_A}{A} = K_C \cdot \left(C_{Ag} - C_{Al}\right) \tag{24}$$

kde K_C je koeficient prostupu hmoty látky z jádra plynné či kapalné, přes fázové rozhraní do kapalné látky s úhrnnou hnací silou vyjádřenou rozdílem molárních koncentrací difundující složky. Podstatou K_C udává objem transportované složky A difuzí mezi fázemi při dané teplotě a tlaku, jednotkovou plochou A mezifázového rozhraní, za jednotku času, při jednotkové hodnotě hnací síly přechodu látky (C_{Ag} - C_{Al})

$\dot{n}_A$ je průtok molárního množství látky A přes fázové rozhraní [mol · s^{-1}]

A plocha mezifázového rozhraní [m^2]

C_{Ag} molární koncentrace látky A v jádře plynné fáze [mol·m^{-3}]

C_{Al} molární koncentrace látky A v jádře kapalné fáze [mol·m^{-3}]

2.4.3 Absorpce doprovázená chemickou reakcí

Při absorpci je vždy výhodný takový absorbent, který velmi dobře pohlcuje požadovanou složku. Rovnovážný parciální tlak v absorpčním roztoku je v praxi pokud možno co nejnižší. V případě hodnoty blížící se nule by se získala nejvyšší možná hnací síla absorpčního procesu. Absorbovaná složka se chemickou reakcí v absorpčním roztoku podstatně mění, a tím se vlastně z roztoku odstraňuje. Doprovodné chemické reakce májí příznivý účinek na rychlost reakce. Když se absorpcí nevytváří výsledný produkt, tak se jako absorbent zpravidla volí takový roztok, který lze po absorpci lehce regenerovat [4].

Mezi fyzikální absorpcí a absorpcí doprovázenou chemickou reakcí není ostrá hranice. Chemická stránka děje má vliv na rychlost absorpce, ale nemá výrazný efekt, a proto se zařazuje do fyzikální absorpce. Ale v jiných případech může mít chemická reakce na rychlost absorpčního procesu značný a rozhodující vliv [5].

Rychlost absorpce s chemickou reakcí je ovlivňována současně rychlostí fyzikální difúze a rychlostí chemické reakce. Urychlení absorpce vlivem chemické reakce se charakterizuje reakčním faktorem, který vyjadřuje kolikrát se hodnota koeficientu prostupu hmoty zvýší v důsledku doprovodné chemické reakce vůči jeho hodnotě bez doprovodné reakce za jinak stejných podmínek. Reakční faktor může být definován pomocí Hattova kritéria *Ha* [25, 26]:

$$Ha = \frac{\sqrt{\left(r \cdot \frac{D_A}{c_A}\right)}}{K_{gC}} \tag{25}$$

kde *Ha* je Hattovo kritérium [1]

r je rychlost reakce vztažená k jednotkovému objemu reakční směsi [mol·m^{-3}·s^{-1}]

D_A je difúzní koeficient složky A v kapalné fázi [m^2·s^{-1}]

c_A je molární koncentrace absorbované složky v plynné fázi [mol·m^{-3}]

K_{gC} je koeficient prostupu hmoty bez chemické reakce [m·s^{-1}]

Vždy, když je rychlost chemické reakce značně menší než rychlost difúze (hodnoty Hattova kritéria řádu 10^{-2} a menší), pronikne absorbovaná složka během průchodu absorbérem do celého objemu kapaliny. Během toho času ale nestihne zreagovat v kapalině významný podíl složky. Při středně velké hodnotě rychlosti chemické reakce a dostatečné rychlosti fyzikální difúze (hodnoty Hattova kritéria řádu 10^{-1} až 10^0) opět složka pronikne do celého objemu kapaliny a z velké části zreaguje. Rychlost absorpce je pak úměrná době, po kterou je kapalina v absorbéru zadržována. Je-li hodnota rychlosti chemické reakce vysoká (hodnoty Hattova kritéria 10^0 a větší), přemění se veškerá absorbovaná složka už v blízkosti fázového rozhraní na produkt chemické reakce. Rychlost absorpce je pak úměrná velikosti plochy fázového rozhraní [26].

2.4.4 Systém amoniak - voda

Aby bylo možné zkoumat celkový procesu dějící se v koloně kontaktoru, tak je důležité zhlédnout chování čpavku ve vodě a následně samotnou reakci s vybranou kyselinou. To vše je spojenou se samotným cílem věcí, a to odstraňování dusíkatých látek z různých systémů. Čpavek je ve vodě ve formě rozpuštěného plynu NH_3 (g) nebo v iontové formě NH_4^+ [25].

Celkový obsah hydrátu NH_3 ve vodě lze zapsat jako:

$$c_{NH_3.H_2O} = c_{NH_4^+} + c_{OH^-} \tag{26}$$

kde $c_{NH_3.H_2O}$ je koncentrace rozpuštěného hydrátu NH_3 [mol·dm^{-3}]

$c_{NH_4^+}$ je koncentrace amonných iontů [mol·dm^{-3}]

c_{OH^-} je koncentrace hydroxidových iontů [mol·dm^{-3}]

Proces rozpouštění čpavku do vody je vidět v následujících rovnicích:

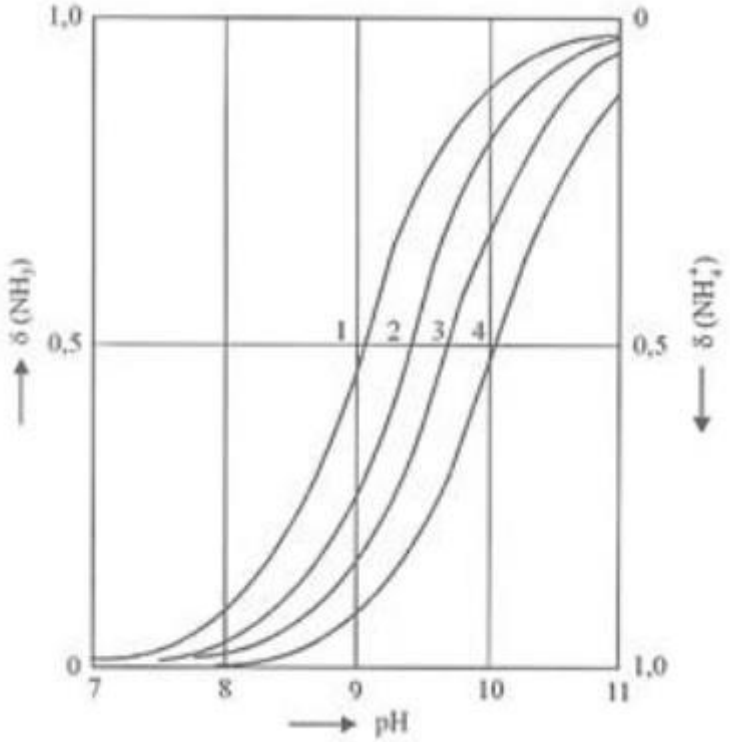
$$\begin{aligned} &NH_3(g) + H_2O \leftrightarrow NH_3.H_2O && \log K_0 = 1{,}75 \\ &NH_3.H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- && \log K_1 = -4{,}75 \\ &NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+ && \log K_2 = -9{,}25 \end{aligned} \tag{27}$$

Distribuční koeficient δ vyjadřuje poměrné zastoupení jednotlivých forem amoniaku. Tento koeficient se definuje jako poměr koncentrace dílčí složky k celkové koncentraci. Hodnot může nabývat od 0 do 1 [25].

$$c_{NH_3.H_2O} = \delta_0 \cdot c_{NH_3} \tag{28}$$
$$c_{NH_4^+} = \delta_1 \cdot c_{NH_3}$$
$$c_{OH^-} = \delta_2 \cdot c_{NH_3}$$

kde δ_0 je distribuční koeficient hydrátu amoniaku [1]
δ_1 je distribuční koeficient amonného iontu [1]
δ_2 je distribuční koeficient hydroxidového iontu [1]

Výskyt jedné nebo druhé formy amoniaku ve vodě při různých teplotách ukazuje Obrázek 17:



Obrázek 17: Distribuční diagram NH_3 – NH_4^+; 1 – t = 30 °C, 2 – t = 20 °C, 3 – t = 10 °C, 4 – t = 0 °C [25]

2.4.5 Látková bilance

Množství látky, které vstoupí do systému (plyn) na vstupu a výstupem ze systému odchází se musí rovnat množství látky, které přibude v toku kapalné fáze, viz rovnice (29) [5]:

$$\dot{G} \cdot (Y_1 - Y_2) = \dot{L} \cdot (X_1 - X_2) \tag{29}$$

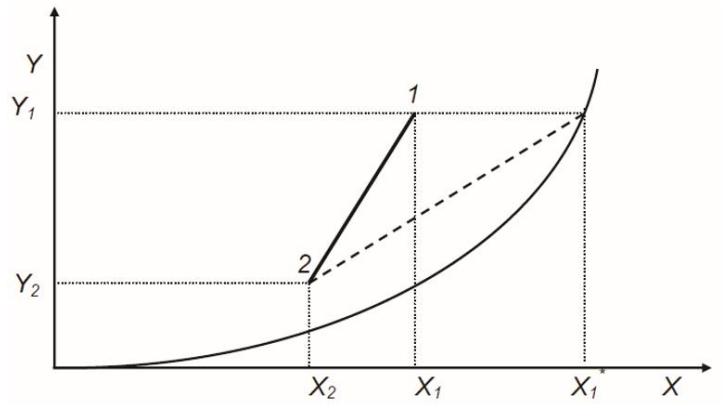
kde $\dot{G}$ je průtokové množství plynu [$dm^3 \cdot hod^{-1}$]

$\dot{L}$ je průtokové množství kapaliny [$dm^3 \cdot hod^{-1}$]

Y_1, Y_2 jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v plynné fázi na spodku, respektive na hlavě absorbéru [-]

X_1, X_2 jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v kapalné fázi, respektive na hlavě absorbéru [-]

Na Obrázku 18 jsou znázorněna rovnovážná data v Y – X diagramu, přičemž vznikla rovnovážná křivka. Do grafu lze vynést i okrajové stavy systému absorbéru a získat tak pracovní přímku 1 – 2 [27].

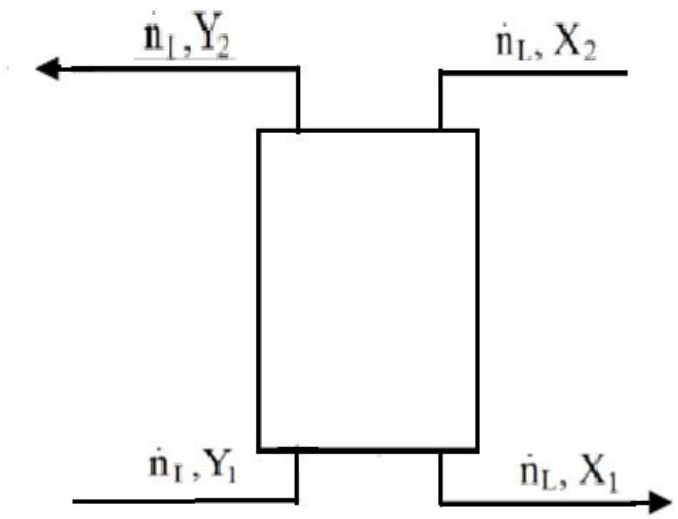


Obrázek 18: Y - X diagram pro rovnovážný systém izotermicko-izobarický [27]

Z toho se může logicky soudit, že je-li pracovní přímka nad rovnovážnou křivkou, tak probíhá absorpce. Je-li pracovní přímka pod rovnovážnou křivkou, tak probíhá desorpce. Přerušovaná čára na Obrázku 18 ukazuje stav absorpce s minimální spotřebou kapaliny a větší vzdálenost pracovní přímky a rovnovážné křivky poukazuje na vhodnější podmínky absorpce či desorpce [5, 10].

Vlivem vývinu absorpčního tepla se rovnovážná křivka může posunout doleva. Při nedostatečném přebytku vody by mohlo teoreticky v horní části kolony k tomuto nežádoucímu jevu dojít [28].

Absorbéry se dnes běžné konstruují v protiproudém uspořádání, a to jak absorbéry s přerušovaným i nepřerušovaným kontaktem fází. Ale kontaktor, diskutován v experimentální části mé práce, má uspořádání protiproudé. Rovnici látkové bilance absorbované složky za ustáleného stavu v protiproudém absorbéru je možné sestavit dle schématu, jež zobrazuje Obrázek 19 [4, 27]:



Obrázek 19: Schéma protiproudého absorbéru [4]

$$\dot{n} = \dot{n}_I \cdot (Y_1 - Y_2) = \dot{n}_L \cdot (X_1 - X_2) \tag{30}$$

kde $\dot{n}$ je ustálený tok látkového množství absorbované složky A) absorbérem z plynné do kapalné fáze [mol·s^{-1}]

$\dot{n}_I$ je ustálený tok látkového množství inertní složky I absorbérem v plynné fázi [mol·s^{-1}]

$\dot{n}_L$ je ustálený tok látkového množství čistého rozpouštědla S absorbérem v kapalné fázi [mol·s^{-1}]

Y_1, Y_2 jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v plynné fázi na spodku, respektive na hlavě absorbéru [-]

X_1, X_2 jsou relativní molové zlomky absorbované složky dole v kapalné fázi, respektive na hlavě absorbéru [-]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Experimentální zařízení

Experimentální aparatura s kolonou kontaktoru pro systém kapalina – kapalina byla navržena a sestavena firmou MVB Opava CZ s.r.o. v rámci projektu Epsilon TH01030820.

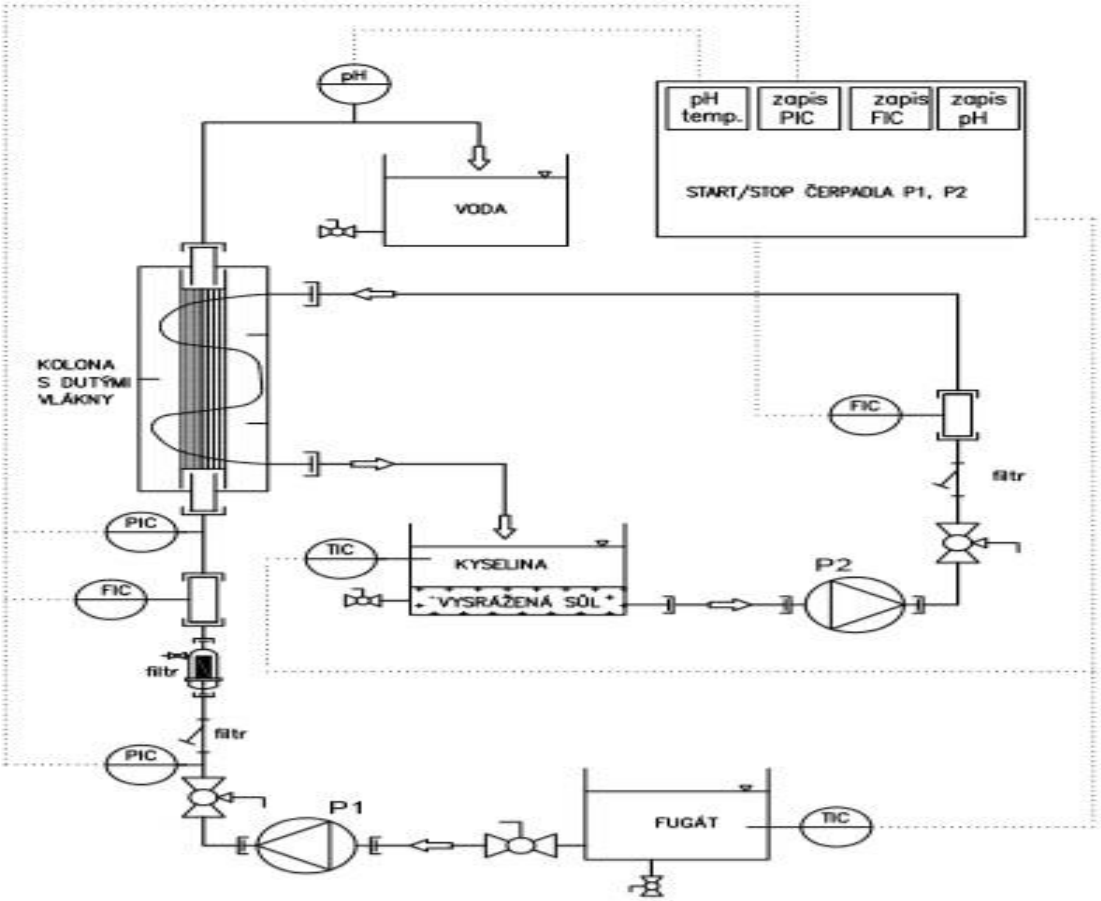
Zařízení se skládá ze 2 kapalných systémů s objemem zásobních nádob 6 l. V jednom okruhu proudí čerpadlem poháněná kapalná fáze s kyselinou. Kyselina je filtrována přes filtr a jsou kontrolovány hodnoty průtoku pomocí magneticko-indukčního průtokoměru pro vodivé kapaliny a teploty této fáze. Měření teploty je také obstaráváno 4 kompaktními teploměry v systému umístěnými v každé zásobní nádobě a jednou teplotní sondou skleněné pH sondy. Ze třetí nádoby lze odpustit vzniklý roztok soli a dále vyhodnotit. Kontaktorová kolona je středem celého zařízení, viz Obrázek 22 a Obrázek 23. Horizontální kolona je osazená čtyřmi otvory. Dva otvory slouží na vtok a výtok kyseliny. Další dva otvory situované na opačných stranách kolony slouží jako úchyt membránového modulu. Těsnost aparatury zajišťují gumové O-kroužky a teflonové pásky. Celé zařízení je vybaveno digestoří pro odsávání vznikajících plynů, které mohou uniknout malými netěsnostmi v systému či otevřenými kulovými ventily.

V druhém okruhu proudí fugát, kapalný zbytek digestátu z výroby bioplynu v bioplynové stanici, který je taktéž jako kyselina sírová čerpán přes filtr do kolony kontaktoru. Zbytek digestátu z výroby bioplynu bude nahrazen pro laboratorní potřebu různě koncentrovanými roztoky čpavku. V potrubním vedení jsou navíc 2 čidla tlaku kapaliny v systému, a to před filtrem a na vstupu do kolony kontaktoru a magneticko-indukční průtokoměr.

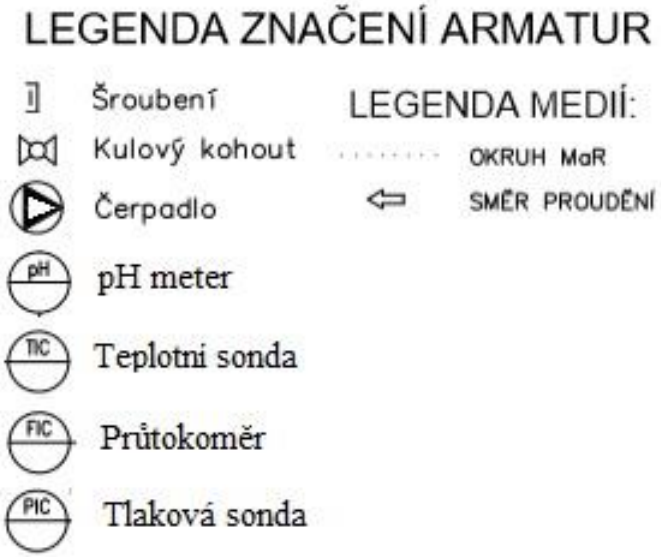
Část experimentu zabralo testování zařízení a kontrola správné funkce a plynulé regulace čerpadel, a tudíž samotného chodu Scavengeru. Průtoky se pohybovaly v maximech okolo 10 $l \cdot min^{-1}$. Toto sladění zařízení vyžadovalo během kontroly funkčnosti a těsnosti zařízení provést pár drobných úprav, aby se předešlo chybám měření.

Použití vláknových membrán zde totiž představovalo v podstatě spuštění mikroreaktoru s velkým reakčním povrchem pro výměnu hmoty. Předmětem styku obou fází na povrchu vláknových membrán byla právě neutralizační reakce roztoku čpavkové vody a roztoku kyseliny dusičné.

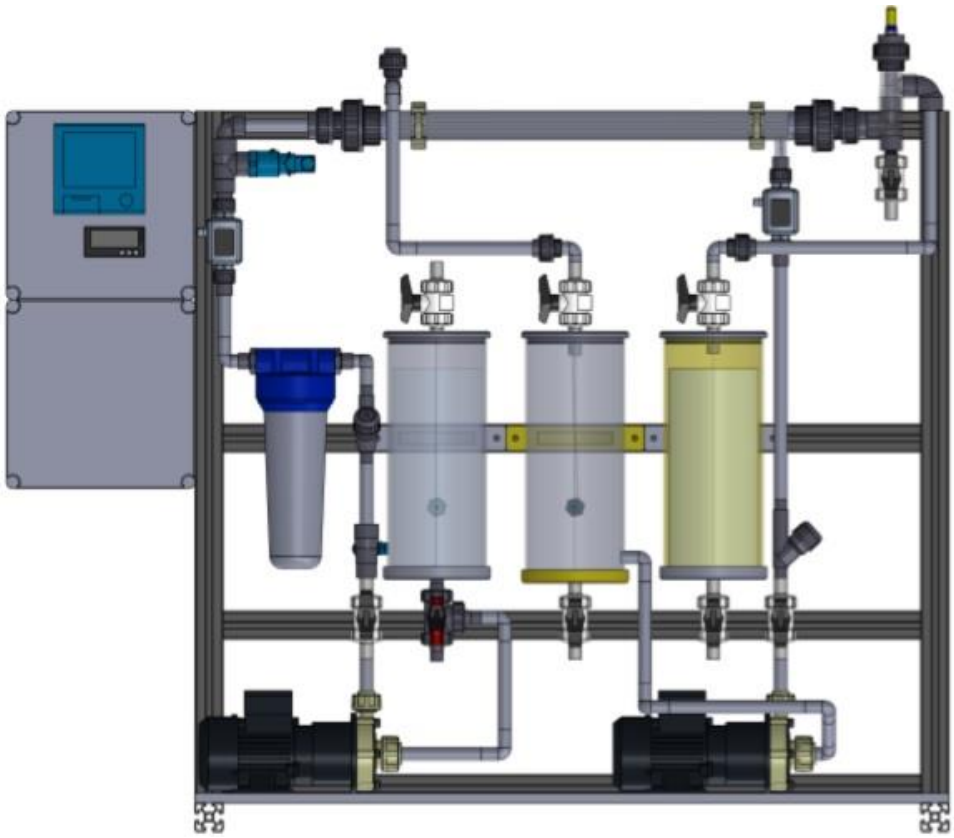
3.1.1 Schéma Scavengeru



Obrázek 20: Schéma Scavengeru, kontaktoru kapalina/kapalina



Obrázek 21: Legenda k experimentální aparatuře



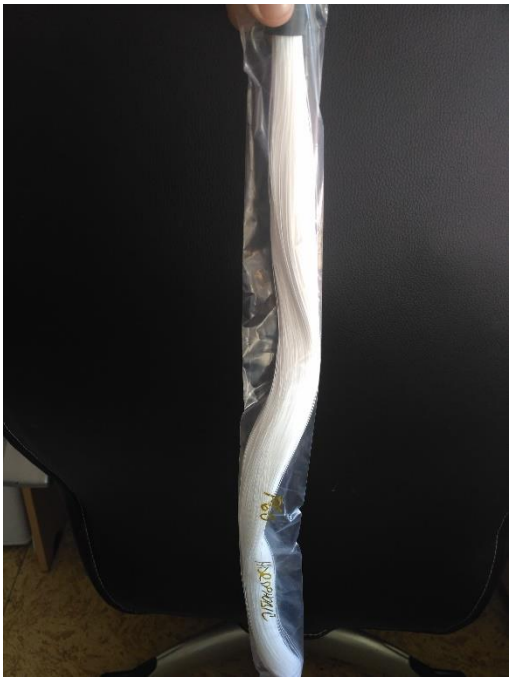
Obrázek 22: Model Scavengeru [29]

Obrázek 23: Experimentální zařízení v laboratoři

3.1.2 Kolona s dutými vlákny

Kolona obsahuje svazek dutých, porézních PP vláken. Jedná se samozřejmě o hydrofobní materiál, jehož nejdůležitější parametry shrnuje Tabulka 5 [30]:

Obrázek 24: Kolona s dutými vlákny



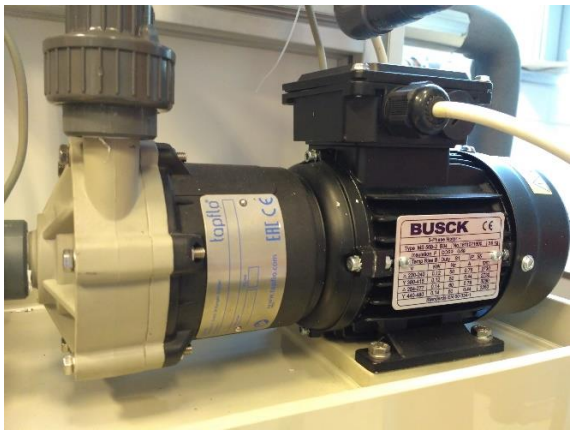
Obrázek 25: Modul PP vláknových membrán před měřením v krycím obalu [30]

Tabulka 5: Parametry použitých polyropylenových vláknových membrán [30]

Průměr vláken	0,6 μm
Chování v kapalině	hydrofóbní
Specifický povrch	0,4 m^2
Počet vláken	300

3.1.3 Čerpadlo pro okruh s kyselinou CTM 20-7P-01P

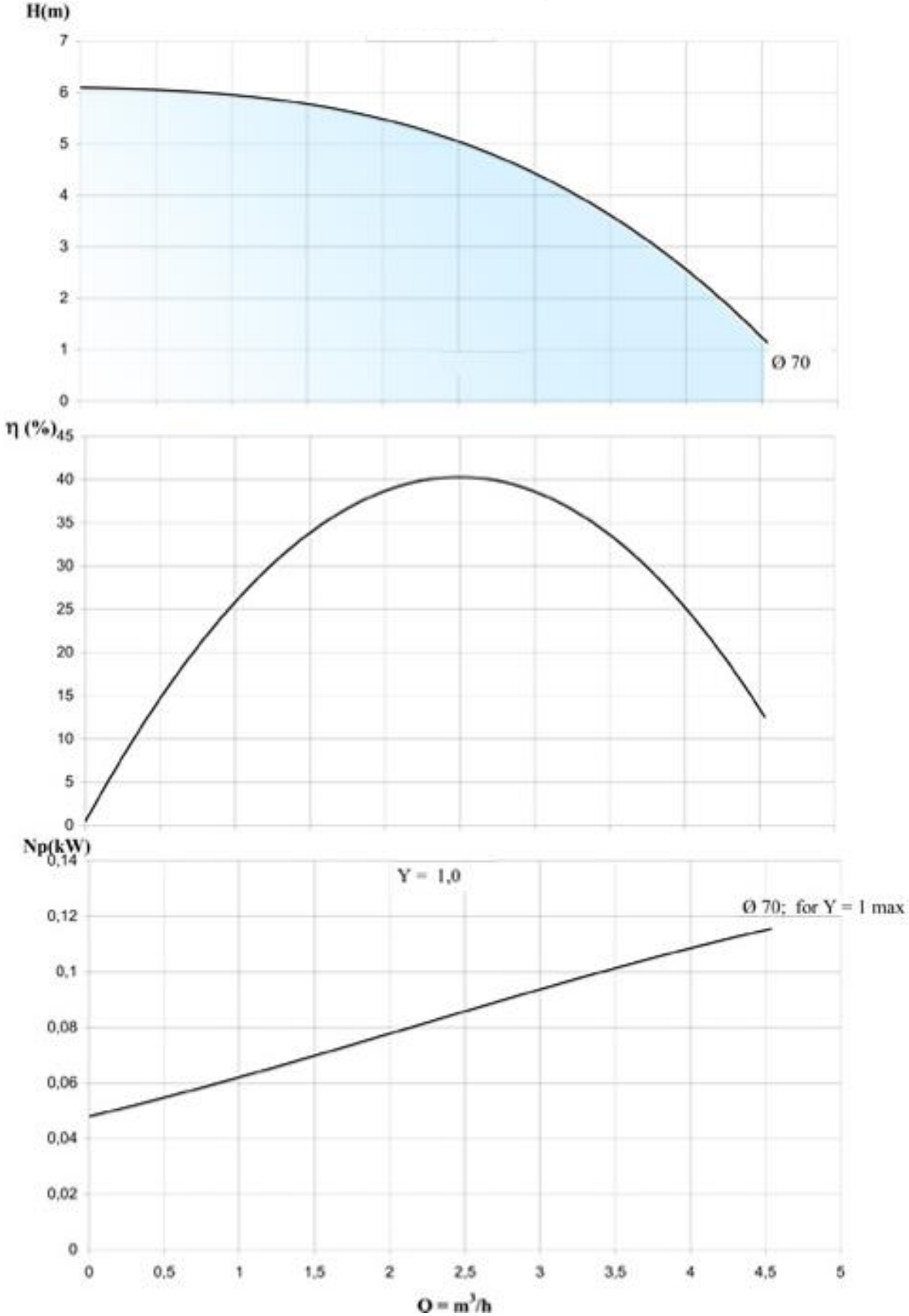
Čerpadlo pro okruh s kyselinou bylo použito CTM 20-7P-01P, horizontální odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou od firmy Tapflo v materiálovém provedení PP. Vybráno bylo z důvodu kvalitního zpracování touto švédskou firmou a spolehlivým chodem. Jeho nejvyšší účinnost se pohybuje v okolo 2 – 2,5 $m^3 \cdot hod^{-1}$, což bylo zcela postačující, viz Obrázek 28 [31].



Obrázek 26 a 27: Odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou CTM 20-7P-01P [32]

Tabulka 6: Technické parametry odstředivého čerpadla s magnetickou spojkou CTM 20-7P-01P [33]

Výkon motoru	0,12 kW
Maximální otáčky	3000 $ot \cdot min^{-1}$
Maximální čerpací výkon	49 $l \cdot hod^{-1}$
Maximální pracovní tlak	10 bar
Pracovní teplota	0 – 70 °C



Obrázek 28: Charakteristiky čerpadla řady CTM 20-7 [31]

3.1.4 Čerpadlo pro okruh s fugátem D-050N-50/B-12

Použité čerpadlo pro fugát je D-050N-50/B-12, dávkovací čerpadlo od firmy Doseuro v materiálovém provedení PP. Tohle italské čerpadlo bylo zvoleno pro svou spolehlivost a velkou variabilitu nastavení čerpaných dávek kapaliny [34, 35].

Obrázek 29 a 30: Dávkovací čerpadlo D-050N-50/B-12 [34]

Tabulka 7: Technické parametry dávkovacího čerpadla D-050N-50/B-12 [35]

Výkon motoru	0,18 kW
Maximální otáčky	3000 ot·min^{-1}
Maximální čerpací výkon	49 l·hod^{-1}
Maximální pracovní tlak	10 bar

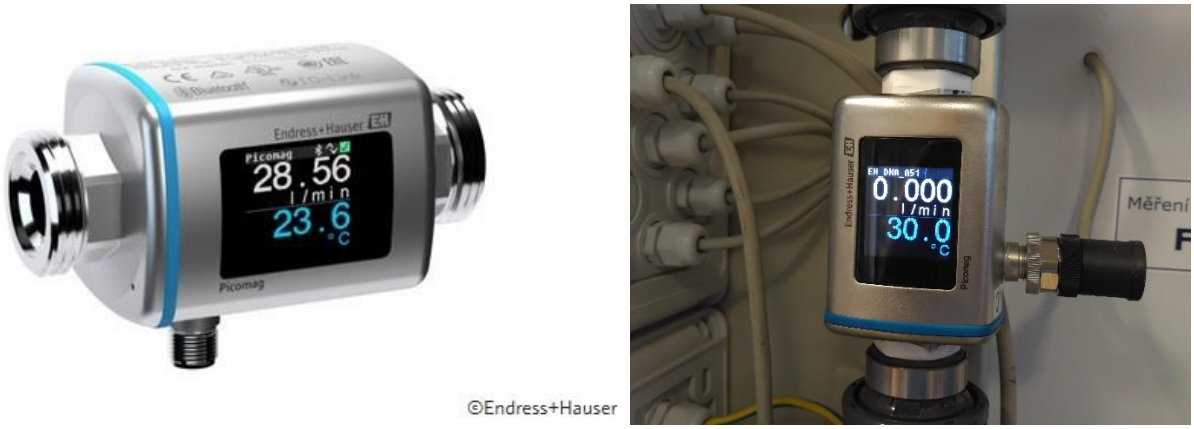
3.1.5 Filtr pevných částic

Pro čistotu kapalného okruhu s fugátem, čpavkovou vodou, byl vložen filtr pevných částic s velikostí pórů 10 µm a 0,5 mm. V případě zanesení systému, hlavně duté vláknové membrány v koloně, by byla velice snížená účinnost celého procesu přenosu hmoty. Pro okruh s kyselinou byl namontován filtr o velikosti částic 0,5 mm.

Obrázek 31 a 32: Filtr pevných částic 10 µm a 0,5 mm

3.1.6 Magneticko-indukční průtokoměr pro vodivé kapaliny – Picomag DMA 20

V měřeních byly použity 2 obousměrné elektromagnetické průtokoměry Picomag DMA20 značky Erdness + Hauser. Výhodou těchto průtokoměrů je robustní nerezová konstrukce, která s výhodou postačuje u tohoto modelu pro průtoky až 50 $l \cdot min^{-1}$. Lze zapojit přes rozhraní IO-Link do různých sběrnicových systémů, kde je zaznamenávána i teplota. Nelze opomenout ani ovládání přes Bluetooth [36].



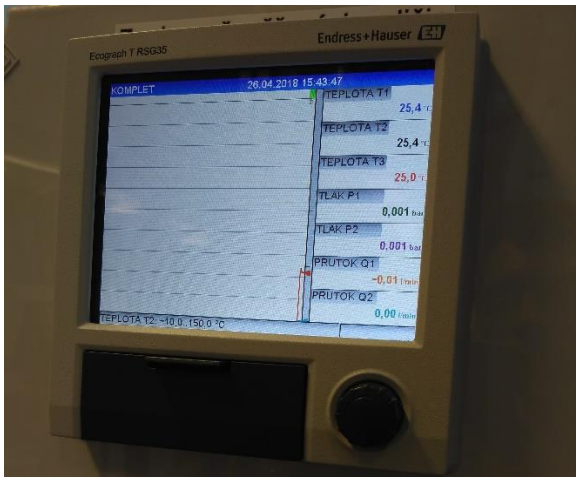
Obrázek 33 a 34: Elektromagnetický průtokoměr Picomag DMA20 [36]

Tabulka 8: Technické parametry průtokoměru Picomag DMA20 [36]

Princip měření	Elektromagnetický
Procesní tlak	0 – 16 bar
Minimální vodivost	20 µS · cm^{-1}
Teplotní rozsah média	-10 – 70 °C
Odchylka měření průtoku	± 2 % hodnoty, ± 0,5 % rozsahu
Odchylka měření teploty	± 2,5 °C
Jednotky měření	l · min^{-1} a °C
Okolní teplota měření	-10 – 60 °C

3.1.7 Univerzální grafický záznamník dat – Ecograph T RSG35

Pro kontinuální zaznamenávání a kontrolu dat byl použit zapisovač dat Ecograph T RSG35 od firmy Erdness + Hauser. Data lze ukládat buď do interní paměti zařízení nebo i na SD kartu. Lze zapojit až 12 zařízení od kterých lze přijímat signál. V mém případě byl použit pro záznam dat teplot, tlaků a průtoků na různých místech zařízení. Šlo o důležité hodnoty výchozích kapalin v zásobních nádržích a kapalin po výstupu z kolony [37].



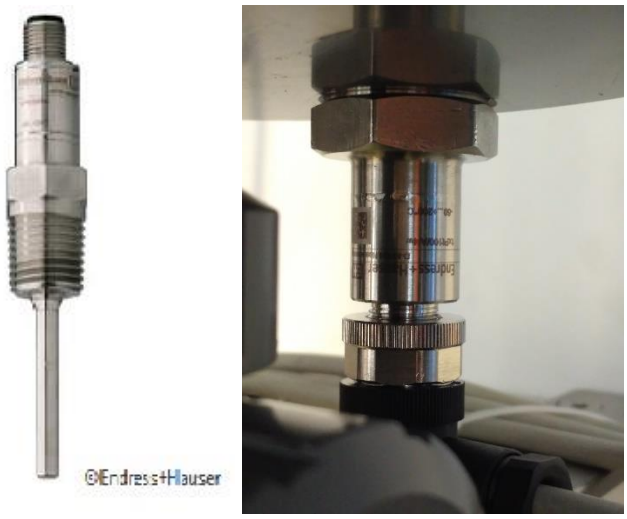
Obrázek 35 a 36: Zapisovač dat - Ecograph T RSG35 [37]

Tabulka 9: Technické parametry zapisovače dat Ecograph T RSG35 [37]

Rozsah teplot měření	-20 – 60 °C
Okolní teplota měření	-10 – 50 °C
Okolní vlhkost při měření	5 – 85 %

3.1.8 Kompaktní teploměr – Easytemp TMR 31

V zařízení byly taktéž použity 4 kompaktní teploměry TMR 31 od firmy Erdness + Hauser pro kontrolu teplot kapalin v systému, viz technické parametry v Tabulce 10. Vybrány byly zejména pro své tělo z nerezové oceli a krátké doby odezvy [38].



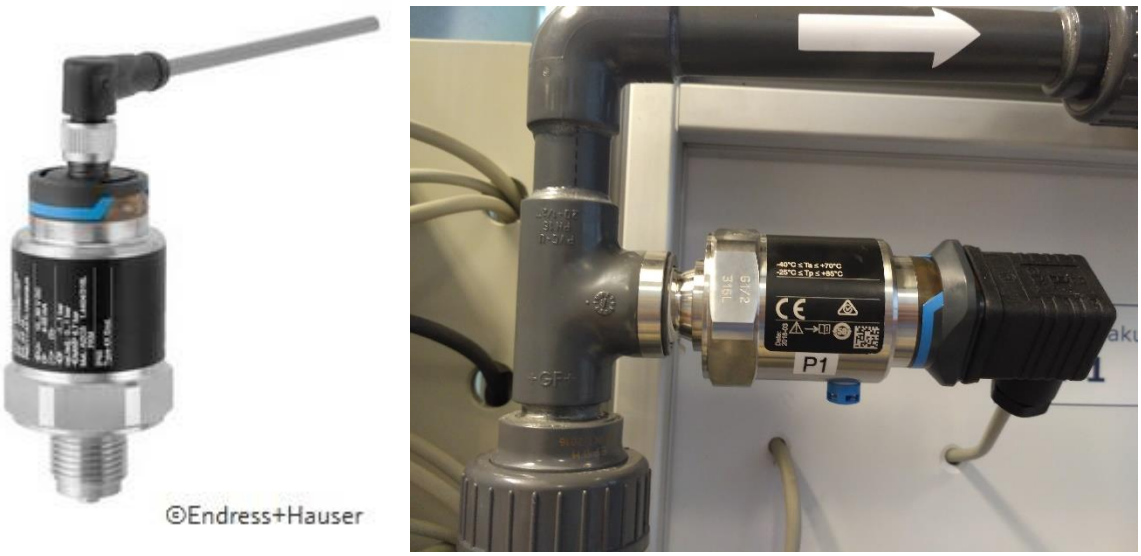
Obrázek 37 a 38: Kompaktní teploměr Easytemp TMR 31 [38]

Tabulka 10: Technické parametry kompaktního teploměru Easytemp TMR 31 [38]

Princip měření	Odporový snímač teploty
Rozsah teplot měření	-50 – 200 °C
Doba odezvy pro 50 °C a 90 °C	1 s, 2 s
Maximální procesní tlak (20 °C)	100 bar

3.1.9 Převodník tlaku – Cerabar PMC11

Dále byly použity v sestavě zařízení také 2 převodníky tlaku Cerabar MC1 od firmy Erdness + Hauser pro kontrolu tlaků v systému. Zvoleny byly pro velký měřicí rozsah tlaků a bezolejový keramický senzor, který taková měření právě umožňuje [39].



Obrázek 39 a 40: Převodník tlaku Cerabar PMC11 [39]

Tabulka 11: Technické parametry převodníku tlaku PMC11 [39]

Princip měření	Přetlak
Rozsah teplot měření	-25 – 85 °C
Přesnost měření	0,5 %
Rozsah měření tlaků	0,4 – 400 bar
Okolní teplota měření	-40 – 70 °C

3.1.10 1kanálový převodník – Liquiline CM14

K činnosti zapisovače dat Ecograph T RSG35 bylo třeba ještě zapojit měření pH kapalin. Zvolen byl 1kanálový převodník Liquiline CM14, který dále dokáže měřit i vodivost či množství rozpuštěného kyslíku [40].

Obrázek 41 a 42: 1 kanálový převodník CM14 [40]

Obrázek 43: Těleso sondy pro měření pH

Tabulka 12: Technické parametry 1kanálového převodníku CM14 [40]

Princip měření	Senzor ORP
Rozsah teplot měření	-40 – 85 °C
Okolní vlhkost při měření	5 – 85 %
Okolní teplota měření	-10 – 60 °C

3.2 Použité chemikálie

3.2.1 Voda

Destilovaná voda byla použita z destilační jednotky FCH VUT a neustále dle potřeby doplňována.

3.2.2 Amoniak

Použitý amoniak NH_3 (min. 25% roztok) je bezbarvý roztok s typickým štiplavým zápachem. Jako zásaditý roztok a součást odpadních bioplynů lze právě využít pro následnou výrobu hnojiv a opětovné využití dusíku v přírodě. V mém experimentu probíhala následující reakce:

$$NH_4^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- \leftrightarrow NH_4NO_3 + H_2O \tag{31}$$

Reakce je exotermická, ale pro měření to problém nebylo a zařízení zvládalo i mírně vyšší teploty.

3.2.3 Kyselina dusičná

Použitá kyselina dusičná HNO_3 (65% roztok) je bezbarvý až lehce nažloutlý roztok se silně oxidačními účinky. Pro experimenty byla vhodně naředěna a použita pro neutralizační reakci v kontaktoru.

3.3 Experiment

3.3.1 Postup měření

1. Zásobní nádoby byly nejdříve promyty zkoumanými roztoky a poté naplněny roztoky – čpavkovou vodou ve vybrané koncentraci pro daná měření a kyselinou taktéž vybrané koncentrace pro daná měření.
2. Obě čerpadla byla spuštěna a u dávkovacího čerpadla byl nastaven průtok vhodný pro celý systém tak, aby při zvoleném průtoku okolo 10 l/min nevznikaly bubliny v kontaktoru a styk fází byl tudíž co největší.
3. Na regulačním kohoutu dávkovacího čerpadla čpavkové vody byl regulován průtok roztoku a klidný tok reagentu kolonou kontaktoru.
4. Byla sledována a zapisována v určitých časových intervalech (1 minuta) hodnota pH až do vyčerpaní zásobníku z okruhu s dávkovacím čerpadlem. Hodnoty se zapisovaly pro následné výpočty úrovně prostupu hmoty. Byl brán zřetel i na další měřené hodnoty jako teplota jednotlivých kapalin, tlaky v okruzích kapalin a jejich průtoky.
5. Poté byla čerpadla vypnuta.
6. Nakonec byly oba okruhy řádně promyty destilovanou vodou a vše důkladně vyčištěno.

3.3.2 Kalibrace pH metru

Pro kalibraci pH metru WTW inoLab 7310 byly použity 2 pufry od firmy Erdness + Hauser, a to o hodnotách pH 4 a 7. Dle pokynů v návodu byla kalibrace provedena, aby mohlo být zařízení použito pro měření vzorků ze Scavengeru. Pro správnou funkci pH sondy byla sonda uchovávána po měření v 3M roztoku KCl.

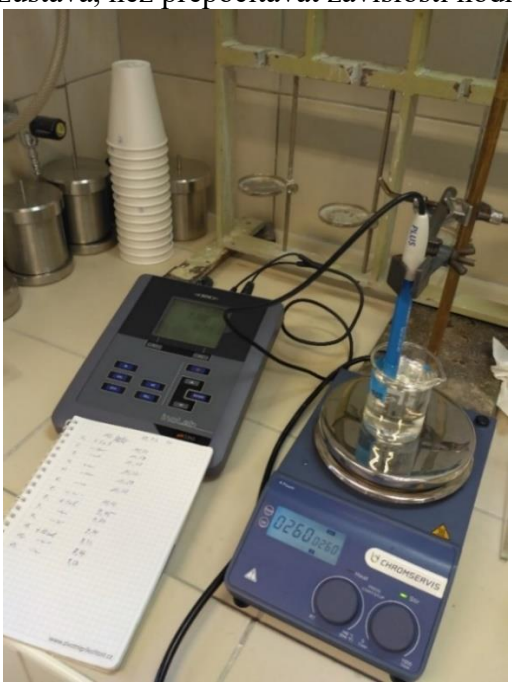
Obrázek 44: Pufry pro kalibraci pH metru WTW inoLab 7310 o hodnotách pH 4 a 7

Obrázek 45: pH metr WTW inoLab 7310

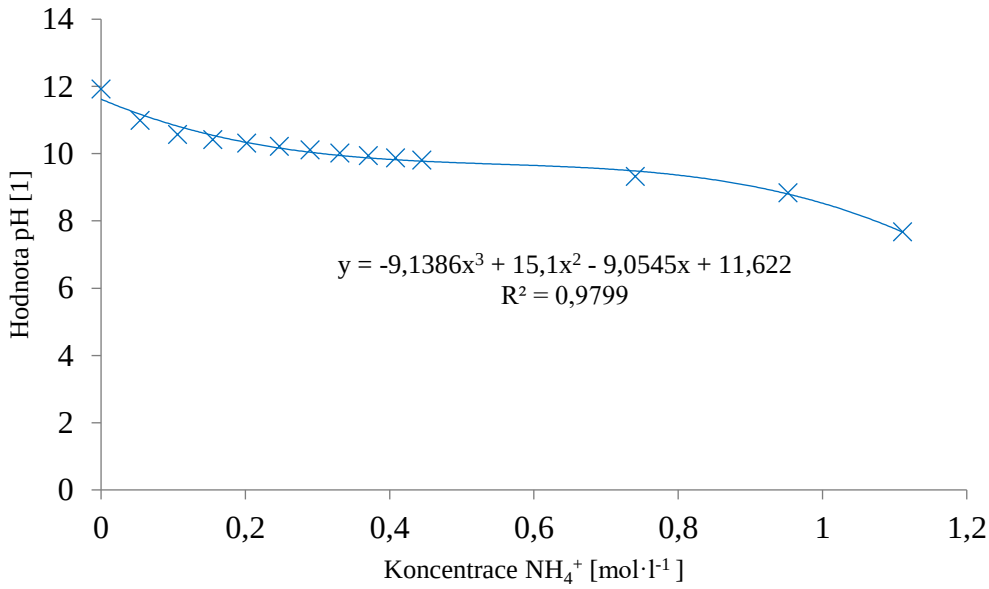
4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Kalibrace pro experiment

Po kalibraci pH metru bylo provedeno měření s 2,6 mol·l^{-1} roztokem čpavkové vody. Do ní byla přikapávána 2,2 mol·l^{-1} kyselina dusičná a byl zjišťován průběh hodnoty pH pro následné určení koncentrace NH_3 skrze koncentraci NH_4^+ iontů v roztoku, která odpovídá jeho úbytku z roztoku do soli kyseliny dusičné. Využití kalibrace je pro rychlejší získání koncentrace amoniaku, který v roztoku zůstává, než přepočítávat závislosti hodnoty pH dílčími kroky.



Obrázek 46: Aparatura pro zjišťování průběhu pH roztoků v zařízení



Obrázek 47: Kalibrační přímka pro experiment

4.2 Vlastní experiment

Pro začátek experimentu bylo zařízení promyto stejným objemem (6 l) zředěné kyseliny pro čerpací okruh kyseliny, který byl poté použit pro měření samotné. To samé platilo pro okruh fugátu, čpavkové vody. Ten byl taktéž promyt 6 l čpavkové vody pro smočení celé soustavy zkoumaným médiem.

4.2.1 První série měření

Následně byly oba okruhy zaplněny zkoumanými roztoky, a to 2,6 $mol \cdot l^{-1}$ roztokem čpavkové vody a 4,4 $mol \cdot l^{-1}$ roztokem kyseliny dusičné. Okruh s kyselinou byl spuštěn cca o minutu dříve než okruh se čpavkovou vodou. Kyselý okruh byl natlakován na tlak přibližně 1 bar a nastaven na průtok 0,5 $l \cdot min^{-1}$. Okruh s fugátem byl spuštěn s výkonem dávkovacího čerpadla nastaveným na maximum, čímž byl nastaven průtok čpavkové vody na 0,75 $l \cdot min^{-1}$. Čpavková voda procházející kolonou ve vláknových membránách reagovala s protisměrně proudící kyselinou v plášti kolony.

V prvních experimentech se ale toto nastavení systému ukázalo jako nešťastné, jelikož hodnota pH výrazně neklesala a měnila se jen minimálně. Celkem čtyřikrát se to potvrdilo a ani změna koncentrace či čpavkové vody na to vliv neměla. Použity byly také kombinace 2,6 $mol \cdot l^{-1}$ čpavkové vody a 2,2 $mol \cdot l^{-1}$ roztoku kyseliny dusičné a také 1,3 $mol \cdot l^{-1}$ čpavkové vody a 2,2 $mol \cdot l^{-1}$ kyseliny. Nakonec jsem vyzkoušel koncentrace 1,3 $mol \cdot l^{-1}$ čpavkové vody a 4,4 $mol \cdot l^{-1}$ kyseliny dusičné. Regulace průtoku roztoku kyseliny dusičné byla korigována v rozmezích 0,5 $l \cdot min^{-1}$ – 3 $l \cdot min^{-1}$ – 12,7 $l \cdot min^{-1}$ v maximu. Vše dle předpokladu urychlilo růst pH do vysoce zásaditých hodnot blízkých hodnotě 12 nebo také stagnaci hodnoty pH. Teplota se pohybovala v obou okruzích v rozmezí 33 – 40 °C dle použitých koncentrací médií, kdy měření zabralo 10 minut.

Tabulka 13: Udržované parametry při měřeních

Tlak pro okruh fugátu	1 bar
Průtok fugátu	0,75 $l \cdot min^{-1}$
Objem fugátu	6 l
Objem roztoku kyseliny	6 l
Specifický povrch vláken	0,4 m^2

4.2.2 Druhá série měření

Ve druhé sérii měření byly čerpací okruhy vyměněny. Oba okruhy byly důkladně promyty destilovanou vodou a následně opět prolity testovaným roztokem o dané koncentraci. Zde byly hodnoceny koncentrace stejné dvojice koncentrací roztoků jako v první sérii. Objemy byly taktéž stejné, a to 6 l pro každý okruh. Celkem byla provedena 4 měření vybraných koncentrací.

Proces reakce v čase 10 minut byl již jiný. Hodnota pH byla snáze zaznamenatelná ve stále cirkulujícím okruhu se čpavkovou vodou. Průtoky čpavkové vody byly jemně regulovány v rozsahu 3 $l \cdot min^{-1}$ – 6 $l \cdot min^{-1}$, přičemž průtok roztoku kyseliny dusičný byl udržován na hodnotě 0,75 $l \cdot min^{-1}$. Díky lepšímu nastavení magneticko-indukčních průtokoměrů pro vodivé kapaliny šlo sledovat i celkový průtok kapaliny. Do grafického záznamníku byla

nastavena i teplota od skleněné pH sondy a byly vyměněny 3 teplotní čidla v nádobách s roztoky pro měření. V měřeních se ukázalo, že celých 6 l roztoku procirkuluje za měření asi 3x. Pro kontrolu byla nasazena skleněná elektroda i pro hodnocení hodnoty pH okruhu s roztokem kyseliny dusičné. Toto měření, ale nebylo zcela úspěšné, protože mohlo dojít nasycení povrchu skla protony a elektroda přestala být k dalšímu snižování pH citlivá, což by odpovídalo tzv. kyselé chybě elektrody. Na Obrázku 48 je vidět poslední hodnota měření pH roztoku 4,4 mol·l^{-1} kyseliny dusičné.

V důsledku správné funkce membránového kontaktoru se dost často v provozu upravuje pro odstranění čpavku hodnota pH roztoku přidáním vhodného zásaditého roztoku proto, aby se udržela vhodná hnací síla procesu membránové separace. Například většina fugátů, které mají být takto upravovány pro odstraňování čpavku, mají pH v rozmezí 6 až 8, nižší než v mém experimentu. To vše se může promítnout do celkových nákladů na provoz těchto kontaktorů, nejen samotný proces.

Obrázek 48: Hodnota pH roztoku 4,4 mol·l^{-1} kyseliny dusičné

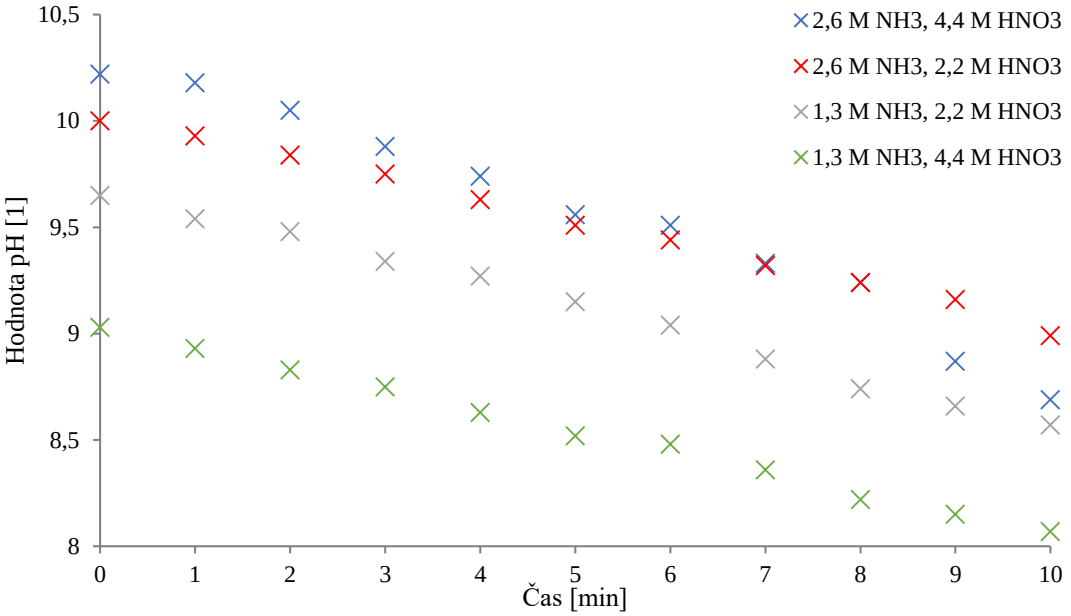
4.3 Koncentrace amoniaku a hodnota pH

Množství absorbovaného amoniaku bylo zjištěno využitím kalibrační rovnice, viz Obrázek 47.

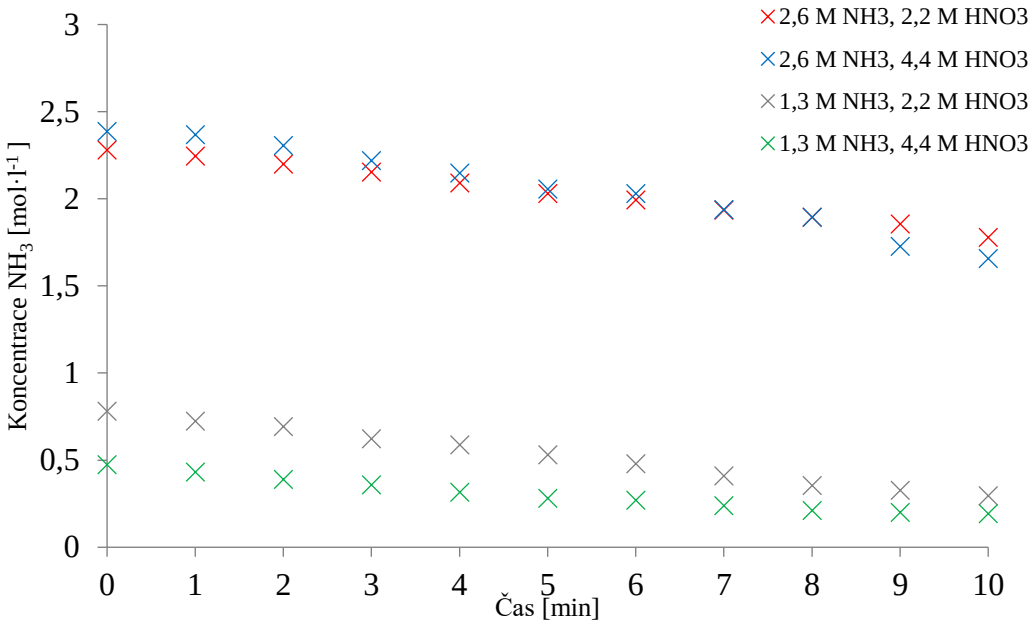
$$y = -9{,}1386x^3 + 15{,}1x^2 - 9{,}0545x + 11{,}622 \qquad (32)$$
$$R^2 = 0{,}9799$$

V závislosti na koncentraci byly použity i získané hodnoty pH pro vytvoření jejich závislosti na čase, viz Obrázek 49 a Obrázek 50. Hodnoty pH i koncentrací NH_3, které byly vypočteny z rozdílů původní koncentrace NH_3 a vzniklých koncentraci NH_4^+, klesají s delší expozicí roztoku kyseliny dusičné a klesaly by i dále, kdyby se roztok nechal procirkulovat systémem déle. Pro účel testování to ovšem stačilo a lze vidět jasný trend. Pro vybrané dvojice koncentrací je vidět, že pokles hodnoty pH v čase byl téměř stejný. Startovní hodnoty pH se mírně lišily. Pokles hodnoty pH za měření se pohyboval okolo hodnoty 1. Úpravou

zařízení pro trvalou cirkulaci roztoků a volbou méně koncentrovaných roztoků by byl výsledek ještě jasnější a předpokládaným trendem by dospěl do fáze silného přebytku kyseliny a jejího difundování do dutých vláknových membrán v koloně s výjimkou případu 2,6 mol·l^{-1} roztoku čpavkové vody a 4,4 mol·l^{-1} roztoku kyseliny dusičné.



Obrázek 49: Závislost pH na čase experimentů



Obrázek 50: Závislost koncentrace NH_3 na čase experimentů

4.4 Účinnost procesů odstraňování amoniaku

$$\eta = \frac{\Delta n_{NH_3}}{n_{NH_3\ vstup.}} \cdot 100 = \frac{(n_{NH_3\ vstup.} - n_{NH_3\ výstup.})}{n_{NH_3\ vstup.}} \cdot 100 \tag{33}$$

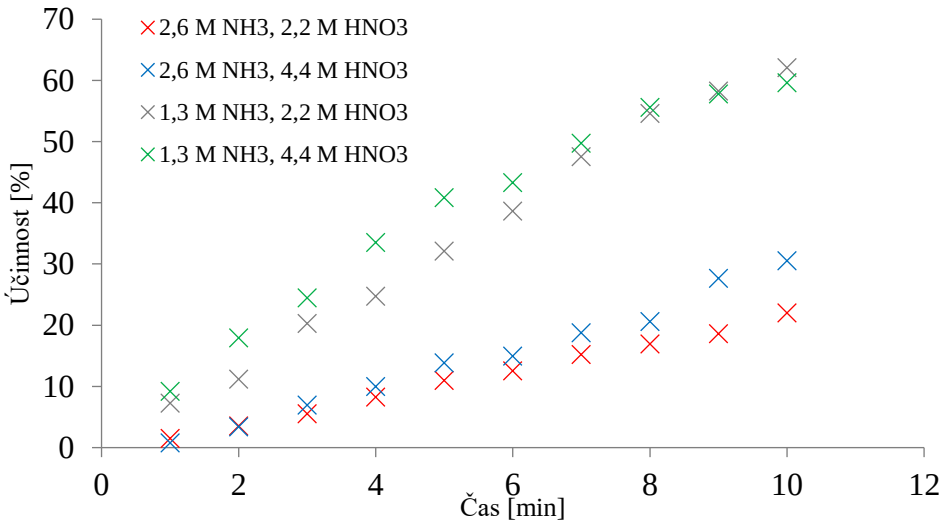
kde η je účinnost odstraňování amoniaku [%]

Δn_{NH_3} je rozdíl látkových množství NH_3 na vstupu a výstupu kolony kontaktoru [mol]

$n_{NH_3\ vstup.}$ je látkové množství NH_3 na vstupu do kolony kontaktoru [mol]

$n_{NH_3\ výstup.}$ je látkové množství NH_3 na výstupu z kolony kontaktoru [mol]

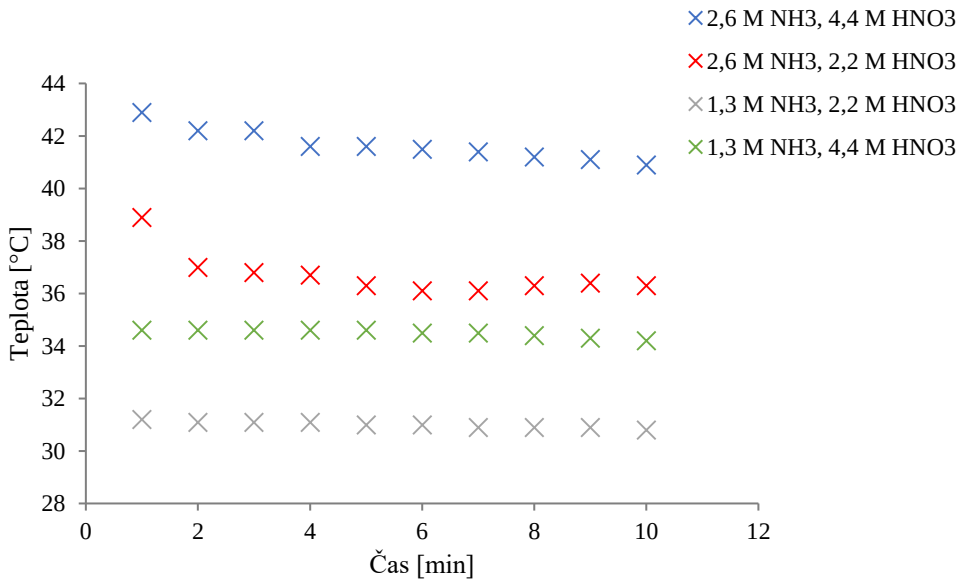
Vypočtené hodnoty účinnosti odstraňování amoniaku z roztoků byly vyneseny do grafu, viz Obrázek 51. Zdánlivě na první pohled nízká účinnost je způsobena krátkým časem expozice čpavkové vody s roztokem kyseliny dusičné, která byla v přebytku s výjimkou koncentrací 2,6 mol·l^{-1} roztoku čpavkové vody a 2,2 mol·l^{-1} roztoku kyseliny dusičné. Z výsledků je vidět, že při přebytku koncentrace roztoku kyseliny dusičné je účinnost vyšší u nižší koncentrace čpavkové vody. Při vyšším přebytku koncentrace kyseliny dusičné je rozdíl v celkové účinnosti procesu znatelný, jelikož čas experimentu byl krátký. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo při použití roztoků, a to 62,1 %, což odpovídá 1,3 mol·l^{-1} roztoku čpavkové vody a 2,2 mol·l^{-1} roztoku kyseliny dusičné, protože koncentrace nebyly tak vysoké a proces byl rychlý už od začátku. Naopak nejnižší účinnost 22 % vykazovaly koncentrace 2,6 mol·l^{-1} roztoku čpavkové vody a 2,2 mol·l^{-1} roztoku kyseliny dusičné, kde byly koncentrace na dobu experimentu poměrně vysoké. Zejména u těchto nižších koncentrací je vidět, že by po delším čase účinnost nejspíše začala stagnovat. Při desetiminutovém experimentu je účinnost poměrně nízká. Účinnost by i nadále rostla, kdyby experiment nebo jinými slovy cirkulace trvala déle. Tím by se docílilo téměř kompletního odstranění amoniaku z roztoku samozřejmě s výjimkou systému, kde je čpavková voda v přebytku.



Obrázek 51: Závislost účinnosti procesů na čase

4.5 Závislost pH na teplotě

Závislost teploty na čase je zdůrazněna zejména proto, že reakce je exotermní a dochází k zahřívání obou roztoků, hlavně roztoku amoniaku i navzdory jeho cirkulaci v systému vnějším obalem kolony kontaktoru. Růst teploty a následný pokles je vidět i u ostatních čidel teploty. Po vylepšení zařízení byla zaznamenávána i teplota od pH sondy, která celou teplotní závislost jen potvrdila, viz Obrázek 52. Největší vývin energie byl u nekoncentrovanějších roztoků, a to 2,6 mol·l^{-1} roztoku čpavkové vody a 4,4 mol·l^{-1} roztoku kyseliny dusičné.



Obrázek 52: Závislost teploty roztoku NH_3 na čase

4.6 Koeficient prostupu hmoty

Pro výpočet koeficientu prostupu hmoty *K* byla použita rovnice (34):

$$K = \frac{c_{NH_3} \cdot V_{celk.}}{A \cdot t} \tag{34}$$

kde c_{NH_3} je koncentrace amoniaku v daném čase [mol·l^{-1}]

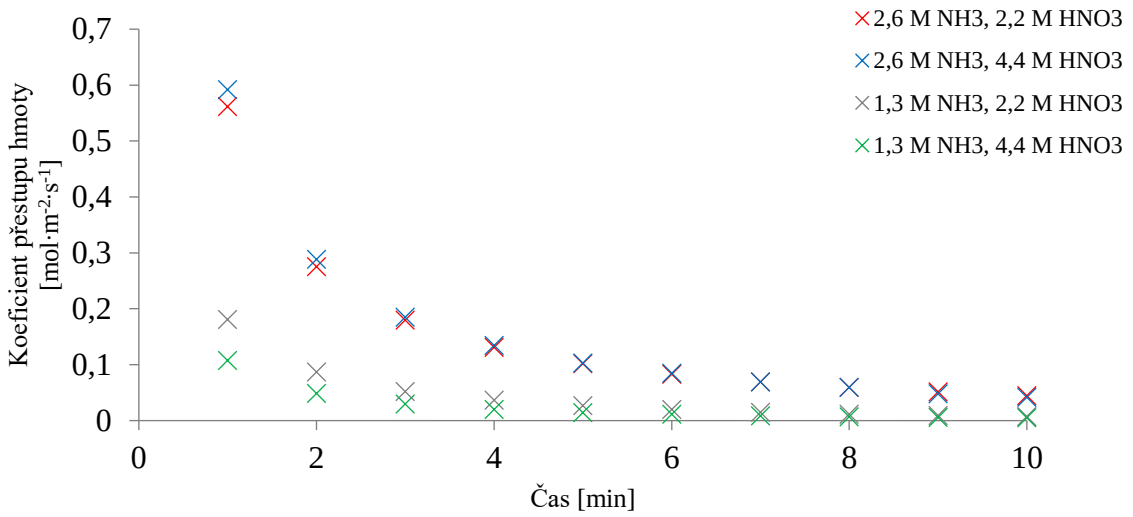
$V_{celk.}$ je celkový objem roztoku v okruhu zařízení [dm^3]

A je plocha povrchu mezifázového rozhraní [m^2]

t je čas experimentu [s]

Vypočítané koeficienty prostupu hmoty amoniaku v určitých časech experimentu byly vyneseny do grafu, viz Obrázek 53. Zde je vidět jasný trend poměrně rychlého poklesu koeficientu prostupu hmoty, v jistém smyslu i rychlosti reakce, kdy se ke konci experimentu blíží jeho hodnota téměř nule. Hned na začátku experimentu byl koeficient nejvyšší pro koncentraci roztoku čpavkové vody 2,6 mol·l^{-1} a roztoku kyseliny dusičné 4,4 mol·l^{-1}. Naopak nejnižší byl koeficient pro 1,3 mol·l^{-1} roztok čpavkové vody a 4,4 mol·l^{-1} roztok

kyseliny dusičné. Vyšší koncentrace čpavkové vody měly vždy z počátku vyšší koeficient prostupu hmoty, který následně klesal rychleji než u nižších koncentrací čpavkové vody. To je právě způsobeno vyšší koncentrací amoniaku neboli jeho větším látkovým množstvím, které prochází přes vláknové membrány. V případě nižších koncentrací, neprochází takové látkové množství skrze vláknové membrány a koeficient je nižší.



Obrázek 53: Závislost koeficientu prostupu hmoty NH_3 na čase

5 ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na teoretickou přípravu pro funkční využití membránových kontaktorů a následné řízení výběru vhodných komponent, které poté pokračovalo kontrolou sestavování zařízení firmou MVB Opava CZ s.r.o. Zařízení bylo postupně vylepšováno v průběhu měření. Nejprve navržené souproudé uspořádání bylo mnou upraveno na protiproudé uspořádání. To bylo z pohledu funkce zařízení snazší stejně jako mé další úpravy. Další úpravou k pohodlnějšímu ovládání zařízení byla výměna třífázového čerpadla okruhu s kyselinou za čerpadlo jednofázové, které šlo již zapojit do jedné rozvodné skříně, kde šlo každé čerpadlo ovládat jedním spínačem. Mezi další vylepšení patřilo také to, že se vyměnily teplotní čidla, znovu nakalibrovala skleněná pH elektroda a zapojila i teplotní sonda skleněné elektrody do grafického záznamníku. Pro doplnění byla kontrolně i nasazena skleněná pH elektroda pro kontrolu hodnoty pH okruhu s kyselinou dusičnou.

Funkce membránového kontaktoru kapalina-kapalina byla neustále pod kontrolou všech důležitých komponent zařízení, a to zejména tlakovými, teplotními a hlavně pH sondami. V mém experimentu byl uskutečněn funkční proces malého reaktoru s velkým specifickým povrchem, kde dochází k výměně hmoty v poměrně malém časovém rozpětí. Vláknové membrány tedy nemusí sloužit vůbec jako absorpční zařízení v pravém slova smyslu. Díky svému velkému specifickému povrchu a chemicky odolným materiálům jako například mnou použitý PP by mohly být využívány ve větším měřítku jako substráty usnadňující chemické reakce.

V měřeních jsem zkoumal průběh hodnoty pH a v té souvislosti koncentraci amoniaku v roztoku, která samozřejmě klesala. Z vybraných koncentrací roztoků čpavkové vody a roztoků kyseliny dusičné bylo zjištěno, že koncentrace amoniaku klesaly víceméně stejně rychle. Rychlost reakce byla mírně upravována výkonem čerpadla. Teplotní závislosti potvrdily to, že šlo o exotermní reakce a nejvyšších teplot bylo dosaženo při použití nejkoncentrovanějších roztoků. Účinnost odstraňování amoniaku ukázala, že pro získání vyšší účinnosti by bylo třeba proces nechat běžet déle nebo zajistit trvalou cirkulaci i roztoku kyseliny dusičné. Nejvyšší separace amoniaku 62,1 % byla získána tudíž u 1,3 $mol \cdot l^{-1}$ roztoku čpavkové vody a 2,2 $mol \cdot l^{-1}$ roztoku kyseliny dusičné, tedy u roztoků nejméně koncentrovaných v mém experimentu. Hodnoty účinnosti by výrazně vzrostly do svých maximálních mezí, kde by poté stagnovaly a docílilo by se maximálního účinku odstranění amoniaku z roztoku. S tím související koeficient prostupu hmoty experimentu K ukazuje na to, že v případě vyšších koncentrací obou použitých roztoků jsou jeho hodnoty vyšší, ale na druhou stranu klesají o to rychleji z důvodu styku většího látkového množství médií s vláknovými membránami, např. nejvyšší hodnota K = 0,59 $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ odpovídá právě koncentracím 2,6 $mol \cdot l^{-1}$ roztoku čpavkové vody a 4,4 $mol \cdot l^{-1}$ roztoku kyseliny dusičné. V případě nižších koncentrací, neprochází takové látkové množství skrze vláknové membrány a koeficient je nižší.

Naměřených hodnot koeficientu prostupu hmoty u námi použitých kontaktorů bylo dosaženo výrazně vyšších než u kapalinových scrubberů z našich měření v laboratoři. Hodnoty separační účinnosti byly ve srovnatelném množství kapalin a nastavených průtocích asi o 2/3 nižší než u mnou zkoumaného kontaktoru s vláknovými PP membránami. To jen

potvrzuje, že kontaktorová zařízení jsou účinnější a skladnější než kapalinové scrubbery a jejich využití s kombinaci s flexibilitou má neustále potenciál do budoucna.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] GRAEDEL, T. E. *Chemical compounds in the atmosphere*. New York: Academic Press, 1978. ISBN 978-01-229-4480-2.

[2] HAŠEK, Pavel. *Tabulky pro tepelnou techniku*. 2. Ostrava: ES VŠB, 1980, 247 s.

[3] SVATOŇOVÁ, Hana. Metody v geografii - jaro 2008: Cvičení č. 6. In: *Studijní materiály předmětu PedF* [online]. s. 2 [cit. 2018-01-03]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1441/jaro2008/Ze2BP_SMS2/um/cviceni_6_08_stat_mapa.pdf?lang=cs

[4] DOJČANSKÝ, Ján. a Jaroslav. LONGAUER. *Chemické inžinierstvo II: difúzne procesy, prestup látky, absorpcia, adsorpcia, destilácia a rektifikácia, extrakcia, úprava vzduchu a chladenie vody, sušenie, kryštalizácia, membránové procesy*. Bratislava: Malé Centrum, 2000. ISBN 80-967-0648-9.

[5] RAMM, Vitalij Maksimovič. *Absorpční pochody v chemickém průmyslu: Určeno vyš. a středním technickým kádrům a věd. pracovníkům chemických a příbuzných prům. odvětví*. Praha: SNTL, 1954, 371 s.

[6] Absorbér s náplní a přidáváním chemického činidla. In: *Čištění odpadních vod a plynných emisí* [online]. Praha: ČVUT, 2001 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: http://fsinet.fsid.cvut.cz/cz/U218/peoples/hoffman/PREDMETY/COVP/OPE/Foto-OPE/Absorber s naplni a chem cinidlem.jpg

[7] EIMER, D. *Gas treating: absorption theory and practice*. Chichester, West Sussex, 2014. ISBN 978-1-118-87773-9.

[8] Wet scrubber. In: *Energy Education* [online]. 2015 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: http://energyeducation.ca/wiki/images/thumb/e/eb/Wetscrubber.png/360px-Wetscrubber.png

[9] Etážová rektifikačná kolóna. In: *Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie* [online]. 2015 [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: http://www.kirp.chtf.stuba.sk/~bakosova/Dzurov/kolona/kolona.bmp

[10] FENG, C.Y., K.C. KHULBE, T. MATSUURA a A.F. ISMAIL. Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. *Separation and Purification Technology* [online]. 2013, **111**, 43-71 [cit. 2018-02-10]. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.03.017. ISSN 13835866. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138358661300155X

[11] PABBY, Anil Kumar a Ana Maria SASTRE. State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes. *Journal of Membrane Science* [online]. 2013, **430**, 263-303 [cit. 2018-02-11]. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.11.060. ISSN 03767388. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738812008885

[12] CECI-GINISTRELLI, Edoardo, Carlotta PONTREMOLI, Diego PUGLIESE, Nadia BARBERO, Nadia G. BOETTI, Claudia BAROLO, Sonja VISENTIN a . Drug release kinetics from biodegradable UV-transparent hollow calcium-phosphate glass fibers. *Materials Letters* [online]. 2017, **191** [cit. 2018-02-15]. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.12.103. ISSN 0167577x. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X16319875

[13] GARCÍA-FERNÁNDEZ, Loreto, Carmen GARCÍA-PAYO a Mohamed KHAYET. Hollow fiber membranes with different external corrugated surfaces for desalination by membrane distillation. *Applied Surface Science* [online]. 2017, **416**, 932-946 [cit. 2018-02-15]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.232. ISSN 01694332. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321731276X

[14] CHANG, Hsuan, Hau-Yu GAN, Ren-Hao PAN a Chii-Dong HO. CFD Study of Hybrid Membrane Contactors for Absorption and Stripping of Carbon Dioxide. *Energy Procedia* [online]. 2017, **105**, 4065-4071 [cit. 2018-02-11]. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.859. ISSN 18766102. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187661021730944X

[15] GABELMAN, Alan a Sun-Tak HWANG. Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* [online]. 1999, **159**(1-2), 61-106 [cit. 2018-02-16]. DOI: 10.1016/S0376-7388(99)00040-X. ISSN 03767388. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673889900040X

[16] XU, Y., Jianli WANG, Z. XU a H. XU. A study on the PP hollow fiber membrane contactor and its performances for removing ammonia from wastewater or mixed gas: I. Removal and recovery of ammonia from wastewater. *Water Science and Technology: Water Supply* [online]. 2001, **1**(1) [cit. 2018-02-16]. ISSN 1607-0798. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/290328335_A_study_on_the_PP_hollow_fiber_membrane_contactor_and_its_performances_for_removing_ammonia_from_wastewater_or_mixed_gas_I_Removal_and_recovery_of_ammonia_from_wastewater

[17] BEDIA, Jorge, Jose PALOMAR, Maria GONZALEZ-MIQUEL, Francisco RODRIGUEZ a Juan J. RODRIGUEZ. Screening ionic liquids as suitable ammonia absorbents on the basis of thermodynamic and kinetic analysis. *Separation and Purification Technology* [online]. 2012, **95** [cit. 2018-02-25]. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.05.006. ISSN 13835866. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138358661200278X

[18] MCLEOD, Andrew, Bruce JEFFERSON a Ewan J. MCADAM. Biogas upgrading by chemical absorption using ammonia rich absorbents derived from wastewater. *Water Research* [online]. 2014, **67**, 175-186 [cit. 2018-02-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.010. ISSN 00431354. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414006393

[19] WU, Haotian, Renjie DONG a Shubiao WU. Exploring low-cost practical antifoaming strategies in the ammonia stripping process of anaerobic digested slurry. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, , - [cit. 2018-03-21]. DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.081. ISSN 13858947. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471830439X

[20] LICON BERNAL, E.E., C. MAYA, C. VALDERRAMA a J.L CORTINA. Valorization of ammonia concentrates from treated urban wastewater using liquid–liquid membrane contactors. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **302**, 641-649 [cit. 2018-03-21]. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.094. ISSN 13858947. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894716307306

[21] QUIST-JENSEN, C.A., J.M. SØRENSEN, A. SVENSTRUP, L. SCARPA, T.S. CARLSEN, H.C. JENSEN, L. WYBRANDT a M.L. CHRISTENSEN. Membrane crystallization for phosphorus recovery and ammonia stripping from reject water from sludge dewatering process. *Desalination* [online]. 2017, , - [cit. 2018-03-22]. DOI: 10.1016/j.desal.2017.11.034. ISSN 00119164. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916417319604

[22] SCHOLES, Colin A., David DEMONTIGNY, Sandra E. KENTISH a Geoffrey W. STEVENS. Regenerating Membrane Contactors for Solvent Absorption. *Energy Procedia* [online]. 2017, **114**, 642-649 [cit. 2018-02-25]. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1208. ISSN 18766102. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187661021731384X

[23] DARESTANI, Mariam, Victoria HAIGH, Sara J. COUPERTHWAITE, Graeme J. MILLAR a Long D. NGHIEM. Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2017, **5**(2), 1349-1359 [cit. 2018-02-08]. DOI: 10.1016/j.jece.2017.02.016. ISSN 22133437. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717300672

[24] BAKERI, Gh., T. MATSUURA a A.F. ISMAIL. The effect of phase inversion promoters on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membrane using in gas–liquid contacting process. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, **383**(1-2), 159-169 [cit. 2018-04-14]. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.08.048. ISSN 03767388. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738811006375

[25] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.

[26] NEUŽIL, Lubomír a Vladimír MÍKA. *Chemické inženýrství I*. Vyd. 2., upr. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1998. ISBN 80-708-0312-6.

[27] SVĚRÁK, T. a J. RICHTER. *Studijní materiály k chemickému inženýrství*. Brno. Vysoké učení technické v Brně.

[28] MEDEK, Jaroslav. *Hydraulické pochody*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2640-3.

[29] *13-18-K Sestava kontaktoru: Scavenger*. Opava: MVB Opava CZ s.r.o., 2018.

[30] Polypropylenové vlákno. In: *Zena membranes* [online]. 2018 [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: http://www.zena-membranes.cz/index.php/products/membrane

[31] Odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou: CTM 20-7P-01P. In: *Tapflo s.r.o.: All about your flow* [online]. 2018 [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: http://www.tapflo.cz/produkty/ost%C5%99ediv%C3%A1-%C4%8Derpadla/tapflo-ctm/ctm-20-7/specifications

[32] Odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou: CTM 20-7P-01P. In: *TZB-INFO: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2018 [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: https://voda.tzb-info.cz/16080-tapflo-svedsky-vyrobce-vzduchomembranovych-odstredivych-cerpadel-a-prumyslovych-zarizeni

[33] Odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou: CTM 20-7P-01P. In: *Tapflo s.r.o.: All about your flow* [online]. 2018 [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: http://www.tapflo.cz/images/dwg/CTM_magdrive_pumps_IOM_english.en.pdf

[34] Dávkovací čerpadlo: D-050N-50/B-12. In: *Doseuro: The right dosing choice* [online]. 2018 [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: http://www.doseuro.com/4/en/Spring%20Return%20Mechanical%20Diaphragm%20Pump

[35] Dávkovací čerpadlo: D-050N-50/B-12. In: *Doseuro: The right dosing choice* [online]. 2018 [cit. 2018-04-15]. Dostupné z: http://www.doseuro.com/download/4_en.pdf

[36] Magneticko-indukční průtokoměr pro vodivé kapaliny: Endress + Hauser Picomag. In: *Edirect: High Quality - Low Price!* [online]. 2018 [cit. 2018-03-21]. Dostupné z: https://www.e-direct.endress.com/cz/cs/magneticko-indukcni-prutokomer-Picomag#

[37] Ecograph T RSG35: Univerzální grafický záznamník dat. In: *Endress+Hauser: People for Process Automation* [online]. 2018 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: https://www.cz.endress.com/cs/Polni-instrumentace-sita-na-miru/systemove-komponenty/Ecograph-T-RSG35-univerz%C3%A1ln%C3%AD-grafick%C3%BD-z%C3%A1znamn%C3%ADk-dat?highlight=ecograph

[38] Easytemp TMR31: Kompaktní teploměr. In: *Endress+Hauser: People for Process Automation* [online]. 2018 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: https://www.cz.endress.com/cs/Polni-instrumentace-sita-na-miru/mereni-teploty/Kompaktn%C3%AD-teplom%C4%9Br-easytemp-tmr31?highlight=easytemp

[39] Cerabar PMC 11: Manometrický tlak. In: *Endress+Hauser: People for Process Automation* [online]. 2018 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: https://www.cz.endress.com/cs/Polni-instrumentace-sita-na-miru/mereni-tlak/Cerabar-PMC11?highlight=Cerabar

[40] Liquiline CM14: 1kanálový převodník. In: *Endress+Hauser: People for Process Automation* [online]. 2018 [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: https://www.cz.endress.com/cs/Polni-instrumentace-sita-na-miru/analyza-kapalin/digitalni-prevodnik-cm14?highlight=CM14

7 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma náplňového absorbéru [6]
Obrázek 2: Náplně kolon absorbérů [7]
Obrázek 3: Schéma probublávacího absorbéru; 1 – talíř, 2 – hrdlo přívodu plynu, 3 – klobouček a 4 – přetokové potrubí [5]
Obrázek 4: Schéma kaskádového absorbéru [5]
Obrázek 5: Schéma sprchového absorbéru [8]
Obrázek 6: Schéma povrchového absorbéru [5]
Obrázek 7: Schéma etážového uspořádání [9]
Obrázek 8: Účinnost cyklů absorpce-desorpce pro vybrané iontové kapaliny při různých teplotách [17]
Obrázek 9: Vliv pH a teploty na tok CO_2 v analozích absorbentů NH_3 s koncentracemi: (a) 10 000 g $NH_3 \cdot m^{-3}$, (b) 1 000 g $NH_3 \cdot m^{-3}$, (c) 100 g $NH_3 \cdot m^{-3}$ a (d) 10 g $NH_3 \cdot m^{-3}$ s ustáleným tokem plynu a kapaliny [18]
Obrázek 10: Transport amoniaku z kapaliny skrz membránu [20]
Obrázek 11: Průběh koncentrace amoniaku a fosforečnanu amonného jako funkce času pro koncentraci 0,5 g · l^{-1} roztoku [20]
Obrázek 12: Průběh koncentrace amoniaku a fosforečnanu amonného jako funkce času pro koncentraci 0,4 mol · l^{-1} roztoku [20]
Obrázek 13: Membrána kontaktoru, která není smáčena, je částečně smáčena nebo zcela smáčena během regenerace [21]
Obrázek 14: Membrána kontaktoru pro odstraňování amoniaku z odpadní vody [23]
Obrázek 15: Vliv teploty na absorpční rovnováhu $t_2 > t_1$ [4]
Obrázek 16: Izotermicko-izobarický diagram $P_A - C_A$ [4]
Obrázek 17: Distribuční diagram $NH_3 - NH_4^+$; 1 – t = 30 °C, 2 – t = 20 °C, 3 – t = 10 °C, 4 – t = 0 °C [25]
Obrázek 18: Y - X diagram pro rovnovážný systém izotermicko-izobarický [27]
Obrázek 19: Schéma protiproudého absorbéru [4]
Obrázek 20: Schéma Scavengeru, kontaktoru kapalina/kapalina
Obrázek 21: Legenda k experimentální aparatuře
Obrázek 22: Model Scavengeru [29]
Obrázek 23: Experimentální zařízení v laboratoři
Obrázek 24: Kolona s dutými vlákny
Obrázek 25: Modul PP vláknových membrán před měřením v krycím obalu [30]
Obrázek 26 a 27: Odstředivé čerpadlo s magnetickou spojkou CTM 20-7P-01P [32]
Obrázek 28: Charakteristiky čerpadla řady CTM 20-7 [31]
Obrázek 29 a 30: Dávkovací čerpadlo D-050N-50/B-12 [34]
Obrázek 31 a 32: Filtr pevných částic 10 µm a 0,5 mm
Obrázek 33 a 34: Elektromagnetický průtokoměr Picomag DMA20 [36]
Obrázek 35 a 36: Zapisovač dat - Ecograph T RSG35 [37]
Obrázek 37 a 38: Kompaktní teploměr Easytemp TMR 31 [38]
Obrázek 39 a 40: Převodník tlaku Cerabar PMC11 [39]
Obrázek 41 a 42: 1 kanálový převodník CM14 [40]

Obrázek 43: Těleso sondy pro měření pH
Obrázek 44: Pufry pro kalibraci pH metru WTW inoLab 7310 o hodnotách pH 4 a 7
Obrázek 45: pH metr WTW inoLab 7310
Obrázek 46: Aparatura pro zjišťování průběhu pH roztoků v zařízení
Obrázek 47: Kalibrační přímka pro experiment
Obrázek 48: Hodnota pH roztoku 4,4 $mol \cdot l^{-1}$ kyseliny dusičné
Obrázek 49: Závislost pH na čase experimentů
Obrázek 50: Závislost koncentrace NH_3 na čase experimentů
Obrázek 51: Závislost účinnosti procesů na čase
Obrázek 52: Závislost teploty roztoku NH_3 na čase
Obrázek 53: Závislost koeficientu prostupu hmoty NH_3 na čase

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	plocha povrchu mezifázového rozhraní [m^2]
c	počet složek [1]
c_A	molární koncentrace absorbované složky v plynné fázi [$mol \cdot m^{-3}$]
C_A	molární koncentrace absorbované složky A v kapalné fázi [$mol \cdot m^{-3}$]
CA	acetát celuózy
C_{Ag}	molární koncentrace látky A v jádře plynné fáze [$mol \cdot m^{-3}$]
C_{Al}	molární koncentrace látky A v jádře kapalné fáze [$mol \cdot m^{-3}$]
CCS	Carbon Capture and Storage, Systém pro zachycení a uložení uhlíku
C_f	koncentrace absorbované složky na mezifázovém rozhraní [$mol \cdot m^{-3}$]
C_l	molární koncentrace absorbované složky v proudící kapalině [$mol \cdot m^{-3}$]
c_{NH_3}	koncentrace amoniaku v daném čase [$mol \cdot l^{-1}$]
$c_{NH_3.H_2O}$	koncentrace rozpuštěného hydrátu NH_3 [$mol \cdot dm^{-3}$]
$c_{NH_4^+}$	koncentrace amonných iontů [$mol \cdot dm^{-3}$]
c_{OH^-}	koncentrace hydroxidových iontů [$mol \cdot dm^{-3}$]
COSMO-RS	Conductor like Screening Model for Real Solvents
C_{Sls}	střední logaritmická hodnota molové koncentrace rozpouštědla S v kapalné fázi, vypočtená z hodnot C_{Sf} a C_{Sl} [$m^2 \cdot s^{-1}$]
$\sum_{(i)} C_i$	součet molárních koncentrací složek v kapalině [$m^2 \cdot s^{-1}$]
d	efektivní průměr póru membrány za předpokladu, že póry jsou kruhovitého tvaru [m]
D_A	difúzní koeficient složky A v kapalné fázi [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_g	difúzní koeficient prostupu látky v kapalné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v kapalné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem molárních koncentrací absorbované složky (C_f - C_l) [$m^2 \cdot s^{-1}$].
D_l	difúzní koeficient absorbované složky v kapalné fázi [$m^2 \cdot s^{-1}$]
f	počet fází [1]
$\dot{G}$	průtokové množství plynu [$dm^3 \cdot hod^{-1}$]
Ha	Hattovo kritérium [1]
HASMC	Hybrid Absorption/Stripping Membrane, Hybridní absorpční/odstraňovací membrána
Ch	chitosan
$\Delta_{rozp.} H$	změna entalpie jednotkového množství složky ze stavu ideálního plynu do nekonečně zředěného roztoku kapaliny [$J \cdot mol^{-1}$]
I_H	integrační konstanta [1]
IL	Ionic Liquids, Iontové kapaliny
K	koeficient prostupu hmoty v experimentu [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]
K_C	koeficient prostupu hmoty látky z jádra plynné či kapalné, přes fázové rozhraní do kapalné látky s úhrnnou hnací silou vyjádřenou rozdílem molárních koncentrací difundující složky. Podstatou K_C udává objem

	transportované složky A difuzí mezi fázemi při dané teplotě a tlaku, jednotkovou plochou A mezifázového rozhraní, za jednotku času, při jednotkové hodnotě hnací síly přechodu látky (C_{Ag} - C_{Al})
K_{gC}	koeficient prostupu hmoty bez chemické reakce [m·s^{-1}]
k_{gP}	parciální koeficient prostupu látky v plynné fázi patřící k integrální rychlostní rovnici ustáleného jednosměrného proudění prostupu látky v plynné fázi, s hnací silou vyjádřenou rozdílem parciálních tlaků složky absorbované v plynné fázi a na fázovém rozhraní ($P_g - P_f$) [mol · m^{-2} · s^{-1} · Pa^{-1}]
$\dot{L}$	průtokové množství kapaliny [dm^3 · hod^{-1}]
$\dot{n}$	molární průtok [mol·s^{-1}]
$\dot{n}_A$	průtok molárního množství látky A přes fázové rozhraní [mol · s^{-1}]
$\dot{n}_I$	ustálený tok látkového množství inertní složky I absorbérem v plynné fázi [mol·s^{-1}]
$\dot{n}_L$	ustálený tok látkového množství čistého rozpouštědla S absorbérem v kapalné fázi [mol·s^{-1}]
$\frac{\dot{n}}{A}$	hustota toku látkového množství absorbované složky z plynné do kapalné fáze [mol · m^{-2} · s^{-1}]
$\dot{n}$	ustálený tok látkového množství absorbované složky plynné do kapalné fáze [mol · s^{-1}]
Δn_{NH_3}	rozdíl látkových množství NH_3 na vstupu a výstupu kolony kontaktoru [mol]
$n_{NH_3\ vstup.}$	látkové množství NH_3 na vstupu do kolony kontaktoru [mol]
$n_{NH_3\ výstup.}$	látkové množství NH_3 na výstupu z kolony kontaktoru [mol]
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
NSO	běžný silikonový olej
P	celkový tlak plynné směsi [Pa]
P_A	parciální tlak absorbované složky v plynné fázi [Pa]
P_A	parciální tlak složky A v plynné fázi [Pa]
PAN	polyakrylonitril
PAni	polyanilin
PBI	polybezimidazol
ΔP_C	rozsah kritické průlomové hodnoty diferenciálu tlaků [Pa]
PE	polyethylen
PEI	polyetherimid
PEK	polyetherketon
PES	polyester
P_f	parciální tlak absorbované složky na mezifázovém rozhraní [Pa]
P_g	parciální tlak absorbované složky v jádře proudící plynné fáze [Pa]

P_K	tlak kapaliny z vnějšku membrány [Pa]
PMSO	polyether – modifikovaný silikonový olej
P_P	tlak plynu z vnitřku membrány [Pa]
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluorethylen
PVDF	polyvinylidenfluorid
PVDF-HFP	polyvinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen
P_{Ils}	střední logaritmická hodnota parciálního tlaku inertní složky I v plynné fázi, vypočtená z hodnot P_{Ig} a P_{If} [Pa]
r	rychlost reakce vztažená k jednotkovému objemu reakční směsi [$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$]
R	univerzální plynová konstanta [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]
SR	silikonová guma
T	termodynamická teplota [K]
t	čas experimentu [s]
V	objem kapaliny, ve které je rozpuštěný objem V_A při stejné teplotě [m^3]
V_A	objem rozpuštěné plynné složky A za stavu úplného nasycení při dané teplotě [m^3]
$V_{celk.}$	celkový objem roztoku v okruhu zařízení [dm^3]
x_A	molový zlomek absorbované složky A v kapalné fázi [1]
X_A	relativní molový zlomek složky A v kapalné fázi [1]
X_1, X_2	relativní molové zlomky absorbované složky dole v kapalné fázi, respektive na hlavě absorbéru [-]
Y_A	relativní molový zlomek složky A v plynné fázi [1]
Y_1, Y_2	relativní molové zlomky absorbované složky dole v plynné fázi na spodku, respektive na hlavě absorbéru [-]
z_{ld}	tloušťka difúzního filmu v proudící plynné fázi [m]
α	Ostwaldův absorpční součinitel [1]
δ_0	distribuční koeficient hydrátu amoniaku [1]
δ_1	distribuční koeficient amonného iontu [1]
δ_2	distribuční koeficient hydroxidového iontu [1]
η	účinnost odstraňování amoniaku [%]
θ	kontaktní úhel ve stupních pro systém membrány kapalina-plyn [°]
λ	povrchové napětí kapaliny [$N \cdot m^{-1}$]
y_A	molový zlomek absorbované složky A v plynné fázi [1]
ν_s	počet stupňů volnosti [1]