



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV VÝROBNÍCH STROJŮ, SYSTÉMŮ A ROBOTIKY

INSTITUTE OF PRODUCTION MACHINES, SYSTEMS AND ROBOTICS

## POLYPROPYLENOVÉ MEMBRÁNY A JEJICH VYUŽITÍ

POLYPROPYLENE MEMBRANES AND THEIR USE

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Mgr. Alan Strunga

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tereza Kůdelová, Ph.D.

BRNO 2021



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav výrobních strojů, systémů a robotiky
Student:	<b>Mgr. Alan Strunga</b>
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Kvalita, spolehlivost a bezpečnost
Vedoucí práce:	<b>Ing. Tereza Kůdelová, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Polypropylenové membrány a jejich využití**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Využití polymerních membrán za účelem separace různých látek je dnes velmi aktuální téma. Polypropylenové membrány poskytují takové výhody jako jsou například nízké výrobní náklady, flexibilita materiálu, korozivzdornost, či nízká hmotnost. Tyto membrány mohou být použity pro získání pitné vody, pro separaci různých látek ve farmaceutickém průmyslu, filtraci vzduchu a v mnoha dalších aplikacích. Tato práce bude proto zaměřena na možnosti využití polypropylenových membrán při separačních procesech.

### **Cíle bakalářské práce:**

- 1) Rešerše využití polypropylenových membránových dutých vláken.
- 2) Přehled aplikací, pro které jsou dané membrány vhodné či naopak.
- 3) Popis principu, na kterém fungují hydrofobní polymerní membrány.
- 4) Srovnání kvalitativních vlastností zvolených membrán a přehled vhodných měřicích přístrojů pro vybrané membrány.
- 5) Vlastní závěr a doporučení pro praxi.

### **Seznam doporučené literatury:**

JOSE, Ajith J., Jincymol KAPPEN a Muthukaruppan ALAGAR. Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. *Fundamental Biomaterials: Polymers*. Elsevier, 2018, 2018, s. 21-35. ISBN 9780081021941.

WARSINGER, David M., Sudip CHAKRABORTY, Emily W. TOW, et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Progress in Polymer Science*. 2018, 81, 209-237. ISSN 00796700.

BULEJKO, Pavel, Mirko DOHNAL, Jiří POSPÍŠIL a Tomáš SVĚRÁK. Air filtration performance of symmetric polypropylene hollow-fibre membranes for nanoparticle removal. Separation and Purification Technology. 2018, 197, 122-128. ISSN 13835866.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

doc. Ing. Petr Blecha, Ph.D.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty



## **ABSTRAKT**

Táto bakalárska práca sa venuje polymérnym membránam so špeciálnym zameraním na membrány vyrobené z polypropylénu. Sú popísané základné vlastnosti polymérnych membrán a meracie prístroje a postupy vhodné k ich určeniu. V skratke sú tiež popísané spôsoby výroby a modifikácii membrán, ich potenciálne využitie v priemysle, ale aj nedostatky, ktoré treba vyriešiť, aby boli membrány schopné konkurovať aktuálne používaným technológiám. Práca zhrňa základné informácie o problematike využitia hydrofóbných polymérnych membrán.

## **ABSTRACT**

This Bachelor's thesis is focused on polymeric membranes with additional focus on membranes produced from polypropylene. The main physicochemical properties of the membranes are discussed together with procedures and measuring devices suitable for their determination. Also discussed here are the most common production and modification methods, potential applications in the industry and the drawbacks that still limit widespread use. This work should provide basic information about the applications of hydrophobic membranes within the membrane technology.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Hydrofóbné membrány, Duté vlákna, Polypropylén, Membránová technológia

## **KEYWORDS**

Hydrophobic membranes, Hollow Fibres, Polypropylene, Membrane Technology



## **BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA**

STRUNGA, Alan. *Polypropylenové membrány a jejich využití*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Ústav výrobních strojů, systémů a robotiky, 2021, 37 s., Vedoucí bakalářské práce Tereza Kůdelová





## **POĎAKOVANIE**

Na tomto mieste by som rád poďakoval Ing. Tereze Kůdelové Ph.D. za ponuku robiť svoju bakalársku prácu v Laboratoři přenosu tepla a proudění (LPTP) pod jej vedením a za všetky rady a tipy v priebehu písania tejto práce. Taktiež by som rád poďakoval všetkým pracovníkom z LPTP, ktorí mi v priebehu písania práce pomáhali, obzvlášť Ing. Tereze Kroulíkové a Ing. Erikovi Bartulimu Ph.D..



## **ČESTNÉ VYHLÁSENIE**

Vyhlasujem, že táto práca je mojim pôvodným dielom, spracoval ju samostatne pod vedením Ing. Terezy Kůdelové Ph.D. a s použitím literatúry uvedenej v zozname.

V Brne dňa 21.5.2021

.....  
Mgr. Alan Strunga

# OBSAH

1. ÚVOD .....	15
2. POLYMÉRNE MEMBRÁNY .....	16
2.1. História .....	16
2.2. Vlastnosti .....	17
2.2.1. (An)izotropické membrány .....	17
2.2.2. Hydrofilné / Hydrofóbne vlastnosti.....	17
2.2.3. Veľkosť pórov a porozita .....	17
2.3. Transportná teória membrán.....	18
2.4. Materiály.....	19
2.5. Moduly.....	19
2.5.1. Modul doska a rám (Plate-and-Frame Module – PaFM) .....	20
2.5.2. Tubulárny modul (Tubular module - TM) .....	20
2.5.3. Špirálovo vinuté moduly (Spiral Wound Modules – SWM).....	20
2.5.4. Modul z dutých vlákien (Hollow Fibre Module – HFM).....	20
3. POLYPROPYLENOVÉ MEMBRÁNY .....	20
3.1. Prienik vody membránou.....	21
3.2. Zanášanie membrány .....	21
3.3. Výroba .....	21
3.3.1. Fázová separácia zmenou teploty.....	22
3.3.2. Tavenie-Žihanie-Naťahovanie (TŽN).....	22
3.3.3. Elektrospriadanie.....	22
3.4. Modifikácie.....	22
3.4.1. Hydrofilné modifikácie .....	22
3.4.2. Superhydrofóbne modifikácie .....	23
4. VYUŽITIE POLYPROPYLENOVÝCH MEMBRÁN .....	24
4.1. Membránová destilácia.....	24
4.2. Membránová emulzifikácia .....	25
4.3. Separácia vody a oleja .....	25
4.4. Membránová kryštalizácia.....	26
4.5. Separácia plynov.....	26
5. KVALITATÍVNE PARAMETRE, SPÔSOBY ICH URČENIA A MERACIE PRÍSTROJE .....	26
5.1. Veľkosť pórov .....	27
5.2. Porozita a Kľukatosť pórov .....	29

5.3.	Zmäčnosť.....	29
5.4.	Životnosť.....	31
5.5.	Tok permeátu.....	32
6.	DISKUSIA.....	33
7.	ZÁVER.....	35
8.	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV.....	36
9.	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....	41
10.	ZOZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKOV.....	42

# 1. ÚVOD

Trendom posledných rokov je obrat priemyslu smerom k udržateľnosti a k zníženiu dopadov na životné prostredie a ľudí. Priemysel je dlhodobo spájaný s vysokou spotrebou elektrickej energie a vody, čo znamená vysokú uhlíkovú stopu a výrazný vplyv na klimatickú zmenu. Snahou krajín po celom svete je zníženie svojej uhlíkovej stopy, čo sa však nezaobíde bez nahradenia aktuálne používaných technológií ich ekologickejšími alternatívami. Navyše s rastúcou cenou a s nedostatkom základných surovín začína byť recyklácia a opätovné využitie priemyselného odpadu finančne výhodné.

Jednou z možností, ktorá predstavuje alternatívu aktuálne používaným metódam je membránová technológia. Membránová technológia je veľmi široký pojem a zahŕňa množstvo procesov, ktoré spája použitie membrány. Z tých bežne používaných je asi najznámejšia filtrácia, kde membrána (filter) separuje látky podľa veľkosti. Prikladom komplexnejšieho už zabehnutého membránového procesu je reverzná osmóza, ktorá slúži na prípravu ultračistej vody.

Prvým krokom k implementácii membrán do priemyslu musí byť objavenie efektívneho spôsobu výroby membrán. Samotný proces by mal byť spoľahlivý, čo znamená, že by mal v dlhodobom horizonte byť schopný poskytovať membrány o konštantných vlastnostiach a vysokej efektivite. Výskum ukazuje, že selektivita a efektivita membrán je úzko previazaná s vlastnosťami membrány a tie sú determinované výrobným procesom [1]. Dôležité tiež je, aby bol membránový proces konkurencieschopný s doteraz používanými metódami. Membrány by mali mať vysokú selektivitu, životnosť a nízke prevádzkové náklady. To môže byť dosiahnuté len kombináciou voľby vhodného materiálu, spoľahlivého výrobného procesu, post-výrobných modifikácií a konštrukcie membránového modulu.

V posledných rokoch sa membránovým procesom a ich inovatívnym aplikáciám začína venovať veľká pozornosť. Vyžaduje si to však rozsiahly výskum zameraný na optimalizáciu procesu pre konkrétne využitie.

Laboratór prenosu tepla a proudení (LPTP) má dlhoročnú spoluprácu so spoločnosťou ZENA s.r.o.. Tieto dva subjekty dlhodobo spolupracujú na projektoch zameraných na využitie polypropylénových membrán, ktoré spoločnosť ZENA s.r.o. vyrába.

Cieľom tejto bakalárskej práce je stručne popísať problematiku membránovej technológie, zhrnúť rôzne využitia, v ktorých by sa dali polypropylénové membrány využiť a taktiež vysvetliť prekážky, ktoré sťažujú ich využitie.

## 2. POLYMÉRNE MEMBRÁNY

Podľa definície [2] je membrána selektívna bariéra medzi dvoma fázami. Slovo selektívna je v tomto prípade veľmi dôležité a označuje schopnosť membrány odlišne regulovať prenos hmoty rôznych vlastností. Asi najznámejším typom membrány je cytoplazmatická membrána v biológii. Táto membrána sa nachádza na rozhraní bunky a okolia a reguluje prenos látok medzi bunkou a vonkajším prostredím. V technike sa selektivita membrán využíva na separáciu látok zo zmesí.

### 2.1. História

Do 60. rokov 19. storočia neboli membrány prakticky vôbec používané v priemysle a ich jediné využitie bolo v laboratórnych experimentoch. Dôvodov bolo viac, membrány boli drahé, nespoľahlivé, málo selektívne a procesy s nimi prebiehali pomaly v porovnaní s alternatívnymi postupmi [3]. Prelom v príprave membrán je pripisovaný dvojici Sidney Loeb a Srinivasa Sourirajan, ktorý vynašli nový spôsob prípravy membrán [4]. Loeb-Sourirajanova technika, ako je tento proces dodnes známy, je schopná vyprodukovať anizotropné membrány vhodné pre reverznú osmózu, ktoré sú bez defektov a majú vysokú priepustnosť. Membrány boli zrazu oveľa kompetitívnejšie a začali predstavovať potencionálne zaujímavú technológiu odsolovania morskej vody. Kľúčom k úspechu bolo, že anizotropná membrána sa skladala z dvoch vrstiev. Na povrchu sa nachádzala tenká selektívna vrstva, ktorá regulovala prechod látok. Pod ňou sa nachádzala hrubšia vrstva s väčšími pórmí, ktorá dodávala mechanickú stabilitu. Táto membrána mala dostatočnú mechanickú odolnosť a zároveň tenkú selektívnu vrstvu, čo znamenalo výrazne vyšší tok s porovnateľne hrubými izotropnými membránami.

V rovnakom čase sa začali membrány využívať aj v medicíne. Aj keď prvá umelá oblička založená na membránovej technológii bola predstavená už v 1944 [5], až v 60. rokoch začala byť táto technológia reálne použiteľná vo veľkom. Do dnešného dňa je použitie v medicíne jedným z najdôležitejších priemyselne aplikovaných využití membrán. Umelé obličky filtrujú krv pomocou membrán, zatiaľ čo krvné okysličovače dodávajú pomocou membrán do krvi kyslík.

Loeb-Sourirajanova technika odštartovala raketový vzostup na poli výskumu membrán. Mnoho ďalších techník pre vylepšenie výkonnosti membrán bolo zanedlho vymyslených a už v 80. rokoch boli reverzná osmóza, ultrafiltrácia či elektrodialýza bežne používané membránové procesy [3]. Mnoho firiem, na čele s gigantami ako Monsanto a Dow Chemicals, využilo náhlu popularitu membrán a snažili sa prísť s novými využitiami. Membrány začali byť testované na separácii rôznych kombinácií látok z čoho vznikli nové technológie ako membránová plynová separácia a pervaporácia [6, 7]. Čo však fungovalo na laboratórnej úrovni bolo veľakrát ťažké transformovať do priemyselného využitia či už technologicky alebo ekonomicky.

Do dnešného dňa je veľa komplexných membránových procesov stále len v experimentálnej fáze napriek výraznému pokroku vo výskume. Existujú však oblasti ako napríklad odsolovanie morskej vody a čistenie odpadnej vody pomocou reverznej osmózy a filtrácie, kde sú už membrány priemyselne využité a konkurencieschopné s alternatívnymi nemembránovými procesmi [8, 9]. V priebehu nasledujúcich rokov možno očakávať, že ďalšie oblasti budú pribúdať.



## 2.2. Vlastnosti

Vlastnosti membrán ovplyvňujú ich selektivitu a tak ich možné využitie. Niektoré vlastnosti sú charakteristické pre materiál, z ktorého sú membrány vyrobené, iné sú determinované výrobným procesom. Pochopenie prepojenia vlastností membrán s ich správaním pri procese je kľúčový aspekt membránovej technológie.

### 2.2.1. (An)izotropické membrány

Pod izotropiou rozumieme vlastnosť látky mať rovnaké fyzikálne vlastnosti vo všetkých smeroch. Izotropické membrány majú na priereze vo všetkých miestach rovnakú štruktúru. Dá sa povedať, že membrána je tvorená len jednou vrstvou, ktorá musí zabezpečovať ako selektivitu, tak aj odolnosť, čo nie výhodné. Tenké membrány sú málo mechanicky odolné. Hrubé zas majú vysoký odpor proti prechodu látok, čo znižuje ich efektivitu. Riešením bol objav prípravy anizotropných membrán.

Anizotropia je opakom izotropie, čo znamená, že anizotropické membrány nemajú rovnaké fyzikálne vlastnosti vo všetkých smeroch. Anizotropné membrány sú zložené z dvoch a viac vrstiev, ktoré sa od seba líšia štruktúrou. Výhodou takýchto membrán je, že každá vrstva môže plniť inú úlohu. Hustá, málo porézná vrstva je selektívna, zatiaľ čo vysoko porézná vrstva slúži ako mechanická podpora a na selektivitu má minimálny vplyv [3].

### 2.2.2. Hydrofilné / Hydrofóbne vlastnosti

Hydrofilicita/Hydrofobicita je vlastnosť membrány popisujúca správanie pri styku s vodou. Keďže voda je najčastejšie používané rozpúšťadlo, táto vlastnosť je veľmi dôležitá pre selektivitu membrány. Dá sa určiť meraním kontaktného uhlu  $\theta$  medzi stenou membrány a kvapkou vody, ktorá sa na membráne sformuje. Ako hranice medzi hydrofóbnym a hydrofilným materiálom je stanovená hodnota kontaktného uhlu  $90^\circ$ . Typicky hydrofóbne správanie sa pozoruje pri veľkosti kontaktného uhla okolo  $110^\circ$ , zatiaľ čo u hydrofilných materiálov je to okolo  $70^\circ$  [10, 11]. Hydrofilné membrány sa používajú v aplikáciách, kde je prestup vody cez membránu žiadúci. Hydrofóbne membrány naopak vodu v kvapalnom skupenstve neprepúšťajú a využívajú sa najmä pri práci so vzduchom alebo organickými rozpúšťadlami, poprípade ak je žiadúci prechod vody len vo forme plynu.

### 2.2.3. Veľkosť pórov a porozita

Membrány môžu byť porézne alebo neporézne (husté). Porozita je vlastnosť membrány mať vo svojej štruktúre póry, ktoré uľahčujú prenos látok cez membránu. Tieto póry sú väčšinou jasne definované veľkosťou, ktorá závisí od technológie prípravy membrány.

Veľkosť pórov určuje využitie membrán. Najväčšie póry majú od 10 do  $100\mu\text{m}$  a takéto membrány sa využívajú ako klasické filtre pevných častíc. Membrány od 0.1 do  $10\mu\text{m}$  slúžia na mikrofiltráciu a vedia zachytiť niektoré väčšie baktérie a nečistoty. Póry s rozmerom pod  $0.1\mu\text{m}$  ( $1000\text{\AA}$ ) majú membrány vhodné na ultrafiltráciu. Takéto membrány sú schopné zachytiť už všetky baktérie a aj niektoré vírusy. Membrána v každom z týchto prípadov funguje ako sito. Častice väčšie ako priemer póru jednoducho nie sú schopné cez pór prejsť, kým častice menšie zadržované nie sú.

V prípade neporéznych (hustých) membrán sú rozmery pórov na úrovni vzdialenosti molekúl, preto sa už za stabilné póry nepovažujú. Póry vznikajú a zanikajú pri termickom pohybe reťazcov polyméru v štruktúre membrány a majú rozmery v rádoch jednotiek  $\text{\AA}$ , čo je úroveň

veľkosti molekúl. Prenos látok stále prebieha, no je výrazne pomalší. Výhodou je schopnosť takýchto membrán selektívne prepúšťať rôzne malé molekuly. Samotný prechod už nie je riadený len veľkosťou molekuly ale aj medzimolekulovými interakciami medzi molekulami látky a membrány. Svoje využitie našli napríklad v reverznej osmóze.

Okrem veľkosti pórov, membránu ešte popisuje veličina nazývaná porozita, ktorá je typicky značená  $\varepsilon$ . Uvádza aký pomer z objemu membrány je tvorený pórmí a naberá hodnôt od 0 do 1. Vyššia porozita znamená vyšší tok látok cez membránu, no znižuje tuhosť membrány a tak jej odolnosť voči mechanickému poškodeniu. V prípade anizotropných membrán sa porozita jednotlivých vrstiev odlišuje. Dôležitá je predovšetkým porozita selektívnej vrstvy, teda tej, ktorá riadi prechod látok.

Ďalšou podstatnou vlastnosťou pórov, ktorú si treba pri modelovaní uvedomiť je že póry v membráne nie sú dokonalé valce, ale sú deformované. Práve túto skutočnosť popisuje parameter  $\tau$ , membránová kľukatosť, čo je vlastne pomer priemernej dĺžky póru k hrúbke steny membrány. Typicky sa membránová kľukatosť  $\tau$  pohybuje medzi 1,5 až 2,5 [12].

### 2.3. Transportná teória membrán

Ako už bolo povedané, membrána slúži ako rozhranie, ktoré je schopné kontrolovať prechod látok medzi dvomi prostrediami. Transportná teória membrán vysvetľuje ako je to možné a hovorí, že transport sa skladá z dvoch mechanizmov. Prvý mechanizmus je takzvaných model prechodu pomocou pórov (pore-flow model - PFM). Tento model je principiálne jednoduchý a ľahko predstaviteľný. Látka sa dostáva cez membránu tak, že jej molekuly prelietavajú cez póry v membráne. Separácia je založená na princípe sita, ktoré prepustí len látky menšie ako rozmer najväčšieho póru.

Celkový tok látok cez membránu sa v PFM skladá z dvoch zložiek – Knudsenovej difúzie a konvektívneho toku, tiež známeho ako Poiseuilleov tok. Poiseuilleov tok je tlakom indukovaný tok, čo znamená, že je hnaný rozdielom tlakom na koncoch póru. Knudsenova difúzia je typ difúzie, ktorý sa objavuje v prípade, že veľkosť póru je blízka strednej voľnej dráhy molekuly plynu. Definuje sa parameter Knudsenovo číslo  $K_n$ , čo je pomer strednej voľnej dráhy molekuly k priemeru póru. Veľkosť Knudsenovej difúzie rastie s rastúcim Knudsenovým číslom, zatiaľ čo veľkosť Poiseuilleovho toku s rastúcim Knudsenovým číslom klesá. Túto skutočnosť je dôležité vziať do úvahy pri matematickom modelovaní procesu.

Druhým mechanizmom je model rozpustnosť-difúzia (solution-diffusion model – SDM). Tento mechanizmus funguje tak, že molekuly látky sa „rozpúšťajú“ v materiáli membrány. V skutočnosti dochádza k penetrácii molekúl do štruktúry membrány a to tak, že pri vibrácii jednotlivých molekúl polymérnych reťazcov membrány vznikajú na povrchu ale aj vo vnútri štruktúry malé komory do ktorých vedia vniknúť molekuly inej látky. Táto látka preskakuje medzi týmito dočasnými komorami až sa dostane na druhú stranu rozhrania. Mechanizmus je hnaný koncentračným gradientom. Nie všetky látky budú rovnako ochotne vstupovať do vzniknutých komôr. Transport pomocou SDM je výrazne pomalší ako transport pomocou pórov. Je však všeobecne uznaný ako vysvetlenie, ako je možné, že látky prenikajú aj cez neporézne membrány.

Základom SDM je jav zvaný difúzia. Difúzia je proces pri ktorom je látka prenášaná z miesta s vyššou koncentráciou na miesto s nižšou koncentráciou koncentračným gradientom. Vysvetlenie tohto javu je založené na pravdepodobnosti. Keďže molekuly sa pohybujú náhodne

a majú rovnakú pravdepodobnosť pohybu na ktorýkoľvek smer, ak je v jednom mieste vyššia koncentrácia látky (viac molekúl) než v inom tak aj pravdepodobnosť presunu molekúl z miesta, kde ich je viac bude väčšia ako presun molekúl v opačnom smere z miesta, kde ich je menej. V limitne nekonečnom čase bude všade úplne rovnaká koncentrácia. V prípade SDM to znamená, že pravdepodobnosť prechodu zo strany s vyššou koncentráciou bude vyššia ako v smere opačnom.

Proces difúzie bol prvýkrát pozorovaný nemeckým lekárom Adolfom Eugenom Fickom, po ktorom boli pomenované aj Fickove zákony, ktoré popisujú rýchlosť toku hnaného difúziou. Prvý Fickov zákon (rovnica 1) vyzerá nasledovne

$$J = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

kde  $J$  je rýchlosť toku ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ),  $\frac{dc_i}{dx}$  je koncentračný gradient látky  $i$  ( $mol \cdot m^{-4}$ ) a  $D$  je difúzny koeficient látky  $i$  a popisuje mobilitu látky. Znamienko mínus značí, že smer toku je opačný ako smer koncentračného gradientu.

V prípade PFM sa hovorí o konvektívnom prúde hnanom rozdielom tlakom a na jeho popis sa používa Darcyho zákon (rovnica 2), ktorý vyzerá nasledovne

$$J = K c_i \frac{dp}{dx} \quad (2)$$

kde  $J$  je rýchlosť toku ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ),  $c_i$  je koncentrácia látky  $i$  ( $mol \cdot m^{-3}$ ),  $\frac{dp}{dx}$  je tlakový gradient ( $Pa \cdot m^{-4}$ ) a  $K$  je koeficient popisujúci médium v ktorom sa látka pohybuje.

Prechod medzi PFM a SDM je pri veľkosti pórov okolo 5 až 10 Å. Typicky porézne membrány určené na mikrofiltráciu a ultrafiltráciu majú veľké póry a PFM výrazne prevyšuje nad SDM, ktorý je z tohto dôvodu možno zanedbať. Naopak husté membrány určené na reverznú osmózu alebo pervaporáciu zas nemajú póry, ktoré by umožňovali konvektívny tok a len SDM sa používa pri výpočtoch a popise [12].

## 2.4. Materiály

Táto práca je venovaná iba membránam vyrobeným z polymérov, so špeciálnym zameraním na polypropylén. Drvivá väčšina priemyselne používaných membrán je vyrobená z prírodných a syntetických polymérov. Príkladom prírodných polymérov je celulóza a jej deriváty. Zo syntetických polymérov sa využívajú bežne okrem polypropylénu napríklad polytetrafluóretylén (PTFE), polyvinylidénfluorid (PVDF), polyamid alebo polysulfón. Je však dôležité zdôrazniť, že to nie sú jediné možnosti. Existujú aj membrány vyrobené z keramiky a rôznych kovov. Špecifickou skupinou sú potom kvapalnú membrány, ktoré sa skladajú z kvapaliny naviazanej na podpornej štruktúre. Tieto membrány sú však veľmi zriedkavé a používajú sa len vo veľmi špecifických využitíach [3].

## 2.5. Moduly

Na to, aby sa membránový proces ekonomicky oplátil, musí prebiehať vo veľkom, čo vyžaduje membránový povrch v jednotkách až stovkách metrov štvorcových. Takéto usporiadanie veľkej plochy viacerých kusov membrán do jedného celku sa nazýva membránový modul. Moduly, na rozdiel od jednotlivých membránových kusov, sú už použiteľné v priemysle. V tejto kapitole sa pozrieme na štyri najpoužívanejšie membránové moduly [13].

### **2.5.1. Modul doska a rám (Plate-and-Frame Module – PaFM)**

PaFM je najstarším typom membránového modulu. Štruktúrne je pomerne jednoduchý a dal by sa prirovnať k obrazu, kde vnútro obrazu je tvorené membránou zachytenou v ráme. Z jednej strany je privádzaný roztok alebo zmes a na druhej strane sa produkuje permeát. Pre zvýšenie kapacity modulu je viacero rámov s membránou skombinovaných dokopy.

Vo všeobecnosti je tento modul už prekonaný a prakticky minimálne využívaný. V porovnaní s novšími modulmi sú PaFM drahé, keďže ich je technologicky náročné vyrobiť. Navyše majú nízku kapacitu, keďže v pomere k veľkosti majú malú účinnú plochu. Využívajú sa prevažne v laboratórnych experimentoch, v priemysle je možné ich nájsť pri elektrodiálýze.

### **2.5.2. Tubulárny modul (Tubular module - TM)**

Tubulárny modul v minulosti nahradil PaFM, keďže sa mu podarilo zlepšiť pomer účinnej plochy k celkovej veľkosti a aj zjednodušiť výrobu membrán. Membrána je potiahnutá na trubičke z podporného materiálu ako napríklad porézny sklolaminát s priemerom okolo 1cm. Viacero týchto trubičiek je vložených do väčšej zbernej trubice, v ktorej sa zbiera permeát, ktorý prešiel cez membránu. Pre zvýšenie kapacity sa membránové trubičky zmenšujú a ich počet v zbernej trubici sa zväčšuje. Tento modul je výhodný pre ultrafiltráciu, kde vďaka veľkým rozmerom trubičiek nedochádza tak rýchlo k upchávaniu nečistotami.

### **2.5.3. Špirálovo vinuté moduly (Spiral Wound Modules – SWM)**

Ako už názov napovedá SWM vyzerajú v priečnom reze ako špirála. V najjednoduchšej konštrukcii sú na sebe tri vrstvy – medzerník v ktorom tečie privádzaná kvapalina, medzerník pre permeát a oddelujúca membrána, ktoré sú zatočené do špirály. Tieto vrstvy spolu tvoria jednotku, ktorá sa volá obálka. Vo väčších konštrukciách je obálok viacero. Permeát zo všetkých obálok sa zbiera v strede špirály, kde je trubička pre odvod permeátu. Celá špirála je vložená do trubice, v ktorej tečie privádzaná kvapalina. Kvapalina je pod tlakom vháňaná do špirály, kde postupne prestupuje cez membránu. V porovnaní s TM alebo PaFM majú SWM vyšší pomer aktívnej plochy k celkovej veľkosti a tak vyššiu kapacitu. SWM sú hlavným modulom využívaným pri reverznej osmóze, ale tiež sa používajú v ultrafiltrácii a v membránovej separácii plynov.

### **2.5.4. Modul z dutých vlákien (Hollow Fibre Module – HFM)**

Posledným modulom a aktuálne aj najviac používaným je modul z dutých vlákien. Jeho výhodou je vysoká kapacita, nízka cena a jednoduchosť. Membrána je vyrobená vo forme tenkých dutých vlákien, čo je technologicky jednoduché. Tenké vlákna majú veľký povrch v pomere k objemu. Z vlákien sa urobia zväzky, v ktorých môžu byť stovky až tisíce vlákien. Kvapalina sa môže privádzať do vnútra vlákien alebo naopak na vonkajšiu stranu a permeát sa odvádza druhou stranou. Výber mechanizmu závisí na požadovaných podmienkach a aplikácii.

## **3. POLYPROPYLENOVÉ MEMBRÁNY**

Polypropylén je jeden z bežne využívaných materiálov na produkciu poréznych membrán. Jeho výhodami sú nízka cena, chemická a mechanická odolnosť a termická stabilita. Polypropylén je hydrofóbny, a vhodný pre aplikácie, kde sa využívajú nepolárne rozpúšťadlá alebo v prípadoch, kde nie je prechod vody v kvapalnom stave žiadúci. Existujú aj možnosti

modifikácií, ktoré zvýšia hydrofobicitu alebo naopak zmenia polypropylénovú membránu na hydrofilnú.

### 3.1. Prienik vody membránou

Napriek hydrofóbnym vlastnostiam polypropylénu je prienik vody v kvapalnom stave cez membránu možný. Tento jav je však nežiadúci, keďže dochádza k znehodnocovaniu permeátu. Ak transmembránový tlak prekoná vstupný tlak kvapaliny (LEP – z anglického Liquid entry pressure) voda začne pretekať cez póry. LEP sa dá vypočítať z rovnice 3, ktorá vychádza z Young-Laplaceovej rovnice.

$$LEP = \frac{-B\gamma \cos \theta}{r_{max}} \quad (3)$$

V rovnici  $B$  označuje koeficient tvaru pórov,  $\gamma$  je povrchové napätie kvapaliny,  $r_{max}$  je maximálny polomer póru a  $\theta$  je uhol dotyku kvapaliny a membrány nazývaný kontaktný uhol, ktorý určuje hydrofóbnosť vlastností. Ak modifikáciou zlepšime hydrofóbnosť vlastností, zväčšíme uhol  $\theta$  a zvýšime LEP. Naopak zmenšením  $\theta$  pod  $70^\circ$  dostaneme hydrofilné vlastnosti a kvapalina bude prenikať do pórov pomocou kapilárnych síl.

Prepúšťanie kvapalnej vody membránou vzniká v dôsledku viacerých mechanizmov. Základným mechanizmom je lokálne zvýšenie tlaku v membráne nad hodnotu LEP. Aj samotná kvapalina má veľký vplyv. Prítomnosť surfaktantov znižuje povrchové napätie. Rozpustené organické a anorganické látky sa v dôsledku zvýšenia koncentrácie na povrchu membrány vyzrážajú. Kryštály následne znižujú hydrofobicitu membrány. LEP však klesá aj postupne opotrebovaním membrány pri dlhodobom využití [14].

### 3.2. Zanášanie membrány

Zanášanie membrány je hlavným problémom pri dlhodobom používaní. Látky interagujú so stenou membrány hlavne pomocou elektrostatických síl, Van der Waalsových síl a polárnych interakcií. Okrem vplyvu na fyzikálno-chemické vlastnosti membrány je problémom aj samotná vrstva, ktorá sa na povrchu membrány vytvorí a funguje ako bariéra proti prechodu látok. Z toho vyplýva postupné znižovanie maximálneho toku, čo znižuje efektivitu procesu [15].

Zmenou podmienok pri procese a výberom vhodného modulu vieme zanášanie minimalizovať. Ďalšou možnosťou sú už viackrát spomínané modifikácie membrány. Pre odstránenie už vzniknutej vrstvy sa využívajú techniky prečisťovania. Klasické preplachovanie sa vykonáva ako zvýšenie toku kvapaliny na retenčnej strane s úmyslom uvoľniť usadenú vrstvu. Spätne preplachovanie je púšťanie permeátu späť cez membránu. Novšou metódou je vzdušné preplachovanie, kedy pridaný vzduch do kvapaliny spôsobí turbulentný tok a jednoduchšie uvoľní nečistoty. Všetky tri techniky majú výhodu, že sa dajú vykonávať priamo počas procesu. Chemické čistenie sa vykonáva s nižšou frekvenciou a vyžaduje odpojenie modulu [16].

### 3.3. Výroba

V tejto kapitole budú v stručnosti prebrané spôsoby prípravy polypropylénových membrán. Dve bežne používané metódy sú fázová separácia zmenou teploty a kombinácia tavenie-žíhanie-naťahovanie. Najnovšia a veľmi perspektívna metóda, používaná pre tvorbu vlákien s nanometrovými rozmermi, sa volá elektrospriadanie [1, 17].

### 3.3.1. Fázová separácia zmenou teploty

Fázová separácia zmenou teploty (TIPS – z anglického Thermally induced phase separation) je metóda prípravy poréznych membrán. V prvom kroku je polymér rozpustený v rozpúšťadle s nízkou molekulovou hmotnosťou za vysokej teploty a tlaku až kým nevznikne homogénna zmes. V druhom kroku sa zo zmesi vyformuje požadovaný tvar – rovinný, tubulárny alebo duté vlákna. Následne je zmes postupne ochladená, čo vyvolá fázovú separáciu. Póry vznikajú odparením alebo extrakciou rozpúšťadla z polymérnej siete. Výsledné vlastnosti membrány sú určené množstvom faktorov. Medzi výrobné faktory patria napríklad rýchlosť chladnutia alebo podmienky sušenia. Materiálové faktory sú napríklad druh polyméru, rozpúšťadla, ich pomer alebo aditíva.

### 3.3.2. Tavenie-Žihanie-Naťahovanie (TŽN)

Druhým spôsobom výroby je kombinácia tavenia, žihania a naťahovania, ktorá je vhodná pre tvorbu dutých vlákien. V prvom kroku je polymér zahriaty nad teplotu topenia a pretláčaním je z neho vytvorený tenký film. Materiál musí mať určité vlastnosti, ako napríklad vysokú hodnotu modulu pružnosti alebo kryštalickú štruktúru, aby bol vhodný. Film sa žíha, aby sa uvoľnilo napätie v materiáli a tak sa potlačil vznik defektov. Samotné naťahovanie prebieha v dvoch fázach. Naťahovanie za studena spôsobuje tvorbu pórov, zatiaľ čo naťahovanie za tepla už vzniknuté póry rozťahuje. Aj tu platí, že vlastnosti polyméru a výrobné podmienky určujú konečné vlastnosti membrány. Na rozdiel od TIPS metódy je však zložitejšie presne kontrolovať tvorbu pórov a teda aj ovplyvniť ich veľkosť. Jeho výhodou naopak je, že pri procese nie sú použité rozpúšťadlá, čo znamená nižšiu ekonomickú a ekologickú záťaž.

### 3.3.3. Elektrospriadanie

Elektrospriadanie je metóda výroby membrán, ktorá umožňuje prípravu vlákien s priemerom od 2 nm po niekoľko mikrometrov, čo je náročné dosiahnuť predchádzajúcimi metódami. Výhodami elektrospriadania je tiež široké množstvo použiteľných polymérov a možnosť pomerne jednoducho ovládať proces vzhľadom na požadované parametre.

Pri elektrospríadaní dochádza k tvorbe vlákien depozíciou a stuhnutím polyméru na požadovanom povrchu. Depozícia je spôsobená pôsobením silného elektrického poľa na nabitý roztok polyméru. Elektrostatická sila prekoná silu povrchového napätia kvapaliny a uvoľní molekuly polyméru z rozpúšťadla, ktoré následne deponujú a tvoria vlákna [18, 19].

## 3.4. Modifikácie

Klasické polypropylénové membrány vykazujú hydrofóbne vlastnosti s kontaktným uhlom 100-127°. Pri práci s vodnými roztokmi však dochádza k rýchlemu zanášaniam a pri dlhodobom používaní je problémom zmáčanie membrány a znečistenie permeátu. Ako riešenie sa ponúkajú modifikácie, ktoré majú buď zvýšiť hydrofobicitu alebo zmeniť povrch membrány na hydrofilný. Modifikovať sa môže už samotný výrobný proces alebo sa modifikuje až povrch hotovej vyrobenej membrány [1].

### 3.4.1. Hydrofilné modifikácie

Pre prípravu hydrofilných membrán z polypropylénu je možné modifikovať samotný proces výroby pridaním aditív zvyšujúcich hydrofilnú povahu. Modifikovať je možné oba základné procesy. V prípade TIPS sa do roztoku pridá polyméru v rozpúšťadle pridá aditívum, v prípade metódy TŽN je aditívum pridané do taveniny polyméru. Prvým druhom aditív sú hydrofilné

polyméry ako napríklad polyuretán . Ich nevýhodou je však nízka kompatibilita s hydrofóbnym polypropylénom, čo komplikuje ich vzájomné zmiešavanie. Tento problém sa rieši používaním amfifílných kopolymérov. Poslednou možnosťou je prídanie nanočastíc ako napríklad oxidu titaničitého. Nanočastice sú buď priamo prímiešané do zmesi alebo sú nanášané až na vzniknutý film.

Druhou možnosťou prípravy hydrofilnej polypropylénovej membrány je modifikácia povrchu už existujúcej membrány. Cieľom je zmeniť štruktúru a vnieť do nej hydrofilné skupiny ako napríklad tie, ktoré obsahujú kyslík.

Jednej z možností ako to spraviť je plazmové opracovanie. Povrch membrány je bombardovaný elektrónmi a iónmi z plazmy. Pri tomto procese vznikajú vysoko nestabilné radikály, ktoré môžu reagovať s prítomnými látkami. V prípade reaktívnych plynov ako kyslík, oxid uhličitý, vodná para alebo plynný amoniak je reakciou s radikálmi vnesená hydrofilná skupina do štruktúry. Tá môže byť ďalej použitá na imobilizáciu ďalších látok, ktoré zmenia vlastnosti povrchu. Druhou možnosťou je použiť vzácne plyny ako argón alebo hélium, ktoré sami s radikálmi nereagujú. Radikály začnú reagovať medzi sebou a vznikajú nové premostenia a väzby v štruktúre. Rizikami plazmového opracovania je rýchla degradácia materiálu a možnosť upchatia pórov pri depozícii.

Aktivácia povrchu pomocou plazmy nie je jediná možnosť ako naviazať látky na povrch membrány. Ďalšími možnosťami ako vytvoriť radikály je použitie UV žiarenia alebo chemickou reakciou. Z chemických látok sa ako iniciátor používa ozón a proces sa nazýva ozonizácia. Na správny priebeh naviazania je potrebný ešte katalyzátor pre aktiváciu povrchu. V prípade ozonizácie je možné použiť síran meďnatý. Inou možnosťou je použitie benzoyl peroxidu alebo benzofenonyl bromoisobutyrate, z ktorých vznikajú radikály termickým rozkladom. Ako katalyzátor sa používa peroxodisíran draselný alebo amónny. V prípade UV aktivácie sa používa ako fotoaktivátor benzofenón. Ten je schopný odtrhnúť vodíky z alkylových skupín a tie sú následne prevedené na radikály UV žiarením.

Doteraz spomínané techniky boli zamerané na vytvorenie pevnej chemickej väzby medzi membránou a modifikátorom, čo je technicky a energeticky náročné. Jednoduchšou možnosťou je tvorba vrstvy na povrchu membrány, ktorá je s ňou spojená nekovalentne na základne príťažlivých síl. Príkladom je tvorba vrstvy z alkybenzén sulfonátu, zo surfaktantu alebo pomocou aldolovej kondenzácie. Dôležité je, aby vznikajúca vrstva bola odolná a rýchlo sa neznehodnocovala.

### 3.4.2. Superhydrofóbné modifikácie

Pre odstránenie problému zmáčanlivosti membrán sa hydrofóbné membrány môžu modifikovať na superhydrofóbné. Pod superhydrofóbnym povrchom sa rozumie povrch s kontaktným uhlom nad  $150^\circ$  [20]. Dosahuje sa to zvýšením drsnosti povrchu. Drsnosť povrchu sa dá opäť zvýšiť buď zmenou výrobného procesu alebo modifikáciou hotovej membrány.

Priama produkcia superhydrofóbných membrán je možná pomocou elektrospriadania. Pomocou zmeny podmienok pri výrobe je možné zmeniť výslednú drsnosť povrchu. Prídáním hydrofóbných modifikátorov a nanočastíc je možné ďalšie ovplyvnenie výsledného produktu.

Zvyčajne sa však pre zvýšenie hydrofobicity používajú už hotové membrány, ktorých povrch sa ďalej opracuje. Podobne ako pri hydrofilných modifikáciách je možné použiť plazmu, ktorá

povrch aktivuje a ten je náchylný na radikálové reakcie s hydrofóbnymi modifikátormi ako napríklad freóny alebo tetrafluórmétán. Zvýšenie počtu C-F väzieb zvýši hydrofobicitu, no zvyčajne nie dostatočne na dosiahnutie superhydrofobicity.

Ďalšou používanou technikou opracovania je metóda potiahnutia povrchu novou vrstvou. V prvom kroku je polymér rozpustený vo vhodnom rozpúšťadle za vzniku homogénneho roztoku. V druhom kroku je do roztoku pridané tzv. antirozpúšťadlo a zmes je nanosená na povrch membrán. Antirozpúšťadlo spôsobí agregáciu častíc na povrchu membrány a výsledný drsný povrch. Ako antirozpúšťadlá sa používajú metyl-etyl-ketón alebo cyklohexanón a správny výber je dôležitý pre kvalitu výsledku.

Poslednou možnosťou je dvojkroková modifikácia. Najprv je zvýšená drsnosť povrchu a v druhom kroku hydrofobita, prípadne naopak. Drsnosť povrchu sa zvyšuje potiahnutím povrchu vrstvou nanočastíc. Tie sú v druhom kroku modifikované zavádzaním vhodných skupín pre zvýšenie hydrofobicity.

## 4. VYUŽITIE POLYPROPYLENOVÝCH MEMBRÁN

S prechodom priemyslu na ekologickú prevádzku sa výrazne zvýšil dopyt po technológiách, ktoré by mohli v priemysle nahradiť doteraz používané energeticky náročné procesy. Membránová technológia je jednou z týchto alternatív. Membrány sú schopné separovať látky za miernejších podmienok, čo je finančne aj ekologicky priaznivé. Jedným z materiálov, ktorý nachádza široké uplatnenie je polypropylén. Je jednoduchý na prípravu, lacný a je možné ho recyklovať. Nevýhodou, ktorá stále bráni rozšíreniu polypropylénových membrán je však ich nízka životnosť spôsobená rýchlym zanášaním. Riešenie tohto problému, napríklad pomocou modifikácií, by výrazne zvýšilo dopyt a polypropylénové membrány by sa mohli začať vo veľkom používať v mnohých oblastiach [1]. Niekoľko potencionálnych aplikácií polypropylénových membrán je rozobratých v tejto kapitole.

### 4.1. Membránová destilácia

Membránová destilácia je teplom hnaný separačný proces, ktorého hlavným využitím je v súčasnosti odsolovanie morskej vody a čistenie odpadnej vody. Ako separačná bariéra sa používa hydrofóbná membrána, ktorá neumožňuje prechod vody v kvapalnom skupenstve, ale umožňuje prechod vodnej pary. Kvapalné a plynné skupenstvo sú vo vzájomnej rovnováhe, ktorá závisí na teplote. Ak má privádzaná kvapalina (morská alebo odpadná voda) vyššiu teplotu ako permeát (čistá voda) na druhej strane membrány, bude dochádzať k vyparovaniu vody na retenčnej strane a ku kondenzácii v permeáte. Vyšší teplotný rozdiel urýchľuje tento proces. Separácia spočíva v tom, že iba voda ako rozpúšťadlo sa bude vyparovať a prechádzať cez membránu. Odpadné látky a soli budú zadržované a budú sa zakoncentrovať v retentáte.

Zbieranie čistého permeátu však nemusí byť jedinou možnosťou využitia membránovej destilácie. V niektorých prípadoch je požadované odstránenie prebytočného rozpúšťadla. Príkladom je využitie v potravinárstve pre produkciu ovocných koncentrátov z ovocných štiav [21].

Výhodou membránovej destilácie je oproti klasickej destilácii nižšia energetická záťaž. Membránová destilácia beží aj pri výrazne nižších teplotách ako je bod varu vody. Na zahriatie odpadnej vody je tak možné používať prebytočné teplo, ktoré vzniká v priemyselnom procese



[22]. V prípade morskej vody je možné použiť energiu produkovanú z obnoviteľných zdrojov [23].

Efektivita membránovej destilácie je však výrazne ovplyvnená kvalitou membrány. Pri dlhšom použití dochádza k zanášanju membrány a k zníženiu hydrofobicity, čo vedie k prenikaniu vody cez membránu [14]. Nízka životnosť je hlavným problémom implementácie membránovej destilácie do priemyslu.

## 4.2. Membránová emulzifikácia

Membránová emulzifikácia je pomerne nová technológia, ktorá umožňuje prípravu emulzii pomocou membrán. Emulzie sú zmesi dvoch navzájom nemiešateľných kvapalín, s ktorými sa vo veľkom pracuje v potravinárstve, kozmetickom a farmaceutickom priemysle. Rozlišuje dva základné typy emulzií a to olej vo vode (O/V) a voda v oleji (V/O). V oboch prípadoch platí, že rozptýlené kvapky majú tendenciu splývať. Na stabilizáciu emulzii sa používajú emulgátory alebo surfaktanty, ktoré znižujú medzifázové napätie.

Tradičným spôsobom prípravy emulzii je homogenizácia. Emulzia je pretláčaná malými otvormi pod vysokým tlakom. Častice sa tlakom rozpadajú na menšie, ktoré sú rovnomerne roz distribuované a stabilizované. Iné metódy emulzifikácie zahŕňajú rotor-statorové systémy alebo ultrasonickú kavitáciu [24].

Oproti konvenčným metódam prípravy emulzií je membránová emulzifikácia menej energeticky náročná, keďže nie je potrebné pracovať pri tak vysokých tlakoch. Základom je membrána, ktorá je priepustná iba pre jednu zo zložiek. Pravidlom je, že dispergovaná zložka by nemala zmáčať povrch membrány. Hydrofilné membrány sú teda použiteľné pre prípravu O/V emulzií, zatiaľ čo hydrofóbne sú vhodné pre V/O emulzie [24]. Dispergovaná zložka je privádzaná z jednej strany pod tlakom dostatočným aby prenikala do pórov. Na konci póru postupne rastú kvapky dispergovanej zložky, až kým nie sú strhnuté druhou zložkou, ktorá je v pohybe. Veľkosť vzniknutých kvapiek sa dá ovplyvniť veľkosťou pórov a prevádzkovými podmienkami. Výhodou je, že pri stálych podmienkach vznikajú uniformné kvapky [25]. Použitím O/V a V/O emulzií ako dispergovanej zložky je možné pripraviť dvojité emulzie - O/V/O (olej vo vode v oleji) a V/O/V (voda v oleji vo vode).

## 4.3. Separácia vody a oleja

Odpadná voda z petrochemického, potravinárskeho, hutníckeho alebo farmaceutického priemyslu obsahuje zmes oleja a vody a ich emulzie. Oddelenie týchto zložiek a ich následná recyklácia a opätovné použitie v procese by bola v prípade veľkoprodukcii finančne výhodná. Druhým dôvodom na separáciu je zníženie množstva vyprodukovanej odpadnej vody, ktorá sa musí ekologicky a tým pádom finančne nákladne likvidovať, nakoľko predstavuje riziko pre životné prostredie. Príkladom metód, ktoré sa dajú použiť je flotácia rozpusteného vzduchu, extrakcia, centrifugácia, zmrazovanie, koagulácia alebo chemická oxidácia. Každá z týchto metód však má svoje nevýhody. Niektoré sú energeticky a finančne nákladné, iné sú málo účinné, hlavne pri emulziách stabilizovaných surfaktantmi, ďalšie spôsobujú sekundárnu kontamináciu [26, 27]. Záujem o metódu, ktorá by prekonala všetky tieto problémy je enormný.

Membránová technológia s využitím superhydrofóbných membrán predstavuje potencionálne riešenie. Membrána selektívne prepúšťa olejovú zložku za simultánneho zadržovania vodnej zložky. Problémom je príprava superhydrofóbných membrán. Iba tie sú schopné proces

zvládnúť bez rýchleho zanesenia a tak udržať vysoký tok cez membránu a vysokú efektivitu procesu[1].

#### **4.4. Membránová kryštalizácia**

Membránová kryštalizácia je proces, ktorým je možné dostať kryštály látky vykryštalizovaním z roztoku. Proces funguje ako membránová destilácia, na jednej strane je privádzaný roztok, ktorý sa odparuje a prechádza cez membránu a na druhej strane sa kondenzuje permeát. Ako sa znižuje obsah rozpúšťadla, rastie koncentrácia rozpustenej látky až dosiahne stav nasýtenia. V tom okamihu sa začnú tvoriť kryštály na stene membrány, ktoré postupne rastú. Membránová kryštalizácia bola úspešne použitá na získanie kryštálov farmaceutík [28] alebo enzýmov [29].

#### **4.5. Separácia plynov**

Jav, že plyny prenikajú cez látky rôznou rýchlosťou objavil už v 19. storočí fyzikálny chemik Thomas Graham a formuloval tzv. Grahamov zákon [30]. Ten hovorí, že rýchlosť efúzie plynu je nepriamo úmerná veľkosti častíc. Efúzia je prienik plynu otvorom s rozmermi menšími ako stredná voľná dráha pohybu, čo je priemerná vzdialenosť, ktorú molekula prejde medzi dvoma zrážkami. Rozdielna rýchlosť efúzie znamená, že pri prechode materiálom sa plyny začnú separovať.

Membránová separácia plynov závisí na viacerých faktoroch membrány. V prípade poréznej membrány s veľkosťou pórov nad  $0,1\mu\text{m}$  nedochádza k separácii a všetky plyny prenikajú rovnako rýchlo. Pri veľkosti pórov pod  $0,1\mu\text{m}$  sa začína prejavovať Knudsenova difúzia, čo znamená, že rýchlosť prenikania je nepriamo úmerná veľkosti molekuly plynu. Pri póroch v rozmedzí desiatok nanometrov sa začína prejavovať efekt molekulového sita.

V prípade neporéznych membrán sa uplatňujú dva mechanizmy – difúzia a sorpcia. Difúzny koeficient určuje materiál membrány a jeho štruktúra a veľkosť prenikajúceho plynu. V membráne rozpoznávame dve základné štruktúry – gumenú a sklenenú, ktoré sa menia s teplotou. Každá inak ovplyvňuje prechod plynov. Všeobecne však platí, že menšie plyny prenikajú ľahšie ako plyny väčšie. Pri správnych podmienkach je možné dostať selektivitu až v rádoch desiatok až stoviek tisíc. Sorpčný koeficient závisí na schopnosti molekuly kondenzovať. Tu naopak platí, že väčšie molekuly majú vyšší sorpčný koeficient ako malé molekuly. Sorpčný koeficient sa mení s materiálom, no jeho štruktúra už nie je tak dôležitá [31].

Hlavnou sférou, kde sa membránová separácia plynov uplatňuje už v súčasnosti je separácia vodíka zo zmesí [32] a odstránenie oxidu uhličitého zo zemného plynu [33]. Iné potencionálne aplikácie zahŕňajú dehydratáciu vzduchu [34], zachytávanie oxidu uhličitého vznikajúceho v elektrárnach [35] alebo separáciu kyslíku a dusíku vo vzduchu [36, 37].

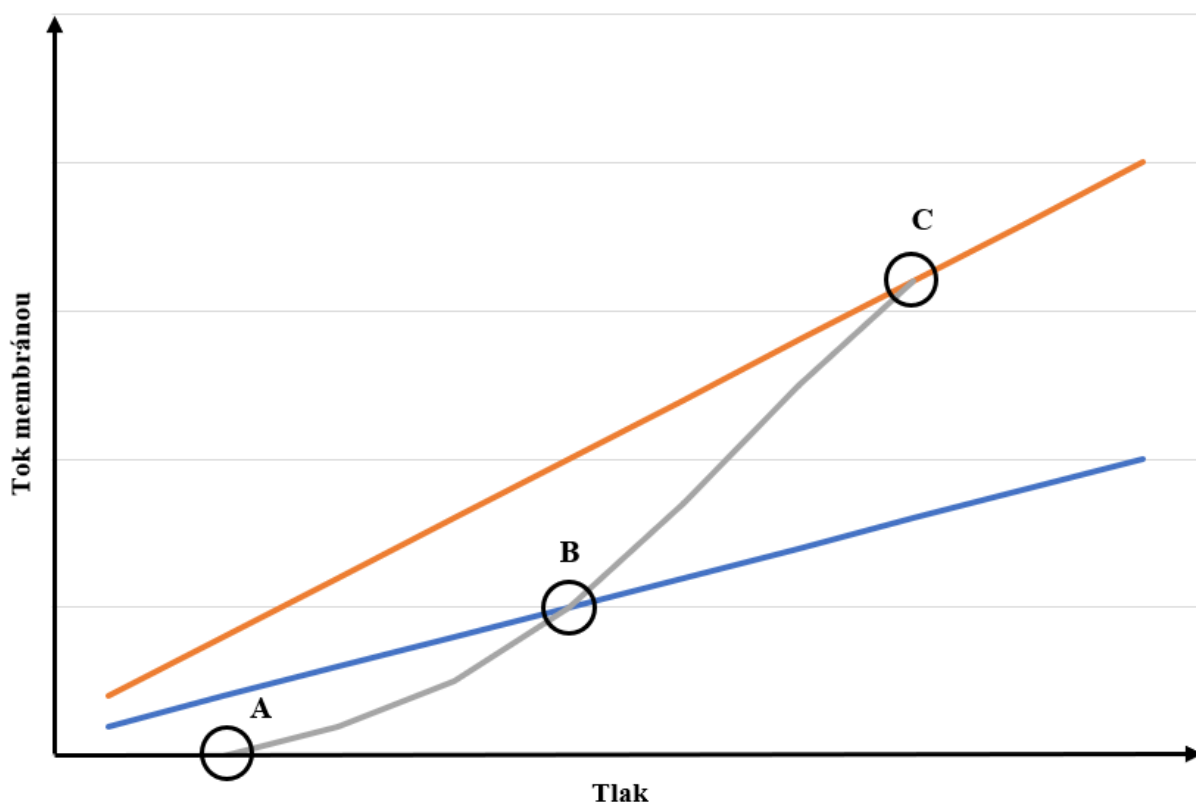
### **5. KVALITATÍVNE PARAMETRE, SPÔSOBY ICH URČENIA A MERACIE PRÍSTROJE**

Každá membrána je špecificky definovaná súborom parametrov, ktoré vplyvajú na to, na aké aplikácie je daná membrána vhodná. Tieto parametre sú určené prevažne materiálom membrány, výrobnými podmienkami a modifikáciami. Medzi základné parametre patrí porozita, veľkosť pórov, kl'ukatosť pórov, hrúbka membrány, hydrofilicita a hydrofobicita,

mechanická, chemická a tepelná odolnosť. Z nich sa ďalej počítajú odvodené parametre ako maximálny tok látky cez membránu, vstupný tlak kvapaliny (LEP) alebo životnosť. Na presné určenie základných parametrov existujú metódy, ktoré budú bližšie popísané v tejto kapitole.

## 5.1. Veľkosť pórov

Presné zistenie veľkosti pórov je dôležité predovšetkým pre membrány určené na mikrofiltráciu a ultrafiltráciu. V týchto aplikáciách je kľúčové oddeliť látky na základe ich veľkostí a aj pár pórov väčších ako predpísaná hodnota by mohlo spôsobiť preniknutie nežiadúcich látok a kontamináciu. Najlepším príkladom je sterilizácia, kde aj pár baktérií vo filtráte je neakceptovateľný výsledok.



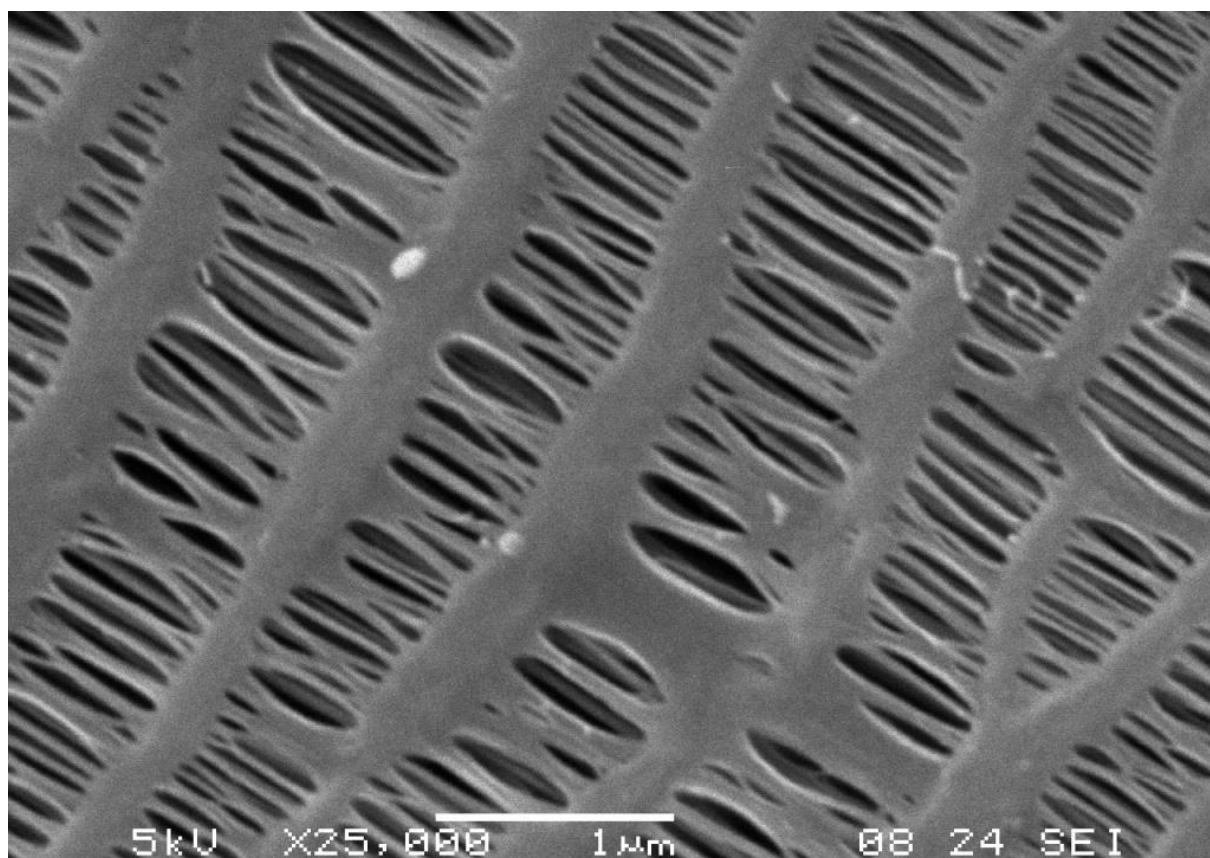
Obrázok 1 – Príklad výpočtu rôznych veľkostí pórov pomocou veľkosti toku cez membránu v závislosti na aplikovanom tlaku – bublinkový test. Sivá krivka označuje závislosť pri zmočenej membráne (póry sú naplnené kvapalinou), oranžová krivka označuje závislosť pri suchej membráne (v póroch je iba vzduch) a modrá krivka je krivka polovičných hodnôt pre suchú membránu. Bod A označuje tlak, pri ktorom sa vytvorí prvý súvislý prúd bublín a je to tlak, z ktorého sa dá vypočítať rozmer najväčšieho póru. Bod C je tlak, kedy krivka pre zmočenú membránu a suchú membránu splynú, čo znamená, že bubliny prechádzajú cez všetky póry a aktuálny tlak sa dá použiť pre výpočet rozmeru najmenšieho póru. Posledný bod B je tlak, ktorý zodpovedá rozmeru priemerného póru.

Najrozšírenejším spôsobom merania veľkosti pórov je bublinkový test. Jeho popularita spočíva v jednoduchosti prevedenia, rýchlosti a spoľahlivosti. V prvom kroku je membrána zmočená vhodným rozpúšťadlom, v prípade polypropylénu by to bolo organické rozpúšťadlo ako napríklad metanol. Následne je na jednu stranu membrány aplikovaný postupne rastúci tlak až do momentu, kedy začne byť pozorovaný prvý spojité prúd bublín. Tlak v tomto okamihu vytlačil kvapalinu z najväčšieho póru je ho možné prepočítať na polomer póru pomocou rovnice 4.

$$p = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad (4)$$

V rovnici 4 je  $p$  je aplikovaný tlak,  $\gamma$  je povrchové napätie použitej kvapaliny,  $\theta$  je kontaktný uhol a  $r$  je polomer najväčšieho póru v membráne, teda toho cez ktorý prechádzajú bubliny. Ak bude tlak ďalej narastať, vytlačí sa kvapalina z ďalších menších pórov. Takto sa dostane krivka pre zvlhčenú membránu. Experiment sa zopakuje s membránou, ktorá nebola zvlhčená a dostane sa krivka pre suchú membránu. Z tlaku, pri ktorom suchá a mokrá krivka splynú sa vypočíta veľkosť najmenšieho póru. Priemerná veľkosť póru sa počíta tak, že sa hodnoty suchej krivky vydedia dvomi. Bod v ktorom sa pretne mokrá krivka a suchá krivka polovičných hodnôt je tlak zodpovedajúci priemernej veľkosti membrán. Príklad ako táto analýza môže vyzeráť je na Obrázku 1. Príkladom zariadenia, ktoré je schopné tieto experimenty urobiť a vypočítať tak veľkosť pórov je napríklad Porolux™ od spoločnosti Porometer [38].

V prípade, že membrány budú slúžiť na odstránenie baktérii je možné zistiť veľkosť pórov nepriamo použitím roztoku baktérii o určitej veľkosti. Ak cez membránu neprejdú žiadne baktérie, môžeme povedať, že všetky póry membrány sú menšie ako skúmaný rozmer baktérii v kultúre. Alternatívou k baktériám sú latexové guľičky, kde je jednoduchšie presne stanoviť veľkosť častíc.



Obrázok 2 – Sken povrchu poréznej polypropylénovej membrány spravený pomocou elektrónového mikroskopu [39]

Výsledky dosiahnuté pomocou bublinkového testu a pomocou baktérii však nemusia byť podobné. V prípade baktérii je možné, že póry sú väčšie ako rozmer baktérie, no tie boli zachytené inými mechanizmami napríklad adsorpciou na povrch membrány. V prípade bublinkového testu je zas nutné si uvedomiť, že póry vo štruktúre membrány sú často vzájomne

pospájané. Výsledná dráha, ktorou vzduch prechádza cez membránu môže byť dlhá a kľukatá a tak úplne odlišná od tej, ktorou by prechádzala kvapalina a póry sú tak menšie ako vychádza z výpočtu [40].

Alternatívnou metódou ako orientačne zistiť veľkosť pórov je zaobstaranie snímku povrchu membrány pomocou elektrónového mikroskopu. Takýto sken je vidieť na Obrázku 2.

## 5.2. Porozita a Kľukatosť pórov

Pod parametrom porozita (bežne označená  $\varepsilon$ ) sa rozumie objem membrány, ktorý je tvorený pórmí. Jednoduchou metódou zistenia porozity je zváženie membrány pred a po naplnení všetkých pórov inertnou kvapalinou. Porozita sa pohybuje zväčša od 30 do 70%.

Kľukatosť pórov (bežne označená  $\tau$ ) je parameter, ktorý popisuje ako veľmi sú póry deformované od tvaru ideálneho valca. Inak vyjadrené, je to dĺžka dráhy, ktorú prejde kvapalina pri prechode membránou v porovnaní s dráhou, ktorú by prešla, keby boli všetky póry ideálne valce s osou kolmou na povrch membrány. Existujú štúdie ako viac či menej presne určiť kľukatosť vzťahnutím na porozitu [41-43], no žiadny univerzálny vzťah zatiaľ nájdený nebol a experimentálne určenie zatiaľ zostáva jedinou spoľahlivou možnosťou. Pre ilustráciu slúži Obrázok 3.

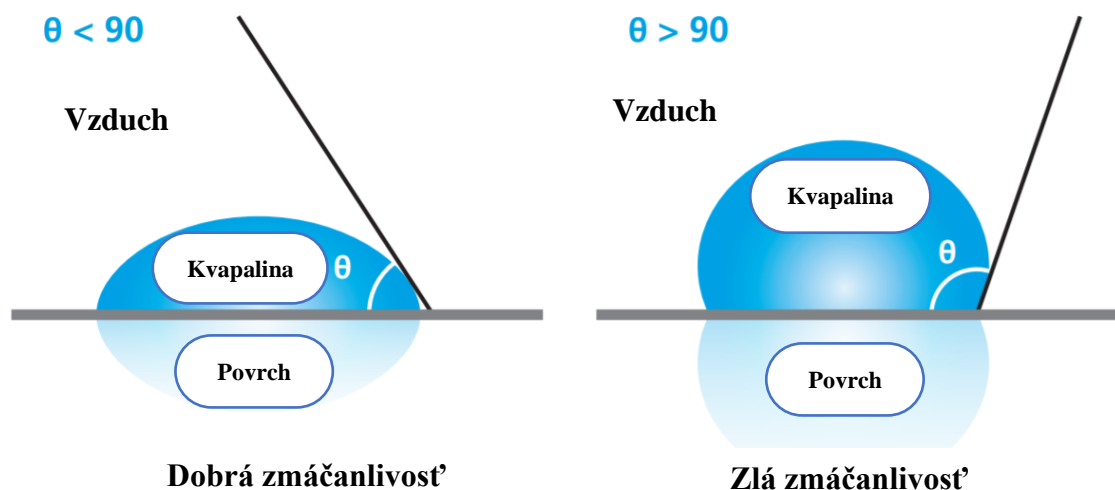


Obrázok 3 – Tvar pórov a prepojenie s parametrom kľukatosti pórov  $\tau$ . Póry tvaru ideálneho valca majú parameter  $\tau$  rovný 1. Každá deviácia od ideálneho tvaru parameter zväčšuje. U reálnych pórov sa kľukatosť pohybuje medzi 1,5 až 2,5.

## 5.3. Zmäčkanlivosť

Pre komplexný popis kvantitatívnych vlastností je nutné zistiť aj správanie membrány pri styku s kvapalinou, najčastejšie vodou. Túto vlastnosť membrány sa nazýva zmáčkanlivosť a popisuje sa pomocou kontaktného uhla  $\theta$ . Fyzikálne vyjadruje zmáčkanlivosť pomer medzi veľkosťou kohéznych síl vo vnútri kvapaliny a adhézných síl medzi kvapalinou a stenou membrány. V prípade, že kohézne sily sú menšie ako adhézne, kvapalina sa rozlieva po povrchu membrány. Kontaktný uhol je menší ako  $90^\circ$  a materiál je považovaný za kvapalinu priťahujúci (v prípade vody hydrofilný). Naopak, ak sú kohézne sily väčšie ako adhézne, voda má tendenciu tvoriť kompaktné sférické kvapky na povrchu membrány, kontaktný uhol je väčší ako  $90^\circ$  a materiál je považovaný na kvapalinu odpudzujúci (v prípade vody hydrofóbny)[11]. Jav je demonštrovaný na Obrázku 4.

V prípade, že sú medzifázové sily v termodynamickej rovnováhe, sa kontaktný uhol v čase nemení a nazýva sa statický. To však neplatí vždy. Heterogenita povrchu alebo nečistoty môžu spôsobiť jav, ktorý sa nazýva hysteréza. Je to rozdiel medzi kontaktnými uhlami v kvapke a spôsobuje napríklad to, že dažďové kvapky zostávajú prichytené na povrchu skla a vzdorujú gravitácii [44].

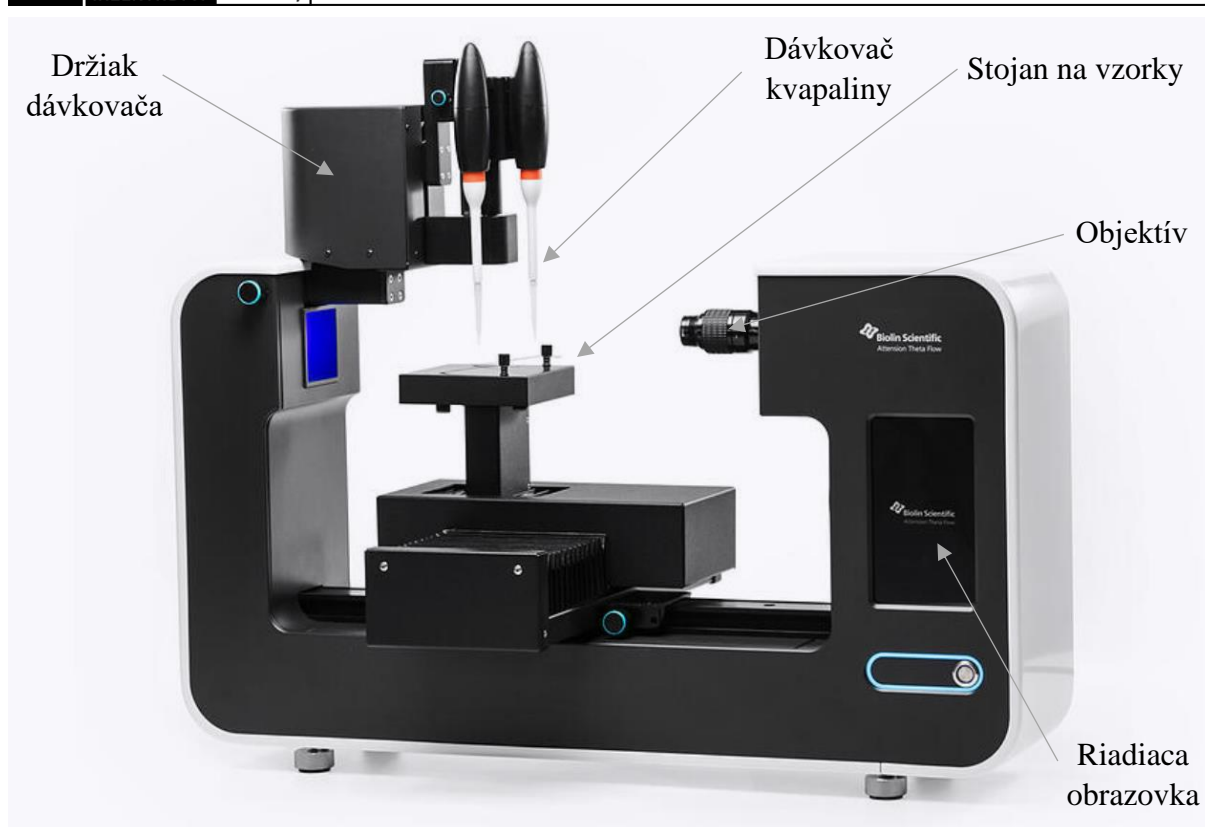


Obrázok 4 – Vplyv kontaktného uhla kvapky na zmoáčanlivosť membrány. U hydrofilných membrán je kontaktný uhol pod  $90^\circ$  a vykazujú dobrú zmoáčanlivosť. Hydrofóbne membrány majú kontaktný uhol väčší ako  $90^\circ$  a vykazujú horšiu zmoáčanlivosť. Vo všeobecnosti platí, že čím väčší je kontaktný uhol tým horšie je membrána zmoáčateľná. Obrázok je upravený. Pôvodný obrázok bol prevzatý od Biolin Scientific s ich súhlasom [45].

Na meranie kontaktného uhla sa používajú tenziometre, merače povrchového napätia. Na povrch membrány je opatrne aplikované určité množstvo kvapaliny o známych vlastnostiach. Po vytvorení kvapky je pomocou kamery alebo mikroskopu s goniometrom zmeraný uhol, ktorý zvierajú kvapalina so stenou membrány [46]. Táto metóda sa nazýva optická a je typicky využívaná pri statickom kontaktnom uhle. Pokročilé prístroje sú schopné vykonávať všetky kroky automaticky. Dokonca existujú už aj miniatúrne verzie, ktoré sú veľké ako ľudská ruka a umožňujú meranie zmoáčanlivosti priamo na mieste ako napríklad zariadenie MSA One-Click SFE od firmy Krüss.

Meranie kontaktného uhla pri dutých vláknach je komplikovanejšie. Metódu tvorby kvapky na povrchu je možné použiť aj keď je kvapka rozmerom väčšia ako priemer vlákna. Je však potrebné vlákna rovnomerne usporiadať tak, aby tvorili plochu na ktorú je kvapka aplikovaná. Presnejšia no inštrumentálne komplikovanejšia metóda, ktorá je použiteľná pre duté vlákna je meranie uhlu menisku [47, 48]. Do vlákna je nasatá kvapalina a meria sa uhol, ktorý zvierajú meniskus so stenou vlákna.

V tejto dobe je už k dispozícii široká ponuka zariadení, ktoré sú schopné automaticky zmerať statické aj dynamické kontaktné uhly. Taktiež nie je problém nájsť zariadenie využívajúce metódu merania uhlu menisku. Príkladom je široká paleta zariadení od firmy Biolin Scientific. Táto firma má v ponuke klasické optické tenziometre pre meranie statického uhlu aj optické tenziometre s naklonenou rovinou pre merania dynamického uhlu. Ďalej ponúkajú silové tenziometre pre meranie dynamického uhlu pomocou Wilhelmyho metódy a tenziometre založené na meraní uhlu menisku v tenkých vláknach. Všetky zariadenia sú plne automatizované. Fotografia jedného zo zariadení z ponuky je na Obrázku 5.



Obrázok 5 – Fotografia optického tenziometru od firmy Biolin Scientific s vyznačenými najdôležitejšími súčasťami. Fotografia bola prevzatá z oficiálnej webovej stránky Biolin Scientific a použitá s ich písomným súhlasom .

## 5.4. Životnosť

Dlhodobá mechanická a chemická odolnosť membrány za podmienok prevádzky je základom dlhej životnosti membrány a efektivity membránového procesu. Membrána by mala byť schopná vydržať podmienky procesu dlhodobo bez nepriaznivých zmien vlastností. Výhodou polymérnych membrán je hlavne vysoká chemická odolnosť. Potencionálnymi slabými miestami môžu byť mechanická a tepelná odolnosť. Vysoké teploty môžu polymérny materiál roztaviť alebo zničiť póry, zatiaľ čo zvýšený tlak môže materiál roztrhať.

Meranie životnosti môže prebiehať napríklad takto. V Laboratoři přenosu tepla a proudění (LPTP) bol pomocou cyklovacieho zariadenia testovaný membránový zväzok od spoločnosti ZENA s.r.o.. Konkrétne sa jedná o polypropylénovú membránu P60, dodanú ako membránový zväzok o 200 vláknach. Membránový zväzok bol natlakovaný zohriatou vodou, určitý čas bol tlak udržiavaný, následne bol zväzok vyprázdnený a celý cyklus sa opakoval. Experiment bol navrhnutý podľa normy ISO 19892:2011(E) [49], ktorá uvádza, že membrána má vydržať minimálne 10000 cyklov za podmienok, ktoré sa bežne vyskytujú v procese. V tomto prípade boli zvolené podmienky bežné pre membránovú destiláciu, čo je proces pre ktorý by mala byť membrána vhodná. Pri tomto procese sa pracuje s vodou s teplotou až v rozmedzí 60-80°C pri mierne zvýšených tlakoch okolo 2 barov.

Pre experiment zameraný na zistenie životnosti bola teplota tlakovanej vody zvolená tak aby sa pohybovala od 75°C do 80°C. Tlak bol nastavený tak aby sa pohyboval mierne nad 2 bary. Dĺžka jedného cyklu bola 1,8 s, z čoho 0,6 s bolo natlakovanie zväzku, 0,9 s bol tlak vo zväzku

udržiavaný a 0,3 s bolo vypúšťanie. Za hodinu bolo vykonaných 2000 cyklov, čo zodpovedá približne 33 cyklom za minútu, teda v rozmedzí, ktoré definuje norma. Experiment bol ukončený až keď zväzok vydržal viac ako 10000 cyklov.

## 5.5. Tok permeátu

Ak je membrána využitá v procese membránovej destilácie alebo filtrácie, sú najdôležitejšími parametrami membránového procesu rýchlosť toku permeátu/filtrátu cez membránu a jeho kvalita. Membránový proces a jeho parametre sa optimalizujú práve tak, aby bol tok čo najväčší za zachovania požadovanej kvality. Jednoduchou metódou kontroly kvality permeátu je konduktometrické meranie. Pri konduktometrii sa meria vodivosť roztoku, ktorá je daná množstvom rozpustených látok. V prípade membránovej destilácie by sa v permeáte nachádzať nemali a vodivosť by mala byť nízka. Zvýšená vodivosť permeátu poukazuje na prienik kontaminantov cez membránu, čo je nežiadúce a proces neprebíha správne. Výsledok sa väčšinou uvádza ako elektrický odpor roztoku, čo je prevrátená hodnota jeho vodivosti. Ultračistá voda by mala mať hodnotu elektrického odporu 18.2 MΩ/cm.

Významným parametrom, ktorý ovplyvňuje veľkosť toku v membránovej destilácii je teplota vstupného roztoku. Čím vyššia je teplota, tým väčší je teplotný gradient, ktorý proces ženie. Je však dôležité si uvedomiť, že pri membránovej destilácii môže teplotný gradient vznikáť aj vo vnútri roztoku a teplota kvapaliny pri membráne je nižšia ako vo zvyšku objemu. Tento jav sa nazýva teplotná polarizácia a znižuje efektivitu procesu [50]. Membránová destilácia je výhodná pri roztokoch, ktoré sa zahrievajú prirodzene pri priemyselnom procese a už nevyžadujú zahrievanie navyše. Výskum taktiež odporúča pre zvýšenie toku membránu pred prvým použitím viackrát premyť etanolom a destilovanou vodou a vysušiť [51]. Vhodnou možnosťou merania toku je zváženie množstva vyprodukovaného permeátu za určitý čas. Táto hodnota sa ešte normalizuje vzhľadom na plochu membrány a zvyčajne sa reportuje v jednotkách  $[kg * m^{-3} * h^{-1}]$ .



## 6. DISKUSIA

Napriek tomu, že od prípravy prvej membrány prešli už desaťročia, membránová technológia je stále pomerne v začiatkoch. Predstavuje však oblasť, ktorá by mohla priniesť mnoho nového a nahradiť niektoré z aktuálne používaných postupov. Predstavuje potencionálne riešenie mnohých problémov, ktoré v posledných rokoch nabrali na intenzite, ako napríklad nedostatok čistej pitnej vody alebo energetická náročnosť separačných procesov spojená s výraznou uhlíkovou stopou. Nič však nie je ideálne a samotné membrány vyžadujú ešte vyriešenie mnohých problémov, kým sa z nich stane konkurencieschopná alternatíva v širokom množstve sfér.

Zatiaľ čo kapitola 4 pojednáva o rôznych budúcich možnostiach využitia polypropylénových membrán, diskusia je zameraná na aplikácie, ktoré už hydrofóbne membrány reálne používajú a sú v nej uvedené aj príklady produktov na nich založené. Pre úplnosť budú spomenuté aj niektoré procesy využívajúce hydrofilné membrány, ktoré sú už bežne známe a hojne využívané.

Kým hydrofóbne membrány sa zatiaľ využívajú len okrajovo, hydrofilné membrány sa už dlhodobo používajú v procesoch ako reverzná osmóza a rôzne druhy filtrácie a dialýz. Jedným z vysvetlení, prečo práve tieto procesy dlhodobo fungujú je ich pomerná jednoduchosť. Princípom filtrácie je prechod jednotlivých zložiek zmesi cez póry v membráne. Ak je častica väčšia ako pór, prejsť nemôže a zo zmesi je oddelená. Na základe veľkosti pórov sa rozdeľuje na klasickú filtráciu, mikrofiltráciu a ultrafiltráciu. Okrem samotnej veľkosti ovplyvňujú prechod cez membránu ešte tvar molekuly a náboj. Najčastejšie sa mikrofiltráciou odstraňujú baktérie a sedimenty, čo sa využíva na sterilizáciu a čistenie produktov v potravinárstve [52, 53].

Podobne funguje aj dialýza. Semipermeabilná membrána prepúšťa len častice, ktoré sú menšie ako jej póry. Rozdielom je, že filtrácia je zväčša hnaná tlakom, zatiaľ čo dialýzu poháňa koncentračný gradient.

Reverzná osmóza je proces odsoľovania vody, ktorý využíva rozdielnu permeabilitu membrány pre vodu a pre rozpustené soli. Rozdielna permeabilita je výsledkom transportu pomocou SDM modelu. Membrány pre reverznú osmózu sú neporézne a všetky látky, ktoré cez membránu prenikajú, sa v nej musia rozpustiť a preniknúť medzerami medzi polymérnymi reťazcami. Rozdielne fyzikálnochemické vlastnosti potom znamenajú rozdielnu silu vzájomných interakcií a rozdielnu permeabilitu. Ako už bolo spomenuté, transport pomocou SDM je výrazne pomalší ako transport cez póry a musí byť poháňaný. Proces využíva vysoké tlaky, až do 100 barov, pretože navyše v opačnom smere tlačí osmotický tlak, ktorý chce vznikajúci koncentračný gradient vyrovnáť. Koncentračný gradient vzniká, pretože kvapalina po prechode má výrazne nižšiu koncentráciu solí.

Prvé membrány pre reverznú osmózu boli vyrobené z acetátu celulózy a neskôr z polyamidu. V dnešnej dobe sa už využívajú špeciálne kompozitné materiály, ktoré sú schopné okrem odsoľovania vody aj pripraviť ultračistú vodu pre využitie v elektrotechnike, farmácii a chémii. Napríklad firma Lenntech Water Treatment z Holandska [54] ponúka širokú ponuku modulov pre reverznú osmózu. Ponuka obsahuje moduly vhodné pre odpadovú vodu, morskú vodu a aj pre pitnú vodu z vodovodu, z ktorej je možné vytvoriť ultračistú vodu. Moduly pre reverznú osmózu pod názvom Membrania ponúka dokonca aj česká firma DC Solutions [55].

Čo sa týka polypropylénových membrán, ich hydrofobicita limituje ich využitie pri práci s kvapalnými roztokmi. Nie sú vhodné na odsolovanie vody reverznou osmózou, hemodialýzu a ani na filtráciu vodných roztokov, čo sú všetko procesy, ktoré vyžadujú hydrofilný povrch. Napriek tomu existujú oblasti, kde už sú teraz hydrofóbne membrány používané ako napríklad filtrácia rozpúšťadiel v elektrotechnike [40], filtrácia vzduchu [56], odplyňovanie kvapalín a okrajovo membránová destilácia.

Filtráciou vzduchu pomocou polypropylénových membrán od spoločnosti ZENA s.r.o. sa už LPTP zaoberala [56]. Spolu so štúdiou od Wang et al. [57], ktorá použila membrány zo zmesi PVDF a polyetylénglykolu (PEG) dospeli k podobným záverom, že hydrofóbne membrány sú vhodné a dostatočne efektívne pre čistenie vzduchu. Ultrafiltráciou vzduchu je možné odstrániť zo vzduchu alergény, mikroorganizmy a nečistoty. Pre vysokú čistotu je však potrebné použiť nízke rýchlosti prietoku vzduchu. Už teraz vieme nájsť producentov, ktorý ponúkajú membránové moduly pre čistenie stlačeného vzduchu ako napríklad Pisco Inc. zo Spojených štátov [58] alebo Kitz Micro Filter Corp. z Japonska [59].

Hydrofobicita polypropylénových membrán sa už reálne využíva pri odplyňovaní kvapalín. Spoločnosť 3M™ ponúka membránový kontaktor Liqui-Cell™ [60], ktorý obsahuje polypropylénové vlákna. Kvapalina prúdi okolo zväzku vlákien do ktorého nemôže preniknúť, zatiaľ čo plyny v nej rozpustené môžu. Odplyňovanie je dôležité napríklad v analytickej chémii.

V prípade membránovej destilácie je výrobcov iba zopár. Ako príklad je možno uviesť Memsys Water Technologies GmbH z Nemecka [61]. Tá ponúka tri moduly pre membránovú destiláciu, ktoré sa však líšia len veľkosťou. Všetky sú založené na vákuovej membránovej destilácii (VMD) s využitím membrán z PTFE. Taktiež z Nemecka je aj firma SolarSpring GmbH [62], ktorá sa špecializuje na moduly pre membránovú destiláciu určené pre výskum. Okrem VMD sú schopné fungovať aj na princípe priameho kontaktu (direct contact MD = DCMD) alebo na princípe vzduchovej medzery (air gap MD = AGMD).

Membránovú destiláciu s použitím polypropylénových membrán od spoločnosti ZENA s.r.o. sme testovali aj v LPTP [63]. Štúdia potvrdila, že polypropylénové membrány sú funkčné a teoreticky použiteľné. Moduly rôznych dizajnov pre membránovú destiláciu boli porovnané a zistila sa rýchlosť toku cez membránu. Najvyššia nameraná rýchlosť bola  $2,61 \text{ kg} / \text{m}^2\text{h}$ , čo je však málo. Riešením je modifikácia samotnej membrány a zvýšenie hydrofobicity, napríklad pomocou alkylsilánov [64], čo by však vyžadovalo nemalé finančné prostriedky na zmenu výroby. Je dôležité myslieť na to, že predraženie celého procesu môže následne úplne pochovať jeho konkurencieschopnosť.

## 7. ZÁVER

Napriek tomu, že výskum poukazuje na široké možné uplatnenie hydrofóbnych membrán, v skutočnosti existuje len málo oblastí v ktorých sa využívajú. Hlavnou oblasťou tak zostáva výskum a vývoj a naň sa poväčšine zameriavajú aj výrobcovia. Tak funguje aj spolupráca medzi českou spoločnosťou ZENA s.r.o. a LPTP, ktorá má dlhoročnú skúsenosť s problematikou využitia polymérov v priemysle. Spoločnosť ZENA s.r.o. vyrába porézne zväzky z polypropylénu, zatiaľ čo úlohou LPTP je testovať ich kvalitatívne parametre a hľadať potenciálne možnosti ich využitia.

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo vypracovať literárnu rešerš aktuálneho poznania v oblasti membránovej technológie so zameraním práve na rôzne potenciálne využitia, ktorá by viac priblížila náplň spolupráce. Keďže zväzky sú vyrábané z polypropylénu, bola na tento materiál v práci upriamená pozornosť. Spoločnosť by rada videla využitie v nejakej novej, ešte nerozšírenej technológii, ktorá by im dala konkurenčnú výhodu a preto som sa pozrel primárne na tieto využitia.

Ako už bolo spomenuté v kapitole 5, na mnoho kvalitatívnych skúšok sú potrebné drahé špeciálne prístroje. Z finančného hľadiska je výhodnejšie outsourcovať tieto merania. LPTP z kvalitatívnych parametrov zväzku pre spoločnosť ZENA s.r.o. meria životnosť. LPTP má postavené špeciálne tlakové cyklovacie zariadenie, ktoré je schopné overiť, či zväzky zodpovedajú požiadavkám z normy ISO 19892:2011. Túto skúšku som robil aj ja v rámci prípravy tejto bakalárskej práce. Skúška preukázala, že polymérne membrány vyrábané spoločnosťou ZENA s.r.o. sú schopné dlhodobo vydržať v prevádzkových podmienkach 75°C a 2 bary pretlak.

Prvotné výsledky sú povzbudivé, no priemyselné využitie je stále roky vzdialené a otázne. Materiál je v membránovej technológii kľúčový a aktuálne používaný polypropylén, čelí silnej konkurencii od iných polymérov. Niektoré, ako napríklad PVDF alebo PTFE majú nižšie hodnoty povrchového napätia a aj bez modifikácii sú viac hydrofóbne, čo z nich robí zaujímavú alternatívu.

## 8. ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] N. F. Himma, S. Anisah, N. Prasetya, and I. G. Wenten, "Advances in preparation, modification, and application of polypropylene membrane," , *Journal of Polymer Engineering*, Review vol. 36, no. 4, pp. 329-362, May 2016, doi: 10.1515/polyeng-2015-0112.
- [2] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [3] R. W. Baker, "Overview of Membrane Science and Technology," in *Membrane Technology and Applications*, T. Ennals Ed., 3rd ed.: John Wiley & Sons Ltd, 2012, pp. 1-15.
- [4] S. Loeb and S. Sourirajan, "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane," *Saline Water Conversion - II*, pp. 117-132, 1963, doi: 10.1021/ba-1963-0038.
- [5] W. J. Kolff, H. T. J. Berk, N. M. terWelle, A. J. W. vanderLey, M. E. C. vanDijk, and J. vanNoordwijk, "The artificial kidney: a dialyser with a great area (Reprinted from Acta Med Scand, vol 117, pg 121-134, 1944)," , *Journal of the American Society of Nephrology*, Reprint vol. 8, no. 12, pp. 1959-1965, Dec 1997.
- [6] J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, "A NOVEL-APPROACH TO GAS SEPARATIONS USING COMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANES," , *Separation Science and Technology*, Article vol. 15, no. 4, pp. 1059-1068, 1980, doi: 10.1080/01496398008076287.
- [7] I. Cabasso, "ORGANIC LIQUID-MIXTURES SEPARATION BY PERMSELECTIVE POLYMER MEMBRANES .1. SELECTION AND CHARACTERISTICS OF DENSE ISOTROPIC MEMBRANES EMPLOYED IN THE PERVAPORATION PROCESS," , *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, Article vol. 22, no. 2, pp. 313-319, 1983, doi: 10.1021/i300010a029.
- [8] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method," , *Environmental Science and Pollution Research*, Review vol. 28, no. 8, pp. 9050-9066, Feb 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12395-x.
- [9] A. A. Alsarayreh, M. A. Al-Obaidi, S. K. Farag, R. Patel, and I. M. Mujtaba, "Performance evaluation of a medium-scale industrial reverse osmosis brackish water desalination plant with different brands of membranes. A simulation study," , *Desalination*, Article vol. 503, p. 9, May 2021, Art no. 114927, doi: 10.1016/j.desal.2020.114927.
- [10] C. Ochoa-Putman and U. K. Vaidya, "Mechanisms of interfacial adhesion in metal-polymer composites - Effect of chemical treatment," , *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, Article vol. 42, no. 8, pp. 906-915, Aug 2011, doi: 10.1016/j.compositesa.2011.03.019.
- [11] S. Farrukh, A. Hussain, and N. Iqbal, "Fabrication and characterization of microfiltration blended membranes," , *Desalination and Water Treatment*, Article vol. 52, no. 10-12, pp. 1833-1840, Mar 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.792013.
- [12] R. W. Baker, "Membrane Transport Theory," in *Membrane Technology and Applications*, T. Ennals Ed., 3rd ed.: John Wiley and Sons Ltd, 2012, pp. 15-97.
- [13] R. W. Baker, "Membranes and Modules," in *Membrane Technology and Applications*, T. Ennals Ed., 3rd ed.: John Wiley & Sons Ltd, 2012, pp. 97-179.
- [14] M. Rezaei, D. M. Warsinger, J. H. Lienhard, M. C. Duke, T. Matsuura, and W. M. Samhaber, "Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and

- prevention," , *Water Research*, Review vol. 139, pp. 329-352, Aug 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.058.
- [15] M. Rezakazemi, A. Dashti, H. R. Harami, N. Hajilari, and Inamuddin, "Fouling-resistant membranes for water reuse," , *Environmental Chemistry Letters*, Review vol. 16, no. 3, pp. 715-763, Sep 2018, doi: 10.1007/s10311-018-0717-8.
- [16] R. W. Baker, "Ultrafiltration," in *Membrane Technology and Applications*, T. Ennals Ed.: John Wiley & Sons Ltd, 2012, pp. 253-303.
- [17] X. M. Tan and D. Rodrigue, "A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part II: Production Techniques with Polyethylene, Polydimethylsiloxane, Polypropylene, Polyimide, and Polytetrafluoroethylene," , *Polymers*, Review vol. 11, no. 8, p. 35, Aug 2019, Art no. 1310, doi: 10.3390/polym11081310.
- [18] W. S. Khan, R. Asmatulu, M. Ceylan, and A. Jabbarnia, "Recent Progress on Conventional and Non-Conventional Electrospinning Processes," , *Fibers and Polymers*, Article vol. 14, no. 8, pp. 1235-1247, Aug 2013, doi: 10.1007/s12221-013-1235-8.
- [19] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique," , *Biotechnology Advances*, Review vol. 28, no. 3, pp. 325-347, May-Jun 2010, doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
- [20] J. A. Franco, S. E. Kentish, J. M. Perera, and G. W. Stevens, "Fabrication of a superhydrophobic polypropylene membrane by deposition of a porous crystalline polypropylene coating," *Journal of Membrane Science*, no. 318, pp. 107-113, 2008.
- [21] B. Jiao, A. Cassano, and E. Drioli, "Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review," , *Journal of Food Engineering*, Article vol. 63, no. 3, pp. 303-324, Aug 2004, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2003.08.003.
- [22] E. Drioli, A. Ali, and F. Macedonio, "Membrane distillation: Recent developments and perspectives," , *Desalination*, Article vol. 356, pp. 56-84, Jan 2015, doi: 10.1016/j.desal.2014.10.028.
- [23] M. Rommel, J. Koschikowski, and M. Wiegand, "Solar driven desalination systems based on membrane distillation," , *Solar Desalination for the 21st Century: a Review of Modern Technologies and Researches on Desalination Coupled to Renewable Energies*, Proceedings Paper pp. 247-+, 2007, doi: 10.1007/978-1-4020-5508-9\_19.
- [24] S. M. Joscelyne and G. Tragardh, "Membrane emulsification - a literature review," , *Journal of Membrane Science*, Article vol. 169, no. 1, pp. 107-117, Apr 2000, doi: 10.1016/s0376-7388(99)00334-8.
- [25] E. Piacentini, E. Drioli, and L. Giorno, "Membrane emulsification technology: Twenty-five years of inventions and research through patent survey," , *Journal of Membrane Science*, Review vol. 468, pp. 410-422, Oct 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.05.059.
- [26] M. Padaki *et al.*, "Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review," , *Desalination*, Review vol. 357, pp. 197-207, Feb 2015, doi: 10.1016/j.desal.2014.11.023.
- [27] Y. Z. Zhu, D. Wang, L. Jiang, and J. Jin, "Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation," , *Npg Asia Materials*, Review vol. 6, p. 11, May 2014, Art no. e101, doi: 10.1038/am.2014.23.
- [28] M. B. Martinez, N. Jullok, Z. R. Negrin, B. Van der Bruggen, and P. Luis, "Membrane crystallization for the recovery of a pharmaceutical compound from waste streams," , *Chemical Engineering Research & Design*, Article vol. 92, no. 2, pp. 264-272, Feb 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.07.029.
- [29] E. Curcio, S. Simone, G. Di Profio, E. Drioli, A. Cassetta, and D. Lamba, "Membrane crystallization of lysozyme under forced solution flow," , *Journal of Membrane Science*, Article vol. 257, no. 1-2, pp. 134-143, Jul 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2004.07.037.

- [30] T. Graham, "On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, no. 156(0), pp. 399-439, 1866, doi: 10.1098/rstl.1866.0018.
- [31] R. W. Baker, "Gas Separation," in *Membrane Technology and Applications*, T. Ennals Ed.: John Wiley & Sons Ltd, 2012, pp. 325-378.
- [32] J. D. Perry, K. Nagai, and W. J. Koros, "Polymer membranes for hydrogen separations," *Mrs Bulletin*, Article vol. 31, no. 10, pp. 745-749, Oct 2006, doi: 10.1557/mrs2006.187.
- [33] A. K. Datta and P. K. Sen, "Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas," *Journal of Membrane Science*, Article vol. 283, no. 1-2, pp. 291-300, Oct 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2006.06.043.
- [34] B. Yang, W. X. Yuan, F. Gao, and B. H. Guo, "A review of membrane-based air dehumidification," *Indoor and Built Environment*, Article vol. 24, no. 1, pp. 11-26, Feb 2015, doi: 10.1177/1420326x13500294.
- [35] Y. X. Lv, G. H. Yan, C. Q. Xu, M. Xu, and L. Sun, "Review on Membrane Technologies for Carbon Dioxide Capture from Power Plant Flue Gas," *Progress in Materials and Processes, Pts 1-3*, Proceedings Paper vol. 602-604, pp. 1140-1144, 2013, doi: 10.4028/[www.scientific.net/AMR.602-604.1140](http://www.scientific.net/AMR.602-604.1140).
- [36] K. C. Chong, S. O. Lai, H. S. Thiam, H. C. Teoh, and S. L. Heng, "RECENT PROGRESS OF OXYGEN/NITROGEN SEPARATION USING MEMBRANE TECHNOLOGY," *Journal of Engineering Science and Technology*, Article vol. 11, no. 7, pp. 1016-1030, Jul 2016.
- [37] R. S. Murali, T. Sankarshana, and S. Sridhar, "Air Separation by Polymer-based Membrane Technology," *Separation and Purification Reviews*, Article vol. 42, no. 2, pp. 130-186, Jan 2013, doi: 10.1080/15422119.2012.686000.
- [38] *Pores & More*, Porometer NV, Nazareth, Belgium, 2017. [Online]. Available: <https://issuu.com/aptco-invest/docs/porometer2017>.
- [39] Zena Membranes. "SEM Image of Membrane Surface." <http://www.zena-membranes.cz/index.php/gallery/membrane-gallery> (citované 8/4/21, 2021).
- [40] R. W. Baker, "Microfiltration," in *Membrane Technology and Applications*, T. Ennals Ed.: John Wiley & Sons Ltd, 2012, pp. 303-324.
- [41] M. Matyka, A. Khalili, and Z. Koza, "Tortuosity-porosity relation in porous media flow," *Physical Review E*, Article vol. 78, no. 2, p. 8, Aug 2008, Art no. 026306, doi: 10.1103/PhysRevE.78.026306.
- [42] L. Pisani, "Simple Expression for the Tortuosity of Porous Media," *Transport in Porous Media*, Article vol. 88, no. 2, pp. 193-203, Jun 2011, doi: 10.1007/s11242-011-9734-9.
- [43] W. J. Kim, O. Campanella, and D. R. Heldman, "Predicting the performance of direct contact membrane distillation (DCMD): Mathematical determination of appropriate tortuosity based on porosity," *Journal of Food Engineering*, Article vol. 294, p. 13, Apr 2021, Art no. 110400, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2020.110400.
- [44] H. B. Eral, D. t Mannetje, and J. M. Oh, "Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications," *Colloid and Polymer Science*, Article vol. 291, no. 2, pp. 247-260, Feb 2013, doi: 10.1007/s00396-012-2796-6.
- [45] S. Lauren, "Contact angle – What is it and how do you measure it?," Biolin Scientific, 2021. [Online]. Available: <https://www.biolinscientific.com/>
- [46] M. Olteanu, D. Achimescu, Z. Vuluga, and V. Trandafir, "MEASUREMENT AND INTERPRETATION OF WETTING PROPERTIES OF NEW COLLAGEN-SILICATE BIOMATERIAL," *Revue Roumaine De Chimie*, Article vol. 53, no. 2, pp. 157-163, Feb 2008.

- [47] M. Rafat, D. De, K. C. Khulbe, T. Nguyen, and T. Matsuura, "Surface characterization of hollow fiber membranes used in artificial kidney," , *Journal of Applied Polymer Science*, Article vol. 101, no. 6, pp. 4386-4400, Sep 2006, doi: 10.1002/app.23052.
- [48] N. Subhi, A. R. D. Verliefde, V. Chen, and P. Le-Clech, "Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis," , *Journal of Membrane Science*, Article vol. 403, pp. 32-40, Jun 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2012.02.007.
- [49] *ISO 19892:2011(E)*, ISO - The International Organization for Standardization, Switzerland, 2011.
- [50] E. O. Ezugbe and S. Rathilal, "Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review," , *Membranes*, Review vol. 10, no. 5, p. 28, May 2020, Art no. 89, doi: 10.3390/membranes10050089.
- [51] M. M. A. Shirazi, A. Kargari, D. Bastani, and L. Fatehi, "Production of drinking water from seawater using membrane distillation (MD) alternative: direct contact MD and sweeping gas MD approaches," , *Desalination and Water Treatment*, Article vol. 52, no. 13-15, pp. 2372-2381, Apr 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.797367.
- [52] G. Daufin, J. P. Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau, and M. Decloux, "Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry," , *Food and Bioproducts Processing*, Review vol. 79, no. C2, pp. 89-102, Jun 2001, doi: 10.1205/096030801750286131.
- [53] S. S. Madaeni, M. Yasemi, and A. Delpisheh, "MILK STERILIZATION USING MEMBRANES," , *Journal of Food Process Engineering*, Article vol. 34, no. 4, pp. 1071-1085, Aug 2011, doi: 10.1111/j.1745-4530.2009.00532.x.
- [54] Lenntech. "Reverse Osmosis Membranes." <https://www.lenntech.com/products/membrane/romembranes.htm> (citované 24/04/2021).
- [55] DC Solutions s.r.o. "Membrania - Reverse Osmosis Units." <https://www.membrania.eu/category/reverse-osmosis-systems/subCategory/reverse-osmosis-units> (citované 24/04/2021).
- [56] P. Bulejko, M. Dohnal, J. Pospisil, and T. Sverak, "Air filtration performance of symmetric polypropylene hollow-fibre membranes for nanoparticle removal," , *Separation and Purification Technology*, Article vol. 197, pp. 122-128, May 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2017.12.056.
- [57] L. Y. Wang, W. F. Yong, L. E. Yu, and T. S. Chung, "Design of high efficiency PVDF-PEG hollow fibers for air filtration of ultrafine particles," , *Journal of Membrane Science*, Article vol. 535, pp. 342-349, Aug 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.04.053.
- [58] Pisco Pneumatic Equipment. "Hollow Fibre Membrane Filter." [https://www.pisco.com/products/Hollow\\_Fiber\\_Membrane\\_Filter](https://www.pisco.com/products/Hollow_Fiber_Membrane_Filter) (citované 26/04/2021).
- [59] Kitz Micro Filter Corporation. "Micro Filtration for Compressed Air and Gas." [https://www.kitzmf.com/english/filter/filtration\\_for\\_gas/#sec\\_01](https://www.kitzmf.com/english/filter/filtration_for_gas/#sec_01) (citované 26/04/2021).
- [60] 3M. "3M Liqui-Cel - Advanced Dissolved Gas Control." [https://www.3m.com/3M/en\\_US/liquicel-us/](https://www.3m.com/3M/en_US/liquicel-us/) (citované 26/04/2021).
- [61] Memsys Water Technologies GmbH. "Memsys Vacuum-Multi-Effect-Membrane Distillation." <https://www.memsys.eu/products.html> (citované 26/04/2021).
- [62] SolarSpring GmbH. "Water Treatment Systems for Various Applications." <https://solarspring.de/en/products-and-services/> (citované 26/04/2021).

- [63] T. Kůdelová, E. Bartuli, A. Strunga, J. Hvožd'a, and M. Dohnal, "Fully Polymeric Distillation Unit Based on Polypropylene Hollow Fibers," *Polymers*, vol. 13(7), 2021, doi: 10.3390/polym13071031
- [64] Z. Liu, Q. Q. Pan, and C. F. Xiao, "Preparation and vacuum membrane distillation performance of a silane coupling agent-modified polypropylene hollow fiber membrane," *Desalination*, Article vol. 468, p. 8, Oct 2019, Art no. 114060, doi: 10.1016/j.desal.2019.06.026.



## 9. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

AGMD – Membránová destilácia so vzduchovou medzerou (Air Gap Membrane Distillation)

DCMD – Membránová destilácia priamym kontaktom (Direct Contact Membrane Distillation)

HFM – Modul dutých vlákien (Hollow Fibre Module)

LEP – Vstupný tlak kvapaliny (Liquid Entry Pressure)

LPTP – Laboratoř přenosu tepla a proudění

PaFM – Modul doska a rám (Plate-and-Frame Module)

PFM – Model toku cez póry (Pore-Flow Model)

PP – Polypropylén

PTFE - Polytetrafluóretylén

PVDF - Polyvinylidénfluorid

SDM – Model rozpustnosť-difúzia (Solution-Diffusion Model)

SWM – Špirálovo vinutý modul (Spiral-Wound Module)

TIPS – Fázová separácia zmenou teploty (Thermally Induced Phase Separation)

TM – Tubulárny modul

TŽN – Tavenie, Žihanie, Natáhovanie

## 10. ZOZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKOV

Obrázok 1 – Príklad výpočtu veľkostí pórov

Obrázok 2 – Sken povrchu poréznej polypropylénovej membrány

Obrázok 3 – Tvar pórov a prepojenie s parametrom kľukatost'

Obrázok 4 – Vplyv kontaktného uhla kvapky na zmáčanlivosť membrány

Obrázok 5 – Fotografia optického tenziometru