

**UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
ÚSTAV ENVIRONMENTÁLNÍHO A CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ**

**DIAFILTRACE ROZTOKŮ  
ORGANICKÝCH BARVIV**

**Ing. Jiří Cuhorka**

**2018**

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č.121/2000 Sb., Autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 Autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na úhradu díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 16. 7. 2018

Ing. Jiří Cuhorka

*Děkuji prof. Ing. Petrovi Mikuláškov, CSc. za odborné vedení a všestrannou pomoc při přípravě a zpracování této disertační práce.*

*Dále bych chtěl poděkovat svým rodičům za jejich podporu a trpělivost.*

## **ANOTACE**

Disertační práce je zaměřena na uplatnění nanofiltrace a procesu diafiltrace při výrobě organických barviv. V práci je testováno několik komerčně dostupných spirálně vinutých modulů. Na základě předběžných experimentů byly vybrány vhodné moduly (membrány) pro vlastní diafiltraci organických barviv. Diskontinuální diafiltrace je popsána matematickým modelem, který spojuje materiálové bilance a rovnice popisující transport látek membránou. Jedná se hlavně o modely založené na difuzi látek membránou, na jejich toku póry membrány a/nebo se jedná o modely založené na nerovnovážné termodynamice.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Organické barvivo, nanofiltrace, diafiltrace, charakterizace, rejekce, matematický model

## **TITLE**

Diafiltration of organic dyes solutions.

## **ANNOTATION**

Thesis is focused on use of nanofiltration and diafiltration during organic dyes production. In this work commercially available spiral wound modules are tested. Suitable membranes for dyes diafiltration were chosen on basis of preliminary tests. Discontinuous diafiltration is described by mathematical model, which combines together the design equations and the model of permeation through the membrane. These models are based mainly on diffusion through membrane, flow in pores and models based on irreversible thermodynamics.

## **KEY WORDS:**

Organic dye, nanofiltration, diafiltration, characterization, rejection, mathematical model

## OBSAH

1	Úvod.....	18
2	Teoretická a řešeršní část.....	19
2.1	Výroba reaktivních organických barviv .....	19
2.2	Membránové separační procesy.....	21
2.2.1	Nanofiltrace .....	24
2.2.2	Základní veličiny popisující tlakové membránové procesy .....	38
2.2.3	Vliv osmotického tlaku.....	40
2.2.4	Donnanův jev.....	44
2.2.5	Koncentrační polarizace .....	45
2.2.6	Modely transportu hmoty membránou .....	53
2.2.7	Modely popisující intenzitu toku permeátu .....	69
2.2.8	Diafiltrace .....	70
3	Rozbor problému a stanovení cílů práce.....	75
4	Experimentální část.....	76
4.1	Použité membrány (moduly) .....	76
4.2	Experimentální zařízení .....	77
4.3	Použité chemikálie.....	77
4.4	Postup měření .....	80
4.4.1	Tok čisté vody.....	80
4.4.2	Rejekce nepolárních látek.....	80
4.4.3	Rejekce roztoků NaCl, MgSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	80
4.4.4	Rejekce barviva a NaCl .....	81
4.4.5	Diafiltrace .....	81
4.5	Stanovení charakteristik procesních proudů.....	81
4.5.1	Stanovení nepolárních látek.....	81
4.5.2	Stanovení obsahu solí .....	82
4.5.3	Stanovení obsahu soli v roztoku barviva .....	83
4.5.4	Stanovení obsahu barviva .....	84
5	Výsledky a diskuse .....	85
5.1	Konstrukce a vlastnosti spirálně vinutého modulu.....	85
5.2	Intenzita toku demineralizované vody .....	87
5.2.1	Vliv teploty .....	89

5.3	Rejekce binárních směsí .....	89
5.3.1	Doba nutná na ustálení systému.....	89
5.3.2	Rejekce NaCl .....	91
5.3.3	Rejekce MgSO <sub>4</sub> a Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	101
5.3.4	Rejekce nepolárních látek .....	104
5.3.5	Vliv barviva na intenzitu toku permeátu a rejekci NaCl .....	110
5.4	Diafiltrace .....	117
5.4.1	Diafiltrace barviva ORANGE 35.....	118
5.4.2	Diafiltrace barviva ORANGE 12.....	127
5.4.3	Diafiltrace barviva BLUE 49 .....	136
5.5	Modelování semikontinuální diafiltrace .....	145
5.5.1	Model rozpouštění–difuze .....	147
5.5.2	Model založený na nerovnovážné termodynamice.....	152
6	Závěr .....	156
	Literatura.....	159
	Přílohy.....	167

## Seznam obrázků

Obr. 2.1	Porovnání klasického a moderního postupu výroby organických barviv. ....	20
Obr. 2.2	Struktura membrány.....	26
Obr. 2.3	Strukturní vzorec aromatického polyamidu .....	26
Obr. 2.4	Strukturní vzorec alifaticko–aromatického polyamidu.....	26
Obr. 2.5	Výroba ploché UF membrány .....	28
Obr. 2.6	Příprava ploché NF/RO membrány s PA aktivní vrstvou.....	28
Obr. 2.7	Spirálně vinutý modul .....	29
Obr. 2.8	Spirálně vinutý modul (příčný řez) .....	29
Obr. 2.9	Rozdělovač pro nástřik (bi planární síť) .....	30
Obr. 2.10	Základní rozdělení rozdělovačů .....	30
Obr. 2.11	Vliv chlóru na separační vlastnosti PA membrány .....	34
Obr. 2.12	Vliv ozónu na separační vlastnosti PA membrány .....	35
Obr. 2.13	Princip osmózy.....	41
Obr. 2.14	Závislost osmotického tlaku na koncentraci NaCl.....	42
Obr. 2.15	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu .....	43
Obr. 2.16	Donnanova rovnováha .....	44
Obr. 2.17	Koncentrační profil při transportu složky membránou .....	46
Obr. 2.18	Koncentrační profil předpokládaný pro DSPM model .....	57
Obr. 2.19	Znázornění koncentračního profilu v případě tvorby gelové vrstvy.....	67
Obr. 2.20	Souproudá kontinuální diafiltrace .....	71
Obr. 2.21	Protiproudá kontinuální diafiltrace .....	71
Obr. 2.22	Schéma diskontinuální diafiltrace .....	72
Obr. 4.1	Schéma experimentální nanofiltrační jednotky.....	77
Obr. 4.2	Strukturní vzorec barviva, Ostazinová hněď H4R (volná kyselina) .....	79
Obr. 4.3	Strukturní vzorec barviva, Ostazinová žluť H-R (volná kyselina).....	79
Obr. 4.4	Strukturní vzorec barviva, Ostazinová modř H-R (volná kyselina).....	79
Obr. 5.1	Rozdělovač použitý v modulu s membránou Desal 5DK .....	85
Obr. 5.2	Závislost intenzity toku demineralizované vody na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány .....	88
Obr. 5.3	Určení doby nutné k ustálení při změně tlakového rozdílu pro membránu Desal 5DK.....	90

Obr. 5.4	Určení doby nutné k ustálení při změně koncentrace nástřiku pro membránu Desal 5DK.....	91
Obr. 5.5	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 1 g/l) .....	94
Obr. 5.6	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 5 g/l) .....	94
Obr. 5.7	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 10 g/l) .....	95
Obr. 5.8	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 35 g/l) .....	95
Obr. 5.9	Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 1 g/l) .....	96
Obr. 5.10	Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 5 g/l) .....	96
Obr. 5.11	Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 10 g/l) .....	97
Obr. 5.12	Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 35 g/l) .....	97
Obr. 5.13	Závislost pozorované rejekce NaCl na koncentraci NaCl v nástřiku pro všechny testované membrány (20 bar).....	98
Obr. 5.14	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu Desal 5DK pro různé koncentrace MgSO <sub>4</sub> v nástřiku .....	101
Obr. 5.15	Závislost pozorované rejekce MgSO <sub>4</sub> na tlakovém rozdílu pro membránu Desal 5DK pro různé koncentrace MgSO <sub>4</sub> v nástřiku .....	102
Obr. 5.16	Závislost pozorované rejekce MgSO <sub>4</sub> na intenzitě toku permeátu pro membránu Desal 5DK pro různé koncentrace MgSO <sub>4</sub> v nástřiku .....	102
Obr. 5.17	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270 pro různé typy solí v nástřiku.....	103
Obr. 5.18	Závislost pozorované rejekce solí na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270 .....	104
Obr. 5.19	Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glukózou (membrána TR 60).....	106
Obr. 5.20	Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glycerolem (membrána TR 60).....	106



Obr. 5.21	Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glukózou (membrána NF 270).....	108
Obr. 5.22	Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glycerolem (membrána NF 270).....	108
Obr. 5.23	Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glukózou (membrána Desal 5DK).....	109
Obr. 5.24	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membrány Desal 5DK a TR 60 při různých stavech membrány.....	111
Obr. 5.25	Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membrány NF 70 a NF 270 při různých stavech membrány .....	111
Obr. 5.26	Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu TR 60 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l).....	113
Obr. 5.27	Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu NF 70 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l).....	113
Obr. 5.28	Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu Desal 5DK při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l) .....	114
Obr. 5.29	Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l).....	114
Obr. 5.30	Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu TR 60 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l) .....	115
Obr. 5.31	Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu NF 70 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l) .....	115
Obr. 5.32	Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu Desal 5DK při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l).....	116
Obr. 5.33	Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu NF 270 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l) .....	116
Obr. 5.34	Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK).....	119
Obr. 5.35	Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70).....	119
Obr. 5.36	Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60).....	120
Obr. 5.37	Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK).....	121

Obr. 5.38	Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70) .....	121
Obr. 5.39	Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60) .....	122
Obr. 5.40	Změna koncentrace NaCl v nástřiku během 60-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 75 g/l) ...	123
Obr. 5.41	Změna koncentrace NaCl v nástřiku během 60-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 180 g/l) .	123
Obr. 5.42	Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK) .....	127
Obr. 5.43	Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70).....	128
Obr. 5.44	Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60).....	128
Obr. 5.45	Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána NF 270).....	129
Obr. 5.46	Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK) .....	130
Obr. 5.47	Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70) .....	130
Obr. 5.48	Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60) .....	131
Obr. 5.49	Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána NF 270) .....	131
Obr. 5.50	Změna koncentrace NaCl v nástřiku během 50-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l) .	132
Obr. 5.51	Změna intenzity toku permeátu během 50-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l) .....	136
Obr. 5.52	Závislost rejekce NaCl v nástřiku během 50-ti stupňové diafiltrace pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l) .....	137
Obr. 5.53	Změna koncentrace NaCl v nástřiku během 50-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l) .	138

Obr. 5.54	Porovnání závislosti intenzity toku permeátu a pozorované rejeckce NaCl na koncentraci pro membránu Desal 5DK a NF 270 při různých stupních zkoncentrování (100 g/l) .....	139
Obr. 5.55	Porovnání závislosti intenzity toku permeátu na koncentraci pro membránu NF 270 při různých stupních zkoncentrování (5 g/l) .....	140
Obr. 5.56	Porovnání závislosti pozorované rejeckce NaCl na koncentraci pro membránu NF 270 při různých tlakových rozdílech ( $c_{\text{barviva}}$ 100 g/l) .....	143
Obr. 5.57	Porovnání závislosti pozorované rejeckce NaCl na koncentraci pro membránu XN 45 při různých tlakových rozdílech ( $c_{\text{barviva}}$ 100 g/l) .....	143
Obr. 5.58	Porovnání experimentálních a teoretických hodnot koncentrace NaCl v závislosti na čase při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l) .....	148
Obr. 5.59	Porovnání experimentálních a teoretických hodnot intenzity toku permeátu v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l) .....	150
Obr. 5.60	Porovnání experimentálních a teoretických hodnot pozorované rejeckce v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l) .....	150
Obr. 5.61	Porovnání experimentálních a teoretických hodnot intenzity toku permeátu v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l) .....	153
Obr. 5.62	Porovnání experimentálních a teoretických hodnot pozorované rejeckce v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l) .....	154
Obr. 5.63	Porovnání experimentálních a teoretických hodnot koncentrace NaCl v závislosti na čase při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l) .....	154

## Seznam tabulek

Tabulka 1	Požadavky na nástřik NF/RO membrán (z polyamidu) [40] .....	36
Tabulka 2	Doplňující informace získané z SDI testu.....	37
Tabulka 3	Závislost osmotického koeficientu pro NaCl na koncentraci (molalita).....	43
Tabulka 4	Základní parametry používaných membrán .....	76
Tabulka 5	Kalibrační křivky konduktometrů .....	83
Tabulka 6	Kalibrační přímka spektrofotometru .....	84
Tabulka 7	Vypočítané hodnoty Reynoldsova kritéria Re na výstupu z modulu .....	86
Tabulka 8	Hodnoty permeabilit pro testované membrány .....	89
Tabulka 9	Vliv teploty na průtok permeátu (Desal 5DK) .....	89
Tabulka 10	Shrnutí výsledků experimentů s novými membránami.....	99
Tabulka 11	Difuzní koeficienty nepolárních látek .....	105
Tabulka 12	Poloměr pórů vypočtený na základě experimentů s glukózou za předpokladu svazku kapilár.....	109
Tabulka 13	Stav membrán v jednotlivých experimentech .....	110
Tabulka 14	Koncentrace (mg/l) jednotlivých barviv v permeátu pro jednotlivé membrány ... ..	118
Tabulka 15	Intenzita toku permeátu, koncentrace soli a čas separace při diafiltraci .....	124
Tabulka 16	Koncentrace barviva a jeho rejekce v průběhu diafiltrace .....	125
Tabulka 17	Porovnání membrán na základě celkového času separace, separačního faktoru a ztráty barviva.....	126
Tabulka 18	Intenzita toku permeátu, koncentrace soli a čas separace při diafiltraci .....	133
Tabulka 19	Koncentrace barviva a jeho rejekce v průběhu diafiltrace .....	134
Tabulka 20	Porovnání membrán na základě celkového času separace, separačního faktoru a ztráty barviva.....	135
Tabulka 21	Intenzita toku permeátu, koncentrace soli a čas separace při diafiltraci .....	141
Tabulka 22	Koncentrace barviva a jeho rejekce v průběhu diafiltrace .....	141
Tabulka 23	Porovnání membrán na základě celkového času separace, separačního faktoru a ztráty barviva.....	142
Tabulka 24	Porovnání intenzity toku permeátu a soli v závislosti na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270.....	144
Tabulka 25	Porovnání intenzity toku permeátu a soli v závislosti na tlakovém rozdílu pro membránu XN 45 .....	144

Tabulka 26	Parametry modelu rozpouštění–difuze.....	151
Tabulka 27	Vliv koncentrační polarizace při odsolování.....	151
Tabulka 28	Parametry matematického modelu založeného na nerovnovážné termodynamice .....	154
Tabulka 29	Parametry matematického modelu založeného na nerovnovážné termodynamice .....	155

## Seznam použitých symbolů

A	plocha membrány	$\text{m}^2$
$A^*$	permeabilita vody	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$
$A'$	virialní koeficienty (rovnice (30))	-
a	konstanta (rovnice (54))	$\text{cm}^{-3}$
$B^*$	permeabilita soli	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$C_i$	koncentrace i-tého iontu v membráně	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
c	koncentrace	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
D	součinitel difuze	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{i,p}$	součinitel difuze i-tého iontu v membráně (póru)	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{i,0}$	součinitel difuze i-tého iontu při nekonečném zředění	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{S,M}$	součinitel difuze soli v membráně	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_V$	součinitel difuze vody v membráně	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
d	ekvivalentní průměr kanálu	m
$d_h$	hydraulický průměr	m
e	elementární náboj	C
F	Faradayova konstanta	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
g	osmotický koeficient	-
$\Delta h$	rozdíl výšek hladin	m
h	výška kanálu v modulu	m
$I_C$	hustota elektrického proudu	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
J	intenzita toku permeátu	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$J_V$	intenzita toku čisté vody	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$J_i$	intenzita toku i-tého iontu	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$K_{i,c}$	stérický koeficient pro konvekci	-
$K_{i,d}$	stérický koeficient pro difuzi	-
$K_S$	rozdělovací koeficient soli mezi roztokem a membránou	-
k	koeficient přestupu hmoty	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
L	charakteristická délka	m
$L_P$	permeabilita čisté vody	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$
l	tloušťka membrány	m
M	molekulová hmotnost	$\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$
m	hmotnost	kg

n	látkové množství	mol
P	permeabilita rozpuštěné složky	m.s <sup>-1</sup>
P	tlak	Pa
P <sub>0</sub>	tlak okolí	Pa
P <sub>1</sub>	tlak na vstupu do modulu	Pa
P <sub>2</sub>	tlak na výstupu z modulu	Pa
P <sub>3</sub>	konstanta (rovnice (84))	Pa.m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Pe	Pecletovo kritérium	-
ΔP	tlakový rozdíl nad a pod membránou	Pa
P'	lokální permeabilita rozpuštěné látky	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
R	rejekce membrány	-
R	universální plynová konstanta	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
R <sub>ADS</sub>	odpor vlivem adsorpce	m <sup>-1</sup>
R <sub>CP</sub>	odpor vlivem koncentrační polarizace	m <sup>-1</sup>
R <sub>FO</sub>	odpor vlivem blokování pórů membrány	m <sup>-1</sup>
R <sub>M</sub>	odpor čisté membrány	m <sup>-1</sup>
R <sub>MV</sub>	odpor mezní vrstvy	m <sup>-1</sup>
R <sub>C</sub>	odpor membrány vlivem tvorby koláče	m <sup>-1</sup>
R <sub>obs</sub>	pozorovaná rejekce	-
R <sub>real</sub>	skutečná rejekce	-
Re	Reynoldsovo kritérium	-
S	plocha průtočného průřezu	m <sup>2</sup>
Sc	Schmidtovo kritérium	-
Sh	Sherwoodovo kritérium	-
š	šířka kanálu v modulu	m
T	absolutní teplota	K
t	teplota	°C
u	střední rychlost proudění	m.s <sup>-1</sup>
V	objem	m <sup>3</sup>
Ů	objemový průtok	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
w	hmotnostní zlomek	-
x	kartézská souřadnice	m
Z	ztráta barviva	-
z	bezrozměrná koncentrace	-

$z_i$	mocenství iontu	-
-------	-----------------	---

### Řecké symboly

$\alpha$	permeabilita složky při jednotkové koncentraci	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\alpha^*$	vliv gelové vrstvy	-
$\alpha'$	proporční koeficient (rovnice (157))	-
$\beta$	exponent koncentrační závislosti propustnosti (rovnice (91))	-
$\beta^*$	koeficient (rovnice (149))	-
$\chi$	nátokový úhel	-
$\gamma^*$	koeficient (rovnice (149))	-
$\delta$	tloušťka koncentračně-polarizační vrstvy	m
$\epsilon_0$	permitivita vakua	$\text{C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
$\epsilon_p$	dielektrická konstanta v póru	-
$\epsilon_F$	dielektrická konstanta v nástřiku	-
$\epsilon_{SP}$	mezerovitost rozdělovače	-
$\Phi$	stérický koeficient	-
$\lambda$	poměr poloměru iontů a pórů membrány	-
$\mu$	dynamická viskozita	Pa.s
$\theta$	parametr (rovnice (124))	-
$\nu$	kinematická viskozita	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$\pi$	osmotický tlak	Pa
$\Delta\pi$	rozdíl osmotických tlaků	Pa
$\sigma$	reflexní koeficient	-
$\tau$	čas	s
$\upsilon$	parciální molární objem vody	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$\psi_m$	potenciál membrány	V
$\Delta\psi_D$	Donnanův potenciál	V
$\omega$	parametr (rovnice (124))	-



## Indexy:

F	nástřik
P	permeát
R	retentát
M	membrána
S	sůl
B	barvivo
V	voda

# 1 Úvod

Barviva jsou charakterizována svou schopností absorbovat viditelné elektromagnetické záření ve vlnovém rozsahu 380–780 nm. Pro intenzivní vybarvení substrátu (např. textilie) musí mít barvivo dostatečně velké absorpční koeficienty (10000–40000 l/mol.cm). Konstituce barviva musí být taková, aby barvivo mělo substantivitu (afinitu, přilnavost) k substrátu, dále pak dobrou stabilitu v praní, otěru a rovněž dobrou světlostálost. Zdravotní nezávadnost je samozřejmostí (celé třídy barviv dříve používaných byly zakázány na základě prokázání jejich karcinogenity).

Nejvíce barviv se používá k vybarvování textilních vláken rostlinného a živočišného původu (bavlny, lnu, vlny, hedvábí), dále k barvení vláken z regenerované celulózy a chemických vláken. Používá se jich také k barvení usní, papíru, kaučuku, plastů, tuků, vosků, mýdla, tužek, polygrafických barev, lakařských hmot, k přípravě inkoustů, tuše, při výrobě materiálů pro barevnou fotografii, jako senzibilizátorů, desenzibilizátorů. Stále více se barviva používají v medicíně, biochemii, konverzi slunečního záření, v optice při výrobě barevných laserů, apod.

Reaktivní barvivo spadá do skupiny organických ve vodě rozpustných barviv. Pojmenování reaktivní barvivo se odvozuje od skutečnosti, že barvivo chemicky reaguje se substrátem (vlákem) a mezi chromoforem a substrátem se utvoří kovalentní vazba. Jelikož kovalentní vazba je velmi pevná (energie potřebná k jejímu rozštěpení činí 215–300 kJ/mol) tak v porovnání s ostatními typy barviv (např. vodíková vazba má energie 21–30 kJ/mol) jsou vybarvení reaktivními barvivy velmi stálá v praní a otěru [1].

Při výrobě organických barviv tradičním způsobem je vzniklé barvivo vysráženo přidávkem solí (tzv. vysolení) a následně je odseparováno většinou klasickou filtrací. Pro tento způsob výroby je ale nutné používat celou řadu aparátů. Navíc takto získaný finální produkt stále obsahuje vysoké procento znečištění ve formě solí. Moderní způsob výroby nahrazuje srážení a následnou separaci membránovým procesem, zejména nanofiltrací (NF). Nejprve je reakční produkt podroben diafiltrací (vymývání nízkomolekulárních látek) a nakonec je barvivo zkoncentrováno (na stejné aparatuře) na požadovanou koncentraci. Zavedením NF se sníží počet aparátů, zvýší se kvalita produktu, a navíc se i sníží energetické náklady na další operace, jako např. na sušení.

Nanofiltrace je tlakový membránový proces, který svými separačními vlastnostmi leží mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. Nanofiltrační membrány jsou schopné zachytit vícemocné soli a organické látky s molekulovou hmotností vyšší než 300 g/mol a naopak

propustit monovalentní soli a organické látky s molekulovou hmotností menší než 150 g/mol. Této vlastnosti se využívá při diafiltraci. Diafiltrace je jedna z možností provozování tlakových membránových procesů. Odčerpaný permeát bohatý na nízkomolekulární látky je v zásobníku nahrazován čistým rozpouštědlem, čímž je v případě odsolování organických barviv dosahováno vyšší kvality produktu. Navíc takto upravený produkt je možné zkoncentrovat na vyšší koncentrace a tím snížit energetickou spotřebu při sušení. S diafiltrací je možné se setkat i při použití mikrofiltrace a ultrafiltrace.

Významná pozornost je také věnována matematickému popisu zvoleného způsobu diafiltrace. Pro odsolení reaktivních barviv byl použit diskontinuální způsob s periodicky přidávaným rozpouštědlem. Navržený matematický model pak představuje kombinaci rovnic popisujících materiálové bilance s rovnicemi, které popisují transport látek membránou.

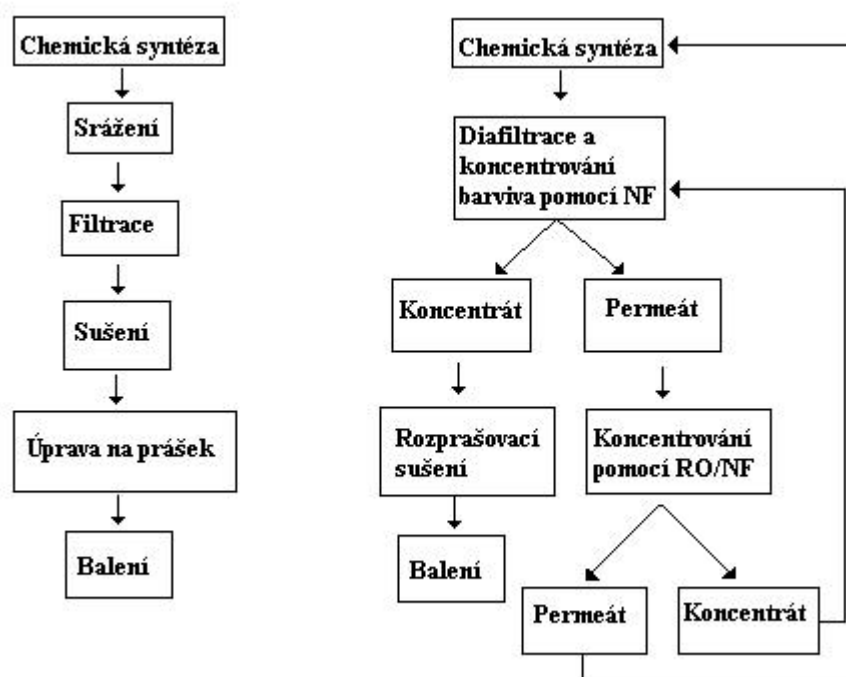
## **2 Teoretická a řešeršní část**

### **2.1 Výroba reaktivních organických barviv**

Reaktivní organická barviva byla poprvé komerčně vyrobena v roce 1956 firmou ICI ve Velké Británii. Jejich molekula se obvykle skládá ze 4 základních částí: chromoforu, solubilizační skupiny ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), reaktivní skupiny a chemického můstku. Chromofor je nositelem barevnosti a je to konjugovaný systém  $\pi$  a  $n$  elektronů. Solubilizační skupina je zodpovědná za rozpustnost ve vodě a reaktivní skupina za navázání barviva na vlákno. Chemický můstek je v molekule reaktivního barviva proto, aby oddělil reaktivní skupinu od chromoforu, tj. aby chromofor a reaktivní skupina netvořili jeden konjugovaný systém. Je to z toho důvodu, aby reakcí s vláknem nedocházelo ke změnám barevnosti [2]. Díky chemické vazbě na vlákno (vlna, nylon) se tak méně vypírají oproti pouze adsorbovaným barvivům. Roční produkce barviv a pigmentů se odhaduje na 700 tisíc tun. Téměř 45 % z této produkce spadá do kategorie reaktivních barviv [3].

Konvenční způsob výroby spočívá v chemické syntéze. Po této syntéze reakční směs obsahuje nečistoty jako sůl, meziprodukty a nezreagované látky. Tyto látky snižují kvalitu produktu a je nutné je odstranit. Další částí výroby je v klasickém provedení vysrážení barviva přidávkem dalšího množství soli. Následuje filtrace, přičemž kal zachycený na filtru obsahuje vysrážené barvivo a filtrát obsahuje sůl a nezreagované nízkomolekulární látky. Separované barvivo je následně sušeno. Z vysušeného barviva je mletím vyroben prášek jako finální podoba produktu. Kvalita takto připraveného produktu je ale nízká, obsah soli je okolo 30 %. Další nevýhodou je produkce velkého množství odpadní vody, která může obsahovat toxická

organická residua. Čištění takové vody je obtížné a zahrnuje fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické a biologické procesy. Díky povaze této odpadní vody (vysoký COD a nízký poměr BOD/COD) se tradiční čištění setkává s přísnými požadavky na nakládání s odpady. Moderní způsob využívá membránové technologie k odsolení a čištění barviva. Oproti tradičnímu způsobu je po chemické syntéze k čištění produktu využita membránová technologie, nejčastěji nanofiltrace. Nanofiltrace je schopna současně odstraňovat nízkomolekulární látky a koncentrovat barvivo. Takto se získá koncentrovanější a čistější produkt s nižším obsahem soli, který je možný sušit v rozprašovacích sušárnách. Srovnání klasického a moderního postupu výroby organických barviv je uvedeno na Obr. 2.1. V dnešní době se také jako finální podoba barviva uplatňuje i kapalná forma, která usnadňuje dávkování a aplikaci u budoucích zákazníků. Moderní postup produkuje také velké množství odpadní vody, ale s nižším množstvím odpadních látek. Navíc takto získanou odpadní vodu je možné čistit např. na reverzně osmotických, příp. také na nanofiltračních, membránách a následně používat opakovaně. Zavedením membránového procesu se tedy sníží energetická náročnost a navíc je možné ho provádět kontinuálně [4–8].



Obr. 2.1 Porovnání klasického a moderního postupu výroby organických barviv.

## 2.2 Membránové separační procesy

Membránové separační procesy jsou již od 70. let minulého století konkurencí klasickým separačním procesům. Mezi jejich přednostmi patří hlavně menší energetická náročnost, jednoduchá obsluha a šetrnost k životnímu prostředí. Tyto procesy využívají specifických vlastností membrán (polopropustná fyzikální bariéra) pro selektivní separaci tekutiny a jejích složek. Membránové separační procesy lze rozdělit podle např. hnací síly procesu:

<b>Proces:</b>	<b>Hnací síla:</b>
tlakové membránové procesy	rozdíl tlaků nad a pod membránou
dialýza	rozdíl koncentrací
elektrodialýza	rozdíl elektrického potenciálu

U tlakových membránových procesů je hnací silou rozdíl tlaku nad a pod membránou. Podle separačních vlastností membrán a provozních podmínek rozlišujeme několik tlakových membránových procesů. Jedná se zejména o tyto procesy: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO) [9].

Mikrofiltrace navazuje svými separačními vlastnostmi na klasickou filtraci. Tlakový rozdíl používaný při mikrofiltraci je většinou v řádu jednotek barů. Mikrofiltrační membrána má velikost pórů od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$ . Své uplatnění nachází zejména pro odstranění jemných nerozpuštěných látek, bakterií a kvasinek z potravinářských produktů, zahuštění oleje v emulzi, apod.

Ultrafiltrace navazuje svými separačními vlastnostmi na mikrofiltraci. Tlakové rozdíly používané při ultrafiltraci jsou v rozmezí 1–10 bar. Velikost pórů ultrafiltrační membrány je od 1 do 100 nm. Používá se např. při zpracování oplachových vod z elektroforézního lakování, při zahušťování bílkovin a zpracování syrovátky.

Nanofiltrace svými parametry leží mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. Velikost pórů membrány je pod 2 nm. Tlakové rozdíly používané při separaci jsou v rozmezí od 5 do 30 bar. Svoje uplatnění nalézá při změkčování vody, odsolování různých chemických produktů, čištění odpadních vod z galvanizoven, apod.

Při reverzní osmóze se používají již neporézní membrány. Používaný tlakový rozdíl leží v rozmezí 20 až 100 bar. Největší uplatnění reverzní osmózy je při odsolování brakické a mořské vody při přípravě vody pitné a pro přípravu velmi čisté vody pro farmaceutický a elektrotechnický průmysl.

- **Uplatnění membránových procesů pro organická barviva**

Jak již bylo zmíněno v kap. 2.1, snaha přinést čistější a kvalitnější produkci barviv v sobě zahrnuje použití membránové technologie. Účelem těchto technologií je zejména odstranění nečistot a meziproduktů od samotného barviva. Takový proces musí tedy zadržet samotné barvivo a naopak, uvedené odpadní látky nezachycovat. Za tímto účelem jsou využívány zejména tlakové membránové procesy, a to zejména nanofiltrace, příp. ultrafiltrace. Pouze výjimečně lze nalézt využití jiného membránového procesu, např. elektrodialýzy [10].

Autoři [5] použili aparaturu složenou z 12 spirálově vinutých nanofiltračních modulů pro 5 různých barviv. Rejekce byla okolo 99,1 % a pro 3 barviva dokonce téměř 100 %. Nanofiltrační membrány byly schopné zkoncentrovat barvivo na hodnotu 25,8 % a snížit koncentraci soli na 0,64 %.

V práci [11] autoři testovali membránu z acetátu celulózy pro separaci 5 barviv z roztoku obsahujícím 5 meziproduktů a sůl. Membrána dosáhla pro 4 barviva rejekce 99,9 % a pouze pro reaktivní barvivo čern 5 dosáhla pouze 99 %. Experimenty probíhaly až do koncentrace barviva v nástřiku 100 g/l.

Autoři [12] připravili nanofiltrační membránu ve formě dutého vlákna. Tuto membránu testovali s reaktivní brilantní modří X-BR, kdy dosáhli rejekce 99,99 %. Při testování s nejvyšší koncentrací barviva 6 g/l ale tato rejekce dosahoval již pouze 98 %. Tato použitá koncentrace je ale významně nižší, než obvyklá koncentrace používaná při přípravě a zejména následném zkoncentrování barviva pro využití rozprašovací sušárny při jejich sušení.

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

V práci [13] autoři testovali keramickou 8800 Da UF membránu a porovnávali ji s NF membránou Desal DK. Testovali různé provozní parametry (koncentrace, pH, teplota). Dosáhli rejekce 98 % pro barvivo při jeho koncentraci 0,5 g/l. Tato hodnota ale poklesla na 70 % při koncentraci soli 15 g/l. Na základě výrazně nižší rejekce solí a vyšších intenzit toku permeátu

lze tuto membránu doporučit pro čištění odpadní vody s barvivem. Při vlastní výrobě barviva je nutné toto barvivo zkoncentrovat a rovněž rejeckce 98 % může být nízká.

V práci [14] autoři testovali dvě UF a čtyři NF membrány pro odsolování barviva. Jako nejvhodnější zvolili UF membránu ES404. Tato membrána dosahovala vysoké intenzity toku permeátu, nízkou rejeckci soli a vysokou rejeckci barviva (brilantní modř KN-R) 99,8 %. Největší rozdíl při porovnání s NF membránami byl ten, že permeát byl zabarven. Z tohoto důvodu autoři [14] navrhli dvoustupňový proces. Permeát z prvního stupně není vypouštěn, ale je použit do druhého stupně, kde je zkoncentrován a vrácen do nástríku prvního stupně. Permeát z druhého stupně je již bez barviva a je možné ho využít jako tzv. procesní vodu. V práci [15] tento proces autoři podrobili ekonomické rozvaze a zjistili, že se jedná o vhodnou alternativu k původní aplikaci jednostupňové nanofiltrace. Je však ještě nutné provést dlouhodobější testy zejména za účelem zjištění míry zanášení UF modulů.

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

Autoři v práci [16] upravovali náboj UF membrány z regenerované celulózy (RC). Pro testování použili celkem 3 barviva (reaktivní červeň ED-2B, brilantní žlutou K-6G a brilantní modř KN-R), kdy byli schopni dosáhnout rejeckce vyšší než 80 %. Při testování vlivu iontové síly ale již při koncentraci 0,1 g/l soli poklesla rejeckce téměř k nule díky tzv. stínicímu efektu.

Na upravenou PVDF membránu pomocí vícevrstevných nanotrubeček nanесли autoři [17] vrstvu chitosanu. Takto vzniklou membránu posléze testovali s reaktivní oranží 16. Při hodnotě pH 4 autoři využili elektrostatické interakce částečně kladně nabitého chitosanu a záporně nabitého barviva a samotné adsorpce a získali 91% rejeckci barviva.

V práci [18] připravili autoři NF membránu na jiném než polyamidovém základě. Membrána byla připravena pomocí N-methyl-D-glukaminu s polydopaminem a k zesílení byl použit glutaraldehyd. Takto vzniklou membránu testovali na 3 různých barvivech o koncentraci 0,1 g/l. Pro barvivo kyselá červeň 18 získali rejeckci až 98 %, přičemž rejeckce soli (NaCl) byla pouze 13,8 %.

Membrána ze sulfonovaného polyelektrolytického komplexu nanočástic (SPECMS) byla zesítná glutaraldehydem v práci [19]. Membrána byla schopná zadržet až 99,9 % barviva (methylenová modř) při jeho koncentraci v nástríku 0,1 g/l. Rejeckce NaCl byla 15,8 %.

Upravenou polyamidovou membránu, do které autoři zavedli grafen oxid funkcionalizovaný karboxylovými skupinami, se zabývali v práci [20]. Zavedením karboxylových skupin autoři zvyšovali hydrofilicitu a tím i propustnost membrány pro vodu. Autoři [20] testovali separační vlastnost membrány na 3 barvivech, kdy membrána dosáhla

rejekci nad 94 %. Takto připravená membrána vykazovala rejekci barviva (kyselá červeň 18) nad 95,1 % při současné rejekci NaCl 25 %.

Porézní oxid grafenu spolu s nanovlákný použili autoři [21] k úpravě ultrafiltrační PAN membrány (50 kDa). Takto připravená membrána byla testována na směs reaktivní černě 5 a NaCl, kdy rejekce barviva byla 97,9 % a soli 6,4 %.

Z výše uvedeného je zřejmé, že nově připravené membrány jsou schopny propouštět ve velké míře soli, čímž urychlují samotné odsolování, ale rejekce barviva v rozmezí 95–99 % není pro jednostupňové odsolování při výrobě barviv dostatečná. Pro rejekci 99 % při použití nástřiku o koncentraci 100 g/l odchází 1 g/l barviva do permeátu, což je koncentrace, u které je nutné aplikovat další stupeň čištění.

### **2.2.1 Nanofiltrace**

Nanofiltrace našla již uplatnění v průmyslu, a to hlavně při odsolování brakické vody při přípravě vody pitné a při odstranění nízkomolekulárních látek z roztoků látek vysokomolekulárních, jako např. při odsolování organických barviv, při úpravě pitné vody a při odstraňování toxických kovů z vody.

Uvedená membránová metoda patří mezi tlakové membránové procesy. Hnací silou je rozdíl tlaků nad a pod membránou, který se pohybuje v rozmezí 5–30 barů. Pomocí nanofiltrace je možné zachytit látky o molekulové hmotnosti 200–1000 g/mol. Parametry procesu (jak provozní, tak i separační) řadí nanofiltraci mezi ultrafiltraci a reverzní osmózu. Separační mechanismus je založen na sterickém a na elektrickém (Donnanově) efektu a na dielektrických jevech. Další efekty, které mohou ovlivnit separační vlastnosti, jsou afinita ion–membrána, specifická adsorpce a hydratace [22]. Sterický efekt má souvislost s velikostí pórů membrány a velikostí separovaných částic. Tento efekt je důležitý při separaci nenabitých látek. Při separaci nabitých látek se ještě uplatňuje tzv. Donnanův jev. Náboj membrány odpuzuje stejně nabitě ionty a díky zákonu elektroneutality (Coulombovy síly) neprochází membránou ani ion opačně nabitý. Tím je membrána schopna zachytit i látky, které by při existenci pouze sterického efektu membránou prošly.

#### **2.2.1.1 Membrány pro nanofiltraci**

Membrána je polopropustná fyzikální bariéra. Jsou na ni kladeny různé požadavky, mezi které patří např. vysoká selektivita, vysoká permeabilita, dlouhá životnost, atd.



Selektivita membrány ovlivňuje účinnost dělení a čistotu získaných složek. Je to jeden z nejdůležitějších parametrů, jelikož nízká selektivita vyžaduje vícestupňové provedení operace a tím se zvyšuje i ekonomická náročnost procesu.

Permeabilita membrány má vliv na rychlost procesu a velikost plochy membrány. Nízká permeabilita bývá kompenzována větší plochou membrány a tím se zvyšují investiční náklady.

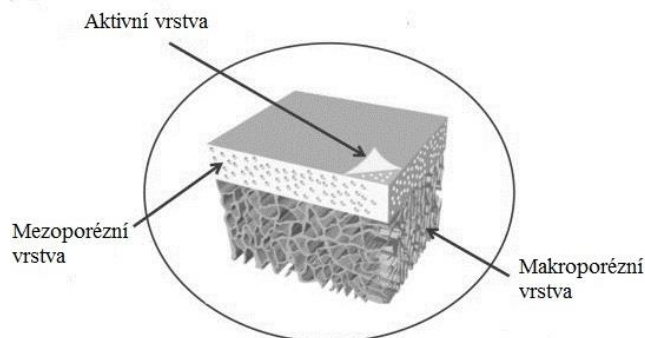
Životnost membrány je ovlivněna její mechanickou, tepelnou a chemickou odolností a přímo souvisí s provozními náklady procesu (údržba a případná výměna membrán).

Nanofiltrační membrány se vyrábějí z organických i anorganických materiálů. V podstatě lze rozlišit dva typy nanofiltračních membrán:

První typ představují organické amfoterní membrány. Současná generace těchto membrán obsahuje takovou chemickou strukturu, ve které jsou zabudovány směsné organické skupiny nabitě pozitivně i negativně. Efekt těchto aktivních míst na přestup rozpuštěných iontových látek je pak v celkovém výsledku nulový.

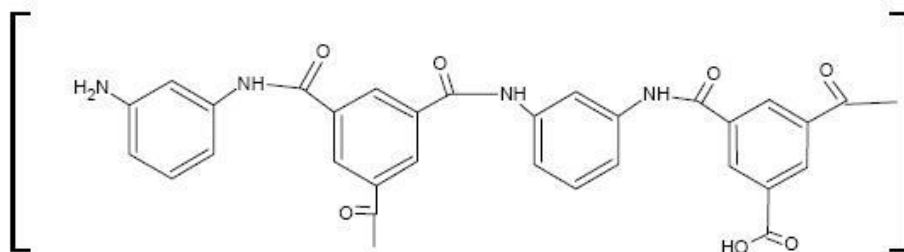
Druhý typ nanofiltračních membrán představují membrány z elektricky nabitých organických i anorganických materiálů. U této skupiny lze předpokládat, že retence bude záviset na vlastnostech separované směsi, a zvláště pak na mocenství přítomných iontů. Membrány mohou být nabitě pozitivně či negativně. Pozitivně nabitě membrány se používají méně, neboť se snadno zanášejí negativně nabitými koloidními částicemi, jejichž výskyt ve vodě bývá velmi častý. Negativně nabitě membrány mohou selektivně separovat vícemocné aniony, takže lze na těchto membránách separovat roztoky s obsahem  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  s vícemocnými aniony. Po morfologické stránce jsou oba typy membrán prakticky shodné. Jedná se o asymetrickou strukturu tvořenou třemi vrstvami [24, 25] (viz Obr. 2.2):

- makroporézní (podpůrná) vrstva, která poskytuje dobrou mechanickou pevnost, o tloušťce přibližně 120  $\mu\text{m}$  vyrobená z polyesteru.
- mezoporézní vrstva o tloušťce 40  $\mu\text{m}$ , jejíž vlastnosti jsou analogické ultrafiltračním membránám a jenž umožňuje propojení porézní podpůrné vrstvy s vrstvou aktivní.
- aktivní vrstva, která svými vlastnostmi rozhoduje o charakteristikách nanofiltračního procesu a selektivních vlastnostech membrány. Tloušťka této aktivní vrstvy je v řádu desetin  $\mu\text{m}$ .

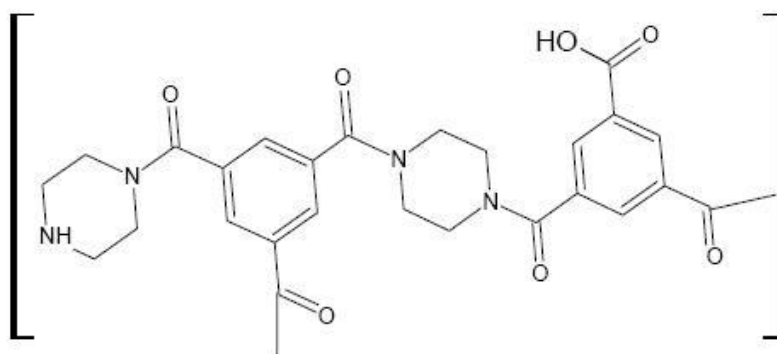


Obr. 2.2 Struktura membrány

Mezi nejčastěji používané materiály pro výrobu aktivní vrstvy nanofiltračních membrán patří polyamid. Další materiály pro výrobu nanofiltračních membrán jsou polyethersulfon a acetát celulózy. Firma Dow vyrábí RO/NF membrány Filmtec na bázi dvou modifikací polyamidu. Prvním typem je aromatický polyamid (viz Obr. 2.3), který byl použit v membráně FT 30 a nyní nachází uplatnění ve všech typech RO membrán a např. i u membrány NF 90. Druhým typem je alifaticko-aromatický polyamid (viz Obr. 2.4), který je využíván u řady nanofiltračních membrán, např. NF 270.



Obr. 2.3 Strukturální vzorec aromatického polyamidu



Obr. 2.4 Strukturální vzorec alifaticko-aromatického polyamidu

Membrány existují v různých geometrických modifikacích: ploché (spirálně vinuté) a trubkové (ve formě dutých vláken). Pro nanofiltraci se nejčastěji využívá trubkový a/nebo spirálně vinutý modul, což je uspořádání ploché membrány s nejmenším poměrem objemu k vlastní ploše membrány. Vlastní membrána je svinuta kolem středové porézní trubky, kterou odtéká permeát (viz Obr. 2.7). Na Obr. 2.8 je pak znázorněn příčný řez spirálně vinutým modulem [26].

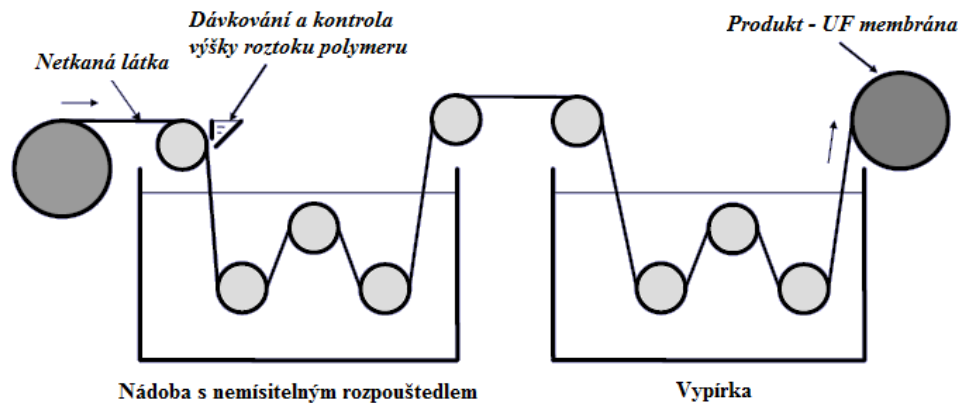
- **Výroba nanofiltračních membrán**

Jak již bylo zmíněno, nejčastějším typem nanofiltračních a reverzně osmotických membrán jsou kompozitní membrány s tenkou aktivní vrstvou (*Thin-film composite*; TFC). Podpůrnou vrstvou jsou nejčastěji materiály vhodné pro ultrafiltrační membrány (nebo přesněji ultrafiltrační membrány samotné), tj. především polysulfony (PS) a polyethersulfony (PES). Na této podpůrné vrstvě je nanosená tenká vrstvička polymeru nejčastěji zhotovená z aromatických polyamidů (PA). Výhodou této struktury membrán je, že příprava každé vrstvy může být optimalizována nezávisle. Tím lze docílit maximální odolnost, stabilitu a vhodné separační vlastnosti membrány.

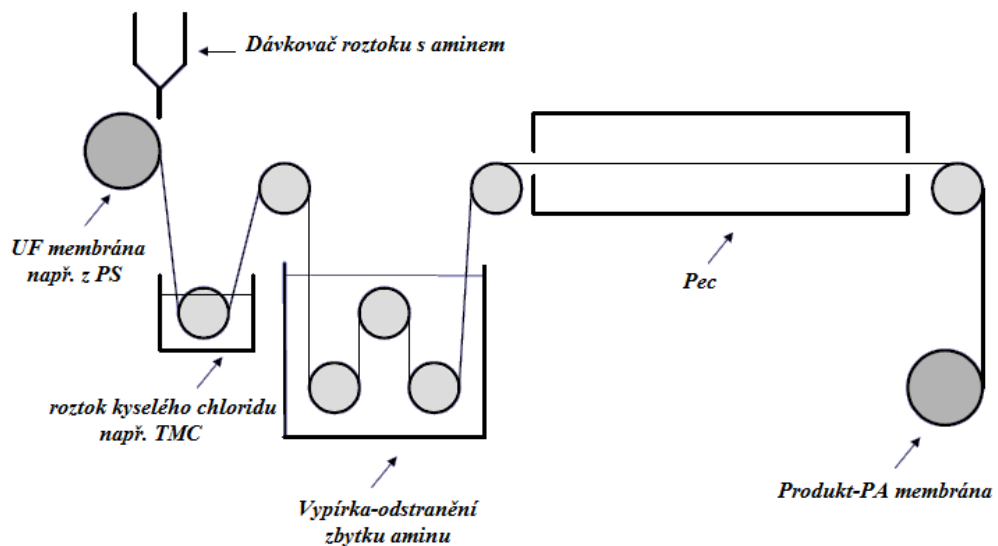
Pro přípravu podpůrné vrstvy je doporučován mezifázový kondenzační proces. Při této metodě je polymer rozpuštěný v rozpouštědle nanosen na vhodný nosič. V případě plochých membrán to může být skleněná deska a nebo častěji netkaný materiál. Následně dojde k ponoření do lázně s roztokem, ve kterém je polymer nerozpustný. Srážení je indukováno vzájemnou výměnou rozpouštědla a srážedla. Popsaný postup je znázorněn na Obr. 2.5. Klíčovými faktory uvedeného způsobu přípravy jsou volba systému rozpouštědlo/srážedlo, složení směsi polymeru a koagulační lázně a pracovní podmínky. V ideálním případě dochází k vytvoření mikroporézní vrstvy na porézním základu. Autoři [27] pak zkoumali vliv botnání netkaného materiálu s rostoucí koncentrací rozpouštědla, tloušťky nanosené vrstvy polymeru a vzdušné vlhkosti na kvalitu připravených membrán.

Pro přípravu aktivní vrstvy je využívána nejčastěji metoda mezifázové polymerace, která bývá nejčastěji založena na reakci aminu s kyselým chloridem. Na podpůrnou vrstvu je nanosen vodný roztok aminů (např. monomer piperazinu) a posléze je tento roztok vystaven působení roztoku kyselého chloridu, acyl chloridu (např. benzen-1,3,5-tricarbonyl chlorid, trimesoylchlorid; TMC) v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou. Na rozhraní těchto dvou nemísitelných rozpouštědel následně dochází k polymeraci. Díky tomu začne vznikat aktivní vrstva polyamidu. Následně je vzniklá podpůrná vrstva s aktivní vrstvou zahřívána,

čímž nejdříve dojde k vysušení a pak hlavně k zesíťování polyamidu do struktury podpůrné vrstvy. Celý uvedený postup je znázorněn na Obr. 2.6.



Obr. 2.5 Výroba ploché UF membrány



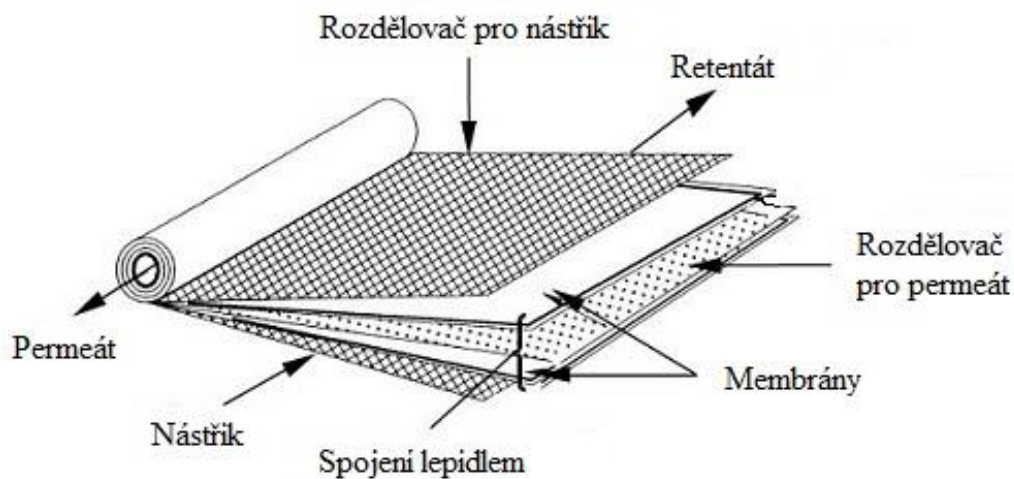
Obr. 2.6 Příprava ploché NF/RO membrány s PA aktivní vrstvou

### 2.2.1.2 Membránové moduly

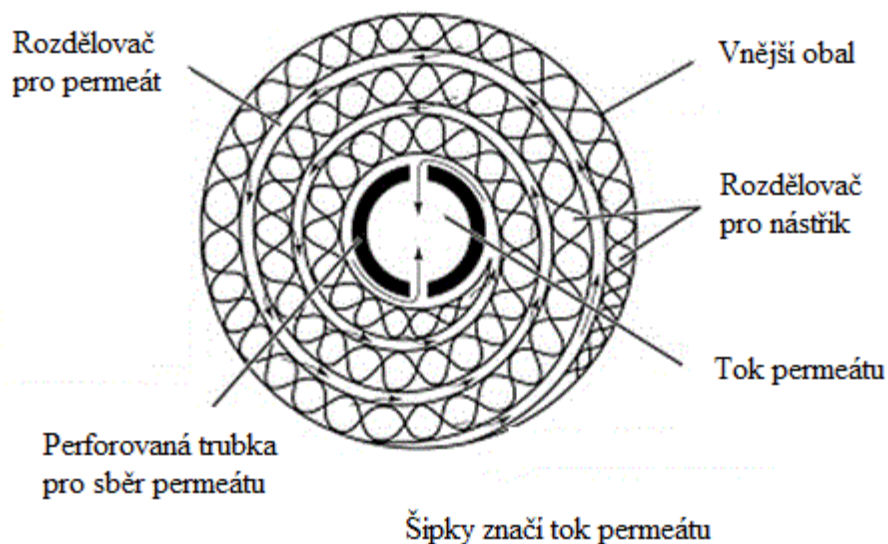
- **Spirálně vinutý modul**

Spirálně vinutý modul (Obr. 2.7) je i přes svoji tubulární podobu zástupcem plochého typu membrán. Kromě vlastní membrány obsahuje další důležité části, ke kterým patří:

- rozdělovač na straně nástřiku,
- rozdělovač v permeátové části,
- koncový uzávěr,
- perforovaná trubka.

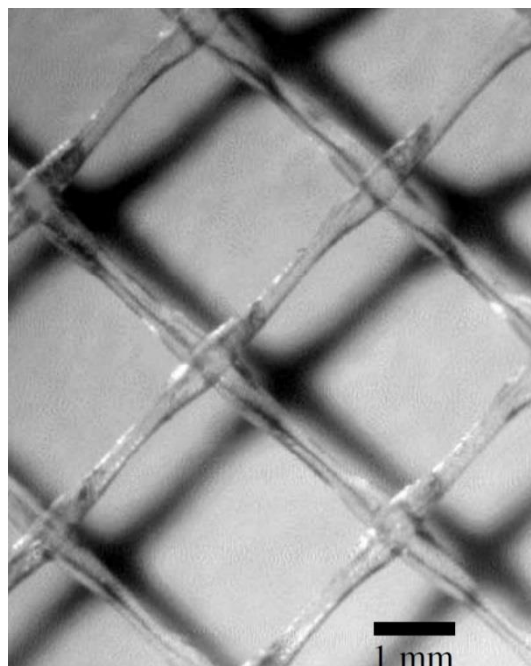


Obr. 2.7 Spirálně vinutý modul



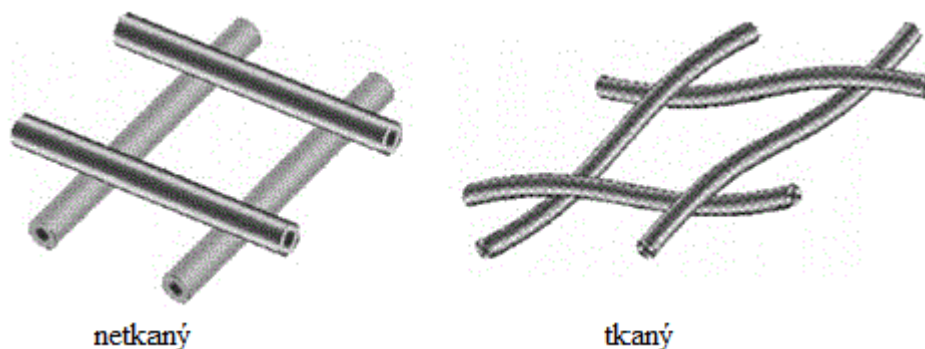
Obr. 2.8 Spirálně vinutý modul (příčný řez)

Rozdělovač pro nástřik představuje nejčastěji extrudovaná bi-planární síť (viz Obr. 2.9), která bývá většinou vyrobena z polypropylenu. Tloušťka rozdělovače pro reverzně osmotický modul leží obvykle v rozmezí 0,6 až 0,9 mm. Cena takového rozdělovače se pohybuje pod \$ 1 US za čtverečný metr [28].



Obr. 2.9 Rozdělovač pro nástřik (bi planární síť)

Obecně lze rozdělit rozdělovače na tkané a netkané (viz Obr. 2.10).



Obr. 2.10 Základní rozdělení rozdělovačů

Rozdělovač plný v kanálu mezi dvěma membránami (aktivními vrstvami) dvě základní funkce. První funkcí je zachování otevřeného kanálu, druhá funkce souvisí se zvětšením intenzity promíchávání a tím i se zvýšením hodnoty koeficientu přestupu hmoty.

Při navíjení membrán na centrální perforovanou trubku vznikají kompresní síly, které rozdělovač stlačují. Lze definovat změnu tloušťky  $\Delta d$ , která bude dána rozdílem tloušťky rozdělovače,  $d_S$  a tloušťky samotného kanálu,  $d_{N.K.}$ , k tloušťce rozdělovače (rov. (1))

$$\Delta d = \frac{d_S - d_{N.K.}}{d_S} \cdot 100 \quad (1)$$

Tloušťka nástřikového kanálu je určena na základě změření tloušťky (šířky) modulu a znalosti tlouštěk a délek (ve spirálním směru) ostatních součástí modulu, u kterých se předpokládá

nestlačitelnost. Změna tloušťky je závislá na hustotě dotekových center. Při hodnotě nad 10 kontaktních míst/cm<sup>2</sup> je změna tloušťky pod 2,5 %. Typicky se u komerčních rozdělovačů vyskytují hodnoty 10–12 míst/cm<sup>2</sup>.

Druhá funkce rozdělovače je zvýšení koeficientu přestupu hmoty v nástřikovém kanálu (této funkci se věnuje také kapitola 2.2.5.1). Zásadní je, že se zvýšením koeficientu přestupu hmoty se snižuje i vliv tzv. koncentrační polarizace. Koncentrační polarizaci lze obecně popsat jako zvýšení koncentrace zadržované látky u membrány pomocí koncentračně polarizačního modulu ve tvaru:

$$\Gamma = \frac{c_M}{c_F} \quad (2)$$

Koncentračně polarizační modul závisí na intenzitě toku permeátu, difuzním koeficientu zadržované látky, rejekci a koeficientu přestupu hmoty. Pro komerční moduly určené pro RO (a tedy i rozdělovače) se koncentračně polarizační modul pohybuje v rozmezí 1,05–1,15 pro NaCl.

Horší míchání nástřiku zvýší koncentrace látek u membrány a tím zvýší i osmotický tlak, ale má za následek i snížení rejekce, možnost scalingu a zvýšené zanášení membrány.

Negativním vlivem použití rozdělovače je vzrůst tlakové ztráty v modulu. Efektivnost rozdělovače tak musí být posuzována i s ohledem na obě protichůdné vlastnosti popsané výše.

Autoři [28] uvádějí, že i přes snahy o určitou „inovaci“, jsou rozdělovače pro nástřikový kanál vesměs stejné. Důvod je možné spatřovat v efektu vlastního rozdělovače (v porovnání s funkcí vlastní membrány) a jejich výrobní cenou. Existují sice výhodnější modifikace rozdělovače, ale zatím nejsou ekonomicky výhodné metody pro jejich průmyslovou výrobu.

Rozdělovač v permeátové části plní jiné účely. Jedná se o distribuční kanál, který má shromažďovat a odvádět permeát do perforované středové trubky. Nejčastěji je vyroben z polypropylenu a jedná se tkanou textilií s trikotovou vazbou. Tento rozdělovač je umístěn mezi dva archy membrány (ze strany podpůrné vrstvy) a ze tří stran slepen, čímž dojde k vytvoření sestavy ve tvaru obálky. Cena takového typu rozdělovače leží pod \$ 5 US za čtverečný metr.

Tlaková ztráta ve spirálově vinutém modulu má vliv na výkon (tj. intenzitu toku permeátu) celého modulu. Snižuje se efektivita modulu, což je poměr aktuálního průtoku permeátu k očekávanému průtoku založenému na znalosti aktivní plochy membrány,  $A$ , permeability,  $A^*$ , a čistého tlakového rozdílu (tlakový rozdíl po odečtení tlakové ztráty v nástřikové části a osmotického tlaku),  $\Delta P_{NET}$ . Efektivitu membránového modulu lze tedy zapsat ve tvaru:

$$\varepsilon = \frac{Q_P}{A A^* \Delta P_{NET}} \quad (3)$$

Tlaková ztráta vykazuje přibližně lineární závislost na objemovém průtoku. Lze ji tedy zapsat jednoduchým vztahem:

$$\frac{dp}{dx} = -k \frac{q_P}{w} \quad (4)$$

Kde  $dx$  značí vzdálenost od středové trubky,  $q_P$  je lokální průtok permeátu,  $w$  je šířka měřená paralelně ke středové trubce a  $k$  je frikční koeficient pro rozdělovač. Frikční koeficient je prakticky nezávislý na tlakovém rozdílu. Autoři [28] uvádějí grafickou závislost efektivity membránového modulu na délce pro zvolenou hodnotu frikčního koeficientu 130 psi-s/in<sup>3</sup> a permeabilitu 0,05 gfd/psi. Pro 40 palcový modul je uváděna účinnost modulu 90 %.

Dalším problémem v souvislosti s tlakovou ztrátou v permeátové části jsou lokální hodnoty intenzity toku permeátu, kdy směrem ke středové trubce dochází k jeho nárůstu a tím i k vzniku potenciálních center zanášení.

Koncový uzávěr plní u spirálně vinutého modulu několik funkcí. Základní funkcí je udržení stažené obálky membrány kolem centrální trubky. Často bývá tento díl označován jako antiteleskopický prvek (anti telescoping devices, ATD). Toto však není jeho jediná funkce. Další funkcí je uložení těsnění pro zamezení toku nástřiku podél vnějšího obalu membrány a tím zamezení snížení efektivity modulu. V praxi je v tlakovém pouzdře (tzv. housingu) umístěno několik spirálně vinutých modulů v sérii a tento uzávěr může plnit funkci spoje mezi jednotlivými moduly. I přes ustálenost tvaru tohoto prvku modulu lze najít práce vylepšující funkci této části. Autoři [29] uvádějí použití drážek pro rychlejší odstranění vzduchu mezi pouzdrem a vnějším obalem při samotném „najíždění“ jednotky. Díky stlačitelnosti vzduchu může při rychlém nárůstu tlaku a při pomalém odvzdušnění dojít až k roztržení modulu. V literatuře [30] autor zmiňuje zvýšení koeficientu přestupu hmoty v modulu při použití speciálního koncového uzávěru.

Centrální perforovaná trubka slouží pro sběr permeátu. Předpokládá se rovněž její využití i jako nosiče analyzátorů s možností bezdrátového přenosu dat [31].

- **Komerčně dostupné NF/RO membránové moduly**

Většina nanofiltračních membránových modulů jsou spirálně vinutého typu. Ojedinele je možné se na trhu setkat s trubkovým modulem (KOCH, PCI membranes). Tyto moduly pro svůj nevyhovující poměr plochy membrány k objemu modulu nacházejí své uplatnění pouze u specifických aplikací. V případě aplikací při výrobě barviv jsou trubkové moduly vhodné pouze



tam, kde hrozí vysrážení barviva během separace, příp. při vysokém finálním zkoncentrování barviva a tím i výraznému zvýšení viskozity [7]. Díky zvětšujícímu se uplatnění membránových odsolovacích zařízení došlo k výraznému poklesu cen i u nanofiltračních spirálně vinutých modulů. Velikosti spirálně vinutých modulů jsou v praxi normovány. První dvojčíslí značí desetinásobek jejich průměru a druhé dvojčíslí značí jejich délku v jednotce „inch“. Nejčastějšími rozměry jsou 2540, 4040 a 8040. V Příloze I jsou uvedeny technické listy NF membrán (u membrány Esna 1 je uveden technický list pro modul 4040, jelikož pro velikost 2540 již není dostupný), u kterých jsou důležité především doporučené (a hlavně limitní) podmínky pro danou membránu.

- **Omezení pro komerčně dostupné NF/RO membránové moduly**

V případě procesních podmínek jsou nejvýznamnější hodnoty maximálního přetlaku, teploty a pH. Pro většinu polyamidových NF membrán se maximální povolený přetlak pohybuje v rozmezí 20–40 bar. Rozmezí hodnot pH je velmi široké (kolem 2–12), což pokrývá široké spektrum potenciálních aplikací. Oproti původnímu typu membrán vyrobených z esterů celulózy, zde můžeme spatřovat první výrazný rozdíl. Celulózové membrány mohly být kvůli snadnému poškození aktivní vrstvy hydrolyzou používány ve výrazně menším intervalu hodnot pH (3–7).

Velký rozdíl mezi polyamidovou membránou a membránou z esteru celulózy lze také spatřovat v rozmezí použitelných teplot [32]. Pro polyamidové membrány je přípustné pracovat i při relativně vyšších teplotách, tj. do 45 °C.

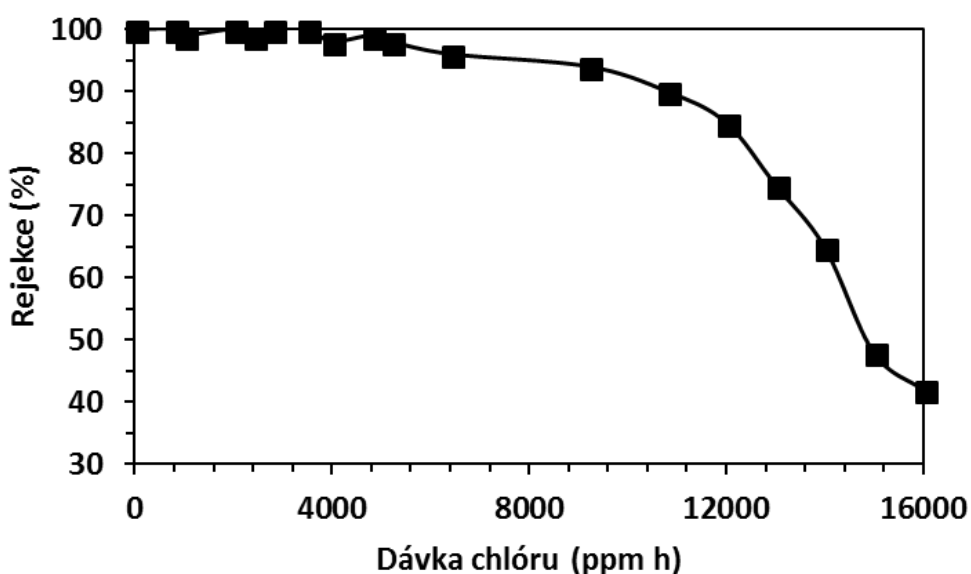
Dalším limitním faktorem (zejména pro průmyslové využití) je poměr objemového průtoku permeátu k objemovému průtoku nástríku – tzv. výtěžek permeátu (recovery). S tímto je spojeno zkoncentrování nástríku na výstupu a možnost překročení rozpustností vybraných anorganických solí a uplatnění tzv. scalingu v průběhu separace.

Největší úskalím pro polyamidové membrány lze ale spatřovat v degradaci polymerního řetězce. Z tohoto pohledu bude tedy nejproblematictější obsah volného chloru. Jak je zřejmé z technického listu, PA membrána je schopná „tolerovat“ jen velmi nízké koncentrace volného chlóru (desetiny ppm). Při vyšších koncentracích dojde k rychlému poklesu separačních schopností a tím i k znehodnocení membrány. Podle jednoho z nejvýznamnějších výrobců membrán – DOW-Filmtec – může dojít k znehodnocení membrány po 200–1000 hodinách práce s nástríkem o koncentraci volného chlóru 1 ppm [33]. Mechanismu vlivu volného chlóru na PA aktivní vrstvu je věnováno několik prací. Autoři [34] předpokládali dvoustupňovou degradaci polymerního řetězce. V prvním stupni dojde k převedení krystalické struktury

řetězce do amorfní formy, přičemž v tomto kroku ještě nedochází ke změně separačního výkonu. V následném kroku však dochází k ataku chlóru na amorfní formu, což vede k vyšší propustnosti membrány pro sůl. V literatuře [35, 36] jsou uvedeny dvě možnosti chlorace aromatického kruhu. Prvním je přímá halogenace a druhým je tzv. Ortonova transformace, kdy nejprve dojde k chloraci amidového dusíku a následným přeuspořádáním dochází k substituci na aromatickém jádře.

Podle autorů [37] ale nedochází k rozštěpení amidové skupiny. Přednostně dojde k chloraci N-H vazby nebo k přímé chloraci aromatického jádra, což vede ke strukturálním změnám.

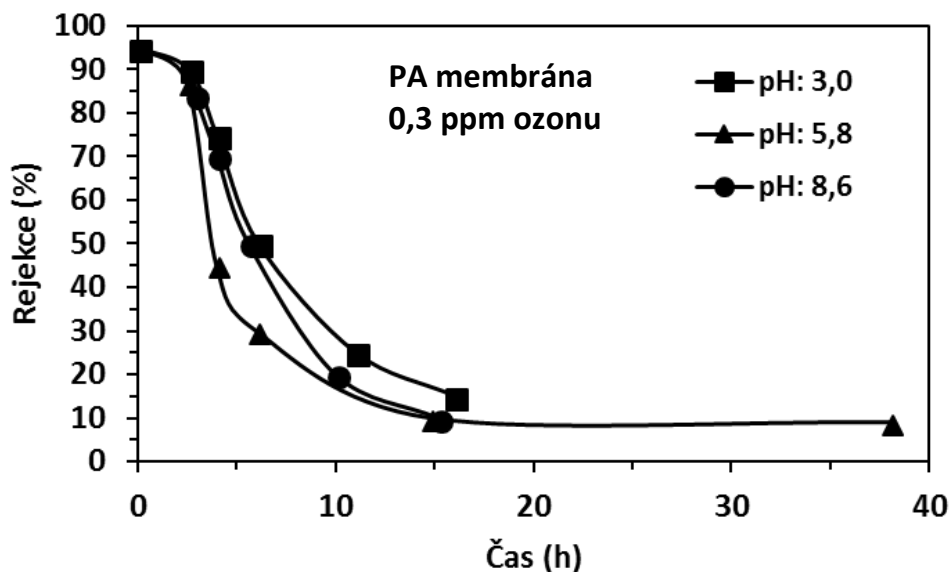
V přítomnosti železa a jiných kovů dochází vlivem jejich katalytického působení navíc k zesílení účinku volného chlóru. Účinek volného chlóru také ovlivní pH roztoku. Účinek za alkalických podmínek je větší než pro neutrální a/nebo kyselý nástřik [33]. V literatuře [36] lze např. nalézt grafické vyjádření snižování separačních vlastností RO membrány SW30HR od firmy Filmtec při vystavení chlóru při pH 9,5 (viz Obr. 2.11).



Obr. 2.11 Vliv chlóru na separační vlastnosti PA membrány

Pro dechloraci nástřiku lze použít filtraci přes aktivní uhlí; jiným a častějším postupem je použití disiřičitanu sodného (neaktivovaného Co). Využití tohoto činidla je dvoufázové, kdy v prvním kroku se ve vodném prostředí vytvoří hydrogensiřičitan, který je následně oxidován až na síran.

Obdobně ale mohou na aktivní vrstvu z PA působit i další oxidovadla. Autoři [38] uvádějí graf (Obr. 2.12), na kterém je porovnáván vliv doby působení 0,3 ppm ozónu na rejekci polyamidové membrány při různých hodnotách pH nástřiku.



Obr. 2.12 Vliv ozónu na separační vlastnosti PA membrány

Mezi další jevy, kterým je nutné se vyhnout, je vysušení aktivní vrstvy polyamidu. Membrána je sice z výroby připravena v suchém stavu, ale jakmile dojde k vytvoření gelu polyamidu, jeho opětovné vysušení vede k jeho destrukci a aktivní vrstva tím ztrácí separační schopnost. Obdobně působí nízké teploty (mráz), a proto je nutné se vyvarovat také vymrznutí membránového modulu.

Z důvodu zanášení membrán mikroorganismy (tzv. biofouling), je doporučen určitý postup skladování membrán nebo i odstávky dané membránové technologie. Je doporučeno při odstávce delší než 48 h membránu zakonzervovat v 0,25–0,5 % roztoku disiřičatu sodného, který působí jako účinná desinfekce. Nevýhodou tohoto postupu je nutnost kontroly pH jednou za týden a výměna roztoku nejméně jednou za měsíc. Hodnota pH roztoku nesmí klesnout pod dovolenou mez doporučenou výrobcem membrány (nejčastěji již zmíněná hodnota 2). V případě dlouhodobého skladování membrán jsou doporučovány různé organické látky, např. firma PCI doporučuje směs Proxelu GXL (komerční biocid od firmy Henkel na bázi izothiazolínu) a glycerol. Obecně se jedná o látky na bázi 2,2-dibromo-3-nitropropionamide (DBNPA), izothiazolín, formaldehyd a glutaraldehyd. Klady a zápory jednotlivých přípravků a jejich použití lze najít např. v literatuře [39]. Obecnou nevýhodou těchto řešení je následné využití membrán pro potravinářské účely. Odstranění vlastního biofilmu je velmi problematické, jelikož mikroorganismy se „brání“ účinku smykových sil a působení biocidních chemikálií. Navíc při neúplném odstranění dochází velmi rychle k opětovnému růstu

mikroorganismů. Když se vytvoří biofouling na permeátové straně modulu, dochází navíc ke kontaminaci produktu (pitné vody).

Při provozování membránové technologie je také nutné se vyvarovat vysrážení anorganických solí (zejména  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  a další), tj. tzv. scalingu. Tento jev je díky vysoké rejeckci a snaze získat co nejvyšší výtěžek (co největší stupeň zkoncentrování) nejvýznamnější při přípravě pitné vody pomocí RO. Uvedený jev (vysrážení anorganických solí) je dlouhodobě zkoumán. Byly zavedeny různé indexy (např. Langelier Saturation Index (LSI), Stiff–Davis Stability Index (SDSI)), které umožní odhadnout tendenci ke scalingu  $\text{CaCO}_3$ . LSI index je využíván pro brakickou vodu, kdy se TDS pohybuje do 10000 mg/l; SDSI je užíván pro mořskou vodu s TDS vyšším než 10000 mg/l. V dnešní době již existují on-line kalkulátory pro výpočet uvedených indexů (např. ROSA od firmy Filmtec, apod.). Pro jejich správnou funkci je nutné provést důkladnou analýzu solí v surové vodě (nejčastěji mořské, příp. brakické). V případě nesplnění podmínky záporné hodnoty indexu existuje pouze několik možností, jak se vyvarovat vysrážení  $\text{CaCO}_3$  a tedy scalingu (úprava pH, antiscalanty).

Tabulka 1 Požadavky na nástřík NF/RO membrán (z polyamidu) [40]

Parametr	Limitní hodnota
<b>Turbidita</b>	<1 NTU
<b>SDI</b>	<5 (vhodněji 3)
<b>Tuky a oleje</b>	<0,1 mg/l
<b>TOC</b>	<3 mg/l
<b>DOC</b>	<10 mg/l
<b>Volný chlór</b>	<0,1 mg/l
<b>Fe</b>	<0,005 mg/l
<b>Mn</b>	<0,005 mg/l
<b>Al</b>	<0,005 mg/l

V neposlední řadě výrobce také myslí na zanášení membrán ovlivněné kvalitou nástříku a uvádí maximální přípustnou hodnotu SDI indexu (Silt density index). Tento parametr udává vlastnost surové vody zanášet membránu nerozpuštěnými částicemi. Obdobným indikátorem může být i měření turbidity.

- **Silt density index, SDI index**

V principu se jedná o porovnání dvou časů potřebných k přefiltrování dvou určitých objemů (500 nebo 100 ml) od začátku a po určitém čase od začátku filtrace (5, 10 nebo 15 min)

a za přesně daných podmínek (tlak nad membránou 2,07 bar; průměr pórů membrány 0,45 μm; teplota by se od začátku po konec experimentu neměla lišit o více jak 1 °C). Podle prodlevy, po které se měří doba průtoku druhého permeátu, rozděluje se SDI index na 3 typy: SDI<sub>5</sub>, SDI<sub>10</sub> a SDI<sub>15</sub>. Z definice (rov. (5)), jsou zřejmé maximální hodnoty jednotlivých SDI, tj. 20, 10 a 6,67 %/min.

$$SDI_t = \frac{100 \left( 1 - \frac{t_i}{t} \right)}{t} \quad (5)$$

kde  $t$  je čas definující typ SDI indexu v minutách (15, 10 nebo 5),  $t_i$  je čas potřebný k získání zvoleného objemu permeátu (500 nebo 100 ml) od začátku filtrace a  $t_t$  je čas pro přefiltrování stejného objemu po času  $t$ .

Jelikož tento test není založen na žádném separačním mechanismu, není možné s určitostí říci, že nízká hodnota indexu znamená skutečnost, že nástřík nebude membránu zanášet. Pouze lze konstatovat, že je-li zjištěná hodnota vysoká, k zanášení bude určitě docházet. Pokud je hodnota SDI indexu do 3, lze mluvit o nízkém potenciálu k zanášení. Je-li hodnota v rozmezí 3–5, má tento nástřík střední potenciál k zanášení. Nad hodnotou SDI>5 by neměla být membrána použita. Aparatura na měření SDI indexu je experimentálně jednoduchá. Skládá se pouze z přesného regulátoru tlaku, držáku na komerčně dostupné kruhové ploché membrány, měřiče času a objemu [40].

Tento test však může přinést další informace navíc. Jedná se o vizuální prohlídku filtru po daném testu. Barva filtru totiž může sdělit základní informace o stavu procesu. V Tabulce 2 jsou uvedeny jednotlivé případy vzhledem k barvě filtru a jejich možná vysvětlení.

Tabulka 2 Doplnující informace získané z SDI testu

Parametr/barva	Vysvětlení - opatření
Lehce nažloutlý	Přítomnost železa nebo organiky v nástříku <i>Nutná kontrola nástříku, koroze</i>
Červeno-hnědý	Pozitivní indikace železa v nástříku <i>Nutná úprava nástříku kvůli jeho odstranění</i>
Šedá	Přítomnost uhlíku <i>Kontrola uhlíkového filtru</i>
Tmavě černá	Rozpuštěnost v kyselině značí přítomnost Mn
Částice	<i>Kontrola předfiltrace a filtrační náplně</i>

V současnosti existuje obdobná metoda (MFI index) založená na stejném experimentálním zařízení, kdy pouze dochází k měření objemu permeátu každých 30 s během

prvních 15 min filtrace. Hodnota MFI se zjistí graficky jako směrnice přímkové části závislosti  $\tau/V$  na  $V$  (čas je v sekundách a objem permeátu v litrech). MFI index by měl být nižší než 1, jelikož tato hodnota odpovídá  $SDI < 3$ . Přesnějších výsledků popisujících potenciál k zanášení NF/RO membrán lze dosáhnout modifikovanou MFI metodou, kdy se používá UF membrána místo MF membrány (0,45  $\mu\text{m}$ ).

### 2.2.2 Základní veličiny popisující tlakové membránové procesy

Veličiny charakterizující výkonnost tlakových membránových procesů jsou především intenzita toku permeátu a rejekce. K popisu tlakových membránových procesů se však využívají i jiné veličiny. Jsou to především tlakový rozdíl  $\Delta P$ , střední rychlost proudění nástřiku  $u$ , Reynoldsovo kritérium  $Re$ , Schmidtovo kritérium  $Sc$  a Pecletovo kritérium  $Pe$ . Pro odsolování je vhodné použít ještě další veličiny a to tzv. separační faktor diafiltrace a veličinu označovanou jako „ztráta barviva“.

- **Tlakový rozdíl nad a pod membránou  $\Delta P$**

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} - P_0 \quad (6)$$

kde  $P_1, P_2$  jsou tlaky na vstupu, resp. výstupu, z membránového modulu,  
 $P_0$  - tlak na permeátové straně membrány.

- **Intenzita toku permeátu  $J$**

Tato veličina udává výkon zařízení a je definována jako:

$$J_P = \frac{1}{A} \frac{dV}{d\tau} \quad (7)$$

kde  $A$  je plocha membrány,  
 $V$  - objem permeátu,  
 $\tau$  - čas.

- **Rejekce membrány  $R$**

Rejekce membrány udává její separační vlastnosti a lze ji vyjádřit ve tvaru:

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (8)$$

kde  $c_P$  je koncentrace separované složky v permeátu,  
 $c_F$  - koncentrace separované složky v nástřiku.

Rovnicí (8) je definována tzv. „pozorovaná“ rejekce. Díky koncentrační polarizaci (kap. 2.2.5) je ale „skutečná“ rejekce vyšší, než by odpovídalo pozorované rejekci. Skutečná rejekce je definována vztahem:

$$R_{real} = 1 - \frac{c_P}{c_M} \quad (9)$$

kde  $c_M$  je koncentrace separované složky na nástřikové straně membrány.

- **Výtěžek permeátu (Recovery) RC**

$$RC = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_F} = \frac{J_P A}{\dot{V}_F} \quad (10)$$

kde  $\dot{V}_P, \dot{V}_F$  jsou objemové průtoky permeátu, resp. nástřiku.

- **Stupeň zkoncentrování nástřiku CF**

$$CF = \frac{\dot{V}_F}{\dot{V}_R} \quad (11)$$

kde  $\dot{V}_R$  je objemový průtok retentátu.

Stupeň zkoncentrování nástřiku je spojen s výtěžkem permeátu vztahem:

$$CF = \frac{1}{1 - RC} \quad (12)$$

- **Střední rychlost proudění nástřiku  $u$**

$$u = \frac{\dot{V}_F}{S} \quad (13)$$

kde  $S$  je plocha průtočného průřezu.

- **Reynoldsovo kritérium  $Re$**

$$Re = \frac{\rho d_h u}{\mu} \quad (14)$$

kde  $\rho$  je hustota nástřiku,

$d$  - ekvivalentní průměr protékaného kanálu,

$\mu$  - dynamická viskozita nástřiku.

- **Sherwoodovo kritérium  $Sh$**

$$Sh = \frac{k d_h}{D} \quad (15)$$

kde  $k$  je koeficient přestupu hmoty.

- **Schmidtovo kritérium  $Sc$**

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (16)$$

kde  $v$  je kinematická viskozita,  
 $D$  - difuzní koeficient.

- **Modifikované Pecletovo kritérium  $Pe_{mod}$**

$$Pe_{mod} = \frac{K_c \dot{V} \Delta x}{K_d D} \quad (17)$$

kde  $K_c, K_d$  jsou koeficienty popisující bránění konvekci, resp. difuzi.

- **Separační faktor diafiltrace  $S$**

Tato veličina charakterizuje míru odsolení barviva. Čím bude hodnota faktoru vyšší, tím lépe bude barvivo odsoleno.

$$S = \frac{\frac{c_B}{c_B^0}}{\frac{c_S}{c_S^0}} = \frac{\frac{c_B}{c_S}}{\frac{c_B^0}{c_S^0}} \quad (18)$$

kde  $c_B^0, c_S^0$  jsou koncentrace barviva, resp. soli, na počátku experimentu,  
 $c_B, c_S$  - koncentrace barviva, resp. soli, na konci experimentu.

Z rov. (18) rovněž plyne, že s rostoucím separačním faktorem bude růst i ztráta barviva, neboť žádná membrána není pro barvivo absolutně nepropustná.

- **Ztráta barviva  $Z$**

Ztrátu barviva  $Z$ , vyjádřenou jako podíl množství barviva, které přejde při diafiltraci do permeátu, k celkovému množství barviva vloženého do operace, lze vypočítat na základě rovnice:

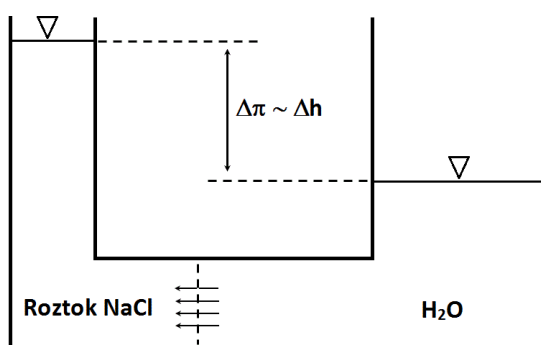
$$Z = \frac{V(c_B^0 - c_B)}{Vc_B^0} = 1 - \frac{c_B}{c_B^0} \quad (19)$$

### 2.2.3 Vliv osmotického tlaku

Při separaci iontů se projevuje vliv osmotického tlaku  $\pi$ . U tlakových membránových separačních procesů se tento jev týká právě nanofiltrace a reverzní osmózy. Osmóza je děj, při



kterém proniká rozpouštědlo přes polopropustnou membránu (propustnou pouze pro rozpouštědlo) z místa o nižší koncentraci do místa o vyšší koncentraci, resp. z místa o vyšším chemickém potenciálu do místa s nižším chemickým potenciálem (viz Obr. 2.13). V pravé komoře se nachází čisté rozpouštědlo a v levé je např. roztok NaCl. Membrána je propustná pouze pro vodu. Voda bude procházet přes membránu ve snaze vyrovnat koncentrační gradient, resp. gradient potenciálů. Jestliže v levé části systému nebude čisté rozpouštědlo, ale roztok o určité koncentraci soli, tak se tento fakt projeví rozdílem osmotických tlaků,  $\Delta\pi$  [41].



Obr. 2.13 Princip osmózy

Rovnost chemických potenciálů pro rozpouštědlo (vodu) v pravé a levé komoře lze vyjádřit

$$\mu(P, 1) = \mu(P + \pi, x) \quad (20)$$

Následné úpravy vedou ke vztahu:

$$\mu(P, 1) = \mu(P, 1) + \int_P^{P+\pi} v dP + RT \ln a_{vody} \quad (21)$$

Úpravou a integrací za předpokladu nezávislosti molárního objemu vody,  $v$ , na tlaku, vede na vztah [32, 36]:

$$\pi = -\frac{RT \ln a_{vody}}{v} = \frac{RT \ln \gamma_{vody} x_{vody}}{v} \quad (22)$$

Pro silný elektrolyt a ideální roztok (nekonečné zředění roztoku), kdy lze předpokládat následující zjednodušení, tj.:

$$\gamma = 1 \quad (23)$$

$$\ln(x_{vody}) = \ln(1 - x_i) \cong -x_i \quad (24)$$

$$x_{vody} \cong 1 \Rightarrow n_{vody} \gg n_i \Rightarrow \frac{x_i}{v} \cong c_i \quad (25)$$

lze pro výpočet osmotického tlaku využít van't Hoffovu rovnici:

$$\pi = \sum_i c_i RT \quad (26)$$

Pro neideální roztoky se zavádí tzv. osmotický koeficient  $g$ , definovaný rovnicí:

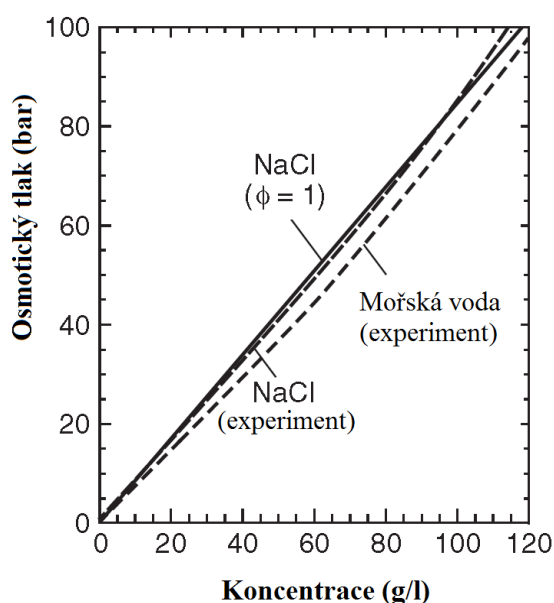
$$g = \frac{\pi_{skut}}{\pi_{teor}} \quad (27)$$

Pro roztok NaCl lze pak osmotický tlak vyjádřit jako:

$$\pi = 2g c_{NaCl} RT \quad (28)$$

přičemž osmotický koeficient je funkcí koncentrace [42–45].

V literatuře [32] lze najít grafické vyjádření vlivu osmotického koeficientu pro roztok chloridu sodného a mořské vody na reálné hodnoty osmotického tlaku. Tabelární data pro NaCl uvedené v literatuře [45] jsou uvedena v Tabulce 3.



Obr. 2.14 Závislost osmotického tlaku na koncentraci NaCl

Autoři [46] uvádějí závislost osmotického koeficientu na koncentraci NaCl v rozmezí 0,0001 až 0,3 mol/l jako:

$$\log(1 - g) = - 1,09373 - 0,08101 \log c - 0,17492 (\log c)^2 - 0,01785 (\log c)^3 \quad (29)$$

Hodnoty pro ostatní elektrolyty lze najít např. v literatuře [45].

Tabulka 3 Závislost osmotického koeficientu pro NaCl na koncentraci (molalítě)

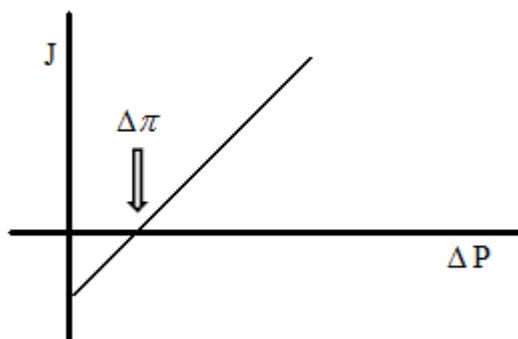
molalita (mol/kg)	osm. koeficient (-)	molalita (mol/kg)	osm. koeficient (-)	molalita (mol/kg)	osm. koeficient (-)
0,001	0,988	0,500	0,921	2,000	0,984
0,002	0,984	0,600	0,923	2,500	1,013
0,005	0,976	0,700	0,926	3,000	1,045
0,010	0,968	0,800	0,929	3,500	1,080
0,020	0,959	0,900	0,932	4,000	1,116
0,050	0,944	1,000	0,936	4,500	1,153
0,100	0,933	1,200	0,944	5,000	1,191
0,200	0,924	1,400	0,953	5,500	1,231
0,300	0,921	1,600	0,962	6,000	1,270
0,400	0,920	1,800	0,973	6,144	1,281

Rovnici (26) lze použít pouze v případě roztoků s nízkomolekulárními rozpuštěnými látkami. Pro makromolekulární směsi je výpočet osmotického tlaku složitý, a proto se používají empirické úpravy, jako např.:

$$\pi(c_i) = A_1' c_i + A_2' c_i^2 + A_3' c_i^3 \quad (30)$$

kde  $A_1', A_2', A_3'$  jsou tzv. viriální koeficienty [47].

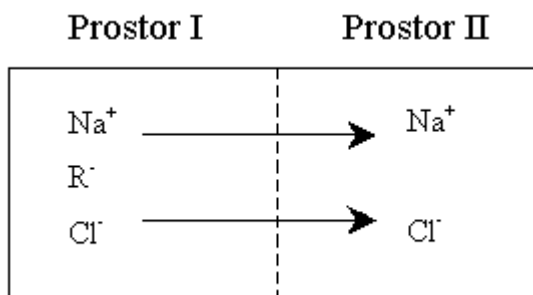
Rozdíl osmotických tlaků má při nanofiltraci vliv na intenzitu toku permeátu. Kapalina začne procházet přes membránu až po překonání určité hodnoty  $\Delta\pi$ . Na Obr. 2.15 je uveden ideální případ, kdy membrána propouští pouze čistou vodu. Záporná hodnota intenzity toku vody znamená, že probíhá osmóza, tj. že voda zředí koncentrovanější roztok.



Obr. 2.15 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu

## 2.2.4 Donnanův jev

Lze uvažovat membránovou rovnováhu mezi roztoky elektrolytů, oddělenými polopropustnou membránou, které kromě nízkomolekulárních iontů procházejících membránou, obsahují také ionty vysokomolekulární, jež membránou neprocházejí. Jako příklad lze použít roztok NaCl a barviva (NaR) (viz Obr. 2.16) [41].



Obr. 2.16 Donnanova rovnováha

Podmínka rovnováhy, odvozená z rovnosti elektrochemických potenciálů pro ionty schopné procházet membránou, je vyjádřena vztahem mezi aktivitami procházejících iontů v obou částech po ustavení rovnováhy:

$$a(\text{Na}^+)_I a(\text{Cl}^-)_I = a(\text{Na}^+)_{II} a(\text{Cl}^-)_{II} = a(\text{Cl}^-)_{II}^2 \quad (31)$$

přip. pomocí koncentrací:

$$[\text{Na}^+]_I [\text{Cl}^-]_I = [\text{Na}^+]_{II} [\text{Cl}^-]_{II} = [\text{Cl}^-]_{II}^2 \quad (32)$$

Pro podmínku elektroneutality platí:

$$[\text{Na}^+]_I = [\text{R}^-]_I + [\text{Cl}^-]_I \quad (33)$$

$$[\text{Na}^+]_{II} = [\text{Cl}^-]_{II} \quad (34)$$

Protože sodné kationy v části I elektricky neutralizují jak chloridové aniony, tak aniony R<sup>-</sup>, je zřejmé, že koncentrace Na<sup>+</sup> bude v této části vyšší než koncentrace Cl<sup>-</sup>.

$$[\text{Na}^+]_I > [\text{Cl}^-]_I \quad (35)$$

Z rovnice (32) s respektováním vztahů (33) a (34) vyplývá:

$$[\text{Cl}^-]_I < [\text{Cl}^-]_{II} \quad (36)$$

$$[\text{NaCl}]_I < [\text{NaCl}]_{II} \quad (37)$$

Z termodynamické podmínky rovnováhy (rov. (31), příp. rov. (32)) a z podmínek elektroneutality (rov. (33) a (34)) potom plyne, že v rovnováze budou koncentrace NaCl v obou částech různé. Větší koncentrace bude vždy na té straně membrány, ve které není přítomna zadržovaná sůl (tj. při membránových separacích na straně permeátu). Rozdíl v těchto koncentracích bude tím větší, čím vyšší bude koncentrace zadržované soli v části I [41–43]. Uvažováním rovnováhy na rozhraní membrána–nástřík, můžeme zapsat koncentraci na membráně ve tvaru [48, 49]:

$$c_{M,S} = c_{F,S} \left( 1 + \frac{z_B c_{F,B} M_S}{c_{F,S} M_B} \right)^{0,5} \quad (38)$$

Opačný postupem může být úvaha, kdy membrána obsahuje fixovaný náboj, X, a je v kontaktu s roztokem elektrolytu (např. NaCl). Analogický vztah pro výpočet koncentrace stejně nabitého iontu jako je fixovaný náboj (tzv. co-ion, v případě nanofiltrace většinou aniontu) na membráně,  $c_{CO,M}$ , lze najít v [50–52].

$$c_{M,CO} = \frac{1}{2} [(X^2 + (2c_{NaCl})^2)^{0,5} - X] \quad (39)$$

kde  $c_{M,CO}$  je koncentrace chloridů na membráně (NF membrána obsahuje disociované sulfonové a karboxylové skupiny a obsahuje tedy záporně nabitý fixovaný náboj – viz kap. 2.2.1.1).

Jedná se vlastně o opačný případ, než je vysvětlen v rovnici (38). Nahradíme-li koncentrací barviva fixní náboj, koncentrace chloridů v membráně koncentrací v roztoku a opačně, tak obdržíme předchozí tvar rovnice.

Jiný způsob vyjádření vlivu náboje na koncentraci iontů v membráně je nejčastěji používán u modelů založených na rozšířené Nernst–Planckově rovnici (viz kap. 2.2.6.4). Tento způsob je založen na použití Boltzmanovy rovnice pro popis distribuce koncentrace na rozhraní roztok–membrána. Elektrický potenciál vzniklý na tomto rozhraní je nazýván Donnanův potenciál a vliv elektrostatických sil na distribuci iontů jako Donnanova exkluze.

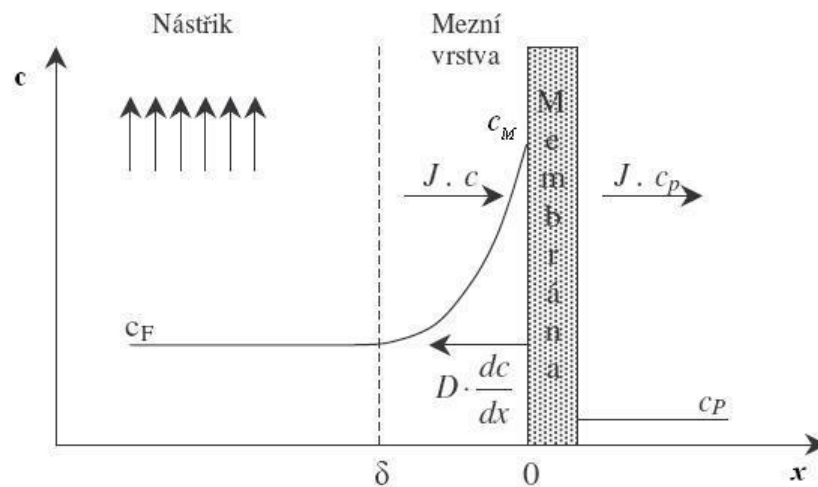
### 2.2.5 Koncentrační polarizace

Zadržované rozpuštěné látky se hromadí u povrchu membrány, přičemž se směrem od hlavního proudu nástřiku k povrchu membrány zvyšuje koncentrace těchto látek (viz Obr. 2.17). Vzniklý koncentrační gradient je hnací silou difuze v opačném směru, než kterým probíhá přestup hmoty membránou. Tento jev se většinou nazývá jako tzv. „koncentrační polarizace“.

K řešení koncentrační polarizace se nejčastěji využívá filmová teorie [4, 22, 48, 53]. Látkovou bilanci zadržované složky lze zapsat ve tvaru:

$$-Jc_P + Jc_F + D_S \frac{dc_{CP}}{dx} \quad (40)$$

- kde  $c_F$  je koncentrace uvažované látky v nástřiku,  
 $c_P$  - koncentrace uvažované látky v permeátu,  
 $c_{CP}$  - koncentrace uvažované složky v polarizační vrstvě,  
 $D_S$  - difuzní koeficient uvažované látky,  
 $x$  - koordináta v koncentračně polarizační vrstvě.



Obr. 2.17 Koncentrační profil při transportu složky membránou

Separací proměnných a následnou integrací diferenciální rovnice (40) v mezích 0 až  $\delta$  a  $c_F$  až  $c_M$  lze získat (za předpokladu konstantního difuzního koeficientu a konstantní koncentrace podél membrány) vztah pro intenzitu toku permeátu ve tvaru:

$$J = k_S \ln \frac{c_M - c_P}{c_F - c_P} \quad (41)$$

kde  $k_S = \frac{D_S}{\delta}$  (42)

- a  $c_M$  je koncentrace uvažované látky u stěny membrány,  
 $c_F$  - koncentrace látky v nástřiku,  
 $\delta$  - tloušťka koncentračně polarizační vrstvy,  
 $k$  - koeficient přestupu hmoty.

Koeficient přestupu hmoty,  $k_S$  lze určit z kritériálních rovnic [54-63], příp. experimentálně stanovit nebo získat pomocí CFD simulace.

Původně definovaná rejekce (viz rov. (13)) nebere v úvahu koncentrační profil na straně nástřiku a jedná se o tzv. pozorovanou rejekci ( $R_{obs}$ ). Skutečná rejekce ( $R_{real}$ ) je pak definována jako poměr mezi koncentracemi dané složky u povrchu membrány (viz Obr. 2.17) a v permeátu. Skutečnou rejekci pak lze vyjádřit pomocí pozorované rejekce [64] ve tvaru:

$$R_{real} = \frac{R_{obs} \exp(J/k)}{1 - R_{obs}[1 - \exp(J/k)]} \quad (43)$$

K řešení koncentrační polarizace lze také využít Nernst–Planckovu rovnici [65], kde se oproti řešení při transportu hmoty membránou neuplatňují koeficienty pro bráněnou konvekci a difuzi  $K_{i,c}$  a  $K_{i,d}$  (viz kap. 2.2.6.4). Za předpokladu nebráněného přestupu hmoty, lze celkový tok iontu  $i$  zapsat jako součet zpětné difuze,  $J_{i,M}$ , konvekce,  $J_V c_{i,M}$ , a migrace v důsledku gradientu elektrického potenciálu  $\xi$ ,  $z_i c_{M,i} D_i \frac{F}{RT} \xi$ , ve tvaru [66]:

$$J_V(1 - R_i)c_{M,i} = J_{M,i} + J_V c_{M,i} - z_i c_{M,i} D_i \frac{F}{RT} \xi \quad (44)$$

Je nutné ovšem zmínit, že předchozí popis koncentrační polarizace je pouze makroskopický náhled na jev. Pro bližší náhled by bylo nutné určit průměrnou koncentraci nástřiku. S rostoucí vzdáleností od vstupu do modulu dochází k snižování objemového průtoku (odvádí se permeát) a tím i k snižování rychlosti podél membrány. Díky částečnému zadržování látek roste koncentrace látek v nástřiku (pro rejekci  $R=0$  je koncentrace konstantní). Na základě bilance lze odvodit rovnici pro výpočet koncentrace zadržované látky na výstupu z modulu (tedy koncentraci retentátu) pro zvolený výtěžek (RC):

$$c_R = c_F \frac{1 - RC(1 - R)}{1 - RC} \quad (45)$$

### 2.2.5.1 Stanovení koeficientu přestupu hmoty ve spirálně vinutém modulu

Základním východiskem je použití vhodné kriteriální korelace. Pro laminární charakter proudění platí vztah:

$$Sh = f\left(Re, Sc, \frac{d_h}{L}\right) = \frac{k d_h}{D} \quad (46)$$

kde  $Sh$  značí Sherwoodovo kritérium,  $Re$  je Reynoldsovo kritérium a  $Sc$  je Schmidtovo kritérium. Definice těchto kritérií jsou uvedeny pomocí rovnic (14) a (15). Parametr  $d_h$  značí hydraulický průměr a  $L$  je charakteristická (náběhová) délka.

Základem pro využití vhodné kriteriální rovnice je znalost hydraulického průměru, která se uplatňuje ve výpočtu Reynoldsova kritéria, a volby kriteriální rovnice s vhodnými hodnotami konstant. Hydraulický průměr  $d_h$  je obecně vyjádřen:

$$d_h = \frac{4 \text{ protékaný průřez}}{\text{smáčený obvod}} \quad (47)$$

Pro případ spirálně vinutého modulu, kde šířka kanálu  $\check{s}$  je několikanásobně větší než jeho výška  $h$ , přechází tento vztah (při zanedbání rozdělovače) na tvar:

$$d_h = \frac{4\check{s}h}{2\check{s} + 2h} \approx 2h \quad (48)$$

Výška kanálu je určena tloušťkou použitého rozdělovače, typicky 0,4–1,2 mm [32].

Pro komerční spirálně vinutý modul však nelze pro výpočet hydraulického průměru přibližný vztah (rovnice (48)) použít. Objem kanálu je z části vyplněn rozdělovačem a smáčená plocha je zase zvětšená o plochu rozdělovače. Rovnice (47) tak přechází na tvar:

$$d_h = \frac{4(V_K - V_{SP})}{S_K + S_{SP}} \quad (49)$$

Při zavedení mezerovitosti rozdělovače  $\varepsilon_{SP}$ :

$$\varepsilon_{SP} = 1 - \frac{V_{SP}}{V_K} \quad (50)$$

a specifického povrchu rozdělovače  $S_{S,SP}$ :

$$S_{S,SP} = \frac{S_{SP}}{V_{SP}} \quad (51)$$

lze získat vztah pro hydraulický průměr ve tvaru:

$$d_h = \frac{4\varepsilon_{SP}}{2(\check{s} + h)/\check{s}h + (1 - \varepsilon_{SP})S_{S,SP}} \cong \frac{4\varepsilon_{SP}}{2/\check{s} + (1 - \varepsilon_{SP})S_{S,SP}} \quad (52)$$

Zjednodušení v předcházející rovnici vychází z předpokladu výrazného rozdílu šířky od výšky kanálu ( $\check{s} \gg h$ ).

Lze odvodit dva extrémy, kdy prvním je mezerovitost rozdělovače blíží se hodnotě 1. Pak lze vliv rozdělovačů zanedbat a hydraulický průměr bude pouze dvojnásobkem výšky kanálu. Druhý extrém nastane pro nekonečnou výšku kanálu, kdy hydraulický průměr ovlivňují pouze geometrické parametry rozdělovače.

Mezerovitost lze stanovit experimentálně na základě změření objemu kanálu a samotného rozdělovače, příp. vypočítat numericky na základě znalosti průměru vlákna rozdělovače a velikosti ok.

Specifickou plochu rozdělovače lze získat na základě následujícího vztahu:

$$S_{S,SP} = \frac{S_{SP}}{V_{SP}} = \frac{4}{d_{\text{vlákna}}} \quad (53)$$

V případě turbulentního proudění se závislost na poměru  $d_h/L$  v rovnici (46) neprojevuje. Kriteriaální rovnice přechází na tvar:



$$Sh = aRe^b Sc^c \quad (54)$$

kde  $a, b, c$  jsou empirické konstanty.

Závislost koeficientu přestupu hmoty na rychlosti proudění lze tedy obecně zapsat ve tvaru [55]:

$$k = \frac{1}{c} u^b \quad (55)$$

kde  $b, c$  jsou empirické konstanty

Hodnota exponentu umocňujícím podélnou rychlost, příp. Reynoldsovo kritérium, či samotný objemový průtok nástříku, by se měla pohybovat v rozmezí mezi 0,33 a 0,875. Tyto hodnoty odpovídají mezím případům, kdy roztok protéká laminárně, resp. turbulentně. Ve spirálně vinutém modulu se kapalina pohybuje laminárně, ale vložený rozdělovač vytvořenými víry zvyšuje koeficient přestupu hmoty.

Pro spirálně vinutý modul byly odvozeny [56] hodnoty empirických konstant rovnice (54) pro rychlosti v kanálcích rozdělovače

$$Sh = 0,023Re^{0,875} Sc^{0,25} \quad (56)$$

Autoři v práci [57] použili vztah pro spirálně vinutý modul, ve kterém je koeficient přestupu hmoty přímo závislý na objemovém průtoku nástříku, ve tvaru:

$$k = 1,63 \cdot 10^{-3} \dot{V}_F^{0,4053} \quad (57)$$

Zajímavou korelaci využívající navíc tloušťku rozdělovače a mimovrstvovou rychlost lze nalézt v práci [58]. Výhodou je, že autoři využili podobný rozměr spirálně vinutého modulu, tj. 2540.

$$Sh = (0,20 \text{ až } 0,27) Re^{0,5} Sc^{1/3} \quad (58)$$

Exponent pro  $Re$  kritérium má v této práci hodnotu 0,5. Tuto hodnotu lze nalézt i v dalších pracích zabývajících se toky ve spirálně vinutých modulech.

V literatuře [59] lze pro spirálně vinutý modul (opět s rozměrem 2540) nalézt obecný vztah:

$$Sh = 0,33Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad (59)$$

Autoři použili tento vztah u modulu od firmy DOW/Filmtec a lze tedy předpokládat tzv. „diamantový“ typ rozdělovače.

Z výše uvedeného vyplývá, že tyto korelace nepostihují vliv geometrických odlišností (zejména tloušťku, velikost ok) jednotlivých rozdělovačů. Výhodnější korelaci pro spirálně

vinutý modul lze najít v literatuře [60]. Jedná se o Groberovu korelaci, k níž autoři přidali zpřesňující člen,  $k_{DC}$ , který charakterizuje použitý typ rozdělovače

$$Sh = 0,664Re^{0,5}Sc^{0,33} \left( \frac{d_h}{0,5 \cdot \text{velikost ok}} \right)^{0,5} k_{DC} \quad (60)$$

$$k_{DC} = 1,654 \left( \frac{d_{vlákna}}{h} \right)^{-0,039} \varepsilon_{SP}^{0,75} \sin \left( \frac{\chi}{2} \right)^{0,086} \quad (61)$$

kde  $d_{vlákna}$  značí tloušťku vlákna rozdělovače (mm),  $h$  je šířka modulu (vzdálenost mezi dvěma membránami (mm)),  $\varepsilon_{SP}$  je mezerovitost rozdělovače a  $\chi$  značí nátokový úhel.

Pro membránu FT30 2540 lze v literatuře [61] najít vztah pro koeficient přestupu hmoty ve tvaru:

$$k = 0,753 \left( \frac{K}{2 - K} \right) \left( \frac{D}{h_b} \right) Sc^{-1/6} \left( \frac{Pe h_b}{L_{mix}} \right)^{0,5} \quad (62)$$

$$Pe = \frac{2h_b u}{D} \quad (63)$$

Jelikož se jedná o starší typ RO membrány, lze předpokládat, že reálné hodnoty pro NF moduly budou nižší. Vyšší hodnota intenzity toku permeátu bude totiž stabilizovat laminární vrstvu u povrchu membrány a tím snižovat koeficient přestupu hmoty. V literatuře [61] lze nalézt konstanty ( $K$ ,  $h_b$  a  $L_{mix}$ ) nutné pro řešení rovnice (62).

Jednoduchou experimentální metodou pro určení koeficientu přestupu hmoty u komerčního modulu může být metoda změn podélné rychlosti. Předpokladem pro tuto metodu je prvotní zvolení exponentu u Reynoldsova kritéria. Z důvodu dodržení nezávislosti skutečné rejekce na Reynoldsově kritériu (resp. koncentraci u membrány), jsou pro tuto metodu vhodné nenabitě látky. Elektrolyty mohou výrazně měnit náboj membrány a tedy i skutečnou rejekci.

Jelikož řada předchozích korelací byla odvozena za předpokladu nepropustných stěn (membrán), uvádějí autoři [62] korekci  $Sh$  kritéria pro vliv vysokých hodnot intenzity toku permeátu. Úprava je provedena přes korekční funkci  $\Xi$ , která závisí pouze na funkci  $\Theta$ :

$$\Theta_i = \frac{J_V}{k_i} \quad (64)$$

Pro hodnoty  $\Theta \leq 1$  bylo uvedeno na základě filmové teorie, že korekční funkci  $\Xi$  lze vyjádřit ve tvaru [62]:

$$\Xi_i = \Theta_i + \frac{\Theta_i}{\exp(\Theta_i) - 1} \quad (65)$$

Pro hodnoty  $\Theta \leq 20$  je uveden vztah, který nejlépe vystihuje i CFD simulaci:

$$\Xi_i = \Theta_i + (1 + 0,26\Theta_i^{1,4})^{-1,7} \quad (66)$$

Autoři [63] uvádějí, že pro RO membrány s typickými hodnotami intenzity toku permeátu v rozmezí 10–20 l/m<sup>2</sup>h a Sc~1450 (pro všechny geometrie rozdělovačů) se hodnoty  $\Theta$  nacházejí v rozmezí 0,037 až 0,1. To odpovídá hodnotám korekčního faktoru  $\Xi=1,033$  až 1,083. Z toho vyplývá, že změny vlivem vysoké propustnosti membrány nejsou pro RO významné.

Přesnější vztahy popisující koncentrační polarizaci jsou založeny na diferenciálních rovnicích a k jejich řešení je použita CFD simulace. Tyto metody jsou vhodné zejména při návrhu nového rozdělovače. V literatuře [63] je uvedeno, že špatně zvolený rozdělovač, tvar vlákn, orientace, apod., může být příčinou zanášení. Podle rychlostního profilu při použití starého typu (tvaru) vláken rozdělovače dokázali autoři [63] výrazný pokles podélné rychlosti za tímto vláknem a tím i možnost zvýšeného zanášení membrány.

- **Metoda změny podélné rychlosti**

Za předpokladu znalosti (odhadu) koeficientu  $b$  je navržená metoda změny podélné rychlosti vhodná pro určení závislosti koeficientu přestupu hmoty na Reynoldsovu kritériu. Pro spirálně vinuté moduly lze najít v literatuře např. hodnotu konstanty  $a=0,33$  a exponentů  $b=0,5$  a  $c=0,33$ . Metoda je vhodná zejména pro spirálně vinuté moduly, u kterých může vlivem volby geometrie rozdělovače docházet ke změnám koeficientu přestupu hmoty pro jinak stejné membrány. Metoda je založena na spojení filmové teorie (rovnice (67)) a hmotnostní bilance rozpuštěné látky (rovnice (68)).

$$c_M = c_F \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{real} + (1 - R_{real})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (67)$$

$$\frac{d\dot{V}_F c_F}{dA} = -J_P c_P \quad (68)$$

Spojení uvedených dvou rovnic s rovnicí (9) a následné přeskupení vede ke vztahu:

$$\dot{V}_F \frac{dc_F}{dA} = J_P c_F \left[ 1 - (1 - R_{real}) \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{real} + (1 - R_{real})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \right] \quad (69)$$

Spojením celkové bilance rozpouštědla ( $\dot{V}_R = \dot{V}_F - JA$ ) a rovnice (69), následnou integrací od vstupu do membránového modulu po jeho výstup a za předpokladu, že skutečná rejekce ani přestup hmoty nezávisí na ploše A, lze získat vztah:

$$c_R = c_F \left( \frac{\dot{V}_R}{\dot{V}_R + \dot{V}_P} \right) \left[ 1 - (1 - R_{real}) \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{real} + (1 - R_{real})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \right] \quad (70)$$

Kombinací celkové hmotností bilance rozpuštěné látky s rovnicí (70), následným přeskupením a logaritmováním lze získat vztah:

$$\ln\left(\frac{1-\Phi}{\Phi}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{real}}{R_{real}}\right) + \frac{J}{k} \quad (71)$$

kde

$$\Phi = 1 - \frac{\ln\left(1 - RC \frac{C_P}{C_F}\right)}{\ln(1 - RC)} \quad (72)$$

Dosazením obecného tvaru pro koeficient přestupu hmoty (rovnice (54)) do rovnice (71) lze získat:

$$\ln\left(\frac{1-\Phi}{\Phi}\right) = \ln\left(\frac{1-R_{real}}{R_{real}}\right) + \frac{Jh}{D_i a S c^c} \frac{1}{Re^b} \quad (73)$$

Je zřejmé, že pro závislost  $\ln((1-\Phi)/\Phi)$  na  $1/Re^b$  obdržíme přímku, jejíž úsek je roven  $\ln((1-R_{real})/R_{real})$ . Následně dosazením skutečné rejekce do rovnice (71) je možné určit pro každou hodnotu  $Re$  koeficient přestupu hmoty. Praktické provedení metody je velmi jednoduché. Dochází k změně objemového průtoku retentátu ( $Re$  kritéria) při zachování konstantní průtoku permeátu (hnací síly, tlakového rozdílu) a teploty pro zvolenou koncentraci nástříku. Metoda je vhodná zejména pro nenabitě látky, kde lze předpokládat nezávislost skutečné rejekce na Reynoldsovu kritériu. V případě nabitých iontů může docházet vlivem různé koncentrace u membrány ke změnám náboje membrány, a tedy i k změnám vlastní skutečné rejekce.

- **Metoda změny intenzity toku permeátu**

Koeficient přestupu hmoty může být získán také postupnou změnou intenzity toku permeátu při konstantní podélné rychlosti. Hodnoty koeficientu přestupu hmoty a permeability jsou odvozeny z grafické interpretace závislosti podle následujícího vztahu:

$$\ln\left(J \frac{1-R_0}{R_0}\right) = \ln P + \frac{J}{k} \quad (74)$$

Reciproká hodnota koeficientu přestupu hmoty je pak směrnici přímkové závislosti  $\ln(J_V \cdot (1-R_0)/R_0)$  na  $J_V$ . Pomocí série experimentů lze pak získat závislost koeficientu přestupu hmoty na podélné rychlosti nástříku.

- **Metoda osmotického tlaku**

Další jednoduchou metodou je metoda založená na změně průtoku permeátu vlivem osmotického tlaku separované látky.

Porovnáním rovnice popisující intenzitu toku vody na tlakovém rozdílu

$$J = L_P \Delta P \quad (75)$$

a rovnice popisující intenzitu toku permeátu při separaci látky (soli, nepolární látky)

$$(J)_S = L_P (\Delta P - \Delta \pi) \quad (76)$$

lze odvodit vztah pro osmotický tlak ve tvaru:

$$\Delta \pi = \pi_F - \pi_P = \Delta P \left( 1 - \frac{(J)_S}{J} \right) \quad (77)$$

Jelikož osmotický tlak je v určitém rozmezí hodnot lineárně závislý na koncentraci, lze pomocí filmové teorie (rovnice (41)) a rovnice (77) získat vztah pro koeficient přestupu hmoty ve tvaru:

$$k = \frac{(J)_S}{\ln \left\{ \frac{\Delta P}{\Delta \pi} \left[ 1 - \frac{(J)_S}{J} \right] \right\}} \quad (78)$$

- **Spojení modelu Spiegler–Kedemové a filmové teorie**

Spojením filmové teorie (rovnice (41)) a modelu Spiegler–Kedemové (rovnice (133)) lze získat rovnici (43). Pomocí nelineárního odhadu parametrů lze ze závislosti rejekce na intenzitě toku permeátu určit pro jednotlivé průtoky nástřiku podél membrány a koncentrace soli v nástřiku reflexní koeficient,  $\sigma$ , permeabilitu soli,  $P_s$ , a koeficient přestupu hmoty,  $k$ . Nejprve je nutné zjistit hodnotu skutečné rejekce pomocí rovnice (133). Tuto hodnotu je pak možné porovnávat s hodnotou získanou z rovnice (43) při použití vhodně zvolené opravné funkce (např. suma čtverců odchylek skutečných rejekcí).

K popisu je možné použít i jiný model pro transport látky membránou (např. model rozpouštění–difuze), ale model Spiegler–Kedemové nalézá stále velké uplatnění při popisu nanofiltrace zejména pro svoji jednoduchost.

### 2.2.6 Modely transportu hmoty membránou

Modely popisující transport hmoty nanofiltrací membránou se dají rozdělit podle toho, jak je na membránu pohlíženo:

- membrána je neporézní,
- membrána je „porézní“,
- nezkoumá se povaha membrány.

Do první skupiny patří modely založené na difuzi látek membránou. Jedná se zejména o model rozpouštění–difuze [4, 9, 46, 53, 67, 70–75]. Tento typ modelů předpokládá prvotní sorpci látek na povrchu membrány a následnou difuzi těchto látek membránou.

Druhý typ modelů předpokládá póry (o velikosti kolem 0,5 nm). Tyto modely nejčastěji vycházejí ze zjednodušení Stefan–Maxvellovy teorie a využívají rozšířenou Nernst–Planckovu rovnici pro popis transportu hmoty membránou [22–23, 64–66, 76–82, 85].

Třetí skupina zahrnuje modely založené na nerovnovážné termodynamice, jako např. Spiegler–Kedemové model nebo Perry–Linderův model [4, 9, 23, 55, 64, 86–95]. Do této skupiny patří také empirické modely.

### 2.2.6.1 Model rozpouštění–difuze

Membrána má podle předpokladů při odvozování tohoto modelu neporézní a homogenní povrch. Obě složky (NaCl a voda) se rozpouštějí do povrchu a pak následně samostatně difundují membránou na základě gradientů svých chemických potenciálů, které jsou výsledkem tlakových a koncentračních rozdílů, přes tloušťku membrány. Intenzita toku permeátu tak závisí na rozdílu v rozpustnosti obou složek v povrchu membrány a na rozdílu difuzních koeficientů těchto složek při průchodu membránou. Pro případ binárního systému NaCl/voda lze intenzitu toku vody vyjádřit ve tvaru [4, 65, 70]:

$$J_V = \frac{P_V}{l} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (79)$$

$$P_V = \frac{D_{M,V} c_{M,V} \vartheta}{RT} \quad (80)$$

kde  $P_V$  je permeabilita vody,  
 $D_{M,V}$  - difuzivita vody v membráně,  
 $c_{M,V}$  - koncentrace vody v membráně,  
 $\vartheta$  - parciální molární objem vody.

Intenzita toku soli je dána vztahem:

$$J_S = \frac{P_S}{l} (c_M - c_P) \quad (81)$$

$$P_S = D_{M,S} K_S \quad (82)$$

kde  $P_S$  je permeabilita soli,  
 $D_{M,S}$  - difuzivita soli v membráně,  
 $K_S$  - rozdělovací koeficient soli,  
 $l$  - tloušťka membrány.

Z rovnic (79) a (81) vyplývá, že rejekce membrány závisí na distribučním koeficientu mezi roztokem a membránou a na difuzivitě soli v membráně. Tyto rovnice rovněž předpovídají nižší intenzitu toku látky u roztoků s vyšším osmotickým tlakem. Pomocí uvedených rovnic lze formulovat skutečnou rejekci jako funkci tlaku:

$$R_{real} = \left(1 + \frac{P_S}{lJ_V}\right)^{-1} = \left[1 + \left(\frac{P_S}{P_V}\right)\left(\frac{1}{\Delta P - \Delta\pi}\right)\right]^{-1} \quad (83)$$

Pro neideální povrch membrány byly rovnice (79) a (81) rozšířeny o tok póry a přecházejí na tvar [70]:

$$J_V = \frac{P_V}{l}(\Delta P - \Delta\pi) + \frac{P_3}{l}\Delta P \quad (84)$$

$$J_S = \frac{P_S}{l}(c_M - c_P) + \frac{P_3}{l}\Delta P c_M \quad (85)$$

Využitím rovnic (84) a (85) lze vyjádřit skutečnou rejekci ve tvaru:

$$R_{real} = \left[1 + \left(\frac{P_S}{P_V}\right)\left(\frac{1}{\Delta P - \Delta\pi}\right) + \left(\frac{P_3}{P_V}\right)\left(\frac{\Delta P}{\Delta P - \Delta\pi}\right)\right]^{-1} \quad (86)$$

### 2.2.6.2 Spojení modelu koncentrační polarizace a modelu rozpouštění–difuze

Matematický model pro vyjádření transportu hmoty membránou sestávající z modelu koncentrační polarizace a modelu rozpouštění–difuze lze vyjádřit spojením filmového modelu (rovnice (41)) a následujících rovnic [72, 73]:

$$J = A^*(\Delta P - \Delta\pi_S - \Delta\pi_B) \quad (87)$$

$$J_S = B^*(c_M - c_P) \quad (88)$$

$$c_P = \frac{J_S}{J} \quad (89)$$

$$\Delta\pi = (c_M - c_P)\frac{RT}{M}\sum |z_i| \quad (90)$$

kde  $k$  je koeficient přestupu hmoty,  
 $A^*$  - permeabilita vody,  
 $B^*$  - permeabilita soli,  
 $R$  - univerzální plynová konstanta,  
 $M$  - relativní molekulová hmotnost,  
 $\Delta\pi_B$  - člen vyjadřující vliv barviva (osmotický tlak),  
 $\sum |z_i|$  - počet nábojů (pro NaCl je 2).

Matematický model popisující intenzitu toku permeátu je možné rozšířit o závislost permeability soli na koncentraci soli v nástřiku, kterou lze předpokládat ve tvaru [55]:

$$B^* = \alpha \left( \frac{c_{F,S}}{c^*} \right)^\beta \quad (91)$$

přičemž je zavedena tzv. jednotková koncentrace  $c^*$ .

Model se skládá z 6 rovnic (rovnice (41) a rovnice (87) – (91)) a 14 proměnných. Pro jeho řešení je nutné 8 proměnných určit. Jako známé proměnné lze volit  $k$ ,  $c_F$ ,  $\Delta P$ ,  $\chi$ ,  $A^*$ ,  $Z^*$ ,  $\alpha$  a  $\beta$ . Nyní je systém rovnic tvořen 6 rovnicemi s 6 neznámými proměnnými.

Kombinací rovnic (88), (89) a (91) lze získat:

$$c_M - c_P = \frac{c_P J}{\alpha c_F^\beta c^{*\beta - \beta}} \quad (92)$$

Dosazením rovnice (92) do rovnice (41) získáme vztah pro koncentraci složky v permeátu ve tvaru:

$$c_P = \frac{c_F}{1 + \left( \frac{J}{\alpha c_F^\beta c^{*\beta - \beta}} \right) \exp\left(-\frac{J}{k}\right)} \quad (93)$$

Kombinací rovnic (87), (90) a (92) lze intenzitu toku permeátu vyjádřit vztahem:

$$J = \frac{A^* (\Delta P - \Delta \pi_B)}{1 + \frac{A^*}{\alpha c_F^\beta c^{*\beta - \beta}} \chi c_P} \quad (94)$$

$$\chi = \sum |z_i| \frac{RT}{M} \quad (95)$$

### 2.2.6.3 Spojení modelu Donnanovy rovnováhy s modelem rozpouštění–difuze

Základní rovnice popisující transport hmoty membránou pomocí tohoto modelu jsou (88) a (89). Model lze rozšířit o závislost permeability soli na koncentraci (viz rovnice (91)).

Předpokládáme-li rovnováhu (Donnanovu) na rozhraní membrána–roztok (viz kap. 2.2.4), můžeme, za předpokladu nahrazení aktivit koncentracemi, získat koncentraci na membráně ve tvaru rovnice (38).

Za existence Donnanových sil, indukovaných zadržovaným organickým iontem, probíhá transport soli membránou za stavu, jako by membrána byla vystavena roztoku o koncentraci  $c_{M,S}$ . Proto hodnota koncentrace  $c_{S,M}$  (a ne  $c_{S,F}$ ) určuje hnací sílu přestupu soli přes membránu. Pak lze přestup hmoty membránou v přítomnosti zadržovaného organického iontu psát jako:



$$J_S = \alpha \left( \frac{c_{F,S}}{c^*} \right)^\beta (c_{M,S} - c_{P,S}) \quad (96)$$

Dosazením rovnic (38) a (89) do rovnice (96) a následným uspořádáním, lze získat vyjádření pro koncentraci soli v permeátu:

$$c_{P,S} = \frac{\alpha \frac{c_{F,S}^{\beta+1}}{c^{*\beta}} \left( 1 + \frac{Z_B c_{F,B} M_S}{c_{F,S} M_B} \right)^{0,5}}{J + \alpha c_{F,S}^\beta c^{*-\beta}} \quad (97)$$

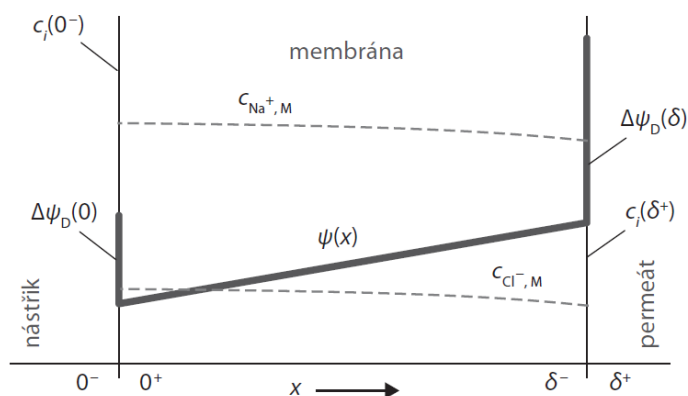
Pro popis intenzity toku permeátu lze využít např. rovnici (87), která představuje rozšířený osmotický model. Osmotický model je použit řadou autorů [5, 64, 74, 75]. Parametr  $A^*$  (permeabilita vody) v rovnici (87) může být závislý na koncentraci nebo viskozitě [74, 75]. Koeficient  $\Delta\pi_B$  reprezentuje vliv barviva na tok. Tento vliv může být způsoben jednak samotným osmotickým tlakem barviva nebo třecím odporem v gelové vrstvě (viz model gelové vrstvy uvedený v kap. 2.2.7.1). Jestliže budeme uvažovat, že tento koeficient reprezentuje pouze osmotický tlak barviva, pak se jedná rovněž o konstantu (konstantní koncentrace barviva v nástřiku).

#### 2.2.6.4 Donnanův sterický model , DSPM

Donnanův sterický model vychází z představy porézního, homogenního a nabitého povrchu membrány.

Membrána je pomocí Donnanova sterického modelu charakterizována třemi parametry:

- průměr pórů membrány,  $r_p$ ,
- efektivní tloušťka membrány,  $\delta$ ,
- plošná hustota náboje,  $X_d$ .



Obr. 2.18

Koncentrační profil předpokládaný pro DSPM model

V tomto typu modelů je transport iontů nanofiltrační membránou popsán Nernst-Planckovou rovnicí rozšířenou o konvektivní člen:

$$J_i = -D_{p,i} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i D_{p,i}}{RT} F \frac{d\psi_M}{dx} + K_{C,i} c_i J \quad (98)$$

kde členy na pravé straně rovnice reprezentují transport způsobený difuzí, elektrickým gradientem a konvektivní tokem.

Pro difuzivitu  $i$ -tého iontu v membráně dále platí:

$$D_{p,i} = K_{D,i} D_{0,i} \quad (99)$$

kde  $D_{p,i}$  je difuzivita  $i$ -tého iontu v membráně,

$D_{0,i}$  - difuzivita  $i$ -tého iontu v roztoku při nekonečném zředění,

$J_i$  - intenzita toku  $i$ -tého iontu,

$K_{D,i}, K_{C,i}$  - koeficienty vyjadřující stericou zábranu přestupu iontů membránou (závisí na poměru poloměrů iontů a pórů membrány,  $\lambda$ ).

Rovnice (98) je následně řešena společně s podmínkou elektroneutality v roztoku (rovnice (100)) a v membráně (rovnice (101)) včetně podmínky nulového elektrického proudu (rovnice (102)):

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0 \quad (100)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i C_i = -X_d \quad (101)$$

$$I_c = \sum_{i=1}^n F(z_i J_i) = 0 \quad (102)$$

kde  $X_d$  je povrchová nábojová hustota,

$c_i, C_i$  - koncentrace  $i$ -tého iontu v roztoku a v membráně.

Koncentrace v roztoku a v membráně jsou vzájemně svázány Donnanovým rozdělovacím mechanismem:

$$\left( \frac{\gamma_i C_i}{\gamma_{i,0} c_i} \right) = \phi \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\psi_D\right) \quad (103)$$

kde  $\Delta\psi_D$  je Donnanův potenciál,

$\gamma_i, \gamma_{i,0}$  - aktivní koeficienty složky v membráně, resp. v roztoku,

$\Phi$  - stericý člen, pro který platí  $\phi = \phi(\lambda)$ .

Závislost je vyjádřena (při představě pórů jako svazku kapilár) ve tvaru:

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (104)$$

Pro představu pórů jako štěrbin ve tvaru:

$$\phi_i = 1 - \lambda_i \quad (105)$$

kde  $\lambda_i = \frac{r_i}{r_p}$  (106)

Existuje několik vztahů pro výpočet koeficientů charakterizujících vliv úzkého prostoru na difuzi a konvenci. Tyto rovnice se liší zejména intervalem platnosti a vlastní představou tvaru pórů. Lze najít, např. pro cylindrické póry v rozmezí  $0 < \lambda_i \leq 0,8$  [79], vztahy:

$$\begin{aligned} K_{C,i} &= 1,0 + 0,054\lambda_i - 0,988\lambda_i^2 + 0,441\lambda_i^3 \\ K_{D,i} &= 1,0 + 2,30\lambda_i + 1,154\lambda_i^2 + 2,224\lambda_i^3 \end{aligned} \quad (107)$$

a pro rozmezí  $0,8 < \lambda_i \leq 1$ :

$$\begin{aligned} K_{C,i} &= -6,830 + 19,348\lambda_i - 12,518\lambda_i^2 \\ K_{D,i} &= -0,105 + 0,318\lambda_i - 0,213\lambda_i^2 \end{aligned} \quad (108)$$

Řešení transportu hmoty pomocí Nernst–Planckovy rovnice (98) spočívá v několika krocích. Nejprve je určena koncentrace na membráně využitím rovnice (103), rovnice elektroneutality (101) a znalosti koncentrace složky v roztoku (nástríku). Následně je rovnice (98) numericky integrována přes celou tloušťku membrány. Ze získaných koncentrací složek na permeátové straně membrány lze s využitím rovnic (101) a (103) určit koncentrace složek v permeátu a porovnat tuto hodnotu s hodnotou prvně zvolenou a výpočet dále opakovat.

Řada autorů na základě uvedeného modelu zkoumala závislost náboje membrány na různých parametrech, jako např. hodnotě pH, koncentraci a typu soli. Náboj membrány je určen hodnotou pH v roztoku díky disociaci funkčních skupin materiálu membrány [83]. Výsledky byly shrnuty např. v práci [22], kde je ukázáno, že nejnižší hodnoty rejekce membrána dosáhne v binární směsi v tzv. izoelektrickém bodě, kdy je náboj membrány nulový. Při jakémkoliv náboji brání membrána průchodu stejně nabitého iontu a díky platnosti elektroneutality ani ion opačně nabitý membránou neprochází. Další závislost náboje membrány, která byla sledována, je závislost na koncentraci solí v roztoku. Díky jejich adsorpci na povrchu membrány se totiž náboj membrány výrazně mění. Nejprve jsou adsorbovány aniony díky jejich nižšímu hydratačnímu poloměru. Když ale koncentrace soli překročí určitou hranici, začnou se adsorbovat i kationy a tím absolutní hodnota náboje membrány poklesne [65, 66, 78]. Závislost náboje membrány je pak možné popsat adsorpční izotermou např. Freudlichova typu:

$$X_d = r(c_F)^s \quad (109)$$

Při měření povrchového náboje pomocí tangenciálního „streaming“ potenciálu rozšířili autoři [84] Freudlichovu izotermu o člen vyjadřující změnu dielektrické konstanty v póru. Toto

je způsobeno tím, že měření počítá s dielektrickou konstantou roztoku, ale roztok v póru má tuto hodnotu nižší.

$$X_d = r(c_F)^s \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_F}} \quad (110)$$

Někteří autoři se zabývali i vlivem typu soli [65, 84]. Autoři práce [83] pozorovali vzrůst rejekce a pokles intenzity toku permeátu v závislosti na náboji i pro nepolární látky. Tento efekt přisoudili strukturním změnám, které zapříčinily zmenšení poloměru pórů.

### 2.2.6.5 Donnanův sterický model a dielektrická exkluze

Jedná se vlastně o rozšíření Donnanova sterického modelu. Transport hmoty membránou je také popsán rozšířenou Nernst–Planckovou rovnicí (98). Pomocí podmínek elektroneutality a nulového proudu lze zapsat rovnici (98) pro vyjádření gradientu potenciálu, resp. koncentrace, ve tvaru:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{J}{D_{p,i}} (K_{C,i} C_i - c_{P,i})}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 C_i} \quad (111)$$

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{J}{D_{p,i}} (K_{C,i} C_i - c_{P,i}) - \frac{z_i C_i F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (112)$$

Modelování separace solí s vícemocným kationem (v případě záporně nabitých membrán) ukázala vyšší hodnoty rejekce oproti reálným hodnotám. Toto bylo pozorováno v práci [78] pro  $\text{Ca}^{2+}$  a pro  $\text{Mg}^{2+}$  pak v práci [76]. Možným vysvětlením tohoto jevu je specifická adsorpce vícemocných kationů a tím snížení náboje membrány.

Nevýhodou modelu DSPM byla skutečnost, že náboj membrány nebyl měřen a jednalo se pouze o parametr modelu, který byl výsledkem iterací. Tímto postupem mohlo docházet k maskování dalšího mechanismu separace, což potvrdila i měření náboje membrány pomocí stanovení tangenciálního „streaming“ potenciálu, kdy byly zjištěny jiné hodnoty náboje membrány, než vycházely za použití tohoto modelu. Způsob měření tangenciálního „streaming“ potenciálu lze najít např. v práci [96]. Vysvětlení uvedeného jevu přinesl až další mechanismus rejekce, tzv. dielektrická exkluze. Autoři [79], kteří se tímto mechanismem zabývali, jednoznačně ukázali na nutnost zahrnout tento mechanismus separace do modelu.

Rejekce iontů je podle představy dielektrické exkluze způsobena (oproti Donnanově sterickému modelu) rozdílem dielektrických vlastností, např. mezi nástřikem a roztokem uzavřeným v póru membrány.

V současné době existují 3 druhy uskutečňování dielektrické exkluze [79]:

- Mezi ionty v pórech a materiálem membrány (zanedbávány).
- Vyplyvající z interakce iontů a tzv. imaginárních nábojů. Dielektrická konstanta roztoku v póru  $\varepsilon_p$  je větší než v materiálu membrány (pro polyamid je kolem 3). Vznikají tak elektrostatické interakce mezi náboji iontů a nábojem indukovaným ionty na rozhraní prostředí o různých dielektrických konstantách. Zde je hlavní rozdíl oproti Donnanově separačnímu mechanismu, jelikož tento mechanismus není ovlivněn typem náboje iontů v roztoku (indukovaný náboj má vždy stejné znaménko).
- Změna dielektrické konstanty roztoku uvnitř póru vytvořením polarizované vrstvy na povrchu póru.

Rozdělování iontů na rozhraní nástřík/membrána (rovnice (103)) pro mechanismus dielektrické exkluze lze pak upravit na tvar:

$$\frac{C_i}{c_i} = \phi_i \exp\left(\frac{-z_i F}{RT} \Delta\psi_D\right) \exp\left(\frac{-\Delta W_i}{k_B T}\right) \quad (113)$$

kde  $\Delta W_i$  je solvatační energetická bariéra.

Solvatační energetickou bariéru lze vyjádřit pomocí Bornova modelu jako:

$$\Delta W_i = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi \varepsilon_0 r_i} \left( \frac{1}{\varepsilon_p} - \frac{1}{\varepsilon_F} \right) \quad (114)$$

kde  $e$  je elementární náboj,

$\varepsilon_0$  - permitivita vakua,

$\varepsilon_F, \varepsilon_p$  - dielektrická konstanta v nástříku, resp. póru.

Za předpokladu, že stěna póru je pokryta vrstvou orientovaných molekul vody o tloušťce  $d$ , dielektrické konstantě  $\varepsilon^*$  a vnitřní část póru má dielektrickou konstantu nástříku, lze pro vyjádření  $\varepsilon_p$  napsat vztah [22]:

$$\varepsilon_p = \frac{\int_0^{r_p-d} 2\pi \varepsilon_F r dr + \int_{r_p-d}^{r_p} 2\pi \varepsilon^* r dr}{\pi r_p^2} \quad (115)$$

Integrací pak dostáváme vztah:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_F - 2(\varepsilon_F - \varepsilon^*) \left( \frac{d}{r_p} \right) + (\varepsilon_F - \varepsilon^*) \left( \frac{d}{r_p} \right)^2 \quad (116)$$

Autoři [22] provedli rozsáhlý výzkum závislosti náboje membrány na různých parametrech, jako např. koncentraci, pH, a pro různé typy solí (NaCl, MgCl<sub>2</sub>). Dále zkoumali vliv 3 způsobů (Stokes–Einstein, Born, Pauling) vyjádření poloměru iontů. Navrhli měření permitivity roztoku v póru při izoelektrickém bodě, kdy se neprojevuje náboj membrány.

Mechanismus založený na tvorbě imaginárních nábojů byl zkoumán rovněž v práci [79]. Vyjádření změny permitivity na základě tohoto mechanismu lze nalézt např. v práci [85]. Autoři ale pro vyhodnocení nakonec použili pouze Bornův model (viz rovnice (114)):

$$\Delta W_i = -\frac{r_b}{r_p} \ln \left[ 1 - \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_M}{\varepsilon_p + \varepsilon_M} \exp(2 - r_p \kappa_p) \right] + r_b (\kappa_F - \kappa_p) \quad (117)$$

kde  $\kappa_F, \kappa_p$  jsou inverzní Debyeho délky v roztoku, resp. póru, a  $r_b$  je Bjerrumův poloměr:

$$r_b = \frac{(z_i e)^2}{8\pi \varepsilon_0 \varepsilon_p k_B T} \quad (118)$$

$$\kappa = F \sqrt{\frac{2I}{\varepsilon_0 \varepsilon R T}}$$

### 2.2.6.6 Linearizovaný Donnanův sterický model

Zjednodušení Donnanova sterického modelu navrhli ve své práci autoři [81]. Navržené zjednodušení spočívá v předpokladu lineárního profilu koncentrace přes membránu. Toto zjednodušení umožňuje redukci diferenciální rovnice 1. řádu na algebraickou.

Koncentrační gradient pro sůl typu 1:1 (např. NaCl) je možné zapsat jako:

$$\frac{dC_1}{dx} = \frac{\left( \frac{K_{C,1}J}{D_{p,1}} + \frac{K_{C,2}J}{D_{p,2}} \right) C_1^2}{2C_1 + X_d} + \frac{\left[ \left( \frac{K_{C,1}J}{D_{p,1}} + \frac{K_{C,2}J}{D_{p,2}} \right) X_d - \left( \frac{J}{D_{p,1}} + \frac{J}{D_{p,2}} \right) c_P \right] C_1 - \frac{J}{D_{p,1}} X_d c_P}{2C_1 + X_d} \quad (119)$$

Čitatel rovnice (119) je o řád větší než jmenovatel. Koncentrační gradient je tedy konstantní a tedy i koncentrační profil je lineární (člen s  $c^2$  je relativně malý). Je možné zapsat zjednodušení:

$$\frac{dC_1}{dx} = \frac{\Delta C_1}{\Delta x} = \frac{C_1(\Delta x) - C_1(0)}{\Delta x} \quad (120)$$

$$C_{1,prum} = \frac{C_1(0) + C_1(\Delta x)}{2} \quad (121)$$

S využitím rovnic (120) a (121) lze rovnici (119) přepsat na tvar:

$$\frac{dC_1}{dx} = \frac{\left(\frac{K_{C,1}J}{D_{p,1}} + \frac{K_{C,2}J}{D_{p,2}}\right) C_{1,prum}^2}{2C_{1,prum} + X_d} + \frac{\left[\left(\frac{K_{C,1}J}{D_{p,1}} + \frac{K_{C,2}J}{D_{p,2}}\right) X_d - \left(\frac{J}{D_{p,1}} + \frac{J}{D_{p,2}}\right) c_P\right] C_{1,prum} - \frac{J}{D_{p,1}} X_d c_P}{2C_{1,prum} + X_d} \quad (122)$$

Toto vyjádření je možné zjednodušit zavedením Pecletova kritéria pro každý ion. S použitím Hagen–Poiseuillova vztahu pro vyjádření toku rozpouštědla póry lze Pecletovo kritérium zapsat ve tvaru:

$$Pe_i = \frac{K_{C,i}J\Delta x}{D_{p,i}} = \frac{K_{C,i}\Delta x}{D_{p,i}} \left(\frac{r_p^2 \Delta P_{ef}}{8\mu\Delta x}\right) = \frac{K_{C,i}r_p^2 \Delta P_{ef}}{8\mu D_{p,i}} \quad (123)$$

kde  $\Delta P_{ef}$  je efektivní tlakový rozdíl.

Spojení rovnic (122) a (123) vede k explicitnímu vyjádření koncentrace na permeátové straně membrány  $c_P$  ve tvaru:

$$c_P = \frac{(Pe_1 + Pe_2)C_{1,prum}^2 + (Pe_1 + Pe_2)C_{1,prum} - (2C_{1,prum} + X_d)\Delta C_1}{\left(\frac{Pe_1}{K_{C,1}} + \frac{Pe_2}{K_{C,2}}\right) C_{1,prum} + \frac{Pe_1}{K_{C,1}} X_d} \quad (124)$$

Z rovnice (124) a s přihlédnutím k rovnici (123) vyplývá, že koncentrace v permeátu není závislá na tloušťce membrány.

Další postup v řešení tohoto modelu je již obdobný jako v případě klasického Donnanova sterického modelu s rozšířením (příp. i bez rozšíření) o dielektrickou exkluzi. Koncentrace na membráně je v rovnováze s koncentrací v roztoku. Donnanův potenciál je pro každý ion stejný, avšak na druhé straně membrány může nabývat odlišné hodnoty.

### 2.2.6.7 Donnanův sterický model pro nepolární látky

Jedním z parametrů modelů založených na rozšířené Nernst–Planckově rovnici jsou velikost poloměru póru,  $r_p$ , a poměr tloušťky aktivní vrstvy k porositě. Obě tyto veličiny je možno stanovit na základě experimentů s nepolárními látkami, nejčastěji s cukry (glukóza, sacharóza, apod.), glycerolem a polyethylenglykoly (PEG). Použití nenabitých látek eliminuje vliv náboje membrány a umožní zjednodušení Nernst–Planckovy rovnice na vyjádření algebraické rovnice. Získá se tak vztah pro skutečnou rejekci ve tvaru:

$$R_{real} = 1 - \frac{c_P}{c_M} = 1 - \frac{\phi K_C}{1 - [(1 - \phi K_C) \exp(Pe)]} \quad (125)$$

kde Pecletovo kritérium je uváděno ve tvaru:

$$Pe_i = \frac{K_{C,i}J\Delta x}{D_{p,i}A_k} = \frac{K_{C,i}J\Delta x}{K_{D,i}D_{p,\infty}A_k} \quad (126)$$

Sterický rozdělovací koeficient,  $\Phi$ , koeficienty pro bráněnou konvekci,  $K_{C,i}$ , a difuzi  $K_{D,i}$ , jsou odlišné pro dvě základní představy porézní struktury (štěrbinové póry nebo póry jako svazek kapilár, tzv. cylindrické póry).

Sterické koeficienty pro jednotlivé geometrie pórů jsou uvedeny ve tvaru rovnic (104) a (105). Pro zjištění koeficientů pro bráněnou difuzi a konvekci existuje několik vztahů, které se liší jak z hlediska použité geometrie pórů, tak intervalem platnosti [97].

Hagen - Poiseuillovu rovnici pro obě představy tvaru pórů lze najít v práci [86]:

Pro štěrbinové póry:

$$J = L_p\Delta P = \frac{r_p^2}{3\mu(\Delta x/A_k)}\Delta P \quad (127)$$

Pro kruhové póry:

$$J = L_p\Delta P = \frac{r_p^2}{8\mu(\Delta x/A_k)}\Delta P \quad (128)$$

Dosazením Hagen - Poiseuillovu rovnice do Pecletova kritéria (rovnice (126)), zůstává v rovnici (125) jediná neznámá, tj. poloměr pórů. Jeho velikost je možné získat iterací a minimalizováním vhodné opravné funkce. Poměr tloušťky membrány k porositě,  $\Delta x/A_k$ , se určí dosazením do rovnice (127), nebo rovnice (128), podle zvolené geometrie.

### 2.2.6.8 Modely založené na nerovnovážné termodynamice

Model pohlíží na membránu jako na „černou skříňku“. Transport hmoty přes membránu je popsán pomocí nerovnovážné termodynamiky.

Transport rozpuštěné látky membránou lze vyjádřit jako součet difuzního a konvektivního toku. Hnací silou difuzního toku je koncentrační gradient. Rozdíl tlaků nad a pod membránou je hnací silou toku konvektivního. Tok složek lze popsat následujícími rovnicemi:

$$J = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (129)$$

$$J_S = P(c_M - c_P) + (1 - \sigma)J_{c_{prum}} \quad (130)$$

kde  $L_p$  je permeabilita čisté vody,

$P$  - permeabilita rozpuštěné látky.



Při vysokých koncentracích na obou stranách membrány je nutné rovnici (130) uvažovat v diferenciálním tvaru:

$$J_S = -P' \left( \frac{dc}{dx} \right) + (1 - \sigma)Jc \quad (131)$$

kde  $P'$  je lokální permeabilita rozpuštěné látky (soli), pro kterou platí:

$$P' = P\Delta x \quad (132)$$

kde  $x$  je lineární rozměr ve směru tloušťky membrány.

Integrací rovnice (131) přes celou tloušťku membrány lze pak získat vztah pro skutečnou rejekci:

$$R_{real} = 1 - \frac{c_P}{c_M} = \frac{\sigma \left[ 1 - \exp \left( -\frac{1 - \sigma}{P} J \right) \right]}{1 - \sigma \exp \left( -\frac{1 - \sigma}{P} J \right)} \quad (133)$$

Z rovnice (133) je zřejmé, že rejekce roste s rostoucím průtokem permeátu a dosahuje limitní hodnoty  $\sigma$  při nekonečně velkých průtocích permeátu, při kterých lze zanedbat difuzní tok. Pak lze konstatovat, že reflexní koeficient  $\sigma$  charakterizuje podíl konvekce. Maximální hodnota reflexního koeficientu, tj.  $\sigma = 1$ , naopak udává, že transport hmoty konvekci je zcela eliminován [89].

Existuje tedy limitní rejekce  $R_{lim} = \sigma$  při nekonečně velkých průtocích ( $Pe \rightarrow \infty$ ), pro kterou lze na základě rovnice (125) odvodit vztah:

$$R_{lim} = \sigma = 1 - \phi K_C \quad (134)$$

Parametry rovnice (133) lze získat vyhodnocením experimentální závislosti rejekce na intenzitě toku permeátu  $R = f(J)$ . Parametr  $L_P$  lze získat vyhodnocením závislosti  $J = f(\Delta P)$  pro čistou vodu. Rovnice (129) přechází na tvar:

$$J = L_P \Delta P \quad (135)$$

Autoři [90] rozšířili rovnici (133) o závislost permeability na koncentraci na straně nástřiku (viz rovnice (91)).

Modifikovaný vztah pro rejekci lze pak uvést ve tvaru:

$$R_{real} = 1 - \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \exp \left( \frac{(\sigma - 1)J}{\alpha c_F^\beta c^{*-\beta}} \right)} \quad (136)$$

Model Spiegler–Kedemové byl původně odvozen pro binární směsi elektricky nenabitých částic (např. voda–cukr). Autoři [91] aplikovali tento model na systém voda–barvivo–sůl za předpokladu Donnanovy rovnováhy mezi nástřikem a povrchem membrány.

Rejekci soli pro systém voda–barvivo–sůl pak lze vyjádřit pomocí vztahu, který byl rozšířen o závislost permeability soli na koncentraci:

$$R_{real,S} = 1 - \frac{(1 - \sigma_S) \left(1 + \frac{z_B c_{F,B} M_S}{c_{F,S} M_B}\right)^{0,5}}{1 - \sigma_S \exp\left(\frac{(\sigma_S - 1)J}{\alpha_S c_{F,S}^\beta c^{*-\beta}}\right)} \quad (137)$$

kde  $z_B$  je počet nábojů anionu barviva za předpokladu úplné disociace,  
 $M$  - molární hmotnost.

Vyhodnocením experimentální závislosti rejekce NaCl na koncentraci NaCl ( $c_{M,S}$ ) u stěny membrány a intenzitě toku permeátu ( $J_V$ ) pro určitou koncentraci barviva ( $c_{M,B}$ ), lze získat parametry modelu  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\sigma$ .

Autor [92] předpokládá i závislost reflexního koeficientu  $\sigma$  na koncentraci ve tvaru:

$$\sigma = 1 - \omega \left(\frac{c_{F,S}}{c^*}\right)^\theta \quad (138)$$

kde  $\omega$  a  $\theta$  jsou parametry závislosti.

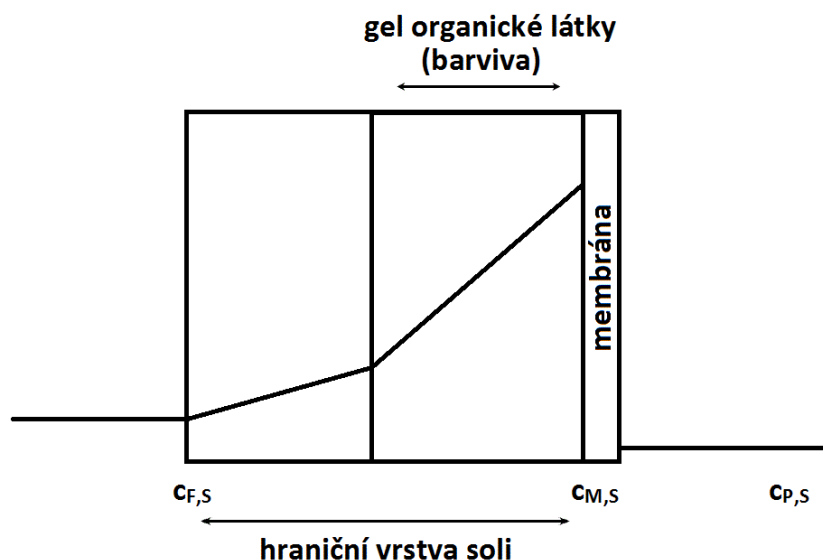
#### 2.2.6.9 Model gelové vrstvy

Tento model předpokládá tvorbu gelové vrstvy barviva u membrány. V tomto případě nejde o samostatný model popisující rejekci, ale o model popisující vliv zadržované látky (vytvářející gel na povrchu membrány) na rejekci v binární směsi. Autoři [93] popsali takovýto přestup hmoty kontrolovaný gelovou vrstvou dalším koeficientem přestupu hmoty. Obecný koncentrační profil pro takto navrženou gelovou vrstvu je znázorněn na Obr. 2.19. Průměrný koeficient přestupu hmoty lze napsat ve tvaru:

$$\frac{1}{k_{prum}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_{gel}} \quad (139)$$

kde index „prum“ značí výslednou průměrnou hodnotu koeficientu přestupu hmoty, která se skládá z přestupu hmoty v roztoku ( $k$ ) a z přestupu hmoty v gelové vrstvě barviva ( $k_{gel}$ ).

Podle tohoto přístupu intenzita toku permeátu neklesá jen s nárůstem osmotického tlaku, ale také s třením v gelové vrstvě.



Obr. 2.19 Znárodnění koncentračního profilu v případě tvorby gelové vrstvy.

Autoři [55] využili tohoto postupu při vývoji svého vlastního modelu. Koncentraci barviva a soli vyjádřili na základě filmového modelu (viz kap. 2.2.5).

Upravený filmový model pro gelovou vrstvu (viz Obr. 2.19) barviva, resp. pro sůl, lze zapsat ve tvaru:

$$\frac{c_{M,B} - c_{P,B}}{c_{F,B} - c_{P,B}} = \exp\left(\frac{J}{k_B}\right) \quad (140)$$

$$\frac{c_{M,S} - c_{P,S}}{c_{F,S} - c_{P,S}} = \exp\left(\frac{J}{k_S} + \frac{J}{k_{GEL,S}}\right) \quad (141)$$

Pro barvivo předpokládáme  $R=1$ , a proto lze rovnici (140) přepsat na tvar:

$$c_{M,B} = c_{F,B} \exp\left(\frac{J}{k_B}\right) \quad (c_{P,B} \cong 0) \quad (142)$$

Úpravou rovnice (141) získáme rovnici pro vyjádření koncentraci soli na membráně při uvažování pouze koncentrační polarizace:

$$c_{M,S} = c_{P,S} + (c_{F,S} - c_{P,S}) \exp\left(\frac{J}{k_S} + \frac{J}{k_{GEL,S}}\right) \quad (143)$$

Koncentrace na membráně:

$$C_S^2 = c_{M,S}(c_{M,S} + z c_{M,B}) \quad (144)$$

Dosazením rovnice (142) a (143) do rovnice Donnanovy rovnováhy ve tvaru rovnice (144) obdržíme vztah pro koncentraci soli na povrchu membrány v případě vytvoření gelové vrstvy, za uvažování koncentrační polarizace jak soli i barviva a za předpokladu ustavení Donnanovy rovnováhy ve tvaru:

$$C_S^2 = \left[ c_{P,B} + (c_{F,S} - c_{P,S}) \exp\left(\frac{J}{k_{prum}}\right) \right] \times \left\{ \left[ c_{P,B} + (c_{F,S} - c_{P,S}) \exp\left(\frac{J}{k_{prum}}\right) \right] + z c_{F,B} \exp\left(\frac{J}{k_B}\right) \right\} \quad (145)$$

Uspořádáním můžeme získat:

$$C_S = \frac{c_{F,S} \{ \exp[J(1-\sigma)/P] - \sigma \}}{(1-\sigma) \exp[J(1-\sigma)/P]} = \frac{c_{F,S}}{1 - R_{S,binar}} \quad (146)$$

kde  $R_{S,binar}$  značí rejekce soli v binární směsi.

Následně pak autoři [55] dospěli k závislosti pozorované rejekce v ternárnímu systému voda–sůl–barvivo na rejekci soli v binární směsi ve tvaru:

$$R_{obs,S} = 1 - (1 - R_{S,binar}) \alpha^* \left[ 1 + \frac{z c_{F,B}}{\alpha^* c_{F,S}} \exp\left(\frac{J}{k_B}\right) \right]^{0,5} \quad (147)$$

kde  $\alpha^*$  je koeficient vlivu gelové polarizace na odstraňování soli, který lze vyjádřit:

$$\alpha^* = \frac{c_{P,S}}{c_{F,S}} + \exp\left(\frac{J}{k_{prum}}\right) - \frac{c_{P,S}}{c_{F,S}} \exp\left(\frac{J}{k_{prum}}\right) \quad (148)$$

Autoři [55] dodávají, že i když je hodnota  $\alpha^*$  závislá teoreticky na  $R_{obs}$  a  $J$ , tak experimenty s použitými koncentracemi soli a barviva toto nedokazují. Za předpokladu, že  $\alpha^*$  a  $k_B$  jsou konstanty, jedná se o jednoduchý model popisu přestupu hmoty membránou. Vlastní řešení modelu tedy spočívá v určení závislosti rejekce soli na její koncentraci v binární směsi a v řešení rovnice (147) se 2 neznámými  $\alpha^*$  a  $k_B$ . Z experimentů autorů [55] vyplývá závislost  $\alpha^*$  na poměru koncentrace barviva a soli v nástřiku ve tvaru:

$$\alpha^* = \beta^* \frac{c_{F,B}}{c_{F,S}} + \gamma^* \quad (149)$$

kde  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  jsou empirické konstanty a  $\gamma^*$  byla pro všechny pokusy rovna přibližně 1.

Autoři [94] se zaměřili na vliv hodnot pH, tlakového rozdílu a podélné rychlosti na separaci. Bylo zjištěno, že při změně podélné rychlosti jsou změny v rejekci a intenzitě toku permeátu výraznější pro nižší koncentrace soli v nástřiku díky zvýšené adsorpci barviva na membráně při nižší iontové síle. Výsledky navíc ukazují výbornou shodu s experimentálními daty. Autoři [94] porovnávali také zjištěná experimentální data s modelem Perry a Lindera [91]. U tohoto modelu se ale rozdíl od experimentů zvyšuje s klesající hodnotou podélné rychlosti, což je způsobeno vyšším projevem koncentrační polarizace, kterou tento model nezahrnuje.

V práci [95] se autoři zabývali vlivem dalších chemikálií na separační výkon. Tyto výsledky prokládali navrženým modelem. K neutralizaci zásaditých nástřiků (po přidavku

NaOH a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) použili 2 různé kyseliny (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Neutralizace kyselinou HCl se ukázala jako výhodnější, jelikož membrána pak vykazovala vyšší intenzitu toku permeátu a nižší rejekci chloridů, což je výhodné.

## 2.2.7 Modely popisující intenzitu toku permeátu

Tento typ modelů bývá pevně implementován v modelech popisujících transport hmoty membránou. Může se jednat o Hagen–Poiseuillovu rovnici používanou u DSPM modelu, samotný filmový model (viz kap. 2.2.5) používaný většinou k popisu koncentrační polarizace, příp. osmotický model (viz kap. 2.2.6.1, rovnice (79)). V další části je uveden ještě jeden typ modelu, který je nejčastěji využíván pro popis MF/UF procesů, ale našel své uplatnění i u NF při popisu separace organických barviv.

### 2.2.7.1 Model sériově řazených odporů

Model sériově řazených odporů vychází z obecně platného předpokladu, že rychlost děje je přímo úměrná hnací síle a nepřímo úměrná odporu působícímu proti tomuto ději. U tlakových membránových procesů je hnací silou tlakový rozdíl nad a pod membránou zmenšený o rozdíl osmotického tlaku; odporem, který působí proti ději je např. odpor membrány, popř. tzv. mezní vrstvy. Rychlostí děje je uvažován výkon zařízení, který je dán intenzitou toku permeátu  $J$ .

Stanovení odporu působícímu proti průběhu děje vychází z předpokladu, že odpor je soustředěn do mezní vrstvy u membrány a následně i odporu vlastní membrány při difuzi roztoku přes membránu. Celkový odpor je tedy dán součtem odporu mezní vrstvy a odporu membrány. Intenzitu toku permeátu lze vyjádřit ve tvaru:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_M + R_{MV})} \quad (150)$$

kde  $J$  je intenzita toku permeátu,

$\Delta P$  - tlakový rozdíl nad a pod membránou,

$\Delta \pi$  - rozdíl osmotických tlaků mezi nástřikem a permeátem,

$R_M$  - odpor čisté membrány,

$R_{MV}$  - odpor mezní vrstvy,

$\mu$  - dynamická viskozita rozpouštědla.

Odpor mezní vrstvy,  $R_{MV}$ , souvisí s vlivem koncentrační polarizace,  $R_{CP}$ , blokováním pórů membrány,  $R_{FO}$ , příp. s tvorbou filtračního koláče,  $R_C$ .

Rovnice (150) pak přechází na tvar:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_M + R_{CP}R_{FO} + R_C)} \quad (151)$$

V práci [53] autoři předpokládají vliv odporu adsorbovaného barviva, který lze vyjádřit na základě koncentrace na membráně ve tvaru:

$$R_{ADS} = k_0 c_M \quad (152)$$

Koncentrace barviva u membrány je pak dána rovnicí (41) odvozenou z filmového modelu (viz kap. 2.2.5). Autoři [53] předpokládají ještě další odpor, tj. odpor koncentrační vrstvy, který je ovlivněn tokem rozpouštědla. Autoři [53] pak uvádějí vztah pro tento odpor ve tvaru:

$$R_{CP} = \left( \frac{\Delta \pi}{\Delta P - \Delta \pi} \right) (R_M + R_{ADS}) R_{CP} = \left( \frac{\Delta \pi}{\Delta P - \Delta \pi} \right) (R_M + R_{ADS}) \quad (153)$$

Celkový odpor je pak dán součtem odporu membrány, adsorbované vrstvy barviva a koncentrační vrstvy.

$$R_{CELKOVY} = R_M + R_{CP} + R_{ADS} \quad (154)$$

Výsledná rovnice popisující intenzitu toku permeátu přechází na tvar:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_M + R_{CP} + R_{ADS})} \quad (155)$$

## 2.2.8 Diafiltrace

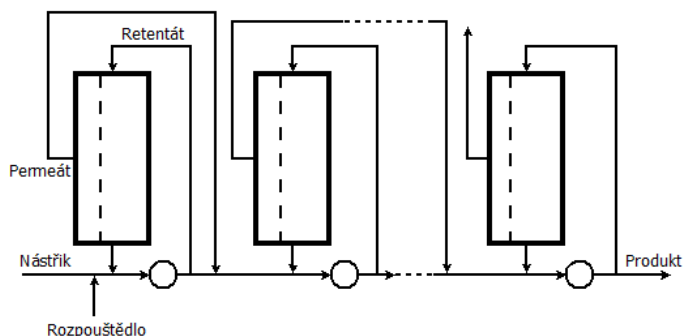
Tlakové membránové procesy lze v principu provozovat ve dvou základních provedeních: zkoncentrování nástřiku nebo jeho diafiltrace. Při diafiltraci se odváděný permeát obsahující nízkomolekulární látky nahrazuje čistým rozpouštědlem. V případě odsolování barviv se odváděný roztok soli nahrazuje čistou vodou. Diafiltraci lze provozovat v kontinuálním nebo diskontinuálním uspořádání.

### 2.2.8.1 Kontinuální diafiltrace

Podle vzájemného toku suroviny a rozpouštědla lze kontinuální diafiltraci rozdělit na dvě základní uspořádání, tj. souproudé a protiproudé uspořádání.

- **Souproudá kontinuální diafiltrace**

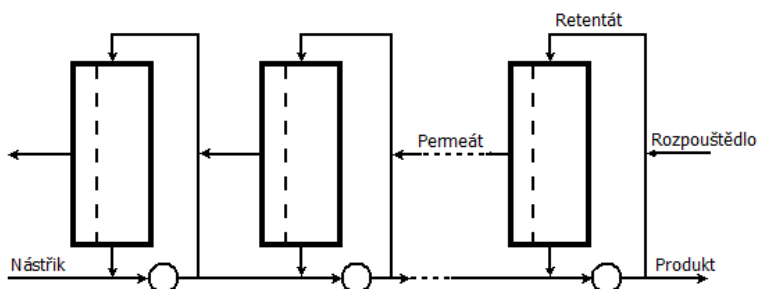
Při souproudém provádění diafiltrace se rozpouštědlo přivádí jako surovina do prvního stupně diafiltrace. Z každého stupně se odebrává část retentátu, který slouží jako surovina pro další stupeň. Permeát slouží jako „rozpouštědlo“ pro následující stupeň diafiltrace (viz Obr. 2.20).



Obr. 2.20 *Souproudá kontinuální diafiltrace*

- **Protiproudá kontinuální diafiltrace**

Při tomto provedení se rozpouštědlo přivádí do posledního stupně. Permeát se používá jako rozpouštědlo pro předchozí stupeň diafiltrace (viz Obr. 2.21).



Obr. 2.21 *Protiproudá kontinuální diafiltrace*

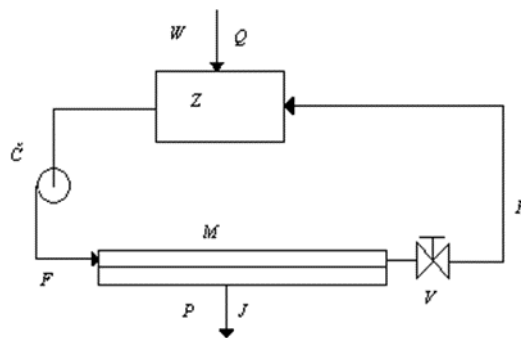
Zkušenosti z praxe ukazují, že spotřeba rozpouštědla při souproudé kontinuální diafiltraci je vždy vyšší než u diafiltrace diskontinuální. S rostoucím počtem stupňů sice spotřeba rozpouštědla klesá, ale současně rostou významně náklady související s plochou membrán.

U protiproudé kontinuální diafiltrace je při dostatečně vysokém počtu stupňů spotřeba rozpouštědla nižší než u diskontinuální diafiltrace. Díky vysokým investičním nákladům (nákup membrán, zařízení, atd.) je toto uspořádání výhodné pouze tehdy, je-li používané rozpouštědlo drahé.

Na základě výše uvedených poznatků je další text věnován pouze diafiltraci diskontinuální (menší plocha membrány, levné rozpouštědlo, atd.) [4].

### 2.2.8.2 Diskontinuální diafiltrace

Schematické uspořádání diskontinuální diafiltrace je znázorněno na Obr. 2.22. Surovina je na začátku operace předložena do zásobníku (Z) a v průběhu operace již není dále přiváděna. Surovina je pomocí čerpadla (Č) čerpána jako nástřik (F) do membránového modulu (M). Potřebný tlakový rozdíl je získán regulačním ventilem umístěným za membránovým modulem. Z modulu vystupují dva kapalné proudy. Jedním z proudů je permeát (P) o intenzitě toku  $J$ . Druhým proudem je retentát (R), který je částečně ochuzen o rozpouštědlo a nízkomolekulární látky. Retentát je vrácen zpět do zásobníku. Místo odváděného permeátu (P) se do zásobníku čerpá čisté rozpouštědlo (W) o objemovém průtoku  $Q$ .



Obr. 2.22 Schéma diskontinuální diafiltrace

Proces diskontinuální diafiltrace lze ještě rozdělit podle režimu přivádění čistého rozpouštědla na tři základní způsoby:

- s konstantním objemem vsádky,
- s proměnným objem vsádky,
- s diskontinuálním přidáváním rozpouštědla.

Při provádění vsádkové diafiltrace s konstantním objemem vsádky se do zásobníku čerpá stejné množství rozpouštědla, jako bylo odčerpané množství permeátu, čímž se udržuje konstantní objem v zásobníku. Při druhém provedení se přivádí jen určitý poměr čistého rozpouštědla k odčerpanému permeátu. Tím dochází k poklesu objemu v zásobníku a zkoncentrování vysokomolekulární složky v něm. Třetí postup se vlastně skládá ze dvou procesů, tj. prosté nanofiltrace a ředění. V první fázi se provede nanofiltrace vsádky (její zahuštění). Následně je



přidáno zpravidla stejné množství rozpouštědla, jako bylo odčerpané množství permeátu. Tyto dva procesy tvoří jeden diafiltrační stupeň. Popsané kroky se opakují tak dlouho, dokud není dosažena požadovaná koncentrace soli v nástřiku (tj. čistota produktu).

V principu je ale možné použít i jiný režim přidávání rozpouštědla tak, aby byl proces optimální [23].

### 2.2.8.3 Matematický model diafiltrace

Tento model zahrnuje všechny možnosti uvedené v kap. 2.2.8.2 [23]. Změnu toku permeátu je možné napsat ve tvaru:

$$\frac{dV_P}{d\tau}(\tau) = J(\tau)A \quad (156)$$

Obdobně lze vyjádřit i objem kapaliny vstupující do zásobníku:

$$\frac{dV_D}{d\tau}(\tau) = Q + \alpha' \frac{dV_P}{d\tau}(\tau) \quad (157)$$

Změna objemu v zásobníku může být vyjádřena ve tvaru:

$$\frac{dV_F}{d\tau}(\tau) = \frac{dV_D}{d\tau}(\tau) - \frac{dV_P}{d\tau}(\tau) \quad (158)$$

Následně uvažováním dvousložkového systému lze napsat látkovou bilanci ve tvaru:

$$\frac{d}{d\tau} V_F(\tau) c_{F,i}(\tau) = \frac{dV_D}{d\tau}(\tau) c_{D,i}(\tau) - \frac{dV_P}{d\tau}(\tau) c_{P,i}(\tau) \quad \text{pro } i = 1, 2 \quad (159)$$

Dosazením rovnice (156) do (157) dostaneme vztah:

$$\frac{dV_D}{d\tau}(\tau) = Q + \alpha' J(\tau)A \quad (160)$$

Spojením rovnic (156) a (160) a dosazením do rovnice (158) obdržíme:

$$\frac{dV_F}{d\tau}(\tau) = Q - (1 - \alpha') J(\tau)A \quad (161)$$

S použitím pravidla o rozpisu diferenciálu součinu, lze rovnici (159) přepsat na tvar:

$$\frac{dV_F(\tau)}{d\tau} c_{F,i}(\tau) + \frac{d c_{F,i}(\tau)}{d\tau} V_F(\tau) = \frac{dV_D}{d\tau}(\tau) c_{D,i}(\tau) - \frac{dV_P}{d\tau}(\tau) c_{P,i}(\tau) \quad (162)$$

Dosazením rovnic (156), (160) a (161) získáme vztah:

$$V_F(\tau) \frac{d c_{F,i}(\tau)}{d\tau} = J(\tau)A [\alpha' c_{D,i}(\tau) + c_{P,i}(\tau) + (1 - \alpha') c_{F,i}(\tau)] + Q [c_{D,i}(\tau) - c_{F,i}(\tau)] \quad (163)$$

S použitím definice rejeckce (rov. (8)) je možné přepsat rovnici (163) na tvar:

$$V_F(\tau) \frac{dc_{F,i}(\tau)}{d\tau} = J(\tau)A[\alpha' c_{D,i}(\tau) + (R_i - \alpha')c_{F,i}(\tau)] + Q[c_{D,i}(\tau) - c_{F,i}(\tau)] \quad (164)$$

S použitím počátečních podmínek:

$$\begin{aligned} V_F(0) &= V_F^0 \\ c_{F,i}(0) &= c_{F,i}^0 \end{aligned} \quad (165)$$

a rovnic (161) a (164) je pak možné získat objem vsádky, resp. koncentraci složek, v zásobníku.

### 3 Rozbor problému a stanovení cílů práce

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, tématu odsolování (separaci) barviv je věnována celá řada článků. Většina těchto článků je ale primárně zaměřena na nízké koncentrace barviv a tedy na uplatnění membránových separací při čištění odpadní vody, příp. při separaci vyčerpaných barvicích lázní.

Dostupných článků týkajících se odsolování barviv při vyšších koncentracích je nízký počet. Prvotní prací týkající se odsolování organického barviva je práce [65]. Zde autoři použili vsádkový modul a testovali pouze jednu membránu. V práci [65] je rovněž uveden matematický model diafiltrace, která vychází ze tří kroků (předkoncentrování, diafiltrace a zkoncentrování na finální koncentraci barviva), kdy vlastní diafiltrace je prováděna za konstantního objemu vsádky. Ze závěru práce [65] vyplývá, že pro diafiltraci je nejvýhodnější použít nejvyšší koncentraci barviva. Autoři [65] však testovali pouze maximální koncentraci barviva 25 g/l. V článku [5] autoři popisují reálnou výrobu organického barviva, bohužel již ale chybí bližší popis použitých membránových modulů, resp. jejich porovnání. V práci [55] se autoři snaží postihnout vliv řady provozních parametrů na vlastní separaci směsi sůl–barvivo. Separace je prováděna pouze na jednom typu membrány. V práci [55] není zahrnut proces vlastní diafiltrace. Autoři v práci [14] přináší inovativní pohled na separaci barviv, kdy používají ultrafiltrační membrány a celý proces provádějí jako dvoustupňový, čímž eliminují nižší rejekci barviva UF membránou. Autoři [14] se zmiňují o různých způsobech diafiltrace a na základě získaných výsledků shrnují jednotlivé varianty. Matematickému modelu diafiltrace je věnována např. práce [23], ve které však autoři neprováděli separaci směsi sůl–barvivo, ale pouze směs sacharózy a soli.

Cílem této práce bylo tedy provést podrobné studium procesu odsolování organických barviv na spirálně vinutých membránových modulech. Za tímto účelem byly stanoveny dílčí cíle:

- Charakterizovat testované membrány a následně vybrat vhodné pro separační proces.
- Provést diafiltraci tří barviv za zvolených podmínek, porovnat membrány (moduly) a zvolit nejvhodnější variantu.
- Zjistit vliv odsolování na membrány, tj. zejména vliv zanášení na intenzitu toku demineralizované vody a rejekci NaCl.
- Navrhnout matematický model pro použitý typ diafiltrace a ověřit jeho vhodnost ve srovnání s experimentálními daty.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité membrány (moduly)

Při měřeních bylo používáno sedm typů nanofiltračních membrán různých výrobců. Základní parametry membrán jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4 Základní parametry používaných membrán

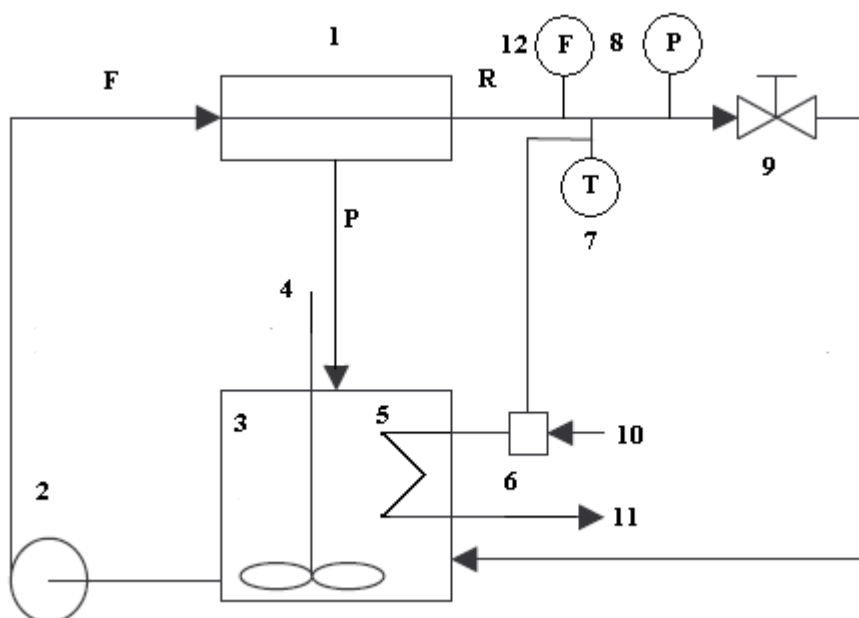
Název	Označení	Výrobce	Materiál	Plocha (m <sup>2</sup> )
ESNA 1 LF2 2540	Esna 1	Hydranautics	PA	2,4*
TR60-2540	TR 60	Ropur	PA	2,5*
CSM NE 2540-70	NF 70	CSM/Saehan	PA	2,5
Desal 5 DK1072	Desal 5DK	GE-Osmonics	PA	2,6
NF 90 2540	NF 90	Filmtec	PA	2,6
NF 270 2540	NF 270	Filmtec	PA	2,6
XN 45 2540	XN 45	TriSep	PA	2,4

Pozn.: \* údaje nejsou od výrobce dostupné; byly experimentálně zjištěny, příp. odhadnuty podle podobného modulu výrobce.

V práci [98] autoři testovali pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) celkem 17 RO a NF membrán, na jejich základě membrány rozdělili do několika skupin podle charakteru aktivní vrstvy. Základní rozdělení bylo na aromatické polyamidy a alifaticko-aromatické polyamidy. Mezi aromatické polyamidy se z testovaných membrán řadí membrána NF 90. Mezi membrány založené na piperazinu (alifaticko–aromatické) autoři [98] zařadili membrány NF 270, NF 70 a Desal 5DK. Tyto membrány autoři ještě dále rozdělili podle toho, zda není nějakým způsobem aktivní vrstva modifikována. U membrány NF 270 autoři nepředpokládají žádnou modifikaci, u membrány NF 70 předpokládají úpravu polyvinil alkoholem (povlak z PVA) a u membrány Desal 5DK pouze uvádějí, že k určité modifikaci povrchu dochází, ale nejsou schopni určit k jakému typu. U membrány XN 45 lze na stránkách výrobce dohledat, že se jedná o piperazinový typ membrány (alifaticko–aromatický). U ostatních membrán se materiálové složení nepodařilo získat. Avšak z experimentálně stanovených rejekcí NaCl lze usuzovat, že membrána TR 60 je rovněž alifaticko–aromatického typu.

## 4.2 Experimentální zařízení

Experimenty byly realizovány na nanofiltračním zařízení, které je schematicky znázorněno na Obr. 4.1. Nástřik byl ze zásobní nádrže 3, míchané šnekovým míchadlem 4, čerpán čerpadlem 2 (Wanner Engineering, Inc.; typ Hydracell G13) do membránového modulu 1. Potřebný tlakový rozdíl byl nastavován přivřením regulačního ventilu 9. Permeát  $P$ , stejně jako retentát  $R$ , byl veden zpět do zásobní nádrže. Za modulem (před regulačním ventilem) byl snímán tlak čidlem 8 a průtok čidlem 12. Teplota, snímaná čidlem 7, byla řídicí veličinou pro regulaci teploty v zásobní nádrži pomocí měděné průtokové chladicí spirály 5. Maximální objem zásobní nádrže byl  $53 \text{ dm}^3$ . Zadrž ostatních částí (čerpadlo, modul, armatury) byla přibližně  $2 \text{ dm}^3$ .



Obr. 4.1 Schéma experimentální nanofiltrační jednotky

## 4.3 Použité chemikálie

Při měření byla používána demineralizovaná voda připravena na iontoměničích (anex: Wofatit-SBH, katex: Wofatit-KPS), jejíž vodivost se pohybovala v rozmezí  $4\text{--}15 \mu\text{S/cm}$ . Později byla demineralizovaná voda připravena na aparatuře (Obr. 4.1), na které byla prováděna vlastní měření (za použití membrány NF 90). Nástřikem pro její přípravu byla v poloprovozu dostupná procesní voda s vodivostí v rozmezí  $650\text{--}700 \mu\text{S/cm}$ . Vodivost takto připravené demineralizované vody byla v rozmezí  $10\text{--}15 \mu\text{S/cm}$ . Pro stanovení kalibračních křivek se používala voda připravená reverzní osmózou na zařízení DEMIWA 5ro (vodivost byla  $2\text{--}$

8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Další používané chemikálie byly NaCl,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , které byly používány pro charakterizaci membrán a pro diafiltrační experimenty. Čistota chemikálií byla p.a.

Pro charakterizaci membrán byly využity také nepolární látky. Jednalo se o glycerol, glukózu a sacharózu. Čistota těchto chemikálií byla rovněž p.a.

Pro krátkodobější uchování membrán byl používán disiřičitan sodný (0,5 % roztok) a pro dlouhodobější uchování membrán byla použita chemikálie s obchodním názvem MITON vyráběná firmou VÚOS, a.s. Disiřičitan sodný lze používat na maximálně měsíc s týdenním kontrolováním pH a posléze musí být skladovací roztok vyměněn. Při této práci byl používán pro víkendová odstavení aparatury s vloženou membránou. Při dlouhodobějším skladování spojeném s vyjmutím membrány a jejím uložením do pouzdra byl používán 0,1–0,2 % roztok MITONU, v kterém lze membránu skladovat až po dobu 6 měsíců.

- **Barviva**

Při diafiltračních experimentech byly používány barviva ze skupiny Ostazin H dodané firmou Synthesia, a.s.. Jedná se o barviva ze skupiny monochlortriazinových barviv určených pro textilní tisk (barvení celulózy). Tento typ barviv vykazuje vysokou rozpustnost jak v horké, tak studené vodě. Díky své nižší reaktivitě vykazují rovněž vyšší stálost ve vodě (nepodléhají snadno hydrolýze). Barvení celulózy probíhá v zásaditém prostředí. Při chemické reakci dojde k uvolnění halogenidové kyseliny a alkalické prostředí zlepši výtěžnost. Reaktivitu při barvení je možné zvýšit použitím silnější alkálie.

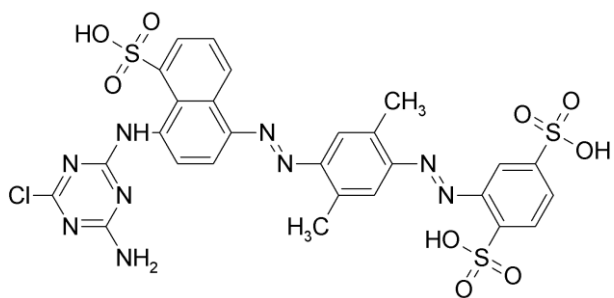
Parametry barviv použitých v této práci jsou následující:

- Ostazinová hněď H4R 40 TEK (C.I. Reactive Orange 35)

*Sumární vzorec:*  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ClN}_9\text{O}_9\text{S}_3 \cdot 3 \text{Na}$

*Relativní molekulová hmotnost:* kg/kmol 814,1 (trisodná sůl)

*Relativní molekulová hmotnost:* kg/kmol 748,1 (volná kyselina)



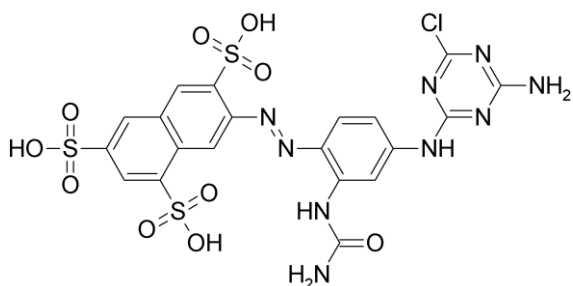
Obr. 4.2      *Strukturní vzorec barviva, Ostazinová hněď H4R (volná kyselina)*

- Ostazinová žlut' H-R 33 TEK (C.I. Reactive Orange 12)

*Sumární vzorec:*       $C_{20}H_{13}ClN_9O_{10}S_3 \cdot 3 Na$

*Relativní molekulová hmotnost:*      kg/kmol    740,0 (trisodná sůl)

*Relativní molekulová hmotnost:*      kg/kmol    674,0 (volná kyselina)



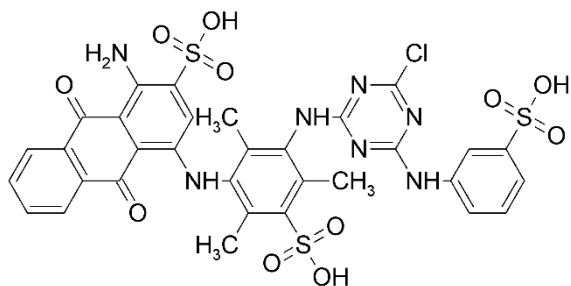
Obr. 4.3      *Strukturní vzorec barviva, Ostazinová žlut' H-R (volná kyselina)*

- Ostazinová modř H-R 40 TEK (C.I. Reactive Blue 49)

*Sumární vzorec:*       $C_{32}H_{23}ClN_7O_{11}S_3 \cdot 3 Na$

*Relativní molekulová hmotnost:*      kg/kmol    882,2 (trisodná sůl)

*Relativní molekulová hmotnost:*      kg/kmol    816,2 (volná kyselina)



Obr. 4.4      *Strukturní vzorec barviva, Ostazinová modř H-R (volná kyselina)*

## **4.4 Postup měření**

### **4.4.1 Tok čisté vody**

Během měření byla postupně nastavena hodnota tlakového rozdílu na 5, 10, 15, 20, 25 a 30 barů. Teplota byla měřena teplotním čidlem konduktometru Cond 340i. Její hodnota se pohybovala v rozmezí 24,8 až 25,2 °C. Po nastavení příslušného tlakového rozdílu a ustálení systému byl měřen čas potřebný k získání přibližně 4 kg permeátu, který byl poté vrácen zpět do zásobní nádrže. Tento postup byl pro každou hodnotu tlakového rozdílu opakován třikrát.

### **4.4.2 Rejekce nepolárních látek**

Postup byl obdobný jako postup popsáný v kap. 4.4.1. Nejprve byl připraven roztok nástřiku o požadované koncentraci (2 g/l) a následně byl nastaven tlakový rozdíl. Teplota byla během celého měření udržována v rozmezí 24,8–25,2 °C. Po každé změně parametru (v tomto případě tlakového rozdílu) se vyčkalo minimálně 15 min. a bylo 3× provedeno měření intenzity toku permeátu. Jednalo se o měření času potřebného na získání přibližně 500 g permeátu. Z přesných hodnot hmotnosti a času bylo za předpokladu známé hustoty možné vypočítat intenzitu toku permeátu. Při třetím měření intenzity toku permeátu byl odebrán vzorek na analýzu organického uhlíku (za tímto účelem byl odebrán i vzorek nástřiku).

### **4.4.3 Rejekce roztoků NaCl, MgSO<sub>4</sub> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Teplota i hodnota tlakového rozdílu byly nastaveny stejným způsobem jako v případě experimentů popsáných v kap. 4.4.1. Požadovaná koncentrace soli v nástřiku, tj. 1, 5, 10 a 35 g/dm<sup>3</sup>, byla dosažena přidavkem 50, 250, 500 a 2000 g příslušné soli do zásobní nádrže o objemu 53 dm<sup>3</sup>. Při měření bylo postupováno od nejnižší koncentrace po nejvyšší, kdy změna koncentrace byla realizována přidavkem koncentrovaného roztoku do vsádky z předchozího pokusu. Po ustálení systému byl měřen čas potřebný k získání přibližně 4 kg permeátu. Jeho vodivost, včetně vodivosti retentátu, byla měřena konduktometrem Cond 340i. Po skončení měření byly vzorky vráceny zpět do zásobní nádrže. Tento postup byl za stejných podmínek opakován třikrát.



#### **4.4.4 Rejekce barviva a NaCl**

K dispozici byl čistý koncentrát barviva. Jeho koncentrace byla stanovena spektrofotometricky na spektrálním kolorimetru SPECOL 11 metodou kalibrační křivky. Z tohoto koncentrátu byly naředěním demineralizovanou vodou připraveny potřebné koncentrace barviva. Při tlakovém rozdílu 20 barů a teplotě 25 °C byla pro danou koncentraci barviva na dané membráně měněna koncentrace soli přidavkem NaCl. Po změření intenzity toku permeátu byly odebrány vzorky permeátu a nástřiku. Ty byly později podrobeny analýze na obsah soli a barviva. Úbytky objemu (způsobené odběrem vzorků) byly nahrazovány demineralizovanou vodou.

#### **4.4.5 Diafiltrace**

Diafiltrací byly na testovaných membránách odsolovány roztoky barviva a soli o objemu vsádky 53 dm<sup>3</sup> s koncentrací barviv 5–180 g/l, resp. soli 55–60 g/l. Měření bylo prováděno při objemovém průtoku retentátu 600 l/h, teplotě 25 °C a tlakovém rozdílu 20 barů.

V koncentračním stupni diafiltrace byl za současného měření času odebrán vzorek permeátu o objemu 4 l. V takto odebraném permeátu byla určena koncentrace barviva spektrofotometricky a soli konduktometricky. Po nanofiltraci byla vsádka doplněna na původní objem (53 dm<sup>3</sup>) demineralizovanou vodou. Tento postup byl opakován šedesátkrát. Celkové množství diafiltrační vody tak činilo 240 l/pokus. Později byla použita nižší koncentrace NaCl na vstupu (přibližně 20 g/l) a byl k tomu odpovídajícím způsobem snížen počet diafiltračních stupňů na 50. Celková spotřeba demineralizované vody tedy byla 200 l/pokus.

### **4.5 Stanovení charakteristik procesních proudů**

#### **4.5.1 Stanovení nepolárních látek**

Stanovení nepolárních látek (glycerol, glukóza a sacharóza) bylo prováděno na analyzátoru TOC/TN Formacs HT od výrobce Skalar Comp. Stanovení bylo podle normy CSN EN 1484. Analyzátor je vybaven dvěma detektory a umožňuje současné stanovení uhlíku a dusíku ve vzorku. Pro účely této práce byl zvolen pouze IR detektor pro stanovení CO<sub>2</sub>. Vyhodnocování bylo prováděno pomocí příslušného softwaru výrobce. Standardní roztoky byly připraveny z bezvodého hydrogen ftalátu sodného pro stanovení celkového uhlíku a

hydrogen uhličitanu sodného pro stanovení anorganického uhlíku (koncentrace organického uhlíku se dopočítává).

#### 4.5.2 Stanovení obsahu solí

Na analytických vahách bylo přibližně přesně naváženo 80–85 g NaCl, případně 15 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , nebo 7 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Navážka byla kvantitativně převedena do odměrné baňky o objemu 1000 ml a po rozpuštění doplněna demineralizovanou vodou po rysku. Takto připravený zásobní roztok byl vytemperován na teplotu 25 °C. Zásobní roztok byl následně ve vhodných poměrech ředěn demineralizovanou vodou. U takto připravených dílčích roztoků o známé koncentraci solí ( $c_s$ ) byla měřena vodivost ( $\kappa$ ) konduktometrem Cond 340i. Ze získaných hodnot byla pro obě soli v odpovídajícím rozsahu koncentrací sestrojena kalibrační křivka, tj. závislost  $c_s = f(\kappa)$ .

U odebíraných vzorků permeátu byla měřena vodivost roztoku a pomocí kalibrační křivky byla následně určena koncentrace solí. Tímto způsobem byly analyzovány vzorky bez barviva, resp. se zanedbatelným obsahem barviva. Pro vzorky s vyšší koncentrací barviva (nástřikové či zahuštěné) byla pro stanovení obsahu chloridů použita potenciometrické titrace nebo izotachoforéza (viz kap. 4.5.3).

- **Kalibrace konduktometru**

Ze změřených dat měrné vodivosti,  $\kappa$ , v závislosti na koncentraci roztoků NaCl,  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  připravených postupným ředěním zásobního roztoku o známé koncentraci byly sestrojeny kalibrační křivky  $c=f(\kappa)$ . Rovnice kalibračních křivek jsou ve formě polynomu druhého řádu, příp. pro velmi nízké koncentrace jen ve formě lineární závislosti. Konstanty obecného vzorce (rovnice (166)), který popisuje kalibrační křivky, jsou uvedeny v Tabulce 5.

$$c_{\text{NaCl}} = A_1\kappa^2 + A_2\kappa + A_3 \quad (166)$$

Kalibrační křivka pokrývá vždy jen část rozsahu dané kalibrace. Při proložení celého spektra koncentrací od hodnot obvyklých pro nástřik až po hodnoty v permeátu, by hodnoty koncentrací získané z kalibrační křivky vykazovaly vysokou odchylku od experimentálně zjištěných. Zvolené rozsahy „použitelnosti“ kalibrační křivky byly zvoleny za účelem maximálně 5 % odchylky experimentální hodnoty od vypočítané hodnoty. Regresní koeficienty pro získané závislosti jsou vždy vyšší než 0,999.

Tabulka 5 Kalibrační křivky konduktometru

Sůl (-)	Označení (-)	Konstanty kalibrační křivky			Rozsah (mS/cm)
		A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	
NaCl	Nástřík	$1,558 \cdot 10^{-3}$	$5,530 \cdot 10^{-1}$	0	6,5-110
	Permeát 1	$5,233 \cdot 10^{-3}$	$5,043 \cdot 10^{-1}$	0	0,7-12
	Permeát 2	$1,152 \cdot 10^{-2}$	$4,854 \cdot 10^{-1}$	0	0,2-3,3
	Permeát 3	0	$4,960 \cdot 10^{-1}$	$-7,200 \cdot 10^{-3}$	0-0,4
MgSO <sub>4</sub>	Nástřík	$5,950 \cdot 10^{-2}$	$7,595 \cdot 10^{-1}$	0	3,2-5,7
	Permeát 1	$1,402 \cdot 10^{-1}$	$0,579 \cdot 10^{-1}$	0	0,75-1,6
	Permeát 2	0	$5,289 \cdot 10^{-1}$	$-2,741 \cdot 10^{-3}$	0-0,13
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Nástřík	$7,640 \cdot 10^{-3}$	$7,567 \cdot 10^{-1}$	0	4,9-66
	Permeát *	0	$5,752 \cdot 10^{-1}$	$-2,607 \cdot 10^{-3}$	0-0,2

kde  $c$  je koncentrace (g/l),  
 $\kappa$  - měrná vodivost (mS/cm).

#### 4.5.3 Stanovení obsahu soli v roztoku barviva

- **Potenciometrická titrace**

Stanovení obsahu soli (NaCl) v roztoku barviva bylo zjišťováno potenciometrickou titrací. Při tomto stanovení bylo pipetováno přibližně přesně 0,2–5 ml roztoku (podle předpokládaného množství NaCl) do předlohy automatického titrátoru (Titroline alfa). Předloha byla následně podrobena potenciometrické titraci odměrným roztokem AgNO<sub>3</sub> (o přesně stanovené koncentraci). Detekce byla zajišťována kombinovanou stříbrnou elektrodou. Koncentrace soli byla vypočtena na základě vztahu:

$$c_{NaCl} = \frac{c_{AgNO_3} \cdot a}{V_N} \quad (167)$$

kde  $a$  je spotřeba odměrného roztoku,  
 $V_N$  - objem předloženého vzorku.

- **Izotachoforéza**

Jelikož pro vzorky s vysokou koncentrací barviva a nízkou koncentrací soli byly výsledky z potenciometrické titrace nepřesné, byla k stanovení koncentrace soli v těchto vzorcích použita izotachoforéza. Měření bylo prováděno na přístroji CS ISOTACHO-

PHORETIC ANALYSER, (ÚRVJT Spišská Nová Ves). Jako nosný elektrolyt byla použita směs 5 mmol/l  $\text{Cd}(\text{NO})_3$  a 0,1 % hydroxyethylcelulosity. Koncovým elektrolytem byla kyselina citronová o koncentraci 10 mmol/l. Měření bylo prováděno na Katedře analytické chemie FChT Univerzity Pardubice.

#### 4.5.4 Stanovení obsahu barviva

K dispozici byl standard práškového barviva, z kterého bylo na analytických vahách naváženo přibližně přesně 0,7 g. Navážka byla kvantitativně převedena do odměrné baňky o objemu 5000 ml a po rozpuštění doplněna demineralizovanou vodou po rysku. Zásobní roztok barviva o přesně známé koncentraci barviva ( $c_b$ ) byl následně ve vhodných poměrech ředěn demineralizovanou vodou. U vzniklých roztoků byla měřena absorbance ( $A$ ) na spektrálním kolorimetru SPECOL 11 v 1 cm skleněných kyvetách proti destilované vodě při vlnových délkách absorpčních maxim. Pro ORANGE 35 bylo absorpční maximum při 414 nm, pro ORANGE 12 při 418 nm a pro barvivo BLUE 49 při 587 nm. Každé dílčí měření bylo třikrát opakováno. Ze známých hodnot koncentrace a absorbance byla sestrojena kalibrační křivka, tj. závislost  $c_b = f(A)$ , pomocí níž byla určována odpovídající koncentrace barviva.

Ze vzorku retentátu či nástřiku bylo pipetováno 0,8–2 ml roztoku a toto množství ředěno podle předpokládané koncentrace barviva tak, aby se hodnota absorbance na spektrálním kolorimetru pohybovala v rozmezí 0,300–0,800.

- **Kalibrační křivka barviva**

Proměřováním absorbance roztoků o známé koncentraci barviva byla získána závislost koncentrace barviva na absorbanci při vlnových délkách odpovídajících absorpčním maximům.

Proložením této závislosti vhodnou funkční závislostí (dostačující je lineární závislost) byla získána směrnice přímk. Tyto směrnice s odpovídajícími regresními koeficienty  $R^2$  shrnuje Tabulka 6.

Tabulka 6 Kalibrační přímka spektrofotometru

Barvivo	Směrnice (g/l)	Regresní koeficient, $R^2$ (–)
<b>ORANGE 35</b>	$6,4305 \cdot 10^{-2}$	0,9990
<b>ORANGE 12</b>	$5,3482 \cdot 10^{-2}$	0,9997
<b>BLUE 49</b>	$1,2065 \cdot 10^{-1}$	0,9999

## 5 Výsledky a diskuse

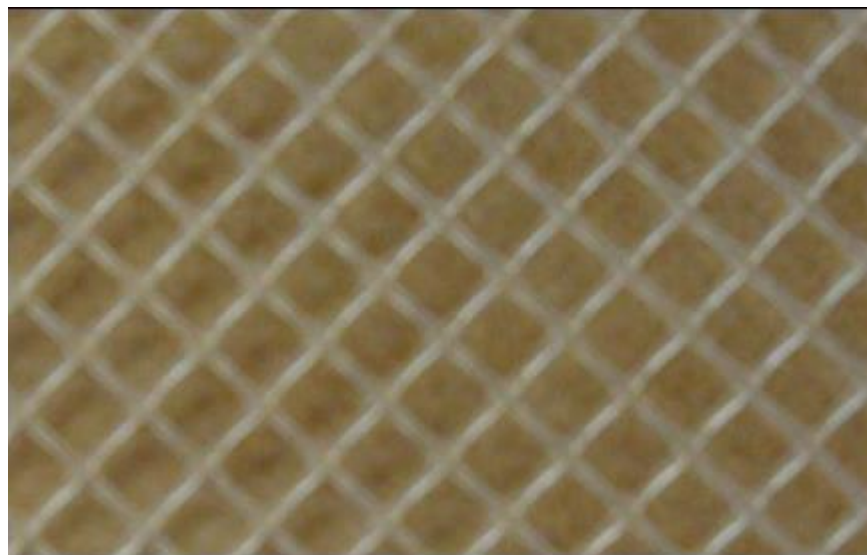
### 5.1 Konstrukce a vlastnosti spirálně vinutého modulu

Jelikož výrobce spirálně vinutého modulu v technických listech dostupných pro daný typ modulu nespecifikuje potřebné rozměry, je nutné membránový modul rozložit na jednotlivé části. Jelikož tento postup vede k zničení modulu, bylo k tomuto přistoupeno až po vyřazení daného modulu z experimentů.

Důležitým parametrem je zejména typ rozdělovače a jeho vlastní rozměry. Pouze u membrány Desal 5DK, kde výrobce nabízí dva moduly lišící se pouze tloušťkou rozdělovače, je tento údaj známý. Bohužel existují různé typy a tvary rozdělovačů, a proto je nutné si ověřit vhodnost použití určité korelace pro výpočet Sherwoodova kritéria, příp. koeficientu přestupu hmoty.

K uvedeným destruktivním testům byly použity membrány Desal 5DK, TR 60, NF 70 a NF 90. Navíc lze předpokládat, že výrobce u membrány NF 270 použil stejný typ rozdělovače jako u membrány NF 90, a proto se jednotlivé moduly liší pouze použitou membránou.

Z vlastního studia modulů je zřejmé, že u všech testovaných membrán byl použit stejný typ rozdělovače, tj. jedná se o tzv. netkaný diamantový typ. Nátokový úhel je  $45^\circ$  a vytváří ve směru hlavního toku kosočtverečnou strukturu (viz Obr. 5.1). Jedná se o nejběžnější typ rozdělovače, jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2.1.2.



Obr. 5.1 Rozdělovač použitý v modulu s membránou Desal 5DK

Velikost ok vzniklé sítě je přibližně 3 cm a samotná tloušťka rozdělovačů pro membrány NF 70 a NF 90 je stejná jako u membrány Desal 5DK, kde je výrobcem uvedena hodnota 30 mil, což odpovídá 0,762 mm. Tyto tři zmíněné moduly jsou si svojí stavbou velmi podobné. Skládají se ze dvou „obálek“ membrán (4 listy plochých membrán) a dvou archů rozdělovačů o rozměru 93 cm na délku a 80,5 cm na šířku. Je nutné zmínit, že plocha rozdělovačů je větší než udávaná plocha membrány. V Tabulce 4 je uvedena plocha membrán v rozmezí 2,5–2,6 m<sup>2</sup>. Plocha samotného rozdělovače (2 listy rozdělovače na 4 listy membrány) je přibližně 1,5 m<sup>2</sup>, což by odpovídalo 3 m<sup>2</sup> plochy membrány. Jelikož ale jednotlivé archy membrán musí být k sobě slepeny, je část plochy membrán neaktivní. Navíc je samotný rozdělovač širší než membrána a na povrchu pod vnějším obalem překrývá pouze jeden list membrány. Rozdíl aktivní plochy membrán (2,5 nebo 2,6 m<sup>2</sup>) mezi moduly se stejnou strukturou lze tedy spatřovat v rozdílné ploše slepení dvou listů membrán vytvářejících obálku. Porozita rozdělovače určená na základě rovnice (50) je 89,7 %. Efektivní průtočný průřez (pro nástřik) je v těchto modulech 1,1.10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.

Modul TR 60 má odlišnou strukturu. Tento modul se na rozdíl od předchozích skládá ze tří obálek membrán, což má za následek jiný průtočný průřez. Tloušťka rozdělovače je opět 0,762 mm a průměrná šířka každého rozdělovače je 49 cm. Tyto hodnoty odpovídají průtočnému průřezu pro nástřik 1.10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>.

Tabulka 7 Vypočítané hodnoty Reynoldsova kritéria  $Re$  na výstupu z modulu

Průtok retentátu (l/h)	Moduly	
	Desal 5DK, NF 70, NF 90, NF 270	TR 60
500	122	133
600	146	160
700	171	187
800	195	214
900	219	240

Na základě rovnic (49) až (53) a vlastní definice Reynoldsova kritéria (rovnice (14)) byly získány hodnoty  $Re$  pro reálně dostupné průtoky retentátu. Reálně dostupnými průtoky jsou myšleny hodnoty omezené výrobcem a samotným čerpadlem. Minimum je 500 l/h, což je minimální doporučená hodnota průtoku retentátu pro modul TR 60, a maximální průtok retentátu je omezen použitým čerpadlem na hodnotu přibližně 900 l/h (maximální možný průtok čerpadla je 1200 l/h; při vlastní separaci, ale dochází k snižování průtoku dodávaného čerpadlem o odcházející permeát).

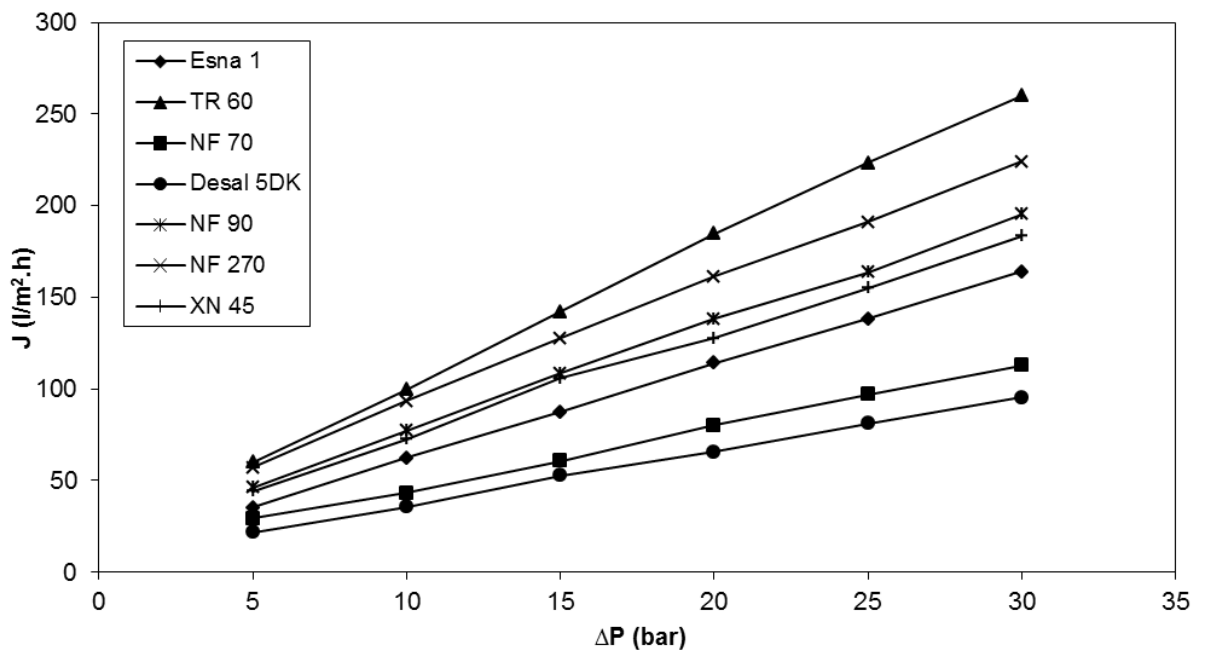
Získané hodnoty Re kritéria (viz Tabulka 7) byly později použity pro odhad koeficientu přestupu hmoty a posouzení vlivu koncentrační polarizace na separaci. Z Tabulky 7 je patrné, že membrána TR 60 díky volbě více obálek dosahuje menší průtočný průřez, a proto jsou dosahovány vyšší hodnoty Re kritéria na výstupu z modulu (na straně retentátu).

## 5.2 Intenzita toku demineralizované vody

Jednou z mála dostupných informací dodávaných výrobcem je průtok permeátu pro daný modul. Jelikož se jedná o maximální hodnotu, lze předpokládat, že se jedná o hodnotu pro demineralizovanou vodu. Podle různých modelů popisujících průtok permeátu, jako je např. model rozpouštění–difuze (rovnice (79)), model Spiegler–Kedemové (rovnice (129), příp. Hagen–Poiseuillova rovnice (rovnice (127), nebo (128)) využívané ve spojení s modely založenými na rozšířené Nernst–Planckově rovnici, je průtok demineralizované vody přímo úměrný aplikovanému tlakovému rozdílu. Směrnice přímky je označována jako permeabilita a její hodnota je jedním ze základních parametrů popisujících membránu. V případě spirálně vinutého modulu je ale uváděna hodnota průtoku permeátu pro celý modul. Toto řešení je praktické, jelikož zákazník nemá možnost měnit plochu membrány v modulu. Pro vlastní experimentální činnost na spirálně vinutém modulu je však toto řešení nevýhodné a vyžaduje někdy i zničení vlastního modulu za účelem zjištění plochy membrány. Další nepříjemností jsou nepřesné údaje udávané výrobcem. V technických listech je uváděna informace, že průtok permeátu se může lišit od udávaného o  $\pm 15\%$  u modulu TR 60 a až  $\pm 25\%$  u modulu Desal 5DK. U modulů od firmy DOW/Filmtec (NF 90 a NF 270) jsou dokonce uváděny i hodnoty vyšší o 30 % (nižších jen o 20 %). Tyto hodnoty jsou dostupné z technických listů, které jsou uvedeny v Příloze I této práce. Tento možný rozdíl lze spatřovat (při zachování stejného výrobního procesu samotné membrány) v ploše slepení, kdy může docházet k snížení aktivní plochy membrány. Rozdíl mezi jednotlivými moduly byl pozorován u membrány Desal 5DK.

Porovnání všech testovaných membrán na základě průtoku demineralizované vody je uvedeno na Obr. 5.2. Tato měření byla prováděna po tzv. zkompaktnění membrány, které bylo prováděno 2 hodiny za použití demineralizované vody a tlakového rozdílu 30 bar. Tento postup by měl sloužit k „ustálení“ vlastností membrány, aby při pozdějším použití nedošlo k změnám struktury aktivní vrstvy membrány. Je patrné, že nejvyšších hodnot průtoků permeátu dosahuje membrána TR 60. Nejnižší hodnoty průtoku demineralizované vody pak vykazovala membrána Desal 5DK.

Tabulka 8 shrnuje permeability všech testovaných membrán. Pro získání těchto hodnot byly použity plochy membrán dostupné od výrobce, příp. odhadnuté po porovnání a změření (změření plochy membrány po rozebrání modulu zneprůjemňuje špatně odhadnutelná oblast slepení). Jak již bylo uvedeno výše, výrobce uvádí výraznou toleranci průtoku permeátu, a proto je odhad plochy na základě hrubého změření membrán dostačující. Nejvyšší hodnotu permeability dosáhla membrána TR 60 (8,08 l/hm<sup>2</sup>bar). Opačného extrému, tj. nejnižší hodnoty, dosáhla membrána Desal 5DK (2,96 l/hm<sup>2</sup>bar). Testované membrány lze proto rozdělit na vysoce propustné pro vodu – do této kategorie lze zahrnout již zmíněnou membránu TR 60, dále pak membrány NF 270, NF 90, XN 45 a Esna 1. Mezi membránou Esna 1 a další méně propustnou membránou NF 70 je již znatelný rozdíl. Poslední membrány (NF 70 a Desal 5DK) by bylo možné zařadit do kategorie nízko propustných membrán. Membrána NF 70 vykazovala podobné průtoky demineralizované vody jako membrána TR 60.



Obr. 5.2 Závislost intenzity toku demineralizované vody na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány

Rozdělení membrán je založeno na již používaném dělení NF, kdy jsou uváděny procesy za použití tzv. „loose RO“ a „loose NF“ (příp. „tight UF“). Toto dělení je založeno především na rejekčních vlastnostech daných membrán, kdy jeden typ se podobá spíše RO membránám a druhý typ více UF membránám.



Tabulka 8 Hodnoty permeabilit pro testované membrány

Membrána	Permeabilita (l/hm <sup>2</sup> bar)
Esna 1	5,13
TR 60	8,08
NF 70	3,42
Desal 5DK	2,96
NF 90	5,91
NF 270	6,64
XN 45	5,51

### 5.2.1 Vliv teploty

S membránou Desal 5DK byl testován vliv teploty na průtok permeátu při hodnotách 17 °C až 25 °C při tlakovém rozdílu 20 bar. Výsledky shrnuje Tabulka 9.

Tabulka 9 Vliv teploty na průtok permeátu (Desal 5DK)

Teplota (°C)	Intenzita toku permeátu (l/h.m <sup>2</sup> )
17	65,5
20	71,5
23	76,7
25	80,5

V literatuře lze najít údaje o tom, že průtok permeátu vzroste přibližně o 3 % s růstem teploty o 1 °C. V literatuře [99] je uvedena funkční závislost průtoku permeátu na teplotě ve tvaru:

$$J_t = J_{25} \cdot 1,03^{(t-25)} \quad (168)$$

Změřené hodnoty této závislosti přibližně odpovídají podmínkám, kdy rozdíl od referenční hodnoty (při 25 °C) je 18,6 % při teplotním rozdílu 8 °C.

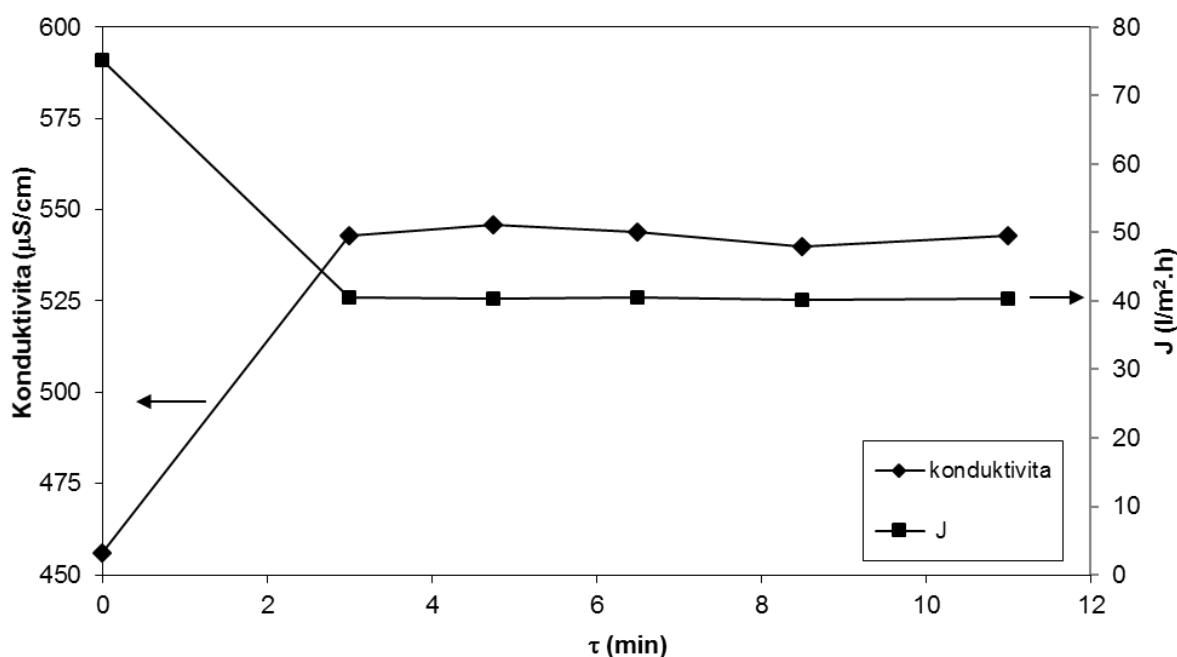
## 5.3 Rejekce binárních směsí

### 5.3.1 Doba nutná na ustálení systému

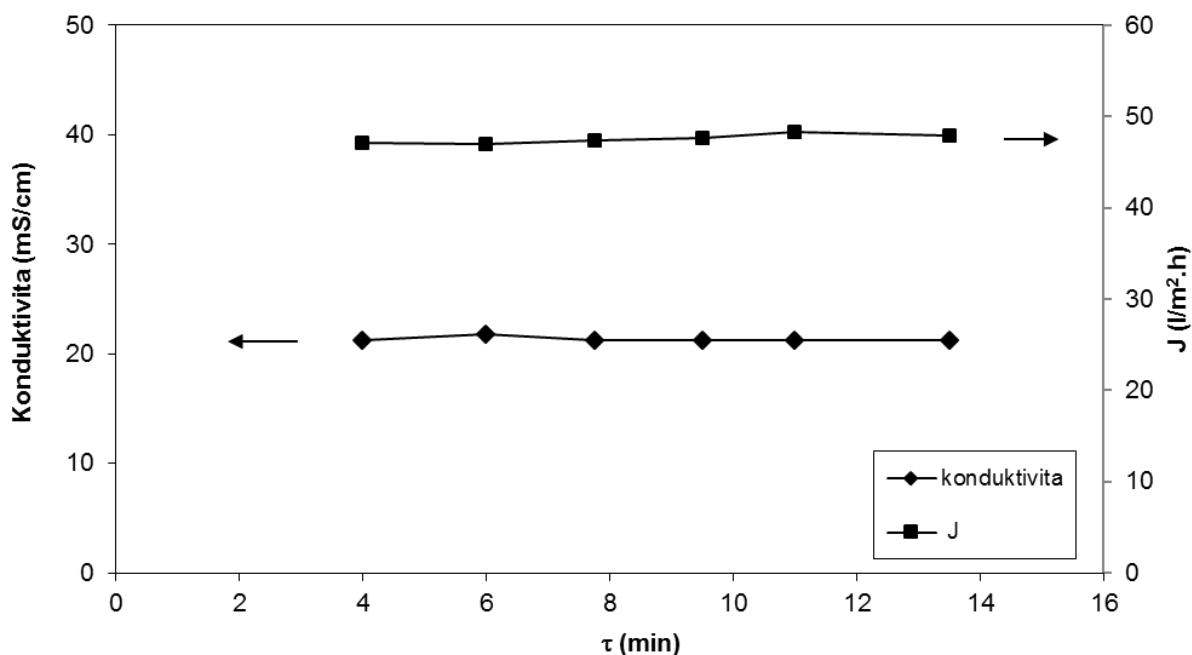
Nejprve bylo nutné stanovit dobu potřebnou na vlastní ustálení systému po skokové změně. K tomuto účelu byl použit experiment s elektrolytem (např. NaCl), kdy koncentraci

soli v permeátu je možné stanovit online pomocí konduktometru. Nejprve byla testována skoková změna tlaku, kdy došlo k poklesu tlakového rozdílu z 20 bar na 10 bar, a následně byla testována i změna koncentrace, kdy došlo k navýšení koncentrace NaCl z původní hodnoty 1 g/l na 20 g/l. Tento typ experimentu je vhodný zejména s ohledem na analýzu nepolárních látek, kdy není dostupná analýza v místě aparatury a je nutné odebrat vzorek permeátu a později stanovit koncentraci látky v něm obsaženém. Experimenty byly prováděny na membráně Desal 5DK. Na Obr. 5.3 je uveden průběh intenzity toku permeátu a vodivosti permeátu po skokové změně tlakového rozdílu při koncentraci 1 g/l NaCl. Na Obr. 5.4 je pak znázorněn průběh vodivosti permeátu a intenzity toku permeátu po skokové změně koncentrace NaCl z 1 g/l na 20 g/l při tlakovém rozdílu 20 bar. Rozdílné koncentrace nástřiku byly zvoleny za účelem pokrytí širokého rozsahu koncentrací vyskytujících se při vlastním odsolování barviv. V čase 0 odpovídají změřené hodnoty ustáleným hodnotám při 10 bar a 1 g/l NaCl v nástřiku.

Ze získaných dat je zřejmé, že k ustálení dochází po obou změnách během několika minut. V případě průtoku permeátu je ustálení okamžité. Lze to vysvětlit tím, že změna tlaku sice ovlivní koncentrační polarizaci (změní se intenzita toku permeátu), ale samotný vliv koncentrační polarizace (koncentračně polarizační modul, CPM) je relativně malý, a proto se výrazně neprojevívá. Na základě těchto poznatků byly zvoleny doby potřebné pro ustálení po každé změně na 15 minut, mimo prvotní přípravy separované směsi, kdy byla tato doba prodloužena na 30 min.



Obr. 5.3 Určení doby nutné k ustálení při změně tlakového rozdílu pro membránu Desal 5DK



Obr. 5.4 Určení doby nutné k ustálení při změně koncentrace nástříku pro membránu Desal 5DK

### 5.3.2 Rejekce NaCl

Druhou sledovanou charakteristikou byla rejekce vhodně zvoleného elektrolytu. V případě RO membrán se jedná výhradně o NaCl, který byl rovněž v této práci použit. Hlavní důvod pro využití NaCl byl však vzhledem k sledovanému odsolování barviv. V případě výrobců membrán se nejčastěji pro charakterizaci NF membrán používá MgSO<sub>4</sub>, který je NF membránou zachycován podle technických listů použitých membrán více jak z 95 % (R > 95 %). Ve výjimečných případech je používán i CaCl<sub>2</sub>, nebo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

K charakterizaci membrán byly zvoleny čtyři různé koncentrace chloridu sodného (1, 5, 10 a přibližně 35 g/l). Roztoky byly připraveny rozpuštěním příslušného množství NaCl (50, 250, 500 a 2000 g) v přibližně 50 l demineralizované vody. Jelikož nebylo možné vždy přesně určit objem demineralizované vody, koncentrace roztoků se nepatrně lišily pro každou membránu. Rozdíly jsou ale zanedbatelné a nemají výrazný vliv na vlastní měření. Experimenty byly prováděny na nových membránách. Vzhledem k očekávanému vlivu barviva na separační vlastnosti membrán byly tyto experimenty opakovány před každou sérií experimentů s odsolováním barviva a jsou shrnuty v kapitole 5.3.5.

Mezi další charakteristiky membrán patří závislosti intenzity toku permeátu a rejekce NaCl na ostatních provozních parametrech, tj. na použitém tlakovém rozdílu a na koncentraci soli v nástříku.

Intenzita toku permeátu roste s rostoucím tlakovým rozdílem a klesá s rostoucí koncentrací soli v nástříku, což je i zřejmé z Obr. 5.5–5.8. Pro nejnižší koncentrace soli v nástříku jsou hodnoty intenzity toku permeátu podobné hodnotám získaným pro čistou vodu. Se zvyšující se koncentrací soli v nástříku se více projevuje vliv rozdílu osmotických tlaků na obou stranách membrány a tím dochází k poklesu intenzity toku permeátu.

U experimentů s membránou NF 90 byl díky vysoké rejekci při vyšší koncentraci NaCl rozdíl osmotických tlaků vyšší než aplikovaný tlakový rozdíl, a proto nebyl patrný průtok permeátu. Toto bylo pozorováno i u membrány Esna 1 při nejvyšší koncentraci soli. Obdobně při vysokých hodnotách intenzit toku permeátu nebyla prováděna měření nad 20 bar při nízkých koncentracích solí (jedná se o membránu TR 60, NF 270 a XN 45). U membrány NF 90, která dosahuje rovněž vysokých hodnot intenzit toku permeátu, byla tato měření provedena, protože se tato membrána výrazně odlišuje hodnotami rejekcí pro NaCl.

Z grafického znázornění závislosti intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu je vhodné věnovat pozornost porovnání křivek pro demineralizovanou (čistou) vodu a druhý extrém, kterým je nejvyšší koncentrace soli v nástříku. Za předpokladu ovlivnění průtoku permeátu rozdílem osmotických tlaků lze odhadnout rejekce jednotlivých membrán. Je patrné, že nejvyšších hodnot rejekcí bude dosahovat membrána NF 90, kde je výrazný pokles intenzity toku permeátu s obsahem soli oproti čisté vodě. Podobnou závislost lze pozorovat i u membrány Esna 1. Na opačné straně výsledků leží membrána TR 60 a úplně nejnižší rejekce lze podle zjištěných závislostí očekávat u membrány XN 45. Tyto výsledky jsou potvrzeny v dalších částech práce, kde jsou diskutovány závislosti rejekce chloridu sodného na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány.

Další důležitou charakteristikou membrán je tedy závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro různé koncentrace NaCl v nástříku. Tyto závislosti jsou pro studované membrány uvedeny na Obr. 5.9–5.12.

Z Obr. 5.9–5.12 je patrné, že pozorovaná rejekce roste s tlakovým rozdílem a klesá s rostoucí koncentrací soli v nástříku u všech typů testovaných membrán. Nejvyšší rejekci NaCl vykazuje membrána NF 90 (vysokou rejekci vykazuje i membrána Esna 1). Nejnižší hodnoty rejekcí byly zjištěny u membrány XN 45 (nízká rejekce jištěna i u membrány TR 60). Z uvedených závislostí je ale zřejmé, že pro membránu XN 45 je rejekce i pro nejnižší koncentraci pod 30% (28 % při 20 bar), zatímco pro membránu NF 90 neklesne pod 70 % (78 % při 25 bar a nejvyšší koncentraci soli). Membrány NF 70 a Desal 5DK dosahovaly podobných hodnot rejekce. Dosažené hodnoty rejekce je třeba brát v úvahu při odsolování organického barviva, jelikož v tomto případě je požadována právě nízká rejekce pro sůl.

Z uvedeného důvodu byla proto v prvním kroku vyřazena membrána NF 90. Tato membrána našla však svoje uplatnění při přípravě demineralizované vody pro vlastní diafiltrační experimenty. Při přípravě demineralizované vody bylo rovněž využita její relativně vysoká permeabilita, tj. byly získány vysoké hodnoty intenzity toku permeátu.

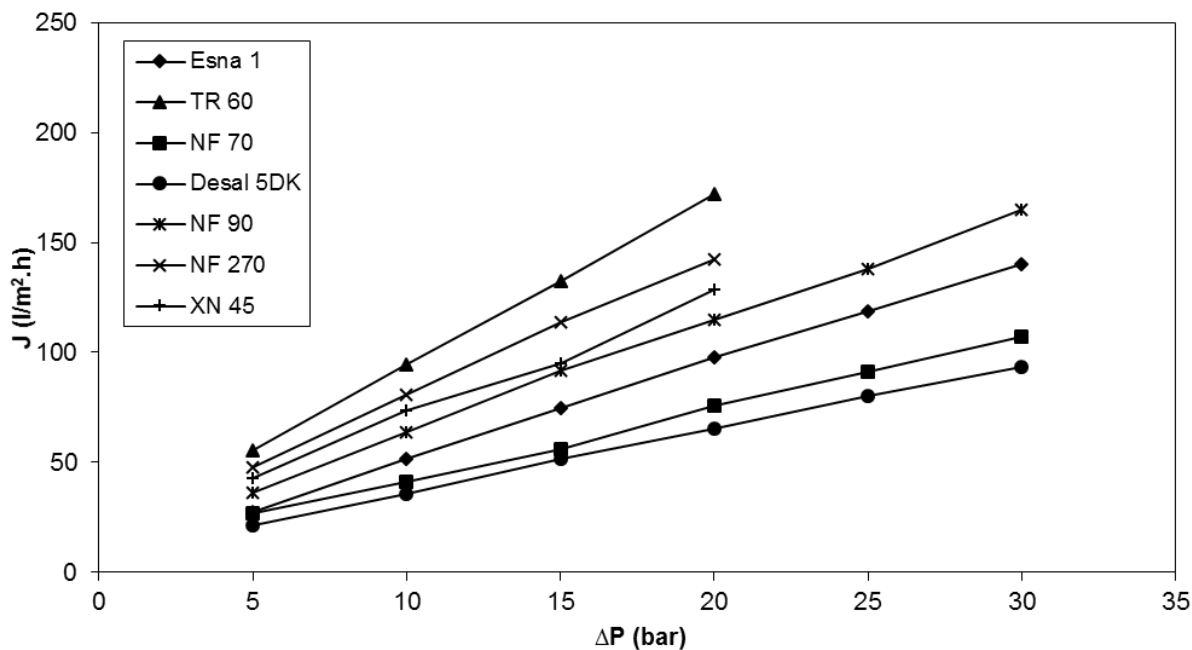
Navíc s přihlédnutím k hodnotám intenzity toku permeátu při nejvyšší koncentraci soli v nástříku, rejekci, předchozím testům uvedeným v literatuře [4] a vlastním předběžným experimentům, byla z dalšího studia odsolování barviva vyřazena i membrána Esna 1.

- **Porovnání membrán**

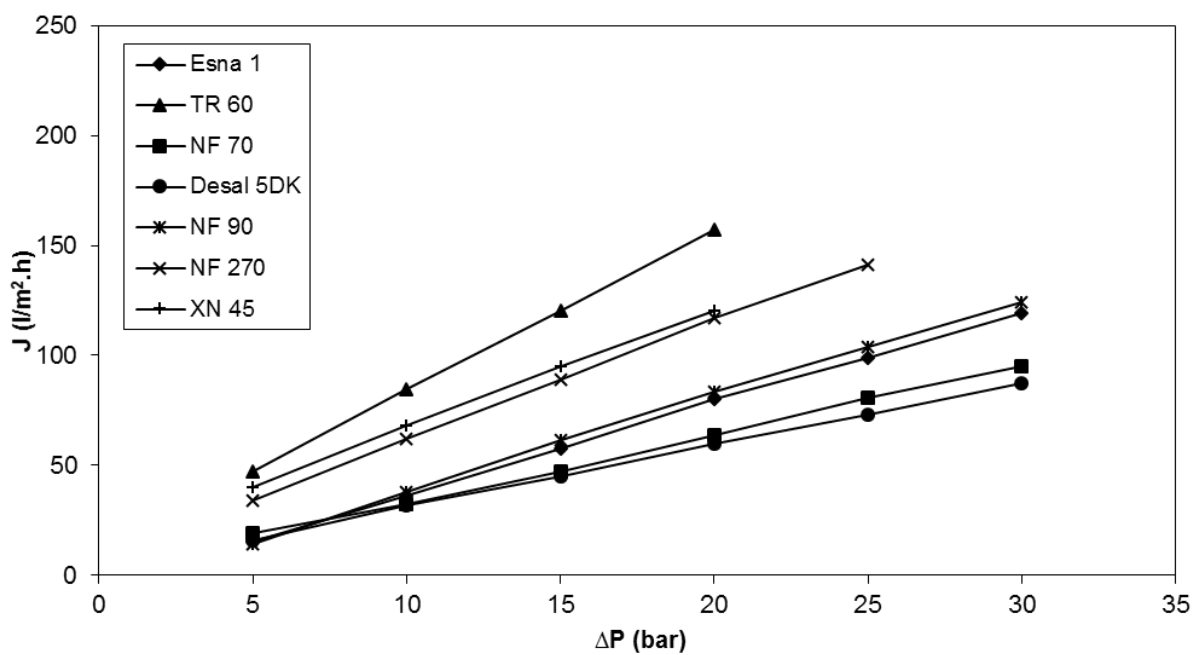
Membrány byly porovnávány při všech testovaných koncentracích soli v nástříku, tj. při koncentraci 1 g/l, 5 g/l, 10 g/l a 35 g/l NaCl v nástříku. Z Obr. 5.5 je zřejmé, že nejvyšší intenzitu toku permeátu v závislosti na tlakovém rozdílu vykazuje membrána TR 60. Tento výsledek je očekávaný, jelikož při nejnižší koncentraci NaCl je maximálně možný osmotický tlak (při rejekci membrány 100%) stále nízký a nedochází k výraznějšímu poklesu intenzit toku v porovnání s hodnotami obdrženy pro demineralizovanou vodu (viz kap. 5.2).

Obdobné výsledky byly dosaženy i pro nejvyšší koncentraci NaCl v nástříku, tj. 35 g/l. Z Obr. 5.8 je ale patrné, že rozdíl mezi membránou TR 60 a XN 45 není při nejvyšší koncentraci NaCl tak výrazný. Toto je způsobeno výraznějším poklesem hnací síly u membrány TR 60 díky vyššímu osmotickému tlaku. Membrána XN 45 dosahuje nižších hodnot rejekcí než membrána TR 60. Významný je posun křivek u membrány NF 90, která dosahovala vysokých hodnot intenzity toku permeátu při nízké koncentraci NaCl v nástříku a nízkých hodnot intenzity toku permeátu při nejvyšší koncentraci NaCl v nástříku. Tento posun je dán vysokými hodnotami rejekce NaCl a tím i vysokým rozdílem osmotických tlaků. Vysoký pokles intenzit toku permeátu se zvýšenou koncentrací NaCl vykazuje i membrána Esna 1.

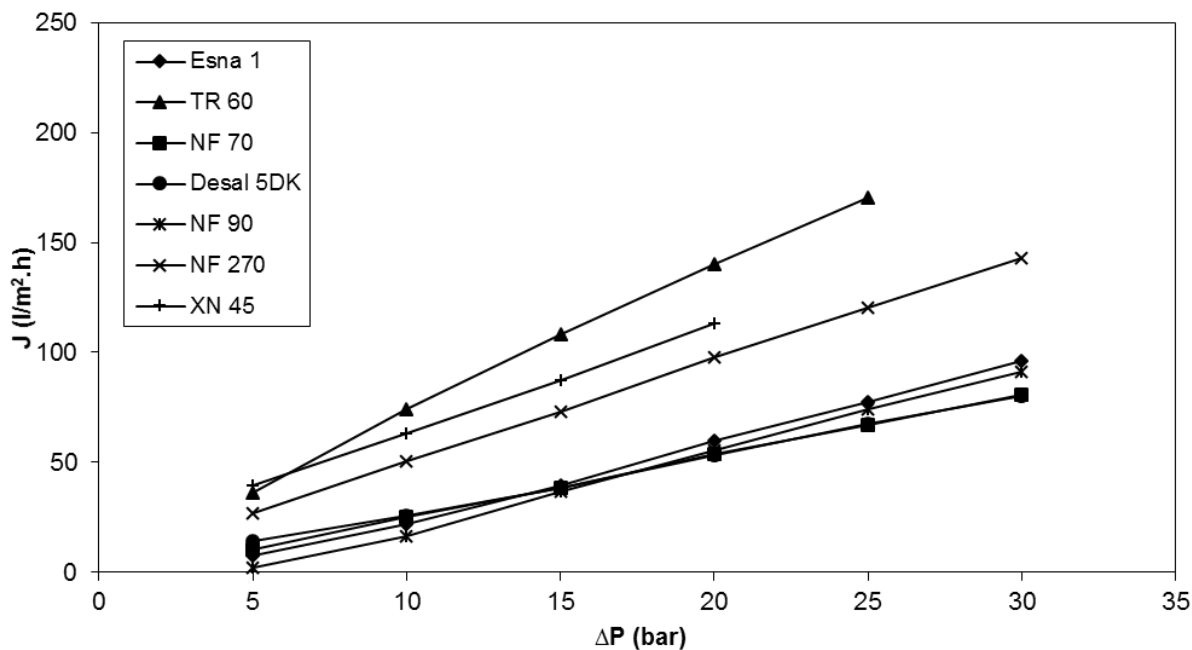
Výsledky jsou patrné i z Tabulky 10, ve které jsou uváděna naměřená a vypočítaná data při charakterizaci membrán pomocí roztoku NaCl.



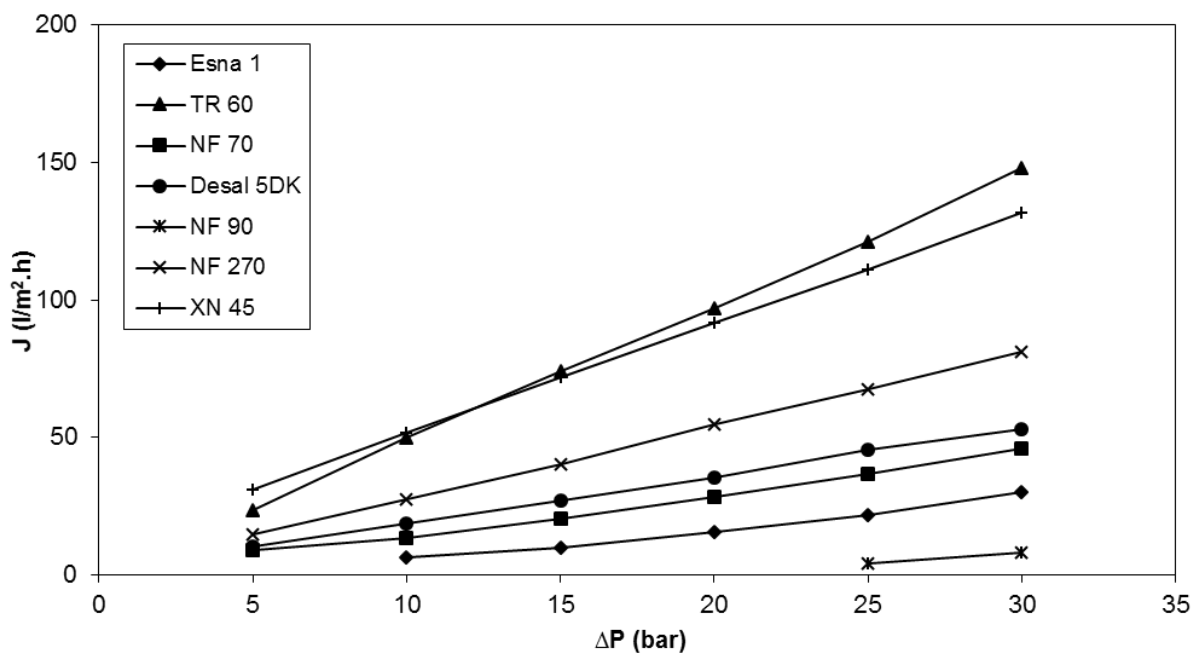
Obr. 5.5 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 1 g/l)



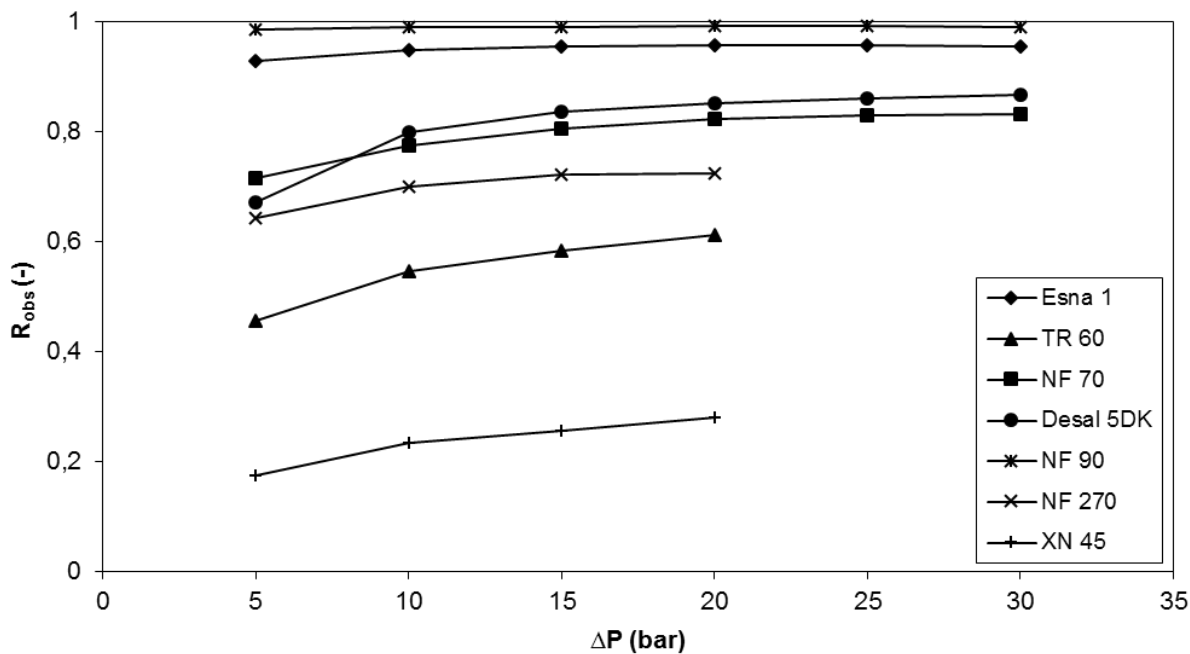
Obr. 5.6 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 5 g/l)



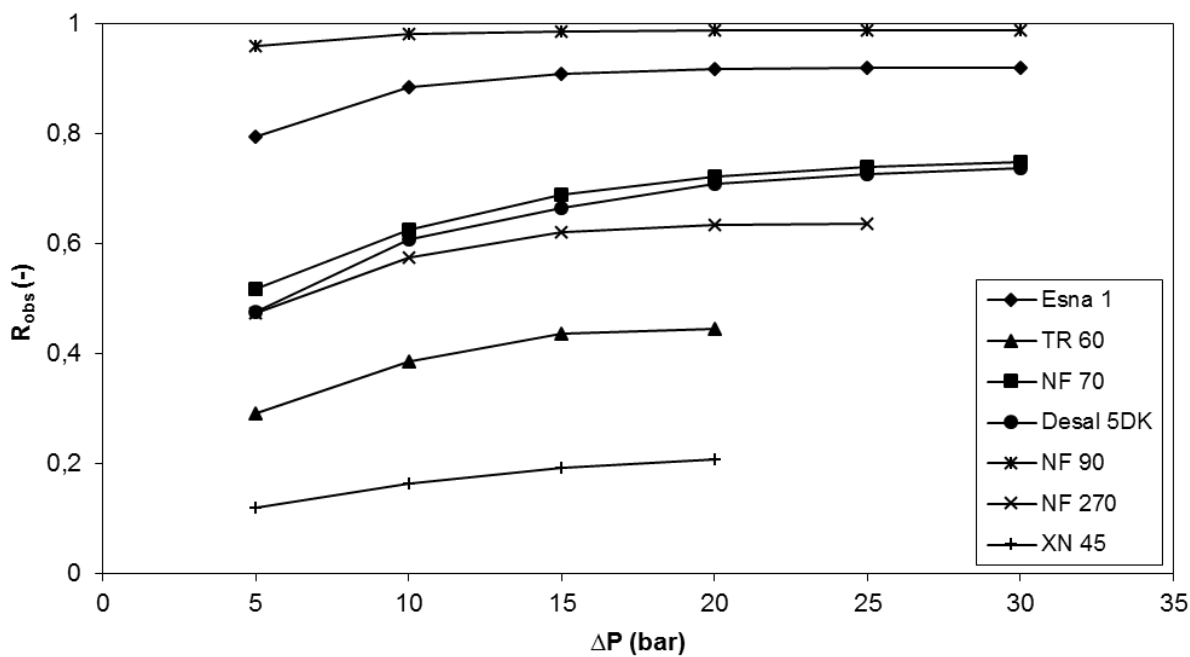
Obr. 5.7 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 10 g/l)



Obr. 5.8 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 35 g/l)

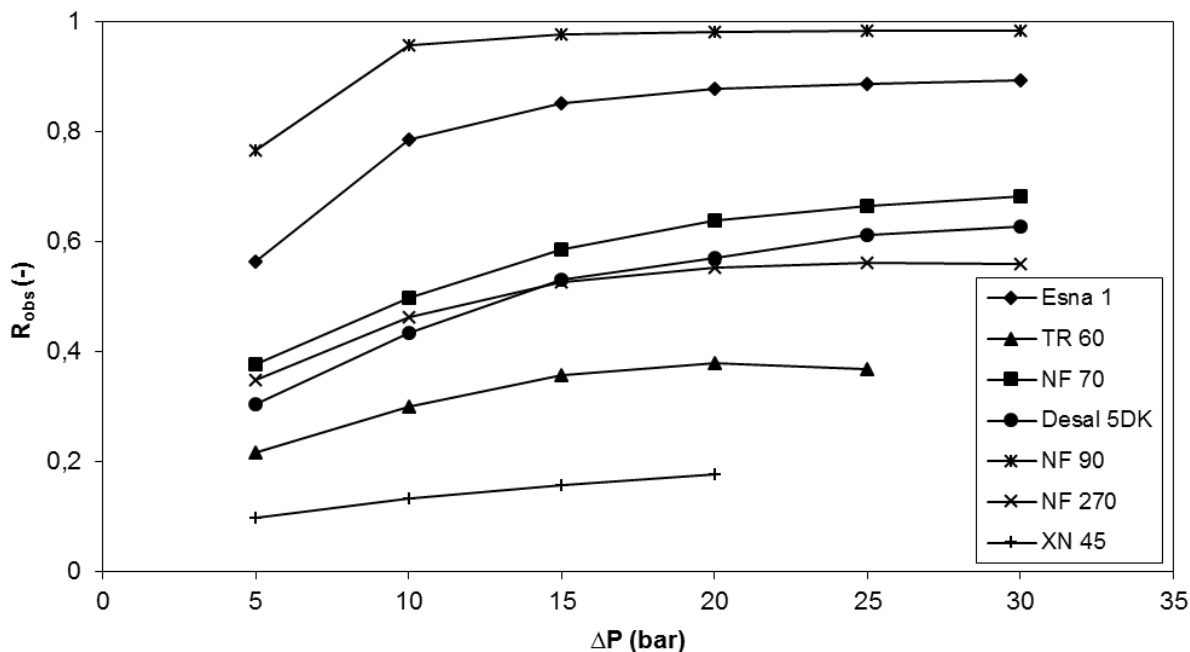


Obr. 5.9 Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 1 g/l)

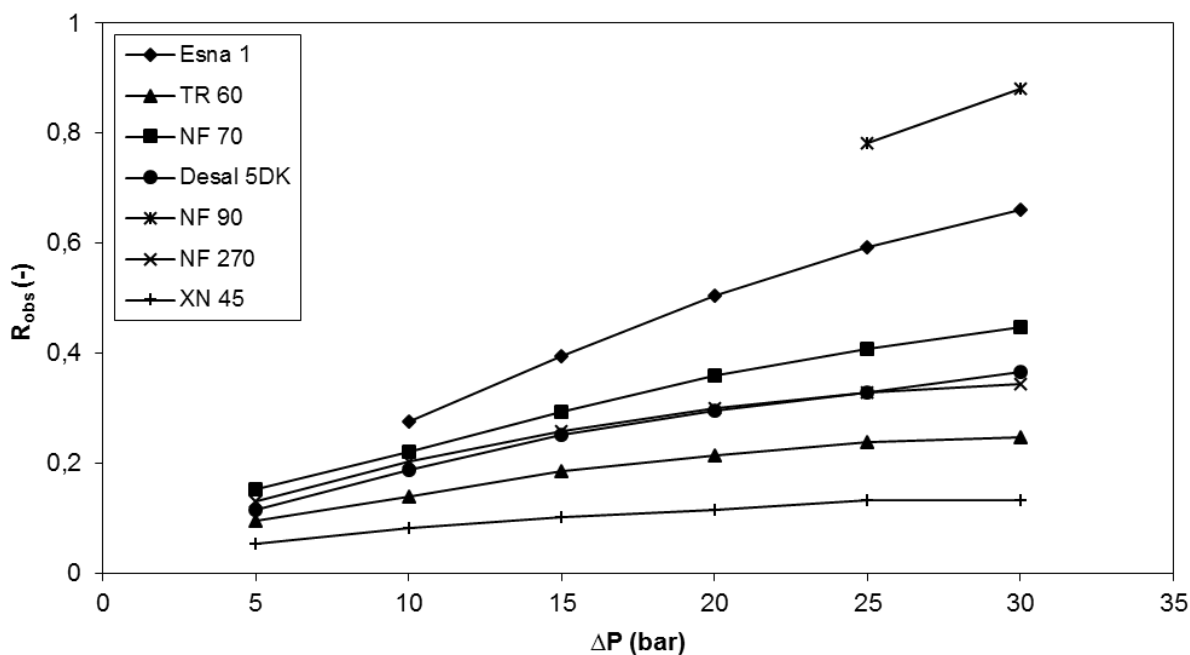


Obr. 5.10 Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 5 g/l)

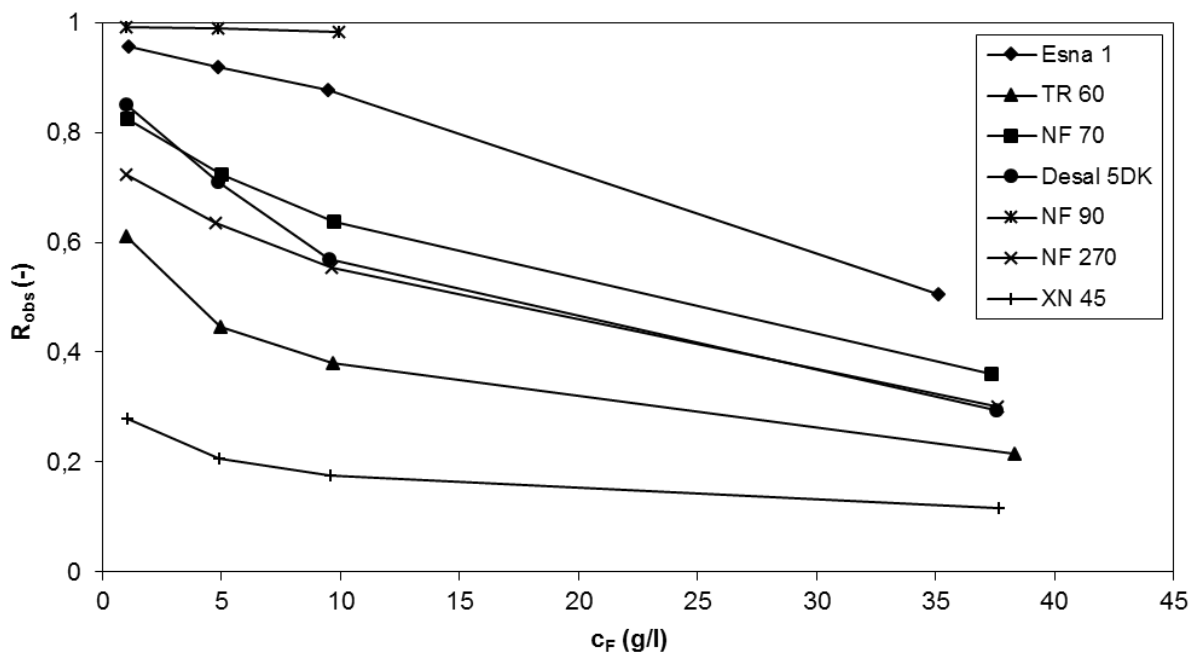




Obr. 5.11 Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 10 g/l)



Obr. 5.12 Závislost pozorované rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro všechny testované membrány (koncentrace NaCl 35 g/l)



Obr. 5.13 Závislost pozorované rejekce NaCl na koncentraci NaCl v nástríku pro všechny testované membrány (20 bar)

Z Obr. 5.9 je patrné, že nejvyšší hodnoty rejekce při nejnižší koncentraci NaCl v nástríku vykazuje membrána NF 90, u které se pozorovaná rejekce pohybovala v rozmezí 98,6–99,1 % podle aplikovaného tlakového rozdílu. U membrány Esna 1 je dosahováno také vysokých hodnot rejekce NaCl při nejnižší koncentraci NaCl v nástríku a to 92,8–95,6 %. Tyto membrány lze zařadit do skupiny tzv. „loose RO“ (příp. jako „tight NF“) membrán. Tento typ membrán leží mezi RO a NF a tyto membrány se obecně pro odsolování organických barviv nehodí, jelikož vysoké rejekce NaCl vlastní diafiltraci prodlužují (nejen časem, ale i spotřebou promývacího roztoku) a tím ji i prodražují.

Nejnižších hodnot rejekce NaCl při nejnižších koncentracích soli v nástríku dosahovaly membrány XN 45 a TR 60 (v rozmezí 17,4–27,9 % a 45,5–61,2 % pro XN 45, resp. membránu TR 60). Membrány lze zařadit do skupiny tzv. „loose NF“. Tyto membrány by měly být pro odsolování organických barviv výhodné. Dokáží zkrátit dobu diafiltrace a nevyžadují velký objem promývacího roztoku pro dosažení zvoleného stupně odsolení. Jejich nevýhodou však může být nižší rejekce barviva a tím i znečištěný permeát (je nutná další úprava před vypouštěním do recipientu).

Rozdíl v rejekci NaCl pro membrány NF 90 a Esna 1 oproti ostatním membránám je ještě výraznější pro nejvyšší koncentraci soli a pro nejvyšší hodnoty tlakového rozdílu, jak je patrné z Obr. 5.12.

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že membrány NF 90 a Esna 1 nebudou vhodné pro diafiltrační experimenty, protože tyto membrány vykazují ze všech testovaných membrán nejnižší hodnoty intenzity toku permeátu při nejvyšší koncentraci NaCl v nástríku a zároveň i nejvyšší hodnoty rejekce soli. Dále z uvedených výsledků vyplývá, že nevhodnější membránou pro diafiltrační experimenty bude pravděpodobně membrána NF 270, která při nejvyšších koncentracích soli v nástríku vykazuje nízkou rejekci a vysokou intenzitu toku permeátu. Membrána NF 70 vykazovala o něco horší hodnoty rejekce a intenzity toku permeátu, než tomu bylo u membrány Desal 5DK. Membrána TR 60 a XN 45 byly testovány jako potenciálně vhodné s rizikem problémů při nakládání s permeátem (odpadem) při diafiltraci. Získané výsledky shrnuje Tabulka 10.

Tabulka 10 Shrnutí výsledků experimentů s novými membránami

ESNA 1												
	CF 1,066 g/l			CF 4,840 g/l			CF 9,47 g/l			CF 35,12 g/l		
$\Delta P$ (bar)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)
5	27,58	0,93	0,08	15,45	0,80	0,99	7,54	0,56	4,12	-	-	-
10	51,69	0,95	0,05	36,18	0,88	0,56	21,80	0,79	2,03	6,21	0,28	25,44
15	74,64	0,95	0,05	57,75	0,91	0,44	39,75	0,85	1,41	9,97	0,39	21,29
20	97,97	0,96	0,05	79,98	0,92	0,39	59,65	0,88	1,16	15,35	0,51	17,37
25	118,52	0,96	0,05	99,03	0,92	0,39	77,30	0,89	1,07	21,74	0,59	14,29
30	140,32	0,95	0,05	119,21	0,92	0,39	96,22	0,89	1,01	29,90	0,66	11,93

TR 60												
	CF 1,011 g/l			CF 4,951 g/l			CF 9,66 g/l			CF 38,31 g/l		
$\Delta P$ (bar)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)
5	55,56	0,46	0,55	47,13	0,29	3,51	35,96	0,22	7,57	23,51	0,10	34,66
10	94,62	0,55	0,46	84,62	0,39	3,04	74,03	0,30	6,76	50,00	0,14	32,99
15	132,67	0,58	0,42	120,52	0,44	2,79	108,00	0,36	6,20	74,24	0,19	31,19
20	172,15	0,61	0,39	156,91	0,45	2,74	139,95	0,38	5,99	96,96	0,21	30,11
25	-	-	-	-	-	-	170,19	0,37	6,11	120,97	0,24	29,19
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	148,10	0,25	28,82

NF 70												
	CF 1,058 g/l			CF 5,025 g/l			CF 9,72 g/l			CF 37,34 g/l		
$\Delta P$ (bar)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)
5	26,94	0,72	0,30	18,94	0,52	2,43	10,28	0,38	6,06	8,93	0,15	31,64
10	41,17	0,78	0,24	32,28	0,63	1,88	24,95	0,50	4,88	13,58	0,22	29,09
15	55,96	0,81	0,21	47,22	0,69	1,56	38,38	0,59	4,03	20,45	0,29	26,35
20	75,59	0,82	0,19	63,46	0,72	1,39	53,68	0,64	3,52	28,52	0,36	23,88
25	91,13	0,83	0,18	80,46	0,74	1,31	66,80	0,66	3,27	36,64	0,41	22,14
30	107,07	0,83	0,18	95,07	0,75	1,26	80,81	0,68	3,08	45,89	0,45	20,66

Desal 5DK												
	CF 0,997 g/l			CF 4,861 g/l			CF 9,50 g/l			CF 37,55 g/l		
$\Delta P$ (bar)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)
5	21,39	0,67	0,33	16,06	0,48	2,55	14,27	0,31	6,61	10,21	0,12	33,21
10	35,87	0,80	0,20	31,97	0,61	1,90	25,70	0,43	5,38	18,46	0,19	30,48
15	51,66	0,84	0,16	45,15	0,66	1,63	38,12	0,53	4,46	27,04	0,25	28,13
20	65,41	0,85	0,15	59,60	0,71	1,41	53,11	0,57	4,08	35,51	0,30	26,46
25	79,90	0,86	0,14	73,04	0,73	1,33	67,66	0,61	3,70	45,52	0,33	25,25
30	93,13	0,87	0,13	87,34	0,74	1,27	80,02	0,63	3,55	53,00	0,37	23,83

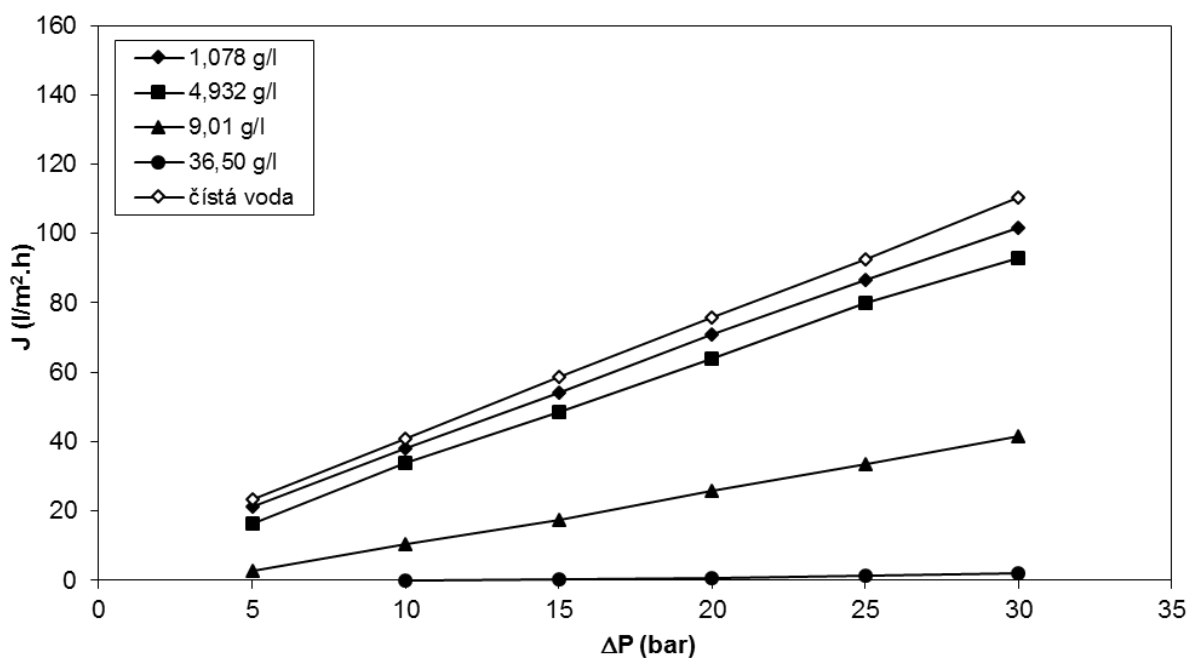
NF 90												
	CF 0,981 g/l			CF 4,858 g/l			CF 9,91 g/l			CF 38,26 g/l		
$\Delta P$ (bar)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)
5	36,06	0,99	0,01	14,28	0,96	0,20	2,24	0,77	2,32	-	-	-
10	63,87	0,99	0,01	38,00	0,98	0,09	16,58	0,96	0,41	-	-	-
15	91,81	0,99	0,01	61,33	0,99	0,07	36,83	0,98	0,22	-	-	-
20	114,63	0,99	0,01	83,58	0,99	0,06	55,67	0,98	0,17	-	-	-
25	138,06	0,99	0,01	103,61	0,99	0,05	74,09	0,98	0,15	3,91	0,78	8,35
30	164,81	0,99	0,01	124,24	0,99	0,05	91,34	0,98	0,15	8,30	0,88	4,53

NF 270												
	CF 0,972 g/l			CF 4,772 g/l			CF 9,63 g/l			CF 37,60 g/l		
$\Delta P$ (bar)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)	Jv (l/m <sup>2</sup> .h)	R <sub>obs</sub> (-)	CP (g/l)
5	47,58	0,64	0,35	34,17	0,47	2,51	26,81	0,35	6,28	14,85	0,13	32,68
10	80,52	0,70	0,29	62,11	0,58	2,03	50,38	0,46	5,17	27,22	0,20	29,92
15	113,88	0,72	0,27	89,06	0,62	1,81	73,21	0,53	4,56	40,12	0,26	27,86
20	142,09	0,72	0,27	117,00	0,63	1,75	97,53	0,55	4,30	54,74	0,30	26,32
25	-	-	-	140,93	0,64	1,74	120,19	0,56	4,21	67,64	0,33	25,25
30	-	-	-	-	-	-	142,71	0,56	4,25	81,22	0,34	24,66

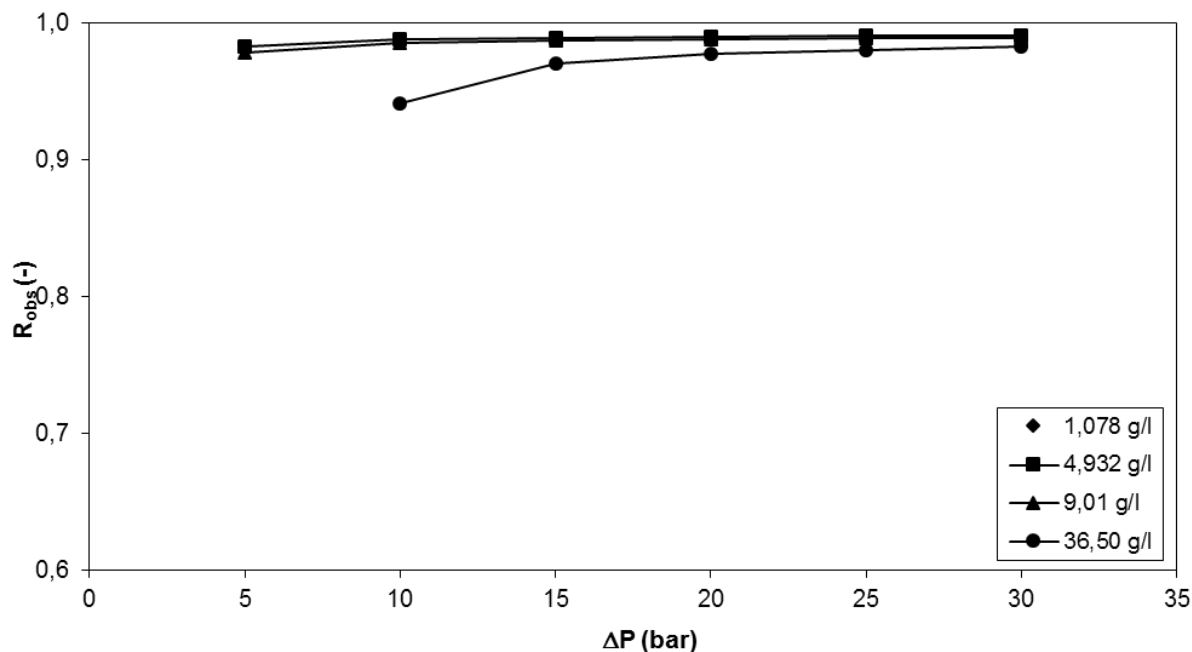
XN 45												
	1,015 g/l			4,910 g/l			9,57 g/l			37,67 g/l		
$\Delta P$ (bar)	$J_v$ ( $l/m^2 \cdot h$ )	$R_{obs}$ (-)	$c_p$ (g/l)	$J_v$ ( $l/m^2 \cdot h$ )	$R_{obs}$ (-)	$c_p$ (g/l)	$J_v$ ( $l/m^2 \cdot h$ )	$R_{obs}$ (-)	$c_p$ (g/l)	$J_v$ ( $l/m^2 \cdot h$ )	$R_{obs}$ (-)	$c_p$ (g/l)
5	43,00	0,17	0,84	40,26	0,12	4,32	39,32	0,10	8,65	31,13	0,05	35,62
10	73,63	0,23	0,78	68,10	0,16	4,10	63,40	0,13	8,31	51,81	0,08	34,54
15	94,83	0,26	0,75	94,86	0,19	3,97	87,22	0,16	8,08	71,89	0,10	33,82
20	128,41	0,28	0,73	120,51	0,21	3,89	113,09	0,18	7,89	91,72	0,12	33,29
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111,09	0,13	32,68
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	131,71	0,13	32,65

### 5.3.3 Rejekce $MgSO_4$ a $Na_2SO_4$

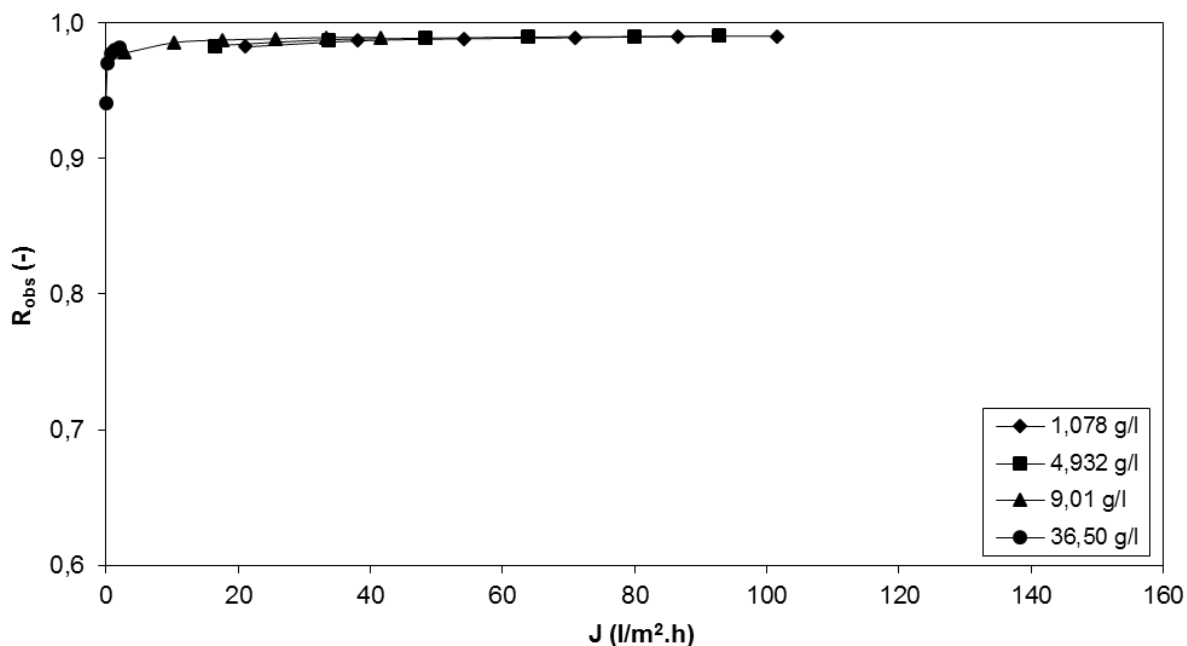
K charakterizaci membrány Desal 5DK byl využit síran hořečnatý. Získané výsledky jsou shrnuty na Obr. 5.14–5.16.



Obr. 5.14 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu Desal 5DK pro různé koncentrace  $MgSO_4$  v nástríku



Obr. 5.15 Závislost pozorované rejeckce  $MgSO_4$  na tlakovém rozdílu pro membránu Desal 5DK pro různé koncentrace  $MgSO_4$  v nástřiku



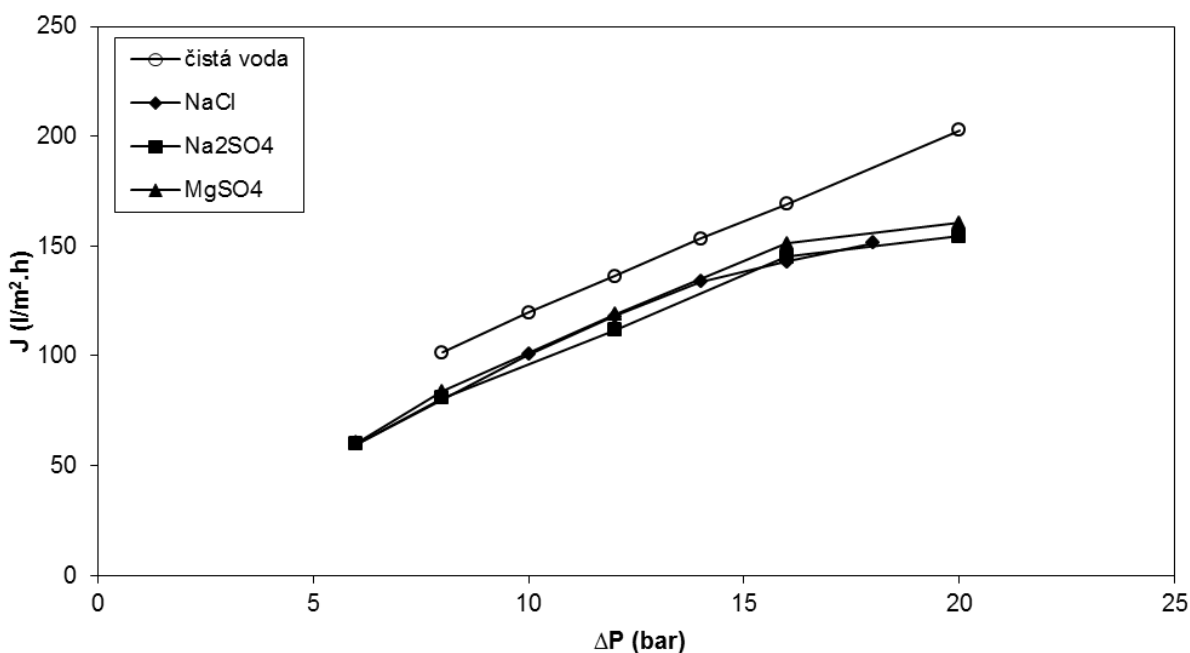
Obr. 5.16 Závislost pozorované rejeckce  $MgSO_4$  na intenzitě toku permeátu pro membránu Desal 5DK pro různé koncentrace  $MgSO_4$  v nástřiku

Porovnání vlivu jednotlivých solí na intenzitu toku permeátu pro membránu NF 270 je uvedeno na Obr. 5.17 a Obr. 5.18. Je zřejmé, že při použití podobné koncentrace soli v nástřiku (5 g/l) byly získány podobné hodnoty intenzit toku permeátu. Vliv rejeckce membrány pro různé

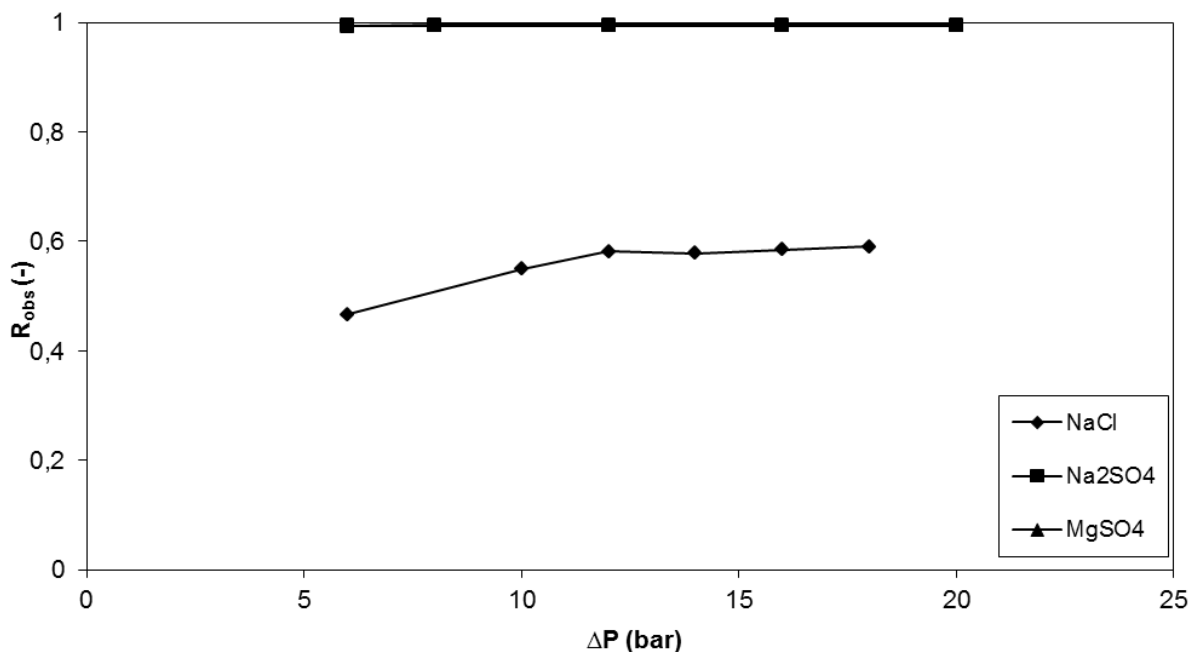
druhy solí se může projevit na osmotickém tlaku až při vyšších koncentracích solí v nástríku. Při zvolené koncentraci je však rozdíl mezi jednotlivými druhy solí v rámci experimentální chyby.

Při neutrálním hodnotě pH jsou použité membrány (aktivní vrstva je z polyamidu) záporně nabitě a rejekce by měla být v pořadí  $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) \geq R(\text{MgSO}_4) > R(\text{NaCl})$ . Tento předpoklad je potvrzen experimenty u membrány NF 270 při srovnatelné koncentraci jednotlivých solí v nástríku 5 g/l (viz Obr. 5.18).

Je zřejmé, že zvolená membrána NF 270 dosahuje téměř plné selektivity pro oba typy síranů. Při nižších tlakových rozdílech existuje nepatrný rozdíl mezi rejekcí  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , která činí 100 %, a rejekcí  $\text{MgSO}_4$ , která byla za jinak shodných podmínek 99 %. Z tohoto faktu je zřejmé, že zvolená membrána by nebyla vhodná pro odsolování barviv obsahujících vícemocné anionty. Dosažené hodnoty rejekce síranu hořečnatého jsou rovněž vyšší než u membrány Desal 5DK.



Obr. 5.17 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270 pro různé typy solí v nástríku



Obr. 5.18 Závislost pozorované rejekce solí na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270

### 5.3.4 Rejekce nepolárních látek

K tomuto typu experimentů byly použity roztoky glycerolu, glukózy a sacharózy o koncentraci těchto látek v nástřiku 2 g/l. Experimenty byly prováděny pouze pro vybrané membrány: TR 60, Desal 5DK a NF 270. Tyto membrány byly vybrány jako vhodné pro odsolování (na základě předchozích experimentů, jako např. stanovení rejekce soli, intenzity toku demineralizované vody, apod.). Výběr těchto membrán byl rovněž založen na vlastních (předběžných) experimentech s barvivy a NaCl.

Experimenty jsou vhodné pro posouzení sterického efektu na separaci. Na základě vybraného matematického modelu je možné ze získaných dat (zejména ze závislostí rejekce dané látky na intenzitě toku permeátu) odhadnout velikost pórů dané membrány. Tento údaj je společně s poměrem aktivní tloušťky membrány k porositě (získaný z měření intenzity toku permeátu v závislosti na tlakovém rozdílu) využíván u modelů založených na rozšířené Nerstově–Planckově rovnici a umožňuje náhled na jednotlivé membrány z hlediska jejich struktury.

Závislost intenzity toku permeátu na aplikovaném tlakovém rozdílu při nízkých koncentracích nepolárních látek v nástřiku (zanedbatelný vliv osmotického tlaku) se minimálně liší od závislostí získaných při experimentech s demineralizovanou vodou. Při nejnižší hodnotě tlakového rozdílu bylo dosaženo dokonce mírně vyšších hodnot intenzit toku permeátu při



experimentu s glukózou a glycerolem ve srovnání s čistou vodou. Toto je však především způsobeno nepřesností při nastavení tlakového rozdílu, což signalizuje i odklon od lineárního tvaru závislosti intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu.

Pozorovaná rejekce glycerolu se pohybuje v rozmezí 14–24 % při tlakovém rozdílu 4–16 bar, rejekce glukózy dosahuje hodnot až 86 % pro membránu TR 60. Rejekce glukózy je přibližně konstantní při všech testovaných hodnotách tlakového rozdílu.

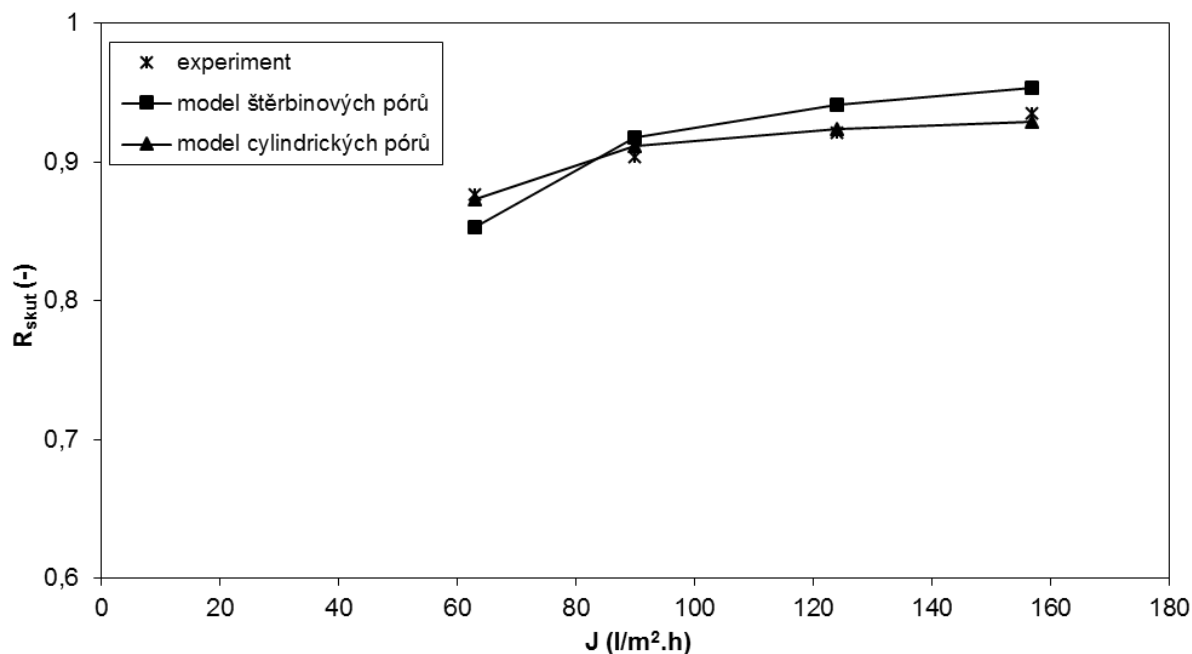
Na základě získaných dat a s použitím filmového modelu byla získána závislost skutečné rejekce na intenzitě toku permeátu. Pro použití filmového modelu bylo nutné zvolit vhodnou korelaci pro výpočet koeficientu přestupu hmoty.

Uvedená data (závislost skutečné rejekce na intenzitě toku permeátu) byla proložena modelem pro popis rejekce nepolárních látek (viz kap. 2.2.6.7). Proložení bylo získána hodnota poloměru pórů. Vliv koncentrační polarizace je ovlivněn hodnotou koeficientu přestupu hmoty v modulu a jeho hodnota byla odvozena pomocí vhodné korelace Sherwoodova kritéria na provozních parametrech. Byla použita tzv. Groberova korelace (viz rovnice (60) bez členu  $k_{DC}$ ). Difúzní koeficienty při nekonečném zředění a velikosti molekul použitých látek jsou uvedeny v Tabulce 11. Hodnoty hustoty a viskozity použité při výpočtech jsou uvažovány pro demineralizovanou vodu (při použitých nízkých koncentracích je odchylka minimální).

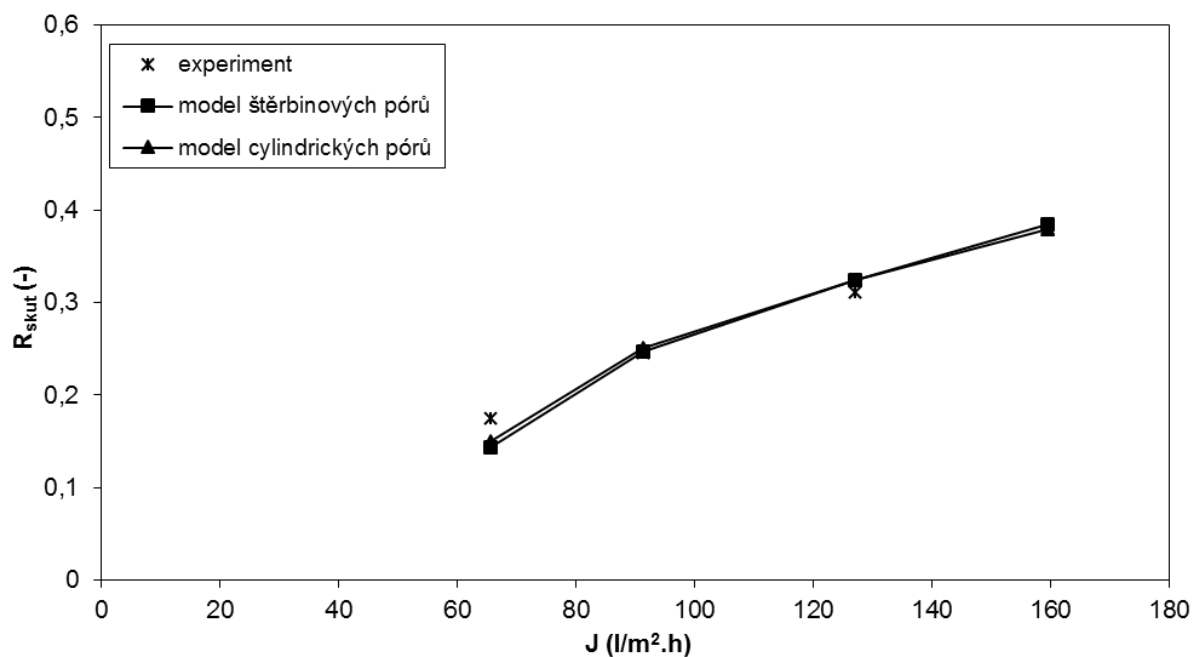
*Tabulka 11 Difúzní koeficienty nepolárních látek*

Látka	Difúzní koeficient, $D_{\infty}$ ( $m^2/s$ )	Poloměr molekul (nm)
sacharóza	$5,15 \cdot 10^{-10}$	0,469
glukóza	$6,79 \cdot 10^{-10}$	0,361
glycerol	$9,5 \cdot 10^{-10}$	0,258

K proložení byly použity obě představy struktury pórů, tj. jak svazek kapilár (model cylindrických pórů), tak i představa pórů ve tvaru štěrbin (model štěrbinových pórů). Obě představy se liší zejména v definici sterických koeficientů pro bráněnou konvekci, resp. difuzi. Z vyhodnocení získaných dat vyplývá, že menší odchylku od experimentálních dat vykazuje představa cylindrických pórů (toto je zřejmé např. pro experiment s glukózou u membrány TR 60). Z tohoto důvodu jsou prezentovány výsledky poloměru póru a poměru aktivní tloušťky membrány k porozitě založené na této představě pórů. Vypočtená hodnota poloměru pórů pro membránu TR 60 byla 0,47 nm.



Obr. 5.19 Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glukózou (membrána TR 60)



Obr. 5.20 Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glycerolem (membrána TR 60)

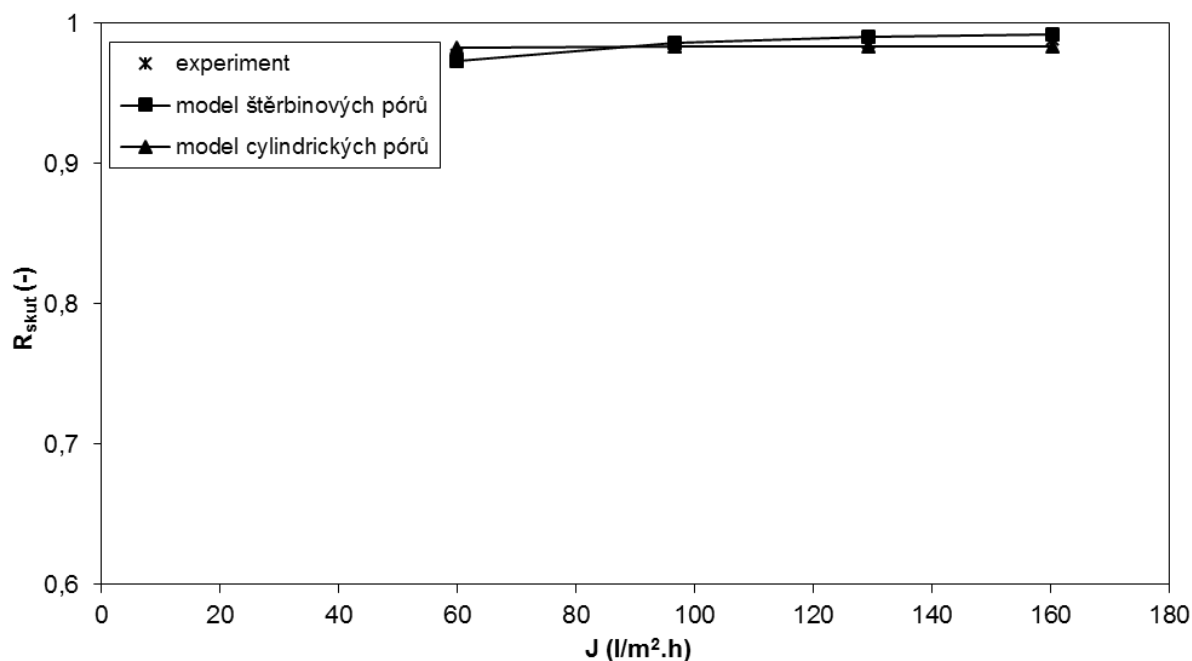
Stejný postup byl zvolen i pro membránu NF 270, u které lze na základě předchozích experimentů očekávat vyšší rejekce testovaných nepolárních látek.

Jak již bylo zmíněno, u výsledků s membránou TR 60 je osmotický tlak glukózy, glycerolu, resp. sacharózy, s koncentrací 2 g/l natolik nízký, že nezpůsobí viditelnou odchylku intenzity toku permeátu od hodnot získaných pro čistou vodu změřenou před vlastním experimentem s nepolární látkou.

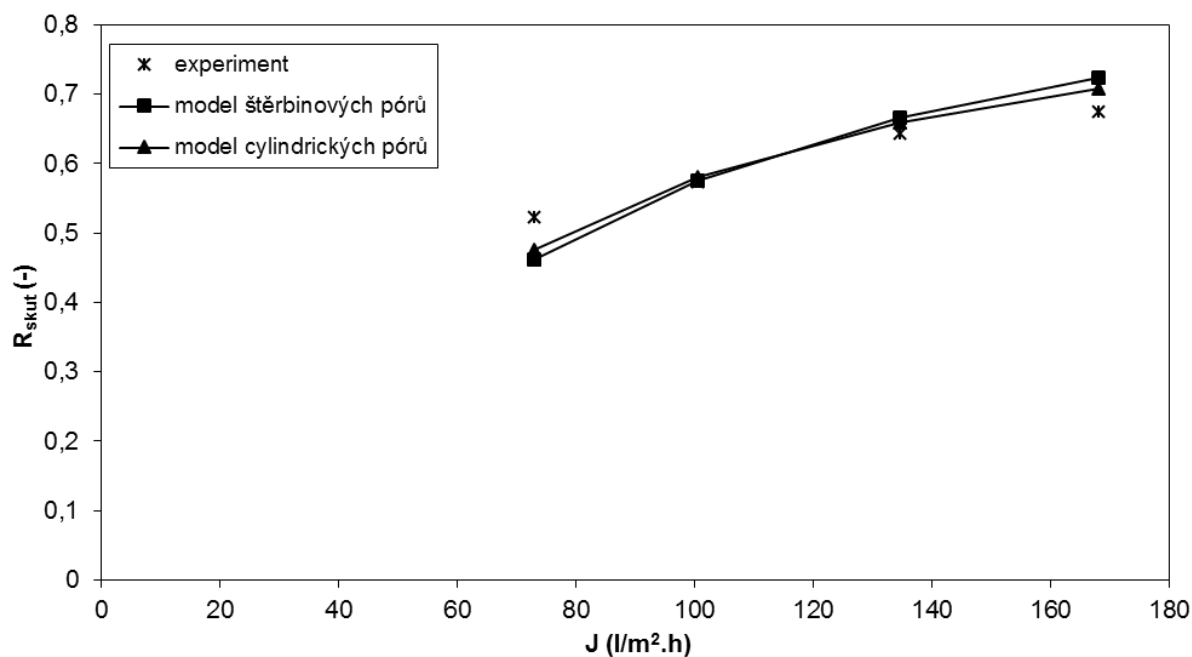
Oproti membráně TR 60 je u membrány NF 270 patrný rozdíl rejekcí zejména u glycerolu. Membrána TR 60 dosahovala maximální pozorované rejekce 24 %, zatímco membrána NF 270 při stejných parametrech dosahuje rejekce 51 %. Pozorovaná rejekce glukózy je pro membránu NF 270 také vysoká a vykazuje přibližně konstantní hodnotu 97 % (oproti 86 % u membrány TR 60). Rejekce sacharózy byla pro membránu NF 270 konstantní a dosahovala hodnoty 99,5 %.

U experimentů s glukózou a glycerolem je opět zřejmé, že nejlépe vystihuje získaná experimentální data model cylindrických pórů. Zřejmý důkaz vhodné volby modelu cylindrických pórů oproti představě štěrbinových pórů, je možné vidět i v hodnotách zvolené opravné funkce. Jako opravná funkce (podle které je minimalizována odchylka experimentálních dat a dat obdržaných z matematického modelu) by zvolena suma čtverců odchylek experimentální hodnoty od modelové hodnoty skutečné rejekce. Jelikož se do výsledku může vložit i nevhodná volba výpočtu vlivu koncentrační polarizace, byl model pro kontrolu použit i pro experimentální data pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu. Ze získaných dat (hodnot opravné funkce) je zřejmé, že zvolený výpočet vlivu koncentrační polarizace zpřesní výpočet. Současně platí, že hodnoty opravné funkce získané pro model cylindrických pórů jsou nižší než hodnoty v případě štěrbinových pórů (i při vynechání efektu koncentrační polarizace). Experimenty se sacharózou nebyly vzhledem k jejím vysokým rejekcím pro odhad velikosti pórů použity. Získaná hodnota poloměru pórů pro membránu NF 270 byla 0,41 nm.

Jako u předcházejících dvou typů membrán byl stejný postup opakován i u membrány Desal 5DK. Pro charakterizaci této membrány byl použit pouze roztok glukózy. Z předchozího textu je zřejmé, že intenzita toku permeátu při experimentech s nízkými koncentracemi nepolárních látek kopíruje hodnoty získané pro demineralizovanou vodu. Z hodnot pozorované rejekce lze usoudit na podobnou velikost pórů, jakou vykazuje membrána NF 270. Tyto předpoklady jsou potvrzeny i proložením naměřených dat použitým matematickým modelem pro nepolární látky.

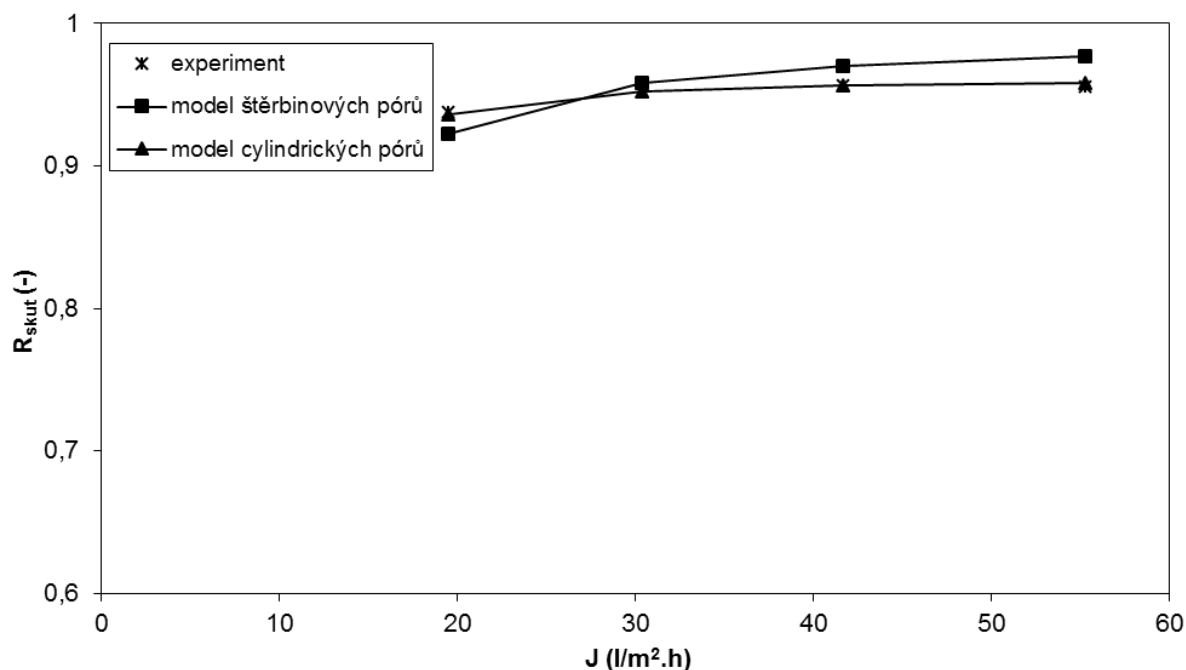


Obr. 5.21 Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glukózou (membrána NF 270)



Obr. 5.22 Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glycerolem (membrána NF 270)

Získané výsledky závislosti skutečné rejekce na intenzitě toku permeátu jsou shrnuty na Obr. 5.23.



Obr. 5.23 Porovnání experimentálně stanovených a vypočítaných hodnot skutečné rejekce při experimentu s glukózou (membrána Desal 5DK)

Získaná hodnota poloměru pórů pro membránu Desal 5DK byla 0,44 nm (pro model cylindrických pórů). Tato hodnota je v souladu s hodnotami publikovanými v literatuře pro odpovídající membrány (s obdobnou rejekcí glukózy). Získané výsledky jsou pak shrnuty v Tabulce 12.

Tabulka 12 Poloměr pórů vypočtený na základě experimentů s glukózou za předpokladu svazku kapilár

Membrána	Poloměr pórů (nm)
TR60	0,47
NF 270	0,41
Desal 5DK	0,44

Při výpočtu poloměru pórů vychází pro všechny testované membrány lépe představa pórů ve formě svazku kapilár (model cylindrických pórů). Již z výsledků s roztoky NaCl bylo možné očekávat, že menší velikost pórů budou vykazovat membrány NF 270 a Desal 5DK. Membrána TR 60 pak vykazuje největší poloměr pórů ze všech testovaných membrán.

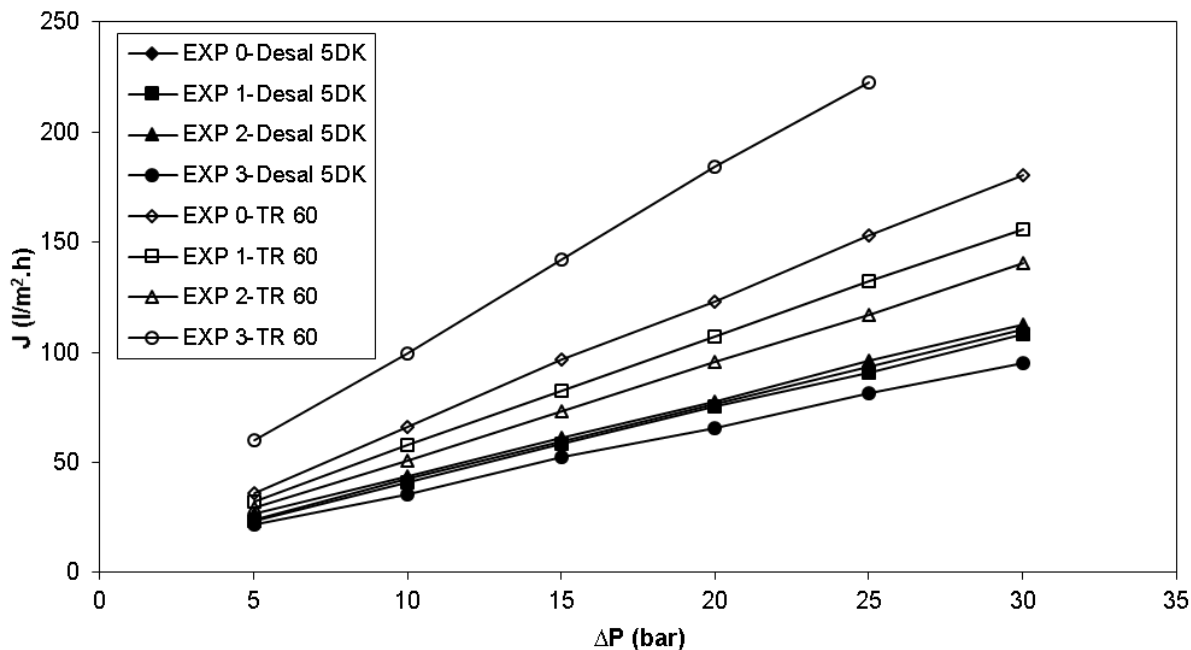
### 5.3.5 Vliv barviva na intenzitu toku permeátu a rejekci NaCl

Z porovnávání výsledků a z vlastního rozboru použitých spirálně vinutých modulů je zřejmé, že dochází k adsorpci barviv na povrchu membrány. V této části je proto zkoumán její vliv na průtok demineralizované vody a na rejekci NaCl. Porovnávány jsou hodnoty před vlastním měřením s barvivem, avšak tyto hodnoty slouží zároveň k porovnání vlivu předchozího barviva na danou membránu. Nejprve bylo prováděno čištění pitnou vodou, kdy veškeré procesní proudy byly vypouštěny mimo zařízení. Tato část trvala přibližně 15 min. Později byla použita demineralizovaná voda, kdy bylo při tomto čištění v režimu totálního recyklu pokračováno několik minut. Vsádka byla vyměněna pokud bylo patrné výrazné zbarvení nástřiku. Spotřeba demineralizované vody při tomto čištění nepřesáhla 200 l. Tímto způsobem čištění měly být odstraněny zbytky barviva s povrchu membrány. Prezentované výsledky jsou označovány jako EXP 0 až 3. Experiment 0 značí výsledky dostupné v literatuře [4], tj. nebyly měřeny v rámci této práce. Byly použity s ohledem na historii použitých modulů a membrán (jsou označovány jako tzv. „nové“). EXP 1 je před měřením s barvivem ORANGE 35 a EXP 2 je před měřením s barvivem ORANGE 12. Pro experimenty s tímto barvivem byl zakoupen modul s membránou NF 270 a experiment s touto membránou je označen tak, že byl prováděn s „novou“ membránou. EXP 3 označuje hodnoty získané před měřením s barvivem BLUE 49. Na toto měření byly použity nové membrány Desal 5DK a TR 60. „Stav“ membrán v jednotlivých experimentech shrnuje Tabulka 13.

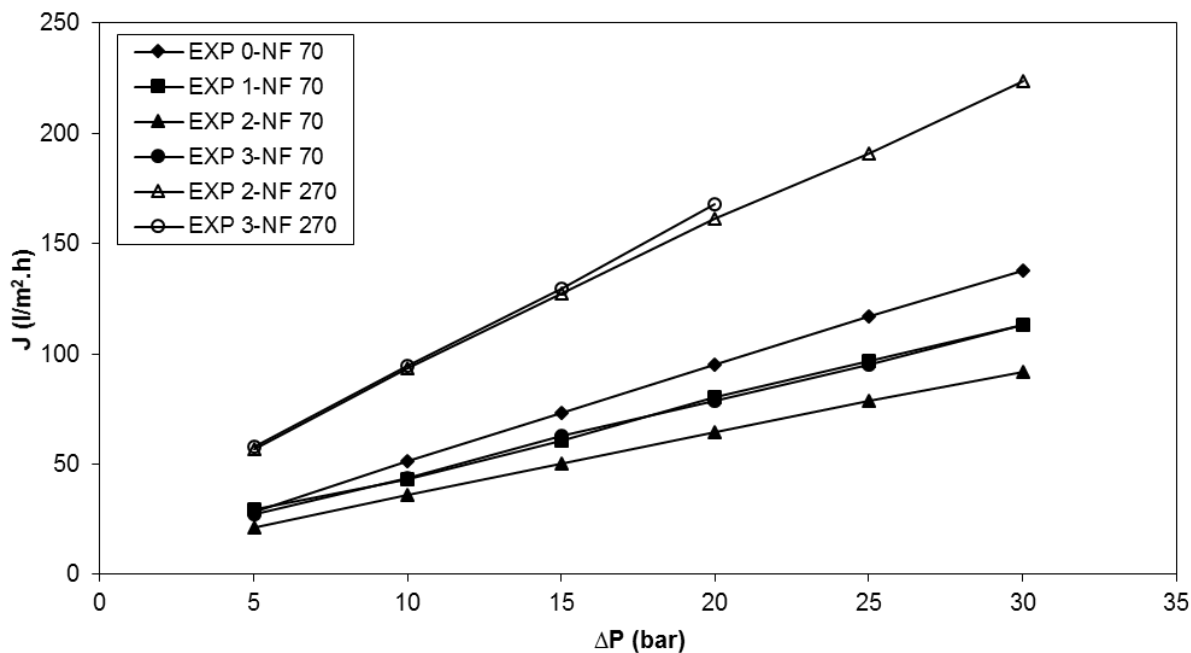
Tabulka 13 Stav membrán v jednotlivých experimentech

Membrána	EXP 0	EXP 1	EXP 2	EXP 3
TR 60	„nová“	použitá	použitá	nová
NF 70	„nová“	použitá	použitá	použitá
Desal 5DK	„nová“	použitá	použitá	nová
NF 270	-	-	nová	použitá

Porovnání průtoků demineralizované vody na tlakovém rozdílu pro jednotlivé typy membrán je uvedeno na Obr. 5.24 a Obr. 5.25.



Obr. 5.24 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membrány Desal 5DK a TR 60 při různých stavech membrány



Obr. 5.25 Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu NF 70 a NF 270 při různých stavech membrány

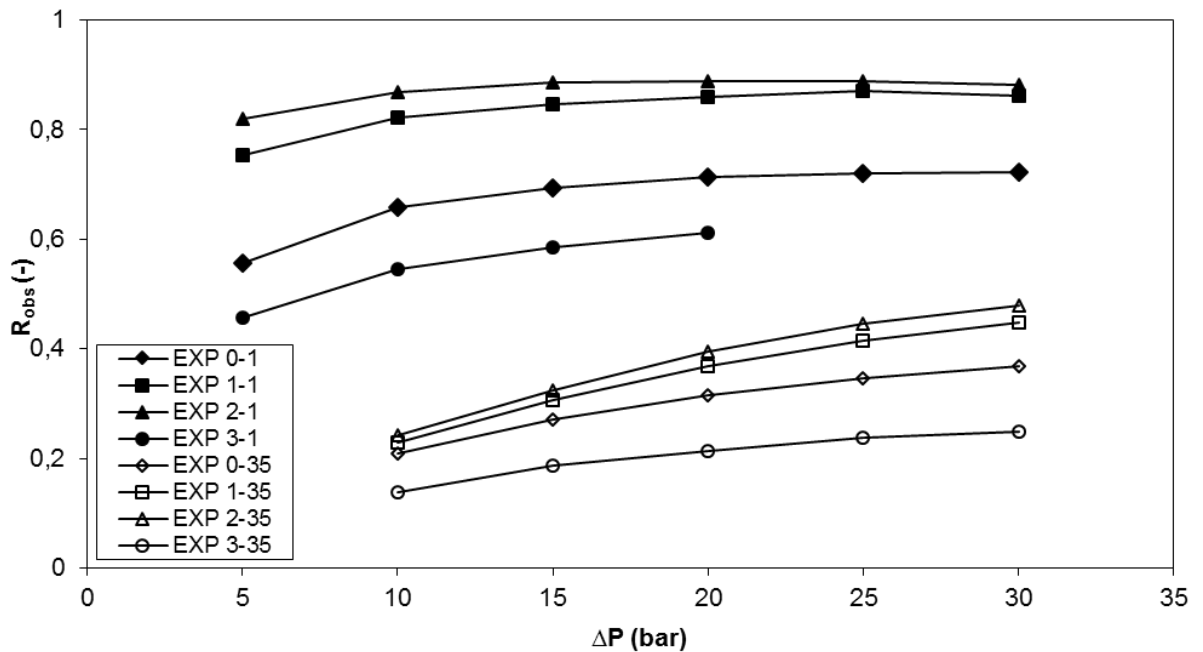
Ze získaných závislostí je zřejmé, že největší změna intenzity toku permeátu s přibývajícím počtem experimentů je u membrány TR 60. U této membrány je patrný výrazný

pokles intenzity toku permeátu s rostoucím počtem diafiltračních experimentů (EXP 0 až 2). Tento jev lze vysvětlit na základě nižší rejekce barviva, kdy existuje předpoklad (na rozdíl od ostatních membrán) adsorpce barviva uvnitř pórů. Tento typ zanášení není možné jednoduchým proplachem odstranit, a proto ovlivní separační vlastnosti membrány při dalším měření. Z Obr. 5.24 je rovněž patrné, že bylo dosaženo vyšších hodnot intenzity toku permeátu nového modulu TR 60 (EXP 3). Toto může být způsobeno tím, že předpoklad „nové“ membrány (modulu) nebyl splněn (označení EXP 0 předpokládal nový modul) a modul byl před prezentovanými výsledky v literatuře [4] již použit. Další vysvětlení je možné spatřovat v jistých odlišnostech jednotlivých modulů, které jsou deklarovány výrobcem. Tento jev existuje i u membrány Desal 5DK. Membrána Desal 5DK vykazuje při všech experimentech se stejným modulem shodné hodnoty intenzity toku permeátu. Rozdíl lze ale najít mezi hodnotami získanými pro dva používané moduly. Tento problém lze však vysvětlit na základě informací uvedených v technické dokumentaci membrány. U membrány NF 70 se odlišuje závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro EXP 2. Při dalším experimentu dochází k nárůstu hodnot na původní hodnoty získané při experimentu označeném jako EXP 1. Toto je možné vysvětlit kratší dobou čištění membrány (méně efektivní) před EXP 2. Membrána NF 270 pak vykazuje shodné výsledky před i po experimentu s barvivem ORANGE 12.

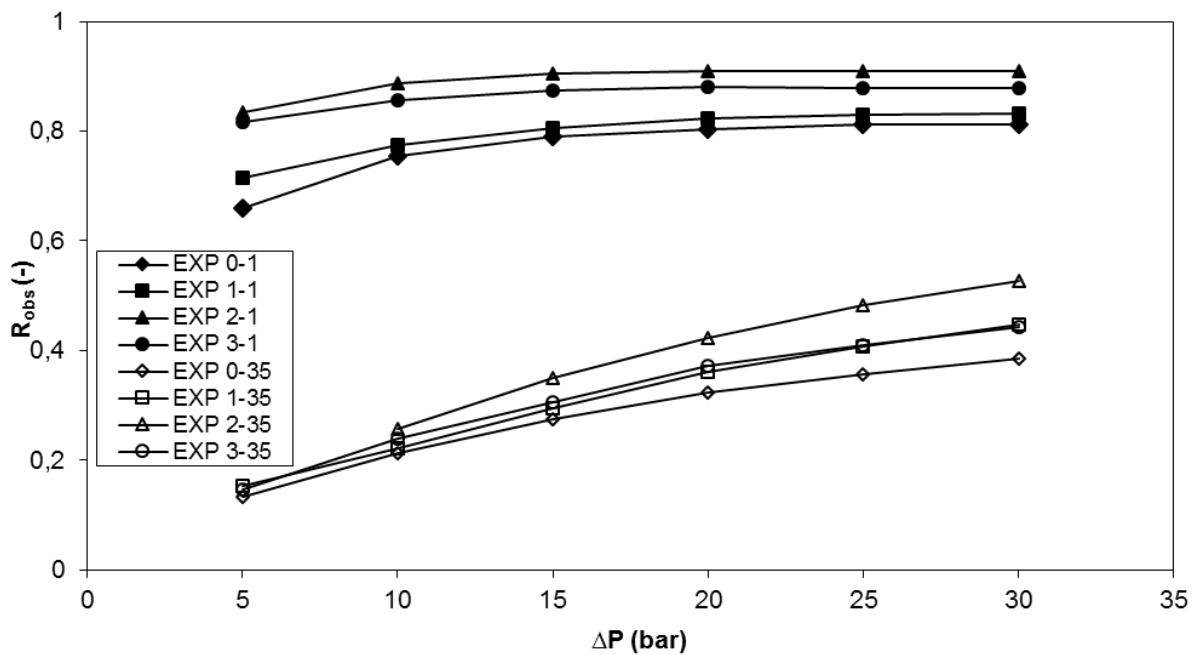
Další důležitou charakteristikou je již zmiňovaná závislost rejekce na procesních parametrech, tj. zejména na tlakovém rozdílu, resp. intenzitě toku permeátu. Závislosti rejekce na uvedených parametrech jsou shrnuty na Obr. 5.26–Obr. 5.33. Na rozdíl od porovnávání nových membrán jsou zde uvedeny závislosti pro nejnižší koncentraci NaCl, tedy 1 g/l, a závislosti pro druhý extrém, tj. nejvyšší koncentraci soli, tj. 35 g/l. U modulu s membránou TR 60 je možné pozorovat změny rejekce s rostoucím počtem experimentů s barvivem. Je možné si povšimnout i nejnižší hodnoty rejekce pro EXP 3, kdy byl použit nový modul. U EXP 1, tedy u výsledků po prvním použití modulu na diafiltrační experimenty, je patrný výrazný nárůst rejekce membrány. Tento jev byl již patrný u předchozího testování s demineralizovanou vodou a byl přisuzován adsorpci barviva uvnitř pórů. Tento jev by měl za následek snížení poloměru pórů, což by vysvětlovalo i zvýšenou rejekci NaCl. Na zvýšení rejekce membrány se bude podílet i zvýšený náboj membrány způsobený adsorbovaným barvivem. Při vysokých koncentracích soli je ale vliv náboje membrány minimální díky tzv. stínicímu efektu, a proto vliv na rejekci při experimentu s koncentrací 35 g/l NaCl v nástřiku lze přisuzovat zejména změně velikosti pórů.



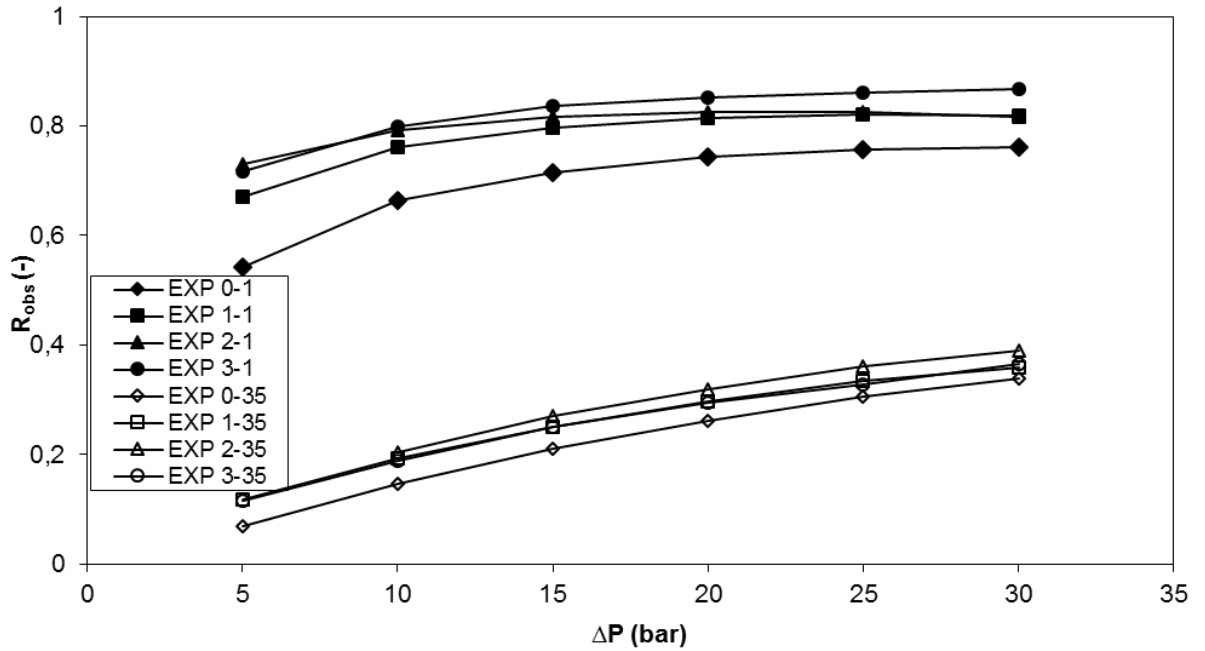
U membrány NF 70 jsou hodnoty rejekce pro všechny stavy modulu podobné. Patrný je pouze rozdíl u EXP 2, kdy jsou zřejmé vyšší hodnoty rejekce. Tento jev však lze vysvětlit nedokonalým provedením čištění membrány.



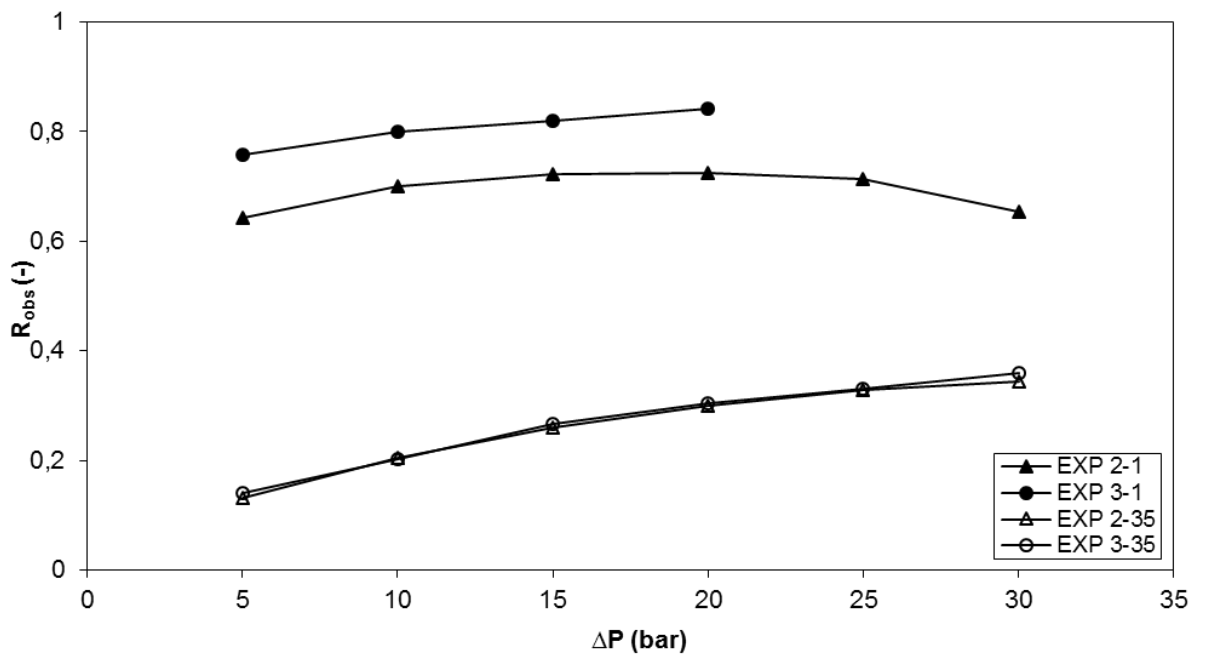
Obr. 5.26 Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu TR 60 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)



Obr. 5.27 Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu NF 70 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)

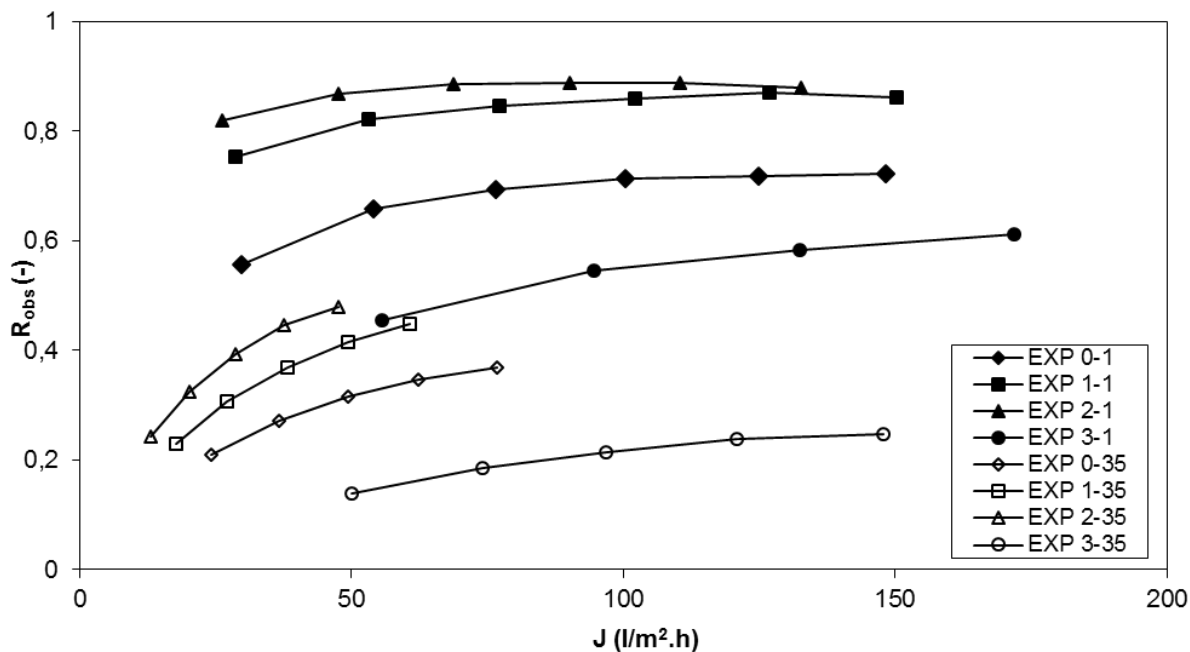


Obr. 5.28 Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu Desal 5DK při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)

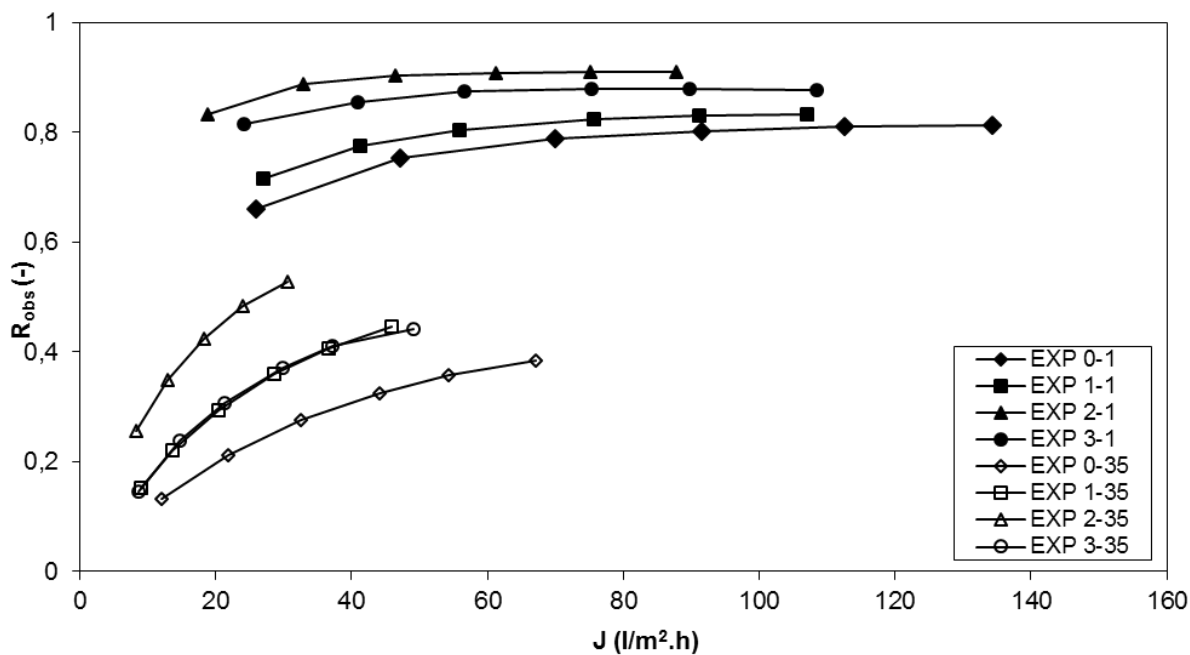


Obr. 5.29 Závislost pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)

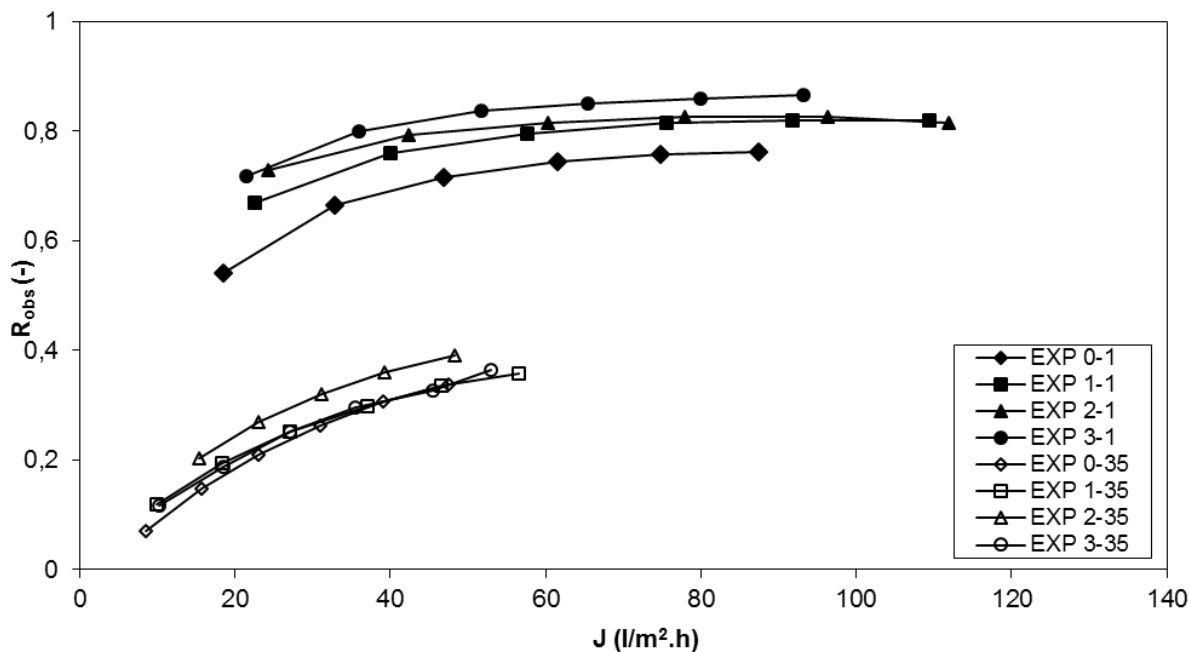
U modulů s membránami Desal 5DK a NF 270 jsou získané hodnoty při různých stavech modulů (membrán) obdobné, zejména pro nejvyšší koncentraci NaCl v nástřiku.



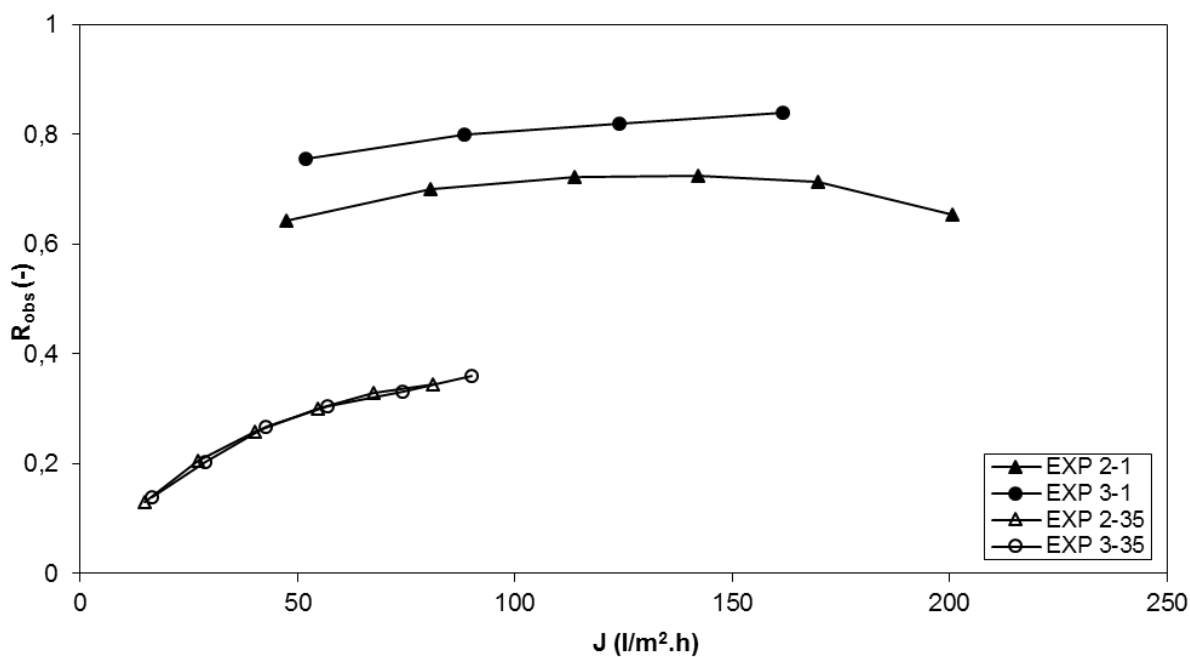
Obr. 5.30 Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu TR 60 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)



Obr. 5.31 Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu NF 70 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)



Obr. 5.32 Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu Desal 5DK při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)



Obr. 5.33 Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu NF 270 při různých stavech membrány (1 g/l a 35 g/l)

Rozdíl při použití dvou různých modulů je zřejmý rovněž u závislosti pozorované rejekce na tlakovém rozdílu pro membrány Desal 5DK, obdobně jako tomu bylo při měření intenzity toku demineralizované vody.

Ze závislostí pozorované rejekce je u membrány TR 60 zřejmá výrazná závislost na stavu, ve kterém byla membrána použita. Adsorpcí barviva (a tím způsobeným zanášením membrány) dochází postupně k nárůstu pozorované rejekce. Ta se u membrány TR 60 při porovnání stejného modulu zvýší z 56 % na 82 % při nejnižší hodnotě průtoku permeátu (26–30 l/m<sup>2</sup>h) a nejnižší koncentraci NaCl (1 g/l). Ostatní membrány vykazují rozdíl pozorované rejekce v rozmezí do 10 % při podobných procesních parametrech. Při nejvyšší koncentraci soli je vliv barviva na membránu TR 60 oproti ostatním membránám ještě patrnější. Zatímco ostatní membrány vykazují pozorovanou rejekci téměř nezávislou na stavu membrány, u membrány TR 60 je patrný postupný nárůst pozorované rejekce s přibývajícím počtem experimentů s barvivem. Výjimku tvoří experiment s membránou NF 70, kdy (jak již bylo dříve zmíněno) dochází patrně k neefektivnímu odstranění barviva s povrchu membrány během proplachování (čištění).

#### **5.4 Diafiltrace**

V rámci experimentální činnosti byla prováděna diskontinuální diafiltrace s periodicky přidávaným čistým rozpouštědlem. K těmto experimentům byly použity vybrané membrány uvedené v předchozích kapitolách. Některé membrány nebyly s daným barvivem testovány pouze z důvodu jejich nedostupnosti v době experimentální činnosti. Jedná se zejména o membránu NF 270, která vykazuje slibné vlastnosti pro odsolování organických barviv. Některé membrány nebyly k testování zvoleny z důvodu nevýhodných vlastností zjištěných již při samotném testování binárních směsí (membrána NF 90), nebo byly vyřazeny po změření prvotních experimentů s barvivem (membrána Esna 1). Diafiltrace byla prováděna za konstantního tlakového rozdílu 20 barů a při konstantním objemovém průtoku retentátu 600 l/hod.

- **Rejekce barviv**

Ze znalostí rejekcí malých vícemocných aniontů a středně velké nepolární molekuly sacharózy, lze očekávat vysoké hodnoty rejekce barviva u všech testovaných membrán. Problémem ale může být vysoká koncentrace barviva v nástřiku při jeho odsolování. Podle literárních zdrojů je koncentrace barviva v nástřiku při odsolování vyšší než 50 g/l. Při takto

vysoké koncentraci je i při pozorované rejekci na úrovni 99,9 % koncentrace barviva v permeátu na hodnotě 50 mg/l. Taková koncentrace sice nezpůsobí problémy spojené se ztrátou barviva (a tím i cenného produktu), ale může způsobit problémy se zbarvenou odpadní vodou. I když lze použít různé metody pro odstraňování barviva z odpadní vody v koncentracích od několika desítek mg/l po jednotky g/l, může se vyskytnout problém s úpravou velkého množství permeátu (odpadní vody).

*Tabulka 14 Koncentrace (mg/l) jednotlivých barviv v permeátu pro jednotlivé membrány*

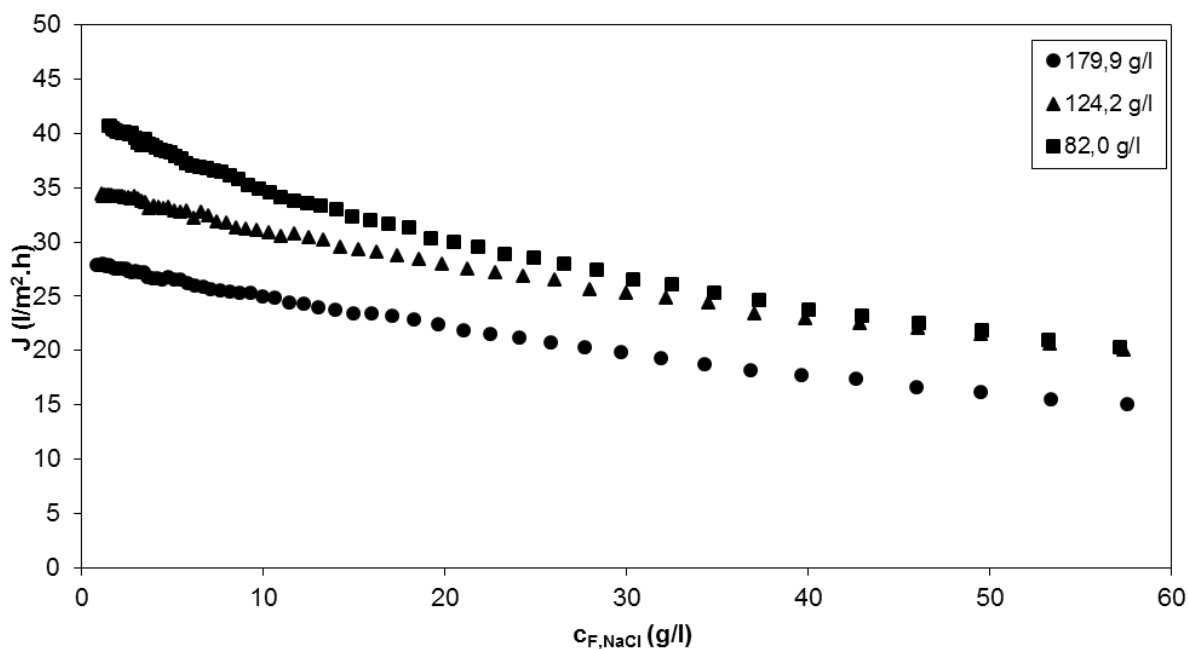
<b>Barvivo</b>	<b>Desal 5DK</b>	<b>NF 70</b>	<b>TR 60</b>	<b>NF 270</b>	<b>XN 45</b>
<b>ORANGE 35 (180)</b>	9	10	173	-	-
<b>ORANGE 12 (100)</b>	6	8	136	7	-
<b>BLUE 49 (100)</b>	2	7	81	6	41

Poznámka: Číslo v závorce u názvu barviva značí jeho koncentraci v nástríku v g/l.

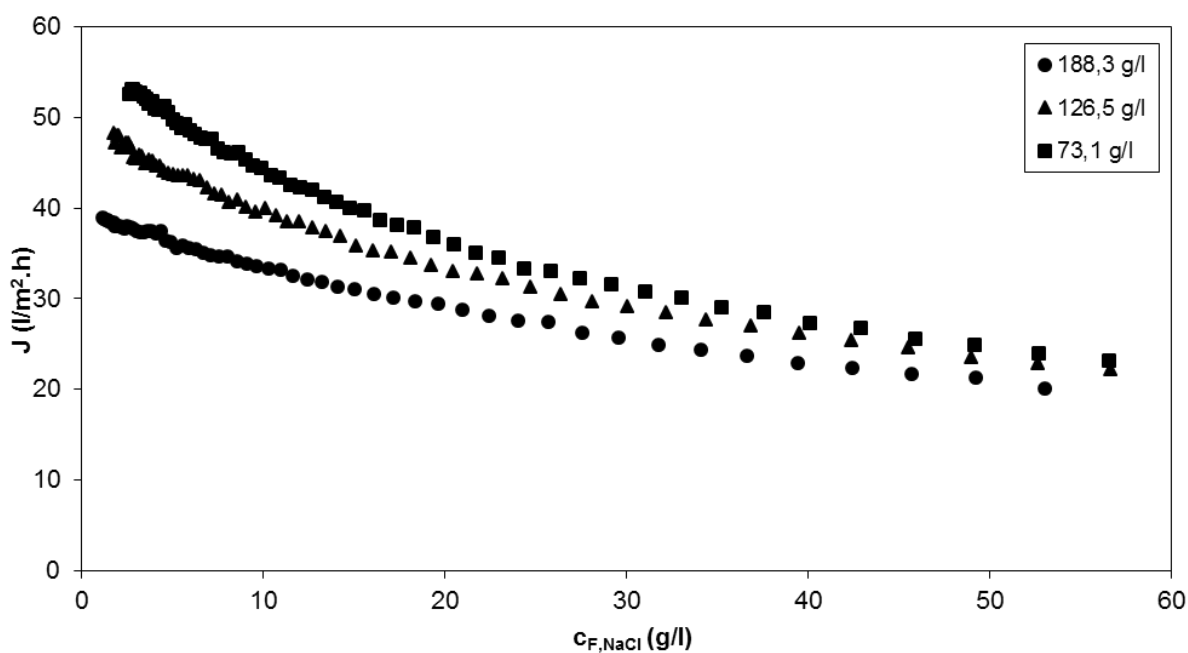
#### **5.4.1 Diafiltrace barviva ORANGE 35**

Odsolovány byly roztoky s koncentrací barviva 180, 120 a 75 g/l a s obsahem soli 55–60 g/l v nástríku. V každém diafiltračním stupni byly odebírány 4 l permeátu, které byly nahrazovány stejným objemem demineralizované vody. Sledována byla intenzita toku permeátu a koncentrace složek (barvivo, sůl) v tomto proudu. Pro každý pokus s testovanými membránami bylo provedeno 60 stupňů diafiltrace.

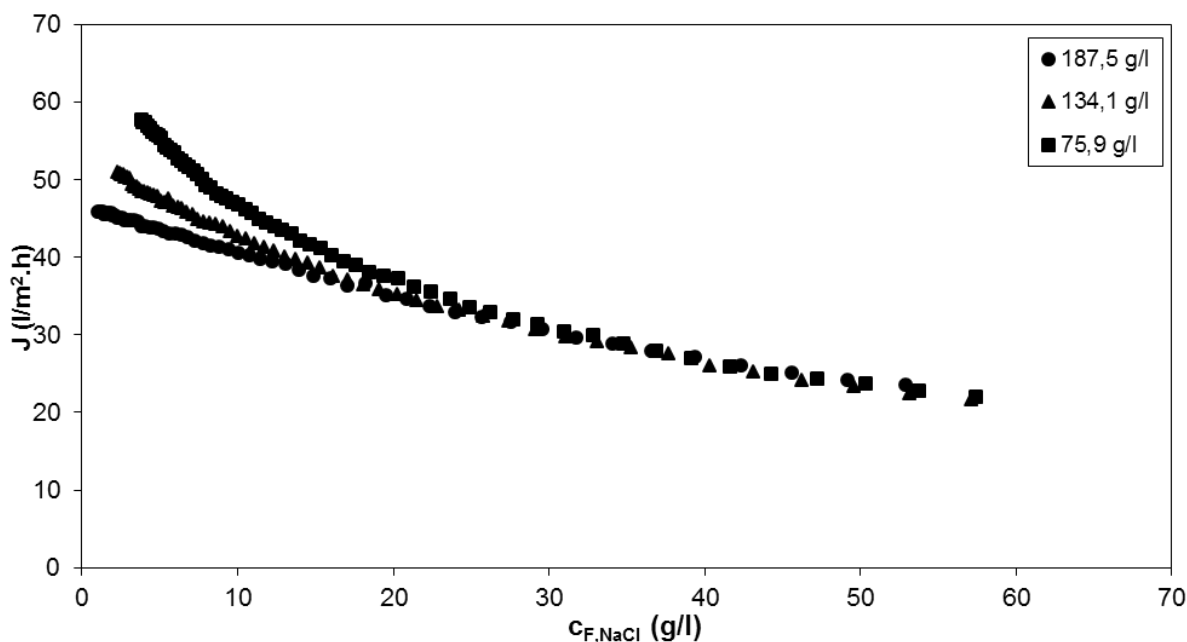
Na Obr. 5.34–5.36 jsou znázorněny závislosti intenzity toku permeátu na koncentraci soli v nástríku pro testované membrány. Je zřejmé, že intenzita toku permeátu v průběhu diafiltrace stoupá. Nejvyšší hodnoty intenzity toku permeátu vykazovala membrána TR 60 (57,8 l/m<sup>2</sup>.h).



Obr. 5.34 Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástríku pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK)



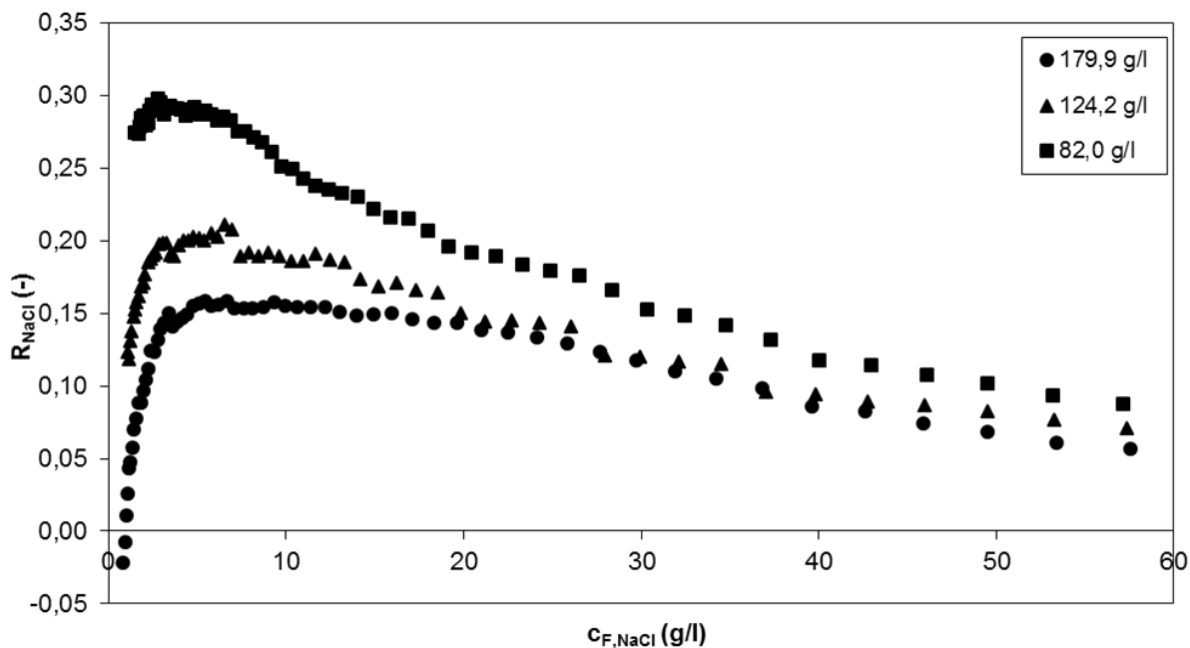
Obr. 5.35 Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástríku pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70)



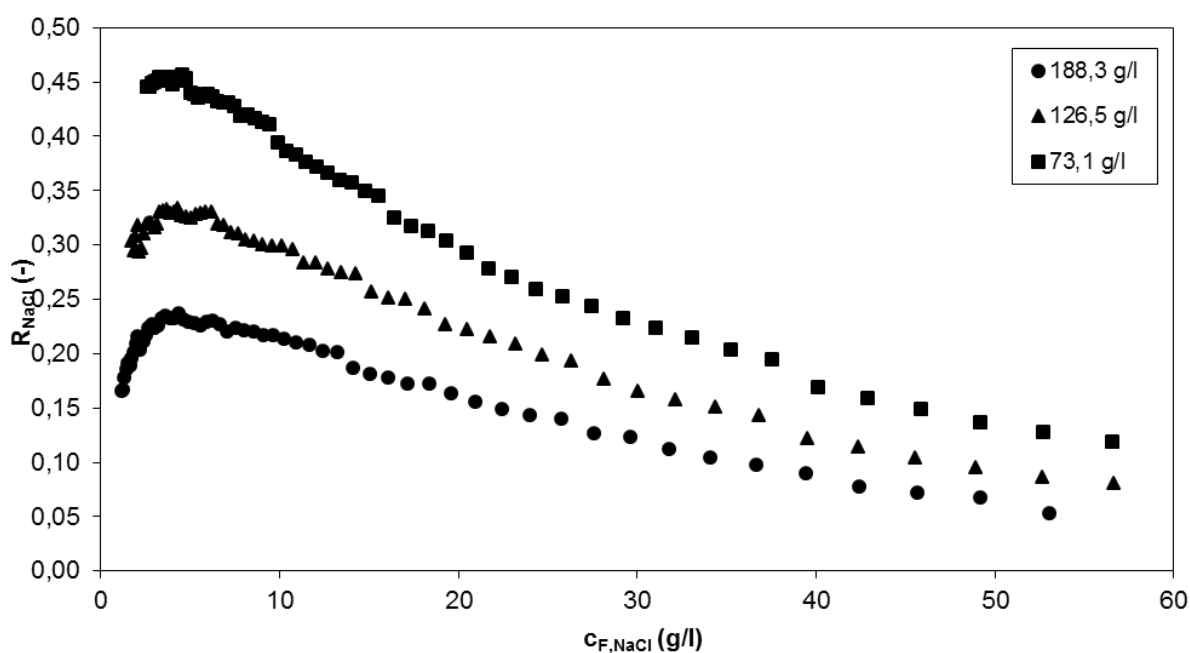
Obr. 5.36 Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60)

Další zjišťovanou závislostí byl vliv koncentrace soli v nástřiku na rejekci soli pro testované membrány. Z Obr. 5.37–5.39 je zřejmé, že závislost rejekce soli na koncentraci soli v nástřiku vykazuje stoupající i klesající část, což je zvláště patrné pro vyšší koncentrace barviva. Pokles rejekce je způsoben Donnanovým efektem (viz kap. 2.4). U membrány Desal 5DK bylo dosaženo dokonce záporné hodnoty rejekce. Z Obr. 5.37–5.39 je dále zřejmý pokles rejekce soli se stoupající koncentrací barviva. Z tohoto důvodu je výhodnější provádět odsolování roztoků s vyšší koncentrací barviva. Nejnižší hodnoty rejekce NaCl vykazuje membrána Desal 5DK (maximálně 0,29 pro nejnižší koncentraci barviva). Nejvyšší hodnoty rejekce soli vykazovala membrána TR 60, což má za následek vyšší koncentraci soli v nástřiku po skončení diafiltrace (3,65 g/l).

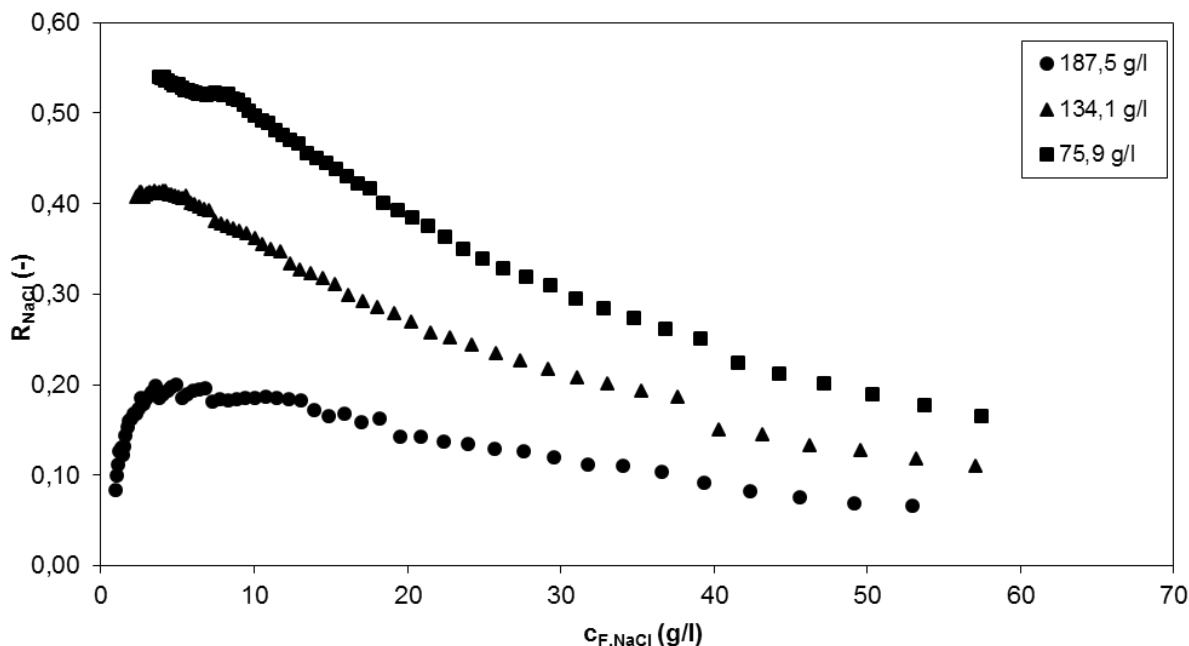




Obr. 5.37 Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK)



Obr. 5.38 Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70)



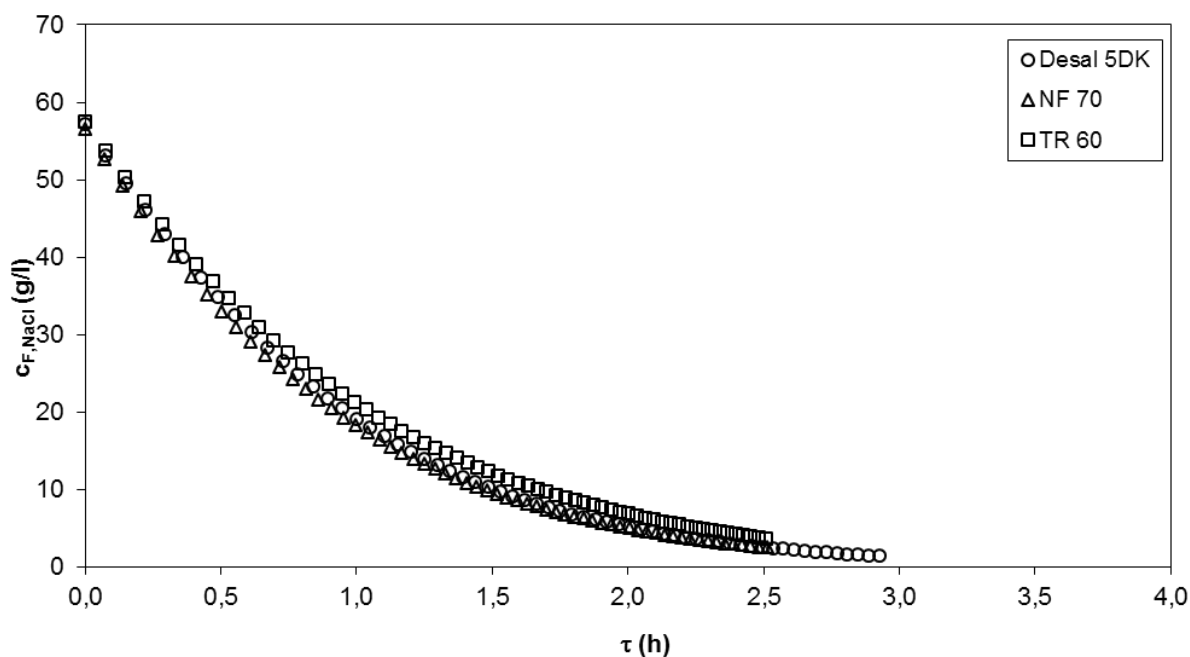
Obr. 5.39 Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60)

Velmi důležitým parametrem při diafiltraci je časový průběh odsolení, tj. závislost koncentrace soli v nástřiku na čase, po který je prováděna vlastní diafiltrace. Ze závislosti intenzity toku permeátu na koncentraci soli v nástřiku při různých koncentracích barviva je zřejmé, že s rostoucí koncentrací barviva roste i doba odsolení. Nejvyšší časy odsolení vykazovala membrána Desal 5DK. Toto je prokázáno porovnáním membrán při nejnižší a nejvyšší koncentraci barviva, 75 g/l, resp. 180 g/l (viz Obr. 5.40 a 5.41).

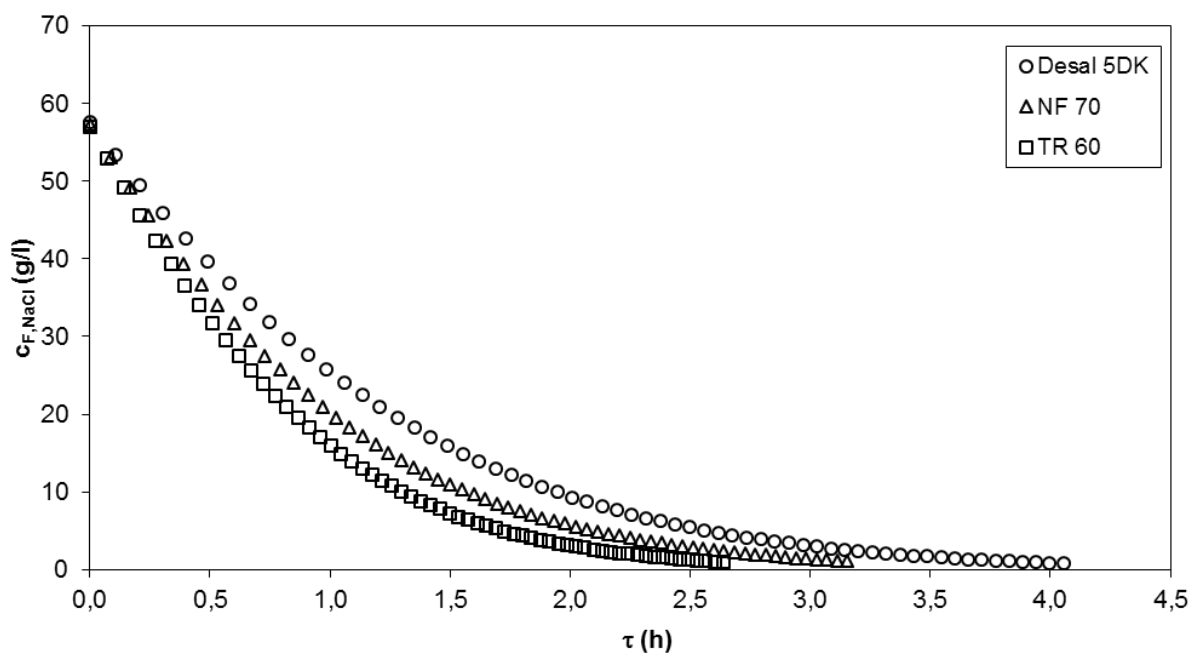
Další důležité parametry diafiltrace jsou separační faktor diafiltrace a ztráta barviva (viz kap. 2.2.2). Podle uvedených parametrů se jako nejvhodnější membrána pro odsolování jeví právě membrána Desal 5DK, která vykazuje nejvyšší separační faktor a nejnižší ztrátu barviva (viz Tabulka 17). Velice nízkou ztrátu barviva vykazuje i membrána NF 70. Membrána TR 60 sice vykazovala nejnižší hodnoty času potřebného k odsolení, avšak hodnoty zbývajících parametrů vykazuje nejhorší. Pro výběr vhodné membrány je tedy důležité určit váhu jednotlivých sledovaných parametrů.

Na Obr. 5.40 a 5.41 jsou porovnány jednotlivé diafiltrační experimenty z hlediska času potřebného na provedení 60 diafiltračních stupňů pro všechny testované membrány a nejnižší, resp. nejvyšší, koncentraci barviva.

Výsledky všech diafiltračních experimentů jsou shrnuty v Tabulkách 15 a 16.



Obr. 5.40 Změna koncentrace NaCl v nástríku během 60-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 75 g/l)



Obr. 5.41 Změna koncentrace NaCl v nástríku během 60-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 180 g/l)

Tabulka 15 Intenzita toku permeátu, koncentrace soli a čas separace při diafiltraci

Desal 5DK									
	CF,barvivo 179,90 g/l			CF,barvivo 124,20 g/l			CF,barvivo 82,00 g/l		
krok (-)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )
0	0,10	57,65	15,1	0,08	57,41	20,0	0,08	57,24	20,4
10	0,88	27,72	20,3	0,75	27,96	25,6	0,73	28,41	27,5
20	1,58	13,96	23,8	1,31	14,22	29,5	1,25	14,92	32,3
30	2,21	7,11	25,7	1,82	7,43	31,9	1,71	8,16	36,2
40	2,81	3,62	26,7	2,30	3,94	33,4	2,13	4,60	38,4
50	3,38	1,80	27,6	2,76	2,06	34,2	2,53	2,61	39,9
60	3,95	0,84	27,9	3,22	1,05	34,4	2,92	1,48	40,7
NF 70									
	CF,barvivo 188,30 g/l			CF,barvivo 126,50 g/l			CF,barvivo 73,10 g/l		
krok (-)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )
0	0,08	57,33	19,2	0,07	56,70	22,2	0,07	56,61	23,1
10	0,79	27,60	26,2	0,70	28,13	29,7	0,66	29,20	31,6
20	1,35	14,10	31,4	1,19	15,11	35,9	1,13	16,42	38,7
30	1,84	7,53	34,7	1,61	8,55	40,9	1,52	9,89	44,4
40	2,29	4,08	37,2	1,99	4,99	43,7	1,87	6,24	48,2
50	2,73	2,20	37,8	2,35	2,95	45,5	2,20	4,01	51,0
60	3,15	1,16	38,9	2,69	1,71	48,3	2,51	2,60	52,6
TR 60									
	CF,barvivo 187,50 g/l			CF,barvivo 134,10 g/l			CF,barvivo 75,90 g/l		
krok (-)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J ( $l/m^2 \cdot h$ )
0	0,07	57,14	22,7	0,08	57,16	21,7	0,07	57,52	22,1
10	0,67	27,59	31,7	0,69	29,17	30,7	0,70	31,01	30,4
20	1,13	13,95	38,5	1,17	16,14	37,7	1,17	18,45	38,1
30	1,54	7,27	42,2	1,56	9,52	43,4	1,56	11,85	44,5
40	1,91	3,81	44,1	1,93	5,84	46,7	1,91	7,99	49,4
50	2,28	1,98	45,4	2,27	3,65	48,9	2,22	5,48	54,2
60	2,64	0,99	45,9	2,59	2,29	51,0	2,51	3,79	57,8

Tabulka 16 Koncentrace barviva a jeho rejekce v průběhu diafiltrace

<b>Desal 5DK</b>									
	CF,barvivo 179,90 g/l			CF,barvivo 124,20 g/l			CF,barvivo 82,00 g/l		
krok (-)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)
0	179,9	1,000	0,00	124,2	1,000	0,00	82,0	1,000	0,00
10	179,9	1,000	0,00	124,2	1,000	0,00	82,0	1,000	0,00
20	179,9	1,000	0,01	124,2	1,000	0,00	82,0	1,000	0,01
30	179,9	1,000	0,01	124,2	1,000	0,01	82,0	1,000	0,01
40	179,9	1,000	0,01	124,2	1,000	0,01	82,0	1,000	0,01
50	179,9	1,000	0,02	124,2	1,000	0,01	82,0	1,000	0,01
60	179,9	1,000	0,02	124,2	1,000	0,01	82,0	1,000	0,01
<b>NF 70</b>									
	CF,barvivo 188,30 g/l			CF,barvivo 126,50 g/l			CF,barvivo 73,10 g/l		
krok (-)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)
0	188,3	1,000	0,00	126,5	1,000	0,00	73,1	1,000	0,00
10	188,3	1,000	0,00	126,5	1,000	0,00	73,1	1,000	0,00
20	188,3	1,000	0,01	126,5	1,000	0,01	73,1	1,000	0,01
30	188,3	1,000	0,01	126,5	1,000	0,01	73,1	1,000	0,01
40	188,3	1,000	0,01	126,5	1,000	0,01	73,1	1,000	0,01
50	188,3	1,000	0,02	126,5	1,000	0,01	73,1	1,000	0,02
60	188,3	1,000	0,02	126,5	1,000	0,02	73,1	1,000	0,02
<b>TR 60</b>									
	CF,barvivo 187,50 g/l			CF,barvivo 134,10 g/l			CF,barvivo 75,90 g/l		
krok (-)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)	CF,barvivo (g/l)	R <sub>barvivo</sub> (-)	m <sub>barviva</sub> (%)
0	187,5	0,999	0,01	134,1	0,999	0,01	75,9	0,999	0,01
10	187,4	0,999	0,07	134,0	0,999	0,08	75,8	0,999	0,09
20	187,2	0,999	0,14	133,9	0,999	0,16	75,8	0,999	0,17
30	187,1	0,999	0,21	133,8	0,999	0,23	75,7	0,999	0,24
40	187,0	0,999	0,28	133,7	0,999	0,30	75,7	0,999	0,30
50	186,9	0,999	0,35	133,6	0,999	0,36	75,6	0,999	0,34
60	186,7	0,999	0,42	133,5	0,999	0,42	75,6	0,999	0,39

Tabulka 17 Porovnání membrán na základě celkového času separace, separačního faktoru a ztráty barviva

<b>Desal 5DK</b>				
<b>CF,NaCl,Z</b>	(g/l)	57,65	57,41	57,24
<b>CF,NaCl,K</b>	(g/l)	0,77	0,98	1,39
<b>CF,barvivo,Z</b>	(g/l)	179,90	124,20	82,00
<b>CF,barvivo,K</b>	(g/l)	179,86	124,18	81,99
<b><math>\tau</math></b>	(hod)	4,05	3,22	2,92
<b>S</b>	(-)	74,86	58,74	41,11
<b>Z</b>	(%)	0,02	0,01	0,01
<b>NF 70</b>				
<b>CF,NaCl,Z</b>	(g/l)	57,33	56,70	56,61
<b>CF,NaCl,K</b>	(g/l)	1,08	1,62	2,49
<b>CF,barvivo,Z</b>	(g/l)	188,30	126,50	73,10
<b>CF,barvivo,K</b>	(g/l)	188,26	126,48	73,08
<b><math>\tau</math></b>	(hod)	3,15	2,69	2,51
<b>S</b>	(-)	53,04	34,97	22,77
<b>Z</b>	(%)	0,02	0,02	0,02
<b>TR 60</b>				
<b>CF,NaCl,Z</b>	(g/l)	57,14	57,16	57,52
<b>CF,NaCl,K</b>	(g/l)	0,92	2,18	3,65
<b>CF,barvivo,Z</b>	(g/l)	187,50	134,10	75,90
<b>CF,barvivo,K</b>	(g/l)	186,71	133,52	75,60
<b><math>\tau</math></b>	(hod)	2,64	2,59	2,51
<b>S</b>	(-)	61,94	26,07	15,68
<b>Z</b>	(%)	0,42	0,43	0,40

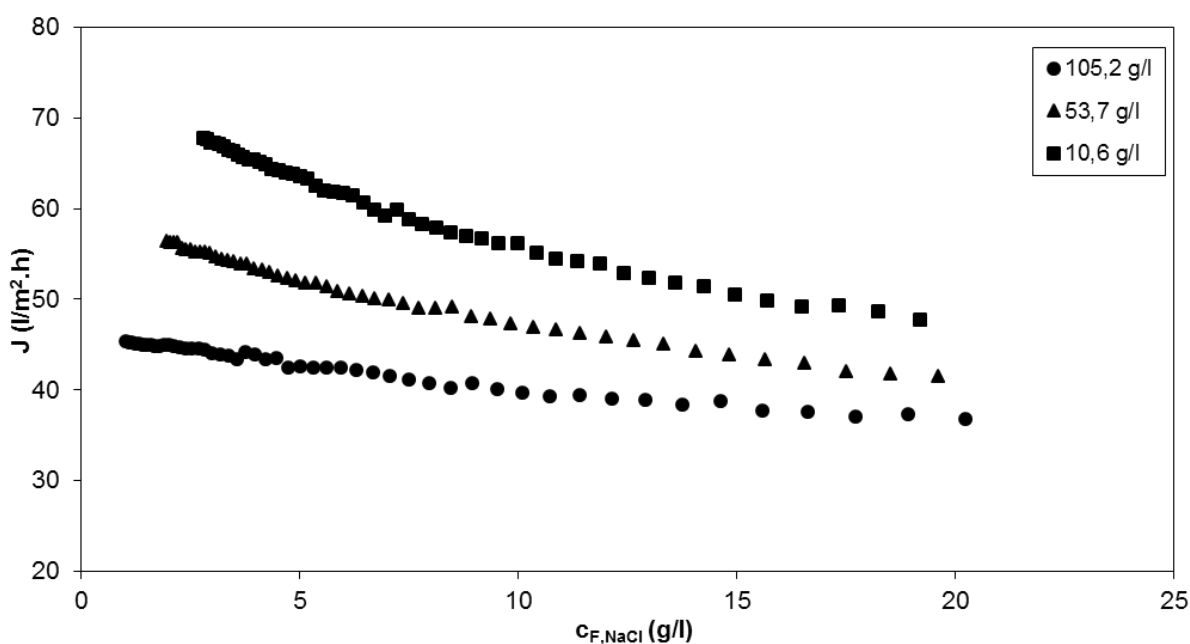
Poznámka: indexy  $K, Z$  značí konec, resp. začátek, diafiltrace

Z Tabulky 17 je zřejmé, že nejkratší dobu diafiltrace vykazuje membrána TR 60. Tato membrána však současně vykazuje nižší hodnoty separačního faktoru a vyšší ztrátu barviva. Nejpomaleji probíhalo odsolování s membránou Desal 5DK. Tato membrána ale naopak vykazuje nejvyšší hodnoty separačního faktoru a nejnižší hodnoty ztráty barviva. Jako nejvhodnější se tedy pro diafiltraci jeví membrána Desal 5DK. Velmi vhodnou bude i membrána NF 70, která vykazuje nízkou ztrátu barviva a relativně krátké časy diafiltrace. Pro vlastní odsolení barviva jsou však vhodné prakticky všechny použité membrány (kromě membrány Esna 1).

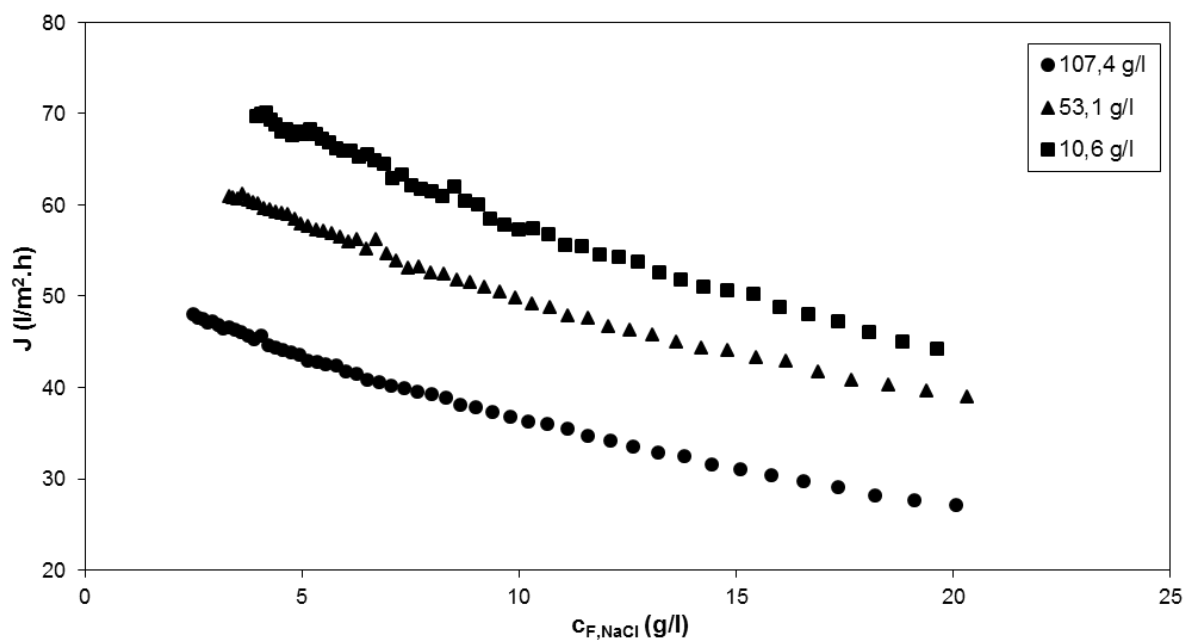
#### 5.4.2 Diafiltrace barviva ORANGE 12

Analogicky k předchozímu studiu diafiltrace bylo postupováno i při diafiltraci s barvivem ORANGE 12. S ohledem na nižší rozpustnost barviva byla zvolena jako maximální koncentrace barviva při odsolování pouze hodnota 100 g/l. Jedná se o „bezpečnou“ hodnotu koncentrace, kdy nedochází k vysrážení barviva v modulu a tím k možnému poškození samotných membrán, příp. i čerpadla. Koncentrace soli byla rovněž snížena na hodnotu 20–22 g/l. Při vyšších koncentracích NaCl je patrný lineární pokles rejeckce NaCl s rostoucí koncentrací soli. Zvyšováním počáteční koncentrace soli by docházelo pouze k prodloužení experimentu, resp. snížením počáteční koncentrace soli mohl být omezen počet diafiltračních stupňů na 50. Na základě předchozích experimentů je zřejmé, že při prvních přibližně deseti cyklech došlo k poklesu koncentrace NaCl na 20 g/l. Po samotném odsolení barviva již nebyla problémem rozpustnost barviva, a proto bylo možné barvivo zkoncentrovat až na hodnoty 400 g/l. Pracovní podmínky diafiltrace byly rovněž zachovány, tj. tlakový rozdíl byl nastaven na hodnotu 20 bar a průtok retentátu na hodnotu 600 l/h. Počáteční koncentrace barviva byly přibližně 100, 50, 10 g/l a koncentrace soli přibližně 22 g/l. Testována byla nově pro toto barvivo i membrána NF 270. Pro experimenty byly použity rovněž membrány Desal 5DK, NF 70, TR 60 a NF 270.

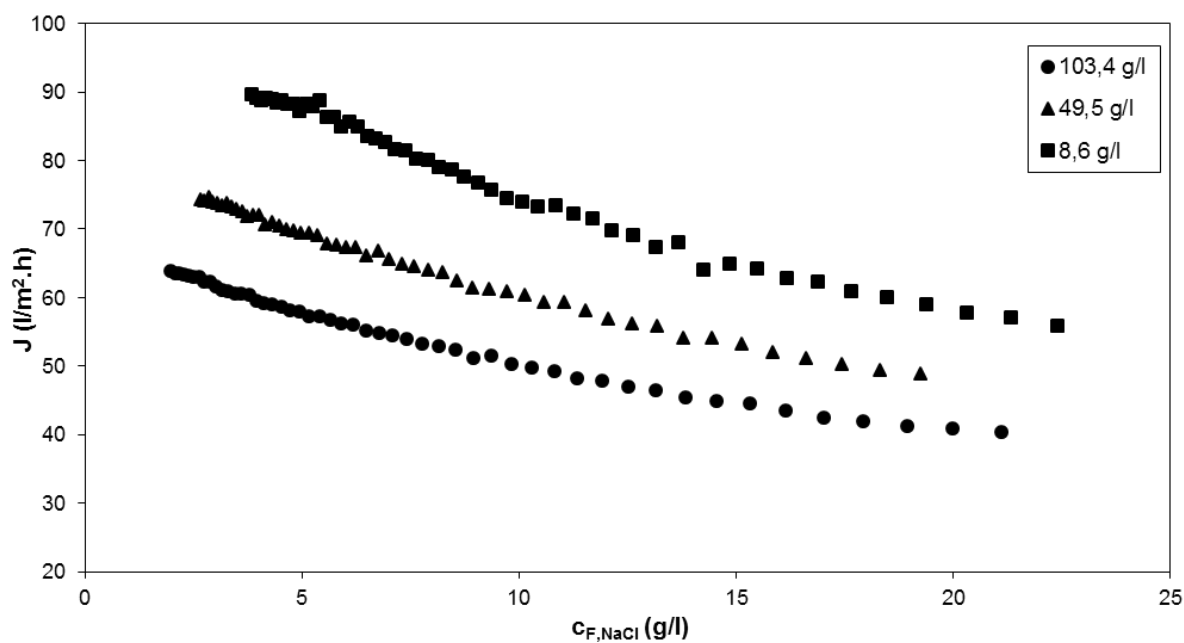
Na Obr. 5.42–5.45 jsou znázorněny závislosti intenzity toku permeátu na koncentraci soli v nástřiku.



Obr. 5.42 Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK)

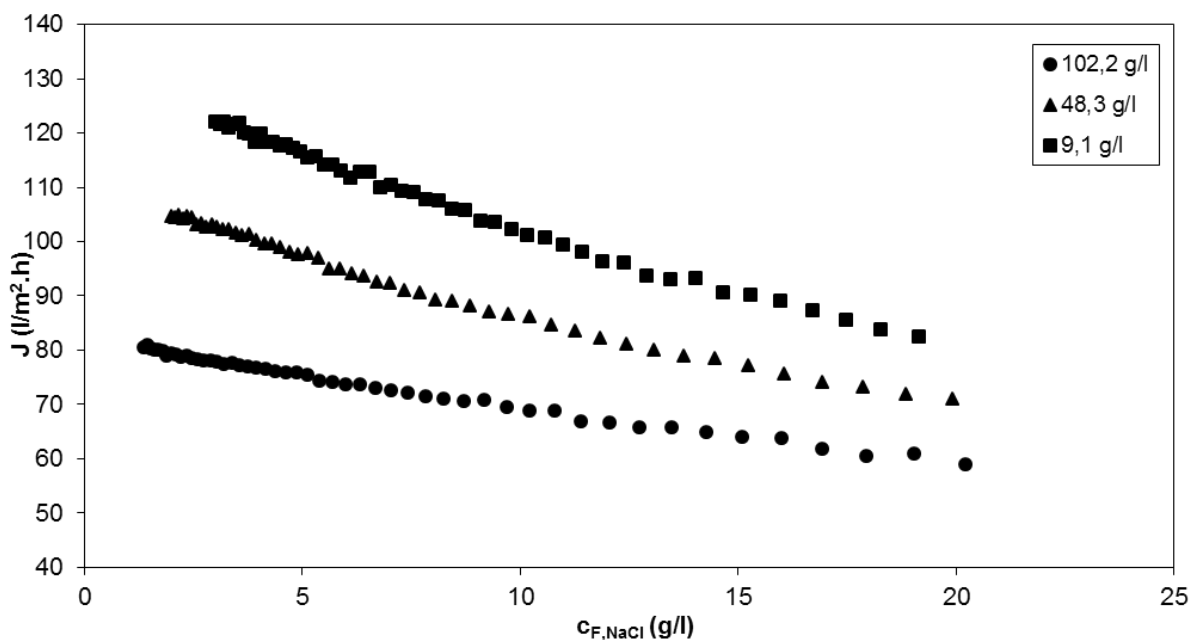


Obr. 5.43 Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástríku pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70)



Obr. 5.44 Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástríku pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60)



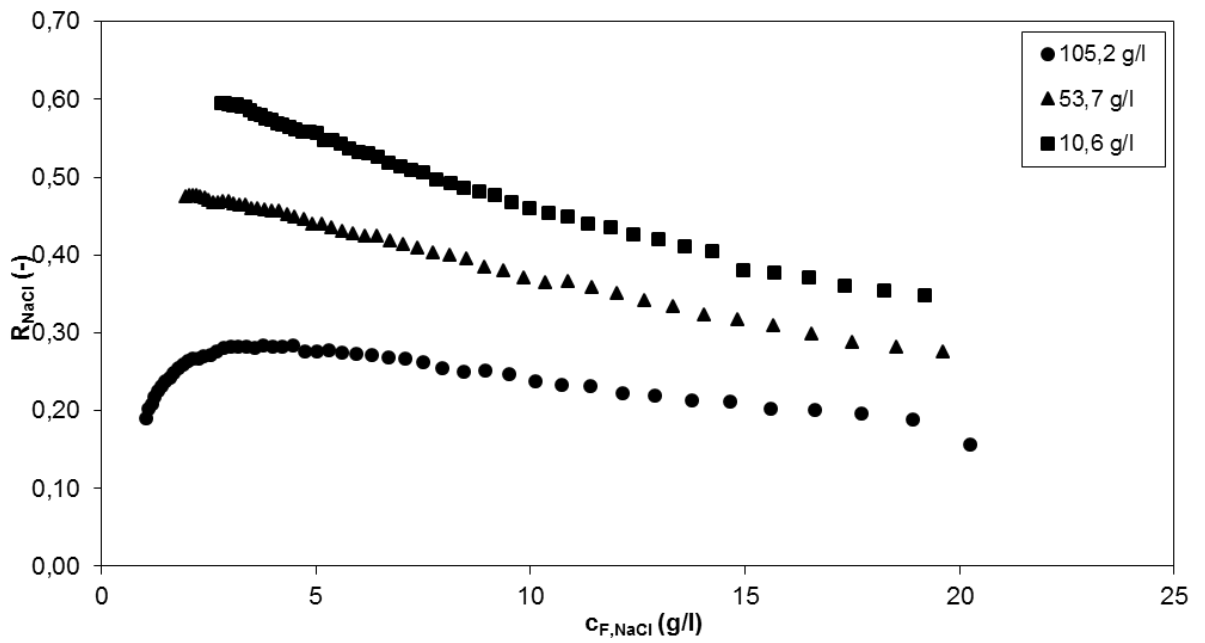


Obr. 5.45 Závislost intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku pro různé koncentrace barviva (membrána NF 270)

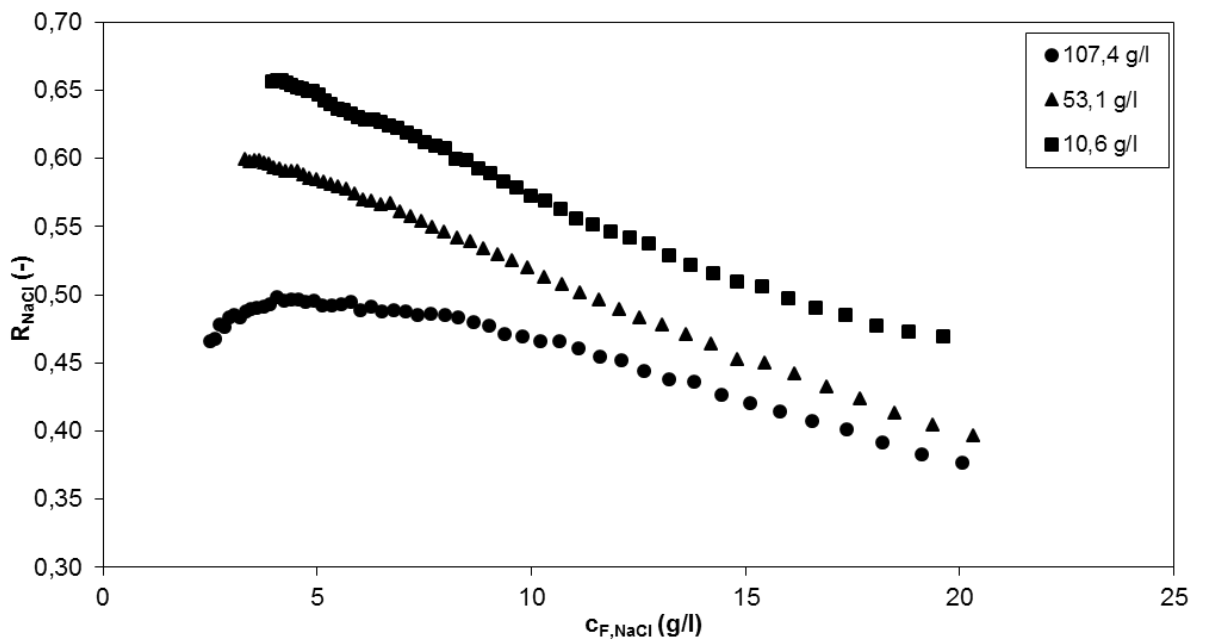
Z výsledků je zřejmé, že nejvyšších hodnot intenzity toku permeátu dosahuje nově použitá membrána NF 270. Maximální hodnota získaná pro nejnižší koncentraci barviva (maximálně odsolené barvivo) byla 122 l/m<sup>2</sup>.h. Při nejvyšší koncentraci barviva bylo postupně při odsolování dosaženo hodnot intenzity toku permeátu až 81 l/m<sup>2</sup>.h. Z porovnání výsledků všech testů je zřejmé, že tyto hodnoty jsou výrazně vyšší než u ostatních použitých membrán.

Intenzita toku permeátu pro membránu TR 60, která vykazovala při předchozím měření nejvyšší hodnoty, je 89,7 l/m<sup>2</sup>.h při nejnižší koncentraci barviva. Při stejných podmínkách vykazovaly membrány NF 70 a Desal 5DK hodnoty 70 l/m<sup>2</sup>.h, resp. 68 l/m<sup>2</sup>.h. Hodnoty intenzity toku permeátu pro vybrané diafiltrační stupně jsou shrnuty v Tabulce 18.

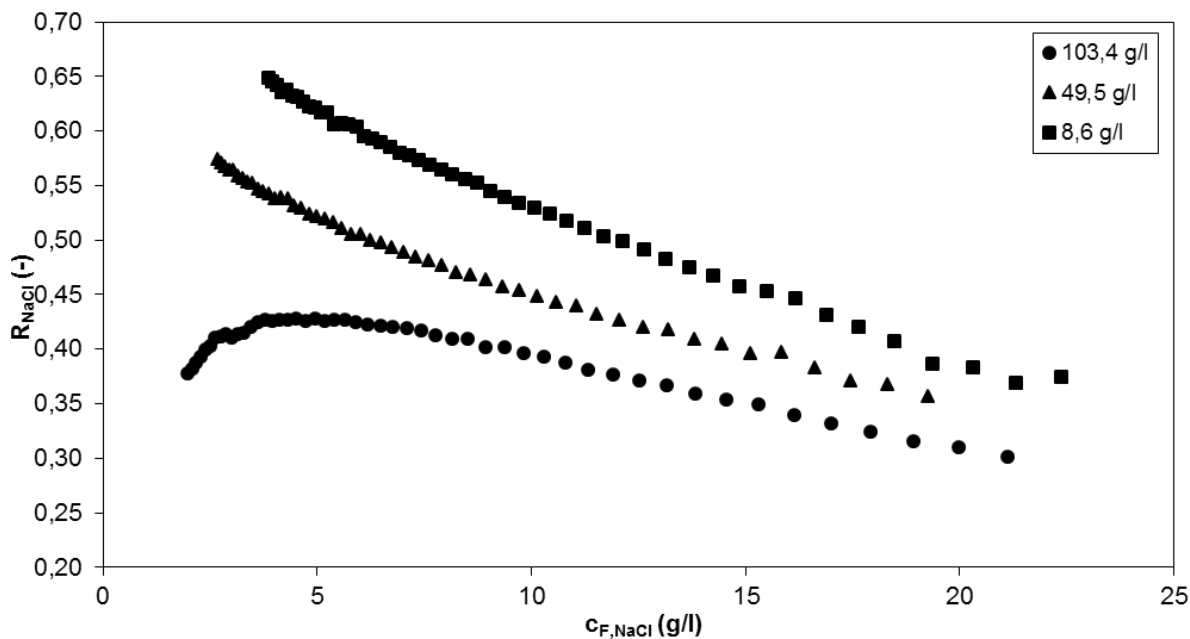
Na Obr. 5.46–5.49 jsou znázorněny závislosti pozorované rejeckce NaCl na aktuální koncentraci NaCl v nástřiku. Je zřejmé, že pro nejvyšší koncentraci barviva v nástřiku (přibližně 100 g/l) byly získány křivky vykazující pokles rejeckce s klesající koncentrací soli. Stejný trend byl rovněž pozorován u barviva ORANGE 35 do koncentrace 125 g/l. U tohoto barviva již nebyla tato část závislosti patrná pro koncentraci 75 g/l. Rovněž pro barvivo ORANGE 12 není pro koncentraci 50 g/l tato část patrná a rejeckce pouze klesá s rostoucí koncentrací NaCl (stejně jako u křivek pro binární směs NaCl–voda).



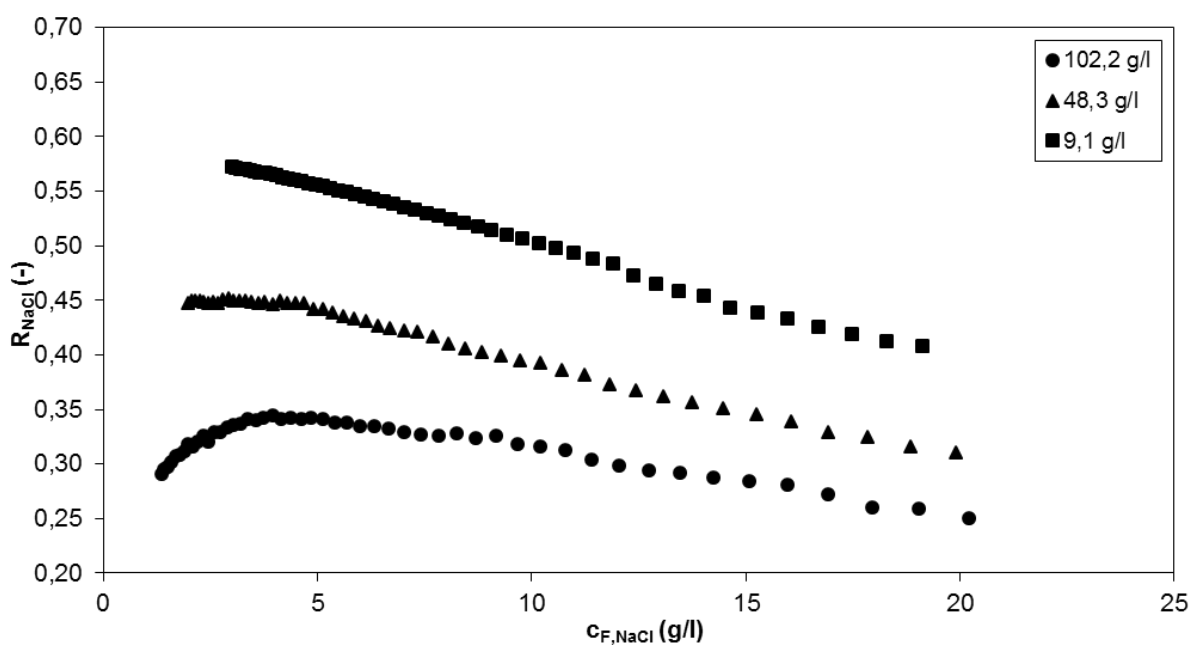
Obr. 5.46 Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána Desal 5DK)



Obr. 5.47 Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána NF 70)



Obr. 5.48 Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána TR 60)

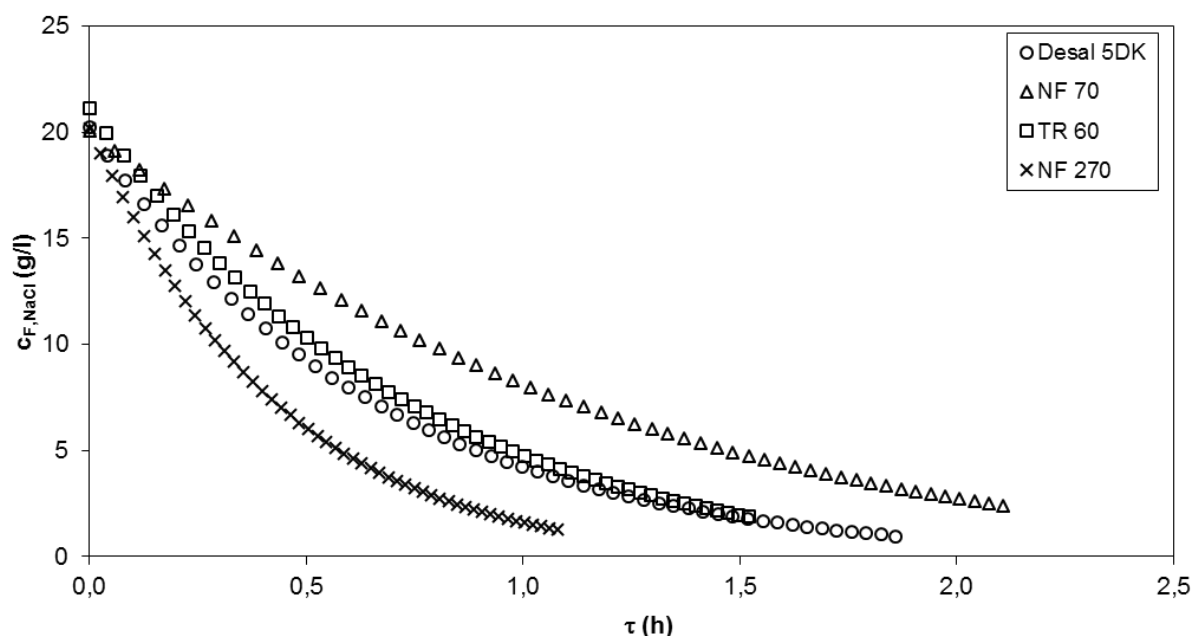


Obr. 5.49 Závislost pozorované rejekce na koncentraci NaCl pro různé koncentrace barviva (membrána NF 270)

Z porovnání experimentů s nejvyšší koncentrací barviva je zřejmé, že nejnižších hodnot rejekce (0,19) dosahovala membrána Desal 5DK. Nízké rejekce byly získány i u membrány NF 270, zatímco nejvyšší hodnotu rejekce (0,50) dosáhla membrána NF 70. Hodnoty pozorované rejekce NaCl pro vybrané diafiltrační stupně jsou shrnuty rovněž v Tabulce 18.

Na Obr. 5.50 je znázorněno porovnání membrán při odsolování barviva ORANGE 12 při koncentraci 100 g/l. Z Obr. 5.50 je zřejmé, že nejrychleji je provedeno 50 diafiltračních kroků u membrány NF 270, nejdelší doba potřebná pro diafiltraci je u membrány NF 70 a nejnižší koncentrace soli v nástřiku po provedení diafiltrace dosáhla membrána Desal 5DK (u této membrány došlo k snížení koncentrace NaCl z 20,23 g/l na 1,03 g/l).

V Tabulce 19 jsou pak shrnuty hodnoty pozorované rejekce barviva pro vybrané diafiltrační stupně. Rejekce barviva byla pro většinu membrán na vysoké úrovni (nad 99,9 %). Pouze membrána TR 60 vykazuje nižší hodnotu 99,7 %. Tato hodnota rejekce však nezpůsobuje výraznou ztrátu barviva, ale může způsobovat problémy s kvalitou vypouštěné odpadní vody.



Obr. 5.50 Změna koncentrace NaCl v nástřiku během 50-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l)

Tabulka 18 Intenzita toku permeátu, koncentrace soli a čas separace při diafiltraci

Desal 5DK									
	CF,barvivo 105,17 g/l			CF,barvivo 53,75 g/l			CF,barvivo 10,61 g/l		
krok (-)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)
0	0,04	20,23	36,8	0,04	19,59	41,5	0,03	19,18	47,7
10	0,44	10,73	39,3	0,38	11,41	46,4	0,33	11,86	53,9
20	0,82	5,95	42,5	0,70	7,03	50,0	0,60	7,81	58,3
30	1,17	3,37	43,8	1,00	4,50	52,6	0,86	5,38	62,5
40	1,52	1,90	45,0	1,28	2,95	55,1	1,09	3,83	65,5
50	1,86	1,03	45,3	1,55	1,96	56,5	1,32	2,79	67,9
NF 70									
	CF,barvivo 107,42 g/l			CF,barvivo 53,05 g/l			CF,barvivo 10,56 g/l		
krok (-)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)
0	0,06	20,06	27,1	0,04	20,30	39,0	0,04	19,61	44,3
10	0,58	12,64	33,5	0,41	13,05	45,8	0,36	13,22	52,5
20	1,02	8,30	38,9	0,74	8,87	51,6	0,64	9,34	58,5
30	1,41	5,55	42,5	1,03	6,26	56,3	0,90	6,88	64,5
40	1,77	3,75	45,7	1,31	4,52	59,1	1,14	5,17	68,2
50	2,11	2,50	48,0	1,57	3,31	61,0	1,37	3,96	69,7
TR 60									
	CF,barvivo 103,41 g/l			CF,barvivo 49,50 g/l			CF,barvivo 8,60 g/l		
krok (-)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)
0	0,04	21,11	40,3	0,03	19,24	48,9	0,03	22,38	55,9
10	0,40	12,51	47,0	0,33	12,05	56,9	0,29	14,25	64,1
20	0,72	7,77	53,2	0,59	7,89	64,0	0,51	9,71	74,5
30	1,00	4,94	58,0	0,83	5,36	69,1	0,71	6,92	82,7
40	1,27	3,15	61,1	1,06	3,74	71,9	0,90	5,09	88,2
50	1,52	1,97	63,9	1,28	2,67	74,3	1,08	3,85	89,7
NF 270									
	CF,barvivo 102,15 g/l			CF,barvivo 48,30 g/l			CF,barvivo 9,10 g/l		
krok (-)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	$\tau_{\text{celkový}}$ (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)
0	0,03	20,20	59,0	0,02	19,90	71,1	0,02	19,13	82,6
10	0,27	11,39	66,8	0,22	11,81	82,3	0,19	12,37	96,1
20	0,48	6,66	73,0	0,40	7,34	91,2	0,34	8,42	106,0
30	0,69	3,94	76,9	0,56	4,69	98,1	0,48	5,88	113,1
40	0,89	2,33	79,0	0,71	3,04	102,7	0,61	4,18	118,3
50	1,08	1,35	80,6	0,86	1,98	104,7	0,74	3,00	122,0

Tabulka 19 Koncentrace barviva a jeho rejekce v průběhu diafiltrace

Desal 5DK									
	CF,barvivo	179,90	g/l	CF,barvivo	124,20	g/l	CF,barvivo	82,00	g/l
krok	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva
(-)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)
0	105,2	1,000	0,00	53,7	1,000	0,00	10,6	1,000	0,00
10	105,2	1,000	0,01	53,7	1,000	0,00	10,6	1,000	0,02
20	105,2	1,000	0,01	53,7	1,000	0,01	10,6	1,000	0,03
30	105,2	1,000	0,01	53,7	1,000	0,01	10,6	1,000	0,05
40	105,2	1,000	0,02	53,7	1,000	0,01	10,6	1,000	0,06
50	105,1	1,000	0,02	53,7	1,000	0,01	10,6	1,000	0,07
NF 70									
	CF,barvivo	188,30	g/l	CF,barvivo	126,50	g/l	CF,barvivo	73,10	g/l
krok	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva
(-)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)
0	107,4	1,000	0,00	53,1	1,000	0,00	10,6	1,000	0,00
10	107,4	1,000	0,01	53,1	1,000	0,01	10,6	1,000	0,02
20	107,4	1,000	0,02	53,0	1,000	0,01	10,6	1,000	0,03
30	107,4	1,000	0,02	53,0	1,000	0,02	10,6	1,000	0,04
40	107,4	1,000	0,03	53,0	1,000	0,02	10,6	1,000	0,05
50	107,4	1,000	0,03	53,0	1,000	0,03	10,6	1,000	0,05
TR 60									
	CF,barvivo	187,50	g/l	CF,barvivo	134,10	g/l	CF,barvivo	75,90	g/l
krok	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva
(-)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)
0	103,4	0,997	0,02	49,5	0,999	0,01	8,6	0,998	0,01
10	103,2	0,998	0,18	49,5	0,999	0,11	8,6	0,999	0,12
20	103,1	0,998	0,32	49,4	0,999	0,19	8,6	0,999	0,20
30	103,0	0,999	0,44	49,4	0,999	0,27	8,6	0,999	0,28
40	102,9	0,999	0,54	49,3	0,999	0,33	8,6	0,999	0,35
50	102,8	0,999	0,64	49,3	0,999	0,39	8,6	0,999	0,42
NF 270									
	CF,barvivo	187,50	g/l	CF,barvivo	134,10	g/l	CF,barvivo	75,90	g/l
krok	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva	CF,barvivo	Rbarvivo	mbarviva
(-)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)	(g/l)	(-)	(%)
0	102,2	1,000	0,00	48,3	1,000	0,00	9,1	1,000	0,00
10	102,1	1,000	0,01	48,3	1,000	0,01	9,1	1,000	0,01
20	102,1	1,000	0,01	48,3	1,000	0,02	9,1	1,000	0,02
30	102,1	1,000	0,02	48,3	1,000	0,02	9,1	1,000	0,03
40	102,1	1,000	0,02	48,3	1,000	0,03	9,1	1,000	0,04
50	102,1	1,000	0,03	48,3	1,000	0,04	9,1	1,000	0,05

Tabulka 20 shrnuje získané výsledky diafiltrace barviva ORANGE 12. Jako nejvýhodnější se jeví membrána NF 270, která umožňuje odsolit barvivo v nejkratší době s relativně vysokým separačním faktorem a nízkou ztrátou barviva. Vhodná je i membrána Desal 5DK, která dosáhla nejvyššího separačního faktoru a nejnižší ztráty barviva. Bohužel oproti membráně NF 270 bylo 50 diafiltračních kroků provedeno výrazně pomaleji.

Tabulka 20 Porovnání membrán na základě celkového času separace, separačního faktoru a ztráty barviva

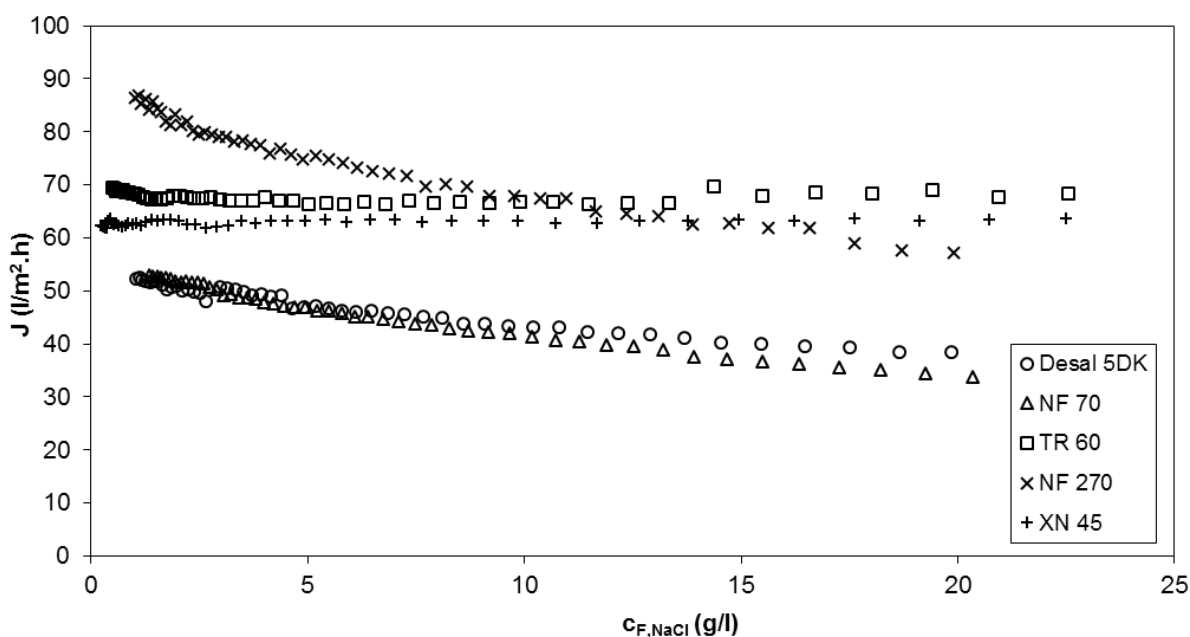
<b>DESAL 5DK</b>				
<b>CF,NaCl,Z</b>	(g/l)	22,00	19,59	19,18
<b>CF,NaCl,K</b>	(g/l)	0,97	1,88	2,70
<b>CF,barvivo,Z</b>	(g/l)	105,17	53,75	10,61
<b>CF,barvivo,K</b>	(g/l)	105,15	53,74	10,60
<b><math>\tau</math></b>	(hod)	1,86	1,55	1,32
<b>S</b>	(-)	22,71	10,42	7,09
<b>Z</b>	(%)	0,02	0,01	0,07
<b>NF 70</b>				
<b>CF,NaCl,Z</b>	(g/l)	20,06	20,30	19,61
<b>CF,NaCl,K</b>	(g/l)	2,40	3,21	3,86
<b>CF,barvivo,Z</b>	(g/l)	107,42	53,05	10,56
<b>CF,barvivo,K</b>	(g/l)	107,38	53,04	10,56
<b><math>\tau</math></b>	(hod)	2,11	1,57	1,37
<b>S</b>	(-)	8,35	6,33	5,08
<b>Z</b>	(%)	0,03	0,03	0,05
<b>TR 60</b>				
<b>CF,NaCl,Z</b>	(g/l)	21,11	19,24	22,38
<b>CF,NaCl,K</b>	(g/l)	1,88	2,58	3,75
<b>CF,barvivo,Z</b>	(g/l)	103,41	49,50	8,60
<b>CF,barvivo,K</b>	(g/l)	102,74	49,31	8,56
<b><math>\tau</math></b>	(hod)	1,52	1,28	1,08
<b>S</b>	(-)	11,16	7,43	5,94
<b>Z</b>	(%)	0,64	0,39	0,42
<b>NF 270</b>				
<b>CF,NaCl,Z</b>	(g/l)	22,00	19,90	19,13
<b>CF,NaCl,K</b>	(g/l)	1,28	1,90	2,90
<b>CF,barvivo,Z</b>	(g/l)	102,15	48,30	9,10
<b>CF,barvivo,K</b>	(g/l)	102,12	48,28	9,10
<b><math>\tau</math></b>	(hod)	1,08	0,86	0,74
<b>S</b>	(-)	17,19	10,49	6,59
<b>Z</b>	(%)	0,03	0,04	0,05

### 5.4.3 Diafiltrace barviva BLUE 49

Zvolené membránové moduly byly rovněž testovány s reaktivním barvivem ze skupiny Ostazin H, tj. BLUE 49. Zvolena byla znovu „bezpečná“ koncentrace barviva v nástřiku 100 g/l. Navíc u membrány NF 270 byla testována i nízká koncentrace barviva (5 g/l), přičemž byl tento experiment uvažován jako zkušební pro možné uplatnění této membrány při zkoncentrování odpadní vody. U membrány Desal 5DK a NF 270 byly provedeny i experimenty s vyšším stupněm zkoncentrování v každém diafiltračním stupni, kdy místo 4 l permeátu bylo odebíráno 10 l permeátu.

K experimentům s barvivem, BLUE 49, byly použity nové moduly s membránami Desal 5DK, TR 60 a rovněž nový modul s membránou XN 45.

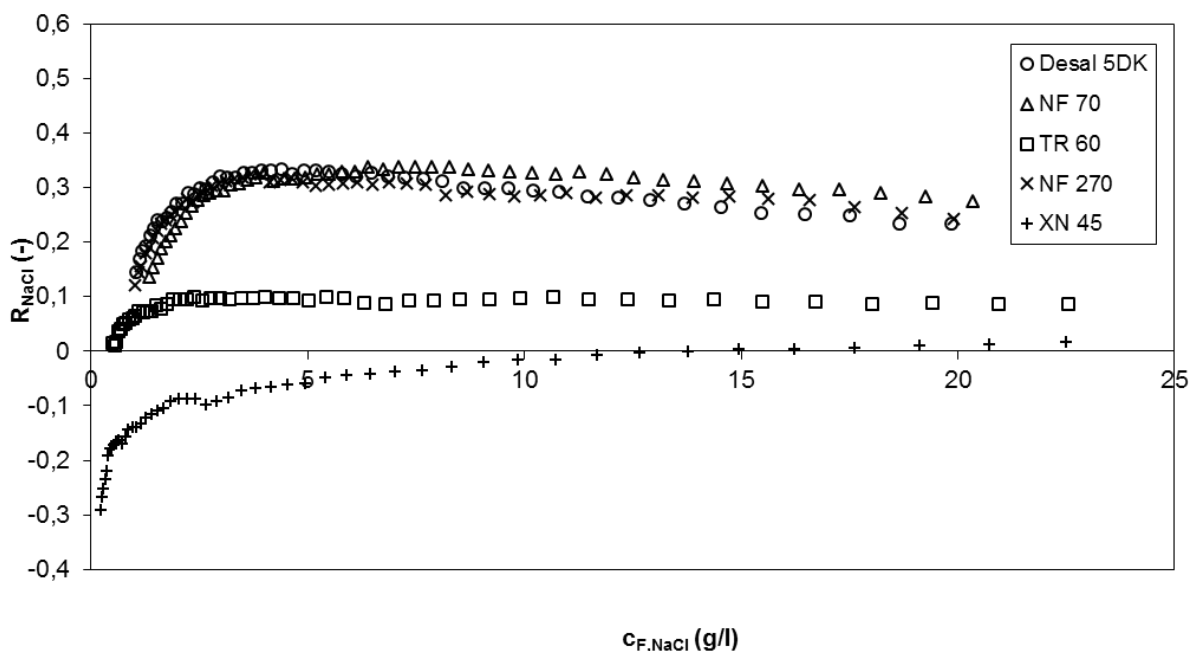
Na Obr. 5.51 jsou znázorněny závislosti intenzity toku permeátu na koncentraci NaCl v nástřiku při odsolování barviva BLUE 49. Ze závislostí uvedených na Obr. 5.51 vyplývá, že odlišný průběh vykazují membrány TR 60 a XN 45. U těchto membrán nedocházelo k růstu intenzity toku permeátu během odsolování. Tyto membrány rovněž vykazovaly velmi nízké rejekce NaCl a tedy i zanedbatelný vliv osmotického tlaku. Takto nízké hodnoty rejekce (viz Obr. 5.52) s membránou TR 60 byly pozorovány pouze u tohoto barviva.



Obr. 5.51 Změna intenzity toku permeátu během 50-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l)



Uvedené změny souvisí se zanášením membrány, které jednak snižuje intenzitu toku permeátu a zároveň zvyšuje i hodnoty rejekce. Zanášení membrány TR 60 je dokázáno později, i když bylo již předpokládáno u výsledků prezentovaných v kap. 5.3.5.



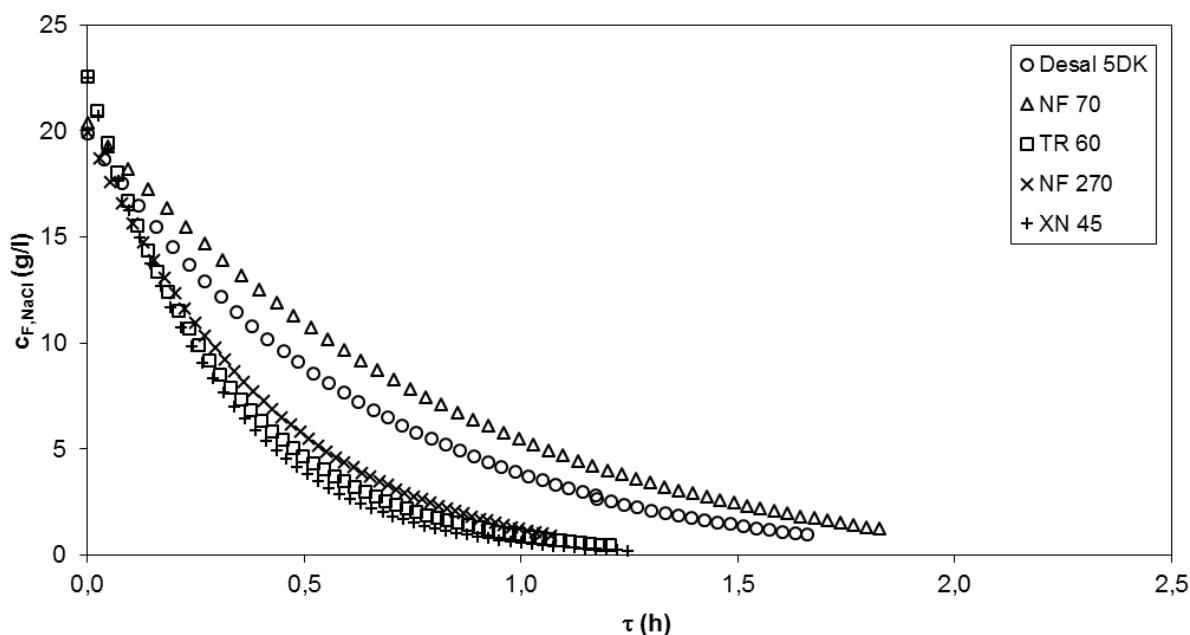
Obr. 5.52 Závislost rejekce NaCl v nástřiku během 50-ti stupňové diafiltrace pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l)

Obr. 5.52 znázorňuje závislost rejekce NaCl na jeho aktuální koncentraci v nástřiku během odsolování. Zatímco membrány Desal 5DK, NF 70 a NF 270 vykazují obdobné chování, u membrány TR 60 (a zejména u membrány XN 45) jsou zřejmě výrazně nižší hodnoty rejekcí NaCl. Rejekce se pohybuje na úrovni 10 % pro membránu TR 60, případně 0 % pro XN 45 až do koncentrace přibližně 2,5 g/l, kdy dojde k jejímu dalšímu poklesu. U membrány XN 45 dojde k poklesu až na hodnotu -30 %. Měření bylo prováděno na novém modulu TR 60 a již z porovnávání různých stavů modulů (viz kap. 5.3.5) bylo zřejmé, že nový modul dosahuje nižších hodnot rejekcí. S každým dalším používáním membrány na odsolování barviv ale stoupá hodnota rejekce a membrána se tak stává z hlediska vlastního odsolování méně výhodná. Obdobné chování je možné předpokládat i u membrány XN 45, ale tato membrána byla během experimentů poškozena, a proto nebylo možné u této membrány zjistit vliv zanášení.

Zanášení membrány TR 60 bylo potvrzeno měřením intenzity toku permeátu po experimentech s barvivem BLUE 49. Hodnoty intenzity toku permeátu po odsolení barviva a propláchnutí se přiblížily k hodnotám pro předchozí „nový“ modul (označen EXP 0). Je možné se tedy domnívat, že tato membrána při měření EXP 0 nebyla nová a získané výsledky

odpovídají „použité“ (zanešené) membráně. Tato skutečnost však nemá vliv na prokázání trendu vývoje separačních vlastností této membrány. Při prvních experimentech je možné tuto membránu uvažovat jako vhodnou pro odsolování, při dalším podrobnějším zkoumání je ale zřejmé, že v testovaném výběru jsou jiné a vhodnější membrány pro dlouhodobější odsolování barviv (bez nutnosti chemického čištění zanešených membrán).

Porovnání membrán z hlediska vlastního průběhu diafiltrace je znázorněno na Obr. 5.53, na kterém je uvedena závislost průběhu koncentrace NaCl v nástřiku na čase diafiltrace. Zde je vhodné věnovat pozornost podobnému průběhu závislostí u membrán TR 60, XN 45 a NF 270. První dvě uvedené membrány vykazovaly téměř shodné hodnoty rejekce a lze tedy u nich očekávat i podobný průběh odsolování. U membrány NF 270 jsou hodnoty rejekce sice vyšší, ale tato membrána naopak dosahuje vyšších hodnot intenzit toku permeátu a odsolení urychluje vyšším odtokem diafiltrátu. Z Obr. 5.53 dále vyplývá, že membrány Desal 5DK a NF 70 jsou pro odsolení barviva méně vhodné.

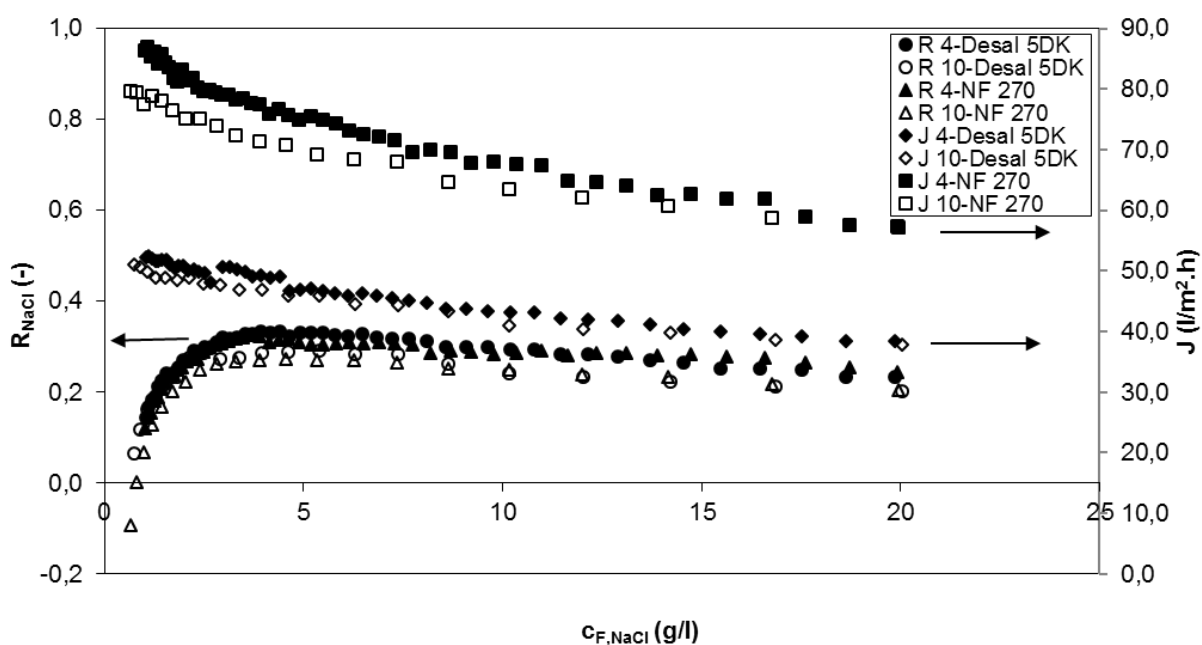


Obr. 5.53 Změna koncentrace NaCl v nástřiku během 50-ti stupňové diafiltrace v závislosti na čase pro testované membrány (koncentrace barviva 100 g/l)

Další důležitou procesní charakteristikou je vlastní ztráta barviva. Ze všech tří testovaných barviv je barvivo BLUE 49 podle molekulové hmotnosti největší. Tomu odpovídají i hodnoty ztrát barviva. Největší ztráty vykazovala membrána TR 60. Rejkece byla i pro tuto membránu vysoká a pohybovala se na úrovni 99,9 %. Koncentrace barviva v permeátu byla 81 mg/l. Problémem tedy není samotná ztráta produktu (a tím snížená výtěžnost procesu), ale problémem může být výrazněji zabarvená odpadní voda, příp. zanešení

vnitřní struktury membrány. Výsledky výše uvedených experimentů jsou pak shrnuty v Tabulkách 21 a 22.

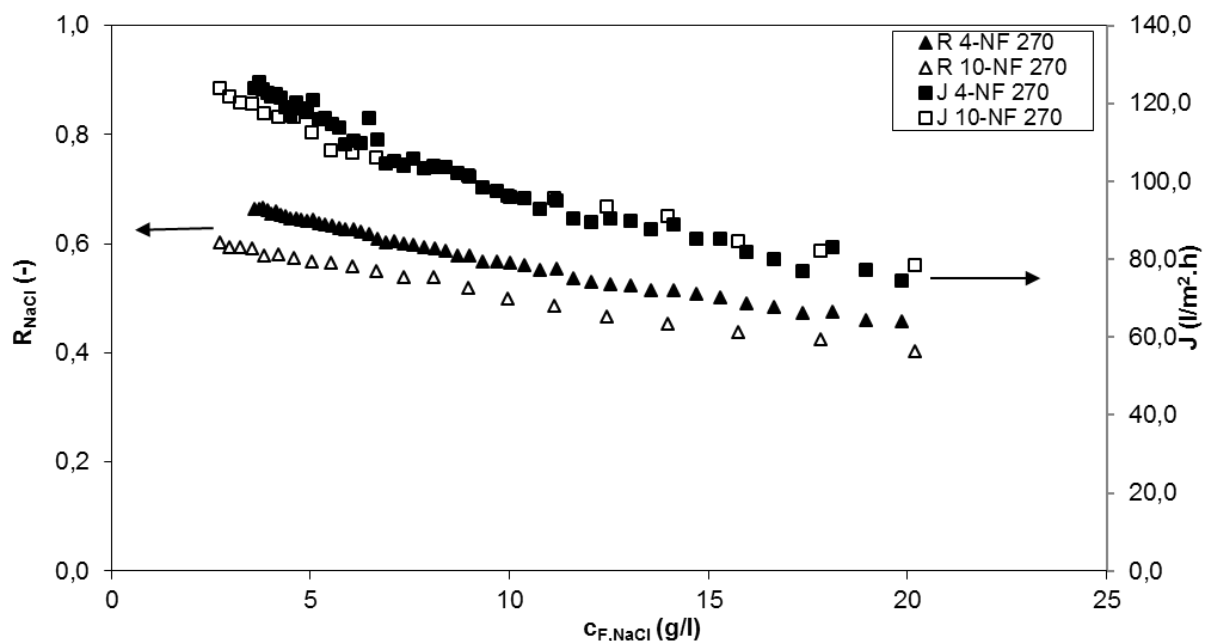
Pro membrány Desal 5DK a NF 270 byl testován i vliv vyššího stupně zkoncentrování v každém diafiltrační kroku. Bylo zvoleno 10 l odebraného permeátu v každém kroku, což odpovídá 20 % vsádky. Za účelem porovnání výsledků bylo ponecháno celkové množství použité demineralizované vody k proplachu, tj. 200 l. Bylo prováděno 20 diafiltračních kroků, přičemž ostatní podmínky experimentu zůstaly stejné. Na Obr. 5.54 je znázorněna závislost intenzity toku permeátu na koncentraci soli v nástřiku. Obecně lze předpokládat, že s vyšším stupněm zkoncentrování a rejekcí vyšší než 0 % bude docházet k poklesu intenzity toku permeátu. Tento pokles je však zřejmý pouze u membrány NF 270, ale i zde je odchylka do 10 % ve srovnání s nižším stupněm zkoncentrování.



Obr. 5.54 Porovnání závislosti intenzity toku permeátu a pozorované rejekce NaCl na koncentraci pro membránu Desal 5DK a NF 270 při různých stupních zkoncentrování (100 g/l)

Obdobně byl zkoumán i vliv zkoncentrování na hodnotu pozorované rejekce. Jak již bylo uvedeno u experimentů s předchozími barvivy, rejekce NaCl klesá s rostoucí koncentrací barviva v nástřiku. Během vyššího stupně zkoncentrování nástřiku dochází postupně k nárůstu koncentrace barviva až na hodnotu přibližně 120 g/l. Lze tedy tento experiment uvažovat, jako by byl prováděn při průměrné koncentraci 110 g/l. Ze zjištěných výsledků je zřejmé, že skutečně k poklesu rejekce NaCl dochází. Jelikož není ale změna koncentrace barviva výrazná (100 g/l oproti 110 g/l), je i změna rejekce NaCl nízká.

Pro membránu NF 270 byly obdobné experimenty prováděny i pro koncentraci barviva v nástřiku 5 g/l vzhledem k tomu, že je důležité i porovnání intenzity toku permeátu a rejekce NaCl při koncentracích barviva 100 g/l a 5 g/l. Zatímco při vyšší koncentraci barviva se intenzita toku permeátu pohybovala v rozmezí 57–87 l/h.m<sup>2</sup>, při nízké koncentraci se tato hodnota pohybovala v rozmezí 75–125 l/h.m<sup>2</sup>. Porovnání hodnot je možné na základě závislostí uvedených na Obr. 5.54 a 5.55. Uvedený rozdíl je jednak způsoben samotným barvivem, kdy se vzrůstající koncentrací bude růst jeho osmotický tlak, a navíc při vyšší koncentraci barviva lze očekávat vyšší odpor způsobený koncentračně polarizační vrstvou. Opačně bude ale působit nižší hodnota rejekce NaCl, která bude snižovat vliv osmotického tlaku NaCl při vyšší koncentraci barviva v nástřiku. Rejekce při nižší koncentraci barviva (5 g/l) je znázorněna na Obr. 5.55. Z vlastního porovnání vlivu stupně zkoncentrování nástřiku je zřejmé, že vliv na hodnotu intenzity toku permeátu je pro nízké koncentrace barviva zanedbatelný. Vyšší stupeň zkoncentrování sníží rejekci NaCl o přibližně 10 % (pokles při nejnižší koncentraci je z 66 % na 60 %). Navíc je zřejmé, že při nízké koncentraci barviva vykazuje závislost rejekce NaCl pouze její pokles s rostoucí koncentrací NaCl.



Obr. 5.55 Porovnání závislosti intenzity toku permeátu na koncentraci pro membránu NF 270 při různých stupních zkoncentrování (5 g/l)

Tabulka 21 Intenzita toku permeátu, koncentrace soli a čas separace při diafiltraci

krok (-)	Desal 5DK			NF 70			TR 60			NF 270			XN 45		
	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)
0	0,04	19,85	38,5	0,05	20,35	33,8	0,02	22,56	68,3	0,03	19,91	57,3	0,02	22,48	63,6
10	0,42	10,81	43,2	0,48	11,88	39,9	0,26	10,66	66,9	0,27	10,97	67,5	0,27	9,86	63,3
20	0,76	6,12	46,0	0,85	7,09	44,2	0,50	5,03	66,3	0,49	6,15	73,2	0,51	4,15	63,2
30	1,08	3,52	49,8	1,20	4,21	47,6	0,74	2,38	67,5	0,69	3,49	78,5	0,75	1,68	63,4
40	1,36	1,98	50,9	1,52	2,46	51,7	0,97	1,11	68,2	0,89	1,95	83,3	1,00	0,65	62,4
50	1,66	1,04	52,2	1,83	1,34	52,9	1,21	0,50	69,5	1,07	1,01	86,4	1,25	0,23	62,4

Tabulka 22 Koncentrace barviva a jeho rejekce v průběhu diafiltrace

krok (-)	Desal 5DK			NF 70			TR 60			NF 270			XN 45		
	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CF,barvivo (h)	CF,NaCl (g/l)	J (l/m <sup>2</sup> .h)
0	102,40	1,00	0,00	95,60	1,00	0,00	99,40	1,00	0,01	104,30	1,00	0,00	100,20	1,00	0,00
10	102,40	1,00	0,00	95,59	1,00	0,01	99,32	1,00	0,09	104,29	1,00	0,01	100,18	1,00	0,02
20	102,40	1,00	0,00	95,59	1,00	0,01	99,25	1,00	0,16	104,29	1,00	0,01	100,16	1,00	0,05
30	102,40	1,00	0,00	95,58	1,00	0,02	99,18	1,00	0,23	104,29	1,00	0,01	100,13	1,00	0,07
40	102,39	1,00	0,01	95,58	1,00	0,02	99,11	1,00	0,30	104,29	1,00	0,01	100,10	1,00	0,10
50	102,39	1,00	0,01	95,57	1,00	0,03	99,04	1,00	0,36	104,29	1,00	0,01	100,07	1,00	0,13

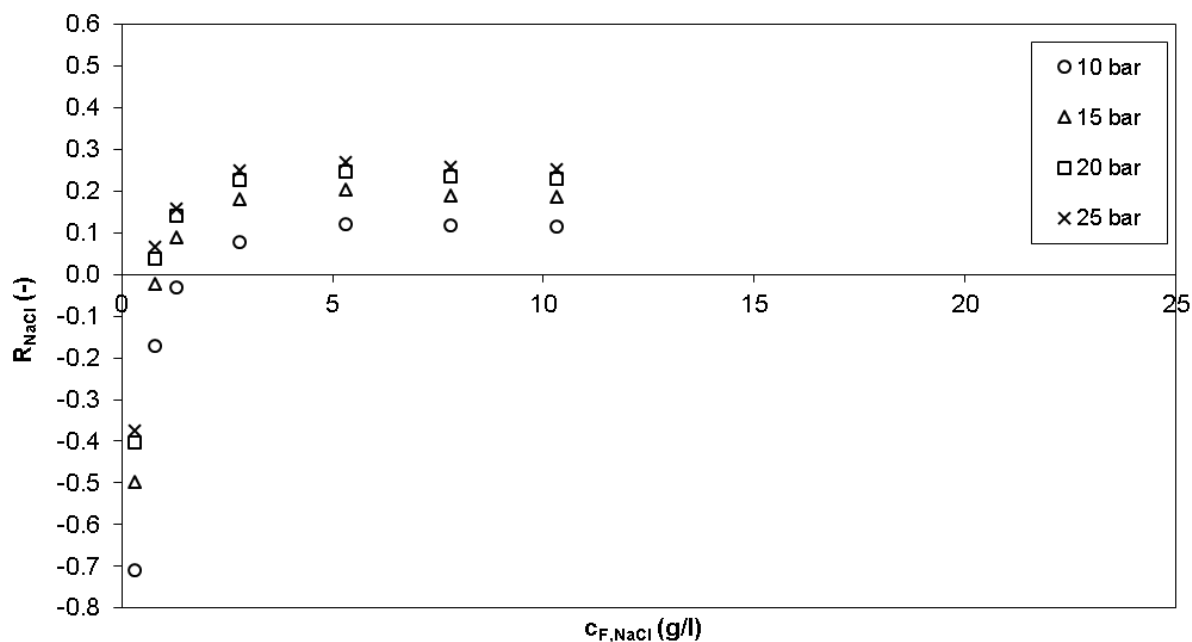
Tabulka 23 Porovnání membrán na základě celkového času separace, separačního faktoru a ztráty barviva

		DESAL 5DK	NF 70	TR 60	NF 270	XN 45
CF,NaCl,Z	(g/l)	19,85	20,35	22,56	19,91	22,48
CF,NaCl,K	(g/l)	0,97	1,25	0,46	0,94	0,21
CF,barvivo,Z	(g/l)	102,40	95,60	99,40	104,30	100,20
CF,barvivo,K	(g/l)	102,39	95,57	99,04	104,27	100,07
$\tau$	(hod)	1,66	1,83	1,21	1,07	1,25
S	(-)	20,49	16,28	48,86	21,18	106,93
Z	(%)	0,01	0,03	0,36	0,01	0,13

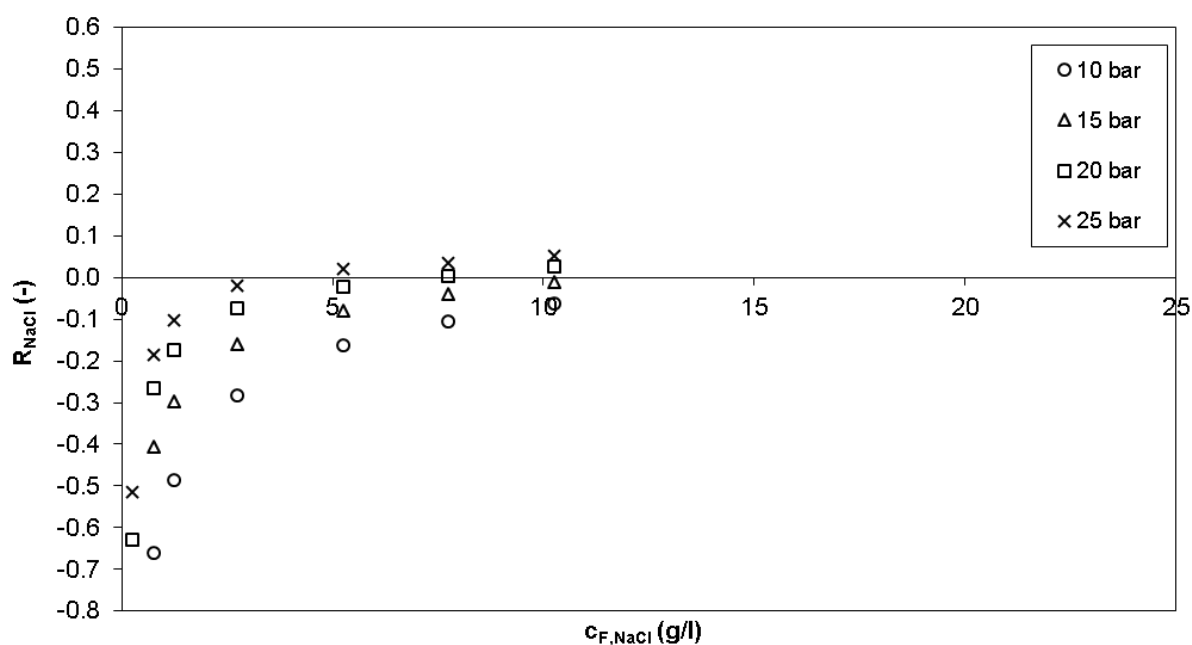
Porovnání membrán na základě zvolených kritérií, tj. celkového času separace, separačního faktoru a ztráty barviva, je uvedeno v Tabulce 23. Na základě času potřebného pro 50 diafiltračních cyklů se jeví jako nejvýhodnější membrána NF 270, následována membránami TR 60 a XN 45. Nejméně vhodnou membránou pro diafiltraci je membrána NF 70. Největšího separačního faktoru dosáhla membrána XN 45, zatímco nejnižší separační faktor byl získán v případě membrány NF 70. Posledním kritériem výběru membrán je ztráta barviva. Jak již bylo uvedeno, molekula barviva BLUE 49 je z testovaných barviv největší, a proto vykazuje toto barvivo nejnižší ztrátu ze všech testovaných barviv. Na tomto místě lze membrány rozdělit na dvě skupiny, kdy první skupina membrán vykazuje permeát prostý barviva (se zanedbatelnou koncentrací a hlavně barevností). Do této skupiny je možné zařadit membrány Desal 5DK, NF 70 a NF 270. Naopak zbylé dvě membrány již vykazují permeát částečně zbarven separovaným barvivem. Membrána XN 45 měla ale oproti membráně TR 60 koncentraci barviva v permeátu přibližně třikrát nižší. Na základě těchto poznatků je možné zvolit jako optimální membránu buď NF 270 a/nebo membránu XN 45. Membrána NF 270 však nedosahuje tak nízkých hodnot rejekce, příp. vysokých hodnot separačního faktoru, jako membrána XN 45, u které ale existuje vyšší náchylnost k zanášení. Tato membrána by ale za předpokladu stálých separačních vlastností našla uplatnění zejména tam, kde by nástřik obsahoval sírany. I přes relativně slibné výsledky při odsolování barviva BLUE 49 nelze membránu TR 60 pro odsolování reaktivních barviv doporučit s ohledem na dlouhodobé provádění odsolování.

Pro membrány NF 270 a XN 45 byl zkoumán rovněž vliv aplikovaného tlakového rozdílu. U tohoto parametru existuje určité omezení počáteční koncentrací soli v nástřiku a odpovídajícímu osmotickému tlaku. Měření bylo prováděno do maximální koncentrace přibližně 10 g/l NaCl a koncentrace barviva BLUE 49 byla nastavena na hodnotu 100 g/l.

Závislosti pozorované rejekce NaCl na koncentraci při různých tlakových rozdílech jsou znázorněny na Obr. 5.56 a 5.57.



Obr. 5.56 Porovnání závislosti pozorované rejekce NaCl na koncentraci pro membránu NF 270 při různých tlakových rozdílech ( $c_{barviva}$  100 g/l)



Obr. 5.57 Porovnání závislosti pozorované rejekce NaCl na koncentraci pro membránu XN 45 při různých tlakových rozdílech ( $c_{barviva}$  100 g/l)

Ze získaných výsledků je zřejmé, že s klesajícím tlakovým rozdílem (hnací silou) klesá i hodnota pozorované rejekce. Toto by mělo za následek spotřebu menšího množství rozpouštědla při provozování diafiltrace za nižšího tlakové rozdílu a při odstranění stejného množství soli.

Druhým důležitým parametrem charakterizujícím daný diafiltrační proces je ale intenzita toku permeátu. U tohoto parametru bude samozřejmě platit, že jeho hodnota bude růst s rostoucím tlakový rozdílem. Pro porovnání bude tedy výhodné určit intenzitu toku soli přes membránu (jedná se o součin koncentrace soli v permeátu a intenzity toku permeátu). Čím bude tato veličina vyšší, tím rychleji bude barvivo odsoleno. V Tabulkách 24 a 25 jsou uvedeny hodnoty intenzit toku permeátu a soli při jednotlivých tlakových rozdílech a pro jednotlivé zde testované membrány, tj. NF 270 a XN 45.

*Tabulka 24 Porovnání intenzity toku permeátu a soli v závislosti na tlakovém rozdílu pro membránu NF 270*

<b>c<sub>F</sub></b> (g/l)	<b>J<sub>P,10</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>P,15</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>P,20</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>P,25</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,10</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,15</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,20</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,25</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)
0,3	37,0	50,9	64,6	75,8	19,0	22,9	27,2	31,3
0,8	36,0	50,9	63,5	73,2	33,7	41,6	48,9	54,7
1,3	36,4	51,5	63,3	72,5	48,8	60,9	70,8	79,4
2,8	35,0	49,2	60,4	70,2	90,2	112,7	131,0	147,7
5,3	33,7	46,7	57,7	67,2	157,2	197,1	230,2	260,1
7,8	31,8	44,5	55,8	64,8	218,7	281,4	333,0	374,6
10,3	31,1	43,4	53,9	62,6	283,3	362,8	428,1	482,6

*Tabulka 25 Porovnání intenzity toku permeátu a soli v závislosti na tlakovém rozdílu pro membránu XN 45*

<b>c<sub>F</sub></b> (g/l)	<b>J<sub>P,10</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>P,15</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>P,20</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>P,25</sub></b> (l/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,10</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,15</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,20</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)	<b>J<sub>S,25</sub></b> (g/m <sup>2</sup> .h)
0,3	33,6	48,2	62,5	74,2	18,8	22,3	25,5	28,1
0,8	34,1	48,9	61,9	73,7	42,5	51,5	58,7	65,4
1,3	34,2	48,3	61,7	73,3	63,6	78,4	90,4	101,0
2,8	34,9	48,8	61,6	71,8	123,0	155,5	181,7	201,5
5,3	35,5	49,2	60,5	71,4	216,8	278,8	324,3	367,0
7,8	35,4	49,3	60,4	70,9	303,7	397,8	466,6	530,7
10,3	35,5	48,7	59,7	69,9	386,4	504,8	595,4	678,5

Z prezentovaných výsledků je zřejmé, že nejrychleji proběhne odsolení stejného množství soli při vyšších tlakových rozdílech. Při těchto podmínkách bude naopak vyšší spotřeba diafiltračního média. Při provozování za nižších tlakových rozdílu lze nižší hodnotu



intenzit toku permeátu eliminovat při návrhu nové jednotky větší plochou membrán. Na stávající aparatuře však existuje omezení dané požadovaným množstvím odsoleného barviva a z tohoto pohledu bylo výhodnější pracovat za vyšších tlakových rozdílů.

## 5.5 Modelování semikontinuální diafiltrace

- **Model diskontinuální diafiltrace s periodicky přidávaným rozpouštědlem**

Při sestavování matematického modelu diskontinuální diafiltrace se předpokládá, že v průběhu procesu jsou konstantní některé veličiny, jako např. hnací síla (tlakový rozdíl nad a pod membránou), teplota a hydrodynamické podmínky v membránovém modulu na straně nástřiku. Rovněž zádrž membránového modulu, potrubí, čerpadla, ventilu a případných dalších armatur lze proti zádrži zásobníku zanedbat. Za těchto předpokladů je koncentrace v zásobníku rovna průměrné koncentraci suroviny cirkulující v membránovém modulu. Jak již bylo zmíněno v kap. 2.2.8.2, jedná se o střídání prosté nanofiltrace a ředění [67]. Bilance jednotlivých složek lze vyjádřit např. pomocí vztahů:

Bilance objemu v zásobníku:

$$\frac{dV_F}{d\tau} = -JA \quad (169)$$

Bilance hmotnosti barviva:

$$\frac{d(V_F c_{F,B})}{d\tau} = -JA c_{P,B} \quad (170)$$

Bilance hmotnosti soli:

$$\frac{d(V_F c_{F,S})}{d\tau} = -JA c_{P,S} \quad (171)$$

kde  $F$  označuje nástřik,

$P$  - permeát,

$B$  - barvivo,

$S$  - sůl,

Koncentrace složek v permeátu a intenzita toku permeátu závisí na koncentraci složek v retentátu. Koncentrace složek v permeátu se obvykle vyjadřuje pomocí rejekce (viz rovnice (8)).

Obecně však rejekce  $R_i$  složky  $i$  (B,S) není konstanta a může záviset na koncentracích obou složek, tj. barviva a soli. Rovnice (169) až (171) pak popisují bilanci diafiltračního procesu.

Bilance hmotnosti barviva (rov. (170)) a hmotnosti soli (rov. (171)) jsou formálně shodné a lze je tedy řešit společně. Indexem  $i$  označíme barvivo i sůl. Rovnici (170), resp. rovnici (171), lze s využitím rovnice (8) vyjádřit jako:

$$\frac{d(V_F c_{F,i})}{d\tau} = -JA(1 - R_i)c_{F,i} \quad (172)$$

kde  $R_i$  je rejekce, kterou lze vypočítat z rovnice (8).

V zásobníku se však mění objem i koncentrace, a proto lze rovnici (172) rozepsat ve tvaru:

$$V_F \frac{dc_{F,i}}{d\tau} + c_{F,i} \frac{dV_F}{d\tau} = -JA(1 - R_i)c_{F,i} \quad (173)$$

Dosazením rovnice (169) do rovnice (173) dostaneme:

$$V_F \frac{dc_{F,i}}{d\tau} = JAR_i c_{F,i} \quad (174)$$

Dělením rovnice (174) rovnicí (169) získáme vztah:

$$V_F \frac{dc_{F,i}}{dV_F} = -R_i c_{F,i} \quad (175)$$

Separací proměnných a integrací rovnice (175) v integračních mezích od počátku do konce nanofiltrační fáze lze získat vztah pro výpočet koncentrace látky v zásobníku, tj.:

$$c_{F,i} = c_{F,i}^0 \left( \frac{V_F^0}{V_F} \right)^{R_i} \quad (176)$$

Integrací rovnice (169) v mezích od počátku do konce nanofiltrační fáze lze vypočítat dobu, za kterou je odseparován požadovaný objem permeátu, pomocí vztahu:

$$\tau = \frac{V_F^0 - V_F}{JA} \quad (177)$$

Pro integraci rovnic (169) a (175) platí předpoklad konstantní intenzity toku permeátu  $J$ , resp. konstantní rejekce. Toho je ale dosaženo pouze pro nízké změny koncentrace soli a barviva v zásobníku. Při nízkých hodnotách zkoncentrování (poměr  $V/V^0$  je blízký 1) je tento předpoklad splněn [68]. Vlastní řešení matematického modelu potom spočívá v současném řešení systému výše uvedených rovnic (rov. (176) a rov. (177)) pro každý dílčí diafiltrační stupeň.

Autor [69] použil tento model pro popis diafiltrace pomocí ultrafiltrace. Předpokládal dvě složky, z nichž jedna má nulovou rejekci (tedy volně prochází membránou) a druhá složka vykazuje rejekci velmi blízkou jedné (je úplně zadržována). Autor [69] rovněž zkoumal spotřebu diafiltrační vody při diafiltraci s konstantním objemem a se zkoncentrováním. Při diafiltraci organických barviv nanofiltrací se však rejekce soli výrazně mění s koncentrací v zásobníku. Pro řešení modelů diafiltrace je tedy nutné znát závislosti rejekce složek a

intenzity toku permeátu na koncentraci složek při daných podmínkách. Pro odhad rejekce a intenzity toku permeátu lze použít modely popisující transport hmoty membránou.

V této části jsou proto využity některé matematické modely popisující závislost rejekce a intenzity toku permeátu na koncentraci nástříku ve spojitosti s modelem pro diskontinuální diafiltraci. Pro porovnání experimentů s navrženým matematickým modelem byly zvoleny experimenty s barvivem ORANGE 12 s koncentrací barviva v nástříku 100 g/l.

Matematické modely spojují materiálové bilance s modely popisujícími rejekci NaCl a intenzitu toku permeátu. Zatímco pro popis materiálových bilancí je zvolen pouze jediný model, pro popis rejekce existuje několik typů modelů. Tyto modely se liší podle rozdílné představy o membráně a tím se liší i jejich náročnost stanovení. Náročnost nespočívá pouze ve složitosti samotného výpočtu, ale zejména v nutnosti provádění určitých experimentů potřebných pro charakterizaci membrány. Je zřejmé, že např. model porézní struktury membrány bude vyžadovat určitý typ experimentu pro určení velikosti pórů. Obecně lze říci, že čím složitější model bude použit, tím složitější bude proces vedoucí k nalezení důležitých parametrů. Pro praktickou aplikaci je tedy vhodné navrhnout určitý kompromis mezi jejich náročností a využitelností. U modelů popisujících intenzitu toku permeátu je většina modelů založena na osmotickém modelu, kdy pokles hnací síly je způsoben osmotickým tlakem. V předkládané práci je použit tento typ modelu doplněný o parametry popisující vliv barviva. První parametr charakterizuje samotný osmotický tlak barviva a druhý parametr popisuje vliv barviva na samotnou permeabilitu membrány, tj. charakterizuje její zanášení. Analogii pro tento druhý parametr je možné nalézt u modelů popisujících intenzitu toku permeátu ve vztahu k sérii jednotlivých odporů uplatňujících se při separaci.

### **5.5.1 Model rozpouštění–difuze**

Nejdříve byl testován model založený na představě modelu rozpouštění–difuze. Již na základě výsledků uvedených v kapitole 5.3.4 je ale zřejmé, že základní předpoklad neporézní struktury není splněn. Velkou výhodou je ale matematická jednoduchost tohoto modelu. Pro aplikaci tohoto modelu pro popis rejekce NaCl se jedná o dvou parametrový model, kdy oba parametry souvisejí se závislostí permeability soli na její koncentraci. Uvedený model je popsán v kapitole 2.2.6.3.

Jak již bylo zmíněno, řešení spočívá v současném výpočtu intenzity toku permeátu a rejekce NaCl pro aktuální koncentraci NaCl v nástříku, a proto bylo nutné zvolit iterační postup. V nultém kroku byla pro výpočet rejekce použita jako vstupní veličina experimentální hodnota

intenzity toku permeátu. Získané rejekce (resp. koncentrace v nástřiku a permeátu) jsou použity pro výpočet nové hodnoty intenzity toku permeátu, která je následně využita v dalším iteračním kroku. Použito bylo pouze 5 iteračních kroků. Odchylna hodnot rejekce a intenzity toku permeátu získaných v aktuální iteraci (páté) od předchozí iterace (tj. čtvrté) poklesla na úroveň 0,1 %.

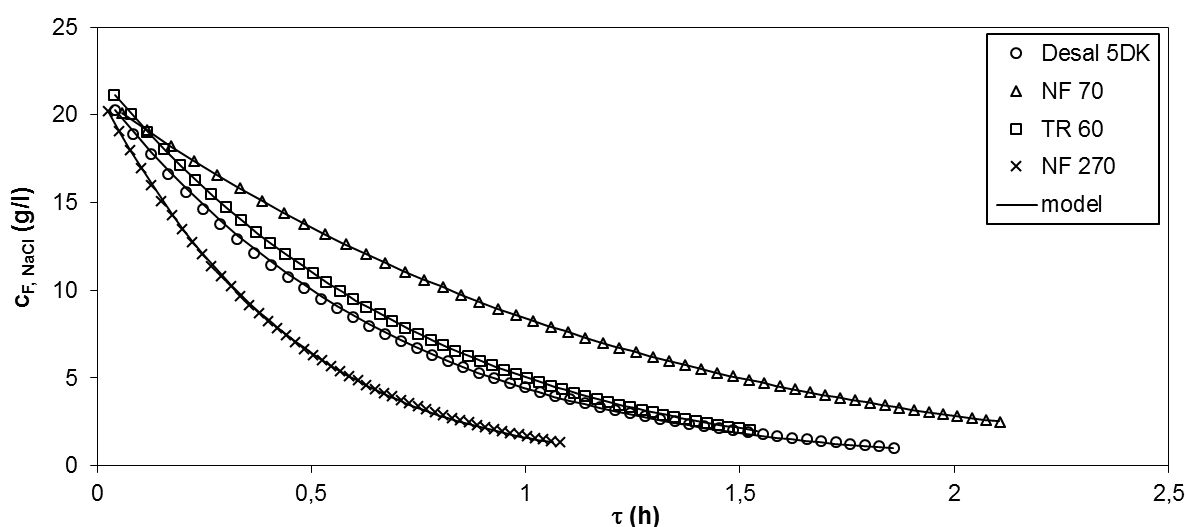
K řešení výše popsaného modelu byl zvolen program MS EXCEL s podfunkcí ŘEŠITEL. K optimalizaci dat (parametrů modelu) byla zvolena opravná funkce (OF) ve tvaru minimalizace maximálního rozdílu koncentrací NaCl v nástřiku při experimentu a výstupu modelu. Pro optimalizaci závislosti intenzity toku permeátu byla zvolena obdobná funkce, tj. minimalizace maxima rozdílu časů jednotlivých diafiltračních kroků. Zvolené funkce lze zapsat ve tvaru:

$$OF_R = \max_{1 \leq i \leq 50} (c_{F,i,exp} - c_{F,i,mod}) = \min \quad (178)$$

$$OF_J = \max_{1 \leq i \leq 50} (\tau_{i,exp} - \tau_{i,mod}) = \min \quad (179)$$

Porovnání dat získaných z modelu a experimentu popisujícího vlastní odsolování je uvedeno na Obr. 5.58–5.60.

Z Obr. 5.58 vyplývá, že zvolený model popisuje přesně vlastní odsolení. Pro posouzení správnosti zvoleného modelu je však nutné zobrazit i porovnání samotné rejekce a intenzity toku permeátu při experimentu a hodnot vypočtených z modelu.



Obr. 5.58 Porovnání experimentálních a teoretických hodnot koncentrace NaCl v závislosti na čase při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l)

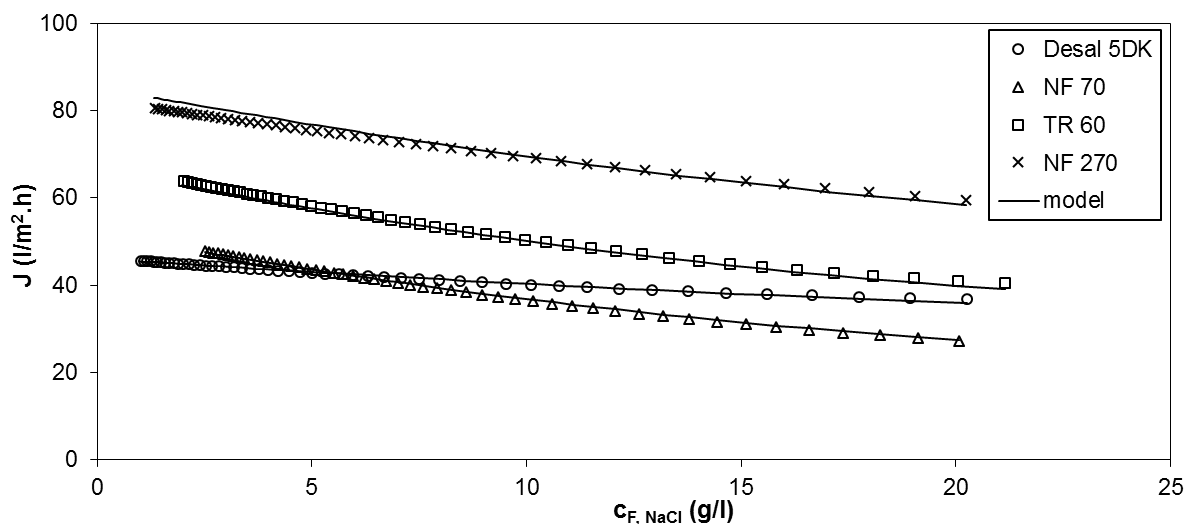
Na Obr. 5.59 je uvedeno porovnání závislosti intenzity toku permeátu na koncentraci soli v nástřiku při experimentu a hodnot vypočítaných z modelu. Ze získaných dat je zřejmé, že zvolený model dokáže opět s malou odchylkou popsat závislost intenzity toku permeátu na koncentraci soli.

První doplňující parametr popisující intenzitu toku permeátu během diafiltrace je možné charakterizovat jako vlastní osmotický tlak barviva. Získané výsledky jsou pro všechny membrány obdobné a pohybují se na úrovni 5 bar. Výjimku tvoří membrána Desal 5DK, kdy tento parametr dosahuje hodnoty přibližně 3,6 bar (lze však předpokládat, že by se mohlo jednat o případnou experimentální chybu). Zároveň je možné konstatovat, že ostatní membrány vykazují obdobné hodnoty tohoto parametru, což potvrzuje skutečnost, že se jedná zejména o vlastní osmotický tlak barviva. Ze získaných dat dále plyne, že odpor způsobený zanášením membrány barvivem (druhý doplňující parametr) je pro membrány Desal 5DK, NF 70 a i NF 270 zanedbatelný. U membrány TR 60 ale tento parametr (odpor) již vykazuje vyšší hodnotu (1,7), což potvrzuje zanášení této membrány.

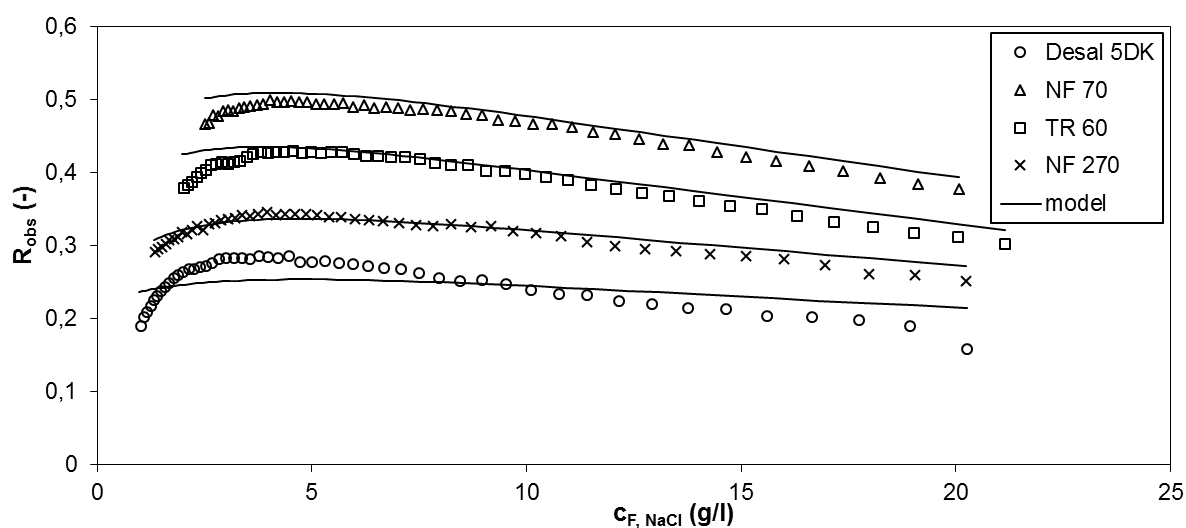
Získané výsledky a parametry modelu popisujícího intenzitu toku permeátu jsou shrnuty v Tabulce 26. Na základě uspokojivých výsledků je možné navržený model považovat za vhodný k popisu intenzity toku permeátu při diafiltraci organických barviv.

Porovnání rejekce při vlastním odsolování a jejích hodnot vypočtených z matematického modelu je znázorněno na Obr. 5.60. Je zřejmé, že zejména pro membránu Desal 5DK tento model selhává. Největší odchylka modelu pro popis rejekce leží především v oblasti nízkých koncentrací soli v nástřiku, i když proložení průběhu vlastního odsolení (Obr. 5.58) vystihuje matematický model relativně přesně.

Tato chyba se projeví v osmotickém tlaku soli v modelu popisujícím intenzitu toku permeátu a tím ovlivní i hodnotu parametru, který popisuje osmotický tlak barviva. Při použití experimentálně stanovených koncentrací v modelu pro popis intenzity toku permeátu a zanedbání efektu zanášení, je hodnota tohoto parametru pro membránu Desal 5DK 4,5 bar. Zanedbání parametru zanášení (resp. jeho nastavení na hodnotu 1) se však (s ohledem na jeho předchozí hodnotu) nedopustíme významné chyby. Získaná hodnota osmotického tlaku barviva je stále nižší než pro ostatní membrány, ale již se těmito hodnotám výrazně přibližuje.



Obr. 5.59 Porovnání experimentálních a teoretických hodnot intenzity toku permeátu v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l)



Obr. 5.60 Porovnání experimentálních a teoretických hodnot pozorované rejekce v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l)

U ostatních membrán je zřejmý obdobný trend, kdy matematický model nedokáže přesně postihnout pokles rejekce při nízkých koncentracích. Tento pokles koncentrace byl již vysvětlen v práci [55] na základě vytváření gelové vrstvy, která ovlivňuje zpětnou difuzi soli od membrány a tím zvyšuje účinek koncentrační polarizace. Tato gelová vrstva by v důsledku zvyšující se koncentrace soli vymizela díky tvorbě vrstvy barviva. Tento jev by ale musel mít

vliv na pokles intenzity toku permeátu, což se však při experimentech nepotvrdilo. Uvedený model totiž vliv koncentrační polarizace (gelové vrstvy) na rejekci neuvažoval.

Změny intenzity toku permeátu nejsou tak výrazné, aby bylo nutné s nimi počítat, a proto lze vliv koncentrační polarizace uvažovat za konstantní během experimentu. Za tohoto předpokladu však není možné vysvětlit nepřesnosti modelu při poklesu rejekce s klesající koncentrací soli v případě nízkých koncentrací soli v nástríku.

Tabulka 26 Parametry modelu rozpouštění–difuze

Parametr	Desal 5DK	NF 70	TR 60	NF 270
$\alpha$ (g/m <sup>2</sup> .h)	8,01	5,87	8,74	13,60
$\beta$ (-)	0,53	0,38	0,43	0,47
$\Delta\pi_{\text{barvivo}}$ (bar)	3,16	5,66	5,97	4,99
$R_{\text{zanášení}}$ (-)	1,08	0,96	1,71	1,17

Vliv koncentrační polarizace je navíc relativně malý a její vliv vzhledem k hodnotám koncentračně polarizačního modulu (CPM) je uveden pro membránu Desal 5DK a NF 270 v Tabulce 27. Pro výpočet koeficientu přestupu hmoty v modulu byla využita rovnice (60) a tato hodnota byla dosazena do filmového modelu pro vyjádření koncentrace u povrchu membrány ( $c_M$ ).

Tabulka 27 Vliv koncentrační polarizace při odsolování

Desal 5DK		
$C_F, \text{barvivo}$	105,2	g/l
krok (-)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CPM (%)
0	36,8	101,7
10	39,3	102,8
20	42,5	103,5
30	43,8	103,8
40	45,0	103,5
50	45,3	102,6

NF 270		
$C_F, \text{barvivo}$	107,4	g/l
krok (-)	J (l/m <sup>2</sup> .h)	CPM (%)
0	59,0	104,6
10	66,8	106,4
20	73,0	107,7
30	76,9	108,4
40	79,0	108,1
50	80,6	107,4

Hodnotu koncentračně polarizačního modulu (CPM) lze pak vyjádřit ve tvaru:

$$CPM = \frac{c_M}{c_F} \cdot 100 \quad (180)$$

Z Tabulky 27 je zřejmé, že pro nejpropustnější membránu (NF 270), kde koncentrační polarizace bude mít největší vliv, je hodnota CPM maximálně 108,4 %. Navíc je zanedbání vlivu koncentrační polarizace kompenzováno osmotickým koeficientem, který podle Tabulky 3 dosahuje v používaném koncentračním rozmezí hodnot 0,92 až 0,97, což přibližně odpovídá vlivu koncentrační polarizace.

### 5.5.2 Model založený na nerovnovážné termodynamice

Na základě nepříliš uspokojivých výsledků modelování experimentálních hodnot rejekce NaCl při odsolování byl dále použit model založený na nerovnovážné termodynamice. V ternárním systému s jednou složkou zadržovanou membránou je používán Perry–Linder model (kap. 2.2.6.8). Tento model (na rozdíl od předchozího modelu založeného na difúzním mechanismu) zahrnuje pro transport soli i konvektivní člen. Jedná se tedy o tří parametrový model, kdy je navíc zahrnut Stavermanův koeficient (reflexní koeficient,  $\sigma$ ) k předchozím dvěma parametřům, jež vyjadřují závislost permeability soli na její koncentraci ( $\alpha$  a  $\beta$ ).

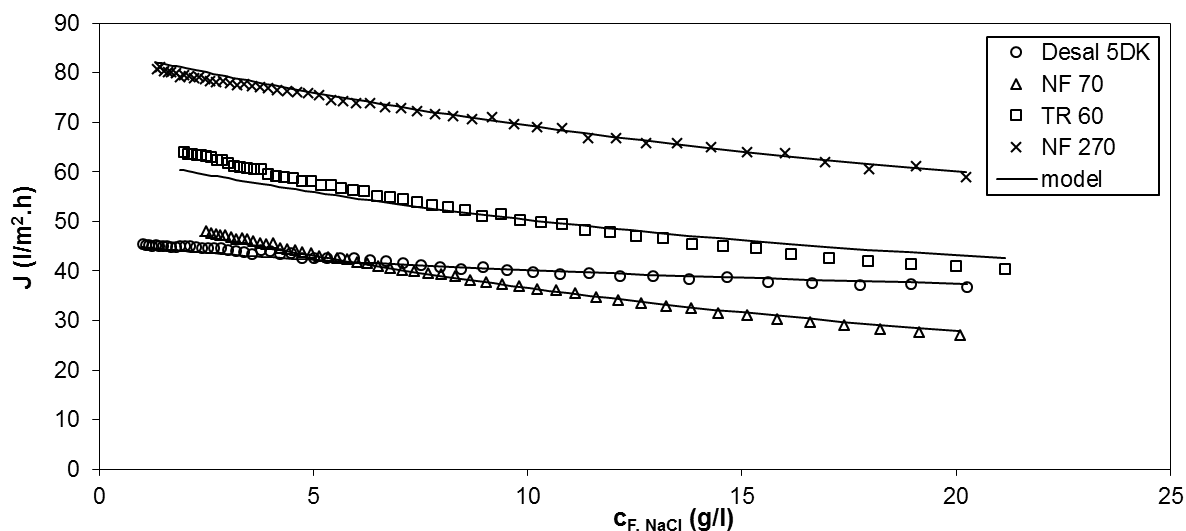
Při řešení tohoto modelu byl opět využit software MS Excel s podfunkcí ŘEŠITEL. V první fázi bylo provedeno 5 iterací, kdy v prvním kroku byly použity experimentální hodnoty intenzity toku permeátu. Jako opravné funkce byly v tomto případě zvoleny sumy čtverců odchylek rejekcí a odchylek intenzit toku permeátu mezi modelem a experimentem.

S výhodou lze použít při výpočtu kvalifikovaný odhad hodnot některých parametrů. Jedná se zejména o hodnotu parametru charakterizujícího osmotický tlak barviva (který lze předpokládat na úrovni 5 bar) a jehož hodnota by měla být pro všechny membrány podobná. Zanášení membrány lze pro membrány Desal 5DK, NF 70 a rovněž pro membránu NF 270 volit rovno jedné (u membrány TR 60 však musí být použita vyšší hodnota). Z předcházejícího modelu byla získána hodnota 1,7, a proto ji lze použít jako 1. nástřel. Stavermanův koeficient (rejekce při nekonečně vysokých intenzitách toku permeátu) musí být menší než 1; navíc ze získaných výsledků rejekcí lze usuzovat na hodnoty vyšší než 0,8, tzn., že lze volit hodnotu v rozmezí 0,8–0,9. Nejdříve byla tedy provedena optimalizace parametrů pro závislost rejekce na koncentraci. Následně byl postup opakován pro parametry (lze zanedbat parametr  $\sigma$ )



popisujícími závislost intenzity toku permeátu na koncentraci. V případě, že odchylka překračovala zvolenou hodnotu, optimalizace parametrů byla opakována.

Proložení experimentálně stanovených hodnot intenzit toku permeátu a hodnot vypočítaných z matematického modelu pro jednotlivé membrány je znázorněno na Obr. 5.61.



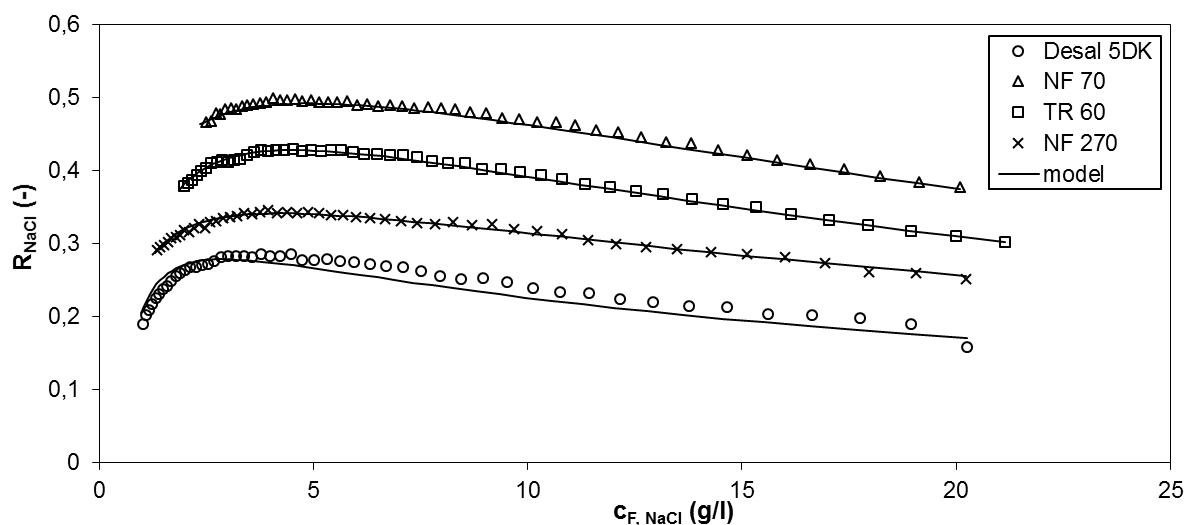
Obr. 5.61 Porovnání experimentálních a teoretických hodnot intenzity toku permeátu v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l)

Z výsledků uvedených na Obr. 5.61 je zřejmé, že i tento model dokáže přesně proložit závislost intenzity toku permeátu na koncentraci soli během odsolování.

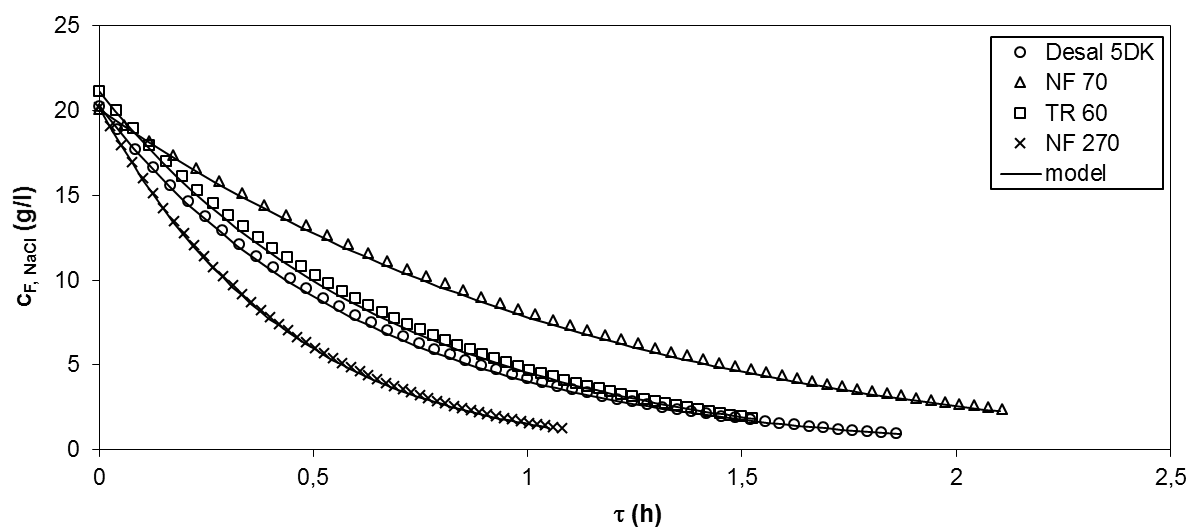
Zajímavější je porovnání hodnot rejekcí získaných na základě matematického modelu a experimentálních dat (viz Obr. 5.62). Předcházející model selhával v oblasti poklesu rejekce s klesající koncentrací soli v nástřiku. Z grafického porovnání závislostí prezentovaných na Obr. 5.62 jasně vyplývá, že nově navržený model je schopen s velkou přesností popsat závislost rejekce na koncentraci soli v nástřiku. Parametry použitého modelu jsou pak uvedeny v Tabulce 28.

Pro úplnost je uvedeno i porovnání výsledků modelu pro samotné odsolení. Na základě získaných výsledků rejekce a intenzity toku permeátu lze i zde očekávat přesný popis odsolení barviva. Tento předpoklad je potvrzen závislostmi znázorněnými na Obr. 5.63. Je patrné, že zvolený model je dostačující pro popis odsolování organických barviv. Použití fyzikálně přesnějšího modelu založenému na představě porézní struktury a využívajícího rozšířenou Nernst–Planckovu rovnici je pro tyto aplikace zbytečně náročný. Pro jeho uplatnění je potřeba řada předběžných experimentů. Při jejich určení se navíc zavádí pro relativně složitý systém

barvivo–sůl–voda řada předpokladů, které snižují význam samotné interpretace předpokládaných fyzikálních parametrů modelu.



Obr. 5.62 Porovnání experimentálních a teoretických hodnot pozorované rejekce v závislosti na koncentraci NaCl při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l)



Obr. 5.63 Porovnání experimentálních a teoretických hodnot koncentrace NaCl v závislosti na čase při odsolování barviva ORANGE 12 (100 g/l)

Tabulka 28 Parametry matematického modelu založeného na nerovnovážné termodynamice

Parametr	Desal 5DK	NF 70	TR 60	NF 270
$\alpha$ (g/m <sup>2</sup> .h)	3,75	2,80	3,28	7,98
$\beta$ (-)	0,77	0,60	0,72	0,62
$\sigma$ (-)	0,88	0,89	0,86	0,90
$\Delta\pi_{\text{barvivo}}$ (bar)	5,14	5,71	5,57	6,26
$R_{\text{zanášení}}$ (-)	0,97	0,97	1,86	1,09

Hodnoty parametru zahrnujícího vliv osmotického tlaku barviva pro popis intenzity toku permeátu splňují předpoklady jeho fyzikální podstaty. Parametr odpovídající představě zanášení membrány je pro vybrané membrány menší než 1. Tato hodnota však nemá fyzikální význam, jelikož by znamenala vzrůst permeability. Jelikož je tato hodnota ale vyšší než 0,95, lze tuto odchylku vysvětlit experimentální chybou při stanovení vlastní permeability membrány pro demineralizovanou vodu a rovněž nepřesně udržované hodnotě tlakového rozdílu při vlastním odsolování.

Tabulka 29 Parametry matematického modelu založeného na nerovnovážné termodynamice

Parametr	Desal 5DK	NF 70	TR 60	NF 270
$\Delta\pi_{\text{barvivo}}$ (bar)	5,08	5,71	5,57	5,21
$R_{\text{zanášení}}$ (-)	0,97	1,02	1,84	1,17

V uvedeném modelu nebyl navíc použit člen zahrnující vliv koncentrační polarizace a jeho zavedení by zpřesnilo určení parametru, který popisuje osmotický tlak barviva. Jak již bylo ale uvedeno u předchozího modelu, vliv koncentrační polarizace je kompenzován osmotickým koeficientem soli, jež snižuje osmotický tlak. Tabulka 29 shrnuje upravené parametry popisující osmotický tlak barviva a odpor zanášení membrány při použití modelu, který popisuje intenzitu toku permeátu společně s koncentrační polarizací (vyjádřenou filmovým modelem) a osmotickým koeficientem (zjištěným na základě tabelárních dat). K vyjádření vlivu koncentrační polarizace byl použit koeficient přestupu hmoty vypočtený na základě korelace (rovnice (60)). Reflexní koeficient,  $\sigma$ , byl ponechán beze změny.

Z výše uvedeného rozboru vyplývá, že matematický model diafiltrace, který je založen na nerovnovážné termodynamice, uspokojivě popisuje tento proces a je možné ho použít pro předpověď důležitých procesních parametrů při vlastní realizaci odsolování organických barviv.

## 6 Závěr

Předložená práce je zaměřena na uplatnění nanofiltrace v průmyslu výroby organických barviv. Nanofiltrace byla použita při diskontinuální diafiltraci reaktivního barviva s periodicky přidávaným rozpouštědlem za konstantního tlakového rozdílu.

Při měření bylo využito několik komerčně dostupných nanofiltračních modulů, které byly testovány nejdříve za účelem stanovení permeability pro demineralizovanou vodu a posléze s binární směsí NaCl–voda k určení rejekcí soli použitých membrán. Na základě těchto měření byly vybrány perspektivní membrány vhodné pro samotnou diafiltraci organického barviva. Z předběžných experimentů bylo zřejmé, že pro diafiltraci není vhodné použít membrány NF 90 a Esna 1, které vykazují vyšší hodnoty rejekce NaCl (zejména membrána NF 90), případně i nízkou hodnotu intenzity toku permeátu (membrána Esna 1). Při samotné diafiltraci organických barviv byly tedy testovány membrány Desal 5DK, NF 70, TR 60, NF 270 a XN 45.

Při experimentech s prvním barvivem – ORANGE 35 – byly testovány pouze první tři uvedené membrány. Z jejich testování vyplynulo, že vhodnou membránou pro odsolování je membrána Desal 5DK, která vykazovala vysoký separační faktor a nízkou ztrátu barviva při relativně krátké době odsolení. V případě, že by byla akceptována ztráta barviva a zejména barevnost odpadní vody, bylo by možné na základě uvedených experimentů doporučit i membránu TR 60, která ze všech membrán vykazovala nejkratší dobu potřebnou na provedení diafiltrace. Ze získaných výsledků rovněž vyplynulo, že díky Donnanově efektu je nejvýhodnější pracovat při vyšších koncentracích barviva v nástřiku.

Pro experimenty s druhým reaktivním barvivem – ORANGE 12 – již byly použity navíc i membrány NF 90 a NF 270. Při vlastním odsolování barviva byla zjištěna jeho nižší rozpustnost a jeho koncentrace v nástřiku musela být proto snížena. Obdobně se postupovalo i v případě nastavení koncentrace NaCl, kde tato volba byla umocněna předchozími experimenty, z nichž vyplývalo, že od určité koncentrace soli vykazuje závislost rejekce NaCl na koncentraci soli v nástřiku monotónní pokles a vyšší koncentrace na začátku odsolování by pouze zvyšovala spotřebu soli a časovou náročnost experimentu. Zvolena byla tedy koncentrace barviva 100, 50 a 10 g/l a koncentrace soli 20–22 g/l. Jako nejvhodnější byla pro odsolení koncentrace barviva 100 g/l. Ze získaných experimentálních výsledků jasně vyplynula vhodnost membrány NF 270 pro odsolování uvedeného typu reaktivního barviva. Tato membrána byla schopna odsolit barvivo nejrychleji (1,08 h) při relativně vysokém separačním faktoru. Ztráta barviva byla pro tuto membránu zanedbatelná.

Pro experimenty s třetím barvivem – BLUE 49 – byla získána membrána XN 45 a byly použity nové membrány Desal 5DK a TR 60. Pro odsolování tohoto reaktivního barviva byla zvolena jeho koncentrace 100 g/l a koncentrace NaCl byla na začátku odsolování v rozmezí 19–22 g/l. Při experimentech s uvedeným barvivem byl pro vybrané membrány Desal 5DK a NF 270 testován i vliv stupně zkoncentrování při každém diafiltračním kroku. Pro membránu NF 270 byl rovněž zvolen i experiment s koncentrací barviva v nástřiku pouze 5 g/l, který byl zajímavý s ohledem na uplatnění této membrány při případném následném zpracování odpadní vody. Výsledky opět potvrdily, že vhodnou membránou pro diafiltraci je membrána NF 270. Jako velmi vhodné se jeví i membrány XN 45 a TR 60.

Před každým diafiltračním experimentem byly opakovány experimenty s NaCl i pro použité membrány. Tato měření sloužila k posouzení vlivu diafiltrace na membrány. Zajímavý výsledek byl získán pro membránu TR 60, která vykazovala postupný pokles intenzity toku permeátu oproti jejím původním hodnotám z předchozího testování. Na základě tohoto zjištění je v práci diskutován vliv odsolování reaktivních barviv na vybrané membrány (tj. zanášení membrán).

V práci je rovněž uveden model diskontinuální diafiltrace s periodicky přidávaným rozpouštědlem za konstantního tlakového rozdílu. Tento model vychází z materiálových bilančních rovnic a z rovnic popisujících transport látek membránou. Výhodou navrženého modelu je možnost využití různých typů modelů popisujících právě tento transport membránou. Jedná se především o modely založené na difuzním mechanismu a na mechanismu spojujícím difuzi a konvekci vycházející z nerovnovážné termodynamiky. Matematický model byl testován pro barvivo ORANGE 12 při nejvhodnější koncentraci tohoto barviva pro odsolování, tj. koncentraci 100 g/l.

V prvním kroku modelování byl zvolen nejjednodušší model, tj. model založený na principu rozpouštění–difuze. K řešení tohoto modelu jsou nutné dva parametry popisující rejekci,  $\alpha$  a  $\beta$ . První parametr charakterizuje osmotický tlak barviva a pro testované membrány vychází jeho hodnota přibližně 5 bar. Druhý parametr charakterizuje míru zanášení membrány, tj. vlastní pokles permeability pro vodu v případě nové membrány. Pro testované membrány byla jeho hodnota přibližně 1. Porovnání experimentálně zjištěných rejekcí s hodnotami získanými z navrženého modelu vykazuje nedokonalosti (odchylky) při nízkých koncentracích soli. Při těchto koncentracích není model schopný dostatečně postihnout pokles rejekce NaCl s klesající koncentrací soli. Výrazně horší proložení experimentálních dat je pak zřejmé u membrány Desal 5DK. Vlastní odsolení barviva je však zvoleným modelem popsáno relativně přesně.

Na základě nepříliš uspokojivého proložení experimentálních dat rejekce modelem byl v dalším kroku navržen model založený na nerovnovážné termodynamice. Tento model (na rozdíl od předchozího modelu) již počítá s transportem látky konvekcí. Do řešení zavádí další parametr, tzv. Stavermanův reflexní koeficient,  $\sigma$ . Z optimalizace parametrů modelu je zřejmé, že takto navržený model je již schopen popsat rejekci NaCl přesně. I v případě tohoto modelu vychází parametr popisující osmotický tlak barviva v rozmezí hodnot 5–6 bar a odpor způsobený zanášením membrány je přibližně roven 1 (kromě membrány TR 60, u které je jeho hodnota 1,8).

V případě vlastního technologického uplatnění uvedené technologie lze zvolit postup diafiltrace takový, že nebude udržován konstantní objem vsádky a bude postupně docházet k jejímu zkoncentrování. Tento postup bude ale vyžadovat znalost rozpustnosti daného barviva. Tímto postupem může být dosaženo postupného nárůstu koncentrace barviva v nástřiku při současně nižší koncentraci soli v nástřiku. Zároveň může být při tomto provedení diafiltrace dosaženo nejnižších hodnot rejekcí soli a tím i vyššího stupně odsolení roztoku barviva.

## Literatura

- [1] Učební texty Univerzity Pardubice. [on line] dostupné z:  
<http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-vlastnostib.pdf>.
- [2] HUNGER, Klaus, ed. *Industrial Dyes*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002.
- [3] ZAHARIA C., SUTEU D.: *Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview*, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Dr. Tomasz Puzyn (Ed.), InTech, 2012.
- [4] PAVLÍK J.: Membránová diafiltrace organických barviv. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2006.
- [5] YU S., GAO C., SU H., LIU M.: *Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production*. Desalination, 140 (2001) 97–100.
- [6] HE Y., LI G., ZHAO J., SU H.: *Membrane technology: Reactive dyes and cleaner production*. Filtration & Separation, 44 (2007) 22–24.
- [7] YACUBOWICZ H., YACUBOWICZ J.: *Nanofiltration: properties and uses*. Filtration & Separation, 42 (2005) 16–21.
- [8] LIN J. Y., YE W. Y., ZENG H. M., YONG H., SHEN J. N., DARVISHMANESH S., LUIS L., SOTTO A., VAN DER BRUGGEN B.: *Fractionation of direct dyes and salts in aqueous solution using loose nanofiltration membranes*. J. Membr. Sci., 477 (2015), 183–193.
- [9] MULDER M.: *Basic Principles of Membrane Technology*, 2. vydání, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 2000.
- [10] XUE, CH., CHEN, Q., LIU, Y.-Y., YANG, Y.-L., XU, D., XUE, L., ZHANG, W.-M.: *Acid blue 9 desalting using electrodialysis*. J. Membr. Sci., 493 (2015), 28–36.
- [11] HE, Y., LI, G.-M., WANG, H., JIANG, Z.-W., ZHAO, J.-F., SU, H.-X., HUANG, Q.-Y.: *Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40 (2009) 289–295.
- [12] WEI X., KONG X., SUN CH., CHEN J.: *Characterization and application of a thin-film composite nanofiltration hollow fiber membrane for dye desalination and concentration*. Chemical Engineering Journal, 223 (2013) 172–182.

- [13] MA X., CHEN P., ZHOU M., ZHONG Z., ZHANG F., XING W.: *Tight Ultrafiltration Ceramic Membrane for Separation of Dyes and Mixed Salts (both NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in Textile Wastewater Treatment*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (2017) 7070–7079.
- [14] HE Y., LI G., JIANG Z., WANG H., JIANG Z., ZHAO J., SU H., HUANG Q.: *Diafiltration and water recovery of Reactive Brilliant Blue KN-R solution by two-stage membrane separation proces*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49 (2010) 476–483.
- [15] HE Y., LI G., JIANG Z., WANG H., ZHAO J., SU H., HUANG Q.: *Diafiltration and concentration of Reactive Brilliant Blue KN-R solution by two-stage ultrafiltration process at pilot scale: Technical and economic feasibility*. *Desalination*, 279 (2011) 235–242.
- [16] CHEN X., ZHAO Y., MOUTINHO J., SHAO J., ZYDNEY A. L., HE Y.: *Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes*. *Journal of Hazardous Materials*, 284 (2015) 58–64.
- [17] WASIM M., SAGAR S., SABIR A., SHAFIQ M., JAMIL T.: *Decoration of open pore network in Polyvinylidene fluoride/MWCNTs with chitosan for the removal of reactive orange 16 dye*. *Carbohydrate Polymers*, 174 (2017), 474–483.
- [18] CHEN Y., HE CH.: *High salt permeation nanofiltration membranes based on NMG-assisted polydopamine coating for dye/salt fractionation*. *Desalination*, 413 (2017) 29–39.
- [19] YE CH.-CH., ZHAO F.-Y., WU J.-K., WENG X.-D., ZHENG P.-Y., MI Y.-F., AN Q.-F., GAO C.-J.: *Sulfated polyelectrolyte complex nanoparticles structured nanofiltration membrane for dye desalination*. *Chem. Eng. J.*, 307 (2017) 526–536.
- [20] ZHANG H., LI B., PAN J., QI Y., SHEN J., GAO, C.: *Carboxyl-functionalized graphene oxide polyamide nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing monovalent salt*. *J. Membr. Sci.*, 569 (2017) 128–137.
- [21] ZHU L., WANG H., BAI J., LIU J., ZHANG Y.: *A porous graphene composite membrane intercalated by halloysite nanotubes for efficient dye desalination*. *Desalination*, 420 (2017) 145–157.
- [22] HUSSAIN A.A., NATARAJ S.K., ABASHAR M.E.E., AL-MUTAZ I.S., AMINABHAVI T.M.: *Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models*. *J. Membr. Sci.*, 310 (2008) 321–336.
- [23] KOVACS Z., DISCACCIATI M., SAMHABER W.: *Modelling of batch and semi-batch membrane filtration processes*. *J. Membr. Sci.*, 327 (2009) 164–173.



- [24] PAVLÍK J.: *Využití nanofiltrace v chemickém průmyslu*. Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, 2004.
- [25] *Basics of RO and NF: Membrane Description*. Tech Manual Excerpt, Filmtec Membranes.
- [26] BAKER W.R., *Membrane Technology and Applications*. 2. Vydání, John Wiley & Sons, 2004.
- [27] ZHANG R-X., VANNESTE J., POELMANS L., SOTTO A., WANG X-L., VAN DEN BRUGGEN B.: *Effect of the Manufacturing Conditions on the Structure and Performance of Thin-Film Composite Membranes*. J. Appl. Polym. Sci., 125 (2012) 3755–3769.
- [28] JOHNSON J., BUSCH M.: *Engineering Aspects of Reverse osmosis Module Design*. Dostupné na [www.lenntech.com](http://www.lenntech.com), 2009.
- [29] BARTELS, C.; HIROSE, M.; FUJIOKA H.: *Performance advancement in the spiral wound RO/NF element design*, Desalination, 221 (2008), 207–214.
- [30] GRAHAM, W.: *A Flow Distributor Plate for Treatment of Water by Reverse Osmosis*, PCT Patent Doc WO2009090510A1, 2009.
- [31] WILF, M.; FRANKS, R.; BARTELS, C.; IKEYAMA, N.: *Device for measuring permeate flow and permeate conductivity of individual reverse osmosis membrane elements*, US Patent Doc 7584061B2, 2009.
- [32] CRITTENDEN J.C., TRUSSELL R.R., HAND D.W., HOWE K.J., TCHOBANOGLOUS G.: *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 3. vydání, John Wiley & Sons, United States of America, 2012.
- [33] *Water chemistry and pretreatment: Biological fouling prevention*. Tech Manual Excerpt, Filmtec Membranes.
- [34] AVLONITIS S., HANBURY W.T., HODGKIESS T.: *Chlorine degradation of aromatic polyamides*. Desalination, 85 (1992) 321–334.
- [35] GLATER J., HONG S-K., ELIMELECH M.: *The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane*. Desalination, 95 (1994) 325–345.
- [36] GEISE G.M., LEE H.-S., MILLER D.J., FREEMAN B.D., MCGRATH J.E., PAUL D.R.: *Water Purification by Membranes: The Role of Polymer Science*. J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 48 (2010) 1685–1718.

- [37] SOICE N.P., MALADONO A.C., TAKIGAWA D.Y., NORMAN A.D., KRANTZ W.B., GREENBERG A.R.: *Investigation of oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: Studies of Molecular Model Compounds and Selected Membranes*. J. Appl. Polym. Sci., 90 (2003) 1173–1184.
- [38] YÜCE S.: *Membranes in Drinking Water Treatment*. MCW kurz 2013, Germany.
- [39] *Biocides for Disinfection and Storage of Hydranautics Membrane Elements*. Technical Service Bulletins TSB110, Hydranautics membranes.
- [40] PANGLISH S.: *Monitoring, Analysis & Interpretation, Integrity, Cleaning*. MCW kurz 2013, Germany.
- [41] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii*, výkladový slovník. [on line] Vydavatelství VŠCHT Praha. Dostupné z : [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/)
- [42] BRDIČKA R.: *Základy fyzikální chemie*. Přírodovědecké nakladatelství, Praha, 1952.
- [43] NOVÁK R.: *Vliv koncentrace barviva na průběh diafiltrace*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2000.
- [44] MIKULÁŠEK P., KOPECKÝ V.: *Uplatnění nanofiltrace při odsolování organických barviv membránovou diafiltrací*. Dílčí zpráva k projektu MPO FI-IM/077, Univerzita Pardubice, 2005.
- [45] HAMER W.J., WU Y.-CH.: *Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C*. J. Phys. Chem., 1 (1972) 1047–1100.
- [46] URAMA R.I., MARINAS B.J.: *Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully, aromatic polyamide reverse osmosis membrane*. J. Membr. Sci.. 123 (1997) 267–280.
- [47] KUŠNIERIK O.: *Teoretické základy nanofiltrace*. Univerzita Pardubice, 2003.
- [48] SCHÄFER A.I., FANE A.G., WAITE T.D.: *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier Ltd., Oxford, 2005.
- [49] NOVÁK R., MIKULÁŠEK P., DOLEČEK P.: *Separation of aqueous dye-salt solutions by nanofiltration. Analysis of negative salt rejection*. Sci. Pap. Univ. Pardubice A, 7 (2001) 201–216.
- [50] HELFFERICH F.: *Ion exchange*. Dover Publications, New York, 1995.
- [51] GEISE G.M., FALCON L.P., FREEMAN B.D., PAUL D.R.: *Sodium chloride sorption in sulfonated polymers for membrane applications*. J. Membr. Sci., 423–424 (2012) 195–208.

- [52] GALAMA A.H., POST J.W., COHEN STUART M.A., BIESHEUVEL P.M.: *Validity of the Boltzmann equation to describe Donnan equilibrium at the membrane–solution interface*. J. Membr. Sci., 442 (2013) 131–139.
- [53] BANERJEE P., DE S.: *Steady state modeling of concentration polarization including adsorption during nanofiltration of dye solution*. Sep. Purif. Technol., 71 (2010) 128–135.
- [54] MEER W.G.J, DIJK J.C.: *Theoretical optimization of spiral-wound and capillary nanofiltrations modules*. Desalination, 113 (1997) 129–146.
- [55] KOYUNCU I., TOPACIK D.: *Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes*. J. Membr. Sci., 195 (2002) 247–263.
- [56] SCHOCK, G., AND MIGUEL, A., *Mass Transfer and Pressure Loss in Spiral Wound Modules*. Desalination, 64 (1987), 339–352.
- [57] SAGIV A., SEMIAT R.: *Backwash of RO spiral wound membranes*. Desalination, 179 (2005) 1–9.
- [58] MARINAS B.J., URAMA R.I.: *Modeling concentration-polarization in reverse osmosis spiral-wound elements*. J. Env. Eng., 122 (1996), 292–298.
- [59] GERALDES V., DE PINHO M.N.: *Mass transfer coefficient determination method for high-recovery pressure-driven membrane modules*. Desalination, 195 (2006), 69–77.
- [60] DA COSTA A.R., FANE A.G., WILEY D.E.: *Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration*. J. Membr. Sci., 87 (1994) 79–98.
- [61] SENTHILMURUGAN S., AHLUWALIA A., GUPTA S.K.: *Modeling of a spiral-wound module and estimation of model parameters using numerical techniques*. Desalination, 173 (2005), 269–286.
- [62] GERALDES V., AFONSO M.D.: *Generalized mass-transfer correction factor for nanofiltration and reverse osmosis*, AIChE J., 52 (2006) 3353–3362.
- [63] KOUTSOU C.P., YIANTSIOS S.G., KARABELAS A.J.: *A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number*. J. Membr. Sci., 326 (2009) 234–251.
- [64] CUARTAS-URIBE B., VINCENT-VELA M.C., IVAREZ-BLANCO S. A., ALCAINA-MIRANDA M.I., SORIANO-COSTA E.: *Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem–Spiegler and Donnan Steric Partitioning models*. Sep. Purif. Technol., 56 (2007) 38–46.

- [65] BOWEN W.R., MOHAMMAD A.W.: *Diafiltration by Nanofiltration: Prediction and Optimization*. AIChe J., 44 (1998) 1799–1812.
- [66] CAVACO MORÃO A.I, SZYMCZYK A., FIEVET P., BRITES ALVES A.M.: *Modelling the separation by nanofiltration of a multi-ionic solution relevant to an industrial process*. J. Membr. Sci., 322 (2008) 320–330.
- [67] CUHORKA J.: *Diafiltrace roztoků organických barviv*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2006.
- [68] CUHORKA J., MIKULÁŠEK P.: *Performance evaluation of nanofiltration membranes for diafiltration of dye/salt mixtures: experimental observations and model verification*. Desalin. Water Treat., 16 (2010) 110–119.
- [69] FOLEY G., *Water usage in variable volume diafiltration: comparison with ultrafiltration and constant volume diafiltration*. Desalination, 196 (2006) 160–163.
- [70] KUMARAN M., BAJPAI S.: *Application of Extended Nernst Planck Model in Nano Filtration Process –A Critical Review*. IJERR, 3(3) (2015) 40–49.
- [71] GOMES A. C., GONÇALVES I. C., DE PINHO M. N.: *The role of adsorption on nanofiltration of azo dyes*. J. Membr. Sci., 255 (2005) 157–165.
- [72] ZHAO Y., TAYLOR J.S., CHELLAM S.: *Predicting RO/NF water quality by modified solution diffusion model and artificial neural networks*. J. Membr. Sci., 263 (2005) 38–46.
- [73] DAS CH., S. DASGUPTA S., DE S.: *Steady-state modeling for membrane separation of pretreated soaking effluent under cross flow mode*. Environ. Prog., 27 (2008) 346–352.
- [74] CSÉFALVAY E., PAUER V. AND MIZSEY P.: *Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis*. Desalination, 240 (2009) 132–146.
- [75] MIKULÁŠEK P., CUHORKA J.: *Nanofiltration in the manufacture of liquid dyes production*. Water Sci. Technol. 61(7) (2010) 1865–1873.
- [76] SCHAEF J.,VANDECASTEELE C., MOHAMMAD A.W.,BOWEN W.R., *Modelling the retention of ionic component for different nanofiltration membranes*, Sep. Purif. Technol., 22/23 (2001) 169–179.
- [77] BOWEN W.R., WELFOOT J.S.: *Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development*. Chem. Eng. Sci., 57 (2002) 1121–1137.
- [78] VEZZANI, D.,BANDINI, S.: *Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes*. Desalination, 149 (2002), 477–483.

- [79] BANDINI S., VEZZANI D.: *Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization*. Chem. Eng. Sci., 58 (2003) 3303–3326.
- [80] ARTUŤ G., ROOSMASARI I., RICHAU K., HAPKE J.: *A Comprehensive Characterization of Commercial Nanofiltration Membranes*. Sep. Sci. Technol., 42 (2007) 2947–2986.
- [81] BOWEN W. R., WELFOOT J. S. AND WILLIAMS P. M.: *Linearized Transport Model for Nanofiltration: Development and Assessment*. AIChE J., 48 (2002) 760–773.
- [82] BOWEN, W.R. AND MOHAMMAD, A.W.: A theoretical basis for specifying nanofiltration membranes-dye/salt/water streams. Desalination, 117 (1998) 257–264.
- [83] TEIXEIRA, M.R., ROSA, M.J., AND NYSTRÖM, M.: *The role of membrane charge on nanofiltration performance*. J. Membr. Sci., 265 (2005) 160–166.
- [84] DÉON S., ESCODA A., FIEVET P.: *A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes*. Chem. Eng. Sci., 66 (2011) 2823–2832.
- [85] DÉON S., DUTOURNIÉ P. AND BOURSEAU P.: *Modeling Nanofiltration with Nernst-Planck Approach and Polarization Layer*. AIChE J., 53 (2007) 1952–1969.
- [86] GHERASIM, C.-V., CUHORKA J., MIKULÁŠEK P.: *Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling*. J. Membr. Sci., 436 (2013) 132–144.
- [87] LEVENSTEIN R., HASSON D., SEMIAT R.: *Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes*. J. Membr. Sci., 116 (1996) 77–92.
- [88] GARBA Y., TAHA S., GONDREXON N., DORANGE G.: *Ion transport modelling through nanofiltration membranes*. J. Membr. Sci., 160 (1999) 187–200.
- [89] AL-ZOUBI H., HILAL N., DARWISH N.A., MOHAMMAD A.W.: *Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model*. Desalination, 206 (2007) 42–60.
- [90] SCHIRG P., WIDMER F.: *Characterisation of nanofiltration membranes for the separation of aqueous dye-salt solution*. Desalination, 89 (1992) 89–107.
- [91] PERRY M., LINDER C.: *Intermediate reverse osmosis ultrafiltration (RO UF) membranes for concentration and desalting of low molecular weight organic solutes*. Desalination, 71 (1989) 233–245.
- [92] KOTER S.: *Determination of the parameters of the Spiegler–Kedem–Katchalsky model for nanofiltration of single electrolyte solutions*. Desalination, 198 (2006) 335–345.

- [93] RAUTENBACH R., ALBRECHT R.: *Membrane Processes*, Wiley, Chichester, 1989.
- [94] KOYUNCU I., TOPACIK D.: *Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures*. Sep. Purif. Technol., 33 (2003) 283–294.
- [95] KOYUNCU I.: *Influence of dyes, salts and auxiliary chemicals on the nanofiltration of reactive dye baths: experimental observations and model verification*. Desalination, 154 (2003) 79–88.
- [96] FIEVET P., SBAĪ M., SZYMCZYK A., VIDONNE A.: *Determining the  $\zeta$ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: effect of the membrane body conductance*. J. Membr. Sci., 226 (2003) 227–236.
- [97] SILVA, V., PRÁDANOS P., PALACIO L., HERNÁNDEZ A.: *Alternative pore hindrance factors: What one should be used for nanofiltration modelization?* Desalination, 245 (2009) 606–613.
- [98] TANG CH. Y., KWON Y-N., LECKIE J. O.: *Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes*. Desalination, 242 (2009) 149–167.
- [99] LAU W.-J., ISMAIL A.F.: *Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review*. Desalination, 245 (2009) 321–348.

# Přílohy

## I. Technické listy membrán

GE Power & Water  
Water & Process Technologies

**DESAL**<sup>®</sup>  
MEMBRANE PRODUCTS

**LENNTECH**

info@lenntech.com Tel. +31-152-610-900  
www.lenntech.com Fax. +31-152-616-289

# DK Series

## Industrial High Rejection Nanofiltration Elements

The D-Series family of proprietary thin-film nanofiltration membrane elements is characterized by an approximate molecular weight cut-off of 150-300 Dalton for uncharged organic molecules. Divalent and multivalent anions are preferentially rejected by the membrane while monovalent ion rejection is dependent upon feed concentration and composition. Since monovalent ions pass through the membrane, they do not contribute to the osmotic pressure, thus enabling D-Series nanofiltration membrane systems to operate at feed pressures below those of RO systems.

Among other applications DK High Rejection NF Elements are used for dye removal/concentration, sodium chloride diafiltration and metals recovery.

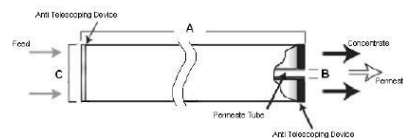
**Table 1: Element Specification**

Model	Average permeate flow gpd (m <sup>3</sup> /day) <sup>1,2</sup>	Minimum MgSO <sub>4</sub> rejection <sup>1,2</sup>
DK2540C1076	560 (2.1)	98%
DK2540C1077	350 (2.3)	98%
DK2540F1072	540 (2.0)	98%
DK2540F1073	340 (1.3)	98%
DK4040C1024	2,000 (7.6)	98%
DK4040C1025	1,300 (4.9)	98%
DK4040F1020, Stinger	2,000 (7.6)	98%
DK4040F1021, Stinger	1,300 (4.9)	98%
DK8040C-30D	6,900 (21.1)	98%
DK8040C-50P	5,400 (20.4)	98%
DK8040F1001	7,800 (30.0)	98%
DK8040F1002	5,400 (20.4)	98%
DK8040F1071	6,400 (24.2)	98%

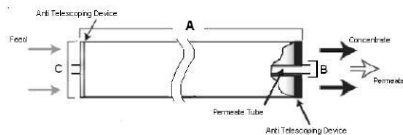
<sup>1</sup> Average salt rejection after 24 hours operation.  
Individual flow rate may vary ±25%

<sup>2</sup> Testing conditions: 2,000ppm MgSO<sub>4</sub> solution at 110psi (760kPa) operating pressure, 77 °F (25°C), 15 % recovery.

Model	Spacer mil (mm)	Active area ft <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> )	Outer wrap	Part number
DK2540C1076	30 (0.76)	28 (2.6)	Cage	1206918
DK2540C1077	50 (1.27)	18 (1.6)	Cage	1206919
DK2540F1072	30 (0.76)	28 (2.6)	Fiberglass	1206925
DK2540F1073	50 (1.27)	18 (1.6)	Fiberglass	1206926
DK4040C1024	30 (0.76)	98 (9.1)	Cage	1206945
DK4040C1025	50 (1.27)	65 (6.0)	Cage	1206946
DK4040F1020, Stinger	30 (0.76)	98 (9.1)	Fiberglass	3050075
DK4040F1021, Stinger	50 (1.27)	65 (6.0)	Fiberglass	3050073
DK8040C-30D	30 (0.76)	347 (32.1)	Cage	1206978
DK8040C-50P	50 (1.27)	270 (25.1)	Cage	1206979
DK8040F1001	30 (0.76)	390 (36.2)	Fiberglass	1206993
DK8040F1002	50 (1.27)	272 (25.3)	Fiberglass	1206994
DK8040F1071	30 (0.76)	320 (29.7)	Fiberglass	1206997



**Figure 1: Element Dimensions Diagram – Female**



**Figure 2: Element Dimensions Diagram – Male, Stinger**

a product of  
**ecomagination**<sup>™</sup>

**Table 2: Dimensions and Weight**

Model <sup>1</sup>	Dimensions, inches (cm)			Boxed Weight lbs (kg)
	A	B <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	
DK2540C1076	40.0 {101.6}	0.75 {1.90} OD	2.4 {6.1}	4 {1.8}
DK2540C1077	40.0 {101.6}	0.75 {1.90} OD	2.4 {6.1}	4 {1.8}
DK2540F1072	40.0 {101.6}	0.75 {1.90} OD	2.4 {6.1}	4 {1.8}
DK2540F1073	40.0 {101.6}	0.75 {1.90} OD	2.4 {6.1}	4 {1.8}
DK4040C1024	40.0 {101.6}	0.625 {1.59}	3.9 {9.9}	9 {4.1}
DK4040C1025	40.0 {101.6}	0.625 {1.59}	3.9 {9.9}	9 {4.1}
DK4040F1020, Stinger	40.0 {101.6}	0.75 {1.9}	3.9 {9.9}	9 {4.1}
DK4040F1021, Stinger	40.0 {101.6}	0.75 {1.9}	3.9 {9.9}	9 {4.1}
DK8040C-30D	40.0 {101.6}	1.125 {2.86}	7.9 {20.1}	29 {13.2}
DK8040C-50P	40.0 {101.6}	1.125 {2.86}	7.9 {20.1}	29 {13.2}
DK8040F1001	40.0 {101.6}	1.125 {2.86}	7.9 {20.1}	29 {13.2}
DK8040F1002	40.0 {101.6}	1.125 {2.86}	7.9 {20.1}	29 {13.2}
DK8040F1071	40.0 {101.6}	1.125 {2.86}	7.9 {20.1}	29 {13.2}

<sup>1</sup>These elements are dried then bagged before shipping.

<sup>2</sup>Internal diameter unless specified OD (outside diameter).

<sup>3</sup>The element diameter (dimension C) is designed for optimum performance in GE pressure vessels. Other pressure vessel dimension and tolerance may result in excessive bypass and loss of capacity.

**Table 3: Operating and CIP parameters**

Typical Operating Flux	5 - 20 GFD (8 - 34 LMH)
Maximum Operating Pressure	600psi (4.137kPa) if T<95°F (35°C) 435psi (3.000kPa) if T>95°F (35°C)
Maximum Temperature	Continuous operation: 122°F (50°C) Clean-In-Place (CIP): 104°F (50°C)
pH Range	Continuous operation: 3-9 Clean-In-Place (CIP): 2-10.5
Maximum Pressure Drop	Over an element: 15psi (103kPa) Per housing: 60psi (4.14kPa)
Chlorine Tolerance	500 ppm hours, dechlorination recommended

**LENNTECH**

info@lenntech.com Tel. +31-152-610-900  
www.lenntech.com Fax. +31-152-616-289





**LENNTECH**

info@lenntech.com Tel. +31-152-610-900  
www.lenntech.com Fax. +31-152-616-289

**FILMTEC™ Membranes**

FILMTEC NF90-2540 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

**Features**

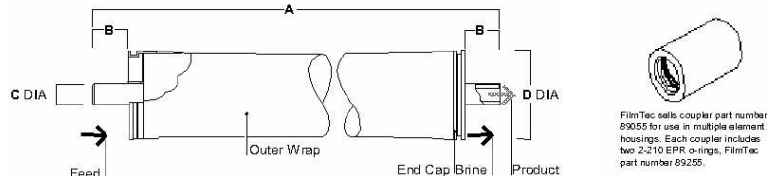
The FILMTEC™ NF90 membrane elements provide high productivity performance while removing a high percentage of salts, nitrate, iron and organic compounds such as pesticides, herbicides and THM precursors. The low net driving pressure of the NF90 membrane allows the removal of these compounds at low operating pressures.

**Product Specifications**

Product	Part Number	Active Area ft <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> )	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m <sup>3</sup> /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF90-2540	149982	28 (2.6)	70 (4.8)	680 (2.6)	>97.0
NF90-4040	149983	82 (7.6)	70 (4.8)	2,000 (7.6)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO<sub>4</sub>, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF90-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF90-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

**Figure 1**



Product	Dimensions – Inches (mm)			
	A	B	C	D
NF90-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF90-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to FilmTec Design Guidelines for multiple-element systems.
  2. NF90-2540 has a tape outer wrap. NF90-4040 has a fiberglass outer wrap.
- 1 inch = 25.4 mm

**Operating Limits**

- Membrane Type: Polyamide Thin-Film Composite
- Maximum Operating Temperature: 113°F (45°C)
- Maximum Operating Pressure: 600 psi (41 bar)
- Maximum Feed Flow Rate - 4040 elements: 16 gpm (3.6 m<sup>3</sup>/hr)
- Maximum Feed Flow Rate - 2540 elements: 6 gpm (1.4 m<sup>3</sup>/hr)
- Maximum Pressure Drop - tape wrapped: 13 psig (0.9 bar)
- Maximum Pressure Drop - fibreglassed: 15 psig (1.0 bar)
- pH Range, Continuous Operation<sup>a</sup>: 2 – 11
- pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.)<sup>b</sup>: 1 – 12
- Maximum Feed Silt Density Index: SDI 5
- Free Chlorine Tolerance<sup>c</sup>: <0.1 ppm

<sup>a</sup> Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).  
<sup>b</sup> Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010 for NF90.  
<sup>c</sup> Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

**Important Information**

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled "Start-Up Sequence" (Form No. 609-Q2077) for more information.

**Operation Guidelines**

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.
- Permeate obtained from first hour of operation should be discarded.

**General Information**

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 30 psi (2.1 bar).
- Avoid static permeate-side backpressure at all times.

**LENNTECH**

info@lenntech.com Tel. +31-152-610-900

www.lenntech.com Fax. +31-152-616-289

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.





Product Information

**LENNTECH**

info@lenntech.com Tel. +31-152-610-900  
www.lenntech.com Fax. +31-152-616-289

**FILMTEC™ Membranes**

FILMTEC NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

**Features**

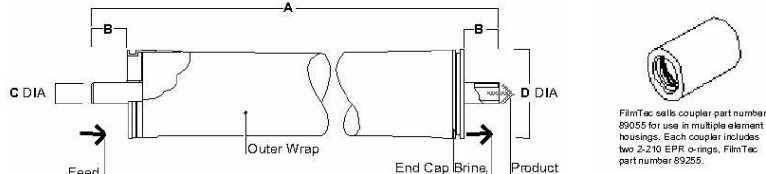
The FILMTEC™ NF270 membrane elements are ideal for removing a high percentage of TOC and THM precursors with medium to high salt passage and medium hardness passage. The FILMTEC NF270 membrane is an ideal choice for surface water and ground water where good organic removal is desired with partial softening.

**Product Specifications**

Product	Part Number	Active Area ft <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> )	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m <sup>3</sup> /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-2540	149986	28 (2.6)	70 (4.8)	850 (3.2)	>97.0
NF270-4040	149987	82 (7.6)	70 (4.8)	2,500 (9.5)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO<sub>4</sub>, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF270-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF270-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Figure 1



Product	Dimensions – Inches (mm)			
	A	B	C	D
NF270-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF270-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to FilmTec Design Guidelines for multiple-element systems.
  2. NF270-2540 has a tape outer wrap. NF270-4040 has a fiberglass outer wrap.
- 1 inch = 25.4 mm

**Operating Limits**

- Membrane Type: Polyamide Thin-Film Composite
- Maximum Operating Temperature: 113°F (45°C)
- Maximum Operating Pressure: 600 psi (41 bar)
- Maximum Feed Flow Rate - 4040 elements: 16 gpm (3.6 m<sup>3</sup>/hr)
- 2540 elements: 6 gpm (1.4 m<sup>3</sup>/hr)
- Maximum Pressure Drop - tape wrapped: 13 psig (0.9 bar)
- fibreglassed: 15 psig (1.0 bar)
- pH Range, Continuous Operation<sup>a</sup>: 2 - 11
- pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.)<sup>b</sup>: 1 - 12
- Maximum Feed Silt Density Index: SDI 5
- Free Chlorine Tolerance<sup>c</sup>: < 0.1 ppm

<sup>a</sup> Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).  
<sup>b</sup> Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010 for NF90.  
<sup>c</sup> Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

**Important Information**

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled "Start-Up Sequence" (Form No. 609-02077) for more information.

**Operation Guidelines**

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.
- Permeate obtained from first hour of operation should be discarded.

**General Information**

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 30 psi (2.1 bar).
- Avoid static permeate-side backpressure at all times.

**LENNTECH**

info@lenntech.com Tel. +31-152-610-900

www.lenntech.com Fax. +31-152-616-289

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.



# NE 2540-70

Normal grade NF element with medium monovalent ion rejection



LENNTECH

info@lennotech.com Tel. +31-152-610-900  
www.lennotech.com Fax. +31-152-616-289

## SPECIFICATIONS :

General Features	Permeate flow rate <sup>1</sup> :	450 GPD ( 1.7 m <sup>3</sup> /day)
	Monovalent ion rejection (NaCl) <sup>1</sup> :	40.0 – 70.0%
	Divalent ion rejection (CaCl <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> :	45.0 – 70.0%
	Effective membrane area:	27 ft <sup>2</sup> (2.5 m <sup>2</sup> )

- The stated product performance is based on data taken after 30 minutes of operation at the following monovalent test conditions:
  - 2,000 mg/L NaCl solution at 75 psig ( 0.5 MPa) applied pressure
  - 15% recovery
  - 77 °F (25 °C)
  - pH 6.5 –7.0
- The stated product performance is based on data taken after 30 minutes of operation at the following divalent test conditions:
  - 500 mg/L CaCl<sub>2</sub> solution at 75 psig ( 0.5 MPa) applied pressure
  - 15% recovery
  - 77 °F (25 °C)
  - pH 6.5 –7.0
- MgSO<sub>4</sub> rejection is 97.0%. (Test conditions are equivalent with NaCl )
- Permeate flow rate for each element may vary but will be no more than 20%.
- All elements are vacuum sealed in a polyethylene bag containing 1.0% SBS (sodium bisulfite) solution and individually packaged in a cardboard box.

Membrane type:	Thin-Film Composite
Membrane material:	Polyamide (PA)
Element configuration:	Spiral-Wound, FRP Wrapping

## Dimensions

Model Name	A	B	C	D	E	Part Number	
						Inter - connector	Brine Seal
NE 2540-70	40.0 inch (1,016 mm)	2.5 inch (64 mm)	0.75 inch (19.1 mm)	1.05 inch (26.7 mm)	1.05 inch (26.7 mm)	40000305	40000223



- Each membrane element is supplied with one brine seal, one interconnector (coupler) and four o-rings.
- All NE 2540 elements fit nominal 2.5 inch (64 mm) I.D. pressure vessels.

The information provided in this document is solely for informative purposes. It is the user's responsibility to ensure the appropriate usage of this product. Woongjin Chemical assumes no obligation, liability or damages incurred for the misuse of the product or for the information provided in this document. This document does not express or imply any warranty as to the merchantability or fitness of the product.

# NE 2540-70

Normal grade NF element with medium monovalent ion rejection



## APPLICATION DATA :

Operating Limits	- Max. Pressure Drop / Element	15 psi (0.1 MPa)
	- Max. Pressure Drop / 240" Vessel	60 psi (0.41 MPa)
	- Max. Operating Pressure	600 psi (4.14 MPa)
	- Max. Feed Flow Rate	6 gpm (1.36 m <sup>3</sup> /hr)
	- Min. Concentrate Flow Rate	1 gpm (0.23 m <sup>3</sup> /hr)
	- Max. Operating Temperature	113 °F (45 °C)
	- Operating pH Range	2.0–11.0
	- CIP pH Range	1.0–13.0
	- Max. Turbidity	1.0 NTU
	- Max. SDI (15 min)	5.0
- Max. Chlorine Concentration	< 0.1 mg/L	
Design Guidelines for Various Water Sources	- Wastewater Conventional (SDI < 5)	8–12 gfd
	- Wastewater Pretreated by UF/MF (SDI < 3)	10–14 gfd
	- Seawater, Open Intake (SDI < 5)	7–10 gfd
	- Seawater, Beach Well (SDI < 3)	8–12 gfd
	- Surface Water (SDI < 5)	12–16 gfd
	- Surface Water (SDI < 3)	13–17 gfd
	- Well water (SDI < 3)	13–17 gfd
	- RO permeate (SDI < 1)	21–30 gfd
Saturation Limits (Using Antiscalants) †	- Langelier Saturation Index (LSI)	< +1.5
	- Stiff and Davis Saturation Index (SDSI)	< +0.5
	- CaSO <sub>4</sub>	230% saturation
	- SrSO <sub>4</sub>	800% saturation
	- BaSO <sub>4</sub>	6,000% saturation
	- SiO <sub>2</sub>	100% saturation

†The above saturation limits are typically accepted by proprietary antiscalant manufacturers. It is the user's responsibility to ensure proper chemicals and concentration are dosed ahead of the membrane system to prevent scale formation anywhere within the membrane system. Membrane elements fouled or damaged due to scale formation are not covered by the limited warranty.

## GENERAL HANDLING PROCEDURES

- Elements contained in the boxes must be kept dry at room temperature (7–32°C; 40–95°F) and should not be stored in direct sunlight. If the polyethylene bag is damaged a new preservative solution (sodium bisulfite) must be added and airtight sealed to prevent drying and biological growth.
- Permeate from the first hour of operation should be discarded to flush out the preservative solution.
- Elements should be immersed in a preservative solution during storage, shipping and system shutdowns to prevent biological growth and freezing. The standard storage solution contains 1% by weight sodium bisulfite or sodium metabisulfite (food grade). For short term storage (i.e. one week or less) 1% by weight sodium metabisulfite solution is adequate for preventing biological growth.
- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- Avoid excessive pressure and flow spikes.
- Only use chemicals compatible with the membrane elements and components. Use of such chemicals may void the element limited warranty.
- Permeate pressure must always be equal or less than the feed/concentrate pressure. Damage caused by permeate back pressure voids the element limited warranty.

**LENNTECH**

info@lennotech.com Tel. +31-152-610-900  
www.lennotech.com Fax. +31-152-616-289

## 2.5 x 40 INCH TAPE WRAP NANOFILTRATION ELEMENT

### MODEL TR60-2540

Membrane Type	Cross Linked Polyamide Composite
Element Configuration	Spiral Wound, Tape Wrap

#### Performance Specification

<b>Salt Rejection</b> avg. <sup>1,2</sup>	<b>55.0 %</b>
min. <sup>3</sup>	<b>45.0 %</b>
<b>Product Flow Rate</b> <sup>1,2</sup>	<b>3'100 l/d</b> (819 gpd)

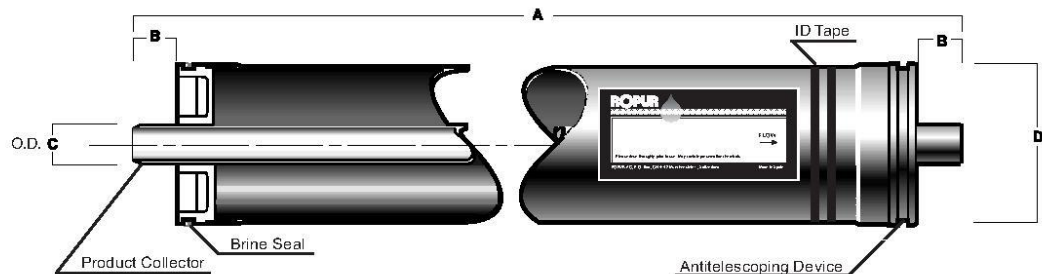
#### Notes:

- <sup>1</sup> Test Conditions
 

Temperature	25 °C
Feed Solution, Concentration	500 ppm NaCl
Feed Pressure	7.5 bar
Brine : Permeate ratio	5 : 1
Feed pH	7
- <sup>2</sup> Average value for 100 elements after 1 hour operation  
Product Flow Rate +/- 15%
- <sup>3</sup> Minimum Performance data are for any single element

#### Dimensions:

A = 40.0 inch / 1016 mm	C = 0.75 inch / 19.0 mm
B = 1.19 inch / 30.0 mm	D = 2.40 inch / 61.0 mm



TMEu continuously improves its products and reserves the right to change above specifications without prior notice. Our general terms of sales and warranty make integral part of these informations and cannot be disclaimed.

Toray Membrane Europe AG, Grabenackerstrasse 8, CH-4142 Münchenstein 1, Switzerland; Telephone: +41 (81) 415 87 10, Telefax: +41 (81) 415 87 20, E-Mail: info@toray-membrane.com, Internet: http://www.toraywater.com

### Design Conditions

#### Recommended <sup>1</sup>

Operating Pressure <sup>2,3</sup>	<b>&lt; 15.0 kg/cm<sup>2</sup></b> (216 psi)
Operating Temperature <sup>4</sup>	<b>&lt; 35 °C</b> (95 °F)
Feedwater Turbidity (SDI <sub>15</sub> ) <sup>2,5</sup>	<b>&lt; 5</b>
Feedwater Chlorine Concentration <sup>11</sup>	<b>&lt; 1 ppm</b>
pH Range, Continuous Operation <sup>6</sup>	<b>3 - 8</b>
pH Range, Chemical Cleaning <sup>7</sup>	<b>2 - 10</b>
Feed Flow Rate per Vessel	<b>&lt; 2'200 l/h</b> (10 gpm)
Brine Flow Rate per Vessel <sup>9</sup>	<b>&gt; 600 l/h</b> (2.6 gpm)
Brine/Permeate Flow Ratio <sup>8</sup>	<b>5 : 1</b>
Pressure Drop (per Element) <sup>10</sup>	<b>0.5 kg/cm<sup>2</sup></b> (7 psi)
Pressure Drop (per Vessel) <sup>10</sup>	<b>1.0 kg/cm<sup>2</sup></b> (14 psi)

#### **Notes:**

- <sup>1</sup> The recommended design range means safe operational and design conditions under not so much fouling and scaling. If the TR-series elements are operated outside of the recommended design range, the effective membrane life may be reduced.
- <sup>2</sup> High flux operation (operation under high permeate flow rate per single element) on feedwater turbidity greater than 3 or 4 SDI<sub>15</sub> generally results in frequent cleaning requirements. Operating pressure should be selected to maintain the flux rate, or permeate flow rate per single element.
- <sup>3</sup> Maximum 20 kg/cm<sup>2</sup> (288 psi)
- <sup>4</sup> Maximum 35 °C (95 °F)
- <sup>5</sup> SDI<sub>15</sub> = Silt Density Index measured according to ASTM D4189
- <sup>6</sup> Both feed and brine water must meet this range.
- <sup>7</sup> Cleaning and sterilization must meet the recommendations in the Technical Bulletin.
- <sup>8</sup> Flow ratio of brine to permeate for each single element
- <sup>9</sup> This figure may be reduced when there is low possibility of fouling and scaling
- <sup>10</sup> Element(s) must be cleaned when pressure drop increases to 1.5 times of the initial value.
- <sup>11</sup> < 1'000 ppm·h at < 0.1 ppm Cl<sub>2</sub> in absence of heavy metals in the water. Heavy metals may act as catalyst and increase the oxidizing potential of chlorine.





**PRODUCT SPECIFICATION**

**LENNTECH**

info@lennotech.com  
 www.lennotech.com  
 Tel. +31-15-261.09.00  
 Fax. +31-15-261.62.89

**2.5" XN45 Nanofiltration Element Series**

Model	Permeate flow GPD (m3/day)*	Average Salt Rejection (%)	Minimum Salt Rejection (%)
2540-XN45-TSF	600 (2.0)	95.00	92.50

Performance is based on the following test conditions: 2,000.0 ppm MgSO4, 110.0 psi, 25°C, 15% recovery, pH 8.0, 30 minutes operation.

**OPERATIONAL AND DESIGN DATA**

Membrane Type.....	XN45 Polyamide Advanced Nanofiltration Membrane
Configuration.....	Spiral Wound, Fiberglass Outer Wrap
Active Membrane Area.....	26 ft <sup>2</sup> (2.4 m <sup>2</sup> )
Recommended Applied Pressure.....	40 - 200 psi (3 - 14 bar)
Maximum Applied Pressure.....	600 psi (41 bar)
Recommended Operating Temperature.....	35 - 113°F (2 - 45°C)
Feedwater pH Range.....	2 - 11 continuous
Chlorine Tolerance.....	0.5 ppm nominal, 1.0 ppm max
Maximum Feed Flow.....	6 GPM (1.4 m3/hr)
Minimum Brine Flow/Permeate Flow Ratio....	5:1
Maximum SDI ( 15 minutes) .....	5.0
Maximum Turbidity.....	1 NTU



Element Weight : 15 (7)  
 Length (A) : 40.0 (1,016)    Diameter (B) : 2.5 (63)    Permeate Tube (C) : 0.75 (19.1)  
 Units in pounds and inches, units in paranthesis in kilograms and millimetres.  
 Mechanical Configuration: Filmtec Style Core Tube  
 Feed Spacer: 0.031" thick diamond spacer

\* Permeate flow is clean water flux at standard conditions above. Not applicable for all feedwater conditions. Individual element's permeate flow may vary +/- 15%.

