

VLIV PARAMETRŮ PROCESU NA „CROSS-FLOW“ MIKROFILTRACI DISPERZNÍCH SYSTÉMŮ

PETR MIKULÁŠEK, PETR DOLEČEK, JIŘÍ CAKL,
PETR POSPÍŠIL a DAGMAR ŠMÍDOVÁ

Katedra chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
e-mail: Petr.Mikulasek@upce.cz

Došlo dne 30.IX.2002

Klíčová slova: mikrofiltrace, disperzní systémy, testování, procesní charakteristiky, intenzifikace procesu

Obsah

1. Úvod
2. Testování mikrofiltračních membrán
 - 2.1. Stanovení propustnosti tekutin
 - 2.2. Stanovení distribuce velikostí pórů
3. Chemicko-inženýrské charakteristiky mikrofiltrace
 - 3.1. Vliv parametrů procesu na intenzitu toku permeátu
 - 3.2. Mechanismus zanášení membrán při mikrofiltraci
4. Intenzifikace procesu mikrofiltrace
 - 4.1. Mikrofiltrace s rotující membránou
 - 4.2. Mikrofiltrace v přítomnosti fluidní vrstvy
 - 4.3. Mikrofiltrace v přítomnosti vestaveb
 - 4.4. Mikrofiltrace v přítomnosti dvoufázového toku kapalina–plyn
 - 4.5. Vliv elektrochemických vlastností disperzí na mikrofiltraci
5. Závěr

1. Úvod

Hlavní předností membránových separačních metod je jejich jedinečná dělicí schopnost, nízká spotřeba energie a široký rozsah pracovních teplot v závislosti na charakteru separované směsi a materiálu membrány. V mnoha případech je membránová separace jedinou použitelnou separační technikou při dané aplikaci. Názvem tlakové membránové procesy se zpravidla označují čtyři typy separačních technik: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Jejich společným znakem je použití polopropustné membrány jako separačního elementu a tlakového rozdílu jako hnací síly transportu přes membránu. Vzájemná odlišnost spočívá ve velikostech používaných tlakových rozdílu, vlastnostech membrán a převažujícím transportním mechanismu. Separační účinek mikrofiltračních (a ultrafiltračních) membrán se zjednodušeně vysvětluje jako dělení částic na základě různých velikostí a tvaru částic a pórů membrány. Při mikrofiltraci jde o zachycení velmi jemných heterogenních částic o velikosti v rozmezí od 0,1 do 10 μm dispergovaných

v kapalině. V některých případech je však významný i vliv náboje nebo smáčivosti povrchů separovaných částic a membrány. Průmyslově nejčastěji používaným uspořádáním tlakových membránových procesů je tzv. „cross-flow“ způsob, při kterém, na rozdíl od způsobu s jednosměrným tokem, kdy je směr přítoku nástřiku a toku permeátu v membráně shodný, je obvykle tok kapaliny orientován podél povrchu membrány a permeát odtéká v kolmém směru na vstupní proud (příčný tok). Při tomto způsobu provedení membránové separace zpravidla nevzniká kalový koláč, protože relativní pohyb mezi membránou a zpracovávanou disperzí omezuje kumulaci částic na povrchu membrány, čímž je zachován vyšší počáteční průtok tekutiny. Tento způsob membránové separace však vyžaduje, na rozdíl od membránové separace s jednosměrným tokem, další dodávání energie do systému. Tato energie je při „cross-flow“ uspořádání spotřebována na cirkulaci zpracovávané kapaliny kolem membrány. Cirkulací při neustálém odvádění permeátu roste koncentrace zachycované složky v retentátu, ale zároveň dochází k poklesu průtoku permeátu.

Základním problémem při realizaci všech tlakových membránových procesů je výroba a následně výběr membrán, jež jsou hodnoceny především podle takových kritérií, která určují jejich separační vlastnosti, tj. množství prošlého permeátu a účinnost odstranění nežádoucích částic. Jejich dobrá využitelnost je proto podmíněna úzkou distribucí velikostí pórů, homogenní porézni strukturou a poměrně velkou porozitou. Selektivita membrán je ovlivňována především způsobem přípravy a výrazně se u jednotlivých typů membrán liší. Výběr materiálu a tvaru membrány (svazky dutých vláken, rovinné, trubkové, nebo jako vícekanálové tvarovky) závisí především na zpracovávaném systému a pracovních podmínkách procesu. Při vlastní realizaci membránového procesu je pak nutné v prvé řadě věnovat pozornost vzájemnému vztahu vlastností souvisejících s materiálem a strukturou membrány (rozdělení velikostí pórů, hustota pórů, chemické a elektrické charakteristiky povrchu membrány) a funkčními vlastnostmi membrány (zadržování částic, tok permeátu).

2. Testování mikrofiltračních membrán¹⁻⁵

Znalost struktury a vlastností mikrofiltračních membrán má velký význam při řešení úkolů jak v teorii membránových procesů, tak i při jejich úspěšné průmyslové realizaci. Výrobci membrán ve většině případů udávají pouze data o daném rozmezí pH, teplot a tlaků, příp. o permeabilitě membrány a zadržování některých molekul za definovaných poměrů. Údaje o struktuře membrán, velikosti pórů a jejich rozdělení jsou však z hlediska porovnávání různých typů membrán i z hlediska jejich použití pro příslušný separační proces velmi důležité, neboť poskytují informaci o kvalitě a selektivitě membrány, příp. vlivu podmínek přípravy membrány na její výsledné vlastnosti. Testování mikrofiltračních (a v některých případech i ultrafiltračních) membrán bylo zaměřeno na zjištění základních chemicko-fyzikálních vlastností a popis geo-

metrie porézní struktury; dále byly stanovovány průtokové charakteristiky tekutin (vzduch, voda) a separační vlastnosti membrán. Obsahově tyto práce vycházely především z řešení hospodářských smluv (VÚEK – TERRONIC, Hradec Králové), kdy se naše pracoviště podílelo na vývoji tuzemských keramických membrán na bázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a také z toho důvodu, že pro způsob provádění, klasifikaci a vyhodnocení vlastností membrán doposud neexistovala jednotná metodika. Proto byl výzkum zaměřen na popis vhodných metod testování základních charakteristik porézní struktury trubkových keramických membrán a na základní interpretaci naměřených výsledků. Pozornost byla zaměřena především na propustnost membrán při průtoku plynů a kapalin, na určení maximálního póru membrány (tzv. „bubble-point a integrity test“) a na stanovení distribuce velikostí pórů.

2.1. Stanovení propustnosti tekutin³⁻⁵

Stanovení propustnosti plynů a kapalin je jednou z důležitých charakteristik porézní struktury membrány. Z hlediska správné interpretace výsledků a možnosti porovnávání různých typů membrán však hraje důležitou roli uspořádání experimentu, konstrukce testovací cely, příprava membrány pro měření a v neposlední řadě i čistota tekutin procházejících přes membránu. V některých případech je nezbytné při vyhodnocování experimentálních dat vzít v úvahu charakter toku a stlačitelnost proudícího plynu, změny aktivní plochy membrány (především u jednovrstvých membrán) a zanášení membrány vlivem případných nečistot v testovacích tekutinách. Pomocí vypracovaných postupů a navržených speciálních testovacích cel (umožňujících měření membrán o délce až 1000 mm) byly proměřeny různé typy keramických mikrofiltračních membrán (řada membrán v jedno-, dvou- i třívrstevném provedení). Výsledky testů propustnosti byly použity především pro klasifikaci a charakterizaci membrán jedné výrobní šarže. Zároveň však byly diskutovány i vztahy mezi jejich základními strukturálními parametry souvisejícími s procesem přípravy (velikost pórů, tloušťka a porozita aktivní vrstvy) a jejich separačními charakteristikami.

2.2. Stanovení distribuce velikosti pórů^{1,2,4}

Tato metoda založená na průtoku tekutiny smáčenou membránou získala široké uplatnění zejména při určení maximálních rozměrů pórů, a to především proto, že se jedná o nedestruktivní metodu a že proměřenou membránu lze dále použít pro separační testy. Kapalina s nízkým povrchovým napětím a nízkou těkavostí, kterou je membrána smáčena, je v póru membrány držena kapilárními silami (silami mezipovrchového napětí) proti síle tlakového rozdílu ΔP , která se snaží kapalinu z póru vytlačit. Dosáhne-li tlakový rozdíl, za předpokladu, že membrána je tvořena systémem rovných kapilár s kruhovým průřezem, které procházejí přes celou tloušťku membrány, podle Laplaceovy rovnice hodnoty

$$\Delta P = 2\sigma \cos \phi / r \quad (1)$$

kde σ je povrchové napětí kapaliny, ϕ úhel smáčení a r poloměr póru, je kapalina z póru vytlačena a pórem začne protékat protlačovaná tekutina (vzduch, dusík). Moment otevření pórů

maximálního rozměru se indikuje vizuálně podle tvorby bublin nad povrchem membrány. Z naměřené hodnoty tlakového rozdílu a znalosti povrchového napětí smáčivé kapaliny a úhlu smáčení membrány kapalinou lze z rovnice (1) určit přímo maximální průměr póru. Z časové závislosti poklesu tlaku uvnitř membrány nasycené smáčivou kapalinou lze jednoznačně zjistit, zda příslušná membrána neobsahuje póry o velikosti vyšší, než odpovídá maximální hodnotě přípustné pro danou typovou řadu keramických membrán. Tyto testy byly významné při zkouškách jednotlivých membrán těsně před jejich aplikací v těch oblastech, kde bylo nutné přesně dodržet selektivitu dělení (např. pro separace v potravinářství nebo farmacii). Metoda průtoku tekutiny smáčenou membránou byla použita i pro určení distribuce velikostí pórů na základě vyhodnocení závislosti průtoku plynu přes membránu na tlakovém rozdílu, a to jak u smáčeného, tak suchého vzorku s maximální velikostí pórů od 0,1 do 15 μm (tzv. modifikovaný „bubble-point test“). V případě, že membrána obsahuje póry s rozdílným poloměrem (což je případ reálných membrán), pak zvyšování tlaku vede k vytlačování kapaliny z pórů menšího rozměru a propustnost vzrůstá na určitou velikost. Proces je obvykle zobrazen nelineární závislostí objemového průtoku plynu na tlakovém rozdílu $Q = f(\Delta P)$. Při tlakovém rozdílu nižším než $\Delta P_{\min} = (2\sigma/r_{\max}) \cos \phi$ je membrána pro tekutinu nepropustná. Při tlakovém rozdílu ΔP_{\min} začíná tok přes největší póry. S růstem tlakového rozdílu se otvírají stále menší póry, přičemž průtok jedním pórem je dán Hagen-Poiseuillovým vztahem

$$q = \pi r^4 \Delta P / 8 \mu L \quad (2)$$

kde μ je dynamická viskozita a L je délka póru. Při tlakovém rozdílu $\Delta P_{\max} = (2\sigma/r_{\min}) \cos \phi$ se stanou propustnými nejmenší póry. Při dalším zvyšování tlakového rozdílu průtok Q roste proporcionálně. Poloměr pórů pak leží v rozmezí od r_{\max} do minimální hodnoty $r_{\min} > 0$. Matematickým zpracováním experimentálních dat (na pracovišti je k dispozici experimentální aparatura a uživatelský program pro PC umožňující vyhodnocení experimentálních dat) jsou pak určovány distribuce velikosti pórů a počítány hodnoty maximální velikosti pórů r_{\max} , minimální velikosti pórů r_{\min} , střední velikosti pórů $r_{\text{stř}}$, směrodatné odchylky s_r a relativní šířky distribucí α .

V závěrečné etapě řešení této problematiky byla pozornost zaměřena na experimentální ověření dříve navržených korekcí výpočtových vztahů pro stanovení distribuce velikosti pórů keramických membrán popsanou metodou. Jednalo se zejména o experimentální studium vlivu stlačitelnosti testovacího plynu a vyhodnocení příspěvku difuzního Knudsenova toku nejmenšími póry membrány na výslednou distribuci velikosti pórů. Postup pro výpočet distribuce velikosti pórů membrány byl též rozšířen o statistickou analýzu naměřených a vypočítaných dat. Bylo také prokázáno, že danou metodu lze použít i ke studiu zanášení membrán. Z porovnání distribuce velikosti pórů před a po provedení membránové separace lze usuzovat, zda dochází k úplnému blokování nebo zužování pórů membrány. Závěrem lze konstatovat, že popsané testovací metody membrán (průtokové charakteristiky a distribuce velikosti pórů) jsou významnou charakteristikou membrán zvláště v průběhu jejich přípravy, slouží pro porovnávání různých typů membrán a rozhodují částečně o volbě membrány pro daný separační proces.

3. Chemicko-inženýrské charakteristiky mikrofiltrace^{6–13}

Chování každého typu membrány při dané separaci je výrazně ovlivněno charakterem separované směsi. Z tohoto pohledu jsou všechny dříve uvedené způsoby testování membrán pouze základním vodítkem pro výběr určitých membrán v dané typové řadě, neboť pro přesné určení separačních charakteristik a výkonů membrán jsou nezbytné laboratorní experimenty příslušného systému membrána–separovaná látka.

3.1. Vliv parametrů procesu na intenzitu toku permeátu^{6,7,9}

Pro testování byly použity komerční disperze PVC, akrylátového kopolymeru SOKRAT, modifikované disperze poly(vinylacetátu) (DUVILAX) a disperze Al_2O_3 ve vodě. Základním prvkem experimentálních zařízení byla „cross-flow“ mikrofiltrační cela osazená trubkovými keramickými vícevrstevnými membránami s aktivní vrstvou umístěnou na vnitřním povrchu trubky. Byly proměřeny základní procesní charakteristiky mikrofiltrace uvedených disperzních systémů, a to zejména vliv tlakového rozdílu a rychlosti proudění nástříku na hodnotu intenzity průtoku permeátu. Současně byl sledován vliv velikosti a charakteru separovaných částic a vzájemných interakcí částic disperzního systému na výkonnost procesu.

Bylo zjištěno, že intenzita toku permeátu se nejprve s rostoucím tlakovým rozdílem zvyšuje a po dosažení určité limitní hodnoty tlakového rozdílu je jeho vliv na intenzitu toku permeátu nevýrazný. Průběh této závislosti je však zpravidla ovlivněn charakterem (především stlačitelností) částic disperzního systému. Lze konstatovat, že tlakový rozdíl není obvykle výrazným intenzifikačním faktorem procesu. Zvláště u některých méně stabilních disperzních systémů může při vyšších tlacích docházet k překročení koagulačního tlaku, přičemž se na povrchu membrány vytvoří vrstvička koagulované disperze (gelu) s velmi nízkou propustností. Provozní tlakový rozdíl by se měl pohybovat v rozmezí od 100 do 300 kPa.

Vliv charakteru proudění zpracovávané disperze na účinnost separačního procesu je při mikrofiltraci disperzních systémů výrazný. Kombinuje se zde řada jevů, z nichž některé účinnost procesu zvyšují, jiné naopak působí negativně. Rychlost proudění nástříku nad membránou ovlivňuje především:

- rozrušování a tvorbu filtračního koláče (gelové vrstvy) na povrchu membrány,
- stabilitu disperzního systému,
- disipaci mechanické energie.

Pokud je zpracovávaná disperze při proudění (mechanickým namáháním) stabilní (jako např. disperze PVC), pak se zvyšující se rychlostí proudění cirkulující disperze (resp. rychlostí deformace na povrchu membrány) vzrůstá i intenzita toku permeátu a účinnost membránového procesu se zvyšuje. U některých typů sledovaných disperzí však při vyšších rychlostech proudění docházelo k jejich destabilizaci (koagulaci) buď vlivem zvýšení teploty nástříku, ke kterému dochází disipací mechanické energie při proudění (zvláště v případě koncentrovanějších disperzních systémů), nebo tím, že je při proudění částicím disperze udělována velká kinetická energie umožňu-

jící překonání stabilizační energetické bariéry. K destabilizaci disperze mechanickým namáháním nemusí docházet pouze při proudění podél povrchu membrány, ale i v dalších částech cirkulačního obvodu, jako je např. čerpadlo, regulační armatury apod.

Disperzní systémy obsahují částice převážně kulového tvaru. Strukturální stabilita dispergovaných částic se mění v závislosti na typu dispergované látky od tuhých, stabilních, až po měkké, snadno deformovatelné částice. Pevnou, neměnnou strukturu vykazují například disperze na bázi PVC, výrazně nižší tuhost mají poly(vinylacetátové) a akrylátové disperze a nejnějněji deformovatelné částice mají olejové emulze. U polymerních disperzí se velikost částic pohybuje v rozmezí od 0,05 do několika μm . Šířka distribuce velikosti částic je relativně úzká a je závislá na typu a způsobu přípravy disperze. Avšak u odpadních polymerních disperzí je distribuce velikosti částic obvykle mnohem širší, neboť tyto systémy obsahují různá aditiva nebo dispergované mechanické nečistoty. V případě, že je velikost pórů membrány srovnatelná s velikostí nejmenších separovaných částic, mohou být v průběhu procesu póry membrány těmito částicemi blokovány, a tím může docházet k výraznému časovému poklesu průtoku permeátu. Disperzní systémy jsou vzhledem k velkému mezifázovému povrchu nestabilní a příznačný je jejich sklon ke koagulaci. Odolnost disperzního systému vůči koagulaci se označuje jako stabilita disperze. Stabilita disperze ovlivňuje především míru zanášení membrány, příp. tvorbu gelové vrstvy na povrchu membrány. V případě stabilních disperzí (PVC a disperze Al_2O_3 ve vodě) byly získány vysoké hodnoty intenzity toku permeátu. Avšak v důsledku vysokých stříhových rychlostí vyvolaných odstředivými čerpadly využívanými k dopravě disperzí při mikrofiltraci nebo vysoké koncentrace tuhých látek v gelové vrstvě u povrchu membrány se stabilita polymerních disperzí snižuje. Nejeefektivnější cestou ke zvýšení stability těchto systémů je přidání povrchově aktivních látek nebo úprava pH nástříku. V tomto případě se pozitivně projevila přítomnost částic pigmentu a zvýšené množství povrchově aktivních látek, které byly do systému přidány při dispergaci pigmentu při mikrofiltraci akrylátových nátěrových hmot.

3.2. Mechanismus zanášení membrán při mikrofiltraci^{11–13}

Kromě výše uvedených faktorů ovlivňujících proces mikrofiltrace byl rovněž studován průběh a mechanismus zanášení membrán. Získaná experimentální data byla porovnávána s daty vypočítanými pomocí modelů pro předpověď ustálené hodnoty intenzity toku permeátu (filmový model, model stříhově indukované difuze a migrační model). Bylo prokázáno, že ani jeden z těchto modelů dostatečně nevystihuje průběh experimentálně získaných závislostí. Proto byly navrženy a diskutovány matematické modely pro výpočet ustálené hodnoty intenzity toku permeátu založené jednak na předpokladu Einsteinova-Stokesova a stříhově indukovaného difuzního koeficientu a jednak na teorii kritické rychlosti toku. Výsledky získané při „cross-flow“ mikrofiltraci disperzních systémů na keramických membránách ukazují, že pro nalezení optimálních parametrů procesu je nezbytné zejména podrobné studium mechanismů zanášení membrány. Byl navržen jednoduchý postup pro stanovení dominantního mechanismu zanášení membrány vycházející z analýzy počátečního poklesu inten-

zity toku permeátu a průběhu promývání membrány po skončení procesu mikrofiltrace. Výsledky experimentů potvrzují fakt, že dominantní odpor celého procesu je soustředěn v mezní vrstvě v těsné blízkosti membrány a že tvorba této mezní vrstvy není ovlivňována charakterem membrány. Experimentální výsledky rovněž ukazují, že výkonové charakteristiky procesu mikrofiltrace jsou výrazně ovlivňovány i elektrostatickými interakcemi ve studovaném systému. Bylo též prokázáno, že sekundární membrána tvořená z odstraňovaných částic může chránit vlastní membránu před vnitřním zanášením menšími dispergovanými částicemi (zvláště u systémů s širokou distribucí velikosti částic), a tím přispívá k vyššímu a stabilnějším průtokům permeátu.

4. Intenzifikace procesu mikrofiltrace¹⁴⁻³²

Nejzávažnějším problémem mikrofiltrace (a obecně všech tlakových membránových procesů) je časový pokles intenzity toku permeátu, který významným způsobem ovlivňuje její ekonomické využití. Pokles průtoku permeátu, vztažený na průtok čisté vody membránou, může být např. při ultrafiltraci relativně čistého nástríku pouze několik procent průtoku čisté vody, avšak více než 90 % ve stejném případě při použití mikrofiltrace. Příčiny snížení intenzity toku permeátu jsou obvykle děleny na tzv. zanášení („fouling“), což je nevratný jev, a koncentrační polarizaci, což je rovnovážný děj. Rozsah koncentrační polarizace a jejích důsledků klesá se vzrůstající rychlostí proudění podél membrány a se zvyšující se mírou turbulence. Těchto faktorů se nejnáze dosáhne u trubkových membránových modulů, které jsou relativně odolné vůči zanášení; naopak málo odolné jsou moduly vinuté a s dutými vlákny. Při zpracování materiálů, které mají zvýšenou tendenci k zanášení membrány, je nutné použít periodického zpětného promývání i za použití povrchově aktivních látek nebo enzymů. K redukci poklesu průtoku permeátu existuje řada metod, které lze rozdělit do dvou základních skupin. První vyžaduje přerušování procesu (chemické a mechanické čištění a zpětné promývání membrán), druhou skupinu metod lze použít bez přerušování příslušného membránového separačního procesu (kontinuální předčišťování nástríku, ovlivnění interakčních jevů mezi částicemi a povrchem membrány a hydrodynamické metody). Druhá skupina metod zahrnuje následující opatření¹⁶:

- 1) zvýšení míry turbulence při proudění nástríku
 - a) zvýšením rychlosti proudění nástríku
 - b) vyvoláním sekundárního proudění
 - rotačním pohybem membrány (Taylorovy víry)
 - turbulizátory (pevné, fluidní vrstva)
 - vhodným tvarem kanálu (Deanovy víry)
 - 2) umělé vytvoření migračního jevu
 - 3) použití pulzačního dávkování nástríku
 - 4) použití elektrického a magnetického pole a ultrazvuku
 - 5) ovlivnění interakčních jevů
 - a) výběrem materiálu membrány
 - b) úpravou povrchu membrány
 - c) změnou iontového prostředí zpracovávané látky
 - 6) zvýšení teploty nástríku
 - 7) zvýšení rozdílu tlaků nad a pod membránou
- Výběr vhodné metody intenzifikace membránového procesu bude závislý především na materiálu membrány, uspo-

řádání membránového modulu, charakteru separované směsi, experimentálně stanovených procesních charakteristikách a jejich optimalizaci a v neposlední řadě i na ekonomickém zhodnocení celého separačního procesu.

4.1. Mikrofiltrace s rotující membránou^{14,15,17-19}

Jedním z možných způsobů realizace membránové separace s příčným tokem je využití principu rotačního Couetteova toku (tok mezi dvěma soustřednými válci s vnitřním rotujícím válcem). Při zvyšování úhlové rychlosti vnitřního válce se laminární tok v mezikruží stává nestabilním (v závislosti na geometrii systému a vlastnostech kapaliny) a v systému se vytváří sekundární proudění ve formě tzv. Taylorových vírů. Toto sekundární proudění (ve tvaru prstenců okolo rotujícího válce) má velký praktický význam právě v oblasti intenzifikace membránových procesů. V případě, že membrána je umístěna na vnějším povrchu vnitřního rotujícího válce, může toto sekundární proudění efektivně snižovat vliv koncentrační polarizace a zanášení pórů membrány částicemi separované disperze jak vlivem zvýšeného radiálního promíchávání, tak i odstředivé síly působící na částice. Zároveň je dosahováno vysokých stříhových rychlostí na povrchu rotující membrány. I když tento způsob intenzifikace má některé nevýhody (zvýšené nároky na energii, problematika těsnění a výměny membrán a obtížné zvětšování měřítka zařízení – „scale-up“), výhody této metody jsou převažující. V systému je dosahováno velkých stříhových rychlostí, které nejsou závislé na axiálním toku nástríku podél membrány, a intenzivního promíchávání vlivem Taylorových vírů. Tyto faktory významně zvyšují výkonnost membránové separace, což v důsledku znamená, že k dosažení stejných objemů permeátu (ve srovnání s „cross-flow“ systémem) je potřebná mnohem menší plocha membrány. Navíc je tento systém vhodný pro separaci těžko filtrovatelných (viskózních) kapalných systémů, což je častý případ při separacích např. v biotechnologických procesech.

Pro testování byly použity dva rozdílné systémy využívající tohoto způsobu intenzifikace. První z nich byl komerčně vyráběný systém (BENCHMARK, Membrex, USA) s hydrofilní polysulfonovou membránou; druhý systém (navržený a vyrobený na Katedře chemického inženýrství) využívá mikrofiltrační celou osazenou trubkovou keramickou vícevrstvou membránou s aktivní vrstvou umístěnou na vnějším povrchu trubky. Pro experimenty byly použity jak disperze polymerních částic s přesně definovanou velikostí, tak i komerční disperze akrylátového kopolymeru SOKRAT. Z výsledků experimentů vyplývá, že odstředivá síla působící na částice disperze a sekundární proudění (Taylorovy víry) vzniklé rotací membrány podstatně snižují zanášení membrány (odpor filtračního koláče byl při nejvyšších hodnotách úhlové rychlosti zanedbatelný). Experimentální výsledky rovněž ukazují, že výkonové charakteristiky procesu mikrofiltrace jsou výrazně ovlivňovány i hodnotou stříhové rychlosti na povrchu membrány. Je zřejmé, že při stejných hodnotách stříhových rychlostí byla ustálena hodnota intenzity toku permeátu přibližně 2× vyšší v případě rotačního modulu než u „cross-flow“ uspořádání. Avšak stejných hodnot intenzity toku permeátu bylo u „cross-flow“ systému dosaženo při 3–4× vyšší hodnotě stříhové rychlosti než v případě rotačního systému. Tento fakt je velmi důležitý z hlediska stability disperzního systému.

K dosažení stejných objemů permeátu (stejného výkonu membránového zařízení) lze použít velmi nízkých axiálních rychlostí nástřiku bez nutnosti zvyšovat rychlost proudění v celém objemu separované disperze, které by mohlo vést (u některých typů polymerních disperzí) k její destabilizaci.

Kromě výše uvedených faktorů ovlivňujících proces intenzifikace mikrofiltrace pomocí rotující membrány byl rovněž studován průběh a mechanismus zanášení membrán. Na pracovišti byl rovněž navržen matematický model průtoku čisté kapaliny (vody) rotující membránou. Tento model (zahrnující řešení Navierovy-Stokesovy rovnice a rovnice kontinuity společně s Darcyho rovnicí) byl částečně řešen numericky a získané teoretické výsledky byly porovnávány s dříve publikovaným modelem a experimentálními daty. Navržený model (i když nezahrnuje vliv sekundárního proudění) byl pro studovaný rotační membránový systém v uspokojivé shodě s experimentálními výsledky.

4.2. Mikrofiltrace v přítomnosti fluidní vrstvy^{20–24}

Použití fluidní vrstvy pro intenzifikaci membránových separací není novou záležitostí, avšak s rozvojem keramických membrán, jež vykazují proti polymerním membránám vysokou mechanickou pevnost, nabývá tato technika v současné době na významu zvláště v oblasti membránových bioreaktorů. Tento způsob intenzifikace membránové separace však vyžaduje vertikální umístění trubkové membrány. Fluidující částice (polymerní, skleněné nebo kovové) zvyšují v těchto systémech míru turbulence v okolí membrány, snižují tloušťku mezní vrstvy a vliv koncentrační polarizace a v neposlední řadě zvyšují transport hmoty od povrchu membrány do hlavního proudu, a tím přispívají k vyšším a stabilnějším průtokům permeátu.

Experimenty byly prováděny s keramickými membránami se středním průměrem pórů 0,2 μm a dvěma typy disperzí (disperze práškového Al_2O_3 ve vodě a disperze kopolymeru VAc-Et) na experimentálním zařízení s dvěma moduly, jež umožňovalo provádět současně měření jak v systému s fluidní vrstvou, tak i v „cross-flow“ systému. Byl sledován především vliv vlastností fluidujících částic (olověné, ocelové a skleněné koule s různým průměrem) na povrch membrány a dále vliv mezerovitosti a stability fluidní vrstvy na intenzitu toku permeátu. Z experimentálních výsledků toku čisté kapaliny (vody) přes keramickou membránu vyplývá, že fluidní vrstva neovlivňuje permeabilitu membrány. Avšak v případě použití olověných částic došlo vlivem zanášení pórů membrány otěry z částic a vlivem snížení porozity aktivní vrstvy membrány (v důsledku velké hybnosti částic) k výraznému poklesu intenzity toku permeátu membránou. Tato skutečnost je důležitá při volbě vhodných částic používaných pro fluidní vrstvu.

Experimentální výsledky mikrofiltrace disperzních systémů ukazují, že výkonové charakteristiky procesu mikrofiltrace jsou výrazně ovlivňovány mezerovitostí fluidní vrstvy. Hodnoty intenzity toku permeátu vykazují maximum při mezerovitosti vrstvy okolo hodnoty 0,8 a jsou ve srovnání s „cross-flow“ systémem v případě polymerní disperze přibližně 5× vyšší. Tento jev je vysvětlován přechodem homogenní fluidní vrstvy ve vrstvu nehomogenní (pístující), kdy zvyšování intenzity průtoku permeátu membránou je způsobeno jednak zvýšenou turbulentí, ale zvláště pak intenzivním

rozrušováním tvořícího se filtračního koláče (gelové vrstvy) na povrchu membrány vlivem styku částic fluidní vrstvy s povrchem membrány.

4.3. Mikrofiltrace v přítomnosti vestaveb²⁵

Použitím vestavby umístěné v nástřikovém kanále se při stejném objemovém průtoku nástřiku sníží průtočný průřez. Současně však dojde ke zvýšení střední rychlosti proudění. Již proto se předpokládá pozitivní vliv vestaveb na zvýšení hodnoty intenzity toku permeátu.

Byl studován vliv uspořádání vestaveb, rychlosti proudění nástřiku a stříhové rychlosti na stěně membrány na změny hodnoty intenzity toku permeátu. Měření byla prováděna v trubkové keramické membráně o vnitřním průměru 7 a 6 mm. Bylo použito pět hladkých válcových vestaveb s průměrem v rozmezí 2–6 mm. Jako modelová kapalina byla použita olejová emulze o koncentraci 0,5 hm. %.

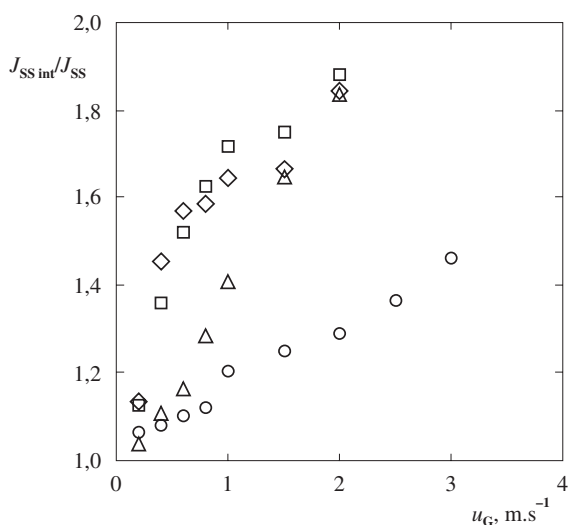
Z analýzy výsledků experimentů vyplynulo, že umístění vestavby vede, ve srovnání s prázdnou trubkou, ke zvýšení hodnoty intenzity toku permeátu. Experimenty dále ukázaly, že veličinou, která nejvíce ovlivňuje intenzitu toku permeátu, je stříhová rychlost na stěně membrány.

4.4. Mikrofiltrace v přítomnosti dvoufázového toku kapalina–plyn^{26–31}

V posledních několika letech se v literatuře objevily první studie použití techniky dvoufázového toku kapalina–plyn jako účinného postupu pro narušování či odstraňování koláčové (gelové) vrstvy nebo potlačení koncentrační polarizace v průběhu membránové „cross-flow“ separace. Proces je obvykle realizován tak, že do proudu nástřiku separované látky je přímo přidáván plyn (vzduch, dusík), který se od retentátu oddělí v zásobní nádrži membránové jednotky. Publikované údaje ukazují, že intenzita toku permeátu může být v případě dvoufázového toku značně vyšší než hodnoty intenzity toku permeátu bez přídavku plynu. Tento způsob provádění membránové „cross-flow“ separace by bylo možné použít pro celou řadu aplikací, od separace roztoků makromolekulárních látek, přes zpracování fermentačních produktů, příp. suspenzí buněk (imobilizovaných enzymů), až k membránovým bioreaktorům.

V současné době je studium dvoufázového toku kapalina–plyn při membránové „cross-flow“ separaci především experimentálního charakteru, přičemž většina prací je zaměřena na využití tohoto procesu při ultrafiltraci. Jen velmi málo bylo publikováno o teoretických aspektech procesu. Cílem našeho výzkumu je proto především navrhnout na základě rozsáhlého souboru experimentálních dat matematický model popisující vztah mezi intenzitou toku permeátu a chemicko-inženýrskými parametry procesu mikrofiltrace, jehož použití povede ke zjednodušení návrhu mikrofiltračních zařízení a stanovení optimálních podmínek separace.

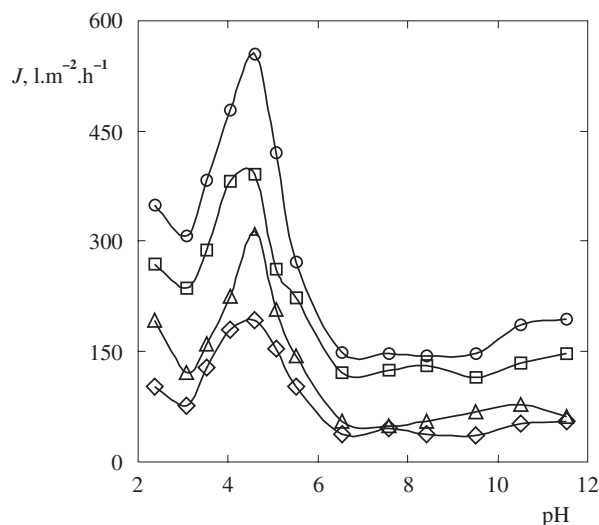
Experimentální část byla zaměřena na studium vlivu dvoufázového toku kapalina–plyn na průběh mikrofiltrace vodních disperzí TiO_2 na keramických membránách na bázi Al_2O_3 . Pozornost byla zaměřena především na vliv různých rychlostí proudění kapaliny a plynu a vliv periodického průtoku plynu na intenzitu toku permeátu.



Obr. 1. Závislost poměru ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při mikrofiltraci se vzduchem a bez vzduchu na rychlosti proudění vzduchu při různých hodnotách rychlosti proudění nástříku a tlakového rozdílu (koncentrace disperze 1 hm. %): $\diamond u = 0,5$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\square u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\triangle u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa; $\circ u = 2$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa

Provedené experimenty dokazují, že průběh mikrofiltrace modelového disperzního systému je ovlivňován jak rychlostí proudění nástříku, tak především použitím dvoufázového toku kapalina–plyn. Na obr. 1 jsou znázorněny závislosti poměru ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při mikrofiltraci se vzduchem a bez vzduchu na rychlosti proudění vzduchu pro různé hodnoty rychlosti proudění kapaliny a tlakového rozdílu nad a pod membránou. Zvýšení ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při dvoufázovém toku, ve srovnání se systémem bez průtoku vzduchu (obr. 1), je způsobeno pravděpodobně zvýšenou turbulencí při dvoufázovém toku a současně i kontaktem bublin vzduchu s povrchem membrány. Tyto jevy způsobí, že se tloušťka mezní vrstvy (koncentračně-polarizační vrstvy) na povrchu membrány sníží, a tím se sníží zároveň i odpor proti průtoku permeátu membránou. Ze závislosti znázorněné na obr. 1 je zřejmé, že maximálního intenzifikačního účinku dvoufázového toku (ustálené hodnoty intenzity toku permeátu při dvoufázovém toku byly přibližně 1,9× vyšší než hodnoty získané při mikrofiltraci bez vzduchu) je dosaženo při rychlosti proudění nástříku 1 m.s⁻¹, tlakovém rozdílu nad a pod membránou 100 kPa a při rychlosti proudění vzduchu v rozmezí 0,5–1,5 m.s⁻¹. Při dalším zvyšování rychlosti proudění plynu poměr ustálených hodnot intenzity toku permeátu roste nevýrazně.

Při periodickém proudění plynu během mikrofiltrace není intenzifikační účinek dvoufázového toku tak výrazný, závisí však na způsobu provedení periodického režimu mikrofiltrace a na koncentraci použité disperze. Pro disperzi o koncentraci 1 hm. % se ve všech případech vliv periodického proudění plynu na změnu intenzity toku permeátu téměř neprojevuje, zatímco v případě 5% disperze jsou tyto změny významnější. Současně bylo zjištěno, že mezerovitost a tloušťka filtračního koláče s rostoucí rychlostí proudění plynu vzrůstá, avšak hodnota odporu filtračního koláče se snižuje.



Obr. 2. Závislost ustálené hodnoty intenzity toku permeátu na pH vodné disperze TiO₂ (koncentrace disperze 5 hm. %): $\diamond u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\triangle u = 1$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa; $\square u = 2$ m.s⁻¹, $\Delta P = 100$ kPa; $\circ u = 2$ m.s⁻¹, $\Delta P = 200$ kPa

Z hlediska energetické spotřeby na jednotku objemu filtrátu se použití dvoufázového toku kapalina–plyn při mikrofiltraci jeví výhodné, avšak je nutno vzít v úvahu uspořádání modulu a provést optimalizaci provozu průmyslového mikrofiltračního zařízení.

4.5. Vliv elektrochemických vlastností disperzí na mikrofiltraci³²

Hodnota pH má významný vliv na hodnotu intenzity toku permeátu, zejména v okolí isoelektrického bodu některých koloidních disperzí, které mají sklon k nestabilitě a usazování. Také ζ -potenciál anorganických membrán (jako Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ a TiO₂) je ovlivněn hodnotou pH roztoku. Hodnota ζ -potenciálu má za následek i různé vzájemné působení mezi povrchem membrány a separovanou disperzí. Tyto změny mohou ovlivnit odpor membrány, a tím i charakteristiky separačního procesu.

Závislost ustálené hodnoty intenzity toku permeátu na pH při různých podmínkách separace (rychlost proudění nástříku, tlakový rozdíl nad a pod membránou) je zobrazena na obr. 2.

Všechny závislosti na obr. 2 vykazují stejný trend v celém rozsahu pH. Maximum ustálené hodnoty intenzity toku permeátu se nachází v blízkosti pH 4,5. Při tomto pH se nacházejí částice disperzního systému v isoelektrickém bodě. V rozmezí pH 6,5 až 11,5 se hodnota ζ -potenciálu (–55 mV) ani velikosti částic (300 nm) téměř nemění. Proto také intenzita toku permeátu zůstává přibližně stejná. Při hodnotách pH nižších než 6,5 začíná růst jak velikost, tak ζ -potenciál částic. To má za následek zvyšování intenzity toku permeátu, a to až do isoelektrického bodu. V rozmezí pH od 4,5 do 3,0 velikost částic roste a ζ -potenciál částic nabývá kladných hodnot, avšak ζ -potenciál membrány dosahuje isoelektrického bodu teprve při hodnotě pH 3,2. Z těchto důvodů jsou částice k membráně přitahovány, což má za následek zvětšování tloušťky filtračního koláče, resp. jeho odporu, a tím i snížení intenzity toku

permeátu. Pro hodnoty pH nižší než 3,0 dosahuje ζ -potenciál membrány kladných hodnot, a proto se ustálená hodnota intenzity toku permeátu opět zvyšuje v důsledku zvýšeného odpuzování částic disperze a povrchu membrány.

Vzhledem k tomu, že velikost částic je v nejkyselější oblasti pH přibližně o řád vyšší než v oblasti zásadité, je ustálená hodnota intenzity toku permeátu v této oblasti vyšší. To je způsobeno tím, že větší velikost částic má za následek vyšší mezerovitost a nižší hodnotu odporu filtračního koláče.

Z výsledků měření vyplývá, že na průběh mikrofiltrace vodných disperzí TiO_2 má pH, a tím i velikost a ζ -potenciál částic, výrazný vliv. Dále bylo prokázáno, že intenzita toku permeátu roste se zvyšující se rychlostí proudění nástríku, naopak se zvyšující se koncentrací nástríku intenzita toku permeátu klesá.

Použití modelu pro předpověď průběhu závislosti intenzity toku permeátu na čase je vhodné pro méně koncentrovanou disperzi a neupravenou disperzi. Při hodnotě pH disperze blízké isoelektrickému bodu částic TiO_2 jsou hodnoty vypočtené z navrženého modelu velmi odlišné od hodnot experimentálních³².

Vzhledem k podobným vlastnostem anorganických disperzních soustav bude pravděpodobně možné využít mikrofiltraci s intenzifikací pomocí změny iontového prostředí k odstraňování částic z vodných disperzí pomocí mikrofiltrace i pro jiné systémy membrána – disperze jako alternativní metodu k jiným separačním metodám jak ve výrobě, tak i čištění odpadních vod.

5. Závěr

Práce předkládá přehled o výsledcích studia základních charakteristik keramických mikrofiltračních membrán, faktorech ovlivňujících výkonnost procesu mikrofiltrace a některých metodách intenzifikace mikrofiltrace disperzních systémů.

Byly studovány vhodné metody testování a výběru membrán (průtokové charakteristiky a stanovení distribuce velikosti pórů), experimentálně sledovány chemicko-inženýrské charakteristiky „cross-flow“ mikrofiltrace (vliv tlakového rozdílu, rychlosti proudění nástríku nad membránou, typu membrány, velikosti dispergovaných částic a elektrostatických interakcí ve sledovaných systémech) a různé metody intenzifikace procesu mikrofiltrace (mikrofiltrace s rotující membránou, mikrofiltrace v přítomnosti fluidní vrstvy, statických vestaveb a dvoufázového toku kapalina–plyn). Kromě toho byl studován i průběh a mechanismus zanášení membrán s cílem nalezení membrán a pracovních podmínek vhodných pro využití procesu při čištění odpadních vod obsahujících různé typy částic.

Z uvedené práce, jež se zabývá problematikou mikrofiltrace komplexně, vyplývá, že znalost základních parametrů membrán je významná při volbě membrány pro daný separační proces. Vhodná metoda intenzifikace membránového procesu pak spolu s experimentálně stanovenými chemicko-inženýrskými (procesními) charakteristikami budou rozhodující při optimalizaci všech provozních veličin s cílem ekonomicky dosáhnout maximálních hodnot intenzity toku permeátu a selektivity dělení při vlastním průmyslovém nasazení procesu mikrofiltrace.

Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR za finanční podporu projektu č. 253100001 a Grantové agentuře ČR za podporu projektu reg. č. 104/00/0794.

LITERATURA

1. Mikulášek P., Doleček P.: Sb. Ved. Prac., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice 57, 229 (1994).
2. Mikulášek P., Doleček P.: Sep. Sci. Technol. 29, 1183 (1994).
3. Mikulášek P., Doleček P., Šedá H., Cakl J.: Dev. Chem. Eng. Miner. Process. 2, 115 (1994).
4. Mikulášek P., Doleček P., Rambousek V., Cakl J., Šedá H.: Ceramics – Silikaty 38, 99 (1994).
5. Mikulášek P., Šedá H.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 1, 181 (1995).
6. Mikulášek P.: Recents Prog. Genie Procedes 6, 305 (1992).
7. Mikulášek P., Cakl J.: Desalination 95, 211 (1994).
8. Mikulášek P., Cakl J., Rambousek V.: Vod. Hospodar. Ochr. Ovzd. 44(8), 2 (1994).
9. Mikulášek P., Šír J.: *Tlakové membránové separační procesy a zařízení* (Edice Manuál procesního inženýrství a technologie 3). MAPRINT, 1994.
10. Mikulášek P.: EKO 6(2), 26 (1995).
11. Cakl J., Mikulášek P.: Sep. Sci. Technol. 30, 3665 (1995).
12. Mikulášek P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 2, 91 (1996).
13. Mikulášek P., Wakeman R. J., Marchant J. Q.: Chem. Eng. J. 69, 53 (1998).
14. Mikulášek P.: Sb. Ved. Prac., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice 56, 245 (1992/93).
15. Belfort G., Mikulášek P., Pimbley J. M., Chung K. Y.: J. Membr. Sci. 77, 23 (1993).
16. Mikulášek P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 59, 737 (1994).
17. Mikulášek P., Doleček P.: Sep. Sci. Technol. 29, 1943 (1994).
18. Doleček P., Mikulášek P.: Sb. Ved. Prac., Vys. Sk. Chem. Technol., Pardubice 57, 243 (1994).
19. Doleček P., Mikulášek P., Belfort G.: J. Membr. Sci. 99, 241 (1995).
20. Mikulášek P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 2074 (1995).
21. Mikulášek P., Filandrová L.: Dev. Chem. Eng. Miner. Process. 3, 139 (1995).
22. Mikulášek P., Cakl J.: Chem. Biochem. Eng. Q. 11, 193 (1997).
23. Mikulášek P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 5, 269 (1999).
24. Mikulášek P., Hrdý J.: Chem. Biochem. Eng. Q. 13, 133 (1999).
25. Mikulášek P., Cakl J., Petráš Z.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 1879 (1997).
26. Mikulášek P.: CHEMagazin 9(3), 8 (1999).
27. Mikulášek P., Cakl J., Pospíšil P., Doleček P.: Chem. Biochem. Eng. Q. 14, 117 (2000).
28. Mikulášek P., Pospíšil P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 6, 79 (2000).
29. Mikulášek P., Pospíšil P.: Trans. Filt. Soc. 2, 20 (2001).

30. Pospíšil P., Mikulášek P., Doleček P., Cakl J.: Chem. Pap. 56, 7 (2002).
31. Mikulášek P., Pospíšil P., Doleček P., Cakl J.: Desalination 146, 103 (2002).
32. Šmídová D., Mikulášek P.: Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A 7, 217 (2001).

P. Mikulášek, P. Doleček, J. Cakl, P. Pospíšil, and D. Šmídová (*Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*): **Influence of Process Parameters on Cross-flow Microfiltration of Dispersion Systems**

A review is presented of basic characteristics of ceramic microfiltration membranes, factors influencing the performan-

ce of microfiltration processes and some methods of intensification of microfiltration of dispersed systems. Suitable methods of membrane testing and selection were studied (measurement of liquid flux – pressure dependence and determination of pore size distribution). Chemical engineering characteristics of cross-flow microfiltration were studied experimentally (effects of transmembrane pressure difference, feed flow rate above membrane, membrane type, size of dispersed particles and electrostatic interactions between particles and membrane) and several methods of microfiltration intensification (rotating membrane, fluidized bed, static inserts or gas-liquid two-phase flow in the feed stream). In addition, the course and mechanism of membrane fouling were studied with a view to finding membranes and operating conditions suitable for treatment of wastewater with dispersed particles of various kinds.