



ČESKÁ AKADEMIE ZEMĚDĚLSKÝCH VĚD

Těšnov 65/17, 117 05 Praha 1, tel.: +420 221 812 400, e-mail: cazv@cazv.cz, www.cazv.cz

Moderní membránové technologie

Membrána je v současnosti vysoce frekventované slovo v oboru moderních technologií pro ochranu životního prostředí. V tomto článku se zaměříme zejména na membránové technologie využívané v zemědělství a v potravinářském průmyslu. Membrána (latinsky membrana, někdy také blána nebo diafragma) je tenká planární struktura nebo materiál, jež tvoří rozhraní mezi prostředím, která navzájem odděluje. Naše tělo je plné membrán, neboť každá buňka je opatřena membránou, díky níž vyměňuje hmotu a energii v prostředí svého výskytu. Průmyslové membrány jsou vytvořeny z materiálů, které umožňují separaci nečistot z vody či jiných kapalin nebo separaci plynů s cílem získat čisté plyny apod. Membránové technologie mají vysokou přidanou hodnotu v řadě technologických procesů zaměřených na ochranu životního prostředí.

Membrány jsou vysoce konkurenceschopné v porovnání s ostatními, obvykle staršími technologiemi, používanými u kapalných procesů, zvláště u výroby nápojů, pitné vody a zpracování odpadních vod. Chybné přesvědčení, že voda je volně k dispozici v neomezeném množství, vedlo ke špatné ochraně vodních zdrojů a jejím neefektivnímu užívání. Pouze jedno procento světového vodstva je k dispozici v čisté formě, 97 procent představuje slaná voda a dvě procenta jsou polární ledovce. Následkem toho se odsolování mořských a brakických vod, zpracování komunálních a průmyslových odpadních vod a výroba pitné vody staly zásadními problémy lidské společnosti, které silně vyžadují nová řešení. Tradiční membránové technologie – reverzní osmóza, ultrafiltrace a nanofiltrace, elektrodialýza a reverzní elektrodialýza – stejně jako nové koncepty – membránové reaktory a membránové stykače – jsou součástí intenzivního úsilí, vynakládaného v této oblasti na světové úrovni. Co se zpracování plynů týče, aktuálními tématy souvisejícím s klimatickými změnami je zachytávání a skladování CO₂ (sekvestrace). Boj proti znečištění životního prostředí prostřednictvím VOC (Volatile Organic Compounds – těkavé organické látky) je dalším důležitým bodem zájmu jejich odstranění, případně obnovení a pokud možno recyklace hodnotných procesních par. Ekologické a ekonomické regulace procesů zavádění či užívání membránových aplikací urychlí. Příkladem využití membránových technologií, majícím významný dopad na ochranu životního prostředí, je jejich využití v závodech na zpracování mléka. Závodů na zpracování mléka potřebují ve svých technologiích značné množství vody. Voda se používá jednak na čištění technologických zařízení, což je velmi důležité z hlediska dodržování hygienických norem, jednak na výrobu páry jako zdroje tepla a jako chladič médium. Nároky na spotřebu vody ať už z povrchových zdrojů (vodotečí) nebo z podzemních zdrojů pitné vody mohou být významně redukovány tím, že se odpadní vody z mlékárny pomocí membránových technologií vyčistí a je možné vyčistěnou vodu vracet do mlékárenské technologie. Redukce spotřeby vody díky její recyklaci může být až v desítkách procent. Náklady na recyklaci vody přitom nemusí být nijak závratné a přínosem takové technologie je snížení závislosti na stavu vody ve vodotečích v období sucha.

Udržitelný rozvoj pro systémy vodního hospodářství

Samostatnou a v 21. století velice důležitou problematiku trvale udržitelného rozvoje lidského společenství tvoří systém vodního hospodářství. To lze principiálně rozdělit na oblast vstupních vod, vody pitné a užitkové, vody technologické až velmi čisté a nakonec vody odpadní. Jednotlivé oblasti lze dále dělit do několika kategorií podle zdrojů vod, kvalitativních požadavků, technologického místa aplikace a složení a charakteru vod odpadních. Pokud se zaměříme na technologie přípravy nebo zpracování vod, převažují již v současnosti postupy využívající membránové procesy. O konkrétním typu membránové technologie nebo rozsahu požadavků na předúpravu rozhoduje zejména charakter vstupní zdrojové vody. Ta může být říční, studniční nebo lze využít vody odpadní, kterou lze vhodnou kombinací membránových technologií přepracovat na vodu znovu použitelnou s využitím některých cenných složek původních odpadních vod. Aplikaci potenciál membránových technologií v aplikační oblasti „voda“ lze kromě zpracování odpadních roztoků s možností zpětného využití mnohdy cenných komponent rozšířit na oblast výroby kvalitní demineralizované vody. Použití kvalitní demineralizované vody pro řadu průmyslových výrob se stalo v moderních provozech nezbytným požadavkem, bez kvalitní demineralizované vody už si dnes nelze představit např. pokovování drahými kovy, kataforézní lakování nebo povrchové úpravy, kde se kladou vysoké požadavky na konečný vzhled pokovovaného výrobku. V minulosti byly hlavním zdrojem demineralizované vody destilační zařízení s vysokými energetickými nároky, později pak ionexové technologie s nutnou regenerací ionexových pryskyřic, při kterých vzniká nemalé množství silně zasolených odpadních vod. S rozvojem a rozšiřováním membránových procesů našla dnes v této oblasti uplatnění zejména reverzní osmóza a v menší míře, zatím výhradně v USA, proces elektrodeionizace. Nejmodernější technologie přípravy ultračisté vody se vyvíjejí na bázi kombinace procesu reverzní osmózy (RO) a elektrodeionizace (EDI) nebo elektrodialýzy s reverzací (EDR) a EDI. Velmi čistá voda s rezistivitou nad pět megohmů (MΩ.cm) nachází upotřebení v řadě průmyslových odvětví, především však v energetice jako voda chladič, například do turbin. Každé z těchto aplikačních

odvětví má specifické požadavky na kvalitu vody, jako je rezistivita, která je mírou čistoty vody z hlediska obsahu silných elektrolytů, obsah zbytkového oxidu siřičitého, bakteriální nezávadnost atd. Donedávna byla jediným ekonomicky schůdným způsobem přípravy velmi čisté vody s uvedenými vlastnostmi iontová výměna na chemicky regenerovaných kolonách vyplněných ionexy. Nevýhodou ionexů je jejich postupné vyčerpávání během procesu. Jakmile dojde k průniku nežádoucích iontů, je nutné proces úpravy vody přerušit a ionexy zregenerovat. S tím je spojena nutnost manipulace s agresivními chemikáliemi – kyselinami a louhy, neutralizace jejich přebytků a následně likvidace značně zasolených odpadních vod. V posledních letech jsme svědky trendu snižování závislosti na klasických iontových systémech. Příčinou je nejen snaha o ekonomické úspory s ohledem na značnou potřebu kyselin a louhů, ale také zpřísnění norem a předpisů v oblasti bezpečnosti práce a ekologie. Aplikaci potenciál membránových procesů s možností jejich vzájemných kombinací spadá i do oblasti odpadních vod z energetiky. Na celý způsob zpracování odpadních vod v energetickém průmyslu se až do nedávné doby většinou pohlíželo jako na proces neutralizace (i dnes jsou čistírnami odpadních vod běžně nazývány neutralizačními čistírnami). V důsledku toho byly také navrhovány reaktory se zaměřením pouze na co nejrychlejší a nejúčinnější odstranění škodlivin z odpadních vod a jejich likvidaci. V první fázi úpravy po přidavku zvoleného neutralizačního činidla dochází vlivem změny pH ke vzniku hydratovaných oxidů a hydroxidů těžkých kovů ve formě kalu, který je dále odstraněn běžnými separačními metodami (sedimentace, filtrace, flotace) a následně většinou ukládan na uložště odpadů. Je tedy zcela patrné, že tento způsob zpracování odpadních vod řeší pouze likvidaci těchto složek, neumožňuje však zpětné využívání tohoto potenciálního zdroje vod nebo v některých případech cenných surovin.

Proto je nyní pozornost zaměřena spíše na rekuperaci složek z oplachových vod s možností jejich dalšího využití. Zde jsou další výzkum i nové aplikace směřovány do hybridních membránových procesů, což znamená kombinaci tlakových membránových a elektromembránových procesů, někdy doplněných fermentačními technologiemi. V podmínkách českého zemědělství má obrovský potenciál využití

membránových technologií pro čištění odpadních vod z ustájení hospodářských zvířat, zejména prasat.

Membránové technologie v potravinářství

Membránové technologie jsou využívány ve specifických aplikacích v potravinářském průmyslu již déle než 30 let. Tyto procesy zahrnují zahušťování proteinů syrovátky, separaci mléčné sušiny, vyčerpávání ovocných šťáv, studenou sterilizaci, odsolování nebo zpracování odpadů. Nejběžnějšími membránovými operacemi využívanými v této oblasti jsou reverzní osmóza, ultrafiltrace a nanofiltrace, ačkoli poptávka je i po dalších technologiích: pervaporace pro dealkoholizaci vína a piva, elektrodialýza při separaci tartrátu z vína a při deacidifikaci ovocných šťáv. Nanofiltrace (selektivní regenerace vysoce hodnotných složek), membránové reaktory (s využitím enzymů při biotransformacích či redukcí viskozity) a membránové stykače (příkladem je membránová evaporace pro zahušťování ovocných šťáv) se ukázaly být technologiemi s velkým potenciálem pro budoucnost a často vyžadují pouhou optimalizaci a demonstrační aktivity, které by usnadnily jejich uvedení na trh. Mnohé z uvedených procesů používají polymerní membrány, ale anorganické membrány mají díky své delší životnosti a snadnějšímu čištění (sterilizaci) slibnou budoucnost. Úspěšným příkladem aplikace membránové technologie v potravinářském průmyslu je technologie elektrodialýzy odpadní syrovátky v závodech na zpracování mléka. Odpadní syrovátka z výroby sýrů obsahuje ještě významné množství bílkovin a tuků. K její recyklaci do výroby produktů je nutná pouze „malíčkost“, a to zbavit ji v ní rozpuštěných solí. K tomu se využívá membránová elektrodialýza. Pomocí stejnosměrného proudu a s využitím aniontových a kationtových membrán lze z odpadní syrovátky odstranit až 90 procent v ní rozpuštěných solí a odsolovanou syrovátku vrátit do výroby produktů mlékárny. Výhodou této technologie je skutečnost, že jejím dodavatelem je česká společnost MEGA a. s. ve Stráži pod Ralskem. Tato společnost si membrány pro elektrodialýzu i sama vyrábí a membrány RALEX® jsou známou značkou na trhu již přes třicet let.

Vývoj membránových materiálů

Membrány jsou nepostradatelné v řadě aplikací: produkce pitné

vody, energie, regenerace tkání, balící technika, pivovarnictví, separace nutné pro výrobu chemického, automobilového a elektronického průmyslu atd. Vedle jejich tradiční separační funkce se objevují další požadavky pro specifická užití, např. při reakcích (katalýza), fázovém kontaktu (membránové kontakty), se značně rozdílným podílem vzhledem ke sféře použití. V různých oblastech jsou požadovány membrány se specifickými vlastnostmi povrchu (hydrofobicita, oleofobicita, hemokompatibilita), funkcionalizované membrány se specifickými ligandy, se zvýšenou odolností např. vůči rozpouštědlům a různým čisticím činidlům, s odolností vůči vysokým teplotám nebo extrémním pH, se zvýšenou selektivitou bez poklesu toku, použitelné ve standardních základních modulech apod. Odpovědí na všechny tyto rozdílné požadavky je škála materiálů (polymerní, kovové, keramické či hybridní), stejně tak různé metody jejich přípravy, včetně tenkých vrstev. Významným prostředkem pro pochopení mechanismu a předpovídání výkonu za daných pracovních podmínek jsou modelování a simulace.

Z hlediska využití membránových technologií je zásadní moment jejich ideální variabilita nejen mezi sebou, ale i v napojení na standardní fyzikálně-chemické postupy a procesy. Tak jako jiné technologie není membránový proces černá skříňka a vyžaduje při procesní formulaci na požadavky uživatele cílenou kombinaci různých postupů. Vzniká tak kombinovaná, hybridní, technologie zajišťující nejen požadavky producenta na cílený produkt, ale i ekologické a ekonomické řešení, jak nakládat se sekundárními, resp. odpadními produkty. Znamená to, že u membránových procesů lze pod pojmem „perspektivní“ hledat podtitul „bezodpadové“. Tedy ty, které umožňují umístit vlastní produkty do recipientů bez negativních kvalitativních dopadů, nebo je vrátit zpět do technologie na sekundární využití. Příkladem může být zpracování odpadních vod a kondenzátů z výroby průmyslových hnojiv, selektivní frakcionace mineralizovaných vod se zaměřením na toxické složky, jako jsou dusičnanové ionty, komplexní přepracování odpadní syrovátky se zaměřením na produkci probiotických a prebiotických přípravků, stabilizace potravinářských produktů z hlediska dlouhodobého skladování a transportu, jako je například tartrátová stabilizace vína a řada dalších.

Membránové technologie pro separaci plynů

Membránové procesy průmyslově postupně pronikly i do separace plynů a par. Obecně lze pro separaci plyných směsí využít celou řadu technologických postupů, mezi něž je možno zařadit speciální membránové technologie. Jedná se o nové a dynamicky se rozvíjející procesy, jejichž největší předností je výrazná energetická úspornost v porovnání s klasickými termálně řízenými procesy (absorpce, adsorpce, kryogenní metody). Plyné směsi se dělí membránami především tehdy, když má být produkt obohacen o jednu nebo více složek a není požadována velká čistota produktu, které se dosáhne následným zkapaněním nebo rektifikací složek při nízkých teplotách. Výhoda dělení membránami spočívá

v tom, že se dá provést při teplotách blízkých atmosférické teplotě. V posledních letech jsou stále více předmětem zájmu technologie vhodné pro separaci plyných směsí obsahujících metan, některé lehké uhlovodíky, oxid uhličitý a dusík. Jedná se hlavně o zemní plyn a bioplyn, resp. skládkový plyn, který je využíván jako obnovitelné palivo pro výrobu elektřiny a tepla v tzv. kogeneračních jednotkách. Pro další zpracování tohoto plynu v chemických technologiích nebo pro energetické účely je třeba oddělit uhlovodíky od CO₂ a N₂, přičemž odstraňování CO₂ je velmi důležitým průmyslovým a ekologickým problémem. Problematika separace je blíže charakterizována uvedením charakteristiky zpracovávaných plynů.

Bioplyn, skládkový plyn, jehož hlavními složkami jsou CH₄ a CO₂, vzniká anaerobním rozkladem organických látek obsažených v odpadních materiálech jako např. v odpadní biomase, zbytků z potravinářského průmyslu, odpadních kalců, exkrementech hospodářských zvířat, průmyslovém odpadu atd. Vedle dvou majoritních složek obsahuje bioplyn i složky minoritní, jako jsou H₂O, H₂S, NH₃, H₂, N₂, které je nutné při zpracování plynů odstranit. Poměrné zastoupení všech složek bioplynu závisí nejen na složení výchozího substrátu, ale také na způsobu výroby. Skládkový plyn vzniká obdobným způsobem jako bioplyn a vykazuje i velmi podobné složení. Od bioplynu se může lišit zejména obsahem nežádoucích příměsí jako např. halogenových sloučenin, organických sloučenin křemíku (ve formě siloxanů) atd. Tento způsob využití bioplynu v místě produkce nevyžaduje odstraňování CO₂ a dalších nežádoucích složek a je výrazně podporován dotačními programy či povinným výkupem elektrické energie. Přitom úprava bioplynu na biometan ať už pro účely vtláčení do plynárenské sítě nebo pro pohon motorových vozidel je mnohem efektivnější způsob využití bioplynu, při kterém se získá skladovatelný produkt, než je výroba tepla a elektřiny v kogeneračních jednotkách.

Závěr

Membránové technologie mají zásadní význam pro udržitelný rozvoj lidské společnosti. Dnešní úroveň techniky a technologií již umožňuje nasadit tyto technologie jednak samostatně, jednak v kombinaci několika technologií do tak zvaných hybridních technologií. Vhodná aplikace membránových technologií může zásadním způsobem omezit závislost zemědělství i potravinářství na spotřebě povrchových i podzemních vod. Tím mohou tyto technologie přispět k ochraně životního prostředí menšími nároky na spotřebu vod i omezením produkce odpadních vod, často až na nulu. Z hlediska využití membránových technologií je podstatným faktem to, že provoz těchto technologií je dominantně navrhován jako bezobslužný s vysokou mírou automatizace. Současná úroveň membránových technologií, jejich spolehlivost a konkurenceschopnost z nich dělá vysoce atraktivní technologie i pro zemědělství a potravinářský průmysl.

Jan Bartoň

Česká membránová platforma, z. s.,
Petr Roubal, Jan Drbohlav
Výzkumný ústav mlékárenský s. r. o.