

MEMBRÁNOVÉ KONTAKTORY A JEJICH APLIKAČNÍ POTENCIÁL

**VÁCLAV DURDÁK, MAREK MARTINEC
a RADEK ŠKAROHLÍD**

*Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
durdakv@vscht.cz*

Došlo 11.10.21, přijato 1.11.21.

Klíčová slova: membránové kontaktry, dutá vlákna, membránová extrakce, membránová absorpcie

● <https://doi.org/10.54779/chl20220035>

Obsah

1. Úvod
2. Membránové kontaktry
3. Přenos hmoty v membránových kontaktorech
4. Design a výroba membránových kontaktorů
5. Použití v provedení plyn-kapalina
6. Použití v provedení kapalina-kapalina
7. Závěr

1. Úvod

V současné době je kladen celospolečenský důraz na udržitelnost, oběhové hospodářství a obnovitelné zdroje. Tento trend se projevuje též v průmyslu, kde je snažou snižování energetické a materiálové náročnosti procesů a jejich celková intenzifikace pro zvýšení účinnosti, snížení ekonomických nákladů, zvyšování bezpečnosti práce a redukci ekologických havarií^{1–3}. Jednou z možností, jak intenzifikace dosahovat, je implementace membránových technologií, kupříkladu reverzně osmotické, ultrafiltrační

a mikrofiltrační membrány znamenaly revoluci při výrobě pitné vody^{4–6}.

Na rozdíl od filtračních membrán nebo reverzně osmotických, lze však membrány využívat i jako zařízení pro sdílení hmoty nebo separaci, jako náhradu konvenčních energeticky náročných kolonových nebo míchaných zařízení. Tato zařízení jsou označována jako membránové kontaktry a dle způsobu jejich použití se dělí na membránové absorbéry a membránové extraktory^{7–9}.

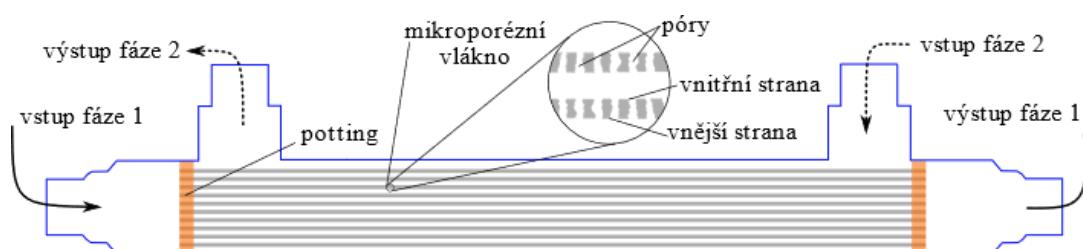
V konvenčním zařízení na sdílení hmoty a separaci dochází k přenosu hmoty mezi dvěma omezeně míositelnými fázemi jejich vzájemným intenzivním kontaktem buď v míchaných nebo kolonových zařízeních. Naproti tomu v membránových kontaktorech k mísení dvou fází nedochází a mezifázová plocha vzniká na rozhraní membrány v jejích mikropórech^{10,11}.

Obecně mají membránové kontaktry rádově větší aktivní plochu vztaženou na stejnou jednotku objemu zařízení¹².

Cílem tohoto příspěvku je blíže představit techniku membránových kontaktorů s kritickým zhodnocením jejich výhod a nevýhod, a to včetně představení aplikačního potenciálu těchto zařízení a následně také i některých vybraných již realizovaných provozních jednotek.

2. Membránové kontaktry

Přestože mohou membránové kontaktry vypadat podobně jako jiná membránová zařízení, jejich funkce je zásadně odlišná. Většinou se jedná o mikroporézní neselektivní membrány. Ty mohou být deskové, ale v převážné většině případů se využívají úzkých, či přímo kapilárních, dutých porézních vláken. Stěna membrány je protkaná drobnými kapilárami (mikropóry), které spojují vnitřní a vnější prostor vláken a vytváří tak komunikační kanál umožňující sdílení hmoty (viz obr. 1). Materiály vláken jsou nejčastěji hydrofobní polymery, jako je polypropylen (PP), polyethylen (PE), polytetrafluorethylen (PTFE), perfluoralkoxyalkany (PFA) nebo polyvinylidenfluorid (PVDF). Použitelné jsou však i hydrofilní polymery nebo



Obr. 1. Membránový kontaktor s dutými mikroporézními vlákny s paralelním uspořádáním toku fází

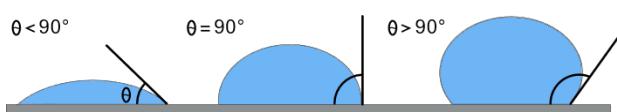
případně anorganické materiály či keramické hmoty^{7,13}.

Jednotlivá vlákna jsou uspořádána do svazků, jež jsou vlepeny v modulu pomocí adhesivního lepidla, které zároveň odděluje prostor mezi fázemi na vstupu a výstupu fází do modulu. Nejjednodušší provedení membránového kontaktoru s dutými vlákny (obr. 1) je opatřeno vstupem a výstupem na opačných koncích modulu pro jednu z fází proudící uvnitř vláken a na stěně modulu vstupem a výstupem pro druhou fazu, která proudí vně vláken a umožňuje tak paralelní tok fází. Existují však také designová řešení umožňující kolmý tok se středovou perforovanou nátokovou a sběrnou trubkou a přepážkou¹⁴.

Membrána v kontaktoru funguje jako pasivní bariéra umožňující nedisperzní kontakt fází. V případě membránového absorbéru se jedná o kontakt plynnej a kapalné fáze a v případě membránového extraktoru o dvě nemísitelné kapalné fáze (vodná a organická). Mezifázové rozhraní je imobilizováno v pórach membrány vyplněných jednou z fází. U hydrofobních membrán je v pórach buď plynnej, nebo organická fáze. Díky tomu, že není nutné fáze mezi sebou mísit, odpadá i nutnost jejich následovného dělení. V tomto uspořádání lze s výhodou provozovat procesy založené na kontaktu fází, jako je absorce plynů, stripování plynů, extrakce mezi dvěma kapalnými fázemi apod^{9,15–17}.

Při smáčení pór jednou z fází hraje důležitou roli smáčivost materiálu membrány. Smáčení je vyjádřováno pomocí kontaktního úhlu θ , jenž udává stupeň smáčení při interakci pevné látky a kapaliny. Kontaktní úhel se měří mezi tečnou povrchu kapky v místě, kde se kapka dotýká smáčeného povrchu a samotným povrchem, viz obr. 2. Materiály, jejichž kontaktní úhel měřený s vodou je menší než 90° , budou hydrofilní membránami a kapalná fáze bude v takových případech smáčet povrch i pory. Materiály, jež mají s vodou kontaktní úhel větší než 90° , jsou hydrofobní a jejich povrch vodnou fazou smáčen nebude^{18,19}. Z dat uvedených v literatuře⁹ vyplývá, že z běžně používaných materiálů pro výrobu hydrofobních membrán má největší kontaktní úhel s vodou PTFE (112°), druhý největší kontaktní úhel s vodou má PP (108°).

Hydrofobní membrány s kontaktním úhlem větším než 90° nebudou přirozeně smáčeny vodou, stejně tak nebudou smáčeny ani jejich mikropory, které tak zůstanou vyplněny vzduchem při kontaktu vodné a plynnej fáze, a v případě kontaktu vodné a organické fáze budou pory zaplněny organickou fazou. Na straně fáze, která membránu nesmáčí, musí být aplikován mírný přetlak. Díky přetlaku je smáčející fáze udržována uvnitř mikropór. Tímto způsobem je zajistěno rovnovážný nedisperzní kontakt dvou fází v mikroporech membrány. Přetlak však nesmí překročit určitou kritickou hodnotu tlaku ΔP_C , kdy je rovnovážný



Obr. 2. Znázornění kontaktního úhlu pro rozdílně smáčený povrch

stav narušen a nesmáčející fáze začne pronikat do vláken. Tento kritický přetlak je matematicky popsán¹⁸ Youngovou-Laplaceovou rovnicí (1):

$$\Delta P_C = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

kde γ [$N\ m^{-1}$] je povrchové napětí, θ [$^\circ$] je kontaktní úhel a r [m] je poloměr póru (průřez póru approximován kruhem). Na příkladu systému, kde dochází v membráně s velikostí pórů $0.03\ \mu m$ ke kontaktu vzduchu a vody, lze výpočtem zjistit, že pro hodnoty kritického průrazového tlaku platí $\Delta P_C > 2\ MPa$. Pory membrány v takovém systému zůstanou vyplněny vzduchem, pokud je pro přetlak vody (ΔP) splněna podmínka: $0 < \Delta P < \Delta P_C$. Při splnění této podmínky lze provozovat membránový kontaktor v nedisperzním stavu i při změně ostatních provozních parametrů, jako jsou například rychlosti průtoků fází nebo teplota.

Obdobné podmínky platí také pro systém, kde jsou v kontaktu dvě vzájemně nemísitelné kapalné fáze (vodná a organická). Pouze s tím rozdílem, že v rovnici (1) symbol γ reprezentuje mezifázové napětí mezi vodnou a organickou fazou. Pory jsou v tomto případě vyplněny organickou (hydrofobní) fazí^{13,20}.

Mezi další možnosti provedení spadá také systém, kde jsou na obou stranách membrány uvažovány vodné fáze, jež nesmáčí polymer, jehož pory tak zůstanou vyplněny vzduchem a dochází tak k přenosu těkavé složky skrze pory vyplněny vzduchem z jedné fáze do druhé. V takových případech se jedná o tzv. plynové membrány. Lze je s výhodou uplatnit například při odstraňování amoniaku či sulfanu z vod^{21–24}. Hlavní výhody a limity použití membránových kontaktorů jsou shrnutý v tab. I.

3. Přenos hmoty v membránových kontaktorech

V membránových kontaktorech je jedna z fází imobilizována v pórach membrány, proto v nich nedochází ke konvektivnímu toku. Přenos hmoty se tak děje výhradně difuzí skrze imobilizovanou fazu na základě koncentračního gradientu ve směru poklesu koncentrace. Z toho důvodu vytváří imobilizovaná fáze dodatečný odpor proti přenosu hmoty v porovnání s tradičními disperzními systémy. Odpor proti přenosu hmoty je vyjádřen jako převrácená hodnota koeficientu přestupu hmoty. V membránových kontaktorech je celkový odpor proti přenosu hmoty vyjádřen pomocí tří dílčích odporů v řadě za sebou. Dva z nich popisují odpor proti přestupu hmoty na fázovém rozhraní a další odpor proti přenosu hmoty skrze mikropory membrány. Pro aplikace, kde je v kontaktu plyn-kapalina, proudí plyn po vnější straně vláken a kapalina je uvnitř, je jeho odpor dán následující relací¹³:

$$\frac{1}{K_0 d_{out}} = \frac{1}{k_{os} d_{out}} + \frac{1}{Hk_{mo} d_{lm}} + \frac{1}{Hk_{wt} d_{in}} \quad (2)$$

kde K_0 [$m\ s^{-1}$] je celkový koeficient prostupu hmoty, k_{os} [$m\ s^{-1}$] koeficient přestupu hmoty na vnější straně vláken,

k_{mo} [m s⁻¹] koeficient přestupu hmoty skrze mikropory, k_{wt} [m s⁻¹] koeficient přestupu hmoty na vnitřní straně vláken, d_{in} , d_{lm} a d_{out} [m] jsou vnitřní průměr, logaritmický průměr a vnější průměr vlákna a H [Pa m³ mol⁻¹] je Henryho konstanta.

Obdobně lze matematicky vyjádřit odpor proti přenosu hmoty, kde jsou v kontaktu dvě kapalné fáze, použitím rozdělovacího koeficientu m_i místo Henryho konstanty, kde m_i je definován jako poměr koncentrace látky v organické a vodné fázi. Pro hydrofobní membránu, kde je organická fáze na vnější straně vláken a hnací síla vychází z koncentrace v organické fázi, je popis odporu proti přenosu hmoty dán rovnicií (3) a dále lze popsat stejný případ, kdy hnací síla vychází z koncentrace ve vodné fázi. Popis odporu proti přenosu hmoty je potom dán rovnicií (4) (cit.²⁰):

$$\frac{1}{K_0 d_{\text{in}}} = \frac{1}{k_{\text{os}} d_{\text{out}}} + \frac{1}{k_{\text{mo}} d_{\text{lm}}} + \frac{m_i}{k_{\text{wt}} d_{\text{in}}} \quad (3)$$

$$\frac{1}{K_w d_{\text{in}}} = \frac{1}{k_{\text{wt}} d_{\text{in}}} + \frac{1}{m_i k_{\text{mo}} d_{\text{lm}}} + \frac{1}{m_i k_{\text{os}} d_{\text{out}}} \quad (4)$$

kde K_0 a K_w [m s⁻¹] jsou celkové koeficienty prostupu hmoty, k_{os} , k_{mo} a k_{wt} [m s⁻¹] jsou koeficienty přestupu hmoty a d_{in} , d_{lm} a d_{out} [m] průměry vlákna, m_i je bezrozměrný rozdělovací koeficient mezi vodnou a organickou fází.

Aby uvedené rovnice (2) – (4) platily, musí být splněny následující předpoklady: systém je v ustáleném stavu, na mezifázovém rozhraní je ustanovena rovnováha, velikost pórů a vlastnosti membrány jsou v celé membráne jednotné, zakřivení mezifázového rozhraní v pórech neovlivňuje výrazným způsobem rychlosť přenosu hmoty, přenos hmoty je dostatečně popsán approximativním modelem vycházejícím z filmové teorie²⁰, neprobíhá žádný transport hmoty skrze neporézní část membrány, fáze, jež jsou v kontaktu, jsou navzájem nemísitelné a rovnovážná distribuce rozpuštěné látky je konstantní v celém zkoumání.

ném rozsahu koncentrací.

Z rovnic (3) a (4) je dále patrné, že pro vysoké hodnoty m_i se stává hlavním odporem pro přenos hmoty hraniční vrstva u fázového rozhraní na straně vodné fáze. Naopak pro velmi nízké hodnoty m_i se stávají dominantními odopy proti přenosu hmoty hraniční vrstva na straně organické fáze a membrány.

Koeficient přestupu hmoty skrze membránu k_{mo} je jednak funkcí difuzního koeficientu fáze, která vyplňuje pory, ale zároveň také parametrů membrány, zejména těch vyjadřujících vlastnosti pórů a lze jej matematicky vyjádřit následující rovnicií²⁰:

$$k_{\text{mo}} = \frac{2D\varepsilon_M}{\tau_M(d_{\text{out}} - d_{\text{in}})} \quad (5)$$

kde D [m² s⁻¹] je difuzivita ve fázi vyplňující pory, ε_M je bezrozměrná porozita membrány, τ_M je bezrozměrná tortuozita membrány a d_{in} a d_{out} [m] vnitřní a vnější průměr membrány.

V případech, kdy je morfologie membrány složitější nebo se jedná o kompozitní membrány, nebude předchozí vztah platit a koeficient k_{mo} musí být vyjádřen jiným způsobem nebo určen experimentálně.

Přenos hmoty je zajišťován kontinuálně v celé délce membránového kontaktu a jeho celkovou účinnost lze vyjádřit pomocí parametru rychlosti přenosu hmoty (R) pro každou složku. Jeho obecný popis lze vyjádřit následujícím způsobem⁹:

$$R = K_0 A (c_{i,\text{out}} - c_{i,\text{in}}) \quad (6)$$

kde R [mol s⁻¹] je rychlosť přestupu hmoty, K_0 [m s⁻¹] je celkový koeficient prostupu hmoty, A [m²] je plocha vnější strany membrány, $c_{i,\text{out}}$ [mol m⁻³] je koncentrace složky i ve fázi na vnější straně vláken a $c_{i,\text{in}}$ [mol m⁻³] je koncentrace složky i ve fázi uvnitř vláken. Například při membránové extrakci, kdy proudí po vnější straně vláken organic-

Tabulka I
Souhrn výhod a nevýhod membránových kontaktorů

Výhody	Nevýhody
Nedochází k disperzi fází	Zvýšený odpor proti přenosu hmoty daný membránou
Není potřebné dělení fází	Provoz možný pouze při tlaku nižším, než je kritický průrazný tlak
Neobsahuje pohyblivé části	Možná nižší životnost použitých polymerů
Snadný up-scale	Vyšší náklady
Snadnější obsluha	Zanášení membrán
Možnost použití kapalin s podobnou hustotou	Preferenční toky
Nedochází k přeplňování ani pěnění	
Násobná plocha vztažená na jednotku objemu zařízení	
Snadno definovaná a neměnná mezifázová plocha	
Možnost použití vertikálně i horizontálně bez narušení účinnosti procesu	

ká fáze a uvnitř vláken voda, je $c_{i,\text{out}}$ koncentrace složky i v organické fázi a $c_{i,\text{in}}$ její koncentrace ve vodě.

Z uvedených vztahů vyplývá, že největší odpor přenosu hmoty může nastávat buď nedostatečnou difuzí látek skrze pory membrány, nebo nedostatečnou výměnou hmoty v okolí hraniční vrstvy mezifázového rozhraní. Difuzi v pórech lze ovlivnit pouze volbou materiálu, zatímco dostatečnou výměnu hmoty blízko fázového rozhraní lze ovlivnit správným designem modulu.

4. Design a výroba membránových kontaktorů

Primární snahou při výrobě membránových kontaktorů je dosažení maximálního kontaktu dvou zájmových fází. Hlavní funkční jednotkou membránového kontaktoru je samotná membrána, nicméně rozhodující vliv na celkovou účinnost kontaktoru má zejména vnitřní design uložení membrány. Protože v současné době jsou pro účely membránových kontaktorů využívána zejména dutá mikroporézní vlákna, je snahou jednotlivá vlákna v kontaktozech uspořádat do takové podoby, aby měla celá jednotka co nejlepší hydrodynamické vlastnosti pro obě fáze. Jak totiž vyplývá z rovnic uvedených v předchozí kapitole, celkový přenos hmoty je závislý na dílčích koeficientech přenosu hmoty v každé z fází. Se zvětšujícím se rozměrem kontaktoru a s tím souvisejícím větším počtem individuálních vláken je usměřování toku uvnitř modulu zásadnější než pro malé laboratorní testovací moduly. Zároveň je design podstatný pro efektivitu velkovýroby modulů^{7,14}.

Postup při designu a následné výrobě se odvíjí zejména od rozhodnutí, která z fází má být přiváděna do vláken a která po jejich vnější straně, a dále potom jaký směr toku fází je požadován, zda paralelní nebo kolmý k ose vláken. Od toho se dále pokračuje k výběru vhodné membrány s ohledem na její dostatečnou chemickou odolnost, vnitřní a vnější průměr a velikost pórů. Pro aplikace, kde dochází ke kontaktu plynné a kapalné fáze, se volí obecně vlákna užší, tenčí a s menšími pory a plynná fáze proudí většinou uvnitř vláken. Naopak pro aplikace, kde jsou v kontaktu dvě kapalné fáze, se většinou volí spíše vlákna širší pro dosažení co nejnižší tlakové ztráty v modulu^{7,8}.

Po výběru vhodného materiálu membrány se provede design celého modulu. Nejjednodušším je válcový tvar, ve kterém je umístěn svazek vláken a tok je paralelní¹⁴. Takové moduly jsou zároveň snadné pro výrobu. Nevýhodou tohoto uspořádání však je, že při narůstajícím počtu vláken není zajištěno rovnoměrné uspořádání vláken a jejich stejná délka, vznikají tak místa s větší a menší hustotou vláken, čímž dochází při provozu k tvorbě preferenčních toků a s tím související pokles rovnoměrné distribuce toku fáze na vnější straně vláken^{7,10,16,25}.

Pro překonání těchto nedostatků byly od dob prvního designu²⁶ navrženy různé formy modulů pro dosažení kolmého toku fází vůči sobě^{7,14}. Bylo totiž zjištěno, že kolmý tok fáze na vnější straně vláken výrazně zlepšuje přenos hmoty v modulu v porovnání s paralelním tokem^{7,9,26}. Výroba modulů s kolmým tokem je však stále nákladnější než výroba modulů s paralelním uspořádáním toku fází, a protože i v současné době, zejména pro výrobu menších modulů či v menším objemu výroby, využíváno stále modulů s paralelním uspořádáním. Pro překonání problémů s tvorbou preferenčních toků a zajištění kolmého toku byl vymyšlen koncept fabrikace dutých vláken podobným způsobem, jako jsou vyráběny tkaniny, jen s tím rozdílem, že osnova je zde tvořena dutými vláknami a útek tvoří nitě z chemicky odolného materiálu, které zároveň vytváří prostor mezi jednotlivými vláknami. Tyto tkaniny z dutých vláken jsou následně navinuty na centrální nátkovou perforovanou trubku¹⁴.

Kolmého toku je dosahováno dvojím způsobem. V prvním případě je odtok umístěn v plášti modulu a tak je fáze přítékající nátkovou středovou trubkou nucena proudit směrem k plášti, čímž kolmo obtéká vlákna uložená v modulu podélne s nátkovou trubkou. V druhém, efektivnějším případě, je středová trubka rozdělena na dvě části (nátkovou a odtokovou) vložením zátky doprostřed a modul je tak doplněn ve středu přepážkou. Nátok je reálnizován v první polovině středové trubky, kdy je tok fáze dále usměřován směrem k plášti díky přepážce vložené doprostřed modulu. Poté co u pláště obteče přepážku, je tok v druhé polovině modulu zase přiváděn do středové odtokové trubky. Díky tomuto uspořádání je zajištěn kolmý tok k podélne uloženým vláknům¹⁴. Při výrobě modulů jsou v současné době častěji aplikovány také postupy, kdy jsou vlákna postupně navíjena na otáčející se středovou trubku ve vrstvách nad sebou, kdy vznikají helikální struktury, nebo jsou aplikovány takové způsoby výroby, aby helikální struktura byla přímo produktem vzniku samotných vláken. V obou případech vznikají moduly, které mají díky vznikajícím vřívrým tokům uvnitř vláken ještě lepší koeficient přestupu hmoty v mezní vrstvě fáze prouducí uvnitř vláken^{14,26}.

Při designu membránových modulů lze využít také rámových konstrukcí, kdy jsou vlákna napnutá v konstrukci rámu a jednotlivé rámy jsou následně skládány nad sebe vždy v další vrstvě kolmo na vrstvu předchozí. V tomto designu lze využít možnost kontaktu tří fází a integrovat tak do modulu další technologický krok, například spojit absorpci s následným stripováním, případně využít více různých extrakčních činidel pro dělení směsi látek s rozdílnou afinitou k použitým extrakčním čindlům^{7,13}. Design jednotlivých modulů se zároveň čím dál více liší dle zamýšlené aplikace a vznikají různé speciální integrované systémy zahrnující i více dílčích modulů zapojených v sériích či paralelních větvích současně⁷.

5. Použití v provedení plyn-kapalina

Jednu z prvních aplikací membránových kontaktorů pro kontakt kapaliny a plynu lze najít v biomedicíně, kde již v roce 1971 autoři popisují použití nových materiálů zkoumaných pro okysličování krve a odstraňování oxidu uhličitého jako zařízení na podporu života²⁷. Zatím neúspěšně byly membránové kontaktry zkoumány také pro možné získávání rozpuštěného kyslíku ve vodě a dýchání pod vodou^{28,29}. Neúspěšné tyto pokusy byly zejména pro-

to, že ve vodě je kyslíku relativně malé množství. Konceptu odstraňování kyslíku z vody pomocí membránových kontaktorů se však využívá například pro výrobu ultra čisté vody³⁰. Dále byly membránové kontaktry využity při získávání dusíku a kyslíku ze vzduchu absorpcí do vhodného média³¹.

Jiným velkým odvětvím je separace oxidu uhličitého ze vzduchu nebo z odpadních plynů využitím membránových kontaktorů^{17,32–38}. Zkoumány byly možnosti odstraňování vlhkosti ze vzduchu³⁹ nebo naopak jeho ovlhčení⁴⁰. Další potenciál představují také pro odstraňování těkavých složek z vod⁴¹, nebo k odstraňování amoniaku a oxidu siřičitého ze vzduchu jako potenciálně uplatnitelná technika k jejich separaci z odpadních plynů⁴². Dále je lze aplikovat jako zařízení pro prevenci úniku těkavých látek do ovzduší⁴³. Jako průmyslové aplikace jsou instalovány zejména jednotky odstraňující rozpuštěné plyny z vod pro výrobu ultra čistých vod^{7,9} nebo zařízení pro odstraňování amoniaku z vod¹⁵.

6. Použití v provedení kapalina-kapalina

Stejně jako v předchozím případě, i v provedení pro kontakt dvou kapalných fází představují membránové kontaktry široký aplikační potenciál. Vyzkoušeny byly laboratorně zejména pro čištění odpadních vod nebo odstraňování či znovuzískávání cenných látek z odpadních vod, typicky zejména kovů.

Jedna z prvních aplikací membránových extraktorů byla v roce 1979 pro získávání stopových množství organických látek z vod za účelem jejich analytického stanovení⁴⁴. Následovaly experimentální práce zaměřené na odstraňování organických látek z odpadních vod za využití modelových kontaminantů 2-chlorfenolu, nitrobenzenu, tolenu a akrylonitrilu⁴⁵. Jejich další možné využití je směřováno k extrakci penicilinu z vodného roztoku, kdy byla porovnávána mezi sebou dvě extrakční činidla Aliquat 336 a Amberlite La-2 (cit.⁴⁶). Jiní autoři zkoumali získávání penicilinu podobným způsobem, kde se zaměřovali zejména na popsání odporu proti přenosu hmoty⁴⁷. V další studii byla zkoušena membránová extrakce k odstraňování pesticidů z vod⁴⁸.

Největší množství literárních zdrojů však zatím uvádí experimentální ověření membránových extraktorů pro extrakci kovů jako možnosti jejich zpětného získávání z odpadních proudů nebo odstraňování nežádoucích toxicitních kovů z odpadních proudů za účelem snížení toxicity odpadů^{49,50}. Například se jedná o selektivní získávání germania z odpadů vznikajících při zpracování uhlí nebo zinku, kdy autoři zjistili, že v jejich uspořádání je možné selektivně získávat germanium s účinností přesahující 98 % (cit.⁵¹). Jiní autoři odzkoušeli selektivní odstraňování zinku z vodného roztoku směsi zinku a železa vznikající při procesu galvanického pokovování⁵². Zjistili, že zinek lze selektivně odstraňovat ze vznikající odpadní vody a vracet do procesu, což může znamenat výrazné materiálové i finanční úspory. I další autoři znovuzískali zinek z odpadní vody po galvanizaci⁵². Jiným příkladem může

být odstraňování arsenu z vody, kdy autoři⁵³ využili extrakční činidlo Aliquat-336 a při nejlepších podmínkách dosáhli účinnosti až 70 %. Další možnosti jsou využití membránových extraktorů k znovuzískávání mědi⁵⁴, případně zlata⁵⁵, nebo odstraňování chromu a mědi z průmyslových odpadních vod⁵⁶. Popsané průmyslové aplikace jsou zejména zařízení na selektivní extrakci kovů z vod¹⁵.

7. Závěr

Membránové kontaktry jsou aparáty pro sdílení hmoty a oproti jinak běžně používaným kolonovým nebo míchaným zařízením představují výraznou úsporu energií, materiálu a místa a jsou tak ideálním technickým prostředkem pro intenzifikaci průmyslových procesů pro sdílení hmoty. Jejich hlavní výhodou oproti kolonovým nebo míchaným zařízením je zejména mnohem jednodušší celkové technické řešení bez nutnosti disperze fází mezi sebou. Tím odpadá i následná nutnost fáze oddělit. Díky tomu, že je jejich funkčnost nezávislá na gravitaci, lze v nich používat i kombinace látek, které by v zařízeních vyžadujících gravitační dělení fází nebyly možné a zároveň je možné umístit je jak horizontálně, tak vertikálně bez omezení jejich výkonu. Protože mají násobně větší povrch vztažený na objem zařízení, mají celkově mnohem menší nároky na prostor než konvenční zařízení. Díky této konstrukci byly od dob svého prvního představení jako konceptu vyzkoušeny pro mnoho různých aplikací zahrnujících odstraňování toxicitních látek z plynů a vod, zbavování rozpuštěných plynů pro účely výroby ultra čistých vod, nebo naopak sycení kapalin plynem ať už pro účely potravinářského průmyslu, nebo jako zařízení pro mimotělní oxysličování krve. Potenciál využití membránových kontaktorů v průmyslových aplikacích je proto velmi slibný.

LITERATURA

1. Van Gerven T., Stankiewicz A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2465 (2009).
2. Sgroi M., Vagliasindi F. G. A., Roccaro P.: *Curr. Opin. Environ. Sci.* 2, 20 (2018).
3. Geissdoerfer M., Savaget P., Bocken N. M. P., Hultink E. J.: *J. Clean. Prod.* 143, 757 (2017).
4. Hailemariam R. H., Woo Y. C., Damtie M. M., Kim B. C., Park K.-D., Choi J.-S.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 276, 102100 (2020).
5. Mallevialle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R.: *Water treatment membrane processes*. American Water Works Association, 1996.
6. Anis S. F., Hashaikeh R., Hilal N.: *Desalination* 452, 159 (2019).
7. Pabby A. K., Wickramasinghe S. R., Sirkar K. K., Sastre A.-M.: *Hollow Fiber Membrane Contactors: Module Fabrication, Design and Operation, and Potential Applications*. CRC Press, Boca Raton 2020.
8. Drioli E., Criscuoli A., Curcio E.: *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities*.

- Elsevier, Amsterdam 2011.
9. Sengupta A., Pittman R.: *Hand Book of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Application*, CRC Presss, New York 7 (2008).
 10. Pabby A. K., Sastre A. M.: *J. Membr. Sci.* 430, 263 (2013).
 11. Drioli E., Curcio E., Di Profio G.: *Chem. Eng. Res. Des.* 83, 223 (2005).
 12. Reed B. W., Semmens M. J., Cussler E. L., v knize: *Membrane Science and Technology* (Noble R. D., Stern S. A., ed.), 2. díl, str. 467. Elsevier, Amsterdam 1995.
 13. Gabelman A., Hwang S.-T.: *J. Membr. Sci.* 159, 61 (1999).
 14. Wan C. F., Yang T., Lipscomb G. G., Stookey D. J., Chung T.-S.: *J. Membr. Sci.* 538, 96 (2017).
 15. Klaassen R., Feron P., Jansen A.: *Desalination* 224, 81 (2008).
 16. Qi Z., Cussler E.: *J. Membr. Sci.* 23, 333 (1985).
 17. Zaidiza D. A., Belaissaoui B., Rode S., Favre E.: *Sep. Purif. Technol.* 188, 38 (2017).
 18. Kim B.-S., Harriott P.: *J. Colloid Interface Sci.* 115, 1 (1987).
 19. Yuan Y., Lee T. R., v knize: *Surface science techniques*, str. 3. Springer, Heidelberg 2013.
 20. Prasad R., Sirkar K.: *AIChE J.* 34, 177 (1988).
 21. Ulbricht M., Lakner G., Lakner J., Belafi-Bako K.: *Desalin. Water Treat.* 75, 253 (2017).
 22. Imai M., Furusaki S., Miyauchi T.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21, 421 (1982).
 23. Zhu Z., Hao Z., Shen Z., Chen J.: *J. Membr. Sci.* 250, 269 (2005).
 24. Ashrafizadeh S. N., Khorasani Z.: *Chem. Eng. J.* 162, 242 (2010).
 25. Iversen S. B., Bhatia V. K., Dam-Johansen K., Jons-son G.: *J. Membr. Sci.* 130, 205 (1997).
 26. Yang M. C., Cussler E.: *AIChE J.* 32, 1910 (1986).
 27. Skiens W., Lipps B., Clark M., McLain E.: *J. Biomed. Mater. Res.* 5, 135 (1971).
 28. Yang M.-C., Cussler E. L.: *J. Membr. Sci.* 42, 273 (1989).
 29. Nagase K., Kohori F., Sakai K., Nishide H.: *J. Membr. Sci.* 254, 207 (2005).
 30. Tai M., Chua I., Li K., Ng W., Teo W.: *J. Membr. Sci.* 87, 99 (1994).
 31. Banazadeh H., Mousavi S. M.: *Sep. Purif. Technol.* 193, 283 (2018).
 32. Gong Y., Wang Z., Wang S.: *Chem. Eng. Process.* 45, 652 (2006).
 33. Lee Y., Noble R. D., Yeom B.-Y., Park Y.-I., Lee K.-H.: *J. Membr. Sci.* 194, 57 (2001).
 34. Eslami S., Mousavi S. M., Danesh S., Banazadeh H.: *Adv. Eng. Softw.* 42, 612 (2011).
 35. Iliuta I., Bougie F., Iliuta M. C.: *AIChE J.* 61, 955 (2015).
 36. Cui Z., deMontigny D.: *Carbon Manage.* 4, 69 (2013).
 37. Ahmadi H., Hashemifard S., Ismail A.: *Chem. Eng. Res. Des.* 120, 218 (2017).
 38. Villeneuve K., Roizard D., Remigy J.-C., Iacono M., Rode S.: *Sep. Purif. Technol.* 199, 189 (2018).
 39. Liang C. Z., Chung T.-S.: *Sep. Purif. Technol.* 202, 345 (2018).
 40. Conger B. C., Barnes B. G., Sompayrac R. G., Paul H. L.: *41st International Conference on Environmental Systems*, 17–21 July 2011, Portland, Oregon.
 41. Semmens M. J., Qin R., Zander A.: *J. - Am. Water Works Assoc.* 81, 162 (1989).
 42. Cooney D. O., Jackson C. C.: *Chem. Eng. Commun.* 79, 153 (1989).
 43. Poddar T. K., Majumdar S., Sirkar K. K.: *J. Membr. Sci.* 120, 221 (1996).
 44. Dressler M.: *J. Chromatogr. A* 165, 167 (1979).
 45. Yun C. H., Prasad R., Sirkar K. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1709 (1992).
 46. Smith E., Hossain M. M.: *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2, 455 (2007).
 47. Lazarova Z., Syska B., Schügerl K.: *J. Membr. Sci.* 202, 151 (2002).
 48. Đorđević J. S., Vladisavljević G. T., Trtić-Petrović T. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 4861 (2014).
 49. Moreira V. R., Lebron Y. A. R., Amaral M. C. S.: *Chem. Eng. J.* 425, 130711 (2021).
 50. Bringas E., San Román M. F., Urtiaga A. M., Ortiz I.: *Int. J. Environ. Waste Manage.* 9, 201 (2012).
 51. Kamran Haghghi H., Irannajad M., Fortuny A., Sastre A. M.: *Miner. Eng.* 137, 344 (2019).
 52. Laso J., García V., Bringas E., Urtiaga A. M., Ortiz I.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 3218 (2015).
 53. Bey S., Criscuoli A., Figoli A., Leopold A., Simone S., Benamor M., Drioli E.: *Desalination* 264, 193 (2010).
 54. Matsumoto M., Shimauchi H., Kondo K., Nakashio F.: *Solvent Extr. Ion Exch.* 5, 301 (1987).
 55. Alexander P. R., Callahan R. W.: *J. Membr. Sci.* 35, 57 (1987).
 56. Yun C. H., Prasad R., Guha A. K., Sirkar K. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1186 (1993).

V. Durdák, M. Martinec, and R. Škarohlíd
(Department of Environmental Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague): **Membrane Contactors and Their Application Potential**

Nowadays, due to the scarcity of natural resources, there is more pressure on the reuse of materials and the application of circular economy principles. For this purpose, increasingly efficient and energy-saving technologies capable of extracting valuable raw materials from waste streams are needed, thus reducing energy and material dependence on primary resources. One such innovative technology is represented by membrane contactors, which enable mass sharing without the need for phase dispersion within each other, thus achieving lower operational and space requirements, as compared to conventional mass sharing devices (e.g. packed bed, tower column or stirred bed reactors). In addition, membrane contactors are very versatile and can be used not only for the recovery of valuable materials from waste streams in waste management processes (in particular recycling of metals or organ-

ics), but also as life-saving devices in biomedical applications (e.g. as extracorporeal blood oxygenation devices).

Keywords: membrane contactors, hollow fibers, membrane extraction, membrane absorption

• Durdák V., Martinec M., Škarohlíd R.: Chem. Listy 116, 35–41 (2022).

● <https://doi.org/10.54779/chl20220035>