

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Využití difuzní dialýzy pro regeneraci mořících lázní

Bakalářská práce

2022

Jonáš Kosub

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jonáš Kosub**
Osobní číslo: **C19158**
Studijní program: **B0588A130001 Chemie a technologie ochrany životního prostředí**
Téma práce: **Využití difuzní dialýzy pro regeneraci mořících lázní**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. V úvodní části stručně charakterizujte mořící lázně používané pro moření kovů.
2. Charakterizujte membránové procesy a vysvětlete princip a hlavní aplikace difuzní dialýzy.
3. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na využití difuzní dialýzy pro regeneraci kyselin z vyčerpaných mořících lázní a získané informace kriticky zhodnoťte.
4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Helena Bendová, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Využití difuzní dialýzy pro regeneraci mořících lázní jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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 vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnici Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 21. 6. 2022

Jonáš Kosub v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucí bakalářské práce Ing. Heleně Bendové, Ph.D. za cenné rady, vstřícný přístup a ochotu při vypracování této práce.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá možností využití difuzní dialýzy pro získání cenných složek z vyčerpaných mořících lázní. První kapitola stručně pojednává o procesu moření kovů. V druhé kapitole jsou představeny membránové procesy a způsoby výroby membrán. Poslední část práce se věnuje využití difuzní dialýzy a její kombinací s ostatními membránovými procesy ke zpracování mořících lázní.

KLÍČOVÁ SLOVA

moření kovů, regenerace kyselin, difuzní dialýza, elektrodialýza, integrované membránové procesy

TITLE

Spent pickling liquor regeneration using diffusion dialysis

ANNOTATION

This bachelor's thesis deals with the possibility of using diffusion dialysis to extract valuable components from spent pickling baths. The first chapter briefly discusses the metal pickling process. In the second chapter, membrane processes and membrane production methods are introduced. The last part of the thesis deals with the use of diffusion dialysis and its combination with other membrane processes to treat pickling baths.

KEYWORDS

metal pickling, acid regeneration, diffusion dialysis, electrodialysis, integrated membrane processes

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	8
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	9
ÚVOD.....	10
1 Moření kovů	11
1.1 Moření ocelí	12
1.1.1 Moření nelegovaných a nízkolegovaných ocelí.....	12
1.1.2 Moření vysokolegovaných ocelí	13
1.2 Likvidace mořících roztoků	14
2 Membránové procesy	16
2.1 Membránové materiály	19
2.2 Výroba membrán.....	20
2.3 Iontově výměnné membrány	21
2.4 Difuzní dialýza	22
3 Regenerace vyčerpaných mořících lázní	25
3.1 Využití DD pro regeneraci mořících lázní	26
3.2 Integrované procesy	27
3.2.1 Integrace DD s elektrodialýzou	28
3.2.2 Integrace DD s membránovou destilací	30
3.3 Difuzní dialýza v průmyslu	31
ZÁVĚR	35
POUŽITÁ LITERATURA.....	36

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Sváry ošetřené broušením (vlevo), leštěním (uprostřed) a mořením (vpravo) [3].	11
Obrázek 2: Schématické znázornění deskového modulu [11].	18
Obrázek 3: Schématické znázornění spirálně vinutého modulu [12].	19
Obrázek 4: Uspořádání dead-end (vlevo) a cross-flow (vpravo) [13].	19
Obrázek 5: Vnitřní struktura kationtově výměnné membrány [11].	21
Obrázek 6: Běžné aniontově vodivé funkční skupiny [14].	22
Obrázek 7: Schématické znázornění DD s aniontově výměnnou membránou [17].	23
Obrázek 8: Schéma protiproudého difuzního dialyzéru [24].	26
Obrázek 9: Schéma elektrodialýzy [25].	28
Obrázek 10: Integrace DD s elektrodialýzou a EDBM [17].	30
Obrázek 11: Integrace DD s MD [30].	31
Obrázek 12: Deskové moduly difuzních dialyzérů [31].	33
Obrázek 13: Vysokoobjemová jednotka pro difuzní dialýzu v sériovém zapojení [31].	34
Obrázek 14: Difuzní dialyzér se spirálově vinutými moduly [32].	34
Tabulka 1: Významné membránové procesy [11].	17
Tabulka 2: Koncentrace vybraných látek v roztoku po moření nerezové oceli [6].	25
Tabulka 3: Přehled modulů pro DD od společnosti Asahi Glass Co. [16].	32
Tabulka 4: Základní vlastnosti dialyzérů společnosti Mech-Chem Associates, Inc. [16].	33

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

BAT	Nejlepší dostupné techniky
BREF	Referenční dokumenty o nejlepších dostupných technikách
AM	Aniontově výměnná membrána
KM	Kationtově výměnná membrána
DD	Difuzní dialýza
EDBM	Elektrodialýza s bipolární membránou
BM	Bipolární membrána
MD	Membránová destilace

ÚVOD

Separace látek je jednou ze základních operací v chemickém, farmaceutickém i v těžkém průmyslu, kde je zapotřebí při výrobě produktů či při nakládání se vznikajícími odpadními vodami. Proto se hledají techniky, které poskytnou nejlepší výsledky za co nejnižších nákladů, dopadů na životní prostředí, spotřeby energie a materiálů. Stále častěji se tak využívají membránové technologie. Ty jsou schopny nejen intenzifikovat výrobní procesy, ale i převést výstupy na užitkovatelnou formu.

Při různých etapách výroby kovů a jejich úpravě se používá velké množství silných anorganických kyselin. To vede k vytváření vysoce kyselých odpadních vod s obsahem nebezpečných látek, se kterými je třeba náležitě nakládat. V těchto vodách se ale stále vyskytuje značné množství využitelných látek, které by z ekonomických i ekologických důvodů bylo vhodné získávat zpět.

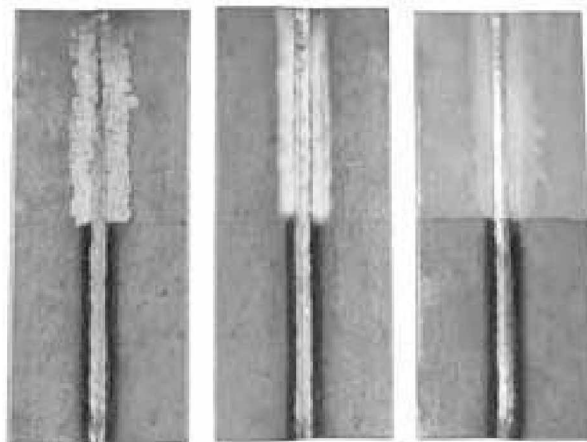
Se stále se zvyšující produkcí železných i neželezných kovů představuje jejich moření významný environmentální problém. Tento fakt podněcuje výzkum pro určení těch nejlepších metod a technik pro zpracování vyčerpaných mořících lázní. Jednou z nich by mohla být právě difuzní dialýza, která se díky nízké spotřebě energie a jednoduchosti jeví jako lukrativní způsob zpětného získávání některých chemických látek z vyčerpaných mořících lázní.

1 Moření kovů

Při výrobě jsou kovy často vystaveny vlivům jako jsou zvýšená teplota či mechanické namáhání během procesů souvisejících s jejich výrobou. Mezi ně patří např. tavení, kalení, žhání či válcování za tepla. Všechny tyto metody se provádějí za přístupu atmosférického kyslíku, a tak dochází ke vzniku vrstvy oxidů a nedokonalostí na povrchu kovu, které mohou vést k jeho nižší odolnosti vůči korozi. Vzniklé oxidické vrstvy neboli okuje, mají odlišnou tepelnou roztažnost, tvrdost a křehkost od matrice, a tak je nelze tvářením plasticky deformovat [1]. Pro získání jednotného vzhledu celého povrchu a obnovení korozivzdornosti kovu se používají mořicí činidla, jejichž mechanismus účinku závisí na volbě činidla a cílového kovu. K moření kovů lze aplikovat alkalické roztoky i roztoky silných kyselin. Ve většině případů se kvůli nízké rychlosti moření alkalické roztoky nepoužívají, a tak se tedy moří různými kyselinami – nejčastěji chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou a fluorovodíkovou [2].

Moření lze provádět postřikem, nanášením mořicí pasty/mořicího gelu anebo ponorem kovu do mořicí lázně. Před každým z těchto způsobů je nutné odstranit znečištění organického charakteru, a to vhodným odmašťovacím činidlem. Po dostatečně dlouhém působení musí být zbytky mořicího roztoku/gelu odstraněny z povrchu opláchnutím vodou, aby nedocházelo k rozpouštění nadměrného množství kovu [3].

Na obrázku 1 je vizuální srovnání svárů na oceli ošetřených mechanickými metodami (broušení, leštění) a mořením, tzn. chemickou metodou, která poskytuje lépe vypadající produkt. Jeho povrch je poté méně drsný nežli po ošetření broušením či leštěním a je tedy



Obrázek 1: Sváry ošetřené broušením (vlevo), leštěním (uprostřed) a mořením (vpravo) [3]

méně náchylný pro další znečištění. Zároveň je tak umožněno řádné nanášení nátěrů, které zajišťují odolnost proti vnějším vlivům, což je důležité zejména pro oceli málo odolné vůči korozi [3].

Doba moření závisí na mnoha faktorech, mezi které patří koncentrace a teplota mořícího roztoku, složení mořeného kovu i použité kyseliny nebo její směsi. Během ponoru do lázně je také nutné provádět cirkulaci kyseliny, aby docházelo k její dokonalé homogenizaci. Při postupně se zvyšujícím obsahu solí a vyčerpávání mořící kyseliny dochází k významnému zpomalování moření. Za určitou dobu již proces probíhá velmi pomalu a je nutno se solí zbavit a obnovit koncentraci mořící kyseliny [2].

1.1 Moření ocelí

Již dlouhou dobu patří ocel mezi jednu z nejpoužívanějších slitin a má často i nenahraditelnou roli ve stavebnictví, automobilovém či strojírenském průmyslu. Vyrábí se z ní velké množství dopravních prostředků, armatur i náradí a díky své nízké ceně, hojnému zastoupení železa v zemské kůře a univerzálnosti nachází uplatnění v mnoha dalších lidských činnostech.

Nejvhodnější dělení ocelí pro tuto práci je dle chemického složení, a to na legované a nelegované. Oceli nelegované jsou složeny převážně z železa a uhlíku v různých poměrech, také se jim někdy říká uhlíkové oceli (obsah uhlíku je ale vždy menší než 2,14 hm. %). Jejich vlastnosti mohou být ovlivněny i stopovými prvky, které jsou jejich významnou součástí. Jsou to síra, křemík, mangan, fosfor či další, které pochází z výchozí suroviny šrotu či rudy. Méně často pak dochází k jejich včlenění v procesu výroby kontaminací [4].

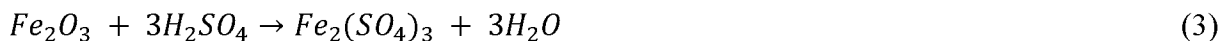
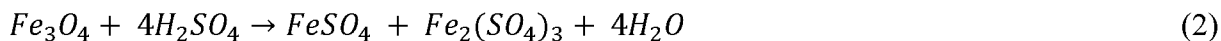
V legovaných ocelích se kromě železa a uhlíku vyskytují ve významné míře (obvykle do 30 hm. %) také legující prvky – nejčastěji chrom, mangan, nikl či molybden [5]. Jejich přídavek je nutný z hlediska fyzikálních, mechanických i chemických nároků na výrobek.

1.1.1 Moření nelegovaných a nízkolegovaných ocelí

Ačkoliv je možné k moření použít některé organické kyseliny jako kyselina citrónová nebo vinná, nebývá to časté. Oceli s obsahem legujících prvků asi do 10 hm. % se moří pomocí kyseliny sírové (při koncentraci 20-25 % a teplotách 95-100 °C) nebo chlorovodíkové (při koncentraci 15-20 % a teplotách 60-70 °C) [6].

Mechanismus působení kyseliny sírové se vysvětluje jejím průnikem přes praskliny nečistot pokrývajících povrch kovu. Zde reaguje za vzniku vodíku, který tím, jak uniká, rozrušuje

oxidickou vrstvu [2]. Zároveň tyto oxidy reagují s kyselinou za vzniku příslušných solí dle rovnic (1) až (3) [6].



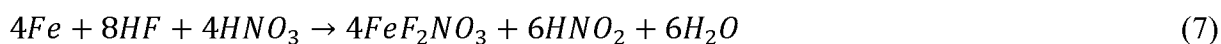
Při použití kyseliny chlorovodíkové je mechanismus obdobný, a tak opět vzniká příslušná sůl dle rovnic (4) až (6) [6].



Obě kyseliny reagují se samotným kovem, a tak se přidávají inhibitory, které snižují jeho ztrátu až o 99 %. Zároveň snižují riziko tzv. důlkové koroze a předchází nadměrnému leptání výrobku [2].

1.1.2 Moření vysokolegovaných ocelí

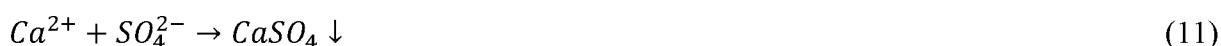
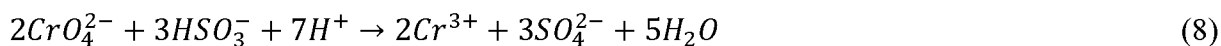
Moření vysokolegovaných ocelí se na rozdíl od moření nízkolegovaných a nelegovaných provádí zejména pro obnovení korozivzdornosti. V průběhu žihání může docházet na povrchu oceli ke snížení koncentrace chromu, jehož oxid ji pokrývá. Vznikají tak zóny ochuzené o chrom, které je nutné odstranit. Realizuje se to mořicí směsí kyseliny dusičné a fluorovodíkové v koncentracích cca. 90–160 g/l HNO_3 a 10–40 g/l HF. Tato směs rozpouští ochuzenou zónu dle rovnice (7) [6].



K urychlení moření v kyselinách se předřazují postupy, které způsobují chemické nebo fyzikální změny okraje. Mezi tyto postupy patří mechanické odokujení, elektrolýza v roztocích Na_2SO_4 , NaOH, H_2SO_4 či elektrolýza v taveninách NaOH, KOH. Lze pak provádět moření za nižších teplot nebo s méně koncentrovanými kyselinami. Tím, že mořený kov nebude vystaven tak intenzivnímu působení kyseliny, dojde ke snížení hmotnostního úbytku při rozpouštění základního kovu [1].

1.2 Likvidace mořících roztoků

Zdaleka nejrozšířenější způsob likvidace vyčerpaných mořících roztoků z výroby nerezové oceli je neutralizace pomocí vápna či jiné dobře dostupné a levné zásadité látky. Předtím je ale nutno pro roztoky s obsahem šestimocného chromu přidat redukční činidlo, které jej převede na trojmocné. V případě přidavku NaHSO_3 jako redukčního činidla probíhá reakce dle rovnice (8). Neutralizační krok vystihují reakce (9) až (11), kde F^- a SO_4^{2-} přítomné v roztoku se sráží Ca^{2+} ionty na jejich málo rozpustné soli, které pak tvoří značnou část kalu. V něm jsou pak obsažené i kovy ve formě hydroxidů $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Ni}(\text{OH})_2$, které vznikají postupným zvyšováním pH až na hodnotu okolo 10. Běžné množství kovů v takovém kalu je poté asi 15–25 hm. %. Jejich možné další využití ale limituje vysoký obsah fluoru a síry [7].



Vznikající kaly po odstranění přebytečné vody bývají odvezeny na skládku s nebezpečnými odpady, kde představují významnou zátěž pro životní prostředí. Následně se mohou uvolňovat do půdy a také do povrchových vod. I když alternativních řešení zpracování kalů s vysokým obsahem kovů přibývá, skládkování je doposud jedna z ekonomicky nejvýhodnějších metod, a to navzdory vysokým poplatkům za uložení nebezpečného odpadu na skládku [8].

Vysoké množství žádaných látek ve vyčerpaných roztocích vede ke snaze je získat zpět, a tak ani z ekonomického hlediska není neutralizace jedním z nejvhodnějších řešení tohoto problému. Tímto procesem dochází ke ztrátě kyselin, na jejichž zneutralizování je potřeba velké množství vápna. To se musí přidávat v přebytku kvůli lepší tvorbě hydroxidů kovů. Při nakládání s tímto nebezpečným odpadem je tedy používáno velké množství chemikálií. Získávání jednotlivých kovů pomocí srážení je složité, a to kvůli vysoké koncentraci Fe^{2+} iontů v roztoku, které znečišťují sraženiny žádanějších dražších kovů. Dnes známé postupy oddělování jednotlivých kovů z těchto roztoků pomocí srážení tedy nejsou výdělečné [6].

Stojí také za zmínku, že neutralizace vyčerpaných mořících lázní nesplňuje požadavky na BAT (nejlepší dostupné techniky) [9].

„Dostupnými technikami se rozumí techniky vyvinuté v měřítku umožňujícím zavedení v příslušném průmyslovém odvětví za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek s ohledem na náklady a přínosy, pokud jsou provozovateli zařízení za rozumných podmínek dostupné bez ohledu na to, zda jsou používány nebo vyráběny v České republice.“ [10]

Tento koncept tedy zohledňuje i ekonomické hledisko provozů. Neutralizační způsob nakládání s vyčerpanými mořícími lázněmi ale nespadá pod „nejlepší dostupnou techniku“ z toho důvodu, že není dosaženo vysoké úrovně ochrany životního prostředí jako celku. Spotřebovává vysoké množství chemikálií pro zpracování roztoku za tvorby nebezpečného odpadu.

Mezi další metody aplikované pro nakládání s odpady z moření kovů patří tepelný rozklad, extrakce rozpouštědlem, krystalizace či elektromembránové procesy [9]. Lze předpokládat, že v nadcházejících letech přibudou v BAT technologie, které jsou schopny regenerovat nejen kyseliny, ale i soli kovů.

2 Membránové procesy

V době, kdy dochází k postupnému vyčerpávání surovinových zdrojů, potřebě ochrany životního prostředí a zvětšující se energetické náročnosti žití na dosavadní či stále se zlepšující životní úrovni, se častěji skloňuje pojem membránové procesy v souvislosti s možným řešením všech těchto problémů. Nacházejí uplatnění v chemickém, petrochemickém, potravinářském nebo i ve farmaceutickém průmyslu. Tyto procesy jsou součástí referenčních dokumentů BREF v mnoha bodech a je pravděpodobné, že jejich výskyt zde bude do budoucna ještě četnější. Bývají energeticky nenáročné, což je dáno faktem, že až na několik výjimek při separaci nedochází ke změně fází. Často jsou to kontinuální procesy vyžadující přerušení pouze za výjimečných situací (membrány tak nejsou vystaveny drasticky se měnícím podmínkám, což prodlužuje jejich životnost). Všechny membránové procesy se provádí za použití membrán, což jsou fyzické přepážky umožňující, popř. usnadňující průchod pouze některým druhům látek, zatímco zbytku jej znemožňují. Separace probíhá až po vystavení hnací síle procesu, která má za následek pohyb částic v určitém směru. Poskytuje tak způsob pro separaci na základě rozlišných vlastností, a to různými mechanismy, které se mohou i kombinovat. Tyto mechanismy jsou:

- Síťový mechanismus (dělení na základě různých velikostí částic směsi)
- Elektrochemické interakce (mezi membránou a částicemi směsi)
- Mechanismus rozpouštění-difuze (dělení na základě různé afinity částic směsi k membráně)

Proud přestupující přes membránu se nazývá permeát. Koncentrát nebo retentát je zase proud, který přes membránu neprochází. Není dané, který z nich je požadovaným produktem. To záleží na technologii a mechanismu provedení, což je závislé na mnoha dalších faktorech, jako je zejména složení výchozí směsi nebo na separačních podmínkách. Vybrané membránové procesy jsou uvedeny i s některými aplikacemi v tabulce 1 [11].

První čtyři procesy uvedené v tabulce 1, tedy mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza se řadí do skupiny tlakových membránových procesů. Jejich hnací silou je tlakový rozdíl mezi oblastmi nad a pod membránou. Tento tlakový rozdíl se v uvedené řadě zvětšuje, aby bylo docíleno dostatečného průtoku permeátu, jelikož směrem k reverzní osmóze klesá velikost pórů membrány, čímž se zvyšuje hydrodynamický odpor. Orientačně bývá u mikrofiltrace rozdíl tlaků od 0,1 do 2 bar, u reverzní osmózy až 100 bar [12]. Nejen

u tlakových membránových procesů je ale často nutná předúprava zpracovávaných roztoků, jako je odstranění nerozpuštěných částic filtrací nebo chemickou cestou (koagulací, flokulací). Snižuje se tak riziko zanášení membrán a není nutné je tak často měnit nebo čistit.

Tabulka 1: Významné membránové procesy [11]

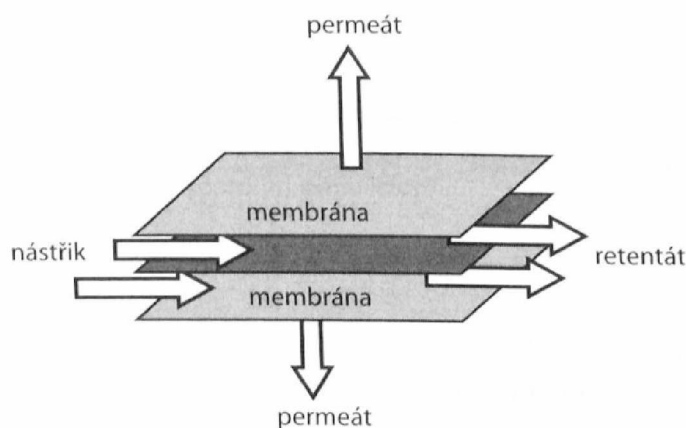
Proces	Mechanismus dělicího účinku	Hnací síla	Některé aplikace
Mikrofiltrace	sítový efekt	tlakový rozdíl	čištění a sterilizace ovocných šťáv
Ultrafiltrace	sítový efekt	tlakový rozdíl	zahušťování bílkovin, zpracování syrovátky
Nanofiltrace	kombinace mechanismů rozpouštění–difuze, sítového efektu a odpuzování molekul s elektrickým nábojem materiálem membrány	tlakový rozdíl	změkčování vody, čištění odpadních vod z galvanizoven, textilního a papírenského průmyslu
Reverzní osmóza	rozpouštění–difuze	tlakový rozdíl	výroba pitné vody odsolováním
Separace plynů a par	rozpouštění–difuze	tlakový rozdíl	odstraňování par ze vzduchu
Pervaporace	rozpouštění–difuze	rozdíl parciálních tlaků složky směsi	dělení azeotropických směsí
Dialýza	sítový efekt	koncentrační rozdíl rozpuštěných látek	hemodialýza
Elektrodialýza	interakce mezi molekulami s elektrickým nábojem a membránami s elektrickým nábojem	rozdíl elektrických potenciálů	odsolování vody a vodných roztoků

Membránové procesy neposkytují dokonalé dělení, a tak je jedním z důležitých sledovaných parametrů membrán selektivita. Ta vyjadřuje schopnost membrány propouštět danou látku a je dána zejména velikostí jejich pórů (u porézních membrán). Ty samozřejmě nejsou od výroby po celém povrchu membrány stejné, a i vlivem mechanického či chemického poškození může dojít k nedokonalostem, a také proto se selektivita stanovuje experimentálně. Kvantitativně se selektivita vyjadřuje pomocí retenčního koeficientu nebo pomocí separačního faktoru [11].

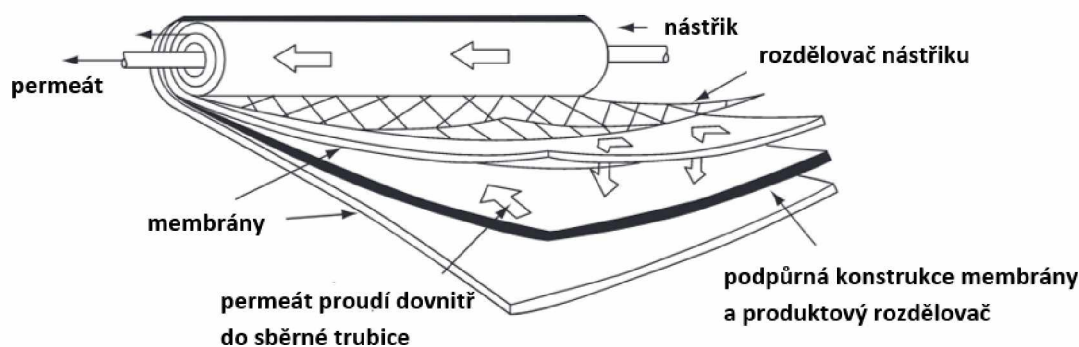
Kromě selektivity se u některých membrán určuje i mnoho dalších vlastností důležitých pro scaling-up, a to např. iontově výměnná kapacita, iontová vodivost, bobtnavost nebo propustnost. Iontově výměnná kapacita, udávající množství výměnných skupin v membráně, do určité míry ovlivňuje iontovou vodivost membrány. Bobtnavost je ukazatel, který vyjadřuje schopnost membrány pojmout rozpouštědlo [11]. Dochází tak ke zvětšování jejího objemu, což by v určitých podmínkách mohlo vést ke snížení odolnosti vůči namáhání nebo až ke zničení membrány.

K urychlení dělicího procesu dochází mimo jiné i zvětšením aktivního povrchu membrány, což je dnes zřejmě nejvýznamnější limitující faktor při snaze uplatnit membránové procesy v mnoha průmyslových výroбах (zejména pro procesy jejichž hnací síla je koncentrační gradient rozpuštěných látek nad a pod membránou, spoléhají se tedy na pouhou difuzi složek skrz membránu). Při navrhování se tak klade důraz na co nejintenzivnější styk nástřiku s membránou, čehož je docíleno různým technologickým uspořádáním membrán v takzvaném membránovém modulu. Mezi moduly s nejvyšší plochou membrán patří moduly s dutými vlákny a spirálně vinuté. I když mají větší tendenci se zanášet a nejsou tak snadno čistitelné jako deskové či trubkové moduly, jsou tyto nevýhody kompenzovány nižšími náklady na získanou jednotku permeátu [11]. Schéma deskového a spirálně vinutého modulu je zřejmé z obrázků 2 a 3.

U spirálně vinutého modulu přitéká nástřik podélně a permeát se po spirálové dráze dostává až ke sběrné trubici, kterou je odváděn pryč. Jejich výhoda je dobrý poměr membránové plochy k objemu zařízení (asi 300–1 000 m² na 1 m³). V průmyslovém použití je časté tyto moduly zapojovat sériově za sebou [11].

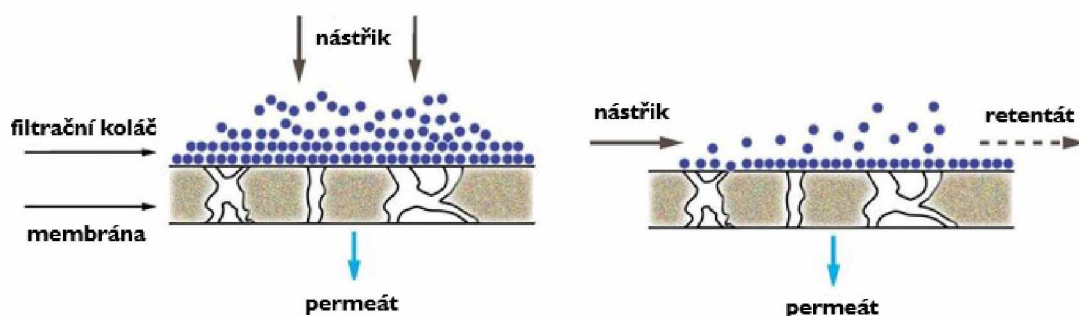


Obrázek 2: Schématické znázornění deskového modulu [11]



Obrázek 3: Schématické znázornění spirálně vinutého modulu [12]

U membránových procesů je běžné přivádět nástrík v uspořádání cross-flow, jelikož je nežádoucí, aby docházelo k nadměrné tvorbě filtračního koláče, který se poměrně snadno tvoří při uspořádání dead-end, kdy je nástrík přiváděn kolmo na membránu. Tato vrstva filtračního koláče znesnadňuje separaci, zvyšuje tlakové ztráty a musí se odstranit při odstavení zařízení, což znamená zvýšení nákladů na obsluhu, možné poškození membrány při čištění a také ztracený čas. Jak se částice zadržované membránou u obou uspořádání chovají, znázorňuje obrázek 4. Při provedení způsobem cross-flow je nástrík přiváděn podél membrány, což výrazně omezuje vytváření filtračního koláče a umožňuje tak provádět proces kontinuálně po delší čas [13].



Obrázek 4: Uspořádání dead-end (vlevo) a cross-flow (vpravo) [13]

2.1 Membránové materiály

Na membrány je kladena řada nároků, a tak probíhá snaha o inovace v oblasti výroby nových membrán, které by obstály dnešním požadavkům. Spíše než na membrány univerzálně použitelné při velké řadě procesů, se snaha soustředí na vývoj membrán s co nejlepšími vlastnostmi pro danou potřebu. Je to dáno tím, že při různých aplikacích jsou na ně kladeny

i diametrálně odlišné požadavky, přičemž všechny z nich musí být splněny. Navíc některé z těchto vlastností mohou působit protichůdně [11].

Zdaleka nejrozšířenější materiál používaný pro výrobu komerčních membrán jsou polymery. Ty jsou známy svou odolností a jdou poměrně jednoduše vyrobit, resp. je jejich výroba technologicky dobře zvládnutá. Pro výrobu polymerních membrán je ale také důležitá jejich schopnost tvořit tenké fólie či dutá vlákna. I když v těchto formách mívají zhoršené mechanické a chemické vlastnosti než při standardním použití, kdy jsou robustnější, existuje velké množství polymerních membrán, které se dnes komerčně využívají. Jsou to membrány vyrobené z polypropylenu (PP), polykarbonátu (PC), polyetherketonu (PEEK), polyimidu (PI), polysulfonu (PSU), polyethersulfonu (PES), celulózy, acetátů celulózy (CA) či z mnoha dalších polymerů. Membrány z PEEK jsou vysoce odolné vůči tepelnému namáhání a působení agresivních chemických látek. Celulóza a acetáty celulózy jsou materiály stabilní pouze v úzkém rozpětí pH, slouží ale pro výrobu membrán pro mikrofiltraci, ultrafiltraci, reverzní osmózu nebo dialýzu díky skvělým hydrofilním vlastnostem [12]. Každý z těchto materiálů má své výhody a nevýhody při použití jako materiál membrány, a tak nacházejí uplatnění ve všemožných technologiích, kde slouží pro separaci různých směsí.

2.2 Výroba membrán

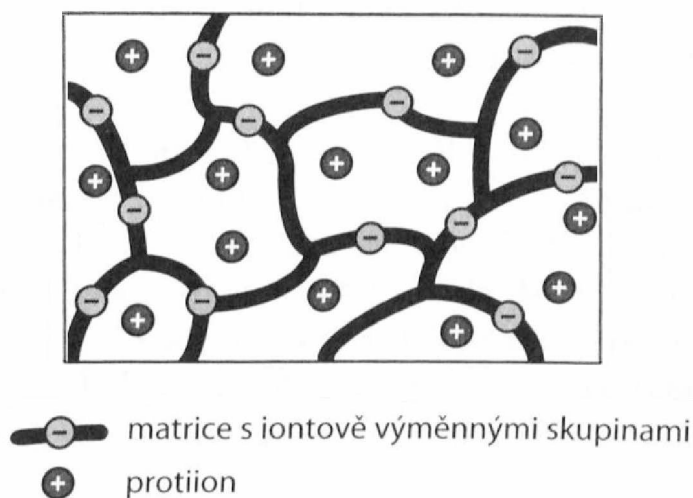
Existuje mnoho způsobů výroby různorodých membrán, což je dáno intenzivním výzkumem v této oblasti. Každý z nich může mít variace za účelem vytvoření membrány s nevhodnějšími vlastnostmi pro konkrétní použití, a tak jsou uvedeny pouze některé z možných příprav membrán v uspořádání tenké fólie.

Pro zvýšenou mechanickou odolnost, která je potřebná nejen pro tlakové membránové procesy, bývají často membrány v uspořádání tenké fólie vyrobeny jako kompozitní. Při výrobě kompozitní membrány, kde je selektivní vrstva pouze ta nejsvrchnější s nejmenšími póry, se hotový polymer vyrobený například strečováním nanáší na mikroporézní nosič, nebo se na jeho povrchu nechají zreagovat monomerní jednotky za vzniku daného polymeru. Strečování označuje metodu, při které se polymer napíná, a tak v něm dochází k tvorbě prasklin. U druhého zmiňovaného způsobu je nutná tepelná úprava (sintrování), která vede k pevnému propojení mezi selektivní a podpůrnou vrstvou membrány. Vhodnou volbou reakčních podmínek, reaktantů a jejich koncentrací lze vytvořit porézní membránu o požadovaných vlastnostech [12].

2.3 Iontově výměnné membrány

Iontově výměnné membrány jsou zvláštní tím, že je v jejich vnitřní struktuře zabudována imobilizovaná funkční skupina, která je ve vodném prostředí disociovaná. Ionty vázané v matici membrány mají buď záporný nebo kladný náboj, a tak umožňují selektivní transport částic s příslušným (opačným) nábojem. V membráně ale zároveň musí být přítomny tzv. protiionty, které svou opačnou polaritou kompenzují náboj fixovaných funkčních skupin v membráně. Ty se mohou v polymerním materiálu volně pohybovat, a jsou tedy mobilní [11].

Existují dva druhy iontově výměnných membrán, které se liší podle polaridy procházejících iontů, a to kationtově a aniontově výměnné. Kationtově výměnné membrány mají ve své struktuře záporně nabitě skupiny jako $-SO_3^-$, $-COO^-$, či různé fosfoskupiny umožňují selektivní transport kationtům obsaženým v nástřiku. Jejich struktura je na obrázku 5. Aniontově výměnné membrány zase pomáhají transportovat anionty z nástřiku do permeátu tím, že nesou skupiny s kladným nábojem, jako jsou kvartérní amoniové skupiny [14].

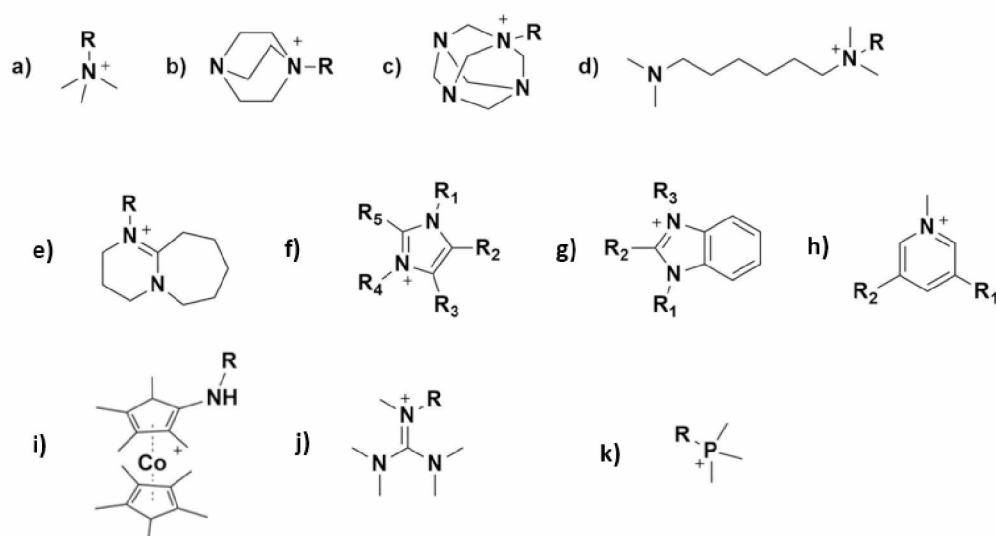


Obrázek 5: Vnitřní struktura kationtově výměnné membrány [11]

Výroba iontově výměnných membrán je často realizována metodou inverze fází, kde se vhodný polymer rozpustí ve vysoce polárním rozpouštědle. Po odlití roztoku do formy je rozpouštědlo odpařeno a vzniká tak výsledný produkt. Pro přípravu lze použít i jiné techniky, které vedou ke vzniku membrán s lepšími vlastnostmi. Jako příklad mohou sloužit membrány vzniklé mísením polymerů, čímž je možno předejít nedostatkům jedné z komponent [14].

Během vývoje nových aniontově výměnných membrán se klade důraz zejména na jejich aniontovou vodivost, chemickou stabilitu a rozměrovou stálost. Na tyto vlastnosti mají vliv parametry jako jsou druh funkční skupiny a tvar polymeru, na kterém jsou navázané. Některé z těchto funkčních skupin jsou uvedeny na obrázku 6. Deriváty imidazolu se těší významnému zájmu díky své jednoduché přípravě, podobně jako membrány s fosfoniovými kationty. Díky své vysoké stabilitě se zkoumají i aniontově výměnné membrány na bázi kovových kationtů [14].

Pomocí procesu sol-gel se autorům práce [15] podařilo vytvořit aniontově výměnnou membránu navázáním prekurzoru se dvěma kvartérními amoniiovými skupinami na nosnou strukturu polyvinylalkoholu. Její chování pak sledovali v systému HCl s FeCl₂ pro její možné využití při regeneraci kyselin difúzní dialýzou. Takto připravená membrána se ukázala jako dostatečně mechanicky odolná a měla několikanásobně vyšší separační faktor a permeabilitu H⁺ iontů než komerčně dostupné membrány typu DF-120.



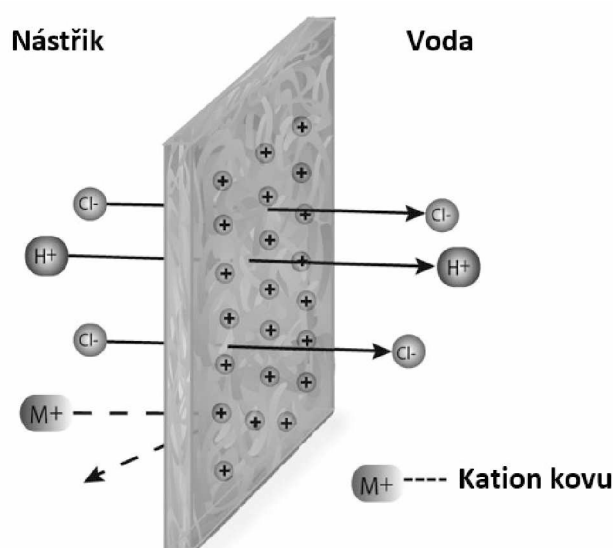
Obrázek 6: Běžné aniontově vodivé funkční skupiny [14]

2.4 Difúzní dialýza

Během dialýzy dochází k transportu molekul skrz membránu vlivem rozdílu koncentrací dané složky v nástríku a permeátu. Dělení pak spočívá v různé rychlosti difuze složek k semipermeabilní membráně a skrz ni. To je využíváno nejhojněji při čištění krve u pacientů, kterým nefungují správně ledviny. Dialýza tedy nahrazuje jejich funkci, tzn. odstraňuje odpadní látky z krve. Při difúzní dialýze (DD) se pro selektivní separaci užívá iontově výměnných membrán, což je jediný rozdíl oproti klasické dialýze. Během separace je

zachována elektroneutralita roztoků po obou stranách membrány tím, že přes ní prochází i ionty s nábojem stejným, jako je v její vnitřní struktuře (nejčastěji malé mobilní ionty s nízkým mocenstvím – např. H^+ či OH^-). Vstupní proud se pak u dialýzy dělí na difuzát transportovaný skrz membránu a dialyzát – proud membránou zadržovaný [16].

Princip DD popisuje obrázek 7, v němž aniontově výměnná membrána odděluje roztok vody od roztoku HCl s kovovými kationty. Je zde tedy ustanoven koncentrační gradient. Kvůli odpuzivým silám je značně ztížen průchod kationtů, zatímco Cl^- prochází snadno. Membránou se transportují i H^+ ionty, a to díky svému malému náboji, velikosti a vyšší mobilitě. Je tak zachována elektroneutralita celého procesu [17].



Obrázek 7: Schématické znázornění DD s aniontově výměnnou membránou [17]

Pro zjišťování základních informací o průběhu dialýzy ji lze experimentálně provést ve vsádkové dvoukomorové cele. První cela se naplní roztokem o známém složení a objemu. Druhá cela se naplní známým množstvím stripovacího činidla, což je nejčastěji destilovaná voda. Obě cely jsou po celou dobu experimentu míchány. Intenzita promíchávání je v obou celách stejná (stejná míchadla mají stejnou frekvenci otáčení). Vlivem rozdílných koncentrací složek v celách dojde k postupnému transportu hmoty z cely 1 do cely 2. Toto se tedy bude dít do ustanovení rovnováhy, která je charakterizovaná stejnými koncentracemi složky v obou roztocích. Jedním z výstupů tohoto experimentu je zjištění úhrnných dialyzačních koeficientů. Ty mohou sloužit pro určení separačního faktoru α , který se v případě, že v surovině byly dvě složky (např. kyselina a sůl), spočítá dle rovnice (12). K_A a K_B představují úhrnné dialyzační koeficienty kyseliny (A) a soli (B). Tento faktor popisující separační proces je závislý na koncentraci jednotlivých složek v surovině [11].

$$\alpha = \frac{K_A}{K_B} \quad (12)$$

Při průmyslových aplikacích probíhá separace v difuzních dialyzérech. Ty se konstrukčně podobají kalolisům či deskovým výměníkům tepla. V nich zpracovávaná surovina a stripovací činidlo procházejí v protiproudém uspořádání. Využití DD spočívá zejména v oddělování kyselin od jejich solí, lze tak získávat odpadní kyseliny z moření ocelí, rafinace kovů nebo galvanického pokovování [11].

Při výrobě jedné tuny vanadu z kamenného uhlí vzniká okolo 120 m³ kyselého odpadního roztoku, ke kterému se běžně přidává vodný roztok amoniaku pro neutralizaci. V tomto roztoku se nachází zejména soli FeSO₄ či VOSO₄. Pomocí DD lze v tomto systému regenerovat velké množství H₂SO₄, která se vrací do procesu [18].

Během výroby mědi bývají generovány kyselé mořící roztoky obsahující H₂SO₄ spolu s arsenem, zinkem, železem a kadmíem. Místo jejich neutralizací vápnem lze odpadní kyselinu sírovou získat zpět použitím DD. Autoři práce [19] využili aniontově výměnné membrány Neosepta-AFX, díky kterým regenerovali 67 % H₂SO₄. Membránou se transportovalo méně, než 15 % z celkového množství kovů v nástřiku. Jedinou výjimku představoval arsen, který se v roztoku vyskytuje v elektricky neutrálních molekulách H₃AsO₃ a H₃AsO₄. Až 39 % arsenu se tak transportovalo do difuzátu.

Často zkoumaná je aplikace aniontově výměnných membrán pro oddělení HCl od FeCl₂ a ZnCl₂. Takovéto roztoky vznikají při moření ocelí. V roztoku se nacházejí ale i záporně nabitě komplexy chloru se zinkem, které mají tendenci procházet membránou. Ty pak snižují účinnost regenerace HCl. Díky tomu, že koncentrace zinku je v roztoku poměrně nízká, tak lze difuzát využít zpět do procesu moření [20].

Další možné využití DD navrhli autoři [21]. Ti se zabývali odstraněním halogenidů z vyčerpaného elektrolytu síranu zinečnatého z elektrolytické výroby zinku. Tento elektrolyt se recirkuluje, a tak se postupně zvyšuje koncentrace iontů, které negativně ovlivňují proces. Jsou to zejména F⁻ a Cl⁻. Díky tomu, že úhrnný dialyzační koeficient Cl⁻ je 3,1x větší, než HSO₄⁻, lze je pomocí aniontově výměnných membrán separovat. Autoři tak dokázali odstranit 50–70 % Cl⁻ a 30–42 % F⁻ se zanedbatelnou ztrátou zinku.

3 Regenerace vyčerpaných mořících lázní

Výrobou a povrchovými úpravami ocelí, zinku, mědi a jejich slitin vzniká velké množství vod s různými nebezpečnými vlastnostmi. Zvláštní riziko představuje moření především nerezových ocelí, jejichž produkce stále roste po celém světě. Z celkově vyrobených 56 milionů tun v roce 2021 pochází právě 30 milionů tun z Číny, kde odhadem 2,5–5 % z tohoto čísla tvoří vyčerpané mořící lázně. V Číně samotné jich tedy vzniká každoročně přes 750 000 tun [22]. Ty představují zdravotní riziko a jsou zdrojem významného znečištění životního prostředí zejména kvůli vysokému obsahu toxických kovů, čehož si všímají i kontrolní orgány EU, ČR i ostatních zemí. Postupně zpřísňují legislativu pro vypouštění odpadů z různorodých lidských činností, mezi které patří i průmyslová výroba kovů. Průměrné koncentrace některých z nebezpečných látek obsažených ve vyčerpaném mořícím roztoku jsou uvedeny v tabulce 2. V závislosti na mořeném kovu se složení roztoku mění. Často zde ale bývají přítomny i různá organická rozpouštědla použitá k odmašťování povrchů. Ta se při vysokotlakém oplachování smyla do vyčerpané mořící lázně.

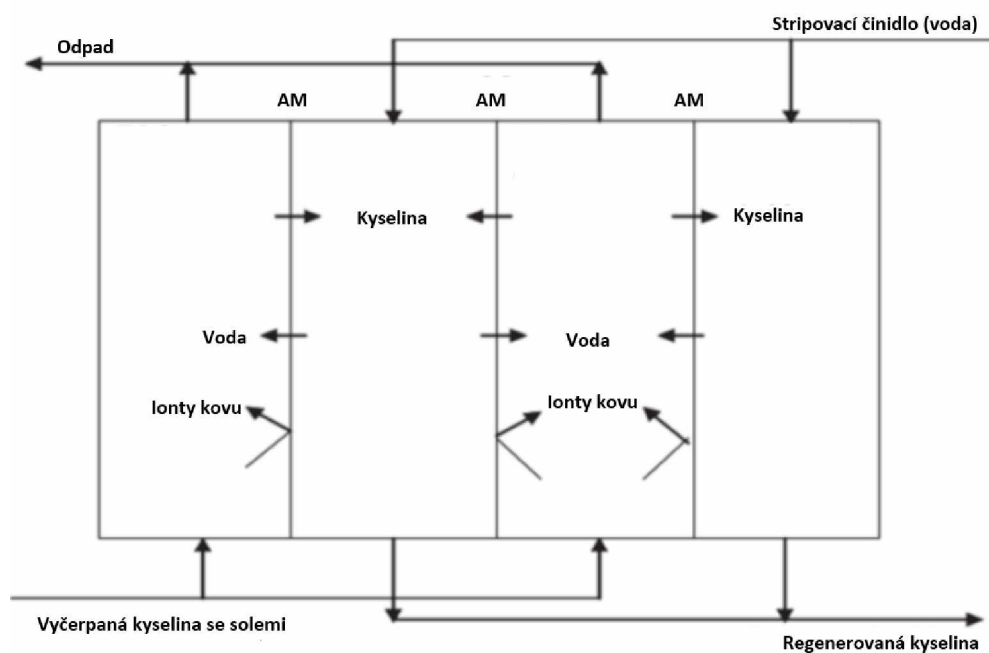
Tabulka 2: Koncentrace vybraných látek v roztoku po moření nerezové oceli [6]

Látka	Koncentrace [ppm]
Kyanidy	4,6
Arsen	5,8
Kadmium	0,43
Chrom celkem	12 400
<i>trojmocný</i>	6 690
<i>šestimocný</i>	19
Olovo	1 500
Nikl	10 450

Se zvyšující se poptávkou a cenou různých kovů i kyselin obsažených ve vyčerpaných mořících lázních je kladen důraz na jejich zpětné získávání, což mimo environmentálního hlediska přispěje i k hospodárnosti celého procesu. Získané kyseliny se pak mohou po regeneraci vracet zpět do mořících lázní. Některé zpracovatelské procesy vedoucí k získání kovů z odpadního proudu by mohly být implementovány za předpokladu dostatečného zahuštění těchto roztoků z důvodů vyššího výtěžku a nižší energetické náročnosti. Snaha je zejména o získání niklu či chromu, jejichž ložiska se postupně vyčerpávají neustálou těžbou. Poptávka po nich je zejména kvůli produkci nerezové oceli [7].

3.1 Využití DD pro regeneraci mořících lázní

DD je schopna oddělit kyseliny či zásady od jejich solí, a protože proces probíhá samovolně, není třeba pro vlastní separaci dodávat energii. Ta je potřeba pouze pro pohánění čerpadel zajišťujících dopravu kapalin (vstupních a výstupních proudů) do zařízení. Difuzní dialyzéry jsou navíc zařízení poměrně jednoduchá, jak jde vidět na obrázku 8, a tak nejsou složité na údržbu. Díky tomu, že se jedná o membránový proces, tak při separaci nejsou vpravovány další látky, které by zvýšily provozní cenu technologie a produkci odpadů. Největší výdaje zde spočívají v nákladech na samotné membrány a samozřejmě i na předúpravu nástřiku, která je nutná z hlediska prodloužení životnosti membrán. Díky tomu nedochází k výraznému zanášení a jejich životnost je často v rozmezích 3–5 let [9]. Výstupem DD jsou zde dva proudy. Jeden odpadní s kovy a zbytkovou kyselinou k neutralizaci, a jeden se zředěnou regenerovanou kyselinou. Vlivem nedokonalostí membránou prochází určité množství iontů kovů (okolo 5 % z celku). Takovéto množství ale nijak výrazně neinhibuje moření a po přidavku čerstvé kyseliny do regenerovaného roztoku v něm lze pokračovat [23].



Obrázek 8: Schéma protiproudého difuzního dialyzéru [24]

Pro regeneraci co největšího množství kyseliny pomocí DD je žádoucí, aby separace probíhala za vyšších teplot, kdy viskozita rozpouštědla klesá a klade tak menší odpor vůči pohybu iontů. Vysoké teploty ale způsobují zrychlené opotřebování membrán, které jsou navíc v silně kyselém prostředí, a tak se často musí mořící roztoky chladit před vstupem do difuzního dialyzéru.

Iontově výměnné membrány používané pro regeneraci mořicích lázní musí být kvůli přítomnosti silných kyselin stále v nízkých oblastech pH. Toto je jeden z hlavních důvodů poměrně výrazně omezeného výběru membránových materiálů. Pro aniontově výměnné membrány se také musí najít kompromis mezi dostatečnou permeabilitou H^+ (resp. H_3O^+) iontů a retencí kationtů kovů. Dále také není vhodné, aby se transportovalo vysoké množství vody do odpadního proudu s ionty kovu. Pro odstranění vody z odpadního proudu by pak bylo zapotřebí většího množství energie [17].

Mezi největší výhody DD patří nízká cena provozu spojená s malou spotřebou energie i nulovou spotřebou chemikálií. Nízké výkony difuzních dialyzérů ale zřejmě odrazují od jejich použití v průmyslu. Ten lze ovlivnit prakticky pouze zvětšením plochy membrány, na které dochází k separaci, jelikož zvýšení teploty zpracovávaného roztoku nepřichází v úvahu kvůli stabilitě membrány. Průmyslová výroba komerčních aniontově výměnných membrán je náročná, což se projevuje i na jejich ceně. Je to dáno i vysoce kyselým prostředím, ve kterém je separace provozována. Kritická je i předúprava, podobně jako u jiných membránových procesů, která vede ke zvýšení životnosti membrán. Ta zvyšuje energetickou náročnost technologického celku [17].

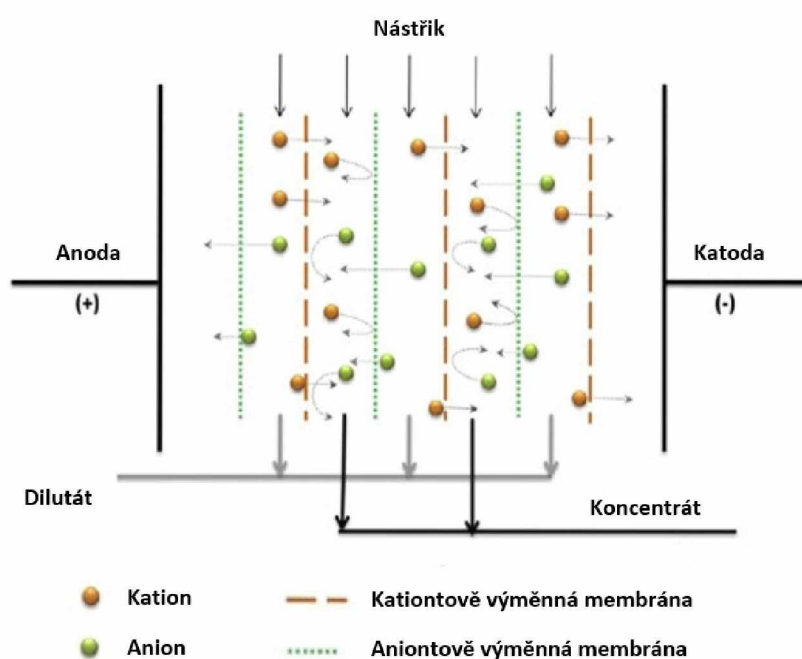
Při ustavení rovnováhy separace již neprobíhá, a tak není principiálně možno u tohoto rovnovážného procesu regenerovat veškerou kyselinu. Lze ale zvýšit tok stripovací vody natolik, že regenerace by byla téměř úplná. Nehledě na vysokou spotřebu vody je ale výsledkem velké množství velmi zředěné kyseliny, která se musí zakoncentrovávat energeticky náročnými způsoby, aby mohla být zpětně použita ve výrobě. Samotná DD také není schopna převést ionty kovů do využitelné formy, a tak stále vzniká odpadní proud, který se neutralizuje [24]. Některé z těchto nevýhod lze odstranit při integraci DD s jinými membránovými procesy, o čemž bude pojednáno v následujícím oddíle.

3.2 Integrované procesy

Integrací se myslí vhodné spojení několika membránových procesů. Často mívají různé hnací síly a separace může probíhat různými mechanismy, a tak navzájem doplňují své nedostatky. Investiční náklady na takovéto technologické celky jsou samozřejmě vyšší. Sníží se ale provozní náklady a produkty bývají v lepší kvalitě, což spolu s vyšším výkonem poskytuje vhodné prostředí pro aplikaci v různých průmyslových odvětvích včetně čištění odpadních vod.

3.2.1 Integrace DD s elektrodialýzou

Elektrodialýza (ED) patří do skupiny elektromembránových procesů. Využívá jevu, při kterém po vystavení stejnosměrnému elektrickému poli migrují anionty v roztoku k anodě a kationty zase ke katodě. S výhodou se zde využívají iontové výměnné membrány, jelikož další migraci kationtů ke katodě zabraňuje aniontově výměnná membrána a anionty jsou zadrženy kationtově výměnnou membránou. Je tak umožněna koncentrace iontů s opačným nábojem v koncentrátové komoře [11]. Tento princip je zřejmý z obrázku 9, kde se zpracováváný roztok dělí na dilutát a koncentrát.



Obrázek 9: Schéma elektrodialýzy [25]

Pro zlepšení procesu separace solí kovů od kyselin z vyčerpaného mořícího roztoku je vhodné zařadit elektrodialýzu za DD pro zpracování permeátu. Jako koncentrát vychází z elektrodialýzy regenerovaná kyselina, která může být dostatečně koncentrovaná pro další moření bez přídavku čerstvé kyseliny. Dilutát lze přidávat do vstupního proudu vody zpět do procesu DD, kde by snížil množství potřebného stripovacího činidla. Zejména u vysokokapacitních výrob, ve kterých je potřeba velké množství vody pro regeneraci kyseliny by využití elektrodialýzy spolu s DD vedlo ke snížení finančních nákladů na provoz, a to i přes vyšší náklady na elektrickou energii [23].

Jednou z dalších možností je elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM). Tyto membrány dokáží přeměnit sůl na její příslušnou kyselinu a bázi. Bipolární membrána je

obsahuje jak aniontově, tak kationtově výměnnou membránu, čehož je využito na tvorbu H^+ (resp. H_3O^+) a OH^- v přechodové vrstvě mezi oběma membránami. K takto vytvořeným iontům migrují přes standardní aniontově a kationtově výměnné membrány takové ionty pocházející ze soli, které s nimi tvoří příslušnou kyselinu či zásadu. Stejným způsobem lze získat i směs kyselin HF a HNO_3 pocházejících z moření vysokolegovaných ocelí [26].

Při integraci DD s EDBM se jako neutralizační činidlo dialyzátu s výhodou používá hydroxid draselný, díky kterému se tvoří dobře rozpustné soli. Toto je žádoucí, jelikož se během kontrolované neutralizace postupně tvoří i málo rozpustné sraženiny $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ a $Fe(OH)_3$. Naprostá většina fluoridů se ve vyčerpaném mořícím roztoku vyskytuje ve formě sloučenin s kovy, a tak probíhají reakce dle rovnic (13) až (15) [26].

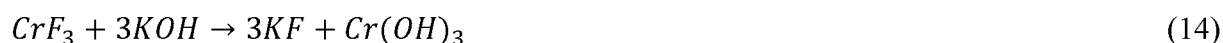
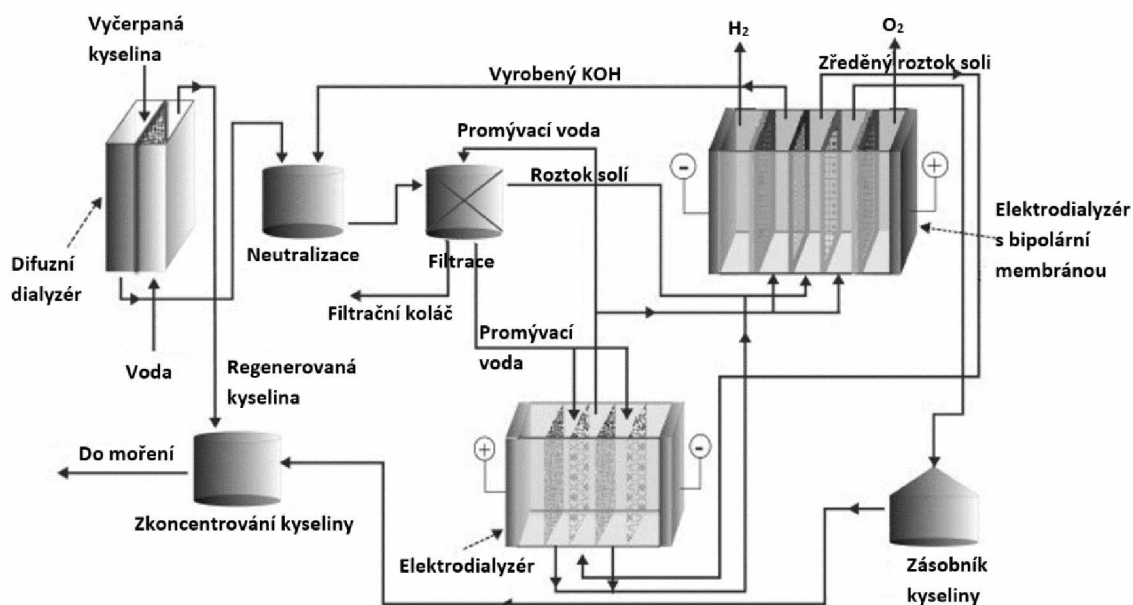


Schéma celého integrovaného procesu využívajících DD, elektrodialýzu klasickou i s bipolárními membránami představuje obrázek 10. Vyčerpaná kyselina po předchozím předčištění přichází do difuzního dialyzéru, kde je difuzát regenerovaná kyselina odcházející zpět do procesu moření. Dialyzát se zbytkovou kyselinou a solemi kovů se neutralizuje vhodnou bází, která tvoří vysoce rozpustné soli s dusičnany a fluoridy – např. KOH. Zároveň zvýšením pH dochází k vysrážení podstatné části kovů ve formě jejich hydroxidů, které lze separovat pomocí filtrace. Roztok jdoucí z filtrace se následně odvádí do EDBM, kde tvoří zásadu používanou v neutralizačním kroku a kyselinu odváděnou do zásobníku. Vycházející proud zředěného roztoku odchází do standardního elektrodialyzéru pro úpravu koncentrace. Odsud se koncentrát vede zpět do EDBM a dilutát slouží jako promývací kapalina filtračního koláče vznikajícího během filtrace nebo jako stripovací činidlo do difuzního dialyzéru. Je tak dosaženo vysokého stupně využití vody jdoucí do procesu a regenerovat lze takřka veškerou kyselinu. Tento způsob integrace ale stále nevyřeší produkci nebezpečných odpadů s těžkými kovy, což spolu s vysokými investičními náklady na jednotky i na samotné membrány je jedním z hlavních nedostatků této technologie [26].



Obrázek 10: Integrace DD s elektrodialýzou a EDBM [17]

Kal vznikající během filtrace lze podstoupit do dalších operací pro získání jednotlivých kovů. Vyhovující způsob představuje přidavek fosforečnanu do roztoku s těžkými kovy a postupná úprava pH, jehož důslednou kontrolou lze po filtračních krocích získat přes 84 % železa, 78 % chromu a 99 % niklu z kalu jako příslušné fosforečnany. Tímto způsobem je možné také selektivně vyseparovat zinek, olovo či měď [27].

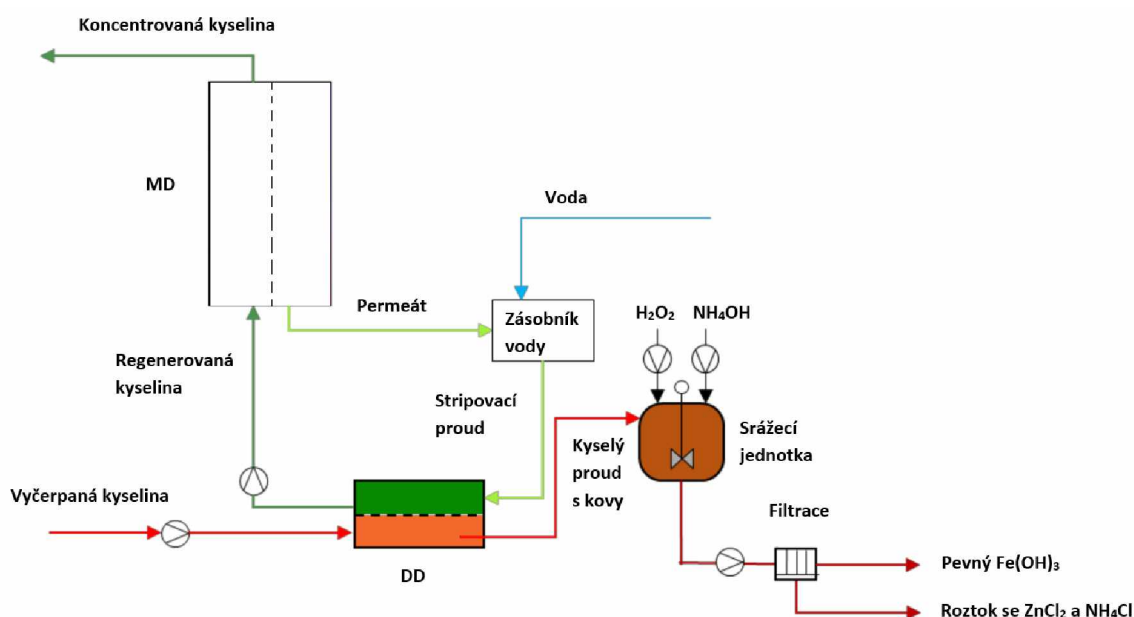
Vývoj iontově výměnných membrán umožnil úvahu o aplikaci tzv. selektivní elektrodialýzy pro regeneraci mořících lázní. Těmito membránami lze s vysokou účinností dělit v přítomnosti elektrického pole ionty jednomocné od vícemocných, a tak úspěšně separovat kyselinu od kovových iontů v roztoku. To by při aplikaci vedlo k výraznému snížení potřebné vody jako stripovacího činidla. Momentálně probíhá snaha o výrobu takových membrán, které by měly dostatečnou selektivitu a nepropouštěly tak nadměrné množství iontů kovů. Jejich současné využití v průmyslu ale není v dohledné době pravděpodobné, jelikož jsou až 5x dražší než standardní membrány pro difuzní dialýzu [28].

3.2.2 Integrace DD s membránovou destilací

Zvýšením koncentrace vyčerpané kyseliny jdoucí do DD se zvýší i hnací síla celého procesu, což je rozdíl aktivit, resp. koncentrací na obou stranách membrány. Tohoto lze účinně dosáhnout např. membránovou destilací (MD). Během MD dochází k transportu těkavější látky (nejčastěji vody) z nástřiku přes hydrofobní porézní membránu do permeátu. Proces

často probíhá za teplot okolo 60 °C, a tak není potřeba velké množství energie pro zahřátí nástřiku [29].

Pomocí MD lze koncentrovat i regenerovanou kyselinu jdoucí z difuzního dialyzéru tak, aby mohla být přímo použita k moření. Takovýto způsob integrace DD s MD navrhli autoři [30], Obr. 11. Prvním krokem je přivedení vyčerpaného mořícího roztoku do difuzního dialyzéru. Odsud podstoupí permeát membránovou destilací pro zvýšení koncentrace kyseliny. K retentátu z DD se ve srážecí jednotce přidává H_2O_2 a NH_4OH , aby se Fe^{2+} ionty převedly na Fe^{3+} a vysrážely ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$. V roztoku zůstává rozpuštěna směs ZnCl_2 s NH_4Cl , kterou lze využít v procesu žárového zinkování.



Obrázek 11: Integrace DD s MD [30]

Tato pilotní jednotka fungující ve městě Carini v Itálii dokazuje, že tento proces je dlouhodobě rentabilní. Společnost Tecnozinco S.r.l. patří se svou kapacitou 2 030 kg/h ošetřené oceli mezi menší producenty. Pro toto množství byla ze získaných dat vypočítána doba návratnosti 4 roky. Není zde ale zohledněn přínos vyplývající ze snížení ekologické zátěže. Autoři provedli také výpočet investičních a provozních nákladů pro vysokokapacitní výroby (10 000 kg/h ošetřené oceli), ze kterých vypočetli dobu návratnosti 2,2 let [30].

3.3 Difuzní dialýza v průmyslu

Je jisté, že difuzní dialýza je aplikována v mnoha odvětvích po celém světě. Zmapování takových průmyslových aplikací je ale prakticky nemožné. Proto je uveden pouze přehled několika významných výrobců dialyzačních modulů a iontově výměnných membrán.

V současnosti není v České republice žádný výrobce difuzních dialyzérů nebo iontově výměnných membrán určených pro difuzní dialýzu. Také není známo, že by v České republice byla dialyzační jednotka pro regeneraci kyselin nebo alkálií [16].

Společnost Asashi Glass Co. se sídlem v Japonsku nabízí dialyzéry deskového typu, jejichž specifikace jsou uvedeny v tabulce 3. Jejich membrány Selemion™ jsou určeny pro zpracování kyselých roztoků [16].

Tabulka 3: Přehled modulů pro DD od společnosti Asashi Glass Co. [16]

Typ modulu	Laboratorní	Malý	Střední	Velký	
Označení modulu	T-0	Type 1	Type 3	Type 4	Type 5
Rozměr jedné membrány [mm]	160×240	180×550	550×1120	1120×1120	1120×2300
Plocha jedné membrány [m ²]	---	0,099	0,616	1,254	2,576
Efektivní rozměr membrány [mm]	---	130×390	470×900	900×1020	920×1940
Efektivní plocha membrány [m ²]	0,017	0,051	0,423	0,918	1,785
Max. počet membrán	19	100	220	1200	2250

Americká společnost Mech-Chem Associates, Inc. nabízí řadu modulů využívajících difuzní dialýzu k regeneraci silných kyselin znečištěných kovy. Tyto deskové moduly s vyměnitelnými filtry pro úpravu nástřiku jsou určeny pro laboratorní i průmyslové účely podle jejich kapacity. Zařízení pro malé kapacity do 1 galonu (3,78 litru) zpracovaného roztoku za den slouží k experimentálnímu měření koncentrací kovů i kyselin ve výstupních proudcích, a tak poskytují cenná data pro rozhodnutí, zdali je to technologie vhodná pro danou potřebu. Jednotlivé jednotky jsou pak konstruovány pro zpracování maximálně 15, 30, 45 a 60 galonů (tj. 55, 110, 170 a 230 litrů) kyseliny za den [31]. Jejich hmotnost i některé další parametry jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Základní vlastnosti dialyzérů společnosti Mech-Chem Associates, Inc. [16]

Označení jednotky	AP-15	AP-30	AP-45	AP-60
Kapacita [l/den]	55	110	170	230
Rozměry [cm]				
<i>délka</i>	68,6	106,68	106,68	106,68
<i>šířka</i>	94	76,2	76,2	76,2
<i>výška</i>	168,9	204,5	204,5	204,5
Hmotnost [kg]	290,3	344,73	358,34	371,95

Pro vyšší kapacity jsou navrhovány moduly na zakázku či lze zapojit více jednotek sériově za sebou, přičemž zůstává zachována koncentrace ve výstupních prouděch. Po prvním průchodu dialyzérem je v regenerované kyselině obsaženo 80–90 % původní znečištěné kyseliny a 10–30 % z celkového množství kovů. Výrobce uvádí životnost membrán 5 let při práci s kyselinou dusičnou či fluorovodíkovou a 10 let při práci s kyselinou chlorovodíkovou či sírovou za předpokladu, že teplota vstupujícího odpadního proudu bude maximálně 43 °C. Doba návratnosti investice je různá a závisí mimo jiné na druhu regenerované kyseliny či na velikosti provozu. Nejčastěji se ale pohybuje v rozmezí od 6 do 24 měsíců [31].

Menší jednotky AP-15 až AP-60 jsou na obrázku 12. Jejich konstrukce je podobná, liší se prakticky pouze množstvím iontově výměnných membrán, které se zvyšuje v dané řadě, a tak je možné zpracovávat větší množství roztoku kyseliny. Největší modul společnost Mech-Chem Associates, Inc. vyrábí pro zpracování 300 galonů (1120 litrů) denně, a tak je nutné pro vyšší objemy individuální řešení. To spočívá v zapojení vícera modulů AP-300 v sérii spolu s kontrolní jednotkou tak, jako na obrázku 13.



Obrázek 12: Deskové moduly difuzních dialyzérů [31]



Obrázek 13: Vysokoobjemová jednotka pro difuzní dialýzu v sériovém zapojení [31]

Německá společnost Spiraltec GmbH je jednou z mála, která nabízí spirálně vinuté moduly pro difuzní dialýzu. Ty zaujímají méně prostoru než deskové moduly o stejném výkonu, a jsou tak kompaktnější. Modul s označením WD-AR10 o hmotnosti 8 kg je schopen zpracovat až 15 l vyčerpané kyseliny za hodinu, přičemž má výšku 600 mm a průměr 210 mm. Stejně jako u jiných iontově výměnných membrán je kvůli stabilitě membrány doporučena nižší teplota zpracovávaného roztoku. Ta nesmí překročit 40 °C. Na obrázku 14 je jednotka s několika membránovými moduly společnosti Spiraltec GmbH [32].



Obrázek 14: Difuzní dialyzér se spirálově vinutými moduly [32]

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla věnována difuzní dialýze a její využitelnosti při zpracování vyčerpaných mořících lázní. S celosvětově se zvyšující produkcí oceli se zvyšuje i množství generovaných kyselých roztoků, které se pouze neutralizují a vznikající kaly s obsahem těžkých kovů se skládají. Spolu s tím, že jsou mořící lázně zdrojem mnoha poptávaných látek, se objevují stále přísnější právní normy omezující produkci nebezpečných odpadů.

Svou jednoduchostí a nízkou spotřebou energie představuje difuzní dialýza alternativní způsob k prosté neutralizaci mořících roztoků. Kromě nutnosti předúpravy roztoku patří mezi hlavní nevýhody difuzní dialýzy poměrně nízké výkony dialyzačních jednotek. Ty lze kompenzovat jejich zapojením do série nebo užitím spirálně vinutých modulů. Intenzivní výzkum v oblasti vývoje aniontově výměnných membrán dokazuje, že lze připravit membrány s několikanásobně vyšším separačním faktorem, než mají ty komerčně používané. Do budoucna tak lze očekávat uvedení nových a lepších membrán na trh.

Provedená literární rešerše potvrzuje, že je difuzní dialýza nadějnou technologií pro zpětné získávání kyselin nejen z vyčerpaných mořících lázní. V kombinaci s ostatními membránovými procesy, jako jsou elektrodialýza nebo membránová destilace, je schopna docílit vysokého stupně regenerace kyselin a poskytnout tak i ekonomickou výhodu celé technologii.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] VÁŇA, Pavel. Regenerace mořicích kyselin s využitím membránových technik. In: *MEMPUR 2017 - Membránové procesy pro udržitelný rozvoj* [online]. Frýdek Místek: EKOMOR, s.r.o., 2017 [cit. 2022-06-09]. Dostupné z: <http://www.ekomor.cz/wp-content/uploads/2017/02/Regenerace-kyselin-s-vyu%C5%BEit%C3%ADm-membr%C3%A1n.pdf>
- [2] HACIAS, Kenneth, Robert HART, Michael PETSCHER, et al. Metal Surface Treatments. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. 5th ed. Weinheim: Wiley, 2000 [cit. 2022-02-09]. ISBN 9780471238966. Dostupné z: [doi:10.1002/0471238961.0301190502181515.a01.pub2](https://doi.org/10.1002/0471238961.0301190502181515.a01.pub2)
- [3] BORNMYR, Anders a Björn HOLMBERG. *Handbook for the pickling and cleaning of stainless steel* [online]. Avesta: AvestaPolarit Welding AB, ©1995 [cit. 2022-02-09]. Dostupné z: http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure_vessels/pickling-SS.pdf
- [4] SKOČOVSKÝ, Petr, Otakar BOKŮVKA, Ivan DURMIS, et al. *Náuka o materiáli*. Bratislava: Alfa, 1992. ISBN 8005010184.
- [5] PAXTON, Harry. Steel. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. 5th ed. Weinheim: Wiley, 2000 [cit. 2022-02-16]. ISBN 9780471238966. Dostupné z: [doi:10.1002/0471238961.1920050516012420.a01.pub2](https://doi.org/10.1002/0471238961.1920050516012420.a01.pub2)
- [6] AGRAWAL, Archana a K.K. SAHU. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2009, **171**(1-3), 61-75 [cit. 2022-02-09]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.099](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099)
- [7] YANG, Cong-cong, Jian PAN, De-qing ZHU, Zheng-qi GUO a Xiao-ming LI. Pyrometallurgical recycling of stainless steel pickling sludge: a review. *Journal of Iron and Steel Research International* [online]. 2019, **26**(6), 547-557 [cit. 2022-04-29]. ISSN 2210-3988. Dostupné z: [doi:10.1007/s42243-019-00278-y](https://doi.org/10.1007/s42243-019-00278-y)
- [8] DEVI, Anuradha, Anupam SINGHAL, Rajiv GUPTA a Prasad PANZADE. A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel. *Clean*

Technologies and Environmental Policy [online]. 2014, **16**(8), 1515-1527 [cit. 2022-04-29]. ISSN 1618-9558. Dostupné z: doi:10.1007/s10098-014-0726-7

[9] REGEL-ROSOCKA, Magdalena. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2010, **177**(1-3), 57-69 [cit. 2022-04-28]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.043

[10] ČESKO. Zákon č. 76 ze dne 5. února 2002 o integrované prevenci. In: Sběrka zákonů České republiky. 2002, částka 34. Dostupný také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2002-76>

[11] PALATÝ, Zdeněk, Bohumil BERNAUER, Jan SCHAUER, et al. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-807-0808-085.

[12] FANE, A.G., C.Y. TANG a R. WANG. Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. *Treatise on Water Science* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2011, 301-335 [cit. 2022-03-14]. ISBN 978-0-444-53199-5. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53199-5.00091-9

[13] DUONG, Hung Cong, Nguyen Cong NGUYEN, Khac Uan DO a Le Thanh SON. Membrane processes and their potential applications for fresh water provision in Vietnam. *Vietnam Journal of Chemistry* [online]. Weinheim: Wiley, 2017, **55**(5), 533-544 [cit. 2022-03-03]. ISSN 2572-8288. Dostupné z: doi:10.15625/2525-2321.2017-00504

[14] RAN, Jin, Liang WU a Yubin HE. Ion exchange membranes: New developments and applications. *Journal of Membrane Science* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2017, 267-291 [cit. 2022-04-11]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.09.033

[15] XU, Tongwen, Noor Ul AFSAR, Erigene BAKANGURA a Muhammad IRFAN. Augmenting acid recovery from different systems by novel Q-DAN anion exchange membranes via diffusion dialysis. *Separation and Purification Technology* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2018, **201**, 336-345 [cit. 2022-06-06]. ISSN 1873-3794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2018.02.042

[16] ŠÍPEK, Milan a kol. *Strategická výzkumná agenda pro Českou membránovou platformu* [online]. Česká Lípa: Česká membránová platforma, 2017 [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: http://www.czemp.cz/sites/default/files/sva_2017.pdf

- [17] LUO, Jingyi, Cuiming WU, Tongwen XU a Yonghui WU. Diffusion dialysis-concept, principle and applications. *Journal of Membrane Science* [online]. Elsevier, 2011, **366**(1-2), 1-16 [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2010.10.028
- [18] WEI, Chang, Xingbin LI, Zhigan DENG, et al. Recovery of H₂SO₄ from an acid leach solution by diffusion dialysis. *Journal of Hazardous Materials* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2010, **176**(1–3), 226–230 [cit. 2022-06-05]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.017
- [19] LÓPEZ, J., M. REIG, X. VECINO, et al. Acid recovery from copper metallurgical process streams polluted with arsenic by diffusion dialysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2021, **9**(1) [cit. 2022-06-05]. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.104692
- [20] GUECCIA, Rosa, Giorgio MICALE, Andrea CIPOLLINA, et al. Diffusion Dialysis for Separation of Hydrochloric Acid, Iron and Zinc Ions from Highly Concentrated Pickling Solutions. *Membranes* [online]. Basilej: MDPI, 2020, **10**(6) [cit. 2022-06-05]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes10060129
- [21] CHENG, Huang, Qing CHEN, Dong XIAO, et al. Selective removal of halides from spent zinc sulfate electrolyte by diffusion dialysis. *Journal of Membrane Science* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2017, **537**, 111–118 [cit. 2022-06-05]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2017.05.009
- [22] Stainless steel council of China. In 2021, global stainless crude steel production will increase by about 10.6 % to 56.289 million tons [online]. 2022 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: http://www.cssc.org.cn/page137?article_id=4432
- [23] ZHANG, Xu, Chuanrun LI, Xiaolin WANG, Yaoming WANG a Tongwen XU. Recovery of hydrochloric acid from simulated chemosynthesis aluminum foils wastewater: An integration of diffusion dialysis and conventional electrodialysis. *Journal of Membrane Science* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2012, **409-410**, 257-263 [cit. 2022-05-03]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2012.03.062
- [24] ZHANG, Chengyi, Wen ZHANG a Yuxin WANG. Diffusion Dialysis for Acid Recovery from Acidic Waste Solutions: Anion Exchange Membranes and Technology

Integration. *Membranes* [online]. Basilej: MDPI, 2020, **10**(8) [cit. 2022-04-28]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes10080169

[25] GMAR, Soumaya a Alexandre CHAGNES. Recent advances on electrodialysis for the recovery of lithium from primary and secondary resources. *Hydrometallurgy* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2019, **189** [cit. 2022-05-09]. ISSN 1879-1158. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2019.105124

[26] NEGRO, C., M. A. BLANCO, F. LÓPEZ-MATEOS, et al. Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths. *Separation Science and Technology* [online]. Milton Park: Taylor & Francis, 2001, **36**(7), 1543-1556 [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: doi:10.1081/SS-100103887

[27] AMRANE, Chahrazad a Kamel-Eddine BOUHIDEL. Integrated diffusion dialysis precipitation – Cementation for selective recovery of leaching chemicals and metal values from electroplating sludge. *Hydrometallurgy* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2018, **177**, 34-40 [cit. 2022-05-13]. ISSN 1879-1158. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2018.02.011

[28] YAN, Junying, Huangying WANG, Rong FU, et al. Ion exchange membranes for acid recovery: Diffusion Dialysis (DD) or Selective Electrodialysis (SED)? *Desalination* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2022, **531** [cit. 2022-05-14]. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2022.115690

[29] JULIAN, Helen, Novesa NURGIRISIA, Guanglei QIU, et al. Membrane distillation for wastewater treatment: Current trends, challenges and prospects of dense membrane distillation. *Journal of Water Process Engineering* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2022, **46** [cit. 2022-06-14]. ISSN 2214-7144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2022.102615

[30] GUECCIA, Rosa, David BOGLE, Serena RANDAZZO, et al. Economic Benefits of Waste Pickling Solution Valorization. *Membranes* [online]. Basilej: MDPI, 2022, **12**(2) [cit. 2022-06-08]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes12020114

[31] Mech-Chem Associates, Inc. Acid Purification [online]. [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://www.acidrecovery.com/acid-purification.html>

[32] Spiraltec GmbH. Diffusion Dialysis [online]. [cit. 2022-06-08]. Dostupné z: <https://www.spiraltecgbh.com/en/diffusiondialysis.html>