

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Bc. Petra Bernardová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Čištění odpadních vod pomocí nanovlákných membrán

Bc. Petra Bernardová

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra Bernardová**  
Osobní číslo: **C16568**  
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**  
Název tématu: **Čištění odpadních vod pomocí nanovlákných membrán**  
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

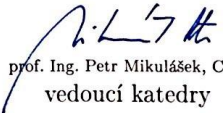
1. Zpracujte literární rešerši na oblast tlakových membránových procesů a na jejich základní principy. Pozornost zaměřte především na nanovlákné membrány a jejich přípravu, na technické a konstrukční řešení membránových modulů a zařízení a na možnosti jejich použití v různých technologiích.
2. Vyberte vhodné modelové systémy, stanovte jejich charakteristiky a experimentálně studujte vliv významných parametrů procesu, jako např. tlakového rozdílu nad a pod membránou a vzdušnění, na základní výkonové parametry membránového bioreaktoru.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte a proveďte jejich diskusi s ohledem na použití nanovlákných membrán při zpracování odpadních vod především z hlediska jejich účinnosti a provozních podmínek separace.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jiří Cuhorka**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Datum zadání diplomové práce: **6. února 2018**  
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**

  
prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 6. února 2018

**Prohlašuji:**

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce jako 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 skutečné výše.

Souhlasím s prezentačním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

.....  
Bc. Petra Bernardová

## **Poděkování**

*Děkuji prof. Ing. Petru Mikuláškov, CSc. za vedení diplomové práce a pomoc při zpracování konečného textu. Dále chci vyjádřit velké poděkování Ing. Jiřímu Cuhorkovi za odborné rady při řešení experimentální části a pomoc při jejím zpracování. Také děkuji společnosti SPUR a. s., Zlín, za poskytnutí vzorků nanovlákněných membrán a Centru materiálů a nanotechnologií (projekty ED4.10011.0251 a LM2015082) za provedení SEM nanovlákněných vzorků struktur membrán.*

*V neposlední řadě bych také chtěla poděkovat i mé rodině, která mě po celou dobu studia na vysoké škole podporovala.*

## **ANOTACE**

Diplomová práce je věnována tématu úpravy a čištění odpadních vod s využitím tlakových membránových procesů. Hlavní pozornost je zaměřena na nanovlákněné membrány, jejich přípravy, technické a konstrukční řešení membránových modulů. V praktické části byly porovnávány dva typy nanovlákněných membrán a dva typy komerčně dostupných mikrofiltračních membrán vzhledem k účinnosti odstraňování nerozpustných látek z odpadní vody při různých provozních podmínkách separace.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Tlakové membránové procesy; nanovlákněné membrány; čištění odpadních vod

## **TITLE**

Wastewater treatment using nanofiber membranes

## **ANNOTATION**

The diploma thesis is devoted to the topic of treatment and purification of wastewater using pressure driven membrane processes. The main attention is focused on nanofibrous membranes, their preparation, technical and structural design of membrane modules. In the practical part, two types of nanofibrous membranes and two types of commercially available microfiltration membranes were compared with regard to the efficiency of removal of insoluble substances from waste water under different separation conditions.

## **KEYWORDS**

Pressure driven membrane processes; non-woven material; wastewater treatment

# OBSAH

ÚVOD .....	13
1 Teoretická část.....	14
1.1 Odpadní vody.....	14
1.1.1 Splaškové odpadní vody .....	14
1.1.2 Průmyslové odpadní vody.....	14
1.2 Čištění odpadních vod.....	15
1.2.1 Mechanické čištění odpadních vod .....	15
1.2.2 Chemické čištění odpadních vod .....	16
1.2.3 Biologické čištění odpadních vod.....	17
1.3 Tlakové membránové procesy .....	18
1.3.1 Mikrofiltrace .....	19
1.3.2 Ultrafiltrace .....	19
1.3.3 Nanofiltrace.....	20
1.3.4 Reverzní osmóza .....	20
1.4 Membrány.....	21
1.4.1 Membránové moduly .....	22
1.5 Nanovláknna .....	24
1.5.1 Výroba nanovláken .....	25
1.6 Membránové bioreaktory.....	28
1.7 Využití nanovláknenných membrán pro čištění odpadních vod.....	29
2 Experimentální část .....	46
2.1 Použité chemikálie .....	46
2.2 Nanovláknenné membrány .....	46
2.3 Komerčně dostupné membrány .....	47
2.4 Experimentální zařízení .....	47
2.5 Stanovení nerozpuštěných látek.....	48
2.6 Stanovení zákalu (turbidity).....	50
2.7 Provozní podmínky separace .....	51
2.7.1 Intenzita toku demineralizované vody .....	51



2.7.2 Prostá separace kalu .....	51
2.7.3 Separace kalu s aerací .....	52
2.7.4 Separace kalu s aerací a relaxací.....	52
3 Výsledky a diskuse .....	53
3.1 Tok demineralizované vody membránou před separací kalu .....	53
3.2 Vliv provozních podmínek na separaci kalu.....	54
3.3 Tok demineralizované vody membránou po separaci kalu.....	55
3.4 Tok demineralizované vody membránou a separace kalu po uložení membrány v isopropyl alkoholu .....	56
3.4.1 Vliv koncentrace nerozpuštěných látek na separaci kalu.....	59
3.5 Model sériově řazených odporů.....	61
4 ZÁVĚR.....	65
5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	66

## Seznam ilustrací a tabulek

Obr. 1 Princip membránových separačních metod [9].	18
Obr. 2 Znázornění uspořádání membránové separace dead-end a cross-flow [9].	19
Obr. 3 Princip dělení směsí (roztoků) v závislosti na použitém tlakové membránovém procesu [11].	20
Obr. 4 Schematické znázornění deskového modulu [9].	22
Obr. 5 Schematické znázornění spirálově vinutého modulu [9].	23
Obr. 6 Schematické znázornění trubkového modulu.	23
Obr. 7 Schematické znázornění kapilárního modulu [9].	23
Obr. 8 Schéma přípravy nanovláken pomocí elektrovlákňování [11].	26
Obr. 9 Schematické znázornění elektrovlákňovacích systémů s různými zvlákňovacími tryskami a kolektory a morfologie výsledných nanovláken [11].	28
Obr. 10 Schematické znázornění membránového bioreaktoru s použitím netkaného textilního materiálu [12].	29
Obr. 11 Mikrofotografie netkané textilní membrány před začátkem separace a po 10 dnech použití [12].	30
Obr. 12 Polyuretanová nanovláknina vyrobená elektrovlákňováním uvedená ve studii [14].	31
Obr. 13 Filtrační zařízení použité pro testování nanovláknenných membrán [14].	32
Obr. 14 Porovnání obsahu bakterií v připraveném vzorku odpadní vody před a po separaci [15].	34
Obr. 15 Mikrofotografie netkané vláknité PP a PS membrány a) PS membrána (0,3 $\mu\text{m}$ ), b) NWPP (5 $\mu\text{m}$ ), c) NWPP (3 $\mu\text{m}$ ) d) NWPP (1,5 $\mu\text{m}$ ) [17].	35
Obr. 16 Povrchy nanovláknenných membrán připravených elektrovlákňováním: A – 8 hmot. % PAN/DMF, B – 6 hmot. % PAN/DMF, C – 4 hmot. % PAN/DMF a (D) příčný řez nanovláknennou membránou (při použití 6 hmot. % PAN/DMF) [18].	37
Obr. 17 Fotografie průřezu membrány s třívrstvou strukturou PET/PAN/CN [20].	39
Obr. 18 Znázornění struktury ENM membrán [21].	40
Obr. 19 Příprava CN-TFCN membrány s třívrstvou strukturou [22].	40
Obr. 20 Struktura nanovláknenné membrány MF RF 558 (vlevo) a MF 567 (vpravo).	46
Obr. 21 Schéma zařízení pro separaci nerozpustných látek v odpadní vodě.	48
Obr. 22 Porovnání intenzit toků demi vody u komerčně dostupných membrán	56

Obr. 23 Nanovláknenná membrána MF RF 558 (vlevo) a MF 567 (vpravo) po separaci kalu při 10 kPa .....	57
Obr. 24 Separace kalu nanovláknennou membránou MF 567 při tlakovém rozdílu 10 a 20 kPa .....	58
Obr. 25 Separace kalu nanovláknennou membránou MF RF 558 při tlakovém rozdílu 10 a 20 kPa.....	58
Obr. 26 Separace kalu komerčně dostupnými MF membránami při tlakovém rozdílu 10 kPa	59
Obr. 27 Průběh separace při použití nanovláknenné membrány MF 567 při tlakovém rozdílu 10 kPa a různé koncentraci aktivovaného kalu .....	60
Obr. 28 Průběh separace při použití nanovláknenné membrány MF RF 558 při tlakovém rozdílu 10 kPa a různé koncentraci aktivovaného kalu .....	60
Obr. 29 Závislost celkového odporu na čase pro nanovláknennou membránu MF 567 při tlakovém rozdílu 10 kPa .....	62
Obr. 30 Závislost celkového odporu na čase pro nanovláknennou membránu MF RF 558 při tlakovém rozdílu 10 kPa.....	62
Obr. 31 Závislost celkového odporu na čase pro komerčně dostupnou membránu MV020 T při tlakovém rozdílu 10 kPa .....	63
Obr. 32 Závislost celkového odporu na čase pro komerčně dostupnou membránu MF FSM při tlakovém rozdílu 10 kPa.....	63
Tabulka 1 Materiály používané pro výrobu nanovláken [11].....	24
Tabulka 2 Parametry použitých membrán uvedené ve studii [15]. .....	33
Tabulka 3 Vlastnosti odpadní vody použité ve studii [16]. .....	34
Tabulka 4 Charakteristiky nanovláknenných membrán [32, 33].....	47
Tabulka 5 Charakteristiky komerčních MF membrán [34, 35] .....	47
Tabulka 6 Stanovení turbidity a NL v permeátu u všech typů membrán .....	50
Tabulka 7 Porovnání intenzit toků demi vody u membrány MF 567 před a po ustálení.....	53
Tabulka 8 Porovnání intenzit toků demi vody u membrány MF RF 558 před a po ustálení....	53
Tabulka 9 Vliv provozních podmínek na membránu MF 567.....	54
Tabulka 10 Vliv provozních podmínek na membránu MF RF 558.....	54
Tabulka 11 Intenzita toku demineralizované vody membránou MF 567 po separaci kalu .....	55
Tabulka 12 Intenzita toku demineralizované vody membránou MF RF 558 po separaci kalu	55

Tabulka 13 Porovnání intenzit toků demi vody u komerčně dostupných membrán .....	56
Tabulka 14 Separace kalu při tlakovém rozdílu 10 kPa (koncentrace NL 8 g/l).....	58
Tabulka 15 Množství permeátu získané při separaci pomocí nanovlákných membrán při různé koncentraci nerozpuštěných látek .....	61
Tabulka 16 Vypočítané hodnoty jednotlivých odporů při separaci při použití všech typů membrán .....	61

## Seznam zkratek a značek

- ČOV – čistírna odpadních vod
- DMFA – dimethylformamid
- ENM – nanovláknenná membrána vyrobená elektrovláknováním
- CHSK – chemická spotřeba kyslíku
- MBR – membránový bioreaktor
- MF – mikrofiltrace
- MLSS – kapalná směs nerozpuštěných látek
- NF – nanofiltrace
- NL – nerozpuštěné látky
- PA – polyamid
- PAN – polyakrylonitril
- PEO – polyethylenoxid
- PES – polyethylensulfid
- PET – polyethylentereftalát
- PS – polystyren
- PUR – polyuretan
- PVA – polyvinylalkohol
- PVDF – polyvinylidenfluorid
- PVP – polyvinylpyrrolidon
- PVP-I – polyvinyljodid
- RO – reverzní osmóza
- TFNC – tenkovrstvá kompozitní nanovláknenná membrána
- UCN – ultrajemné celulózkové nanovláknno
- UF – ultrafiltrace

## ÚVOD

Rychlý populační a průmyslový rozvoj vede k velmi rozsáhlému znečištění životního prostředí a to je jedna z příčin stále většího nedostatku vody. Voda patří mezi nepostradatelné zdroje života na Zemi a je nezbytná pro všechny živé organismy. Vyskytuje se ve všech složkách životního prostředí a je rovněž využívána k výrobě energie, v dopravě či v průmyslu. Voda v průmyslu slouží hlavně jako rozpouštědlo a jejím používáním klesá její kvalita. Takto dochází k tvorbě odpadních vod různého složení a jakosti. Tyto odpadní vody pak obsahují různé znečišťující látky, jako např. látky toxické nebo biologicky těžko odbouratelné. Odpadní vody proto představují vážný ekologický problém, a proto je nezbytné, aby byly před vypouštěním do životního prostředí zpracovány.

Čištění odpadních vod je založeno na odstraňování nebo redukování existujících znečišťujících kontaminantů ve vodě mechanickými, chemickými či biologickými metodami. V posledních letech došlo k velmi rychlému rozvoji tzv. tlakových membránových procesů, které mohou být klasifikovány podle separačních principů a vlastností membrán na mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. Tyto metody jsou stále častěji využívány v praxi a nahrazují, příp. doplňují, dosud používané technologie. Membrány mohou selektivně oddělovat složky různých systémů v širokém rozmezí velikostí částic a molekulových hmotností. Membránové technologie se v posledních desetiletích staly důstojnou náhradou klasických separační technologií. Hlavní výhodou membránových technologií je skutečnost, že probíhají bez přidání chemikálií, s relativně nízkými energetickými náklady a snadným a přehledným vedením procesu.

Náprava životního prostředí a úprava, resp. recyklace vody, vyžaduje zavedení nových materiálů a technologií, které budou nákladově a energeticky úsporné. Optimálním řešením je použití nanomateriálů, které mají unikátní chemické a fyzikální vlastnosti. Mezi tyto vlastnosti patří např. poměrně velký specifický povrch a vysoké hodnoty porozity, které umožňují dobrou propustnost a tím i vysoký výkon tohoto typu separačních materiálů.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Odpadní vody

Za odpadní vody se podle § 38 „Zákona o vodách č. 254/2001 Sb.“ považují všechny vody, které byly využity v domácnostech, v průmyslové a zemědělské výrobě, ve zdravotnických a sociálních zařízeních, ale pouze za předpokladu, že tyto vody během použití změnilu svou jakost (složení, teplota). Do odpadních vod se řadí i vody atmosférické (srážkové) odtékající z volných prostranství a ulic do kanalizace. Dále se do vod odpadních zařazují i průsakové vody ze skládek odpadů a odkališť. Znalost původu (zdroje) odpadní vody je velmi důležitá pro další úpravu a nakládání s nimi. Obecně lze odpadní vody dělit na splaškové a průmyslové [1].

### 1.1.1 Splaškové odpadní vody

Jsou to odpadní vody, které vznikají každodenní lidskou činností a vypouští se do veřejné kanalizace. Tyto vody pocházejí z domácností, stravovacích zařízení, škol, kulturních zařízení, apod. Hlavními znečišťujícími látkami v těchto odpadních vodách jsou produkty metabolismu (exkrementy), dále pak složky pracích prostředků (tenzidy, křemičitany, polyfosforečnany, atd.), zbytky potravin, tuky a mýdla. Jsou to tedy látky organického i anorganického původu. Mezi splaškové vody patří i odpadní vody ze srážek, a to jak z dešťových, tak i sněhových. Kvalita těchto vod je velmi různorodá a závisí na mnoha parametrech, jako je např. kvalita (vlastnosti) ovzduší v dané lokalitě, resp. intenzita srážek. Voda neobsahuje jen chemické látky, jako jsou např. oxidy uhlíku či dusíku, ale také pyly, viry nebo také bakterie. Nejvíce znečištěné jsou srážkové vody, které se vyskytují ve městech nebo v blízkosti silnic, protože mohou obsahovat ropné látky. Dalším problémem jsou srážkové vody z tajícího sněhu, který obsahuje soli z posypu silnic [1, 2].

### 1.1.2 Průmyslové odpadní vody

Jedná se o vody, které vznikají přímo ve výrobě v průmyslových podnicích, a dále rovněž o vody ze zpracování produktů a materiálů, např. při těžbě nerostů. Složení těchto odpadních vod závisí na typu výroby a využití technologii. Průmysl produkuje vody technologické, které jsou přímo využité ve výrobě, a také vody chladicí, které se používají na chlazení zařízení a jsou znečištěny tepelně [1].

## 1.2 Čištění odpadních vod

Čištění odpadních vod je proces, při kterém jsou látky v odpadní vodě částečně odstraněny a/nebo částečně přeměněny rozložením z vysoce komplexních organických sloučenin na minerální nebo relativně stabilní organické pevné látky. Pokud chceme vodu vyčistit a odstranit z ní většinu znečišťujících látek, je nutné vybrat správnou technologii. K výběru nejlepší technologie je třeba mít k dispozici informace, odkud odpadní voda pochází, informace o jejím složení a charakteru znečištění. Technologie, které se využívají k odstraňování znečištěných látek v odpadních vodách, musejí být efektivní, ekonomicky přijatelné a nenáročné na spotřebu energie [2, 4].

Čistit odpadní vodu je nezbytné tehdy, když je voda příliš kyselá či zásaditá, pokud obsahuje tuhé nerozpuštěné látky nebo rozpuštěné látky organického nebo anorganického původu v nepřijatelném množství, resp. pokud zapáchá; dále pak pokud obsahuje látky toxické, radioaktivní a také tehdy, pokud obsahuje takové látky, které z ní mohou být zpětně získávány a znovu využity [3, 4].

Základní způsoby čištění odpadních vod lze dělit na:

- mechanické,
- chemické,
- biologické.

### 1.2.1 Mechanické čištění odpadních vod

Nejjednodušším způsobem čištění odpadních vod je mechanická separace. V prvním stupni tato úprava umožňuje odstranit množství plovoucího hrubšího materiálu a/nebo vodou unášené předměty, jako jsou např. kusy dřeva, textilií, papírů, plastů, odpadků, apod. Odstraněny jsou také těžké anorganické pevné látky, jako je písek a štěrk, stejně jako kov nebo sklo. Zařízení, která se k tomuto odstranění používají, jsou česle, síta a lapáky štěrku [4].

Česle jsou určeny pro zachycování jak větších předmětů (větví, trávy, obalů), tak i hrubých nerozpuštěných částic. Jsou tvořeny řadou ocelových prutů, tzv. česlic, kruhového, obdélníkového nebo lichoběžníkového profilu [4].

Ve druhém stupni mechanického čištění jsou odstraňovány sedimentující látky a to v usazovací nádrži [4].



## 1.2.2 Chemické čištění odpadních vod

Do chemických metod čištění odpadních vod se řadí procesy, které zahrnují vstup chemického činidla (soli, kyseliny, zásady) do procesu čištění. Těmito metodami se odstraňují suspendované či rozpuštěné látky z odpadních vod. Mezi chemické procesy čištění patří např. neutralizace, srážení, oxidace, redukce či adsorpce [5, 6].

### 1.2.2.1 Neutralizace

Pod pojmem neutralizace se rozumí chemická reakce, při které dochází k míšení alkalických a kyselých vod nebo k průtoku kyselých vod přes alkalický materiál. Dochází k reakci hydroxylových a vodíkových iontů za vzniku vody. Při této metodě je pH vody upravováno na vyhovující hodnotu (pH 6-9) a vznikají jak dobře rozpustné soli, tak i málo rozpustné sloučeniny. Ve výrobních, kde vzniká velké množství odpadních vod, se vody nemísí, ale neutralizační činidlo se dává přímo do odpadní vody. Po neutralizaci je potřeba oddělit málo rozpustné sloučeniny vhodnou mechanickou separační metodou (sedimentace, filtrace) [2].

### 1.2.2.2 Srážení (koagulace)

Tato metoda se provádí přidáním chemického činidla do roztoku, ve kterém se vyskytují různé ionty. Lze dosáhnout vysrážení části rozpuštěných iontů ve formě sraženiny, která je ve vodě nerozpustná a/nebo velmi málo rozpustná. Koagulace je ireverzibilní proces, při kterém dochází ke shlukování dispergovaných částic vnějším vlivem na větší agregáty. Nejpoužívanějšími koagulačními činidly jsou hlavně soli hliníku a železa [6].

### 1.2.2.3 Adsorpce

Adsorpce je separační proces, jehož principem je nahromadění plynné látky ze směsi plynů či rozpuštěné látky v kapalině na povrchu pevné látky působením mezipovrchových přitažlivých sil. Při adsorpci se separovaná látka adsorbuje na adsorbentu a v důsledku toho dochází ke snížení její koncentrace v kapalině (plynu). Podle povahy sil, které působí na částice, se rozlišují dva typy adsorpce: fyzikální a chemická adsorpce. Mezi nejvýznamnější průmyslové adsorbenty patří např. aktivní uhlí, silikagely, zeolity, apod. [7].

#### 1.2.2.4 Oxidace a redukce

Při oxidaci dochází k přeměně kontaminantů na produkty ve vyšším oxidačním stavu, které jsou biologicky lépe odbouratelné, za působení oxidačního činidla (fluor, chlor, kyslík). Při redukci dochází k přeměně kontaminantů na produkty v nižším oxidačním stavu, za působení redukčních činidel (oxid siřičitý, síran železitý, atd.). Tyto dvě reakce jsou vzájemně propojeny. Jestliže se v procesu vyskytuje látka, která se oxiduje, musí být v procesu přítomna i látka, která se bude redukovat. Oxidace a redukce se používá tehdy, když látky, které jsou přítomné v odpadní vodě, se obtížně biologicky odbourávají, ale také tehdy, když voda obsahuje toxické látky, které se snadno oxidují nebo redukují [2].

### 1.2.3 Biologické čištění odpadních vod

Biologické čištění odpadních vod se využívá pro odstranění znečišťujících látek, které jsou rozptýleny nebo rozpuštěny v odpadních vodách a nejsou schopny sedimentace. Při tomto procesu je využito schopnosti mikroorganismů rozkládat organické znečišťující látky ve vodném prostředí. Rychlost rozkladu závisí na mnoha podmínkách, tj. např. na obsahu kyslíku ve vodě, na pH vody, na teplotě, typu znečištění nebo na výskytu toxických látek ve vodách. Při biologickém čištění odpadních vod se používá dvou typů procesů: aerobní proces a anaerobní proces [5].

#### 1.2.3.1 Biologické procesy aerobní

Procesy aerobní probíhají za přítomnosti vzduchu a mikroorganismů (také nazývaných aerobní), které využívají molekulární (volný) kyslík k asimilaci organických nečistot, tj. k jejich převedení na oxid uhličitý, vodu a biomasu. Dochází zde k rozmnožování hlavně heterotrofních bakterií, což jsou bakterie, které vyžadují pro život organický zdroj uhlíku. Mikroorganismy rozkládají organické látky k zisku energie pro své vitální pochody i pro stavbu vlastních organismů. Konečným produktem tohoto procesu je oxid uhličitý a voda [8].

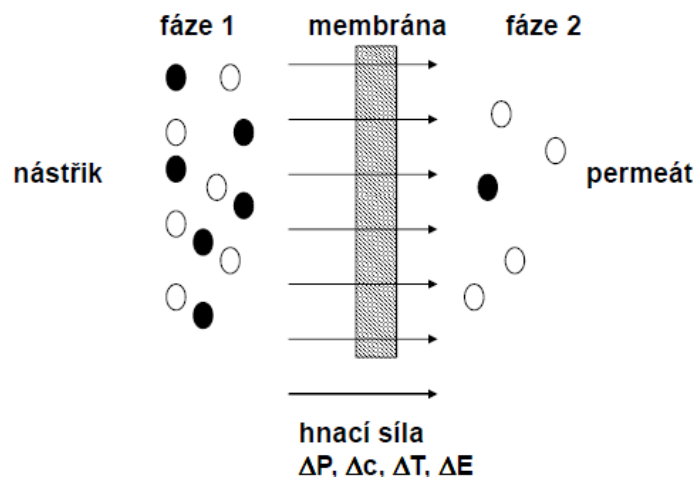
#### 1.2.3.2 Biologické procesy anaerobní

Procesy anaerobní probíhají za nepřítomnosti vzduchu při použití mikroorganismů (také nazývanými anaeroby), které nevyžadují vzduch k asimilaci organických nečistot. Konečné produkty ekologické asimilace při anaerobním zpracování jsou metan a plynný oxid uhličitý

a biomasa. Anaerobní rozklad je soubor několika dílčích na sebe navazujících procesů (hydrolyza, acidogeneze, acetogeneze, methanogeneze) [8].

### 1.3 Tlakové membránové procesy

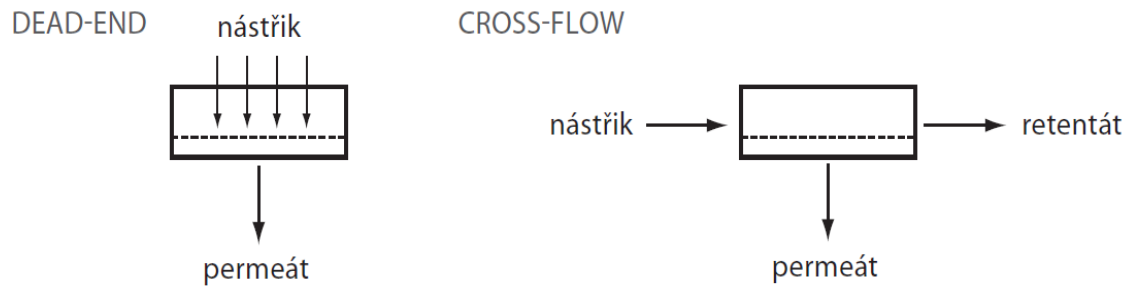
Tlakové membránové procesy patří mezi metody separační, které lze rozdělit na: mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. Hlavním rysem těchto procesů je použití selektivní polopropustné (semipermeabilní) membrány a jejich hnací silou je rozdíl tlaků nad a pod membránou. Nástřík je přiváděn na aktivní vrstvu membrány, která některé komponenty systému zachytí a některé komponenty propustí. Na selektivitu procesu (míra zadržení dané komponenty membránou) mají zásadní vliv velikost pórů membrány a oddělovaných částic a/nebo různé vlastnosti jejich povrchu. Dělení směsí s využitím membránových procesů je znázorněno na Obr. 1 [9, 10].



**Obr. 1** Princip membránových separačních metod [9].

Princip jednotlivých procesů je stejný; liší se pouze použitým pracovním tlakovým rozdílem nad a pod membránou a typem membrány. Působením tlakového rozdílu nad a pod membránou prostupují membránou molekuly rozpouštědla, ale větší částice či molekuly jsou membránou zadržovány. Při membránových procesech je odstraňování látek prováděno ve dvou uspořádáních: dead-end a cross-flow. Při dead-end uspořádání se na membráně vytváří filtrační koláč, jehož tloušťka s časem roste, protože je nástřík přiváděn kontinuálně

kolmo na membránu a permeát je odváděn ve shodném směru, jako je přiveden nástřík. U cross-flow uspořádání filtrační koláč na membráně vzniká v omezené tloušťce, protože nástřík proudí podél povrchu membrány a permeát odtéká kolmo na vstupní proud. Znázornění uvedených dvou uspořádání membránové separace je na Obr. 2 [9].



**Obr. 2** Znázornění uspořádání membránové separace dead-end a cross-flow [9].

### 1.3.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace (MF) je proces, který většinou probíhá při tlakovém rozdílu do 0,5 MPa. Pomocí MF se zachycují částice s velikostí v rozmezí od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$ . Mikrofiltrace se využívá např. v potravinářském průmyslu (odstraňování kvasinek z piva i vína, číření syrovátky, separace nečistot při zpracování cukru) a k úpravě vody. Metoda je vhodná jako předčišťovací proces před UF a RO. Membrány pro mikrofiltraci mohou být vyrobeny jak z organických materiálů (polymery), tak i z anorganických materiálů (keramika, sklo) [9, 10].

### 1.3.2 Ultrafiltrace

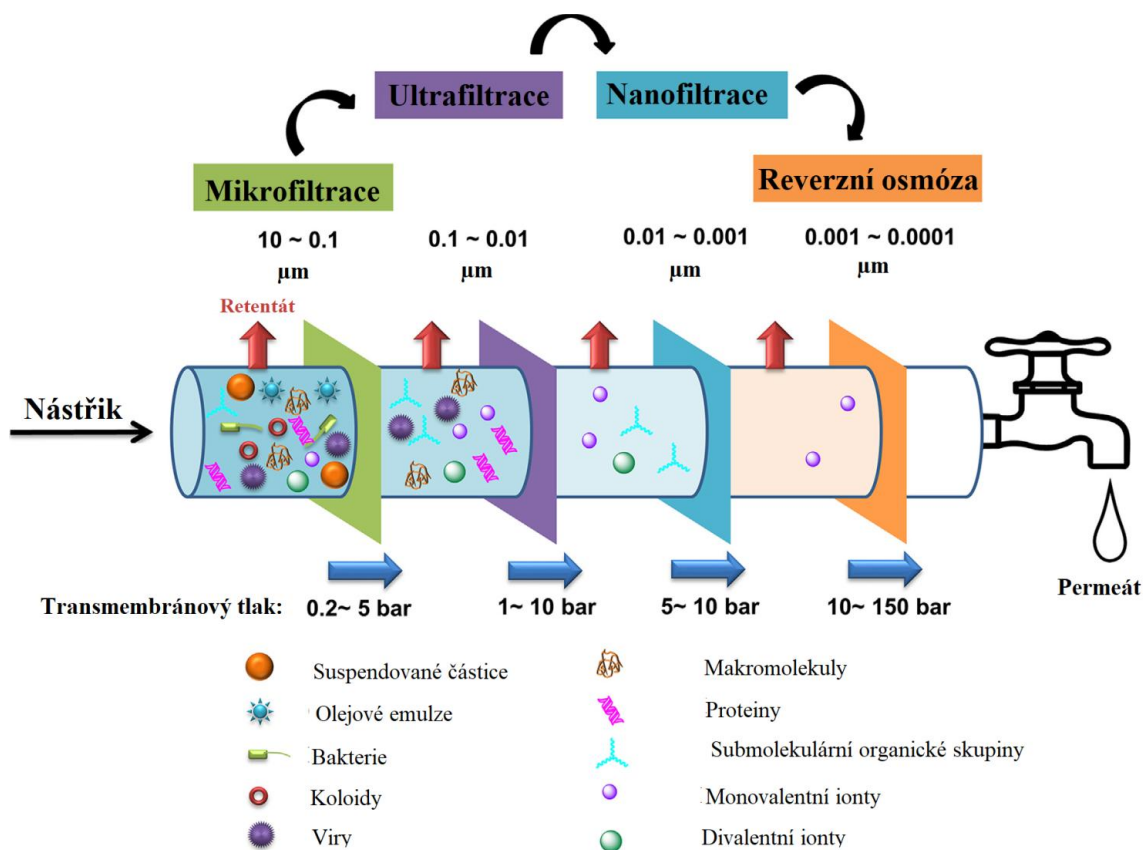
Při ultrafiltraci (UF) jsou zachycovány makromolekuly menší než 0,1  $\mu\text{m}$  a větší než 2 nm. Tato velikost odpovídá např. virům, bílkovinám, koloidním částicím a/nebo polysacharidům. UF se využívá také v potravinářském průmyslu při koncentraci mléka, výrobě sýrů, zahušťování bílkovin, při zkoncentrování želatiny, při zpracování odpadních vod z textilního a papírenského průmyslu a při zpracování olejových emulzí. Ultrafiltrace je využívána i jako proces předřazený reverzní osmóze [9, 10].

### 1.3.3 Nanofiltrace

Při tomto tlakovém membránovém procesu jsou zadržovány molekuly menší než 2 nm, což odpovídá např. molekulám cukrů, barviv, herbicidů a pesticidů. NF se využívá ke změkčování vody, eliminaci dusičnanových iontů z pitné vody, odsolování barviv, odstraňování pesticidů nebo čištění odpadních vod z galvanizoven, textilního a papírenského průmyslu [9, 10].

### 1.3.4 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza (RO) je membránová separace oddělující nízkomolekulární látky i jednovalentní ionty o velikosti 0,1–1 nm hlavně z vodných roztoků. Jedná se o způsob odstraňování iontů látek s různou koncentrací v roztoku, kdy aplikovaný tlakový rozdíl musí překonat osmotický tlak systému. Hlavní využití reverzní osmózy je při odsolování mořské a brakické vody, při výrobě pitné vody, při oplachu chirurgických a laboratorních nástrojů před sterilizací, při napájení vysokotlakých kotlů a/nebo při dialýze [9, 10].



**Obr. 3** Princip dělení směsí (roztoků) v závislosti na použitém tlakovém membránovém procesu [11].

## 1.4 Membrány

Membrány představují základní prvek všech membránových procesů. Separační membrána je tenká polopropustná přepážka, kterou některé látky procházejí a některé jsou membránou zadrženy. Membrána musí být mechanicky pevná, chemicky odolná proti vlivům zpracovaných látek, selektivní pro separované látky a musí mít co nejnižší hydraulický odpor vzhledem k toku permeátu. Membrány lze dělit podle struktury a také podle materiálu, ze kterého je membrána vytvořena [9, 10].

### Dělení podle struktury:

- homogenní membrány (symetrické),
- nehomogenní membrány (asymetrické),
- kompozitní.

Homogenní (symetrické) membrány jsou vyrobeny z jednoho materiálu a mají stejnou velikost a tvar pórů po celé tloušťce membrány.

Nehomogenní (asymetrické) membrány jsou tvořeny tenkou aktivní vrstvou, která má velmi malé póry a je spojena s porézní podpůrnou vrstvou ze stejného materiálu, ale s výrazně větší tloušťkou. Podpůrná vrstva slouží k zlepšení mechanických vlastností membrány a její velikost pórů je mnohem větší, než u vrstvy aktivní.

Kompozitní membrány jsou tvořeny z více vrstev. Vrchní aktivní vrstva je z jiného materiálu, než vrstva spodní, podpůrná [9].

### Dělení podle materiálu:

- anorganické (keramika, sklo, kovy, ...)
- polymerní (PVC, acetát celulózy, ...)

Membrány se mohou vyrábět z celé řady materiálů, ze kterých je možné připravit tenkou fólii, která bude schopna určité látky propouštět a jiné látky naopak zadržovat.

Membrány, které se využívají při mikrofiltraci, mohou být zhotoveny z anorganických i organických materiálů a jedná se o symetrické či asymetrické membrány. Hlavním požadavkem na nanofiltrační i reverzní osmotické membrány je jejich co nejmenší tloušťka

aktivní vrstvy; nejvýhodnější je tedy využít asymetrické či kompozitní membrány. Pro ultrafiltraci lze využít především asymetrické membrány [9].

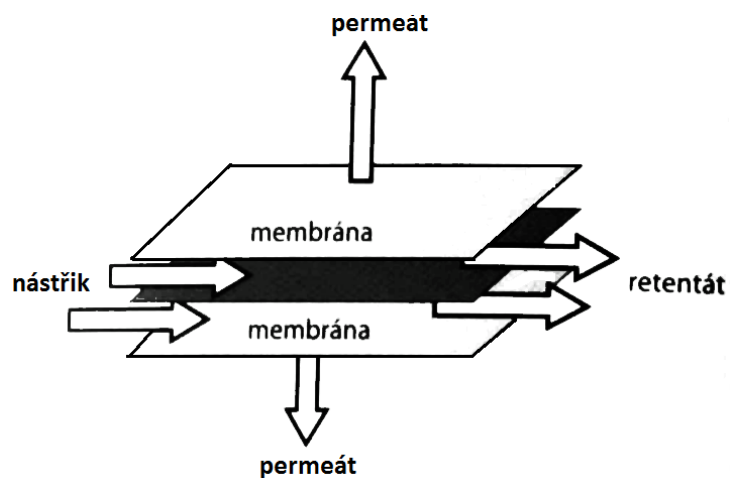
#### 1.4.1 Membránové moduly

V praxi se MF, UF, NF a RO membrány umísťují do pouzdra, které se nazývá membránový modul. Existují dvě základní skupiny modulů podle formy (typu) membrán:

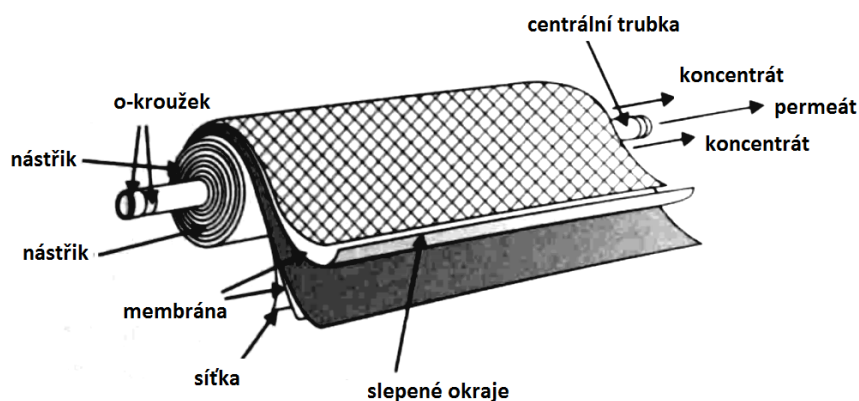
- plošné (deskové, spirálově vinuté),
- tubulární (trubkové, kapilární, dutá vlákna).

Uspořádání jednotlivých typů modulů jsou znázorněna na Obr. 4–7.

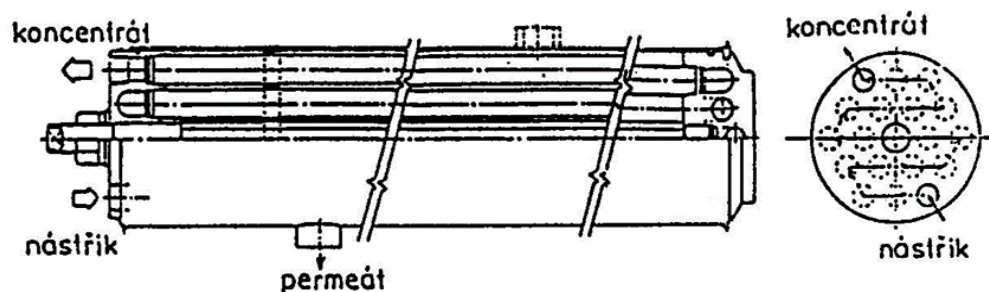
Za účelem zajištění technicky vyhovujícího a ekonomického provozu musí membránové moduly vykazovat co největší specifickou plochu membrán, nízkou cenu, schopnost jednoduché výměny membrán a možnost jednoduchého čištění [9].



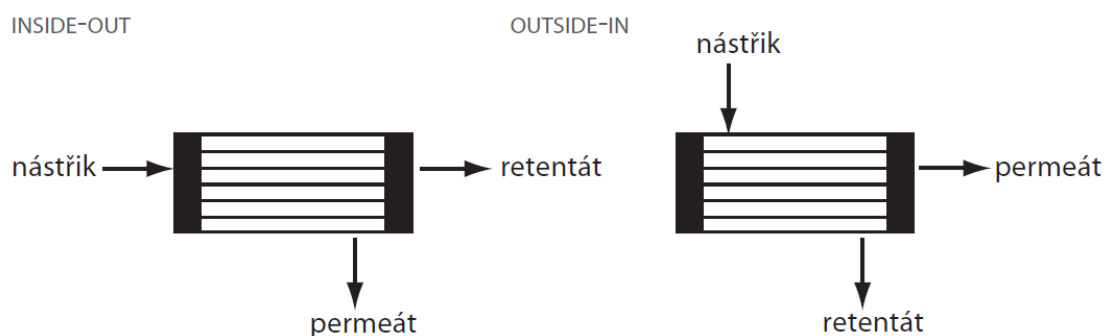
**Obr. 4** Schematické znázornění deskového modulu [9].



Obr. 5 Schematické znázornění spirálově vinutého modulu [9].



Obr. 6 Schematické znázornění trubkového modulu



Obr. 7 Schematické znázornění kapilárního modulu [9].

Mezi výhody membránových procesů patří např. možnost provádět separaci kontinuálně, jejich nízká energetická náročnost, možnost kombinace s dalšími separačními procesy, snadné měření provozních parametrů, možnost práce bez přídavku dalších látek, přizpůsobivost a rozmanitost membrán, apod.



Na druhou stranu mezi hlavní nevýhody membránových separačních procesů pak patří relativně nízká životnost membrán, malá selektivita a výkon a především zanášení membrán [9].

## 1.5 Nanovlákná

Nanovlákná jsou submikronová vlákna, která nejsou viditelná běžnými mikroskopy, ale pouze elektronovými mikroskopy, protože jejich průměr je menší než vlnová délka světla. Nanovlákná je 50 000krát tenčí než lidský vlas.

Mezi vhodné vlastnosti materiálů vyrobených z nanovláken patří velký měrný povrch, nízká hustota, dobrá propustnost (i v případě malých velikostí pórů), vysoká pórovitost, transparentnost, resp. dobré mechanické vlastnosti v poměru k jejich hmotnosti. Materiály, které se využívají na výrobu nanovláken, jsou uvedeny v Tabulce 1 [11].

**Tabulka 1** Materiály používané pro výrobu nanovláken [11].

<b>Organická nanovlákná</b>	<b>Anorganická nanovlákná</b>
PA6 (Nylon 6)	TiO <sub>2</sub>
PA 6/12 (Polyamid)	SiO <sub>2</sub>
Polyamid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PUR (Polyurethane)	ZnO
PES (Polyethylsulfid)	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
PVA (Polyvinylalkohol)	ZrO <sub>2</sub>
PAN (Polyakrylonitril)	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
PEO (Polyethylenoxid)	
PS (polystyren)	
PVDF (polyvinylidenfluorid)	
PVP (polyvinylpyrrolidon)	
PVP-I (Polyvinyljodid)	

## 1.5.1 Výroba nanovláken

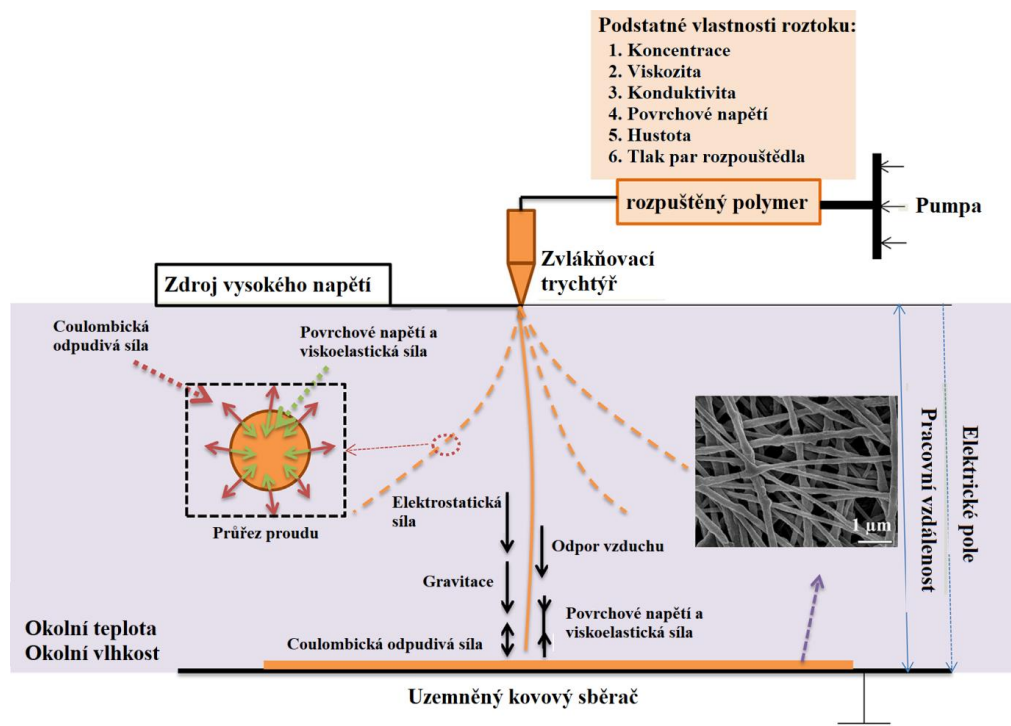
### 1.5.1.1 Elektrozvlákňování (elektrospinning)

Technologie elektrozvlákňování umožňuje připravovat organická i anorganická vlákna s průměrem až několik nanometrů. Výroba nanovláken pomocí této metody je založena na jednorozměrném tahu viskoelastického proudu polymerního roztoku či taveniny v přítomnosti elektrického pole s vysokým napětím. Parametry připravených nanovláken, jako jsou průměr, struktura a pórovitost, lze ovlivnit např. tlakem, teplotou, vlhkostí či aplikovaným napětím. Mezi výhody této techniky patří její relativní jednoduchost (jednokrokový a přímý proces), nízké náklady, rychlost a široký výběr použitých materiálů. Dále tato technika umožňuje kontrolu průměru vláken, jejich mikrostruktury a uspořádání [11].

Zařízení pro elektrozvlákňování má 4 základní části: zdroj vysokého napětí, systém (čerpadlo) přivádějící roztok (taveninu) polymeru, zvlákňovací trysku a uzemněný kovový sběrač (kolektor). Nanovlákna jsou připravena z kapalného polymeru, který je zpracováván a prodlužován vlivem elektrického pole. Elektroda s vysokým napětím je propojena přímo s polymerním roztokem. Síly, které působí na kapalnou fázi vycházející z trysky, jsou: Coulombická odpudivá síla, povrchové napětí, elektrostatické síly, viskoelastická síla, gravitace a odpor vzduchu (viz Obr. 8.). Odpor proudícího plynu má za následek vznik tenčích nanovláken a větší produkci vláken. Výroba vláken elektrozvlákňováním zahrnuje 3 fáze:

- přívod roztoku a přímý vývoj vlákna z trysky,
- deformace ohýbáním, vytváření spirálových trajektorií a zpevnění nanovláken odpařením rozpouštědla,
- sběr nanovláken.

Díky vysokému elektrickému napětí mezi špičkou kapiláry a uzemněným kolektorem vzniká na špičce kapiláry kapka, která nabírá kuželový tvar, který se nazývá jako Taylorův kužel, z něhož jsou následně produkována vlákna. Tento kuželovitý tvar může být udržen pouze tehdy, když je přiváděno dostatečné množství roztoku polymeru. Vlákna po odpaření rozpouštědla ztuhnou a vytvoří vláknennou vrstvu na povrchu kolektoru, odkud jsou sbírána [11].



**Obr. 8** Schéma přípravy nanovláken pomocí elektrosvlákňování [11].

Tvar a uspořádání zvlákňovací trysky a uzemněného kovového sběrače jsou také důležitým aspektem ovlivňujícím morfologii a strukturu získaných nanovláken. Bylo vyvinuto mnoho druhů elektrosvlákňovacích systémů s různými zvlákňovacími tryskami a kolektory (viz Obr. 9) [11]:

(A) Nanovláknenné membrány s požadovanými tloušťkami vláken mohou být vyráběny systémem elektrosvlákňování s více tryskami. Zařízení s větším počtem trysek zvyšuje produktivitu a má potenciál pro výrobu dvousložkových a vícesložkových vláknitých materiálů.

(B) Tato metoda je schopna vytvářet dutá nanovlákná (nanokanály), pokud je polymer B nahrazen vzduchem. V případě, že je vnější trubka naplněna plynem nasyceným odpovídajícím rozpouštědlem polymeru, mohou vznikat nanovlákná s hladkými povrchy. Kromě toho lze rychlost odpařování rozpouštědel optimalizovat změnou rychlosti průtoku a teploty roztoku.

(C) Toto elektrosvlákňovací zařízení má dvoukanalové trysky, kde dva různé polymery uspořádané vedle sebe vytvářejí jedno nanovláknno.

(D) Špička zvlákňovací trysky s kapičkou polymerního zvlákňovacího roztoku na svém vrcholu může řídit polohu nanovláknů při nanášení na substrát.

(E) Jednorozměrná nanovláknů mohou být získána při použití otáčejícího se mechanického kolektoru vláken.

(F) Krystalizaci nanovláken lze usnadnit odstraněním zbytkového rozpouštědla v koagulační lázni. Tato nanovláknů mohou sloužit k výrobě ochranných oděvů a funkčních tkanin.

(G) Nastavené uspořádání nanovláken lze dosáhnout použitím vhodné rychlosti otáčení válcového kolektoru.

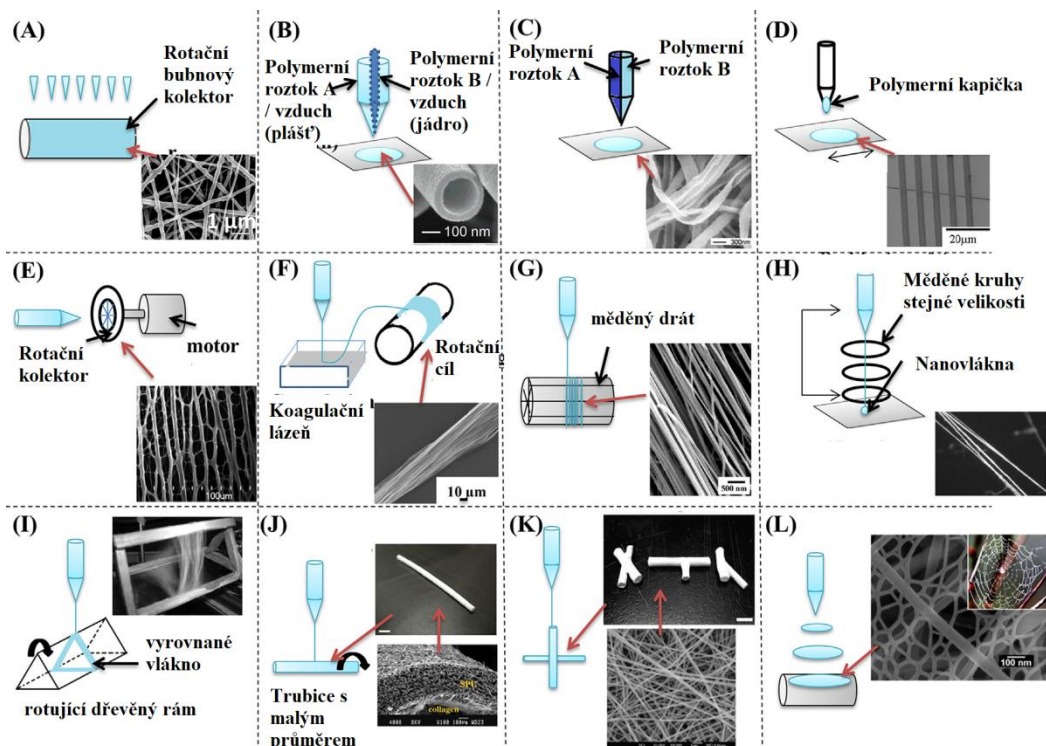
(H) Vysoké hodnoty hustoty uspořádání nanovláken lze získat zavedením měděných kroužků umístěných ve směru osy trysek.

(I) Rámové kolektory byly vyvinuty tak, aby dosáhly efektivního uspořádání nanovláken. Bylo zjištěno, že rotující rámy (např. dřevěné) mohou ovlivnit velmi výrazně uspořádání nanovláken.

(J) Tubulárně tvarované nanovláknenné membrány lze vyrábět pomocí rotačního a posuvného trnového kolektoru.

(K) Trojrozměrné (3D) nanovláknenné trubky lze připravit vhodným výběrem tvaru kolektoru.

(L) Nanosítě (strukturou podobné pavučině) s ultrajemnými nanovláknů o průměru menším než 20 nm mohou být připraveny optimalizací složení polymerních roztoků.



**Obr. 9** Schematické znázornění elektrovlákňovacích systémů s různými zvlákňovacími tryskami a kolektory a morfologie výsledných nanovláken [11].

## 1.6 Membránové bioreaktory

Membránové bioreaktory (MBR) kombinují biologické čištění odpadních vod s membránovou technologií. MBR jsou zařízení, kde probíhá biochemická reakce za přítomnosti biokatalyzátorů (enzymů). Membrána slouží jako přepážka pro biomasu, nerozpustěné látky či bakterie a tím dochází ke zlepšení kvality čistěných vod. Podle konstrukce lze membránové bioreaktory rozdělit do dvou skupin:

- membránové moduly ponořené do reakční suspenze,
- membránové moduly umístěné mimo bioreaktor.

V bioreaktoru, který má membránový modul umístěn mimo něj, je biokatalyzátor přítomen buď v celém objemu bioreaktoru a/nebo se nachází jen v membránovém modulu.

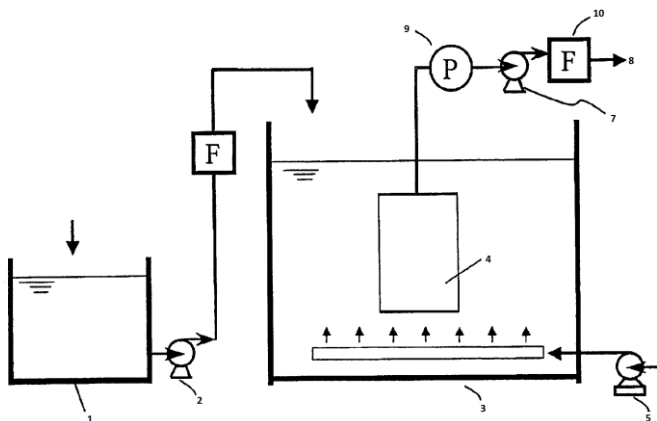
Membránové moduly, které jsou ponořeny přímo do reakční suspenze, zvyšují výkon reaktoru, protože jsou schopny pracovat s vyšší koncentrací biomasy a také prodloužit dobu

zdržení reakční suspenze, přičemž je dosahováno i vyšší konverze reakce látek přítomných na počátku procesu[10].

## 1.7 Využití nanovláknenných membrán pro čištění odpadních vod

Studie autorů Min-Chao Chang a kol. [12] byla věnována využití netkaného textilního materiálu v membránovém bioreaktoru pro čištění průmyslových odpadních vod. Schéma membránového bioreaktoru, který byl použit v této laboratorní studii, je znázorněno na Obr. 10.

Uvedený systém se skládal z bioreaktoru, do kterého byl přímo ponořen membránový modul. Bioreaktor byl tvořen obdélníkovou nádrží s pracovním objemem 50 litrů. Použitý membránový modul, který měl separační plochu 150 m<sup>2</sup>, se skládal z 256 dvouvrstvých polyethylentereftalátových (PET) membránových trubic o délce 2 m a byl instalován vertikálně uvnitř bioreaktoru. Velikost pórů vnitřní části porézní trubice byla větší než 300 μm. Vnější membrána z netkané textilie, která pokrývala vnitřní porézní část, měla tloušťku 1 mm. Všechny vnější netkané textilní membrány byly povrchově plazmaticky upraveny pro vytvoření hydrofilního povrchu vláken.



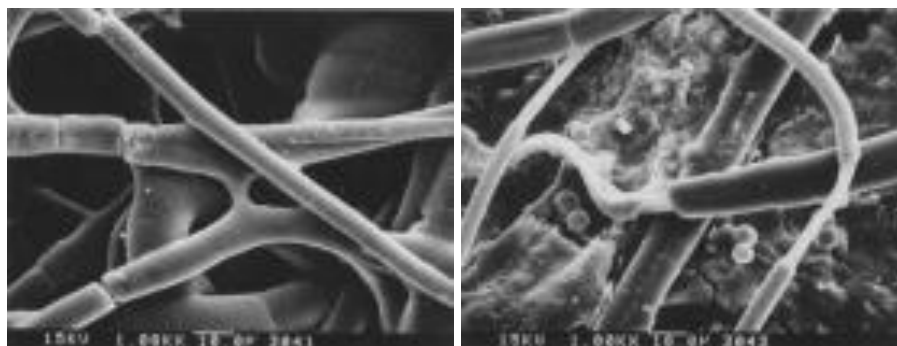
**Obr. 10** Schematické znázornění membránového bioreaktoru s použitím netkaného textilního materiálu [12]:

1 – zásobní nádrž, 2 – čerpadlo, 3 – membránový bioreaktor, 4 – membránový modul, 5 – ventilátor, 6 – vzduch, 7 – sací čerpadlo, 8 – permeát, 9 – vakuometr, 10 – průtokoměr.

Experiment s MBR byl prováděn při objemovém zatížení 1 kg CHSK/m<sup>3</sup> za den a množství nerozpuštěných látek (MLSS) bylo regulováno mezi 4000 mg/l a 5000 mg/l.

Zpětné promývání bylo prováděno vzduchem o objemovém průtoku 3 l/min nebo vodou o objemovém průtoku 164 ml/ min.

Na Obr. 11 je znázorněna membrána z netkané textilie před začátkem separace a po 10 dnech použití.



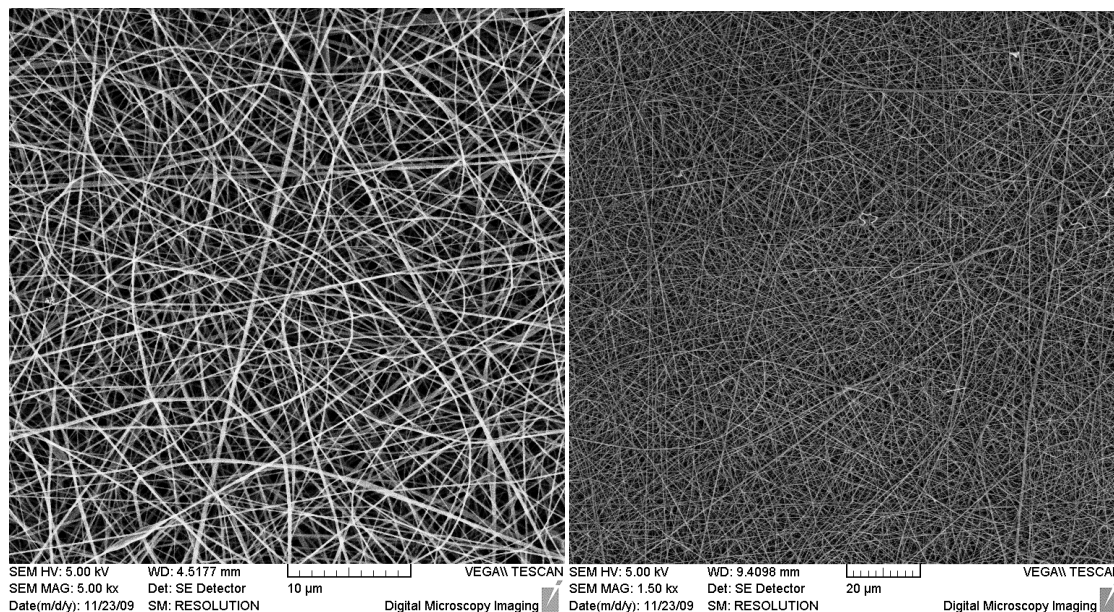
**Obr. 11** Mikrofotografie netkané textilní membrány před začátkem separace a po 10 dnech použití [12].

Výsledky uvedené studie [12] ukázaly, že zpětné proplachování pomocí vzduchu je výhodnější než zpětné proplachování vodou. Zároveň bylo prokázáno, že netkaná textilní membrána může být použita jako separační materiál v MBR v čistících procesech.

Autoři Hongyang Ma a kol. [13] studovali použití ultrajemných celulóзовých nanovláken (UCN) jako nových materiálů pro úpravu vody. Jedinou vlastností ultrajemných celulóзовých vláken byl malý průměr, vysoký poměr povrchu vláken k jejich objemu, dobrá funkčnost povrchu, dobré mechanické vlastnosti a dostatečná chemická odolnost.

Autoři studie [13] zjistili, že elektrovlákňovaná nanovlákná tvořící vrstvy s malou velikostí pórů by mohla být použita k odstranění bakterií z vody při dvakrát až třikrát vyšším toku permeátu ve srovnání s komerčními mikrofiltračními membránami. Když byla ultrajemná celulóзовá nanovlákná použita ve dvou vrstvách, membrány vykazovaly vysokou schopnost odstraňování bakterií a virů současně. Při použití UCN ve třech vrstvách s různým průměrem vláken (od 5 nm do 20  $\mu\text{m}$ ), vykazovaly membrány dvou až deseti násobný nárůst toku permeátu oproti komerčním membránám využívaných pro ultrafiltraci např. olejových a vodných emulzí.

Ve studii Lva a kol. [14] se autoři zabývali odstraňováním patogenů (virů, bakterií, plísní, apod) z odpadních vod pomocí nanovláken. Pro tyto experimenty byla použita polyuretanová nanovláknina vyrobená elektrovlákňováním v kombinaci s matricí z viskózy (viz Obr. 12). Střední průměr nanovláken byl 150 nm a hustota vrstvy byla 2,5 g/m<sup>2</sup>. Vzorek byl kruhového průřezu o průměru 48 mm (funkční část filtru měla průměr 38 mm). Nanovláknina byla sterilizována UV zářením po dobu 4 hodin.

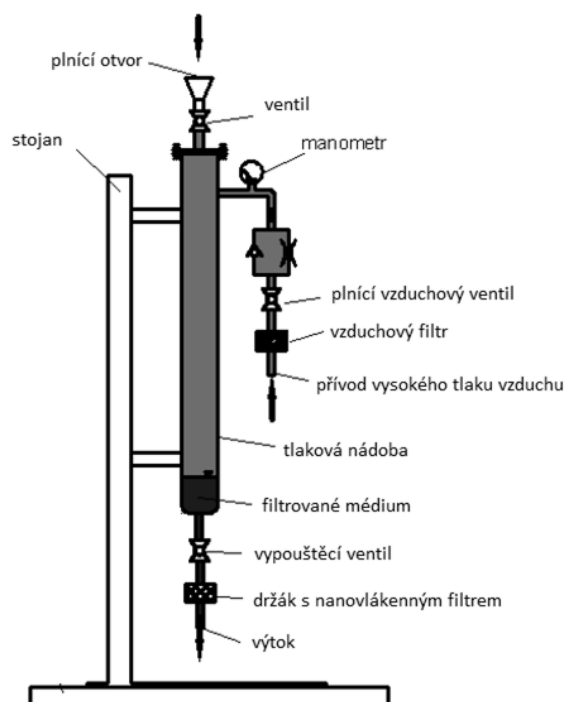


**Obr. 12** Polyuretanová nanovláknina vyrobená elektrovlákňováním uvedená ve studii [14].

Vzorky vody byly v uvedených experimentech [14] napouštěny do filtračního přístroje z nerezové oceli (viz Obr. 13) otvorem v horní části. Nanovláknina s nosným médiem byla umístěna ve spodní části filtračního zařízení. Tlak vzduchu byl nastaven na hodnotě 10<sup>5</sup> Pa.

Výsledky experimentů uvedených v práci [14] ukázaly, že polyuretanová nanovláknina je možné použít pro čištění odpadních vod. Výsledky však neprokázaly vysokou účinnost v případě odstraňování patogenů.





**Obr. 13** Filtrační zařízení použité pro testování nanovláknenných membrán [14].

V další studii autorů Lva a kol. [15] bylo záměrem zjistit, zda mohou nanovláknna nahradit mikrofiltrační materiály při odstraňování bakterií z odpadních vod. Materiál použitý ve studii [15] k přípravě vláken byl vytvořen z roztoku modifikovaného polyuretanu v dimethylformamidu (DMFA). Roztok byl zředěn DMFA na viskozitu 1,3 Pa·s a vodivost byla zvýšena na 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Experimentální podmínky uvedené ve studii [15] byly následující: relativní vlhkost 28 %, teplota 23 °C, napětí aplikované do roztoku polyuretanu 75 kV, vzdálenost mezi elektrodami 210 mm a rychlost pohybu podpůrné textilie pro shromažďování nanovláken 0,3 m/min. Parametry použitých membrán jsou uvedeny v Tabulce 2.

**Tabulka 2** Parametry použitých membrán uvedené ve studii [15].

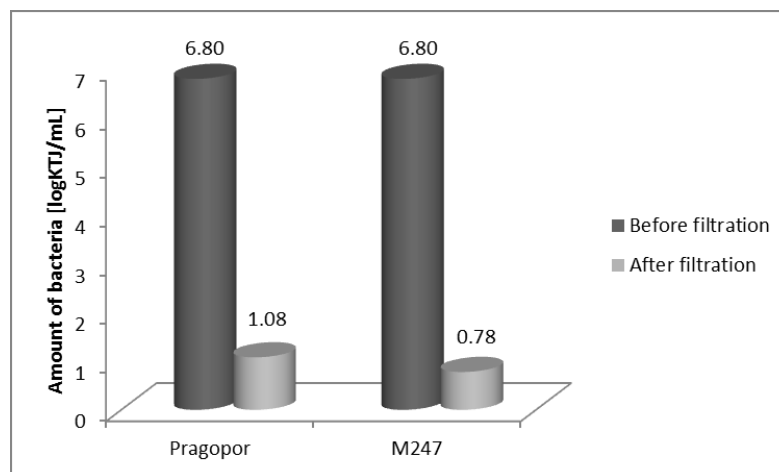
	<b>SPURTEX M247</b> (nanovlákný materiál)	<b>Pragopor 6</b> (mikrofiltrační materiál)
<b>Membránový materiál</b>	PUR <sup>1)</sup>	nitrocelulóza
<b>Nosný materiál</b>	PET <sup>1)</sup>	–
<b>Velikost pórů [μm]</b>	0,25 ± 0,10	0,4 ± 0,06
<b>Tok čisté vody [l/m<sup>2</sup>h]</b>	> 500 <sup>2)</sup>	–
<b>Tloušťka [μm]</b>	250 - 300	–
<b>Plošná hmotnost vrstvy nanovláken [g/m<sup>2</sup>]</b>	2,82	–

1) PUR – polyuretan, PET – polyethyltereftalát

2) Zkušební podmínky: po 1 hodině separace destilované vody při 7,5 kPa, 23 °C

Testovací vzorek byl naočkován *E. coli* CCM 7929. Po 24 hodinách kultivace při teplotě 37 °C bylo 100 ml kultury naředěno pomocí 900 ml sterilního fyziologického roztoku chloridu sodného, přičemž byla získána odpadní voda s obsahem asi  $5 \times 10^6$  buněk/ml. Vzorek byl následně umístěn do sterilního filtračního zařízení s nanovláknou membránou a tlak vzduchu byl nastaven na 100 kPa. Nádrž na odpadní vodu měla objem 120 litrů a obsahovala rovněž aktivní kal.

Analyzováno bylo vždy 50 ml vzorku permeátu odebraného po 6, 25, 35, 50, 70 a 90 min. Výsledky úbytku obsahu bakterie *E. coli* před a po separaci jsou uvedeny na Obr. 14. Porovnáván byl nanovlákný materiál M247 a komerční mikrofiltrační materiál Pragopor 6. Výsledky studie [15] ukazují, že nanovlákné materiály mají lepší separační vlastnosti než komerčně dostupné separační materiály, a proto je mohou při separaci případně zastoupit.



**Obr. 14** Porovnání obsahu bakterií v připraveném vzorku odpadní vody před a po separaci [15].

Autoři Min-Chao Chang a kol. [16] se zabývali separačními vlastnostmi netkaných membrán použitých v membránových bioreaktorech pro úpravu odpadních vod s membránovým modulem ponořeným přímo v bioreaktoru. Bioreaktor se skládal z nádrže o objemu 50 litrů a membránového modulu ze dvou netkaných polypropylenových membrán ve tvaru trubek. Velikost pórů vnitřního nosného materiálu byla větší než 300  $\mu\text{m}$ , vnější netkaná membrána, která pokrývala porézní nosný materiál, měla tloušťku 1 mm a velikosti testovaných pórů membrán byly: 25,2  $\mu\text{m}$  (membrána A), 38,8  $\mu\text{m}$  (membrána B) a 13,1  $\mu\text{m}$  (membrána C). Filtrační plocha byla 0,025  $\text{m}^2$  pro každou membránovou trubku. Všechny vnější netkané textilní membrány byly povrchově plazmaticky upraveny pro získání hydrofilního povrchu vláken. Vlastnosti odpadní vody, která byla použita v uvedené studii [16], jsou shrnuty v Tabulce 3. Odpadní voda obsahovala chemické sloučeniny zajišťující zdroj uhlíku, dusíku, fosforu a železa, které byly nutné pro růst biomasy.

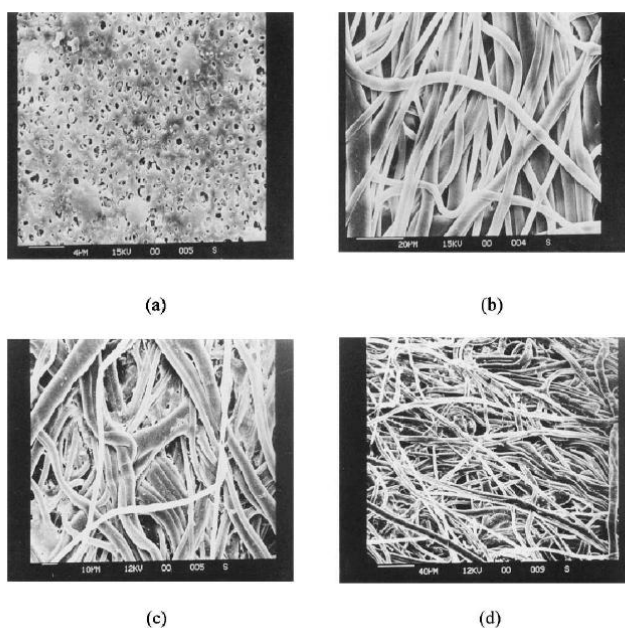
**Tabulka 3** Vlastnosti odpadní vody použité ve studii [16].

Složení	Koncentrace
Citrát sodný (mg/l)	1,000
Živiny	2 ml/l odpadní vody

Zásobní roztok „živin“: močovina (160,5 g/l),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (70 g/l),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (36 g/l)

Experimentální výsledky studie [16] dokazují, že netkané textilní membrány mohou být použity jako separační materiál v membránových bioreaktorech využitelných pro čištění odpadní vody. Nejpodstatnějším faktorem ovlivňujícím zanášení netkané membrány byla správná volba velikosti pórů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití membrány C s velikostí pórů 13,1  $\mu\text{m}$ . Hlavní složkou způsobující zanášení netkané textilní membrány byly tuhé částice obsažené v aktivovaném kalu.

V další práci se autoři Chang I. a kol. [17] zabývali nízkonákladovými membránami aplikovatelnými v membránových bioreaktorech. Pro experimenty byly využívány netkané vláknité polypropylenové membrány (NWPP) vyrobené postupem vyfukování taveniny. Při tomto procesu se polymer vytlačuje tryskou a výsledná vlákna jsou vyfukována při vyšších teplotách na pohyblivý pás, čímž vznikají přerušovaná vlákna ve formě stříže o průměru 0,5–3  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 15** Mikrofotografie netkané vláknité PP a PS membrány a) PS membrána (0,3  $\mu\text{m}$ ), b) NWPP (5  $\mu\text{m}$ ), c) NWPP (3  $\mu\text{m}$ ) d) NWPP (1,5  $\mu\text{m}$ ) [17].

V experimentech popsaných v práci [17] byl každý bioreaktor s pracovním objemem 0,035  $\text{m}^3$  vyroben z organického skla. Tlakový rozdíl aplikovaný v bioreaktoru měl hodnotu 6 kPa a průtok vzduchu činil 20 l/min. Velikosti pórů použitých netkaných vláknitých

polymerních membrán byly: 1,5 $\mu$ m, 3  $\mu$ m a 5  $\mu$ m. Velikost pórů komerčně dostupných polysulfonových membrán používaných pro čištění odpadních vod byla 0,3  $\mu$ m. Mikrofotografie netkané vláknité polypropylenové membrány a polysulfonové membrány jsou uvedeny na Obr. 15. Na vnitřní zanášení byly více citlivé NWPP membrány (viz Obr. 15 (b), (c), (d)). Na Obr. 15 (a) je rovněž znázorněna PS membrána s hladkým povrchem a nepravidelně rozmístěnými a téměř kruhovými póry.

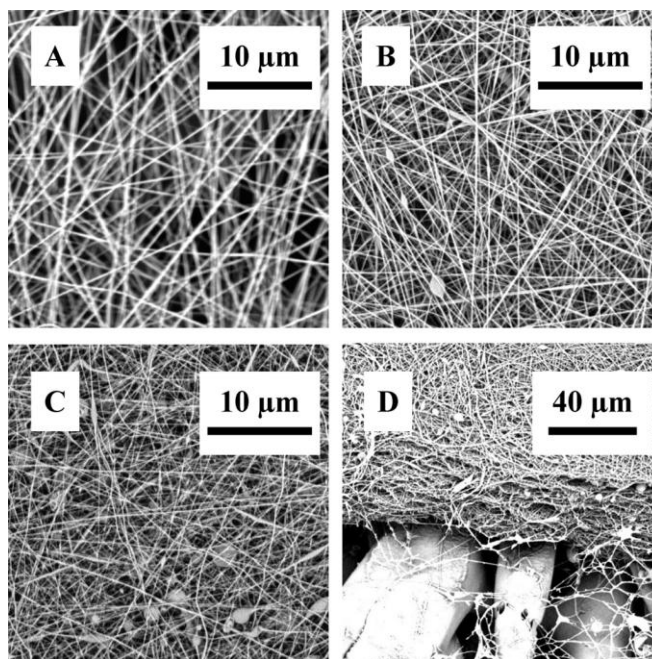
Výsledky studie [17] ukázaly, že nízkonákladové NWPP membrány jsou výkonově srovnatelné s komerčními PS membránami použitými při procesu odstranění organických látek a nitrifikaci. NWPP membrány jsou tedy vhodné jak pro čištění splaškových vod, tak i pro čištění průmyslových vod.

Autoři Wang a kol. se ve studii [18] zabývali elektrovlákňovanými nanovláknými membránami pro mikrofiltraci při vysokých hodnotách toku permeátu. Nanovláknenné membrány byly vyrobeny rozpuštěním tuhého polyakrylonitrilu (PAN) (ve formě prášku) v dimethylformamidu (DMF), přičemž byla směs míchána při teplotě 60 °C po dobu 24 hodin až do dosažení homogenního roztoku. Tento roztok byl přímo elektrovlákňováním nanášen na polyethylentereftalátový (PET) netkaný podklad. Parametry elektrovlákňované vrstvy v připravených nanovláknenných membránách, jako je např. střední průměr vláken, orientace vláken a tloušťka PET matrice, byly analyzovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

Díky své struktuře mohou připravené nanovláknenné membrány překročit hodnoty intenzity toku permeátu získanými v případě běžných polymerních a keramických membrán. Připravené membrány mají ve srovnání s komerčně dostupnými membránami vyšší pórovitost, nižší hustotu, větší efektivní plochu (až 40 m<sup>2</sup>/g v závislosti na průměru vláken) a průběžně vzájemně propojené póry. Tyto vlastnosti mohou přímo ovlivňovat tok permeátu membránou. Takto připravené membrány byly schopny odstranit bakterie, jako je např. *Cryptosporidium* a *Escherichia coli*, již při nízkých tlakových rozdílech, stejně jako komerčně dostupné polymerní, resp. keramické membrány.

Na Obr. 18 A) jsou zobrazena nanovláknna připravená elektrovlákňováním z 8 hmot. % PAN/DMF roztoku, s průměrem vláken 210 nm bez vzniku kapičkových útvarů. Při použití 4 hmot. % roztoku PAN/DMF měla vlákna menší průměr o velikosti 75 nm a nestejnorodé kapičkové útvary uvnitř sítě (viz Obr. 18 C). Obecně platí, že při vyšších koncentracích polymeru by mohla vyšší vodivost zvýšit sílu působící na polymerní

řetězce, čímž by se mohl snížit průměr vláken. Naproti tomu vzrůstající viskozita roztoku redukuje působící sílu na polymerní řetězce při vyšší vodivosti. Obr. 18 D zobrazuje pak příčný řez typické membrány připravené elektrovlákňováním při použití 6 hmot. % roztoku PAN/DMF.



**Obr. 16** Povrchy nanovláknenných membrán připravených elektrovlákňováním: A – 8 hmot. % PAN/DMF, B – 6 hmot. % PAN/DMF, C – 4 hmot. % PAN/DMF) a (D) příčný řez nanovláknennou membránou (při použití 6 hmot. % PAN/DMF) [18].

Výsledky studie [18] ukázaly, že polyakrylonitrilové nanovláknenné vrstvy na polyethyltereftalátové netkané matrici mají mnohonásobně vyšší permeabilitu (2–3krát), než komerčně dostupné polymerní a keramické membrány používané pro mikrofiltraci. Během elektrovlákňování se průměr vlákna s klesající koncentrací PAN v roztoku snižoval. Zároveň byla zjištěna závislost mezi průměrem vlákna a velikostí pórů membrány. Při snížení průměru vláken ze 450 nm na 100 nm se snížila velikost pórů elektrovlákňované membrány ze 4  $\mu\text{m}$  na 0,6  $\mu\text{m}$ . Dále bylo zjištěno, že se při konstantním průměru PAN vláken (a se vzrůstající tloušťkou nanovláknenné vrstvy) snižuje velikost pórů takto připravené nanovláknenné membrány.

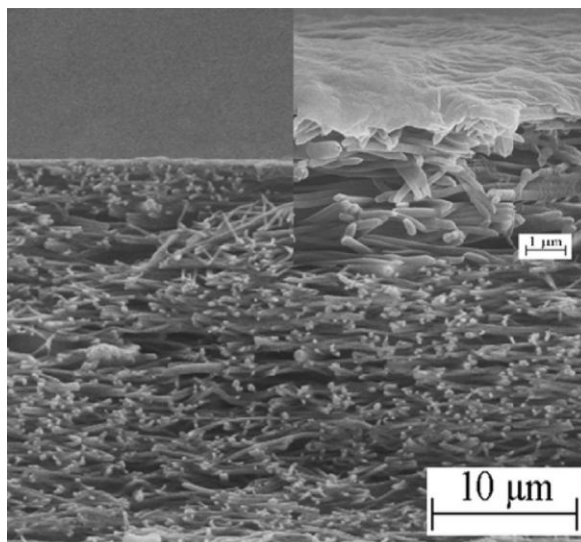
Ve studii autorů Ren L. a kol. [19] byla sledována účinnost běžně používaných membránových bioreaktorů (cMBR) a membránových bioreaktorů používajících netkané

textilní membrány (nMBR). Výkon obou MBR byl porovnáván pro anaerobní oxidační amoniakální kultivaci. Anaerobní oxidace amoniaku (anammox) se jeví jako slibná technologie pro čištění odpadních vod s obsahem amoniaku a to zejména v odpadních vodách s nízkou biologickou rozložitelností uhlíku.

MBR se skládaly z válcové kolony s dvojitou stěnou s vnitřním průměrem 14 cm a výškou 50 cm. Jediný rozdíl mezi zkoumanými membránovými bioreaktory byl výběr membránových modulů. cMBR byl tvořen ze 100 dutých vláken o průměru cca 1 mm, délce cca 300 mm a velikosti pórů 0,1  $\mu\text{m}$ . Membránový modul nMBR se skládal ze dvou obdélníkových netkaných textilií o rozměrech 24 x 10 cm o velikosti pórů přibližně 0,1  $\mu\text{m}$ . Separační plocha obou membránových modulů byla 240  $\text{m}^2$ .

Výsledky studie [19] ukázaly, že se zvyšujícím se počtem anammox bakterií se také zvyšuje účinnost odstraňování dusíku v odpadní vodě. V nMBR představovaly anammox bakterie asi 58 % z celkového počtu bakterií, což je více než v cMBR (51 %). V netkaných textilních membránách se vytvářel biofilm, který zvyšoval množení anammox bakterií. Výsledky rovněž ukazují, že nMBR začínají účinně pracovat po 44 dnech, zatímco cMBR až po 56 dnech. Membránový bioreaktor s modulem z netkaných textilií dosáhl 2krát vyššího úbytku dusíku (231,5 mg  $\text{N}_2$  na litr/den) ve srovnání s cMBR (112,3 mg  $\text{N}_2$  na litr/den). Z důvodu existence nitrifikačních a denitrifikačních bakterií v kalu, jsou typickým vedlejším produktem emise  $\text{N}_2\text{O}$ . Na počátku byla koncentrace emisí  $\text{N}_2\text{O}$  v cMBR 56,8  $\mu\text{mol/l}$  a v nMBR 58,0  $\mu\text{mol/l}$ . V průběhu provozu (60 dnů) koncentrace emisí  $\text{N}_2\text{O}$  v nMBR klesla na 41,6  $\mu\text{mol/l}$ . V cMBR klesla podstatně méně, tj. pouze na 46,1  $\mu\text{mol/l}$ . Výsledky také prokázaly, že nMBR by mohly být nadějnou, perspektivní a ekonomickou technologií pro anammox proces.

Autoři Wang X. a kol. [20] studovali proces separace pomocí membrán na bázi tenkovrstvých nanovlákných kompozitů (TFCN). Tenký film nanovlákného kompozitu obsahoval vícevrstvou strukturu tvořenou PET netkanou maticí, PAN střední vrstvou připravenou elektrovlákňováním z 10 hmot. % PAN/DMF roztoku (byl vyroben rozpuštěním PAN v DMF za občasného promíchávání po dobu dvou dnů při teplotě 60  $^{\circ}\text{C}$ ). Tento roztok byl nanášen pomocí elektrovlákňování při 20 kV na netkanou textilií z polyethylentereftalátu. Jako vrchní vrstva byla použita celulózová nanovláknina (CN). Na Obr. 17 je znázorněn průřez studované membrány s třívrstvou strukturou PET/PAN/CN.

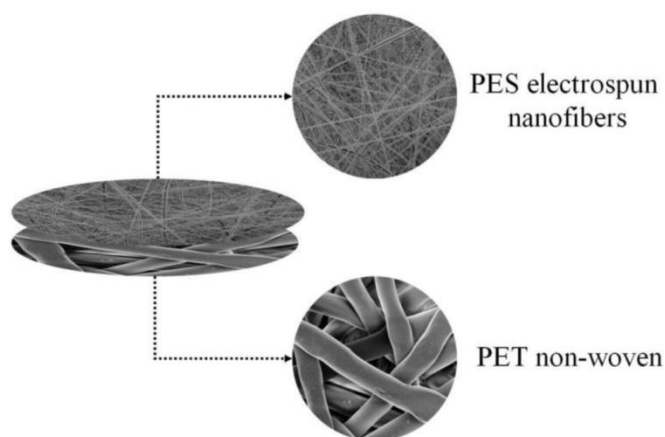


**Obr. 17** Fotografie průřezu membrány s třívrstvou strukturou PET/PAN/CN [20].

Výsledky studie [20] ukázaly, že TFCN membrány připravené na různých porézních nosičích (PET nebo PA) dosahují lepších výsledků než TFC membrány, které nevyužívají nanovlákná. Bylo dokázáno, že nejvyšších výkonů dosahují právě TFCN membrány s třívrstvou strukturou PET/PAN/CN. Intenzita toku permeátu třívrstevných TFCN membrán byla  $44,7 \text{ l/m}^2\text{h}$ .

Ve studii [21] se autoři Homaeigohat a kol. zabývali nanovláčennými membránami (ENM), které se skládaly z matrice z polyethyltereftalátu (PET) a polyethersulfonových (PES) nanovláčken s průměrem 260 nm. Tato struktura byla zvolena vzhledem k obtížné manipulaci s nanovláčenným pásem PES a rovněž poskytovala zvýšenou mechanickou pevnost membrány. Struktura membrány vyrobené uvedeným způsobem je znázorněna na Obr. 18. Tyto hybridní ENM membrány byly ve studii [21] využity jako předfiltr k odstraňování částic z vody.

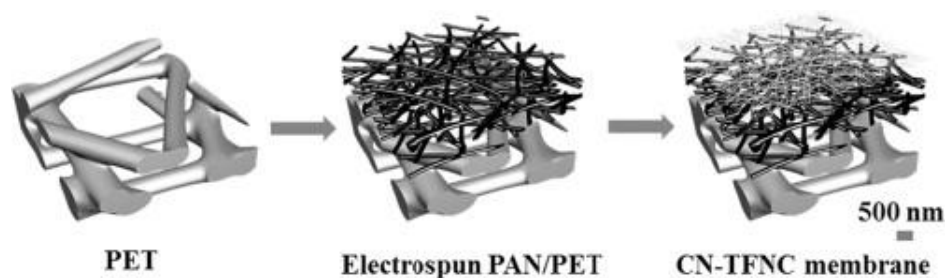




**Obr. 18** Znárodnění struktury ENM membrán [21].

Výsledky studie [21] prokázaly, že ENM membrány byly schopny efektivně odstranit mikročástice z vody, přičemž si zachovávaly vysokou propustnost, což mělo za důsledek velmi nízkou spotřebu energie při vlastní separaci.

Ve studii [22] se autoři Ma Hongyang a kol. zabývali přípravou a charakterizací tenkovrstvé nanovláknenné kompozitní membrány na bázi nanovláken z celulózy. Na Obr. 19 je znázorněna příprava třívrstvé celulózných tenkovrstvných nanovláknenných membrán obsahujících polyethyltereftalátovou (PET) netkanou matici jako spodní vrstvu, elektrovlákněvaná polyakrylonitrilová (PAN) vlákna o průměru 100 nm nacházející se uprostřed třívrstvé struktury a zesítná ultrajemná celulózná nanovláknena jako vrchní aktivní vrstvu.



**Obr. 19** Příprava CN-TFCN membrány s třívrstvou strukturou [22].

Ve studii [22] se celulózová nanovláknna o průměru 5–10 nm připravovala oxidací buničiny prostřednictvím TEMPO/NaBr/NaClO (TEMPO - (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yl)oxyl). Povrch celulózových nanovláken byl záporně nabitý z důvodu zavedení karboxylové a aldehydové skupiny na povrch vlákna. Oxidační reakce probíhala v alkalickém prostředí (pH = 10–10,3). Při dosažení koncentrace suspenze vyšší než 0,2 hmot. % celulózy se nanovláknna začala agregovat (shlukovat). Nanovláknna o průměru 5 nm byla získána pouze při koncentraci celulózy nižší než 0,2 hmot. %.

Výsledky studie [22] ukázaly, že morfologie výsledných celulózových nanovláken byla závislá na koncentraci celulózy ve vodné suspenzi, hodnotě pH a iontové síle vodné suspenze oxidované celulózy. Tok permeátu CN-TFCN membránami byl 5krát vyšší než u komerčních ultrafiltračních membrán; zároveň tyto membrány vykazovaly vynikající chemickou odolnost, vysokou anti-biodegradaci a široký rozsah hodnot pH, při kterých membrány mohly být účinně použity.

Ve studii [23] se autoři Radetic a kol. věnovali odstraňováním kationtů kovů (Pb, Zn, Co) z odpadních vod s použitím netkané textilie z recyklované vlny. Vlna vykazovala výbornou sorpční schopnost pro širokou škálu kationtů kovů. Vzhledem k uvedené vysoké sorpční účinnosti vlny a současnému trendu využívání recyklovaných a odpadních materiálů byla tedy navržena netkaná textilie s multifunkční sorpční schopností vázat kationty olova, mědi, zinku a kobaltu.

Autoři Hrůza a kol. se v práci [24] zabývali nanovláknennými kompozitními membránami pro mikrofiltraci. Polymerní nanovláknenné kompozitní membrány byly vyvíjeny za účelem čištění odpadních vod vzhledem k jejich malé velikosti pórů a velmi porézní struktuře. V uvedené práci [24] byly připraveny různé nanovláknenné kompozitní membrány a jejich permeabilita byla porovnána při cross-flow uspořádání. Membrány byly připraveny pomocí elektrozvlákňování s využitím metody vrstvení a laminace. Při popsáných experimentech [24] byly nanovláknenné membrány připravovány z polyvinylidenfluoridu (PVDF) a z polyamidu 6 (PA6). PVDF a PA6 jsou termálně a chemicky stabilní a membrány z těchto polymerů mohou být snadno zpracovány ve formě nanovláken. Povrch vláken PVDF je však více hydrofobní než povrch PA6 vláken. Hydrofobnější membrány mají sklon k horšímu průtoku vodných roztoků, naopak hydrofilní membrány mají sklon k většímu zanášení.

PVDF byl rozpuštěn v N, N-dimethylformamidu (DMF); PA6 byl rozpuštěn ve směsi 98% kyseliny mravenčí a 99,8% kyseliny octové (1:2). Nosná vrstva byla vyrobena z netkaného polyethyltereftalátu (PET). Pro testy separace odpadní vody byl použit laboratorní modul, u kterého byl nastaven konstantní objemový průtok vody (70 l/ min) a tlakový rozdíl 0,04 bar.

Výsledky experimentů [24] ukazují, že PVDF nanovlákná mají dvojnásobný průměr vlákná než nanovlákná vyrobená z PA6, přičemž velikost pórů PA6 membrán byla menší než v případě PVDF nanovlákn. Velikosti pórů a porozita mají tedy výrazný vliv na permeabilitu připravených membrán. Výsledky práce [24] ukazují, že testovaná nanovlákná vykazují výborné vlastnosti z hlediska možného použití pro čištění odpadních vod.

Wang a kol. se ve studii [25] zabývali vlivem různého průměru vlákn a vlivem různé porozity a tloušťky membrán na průběh mikrofiltrace. Byly připraveny polyakrylonitrilové (PAN) nanovláknenné membrány (PAN byl rozpuštěn v N, N-dimethylformamidu). Byly připraveny 3 roztoky o koncentraci 7, 10 a 12 hmot. %, ze kterých byla zhotovena nanovlákná. Následně byly 1, 2 nebo 3 vrstvy lisovány za horka různými tlaky (5, 10 a 20 MPa) při teplotě 60 °C po dobu 3 minut, čímž byla vytvořena řada membrán vhodná pro testování.

Práce [25] prokázala, že porozita membrán a průměr vlákn mají výrazný vliv na velikost pórů. Velikost pórů přímo ovlivňuje výkon mikrofiltrace, resp. výkon mikrofiltrační jednotky. Zároveň se prokázalo, že lisování za horka představuje velmi efektivní způsob, jak snížit porozitu membrán a tím zlepšit separaci částic z nástřiku pomocí nanovláknenných membrán.

V porovnání s konvenčními metodami zvláknování, které jsou schopny produkovat vlákná s průměry v rozmezí desítek mikrometrů, metoda elektrovláknování může produkovat vlákná s průměry výrazně nižšími, tj. až k hodnotám desítek nanometrů. Následkem tohoto faktu mají nanovláknenné membrány vytvořené elektrovláknováním (především ty za tepla lisované) výrazně redukovanou velikost pórů, což z nich vytváří slibný mikrofiltrační (pro některé za tepla lisované membrány dokonce ultrafiltrační) materiál s vysokým výkonem (vysoká separační schopnost, vysoké hodnoty toku permeátu, nižší hodnoty používaných tlakových rozdílů a nízký stupeň zanášení).

Autoři Aslan a kol. se ve studii [26] zabývali výrobou a charakterizací tubulární nanovlákněné membrány připravené elektrovlákňováním. Vyrobena tubulární nanovlákněná membrána z polyakrylonitrilu (PAN) byla charakterizována a testována jako membrána určená pro proces mikrofiltrace. Charakterizační testy byly také doplněny výkonovými separačními testy se standardními roztoky částic a surovou jezerní vodou. Nanovlákněná membrána byla navíc porovnávána s podobnou komerční tubulární membránou se srovnatelnou porozitou a distribucí velikostí pórů.

Práce [26] ukázala, že připravené tubulární membrány mají výborné vlastnosti z hlediska hydrofilicity, porozity, tloušťky, nanovlákněné struktury a distribuce velikosti pórů. Tubulární nanovlákněná membrána rovněž vykazovala v prováděných testech vysoké separační výkony. Hodnoty toku čisté vody pozorované pro každou vyrobenou nanovlákněnou membránu byly extrémně vysoké i při velmi nízkých použitých tlakových rozdílech (0,12 bar).

Autoři Soyekwo a kol. se v práci [27] zabývali nanovlákněnou mezivrstvou vyrobenou z celulózy pro přípravu ultrajemných, vysoce propustných nanofiltračních membrán vhodných pro čištění odpadních vod. V uvedené práci [27] byl představen způsob přípravy ultratenké polymerní nanovlákněné membrány pro separaci využitím nanoporézního materiálu umístěného na makroporézním podkladu. Výsledná membrána je tak složena z ultratenké selektivní vrstvy, jež je propletena s celulózovou nanovlákněnou maticí. Membrány vykazují rovněž pozitivní náboj, vysoké hodnoty toku permeátu a dostatečnou schopnost separace anorganických solí a organických barviv. Další výkonové testy využívající modelové odpadní vody ukázaly, že membrány vykazují vysoký potenciál z hlediska čištění odpadních vod. Výsledky představují velmi slibný způsob přípravy vysoce propustných nanofiltračních membrán vhodných pro čištění odpadních vod s vysoce efektivní separací malých molekul.

Ve studii [28] se autoři Cai a kol. zabývali použitím polyindolových nanovláken připravených elektrovlákňováním jako adsorbentu iontů těžkých kovů při zpracování odpadních vod. Nanovlákněná z polyindolu byla připravena pomocí metody elektrovlákňování za využití acetonitrilu jako rozpouštědla. Připravená nanovlákněná byla použita jako adsorbent pro odstraňování iontů Cu(II) z vodných roztoků. Adsorpce Cu(II) je velmi závislá na hodnotách pH. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při hodnotě pH 6. Maximální adsorpční kapacita nanovláken z polyindolu byla 121,95 a 18,93 mg/g dosažených v čase

15 a 60 minut (v tomto pořadí). Se zvyšujícím se průměrem nanovláken polyindolu se adsorpční kapacita mírně snižovala.

Z výsledků studie [28] tedy vyplývá, že polyindolová nanovlákná mají významný aplikační potenciál především pro odstraňování Cu(II) z odpadních vod.

Autoři Zhao a kol. se v práci [29] zabývali antimikrobiálními, třírozměrnými, tkanými nanovláknennými filtry, které obsahují nanočástice stříbra, umístěnými v membránovém bioreaktoru využitelném pro čištění odpadních vod. Antimikrobiální třírozměrné tkané filtry byly vyrobeny obalením útkové příze nanovláknny z PAN obsahující 2 hm. % nanočástic stříbra (AgNPs).

Výsledky práce [29] ukázaly, že tkanina a příze s AgPNs nanovláknny a Ag ionty potlačují růst kolonií bakterií. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) ukázala, že filtry s AgPNs nanovláknny mají nejnižší výskyt buněk, polysacharidů a proteinových shluků na povrchu a uvnitř prvních dvou vrstev tkaných filtrů. Z dlouhodobého testu filtrační účinnosti vyplynulo, že tkaninový filtr obsahující AgNPs vykazuje o 40-50 % vyšší hodnoty toku filtrátu. Tkané filtry tedy dosahovaly lepších výsledků, než komerčně používané antimikrobiální filtry.

Ve studii [30] Hosseini a kol. byly připraveny butyroacetátcelulósově (CAB) nanovláknenné membrány pomocí metody elektrosvlákňování za účelem separace kontaminantů z průmyslové odpadní vody ze zpracování rajčat. Byly zkoumány vlivy parametrů elektrosvlákňování, jako je koncentrace polymeru, aplikované napětí, vzdálenost mezi tryskou a kolektorem a rotační rychlost kolektoru na průměr a morfologii vláken a permeabilitu připravených membrán.

Výsledky studie [30] ukazují, že se střední průměr vláken a průměrná velikost pórů membrány zvyšovala se zvyšující se koncentrací polymeru. Zároveň se ale zmenšoval průměr vláken a průměrná velikost pórů membrány se zvyšujícím se aplikovaným napětím, zvětšující se vzdáleností mezi tryskou a kolektorem a rotační rychlostí kolektoru. Důležitým zjištěním bylo, že byla dosažena schopnost separace připravených membrán na úrovni UF, zatímco permeabilita odpovídala hodnotám pro MF membrány. Dalším důležitým poznatkem vyplývajícím z popisovaných výsledků [30] je zjištění o snížené náchylnosti připravených membrán k zanášení.

Bilad a kol. se ve své práci [31] zabývali proveditelností a optimalizací přípravy nízkonákladových nanovlákných membrán jako vhodných membrán pro využití v MBR.

Nanovlákné membrány vykazovaly unikátní povrchovou strukturu, vysokou povrchovou porozitu a permeabilitu a „nastavitelné“ hodnoty velikosti pórů. Byly optimalizovány materiály, jejich zpracování, stejně tak jako průměr a poměr povrchu a hmotnosti vlákna nanovlákných membrán. Byly provedeny srovnávací testy nanovlákných membrán – v laboratoři připravená polysulfonová (PSfI) membrána s komerční polyvinyliden fluoridovou (PVDFt) a polyethylenovou (PEk) membránou.

Výsledky uváděné práce [31] ukazují, že nízkonákladové nanovlákné membrány jsou vhodné pro použití v MBR a je možné je použít jako náhradu komerčně dostupných membrán.

Z přehledu publikovaných prací je zřejmé, že netkané nanovlákné membrány mohou být použity jako separační materiál hlavně v procesech využívajících membránové bioreaktory. Rovněž je patrné, že nanovlákné membrány, které se vyrábějí metodou elektrovláknování především z polyakrylonitrilu na polyethylentereftalátové netkané matrici, vykazují mnohonásobně vyšší hodnoty průtoku permeátu (2–3krát), než komerčně dostupné polymerní a keramické membrány využívané pro mikrofiltraci.

Provedená literární rešerše rovněž potvrzuje skutečnost, že použití nanovlákných membrán je vhodnou a perspektivní metodou pro čištění odpadních vod z různých zdrojů. Nanovlákné membrány dosahují stejných a/nebo i lepších výsledků při čištění odpadních vod, než komerční membrány běžně používané v různých technologiích.

## 2 Experimentální část

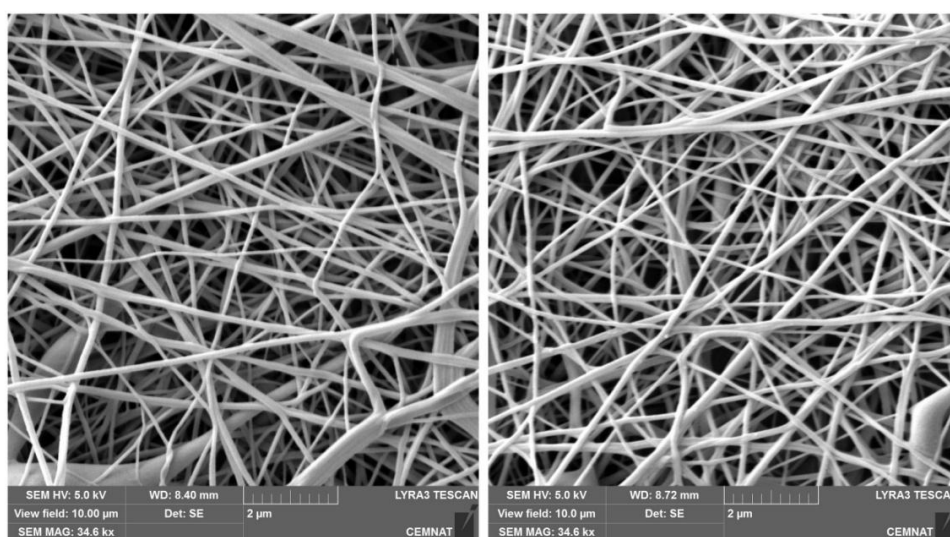
Praktická část práce je zaměřena na studium účinnosti odstraňování nerozpustných látek z odpadních vod především z hlediska provozních podmínek separace. Byly porovnávány dva typy nanovláknenných membrán MF 567 a MF RF 558, které dodala firma SPUR a. s., Zlín, a dva typy mikrofiltračních komerčně dostupných membrán (Alfa Laval a Microdyn Nadir).

### 2.1 Použité chemikálie

- Demineralizovaná voda, vodivost 2 – 8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (dále „demi voda“)
- Aktivovaný kal (biologická čistírna odpadních vod v Pardubicích)
- Iso propyl alkohol p.a., Penta, ČR
- Disiřičitan sodný p.a., Penta, ČR

### 2.2 Nanovláknenné membrány

V experimentech byly použity nanovláknenné membrány MF 567 a MF RF 558 od výrobce SPUR a. s., Zlín. Obě nanovláknenné membrány mají dvouvrstvou strukturu. První vrstva je podpurná, na které je nanesena druhá, aktivní nanovláknenná vrstva. Do membránového modulu byla vložena vždy jedna membrána s efektivní separační plochou 160  $\text{cm}^2$ . Struktura nanovláknenných membrán je uvedena na Obr. 20. Důležité charakteristiky membrán jsou shrnuty v Tabulce 4.



**Obr. 20** Struktura nanovláknenné membrány MF RF 558 (vlevo) a MF 567 (vpravo).

**Tabulka 4** Charakteristiky nanovlákných membrán [32, 33]

Membrána	Výrobce	Max. teplota [°C]	pH	Velikost pórů [nm]
MF 567	SPUR	50	3–12	400
MF RF 558	SPUR	60	3–13	250

### 2.3 Komerčně dostupné membrány

V experimentech byly použity mikrofiltrační membrány MF FSM od výrobce Alfa Laval a MV020 T od výrobce Microdyn Nadir. Do membránového modulu byla vložena vždy jedna membrána s efektivní separační plochou 160 cm<sup>2</sup>. Důležité charakteristiky membrán jsou shrnuty v Tabulce 5.

**Tabulka 5** Charakteristiky komerčních MF membrán [34, 35]

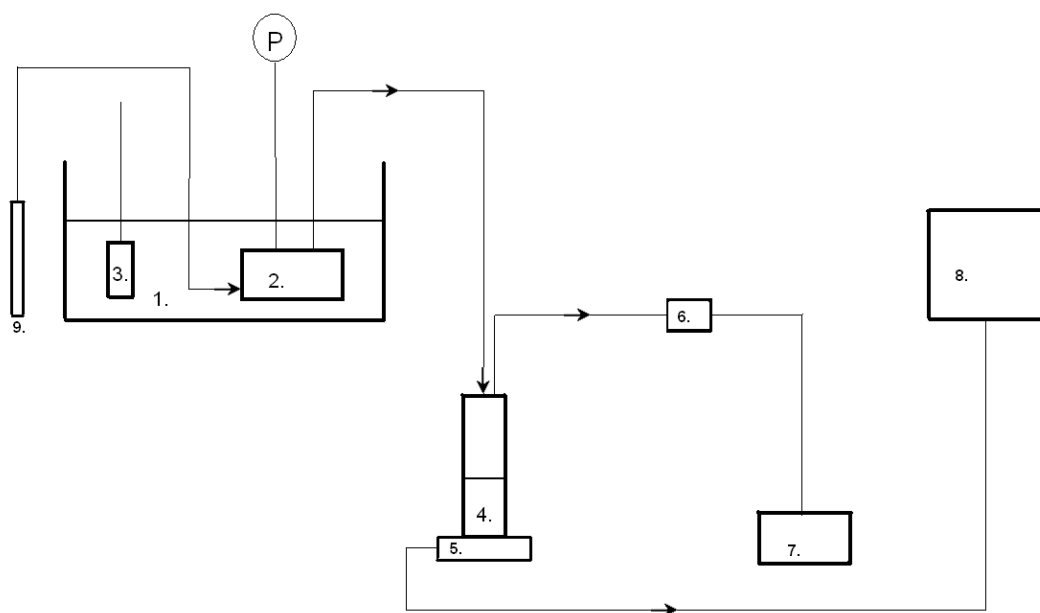
Membrána	Výrobce	Max. teplota [°C]	pH	Velikost pórů [μm]	Složení aktivní vrstvy	Složení podpůrné vrstvy
MV020 T	MICRODYN NADIR	5–95	2–11	0,2	PVDF	PET
MF FSM	ALFA LAVAL	0–60	1–11	0,45	Fluoro polymer	PP

### 2.4 Experimentální zařízení

Studium odstraňování nerozpustných látek z odpadní vody bylo prováděno na aparatuře, která je znázorněna na Obr. 21. Do nádrže o objemu 20 l byl vložen membránový modul s nanovláknou membránou (MF 567 nebo MF RF 558, resp. komerční MF membrány s efektivní separační plochou 160 cm<sup>2</sup>). Permeát byl z membránového modulu jímán do plastové nádoby umístěné na předvážkách pro měření hmotnosti, které byly propojeny s vyhodnocovacím zařízením pro snímání toku permeátu. Software pro snímání intenzity toku permeátu je program navržený pro experimenty s membránovými procesy



na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství, FChT Univerzity Pardubice. V programu je možné nastavit aktivní separační plochu membrány, časový interval snímání hmotnosti permeátu a hustotu permeátu v  $\text{g/cm}^3$ . Program poskytuje údaje o intenzitě toku permeátu v  $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$  v závislosti na čase. Tlakové čidlo snímalo tlakový rozdíl v modulu. Provozní tlakový rozdíl byl nastavován pomocí regulátoru tlaku.



**Obr. 21** Schéma zařízení pro separaci nerozpustných látek v odpadní vodě: 1. nádrž; 2; membránový modul s nanovláknennou membránou; 3. lopatkové míchadlo; 4. sběrač permeátu; 5. váhy; 6. regulátor tlaku; 7. vývěva; 8. vyhodnocovací zařízení; 9. průtokoměr

## 2.5 Stanovení nerozpuštěných látek

Nejprve bylo toto stanovení prováděno pro přivezený vzorek vratného aktivačního kalu z biologické čistírny odpadních vod v Pardubicích a následně i pro vzorky permeátu.

Na filtračním zařízení pro 47 mm ploché kruhové filtry bylo přefiltrováno 25 ml vratného aktivovaného kalu, příp. 50 ml permeátu. K filtraci byly použity filtry ze skelných vláken s velikostí pórů  $0,7 \mu\text{m}$ . Po filtraci byl filtr s filtračním koláčem promyt nepatrným množstvím demí vody za účelem odstranění rozpustných solí v něm obsažených. Posléze byl

filtr přenesen do sušárny a sušen při teplotě 80 °C. Z rozdílu hmotností filtru před filtrací a po jeho vysušení po filtraci a ze známého objemu přefiltrovaného kalu bylo možné stanovit koncentraci nerozpuštěných látek v použitém vratném aktivovaném kalu, příp. v permeátu.

Podle koncentrace nerozpuštěných látek ve vratném kalu bylo následně připraveno vhodným ředěním potřebné množství nástřiku (20 l) o požadované koncentraci, který byl používán pro separační experimenty. Koncentrace nerozpuštěných látek v permeátu pak sloužila k posouzení separační účinnosti membrány.

Stanovení nerozpuštěných látek pro dodaný vzorek vratného aktivačního kalu z biologické čistírny odpadních vod v Pardubicích:

$$c1 = \frac{m1}{V} = \frac{0,2836}{0,025} = 11,34 \cong 11g/l$$

$$c2 = \frac{m2}{V} = \frac{0,2858}{0,025} = 11,43 \cong 11g/l$$

Oba barely měly stejnou koncentraci nerozpuštěných látek, tj. cca 11 g/l.

Do nádrže o objemu 20 l bylo nalito celé množství barelu (15 l) s aktivovaným kalem a obsah byl doplněn 5 litry demi vody. Výsledná koncentrace nerozpuštěných látek v nádrži činila 8,25 g/l.

Před fází, kdy byly membrány smáčeny v isopropanolu, byl dovezen z biologické čistírny odpadních vod v Pardubicích nový aktivovaný kal:

$$c1 = \frac{m1}{V} = \frac{0,5012}{0,025} = 20,04 \cong 20g/l$$

$$c2 = \frac{m2}{V} = \frac{0,5102}{0,025} = 20,41 \cong 20g/l$$

Oba barely měly stejnou koncentraci nerozpuštěných látek, tj. cca 20 g/l.

Odebráním potřebného nástřiku (4 l) bez přítomných nerozpustných látek a následným nahrazením stejným objemem vratného kalu byla koncentrace NL upravena na 12 g/l a poté stejným postupem na hodnotu 16 g/l.

## 2.6 Stanovení zákalu (turbidity)

Stanovení zákalu bylo prováděno na přístroji Turb 550 IR. Toto měření sloužilo k dodatečnému porovnání kvality permeátů získaných při separaci s různými typy membrán. Nejprve bylo nutné přístroj nakalibrovat na přiložené kalibrační standardy v rozsahu 0,02 – 1000 NTU jednotek. Poté byl vzorek permeátu nalit do vzorkovnice a byla proměřena hodnota turbidity.

Hodnoty turbidity a obsah NL v permeátu jsou uvedeny v Tabulce 6. Účinnost odstranění NL byla u všech membrán (komerčních i nanovlákných) za všech separačních podmínek úplná, tj. 100%. Na základě hodnot turbidity vyplývá, že nejlepší kvalitu permeátu vykazovala membrána MV020 T s velikostí pórů 0,2 µm, kterou dodala firma Microdyn Nadir. Testované nanovlákné membrány měly turbiditu obdobnou jako komerčně dostupná membrána MF FSM s velikostí pórů 0,45 µm, kterou dodala firma Alfa Laval.

**Tabulka 6** Stanovení turbidity a NL v permeátu u všech typů membrán

Typ membrány	Koncentrace kalu [g/l]	Turbidita [NTU]	NL [g/l]
<b>MF 567</b>	8	8,5	0
<b>MF RF 558</b>	8	7,3	0
<b>MF 567</b>	12	5,4	0
<b>MF RF 558</b>	12	8,08	0
<b>MF 567</b>	16	9,9	0
<b>MF RF 558</b>	16	9,3	0
<b>MV020 T</b>	8	2,5	0
<b>MF FSM</b>	8	8,5	0

## 2.7 Provozní podmínky separace

### 2.7.1 Intenzita toku demineralizované vody

Před každým experimentem s aktivovaným kalem bylo nejprve provedeno stanovení intenzity toku demineralizované vody membránou. Za tímto účelem byly nanovlákněné membrány umístěny do membránového modulu, který byl pak vložen do nádrže s demineralizovanou vodou. Aktivní plocha membrány v modulu byla  $160 \text{ cm}^2$ . Po zapnutí vývěvy a nastavení podtlaku na regulátoru vakua na 10 kPa bylo vyčkáno do relativního ustálení hodnot intenzit toku permeátu. Po změření intenzity toku permeátu byl zvýšen podtlak na 15 kPa a měření bylo opakováno. Celý uvedený postup se opakoval i pro tlakové rozdíly 20, 25 a 30 kPa. Při tlakovém rozdílu 30 kPa byl pozorován výraznější pokles hodnot intenzity toku permeátu, a proto bylo vyčkáno do relativního ustálení hodnot delší dobu, tj. přibližně 30 min. Toto chování lze nazvat jako tzv. zkompaktnění, resp. stabilizace, aktivní vrstvy membrány. Celý postup měření byl pak opakován od hodnot tlakového rozdílu 10 kPa až po 30 kPa a takto získané hodnoty intenzity toku demi vody jsou dále prezentovány v předkládané práci.

Vzhledem k upřesnění materiálu aktivní vrstvy nanovlákněných membrán (a z důvodu jejich hydrofóbních vlastností) byly membrány přes noc uloženy v 50% (v/v) isopropyl alkoholu. Takto upravené membrány vykazovaly řádově vyšší průtoky demi vody, a proto byla měření prováděna maximálně do tlakového rozdílu 10 kPa. Teplota demi vody byla během všech měření konstantní ( $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 2.7.2 Prostá separace kalu

Po stabilizaci nanovlákněné struktury membrány byl membránový modul s membránou MF 567 (či MF RF 558) vyjmut z nádrže s demi vodou a byl vložen do nádrže s obsahem 20 litrů aktivovaného kalu (koncentrace nerozpuštěných látek 8,25 g/l). Obsah nádrže byl promícháván za pomoci lopatkového míchadla při 150 ot/min a teplota kalu v nádrži byla udržována na hodnotě  $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tlakový rozdíl byl po dobu 3 hodin udržován na hodnotě 10 kPa a byla zaznamenávána intenzita toku permeátu. Po 3 hodinách byl tlakový rozdíl navýšen na hodnotu 15 kPa, která byla udržována po dobu 1 hodiny. Poté byl tlakový rozdíl opět navýšen na hodnotu 20 kPa po dobu 1 hodiny. Po ukončení separace byl membránový modul vyjmut z nádrže s kalem a přenesen do nádrže s demi vodou, kde byl opět proměřován

průtok demi vody membránou. Membrána MF RF 558 byla po ukončení separace kalu po dobu 2 minut zpětně proplachována vzduchem při přetlaku 10 kPa a pak byla změřena intenzita toku demi vody.

### **2.7.3 Separace kalu s aerací**

Po stabilizaci nanovlákněné struktury membrány byl membránový modul s membránou MF 567 (či MF RF 558) vyjmut z nádrže s demi vodou a na modul byl napojen přívod vzduchu, který sloužil k aeraci. Poté byl modul vložen do nádrže s aktivovaným kalem. Průtok vzduchu byl nastaven na hodnotu 400 l/h. Obsah nádrže byl promícháván za pomoci lopatkového míchadla při 150 ot/min a teplota kalu v nádrži byla udržována na hodnotě  $22 \pm 0,5$  °C. Tlakový rozdíl byl po dobu 3 hodin nastaven na hodnotě 10 kPa a byla zaznamenávána intenzita toku permeátu membránou. Po 3 hodinách provozu byl Tlakový rozdíl navýšen na hodnotu 15 kPa a udržován při této hodnotě po dobu 1 hodiny. Poté byl Tlakový rozdíl navýšen na hodnotu 20 kPa na 1 hodinu. Po ukončení separace byl membránový modul vyjmut z nádrže s kalem a přenesen do nádrže s demi vodou, kde byl opět proměřován průtok demi vody. Membrána MF RF 558 byla navíc po ukončení separace kalu po dobu 2 minut zpětně propláchnuta vzduchem při přetlaku 10 kPa.

U membrán, které byly smáčeny v isopropyl alkoholu, byly experimenty s tlakovým rozdílem 10 kPa a 20 kPa prováděny nezávisle, tzn., že pro každý tlakový rozdíl byla použita vždy nová membrána a měření probíhalo 3 hodiny. Díky tomuto způsobu provedení experimentů bylo možné porovnat průběh separace při rozdílné hnací síle procesu, tj. rozdílném tlakovém rozdílu. Navíc byl změřen i celkový objem permeátu získaný po 3 hodinách separace. Na závěr experimentu byl odebrán vzorek permeátu ke stanovení jeho turbidity a obsahu nerozpuštěných látek. Tento postup byl aplikován i pro komerčně dostupné mikrofiltrační membrány. U těchto membrán byla však měření prováděna pouze při tlakovém rozdílu 10 kPa.

### **2.7.4 Separace kalu s aerací a relaxací**

Postup měření byl podobný jako u experimentů s aerací. Rozdíl byl v přerušení separace (vypnutí vývěvy) vždy na 2 minuty po každých 15 minutách. Bylo zkoumáno, jestli bude mít uvedené přerušení procesu výrazný vliv na intenzitu toku permeátu, příp. na celkový objem

získaného permeátu. Tento experiment byl použit pouze u membrán smáčených v demi vodě za účelem zhodnocení vlivu relaxace membrány na proces separace.

### 3 Výsledky a diskuse

#### 3.1 Tok demineralizované vody membránou před separací kalu

Při měření intenzity toku demi vody bylo zjištěno, že působením tlaku dochází v čase k snižování intenzity toku permeátu, pravděpodobně v důsledku toho, že dochází k deformaci nanovlákněné struktury. Proto bylo nutné před každým proměřením toku čisté vody membránou promývat membránu demi vodou po dobu 30 minut při tlakovém rozdílu 30 kPa. Po stabilizaci nanovlákněné struktury membrán byl proměřen tok čisté vody membránou v rozmezí tlakových rozdílů 10, 15, 20, 25 a 30 kPa při teplotě demi vody  $22 \pm 0,5$  °C. Hodnoty intenzit toků demi vody před a po ustálení nanovlákněné struktury jsou uvedeny v Tabulce 7 a 8.

**Tabulka 7** Porovnání intenzit toků demi vody u membrány MF 567 před a po ustálení

Tlakový rozdíl [kPa]	Intenzita toku před ustálením [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku po ustálení [l/m <sup>2</sup> h]
10	187,56	58,61
15	233,10	88,63
20	259,82	113,13
25	295,99	133,60
30	334,07	154,81

**Tabulka 8** Porovnání intenzit toků demi vody u membrány MF RF 558 před a po ustálení

Tlakový rozdíl [kPa]	Intenzita toku před ustálením [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku po ustálení [l/m <sup>2</sup> h]
10	639,49	534,32
15	1305,52	997,67
20	1715,30	1347,26
25	2258,62	1621,45
30	2757,85	1914,70

### 3.2 Vliv provozních podmínek na separaci kalu

Za účelem co nejúčinnějšího odstranění nerozpuštěných látek z vody a získání co nejvyšších hodnot intenzit toku permeátu byl zkoumán vliv různých provozních podmínek (prostá separace kalu, separace kalu s aerací, separace kalu s aerací a relaxací) na průběh separace. Koncentrace nerozpuštěných látek v nádrži byla 8,25 g/l a tlakový rozdíl byl nastaven na hodnotě 10 kPa.

Vlivy provozních podmínek na separaci kalu a získané hodnoty intenzity toku permeátu s membránou MF 567 a MF RF 558 jsou shrnuty v Tabulce 9 a 10.

**Tabulka 9** Vliv provozních podmínek na membránu MF 567

<b>MF 567</b>	Intenzita toku na začátku exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku po 3 hodinách exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku na konci exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Množství permeátu [ml]
<b>Prostá separace</b>	20	5,4	5	500
<b>Separace kalu s aerací</b>	45	9,2	5,6	600
<b>Separace kalu s aerací a relaxací</b>	35	6,4	5	490

Pozn.: Hodnota „na začátku exp.“ značí po přibližně 2 minutách experimentu.

**Tabulka 10** Vliv provozních podmínek na membránu MF RF 558

<b>MF RF 558</b>	Intenzita toku na začátku exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku po 3 hodinách exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku na konci exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Množství permeátu [ml]
<b>Prostá separace</b>	60	25	10	950
<b>Separace kalu s aerací</b>	75	48,6	15	1430
<b>Separace kalu s aerací a relaxací</b>	75	25	15	1240

Pozn.: Hodnota „na začátku exp.“ značí po přibližně 2 minutách experimentu.

Všechny tři metody vykazovaly 100% účinnost při odstraňování nerozpuštěných látek z odpadních vod. Při prosté separaci však docházelo k velmi rychlému zanesení membrány. Použití relaxace membrány nepřineslo výrazné zvýšení intenzity toku permeátu a navíc

během této relaxace je vlastní proces separace přerušen. Při separaci kalu s aerací a relaxací bylo velmi náročné udržet podmínky nastavení průběhu procesu. Nejvýhodnější metodou pro separaci u obou nanovlákných membrán byla aerace, kdy dochází k odplavování filtračního koláče s povrchu membrány pomocí bublin vzduchu během neustále probíhající separace (průtoky permeátu byly vždy nejvyšší). Vzhledem k výše uvedenému byly další experimenty prováděny pouze s aerací.

### 3.3 Tok demineralizované vody membránou po separaci kalu

Hodnoty intenzity toku demineralizované vody membránou po separaci kalu byly nižší než před separací kalu v důsledku zanesení pórů membrány. Hodnoty intenzit toku demineralizované vody po separaci kalu pro membrány MF 567 a MF RF 558 jsou uvedeny v Tabulkách 11 a 12.

**Tabulka 11** Intenzita toku demineralizované vody membránou MF 567 po separaci kalu

Provozní podmínky	Tlakový rozdíl [kPa]	Intenzita toku [l/m <sup>2</sup> h]
Prostá separace kalu	10	6,8
Separace kalu s aerací	10	9,1
Separace kalu s aerací a relaxací	10	7,2

**Tabulka 12** Intenzita toku demineralizované vody membránou MF RF 558 po separaci kalu

Provozní podmínky	Tlakový rozdíl [kPa]	Intenzita toku [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku po zpětném proplachu vzduchem [l/m <sup>2</sup> h]
Prostá separace kalu	10	18,7	31,8
Separace kalu s aerací	10	28,9	53,2
Separace kalu s aerací a relaxací	10	35,1	59,8

Jak je zřejmé z Tabulky 12, intenzita toku demineralizované vody byla po zpětném proplachu vzduchem o cca 1,7krát vyšší než před proplachem.



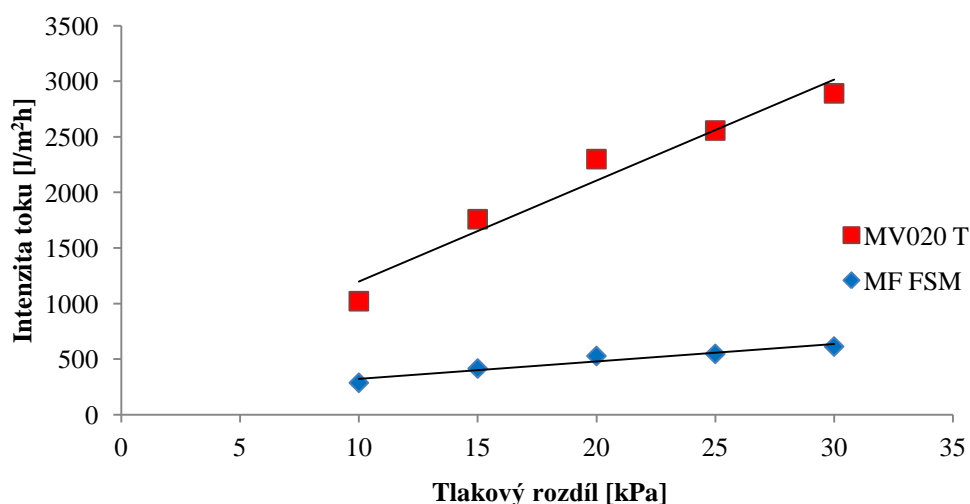
### 3.4 Tok demineralizované vody membránou a separace kalu po uložení membrány v isopropylalkoholu

Z důvodu hydrofóbních vlastností povrchu vláken byly nanovlákněné membrány přes noc uloženy v 50% (v/v) isopropylalkoholu. Takto upravené membrány vykazovaly řádově vyšší intenzity toku demi vody (cca 10 000 l/m<sup>2</sup>h) ve srovnání s membránami bez úprav, a proto byla měření prováděna maximálně do tlakových rozdílů 10 kPa.

I komerčně dostupné mikrofiltrační membrány MV020 T a MF FSM byly přes noc smáčeny v 50% (v/v) isopropylalkoholu. Takto upravené membrány byly proměřeny v demi vodě při tlakovém rozdílu 10 až 30 kPa. Hodnoty intenzit toků demi vody jsou pro tyto membrány uvedeny v Tabulce 13 a na Obr. 22.

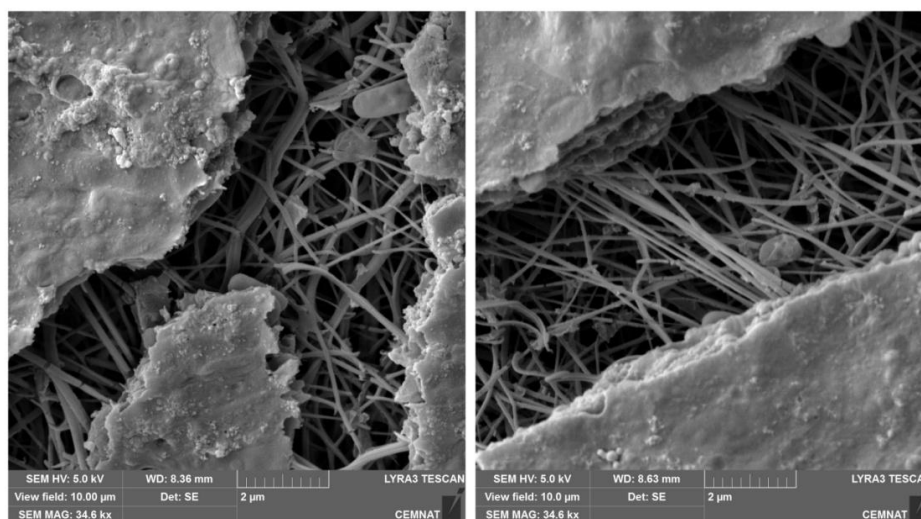
**Tabulka 13** Porovnání intenzit toků demi vody u komerčně dostupných membrán

	MV020 T	MF FSM
Tlakový rozdíl [kPa]	Intenzita toku [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku [l/m <sup>2</sup> h]
10	1021,9	287,9
15	1759,6	416,4
20	2300,2	528,9
25	2557,5	548,1
30	2891,9	614,2



**Obr. 22** Porovnání intenzit toků demi vody u komerčně dostupných membrán

Experimentální výsledky separace kalu pomocí nanovlákných membrán (koncentrace nerozpuštěných látek 8,25 g/l) po jejich uložení v isopropyl alkoholu (při tlakovém rozdílu 10 a 20 kPa) i pomocí komerčně dostupných MF membrán (pouze při tlakovém rozdílu 10 kPa) jsou uvedeny na Obr. 24 až 26. Na Obr. 23 jsou uvedeny snímky z elektronového mikroskopu povrchu nanovlákných membrán po separaci kalu při tlakovém rozdílu 10 kPa. Na Obr. 23 je zřetelně vidět koláčová vrstva na povrchu membrány a rovněž i destrukce některých nanovláken v povrchové vrstvě membrány.



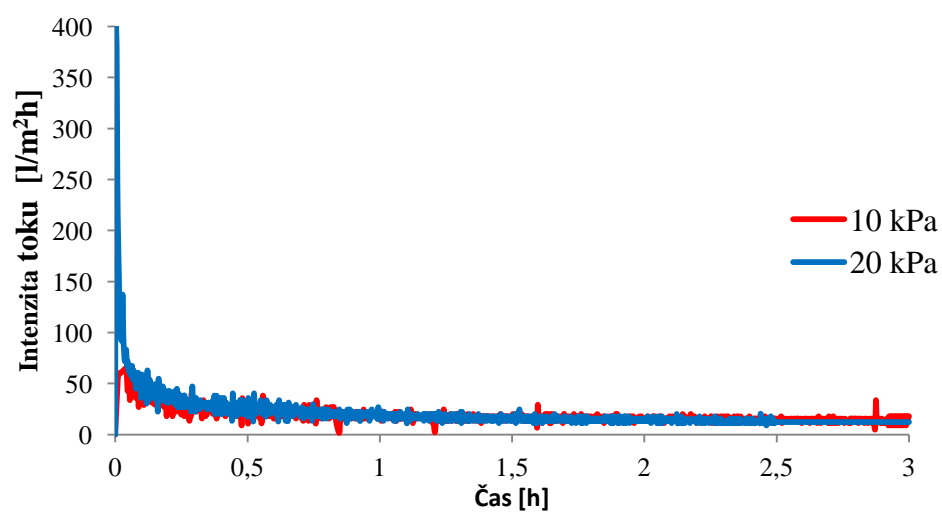
**Obr. 23** Nanovlákná membrána MF RF 558 (vlevo) a MF 567 (vpravo) po separaci kalu při 10 kPa

Při tlakovém rozdílu 20 kPa byly intenzity toku permeátu na začátku separace vyšší než při tlakovém rozdílu 10 kPa. V průběhu experimentu však docházelo k snižování průtoku permeátu z důvodu zanášení membrány. Zároveň bylo zjištěno, že po půl hodině separace byly obě hodnoty intenzit toku permeátu při různých hodnotách tlakových rozdílů stejné. Shrnutí experimentálních výsledků je pak uvedeno v Tabulce 14. Získané výsledky následně umožňují vypočítat odpor samotného filtračního koláče (viz kapitola 3.5), který vzniká v průběhu separace.

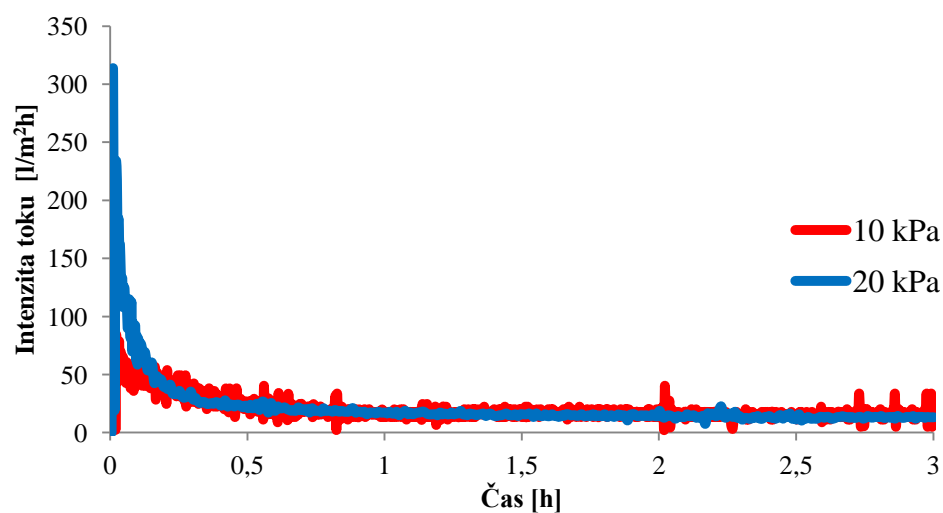
Tabulka 14 Separace kalu při tlakovém rozdílu 10 kPa (koncentrace NL 8 g/l)

Membrána	Intenzita toku na začátku exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Intenzita toku na konci exp. [l/m <sup>2</sup> h]	Množství permeátu [ml]
MF 567	60	13	1000
MF RF 558	125	18	1150
MV020 T	58	12	790
MF FSM	42	13	650

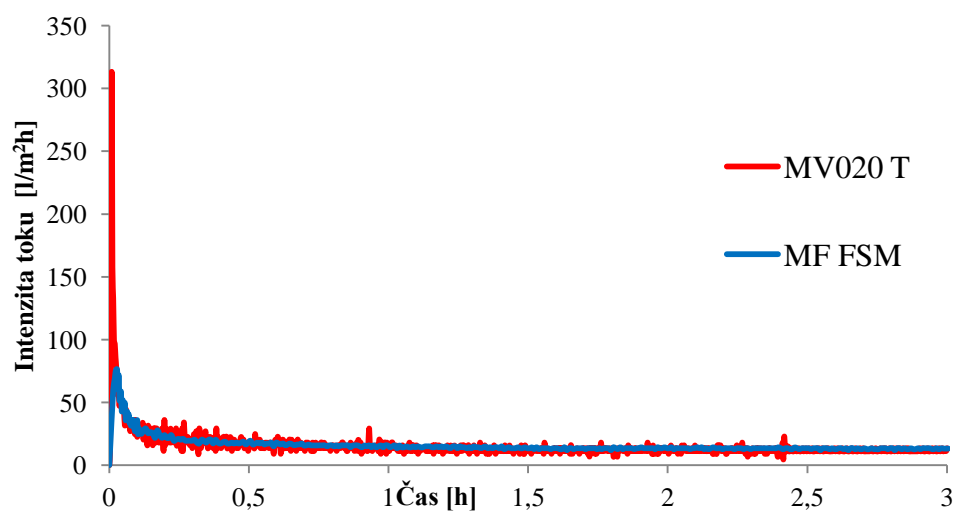
Pozn.: Hodnota „na začátku exp.“ značí po přibližně 2 minutách experimentu.



Obr. 24 Separace kalu nanovláknennou membránou MF 567 při tlakovém rozdílu 10 a 20 kPa



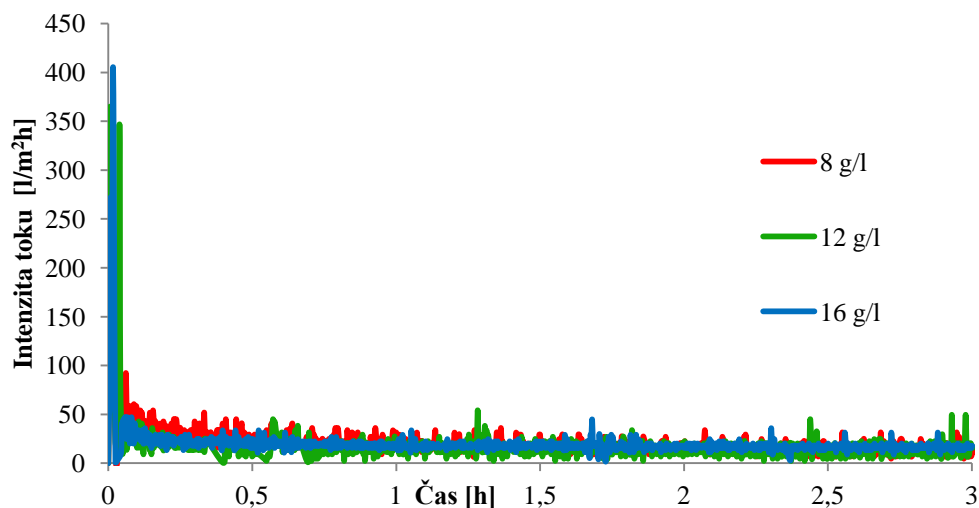
Obr. 25 Separace kalu nanovláknennou membránou MF RF 558 při tlakovém rozdílu 10 a 20 kPa



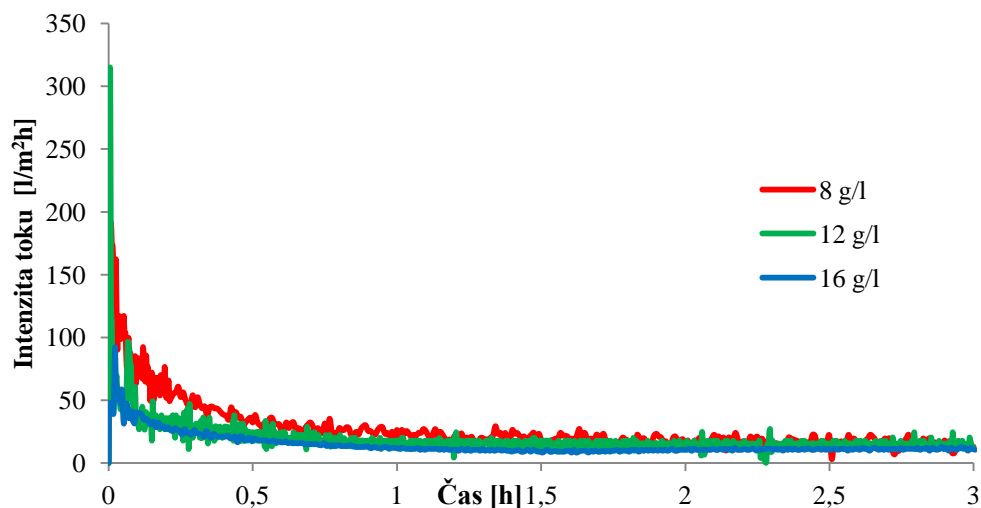
**Obr. 26** Separace kalu komerčně dostupnými MF membránami při tlakovém rozdílu 10 kPa

### 3.4.1 Vliv koncentrace nerozpuštěných látek na separaci kalu

Vhodným ředěním původního aktivovaného kalu bylo získáno potřebné množství nástríku (20 l) s koncentrací nerozpuštěných látek 8 g/l, 12 g/l a 16 g/l. Výsledky měření při použití nanovlákných membrán MF 567 a MF RF 558 jsou znázorněny na Obr. 27 a 28. Množství permeátu, které bylo získáno při separaci v případě všech koncentrací, je uvedeno v Tabulce 15. Z Tabulky 15 je zřejmé, že při nejnižší koncentraci kalu (8 g/l) bylo při vlastní separaci získáno největší množství permeátu.



**Obr. 27** Průběh separace při použití nanovlákněné membrány MF 567 při tlakovém rozdílu 10 kPa a různé koncentraci aktivovaného kalu



**Obr. 28** Průběh separace při použití nanovlákněné membrány MF RF 558 při tlakovém rozdílu 10 kPa a různé koncentraci aktivovaného kalu

Jak je patrné z Obr. 27 a 28, při koncentraci 8 g/l byl průtok permeátu na začátku separace nejvyšší; při koncentraci 16 g/l byl průtok permeátu podle předpokladu na začátku separace nejnižší. Bylo rovněž zjištěno, že jak u membrány MF 567 tak i MF RF 558 došlo k ustálení intenzity toku permeátu na stejné hodnotě při různých počátečních koncentracích aktivovaného kalu.

**Tabulka 15** Množství permeátu získané při separaci pomocí nanovlákných membrán při různé koncentraci nerozpuštěných látek

Membrána	Koncentrace kalu		
	8 g/l	12 g/l	16 g/l
<b>MF 567</b>	1000 ml	880 ml	850 ml
<b>MF RF 558</b>	1150 ml	930 ml	900 ml

### 3.5 Model sériově řazených odporů

V modelu sériově řazených odporů je uvažována ta skutečnost, že veškerý odpor, který působí proti transportu hmoty z hlavního proudu nástřiku na povrch membrány, je soustředěn v mezní vrstvě, která těsně přiléhá k povrchu membrány. Při prostupu látky membránou se tedy jedná o sériově řazené děje, kdy hmota nejprve prochází mezní vrstvou a následně membránou. Celkový odpor proti transportu hmoty lze tedy vyjádřit jako součet dílčích odporů následných dějů. Intenzitu toku permeátu lze pak vyjádřit vztahem:

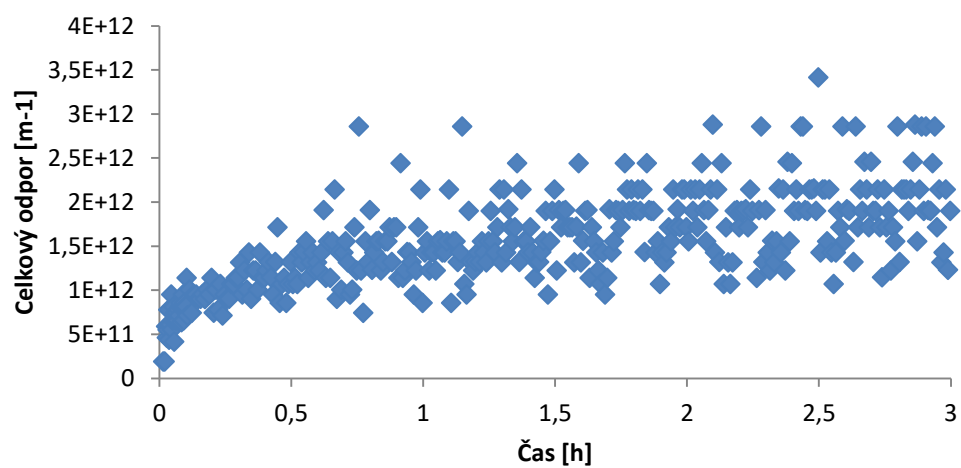
$$J = \frac{\Delta p}{(R_{MV} + R_M + R_f)\mu} \quad (1)$$

$R_{MV}$  je odpor mezní vrstvy,  $R_M$  je odpor membrány a  $R_f$  je odpor, který souvisí se zanášením membrány,  $\Delta p$  je rozdíl tlaků nad a pod membránou.

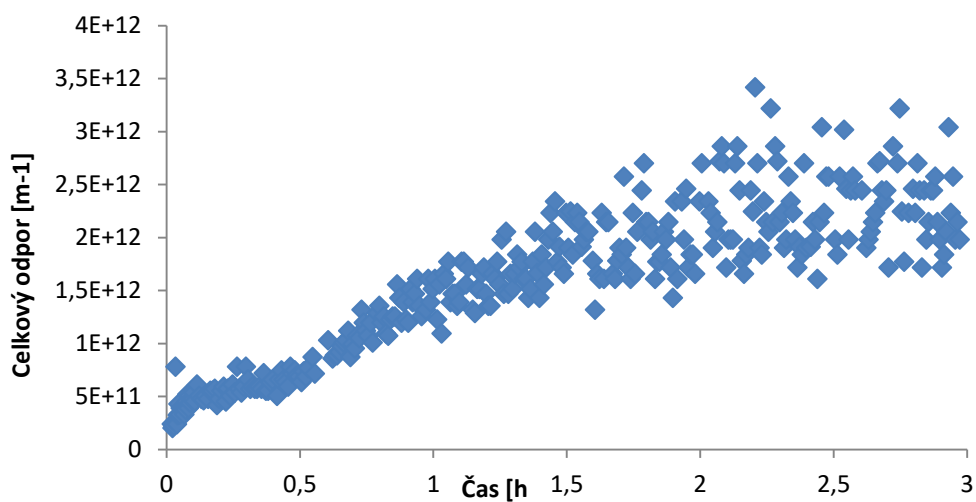
V Tabulce 16 jsou shrnuty hodnoty odporů pro všechny použité membrány, které byly přes noc uloženy v 50% (v/v) isopropyl alkoholu. Celkový odpor je řádově (i o několik řádů) odlišný od odporu membrány. Na Obr. 29 až 32 jsou pak znázorněny závislosti celkového odporu ( $R_{CEL}$ ) na čase pro všechny testované membrány.

**Tabulka 16** Vypočítané hodnoty jednotlivých odporů při separaci při použití všech typů membrán

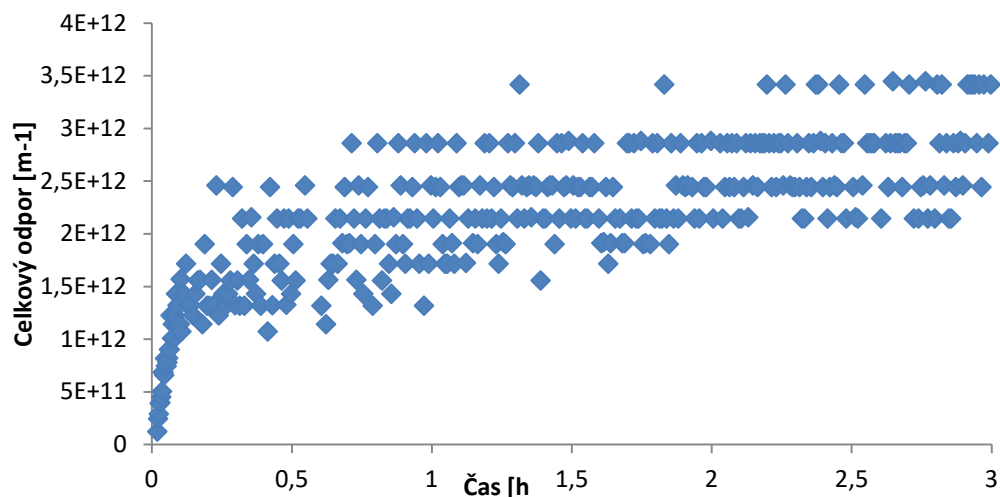
	$R_M [m^{-1}]$	$R_f [m^{-1}]$	$R_{CEL} [m^{-1}]$
<b>MF 567</b>	$3,86 \cdot 10^9$	$1,28 \cdot 10^{12}$	$2,97 \cdot 10^{12}$
<b>MF RF 558</b>	$3,86 \cdot 10^9$	$7,94 \cdot 10^{11}$	$2,15 \cdot 10^{12}$
<b>MV020 T</b>	$3,78 \cdot 10^{10}$	$1,52 \cdot 10^{12}$	$3,22 \cdot 10^{12}$
<b>MF FSM</b>	$1,34 \cdot 10^{11}$	$1,95 \cdot 10^{12}$	$2,97 \cdot 10^{12}$



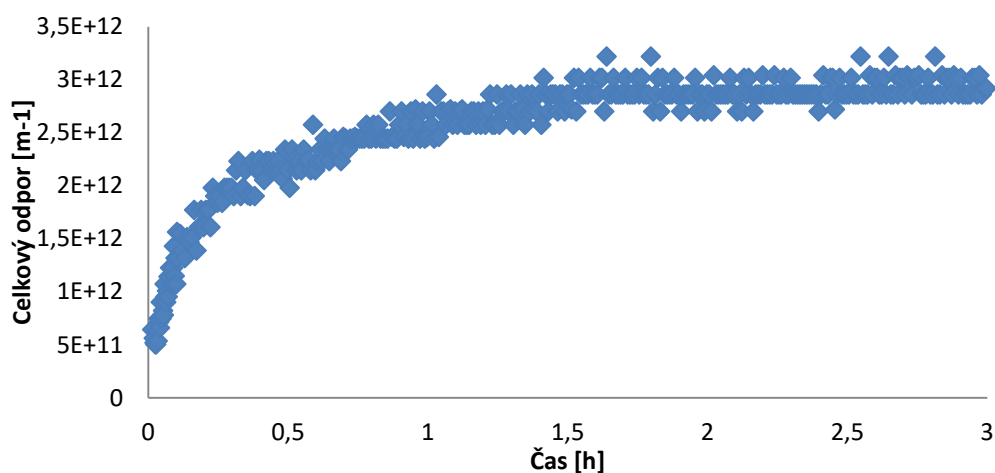
**Obr. 29** Závislost celkového odporu na čase pro nanovláknennou membránu MF 567 při tlakovém rozdílu 10 kPa



**Obr. 30** Závislost celkového odporu na čase pro nanovláknennou membránu MF RF 558 při tlakovém rozdílu 10 kPa



**Obr. 31** Závislost celkového odporu na čase pro komerčně dostupnou membránu MV020 T při tlakovém rozdílu 10 kPa



**Obr. 32** Závislost celkového odporu na čase pro komerčně dostupnou membránu MF FSM při tlakovém rozdílu 10 kPa

Obě nanovláknenné membrány (MF 567 a MF RF 558) vykazují nižší hodnoty odporu filtračního koláče ( $R_f$ ) než komerčně dostupné MF membrány. Nejnižší hodnotu  $R_f$  vykazovala membrána MF RF 558 ( $7,94 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ) a proto bylo v případě této membrány dosaženo vždy největší hodnoty objemu permeátu.

Odpor mezní vrstvy ( $R_{MV}$ ) byl pro všechny membrány přibližně stejný, pohyboval se v rozmezí od  $1,13$ – $1,68 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Tento odpor souvisí především se způsobem akumulace látek obsažených v nástřiku poblíž membrány.



Z Obr. 29 a 30 je patrné, že u nanovlákněných membrán dochází k pozvolnému růstu celkového odporu ( $R_{CEL}$ ), tj. k pozvolnému průběhu zanášení membrány. Z Obr. 31 a 32 je pak patrné, že u komerčních membrán dochází k rychlejšímu růstu celkového odporu ( $R_{CEL}$ ), tj. zanášení membrán se projevuje výrazněji, avšak po cca 1 hodině separace došlo k ustálení hodnot tohoto odporu. Tento jev je s největší pravděpodobností způsoben tvorbou především koláčové vrstvy na povrchu komerčních membrán.

## 4 ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na studium účinnosti odstraňování nerozpustných látek přítomných v odpadní vodě především z hlediska provozních podmínek separace. Byly porovnávány dva typy nanovlákných membrán MF567 a MF RF 558, které dodala firma SPUR a. s., Zlín, a dva typy mikrofiltračních komerčně dostupných membrán.

Před vlastním stanovením účinnosti odstranění nerozpuštěných látek v aktivovaném kalu byly provedeny experimenty za účelem charakterizace obou nanovlákných membrán. Při měření intenzity toku demineralizované vody bylo zjištěno, že působením tlaku dochází v čase k snižování intenzity toku permeátu, pravděpodobně v důsledku toho, že dochází k deformaci (stlačování) nanovlákné struktury. Proto bylo nutné před každým měřením pro ustálení nanovlákné struktury promývat membránu demineralizovanou vodou po dobu 30 minut při tlakovém rozdílu 30 kPa.

Při změně provozních podmínek separace (prostá separace, aerace, aerace a relaxace) bylo zjištěno, že nejvýhodnějším režimem při provozu obou nanovlákných membrán je aerace, kdy docházelo k odplavování filtračního koláče s povrchu membrány a průtoky permeátu byly vždy nejvyšší. Všechny tři metody však vykazovaly 100% účinnost při odstraňování nerozpuštěných látek z odpadní vody. Při prosté separaci však docházelo k velmi rychlému zanesení membrány, a proto bylo vždy dosahováno nejnižší hodnoty intenzity toku permeátu u obou zkoumaných nanovlákných membrán.

Po smáčení nanovlákných membrán v isopropylalkoholu vykazovaly takto upravené membrány řádově vyšší průtoky demineralizované vody (cca 10 000 l/m<sup>2</sup>h) ve srovnání s membránami bez úprav.

Nanovlákná membrána MF RF 558 vykazovala vždy o něco vyšší průtoky demineralizované vody než nanovlákná membrána MF 567. Podobné výsledky byly získány i při separaci kalu, kdy membrána MF RF 558 vykazovala rovněž vyšší průtoky permeátu, než tomu bylo u membrány MF 567.

Z výsledků provedených experimentů je zřejmé, že použití nanovlákných membrán je vhodnou a perspektivní alternativou pro čištění odpadních vod v membránových bioreaktorech. Nanovlákné membrány dosahují stejných výsledků při odstraňování nerozpuštěných látek, jako membrány běžně komerčně dostupné a používané.

## 5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. SOJKA, J. Čistírny odpadních vod: pro rodinné domy. 1. vyd. Praha: Grada, 2013. Profi & hobby. ISBN 978-80-247-4504-6.
2. SÁKRA, T.; DIRNER, V. *Modul 4: Ochrana vod*. [cit. 2017-11-21]. Dostupné z: <https://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/instituty-a-pracoviste/cs/546/studijni-materialy/EV-modul4.pdf>.
3. MALÝ, J., MALÁ J. *Chemie a technologie vody*. 2., dopl. vyd. Brno: ARDEC, 2006. ISBN 80-86020-50-9.
4. SONUNE, A., GHATE, R. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, (2004), 55–63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.113>.
5. BINDZAR, J. *Základy úpravy a čištění vod*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-729-3
6. SÁKRA, T. *Procesy a aparáty tvorby a ochrany prostředí*. 2. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1994.
7. PALARČÍK, J. *Procesy a aparáty tvorby a ochrany životního prostředí: laboratorní cvičení*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2013. ISBN 978-80-7395-673-8.
8. MITTAL, A. Biological Wastewater Treatment. *Water Today*. 2011, 32–44 [cit. 2017-11-22]. Dostupné z: <http://www.watertoday.org/Article%20Archive/Aquatech%2012.pdf>
9. MIKULÁŠEK, P. a kol. *Tlakové membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-862-7.
10. PALATÝ, Z. (Ed.) *Membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
11. LIAO, Y., LOH, CH., TIAN, M. a WANG, M. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. *Progress in Polymer Science*, 77 (2018), 69–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003>.

12. CHANG, M., TZOU, W., CHUANG, S. a CHANG, W. Application of Non-woven fabric material in Membrane bioreactor Processes for Industrial Wastewater Treatment. *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Membrane Science and Technology Conference*, Sydney, 2003, 10–14.
13. MA, H., BURGER, CH., HSIAO, B. a CHU, B. Ultra-fine cellulose nanofibers: new nano-scale materials for water purification. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011), 7507–7510. DOI: 10.1039/c0jm04308g. ISSN 0959-9428.
14. LEV, J., HOLBA, M., KALHOTKA, L., SZOSTKOVÁ, M. a KIMMER, D. Application of the Electrospun Nanofibers in Wastewater Treatment. *Proceedings of 3<sup>rd</sup> NANOCON International Conference*, Brno, 2011, 120–125.
15. LEV, J., HOLBA, M., DOŠEK, M., KALHOTKA, L. a KIMMER, D., Can nanofibers replace current microfiltration materials? *Proceedings of 5<sup>th</sup> NANOCON International Conference*, Brno, 2013, 363–368.
16. CHANG, M., HORNG, R., SHAO, H. a HU, Y. Performance and filtration characteristics of non-woven membranes used in a submerged membrane bioreactor for synthetic wastewater treatment. *Desalination*, 191 (2006), 8–15. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.032>
17. CHANG, I., GANDLER, M., JEFFERSON, B. a JUDD, S. Low-Cost Membranes for Use in a Submerged MBR. *Process Safety and Environmental Protection*, 79 (2001), 183–188. DOI: <https://doi.org/10.1205/09575820150511876>.
18. WANG, R, LIU, Y., HSIAO, B., LIU, Y., LI, B. a CHU, B. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 392-393 (2012), 167–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.019>.
19. REN, L., LIANG, S., NGO, H., GUO, W., NI, S., LIU, C., ZHAO, Y. a HIRA, D. Enhancement of anammox performance in a novel non-woven fabric bioreactor (nMBR). *RSC ADVANCES*, 5 (2015), 86875–86884. DOI: 10.1039/c5ra16802c
20. WANG, X., FANG, D., HSIAO, B. a CHU, B. Nanofiltration membranes based on thin-film nanofibrous composites. *Journal of Membrane Science*, 469 (2014), 188–197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.049>

21. HOMAEIGOHAR, S., ELBAHRI, M. Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation. *Materials*, 7 (2014), 1017–1045. DOI: 10.3390/ma7021017
22. MA, H., BURGER, Ch., HSIAO, B. a CHU, B. Fabrication and characterization of cellulose nanofiber based thin-film nanofibrous composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 454 (2014), 272–282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.055>
23. RADEVIC, M., RADOJEVIC, D., ILIC, V. JOCIC, D., POVRENOVIC, D., POTKONJAK, B., PUAC, N. a JOVANCIC, P. Removal of metal cations from wastewater using recycled wool-based non-woven material. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72 (2007), 605–614. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.428.5245&rep=rep1&type=pdf>
24. YALCINKAYA, F., HRUZA J., HRABAK, P., YALCINKAY, B., a MARYSKA, J. Nanofibrous composite membranes for microfiltration. *Proceedings of 8<sup>th</sup> NANOCON International Conference*, Brno, 2016, 220–224.
25. WANG, Z., CRANDALL, C., SAHADEVAN, R., MENKHAUS, T. a FONG, H. Microfiltration performance of electrospun nanofiber membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities and thicknesses. *Polymer*, 114 (2017), 64–72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.084>.
26. ASLAN, T., ARSLAN, S., EYVAZ, M., GUCLU, S., YUKSEL, E., a KOYUNCU, I. A novel nanofiber microfiltration membrane: Fabrication and characterization of tubular electrospun nanofiber (TuEN) membrane. *Journal of Membrane Science*, 520 (2016), 616–629. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.014>.
27. SOYEKWO, F, ZHANG, Q., GAO, R., QU, Y., LIN, CH., HUANG, X., ZHU, A. a LIU, Q. Cellulose nanofiber intermediary to fabricate highly-permeable ultrathin nanofiltration membranes for fast water purification. *Journal of Membrane Science*, 524 (2017), 174–185. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.019>.
28. CAI, Z., SONG, X., ZHANG, Q. a ZHAI, T. Electrospun Polyindole Nanofibers as a Nano-adsorbent for Heavy Metal Ions Adsorption for Wastewater Treatment. *Fibers and Polymers*, 18 (2017), 502–513. DOI: DOI 10.1007/s12221-017-6988-z.

29. ZHAO, F., CHEN, S., HU, Q., XUE, G., NI, Q., JIANG, Q. a QIU, Y. Antimicrobial three dimensional woven filters containing silver nanoparticle doped nanofibers in a membrane bioreactor for wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 175 (2017), 130–139 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.024>.
30. HOSSEINI, S., SOLTANIEH, M. a MOUSAVI, S. Investigating morphology and performance of cellulose acetate butyrate electrospun nanofiber membranes for tomato. *Desalination and Water Treatment*, 64 (2017), 127–135. DOI: 10.5004/dwt.2017.20141.
31. BILAD, M., WESTBROEK, P. a VANKELECOM, F. Assessment and optimization of electrospun nanofiber-membranes in a membrane bioreactor (MBR). *Journal of Membrane Science*, 380 (2011), 181–191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.003>.
32. *NANOTECHNOLOGIES*. In: Zlín, 2018 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: [http://www.spur-nanotechnologies.cz/img\\_webimg/img\\_editor/2015\\_SPUR\\_TEX\\_MF\\_nahled.pdf](http://www.spur-nanotechnologies.cz/img_webimg/img_editor/2015_SPUR_TEX_MF_nahled.pdf)
33. *NANOTECHNOLOGIES*. In: Zlín, 2018 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: [http://www.spur-nanotechnologies.cz/img\\_webimg/img\\_editor/2015\\_SPUR\\_TEX\\_MFRF\\_nahled.pdf](http://www.spur-nanotechnologies.cz/img_webimg/img_editor/2015_SPUR_TEX_MFRF_nahled.pdf)
34. NADIR MV020 T. In: *Flat Sheet Membrane*. MICRODYN NADIR, 2018 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: [http://www.microdyn-nadir.com/fileadmin/user\\_upload/pdf/technischeDaten/Datenblaetter/NADIR/MV020\\_T\\_Flat\\_Sheet\\_Membrane.pdf](http://www.microdyn-nadir.com/fileadmin/user_upload/pdf/technischeDaten/Datenblaetter/NADIR/MV020_T_Flat_Sheet_Membrane.pdf)
35. Ploché membrány. In: *Alfa Laval*. 2018 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: <https://www.alfalaval.cz/produkty/separace/membrany/ploche-membrany/>