

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2022

Karolína Jastřembská

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Separace organických látek s využitím reverzní osmózy a diafiltrace

Disertační práce

2022

Karolína Jastřembská

Prohlašuji:

Práci s názvem Separace organických látek s využitím reverzní osmózy a diafiltrace jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

V Pardubicích dne

Karolína Jastřembská v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych velmi ráda poděkovala za odborné vedení a podporu v průběhu doktorského studia prof. Ing. Petru Mikuláškoví, Csc. a Ing. Haně Jiráňkové, Dr.

Také bych ráda poděkovala Ing. Tomáši Hájkovi, Ph.D. za odbornou diskusi na téma analytického stanovení látek a možnosti měření koncentrace organických látek na plynovém chromatografu.

Velmi si vážím navázané spolupráce s doc. Ing. Radoslavem Paulenem, Ph.D. a prof. Ing. Miroslavem Fikarem, DrSc. z STU Bratislava. Ráda bych poděkovala za jejich čas, ochotu a přátelský přístup.

Také bych ráda poděkovala prof. Dr. Anthonymu Szymczykovi z Université de Rennes 1, France za jeho odborné vedení v průběhu stáže zaměřené na stabilitu membrány v roztocích.

ANOTACE

Disertační práce je zaměřena na separaci organických látek s využitím reverzní osmózy a diafiltrace. Teoretická část je věnována detailnímu popisu reverzní osmózy a faktorů, které mohou ovlivňovat separaci organických látek. Experimentální práce se zabývala vlivem vybraných procesních parametrů, aplikovaný tlakový rozdíl ΔP a koncentrace látek, na výkon membrány. Nabyté znalosti byly aplikovány v průběhu dalších experimentů a diafiltrace. Část práce byla také věnována stabilitě membrány v roztocích organických látek a matematickému modelování, konkrétně ověření vhodnosti základního modelu rozpouštění-difúze pro separaci organických látek z binárních směsí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Reverzní osmóza, separace organických látek, dealkoholizace, stabilita membrány, diafiltrace, model rozpouštění–difúze

TITLE

Separation of organic compounds by reverse osmosis and diafiltration

ANNOTATION

The dissertation is focused on the separation of organic compounds by reverse osmosis and diafiltration. The theoretical part is devoted to a detailed description of reverse osmosis and factors that can affect the separation process. In the experimental part of the work, the influence of the process parameter, such as the applied pressure difference ΔP and the concentration of compounds on the performance of membrane, was studied. The knowledge gained was further applied in experimental work and diafiltration. Another topic of the experimental part was membrane stability in binary mixtures and mathematical modeling. A solution diffusion model was performed to verify its feasibility for reverse osmosis separation of organics in binary mixtures.

KEYWORDS

Reverse osmosis, separation of organic compounds, dealkoholisation, membrane stability, diafiltration, solution-diffusion model

OBSAH

Seznam ilustrací	9
Seznam tabulek	13
Seznam zkratk a značek	15
Úvod.....	20
1. Teoretická část	22
1.1 Tlakové membránové procesy	22
1.1.1 Princip membránových procesů	22
1.1.2 Popis tlakových membránových procesů	22
1.2 Rozdělení tlakových membránových procesů.....	24
1.2.1 Mikrofiltrace	24
1.2.2 Ultrafiltrace	24
1.2.3 Nanofiltrace.....	24
1.2.4 Reverzní osmóza	25
1.3 Membrány a membránové moduly pro RO.....	25
1.3.1 Asymetrická membrána	26
1.3.2 Kompozitní membrána.....	27
1.3.3 Aktivní vrstva membrány.....	28
1.3.4 Modifikace membrán	29
1.3.5 Membránové moduly	30
1.4 Fyzikálně-chemické parametry ovlivňující separaci organických látek	31
1.4.1 Molární hmotnost, velikost a tvar molekuly	31
1.4.2 Polarita vazby.....	33
1.4.3 Lipofilita látky.....	36
1.4.4 Povrchové vlastnosti membrány	36
1.4.5 Sorpce látky na povrchu membrány.....	38
1.5 Modely pro popis transportu látky ro membránou.....	40
1.5.1 Model rozpouštění-difuze	40
1.5.2 Modely nerovnovážné termodynamiky.....	42
1.5.3 Model zahrnující vliv afinity látka-membrána.....	44
1.6 Diafiltrace.....	48
1.6.1 Režimy diafiltrace	48
1.6.2 Popis diafiltrace.....	48
1.6.3 Diafiltrace za konstantního objemu v nádrži.....	50
1.7 Aplikace reverzní osmózy a diafiltrace při separaci organických látek	52

1.7.1	Separace organických látek z vodných roztoků	52
1.7.2	Pivovarnictví	54
1.7.3	Zpracování ovocných a zeleninových nápojů	55
1.7.4	Příprava extraktů bohatých na biologicky aktivní látky.....	56
1.7.5	Úprava průmyslových vod	57
2.	Rozbor problému a stanovení Cílů práce	60
3.	Experimentální část.....	61
3.1	Studované membrány.....	61
3.2	Experimentální zařízení	61
3.3	Chemické látky	62
3.4	3.4 Modelové systémy	62
3.5	popis experimentů.....	64
3.5.1	Příprava a tok demineralizované vody.....	64
3.5.2	Charakterizace membrány roztokem NaCl	64
3.5.3	Rejekce složek v modelových systémech	65
3.5.4	Konzervace membrány.....	65
3.5.5	Diafiltrace.....	66
3.5.6	Degradace membrány v modelových roztocích	66
3.6	Analytické metody stanovení koncentrace látek a jejich vlastností	67
3.6.1	Přístrojové vybavení.....	67
3.6.2	Stanovení koncentrace NaCl	68
3.6.3	Plynová chromatografie	68
3.6.4	Polarimetrie.....	69
3.6.5	Modifikovaný Benediktův test.....	70
3.6.6	Infračervená spektroskopie	71
3.6.7	Stanovení ζ -potenciálu.....	71
3.6.8	Stanovení kontaktního úhlu θ	71
3.6.9	AFM.....	72
3.6.10	Skenovací elektronová mikroskopie	72
4.	Výsledky a diskuse.....	74
4.1	Charakterizace membrány.....	74
4.1.1	Průtok demineralizované vody.....	74
4.1.2	Rejekce chloridu sodného	75
4.1.3	Charakterizace povrchu membrány.....	76
4.2	Modelové roztoky	80
4.2.1	Binární směsi.....	81
4.2.2	Binární směsi – porovnání membrán	90

4.2.3	Ternární a vícesložkové směsi	94
4.2.4	Separace látek z binárních, ternárních a vícesložkových směsí.....	99
4.3	Vliv fyzikálně-chemických parametrů na separaci binárních směsí	101
4.3.1	Vliv koncentrace látky, aplikovaného tlakového rozdílu ΔP a membrány	102
4.3.2	Vliv molekulové hmotnosti látky	105
4.3.3	Vliv šířky molekuly W	106
4.3.4	Vliv Stokesova poloměru molekuly R_s	107
4.3.5	Vliv velikosti hydratačního obalu molekuly	108
4.3.6	Vliv lipofility látky.....	109
4.3.7	Vliv substituentů vyjádřených taftovými parametry σ^* a E_s	110
4.4	Stabilita membrány v roztocích	112
4.4.1	IČ-FTIR spektroskopie.....	113
4.4.2	Stanovení ζ -potenciálu.....	115
4.4.3	Stanovení kontaktního úhlu θ	117
4.4.4	Vizuální dokumentace.....	117
4.5	Model rozpouštění-difuze	120
4.5.1	Stanovení parametru B z experimentálních dat.....	120
4.5.2	Parametr β	123
4.5.3	Osmotický tlak a intenzita toku permeátu J_p	123
4.5.4	Rejekce látky R	127
4.6	Diafiltrace.....	135
5.	Závěr	139
6.	Literatura.....	143
	PŘÍLOHY	165

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 Schéma membránového procesu	22
Obrázek 2 Princip reverzní osmózy	25
Obrázek 3 Asymetrická membrána	26
Obrázek 4 Chemická struktura RO membrán z acetátu celulózy	26
Obrázek 5 Kompozitní membrána	27
Obrázek 6 Chemická struktura polyamidové vrstvy vzniklé mezifázovou polymerací	28
Obrázek 7 Schématická znázornění membránových modulů [29]	30
Obrázek 8 Zobrazení určení Verloopových parametrů [42]	32
Obrázek 9 Nomenklatura aplikovaná pro diskutované matematické modely	40
Obrázek 10 Schéma modelu rozpouštění-difuze	40
Obrázek 11 Schéma diafiltrace	50
Obrázek 12 Přehled studovaných membrán a jejich základní specifikace	61
Obrázek 13 Schéma aparatury	62
Obrázek 14 Závislost intenzity toku demineralizované vody na aplikovaném tlakovém rozdílu	74
Obrázek 15 Stanovení intenzity toku roztoku chloridu sodného v závislosti na tlakovém rozdílu	75
Obrázek 16 Závislost ζ -potenciálu povrchu membrány na hodnotě pH	77
Obrázek 17 Topografie povrchu membrány M2 (ESPA2)	78
Obrázek 18 Fázový kontrast (vlevo) a 3D topografie povrchu membrány M2 (ESPA2)	78
Obrázek 19 Topografie povrchu membrány M3 (ESPA4)	78
Obrázek 20 Fázový kontrast (vlevo) a 3D topografie povrchu membrány M3 (ESPA4)	79
Obrázek 21 Zobrazení povrchu membrány M2 s využitím skenovacího elektronového mikroskopu v rozlišení 2,0 μ m (vlevo) a 20,0 μ m	79
Obrázek 22 Zobrazení povrchu membrány M3 s využitím skenovacího elektronového mikroskopu v rozlišení 2,0 μ m (vlevo) a 20,0 μ m	80
Obrázek 23 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro rozmezí studovaných látek o koncentraci 0,15 M (M2).	82
Obrázek 24 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu pro studované rozmezí koncentrací.	83
Obrázek 25 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro rozmezí studovaných látek o koncentraci 0,6 M (M2)	84
Obrázek 26 Závislost rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované roztoky látek o koncentraci 0,15 M pro membránu M2	85
Obrázek 27 Závislost rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované roztoky látek o koncentraci 0,6 M pro membránu M2	86
Obrázek 28 Závislost rejekce ethanolu R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.	86

Obrázek 29 Závislost rejekce <i>n</i> -propanolu <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.	87
Obrázek 30 Závislost rejekce <i>i</i> -propanolu <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.	88
Obrázek 31 Závislost rejekce butanolu <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.	88
Obrázek 32 Závislost rejekce ethylacetátu <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.	89
Obrázek 33 Porovnání závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,15 M a 0,6 M pro studované membrány.	90
Obrázek 34 Porovnání závislostí rejekcí <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,15 M pro studované membrány.	91
Obrázek 35 Porovnání závislostí rejekcí <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok <i>i</i> -propanolu o koncentraci 0,15 M pro studované membrány.	92
Obrázek 36 Porovnání závislostí rejekcí <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok butanolu o koncentraci 0,15 M pro studované membrány.	92
Obrázek 37 Porovnání závislostí rejekcí <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethylacetátu o koncentraci 0,15 M pro studované membrány.	93
Obrázek 38 Porovnání závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,15 M a 0,6 M – binární – ternární – vícesložkový roztok.	94
Obrázek 39 Porovnání závislostí rejekce <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,15 M – binární a vícesložkový roztok.	96
Obrázek 40 Porovnání závislostí rejekce <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,6 M – binární – ternární – vícesložkový roztok.	96
Obrázek 41 Porovnání závislostí rejekce <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok <i>n</i> -propanolu o koncentraci 0,15 M – binární a vícesložkový roztok.	97
Obrázek 42 Porovnání závislostí rejekce <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok <i>n</i> -propanolu o koncentraci 0,6 M – binární – ternární – vícesložkový roztok.	97
Obrázek 43 Porovnání závislostí rejekce <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok <i>i</i> -propanolu o koncentraci 0,15 M – binární a vícesložkový roztok.	98
Obrázek 44 Porovnání závislostí rejekce <i>R</i> na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok <i>i</i> -propanolu o koncentraci 0,6 M – binární – ternární – vícesložkový roztok.	98
Obrázek 45 FE-SEM zobrazení průřezu M2 membránou.	99
Obrázek 46 Vliv koncentrace látky na pozorované trendy závislostí rejekce <i>R</i> na molekulární hmotnosti látky M_w	102
Obrázek 47 Vliv koncentrace látky na pozorované trendy závislostí intenzity toku permeátu J_p na molekulární hmotnosti látky M_w	103
Obrázek 48 Vliv typu membrány na pozorované trendy závislostí rejekce <i>R</i> na molekulární hmotnosti látky M_w	103
Obrázek 49 Vliv typu membrány na pozorované trendy závislostí intenzity toku permeátu J_p na molekulární hmotnosti látky M_w	104

Obrázek 50 Vliv aplikovaného tlakového rozdílu ΔP na pozorované trendy závislosti intenzity toku permeátu J_p na molekulární hmotnosti látky M_w	104
Obrázek 51 Vliv aplikovaného tlakového rozdílu ΔP na pozorované trendy závislosti rejekce R na molekulární hmotnosti látky M_w	105
Obrázek 52 Závislost výkonnostních parametrů na molekulové hmotnosti M_w studovaných látek	106
Obrázek 53 Závislost výkonnostních parametrů na šířce molekuly W studovaných látek	107
Obrázek 54 Závislost výkonnostních parametrů na Stokesově poloměru R_s studovaných látek	108
Obrázek 55 Závislost výkonnostních parametrů na velikosti solvatačního obalu molekuly N_H studovaných látek.....	109
Obrázek 56 Závislost výkonnostních parametrů na rozdělovacím koeficientu n -oktanol/voda $\log K_{O/W}$ studovaných látek.....	109
Obrázek 57 Závislost rejekce R na Taftově parametru σ^* studovaných látek	110
Obrázek 58 Závislost intenzity toku permeátu J_p na sférickém parametru substituentů E_S studovaných látek.....	111
Obrázek 59 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok 1,5 g l ⁻¹ roztoku NaCl.....	112
Obrázek 60 Závislost rejekce chloridu sodného R_{NaCl} na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok 1,5 g l ⁻¹ roztoku NaCl.....	113
Obrázek 61 Ukázka IČ-FTIR spektra membrány M2.....	113
Obrázek 62 Ukázka normalizovaných dat (ploch píků absorpčního spektra P1 a P2) pro M2.....	115
Obrázek 63 Závislost ζ -potenciálu na pH – membrána M2	116
Obrázek 64 Závislost ζ -potenciálu na pH – membrána M3	116
Obrázek 65 Změna tvaru vzorku membrány po vystavení roztoku ethylacetátu a při promývání vzorku demineralizovanou vodou	118
Obrázek 66 Oddělení aktivní vrstvy od podpůrné vrstvy po vystavení roztoku ethylacetátu ve formě lokalizovaných útvarů	118
Obrázek 67 Přehled hlavních bodů postupu při výpočtech výkonnostních charakteristik s využitím modelu rozpouštění-difuze.....	120
Obrázek 68 Přehled normalizovaných dat $B_{S,látka}/B_{S,EtOH}$ pro jednotlivé membrány.....	122
Obrázek 69 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l ⁻¹ roztok ethanolu.	125
Obrázek 70 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l ⁻¹ roztok <i>i</i> -propanolu.....	126
Obrázek 71 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l ⁻¹ roztok ethanolu.	126
Obrázek 72 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l ⁻¹ roztok <i>i</i> -propanolu.....	127
Obrázek 73 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l ⁻¹ roztok ethanolu.	130
Obrázek 74 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l ⁻¹ roztok ethanolu.	130

Obrázek 75 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ roztok i -propanolu.	131
Obrázek 76 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ roztok ethanolu.	131
Obrázek 77 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ roztok i -propanolu.	132
Obrázek 78 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ roztok ethanolu.	132
Obrázek 79 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ roztok i -propanolu.	133
Obrázek 80 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ roztok ethanolu.	133
Obrázek 81 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ roztok ethanolu.	134
Obrázek 82 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejeckce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ roztok i -propanolu.	134
Obrázek 83 Závislost intenzity toku permeátu J_p na délce trvání experimentu.	136
Obrázek 84 Změna koncentrace látek v nástřiku v průběhu experimentu.	137
Obrázek 85 Změna rejeckce látek v průběhu experimentu.	138
Obrázek 86 Datasheet membrána M1.	166
Obrázek 87 Datasheet membrána M2.	167
Obrázek 88 Datasheet membrána M3.	168

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled studovaných binárních směsí	63
Tabulka 2 Přehled studovaných ternárních směsí	63
Tabulka 3 Přehled studovaných vícesložkových směsí	63
Tabulka 4 Pozorované rejekce chloridu sodného pro studované membrány	76
Tabulka 5 Experimentálně zjištěné hodnoty kontaktního úhlu pro studované membrány M2 (ESPA2) a M3 (ESPA4).....	77
Tabulka 6 Značení jednotlivých látek používané v grafickém zobrazení	80
Tabulka 7 Barevné odlišení jednotlivých koncentrací v binárních systémech používané v grafickém zobrazení	81
Tabulka 8 Barevné odlišení ternárních a vícesložkových systémů používané v grafickém zobrazení ..	81
Tabulka 9 Posloupnost látek ve vztahu ke studovaným parametrům	89
Tabulka 10 Molekulární deskriptory [43, 59, 60, 156, 157]	101
Tabulka 11 Identifikace hlavních absorpčních pásů v IČ spektru a jejich vlnových délek	114
Tabulka 12 Měřený kontaktní úhel (zapsáno ve formě průměrná hodnota/směrodatná odchylka) před a po vystavení degradační binární směsi voda-organická látka	117
Tabulka 13 Difuzní koeficient látky ve vodě při 25 °C a rozdělovací koeficient <i>n</i> -oktanol/voda log $K_{O/W}$	121
Tabulka 14 Přehled označení jednotlivých variant modelu pro intenzitu toku permeátu J_p	124
Tabulka 15 Přehled označení jednotlivých variant modelu pro rejekci látky R	128
Tabulka 16 Hmotnost diafiltrační kapaliny m_{DK} použité při diafiltraci	136
Tabulka 17 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethanolu a membránu M1	169
Tabulka 18 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethanolu a membránu M2	169
Tabulka 19 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethanolu a membránu M3	170
Tabulka 20 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku <i>n</i> -propanolu a membránu M1	170
Tabulka 21 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku <i>n</i> -propanolu a membránu M2	171
Tabulka 22 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku <i>n</i> -propanolu a membránu M3	171
Tabulka 23 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku <i>i</i> -propanolu a membránu M1	172
Tabulka 24 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku <i>i</i> -propanolu a membránu M2	172
Tabulka 25 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku <i>i</i> -propanolu a membránu M3	173

Tabulka 26 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku butanolu a membránu M1	173
Tabulka 27 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku butanolu a membránu M2 a M3.....	174
Tabulka 28 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethylacetátu a membránu M1	174
Tabulka 29 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethylacetátu a membránu M2 a M3.....	175
Tabulka 30 Přehled rejekcí ethanolu (koncentrace 0,6 mol l ⁻¹) pro studované membrány	176
Tabulka 31 Přehled rejekcí <i>n</i> -propanolu (koncentrace 0,6 mol l ⁻¹) pro studované membrány	176
Tabulka 32 Přehled rejekcí <i>i</i> -propanolu (koncentrace 0,6 mol l ⁻¹) pro studované membrány	177
Tabulka 33 Porovnání intenzit toku permeátu J_p pro binární a vícesložkový roztok o koncentraci látek 0,15 mol l ⁻¹ – M3	178
Tabulka 34 Porovnání intenzit toku permeátu J_p pro binární a vícesložkový roztok o koncentraci látek 0,6 mol l ⁻¹ – M3	178
Tabulka 35 Normalizovaná data ploch absorpčních pásů– degradace membrány M2	179
Tabulka 36 Normalizovaná data ploch absorpčních pásů– degradace membrány M3	179
Tabulka 37 Přehled parametrů B pro ethanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami	180
Tabulka 38 Přehled parametrů B pro <i>n</i> -propanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami	180
Tabulka 39 Přehled parametrů B pro <i>i</i> -propanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami	180
Tabulka 40 Přehled parametrů B pro butanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami	181

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

Zkratky

AFM	Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)
API	Aktivní farmaceutická substance (Active Pharmaceutical Ingredient)
CA	Acetát celulózy
CVD	Diafiltrace za konstantního objemu v nádrži
M	Membrána
MF	Mikrofiltrace
N	Nástřík
NF	Nanofiltrace
OSN	Nanofiltrace organických rozpouštědel (Organic Solvent Nanofiltration)
P	Permeát
PALS	Pozitronová anihilační spektroskopie
R	Retentát
RO	Reverzní osmóza
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
TFC	Tenkovrstvá kompozitní membrána (Thin Film Composite)
TMP	Tlakové membránové procesy
UF	Ultrafiltrace
ULPRO	Nízkotlaká reverzní osmóza (Ultra Low Pressure Reverse Osmosis)
VVD	Kontinuální diafiltrace

Symboly

A	Permeabilita membrány pro rozpouštědlo	$[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}]$
A_{1-3}	Viriální koeficienty pro výpočet osmotického tlaku	$[-]$
$A_{i,lok.}$	Lokální permeabilita membrány pro rozpouštědlo	$[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}]$
a_i	Aktivita i -té složky	$[-]$
B	Permeabilita membrány pro rozpuštěnou látku	$[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}]$

$B_1 - B_5$	Permeabilita membrány pro rozpuštěnou látku o c_j	$[m^3 m^{-2} s^{-1} bar^{-1}]$
$B_1 - B_4$	Parametry šířky – STERIMOL	$[m]$
$B_{lok.}$	Lokální permeabilita membrány pro rozpuštěnou látku	$[m^3 m^{-2} s^{-1} bar^{-1}]$
c_i	Koncentrace i -té složky	$[mol m^{-3}]$
$c_{i,F}$	Koncentrace i -té složky v nástřiku	$[mol m^{-3}]$
$c_{i,P}$	Koncentrace i -té složky v permeátu	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,F}$	Koncentrace j -té složky v nástřiku	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,P}$	Koncentrace j -té složky v permeátu	$[mol m^{-3}]$
$c_{i,F}$	Koncentrace i -té složky v nástřiku	$[mol m^{-3}]$
$c_{i,M,0}$	Koncentrace i -té složky v na nástřikové straně membrány	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,M,0}$	Koncentrace j -té složky v na nástřikové straně membrány	$[mol m^{-3}]$
$c_{i,M,\Delta x}$	Koncentrace i -té složky v na permeátové straně membrány	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,M,\Delta x}$	Koncentrace j -té složky v na permeátové straně membrány	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,prům.}$	Střední hodnota koncentrace j -té složky	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,x}$	Koncentrace j -té složky v závislosti na pozici v membráně	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,makro,0}$	Počáteční koncentrace j -té složky (makrosložky)	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,makro,D}$	Koncentrace j -té složky (makrosložky) při diafiltraci	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,mikro,P}$	Koncentrace j -té složky (mikrosložky) v permeátu	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,mikro,F}$	Koncentrace j -té složky (mikrosložky) v nástřiku	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,mikro,F,0}$	Koncentrace j -té složky (mikrosložky) v nástřiku v ($\tau = 0$)	$[mol m^{-3}]$
$c_{j,mikro,D}$	Koncentrace j -té složky (mikrosložky) při diafiltraci	$[mol m^{-3}]$
D_i	Difuzní koeficient i -té složky	$[m^2 s]$
D_j	Difuzní koeficient j -té složky	$[m^2 s]$
E_s	Taftův stérický parametr	$[-]$
f	Frikční koeficient	$[kg s^{-1}]$
ΔG_i	Volná Gibsova energie	$[-]$

ΔG_{SLM}	Intermolekulární volné energie interakcí	[-]
I	Indukční efekt substituentů	[-]
i	i -tá složka	[-]
j	j -tá složka	[-]
J_P	Intenzita toku permeátu (flux)	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}]$
J_i	Intenzita toku permeátu i -té složky	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}]$
J_j	Intenzita toku permeátu j -té složky	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}]$
k	Rychlostní konstanta reakce	$[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
k^0	Rychlostní konstanta pro molekulu bez substituentů	$[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$
k_B	Boltzmanova konstanta	$[\text{J K}^{-1}]$
K_c	Faktor vyjadřující odpor proti konvektivnímu toku	[-]
K_d	Faktor vyjadřující odpor proti difuznímu toku	[-]
K_i	Sorpční koeficient i -té složky	$[\text{kg kg}^{-1}]$
K, K_0	Rovnovážné konstanty	[-]
k_{osm}	Konstanta zahrnující konstanty v rovnicích (53-54)	$[\text{J mol}^{-1}]$
L	Délka molekuly	$[\text{m}]$
$\log K_{o/w}$	Rozdělovací koeficient n -oktanol–voda	[-]
M_w	Molární hmotnost látky	$[\text{g mol}^{-1}]$
m_{DK}	Hmotnost diafiltrační kapaliny	$[\text{kg}]$
$m_{DK,c}$	Hmotnost diafiltrační kapaliny celková	$[\text{kg}]$
$n_{DK,t}$	Počet vyměněných objemů diafiltrační kapaliny v čase	[-]
p	Tlak	$[\text{Pa}]$
Pe	Pecletovo číslo	[-]
p_i^0	Tlak i -té složky za standardních podmínek	$[\text{Pa}]$
p_z	Tlak na straně permeátu	$[\text{Pa}]$
R	Univerzální plynová konstanta	$[\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
R_i	Rejekční koeficient i -té složky	$[\%]$

R_j	Rejekční koeficient j -té složky	[%]
$R_{j,makro}$	Rejekční koeficient makrosložky	[%]
$R_{j,mikro}$	Rejekční koeficient mikrosložky	[%]
$R_{j,model}$	Reálná rejekce látky	[%]
r_p	Poloměr póru	[m]
R_s	Stokesův poloměr molekuly	[m]
S	Plocha membrány	[m ²]
S_1	Plocha obdélníku - STERIMOL	[m ²]
$S_{mol.}$	Plocha membrány, kterou zaujímá molekula studované látky	[m ²]
Σs^*	Smalovo kritérium	[-]
τ, t	Čas	[s]
$t_{experiment}$	Doba experimentu – diafiltrace	[min]
T	Termodynamická teplota	[K]
V_0	Objem nástřiku v koncentrační fázi	[m ³]
V_a	Le Basův objem molekuly	[m ³]
V_E	Objem nástřiku ve finálním kroku diafiltrace	[m ³]
V_D	Objem nástřiku v diafiltrační fázi	[m ³]
V_{DK}	Objem diafiltrační tekutiny	[m ³]
V_P	Objem permeátu	[m ³]
W	Šířka molekuly	[m]
Δx	Tloušťka membrány	[m]
<i>Řecké symboly</i>		
β	Parametr charakterizující koncentrační polarizaci	[-]
β_1	Faktor určující míru redukce objemu v koncentrační fázi	[-]
β_2	Faktor určující míru naředění ve finálním kroku	[-]
ε	Porozita membrány	[-]
θ	Kontaktní úhel na rozmezí roztok-membrána	[°]

γ_i	Aktivitní koeficient i -té složky	[-]
γ_L	Povrchové napětí kapaliny	[N m ⁻¹]
γ_M^{LW}	Apolární složka povrchového napětí – membrána	[N m ⁻¹]
γ_L^{LW}	Apolární složka povrchového napětí – kapalina	[N m ⁻¹]
γ_M^+	Polární (elektron-akceptor) složka povrchového napětí – membrána	[N m ⁻¹]
γ_M^-	Polární (elektron-donor) složka povrchového napětí – membrána	[N m ⁻¹]
γ_L^+	Polární (elektron-akceptor) složka povrchového napětí – kapalina	[N m ⁻¹]
γ_L^-	Polární (elektron-donor) složka povrchového napětí – kapalina	[N m ⁻¹]
γ_j^{LW}	Apolární složka povrchového napětí – rozpuštěná látka	[N m ⁻¹]
γ_j^+	Polární (elektron-akceptor) složka povrchového napětí – rozp. látka	[N m ⁻¹]
γ_j^-	Polární (elektron-donor) složka povrchového napětí – rozp. látka	[N m ⁻¹]
λ	Poměr mezi poloměrem látky R_s a poloměrem póru r_p	[-]
μ_i	Chemický potenciál i -té složky	[J mol ⁻¹]
$\Delta\mu_i$	Gradient chemického potenciálu i -té složky	[J mol ⁻¹]
μ_i^0	Standardní chemický potenciál čisté látky	[J mol ⁻¹]
μ_ν	Dynamická viskozita rozpouštědla	[Pa s]
μ_{DP}	Dipólový moment molekuly	[D]
v_i	Molární objem i -té složky	[m ³ mol ⁻¹]
π_i	Osmotický tlak roztoku látky	[Pa]
π_F	Osmotický tlak nástřiku	[Pa]
π_F	Osmotický tlak permeátu	[Pa]
σ^*	Taftova konstanta – polární efekt	[-]
$\rho\sigma$	Parametry Hammetovy rovnice	[-]
ϕ	Rozdělovací koeficient látky v membráně	[-]

ÚVOD

Reverzní osmóza je dnes již známou a běžně používanou technologií pro odsolování mořské a brakické vody a při úpravě vod vhodných pro různé průmyslové aplikace.

Další možnou oblastí využití reverzní osmózy je potravinářství. V potravinářství lze reverzní osmózu aplikovat v procesu zahušťování ovocných šťáv, kokosové vody nebo také kávového extraktu.

Neméně zajímavou oblastí je proces dealkoholizace nápojů, zejména piva a vína. Při dealkoholizaci je z nástříku odstraňován pouze ethanol, tj. v ideálním případě jsou ostatní látky zachovány ve zpracovávané surovině v plném rozsahu.

Z pohledu procesního jsou běžně aplikovány fyzikální metody, a to zejména odpařování nebo destilace za nízkého tlaku. Obě tyto metody využívají tedy tepelný proces k odstranění alkoholu. Nicméně, zpracovávaný nástřík je vystaven vyšším teplotám, což může mít za následek změnu vlastností nástříku. Dochází k negativním změnám barvy, konsistence a zejména sensorických vlastností, jako je chuť a vůně.

Vhodnou alternativou ke klasickým tepelným procesům jsou membránové procesy. Tato práce se zabývá využitím reverzní osmózy a diafiltrace, které v porovnání s výše uvedenými tepelnými procesy pracuje za nižších teplot a tím je také pozitivně ovlivněna kvalita výsledného produktu.

Využití reverzní osmózy v procesu separace organických látek z vodných roztoků však není dostatečně popsáno a vysvětleno. Bližší pochopení mechanismu odstraňování organických látek a vlivu jednotlivých procesních parametrů na jejich separaci je předmětem této práce.

V teoretické části předložené práce je uveden základní popis membránových procesů a zejména reverzní osmózy. Dále jsou diskutovány fyzikálně-chemické parametry, které jsou zmiňovány jako vhodné pro předpověď rejeckce organických látek. V návaznosti na toto téma jsou popsány i matematické modely, které se více či méně využívají pro popis reverzní osmózy. V závěru této části jsou uvedeny praktické aplikace reverzní osmózy a diafiltrace.

Experimentální část práce je zaměřena především na separaci binárních, ternárních a vícesložkových směsí s využitím reverzní osmózy v recirkulačním uspořádání. Pozornost je věnována vlivu aplikovaného tlakového rozdílu a koncentrace látky na rejeckci složek a intenzitu toku permeátu. Získané poznatky jsou následně využity v dalším kroku, tj. při diafiltraci

vícesložkové směsi. Další oblastí zájmu je vyhodnocení vztahů mezi uvažovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi látek a výkonem membrán. Na závěr je diskutován základní model rozpouštění difuze a jeho vhodnost pro popis uvedené membránové separace studovaných systémů.

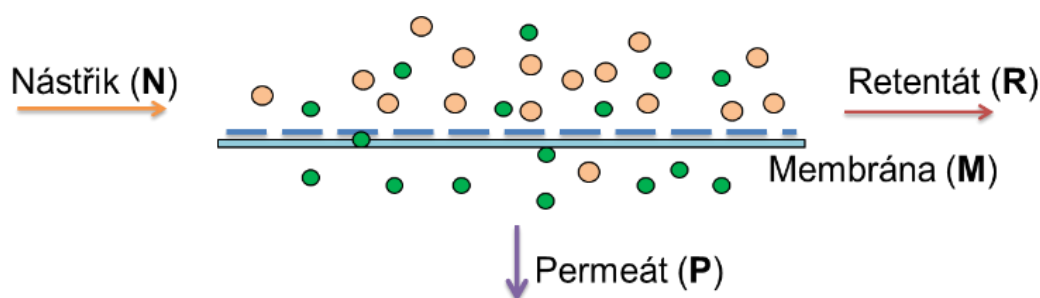
Cílem této práce tedy je zejména bližší porozumění separaci organických látek z vodných roztoků pomocí reverzní osmózy a studium parametrů, které mají vliv na průběh vlastního procesu separace.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ PROCESY

1.1.1 Princip membránových procesů

Membránové technologie jsou zařazeny do separačních procesů, ve kterých je stěžejním prvkem membrána. Na membránu je přiveden nástřík, který je separací (**Obr. 1**) rozdělen do dvou proudů – retentátu a permeátu. V retentátu jsou obsaženy látky zadržené membránou. Látky, které naopak zadrženy nebyly, jsou obsaženy v permeátu [1].



Obrázek 1 Schéma membránového procesu

Pro dosažení vlastní separace je nutno aplikovat hnací sílu, která je vyjádřena rozdílem chemického potenciálu na obou stranách [2]. Chemický potenciál složky [1] μ_i za konstantní teploty T lze vyjádřit

$$\mu_i = \mu_i^0 - RT \ln a_i + v_i p \quad (1)$$

kde μ_i^0 odpovídá standardnímu chemickému potenciálu čisté látky při standardním tlaku. Složení směsi je vyjádřeno aktivitou látky a_i a molárním objemem v_i .

1.1.2 Popis tlakových membránových procesů

Tlakové membránové procesy (TMP) využívají jako hnací sílu rozdíl tlaků nad a pod membránou. Pojmem tlakové membránové procesy jsou obvykle označovány: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Tyto technologie se liší zejména ve velikosti aplikovaného tlakového rozdílu, použitého typu membrány a uplatňovaného separačního mechanismu.

Nejen pro průmyslové využití membránové technologie je velmi důležité znát výkonnostní parametry procesu. V oblasti tlakových membránových procesů jsou využívány následující veličiny:

- Součinitel retence (také označován jako rejekční faktor) R ,
- intenzita toku permeátu (flux) J_P .

Součinitel retence R

$$R = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (2)$$

kde c_P je koncentrace látky v permeátu a c_F je koncentrací téže látky v nástřiku.

Součinitel retence R vyjadřuje míru selektivity membrány vůči zkoumané látce. Může nabývat hodnot 0–1 (lze také vyjádřit jako 0–100 %). Pokud nabývá hodnoty nula, znamená to, že daná látka není zadržena membránou a prochází do permeátového proudu. Opakem je úplná zadrž látky. Avšak každá membrána vykazuje jistou míru neideality, tedy maximální hodnotě zadrž látky membránou se lze pouze přiblížit. V případě reverzně osmotických membrán dosahuje součinitel retence R obvykle hodnot vyšších než 0,99 [3].

Intenzita toku permeátu (flux) J_P

$$J_P = \frac{1}{S} \frac{dV_P}{d\tau} \quad (3)$$

Vedle selektivity je posuzován i výkon membrány. Ten lze vyjádřit tzv. intenzitou toku permeátu. Je to objem permeátu V_P získaný za jednotku času τ a vztažený na plochu membrány S . Pro posouzení procesu je důležitá nejen znalost selektivity a výkonu membrány, ale i její cena a celkové náklady spojené s provozováním dané technologie [4].

1.2 ROZDĚLENÍ TLAKOVÝCH MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

1.2.1 Mikrofiltrace

Tento proces se nejvíce přibližuje klasické filtraci. Pro mikrofiltraci jsou využívány polymerní nebo anorganické membrány s velikostí pórů 0,05–10 μ m. Vlastní separační proces je založen na tzv. síťovém mechanismu. Látky, které jsou větší než póry membrány, jsou zadrženy na její nástřikové straně. Membránou procházejí pouze látky s velikostí menší, než je průměr pórů [4]. Mikrofiltrace je využívána při separaci částic či mikroorganismů z roztoků, čehož se využívá například při tzv. studené sterilizaci a separaci mikroorganismů v pivovarnictví a v dalších potravinářských odvětvích [5,6].

1.2.2 Ultrafiltrace

Při ultrafiltraci se již více uplatňují polymerní asymetrické a kompozitní membrány s velikostí pórů 1–100nm. Tím se snižuje i velikost částic (makromolekul), které mohou být separovány. Ultrafiltrační proces je zejména využíván pro čištění, frakcionaci či zkoncentrování látek [2]. Významné zastoupení UF lze nalézt v mlékárenském průmyslu. Tato technologie je aplikována pro frakcionaci mléka při výrobě sýrů nebo také pro zahuštění smetany, která po úpravě obsahuje vyšší koncentraci vápníku a bílkovin [5]. Kromě toho jsou zahuštěny fosfolipidy, které jsou v mléce obsaženy [7]. Dalším významným využitím ultrafiltrace je získávání biologicky aktivních látek. Tyto látky vykazují terapeutický efekt především ve zvýšené koncentraci. Často jsou tyto terapeuticky aktivní látky obsaženy v odpadních prouděch, které jsou zředěny. Aplikací ultrafiltrace je snížena produkce odpadu a zároveň jsou získány cenné látky. Takto mohou být zpracovány různé druhy extraktů nebo např. odpadní proud získaný při výrobě olivového oleje. Výhodou nejen ultrafiltrace, ale všech membránových procesů, je šetrná separace látek [8].

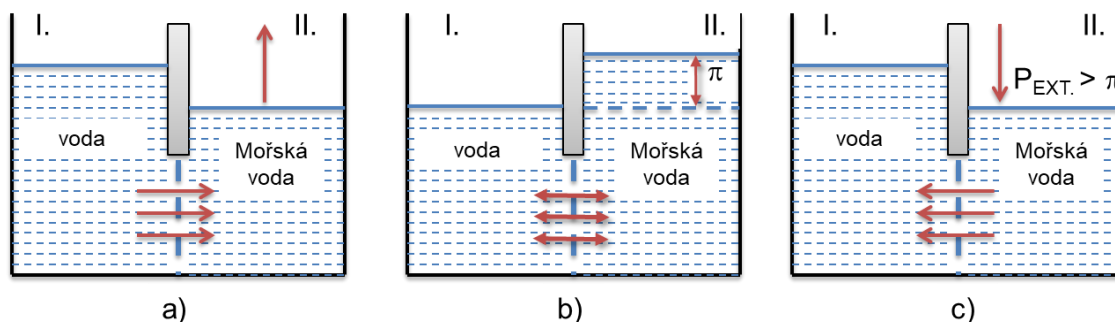
1.2.3 Nanofiltrace

Oproti oběma předcházejícím procesům, kde dominoval síťový mechanismus, se v tomto případě jedná navíc o mechanismus rozpouštění-difuze. Rozdíl je také patrný v použité hnací síle, kdy pro dosažení požadovaných výsledků je aplikován tlakový rozdíl 10 – 100 · 10⁵ Pa. Struktura nanofiltračních membrán je natolik homogenní, že je schopna zadržet dvouvalentní ionty, kdežto jednovalentní ionty mohou částečně procházet do permeátu. Eliminace

jednovalentních iontů, např. sodných či draselných, je známa při odsolování barviv [4]. Další zajímavou aplikací je nanofiltrace organických rozpouštědel (OSN). Ukazuje se, že toto využití je velmi perspektivní [9], neboť oproti klasickým metodám, jako jsou destilace či extrakce, poskytuje tato metoda snížení provozních nákladů. Nevýhodou však může být nutnost speciálních membrán, které musí být chemicky odolné vůči organickým rozpouštědlům [10].

1.2.4 Reverzní osmóza

Proces reverzní osmózy (RO) byl již od počátku koncipován pro odsolování mořské nebo brakické vody. Avšak se zvyšujícím se zájmem o využití nových, udržitelných technologií, nachází reverzní osmóza uplatnění i v jiných oblastech, např. při zpracování odpadních vod nebo v potravinářství [4].



Obrázek 2 Princip reverzní osmózy

Základní popis tohoto jevu vychází z představy dvou nádob oddělených membránou, jejíž hypotetický rejekční faktor je pro ionty roven jedné. V první nádobě (I.) je umístěna pouze čistá voda, v druhé nádobě (II.) je umístěn roztok soli (Obr. 2a). Na obou stranách membrány vzniká rozdíl chemických potenciálů $\Delta\mu_i$. Jelikož je systém veden k nastolení rovnováhy a membrána vykazuje úplnou zadrž soli, dochází k toku čistého rozpouštědla do nádoby č. II. Objem roztoku v druhé nádobě je tímto tokem zvyšován, což je dáno snahou o ustavení rovnováhy mezi osmotickým tlakem vody (rozpuštědlo) a hydrostatickým tlakem sloupce roztoku soli (Obr. 2b). Tento jev se nazývá osmóza. Pro opačný proces, tzv. reverzní osmózu, je využíváno působení externího tlaku (Obr. 2c) [1].

1.3 MEMBRÁNY A MEMBRÁNOVÉ MODULY PRO RO

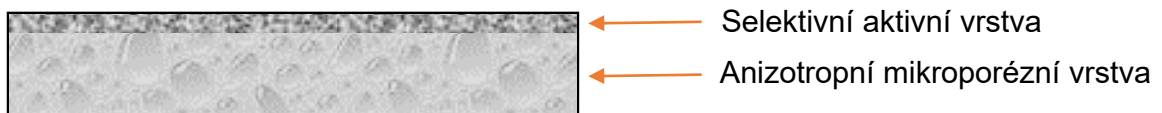
Výběr vhodné membrány je ovlivněn mnoha parametry, zejména je zmiňována selektivita membrány, dostatečný tok permeátu a mechanická stabilita [4]. Veškeré posuzované parametry

jsou úzce spjaty s materiálem membrány a jeho vlastnostmi. Reverzně osmotické membrány jsou vyráběny z polymerních materiálů ve formě tenkého filmu. Jsou specifické svým vysokým retenčním faktorem pro anorganické ionty, jenž se v současné době přibližuje téměř úplné zadrži těchto iontů [1,2]. Mezi základní typy jsou zařazeny membrány asymetrické a kompozitní, které jsou dnes na trhu dominantní.

1.3.1 Asymetrická membrána

První typy membrán, které poskytovaly dostatečnou selektivitu pro ionty a zároveň dostatečnou permeabilitu vody, byly membrány asymetrické. Z chemického hlediska je asymetrická membrána z totožného materiálu. Odlišnost lze nalézt především ve struktuře, viz Obr. 3 [11].

Membrána je složena ze dvou vrstev; neporézní aktivní vrstvy, která je rozhodující pro její selektivitu, a mikroporézní vrstvy, jenž zajišťuje stabilitu velmi tenké aktivní vrstvy s tloušťkou v řádech desítek mikrometrů [4].

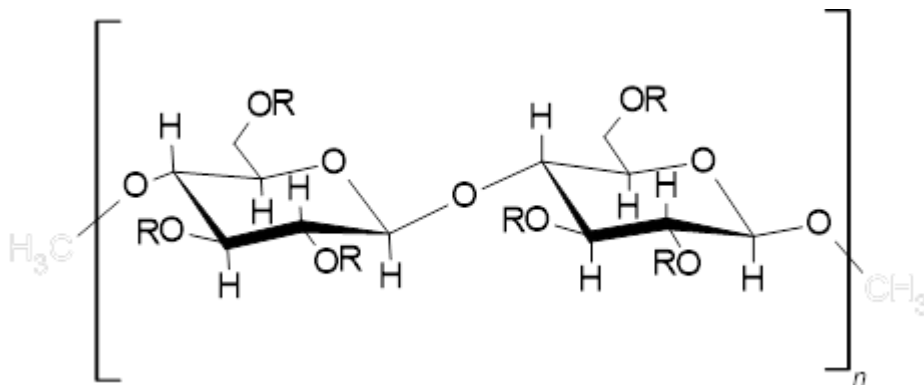


Selektivní aktivní vrstva

Anizotropní mikroporézní vrstva

Obrázek 3 Asymetrická membrána

Specifickým materiálem pro RO membrány byl acetát celulózy (CA) [12], jehož chemická struktura je zobrazena na následujícím obrázku.



Obrázek 4 Chemická struktura RO membrán z acetátu celulózy

Díky práci Loeba a Sourirajana byly uvedeny do provozu první CA membrány ve formě tenkého filmu s tloušťkou aktivní vrstvy 200 nm [13, 14]. Takto připravené membrány splňovaly požadavky na selektivitu a zároveň zajišťovaly vyšší intenzitu toku vody. Jejich zanášení separovanými látkami bylo potlačeno díky neutrálně nabitému povrchu. Avšak

pracovní rozsah pH byl omezený, a to 3–7. I když bylo zanášení separovanými látkami potlačeno, membrány vykazovaly sníženou odolnost vůči biofoulingu [15].

1.3.2 Kompozitní membrána

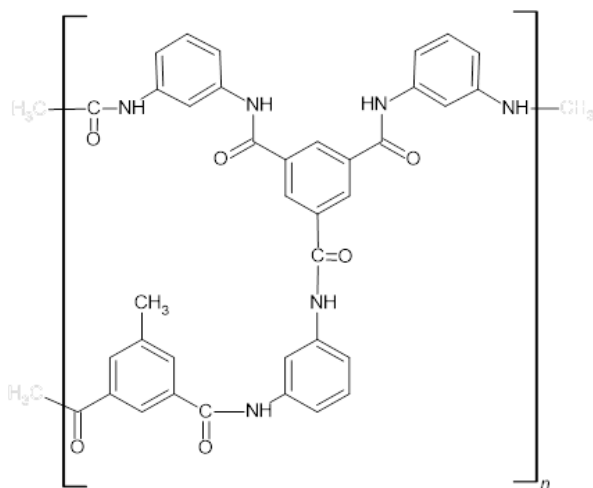
Další stupeň ve vývoji RO membrán byl zaměřen na zdokonalení selektivity, permeability a eliminaci nevýhod CA membrán. Zvýšení permeability látky lze zajistit zvýšením poréznosti materiálu, což má za následek snížení selektivity. Naopak příliš silná aktivní vrstva, by vedla ke snížení permeability. Cílem tedy bylo vytvořit selektivní aktivní vrstvu s dostatečnou tloušťkou tak, aby její funkčnost byla splněna, a zároveň byla zajištěna dostatečná permeabilita [16]. Do jisté míry tyto podmínky splňuje již asymetrická struktura, nicméně ta je limitována vlastnostmi materiálu.

Řešením bylo vytvoření kompozitní struktury, která je složena z různých materiálů. Na Obr. 5 je schematicky znázorněna kompozitní membrána. Ta je složena ze selektivní aktivní vrstvy a dvou vrstev, mikroporézní a stabilizační, které poskytují aktivní vrstvě mechanickou stabilitu.



Obrázek 5 Kompozitní membrána

Materiálem stabilizační vrstvy je obvykle netkaná polyesterová textilie, na které je nanášena porézní vrstva polysulfonu, díky níž je dosažena dostatečná permeabilita vody [17]. V první fázi tvorby aktivní vrstvy byla použita metoda odpařování rozpouštědla. Nicméně touto metodou nebylo dosaženo požadované mechanické stability membrány. Proto byla navržena metoda mezifázové polykondenzace [18]. Výzkum byl zpočátku zaměřen na studium potenciálu alifatických diaminů. Nicméně při jejich použití nebylo dosaženo dostatečného výkonu membrány. I přesto, že původně aromatické aminy byly zamítnuty kvůli nízké rezistenci vůči radikálu chlóru, ukázalo se, že jsou vhodnými kandidáty pro tvorbu aktivní vrstvy [3, 18].



Obrázek 6 Chemická struktura polyamidové vrstvy vzniklé mezifázovou polymerací

Zavedení kompozitních membrán do běžné výroby vedlo ke snížení cen komerčně dostupných membrán a jejich běžnému využívání v praxi [13].

Kompozitní struktura umožnila dosáhnout vyšší selektivity a permeability membrány. Vlastnosti aktivní vrstvy polyamidu jsou oproti acetátu celulózy rozdílné. Povrch tohoto typu reverzně osmotických membrán je negativně nabitý a zároveň drsnější v porovnání s CA membránami. Tyto vlastnosti však usnadňují jeho zanášení. Naopak pracovní rozmezí pH bylo značně rozšířeno, nyní lze pracovat s roztoky o hodnotách pH 2–11. Současné jsou tyto membrány chemicky a biologicky stabilní [1, 15]. Ačkoli kompozitní struktura má své nevýhody a povrch membrány je odlišný od asymetrického typu, je tento typ membrán základem pro proces reverzní osmózy.

1.3.3 Aktivní vrstva membrány

Aktivní vrstva membrány je zásadní pro selektivitu membrány. Jak již bylo zmíněno, aktivní vrstva vzniká mezifázovou polymerací aromatického diaminu a chloridového derivátu karboxylové kyseliny [4].

Struktura aktivní vrstvy RO membrány byla obecně považována za neporézní. Tomuto faktu nasvědčuje i nejčastěji uvažovaný mechanismus separace založený na tzv. principu rozpouštění-difuze. S rozvojem technik charakterizace materiálů byl tento předpoklad vyvrácen, přičemž byla pozorována přítomnost pórů a vnitřních struktur, které vznikají při vlastní polymeraci jako následek neúplné konverze reaktantů [19, 20]. Výskyt volného objemu o středním poloměru 0,2–0,29 nm byl potvrzen i ve vlastní struktuře aktivní vrstvy komerčně dostupných RO membrán [21]. K identifikaci byla využita technika pozitronové anihilační

spektroskopie (PALS). PALS může pracovat až do hloubky 3 μ m, čímž pokrývá celý průřez aktivní vrstvy [22, 23]. Výstupy ze studia aktivní vrstvy technikou PALS byly také potvrzeny simulací studovaného systému, přičemž byla definována velikost domén a také vnitřní struktura aktivní vrstvy. Obecně lze tedy uvažovat aktivní vrstvu jako vrstvu, která je tvořena doménami na molekulární úrovni, které jsou v zesíťované skruktuře nebo vytvářejí větší agregáty vzniklé shlukováním několika domén s volným objemem [24]. Takto vytvořené kanály mohou usnadňovat transport vody, který je řízen gradientem tlaku [25]. Lokalizace kanálu není konstantní, ale mění se kontinuálně, nejen na základě botnání vnitřní struktury membrány vlivem přítomnosti vody. Vznikají tak úzké kanály a zároveň větší prostory, ve kterých jsou obsaženy klastry molekul vody vázaných vodíkovou vazbou [24].

1.3.4 Modifikace membrán

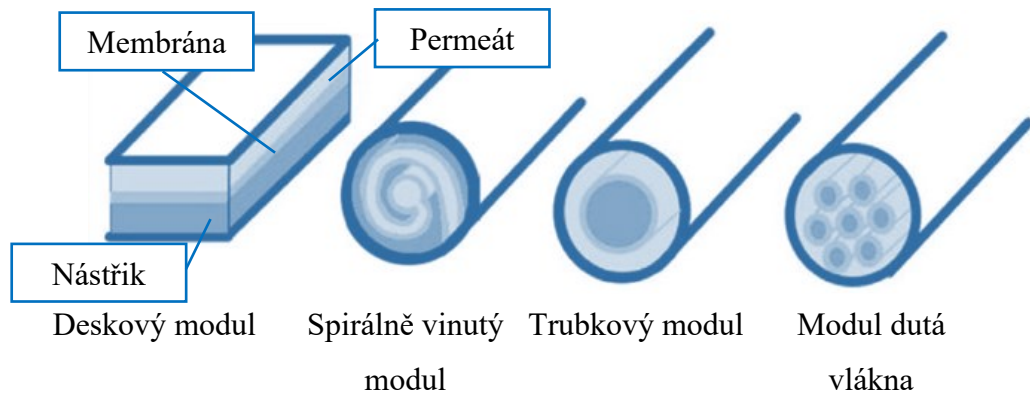
Jednou z nevýhod membránových procesů je zanášení. Tento pojem je definován jako depozice látek (koloidní, organické a anorganické látky a biologický materiál) na povrch nebo do pórů membrány [3]. Tím dochází ke snížení intenzity toku permeátu a zároveň k postupné degradaci membrány [26]. Cílem je tedy eliminovat tento negativní proces.

První možnou strategií je předúprava nástríku. Tou lze odstranit hlavní činitele zanášení. Na základě složení nástríku jsou aplikovány různé postupy předúpravy. Často je to spojení reverzní osmózy s konvenčními procesy, jakými je písková filtrace, koagulace nebo přídavek inhibitorů. Také je možné zařadit před reverzní osmózu další membránovou technologii a vytvořit tzv. integrovaný membránový proces. Nedílnou součástí zařazení předúpravy nástríku je také její ekonomický dopad na celkovou cenu technologie. Je vhodné volit takovou kombinaci, která poskytne dostatečné odstranění látek podílejících se na zanášení a zároveň bude ekonomicky dostupná [27, 28].

Další možnou strategií je zlepšení tzv. antifoulingových vlastností membrány. Základním parametrem je hydrofilnost membrány, kterou lze zvýšit použitím reaktantů s větším obsahem polárních skupin, nebo optimalizací procesu mezifázové polykondenzace při tvorbě aktivní vrstvy. Četnou skupinou technik jsou metody zahrnující modifikaci povrchu membrány tak, aby byl odolnější vůči zanášení. Mezi ně patří metody fyzikální a chemické, například sorpce látek na povrchu membrány, hydrofilizace membrány nebo leptání povrchu plasmou [16, 30].

1.3.5 Membránové moduly

Pro každý typ membrány a jeho využitelnost v reálných podmínkách je nutné zajistit její umístění v tzv. membránovém modulu. Membránovým modulem je označováno pouzdro, do kterého je uložena membrána. Jsou známy čtyři základní modifikace; deskový, spirálně vinutý, kapilární (případně dutá vlákna) a trubkový modul [2].



Obrázek 7 Schématická znázornění membránových modulů [29]

Reverzně osmotická membrána je vyráběna ve formě tenkého filmu, tzv. flat sheet. Pro zajištění dostatečného výkonu reverzní osmózy je běžně využíváno spirálně vinutého modulu. Tento typ se vyznačuje sendvičovou strukturou, kdy mezi dvě membrány je vložen rozdělovač toku (dále také jako spacer). Vzniklé uspořádání membrána-spacer je navinuto na perforovanou trubici, která plní úlohu sběrného místa pro odvod permeátu [1]. Velkou výhodou tohoto uspořádání je plocha použité membrány, jež je několikrát větší než v případě deskového modulu [31]. Naproti tomu jeho nevýhodou je vlastní proces čištění, který snižuje možné procesní využití a zároveň při něm dochází k postupné degradaci membrány [15].

1.4 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ PARAMETRY OVLIVŇUJÍCÍ SEPARACI ORGANICKÝCH LÁTEK

Reverzně osmotické membrány byly primárně vyvinuty pro odsolování mořské a brakické vody. I dnes je toto odvětví dominantním odběratelem technologie reverzní osmózy. Další studovanou oblastí je separace organických látek z vodných roztoků, např. odstranění organických polutantů z odpadních vod [32]. Při snaze o predikci výkonu membrány bylo zjištěno, že hodnoty rejekce a intenzity toku permeátu stanovené s využitím běžných matematických modelů pro proces odsolování neodpovídaly reálným hodnotám. Mimo procesních parametrů, jakými jsou aplikovaný tlakový rozdíl nebo teplota, mají na vlastní separaci vliv i další parametry, např. struktura molekuly a aktivní vrstvy a také interakce mezi separovanou látkou a membránou [33]. Informace o separované látce a membráně mohou pomoci s odhadem pravděpodobného průběh separace.

1.4.1 Molární hmotnost, velikost a tvar molekuly

Molární hmotnost látky M_w může být uvažována jako veličina, která je nepřímo spjata s velikostí molekuly [34]. Avšak její znalost je spíše významná při výpočtu osmotického tlaku látky π_i , který je v přímém vztahu s intenzitou toku permeátu. Osmotický tlak roztoku látky lze určit z jeho závislosti na termodynamické teplotě T a molární koncentraci látky c_i . Pro velmi zředěné roztoky je výhodné použít Van't Hoffovu rovnici ve tvaru:

$$\pi_i = RTc_i \quad (4)$$

Tento vztah (4) již neplatí pro roztoky s vyšší koncentrací složky a bývá nahrazen viriálním rozvojem:

$$\pi_i = RT(A_1c_i + A_2c_i^2 + A_3c_i^3 + \dots) \quad (5)$$

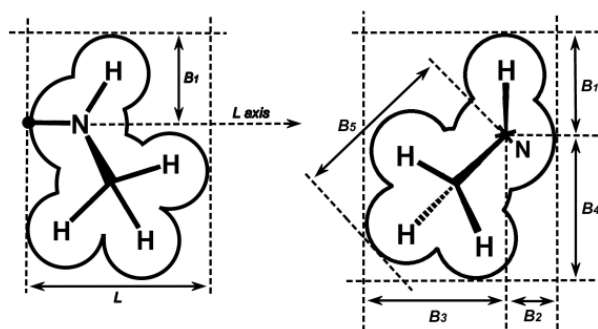
kde jako A_{1-3} jsou viriální koeficienty. V případě nižší koncentrace složky jsou třetí a vyšší viriální koeficienty zanedbávány. Hodnoty viriálních koeficientů jsou pro některé látky uvedeny v literatuře, avšak obvykle jsou stanovovány experimentálně [35].

Velikost molekuly lze charakterizovat třemi základními parametry: Stokesovým poloměrem R_s , molekulovou délkou L a šířkou W [36]. Výchozím vztahem pro výpočet difuzního koeficientu D_i v kapalinách a Stokesova poloměru R_s je Einstein-Stokesova rovnice [37].

$$D_i = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\mu_v R_s} \quad (6)$$

kde k_B vyjadřuje Boltzmannovu konstantu, T je termodynamická teplota a μ_v je dynamická viskozita rozpouštědla. Důležitým parametrem je frikční koeficient f , jenž vyjadřuje míru odporu pohybu molekuly ve zkoumaném prostředí [38]. Základní vztah pro vyjádření tohoto koeficientu vychází ze sférického tvaru molekuly a je funkcí Stokesova poloměru R_s . Předpoklad sférického tvaru molekuly ve většině případů není splněn, proto byly navrženy modifikace vztahu pro přesnější vyjádření frikčního koeficientu f nesférických molekul [39]. Další potenciální komplikací při určení Stokesova poloměru R_s je znalost difuzního koeficientu D_i . Pro mnoho látek jsou tyto údaje uvedeny v literatuře, nicméně často jsou evidovány odlišné hodnoty, které byly získány různými postupy. Optimální variantou je proto experimentální stanovení [40].

Stokesův poloměr molekuly R_s je pouze jednou veličinou popisující tvar molekuly. To však nemusí být vždy dostatečné. Pro přesnější popis je výhodnější zvolit charakteristiku vycházející z molekulových obrysů, tj. z molekulové délky L a šířky W . Vhodným nástrojem jsou Verloopovy parametry, taktéž známé jako STERIMOL parametry (k jejichž určení je využíván program STERIMOL) [41]. Stanovení Verloopových parametrů je realizováno při nezákrtové konformaci molekuly. Osa pro stanovení délky molekuly je vedena ve směru spojnice dvou nejvzdálenějších substituentů od základní struktury, pak délka této spojnice je molekulová délka L .



Obrázek 8 Zobrazení určení Verloopových parametrů [42]

Pro určení střední molekulové šířky W je molekula zobrazena v rovině kolmé k přímce určující délku molekuly L . Šířka substituentů je vymezena promítnutím dvou kolmých os na osu L a stanovení délek vzniklých kolmic tzv. parametrů šířky B_1 – B_4 . Ze získaných hodnot parametrů šířky B_1 – B_4 je vypočítána střední šířka molekuly W [43, 44].

$$W = \frac{\sqrt{S_1}}{2} \quad (7)$$

kde S_1 je obsah obdélníku vypočítán z délek B_1 – B_4 .

Pro predikci rejekce látek nalézají diskutované veličiny uplatnění zejména při mikrofiltraci nebo ultrafiltraci. Separace v rámci těchto procesů je založena na tzv. síťovém mechanismu. Pokud je známa velikost, tvar molekuly a velikost pórů membrány, je poměrně snadné predikovat, které látky budou více či méně zadrženy membránou.

V případě reverzní osmózy je uplatňován jiný mechanismus separace, a tudíž nebyl jednoznačný vliv na retenci složek potvrzen. Z výše uvedených veličin byl zaznamenán vliv na retenci složek zejména pro střední šířku molekuly W [45]. V případě RO membrány z acetátu celulózy se snižovala retence alkoholů s klesající střední šířkou molekuly W [43]. Komplexní analýza retence těkavých organických látek separovaných různými typy RO polyamidových membrán poukázala na vztah Verloopových parametrů a rozdělovacího koeficientu $\log K_{o/w}$, kdy při rostoucích hodnotách všech tří veličin se zvyšovala i retence látek [46].

1.4.2 Polarita vazby

Polarita molekuly vychází ze znalosti polarit vazby, která souvisí s přítomností heterogenních atomů v molekule. Přítomností heterogenních atomů dochází k deformaci elektronového oblaku, a tím i k deformaci rozložení elektronové hustoty ve vazebném molekulovém orbitalu. Míru schopnosti atomu přitahovat elektrony sdílené s jinými atomy vyjadřuje elektronegativita. Chemická vazba je označována za polární tehdy, když molekula obsahuje heterogenní atomy, které jsou charakterizovány různou elektronegativitou. Ve zmíněném případě dochází k tomu, že na atomu s vyšší elektronegativitou bude lokalizován záporný náboj v důsledku zvýšeného výskytu elektronů. Na druhém atomu naopak bude elektronová hustota nižší. Dojde tak ke vzniku parciálních nábojů na atomech [47].

Pro posouzení míry polarizované vazby slouží tzv. *dipólový moment* μ_{DP} . Pokud je posuzován pro molekulu skládající se z více atomů, pak je definován jako vektorový součet dipólových momentů jednotlivých vazeb [48, 49].

Doposud byl diskutován vliv přítomnosti heterogenních atomů na asymetrické rozdělení elektronové hustoty na chemické vazbě. Polarizace vazby ovlivňuje i reaktivitu molekuly,

avšak není to jediný faktor. Nezanedbatelný vliv na reaktivitu molekuly mají i přítomné substituenty. Souvislost mezi vlivem substituentů a reaktivitou organické látky se jako první snažil popsat Hammett, jenž svou prací přispěl k rozvoji fyzikální organické chemie [50].

1.4.2.1 Hammettova rovnice

Původní myšlenkou bylo studium vlivu substituentů na aromatický kruh, jehož reaktivita je přítomností substituentů značně ovlivněna. Pro určení rychlostní konstanty Hammett odvodil vztah

$$\log k = \log k^0 + \rho\sigma \quad (8)$$

kde k^0 je rychlostní konstanta referenční látky bez substituentů, ρ charakterizuje sensitivitu reakce vůči vlivu substituentů a konstanta σ souvisí s elektronovými vlivy substituentů na reakční centrum [51]. Analogický vztah lze použít i v souvislosti s rovnovážnými konstantami K, K_0 . Jako standardní reakce, která slouží k vymezení počátečního bodu pro určení empirických konstant, byla zvolena disociace benzoové kyseliny ve vodě. Obě empirické konstanty ρ, σ nabývají hodnot v oboru reálných čísel. Pokud konstanta σ dosahuje kladných hodnot, pak posuzovaný substituent je akceptorem elektronů [52].

Hammettova rovnice je vhodným nástrojem pro látky s aromatickým jádrem, kdy je předpokládán pouze vliv indukčního a mezomerního efektu substituentu. Nicméně v alifatických látkách a *o*-substituovaných benzenových derivátech je uplatňován i sterický efekt substituentů, který vede ke značným odchylkám od Hammettova vztahu [53].

Na tuto skutečnost poukázal Robert Taft, jenž se zabýval studiem alifatických látek a vlivem polarity, struktury substituentů na reaktivitu látek. Taftova rovnice je modifikací Hammetovy rovnice za splnění dvou předpokladů: sterické působení substituentů v průběhu reakce neměnné a reakční centrum není součástí konjugovaného systému [52]. Výchozími rovnicemi, které byly v tomto případě uvažovány, jsou kyselá a bazická hydrolyza esterů karboxylových kyselin [54]. Výhodou těchto reakcí je zejména vliv substituentů na průběh reakce, přičemž při kyselé hydrolyze jsou uplatňovány pouze sterické vlivy substituentu, nikoliv polární vlivy. Této skutečnosti lze využít právě při identifikaci zvlášť polárního efektu substituentu σ^* a zvlášť sterického efektu E_s [52, 55].

Čistě stérický efekt substituentu E_s je vyjádřen logaritmem poměru rychlostních konstant kyselé hydrolyzy esterů. Základním substituentem byla zvolená methylová skupina. Pro látky, které mají ve své struktuře objemnější substituenty, nabývá záporných hodnot. Nicméně bylo zjištěno, že tento typ rovnice není ovlivněn pouze stérickým efektem substituentů, ale i elektronovými efekty. Z tohoto důvodu byly navrženy vztahy pro korekci původních hodnot E_s [56, 57].

Výše zmíněný vliv chemické vazby na separaci organických látek pouze poukazuje na komplexnost dané problematiky. Vlivem Taftovy konstanty σ^* a stérické konstanty E_s na separaci látek se zabýval Matssura [58], jenž zkoumal separaci aldehydů, ketonů, alkoholů, etherů a esterů z vodných roztoků. Zkoumanou membránou byla reverzně osmotická membrána z acetátu celulózy. V případě této membrány byla zjištěna vyšší retence látky s klesajícími hodnotami Taftovy konstanty σ^* .

Tento fakt lze také uvažovat v souvislosti s lipofilitou látky. Látky méně polární vykazovaly nižší hodnoty Taftovy konstanty σ^* . Nepochopitelné látky, kterými jsou i uhlovodíky, byly také separovány za použití reverzně osmotické membrány z acetátu celulózy. V této práci byl posuzován vliv Smallova kritéria $\sum s^*$, jenž vyjadřuje míru nepolárního charakteru uhlovodíkové molekuly. Přičemž byl zjištěn nárůst retence uhlovodíků s rostoucím Smallovým kritériem $\sum s^*$. Naopak pokles retence látek byl pozorován v následujícím sledu: aromatické uhlovodíky > cyklické uhlovodíky > alifatické uhlovodíky, nezávisle na Smallově kritériu $\sum s^*$ [58, 59].

Uvedené studie se týkaly membrány z acetátu celulózy. Obdobná práce byla provedena i s polyamidovou membránou. Polyamidová membrána je mnohem méně polární než membrána z acetátu celulózy. Proto lze očekávat i jiné výsledky. V případě $\sigma^* \leq 0$, se snižující se hodnotou σ^* rostla retence složek. Při opačném jevu se retence významně snížila. Tento fakt souvisí i s preferenční sorpcí látek na povrch membrány. Jelikož se primárně sorbuje na povrch membrány voda, dochází v případě růstu Taftovy konstanty také k vyšší sorpci látek jako je např. etanol. V případě stérického parametru E_s dochází při jeho snížení k současnému snížení polárního efektu, což vede ke zvýšení retence látek [60]. Ve zmíněných pracích jsou podrobněji zmíněny korelace mezi těmito konstantami a retencí látek. Je zde patrný vztah uvedených konstant s retencí složek. Znalost Taftovy konstanty σ^* a stérického efektu substituentů E_s může poskytnout informace, které pomohou s predikcí retence organických látek.

Dickson a kolektiv [61] pozorovali vliv polárního a sférického Taftova kritéria při separaci vybraných alkoholů z vodných roztoků s využitím polyamidové kompozitní membrány. Retence etanolu byla nejnižší, přičemž molekula etanolu byla dle uvedených kritérií klasifikována jako velmi polární s nízkým sférickým efektem. Oproti tomu molekula *t*-butanolu dosahovala nejvyšší retence a zároveň také nejvyšších hodnot obou Taftových kritérií.

1.4.3 Lipofilita látky

Lipofilita látky je definována jako míra interakce látky s nepolárními rozpouštědly. Tyto látky jsou obvykle označovány jako hydrofobní. Termodynamická měření tento stav popsala jako snahu hydrofobních látek o narušení vodíkových vazeb ve vodě, což vedlo k odpuzování těchto látek. Sloučeniny, které naopak interagují s polárními rozpouštědly, jsou označovány jako hydrofilní [54].

Míru lipofility molekuly lze vyjádřit tzv. rozdělovacím koeficientem oktanol–voda $\log K_{o/w}$. Uvedený parametr je popsán poměrem rovnovážných koncentrací rozpuštěné látky v systému *n*-oktanol–voda, tedy nepolárního a polárního rozpouštědla, při neutrální hodnotě pH [62]. Právě zmíněné nepolární rozpouštědlo, *n*-oktanol, se jeví jako vhodná náhrada za lipidy. Ve své struktuře obsahuje vhodný poměr atomů uhlíku a kyslíku, který je velmi podobný struktuře mastných kyselin [63]. Míru lipofility látky ovlivňují základní strukturní vlastnosti látky, mezi které patří molekulová hmotnost, polarita a acidita/bazicita molekuly. Vliv mají nejen vlastnosti látky, ale i vlastnosti prostředí, např. hodnota pH, obsah iontů a přítomnost dalších látek neb prostředí [64]. Lipofilita látky je úzce spjata s její sorpcí na povrchu membrány. V případě nanofiltračních membrán bylo zjištěna téměř úplná retence pesticidů hydrofobního charakteru [65]. Znalost rozdělovacího koeficientu oktanol–voda je často využívána při návrhu nových léčiv a identifikaci látek nebezpečných pro životní prostředí [66, 67].

1.4.4 Povrchové vlastnosti membrány

Znalost aktivní vrstvy v mikroskopickém měřítku může pomoci s pochopením vlastní separace organických látek. Z makroskopického měřítko je důležitá znalost fyzikálních vlastností této vrstvy. Mezi významné parametry patří drsnost, náboj a smáčivost povrchu membrány.

V případě nanofiltrace a reverzní osmózy je drsnost povrchu membrány chápána jako jeho členitost a také výška aktivní vrstvy. Pro stanovení drsnosti je využívána mikroskopie atomárních sil [68].

Znalost drsnosti povrchu je úzce spjata s jeho morfologií, která vzniká v průběhu vlastní tvorby aktivní vrstvy. Byl prokázán vliv struktury a chemického složení podpůrné vrstvy na morfologii povrchu membrány. Pokud byla aplikována hydrofilní podpůrná vrstva, pak při mezifázové polymeraci vznikla aktivní vrstva s menší drsností nežli v případě hydrofobního materiálu. Nicméně to také vedlo ke snížení permeability membrány [69]. Nejen hydrofobnost materiálu, ale i jeho pórovitost, má vliv na morfologii aktivní vrstvy. Polysulfonová vrstva s nízkou pórovitostí povrchu vedla ke tvorbě více porézní aktivní vrstvy nežli v případě polysulfonové vrstvy s většími póry.

Polyamidová aktivní vrstva má poměrně specifickou strukturu, která je označována jako „*ridge-and-valley*“. Vznik této struktury byl rovněž spojován s porézností podpůrné vrstvy. Vyšší porozita vedla ke tvorbě povrchu s vyšší drsností, neboť velikost povrchového póru ovlivňovala lokální difuzi aromatického aminu na reakční rozhraní [70, 71]. Znalost vlastností podpůrné vrstvy je jedním z klíčových parametrů při návrhu nových membrán se zvýšenou odolností vůči zanášení.

Drsnost povrchu membrány je důležitým parametrem především v oblasti zanášení membrán. Při zvýšené drsnosti povrchu membrány dochází k většímu zanášení, a to především z důvodu interakce mezi látkou a povrchem membrány. Zvýšený potenciál zanášení může vést až k vytvoření gelové vrstvy, jenž negativně ovlivňuje separaci. Proto v případě nových typů membrán je snaha o vývoj membrány s hladkým povrchem [72].

S povrchem membrány se také váže určení jeho hydrofobních vlastností. Hydrofobicitu nebo naopak hydrofilicitu membrány lze vyjádřit mírou smáčivostí povrchu, jenž lze identifikovat z experimentálního měření kontaktního úhlu θ . Podle velikosti úhlu je možné specifikovat povrch jako hydrofobní tehdy, pokud je hodnota velikosti kontaktního úhlu větší než 90° . V opačném případě je povrch označován jako hydrofilní [73]. Pro reverzně osmotické membrány je žádoucí, aby membrána vykazovala hydrofilní vlastnosti. Materiál membrán, který disponuje těmito vlastnostmi je například acetát celulózy. Hydrofilicita membrány je důležitá zejména pro snížení zanášení membrány a také pro výkon procesu [74].

Dalším studovaným parametrem je náboj povrchu membrány, který lze vyjádřit tzv. ζ -potenciálem. ζ -potenciál definuje hodnotu elektrického náboje vznikajícího na rozhraní membrána-kapalina. Výsledkem může být elektrostatické odpuzování záporně nabitých částic

a opětovné vytvoření odporu proti transportu látky [11]. Hodnota potenciálu je závislá na materiálu, modifikaci membrán a pH [75].

1.4.5 Sorpce látky na povrchu membrány

Uznávanou teorií separačního mechanismu je již zmíněný model rozpouštění-difuze, kdy v prvním kroku dochází k sorpci látek na povrchu membrány. Sorpce látek na povrchu membrány nemusí nutně souviset pouze s vlastní separací, ale je také zkoumána ve vztahu k zanášení membrán, které vede ke snížení intenzity toku permeátu [76]. Nejen intenzita toku permeátu je ovlivněna sorpcí látek na povrchu membrány, ale i retence látek. Sorpce organických látek vede ke změnám v morfologii povrchu a ke změně v hydrofobicitě a náboji povrchu membrány, čímž je ovlivněna i retence látek [77].

Transport polárních látek s malou molekulovou hmotností je především závislý na rozpouštění ve vodních doménách obsažených v polymeru. Oproti tomu transport nepolárních látek je ovlivněn interakcemi s materiálem membrány. Tyto interakce mohou být specifikovány sorpčními isothermami. Pokud je uvažována binární směs organická látka-voda, použití Langmuirovy rovnice je pro popis sorpce postačující. Avšak v multikomponentním roztoku jsou již uplatňovány kompetitivní vztahy mezi molekulami, tudíž je nutné použití rozšířené Langmuirovy rovnice [78].

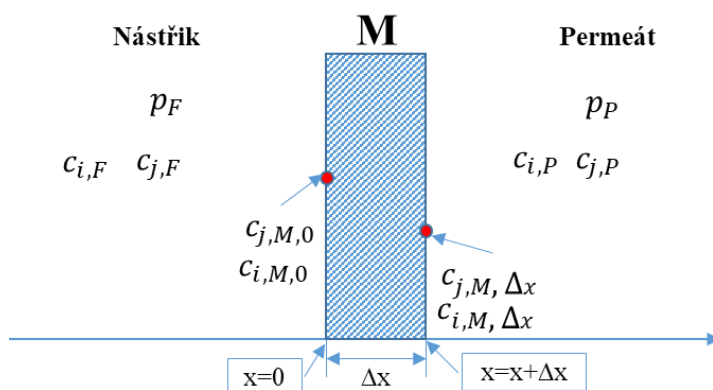
Sorpce je ovlivněna nejen vlastnostmi membrány ale také vlastnostmi molekuly a jejich vzájemnými interakcemi, např. tvorbou vodíkových můstků. Znalost sorpce organických mikropolutantů může pomoci při predikci jejich zadržce. Početná skupina látek spadajících do skupiny endokrinních disruptorů a farmaceuticky aktivních látek jsou svou podstatou hydrofobní látky. Elektrostaticky neutrální látky z této skupiny vykazují tendenci se sorbovat na povrch NF/RO membrán. V případě polárních látek se s rostoucím rozdělovacím koeficientem oktanol–voda $\log K_{o/w}$ také zvyšuje pravděpodobnost adsorpce [79].

Většina prací na uvedené téma studuje zejména modelové systémy. Pro bližší porozumění vlivu přítomnosti ostatních látek v reálném systému byl studován přídavek různých látek přispívajících k zanášení a jejich vliv na retenci farmaceuticky aktivních látek. Obsažené API přispívaly v počáteční fázi ke snížení zanášení membrán organickými makrosložkami vlivem nárůstu negativního náboje na povrchu membrány. Tento jev byl vysvětlen vlivem API na tvorbu biofoulingu. V první fázi zanášení tyto látky inhibovaly růst mikroorganismů, avšak po

určité době začaly tyto mikroorganismy produkovat látky, z velké míry proteiny, jako důsledek jejich stresové zátěže. Produkce těchto látek vedla ke zvýšení zanášení membrán [80].

1.5 MODEL Y PRO POPIS TRANSPORTU LÁTKY RO MEMBRÁNOU

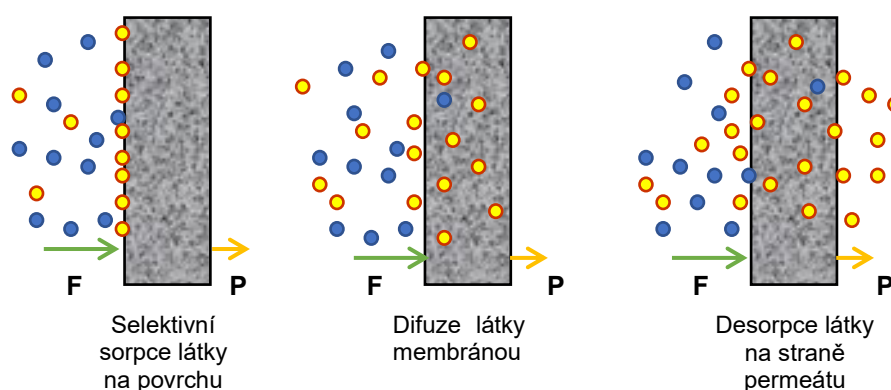
V této části práce jsou zmíněny dva základní typy modelů, a to model rozpouštění-difúze a modely nerovnovážné termodynamiky. Na základě nejnovějších poznatků byl formulován model, ve kterém jsou obsaženy také interakce mezi látkou a membránou. Pro snazší orientaci v následujících kapitolách bude používána jednotná nomenklatura zobrazená na Obr. 9.



Obrázek 9 Nomenklatura aplikovaná pro diskutované matematické modely

1.5.1 Model rozpouštění-difúze

Model je založen na předpokladu, že membrána (a také polyamidová vrstva) jsou neporézního charakteru. Vlastní mechanismus je realizován ve třech krocích: sorpce látky na povrchu membrány, její difúze a desorpce na permeátové straně.



Obrázek 10 Schéma modelu rozpouštění-difúze

Hnací silou procesu je rozdíl chemického potenciálu μ_i na nástříkové a permeátové straně [1]. Změnu chemického potenciálu, lze vyjádřit následující rovnicí:

$$d\mu_i = RT \ln(\gamma_i c_i) + v_i dp \quad (9)$$

kde c_i vyjadřuje molární koncentraci složky i , γ_i je aktivitní koeficient látky a v_i je molární objem složky i . V případě předpokladu nestlačitelné fáze lze rovnici upravit na tvar:

$$\mu_i = \mu_i^0 RT \ln(\gamma_i c_i) + v_i(p - p_i^0) \quad (10)$$

přičemž indexem 0 je značen chemický potenciál čisté látky a referenční tlak. Pro uvedený model platí předpoklady:

- Okamžité ustavení rovnováhy mezi kapalinou a membránou na nástřikové a permeátové straně.
- Jev absorpce a desorpce převládá vůči difuzi.
- Tlak v membráně je konstantní a chemický potenciál složky je vyjádřen pouze jako gradient koncentrace [81].

Při popisu modelu rozpouštění-difuze je uvažována binární směs rozpouštědla (voda) i a rozpuštěné látky j . Jak již bylo zmíněno výše, tlak na nástřikové straně a v membráně je konstantní, přičemž změna nastává až na permeátové straně.

Koncentraci i -té složky na rozhraní membrány $c_{i,M,\Delta x}$ lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$c_{i,M,\Delta x} = K_i c_{i,p} \cdot \exp\left(\frac{-v_i(p_F - p_P)}{RT}\right) \quad (11)$$

Sorpce a desorpce látky je definována sorpčním koeficientem složky i , K_i . Pro vyjádření intenzity toku permeátu byl aplikován první Fickův zákon.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (12)$$

Úpravou předchozích rovnic byl získán vztah:

$$J_i = \frac{D_i^M K_i}{\Delta x} \left[c_{i,F} - c_{i,p} \left(\frac{-v_i(p_F - p_P)}{RT} \right) \right] \quad (13)$$

Kde D_i^M je difuzní koeficient látky v membráně a Δx je tloušťka membrány. V případě dosažení rovnováhy je intenzita toku permeátu nulová. V tomto okamžiku není uvažován aplikovaný tlak, nýbrž tlak osmotický, π . Rovnici lze upravit do tvaru:

$$J_i = 0 = \frac{D_i K_i}{\Delta x} \left[c_{i,F} - c_{i,p} \left(\frac{-v_i(\Delta\pi)}{RT} \right) \right] \quad (14)$$

Kombinací rovnic (13) – (14) a jejich úpravou vznikne základní rovnice pro popis intenzity toku permeátu pro i -tou složku:

$$J_i = \frac{D_i^M K_i}{\Delta x} \frac{v_i}{RT} (\Delta p - \Delta\pi) \quad (15)$$

Permeabilita A zahrnuje veškeré veličiny mimo osmotického a aplikovaného tlakového rozdílu. Zavedením tohoto parametru je získán vztah

$$J_i = A * (\Delta p - \Delta\pi) \quad (16)$$

Obdobně lze postupovat v případě odvození vztahu pro intenzitu toku permeátu j -té složky, přičemž J_j je přímo úměrná rozdílu koncentrací na nástřikové a permeátové straně membrány. Výraz obsahující difuzní koeficient D_j , sorpční koeficient K_j a tloušťku membrány vyjadřuje permeabilitu membrány pro j -tou složku, B .

$$J_j = J_i c_{j,p} = B * (c_{j,M,0} - c_{j,p}) = \frac{D_j^M K_j}{\Delta x} (c_{j,M,0} - c_p) \quad (17)$$

Pro rejekci rozpuštěné látky j byla již uvedena základní rovnice (2). Rejekční koeficient složky j , je možné také stanovit s využitím intenzity toku permeátu složky i .

$$R_j = \frac{J_i}{J_i + B} \quad (18)$$

Uvedené rovnice [1, 81-83] jsou základními vztahy, jež popisují model rozpouštění-difuze.

1.5.2 Modely nerovnovážné termodynamiky

Modely nerovnovážné termodynamiky nahlízejí na membránu jako tzv. „black box“. Vlastnosti a vliv membrány nejsou posuzovány. Systém je rozdělen do subsystémů, ve kterých je lokálně dosaženo rovnovážného stavu. Parametry procesu jsou pak určovány s využitím fenomenologických vztahů pro nerovnovážnou termodynamiku [3]. Základními modely této skupiny jsou: model *Kedem-Katschalského* a *Spiegler-Kedemové* [1, 4, 83, 84].

1.5.2.1 Model Kedem-Katschalského

Základní parametrem je intenzita toku permeátu i -té složky, kterou lze vyjádřit ve tvaru:

$$J_i = A(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (19)$$

Oproti modelu rozpouštění-difuze se zde objevuje tzv. reflexní koeficient σ , který charakterizuje interakce mezi jednotlivými složkami a vliv na jejich transport. Může nabývat hodnot od nuly do jedné, přičemž vyšší krajní hodnoty dosahuje pro složky, jež jsou zadrženy membránou. Pro intenzitu toku permeátu složky j byl odvozen vztah:

$$J_j = B \Delta \pi + (1 - \sigma) c_{j,prům} J_i \quad (20)$$

přičemž $c_{j,prům}$ vyjadřuje střední hodnotu koncentrace složky. Tuto veličinu lze určit ze vztahu:

$$c_{j,prům} = \frac{c_{j,F} - c_{j,P}}{\ln\left(\frac{c_{j,F}}{c_{j,P}}\right)} \approx \frac{c_{j,F} - c_{j,M,0}}{2} \quad (21)$$

Ve vztahu je použita koncentrace složky j na rozhraní nástřikové strany membrány $c_{j,M,0}$. Tuto koncentraci nelze jednoduše experimentálně stanovit, nicméně znalost koncentrace složky v nástřiku $c_{j,F}$ a v permeátu $c_{j,P}$ poskytuje možnost jednoduchého výpočtu. Rejekční koeficient lze opět vyjádřit pomocí intenzit toku permeátu složky i, j :

$$R_j = 1 - \frac{J_j}{J_i c_{j,F}} \quad (22)$$

1.5.2.2 Model Spiegler-Kedemové

Uvedený model navazuje na model Kedem-Katschalského, přičemž se zaměřuje na eliminaci jeho nedostatků, tj. především předpoklad linearity koncentračního gradientu. Proto byly zaveden nový standard, kterým je řešení nelineárních rovnic v diferenciální podobě [84]. Následně lze vyjádřit intenzitu toku permeátu složky i :

$$J_i = \frac{A_{i,lok.}}{(1 - \sigma) \Delta x} \ln \frac{c_{j,P} \sigma}{(c_{j,P} - c_{j,F})(1 - \sigma)} \quad (23)$$

kde $A_{i,lok.}$ vyjadřuje lokální permeabilitu membrány pro rozpouštědlo a Δx je šířka membrány. Rejekci j -té složky v závislosti na intenzitě toku permeátu J_i , lze popsat následujícím vztahem:

$$R_j = 1 - \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma \exp\left(\frac{(\sigma - 1)J_i}{B_{lok.}} \Delta x\right)} \Delta x \quad (24)$$

Pro zjednodušení zápisu rejekčního koeficientu byl zaveden koeficient F :

$$F = \exp\left(-J_i \frac{1 - \sigma}{B_{lok.}} \Delta x\right) \quad (25)$$

Zavedením koeficientu F byl získán zjednodušený zápis rejekčního koeficientu [84]:

$$R_j = \frac{(1 - F)\sigma}{1 - \sigma F} \quad (26)$$

Úpravou vztahů lze získat i další možné vyjádření koeficientu F :

$$F = \exp\left(\frac{(c_{j,P} - c_{j,F})(1 - \sigma)}{c_{j,F}\sigma}\right) \quad (27)$$

1.5.3 Model zahrnující vliv afinity látka-membrána

Diskutované skupiny modelů byly aplikovány při predikci separace organických látek pomocí NF nebo RO, ale tyto teoretické předpovědi neodpovídaly experimentálním výstupům. Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, vliv membrány, látky a interakcí mezi těmito elementy lze považovat za stěžejní. Pro popis transportu látky membránou je nutno uvažovat právě i vliv zmíněných veličin.

Specificky pro NF a RO byl navržen model kombinující Spiegler-Kedemové model a afinitu látka-membrána, definovanou na základě rozdělení látky na povrchu membrány [85].

Transport látky membránou J_j je popsán vztahem:

$$J_j = -K_d D_j \frac{dc}{dx} + \frac{J_i}{\varepsilon} K_c c_{j,x} \quad (28)$$

Difuzní koeficient látky je definován jako $K_d D_j$, kde D_j je difuzní koeficient látky ve vodě.

Vztahem $\frac{J_i}{\varepsilon}$ je popsána průměrná rychlost tekutiny v pórech, přičemž v případě NF a RO je

uvažován volný objem v membráně. Odpor proti konvektivnímu a difuznímu toku je popsán faktory K_d a K_c , které jsou určeny na základě vztahů pro popis Hagen-Poiseuillova toku ve volném objemu membrány:

$$K_c = (2 - (1 - \lambda)^2)(1 + 0,054\lambda - 0,988\lambda^2 + 0,441\lambda^3) \quad (29)$$

$$K_d = 1 - 2,3\lambda - 1,154\lambda^2 + 0,224\lambda^3 \quad (30)$$

Parametr λ vyjadřuje poměr mezi poloměrem molekuly látky R_s a poloměrem póru r_p aktivní vrstvy (v tomto případě volného objemu). Základní vztah pro J_j je integrován za těchto okrajových podmínek:

$$c(x = 0) = c_{j,M,0} = \phi\beta c_F \quad (31)$$

$$c(x = \Delta x) = c_{j,M,\Delta x} = \phi c_p \quad (32)$$

kde Δx je tloušťka membrány a parametr β zahrnuje vliv koncentrační polarizace. Koncentraci látky v membráně na nástřikové a permeátové straně, $c_{j,M,0}$ a $c_{j,M,\Delta x}$, lze určit ze znalosti koncentrace látky v nástřiku a v permátu, c_F a c_p , a rozdělovacího koeficientu látky v membráně ϕ :

$$\frac{c_p}{c_F} = \frac{\beta\phi K_c}{1 - ((1 - \phi K_c)\exp(-Pe))} \quad (33)$$

Rejekce látky byla již definována vztahem (2), který je možno také aplikovat na rovnici (33):

$$R_j = 1 - \frac{\beta\phi K_c}{1 - \left((1 - \phi K_c)\exp\left(-\frac{J_j K_c \Delta x}{K_d \varepsilon D_j}\right) \right)} \quad (34)$$

Rovnicí (34) je popsána rejekce látky v závislosti na intenzitě toku permeátu, obsahuje čtyři neznámé parametry: rozdělovací koeficient ϕ , parametry K_c , K_d , a poměr mezi tloušťkou membrány Δz a porozitou membrány ε .

Výhodou tohoto modelu je zahrnutí rozdělovacího koeficientu ϕ a jeho určení. Rozdělovací koeficient ϕ popisuje vztah mezi koncentrací látky na nástřikové straně a uvnitř struktury membrány, který je založen na afinitě látka-membrána:

$$\phi = (1 - \lambda)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{k_B T}\right) \quad (35)$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta, ΔG_i vyjadřuje Gibbsovu volnou energii interakcí mezi látkou a membránou ve vodné fázi. Volnou Gibbsovu energii ΔG_i lze také chápat jako veličinu kvantifikující míru přitažlivých a odpudivých interakcí mezi látkou a membránou.

Parametr ΔG_i lze stanovit na základě znalosti intermolekulární volné energie interakcí ΔG_{SLM} , plochy membrány $S_{mol.}$, kterou zaujímá molekula studované látky, a polární a nepolární složky povrchového napětí pro látku a membránu:

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= S_{mol.} \Delta G_{SLM} \\ &= 2S_{mol.} \left(\sqrt{\gamma_j^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_M^{LW} \gamma_L^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW} \gamma_M^{LW}} - \gamma_L^{LW} \right. \\ &\quad + \sqrt{\gamma_L^+} \left(\sqrt{\gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_M^-} - \sqrt{\gamma_L^-} \right) + \sqrt{\gamma_L^-} \left(\sqrt{\gamma_j^+} + \sqrt{\gamma_M^+} - \sqrt{\gamma_L^+} \right) - \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_M^-} \\ &\quad \left. - \sqrt{\gamma_j^- \gamma_M^+} - \sqrt{\gamma_j^- \gamma_M^+} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

Plochu membrány A lze určit ze znalosti poloměru molekuly r_s :

$$S_{mol.} = \frac{\pi R_s^2}{2} \quad (37)$$

Pro výpočet difuzního koeficientu při nekonečném zředění byl uvažován Le Basův objem molekuly V_a :

$$D_j = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\mu_v^{1.4} \times V_a^{0.589}} \quad (38)$$

Složky povrchového napětí byly stanoveny z experimentálního měření kontaktního úhlu a Young-Duprého rovnice:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_M^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_M^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_M^- \gamma_L^+} \right) \quad (39)$$

kde θ je kontaktní úhel vytvořený mezi kapkou kapaliny a membránou.

První dvě skupiny transportních mechanismů jsou obecně známy a byly aplikovány v řadě studií. Nicméně byly velmi často modifikovány pro konkrétní typ systému. Získat obecný model, který by byl platný pro separaci organických látek, je však stále velmi obtížné.

1.6 DIAFILTRACE

Na diafiltraci lze pohlížet jako na techniku, která zefektivňuje stávající separační proces. Nástřík je zředován přídatkem diafiltrační tekutiny, přičemž makrosložka je zadržena membránou a mikrosložka je vymývána do permeátu [1]. Rozdělení separovaných složek na makro/mikro složku je dáno zejména praktickým využitím této techniky. Obvykle je diafiltrace využívána při separaci objemných látek s vyšší molekulovou hmotností (proteiny, sacharidy, barviva), jejichž retenční faktor se blíží 1, a látek s nižší molekulovou hmotností (soli) a nižším retenčním faktorem [4].

Technika diafiltrace našla v praxi velké využití především ve spojitosti s ultrafiltrací. Zajímavou aplikací je separace proteinů obsažených ve víně. Proteiny s nízkou molekulovou hmotností se spolupodílejí na vytvoření nežádoucího zákalu v produktu. Díky použití diafiltračního módu mohou být tyto proteiny separovány a studovány pro bližší identifikaci interakcí při tvorbě zákalu [86]. Ultrafiltrace v diafiltračním módu byla také studována jako pravděpodobná náhrada isoelektrické precipitace při extrakci sójových proteinů. Klasický proces vykazoval velmi dobré výsledky, nicméně vznik odpadních vod byl enormní. Z tohoto důvodu byly hledány alternativy pro nahrazení stávajícího procesu a technika diafiltrace byla jednou z nich [87].

1.6.1 Režimy diafiltrace

Diafiltraci lze provést různými způsoby, přičemž se hovoří o *diafiltraci za konstantního objemu v nádrži* (CVD) a *diafiltraci kontinuální* (VVD) [88]. V prvním případě je diafiltrační tekutina kontinuálně přiváděna k nástříku tak, aby kompenzovala úbytek permeátu. Tím je dosaženo konstantního objemu v nádrži. Přídatkem diafiltrační kapaliny postupně dochází k vymývání nízkomolekulární složky až po dosažení požadované koncentrace mikrosložky v nástříku [89]. Na druhou stranu, kontinuální diafiltrace více reflektuje na požadavky související se změnou viskozity separovaného roztoku. K roztoku je také přiváděna diafiltrační tekutina, avšak v menším množství, což vede k růstu koncentrace makromolekulární složky, ale zároveň i k poklesu koncentrace mikrosložky v nástříku [90]. Kontinuální diafiltrace je obvykle provozována ve víceetapňovém režimu s křížovým tokem nebo v protiproudém uspořádání [4].

1.6.2 Popis diafiltrace

Technika diafiltrace se obvykle skládá ze tří fází:

- koncentrační fáze,
- diafiltrační fáze,
- fáze závěrečného zpracování.

Koncentrační fáze je zařazena před samotným procesem diafiltrace. V tomto kroku je objem nástřiku redukován na hodnotu objemu nástřiku v nádrži při diafiltraci V_D , a na požadovanou koncentraci makrosložky. Tento krok lze i vynechat, nicméně je běžně zařazen do procesu z důvodu zefektivnění dalšího kroku. Míru redukce objemu lze vyjádřit faktorem β_1 [88].

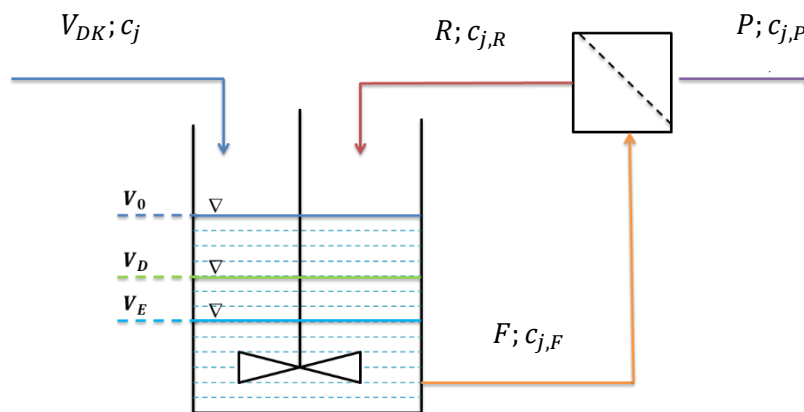
$$\beta_1 = \frac{V_D}{V_0} \quad (0 < \beta_1 < 1) \quad (40)$$

Po předúpravě nástřiku na požadovaný objem následuje krok diafiltrační. Ten je uskutečněn ve vybraném režimu. Diafiltrační krok je za optimálních podmínek ukončen tehdy, když koncentrace mikrosložky v nástřiku klesne na požadovanou hodnotu. Může však nastat i případ, kdy dosažení této koncentrace není pomocí diafiltrace ekonomicky výhodné a diafiltrace je ukončena dříve. Následuje finální krok, kdy se opakuje koncentrační fáze. V případě výše zmíněné ekonomické stránky procesu může následovat i naředění roztoku, které zabezpečí dosažení požadované koncentrace mikrosložky v nástřiku. Míru naředění nebo koncentrace lze vyjádřit parametrem β_2 [89]:

$$\beta_2 = \frac{V_E}{V_D} \quad (41)$$

Pokud se hodnota β_2 pohybuje v intervalu $(0,1)$, pak finální fází je koncentrační krok. Jestliže β_2 dosáhne hodnoty $\beta_2 > 1$, hovoříme o kroku zředovacím [4].

1.6.3 Diafiltrace za konstantního objemu v nádrži



Obrázek 11 Schéma diafiltrace

Jak již bylo zmíněno, proces diafiltrace za konstantního objemu v nádrži začíná koncentračním krokem. V tomto kroku je objem nástřiku redukován z počátečního objemu V_0 na objem nástřiku při diafiltraci V_D . Koncentrace makrosložky vzroste z původní $c_{j,makro,0}$ na koncentraci při diafiltraci $c_{j,makro,D}$, přičemž koncentrace mikrosložky poklesne na $c_{j,mikro,D}$. Po této přípravné fázi následuje krok diafiltrační.

Matematický popis CVD

Pro tvorbu matematického modelu diafiltračního kroku jsou zavedeny následující podmínky a předpoklady:

- Retence makrosložky je úplná, $R_{j,makro} = 1$.
- Konstantní rejekční parametr mikrosložky, $R_{j,mikro} = konst.$
- Koncentrace mikrosložky v nástřiku je rovna koncentraci v nádrži.
- Nástřik je dokonale promícháván.

Uvedený systém lze popsat dvěma základními bilančními rovnicemi [1, 4, 89]. V první řadě je nutno popsat konstantní objem nástřiku V_D v zásobní nádrži, a to obyčejnou diferenciální rovnicí prvního řádu:

$$\frac{dV_D}{d\tau} = 0 \quad (42)$$

Jedním ze základních předpokladů je i úplná retence makro-složky. Lze tedy konstatovat, že tato koncentrace v nástřiku bude konstantní. Změna koncentrace mikrosložky je funkcí intenzity toku permátu J_P , plochy membrány S a koncentrace složky v permeátu $c_{j,mikro,P}$:

$$-V_D \frac{dc_{j,F}}{d\tau} = J_P S c_{j,mikro,P} \quad (43)$$

Koncentraci složky v permeátu lze vyjádřit i s pomocí rejekčního parametru $R_{j,mikro}$ a počáteční koncentrace v nástřiku $c_{j,mikro,F}$:

$$c_{j,mikro,P} = c_{j,mikro,F} (1 - R_{j,mikro}) \quad (44)$$

Zavedením počáteční podmínky $c_{j,mikro,F}(\tau = 0) = c_{j,mikro,F,0}$ a akceptováním výše definovaných předpokladů lze rovnici (43) integrovat ve stanovených mezích:

$$\int_{c_{j,mikro,F,0}}^{c_{j,mikro,F}} \frac{dc_{j,mikro,F}}{c_{j,mikro,F}} = \int_0^\tau - \frac{J_P S (1 - R_{j,mikro})}{V_0} d\tau \quad (45)$$

$$\ln \frac{c_{j,mikro,F}}{c_{j,mikro,F,0}} = - \frac{J_P S (1 - R_{j,mikro}) \tau}{V_0} \quad (46)$$

přičemž výraz $J_P S \tau$ odpovídá objemu permeátu V_P a za zachování podmínky o konstantním objemu nástřiku v zásobní nádrži odpovídá také objemu dodané diafiltrační kapaliny V_{DK} .

Pokud by makrosložka nebyla úplně zadržena membránou, docházelo by k jejímu částečnému vymývání do permeátu. To by vedlo ke snižování účinnosti procesu. Uvedený model byl aplikován v předchozím výzkumu při separaci etanolu ze směsi ethanol-glukóza-demineralizovaná voda. Experimentální data odpovídala vypočítaným hodnotám i přesto, že retence makrosložky (maltózy) nebyla úplná [91].

1.7 APLIKACE REVERZNÍ OSMÓZY A DIAFILTRACE PŘI SEPARACI ORGANICKÝCH LÁTEK

1.7.1 Separace organických látek z vodných roztoků

Zajímavou oblastí uplatnění RO je separace organických látek z vodných roztoků. Jednou z pilotních prací byla studie Fanga [92]. Ve své práci se zabýval separací binárních směsí třinácti látek, např. alkoholů, karboxylových kyselin nebo cyklických sloučenin v koncentraci 1000 mg l⁻¹. V průběhu výzkumu bylo použito až 12 membrán různého složení. Mezi použité membrány patřily membrány z acetátu celulózy a polyamidu. Polyamidové membrány poskytovaly vyšší retenci látek (50–75 %) oproti membránám z acetátu celulózy, kde retence dosahovala pouhých 13–27 %.

Mimo běžné komerčně dostupné membrány byly studovány i tzv. nízkotlaké reverzně osmotické membrány (ULPRO). Ozaki a kol. [93] se zabývali využitím uvedeného typu membrán pro separaci organických látek, zejména alkoholů a fenolových derivátů z vodných roztoků. Byl pozorován vztah mezi molekulovou hmotností látky a retenčním faktorem, přičemž látky s molekulovou hmotností vyšší než 150 g mol⁻¹ vykazovaly retenci vyšší než 90 %. Také byl studován vliv disociované formy molekuly. Vliv pH a pK_a ve vztahu k disociovaným a nedisociovaným molekulám byl potvrzen ve výzkumu Koyamy a kol. [94]. V další práci byl pozorován vliv přídavku etanolu na separaci binární směsi obsahující glukózu, aminokyseliny a kyselinu vinnou. Přídavkem etanolu se nejen snížila intenzita toku permeátu, ale také byl prokázán negativní vliv na retenci uvedených látek [95].

Reverzní osmóza je standardně využívána jako proces pro úpravu vody na požadovanou kvalitu. Obvykle se jedná o úpravu koncentrace iontů, tj. buď jejich úplné odstranění pro potřeby průmyslu, nebo nastavení konstantních hodnot pro potravinářský průmysl [1]. Často je zpracovávána i pitná voda, která byla v předchozích fázích desinfikována chlorem nebo jinými metodami. Bylo zjištěno, že v těchto vodách se vyskytují organické látky ze skupiny N-nitrosoaminů a jejich derivátů. Tyto látky nejsou běžnou součástí pitné vody, proto byla jejich přítomnost překvapivá, zejména vzhledem k jejich karcinogennímu, mutagennímu a teratogennímu účinku na živé organismy [96, 97]. Byl zkoumán i mechanismus jejich vzniku, který poukázal na negativní vliv chlorace a jiných metod, jež jsou používány pro úpravu vody. Tyto metody vedou k oxidaci látek, které jsou prekurzory N-nitrosaminům [98].

Pro odstranění N-nitrosoaminů byla vybrány komerčně dostupné polyamidové membrány pro nanofiltraci a reverzní osmózu. Retence látek při nanofiltraci i reverzní osmóze vykazovala rostoucí tendenci v závislosti na rostoucí molekulové hmotnosti zkoumaných sloučenin. Nejnižších rejekčních faktorů bylo dosahováno pro membránu NF90 [99].

Hlavním cílem je obvykle zajištění co nejvyšší retence látek. Proto také byla identifikována celá řada negativních vlivů, které vedou k poklesu retence. Změna teploty nástřiku měla podstatný vliv na retenci složek. Nárůst o 10 °C vedl k poklesu rejekčních faktorů v rozmezí 20–50 % [100]. Jako jedna z možností pro zvýšení zádrže látek membránou byla zvolena úprava membrán. Vybrané reverzně osmotické membrány byly nastříhány a vloženy do vodní lázně o teplotě 80 °C po dobu čtyř hodin. I když modifikované membrány dosahovaly stabilních výkonů a také bylo dosaženo nárůstu retence látek s nízkou molekulovou hmotností, tato modifikace vedla k významnému snížení intenzity toku permeátu [101].

Mimo produkty oxidace se ve vodách vyskytují také jiné látky, které jsou souhrnně označovány jako organické mikropolutanty. Do této skupiny je začleněno celé spektrum látek, např. endokrinní disruptory nebo aktivní farmaceutické substance, jejichž koncentrace se pohybuje v rozmezí jednotek až stovek ng l⁻¹ [102]. I takto malé množství vede např. k rozvoji kmenů bakterií rezistentních vůči antibiotikům [103]. Pro odstranění těchto látek byly testovány různé metody, například sorpce na aktivním uhlí, ozonizace a pokročilé oxidační procesy. Také membránové procesy (zejména nanofiltrace a reverzní osmóza), byly studovány v rámci těchto výzkumů [104].

Pro určení vlivu chemického složení membrány na separaci vybraných nenabitých endokrinních disruptorů a farmaceuticky aktivních látek byly zvoleny reverzně osmotické membrány s polyamidovou aktivní vrstvou (TFC) a z acetátu celulózy. TFC membrána vykazovala vyšší retenci (až 91 %), která korelovala s molekulovou hmotností zachycených látek. Naopak retence membrány z acetátu celulózy byla závislá na polaritě separovaných sloučenin [105].

Při nanofiltraci a při reverzní osmóze jsou uplatňovány podobné mechanismy separace. Pro reverzní osmózu byla potvrzena vysoká retence látek, přičemž ta byla zejména ovlivněna sorpčně-difúzním mechanismem závislým na pH roztoku. Mechanismus separace byl ovšem závislý na dalších faktorech, jakými jsou parametry membrány, parametry roztoku a separované látky a vzájemné interakce mezi látkou a membránou [106].

Odstraněním pěti farmaceutik ze vzorku říční vody byla věnována práce Foureaux [107]. Nejvyšší koncentrace byly dosaženy pro betamethason a fluconazol. Porovnáním výsledků získaných pro nanofitraci a reverzní osmózu bylo zjištěno, že rejekce látek je srovnatelná, přičemž byly zadrženy zejména látky hydrofilní a neutrální povahy. Naopak retence hydrofobních látek byla nižší. Konkrétně pro betamethason dosahovala 40 % pro nanofiltrační membránu DK, která byla vybrána jako nejvhodnější pro danou separaci.

1.7.2 Pivovarnictví

Pivovarnictví je jedním z potravinářských oborů, kde je možné využít membránové procesy. Nejčastěji se jedná o přípravu vody o definované kvalitě, případně použití mikrofiltrace jako náhrady za křemelinové filtry v procesu číření [108]. Reverzní osmóza může být využita i v jiném zajímavém procesu, kterým je dealkoholizace piva.

Metody dealkoholizace piva lze rozdělit do dvou skupin. První skupina obsahuje metody, které jsou implementovány již na začátku nebo v průběhu výroby piva. Obvykle se jedná o takovou úpravu procesu, jež vede ke snížení produkce ethanolu kvasinkami. V současné době je již od těchto původních metod ustupováno a jsou používány spíše jiné druhy kvasinek, nebo geneticky modifikované mikroorganismy. Druhá skupina metod je aplikována až na finální výrobek, tedy na klasické pivo. Do této skupiny jsou zařazeny především různé fyzikální metody, např. vakuová destilace [109]. Avšak základním problémem všech těchto postupů je ztráta či degradace látek, které se podílejí na požadované barvě, chuti a vůni piva. Proto membránové procesy, tj. zejména reverzní osmóza, skýtají naději pro přípravu nealkoholického piva požadovaných vlastností.

Na reverzní osmózu, která je uvažována jako technologie pro dealkoholizaci piva nebo i vína, jsou kladeny specifické požadavky. Produktem v tomto případě nebude permeát, jak je zvykem v jiných odvětvích, ale retentát. Dosažená hodnota rejekčního faktoru pro ethanol by měla být co nejnižší, naopak retence ostatních látek by měla být co nejvyšší. Jelikož pivo je multikomponentní směs, je zřejmé, že obsahuje i mnoho látek, které se významně podílejí na zanášení membrány. Proto by měla mít ideální membrána výrazné antifoulingové vlastnosti [110].

Pilipovnik a kol. [111] se ve své experimentální práci zabývali dealkoholizací pěti druhů piv domácí výroby, které byly charakterizovány mimo jiné obsahem alkoholu, extraktu a hodnotou

turbidity. V rámci experimentů byla nastavena nízká teplota, tlakový rozdíl 35–50 bar a průtok nástríku 20 l h⁻¹. Cíl experimentů byl nastaven za účelem posouzení vlivu aplikovaného tlakového rozdílu na pokles koncentrace ethanolu v nápojích. I přesto, že byl použit tlak 50 bar, nepodařilo se připravit nápoj s obsahem alkoholu nižším než 0,5 obj.%.

Catarino [112] ve své studii stanovila jako ideální teplotu dealkoholizace 5 °C. Tato studie zkoumala různé typy membrán. Pro další experimenty byla vybrána membrána z acetátu celulózy, neboť dosahovala nejvyšších hodnot intenzity toku permeátu a byla také splněna podmínka nízké rejekce ethanolu. Ve své další práci potvrdila výše zmíněné poznatky a navázala procesem reverzní osmózy v diafiltračním módu. Bylo zjištěno, že lze dosáhnout snížení obsahu ethanolu pod hranici 0,5 obj.%. Také byl pozorován negativní vliv teploty na zadrž aromatických látek [113].

Reverzní osmóza skýtá jistý potenciál pro využití v oblasti dealkoholizace piva, avšak zároveň má také svá negativa. Ta se týkají především vysokých ztrát aromatických látek v průběhu procesu (uvádí se až 80% ztráta vyšších alkoholů a 90% ztráta esterů) [109]. I přes tuto nevýhodu uvedla firma Alfa Laval na trh dealkoholizační jednotku. Optimální teplota se dle výrobce pohybuje v rozmezí 7–8 °C. Použitý tlakový rozdíl je nižší, (uvádí se 30–35 barů). Firma také navrhla aplikaci metody reverzní osmózy v diafiltračním módu. V rámci tohoto procesu byly realizovány všechny tři kroky diafiltrace (viz kapitola 1.6). V posledním kroku je vzniklý nápoj sycen oxidem uhličitým a je možné přidat extrakt nebo aroma [114]. Při použití RO je patrný vliv procesu na pokles obsahu aromatické složky. Na druhou stranu RO poskytuje výhodu šetrného procesu, ve kterém není použita vysoká teplota, a tím se snižuje riziko degradace ostatních aromatických látek.

1.7.3 Zpracování ovocných a zeleninových nápojů

Základní skupinou metod pro přípravu koncentráту nápojů jsou metody tepelné, tj. odpařování, destilace aj. Při použití tepelného zdroje však dochází k poškození termolabilních látek, jež jsou biologicky aktivní (např. vitamíny), nebo se jedná o aromatické látky (vyšší alkoholy, acetáty aj.) [5]. V tomto případě se jeví jako vhodná náhrada membránové procesy, které mohou pracovat za teplot potřebných pro zachování termolabilních látek [4]. Lze uvažovat o využití tlakových membránových procesů, např. mikrofiltrace, pro stabilizaci a sterilizaci produktu. Možností koncentrace nápojů se zabýval Pozderović a kol. [115-117]. Ve svém výzkumu se zaměřili na sledování vlivu procesních parametrů na koncentraci alkoholů, esterů a aldehydů

obsažených v jablečném džusu. V rámci experimentální práce byla posuzována vhodnost dvou polyamidových membrán s označením HR 95 PP a HR 98 PP (výrobce: De Danske Sukkersfabriker), které byly specifikovány různým rejekčním parametrem pro chlorid sodný a vyšší resistencí oproti klasickým polyamidovým membránám. Obě uvedené membrány byly zhodnoceny jako vhodné pro zkoncentrování uvedených skupin látek, přičemž membrána HR 95 PP vykazovala vyšší hodnoty intenzity toku permeátu a vyšší retenci esterů a aldehydů oproti membráně HR 98 PP.

V případě koncentrace vinného moštu byl posuzován vliv aplikovaného tlakového rozdílu a teploty na retenci složek a zároveň zvýšení cukernatosti retentátu. V obou studovaných případech se cukernatost získaného retentátu pohybovala v rozmezí 23-28°Brix. Pro efektivitu procesu bylo doporučeno pracovat při nejvyšším možném aplikovaném tlakovém rozdílu a také za vyšších teplot (až 50 °C). Takto nastavený proces nevykazoval negativní vliv na kvalitu retentátu. Nicméně negativní vliv zanášení membrán na intenzitu toku permeátu a poměrně nízká cukernatost získaného retentátu predikují zařazení reverzní osmózy zejména jako předúpravy pro jiný proces, např. destilaci [118].

1.7.4 Příprava extraktů bohatých na biologicky aktivní látky

Existují celá řada studií, které popisují souvislost užívání biologicky aktivních látek jako prevence rakoviny a vznikem jiných závažných onemocnění. Běžně se tyto substance vyskytují v nižších koncentracích v ovoci a v zelenině. Pokud je zvažován jejich terapeutický účinek, je nutné zvýšit jejich koncentraci ve stravě. Jednou z možností je zvýšit jejich konzumaci užíváním extraktů. Často jsou však extrahovány s využitím organických rozpouštědel [119], přičemž ovšem může dojít k degradaci termolabilních látek teplem a spotřeba organických rozpouštědel také zvyšuje zátěž v životním prostředí. Vhodnou alternativou pro extrakci některých látek mohou být membránové procesy, zejména jejich kombinace, případně využití diafiltrace.

Jednou ze zajímavých aplikací RO je příprava extraktu z červené řepy se zvýšeným obsahem betalainů. Tato skupina látek je známá zejména jako potravinářské barvivo, nicméně byl prokázán i jejich antioxidační účinek. Práce Farabegoliho a kol. [120] dokonce doporučila používat betalainy jako látky pro prevenci vzniku rakoviny střev. Šťáva z červené řepy byla před pilotním testem upravena mikrofiltrací, která odstranila zákal a stabilizovala intenzitu toku permeátu při dalším zpracování. Následoval proces nanofiltrace a reverzní osmózy, který byl

prováděn při tlaku 25 bar a teplotě 35°C. Pro odstranění solí a nitrátů byl zařazen proces diafiltrace s konstantním objemem v nádrži. Tímto způsobem byl připraven extrakt s obsahem 46 % betalainů a zároveň došlo k odstranění 96 % solí a nitrátů. V průběhu separace byl také získán permeát, který byl bohatý na draslík, sacharidy a polyfenoly. Uvedený pilotní test poukázal na možnost zavedení membránových technologií do procesu zpracování červené řepy a získání extraktu bohatého na biologicky aktivní látky [121].

Diafiltrace byl aplikována i v dalším procesu, jehož cílem bylo extrahovat isoflavony ze sójového mléka. Isoflavony jsou chemické látky, které jsou svou strukturou podobné hormonu estrogenu [122]. Tyto látky vykazují pozitivní účinek na zdraví, který byl prokázán mnoha studiemi. Lze zmínit reduktivní efekt na koncentraci HDL cholesterolu u pacientů s peritoneální dialýzou nebo také minimalizaci degenerace dopamin-uvolňujících neuronů po vystavení účinkům herbicidu atrazin [123]. V prvním kroku bylo připraveno sójové mléko, které bylo následně zkoncentrováno. Koncentrát byl podroben diafiltraci deseti litry diafiltrační kapaliny. Permeát získaný procesem diafiltrace byl ultrafiltrován a získaný permeát byl veden na reverzní osmózu, jejímž cílem bylo získat co nejvyšší obsah isoflavonů v retentátu. Celkově bylo získáno 50 % isoflavonů obsažených v surových sójových bobech [124].

1.7.5 Úprava průmyslových vod

V předchozích aplikacích reverzní osmózy byly zmiňovány zejména separace nenabitých organických látek. Využití RO lze nalézt i v případě separace disociovaných látek (zejména karboxylových kyselin). Často se tyto sloučeniny nacházejí v různých fermentačních médiích nebo odpadních vodách. Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.4, vlastní separace je ovlivněna dalšími faktory, které nejsou uvažovány pro neutrální látky.

První se zmíněných využití reverzní osmózy je zpracování odpadních vod z anaerobní fermentace, jejíž primárním cílem byla produkce vodíku jako biopaliva. Modelové roztoky obsahovaly směs karboxylových kyselin a alkoholy, přičemž ethanol a kyselina octová představovaly nejvýznamnější složky. V první fázi výzkumu byly separovány organické látky o koncentraci 3000–13000 mg l⁻¹ z binární směsi. Následně byly připraveny dva modelové roztoky, které simulovaly reálný vzorek. Byl zjištěn zásadní vliv tlakového rozdílu na retenci některých složek, například kyseliny octové. Při tlakovém rozdílu 55 barů vzrostla retence kyseliny octové téměř dvojnásobně oproti tlakovému rozdílu 8 barů. Naopak retenci butanolu, kyseliny mléčné a šťavelové změna tlakového rozdílu příliš neovlivnila. V druhé fázi byla

připravena ternární směs se šesti složkami. Z výsledků byl patrný trend vzrůstající retence se vzrůstajícím počtem složek. Pro praktické využití byl doporučen tlakový rozdíl 55 barů. Látky s vyšší molekulovou hmotností vykazovaly téměř úplnou retenci, látky s nízkou molekulovou hmotností dosahovaly nižší retence, avšak dostatečné pro praktické využití navrženého procesu [125]. O vlivu složek v multikomponentním roztoku se již zmiňovala práce Laufenberga [126], který zkoumal vliv přidaných karboxylových kyselin na retenci klíčových látek (kyselina mravenčí, kyselina octová a kyselina propionová). V uvedeném případě přidavek dalších karboxylových kyselin způsobil v různé míře vzrůst retence klíčových složek. Vliv rostoucí molekulové hmotnosti karboxylových kyselin byl také prokázán ve výzkumu zabývajícím se separací zmíněných látek z binární směsi [127].

Mimo kyseliny octové a ethanolu je významným produktem fermentace i 2,3-butandiol. Jeho využití je všestranné, např. jako složka parfémů, výbušin nebo farmaceutických produktů [128]. Spolu s kyselinou mléčnou je hlavním látkou vznikající při aerobní fermentaci bakteriemi *Klebsiella pneumonia* a *Klebsiella oxytoca*. Tato látka je obvykle získávána energeticky náročným procesem vakuové destilace [129]. Z tohoto důvodu je požadována vhodná alternativa, kterou mohou být opět nanofiltrace a reverzní osmóza.

Dalším zkoumaným využitím NF a RO bylo odstranění karboxylových kyselin a alkoholů z destilačního kondenzátu. V rámci experimentální práce byl studován vliv pH, koncentračního faktoru a aplikovaného tlakového rozdílu na retenci inhibitorů, kterými byly různé karboxylové kyseliny (např. kyselina octová). S vyšším aplikovaným tlakovým rozdílem a molekulovou hmotností látek rostla i jejich retence. Pro další aplikaci byla stanovena optimální hodnota koncentračního faktoru β_1 , při kterém byl získán permeát s dostatečně nízkou koncentrací inhibitorů, a proto mohl být veden zpět do fermentačního kroku [130].

Inhibitory fermentace nejsou odstraňovány pouze z destilačního kondenzátu, ale mohou být eliminovány např. při fermentaci z lignocelulózového hydrolyzátu. Tento hydrolyzát zpravidla obsahuje sacharidy (glukózu a xylózu), karboxylové kyseliny (kyselinu octovou, kyselinu mléčnou) a fenoly. Obvyklým cílem je odstranění karboxylových kyselin z roztoku, nebo frakcionace na tři produkty – první produkt obsahuje sacharidy a fragmenty biomasy, druhým produktem je koncentrát fenolů a třetí produktem je permeát s obsahem karboxylových kyselin [131].

Reverzní osmóza s diafiltrací byla aplikována na odstranění kyseliny octové z modelového roztoku xylóza-glukóza-kyselina octová-voda. Pro daný systém byly nalezeny optimální podmínky separace, za kterých byla dosažena téměř úplná retence sacharidů. Aplikovaný tlakový rozdíl byl nastaven na hodnotu 20 bar a jako optimální teplota byla stanovena hodnota 40°C. Za těchto podmínek byl zásobní roztok koncentrován z původních 10 l na objem 2,5 l a následoval proces diafiltrace za konstantního objemu v nádrži. Kyselinu octovou se díky diafiltraci podařilo odstranit téměř ze 70 %. Negativní vliv na tento proces vykazovala zvýšená intenzita toku permeátu a zvýšené pH, avšak nárůst teploty podpořil separaci studované látky [131].

Pro frakcionaci roztoku s obsahem fenolů, sacharidů a karboxylových kyselin byla ve dvoustupňovém procesu kombinována nanofiltrace a reverzní osmóza. V prvním kroku, tj. nanofiltraci, byl získán retentát bohatý na sacharidy a permeát s obsahem fenolů a karboxylových kyselin. Tento permeát byl zpracován reverzní osmózou při aplikovaném tlakovém rozdílu 20 bar a teplotě 45 °C, přičemž byla zjištěna vyšší retence fenolů oproti karboxylovým kyselinám. Zároveň byl prokázán vliv teploty na retenci uvedených látek. Pokles teploty podporoval eliminaci fenolů i kyseliny octové ze zásobního roztoku. Zároveň se zvyšujícím se aplikovaným tlakovým rozdílem rostla retence fenolů. Touto frakcionací byly získány tři produkty, retentát bohatý na sacharidy, koncentrát s obsahem fenolů a permeát s obsahem karboxylových kyselin [132].

2. ROZBOR PROBLÉMU A STANOVENÍ CÍLŮ PRÁCE

Provedená rešerše byla zaměřena na separaci organických látek s využitím reverzní osmózy. Zejména organická rozpouštědla (např. nižší alkoholy a etylacetát) jsou přitom látky, které se velmi často uplatňují v chemické a farmaceutické výrobě a potenciál využití reverzní osmózy pro jejich separaci je tedy značný.

Je pozoruhodné, že stále není znám přesný mechanismus separace, i přes množství studií, které se tímto tématem zabývají [32-33]. Hlavním důvodem je jistě skutečnost, že separační proces je velmi komplexní děj a má na něj vliv velké množství faktorů. Především se jedná o procesní parametry (tlak, teplota, koncentrace látek) a fyzikální a fyzikálně-chemické vlastnosti jak separovaných složek, tak i vlastní membrány [58-61].

Dosud publikované studie zabývající se touto problematikou pracovaly obvykle pouze s jednou, často nízkou koncentrací organické látky ve vodném roztoku. Vliv koncentrace látky na rejekční faktor a intenzitu toku permeátu nebyl podrobněji zjišťován [92, 93, 96], stejně tak se velmi málo prací věnuje separaci vícesložkových systémů.

Možností zefektivnění separačního procesu je použití reverzní osmózy v diafiltračním uspořádání. Zejména tato oblast nebyla dosud podrobně zkoumána a dostupných prací zabývajících se separací organických látek s využitím diafiltrace je jen malé množství, např. [88, 89, 91].

Cílem této práce je tedy studium separace vybraných organických látek na spirálně vinutých reverzně osmotických membránách. Stanoveny byly tyto dílčí cíle práce:

- Zvolit vhodné modelové systémy organických látek a ověřit možnost jejich separace na reverzně osmotické jednotce.
- Studovat vliv aplikovaného tlakového rozdílu a koncentrace látky v binárním systému na intenzitu toku permeátu a pozorovnou rejekci pro různé membrány. Pro vybranou membránu otestovat vícesložkové systémy a porovnat rejekci jednotlivých složek.
- Posoudit vliv fyzikálně-chemických vlastností látky na vlastní průběh separace.
- Posoudit vhodnost základního modelu rozpouštění-difuze pro popis separace binárních směsí organická látka-voda.
- Na základě předchozích měření zvolit vhodné podmínky a provést diafiltraci vícesložkové směsi s konstantním objemem v nádrži.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 STUDOVANÉ MEMBRÁNY

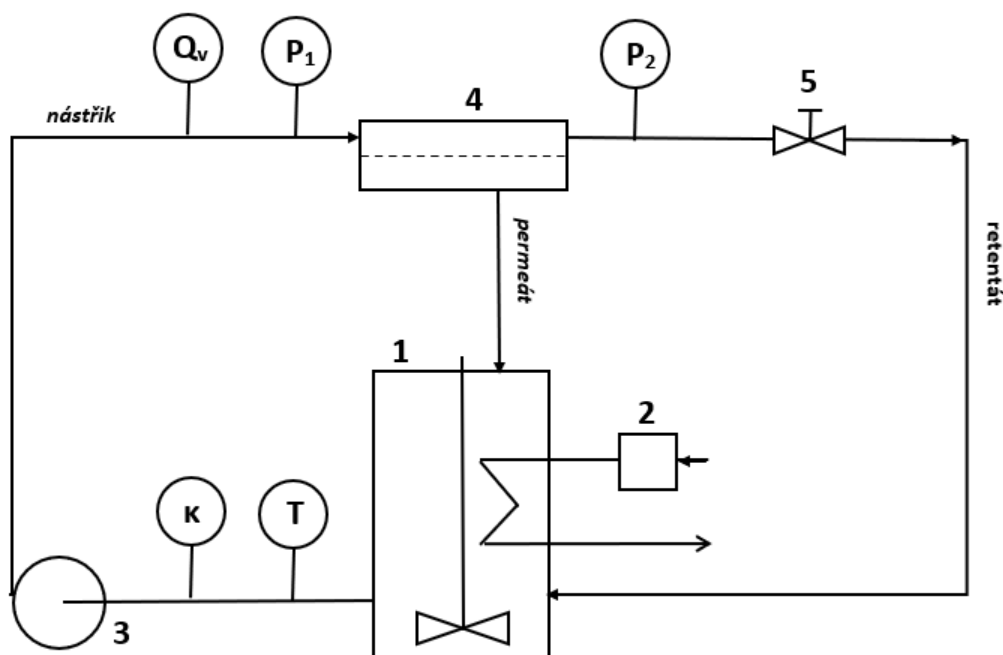
V průběhu experimentální části byly studovány tři reverzně osmotické membrány určené pro odsolování brakické vody (viz Obr. 12). Jejich bližší specifikaci lze nalézt v Příloze A.

	M1	M2	M3
Výrobce	GE Power&Water	Hydranautics	Hydranautics
Model	SG2540F30	ESPA2	ESPA4
Materiál	Kompozitní membrána s polyamidovou aktivní vrstvou		
Plocha	2,6 m ²	2,3 m ²	2,3 m ²
R _{NaCl}	98,5%	99,6%	99,2%
P _{MAX}	41 bar	41 bar	41 bar

Obrázek 12 Přehled studovaných membrán a jejich základní specifikace

3.2 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

Pro studium závislosti intenzity toku permeátu a rejekce látek na aplikovaném tlakovém rozdílu bylo využíváno experimentální zařízení s promíchávanou nádobou (1) a chladicím systémem (2). Kapalina byla čerpána membránovým čerpadlem (3) do membránového modulu (4). Před a za membránovým modulem byly umístěny manometry P1 a P2. Jak objemový průtok, tak aplikovaný tlakový rozdíl byly nastavovány manuálně. Teplota a vodivost nástríku byly také monitorovány.



Obrázek 13 Schéma aparatury

3.3 CHEMICKÉ LÁTKY

Studované binární a vícesložkové směsi byly připraveny s využitím následujících chemikálií:

- ethanol 96 % (Lach-Ner),
- *n*-propanol (Penta),
- *i*-propanol (Penta),
- butan-1-ol (Penta),
- ethylacetát (Acros Organics),
- maltóza (Sigma-Aldrich®).

K čištění membrány byl použit roztok hydroxidu sodného s pH v rozmezí 10–11 (Lach-Ner) a roztok kyseliny citrónové s pH v rozmezí 2–3 (Lach-Ner). V případě delšího časového úseku mezi jednotlivými experimenty byla membrána konzervována 0,25–0,50% roztokem disiřičitanu sodného (Lach-Ner).

3.4 3.4 MODELOVÉ SYSTÉMY

Vlastní experimenty byly prováděny s různými typy modelových roztoků. Jednalo se o binární, resp. vícesložkové směsi demineralizované vody a organické látky (viz Tab.1-3).

V Tabulce č. 1 jsou uvedeny koncentrace roztoků a membrány, které byly studovány v experimentální části. V případě M1-M3 byly studovány výkonnostní parametry pro všechny tři membrány. Membrána M3 byla vybrána pro ternární, vícesložkové systémy a diafiltraci.

Tabulka 1 Přehled studovaných binárních směsí

		Binární směsi				
		Kategorie: koncentrace				
Kategorie: látka		0	1	2	3	4
		2 g l ⁻¹	0,15 mol l ⁻¹	0,30 mol l ⁻¹	0,45 mol l ⁻¹	0,60 mol l ⁻¹
1	Ethanol	-	M1-M3			
2	<i>n</i> -propanol	-				
3	<i>i</i> -propanol	-				
4	butanol	-	M1-M3	M1-M2		
5	ethylacetát	-				
6	maltóza	M3	-			

Tabulka 2 Přehled studovaných ternárních směsí

Ternární směsi M3				
Kategorie: látka – koncentrace				
Kategorie: směs	Maltóza	Ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>i</i> -propanol
7	2 g l ⁻¹	0,6 mol l ⁻¹	-	-
8	2 g l ⁻¹	-	0,6 mol l ⁻¹	-
9	2 g l ⁻¹	-	-	0,6 mol l ⁻¹

Tabulka 3 Přehled studovaných vícesložkových směsí

Vícesložkové směsi M3				
Kategorie: látka – koncentrace				
Kategorie: směs	Maltóza	Ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>i</i> -propanol
10	2 g l ⁻¹	0,15 mol l ⁻¹	0,15 mol l ⁻¹	0,15 mol l ⁻¹
11	2 g l ⁻¹	0,6 mol l ⁻¹	0,6 mol l ⁻¹	0,6 mol l ⁻¹

3.5 POPIS EXPERIMENTŮ

Každý nový membránový modul byl na počátku prací podroben tzv. kompaktnění. Cílem tohoto kroku bylo ustálení toku permeátu pro následné experimenty. Zbytky konzervačního roztoku byly odstraněny oplachem. Modul byl vložen do demineralizované vody den před vlastní instalací do systému. Po instalaci byla membrána promývána demineralizovanou vodou alespoň 30 minut při aplikovaném tlakovém rozdílu <5 bar z důvodu kompletního odstranění konzervačních látek. Následně proběhlo kompaktnění membrány při aplikovaném tlakovém rozdílu 30 bar a objemovém průtoku nástríku 600 l h^{-1} po dobu 3 hodin.

3.5.1 Příprava a tok demineralizované vody

Pro přípravu demineralizované vody byla vždy použita membrána, která byla v daném okamžiku v systému. Pokud byl systém před přípravou demineralizované vody zakonzervován, pak byla nejdříve odstraněna konzervační složka. Membrána byla promývána pitnou vodou po dobu alespoň 30 minut při aplikovaném tlakovém rozdílu 20 bar. Po eliminaci konzervačního činidla byla připravena demineralizovaná voda, která byla jímána do zásobních barelů. Vodivost takto připravené demineralizované vody se pohybovala v rozmezí $5,0\text{--}15,0 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Po vymytí konzervační látky a přípravě dostatečného množství demineralizované vody, bylo provedeno měření závislosti intenzity toku permeátu na aplikovaném tlakovém rozdílu. Do promíchávané nádoby bylo vloženo 40 l demineralizované vody a byly nastaveny tyto počáteční podmínky: aplikovaný tlakový rozdíl 10 bar, objemový průtok retentátu 500 l h^{-1} a teplota vody $20,0 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Dále byl nastavován aplikovaný tlakový rozdíl 15, 20, 25, 30 bar při objemového průtoku retentátu 500 l h^{-1} . V průběhu experimentu byla měřena doba, za kterou bylo získáno přibližně 1 kg permeátu. Pro každou nastavovanou hodnotu tlaku bylo toto měření opakováno třikrát. Ze získaných dat byla vypočítána intenzita toku permeátu a následně i permeabilita demineralizované vody membránou. Toto měření bylo provedeno vždy pro každou nově vloženou membránu do systému a také v případě kontroly stupně zanesení (příp. poškození) membrány.

3.5.2 Charakterizace membrány roztokem NaCl

Po vymytí konzervační látky bylo do promíchávané nádoby připraveno 40 l roztoku NaCl o koncentraci 2 g l^{-1} . Následně byly nastaveny následující pracovní podmínky: aplikovaný tlakový rozdíl 10 bar, objemový průtok retentátu 500 l h^{-1} a teplota roztoku $20,0 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Po

ustálení systému byla měřena doba, za kterou bylo získáno přibližně 1 kg permeátu. V průběhu experimentu byl nastavován aplikovaný tlakový rozdíl 15, 20, 25, 30 barů při zachování objemového průtoku nástríku 500 l h^{-1} a teploty $20,0 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Po provedené změně nastavení pracovních podmínek bylo vyčkáno 15 minut na ustálení. Pro každou nastavovanou hodnotu tlaku bylo toto měření opakováno třikrát, přičemž byla vždy měřena vodivost nástríku a permeátu. Ze získaných dat byla vypočítána intenzita toku permeátu a také rejekce chloridu sodného.

3.5.3 Rejekce složek v modelových systémech

Do promíchávané nádoby bylo připraveno 30 l modelového roztoku smísením demineralizované vody a organické látky (viz kapitola 3.4.). Po ustálení procesu byla měřena doba, za kterou bylo získáno přibližně 0,2–1 kg permeátu. Hmotnost permeátu byla zvolena na základě studovaného modelového roztoku a intenzity toku permeátu. Pro směsi s vyšší koncentrací látek byl obvykle jímán nižší objem permeátu. V rámci tohoto typu experimentu byla také pro odběr vzorků využívána speciální nádoba s úzkým hrdlem. Veškerá zmíněná opatření byla zavedena z důvodu minimalizace ztrát organické látky odpařováním. V průběhu experimentu byly nastavován aplikovaný tlakový rozdíl 15, 20, 25, 30 barů při zachování objemového průtoku nástríku 500 l h^{-1} a teploty $20,0 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Po změně nastavení pracovních podmínek bylo vyčkáno 30 minut na ustálení procesu. Tato doba byla ověřena při dlouhodobém experimentu a taktéž v literatuře [78]. Pro každou nastavovanou hodnotu tlaku bylo toto měření opakováno třikrát, přičemž byla vždy zjišťována vodivost nástríku a permeátu. Ze získaných dat byla vypočítána intenzita toku permeátu a také rejekce organických látek. Po ukončení měření byla membrána řádně promyta a zakonzervována.

3.5.4 Konzervace membrány

Po ukončení experimentu byla membrána konzervována 40 l roztoku disiričitanu sodného o koncentraci 0,25–0,50 hm. %. Na počátku konzervace byl nastaven pouze objemový průtok nástríku na hodnotu 600 l h^{-1} . Po uplynutí 15 minut byl aplikován tlakový rozdíl 10 barů po dobu dalších 15 minut. Koncentrace roztoku disiričitanu sodného byla závislá na délce proluky mezi měřeními. Pokud se jednalo o dlouhodobou konzervaci membrány, byla zvolena vyšší koncentrace konzervačního roztoku a tento roztok byl každé dva týdny vyměněn.

3.5.5 Diafiltrace

Do promíchávané nádoby bylo připraveno 30 l modelové vícesložkové směsi smísením demineralizované vody a organických látek. Pro proces diafiltrace byl nastaven aplikovaný tlakový rozdíl 30 bar. Ostatní nastavené parametry byly zachovány dle předchozích měření, tj. objemový průtok nástríku 500 l h^{-1} a teplota $20,0 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Po ustálení systému byl proveden první odběr vzorku nástríku a permeátu. Posléze byl zahájen vlastní proces diafiltrace. Permeát byl v průběhu procesu kontinuálně odváděn. Do nádoby bylo jímáno přibližně 2 kg permeátu a tento úbytek v zásobní nádrži byl kompenzován přidavkem 2 kg demineralizované vody. Zároveň byl měřen čas, za který bylo získáno uvedené množství. V první hodině experimentu byly vzorky nástríku a permeátu odebírány v 10minutovém intervalu, následně se tento interval prodloužil na zhruba 15–20 minut. Mimo odběr vzorků byla také měřena vodivost nástríku i permeátu. Po ukončení experimentu byla membrána dostatečně promyta vodou a zakonzervována roztokem disiričitanu sodného dle výše popsaného postupu.

3.5.6 Degradace membrány v modelových roztocích

Tato činnost byla náplní stáže na Université de Rennes 1 ve Francii pod vedením prof. Anthonyho Szymczyka. V rámci práce byl studován 3 typy vzorků membrán, které byly poskytnuty výrobcem. Jednalo o membránu ESPA2, ESPA4 a modifikovanou verzi membrány ESPA4.

Z dodané membrány byly nastříhány 2 menší vzorky o velikosti $7 \times 2 \text{ cm}$ a jeden větší o rozměrech $7 \times 4 \text{ cm}$. Takto připravené vzorky byly promyty a osušeny mezi dvěma savými vrstvami. Následně byly vloženy do připravených roztoků, které simulovaly roztoky používané při experimentech (viz Tab. 1). Membrány byly ponořeny a průběžně promíchávány v roztocích po dobu 24 hodin. Po 24 hodinách byly důkladně opláchnuty demineralizovanou vodou a následně připraveny pro analýzy. Menší vzorky byly umístěny do exikátoru s kontinuálním odtahem a po uplynutí 48 hodin bylo ihned provedeno měření kontaktního úhlu a FTIR spektroskopie. Větší vzorek, který byl určen pro analýzu ζ -potenciálu, byl ponořen do kádinky s demineralizovanou vodou, která byla jednou denně vyměněna. Přibližně 12 hodin před vlastní analýzou byla membrána osušena a ponořena do roztoku $0,1 \text{ M}$ chloridu draselného.

3.6 ANALYTICKÉ METODY STANOVENÍ KONCENTRACE LÁTEK A JEJICH VLASTNOSTÍ

Pro přípravu modelových systémů byla vždy připravena čerstvá demineralizovaná voda na stávající jednotce s využitím RO membrány, která byla v daném okamžiku v systému. Vodivost demineralizované vody se pohybovala v rozmezí 5,0–15,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Při analýze těkavých organických látek na plynovém chromatografu byla využita metoda vnitřního standardu, který byl volen na základě studovaného roztoku. Obsah maltózy v nástřiku byl určen polarimetricky, přičemž pro přípravu kalibrační řady byla použita maltóza (Sigma Aldrich®).

V případě stanovení maltózy v permeátu byly pro analýzu využíván citronan sodný (Lach-Ner), uhličitan sodný bezvodý (Lach-Ner) a pentahydrát síranu měďnatého (Penta).

3.6.1 Přístrojové vybavení

Konduktometr

Vodivost nástřiku a permeátu byla kontinuálně měřena konduktometrem Cond 340i (WTW). Zároveň u tohoto přístroje byla využita i funkce měření teploty.

Plynový chromatograf

Obsah organických látek v modelových systémech (mimo maltózy) byl analyzován na plynovém chromatografu SHIMADZU GC-2014 (Shimadzu) s použitím kolony SupelcowaxTM-10, FUSED SILICA Capillary Column, 15m x 0,32mm x 0,5 m.

Polarimetr

Koncentrace maltózy v nástřiku byla měřena polarimetrem OPTECH (Exacta + Optech), model PL1 LED.

AFM

K analýzám povrchu membrány a určení jeho drsnosti byl použit přístroj Solver Pro M (NT-MDT). Analýza vzorků probíhala na SLCHPL Univerzity Pardubice.

SEM

Skenovací elektronová mikroskopie byla provedena s využitím duálního skenovacího systému s fokusovaným iontovým svazkem LYRA3, (TESCAN ORSAY Holding, a.s.).

IC-FTIR spektroskopie

Pro stanovení IC spektra byl použit spektrometr Nicolet™ iS10 a iS50 (Nicolet).

Přístroj pro měření ζ -potenciálu

K měření ζ -potenciálu na povrchu membrány byl využíván přístroj SurPASS™ Electrokinetic Analyser (Anton Paar) s Ag/AgCl elektrodami a celou s nastavitelnou vzdáleností mezi vzorky.

Přístroj pro měření kontaktního úhlu θ

Smáčivost membrány byla určována z hodnot kontaktního úhlu θ . V rámci stáže byl využíván DIGIDROP Contact Angle Meter (GBX). Na Univerzitě Pardubice byly hodnoty kontaktního úhlu měřeny na přístroji Attension Theta (Biolion Scientific).

3.6.2 Stanovení koncentrace NaCl

Koncentrace chloridu sodného byla nepřímo měřena s využitím vodivosti. Pro výpočet odpovídajících koncentrací chloridu sodného byly připraveny kalibrační křivky závislosti vodivosti roztoku na koncentraci chloridu sodného.

Ze zásobního roztoku chloridu sodného o koncentraci 2,5 g l⁻¹ bylo do kádinky odpipetováno 50 ml roztoku a následně byla změřena vodivost. Zásobní roztok byl postupně zředován známým množstvím demineralizované vody a po každém zředění byla proměřena vodivost. Obdobně bylo postupováno i při přípravě kalibrační křivky pro permeát. Pro přípravu výchozího roztoku bylo pipetováno 5 ml zásobního roztoku do 100 ml odměrné baňky. Tento roztok byl následně zředěn na požadované koncentrace jednotlivých roztoků pro sestrojení kalibrační křivky.

3.6.3 Plynová chromatografie

Organické těkavé látky byly analyzovány s využitím plynové chromatografie.

Plynová chromatografie je založena na znalosti rozdílné distribuce látek mezi fází stacionární a fází mobilní, kterou je v tomto konkrétním případě inertní plyn (obvykle helium, vodík nebo dusík) [134]. Po vnesení vzorku do proudu inertního plynu je vzorek zplyněn a následně transportován do kolony jako součást nosného plynu. Principem separace je různá afinita studovaných složek vůči stacionární fázi. Postupně dochází k desorpci látky do nosného plynu a detekci v detektoru. Získané hodnoty jsou zpracovány ve vyhodnocovacím zařízení s výstupem v podobě chromatografu [135].

Pro každou stanovovanou látku byl vybrán vhodný vnitřní standard, kterým obvykle byla další ze stanovovaných látek. Výběr vhodného vnitřního standardu byl ovlivněn také rychlostí vlastní analýzy. Nastavení přístroje lze rozdělit na dva módy; mód pro stanovení binárních a ternárních směsí a mód pro stanovení vícesložkových směsí. Pracovní mód pro vícesložkové směsi byl optimalizován kvůli interferenci látek. Interference látek způsobovala překryv v chromatogramu a tudíž i vyšší možnost chyby při interpretaci.

Kalibrační řada pro jednotlivé složky a směsné roztoky byla připravována před započítím experimentů se studovanou látkou. Nová kalibrační řada byla připravena také v případě proluky mezi jednotlivými experimenty více než 1 měsíc. Standardně byla připravena 5-bodová kalibrace. Do odměrných baněk (50–100 ml) byl postupně odpipetován určitý objem studované látky (v závislosti na rozmezí koncentrace látky ve vzorku). Odměrné baňky byly následně doplněny po rysku destilovanou vodou a promíchány.

Pro práci s vnitřním standardem bylo odebráno určité množství zásobního roztoku do 10 ml odměrné baňky. K tomuto roztoku byl přidáno takové množství standardu, aby jeho finální koncentrace byla v rozmezí 1–3 % obj. Množství vnitřního standardu bylo určeno dle očekávaného množství stanovované látky v roztoku. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku zásobním roztokem. Vzorek byl řádně promíchán. Ze vzorku byl Hamiltonovou stříkačkou odebrán 1 μ l, který byl vpraven do plynového chromatografu. Každý vzorek byl proměřen alespoň 3krát. Z naměřených dat byla připravena kalibrační řada: poměr plochy píku vzorku a standardu, v závislosti na koncentraci látky. Obdobným způsobem bylo pracováno i s reálným vzorkem.

3.6.4 Polarimetrie

Některé organické látky ve své struktuře vykazují přítomnost asymetrického atomu, na kterém jsou navázány čtyři různé substituenty, tj. jedná se o chirální molekuly. Látky, u kterých byla prokázána chiralita, jsou schopny stáčet rovinu polarizovaného světla a využívá se jich v polarimetrii [136, 137]. Na polarimetru byla stanovována koncentrace maltózy.

Pro ověření správné funkce přístroje byl na počátku každého měření proveden test s demineralizovanou vodou. Měrná kyveta byla několikrát propláchnuta a následně naplněna demineralizovanou vodou tak, aby byly eliminovány vzduchové bubliny uvnitř kyvety. Princip plnění byl zachován i při práci se vzorky. Naplněná a osušená kyveta byla vložena do tubusu přístroje, na kterém byla předem nastavena hodnota 0,0°. V průběhu měření byly pozorovány

3 změny v zorném poli. Po dosažení všech tří konfigurací bylo zorné pole nastaveno na střední konfiguraci, ve které byla pozorována jednolitá barva zorného pole. V daném momentu byla odečtena hodnota úhlu na stupnici. Každý vzorek byl proměřen 2krát. Při změně studovaného roztoku byla kyveta vždy pečlivě propláchnuta následujícím vzorkem a byl opakován postup měření. Ze získaných hodnot a kalibrační křivky byla vypočtena koncentrace maltózy v nástřiku v g l^{-1} .

3.6.5 Modifikovaný Benediktův test

Koncentrace maltózy ve vzorcích permeátu byla stanovována modifikovaným Benediktovým testem [138]. Standardní Benediktův test je aplikován v případech, kdy je zjišťována přítomnost redukujících sacharidů (např. maltózy) ve vzorku.

Metoda je založena na schopnosti některých sacharidů redukovat mědnaté kationty Cu^{2+} obsažené v reakčním (Benediktově) roztoku na měďné kationty Cu^+ v podobě oxidu měďného. V případě silně redukujících sacharidů jsou Cu^{2+} ionty redukovány až na elementární měď. Na základě zbarvení roztoku a případné sraženiny je přibližně určena koncentrace sacharidů.

V případě stanovení koncentrace maltózy v permeátu byl tento test zkoumán pro kvantitativní stanovení. Předpokladem byla velmi nízká koncentrace sacharidů, při níž nedochází ke tvorbě sraženiny, ale pouze k barevné změně, která je jednoduše měřitelná v UV-VIS spektru.

Pro přípravu základního Benediktova roztoku byla standardně používána 100 ml odměrná baňka. Před každou novou sadou vzorků byl připraven čerstvý Benediktův roztok. Do 100 ml odměrné baňky bylo předloženo 17,3 g citronanu sodného, 10 g uhličitanu sodného a 1,73 g pentahydrátu síranu měďnatého. Jednotlivé složky byly postupně rozpouštěny v demineralizované vodě a finální roztok byl doplněn po rysku demineralizovanou vodou.

Do zkumavky byly odpipetovány 4 ml Benediktova roztoku a 2 ml vzorku. Zkumavka byla ponořena do vroucí lázně po dobu 10 minut, následně byl obsah zkumavky schlazen. Takto připravený vzorek byl vložen do kyvety. Vlastní měření absorbance probíhalo na UV-VIS spektrometru s nastavenou vlnovou délkou 743 nm. Každý vzorek byl proměřen 2krát.

Ke stanovení koncentrace byla připravena kalibrační řada závislosti absorbance na koncentraci látky při zmíněné vlnové délce.

3.6.6 Infračervená spektroskopie

Metoda infračervené spektroskopie je založena na určení míry interakce infračerveného záření se zkoumanou látkou. Tyto změny jsou analyzovány a následně transformovány do podoby infračerveného spektra, kde jsou zaznamenány ve formě absorpčních pásů. Infračervená spektroskopie je běžně využívána pro charakterizaci polymerních materiálů [75,139].

IČ spektrum je obvykle zaznamenáno formou závislosti absorpance A na vlnové délce λ . V běžné praxi je využíván infračervený spektrometr s tzv. Fourierovou transformací, tj. je zkoumán vlnčet v rozmezí $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Přičemž oblast v rozmezí $600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ je známá jako oblast otisku prstu, která je unikátní pro každou studovanou látku [140, 141].

Infračervené spektrum bylo měřeno na vzorcích membrány, která byla ponořena ve studovaných roztocích. Po ukončení experimentu byl každý vzorek membrány opláchnut demineralizovanou vodou a vložen do exikátoru s kontinuálním odtahem po dobu 24 hodin. Po uplynutí doby byl změřeno IČ spektrum, kdy byla analyzována pouze aktivní vrstva membrány. Jeden vzorek membrány byl proměřen 3-5 krát.

3.6.7 Stanovení ζ -potenciálu

ζ -potenciál lze stanovit různými technikami. Při uvedených experimentech byla využívána technika měření tangenciálního proudového potenciálu I_s , která eliminuje vliv struktury podpůrné vrstvy [142].

ζ -potenciál byl měřen na vzorcích membrány, které byly exponovány studovaným roztokům. Po ukončení experimentu byl každý vzorek membrány opláchnut demineralizovanou vodou a vložen do exikátoru s kontinuálním odtahem po dobu 24 hodin. Ze vzorku membrány byly odděleny dva menší kusy, které byly připevněny na nástavce přístroje. Vzdálenost mezi nástavci byla nastavena na hodnotu $100 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$. Vlastní měření probíhalo při pokojové teplotě. Jako základní roztok byl zvolen roztok chloridu draselného o koncentraci $0,001\text{ mol l}^{-1}$ v rozmezí pH 3-9. pH roztoku bylo adjustováno roztokem HCl nebo KOH. Každý vzorek byl proměřen 2krát. Vzorek nové membrány byl analyzován 3-5 krát.

3.6.8 Stanovení kontaktního úhlu θ

Pro určení míry smáčivosti membrány byly u vzorků membrán stanoven kontaktní úhel θ . Výsledky měření dále sloužily k určení interakcí mezi látkou a membránou (jednotlivých

složek povrchového napětí). Kontaktní úhel byl stanovován u vzorků nových membrán metodou přisedlé kapky. Každý vzorek membrány byl promyt demineralizovanou vodou a vložen do exikátoru s kontinuálním odtahem po dobu 24 hodin. Vzorek membrány byl permeátovou stranou připevněn na podložní sklíčko a vložen do kónické zkumavky, která byla opět vložena do exikátoru. Složky povrchového napětí byly určeny na základě měření kontaktního úhlu tří kapalin (demineralizovaná voda, formamid a diodomethan), jejichž hodnoty povrchového napětí jsou známy.

Kontaktní úhel byl také měřen na exponovaných vzorcích (v tomto případě byla použita pouze demineralizovaná voda).

3.6.9 AFM

Mikroskopie atomárních sil byla studována u zanesené membrány, kdy byla kombinována se skenovací elektronovou mikroskopií. Vlastní analýza probíhala ve Společné laboratoři chemie pevných látek (SLChPL) FChT.

Metoda je založena na interakci velmi ostrého hrotu umístěného na pružném nosníku a vzorku materiálu. Dle povrchu materiálu je nosník ohýbán a tento pohyb je detekován a převeden na trojrozměrný obraz [143].

Přístroj byl nastaven na semikontaktní mód s hrotem s označením HA_NC (dle výrobce: délka 110 μm , rezonanční frekvence 185kHz, 4.6 N/m). Každý vzorek byl před vlastní analýzou promyt destilovanou vodou, osušen a vložen do exikátoru s kontinuálním odtahem po dobu 24 hodin. Následně byl skalpelem vyříznut vzorek o rozměrech 1x1 cm. Ten pak byl připevněn na podložní sklíčko a vložen zpět do exikátoru. Takto připravený vzorek byl analyzován na několika místech. Byly pořízeny skeny o velikosti 10x10 μm^2 s rozlišením 256x256 pixelů.

3.6.10 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro bližší zobrazení povrchu membrány a jeho zanesení byla aplikována metoda skenovací elektronové mikroskopie. Skenovací elektronová mikroskopie je jednou z metod, která je využívána pro studium strukturních vlastností materiálů. Vzorek je vystaven paprsku elektronů s vysokou energií, přičemž dochází k interakci elektronů s materiálem a k emisi částic, např. sekundárních elektronů. Analýza signálu vzniklého sekundárními elektrony poskytuje informaci o struktuře povrchu vzorku [144-145].

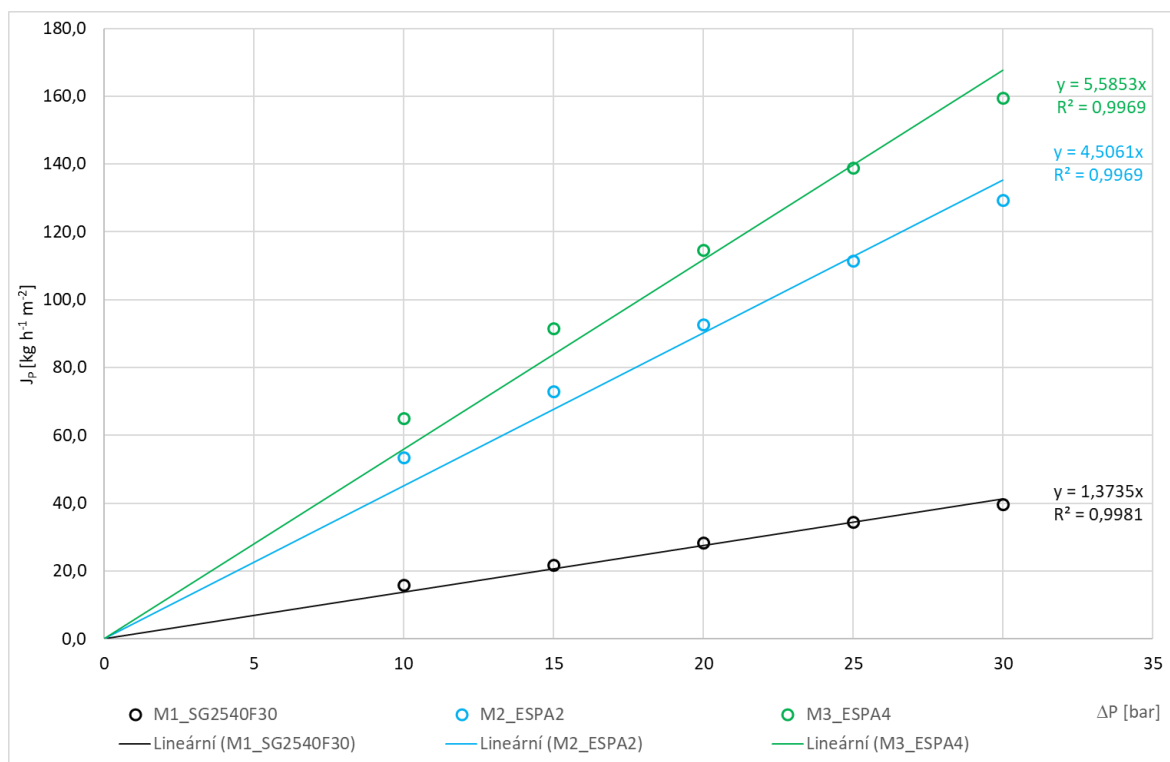
Vlastní analýza probíhala v Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT) Univerzity Pardubice. Analýza sestávala z přípravné části a vlastního měření. V první části byl připraven vzorek nové membrány o velikosti 1x7 cm a tento byl následně vložen do exikátoru s kontinuálním odtahem po dobu 24 hodin. Vzorek membrány byl permeátovou stranou připevněn na podložní sklíčko a vložen do kónické zkumavky, která byla opět vložena do exikátoru. Vzorky byly pokryty 18 nm vrstvou zlata a následně byly měřeny vždy na třech místech na polích 2x2, 5x5, 20x20 a 200x200 μm .

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 CHARAKTERIZACE MEMBRÁNY

4.1.1 Průtok demineralizované vody

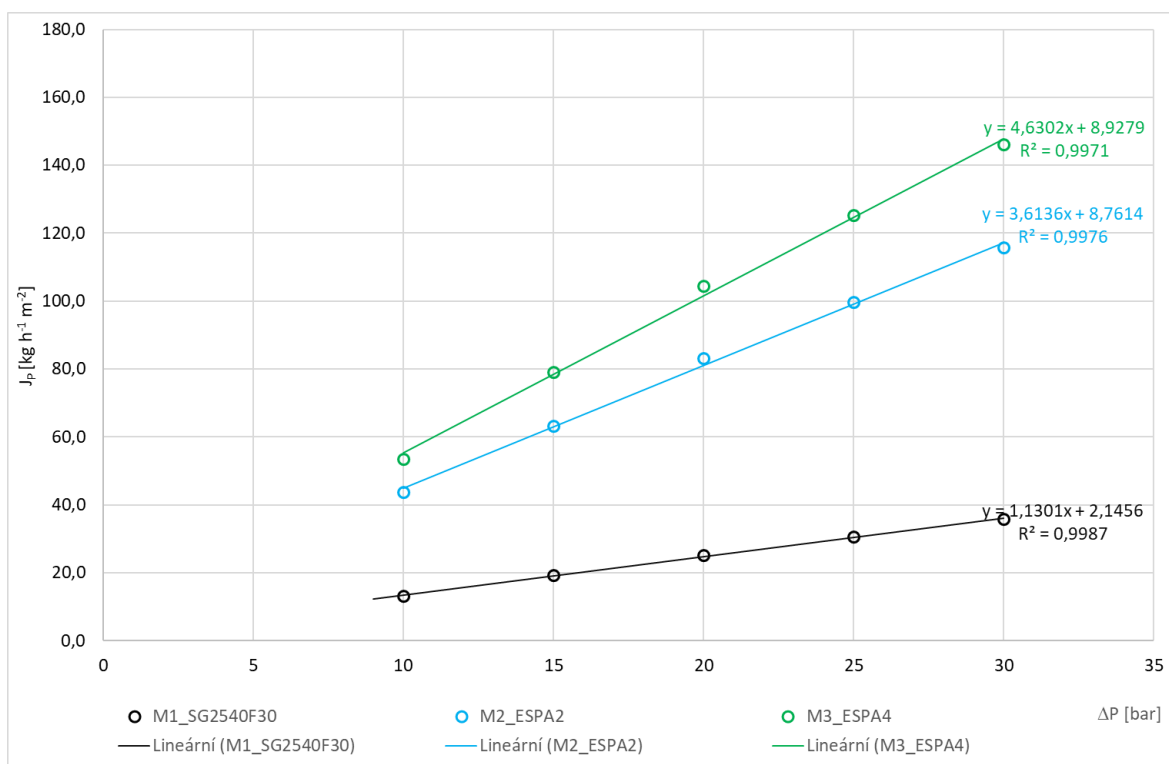
Mezi základní metody charakterizace membrány patří stanovení koeficientu propustnosti membrány (permeability). Tento parametr lze stanovit teoreticky z Darsyho zákona [146], ale také experimentálně. Experimentální postup byl zvolen i v tomto případě, kdy byla měřena intenzita toku demineralizované vody v závislosti na tlakovém rozdílu (Obrázek 14) a permeabilita membrány byla odečtena ze směrnice uvedené závislosti.



Obrázek 14 Závislost intenzity toku demineralizované vody na aplikovaném tlakovém rozdílu

Na základě výsledků uvedených experimentů lze konstatovat, že membrána M1 dosahovala nejnižší intenzity toku permeátu v porovnání s membránami M2 a M3. V případě membrán typu ESPA byla také pozorována odchylka od očekávaného průběhu při nižším aplikovaném tlakovém rozdílu, konkrétně 10 a 15 bar.

4.1.2 Rejekce chloridu sodného



Obrázek 15 Stanovení intenzity toku roztoku chloridu sodného v závislosti na tlakovém rozdílu

Tak jako stanovení permeability membrány, i určení rejekce chloridu sodného je řazeno mezi základní metody charakterizace RO membrán. Trend v růstu intenzity toku permeátu v závislosti na aplikovaném tlakovém rozdílu zůstal zachován (viz Obr. 15). Bylo dosaženo nižších hodnot intenzity toku permeátu v porovnání s tokem demineralizované vody. Koncentrace chloridu sodného v nástřiku odpovídala koncentraci látky v roztoku, jenž je používána při standardních testech membrány u výrobce, tj. $1,5 \text{ g l}^{-1}$.

Rejekce chloridu sodného pro studované membrány dosahovala hodnot vyšších než 98,7 % při aplikovaném tlakovém rozdílu 10 bar. Experimentálně získané hodnoty byly porovnány s hodnotami uvedenými výrobcem, přičemž odchylka nečinila více než 0,3 %. Lze tedy konstatovat, že separační vlastnosti membrány nebyly ovlivněny transportem či skladováním.

Tabulka 4 Pozorované rejekce chloridu sodného pro studované membrány

ΔP [bar]	R_M1 [%]	R_M2 [%]	R_M3 [%]
$\approx 10^*$	98,5*	99,4*	98,6*
10	98,70	99,12	98,87
15	98,92	99,13	99,04
20	99,03	99,13	99,10
25	99,09	99,15	99,08
30	99,13	99,25	99,12

* průměrné hodnoty rejekce chloridu sodného uvedené výrobcem.

4.1.3 Charakterizace povrchu membrány

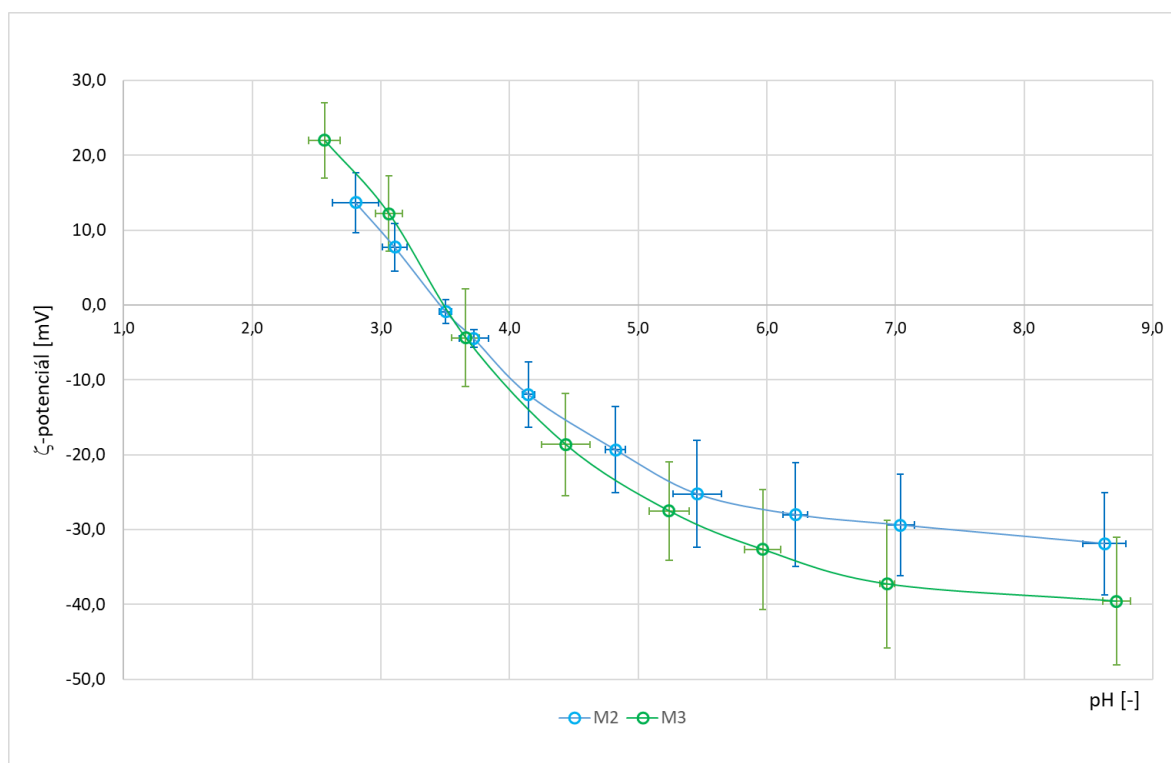
Charakterizace povrchu membrány byla aplikována na membrány typu ESPA, pro který byly získány na základě navázané spolupráce vzorky materiálu membrány přímo od výrobce.

V rámci analýzy fyzikálně-chemických vlastností povrchu membrány byl studován ζ -potenciál a kontaktní úhel θ .

Stanovení ζ -potenciálu

Základní charakteristikou povrchových vlastností reverzně osmotických membrán je vyjádření závislosti ζ -potenciálu na širokém rozmezí pH. Jak je patrné z níže uvedené závislosti grafu (viz Obr. 16), zkoumaná veličina s rostoucím pH nabývala negativních hodnot. Naopak s klesající hodnotou pH ζ -potenciál nabýval hodnot kladných. Pozorovaný vývoj je spjat s protonizací funkčních skupin polyamidové vrstvy membrány, která ve své struktuře obsahuje i volné karboxylové a aminové skupiny, jež jsou přítomností protonu ovlivňovány.

Pro obě studované membrány byla určena téměř shodná průměrná hodnota izoelektrického bodu, 3,47 pro M1 a 3,53 pro M2. Rozdíly byly zejména pozorovány v oblasti vyšších hodnot pH. V této oblasti membrána M3 dosahovala nižších hodnot ζ -potenciálu, což indikovalo vyšší koncentraci karboxylové skupiny ve struktuře polyamidové vrstvy. Nicméně, pro oba typy



Obrázek 16 Závislost ζ -potenciálu povrchu membrány na hodnotě pH

membrán bylo pozorováno neuniformní rozložení náboje v aktivní vrstvě. Z tohoto důvodu byl pozorován větší rozptyl hodnot v oblasti vyššího pH.

Kontaktní úhel θ

Experimentálně zjištěné hodnoty kontaktního úhlu jsou uvedeny v Tabulce 5. Membrána M2 vykazovala významně nižší hodnotu kontaktního úhlu nežli membrána M3. Obě membrány lze tudíž specifikovat jako membrány hydrofilní, avšak hydrofilnost membrány M2 je vyšší a odpovídá spíše membráně z acetátu celulózy [147].

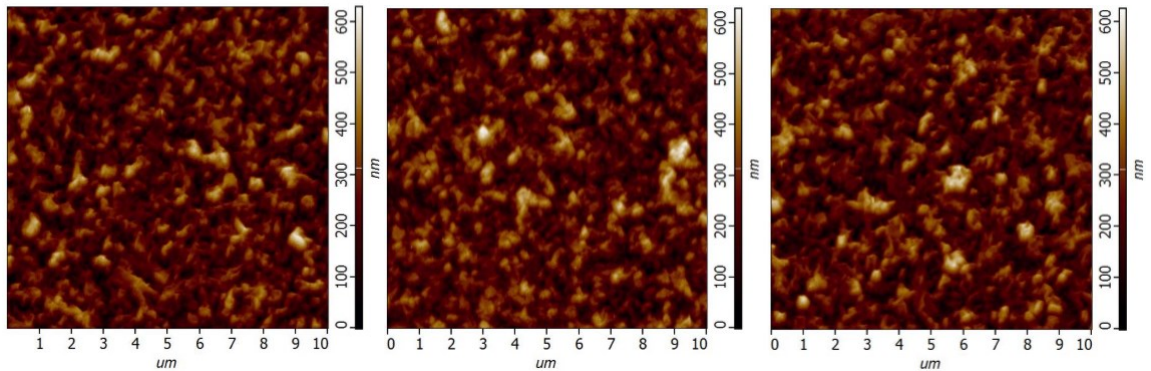
Tabulka 5 Experimentálně zjištěné hodnoty kontaktního úhlu pro studované membrány M2 (ESPA2) a M3 (ESPA4)

Membrána	Kontaktní úhel
	[-]
M2_ESPA2	22,9±1,6
M3_ESPA4	59,0±1,0

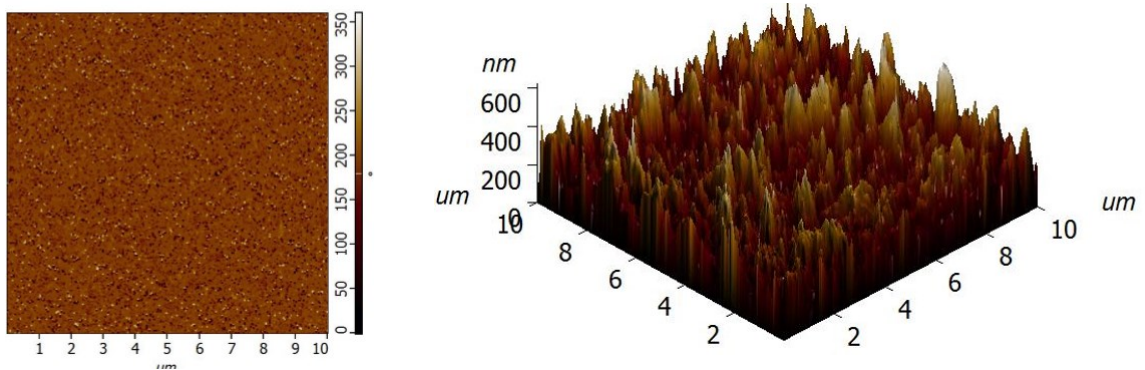
Vzorky membrán byly také zkoumány z pohledu zobrazení jejich povrchu a analýzy struktury povrchu. K tomuto účelu byly využity metody atomární mikroskopie sil (AFM) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM).

Mikroskopie atomárních sil

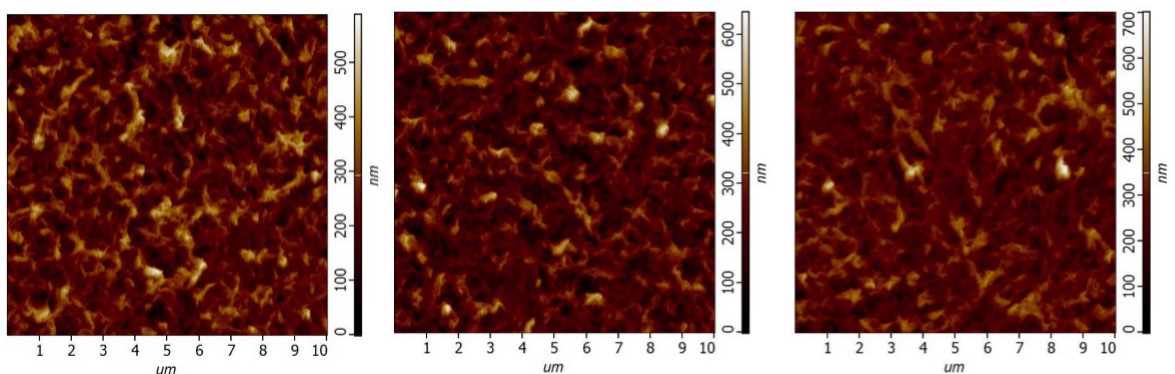
Atomární mikroskopie je metodou, jejíž výstupem jsou informace o topografii daného vzorku. Z měření lze získat 2D obraz, 3D obraz a také fázový kontrast. Na základě výsledků měření lze konstatovat, že oba typy povrchu jsou značně členité s různým výškovým rozdílem, přičemž výškový rozdíl mezi minimem a maximem byl pro membránu M2 vyšší (Obr.18 vpravo, Obr. 20 vpravo).



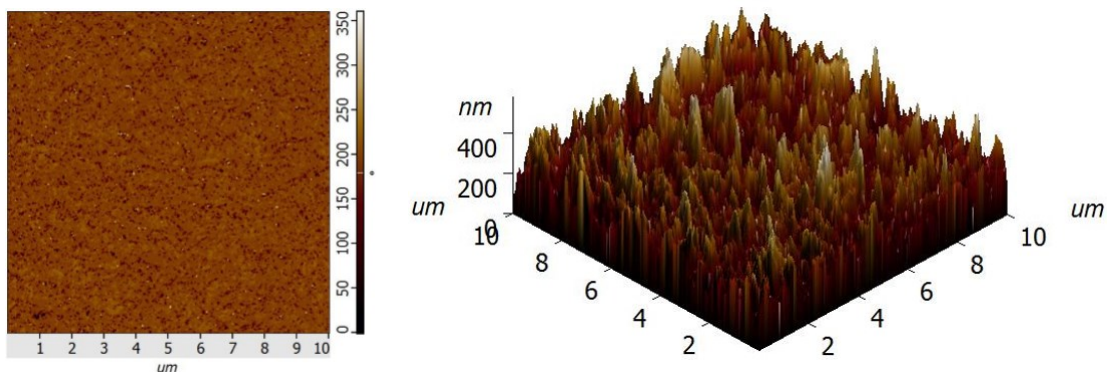
Obrázek 17 Topografie povrchu membrány M2 (ESPA2)



Obrázek 18 Fázový kontrast (vlevo) a 3D topografie povrchu membrány M2 (ESPA2)



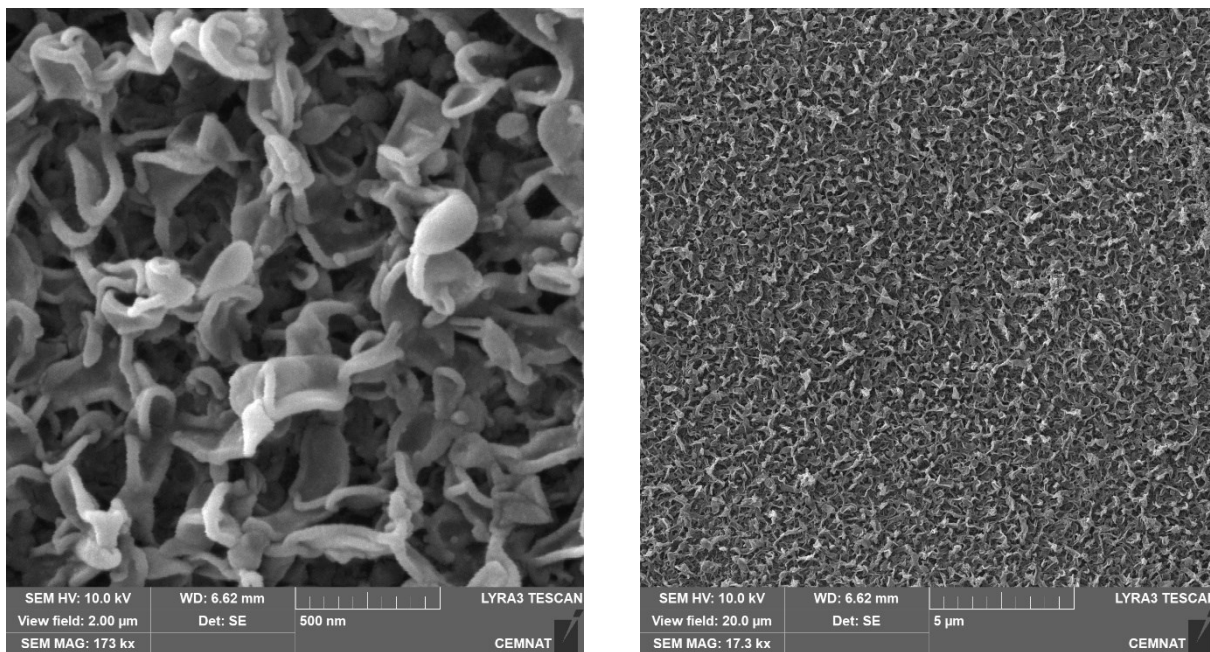
Obrázek 19 Topografie povrchu membrány M3 (ESPA4)



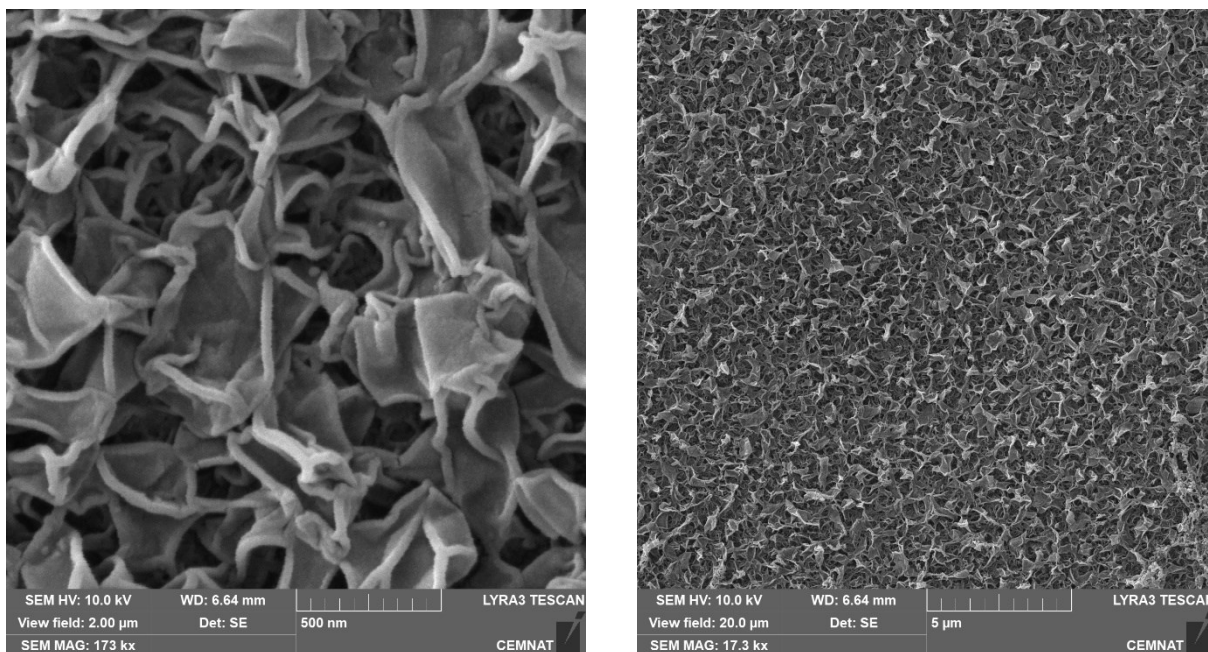
Obrázek 20 Fázový kontrast (vlevo) a 3D topografie povrchu membrány M3 (ESPA4)

Skenovací elektronová mikroskopie

Pro vyšší rozlišení povrchu membrán byla aplikována metoda skenovací elektronové mikroskopie. Oba vzorky jsou zobrazeny ve dvou rozlišeních, $2,0\mu\text{m}$ a $20,0\mu\text{m}$. Z výsledků vyplývají zobrazení typické struktury reverzně osmotických membrán tzv. „*ridge-and-valey*“. V případě membrány M3 byly jednotlivé strukturní útvary větší a méně zakřivené. Obecně, oba vzorky si byly podobné bez větších abnormalit (viz Obr. 21 a 22).



Obrázek 21 Zobrazení povrchu membrány M2 s využitím skenovacího elektronového mikroskopu v rozlišení $2,0\mu\text{m}$ (vlevo) a $20,0\mu\text{m}$



Obrázek 22 Zobrazení povrchu membrány M3 s využitím skenovacího elektronového mikroskopu v rozlišení 2,0 μ m (vlevo) a 20,0 μ m.

4.2 MODELOVÉ ROZTOKY





V následující části budou diskutovány výstupy z práce s modelovými roztoky. Podrobný přehled modelových roztoků je uveden v kapitole 3.4.

Pro zvýšení přehlednosti byly pro jednotlivé látky a jejich koncentrace nastavena pravidla pro jejich zobrazení (viz Tabulky 6-8).



Tabulka 6 Značení jednotlivých látek používané v grafickém zobrazení

Látka	Značka
Ethanol	□
<i>n</i> -Propanol	△
<i>i</i> -Propanol	▲
Butanol	◇
Ethylacetát	✕

Tabulka 7 Barevné odlišení jednotlivých koncentrací v binárních systémech používané v grafickém zobrazení

Koncentrace látky [mol l ⁻¹]	Barva značení pro binární směsi
0,15	
0,30	
0,45	
0,60	

Tabulka 8 Barevné odlišení ternárních a vícesložkových systémů používané v grafickém zobrazení

Koncentrace látky [mol l ⁻¹]	Barva značení pro ternární a vícesložkové směsi
0,15 a 0,60 (ternární směs)	
0,15 a 0,60 (vícesložková směs)	

4.2.1 Binární směsi

První oblastí experimentální práce byla separace vybraných organických látek z binárních směsí organická látka-voda. Pro tuto část byly vybrány tři membrány, jejichž specifikace je uvedena v Tabulce 5. Všechny membrány byly zařazeny do kategorie membrán vhodných pro odsolování brakické vody, přičemž maximální aplikovaný tlakový rozdíl byl nižší než pro standardní membrány pro odsolování mořské vody. Rovněž rejeckce chloridu sodného byla mírně odlišná.

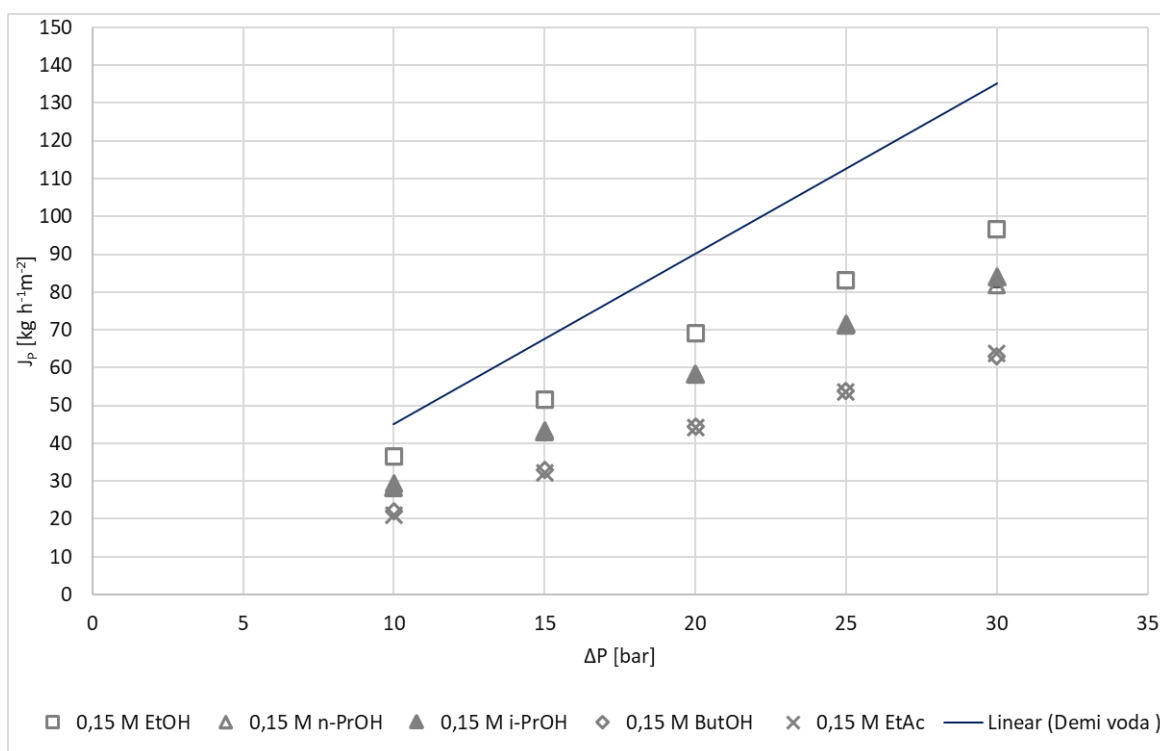
Koncentrace roztoků byla odlišná pro membránu M1, M2 a M3. Membrána M1 byla totožná se studovaným typem membrány v diplomové práci, nicméně v průběhu studia byla navázána spolupráce s firmou Hydranautics – A Nitto Group Company (Kalifornie, USA), která poskytla k výzkumu membránu M2 a M3. Pro membránu M2 a M3 bylo zvoleno mírně odlišné rozmezí koncentrací, avšak některé koncentrace a výsledky získané v průběhu práce s membránou M1 byly také použity pro porovnání výkonnostních charakteristik. Nicméně hlavní pozornost byla věnována membránám M2 a M3.

Hlavními cíli práce s binárními roztoky bylo bližší porozumění vlastnímu separačnímu procesu a také jak procesní parametry ovlivňují separaci. Pro binární směsi byly definovány následující předpoklady:

- Intenzita toku permeátu J_p vykazuje rostoucí trend s aplikovaným tlakovým rozdílem ΔP .
- S rostoucí koncentrací látky se snižuje intenzita toku permeátu J_p .
- Rejkekce látky je závislá na koncentraci látky.

Mezi základní studované parametry byly zařazena intenzita toku permeátu J_p a rejekce látek R v závislosti na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP a koncentraci látek. V následující části jsou vyhodnoceny výsledky dosažené pro membránu M2, která byla uvažována v širším rozmezí experimentů pro binární směsi. Studované koncentrace látek byly 0,15-0,3-0,45-0,6 mol l⁻¹. Vybrané rozmezí koncentrací bylo zvoleno z důvodu aplikovatelnosti výzkumu do více oblastí, nejen do potravinářství. Také vlastní analýza vzorků byla tímto způsobem zjednodušena a zejména zpřesněna.

Pro posouzení vlivu koncentrace byly uvažovány dvě krajní koncentrace organické látky 0,15 a 0,6 mol⁻¹.

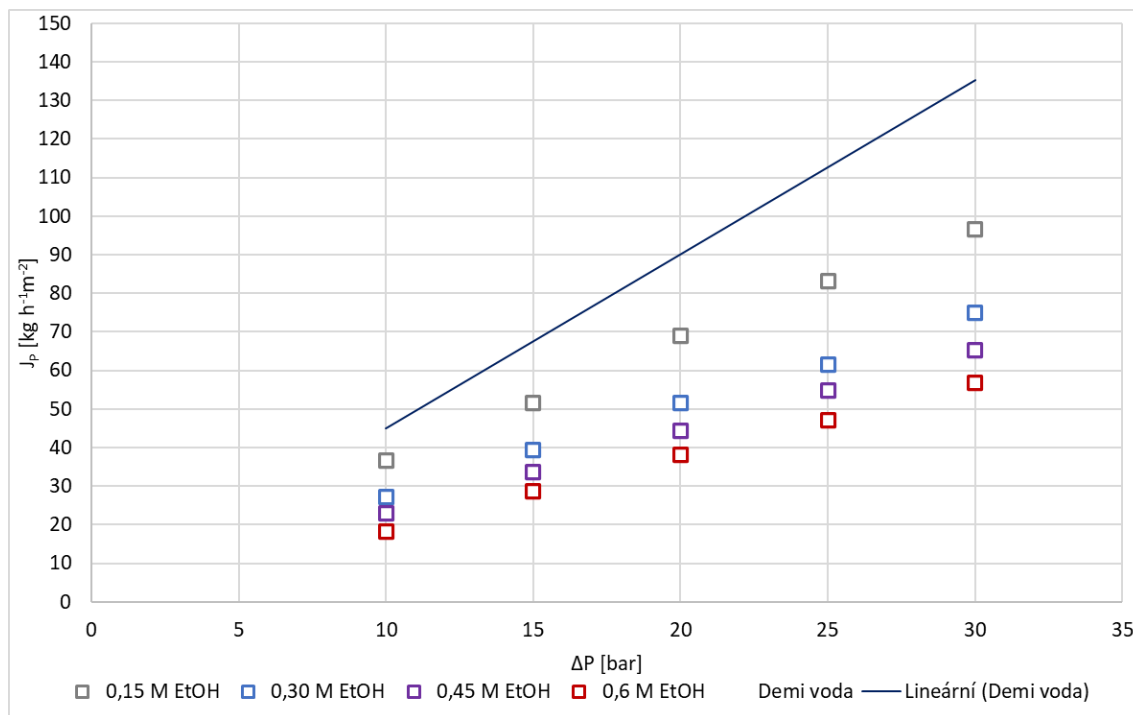


Obrázek 23 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro rozmezí studovaných látek o koncentraci 0,15 M (M2).

Přítomnost organické látky již v nízké koncentraci (viz Obr. 23) vedla ke snížení intenzity toku permeátu J_p , v průměru o 37 % pro roztok ethanolu v porovnání s intenzitou toku permeátu pro demineralizovanou vodu. Pro další studované látky byl pokles hodnoty intenzity toku permeátu vyšší, lze zmínit butanol, kdy došlo k průměrnému poklesu intenzity toku permeátu o 53% v porovnání s demineralizovanou vodu.

Jako příklad vývoje změny intenzity toku permeátu látky J_p v závislosti na aplikovaném tlakovém rozdílu a koncentraci je uveden roztok ethanolu v plném rozmezí studovaných koncentrací (viz Obr. 24). Naměřené hodnoty pro další zkoumané látky jsou uvedeny ve formě tabulek (Tabulka 17-29) uvedených v Příloze B. Z uvedených dat vyplývá, že s růstem koncentrace poklesla intenzita toku permeátu J_p . Přičemž je pozorován rozdíl zejména mezi koncentracemi 0,15 mol l⁻¹ a vyššími. Pro všechny binární směsi byl pozorován podobný trend, kdy pro rozmezí koncentrací 0,3-0,6 mol l⁻¹ nebyl rozdíl tak viditelný. Zřejmě při koncentraci 0,15 mol l⁻¹ organické látky je sorpce vody v membráně stále upřednostňována, což vede ke snadnějšímu transportu vody membránou.

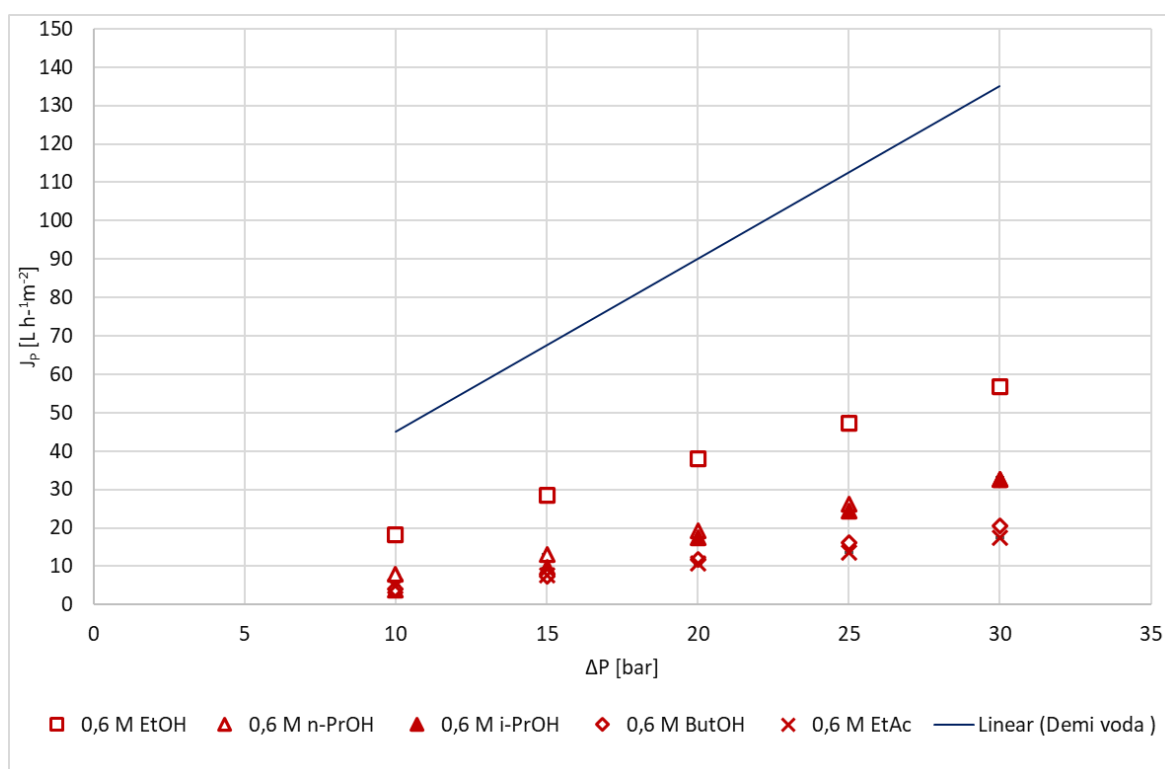
Při aplikovaném tlakovém rozdílu $\Delta P=10$ bar byla intenzita toku permeátu pro vyšší koncentrace látek velmi podobná, zejména z důvodu nižší hnací síly a převládajícího jevu difuze látek.



Obrázek 24 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu pro studované rozmezí koncentrací.

Z Obr. 24 je patrné, že další zvýšení koncentrace látky přispívalo ke snížení intenzity toku permeátu J_p . Pokles hodnot zkoumaného výkonnostního parametru byl očekávaný, neboť s rostoucí koncentrací látky roste i osmotický tlak roztoku. Osmotický tlak musí být následně překonáván aplikovaným tlakovým rozdílem ΔP . V případě vyšší koncentrace látky v roztoku je tedy hnací síla procesu snížena a z tohoto důvodu lze sledovat i snížení intenzity toku permeátu J_p .

Zajímavým trendem pozorovaným pro veškeré studované koncentrace látek byla jejich posloupnost ve smyslu snížení intenzity toku permeátu J_p . Roztok stabilně dosahující nejvyšších intenzit toku permeátu, byl roztok ethanolu. Na opačném konci škály bylo možné



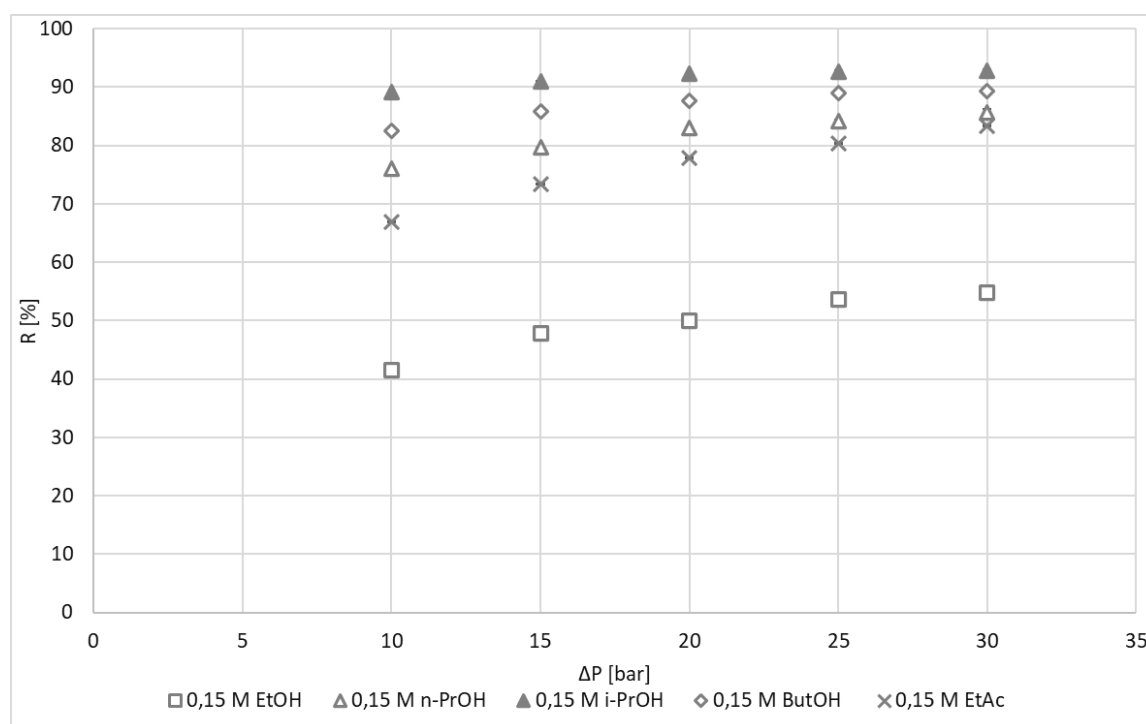
Obrázek 25 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro rozmezí studovaných látek o koncentraci 0,6 M (M2)

pozorovat butanol a ethylacetát. Linearita nebo rozvětvení alkylového řetězce v případě propanolů neměla vliv na intenzitu toku permeátu. Lze však pozorovat snížení intenzity toku permeátu s rostoucí délkou alkylového řetězce. Tento trend se zdá být nezávislý na osmotickém tlaku roztoku. Dle předpokladu, by studované roztoky o dané koncentraci měly dosahovat stejného nebo podobného osmotického tlaku, tudíž by neměl být pozorován takto významný rozdíl mezi intenzitami toku permeátu pro jednotlivé roztoky. S vysokou pravděpodobností se zde uplatňuje vliv dalších parametrů, které se podílejí na snížení pozorovaného výkonu.

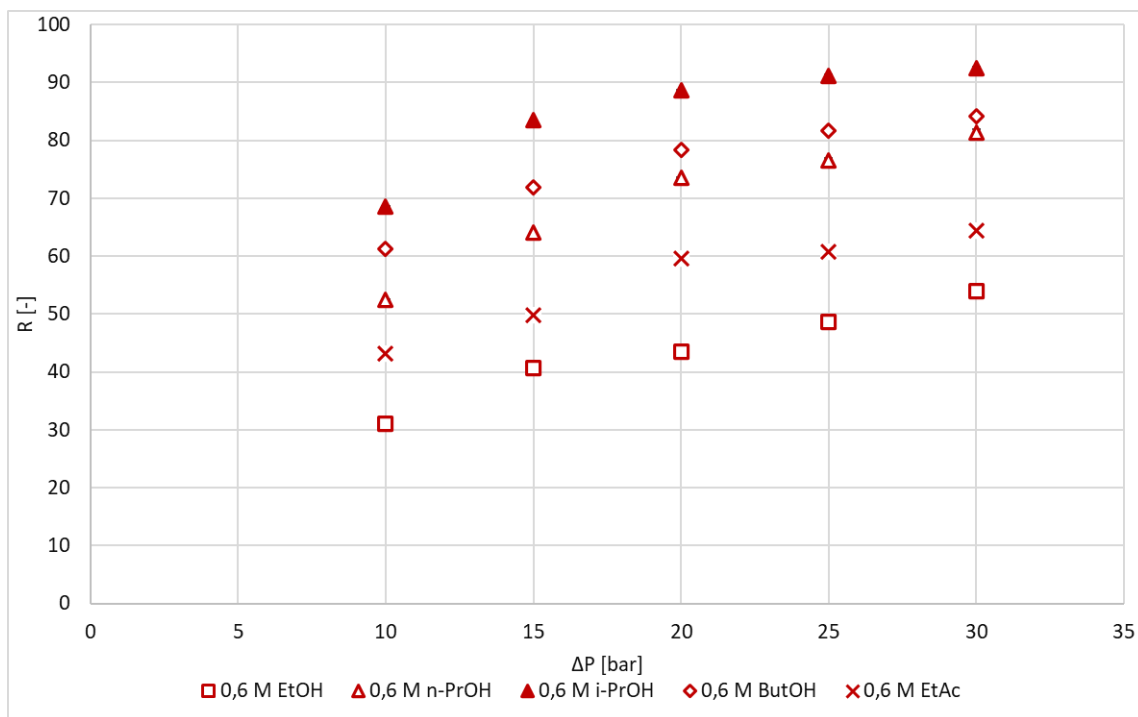
Dalším studovaným parametrem byla pozorovaná rejekce R látky v závislosti na její koncentraci a aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP (viz Obr. 26–27). Obecně lze pozorovat pokles rejekce s rostoucí koncentrací látek v systému. Jev je spjat s intenzitou toku permeátu J_p . Se snižující se koncentrací látky tato proměnná nabývala vyšších hodnot, tedy permeát byl více ochuzen o danou látku a pozorované rejekce látek vykazovaly zvýšení.

Pro všechny látky byla pozorována nelineární závislost rejekce na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP . Pro více polární látky (ethanol a ethylacetát) byla změna pozorované rejekce při aplikovaném tlakovém rozdílu $\Delta P=10$ bar výraznější, zejména při vyšší koncentraci. Naopak při vyšším aplikovaném tlakovém rozdílu $\Delta P=20$ bar docházelo k ustalování rejekce.

Pokud jsou uvažovány obě hraniční koncentrace, je patrný větší rozdíl mezi závislostmi rejekce na aplikovaném tlakovém rozdílu pro jednotlivé látky. Avšak posloupnost separace látek je zachována.



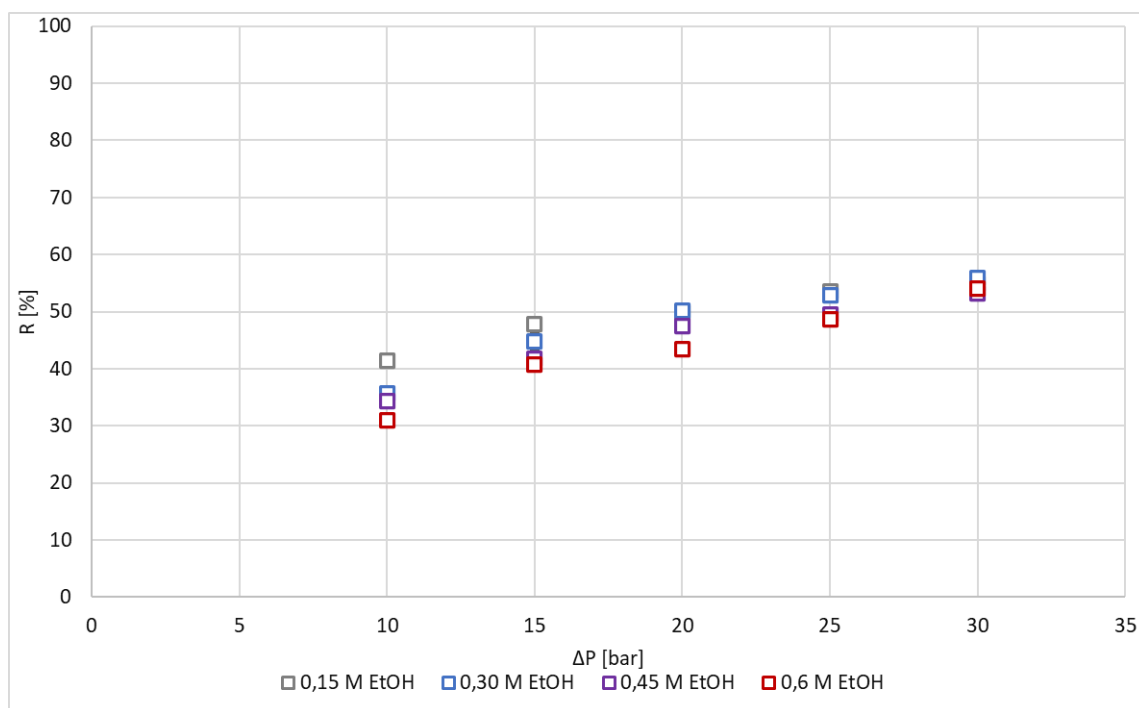
Obrázek 26 Závislost rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované roztoky látek o koncentraci 0,15 M pro membránu M2.



Obrázek 27 Závislost rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované roztoky látek o koncentraci 0,6 M pro membránu M2.

Pro bližší porozumění závislosti rejekce na aplikovaném tlakovém rozdílu a koncentraci látek jsou dále zobrazeny grafy těchto závislostí na Obr. 28-32.

Rejkece látek pro koncentraci 0,6 mol l⁻¹ jsou uvedeny v Příloze C.



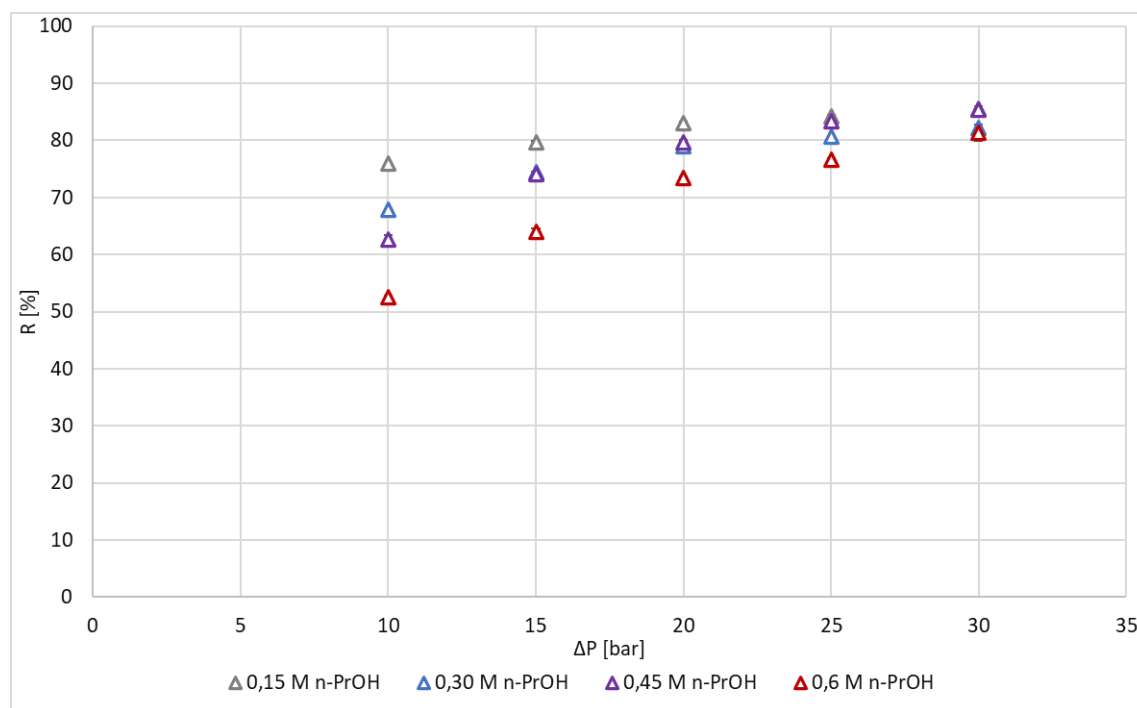
Obrázek 28 Závislost rejekce ethanolu R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.

Rejekce ethanolu pro dané rozmezí koncentrací byla ze studovaných látek ovlivněna nejméně. Jako příklad lze uvést aplikovaný tlakový rozdíl $\Delta P=20$ barů, kdy rejekce látky v roztoku o koncentraci 0,3 a 0,45 mol l⁻¹ převyšovaly rejekci látky v roztoku o koncentraci 0,15 mol l⁻¹. Pravděpodobně se v tomto případě uplatňuje vliv velikosti molekuly a její difuzivity.

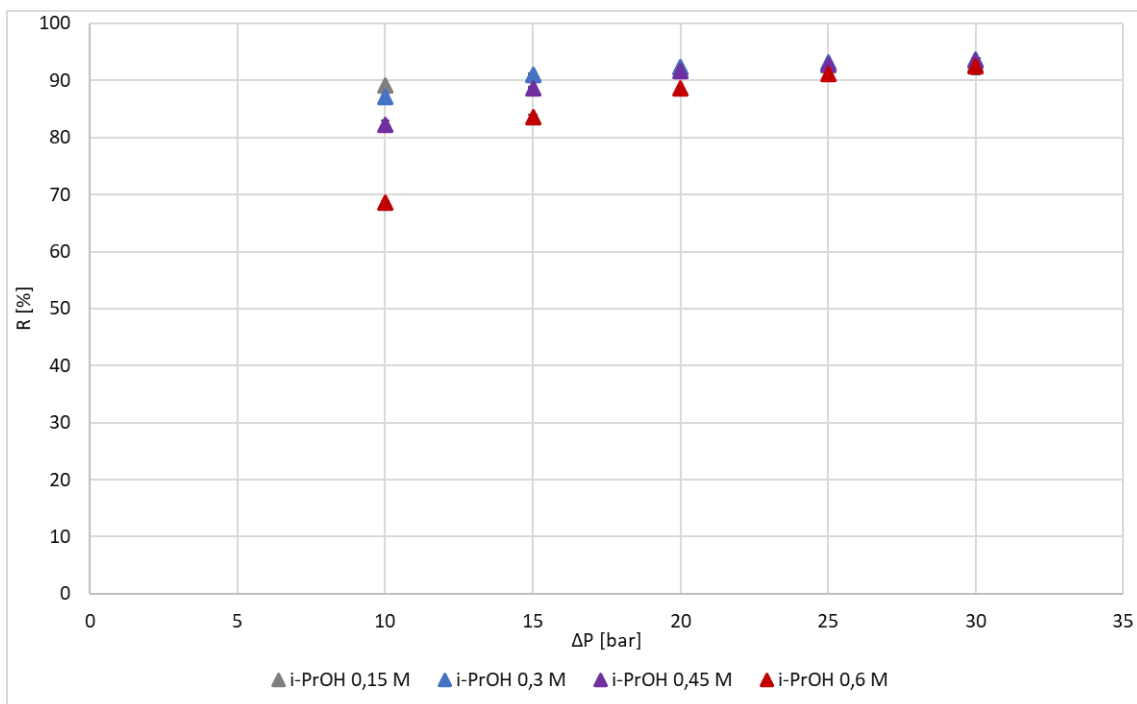
Rejekce *n*-propanolu a *i*-propanolu byly vyšší v porovnání s ethanolom, přičemž *i*-propanol dosahoval vyšších hodnot rejekce než *n*-propanol.

Byl pozorován podobný trend v souvislosti s koncentrací látky a rejkací také pro *i*-propanol a butanol. Při aplikovaném tlakovém rozdílu vyšším než $\Delta P=20$ bar činil rozdíl v rejkacích v rozmezí koncentrací 0,15-0,45 mol l⁻¹ maximálně 5 %. Pro koncentraci látky v roztoku 0,6 mol l⁻¹ vykazovala pozorovaná rejekce vždy nejnižší hodnoty.

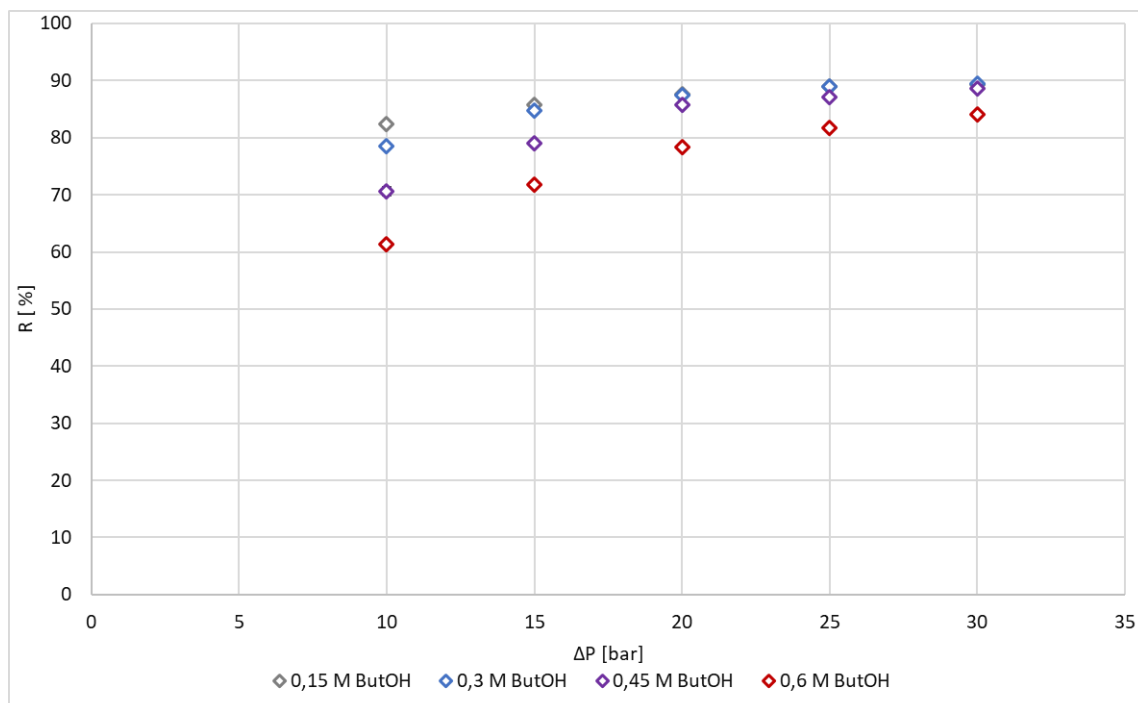
Pokud budou uvažovány pouze alkoholy, lze konstatovat, že pro rozmezí koncentrací 0,15-0,45 mol l⁻¹ a aplikovaný tlakový rozdíl vyšší než 20 bar nebyl pozorován signifikantní vliv koncentrace alkoholů na jejich rejkaci.



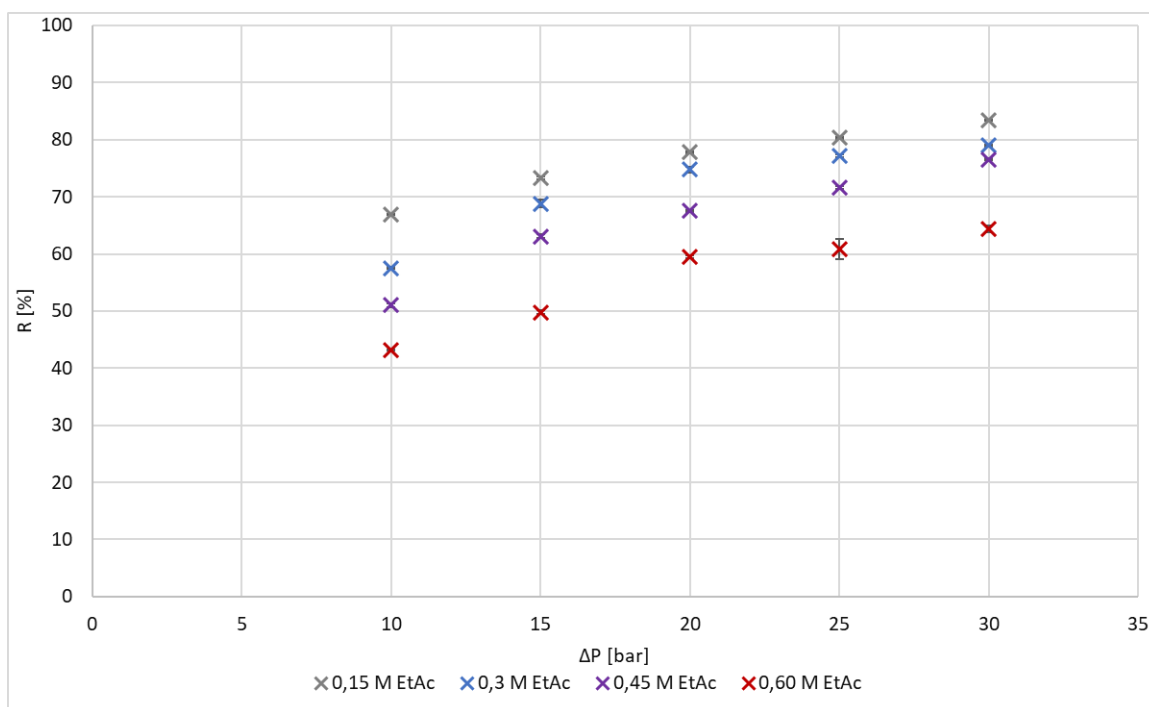
Obrázek 29 Závislost rejekce *n*-propanolu *R* na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.



Obrázek 30 Závislost rejekce *i*-propanolu R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.



Obrázek 31 Závislost rejekce butanolu R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.



Obrázek 32 Závislost rejekce ethylacetátu R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro studované rozmezí koncentrací.

Je-li uvažována posloupnost separovaných látek z hlediska hodnot intenzity toku permeátu J_p a pozorovaných rejekcí, pak tato posloupnost vykazuje rozdíly. Roztok ethanolu byl nejméně ovlivněn v rámci obou studovaných parametrů. Naopak látkou s nejvyšší dosaženou rejekcí byl *i*-propanol; nejnižší měřenou intenzitu toku permeátu J_p vykazoval butanol a ethylacetát (viz Tabulka 9).

Tabulka 9 Posloupnost látek ve vztahu ke studovaným parametrům

Studovaný parametr	Posloupnost látek
	Nejvyšší dosažená hodnota → nejnižší dosažená hodnota
Intezita toku permeátu J_p	ethanol > <i>n</i> -propanol ~ <i>i</i> -propanol > butanol ~ ethylacetát
Pozorovaná rejekce látky R_p	<i>i</i> -propanol > butanol > <i>n</i> -propanol > ethylacetát > ethanol

Pro studované binární roztoky látek byly potvrzeny první dva předpoklady. Lze konstatovat, že třetí předpoklad však nebyla potvrzena. Pouze v určitém rozmezí aplikovaného tlakového rozdílu ΔP a také pouze pro *i*-propanol a butanol, byl pozorován minimální vliv koncentrace na rejekci látky.

4.2.2 Binární směsi – porovnání membrán

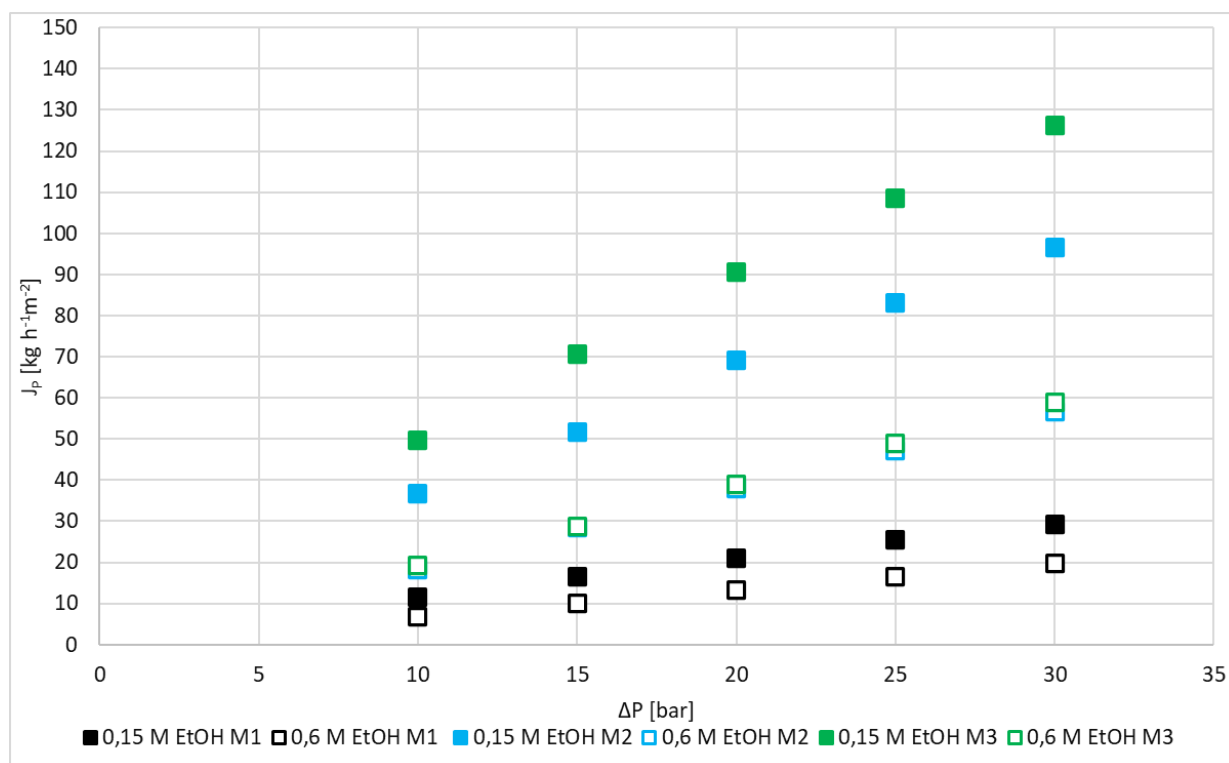
Vzhledem k tomu, že každá z uvažovaných membrán dosahovala jiných výkonnostních charakteristik, byla zvolena následující kritéria pro porovnání naměřených dat mezi jednotlivými membránami:

- Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP klesala s následující posloupností $M3 > M2 > M1$.
- Rejekce látek rostla s posloupností $M3 < M2 < M1$.

Na Obr. 33 je znázorněno porovnání intenzit toku permeátu pro všechny membrány a pro obě hraniční koncentrace látek v závislosti na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP . Byla potvrzena posloupnost poklesu výkonu membrány v následujícím pořadí $M3 > M2 > M1$.

Pro nižší koncentraci organické látky byl pozorován větší rozdíl v intenzitě toku permeátu J_p pro všechny tři membrány. Nicméně pro ostatní organické látky rozdíl mezi membránou M2 a M3 nebyl tak výrazný.

Při vyšší koncentraci látky průměrný rozdíl mezi výkonem membrány M3 a M2 byl zhruba 3 %. Podobné chování bylo zaznamenáno i pro další látky (viz Tabulka 33-34, Příloha D). Toto



Obrázek 33 Porovnání závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,15 M a 0,6 M pro studované membrány.

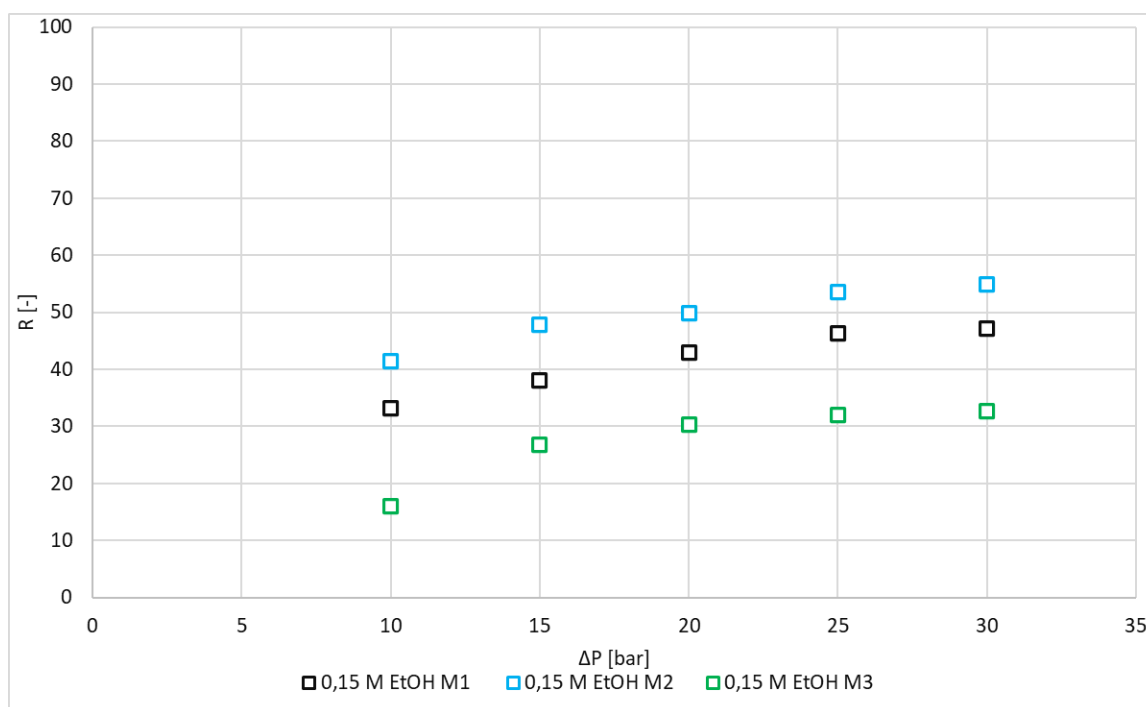
chování pravděpodobně souvisí se sorpcí organické látky do aktivní vrstvy membrány, kdy koncentrace $0,6 \text{ mol l}^{-1}$, je již natolik vysoká, že vlastní separace je ovlivněna i jinými jevy, např. koncentrační polarizací.

Rejekce látek byla při nižší koncentraci pro uvažované membrány rozdílná. Mimo ethanolu, kdy posloupnost výkonu membrán byla $M3 > M1 > M2$, byl pozorován nárůst rejekce pro ostatní látky s posloupností $M3 < M2 < M1$. Pozorovaná rejekce látky pro membrány M2 a M1 byla téměř shodná pro *i*-propanol, butanol a ethylacetát.

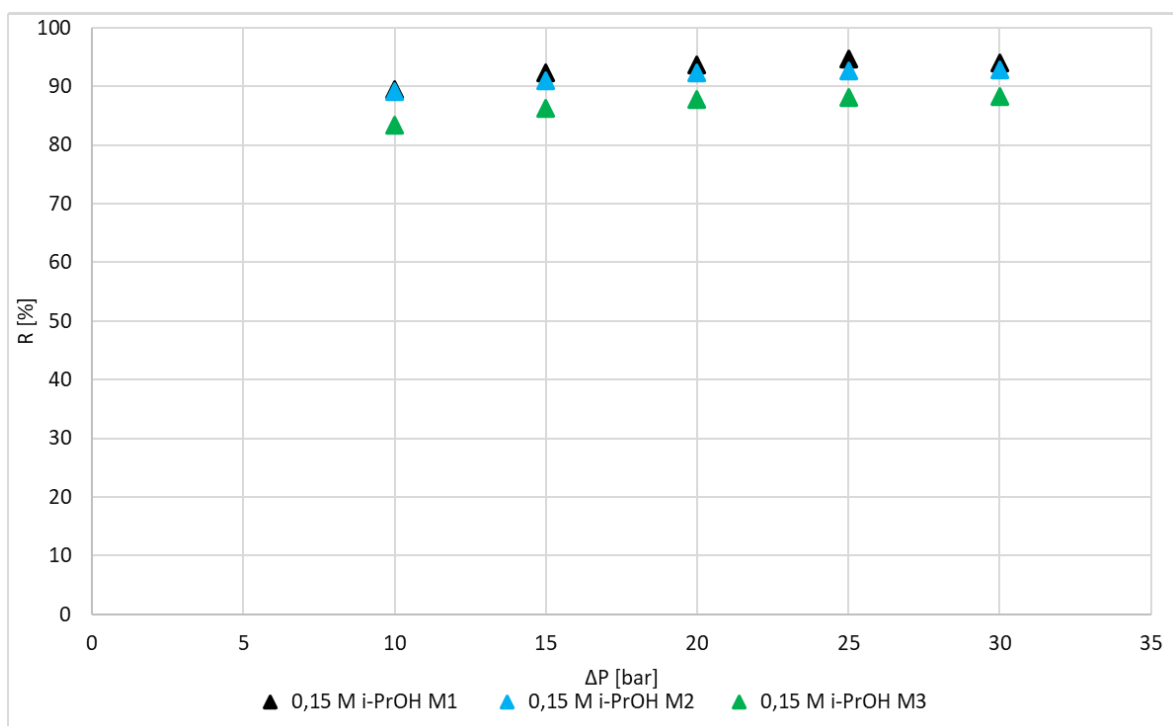
S vyšší koncentrací látek vykazovaly membrány velmi podobné chování a průměrný rozdíl mezi hodnotami rejekce pro jednotlivé membrány byl maximálně 11 %. Z naměřených dat vyplývá, že pro koncentraci látky $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ intenzita toku permeátu J_p byla o něco vyšší pro všechny organické látky, avšak v případě rejekce rozdíl mezi jednotlivými membránami nebyl tak výrazný.

Pokud by výstupem z experimentů pro binární směsi mělo být rozhodnutí, kterou z membrán vybrat pro separaci organické látky, pak je nutno uvažovat následující:

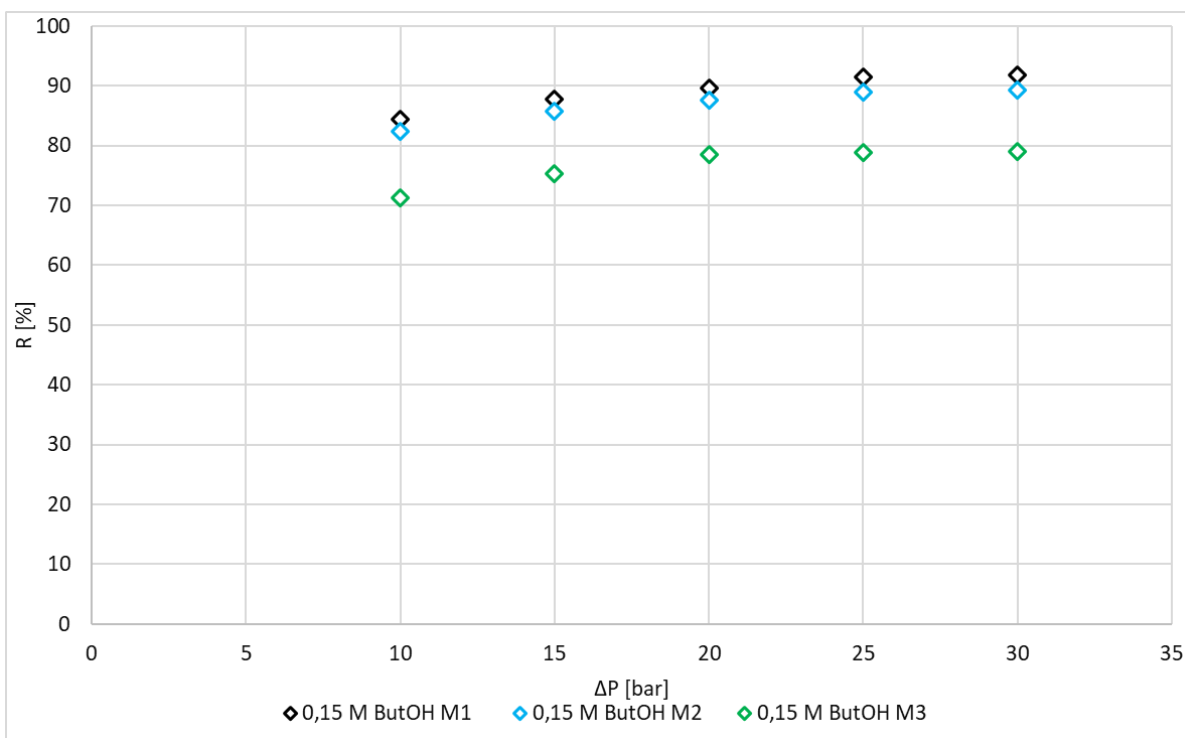
- Má být organická látka úplně zadržena membránou?
- Jaká je koncentrace organické látky v nástřiku?
- Je důležitějším parametrem rejekce látky nebo intenzita toku permeátu?



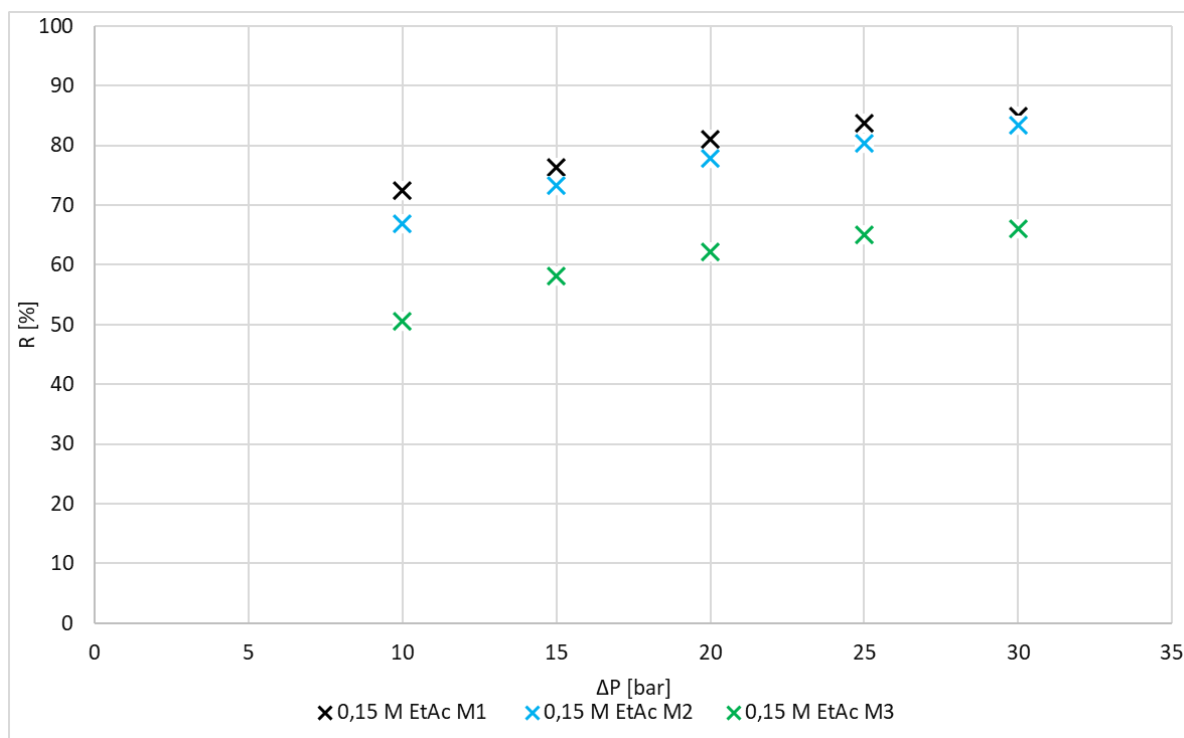
Obrázek 34 Porovnání závislosti rejekcí R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci $0,15 \text{ M}$ pro studované membrány.



Obrázek 35 Porovnání závislostí rejekcí R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok *i*-propanolu o koncentraci 0,15 M pro studované membrány.



Obrázek 36 Porovnání závislostí rejekcí R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok butanolu o koncentraci 0,15 M pro studované membrány.



Obrázek 37 Porovnání závislostí rejekcí R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethylacetátu o koncentraci 0,15 M pro studované membrány.

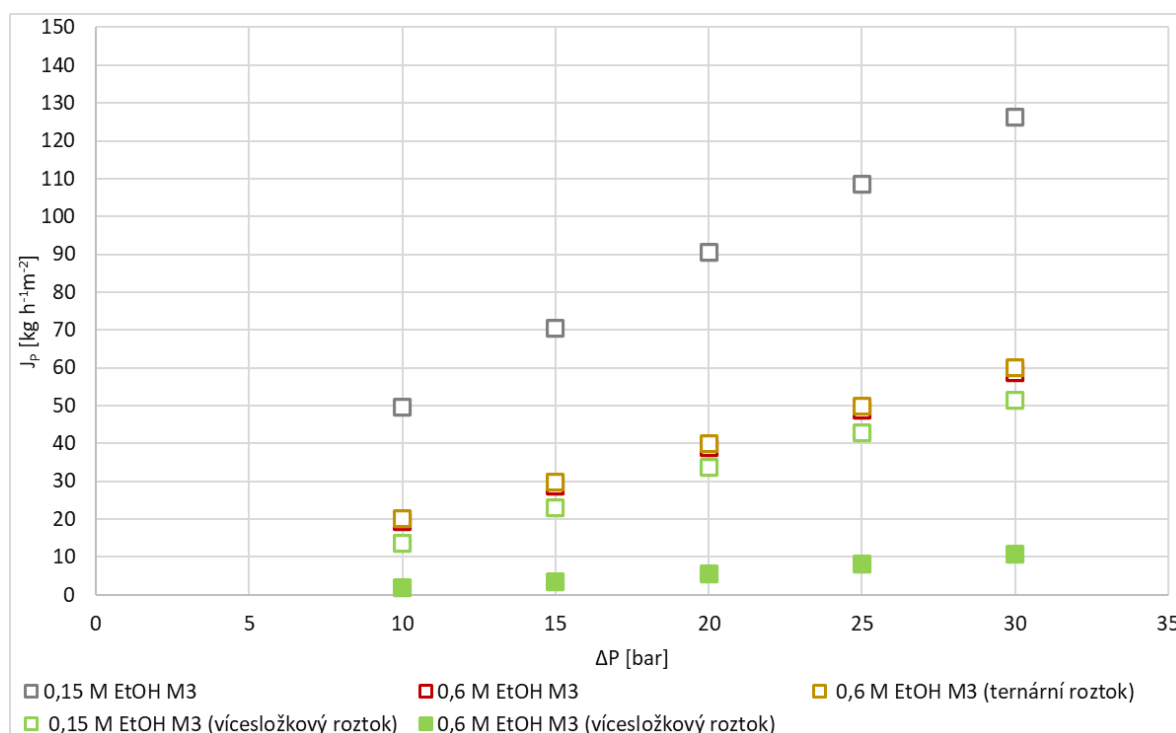
Výkonnostní charakteristiky jednotlivých membrán pro studované binární směsi byly porovnány. Dle předpokladu, byl pozorován pokles intenzity toku permeátu J_p v závislosti na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP s následující posloupností $M3 > M2 > M1$. Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.1, pro membránu M3 byly pozorována změna ve tvaru útvarů povrchové struktury „*ridge-and-valey*“. Ty byly větší a méně zakřivené, což mohlo přispívat k vyššímu transportu hmoty membránou. Zároveň s rostoucí intenzitou toku permeátu J_p klesala rejekce látky. Rejekce látek M1 a M2 byla podobná, z čehož lze usuzovat i na podobnost membrán.

4.2.3 Ternární a vícesložkové směsi

Na základě výsledků předchozích měření byla jako vhodná membrána pro další experimentální část by byla membrána M3.

Tato část experimentů byla zaměřena na studium chování membrány při separaci vícesložkových systémů. Byl studován vliv maltózy v ternárních směsích a vliv ostatních organických látek ve vícesložkové směsi na jejich rejekci, intenzitu toku permeátu J_p v závislosti na koncentraci látky a aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP .

V experimentální části byly uvažovány pouze hraniční koncentrace $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ a $0,6 \text{ mol l}^{-1}$.



Obrázek 38 Porovnání závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci $0,15 \text{ M}$ a $0,6 \text{ M}$ – binární – ternární – vícesložkový roztok

Je-li porovnána intenzita toku permeátu pro binární směs s koncentrací $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ a vícesložkové směsi o stejné koncentraci ethanolu, pak byl pozorován pokles intenzity toku permeátu téměř na úroveň binární směsi ethanolu s koncentrací $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ (viz Obr. 38). Na Obr. 38 je rovněž uvedena závislost pro ternární směs. V ternární směsi byla mimo organickou látku o dané koncentraci také přítomna maltóza, a to v koncentraci 2 g l^{-1} . Rejkece maltózy nabývala stabilních hodnot pro všechny studované systémy, tj. hodnot $98,5 \pm 1,0 \%$. Takto vysoká rejkece maltózy nebyla očekávána. V porovnání s literaturou, kdy byl studován

vícesložkový systém s obsahem ethanolu a sacharidu (glukózy), rejekce sacharidu klesla o téměř 50 % v porovnání s rejekcí ve vícesložkovém systému bez obsahu ethanolu [95].

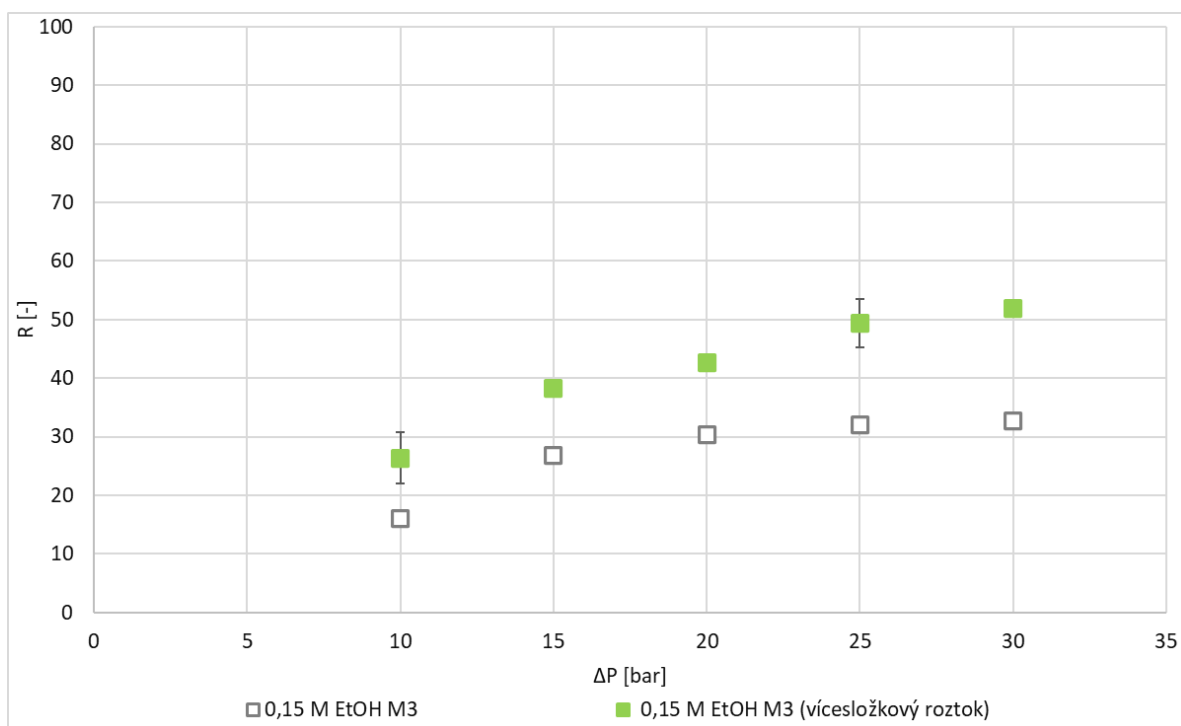
Nicméně, v předchozí práci [91], přítomnost sacharidu, glukózy, vedla ke snížení intenzity toku permeátu. Jsou-li porovnány fyzikálně-chemické parametry dvou zmíněných sacharidů, pak molekula maltózy je disacharidem tvořeným ze dvou jednotek D-glukózy, a tedy molekulová hmotnost maltózy je téměř dvojnásobná. Avšak koncentrace maltózy v systému studovaném v této práci je patrně natolik nízká, že nevede k významnému snížení intenzity toku permeátu J_p studovaných systémů (viz Tabulky 33-34 v Příloze D).

Přítomnost maltózy se významně neprojevila ani na rejekci ethanolu. Rejekce *n*-propanolu a *i*-propanolu byla ovlivněna zejména při nižším aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP . Ve všech případech přidavek maltózy vedl ke zvýšení rejekce látky. Separovaná maltóza zřejmě vytvářela další odpor proti transportu látek membránou, např. ve formě tenké vrstvy na povrchu membrány, která mohla vést ke zvýšené koncentrační polarizaci, avšak to by bylo patrné i ve snížení intenzity toku permeátu J_p .

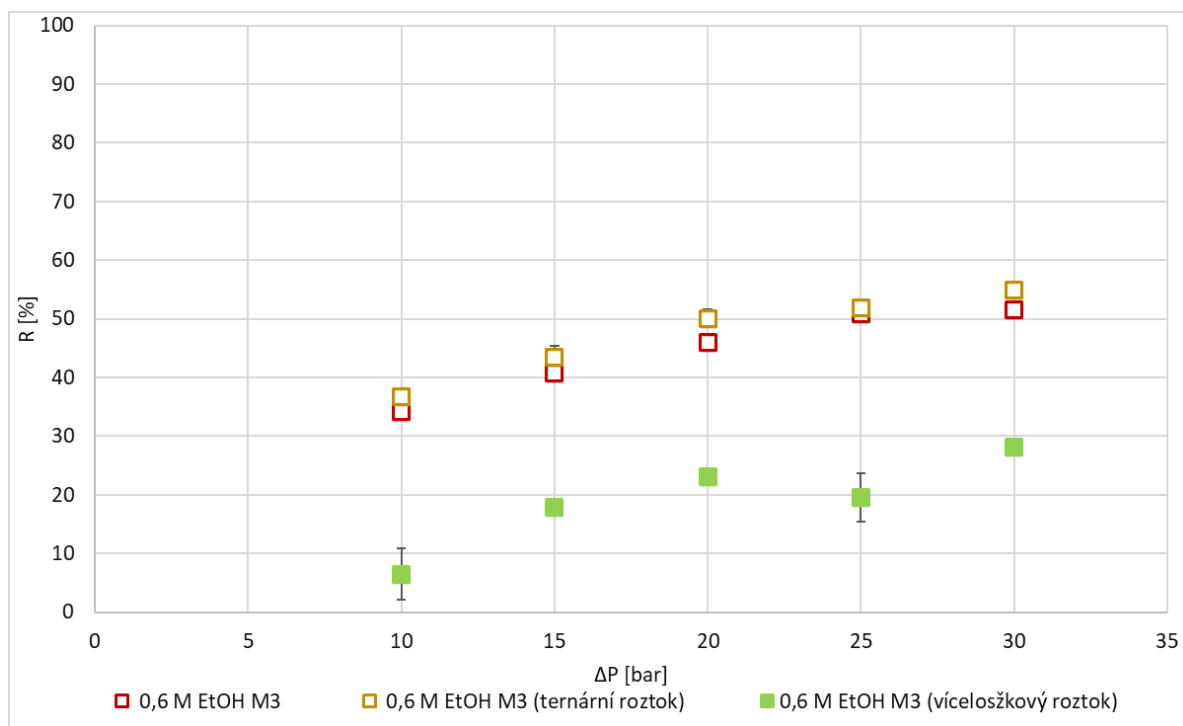
Rejekce látek ve vícesložkových systémech byla významně ovlivněna jejich koncentrací v systému. Se změnou koncentrace látky, bylo pozorováno jiné chování ethanolu oproti dalším alkoholům. V systému o koncentraci organické látky 0,15 mol l⁻¹ byla rejekce ethanolu průměrně o 50 % vyšší. Naopak rejekce *n*-propanolu a *i*-propanolu nebyla výrazně ovlivněna.

Změny rejekce byly pozorovány pro koncentraci organické látky 0,6 mol l⁻¹ (viz Obr. 40, 42, 44). Byl pozorován pokles rejekce všech složek směsi. Nejvíce byla ovlivněna rejekce ethanolu, která poklesla o 58 %. Nejméně byl ovlivněn *i*-propanol, jehož rejekce byla nižší o 19 %.

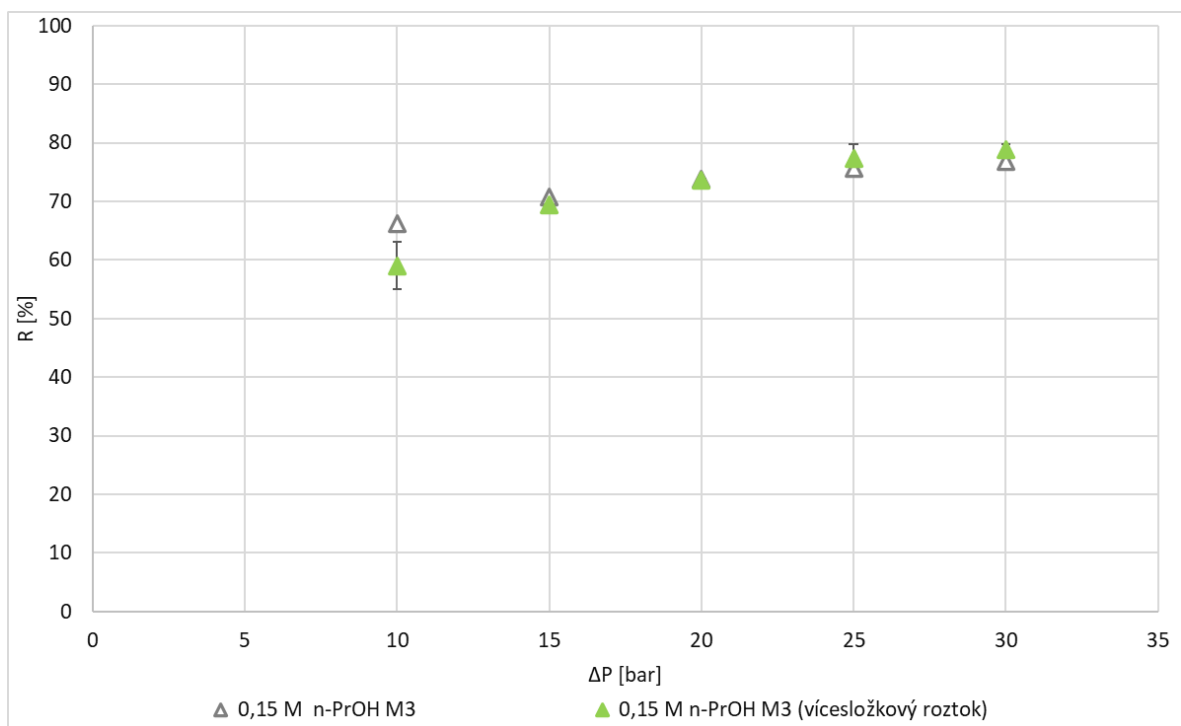
Rejekce alkoholů ve vícesložkovém systému byla pravděpodobně ovlivněna interakcí alkoholů s polyamidovou vrstvou membrány. Dle Idarraga-mora a kol. [148] dochází vlivem alkoholů k narušení vodíkových vazeb vytvořených mezi molekulou vody a membránou. Přičemž je zvětšen volný objem uvnitř polyamidové vrstvy, což má za následek nižší zadrži organických látek.



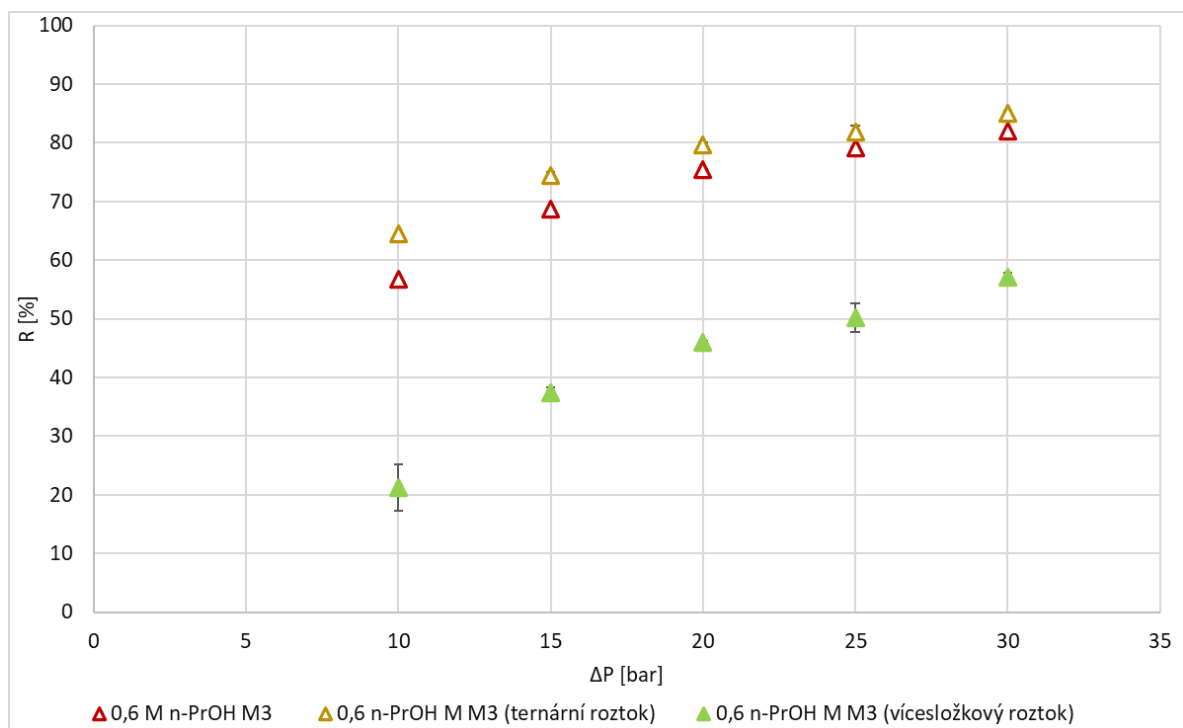
Obrázek 39 Porovnání závislostí rejekce R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,15 M – binární a vícesložkový roztok.



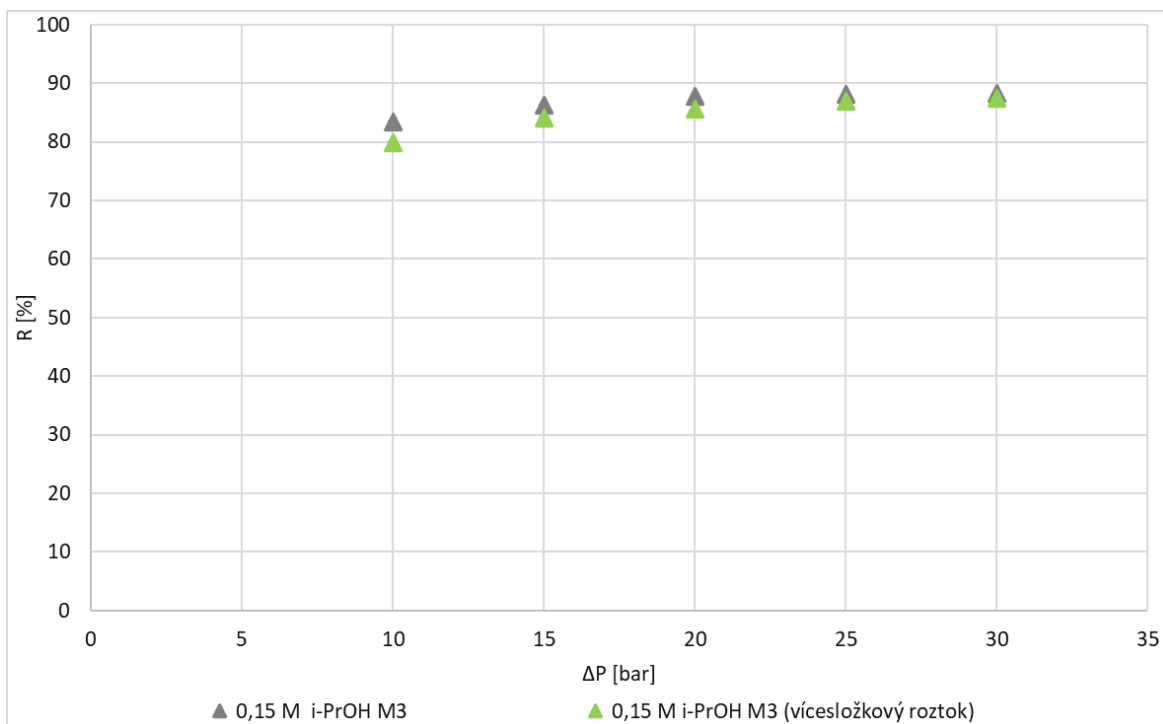
Obrázek 40 Porovnání závislostí rejekce R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok ethanolu o koncentraci 0,6 M – binární – ternární – vícesložkový roztok.



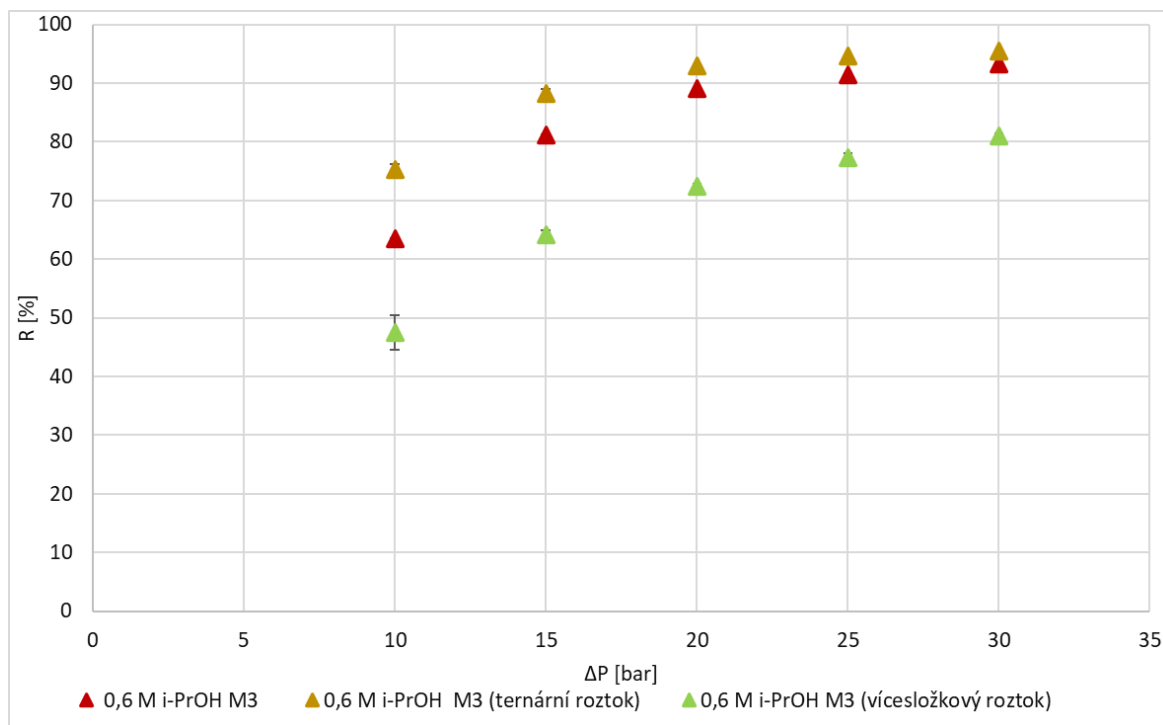
Obrázek 41 Porovnání závislosti rejekce R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok n -propanolu o koncentraci 0,15 M – binární a vícesložkový roztok.



Obrázek 42 Porovnání závislosti rejekce R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok n -propanolu o koncentraci 0,6 M – binární – ternární – vícesložkový roztok.



Obrázek 43 Porovnání závislostí rejekce R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok *i*-propanolu o koncentraci 0,15 M – binární a vícesložkový roztok.

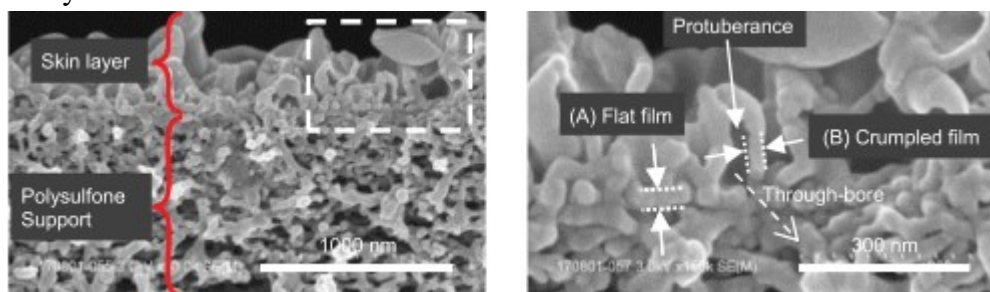


Obrázek 44 Porovnání závislostí rejekce R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok *i*-propanolu o koncentraci 0,6 M – binární – ternární – vícesložkový roztok.

4.2.4 Separace látek z binárních, ternárních a vícesložkových směsí

Separace organických látek s využitím reverzní osmózy je komplexní jev, který nebyl doposud podrobněji zkoumán a objasněn. V posledních letech je diskutována zejména nová koncepce chování polyamidové vrstvy membrány.

Při posuzování aktivní vrstvy RO membrány byla dlouhou dobu předpokládána její neporéznost. S vývojem moderních technologií a dle nejnovějších výzkumů bylo prokázáno, že aktivní vrstva je komplexní a složena z více tvarových prvků. Je uváděna tenká rovná vrstva, zvlněná vrstva polyamidové aktivní vrstvy a výčnělky „*ridge-and-valley*“ struktury (protuberance). Bylo prokázáno, že protuberance jsou často duté a ústící do polysulfonové vrstvy nebo jsou umístěny na tenké rovné vrstvě. Podrobněji na Obrázku 45 [149]. V případě ESPA2 membrány bylo pozorováno časté propojení dutých výčnělků přímo s polysulfonou vrstvou. Tento typ aktivní vrstvy je indikován jako vhodný k dosažení vyšších intenzit toku permeátu, neboť je zde snížen odpor toku na rozhraní dvou vrstev. Song a kol. [150] se zabývali modelováním těchto nanoprostorů vytvořených v aktivní vrstvě a jejich vlivu na transport rozpouštědla. Důležitým parametrem vycházející ze studie je jejich umístění ve struktuře. Pouze v případě jejich přímé návaznosti na polysulfonovou vrstvu bylo pozorováno zvýšení permeability.



Obrázek 45 FE-SEM zobrazení průřezu M2 membránou

Přítomností dutin v aktivní vrstvě indikuje transport organické látky RO membránou není řízen pouze difuzí, ale i konvekcí.

Mimo makroměřítko (výskyt dutin v protuberancích) je diskutována vnitřní struktura polyamidové vrstvy. Jedná se především o identifikaci velikosti nanopórů a struktur v aktivní vrstvě a také o studium jejich vlivu na predikci rejeckce látek s využitím molekulární dynamiky. Molekulární dynamika (MD) se zabývá sledováním a popisem vývoje systému složeného z určitého objemu molekul a v reálném čase [151].

S využitím MD bylo zjištěno následující:

- Aktivní vrstvu membrány si lze představit jako porézní médium s velikostí póru na úrovni molekul. V takto popsané struktuře se vyskytují kanály s různou délkou a šířkou či dutiny [152].
- Molekuly vody při transportu membránou vykazovaly chování nikoliv jednotlivých molekul, ale spíše jako klastry molekul [153].
- Množství vody v polyamidové vrstvě bylo odhadnuto na 24,1 wt.% [154].
- Transport molekul vody je ovlivněn množstvím karboxylových a aminových skupin ve struktuře, přičemž tyto skupiny zpomalují transport vody aktivní vrstvou [150].
- Uplatnění interakcí mezi molekulou látky, molekulou vody a chemickou strukturou polymeru [152].

Mechanismus separace na základě MD tedy předpokládá, že molekula alkoholu v roztoku je obklopena molekulami vody, která tvoří hydratační obal alkoholu.

Míra interakcí mezi alkoholem a vodou pro nenabitě organické látky dosahovala násobně nižších hodnot v porovnání se sodným kationtem. Lze tedy usuzovat, že molekuly vody nebudou vázány na alkoholy po celou dobu transportu látky membránou. Je-li porovnán ethanol a *i*-propanol, pak *i*-propanol je náchylnější ke ztrátě molekul vody [152].

Měl by proto být uvažován také vliv interakcí látky s polymerem. Nicméně tyto vazby jsou omezovány a potlačovány přítomností dalších molekul v systému. Bylo uvedeno, že ztráta molekul vody při vstupu látky do aktivní vrstvy membrány byla kompenzována tvorbou vodíkových můstků mezi látkou a polymerem [155].

Výsledkem chování systému je různá rejekce látek. Obecně lze tedy shrnout, že transport ethanolu a *i*-propanolu je ovlivněn velikostí molekuly v nehydratovaném stavu, mírou „pórovitosti“ aktivní vrstvy na molekulární úrovni, interakcemi látky s rozpouštědlem a polymerem [152].

Z výše uvedeného je zřejmá komplexita problému. V současné době je tento typ výzkumu na počátku a jeho základním pilířem je pochopení struktury RO membrány tak, aby byl navržena model odpovídající a popisující reálné případy separace.

4.3 VLIV FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH PARAMETRŮ NA SEPARACI BINÁRNÍCH SMĚSÍ

Proces separace roztoků organických látek s využitím reverzní osmózy je komplexním dějem, závislejícím na mnoha parametrech. Pro bližší pochopení tohoto procesu bylo identifikováno několik skupin fyzikálně-chemických parametrů [33, 37], které lze je rozdělit do tří skupin:

- Molekulární deskriptory – molekulová hmotnost, šířka molekuly, poloměr molekuly aj.
- Charakteristika membrány – rejekce solí, kontaktní úhel, MWCO aj.
- Provozní podmínky – pH, tlak, teplota aj.

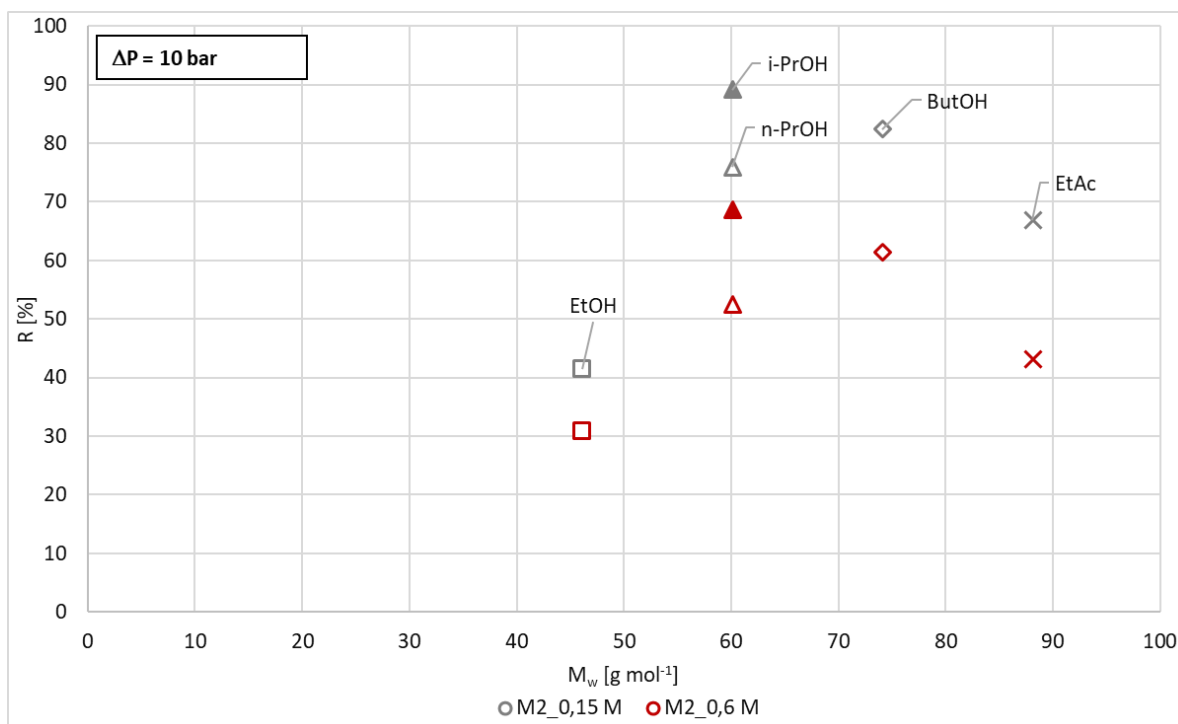
Následující kapitola je věnována zejména vlastnostem vybraných látek uvedených v Tabulce 10 a diskusi jejich vlivu na průběh separace.

Tabulka 10 Molekulární deskriptory [43, 59, 60, 156, 157]

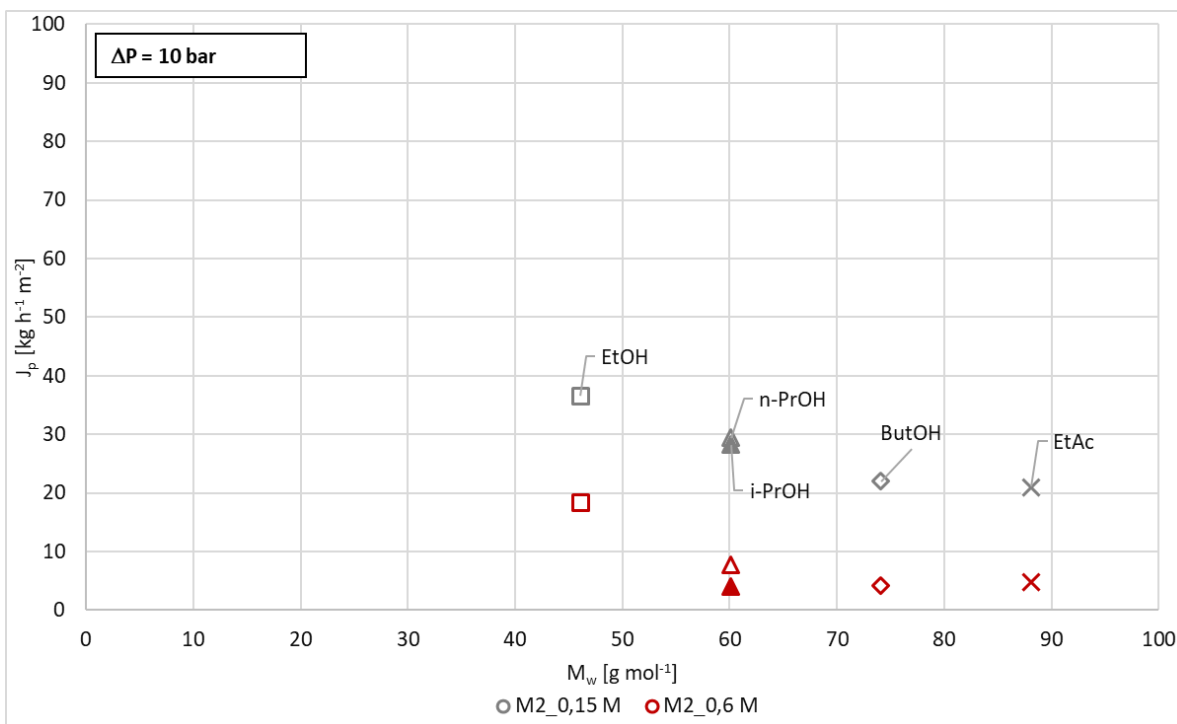
Chemická látka	Molekulová hmotnost	Geometrické vlastnosti			Lipofilita molekuly	Efekt substituentů	
	M _w	R _s	W	N _H	log K _{ow}	σ*	E _s
	[g mol ⁻¹]	[Å]	[Å]	[Å]	[-]	[-]	[-]
EtOH	46,1	1,98	1,99	22,94	-0,24	-0,100	-0,07
<i>n</i> -PrOH	60,1	2,13	2,05	22,99	0,42	-0,115	-0,36
<i>i</i> -PrOH	60,1	2,16	2,34	31,10	0,12	-0,190	-0,70
ButOH	74,1	2,41	2,0	28,4	0,96	-0,130	-0,39
EtAc	88,1	2,14	2,2	-	0,93	0	-

4.3.1 Vliv koncentrace látky, aplikovaného tlakového rozdílu ΔP a membrány

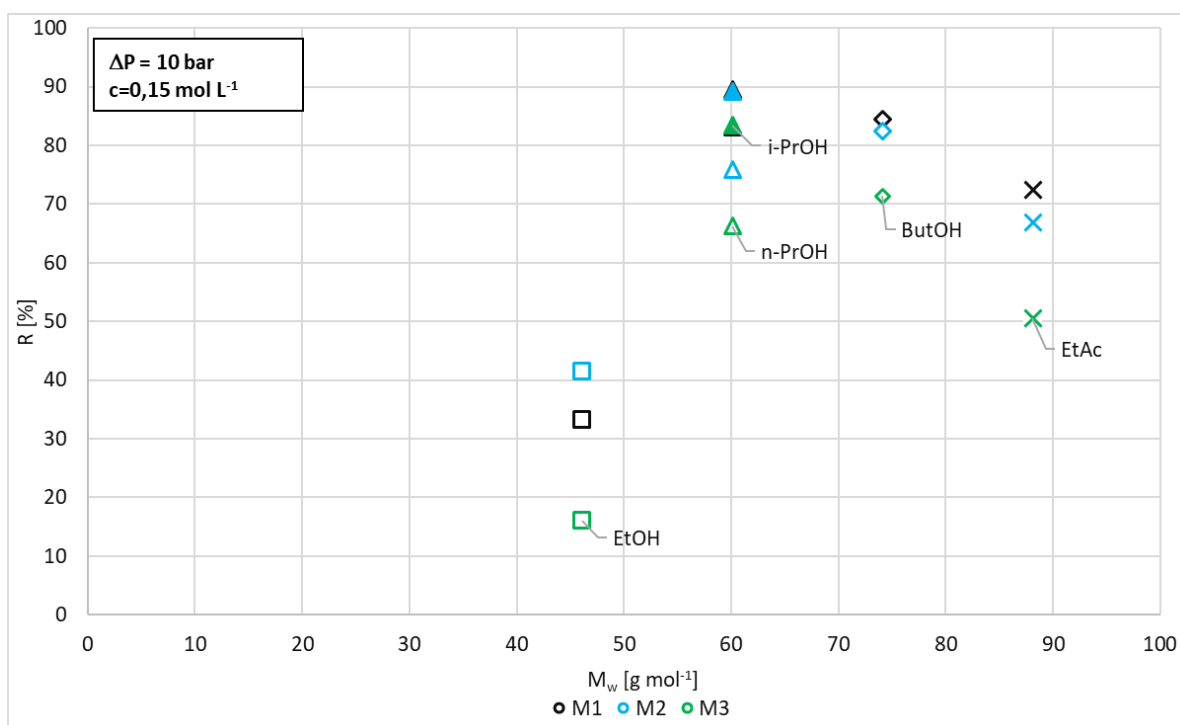
Vliv jednotlivých fyzikálně-chemických parametrů na průběh separace byl studován pro různé koncentrace látky (Obr. 46 a 47), typ studované membrány (Obr. 48 a 49) a aplikovaný tlakový rozdíl ΔP (Obr. 50 a 51). Je zřejmé, že oba výkonnostní parametry separace jsou závislé na výše uvedených veličinách. Nicméně vlastní separaci zásadním způsobem neovlivňují. Z tohoto důvodu byla zvolena pro další vyhodnocení koncentrace látky $0,15 \text{ mol l}^{-1}$, aplikovaný tlakový rozdíl 10 bar a membrána M3.



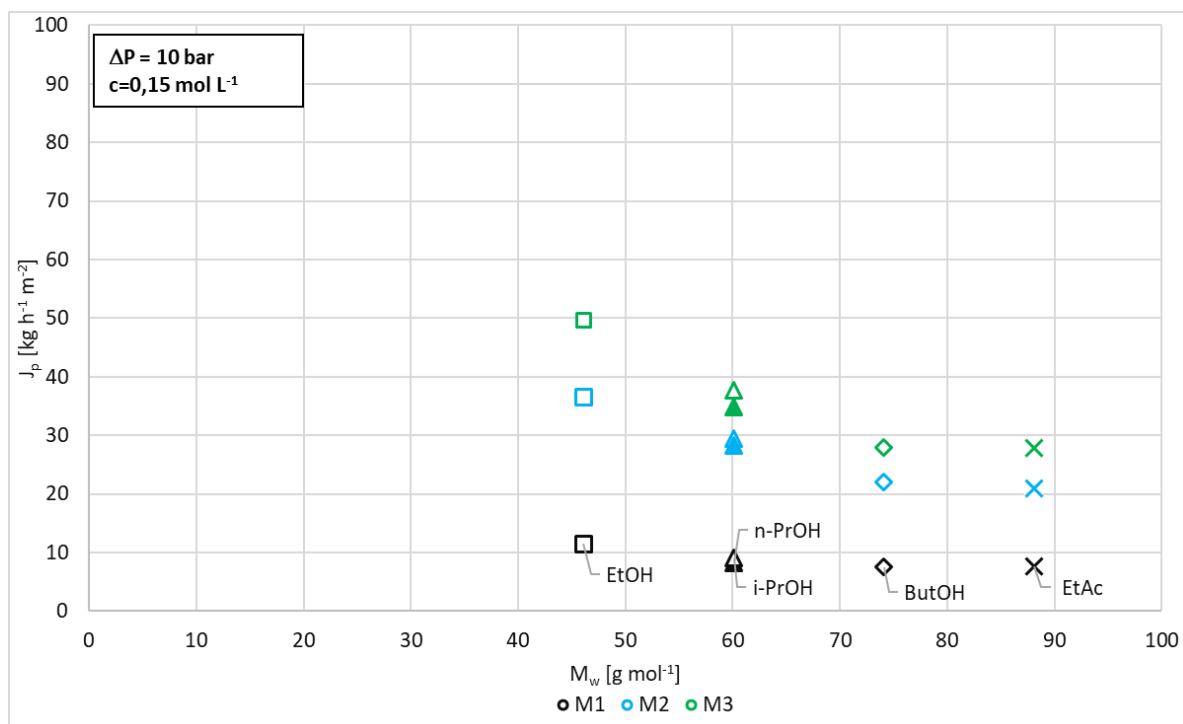
Obrázek 46 Vliv koncentrace látky na pozorované trendy závislosti rejekce R na molekulární hmotnosti látky M_w .



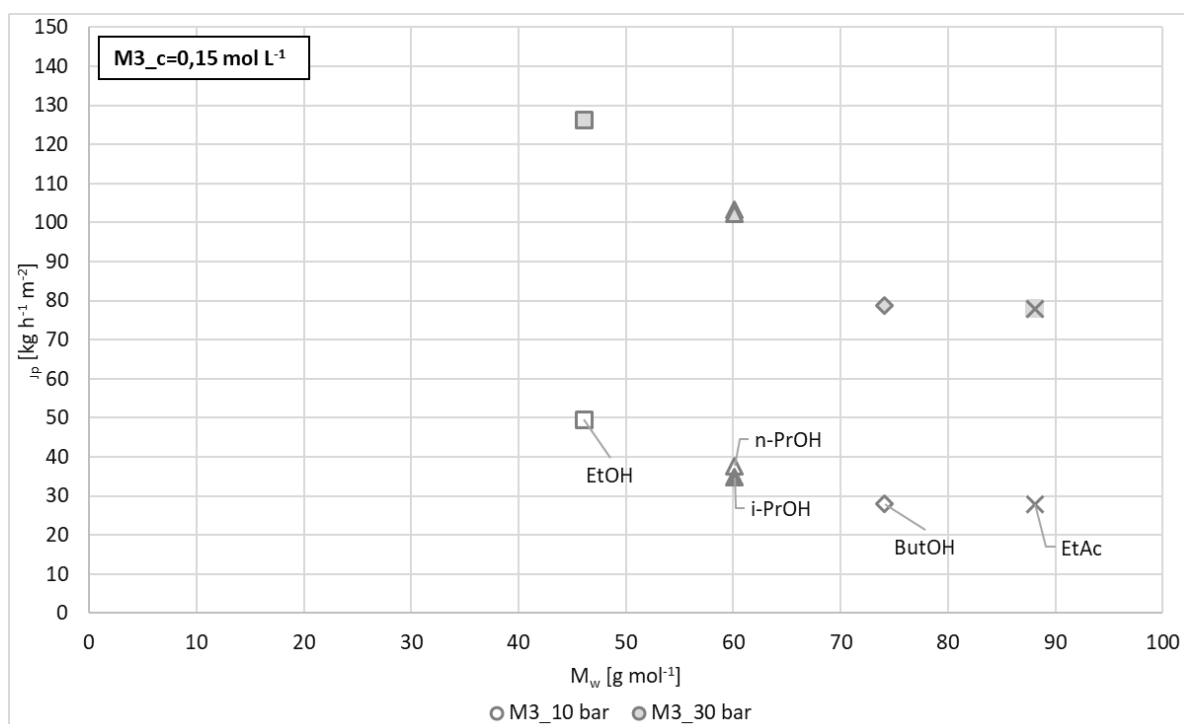
Obrázek 47 Vliv koncentrace látky na pozorované trendy závislosti intenzity toku permeátu J_p na molekulární hmotnosti látky M_w .



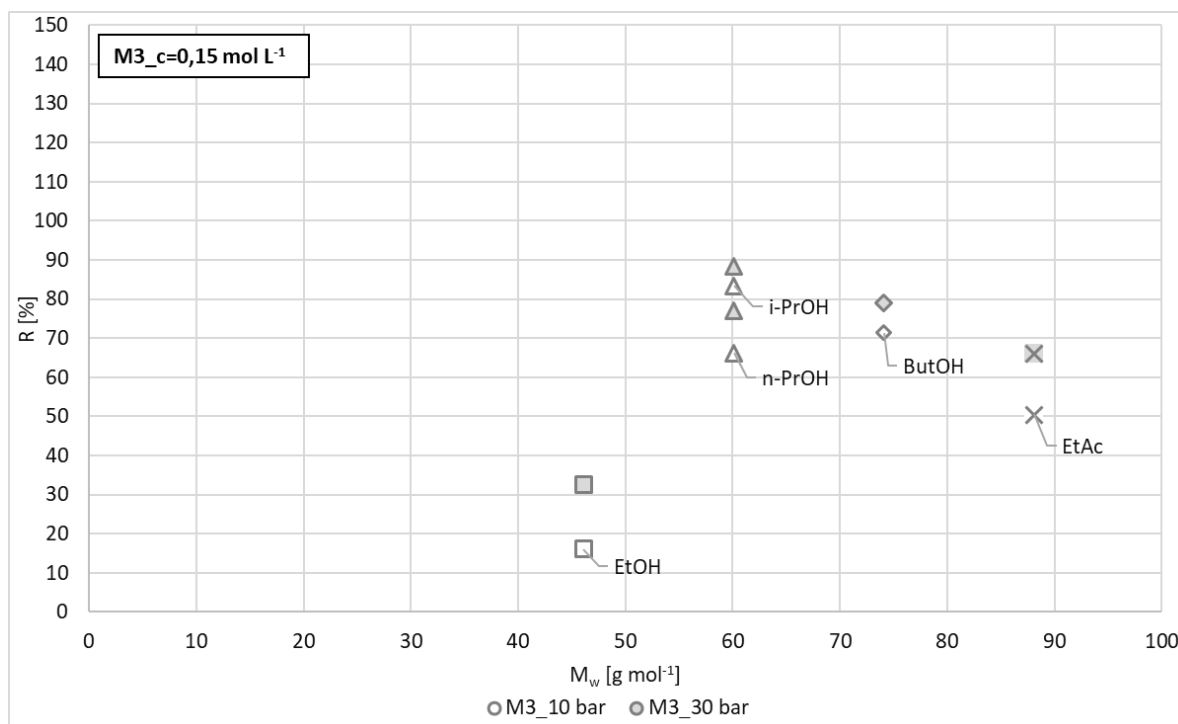
Obrázek 48 Vliv typu membrány na pozorované trendy závislosti rejekce R na molekulární hmotnosti látky M_w .



Obrázek 49 Vliv typu membrány na pozorované trendy závislosti intenzity toku permeátu J_p na molekulární hmotnosti látky M_w .



Obrázek 50 Vliv aplikovaného tlakového rozdílu ΔP na pozorované trendy závislosti intenzity toku permeátu J_p na molekulární hmotnosti látky M_w .

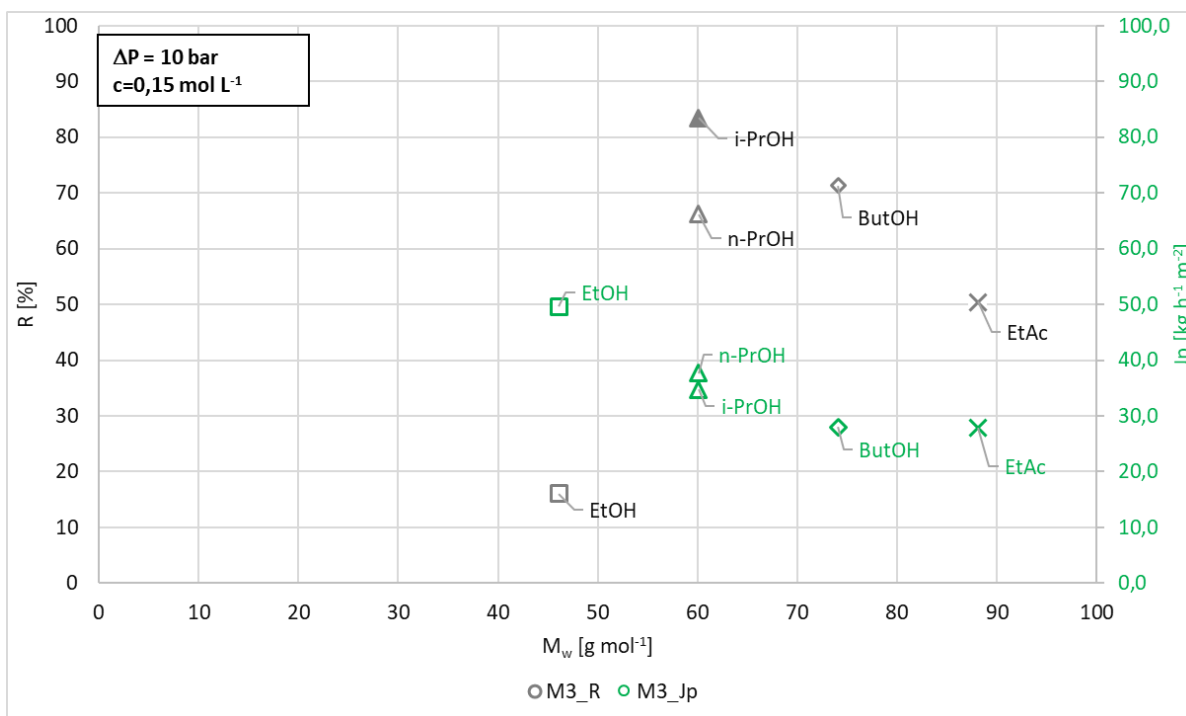


Obrázek 51 Vliv aplikovaného tlakového rozdílu ΔP na pozorované trendy závislosti rejekce R na molekulární hmotnosti látky M_w .

4.3.2 Vliv molekulové hmotnosti látky

Molekulová hmotnost látky je pravděpodobně nejčastějším zmiňovaným parametrem ve vztahu k rejekci látek, zejména z důvodu snadné dostupnosti a také uvažovaného mechanismu separace. Obvykle je předpokládána lineární závislost retence nenabitě organické látky s rostoucí molekulovou hmotností [33, 158]. Nicméně, byly také zaznamenány výjimky, např. pro benzyl alkohol [93]. Z Obr. 52 je patrná nelineární závislost nárůstu rejekce s rostoucí molekulovou hmotností látky. I přesto, že *i*-propanol má totožnou molekulovou hmotnost jako *n*-propanol, pozorovaná rejekce látky byla vyšší, což je pravděpodobně způsobeno nelinearitou alkylového řetězce.

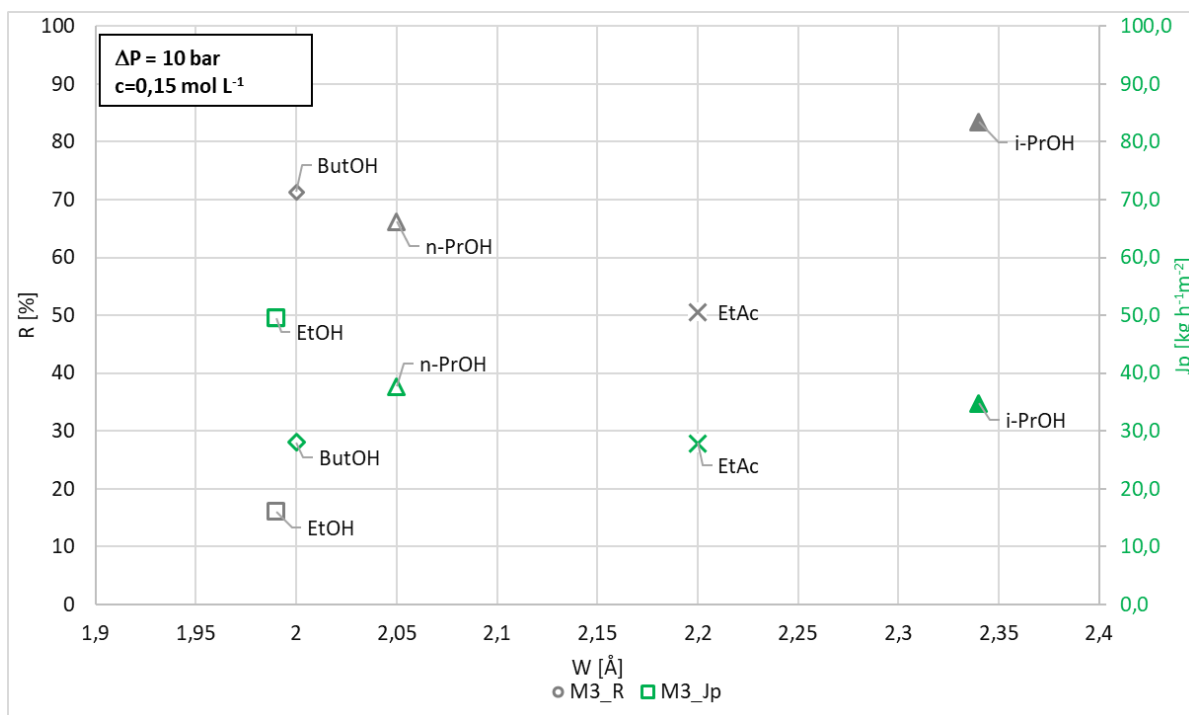
V případě intenzity toku permeátu J_p byl s rostoucí molekulovou hmotností u studovaných látek zaznamenán mírný pokles intenzity toku permeátu.



Obrázek 52 Závislost výkonnostních parametrů na molekulové hmotnosti M_w studovaných látek

4.3.3 Vliv šířky molekuly W

Dalším z často diskutovaných parametrů je šířka molekuly W . Intuitivně by bylo možno předpokládat, že molekula butanolu bude dosahovat nejvyšších hodnot díky délce alkylového řetězce. Nicméně jako molekula s největší molekulovou šířkou byl určen *i*-propanol (viz Obr. 53).



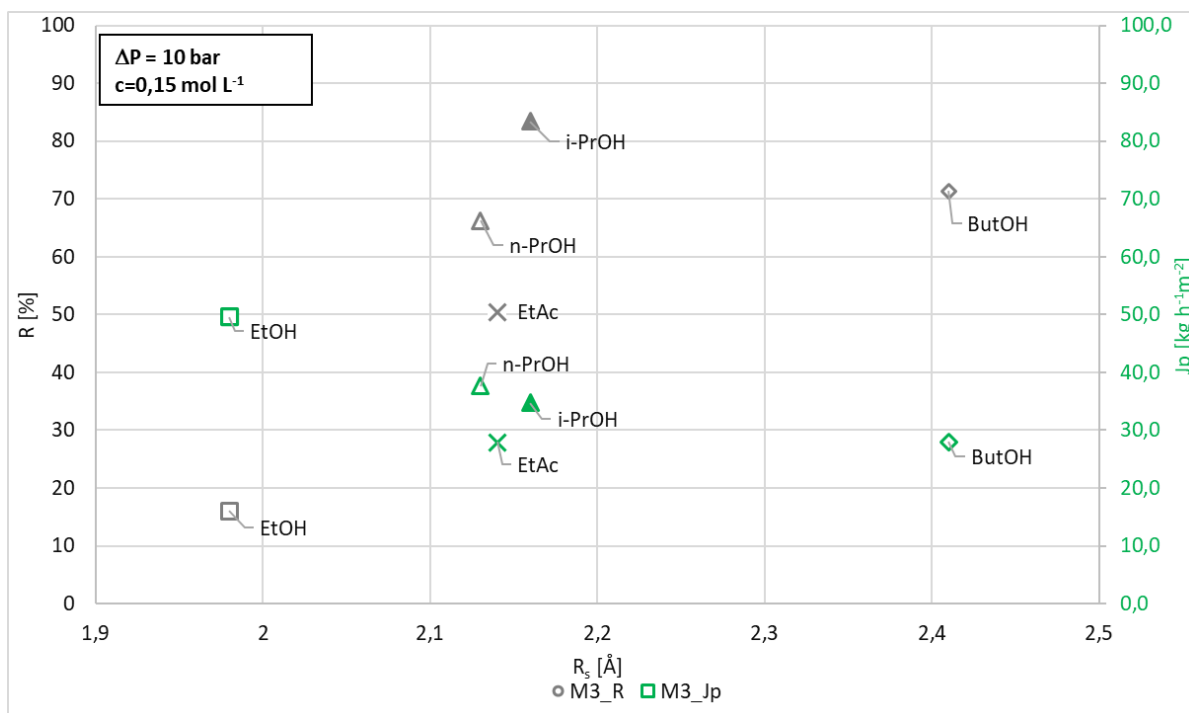
Obrázek 53 Závislost výkonnostních parametrů na šířce molekuly W studovaných látek

4.3.4 Vliv Stokesova poloměru molekuly R_s

Stokesův poloměr molekuly R_s lze vyjádřit jako hydrodynamický poloměr koule opsané molekule. Pro stanovení Stokesova poloměru je nejčastěji využívána Einsteinova-Stokesova rovnice, jež v sobě zahrnuje viskozitu rozpouštědla a difuzní koeficient [37].

Na Obr. 54 je patrná nelineární závislost rejekce na Stokesově poloměru molekuly bez specifického trendu této závislosti.

V případě intenzity toku permeátu bylo pro látky s blízkou hodnotou Stokesova poloměru molekuly R_s dosaženo podobných hodnot intenzit toku permeátu. V tomto případě lze pozorovat lineární trend poklesu intenzity toku permeátu s rostoucí hodnotou Stokesova poloměru molekuly.

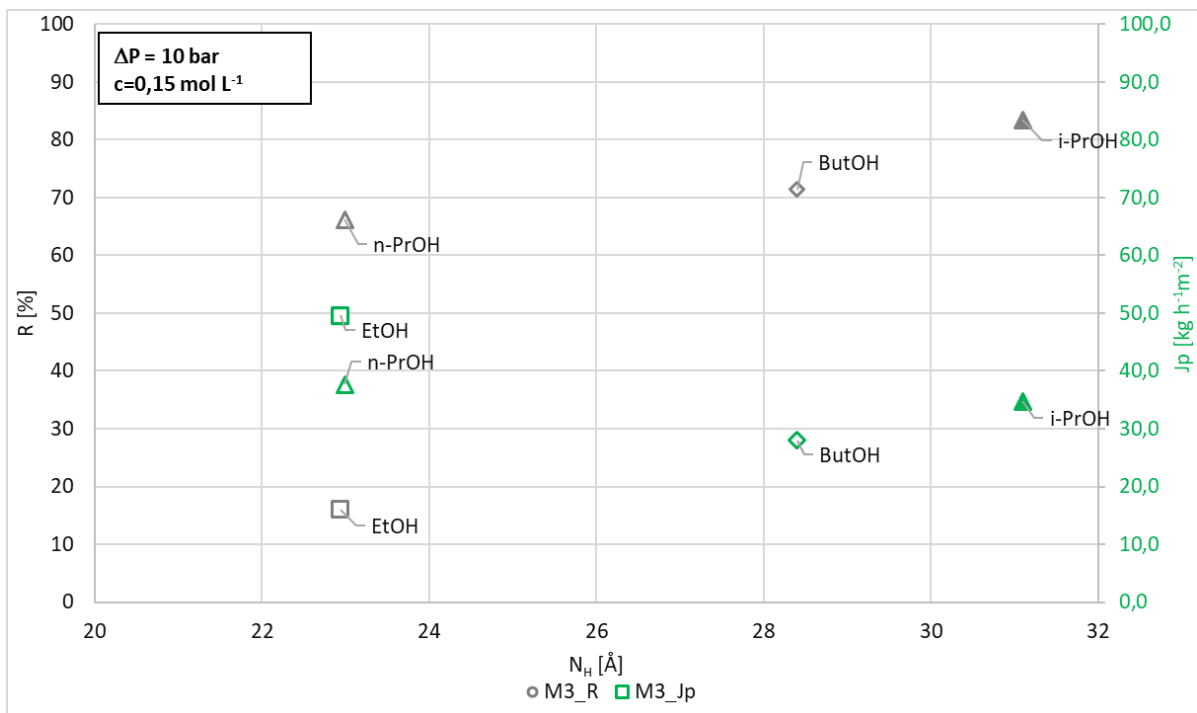


Obrázek 54 Závislost výkonnostních parametrů na Stokesově poloměru R_s studovaných látek

4.3.5 Vliv velikosti hydratačního obalu molekuly

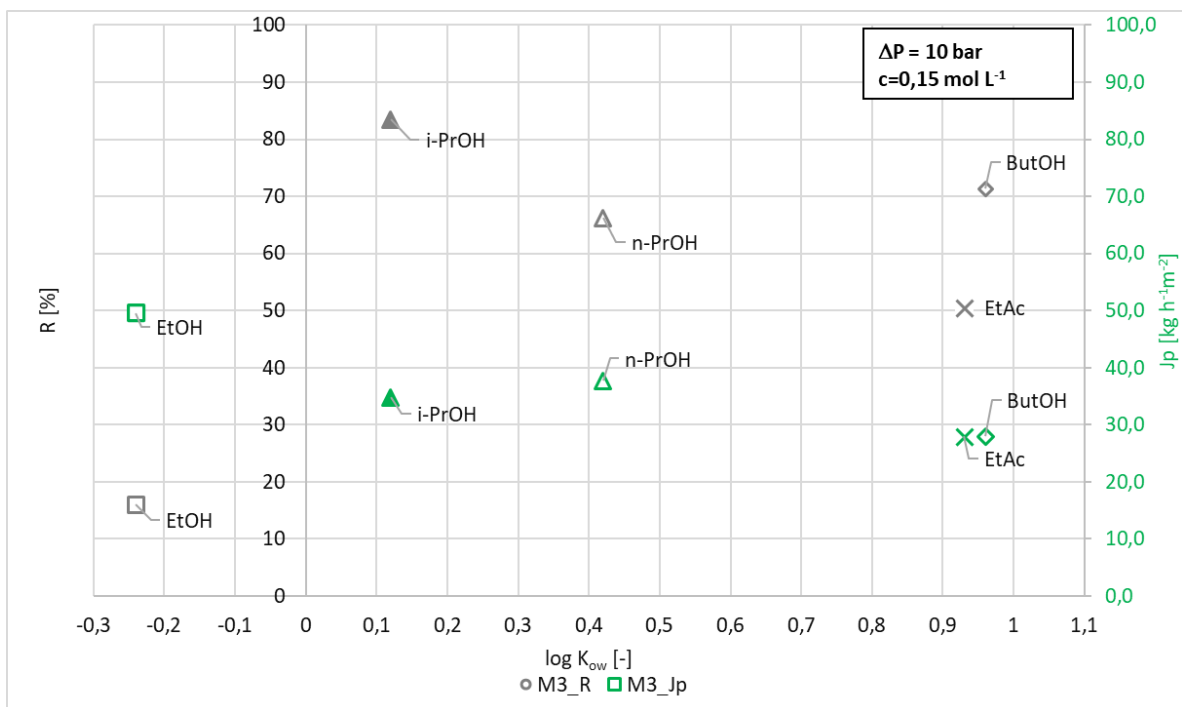
Organická látka se ve vodném roztoku nevyskytuje jako individuální molekula, ale dochází k interakcím s molekulami vody a vytvoření hydratační obal [158]. Na tvorbě hydratačního obalu alkoholu se podílí různé typy interakcí, přičemž jeho velikost je závislá na schopnosti tvorby vodíkových můstků s molekulami vody. V závislosti na míře těchto interakcí byl tvar hydratačního obalu také popsán jako neuspořádaná struktura klatrátového typu [159].

Dle Braekena [160] je permeabilita hydrofilních látek, jež přirozeně vykazují vyšší afinitu k molekulám vody nižší, a to s ohledem na schopnost tvorby většího hydratačního obalu nežli látky hydrofobní. Tato hypotéza však nebyla potvrzena. Naopak látky méně hydrofilní dosahovaly vyšší rejekce a nižších hodnot intenzit toku permeátu (viz Obr. 55).



Obrázek 55 Závislost výkonostních parametrů na velikosti solvatačního obalu molekuly N_H studovaných látek

4.3.6 Vliv lipofily látky

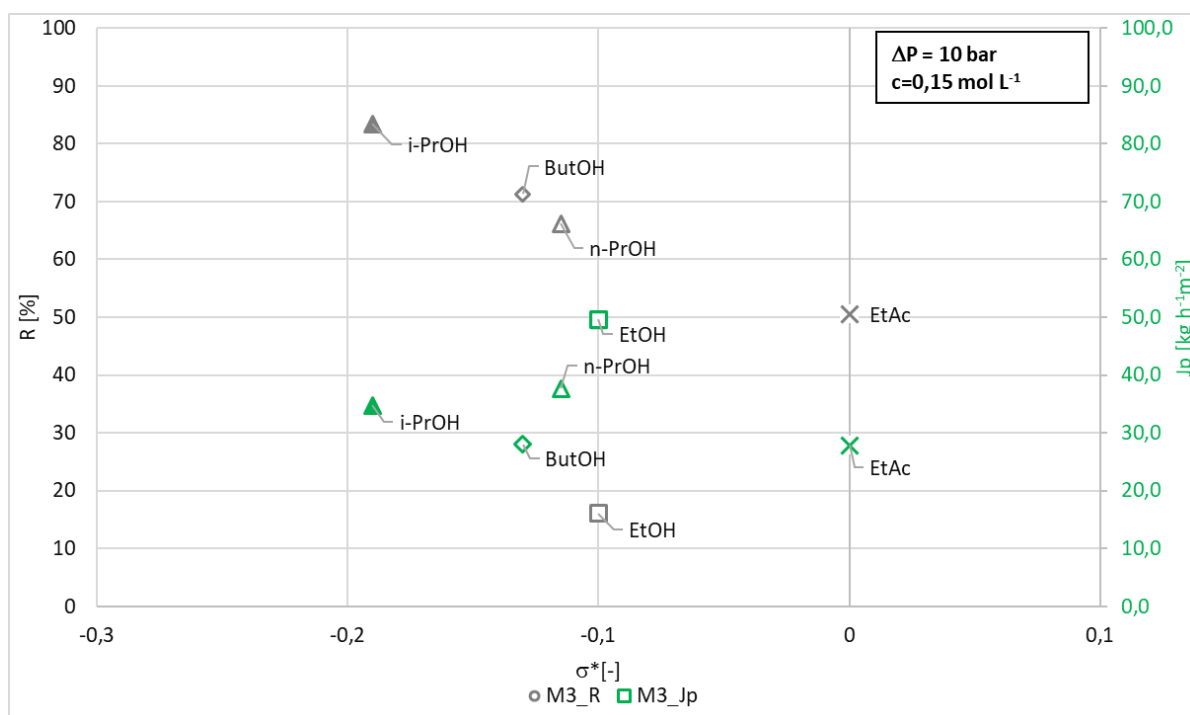


Obrázek 56 Závislost výkonostních parametrů na rozdělovacím koeficientu n -oktanol/voda $\log K_{O/W}$ studovaných látek

Rozdělovací koeficient *n*-oktanol/voda $\log K_{O/W}$ nabývá hodnot v rozmezí -3 až 7, přičemž negativních hodnot dosahují látky vysoce hydrofilní [161]. Studované látky vykazovaly zvýšení rozdělovacího koeficientu se zvyšující se molekulovou hmotností látky. Ze závislosti rejekce na zmíněném parametru nebylo potvrzeno, že se zvyšujícím se rozdělovacím koeficientem roste i rejekce látky. Pokud budou uvažovány pouze alkoholy, lze je rozdělit do dvou skupin, a to vysoce hydrofilní ($\log K_{O/W} < 0$) a méně hydrofilní ($\log K_{O/W} > 0$). Mezi vysoce hydrofilní byl zařazen ethanol a ostatní alkoholy lze uvažovat jako méně hydrofilní. Je také patrné zvýšení rozdělovacího koeficientu s rostoucím alkylovým řetězcem. Membrána ESPA 2 byla také testována pro separaci těkavých organických látek z podzemních vod [162]. Závislost pozorovaných rejekcí látek na hodnotě rozdělovacího koeficientu byla v tomto případě analogická.

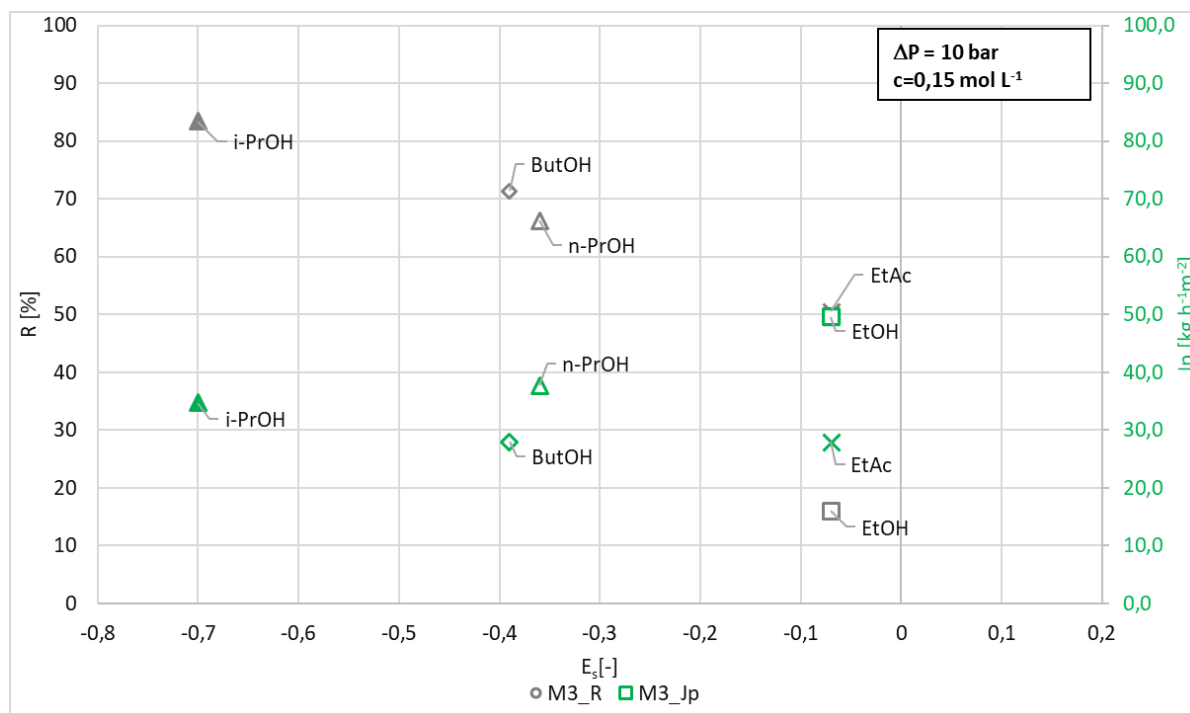
4.3.7 Vliv substituentů vyjádřených taftovými parametry σ^* a E_s

Taftovými parametry lze specifikovat míru reaktivity jednotlivých látek v systému. Pro oba parametry je patrné, že s klesajícími hodnotami obou parametrů rostla rejekce alkoholů.



Obrázek 57 Závislost rejekce R na Taftově parametru σ^* studovaných látek

V případě parametru E_s , jež popisuje sférický vliv substituentů na reaktivitu látky je patrný negativní vliv tvaru molekuly, resp. rozvětvenosti alkylového řetězce *i*-propanolu na rejekci látek. I přesto, že molekula ethylacetátu dosahovala stejných hodnot jako ethanol, její pozorovaná rejekce byla vyšší. Tuto skutečnost lze odůvodnit přítomností jiné funkční skupiny a také velikosti molekuly, která je mnohem větší nežli molekula ethanolu.



Obrázek 58 Závislost intenzity toku permeátu J_p na sférickém parametru substituentů E_s studovaných látek

Pro výše zmíněné parametry nebyla nalezena uspokojivá korelace mezi jednotlivým parametrem a rejekcí látky, která by zahrnovala i ethylacetát jako zástupce látky s jinou funkční skupinou. Jestliže jsou uvažovány pouze alkoholy s lineárním alkylovým řetězcem, pak nejvhodnějšími parametry jsou parametry popisující geometrii molekuly.

V případě intenzity toku permeátu byla stanovena jako vhodný parametr molekulová hmotnost látky M_w .

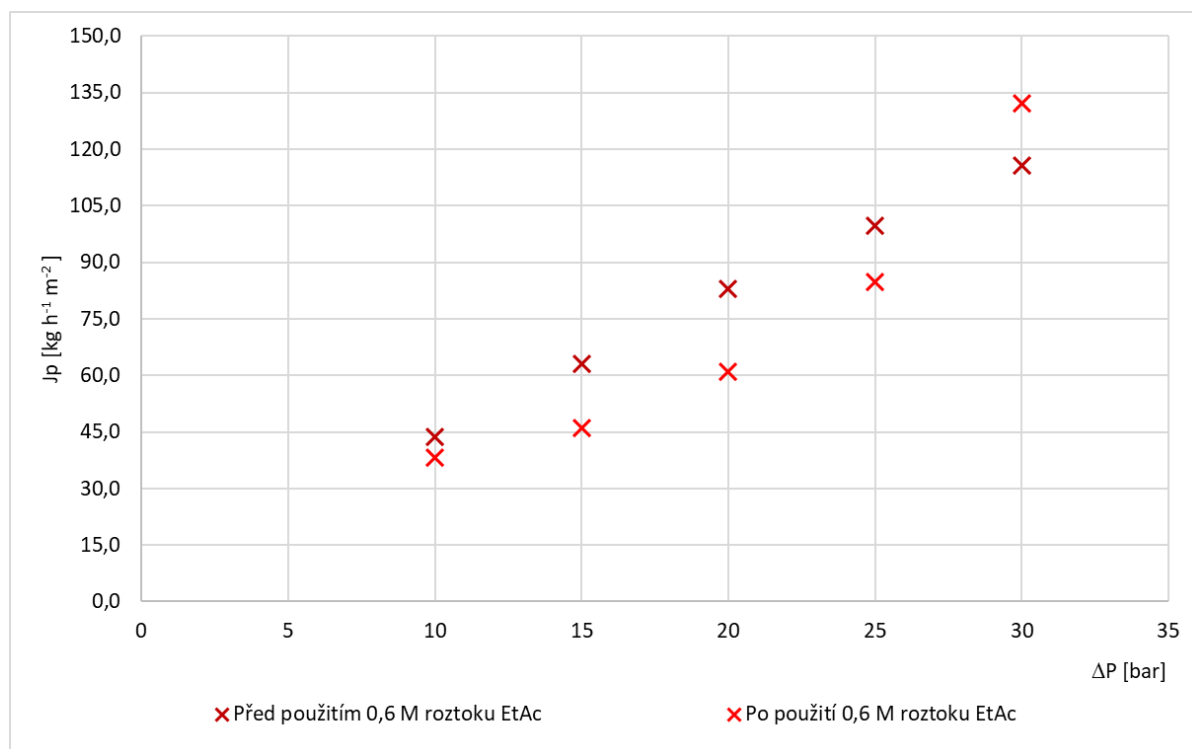
Zejména mechanismus rejekce látek nelze jednoduše posuzovat jako proces závislý na jednom parametru. Agenson a kol. [46] našli korelaci mezi rejekcí a třemi parametry: molekulovou šířkou, délkou a rozdělovacím koeficientem *n*-oktanol/voda, kdy pro látky s vyšším rozdělovacím koeficientem a větší molekulární délkou a šířkou byla pozorována vyšší rejekce. Tuto korelaci lze pozorovat i pro studované látky.

4.4 STABILITA MEMBRÁNY V ROZTOCÍCH

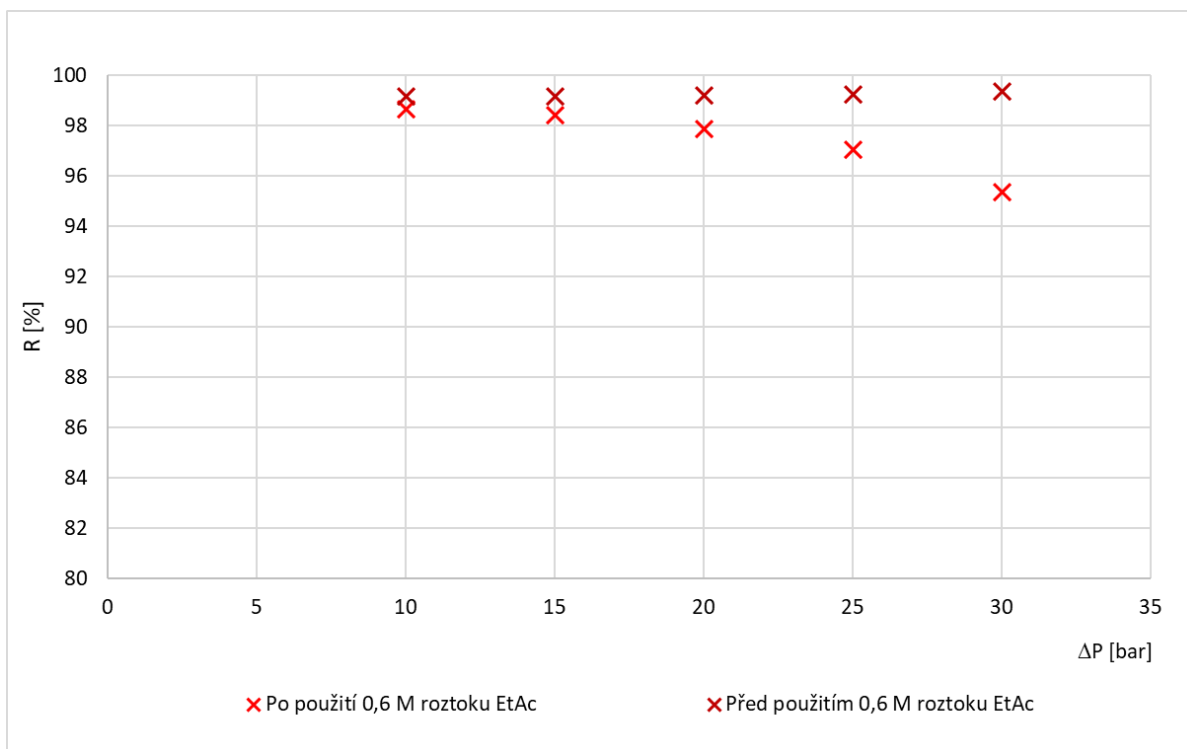
Při výběru studovaných roztoků byl kromě základních alkoholů zvolen i ethylacetát, který je součástí mnoha nápojů, zejména se podílí na výrazném aroma piva.

Na základě zkušeností s touto látkou a ze znalosti předchozích studií nebyl zaznamenán významný vliv této látky na membránu. Nicméně po vystavení membrány M2 roztoku 0,6 mol l⁻¹ ethylacetátu byly naměřeny jiné výkonnostní charakteristiky membrány. Byl pozorován pokles intenzity toku permeátu J_p pro demineralizovanou vodu, konvexní tvar závislosti intenzity toku permeátu J_p pro roztok chloridu sodného o koncentraci 1,5 g l⁻¹ a pokles rejekce chloridu sodného při vyšším aplikovaném tlaku (viz Obr. 59-60).

Je zřejmé, že membrána byla tímto roztokem porušena (předpokládané poškození chemické struktury). Vzorky tří typů plochých membrán (M2, M3 a modifikovaná verze M3) byly poskytnuty ke zkoumání firmou Hydranautics – A Nitto Group Company (USA). Tato část výzkumu byla realizována ve spolupráci s Universitě de Rennes 1 (prof. Anthony Szymczyk).

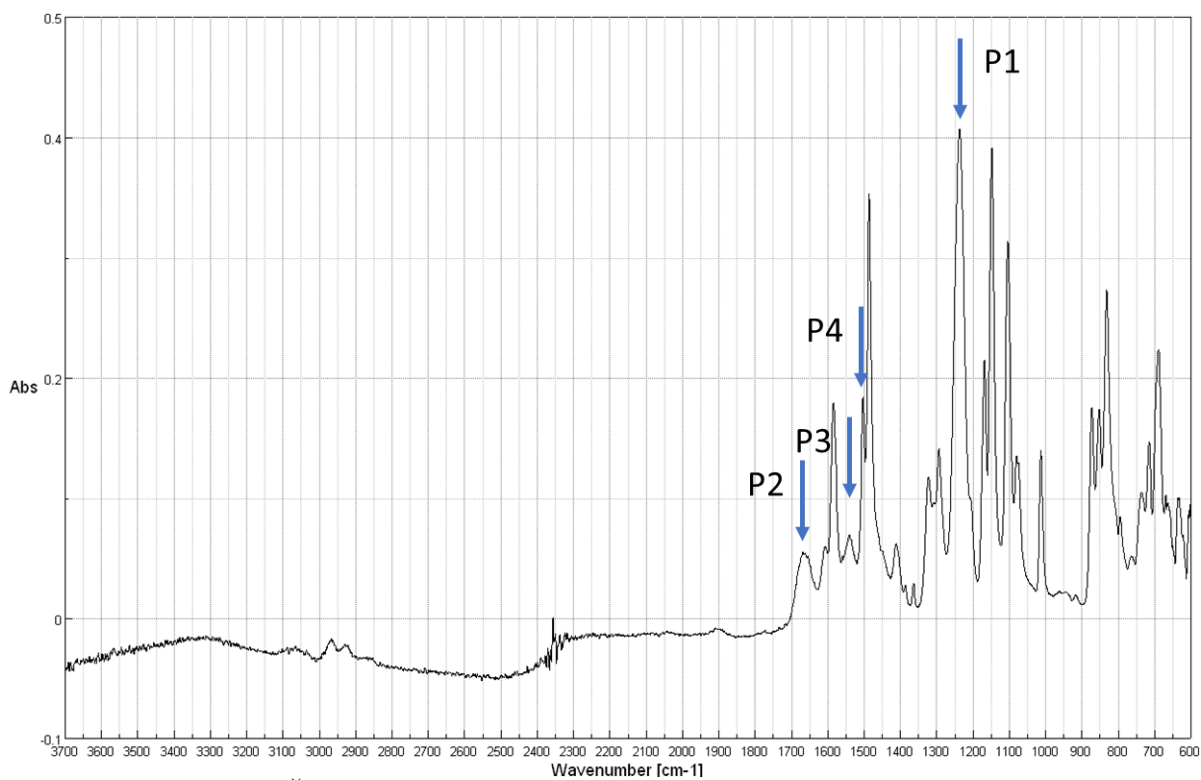


Obrázek 59 Závislost intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok 1,5 g l⁻¹ roztoku NaCl



Obrázek 60 Závislost rejekce chloridu sodného R_{NaCl} na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro roztok $1,5 \text{ g l}^{-1}$ roztoku NaCl

4.4.1 IČ-FTIR spektroskopie



Obrázek 61 Ukázka IČ-FTIR spektra membrány M2

Na Obr. 61 je znázorněn příklad IČ-FTIR spektra membrány M2. Jedná se o spektrum charakteristické pro reverzně osmotické membrány.

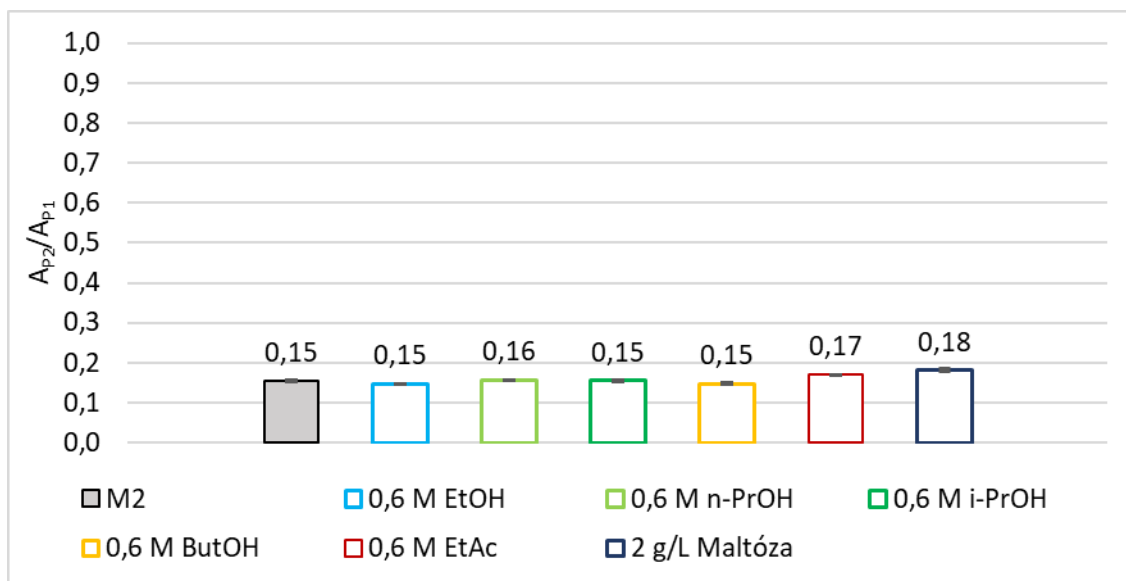
Tabulka 11 Identifikace hlavních absorpčních pásů v IČ spektru a jejich vlnových délek

	Vlnová délka [cm^{-1}]	Vybrané absorpční pásy v IČ spektru [164]
P1	1237,11	Polysulfon (podpůrná vrstva): C-O-C asymetrická valenční vibrace aryl-O-aryl skupiny
P2	1668,12	Polyamid (aktivní vrstva): Amidová vazba I (C=O valeční vibrace (hlavní přispívateľ); C-N valeční vibrace, C-C-N deformační vibrace v sekundární amidové vazbě)
P3	1540,36	Polyamid (aktivní vrstva): Amidová vazba II (N-H rovinná deformační a N-C valenční vibrace -CO-NH- skupiny)
P4	1503,24	Polysulfon (podpůrná vrstva): Rovinná valenční vibrace aromatického kruhu

Jak již bylo uvedeno, bylo předpokládáno poškození chemické struktury polyamidové vrstvy membrány. Toto poškození lze specifikovat pávě stanovením IČ-FTIR spektra před a po vystavení membrány degradačnímu roztoku. Pokud dojde k poškození chemické struktury, míru poškození lze určit z porovnání plochy vybraných absorpčních pásů (Tabulka 11), jenž odpovídají vybraným vazbám, které jsou náchylné k degradaci

Jako degradační roztoky byly vybrány studované binární směsi o koncentraci organické látky $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ a v případě maltózy 2 g l^{-1} . Byla porovnáována IČ spektra membrány, která byla pouze promyta demineralizovanou vodou s IČ spektry membrán, které byly vystaveny degradačním roztokům. Pro oba typy vzorků jsou patrné jisté fluktuace, zejména pro poměr P2/P1, P3/P1. Nicméně tyto fluktuace byly vyhodnoceny jako zanedbatelné také vzhledem k povaze vzorku (viz Tabulky 35 a 36 v Příloze E).

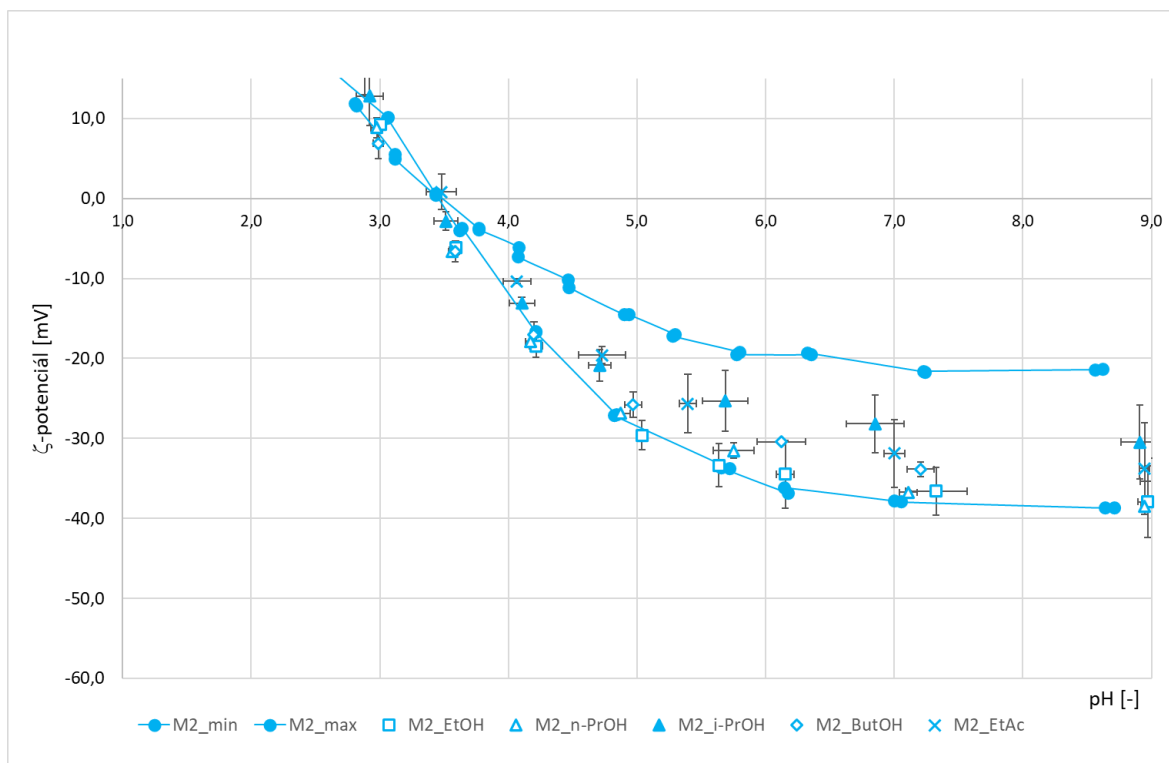
Lze tedy konstatovat, že po vystavení membrány binárním roztokům o koncentraci organické látky $0,6 \text{ mol l}^{-1}$, nebylo pozorováno poškození chemické struktury aktivní vrstvy membrány.



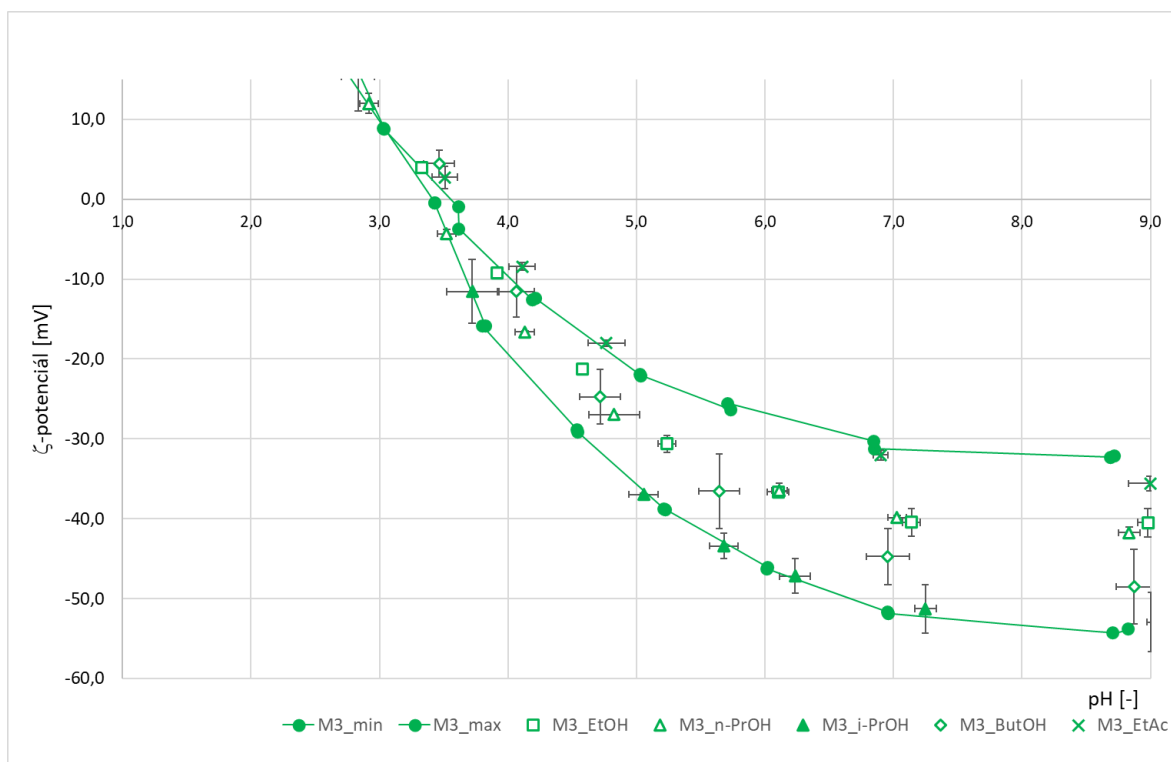
Obrázek 62 Ukázka normalizovaných dat (ploch píků absorpčního spektra P1 a P2) pro M2

4.4.2 Stanovení ζ -potenciálu

Dalším zkoumaným parametrem byl ζ -potenciál membrány. Již standardně byl porovnán vzorek membrány před a po vystavení membrány studovaným roztokům. Výsledky měření jsou uvedeny v grafické formě (Obr. 63 a 64). Zajímavostí je zejména neuniformní rozložení náboje na povrchu membrány. Byl zaznamenán nestandardní rozdíl pozorovatelný již při $\text{pH}=5$ pro oba typy membrán. Po vystavení membrány degradačnímu roztoku však nebyl prokázán jeho negativní vliv. Částečně to bylo způsobeno také již zmíněným neuniformním rozložením náboje pro nedegradovaný vzorek membrány.



Obrázek 63 Závislost ζ -potenciálu na pH – membrána M2



Obrázek 64 Závislost ζ -potenciálu na pH – membrána M3

4.4.3 Stanovení kontaktního úhlu θ

Vzorky membrány byly také podrobeny měření kontaktního úhlu (Tabulka 12). Pro alkoholy s maximálním počtem uhlíků v alkylovém řetězci 3 a maltózu nebyly pozorovány významnější změny v naměřených hodnotách kontaktního úhlu.

Hodnoty kontaktního úhlu pro butanol a ethylacetát vzrostly v porovnání s novým vzorkem membrány. To lze připsat vlivu změny povrchu membrány, neboť měření kontaktního úhlu je také ovlivněno strukturou povrchu a vlhkostí prostředí [165, 166].

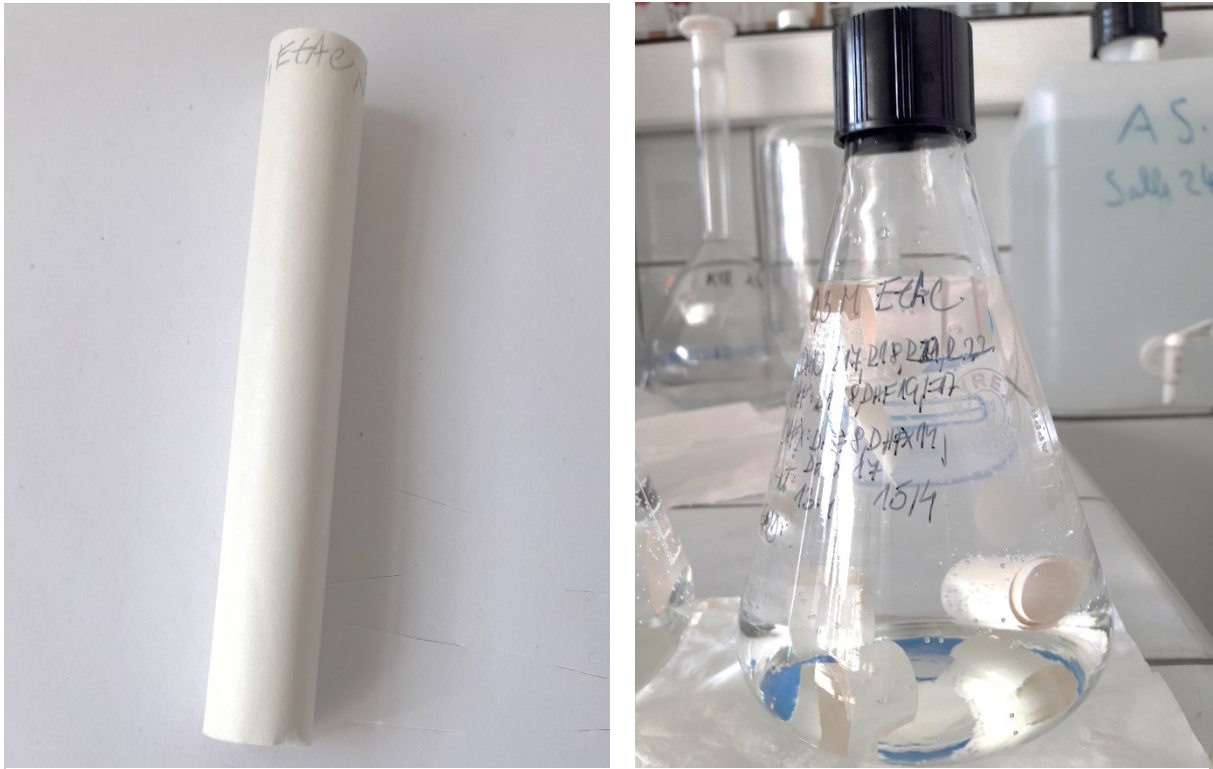
Tabulka 12 Měřený kontaktní úhel (zapsáno ve formě průměrná hodnota/směrodatná odchylka) před a po vystavení degradační binární směsi voda-organická látka

	Degradační roztok													
	Demi voda		EtOH		<i>n</i> -PrOH		<i>i</i> -PrOH		ButOH		EtAc		Maltóza	
	0,6 mol L ⁻¹													
M2	22,9	1,6	23,1	1,6	30,9	1,7	22,0	1,4	33,9	2,8	35,2	2,6	22,4	1,4
M3	59,0	0,99	59,9	1,6	63,1	1,8	60,7	1,9	64,0	2,0	65,1	2,4	59,0	1,4

4.4.4 Vizuální dokumentace

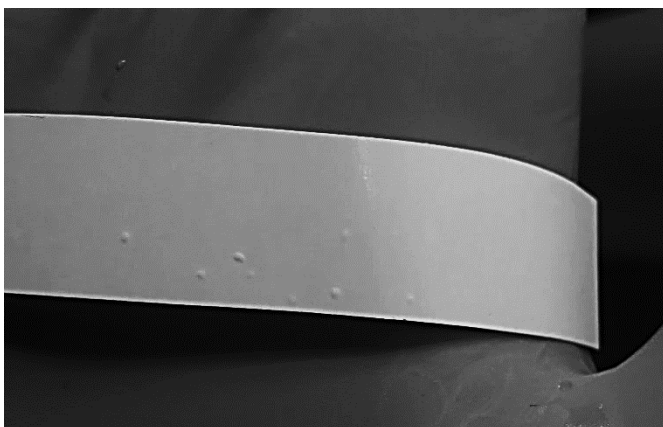
Na základě výše uvedených poznatků je zřejmé, že aktivní vrstva membrány nebyla chemicky poškozena. Při vlastní práci s membránou byly ovšem patrné změny v chování membrány. Při použití roztoku butanolu a ethylacetátu docházelo k fyzickým změnám ve tvaru membrány.

Po vystavení membrány roztoku butanolu, došlo při kontaktu s roztokem ke svinutí membrány, jak je znázorněno na Obr. 65. Tato změna byla reverzibilní a po oplachu membrány demineralizovanou vodou byla membrána podrobena testování. Především při měření s roztokem ethylacetátu byla membrána náchylnější k poškození a vytváření prasklin na povrchu, což také mohlo přispívat ke zvýšení měřeného kontaktního úhlu. Tento úkaz byl závislý na koncentraci látky v roztoku. Obecně si lze toto chování představit jako jakýsi mechanický stresor, který se podílí na snížení životnosti membrány.



Obrázek 65 Změna tvaru vzorku membrány po vystavení roztoku ethylacetátu a při promývání vzorku demineralizovanou vodou

Kritický jev, který byl zaznamenán, je znázorněn na Obr. 66. Na povrchu membrány byly jasně zřetelné lokalizované útvary, které bylo možno identifikovat jako mechanické poškození membrány, kdy byla oddělena aktivní vrstva od podpůrné vrstvy vlivem roztoku ethylacetátu.



Obrázek 66 Oddělení aktivní vrstvy od podpůrné vrstvy po vystavení roztoku ethylacetátu ve formě lokalizovaných útvarů

Také v literatuře byly okrajově zmíněny případy změn výkonnostních parametrů membrány po kontaktu s roztoky organických látek. V případě ethanolu nebyl pozorován vliv na membránu z acetátu celulózy ani při vyšších koncentracích (až do koncentrace 20 obj.%) [167]. Nicméně, pokud byla uvažována přítomnost jiných látek, např. *n*-hexanu, pak se systém choval podobně jako v případě binární směsi ethylacetát-voda. I přesto, že z chemického hlediska membrána nevykazovala změnu, byly pozorovány změny ve výkonu membrány, jež indikovaly změny v mechanické stabilitě membrány [168].

Mimo jiné lze také zmínit negativní vliv ethylacetátu na kompozitní membrány nanofiltračního typu. V případě vystavení membrány (Desal-DK a UTC-20) ethylacetátu v čisté podobě, jevíly membrány známky prasklin aktivní vrstvy a také změnu tvaru [169]. Dle Kucery a spol. jsou estery zařazeny do skupiny látek, které mohou zvyšovat riziko botnání membrány a odloučení aktivní vrstvy [4]. Je tedy s podivem, že práce, jež byly věnovány separaci jablečného aroma, ve kterém je přirozeně se vyskytující látkou ethylacetát, se jeho vlivem na stabilitu membrány nezabývaly [170, 171].

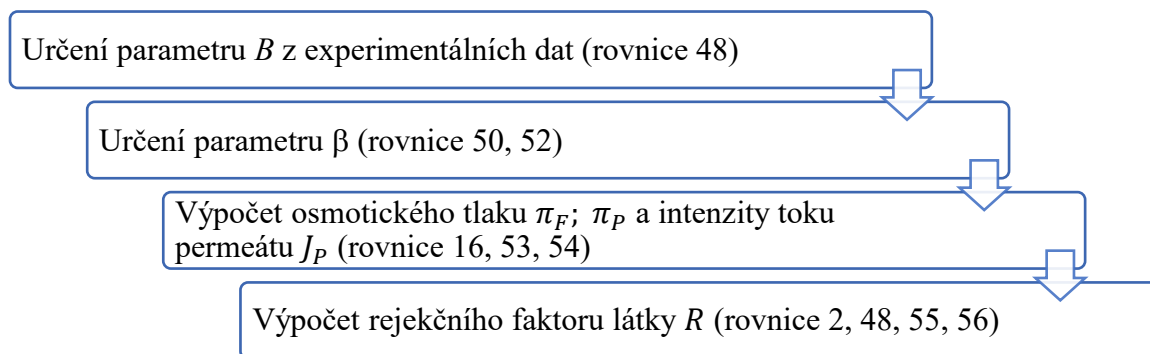
Na základě zjištěných informací lze konstatovat, že aktivní vrstva membrány M2 nebyla chemicky poškozena. Důvodem změny výkonnostních parametrů membrány a odchylky od běžného chování bylo s vysokou pravděpodobností mechanické poškození membrány s lokalizovanými místy oddělené aktivní vrstvy od podpůrné vrstvy.

Separace organických látek s využitím reverzní osmózy je stále uvažována jako aplikace s vysokým potenciálem, nicméně s požadavkem na prodloužení životnosti membrán, která se v současné době se pohybuje v rozmezí 1 roku. V rámci zvýšení životnosti membrán jsou zkoumány nové materiály podpůrné vrstvy, např. polyketon nebo polyethylen [172].

Vzhledem k vysoce účinné separační schopnosti polyamidové vrstvy a její kompatibilitě s podpůrnou vrstvou zůstávají tyto materiály při RO aplikacích nejpoužívanější. Z tohoto důvodu průmyslová výroba reverzně osmotických membrán s jiným polymerem jako podpůrnou vrstvou je stále ve fázi vývoje.

4.5 MODEL ROZPOUŠTĚNÍ-DIFUZE

Model rozpouštění-difuze je nejčastěji používán při popisu transportu látek při reverzní osmóze. Z tohoto důvodu byl zvolen i v tomto případě. Cílem bylo ověřit jeho vhodnost pro popis separace studovaných binárních směsí. Postup, který byl uvažován, je uveden na Obr. 67.



Obrázek 67 Přehled hlavních bodů postupu při výpočtech výkonnostních charakteristik s využitím modelu rozpouštění-difuze

Následující část bude zaměřena na diskuzi výsledků získaných pro membránu M2, která byla vybrána jako zástupce studovaných membrán v kapitole 4.2. Vzhledem k velkému množství dat získaných v průběhu modelování, byly pro tuto část vybrány pouze některé soubory.

4.5.1 Stanovení parametru B z experimentálních dat

Parametr B (permeabilita membrány pro rozpuštěnou látku) je funkcí difuzivity látky v membráně D_s^m , rozdělovacího koeficientu látky K_s a tloušťky membrány Δx (Rovnice 47) [4].

$$B = \frac{K_s D_s^m}{\Delta x} \quad (47)$$

Lze jej stanovit z experimentálních dat, a to s využitím pozorované rejekce látky $R_{exp.}$ a intenzity toku permeátu J_p (Rovnice 48).

$$R_{exp.} = \frac{J_{p,exp.}}{J_{p,exp.} - B} \quad (48)$$

Pro určení parametru B byl zvolen nástroj MS Office Excel s funkcí řešitel. Pro optimalizaci odhadu parametru B byla zvolena minimalizace střední kvadratické odchylky experimentálních a vypočítaných hodnot rejekce.

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_{exp,i} - R_{model,i})^2}{n-1}} = \min \quad (49)$$

Určení parametru B bylo uvažováno pro každou látku, konkrétní koncentraci a každou membránu.

V tabulce 37-41 (Příloha F) jsou uvedeny výsledky jednotlivých odhadů parametru B , které byly specifikovány následovně:

B_1 – průměrný parametr B počítán pro koncentraci 0,15 mol l⁻¹ v rozmezí $\Delta P = \langle 10,30 \rangle$ bar

B_2 – průměrný parametr B počítán pro koncentraci 0,30 mol l⁻¹ v rozmezí $\Delta P = \langle 10,30 \rangle$ bar

B_3 – průměrný parametr B počítán pro koncentraci 0,45 mol l⁻¹ v rozmezí $\Delta P = \langle 10,30 \rangle$ bar

B_4 – průměrný parametr B počítán pro koncentraci 0,6 mol l⁻¹ v rozmezí $\Delta P = \langle 10,30 \rangle$ bar

B_5 – průměrný parametr B počítán pro celou škálu koncentrací v rozmezí $\Delta P = \langle 10,30 \rangle$ bar

Dle běžně uvažovaných předpokladů je tento parametr nezávislý na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP a koncentraci látky, podobně jako parametr A [173]. Přestože byly zjištěny menší rozdíly stanovených parametrů jak pro jednotlivé koncentrace, tak pro aplikované tlakové rozdíly, v tabulkách jsou uvedeny pouze jejich průměrné hodnoty.

Při srovnání studovaných látek bylo zjištěno, že nejvyšších hodnot parametru B dosáhl ethanol, naopak méně polární látky, jako *i*-propanol a butanol, dosahovaly nejnižší hodnot.

Dle vztahu (47) je parametr B přímo úměrný součinu difuzivity látky v membráně D_s^m a rozdělovacího koeficientu látky K_s .

Pro studované látky byly nalezeny hodnoty difuzního koeficientu ve vodě (Tabulka 13) [174]. Z tabulky je zřejmé, že ethanol vykazuje nejvyšší hodnotu difuzního koeficientu, butanol naopak nejnižší. Nicméně, jedná se o difuzní koeficienty látek ve vodě, nikoliv v membráně.

Tabulka 13 Difuzní koeficient látky ve vodě při 25 °C a rozdělovací koeficient *n*-oktanol/voda log $K_{O/W}$

	EtOH	<i>n</i> -PrOH	<i>i</i> -PrOH	ButOH	EtAc
D_j [*10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹]	1,24	1,12	1,08	0,98	1,12
log $K_{O/W}$ [-]	-0,24	0,42	0,12	0,96	0,93

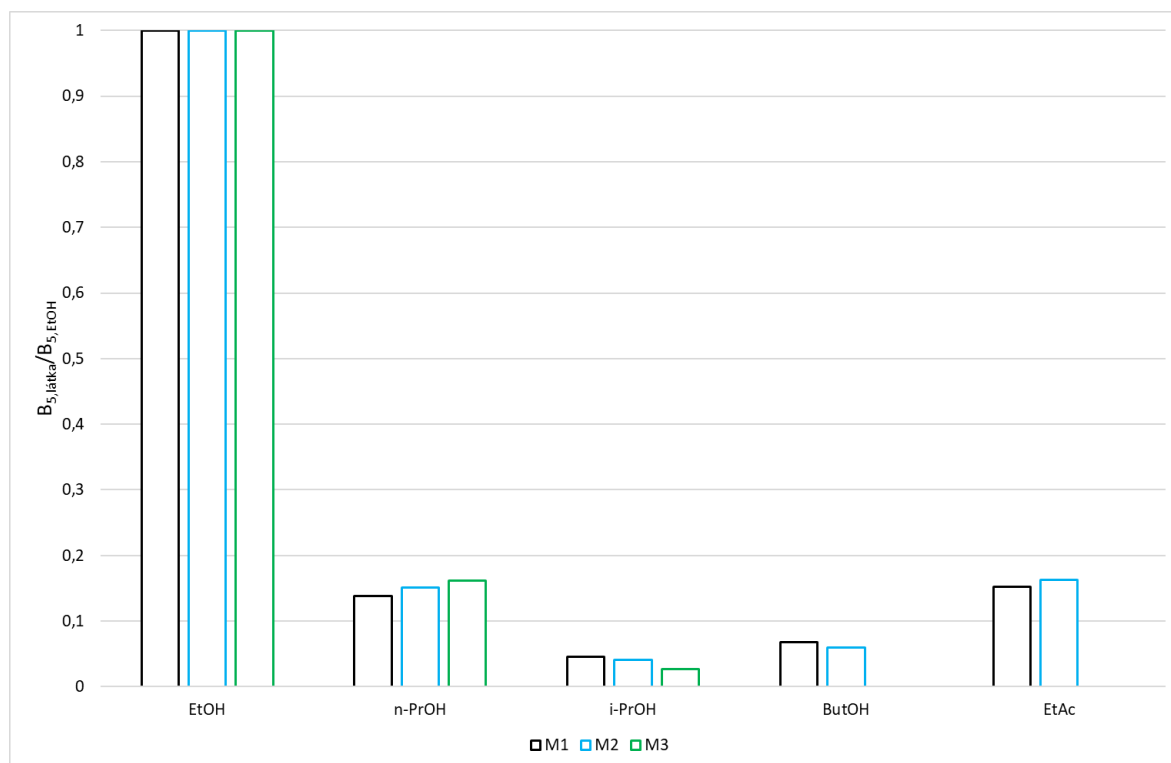
Sorpce látek do aktivní vrstvy membrány je součástí vnímání základního mechanismu separace. U studovaných alkoholů byl zaznamenán trend, kdy se zvyšující se hydrofobností molekuly dochází ke snížení rozpustnosti látky ve vodném prostředí. Tím také dochází k preferenční sorpci těchto látek v materiálu polymeru. Tento jev je dominantní pro alkoholy s delším alkylovým řetězcem [175].

U látek, které vykazují vysokou afinitu jak pro rozpouštědlo, tak pro polymer, lze očekávat vysoký rozdělovací koeficient v polyamidové vrstvě [176].

Pravděpodobně jsou zde uplatňovány i jiné vlivy, jako velikost molekuly a typ interakcí, které přispívají k nižší pozorované rejekci látky.

Z uvedených dat nebylo možné jednoduše určit, zda permeabilita membrány pro rozpuštěnou látku vykazuje podobný trend pro všechny membrány. Z tohoto důvodu byly normalizovány hodnoty B_5 . Jako složka z nejvyššími hodnotami parametru B byl zvolen ethanol.

Z dat uvedených na Obr. 68, vyplývá, že normalizovaný parametr B pro jednotlivé látky byl s mírnými odchylkami shodný pro všechny studované membrány.



Obrázek 68 Přehled normalizovaných dat $B_{5, \text{látka}}/B_{5, \text{EtOH}}$ pro jednotlivé membrány

4.5.2 Parametr β

S využitím parametru β lze specifikovat míru koncentrační polarizace u povrchu membrány. Faktor β je roven podílu koncentrace látky na povrchu membrány a koncentrace látky v nástřiku (Rovnice 50); s jeho rostoucí hodnotou roste i míra zanesení membrány. Pokud by se významněji uplatnila koncentrační polarizace v případě studovaných roztoků, pak rozdíl v koncentraci látky v nástřiku a na povrchu membrány mohl mít negativní vliv na vlastní separaci a také na mechanickou stabilitu membrány [4].

$$\beta = \frac{c_{j,M,0}}{c_{j,F}} \quad (50)$$

Parametr β lze určit na základě znalosti permeability membrány pro rozpuštěnou látku, B , experimentálně zjištěných dat koncentrace látky v permeátu $c_{j,p}$ a intenzity toku permeátu J_p (Rovnice 51-52).

$$c_{j,M,0} = \frac{c_{j,p}J_p}{B} + c_{j,p} \quad (51)$$

$$\beta * c_{j,F} = \frac{c_{j,p}J_p}{B} + c_{j,p} \quad (52)$$

Faktor β byl počítán pro všechny látky, různé koncentrace a aplikovaný tlakový rozdíl ΔP . S rostoucím tlakovým rozdílem rostla i koncentrační polarizace, vliv změny koncentrace látky nebyl pozorován. Pro ethanol byla zjištěna nejnižší hodnota parametru; $\beta < 1,1$. Pro *n*-propanol a ethylacetát dosahoval faktor β hodnot 1,2. Pro ostatní látky a zejména při vyšším aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP byl pozorován nárůst v intervalu $\langle 1,2; 1,6 \rangle$.

Vypočítané hodnoty parametru β pro butanol a *i*-propanol indikují, že se u těchto látek koncentrační polarizace uplatňovala ve větší míře. Obě tyto sloučeniny jsou více hydrofobní a mají nižší difuzivitu než ostatní studované látky. Pravděpodobně vlivem fyzikálně chemických vlastností a také velikosti molekuly dochází k pomalejšímu transportu látky membránou a tím také k vytváření koncentrační polarizace.

4.5.3 Osmotický tlak a intenzita toku permeátu J_p

Intenzita toku permeátu J_p byla počítána ze základní rovnice modelu rozpouštění-difuze (rovnice 16), s využitím experimentálně zjištěné permeability membrány pro vodu A a vypočítaného rozdílu osmotických tlaků pro nástřik π_F a permeát π_p .

Pro výpočet osmotického tlaku byly uvažovány dvě rovnice. Obě vycházely z Van't Hoffovy rovnice, přičemž vztah (53) ve svém výpočtu uvažuje molární objem vody v_i a aktivitu vody v roztoku a_w .

$$\pi = -\frac{RT}{v_i} \ln a_w \quad (53)$$





Tato rovnice byla následně upravena do obecně známého tvaru Van't Hoffovy rovnice. Její platnost je omezena pouze na systémy s nízkou koncentrací látek.

$$\pi = c_i RT \quad (54)$$

V následujících grafech závislosti intenzity toku permeátu na aplikovaném tlakovém rozdílu jsou zobrazeny výsledky vycházející z několika variant výpočtu osmotického tlaku a následně intenzity toku permeátu J_p . Ve variantě X_model_1.1 byla uvažována zjednodušená Van't Hoffova rovnice, která byla následně rozšířena o koncentračně polarizační faktor β ve variantě X_model_1.3.

Varianta X_model_1.2 uvažovala pro výpočet nezjednodušenou Van't Hoffovu rovnici (53). Hodnoty aktivitního koeficientu vody v roztoku ethanolu byly vypočítány z dostupných zdrojů [177], ostatní látky nebyly z důvodu nedostatečných zdrojových dat vyhodnoceny. Přehled označení jednotlivých variant je uveden v Tabulce 14.

Tabulka 14 Přehled označení jednotlivých variant modelu pro intenzitu toku permeátu J_p

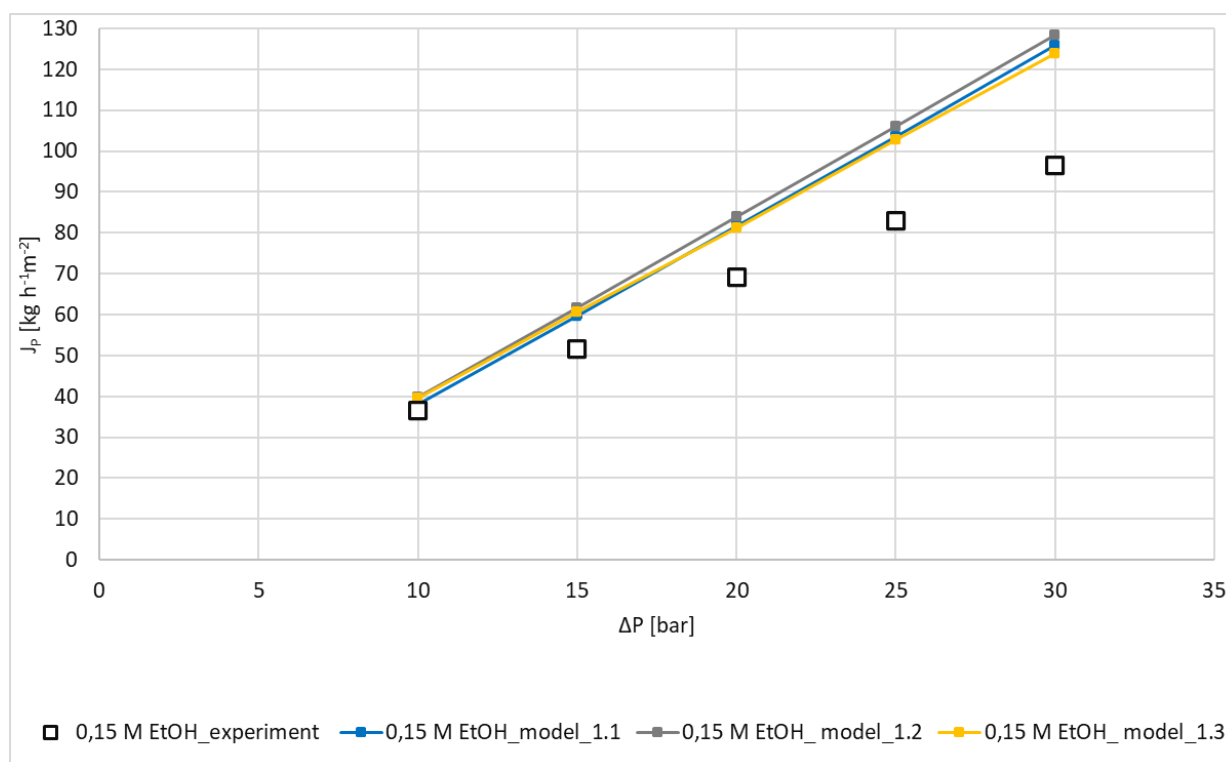
Označení a barva	Popis
X_experiment 	Experimentálně neměřené hodnoty J_p
X_model_1.1 	Pro výpočet osmotického tlaku byla použita rovnice (54), intenzita toku permeátu J_p dle rovnice (16).
X_model_1.2 	Pro výpočet osmotického tlaku byla použita rovnice (53), intenzita toku permeátu J_p dle rovnice (16). Data dostupná pouze pro roztok ethanolu.
X_model_1.3 	Pro výpočet osmotického tlaku byla použita rovnice (54), intenzita toku permeátu J_p dle rovnice (16) se zahrnutím parametru β (rovnice 50).

Z porovnání dat vypočtených dle modelů 1.1 a 1.2 lze zjistit, že vyšší hodnoty intenzity toku permeátu J_p bylo dosaženo pro model 1.2. Tento trend je výraznější s rostoucí koncentrací látky

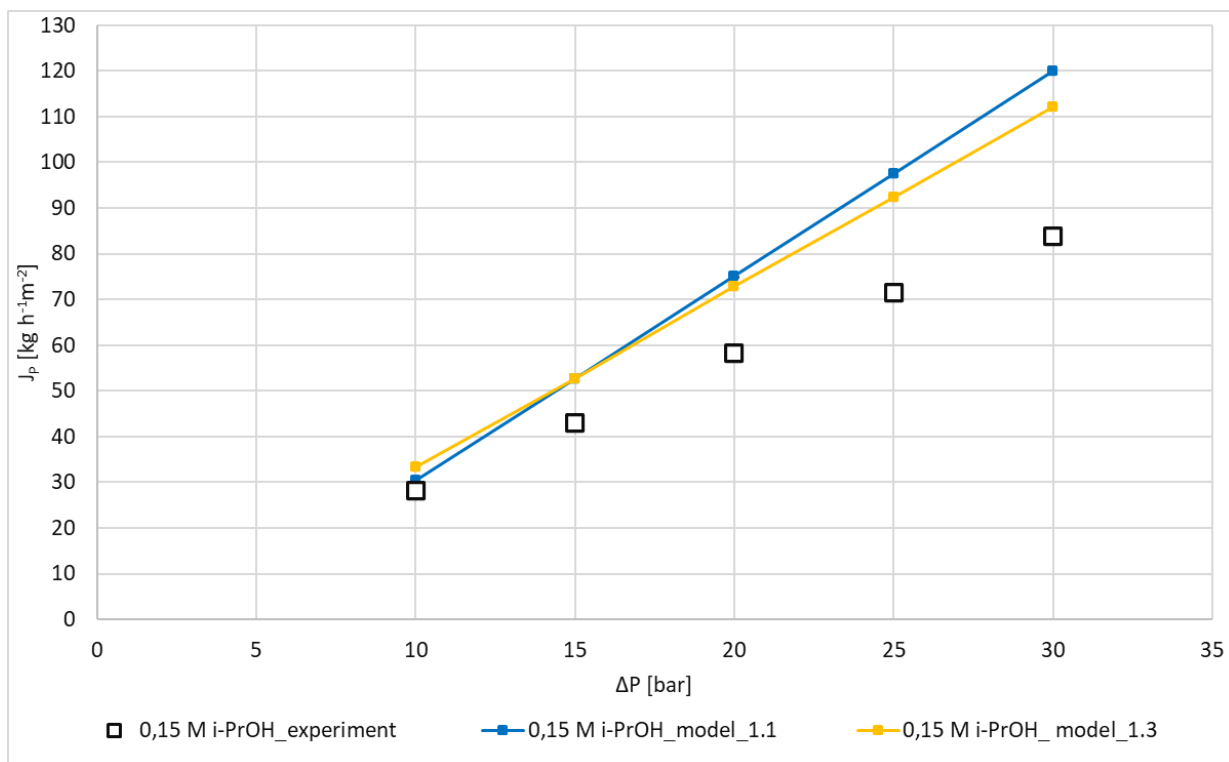
v nástřiku. Zároveň se modelový průběh ovšem více odchyluje od experimentálně získaných dat, a to pro všechny koncentrace ethanolu.

Je třeba vzít v úvahu také přesnost dat, protože již velmi malé změny aktivity mají vliv na vypočítanou hodnotu intenzity toku permeátu. Z tohoto důvodu byly pro ostatní látky uvažovány pouze modely 1.1 a 1.3.

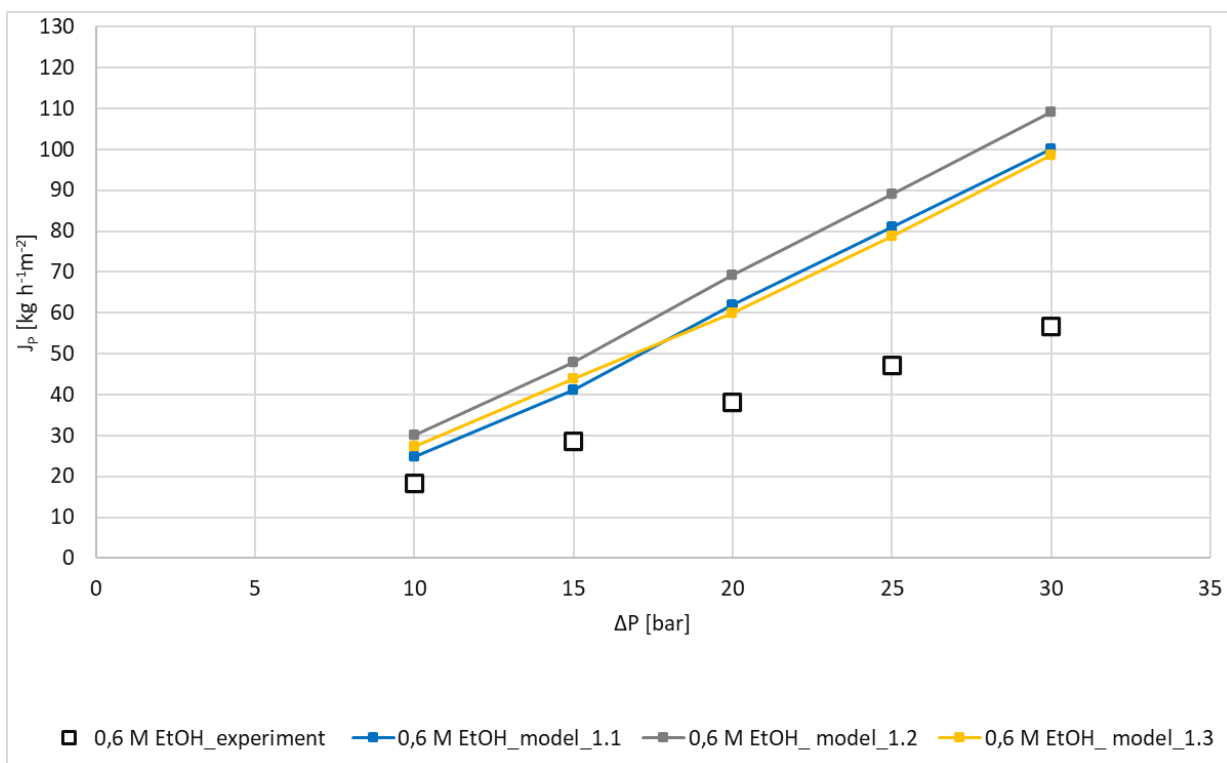
Model s uvažovaným parametrem β reflektoval hodnotu tohoto parametru ve výsledných vypočítaných intenzitách toku permeátu. V případě ethanolu bylo parametru β možné zanedbat a jeho vliv se prakticky neprojevil. Avšak pro *i*-propanol mělo jeho zahrnutí do výpočtu vliv na snížení intenzity toku permeátu a tím také na snížení rozdílu mezi experimentálními a modelovými hodnotami.



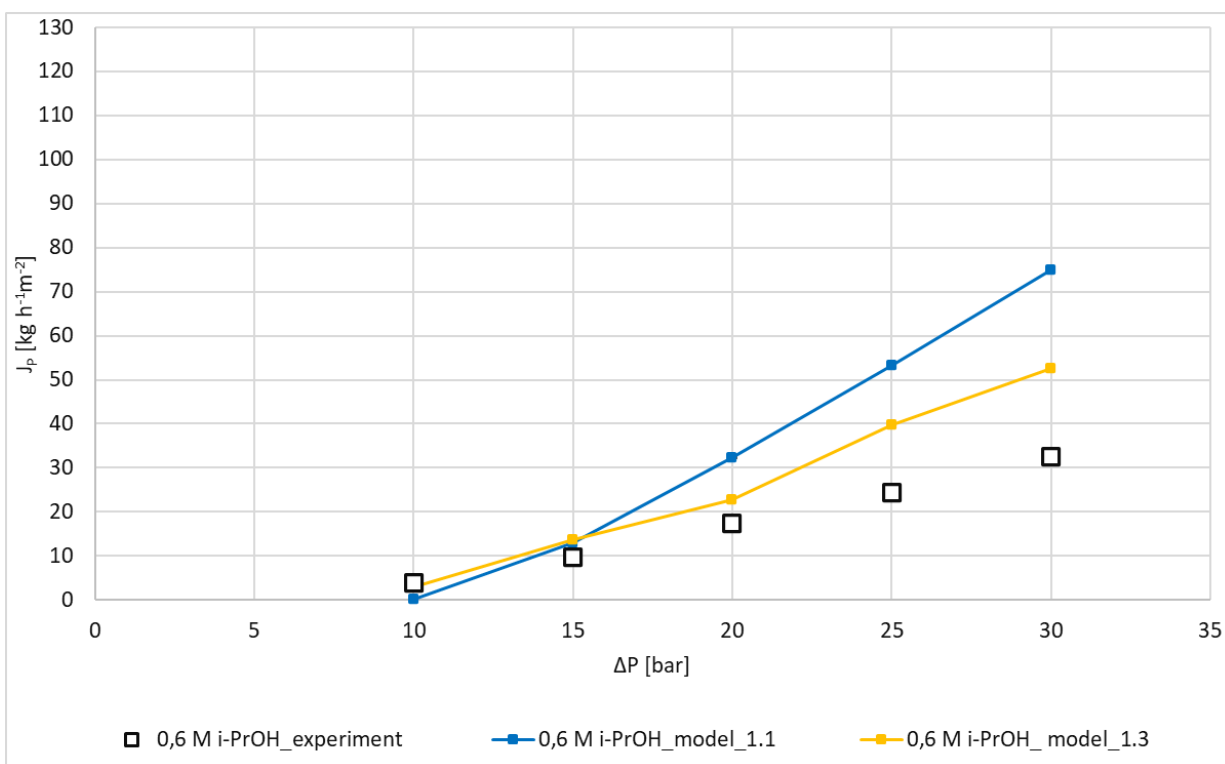
Obrázek 69 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l⁻¹ roztok ethanolu.



Obrázek 70 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l⁻¹ roztok *i*-propanolu.



Obrázek 71 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l⁻¹ roztok ethanolu.



Obrázek 72 Porovnání experimentálních a modelových závislostí intenzit toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l⁻¹ roztok *i*-propanolu

4.5.4 Rejckce látky R

Rejckce látky byla stanovována experimentálně a také s využitím modelu rozpouštění-difuze. Podobně jako tomu bylo u vyhodnocení intenzity toku permeátu, i zde bylo uvažováno několik variant výpočtu.

Základním vztahem uvažovaným pro výpočet rejckce látky R byla rovnice (2). Pro její řešení byla nejdříve odhadnuta koncentrace látky v permeátu $c_{j,p}$. Pro výpočet koncentrace $c_{j,p}$ byl použit MS Excel a nástroj Hledání řešení. Cílem bylo minimalizovat funkci (55) a nalézt tak koncentraci $c_{j,p}$ [173].

$$c_{j,p}^2 + \left(\frac{\Delta P}{k_{osm}} + \frac{B}{k_{osm} * A} - \beta * c_{j,F} \right) c_{j,p} - \frac{B}{k_{osm} * A} \beta * c_{j,F} = 0 \quad (55)$$








$$R_{j,model} = 1 - \frac{c_{j,p}}{c_{j,M,0}} = 1 - \frac{c_{j,p}}{\beta * c_{j,F}} \quad (56)$$





Experimentálně získaná data byla následně porovnána s několika variantami základního modelu.

V X_model_1.1 a X_model_1.2 byla použita zjednodušená Van't Hoffova rovnice a z ní získaná konstanta k_{osm} , koncentrační polarizace nebyla uvažována. V případě varianty 1.1 byl použit specifický parametr B pro danou koncentraci a látku a v případě varianty 1.2 byl uvažován parametr B celkový (B_5).

Podobně bylo postupováno i v dalších variantách výpočtu. I zde byla použita nezjednodušená Van't Hoffova rovnice pouze v případě vyhodnocení dat získaných pro roztoky ethanolu.

Tabulka 15 Přehled označení jednotlivých variant modelu pro rejekci látky R

Označení a barva	Popis
X_experiment 	Experimentálně neměřené hodnoty R
X_model_1.1 	Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (2; 54; 55), parametr B byl vybrán dle látky a koncentrace; B_1 nebo B_4 .
X_model_1.2 	Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (2; 54; 55), parametr B byl vybrán dle látky B_5 (optimalizován pro všechny koncentrace).
X_model_1.3 	Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (2; 53; 55), parametr B byl vybrán dle látky a koncentrace; B_1 nebo B_4 . Data dostupná pouze pro ethanol.
X_model_1.4 	Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (2; 53; 55), parametr B byl vybrán dle látky B_5 (optimalizován pro všechny koncentrace). Data dostupná pouze pro ethanol.
X_model_2.1 	Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (54; 55; 56) s uvažovanou koncentrační polarizací. Parametr B byl vybrán dle látky a koncentrace; B_1 nebo B_4 .
X_model_2.2 	Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (54; 55; 56) s uvažovanou koncentrační polarizací. Parametr B byl vybrán dle látky B_5 (optimalizován pro všechny koncentrace).

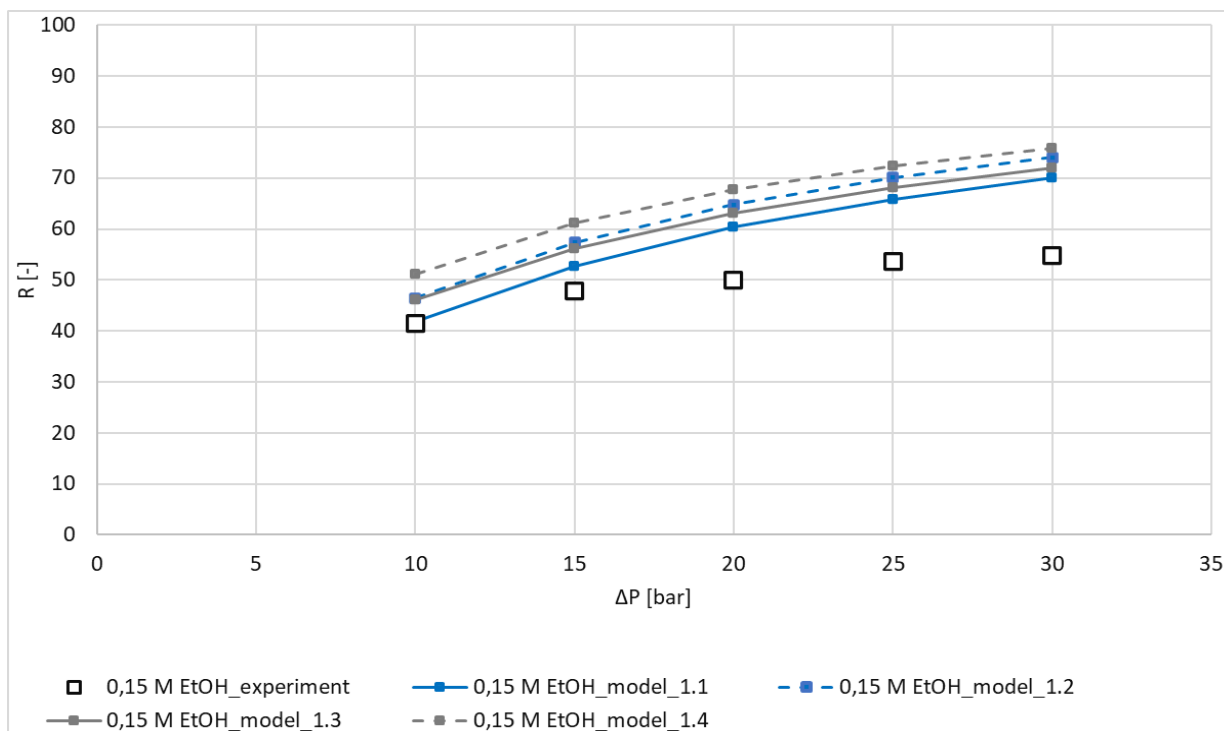
X_model_2.3		Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (53; 55; 56) s uvažovanou koncentrační polarizací. Parametr B byl vybrán dle látky a koncentrace; B_1 nebo B_4 . Data dostupná pouze pro ethanol.
X_model_2.4		Pro výpočet rejekce byly použity rovnice (53; 55; 56) s uvažovanou koncentrační polarizací. Parametr B byl vybrán dle látky B_5 (optimalizován pro všechny koncentrace). Data dostupná pouze pro ethanol.
X_model_3.1		Pro výpočet rejekce byla použita rovnice (48), parametr B byl vybrán dle látky a koncentrace; B_1 nebo B_4 .
X_model_3.2		Pro výpočet rejekce byla použita rovnice (48), parametr B byl vybrán dle látky B_5 (optimalizován pro všechny koncentrace).

Z porovnání experimentálně získaných a modelových hodnot rejekce látky R vyplývají následující poznatky:

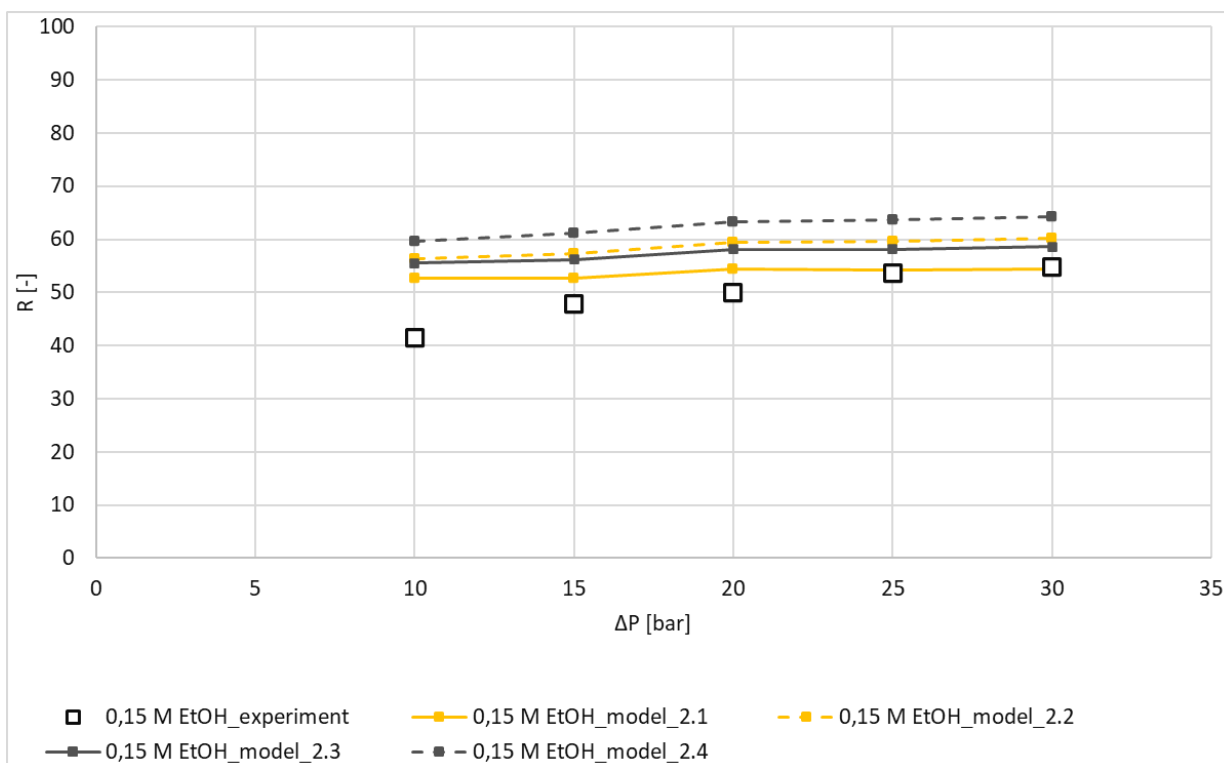
- Nejednodušená Van't Hoffova rovnice není pro vyhodnocení dat vyhovující.
- Uvedený model lze aplikovat pouze na určité rozmezí koncentrací a tlakového rozdílu ΔP , tedy vyšší koncentrace látky a tlakový rozdíl do 20 bar.
- Vypočítaná rejekce látky je závislá na hodnotě parametru B , pro vyšší koncentrace látky bylo dosaženo vyšší shody s experimentálně stanovenou rejekcí.
- Ze znalosti parametru β bylo možno určit reálnou rejekci látky, ta dosahovala vyšších hodnot při vyšším aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP .
- Rejekce látek určená na základě závislosti intenzity toku permeátu J_p na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP a odhadovaného parametru B pro jednotlivé koncentrace nejlépe odpovídala naměřeným datům např. Obr. 77.

Základní model rozpouštění-difuze lze doporučit pouze v omezeném rozsahu; pro výpočet intenzity toku permeátu J_p je to nižší koncentrace látky, naopak pro výpočet rejekce je to

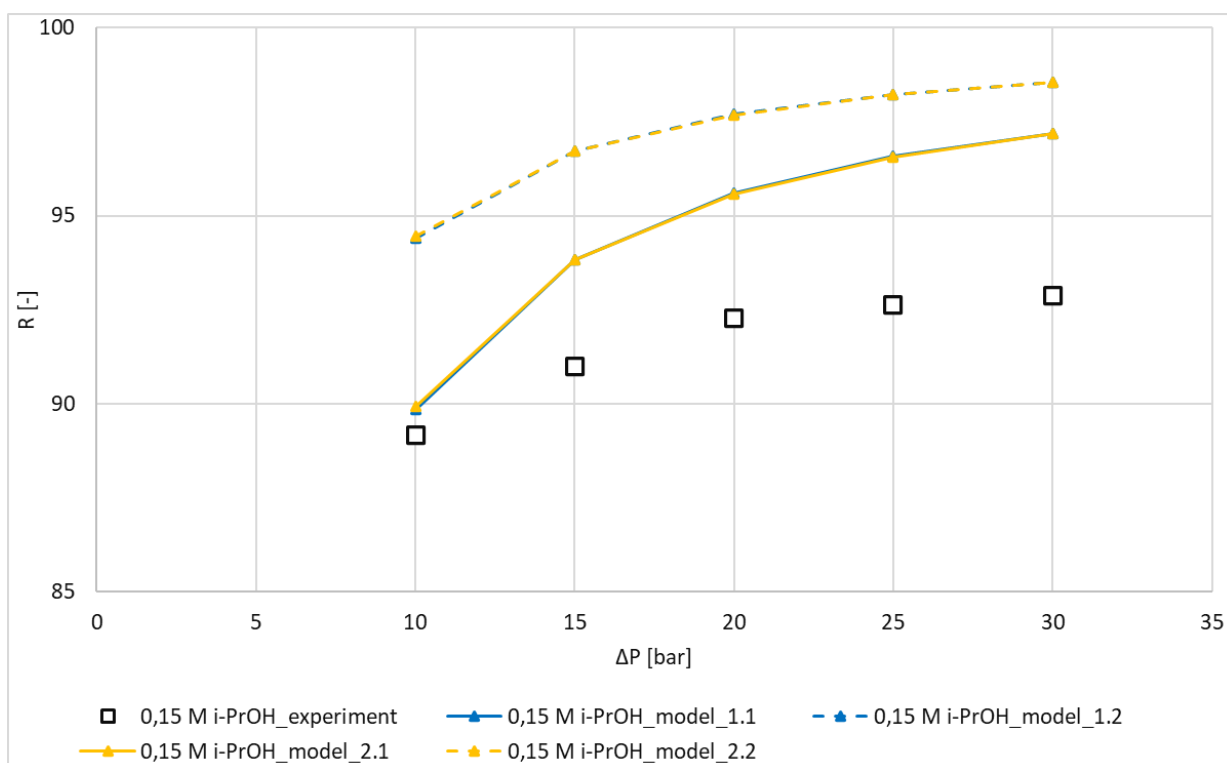
koncentrace látek vyšší. Pro oba parametry je pak vyhovující aplikovaný tlakový rozdíl ΔP do 15 bar.



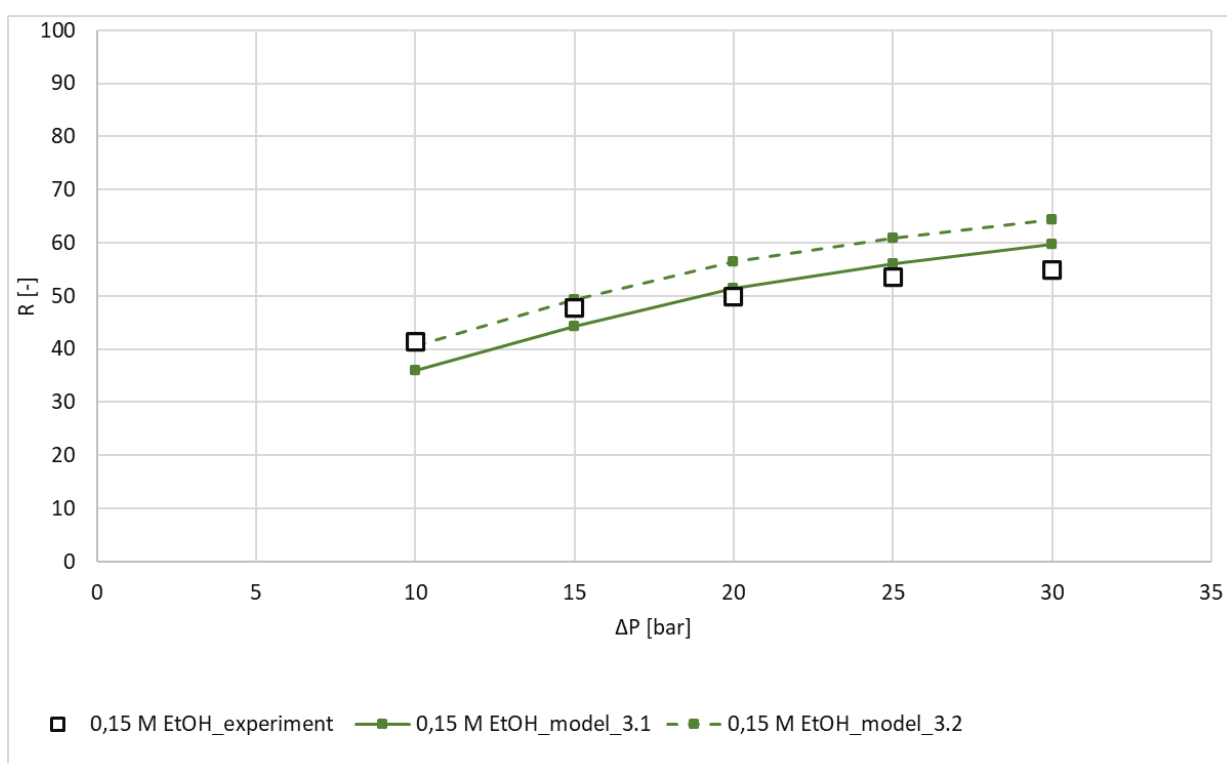
Obrázek 73 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l^{-1} roztok ethanolu.



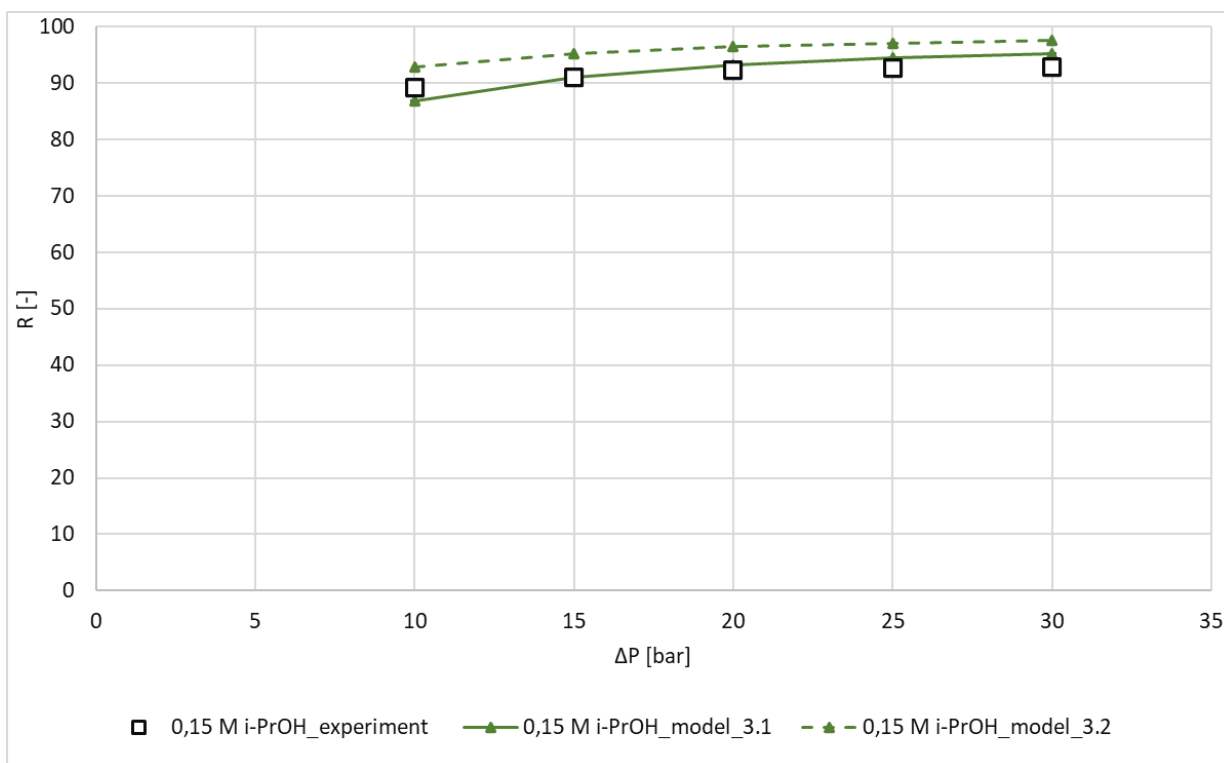
Obrázek 74 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l^{-1} roztok ethanolu.



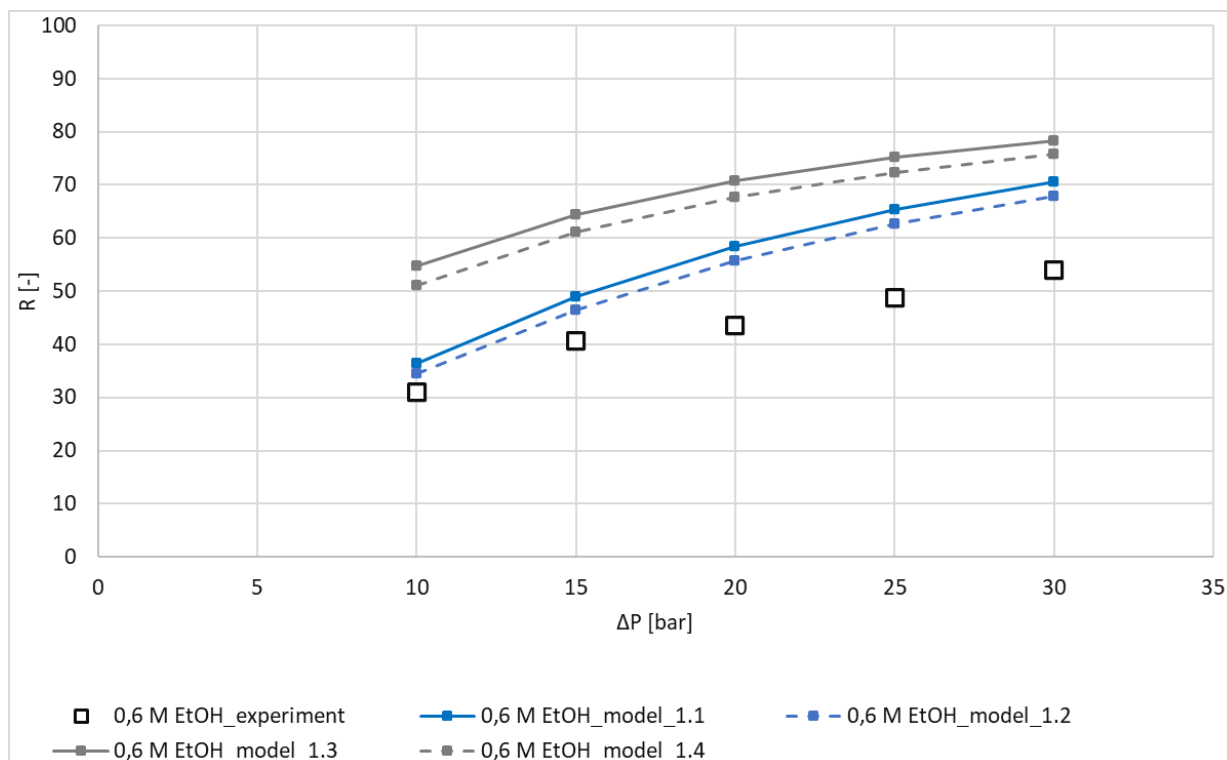
Obrázek 75 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ roztok *i*-propanolu.



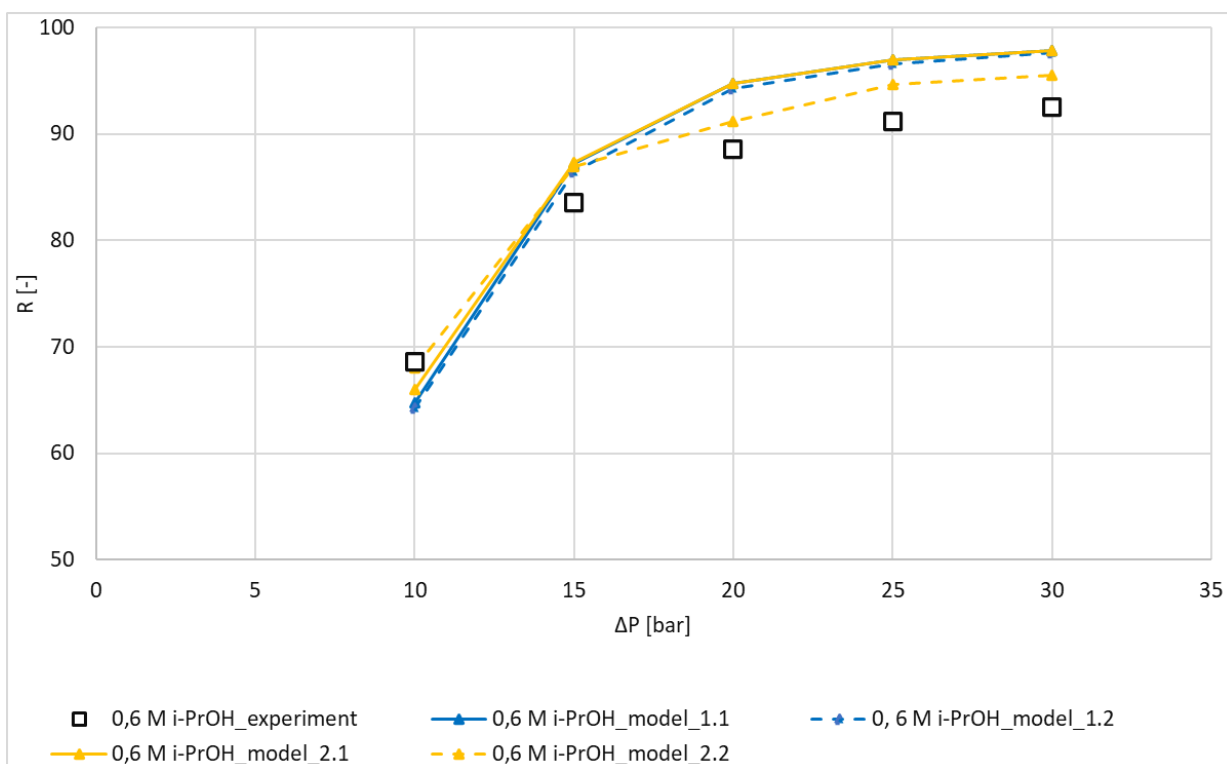
Obrázek 76 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ roztok ethanolu.



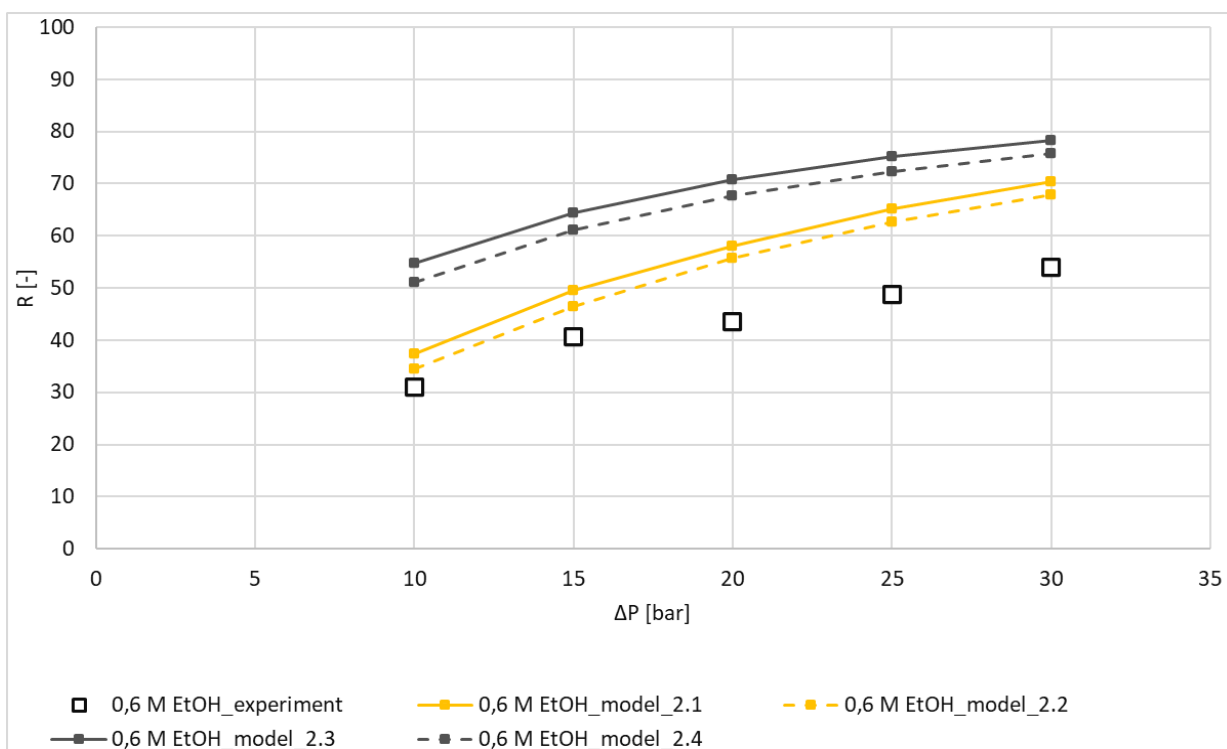
Obrázek 77 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,15 mol l⁻¹ roztok *i*-propanolu.



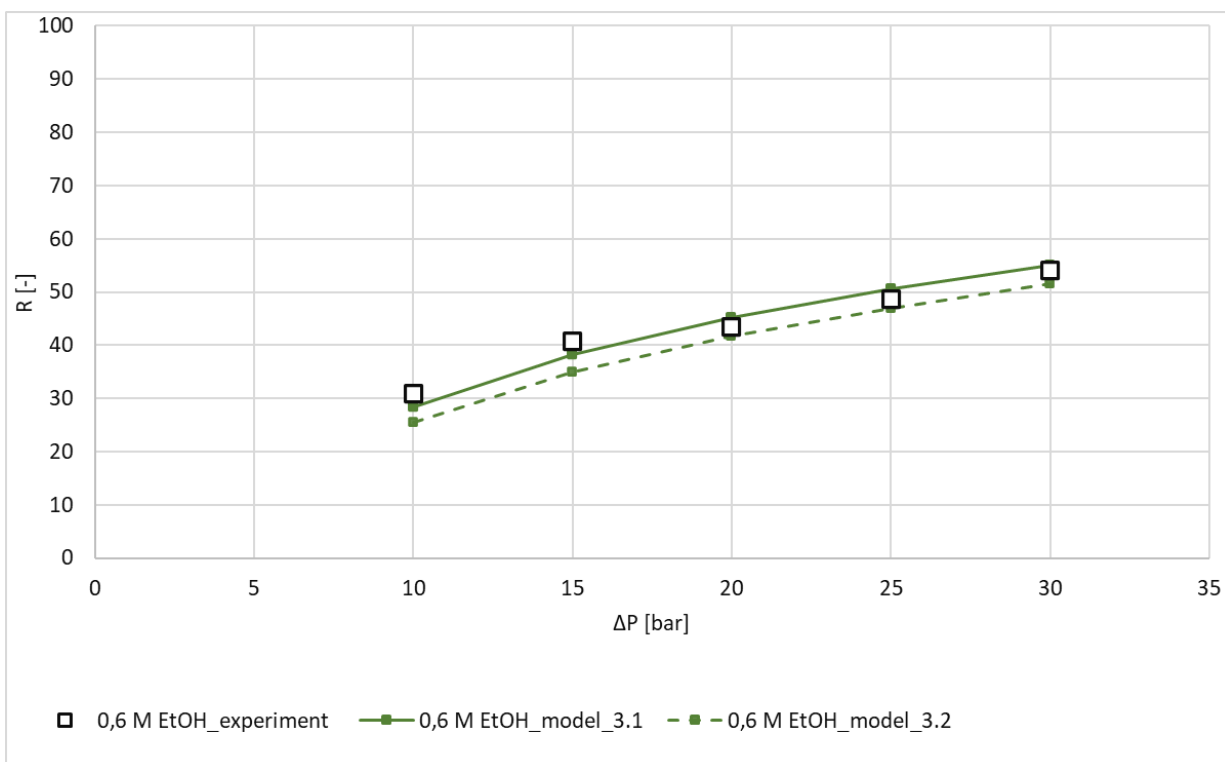
Obrázek 78 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l⁻¹ roztok ethanolu.



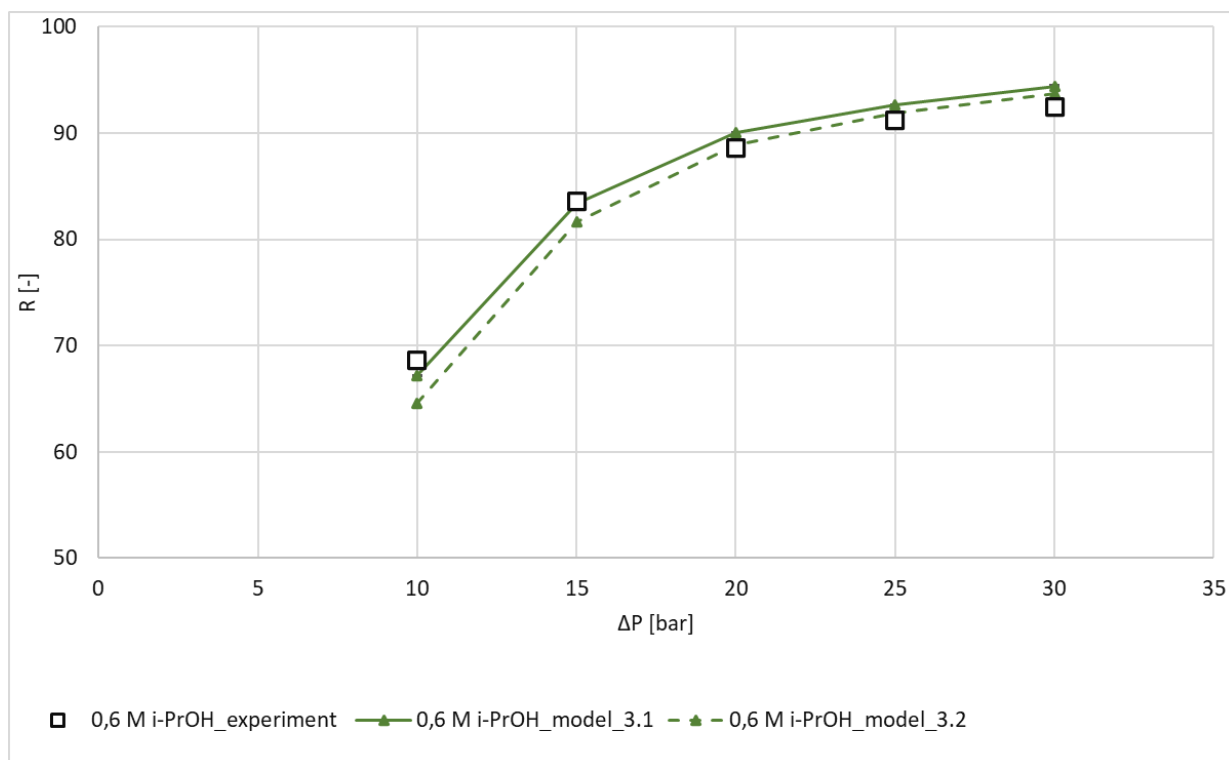
Obrázek 79 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l⁻¹ roztok i-propanolu.



Obrázek 80 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l⁻¹ roztok ethanolu.



Obrázek 81 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l⁻¹ roztok ethanolu.



Obrázek 82 Porovnání experimentálních a modelových závislostí rejekce látky R na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP pro 0,6 mol l⁻¹ roztok *i*-propanolu.

4.6 DIAFILTRACE

Diafiltrace je známá jako technika pro minimalizaci koncentrace nízkomolekulárních látek v roztocích. Je často využívána při odsolování barviv s využitím nanofiltrace [178]. Významné využití má i v potravinářském průmyslu při čištění roztoků nebo frakcionaci složek [179, 180]. Tento proces je také zmiňován při dealkoholizaci nápojů, přičemž hlavní výhodou je možnost práce při nižších teplotách, které snižují pravděpodobnost degradace tepelně senzitivních látek [181].

Předchozí experimenty zaměřené na stanovení výkonnostních charakteristik membrán byly součástí přípravy na poslední krok práce, kterou byla diafiltrace při konstantním objemu nástřiku. Tato diafiltrace byla aplikována na vícesložkový roztok s obsahem organických látek $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ a maltózy o koncentraci 2 g l^{-1} , s potenciálem možného využití při dealkoholizaci nápojů, především piva.

Ideální proces dealkoholizace lze definovat jako proces, při kterém je odstraňován z roztoku pouze ethanol a ostatní látky jsou zadrženy v nástřiku, který je následně výsledným produktem. Důležitým parametrem je rejekce látky. Na základě výsledků separace binárních, ternárních a vícesložkových směsí lze konstatovat, že pro ethanol byla zjištěna nejnižší koncentrace, přičemž ostatní látky byly membránou zadrženy více, i když jejich rejekce nebyla úplná.

Z pohledu procesních parametrů byl určen takový aplikovaný tlakový rozdíl ΔP , při kterém bylo dosaženo dostatečné intenzity toku permeátu J_p a co nejvyšší rejekce ostatních organických látek. Avšak s rostoucí rejekcí těchto organických látek rostla také rejekce klíčové složky, tj. ethanolu. Z tohoto důvodu byl vybrán aplikovaný tlakový rozdíl $\Delta P=30 \text{ bar}$, kdy rejekce všech organických látek v binárních směsích byla nezávislá na koncentraci látky.

Na základě předchozích měření byly stanoveny následující předpoklady:

- Se změnou složení roztoku je pozorováno zvýšení intenzity toku permeátu J_p .
- Látka, která je nejvíce vymývána z roztoku, je ethanol.
- Rejekce ostatních organických látek je konstantní v průběhu experimentu.

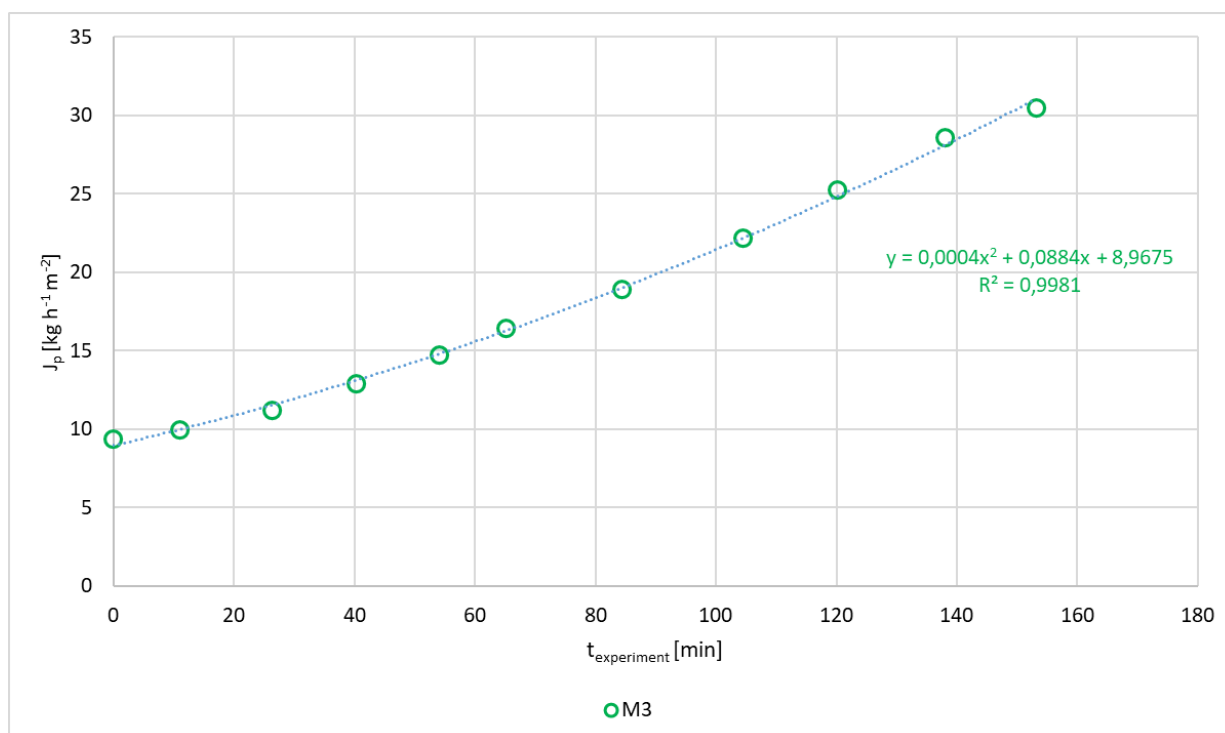
Intenzita toku permeátu byla stanovována v průběhu experimentu v určitých časových intervalech. V dalším textu jsou zobrazeny pouze vybrané body, ve kterých byla také stanovena i rejekce látek. V průběhu experimentu byla používána jako diafiltrační kapalina

demineralizovaná voda. Množství spotřebované demineralizované vody a frekvence její výměny jsou uvedeny v Tabulce 16.

Tabulka 16 Hmotnost diafiltrační kapaliny m_{DK} použité při diafiltraci

$t_{\text{experiment}}$	$n_{DK,t}$	m_{DK}	$m_{DK,c}$
[h]	[-]	[kg]	[kg]
0-0,5	6	12	12
0,5-1	7	14	26
1-1,5	8	16	42
1,5-2	13	26	68
2-2,5	14	28	96

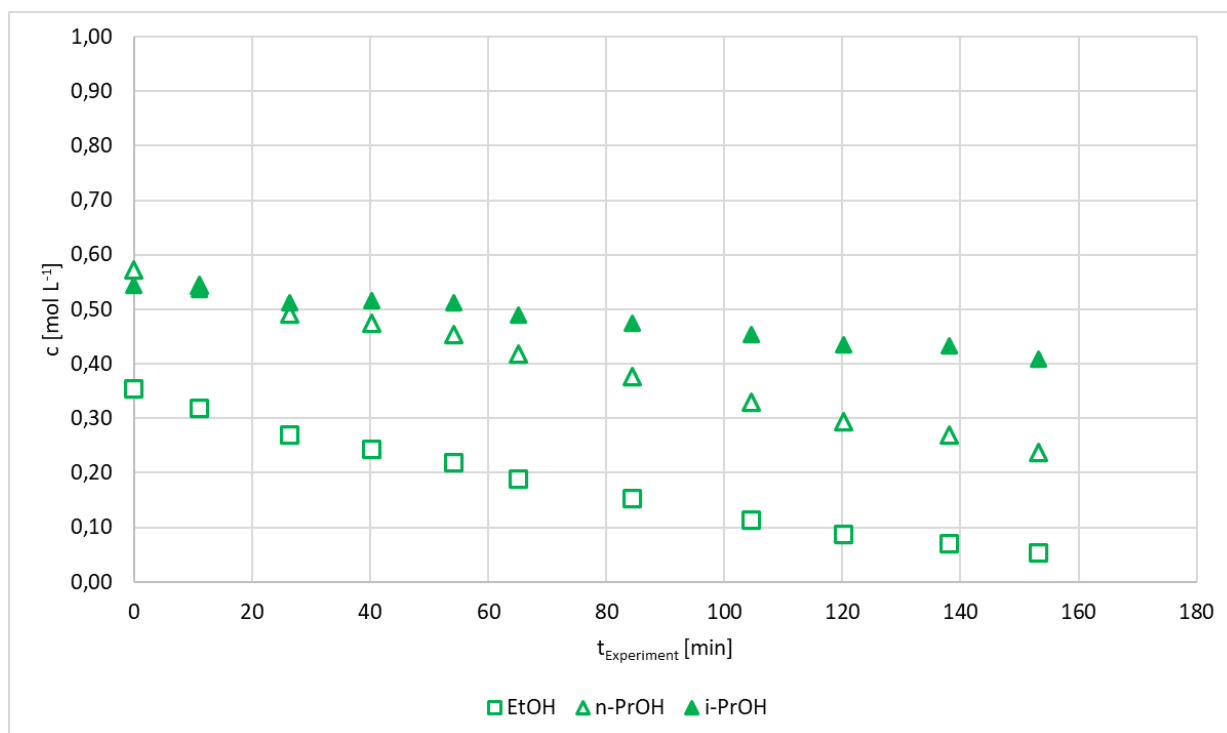
Průběh závislosti intenzity toku permeátu na čase je zobrazen na Obr. 73. S rostoucí dobou trvání experimentu rostla i intenzita toku permeátu J_p . Průběh této závislosti byl nelienární, avšak v porovnání s předchozí prací [181] průběh tvar křivky se změnil z konkávního na konvexní. Hodnota intenzity toku permeátu J_p na konci měření se přibližovala hodnotám intenzity toku permeátu pro binární směsi s obsahem obou typů propanolu.



Obrázek 83 Závislost intenzity toku permeátu J_p na délce trvání experimentu

Změna intenzity toku permeátu v průběhu experimentu souvisela se změnou koncentrací látek v nástřiku. Jak je zřejmé z Obr. 84, látka, která byla nejvíce vymývána z roztoku byl ethanol, kdy na konci experimentu byla zjištěna koncentrace v nástřiku $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Také byl pozorován

pokles koncentrace v nástřiku pro ostatní látky. Tento jev byl očekáván, jelikož byla při předchozích experimentech pozorována neúplná rejekce látek.



Obrázek 84 Změna koncentrace látek v nástřiku v průběhu experimentu

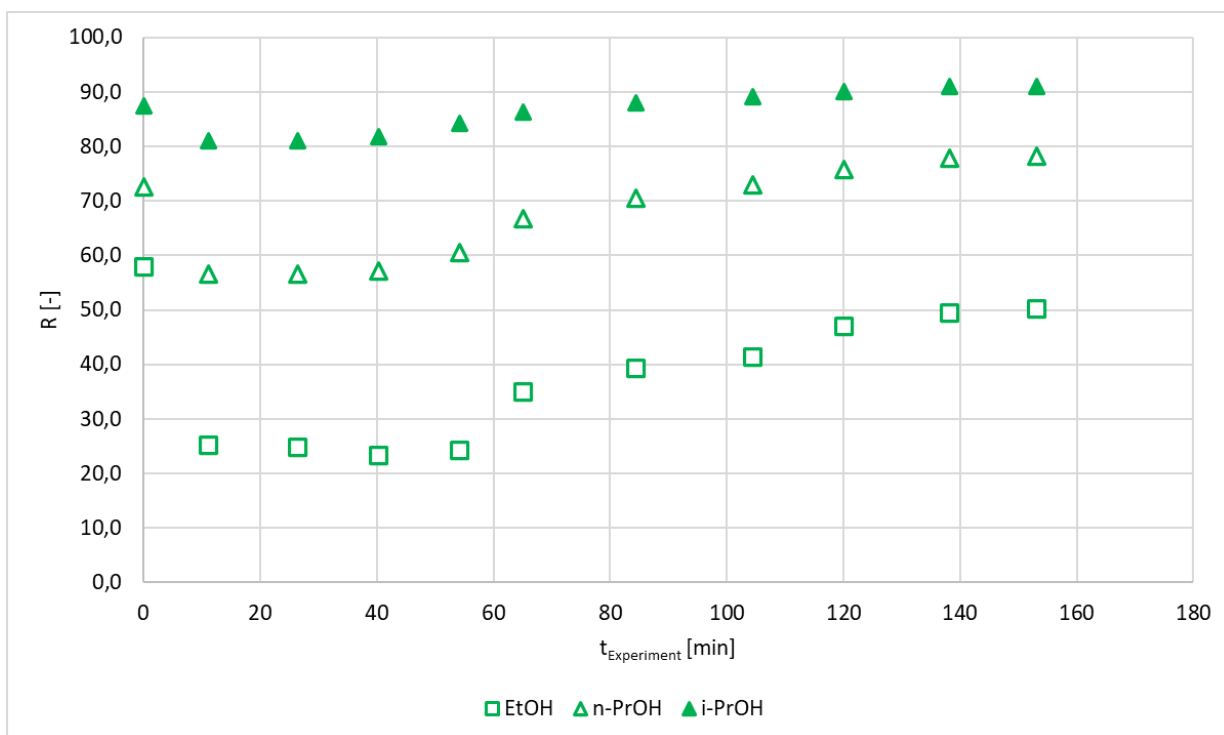
Z pozorované změny koncentrace látky v nástřiku bylo možno usuzovat na změnu rejekce látek v průběhu experimentu, která je uvedena na Obr. 85. Byl pozorován pokles rejekce látek v první hodině experimentu a následně nárůst a ustálení rejekce.

Hodnoty rejekce látek při poklesu se příliš nelišily od rejekcí získaných při experimentu s vícesložkovou směsí (koncentrace organických látek $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ a 2 g l^{-1} maltózy), i přesto, že reálné koncentrace neodpovídaly koncentracím při uvedeném experimentu.

Jedním z možných vysvětlení je doba nutná k ustálení podmínek. V konkrétním případě byl permeát odebírán každých 10 minut a v tomto čase byla postupně přidávána diafiltrační kapalina tak, aby objem nástřiku v nádrži zůstal zachován. Pravděpodobně tato doba byla nedostatečná pro ustálení podmínek a docházelo tak k odchýlkám pozorované rejekce.

Na začátku kapitoly byly definovány tři hypotézy, ze kterých byly potvrzeny pouze první dvě.

Konstantní rejekce látek v průběhu experimentu však potvrzena nebyla. Obecně lze konstatovat, že míra komplexity dané problematiky je značná.



Obrázek 85 Změna rejekce látek v průběhu experimentu

Z tohoto důvodu lze doporučit zaměření dalšího výzkumu separace vícesložkových směsí, a to zejména na oblasti změny koncentrace látek v nástřiku a jejich vlivu na výkonnostní parametry procesu.

5. ZÁVĚR

Předložená práce byla zaměřena na separaci organických látek s využitím reverzní osmózy a diafiltrace, se zaměřením na dealkoholizaci vstupní suroviny (nástříku). Jako modelové organické látky byly použity: ethanol, *n*-propanol, *i*-propanol, butanol, ethylacetát a maltóza. Tyto látky lze nalézt v širokém spektru aplikací. V nápojích se studované látky podílejí na organoleptických vlastnostech produktu, v chemickém průmyslu jsou uvažovány jako organická rozpouštědla. Porozumění jejich vlivu na membránu a vlastní průběh separace je tedy klíčové pro aplikovatelnost reverzní osmózy v průmyslu.

V rámci experimentální práce byl studován vliv aplikovaného tlakového rozdílu ΔP a koncentrace látky na výkonnostní parametry membrány, tj. na intenzitu toku permeátu J_p a rejekci látek R , v binárních, ternárních a vícesložkových systémech.

Získané poznatky byly poté využity v posledním kroku, tj. v procesu diafiltrace, která byla studována jako potenciálně vhodný proces pro dealkoholizaci uvažovaného systému. Pozornost byla rovněž věnována stabilitě membrány v binárních směsích s nejvyšší možnou koncentrací separovaných látek.

Teoretická část práce byla zaměřena na vyhodnocení souvislosti mezi uvažovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi látek a výkonem membrán a také na posouzení vhodnosti základního modelu rozpouštění-difúze pro popis separace binárních směsí uvažovaných látek.

Byly studovány tři reverzně osmotické membrány: M1 (SG2540F30), M2 (ESPA2) a M4 (ESPA4), které se lišily jak rejekcí chloridu sodného, tak intenzitou toku čisté vody J_p , která vykazovala rostoucí tendenci v následujícím pořadí membrán M1, M2 a M3.

Experimentální práce s binárními, ternárními a vícesložkovými směsmi s různými koncentracemi studovaných látek byla realizována v recirkulačním uspořádání, kdy byl postupně nastavován aplikovaný tlakový rozdíl 10, 15, 20, 25 a 30 bar.

Při separaci binárních systémů bylo zjištěno, že s rostoucí hodnotou aplikovaného tlakového rozdílu rostla lineárně intenzita toku permeátu J_p . Jak intenzita toku permeátu J_p , tak rejekce látek R v binárních směsích, klesala s rostoucí koncentrací látky.

Pro všechny membrány byl pro separaci látek v binárních systémech pozorován stejný trend s následující posloupností (od nejvyšších naměřených hodnot po nejnižší):

- Intenzita toku permeátu J_p : ethanol > *n*-propanol ~ *i*-propanol > butanol ~ ethylacetát

- Rejekce látek R : *i*-propanol > butanol > *n*-propanol > ethylacetát > ethanol

Přídavkem maltózy nedocházelo k výraznému ovlivnění intenzity toku permeátu, avšak pro látky méně polární byl pozorován nárůst rejekce organické látky, zejména při nižších aplikovaných tlakových rozdílech ΔP .

V případě vícesložkových směsí byl pozorován další pokles intenzity toku permeátu J_p , pro obě studované koncentrace organických látek, tj. 0,15 mol l⁻¹ a 0,6 mol l⁻¹. Přítomnost dalších organických látek v systému se významně neprojevila na rejekci látek při jejich nízké koncentraci (mimo ethanol, u kterého byl pozorován nárůst rejekce). Avšak pro vyšší hodnoty koncentrace byl pozorován pokles rejekce všech látek v systému.

V rámci studia výkonu membrány bylo zjištěno nelineární chování intenzity toku permeátu J_p a pokles rejekce chloridu sodného po vystavení membrány M2 roztoku ethylacetátu o koncentraci 0,6 mol l⁻¹. Na základě tohoto pozorování byl výzkum rozšířen o část týkající se studia stability membrány v modelových roztocích. Po vystavení vzorku membrány po dobu 24 hodin a následných analýzách nebyla pozorována žádná degradace její chemické struktury.

Na druhé straně však membrána vykazovala pro roztok butanolu a ethylacetátu změnu mechanických vlastností, která se také projevila na změně kontaktního úhlu pro tyto specifické vzorky. Rovněž je důležité zde zmínit lokální odloučení polyamidové vrstvy v případě membrány, která byla vystavena roztoku ethylacetátu. Na základě těchto zjištění nebyl roztok ethylacetátu a butanolu nadále používán pro membránu M3.

Předpověď průběhu separace organických látek je jednou z klíčových oblastí zájmu. Je vyvíjena snaha identifikovat parametry separovaných látek, díky kterým bude predikce zjednodušena, tj. například, že s rostoucí molekulovou hmotností látky roste i její retenční faktor, resp. rejekce. V této práci byla proto pozornost věnována i tomuto tématu. Byly studovány čtyři skupiny parametrů – molekulová hmotnost, geometrické vlastnosti látek, lipofilita látky a vliv substituentů na reaktivitu látky.

Nebyla pozorována lineární závislost mezi uvedenými parametry a rejekcí látky R . Ve většině případů se jednalo o nelineární závislost. V případě intenzity toku permeátu J_p je možné s určitou nepřesností tvrdit, že s klesající hydrofilitou látky dochází k poklesu intenzity toku permeátu J_p . Lze tedy konstatovat, že predikce separace látek membránou při znalosti pouze jednoho parametru není možná, tj. že separace je komplexní jev, na kterém se podílí mnohem více parametrů.

Další možnosti predikce separace organických látek je využití matematického modelování. V předložené práci bylo především zkoumáno, zda je možné uvažovat základní model rozpouštění-difuze pro separaci binárních směsí.

V rámci postupu odhadu jednotlivých parametrů a vlastního modelování bylo zjištěno, že parametr B , který představuje permeabilitu membrány pro rozpuštěnou látku, není konstantní, tj. jeho hodnota je závislá na koncentraci látky.

Parametr B byl odhadován pro každou koncentraci látky a také pro celé rozmezí koncentrací. Nejlepších výsledků při predikci rejeckce látky bylo dosaženo v případě použití parametru B specifického pro uvažovanou koncentraci. Z porovnání normalizovaných dat bylo zjištěno, že chování membrán je pro vybrané látky podobné, a to i přesto, že hodnoty parametru B byly rozdílné (z důvodu závislosti na naměřené intenzitě toku permeátu J_p).

Z naměřených dat byl také zjišťován vliv koncentrační polarizace, která byla specifikována koncentračně polarizačním faktorem β . Pro látky méně polární byl pozorován nárůst vlivu koncentrační polarizace. Naopak, v případě separace roztoku ethanolu nebyl zjištěn vliv koncentrační polarizace ani se zvyšující se koncentrací látky. Obecně tedy platí, že nárůst koncentrační polarizace byl závislý na aplikovaném tlakovém rozdílu ΔP .

Na základě zjištěných poznatků lze konstatovat, že základní model rozpouštění-difuze je možné aplikovat na separaci uvedených organických látek pouze v omezeném rozsahu aplikovaného tlakového rozdílu, tj. $\Delta P = 10\text{--}20$ bar.

V závěru experimentální části byla provedena diafiltrace vícesložkové směsi za konstantního objemu směsi v nádrži. Permeát, který byl odstraněn v průběhu experimentu (doba trvání procesu cca 150 minut) byl nahrazen diafiltrační kapalinou (demineralizovaná voda) v celkovém množství 96 litrů.

V průběhu diafiltrace byl pozorován nárůst intenzity toku permeátu J_p z důvodu změny koncentrace látek v nástřiku a také z důvodu poklesu osmotického tlaku roztoku.

Proces dealkoholizace studované modelové směsi byl úspěšný, tj. ethanol byl látkou, která byla nejvíce vymývána přídavkem diafiltrační kapaliny. Nicméně, ostatní látky byly také vymývány, a to ve větší míře, než bylo očekáváno a žádoucí.

Závěrem lze konstatovat, že komplexnost dané práce poukázala rovněž na složitost studované problematiky, tj. realizaci dealkoholizaci roztoků organických látek pomocí reverzní osmózy. V případě další práce by bylo vhodné se zaměřit na studium vícesložkových systémů a také na

separaci reálného nástríku (tj. např. piva nebo vína). Rovněž by bylo vhodné provést optimalizaci procesu diafiltrace. Bližší studium předpovědi separace látek s využitím matematických modelů by pak mohlo přispět k lepšímu pochopení vlivu vybraných parametrů roztoků organických látek na průběh procesu jejich separace.

6. LITERATURA

1. PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
2. MULDER, Marcel. *Basic principles of membrane technology*. 2nd ed. Dordrecht, [etc...]: Kluwer, 1996. ISBN 07-923-4248-8.
3. MIKULÁŠEK, Petr. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-862-7.
4. KUCERA, J. **2010**. *Reverse osmosis. Industrial Applicaton and Processes*. Vyd. 1. Salem: Scrivener Publishing, 393 s. ISBN 978-0-470-618431.
5. BHATTACHARJEE, Chiranjit, V.K. SAXENA a Suman DUTTA. Fruit juice processing using membrane technology: A review. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* [online]. 2017, 43, 136-153 [cit. 2022-08-05]. ISSN 14668564. Dostupné z: doi:10.1016/j.ifset.2017.08.002
6. STOPKA, J, S.G BUGAN, L BROUSSOUS, Š SCHLOSSER a A LARBOT. *Microfiltration of beer yeast suspensions through stamped ceramic membranes*. *Separation and Purification Technology* [online]. 2001, 25(1-3), 535-543 [cit. 2022-08-05]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(01)00084-3
7. KONRAD, Gerd; KLEINSCHMIDT, Thomas. *A new method for isolation of native α -lactalbumin from sweet whey*. *International Dairy Journal*, 2008, 18.1: 47-54.
8. GALANAKIS, Charis M. *Separation of functional macromolecules and micromolecules: From ultrafiltration to the border of nanofiltration*. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2015, 42(1), 44-63 [cit. 2022-08-05]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2014.11.005
9. OATLEY-RADCLIFFE, Darren L., Matthew WALTERS, Thomas J. AINSCOUGH, Paul M. WILLIAMS, Abdul Wahab MOHAMMAD a Nidal HILAL. *Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade*. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2017, 19, 164-171 [cit. 2022-08-05]. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2017.07.026
10. AMIRILARGANI, M., M. SADRZADEH, E.J.R. SUDHÖLTER a L.C.P.M. DE SMET. *Surface modification methods of organic solvent nanofiltration membranes*. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, 289, 562-582 [cit. 2022-08-05]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.12.062

11. BARCELÓ, Damià a PETROVIC. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. 1. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. ISBN 978-3-642-09423-1.
12. LI, Norman N., Anthony G. FANE, W. S. Winston HO a T. MATSUURA, ed. *Advanced Membrane Technology and Applications* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2008 [cit. 2020-05-30]. ISBN 9780470276280. Dostupné z: doi:10.1002/9780470276280
13. LEE, Kah Peng, Tom C. ARNOT a Davide MATTIA. *A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential*. *Journal of Membrane Science* [online]. 2011, 370(1-2), 1-22 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2010.12.036
14. GLATER, Julius. *The early history of reverse osmosis membrane development*. *Desalination* [online]. 1998, 117(1-3), 297-309 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(98)00122-2
15. NUNES, Suzana Pereira a Klaus-Viktor PEINEMANN, ed. *Membrane Technology* [online]. Wiley, 2001 [cit. 2020-05-30]. ISBN 9783527284856. Dostupné z: doi:10.1002/3527600388
16. BESILE, Angelo. *Advances in membrane technologies for water treatment: materials, processes and applications*. Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publishing, [2015]. ISBN 9781782421214.
17. PORTER, Mark C. *Handbook of industrial membrane technology*. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, c1990. ISBN 9780815512059.
18. HERMANS, Sanne, Roy BERNSTEIN, Alexander VOLODIN a Ivo F.J. VANKELECOM. *Study of synthesis parameters and active layer morphology of interfacially polymerized polyamide–polysulfone membranes*. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2015, 86, 199-208 [cit. 2022-08-06]. ISSN 13815148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.013
19. TANG, Chuyang Y., Young-Nam KWON a James O. LECKIE. *Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes*. *Desalination* [online]. 2009, 242(1-3), 168-182 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2008.04.004
20. LI, Dan a Huanting WANG. *Recent developments in reverse osmosis desalination membranes*. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, 20(22) [cit. 2022-08-05]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b924553g

21. FUJIOKA, Takahiro, Nagayasu OSHIMA, Ryoichi SUZUKI, William E. PRICE a Long D. NGHIEM. *Probing the internal structure of reverse osmosis membranes by positron annihilation spectroscopy: Gaining more insight into the transport of water and small solutes*. Journal of Membrane Science [online]. 2015, 486, 106-118 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.02.007
22. ZGARDZIŃSKA, B. a K. STANDZIKOWSKI. *A New Approach to the Presentation of the Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Results, n-Alkanes*. Acta Physica Polonica A [online]. 2017, 132(5), 1496-1501 [cit. 2022-08-06]. ISSN 0587-4246. Dostupné z: doi:10.12693/APhysPolA.132.1496
23. PIPICH, Vitaliy, Marcel DICKMANN, Henrich FRIELINGHAUS, Roni KASHER, Christoph HUGENSCHMIDT, Winfried PETRY, Yoram OREN a Dietmar SCHWAHN. *Morphology of Thin Film Composite Membranes Explored by Small-Angle Neutron Scattering and Positron-Annihilation Lifetime Spectroscopy*. Membranes [online]. 2020, 10(3) [cit. 2022-08-06]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes10030048
24. ISMAIL, Ahmad Fauzi a Takeshi MATSUURA. *Progress in transport theory and characterization method of Reverse Osmosis (RO) membrane in past fifty years*. Desalination [online]. 2018, 434, 2-11 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2017.09.028
25. DRAŽEVIĆ, Emil, Krešimir KOŠUTIĆ, Marin SVALINA a Jacopo CATALANO. *Permeability of uncharged organic molecules in reverse osmosis desalination membranes*. Water Research [online]. 2017, 116, 13-22 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.03.019
26. SHENVI, Seema S., Arun M. ISLOOR a A.F. ISMAIL. *A review on RO membrane technology: Developments and challenges*. Desalination [online]. 2015, 368, 10-26 [cit. 2022-08-06]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2014.12.042
27. GREENLEE, Lauren F., Desmond F. LAWLER, Benny D. FREEMAN, Benoit MARROT a Philippe MOULIN. *Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges*. Water Research [online]. 2009, 43(9), 2317-2348 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2009.03.010
28. JAMALY, S., N.N. DARWISH, I. AHMED a S.W. HASAN. *A short review on reverse osmosis pretreatment technologies*. Desalination [online]. 2014, 354, 30-38 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2014.09.017

29. WARSINGER, David M., Sudip CHAKRABORTY, Emily W. TOW, et al. *A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse*. Progress in Polymer Science [online]. 2018, 81, 209-237 [cit. 2022-08-07]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004
30. KANG, Guo-dong a Yi-ming CAO. *Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review*. Water Research [online]. 2012, 46(3), 584-600 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2011.11.041
31. DRIOLI, E., Lidieta GIORNO a Francesca MACEDONIO. *Membrane engineering*. Berlin: De Gruyter, [2019]. ISBN 9783110381542.
32. PERREAULT, François, Marissa E. TOUSLEY a Menachem ELIMELECH. *Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets*. Environmental Science & Technology Letters [online]. 2014, 1(1), 71-76 [cit. 2022-08-06]. ISSN 2328-8930. Dostupné z: doi:10.1021/ez4001356
33. AMMI, Yamina, Latifa KHAOUANE a Salah HANINI. *Prediction of the rejection of organic compounds (neutral and ionic) by nanofiltration and reverse osmosis membranes using neural networks*. Korean Journal of Chemical Engineering [online]. 2015, 32(11), 2300-2310 [cit. 2022-08-05]. ISSN 0256-1115. Dostupné z: doi:10.1007/s11814-015-0086-y
34. VAN DER BRUGGEN, B., L. BRAEKEN a C. VANDECASTEELE. *Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds*. Desalination [online]. 2002, 147(1-3), 281-288 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(02)00553-2
35. POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 9788070806746.
36. KISO, Yoshiaki, Takane KITAO, Kiyokatsu JINNO a Morio MIYAGI. *The Effects of Molecular Width of Organic Solute on Membrane Permeability*. In: Computer Aided Innovation of New Materials II [online]. Elsevier, 1993, 1993, s. 905-908 [cit. 2022-08-05]. ISBN 9780444897787. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-89778-7.50013-X
37. BELLONA, Christopher. *Nanofiltration—theory and application*. Desalination: Water from Water, 2014, 205-253.
38. HYNES, James T. *Molecules in Motion: Chemical Reaction and Allied Dynamics in Solution and Elsewhere*. Annual Review of Physical Chemistry [online]. 2015, 66(1),

- 1-20 [cit. 2022-08-06]. ISSN 0066-426X. Dostupné z: doi:10.1146/annurev-physchem-040214-121833
39. CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Third edition. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978-0-521-87121-1.
40. EVANS, Robert, Guilherme DAL POGGETTO, Mathias NILSSON a Gareth A. MORRIS. *Improving the Interpretation of Small Molecule Diffusion Coefficients*. Analytical Chemistry [online]. 2018, 90(6), 3987-3994 [cit. 2022-08-06]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.7b05032
41. HU, Yang, Yue PENG, Wen LIU, Dongye ZHAO a Jie FU. *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater Using Nanofiltration Technology*. In: JOO, Sung Hee, ed. *Applying Nanotechnology for Environmental Sustainability* [online]. IGI Global, 2017, s. 72-91 [cit. 2022-08-06]. *Advances in Environmental Engineering and Green Technologies*. ISBN 9781522505853. Dostupné z: doi:10.4018/978-1-5225-0585-3.ch004
42. LÄPPCHEN, Tilman. *Synthesis of GTP analogues and evaluation of their effect on the antibiotic target FtsZ and its eukaryotic homologue tubulin*. Amsterdam, 2007. PhD thesis. University of Amsterdam, Faculty of Science (FNWI). Vedoucí práce G.-J. Koomen.
43. KISO, Yoshiaki, Takane KITAO, Kiyokatsu JINNO a Morio MIYAGI. *The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science [online]. 1992, 74(1-2), 95-103 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/0376-7388(92)87075-9
44. KUCHARŤ, Miroslav. *Výzkum a vývoj léčiv: studijní program: syntéza a výroba léčiv*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-677-7.
45. AGENSON, Kenneth O. a Taro URASE. *Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications*. Separation and Purification Technology [online]. 2007, 55(2), 147-156 [cit. 2022-08-06]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2006.11.010
46. AGENSON, K. *Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process*. Journal of Membrane Science [online]. 2003, 225(1-2), 91-103 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2003.08.006

47. SEDMIDUBSKÝ, David. *Základy chemie pro bakaláře*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-790-3.
48. CHANG, R. **2000**. *Physical chemistry for the chemical and biological sciences*. Sausalito, Calif.: University Science Books, 1018 s. ISBN 1891389068.
49. SMITH, Michael. *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 7th ed. Hoboken: Wiley, c2013. ISBN 978-0-470-46259-1.
50. KALSI, P.S. *Organic Reactions and Their Mechanisms*. 2nd ed. New Delhi: New Age International (P) Ltd., Publishers, 2000. ISBN 8122412688.
51. LIVINGSTONE, David J. a Andrew M. DAVIS, ed. *Drug Design Strategies: Quantitative Approaches*. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 2012. ISBN 9781849731669.
52. ČERVINKA, Otakar. *Mechanismy organických reakcí*. Praha: SNTL/ALFA, 1981.
53. VERMA, Jitender, Vijay KHEDKAR a Evans COUTINHO. 3D-QSAR in Drug Design - A Review. *Current Topics in Medicinal Chemistry* [online]. 2010, 10(1), 95-115 [cit. 2022-08-06]. ISSN 15680266. Dostupné z: doi:10.2174/156802610790232260
54. LOBO, Sonia. Is there enough focus on lipophilicity in drug discovery?. *Expert Opinion on Drug Discovery* [online]. 2020, 15(3), 261-263 [cit. 2022-08-08]. ISSN 1746-0441. Dostupné z: doi:10.1080/17460441.2020.1691995
55. MASKILL, Howard. *The investigation of organic reactions and their mechanisms*. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2006. ISBN 978-1405131421.
56. KUCHAR, Miroslav. *Výzkum a vývoj léčiv: studijní program: syntéza a výroba léčiv*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-677-7.
57. ŠTĚRBA, Vojeslav a Josef PANCHARTEK. *Reaction kinetics in organic chemistry*. Pardubice: University of Pardubice, 1995. ISBN 80-7194-018-6.
58. MATSUURA, Takeshi; SOURIRAJAN, S. *Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of aldehydes, ketones, ethers, esters, and amines in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16.7: 1663-1686.
59. MATSUURA, Takeshi; SOURIRAJAN, S. *Reverse osmosis separation of hydrocarbons in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, 17.12: 3683-3708.

60. MATSUURA, Takeshi, et al. *Reverse osmosis separations for some alcohols and phenols in aqueous solutions using aromatic polyamide membranes*. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18.12: 3671-3684.
61. DICKSON, J. M., et al. *Dilute single and mixed solute systems in a spiral wound reverse osmosis module: Part II. Experimental data and application of the model*. Desalination, 1994, 99.1: 1-18.
62. TEHRANY, Elmira Arab, Frantz FOURNIER a Stéphane DESOBRY. *Simple method to calculate octanol–water partition coefficient of organic compounds*. Journal of Food Engineering [online]. 2004, 64(3), 315-320 [cit. 2022-08-06]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2003.10.015
63. GIRARD, James. *Principles of environmental chemistry*. 3rd ed. Burlington, MA: Jones & Bartlett Learning, c2014. Jones & Bartlett learning titles in physical science. ISBN 978-1-4496-9352-7.
64. DI, Li, Edward KERNS a Guy CARTER. *Drug-Like Property Concepts in Pharmaceutical Design*. Current Pharmaceutical Design [online]. 2009, 15(19), 2184-2194 [cit. 2022-08-06]. ISSN 13816128. Dostupné z: doi:10.2174/138161209788682479
65. KISO, Y. *Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science [online]. 192(1-2), 1-10 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(01)00411-2
66. LO, Yu-Chen, Ren GUI, Hiroshi HONDA a Jorge Z. TORRES. *Quantitative Methods in System-Based Drug Discovery*. In: THOMAS, Ciza, ed. Complex Systems, Sustainability and Innovation [online]. InTech, 2016, 2016-12-14 [cit. 2022-08-08]. ISBN 978-953-51-2841-0. Dostupné z: doi:10.5772/65833
67. EISLER, Ronald. *Eisler's encyclopedia of environmentally hazardous priority chemicals*. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 9780444531056.
68. BOUSSU, K., B. VAN DER BRUGGEN, A. VOLODIN, J. SNAUWAERT, C. VAN HAESSENDONCK a C. VANDECASTEELE. *Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM*. Journal of Colloid and Interface Science [online]. 2005, 286(2), 632-638 [cit. 2022-08-06]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2005.01.095

69. GHOSH, Asim K., Byeong-Heon JEONG, Xiaofei HUANG a Eric M.V. HOEK. *Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties*. Journal of Membrane Science [online]. 2008, 311(1-2), 34-45 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2007.11.038
70. WANG, Jiantao, Ruizhang XU, Feng YANG, Jian KANG, Ya CAO a Ming XIANG. *Probing influences of support layer on the morphology of polyamide selective layer of thin film composite membrane*. Journal of Membrane Science [online]. 2018, 556, 374-383 [cit. 2022-08-07]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2018.04.011
71. LI, Dan, Yushan YAN a Huanting WANG. *Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes*. Progress in Polymer Science [online]. 2016, 61, 104-155 [cit. 2022-08-07]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.03.003
72. LIAO, Yichen, Alnour BOKHARY, Esmat MALEKI a Baoqiang LIAO. *A review of membrane fouling and its control in algal-related membrane processes*. Bioresource Technology [online]. 2018, 264, 343-358 [cit. 2022-08-05]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2018.06.102
73. CARDEW, P.T. **2007**. *Membrane Processes: A Technology Guide*. Michigan: Royal Society of Chemistry, 334 s. ISBN 978-0-85404-454-2.
74. FABRRI, P., MESSORI, M. **2017**. *Modification of Polymer Properties*. New York: Elsevier, 232 s. ISBN 978-0-323-44353-1.
75. TANG, C, Y KWON a J LECKIE. *Probing the nano-and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements*. Journal of Membrane Science [online]. 2007, 287(1), 146-156 [cit. 2022-08-07]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2006.10.038
76. VAN DER BRUGGEN, B., L. BRAEKEN a C. VANDECASTEELE. *Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds*. Desalination [online]. 2002, 147(1-3), 281-288 [cit. 2022-08-07]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(02)00553-2
77. ARSUAGA, Jesús M., M.J. LÓPEZ-MUÑOZ a Arcadio SOTTO. *Correlation between retention and adsorption of phenolic compounds in nanofiltration membranes*. Desalination [online]. 2010, 250(2), 829-832 [cit. 2022-08-07]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2008.11.051

78. FARGUES, Claire, Camille SAGNE, Anthony SZYMCZYK, Patrick FIEVET a Marie-Laure LAMELOISE. *Adsorption of small organic solutes from beet distillery condensates on reverse-osmosis membranes: Consequences on the process performances*. Journal of Membrane Science [online]. 2013, 446, 132-144 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2013.05.051
79. KIMURA, Katsuki, Gary AMY, Jörg DREWES a Yoshimasa WATANABE. *Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection*. Journal of Membrane Science [online]. 2003, 221(1-2), 89-101 [cit. 2022-08-07]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(03)00248-5
80. LI, Chen, Yu YANG, Ye LIU a Li-an HOU. *Removal of PhACs and their impacts on membrane fouling in NF/RO membrane filtration of various matrices*. Journal of Membrane Science [online]. 2018, 548, 439-448 [cit. 2022-08-07]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2017.11.032
81. WIJMANS, J.G. a R.W. BAKER. *The solution-diffusion model: a review*. Journal of Membrane Science [online]. 1995, 107(1-2), 1-21 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/0376-7388(95)00102-I
82. PAUL, D. *Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis*. Journal of Membrane Science [online]. 2004, 241(2), 371-386 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2004.05.026
83. WANG, Jinwen, Derrick S. DLAMINI, Ajay K. MISHRA, et al. *A critical review of transport through osmotic membranes*. Journal of Membrane Science [online]. 2014, 454, 516-537 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2013.12.034
84. AL-OBAIDI, M.A., C. KARA-ZAITRI a I.M. MUJTABA. *Scope and limitations of the irreversible thermodynamics and the solution diffusion models for the separation of binary and multi-component systems in reverse osmosis process*. Computers & Chemical Engineering [online]. 2017, 100, 48-79 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00981354. Dostupné z: doi:10.1016/j.compchemeng.2017.02.001
85. VERLIEFDE, Arne R. D., Emile R. CORNELISSEN, Sebastiaan G. J. HEIJMAN, Eric M. V. HOEK, Gary L. AMY, Bart Van der BRUGGEN a Johannes C. VAN DIJK. *Influence of Solute–Membrane Affinity on Rejection of Uncharged Organic Solutes by Nanofiltration Membranes*. Environmental Science & Technology [online]. 2009,

- 43(7), 2400-2406 [cit. 2022-08-08]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es803146r
86. ALIBHAI, Zaileen, Martin MONDOR, Christine MORESOLI, Denis IPPERSIEL a François LAMARCHE. *Production of soy protein concentrates/isolates: traditional and membrane technologies*. *Desalination* [online]. 2006, 191(1-3), 351-358 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2005.05.026
87. ALI, Fadi, Denis IPPERSIEL, François LAMARCHE a Martin MONDOR. *Characterization of low-phytate soy protein isolates produced by membrane technologies*. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* [online]. 2010, 11(1), 162-168 [cit. 2022-08-05]. ISSN 14668564. Dostupné z: doi:10.1016/j.ifset.2009.08.004
88. LIPNIZKI, Frank, Jørgen BOELSMAND a Rud F. MADSEN. *Concepts of industrial-scale diafiltration systems*. *Desalination* [online]. 2002, 144(1-3), 179-184 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(02)00309-0
89. KRSTIĆ, Darko M., Miodrag N. TEKIĆ, Zoltan Z. ZAVARGO, Mirjana S. DJURIĆ a Gordana M. ĆIRIĆ. *Saving water in a volume-decreasing diafiltration process*. *Desalination* [online]. 2004, 165, 283-288 [cit. 2022-08-08]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2004.06.033
90. WANG, L, G YANG, W XING a N XU. *Mathematic model of the yield for diafiltration processes*. *Separation and Purification Technology* [online]. 2008, 59(2), 206-213 [cit. 2022-08-05]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2007.06.007
91. JASTŘEMBSKÁ, Karolína, Hana JIRÁNKOVÁ a Petr MIKULÁŠEK. *Dealcoholisation of standard solutions by reverse osmosis and diafiltration*. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* [online]. 2017, 75, 357-362 [cit. 2022-08-05]. Dostupné z: doi:10.5004/dwt.2017.20544
92. FANG, Herbert H. P. a Edward S. K. CHIAN. *Reverse osmosis separation of polar organic compounds in aqueous solution*. *Environmental Science & Technology* [online]. 1976, 10(4), 364-369 [cit. 2022-08-05]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es60115a011
93. OZAKI, Hiroaki a Huafang LI. *Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane*. *Water Research* [online]. 2002, 36(1), 123-130 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(01)00197-X

94. KOYAMA, Kiyoshi, Takao NISHI, Isao HASHIDA a Masato NISHIMURA. *The rejection of polar organic solutes in aqueous solution by an interpolymer anionic composite reverse osmosis membrane*. Journal of Applied Polymer Science [online]. 27(8), 2845-2855 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1982.070270811
95. Labanda, J., Llorens, J.: *Proceeding of European Congress of Chemical Engineering*, Vol. ECCE-6, 16-20, **2007**.
96. SUN, Fangda, Baohua KONG, Qian CHEN, Qi HAN a Xinping DIAO. *N-nitrosoamine inhibition and quality preservation of Harbin dry sausages by inoculated with Lactobacillus pentosus, Lactobacillus curvatus and Lactobacillus sake*. Food Control [online]. 2017, 73, 1514-1521 [cit. 2022-08-06]. ISSN 09567135. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodcont.2016.11.018
97. BIAUDET, H., T. MAVELLE a G. DEBRY. *Mean daily intake of N-nitrosodimethylamine from foods and beverages in France in 1987–1992*. Food and Chemical Toxicology [online]. 1994, 32(5), 417-421 [cit. 2022-08-06]. ISSN 02786915. Dostupné z: doi:10.1016/0278-6915(94)90039-6
98. FUJIOKA, Takahiro, Stuart J. KHAN, Yvan POUSSADE, Jörg E. DREWES a Long D. NGHIEM. *N-nitrosamine removal by reverse osmosis for indirect potable water reuse – A critical review based on observations from laboratory-, pilot- and full-scale studies*. Separation and Purification Technology [online]. 2012, 98, 503-515 [cit. 2022-08-06]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2012.07.025
99. FUJIOKA, Takahiro, Stuart J. KHAN, James A. MCDONALD, Annalie ROUX, Yvan POUSSADE, Jörg E. DREWES a Long D. NGHIEM. *N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes: The importance of membrane characteristics*. Desalination [online]. 2013, 316, 67-75 [cit. 2022-08-06]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2013.01.028
100. FUJIOKA, Takahiro, Long D. NGHIEM, Stuart J. KHAN, James A. MCDONALD, Yvan POUSSADE a Jörg E. DREWES. *Effects of feed solution characteristics on the rejection of N-nitrosamines by reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science [online]. 2012, 409-410, 66-74 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2012.03.035
101. FUJIOKA, Takahiro, Kenneth P. ISHIDA, Takuji SHINTANI a Hitoshi KODAMATANI. *High rejection reverse osmosis membrane for removal of N-*

- nitrosamines and their precursors*. Water Research [online]. 2018, 131, 45-51 [cit. 2022-08-06]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.12.025
102. KIM, Sewoon, Kyoung Hoon CHU, Yasir A.J. AL-HAMADANI, et al. *Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review*. Chemical Engineering Journal [online]. 2018, 335, 896-914 [cit. 2022-08-06]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.11.044
103. FEKADU, Samuel, Esayas ALEMAYEHU, Raf DEWIL a Bart VAN DER BRUGGEN. *Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge*. Science of The Total Environment [online]. 2019, 654, 324-337 [cit. 2022-08-06]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.072
104. KHANZADA, Noman Khalid, Muhammad Usman FARID, Jehad A. KHARRAZ, Jungwon CHOI, Chuyang Y. TANG, Long D. NGHIEM, Am JANG a Alicia Kyoungjin AN. *Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review*. Journal of Membrane Science [online]. 2020, 598 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2019.117672
105. KIMURA, Katsuki, Shiho TOSHIMA, Gary AMY a Yoshimasa WATANABE. *Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes*. Journal of Membrane Science [online]. 2004, 245(1-2), 71-78 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2004.07.018
106. LICONA, K.P.M., L.R. de O. GEAQUINTO, J.V. NICOLINI, N.G. FIGUEIREDO, S.C. CHIAPETTA, A.C. HABERT a L. YOKOYAMA. *Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water*. Journal of Water Process Engineering [online]. 2018, 25, 195-204 [cit. 2022-08-06]. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2018.08.002
107. FOUREAUX, A.F.S., E.O. REIS, Y. LEBRON, V. MOREIRA, L.V. SANTOS, M.S. AMARAL a L.C. LANGE. *Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis*. Separation and Purification Technology [online]. 2019, 212, 171-179 [cit. 2022-08-06]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2018.11.018

108. AMBROSI, Alan, Nilo Sérgio Medeiros CARDOZO a Isabel Cristina TESSARO. *Membrane Separation Processes for the Beer Industry: a Review and State of the Art*. Food and Bioprocess Technology [online]. 2014, 7(4), 921-936 [cit. 2022-08-06]. ISSN 1935-5130. Dostupné z: doi:10.1007/s11947-014-1275-0
109. BRÁNYIK, Tomáš, Daniel P. SILVA, Martin BASZCZYŃSKI, Radek LEHNERT a João B. ALMEIDA E SILVA. *A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production*. Journal of Food Engineering [online]. 2012, 108(4), 493-506 [cit. 2022-08-05]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.09.020
110. GRANDISON, A. S. a M. J. LEWIS, ed. *Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries: Principles and Applications*. Cambridge (England): Woodhead Publishing, 1996. ISBN 9781855732872.
111. EVANS, Evan. *Brewing: science and practice*. DE Briggs, CA Boulton, PA Brookes and R Stevens Woodhead Publishing, Cambridge UK/CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2004. 881 pp ISBN 0-8493-2547-1. Journal of the Science of Food and Agriculture [online]. 2006, 86(1), 169-169 [cit. 2022-08-05]. ISSN 0022-5142. Dostupné z: doi:10.1002/jsfa.2344
112. CATARINO, Margarida, Adélio MENDES, Luis MADEIRA a António FERREIRA. *Beer dealcoholization by reverse osmosis*. Desalination [online]. 2006, 200(1-3), 397-399 [cit. 2022-08-05]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2006.03.346
113. CATARINO, Margarida, Adélio MENDES, Luis M. MADEIRA a António FERREIRA. *Alcohol Removal From Beer by Reverse Osmosis*. Separation Science and Technology [online]. 2007, 42(13), 3011-3027 [cit. 2022-08-05]. ISSN 0149-6395. Dostupné z: doi:10.1080/01496390701560223
114. Lowal De-alcoholizer [online]. [cit. 2018-09-16]. Dostupné z: <https://www.alfalaval.com/products/separation/membranes/production-units/beer-deal/>
115. POZDEROVIĆ, A., T. MOSLAVAC a A. PICHLER. *Concentration of aqua solutions of organic components by reverse osmosis. I: Influence of trans-membrane pressure and membrane type on concentration of different ester and aldehyde solutions by reverse osmosis*. Journal of Food Engineering [online]. 2006, 76(3), 387-395 [cit. 2022-08-05]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.05.038

116. POZDEROVIĆ, A., T. MOSLAVAC a A. PICHLER. *Concentration of aqueous solutions of organic components by reverse osmosis*. Journal of Food Engineering [online]. 2006, 77(4), 810-817 [cit. 2022-08-05]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.08.007
117. POZDEROVIĆ, A., T. MOSLAVAC a A. PICHLER. *Influence of processing parameters and membrane type on permeate flux during solution concentration of different alcohols, esters, and aldehydes by reverse osmosis*. Journal of Food Engineering [online]. 2007, 78(3), 1092-1102 [cit. 2022-08-05]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.12.039
118. GURAK, Poliana D., Lourdes M.C. CABRAL, Maria Helena M. ROCHA-LEÃO, Virgínia M. MATTA a Suely P. FREITAS. *Quality evaluation of grape juice concentrated by reverse osmosis*. Journal of Food Engineering [online]. 2010, 96(3), 421-426 [cit. 2022-08-06]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.024
119. YILMAZ, Emel a Pelin Onsekizoglu BAGCI. *Production of phytotherapeutics from broccoli juice by integrated membrane processes*. Food Chemistry [online]. 2018, 242, 264-271 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2017.09.056
120. FARABEGOLI, F., E.S. SCARPA, A. FRATI, et al. *Betalains increase vitexin-2-O-xyloside cytotoxicity in CaCo-2 cancer cells*. Food Chemistry [online]. 2017, 218, 356-364 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2016.09.112
121. MEREDDY, Ram, Adeline CHAN, Kent FANNING, Nilesh NIRMAL a Yasmina SULTANBAWA. *Betalain rich functional extract with reduced salts and nitrate content from red beetroot (*Beta vulgaris L.*) using membrane separation technology*. Food Chemistry [online]. 2017, 215, 311-317 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2016.07.132
122. WOO, Hye Won, Mi Kyung KIM, Young-Hoon LEE, Dong Hoon SHIN, Min-Ho SHIN a Bo Youl CHOI. *Sex-specific associations of habitual intake of soy protein and isoflavones with risk of type 2 diabetes*. Clinical Nutrition [online]. 2021, 40(1), 127-136 [cit. 2022-08-06]. ISSN 02615614. Dostupné z: doi:10.1016/j.clnu.2020.04.035

123. YARI, Zahra, Hadi TABIBI, Iraj NAJAFI, Mehdi HEDAYATI a Mina MOVAHEDIAN. *Effects of soy isoflavones on serum lipids and lipoprotein (a) in peritoneal dialysis patients*. Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases [online]. 2020, 30(8), 1382-1388 [cit. 2022-08-06]. ISSN 09394753. Dostupné z: doi:10.1016/j.numecd.2020.04.023
124. LI, Peng, Xueting LI, Liyan YAO, Yanping WU a Baixiang LI. *Soybean isoflavones prevent atrazine-induced neurodegenerative damage by inducing autophagy*. Ecotoxicology and Environmental Safety [online]. 2020, 190 [cit. 2022-08-06]. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2019.110065
125. DILTZ, Robert A., Theodore V. MAROLLA, Michael V. HENLEY a Lixiong LI. *Reverse osmosis processing of organic model compounds and fermentation broths*. Bioresource Technology [online]. 2007, 98(3), 686-695 [cit. 2022-08-05]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2006.01.022
126. LAUFENBERG, Günther, Stephan HAUSMANNNS a Benno KUNZ. *The influence of intermolecular interactions on the selectivity of several organic acids in aqueous multicomponent systems during reverse osmosis*. Journal of Membrane Science [online]. 1996, 110(1), 59-68 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/0376-7388(95)00231-6
127. RAGAINI, Vittorio, Carlo PIROLA a Alessandro ELLI. *Separation of some light monocarboxylic acids from water in binary solutions in a reverse osmosis pilot plant*. Desalination [online]. 2005, 171(1), 21-32 [cit. 2022-08-06]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2004.04.004
128. JI, Xiao-Jun, He HUANG a Ping-Kai OUYANG. *Microbial 2,3-butanediol production: A state-of-the-art review*. Biotechnology Advances [online]. 2011, 29(3), 351-364 [cit. 2022-08-06]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2011.01.007
129. JEON, Sangjun, Duk-Ki KIM, Hyohak SONG, Hee Jong LEE, Sunghoon PARK, Doyoung SEUNG a Yong Keun CHANG. *2,3-Butanediol recovery from fermentation broth by alcohol precipitation and vacuum distillation*. Journal of Bioscience and Bioengineering [online]. 2014, 117(4), 464-470 [cit. 2022-08-06]. ISSN 13891723. Dostupné z: doi:10.1016/j.jbiosc.2013.09.007
130. DAVEY, Christopher John, Alice HAVILL, David LEAK a Darrell Alec PATTERSON. *Nanofiltration and reverse osmosis membranes for purification and*

- concentration of a 2,3-butanediol producing gas fermentation broth*. Journal of Membrane Science [online]. 2016, 518, 150-158 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.06.044
131. NGUYEN, N., C. FARGUES, W. GUIGA a M.-L. LAMELOISE. *Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates*. Journal of Membrane Science [online]. 2015, 487, 40-50 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.03.072
132. ZHOU, Fanglei, Cunwen WANG a Jiang WEI. *Simultaneous acetic acid separation and monosaccharide concentration by reverse osmosis*. Bioresource Technology [online]. 2013, 131, 349-356 [cit. 2022-08-05]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2012.12.145
133. LYU, Hang, Yan FANG, Shuang REN, Kaifei CHEN, Gang LUO, Shicheng ZHANG a Jianmin CHEN. *Monophenols separation from monosaccharides and acids by two-stage nanofiltration and reverse osmosis in hydrothermal liquefaction hydrolysates*. Journal of Membrane Science [online]. 2016, 504, 141-152 [cit. 2022-08-05]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.12.048
134. VORLOVÁ, Lenka. *Chemie potravin a chemické laboratorní metody: obecné kapitoly*. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2014. ISBN 978-80-7305-686-5.
135. KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
136. HANUSEK, Jiří. *Organická chemie: (bakalářský studijní program)*. Vyd. 3., dopl. a opr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2010. ISBN sbn978-80-7395-314-0.
137. GROSS, Herbert, Bernd DÖRBAND a Henriette MÜLLER. Polarimetry. In: GROSS, Herbert, Bernd DÖRBAND a Henriette MÜLLER, ed. *Handbook of Optical Systems* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012, 2015-09-19, s. 559-642 [cit. 2022-08-07]. ISBN 9783527699230. Dostupné z: doi:10.1002/9783527699230.ch6
138. HERNÁNDEZ-LÓPEZ, Alejandro, Daniel A. SÁNCHEZ FÉLIX, Zenaida ZUÑIGA SIERRA, Itzel GARCÍA BRAVO, Tzvetanka D. DINKOVA a Alma X. AVILA-ALEJANDRE. *Quantification of Reducing Sugars Based on the Qualitative Technique of Benedict*. ACS Omega [online]. 2020, 5(50), 32403-32410 [cit. 2022-08-07]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c04467

139. NASRAZADANI, Seifollah a Shokrollah HASSANI. *Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries*. In: *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry* [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 39-54 [cit. 2022-08-07]. ISBN 9780081001172. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8
140. NANDIYANTO, Asep Bayu Dani, Rosi OKTIANI a Risti RAGADHITA. *How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material*. Indonesian Journal of Science and Technology [online]. 2019, 4(1), 97-118 [cit. 2022-08-07]. ISSN 2527-8045. Dostupné z: doi:10.17509/ijost.v4i1.15806
141. HILAL, Nidal, Ahmad Fauzi ISMAIL, Takeshi MATSUURA a Darren OATLEY-RADCLIFFE. *Membrane characterization*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, [2017]. ISBN 978-0-444-63776-5.
142. DELGADO, A.V., F. GONZÁLEZ-CABALLERO, R.J. HUNTER, L.K. KOOPAL a J. LYKLEMA. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena*. Journal of Colloid and Interface Science [online]. 2007, 309(2), 194-224 [cit. 2022-08-07]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2006.12.075
143. BOWEN, Richard W. a Nidal HILAL, ed. *Atomic force microscopy in process engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2009. ISBN 978-1-85617-517-3.
144. ORELOVICH, O. L. a P. Yu. APEL'. *Methods for Preparing Samples of Track Membranes for Scanning Electron Microscopy*. Instruments and Experimental Techniques [online]. 2001, 44(1), 111-114 [cit. 2022-08-07]. ISSN 00204412. Dostupné z: doi:10.1023/A:1004101621297
145. ABDULLAH, Syed Z., Pierre R. BÉRUBÉ a Derrick J. HORNE. *SEM imaging of membranes: Importance of sample preparation and imaging parameters*. Journal of Membrane Science [online]. 2014, 463, 113-125 [cit. 2022-08-07]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2014.03.048
146. OKAMOTO, Yoshiki a John H. LIENHARD. *How RO membrane permeability and other performance factors affect process cost and energy use: A review*. Desalination [online]. 2019, 470 [cit. 2022-08-06]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2019.07.004
147. BAEK, Youngbin, Junil KANG, Patrick THEATO a Jeyong YOON. *Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble*

- method: A comparative study*. Desalination [online]. 2012, 303, 23-28 [cit. 2022-08-08]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2012.07.006
148. IDARRAGA-MORA, Jaime A., Michael A. LEMELIN, Steven T. WEINMAN a Scott M. HUSSON. *Effect of Short-Term Contact with C1–C4 Monohydric Alcohols on the Water Permeance of MPD-TMC Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membranes*. Membranes [online]. 2019, 9(8) [cit. 2022-08-08]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes9080092
149. FUJIOKA, Takahiro, Brian E. O'ROURKE, Koji MICHISHIO, Yoshinori KOBAYASHI, Nagayasu OSHIMA, Hitoshi KODAMATANI, Takuji SHINTANI a Long D. NGHIEM. *Transport of small and neutral solutes through reverse osmosis membranes: Role of skin layer conformation of the polyamide film*. Journal of Membrane Science [online]. 2018, 554, 301-308 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2018.02.069
150. SONG, Yang, Fang XU, Mingjie WEI a Yong WANG. *Water Flow inside Polamide Reverse Osmosis Membranes: A Non-Equilibrium Molecular Dynamics Study*. The Journal of Physical Chemistry B [online]. 2017, 121(7), 1715-1722 [cit. 2022-08-08]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.6b11536
151. NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
152. SHEN, Meng, Sinan KETEN a Richard M. LUEPTOW. *Rejection mechanisms for contaminants in polyamide reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science [online]. 2016, 509, 36-47 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.02.043
153. LEE, Judy, Cara M. DOHERTY, Anita J. HILL a Sandra E. KENTISH. *Water vapor sorption and free volume in the aromatic polyamide layer of reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science [online]. 2013, 425-426, 217-226 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2012.08.054
154. DING, Minxia, Anthony SZYMCZYK a Aziz GHOUFI. *Hydration of a polyamide reverse-osmosis membrane*. Journal of Membrane Science [online]. 2016, 501, 248-253 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.12.036
155. RIDGWAY, Harry F., John ORBELL a Stephen GRAY. *Molecular simulations of polyamide membrane materials used in desalination and water reuse applications:*

- Recent developments and future prospects*. Journal of Membrane Science [online]. 2017, 524, 436-448 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.11.061
156. KAŠTELAN-KUNST, L., K. KOŠUTIĆ, V. DANANIĆ a B. KUNST. *FT30 membranes of characterized porosities in the reverse osmosis organics removal from aqueous solutions*. Water Research [online]. 1997, 31(11), 2878-2884 [cit. 2022-08-08]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(97)00342-4
157. MATVEJEV, V., M. ZIZI a J. STIENS. *Hydration Shell Parameters of Aqueous Alcohols: THz Excess Absorption and Packing Density*. The Journal of Physical Chemistry B [online]. 2012, 116(48), 14071-14077 [cit. 2022-08-08]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp305356d
158. BELLONA, Christopher, Jörg E DREWES, Pei XU a Gary AMY. *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review*. Water Research [online]. 2004, 38(12), 2795-2809 [cit. 2022-08-08]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2004.03.034
159. GRAZIANO, Giuseppe. *Hydration thermodynamics of aliphatic alcohols*. Physical Chemistry Chemical Physics [online]. 1(15), 3567-3576 [cit. 2022-08-08]. ISSN 14639076. Dostupné z: doi:10.1039/a903082d
160. BRAEKEN, L., R. RAMAEKERS, Y. ZHANG, G. MAES, B. Van der BRUGGEN a C. VANDECASTEELE. *Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds*. Journal of Membrane Science [online]. 2005, 252(1-2), 195-203 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2004.12.017
161. SANGSTER, J. *Octanol-water partition coefficients: fundamentals and physical chemistry*. New York: Wiley, c1997. ISBN 978-0-471-97397-3.
162. ALTALYAN, Hamad N., Brian JONES, John BRADD, Long D. NGHIEM a Yasir M. ALYAZICHI. *Removal of volatile organic compounds (VOCs) from groundwater by reverse osmosis and nanofiltration*. Journal of Water Process Engineering [online]. 2016, 9, 9-21 [cit. 2022-08-08]. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2015.11.010
163. AGENSON, K. *Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process*. Journal

- of Membrane Science [online]. 2003, 225(1-2), 91-103 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2003.08.006
164. TANG, Chuyang Y., Young-Nam KWON a James O. LECKIE. *Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes*. Desalination [online]. 2009, 242(1-3), 149-167 [cit. 2022-08-08]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2008.04.003
165. LI, Qiang, Xianhui PAN, Zijian QU, Xulong ZHAO, Yan JIN, Hongjun DAI, Bo YANG a Xuliang WANG. *Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features*. Desalination [online]. 2013, 309, 38-45 [cit. 2022-08-08]. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2012.09.007
166. HURWITZ, Gil, Gregory R. GUILLEN a Eric M.V. HOEK. *Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements*. Journal of Membrane Science [online]. 2010, 349(1-2), 349-357 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2009.11.063
167. CHOUDHURY, J. P., P. GHOSH a B. K. GUHA. *Separation of ethanol from ethanol?water mixture by reverse osmosis*. Biotechnology and Bioengineering [online]. 1985, 27(7), 1081-1084 [cit. 2022-08-08]. ISSN 0006-3592. Dostupné z: doi:10.1002/bit.260270725
168. REZZADORI, Katia, Frederico MARQUES PENHA, Mariane Carolina PRONER, et al. *Evaluation of reverse osmosis and nanofiltration membranes performance in the permeation of organic solvents*. Journal of Membrane Science [online]. 2015, 492, 478-489 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.06.005
169. YANG, X. *Experimental observations of nanofiltration with organic solvents*. Journal of Membrane Science [online]. 190(1), 45-55 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(01)00392-1
170. CHOU, FANG, ROBERT C. WILEY a DONALD V. SCHLIMME. *Reverse Osmosis and Flavor Retention in Apple Juice Concentration*. Journal of Food Science [online]. 1991, 56(2), 484-487 [cit. 2022-08-08]. ISSN 00221147. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2621.1991.tb05309.x

171. ÁLVAREZ, S., F.A. RIERA, R. ÁLVAREZ a J. COCA. *Permeation of apple aroma compounds in reverse osmosis*. Separation and Purification Technology [online]. 1998, 14(1-3), 209-220 [cit. 2022-08-08]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(98)00076-8
172. LIU, Cuijing, Ryosuke TAKAGI, Daisuke SAEKI, Liang CHENG, Takuji SHINTANI, Tomoki YASUI a Hideto MATSUYAMA. *Highly improved organic solvent reverse osmosis (OSRO) membrane for organic liquid mixture separation by simple heat treatment*. Journal of Membrane Science [online]. 2021, 618 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2020.118710
173. FOLEY, Greg. *Membrane filtration: a problem solving approach with MATLAB*. New York: Cambridge University Press, 2013. ISBN 978-1-107-02874-6.
174. HAYDUK, Walter a Harry LAUDIE. *Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions*. AIChE Journal [online]. 1974, 20(3), 611-615 [cit. 2022-08-08]. ISSN 0001-1541. Dostupné z: doi:10.1002/aic.690200329
175. BENDAVID, A, S BASON, J JOPP, Y OREN a V FREGER. *Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection*. Journal of Membrane Science [online]. 2006, 281(1-2), 480-490 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2006.04.017
176. GHOUFI, Aziz, Emil DRAŽEVIĆ a Anthony SZYMCZYK. *Interactions of Organics within Hydrated Selective Layer of Reverse Osmosis Desalination Membrane: A Combined Experimental and Computational Study*. Environmental Science & Technology [online]. 2017, 51(5), 2714-2719 [cit. 2022-08-08]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b05153
177. Ethanol Water Mixtures - Densities vs. Temperature. The Engineering Tool Box [online]. 2001 [cit. 2022-08-08]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-water-mixture-density-d_2162.html
178. CUHORKA, Jiří. *Diafiltrace roztoků organických barviv*. Pardubice, 2018. Dizertační práce.
179. ALELE, Nkem, René STREUBEL, Lisa GAMRAD, Stephan BARCIKOWSKI a Mathias ULBRICHT. *Ultrafiltration membrane-based purification of bioconjugated gold nanoparticle dispersions*. Separation and Purification Technology [online]. 2016, 157, 120-130 [cit. 2022-08-08]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2015.11.033

180. BAILEY, Stuart M a Michael M MEAGHER. *Separation of soluble protein from inclusion bodies in Escherichia coli lysate using crossflow microfiltration*. Journal of Membrane Science [online]. 2000, 166(1), 137-146 [cit. 2022-08-08]. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(99)00256-2
181. JASTŘEMBSKÁ, Karolína. *Výroba nízkoalkoholických nápojů s využitím membránových separací*. Pardubice, 2015. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
182. GE Membranes SG2540F1072 / SG2540F30. <https://www.lenntech.com/> [online]. The Netherlands, 2022 [cit. 2022-08-10]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/products/GE-Membranes/1207546/SG2540F1072/-/SG2540F30/index.html>
183. ESPA 2-4040. <https://www.lenntech.com/> [online]. The Netherlands, 2022 [cit. 2022-08-10]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Hydranautics-ESPA2-4040.pdf>
184. ESPA 4-4040. <https://www.lenntech.com/> [online]. The Netherlands, 2022 [cit. 2022-08-10]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/ESPA4-4040.pdf>

PŘÍLOHY

Příloha A <i>Specifikace membrán M1, M2, M3</i>	166
Příloha B <i>Binární směsi – Intenzita toku permeátu J_p pro studované látky a membrány</i>	169
Příloha C <i>Binární směsi – pozorovaná rejekce studovaných látek o koncentraci $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ pro studované membrány</i>	176
Příloha D <i>Porovnání intenzit tok permeátu J_p pro binární a vícesložkové směsi – M3</i>	178
Příloha E <i>Normalizovaná data ploch absorpčních pásů – membrána M2, M3</i>	179
Příloha F <i>Parametr B pro studované látky a vybrané membrány</i>	180

SG Series

Industrial Brackish Water RO Elements

The S-Series family of proprietary thin-film reverse osmosis membrane elements is characterized by high sodium chloride rejection and a smooth, fouling-resistant membrane surface.

SG Brackish Water Elements are used for brackish water desalination and process stream concentration.

The SG elements feature either a patented cage or fiberglass outer wrap and 30mil or 50mil spacer.

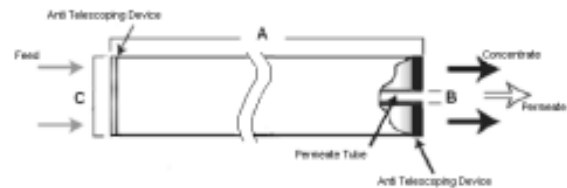


Figure 1: Element Dimensions Diagram (Female)

Table 1: Element Specification

Membrane	S-Series, Thin-film membrane (TFM ¹)
----------	--

Model	Average permeate flow gpd (m ³ /day) ^{1,2}	Average NaCl rejection ^{1,2}	Minimum NaCl rejection ^{1,2}
SG2540F30	590 (2.2)	98.5%	97%
SG2540F50	370 (1.4)	98.5%	97%
SG4040C30	1,900 (7.2)	98.5%	97%
SG8040F30	8,000 (30.3)	98.5%	97%

¹ Average salt rejection after 24 hours operation. Individual flow rate may vary ±25%.

² Testing conditions: 2,000ppm NaCl solution at 225psi (1,551kPa) operating pressure, 77°F (25°C), pH 6.5 and 15% recovery.

Model	Spacer mil (mm)	Active area ft ² (m ²)	Outer wrap	Part number
SG2540F30	30 (0.76)	28 (2.6)	Fiberglass	1207546
SG2540F50	50 (1.27)	22 (2.0)	Fiberglass	1207547
SG4040C30	30 (0.76)	89 (8.2)	Cage	1207577
SG8040F30	30 (0.76)	364 (33.8)	Fiberglass	1207614

Table 2: Dimensions and Weight

Model ¹	Dimensions, inches (cm)			Boxed Weight lbs (kg)
	A	B ²	C ³	
SG2540F30	40.0 (101.6)	0.75 (1.90) OD	2.4 (6.1)	4 (1.8)
SG2540F50	40.0 (101.6)	0.75 (1.90) OD	2.4 (6.1)	4 (1.8)
SG4040F50	40.0 (101.6)	0.625 (1.59)	3.9 (9.9)	9 (4.1)
SG4040C30	40.0 (101.6)	0.625 (1.59)	3.9 (9.9)	9 (4.1)
SG8040F30	40.0 (101.6)	1.125 (2.86)	7.9 (20.1)	29 (13.2)

¹These elements are dried then bagged before shipping.

²Internal diameter unless specified OD (outside diameter).

³The element diameter (dimension C) is designed for optimum performance in GE pressure vessels. Other pressure vessel dimension and tolerance may result in excessive bypass and loss of capacity.

Table 3: Operating and CIP Parameters

Typical Operating Flux	5 - 20 GFD (8 - 34 LMH)
Maximum Operating Pressure	600psi (4,137kPa) if T < 95°F (35°C) 435psi (3,000kPa) if T > 95°F (35°C)
Maximum Temperature	Continuous Operation: 122°F (50°C) Clean-In-Place (CIP): 122°F (50°C)
pH Range	Optimum Rejection: 5.5-7.0, Continuous Operation: 2.0-10.0, Clean-In-Place (CIP): 1.0-10.5
Maximum Pressure Drop	Over an element 15psi (103kPa) per housing: 60psi (414kPa)
Chlorine Tolerance	500+ ppm hours, dechlorination recommended
Feedwater	NTU < 1 SDI < 5



Find a contact near you by visiting www.gewater.com and clicking on "Contact Us".

* Trademark of General Electric Company; may be registered in one or more countries.

©2014, General Electric Company. All rights reserved.

AM-F5pwSGSeries_EN.doc Sep-14

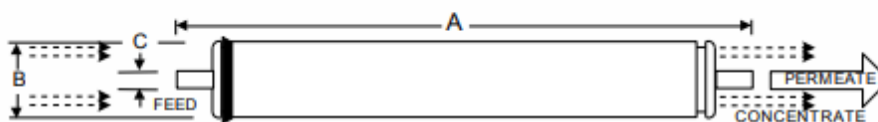
Membrane Element		ESPA2-4040
Performance:	Permeate Flow:	1900 gpd (7.2 m ³ /d)
	Salt Rejection:	99.6 % (99.4 %minimum)
Type	Configuration:	Spiral Wound
	Membrane Polymer:	Composite Polyamide
	Membrane Active Area:	85 ft ² (7.9m ²)
Application Data*	Maximum Applied Pressure:	600 psig (4.16 MPa)
	Maximum Chlorine Concentration:	< 0.1 PPM
	Maximum Operating Temperature:	113 °F (45 °C)
	pH Range, Continuous (Cleaning):	2-10.6 (1-12)*
	Maximum Feedwater Turbidity:	1.0 NTU
	Maximum Feedwater SDI (15 mins):	5.0
	Maximum Feed Flow:	16 GPM (3.6 m ³ /h)
	Minimum Ratio of Concentrate to Permeate Flow for any Element:	5:1
Maximum Pressure Drop for Each Element:	10 psi	

* The limitations shown here are for general use. For specific projects, operating at more conservative values may ensure the best performance and longest life of the membrane. See Hydranautics Technical Bulletins for more detail on operation limits, cleaning pH, and cleaning temperatures.

Test Conditions

The stated performance is initial (data taken after 30 minutes of operation), based on the following conditions:

1500 PPM NaCl solution
 150 psi (1.05 MPa) Applied Pressure
 77 °F (25 °C) Operating Temperature
 15% Permeate Recovery
 6.5 - 7.0 pH Range
 (Data taken after 30 minutes of operation)



A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)	Weight, lbs. (kg)
40.0 (1016)	3.95 (100.3)	0.75 (19.1)	8 (3.6)

Core tube extension = 1.05" (26.7 mm)

Notice: Permeate flow for individual elements may vary +25 or - 15 percent. All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and o-rings. Elements are enclosed in a sealed polyethylene bag containing less than 1.0% sodium meta-bisulfite solution, and then packaged in a cardboard box. All elements are guaranteed 99.4% minimum rejection.

Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics' products for the user's specific end uses.
 7/25/09

For information contact:

info@jenntech.com
 www.jenntech.com

Tel. +31-15-26.10.900
 Fax. +31-15-26.16.289

Obrázek 87 Datasheet membrána M2 [183]

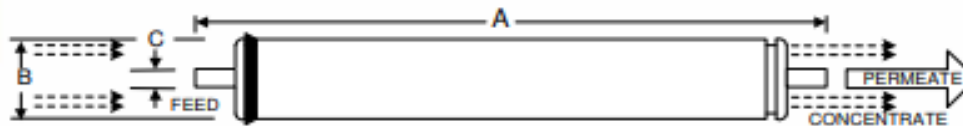
Membrane Element		ESPA4-4040
Performance:	Permeate Flow: Salt Rejection:	2,500 gpd (9.46 m ³ /d) 99.2 % (99.0 % minimum)
Type	Configuration: Membrane Polymer: Membrane Active Area:	Spiral Wound Composite Polyamide 85 ft ² (7.9m ²)
Application Data*	Maximum Applied Pressure: Maximum Chlorine Concentration: Maximum Operating Temperature: pH Range, Continuous (Cleaning): Maximum Feedwater Turbidity: Maximum Feedwater SDI (15 mins): Maximum Feed Flow: Minimum Ratio of Concentrate to Permeate Flow for any Element: Maximum Pressure Drop for Each Element:	600 psig (4.16 MPa) < 0.1 PPM 113 °F (45 °C) 2-10 (1-12)* 1.0 NTU 5.0 16 GPM (3.6 m ³ /h) 5:1 10 psi

* The limitations shown here are for general use. For specific projects, operating at more conservative values may ensure the best performance and longest life of the membrane. See Hydranautics Technical Bulletins for more detail on operation limits, cleaning pH, and cleaning temperatures.

Test Conditions

The stated performance is initial (data taken after 30 minutes of operation), based on the following conditions:

500 PPM NaCl solution
100 psi (0.7 MPa) Applied Pressure
77 °F (25 °C) Operating Temperature
15% Permeate Recovery
6.5 - 7.0 pH Range
(Data taken after 30 minutes of operation)



A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)	Weight, lbs. (kg)
40.0 (1016)	3.95 (100.3)	0.75 (19.1)	8 (3.6)

Core tube extension = 1.05" (26.7 mm)

Notice: Permeate flow for individual elements may vary + or - 15 percent. All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and o-rings. Elements are enclosed in a sealed polyethylene bag containing less than 1.0% sodium meta-bisulfite solution and 10% propylene glycol, and then packaged in a cardboard box.

Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics' products for the user's specific end uses. 7/29/09

For information contact:

info@lenntech.com
www.lenntech.com

Tel. +31-15-26.10.900
Fax. +31-15-26.16.289

Obrázek 88 Datasheet membrána M3 [184]

Příloha B Binární směsi – Intenzita toku permeátu J_p pro studované látky a membrány

Tabulka 17 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethanolu a membránu M1

Ethanol								
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,17 mol l ⁻¹	M1	0,32 mol l ⁻¹	M1	0,51 mol l ⁻¹	M1	0,62 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	11,5	0,01	9,0	0,02	7,5	0,03	6,9	0,05
15	16,4	0,01	13,0	0,05	10,6	0,01	10,0	0,02
20	21,1	0,07	17,4	0,04	14,1	0,03	13,4	0,02
25	25,4	0,09	20,9	0,04	17,3	0,03	16,4	0,03
30	29,4	0,08	25,0	0,12	20,9	0,09	19,8	0,05

Tabulka 18 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethanolu a membránu M2

Ethanol								
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M2	0,15 mol l ⁻¹	M2	0,30 mol l ⁻¹	M2	0,45 mol l ⁻¹	M2	0,59 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	36,6	0,2	27,2	0,1	22,9	0,0	18,3	0,1
15	51,68	0,1	39,3	0,1	33,6	0,0	28,6	0,1
20	69,1	0,2	51,7	0,2	44,4	0,2	38,0	0,1
25	83,08	0,2	61,5	0,3	54,9	0,2	47,2	0,1
30	96,62	0,2	75,1	0,5	65,3	0,2	56,8	0,1

Tabulka 19 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethanolu a membránu M3

Ethanol								
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M3	0,15 mol l ⁻¹	M3	0,31 mol l ⁻¹	M3	0,47 mol l ⁻¹	M3	0,62 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	49,6	0,6	38,9	0,4	25,0	0,1	19,3	0,1
15	70,6	0,1	56,3	0,4	35,7	0,1	28,7	0,2
20	90,7	0,2	73,7	0,3	48,3	0,0	39,0	0,1
25	108,6	0,3	89,1	0,9	59,7	0,2	48,8	0,1
30	126,1	0,3	102,2	0,9	69,6	0,2	58,9	0,2

Tabulka 20 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku *n*-propanolu a membránu M1

<i>n</i> -Propanol										
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,13 mol l ⁻¹	M1	0,27 mol l ⁻¹	M1	0,40 mol l ⁻¹	M1	0,50 mol l ⁻¹	M1	0,62 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	8,3	0,0	5,9	0,0	4,7	0,0	3,8	0,0	2,9	0,0
15	11,9	0,0	8,7	0,0	7,5	0,0	6,0	0,0	4,8	0,0
20	16,0	0,1	11,9	0,1	10,7	0,1	8,8	0,1	7,3	0,0
25	18,7	0,2	15,3	0,0	13,4	0,0	11,6	0,1	9,7	0,0
30	22,1	0,0	19,9	1,3	16,4	0,1	14,3	0,0	11,9	0,0

Tabulka 21 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku *n*-propanolu a membránu M2

<i>n</i>-Propanol								
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M2	0,15 mol l ⁻¹	M2	0,30 mol l ⁻¹	M2	0,45 mol l ⁻¹	M2	0,59 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	29,4	0,0	17,5	0,1	10,6	0,1	7,8	0,1
15	43,5	0,0	28,0	0,4	18,9	0,2	13,1	0,0
20	58,1	0,2	39,4	0,1	28,1	0,0	19,3	0,1
25	71,2	0,3	49,2	0,7	35,8	0,2	26,1	0,1
30	81,8	0,3	59,5	0,1	44,0	0,1	32,6	0,0

Tabulka 22 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku *n*-propanolu a membránu M3

<i>n</i>-Propanol								
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M3	0,15 mol l ⁻¹	M3	0,32 mol l ⁻¹	M3	0,46 mol l ⁻¹	M3	0,62 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	37,7	0,3	18,3	0,2	12,2	0,1	9,0	0,0
15	54,9	0,5	27,9	0,1	19,5	0,1	15,1	0,3
20	73,1	0,2	40,6	0,3	28,9	0,1	21,8	0,5
25	87,7	0,4	51,1	0,4	38,4	0,1	30,1	0,3
30	103,3	0,4	60,2	0,6	46,8	0,4	37,1	0,4

Tabulka 23 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku *i*-propanolu a membránu M1

<i>i</i>-Propanol										
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,12 mol l ⁻¹	M1	0,25 mol l ⁻¹	M1	0,35 mol l ⁻¹	M1	0,46 mol l ⁻¹	M1	0,67 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	ΔP	J_p
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]
10	9,0	0,0	5,9	0,0	3,4	0,0	2,5	0,0	1,5	0,0
15	12,6	0,0	9,9	0,0	6,4	0,0	5,0	0,0	3,3	0,0
20	17,0	0,0	13,8	0,1	9,7	0,0	7,9	0,0	6,3	0,0
25	21,0	0,0	18,0	0,0	12,7	0,0	10,9	0,0	9,0	0,0
30	24,8	0,1	20,9	0,1	15,8	0,0	13,8	0,0	11,5	0,1

Tabulka 24 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku *i*-propanolu a membránu M2

<i>i</i>-Propanol										
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M2	0,15 mol l ⁻¹	M2	0,29 mol l ⁻¹	M2	0,45 mol l ⁻¹	M2	0,59 mol l ⁻¹	M2	0,59 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	28,2	0,1	14,6	0,1	8,5	0,1	3,9	0,0	3,9	0,0
15	43,0	0,1	26,0	0,2	17,3	0,3	9,7	0,1	9,7	0,1
20	58,3	0,0	38,3	0,0	27,6	0,7	17,4	0,3	17,4	0,3
25	71,6	0,3	48,9	0,2	37,2	0,3	24,4	0,1	24,4	0,1
30	83,9	0,0	58,7	0,1	47,0	0,1	32,5	0,4	32,5	0,4

Tabulka 25 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku *i*-propanolu a membránu M3

<i>i</i>-Propanol								
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M3	0,15 mol l ⁻¹	M3	0,31 mol l ⁻¹	M3	0,45 mol l ⁻¹	M3	0,61 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	34,8	0,1	16,3	0,4	8,5	0,1	5,0	0,0
15	53,3	0,1	28,3	0,2	17,6	0,1	12,0	0,1
20	71,0	0,4	42,1	0,1	28,6	0,2	18,3	3,3
25	87,2	0,8	53,0	0,1	38,9	0,3	29,6	0,3
30	102,4	0,6	63,0	0,3	48,8	0,5	38,9	0,7

Tabulka 26 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku butanolu a membránu M1

Butanol										
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,11 mol l ⁻¹	M1	0,22 mol l ⁻¹	M1	0,34 mol l ⁻¹	M1	0,42 mol l ⁻¹	M1	0,51 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	7,5	0,0	5,0	0,0	3,4	0,1	2,4	0,0	1,9	0,0
15	10,7	0,1	7,8	0,0	5,7	0,0	4,1	0,0	3,4	0,0
20	14,1	0,1	10,9	0,1	8,1	0,0	6,2	0,0	4,9	0,0
25	16,9	0,1	10,6	0,0	10,2	0,0	8,2	0,0	6,6	0,0
30	19,9	0,1	14,2	0,0	11,8	0,0	10,1	0,0	8,4	0,0

Tabulka 27 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku butanolu a membránu M2 a M3

Butanol										
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M2	0,15 mol l ⁻¹	M3	0,15 mol l ⁻¹	M2	0,30 mol l ⁻¹	M2	0,44 mol l ⁻¹	M2	0,60 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	22,0	0,1	28,0	0,2	11,4	0,1	5,8	0,0	4,1	0,0
15	33,1	0,0	41,7	0,2	19,1	0,1	11,6	0,1	7,3	0,1
20	44,5	0,1	55,4	0,2	27,8	0,1	18,2	0,1	11,7	0,1
25	53,8	0,2	67,3	0,3	35,3	0,1	24,5	0,1	16,0	0,2
30	62,9	0,1	78,8	0,2	42,8	0,2	30,2	0,0	20,6	0,2

Tabulka 28 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethylacetátu a membránu M1

Ethylacetát										
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,10 mol l ⁻¹	M1	0,18 mol l ⁻¹	M1	0,29 mol l ⁻¹	M1	0,40 mol l ⁻¹	M1	0,48 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	7,7	0,0	5,2	0,0	3,4	0,0	2,7	0,0	2,3	0,0
15	10,7	0,0	8,0	0,0	5,4	0,1	4,2	0,0	3,5	0,0
20	14,4	0,0	10,6	0,0	7,5	0,0	5,9	0,0	4,8	0,0
25	17,1	0,0	13,3	0,2	9,6	0,0	7,4	0,0	6,2	0,0
30	19,9	0,1	15,7	0,0	11,6	0,0	9,2	0,2	7,5	0,1

Tabulka 29 Intenzita toku permeátu J_p pro studované rozmezí koncentrací roztoku ethylacetátu a membránu M2 a M3

Ethylacetát										
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána a	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M2	0,15 mol l ⁻¹	M3	0,15 mol l ⁻¹	M2	0,30 mol l ⁻¹	M2	0,45 mol l ⁻¹	M2	0,60 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	21,1	0,1	27,9	0,0	11,2	0,1	7,7	0,0	4,9	0,0
15	32,3	0,1	41,4	0,2	17,7	0,1	13,0	0,0	7,7	0,1
20	44,1	0,1	54,0	0,1	25,9	0,2	18,9	0,0	10,6	0,1
25	53,6	0,1	64,3	0,2	32,8	0,2	24,4	0,1	13,7	0,1
30	63,8	0,8	78,1	2,3	40,3	0,3	30,2	0,1	17,4	0,0

Příloha C Binární směsi – pozorovaná rejekce studovaných látek o koncentraci 0,6 mol l⁻¹ pro studované membrány

Tabulka 30 Přehled rejekcí ethanolu (koncentrace 0,6 mol l⁻¹) pro studované membrány

Ethanol						
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,62 mol l ⁻¹	M2	0,59 mol l ⁻¹	M3	0,62 mol l ⁻¹
ΔP	<i>R</i>	σ	<i>R</i>	σ	<i>R</i>	σ
[bar]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]
10	30,2	0,2	31,0	0,4	34,2	0,1
15	36,4	0,0	40,7	0,3	40,7	0,1
20	40,1	0,4	43,5	0,4	46,0	0,3
25	45,0	0,1	48,7	0,5	50,9	0,3
30	48,8	0,2	54,0	0,3	51,6	0,3

Tabulka 31 Přehled rejekcí *n*-propanolu (koncentrace 0,6 mol l⁻¹) pro studované membrány

<i>n</i> -Propanol						
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,62 mol l ⁻¹	M2	0,59 mol l ⁻¹	M3	0,62 mol l ⁻¹
ΔP	<i>R</i>	σ	<i>R</i>	σ	<i>R</i>	σ
[bar]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]
10	48,9	0,1	52,5	0,2	56,8	0,2
15	60,5	0,0	64,0	0,5	68,7	0,1
20	67,6	0,1	73,5	0,1	75,5	0,1
25	72,9	0,1	76,6	0,3	79,1	0,0
30	77,0	0,1	81,3	1,4	82,0	0,0

Tabulka 32 Přehled rejekcí *i*-propanolu (koncentrace 0,6 mol l⁻¹) pro studované membrány

<i>i</i>-Propanol						
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M1	0,62 mol l ⁻¹	M2	0,59 mol l ⁻¹	M3	0,62 mol l ⁻¹
ΔP	<i>R</i>	σ	<i>R</i>	σ	<i>R</i>	σ
[bar]	[%]	[-]	[%]	[-]	[%]	[-]
10	64,9	0,1	68,6	0,3	63,5	0,61
15	79,4	0,2	83,5	0,1	81,1	0,02
20	87,2	0,1	88,6	0,2	89,1	0,14
25	90,1	0,0	91,2	0,1	91,5	0,00
30	91,8	0,1	92,5	0,1	93,2	0,21

Příloha D Porovnání intenzit toku permeátu J_p pro binární a vícesložkové směsi – M3

Tabulka 33 Porovnání intenzit toku permeátu J_p pro binární a vícesložkový roztok o koncentraci látek 0,15 mol l⁻¹ – M3

	Binární roztok				Vícesložkový roztok	
	<i>n</i> -propanol		<i>i</i> -propanol			
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M3	0,15 mol l ⁻¹	M3	0,15 mol l ⁻¹	M3	0,15 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	37,7	0,3	34,8	0,1	13,6	0,1
15	54,9	0,5	53,3	0,1	23,1	0,0
20	73,1	0,2	71,0	0,4	33,8	0,1
25	87,7	0,4	87,2	0,8	42,9	0,2
30	103,3	0,4	102,4	0,6	51,5	0,2

Tabulka 34 Porovnání intenzit toku permeátu J_p pro binární a vícesložkový roztok o koncentraci látek 0,6 mol l⁻¹ – M3

	Binární roztok				Ternární roztok				Vícesložkový roztok	
	<i>n</i> -propanol		<i>i</i> -propanol		<i>n</i> -propanol		<i>i</i> -propanol			
	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace	Membrána	Molární koncentrace
	M3	0,6 mol l ⁻¹	M3	0,6 mol l ⁻¹	M3	0,6 mol l ⁻¹	M3	0,6 mol l ⁻¹	M3	0,6 mol l ⁻¹
ΔP	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ	J_p	σ
[bar]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
10	9,0	0,0	5,0	0,0	4,2	0,0	7,9	0,0	1,8	0,2
15	15,1	0,3	12,0	0,1	10,4	0,2	13,1	0,1	3,4	0,1
20	21,8	0,5	18,3	3,3	18,5	0,4	20,8	0,3	5,5	0,1
25	30,1	0,3	29,6	0,4	27,0	0,3	28,5	0,4	8,3	0,1
30	37,1	0,4	38,9	0,7	36,1	0,4	35,6	1,1	10,8	0,2

Příloha E Normalizovaná data ploch absorpčních pásů – membrána M2, M3

Tabulka 35 Normalizovaná data ploch absorpčních pásů– degradace membrány M2

Membrána M2							
Degradační roztok	Koncentrace látky	$\left(\frac{A_{P_2}}{A_{P_1}}\right)_{\text{průměr}}$	σ	$\left(\frac{A_{P_3}}{A_{P_1}}\right)_{\text{průměr}}$	σ	$\left(\frac{A_{P_4}}{A_{P_1}}\right)_{\text{průměr}}$	σ
	[mol L ⁻¹]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
Standard – demi voda		0,153	0,004	0,171	0,008	0,460	0,004
EtOH	0,6	0,146	0,004	0,157	0,004	0,461	0,003
n-PrOH	0,6	0,156	0,005	0,189	0,009	0,461	0,005
i-PrOH	0,6	0,155	0,004	0,177	0,007	0,466	0,003
ButOH	0,6	0,147	0,006	0,161	0,009	0,465	0,002
EtAc	0,6	0,169	0,006	0,188	0,010	0,472	0,005
Maltóza	2 g L ⁻¹	0,180	0,007	0,217	0,013	0,477	0,004

Tabulka 36 Normalizovaná data ploch absorpčních pásů– degradace membrány M3

Membrána M3							
Degradační roztok	Koncentrace látky	$\left(\frac{A_{P_2}}{A_{P_1}}\right)_{\text{průměr}}$	σ	$\left(\frac{A_{P_3}}{A_{P_1}}\right)_{\text{průměr}}$	σ	$\left(\frac{A_{P_4}}{A_{P_1}}\right)_{\text{průměr}}$	σ
	[mol L ⁻¹]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
Standard – demi voda		0,132	0,006	0,171	0,008	0,460	0,004
EtOH	0,6	0,128	0,010	0,157	0,004	0,461	0,003
n-PrOH	0,6	0,123	0,013	0,189	0,009	0,461	0,005
i-PrOH	0,6	0,149	0,003	0,177	0,007	0,466	0,003
ButOH	0,6	0,144	0,006	0,161	0,009	0,465	0,002
EtAc	0,6	0,144	0,010	0,188	0,010	0,472	0,005
Maltóza	2 g L ⁻¹	0,156	0,007	0,217	0,013	0,477	0,004

Tabulka 37 Přehled parametrů B pro ethanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami

Ethanol										
Membrána	B_1	σ	B_2	σ	B_3	σ	B_4	σ	B_5	σ
	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
M1	28,2	2,8	21,3	2,3	19,6	1,8	19,0	2,4	21,9	4,4
M2	65,2	4,0	52,5	2,0	50,7	2,6	46,2	2,1	53,3	4,1
M3	228,4	2,3	106,4	3,8	54,6	1,1	45,6	3,2	92,3	14,7

Tabulka 38 Přehled parametrů B pro *n*-propanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami

<i>n</i> -Propanol										
Membrána	B_1	σ	B_2	σ	B_3	σ	B_4	σ	B_5	σ
	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
M1	1,9	1,7	2,9	2,0	3,5	2,2	3,3	1,5	3,0	3,9
M2	11,1	2,3	9,8	2,8	6,7	1,2	7,3	1,1	8,0	3,8
M3	23,9	3,5	9,6	1,9	8,8	1,3	25,9	5,6	14,9	10,7

Tabulka 39 Přehled parametrů B pro *i*-propanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami

<i>i</i> -Propanol										
Membrána	B_1	σ	B_2	σ	B_3	σ	B_4	σ	B_5	σ
	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
M1	3,2	9,4	0,9	0,9	0,9	1,2	0,9	1,0	1,0	7,4
M2	4,3	1,8	2,6	1,7	2,1	1,8	1,9	1,5	2,2	2,8
M3	8,8	2,8	1,9	0,3	1,6	0,4	2,8	1,4	2,5	5,3

Tabulka 40 Přehled parametrů B pro butanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami

Butanol										
Membrána	B_1	σ	B_2	σ	B_3	σ	B_4	σ	B_5	σ
	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
M1	1,5	0,9	1,3	1,6	1,2	1,7	1,9	1,9	1,5	3,5
M2	5,6	2,0	3,6	2,0	2,8	2,5	3,0	2,6	3,2	3,6

Tabulka 41 Přehled parametrů B pro butanol ve studovaném rozmezí koncentrací a v porovnání s ostatními membránami

Ethylacetát										
Membrána	B_1	σ	B_2	σ	B_3	σ	B_4	σ	B_5	σ
	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]	[kg h ⁻¹ m ⁻²]	[-]
M1	4,4	1,4	3,9	1,2	2,3	1,0	-	-	3,3	6,2
M2	11,7	1,6	8,7	2,0	8,3	2,5	7,8	3,5	8,7	3,7