

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2022

Bc. Iva Hrochová

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Využití membránových procesů k separaci použitého fotokatalyzátoru  
Diplomová práce

2022

Bc. Iva Hrochová

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

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Iva Hrochová**  
Osobní číslo: **C20545**  
Studijní program: **N0711A130013 Chemické a procesní inženýrství**  
Specializace: **Chemické inženýrství**  
Téma práce: **Využití membránových procesů k separaci použitého fotokatalyzátoru**  
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast využití tlakových membránových procesů při zpracování odpadních vod. Pozornost zaměřte především na faktory ovlivňující výkonnost mikrofiltrace a na možnosti využití tohoto procesu k separaci  $\text{TiO}_2$ .
2. Vyberte vhodné modelové disperzní systémy  $\text{TiO}_2$ , stanovte jejich charakteristiky a experimentálně studujte vliv významných parametrů na základní výkonové charakteristiky mikrofiltrace.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a ověřte možnost využití použité technologie k separaci reálných vzorků disperzí  $\text{TiO}_2$  po fotokatalýze.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Jiří Cuhorka, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Využití membránových procesů k separaci použitého fotokatalyzátoru jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 17. 05. 2022

Iva Hrochová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji panu Ing. Jiřímu Palarčíkovi, Ph.D. za odborné vedení a pomoc při řešení a zpracování mé diplomové práce. Děkuji panu Ing. Jiřímu Cuhorkovi, Ph.D. za odborný dohled a za pomoc s experimentální aparaturou. Děkuji své rodině za podporu během celého studia.

## **ANOTACE**

Práce se zabývá způsobem využití membránových procesů k separaci fotokatalyzátoru a studiem vlivu významných parametrů na průběh mikrofiltrace modelových disperzí oxidu titaničitého na tubulárních keramických membránách.

V teoretické části je popsána problematika výskytu mikropolutantů a pesticidů ve vodách včetně možných způsobů jejich odstranění. Významná část je dále věnována problematice membránových separací a jejich využití, s důrazem na tlakové membránové procesy a mikrofiltraci.

V experimentální a výsledkové části jsou uvedeny podmínky a výsledky rozsáhlé série experimentů. Ty potvrdily např. výrazný vliv koncentrace a druhu  $\text{TiO}_2$  na intenzitu toku permeátu. Dalším významným faktorem je matrice prostředí, ze kterého je fotokatalyzátor separován. Testy na reálných vzorcích vod po fotokatalýze prokázaly možnost využití mikrofiltrace k separaci fotokatalyzátoru.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Mikropolutanty, pesticidy, fotokatalýza, oxid titaničitý, mikrofiltrace

## **TITLE**

Use of membrane processes to separation of photocatalyst

## **ANNOTATION**

The work deals with the use of membrane processes for the separation of photocatalyst and the study of the influence of important parameters on the course of microfiltration of titanium dioxide model dispersions on tubular ceramic membranes.

The theoretical part describes the occurrence of micropollutants and pesticides in water, including possible ways of their removal. A significant part is also devoted to the issue of membrane separations and their use, with emphasis on pressure membrane processes and microfiltration.

The conditions and results of an extensive series of experiments are presented in the experimental and results section. These confirmed, for example, the significant effect of  $\text{TiO}_2$  concentration and species on the permeate flow rate. Another important factor is the matrix of the medium from which the photocatalyst is separated. Tests on real water samples after photocatalysis have shown the possibility of using microfiltration to separate the photocatalyst.

## **KEYWORDS**

Micropollutants, pesticides, photocatalysis, titanium dioxide, microfiltration



# OBSAH

ÚVOD .....	13
1 MIKROPOLUTANTY .....	14
1.1 Problematika mikropolutantů ve vodě .....	14
1.1.1 Pesticidy .....	15
2 FOTOKATALÝZA .....	19
2.1 Fotokatalyzátory .....	20
2.2 Využití fotokatalýzy .....	20
3 MEMBRÁNOVÉ SEPARACE .....	23
3.1 Základní principy .....	24
3.2 Charakterizace membrán .....	26
3.2.1 Modely transportu hmoty přes membránu .....	28
3.2.2 Materiály membrán .....	31
3.2.3 Membránové moduly .....	34
3.3 Koncentrační polarizace a zanášení .....	38
3.4 Tlakové membránové procesy .....	42
3.4.1 Mikrofiltrace .....	43
3.4.2 Ultrafiltrace .....	47
3.4.3 Nanofiltrace .....	48
3.4.4 Reverzní osmóza .....	49
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	52
4.1 Použité mikrofiltrační membrány .....	52
4.2 Použité disperze TiO <sub>2</sub> .....	52
4.3 Experimentální zařízení .....	53
4.3.1 Zařízení na měření velikosti částic a zeta potenciálu .....	53
4.3.2 Zařízení na měření mikrofiltrace .....	53
4.4 Program MIKROFILTRACE .....	54
4.5 Postup měření .....	55
4.5.1 Měření velikosti částic a $\zeta$ -potenciálu .....	55
4.5.2 Měření toku čisté vody .....	55
4.5.3 Mikrofiltrace modelových disperzí .....	55
4.5.4 Mikrofiltrace reálných disperzí .....	56
4.5.5 Čištění membrán .....	56
5 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	57

5.1 Měření velikosti částic a $\zeta$ -potenciálu.....	57
5.2 Měření toku čisté vody .....	59
5.3 Měření modelových roztoků .....	61
5.3.1 Druh $\text{TiO}_2$ .....	61
5.3.2 Koncentrace $\text{TiO}_2$ .....	64
5.3.3 Tlakový rozdíl .....	67
5.3.4 Matrice rozpouštědla.....	70
5.4 Mikrofiltrace reálných produktů po fotokatalýze .....	75
ZÁVĚR .....	78
POUŽITÁ LITERATURA .....	80
PŘÍLOHY .....	83

## SEZNAM SYMBOLŮ

$A$	Plocha membrány
$c_F$	Koncentrace separované složky v nástřiku
$c_i$	Koncentrace složky $i$
$c_m$	Koncentrace separované složky na povrchu membrány
$c_P$	Koncentrace separované složky v permeátu
$D_i$	Difuzní koeficient složky $i$
$\frac{D}{\delta}$	Koeficient přestupu hmoty v kapalině
$d$	Průměr pórů membrány
$dc_i/dx$	Koncentrační gradient složky $i$
$dp/dx$	Tlakový gradient
$d\mu_i/dx$	Gradient chemického potenciálu složky $i$
$J$	Intenzita toku permeátu
$K$	Bezrozměrná konstanta závislá na geometrii pórů
$k$	Koeficient vnitřní propustnosti membrány
$L_i$	Koeficient proporcionality
$R$	Součinitel rejekce
$R_a$	Odpor pórů částečně zanesených vlivem adsorpce
$R_{cp}$	Odpor vznikající vlivem koncentrační polarizace
$R_g$	Odpor gelové vrstvy
$R_M$	Odpor vlastní membrány
$R_{MV}$	Odpor mezní vrstvy
$R_m$	Součet odporů souvisejících s membránou
$R_P$	Odpor zablokovaných pórů membrány
$r$	Poloměr pórů
$S$	Plocha kulových částic na jednotku objemu.
$t$	Čas
$V$	Objem permeátu

## SEZNAM ŘECKÝCH SYMBOLŮ

$\Delta p$	Tlakový rozdíl
$\Delta\pi$	Osmotický tlak
$\Delta x$	Tloušťka membrány
$\delta$	Tloušťka mezní vrstvy
$\varepsilon$	Porozita membrány
$\tau$	Tortuozita (krouřivost)
$\mu$	Dynamická viskozita

## ÚVOD

Jedním z problémů, kterým se lidstvo v poslední době zabývá a bude se jím muset zabývat i nadále, je nedostatek pitné vody. Mezi potřebou čisté vody a její dostupností se vytvořila nerovnováha, jejímž výsledkem jsou rostoucí požadavky na čištění odpadních vod a zvýšená pozornost věnovaná udržitelnému rozvoji vodních zdrojů a vodnímu hospodářství [1]. Je důležité, aby byla odpadní voda před vypuštěním do vodních toků adekvátně vyčištěna a aby byly minimalizovány nepříznivé vlivy povětšinou organického znečištění na vodní organismy a životní prostředí [2]. Právě přítomnost některých organických látek, které jsou toxické, mutagenní nebo potenciálně karcinogenní i v poměrně nízkých koncentracích, vyžaduje speciální zaměření na jejich odstranění [2]. V některých případech kontaminanty účinně vzdorují konvenčnímu biologickému čištění, a tak jsou k jejich degradaci využívány další procesy, které lze rozdělit do skupin chemických, fyzikálních a biologických metod [3].

Pro čištění odpadních vod obsahujících pesticidy bylo navrženo i několik systémů biologického čištění s mikroorganismy, které jsou schopné tyto organické látky konzumovat a metabolicky je degradovat až na vodu a oxid uhličitý [3]. Tato technologie je však náročná na udržení vhodných životních podmínek pro mikroorganismy, např. na obsah živin a rozpětí pH, a v některých případech je nezbytné zavést další předúpravy vody [3]. Biologickým čištěním se tato práce nezabývá.

Mezi chemické metody se řadí především koagulace a pokročilé oxidační procesy, např. fotokatalytická oxidace za přítomnosti  $\text{TiO}_2$ , kterou se tato práce také okrajově zabývá [4]. Pokročilé oxidační procesy jsou ekologicky šetrné technologie, které dokážou rozložit znečišťující látky na bázi uhlíku na neškodné produkty [3]. Kromě toho mají tyto procesy mnoho dalších výhod, včetně kratší doby zdržení, nižších nároků na prostor a vyšší rychlosti reakce ve srovnání s konvenčními způsoby [3]. Jako největší nedostatek lze pak jmenovat nadměrné provozní náklady [3].

K fyzikálním způsobům čištění odpadních vod lze zařadit fyzikální adsorpci a membránové technologie, jejichž použitím, především mikrofiltrací, se tato diplomová práce bude zabývat nejpodrobněji [3]. Membránové procesy jsou již dlouhodobě zavedenou a účinnou technologií, která se ekonomicky vyrovná konvenčním způsobům [5].

# 1 MIKROPOLUTANTY

## 1.1 Problematika mikropolutantů ve vodě

Mikropolutanty jsou škodlivé sloučeniny, které jsou v prostředí detekovány ve stopových koncentracích v rozsahu od  $\mu\text{g/l}$  do méně než  $\text{ng/l}$  a které vykazují nežádoucí účinky na některou ze složek životního prostředí [6]. Jejich výskyt ve vodních zdrojích je spojen s akutní i dlouhodobou toxicitou, endokrinní disrupcí a rezistencí mikroorganismů na antibiotika [7]. Do skupiny mikropolutantů jsou nejčastěji zařazovány látky antropogenního původu, např. pesticidy, kosmetika a léčiva (skupina PPCPs = pharmaceutical and personal care products), parfémů a změkčovadla [8].

Do vodního prostředí se mikropolutanty dostávají z různých zdrojů, z nichž největší podíl tvoří domovní odpadní vody [8]. Skupina mikropolutantů, která je velmi často detekována, jsou léčiva pocházející například z komunálních odpadních vod nebo z odpadních vod nemocnic. Lidské tělo není schopno většinu farmaceutik zcela metabolicky zpracovat [9]. Jak zbytková léčiva, tak jejich metabolity jsou nakonec vyloučeny do odpadních vod [8].

Endokrinní disruptory (EDC = endocrine disrupting chemicals) jsou látky, které narušují endokrinní systém organismů [10]. Jedná se například o některé organochlorové sloučeniny, halogenované aromatické uhlovodíky, ftaláty, bisfenol A, léčiva, návykové látky, steroidní hormony a další [10]. Příklady některých disruptorů a jejich účinků lze najít v tabulce 1.

**Tabulka 1:** EDC a jejich účinky na organismus, převzato z [10].

Látky	Endokrinní účinky
<b>Organochlorové sloučeniny</b>	
DDT a jeho metabolity Aldrin, endrin, dieldrin Izomery hexachlorcyklhexanu (HCH) Hexachlorbenzen (HCB)	Agonisté a antagonisté estrogenu, antagonisté androgenu, zásah do uvolňování gonadotropinu, inhibitory aromatázy
<b>Halogenované aromatické uhlovodíky</b>	
Polychlorované bifenylly (PCB) Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) Polychlorované dibenzofurany (PCDF)	Interference s receptory štítné žlázy a steroidních hormonů, antagonisté androgenu, dysfunkce Sertoliho buněk
<b>Ftaláty</b>	Dysfunkce Sertoliho a Leydigových buněk, vazba na obesogen PPAR, inhibice sekrece insulinu
<b>Bisfenol A</b>	Agonista estrogenu, antagonistá androgenu
<b>Farmaceutika, léčiva a hormony</b>	
Ibuprofen 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (syntetický estrogen) Fluoxetin (antidepresivum) Prednison (kortikosteroid) Codein (opiát)	Agonista estrogenu, agonista androgenu, agonista gestagenu, inhibitor aromatázy, inhibitor uvolňování gonadotropinu, modulátor serotoninu

Z odpadních vod se tyto škodlivé látky či jejich metabolity dostávají do povrchových vod, které poté slouží jako základ k úpravě na vodu pitnou. Ačkoliv je jejich přítomnost ve vodě nežádoucí a mohou způsobovat nepříznivé zdravotní účinky, běžné čistírny odpadních vod nebyly navrženy k jejich dostatečnému odstranění, a tudíž je třeba zařadit k dočištění vody další technologie [6].

### 1.1.1 Pesticidy

Dle FAO (Food and Agriculture Organisation) jsou pesticidy definovány jako: „*sloučeniny nebo směsi sloučenin určené pro prevenci, ničení, potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých činitelů, to znamená nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv*“ [11]. Mezi pesticidy jsou tedy zařazeny prostředky pro hubení škůdců rostlinného i

živočišného původu (plevel, hmyz), látky na ochranu průmyslových materiálů, zemědělských produktů, potravin, prostoru a člověka [12].

Pesticidy lze dělit dle jejich zaměření na cílového škůdce. Toto rozdělení je uvedeno v tabulce 2.

**Tabulka 2:** Dělení pesticidů dle cílového škůdce.

skupina	činitel
insekticidy	hmyz
herbicidy	plevel
algicidy	řasy
fungicidy	houby a plísňe
rodenticidy	Hlodavci

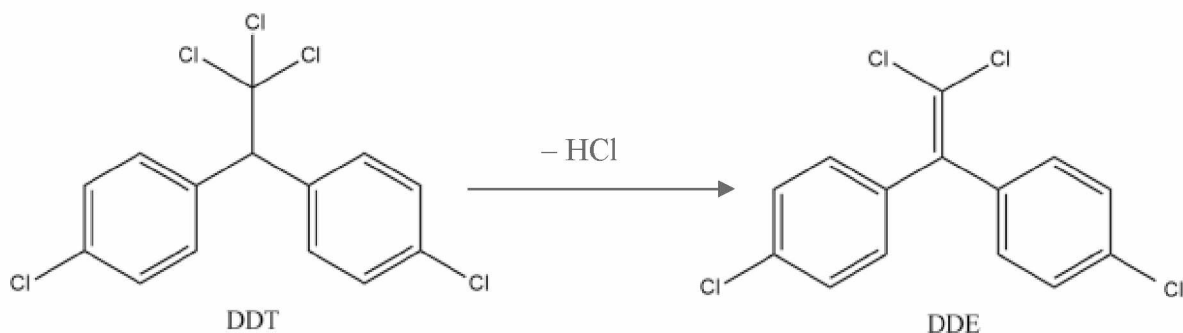
Nebezpečí plynoucí z aplikace pesticidů spočívá především v jejich fyto toxicitě, která se může projevit poškozením až úplným zničením částí rostlin, které přišly do kontaktu s chemikáliemi [12]. Jejich použití však výrazně snižuje ztráty, které by jinak vznikly působením škodlivého hmyzu, houbových chorob a plevelu. Hojně jsou tedy využívány především v zemích s vyspělejším zemědělstvím [12].

Nejběžněji používané pesticidy jsou na bázi chlorovaných uhlo vodíků (DDT, alachlor, acetochlor, metolachlor), organofosfátů (methylparathion), karbamátů, derivátů triazinů, fenoxiderivátů karboxylových kyselin a mnoho dalších [12].

### *DDT*

V životním prostředí se DDT (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan) mění na DDE (viz obr. 1). Obě tyto sloučeniny jsou látky s prokázanou karcinogenitou a mutagenitou, navíc s tendencí kumulovat se v tukových tkáních živočichů, čímž se stávají dlouhodobou součástí potravního řetězce [12]. Samotný DDT je toxický, karcinogenní, přispívá k poruchám vývoje plodu a reprodukce, působí také jako endokrinní disruptor [13]. Řadí se proto do zvlášť nebezpečné skupiny persistentních organických látek a od konce 60. let 20. století bylo postupně v mnoha zemích jeho použití zakázáno, a to včetně Československa, které použití DDT pro zemědělské účely zakázalo v roce 1974 [13]. V České republice jsou nejvíce kontaminovanými lokalitami prostory v okolí Spolchemie Ústí nad Labem, nebo Spolana Neratovice, kde bylo DDT v 50. a 60. letech vyráběno [13].





**Obr. 1:** Přeměna DDT na DDE eliminací kyseliny chlorovodíkové, převzato z [14], upraveno.

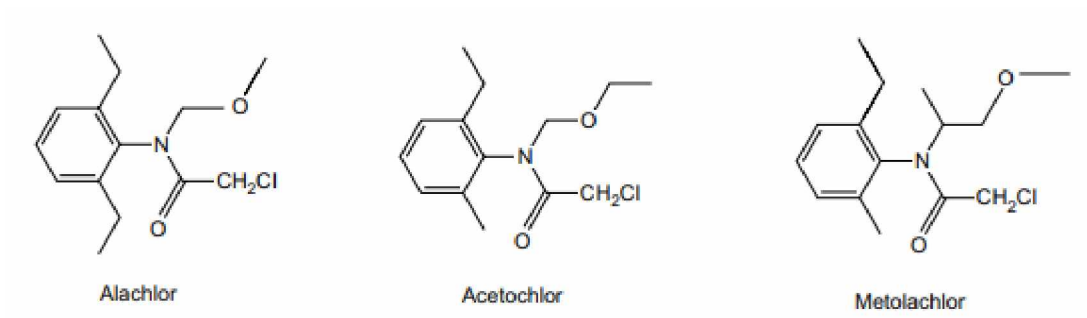
### *Chloracetanilidy*

Skupina chloracetanilidů, do níž lze zařadit alachlor, acetochlor a metolachlor, jsou například v USA stále využívanými herbicidy [15]. Jejich strukturální vzorce lze najít na obrázku 2.

Alachlor je selektivní preemergentní herbicid pro široké spektrum trav, ostřic a širokolistých plevelů [15]. Využívá se především při pěstování kukuřice, sójových bobů, bavlny, slunečnice a dalších plodin [15]. Při krátkodobém vystavení může způsobovat podráždění kůže a očí [16]. Při dlouhodobé nebo opakované expozici se může objevit zvýšená citlivost pokožky a poškození jater, alachlor je navíc možný karcinogen a vývojový toxin [16].

Acetochlor je také selektivní herbicid, kontroluje růst jednoletých trav, ostřic a širokolistých plevelů převážně v kukuřici [15]. Akutní toxicita acetochloru je nízká, při opakovaných dávkách se u zvířat objevily známky úbytku tělesné hmotnosti, atrofie varlat a poškození jater [15]. Také se dospělo k závěru, že není mutagenní přímo vůči DNA [15].

Stejně jako u přechozích dvou látek je i metolachlor selektivní herbicid hubící travní plevely a používá se při pěstování kukuřice, arašídů a sójových bobů [15]. Akutní toxicita je opět nízká a poměrně dobře se absorbuje pokožkou [15]. Při testech poškození DNA v jaterních buňkách krys a lidských fibroblastech nebyl zaznamenán žádný negativní účinek [15]. Metolachlor je zařazen do skupiny možných lidských karcinogenů [15].



**Obr. 2:** Struktura alachloru, acetochloru a metolachloru [15].

## 2 FOTOKATALÝZA

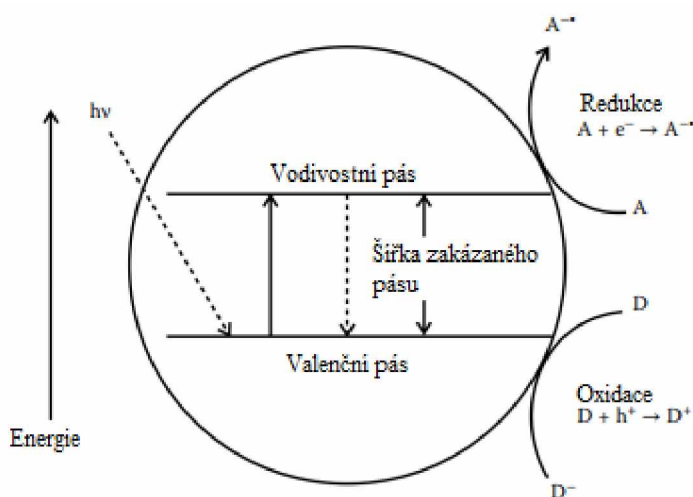
Fotokatalýza patří do skupiny pokročilých oxidačních procesů, během níž dochází k urychlené degradaci sloučenin za pomoci fotokatalyzátoru [17]. Samotný proces vychází z fotolýzy, což je přirozený rozklad látek působením světla.

Existují dva typy fotokatalýzy: homogenní a heterogenní.

- Homogenní fotokatalýza je proces, při kterém jsou reaktant a katalyzátor ve stejné fázi. [17].
- Při heterogenní katalýze se reaktant a katalyzátor nacházejí v jiných fázích. [17].

Reakce je zahájena absorpcí fotonu o energii, která je větší nebo rovna šířce zakázaného pásu fotokatalyzátoru [17]. Po pohlcení takového fotonu dochází k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního, čímž vznikne ve valenčním pásu díra ( $h^+$ ). Vzniklý excitovaný elektron může redukovat naadsorbovaný substrát nebo reagovat s akceptory elektronů, jako je např.  $O_2$  přítomný na povrchu polovodiče, který je redukován na anion superoxidového radikálu [17]. Naopak díra ( $h^+$ ) je schopná oxidovat organickou molekulu na formu  $R^+$  nebo reagovat s vodou za vzniku hydroxylových radikálů [17]. Celý mechanismus je znázorněn na obr. 3.

Z organických látek se fotokatalýza využívá k rozložení např. chlorovaných uhlovodíků, dioxinů, chlorbenzenu, aromatických uhlovodíků nebo výše zmíněných pesticidů [4, 17]. Kromě organických látek lze fotokatalyticky rozložit i oxidy dusíku ( $NO_x$ ), sloučeniny obsahující síru, ozon, čpavek, či hubit bakterie, viry nebo houby [17].



**Obr. 3:** Schematické znázornění fotokatalýzy [17].

## 2.1 Fotokatalyzátory

V poslední době se fotokatalytické účinky polovodičů stávají objektem intenzivního výzkumu a jejich využití je studováno v mnoha různých odvětvích, např. ve fotochemii, elektrochemii, anorganické a organické chemii, fyzikální, polymerní a environmentální chemii a dalších. Jako fotokatalyzátor se nejčastěji používá oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>), oxid zinečnatý (ZnO), chalkogenidy přechodných kovů (CdS, ZnS, CuInS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>SnZ<sub>3</sub>) a mnoho dalších [17].

Pro zvýšení fotokatalytické aktivity lze povrch a složení katalyzátoru modifikovat dle požadovaných vlastností. Jedná se například o úpravy povrchu řízením morfologie a velikosti částic, dopování přechodným kovem, nekovem či kombinací obou, nebo depozicí ušlechtilých kovů [17].

## 2.2 Využití fotokatalýzy

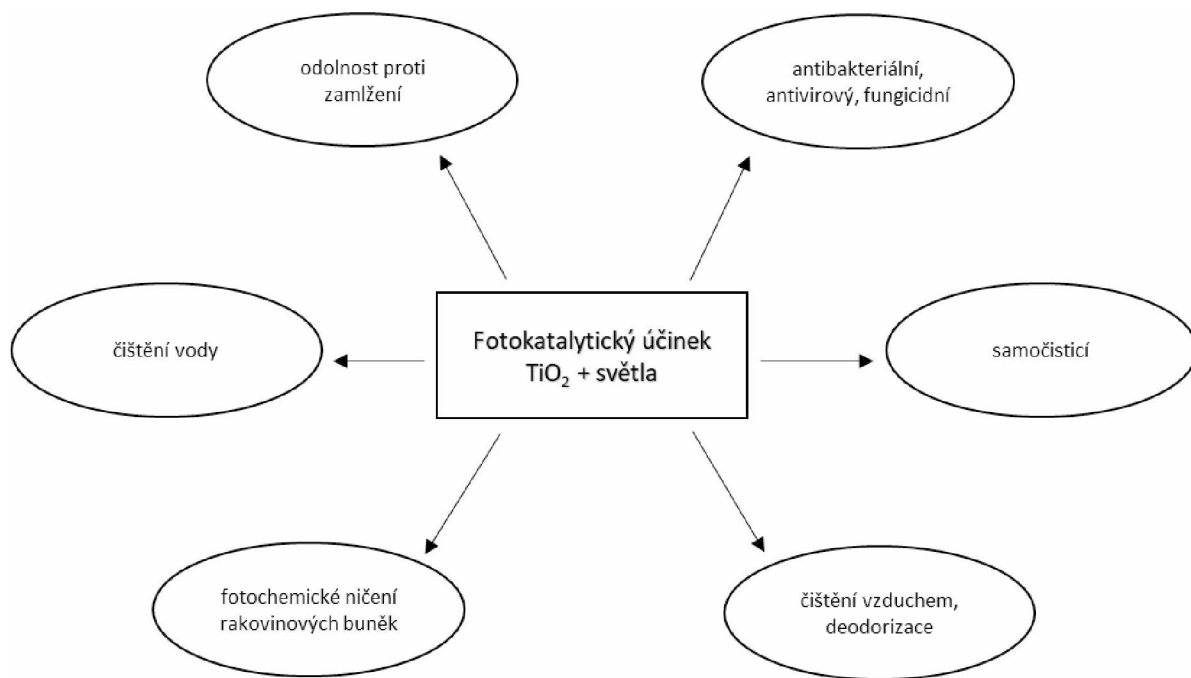
Využití fotokatalytických procesů je v mnoha oblastech, jejichž shrnutí konkrétně pro TiO<sub>2</sub> je znázorněno na obrázku 4. Jako první příklad využití lze jmenovat jejich antimikrobiální vlastnosti, díky nimž se rozkládají nejen bakterie, ale i viry a plísně [18]. Takto lze zajistit sterilní a hygienické prostředí v nemocničních zařízeních, v kuchyních nebo ve školách [17]. Testováním bylo zjištěno, že nanosení vrstvy TiO<sub>2</sub> o tloušťce několik mikrometrů na povrch

dlaždice má při osvětlení 1000 lux po jedné hodině za následek usmrcení 99,9 % bakterií [18]. Tento efekt navíc přetrvává dlouhodobě.

Fotokatalyticky činné nátěry povrchů rozkládají také nečistoty, špínu, toxické chemikálie, kouřové zbytky a dráždivé sloučeniny, což má za splnění přesných podmínek za následek zjednodušení čištění [18]. Není-li daná látka v přímém kontaktu s povrchem polovodiče nebo není-li povrch osvětlen vhodným světelným zářením, fotokatalytická reakce neproběhne [18]. Organické a anorganické molekuly a jejich degradované formy lze snadno odstranit smytím vodou díky vysoké hydrofilitě titanového filmu [17]. Nejlepší využití tak mají povrchy s titanovou bělobou na venkovních zdech budov, jelikož jsou vystaveny jak slunečnímu záření, tak dešti [17]. Efektu samočištění využívá i společnost RAKO Rakovník, jejíž samočistící keramické obklady s  $\text{TiO}_2$  jsou dnes s úspěchem využívány v exteriéru i interiéru [18].

Při čištění odpadních vod se běžně využívají fotokatalyzátory na bázi  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ .  $\text{ZnO}$  je vynikající fotokatalytická oxidační látka široce používaná v čištění odpadních vod v průmyslových odvětvích, jako je farmaceutický průmysl, průmysl papíru a celulózy a další [17].

K zamlžování povrchu skel a zrcadel obecně dochází, když se vlhký vzduch dostane s daným povrchem do kontaktu a vytvoří na něm mnoho drobných kapiček vody [17]. Tyto kapičky způsobí rozptyl světla, což vede ke snížení viditelnosti např. u předních skel aut, u oken nebo na čočkách optických zařízení [17]. Na vysoce hydrofilním povrchu se však kapky vody nesrážejí, avšak vytvoří se jednotný tenký vodní film, který zamlžování zabraňuje [17].



**Obr. 4:** Různé účinky fotokatalytického působení světla na TiO<sub>2</sub> [18].

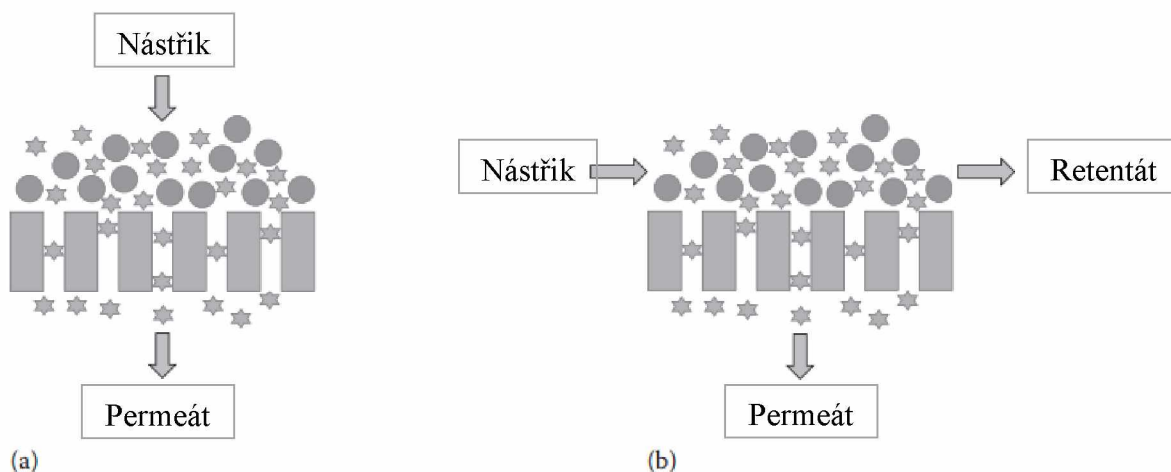
### 3 MEMBRÁNOVÉ SEPARACE

Procesy zahrnující membránové separace jsou již mnoho let prověřenou a ekonomicky výhodnou technologií úpravy a čištění vod, přičemž uplatnění našly v mnoha odvětvích průmyslu [5]. Jejich základem je polopropustná membrána tvořící selektivní bariéru, která propouští pouze určité složky nástríku [19]. Porézní typy membrán zachycují částice na základě jejich tvaru a velikosti, neporézní fungují na principech sorpce a difuze [19].

Membránové procesy se dělí dle druhu hnací síly, která se v daném případě uplatňuje. Nejčastěji využívané hnací síly jsou: tlakový rozdíl, koncentrační spád, rozdíl elektrických potenciálů a teplotní gradient [20]. Mezi tlakové membránové procesy patří mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Koncentrační spád jako hnací sílu využívají procesy dialýza, pervaporace, osmóza a separace plynů. V elektrodialýze, elektrodeionizaci, elektrofiltraci a membránové elektrolýze se uplatňuje rozdíl elektrického potenciálu. Nakonec teplotní gradient je hnací silou procesů membránové destilace a membránové krystalizace.

Průběh membránových procesů je ve zkratce následující: zpracovávaná surovina (nástrík, feed) je přivedena do styku s aktivní vrstvou membrány, přičemž některé složky přepážkou procházejí jako permeát a ostatní jsou zadrženy ve formě retentátu [5]. Jak permeát, tak i retentát mohou být žádaným produktem [5]. Směr proudění nástríku charakterizuje dvě základní konfigurace: dead-end (jednosměrný tok) a cross-flow (příčný tok), viz obr. 5.

- Dead-end uspořádání se vyznačuje kolmým tokem nástríku na membránu, což vede k hromadění zadržovaných složek na povrchu membrány, rychlejší tvorbě filtračního koláče a prudkému poklesu intenzity toku permeátu. Tento typ konfigurace se hodí především ke vsádkovým procesům, po jejichž ukončení lze membránu vyčistit [20].
- Při cross-flow uspořádání teče nástrík podél membrány. Nedochozí tak k hromadění složek retentátu na povrchu membrány, protože se vlivem směru toku zadržené látky neustále rozptylují. Membrána se zanáší méně a intenzita toku permeátu klesá pomaleji. Tato konfigurace je vhodnější při kontinuálních membránových procesech, protože znečištění membrány není tak významným problémem jako v předešlém případě [20].



**Obř. 5:** Znázornění dead-end (a) a cross-flow (b) uspořádaní při filtraci [20].

V porovnání s jinými konvenčními dělicími procesy (adsorpci, extrakci, destilaci a krystalizaci) jsou hlavními výhodami membránových separací především nízké energetické nároky, jednoduchá obsluha, vysoká účinnost a možnost snadné kombinace s dalšími separačními procesy [20]. Největší nevýhodou bývají v některých případech především vysoké pořizovací náklady.

Všechny výše popsané výhody zajišťují, že membránové procesy se uplatňují v širokém spektru odvětví, od chemického a potravinářského, přes čištění odpadních vod nebo výrobu pitné vody, až po medicínské účely.

### 3.1 Základní principy

Výchozím bodem pro matematický popis difuze v membránách je tvrzení, že jednotlivé hnací síly jsou vzájemně propojené, a tudíž celkovou hnací silou, která způsobuje pohyb permeátu, je gradient chemického potenciálu [19]. Potom je intenzita toku permeátu složky  $i$  (flux) vyjádřena jednoduchou rovnicí:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

kde  $d\mu_i/dx$  je gradient chemického potenciálu složky  $i$  a  $L_i$  je koeficient proporcionality spojující tuto hnací sílu chemického potenciálu s intenzitou toku permeátu [19]. Takové matematické



vyjádření je vhodné zejména při procesech, které využívají více než jednu hnací sílu, např. reverzní osmóza, kde se kromě tlakového spádu uplatňuje i koncentrační [19].

Je-li převažující hnací silou koncentrační spád, lze intenzitu toku permeátu popsat rovnicí (2). Při transportu hmoty z jedné části systému do jiné vlivem gradientu koncentrací se uplatňuje jev zvaný difuze [19]. V izotropním systému se jednotlivé molekuly náhodně pohybují, ale nemají žádný preferovaný směr pohybu. Jakmile se však v systému utvoří koncentrační gradient, molekuly se začnou pohybovat směrem z oblasti s vysokou koncentrací do oblasti s nízkou koncentrací, a to i za předpokladu, že jsou tyto oblasti oddělené semipermeabilní přepážkou [19]. Popisovaný jev byl poprvé pozorován a experimentálně ověřen A. E. Fickem, který následně formuloval 1. Fickův zákon:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2)$$

kde  $D_i$  je difuzní koeficient a  $dc_i/dx$  je koncentrační gradient složky  $i$ . Difuzní koeficient je mírou pohyblivosti jednotlivých molekul [19].

Pro průchod hmoty porézní vrstvou je intenzita toku permeátu vyjádřena Darcyho zákonem, viz rovnice (3).

$$J_i = kc_i \frac{dp}{dx} \quad (3)$$

kde  $dp/dx$  je tlakový gradient,  $c_i$  je koncentrace složky  $i$  a  $k$  je koeficient vnitřní propustnosti membrány [20].

Intenzitu toku permeátu lze také vyjádřit jako objem složky procházející jednotkou plochy membrány za jednotku času, viz rovnice (4). To znamená, že bývá vyjadřován v SI jednotkách  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , nebo jednoduše  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ , přičemž bývá někdy nazýván rychlostí permeátu [21]. Nebo v jednotkách  $\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , které dávají přesnější představu o intenzitě toku permeátu v průmyslových aplikacích a které jsou preferovány i v této diplomové práci.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (4)$$

kde  $A$  je plocha membrány ( $\text{m}^2$ ),  $V$  je objem permeátu ( $\text{l}$ ) a  $t$  je čas ( $\text{h}$ ).

Parametry, které ovlivňují intenzitu toku permeátu, jsou především následující:

- odpor membrány
- hnací síla na jednotku plochy membrány

- hydrodynamické poměry na pomezí membrány a tekutiny
- zanášení a následné čištění membrány

Kromě intenzity toku permeátu je další důležitou charakteristikou součinitel rejekce, viz rovnice 5, který vyjadřuje selektivitu membrány, tedy do jaké míry jsou částice separované látky zadrženy membránou [20].

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (5)$$

kde  $C_F$  je koncentrace separované látky v nástríku a  $C_P$  je koncentrace separované látky v permeátu.

### 3.2 Charakterizace membrán

Ačkoliv existuje velké množství materiálů a struktur, ze kterých mohou být membrány vyrobeny, hlavní cíle zůstávají stejné. Ideální membrána by měla být mechanicky, chemicky a tepelně odolná, měla by mít dlouhou životnost, nízké pořizovací náklady, vysokou propustnost a zároveň vysokou selektivitu [21]. Poslední dva parametry jsou však vzájemně protichůdné – s vyšší selektivitou se pojí nižší propustnost, protože vysoké selektivity lze obvykle dosáhnout membránou s malými póry [21]. Malý průměr pórů však vede k vysokému odporu membrány vůči toku. Selektivita je dále snížena širokou distribucí velikosti pórů [21]. Celkový odpor membrány vůči toku permeátu je také přímo úměrný její tloušťce [21]. Optimální struktura membrány by tedy měla být tvořena tenkou aktivní vrstvou, úzkým rozsahem velikosti pórů a vysokou porozitou [21]. Tloušťka přepážky se obvykle pohybuje v rozmezí od 100  $\mu\text{m}$  až po několik mm [22].

Dle struktury lze rozlišit membrány na homogenní a heterogenní, symetrické, asymetrické a kompozitní, membrány v pevné či kapalně fázi a mohou nést kladný i záporný náboj, být neutrální či bipolární [20]. Molekulárně homogenní membrány jsou v celém svém objemu jednotné ve struktuře a složení. Naopak heterogenní membrány jsou ve své struktuře či složení nestejnorodé. Vybrané struktury membrán jsou znázorněny na obrázku 6.

Symetrické (isotropní) membrány mohou být dle své struktury porézní i neporézní. Charakteristikou symetrických mikroporézních membrán je materiál, který má v celé tloušťce pevnou strukturu s náhodně rozmístěnými, propojenými póry. Svou strukturou a funkcí se velmi podobá klasickým filtrům, avšak liší se od nich tím, že póry jsou extrémně malé, řádově 0,01 až 10  $\mu\text{m}$  v průměru. Částice menší než největší póry, ale větší než nejmenší póry jsou separovány částečně, podle distribuce velikosti pórů membrány. Částice mnohem menší než nejmenší póry projdou membránou. Separace rozpuštěných látek pomocí mikroporézních membrán je tedy hlavně funkcí velikosti molekul a distribuce velikosti pórů. Obecně platí, že pouze molekuly, které se značně liší velikostí, mohou být účinně separovány pomocí mikroporézních membrán, například při ultrafiltraci a mikrofiltraci [19].

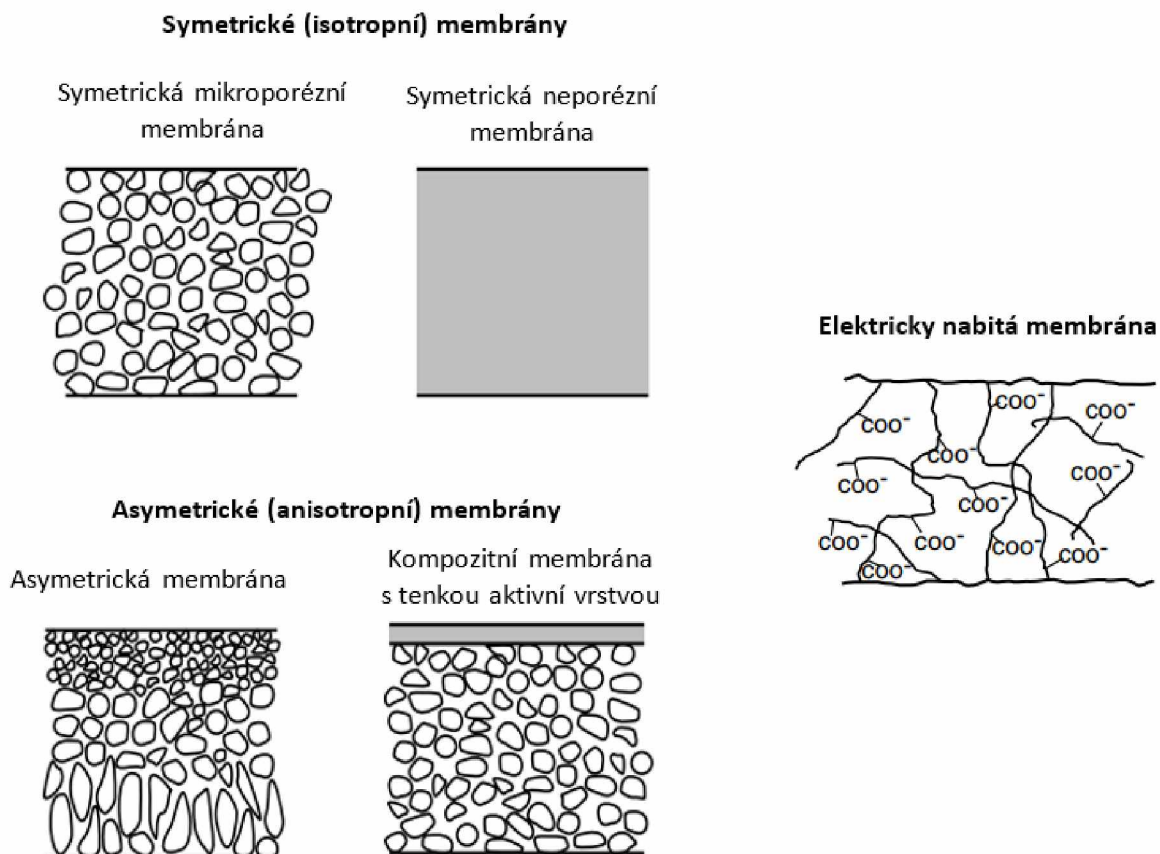
Symetrické neporézní membrány jsou tvořeny jedolitou vrstvou kompaktního materiálu, kterým prochází složky permeátu pomocí difuze pod hnací silou gradientu tlaku, koncentrace nebo elektrického potenciálu. Protože separace složek je řízena jejich rychlostí pohybu skrz membránu, která závisí na difuzivitě a rozpustnosti látky v materiálu membrány, lze neporézními membránami oddělit směs látek o podobné velikosti molekul [19]. Mezi nejčastější aplikace symetrických neporézních membrán patří procesy separace plynů, reverzní osmózy a pervaporace.

Asymetrické (anisotropní) membrány jsou tvořeny tenkou aktivní vrstvou, pod kterou se nachází podpůrná vrstva z téhož materiálu, ale s větší velikostí pórů. Separační vlastnosti a rychlost permeace jsou určeny výhradně aktivní vrstvou. Rychlost transportu přes membránu je nepřímo úměrná tloušťce vrstvy, proto by z ekonomických důvodů měla být aktivní vrstva co nejtenčí. Podpůrná vrstva pak zlepšuje mechanické vlastnosti filtrační přepážky [19].

Kompozitní membrány tvoří tenká aktivní vrstva a podpůrná vrstva, která je vyrobena z jiného materiálu než vrstva aktivní [23]. Výhody vysokých hodnot intenzity toku permeátu při použití anisotropních a kompozitních membrán jsou natolik velké, že téměř všechny komerční procesy nyní takové membrány využívají.

Elektricky nabitě membrány mohou být jak porézní, tak neporézní, nejčastěji se však používají velmi jemně mikroporézní materiály se stěnami pórů nesoucími fixované kladně či záporně nabitě ionty [19]. Membrána s fixovanými kladně nabitými ionty se nazývá aniontově výměnná, protože váže anionty v okolní tekutině. Podobně se membrána obsahující fixované záporně nabitě ionty nazývá kationtově výměnná. Separace je ovlivněna nábojem a koncentrací iontů v roztoku [19]. Například jednomocné ionty jsou vylučovány s menší účinností než

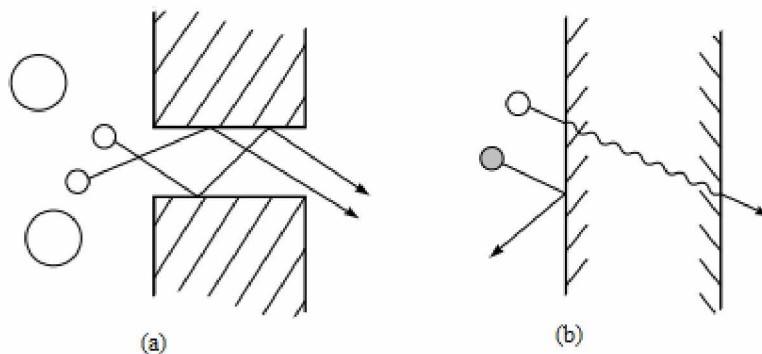
dvojmočné [19]. Elektricky nabité membrány se používají pro zpracování elektrolytických roztoků v elektrodialýze.



**Obr. 6:** Struktury některých typů membrán [19].

### 3.2.1 Modely transportu hmoty přes membránu

Existují dva mechanismy přestupu hmoty materiálem membrány, solution-diffusion model (model rozpouštění-difuze) a pore-flow model (model toku porézní vrstvou). Rozdíl mezi těmito dvěma typy spočívá v relativní velikosti a stálosti pórů [19]. U membrán, ve kterých lze pohyb molekul nejlépe popsat modelem solution-diffusion a Fickovým zákonem, jsou prvky volného objemu (póry) v membráně definovány jako malé prostory mezi polymerními řetězci vzniklé tepelným pohybem molekul polymeru [19]. Tyto póry se objevují a mizí přibližně ve stejných časech jako procházejí molekuly pohybující se skrz membránu [19]. Naopak v membráně, v níž se pro popis transportu látek více hodí pore-flow model toku a Darcyho zákon, jsou póry relativně velké, fixované a s časem nemění svou polohu ani objem [19]. Zjednodušené znázornění obou modelů se nachází na obrázku 7.



**Obr. 7:** Znáornění modelu toku porézní vrstvou (a) a modelu difuzního toku membránou (b) [19].

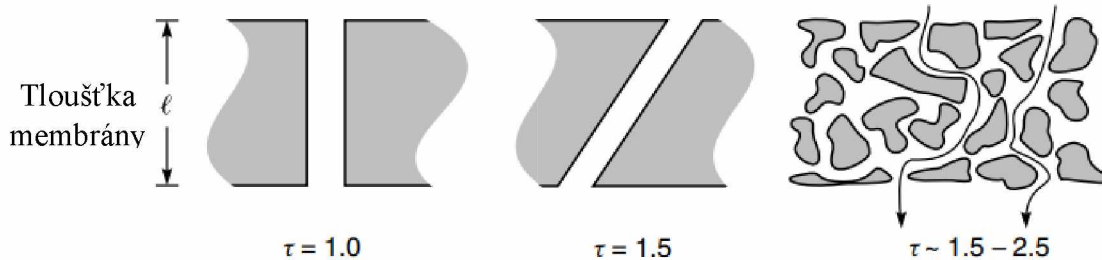
**Solution-diffusion model** neboli model rozpouštění-difuze popisuje princip toku permeátu neporézní membránou [20]. Separace složek probíhá vlivem rozdílných rozpustností látek v materiálu membrány a rozdílných rychlostí, kterými látky přes membránu difundují [19]. Základem tohoto modelu je difuze, při níž je pohyb hmoty z jedné části systému do druhé řízen koncentračním gradientem [19]. Intenzita toku permeátu je vyjádřena již zmíněným Fickovým zákonem. Samotná difuze je však velmi pomalý proces, proto se v praktických separačních procesech řízených difuzí dosahuje vyšších toků tím, že se membrány vyrábějí velmi tenké a vytvářejí se v nich velké koncentrační gradienty [19].

Tento model lze aplikovat na procesy pervaporace, reverzní osmóza a permeace plynů ve vrstvě polymeru [19]. Na první pohled se tyto procesy zdají velmi odlišné. Reverzní osmóza využívá velký tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány k oddělení vody od solných roztoků. Při pervaporaci je tlakový rozdíl přes membránu malý a proces je řízen rozdílem mezi tlakem par přiváděné kapaliny a parciálním tlakem par permeátu. Permeace plynů zahrnuje transport plynů ve směru tlakového nebo koncentračního gradientu. Všechny tři procesy však zahrnují difuzi molekul v hustém polymeru. Po rozpouštění v membráně se jednotlivé prostupující molekuly pohybují stejným procesem molekulární difuze bez ohledu na to, zda se membrána používá při reverzní osmóze, pervaporaci nebo permeaci plynů [19].

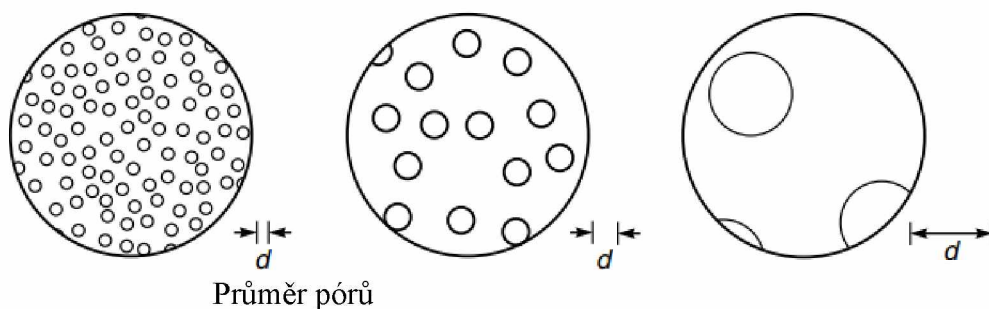
**Pore-flow model** neboli model toku porézní vrstvou je druhým typem mechanismu transportu hmoty přes membránu [19]. Permeát prochází membránou na základě síťového efektu, ke kterému dochází tlakově řízeným konvektivním prouděním přes drobné póry [19]. Je-li průměr částice větší, než je průměr póru, částice membránou neprochází a zůstává jako složka retentátu. Naopak má-li částice menší průměr, než je průměr póru, prochází jeho kanálkem za membránu jako složka permeátu. Velikost pórů pak řídí selektivitu procesu. Některé typy membrán slouží jako hloubkové filtry. V takovém případě se separované částice dostávají do objemu kanálků, kde se na jejich vnitřním povrchu zachytávají adsorpcí [19]. Velikost pórů pak může být až 10x větší, než je průměr nejmenší částice [19]. Procesy, které se řídí modelem toku porézní vrstvou jsou především mikrofiltrace a ultrafiltrace s velikostí pórů od 1 do 10000 nm.

Parametry charakterizující vnitřní strukturu membrány jsou především porozita, tortuozita (krouťivost) a průměr pórů [19]. Porozita membrány ( $\varepsilon$ ) je definována jako poměr objemu pórů k celkovému objemu vzorku. Typické mikroporézní membrány mají průměrnou porozitu v rozmezí 0,3 až 0,7. Závisí však na konkrétním místě, na kterém je porozita zjišťována. Například anisotropní membrány mohou mít v aktivní vrstvě, v níž separace reálně probíhá, porozitu pouze 0,05 [19]. Tortuozita ( $\tau$ ), neboli krouťivost, vyjadřuje délku průměrného póru ve srovnání s tloušťkou membrány [19]. Jednoduché válcové póry, které leží v pravém úhlu k povrchu membrány mají krouťivost 1, tedy průměrná délka takového póru je shodná s tloušťkou membrány. Póry procházející membránou pod jinými úhly nebo krouťící se skrz objem membrány mohou mít tortuozitu 1,5 – 2,5 [19]. Nejdůležitější vlastností porézních membrán je průměr pórů  $d$ . Ačkoli se porézní membrány obvykle označují jedinou hodnotou průměru pórů, ve skutečnosti membrány obsahují řadu velikostí pórů [19]. Zjednodušené znázornění těchto charakteristik se nachází na obrázku 8.

### Průřezy porézních membrán o různé tortuozitě



### Povrchy porézních membrán o stejné porozitě, avšak s jinými průměry pórů



**Obr. 8:** Charakteristiky porézních membrán [19].

#### 3.2.2 Materiály membrán

Dle materiálového složení se membrány dělí na organické a anorganické. K anorganickým membránám se řadí keramické, kovové, skleněné a zeolitické [20]. Z organických materiálů se nejčastěji používají membrány z acetátu celulózy a různé druhy polymerů. Při volbě materiálu je třeba zvážit, které vlastnosti by měla mít přepážka vůči procesním požadavkům, například ohledně potřebné odolnosti vůči teplotě, tlaku či přítomným chemikáliím a jaká je požadovaná selektivita. Další zvažovaná kritéria jsou ekonomická, tedy pořizovací cena, provozní náklady, náklady na čištění či výměnu membrány a permeabilita membrány.

**Keramické membrány** jsou obecně kompozitní membrány vytvořené z různých anorganických materiálů, jako je  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , titan a kaolin [20]. Ve srovnání s polymerními jsou keramické membrány odolnější vůči chemickému, tepelnému a mechanickému namáhání. Díky těmto vlastnostem jsou vysoce odolné vůči korozi, vysoké teplotě a tlaku a jsou stabilní v širokém rozmezí pH. To umožňuje jejich použití v různých silně nepříznivých podmínkách a také použití silných čisticích prostředků k čištění membrán. Keramické membrány jsou odolné i vůči velmi vysokým dávkám chloru (někdy až 2 g/l),

v rozmezí pH 0,5–0,14 a širokému teplotnímu rozsahu (až 500 °C). V průmyslu je tak lze použít i bez předúpravy nástřiku [20]. V návaznosti na zmíněné odolnosti lze jako další výhodu jmenovat dlouhou životnost keramických membrán, kdy v některých případech je instalovaný systém funkční i po 5–10 letech provozu. Poslední významnou výhodou keramických membrán je jejich menší tendence k zanášení.

Keramické membrány však mají také značné nevýhody, kvůli kterým nejsou v průmyslu využívány v širokém měřítku, přestože jsou na trhu již dlouho. K takovým nevýhodám patří jejich vyšší pořizovací cena, která může být přibližně 10x vyšší než cena polymerních membrán. Ačkoliv jsou vůči chemikáliím, teple a mechanickému poškození odolné, jsou i křehké. Při pádu nebo vystavení nepřiměřeným vibracím se velmi snadno poškodí. S běžnou velikostí pórů 0,01 až 10  $\mu\text{m}$  se využití keramických membrán omezuje na mikrofiltraci a ultrafiltraci. Pro nanofiltraci a reverzní osmózu nejsou většinou aplikovatelné, a to i přesto, že tyto procesy zaujímají značnou část průmyslových membránových procesů [20].

Hlavní sféry využití keramických membrán jsou například v potravinářském průmyslu pro čiření ovocných šťáv nebo čištění odpadních vod z mlékáren. Petrochemické, chemické, textilní, kožedělní a kovovýrobní odvětví průmyslu pak produkují značná množství zaolejovaných odpadních vod. Protože olej ve vodách je zdroj znečištění, přísné legislativní požadavky stanovily povinnost čistit zaolejované odpadní vody před vypuštěním do životního prostředí [20]. Ve všech těchto případech je oproti konvenčním separačním procesům výhodnější využít membránové separace s keramickými membránami, neboť tyto procesy jsou efektivní, ekonomicky výhodnější a keramické membrány mají menší tendenci k zanášení.

Z procesu výroby  $\text{TiO}_2$  sulfátovým způsobem odchází velké množství odpadního roztoku obsahujícího zředěnou kyselinu sírovou, síran železnatý a jemný hydrát  $\text{TiO}_2$ . Vypuštění takového odpadního roztoku do životního prostředí by způsobilo nejen značné znečištění prostředí, ale i ekonomické ztráty. Čištění odpadních směsí probíhá pomocí difuzní dialýzy, které však musí předcházet předčištění, kterým se odstraní částice hydrátu  $\text{TiO}_2$ . Bez předúpravy nástřiku by docházelo k silnému zanášení anion-výměnné membrány, což by vedlo ke snížení účinnosti procesu a větším ekonomickým nákladům. Zachycené částice hydrátu  $\text{TiO}_2$  se zároveň mohou regenerovat, a tak zvýšit výtěžek výroby. Keramické membrány v mikrofiltračních jednotkách se ukázaly být vhodnou kombinací pro odstraňování jemných částic  $\text{TiO}_2$  z kyselých roztoků [24].



**Polymerní membrány** mohou být vyrobeny z téměř všech známých polymerních sloučenin nebo směsí polymerů, díky čemuž mohou mít různé vlastnosti a různou strukturu [20]. Nejčastěji využívanými materiály jsou polyamidy, polyimidy, polyakrylonitrily, polysulfony, polytetrafluorethylen nebo polypropylen [22]. Konkrétní materiál lze také připravit na míru danému procesu tak, aby měla membrána specifické morfologické či separační vlastnosti [20]. Nejčastěji bývá tloušťka takových membrán od 10 do 100  $\mu\text{m}$ . Využití nacházejí především ve velkém měřítku při odsolování vody, při čištění průmyslových odpadních vod, získávání cenných sloučenin, při čištění, zakoncentrování a frakcionaci různých produktů v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. V medicíně se pak polymerní membrány uplatňují jako základ umělých ledvin či pro řízené uvolňování léčiv.

Polymerní membrány se snadno připravují do požadovaného tvaru, lze je snadno použít v různých membránových modulech a jsou schopny poskytnout větší separační plochu na jednotku plochy modulu. U keramických membrán je příprava vhodného tvaru a následné vkládání membrán do modulu složitější. Na rozdíl od keramických membrán, které vyžadují k přípravě specifické materiály, lze polymerní vyrobit z téměř jakéhokoliv druhu polymeru. Vzhledem k jednodušší přípravě a levným materiálům má tento druh membrán nízké výrobní náklady. Další velkou výhodou oproti keramickým membránám je možnost jednoduššího zvětšování měřítka výroby [20].

Přes všechny výše zmiňované výhody mají polymerní membrány i řadu nevýhod. Těmi nejvýznamnějšími z nich jsou například jejich nižší odolnosti vůči chemikáliím, teplotě, mechanickému opotřebení, korozivním podmínkám a atmosférickým vlivům. Rozsah pH pro použití polymerních membrán je také značně užší než u keramických. Nízké odolnosti vůči různým nepříznivým podmínkám snižují životnost polymerních membrán, která však obvykle bývá alespoň z ekonomického hlediska vyrovnána jejich nízkou cenou. Obvyklá délka životnosti těchto membrán bývá přibližně 12 až 18 měsíců [20]. Materiály nyní již lze při výrobě modifikovat tak, aby se zvýšila některá z odolností, avšak stále nedosahují takových výsledků jako membrány keramické.

Nejširší oblastí využití polymerních membrán je v odsolování mořské a brakické vody, které zahrnují procesy nanofiltrace a reverzní osmózy. Jak již bylo řečeno, keramické membrány nejsou pro NF a RO vhodné, a proto se využívají pouze polymerní. Čištění odpadních vod z různých odvětví průmyslu je další oblastí, kde se polymerní membrány značně uplatňují. V textilním průmyslu bývají odpadní vody znečištěny především barvivy, solemi,

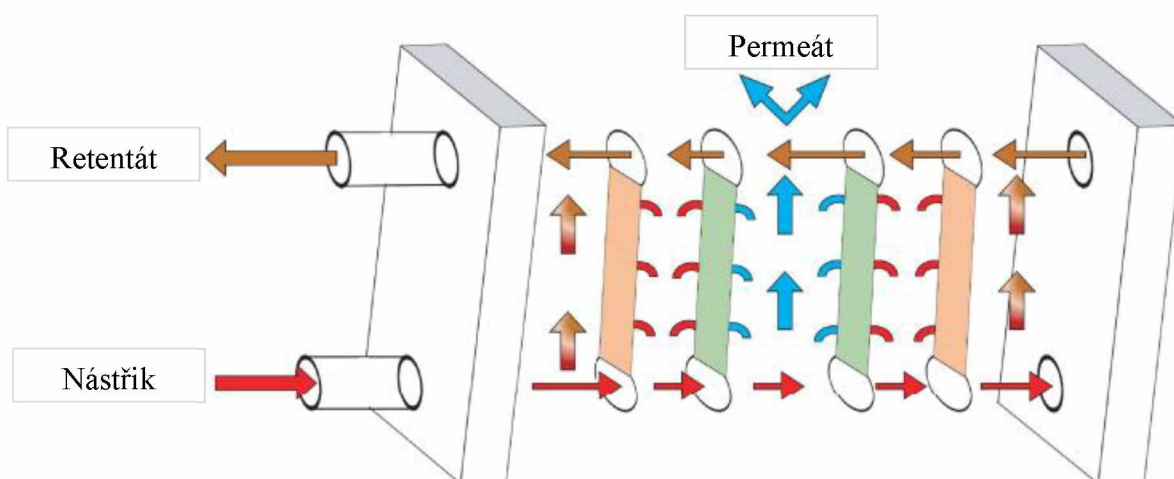
enzymy, škrobem, vosky, surfaktanty a mnoha dalšími látkami, které je třeba z vody odstranit. V potravinářském průmyslu, konkrétně v mlékárenství se polymerní membrány používají pro odstranění bakterií a spór z mléka. Membránové procesy jsou v tomto případě vhodnější než konvenční pasterizace, neboť při nich není třeba vysokých teplot, čímž nedochází ke změně složení ani chuti mléka [20].

Olbarrieta et al. [25] ve svém výzkumu porovnávali různé polymerní materiály membrán a jejich účinnost při separaci nanočástic  $\text{TiO}_2$  z vody. Bylo testováno celkem 5 materiálů: nylon, polytetrafluorethylen (PTFE), polyvinylidenfluorid (PVDF), polyethersulfon (PES) a směsné estery celulózy (MCE). Velikost pórů materiálu se pohybovala na hranici přechodu mezi mikro– a ultrafiltrací, tedy v rozmezí 0,025 a 0,4  $\mu\text{m}$ . Suspenze  $\text{TiO}_2$  v ultračisté vodě měla koncentraci 1 g/l a na přepážku byla hnána pod tlakem 200 kPa. Bylo zjištěno, že nylon jako jediný z materiálů propouští dostatek částic titanové běloby, aby bylo bílé zabarvení permeátu pozorovatelné okem, zatímco ostatní materiály membrán vykazaly koncentraci  $\text{TiO}_2$  v permeátu velmi blízkou detekčnímu limitu (1,5  $\mu\text{g/l}$ ). Zároveň bylo dokázáno, že při filtraci  $\text{TiO}_2$  velmi záleží na rozpouštědle, ve kterém je dispergován. Při mikrofiltraci v laboratorním měřítku měla matrice vody větší vliv na uvolňování  $\text{TiO}_2$  než druh materiálu a velikost pórů. To mohlo být způsobeno rozdíly v rychlosti tvorby filtračního koláče a jeho vlastností. V kohoutkové vodě a říční vodě vykazovala lepší separační vlastnosti PVDF membrána s velikostí pórů 0,22  $\mu\text{m}$  než PES membrána o stejné velikosti pórů.

### 3.2.3 Membránové moduly

Samotná membrána nemá dostatečně velkou filtrační plochu pro průmyslová využití, kde se vyžadují stovky až tisíce metrů čtverečních povrchu [19]. Membrány se vyrábí jako ploché desky nebo v tubulárních tvarech a do průmyslových provozů jsou ekonomicky slučovány do různých konfigurací modulů [19, 22]. Rozlišujeme 5 základních druhů modulů, z nichž každý má své užitečné i limitující vlastnosti [21]. Moduly z dutých vláken (hollow fiber), kapilární a tubulární obsahují tubulární membrány, které se liší svým průměrem [20]. Dutá vlákna mají průměr membrány <0,5 mm, kapilární 0,5–10 mm a tubulární <10 mm [20]. Modul spirálně vinutý a deskový je tvořen plochými membránami. Hlavními parametry pro výběr modulu jsou druh a složení nástřiku, měřítko, kompaktnost, provoz, čištění a údržba systému a případná výměna znečištěných membrán [20].

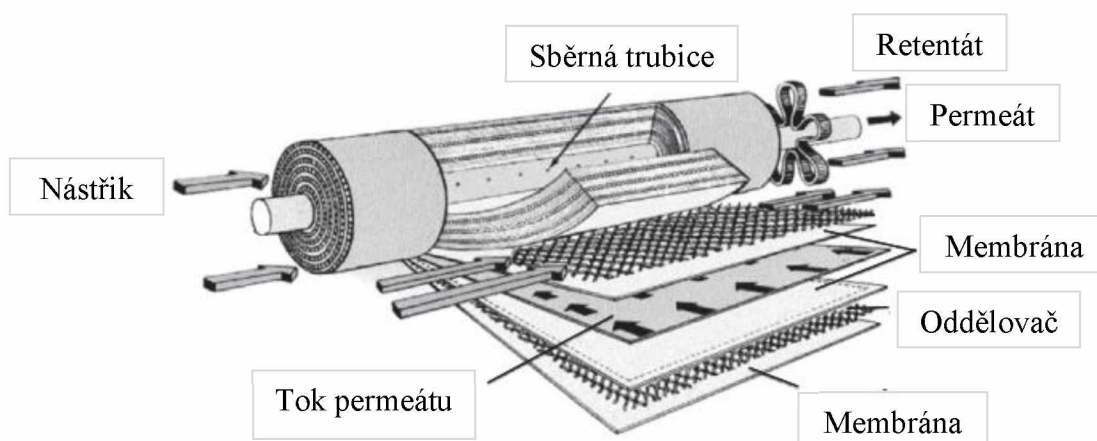
**Deskové moduly** jsou jedním z prvních membránových systémů, který byly aplikovány v průmyslu [19]. Jedná se o relativně jednoduchý systém na sebe navrstvených prvků, které jsou tvořeny vždy dvěma membránami umístěnými vedle sebe v nosné konstrukci, mezi nimiž se nachází oddělovač (spacer) [5, 19]. Nástřík v tomto případě prochází do prostoru mezi dvojicí membrán, přes jejichž povrch je přefiltrován a odchází ve formě permeátu, zatímco zbytek zadrženy membránami je odváděn jako retentát [19, 20]. Schematicky je deskový modul znázorněn na obrázku 9. Jednotlivé dvojice desek mohou být tlakově utěsněné (např. u elektrodialyzačních systémů), ale mohou být na sobě uspořádány ve formě samostatných kazet [21]. Kazety je možné na sebe vrstvit a umožňují tak individuální vkládání a vyjímání prvků bez nutnosti demontáže celého modulu, avšak jejich použití je omezeno na nízkotlakové procesy (MF a UF) [21]. Obecně se deskové moduly používají pro aplikace v malém měřítku, avšak kvůli své vysoké ceně a problémům s netěsnostmi se daleko častěji zavádějí spirálně vinuté moduly [20]. Dnes nachází své uplatnění pouze při elektrodialýze, pervaporaci a v omezených případech i při RO a UF s vysoce zanášejícím nástříkem [19, 20].



**Obr. 9:** Schematické znázornění deskového modulu [20].

**Spirálně vinuté moduly** jsou druhým a více využívaným typem modulů skládajících se z plošných membrán. Schematické znázornění se nachází na obrázku 10. Uspořádáním membrán se podobají deskovým modulům, avšak v tomto případě je dvojice membrán s oddělovačem slepena ze tří stran k sobě do jakési ‚obálky‘ a poté navinuta kolem centrální trubice [20, 21]. Nástřík proudí modulem axiálně [26]. Část membránovým obalem proniká, spirálovitě se stáčí do středu modulu a centrální trubicí je odváděn jako permeát [26]. Pro zvýšení výkonu se do jednoho modulu zavádí více takových membránových prvků zařazených

sériově [5]. Pokud by byl modul tvořen pouze jednou velkoplošnou membránou, docházelo by ke vzniku velké tlakové ztráty podél sběrné trubice, což by celý proces činilo neekonomickým [19]. Výhodou je jejich větší filtrační plocha na jednotku objemu modulu oproti deskovým modulům, nevýhodou je především obtížné čištění [5, 20]. Původní využití nacházely spirálně vinuté moduly v umělých ledvinách, nyní je však zcela nahradily moduly z dutých vláken. Stále mohou být aplikovány například v některých RO a UF procesech v potravinářském průmyslu a při úpravě vody [19].



**Obr. 10:** Spirálně vinutý modul [26].

**Tubulární moduly** se skládají z tubulárních membrán, které na rozdíl od dutých vláken a kapilár, nejsou samonosné [20]. Samotná membrána se skládá z porézní podpůrné kovové, keramické nebo polymerní trubičky s filtrační přepážkou vytvořenou na její vnitřní straně [5, 19]. Moduly se sestávají z většího množství trubiček o průměru přibližně 10 mm uzavřených v ocelovém či plastovém pouzdru [5]. Poměr filtrační plochy k objemu je poměrně nízký, tudíž náklady na jednotku plochy jsou vysoké [21]. Tubulární moduly však poskytují nejlepší přístup k povrchu membrány a největší podporu turbulence, díky čemuž je lze využít při ultrafiltraci nástrůků s tendencí k zanášení [19].



**Obr. 11:** Tubulární moduly.

**Kapilární moduly** vznikají spojením mnoha úzkých trubiček o průměru obvykle 0,5–10 mm, tzv. kapilár, spojených do jednoho svazku [5, 20]. Oba konce modulu jsou pak uzavřeny těsnícím materiálem jako je silikonová pryž, epoxidové pryskyřice nebo polyuretany [20]. Nástřík může být to modulu veden dvěma způsoby. V prvním je separovaný roztok veden kapilárami, přes stěnu membrány je přefiltrován a permeát je odváděn prostorem mimo kapiláru. Při druhé konfiguraci je nástřík naopak veden vně kapilár, opět prochází přes stěnu membrány a permeát je odváděn vnitřním prostorem [20]. Na rozdíl od tubulárních membrán jsou kapiláry samonosné a volba operačního tlaku závisí na volbě samotného materiálu [20, 21]. Využití nacházejí například při ultrafiltraci syrovátky a čiření jablečných šťáv [19].

**Moduly s dutými vlákny** (hollow fibre) se svou stavbou shodují s kapilárními moduly, liší se pouze rozměry kapilár [5]. Dutá vlákna mohou mít průměr 80  $\mu\text{m}$ –0,5 mm a jsou uspořádána až po tisících paralelně do svazků, čímž je dosaženo nejvyšších hodnot filtrační plochy na jednotku objemu modulu [26]. Stejně jako u předchozího typu existují dvě konfigurace toku nástříku [19]. V prvním způsobu je nástřík přiváděn z vnější strany vláken, část prochází přes stěnu a konci vláken odchází permeát. Tento design se snadno vyrábí a umožňuje ekonomicky efektivní uložení velkých ploch membrány do poměrně malých modulů [19]. Protože stěna vlákna musí vydržet značný hydrostatický tlak, mají vlákna obvykle malý průměr a silné stěny [19]. U druhého typu jsou vlákna z obou stran otevřená. Z jedné strany vlákna je veden nástřík, složky permeátu prochází stěnou do vnějšího prostoru a z opačné strany

je odváděn retentát [19]. Aby se minimalizovala tlaková ztráta uvnitř vláken, jsou jejich průměry u této konfigurace o něco větší než v předchozí [19]. Mechanická stabilita je obvykle u této konfigurace nižší, neboť kromě použitého materiálu závisí převážně na tloušťce stěny vlákna [21]. Nevýhodou modulu s dutými vlákny je potřeba nízkého stupně znečištění nástřiku, který často musí procházet předúpravou [5, 26]. Využití nachází při separaci plynů, pervaporaci, při odsolování mořské vody a v umělých ledvinách [19, 20]. K čištění dutých vláken se využívá tzv. backflushing, neboli zpětné promývání, u kterého se v určitých časových intervalech obrátí směr toku, což způsobí uvolnění filtračního koláče [21].

### 3.3 Koncentrační polarizace a zanášení

Jedním z nejzávažnějších problémů spojených se všemi typy filtrace od té klasické až po reverzní osmózu je zanášení filtrační přepážky. Účinnost každé membrány v čase klesá, což je způsobeno hlavně dvěma jevy: koncentrační polarizací a zanášením (fouling) [20]. Aby se tyto dva nedostatky co nejvíce minimalizovaly, probíhají stále intenzivní výzkumy zaměřující se na účinné způsoby čištění, morfologii a další fyzikální i chemické vlastnosti membrán, které by mohly intenzitu zanášení snižovat [20].

Za měřítko výkonu membrány je považována intenzita toku permeátu. Jakýkoliv pokles této intenzity znamená pokles výkonu membrány. Každá membrána má dle své morfologie a složení daný odpor vlastní membrány ( $R_M$ ), odpor zablokovaných pórů membrány ( $R_P$ ) a odpor pórů částečně zanesených vlivem adsorpce ( $R_a$ ) [5, 20].  $R_P$  vzniká ucpáním pórů vlivem těch složek nástřiku, které mají velikost ekvivalentní velikosti pórů, a  $R_a$  vzniká adsorpcí těch složek nástřiku, které mají velikost menší než je velikost pórů membrány, avšak zachytávají se uvnitř pórů adsorpčními silami [20]. Působením těchto odporů dochází k nepřetržitému hromadění zadržených složek nástřiku v blízkosti povrchu membrány. Tento jev je známý jako koncentrační polarizace, odpor  $R_{cp}$ , a má za následek snížení přenosu hmoty přes membránu a také snížení intenzity toku permeátu. V průběhu času vlivem kontinuálního hromadění na povrchu membrány vzniká gelová vrstva (nebo filtrační koláč) [20]. Tato vrstva vytváří proti toku membránou další odpor – odpor gelové vrstvy,  $R_g$ .

Odpor  $R_M$ ,  $R_P$  a  $R_a$  dávají dohromady součet odporů souvisejících s membránou  $R_m$ . Jedná se o vrozený odpor konkrétní membrány a zcela závisí na vlastnostech a materiálu membrány, jako je hydrofobnost či hydrofilita, náboj a reakce na vnější podněty [20]. Odpor

$R_{cp}$  a  $R_g$  v součtu vyjadřují hodnotu odporu mezní vrstvy  $R_{MV}$ . Hodnota  $R_{MV}$  není v čase konstantní, neboť gelová vrstva či filtrační koláč s časem rostou [5]. Pomocí odporů lze vyjádřit intenzitu toku permeátu  $J$  modifikovaným Darcyho zákonem ve tvaru:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu(R_m + R_{MV})} \quad (6)$$

kde  $\Delta p$  je tlakový rozdíl a  $\mu$  je dynamická viskozita.

Tato jednoduchá rovnice je základem modelu sériově řazených odporů, který je jedním z teoretických modelů popisujících děje odehrávající se v blízkosti povrchu membrány a jejich vlivu na intenzitu toku permeátu. Užitečná je však pouze tehdy, pokud existují předchozí znalosti týkající se chování vznikajícího filtračního koláče či gelové vrstvy [21].

Na velmi podobném principu staví i model osmoticko-tlakový, který lze použít pro popis intenzity toku permeátu při nanofiltraci a reverzní osmóze [5]. V obou těchto procesech hraje významnou roli osmotický tlak způsobený vysokou koncentrací rozpuštěných nízkomolekulárních látek na straně retentátu a jejich velmi nízkou koncentrací na straně permeátu. Model sériově řazených odporů při zakomponování vlivu osmotického tlaku pak nabývá tvaru:

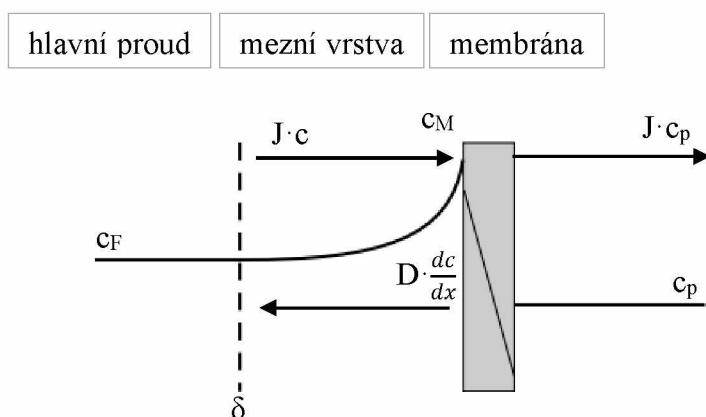
$$J = \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_{MV})} \quad (7)$$

kde  $\Delta p$  je tlakový rozdíl,  $\Delta \pi$  značí osmotický tlak a  $\mu$  dynamickou viskozitu.

Tyto základní modely lze použít pouze za několika zjednodušujících předpokladů:

- proudění je uvažováno pouze ve směru kolmém k membráně, tangenciální pohyb je zanedbán,
- všechny suspendované částice se považují za homogenní a nesedimentující,
- částice i filtrační koláč jsou považovány za nestlačitelné,
- předpokládá se, že pórovitost koláče je nezávislá na čase
- rychlost průniku částic koláčem je také nezávislá na čase [21].

Filmový model lze použít k popisu intenzity toku permeátu, nezávisí-li intenzita na rozdílu tlaků [5]. Zadržené složky nástríku se s časem hromadí na povrchu membrány a rozpouštědlo prochází membránou jako permeát. Zvyšující se koncentrace u povrchu přepážky generuje zpětný tok nástríku pryč z povrchu membrány do objemu, až se v průběhu času dosáhne ustáleného stavu mezi konvektivním tokem látek k membráně a difuzním tokem od membrány [5, 20].



**Obr. 12:** Koncentrační polarizace za ustáleného stavu.

V tomto případě je konvektivní tok  $Jc$  roven součtu toku složky nástríku procházející membránou do permeátu a zpětného difuzního toku od povrchu membrány do hlavního proudu [5, 20]:

$$J \cdot c = J \cdot c_p + D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

kde  $J \cdot c$  je konvektivní tok oddělované složky,  $J \cdot c_p$  je tok této složky skrz membránu,  $D$  je difuzní koeficient a  $D \cdot \frac{dc}{dx}$  je zpětný difuzní tok složky.

Integrací rovnice (8) s okrajovými podmínkami:

$$x = 0 \Rightarrow c = c_m$$

$$x = \delta \Rightarrow c = c_F$$

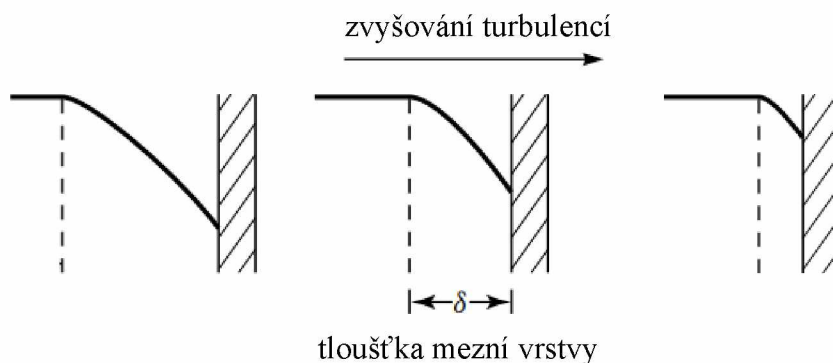


dostaneme následující vztah:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_m - c_p}{c_F - c_p} \quad (9)$$

kde  $\delta$  je tloušťka mezní vrstvy,  $c_m$  je koncentrace separované složky na povrchu membrány,  $c_p$  je koncentrace této složky v permeátu a  $c_F$  je koncentrace složky v nástríku. Tloušťku mezní vrstvy sice nelze samostatně změřit, avšak poměr  $\frac{D}{\delta}$  je koeficient přestupu hmoty v kapalině, které již lze stanovit pomocí kritériálních rovnic [5].

Jednou z možností, kterými lze ovlivnit koncentrační polarizaci, je změna tloušťky mezní vrstvy. Snížením této tloušťky se snižuje i odpor toku přes membránu vlivem koncentrační polarizace. Toho lze dosáhnout zavedením turbulentních podmínek do hlavního proudu nástríku. Nejjednodušší technikou je zvýšení rychlosti proudění tekutiny, a proto většina membránových modulů pracuje při relativně vysokých rychlostech přiváděné tekutiny [19]. Dalším způsobem, kterým lze dosáhnout obdobného výsledku, je zakomponování překážek nebo pulzního toku, čímž se podporuje turbulentní chování proudící tekutiny v kanálcích modulu [19]. V tomto případě však dochází zároveň ke zvýšení tlakové ztráty, která snižuje ekonomickou výhodnost celého procesu.



**Obr. 13:** Vliv zvýšení turbulenci na tloušťku mezní vrstvy [19].

### 3.4 Tlakové membránové procesy

Tlakové membránové procesy jsou separační technikou, která využívá tlakový rozdíl jako hnací sílu přestupu hmoty přes membránu. Jednotlivé procesy se dělí na základě velikosti separovaných částic na mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. Stručný přehled charakteristik těchto procesů je uveden v tabulce 3.

**Tabulka 3:** Tlakové membránové procesy [19].

Název procesu	Tlakový rozdíl (kPa)	Mechanismus transportu hmoty přes membránu	Velikost pórů (nm)	Příklady separovaných látek
Mikrofiltrace	100–200	Tok porézní vrstvou	100–10000	Jemné suspenze, bakterie
Ultrafiltrace	200–1000	Tok porézní vrstvou	1–100	Makromolekuly, viry, proteiny
Nanofiltrace	1000–3000	Rozpouštění-difuze	0,5–5	Mikropolutanty, bivalentní ionty
Reverzní osmóza	3500–10000	Rozpouštění-difuze	<1	Monovalntní ionty

V některých případech je výhodnější použít k popisu velikosti separovaných složek hodnotu tzv. MWCO neboli molecular-weight cut-off, která vyjadřuje v jednotkách Dalton (Da) molární hmotnost nejmenší látky, která je alespoň z 90 % zadržena membránou [27].

Intenzitu toku permeátu lze vyjádřit výše zmíněným modifikovaným Darcyho zákonem uvedeným v rovnici (6), případně u NF a RO, u kterých již nezanedbatelnou roli hraje i osmotický tlak, rovnicí (7). Jestliže je struktura membránových pórů podobná systému přímých

kapilár, lze za předpokladu vyjádření plochy membrány  $A \approx \varepsilon \cdot r^2$  uvažovat Hagen-Poiseuillovu rovnici:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\mu\tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (10)$$

kde  $r$  je poloměr pórů,  $\Delta x$  je tloušťka membrány,  $\mu$  je dynamická viskozita,  $\varepsilon$  je mezerovitost a  $\tau$  je tortuozita.

Blíží-li se struktura porézní přepážky spíše soustavě kulových částic, je vhodnější použít rovnici Kozeny-Carmanovu:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\mu S^2} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (11)$$

kde  $K$  je bezrozměrná konstanta závislá na geometrii pórů a  $S$  je plocha kulových částic na jednotku objemu.

Jelikož ostatní základní pojmy a vztahy již byly popsány v předchozích kapitolách, další text se bude věnovat především konkrétnímu popisu jednotlivých procesů a jejich využití v praxi s ohledem na témata korespondující se zadáním diplomové práce.

### 3.4.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace zahrnuje filtrační procesy, které využívají porézní membrány k separaci suspendovaných částic o průměru 0,1–10  $\mu\text{m}$  a MWCO vyšší než 100 kDa [19, 20]. Do tohoto rozmezí spadají například bílkoviny, patogeny, kvasinkové buňky, bakterie a jemné suspenze nerozpustných látek [28]. Vzhledem k tomu, že velikost pórů je poměrně vysoká, tlak potřebný pro separaci je nízký a pohybuje se přibližně od 10 kPa po 200 kPa [20]. Nástřik prochází membránou rychlostí 1–3 m/s, a to buď v konfiguraci dead-end na plochých membránách nebo cross-flow v tubulárních membránách [20]. Porézní mikrofiltrační membrány mohou být připraveny z polymerních (polypropylen, polytetrafluorethylen, alifatické polyamidy atd.) i anorganických materiálů (keramika, sklo) a mohou být symetrické, asymetrické i kompozitní [27].

První využití mikrofiltrace spočívalo v biologickém testování vody, které využívalo acetáty či nitráty celulózy jako materiály membrán a které zůstává důležitou laboratorní aplikací dodnes [19]. V 60. a 70. letech 20. století bylo vyvinuto množství dalších materiálů s lepšími

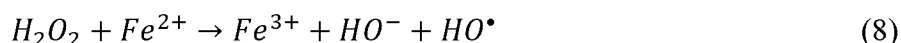
fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jež umožnily větší rozšíření aplikace mikrofiltračních procesů, převážně v biologických a farmaceutických výrobcích [19]. Do této doby bylo také převažujícím uspořádáním toku přes membránu uspořádání dead-end, od 70. let se začal používat cross-flow [19]. Od roku 1990 se začaly zavádět první mikro- a ultrafiltrační systémy k úpravě komunální pitné vody z povrchových vod [19]. V posledních desetiletích se pak výzkumy zaměřují převážně na využití mikrofiltračních membránových procesů v oblasti chemického inženýrství, chemie a ochrany životního prostředí, konkrétně se zaměřením na čištění odpadních vod, potravinářský průmysl a odsolování vody [28].

K největšímu uplatnění MF procesů dochází nyní v potravinářském průmyslu, při úpravě pitné vody, úpravách olejových emulzí či ve zpracování odpadních vod. V úpravách pitné vody se samotná MF nebo v kombinaci s dalšími procesy (koagulací, adsorpcí atd.) uplatňuje jako první stupeň čištění před dalšími procesy NF či RO [5]. V potravinářském průmyslu nachází mikrofiltrace uplatnění například při čiření a zakoncentrování ovocných šťáv, čiření syrovátky, vína a piva, případně při separaci mikroorganismů a nečistot při zpracování mléka a cukru [5].

Dle výzkumu Vasantha et al. [29] lze úspěšně využít keramické membrány ve spojitosti s cross-flow mikrofiltrací ke zpracování emulzí olejů ve vodě. V tomto případě byly studovány tři keramické membrány s různým složením levných anorganických prekurzorů a jílu (kaolin, křemen, uhličitan vápenatý a oxid titaničitý). U každé membrány byly studovány intenzity toku permeátu pro vodu a modelové olejové emulze při různých operačních tlacích (69–345 kPa) za konstantního toku nástřiku po dobu 30 minut (pro vodu) a 1 hodiny (pro olejové emulze). Při zpracování olejových emulzí byla průměrná hodnota velikosti olejové kapky 0,99  $\mu\text{m}$ , což spadá do rozmezí velikosti částic separovatelných mikrofiltrací. Všechny vytvořené membrány vykazovaly dobrou odolnost vůči kyselému i bazickému prostředí, vysokou pevnost v ohybu (10–34 MPa), porozitu 23–30 % a průměr pórů 0,45–1,30  $\mu\text{m}$ . U všech membrán byl pozorován konstantní tok čisté vody po celou dobu filtrace a zároveň lineární růst toku vody se zvyšujícím se tlakem. U olejových emulzí byl také pozorován nárůst toku přes membránu při zvýšení tlaku, avšak nárůst nebyl lineární pravděpodobně vlivem transportních odporů adsorpce a koncentrační polarizace. Během prvních 10 minut tok rychle klesal a poté byl pokles postupný až k dosažení téměř konstantní hodnoty po 50 minutách mikrofiltrace. Rychlost poklesu toku byla větší při vyšších tlakových rozdílech, což bylo vysvětleno tím, že se za vyššího tlaku rychleji vytvořila na povrchu membrány olejová vrstva, která tak umožnila rychlejší zanášení membrány. Hodnota součinitele rejekce se snižovala se zvyšujícím se tlakem, což bylo

způsobeno vyšším stupněm smáčení a koalescence kapiček oleje při vyšších tlacích. Tím bylo umožněno kapičkám oleje procházet membránou a vstupovat do permeátu. Maximální hodnoty rejekce se pohybovaly od 89 do 97 % s tokem permeátu  $1,33 - 1,91 \cdot 10^{-5}$  m/s u všech membrán.

Jana et al. svým výzkumem [30] potvrdili, že kombinací pokročilých oxidačních procesů a mikrofiltrace lze odstranit až 100 % barviva genciánová violet'. Jedná se o triarylemthanové barvivo Methyl Violet 10B s antibakteriálními vlastnostmi používané pro histologické barvení, v klasifikaci bakterií Gramovou metodou a také v textilním a papírenském průmyslu [31]. Jako jiná barviva je i genciánová violet' vysoce toxická, je také prokázaným mutagenem a mitotickým jedem [31]. Kvůli velikosti částic barviva by měla velikost pórů filtrační membrány ležet v rozsahu ultra- a nanofiltrace, což by vyžadovalo vyšší provozní tlaky [30]. Tato studie prokázala, že pokročilé oxidační procesy jsou pro degradaci barviva vhodné, obzvláště je-li koncentrace barviva ve vstupní surovině vysoká, a mikrofiltrační membrána s vhodnou velikostí pórů může odstranit produkty oxidace. Oxidace barviva byla způsobena uvolněním hydroxylových radikálů generovaných reakcí peroxidu vodíku a železnatých iontů dle rovnice:



Z výsledků vyplývá, že s klesající koncentrací barviva klesala i rychlost degradace. Naopak s rostoucí koncentrací železnatých iontů a peroxidu vodíku rychlost degradace rostla. Produkty oxidace o velikosti nejmenších částic 0,6  $\mu$ m byly zcela odstraněny mikrofiltrací s keramickou membránou s průměrnou velikostí pórů 0,31  $\mu$ m.

Několik výzkumů, které proběhly na Ústavu chemického inženýrství Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, se věnovaly popisu procesu mikrofiltrace, vlivů předčištění a přísadků anorganických solí na separaci disperzí  $TiO_2$  [32, 33, 34]. Mikulášek et al. [32] studovali cross-flow mikrofiltraci vodních disperzí  $TiO_2$  na tubulární keramické membráně o průměru pórů 0,1  $\mu$ m za různých podmínek. V tomto případě byl analyzován vliv pH a reologických vlastností na průběh poklesu toku až do ustáleného stavu při různých koncentracích nástřiku, průtoku a transmembránového tlaku při mikrofiltraci koncentrovaných disperzí  $TiO_2$  v rutilové modifikaci. Bylo pozorováno, že v počátku procesu nastal významný pokles toku, který je výrazně závislý na provozních podmínkách (vstupní rychlost suroviny, objemový zlomek pevných částic disperze). Počáteční výrazný pokles toku byl způsoben pravděpodobně vznikem koncentrační polarizace a filtračního koláče na povrchu membrány, který zvyšuje odpor vůči toku. Růst vrstvy koláče pokračoval až do vzniku ustáleného stavu,

který byl vizuálně zobrazen konstantní intenzitou toku permeátu v čase. Tok v ustáleném stavu s povrchovou rychlostí roste, což je způsobeno menší vrstvou vzniklého koláče a jeho nižším hydraulickým odporem. Za vyšších koncentrací  $\text{TiO}_2$  v nástřiku dochází k rychlé tvorbě vrstvy koláče, který pak tvoří druhou přepážku, která zabraňuje průchodu částic do permeátu a zároveň brání ucpávání pórů samotné membrány částicemi  $\text{TiO}_2$ . Za vyšších koncentrací pak dochází k rychlejšímu poklesu intenzity toku permeátu a za ustáleného stavu i k nižším hodnotám toku.

Vliv předúpravy disperzí  $\text{TiO}_2$  pomocí koagulačních činidel byl tématem výzkumu Horčíčkové et al. [33], který studoval intenzitu toku permeátu bez a po přidavku dvou typů koagulantů. Mikrofiltrace vodních disperzí připravených z deionizované vody a prášku anatasové modifikace 2 %hm.  $\text{TiO}_2$  probíhala na asymetrické  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tubulární membráně s velikostí pórů 0,1  $\mu\text{m}$  a plochou 71,6  $\text{cm}^2$ . Jako anorganický koagulant byl přidán  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  při koncentracích 30, 40 a 50 mg/l a jako organický koagulant byl použit PRAESTOL 511K (derivát polyakrylamidu) o koncentraci 30, 50 a 70 mg/l. Všechny experimenty probíhaly za konstantní rychlosti nástřiku a teploty a byl při nich studován vliv různých rozdílů tlaků na hodnotu intenzity toku permeátu za ustáleného stavu. Výsledky experimentů ukázaly, že přidavek koagulantů může snížit zanášení membrány a zvýšit tak tok permeátu. Vliv  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  se ukázal být významně vyšším než u organického PRAESTOLu 511K, a to s optimální koncentrací 40 mg/l, neboť vyšší dávka 50 mg/l vykazovala podobné výsledky. Zároveň vedl přidavek optimální dávky síranu hlinitého ke čtyř- až pětinasobnému zvýšení intenzity toku permeátu než při mikrofiltraci samotné disperze  $\text{TiO}_2$ .

V posledním zmíněném výzkumu provedeném Velikovskou a Mikuláškem [34] byl sledován vliv anorganických iontů na  $\zeta$ -potenciál disperzí  $\text{TiO}_2$  a jejich mikrofiltraci.  $\zeta$ -potenciál je jednou z možností charakterizace interakcí mezi membránou a částicí nebo částicí a jinou částicí, které mají vliv na zanášení membrány při filtraci. Mikrofiltrace 5 %hm. vodné disperze anatasové modifikace  $\text{TiO}_2$  byla provedena na asymetrické tubulární  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  membráně za přítomnosti solí NaCl (o koncentraci 0,01 M) a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (o koncentraci 0,001 M). Za konstantního tlaku 100 kPa v cross-flow uspořádání a při rychlosti nástřiku 1 m/s bylo zjištěno, že tok permeátu za ustáleného stavu se snižoval se vzrůstajícím pH v rozmezí pH 2–8 a u všech vzorků nastal maximální tok permeátu v okolí izoelektrického bodu disperze. Zároveň se ustálený tok permeátu zvyšoval se vzrůstající iontovou silou NaCl a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.4.2 Ultrafiltrace

Ultrafiltrace se od mikrofiltrace liší pouze tím, že zavedením membrán s menším průměrem pórů lze za vyšších tlakových rozdílů oddělit částice o menší velikosti. V aplikacích převažují asymetrické mikroporézní membrány s velikostí pórů v rozmezí 1–100 nm [19]. Ultrafiltrací lze z roztoku odseparovat makromolekulární látky, které mají hodnotu MWCO přibližně 1–1000 kDa [5]. Jedná se nejčastěji o viry, molekuly proteinů nebo koloidní křemík. Separační účinnost UF membrán závisí také na molekulární struktuře, velikosti, tvaru a flexibilitě separovaných látek [20]. Membrány bývají vyráběny většinou z organických polymerů, např. z acetátu celulózy, polysulfonu, polyvinylidenfluoridu, polyamidu a polyakrylonitrilu, ale používají se i keramické [5, 22].

První ultrafiltrační membrány byly vytvořeny již na počátku 20. století pro laboratorní ultrafiltrace koloidních roztoků a do aplikací ve velkém měřítku byly zavedeny v 60. a 70. letech [19]. V roce 1970 byly zavedeny první průmyslové UF systémy pro zpracování syrové syrovátky [19]. Od té doby se pozornost zaměřila především na problém zanášení membrán, který není zcela odstraněn, pouze kontrolován lepšími návrhy modulů a pravidelným čištěním membrán [19]. Právě kvůli vyšší odolnosti při čištění se zavádějí do výroby i keramické membrány, ačkoliv jsou jejich pořizovací náklady vyšší než u polymerních.

Typickým využitím UF procesů je zakoncentrování roztoků s cennými složkami. Příkladem mohou být: zakoncentrování proteinů z plazmy, zpracování mléčných produktů, zakoncentrování syrovátkových a sójových proteinů či enzymů [22]. Tyto procesy se běžně provozují jako vsádkové provozování. Na zakoncentrování často navazuje odsolování produktů, tedy odstraňování nízkomolekulárních solí a peptidových fragmentů z roztoků proteinů [22]. Další oblastí využití je čištění oplachových vod elektroforézních barviv v automobilovém průmyslu [19]. Tyto oplachové vody jsou emulze s vysokou koncentrací, což vede k rychlé tvorbě gelové vrstvy. Hodnota regenerovaného barviva však převyšuje náklady spojené s provozem [19]. Kromě odsolování lze UF využít i při odstraňování toxických metabolitů z krve, např. při hemodialýze [5, 22]. Nakonec stejně jako MF je i ultrafiltrace jedním z procesů předřazených reverzní osmóze.

Yusof et al. [35] studovali využití membránových procesů, konkrétně ultrafiltrace, k zakoncentrování a zpětnému získávání kaučukového latexu. Při jeho výrobě je i po odstředování ve zbytku stále přítomno 3–5 % cenné suroviny, kterou by bylo možné znovu využít. K experimentu byly využity dva typy keramických membrán: multi-tubulární a s dutými

vlákny. Bylo zjištěno, že nejvyšší intenzity toku permeátu bylo dosaženo při tlakovém rozdílu 0,3 MPa u multi-tubulárních membrán a 0,15 MPa u membrán s dutými vlákny. Nižší tlaky znamenají nižší hnací sílu, což vedlo k nižším tokům přes membránu. Vyšší tlakové rozdíly než zmíněné optimální, pak vedly také ke snížení toku permeátu, což může být vysvětleno silnějším vlivem koncentrační polarizace.

Liao et al. [36] pro odstranění mikropolutantů (tetracyklinu a 17 $\beta$ -Estradiolu) z vody využili ultrafiltrační membrány s integrovanými dutými uhlíkovými nanokuličkami. Za poměrně nízkého tlaku (méně než 15 kPa) bylo odstraněno 97 % tetracyklinu a 94 % 17 $\beta$ -Estradiolu.

### 3.4.3 Nanofiltrace

Nanofiltrace se nachází svými vlastnostmi na pomezí mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. Na separaci má v případě NF vliv nejen velikost molekuly, ale i její náboj. Oproti UF lze oddělit částice s nízkou molekulovou hmotností (200–1000 Da) za nižších provozních tlaků než u RO (1000–3000 kPa) [5, 20]. Díky malé velikosti pórů je NF membrána schopna zadržovat i malé nenabitě částice, avšak díky povrchovému elektrostatickému náboji mohou jednovalentní soli procházet [20]. Proto se u koloidních roztoků a větších částic bude jako filtrační mechanismus projevovat síťový efekt, zatímco pro ionty a menší nabitě částice mechanismus rozpouštění-difuze [20].

Poprvé byla nanofiltrace pojmenována a zavedena v 80. letech 20. století k popisu procesu, který pracuje na podobném principu jako reverzní osmóza, ale zároveň umožňuje některým iontům prostup membránou do permeátu [5]. Nyní leží jejich uplatnění v odsolování barviv, k čištění odpadních vod z průmyslu papíru a celulózy, k získávání kovů, změkčování vody, ve farmaceutickém průmyslu nebo k odstranění virů [5, 20].

Nanofiltrací organických mikropolutantů z domovních odpadních vod v kombinaci s pokročilými oxidačními procesy na bázi ozonu se zabývali Yacouba et al. [37]. Nanofiltrační proces zahrnoval odstranění pěti mikropolutantů: acetaminofenu, karbamazepinu, sulfamethoxazolu, tetracyklinu (léčiva) a terbutrynu (herbicid) za využití systému plochých membrán NF-90. Všechny zvolené organické mikropolutanty byly membránou zadrženy z 84–98 %. Zanášení membrán bylo způsobeno převážně mechanismy blokování pórů a vznikem gelové vrstvy. Po ozonizaci, která kompletně degradovala všechny organické látky, se zvýšila



intenzita toku permeátu a snížila se intenzita zanášení, což vedlo k nižší frekvenci čištění a tím i prodloužení života membrány.

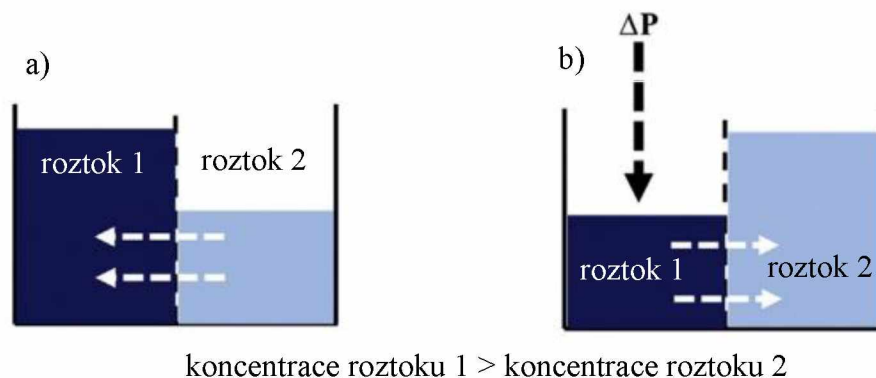
#### 3.4.4 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza se od ostatních TMP výrazně liší. Pomocí RO lze odseparovat z roztoku nízkomolekulární sloučeniny a jednovalentní ionty (<200 Da) mechanismem rozpouštění-difuze [20]. Používají se asymetrické neporézní membrány, často vyráběné z acetátů celulózy, které vykazují vysokou propustnost pro vodu a rejekci solí až 99,5 % [19]. Dalšími vhodnými materiály pro výrobu membrán jsou polyamidy, polysulfony a poly(vinylalkoholy) [19]. Obecně by vhodný materiál měl mít co nejvyšší propustnost pro vodu (rozpouštědlo) a co nejnižší propustnost pro soli, měl by být odolný vůči chloru a co nejméně se zanášet [5, 19]. Membránové moduly bývají spirálně vinuté, které svými vysokými produkcemi permeátu překonávají dříve využívané moduly s dutými vlákny [19]. RO může probíhat v režimu dead-end i cross-flow, avšak preferován je režim cross-flow pro svou nižší tvorbu zanášení a nižší energetické nároky [20]. Právě zanášení je velkým problémem RO membrán. Aby bylo zanášení co nejvíce minimalizováno, upravuje se nástřík tak, aby obsahoval co nejnižší koncentrace rozpuštěných částic, tedy dochází k jeho předúpravám na MF a UF jednotkách, které mohou být spojeny s dalšími procesy jako je koagulace, flokulace, adsorpce, sterilizace UV zářením atd. [19].

Celý proces probíhá proti osmóze, tedy aplikací tlaku překonávajícího osmotický tlak se přes přepážku převádí molekuly čistého rozpouštědla ze strany o vyšší koncentraci solí na stranu s čistým rozpouštědlem, viz obr. 14. Aplikovaný tlak dosahuje hodnot 3,5–10 MPa, aby byl osmotický tlak překonán [20]. Protože osmotický tlak je v případě RO nezanedbatelný, pro výpočet intenzity toku permeátu se používá rovnice (7). Osmotický tlak lze pro silný elektrolyt v nekonečně zředěném roztoku určit van't Hoffovou rovnicí [5]:

$$\pi = \sum_i c_i RT \quad (9)$$

kde  $c_i$  je koncentrace složky  $i$ ,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota.



**Obr. 14:** Osmóza (a) a reverzní osmóza (b), šipky udávají směr toku rozpouštědla [37].

Roku 1931 byl poprvé použit výraz reverzní osmóza, kterým byl popsán patentovaný proces odsolování vody [38]. V 60. letech pak bylo zjištěno, že vhodným typem pro separaci solí z vody jsou membrány z acetátu celulózy, ačkoliv dosahovaly poměrně malých průtoků permeátu [39]. Další výzkum se soustředil na kompozitní membrány, které nyní ve formě tenkovrstvých kompozitů skládajících se ze selektivní tenké vrstvy a porézní podvrstvy tvoří značnou část membrán v RO jednotkách [40].

Hlavními oblastmi využití RO jsou odsolování brakické a mořské vody, výroba čisté vody pro kotle, vysoce čisté vody pro léčiva a elektroniku, výroba technologické vody pro nápoje, zpracování odpadních vod pro obnovu některých materiálů z ní získaných (např. kovy) a zpracování průmyslových odpadních vod [20, 40].

Zhao et al. představili tenkovrstvé nanokompozitní membrány se začleněnými citráty modifikovanými vrstvenými podvojnými hydroxidy pro odsolování brakické vody a separaci boru [41]. Tyto nanokompozitní membrány vykazaly o 68 % větší propustnost permeátu než klasické tenkovrstvé kompozitní membrány se zachováním vysoké rejekce solí 98,9 %. Zároveň bylo zjištěno, že při separaci 2000 ppm roztoku NaCl obsahujícího 10 ppm boru bylo zadrženo membránou 75 % částic boru.

Hofman et al. porovnávali odstraňování pesticidů a jiných mikropolutantů v membránách z acetátů celulózy, polyamidu a v nízkotlakých RO membránách [42]. Byly sledovány 4 typy nástřiku: v prvních dvou byla směs pesticidů a v ostatních směs organických mikropolutantů. Koncentrace jednotlivých látek byla v každém nástřiku 4,5  $\mu\text{g/l}$  a všechny membrány byly ve formě spirálně vinutých modulů. Membrány z acetátů celulózy měly výrazně nižší součinitel rejekce pro pesticidy i organické mikropolutanty, tudíž nebyly

doporučeny pro přímé zpracování povrchové vody. Konvenční polyamidové a studované nízkotlaké membrány měly vysoké rejekce pro všechny typy pesticidů a mikropolutantů (často až 99 %), avšak nízkotlaké mohou být operovány při nízkém tlaku, což je činí atraktivnějšími pro použití v aplikacích ve velkém měřítku.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části bylo zvolit vhodné modelové disperzní systémy  $\text{TiO}_2$ , stanovit jejich charakteristiky, experimentálně studovat vliv významných parametrů na základní výkonové charakteristiky mikrofiltrace a ověřit použití technologie pro separaci reálných vzorků disperzí  $\text{TiO}_2$  po fotokatalýze.

### 4.1 Použité mikrofiltrační membrány

Experimentální měření probíhala na 3 různých tubulárních keramických membránách. Všechny membrány byly nařezány na délku 255 mm tak, aby mohly být zařazeny do modulu.

- **membrána 1:** keramická tubulární membrána s jedním kanálkem, střední průměr pórů neznámý
- **membrána 2:** keramická tubulární membrána s jedním kanálkem, vnější průměr 1178 mm, vnitřní průměr 6 mm, střední průměr pórů 0,14  $\mu\text{m}$ , výrobce Tami Industries\*
- **membrána 3:** keramická tubulární membrána s jedním kanálkem, vnější průměr 1178 mm, vnitřní průměr 6 mm, střední průměr pórů 0,20  $\mu\text{m}$ , výrobce Tami Industries\*

### 4.2 Použité disperze $\text{TiO}_2$

Měření byla provedena celkem se třemi druhy  $\text{TiO}_2$ :

- **AV01:** částice anatasového typu s aktivním povrchem 10–15  $\text{m}^2/\text{g}$ , výrobce PRECHEZA a.s., Přerov
- **P25:** 85 % anatas, 15 % rutil, částice s aktivním povrchem 35–65  $\text{m}^2/\text{g}^{**}$ , výrobce Evonik Industries
- **P90:** 95 % anatas, 5 % rutil, částice s aktivním povrchem 70–110  $\text{m}^2/\text{g}^{**}$ , výrobce Evonik Industries.

\* parametry udávané výrobcem [43]

\*\* parametry udávané výrobcem z AEROXIDE® Pyrogene Metalloxiide - Technical Overview 13 [44]

Všechny druhy TiO<sub>2</sub> byly rozmíchány v demineralizované (demi) vodě či v kohoutkové vodě za vzniku disperzí o koncentracích 1 g/l nebo 3 g/l. Experimentální roztoky byly v průběhu celého měření udržovány při teplotě 20 ± 2 °C.

## **4.3 Experimentální zařízení**

### **4.3.1 Zařízení na měření velikosti částic a zeta potenciálu**

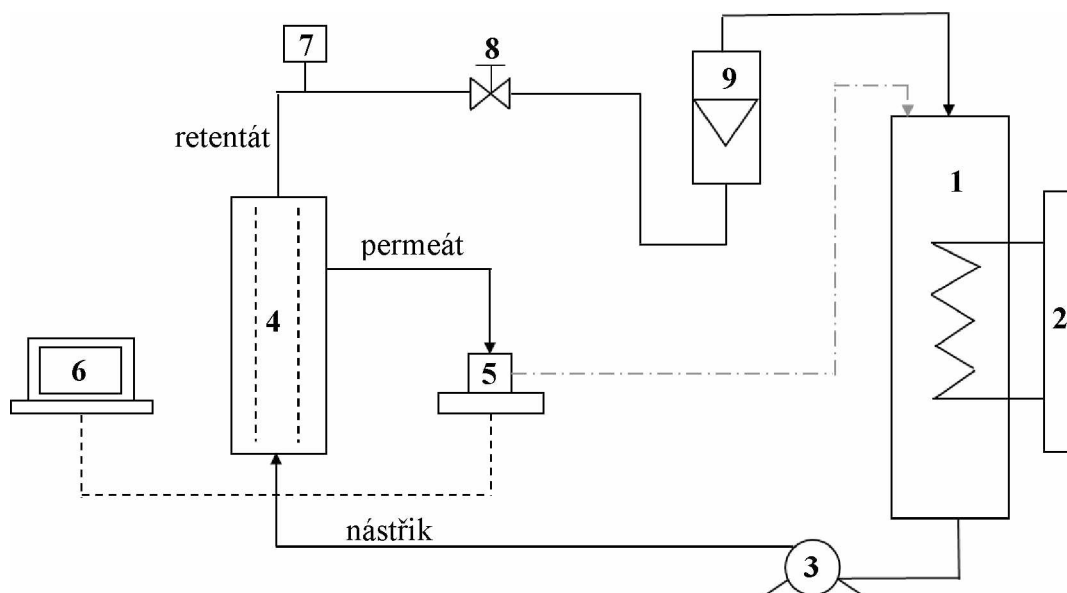
Měření byla prováděna na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, Anglie).

Naředěná disperze TiO<sub>2</sub> byla nalita do kyvety. Při měření ζ-potenciálu byly do kyvety vloženy elektrody, které vytvářely stejnosměrné elektrické pole. Následně byla kyveta vložena do přístroje. Skrz kyvetu procházel laserový paprsek, jehož intenzitu zaznamenával po průchodu kyvetou detektor. Na monitoru počítače pak byla zobrazena zprůměrovaná výsledná hodnota signálu.

### **4.3.2 Zařízení na měření mikrofiltrace**

Experimenty byly realizovány na aparatuře, jejíž schematické znázornění se nachází na obr. 15 a fotka v Příloze A.

Demineralizovaná voda, kohoutková voda, modelový roztok disperze TiO<sub>2</sub> nebo reálný roztok po fotokatalýze byly přiváděny ze zásobníku (1), jejich teplota 20 ± 2 °C byla udržována chladičem (2). Pneumatické čerpadlo (3) vytemperovaný nástřik přivádělo do membránového modulu (4) obsahujícího keramickou tubulární membránu, která vstupní surovinu rozdělila na retentát a permeát, jež byl jímán v kádince umístěné na elektrických vahách (5). Elektronické váhy byly propojeny se stolním počítačem (6), který v programu MIKROFILTRACE zaznamenával hmotnost permeátu v čase a určoval z ní intenzitu toku permeátu. Po každých přibližně 250 ml permeátu byl program pozastaven, stávající kádinka byla z vah sejmuta a nahrazena kádinkou novou. Váhy byly poté vytárovány a program byl opět zapnut. Obsah kádinky s permeátem byl poté vylit u modelových roztoků zpět do zásobní nádrže (naznačeno šedou čerchovanou čarou), aby byla udržena konstantní koncentrace, a u reálných roztoků do kanystru s permeátem. Proud retentátu byl veden přes manometr (7), regulační ventil (8) a průtokoměr (9) zpět do zásobní nádrže.



**Obr. 15:** Schéma experimentální mikrofiltrační aparatury. Vysvětlivky: zásobník (1), chladič (2), čerpadlo (3), membránový modul (4), elektronické váhy s kádinkou na permeátu (5), počítač (6), manometr (7), regulační ventil (8), průtokoměr (9).

#### 4.4 Program MIKROFILTRACE

Při spuštění programu bylo nejdříve zadán název souboru, časový interval (s), ve kterém má program snímat hmotnost permeátu, poté hustotu permeátu (kg/l) a aktivní filtrační plochu aktuální membrány (cm<sup>2</sup>). Stisknutím klávesy „mezerník“ bylo měření spuštěno, pozastavení probíhalo současným stisknutím kláves Alt a H, uložení klávesou F2 a ukončení klávesou Esc. Po celou dobu měření program zaznamenával hmotnost permeátu (g) v kádince na elektronických vahách a intenzitu toku permeátu  $J$  (l/m<sup>2</sup>h). Na obrazovce se současně vykresloval graf závislosti intenzity toku permeátu na čase.

Kdykoliv během měření bylo možno změnit délku časového kroku, ve kterém má program data snímat, a to pomocí klávesových šipek nahoru a dolů (po 1 s), PageUp a PageDown (po 10 s) nebo End a Home (dvakrát, poloviční). Naměřené hodnoty byly standardně zaznamenávány každých 10 s a po ukončení měření byl stiskem klávesy F2 program ukončen.

## 4.5 Postup měření

### 4.5.1 Měření velikosti částic a $\zeta$ -potenciálu

Měření probíhalo na zařízení Zetasizer Nano ZS. Nejprve byla měřena velikost částic všech druhů  $\text{TiO}_2$ , a to pro disperze v demineralizované i kohoutkové vodě. Při měření hodnot  $\zeta$ -potenciálu byla do kyvety s disperzí naředěnou demineralizovanou či kohoutkovou vodou vložena elektroda na měření  $\zeta$ -potenciálu. Měření byla provedena pro každý typ  $\text{TiO}_2$  v obou typech vod.

### 4.5.2 Měření toku čisté vody

Všechny membrány byly před použitím uloženy v nádobě s 50 % vodným roztokem methanolu, aby došlo ke smáčení celého povrchu membrány. U každé membrány byl pak studován tok demineralizované a kohoutkové vody při tlakovém rozdílu 25 kPa, 50 kPa, 75 kPa a 100 kPa při konstantním objemovém toku kapaliny 200 l/h. Získané hodnoty intenzity toku čisté vody indikují odpor dané membrány  $R_m$ .

### 4.5.3 Mikrofiltrace modelových disperzí

Modelové disperze tří druhů  $\text{TiO}_2$  v obou typech vody (celkem tedy 6 konfigurací roztoků) byly připraveny v koncentracích 1 g/l nebo 3 g/l. Roztok byl poté převeden do zásobní nádrže mikrofiltračního zařízení, ve které byl následně vytemperován na teplotu  $20 \pm 2$  °C. Následně bylo spuštěno čerpadlo, byla nastavena požadovaná frekvence k udržení průtoku disperze 200 l/h a pomocí regulačního ventilu byl na manometru nastaven požadovaný tlakový rozdíl. Dále bylo spuštěno měření v programu na snímání dat.

Provedená měření probíhala za tlakových rozdílů 25 kPa, 50 kPa a 100 kPa pro konstantní objemový průtok 200 l/h různých typů roztoků, za konstantní teploty  $20 \pm 2$  °C a konstantní koncentrace 1 g/l nebo 3 g/l s cílem zjistit vliv základních procesních charakteristik na průběh mikrofiltrace modelových disperzí.

Měření vždy probíhalo do ustálení hodnoty intenzity toku permeátu, která nastala obvykle 2–3 hodiny po spuštění měření. Poté byla aparatura zastavena, vypuštěna, promyta demineralizovanou vodou a opět vypuštěna. Následně byl odebrán membránový modul a byla z něj vyjmuta membrána, která byla vyčištěna. Poté bylo provedeno nové měření.

#### **4.5.4 Mikrofiltrace reálných disperzí**

Reálné vzorky byly produktem fotokatalytické degradace pesticidů za pomoci  $\text{TiO}_2$  v různých formách. Jednalo se o rozpuštěné disperze  $\text{TiO}_2$  v demineralizované vodě, které byly následně mikrofiltrací separovány na jediném typu keramické membrány. V tomto případě nebyla koncentrace disperze v průběhu měření konstantní, naopak se postupně zvyšovala, protože do zásobní nádrže byl vždy doléván zásobní roztok, a retentát byl na konci měření zahuštěn do mnohonásobně vyšší koncentrace.

Měření probíhala za teploty  $20 \pm 2$  °C, konstantního průtoku 200 l/h a tlaku 100 kPa. Cílem bylo oddělit čistý permeát, který byl poté dále analyzován na případné zbytkové koncentrace pesticidů a jejich degradovaných forem (není součástí výzkumu této diplomové práce), zatímco retentát obsahoval zakonzentrovanou disperzi  $\text{TiO}_2$ . Ukončení měření nastalo po přefiltrování veškeré dodané suroviny, poté byla aparatura zastavena, vypláchnuta, vypuštěna, membrána byla oddělena od modulu a vyčištěna.

#### **4.5.5 Čištění membrán**

Membrány byly po vyjmutí z modulu opláchnuty v demineralizované vodě a vloženy do ultrazvukové lázně. Čištění v lázni probíhalo vždy 3x po 5 minutách, mezi každým intervalem byla membrána opět propláchnuta demineralizovanou vodou. Pokud byl pozorován i při posledním čištění výskyt  $\text{TiO}_2$ , byla membrána vložena do ultrazvukové lázně ještě na 10 minut.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Měření velikosti částic a $\zeta$ -potenciálu

S velikostí částic a jejich  $\zeta$ -potenciálem souvisí intenzita zanášení membrány, což přímo ovlivňuje intenzitu toku permeátu. Bylo zjištěno, že velikost částic i  $\zeta$ -potenciál všech druhů  $\text{TiO}_2$  se liší v závislosti na použitém druhu vodního prostředí (demineralizovaná či kohoutková voda), což je znázorněno v tabulce 4 a 5.

**Tabulka 4:** Výsledky měření velikosti částic všech druhů  $\text{TiO}_2$  v demineralizované a kohoutkové vodě.

demineralizovaná voda			kohoutková voda			
AV01	P25	P90	AV01	P25	P90	
d (nm)	d (nm)	d (nm)	d (nm)	d (nm)	d (nm)	
368,5	4391	2941	3906	6664	4293	
363,4	6296	2682	4556	8178	4126	
374,9	7016	4185	5870	9397	5891	
367	4333	3669	6528	8238	5728	
384,7	4332	6271	10900	4388	4251	
382,6	6606	5346	6029	5182	9909	
390,7	7107	6332	6553	4962	5609	
396	6692	4512	6770	5977	5583	
396,9	6270	6134	8286	5578	4773	
398,1	7018	4495	7642	5268	5706	
průměr (nm):	382,28	6006,1	4656,7	6704	6383,2	5586,9

Z naměřených velikostí částic vyplývá, že v prostředí vody obsahující větší koncentraci rozpuštěných iontů mají částice  $\text{TiO}_2$  tendenci se sdružovat do větších agregátů. V případě typu AV01 je tento rozdíl nejvyšší, průměrná velikost částic je 6704 nm, což je hodnota přibližně 20x větší, než je tomu u částic v demineralizované vodě s průměrem 382,28 nm. Shodný trend byl naměřen i u druhů P25 a P90, ačkoliv tam pozorovaný rozdíl není tak markantní. Částice P25 zvýšily svůj průměr z 6006,1 nm na 6383,2 nm a částice P90 z průměrů 4656,7 nm na 5586,9 nm.

Rozdíly ve velikostech částic ukázal i jednoduchý sedimentační test, který je k dispozici na fotografiích v Příloze B. V tomto testu bylo pozorováno chování částic o stejné koncentraci

vždy v demineralizované vodě a v kohoutkové vodě a míra jejich sedimentace v časových intervalech okamžitě po rozmíchání, po 5 minutách, po 1 hodině a po 24 hodinách. Ze zmíněných fotografií je zřejmé, že všechny roztoky TiO<sub>2</sub> v kohoutkové vodě měly tendenci k rychlejšímu usazování než roztoky částic v demineralizované vodě a po 24 hodinách byla sedimentace téměř dokonalá.

**Tabulka 5:** Výsledky měření  $\zeta$ -potenciálu částic všech druhů TiO<sub>2</sub> v demineralizované a kohoutkové vodě.

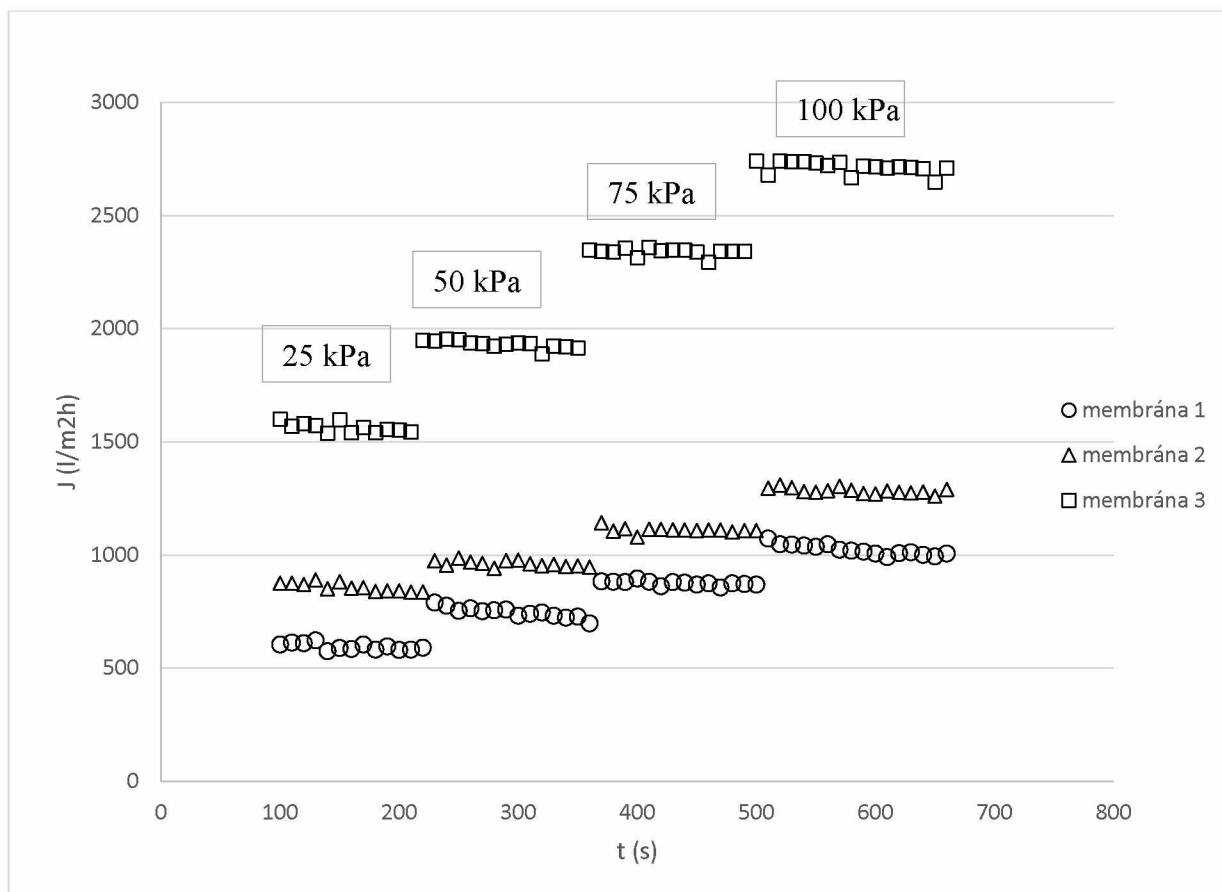
demineralizovaná voda			kohoutková voda			
AV01	P25	P90	AV01	P25	P90	
$\zeta$ (mV)	$\zeta$ (mV)	$\zeta$ (mV)	$\zeta$ (mV)	$\zeta$ (mV)	$\zeta$ (mV)	
1,68	-16,6	-0,338	-2,28	-1,15	-2,16	
-0,499	-16,9	-2,62	-1,75	-1,79	-2,38	
0,028	-19,3	-6,63	-2,3	-2,41	-2,77	
-0,284	-18,9	-6,96	-2,05	-2,1	-2,49	
-0,696	-18,2	-6,47	-2,43	-2,72	-2,66	
-0,904	-18,1	-3,65	-3,11	-3,07	-3,28	
0,0669	-19,3	-5,65	-2,66	-3,77	-2,9	
0,393	-19,7	-8,67	-3,22	-3,82	-4	
0,617	-19,9	-7,23	-3,19	-4,51	-3,73	
0,103	-19,9	-4,61	-3,25	-4,29	-4,05	
průměr (mV):	0,05049	-18,68	-5,2828	-2,624	-2,963	-3,042

U všech typů TiO<sub>2</sub> byla pozorována změna  $\zeta$ -potenciálu s ohledem na použitý druh rozpouštědla. Nejvýraznější změnu vykazovaly částice P25, jejichž  $\zeta$ -potenciál stoupl v kohoutkové vodě přibližně 6x z průměrné hodnoty -18,68 mV na hodnotu -2,96 mV.  $\zeta$ -potenciál částic AV01 se v kohoutkové vodě posunul z nízkých kladných hodnot o průměru 0,05 mV na hodnotu -2,62 mV a u P90 se hodnoty nepatrně zvýšily z -5,28 mV na -3,04 mV.

$\zeta$ -potenciál částic AV01 v demineralizované vodě se nejvíce blíží izoelektrickému bodu, tudíž je předpokládáno, že intenzita toku permeátu bude u tohoto typu TiO<sub>2</sub> vyšší při mikrofiltraci disperze s demineralizovanou vodou než u disperze s kohoutkovou vodou. Naopak částice P25 a P90 tvoří v demineralizované vodě stabilnější koloidní roztoky, tudíž je předpokládána vyšší intenzita toku permeátu v disperzích s kohoutkovou vodou než s demineralizovanou. Tento předpoklad byl potvrzen také experimenty a výsledky, které jsou popsány dále v textu práce.

## 5.2 Měření toku čisté vody

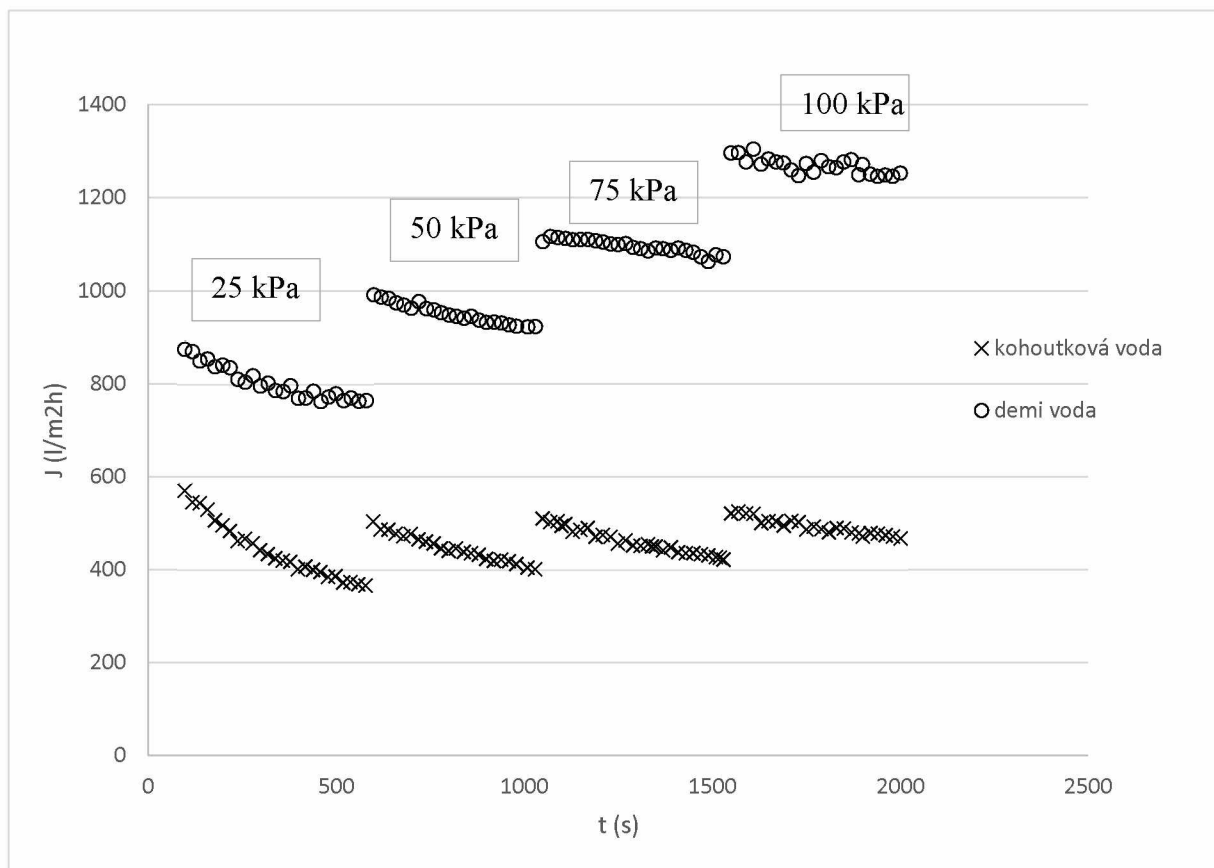
Měřením toku čisté vody byl zjišťován odpor membrány  $R_m$  a vliv tlaku na intenzitu toku vody přes membránu. Na následujících grafech na obrázcích 16 a 17 je znázorněn a popsán vliv tlakového rozdílu a použitého druhu vody na intenzitu toku permeátu u jednotlivých typů membrán.



**Obr. 16:** Graf intenzity toku demineralizované vody při tlakovém rozdílu 25 kPa, 50 kPa, 75 kPa a 100 kPa všemi typy membrán.

Obrázek 16 znázorňuje intenzitu toku permeátu  $J$  v závislosti na použité membráně při průchodu čisté demineralizované vody a za postupného zvyšování tlakového rozdílu. Z grafu vyplývá, že v případě každé membrány vedlo zvýšení tlaku ke zvýšení intenzity toku permeátu, ač v jiných poměrech. Nejvyšší vzrůst intenzity toku permeátu při zvýšení tlaku byl pozorován u membrány 3 s pravděpodobně nejvyšší hodnotou průměru pórů. Membrána 1 a membrána 2 vykazovaly podobné hodnoty při každém tlakovém vzrůstu, tudíž se z tohoto porovnání

předpokládá, že mají shodnou nebo velmi podobnou velikost pórů. Lehce nižší hodnoty u membrány 1 oproti membráně 2 mohou být vysvětleny její opotřebovaností a narušením povrchu filtrační vrstvy či přítomností nevratného znečištění způsobeného dlouhým užíváním membrány.



**Obr. 17:** Graf porovnání intenzity toku permeátu demineralizované vody a kohoutkové vody při tlakovém rozdílu 25 kPa, 50 kPa, 75 kPa a 100 kPa přes membránu 2.

Graf na obr. 17 zobrazuje porovnání intenzity toku demineralizované vody a kohoutkové vody při různých tlakových rozdílech na membráně 2. Tato membrána byla vybrána z důvodu známé hodnoty středního průměru pórů. Zároveň membrána 3 o průměru pórů 0,20  $\mu\text{m}$  při vyšších tlacích podávala intenzity toku permeátu natolik vysoké, že mohlo docházet k ovlivnění hodnot silně turbulentním chováním toku permeátu výstupní hadičkou modulu. Z grafu vyplývá, že kohoutková voda má výrazně nižší intenzitu toku přes membránu než demi voda, což je způsobeno přítomností iontů a rozpuštěných solí, které zvyšují odpor vůči toku. Všechny tlakové rozdíly u kohoutkové vody a rozdíly 25 kPa a 50 kPa u demi vody

vykazují snižující se exponenciální křivku toku, která naznačuje tvorbu gelové či koláčové vrstvy tvořící se na povrchu filtrační plochy membrány. U obou druhů vod to může být způsobeno zbytkovou přítomností  $\text{TiO}_2$  v nedokonale vyčištěné aparatuře či membráně. U kohoutkové vody je řečený pokles výraznější, k čemuž mohou přispívat právě ve vodě rozpuštěné látky, které v demineralizované vodě přítomny nejsou. Tyto rozdíly odpovídají odlišnostem, které byly částečně pozorovány ve výzkumu Olabarriety et al. [25].

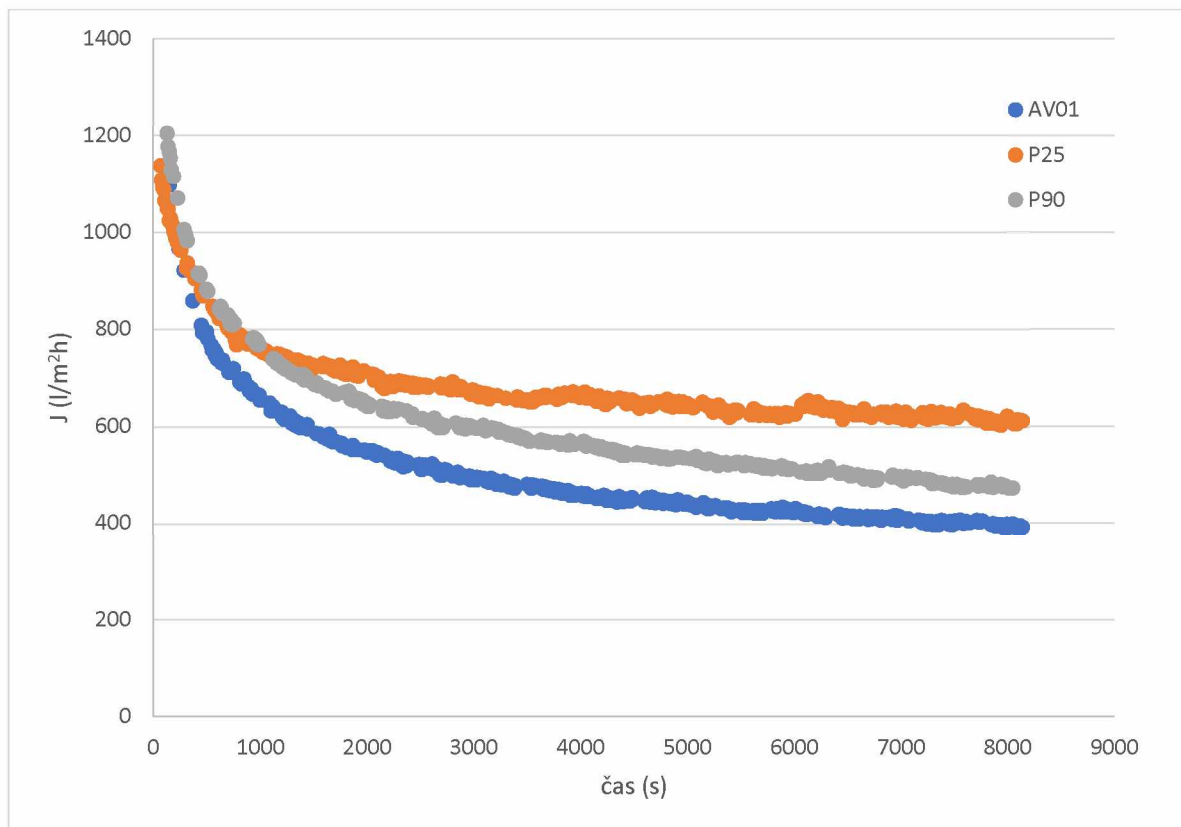
Z obou srovnání vyplývá, že nižší odpor vůči toku vykazuje demineralizovaná voda s nejvyšší intenzitou toku permeátu při průtoku membránou 3, u níž je předpokládán větší rozměr pórů než u membrán 1 a 2.

### **5.3 Měření modelových roztoků**

Následující text je věnován závislostem intenzity toku permeátu disperzí  $\text{TiO}_2$  na čase za konstantní teploty  $20 \pm 2$  °C, konstantní koncentrace nástřiku v zásobní nádrži a za konstantního objemového průtoku 200 l/h. Závislosti jsou rozděleny dle parametrů, kterými lze intenzitu toku permeátu ovlivnit, tedy dle rozdílu tlaků, druhu vody, druhu  $\text{TiO}_2$  a koncentrace částic.

#### **5.3.1 Druh $\text{TiO}_2$**

Nejprve byly zkoumány vliv použitého druhu  $\text{TiO}_2$  na intenzitu toku permeátu. Na obrázcích 18 a 19 se nacházejí křivky intenzity toku permeátu všech testovaných typů  $\text{TiO}_2$  v demineralizované vodě o koncentraci 1 g/l při měření na membráně 1 a na membráně 2. Membrána 3 nebyla pro mikrofiltrace disperzí  $\text{TiO}_2$  použita kvůli své vyšší hodnotě průměru pórů, kterými by částice  $\text{TiO}_2$  mohly procházet na permeátovou stranu. Všechna měření proběhla za konstantního tlakového rozdílu 100 kPa.

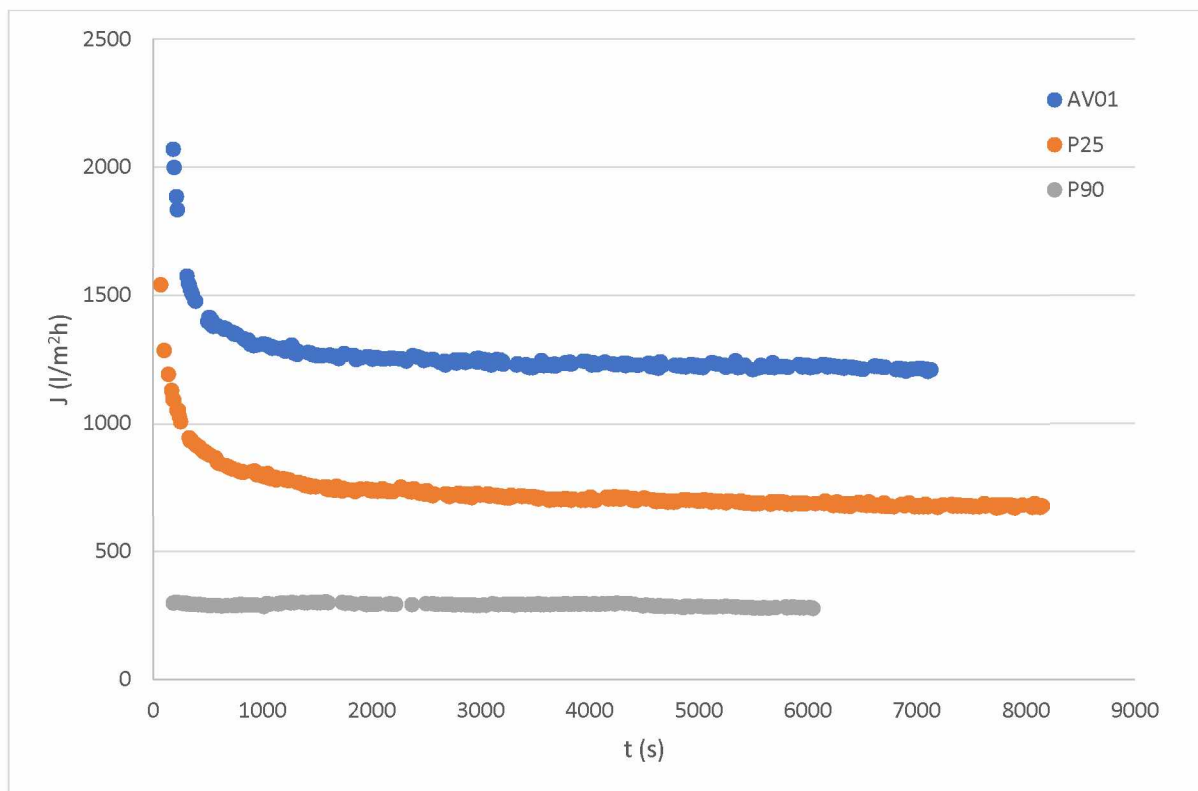


**Obr. 18:** Graf závislosti intenzity toku permeátu na čase porovnávající vliv použitého TiO<sub>2</sub> na membráně 1.

Z grafu na obrázku 18 vyplývá, že na membráně č.1 se nejvyšších intenzit toků permeátu při tlaku 100 kPa dosáhlo při mikrofiltraci disperze TiO<sub>2</sub> P25, kdy počáteční tok dosahoval hodnot přibližně 1100 l/m<sup>2</sup>h, který prvních 1000 s prudce klesal, až došlo k ustálení na hodnotách přibližně 600 l/m<sup>2</sup>h. Vyšší počáteční intenzita toku permeátu, avšak s nižší hodnotou v ustáleném stavu byla zaznamenána při použití TiO<sub>2</sub> P90 za shodných podmínek. V tomto případě byly počáteční hromady přibližně 1200 l/m<sup>2</sup>h, následoval opět prudký pokles v prvních 100 s, až k hodnotám v ustáleném stavu přibližně 470 l/m<sup>2</sup>h. Ačkoli při použití TiO<sub>2</sub> AV01 byly počáteční hodnoty intenzity toku permeátu podobné hodnotám u typu P25, tedy přibližně 1100 l/m<sup>2</sup>h, hodnoty za ustáleného stavu byly nejnižší ze všech tří zkoumaných typů a dosáhly hodnot pouze necelých 400 l/m<sup>2</sup>h.

Tento výsledek koresponduje s naměřenými hodnotami velikosti částic jednotlivých typů TiO<sub>2</sub>. Největší částice se vyskytovaly u P25, které na membráně tvoří méně kompaktní filtrační koláč a které tak vykazují menší odpor vůči toku složek permeátu membránou. Částice P90 byly menší než částice P25, tvoří tak větší odpor vůči toku a intenzita toku permeátu je

nižší. Částice AV01 mají výrazně nižší velikost částic, které působením tlaku tvoří nejvíce kompaktní filtrační koláč, jenž působí jako sekundární přepážka a klade toku největší odpor ze všech zkoumaných typů TiO<sub>2</sub>.



**Obr. 19:** Graf závislosti intenzity toku permeátu na čase porovnávající vliv použitého TiO<sub>2</sub> na membráně 2.

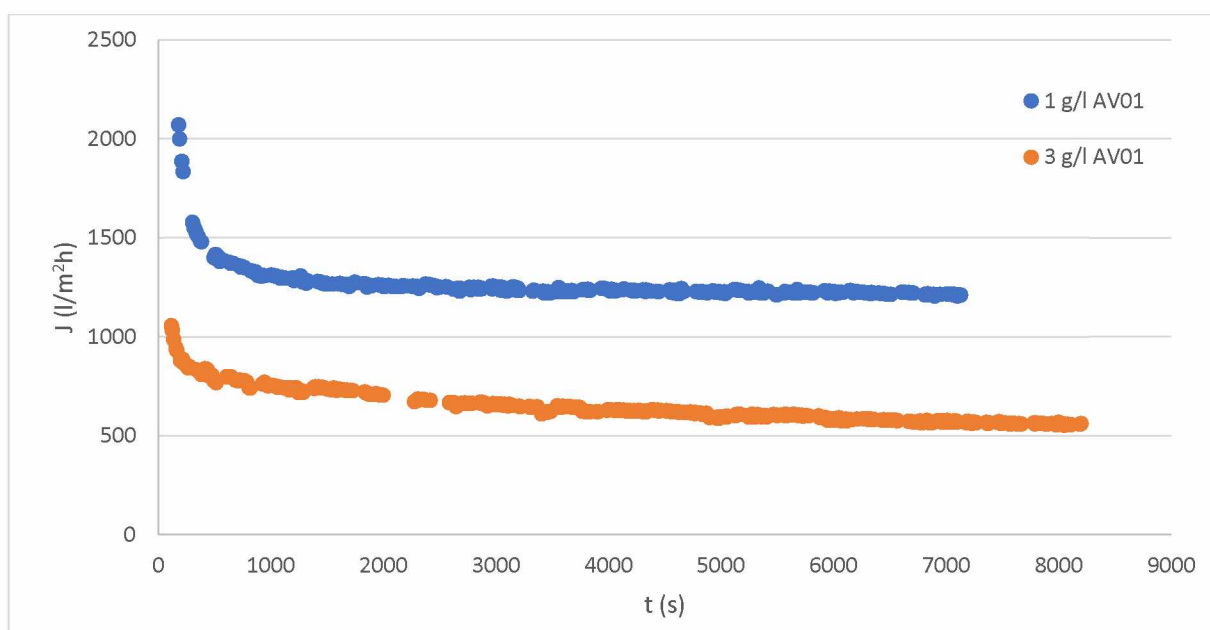
Při měření modelových roztoků stejných disperzí jako v předchozím případě a tlaku 100 kPa na membráně 2 lze pozorovat zcela odlišný vývoj závislosti intenzity toku permeátu na čase. Druh AV01 na této membráně vykazuje nejvyšší intenzity toku permeátu s počáteční hodnotou přibližně 2000 l/m<sup>2</sup>h, což je téměř dvojnásobná hodnota oproti mikrofiltraci téže disperze na membráně 1. Poté opět nastal prudký pokles, který vedl k hodnotám intenzity toku permeátu za ustáleného stavu přibližně 1200 l/m<sup>2</sup>h. U typu P25 nastal pokles z počátečních hodnot přibližně 1550 l/m<sup>2</sup>h na ustálenou hodnotu přibližně 690 l/m<sup>2</sup>h. Nejvíce odlišný průběh měl typ P90, u něhož počáteční vysoké hodnoty intenzity toku permeátu nenastaly vůbec a po celou dobu nedocházelo k pozorovatelnému snižování těchto hodnot. Od počátku měření se hodnoty pohybovaly přibližně v rozmezí 280–300 l/m<sup>2</sup>h, což bylo nejméně ze všech tří druhů

TiO<sub>2</sub>. Chybějící prudký pokles křivky naznačuje, že částice P90 okamžitě tvoří na povrchu membrány stálý filtrační koláč, který vykazuje poměrně silný odpor vůči toku, jenž se s časem nijak nemění.

Oproti očekávání měla nejvyšší intenzitu toku permeátu v tomto případě disperze s AV01. To mohlo být způsobeno tím, že měření s AV01 proběhlo v časové posloupnosti jako první a malé částice způsobily ucpání vnitřních prostorů pórů, které nebylo odstraněno používaným způsobem čištění. Další měření s typy P25 a P90 mohla být ovlivněna tímto nedokonalým vyčištěním membrány. Tento jev byl následně odstraněn důkladnějším a delším čištěním membrány před dalšími experimenty.

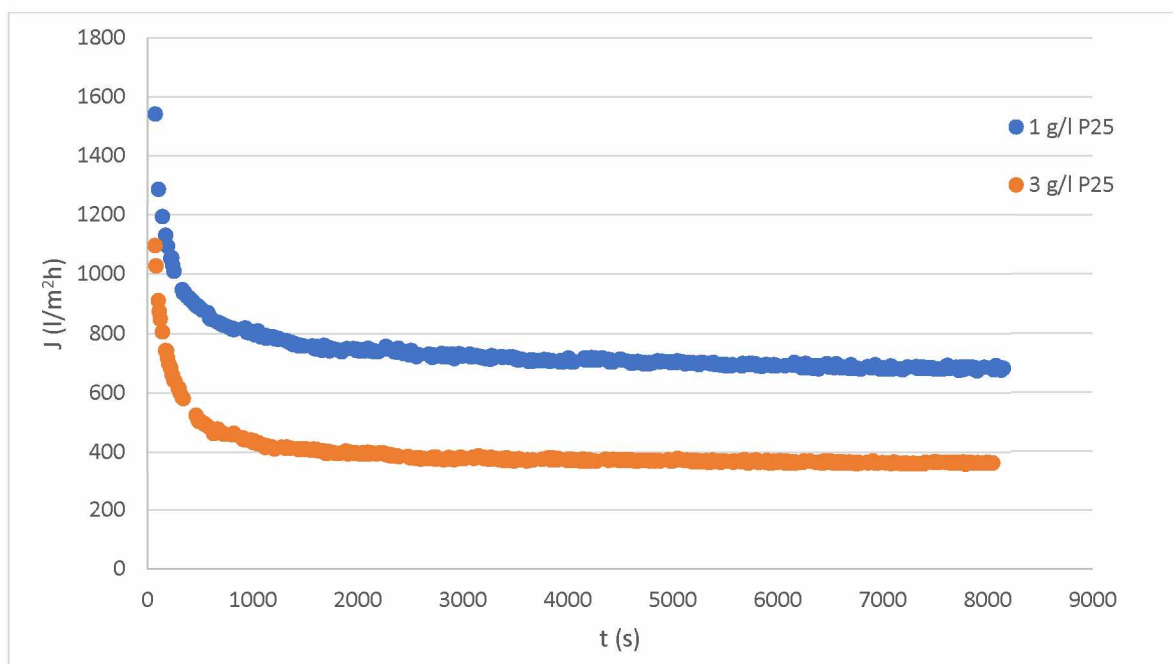
### 5.3.2 Koncentrace TiO<sub>2</sub>

Dalším z parametrů, které ovlivňují průběh mikrofiltrace disperzí pevných částic TiO<sub>2</sub> je jejich koncentrace ve vstupní surovině. Na obrázcích 20 a 21 je uvedeno porovnání závislosti intenzity toku permeátu na čase při koncentraci 1 g/l a 3 g/l AV01 a P25 TiO<sub>2</sub> na membráně 2. Na obrázku 22 se nachází závislosti intenzity toku permeátu na čase v disperzích AV01 o koncentracích 3 g/l TiO<sub>2</sub> na membráně 1 a na membráně 2. Všechna měření probíhala za konstantního tlakového rozdílu 100 kPa.



**Obr. 20:** Graf závislosti intenzity toku permeátu na čase při mikrofiltraci disperzí AV01 TiO<sub>2</sub> o koncentracích 1 g/l a 3 g/l na membráně 2.





**Obr. 21:** Graf závislosti intenzity toku permeátu na čase při mikrofiltraci disperzí P25 TiO<sub>2</sub> o koncentracích 1 g/l a 3 g/l na membráně 2.

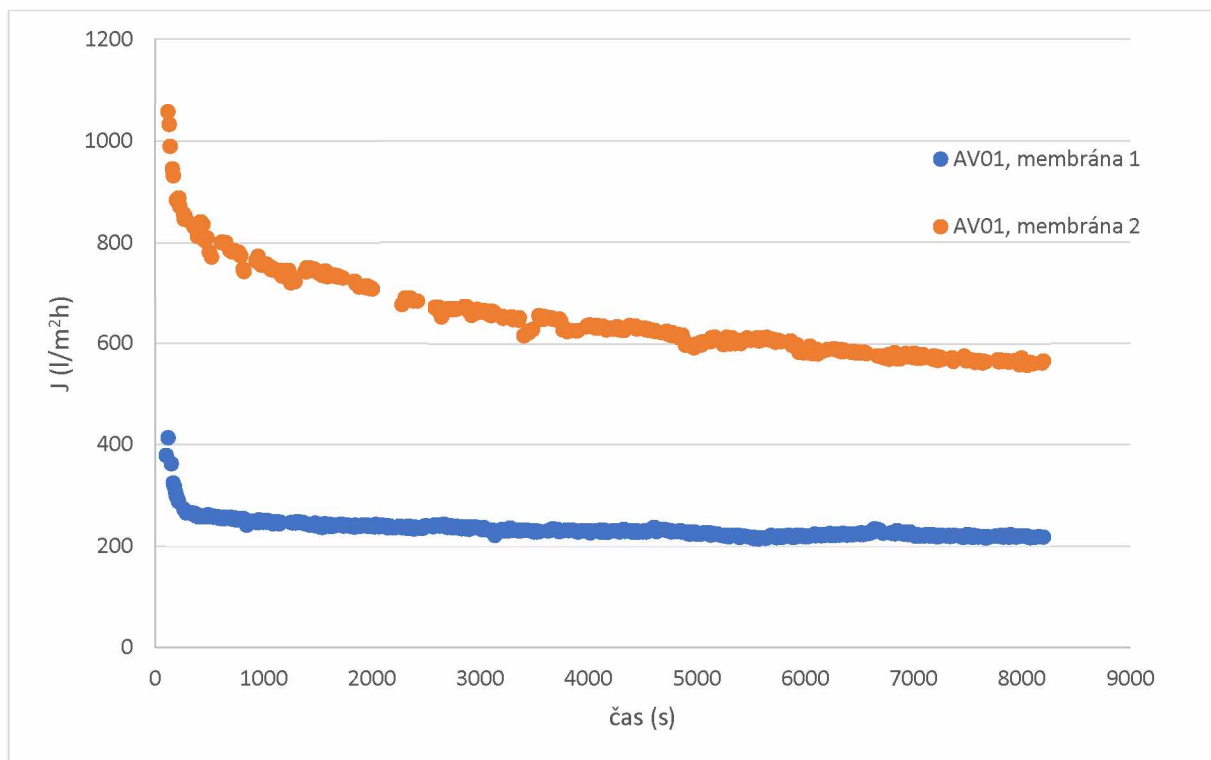
Z grafů na obrázcích 20 a 21 vyplývá, že při použití stejného druhu TiO<sub>2</sub> se vyšších intenzit toku permeátu na počátku i v ustáleném stavu dosáhne při nižších koncentracích dispergovaných částic. Je zřejmé, že za vyšších koncentrací dochází k rychlejší tvorbě filtračního koláče, což je dobře pozorovatelné především na obrázku 20, kde dochází k rychlejšímu poklesu z počátečních hodnot intenzity toku. S vyšší koncentrací se také vrstva koláče zvyšuje, což způsobuje vyšší odpor této sekundární přepážky vůči toku permeátu a vede k nižším ustáleným hodnotám intenzity toku.

U typu AV01 došlo při zvýšení koncentrace k poklesu z počátečních hodnot intenzity toku permeátu přibližně 2000 l/m<sup>2</sup>h (při 1 g/l) na přibližně 1050 l/m<sup>2</sup>h (při 3 g/l) a k poklesu hodnot v ustáleném stavu z 1200 l/m<sup>2</sup>h (při 1 g/l) na pouhých 560 l/m<sup>2</sup>h (při 3 g/l).

U disperzí P25 TiO<sub>2</sub> je tento trend shodný. Počáteční hodnoty intenzity toku permeátu 1550 l/m<sup>2</sup>h (při 1 g/l) a 1100 l/m<sup>2</sup>h (při 3 g/l) v ustáleném stavu poklesly na 690 l/m<sup>2</sup>h (při 1 g/l) a 360 l/m<sup>2</sup>h (při 3 g/l).

Vliv koncentrace na intenzity toku permeátu u P90 TiO<sub>2</sub> zkoumána nebyla, a to z důvodu velmi nízkých hodnot intenzity toku permeátu již při koncentraci 1 g/l, které lze pozorovat na obr. 19.

U obou sledovaných typů disperzí došlo k celkovému poklesu intenzit toku permeátu jak na počátku měření, tak i za ustáleného stavu. Při koncentraci 3 g/l poklesly všechny hodnoty přibližně na polovinu hodnot naměřených při koncentraci 1 g/l.



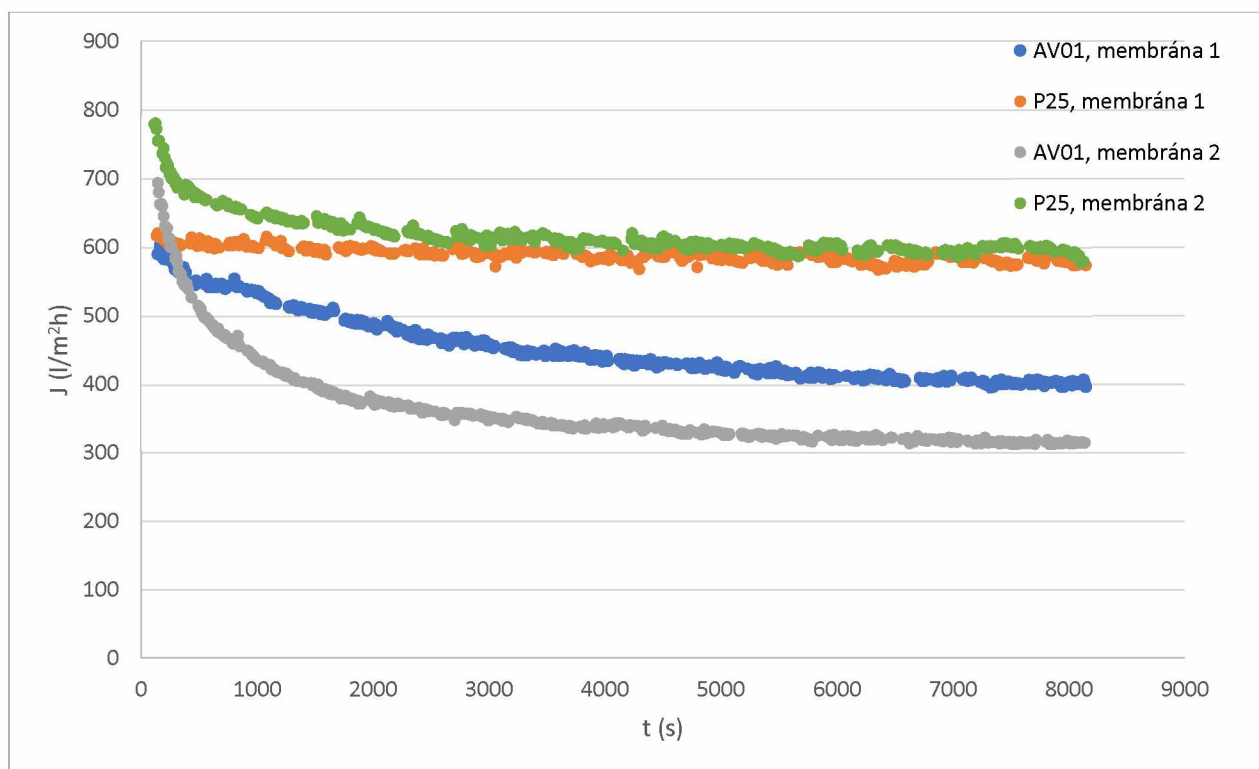
**Obr. 22:** Graf závislosti intenzity toku permeátu na čase disperzí AV01 TiO<sub>2</sub> o koncentraci 3 g/l na membráně 1 a na membráně 2.

Na obrázku 22 je znázorněno porovnání časových závislostí intenzity toku permeátu u mikrofiltrací 3 g/l AV01 na membráně 1 a na membráně 2. Z těchto závislostí lze usuzovat, že na průběh mikrofiltrace má vliv nejen použitý druh TiO<sub>2</sub>, ale i druh a stáří membrány. AV01 TiO<sub>2</sub> na membráně 1 dle průběhu křivky tvoří velmi rychle kompaktní vrstvu filtračního koláče o stálé tloušťce, k čemuž došlo přibližně v čase 300 s, což se na grafu projevilo vznikem náhlého horizontálního zarovnání křivky a také tím, že hodnoty intenzity toku permeátu od tohoto času téměř nepoklesly. AV01 TiO<sub>2</sub> na membráně 2 tvoří filtrační koláč pomaleji, což se na křivce projevilo mírnějším poklesem, a také se vrstva koláče v čase zvyšuje, neboť hodnoty intenzity toku permeátu po celý čas měření mírně klesaly.

Z porovnání AV01 na membráně 1 a na membráně 2 dále vyplývá, že celkově vyšší intenzity toku permeátu jak na počátku měření, tak i za ustáleného stavu byly naměřeny na membráně 2. Nižší intenzity toku na membráně 1 jsou pravděpodobně způsobeny jejím vyšším stupněm nevratného zanesení pórů způsobeného stářím membrány.

### 5.3.3 Tlakový rozdíl

Z definice tlakových membránových procesů vyplývá, že velký vliv na intenzitu toku permeátu má především velikost hnací síly, tedy tlakový rozdíl. Na následujících grafech na obrázcích 23 a 24 budou znázorněny závislosti intenzity toku permeátu AV01 a P25 TiO<sub>2</sub> v čase na použitím tlakovém rozdílu 25 kPa a 50 kPa. Na obrázku 25 pak budou tyto závislosti mezi sebou porovnávány spolu s tlakovým rozdílem 100 kPa, jehož vliv byl na různé druhy TiO<sub>2</sub> zobrazován na předešlých grafech. Všechny měřené disperze měly koncentraci 1 g/l TiO<sub>2</sub>.

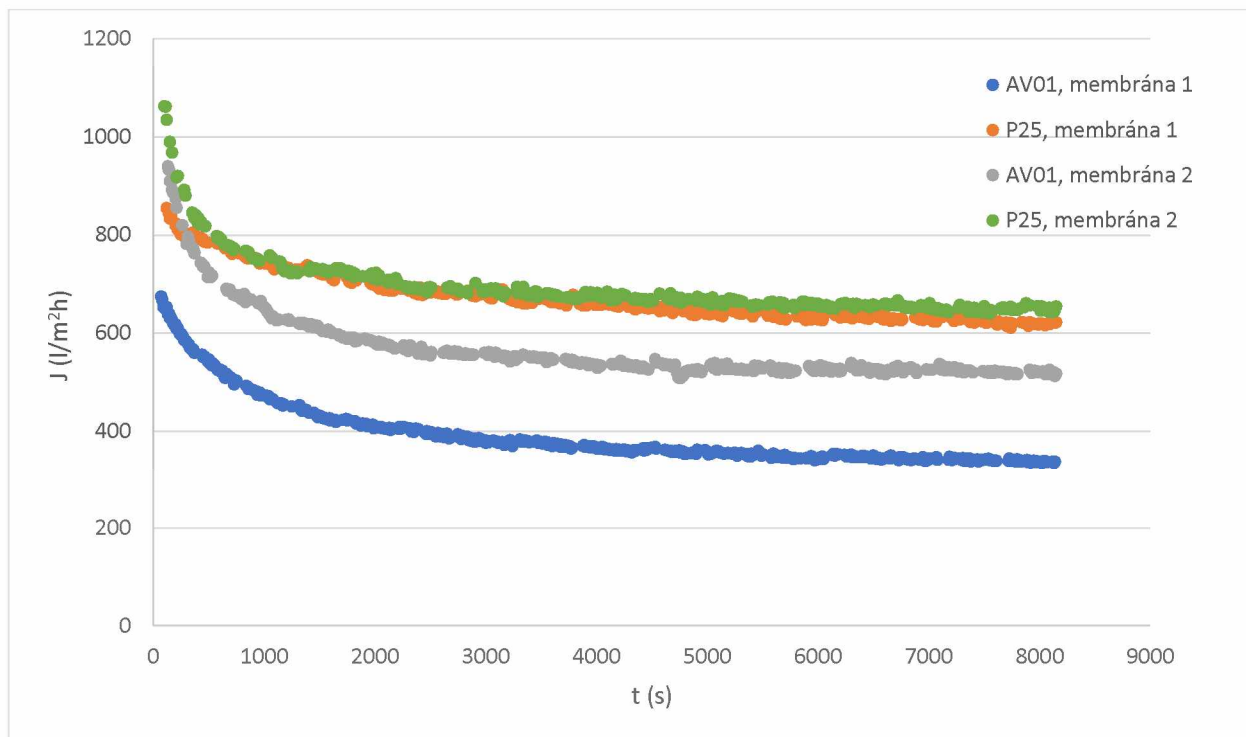


**Obr. 23:** Graf závislosti intenzity toku permeátu na čase u disperzí 1 g/l AV01 a P25 TiO<sub>2</sub> za tlakového rozdílu 25 kPa na membránách 1 a 2.

Porovnání intenzit toku permeátu v čase při tlakovém rozdílu 25 kPa u 1 g/l disperzí AV01 a P25 TiO<sub>2</sub> má shodný trend se závislostmi na obrázku 18, kde stejná měření probíhala při 100 kPa. Je znatelné, že jemnější částice AV01 tvoří filtrační koláč, který má větší vliv na intenzitu toku permeátu, než je tomu u větších částic P25, a to na obou membránách. Počáteční hodnoty  $J$  u disperze AV01 na membráně 1 byly naměřeny přibližně 600 l/m<sup>2</sup>h, které na konci měření poklesly na 400 l/m<sup>2</sup>h. Počáteční hodnoty intenzity toku permeátu u disperze AV01 na membráně 2 byly naměřeny o něco vyšší – necelých 700 l/m<sup>2</sup>h, a ustálené hodnoty naopak nižší – 315 l/m<sup>2</sup>h. U částic P25 takový pokles nebyl na membráně 1 znatelný. Intenzita toku permeátu se téměř nezměnila a z počátečních hodnot 620 l/m<sup>2</sup>h se v ustáleném stavu se intenzita snížila na hodnoty v rozmezí 570–580 l/m<sup>2</sup>h. Při mikrofiltraci na membráně 2 se dle průběhu křivky filtrační koláč vytvořil v čase přibližně 380 s, kdy nastal znatelný pokles z počátečních hodnot 780 l/m<sup>2</sup>h na hodnoty v ustáleném stavu 570 l/m<sup>2</sup>h.

Výrazná tvorba koláče byla zaznamenána na membráně 2, což může být způsobeno tím, že tato membrána je nová, při vložení do modulu neobsahuje nevratné zanešení pórů a má neporušený povrch. Je zajímavé, že u druhu P25 TiO<sub>2</sub> na obou membránách hodnoty v ustáleném stavu dosahovaly téměř stejných hodnot, ač na membráně 2 byly počáteční hodnoty výrazně vyšší.

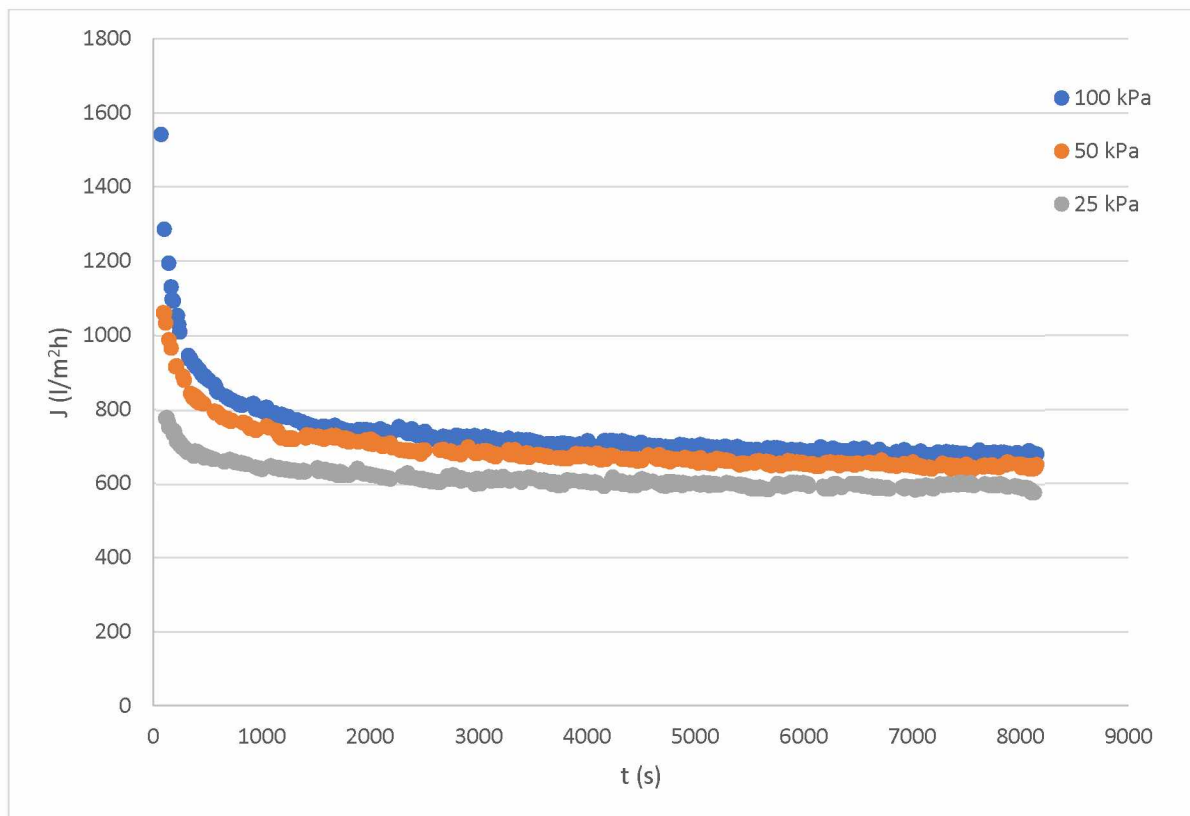
Vyšší intenzity toku permeátu AV01 na membráně 1 mohou být vysvětleny vyšším stupněm vyčištění než na membráně 2, která mohla být zanesena z předchozích měření, jak již bylo zmíněno v textu výše.



**Obr. 24:** Graf závislosti intenzity toku permeátu na čase u disperzí 1 g/l AV01 a P25 TiO<sub>2</sub> za tlakového rozdílu 50 kPa na membránách 1 a 2.

Stejná měření při 50 kPa mají téměř shodné trendy. AV01 TiO<sub>2</sub> vykazuje nižší hodnoty intenzity toku permeátu než P25 TiO<sub>2</sub>, což je opět vysvětleno jejich velikostmi. Na membráně 1 hodnoty klesly z 670 l/m<sup>2</sup>h na 340 l/m<sup>2</sup>h, na membráně 2 hodnoty klesly z 940 l/m<sup>2</sup>h na 520 l/m<sup>2</sup>h. Intenzity toku permeátu P25 TiO<sub>2</sub> na membráně 1 dosahovaly počátečních hodnoty 850 l/m<sup>2</sup>h a ustálené hodnoty 620 l/m<sup>2</sup>h, zatímco na membráně 2 byly počáteční hodnoty výrazně vyšší – přibližně 1060 l/m<sup>2</sup>h a ustálené hodnoty 650 l/m<sup>2</sup>h.

Tvorba filtračního koláče je znatelná u všech měření probíhajících při 50 kPa, což může být vysvětleno právě přítomností vyššího tlakového rozdílu, který podporuje tvorbu kompaktnější vrstvy částic tvořících odpor vůči toku. U druhu P25 TiO<sub>2</sub> je opět možno vidět, že na membráně 1 a 2 jsou si hodnoty intenzity toku permeátu za ustáleného stavu velmi podobné, ač na membráně 2 jsou při konci měření o přibližně 30 l/m<sup>2</sup>h vyšší.



**Obr. 25:** Graf porovnání intenzity toku permeátu 1 g/l P25 TiO<sub>2</sub> na membráně 2 při tlakových rozdílech 25 kPa, 50 kPa a 100 kPa.

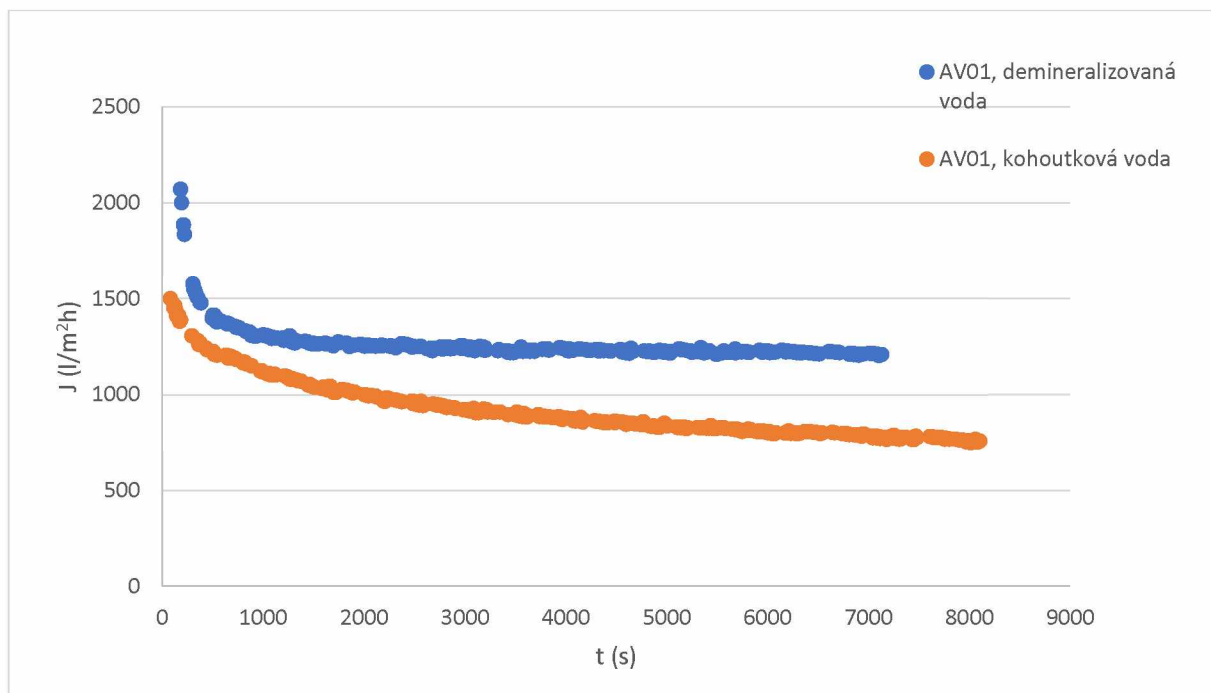
Pro porovnání vlivu tlakového rozdílu na intenzitu toku permeátu stejných disperzí (1 g/l, P25 TiO<sub>2</sub>) byla zvolena membrána 2. Z grafu na obrázku 25 vyplývá, že se vzrůstajícím tlakovým rozdílem rostou intenzity toku permeátu, a to nejvýrazněji na počátku procesu, zatímco s časem se hodnoty u všech tlakových rozdílů ustalují na podobných hodnotách.

Vzhledem k velmi podobným ustáleným hodnotám intenzity toku permeátu při všech použitých tlakových rozdílech není příliš ekonomické využívat tlak 100 kPa. Jako daleko ekonomičtější je tedy použít tlakových rozdílů 50 kPa, resp. 25 kPa.

#### 5.3.4 Matrice rozpouštědla

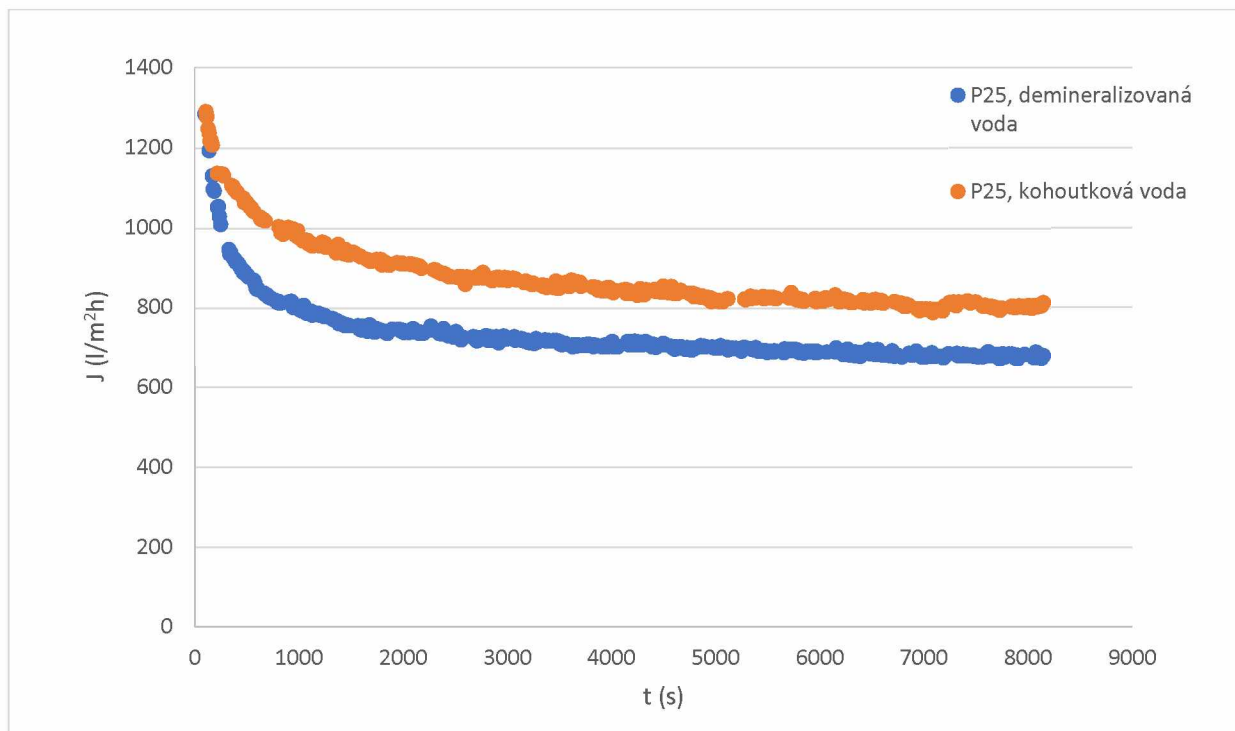
Jako poslední je v této části diplomové práci uveden vliv matrice rozpouštědla na intenzitu toku permeátu modelových disperzí AV01, P25 a P90 TiO<sub>2</sub>. Všechna měření probíhala při tlakovém rozdílu 100 kPa a disperze měly koncentraci 1 g/l. Výsledky měření se nachází na obrázcích 26–30, kde byly postupně měřeny závislosti intenzity toku permeátu na

čase při mikrofiltracích disperzí AV01, P25 a P90 TiO<sub>2</sub> při použití demineralizované nebo kohoutkové vody na membráně 2 a P90 TiO<sub>2</sub> v demineralizované a kohoutkové vodě na membráně 1.



**Obr. 26:** Graf závislosti intenzity toku permeátu v čase u disperze 1 g/l AV01 v demineralizované a v kohoutkové vodě na membráně 2.

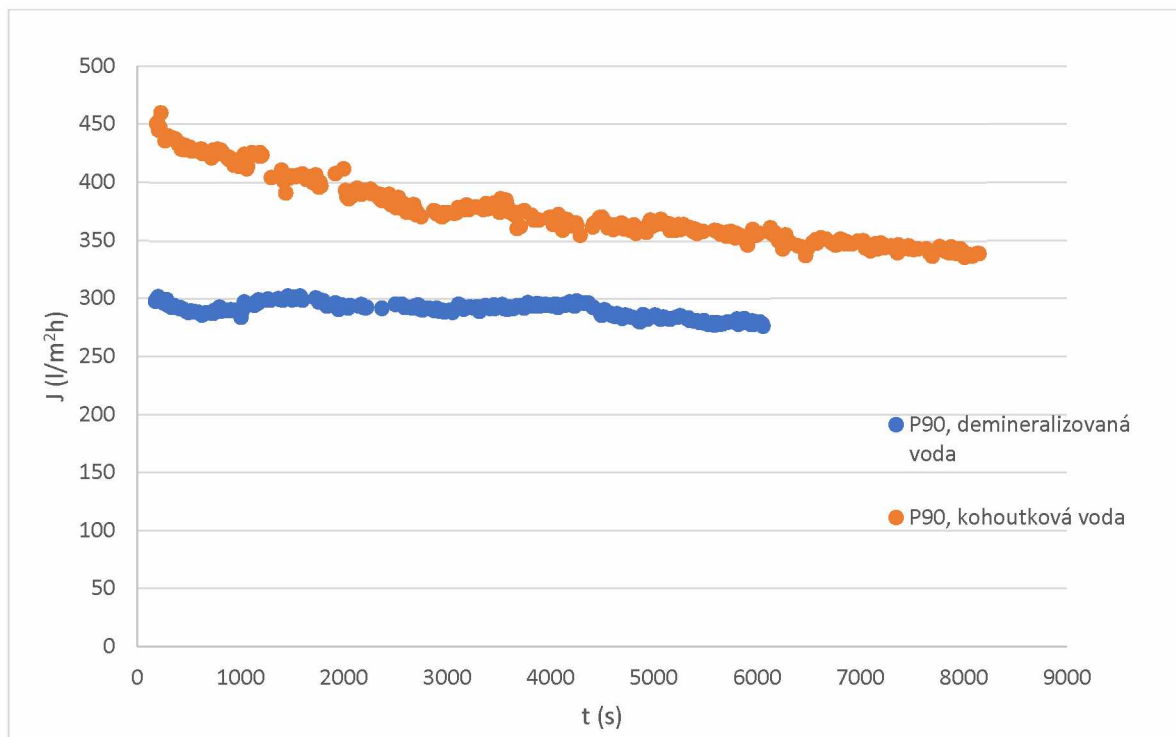
Z porovnání průběhu mikrofiltrací AV01 TiO<sub>2</sub> v demineralizované vodě a v kohoutkové vodě vyplývá, že ačkoliv se hodnota průměru částic oxidu titaničitého v kohoutkové vodě podstatně zvýšila, při separaci vykazoval průběh intenzity toku permeátu v čase celkově nižší počáteční i ustálené hodnoty. To může být způsobeno převažujícím vlivem  $\zeta$ -potenciálu částic v demineralizované vodě, neboť jeho hodnoty se nacházejí v okolí izoelektrického bodu. Vyšší hodnoty intenzity toku permeátu disperzí se  $\zeta$ -potenciálem v izoelektrickém bodě byly pozorovány již Velikovskou a Mikuláškem [34]. V kohoutkové vodě se zároveň nachází větší obsah rozpuštěných iontů, které vykazují vyšší odpor vůči toku permeátu, jak bylo znázorněno v grafu na obrázku 17.



**Obr. 27:** Graf závislosti intenzity toku permeátu v čase u disperze 1 g/l P25 v demineralizované a v kohoutkové vodě na membráně 2.

Na rozdíl od typu AV01 byly při mikrofiltraci P25 TiO<sub>2</sub> vyšší intenzity toku permeátu naměřeny při použití kohoutkové vody jako rozpouštědla. Z hodnot  $\zeta$ -potenciálu P25 TiO<sub>2</sub> v tabulce 5 vyplývá, že v kohoutkové vodě mají tyto částice  $\zeta$ -potenciál bližší izoelektrickému bodu, koloidní disperze je tak nestabilní, dochází ke koagulaci částic a k vyšším tokům přes membránu. V demineralizované vodě je počáteční hodnota intenzity toku permeátu přibližně 1200 l/m<sup>2</sup>h a hodnota v ustáleném stavu 680 l/m<sup>2</sup>h. V kohoutkové vodě je počáteční hodnota přibližně o 100 l/m<sup>2</sup>h vyšší, tedy 1300 l/m<sup>2</sup>h, a ustálené hodnoty pak o více než 120 l/m<sup>2</sup>h vyšší s hodnotami přibližně 800–820 l/m<sup>2</sup>h.

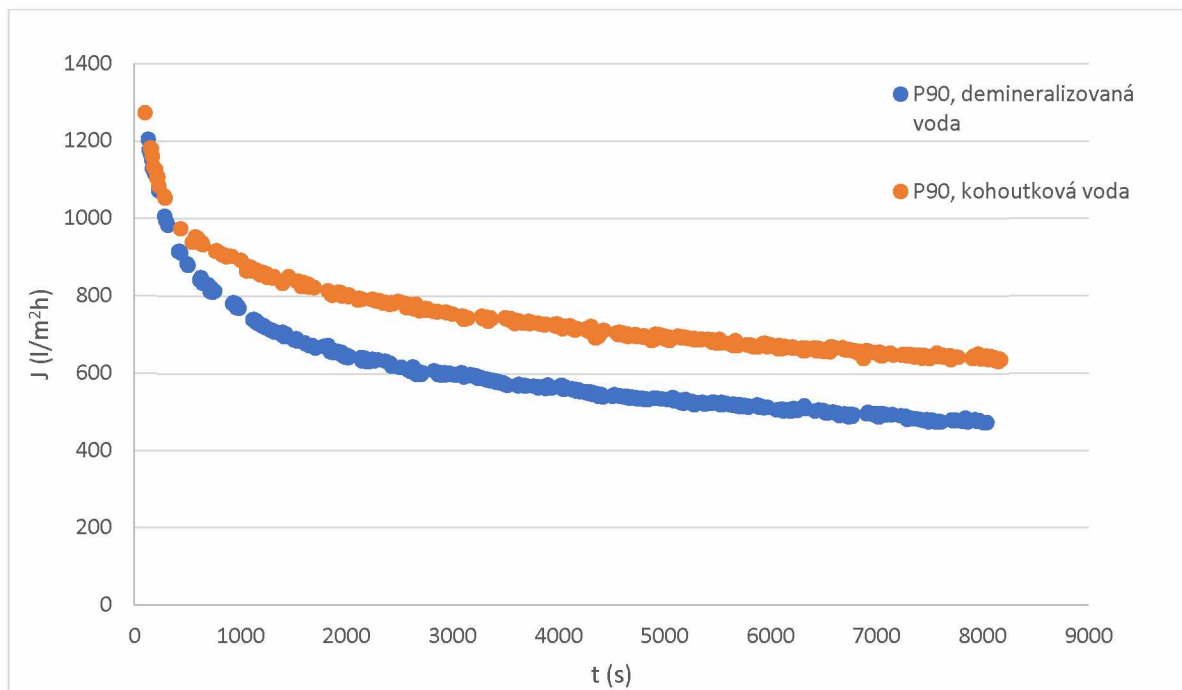




**Obr. 28:** Graf závislosti intenzity toku permeátu v čase u disperze 1 g/l P90 v demineralizované a v kohoutkové vodě na membráně 2.

U typu P90 TiO<sub>2</sub> se stejně jako v předchozím případě vyšších intenzit toku permeátu dosáhlo při použití kohoutkové vody jako rozpouštědla.  $\zeta$ -potenciál částic P90 v kohoutkové vodě se také více blíží izoelektrickému vodu a dle předpokladů byly hodnoty intenzity toku permeátu vyšší na počátku měření o přibližně 150 l/m<sup>2</sup>h (450 l/m<sup>2</sup>h) a ustálené hodnoty o 60 l/m<sup>2</sup>h (340 l/m<sup>2</sup>h) oproti demineralizované vodě jako rozpouštědla, kde počáteční hodnoty 300 l/m<sup>2</sup>h lehce poklesly na ustálené hodnoty 280 l/m<sup>2</sup>h.

Tvorba filtračního koláče je pro P90 v demineralizované vodě okamžitá, bez dalších výrazných nárůstů vrstvy odporu. U P90 v kohoutkové vodě je již nárůst koláče znatelný a stálý.



**Obr. 29:** Graf závislosti intenzity toku permeátu v čase u disperze 1 g/l P90 v demineralizované a v kohoutkové vodě na membráně 1.

Shodné závěry lze vyvodit i pro mikrofiltrace P90 TiO<sub>2</sub> v kohoutkové a v demineralizované vodě na membráně 1. Na této membráně je však patrná tvorba filtračního koláče, který snižuje počáteční hodnoty intenzity toku permeátu. Tyto počáteční hodnoty byly naměřeny u demineralizované vody 1200 l/m<sup>2</sup>h a u kohoutkové vody 1300 l/m<sup>2</sup>h. Následný pokles nastal u demineralizované vody na přibližně 470 l/m<sup>2</sup>h a u kohoutkové vody na 640 l/m<sup>2</sup>h.

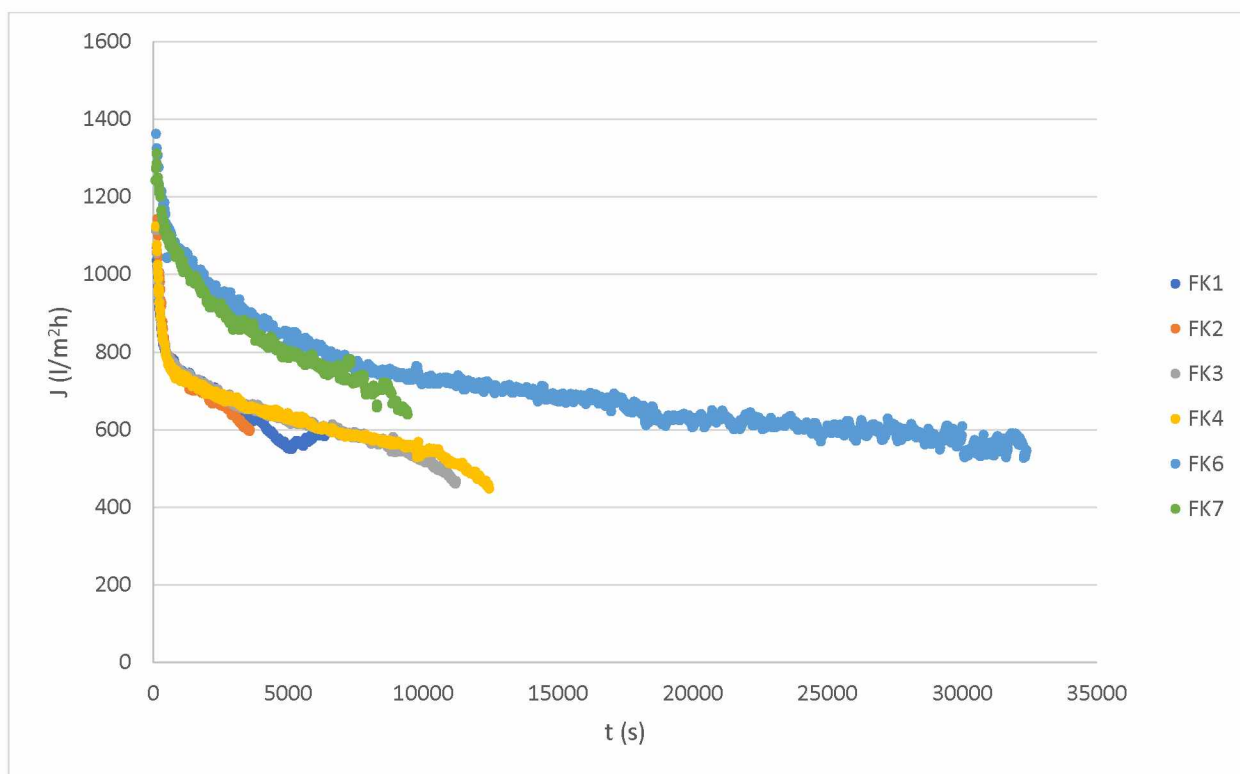
Z výsledků měření mikrofiltrací všech tří typů TiO<sub>2</sub> v demineralizované a v kohoutkové vodě vyplývá, že vyšší účinnost mají u P25 a P90 membránové separace z kohoutkové vody, ačkoli zde vyvstává otázka účinnosti předchozí fotokatalytické degradace organických látek. Naopak u typu AV01 se doporučuje používat demineralizovanou vodu. Účinnost fotokatalyzátoru závisí na velikosti aktivní plochy, tedy i na velikosti částic. Jsou-li v disperzním prostředí koloidní roztoky částic stabilní ( $\zeta$ -potenciál se velmi liší od 0 mV), nemají tyto částice tendenci shlukovat se do větších agregátů, čímž zůstává zachována velká aktivní plocha a vyšší účinnost fotokatalyzátoru. V kohoutkové vodě se částice shlukují do větších agregátů (viz tabulka 4) a ačkoli je účinnost separace vysoká, účinnost fotokatalyzátoru může být snížena až k takové úrovni, která nebude ekonomicky výhodná.

## 5.4 Mikrofiltrace reálných produktů po fotokatalýze

Jednalo se o reálné vzorky produktů po fotokatalýze dvou pesticidů, konkrétně alachloru a metolachloru, v průtočném fotoreaktoru. Ve všech případech byl jako fotokatalyzátor použit typ P25 o koncentraci 1 g/l. Průtok modelové odpadní vody fotoreaktorem byl 1 l/h a po fotokatalýze se tato voda shromažďovala v zásobní nádrži. Při dosažení dostatečného množství byla takto vyčištěná voda podrobena membránové separaci, kdy byl odstraněn fotokatalyzátor (P25, který je možné využít k další fotokatalýze) a permeát, který byl podroben analytickému stanovení zbytků nezreagovaných pesticidů, případně degradačních produktů. Všechna měření byla prováděna při konstantním tlakovém rozdílu 100 kPa, teplotě  $20 \pm 2$  °C a konstantním objemovém toku směsi 200 l/h na membráně 1. V tabulce 6 jsou zaznamenány všechny měřené roztoky, jejich celková hmotnost, hmotnost permeátu a hmotnost retentátu po ukončení procesu, druh degradovaného pesticidu a celková délka separace. Níže se nachází graf intenzity toku permeátu za čas z jednotlivých měření.

**Tabulka 6:** Shrnutí mikrofiltrací reálných roztoků po fotokatalýze (fotokatalyzátor P25).

název	hmotnost zásobního roztoku (g)	hmotnost permeátu (g)	hmotnost retentátu (g)	Použitý pesticid	Délka separace (s)
FK1	5063,5	4249	814,5	Alachlor	8090
FK2	4055,8	3016	1039,8	Alachlor	3580
FK3	9334,5	8381	634	Alachlor	11210
FK4	10028,5	9169	438	Alachlor	12480
FK5	19532	18246,5	951,5	Metolachlor	15350
FK6	28494,5	27316,5	476,5	Metolachlor	32400
FK7	10101	9416,5	519	metolachlor	9440



**Obr. 30:** Graf závislosti intenzity toku permeátu v čase u jednotlivých mikrofiltrací reálných produktů po fotokatalýze s 1 g/l P25 na membráně 1.

Z grafu na obrázku 30 vyplývá, že ačkoliv všechna měření probíhala za stejného tlakového rozdílu, teploty, koncentrace a s použitím stejného fotokatalyzátoru, průběhy závislosti se liší. Největší rozdíl je pozorovatelný mezi skupinami měření FK6+FK7 a ostatními. Tento rozdíl lze vysvětlit přítomností jiných druhů pesticidů v modelové odpadní vodě před katalýzou. U FK6 a FK7 byl jako pesticid zvolen metolachlor, jehož zbytková koncentrace a koncentrace jeho degradačních produktů neklade tak vysoký odpor vůči toku přes membránu jako je tomu u FK1–FK4, resp. u pesticidu alachloru a jeho degradačních produktů. Roli zde může hrát také interakce těchto složek se samotným fotokatalyzátorem, resp. ovlivněním jeho stability a tvorby shluků částic. Tento jev však nebyl v rámci práce z časových důvodů zkoumán, nicméně by mohl být náplní dalších výzkumů. Z tohoto hlediska se doporučuje provést také další měření samotných modelových odpadních vod s pesticidy a fotokatalyzátorem bez fotokatalýzy, avšak z časových důvodů tato měření provedena nebyla.

Prudší poklesy intenzity toku permeátu na konci každého měření jsou způsobeny zvýšenou koncentrací  $\text{TiO}_2$  v zásobní nádrži, jelikož mikrofiltrace těchto produktů po fotokatalýze nebyla vedena za konstantní koncentrace nástřiku.

V permeátu nebyl detekován žádný zbytkový obsah  $\text{TiO}_2$ , tudíž mikrofiltrace reálných produktů po fotokatalýze je vhodným separačním procesem pro odstranění fotokatalyzátoru od ostatních složek nástríku. Zakoncentrovaný oxid titaničitý v retentátu může být dále regenerován a použit pro další fotokatalýzu.

## ZÁVĚR

Experimenty prokázaly, že na účinnost mikrofiltrace má vliv mnoho parametrů, mezi nimiž lze jmenovat tlakový rozdíl, druh použitého fotokatalyzátoru, jeho koncentrace, průměr pórů membrány, její stáří a matrice použitého vodného prostředí.

Výsledky měření potvrdily, že s vyšším tlakovým rozdílem se zvyšuje i intenzita toku permeátu přes membránu, což je hlavní charakteristikou vlivu hnací síly na účinnost procesu. Tvorbu filtračního koláče, jeho stavbu a tloušťku ovlivňuje především velikost separovaných částic, jejich koncentrace a další vlastnosti, např.  $\zeta$ -potenciál. Vliv odporu filtračního koláče vůči toku je patrný zejména na počátku procesu, kdy se koláč tvoří a intenzita toku permeátu prudce klesá.

Výrazný vliv použitého prostředí byl dokázán u mikrofiltrací všech typů  $\text{TiO}_2$ . Obsah rozpuštěných iontů ve vodě má přímý vliv na  $\zeta$ -potenciál disperze. Nachází-li se  $\zeta$ -potenciál měřené disperze v blízkosti izoelektrického bodu ( $\zeta = 0$  mV), je intenzita toku permeátu a tím i účinnost procesu vyšší. V případě AV01 bylo vyšší účinnosti membránové separace dosaženo za použití demineralizované vody, neboť tato disperze má  $\zeta$ -potenciál blízký 0 mV. U typů P25 a P90 se vyšší účinnost separace projevila při použití kohoutkové vody, ve které měla disperze  $\zeta$ -potenciál bližší izoelektrickému bodu. S tím souvisí také pozorovaný větší průměr částic, které se viditelně shlukovaly do větších celků.

Z některých měření vyplývá, že při použití typu AV01 dochází k silnému zanesení vnitřního prostoru pórů, které nemusí být dokonale vyčištěno způsobem použitým v této práci. Docházelo tak pravděpodobně k ovlivnění měření, která časově následovala krátce po měření s AV01. Je proto potřeba klást větší důraz na čištění membrán a jejich kontrolu před dalším použitím.

Mikrofiltrace reálných vzorků prokázaly velkou podobnost s mikrofiltracemi těch modelových, avšak bylo zjištěno, že intenzita toku permeátu je ovlivněna přítomností druhu zbytkového pesticidu, jeho degradačních produktů a pravděpodobně i jejich koncentrací v nástřiku. V analyzovaném permeátu nebyl detekován žádný obsah zbytkového oxidu titaničitého a tento membránový proces je tedy vhodnou technikou k separaci částic fotokatalyzátoru od ostatních složek produktů po fotokatalytickém čištění odpadních vod znečištěných organickými mikropolutanty. Odstraněný fotokatalyzátor je pak možné případně znovu použít.

Vzhledem k pozorovaným rozdílům v intenzitách toku permeátu při mikrofiltraci disperzí s obsahem zbytkového pesticidu alachloru a jeho degradačních produktů a disperzí s obsahem zbytkového metolachloru a jeho degradačních produktů se pro další studium doporučuje provést měření intenzity toku permeátu modelových roztoků s těmito pesticidy, a to jak bez obsahu  $\text{TiO}_2$ , tak s ním, ale bez fotokatalýzy. Z časových důvodů nejsou tato měření v diplomové práci již zahrnuta.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Izadpanah M., Sarrafzadeh M. H., Rezaei-DashtArzhandi M., Vojoudi H., *Aquatic center sewage reclamation and water reuse, using a integrated systém combining adsorption, RO, membrane system and TiO<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> photocatalytic oxidation*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021)
- [2] Babuponnusami A., Muthukumar K., *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014)
- [3] Jatoi A. S., Hashmi Z., Adriyani R., Yuniarto A., Mazari S. A., Akhter F., Mubarak N. M., *Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques – A comprehensive review*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021)
- [4] El-Nahhal I., El-Nahhal Y., *Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options*, Journal of Environmental Management, 299 (2021)
- [5] Mikulášek P. a kol., *Tlakové Membránové Procesy*, 1 (2013)
- [6] Clara M, Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., *Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants*, Water Research, 39 (2005)
- [7] Stackelberg P. E., Furlong E. T., Meyer M. T., Zaugg S. D., Henderson A. K., Reissman D. B., *Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant*, Science of the Total Environment, 329 (2004)
- [8] Kim M. K., Zoh K. D., *Occurence and removals of micropollutants in water environment*, Environmental Engineering Research, 21 (2016)
- [9] Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P. F., Ingreslev F., Holten Lützhøft H. C., Jørgensen S. E., *Occurence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A Review*, Chemosphere, 36 (1998)
- [10] Metcalfe C. D., Bayen S., Desrosiers M., Muñoz G., Sauvé S., Yargeau V., *An introduction to the sources, fate, occurrence and effects of endocrine disrupting chemicals released into the environment*, Environmental Research, 207 (2022)
- [11] Velíšek J., *Chemie Potravin I*, 2 (2002)
- [12] Cremlý R., *Pesticidy*, (1985)
- [13] Petrлік J., Skalský M., Havel M., *Persistent Organic Pollutants in the Czech Republic – Country Situation Report, subtitle: What Was Lost on the Way to National Implementation Plan*, 2006
- [14] Köse K, Ali Köse D., *Removal of DDE by exploiting the alco-phobic interactions*, Environmental Science and Pollution Research, (2017)
- [15] Krieger R., *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, 1 (2010)



- [16] Pohanish R. P., Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, vol. 1: A–D (2017)
- [17] Ameta R., Ameta S. C., Photocatalysis; Principles and Applications, (2017)
- [18] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., TiO<sub>2</sub> Fotokatalýza; základy a aplikace, (2002)
- [19] Baker R. W., Membrane Technology and Applications, (2000)
- [20] Purkait M. K., Singh R., Membrane Technology in Separation Science, (2018)
- [21] Judd S., Jefferson B., Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, (2003)
- [22] Pabby A. K., Rizvi S. S. H., Sastre A. M., Handbook of Membrane Separations; Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications, (2009)
- [23] Malý J., Hlavínek P., Čištění průmyslových odpadních vod, (1996)
- [24] Zhao Y., Xing W., Xu N., Shi J., *Hydraulic resistance in microfiltration of titanium white waste acid through ceramic membranes*, Separation and Purification Technology, 32 (2003)
- [25] Olabarrieta J., Monzón O., Belaustegui Y., Alvarez J-I., Zorita S., *Removal of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from water by low pressure pilot plant*, Science of the Total Environment 618 (2018)
- [26] Tarleton E. S., Progress in Filtration and Separation, (2015)
- [27] Basile A., Nunes S. P., Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications, (2011)
- [28] Anis F. A., Hashaikh R., Hilal N., *Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade*, Journal of Water Process Engineering, 32 (2019)
- [29] Vasanth D., Pugazhenth G., Uppaluri R., *Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes*, Desalination 320 (2013)
- [30] Jana S., Purkait M. K., Mohanty K., *Removal of crystal violet by advanced oxidation and microfiltration*, Applied Clay Science 50 (2010)
- [31] Adak A., Bandyopadhyay M., Pal A., *Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina*, Separation and Purification Technology 44 (2005)
- [32] Mikulášek P., Doleček P., Šmídová D., Pospíšil P., *Crossflow microfiltration of mineral dispersions using ceramic membranes*, Desalination 163 (2004)
- [33] Horčíčková J., Mikulášek P., Dvořáková J., *The effect of pre-treatment on crossflow microfiltration of titanium dioxide dispersions*, Desalination 240 (2009)
- [34] Velikovská P., Mikulášek P., *The influence of inorganic ions on the  $\zeta$ -potential of titanium dioxide dispersion and its microfiltration process*, Desalination 200 (2006)

- [35] Yusof K. M. M., Veellu J. K., Asis A. J., Abdullah Z., Aroua M. K., Sulaiman N. M. N., *Recovery of rubber from skim latex using membrane technology*, Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment (2016)
- [36] Liao Z., Nguyen M. N., Wan G., Xie J., Ni L., Qi J., Li. J., Schäfer A. I., *Low pressure operated ultrafiltration membrane with integration of hollow mesoporous carbon nanospheres for effective removal of micropollutants*, Journal of Hazardous Materials 397 (2020)
- [37] Yacouba Z. A., Mendret J., Lesage G., Zaviska F., Brosillon S., *Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: The effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration*, Journal of Water Process Engineering 39 (2021)
- [38] Horvath A. G., Water Softening, US Patent 1,825,631 (1931)
- [39] Reid C. E., Breton E. J., *Water and ion flow across cellulosic membrane*, Journal of Applied Polymer Science (1959)
- [40] Basile A., Cassano A., Rastogi N. K., Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Reverse and Forward Osmosis: Principles, Applications, Advances (2020)
- [41] Zhao Q., Zhao D. L., Feng F., Chung T.-S., Chen S. B., *Thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes incorporated with citrate-modified layered double hydroxides (LDHs) for brackish water desalination and boron removal*, Desalination 527 (2022)
- [42] Hofman J. A. M. H., Beerendonk E. F., Folmer H. C., Kruithof J. C., *Removal of pesticides and other micropollutants with cellulose-acetate, polyamide and ultra-low pressure reverse osmosis membranes*, Desalination 113 (1997)
- [43] INSIDE CéRAM™ - TAMI Industries : TAMI Industries. TAMI INDUSTRIES : TAMI Industries [online]. Copyright © 2022 Copyright TAMI Industries [cit. 12.05.2022]. Dostupné z: <https://www.tami-industries.com/en/produits/inside-ceram/>
- [44] Silica Specialist - Evonik Industries. Redirecting to <https://www.silica-specialist.com/en> [online]. Dostupné z: [https://www.silica-specialist.com/en/product/PR\\_52000356](https://www.silica-specialist.com/en/product/PR_52000356)

# PŘÍLOHY

## Příloha A – MIKROFILTRAČNÍ APARATURA



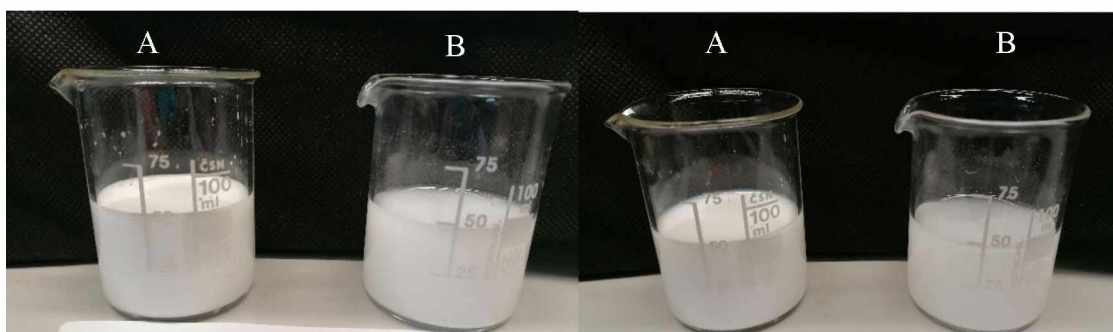
## Příloha B – USAZOVÁNÍ $\text{TiO}_2$ V DEMINERALIZOVANÉ A KOHOUTKOVÉ VODĚ

Na následujících fotografiích se nachází porovnání stupně usazování všech tří druhů  $\text{TiO}_2$  vždy v demineralizované vodě (kádinka A) a v kohoutkové vodě (kádinka B) v časech: okamžitě po rozmíchání, 5 minut, 1 hodina a 24 hodin po rozmíchání.

### AV01

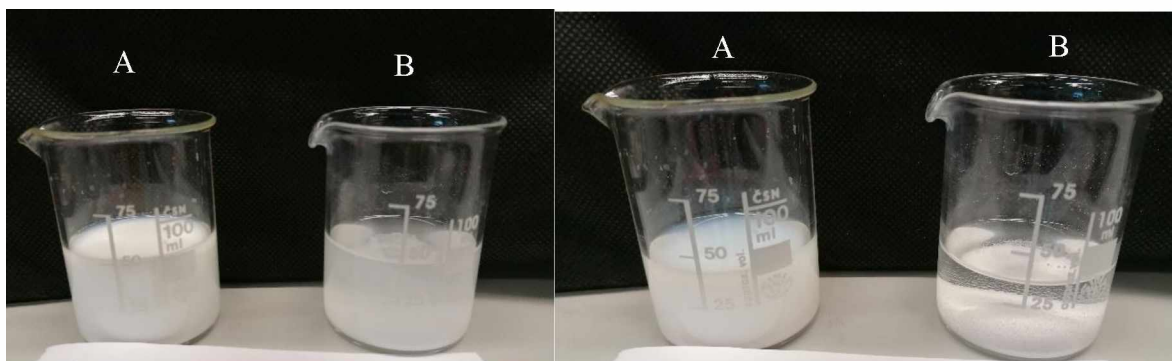
okamžitě po rozmíchání

po 5 minutách



po 1 hodině

po 24 hodinách

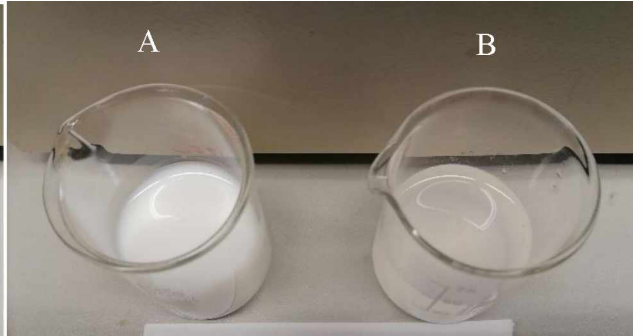


**P25**

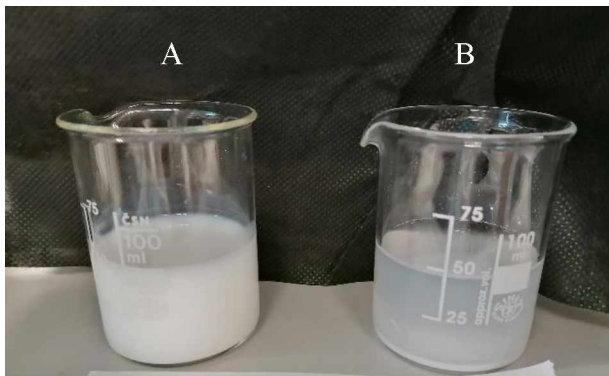
**okamžitě po rozmíchání**



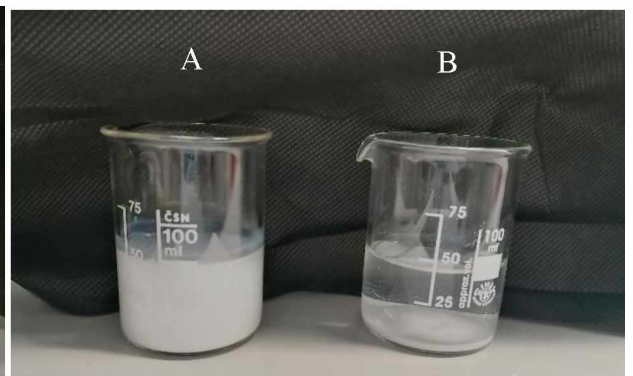
**po 5 minutách**



**po 1 hodině**



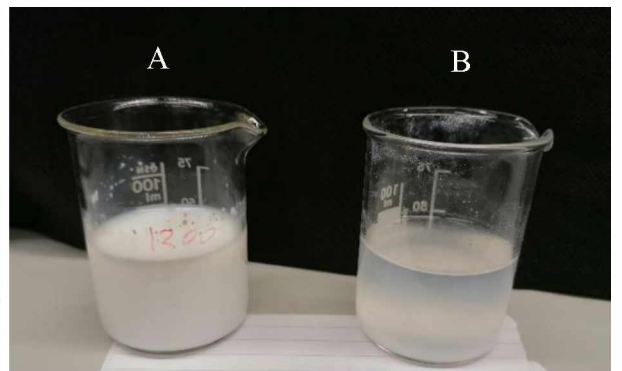
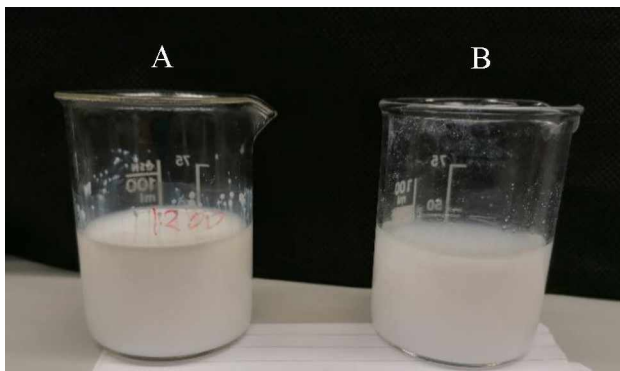
**po 24 hodinách**



P90

okamžitě po rozmíchání

po 5 minutách



po 1 hodině

po 24 hodinách

