

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Bc. Tomáš Urválek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Fotochemická degradace a membránová technologie pro odstranění organického
barviva z vodného roztoku

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Urválek**
Osobní číslo: **C21494**
Studijní program: **N0711A130014 Udržitelný rozvoj v chemii a technologii**
Téma práce: **Fotochemická degradace a membránová technologie pro odstranění organického barviva z vodného roztoku**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast využití fotochemické degradace a tlakových membránových procesů při zpracování odpadních vod, zejména z barvení textilií. Pozornost zaměřte především na faktory ovlivňující účinnost a efektivitu daných procesů na odstranění barviva.
2. Vyberte vhodné barvivo, zvolte analytickou metodu pro jeho sledování a následně proveďte vyhodnocení účinnosti zvolených procesů. V případě fotochemické degradace porovnejte rychlost odbourávání barviva ve zvolené modelové odpadní vodě při použití samotného UV záření a při současném přidavku peroxidu vodíku, případně i společně s železnatou solí. Zaměřte se na vliv pH na rychlost degradace. Při uplatnění tlakových membránových procesů zvolte alespoň 2 různé membrány. Proměřte vliv základních provozních parametrů, jako vliv tlakového rozdílu nad a pod membránou, koncentrace barviva v nástříku apod., na základní výkonové parametry procesu (intenzita toku permeátu, rejekce).
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a zvolte optimální podmínky pro zvolené procesy při zpracování modelové odpadní vody. V případě tlakových membránových procesů zvolte vhodnou membránu a její volbu zdůvodněte.
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 Cuhorka, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Olga Krupková**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Fotochemická degradace a membránová technologie pro odstranění organického barviva z vodného roztoku jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a 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 05.05. 2023

Bc. Tomáš Urválek

ANOTACE

Diplomová práce je zaměřena na uplatnění fotochemické degradace a tlakových membránových procesů, zejména nanofiltrace, pro odstraňování organických barviv z odpadních vod. Jako modelové barvivo bylo využito Reactive Blue 49 dodané společností Synthesia, a.s. Při fotochemické degradaci byl zjišťován zejména vliv pH na fotochemické odbourávání a rychlost samotného odbourávání pro systémy UV-C, UV-C/H₂O₂ a použití foto-Fentonovy reakce. V rámci nanofiltrace byly využity membrány AFC 30 a AFC 40, kdy bylo zjištěno, že dochází k úplnému zadržení barviva a nedochází k zanášení membrán při všech testovaných parametrech.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické barvivo, Reactive Blue 49, fotochemická degradace, nanofiltrace, zanášení membrán

TITLE

Photochemical degradation and membrane technology for the removal of organic dye from aqueous solution

ANNOTATION

The diploma thesis is focused on the application of photochemical degradation and pressure-driven membrane processes, especially nanofiltration, for the removal of organic dyes from wastewater. Reactive Blue 49 supplied by Synthesia, a.s. was used as a model dye. During photochemical degradation, the effect of pH on photochemical degradation and the rate of degradation itself was investigated for UV-C, UV-C/H₂O₂ systems and the use of the photo-Fenton reaction. As part of nanofiltration, AFC 30 and AFC 40 membranes were used, when it was found, that there is complete rejection of the dye and no fouling of the membranes at all tested conditions.

KEYWORDS

Organic dye, Reactive Blue 49, photochemical degradation, nanofiltration, membrane fouling

OBSAH

ÚVOD.....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST	13
1. 1 Barviva.....	13
1. 1. 1 Organická barviva.....	13
1. 2 Reaktivní barviva.....	16
1. 3 Barvení textilií	17
1. 4 Environmentální problémy související s barvivy	17
1. 5 Barvivo Reactive Blue 49	18
1. 6 Fotochemická degradace.....	18
1. 6. 1 Přímá fotolýza.....	19
1. 6. 2 Výhody fotochemické degradace.....	22
1. 6. 3 Uplatnění fotochemické degradace na odstranění barviv	23
1. 6. 4 Matematický popis fotochemických procesů	25
1. 7 Membránové separace	27
1. 7. 1 Tlakové membránové procesy	27
1. 7. 2 Typy membrán.....	28
1. 7. 3 Rejckce membrány a intenzita toku permeátu.....	29
1. 7. 4 Důležité jevy pro tlakové membránové procesy.....	30
1. 8 Nanofiltrace	34
1. 8. 1 Nanofiltrační membrány	34
1. 8. 2 Využití nanofiltrace	35
1.8. 3 Uplatnění nanofiltrace na odstranění barviv	36
1. 8. 4 Matematický popis nanofiltrace.....	38
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	41
2. 1 Zařízení	41

2. 1. 1 Fotochemická oxidace	41
2. 1. 2 Nanofiltrace	42
2. 2 Chemikálie	44
2. 3 Membrány	44
2. 4 Postup měření fotochemické oxidace	45
2. 4. 1 Systém UV-C	45
2. 4. 2 Systém UV-C/H ₂ O ₂	45
2. 4. 3 Foto-Fentonova reakce	45
2. 5 Postup měření nanofiltrace	46
2. 5. 1 Intenzita toku demineralizované vody	46
2. 5. 2 Experiment s glycerolem v nástřiku	46
2. 5. 3 Měření experimentu s barvivem	46
2. 5. 4 Vliv objemového průtoku nástřiku	47
2. 5. 5 Vliv přídavku NaCl.....	47
2. 6 Analytická stanovení.....	48
2. 6. 1 Spektrofotometrie	48
2. 6. 2 Konduktometrie	49
2. 6. 3 Stanovení celkového uhlíku.....	49
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	50
3. 1 Kalibrační závislost barviva RB 49	50
3. 2 Kalibrační závislost NaCl	51
3. 3 Fotochemická oxidace	52
3. 3. 1 Systém UV-C	52
3. 3. 2 Systém UV-C/H ₂ O ₂	54
3. 3. 3 Foto-Fentonova reakce	56
3. 3. 4 Porovnání	58
3. 4 Tlakové membránové procesy	59

3. 4. 1 Intenzita toku demineralizované vody	59
3. 4. 2 Glycerol	60
3. 4. 3 Vliv koncentrace barviva	62
3. 4. 4 Vliv objemového průtoku	65
3. 4. 5 Vliv přídavku NaCl.....	66
3. 4. 5 Zanášení membrány	69
4 ZÁVĚR	72
POUŽITÁ LITERATURA	74

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Ostanthrenová žluť GC (C. I. 67300).....	14
Obrázek 2: Anthrasolová čern 8 (C. I. 71001).....	15
Obrázek 3: Disperzní červeň B (C. I. 11110).....	15
Obrázek 4: Obecná struktura reaktivního barviva.....	16
Obrázek 5: Strukturní vzorec Barviva Reactive Blue 49.....	18
Obrázek 6: Aparatura pro fotochemickou oxidaci.....	41
Obrázek 7: Schéma aparatury pro nanofiltraci.....	43
Obrázek 8: Aparatura pro nanofiltraci.....	43
Obrázek 9: UV/VIS spektrofotometr Libra S22.....	49
Obrázek 10: Absorpční spektrum barviva RB 49.....	50
Obrázek 11: Závislost absorbance na koncentraci pro kalibrační roztoky barviva RB 49 při vlnové délce 587 nm.....	51
Obrázek 12: Závislost měrné vodivosti na koncentraci NaCl pro přenosný konduktometr.....	52
Obrázek 13: Závislost koncentrace barviva na čase pro systém UV-C.....	53
Obrázek 14: Závislost dekolorizace barviva na čase pro systém UV-C.....	53
Obrázek 15: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakci I. řádu na pH v systému UV-C.....	54
Obrázek 16: Vzorky při pH 7, UV-C.....	54
Obrázek 17: Závislost koncentrace barviva na čase pro systém UV-C/H ₂ O ₂	55
Obrázek 18: Závislost dekolorizace barviva na čase pro systém UV-C/H ₂ O ₂	55
Obrázek 19: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakci I. řádu na pH v systému UV-C/H ₂ O ₂	56
Obrázek 20: Vzorky při pH 7, UV-C/H ₂ O ₂	56
Obrázek 21: Závislost koncentrace barviva RB 49 na čase pro foto-Fentonovu reakci.....	57
Obrázek 22: Závislost dekolorizace barviva RB 49 na čase pro foto-Fentonovu reakci.....	57
Obrázek 23: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakce I. řádu na pH při použití foto-Fentonovy reakce.....	58
Obrázek 24: Vzorky při pH 7, foto-Fentonova reakce.....	58
Obrázek 25: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakci I. řádu na pH pro jednotlivé systémy.....	59
Obrázek 26: Závislost intenzity toku demineralizované vody na tlakovém rozdílu.....	60
Obrázek 27: Závislost rejekce glycerolu na tlakovém rozdílu.....	61
Obrázek 28: Závislost skutečné (vnitřní) rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu AFC 30.....	62
Obrázek 29: Závislost skutečné (vnitřní) rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu AFC 40.....	62

Obrázek 30: Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva RB 49	63
Obrázek 31: Závislost intenzity průtoku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 30 pro jednotlivé koncentrace barviva RB 49	64
Obrázek 32: Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 při koncentraci NaCl v nástríku: 0; 2,5; 5 a 10 g/l.....	67
Obrázek 33: Porovnání závislosti rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro testování membrány při koncentraci NaCl 10 g/l	68
Obrázek 34: Závislost rejekce soli na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a pro koncentrace NaCl 2,5; 5 a 10 g/l.....	69
Obrázek 35: Stav membrán AFC 40 po vyjmutí.....	70
Obrázek 36: Závislost odporu fyzikálně odstranitelného zanášení a odporu membrány na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 30	70
Obrázek 37: Závislost odporu fyzikálně odstranitelného zanášení a odporu membrány na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40	71
Tabulka 1: Energie vazeb.....	20
Tabulka 2: Vlnové délky tří základních typů UV záření	20
Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií	44
Tabulka 4: Popis membrán.....	44
Tabulka 5: Shrnutí provedených nanofiltračních experimentů	48
Tabulka 6: Závislost absorbance na koncentraci pro kalibrační roztoky barviva RB 49 při vlnové délce 587 nm	50
Tabulka 7: Intenzita toku permeátu při experimentu s demineralizovanou vodou	60
Tabulka 8: Parametry Spiegler–Kedemové modelu a odpovídající strukturní parametry testovaných membrán.....	61
Tabulka 9: Intenzita toku permeátu pro jednotlivé koncentrace barviva v nástríku	64
Tabulka 10: Intenzita toku permeátu při změně objemového průtoku nástríku.....	66
Tabulka 11: Závislost rejekce soli na tlakovém rozdílu při koncentraci NaCl 10 g/l.....	67
Tabulka 12: Závislost rejekce soli na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a koncentrace soli 2,5; 5 a 10 g/l.....	68

SEZNAM ZKRATEK

AOX – halogenované organické sloučeniny

GC – MS – plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

CHSK_{Cr} – chemická spotřeba kyslíku dichromanem draselným (mg/l)

MF – mikrofiltrace

NF – nanofiltrace

RB 49 – Reactive blue 49, Reaktivní modré barvivo 49

RO – reverzní osmóza

RS – nosič reaktivního atomu/ skupiny

SS – solubizační skupina

TOC – celkový organický uhlík (mg/l)

UF – ultrafiltrace

UV – ultrafialové záření

ÚVOD

Organická barviva jsou složité organické látky, které se používají k barvení textilií, potravin, kosmetických produktů, papíru a mnoha dalších materiálů. Je odhadováno, že v různých průmyslových odvětvích se používá více jak 10000 typů barviv a jejich derivátů s roční spotřebou $7 \cdot 10^5$ t. Toto obrovské množství spotřebovávaných (a vyráběných) barviv vede k produkci obrovského množství odpadních vod obsahujících organická barviva a další nečistoty [1]. Pokud správně neošetříme tyto odpadní vody, tak mohou způsobovat vážné problémy s kvalitou vody a ovlivňovat ekosystémy. Nejen kvalita a množství odpadní vody, ale i její spotřeba je environmentální problém. Dalším hlediskem je snižování spotřeby vody jednak při jejich výrobě a následně i při jejich uplatnění např. barvení textilií. To je umožněno různými procesy regenerace odpadní vody přímo v daném procesu.

V posledních letech je výzkum zaměřen na vhodné metody odstraňování organických barviv z vodních roztoků, aby se minimalizovaly dopady na životní prostředí. Mezi jedny z nejúčinnějších metod patří fotochemická degradace anebo membránová separace.

Fotochemická degradace je proces, při kterém dochází k rozpadu organických látek pod vlivem slunečního záření, nebo jiného zdroje UV záření, v kombinaci s katalyzátorem nebo oxidantem. Tento proces může být účinný pro odstraňování organických barviv z vodních roztoků a využívá se ho například v úpravách vody. Hlavní výhodou fotochemické degradace je, že se jedná o ekologickou metodu, která v ideálním případě neprodukuje žádné toxické vedlejší produkty. Nevýhodou je potřeba zdroje UV záření, které zvyšuje náklady na energii.

Membránová technologie je proces, při kterém se používají membrány k oddělení nečistot od vody (rozpuštědla). Výhodou membránové technologie je, že ke svému provozu obecně nepotřebuje další chemikálie (pomineme-li čištění) a neprodukuje žádný kal, jako je tomu např. u srážení, nebo koagulace. Nevýhodou je potřeba pravidelné údržby a vyšší náklady na provoz a instalaci zařízení.

V posledních letech se membránová technologie stává stále více populární jako alternativa k tradičním metodám čištění vody, jako jsou chemické a biologické metody.

V této práci se zaměříme na použití tlakového membránového procesu a využití fotochemické degradace pro odstraňování organického barviva z vodných roztoků a zjistíme, za jakých podmínek je účinnost odstranění kontaminantu nejvýhodnější.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1. 1 Barviva

Slovo barvivo (anglicky colorant) je obecný termín popisující jakoukoli látku používanou k úpravě barvy předmětu změnou jeho spektrální propustnosti nebo jeho spektrální odrazivosti. Barviva jsou buď barviva (anglicky dye) nebo pigmenty (anglicky pigment). Technicky řečeno, rozdíl je v tom, že barviva jsou rozpustná v použité kapalině (obvykle ve vodě) zatímco pigmenty nikoli. Dalším rozdílem je, že barviva nerozptylují světlo a vypadají průhledně. Na druhé straně pigmenty světlo rozptylují, a způsobují opalescenci. Další rozdíl mezi barvivy a pigmenty spočívá v tom, že barviva jsou absorbována barevným substrátem a pigmenty potřebují pojivo, aby přilnuly k povrchu. Rozdílná je i odolnost vůči okolnímu prostředí. Pigmenty jsou většinou stabilní a odolné proti slunečnímu záření a vlivům prostředí, což znamená, že pigmentové obarvení zůstávají světlé a živé po dlouhou dobu. Na druhé straně jsou barviva náchylná k rozkladu a mohou ztrácet svou intenzitu a kvalitu, když jsou vystaveny slunečnímu záření, kyselému prostředí nebo jiným faktorům [2–5].

Neopomenutelným rozdílem mezi barvivem a pigmentem je jejich chemická povaha. Pigmenty jsou obvykle složeny z velkých molekul organických nebo anorganických látek prvotně přírodního původu, zatímco barviva jsou zejména syntetické sloučeniny, které jsou vyrobeny chemickými procesy. To znamená, že pigmenty jsou přirozenější a obecně méně toxické než barviva, která mohou obsahovat škodlivé chemikálie. Konečné použití pigmentů a barviv se odlišuje v závislosti na aplikaci. Pigmenty jsou nejčastěji používány v malbě, keramice a dalších uměleckých technikách, zatímco barviva se používají v textilním průmyslu, výrobě potravin, kosmetiky a dalších výrobků [2,3].

Vhodnou chemickou úpravou lze rozpustné barvivo přeměnit na nerozpustný pigment [4]. Dále v prezentované práci se nebudeme zabývat pigmenty, ale pouze organickými barvivy.

1. 1. 1 Organická barviva

Jedná se o chemické sloučeniny, které mají schopnost absorbovat světlo v určité části elektromagnetického spektra. Tyto sloučeniny jsou organické povahy, což znamená, že obsahují uhlík a další prvky jako jsou vodík, kyslík, dusík, síra a další [2].

Organická barviva jsou sloučeniny, které mají ve své struktuře chromoforovou skupinu, což je část molekuly, která absorbuje světlo. Chromoforní skupina je část sloučeniny – skupina,

kteřá způsobuje absorpci světla v UV a viditelné oblasti světelného spektra. Např. $-\text{N}=\text{N}-$; $=\text{C}=\text{O}$; $=\text{C}=\text{C}=\text{}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$ [2].

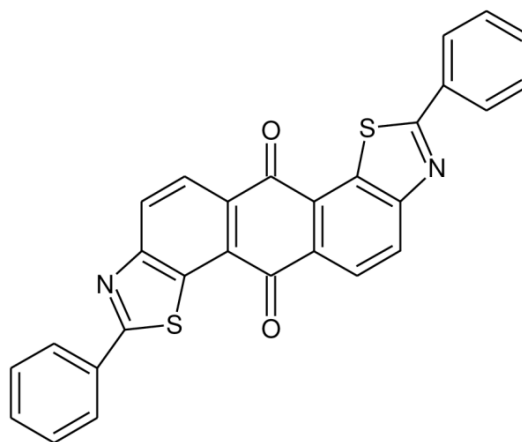
Ve své struktuře mohou také barviva obsahovat auxochromové skupiny. Tyto skupiny jsou schopny ovlivnit jejich barvu. Auxochromové skupiny jsou skupiny atomů, které nejsou chromoforové, ale mají schopnost posouvat absorpční maxima barviva k větším vlnovým délkám, což způsobuje změnu barvy [2].

Barviva se mohou lišit v chemické struktuře, fyzikálních a chemických vlastnostech, což způsobuje různé barvy a další vlastnosti. Velmi často obsahují sulfo skupiny ($-\text{SO}_3\text{H}$) (případně i jiné), které výrazně ovlivňují jejich rozpustnost ve vodném prostředí. [2].

Barviva se často klasifikují podle jejich chemické struktury, zejména podle typu chromoforu. Například azobarviva jsou barviva, která obsahují ($\text{N}=\text{N}$) skupinu, která je chromoforem. Azobarviva jsou velmi častá v potravinářských a textilních aplikacích. Dalším typem jsou antrachinonová barviva, ftalocyaniny, nitro, nitroso a další [3].

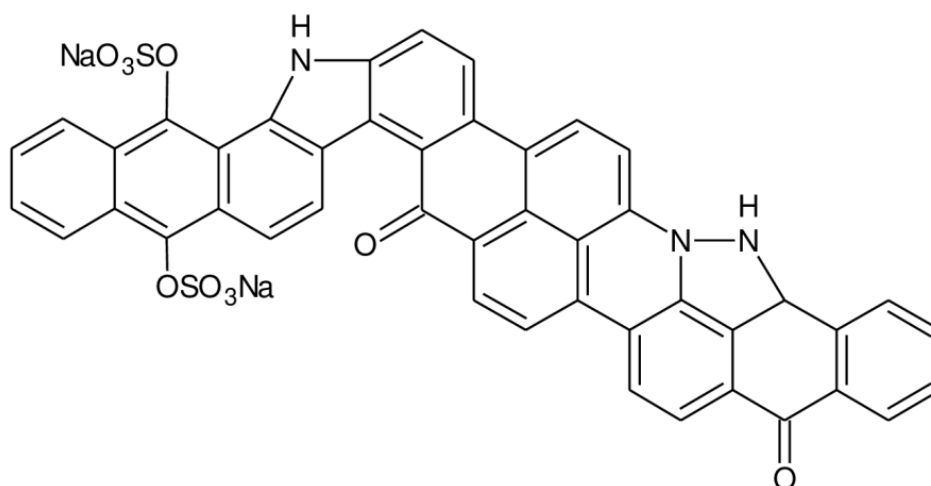
Barviva je možné dělit nejen podle jejich struktury (chromoforu) ale i např. dle způsobu použití:

- **Kypová barviva** – Jedná se o skupinu barviv typicky nerozpustných ve vodě. V alkalickém prostředí přechází na rozpustnou leukoformu, díky tomu získají silnou afinitu k celulóзовým, polyamidovým i živočišným vláknům. Oxidací vzdušným kyslíkem dojde k jejich opětovnému vysrážení. K redukci kypových barviv či ke stahování chybných barvení se využívá v alkalickém prostředí dithioničnanu sodného ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Zástupcem této skupiny je Ostanthrenová žlut' GC [6].



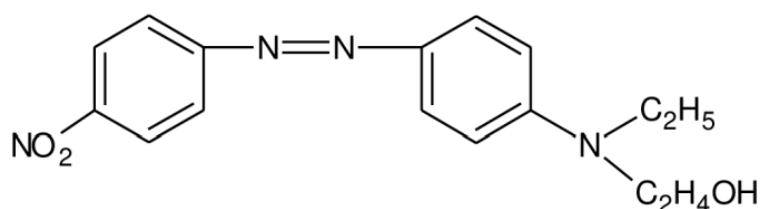
Obrázek 1: Ostanthrenová žlut' GC (C. I. 67300)

- **Indigosolová barviva** – Jsou to sulfoestery kypových barviv a jsou rozpustné ve vodě. Často se využívají k barvení polyesterových, vlněných i celulóзовých vláken. Jedním ze zástupců je Anthrasolová čern 8 [6].



Obrázek 2: Anthrasolová čern 8 (C. I. 71001)

- **Disperzní barviva** – Tato skupina barviv jsou zvláštní v tom, že ve vodě dispergují, tzn., že zůstávají v nerozpuštěné formě koloidních částic. K stabilizaci barvicích lázní se musí využívat dispergační činidla. Často se využívají k barvení a potiskování materiálů s hustě rozmístěnými molekulami, např. polyester, acetát, triacetát či polyamid, které absorbují jen málo vlhkosti. Disperzní barviva se mohou využívat i k termozolaci, neboli barvení při vysokých teplotách (60–95 °C), kdy dojde k tomu, že textilní materiály změknou, jejich molekuly se roztáhnou a barviva tak mohou lépe vnikat do vláken a po následném zchlazení jsou spojena strukturou polymerního řetězce [7,8].

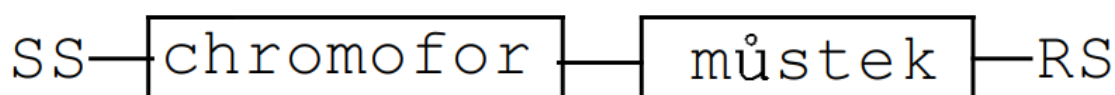


Obrázek 3: Disperzní červeň B (C. I. 11110)

- **Reaktivní barviva** – Reaktivní barviva se váží s textilním vláknem kovalentní vazbou. Reakce probíhá mezi molekulou barviva a ionizovanou hydroxy-skupinou celulózy. Reakce probíhá v alkalickém prostředí. Využívá se k barvení bavlny a vlny. Detailnější informace o reaktivních barvivech jsou popsány v kapitole 1.2 [9,10].

1. 2 Reaktivní barviva

Reaktivní barviva jsou skupinou barviv, která chemicky reagují s vláknem, kdy mezi chromoforem a vláknem vzniká kovalentní vazba (obrázek 4). Díky tomu jsou odolná vůči praní a otěru. Roku 1956 bylo vytvořeno první reaktivní barvivo, Procion Red MX-5B, na vlnu britskou společností ICI. Později se přestala reaktivní barviva obarvující vlnu vyrábět a v dnešní době se opět vrací na trh. Barviva se využívají i k barvení celulózy. Reaktivní barviva se vyznačují vysokou brilantností a v porovnání s kypovými barvivy i nižší cenou a jednodušší aplikací. [9,10].



Obrázek 4: Obecná struktura reaktivního barviva

Na obrázku 4 je k vidění obecná struktura reaktivního barviva. Zkratka SS označuje solubizační skupinu (např. sulfo skupina), následuje chromofor, můstek a RS je zkratka pro nosič reaktivního atomu/skupiny (např.: halogenovaný triazin). Základním problémem aplikace reaktivních barviv je jejich afinita k vláknem, která nesmí být nízká ani naopak vysoká. Malá afinita k vláknem má za následek, že by reakce hydrolyzy (kompetitivní reakce) byla preferována oproti fixační reakci. Vysoká afinita oproti tomu způsobí fixaci barviva na povrchu vlákna. Dalším problémem je stupeň fixace barviva, který musí být dle požadavku přes 90 %. Zbýlých 10 % je barvivo nezreagované či hydrolyzované. Neopomenutelným problémem je stabilita vazby barvivo-vláknem. Pro živočišná vlákna je nutná dostatečná stabilizace v kyselém i ve slabě zásaditém (vypírka amoniakem) prostředí. Zástupcem z řad reaktivních barviv je Reactive Blue 49, které je použito jako modelové barvivo v této diplomové práci a detailněji je popsáno v kapitole 1.5 [9, 10].

1. 3 Barvení textilií

Barvení textilií (obecně textilní průmysl) je jedním z největších průmyslových odvětví a spotřeba barviv se neustále zvyšuje. Hlavním zdrojem znečištění je vypouštěná odpadní voda obsahující nebezpečné chemikálie, včetně barviv. Tyto odpadní vody často obsahují i další nebezpečné látky, jako jsou rozpouštědla a kovy, které mohou mít negativní vliv na životní prostředí a zdraví lidí. V posledních letech je však v textilním průmyslu snaha minimalizovat svůj vliv na životní prostředí. Jedním z opatření je recyklace odpadních vod. To zahrnuje čištění odpadních vod, aby se odstranily nebezpečné látky a voda mohla být použita v technologii znovu. Dalším opatřením je používání méně nebezpečných a šetrnějších chemikálií v procesu barvení [11].

1. 4 Environmentální problémy související s barvivy

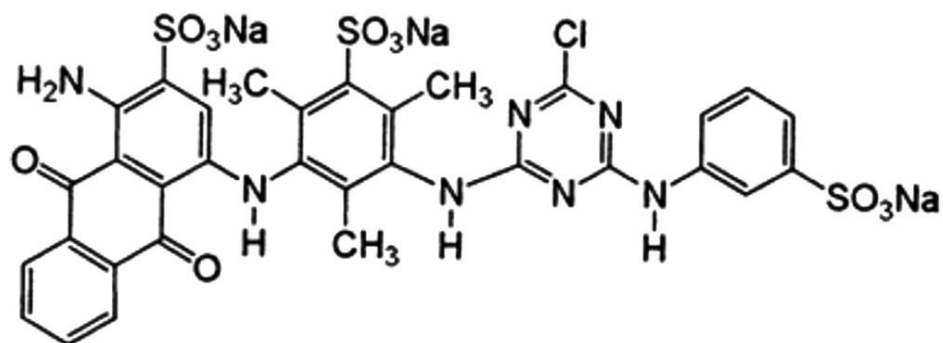
Je problematické zjistit přesně celkové ztráty barviv, ale je odhadováno, že se ztratí 1 až 2 % při jejich výrobě a 1-10 % při používání a samotném barvení. Pro reaktivní barviva to může být díky jejich horší fixaci až 20 %. K barvení a následnému praní 1 kg bavlny reaktivními barvivami je potřeba 70 až 150 l vody. Každý rok se vyrobí a spotřebuje více než 80000 t reaktivních barviv, což umožňuje odhadnout celkovou spotřebu a znečištění způsobené jejich používáním. Hlavním problémem je vlastní spotřeba vody [12]. V případě odpadní vody je důvodem, proč je nežádoucí obsah barviv ve vodách, jejich nízká biologická odbouratelnost. V odpadních vodách je často pozorován vyšší obsah syntetických barviv, který způsobuje problémy při biologických postupech čištění odpadních vod a co je horší, že při nedokonalém biologickém odbourávání těchto kontaminantů, mohou vznikat kontaminanty daleko toxičtější, a ještě hůře biologicky odbouratelné. Zde se zejména jedná o rozkladné meziprodukty nebo jejich metabolity (např. aromatické nitrosloucheniny, fenoly apod.). Dochází ke změně zbarvení vod a zvyšování parametrů, jež signalizují jejich znečištění. Zde se jedná nejčastěji o parametr AOX a CHSK_{Cr} [13].

Dalším důvodem, proč nechceme barviva ve vodách, je estetický faktor. Barviva mohou měnit barvu vody, což může ovlivnit vnímání a estetiku daného prostoru. Znečištěná voda může také odradit turisty a mít tím negativní dopad na místní ekonomiku.

Neopomenutelným důvodem je potenciální vliv na lidské zdraví. Některá barviva, zejména syntetická, mohou být spojena s negativními účinky na lidské zdraví, jako jsou alergické reakce, migrény, a dokonce i rakovina. Některé barviva také mohou být spojena s hyperaktivitou a dalšími neurologickými poruchami, zejména u dětí [14].

1. 5 Barvivo Reactive Blue 49

V této práci je charakterizováno barvivo Reactive Blue 49, RB 49, (obrázek 5) proto další část této podkapitoly je věnována jeho podrobnějšímu popisu.



Obrázek 5: Strukturální vzorec Barviva Reactive Blue 49

Barvivo Reactive Blue 49 patří do skupiny antrachinonových barviv. Reaktivní skupinou v barvivu je monochlortriazin (chloro-skupina je reaktivní skupinou). Obsahuje tři sulfo skupiny a jeho sumární vzorec ve formě trisodné soli je $C_{32}H_{23}ClN_7Na_3O_{11}S_3$. Molekulová hmotnost ve formě sodné soli je 882,1 g/mol. V pevné fázi se jedná o tmavě modrý prášek. V roztoku se nachází ve dvou zbarveních – v koncentrované kyselině sírové má červeno modré zbarvení; ve zředěném alkalickém roztoku je sytě modrý. V textilním průmyslu se díky svému systému zbarvení používá k barvení látek a výrobu různých textilních výrobků. V České republice toto barvivo vyrábí společnost Synthesia a.s. pod názvem Ostazinová modř H-3R. Patří do skupiny Ostazin H barviv, což je skupina monochlortriazinových reaktivních barviv s prioritním určením pro tisk celulózových materiálů [15].

1. 6 Fotochemická degradace

Fotochemie se zabývá studiem reaktivity molekul v excitovaných elektronových stavech, což jsou stavy s vyšší energií, které vznikají absorpcí elektromagnetického záření. V základním stavu jsou elektrony součástí chemických vazeb (vazebných orbitalů σ a π), či se vyskytují lokalizované na atomu jako nevazebné n . Při interakci molekul s UV nebo viditelným zářením dochází k excitaci elektronů z vazebných či nevazebných orbitalů do antivazebných orbitalů a molekula se nachází v excitovaném stavu, který má odlišnou reaktivitu než stav základní. Tyto procesy mohou vést k fotolytické transformaci organických polutantů. Existují dva typy fotochemických procesů: přímá fotolýza a nepřímá fotolýza, kdy se excitace nejdříve

přenesení na senzibilizující látku a ta poté přenesení energii na polutant. Fotolytický rozpad molekul kontaminantu může probíhat rychleji ve vodném prostředí, v přírodní vodě je vyšší obsah iontů a částic, které napomáhají urychlovat tento proces. [16–21].

Fotolýza se tedy týká chemických reakcí, ke kterým dochází po ozáření a jejichž výsledkem je přeměna původní sloučeniny na produkty. Tyto reakce mohou sloužit jako primární kroky při transformaci sloučeniny a mohou vést k dalším fotochemickým, chemickým nebo biologickým procesům. Může být náročné identifikovat a kvantifikovat všechny fotochemické reakce, zejména v přírodním prostředí, kde jsou jiné reaktanty přítomny jako nečistoty. Procesy a rozsah fotochemických přeměn excitovaných částic v roztocích závisí na faktorech, jako je složení rozpouštědla (včetně přítomnosti kyslíku, pH a iontové síly). Jako referenční bod se často používají experimentální data získaná z roztoků na bázi vody (>90 % vody). Přidání senzibilizátoru, jako je aceton, do roztoku může ovlivnit poločas rozpadu sledované látky [16–19].

1. 6. 1 Přímá fotolýza

Přímá fotolýza je iniciována absorpcí světla sledovanou látkou a následnou přeměnou na produkty obecně popsány podle rovnic [20]:



Světlo (světelné záření) je forma energie vykazující jak vlnový, tak i částicový charakter. Jako vlnu považujeme kombinaci oscilující elektrické a magnetické složky světla [16, 17].

Světlo je emitováno, přenáшено a absorbováno v diskrétních jednotkách – fotonech.

Energie fotonu je dána vztahem:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

kde h je Planckova konstanta ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

Energie fotonu je tedy nepřímo úměrně závislá na vlnové délce. Tabulka 1 zobrazuje závislost energie vazeb mezi atomy a vlnové délky záření, která je potřebná k rozštěpení dané vazby důsledkem absorpce světelné energie. Zda se reakce uskuteční či nikoliv, závisí na pravděpodobnosti, zda excitovaná molekula podlehne konkrétní reakci [17].

Tabulka 1: Energie vazeb

Vazba	Energie vazby (kJ·mol ⁻¹)	Vlnová délka λ (nm)
O-H	465	257
H-H	436	274
C-H	415	288
N-H	390	307
C-O	360	332
C-C	348	344
C-Cl	339	353
Cl-Cl	243	492
Br-Br	193	620
O-O	146	820

Přímá fotolýza je ovlivněna strukturou odstraňované organické látky (přítomností skupin schopných se štěpit, fenyl, amino a další), na množství absorbované energie, přítomností jiných látek schopných přijímat UV záření a další. Velmi známý je její negativní význam pro degradaci polymerů přispívající k tzv. stárnutí plastů.

Systém UV-C

Tento systém, kdy je použito pouze UV-C záření patří do skupiny přímých metod fotodegradace. Jedná se o základní způsob degradace organických látek v prostředí. Absorbovaná energie dodaná fotonem rozštěpí organické molekuly na radikály, atomy, ionty, které spolu mohou navzájem reagovat.

UV záření lze rozdělit podle vlnových délek a s tím energií, které nesou, na nejčastěji tři skupiny. Jejich vlnové délky shrnuje následující tabulka 2:

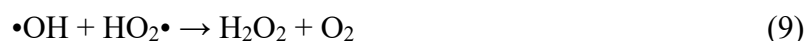
Tabulka 2: Vlnové délky tří základních typů UV záření

	Vlnová délka
UV-A	315 – 400 nm
UV-B	280 – 315 nm
UV-C	menší jak 280 nm

Systém UV-C/H₂O₂

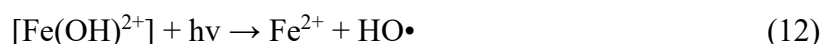
Jedná se o nepřímou metodu fotochemické degradace, kdy se navíc využívá energie UV-C záření na rozklad peroxidu vodíku na hydroxylové radikály. Tyto radikály vykazují vysoký

oxidačně redukční potenciál ($E^0=2,8$ V) a jsou schopny oxidovat organické látky. Hydroxylové radikály reagují s rozpuštěnými organickými kontaminanty v sérii navazujících řetězových reakcí za tvorby méně toxických reakčních intermediátů až na cílové netoxické oxidační produkty CO_2 a H_2O . V případě substituovaných uhlovodíků vznikají ještě příslušné minerální kyseliny nebo soli. Tato degradace je rychlá, neselektivní a probíhá dle těchto rovnic [22]:



Systém UV-C/ H_2O_2 / Fe^{2+}

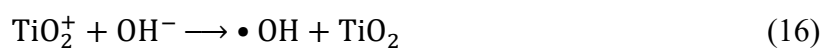
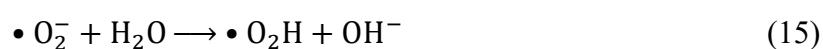
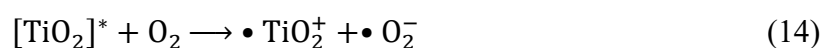
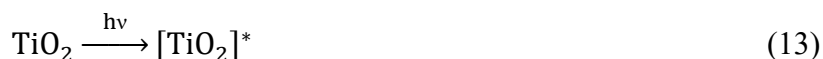
Jedná se foto-Fentonovu reakci, při které se používají ionty železnaté (Fe^{2+}) či železité (Fe^{3+}) v kombinaci s peroxidem vodíku za přítomnosti UV-C záření. Výhodou oproti klasické Fentonově reakci je další způsob regenerace železitých iontů pomocí UV záření zpět na železnaté ionty. Tím dochází ke zvýšené obnově katalyzátoru. Je důležité zachovat správný poměr dávkovaných chemikálií, aby nedocházelo, např. zvýšením množstvím iontů železa či peroxidu vodíku, ke zpomalení či zastavení probíhající degradace. Optimální poměr Fe^{2+} k H_2O_2 je 1:2, 1:9, 1:14 či 1:18. Nejčastěji se foto-Fentonova reakce používá k dekontaminaci odpadních vod. Vznik radikálů, které degradují kontaminanty v odpadních vodách, je dán těmito rovnicemi [22]:



Systém UV-C/fotokatalyzátor

Oproti předchozím systémům se jedná o heterogenní systém. Tento typ fotochemické degradace (fotokatalýzy) má 5 fází. V první fázi dochází k transportu látek k povrchu katalyzátoru pomocí difuze. Následně proběhne adsorpce výchozích látek na povrch

katalyzátoru, kde posléze proběhne povrchová reakce výchozí látky s radikálem. Po dokončení reakce začíná desorpce produktů a v poslední fázi dochází k transportu produktů od povrchu katalyzátoru znovu pomocí difuze. Na příkladu TiO_2 je ukázána excitace a následné reakce s kyslíkem a oxidovaným substrátem (RH). Kromě nejčastěji používaného oxidu titaničitého se ale také používají například i polovodiče oxidu zinečnatého, sulfidu kademnatého, oxidu wolframového, oxidu cíničitého, sulfidu zinečnatého a dalších. Obecné reakční schéma lze popsat následujícími rovnicemi [23]:



1. 6. 2 Výhody fotochemické degradace

Široké spektrum použití: Fotochemická degradace se ukázala jako účinná metoda pro odstraňování různých typů organických látek z vodních roztoků. Tato metoda může být použita k odstraňování pesticidů, herbicidů, léčiv, barviv a jiných látek, což z ní činí široce využívanou technologii v oblasti vodohospodářství a ochrany životního prostředí [24].

Účinnost: Fotochemická degradace se ukázala jako velmi účinná při odstraňování organických látek z vodních roztoků, zejména pro látky, které jsou obtížněji degradovatelné jinými metodami. Díky tomu se fotochemická degradace stává populární metodou při čištění vody a odstraňování polutantů z průmyslových odpadů [24].

Bezpečnost: Fotochemická degradace obecně nevyžaduje použití chemických látek, které by mohly být toxické nebo nebezpečné pro životní prostředí a lidské zdraví. Místo toho se používá světlo jako zdroj energie pro degradaci organických látek. To snižuje riziko pro životní prostředí a lidské zdraví a zároveň zjednodušuje proces zpracování odpadních vod [24].

Snadné použití: Fotochemická degradace je relativně jednoduchý proces, který nevyžaduje složitou technologii ani vysoce kvalifikovaný personál. To znamená, že může být aplikován v různých kontextech a místech. Navíc může být snadno kombinována s jinými technologiemi, jako je například mikrofiltrace, ultrafiltrace nebo reverzní osmóza [24].

Odpadní produkty: Fotochemická degradace může produkovat méně odpadních produktů než jiné metody, jako je například adsorpce na aktivním uhlí. To znamená, že může být méně zátěžová pro životní prostředí. Navíc jsou výsledné produkty fotochemické degradace často méně toxické než produkty jiných technologií a mohou být snáze odstraněny nebo recyklovány [24].

Řízení procesu: Fotochemická degradace může být řízena pomocí různých parametrů, jako je intenzita světla, druh katalyzátoru a další faktory. To znamená, že proces může být optimalizován pro specifické potřeby a výsledky [24].

Jedním z klíčových parametrů ovlivňujících fotochemickou degradaci je intenzita světla. Vyšší intenzita světla znamená rychlejší reakční rychlost a větší produkci reaktivních radikálů. Nicméně, při vysokých intenzitách světla může dojít k přehřátí roztoku. Druh katalyzátoru také ovlivňuje účinnost procesu fotochemické degradace. Existuje řada různých katalyzátorů, jako jsou TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 a další. Každý katalyzátor má své vlastní vlastnosti a může být lepší pro určité druhy organických látek. Například TiO_2 se často používá k degradaci pesticidů a léčiv, zatímco ZnO může být účinnější pro degradaci barviv. Dalšími faktory, které mohou ovlivnit proces fotochemické degradace, jsou pH roztoku, teplota a koncentrace organických látek [24].

V průběhu procesu fotochemické degradace lze také sledovat úroveň odstranění organických látek pomocí různých analytických metod, jako je například HPLC nebo GC-MS. Tato analýza umožňuje optimalizovat proces a získat údaje o jeho účinnosti a výkonnosti. Celkově lze konstatovat, že fotochemická degradace je účinná a relativně jednoduchá metoda odstraňování organických látek z vodného roztoku, která má mnoho výhod a může být optimalizována pro specifické potřeby a výsledky [24].

1. 6. 3 Uplatnění fotochemické degradace na odstranění barviv

Yola a spol. se ve své práci zabývali testováním dvou nových kompozitů nanostříbra (AgNP) a odpadu colemanitové rudy (COW), které se využívaly k fotokatalytickému odstranění barviva Reactive Yellow 86 (RY 86) a Reactive Red 2 (RR 2). Jako zdroj UV záření byla využita lampa (400 W). Bylo zjištěno, že vyšší degradaci barviv napomáhá snížené pH, protože zmíněné katalyzátory mají za těchto podmínek vyšší fotokatalytickou aktivitu. Účinnost odstranění RY86 97,7 % (samostatně), RR2 95,2 % (samostatně) a roztok obou barviv společně měl účinnost odstranění 81,35 % při hodně pH 2 [25].

Výzkumný tým pod vedením Sane zkoumal využití nanočástic CeO_2 k fotokatalytické degradaci Reactive Green 19, Reactive Orange 84, Reactive violet 1 a Reactive Yellow 81. jako zdroj záření bylo využito slunečních paprsků. Veškerá barviva byla degradována z 95 % během 240 minut ozáření. Reactive violet 1 byla dokonce odstraněna z 99,9 % během 180 minut. Bylo zjištěno, že optimální koncentrace CeO_2 byla 1,5 g/l při pH 7 o počáteční koncentraci barviva 10 ppm [26].

Ve studii Giwa a spol., byl zkoumán vliv využití katalyzátoru Degussa P25 (TiO_2) spolu s působením slunečních paprsků na degradaci barviva Reactive Yellow 81 a Reactive Violet 1. Nejvyšší účinnost odstranění byla dosažena 92 % na Reactive Yellow 81 za 20 min při počáteční koncentraci barviva 50 mg/l, za to Reactive Violet 1 za stejných podmínek byla odstraněna pouze z 85 % [27].

Autoři Daneshavara, Salari a Khataee se ve své práci zabývali fotokatalytickou degradací barviva Acid Red 14 s využitím suspenze TiO_2 podpořenou přídatkem peroxidu vodíku a ozářenou UV-C lampou (30 W). Bylo zjištěno, že úplné odstranění barviva po zvolení optimálních provozních parametrů lze dosáhnout po 3,5 hodině působení [28].

Hadjltaief a kolektiv, zkoumali využití fotokatalyzátoru získaného smícháním TiO_2 a jílu z ložisek Jebel Tejera-Esghira v kombinaci s UV zářičem (365 nm) na degradaci vodného roztoku Reactive Blue 19. Bylo zjištěno, že k 100 % degradaci barviva stačilo 45 min [29].

Riera-Torresová a Maria Carmen Gutiérrézová zkoumaly účinek ozařování UV světlem (6 W, 254 nm) roztoky třech reaktivních barviv, které byly podrobeny elektrochemickému nízko-proudovému působení. Jako modelové vzorky reaktivních barviv byly použity Reactive Orange 4, Reactive Black 5 a Procion Navy H-EXL. Jedním z ukazatelů, které zjišťovaly, byla také hodnota CHSK_{Cr} . Bylo zjištěno, že při nižší proudové hustotě (3 mA/cm^2) došlo ke snížení hodnoty CHSK o 15 % a ke kompletnímu odbarvení. Při vyšší proudové hustotě (6 mA/cm^2) došlo po 4 hodinách k odstranění CHSK z 38 % [30].

Studie, kterou se zabýval tým pod vedením Maria da Silva, pojednává o odstraňování barviva Reactive Black 5 (RB5) pomocí technologie UV/ H_2O_2 . Byl připraven fotoreaktor s Hg-lampou o síle 30 W, barvivo bylo použito v koncentraci 25, 50, 100 mg/L a H_2O_2 v koncentraci 2,45 a 24,5 mg/l. Po 60 minutách došlo k odbarvení modelového roztoku 50 mg/l RB5 s využitím 24,5 mg/l peroxidu vodíku [31].

Výzkumný tým Muruganandham a Swaminathan se zabýval fotochemickou oxidací reaktivního barviva Reactive Orange 4 (RO4) s využitím UV/H₂O₂ a porovnával ji s technologií solar/H₂O₂. Zjistili, že obě technologie se mohou použít k degradaci zmíněného barviva. Fotochemická oxidace barviva RO4 procesem UV/H₂O₂ se lépe provádí v provozních podmínkách pH 3 s přidavkem peroxidu vodíku o koncentraci 20 mmol/l. Dále zjistili, že sloučeniny Na₂CO₃ a NaOH silně inhibují fotooxidační procesy [32].

Studie týmu Mansour, Farid a Nosier se zaměřila na odstraňování barviva Eosin Yellow z průmyslových odpadních vod pomocí UV/H₂O₂ a foto-Fentonovou reakcí. V experimentech byly použity různé koncentrace barviva (100, 150 a 200 ppm) a peroxidu vodíku (15, 20, 25, 40, 50 mmol/l), různé hodnoty pH (1-12) a různé proudové hustoty (0,5; 1, 2, 4, 6, 8 a 10 mA/cm²) při použití foto-elektrokatalytického procesu. Výsledky ukázaly, že oba procesy jsou účinné při odstraňování barviva Eosin Yellow. Odbarvení s účinností 99,9 % se docílilo při koncentraci 200 ppm barviva Eosinu Yellow během 60 min s přidavkem 50 mM H₂O₂ při proudové rychlosti kyslíku 5 cm/s. Optimální podmínky foto-Fentonovy reakce jsou 200 ppm počáteční koncentrace barviva Eosin Yellow s pH 3, povrchová rychlost kyslíku 2,5 cm/s, aplikovaná proudová hustota 1 mA/cm² a tři vrstvy grafitové katody – účinnost odbarvení je též 99,9 % [33].

Zajímavou studií se zabývali dva odborníci Çobanoğlu a Değermenci. Ti zkoumali účinnost tří různých pokročilých oxidačních procesů, jmenovitě UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ a UV/HSO₅⁻, pro odstranění reaktivního barviva Reactive Orange 122 v modelových roztocích. Výsledky ukázaly, že všechny tři procesy byly účinné při odstraňování barviva o koncentraci 50 mg/l, teplota 20 °C a pH 5. Přičemž nejvyšší účinnosti odbarvení (99,8 %) dosáhl proces UV/H₂O₂. Účinnost u dvou zbývajících AOP byla 87–88 %. Studie také hodnotila vliv různých parametrů, jako je počáteční koncentrace barviva, pH a dávka oxidantu, na účinnost procesů. Z pohledu optimálních výsledků se pro všechny 3 procesy jeví optimální hodnota pH 5 a 7, 60-90 min působení AOP při počáteční koncentraci barviva 200 mg/L [34].

1. 6. 4 Matematický popis fotochemických procesů

Pro matematický popis rychlosti odbourávání barviv s využitím fotochemických procesů byly použity kinetické rovnice pro izolované reakce prvního řádu.

Kinetické rovnice prvního řádu popisují rychlost chemických reakcí, které jsou závislé na koncentraci jediné výchozí látky. Tyto rovnice jsou matematickými vztahy, které popisují,

jak rychle se daná reakce odehrává v závislosti na množství výchozí látky. Pro reakce prvního řádu platí, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci výchozí látky [22, 35–37].

Obecná kinetická rovnice pro reakci prvního řádu má tvar:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad (18)$$

kde $[A]$ je koncentrace výchozí látky, t je čas, k je rychlostní konstanta reakce a $d[A]/dt$ značí změnu koncentrace v čase. Tato rovnice ukazuje, jak rychle se koncentrace výchozí látky snižuje v čase [22, 35-37].

Integrací rovnice (18) lze získat vztah, který popisuje aktuální koncentraci po určitém čase od začátku reakce:

$$-\frac{1}{[A]} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad (19)$$

$$-\int \frac{1}{[A]} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \int k \cdot [A] \quad (20)$$

$$-\ln[A] = k \cdot t + c \quad (21)$$

Pro $t = 0$ platí, že:

$$c = -\ln[A]_0 \quad (22)$$

$$-\ln[A] = k \cdot t - \ln[A]_0 \quad (23)$$

$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k \cdot t \quad (24)$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k \cdot t} \quad (25)$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (26)$$

kde $[A]_0$ je počáteční koncentrace výchozí látky a t je čas. Tento vztah ukazuje, jak se koncentrace výchozí látky mění v závislosti na čase [22, 35–37].

Pro reakce prvního řádu lze také definovat poločas rozpadu, který udává čas, za který se koncentrace výchozí látky sníží na polovinu počáteční hodnoty. Poločas rozpadu je dán vztahem:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (27)$$

kde \ln je přirozený logaritmus. Tento vztah ukazuje, že poločas rozpadu je nepřímo úměrný rychlostní konstantě reakce [22, 35–37].

K popisu odbourávání barviva byla dále použita tzv. dekolorizace barviva, tj. procentuální úbytek barviva vztažený na původní množství, dle následující rovnice:

$$D(\%) = \left[1 - \left(\frac{c_n}{c_0}\right)\right] \cdot 100 \quad (28)$$

V rovnici (28) výraz c_n značí aktuální koncentraci barviva v roztoku a c_0 je počáteční koncentrace.

1. 7 Membránové separace

Membránová separace je proces, při kterém dochází k dělení zpracovávané směsi na základě průchodu přes semipermeabilní bariéru, membránu. Membránové separace jsou nejčastěji děleny podle hnací síly procesu. Jedná se o:

- tlakový spád přes membránu – tlakové membránové procesy
- koncentrační gradient – difuzní dialýza, pervaporace
- gradient elektrického potenciálu – elektrodialýza
- gradient teploty – membránovou destilaci [38].

Již dle různých typů barviv (nerozpustná disperzní barviva, rozpustná organická barviva, s nábojem, bez náboje) je zřejmé, že bude existovat široké uplatnění různých membránových technologií často i ve spojení s jinými procesy. Navíc volba vhodné membránové technologie je často ovlivněna i přítomností ostatních látek přítomných v odpadní vodě. V následující části se zaměříme na popis technologií používaných k odstraňování barviv z kontaminovaných (odpadních) vod pomocí tlakových membránových procesů.

1. 7. 1 Tlakové membránové procesy

Tlakové membránové procesy využívají ke své činnosti selektivní polopropustné (semipermeabilní) membrány. Jedná se o tenkou vrstvu nebo selektivní polopropustný materiál. Hnací silou pro tyto procesy je tlakový rozdíl přes membránu, proto se tyto procesy souhrnně označují jako tlakové membránové procesy. Zařazují se mezi ně tyto 4 typy separačních technik: Mikrofiltrace (MF), Ultrafiltrace (UF), Nanofiltrace (NF) a Reverzní osmóza (RO). Dále existují různé kombinace těchto metod s dalšími procesy, např. micelární ultrafiltrace, kdy k nástřiku je přidána povrchově aktivní látka v takové koncentraci, aby docházelo ke vzniku micel. Tyto micely sorbují odstraňované nízkomolekulární látky a ultrafiltrační

membrána separuje tyto micely. Obdobně lze využít i MF ve spojení s aktivní uhlím na odstraňování barviv [37–41].

Principem tlakových membránových procesů je přivádění zpracovaného materiálu (nástřík) k membráně, kdy nástřík musí být v kontaktu s její aktivní vrstvou. Membrána umožňuje některým komponentám průchod za tvorby permeátu, zbylé komponenty zadržuje. Tento zadržený proud je označován jako retentát. Permeát i retentát jsou produkty tlakové membránové separace. Pro zajištění účinnosti procesu je důležitá selektivita, na které se podílí řada faktorů. Zde jde zejména o chemické složení membrány, tlak, teplotu, interakce mezi složkami nástříku a povrchem membrány, odlišné velikosti pórů membrány a separovaných částic, rozdílnou difuzi či rozpustnost separovaných složek v aktivní vrstvě membrány a podobně. Tlakový gradient (neboli, rozdíl tlaků nad a pod membránou) způsobí průchod molekul rozpouštědla membránou, kdy větší molekuly či částice jsou jí zadržovány. Jako doplňkové hnací síly mohou být použity i koncentrační gradient či gradient elektrického potenciálu [37-41].

Základní odlišnosti jednotlivých typů tlakových membránových procesů jsou zejména velikost používaných tlakových rozdílů, tj. pracovních podmínek, které jsou důsledkem vlastností použitých membrán (velikostí pórů, pórovitostí membrán) [26, 35–38].

Základním uspořádáním toku je systém tzv. cross-flow (příčný tok). Při tomto uspořádání nástřík proudí vysokou rychlostí podél povrchu membrány a permeát odtéká ve směru kolmém na vstupní proud. Tento způsob provedení intenzifikuje daný membránový proces, jelikož nedochází v takové míře k akumulaci zadržované látky u membrány. Minimalizuje se tak odpor proti toku skrze membránu. Druhým základním způsobem provedení je tzv. *dead-end* (do mrtvého bodu). Jeho provedení je analogické ke klasické filtraci. Během separace dochází k nárůstu odporu až dojde k úplnému zastavení separace (od toho název do mrtvého bodu) [37–41].

1. 7. 2 Typy membrán

Membránová zařízení a procesy spoléhají na semipermeabilní porézní nebo neporézní membrány, které poskytují adekvátní selektivitu pro separované složky, způsobují odpor vůči toku skrze ně a zároveň vykazují dostatečnou mechanickou pevnost a chemickou odolnost. Membrány lze podle struktury rozdělit do tří skupin: homogenní (symetrické), nehomogenní (asymetrické) a kompozitní. Homogenní membrány mají stejnou strukturu v celé své tloušťce (která se může pohybovat od několika desetin milimetru do několika milimetrů, aby byla

zajištěna dostatečná mechanická pevnost) a při jejich výrobě je použit pouze jeden materiál. Jejich nevýhodou je vyšší hydraulický odpor. Asymetrické membrány mají strukturu složenou z velmi tenké aktivní vrstvy (o tloušťce v rozmezí desetin až desítek mikrometrů) spojenou se silnější porézní nosnou vrstvou ze stejného materiálu (o tloušťce v rozmezí desetin až jednotky milimetrů). Úkolem nosné vrstvy je zlepšit mechanické vlastnosti membrány a separační selektivita je ovlivněna vlastnostmi aktivní vrstvy. V případě kompozitních membrán jsou použity různé materiály pro přípravu aktivní a nosné vrstvy a mezi aktivní a nosnou vrstvou jsou často umístěny různé mezivrstvy. Jsou nejnovější z uvedených typů membrán a jejich výroba probíhá v několika fázích. Asymetrické membrány jsou využívány zejména pro UF, NF a RO, kde je aktivní vrstva nanášena na povrch nosiče o tloušťce 0,1–1,0 μm a nosič je silný 50–150 μm . V těchto konfiguracích je hydraulický odpor téměř výhradně soustředěn v aktivní vrstvě. Výběr materiálu membrány je velmi důležitým parametrem, protože vhodný materiál by měl odolat různým chemikáliím a teplotám, být tenký, odolný a levný. Obecně jsou preferovány polymerní materiály, protože jsou levné a snadno vytvářejí porézní strukturu. Kromě toho se používají také kovové a keramické materiály. Mezi novější typy se řadí materiály, kde dochází k začlenění nanomateriálů do struktury, reaktivní materiály a materiály inspirované biologickými strukturami. Použité polymery mohou být jak hydrofilní, tak hydrofobní. [37, 38, 42, 43].

1. 7. 3 Rejekce membrány a intenzita toku permeátu

Základními dvěma parametry popisujícími tlakové membránové procesy jsou rejekce membrány (rejekce, R) a intenzita toku permeátu (J). Zatímco rejekce membrány nám udává zadržovací schopnost membrány, tj. selektivitu procesu, intenzita toku permeátu dává informaci o výkonu dané membrány.

Během procesu dochází k částečnému nebo úplnému zadržení separovaných látek membránou, zatímco molekuly rozpouštědla mohou membránou projít volně. Rejekce je matematicky vyjádřena pomocí této rovnice [38]:

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (29)$$

Kde c_F označuje koncentraci separované složky ve vstupním proudu a c_P koncentraci látky v permeátu. Hodnota R pro ideální semipermeabilní membránu je jedna [37].

Další charakteristikou membrány je intenzita toku permeátu, což znamená množství tekutiny, která projde membránou za jednotku času, vztažena na plochu membrány. Matematicky je popsána vztahem [38]:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV_P}{d\tau} \quad (30)$$

Kde J označuje intenzitu toku permeátu, A separační plochu membrány, V_P objem permeátu a τ čas.

1. 7. 4 Důležité jevy pro tlakové membránové procesy

V případě provozování tlakových membránových procesů se mohou vyskytovat tři základní jevy. Jedná se o osmotický tlak, koncentrační polarizace a zanášení membrány. Vliv jednotlivých jevů je odlišný pro každý typ tlakově membránového procesu. Zatímco vliv osmotického tlaku je nejvíce důležitý pro RO a NF, koncentrační polarizace je zase významnější pro MF a UF. Zanášení membrány závisí zejména na správné volbě membrány a samotném složení separované směsi. Podrobněji jsou všechny jevy popsány v následující části.

1. 7. 4. 1 Osmotický tlak

Osmotický tlak je tlak, který vzniká v systému sestávajícím ze dvou roztoků oddělených od sebe semipermeabilní membránou, která je schopná propouštět pouze čisté rozpouštědlo. Pokud je na jedné straně membrány čisté rozpouštědlo a na druhé straně roztok rozpuštěné nízkomolekulární látky, čisté rozpouštědlo pronikne membránou do roztoku nízkomolekulární látky ve snaze vyrovnat chemické potenciály (zjednodušeně koncentrace) rozpuštěné látky na obou stranách membrány. Tento proces se nazývá osmóza. Průchod čistého rozpouštědla na druhou stranu membrány zvýší hladinu (nebo zvýší hydrostatický tlak) na straně roztoku nízkomolekulární látky. Dokud se neustaví rovnováha mezi hydrostatickým tlakem vodního sloupce v této části a osmotickým tlakem čistého rozpouštědla na druhé straně membrány bude rozpouštědlo procházet do roztoku nízkomolekulární látky. Reverzní osmóza je tedy proces, při které je do systému dodávána práce, aby byl překonán minimálně tento osmotický tlak. Jinými slovy, osmotický tlak je překonán vnějším tlakem. Rozpouštědlo proudí z roztoku s rozpuštěnou látkou a díky vlastnostem membrány, která neumožňuje průchod nízkomolekulárních látek přes membránu, je tato látka zadržována a tudíž koncentrována. Vliv osmotického tlaku se nejčastěji projevuje při separaci iontů u nanofiltrace a reverzní osmózy [37, 38].

Osmotický tlak lze popsat pro zředěné roztoky nízkomolekulárních látek Van 't Hoffovou rovnicí ve tvaru:

$$\Delta\pi = \Delta cRT \quad (31)$$

Kde $\Delta\pi$ je rozdíl osmotických tlaků (Pa) na odlišných stranách membrány, Δc je rozdíl koncentrace (mol/m^3) mezi oddělenými roztoky, R je univerzální plynová konstanta ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$) a T je teplota (K) [37, 38].

V případě vyšších koncentrací je zaváděn kvůli neidealitě osmotický koeficient, což je empirický koeficient upravující hodnotu osmotického tlaku získanou na základě Van 't Hoffovi rovnice. Pro makromolekulární látky je osmotický tlak uváděn ve formě polynomické závislosti [37, 38].

1. 7. 4. 2 Koncentrační polarizace

Koncentrační polarizace je jev, při kterém se zadržovaná složka hromadí na vstupním povrchu membrány za současného vytváření vrstvy, ve které je koncentrace suspendovaných nebo rozpuštěných částic znatelně vyšší než jejich koncentrace v jádru tekutiny. Tato vrstva se nazývá polarizační vrstva. Koncentrace částic na vstupním povrchu membrány může být v některých případech mnohem vyšší než koncentrace v jádru tekutiny [39].

Koncentrační polarizace může ovlivňovat tlakové membránové procesy různými způsoby: v důsledku vyšší hodnoty koncentrace složky zadržené na vstupním povrchu membrány může být hodnota pozorované rejekce (měřitelné) membrány výrazně nižší než skutečná rejekce membrány. To lze pozorovat při membránové separaci roztoků látek s nízkou molární hmotností. Naopak koncentrační polarizace může ale i zvýšit hodnotu rejekce. K tomu dochází při filtraci směsí látek s různou molární hmotností, kdy zcela zadržené složky tvoří na povrchu membrány vrstvu, která zvyšuje zadržování ostatních složek. Koncentrační polarizace obvykle způsobuje pokles intenzity toku permeátu, protože polarizační vrstva klade určitý hydraulický odpor toku permeátu [39].

Skutečnou (vnitřní) rejekci $R_{\text{skutečná}}$, která charakterizuje skutečný výkon membrány, lze vyhodnotit na základě filmového modelu pro koncentrační polarizaci. Za ustáleného stavu lze transport látky u membrány popsat třemi ději. Prvním je konvektivní transport látky k membráně, druhým je konvektivní transport látky od membrány ve formě permeátu a třetím je difuzní transport nahromaděné látky od membrány zpět do hlavního proudu. Na základě

bilanční rovnice a matematických úprav lze odvodit vztah popisující skutečnou rejekci získanou pomocí změřené rejekce, R (viz rovnice 37), pomocí koncentrační polarizace ve tvaru [44]:

$$R_{\text{skutečná}} = 1 - \frac{c_p}{c_M} = \frac{R \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)}{1 - R \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{J}{k}\right)\right]} \quad (32)$$

Kde c_p je koncentrace rozpuštěné látky v permeátu, c_M je koncentrace rozpuštěné látky v nástřikovém roztoku na povrchu membrány. J je označen tok permeátu a k je koeficient přenosu hmoty v polarizační vrstvě [44].

Koeficient přenosu hmoty k lze získat z kriteriální rovnice (Sherwoodova korelace) obecně vyjádřené ve tvaru:

$$Sh = \beta \cdot Re^a \cdot Sc^b \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^c \quad (33)$$

Kde koeficienty β , a , b , c , jsou závislé na experimentálních podmínkách. d_h je vnitřní průměr membrány a L je délka membrány, Sh , Re a Sc jsou Sherwoodovo, Reynoldsovo resp. Schmidtovo kritérium [44].

Pro turbulentní podmínky a tubulární membrány lze použít Sherwoodovu korelaci a zní vyjádřit koeficient přenosu hmoty ve tvaru [44].

$$k = \frac{0,023 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,25} \cdot D_i}{d_h} \quad (34)$$

Kde D_i je difuzní koeficient separované látky při nekonečném zředění (m^2/s).

1.7.4.3 Zanášení membrány

Zanášení membrán je hlavním problémem při separaci pomocí membrán a brání širšímu přijetí membránových technologií. K tomu jevu dochází, např. když se na povrchu membrány vytvoří filtrační koláč, což je běžná vlastnost filtračních metod. To je problematické zejména u dead-end filtrace, kde je výstup retentátu uzavřen. Tento typ filtrace se v technické praxi používá minimálně. Okrajově lze využít při mikrofiltraci (např. vsádkové moduly v čistírnách odpadních vod) a ultrafiltraci. Místo toho se běžně používá filtrace s příčným tokem (cross-flow), kde nástřik proudí tangenciálně podél membrány, kdy zabraňuje tvorbě filtračního koláče. Dlouhodobé používání membrán, kdy dochází k zanášení může mít za následek výrazný pokles jejich výkonu, přičemž průtoky permeátu klesnou až o 95 % ve srovnání s destilovanou vodou. Zanášení membrán je způsobeno různými způsoby, jako je ucpávání pórů částicemi (úplné, nebo částečné) nebo adsorpce filtrovaných složek na membráně. K zanášení může také

přispívat koncentrační polarizace a následně tvorba gelové vrstvy. V případě sloučenin s vysokou molekulovou hmotností, jako jsou polymery, polysacharidy a proteiny, se může po překročení kritické koncentrace vytvořit gelová vrstva, která má za následek sekundární membránovou vrstvu, která významně snižuje průtok permeátu. Znečištění je proto způsobeno několika faktory, z nichž některé jsou reverzibilní (jako je koncentrační polarizace a adsorpce) a některé jsou nevratné (jako je ucpávání pórů a tvorba gelové vrstvy). [38–41, 45].

Jedním z možných způsobů, jak snížit dopad zanášení membrány, které se projevuje výrazným snížením průtoku, je upřednostnění cross-flow filtrace, případně použití různých technických úprav ve filtračních modulech (promotéry turbulence, statické mísiče, vibrační moduly a další). Zvyšování rychlosti nástřiku podél membrány patří také k metodám snižování vlivu koncentrační polarizace a v důsledku toho i minimalizace možnosti zanášení membrány. Tento způsob se řadí mezi tzv. hydrodynamické metody, které mohou zvýšit účinnost filtrace a nevyžadují nutnost přerušování procesu. Mezi další hydrodynamické metody patří vložení mřížky (spacer) zvyšujícím turbulenci v nástřiku, pulzní dávkování nástřiku, indukce sekundárního proudění, rotace membrány nebo různé variace tvaru kanálků a membrán. Tyto způsoby obvykle zvyšují smykové síly nad povrchem membrány, což pak zabraňuje zanášení membrány. Tyto způsoby však mají obvykle vyšší energetické nároky (potřeba výkonnějších čerpadel). Zvýšení teploty nástřiku je také považováno za hydrodynamickou metodu a může být užitečné, když v procesu vzniká odpadní teplo. Zvyšováním teploty klesá viskozita nástřiku a tím se zvyšuje koeficient přenosu hmoty. Tento postup však vždy vyžaduje zohlednění tepelné stability membrány a v neposlední řadě získaných produktů (např. farmaceutik) [38, 46, 47].

Vliv zanášení může být také ovlivněn předúpravou nástřiku (např. ovlivněním interakce mezi membránou a separovanými částicemi). Předúprava nástřiku obvykle zahrnuje úpravu pH nástřiku, zvětšení velikosti separovaných látek, což usnadňuje jejich separaci a je méně pravděpodobné, že proniknou do pórů membrány. Látky používané k tomuto účelu se nazývají koagulanty a flokulanty. Předúprava nástřiku také zahrnuje přidání specifického technologického postupu před vlastní membránovou filtrací, obvykle sedimentaci, adsorpci na aktivním uhlím nebo pískovou filtraci. Před nanofiltrací je velmi často předřazena mikrofiltrace, či ultrafiltrace [38, 46, 47].

Vliv zanášení (VZ) lze nejjednodušším způsobem popsat poměrem intenzity průtoku permeátu použité membrány po čištění (J) a pro novou membránu (J_0) při měřeních s demineralizovanou vodou v nástřiku, což je matematicky zapsané ve tvaru:

$$VZ = J/J_0 \quad (35)$$

Vliv zanášení je roven jedné, kdy není přítomno zanášení membrány, nebo jsme schopni toto zanášení odstranit čištěním.

1. 8 Nanofiltrace

Nanofiltrace (NF) je nejmladší tlakový membránový proces, který se řadí mezi ultrafiltraci (UF) a reverzní osmózu (RO). Prvotně byla uvedena v práci [48] v roce 1988, jako rozšíření stávajících technologií. Na rozdíl od RO, která zachycuje jak jedno – tak i vícemocné soli, NF obvykle zachytává pouze vícemocné soli a propouští jednomocné ionty přes membránu. Výhodou oproti RO je nižší energetická náročnost. Póry v membráně mají velikost přibližně 1 nm (méně než 2 nm) a aplikované tlakové rozdíly se pohybují mezi 10 až 40 bary. Retence látek závisí nejen na velikosti pórů, ale také na náboji membrány, pH prostředí, hydrofobitě separované látky a dalších [38, 49–55].

1. 8. 1 Nanofiltrační membrány

Nanofiltrační (NF) membrány jsou složité struktury sestávající se z více vrstev, které slouží různým účelům, jako je vyšší mechanická pevnost, lepší separační účinnost a zlepšený tok permeátu. Nanofiltrační membrány spolu s membránami pro reverzní osmózu (RO) lze považovat za hranici mezi porézními (reprezentovanými membránami pro mikrofiltraci a ultrafiltraci) a neporézními membránami (reprezentovanými membránami pro pervaporaci a separaci plynů). Tyto membrány vyžadují vysoký tlak kvůli jejich vysokému hydrodynamickému odporu. NF a RO membrány mohou být vyrobeny ze dvou typů membrán, a to asymetrické nebo kompozitní. Na rozdíl od RO membrán se u NF membrán předpokládá porézní selektivní vrstva s velikostí pórů kolem 1 nm. Většina komerčních NF membrán spadá do kategorie kompozitních membrán vyrobených ze syntetických polymerů. Komerčně dostupné nanofiltrační membrány jsou vyrobené z polyamidu, případně z esterů celulózy. Náboj polyamidové aktivní vrstvy membrány může vzniknout jednak disociací funkčních skupin na povrchu membrány anebo adsorpcí nabitých rozpuštěných látek z roztoku. Membrány obvykle nesou při neutrálním pH roztoku negativní náboj, který může hrát důležitou roli při separaci. Mezi další typy NF membrán patří keramické membrány, které se již v některých odvětvích používají, a membrány na bázi nanomateriálů, které svými parametry a možnostmi do určitého stupně tyto parametry nastaví, zaujaly vědce a je na ně zaměřen výzkum v posledních letech. I přes výrazný rozvoj v aplikaci NF v různých odvětvích stále existují

nedostatky, které je třeba řešit. Mezi klíčové oblasti vyžadující zlepšení patří snížení zanášení membrány nečistotami, zvýšení účinnosti separace a výkonu, zlepšení životnosti membrány a chemické odolnosti [38, 51–56].

1. 8. 2 Využití nanofiltrace

Nanofiltrace (NF) byla poprvé použita v průmyslovém sektoru pro odsolování barviv a optických zjasňovačů [38]. Nyní je však široce používána v různých oblastech a pokračující výzkum naznačuje, že aplikace se budou v budoucnu dále rozšiřovat. V posledních letech se rostoucí nedostatek a zhoršující se kvalita vody staly významnými problémy v mnoha oblastech světa. To vedlo k rostoucímu zájmu o membránové procesy, zejména NF, pro čištění odpadních vod, výrobu pitné a technologické vody. Rostoucí poptávka po vysoce kvalitní vodě, tlak na opětovné použití odpadních vod, zejména s ohledem na zavádění cirkulární ekonomiky, spolehlivost a integrita membrán, nižší náklady na membrány a přísnější standardy v průmyslových odvětvích přispěly k rostoucímu zájmu o NF. Uplatnění nalézá zejména tam, kde tradiční metody nejsou účinné při odstraňování těchto kontaminantů na odpovídající úrovni, na rozdíl od membránových technologií, které mohou snížit jejich koncentrace na velmi nízké úrovni. V Evropě navíc roste trend výroby pitné vody z povrchových vod pomocí membránových procesů, které mají výhodu, že nevyžadují přidávání chemikálií. Nanofiltrace je v současnosti nejvíce testována na potenciální odstraňování mikro polutantů jako jsou např. různá léčiva, pesticidy a těžké kovy. Je také snaha nahradit RO pro odsolování mořské vody pomocí NF, protože nejenže je NF obecně energeticky méně náročná, ale dokáže částečně demineralizovat slanou vodu bez nutnosti zpětné mineralizace, která je u RO nutná. Diskutuje se však o tom, zda dvoustupňový NF proces (používá dva průchody NF membránou, kdy permeát z první NF slouží jako nástřík na druhou nanofiltrační membránu) může odsolovat mořskou vodu za nižší náklady než RO. Pokud jde o úpravu a čištění odpadních vod pro závěrečné vypouštění do recipientu, nebo opětovné použití, vyvstávají jiné problémy než u pitné vody. V minulosti se čištění odpadních vod zaměřovalo na odstraňování pevných částic, organických látek a mikroorganismů. Předpisy však nyní přesahují tyto typy kontaminantů a v budoucnu lze předpokládat, že limity pro kontaminanty budou zpřísněny a rozšířeny o další sloučeniny (léčiva apod.). NF lze použít obecně např. k odstranění organických barviv, povrchově aktivních látek, solí těžkých kovů, toxických organických sloučenin a dalších kontaminantů z odpadních vod, čímž se otevírají možnosti v chemickém průmyslu, hydrometalurgii, povrchových úpravách kovů a dalších oborech. Mezi další aplikace NF patří zpracování vody kontaminované chromem v galvanizačním a kožedělném průmyslu. V případě

čištění odpadních vod z koželužen se chrom zahušťuje a dále využívá pro regenerační barvicí lázně, přičemž permeát lze využít k přípravě nových barvicích lázní nebo předat do čistíren odpadních vod. NF lze také použít k odstranění kyselin nebo kovových iontů ze zředěných roztoků, což umožňuje jejich izolaci a koncentraci. V předložené práci jsme se zaměřili na uplatnění NF v textilním průmyslu k regeneraci soli z barvicích lázní a čištění odpadních vod z následného praní obarvených textilií [38, 46, 57, 58].

1.8.3 Uplatnění nanofiltrace na odstranění barviv

Lin J. a kol. se zabývali separací barviv Direct Red 80, Direct Red 23 a Congo Red a jejich dělením od soli pomocí dvou komerčně dostupných membrán Sepro NF 6 a Sepro NF 2A od výrobce Ultura, USA. Obě membrány dosáhly rejekce obou přímých barviv nad 99,6 % dokonce i při koncentraci soli 40 g/l. Současné rejekce NaCl byla nižší než 33,3 % a rozdíl rejekcí umožnil oddělování obou látek z jejich směsi [59].

Tavanger a kol. zkoumali spojení elektrokoagulace a nanofiltrace. K nanofiltračním experimentům využívaly komerčně dostupnou vysoce propustnou membránu z polyetersulfonu NP010 od výrobce Microdyn–Nadir, Německo. Separace prováděli na reálné odpadní vodě obsahující různé druhy barviv o molekulových hmotnostech od 300 do 1200 g/mol. Odpadní voda měla pH přibližně 7 a chemická spotřeba kyslíku této odpadní vody byla 2690 mg/l. Zavedení elektrokoagulace před nanofiltrací snížilo zejména nevratné zanášení membrány. Použitá membrána byla schopna snížit o 74 % chemickou spotřebu kyslíku, při rejekci solí většinou pod 1 % a opět bylo navrženo použití membrány (navrženého procesu) pro oddělení solí a barviv navzájem [60].

V práci Cinperi a kol. zkoumali spojení membránového bioreaktoru, případně i UV záření s komerčně dostupnou nanofiltrační a reverzně osmotickou membránou. Pro nanofiltrační experimenty zvolili membránu NF 270 a pro reverzní osmózu membránu BW 30 obě od výrobce Dow Filmtec, USA. Pomocí spojení bioreaktoru a nanofiltrace byli schopni snížit ve směsné odpadní vodě (ze zpracování vlny, včetně jejího barvení) o 96,2 % chemickou spotřebu kyslíku při tlakovém rozdílu 5 bar pro nanofiltrační krok. V případě použití tlakového rozdílu 7 bar snížili spotřebu kyslíku v permeátu oproti vstupující odpadní vodě o 97,7 %. Při použití reverzně osmotické membrány používaly tlakové rozdíly 8 a 12 bar a při obou byla chemická spotřeba kyslíku v permeátu pod mezí detekce. Navíc autoři uvádějí, že opětovné použití vyčištěné odpadní vody zejména ve spojení bioreaktor, UV záření a NF, či RO nijak negativně neovlivní kvalitu produktu [61].

Lin K. a kol. se ve své práci zaměřili na spojení membránového bioreaktoru a nanofiltrace. Pro nanofiltrační část zvolily membránu NF 90 od výrobce Dow Filmtec, USA. Oproti práci Cimperi a kol. je zde retentát z nanofiltrace zpětně veden do bioreaktoru kvůli zvýšení výtěžku celé technologie. Autoři zkoumali proces včetně ekonomické návratnosti pro různé stupně výtěžku, 40 % (bez vracení koncentráту do bioreaktoru), 80 % a 90 %. Návratnost autoři uvádějí do 3,11 roku. Snížení celkového obsahu organického uhlíku se pohybovalo v rozmezí 96 až 99 % dle zvoleného výtěžku a při tlakovém rozdílu v rozmezí 6,4 až 8,1 bar [62].

Ağtaş, a kol. testovali komerčně dostupné membrány TM 610 (Toray, Japan), NF 270 (Dow Filmtec, USA) a Desal 5L (SUEZ-Osmonics, USA) pro separaci dvou barviv, a to Setazol Red (molekulová hmotnost) 1463 g/mol a Reactive Orange (molekulová hmotnost 617,54 g/mol). Koncentrace barviva v nástríku byla 100 mg/l a použité tlakové rozdíly byly 6, 9, 12 a 15 bar. Rejekce obou barviv byla vyšší než 92 % při všech testovaných tlakových rozdílech a rostla s rostoucím použitým tlakovým rozdílem [63].

V současnosti je snaha připravit, co nejpropustnější membránu pro sůl a zároveň schopnou ještě dostatečně zadržet barvivo. Taková membrána by byla vhodná na oddělení barviva od elektrolytu běžně přidávanému do barvicích lázní. Prozatím jsou ale tyto membrány ve fázi materiálového výzkumu a nejsou v současnosti komerčně dostupné. Pro ilustraci jsou uvedeny některé zdroje, které pro přípravu takových membrán využívají konvenčně používanou metodu přípravy membrán, a to mezifázovou polymeraci. U těchto nově připravených materiálů je velké riziko, že i při relativně vyšší rejekci barviva (např. okolo 95 %) část barviva pronikne do pórů a bude tak membránu nevratně zanášet a tím měnit její parametry (intenzitu toku permeátu a samotnou rejekci soli) [64].

Cao a kol. se zabývali využitím připravených nanofiltračních membrán (M-PIP a M-PEI) pro účinné odstraňování meziproductů reaktivních barviv v odpadních vodách, a to zejména barviva Reactive Black 5. Jako podkladová membrána byla využita membrána PES (polyetersulfonové) s velikostí pórů 20 nm a intenzitou toku permeátu 420 l/h.m². Mezifázovou polymerací polyeterimidu, nebo piperazinu s trimesoyl chloridem byly připraveny membrány s pozitivně nabitou aktivní vrstvou M-PEI resp. negativně nabitou vrstvou M-PIP. Bylo zjištěno, že oba typy membrán vykazují vysokou rejekci (>95 %) a tok čisté vody pro membrány klesl na hodnotu 30,6 l/h.m² (M-PEI) a 36,6 l/h.m² (M-PIP) [65].

Kolektiv pod vedením profesora Liu Y. zkoumal možnost odstranění barviv Reactive Black 5 (RB5) a Reactive Orange 16 (RO16) s využitím nanofiltrační kompozitní membrány vyrobené

mezifázovou polymerací piperazinu obohaceném o hierarchický o-hydroxyazo porézní organický polymer (o-POPs) s trimesoylchloridem. Připravená membrána vykazovala vysokou permeabilitu vody 29,6 l/h.m²bar a zároveň vysokou rejekci testovaných barviv (pro RB5 94,9 % a pro RO16 > 98,2 %) [66].

Ormanci-Acara a kol. v rámci výzkumu zkoumali možnost využití tenkovrstvé kompozitní nanofiltrační membrány, která byla vyrobena z disulfonového diaminového monomeru přidanému k piperazinu a trimesoyl chloridu k odstranění barviv Setazol Red a Reactive Orange 16 o koncentraci 100 ppm. Provozní tlaky byly 6, 9, 12 a 15 barů a pH roztoku 8. Bylo zjištěno, že připravená nanofiltrační membrána vykazovala vysokou rejekci > 98,5 % při všech provozních tlacích u obou zmíněných barviv [67].

Další studií zaměřenou na nanofiltraci a odstranění barviv je studie, kterou se zabýval tým pod vedením Liu M. Zde využili polyamidovou tenkovrstvou kompozitní membránu (TFC), kterou modifikovali diethanolaminem (intenzita toku čisté vody 85 l/m².h. Tato membrána sloužila k odstraňování 4 modelových barviv, a to: Congo red, Methy blue, Sunset Yellow, Neutral red. Do nádrže bylo přidáno 50 mg/l roztoku modelového barviva. Účinnost odstranění jednotlivých barviv byla > 99 % pro Congo red a Methy Blue, pro Sunset Yellow > 97 % a pro Neutral red pouze 81,2 %. Autoři testovali fyzikální čištění nově připravené membrány po experimentu s barvivem a zjistili více jak 90 % návrat původní hodnoty intenzity toku permeátu. Ve všech parametrech jimi připravená membrána vykazoval lepší vlastnosti (rejekci, menší vliv zanášení a snadnější čištění) než tradiční tenkovrstvá nanofiltrační membrána [68].

1. 8. 4 Matematický popis nanofiltrace

Za účelem odhadu chování daného procesu je výhodné proložit získaná data vhodným matematickým modelem. Data obdržená na základě tohoto popisu nám umožní lépe pochopit daný proces.

1. 8. 4. 1 Model Spiegler–Kedemové

Jedná se o model založený na nerovnovážné termodynamice a jedná se o dvou parametrický model. Tento typ modelů bere membránu jako černou skříňku a neuvažuje žádný specifický způsob separace. Obecně nám neumožní získat informace o membráně. Jedná se o lineární kombinaci toku rozpouštědla a soli. Tento model popisuje rejekci pouze dvěma fenomenologickými koeficienty (σ je koeficient reflexe a ω je permeabilita rozpuštěné látky) a matematicky je vyjádřen následovně [44]:

$$R_{\text{model}} = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma \cdot F} \quad (36)$$

$$F = \exp\left(\frac{\sigma-1}{\omega} \cdot J\right) \quad (37)$$

Model je validován nelineárním parametrem χ^2 popisující rozdíly mezi experimentálním (skutečnou rejekcí získanou s použitím např. filmového modelu) a modelovou rejekcí. Parametr χ^2 je vyhodnocen pomocí následující rovnice [44]:

$$\chi^2 = \sum \frac{(R_{\text{skutečná}} - R_{\text{model}})^2}{R_{\text{model}}} \quad (38)$$

V předcházející části bylo napsáno, že pomocí modelu Spiegler–Kedemové (S–K) nejsme schopni získat informace o membráně. Tento typ modelu totiž nepředpokládá separační mechanismus. Nakao a Kimura [69] navrhli model, který z parametrů získaných pomocí S–K modelu umožní vypočítat velikost pórů a poměr mezi tloušťkou membrány a porozitou membrány. Podmínkou použití tohoto modelu je použití látek, které jsou bez náboje, kdy lze předpokládat pouze sterický mechanismus separace. Reflexní parametr σ (parametr S–K modelu) je ovlivněn pouze poměrem poloměru separované látky a poloměrem pórů, λ (-), dle rovnice:

$$\sigma = 1 - \left(1 + \frac{16}{9}\lambda^2\right)(1 - \lambda)^2[2 - (1 - \lambda)^2] \quad (39)$$

Permeabilita látky, ω , je ovlivněna navíc poměrem mezi tloušťkou membrány a porozitou $\Delta x/A_k$ (m) ve tvaru:

$$\omega = (1 - \lambda)^2 D_i \left(\frac{A_k}{\Delta x}\right) \quad (40)$$

Kde D_i ve vztahu značí difuzivitu separované látky při nekonečném zředění (m^2/s).

1. 8. 4. 1 Model sériově řazených odporů

Intenzitu toku permeátu lze popsat na základě modelu sériově řazených odporů. Tento typ modelu je navržen k popisu intenzity toku permeátu. Pomocí tohoto modelu lze odhadnout příspěvky jednotlivých dějů na snížení aktuální hodnoty intenzity toku permeátu, a tak zejména pro popis zanášení membrány. Obecně lze intenzitu toku permeátu popsat pomocí tohoto modelu vztahem (49):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_{\text{celk}}} \quad (41)$$

Kde ΔP značí aplikovaný tlakový rozdíl (Pa), μ dynamickou viskozitu roztoku procházejícím membránou ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) a R_{celk} (m^{-1}) je celkový odpor procesu. Celkový odpor procesu lze rozdělit na jednotlivé dílčí odpory. Jedná se zejména o odpor membrány, R_{MEM} , odpor koncentračně polarizační vrstvy (lze jsi pod tím představit i odpor odstranitelný oplachem vodou, tj. fyzikálním postupem), R_{CP} , odpor odstranitelný čištěním (nejčastěji různými typy

chemického čištění), R_{REV} , a poslední druh bude neodstranitelný odpor, R_{IREV} . Výsledný vztah lze zapsat ve formě (50):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_{MEM} + R_{CP} + R_{REV} + R_{IREV})} \quad (42)$$

Jednotlivé odpory jsou zjišťovány po sobě jdoucími experimenty. Nejprve je určen experimentem s demineralizovanou vodou odpor nové membrány, během samotného experimentu je určen celkový odpor. Následně pomocí proplachu vodou a následným měřením intenzity toku permeátu při experimentu s demineralizovanou vodou je určen odpor koncentračně polarizační vrstvy (obecně odpor odstranitelný fyzikálním čištěním). Pokud nedojde k návratu hodnot intenzity toku permeátu na původní hodnoty nové membrány (nebo alespoň na akceptovatelnou mez) je provedeno chemické čištění. Na základě dalšího měření intenzity toku permeátu pro experiment s demineralizovanou vodou případně dojde k určení reverzibilnímu a ireverzibilnímu odporu.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci diplomové práce byla zkoumána účinnost odstranění barviva RB 49 pomocí fotochemické oxidace a nanofiltrace. V případě fotochemické degradace byl zkoumán vliv jednotlivých systémů na rychlost samotné degradace barviva včetně vlivu pH modelového roztoku. Při použití nanofiltrace byly sledovány vlivy provozních parametrů pro zvolené membrány na výkonové charakteristiky nanofiltrace.

2.1 Zařízení

2.1.1 Fotochemická oxidace

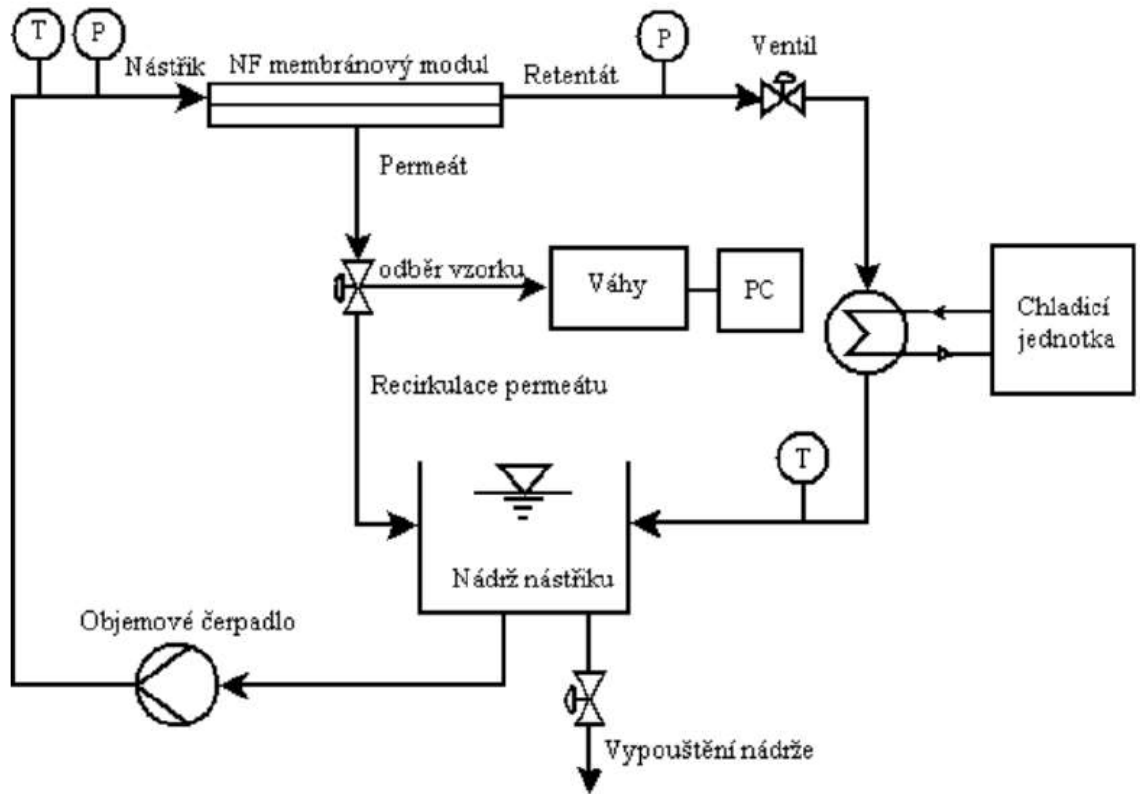
Zařízení pro fotochemickou degradaci (obrázek 6) se skládalo ze zásobní láhve, ze které byl pomocí čerpadla (průtok 0,33 l/min) čerpán modelový roztok odpadní vody barviva na nízkotlakou rtuťovou výbojku o výkonu 13 W, která byla zapouzdřena v nerezovém plášti. Chlazení výbojky bylo zajištěno protékající modelovou odpadní vodou. Ze zásobní láhve byl odebírán vzorek peristaltickým čerpadlem (průtok 5 ml/min) přes průtočnou kyvetu, která byla umístěna ve spektrofotometrickém přístroji UV/VIS Libra S22 od firmy Biochrom, který ve zvolených časových intervalech (10 min) zapisoval aktuální hodnotu absorbance barviva během experimentu. Z důvodu homogenizace zpracovávaného roztoku modelové odpadní vody bylo v nádrži umístěno magnetické míchadlo a celá nádoba byla umístěna na elektromagnetickém míchadle (Heidolph Hei-Standard) [22].



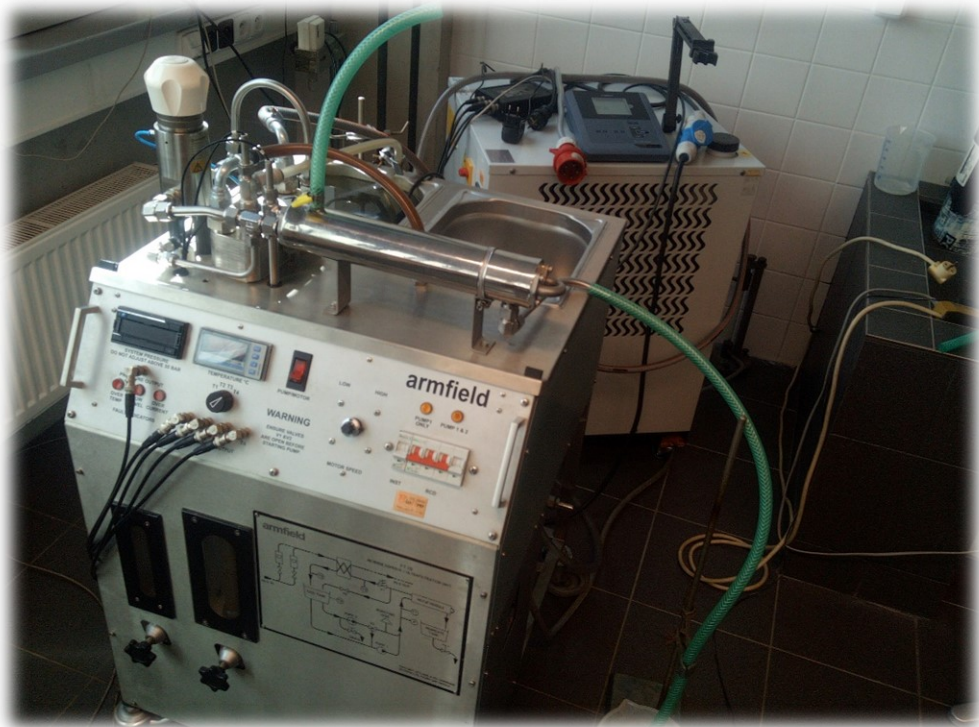
Obrázek 6: Aparatura pro fotochemickou oxidaci

2. 1. 2 Nanofiltrace

Pro nanofiltrační část byl použit přístroj FT18-RO/UF od společnosti Armfield, Velká Británie. Zařízení bylo složeno z nerezové zásobní nádrže o objemu přibližně 12 L, z které byl roztok (nástřík) veden přes dvě pístová čerpadla do membránového modulu Micro 240 od výrobce PCI membranes, Velká Británie. Membránový modul obsahoval 2 tubulární membrány, které byly zapojené v sérii. Celková plocha membrán byla 240 cm². Retentát po průchodu modulem procházel regulátorem zpětného tlaku, který sloužil k regulaci nastaveného aplikovaného tlakového rozdílu během experimentu. Před návratem retentátu do zásobní nádrže byl ještě veden skrz deskový výměník. K regulaci teploty chladicí kapaliny (vody) bylo použito chladicí zařízení Tae Evo od firmy MTA S.p.A., Itálie. Teplota nástříku byla udržována v rozmezí 25±0,5°C. Permeát byl odváděn z membránového modulu do zadržovací nádoby (kádinky), která byla postavena na váhách připojených k počítači. Software Micro (program naprogramovaný doc. Ing. Petrem Dolečkem, CSc.) zajišťoval přepočítání hmotnosti získaného permeátu, po zadání důležitých parametrů (hustota permeátu, plocha membrány a interval sběru dat z vah), na intenzitu toku permeátu. Schéma aparatury je k vidění na obrázku 7 a 8. Aparatura byla vybavena tlakoměrem a teplota nástříku byla regulována na hodnotu zjištěnou pomocí stolního konduktometru (inoLab cond 7110, WTW, Německo) s konduktometrickou celou umístěnou v nádrži s nástříkem. Konduktometr byl primárně použit pro měření vodivosti nástříku za účelem regulace odparu z nástříku přes noc. Vodivost permeátu byla měřena pomocí přenosného konduktometru (pH/cond 340i, WTW, Německo). Oba konduktometry byly vybaveny stejným typem konduktometrické cely, Tetracon 325 (WTW, Německo).



Obrázek 7: Schéma aparatury pro nanofiltraci



Obrázek 8: Aparatura pro nanofiltraci

2. 2 Chemikálie

Pro přípravu roztoků byly použity následující chemikálie, které jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií

Název	Molekulový vzorec	Molekulová hmotnost (g/mol)	čistota
Reactive Blue 49	$C_{32}H_{23}ClN_7O_{11}S_3 \cdot 3 Na$	882,18	72,36 %
kyselina sírová	H_2SO_4	98,08	96 %
hydroxid sodný	$NaOH$	40,00	p.a.
peroxid vodíku	H_2O_2	34,02	30 %
síran železnatý	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,05	p.a.
chlorid sodný	$NaCl$	58,44	p.a.
glycerol	$C_3H_8O_3$	92,09	p.a.

2. 3 Membrány

Pro experiment byly vybrány membrány od společnosti PCI Membranes, jmenovitě se jednalo o NF membrány AFC 30 a AFC 40. Následující tabulka 4 ukazuje specifikace dostupné od výrobce.

Tabulka 4: Popis membrán

Název	Materiál	pH	Maximální tlak	Maximální teplota	Rejekce $CaCl_2$	Plocha
AFC 30	Polyamidová vrstva na polyetersulfonovém nosiči	1,5- 9,5	60 bar	60 °C	75 %	240 cm ²
AFC 40	Polyamidová vrstva na polyetersulfonovém nosiči	1,5- 9,5	60 bar	60 °C	60 %	240 cm ²

2. 4 Postup měření fotochemické oxidace

2. 4. 1 Systém UV-C

Do zásobní láhve bylo připraveno 5 l barviva o koncentraci 45 mg/l (navážka 0,3109 g barviva). Poté bylo upraveno pH na požadovanou hodnotu za pomoci přídatku 1 M kyseliny sírové nebo 1 M hydroxidu sodného. Experiment byl proveden při pH 3, 5, 7, 9 a 11. Roztok byl za pomoci zapnutého čerpadla spolu s magnetickým míchadlem promíchán. Po řádné homogenizace roztoku byla na softwaru pro ovládání spektrofotometrického přístroje nastavena vstupní data: vlnová délka 587 nm, interval mezi měřeními 10 minut, počet měření 24. Za předpokladu, kdy na konci měření nedošlo k ustálení rovnováhy bylo měření zapnuto znovu se stejným nastavením. Po změření aktuální absorbance v roztoku byla zapnuta UV-C lampa a začal průběh samotného experimentu. Během jednoho experimentu (případně jedné části) byly odebírány vzorky po dobu 2 h. Experiment byl ukončen po ustálení absorbance v roztoku.

2. 4. 2 Systém UV-C/H₂O₂

Průběh experimentu byl obdobný jako v případě systému UV-C. Na začátku bylo do zásobní láhve připraveno 5 l roztoku nyní o koncentraci barviva 90 mg/l (navážka 0,6219 g barviva). Po upravení pH na požadovanou hodnotu (rozmezí 3–11) a změření aktuální koncentrace bylo do roztoku přidáno 4,5 ml 30 % H₂O₂. Během experimentu byly odebírány vzorky po 1 h. Pro zamezení dalšího rozkladu za pomoci H₂O₂ byl ke každému vzorku přidám burel (MnO₂). Experiment byl opět ukončen po ustálení absorbance v roztoku (nastavení spektrometrického přístroje bylo stejné, jako u předešlého systému).

2. 4. 3 Foto-Fentonova reakce

Do zásobní láhve byl připraven roztok o koncentraci barviva 90 mg/l. Experiment byl prováděn obdobně jako předchozí. Rozdíl byl v použití užšího rozmezí pH, kdy bylo měřeno pouze při hodnotách pH 3, 5 a 7. Další rozdíl spočíval v přídatku 8,5 ml 0,5 M FeSO₄ k přídatku 4,5 ml H₂O₂. Během experimentu byly odebírány vzorky po 0,5 h pro zamezení dalšího rozkladu za pomoci H₂O₂ byl ke každému vzorku přidám burel (MnO₂). Experiment byl ukončen za stejných podmínek jako předešlý typ experimentů. Z důvodu přítomnosti sraženin železnatých iontu ve vzorcích byli odebrané vzorky nechány do druhého dne sedimentovat a absorbance změřena navíc ve vzorcích po usazení sraženiny.

2. 5 Postup měření nanofiltrace

2. 5. 1 Intenzita toku demineralizované vody

Před začátkem samotného měření intenzity toku permeátu bylo potřeba provést kompaktnění membrány, která spočívala v proplachování membrány při nastaveném tlakovém rozdílu 31 barů po dobu 2 hodin. Tato operace má zamezit změnám struktury membrány během samotných experimentů.

Před měřením separace barviva pomocí nanofiltrace bylo potřeba provést experimenty, které slouží pro charakterizaci membrány. Mezi tyto experimenty se řadí měření intenzity toku permeátu na demineralizovanou vodu.

Měření intenzity toku permeátu bylo prováděno postupným nastavováním tlakového rozdílu po 5 barech v rozmezí 5–30 barů. Po každém nastavení příslušného tlakového rozdílu se čekalo do ustálené hodnoty intenzity toku permeátu.

2. 5. 2 Experiment s glycerolem v nástřiku

Mezi další experiment charakterizující membrány patří měření s nepolární látkou, v tomto případě byl použit glycerol.

Měření bylo obdobné jako v případě měření intenzity toku demineralizované vody. Tlak byl opět nastavován po 5 barech v rozmezí 5–30 barů. Během experimentu se ovšem muselo každých 200 g permeátu vracet zpět do nástřiku. Měření při daném tlakovém rozdílu byla prováděna do ustálení. Doba potřebná na ustálení po změně tlaku byla určena na základě předchozích zkušeností. Po zapnutí aparatury a nastavení tlakového rozdílu 5 baru se čekalo hodinu do ustálení rovnováhy a při další změnách tlakového rozdílu se čekalo 30 minut anebo do doby, než při daném tlakovém rozdílu proběhla čtvrtá výměna permeátu. Při ustálení byl při každém tlakovém rozdílu odebrán vzorek permeátu do centrifugační zkumavky. Vzorky nástřiku byly odebrány před a po celém experimentu. Vzorky byly analyzovány pomocí stanovení celkového uhlíku (TOC).

2. 5. 3 Měření experimentu s barvivem

Den před samotným experimentem proběhla příprava nástřiku (10 l) o požadované koncentraci barviva. Aparatura byla proplachována připraveným nástřikem přibližně hodinu při tlakovém rozdílu 5 bar. Toto proplachování a smáčení membrány v nástřiku uvnitř aparatury do druhého dne umožnilo případnou adsorpci barviva na povrchu membrány a tím nedocházelo k ovlivnění výsledků samotného experimentu touto sorpcí.

Případný odpar vody během noci při jednotlivých experimentech byl kompenzován přidávkou demineralizované vody do nádrže s nástřikem, aby došlo k úpravě vodivosti na požadované hodnoty, změřené po krátké době (přibližně 5 min) od zapnutí čerpadla po přípravě nového nástřiku.

Během experimentů byla průběžně měřena vodivost nástřiku a teplota pomocí stolního konduktometru. Koncentrace barviva v nástřiku byla zjištěna spektrofotometricky ve vzorcích nástřiku odebraného na začátku experimentu a po jeho konci. K měření byl využit stejný spektrofotometr jako u testování fotochemické degradace (UV/VIS Libra S22). Byl testován vliv stejných hodnot tlakového rozdílu jako v předcházejících experimentech, tj. 5 až 30 bar.

Při každém tlakovém rozdílu se čekalo do ustálení intenzity toku permeátu společně se získáním alespoň dvou stejných hodnot vodivostí permeátu, které byly měřeny při dosažení 200 g permeátu. Po dosažení těchto 200 g byl permeát vrácen zpět do nástřiku. Vracením 200 g permeátu byla zajištěna konstantní koncentrace složek v nástřiku. Zvýšení koncentrace složek v nástřiku je při úbytku 200 g permeátu (při objemu nástřiku 10 l) zanedbatelné. Po ustálení bylo z posledního vzorku permeátu (tj. za ustáleného stavu) při daném tlakovém rozdílu odebráno 15 ml vzorku do centrifugační zkumavky. Po změření absorbance byl permeát vrácen do nádrže s nástřikem.

Po proměření všech tlakových rozdílů byl připraven nástřik pro experiment na následující den. Toho bylo docíleno přidávkou požadovaného množství barviva. Tento postup byl aplikován pro získání nástřiku obsahujícího 0,1 g/l, 0,5 g/l a 1 g/l barviva.

2. 5. 4 Vliv objemového průtoku nástřiku

Pro nejvyšší koncentraci 1 g/l barviva byl pro membránu AFC 40 posuzován i vliv objemového průtoku nástřiku. Tento experiment nám dovolí posoudit vliv koncentrační polarizace na nanofiltraci. Provedení experimentu bylo obdobné jako při předcházejícím měření. Rozdíly byly v tom, že bylo měřeno pouze při tlakových rozdílech 10 a 20 bar a nastavovala se frekvence motoru pohánějícím obě čerpadla. Tím došlo ke změně čerpaného množství, tj. průtoku nástřiku. Měřeno bylo prováděno při průtoku 15, 10 a 5 l/min. Hodnota průtoku nástřiku 15 l/min byla používána standardně při všech ostatních experimentech.

2. 5. 5 Vliv přidavku NaCl

Pro nejvyšší koncentraci 1 g/l barviva byl pro membránu AFC 40 dále posuzován i vliv koncentrace soli, která činila 2,5 g/l, 5 g/l a 10 g/l. Postup experimentů byl obdobný jako u experimentů s barvivem (bez přidavku soli). Rozdíl byl pouze v přípravě nástřiku,

kdy bylo přidáno pouze potřebné množství soli. Pro porovnání obou membrán byl u membrány AFC 30 proměřen experiment s 1 g/l barviva a 10 g/l NaCl v nástřiku, tj. nejvyšší koncentrace obou složek. Dále byl pro obě membrány odebrán vzorek nástřiku při nejvyšší koncentraci soli, který byl podroben adsorpci na aktivní uhlí pro odstranění barviva ze vzorku. V takto upraveném vzorku byla změřena vodivost a zjišťována koncentrace samotné soli v nástřiku. Primárně byla koncentrace soli v nástřiku určena na základě známého objemu nástřiku (po celou dobu byl kontrolován odpar) a zváženého přídatku NaCl. Jelikož NaCl je základní látkou, standardně používanou v analytické chemii, lze tento postup aplikovat.

Tabulka 5 udává přehled všech provedených experimentů pro nanofiltrační část práce.

Tabulka 5: Shrnutí provedených nanofiltračních experimentů

Typ experimentu	AFC 40	AFC 30
Demineralizovaná voda	x	x
Glycerol	x	x
Vliv koncentrace barviva	x	x
Vliv objemového průtoku nástřiku	x	-
Vliv přídatku NaCl	x	x

2. 6 Analytická stanovení

2. 6. 1 Spektrofotometrie

Koncentrace barviva byla stanovena spektrofotometricky metodou kalibrační křivky. Za tímto účelem byl připraven zásobní roztok a jeho postupným ředěním následně roztoky o postupně nižší koncentraci. Takto připravené roztoky pokrývaly hodnoty absorbance v rozmezí 1,2 až 0,02. Hodnota 0,02 byla zvolena na základě limitu pro kvantifikaci (LOQ) odhadnutému jako desetinásobek šumu použitého přístroje ($\pm 0,001$ při $A=0$). Jedná se o minimální hodnotu, pro kterou lze stanovit koncentraci barviva ve vzorku [22]. Hodnota 1,2 odpovídá hodnotě, kdy závislost absorbance na koncentraci je stále lineární a nedochází k odchýlkám od Lambert–Beerova zákona.

K spektrofotometrickému měření byl využit spektrofotometr UV/VIS Libra S22 (Obrázek 9). Odebrané vzorky nástřiku o vyšších koncentracích musely být adekvátně ředěny, aby získané hodnoty absorbance byly nižší než 1,2.



Obrázek 9: UV/VIS spektrofotometr Libra S22

2 .6. 2 Konduktometrie

Pro stanovení koncentrace NaCl, byla použita konduktometrie metodou kalibrační křivky. Zásobní roztok o koncentraci přibližně 12 g/l. byl postupně ředěn a pro každý roztok byla zaznamenávána jeho vodivost. Získaná závislost vodivosti na koncentraci byla využita pro stanovení koncentrace NaCl ve vzorcích permeátu při měření, kde byla k barvivu přidána sůl. Vodivost permeátu byla měřena po získání 200 g permeátu při jeho vracení do nádrže nástřiku. Vodivost nástřiku za účelem kontroly koncentrace soli byla měřena po odstranění barviva adsorpcí na aktivním uhlí.

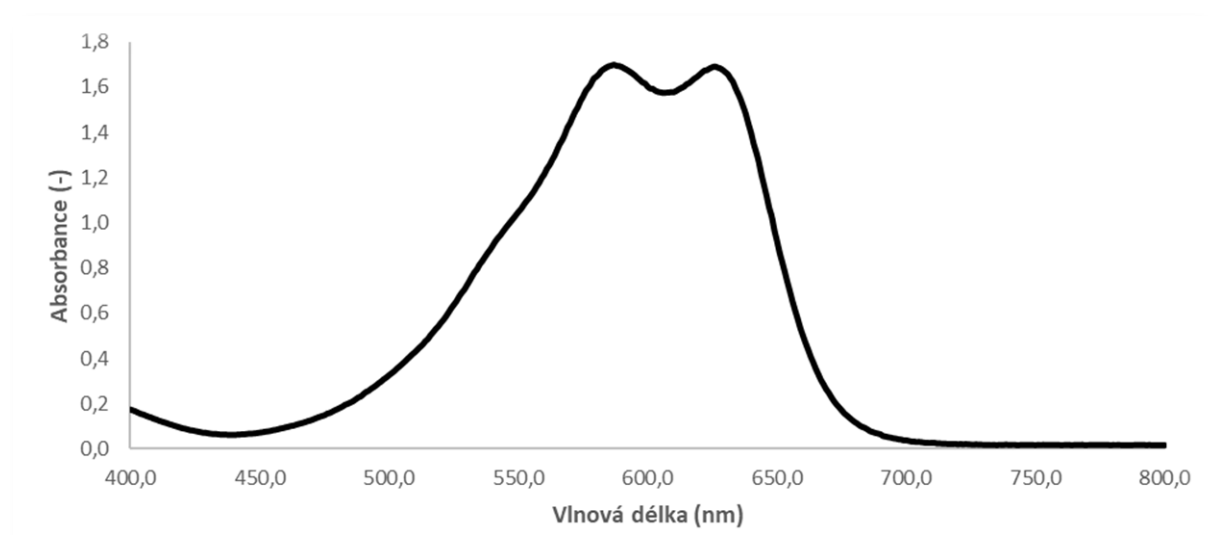
2 .6. 3 Stanovení celkového uhlíku

Pro stanovení glycerolu byla využita metoda stanovení celkového uhlíku. Odebraný vzorek nástřiku, před a po experimentu, a vzorky permeátů (pro každý aplikovaný tlakový rozdíl jeden) byly analyzovány na přístroji Formacs^{HT} TOC/TN analyzers, Skalar, Holandsko. Bylo odebíráno 50 ml vzorku, jak nástřiku, tak permeátu, do centrifugační zkumavky. Vzorky nástřiku byly před analýzou 10x zředěny demineralizovanou vodou. Ze získaných koncentrací organického uhlíku byla určena rejeckce analyzované organické látky (glycerol) pro daný experiment.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Kalibrační závislost barviva RB 49

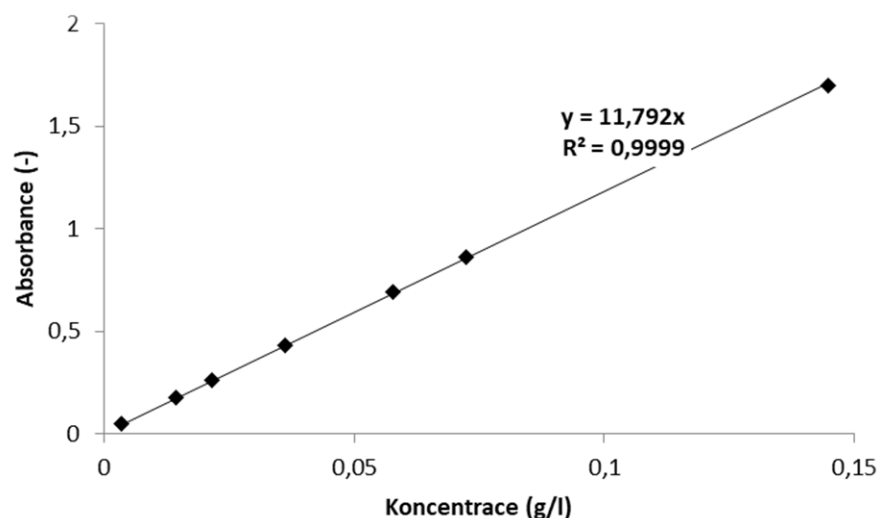
Pro zjištění aktuální koncentrace barviva ve vzorku bylo zapotřebí změřit kalibrační závislost absorbance na koncentraci barviva. Pro zjištění vlnové délky s nejvyšší absorbancí bylo nejdříve zapotřebí proměřit celé spektrum barviva RB 49 (Obrázek 10). Absorpční maximum bylo dosaženo při vlnové délce 587 nm. Při této vlnové délce byla změřena kalibrační závislost a dále bylo prováděno stanovování koncentrace barviva. Kalibrační závislost je shrnuta v tabulkové formě v tabulce 6 a grafické podobě na obrázku 11 včetně získané rovnice popisující lineární závislost absorbance na koncentraci.



Obrázek 10: Absorpční spektrum barviva RB 49

Tabulka 6: Závislost absorbance na koncentraci pro kalibrační roztoky barviva RB 49 při vlnové délce 587 nm

Koncentrace (g/l)	Absorbance (-)
0,145	1,696
0,072	0,859
0,058	0,691
0,036	0,435
0,022	0,263
0,014	0,181
0,004	0,05



Obrázek 11: Závislost absorbance na koncentraci pro kalibrační roztoky barviva RB 49 při vlnové délce 587 nm

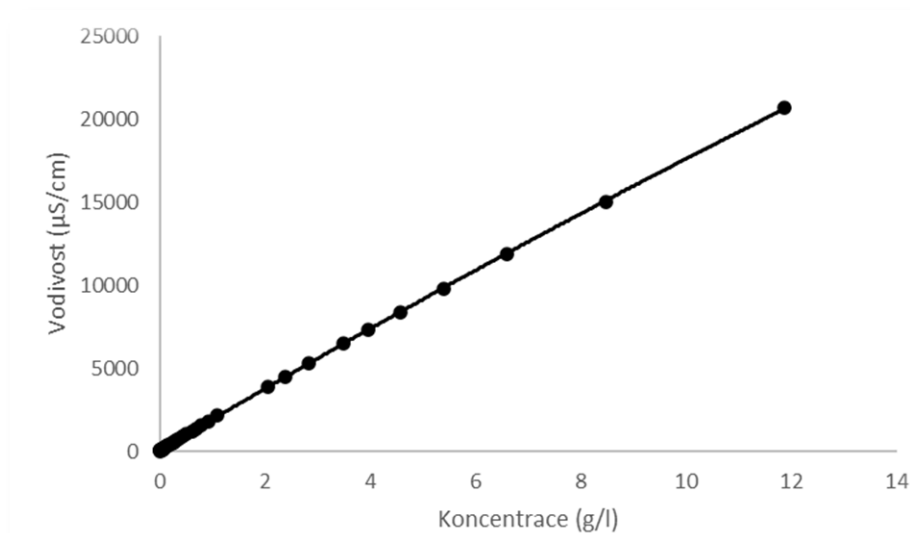
Ze získaných dat je možné odvodit matematický vztah pro výpočet koncentrace barviva RB 49 (g/l) na změřené absorbanci (-) ve tvaru (51)

$$c = \frac{ABS}{11,792} \quad (43)$$

3. 2 Kalibrační závislost NaCl

Pro zjištění rejekce NaCl pro jednotlivé membrány byla změřena kalibrační závislost koncentrace NaCl na měrné vodivosti. Pro měření konduktivity nástřiku byl použit stolní konduktometr, který sloužil primárně pro zjištění odparu vody, vznikající přes noc mezi experimenty, a nebylo nutné kalibrační závislost pro něj zjišťovat. Nebyl používán k určení přesné koncentrace NaCl. Pro měření obsahu soli v permeátu (v nástřiku po odstranění barviva adsorpcí na aktivním uhlí) byl použit konduktometr přenosný. Obrázek 12 znázorňuje získanou závislost měrné vodivosti na koncentraci NaCl. Pro zjišťování koncentrace NaCl ve vzorku byla ale používána inverzní závislost, tj závislost koncentrace NaCl (g/l) na měrné vodivosti ($\mu\text{S}/\text{cm}$), která byla matematicky popsána polynomem druhého řádu ve tvaru (52)

$$c = 2,421 \cdot 10^{-9} \kappa^2 + 5,266 \cdot 10^{-4} \kappa - 2,504 \cdot 10^{-2} \quad (44)$$

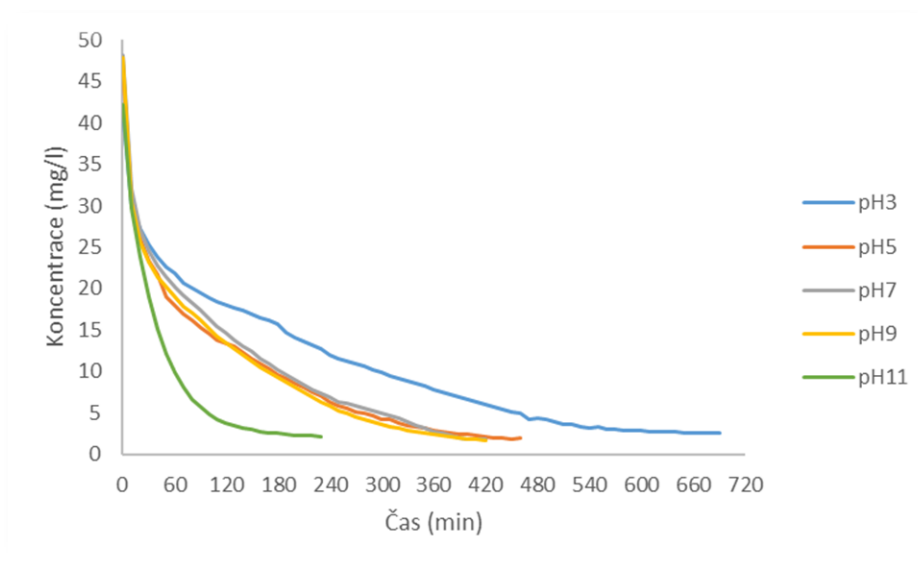


Obrázek 12: Závislost měrné vodivosti na koncentraci NaCl pro přenosný konduktometr

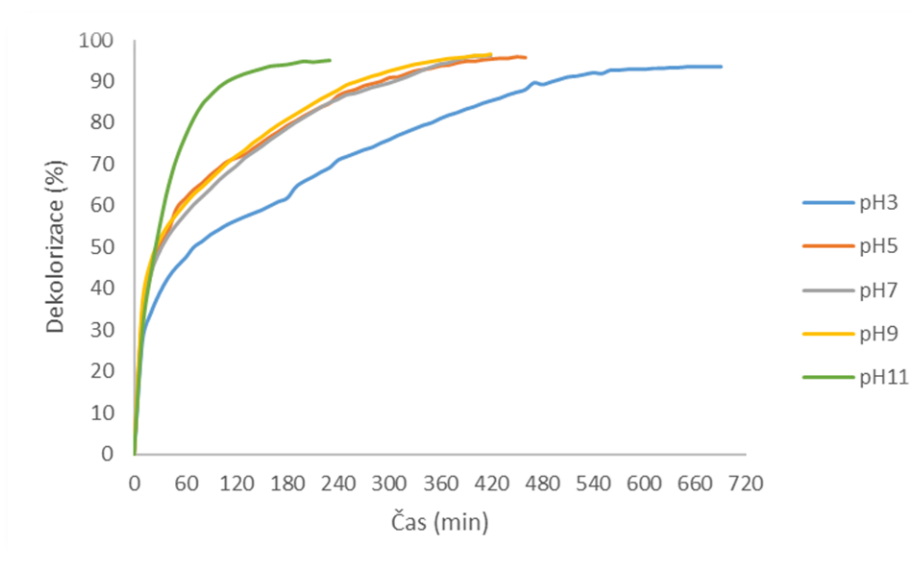
3. 3 Fotochemická oxidace

3. 3. 1 Systém UV-C

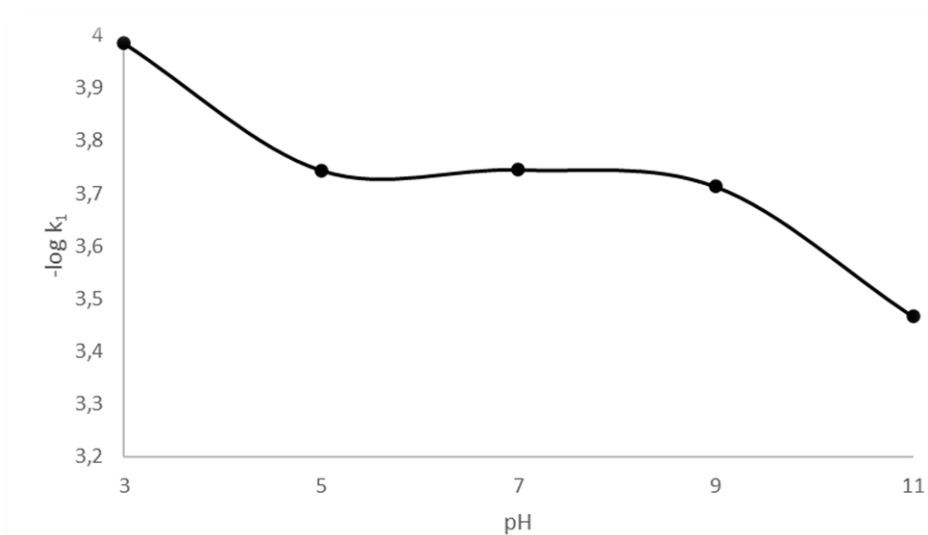
Z obrázku 13 a 14 je patrné že pH má výrazný vliv na degradaci barviva pro systém UV-C zejména při změně pH na 3 a při změně pH na 11. V případě kyselějšího prostředí dochází k výraznému snížení schopnosti UV-C záření odstraňovat použité barvivo. Oproti tomu použití samotného UV-C záření v případě vod alkalické povahy vede k rychlému odbourávání barviva. Tato schopnost je dána strukturou barviva, kdy samotné barvivo obsahuje chloro skupinu, která se v alkalickém prostředí odštěpí (barvivo hydrolyzuje) a reaguje za vzniku radikálového chloru, který dále napomáhá k degradaci samotné struktury barviva. Z obrázku 15 je zřejmé, že dochází k poklesu záporného logaritmu rychlostní konstanty I. řádu, tedy nárůstu rychlosti odbourávání barviva, při změně pH z 3 na 5, následně je hodnota přibližně konstantní. Další růst rychlosti odbourávání je možné vidět při zvýšení pH z 9 na 11, kdy pravděpodobně dochází k výraznější hydrolyze barviva a tím k uvolnění chlóru, který dále napomáhá k odbourávání barviva. Obrázek 16 ukazuje reálné vzorky pro experiment při pH 7.



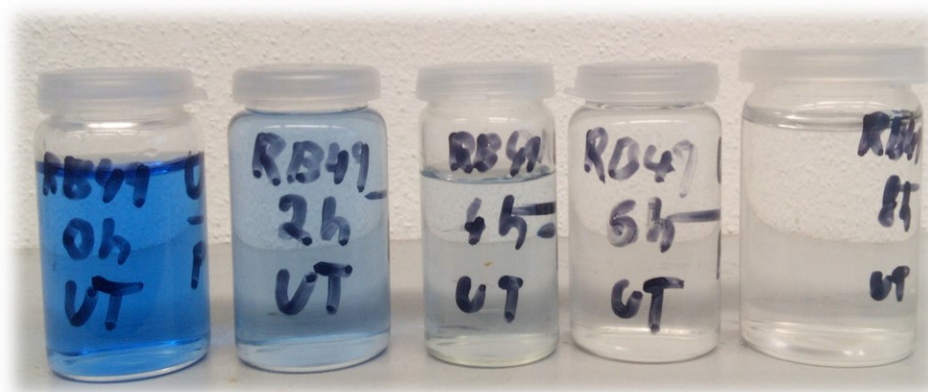
Obrázek 13: Závislost koncentrace barviva na čase pro systém UV-C



Obrázek 14: Závislost dekolorizace barviva na čase pro systém UV-C



Obrázek 15: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakci I. řádu na pH v systému UV-C

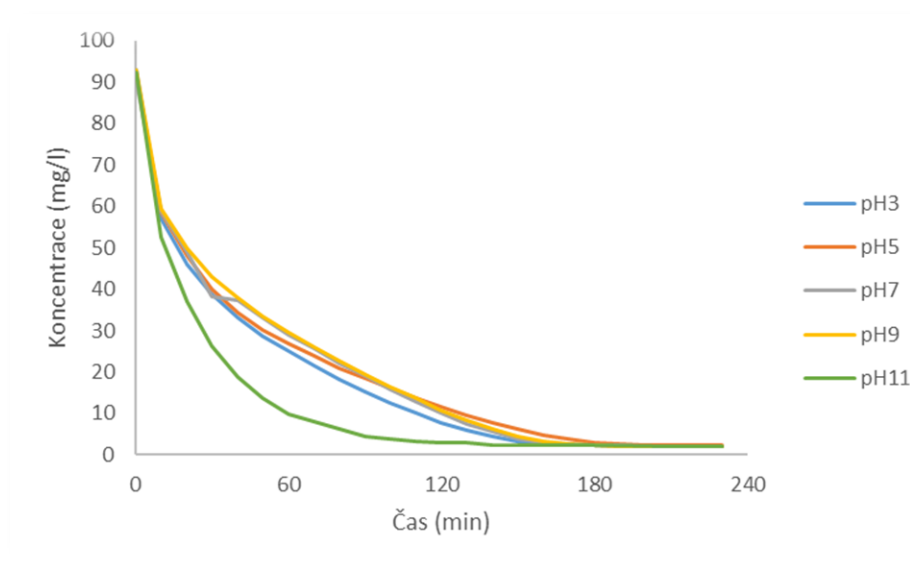


Obrázek 16: Vzorky při pH 7, UV-C

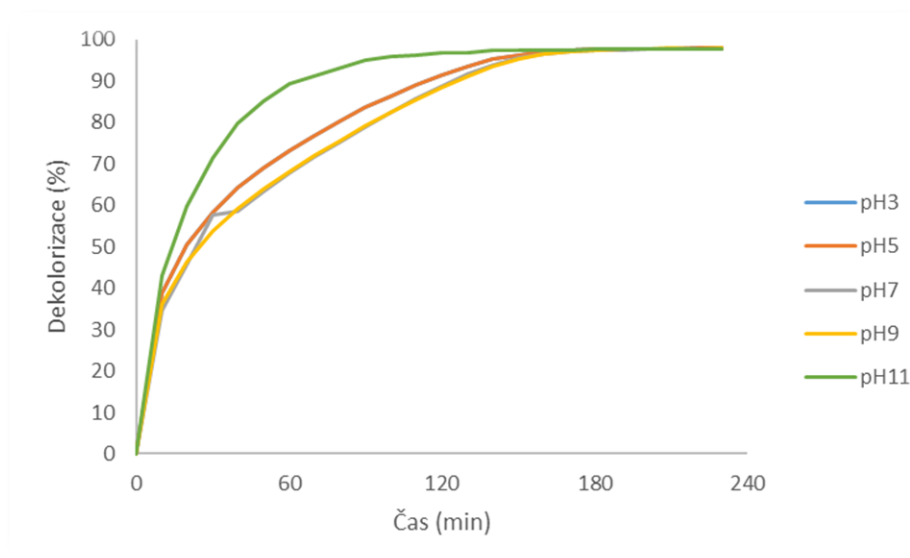
3. 3. 2 Systém UV-C/H₂O₂

Na základě měření zobrazeného na obrázcích 17 a 18 je patrné že pro tento systém nemá pH velký vliv na rychlost degradace barviva. Pouze u pH 11 byl pozorován rychlejší průběh reakce, který odpovídá i rychlejšímu průběhu při použití samotného UV-C záření a opět lze vysvětlit přítomností chloro skupiny v barvivu. Z obrázku 19 vidíme mírný vzestup hodnoty záporného logaritmu rychlostní konstanty I. řádu mezi pH 3 a 5. Tuto skutečnost vysvětluje zvýšený výskyt hydroxylového radikálu, který bude vznikat ve větším množství při kyselější oblasti pH a napadat strukturu barviva. V rozmezí pH 5–9 nedochází k výraznějším změnám v rychlosti odbourávání barviva, skok nastává až při vyšších hodnot pH, kdy při pH 11 došlo k velkému snížení hodnoty záporného logaritmu rychlostní konstanty, tudíž dochází k vyšší rychlosti

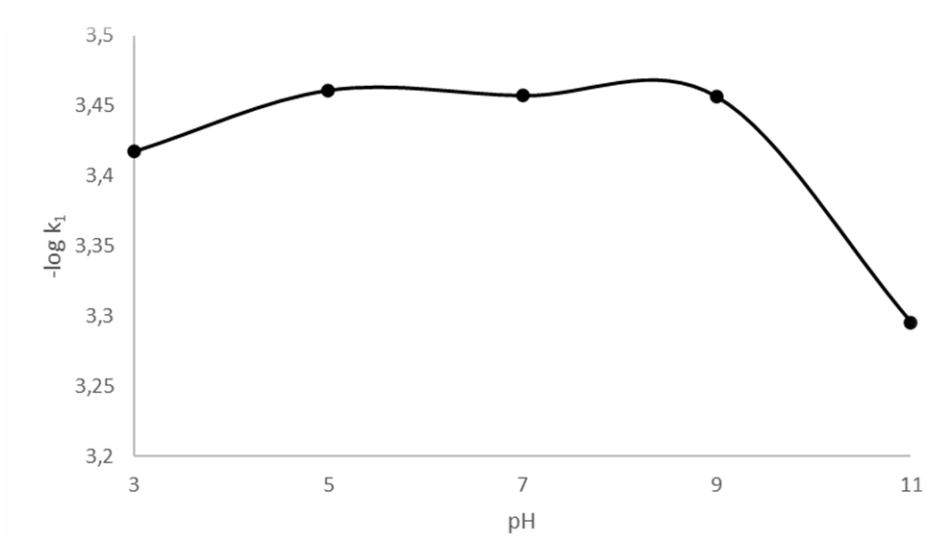
degradace barviva způsobené přítomností vznikajících radikálů chloru. Obrázek 20 ukazuje vzorky pro experiment při pH 7, na dně lze vidět přítomný MnO_2 pro konzervaci vzorku.



Obrázek 17: Závislost koncentrace barviva na čase pro systém UV-C/ H_2O_2



Obrázek 18: Závislost dekolorizace barviva na čase pro systém UV-C/ H_2O_2



Obrázek 19: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakci I. řádu na pH v systému UV-C/H₂O₂



Obrázek 20: Vzorky při pH 7, UV-C/H₂O₂

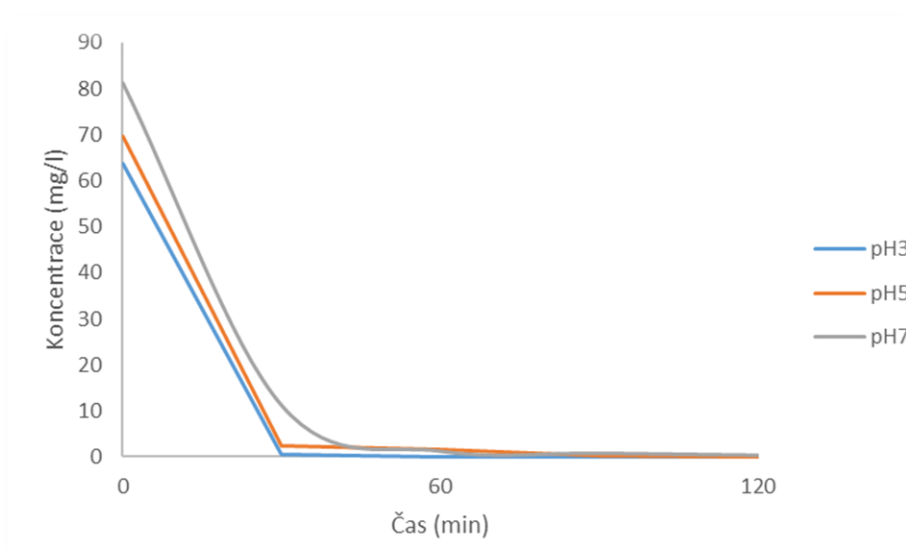
3. 3. 3 Foto-Fentonova reakce

Samotná reakce je velmi účinná, díky přítomnosti železnatých iontů se barvivo podařilo odstranit již po 0,5 h experimentu. Bohužel díky vlastnostem použitého systému (obsahem železnatých, po oxidaci železitých solí) zde vzniká sraženina, která zkreslovala naměřené hodnoty absorbance během experimentu, proto nemohlo být použito kontinuální měření modelové odpadní vody k vyhodnocení jako u předchozích systémů. Ke stanovení koncentrace musely být využité odebrané vzorky. Průběh samotné degradace barviva můžeme vidět na obrázcích 21 a 22. Můžeme zde vidět že pro pH 3 došlo k téměř okamžitému rozkladu veškerého přítomného barviva. Na obrázku 23 můžeme vidět postupný nárůst záporného logaritmu rychlostní konstanty I. řádu, který indikuje snižování účinnosti odstraňování barviva

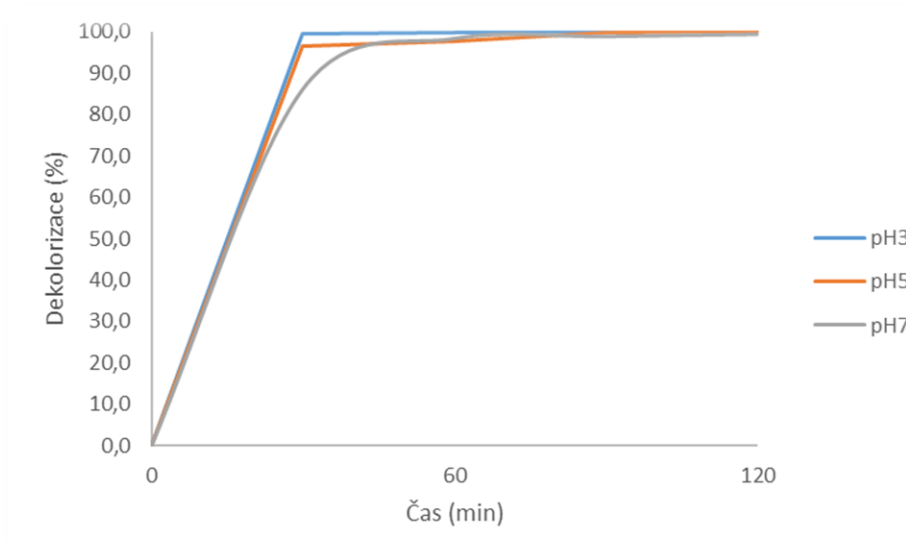
se zvyšujícím se pH. Tato skutečnost je dána zvýšenou tvorbou sraženiny železnatých iontů v roztoku (žlutozelená sraženina).

Dalším negativním důvodem této metody je možnost použití Fentonova činidla pouze v oblasti kyselého pH (díky výše zmíněné tvorbě sraženiny sloučenin železa). To by vyžadovalo neutralizaci alkalických roztoků, naopak v případě kyselých roztoků by se jednalo o výhodu. Zřejmou nevýhodou je ale tvorba případné sraženiny, kterou by bylo nutné následně odstraňovat.

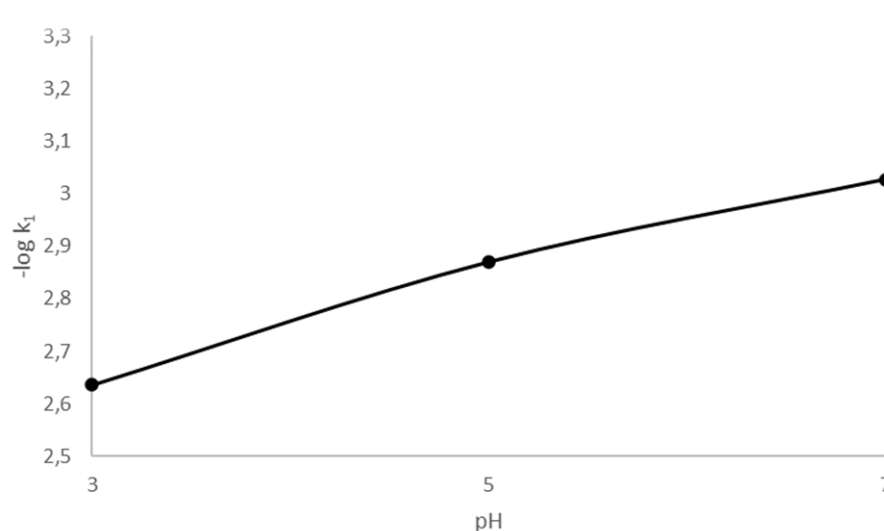
Obrázek 24 ukazuje vzorky při pH 7, kdy je na dně vidět jak přítomný burel pro konzervaci, tak i sraženina železnatých solí.



Obrázek 21: Závislost koncentrace barviva RB 49 na čase pro foto-Fentonovu reakci



Obrázek 22: Závislost dekolorizace barviva RB 49 na čase pro foto-Fentonovu reakci



Obrázek 23: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakce I. řádu na pH při použití foto-Fentonovy reakce

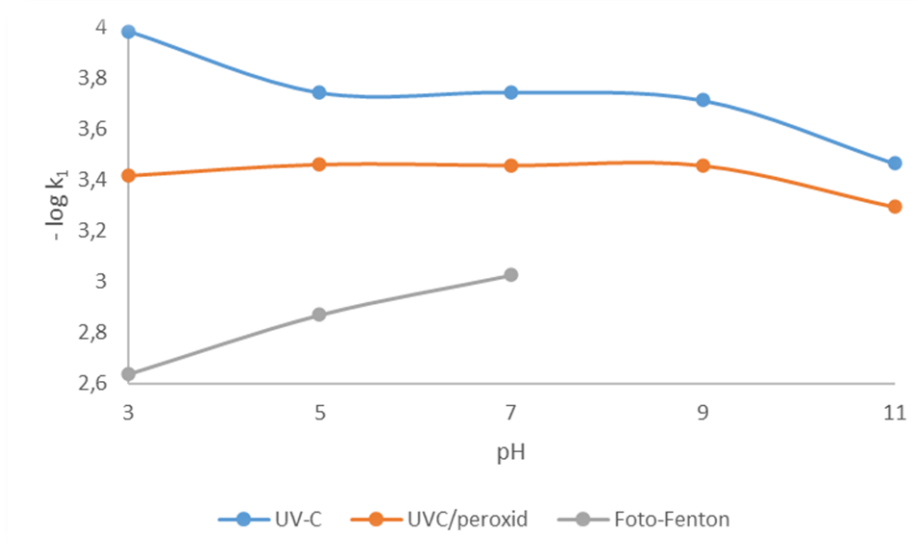


Obrázek 24: Vzorky při pH 7, foto-Fentonova reakce

3. 3. 4 Porovnání

Na základě zjištěných rychlostních konstant pro jednotlivé systémy lze říci, že nejlepší podmínky pro degradaci barviva RB 49 byly pomocí foto-Fentonovy reakce (30 minut při pH 3 pro 99 % odbarvení, $k_1 = 2,784 \cdot 10^{-3}$), ale vznikající sraženina by se musela separovat. Jako vhodnou může být fotochemická degradace se systémem UV-C/H₂O₂ při pH 11 (140 minut pro dosažení 97,3 % odbarvení). Volba použití jednotlivých systému by silně záležela na pH povaze vznikajících odpadních vod s daným barvivem. Obrázek 25 dále ukazuje porovnání

závislosti záporného logaritmu rychlostních konstant popisující reakci I. řádu pro jednotlivé systémy.



Obrázek 25: Závislost záporného logaritmu rychlostních konstant pro reakci I. řádu na pH pro jednotlivé systémy

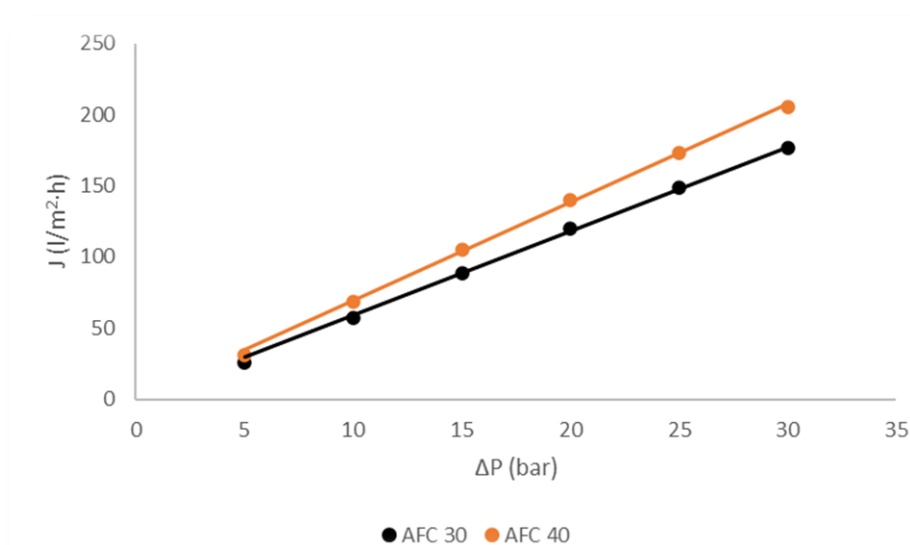
3. 4 Tlakové membránové procesy

3. 4. 1 Intenzita toku demineralizované vody

Nejprve byly testované membrány, AFC 30 a AFC 40, charakterizovány a jako první byla proměřena závislost intenzity toku permeátu pro demineralizovanou vodu. Získané výsledky pro obě membrány jsou shrnuty v tabulce 7 a graficky znázorněné na obrázku 26. Dle zjištěných hodnot dosahovaly membrána AFC 30 nižší intenzitu toku než membrána AFC 40. Byla získána lineární závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu. Směrnice této přímky je permeabilita membrány. Pro membránu AFC 40 byla stanovena permeability membrány $6,9 \text{ l/m}^2\text{hbar}$ a pro membránu AFC 30 hodnota $5,9 \text{ l/m}^2\text{hbar}$. Ze získaných výsledků vyplývá, že membrána AFC 40 je o 15,5 % propustnější (vztaženo na permeabilitu membrány AFC 40) než membrána AFC 30.

Tabulka 7: Intenzita toku permeátu při experimentu s demineralizovanou vodou

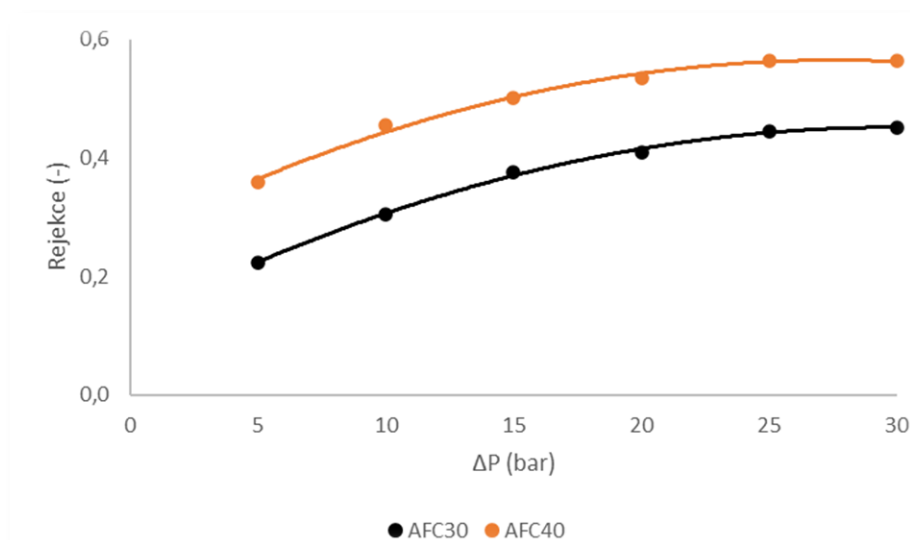
AFC 40		AFC 30
ΔP (bar)	J ($l/m^2 \cdot h$)	J ($l/m^2 \cdot h$)
5	30,7 \pm 0,7	26 \pm 0,2
10	68,9 \pm 0,8	57,4 \pm 0,5
15	105,5 \pm 0,6	88,8 \pm 0,6
20	140,3 \pm 0,7	119,5 \pm 1,3
25	173,0 \pm 0,8	148,3 \pm 1,4
30	205,2 \pm 1,3	176,6 \pm 2,2

**Obrázek 26:** Závislost intenzity toku demineralizované vody na tlakovém rozdílu

3. 4. 2 Glycerol

Jako druhý typ experimentu, který slouží k charakterizaci testovaných membrán, byl použit experiment s glycerolem. Obecně se jedná o experiment s látkou bez náboje a na základě našich předchozích zkušeností byl zvolen glycerol. Tento experiment umožní ve spojení s matematickým modelem odhadnout velikost pórů. Obrázek 27 znázorňuje závislost rejeckce glycerolu pro obě testované membrány na tlakovém rozdílu. Z obrázku je patrné, že pro membránu AFC 40 se rejeckce pohybuje v rozmezí 0,36–0,56. Pro membránu AFC 30 byla stanovena minimální rejeckce 0,22 a maximální rejeckce 0,45. Z obrázku 27 je také patrné, že rejeckce glycerolu roste s tlakovým rozdílem. To lze vysvětlit tím, že se zvyšujícím tlakovým rozdílem roste průtok rozpouštědla, zatímco průtok glycerolu, který je způsoben zejména difuzí, zůstává neměnný. Tím dochází k „ředění“ permeátu s rostoucí intenzitou toku permeátu, tj. rostoucím tlakovým rozdílem. Za účelem získání velikosti pórů testovaných membrán, byla

zjišťována i závislost skutečné rejekce (neovlivněné koncentrační polarizací) na intenzitě toku permeátu, která byla posléze proložena modelem Spiegler–Kedemové (obrázky 28 a 29) a ze získané hodnoty reflexního koeficientu σ byl pomocí sterického modelu získán průměrný poloměr pórů. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce 8. Velikost glycerolu (poloměr) je $2,58 \cdot 10^{-10}$ m. Pro výpočet skutečné rejekce byl použit filmový model a k jeho řešení byla použita difuzivita glycerolu ($9,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s) při nekonečném zředění a rychlost nástřiku v membráně byla vypočítána na základě rovnice kontinuity, kdy objemový průtok byl 15 l/min a průměr trubkové membrány je 1,25 cm. Pro membránu AFC 40 byla stanovena průměrná velikost pórů (jejich poloměr) 0,334 nm a pro membránu AFC 30 hodnota 0,363 nm. Na základě těchto výsledků lze usuzovat, že obě membrány budou mít obdobnou separační schopnost.

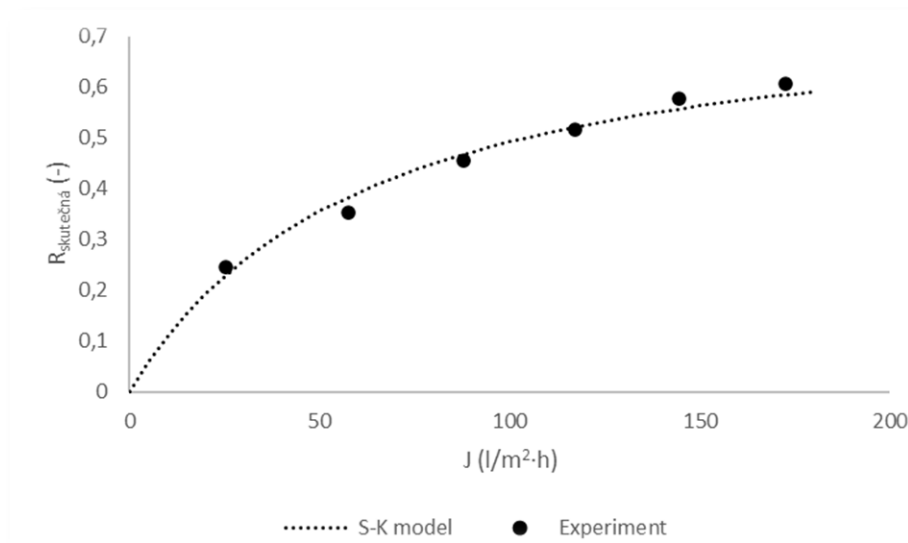


Obrázek 27: Závislost rejekce glycerolu na tlakovém rozdílu

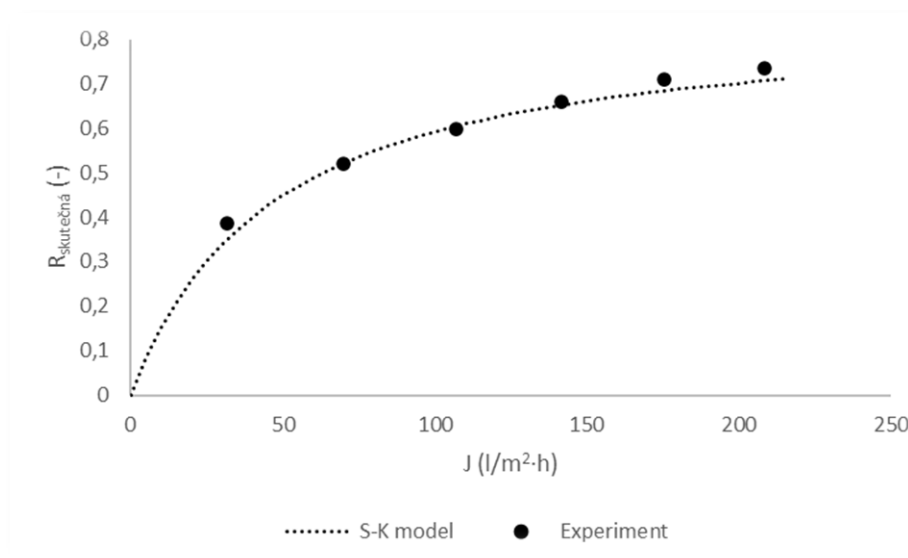
Tabulka 8: Parametry Spiegler–Kedemové modelu a odpovídající strukturální parametry testovaných membrán

membrána	σ (-)	ω (m/s)	χ^2 (-)	r_p (nm)	$\Delta x/\Delta k$ (μ m)
AFC 30	0,697	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$	0,363	5,14
AFC 40	0,791	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$5,55 \cdot 10^{-3}$	0,334	4,13

Získané výsledky z charakterizace použitých membrán, tj. intenzita toku permeátu pro demineralizovanou vodu a strukturní parametry membrán odpovídají publikovaným výsledkům [44, 70, 71].



Obrázek 28: Závislost skutečné (vnitřní) rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu AFC 30

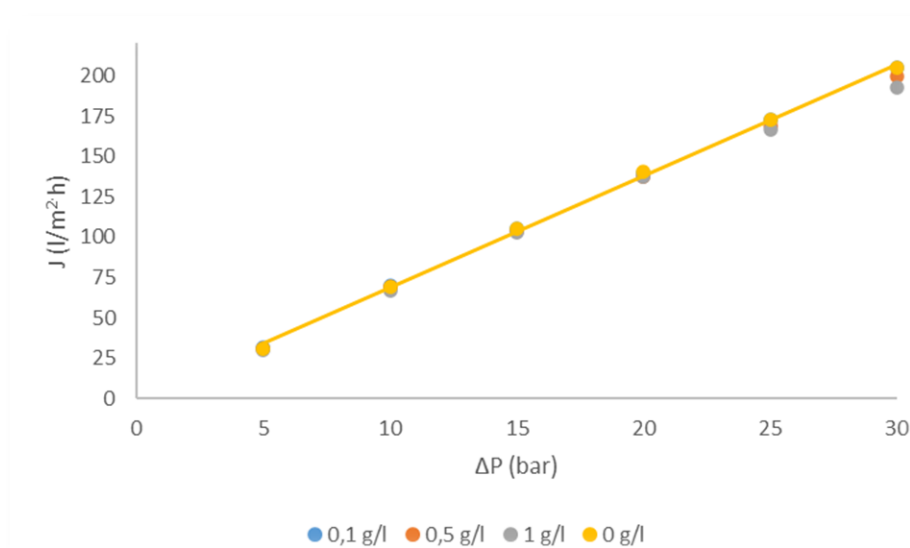


Obrázek 29: Závislost skutečné (vnitřní) rejekce na intenzitě toku permeátu pro membránu AFC 40

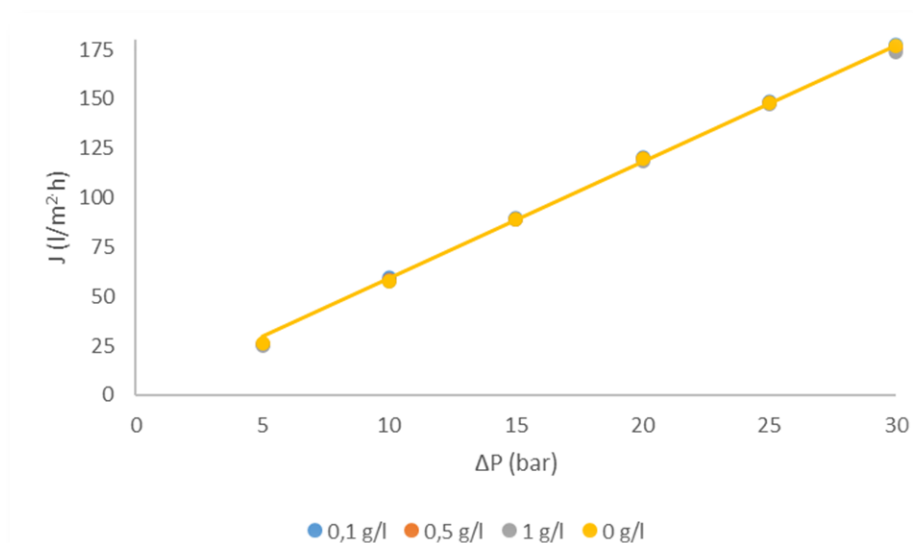
3. 4. 3 Vliv koncentrace barviva

Pro obě membrány byl sledován vliv koncentrace barviva v nástřiku na rejekci barviva a intenzitu toku permeátu. Koncentrace barviva v permeátu byla pro všechny vzorky permeátu pod kvantifikačním limitem (mezí stanovitelnosti, LOQ) spektrofotometru ($A=0,02$). Limitní

koncentrace permeátu byla $1,7 \cdot 10^{-3}$ g/l, což odpovídá rejekci vyšší než 98,3 % při experimentu s koncentrací barviva 0,1 g/l, vyšší než 99,7 % pro koncentraci barviva v nástřiku 0,5 g/l a vyšší než 99,8 % pro koncentraci barviva v nástřiku 1 g/l. Získaná data intenzity toku permeátu pro obě testované membrány jsou shrnuta v tabulce 9. Obrázky 30 a 31 uvádějí získané výsledky v grafické podobě společně se závislostí získanou při experimentu s demineralizovanou vodou. Lze si povšimnout, že při použitých koncentracích barviva není intenzita toku permeátu výrazně ovlivněna jeho přítomností. Pouze při vyšších tlakových rozdílech a vyšších koncentracích barviva u membrány AFC 40 dochází k mírnému poklesu intenzity toku permeátu vůči intenzitě toku permeátu při experimentu s demineralizovanou vodou. Tento pokles je jednak způsoben nárůstem osmotického tlaku barviva a zároveň i osmotického tlaku soli přirozeně přítomné v dostupné kvalitě barviva pro textilní průmysl. Pro experimenty s vlivem soli bylo předpokládáno, že se jedná o NaCl. Jelikož zde ale není známo složení soli nebyla pro tento experiment vynášena závislost její rejekce na tlakovém rozdílu. Při experimentech, kde je stanovován vliv NaCl je přidáváno větší množství NaCl a vliv koncentrace neznámé soli se zmenšuje.



Obrázek 30: Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva RB 49



Obrázek 31: Závislost intenzity průtoku permeátu na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 30 pro jednotlivé koncentrace barviva RB 49

Tabulka 9: Intenzita toku permeátu pro jednotlivé koncentrace barviva v nástřiku

RB 49 0,1 g/l		
ΔP (bar)	J (l/m ² ·h)	J (l/m ² ·h)
5	31,5 ±1,4	25,9 ±0,2
10	69,7 ±0,6	59,4 ±0,4
15	105,3 ±0,7	89,6 ±0,5
20	139,7 ±1,0	120,7 ±0,8
25	172,4 ±1,9	148,8 ±1,3
30	205,2 ±2,6	177,6 ±1,3

RB 49 0,5 g/l		
ΔP (bar)	J (l/m ² ·h)	J (l/m ² ·h)
5	30,6 ±0,2	25,7 ±0,2
10	68,9 ±0,5	58,5 ±0,5
15	103,8 ±0,5	89 ±0,5
20	137,4 ±1,2	119,9 ±1,0
25	169,1 ±2,4	147,7 ±1,4
30	199,7 ±2,4	175,6 ±2,4

RB 49 1 g/l		
ΔP (bar)	J (l/m²·h)	J (l/m²·h)
5	30,2 ±0,1	25,2 ±0,2
10	67,1 ±0,4	57,9 ±0,4
15	102,9 ±0,7	89,2 ±1,1
20	137,8 ±1,2	118,8 ±1,0
25	166,7 ±2,1	147,2 ±0,8
30	192,5 ±2,4	173,9 ±2,2
AFC 40		AFC 30

3. 4. 4 Vliv objemového průtoku

Pro membránu AFC 40 byl zkoumán vliv objemového průtoku nástřiku na intenzitu toku permeátu s cílem analyzovat vliv koncentrační polarizace. Naměřená data jsou zobrazena v tabulce 10. Na základě pozorovaných výsledků bylo zjištěno, že pro objemové průtoky nástřiku 15 a 10 l/min nebyl zaznamenán výrazný vliv koncentrační polarizace. V případě průtoku 10 l/min došlo i k nepatrnému navýšení výsledné intenzity toku permeátu pro tlakový rozdíl 10 barů, to ale mohlo být způsobeno nastavením lehce vyššího tlaku než při průtoku 15 l/min. Hodnoty intenzity průtoku permeátu jsou jinak obdobné. Při průtoku nástřiku 5 l/min se vliv koncentrační polarizace projevil zejména při vyšším tlakovém rozdílu (20 barů), kde intenzita toku permeátu poklesla až o 11,25 % oproti průtoku nástřiku 15 l/min. Tato skutečnost dokazuje že při zvýšení objemového průtoku nástřiku dochází díky zvýšení hodnoty koeficientu transportu hmoty a k potlačení jevu koncentrační polarizace. Pro zvolené uspořádání lze ideálně pracovat při průtocích nástřiku vyšších než 10 l/min. Při nižších průtocích nástřiku hrozí díky většímu vlivu koncentrační polarizace, tím vyšší koncentraci barviva u membrány, k vyšší pravděpodobnosti tvorby gelové vrstvy, případně až zanášení. Při nejnižším průtoku nástřiku a při použitém tlakovém rozdílu 10 bar bylo barvivo detekováno v permeátu, což také potvrzuje vliv koncentrační polarizace, a navíc i vliv tlakového rozdílu na rejekci barviva, kdy lze předpokládat nižší rejekci při nižší intenzitě toku permeátu. Koncentrace barviva v permeátu při objemovém průtoku nástřiku 5 l/min a tlakovém rozdílu 10 bar byla stále pod mezí stanovitelnosti (LOQ), kdy absorbance byla za těchto podmínek 0,017.

Tabulka 10: Intenzita toku permeátu při změně objemového průtoku nástríku

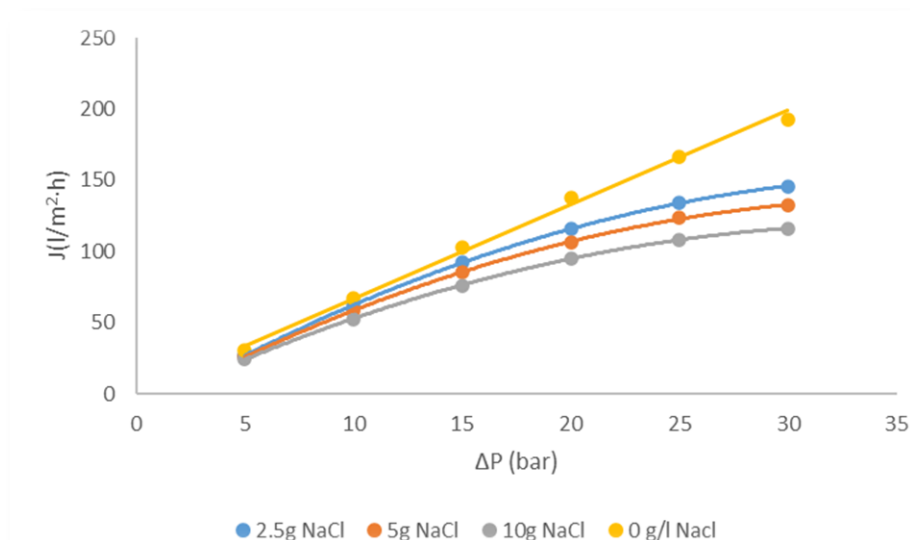
Průtok nástríku (l/min)	ΔP (bar)	J (l/m ² ·h)	Pokles J vůči 15 l/min (%)
15	10	67 ±1,2	-
	20	134,2 ±1,9	-
10	10	67,3 ±0,5	-0,45
	20	132 ±1,7	1,64
5	10	66,6 ±0,5	0,60
	20	119,1 ±2,9	11,25

3. 4. 5 Vliv přídavku NaCl

Pro membránu AFC 40 byla sledována závislost intenzity toku permeátu pro různé koncentrace soli v nástríku s barvivem. Výsledky zobrazuje obrázek 32. Z obrázku je vidět že přídavek soli ovlivňoval intenzitu toku permeátu. Díky přítomné soli dochází k poklesu intenzity toku permeátu z důvodu zvýšeného osmotického tlaku působícího na membránu.

Pro nejvyšší koncentraci soli v nástríku (10 g/l) byl proveden experiment i pro membránu AFC 30 pro srovnání obou membrán. Z důvodu nemožnosti (problematičnosti) kvantitativního měření koncentrace soli v nástríku bylo barvivo za pomoci sorpce odstraněno ze vzorku nástríku a na základě změřené vodivosti proběhlo určení koncentrace NaCl. Tato hodnota koncentrace byla použita na stanovení rejeckce soli. Hodnoty koncentrace NaCl v nástríku zjištěné na základě odstranění barviva a měřené konduktometricky byly porovnány s hodnotou vycházející z objemu vsádky a známého přídavku soli do nástríku. Rozdíly mezi hodnotami koncentrace byly pod 2 % a tak byla potvrzena přesnost metody, a hlavně přesnosti během měření a přípravy nástríků. Výsledky rejeckce jsou zobrazeny v tabulce 11 a graficky na obrázku 33. Z porovnání je zřejmé, že membrána AFC 30 dosahuje nepatrně nižších rejeckcí NaCl než membrána AFC 40. Na obrázku 34 je znázorněna závislost rejeckce NaCl na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a testované koncentrace soli v nástríku. Z obrázku 34 je zřejmé, že rejeckce soli klesá s rostoucí koncentrací soli v nástríku při jinak shodných parametrech. Tento jev lze vysvětlit pomocí snížení vlivu elektrostatického náboje na separaci. S rostoucí koncentrací iontů dochází k jevu zvanému jako zrcadlení náboje. Jde o odstínění náboje membrány. Stejného principu je využíváno i při samotném barvení textilií, kdy je přidáváno velké množství elektrolytu, aby došlo k odstranění elektrostatického odpuzování mezi záporně nabitou textilií a záporně nabitým barvivem a mohlo dojít k chemické reakci mezi reaktivním atomem barviva a textilií. Obdobný trend závislosti rejeckce soli na její koncentraci v nástríku

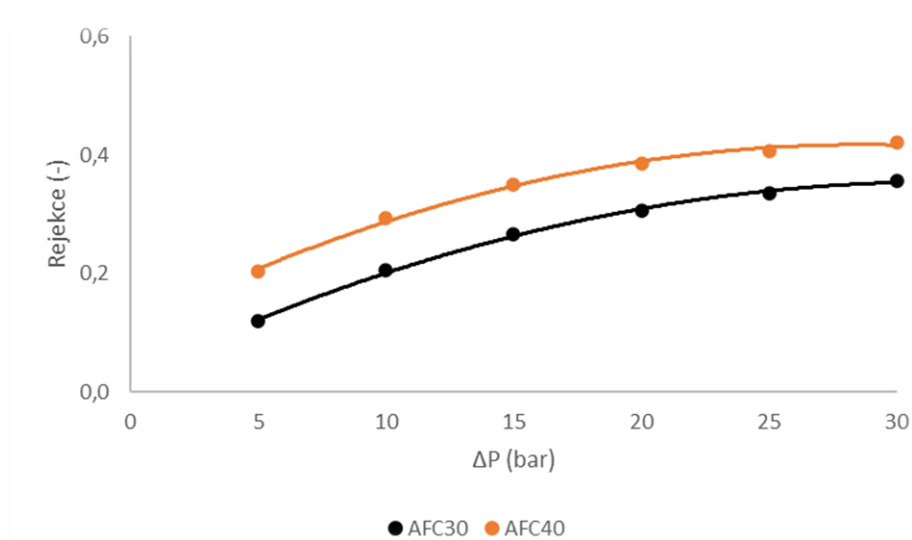
lze najít např. v práci [64]. Pro rozmezí koncentrací od 2,5 g/l do 10 g/l NaCl je rejekce soli od 0,2 do 0,65. Výsledné rejekce NaCl pro membránu AFC 40 a použité koncentrace NaCl v nástřiku jsou zobrazeny v tabulce 12.



Obrázek 32: Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 při koncentraci NaCl v nástřiku: 0; 2,5; 5 a 10 g/l

Tabulka 11: Závislost rejekce soli na tlakovém rozdílu při koncentraci NaCl 10 g/l

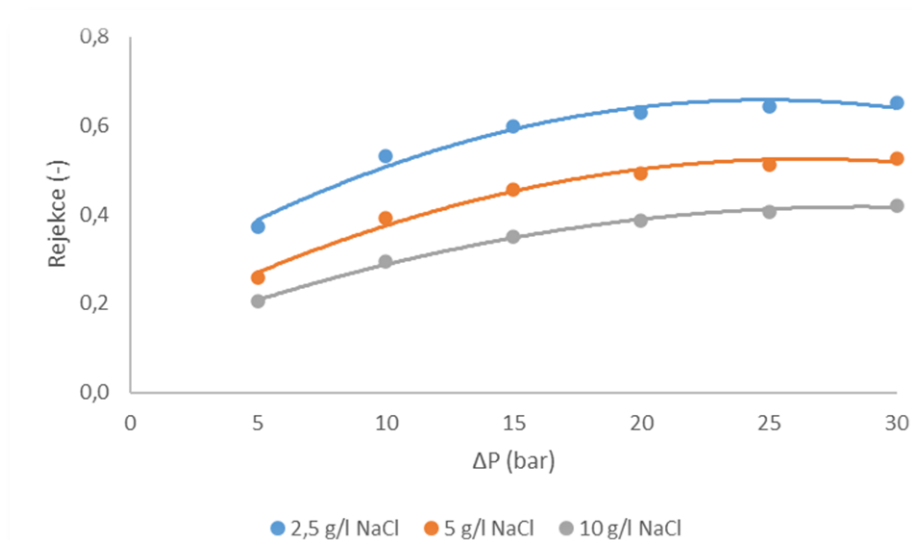
AFC 40				AFC 30		
ΔP (bar)	K _p (μS/cm)	c _p (g/l)	R (-)	K _p (μS/cm)	c _p (g/l)	R (-)
5	14880	8,346	0,20	15440	8,682	0,12
10	13300	7,406	0,29	14020	7,833	0,21
15	12300	6,818	0,35	13020	7,241	0,27
20	11640	6,432	0,39	12340	6,841	0,31
25	11270	6,217	0,41	11840	6,549	0,34
30	11030	6,077	0,42	11490	6,345	0,36



Obrázek 33: Porovnání závislosti rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro testování membrány při koncentraci NaCl 10 g/l

Tabulka 12: Závislost rejekce soli na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a koncentrace soli 2,5; 5 a 10 g/l

	ΔP (bar)	κ ($\mu S/cm$)	c_p (g/l)	R (-)
10 g/l NaCl	5	14880	8,346	0,20
	10	13300	7,406	0,29
	15	12300	6,818	0,35
	20	11640	6,432	0,39
	25	11270	6,217	0,41
	30	11030	6,077	0,42
5 g/l NaCl	5	6870	3,7070	0,26
	10	5660	3,0330	0,39
	15	5090	2,7180	0,46
	20	4760	2,5360	0,49
	25	4580	2,4370	0,51
	30	4450	2,3660	0,53
2,5 g/l NaCl	5	2980	1,5660	0,37
	10	2250	1,1720	0,53
	15	1938	1,0050	0,60
	20	1796	0,9290	0,63
	25	1726	0,8910	0,64
	30	1691	0,8720	0,65



Obrázek 34: Závislost rejekce soli na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a pro koncentrace NaCl 2,5; 5 a 10 g/l

3. 4. 5 Zanášení membrány

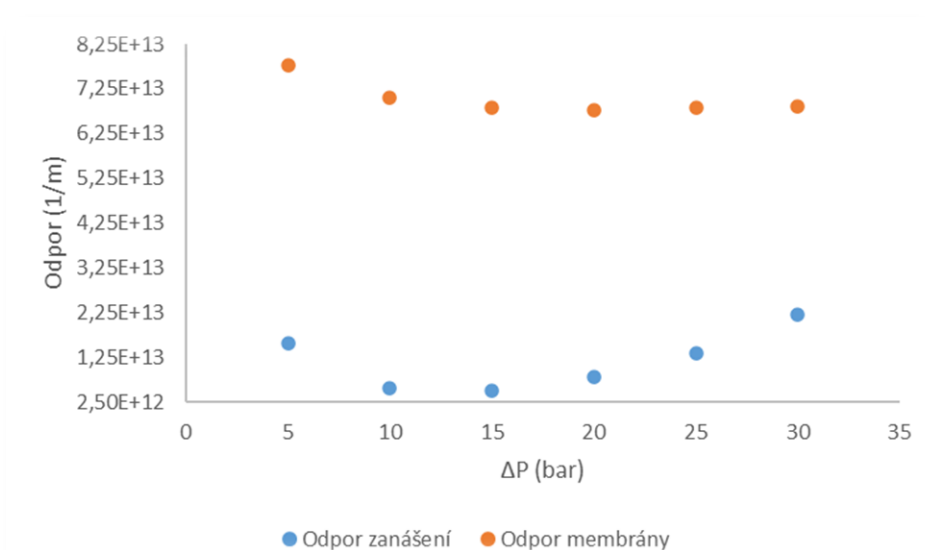
Po změření všech experimentů s barvivem, byl posouzen vliv zanášení membrány. Membrána byla podrobena fyzikálnímu čištění, kdy bylo vypuštěno barvivo z nástřiku a posléze byla membrána proplachována postupně 6x5 l demineralizované vody a následně 2x10 l demineralizované vody, kdy poslední čištění bylo použito zároveň i pro stanovení intenzity toku permeátu. Bylo použito celkem 50 l demineralizované vody k čištění a toto množství bylo zvoleno na základě nepřítomnosti barvy v nádrži s nástřikem. Získané hodnoty intenzity toku permeátu byly porovnány s hodnotami získanými při charakterizaci membrány. Pro obě membrány byly získány přibližně o 3 % vyšší hodnoty permeabilit. Tento rozdíl je asi nejspíše způsoben nepatrnou změnou strukturu membrány, kdy by bylo potřeba znovu provést její kompaktnění. Získaný výsledek ale dokazuje, že během experimentů u testovaných membrán nedocházelo k nevratnému zanášení. Toto bylo posléze potvrzeno i po vyjmutí membrán, jelikož nebylo patrné jejich obarvení. Obrázek 35 dokumentuje stav membrány AFC 40 po experimentech. Z obrázku 35 a zejména z nepřítomnosti modré barvy je patrné, že nedocházelo k adsorpci barviva na membráně. Vliv zanášení byl popsán modelem sériově řazených odporů. Pro popis byly obecně uvažovány 3 druhy odporů. Prvním odporem byl odpor membrány, který byl zjištěn na základě experimentu s demineralizovanou vodou, a odpor vzniklý zanášením, který byl rozdělen na odstranitelný a neodstranitelný fyzikálním čištěním. Uplatňující se typy odporů jsou zobrazeny v obrázku 36 pro AFC 30 a obrázku 37 pro AFC 40. Z důvodu obdržení stejných hodnot intenzit toku permeátu po obyčejném proplachu vodou,

se během měření vyskytovaly pouze dva druhy odporů. Odpor spojený se zanášením, odstranitelný fyzikálním čištěním, zahrnuje odpor koncentračně polarizační vrstvy.

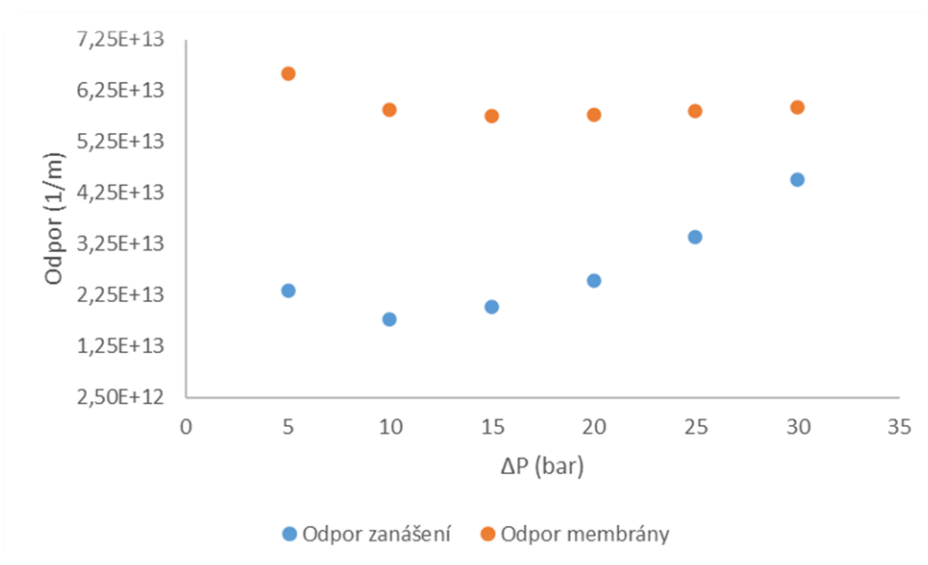
Odpor membrány je nižší u membrány AFC 40 ($5,96 \cdot 10^{13}$ oproti $7,02 \cdot 10^{13}$ 1/m), což odpovídá již prezentované permeabilitě dané membrány. Odpor způsobený koncentrační polarizací (fyzikálně odstranitelný) je nižší pro membránu AFC 30 (minimální hodnota $5 \cdot 10^{12}$ 1/m), což je jednak dáno nižšími hodnotami intenzit toku permeátu, a tedy nižším vlivem koncentrační polarizace obecně. Za další je to díky nižší rejekci této membrány pro sůl, a tedy i nižším osmotickým tlakem, který je obsažen v tomto typu odporu. Pro membránu AFC 40 byla nejnižší hodnota fyzikálně odstranitelného odporu $1,78 \cdot 10^{13}$ 1/m. Odpor fyzikálně odstranitelný (koncentračně polarizační vrstvy) začíná růst pro tlakové rozdíly vyšší než 15 bar a provozování nanofiltrace za vyšších tlaků než 15 bar by bylo méně efektivní pro obě testované membrány.



Obrázek 35: Stav membrán AFC 40 po vyjmutí



Obrázek 36: Závislost odporu fyzikálně odstranitelného zanášení a odporu membrány na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 30



Obrázek 37: Závislost odporu fyzikálně odstranitelného zanášení a odporu membrány na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40

4 ZÁVĚR

Dle zadání diplomové práce jsem vypracoval literární rešerši na oblast využití fotochemické degradace a tlakových membránových procesů pro zpracovávání odpadních vod zejména z barvení textilií. Pro samotné experimenty bylo vybráno modelové barvivo Reactive Blue 49, kdy jsem za pomoci UV-VIS spektrofotometrie vyhodnocoval postupnou degradaci daného barviva ve vodném prostředí, případně jeho záchyt na nanofiltrační membráně.

Pro zjištění efektivity fotochemické degradace mezi sledovanými systémy UV-C, UV-C/ H₂O₂ a použití foto-Fentonovy reakce jsem použil popis foto-degradace barviva pomocí kinetiky reakce I. řádu a její závislosti na pH prostředí. V případě membránových tlakových procesů byly zvoleny dvě nanofiltrační membrány, jmenovitě AFC 30 a AFC 40. U membrán byla sledována rejekce barviva spolu s intenzitou toku permeátu.

Ze sledovaných systému pro fotochemickou oxidaci jsem zjistil vyšší účinnost degradace při použití alkalické oblasti pH (pH=11), této skutečnosti bylo dosaženo díky vlastnostem sledovaného barviva RB 49, které ve své struktuře obsahuje chloro skupinu, která se po hydrolyze barviva změní na chloridový radikál, který spolu s hydroxylovými radikály dále napomáhá k degradaci barviva. Při použití foto-Fentonovy reakce vznikala sraženina pravděpodobně až železitých solí, která znemožňovala použití tohoto systému v oblasti alkalického pH. Nicméně i pro pH rozmezí od 3 do 7 a po odstranění této sraženiny byl tento systém neúčinnější pro samotnou degradaci barviva, kdy již po 30 minutách při pH 3 bylo barvivo téměř zcela odbouráno. Nevýhodou této metody je nutnost odstranit sraženinu.

Při použití nanofiltrace byla rejekce barviva natolik vysoká, že při všech testovaných koncentracích barviva v nástríku a všech provozních parametrech byla koncentrace barviva v permeátu pod mezí stanovitelnosti spektrofotometrie. Následně byla sledována experimentálně i rejekce soli, která je obecně přidávána při barvení textilií. Membrána AFC 40 dosahovala vyšších hodnot rejekce NaCl než membrána AFC 30 při stejných podmínkách. Při vyšších koncentracích NaCl (10 g/l) v nástríku a při nižších použitých tlakových rozdílech by bylo možné oddělit barvivo od soli dle zjištěného rozdílu v rejekcích barvivo vs. sůl. Rejekce NaCl při tlaku 15 bar a koncentraci NaCl v nástríku 10 g/l byla pro membránu AFC 40 35 % a pro membránu AFC 30 27 %. Získaný permeát by bylo možné použít pro přípravu barvicí lázně a tím šetřit spotřebu elektrolytu. V případě nižší koncentrace soli v nástríku byla rejekce NaCl vyšší a získaný permeát by bylo vhodné použít jako oplachovou vodu po barvení.

Pro ideální podmínky je potřeba pracovat při vyšších objemových průtocích než 10 l/min, kdy se výrazně neprojeví koncentrační polarizace.

Obě testované membrány mají obdobné strukturní parametry, což bylo stanoveno na základě experimentů s glycerolem a proložení získaných dat matematickými modely Spiegler–Kedemové a sterickým modelem. Pro první strukturní parametr bylo zjištěno, že membrána AFC 40 má nepatrně menší póry, poloměr pórů 0,334 nm, oproti membráně AFC 30, poloměr pórů 0,363 nm. Druhý charakteristický strukturní parametr, tj. poměr tloušťky aktivní vrstvy vůči porozitě, je vyšší u membrány AFC 30, 5,14 μm , oproti membráně AFC 40, 4,13 μm . Zatímco menší velikost pórů ovlivní (zvýší) rejekci membrány dle principu síťového efektu, a naopak negativně ovlivní intenzitu toku permeátu, tak parametr poměr tloušťky aktivní vrstvy vůči porozitě přímo ovlivňuje pouze intenzitu toku permeátu. Na základě modelu sériově řazených odporů bylo zjištěno, že během experimentů nedocházelo k zanášení membrán a jako optimální se jeví pracovat s tlakovým rozdílem do 15 bar. Při vyšším tlakovém rozdílu docházelo k nárůstu fyzikálně odstranitelného odporu (předpoklad odporu koncentračně polarizační vrstvy) a tím ke snižování efektivnosti procesu.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] LIN, J., YE, W., HUIMING, Z., YANG., H., SHEN, J., DARVISHMANESH, S., LUIS, P., SOTTO, A., VAN DER BRUGGEN, B. *Fractionation of direct dyes and salts in aqueous solution using loose nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science. Vol. 477, 2015. [cit. 2023-04-19]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738814009119>

[2] GÜRSES A., AÇIKYILDIZ, M., GÜNES, K., GÜRSES, M. S. *Dyes and Pigments*. Springer International Publishing. 2016. ISBN: 9783319338903

[3] SINGH, H. B., BHARATI, K. A. *Handbook of natural dyes and Pigments*. [online] ISBN: 9780081003206. [cit. 2023-04-19]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/book/9789380308548/handbook-of-natural-dyes-and-pigments>

[4] MALACARA, D. *Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications*. Second Edition. SPIE Press, Bellingham. 2011. 188 stran. ISBN: 978-0-81948-397-3

[5] CHATWAL, G.R. *Synthetic Dyes*. Himalaya Publishing House: Mumbai, India, 2009. ISBN 978-81-8488-220-9

[6] ARIENT, Josef. *Přehled barviv*. Praha: SNTL, 1968, 268 s.

[7] HUNGER, K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, John Wiley & Sons. 2007. ISBN 9783527606061, 648 s.

[8] POSPÍŠIL, Z. *Příručka textilního odborníka*, SNTL Praha 1981

[9] RŮŽIČKA, V., ZBIROVSKÝ, M. *Organická technologie I: základní vztahy a přehled surovin*. 2. vyd., Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1978.

[10] RŮŽIČKA, V., ZBIROVSKÝ, M. *Organická technologie II: základy petrochemie*. 3. vyd., Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1976.

[11] HARSANTO, B., PRIMIANA I., SARASI, V., SATYAKTI, Y. *Sustainability Innovation in the Textile Industry: A Systematic Review*. Sustainability. 2023. [cit. 2023-04-22]. Dostupné z:

<https://doi.org/10.3390/su15021549>

- [12] KYZAS, Z. G., KOSTOGLU, M., LAZARIDIS, K. N., BIKIARIS, D. N. *Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents – An Overview*. Chapter at *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 2013. ISBN978-953-51-0892-4. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z:
<https://www.intechopen.com/chapters/40755>
- [13] WEIDLICH, T., OLEJNÍK., R. *Izolace barviv z odpadních vod z barvení bavlny a možnosti jejich dalšího použití v drogistických výrobcích*. *Chemagazin*. č. 6, 2018. [cit. 2023-04-22]. Dostupné z:
<https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/72761/Weidlich.pdf?sequence=1>
- [14] MITIKU, A. A.. *Water Pollution: Causes and Prevention*. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 60(2), 2020, str. 94–101. [cit. 2023-04-22]. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/344591948_Water_Pollution_Causes_and_Prevention
- [15] Reactive Blue 49. [online]. [cit. 2023-04-22]. Dostupné z:
<https://www.chembk.com/en/chem/Reactive%20Blue%2049>
- [16] KLÁN, P. *Organická fotochemie*. 2001. Masarykova univerzita.
- [17] SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P. M., IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, Wiley. Dostupné z:
<https://www.wiley.com/en-us/Environmental+Organic+Chemistry%2C+2nd+Edition-p-9780471649649>
- [18] MACKAY, D., BOETHLING, R.S., LYMAN, W.J. *Handbook of Property Estimation Methods for Environmental & Health Science*, Lewis Publishers. 2000. Dostupné z:
https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=48YgCAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=MAKAY,+D.,+BOETHLING,+R.S.,+LYMAN,+W.J.+Handbook+of+Property+Estimation+Methods+for+Environmental+%26+Health+Science,+Lewis+Publishers.&ots=VhscGCZ3_j&sig=BftHKXk831tv31AVHINEm6f2r_s&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [19] DEPUY, CH. H., CHAPMAN, O. L. *Molecular reactions and photochemistry*. Prentice-Hall. 1972. 150 str. ISBN 978-0135995891.
- [20] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2003. 132 str. ISBN: 80-86369-07-2.

- [21] HUTZINGER, O. *The handbook of environmental chemistry*. Springer-Verlag. 1999.
Dostupné z:
<http://www.jlakes.org/ch/book/978-3-642-25722-3.pdf>
- [22] KRUPKOVÁ, O. *Pokročilé oxidační procesy využívající peroxid vodíku*. Pardubice. 2020. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, FCHT.
- [23] URVÁLEK, T. *Příprava a použití fotokatalyzátorů*. Pardubice. 2021. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, FCHT.
- [24] VIONE, D., MAURINO, V., MINERO, C. *Aromatic photonitration in homogeneous and heterogeneous aqueous systems*. *Environmental Science and Pollution Research*. 2003, str. 321–324. Dostupné z:
<https://link.springer.com/article/10.1065/espr2001.12.104.1>
- [25] YOLA, L. M., EREN, T., ATAR, N., WANG, S. *Adsorptive and photocatalytic removal of reactive dyes by silver nanoparticle-colemanite ore waste*. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 242, 2014, str. 333–340. [cit. 2023-04-27]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713016677>
- [26] SANE, K. P., TAMBAT, S., SONTAKKE, S., NEMADE, P. *Visible light removal of reactive dyes using CeO₂ synthesized by precipitation*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 6. Issue 4. 2018. strana 4476–4489. [cit. 2023-04-27]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718303567#bib0160>
- [27] GIWA, A., NKEONEY, P. O., BELLO, K. A. *Solar Photocatalytic Degradation of Reactive Yellow 81 and Reactive Violet 1 in Aqueous Solution Containing Semiconductor Oxides*. *International Journal of Applied Science and Technology*. Vol. 2, No. 4, 2012. [cit. 2023-04-29]. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/profile/Abdulraheem-Giwa/publication/264891036_Solar_Photocatalytic_Degradation_of_Reactive_Yellow_81_and_Reactive_Violet_1_in_Aqueous_Solution_Containing_Semiconductor_Oxides/links/567876f608ae502c99d571b5/Solar-Photocatalytic-Degradation-of-Reactive-Yellow-81-and-Reactive-Violet-1-in-Aqueous-Solution-Containing-Semiconductor-Oxides.pdf
- [28] DANESVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters*. *Journal of Photochemistry a Photobiology A: Chemistry*. Vol. 157, Issue 1, 2003, str. 111–116. [cit.

2023-04-29]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603003000157?via%3Dihub>

[29] HADJLTAIEF, B. H., GALVEZ, M. E., ZINA, B. H., COSTA, D., P. *TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic/photochemical oxidation of anionic reactive blue 19*. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol. 12, Issue 7, 2019, str. 1454–1462. [cit. 2023-04-29].

Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214002548>

[30] RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ, C. M. *Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment*. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 156, Issue 1, 2010, str. 114–120. [cit. 2023-04-29]. Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006986>

[31] MARIA DA SILVA, A., SANTOS, D., T. N., SANTOS, R. *Low-cost flow photoreactor for degradation of Reactive Black 5 dye by UV/H₂O₂, Fenton and photo-Fenton processes: a performance comparison*. *Journal of Applied Science*. 2021. Dostupné z:

https://www.researchgate.net/figure/Color-removal-of-the-RB5-dye-by-the-UV-photolysis-and-UV-H2O2-Initial-concentrations_fig3_351518712

[32] MURUGANANDHAM, M., SWAMINATHAN, M. *Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process*. *Dyes and Pigments*. Vol. 62, 2004, str. 269–275.

Dostupné z:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720803002572>

[33] MANSOUR, M.S., FARID, Y., NOSIER, S.A. *Removal of Eosin Yellow dye from industrial wastewater using UV/H₂O₂ and photoelectro-Fenton techniques*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 436, 2023. [cit. 2023-05-10]. Dostupné:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603022006347>

[34] ÇOBANOĞLU, K. a DEGERMENCİ, N. Comparison of reactive azo dye removal with UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻ – and UV/H₂SO₅ – processes in aqueous solutions. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 194, 2022. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-022-09964-z>

[35] MILLS, A., WANG, J., McGRADY, M. *Method of rapid Assessment of photocatalytic activities of self cleaning films*. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 110, 2006, str. 18324–18331. [cit. 2023-05-04]. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16970453/>

- [36] ČEČÁKOVÁ, M. *Odbarvování odpadních vod pomocí elektrochemické oxidace*. Pardubice, 2010. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, FCHT.
- [37] ČIČMANEC, P., HÁJEK, M., DROBNÁ, H., FROLICH, F. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80 7560-006-6.
- [38] MIKULÁŠEK, P, a kol. *Tlakové membránové procesy. 1. vyd.*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2013. ISBN 978-80-7080-862-7.
- [39] HASAL P., SCHREIBER I., ŠNITA D. *Chemické inženýrství I*. 2nd ed. Praha: VŠCHT Praha, 2007. ISBN 978-80-7080-002-7. Dostupné z:
http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-002-7/pages-img/007.html
- [40] MULDER, Marcel. *Basic principles of membrane technology*. 2nd ed. Boston: Kluwer Academic. 1996, 564 p. ISBN 07-923-4248-8.
- [41] MENG, F., CHAE, S-R., DREWS, A., KRAUME, M., SHIN, H-S, YANG, F. *Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material*. Water Research.. Vol. 43, issue 6, 2009, str. 1489–1512. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z:
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19178926/>
- [42] *Chapter 10 – Membrane Processes*. BERK, Z. Food Process Engineering and Technology. 2nd Ed., Academic Press, 2013. ISBN 978-0-12-415923-5
- [43] SILLANPÄÄ, M. *Chapter 5 – Membranes*. In: SILLANPÄÄ, M. *Natural Organic Matter in Water*. Butterworth-Heinemann, 2015. ISBN 978-0-12–801503-2
- [44] CUHORKA, J. WALLACE, E., MIKULÁŠEK, P. *Removal of micropollutants from water by commercially available nanofiltration membranes*. Science of the Total Environment. Vol. 720, 2020, 137474. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720309852>
- [45] LE-CLECH, P., CHEN, V., FANE, T.A.G. *Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment*. Journal of Membrane Science. Vol. 284, issue 1-2, s. 17–53 [cit. 2015-03-19]. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.08.019. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806005679>
- [46] PALATÝ, Z., BERNAUER, B. *Membránové procesy*. Vyd. 1. V Praze: Vysoká škola chemickotechnologická. 2012. 282 s. ISBN 978-80-7080-808-5.

- [47] JUDD, S., JUDD, C. *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewatertreatment*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2006, xv, 325 p. ISBN 978-185-6174-817.
- [48] ERIKSSON, P. *Nanofiltration extends the range of membrane filtration*. Environmental Progress. Vol. 1, Issue 1, 1988, strana 58–62. [cit. 2023-05-02]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ep.3300070116>
- [49] KOYUNCU, I. – *Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration*. Woodhead Publishing, 2015. ISBN 978-1-78242-121-4
- [50] LUO, J., WAN, Y. *Effects of pH and salt on nanofiltration – a critical review*. J. Membr. Sci..Vol. 438, 2013, str. 18–28.
- [51] SUTHERLAND, K.; CHASE, G. *Filtres and filtration handbook*. Elsevier. Six edition. 2015, str. 520. ISBN: 978-0-08-099396-6.
- [52] PAUL, M.; JONS. S. D. *Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review*. Polymer. Vol. 103, 2016, str. 417–456.
- [53] *Nanofiltration*. In: NAGY, E. *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*. Elsevier, 2012. ISBN 978-0-12-416025-5.
- [54] TAHERAN, M. *Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters*. Science of the. Total Environment. Vol. 547, 2016, str. 60–77.
- [55] VEGER, J. *Reverzní osmóza: hyperfiltrace vody se zřetelem k mikrobiologickým aspektům*. Státní zemědělské nakladatelství, Praha 1983.
- [56] SAMAEI, S. M. *The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review*. Separation and Purification Technology. Vol. 200, 2018, 198–220.
- [57] MOHAMMAD, A. W. *Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects*. Desalination. Vol. 356, 2015, 226–254.
- [58] PETRINIĆ, I. *Membrane technologies for water treatment and reuse in the textile industry*. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications. Woodhead Publishing, 2015. ISBN 978-1-78242-121-4.

- [59] LIN, J.; YE, W., HUIMING, Z., YANG., H., SHEN, J., DARVISHMANESH, S., LUIS, P., SOTTO, A., VAN DER BRUGGEN, B. *Fractionation of direct dyes and salts in aqueous solution using loose nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science. Vol. 477, 2015. [cit. 2023-04-19]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738814009119>
- [60] TAVANGAR, T., JALALI, K., SHAHMIRZADI, M. A. A., MOHAMMAD, K. *Toward real textile wastewater treatment: Membrane fouling control and effective fractionation of dyes/inorganic salts using a hybrid electrocoagulation – Nanofiltration process*. Separation and Purification Technology. Vol. 216, 2019, str. 115–125. ISSN 1383-5866. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.070>
- [61] CINPERI, N. C., OZTURK, E., YIGIT, O. N., KITIS, M. *Treatment of woolen textile wastewater using membrane bioreactor, nanofiltration and reverse osmosis for reuse in production processes*. Journal of Cleaner Production. Vol. 223, 2019, str. 837–848. ISSN 0959-6526. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.166>
- [62] LIN, K., LIU, Q., FANG, F., WU, X., XIN, J., SUN, S., WEI, Y., RUAN, R., CHEN, P., WANG, Y., ADDY, M. *Influence of nanofiltration concentrate recirculation on performance and economic feasibility of a pilot-scale membrane bioreactor-nanofiltration hybrid process for textile wastewater treatment with high water recovery*. Journal of Cleaner Production. Vol. 261, 2020. ISSN 0959-6526. Dostupné z:
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121067>
- [63] AGTAS, M., ORMANCI-ACAR, T., KESKIN, B., TÜRKEN, T., KOYUNCU, I. *Nanofiltration membranes for salt and dye filtration: effect of membrane properties on performances*. Water Science and Technology. 2021, str. 2146–2159. Dostupné z:
<https://doi.org/10.2166/wst.2021.125>
- [64] CUHORKA, J. *Diafiltrace roztoků organických barviv*. Pardubice. 2018. Disertační práce. Univerzita Pardubice, FCHT
- [65] CAO, L. X.; YAN, Y-N.; ZHOU, F-Y. *Tailoring nanofiltration membranes for effective removing dye intermediates in complex dye-wastewater*. Journal of Membrane Science. Vol. 595, 2020, 117476. [cit. 2023-04-29]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819324081>

- [66] LIU, Y.; ZHU, J.; ZHENG, J. *Porous organic polymer embedded thin-film nanocomposite membranes for enhanced nanofiltration performance*. Journal of Membrane Science. Vol 602, 2020, 117982. [cit. 2023-04-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819335070#bib2>
- [67] ORMANCI-ACAR, T.; TAS, C. E.; KESKIN, B., OZBULUT, S. E., TURKEN, T., IMER, D., TUFEKCI, N., MENCELOGLU, Z. Y., UNAL, S., KOYUNCU, I. *Thin-film composite nanofiltration membranes with high flux and dye rejection fabricated from disulfonated diamine monomer*. Journal of Membrane Science. Vol 608, 2020, 118172. [cit. 2023-04-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673882030750X#bib49>
- [68] LIU., M.; CHEN. Q.; LU., K.; *High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane*. Separation and Purification Technology. Vol. 173, 2017, str. 135–143. [cit. 2023-04-29]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616317142>
- [69] NAKAO, S., KIMURA, S. *Models of membrane transport phenomena and their application for ultrafiltration data*. Journal of Chem. Engineering Japan. Vol.15, 1982, str. 200–205. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/MODELS-OF-MEMBRANE-TRANSPORT-PHENOMENA-AND-THEIR-Nakao-Kimura/3c266906a2623b58debbf7344e498a1a650f14d1>
- [70] WALLACE, E., CUHORKA, J., MIKULÁŠEK, P. *Interpretation of structure and electrical properties of a polyamide nanofiltration*. Proceedings 9th International Conference on Nanomaterials - Research & Application. 2017, str. 871–876. Dostupné z: <https://www.confer.cz/nanocon/2017/379-interpretation-of-structure-and-electrical-properties-of-a-polyamide-nanofiltration-membrane>
- [71] GHERASIM, C. V., HANCKOVÁ, K., PALARČÍK, J., MIKULÁŠEK, P. *Investigation of cobalt(II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane*. Journal of Membrane Science. Volume 490, 2015, str. 46–56. ISSN 0376-7388. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815003828>