



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Možnosti čištění smíšených polymerních membrán s dotací specifických organických sloučenin

## Diplomová práce

*Studijní program:* N3942 – Nanotechnologie

*Studijní obor:* 3942T002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Bc. Jiří Stehno**

*Vedoucí práce:* Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# Possibilities of cleaning of mixed matrix membranes doped by specific organic compounds

**Master thesis**

*Study programme:* N3942 – Nanotechnology

*Study branch:* 3942T002 – Nanomaterials

*Author:* **Bc. Jiří Stehno**

*Supervisor:* Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Stehno**  
Osobní číslo: **M15000219**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Možnosti čištění smíšených polymerních membrán s dotací specifických organických sloučenin**  
Zadávací katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

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

1. Seznámit se s možnostmi využití membrán při filtraci odpadních vod.
2. Zpracovat literární rešerši zaměřenou na problematiku zanášení membrán, možnosti jeho potlačení s využitím nanočástic a specifických látek, a čištění membrán.
3. Nastudovat problematiku přípravy membrán se smíšenou maticí.
4. Připravit a zcharakterizovat membrány se smíšenou maticí obsahující vybrané organické sloučeniny s antimikrobiálními účinky.
5. Stanovit základní charakteristiky připravených membrán, tj. určit filtrační a separační schopnosti i povrchové vlastnosti.
6. Ověřit vhodné způsoby a metody čištění biologicky zaneseného povrchu těchto membrán.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Rozsah pracovní zprávy: **40 - 60 stran**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- [1] JUDD, S. The MBR Book, principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment. Elsevier Science, Oxford, 2011.  
[2] MULDER, J. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1996.  
[3] 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, 43 (2009), 14891512.  
[4] AHMAD, A.L., ABDULKARIM, A.A., OOI, B.S., ISMAIL, S. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. Chemical Engineering Journal, 223 (2013), 246267.  
[5] LYKO, S., AL-HALBOUNI, D., WINTGENS, T., JANOT, A., HOLLENDER, J., DOTT, W., MELIN, T. Polymeric compounds in activated sludge supernatant characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. Water Research, 41, (2007), 3894-3902.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jan Dolina**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Datum zadání diplomové práce: **20. října 2016**  
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2017**

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.  
děkan



prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.  
vedoucí ústavu

V Liberci dne 20. října 2016

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 15.5.2017

Podpis: 

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Mgr. Ing. Lukášovi Dvořákovi PhD. za příkladné vedení, trpělivost a pomoc při zpracování této diplomové práce. Poděkování dále patří Ing. Janu Dolinovi, za výbornou konzultaci a pomoc při laboratorních i terénních měřeních.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé přítelkyni, rodině a přátelům za podporu a vytvoření dobrého prostředí během celého vysokoškolského studia.

## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá hlavním problémem souvisejícím s aplikací membrán v technologii vody, tedy procesem zanášení membránového povrchu a možnostmi jeho odstranění, tedy čištěním membrán. K procesu zanášení dochází i přes modifikaci membrán, úpravu provozních podmínek a využití dalších technologií. Čištění je tedy nedílnou součástí každého provozu využívající membrány. Nalezení membrán s minimální tendencí k zanášení a způsobu jejich účinného čištění, by mohl být prostředek ke snížení nákladů na provoz membránových technologií a jejich rozšíření.

V rámci této diplomové práce byly připraveny polyethersulfonové membrány s přídavkem specifických organických aditiv pomocí metody tzv. inverze fází. Byla provedena jejich charakterizace a porovnání vlastností membrán s aditivou a bez ní. Následovalo vystavení membrán účinku reálných odpadních vod na čistírně odpadních vod po dobu 14 a 28 dnů. Na zanesené membrány byly aplikovány vybrané mechanické (proud vody) a chemické (3 hm. % vodný roztok NaOH) čisticí protokoly a následně byly membrány znovu charakterizovány. Hodnocena byla především účinnost jednotlivých čisticích protokolů na obnovení intenzity toku membránou a míra jejich zanesení a porovnávány s výsledky dosaženými s referenční membránou, tj. bez přídavku aditiv.

Hlavním přínosem této práce je potvrzení vlivu organických aditiv na minimalizaci zanášení modifikovaných membrán a jejich následné efektivnější čištění. To dokazují výsledky, které popisují výrazně vyšší procentuální obnovení toku po aplikaci čisticích protokolů u modifikovaných membrán v porovnání s membránami referenčními.

## **Klíčová slova**

membrána; polyethersulfon (PES); modifikace membrán; zanášení membrán; čisticí protokoly

## **Abstract**

This master thesis deals with the main problem related to the application of membranes in water technology, that is the process of membrane surface fouling and the possibilities of its removal - cleaning membranes. The fouling process takes place despite modifying the membranes, modifying the operating conditions and using other technologies. Cleaning is therefore an integral part of any membrane operation. Finding membranes with a minimal tendency to fouling and a way of effectively cleaning them could be a means of reducing the cost of operating and expanding membrane technologies.

Within the framework of this master thesis, polyethersulfone membranes were prepared with the addition of specific organic additives by the so called phase inversion method. Their characterization and comparison of membrane properties with and without additives was performed. The exposure of the membranes to the impact of effluent of the waste water treatment plant followed for 14 and 28 days. Selected mechanical (water flow) and chemical (3 wt. % Aqueous NaOH solution) cleaning protocols were applied to the fouled membranes, and the membranes were then re-characterized. In particular, the efficiency of individual purification protocols was evaluated to restore the intensity of flow through the membrane and the rate of fouling and compared with the results achieved with the reference membrane, i.e. without the addition of additives.

The main benefit of this work is the confirmation of the influence of organic additives on the minimization of fouling of the modified membranes and their subsequent more efficient cleaning. This is evidenced by the results that describe a significantly higher percentage of flow recovery after application of the cleaning protocols in the modified membranes compared to the reference membranes.

## **Key words:**

membrane; polyethersulphon (PES); modification of membranes; membrane fouling; cleaning protocols



## Obsah

<b>Poděkování .....</b>	<b>6</b>
<b>Abstrakt .....</b>	<b>7</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>8</b>
<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>11</b>
<b>Seznam ilustrací .....</b>	<b>12</b>
<b>1. Úvod .....</b>	<b>15</b>
<b>2. Literární část.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Membránové procesy .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2. Membrány .....</b>	<b>17</b>
2.2.1. Materiály pro přípravu membrán .....	18
2.2.2. Příprava membrán.....	18
<b>2.3. Tlakové membránové procesy .....</b>	<b>20</b>
2.3.1. Mikrofiltrace .....	21
2.3.2. Ultrafiltrace.....	21
2.3.3. Nanofiltrace a reverzní osmóza .....	22
<b>2.4. Tlakové membránové procesy aplikované na čistírnách odpadních vod ...</b>	<b>23</b>
<b>2.5. Omezení membránových procesů .....</b>	<b>26</b>
2.5.1. Zanášení membrán.....	26
2.5.1.1. Anorganické zanášení membrán .....	28
2.5.1.2. Biologické zanášení membrán.....	29
<b>2.6. Možnosti eliminace zanášení membránových povrchů .....</b>	<b>30</b>
2.6.1. Úprava provozních podmínek .....	30
2.6.2. Membránové modifikace.....	32
2.6.2.1. Povrchové modifikace .....	32
2.6.2.2. Membrány se smíšenou maticí .....	33
<b>2.7. Možnosti čištění membrán .....</b>	<b>34</b>
2.7.1. Mechanické čištění .....	34
2.7.2. Chemické čištění.....	35
<b>3. Experimentální část .....</b>	<b>37</b>

<b>3.1. Příprava membrán.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Použitá aditiva.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3. Charakterizace membrán.....</b>	<b>39</b>
3.3.1. Stanovení permeability membrán.....	39
3.3.2. Filtrační testy s aktivovaným kalem.....	40
3.3.3. Filtrační testy s BSA.....	41
3.3.4. Povrchová a vnitřní struktura membrán.....	43
3.3.5. Smáčivost povrchu membrán.....	44
<b>3.4. Zanoření membrán do reálné ČOV .....</b>	<b>44</b>
<b>3.5. Čistící protokol.....</b>	<b>45</b>
<b>4. Výsledky a diskuze .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1. Permeability membrán s demineralizovanou vodou.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2. Filtrační testy s aktivovaným kalem .....</b>	<b>48</b>
<b>4.3. Filtrační testy s BSA .....</b>	<b>52</b>
<b>4.4. Povrchová a vnitřní struktura membrána .....</b>	<b>55</b>
4.4.1. SEM .....	55
4.4.2. AFM.....	58
<b>4.5. Kontaktní úhel.....</b>	<b>59</b>
<b>4.6. Vliv způsobu čištění na membrány.....</b>	<b>60</b>
<b>4.7. Průběh experimentu v reálné odpadní vodě na ČOV.....</b>	<b>64</b>
<b>5. Závěr .....</b>	<b>65</b>
<b>Použitá literatura .....</b>	<b>67</b>

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b> Rozdělení tlakových procesů .....	21
<b>Tabulka 2:</b> Činidla pro chemické čištění a jejich interakce se znečištěním .....	36
<b>Tabulka 3:</b> Systematický název, molekulová hmotnost a strukturní vzorec použitých aditiv .....	38
<b>Tabulka 4:</b> Hodnoty permeabilit jednotlivých membrán při různých transmembránových tlacích .....	47
<b>Tabulka 5:</b> Výsledky retence organických látek.....	52
<b>Tabulka 6:</b> Výsledky minimální hloubky, maximální výšky, průměrná drsnost podél křivky a průměrná drsnost plochy.....	58
<b>Tabulka 7:</b> Naměřené kontaktní úhly a jejich průměry jednotlivých membrán .....	60

## Seznam obrázků

<b>Obrázek 1:</b> Schéma membránového separačního procesu.....	16
<b>Obrázek 2:</b> Rozdělení membrán .....	17
<b>Obrázek 3:</b> Snímek struktury asymetrické PES membrány z elektronového mikroskopu pořízený na Technické univerzitě v Liberci .....	19
<b>Obrázek 4:</b> Schéma komunální ČOV .....	23
<b>Obrázek 5:</b> Srovnání konveční technologie s MBR .....	25
<b>Obrázek 6:</b> Možnosti zanášení membrán.....	27
<b>Obrázek 7:</b> Cyklus tvorby biofilmu.....	30
<b>Obrázek 8:</b> Schéma intenzity toku skrz membránu v závislosti na čase s použitím zpětného proplachu.....	31
<b>Obrázek 9:</b> Pomůcky pro vynášení membrán: 1) zásobní roztok, 2) demineralizovaná voda 3) vynášecí nůž, 4) koagulační lázeň, 5) stopky, 6) skleněná deska .....	38
<b>Obrázek 10:</b> Filtrační aparatura pro měření permeability: 1) vakuová vývěva, 2) tlakoměr, 3) filtrační cela, 4) stopky .....	39
<b>Obrázek 11:</b> Aparatura pro filtrační testy, 1) váhy, 2) magnetické míchadlo, 3) 50 ml filtrační cela, 4) zásobní nádoba, 5) 250 ml filtrační cela, 6) počítač.....	41
<b>Obrázek 12:</b> Modul s membránami před umístěním do nitrifikační nádrže komunální ČOV .....	45
<b>Obrázek 13:</b> Průběh chemického čištění.....	46
<b>Obrázek 14:</b> Intenzity toku jednotlivých membrán v závislosti na transmembránovém tlaku .....	47
<b>Obrázek 15:</b> Vývoj hodnot permeabilit referenční membrány a membrány s aditivem KB 213, při filtračním testu s aktivovaným kalem .....	49
<b>Obrázek 16:</b> Vývoj hodnot permeabilit referenční membrány a membrány s aditivem BK 31, při filtračním testu s aktivovaným kalem.....	50
<b>Obrázek 17:</b> Procentuální rozdíly permeability mezi modifikovanými membránami a referenční membránou .....	51

<b>Obrázek 18:</b> Průběh filtračních testů s BSA pro modifikované a referenční membrány. V čase cca 0-30 minut byla filtrovaná demineralizovaná voda, v čase cca 30-60 minut roztok BSA a v čase 60-90 minut opět demineralizovaná voda.....	53
<b>Obrázek 19:</b> Numerické vyjádření jednotlivých typů zanášení, retence BSA ( $R_t$ , $R_r$ , $R_{ir}$ ) a obnovy toku modifikovaných a referenční membrány ( $FRR$ ).....	54
<b>Obrázek 20:</b> SEM snímky podpůrné vrstvy jednotlivých membrán při 1 000× zvětšení...	55
<b>Obrázek 21:</b> SEM snímky aktivní vrstvy jednotlivých membrán při 50 000× zvětšení.....	56
<b>Obrázek 22:</b> SEM snímky lomu jednotlivých membrán při 400× zvětšení .....	57
<b>Obrázek 23:</b> Reliéf jednotlivých membrán: a) BK 31, b) REF, c) KB 213 .....	58
<b>Obrázek 24:</b> Trojrozměrný model povrchu jednotlivých membrán: a) BK 31, b) KB 213, c) REF .....	59
<b>Obrázek 25:</b> Měření kontaktních úhlu jednotlivých membrán .....	60
<b>Obrázek 26:</b> Změny intenzity toku po aplikaci jednotlivých čistících procesů: a) 14 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, b) 28 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, c) po 22 h podrobeny filtračního testu s aktivovaným kalem.....	61
<b>Obrázek 27:</b> Procentuální rozdíly mezi intenzitou toku v jednotlivých fázích (1 - před čistícími procesy/po mechanickém čištění, 2 - po mechanickém čištění/po chemickém čištění, 3 - před čistícími procesy/po chemickém čištění), které byly a) 14 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, b) 28 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, c) 22 hodin podrobeny filtračnímu testu s aktivovaným kalem .....	63
<b>Obrázek 28:</b> Modul s poškozenými membránami po první havárii .....	64

## Seznam zkratk

AFM	mikroskopie atomárních sil
ČOV	čistírna odpadních vod
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
$J_v$	intenzita hmotnostního toku permeátu [ $\text{l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
MWNT's	vícestěnné uhlíkaté nanotrubičky
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
$K$	permeabilita [ $\text{l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ]
PES	polyethersulfon
PSf	polysulfon
PVP	polyvinylpyrrolidon
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TMP	transmembránový tlak

## 1. Úvod

Membránové procesy jsou jedny z nových směrů, které nabízejí řešení pro stále rostoucí nároky při čištění odpadních vod. Jedná se o účinný způsob filtrace umožňující separaci látek, které jsou běžnými metodami úpravy a čištění vody jen obtížně odstranitelné. Zařazením membránových procesů do technologie čistíren odpadních vod lze dosáhnout kvalitnější vody na odtoku, kterou je navíc možné dále využívat. Přes výhody, které membránové procesy poskytují, mají tyto procesy stále své limity spočívající především v tendenci k zanášení povrchu, čímž dochází ke snižování toku skrz membránu. Zanesené membrány poté vyžadují čištění, které komplikuje a prodražuje provoz celého systému. Současný výzkum se proto orientuje na možnosti vytvoření membrán s dobrými separačními vlastnostmi, vysokými hydraulickými výkony a především nízkou tendencí k zanášení. Jelikož k zanesení membrány po určitém provozním čase i tak dojde, je rovněž důležité se soustředit na efektivní způsoby čištění.

Tato diplomová práce se proto zaměřuje na účinnost čistících protokolů aplikovaných na membrány modifikované specifickými organickými aditivami. Testovány byly jak mechanické, tak chemické způsoby čištění těchto membrán, které byly vystaveny reálným podmínkám na komunální čistírně odpadních vod.

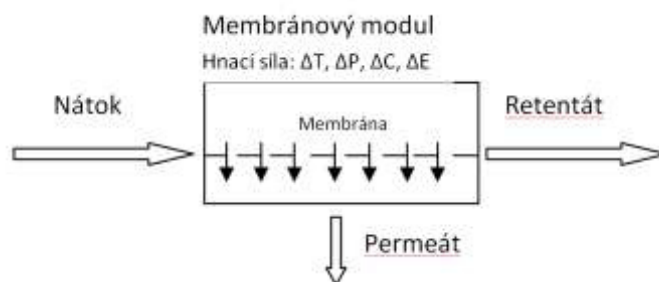
## 2. Literární část

### 2.1. Membránové procesy

Membránové procesy patří mezi metody separace látek, tedy propuštění určitých látek a zadržení ostatních, které konkurují ostatním separačním metodám. Na rozhraní fází je selektivní bariéra, dále membrána, která zachytává určité látky a umožňuje transport jedné či více komponent (Mulder, 1996).

K separaci se využívá tzv. síťový mechanismus, kdy jsou částice odděleny na základě velikosti, mechanismus difuze nebo elektrochemické interakce. Pokud je transport skrz membránu uskutečněn bez vnější hnací síly jedná se o aktivní transport, který je spojen s chemickou afinitou či fázovými změnami. Častějším, a v praxi využívaným, je pasivní transport, který vyžaduje vnější hnací sílu. Tou může být gradient chemického potenciálu, koncentrace, teploty, intenzity elektrického pole nebo tlaku na obou stranách membrány. Tlakovým membránovým procesům se věnuje tato diplomová práce.

Základní uspořádání procesu je znázorněno na obrázku 1. Jedná se o příčný tok (tzv. cross-flow režim), kde do membránového modulu přitéká nátok podél povrchu membrány. U klasické filtrace (tzv. dead-end režim) nátok přitéká kolmo na membránu. Díky hnací síle protéká membránou část směsi (permeát) a dále proudí směs neprošlých látek (retentát), který se hromadí na výstupu membrány a lze ho v některých případech využít (Mulder, 1996; Mikulášek, 2013).



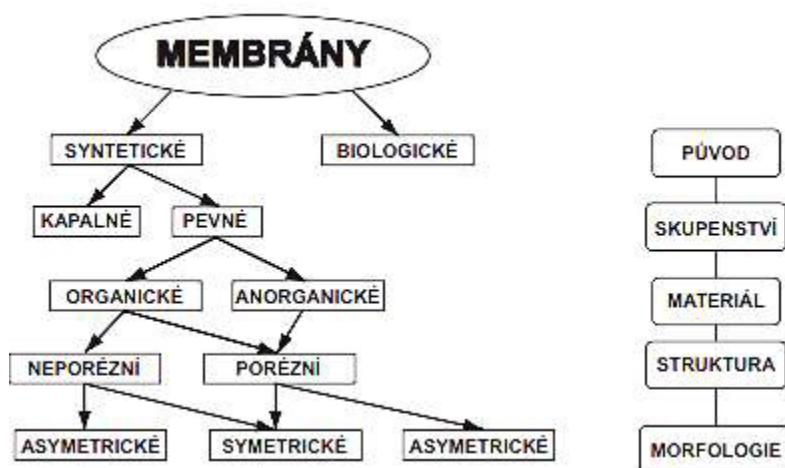
**Obrázek 1:** Schéma membránového separačního procesu



## 2.2. Membrány

Existuje mnoho různých definic membrán. Jedna z nejpřesnějších definic byla zformulována podle Laksminarayanaiaha roku 1984, která popisuje membránu jako „fázi, která funguje jako bariéra zabraňující toku hmoty, ale umožňuje omezený nebo regulovaný transport jedné, či více komponent“ (Wienk, 1995).

Membrány lze rozdělit podle původu, skupenství, materiálu, struktury a morfologie, jak je znázorněno na obrázku 2. Biologické membrány se uplatňují v živých organismech např. pro filtraci krve v ledvinách, výměnu látek v buňkách a mnoho dalších. Syntetické membrány se vyskytují ve dvou fázích, kapalné a pevné, přičemž v průmyslu převládají membrány pevné. Membrány lze dále z obecného hlediska dělit podle použitých materiálů (viz dále) na organické a anorganické. Síťový mechanismus se uplatňuje na porézních membránách, které mohou být jak organické, tak anorganické. Jednotlivé póry membrán mohou být symetrické či nesymetrické. Póry symetrických membrán jsou rovnoměrné v celé délce póru, respektive tloušťce membrány a na rozdíl od asymetrických membrán, vykazují rychlejší zanášení, a tedy snižování toku. Póry asymetrických membrán se postupně rozšiřují, a tím omezují usazování částic, čímž minimalizují hydraulický odpor. Mechanismus difuze probíhá na organických neporézních membránách. Při transportu látek skrz neporézní membránu nejprve dochází k jejich sorpci na povrch membrány. Následně látky, které se v membráně rozpustí, difundují skrz (Mulder, 1996).



Obrázek 2: Rozdělení membrán (Hasal, 2007)

### **2.2.1. Materiály pro přípravu membrán**

Základní podmínkou materiálu pro výrobu membrán je, aby z něj bylo možné připravit tenkou vrstvu s bariérovými vlastnostmi pro různé látky. Materiál pro přípravu membrán tedy musí mít vysokou propustnost s minimálním hydraulickým odporem, a zároveň si musí zachovat selektivní schopnosti. Membrány mohou být materiálové homogenní (symetrické) nebo nehomogenní (asymetrické). Symetrické membrány jsou vyrobeny z jednoho materiálu se stejnou strukturou po celé tloušťce. Aby byla zajištěna dostatečná mechanická stabilita, musí být tloušťka desetiny až jednotky milimetrů, s čím roste i hydraulický odpor. Zvládnutí výroby nehomogenních membrán znamenal významný pokrok pro průmyslové nasazení membránových separačních procesů. Nehomogenní membrány jsou složeny z tenké aktivní vrstvy o tloušťce desetin až desítek mikrometrů, která ovlivňuje separační vlastnosti membrány, a podpůrné vrstvy ze stejného materiálu jako aktivní vrstva o tloušťce desetin až jednotek milimetrů, která zajišťuje dostatečnou mechanickou pevnost výsledné membrány. Další skupinu membrán představují tzv. kompozitní membrány, kde aktivní a podpůrnou vrstvu tvoří různé materiály (Mikulášek, 2013).

Membrány mohou být vyrobeny i z anorganických materiálů jako např. z keramiky, oxidů kovů, sintrovaného skla eventuálně také z uhlíkových nanotrubic. Nejběžnějším materiálem jsou ovšem organické polymery. Polymery jsou vysokomolekulární látky s n-krát opakujícím se „stavebním kamenem“ (monomerem), kde n dosahuje hodnot  $10^3$  až  $10^6$ . Pokud se v polymeru nevyskytují pouze stejné monomery, ale obsahuje i chemické odlišné sloučeniny, mluvíme o tzv. kopolymerech. Právě velké množství variant a typů polymerů nabízí širokou škálu vlastností pro přípravu membrán. Mezi další výhody vysokomolekulárních látek patří snadná výroba, schopnost selektivního přenosu chemických látek a v neposlední řadě jejich nízká cena. Oproti anorganickým membránám jsou polymerní membrány méně chemicky odolné a mechanicky pevné (Mikulášek, 2013; Lin, 2013).

### **2.2.2. Příprava membrán**

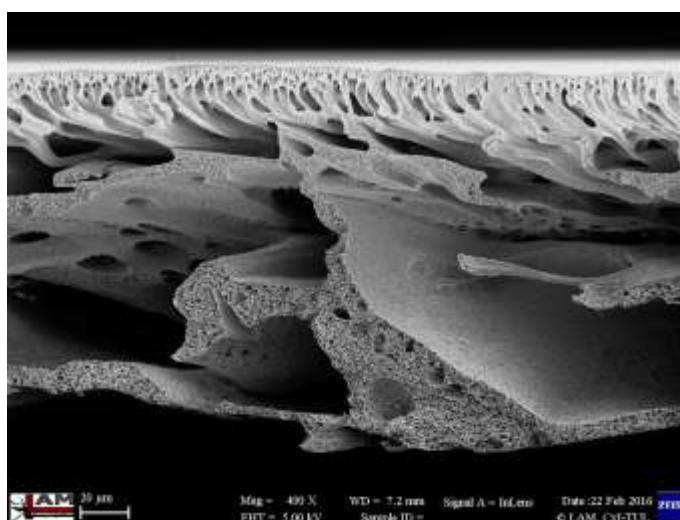
Vhodná metoda přípravy membrán je volena podle vlastností výchozího materiálu a požadavků na membrány. Anorganické membrány se nejčastěji připravují metodou slinutí (sintrování), při které se vrství jemné prášky a definovanou teplotou a tlakem se

tzv. spékají ve vrstvách. Další metodou může být tzv. strečování (protahování), leptání a extruze. Tyto čtyři zmíněné metody mohou být použity i pro určité polymerní materiály, např. teflon a polyimid, jelikož nedegradují při vysokých teplotách používaných při slinutí (Jelínek, 2008).

Polymerní membrány se nejčastěji vyrábějí metodou sol-gel, reakcí na rozhraní fází a inverzí fází. Nejvýznamnější metodou pro výrobu polymerních membrán je právě metoda inverze fází, kterou se vyrábí asymetrické membrány převážně využívané pro ultrafiltraci. Jedná se o proces, při kterém se kapalná fáze, respektive kapalný roztok transformuje do fáze pevné (Mulder, 2000).

Tenká vrstva polymerního roztoku je nanášena na inertní hladkou podložku, nejčastěji skleněnou. Podložka s polymerem je ponořena do koagulační lázně, většinou demineralizované vody, a následně dochází k vyplavování rozpouštědla do lázně a toku vody do vrstvy. Polymer se vysráží do tuhého filmu a samovolně se uvolní od podložky (Mikulášek, 2013).

Jak bylo uvedeno výše, tímto způsobem jsou vyráběny membrány s asymetrickou strukturou znázorněné na obrázku 3. Aktivní vrstva na povrchu je tenká v řádech desetin mikrometrů a podpůrná vrstva, která zlepšuje mechanické vlastnosti membrány, je mnohem tlustší. Velikost pórů v jednotlivých vrstvách a ostatní vlastnosti jsou ovlivněny vlastnostmi polymeru, typu použitého rozpouštědla i srážedla, koncentrací polymeru i podmínkami přípravy, tj. především teplotou, vlhkostí vzduchu a kontaktní dobou strávené se vzduchem a dobou výskytu v koagulační lázni (Mulder, 1996).



**Obrázek 3:** Snímek struktury asymetrické PES membrány z elektronového mikroskopu pořízený na Technické univerzitě v Liberci

### 2.3. Tlakové membránové procesy

Tlakové membránové procesy jsou charakterizovány dvěma hlavními parametry a) intenzitou toku permeátu tzv. flux (rovnice 1) a b) selektivitou (rovnice 2).

$$J_V = \frac{1}{S} \frac{dV_p}{d\tau} [m \cdot s^{-1}] \quad (1)$$

Intenzita toku permeátu ( $J_V$ ) má podstatu rychlosti průtoku objemu tekutiny ( $V_p$  - objem permeátu) přes plochu ( $S$ ) za čas ( $\tau$ ). V praxi se kvůli názornosti místo jednotky  $m \cdot s^{-1}$  využívá  $l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ .

$$R = \frac{c_F - c_p}{c_F} [-] \quad (2)$$

Selektivitu membrány vůči směsi látek lze pro danou složku vyjádřit pomocí retence ( $R$ ). Ta je vyjádřena jako podíl koncentrací, kde čítec představuje zachycenou koncentraci jako rozdíl koncentrace látky v nátoku ( $c_p$ ) a v permeátu ( $c_F$ ) a jmenovatel koncentraci látky v permeátu. Hnací silou při filtraci je zde rozdíl tlaků před a za membránou ( $\Delta p$ ) označovaný jako transmembránový tlak (TMP). Pro vyjádření tlakově nezávislého toku se využívá pojem permeabilita ( $K$ ) vyjádřena rovnicí 3 (Hughes, 1996).

$$K = \frac{J_V}{\Delta p} [l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}] \quad (3)$$

Tlakové membránové procesy v závislosti na vlastnosti membrány, velikosti tlakových rozdílů a převažujícímu transportnímu mechanismu lze rozdělit do 4 typů: mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Srovnání jednotlivých procesů je uvedeno v tabulce 1 (Mikulášek, 2013).

**Tabulka 1:** Rozdělení tlakových procesů (Palatý, 2007; Mikulášek, 2013)

Proces	Mikrofiltrace	Ultrafiltrace	Nanofiltrace	Reverzní osmóza
<b>Velikost pórů</b>	0,05 až 10 $\mu\text{m}$	1 až 100 nm	<2 nm	< 1 nm
<b>Struktura</b>	Symetrická Asymetrická	Asymetrická	Asymetrická	Asymetrická
<b>TMP</b>	< 4 · 10 <sup>5</sup> Pa	1-10 · 10 <sup>5</sup> Pa	10-40 · 10 <sup>5</sup> Pa	20-100 · 10 <sup>5</sup> Pa
<b>Převládající mechanismus</b>	Sít'ový	Sít'ový	Rozpuštění-difuze	Rozpuštění-difuze
<b>Materiál</b>	Polymer Keramika	Polymer Keramika	Polyamidy	Polyamidy Acetáty celulosa
<b>Tloušťka separující vstvy</b>	Symetrická 10-150 $\mu\text{m}$ Asymetrická 1 $\mu\text{m}$	0,1 - 0,5 $\mu\text{m}$	0,1 - 0,5 $\mu\text{m}$	0,1 - 0,5 $\mu\text{m}$

### 2.3.1. Mikrofiltrace

Mikrofiltrace je proces využívající symetrické i asymetrické membrány s makroporézní strukturou a velikostí pórů v rozmezí od 0,05 do 10  $\mu\text{m}$ . Materiály používané pro výrobu mikrofiltračních membrán mohou být různé, např. sklo, kov, keramika či různé polymery. Velmi často jsou tyto membrány vyráběny např. z celulózy, polypropylenu, polysulfonu, polyvinylalkoholu či polyvinylidendifluoridu (Wilbert, 1998).

Pomocí mikrofiltrace jsou odstraňovány částice větší než 0,1  $\mu\text{m}$  jako např. bakterie a koloidy. Mikrofiltrace je často využívána předúprava vody před ultrafiltrací či reverzní osmózou při získávání čisté vody. Další uplatnění mikrofiltrace nachází v potravinářském průmyslu, farmaceutickém průmyslu a v biotechnologiích.

### 2.3.2. Ultrafiltrace

Stejně jako u mikrofiltrace zde převládá sít'ový mechanismu transportu závislý na velikosti a tvaru zachycovaných částic a velikosti pórů. Velikost póru ultrafiltrační membrány se pohybuje v rozmezí od 1 nm do 0,05  $\mu\text{m}$ , s čím souvisí i vyšší hydrodynamický odpor ve srovnání s mikrofiltrační membránou. Ultrafiltrační membrány jsou vyráběny převážně metodou inverzí fází, nejčastěji pak z polyethersulfonu (PES)

a polysulfonu (PSf). Jsou schopny oddělit částice větší než 0,01  $\mu\text{m}$ , tedy makromolekuly a mikroorganismy (Hughes, 1996).

Ultrafiltrační membránové technologie nacházejí široké uplatnění v průmyslu, především díky nízkým nákladům na výrobu i provoz a vysoké účinnosti separace bez změny fáze. Jsou využívány v potravinářském průmyslu například pro koncentrování mléka, výrobu sýrů, čištění ovocných šťáv a alkoholických nápojů. Ultrafiltrace je dále využívána ve farmaceutickém a chemickém průmyslu, například pro zpracování olejových emulzí. Mezi další významné využití patří úprava pitné i odpadní vody. Hlavní nevýhodou ultrafiltrace je rychlé zanášení jejího membránového povrchu, které komplikuje a prodražuje provoz systému (Muthukumar, 2011).

### **2.3.3. Nanofiltrace a reverzní osmóza**

Jedná se o tzv. hyperfiltrační procesy, které umožňují dělit rozpuštěné ionty a nízkomolekulární organické látky. Na rozdíl od předchozích filtračních metod zde nepřevládá síťový mechanismus, ale rozpuštění a následná difuze. Membrány pro nanofiltraci a reverzní osmózu jsou asymetrické a prakticky neobsahují skutečné póry. Nacházejí se na hranici mezi porézními a neporézními membránami, používané pro pervaporaci a separaci plynů. Intenzita toku je nižší než u předchozích případů a klesá s rostoucí tloušťkou membrány. Proto je nutné, aby tyto membrány byly co nejtenčí. Aktivní vrstva se pohybuje pod 1  $\mu\text{m}$  a tloušťka podpůrné vrstvy je obvykle mezi 50 až 150  $\mu\text{m}$  (Matovića, 2009).

Aplikovaný tlak v případě reverzní osmózy musí být větší než tlak osmotický, aby proces mohl probíhat. Při reverzní osmóze dochází k transportu rozpouštědla polopropustnou membránou, která se nachází na hranici mezi nádobou s čistým rozpouštědlem a nádobou s roztokem. Rozdíl chemických potenciálů způsobuje tok rozpuštěné látky z roztoku do rozpouštědla a naopak. Membrána umožňuje přechod pouze rozpouštědla, nikoliv rozpuštěné látky. Bez aplikovaného vnějšího tlaku by tento proces probíhal do nastolení rovnováhy mezi osmotickým tlakem a hydrostatickým tlakem.

Separční schopnost membrán je závislá na afinitě materiálu membrány k separovaným složkám. Vliv na separační vlastnosti membrány tak má náboj membrány a současně i pH prostředí (Mikulášek, 2013).

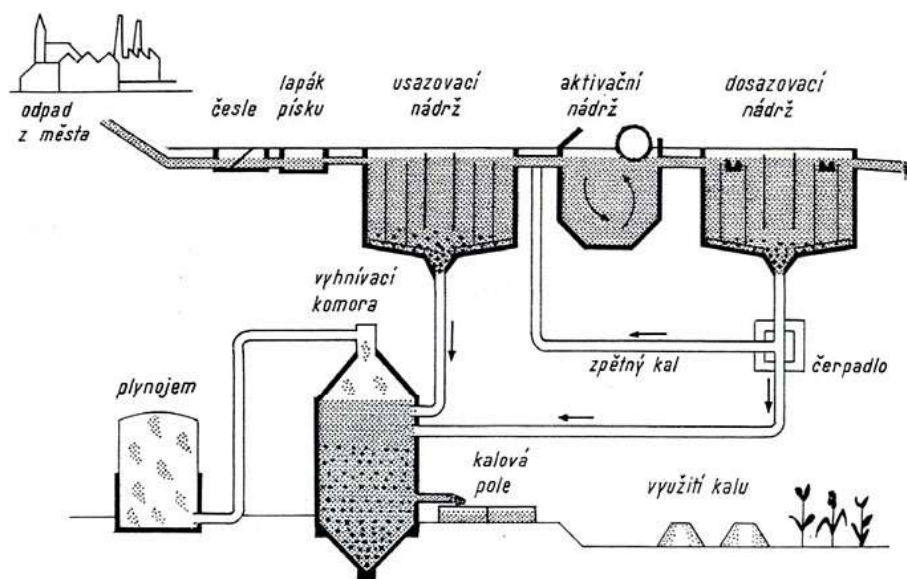
Jako vhodné materiály pro nanofiltrační membrány se ukázaly hydrofilní polymery s nízkou propustností (polyamidy) pro požadované látky. Materiály pro reverzně osmotické membrány jsou převážně estery celulózy, které mají vysokou propustnost pro vodu a dobře zadržují soli. Podobné vlastnosti vykazují i aromatické polyamidy, které jsou charakteristické dobrou selektivitou pro soli, jejich permeabilita je ovšem nižší.

Tyto hyperfiltrační procesy nacházejí uplatnění pro odsolování různých produktů v chemickém průmyslu, při změkčování vody, při výrobě velmi čisté vody a mnoha dalších odvětvích (Hughes, 1996).

## 2.4. Tlakové membránové procesy aplikované na čistírnách odpadních vod

Jedno z možných uplatnění membránových procesů je čištění odpadních vod. Přičemž se může jednat pouze o doplňující prvek standardní čistírny odpadních vod (ČOV) nebo o zcela nový prvek, který nahradí část procesu.

Technologie ČOV se odvíjí od složení odpadní vody. Může se jednat o průmyslovou vodu, která má specifický charakter podle typu provozu např. papírenský, farmaceutický či chemický. Podle charakteru vody se přistupuje k individuální technologii čištění. Dále se může jednat o tzv. komunální vodu, které pochází především z domácností a její složení je víceméně podobné: fekálie, papír, zbytky jídla a čisticí prostředky. Schéma běžné komunální ČOV je znázorněno na obrázku 4.



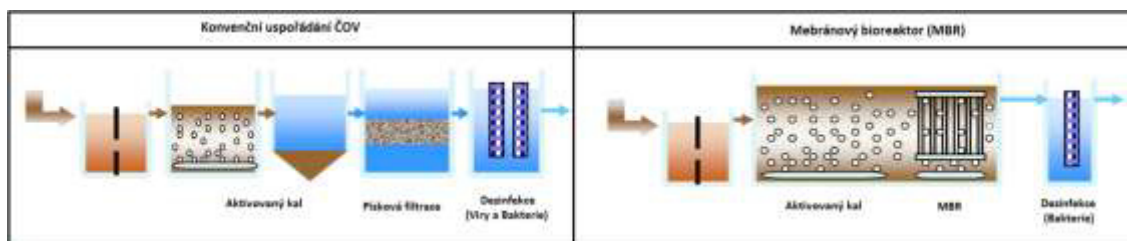
Obrázek 4: Schéma komunální ČOV (Lederer, 2013)

Čištění odpadní komunální vody probíhá obvykle na principu mechanických a biologických procesů. Mechanické procesy předčišťují odpadní vodu pro další stupně čištění z důvodu ochrany zařízení (především čerpadel). Odpadní voda by měla před vstupem do usazovací nádrže obsahovat pouze dispergované částice o rozměrech v řádech mm, které se drží ve vznosu. Na začátku ČOV je instalován lapač hrubých nečistot, který odstraňuje štěrky, kusy dřeva nebo kovů. Dále jsou instalovány různě hrubé česle („síta“) od hrubých po jemné, které oddělují nečistoty velikosti od jednotek cm až po jednotky mm. Následuje lapák písku a usazovací nádrž, kde dochází k oddělování tuhé fáze od kapaliny (Česalová, 2014).

Mechanicky předčištěná voda je dále vedena do biologické části, kde dochází k odstraňování organických a dusíkatých látek za pomoci suspendované směsi mikroorganismů s vločkotvorným charakterem, tzv. aktivovaný kal. Tyto organismy využívají látky obsažené v odpadní vodě pro své metabolické děje, respektive pro získání energie a stavebních složek biomasy. Odstranění organických látek a nutrientů (především sloučenin dusíku a fosforu) probíhá v tzv. aktivační nádrži, odkud je směs kalu a vody vedena do dosazovací nádrže. Zde je oddělena voda od aktivovaného kalu, a to díky gravitační síle. Vyčištěná voda může být dále dočištěna pomocí koagulantů a mikrosít nebo membránových procesů. Část kalu je vrácena zpět do aktivační nádrže (tzv. vratný kal) a tzv. přebytečný kal je odveden ke své stabilizaci, např. pomocí vyhnívací nádrže, kde probíhají anaerobní procesy, na jejichž konci je bioplyn a anaerobně stabilizovaný kal (Binzdar, 2009).

Využití membránových procesů značně eliminuje nevýhody běžné ČOV, které jsou patrné především při separaci aktivovaného kalu v dosazovacích nádržích. Mezi hlavní problémy patří rozsáhlá zastavěná plocha potřebná pro dosazovací nádrže, vyšší koncentrace nerozpuštěných látek na odtoku a především účinnost, která se odvíjí od tendence aktivovaného kalu sedimentovat. Kromě již zmíněných výhod membránové separace, jako je menší zastavěná plocha, vysoká kvalita odtoku, který je možné opětovně využít (např. pro závlahy), a menší závislosti na separačních vlastnostech aktivovaného kalu, jsou zde i výhody další. Snížení používaných objemů systému díky možnosti použití vyšší koncentrace a stáří kalu, menší produkce přebytečného kalu a snadná přeměna konvenčních ČOV na využití membránových procesů. Rozdíly mezi jednotlivými technologiemi a nahrazení usazovací nádrže a konveční filtrace membránovým bioreaktorem jsou stručně ilustrovány v obrázku 5 (Binzdar, 2009).





**Obrázek 5:** Srovnání konvenční technologie s MBR (Lederer, 2013)

Membránové procesy využívají pro separaci látek různé membránové uspořádání tzv. membránové moduly. Moduly mohou být plošné nebo tubulární. Mezi plošné moduly patří a) deskové moduly, kde jsou jednotlivé membrány vrstveny na sebe, nebo b) spirálně vinuté moduly, kde jsou membrány navinuté do kruhových útvarů. Membrány pro deskové i spirálové moduly mohou být vyrobeny z mnoha materiálů. Toto uspořádání má menší tendenci k zanášení a aplikované čistící procesy jsou účinnější. Nevýhodou jsou vysoké pořizovací a provozní náklady a potřebný prostor pro jejich využití.

Mezi tubulární moduly patří kapilární modul a modul využívající membrán z dutých vláken. Dutá vlákna dosahují tloušťky do 0,5 mm a poskytují velkou měrnou plochu pro separaci látek. Tloušťka kapilár v modulu se pohybuje od 0,5 do 10 mm a efektivní měrná plocha je zde menší. Tubulární moduly představují nižší pořizovací investici, než moduly plošné, i jejich provoz vyžaduje menší náklady. Jejich hlavní nevýhodou je snadné zanášení a horší manipulace při čištění.

Membránové moduly nahrazují v systému ČOV dosazovací nádrže, nejčastěji ve formě membránových bioreaktorů, přičemž předešlé stupně čištění jsou zachovány nebo jsou membrány instalovány do ČOV jako tzv. terciární stupeň čištění, tedy dočištění. Moduly mohou být do stávajícího procesu zapojeny dvěma způsoby. Jako externí jednotky, do kterých je přečerpán aktivovaný kal. Ten je zkoncentrován a vracen zpět do aktivační nádrže. Vyčištěná voda/permeát je odváděn do recipientu či dále čištěn. Další možností je ponoření membránového modulu přímo do aktivační nádrže. Jedná se o energeticky úspornější řešení, jelikož zde nedochází k čerpání aktivovaného kalu. Nevýhodou tohoto uspořádání je složitější aerace nutná jednak pro okysličování kalu, a jednak pro zajištění dostatečného proudění vzduchu v blízkém okolí membránového povrchu pro snížení zanášení membrány (Binzdar,2009; Lederer, 2013).

Membránové procesy mají i své zápory jako vyšší investice i provozní náklady, kvalifikovanější pracovníky provozu a nedostatky samotných membrán. Membrány se

postupem času zanášejí, dochází k zanášení jejich pórů, což se projeví snížením hydraulického výkonu membrány. Nové membrány jsou vytvářeny za účelem snížení jejich tendencí k zanášení a zároveň k udržení vysoké permeability.

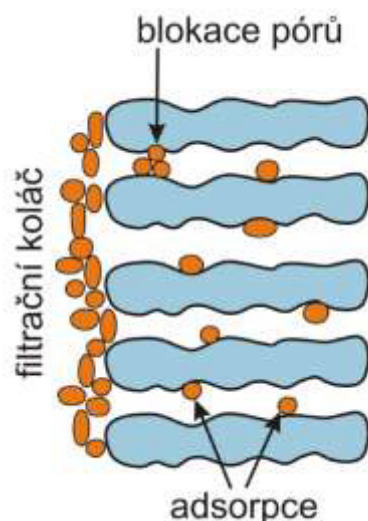
## **2.5. Omezení membránových procesů**

Při používání membrán se jejich hydraulický výkon (tok skrz membránu) časem snižuje a může klesnout až pod 5 % původní hodnoty. Po poklesu pod určitou hodnotu následuje proces čištění, což prodražuje a komplikuje provoz. Hlavním problémem a důvodem, který brání využití plného potenciálu membránových bioreaktorů při čištění odpadní vody je právě zanášení (tzv. fouling) membrán, které je v diplomové práci podrobněji rozebráno níže. Další omezení účinnosti membrán je jev nazývaný koncentrační polarizace a s tím související výskyt polarizační vrstvy. Tato vrstva vzniká ze separovaných složek nátoky, které neprošly skrz membránu a koncentrují se u jejího povrchu. Zvýšená koncentrace separovaných látek vyvolává difúzi směrem těchto látek od membrány, což má za následek zvýšení hydraulického odporu a snížení intenzity toku permeátu. Nejvýraznější koncentrační polarizace nastává při filtraci vysokomolekulárních látek, jako jsou polymery, polysacharidy a proteiny, které tvoří gelovou vrstvu představující sekundární membránu s vysokým hydraulickým odporem (Meng, 2009).

Faktorů, které ovlivňují snížení výkonu membrán je mnoho a jejich vliv je závislý na daném procesu a technologickém provedení. Jedná se o membránové vlastnosti jako je materiál, hydrofobnost a hydrofilnost, velikost pórů, struktura a drsnost, dále pak vlastnosti nátoky, zejména jeho složení, velikost dispergovaných částic a biologická aktivita, a v neposlední řadě i provozní podmínky (Dvořák, 2011).

### **2.5.1. Zanášení membrán**

Zanášení membrán je způsobeno dispergovanými částicemi a rozpuštěnými látkami přítomnými v nátoky. Dostatečně malé částice mohou u porézních membrán zanášet póry, a tím snížit jejich průchodnost a zkomplikovat následné čištění. Může dojít i k úplnému zablokování póru, tj. k jeho kompletnímu vyplnění. Nepřefiltrované látky se adsorbují na povrch membrány a vytváří tzv. filtrační koláč. Jednotlivé možnosti zanášení jsou znázorněny na obrázku 6 (Mulder, 1996).



**Obrázek 6:** Možnosti zanášení membrán (Pivokonsky, 2016)

Adsorbované látky a polarizační vrstva na povrchu membrány způsobují tzv. vratné (též reverzibilní) zanášení, které se dá eliminovat vhodnou volbou filtračního uspořádání a většinou odstranit mechanickými způsoby čištění. Nevratné (ireverzibilní) zanášení je způsobeno především adsorpcí částic do nitra pórů a gelovou polarizací vznikající při filtraci vysokomolekulárních látek. V tomto případě již mechanické způsoby čištění nemají zásadní vliv na výkon membrány, proto je nutné přistoupit k chemickým způsobům čištění. Za nevrátne zanášení může být považováno i znečištění neodstranitelné žádnou metodou ani způsobem. Výklad jednotlivých typů zanášení se liší mezi definicemi od různých autorů a přístupů k této problematice (Hasal, 2007; Meng, 2007).

Interakce mezi částicemi v nátoce a membránou jsou ovlivněny mnoha proměnnými a jejich popis není snadný. Ve vztahu částice membrána působí přitažlivé síly (Van der Waalsovy), díky kterým může docházet k přilnutí. Důležitým parametrem je povrchové napětí vypovídající o smáčivosti povrchu membrány procházející kapalinou. Dalšími silami, které ovlivňují vzájemnou interakci, jsou síly elektrostatické. Ty jsou popsány pomocí  $\zeta$ -potenciálu (zeta potenciál), který charakterizuje elektrický potenciál na rovině skluzu. Nabitě látky vytváří kolem sebe tzv. elektrickou dvojvrstvu z opačně nabitých iontů, vázané k povrchu adsorpčními a elektrostatickými silami. Rovina skluzu představuje vzdálenost iontů, které nejsou pevně vázány k povrchu a při pohybu se nepohybují s ním. Při vysokých hodnotách zeta potenciálu ( $\pm 30$  mV) hovoříme o stabilním systému a jednotlivé částice se odpuzují. V opačném případě, tedy v rozmezí mezi  $+30$  až  $-30$  mV, se jedná o nestabilní systém, kde začnou převládat adhezní síly nad

odpudivými. Hodnota zeta potenciálu je závislá na mnoha faktorech, především na změně hodnoty pH, díky které lze měnit stabilitu celého systému. Z těchto poznatků vyplývá, že nátok by měl být stabilní, aby neměl tendenci k usazování na povrch membrány, a zároveň by měl membránu dostatečně smáčet. Pro vodu jako permeující kapalinu jsou voleny hydrofilní membrány, které jsou vodou dobře smáčeny (Mikulášek, 2013; Šcukin, 1990).

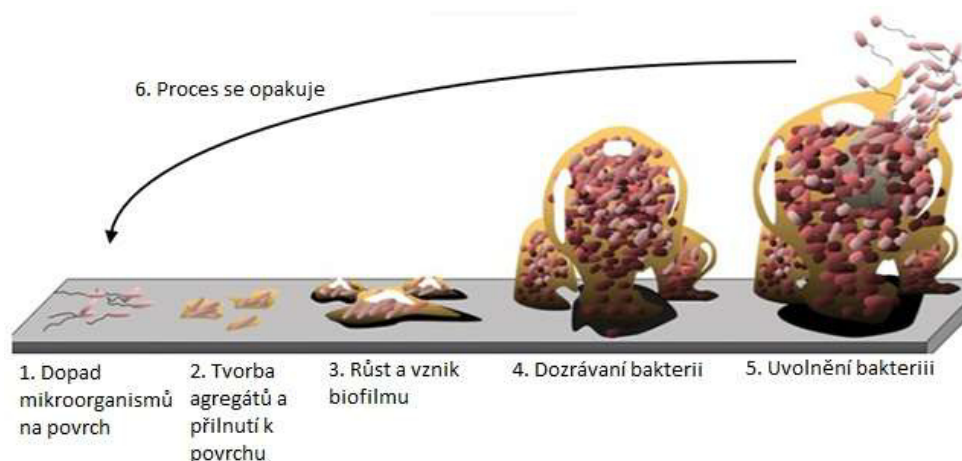
#### **2.5.1.1. Anorganické zanášení membrán**

Zanášení membrán může být rozděleno podle charakteru složek, které se na tomto procesu podílejí, a to na anorganické a organické. Od druhu se odvíjí chemické složení i metody následného čištění. Anorganická znečištění představují koloidní částice a ve vodě rozpuštěné alkalické a nealkalické soli. Rozpuštěné soli se za určitých podmínek srážejí a mohou vytvořit na povrchu membrány nerozpustnou sraženinu (tzv. scaling), která snižuje výkon membrány. Mezi hlavní zástupce alkalických neboli bazických látek, které se vyskytují např. při odsolování mořské vody, patří  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , který se při změně hodnoty pH nebo vyšších teplotách (60-80 °C) sráží do nerozpustné formy  $\text{CaCO}_3$ . Nealkalické soli jsou ve vodě rozpuštěny bez výrazného vlivu hodnoty pH prostředí. Většinou se jedná o málo rozpustné molekuly a pro jejich rekrystalizaci je zapotřebí vysokých koncentrací. Mezi hlavní zástupce patří  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  a další vápenaté, hořečnaté, barnaté soli. Poslední skupinou jsou nenabitě sloučeniny, které jsou méně rozpustné než soli a ve směsi se nacházejí ve formě mikročástic nebo koloidního roztoku. Jako příklad lze uvést oxid křemičitý, který se při nízké hodnotě pH může rozpouštět na kyselinu křemičitou. Ta v přesyceném roztoku polymerizuje a vytváří vrstvu na povrchu membrány. Jedná se o stabilní vrstvu, kterou prakticky nelze odstranit a membrána je znehodnocena. Dalšími nenabitými částicemi mohou být oxidy a hydroxidy železa. Tyto částice nepředstavují významný problém, kvůli nízkému podílu přilnutých částic k povrchu membrány. Případné usazené částice vytváří porézní vrstvu, které nesnižuje tok membránou a je snadno odstranitelná např. roztokem HCl. Anorganické znečištění se vyskytuje především při filtraci nátoků s vysokým podílem solí např. při odsolování vody nebo přípravě demineralizované vody.

### 2.5.1.2. Biologické zanášení membrán

Příčinou biologického zanášení (tzv. biofoulingu) jsou živé organismy a jejich produkty metabolismu, které se výrazně liší od zanášení způsobené anorganickými látkami, především vlastnostmi a možnostmi jejich odstranění. Jedním z problémů je neustálý růst mikroorganismů, který probíhá z jakýchkoliv zárodků. Kromě již zmíněných omezení, která způsobují anorganické složky znečištění (pokles toku či vyšší energetická náročnost), má biofouling vliv na degradaci membrány způsobenou kyselými vedlejšími produkty, které vznikají při rozkladu mikroorganismů. Mikroorganismy dokážou kolonizovat téměř jakýkoliv povrch a byly nalezeny i ve velmi nehostinných podmínkách, nicméně hladké povrchy jsou pro kolonizaci obtížnější. Při filtraci odpadních vod se na biologickém zanášení podílí (mikro)organismy využívané pro samotné čištění a organismy již přítomné ve vodním systému (Baker, 1998; Nguyen, 2012).

Kromě samotné adheze mikrobiálních buněk na povrch membrány, představují výrazné omezení výkonu membrány buněčné produkty. Jedná se tzv. extracelulární polymery (ECP) a rozpustné mikrobiální produkty (RMP) vznikající během metabolických procesů a rozkladu biomasy. Počáteční přilnutí je zprostředkováno elektrokinetickými a hydrofobními interakcemi a je ovlivněno mnoha faktory, jako jsou materiál membrán, drsnost povrchu, povrchový náboj a hydrofobicita. Po přichycení organismů následuje jejich růst na úkor rozpuštěných živin a vytváří se tzv. biofilm znázorněný v obrázku 7. Biofilm se skládá ze společenství mikroorganismů (bakterií, řas, prvoků, plísní a kvasinek) a ECP, které produkují. ECP obklopují organismy a pevně je drží na povrchu, přičemž představují téměř 90 % objemu biofilmu. Jedná se především o polysacharidy, proteiny, lipidy, huminové látky, nukleové kyseliny a aromatické aminokyseliny. Biofilm tvoří jakousi bariéru, která mikroorganismy chrání a poskytuje jim vhodné prostředí pro další růst. Bakterie jsou tak odolnější vůči biocidům než bakterie volně se pohybující v suspenzi. Vliv na tvorbu biofilmu má poměr množství mezi uhlíkem, dusíkem a fosforem, teplota, oxidačně-redoxní potenciál a hodnota pH. Tvorba biofilmu představuje výrazný problém pro následné čištění a je zapotřebí detekovat biofilm včas, aby mohlo být čištění provedeno efektivně. K dalším vedlejším efektům biologického znečištění patří umocnění anorganického znečištění. K tomu dochází při pronikání iontů skrz biofilm a zvyšování jejich koncentrace u povrchu membrány. Díky biofilmu není koncentrace ovlivněna smykovými silami proudění vody a umožňuje intenzivní krystalizaci solí u povrchu membrány. To má za následek silnou vrstvu nánosů, která je složitě odstranitelná (Meng, 2009).



**Obrázek 7:** Cyklus tvorby biofilmu (Gould, 2012)

## 2.6. Možnosti eliminace zanášení membránových povrchů

Při snaze eliminovat zanášení membrán máme dvě možnosti, jak snížení dosáhnout:

a) upravit provozní podmínky systému nebo b) změnit či modifikovat povrch membrány.

### 2.6.1. Úprava provozních podmínek

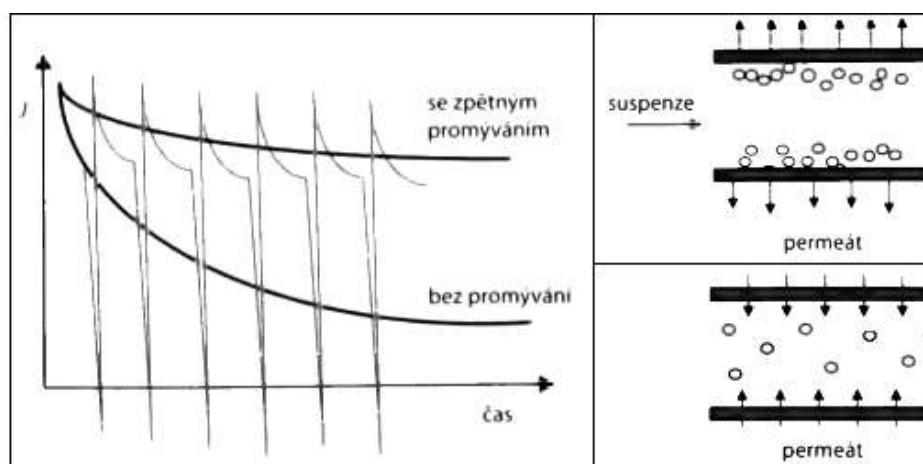
Jednou z provozních možností, jak snížit proces zanášení membrán, je využití již zmíněného cross-flow režimu. Při něm dochází k tečnému kontaktu mezi nátokem a membránou, a vznikají střižné síly snižující tloušťku usazené vrstvy. Lze nastavit rychlost proudění nástríku. Při vyšších rychlostech proudění nástríku dochází k účinnějšímu narušování filtračního koláče. Tento postup je ovšem energeticky náročný, a proto se v některých případech přistupuje k méně energeticky náročným metodám jako je např.: dvoufázový tok, rotační pohyb, turbulentní promotér nebo použití vzorovaných membrán. Uvedené metody podporují vznik turbulencí, které narušují vznikající koncentrační polarizační vrstvy (Meng, 2009).

Další možností, jak snižovat proces zanášení je předúprava nástríku. Ta spočívá ve zvýšení velikosti separovaných látek pomocí koagulantů (srážedel) a fukulantů (vločkovadel). Větší částice jsou lépe separovány a snižuje se pravděpodobnost zanesení membrány. Před samotnou membránovou filtrací může být zařazen technologický proces na předúpravu nástríku, jako např. sedimentace, písková filtrace nebo filtrace přes aktivní

uhlí. Lze upravit i složení aktivovaného kalu, jeho stáří a hydraulickou dobu zdržení, a tím ovlivnit produkci extracelulárních látek (Meng, 2007).

Další způsob, jak prodloužit filtrační cyklus bez nutnosti delšího přerušování procesu může být tzv. zpětný puls (back-pulse) nebo zpětný proplach (back-flush) a jeho parametry, jako délka, průtok a frekvence. Jedná se o účinné metody pro preventivní odstranění adsorbovaných látek, které udržují dostatečný výkon membrány (viz Obrázek 8) a významně prodlužují filtrační cykly, tj. intervaly mezi jednotlivými chemickými čištěními. Princip zpětného proplachu spočívá v obráceném toku skrz membránu, čímž dochází k vyplavení částic, které pronikly do vnitřní struktury. Proplach může být proveden samotným permeátem nebo různými chemickými roztoky. Provádí se v krátkých časových intervalech v řádu jednotek minut, aby nedocházelo k dlouhodobému omezení provozu. Zpětný puls je intenzivnější zpětný proplach prováděný po dobu několika sekund. Membrány jsou během procesů vystaveny velkým tlakovým změnám a může dojít k jejich narušení vlivem silného mechanického namáhání. Dále je možné provozovat filtraci při nižším toku permeátu, než je tzv. hodnota kritického toku. Ta je definována jako tok permeátu, při jehož překročení dochází k nevratnému zanášení membrány (Judd, 2006; Mikulášek, 2013).

Zvýšení provozní teploty má rovněž pozitivní vliv na snižování zanášení membrán díky nižší viskozitě nástríku, která zvýší koeficient přestupu. Velmi často je upravováno pH nástríku, které ovlivňuje usazování solí na membráně. Hodnota pH se nejčastěji mění přidáním kyselin nebo hydroxidů. Změny pH lze dosáhnout i provzdušováním nástríku (snížením  $\text{CO}_2$  se zvýší pH) (Judd, 2006).



**Obrázek 8:** Schéma intenzity toku skrz membránu v závislosti na čase s použitím zpětného proplachu (Mikulášek, 2013)

## 2.6.2. Membránové modifikace

Cílem modifikace je upravit stávající membrány nebo připravit nové membrány s takovými vlastnostmi, které budou snižovat zanášení, prodlouží filtrační cyklus bez nutnosti aplikace čistících procesů, a zároveň budou zachovány separační vlastnosti membrán.

Jelikož organické sloučeniny obsažené v odpadních vodách podílející se velkou měrou na zanášení membrán mají hydrofobní charakter, cílem modifikací je naopak zvýšit hydrofilitu membránového povrchu, čímž je minimalizována vzájemná interakce hydrofobní-hydrofobní. Dalším cílem modifikací je zvýšit antimikrobiální vlastnosti. Tím je minimalizována vzájemná interakce mezi složkami odpadní vody, přítomnými mikroorganismy, jejich produkty a membránovým povrchem. Základní možnosti, jak toho docílit, jsou dvě: povrchové úpravy, pomocí fyzikálních či chemických metod, nebo výroba tzv. membrán se smíšenou maticí.

### 2.6.2.1. Povrchové modifikace

Jednou z fyzikálních metod úprav povrchů membrán je použití plazmy. Plazma vzniká dodáváním energie atomům vybranému plynu. Ionizovaný plyn dopadá na povrch membrány a reaguje s ní za vzniku nových funkčních skupin, podle zvoleného plynu. Nejčastěji jsou používány dusík (Zhao-qi, 2009), amoniak, oxid uhličitý (Yu, 2005) a vzduch (Yu, 2008). Proces probíhá za zvýšených teplot a vysokého vakua, což prodražuje výrobu membrán a omezuje jejich komerční využití. Mezi další fyzikální metody úprav membránových povrchů patří využití UV záření s kyselinou akrylovou či modifikace  $\gamma$ -zářením (Yu, 2007; Shim, 2001).

Chemické metody zahrnují např. chemisorpci, kdy je napovrch membrány navázána monovrstva pomocí chemických vazeb. Tímto způsobem lze navázat látky, jako například: oxidy kovů, polyvinylalkohol, polyethylenoxydy, nanočástice koloidních kovů apod., které mají antimikrobiální charakter a snižují tendenci k zanášení. K imobilizaci těchto látek je možné využít i dalších metod jako mikroenkapsulace, zasítování, či kovalentní navázání. Kovalentní vazba může vznikat i mezi polymerními řetězci, čímž dochází k zesítování. Jednotlivé polymerní řetězce ztrácí schopnost volného pohybu a mění se jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Tyto chemické reakce jsou iniciovány změnou pH, teplem nebo tlakem (Ma, 2007; Green, 2011).



### 2.6.2.2. Membrány se smíšenou maticí

Membrány je možno vyrábět z mnoha rozličných materiálů s odlišnými vlastnostmi. Materiály ovšem nemusí splňovat požadované vlastnosti a je tedy zapotřebí jejich úprava. Možností, jak rozšířit spektrum vlastností je kombinace různých materiálů. Jedná se pak o membrány se smíšenou maticí, které lze považovat za kompozitní materiály. Maticí zde představuje základní polymer membrány a aditivum může být ve formě disperze mikro a nano částic nebo například (nano)vláken. Kompozitní materiály dosahují takových vlastností, kterých u jednotlivých fází nelze docílit. Nastává tzv. synergický efekt, kdy se vlastnosti celku nerovnjají prostému součtu vlastností, ale působí v součinnosti (synergii). Zatímco povrchové modifikace působí převážně na vnější strukturu, membrány se smíšenou maticí umožňují snížit biofouling i ve vnitřní pórové struktuře. Další výhodou je nižší energetická náročnost přípravy, než u některých fyzikálně-chemických metod modifikace.

Častým materiálem používaným pro výrobu membrán se smíšenou maticí je polyethersulfon, který je hojně využíván pro ultrafiltrační procesy díky své nízké ceně a chemické i mechanické odolnosti. Jeho nevýhodou je ovšem náchylnost k zanášení, což může být řešeno inkorporací různých látek do struktury základního polymeru (Ahmad, 2013). Dotované látky mohou být anorganického i organického původu a možnosti, jak snížit tendenci k zanášení jsou zvýšit hydrofilní charakter membrány nebo posílit antimikrobiální vlastnosti. Důležitým aspektem těchto membrán je stabilita aditiv v polymerní maticí.

Zvýšení hydrofilního charakteru lze dosáhnout inkorporací oxidů kovů s polární vazbou jako např.  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ . Je vhodné použít nanočástice těchto kovů kvůli malé tloušťce membrán. Včlenění nanočástic do matrice membrány vyvolá změny povrchové struktury vedoucí zároveň ke zvýšení sub-mikronové drsnosti, která podporuje hydrofilnost (Dad'ourek, 2008). Kromě změny povrchové struktury dochází ke změně porozity a velikosti pórů, což má za následek zvýšení permeability a změnu separačních vlastností. Může dojít i ke zhoršení selektivity membrány, jako v případě použití neporézního  $SiO_2$  (Hoek, 2011), které vedlo ke snížení stability polymerního roztoku s obsahem nanočástic. Ve své práci (Zhao, 2013) použil oxid grafenu funkcionalizovaný pomocí izokyanátu v polysulfonové maticí. To vedlo k zvýšení permeability a nižší tendenci k zanášení. Vyšší hydrofilitu a porozitu vykazovaly i polysulfonové membrány s dotací polyanilinových nanovláken (Fan, 2008). Jako disperze podporující hydrofilitu

mohou být použity vícevrstvé uhlíkaté nanotrubičky (MWNTs), jako v případě (Duan, 2015). Zde byly použity MWNT funkcionalizované poly(amin-esterem) v polyvinyl-fluoridové matici.

Inkorporované disperze mohou mít antibakteriální účinky, a tím snižovat vznik biofoulingu. Mezi využívané nanočástice s antibakteriálními vlastnostmi patří např. ZnO, TiO<sub>2</sub>, AgCl či Ag.

Jako příklad organického aditiva v PES matici lze uvést acetát ftalát celulózy či hydrofilní monomery ve formě kyseliny akrylové a 2-hydroxyethyl methakrylátu. Hydroxylové skupiny obou monomerů vedly opět k zvýšení hydrofility a snížení zanášení membránového povrchu (Rahimpour, 2010).

Ke zvýšení hydrofility a snížení tendencí k zanášení vedla i přítomnost amidových a aminových polárních skupin, při modifikaci PES membrán pomocí polyamidu-imidu (PAI). Přídavkem PAI byla ovlivněna i velikost a hustota pórů, s čím rostla i intenzita toku vody přes membránu (Rahimpour, 2008).

## **2.7. Možnosti čištění membrán**

I přes úpravu provozních a procesních podmínek, vhodnou volbu materiálu membrány či její modifikaci dojde po určitém čase k zanesení membrány na provozně nepřijatelnou úroveň a membránu je nutné vyčistit. Čistící procesy obvykle vyžadují odstavení membrány z provozu a v mnoha případech i její vyjmutí ze systému. Obvykle následuje nejprve mechanické čištění a poté čištění s využitím nejrůznějších chemických činidel. Volba konkrétních činidel, jejich koncentrací i kontaktních časů závisí zejména na materiálu membrány a obvykle se velmi liší i co se týče doporučení jednotlivých výrobců membrán.

### **2.7.1. Mechanické čištění**

Mechanické čištění je využíváno především pro odstranění reverzibilního znečištění, respektive reverzibilně fixovaných složek znečištění na membránovém povrchu. Jednou z výhod mechanického čištění je absence chemických činidel, které nejsou uvolňovány do permeátu. Mechanické čištění povrchu membrán je obvykle prováděno pomocí různých

houbiček a kartáčů (Mikulášek, 2013). Tento způsob čištění je vhodný pro membrány z deskových případně trubkových modulů, které poskytují dostatečný prostor mezi jednotlivými membránami. Při aplikaci těchto čistících postupů může však dojít k poškození membrán, např. k jejich protržení nebo destrukci aktivní vrstvy (Mikulášek, 2013).

Další z účinných metod, jak pro odstranění, tak i předcházení zanášení, je použití ultrazvuku. Působení ultrazvuku s frekvencí 28 kHz během procesu filtrace značně snižuje zanášení (Matsumoto, 1996). Nicméně generátory vytvářející ultrazvuk celý proces prodraží a zvyšuje se tlak na membráně. I krátkodobé pulzy ultrazvuku v řádech několika sekund postačují k téměř úplnému obnovení počáteční permeability (Matsumoto, 1996). Studie (Olaf, 1997) ovšem dokazuje, že akustické kavitace (dutiny vnikající při lokálním poklesu tlaku, které následně implodují) způsobují erozi povrchu membrán. Z výše uvedených důvodů nejsou generátory ultrazvuku běžně využívány v praxi.

Mezi mechanické způsoby čištění patří také zavedení proudu bublin plynu (obvykle vzduchu) v těsné blízkosti membránového povrchu, které vytvářejí turbulentní proudění a vznikající stříhové síly rozrušují vznikající filtrační koláč na povrchu membrány. Tento způsob čištění slouží rovněž jako preventivní čistící mechanismus a např. v membránových bioreaktorech, kde je kyslík nutný pro metabolickou aktivitu přítomných mikroorganismů, využít i pro tyto účely (Mikulášek, 2013).

Propojením metod krátkých ultrazvukových pulzů a proudu bublin se ve své práci zabýval (Reuter, 2016). Cílem této práce bylo snížit provozní náklady a zabránit poškození membrán kavitacemi, pro následné rozšíření této techniky do průmyslových filtračních procesů.

### **2.7.2. Chemické čištění**

Chemické čištění je používáno pro odstranění látek adsorbovaných na povrchu membrán, a především látek ve vnitřní struktuře póru, kde mechanické čištění má jen velmi omezený vliv. Čištění je prováděno mnoha činidly a za rozdílných aplikačních podmínek. Vhodně zvolené podmínky, jako je typ činidla, jeho koncentrace, kontaktní časy, eventuálně i kombinace několika různých činidel či způsobů aplikace, jsou důležitým aspektem čistícího procesu, který výrazně ovlivňuje jeho účinnost. Podmínky a činidla jsou voleny podle materiálu membrány a charakteru zanesení. Při špatně nastavených procesních

parametrech čištění může dojít ke zhoršení vlastností membrány či až k jejímu poškození. Např. při použití příliš vysoké koncentrace může dojít k degradaci materiálu a následnému vytvoření trhlin či výmaznému zkřehnutí apod. (Mikulášek, 2013).

Čištění keramických a některých anorganických membrán může být prováděno za vysokých teplot (až 80 °C), delší časový úsek (až 48 hodin) a s roztoky o vyšších koncentracích (až 8 % hm.), což umožňuje mechanická i chemická stabilita těchto materiálů (Lapišová, 2009). Pro čištění polymerních membrán jsou voleny mírnější podmínky čistících procesů, a to především kvůli jejich nižší chemické odolnosti a mechanické pevnosti. Velkou roli během čištění membrán hraje také to, zdali jsou aplikovaná činidla filtrována skrz membránu nebo zdali je membrána pouze do těchto činidel ponořena. Filtrace skrz membránu působí účinněji na odstranění látek z vnitřní struktury membrány (pórů), nicméně se jedná o náročnější a nákladnější způsob než v případě pouhého ponoření membrán do roztoku (Mikulášek, 2013).

Chemická činidla používaná po čištění lze rozdělit do několika kategorií (Tabulka 2). Při kontaktu anorganického či organického znečištění s určitým činidlem dochází k jejich vzájemné specifické interakci, které jsou založeny na principu hydrolýzy, oxidace, dezinfekce (v případě mikroorganismů), peptizace (opak koagulace – převod sraženiny na koloidní roztok), saponifikace (hydrolýza esterů), solubilizace (přechod látek do micel surfaktantu), disperze a chelatace (navázání organické sloučeniny na vícevazebný kationt, obvykle kov). Konkrétní příklady jsou uvedeny v tabulce 2 (Zondervan, 2007).

**Tabulka 2:** Činidla pro chemické čištění a jejich interakce se znečištěním (Zondervan, 2007)

Kategorie	Příklad činidel	Interakce mezi organickým znečištěním a činidlem	Interakce mezi anorganickým znečištěním a činidlem
Zásadité	NaOH, KOH, NH <sub>4</sub> OH	Hydrolýza	Chelatace
Kyselé	HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Hydrolýza a Saponifikace	Chelatace
Komplexotvorné	kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA)	Disperze	Disperze
Oxidační-dezinfekční	NaClO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub>	Dezinfekce a oxidace	Oxidace
Enzymatické		Peptizace	Peptizace
Surfaktanty		Solubilizace a chelatace	Solubilizace a chelatace

### 3. Experimentální část

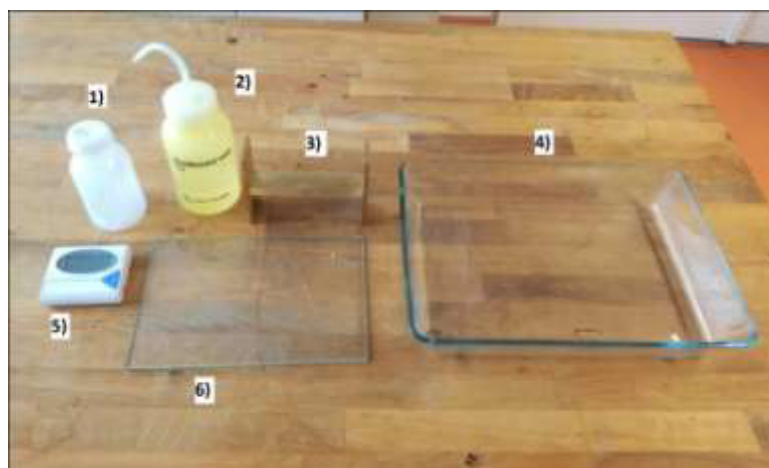
#### 3.1. Příprava membrán

V této práci byly použity polyethersulfonové (PES) membrány s dotací organických aditiv (viz dále), které byly připraveny metodou inverze fází. Postup metody byl popsán v kapitole 1.2.2. Pomůcky využívané pro přípravu membrán v rámci této diplomové práce jsou uvedeny na obrázku 9.

Jako základní polymer byl použit PES (Ultrason® E 6020P, BASF, Německo) o molekulové hmotnosti  $51\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , N-methyl-2-pyrrolidon (NMP;  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, USA) jako rozpouštědlo a polyvinylpyrrolidon (PVP; Sigma-Aldrich, USA) jako činidlo pro tvorbu pórů o průměrné molekulové hmotnosti  $40\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na základě předchozích zkušeností s touto problematikou byly vybrány dvě aditivní substance s označením BK 31 a KB 213. Byly vyrobeny 3 zásobní roztoky: referenční bez obsahu aditiv a dva o 5 % hmotnostní koncentraci vybraného aditiva (vztaženo na hmotnost základního polymeru).

Příprava 200 g roztoků pro výrobu membrán probíhala v několika následujících krocích:

- Navážení 20 g PES, 12 g PVP, 167 g NMP a 1 g aditiva (BK 31 nebo KB 213)
- Rozpuštění daného aditiva v NMP a následné míchání po dobu 24 hodin na horizontální třepačce při  $200\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pro referenční roztok bylo mícháno samotné rozpouštědlo pro dodržení konstantních podmínek
- Přidání PVP pro tvorbu pórů a míchání vzniklého roztoku po dobu 24 hodin na horizontální třepačce při  $200\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$
- Míchání ultrazvukovým dispergátorem po dobu 15 minut při zvýšené teplotě  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Přidání PES a následné míchání vzniklého roztoku po dobu 24 hodin na horizontální třepačce při  $200\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$
- Míchání ultrazvukovým dispergátorem po dobu 15 minut při zvýšené teplotě  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$
- „Vynesení“ jednotlivých membrán



**Obrázek 9:** Pomůcky pro vynášení membrán, 1) zásobní roztok, 2) demineralizovaná voda 3) vynášecí nůž, 4) koagulační lázeň, 5) stopky, 6) skleněná deska

„Vynesení“ membrán probíhalo následovně. Zásobní roztok byl rovnoměrně rozprostřen po inertní skleněné desce pomocí vynášecího nože s výškou čepele 200  $\mu\text{m}$ , který zároveň determinoval tloušťku membrány. Poté byla deska s roztokem ponechána 1 minutu na vzduchu a následně ponořena do koagulační lázně (demineralizované vody) na dobu 5 minut. Po tvorbě membrány a jejím uvolnění od skleněné desky byla membrána opláchnuta demineralizovanou vodou, případně upravena do požadovaného tvaru a uskladněna v demineralizované vodě do dalšího použití.

### 3.2. Použitá aditiva

Přehled použitých specifických organických aditiv je uveden v tabulce 3.

**Tabulka 3:** Systematický název, molekulová hmotnost a strukturní vzorec použitých aditiv

Označení substance	Systematický název	Molekulová hmotnost [g·mol <sup>-1</sup> ]	Strukturní vzorec
BK 31	2-(3-(furan-2-yl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)anilín	226,3	
KB 213	1-(4-chloro-2-(1H-tetrazol-5-yl)fenyl)-3-(3(trifluoromethyl)fenyl)močovina	358,4	

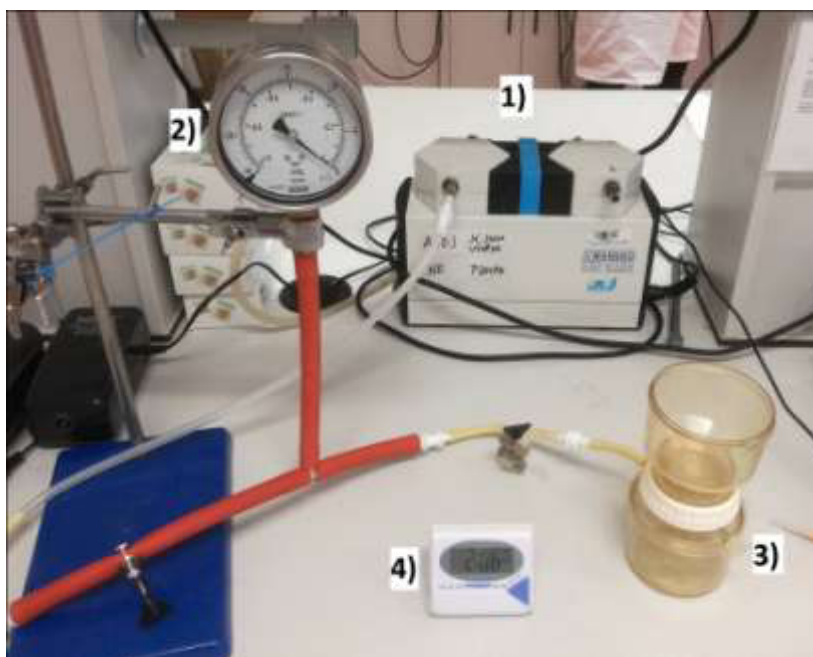
### 3.3. Charakterizace membrán

#### 3.3.1. Stanovení permeability membrán

Hodnota permeability patří mezi základní charakteristiky membrán a udává hodnotu intenzity toku přes membránu nezávislou na tlaku, nejčastěji v jednotkách  $\text{l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

Permeabilita připravených membrán byla měřena na filtrační aparatuře uvedené na obrázku 10. Membrány byly nejprve upraveny do kruhového tvaru o efektivní ploše  $13,4\text{ cm}^2$  a opláchnuty demineralizovanou vodou. Následně byly upevněny do filtrační cely Nalgene 300 (Thermo Fisher Scientific, USA), která byla připojena k vakuové vývěvě (KNF, Švýcarsko).

Nejprve bylo přefiltrováno 50 ml demineralizované vody při transmembránovém tlaku 0,5 bar, a to s cílem stabilizace materiálových vlastností membrán. Samotný filtrační test byl proveden pro tři rozdílné transmembránové tlaky: 0,2; 0,4; 0,6 bar a nástřik činilo 250 ml demineralizované vody. Byl měřen čas potřebný pro přefiltrování celého objemu nástřiku a následně byla vypočtena permeabilita jednotlivých membrán.



**Obrázek 10:** Filtrační aparatura pro měření permeability: 1) vakuová vývěva, 2) tlakoměr, 3) filtrační ceta, 4) stopky

### 3.3.2. Filtrační testy s aktivovaným kalem

Filtrační testy s aktivovaným kalem umožňují studium chování membrán za reálných provozních podmínek. Během těchto testů byl rovněž sledován vliv tzv. relaxace na vývoj hodnot permeabilit.

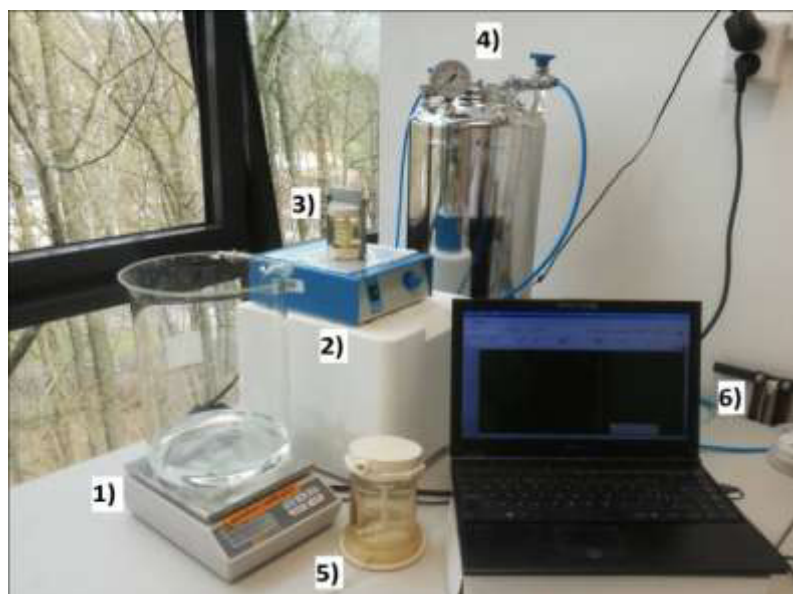
Tyto testy byly provedeny na aparatuře znázorněné na obrázku 11, která byla navržena ke kontinuálnímu měření permeability pomocí pravidelného záznamu změny hmotnosti permeátu v čase.

Aktivovaný kal, který byl použit jako filtrační medium, byl odebrán z nitrifikační nádrže liberecké čistírny odpadních vod. Pro zajištění srovnatelných vlastností mezi jednotlivými testy byl kal provzdušňován pomocí dmyhadla AIRMAC DB 60. Před každým filtračním testem bylo provedeno měření koncentrace nerozpuštěných látek aktivovaného kalu a analýza chemické spotřeby kyslíku (CHSK) nátoku.

Filtrační testy byly prováděny vždy po dobu přibližně 22 hodin a při konstantním transmembránovém tlaku 0,3 bar. Nejprve byly membrány upraveny do kruhového tvaru o velikosti aktivní plochy 81,4 cm<sup>2</sup> a umístěny do filtrační cely Amicon 8400 (EDM Milipore, USA). Filtrační cely byla umístěna na magnetické míchadlo AGE, které zajišťovalo kontinuální stírání membrány při otáčkách 200 ot·min<sup>-1</sup>. Následně byla filtrační cely naplněna 250 ml pětkrát zředěného aktivovaného kalu a připojena k nerezové tlakové nádobě Milipore 6700P20 (EDM Milipore, USA). Z této nádrže byla dopouštěna demineralizovaná voda do filtrační cely, čímž byla udržována konstantní koncentrace nerozpuštěných látek. Permeát byl odváděn do kádinky umístěné na digitálních vahách Kern 440-49A (Kern, Německo). Změna hmotnosti permeátu byla zaznamenávána s periodou 300 s pomocí softwaru, který zároveň vypočítával aktuální permeabilitu a zobrazoval dosavadní vývoj permeability.

Za účelem částečného obnovení hydraulického výkonu membrány, byla během tohoto filtračního testu po dobu 5 minut prováděna tzv. relaxace membrány. Relaxace probíhala v pravidelných časových intervalech vždy po 2, 4, 6, 8 a 20 hodinách. Během ní byl zastaven průtok permeátu a zvýšena rychlost otáček magnetického míchadla na 400 ot·mi<sup>-1</sup>. Po 8 a 20 hodinách byl odebrán vzorek permeátu pro stanovení koncentrace CHSK a určení retenčních vlastností membrány. Stanovení koncentrace CHSK v nátoku i permeátu proběhlo pomocí kyvetových setů Hach-Lange (LCK 414).





**Obrázek 11:** Aparatura pro filtrační testy: 1) váhy, 2) magnetické míchadlo, 3) 50 ml filtrační cela, 4) zásobní nádoba, 5) 250 ml filtrační cela, 6) počítač

### 3.3.3. Filtrační testy s BSA

Jako referenční protein byl zvolen hovězí sérový albumin (Bovine Serum Albumine, BSA, Sigma-Aldrich, USA), který má hydrofobní povahu a uniformní molekulovou hmotností  $66\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Postup filtračních testů s BSA byl převzat ze studie od Sun (2009) a byl proveden na stejné aparatuře jako filtrační testy s aktivovaným kalem (Obrázek 11) za použití 50 ml filtrační cely Amicon 8050 (EDM Milipore, USA).

Filtrační testy s BSA probíhaly ve třech fázích a porovnána byla intenzita toku membránou v každé z nich. Filtrační cela s testovanou membránou byla umístěna na magnetické míchadlo a připojena k tlakové zásobní nádobě s demineralizovanou vodou. Před zahájením testu byla membrána kompresována při tlaku 1,0 bar po dobu 30 minut s frekvencí míchání  $300\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . První fáze vlastního testu probíhala s demineralizovanou vodou po dobu 30 minut při transmembránovém tlaku 0,5 bar s frekvencí míchání  $300\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Tok permeátu byl měřen pomocí změny hmotnosti na váze Kern 440-49A. Změna hmotnosti byla softwarově zaznamenávána s periodou 60 s a z ní byla vypočtena ustálená hodnota toku čisté vody podle vztahu:

$$J_{w1} = \frac{V}{A\Delta t} \quad (4)$$

$V$  – objem permeátu [l],  $A$  – plocha membrány [ $\text{m}^2$ ],  $\Delta t$  – časový interval [h]

Ve druhé fázi byl po dobu 30 minut filtrován roztok BSA o koncentraci  $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , který byl připraven z  $0,01$  molárního roztoku fosfátového pufru s hodnotou pH 7,4. Filtrační cela byla naplněna 50 ml roztokem BSA a jako filtrovaná látka byl použit fosfátový pufr, kterým byla naplněna zásobní nádoba. Dále test probíhal za stejných podmínek jako v první fázi a byla stanovena ustálená hodnota toku permeátu ( $J_p$ ) podle vztahu (4).

Retence BSA ( $R$ ) membránou byla vypočtena podle následujícího vztahu:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100[\%] \quad (5)$$

kde  $c_f$  představuje koncentraci BSA v nátoku ( $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a  $c_p$  ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) představuje koncentraci BSA v permeátu.  $c_p$  byla určena z prvních 10 ml permeátu a  $c_f$  z připraveného roztoku. Koncentrace byla stanovena pomocí UV-VIS spektrofotometru DR 6000 (Hach-Lange, Německo) při vlnové délce 280 nm. Pro stanovení koncentrací byla sestavena kalibrační křivka od  $0,0$  do  $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro potvrzení výsledků byla použita TOC analýzy na zařízení multi N/C® 2100 S (Analytik Jena, Německo).

Po ukončení druhé fáze a vyprázdnění filtrační cely následovalo beztlaké čištění membrány demineralizovanou vodou při zvýšených otáčkách  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$  po dobu 20 minut. Zásobní nádoba byla mezitím vypláchnuta od fosfátového pufru a opět naplněna demineralizovanou vodou. Třetí fáze testu probíhala po dobu 30 minut za stejných podmínek jako předchozí fáze a byla zaznamenána intenzita toku permeátu  $J_{w2}$ .

Charakterizace zanášení membrán byla provedena pomocí stanovení poměru toků před a po filtraci BSA (tzv.  $FRR$ , Flux Recovery Ratio) podle následujícího vztahu (Muthukumaran, 2011):

$$FRR = \left(\frac{J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 [\%] \quad (6)$$

Parametry popisující vliv reverzibilního ( $R_r$ ) a ireverzibilního ( $R_{ir}$ ) zanášení na pokles intenzity toku permeátu byly stanoveny vztahy:

pro reverzibilní zanášení

$$R_r = \left(\frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 [\%] \quad (7)$$

pro ireverzibilní zanášení

$$R_{ir} = \left(1 - \frac{J_{w2}}{J_{w1}}\right) \times 100 [\%] \quad (8)$$

Pokles intenzity toku vlivem celkového zanášení byl charakterizován parametrem  $R_t$ , který je definován následujícím vztahem:

$$R_t = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w1}}\right) \times 100 [\%] \quad (9)$$

### 3.3.4. Povrchová a vnitřní struktura membrán

Povrch membrán byl analyzován jak rastrovacím elektronovým mikroskopem Carl Zeiss ULTRA Plus (SEM), tak pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM).

**SEM:** Aby nedocházelo k nabíjení nevodivého vzorku během jeho analýzy prostřednictvím elektronového mikroskopu, byla pomocí napařovačky na povrch membrány nejprve nanášena platinová vrstva o tloušťce přibližně 2 nm. Povrch membrány byl snímkován ze strany s aktivní vrstvou i ze strany s podpůrnou vrstvou. Kromě toho byla snímkována i vnitřní struktura membrány, tj. její lom. Lomu bylo dosaženo zlomením membrány po podchlazení v tekutém dusíku. Snímkování probíhalo při stabilním vakuu  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Pa a urychlovacím napětí 5 kV. K zobrazení byly využity zpětně odražené elektrony zachyceny pomocí detektoru SE2 a InLess. Následná analýza pórovitosti a struktury membrány byla provedena pomocí grafického softwaru ImageJ.

**AFM:** Reliéf povrchu membrán byl analyzován pomocí mikroskopie atomárních sil, která využívá slabých přitažlivých nebo odpudivých elektromagnetických sil atomárního původu. Tyto síly ohýbají sondu, tzv. cantilever zakončený ostrým hrotem, který se pohybuje několik nanometrů od povrchu a analyzuje celou plochu. Ohyb cantileveru je zaznamenáván pomocí laseru a kvadrantového detektoru. Vznikající signál je dále zpracováván ve vizualizačním softwaru.

K analýze povrchu membrán byl použit mikroskop atomárních sil Nanowizard 3 (JPK Instruments, Německo). Analýza povrchu probíhala na ploše  $10 \times 10 \mu\text{m}$  v kontaktním

režimu. Získané snímky byly vyhodnoceny v programu JPK data processing (JPK Instruments, Německo). Byla změřena průměrná drsnost reliéfu a vytvořen trojrozměrný model výškového profilu.

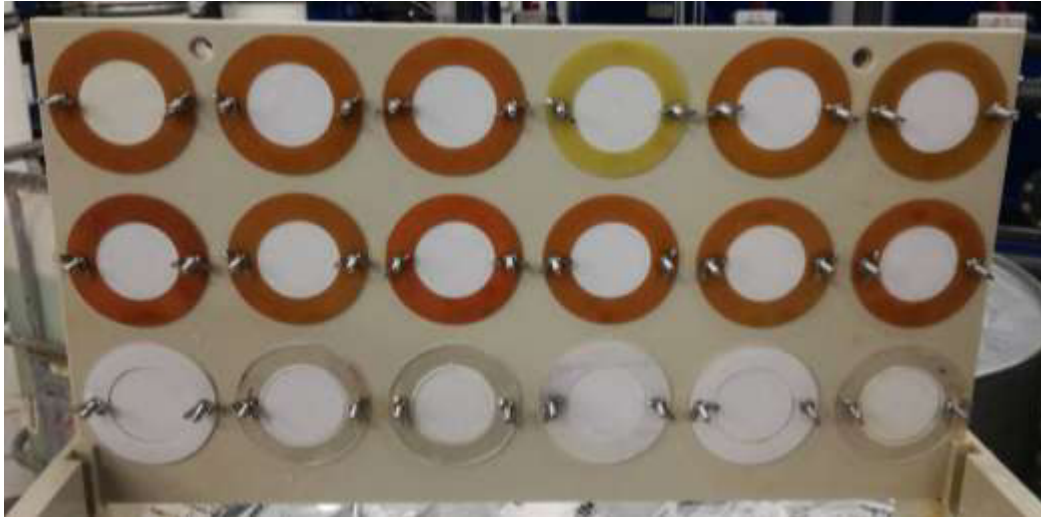
### **3.3.5. Smáčivost povrchu membrán**

Kontaktní úhel vypovídá o hydrofobním nebo hydrofilním charakteru povrchu, tedy o jeho tzv. smáčivosti. Hodnocení povrchu se provádí pomocí úhlu mezi povrchem a kapkou demineralizované vody. Pokud je povrch málo smáčivý, kapka se zformuje do energeticky nejméně náročného tvaru a úhel se blíží 90 °.

Měření kontaktního úhlu bylo provedeno na přístroji See Systém E (Advex Instruments), který se skládá z posuvné podložky, rychlostní kamery a záznamového softwaru. Na vzorek upevněný k posuvné podložce bylo pomocí mikropipety nanášeno 2  $\mu\text{l}$  demineralizované vody. Po nanášení demineralizované vody byla kapka snímkována po dobu 10 vteřin s frekvencí jeden snímek za 0,5 vteřiny. Následně byl vybrán snímek v okamžiku zformování kapky a pomocí tečné metody určen kontaktní úhel. Pro každou membránu bylo provedeno 5 měření. Výsledky byly vyhodnoceny jako aritmetický průměr a směrodatná odchylka kontaktního úhlu.

## **3.4. Instalace membrán do reálné ČOV**

Připravené membrány byly umístěny do nitrifikační nádrže komunální čistírny odpadních vod (ČOV). Cílem těchto testů bylo vystavit membrány dlouhodobě reálným podmínkám a sledovat rozdíly mezi modifikovanými a referenčními membránami během jejich zanášení i účinnosti čistících protokolů. Koncentrace CHSK vody z nitrifikační nádrže dosahovala hodnot  $45,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace nerozpuštěných látek byla  $4,53 \pm 0,29 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Šest vzorků od každé membrány včetně referenčních membrán, bylo uchyceno k plastové podložce (Obrázek 12), která byla zanořena do oxické části nitrifikační nádrže. Membrány byly odebrány po 14 a 28 dnech a následně čištěny pomocí protokolu uvedeného v kapitole 3.5.



**Obrázek 12:** Modul s membránami před umístěním do nitrifikační nádrže komunální ČOV

### 3.5. Čistící protokoly

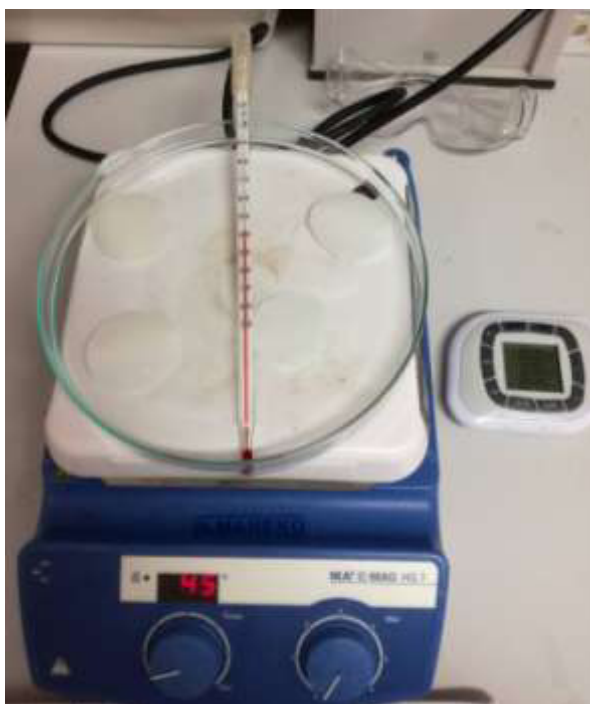
Proces čištění probíhal ve dvou fázích. Nejprve bylo provedeno mechanické čištění a následovalo chemické čištění. Mezi jednotlivými fázemi byly stanoveny intenzity toku permeátu a určena účinnost daného čistícího procesu. Stanovení permeability bylo provedeno ve filtrační cele Nalgene 300 za pomoci vakuové vývěvy. Přes membránu bylo vždy přefiltrováno 100 ml demineralizované vody a byl měřen čas nutný pro filtraci celého objemu. Na jeho základě byla vypočítána intenzita toku pro každou membránu v jednotlivých fázích čistícího protokolu.

První fáze čistícího protokolu probíhala již na ČOV, jelikož převoz membrán do laboratoří by mohl významně ovlivnit výsledky. Po odběru membrány, tj. ještě před aplikací čistícího protokolu, byl proveden filtrační test. Poté byly membrány přichyceny k plastové podložce, která sloužila pro účely mechanického čištění membrán pomocí proudu vody. Membrány byly oplachovány definovaným proudem vody po dobu 30 s a z definované vzdálenosti 30 cm. Poté byla opět stanovena intenzita toku pro každou membránu. Po provedení mechanického čištění byly membrány umístěny do Petriho misek a převezeny do laboratoře CxI, kde byla provedena druhá fáze – chemické čištění.

Před zahájením druhé fáze čištění byla opět změřena intenzita toku membrán. Cílem bylo zhodnotit možné změny vlastností membrán způsobené převozem. Chemické čištění bylo provedeno podle prací (Facundo, 2012) a (Said, 2013), tj. pomocí 3 % hm. vodného roztoku hydroxidu sodného. Hydroxid sodný byl zvolen za účelem odstranění organického

znečištění, jako předpokládaného dominantního znečištění. Membrány byly ponořeny na 30 minut do tohoto roztoku o teplotě 45 °C, která byla udržována pomocí topného tělesa C-MAG HS 7 (IKA, Německo) viz obrázek 13. Poté byly membrány 2krát vždy na 8 minut ponořeny do 200 ml demineralizované vody. Po ukončení čistícího protokolu byla změřena intenzita toku permeátu a vyhodnoceny efekty jednotlivých čistících procesů.

Stejný čistící protokol byl použit i pro vyčištění membrán po filtračním testu s aktivovaným kalem viz kapitola 3.3.2. Na rozdíl od předchozího testu, zde byla sledována účinnost čistícího protokolu na modifikované a referenční membrány po filtraci skrz membránu, při kterém dochází k zanášení vnitřní struktury pórů.

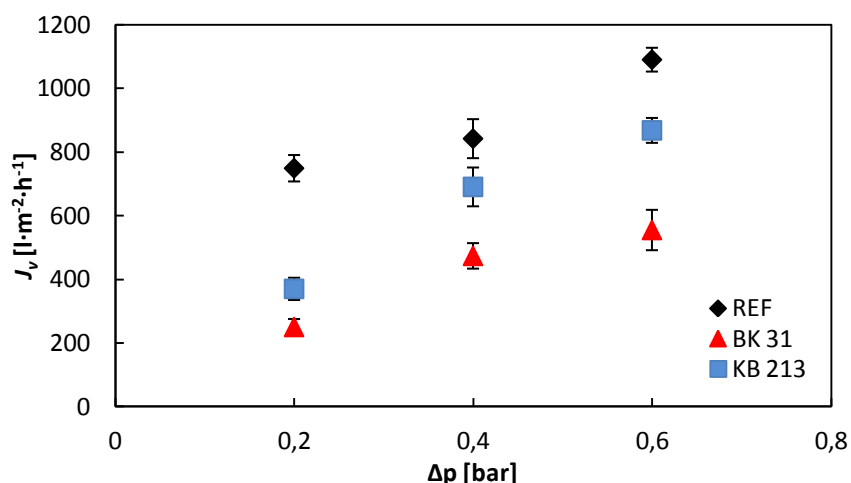


**Obrázek 13:** Průběh chemického čištění

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Permeability membrán s demineralizovanou vodou

Měření permeability bylo pro každou membránu provedeno dvakrát. Vždy byla použita nová membrána, a to z důvodu statistického ověření přesnosti dosažených výsledků. Střední hodnoty intenzit toků ( $J_v$ ) pro jednotlivé membrány jsou uvedeny na obrázku 14 a vypočtené hodnoty permeabilit jsou uvedeny v tabulce 4.



**Obrázek 14:** Intenzity toku jednotlivých membrán v závislosti na transmembránovém tlaku

Jak je patrné z obrázku 14, intenzita toku se zvyšovala s rostoucím transmembránovým tlakem. Růst intenzity toku by měl být v ideálním případě lineární. Nejméně lineární průběh vykazovala membrána referenční, což je níže podpořeno výpočtem permeability (Tabulka 4).

**Tabulka 4:** Hodnoty permeabilit jednotlivých membrán při různých transmembránových tlacích

Membrána	$\Delta p$ [bar]	K [ $l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ ]
Referenční	0,2	3742,0
	0,4	2103,5
	0,6	1816,2
BK 31	0,2	1247,3
	0,4	1182,4
	0,6	923,9
KB 213	0,2	1846,4
	0,4	1724,5
	0,6	1445,6

Hodnota permeability po kompresi membrán by v ideálním případě měla být pro určité rozmezí transmembránových tlaků konstantní. Permeabilita referenční membrány však jevila klesající tendenci viz Tabulka 4. Pokles byl identifikován i u modifikovaných membrán, ovšem nikoliv tak výrazný. Snižující se permeabilita s rostoucím tlakem mohla být způsobena silnějším působením na strukturu membrán vedoucí k deformaci a částečnému uzavření pórů, což vedlo ke snížení průchodnosti.

Referenční membrána dosahovala nejvyšší permeability pro všechny měřené transmembránové tlaky. Nejvýraznější rozdíl byl patrný při tlaku 0,2 bar. Při použitém tlaku 0,4 a 0,6 bar se rozdíly permeability vyrovnaly a membrána modifikovaná substancí KB 213 dosahovala téměř hodnot membrány referenční.

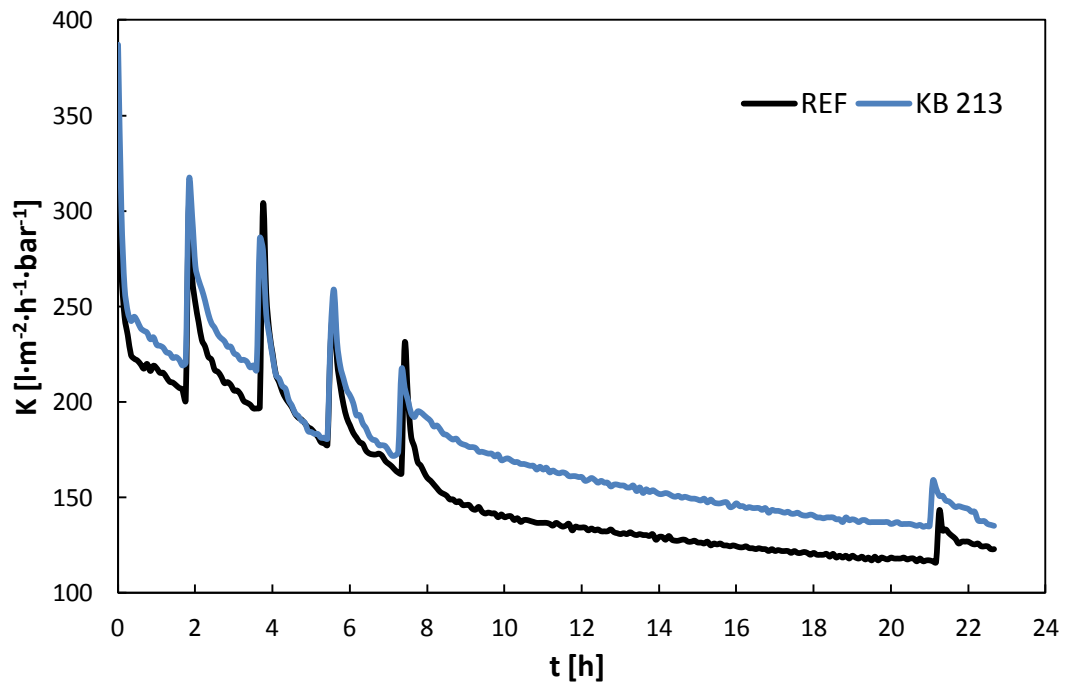
Naměřené výsledky ne zcela korespondují s výsledky získanými pomocí snímků lomů membrán v kapitole 4.4.1. Přes podobnost vnitřních struktur membrány referenční a membrány s aditivem BK 31, docházelo v případě referenční membrány k výraznému poklesu permeability při zvýšení transmembránového tlaku. Ovšem permeabilita modifikované membrány s aditivem BK 31 byla změnou tlaku ovlivněna podstatně méně.

## **4.2. Filtrační testy s aktivovaným kalem**

Modifikované a referenční membrány byly také testovány v semi-reálných podmínkách, kdy byl zkoumán vliv aditiv na průběh filtrace i aplikovanou relaxaci. Bylo předpokládáno, že přídavek aditiv povede k mírnějšímu poklesu permeabilit, a navíc vlivem slabší interakce mezi složkami způsobující zanášení a modifikovaným membránovým povrchem dojde k lepšímu obnovení permeability po provedené relaxaci. Výsledné průběhy filtračních testů jsou zobrazeny v následujících obrázcích.

Během testu bylo provedeno celkem 5 relaxací, a to v časech 2, 4, 6, 8 a 20 hodin (výrazné píky v průbězích). Referenční membrány byly testovány za totožných podmínek a časový vývoj permeabilit membrány referenční i membrány modifikované substancí KB 213 je porovnáván na obrázku 15.

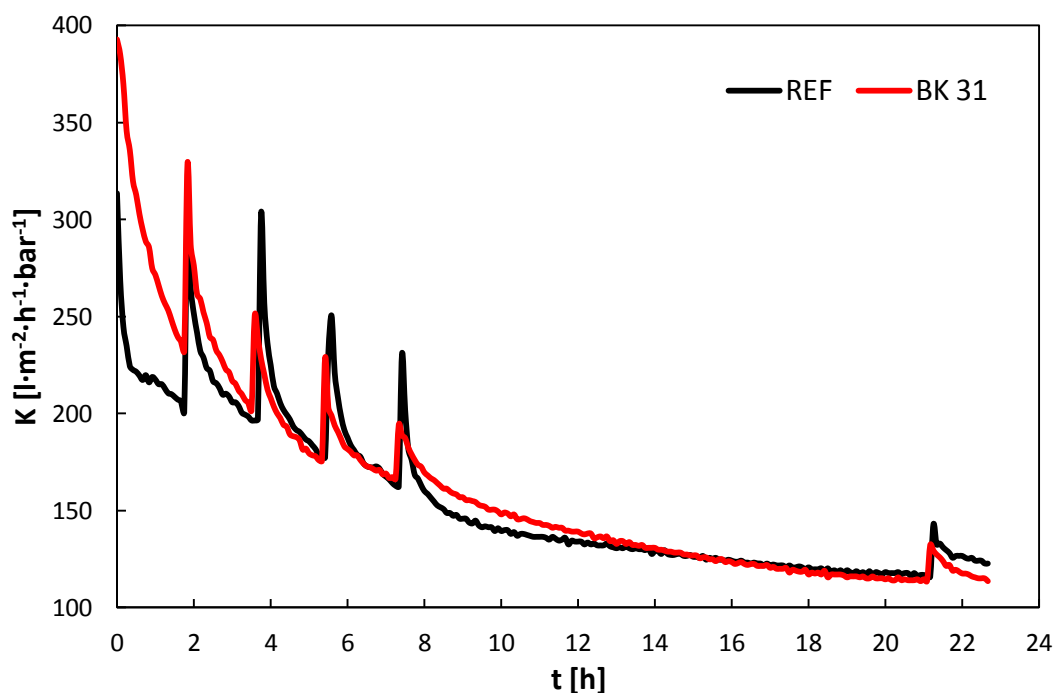




**Obrázek 15:** Vývoj hodnot permeabilit referenční membrány a membrány s aditivem KB 213 při filtračním testu s aktivovaným kalem

Z obrázku 15 je patrný výrazný vliv relaxace na obnovení výkonu membrány, který v průběhu testu klesal. Vlivem zanášení membrány je i samotný účinek relaxace s přibývajícím časem menší. Zatímco při relaxaci po 2 hodinách byl výkon obnoven z více než 40 % u modifikované a z 50 % u referenční membrány, relaxace provedená po 20 hodinách výkon obou membrán obnovil pouze o téměř 20 %. Způsobeno je to za a) změnou charakteru zanášení, kdy se látky usazují uvnitř póru a dochází k nereverzibilnímu zanesení, a b) množstvím usazených látek na povrchu membrány.

Dále jsou patrné vyšší hodnoty permeability modifikované membrány oproti referenční, a to především po 4. relaxaci mezi 8. a 20. hodinou filtračního testu. Vyšší hodnoty permeability byly pozorovány také během prvních 8 hodin, nicméně rozdíly nebyly tak markantní. Procentuální rozdíl permeabilit mezi modifikovanými a referenčními membránami je znázorněn na obrázku 17.

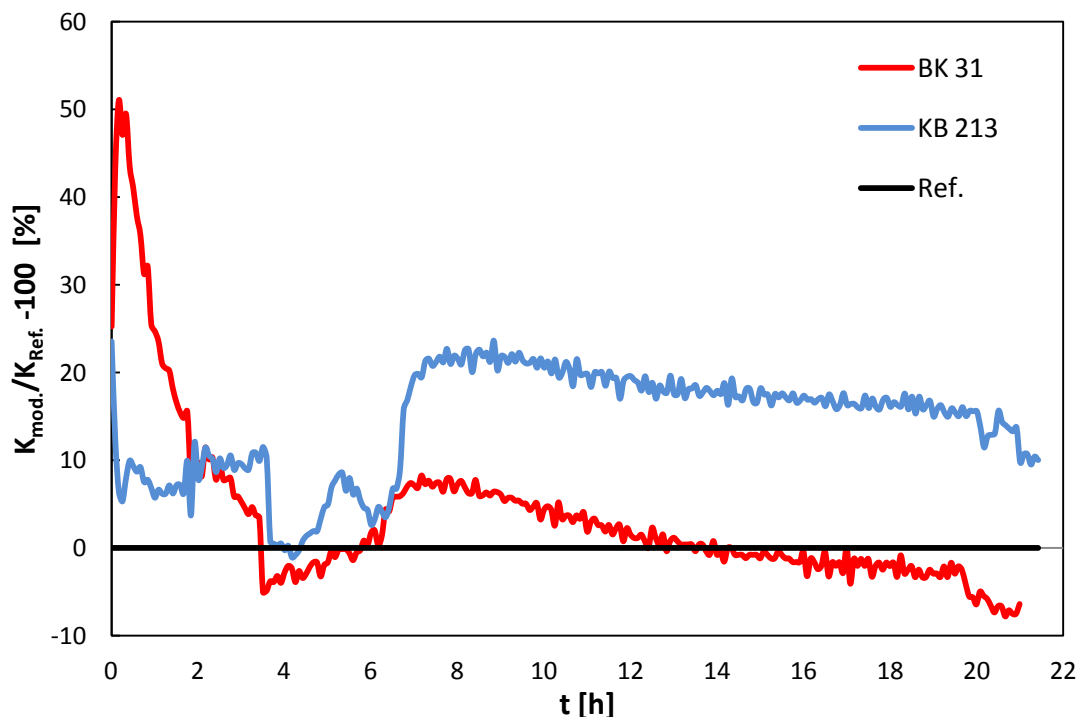


**Obrázek 16:** Vývoj hodnot permeabilit referenční membrány a membrány s aditivem BK 31 při filtračním testu s aktivovaným kalem

Z porovnání změn permeabilit během filtračního testu na obrázku 16

**Obrázek 16** je patrný kladný vliv aditiva na permeabilitu v první části testu. Zde byly hodnoty permeability pro modifikovanou membránu výrazně vyšší než v případě membrány referenční. Zřejmě zde působil silnější hydrofilní a antimikrobiální charakter modifikované membrány, který snižoval v prvních hodinách testu zanášení. Po druhé relaxaci se hodnoty permeability referenční i modifikované membrány vyrovnaly a mezi 8. a 22. hodinou filtračního testu hodnota permeability modifikované membrány mírně klesla pod hodnoty referenční. Procentuální rozdíl permeabilit je znázorněn na obrázku 17.

Opět je zde patrný kladný vliv relaxace na obnovení výkonu obou membrán a snižující se její účinek během průběhu testu. Relaxace měla od 4. hodiny filtračního testu nepatrně silnější vliv u referenční membrány.



**Obrázek 17:** Procentuální rozdíly permeability mezi modifikovanými membránami a referenční membránou

Předešlé výsledky potvrzují i procentuální rozdíly permeabilit zobrazených na obrázku 17. Membrána s aditivem KB 213 vykazovala vyšší permeabilitu než membrána referenční, a to o přibližně 20 %. Lze tedy konstatovat, že použití substance KB 213 mělo pozitivní vliv na výkon membrány a snižovalo proces zanášení.

Membrána modifikovaná substancí BK 31 vykazovala z počátku výrazně vyšší permeabilitu v porovnání s membránou referenční, nicméně přibližně od 3. hodiny filtračního testu dosahovaly hodnoty permeabilit téměř shodných výsledků. Lze předpokládat, že docházelo k intenzivnějšímu zanášení membrány modifikované substancí BK 31 vlivem charakteristické vnitřní struktury, která je bližší struktuře membrány referenční.

Dále byly hodnoceny separační vlastnosti membrán a jejich změny v průběhu filtrace. Nejprve byla změřena koncentrace CHSK nátoku a následně permeátu. Vzorky byly odebírány vždy před začátkem filtračního testu, po 8 hodinách filtrace a po 20 hodinách filtrace. Výsledky koncentrace CHSK jsou uvedeny v tabulce 5.

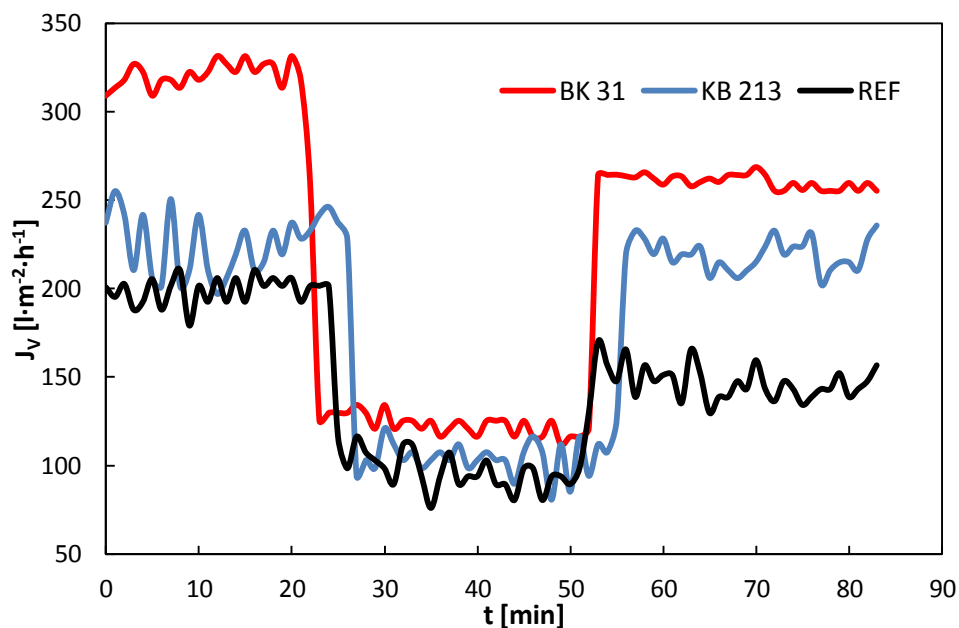
**Tabulka 5:** Výsledky retence organických látek

Membrána	CHSK Nátoku [mg·l <sup>-1</sup> ]	CHSK Po 8 hod. [mg·l <sup>-1</sup> ]	CHSK Po 20 hod. [mg·l <sup>-1</sup> ]	Retence po 8 hod [%]	Retence po 20 hod [%]
Referenční	378	5,31	4,99	98,6	98,7
BK 31	370	4,14	4,01	98,9	98,9
KB 213	376	5,76	5,26	98,5	98,6

Výsledné retence modifikovaných a referenčních membrán se nijak výrazně nelišily a dosahovaly hodnot přes 98 %. Z uvedených výsledků plyne, že dochází k mírnému zvýšení retence po delší době filtrace, což je způsobeno vytvořením tzv. filtračního koláče na povrchu membrány, který tvoří další separační vrstvu a napomáhá tedy další retenci látek. Aktivovaný kal byl dále charakterizován koncentrací nerozpuštěných látek, která byla měřena před každým filtračním testem. Hodnota nerozpuštěných látek mezi jednotlivými testy se příliš neměnila a dosahovala průměrně hodnot  $4,3 \pm 0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

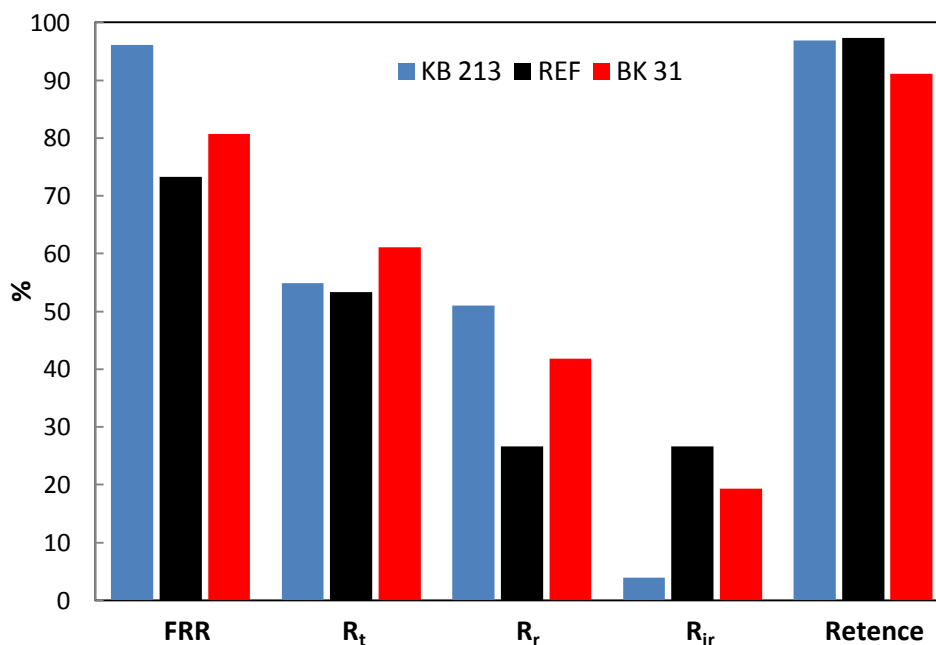
#### 4.3. Filtrační testy s BSA

Cílem tohoto testu bylo zhodnotit vliv aditiv přítomných v membráně na její zanášení způsobené BSA proteinem a dále míru jeho odstranění pomocí hydraulického čištění. Porovnání jednotlivých průběhů mezi modifikovanými a referenční membránami je znázorněno na obrázku 18.



**Obrázek 18:** Průběh filtračních testů s BSA pro modifikované a referenční membrány. V čase cca. 0-30 minut byla filtrovaná demineralizovaná voda, v čase cca. 30-60 minut roztok BSA a v čase 60-90 minut opět demineralizovaná voda

Časové posuny u jednotlivých průběhů byly způsobeny korelací dat mezi fázemi testu. Docházelo zde k nastavení požadovaného tlaku a k ustálení toku permeátu. Z obrázku 18 je patrný stejný trend jako v případě filtračního testu s aktivovaným kalem. Membrána modifikovaná substancí BK 31 z počátku dosahovala vyšších hodnot permeability než membrána modifikovaná substancí KB 213, která v první fázi vykazovala podobné hodnoty jako membrána referenční. Nicméně ve třetí fázi testy se hodnoty permeability membrány s KB 213 přiblížily hodnotám membrány s aditivem BK 31. Jak je také patrné z obrázku 19, parametr vypovídající o obnově toku ( $FRR$ ) byl výrazně vyšší v případě KB 213. Kromě  $FRR$  byly stanoveny retence BSA ( $R$ ) a celkové zanášení ( $R_t$ ), reverzibilní zanášení ( $R_t$ ) a zanášení ireverzibilní ( $R_{ir}$ ). Konkrétní číselné hodnoty těchto parametrů jsou zobrazeny na obrázku 19.



**Obrázek 19:** Numerická vyjádření jednotlivých typů zanášení, retence BSA ( $R_t$ ,  $R_r$ ,  $R_{ir}$ ) a obnovení toku modifikovaných a referenční membrány (FRR)

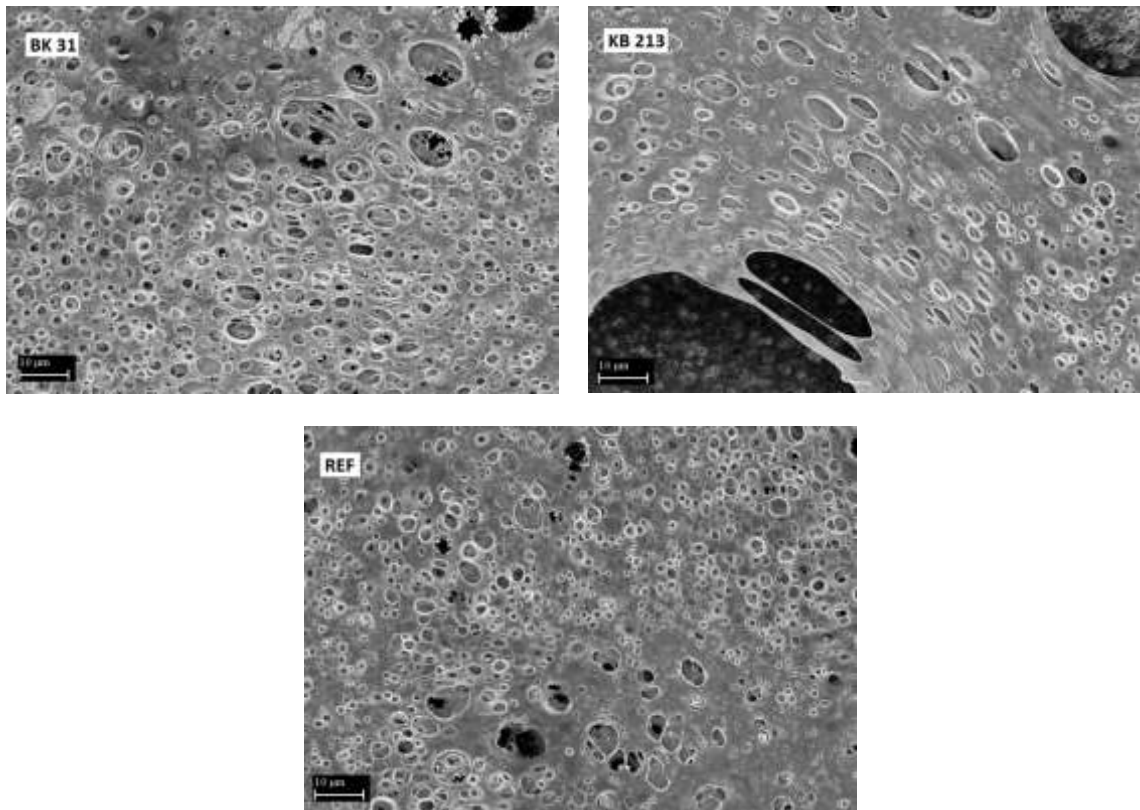
Data z obrázku 19 dokládají předešlé tvrzení, kdy podle parametru FRR nejlepších výsledků dosáhla membrána se substancí KB 213. Obnova toku membránou s aditivem BK 31 bylo stále vyšší než v případě referenční membrány, ale nikoliv tak výrazně. Důvod této skutečnosti je nepatrně nižší retence BSA a tím i vyšší tendence k ireverzibilnímu zanášení, které nebylo možné odstranit hydraulickým čištěním. Retence BSA byla pro membránu s aditivem KB 213 a membránu referenční téměř totožná, nicméně docházelo k výraznému zanášení vnitřní struktury pórů, což dokazuje parametr  $R_{ir}$ . V případě membrány s aditivem KB 213 docházelo k minimálnímu ireverzibilnímu zanášení, a díky tomu mohl být tok permeátu membránou obnoven hydraulickým čištěním v takové míře. Z výsledků je možné usuzovat, že přidaná aditiva snížila výskyt ireverzibilního zanášení, a tím zvýšila účinnost hydraulického čištění.

## 4.4. Povrchová a vnitřní struktura membrána

### 4.4.1. SEM

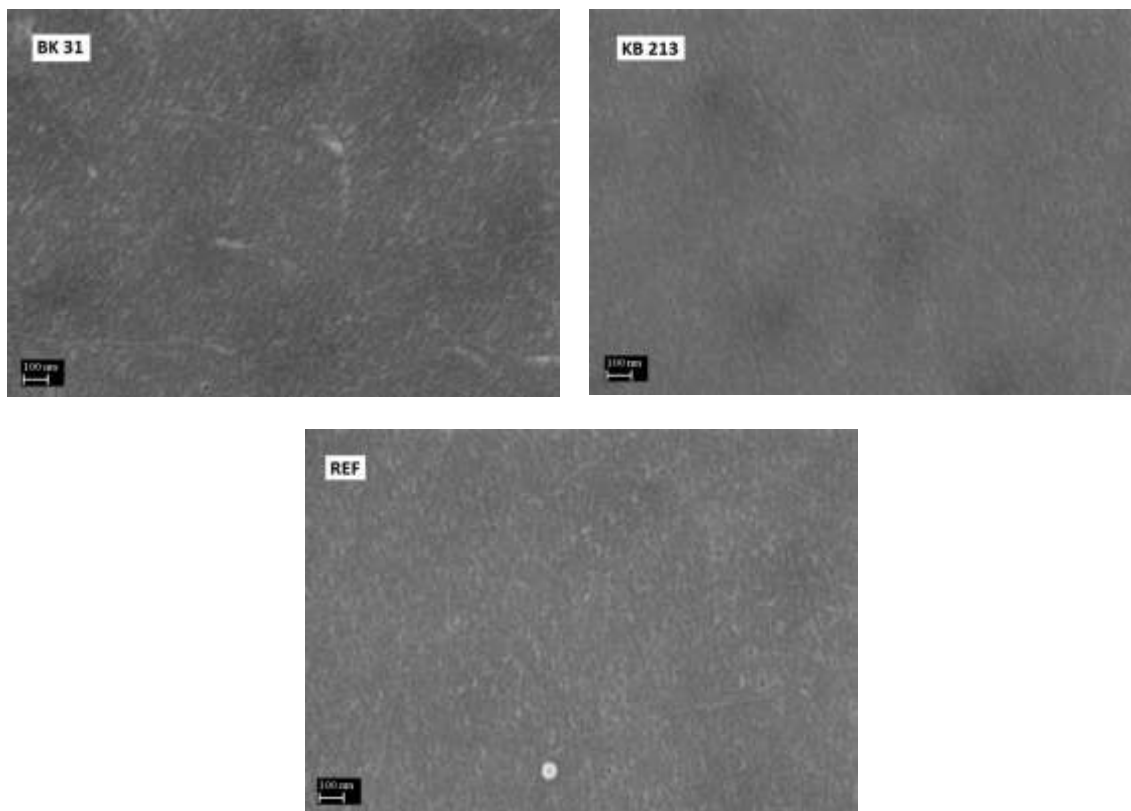
Charakterizace povrchů a lomů referenční i modifikovaných membrán byla provedeny pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Jednotlivé snímky jsou uvedeny na obrázku 20 až obrázku 22.

Vizuální porovnání snímků z podpůrné strany při zvětšení 1000x je zobrazeno na obrázku 20. Na obrázku 21 jsou uvedeny snímky aktivních stran membrán při 50 000× zvětšení. Poslední sada snímků na obrázku 22 zobrazuje lom membrán, na kterém je zachycena jejich vnitřní struktura při 450× zvětšení.



**Obrázek 20:** SEM snímky podpůrné vrstvy jednotlivých membrán při 1 000× zvětšení

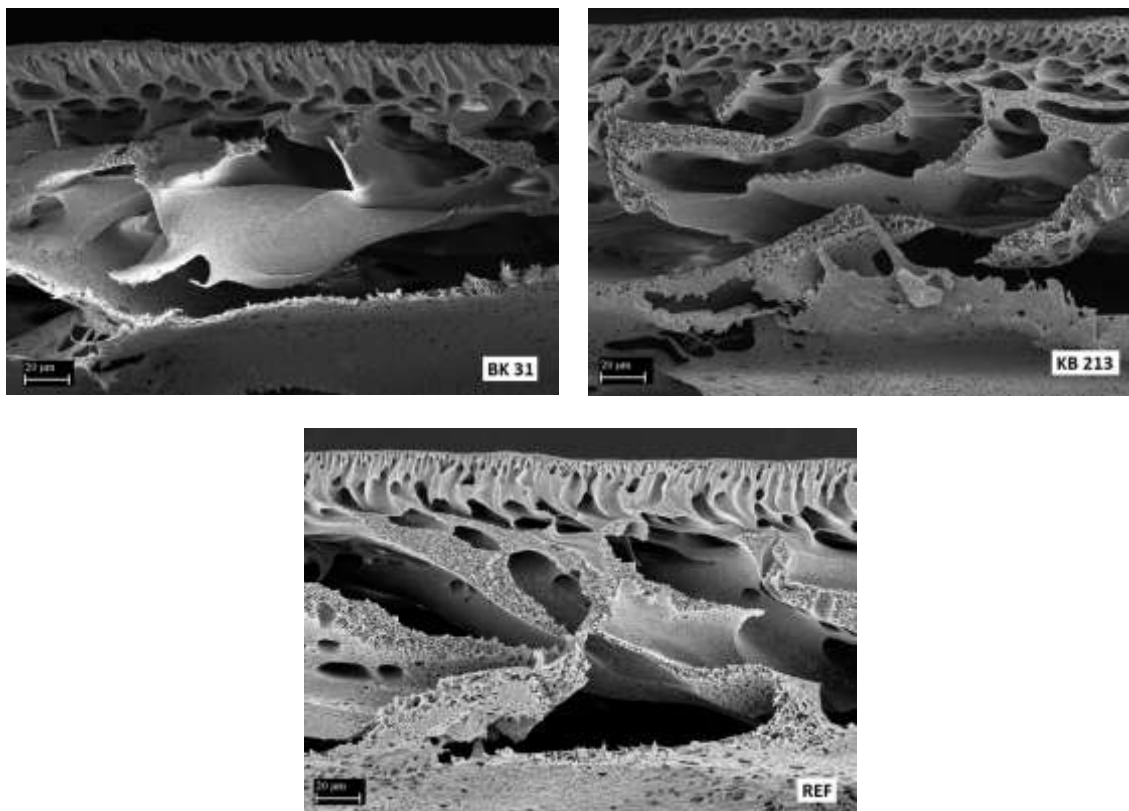
Jak je patrné z obrázku 20, podpůrná vrstva vykazovala vysokou pórovitost s širokou distribucí velikostí pórů. Tyto vlastnosti byly zjištěny u všech membrán. U membrány s aditivem KB 213 byly navíc patrné makropóry, které jsou charakteristické pro asymetrické membrány připravené metodou inverze fáze (Ahmad, 2013).



**Obrázek 21:** SEM snímky aktivní vrstvy jednotlivých membrán při 50 000x zvětšení

Oproti podpůrné vrstvě byly póry v aktivních vrstvách významně menší, až pod hranici 20 nm. Vrstvy byly celistvé bez známek poškození a výrazných nerovností na celé ploše studovaných vzorků.





**Obrázek 22:** SEM snímky lomu jednotlivých membrán při 400x zvětšení

Snímky lomů membrán dokazují asymetrickou vnitřní strukturu připravených membrán, které se vyznačují rozdílnou velikostí pórů v tloušťce membrány. Velikost pórů se směrem od aktivní vrstvy k podpůrné vrstvě zvětšovala, což dokazují i povrchové snímky obou stran membrán. Na snímcích lomů při 10 000x bylo provedeno měření aktivních vrstev jednotlivých membrán v softwaru ImageJ. Šířka aktivní vrstvy byla v celé délce snímku téměř konstantní. U membrány modifikované aditivem KB 213 dosahovala hodnot okolo 200 nm. Průměrná šířka aktivní vrstvy u membrán referenční a modifikované substancí BK 31 to bylo přibližně o 70 nm více. Širší aktivní vrstva klade větší hydraulický odpor, který může negativně ovlivnit intenzitu toku skrz membránu.

Patrné jsou rozdíly i na snímcích mezi membránou s aditivem KB 213 a membránami BK 31 a referenční. V případě membrány s aditivem KB 213 byly póry přímo pod aktivní vrstvou širší (okolo 5  $\mu\text{m}$ ), prostupovaly do větší hloubky membrány (30  $\mu\text{m}$ ) a jejich zvětšování bylo pozvolné. Zatímco v případě referenční a druhé modifikované membrány byly póry těsně pod aktivní vrstvou užší až pod hranici 1  $\mu\text{m}$  a k jejich rozšiřování docházelo ve struktuře membrány nárazově v hloubce okolo 20  $\mu\text{m}$ .

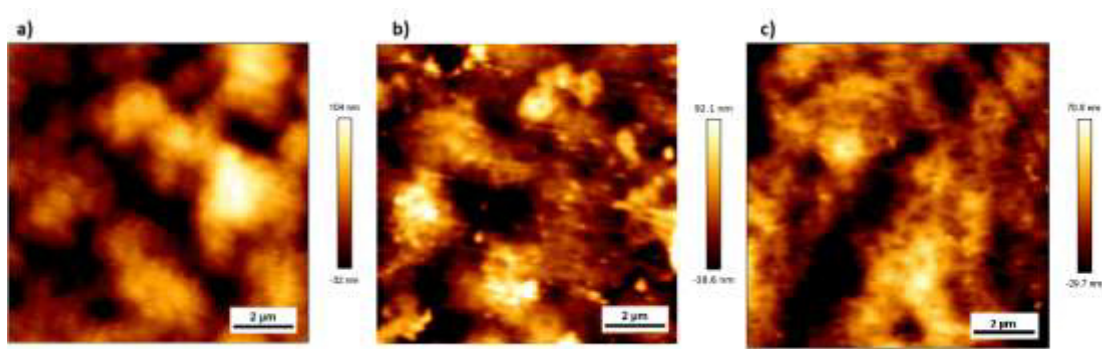
#### 4.4.2. AFM

Povrch jednotlivých membrán byl zkoumán také pomocí mikroskopie atomárních sil. Membrány byly touto technologií měřeny pouze z aktivní strany, která přichází do přímého kontaktu se znečištěním. Reliéf jednotlivých membrán je zobrazen na obrázku 23. Na obrázku 24 jsou poté uvedeny vypočtené trojrozměrné modely reliéfu. Pomocí stejného softwaru (JPK Data Processing) byla stanovena průměrná drsnost plochy a průměrná drsnost podél křivky napříč plochou. Podél této křivky byla stanovena maximální výška a minimální hloubka reliéfu. Všechny výše zmíněné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.

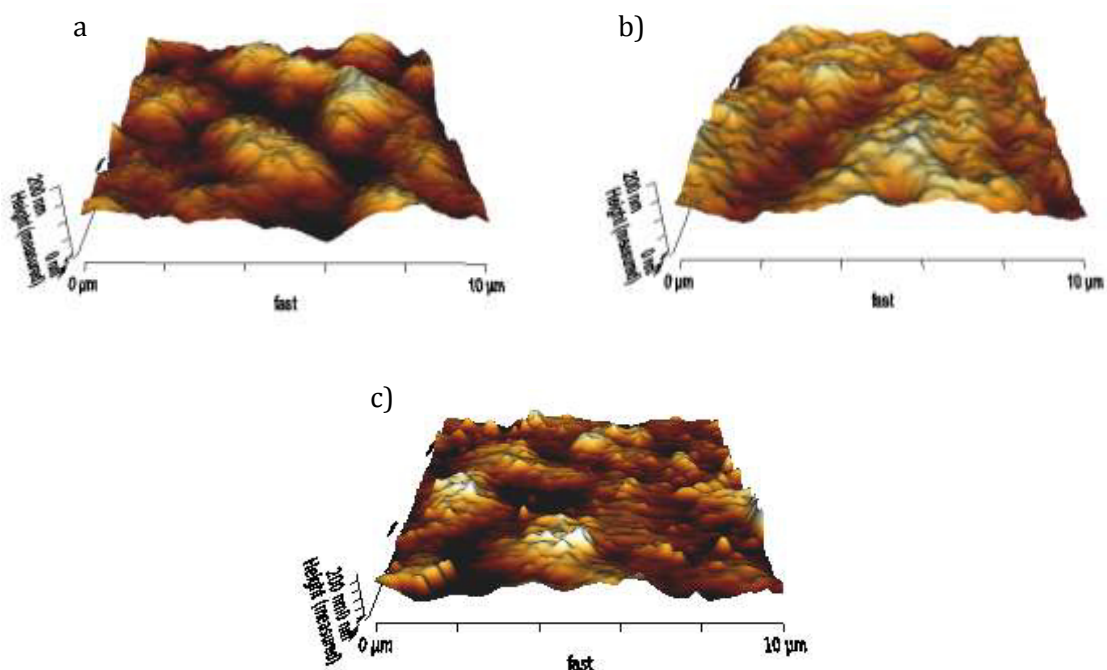
**Tabulka 6:** Výsledky minimální hloubky, maximální výšky, průměrná drsnost podél křivky a průměrná drsnost plochy

Membrána	Minimální hloubka [nm]	Maximální výška [nm]	Průměrná drsnost křivky [nm]	Průměrná drsnost plochy [nm]
BK 31	72	31	18,5	45
REF	41	47	15,2	37
B 213	49	30	14,2	41

Hodnoty drsnosti v tabulce 6 jsou pro modifikované i referenční membrány téměř totožné, tudíž nebyl prokázán vliv přidaných aditiv na drsnost aktivní strany membrán. Jelikož rastrovací elektronovou mikroskopií byl povrch aktivní strany charakterizován jako celistvý a bez výrazných nerovností, lze předpokládat, že výsledky odpovídají charakteru celé plochy membrány.



**Obrázek 23:** Reliéf jednotlivých membrán: a) BK 31, b) REF, c) KB 213



**Obrázek 24:** Trojrozměrný model povrchu membrán: a) BK 31, b) KB 213, c) REF

Z obrázku 23 a obrázku 24 je patrné, že membrána s aditivem BK 31 dosahovala největšího rozdílu mezi hloubkou a výškou. Membrána s aditivem KB 213 vykazovala hladší povrch než referenční membrána i membrána s aditivem BK 31. To mohlo přispět k nižší tendenci k zanášení, prokázané při filtračních testech.

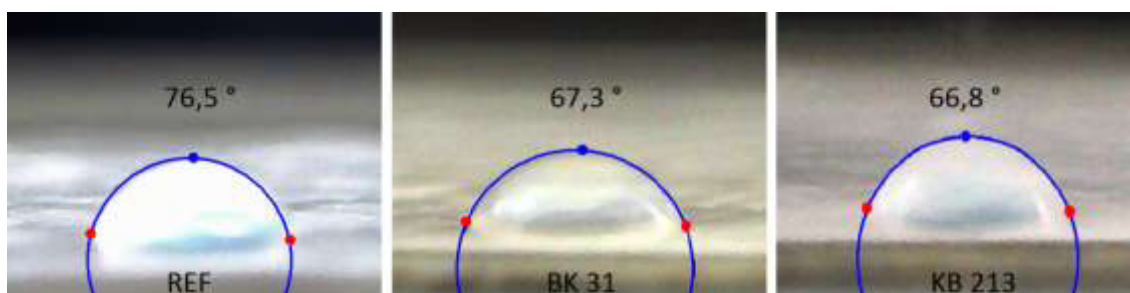
#### 4.5. Kontaktní úhel

Membrány modifikované jak substancí BK 31, tak i KB 213 vykazovaly snížení kontaktního úhlu oproti referenční membráně (bez aditiv). Povrchy s hodnotou kontaktního úhlu pod  $90^\circ$  vykazují hydrofilní charakter, který roste s klesající hodnotou úhlu.

Výsledky naměřených kontaktních úhlů a jejich průměr jsou uvedeny v tabulce 7 a zobrazeny na obrázku 25.

**Tabulka 7:** Naměřené kontaktní úhly a jejich průměry jednotlivých membrán

Membrána	1.	2.	3.	4.	5.	Průměr
REF	74,2 °	76,7 °	74,3 °	78,7 °	78,7 °	76,5 ± 2,2 °
BK 31	69,4 °	67,8 °	68,6 °	64,8 °	65,8 °	67,3 ± 1,9 °
KB 213	68,2 °	66,4 °	67,8 °	65,6 °	66,0 °	66,8 ± 1,2 °



**Obrázek 25:** Měřených kontaktních úhlu jednotlivých membrán

Snížení hodnoty kontaktního úhlu se pohybovalo okolo 10 % u obou modifikací. Na základě těchto naměřených hodnot se dá předpokládat silnější hydrofilní efekt u membrán s inkorporovanými substancemi a jejich nižší tendence k zanášení než v případě membrány referenční. Bylo prokázáno, že povrchy s vyšší hydrofilitou vykazují sníženou tendenci k biologickému zanášení (Bae, 2005), což dokazují i výsledky filtračních testů s aktivovaným kalem a BSA proteinem.

#### 4.6. Vliv způsobu čištění na membrány

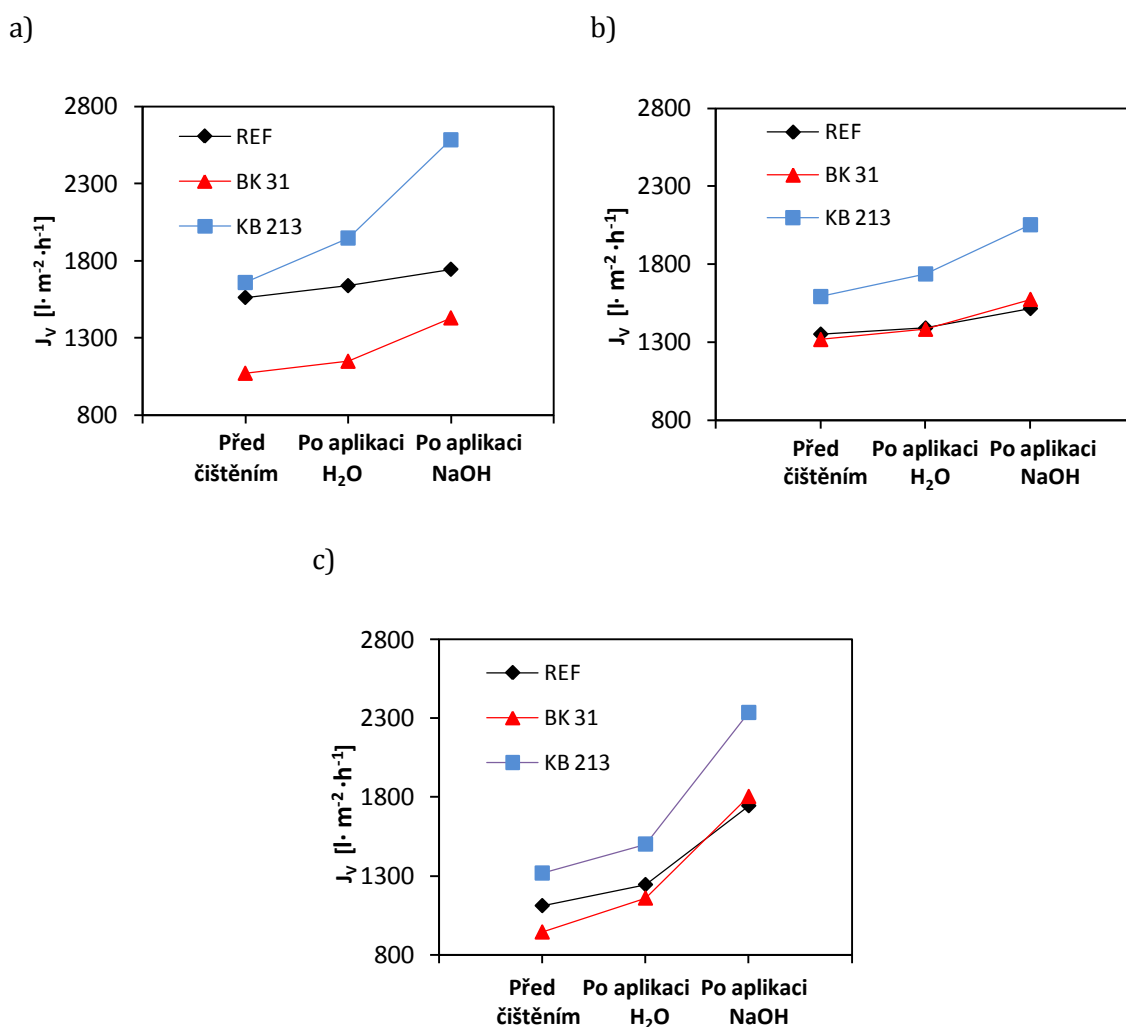
Čistící protokoly byly aplikovány na tři sady membrán:

- ponořené do nitrifikační nádrže po dobu 14 dní;
- ponořené do nitrifikační nádrže po dobu 28 dní;
- po 22 hodinovém filtračním testu s aktivovaným kalem.

Byla sledována hodnota intenzity toku membránou před aplikováním čistících protokolů, po oplachu proudem vody a po aplikaci chemického čištění. Dosažené výsledky jsou znázorněné na obrázku 26. Hodnoty intenzity toku jednotlivých membrán v různých

částech čistícího protokolu byly porovnány a na základě výsledků byla hodnocena procentuální účinnost jednotlivých protokolů (Obrázek 27).

Rozdíly jednotlivých intenzit toků před zahájením čistících procesů jsou jednak způsobeny rozdílnou tendencí k zanášení, ale především odlišnými počátečními vlastnostmi testovaných sad membrán. Testované membrány byly „vylévány“ více dnů v různých podmínkách (stáří roztoku, teplota, vlhkost vzduchu apod.), což se projevilo mírnými odlišnostmi vlastností mezi membránami z různých dnů. Jednotlivé testy byly vždy prováděny s membránami, které byly vyrobeny ve stejný den, kvůli dosažení porovnatelnosti.

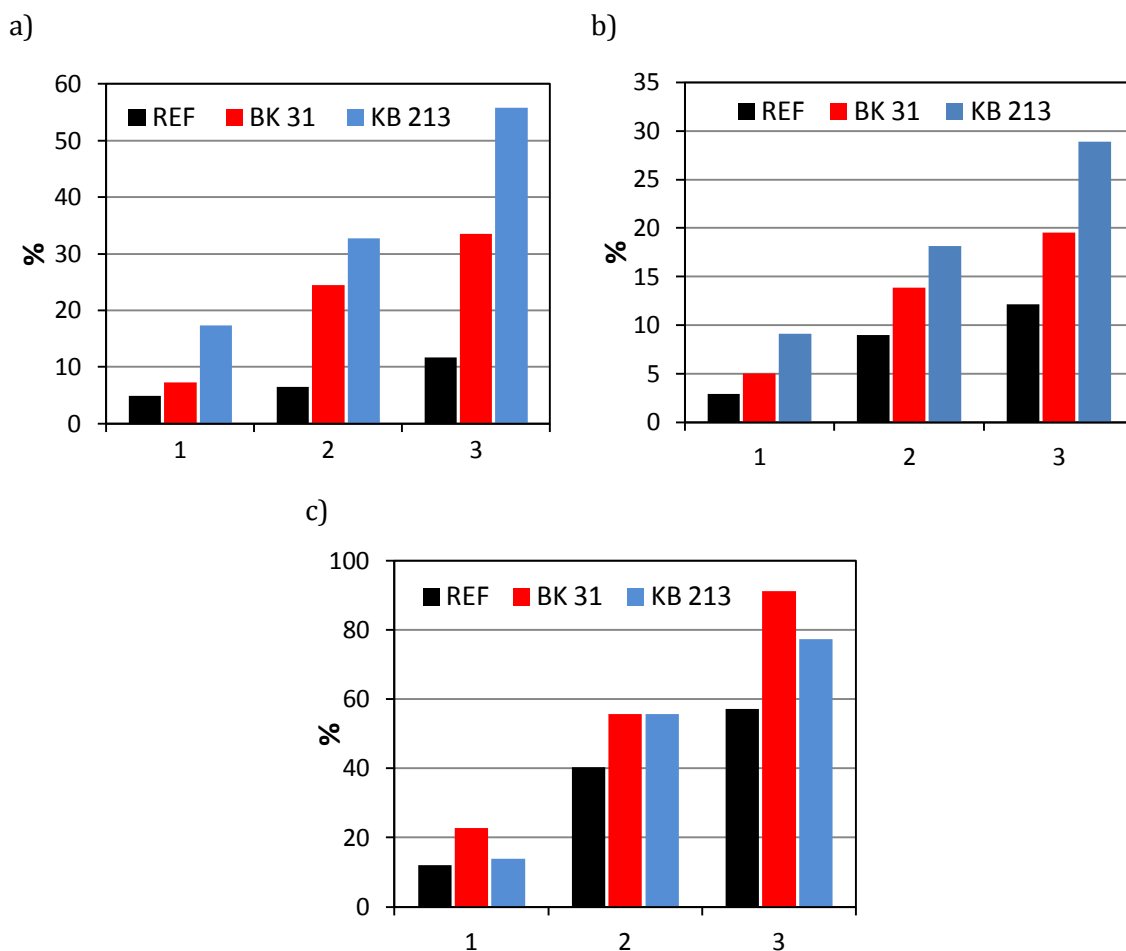


**Obrázek 26:** Změny intenzity toku po aplikaci jednotlivých čistících procesů: a) 14 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, b) 28 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, c) po 22 h podrobeny filtračního testu s aktivovaným kalem

Z obrázku 26 jsou patrné pozitivní vlivy čistících protokolů, které se projeví u všech testovaných membrán. Zatímco u modifikovaných membrán bylo zvýšení toku výrazné ve všech zkoumaných případech, tok referenční membránou zaznamenal výraznější růst pouze v případě čištění po filtraci aktivovaného kalu, tj. po nejkratší době kontaktu. U modifikovaných membrán bylo patrné prudké zvýšení toku po aplikaci hydroxidu sodného (protokol č. 3), čímž došlo k odstranění organického znečištění adsorbovaného uvnitř pórů membrány.

Na obrázcích 26 a) i b) lze sledovat nízký nárůst intenzity toku u referenčních membrán oproti membránám modifikovaným, i po aplikaci chemického činidla. Dá se předpokládat, že při dlouhodobém vystavení referenční membrány odpadní vodě s aktivovaným kalem dochází k trvalému zanesení pórů bez možnosti jeho odstranění těmito metodami. Při krátkodobém působení, které představuje obrázek 26 c), je zanesení účinně odstraněno chemickým čištěním.

Obě modifikované membrány vykazovaly, stejně jako v případě předchozích testů, nižší tendenci k zanášení způsobenou vlivem zvýšené hydrofility povrchu a předpokládanými antimikrobiálními vlastnostmi. Membrány s aditivem KB 213, v případech dlouhodobého vystavení účinků odpadní vody s aktivovaným kalem, dosahovaly lepších výsledků než membrány s aditivem BK 31. Tendence k zanášení u modifikované membrány substancí KB 213 byla nižší, což dokládají vyšší hodnoty permeability ve všech případech před zahájením čistících protokolů. Tyto výsledky jsou v souladu s BSA testem (kapitola 4.3), kde membrána s přísadkou KB 213 měla výrazně nižší tendenci k ireverzibilnímu zanášení.



**Obrázek 27:** Procentuální rozdíl mezi intenzitou toku v jednotlivých fázích (1 - před čistícími procesy/po mechanickém čištění, 2 - po mechanickém čištění/po chemickém čištění, 3 - před čistícími procesy/po chemickém čištění), které byly a) 14 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, b) 28 dní ponořeny v nitrifikační nádrži, c) 22 hodin podrobeny filtračnímu testu s aktivovaným kalem

Hodnoty z obrázku 27 poukazují na již zmíněný fakt, že intenzita toku modifikovaných membrán je ve všech případech účinněji obnovena čistícími protokoly než u membrán referenčních. Z výsledků je dále patrné, že chemické čištění je výrazně účinnější než čištění mechanické, tudíž se dá usuzovat, že za omezení intenzity toku membrány mohou z větší míry nečistoty organického původu adsorbované uvnitř pórů.

Dále je patrná snižující se účinnost čistícího protokolu s rostoucí dobou kontaminace, kdy v případě 22 hodinového filtračního testu dochází po aplikaci čištění u membrány s aditivem KB 213 k téměř 80 % zvýšení toku a u membrány s aditivem BK 31 až téměř k 100 % zvýšení. U membrán ponořených do nitrifikační nádrže na 28 dní je účinnost až o dvě třetiny nižší.

#### 4.7. Průběh experimentu v reálné odpadní vodě na ČOV

Týden po odebrání prvních vzorků (po 21 dnech od zanoření) došlo vlivem selhání hladinových čidel na čistírně odpadních vod k havárii, čímž se plastové nosiče biomasy z vedlejší nádrže dostaly do míst, kde byly ponořeny testované membrány. Tyto nosiče následně poškodily membrány, proto byl modul s membránami vyjmut a experiment přerušen. Poškození membrán je ilustrováno na obrázku 28. Po obnovení provozu byl modul s novou sérií membrán opět zanořen a experiment pokračoval. Havárie se opakovala po 5 týdnech od druhého zanoření a znovu znemožnila naplnění původního plánu vzorkování. Z výše uvedených důvodů nakonec proběhly pouze dva kompletní odběry, jeden po 14 dnech kontaktu s reálnou odpadní vodou a druhý po 28 dnech. Experimenty budou však znovu pokračovat i nad rámec této diplomové práce, ovšem na jiné čistírně odpadních vod a s upravenou konstrukcí modulu



**Obrázek 28:** Modul s poškozenými membránami po první havárii



## 5. Závěr

Tato práce byla zaměřena na přípravu, charakterizaci a možnosti čištění asymetrických polyethersulfonových (PES) membrán, které byly modifikovány přidavkem specifických organických aditiv. Hlavním cílem práce bylo vyhodnotit účinnost jednotlivých čistících procesů aplikovaných na modifikované a referenční membrány a zjistit, jak se přídavek aditiv projeví na finálních vlastnostech membrán. Za tímto účelem byla provedena řada testů, včetně expozice membrán reálným podmínkám na čistírně odpadních vod po dobu několika týdnů. Dalším cílem byla detailní charakterizace připravených membrán.

Dosažené výsledky prokázaly pozitivní vliv aditiv na účinnost jak mechanického čištění (oplach proudem vody), tak na účinnost chemického čištění, které bylo provedeno 3 hm. % vodným roztokem NaOH za zvýšené teploty. Obnovení permeability dosahovalo až 90 %, kterého bylo dosaženo po nejkratší době expozice membrán s aktivovaným kalem. Po delší době expozice se míra obnovení permeability postupně snižovala. V porovnání s referenční membránou však dosahovaly modifikované membrány vždy výrazně vyšší míry obnovení permeability. Lze tedy konstatovat, že byl prokázán pozitivní vliv aditiv na omezení procesu zanášení membránového povrchu.

Výsledky filtračních testů s demineralizovanou vodou naznačily trend snižujících se permeabilit s rostoucím transmembránovým tlakem u všech testovaných membrán. Tento trend byl způsoben kompresí membrán. Při filtračním testu s aktivovaným kalem byl prokázán pozitivní vliv aditiv na zanášení membrán, jelikož byl pozorován nižší pokles permeability pro obě modifikované membrány v porovnání s referenční membránou. Nejlepších výsledků v těchto testech dosahovala membrána modifikovaná substancí KB 213. Tento fakt byl podpořen i výsledky z filtračních testů s BSA, kdy membrána s aditivem KB 213 dosahovala nejméně ireverzibilních nečistot a obnova jejího toku hydraulickým čištěním byla téměř 100 %. Membrána s aditivem BK 31 také vykazovala nižší tendenci k zanášení, ale nedosahovala hodnot membrány s aditivem KB 213. Během filtračních testů byly stanoveny také retence membrán. Ty ve všech případech překračovaly hodnotu 90 %, tudíž lze konstatovat, že aditiva neměla vliv na selektivní vlastnosti membrán.

Provedené morfologické analýzy prokázaly úspěšné vytvoření asymetrické struktury membrán a drsnost aktivních vrstev membrán se průměrně pohybovala v řádech desítek nm u všech testovaných membrán. Výsledky kontaktních úhlů prokázaly mírné zvýšení smáčivosti, tedy zvýšení hydrofilního charakteru povrchu membrán s inkorporovanými aditivy.

Na základě dosažených výsledků a zkušeností s těmito membrány by předmětem dalšího výzkumu mělo být především dlouhodobé testování za reálných podmínek a možnosti zvýšení mechanických vlastností těchto membrán, např. přidáním podpůrné vrstvy, vyšším obsahem polymeru či výrobou silnějších membrán. Tyto úpravy mohou mít však negativní vliv na vlastnosti membrán, především na permeabilitu, a proto je zapotřebí dalších testů. Dalším předmětem výzkumu by měly být další čisticí protokoly, tj. další činidla a podmínky jejich aplikace.

## Použitá literatura

**Ahmad, A. L., Abdukarim, A. A., Opi, B. S., Ismail, S. 2013.** *Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement.* místo neznámé : Chemical engineering journal, 2013. stránky 246-267.

**Anjum, W. M., Bueken, B., De Vos, D., Vankelecom, I. F. J., 2016.** *MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>.* místo neznámé : Journal Membrane Science, 2016. ISSN 03767388.

**Bae, T. -H., Tak, T. -M. 2005.** Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. místo neznámé : Journal Membrane Science, 2005. doi:10.1016/j.memsci.2005.04.037.

**Baker, J., S., Dudley, L., Y. 1998.** *Biofouling in membrane systems - A review.* místo neznámé : Elsevier, 1998.

**Binzdar, J. 2009.** *Základy úpravy a čištění vod.* Praha : VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-729-3.

**Česalová, M. 2014.** Technologie vody. *Čistírny odpadních vod.* [Online] Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. <http://chemikalie.upol.cz/skripta/tv/index.htm>.

**Daďourek, K. 2008.** Technická univerzita v Liberci. Katedra materiálového inženýrství . *Kompozitní materiály: Adhezní síly.* [Online] 2008. z:[http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/KM/Kompozity%20Dad/03adheze.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/03adheze.pdf).

**Duan, L., Zhao, Q., Liu, L., Zhang, Y. 2015.** Antibacterial behavior of halloysite nanotubes decorated with copper nanoparticles in a novel mixed matrix membrane for water purification. místo neznámé : Environ. Sci.: Water Res. Technol, 2015. DOI: 10.1039/C5EW00140D.

**Dvořák, L., Góméz, M., Dvořáková, M., Růžičková, I., Wanner, J., 2011.** *The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production.* místo neznámé : Bioresour, 2011. dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241100575X>. 6870–6875.

**Facundo, L. M. J., Roca, M. J. A., Uribe, C. B., Blanco A. S., Piá, B. A. 2012.** Influence of the operating conditions on the chemical cleaning of ultrafiltration membranes fouled with bsa solution. Valencia : autor neznámý, 2012.

**Fan, Z., Wang, Z., Sun, N., Wang, J., Wang, S. 2008.** Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. místo neznámé : Journal Membrane Science, 2008.

**Gould, S., E. 2012.** Biofilms: a house for protection or a tent for nomads. *Scientificamerican*. [Online] Leden 2012. <https://blogs.scientificamerican.com/lab-rat/biofilms-a-house-for-protection-or-a-tent-for-nomads/>.

**Green, J.- B.D., Fulghum, T., Nordhuas, M. A., 2011.** *review of immobilized antimicrobial agents and methods for testing*. místo neznámé : Biointerphases 6, 2011. doi:10.1116/1.3645195.

**Hasal, P., Schreiber I., Šnita D. 2007.** *Chemické inženýrství I. 2*. Praha : VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-002-7.

**Hoek, E.M.V., Ghosh, A.K., Huang, X., Liong, M., Zink, J.I., Moradian R. 2011.** Physicalchemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix ultrafiltration membranes: Study of magnetic field induced casting. 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.008.

**Hughes, R. 1996.** *Industrial membrane separation technology*. místo neznámé : Springer Science & Business Media, 1996.

**Hughes, R., 1996.** *Industrial membrane separation technology*. místo neznámé : Springer Science & Business Media, 1996.

**Jelínek, L. 2008.** *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha : VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-705-7.

**Judd, S. Judd, C. 2006.** *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewatertreatment*. Bostron : Elsevier, 2006. ISBN 978-185-6174-817.

**Lapišová, K., Melzoch, K. 2009.** *CHEMICKÉ ČIŠTĚNÍ KERAMICKÝCH MEMBRÁN PO SEPARACI VÝPALKŮ*. Praha : Ústav kvasné chemie a bioinženýrství, 2009. stránky 119-121.

**Lederer, T., Dvořak, L., 2013.** Úvod do problematiky čištění odpadních vod MBR, aplikační potenciál. Benecko : autor neznámý, 2013.

**Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, Y., 2013.** *A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives.* 2013. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916413000386>.

**Ma, X., Su, Y., Sun, Q., Wang, Y., Jiang, Z., 2007.** Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinyl alcohol). místo neznámé : J. Membr. Sci, 2007. doi:10.1016/j.memsci.2007.05.008.

**Mansourpanah, Y., Madaeni, S., Rahimpour, A., Adeli, M., Hashemi, M., Moradian, M. 2011.** Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: property changes and morphological studies. 2011. stránky 171-177.

**Matovića, J., Jakšić, Z. 2009.** Simple and reliable technology for manufacturing metalcomposite nanomembranes with giant aspect ratio. místo neznámé : Microelectron., 2009.

**Matsumoto, Y., Miwa, T. Nakao, S. I., Kimura, S. 1996.** *Improvement of membrane permeation performance by ultrasonic microfiltration.* Tokyo : Journal Membrane Science, 1996. [http://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00145-8](http://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00145-8).

**Meng, F., Chae, S., Drews, A., Kraume, M., Shin, H., Yang, F. 2009.** *Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material.* *Water Research.* 2009. Sv. vol. 43, DOI: 10.1016/j.watres.20. 08.12.044.

**Meng, F., Shi, B., Yang, F., Zhang, H. 2007.** *Effect of hydraulic retention time on membrane fouling and biomass characteristics in submerged membrane bioreactors.* místo neznámé : Bioprocess Biosyst., 2007. doi:10.1007/s00449-007-0132-1.

Mikulášek, P., Doleček, P., Jiráňková, H., Kinčl, J., Kočířík, M., Pospíšil, P., Schauer, J., 2013. *Tlakové membránové procesy.* Praha : autor neznámý, 2013. ISBN 978-80-7080-862-7.

**Mulder, M. 2000.** *Phase Inversion Membranes.* Enschede : University of Twente, 2000.

**Mulder, M., 1996.** *Basic principles of membrane technology.* místo neznámé : Springer Science & Business Media, 1996. ISBN 07-923-4248-8.

**Muthukumar, S., Nguyen, D. A., Baskaran, K., 2011.** Performance evaluation of different ultrafiltration membranes for the reclamation and reuse of secondary effluent. místo neznámé : Desalination, 2011. str. 279.

**Nguyen, T., Roddick F., A., Fan, L. 2012.** Biofouling of Water Treatment Membranes: A Review of the Underlying Causes, Monitoring Techniques and Control Measures. 2012. doi:10.3390/membranes2040804.

**Olaf, J. 1997.** Oberflächenreinigung mit Ultraschall (Surface cleaning with ultrasound). 1997. stránky 253-263.

**Palatý, Z. Žáková, A., 2007.** Transport Characteristics of Some Carboxylic Acids in the Polymeric Anion-exchange Membrane Neosepta-AMH: Batch Experiments. místo neznámé : J. Appl. Polym. Sci., , 2007.

**Pivokonsky, M. 2016.** Úprava povrchové vody, Membránové procesy. [Online] 2016. [http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava\\_vod\\_7.pdf](http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava_vod_7.pdf).

**Rahimpour, A., Madaeni, S. S. 2010.** Improvement of performance and surface properties of nano-porous polyethersulfone (PES) membrane using hydrophilic monomers as additives in the casting solution. místo neznámé : Journal of Membrane Science, 2010.

**Rahimpour, A., Madaeni, S. S., Mehdipour-Ataei, S. 2008.** Synthesis of a novel poly (amide-imide)(PAI) and preparation and characterization of PAI blended polyethersulfone (PES) membranes. místo neznámé : Journal of membrane science, 2008. stránky 349-359.

**Reuter, F., Lauterborn, S., Mettin, R., Lauterborn, W., 2016.** *Membrane cleaning with ultrasonically driven bubbles.* 2016. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.012>.

**Said, M., Mohammad, A. W., Almad, A. 2013.** Optimization of NaOH as the cleaning of Polyethersulfone (PES) membrane fouled by Palm oil mill effluent. 2013. DOI: 10.13140/2.1.2352.7369.

**Shim, J. K., Na. H. S., Lee, Y. M., Huh, H., Nho, Y. C. 2001.** Surface modification of polypropylene membranes by  $\gamma$ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics. místo neznámé : J. Membr. Sci, 2001. stránky 215-226. doi:10.1016/S0376-7388(01)00445-8.

**Sun, M., Su, Y., Mu, C., Jiang, Z., 2009.** Improved antifouling property of PES ultrafiltration membranes using additive of silica- PVP nanocomposite. místo neznámé : Ind. Eng. Chem. Res, 2009. stránky 790-796.

Ščukin, E. D., Percov, A. V., Amelinová, E. A., 1990. *Koloidní chemie*. Praha : Academia Praha, 1990.

**Wienk, I., Scholtenhuis, F., Van den Boomgaard, T., Smolders, C. 1995.** *Spinning of hollow fiber ultrafiltration membranes from a polymer blend*. 1995. stránky 233-243.

**Wilbert, M.C., Leitz, F., Abart, E., Boegli, B., Linton, K., 1998.** Desalting and Water Treatment Membrane Manual: A Guide to Membranes for Municipal Water Treatment. 1998.

**Yu, H.- Y., Liu, L.- Q., Tang, Z.- Q., Yan, M.- G., Gu, J.- S., Wei, X.- w., 2008.** Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SBR: Air plasma treatment. místo neznámé : J. Membr. Sci. 311, 2008. doi:10.1016/j.memsci.2007.12.016.

**Yu, H.- Y., Xu, Z.- K., Lei, H., Hu, M.- X, Yang, Q. 2007.** Photoinduced graft polymerization of acrylamide on polypropylene microporous membranes for the improvement of antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor. místo neznámé : Sep. Purif. Technol, 2007. stránky 119-125. doi:10.1016/j.seppur.2006.07.002.

**Yu, H.- Y., Hu, M.-X., Xu, Z.-K., Wang, J.-L., Wang, S.-Y. 2005.** Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH<sub>3</sub> plasma treatment. místo neznámé : Sep. Purif. Technol, 2005. oi:10.1016/j.seppur.2005.01.012.

**Yu, L., Zhang, Y., Znahg, B., Liu, J., Zhang, H., Song, C., 2013.** *Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties*. místo neznámé : Journal Membrane Science, 2013. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.042.

**Zhao, H., Wu, L., Zhou, Z., Zhang, L., Huanlin Ch. 2013.** Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide, Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. DOI: 10.1039/c3cp50955a..

**Zhao-qi, T., et al., 2009.** Antifouling characteristics of sugar immobilized polypropylene microporous membrane by activated sludge and bovine serum albumin. místo neznámé : Sep. Purif. Technol, 2009.

**Zhu, L. -P., Zhang, X. -X., Du, C. -H., Zhu, B. -K., Xu, L. 2007.** Improved protein-adsorption resistance of polyethersulfone membranes via surface segregation of ultrahigh molecular weight poly (styrene-alt-maleic anhydride). místo neznámé : Colloids Surf. B Biointerfaces 57, 2007. stránky 189–197.

**Zondervan, E., Roffel, B., 2007.** *Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water.* místo neznámé : Journal of Membrane Science, 2007. doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.041.