



Vliv materiálu na vlastnosti nanovláknenných membrán určených pro čištění odpadní vody

Diplomová práce

Studijní program: N3106 – Textilní inženýrství

Studijní obor: 3106T018 – Netkané a nanovláknenné materiály

Autor práce: **Bc. Kateřina Medková**

Vedoucí práce: Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering ■

Effect of the material on the properties of nanofibrous membranes intended for wastewater treatment

Master thesis

Study programme: N3106 – Textile Engineering
Study branch: 3106T018 – Nonwoven and Nanomaterials
Author: **Bc. Kateřina Medková**
Supervisor: Ing. Jakub Hruža, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Medková**
Osobní číslo: **T16000442**
Studijní program: **N3106 Textilní inženýrství**
Studijní obor: **Netkané a nanovláknenné materiály**
Název tématu: **Vliv materiálu na vlastnosti nanovláknenných membrán určených pro čištění odpadní vody**
Zadávací katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

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

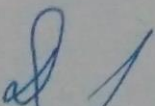
1. Studujte problematiku úpravy odpadních vod s důrazem na membránové čištění. Porovnejte výhody a nevýhody.
2. Vyhodnoťte dosavadní výsledky vývoje polyamidových nanovláknenných membrán určených pro čištění odpadních vod. Zaměřte se na vztah mezi použitým materiálem a požadavky na filtr.
3. Připravte sérii vzorků nanovláknenných membrán z nanovláknenných vrstev PVDF, nebo kombinace PVDF a PA6. Optimalizujte parametry přípravy.
4. Testujte mechanické, strukturní a filtrační vlastnosti vzorků membrán včetně simulace kapalinové filtrace reálné vody na přístroji LSD 115.
5. Zpracujte výsledky a vyhodnoťte vliv odlišného materiálu na filtrační a separační vlastnosti membrán.

Rozsah grafických prací: dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 40-60 dle potřeby
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:

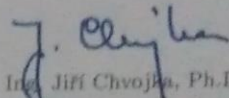
1. Bindzar, J.: Základy úpravy a čištění vod. VŠCHT Praha, 2009, ISBN 978-80-7080-729-3
2. Wakeman R. J., Tarleton E.S.: Filtration. Elsevier Avanced Technology, Oxford, UK, 1999, ISBN: 1856173453.
3. Dohánios, M., Koller, J., Strnadová, N.: Čištění odpadních vod. VŠCHT Praha 2007, ISBN 978-80-7080-619-7

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jakub Hruza, Ph.D.**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání diplomové práce: **19. ledna 2018**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. prosince 2018**


Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka




Ing. Jiří Chvojků, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 19. ledna 2018

Prohlášení

Byla jsem seznámena 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 vědoma 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 vypracovala 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:

Podpis:

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce Ing. Ph.D. Jakobovi Hřízovi za skvělé a odborné vedení mé práce, připomínky a cenné rady a za to všechno co pro mě udělal. Dále mé poděkování patří všem kolegům z CXI za jejich ochotu, rady a pomoc. A neposlední řadě bych ráda poděkovala Ing Tomáši Vaňkovi za podporu a pomoc při celém studiu a psaní diplomové práce. A taky mé velké poděkování patří celé rodině a kamarádům.

Abstrakt

V dnešní době pokračujícího globálního oteplování a s tím souvisejícím ubýváním pitné vody na naší planetě, začínají metody filtrace vody čím dál tím více vzrůstat na důležitosti. Tato práce se konkrétně zaměřuje na výrobu a zdokonalení nanovlákněných filtračních membrán schopných odfiltrovat různé druhy bakterií (*Escherichia coli*, Koliiformní bakterie, *Clostridium perfringens*) z aktivního kalu, který je produktem čistíren odpadních vod.

Největším problémem současných membrán z PA6 je jejich poměrně krátká životnost, způsobená především nedostatečnou chemickou odolností PA6. Pro výrobu membrán byly použity nanovlákněné vrstvy z PVDF nanovláken a PVDF s kombinací PA6 nanovláken, z důvodu dobrých mechanických vlastností PVDF a hlavně jeho vysoké chemické odolnosti. Membrány byly vyráběny lisováním, laminováním a také kombinací obou jmenovaných metod. Při jejich výrobě byla optimalizována řada parametrů, například teplota, čas lisování/laminování, přítlak, adhezivum, podkladová textilie.

U výsledných nanovlákněných membrán byly měřeny velikosti pórů Bublínkovou metodou, prodyšnosti vrstev, morfologie pomocí SEM, úhel smáčení dynamickou kapkovou metodou, koncentrace bakterií v permeátu atd.

Klíčová slova:

Nanovlákněná PVDF, membrány, filtrace, odpadní vody, bublinková metoda,

Abstract

In today's ongoing global warming and the associated drinking water shortage on our planet, water filtration methods are beginning to grow more and more important. This thesis is concretely focused on production and improving of nanofibrous filtration membranes capable of filtering different types of bacteria (*Esterichia coli*, Coliform bacteria, *Clostridium perfringens*) from activated sludge, which is a product of sewage treatment plants.

The biggest problem with the current membranes from PA6 is their relatively short lifetime, mainly due to insufficient chemical resistance of PA6. For the production of nanofibrous membranes were used PVDF nanofibres and PVDF with combination of PA6 nanofibres, due to the good mechanical properties of PVDF and especially its high chemical resistance. Membranes were produced by pressing, laminating and a combination of both methods. Many parameters have been optimized for their production, such as temperature, pressing / laminating time, pressure, adhesive, underlying fabric.

By resulting nanofibrous membranes were measured size of pores by Bubble point test, layer permeability, morphology by SEM, wetting angle by dynamic drop method, concentration of bacteria in permeate etc.

Key words:

Nanofibres of PVDF, membrane, filtration, waste water, bubble point test.

Obsah

1	Úvod	12
2	Teoretická část	13
2.1	Odpadní voda	13
2.1.1	Druhy odpadních vod	14
2.1.2	Proces čištění odpadní vody	15
2.1.3	Aktivační proces	16
2.1.4	Typy kalu a jeho složení	17
2.1.5	Vlastnosti a zpracování anaerobně stabilizovaného kalu	18
2.1.6	Aktivovaný kal	18
2.2	Filtrace	19
2.2.1	Povrchová filtrace	20
2.2.2	Hlubková filtrace	21
2.2.3	Filtrační vlastnosti	22
2.2.4	Použití filtrace	24
2.2.5	Membránová filtrace	24
2.2.6	Nanovláknenná membrána PA6	25
2.2.7	Konstrukční řešení membrán	26
2.2.8	Výhody a nevýhody membránové technologie	27
2.3	Nanovláknna	28
2.4	Technologie výroby	28
2.4.1	Elektrospinning	28
2.4.2	Nanospider	29
2.5	Nanovláknna z PVDF	30
2.5.1	Vlastnosti a použití	30
2.5.2	PVDF membránové produkty	31
2.6	Nanovláknna z PA6	32
2.6.1	Vlastnosti a použití	32
2.7	Technologie Spun-bond	32
2.7.1	Použití	32
2.7.2	Polyesterová vlákna	32
2.7.3	Vlastnosti a použití PES	33
2.7.4	Polypropylen	33
2.7.5	Vlastnosti a použití PP	33

2.8	Laminace.....	33
2.8.1	Pojiva.....	34
2.9	Metody měření a přístroje.....	34
2.9.1	Skenovací Elektronový mikroskop.....	34
2.9.2	Bublínková metoda.....	35
2.9.3	Přístroj MACROPULOS 55.....	36
2.9.4	Metoda měření kontaktního úhlu smáčení.....	36
2.9.5	Simulace filtrace vody na přístroji WPT 15.....	37
2.9.6	Simulace kapalinové filtrace na přístroji LSD 115	37
3	Experimentální část	39
3.1	Použité textilie v experimentu	40
3.2	Použité chemikálie a kapaliny	42
3.3	Použité technologie přípravy vzorků	43
3.3.1	Ruční příprava vzorků	43
3.4	Použité přístroje pro měření.....	44
3.5	Optimalizace plošné hmotnosti nanovlákněné vrstvy	50
3.6	1. Optimalizace parametrů lisování nanovlákněných membrán.....	51
3.6.1	Příprava zkušebních vzorků.....	51
3.6.2	Lisování zkušebních vzorků.....	52
3.6.3	Měření zkušebních vzorků na přístrojích a výsledky	54
	Měření prodyšnosti u zkušebních vzorků	54
3.7	2. Optimalizace parametrů lisování a laminování nanovlákněných membrán.....	55
3.7.1	Příprava vzorků membrán	56
3.7.2	Lisování a Laminace	57
3.8	Měření experimentu na přístrojích a zpracování dat	62
3.8.1	Výsledky měření pórovitosti membrán PVDF.....	62
3.9	Výsledky 2. optimalizace parametrů lisování a laminování nanovlákněných membrán	63
3.9.1	Výsledky prodyšnosti membrán PVDF	63
3.9.2	Výsledky pórovitosti membrán PVDF	68
3.9.3	Výsledky pevnosti vzorků membrán PVDF	74
3.9.4	Výsledky úhlu smáčení membrány PVDF	78
3.9.5	Výsledky simulace membránové filtrace	78
3.9.6	Výsledky mikrobiologie u vzorků membrán PVDF s aktivním kalem.....	79

3.9.7	Výsledky membrán PVDF s kombinací PA6	80
4	Diskuze	82
5	Závěr.....	84
6	Seznam literatury	85
7	Seznam použitých symbolů a zkratk.....	88
8	Seznam obrázků	89
9	Seznam tabulek	90
10	Seznam Grafů.....	90
11	Přílohy.....	92

1 Úvod

V dnešní době čisté vody pořád ubývá, a proto je důležité čistit i odpadní vodu. Zdrojem odpadních vod mohou být nejen domácnosti, ale též různé průmyslové procesy. Čištění odpadních vod je velmi složitý proces, který probíhá ve dvou, nebo třech stupních. První stupeň je mechanické čištění, druhý stupeň je biologické čištění, které může být kombinováno s chemickou úpravou. Takto upravená voda může být vypouštěna jako povrchová. Pro další aplikace je však většinou nevhodná zejména z důvodu přítomnosti tzv. aktivovaného kalu (směs bakterií a mikroorganismů).

Pro další úpravu vody je možné využít membránové filtrace. Membránová filtrace má za úkol v čističce odpadních vod zvýšit kvalitu odtoku vody a zbavit vodu nerozpuštěných látek a bakterií. Tím taky dochází ke snížení zbytkové hodnoty BSK₅ a CHSK₅ látek v odpadní vodě.

Nanovlákná membrána spadá do kategorie mikrofiltrace a má za úkol separaci částic a mikroorganismů velikosti od 10 nm do 10 μ m. Námí použitá membrána pro filtraci odpadní vody je složena ze tří částí a to z nanovlákného materiálu, z pojiva a podkladové netkané textilie.

Cílem práce bylo řešit jeden z klíčových problém při využívání membrán a to její životnost, respektive větší mechanickou a chemickou odolnost vůči bakteriím a kalu. Podmínkou zůstává kvalitní filtrace vody a dostatečný průtok čištěné vody.

V předcházejícím vývoji membrán byl jako základní materiál použit polyamid PA6, jehož životnost nepřekračuje 6 měsíců. Proto bylo cílem vyrobit membránu z PVDF a kombinace PVDF a PA6 nanovlákného materiálu na čištění odpadní vody (aktivovaného kalu), která bude mít podobné vlastnosti jako původní membrána PA6. V rámci této práce byly zkoumány podmínky lisování a laminace nanovlákných membrán PVDF a její kombinace PVDF a PA6. Testovány byly jejich mechanické, strukturní a filtrační vlastnosti na přístrojích v laboratoři CXI. Byla provedena simulace kapalinové filtrace na reálné odpadní vodě s aktivovaným kalem z čističky firmy BMTO GROUP a.s.

2 Teoretická část

2.1 Odpadní voda

Je to voda vypouštěná z domácností a průmyslu. Znečištění a složení odpadní vody závisí na typu sídla, druhu průmyslu a stupni nařazení srážkovými vodami. Složení, znečištění a celkový objem vody jsou důležité parametry pro filtraci, které se liší v průběhu času, dne, týdne nebo let. Voda může být znečištěna anorganickými látkami, které jsou obsažené ve vodě v rozpuštěné formě (anorganické soli a ionty), rozpuštěnými organickými látkami (sacharidy, bílkoviny, tuky.), koloidními látkami nebo suspendovanými částicemi. (Frintová 2017)

Anorganické látky- podle obsahu v odpadní vodě se dá stanovit obsah iontů a solí ve zdroji. Dnešní čištění odpadních vod je zaměřeno hlavně na snížení obsahu dusíku, solí, těžkých kovů a fosforu obsažených ve vodě. Dusík a fosfor je ve vodě důležitý už jen proto, že to jsou hlavní živiny pro růst organismu. Tvorba organických látek je spojena s růstem řas, které zvyšují spotřebu kyslíku ve vodě při svém rozkladu.

- **Sloučeniny fosforu-** jsou v odpadní vodě organicky vázané, nebo ve formě anorganických polyfosfátů, orthofosfátu. V pevných látkách je to organicky vázaný fosfor a v rozpuštěné formě jsou ve vodě polyfosfáty a orthofosfáty. Orthofosfáty vznikají hydrolyzou soli fosforu při biologickém procesu čištění a využívají je rostliny. Soli fosforu se také nachází v lidské moči, výkalech a v pracích prostředcích. Celkový obsah fosforu v odpadní vodě se udává v [mg/l]. Fosfor s dusíkem podporuje růst fytoplanktonu, a když je ho ve vodě velké množství, tak dochází k eutrofizaci vody, což není žádoucí jev ve vodárenských nádržích. U citlivějších jedinců z toho může být až alergická reakce z důvodu výskytu možných toxických látek.
- **Sloučeniny dusíku-** jsou ve formě organických a anorganických sloučenin. Anorganicky vázaný dusík tvoří například amonné soli. Při procesu čištění dochází k oxidaci dusíku. Dusík je živinou pro řasy, které zvyšují obsah amonných sloučenin a spotřebu kyslíku. Při nitrifikaci dochází ke spotřebě kyslíku, kde dochází k oxidaci amonných iontů na dusičnany. Při velkém obsahu dusíkatých látek je voda nevhodná pro kojence. (Dolejš P. 1996), (Chudoba, J. 1991)

Organické látky- jsou látky biologicky rozložitelné. Látky zastoupené v odpadní vodě jsou sacharidy, tuky, bílkoviny, vyšší mastné kyseliny, volné aminokyseliny a také rozpuštěné organické kyseliny. Stanovení jednotlivých organických látek je velmi složité a komplikované, proto je jen základní ukazatel obsahu organických látek, který stanoví veškeré tyto organické látky. Množství organických látek se dá vyjádřit jako:

- **Biochemická spotřeba kyslíku BSK5** - je to základní ukazatel biologického znečištění. A vyjadřuje obsah biologicky rozložitelných organických látek, které jsou v odpadní vodě. Definována je jako množství rozpuštěného kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemickém rozkladu organických látek ve vodě. Množství kyslíku je úměrné koncentraci biologicky rozložitelných látek. Biologická spotřeba kyslíku se vyjadřuje v mg/l.
- **Chemická spotřeba kyslíku CHSK**- je to míra obsahu látek schopných chemické oxidace. Stanovuje se množstvím kyslíku, které je spotřebované použitým oxidačním činidlem. Chemická spotřeba kyslíku se vyjadřuje v mg/l. Za účelem dokonalé oxidace se v praxi provádí oxidace pomocí silně kyselých roztoků jako je $K_2Cr_2O_7$ nebo $KMnO_4$ při vyšší teplotě. A může se použít dichromanová metoda pro stanovení CHSK v kyselém prostředí.
- **Ztráta žháním**- je rozdíl mezi obsahem všech látek a jejich zbytků po sušíně. Rozdíl váhy před a po žháním odpovídá množství spalitelných látek. Ztráta žháním se vyjadřuje v mg/l.(Dolejš P. 1996),(Bindzar a kolektiv 2009)

2.1.1 Druhy odpadních vod

Opadní vody jsou složeny z několika druhů, jako jsou vody splaškové, odpadní vody z provozoven a taky z dešťových vod. Dešťové vody, které stékají do odpadních vod, způsobují nadměrné zředění vody a její ochlazení.(Chudoba, J. 1991)

Splaškové vody- říká se jim splašky a jsou to odpadní vody, které pochází z domácností a to hlavně ze sociálních zařízení jako jsou kuchyně, umývárny nebo záchody. Splaškové vody mohou být i městské odpadní vody, pokud není ve městě žádný průmysl. Barva splaškové vody je šedohnědá až šedá a jsou silně zakaleny, teplota vody se pohybuje od 5-20 °C. Teplota vody je podle toho, jaké je zrovna roční období. Hodnota pH se pohybuje od 6,8 do 7,5.(Chudoba, J. 1991)

Srážkové vody- pronikají do kanalizací formou deště nebo z tání sněhu. Jednorázové vlny právě způsobují dešťové vody, což způsobuje vyšší průtoky, které přesahují běžné odtoky splaškových vod. Je to velká zátěž odtokového systému a to látková i objemová. Z obce bývají dešťové vody znečištěné látkami z ploch. Ze zemědělských areálů v obci mohou být hodně znečištěné vody vyplachováním ze stájových ploch, kde mohou být odpady a ropné látky nebo výplach z velkých usazenin z kanalizace. V čistírnách odpadních vod může špatná funkce dešťového odlehčení způsobit vyplavení biologického kalu dešťovou vlnou. Zbývající kal je pak odpadními vodami přetížen, tudíž dojde k selhání čistírny. Na venkově je problém s vyplavením polí srážkovými vodami a následné zanesení odtokového systému jílem a kamením (Just et al. 1999)

Průmyslové odpadní vody- jsou to kapalné odpady, které vznikají při zpracování a těžbě anorganických a organických surovin a i při výrobním procesu. Můžeme mezi ně řadit i zemědělské odpadní vody. Od splaškových vod se liší složením, dělíme je podle znečištění na anorganické a organické. Průmyslové vody vznikají kontaminací při kontaktu se surovinami z výrobního procesu z továren. Své kontaminované vody má každé průmyslové odvětví. Vody technologické a splaškové je obvykle možné společně čistit. Výhoda u společného čištění je úspora ve snížení provozních a investičních nákladů u stavby jen jedné společné čističky. Dalšími výhodami je získání lepší a dokonalejší technologie, naředení toxických látek, vyrovnání hladiny dusíku a fosforu a taky lepší a kvalitnější obsluhy.(Chudoba, J. 1991)

2.1.2 Proces čištění odpadní vody

Mechanické čištění- mechanická separace znečišťujících látek, která se provádí ve dvou stupních. Prve se oddělí hrubší materiál na česlích a v lapačích písku a pak ve druhém stupni jsou odstraněny ostatní látky, které se usadí sedimentací v usazovacích nádržích. Takhle jde snížit obsah organických látek v městské odpadní vodě až o 30%.



Obrázek 1: Česle, lapák písku, usazovací nádrž (Frintová 2017)

Rošty a síta odstraňují průtokem z odpadní vody částice, které jsou hrubší a pevné. Částice, které jsou těžší než zrnka písku a šterku se usazují na lapačích písku. Lapáky písku jsou konstruované tak, aby průtok vody a jeho rychlost nebyla vyšší než 0,3 m/s, aby částice dobře sedimentovaly. V usazovacích nádržích se usazují zbylé látky, které se pak následně odtud odstraňují. Pomocí mechanického čištění dochází k odstranění až 1/3 látek, které spotřebovávají kyslík. Pro čištění odpadních vod je tenhle způsob technologie nedostačující, proto je lepší ho využít spíš jen jako předčištění. Protože u tohoto způsobu nedochází ani k odstranění látek, které obsahují dusík a fosfor. U tohoto způsobu předčištění vzniká asi 50-60 g primárního kalu a nerozpuštěných látek, což je asi 0,8-1,5 l sušiny na osobu za den. (Dolejš P. 1996)

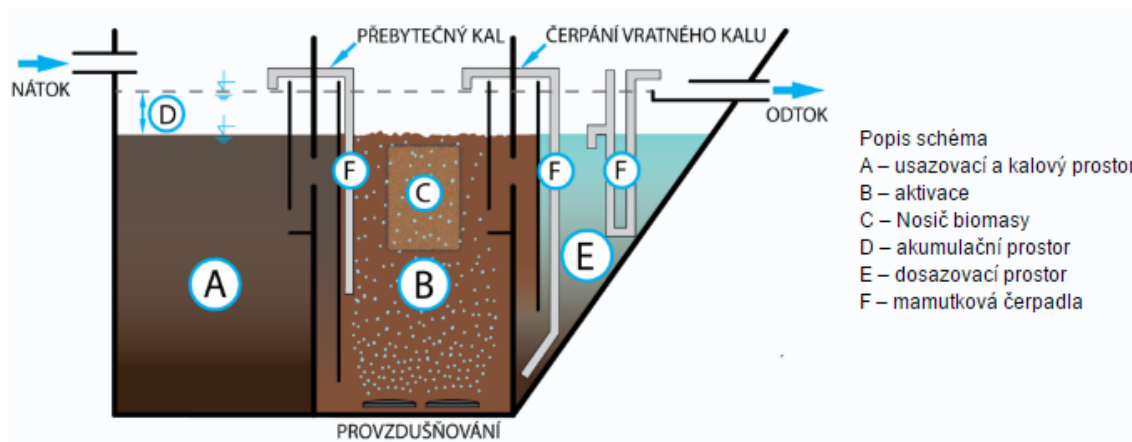
Biologické čištění- využívá mikroorganismů, které rozkládají a odstraňují organické znečištění. Proces rozkladu je složen z mnoha reakcí a závisí na různých faktorech jako je teplota, pH, přítomnosti toxických látek, obsahu kyslíku a typu znečištění. Rozlišujeme dva typy biologického čištění jako je:

- **Anaerobní rozklad-** dochází bez přítomnosti kyslíku, organické látky se oxidují na oxid uhličitý a vodu, zbytek látek se redukuje na organické plyny (methan). Používá se u velmi znečištěných vod, nebo při běžné likvidaci kalu vyhníváním.
- **Aerobní rozklad-** dochází k oxidaci organických látek, vzhledem k působení mikroorganismů a za přítomnosti kyslíku. Konečným produktem je voda a oxid uhličitý. U městských odpadních vod je za použití aerobního rozkladu způsoben nárůst mikroorganismů, které jsou samovolně unášeny ve vodě. (Frintová 2017), (Dolejš P. 1996)

2.1.3 **Aktivační proces**

Je to způsob biologického čištění, tzv. aktivovaný kal dnes známý jako vyhnívání tvoří ve vodě rozprostřené vločky. Odpadní vodu je potřeba dobře provzdušňovat z důvodu dobrého kontaktu vloček s kalem a tím se zajistí dostatečné množství kyslíku. V aktivační nádrži se na hladině tvoří lehká biologická pěna, ve které jsou ještě bublinky vzduchu. V odpadní vodě je potřeba zajistit vysokou koncentraci aktivního kalu, aby byl dostatečně rychlý biochemický rozklad organických látek. Vysokou koncentraci kalu zajistíme vrácením kalu zpět. Z dosazovací nádrže odchází pouze malé množství přebytečného kalu. Směsnou kulturu mikroorganismů tvoří vločky, u nichž dochází k procesu, který nazýváme aktivace, pak ke koagulaci a sorpci suspendovaných a koloidních látek.

Rozpuštěné látky můžeme odstranit pomocí koagulace, difúze nebo sorpce. (Dolejš P. 1996)



Obrázek 2: Schéma čistírny odpadní vody (ASIO 2011a)

2.1.4 Typy kalu a jeho složení

Znečištění odpadních vod je biologicky přeměněno na formu kalu s vysokým podílem vody, která se dá odstranit separační metodou. Podle dopadu na životní prostředí a ekonomiku provozu lze kal dále zpracovávat následujícími metodami.

- Zahuštění
- Stabilizace
- Odvodnění
- Kompostování
- Spalování

Kal se skládá ze složky kapalné a pevné látky nazývané sušina kalu. Jeho dvě fáze jsou od sebe těžko oddělitelné, jak už naznačuje jeho vločkový charakter. Je složen z organických látek, které jsou obsažené v mikroorganismech. Mohou tam být i patogeny jako bakterie salmonely, Escherischia coli, prvoci, viry, červy a paraziti, nebo nebezpečné organismy. (Dolejš P. 1996)

Označení surový kal se používá pro kal z čistírny odpadních vod, který je určen k methanizaci. Surový kal se bere z mechanického stupně čistírny (primární kal) a z biologického stupně (aktivovaný kal). (Dohányos et al. 1998)



Obrázek 3: *Escherichia coli* (BioCote 2016)

2.1.5 **Vlastnosti a zpracování anaerobně stabilizovaného kalu**

Dobře vyhnílý a stabilizovaný kal je nepáchnoucí, z hygienického hlediska nezávadný a odvodnitelný. Vypadá jako tmavá až černá směs koloidních suspendovaných látek, která je amorfní, neplastická a heterogenní. Tmavé zbarvení až do černa je způsobeno nerozpuštěným sulfidem železnatým. (Dohányos et al. 1998)

Kal po methanizaci má dobrý obsah organických a anorganických látek a je tak vhodný jako přímé hnojivo nebo ke kompostování. Upravuje strukturu půdy a je vhodný ke tvorbě humusu, ale má v sobě těžké kovy, proto nemá moc využití v zemědělství. Dobré sorpční schopnosti a poměrně vysokého obsahu koloidních látek, může být využito k předčištění u chemické odpadní vody. Dříve se uvažovalo o anaerobní methanizaci jako o doplňku do krmiva pro velké množství vitamínu B12, produkovaným methanovými bakteriemi při termofilní methanizaci. (Dohányos et al. 1998)

2.1.6 **Aktivovaný kal**

Aktivovaný kal se skládá ze směsné kultury, která vzniká dlouhodobým provzdušňováním odpadní vody. V čistých kulturách se bakterie volně pohybují, na rozdíl od aktivovaného kalu, kde se objevují bakterie. (Dohányos et al. 1998)

Mikroorganismy v aktivačním kalu můžeme rozdělit na:

- **Destruenty**- je to až 95% mikroorganismů v aktivovaném kalu, mají na starost biochemický rozklad znečišťujících látek ve vodě. Zastoupeny jsou bakterie, houby a sinice.
- **Konzumenty**- využívají bakteriální a mikrobiální buňky jako substrát. Jsou to zástupci jednobuněčných a mnohobuněčných organismů. (Bindzar a kolektiv 2009)

V aktivovaném kalu se nejčastěji vyskytují rody bakterií: Pseudomonas, Flavobacterium, Chromobacterium, Azotobacter, Micrococcus, Arthrobacter, Acinetobacter, Mycobacterium, Nocardia (Dohányos et al. 1998)

Mimo jiné jsou v aktivovaném kalu přítomny i houby, plísně a kvasinky. Dále bývají pravidelně přítomné i bakterie nitrifikační jako Nitrosomonas a Nitrobacter a také vláknité mikroorganismy. Pokud převládnu tyto organismy v aktivačním kalu, způsobí to technologické problémy, jako například špatné zahušťování nebo usazování kalu. Další součástí aktivačního kalu jsou i vyšší organismy typu protozoa, vířníci, hlístice, červy, vyšší mikrofauna. Z prvoků to jsou Vorticella, Opercularia, Epistylis. Prvoci v kalu nachází bohatou potravu, proto slouží jako indikátory organismů pro odhad stavu aktivovaného kalu. (Dohányos et al. 1998)

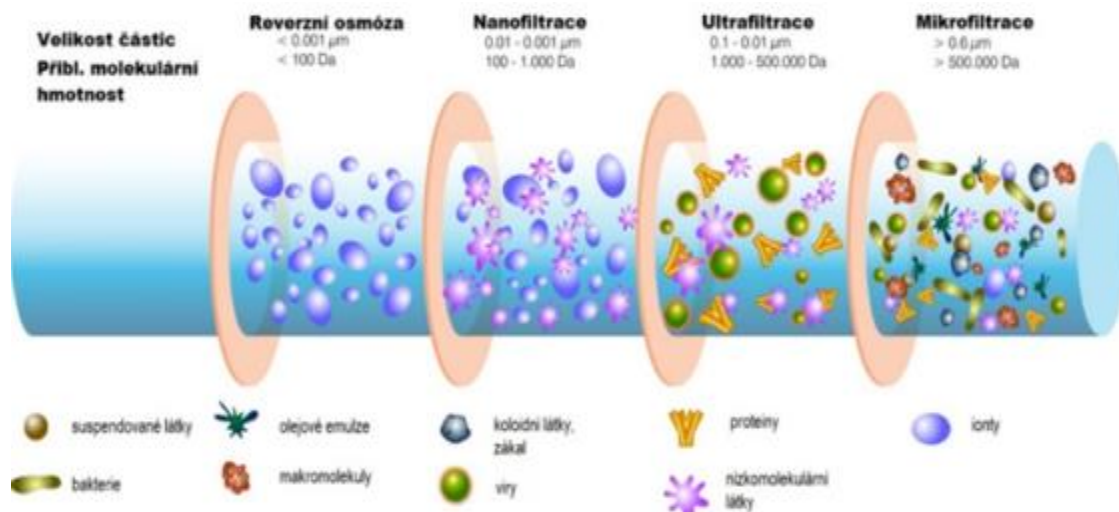
Na složení substrátu, na kterém byl kal vypěstován, hodně závisí kvalita složení aktivačního kalu. Především tak záleží na hodnotách technologických parametrů při jeho kultivaci. Kal se odděluje sedimentací od kapalně fáze a tím se liší od čistých kultur mikroorganismů. (Dohányos et al. 1998)

2.2 Filtrace

Je to proces, při kterém dochází k oddělování rozptýlených částic z disperzního prostředí pomocí porézní membrány. Částice mohou být pevné nebo kapalné. Tekutá suspenze porézní membránou protéká, ale pevné částice jsou filtrem zachyceny. Filtrace se dělí podle prostředí na vzduchovou a kapalinovou, pak podle způsobu na povrchovou (plošnou filtraci), kdy dochází k zachycení částic na povrchu, kde vytvářejí filtrační koláč. A hloubkovou filtraci, kdy částice prochází porézním prostředím filtru a zachytávají se v něm. (Brown 1993)

Dále podle filtrovaných částic se dělí na:

- mikrofiltraci od 0,1 μm do 10 μm,
- ultrafiltraci od 3 nm do 0,1 μm,
- nanofiltraci od 1 nm do 10 nm
- reverzní osmózu

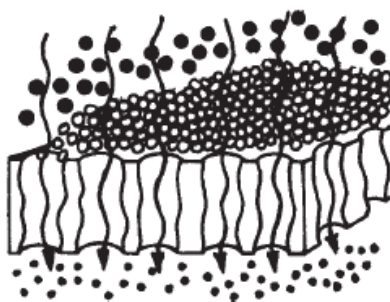


Obrázek 4: Přehled typů filtrace a částic (ASIO 2011b)

Účinnost filtrace závisí na mnoha faktorech. Na velikosti, tvaru, mezivrchových sil a koncentraci částic. Dále na vlastnosti filtrované kapaliny, filtrační technologii, samotném filtru a provozních podmínkách. (Shemer et al. 2018)

2.2.1 Povrchová filtrace

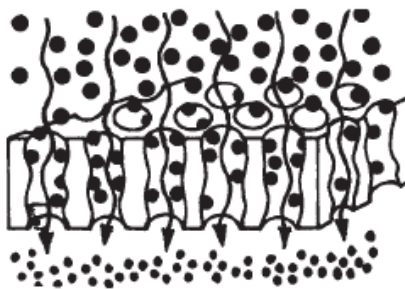
Tomuto procesu se také říká síťový efekt, protože ho lze přirovnat k síti. Je vhodnější k filtraci kapalin, neboť filtrační účinnost nezávisí na viskozitě disperzního prostředí. U povrchové filtrace dochází k zachycení částic, které jsou větší než samotné póry mezi vlákny, vytváří se filtrační koláč. Částice na povrchu filtru jsou usazené tak, že se později dají odstranit a filtr se snadno a rychle regeneruje. (Bílek 2015)



Obrázek 5: Schéma Plošné filtrace (Sutherland 2008)

2.2.2 Hlubková filtrace

Suspendované částice, které jsou menší než střední póry, jsou zachyceny v různých hloubkách filtru. Částice ve filtru jsou zachyceny pomocí Van der Walsových sil, elektrostatických sil, a pomocí povrchového napětí a jeho síly. V hlubkové filtraci je počáteční pokles tlaku vyšší než u povrchového filtru s podobným účinkem. A při zvýšení rychlosti tlaku je pokles tlaku postupný, protože se hromadí částice ve filtru. (Shemer et al. 2018)

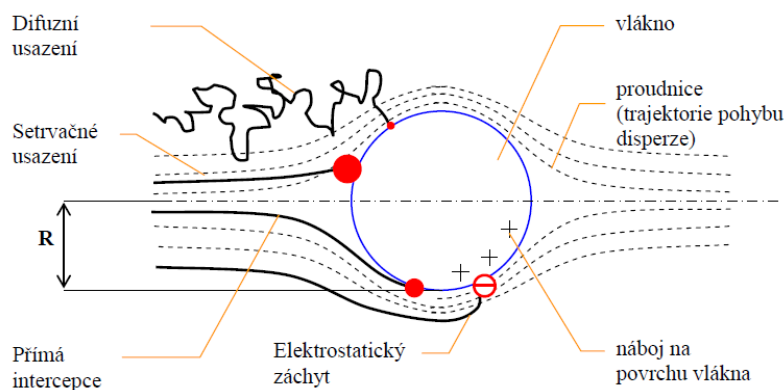


Obrázek 6: Hlubková filtrace (Sutherland 2008)

Pro hlubkovou filtraci definujeme mechanismy:

- **Přímý záchyt**- částice se pohybují souběžně s tokem v disperzním prostředí a když se částice přiblíží k povrchu vlákna na vzdálenost stejnou jejímu poloměru, tak jsou zachycena
- **Setrvačné usazení**- částice, které mají velkou rychlost a hmotnost nesledují zakřivení proudnice, proto narážejí do povrchu vláken a jsou zachyceny
- **Difúzní usazení**- malé částice díky Brownovému pohybu, pronikají k povrchu vláken a nenásledují pohyb toku. Usazení částic ve filtrované disperzi roste a zároveň klesá rychlost proudění filtrované disperze
- **Elektrostatické usazení**- pohyb částic je zakřiven směrem k vláknům z důvodu působení přitažlivých sil, které jsou na povrchu vlákna dané nábojem a způsobují zachycení částic (Hrůza 2005)

Uvedené mechanismy jsou aplikovatelné především pro plynné prostředí, u kapalin hraje významnou roli jejich viskozita.



Obrázek 7: Schéma filtračních mechanismů (Hrůza 2005)

2.2.3 Filtrační vlastnosti

Nejdůležitějšími filtračními vlastnostmi jsou efektivita, prodyšnost, tlakový spád, odolnosti vůči bakteriím a vnějším vlivům a životnost celkového filtru. (Bílek 2015)

Efektivita filtrace-pro výpočet efektivit filtru musíme znát množství částic před filtrem C_1 [$1/m^3$] a za filtrem C_2 . Množství lze vyjadřovat různě, například hmotnostní koncentrací částic C_m [g/m^3 , mg/l] nebo počtem. Efektivita filtrace odpovídá vzorci:

$$EF = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

Podle velikostí částic se částice dělí do skupin a pro každou skupinu se počítá efektivita filtrace. Postupem času, kdy dochází k zanášení filtru a jeho pórů, se zvyšuje i efektivita filtrace.(Brown 1993)

Intenzita toku je vyjádřena průtokem vztaženým na plochu filtru ($l/min/m^2$). Pro plyny je tato veličina uváděna jako **Prodyšnost**. Intenzita toku a prodyšnost je dána vztahem:(Brown 1993)

$$k_p = \frac{Q}{A} \quad (2)$$

Koeficient propustnosti vyjadřuje intenzitu toku vztaženou na tlakový spád ($m^3/(m^2 \cdot sec \cdot Pa)$) a lze vypočítat vztahem:

$$k = \frac{Q}{A \cdot \Delta p} \quad (3)$$

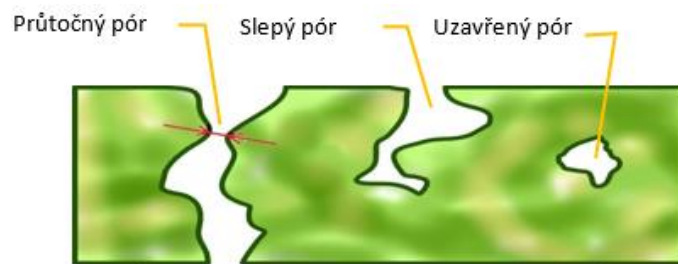
Tlakový spád filtru- vyjadřuje, jak je velký odpor filtru vůči toku disperzního prostředí. Tlakový spád se vypočítá z rozdílu tlaku před filtrem p_1 a za filtrem p_2 . Postupem času se

začne na filtru vytvářet filtrační koláč ze zachycených částic a tím i značně zvyšovat tlakový spád filtrace.(Brown 1993)

$$\Delta p = p_1 - p_2 \quad (4)$$

Životnost filtru- je dána růstem filtračního koláče na filtru, protože pokud naroste do takové hodnoty, kdy už není možné transportovat přes filtr daný objem kapaliny, tak jeho koeficient propustnosti klesá. Dochází až k úplnému zanesení a poškození nebo protržení filtru, popřípadě ke snížení efektivity filtru.(Hrůza 2018)

Velikost pórů můžeme říci, že to je podíl nezaplňeného prostoru v daném materiálu. A Pór je kanálek nepravidelného tvaru a průřezu. Pro filtrační aplikace můžeme počítat s jeho kruhovým průmětem v řezu. Existují tři druhy póru a to průtočný, který je důležitý u filtrace, pak slepý pór a uzavřený. Průtočný pór je ten, který má soustavu otvorů tvořících kanálek, který spojuje opačné strany filtru.(Hrůza 2018)



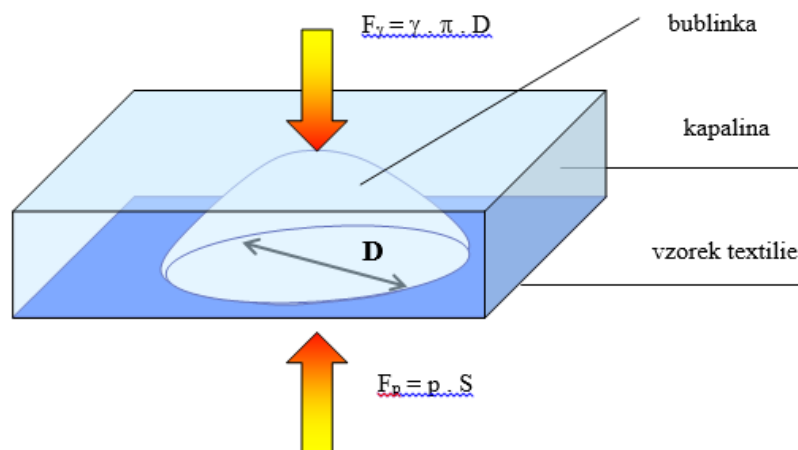
Obrázek 8: Ukázka pórů a definice průtočného póru (Hrůza 2018)

Porozita- patří mezi transportní charakteristiku vlastností materiálů a je to procento objemu vlákenného materiálu nezaplňeného žádnými vlákny. Nedefinuje však velikost póru.

Velikost pórů můžeme měřit:

- Přímou metodou, což je Obrazová analýza
- Nepřímou metodou a to proséváním definovaných částic skrze textilii
- Smočením kapalinou, která ji určuje svým povrchovým napětím

Příkladem metody smočením kapaliny je bublinková metoda, kterou zjišťujeme velikost největšího póru v textilii. Pomocí povrchového napětí a síly, která vytlačuje kapalinu z daného póru, se dá vypočítat velikost póru.(LUKÁŠ, D 1998)



Obrázek 9: Ukázka výpočtu velikosti póru (Hrůza 2005)

2.2.4 Použití filtrace

Pro dosažení nízké koncentrace nerozpuštěných látek v roztoku se na čištění odpadní vody používá filtrace. Filtrace se může využít jako předčištění před procesy, kde by mohla vadit v čištěné vodě přítomnost nerozpuštěných látek. Nebo se dá použít při dočištění odtoku z biologických čistíren, kde je hlavní podíl zbytkového znečištění tvořen z neusaditelných nerozpuštěných látek, které se mohou zachytit právě filtrací. Dále se může filtrace uplatnit pro zachycení zbylých vloček po koagulaci. Nebo může být použita také pro odvodňování čistírenských kalů. (Bindzar a kolektiv 2009)

2.2.5 Membránová filtrace

Membránová filtrace metodou pro suspendované pevné látky, koloidní částice a bakterie ve vodě, která je upravená a má velmi nízký zákal. Při zpětném proplachování vody protéká filtrovaná voda v opačném směru a to způsobí uvolnění pevných látek. Při větším znečištění vod je potřeba udělat předběžnou chemickou úpravu vody a to pomocí přidání koagulantů chloridu železitého, síranu železitého, kamence nebo chloridu hlinitého. Dojde tak ke zvýšení velikosti suspendovaných pevných látek a koloidních částic. Dochází tím k zabránění nebo snížení koloidního nebo organického, biologického znečištění. (Singh 2015)

Vlastnosti membrány jako polymerní, chemické a morfologické jsou důležité pro rychlost přenosu vody membránou, dále záleží na teplotě vody a na rozdílu daného tlaku přes membránu. Dále na rozdílu osmotického tlaku mezi zředěnými a koncentrovanými

roztoky. Osmotický tlak závisí na přítomnosti iontových sloučenin a je úměrný koncentraci roztoku a teplotě.(Singh 2015)

Membránové filtrace jako ultrafiltrace a mikrofiltrace se používají k čištění odpadní vody místo koagulantů (síranu hlinitého), čímž dochází ke snížení produkce kalů. Nízkotlaká membránová filtrace s membránami ultrafiltrace a mikrofiltrace, je vhodná pro separační procesy, pro odstranění zákalu a patogenů. Stala se velmi účinná a spolehlivá pro odstranění mikrobiologických parazitů jako *Giardia* a *Cryptosporidium*. Membrány z nanovláken mají několik vlastností, které je činí velmi populárními mezi separačními technologiemi. Vlastností membrány je vysoká pórovitost (velikost póru je v desítkách nanometrů až mikrometrů) velká propustnost a velký povrch plochy.(Gopal et al. 2006),(Singh 2015)

Nanofiltrační membrány naleznou mnoho oblastí pro použití pro změkčování vody, odstranění prekurzorů, dezinfekčních vedlejších produktů (trihalometanů), odstranění celkového organického uhlíku, zpracování potravin a průmyslové úpravy vody.(Gopal et al. 2006), (Singh 2015)

2.2.6 Nanovláknenná membrána PA6

V rámci projektu Technické univerzity s firmou BMTO byla vyvinuta nanovláknenná membrána pro čištění odpadní vody nazývána NFM-2 o rozměru 0,5 x 1m . Patří do deskové konstrukce membránové filtrace. (Hrůza, J et al. 2017)

Membrána je tvořena ze tří částí a to z polyamidu 6 o plošné hmotnosti 127 g/m² , dále z pojiva Co-polyamidu a z podkladové netkané textilie PET ze spun-bondu. Má velikost maximálního póru 0,78 μm a velikost průměrného póru 0,48 μm. Její pevnost při zpětném tlaku činí 110 kPa a intenzita toku 16,1 l/hod*m² . Záchyt membránové filtrace pro koliformní bakterie činí 98%, pro nerozpuštěné látky 99,5 %, organické halogeny 60 % a anorganické látky 94 %.(Hrůza, J et al. 2017)

Membrána PA6 má velmi dobré mechanické vlastnosti a její velikost pórů, záchyt částic a intenzita toku jsou také dobré. Nevýhoda je, že po nějaké době začne botnat. Zároveň působením bublinek v protiproudu při čištění membrány proti koláči se po čase začne odírat a tím klesá její pevnost. Z tohoto důvodů byla hledána a navržena membrána z jiného materiálu jako je PVDF, který je odolnější.(Hrůza, J et al. 2017)

2.2.7 Konstrukční řešení membrán

Membrány pro čištění odpadní vody jsou konstruovány jako deskové moduly, nebo dutá vlákna. V prostoru uvnitř se odsává permeát a jeho tok vnitřkem vláken je využit jako prací voda membrán.

Podle materiálu z čeho jsou membrány vyráběné, se dělí membrány na:

- **Polymerní-** tenká vrstva membrány z polymeru, která je nanesená na nějaký nosič u plochých membrán, nebo dutá vlákna-extrudované
- **Anorganické-** jsou to membrány keramické nebo uhlíkové

Membránové moduly mohou být umístěny:

- **Do kontejnerové jednotky-** přivádí se aktivační směs z aktivační nádrže a zpět se odvádí aktivovaný kal
- **Nebo aktivační nádrže-** takže už se nepřečerpává žádný vratný kal, tudíž je značná úspora energie

Do aktivační nádrže je přiváděn provozní vzduch (jednobublinná aerace) přímo pod filtrační modul a prací vzduch, který má za úkol snížit zanesení membrán. Strojní vybavení z důvodu mnoha přívodů a odvodů hadiček je trochu komplikovanější a náročnější než u normální aktivace. (Bindzar a kolektiv 2009)

Technologie a firmy pro výrobu membrán

Membrány pro různé druhy filtrace vod mají geometrické formy jako trubkové-samonosné polymerní trubičky, ploché, dutá vlákna, kapilární a multikapiláry z keramiky, kazety a kapalné membrány. Membrány složí pro MF, UF, RO, NF. V dnešní době je spousta membrán dovážených do Evropy až z USA nebo z Japonska. Zástupce firem pro výrobu membrán jsou Osmonics (Desal), Koch (Fluid Systems), Nitto Denko (Hydranautics), Toray, TriSep, Dow (Filmtec). (Přidal J. 1999)

Existují i různé technologie výroby membrán pro čištění odpadních vod jako je Kubota, Zenon a KOCH. Membránová technologie Kubota se skládá z membránové a difuzní části. V membránové části jsou membránové vložky, které jsou z chlorovaných

polyethylenových vláken o průměru 0,4 μm a jsou vyměnitelné. Difuzní část je složena z difuzního potrubí.(Kubota 1996)

Další takovou známou technologií je Zenon, která pochází z USA. Je složena z membránových vložek z dutých vláken z PVDF o póru 0,4 μm a má dva průměry vláken, kdy vnější má hodnotu 1,9 mm a vnitřní 0,8 mm. Nečistoty z odpadních vod jsou usazovány na povrchu vláken a následně strhávány proudem bublinek ze vzduchu. Čištěná voda protéká středem vláken. Vláknina jsou schopna zachytit a odstranit nečistoty různého druhu jako jsou bakterie, hořčík, železo a další.(Pressdee a Hoek 2006)

Membránová technologie KOCH je od Německé firmy, která se zabývá membránovými vložkami, kde jsou membrány uchyceny jen na dolní straně konstrukce a způsobují uvnitř volný pohyb membrán. Výhoda této technologie je, že má lepší probublávání vzduchu mezi vlákny a tím způsobuje efektivnější uvolnění odfiltrovaných částic. Složení membránových vložek je z PVDF dutých vláken o průměru vláken 2,6 mm a o póru 0,03 μm .(Koch 2018)

2.2.8 **Výhody a nevýhody membránové technologie**

Výhody membránové technologie při dobrém biologickém stupni čištění jsou:

- Malé požadavky na prostor- oproti požadavkům pro dosazovací nádrže má malou zastavěnou plochu.
- Možnost využití dosavadních nádrží na existujících ČOV- nemusí se zvětšovat objemy a ani rozšiřovat systémy o přídatnou aktivaci pro nádrže a tím je dána možnost dalšího postupného rozšiřování.
- Lepší kvalita permeátu, která už umožňuje využívání pro užitkovou vodu, protože se díky velikosti póru zadrží bakterie a možné viry.
- Účinností separace má vliv na kvalitu kalu, která je ovlivněna vlastnostmi aktivovaného kalu v dosazovacích nádržích. Jde o poměr mezi vláknitými a vločkovitými mikroorganismy.
- Při vysoké koncentraci biomasy asi 15 g/l mohou být provozovány membránové aktivační reaktory, čímž je možné snížit objemy nádrží a taky snížit zatížení kalu a produkci přebytečného kalu.(Bindzar a kolektiv 2009)

Mezi nevýhody membránové technologie patří:

- Vysoké investiční náklady
- Složitá strojní zařízení, díky tomu jsou i vyšší provozní náklady oproti separaci v dosazovacích nádržích
- Větší nároky na kvalitní obsluhu, údržbu
- Problémy s tvorbou biologické pěny a s aerací, když je vyšší koncentrace aktivovaného kalu
- potřeba kvalitního předčištění a rovnoměrný průtok
- Potřeba pravidelného čištění a regenerace membrán (Bindzar a kolektiv 2009)

2.3 Nanovlákná

Nanotechnologie pochází z řeckého slova nanos, což znamená trpaslík a techné a to je dovednost, zkušenost. Jejich prostorové uspořádání může vytvářet různé struktury, jako jsou vlákna, trubice a tenké vrstvy. (Šrámek 2009)

Nanovlákná je délkový útvar, kde jeden rozměr (délka) převažuje nad zbylými rozměry, které by teoreticky měly být do 100 nm. Prakticky se průměr těchto vláken pohybuje v jednotkách menších jak 1 mikrometr. Nejčastějších průměrů vláken se dosahuje od 200 nanometrů do 1 mikrometru. Nanovlákná se získávají několika způsoby, z nichž převažuje elektrostatické zvlákňování z roztoku nebo z taveniny polymeru.(Šrámek 2009)

Nanovlákná mají specifické vlastnosti, jako je velký měrný povrch vláken, který je několikrát větší než u ostatních textilních materiálů. Mezi další specifickou vlastnost patří vysoká porozita, ale velikost póru je hodně malá.(Šrámek 2009)

2.4 Technologie výroby

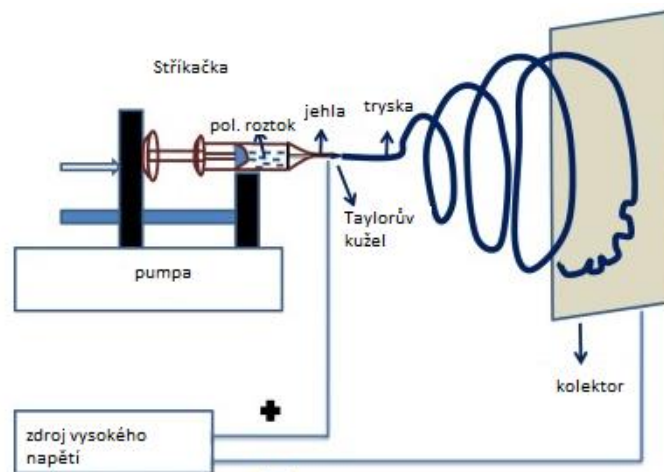
2.4.1 Elektrospinning

Elektrostatické zvlákňování patří mezi procesy přeměny viskoelastického roztoku na nanovlákná za pomoci vysokého napětí. Vlákna vznikají vlivem elektrické síly mezi elektrodou, která je kladně nabitá a kolektorem, který je buď uzemněný, nebo záporně nabitý. Když je elektrodou jehla, tak se tomu říká zvlákňování z jehly. Elektrodou může být i struna nebo váleček a to je tzv. bezjehlové zvlákňování. Do stříkací jehly je dán polymerní roztok, který je pomalým stlačením vytlačován z jehly, která je připojena na vysoké napětí a kladně nabitá. Na špičce jehly se vytváří kapičky a vzniká polymerní

tryska, které se říká Taylorův kužel. Úzký paprsek z Taylorova kužele se vlivem elektrického pole prodlužuje a na jeho povrchu se hromadí kladný náboj z elektrody. Paprsek je roztržen elektrickými silami na mnoho nekonečných vláken. Vlákná jsou dlužena a proudí směrem ke kolektoru. Rozpouštědlo se odpařuje z trysky a z vláken a na kolektor před kterým je dán podkladový materiál se ukládají nanovlákná. (Balagangadharan et al. 2017),(Nanopharma 2015)

Zvlákňovací proces určují hlavní parametry, jako jsou:

- průtok roztoku polymeru stříkačkou
- koncentrace polymerního roztoku
- napětí aplikované na jehlu
- viskozita
- pracovní vzdálenost mezi jehlou a kolektorem (Balagangadharan et al. 2017),



Obrázek 10: Schéma principu elektrického zvlákňování (Balagangadharan et al. 2017)

2.4.2 Nanospider

Přístroj Nanospider slouží k výrobě nanovláken. Tato technologie výroby nanovláken se používá převážně v průmyslovém odvětví. Nanospider používá technologii bezjehlového zvlákňování z povrchu. Metoda je založena na válcové elektrodě, která se otáčí a je částečně ponořena do zvlákňovacího roztoku, nebo na struně, na jejíž povrchu je roztok nanášen jezdcem. Na otáčející části válce, která není ponořena, nebo na ploše struny vzniká tenká vrstva filmu z polymerního roztoku. Po přivedení napětí se na povrchu filmu

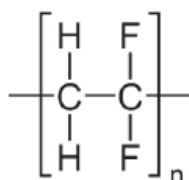
začnou vytvářet polymerní trysky, kterým se říká Taylorovy kužely. Jsou rozmístěny náhodně a jsou jich desítky až stovky podle intenzity elektrického pole.(Elmarco 2004),(Lin 2011)



Obrázek 11:Princip zvlákňování z válce-Nanospider(Lin 2011)

2.5 Nanovlákná z PVDF

PVDF (polyvinylidenfluorid) je nereaktivní a patří do skupiny termoplastických fluorovaných polymerů. Jde o polykrystalický polymer, kde krystalická fáze poskytuje mechanickou pevnost, odolnost proti nárazu a amorfní fáze má flexibilitu. Vyrábí se polymerací vinyliden-difluoridu. (Ji et al. 2015)



Obrázek 12: Chemický vzorec PVDF(Resinex 2011)

2.5.1 Vlastnosti a použití

Svou vynikající tepelnou stabilitou je PVDF polymer populární v širokém spektru aplikací. Je vysoce hydrofobní a jeho teplota skelného přechodu činí -41– -38 °C a bod tání 140-170 °C. Krystalinita PVDF polymeru činí 50-60 %. Má dobrou chemickou odolnost a vysokou mechanickou pevnost. PVDF polymer je vhodný pro membrány při filtraci vody a pro čištění a úpravu odpadních vod. Má nízkou hustotu 1,78 g / cm³.(Ji et al. 2015),(Liu et al. 2011)

PVDF, jako membránový materiál, je uznávaný v mnoha membránových procesech, jako absorpce plynu, destilace a jiné. Je považován za čistý polymer, protože má nízký obsah extrahovaných látek, což z něho dělá vhodného kandidáta pro biomedicínské aplikace a biologické separace. (Liu et al. 2011)

Tabulka 1: Tepelná stabilita PVDF ve srovnání s různými polymery (Ji et al. 2015)

Tepelná stabilita	PVDF	PP	PE	PTFE	PS	PES	PI	P (VDF- HFP)	P (VDF- CTFE)
Bod tání (° C)	140-170	130- 170	118- 146	310- 385		340- 390	350-390	141- 145	
Teplota skelného přechodu (° C)	-41 / -38	2,0 / 10	-118 / -127		185	225	120/370	-42 / -39	-28
Tepelná stabilita, 1% ztráta hmotnosti ve vzduchu (° C)	375					400		375	320- 340
Lineární koeficient tepelné roztažnosti $10^{-6} / ^\circ \text{C}$	50-103 nebo 120- 140	140- 180		14- 250	28.8- 103	55	55		

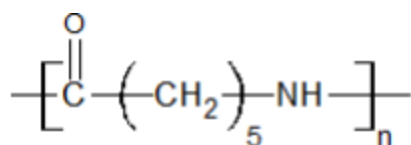
2.5.2 PVDF membránové produkty

V dnešní době PVDF membrány tvoří velký podíl na trhu komerčních mikrofiltračních a ultrafiltračních membrán. V procesech před úpravou vody nebo u membránových bioreaktorech se používají PVDF mikrofiltrační membrány. Ultrafiltrační PVDF membrány jsou vhodné pro čištění vody v závodech na pitnou vodu, předúpravu v odsolech a na odpadní vody pro průmyslové aplikace. (Liu et al. 2011)

S nanovlákný PVDF vyráběnými metodou elektrospinningem je velmi obtížná manipulace. Z tohoto důvodu, při aplikaci s membránou, vlákna potřebují dostatečnou oporu pro pevnost. Proto je dnes velká část membránové separační technologie založena na hybridních systémech. Nanovlákná jsou v takových systémech, umístěna s nosičem. Nebo jsou nanovlákná vložena mezi různé vrstvy, popřípadě dané dohromady s mikronovými vlákny. Pevnost a manipulace s nanovláknými membránami může být zlepšena tepelným zpracováním. Při elektrospinningu se nanovlákná různě navzájem překrývají, takže vzniká otevřená struktura pórů, která je vhodná pro membrány. (Gopal et al. 2006)

2.6 Nanovlákna z PA6

Membrány PVDF se dají skombinovat i s materiálem PA6. Polyamid 6 se vyrábí polymerací ϵ -kaprolaktanu. Jeho obchodní název je Nylon. Je to polymer, ve kterém se opakují v řetězci amidové funkční skupiny a peptidická vazba. Polymer je rozpustný ve fenolech, v kyselině mravenčí a kyselině octové. Teplota tání je 215 až 220 °C. Má nízký koeficient tření a velmi dobré mechanické vlastnosti. (Mleziva a Šňupárek 2000)



Obrázek 13: Strukturální vzorec PA 6 (Mleziva a Šňupárek 2000)

2.6.1 Vlastnosti a použití

Polyamidová vlákna mají dobrou odolnost v oděru, dobrou tažnost a vysokou pevnost. Při hoření se taví, těžce se zapalují a zapáchají po rohovině. Působením slunečního záření dochází k degradaci vláken a žloutnutí. Používá se k výrobě textilních vláken, k výrobě oděvů, zubních kartáčků pro výrobu nanovláken a kompozitů. (Hladík a kolektiv 1970)

2.7 Technologie Spun-bond

Slovo Spun-bond pochází z anglického slovníku a ve volném překladu znamená zvláknování a pojení. Občas tuhle technologii můžeme znát a nacházet pod názvem výroba pod hubicí. Technologie je vysoce produktivní až masivní a proto je i poměrně cenově dostupná na trhu.

Vhodné materiály pro výrobou spun-bondové technologie jsou lineární vláknotvorné polymery jako polypropylen, polyester a polyamid. V dnešní době se dají vyrábět pomocí zvláknovacích trysek i bikomponentní vlákna. (Jirsák et al. 2003)

2.7.1 Použití

Spun-bond technologie nachází velmi široké uplatnění, a to jak ve zdravotnictví nebo pro geotextilie, hygienu a pro ochranné oděvy a filtry atd. (Jirsák et al. 2003)

2.7.2 Polyesterová vlákna

Polyester patří mezi syntetická vlákna, která vznikají chemickou reakcí zvanou esterifikace z aromatických dikarbonových kyselin s glykoly. Polyesterová vlákna vznikají chemickou reakcí nazývanou polykondenzace a to ze dvou vstupních komponent, z kterých je vyroben polykondenzát. Polykondenzát se pak následně zvláknuje z taveniny technologií spun-bond. Hlavním představitelem polyesterových

vláken je polyethylenglykoltereftalát (PET), který je z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. (B. Piller, O. Levinský 1982)

2.7.3 Vlastnosti a použití PES

Mezi hlavní vlastnosti polyesteru patří malá navlhavost, vysoká odolnost vůči chemikáliím, odolnost oděru a povětrnostním vlivům, barvitelnost, UV stabilita, snadná údržba, tvarová stabilita, teplota měknutí/teplota tání: 230/260 °C, žehlení na 150 °C. Na dámské šatovky, košiloviny a oděvní výrobky a sportovní, bytový textil, filtry, plachtoviny. (Staněk 2018)

2.7.4 Polypropylen

Polypropylen patří mezi syntetická vlákna a vzniká polymerací za přítomnosti katalyzátoru. Polypropylenová vlákna se zvláknují z polymeru technologií spun-bond nebo meltblown.(Jirsák et al. 2003)

2.7.5 Vlastnosti a použití PP

Mají dobrou odolnost vůči chemikáliím, ale ne dlouhodobého působení olejů. Jsou obtížně barvitelná, ale mají minimální navlhavost. Vlákna mají nízkou odolnost proti ultrafialovému záření, ale dobrou tuhost. Teplotu tání má při 170 °C, teplota měknutí 145 °C. Použití převážně na technické materiály, obaly nebo v medicíně a na sportovní potřeby.(Jirsák et al. 2003)

2.8 Laminace

Laminace je způsob pojení, čímž dochází ke spojení dvou a více vrstev materiálu k sobě. Výsledkem laminace je laminát, což je kompozitní materiál. Laminace je vkládání materiálu mezi dvě vrstvy a slepování horkem, tlakem a adhezivem. Adheziva mohou být ve formě kapalin (pasty, disperze, roztoky, pěny), nebo tavenin polymerů (např. butyl kaučuk, polyamid), užívá se technologie Hot melt (výhodou je vytváření spoje v krátkém čase) a pevná pojiva (mřížky, prášky fólie). Pojit můžeme v ploše, bodově, lineárně a vzorově.(Novák O. 2011)

Laminovaná membrána pro filtraci odpadních vod je tvořena ze tří vrstev a to z nosné vrstvy jako je spun-bond 60-200 g/m², pak z adheziva a polymerní vrstvy. Laminace byla provedena podle podmínek, které byly uvedené z Užitého vzoru číslo 31410.

Podmínky laminace byly:

- Působení tlaku v rozmezí od 0,01 do 1 MPa
- Za zvýšené teploty v rozmezí od 60 do 200 °C podle použitého materiálu
- Čas laminace od 1 do 10 minut

Laminace byla provedená na lisu mezi dvěma vyhřívanými přitlačnými deskami a materiál byl zahříván na teplotu, při které dochází k měknutí, což je nižší než teplota tání.(Hrůza, J a Ungur, G 2018)

2.8.1 Pojiva

Pojivo patří k základní složce pojených textilií a jeho forma záleží na technologii a procesu pojení. Jedním ze způsobu pojení je rozmístění pojiva, které může být ve vlákně formě. A taky záleží na mechanických vlastnostech a chemické odolnosti pojiva. Formy pojiva mohou být z fyzikálního hlediska nebo i z geometrického. Mohou být ve formě, jako je organické rozpouštědlo, nebo ve vodné disperzi polymeru, zpěněné vodné disperzi polymeru, v pastě, v prášku, ve vláknech, nitích, síťovině, fólii nebo ve vrstvě termoplastických vláken. Nejčastěji to jsou homokopolymery, kopolymery a nejběžnějším způsobem jsou vyrobené z polypropylenu, polyetyleny, kopolyesteru nebo kopolyamidu a to ve formě vláken nebo bikomponentních vláken.(Jirsák et al. 2003)

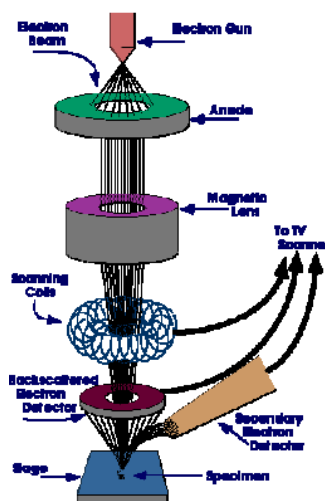
2.9 Metody měření a přístroje

2.9.1 Skenovací Elektronový mikroskop

Je určen k pozorování povrchu vzorků. Má vysokou rozlišovací schopnost a velkou hloubku ostrosti obrazu. Vzhled obrazu ve 3D.

Popis

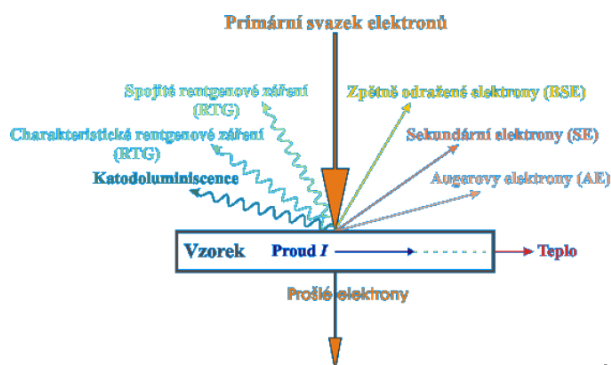
- Zdroj elektronu je katoda-žhavená nebo autoemisní
- Fokuse elektronového svazku-kondenzor, objektiv
- Rastrování po povrchu vzorku- rastrovací cívky
- Komora vzorku
- Detektor sekundárních elektronů- scintilátor, světlovod, fotonásobič (Vodičková 2016)



Obrázek 14: Schéma SEM (Vodičková 2016)

Průběh

Katoda vybudí svazek elektronů, ten se fokusuje pomocí elektromagnetických cívek. Elektronů rastrují po povrchu vzorku a interagují za vzniku různých signálů „odražených elektronů“ (SE, AE, BSE). Elektronů jsou zachycovány pomocí různých detektorů. V závislosti na změně interakce primárního svazku se vzorkem, dochází ke změně intenzity signálu zachycené detektory. Tato rozdílná intenzita je pak přivedena elektronicky do kontrastu na obrazovce v odstínech šedi. (Vodičková 2016)



Obrázek 15: Interakce vzorků s elektrony (Vodičková 2016)

2.9.2 Bublínková metoda

Bublínková metoda se všeobecně používá k testování velikosti pórů. A ke zjištění velikosti pórů u PVDF nanovláčkových membrán pro filtraci odpadní vody. Měří se póry o velikosti od 0,1 – 100 μm . U bublínkové metody je důležitý vztah mezi povrchovým napětím kapaliny a nanovláčkovou membránou a tlakem. Tlakem se vytlačuje kapalina z nanovláčkové membrány v tomto případě, jinak to může být porézní materiál nebo textilie. Záleží na vztahu velikosti póru, který je přímo úměrný povrchovému napětí

kapaliny, která smáčí povrch daného nanovláčenného materiálu. Je důležité nezapomínat započítat i kosinus úhlu smáčení, když dojde k nedokonalému smočení filtru kapalinou. (Hrůza 2018)

U bublinkové metody je nejlepší prve zjistit velikost největšího póru, což je místo, kde prve dojde při navyšování tlaku k vytlačení kapaliny z póru a to tak, že se objeví úplně první bublinka plná vzduchu. Postupným navyšováním tlaku vzduchu a teda i měřením průtoku můžeme zjistit velikost průměrného póru a taky maximálního póru. Pak ale musíme porovnávat tlakovou křivku od vzorku, který byl smočený s tlakovou křivkou ze vzorku, který byl suchý. (Hrůza 2018)

2.9.3 **Přístroj MACROPULOS 55**

Přístroj Macropulos 55 sestavil Jakub Hrůza a používá se k měření velikosti póru za použití Bublinkové metody a to pro velikosti průměrného póru, maximálního a nejmenšího. Velikost póru je pak vyhodnocena výslednou distribuční křivkou. Filtrační schopnost nanovláčenné membrány ukazuje hodnota průměrné velikosti póru. Homogenitu póru nebo poškození nanovláčenné membrány trhlinkami, nám ukazuje maximální velikost póru. (Hrůza, J et al. 2017)

2.9.4 **Metoda měření kontaktního úhlu smáčení**

Kontaktní úhel smáčení je měřitelná vlastnost fázového rozhraní pevné látky, kapalin, plynu. Kontaktní úhel je úhel, který svírá tečna s povrchem kapky, která je vedená v bodě, kde se dotýká kapka s rozhraním. Tato metoda je jednoduchá, ale je citlivá na chemickou vrchní vrstvu molekul. Dost často bývá měření kontaktního úhlu nepřesné vlivem nehomogenity povrchu. Úhel smáčení a tvar kapky závisí na mezipovrchových energiích fázového rozhraní a to mezi:

- Tuhou a kapalinovou fází
- Tuhou a plynou fází
- Kapalinou a plynou fází

Velikost kontaktního úhlu smáčení je dána Youngovou rovnicí, kdy součet vektorů mezifázového napětí je nulový. (Chan a Michele 1994)

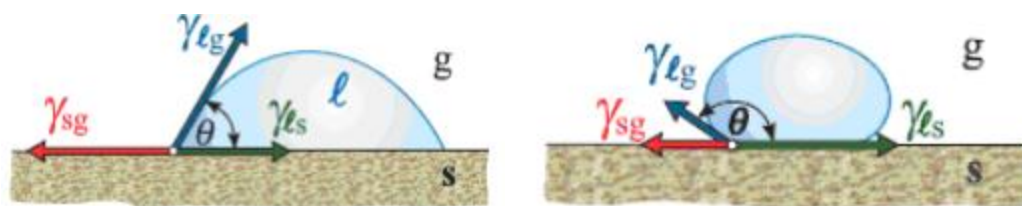
$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (5)$$

A pro úhel smáčení z Youngovi rovnice vyplývá:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (6)$$

Podle velikosti smáčejícího úhlu kontaktu s kapalinou se rozlišují kapaliny co povrch

- Smáčeji- vytváří se ostrý úhel smáčení $0 < \theta < 90^\circ$ ($0 < \cos \theta < 1$)
- Nesmáčeji- kde se vytváří tupý úhel smáčení $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > \cos \theta > -1$) (Novák a kol. 2008)



Obrázek 16: Na obrázku vpravo je kapka smáčející povrchu a na obrázku vlevo je nesmáčení povrchu (Novák a kol. 2008)

2.9.5 Simulace filtrace vody na přístroji WPT 15

Principem tohoto přístroje WPT 15 je cirkulace vody, která je za pomoci čerpadla tlačena přes vzorek filtrované membrány určitou rychlostí. Přístroj WPT15 (Water Permeability Tester) se používá na měření: permeability vzorku, pro simulaci kontaminace vody, pro stabilitu struktury vzorku během proudění a pro mechanickou odolnost vzorku. Pro PVDF membránu byla na přístroji měřena jen mechanická odolnost vzorků. Pomocí tlaku, který na membránu působí a jeho postupnou změnou lze zjistit odolnost materiálů proti protržení v obou směrech filtrace. Brán je průběh tlakového spádu a až dojde k protržení membrány, tak ta hodnota je vyjádřena jako pevnost membrány. Postupem času může dojít prve jen k rozdělení vrstev membrány a pak až k úplnému protržení. (Hrůza, J a Ungur, G 2018)

2.9.6 Simulace kapalinové filtrace na přístroji LSD 115

Simulace kapalinové filtrace se může měřit na přístroji LSD 115- Liquid Separation Device, který sestavil Jakub Hrůza ve své laboratoři. Přístroj přímo simuluje proces čištění odpadní vody u malých deskových membrán za pomoci tlaku do 50 kPa. Na přístroji LSD 115 se měří koeficient propustnosti filtru. A v závislosti na procesu filtrace a regenerace membrán se měří i změna času. Vzorky vody mohou být odebrány před

filtrem, ale i za filtrem k provedení další analýzy. Na přístroji se využívají různé stupně regenerace membrán: bublinky plynu, cross-flow, změna tlaku a protiproud.(Hrůza, J et al. 2017)

- **Bublinky plynu-** je to první stupeň regenerace membrán, kde dochází k provzdušňování povrchu membrán a tvorbě vzduchových bublinek. Proces probíhá nepřetržitě a můžeme u něj měnit tlak vzduchu a upravovat množství bublinek.
- **Cross-flow-** je řazen jako druhý stupeň regenerace membrán, kde dochází k pomalejší cirkulaci vody kolem membrány.
- **Změna tlaku-** další stupeň regenerace membrán, kdy dochází ke snížení tlaku před membránou, které dosáhneme při zastavení čerpadla. Můžeme ale i zastavit obě čerpadla.
- **Protiproud-** je posledním stupněm regenerace membrán. Čištění membrán za pomoci protiproudu probíhá opačným pohybem sacího čerpadla, které tím vrací zpět čištěnou vodu k membráně. Takže dochází k působení opačného směru tlakového spádu u membrány.
- Dále může být ještě další stupeň regenerace membrány a to promývání, ale ten zatím ještě nebyl uskutečněn. Promývání probíhá za přidání a působení chemického činidla s protiproudovým čištěním. Docházelo by tak k rozpuštění a uvolnění částic na membráně.(Hrůza, J et al. 2017)

3 Experimentální část

Cílem experimentu je řešit problém při využívání membrán a to je její životnost. A taky větší mechanická a chemická odolnost vůči bakteriím a kalu. Podmínkou je kvalitní filtrace vody a dostatečný průtok čišťené vody.

Experimentální část je rozdělena na několik částí:

- Popis použitých materiálů, technologií přípravy vzorků a měřicí techniky
- Optimalizace plošné hmotnosti nanovlákné membrány
- Optimalizace parametrů lisování nanovlákné membrány
- Optimalizace parametrů lisování a laminace nanovlákné membrány
- Měření výsledných vlastností
- Výsledky měření experimentu
- Diskuze výsledků jednotlivých experimentů

3.1 Použité textilie v experimentu

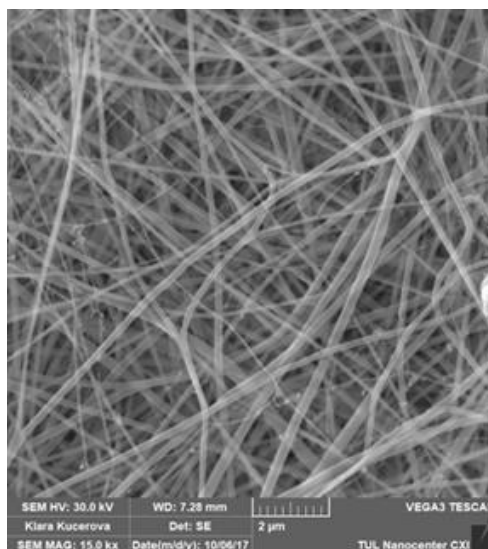
Konstrukce membrány vycházela z předchozích zkušeností. Každá membrána pro filtraci odpadní vody byla složená ze tří druhů materiálu a to nanovlákná, pojiva a podkladové textilie.

Nanovlákná

K experimentu byla vybrána různá nanovlákná PVDF a PA6. Některá PVDF nanovlákná byla vyráběna na CXI paní Klárkou Kučerovou na laboratorním zvlákňovacím zařízení Nanospider. Další PVDF nanovlákná pocházela od firmy Nanovia. Důvodem použití komerčně připravených nanovláken byla jejich větší šíře. Pro testování v reálných podmínkách je třeba minimální šíře 52 cm, laboratorní zařízení dosahuje jen 40-50 cm. Přehled nanovláken viz, Tabulka č. 2. Rozptyl hodnot plošné hmotnosti se pohyboval v intervalu 0,01 do 0,1 g/m².

Tabulka č 2: Seznam použitých nanovláken v experimentu

Nanovlákná	Firma	gramáž [g/m ²]	průměr vláken [nm]
PVDF	CXI	1,43	159
PVDF	CXI	2,23	154
PVDF	CXI	2,56	150
PVDF	CXI	3,32	125
PVDF	CXI	3,32	142
PVDF	CXI	3,56	152
PVDF	Nanovia	3	182
PVDF	Nanovia	3,1	190
PVDF	CXI	2,47	161
PVDF	CXI	2,78	137
PA6	CXI	1,1	104
PA6	CXI	1	109



Obrázek 17: Nanovlákna PVDF ze SEM při zvětšení 15 000. [autor Klára Kučerová]

Na obrázku 17 jsou PVDF nanovlákna o plošné hmotnosti 3,56 gsm. PVDF nanovlákno nevykazovalo větší vizuální vady (nevlákněné útvary), průměr vláken byl 152 nm.

Pojivo

Z předchozích experimentů byla vybrána forma pojiva vlákněná vrstva z materiálu s nižší teplotou tání – pojivá vlákněná vrstva. Vzhledem k nutnosti dosažení odpovídající pevnosti spoje bylo třeba testovat 3 komerčně dostupné pojivové vrstvy. Tyto vrstvy se lišily strukturou, materiálem a plošnou hmotností. Strukturně se jednalo o jemnou pavučinku z monokomponentního, nebo bikomponentního materiálu. Parametry uvádí tabulka č.3.

Tabulka 3: Popis použitého pojiva v experimentu

Adhezivum	materiál	označení	firma	Plošná hmotnost [g/m ²]
Monokomponentní Pavučinka	Polyamid	PA 1203	AB-TECH	6
Monokomponentní Pavučinka	Co-polyester	CO-PES	Protechnic	12
Bikomponentní Pavučinka	Polypropylen/Polyetylen	BICO	Pegas	18

Podkladová netkaná textilie

Cílem podkladové textilie je zpevnit nanovláknovou vrstvu, aniž by došlo k výraznému snížení propustnosti. Pro experiment byly vybrány podkladové netkané textilie vyrobené způsobem spun-bondu z Polyesteru (PET) a Polypropylenu (PP) viz. Tabulka č.4. Netkaná textilie spun-bond byla vybrána z důvodu dobré pevnosti, adheze k materiálu, nízké ceně, vysoké permeabilitě a tuhosti.

Tabulka 4: Podkladová netkané textilie použité v experimentu

Podklad	materiál	firma	Plošná hmotnost [g/m ²]
Spunbond	Polyester	Mogul	100
Spunbond	Polypropylen	Pegas	100

3.2 Použité chemikálie a kapaliny

Ethylenglykol

Pro měření velikosti póru bublinkovou metodou na přístroji Macropoluss 55 byl použit Ethylenglykol od firmy Penta s.r.o. s indexovým číslem 603-027-00-1 a molární hmotnosti M 62,07 g/mol.

Povrchově aktivní látka

Pro upravení povrchového napětí v aktivovaném kalu při měření přístroji LSD 117 byly použité čtyři kapky povrchově aktivní látky. Důvodem je odlišné chování PVDF membrány oproti membráně z PA6 nanovláken.

Voda

Pitná voda z vodovodního řádu TUL o pH 7 sloužila na měření pevnosti membrán na přístroji WTP 15. Destilovaná voda byla použita na měření úhlu smáčení.

Aktivovaný kal

Aktivovaný kal pocházel z čističky od firmy BMTO. Objem aktivovaného kalu byl 5 l a obsahoval mimo jiné bakterie typu E. coli, další koliformní bakterie a Clostridium perfringen. Sloužil pro simulaci membránové filtrace na přístroji LSD 117.

3.3 Použité technologie přípravy vzorků

Pro výrobu membrán a celý experiment byly použité různé pomůcky a zařízení.

3.3.1 Ruční příprava vzorků

Pro první experimenty se používal rozměr vzorků 32x32 cm. Při ověřování optimalizovaných parametrů se připravené vzorky blížily reálné velikosti – 110 x 40 cm. Vzorky byly ručně řezány a kompletovány na pracovním stole na řezací podložce s řezacím nožkem za použití při výrobě těchto pomůcek.

Pomůcky

- Řezací podložka značky Milward
- Řezací nůž značky Prym pro řezání
- Hnědý papír o plošné hmotnosti 200 g/m² od firmy Brano
- Bílá šablona z umělé hmoty o rozměru 32x32 cm
- Dvě bílé pryže o rozměru 32x32 cm pro lisování
- Kovová kruhová šablona pro vysekávání vzorků
- Malé uzavírací sáčky na přenos vyseknutých vzorků
- Plastová šablona pro vyřezání vzorků
- Řezací nožik
- Kladívko
- Kovová šablona pro malé otvory
- Dvě plastové láhve pro přefiltrovanou vodu
- Analytické váhy Adventr pro

Zařízení pro přípravu vzorků

- Nanospider NS 1WS500U – pro výrobu nanovláken PVDF
- Hydraulický vyhřívaný Lis HVL 150 - k lisování a laminaci vzorků
- Vysekávací přístroj-Raznice VR - pro vyseknutí vzorků na určitou velikost



Obrázek 18: Na obrázku A je hydraulický lis, na B je naprašovačka SC 7620 a na C je SEM Tescan přístroj

3.4 Použité přístroje pro měření

SDL Atlas M01A

U lisovaných i laminovaných membrán byla tímto přístrojem měřena prodyšnost. Vztah mezi hodnotami prodyšnosti by měl být podobný vztahu mezi hodnotami intenzity toku kapaliny. Za nastavených podmínek tlaku 200 Pa na kruhovou plochu 20 cm², které byly vyvíjeny na membránu. A výsledná hodnota prodyšnosti byla měřena v jednotkách l/m²*s. Vzorek byl vložen do přístroje na spodní kruhovou část. Horní část byla přitlačena ke vzorku a tím se spustilo samotné měření prodyšnosti.



Obrázek 19: Přístroj SDL Atlas

Macropulos 55

Na přístroji Macropulos 55 byla na kruhových vzorcích o průměru 5 cm měřena bublinkovou metodou velikost maximálního a středního póru a to za pomoci tlaku v rozsahu od 0,1 do 5 Barů. Pro měření smočených vzorků, byl použit Ethylenglykol. Výsledná data se zapisovala do předem stanoveného protokolu a celkové průměry měřených póru se udávaly v mikrometrech.

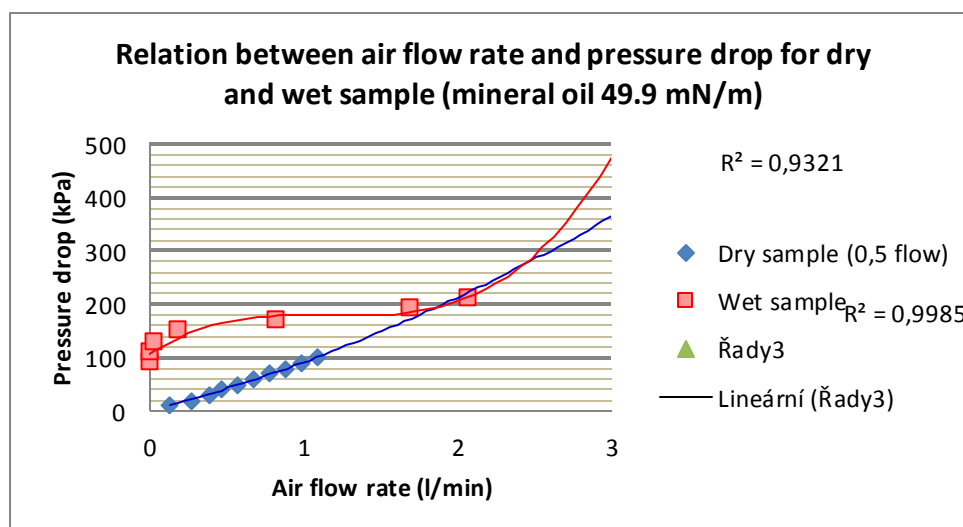
Z nanovlákněného vzorku membrány byl oddělán vrchní papír a místo něj položen o stejném průměru pomocný materiál z modrého spun-bondu. Ze vzorku byl odebrán ze spodní části papír a vzorek byl vložen do kruhové části přístroje. Na vzorek bylo dáno speciální kovové sítko. Přístroj byl zašroubován a byl spuštěn tlak vzduchu a celý přístroj. Tlak vzduchu tlačil ze spodu na membránu, čímž docházelo k profukování pórů membrány a u mokrého vzorku k vytlačení kapaliny ze vzorků. Z důvodů malého rozsahu póru byl použit i měřák s nižším a přesnějším rozsahem a to do 1 baru.

Měření suchého vzorku

Na tlakoměru byl povolen vzduch až do hodnoty, kdy bylo na měřáku 10 kPa, což byla počáteční hodnota pro měření křivky pro suchý vzorek a z druhého měřáku byla zapsána hodnota. Potom byl tlak navýšen o pár barů do hodnoty 20kPa a byla zapsána hodnota. Hodnoty byly navýšeny až do hodnoty 100 kPa. Pak bylo měření ukončeno a zastaven tlak vzduchu.

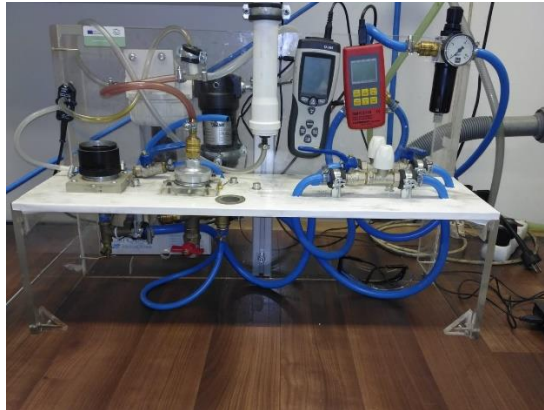
Měření mokrého vzorku

Byla odšroubována vrchní část přístroje na měření a na sítko byla nakapaná kapka ethylenglykolu. Kapka byla rozetřena po povrchu skrze lepší vsáknutí do membrány. Pak byl přístroj zpět zašroubován a byl zpuštěn tlak. Tlak byl navyšován až do hodnoty průtoku tlaku 0,1 m/sec, která byla jako počáteční hodnota měření pro mokrou křivku. Hodnoty byly měřeny a zapisovány do protokolu v excelu. Byly měřeny do doby, než křivka pro mokrou membránu na grafu protнула křivkou pro suchou membránu.



Graf 1: Ukázka protnutí mokré a suché křivky na vzorku PVDF membrány

V grafu č.1 vidíme počáteční hodnotu suché křivky, která je 100 kPa a výslednou hodnotu, kdy dochází k překřížení mokré a suché křivky 200 kPa.

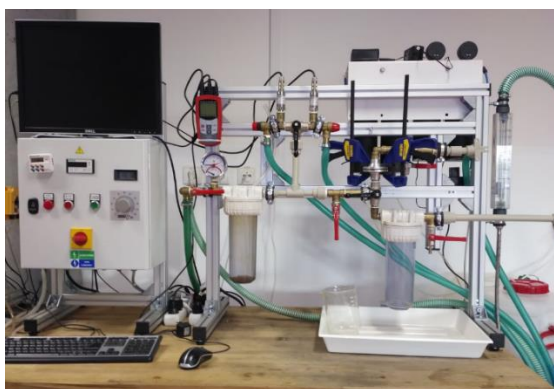


Obrázek 20: Příklad přístroje Macropulos 55 pro měření velikosti pórů

WTP 15

Na přístroji WTP 15 byla měřena mechanická odolnost neboli pevnost membrán za pomoci vody a tlaku. Ve skutečnosti to byla zkouška, jak by membrána byla odolná v protitlakovém čištění v provozních podmínkách. Z každé membrány byly vyraženy 3 kusy vzorků a to na horní části, ve středu a ve spodní části vzorku. Vzorek byl vložen do přístroje na kruhovou část měření nanovláknennou částí vzhůru a podkladovou textilií dolů, aby kapalina protékala v opačném směru proti běžnému toku viz. Pak bylo položeno na obvod pryžové kruhové těsnění a vzorek byl upnutý. Na PC byl nastaven a spuštěn program GSOF 3050. Příklad přístroje byl spuštěn a pomocí čerpadla tlak vody tlačil ze spodu na membránu do té doby, než byla membrána tlakem vody protržena. V programu přístroje byla zaznamenána křivka průběhu děje. Hodnoty pevnosti byly zaznamenány do excelu a zpracovány.

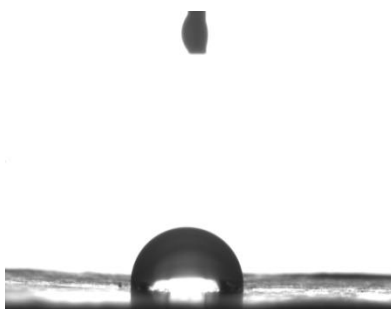
Pevnost membrán je vyjádřena jako tlak, kdy dojde k protržení kruhových vzorků membrány o průměru 5 cm. Celkový rozsah tlakových spádů se pohybuje v rozmezí 0-0,6 MPa, plocha testovaného vzorku $7,06 \cdot 10^{-4}$ m, průtok vody od 0.1 – 20 l/min.



Obrázek 21: Přístroj WTP 15 pro měření pevnosti

KRUSS DSA 30E

Měření kontaktního úhlu probíhalo na přístroji KRUSS DSA 30E. Byly měřeny jen vybrané vzorky a měřilo se celkem 5 měření z každé membrány. Membrána se prve před měřením promyla vodou. Smáčecí kapalina pro membrány byla vybrána destilovaná voda a ethylenglykol. Vzorek materiálu se vložil do přístroje a nastavily se hodnoty měření a způsob výpočtu podle Youngovi. Nastavil se režim rychlého snímání vzorku a přístroj se spustil. Z přístroje z vrchní tenké jehly pomalu kápala kapka nastavené kapaliny a přístroj snímal její vsakování. Po vsáknutí kapky se na přístroji otevřel program, kde byla fotka prvního doteku kapky s materiálem. Pomocí programu se vymezily tři body a opsala se kružnice, která měla charakterizovat tvar kapky. Pak se vyznačilo rozhraní křivkami mezi kapalinou a materiálem a vyznačila se plocha kontaktního úhlu. Výsledné data se zapisovala a vyhodnocovala v excelu.



Obrázek 22: Kapka při měření kontaktního úhlu na nanovlákněném materiálu PVDF

Na obrázku 22 je kapka na nanovlákněném materiálu PVDF při měření kontaktního úhlu smáčení destilovanou vodou na přístroji KRUSS DSA 30 E. Výsledný kontaktní úhle byl 23°.

LSD 115

Na přístroji LSD 115 byla simulována filtrace odpadní vody při současné průběžné regeneraci membrán. Měření probíhalo najednou vždy u dvou membrán obdélníkového tvaru o rozměru 7x12 cm. Velikost průtočné plochy byla 50 cm². Možný tlak před membránou se pohyboval od 0,1-18 kPa, podtlak od 0 až -30 kPa a filtrační výkon od 0,5 do 2 ml/min.



Obrázek 23: Přístroj LSD 115 pro filtraci kapalin

Simulace membránové filtrace pro odpadní vodu (Aktivovaný kal) z firmy BMTO byla provedena na přístroji LSD 115. Do aktivního kalu se musely přidat kapky povrchově aktivní látky (Jarú) z důvodu problému s hydrofóbností membrán PVDF.

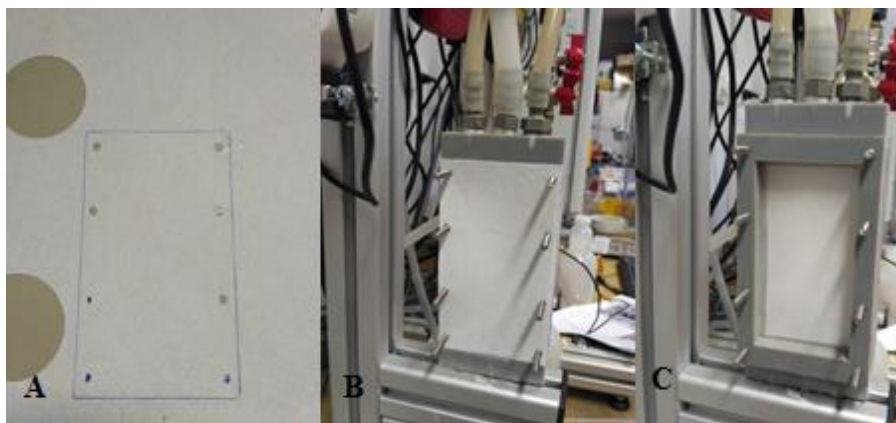
Důležitou roli při simulaci membránové filtrace hraje afinita a působení povrchové síly membrán ke kapalině, proto si musíme vybrat jednu variantu mezi následujícími kroky, aby nám membrána filtrovala:

- Způsob snížení hydrofobity membrán
- Snížení povrchového napětí kapalin
- Nastavení oblasti použití membrán pro kapalinu s nižším povrchovým napětím

Příprava membrán pro měření

Podle podložní desky z přístroje se z membrány přesně vyřezal vzorek, aby seděly dírky na vzorku se šrouby na přístroji. Poté byly vloženy vzorky do přístroje, na ně se vložilo

těsnění a desky z přístroje viz obr. 26. Pomocí maticek byly desky a vrchní část přístroje zašroubovány ze všech stran.



Obrázek 24:: Na obrázku A je náčrt, kde se vyřezala membrána, na B se membrána vložila do přístroje, na C sestavení přístroje

Měření membrán

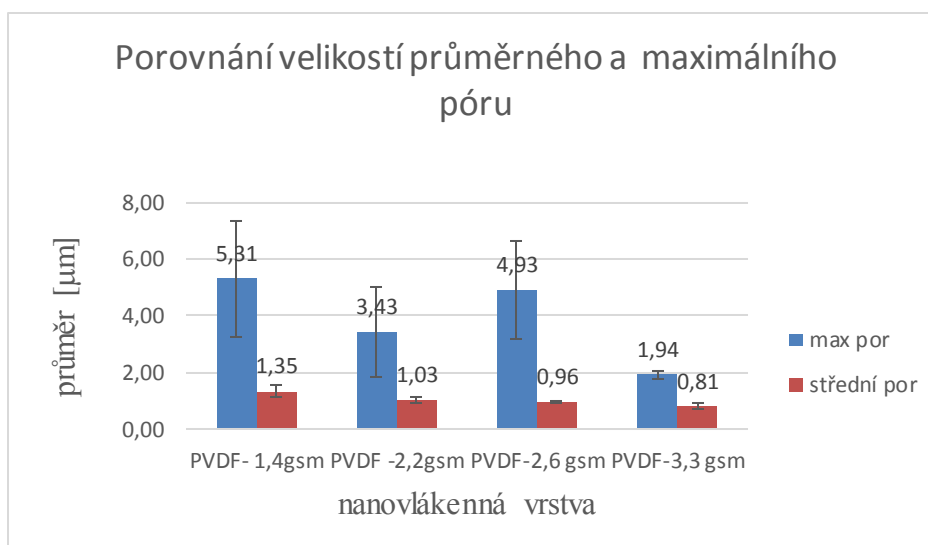
Na PC byl spuštěn program PUSBIO a byl spuštěn i celý chod přístroje. Byly zapnuté tlakoměry před a za membránou. Pro lepší filtraci membrán z důvodu menší úpravy povrchového napětí vody byly přidány do aktivovaného kalu čtyři kapky Jaru. Aktivovaný kal z nádoby procházel přes čerpadlo, kde se část kalu vrací a část odchází dále do průtokoměru, odtud hadičkou do deskového membránového modulu. Do deskového modulu měl i přívod tlakový vzduch, který tam pak dělal bublinky pro regeneraci membrán. Aktivovaný kal v deskovém modulu cirkuloval. Z deskového modulu byla odváděna přefiltrovaná voda do nádobek. Do excelové tabulky se zapisovaly hodnoty tlaku před membránami, za membránami, průtok a výkon čerpadla za stanovenou dobu. Při spuštění zpětného chodu čerpadla se lahvičky s obsahem vody vážily a hodnoty se zapsaly. Doba měření membrán byla šest hodin a po naplnění lahviček filtrovanou vodou byly odneseny na kontrolu bakterií.



Obrázek 25: Na obrázku A jsou vidět na membráně bublinky při regeneraci, na B stékaly kapky přefiltrované vody, na C jsou lahvičky s přefiltrovanou vodou, na D jsou membrány po filtraci aktivního kalu

3.5 Optimalizace plošné hmotnosti nanovlákněné vrstvy

Prve bylo potřeba zjistit ideální plošnou hmotnost nanovlákněné membrány pro čištění odpadní vody. Nanovlákněná membrána musela mít optimální velikost póru, která vycházela z předchozích zkušeností z nanovlákněných filtrů pro čištění odpadní vody vyrobených z PA6. Byly vybrány čtyři zástupci plošných hmotností a to PVDF o plošné hmotnosti 1, 4 g/m², 2,2 g/m², 2,6 g/m² a 3,3 g/m². U těchto PVDF nanovlákněných materiálů byla proměřena velikost póru na přístroji Macropulos 55.



Graf 2: Porovnání velikostí průměrného a maximálního póru u nelisovaných nanovlákněných vrstev

Jako optimální plošná hmotnost byla vybrána 3,3 g/m² z vycházejících podmínek z předchozích Pa 6 nanovlákných filtrů. Respektive dále byl použitý nanovlákný materiál o plošné hmotnosti 3 g/m² od firmy Nanovia. A byly z tohoto nanovlákná připraveny 1 až 3 vrstvy z důvodů optimalizace parametrů lisování zjištění prodyšnosti a velikosti póru.

3.6 1. Optimalizace parametrů lisování nanovlákných membrán

3.6.1 Příprava zkušebních vzorků

Prve byly připraveny zkušební vzorky pro hledání lisovacích podmínek, počtu vrstev nanovláken a plošné hmotnosti.

Vzorky s jednou vrstvou nanovláken

Byl zvolen PVDF nanovlákný materiál od firmy Nanovia o plošné hmotnosti 3 g/m². Z hnědého papíru byl podle šablony o velikosti 32x32 cm vyřezán řezacím nožkem čtverec. Ten byl položen doprostřed na nanovlákný materiál z PVDF viz, Obr. 26. Šablona o stejné velikosti byla položena na papír. Pomocí řezacího kolečka byl vyřezán daný čtverec podle šablony. Takhle byl vzorek připraven k lisování.



Obrázek 26: PVDF nanovlákný materiál

Vzorky se dvěma vrstvami nanovláken

Z nanovlákné vrstvy byl vyřezán čtverec o velikosti 32x32 cm jako v předchozím případě a byl oddělán vrchní papír. Vzorek nanovláken byl přiložen nanovláknama na nanovlákný PVDF materiál a na něj byla přiložena šablona a pomocí nožiku byl vyřezán čtverec. Tak vznikly dvě vrstvy nanovláken položené na sebe.

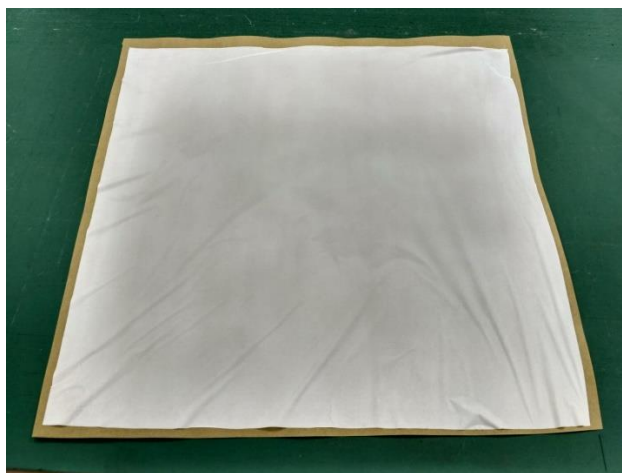
Vzorek se třemi vrstvami nanovláken

Tak jako v předchozím případě byly vytvořené dvě vrstvy nanovláken. Z vrchní strany byl sundán papír. Třetí vrstva byla vyřezána samostatně z nanovláken a z vrchní vrstvy byl oddělán papír. Vzorek se vzal a opatrně se přiložil na vzorek ze dvou vrstev nanovláken a byl přiložen vrchní papír.

3.6.2 Lisování zkušebních vzorků

Lisováno bylo na Hydraulickém vyhřívacím lisu HVL 150. Byla navržena škála lisovací teploty v rozmezí od 30 °C do 80 °C. Důvodem navržené škály je tabulková teplota tání 160 °C a teplota zeskenění -38°C. Cílem je vlákna tvarovat, nikoliv tavit, ani srážet. Po zjištění nedostatečných výsledků se rozsah škály teplot zvyšoval k 120 °C. Zvolený čas lisování byl 1 min a tlak 150 kN (1,5 MPa) u všech vzorků nanovlákných membrán. Prve bylo lisováno od nejmenší teploty do největší.

Připravený vzorek byl vložen mezi dvě pryže, aby se při lisování nepoškodil a dal se do lisu zahřátého na nastavenou teplotu. Po procesu lisování se vzorek membrány vytáhl ven a nechal se vychladnout. Stejný postup lisování byl i u vzorků se dvěma a třemi vrstvami nanovlákného PVDF materiálu.



Obrázek 27: Lisovaný vzorek PVDF membrány

Po lisování se vzorek rozpůlil na půl z důvodů proměření prodyšnosti a pevnosti, protože samotný nanovlákný materiál nebyl tolik pevný, takže by se mohlo stát, že při prvním měření by se vzorek poškodil.

Tabulka 5: Škála lisovacích podmínek pro membránové vzorky z PVDF Nanovie

Vzorek PVDF	teplota [C°]	síla [kN]	čas[mim]
WM 170424-1A	80	150	1
WM 170502-12A	70	150	1
WM 170424-2A	60	150	1
WM 170424-3A	50	150	1
WM 170424-4A	40	150	1
WM 170424-5A	30	150	1

V tabulce č. 5 byla zvolena škála lisovacích podmínek pro zkušební membránové vzorky z jedné vrstvy PVDF nanomateriálu.

Tabulka 6: Škála lisovacích podmínek pro dvojité membránové PVDF vzorky z Nanovie

vzorek PVDF-2x	teplota [C°]	síla [kN]	čas[mim]
WM 170519-4	120	150	1
WM 170519-3	110	150	1
WM 170519-2	100	150	1
WM 170519-1	90	150	1
WM 170424-10A	80	150	1
WM 170502-11A	70	150	1
WM 170502-9A	60	150	1
WM 170502-8A	50	150	1
WM 170502-7A	40	150	1
WM 170424-6A	30	150	1

V tabulce č. 6 byla zvolena škála lisovacích podmínek ze dvou vrstev membrány z nanomateriálu PVDF

Tabulka 7: Škála lisovacích podmínek pro trojitě PVDF membránové vzorky z Nanovie

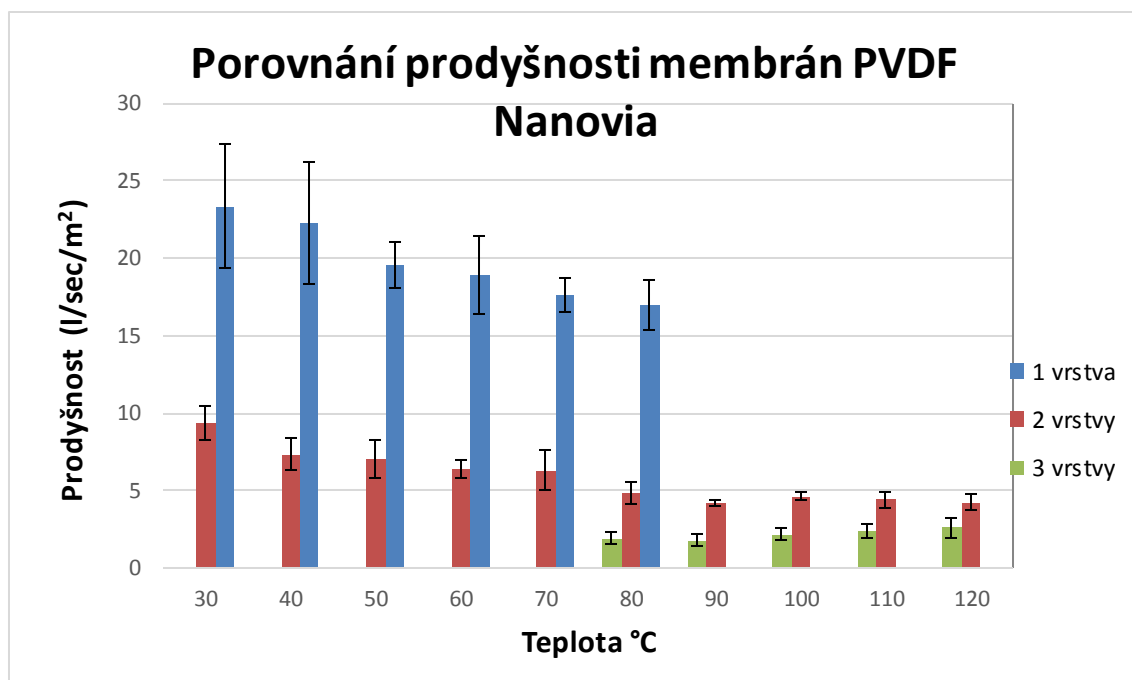
vzorek PVDF-3x	teplota [C°]	síla [kN]	čas[mim]
WM 170511	80	150	1
WM 170519-1	90	150	1
WM 170519-2	100	150	1
WM 170519-3	110	150	1
WM 170519-4	120	150	1

Pro tabulku č. 7 byla sestavena škála lisovacích podmínek pro trojvrstvé PVDF nanomembránové vzorky od Nanovie.

3.6.3 Měření zkušebních vzorků na přístrojích a výsledky

Měření prodyšnosti u zkušebních vzorků

Prodyšnost u vzorků nanovlákněných membrán byla měřena na přístroji SDL Atlas M01A. Vzorek byl proměřen celkem třikrát a to na horní části, ve středu a dolní části membrány.

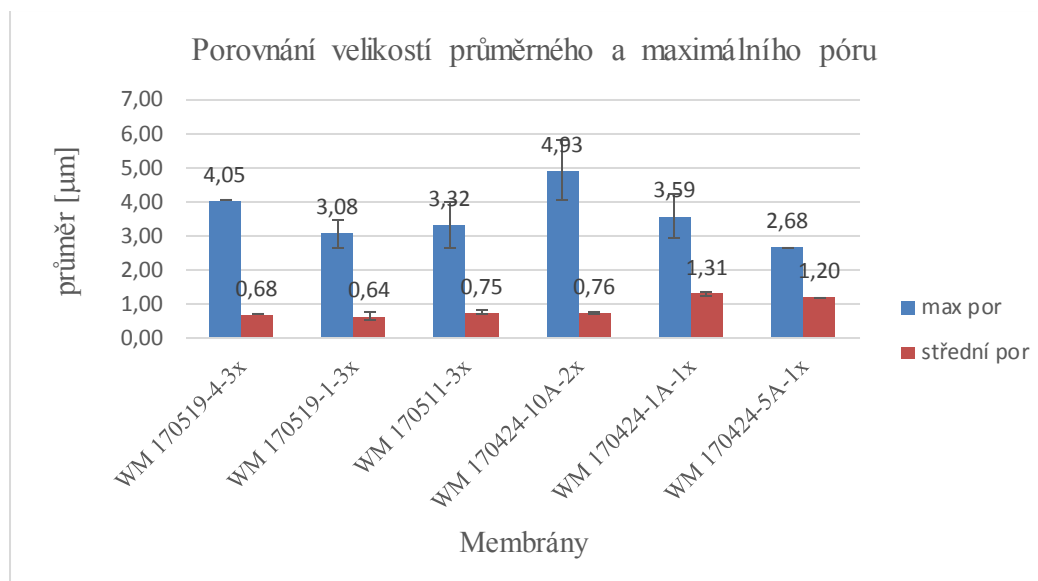


Graf 3: Porovnání prodyšnosti membrán PVDF Nanovia za různých teplot lisování

Na grafu č. 3 jsou výsledky průměrných hodnot a jejich směrodatné odchylky z měření prodyšnosti u membrán PVDF po lisování z jedné vrstvy, ze dvou a ze tří vrstev nanovláken. Výsledky prodyšnosti z jednovrstvých membrán byly v rozpětí hodnot od 23 do 16 l/s*m² za lisovacích podmínek od 30 °C do 80 °C. Výsledky dvouvrstevých membrán prodyšnosti byly v rozpětí hodnot od 9 do 4 l/sec*m² za lisovacích podmínek od 30 °C do 120 °C. A výsledky hodnot prodyšnosti u vzorků třívrstevých byly v rozpětí hodnot od 3 do 1 l/s*m² za lisovacích podmínek od 80 °C do 120 °C, více v tabulce v příloze. Výsledky prodyšnosti nejsou optimální, ale byly od každého vzorku vybrány membrány na proměření pórovitosti

Měření velikosti póru u zkušebních vzorků

Na měření velikosti póru byl využitý přístroj Macropulos 55. Vyraženy pro jedno měření byly tři kusy, a to na vrchní části, střední a spodní části vzorku.



Graf 4: Porovnání velikosti průměrného póru a maximálního u membrán PVDF s jednou vrstvou, se dvěma vrstvami a se třemi

V grafu č. 4 vidíme průměry hodnot středního a maximálního póru a jejich směrodatné odchylky. Výsledky maximálního póru se pohybovaly v rozpětí hodnot od 2,68 do 4,93 µm do středního póru od 0,64 do 1,31, více v tabulce v příloze.

Z důvodu špatných výsledků nanovlákněné membrány z měření prodyšnosti a velikosti póru bylo navrženo jiné řešení experimentu. Protože podle výsledků se nanovlákněné membrány jevíly poškozené bez ohledu na použitou teplotu. To způsobilo vysoké hodnoty maximálních pórů, které jsou velmi citlivé na poruchu struktury. Důvodem bylo, že jsou PVDF nanovláknena velmi křehká a vyžadují velmi jemnou přípravu.

3.7 2. Optimalizace parametrů lisování a laminování nanovlákněných membrán

Z předchozího experimentu byla upřesněna plošná hmotnost vzorků pro filtraci odpadní vody od 3 do 4 g/m², Důvodem je variabilita plošné hmotnosti, kterou ovlivňuje vlhkost. Příprava vzorků membrán byla rozdělena do dvou částí a to na přípravu membrán PVDF a přípravu membrán PVDF v kombinaci s PA6 a celková plošná hmotnost materiálů dohromady měla být od 3 do 4 g/m².

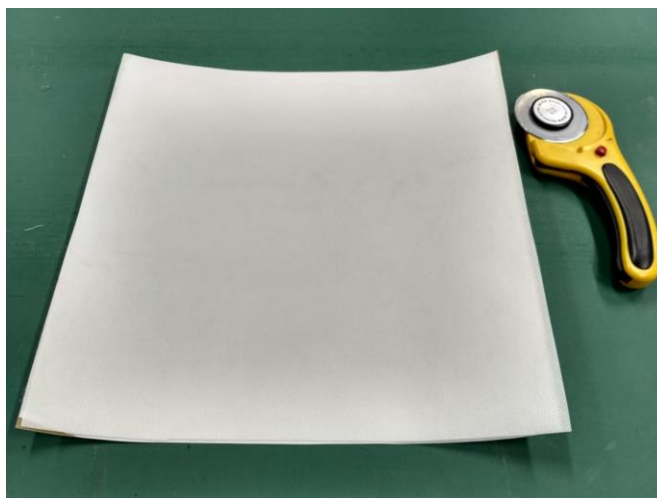
Hlavní rozdíl oproti prvnímu experimentu bylo použití jiného průběhu lisování a laminace membrán. Pro zamezení praskání membrán z důvodu křehkého materiálu PVDF se všechny mechanické operace aplikovaly na předehřátý materiál. Bylo nutné zavést dvoufázové lisování i laminaci – nejprve předehřát, poté lisovat, nebo laminovat.

3.7.1 Příprava vzorků membrán

Na nanovláknenný materiál z PVDF o plošné hmotnosti 3,3 gsm a u opakovaných vzorků o plošné hmotnosti 3,6 g/ m² a vzorků z Nanovie o plošné hmotnosti 3,1 g/m² byla položena šablona o velikosti 32x32cm a vzorky byly nařezány pomocí řezacího nožíku. Vzorky byly přiklopené papírem o stejné velikosti a vloženy do lisovacích podložek z pryže a lisovány za daných lisovacích podmínek.

Po nalisování vzorků byly vzorky vytaženy z lisu a ponechané vychladnout. Pak byl ze vzorků sundán papír. Na vzorky byla nařezána pavučinka z adheziva o stejné velikosti podle šablony a taky podkladová textilie ze spunbondu. Z nanovláknenného materiálu byl sejmutý vrchní papír a byla přiložena vrstva pavučinky s podkladovou textilií.

Na podkladovou textilií byl vložen papír. Celé se to vzalo, vložilo mezi lisovací podložku z pryže o stejné velikosti jako vzorky a poté do předehřátého lisu. Laminování probíhalo za definovaných podmínek.



Obrázek 28: Hotová PVDF membrána i ze spodním papírem

Stejným způsobem byly připravovány všechny vzorky ze všem nanovláknenných materiálů, pouze se vždy střídalo pojivo a podkladová netkaná textilie.

Rozměry vzorků membrán PVDF v kombinaci s PA6 se blížily reálné velikosti 1x0,5 m. Příprava vzorků se lišila tím, že se na PVDF nanovláknenný materiál položil nanovláknenný materiál PA6 stejným způsobem jako v předchozím lisování dvou vrstev a opačně, rozměr membrán byl 0,5x1 m. Příprava na laminaci membrán byla stejná jako u PVDF membrán. Nanovláknenný materiál pro kombinaci membrán PVDF/PA6 měl

plošnou hmotnost PVDF 2,78 g/m² a PA6 1,1 g/m² a nanovláknový materiál v kombinaci PA6/PVDF měl plošnou hmotnost PA6 1 g/m² a 2,47 g/m².

3.7.2 Lisování a Laminace

Lisování a laminace vzorků membrán PVDF

Lisování a laminace bylo prováděno na již zmiňovaném hydraulickém vyhřívacím lisu HVL 150. Byla vytvořena škála membránových vzorků o různých podmínkách lisování a laminace. Z důvodů křehkého materiálu bylo zvoleno fázové lisování, kdy se prve vzorek jen lehce předeřál v přivřeném lisu a pak až došlo k lisování. Předeřívací fáze byla aplikována ručně. Mimo jiné byly předeřívány i pryže, které se vkládaly s membránami zároveň do lisu, aby byly u všech vzorků zanechány stejné podmínky. Byly zvolené vzorky, které se lisovaly i laminovaly a vzorky, které se jen laminovaly bez fáze lisování.

Vzorky byly laminovány obdobně jako při lisování. Lišila se hodnota lisovací síly (minimální hodnoty lisu), teplota a doba. Z důvodu použité pojivové vrstvy se teplota může pohybovat v rozsahu 130 – 140 °C a dobu je vhodnější prodloužit na 2-3 minuty.

Lisování membrán PVDF s kombinací PA6 se od čistého PVDF trochu lišila z důvodů větších rozměrů. Proto se lisovalo v Doubí na velkém provozním lisu. Laminace membrán proběhla na laminační lince taky v Doubí. Ale lisovací podmínky a postup zůstaly stejné jako pro opakované vzorky membrán PVDF.

Škály a tabulky lisovacích a laminovacích podmínek

Tabulka 8: Škála lisovacích podmínek pro jednovrstvé membrány PVDF

vzorek	podmínky lisování		
	stupně [°C]	čas [min]	síla [kN]
WM 170616	80	1	100
WM 170622	90	1	90
WM 170707	100	1	80
WM 170623	120	1	90
WM 170703	120	1	80

V tabulce č. 8 je škála lisovacích podmínek pro jednovrstvé PVDF membrány o plošné hmotnosti 3,3 g/m² v rozpětí hodnot od 80 °C do 120 °C, kde čas je 1 minuta a síla v rozpětí hodnot od 80 do 100 kN.

Tabulka 9: Škála lisovacích a laminovacích podmínek pro nanovláknenné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,3 g/m²

vzorek	podmínky lisování			podmínky laminace			materiál		
	stupně [°C]	čas [min]	síla [kN]	stupně [°C]	čas [min]	síla [kN]	adhezivum	podkladovka	
WMF 170807 1A	140	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PES 100	
WMF 170807 1B	140	1+1	20+50	130	1+2	20+50	BICO	PES 100	
WMF 170807 2A	140	1+1	20+50	160	1+2	20+50	1203	PES 100	
WMF 170815 4A	140	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	BICO PP	
WMF 170815 4B- 2 vrstvy	140	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	BICO PP	
WMF 170815 6A	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PES 100	
WMF 170815 6B	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP	

V tabulce č. 9 byly zvolené škály lisování za různých teplot lisování od 140 °C do 150 °C a u laminace vzorků od 130 °C do 160 °C nanovláknenné membrány PVDF. Čas a tlak byl u všech vzorků stejný. Zkoušely se různé kombinace pojiva a podkladové netkané textilie.

Tabulka 10: Škála laminovacích podmínek pro nanovlákněné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,3g/m²

vzorek	podmínky laminace			materiál		
	stupně [°C]	čas [m]	přítlak [kN]	adhezivum		podkladovka
WMF 170804 A	130	2	60	1203		PES 100
WMF 170804 B	140	1	47	1203		PES 100
WMF 170804 C	140	1+2	20+50	1203		PES 100
WMF 170807 1C	130	1+2	20+50	1203		PES 100
WMF 170807 1D	130	1+2	20+50		BICO	PP
WMF 170807 1E	130	1+2	20+50	1203		PP
WMF 170807 2B	160	1+2	20+50	1203		PES 100
WMF 170815 3A	130	1+2	20+50	1203	BICO	PES 100
WMF 170815 3B	130	1+2	20+50	BICO	1203	PP
WMF 170815 5A	130	2	60	1203		PES 100
WMF 170815 5B	130	2	60	1203		PP

V tabulce č 10 byly zvolené škály laminacních podmínek za různých teplot od 130 °C do 160 °C, měnil se čas laminace a adhezivum a podkladový materiál, aby se zjistili, které adhezivum a podkladový materiál je nejlepší.

Tabulka 11: Škála lisovacích a laminovacích podmínek pro nanovláknenné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,6 g/m²

vzorek	podmínky lisování			podmínky laminace			Materiál	
	stupně [°C]	čas [m]	přítlak [kN]	stupně [°C]	čas [m]	přítlak [kN]	adhezivum	podkladovka
WMF 171010 9A	100	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 10A	110	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 11A	120	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 12A	130	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 13A	140	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 170815 6B	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP

V tabulce č. 11 byly zvolené škály s různými lisovacími teplotami od 100 °C do 150 °C. Ale čas, tlak, podmínky laminace a materiál se neměnily. Adhezivum a podkladový materiál byly zvoleny u všech membrán stejný, protože se vycházelo ze vzorku 6B.

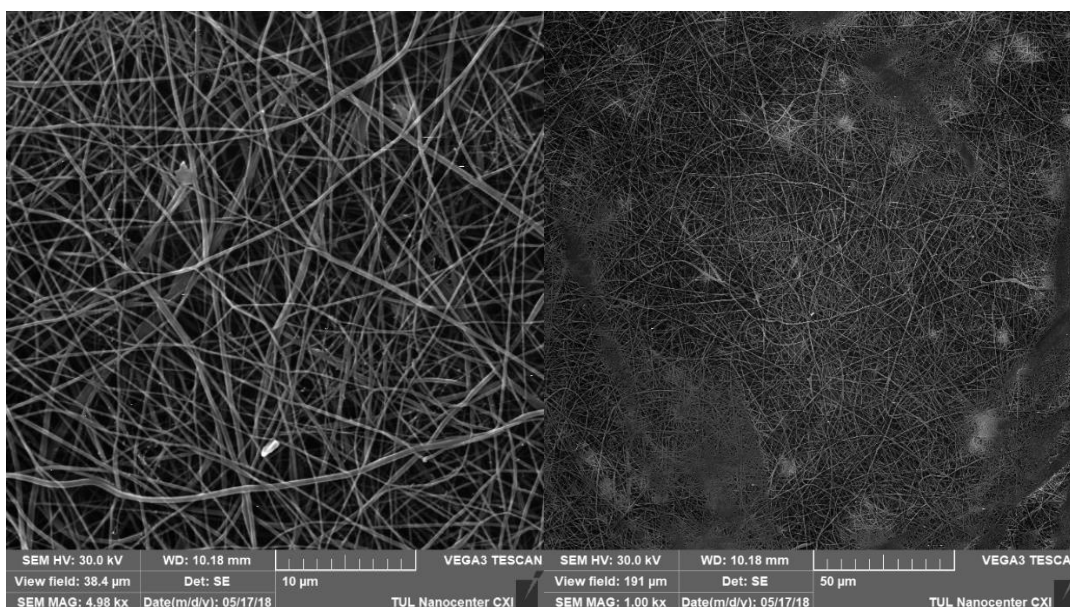
Tabulka 12: Škála laminovacích podmínek pro nanovláknenné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,6 g/m²

vzorek	podmínky laminace			materiál	
	stupně [°C]	čas [m]	přítlak [kN]	adhezivum	podkladovka
WMF 171010 9B	100	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 10B	110	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 11B	120	1+2	20+50	1203	PP
WMF 170807 1E	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171102 16A	140	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 13B	150	1+2	20+50	1203	PP

V tabulce č. 12 byla zvolena škála teplot od 100 °C do 150 °C u laminačních podmínek a čas a tlak zůstaly stejné beze změny u všech vzorků. Vycházelo se ze vzorku, co se týká podmínek a adheziva s materiálem 1E.

Podmínky lisování a laminace opakovaných vzorků membrán PVDF a plošné hmotnosti 3,6 g/m² a vzorků z nanovláknenného materiálu o plošné hmotnosti 3,1 g/m² z Nanovie se nacházejí v tabulkách v příloze.

Některé membrány byly zvětšeny, jak vypadají po lisování a laminaci na Skenovacím elektronovém mikroskopu.



Obrázek 29: Membrána PVDF 6B zvětšena SEM, vlevo při zvětšení 4 980 a vpravo při zvětšení 1000 po lisování a laminaci

Na obrázku č 28 u membrány PVDF 6B po lisování a laminaci vidíme strukturu vláken, lze pozorovat vady a slepená vlákna. Vpravo na obrázku vidíme strukturu vláken i s adhezivem tvořící mapovitou strukturu

Lisovací a laminovací podmínky pro membrány PVDF s kombinací PA6

Tabulka 13: Lisovací a laminovací podmínky pro PVDF membrány s kombinací PA6

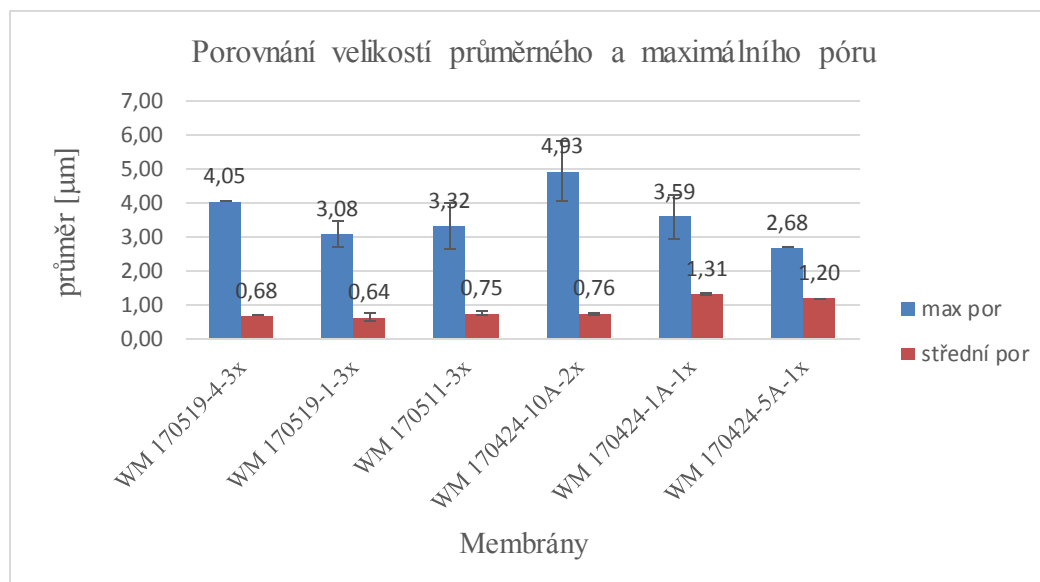
vzorek	podmínky lisování			podmínky laminace			materiál	
	stupně [°C]	čas [m]	přítlak [kN]	stupně [°C]	čas [m/min]	přítlak [kN]	adhezivum	podkladovka
WMLL 180801 PA 6/PVDF	150	2	1700	140	230	55	CO-PES	PES 100
WMLL 180320 PVDF/PA6	150	2	1700	140	230	55	CO-PES	PES 100

V tabulce č. 13 jsou lisovací a laminovací parametry pro PVDF membrány s kombinací PA6.

3.8 Měření experimentu na přístrojích a zpracování dat

3.8.1 Výsledky měření pórovitosti membrán PVDF

Po výsledku prodyšnosti byly vybrány na měření bublinky jen některé vzorky z jednovrstvé dvouvrtvé a třívrstvé PVDF membrány.



Graf 5: Porovnání velikosti průměrného póru a maximálního u membrán PVDF s jednou vrstvou, se dvěma vrstvami a se třemi

V grafu č. 4 vidíme průměry hodnot středního a maximálního póru a jejich směrodatné odchylky. Výsledky maximálního póru se pohybovaly v rozpětí hodnot od 2,68 do 4,93

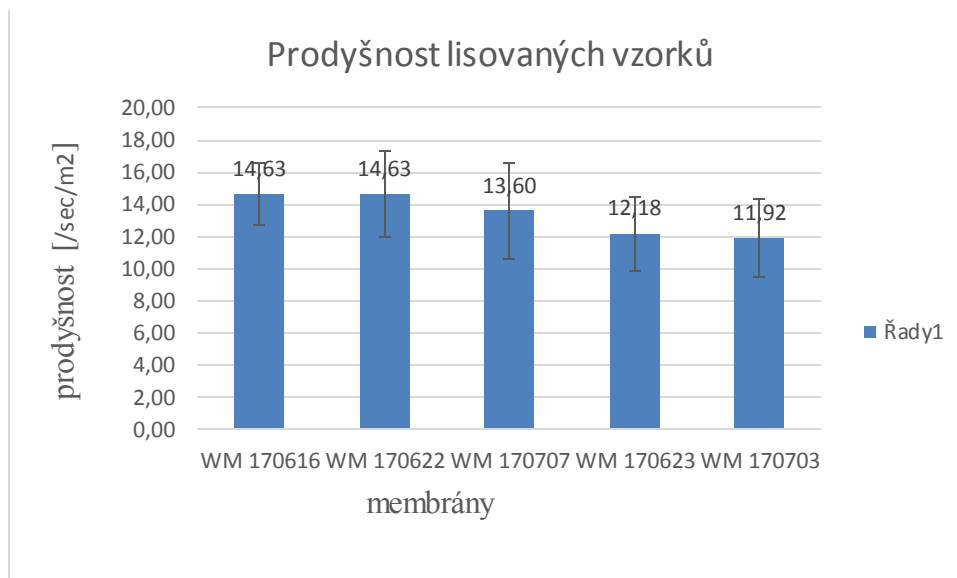
um do středního póru od 0,64 do 1,31, více v tabulce v příloze. Nejlépe dopadly jednovrstvé membrány, proto do dalšího měření byla zvolena jen jedna vrstva. Jinak výsledky moc nevyhovují, takže se od dalšího pokračování měření těchto vzorků a laminaci membrán upustilo.

3.9 Výsledky 2. optimalizace parametrů lisování a laminování nanovlákněných membrán

3.9.1 Výsledky prodyšnosti membrán PVDF

Pro lisování byla zvolena plošná hmotnost nanovlákněného materiálu a to $3,3 \text{ g/m}^2$.

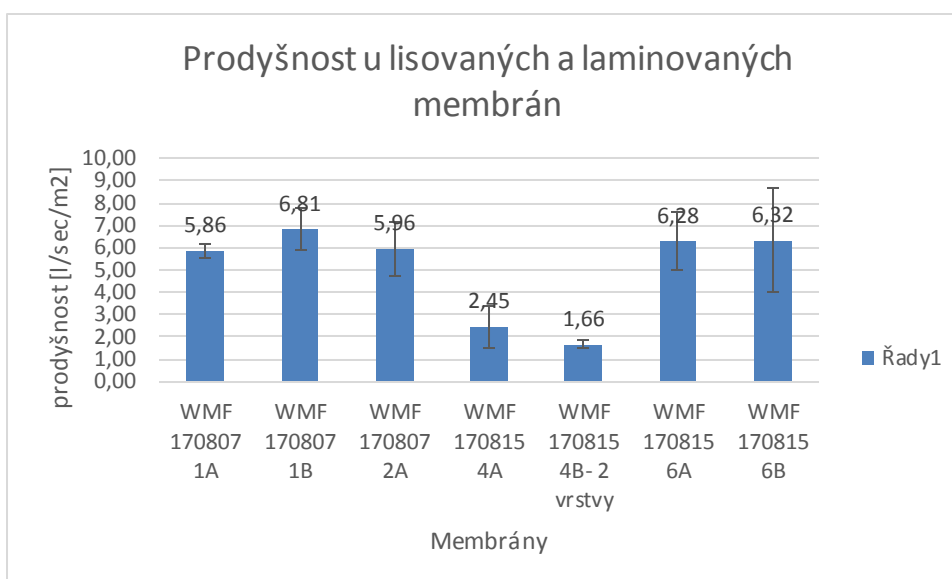
Výsledky prodyšnosti membrán lisovaných



Graf 6: Výsledky prodyšnosti membrán PVDF po lisování

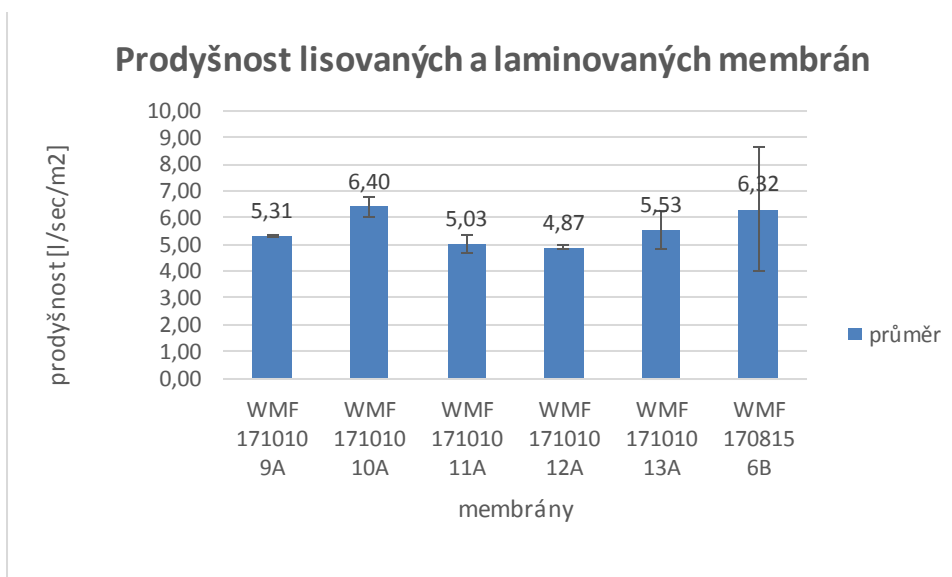
V grafu č. 5 vidíme výsledky hodnot průměrů a směrodatné odchylky prodyšnosti po lisování membrán PVDF o plošné hmotnosti $3,3 \text{ g/m}^2$. Výsledky prodyšnosti membrán PVDF jsou v rozpětí hodnot od 14,6 do 11,9 $\text{l/sec}\cdot\text{m}^2$ za lisovacích podmínek od 80 do 120 kN, viz, Tabulka č. 8. Tabulka výsledných hodnot prodyšnosti se nachází v příloze V. grafu vidíme trend, že se zvyšující teplotou nám hodnoty postupně klesají.

Výsledky prodyšnosti membrán lisovaných a laminovaných membrán



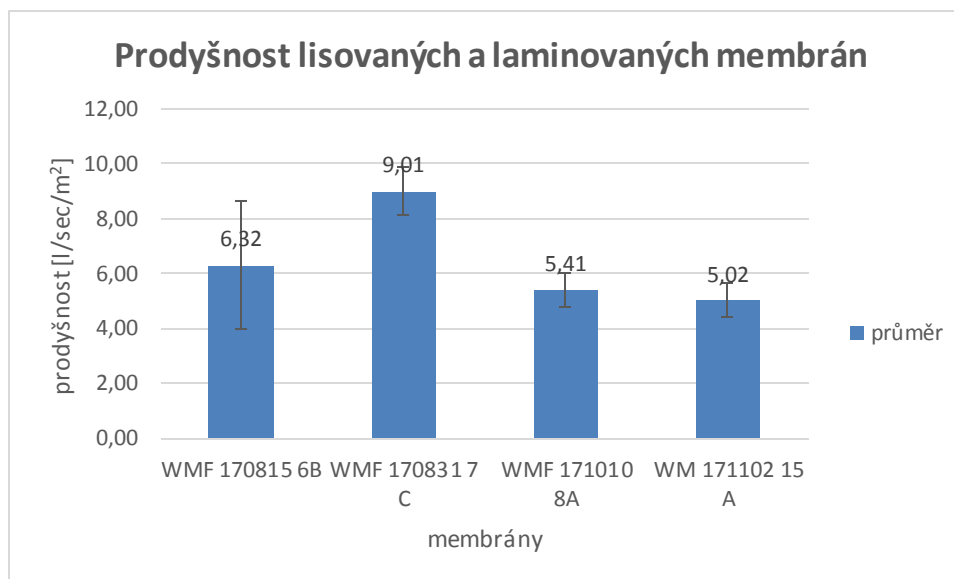
Graf 7: Výsledky prodyšnosti u lisovaných a laminovaných membrán

V grafu č. 6 vidíme výsledky hodnot průměru a směrodatné odchylky u lisovaných a zároveň laminovaných vzorků membrán PVDF. Výsledky prodyšnosti membrán se pohybují v rozmezí hodnot od 1,66 do 6,81 l/sec*m² za lisovacích podmínek od 140 °C do 150 °C viz tabulka č. 9. Nejvíce vyhovující hodnotu prodyšnosti má vzorek membrány 6B.



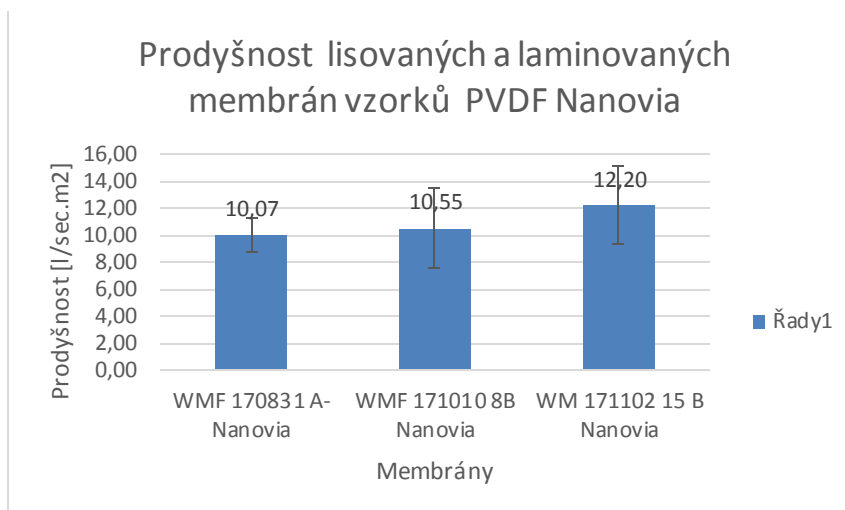
Graf 8: Výsledky prodyšnosti membrán u lisovaných a laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 7 jsou výsledky průměrů hodnot a jejich směrodatné odchylky prodyšnosti lisovaných a laminovaných membrán, u kterých byla vytvořena škála teplot a podmínky lisování, laminace a materiálu podle vzorku 6B, který je v tabulce na srovnání. Výsledky prodyšnosti se pohybovaly v rozmezí hodnot od 4,8 do 6,4 l/s*m². Podmínky lisování a laminace se nacházejí v tabulce č. 11. Nejvíce vyhovující hodnotu prodyšnosti má opět vzorek 6B, proto se vzorky membrán PVDF za těchto podmínek zopakovaly a podobné výsledky má i membrána 10A.



Graf 9: Výsledky prodyšnosti u lisovaných a laminovaných membrán PVDF, které se opakovaly

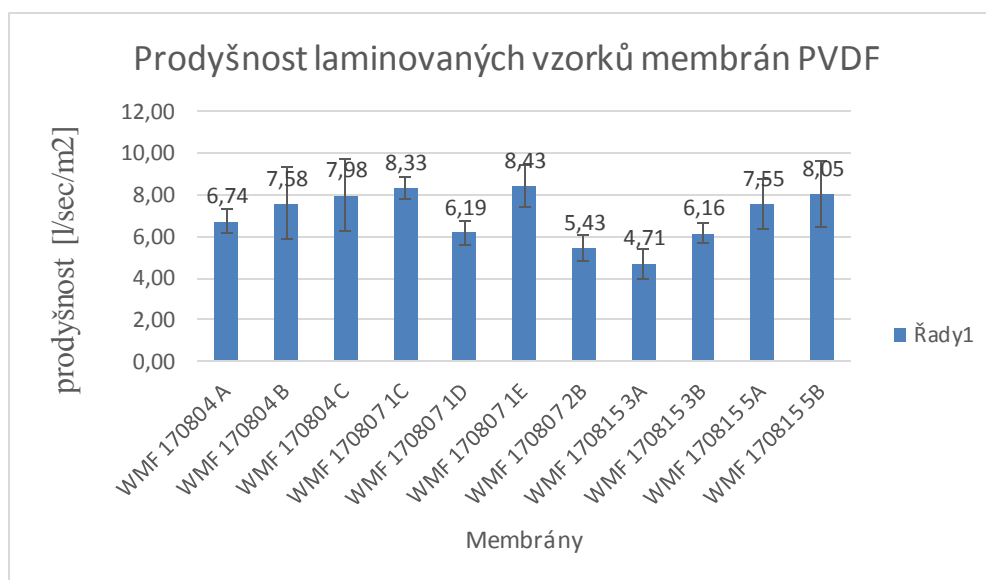
V grafu č. 8 jsou výsledky průměrů hodnot a jejich směrodatných odchylek prodyšnosti u membrán lisovaných a laminovaných, u kterých byly jejich podmínky přípravy a postup opakován podle membrány 6B, která je v tabulce na porovnání. Hodnoty byly v rozpětí od 5 do 9 l/s*m² a podmínky lisování a laminace se nacházejí v příloze. Hodnoty jsou hodně rozdílné, může to být způsobeno špatným postupem nebo tím, že PVDF vzorky membrán byly tvořeny později a nanovlákná PVDF už měla jiné vlastnosti.



Graf 10: Výsledky prodyšnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF Nanovia

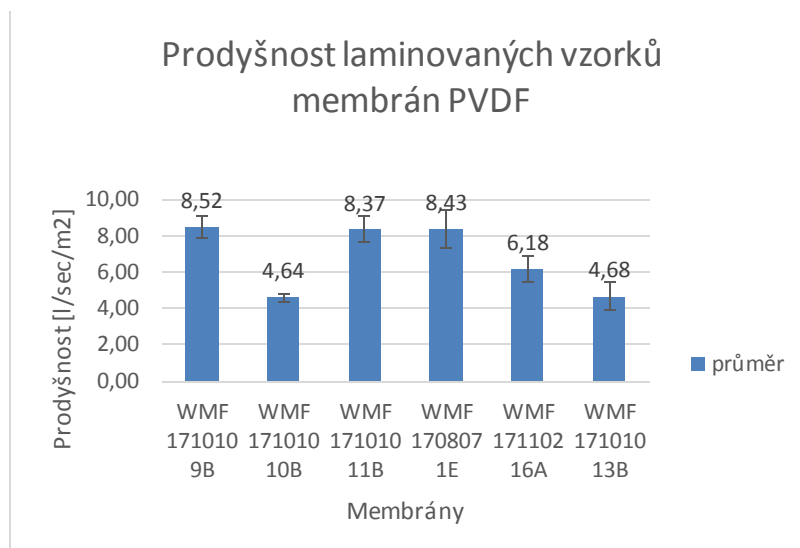
V grafu č. 9 jsou výsledné průměrné hodnoty a směrodatné odchylky prodyšnosti u lisovaných a laminovaných membrán PVDF Nanovia. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí hodnot od 10 do 12 l/sec*m² a podmínky lisování a laminace byly zvolené podle vzorku 6B.

Výsledky prodyšnosti membrán laminovaných



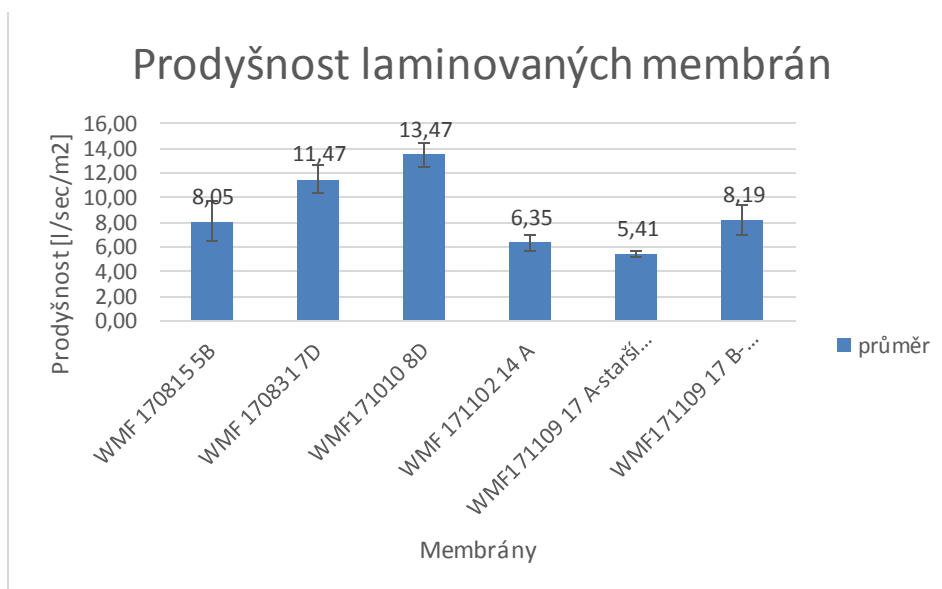
Graf 11: Prodyšnost laminovaných vzorků membrán PVDF

V grafu č. 7 jsou výsledky hodnot průměrů a směrodatné odchylky prodyšnosti u laminovaných vzorků membrán PVDF. Výsledky prodyšnosti membrán se pohybují v rozmezí hodnot od 4,71 do 8,43 l/sec*m² za lisovacích podmínek od 130 °C do 160 °C viz tabulka č. 10.



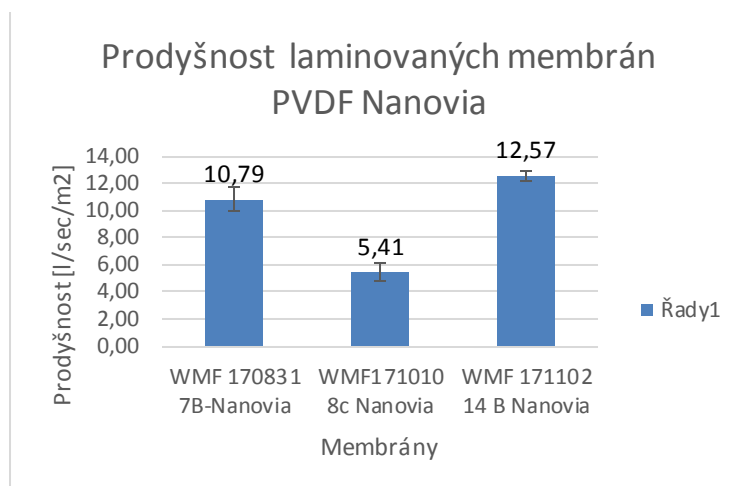
Graf 12: Výsledky prodyšnosti laminovaných membrán PVDF

V grafu č 11 jsou výsledky hodnot průměrů a směrodatné odchylky prodyšnosti u laminovaných membrán PVDF, kde byla vytvořena škála laminačních podmínek a materiálu podle membrány 1E, která je v grafu na porovnání. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 4,6 do 8,5 l/sec*m². Podobné výsledky jako membrána 1E prodyšnosti mají 9B a 11B.



Graf 13: Výsledek prodyšnosti laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 12 jsou výsledky průměrných hodnot a směrodatné odchylky prodyšnosti u laminovaných membrán, které byly laminované podle podmínek membrány 5B. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 5,4 do 13,4 l/sec*m². Podobné výsledky jako membrána 5B má i membrána 17 B. Velké rozmezí hodnot může být způsobeno chybou při výrobě.

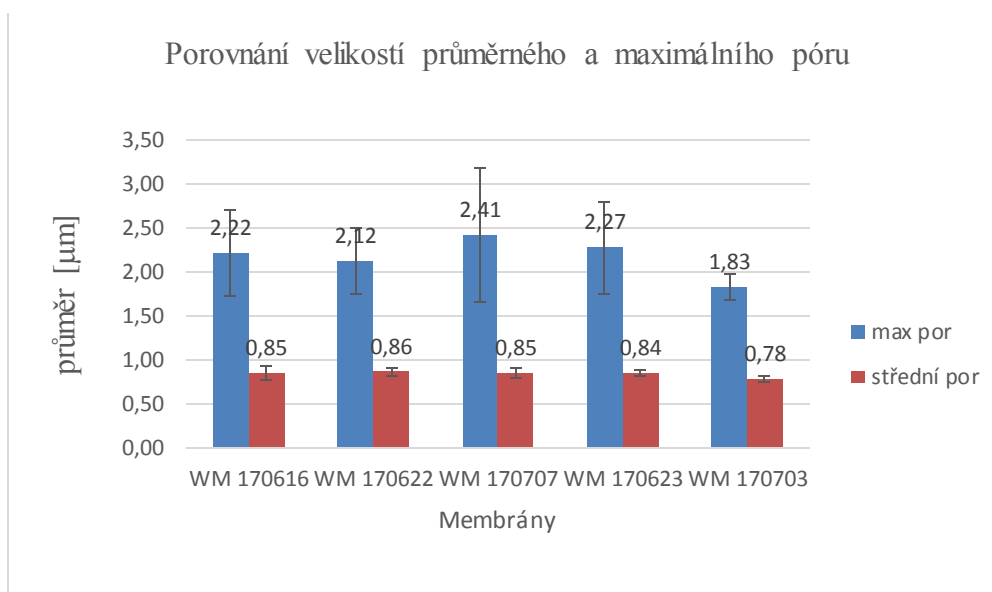


Graf 14: Výsledky laminovaných membrán PVDF Nanovia

3.9.2 Výsledky pórovitosti membrán PVDF

Výsledky pórovitosti membrán lisovaných PVDF

Prve byly změřené vzorky membrán pro lisování bez adheziva a podkladové netkané textilie.

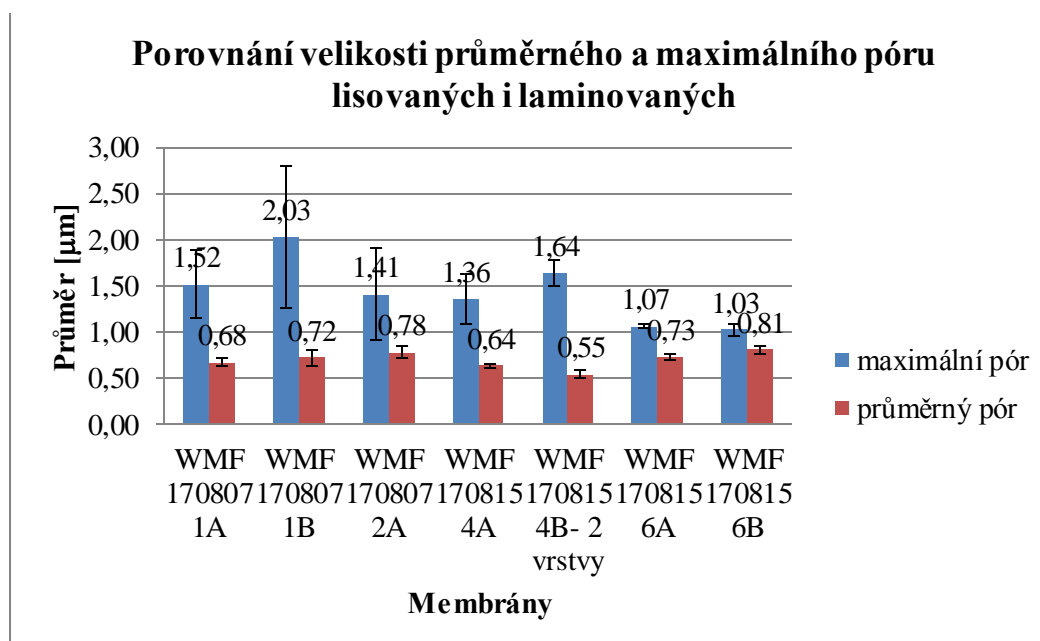


Graf 15: Výsledky maximálního a průměrného póru pro lisované membrány PVDF

V grafu č 14 vidíme výsledky průměrů hodnot a směrodatné odchytky maximálního a průměrného póru u lisovaných membrán PVDF. Výsledné hodnoty maximálního póru se pohybovaly v rozmezí od 1,8 do 2,4 μm a středního póru v rozmezí hodnot od 0,7 do 0,8 μm .

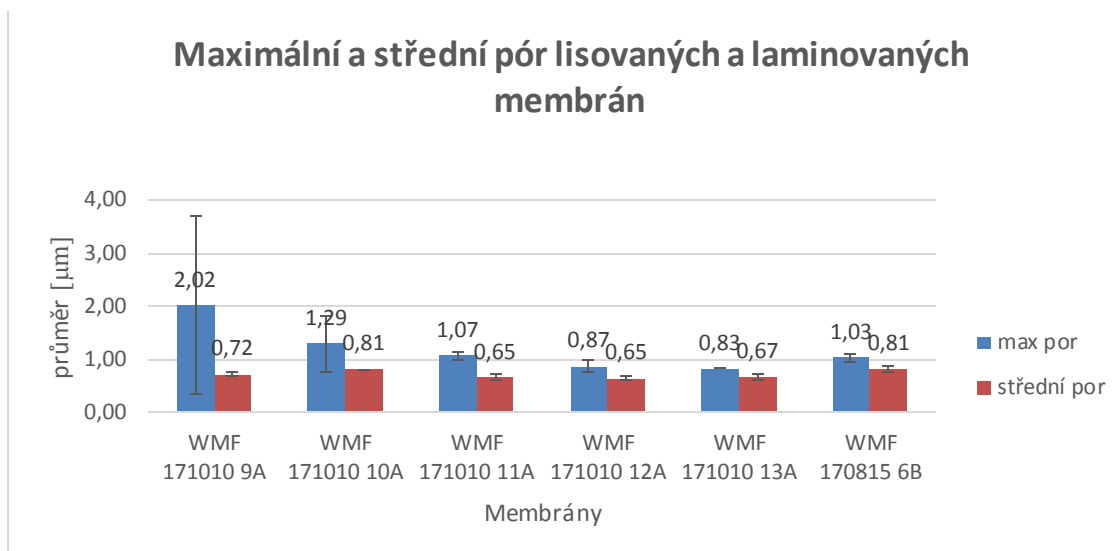
Výsledky pórovitosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF

Výsledky z póru předcházející membrány PA6 byly od 0,4 – 0,8 μm , takže výsledné póry membrán PVDF v podobném rozmezí byly vyhodnocené jako dobré.



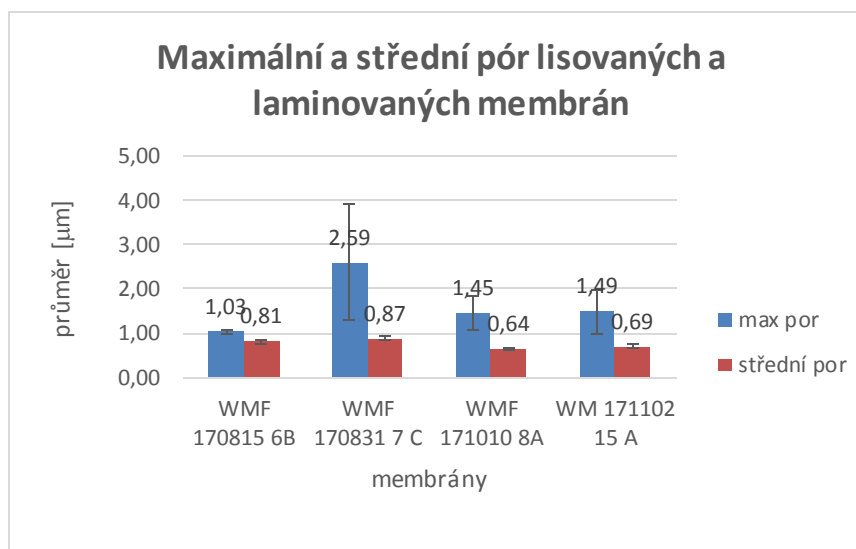
Graf 16: Výsledky maximálního a průměrného póru lisovaných a laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 15 jsou výsledky průměrných hodnot a směrodatné odchytky maximálního a průměrného póru u lisovaných a laminovaných membrán PVDF. Výsledky hodnot maximálního póru jsou v rozmezí hodnot od 1,03 do 2,03 μm a středního póru od 0,55 do 0,81 μm . Nejlepší výsledky má membrána 6B.



Graf 17: Výsledky maximálního a středního póru lisovaných a laminovaných membrán PVDF

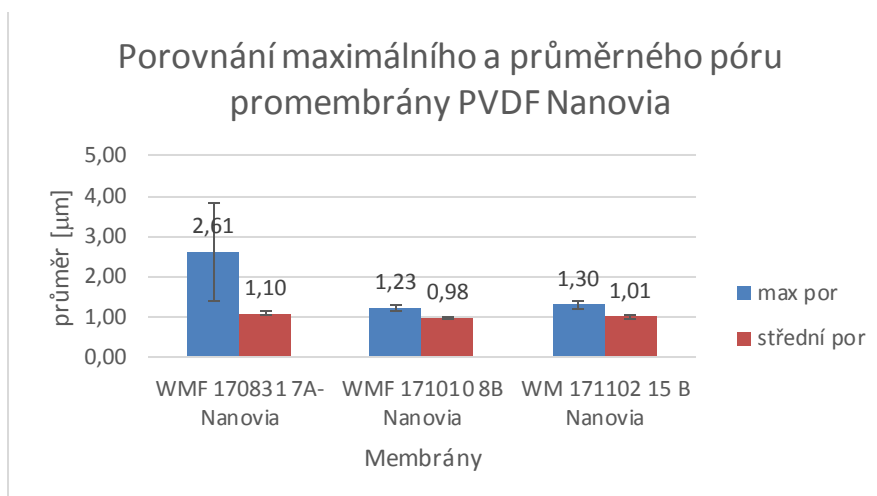
V grafu č 16 jsou výsledky průměrných hodnot a směrodatné odchylky maximálního a průměrného póru u lisovaných a laminovaných membrán PVDF. Výsledky hodnot maximálního póru jsou v rozmezí hodnot od 0,83 do 2,02 μm a středního póru od 0,65 do 0,81 μm. Dobré výsledky mají membrány 12 A, 13B a 6B.



Graf 18: výsledky maximálního a středního póru lisovaných a laminovaných membrán PVDF u opakovaných vzorků

V grafu č 17 jsou výsledky průměrných hodnot a směrodatné odchylky maximálního a průměrného póru u lisovaných a laminovaných membrán PVDF, které byly opakované.

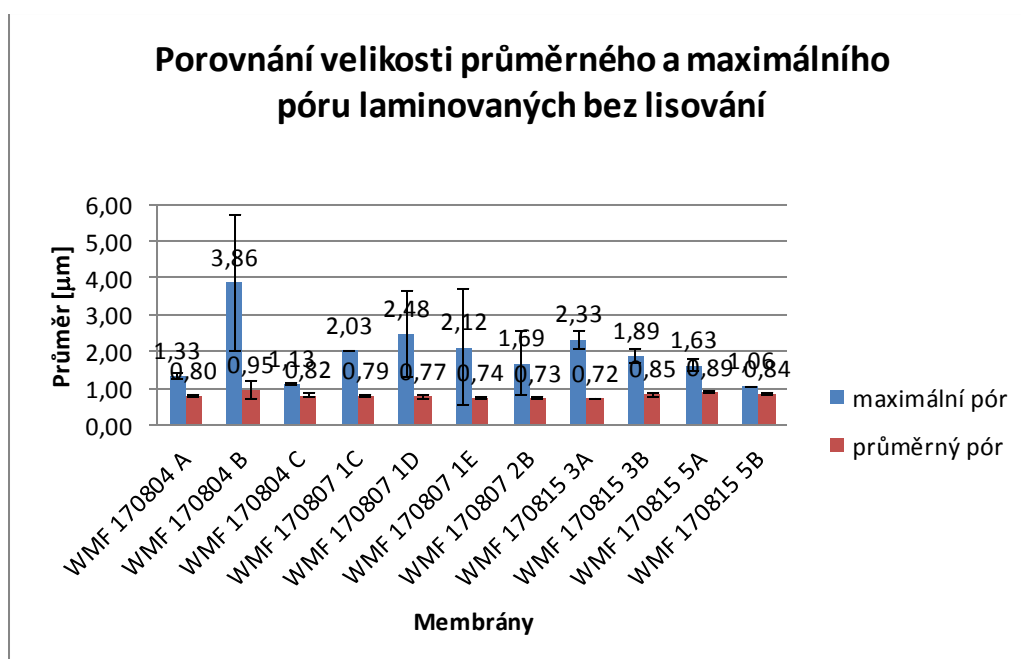
Výsledky hodnot maximálního póru jsou v rozmezí hodnot od 1,03 do 2,59 μm a středního póru od 0,64 do 0,87 μm .



Graf 19: Výsledky maximálního a středního póru lisovaných a laminovaných vzorků membrán PVDF Nanovia

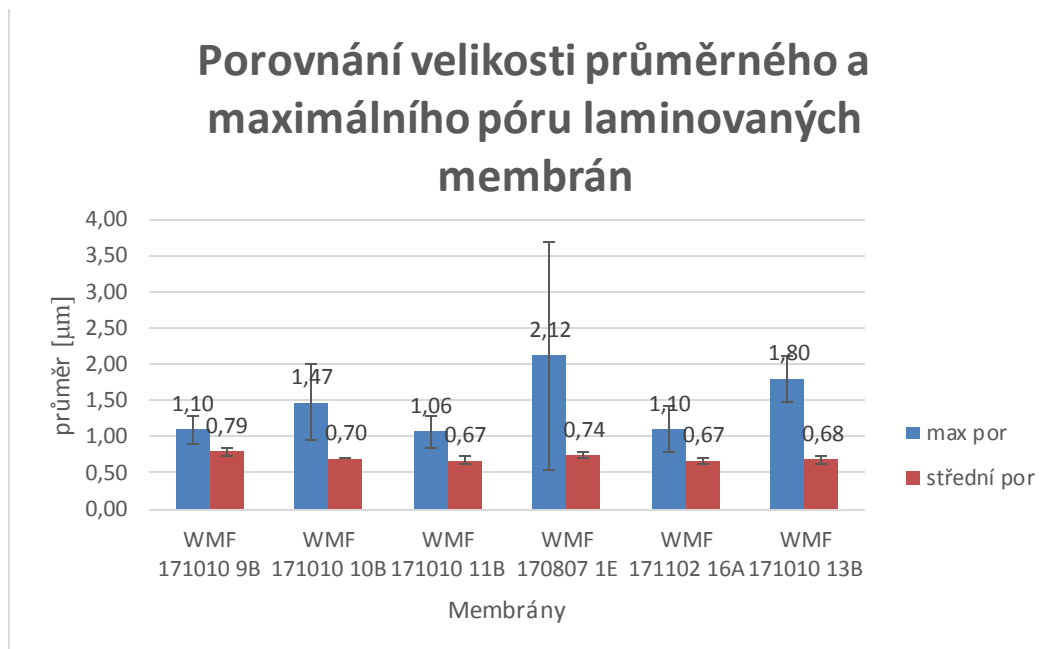
V grafu č. 18 jsou výsledky průměrů a směrodatné odchylky maximálního a průměrného póru vzorků membrán PVDF Nanovia. Výsledky maximálního a průměrného póru se pohybovaly v rozpětí hodnot od 1,23 do 2,61 μm a středního póru v rozpětí hodnot od 0,98 do 1,10 μm .

Výsledky pórovitosti laminovaných membrán PVDF



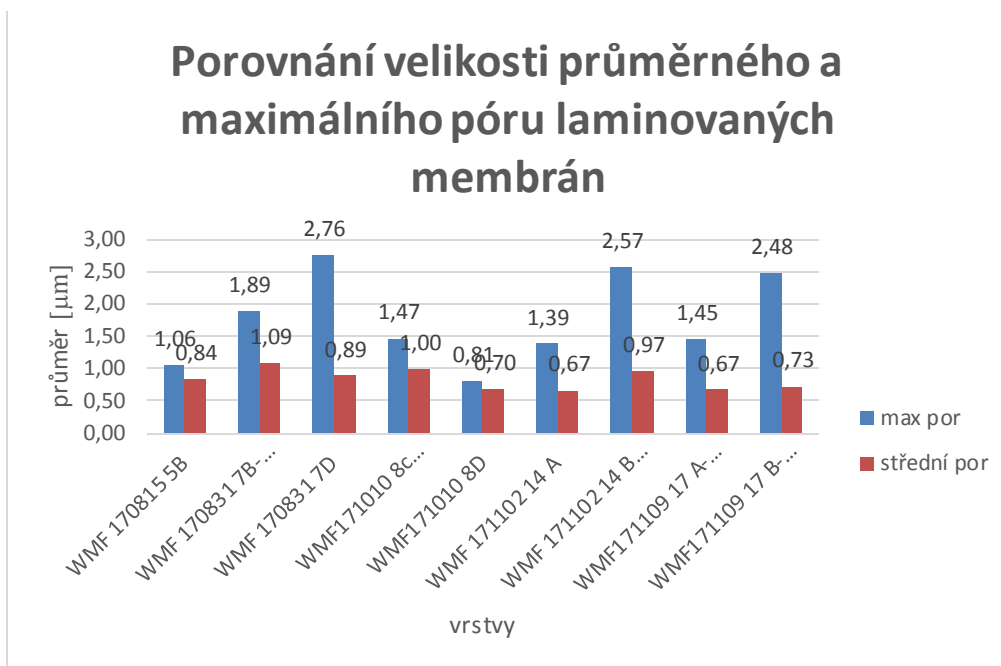
Graf 20: Výsledky maximálního a středního póru u laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 19 jsou výsledné hodnoty průměrů hodnot a směrodatné odchylky maximálního a středního póru laminovaných membrán PVDF. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí hodnot pro maximální pór od 1,06 do 3,86 μm a pro střední pór od 0,72 do 0,95 μm . Nejlepší hodnoty má membrána 5B.



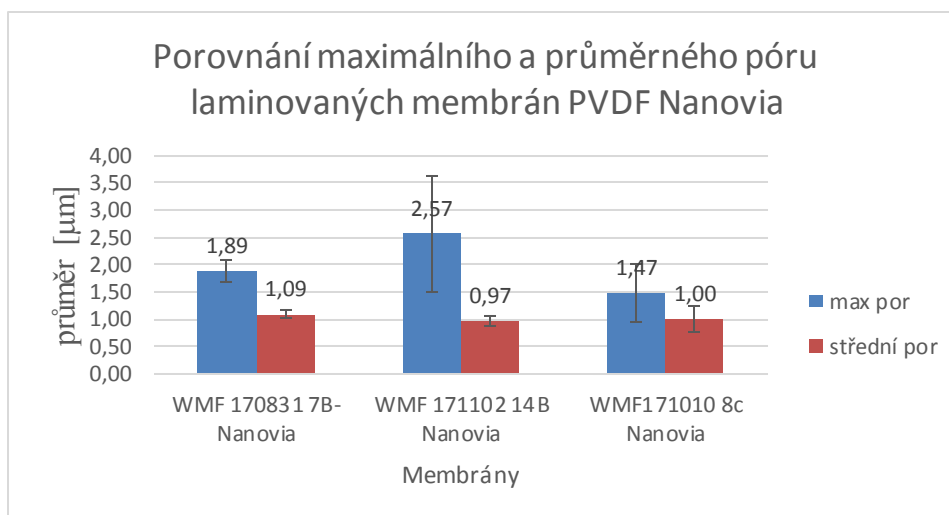
Graf 21: Výsledky maximálního a středního póru laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 20 jsou výsledky průměrných hodnot a směrodatné odchylky maximálního a průměrného póru laminovaných membrán PVDF. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí hodnot pro maximální pór od 1,06 do 2,12 μm a pro střední pór od 0,67 do 0,79 μm . nejlepší výsledek má membrána 11B.



Graf 22: Výsledky maximálního a průměrného póru u laminovaných membrán PVDF

V grafu č 21 jsou výsledky průměrných hodnot a směrodatné odchylky maximálního a průměrného póru laminovaných membrán. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí hodnot pro maximální pór od 0,81 do 2,76 µm a pro střední pór od 0,67 do 0,89 µm. Nejlepší výsledky maximálního a minimálního póru má membrána 5B, 8D.



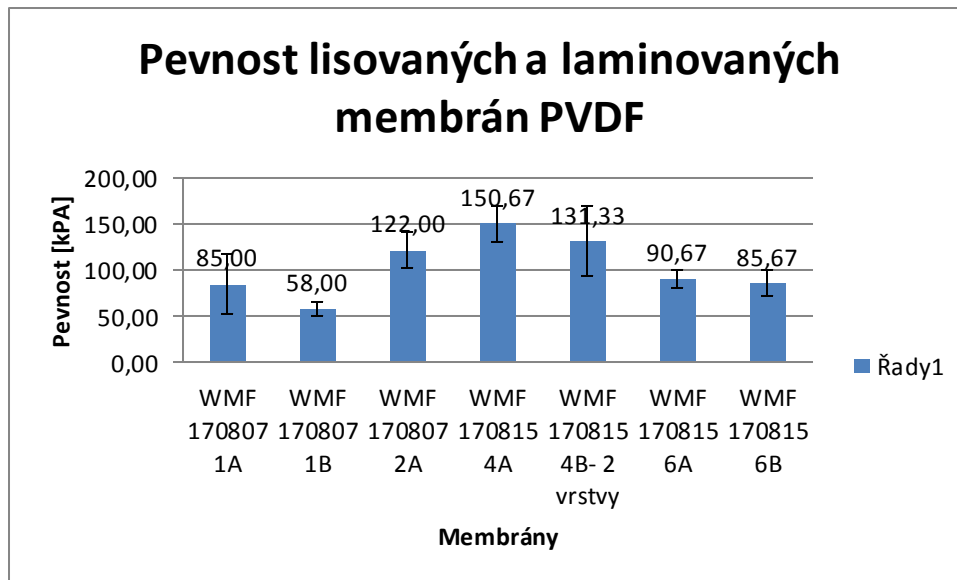
Graf 23: Porovnání maximálního a průměrného póru laminovaných membrán PVDF Nanovia

V grafu č 22 jsou výsledky průměrných hodnot a směrodatné odchylky maximálního a průměrného póru laminovaných membrán PVDF Nanovia. Výsledné hodnoty se

pohybovaly v rozmezí hodnot pro maximální pór od 1,47 do 2,57 μm a pro střední pór od 0,97 do 1,09 μm . Výsledné hodnoty jsou poměrně dost vysoké.

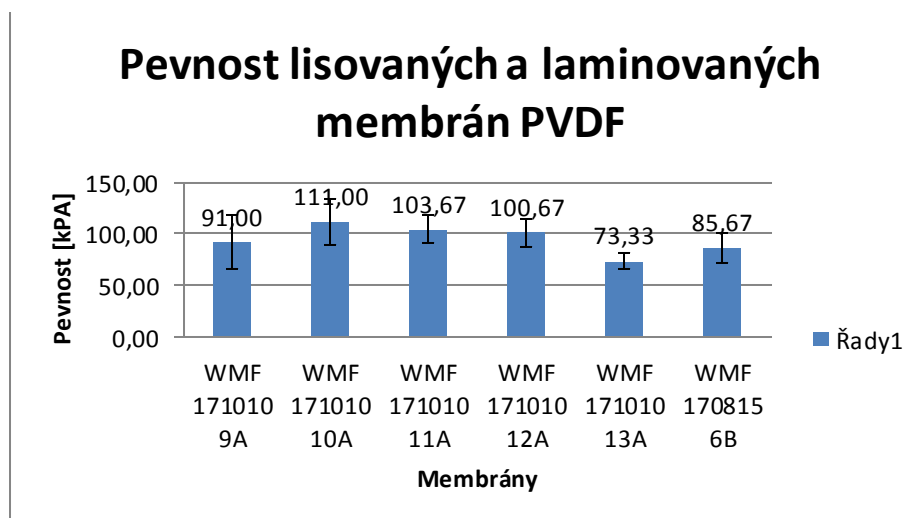
3.9.3 Výsledky pevnosti vzorků membrán PVDF Výsledky pevnosti vzorků lisovaných a laminovaných

Výsledky pevnosti membrán hodnotami nad 100 kPA byly hodnocené jako dobré.



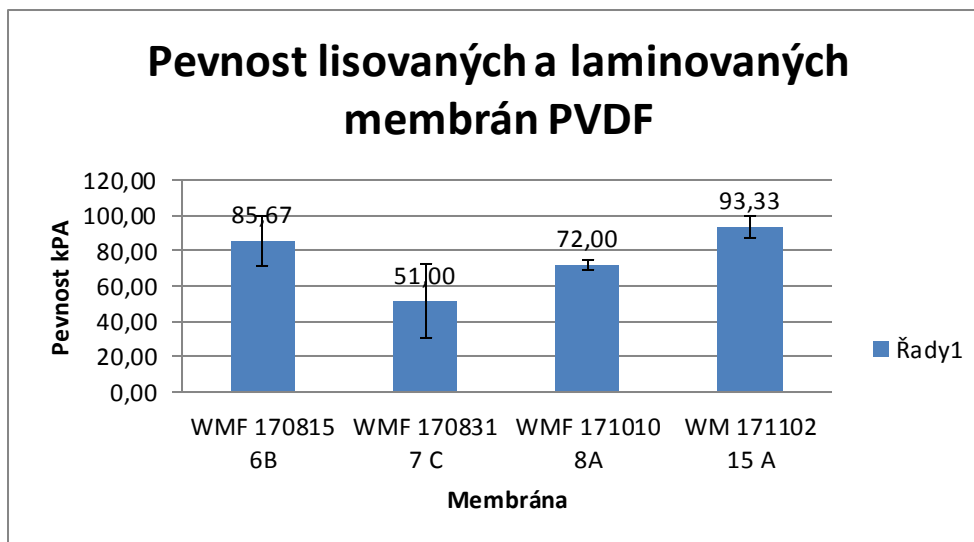
Graf 24: výsledek pevnosti lisovaných a laminovaných vzorků PVDF

V grafu č. 23 jsou vzorky průměrných hodnot a směrodatné odchytky pevnosti membrán PVDF u vzorků, které byly lisované i laminované. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí hodnot od 58 do 150 kPA. Nejlepší výslednou průměrnou hodnotou pevnosti mají vzorky 4A, 2A, 4B.



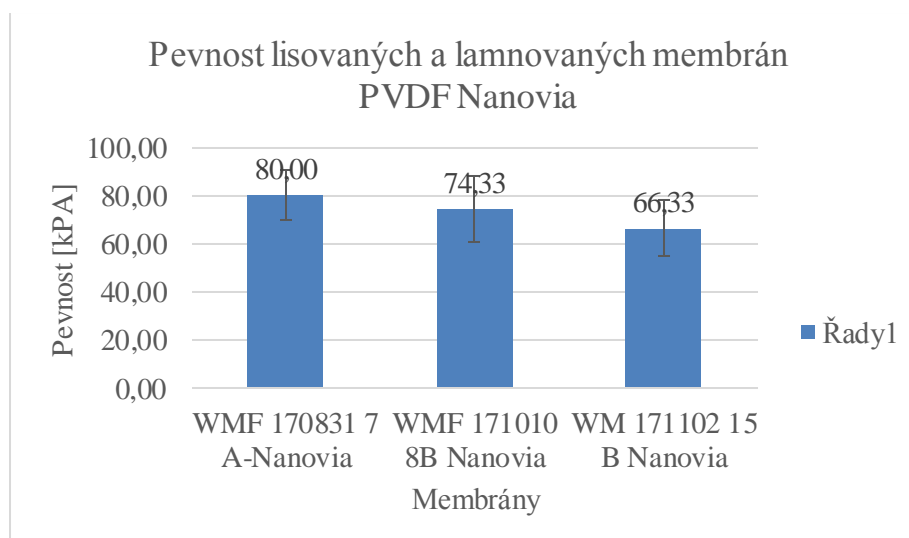
Graf 25: Výsledky pevnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 24 jsou výsledky průměrů hodnot a jejich směrodatné odchylky membrán laminovaných a lisovaných PVDF. Výsledky hodnot se pohybovaly v rozmezí od 73 do 111 kPA. Nejlepší výsledné hodnoty mají membrány 10A, ještě poměrně dobré výsledky má 11A, 12A.



Graf 26: Výsledky pevnosti laminovaných membrán PVDF, které jsou opakované

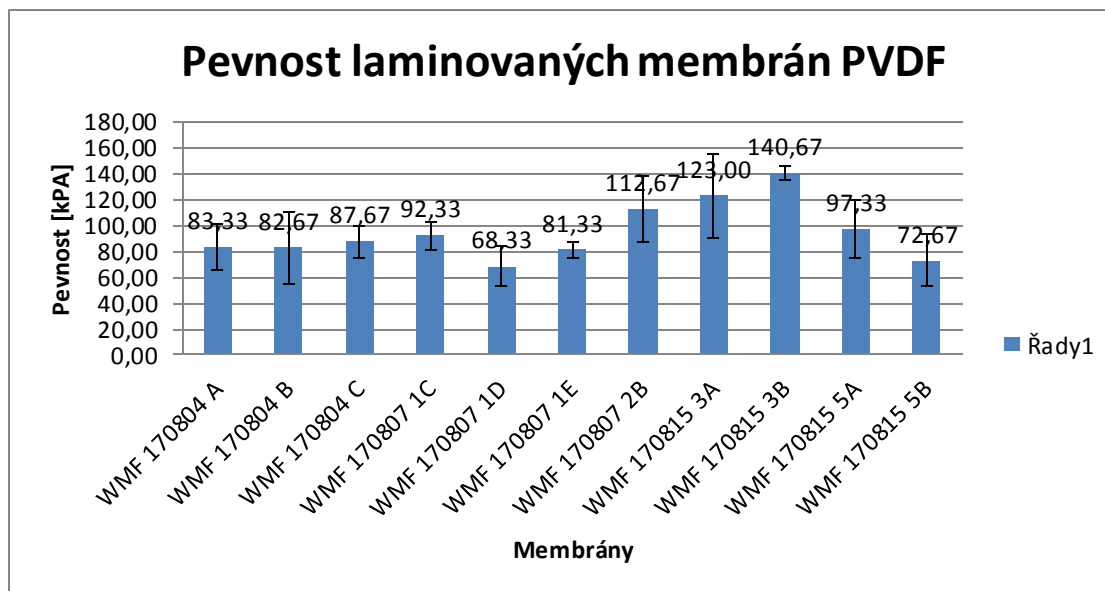
V grafu číslo 25 jsou výsledné průměry hodnot a jejich směrodatné odchylky pevnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF u kterých byly opakovány podmínky. Výsledné hodnoty byly v rozpětí od 51 do 93 kPA. Nejlepší výsledek měla PVDF membrána 15A, ale není optimální.



Graf 27: Výsledky pevnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF Nanovia

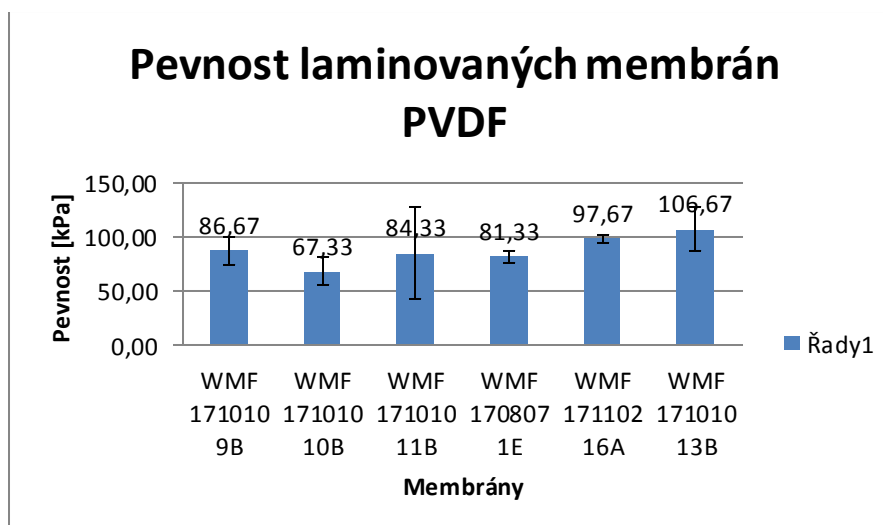
Na grafu č. 26 jsou výsledné průměrné hodnoty a jejich směrodatné odchylky pevnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF Nanovia. Výsledné hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 66 do 80 kPa. Nejlepší pevnost měla membrána PVDF 7A, ale není optimální.

Výsledné hodnoty pevnosti laminovaných membrán



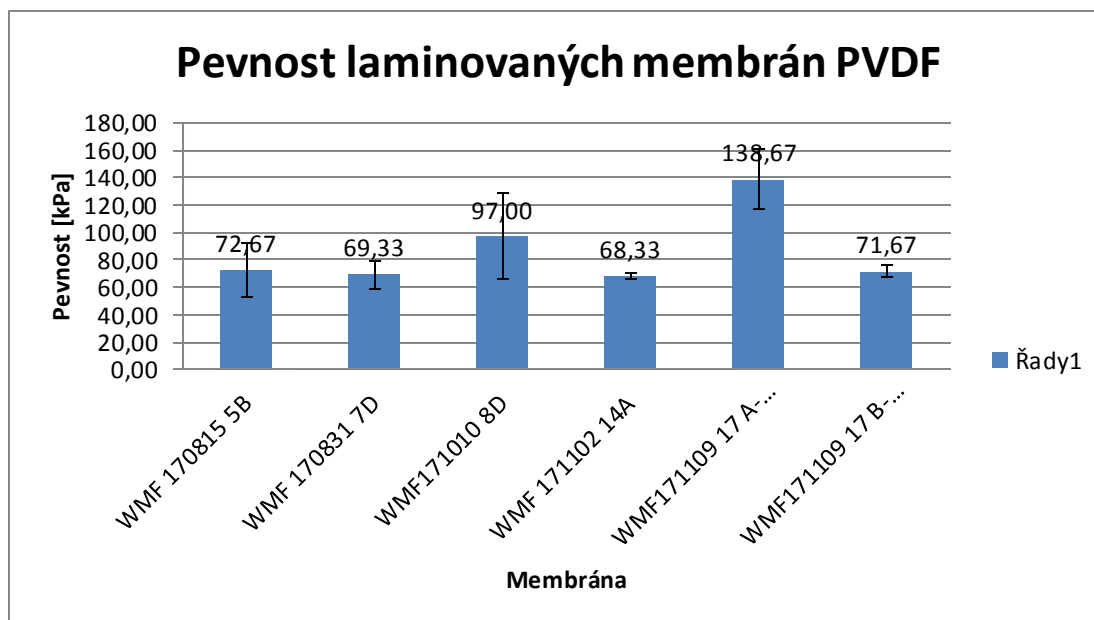
Graf 28: Výsledky pevnosti laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 27 jsou výsledné hodnoty průměrů a jejich směrodatných odchylek pevnosti laminovaných membrán PVDF. Výsledné hodnoty pevnosti membrán PVDF se pohybovaly v rozpětí hodnot od 63 do 140 kPa. Nejlepší výsledky pevnosti měli membrány 3B, 3A, 2B, které se pohybovaly nad 100 kPa.



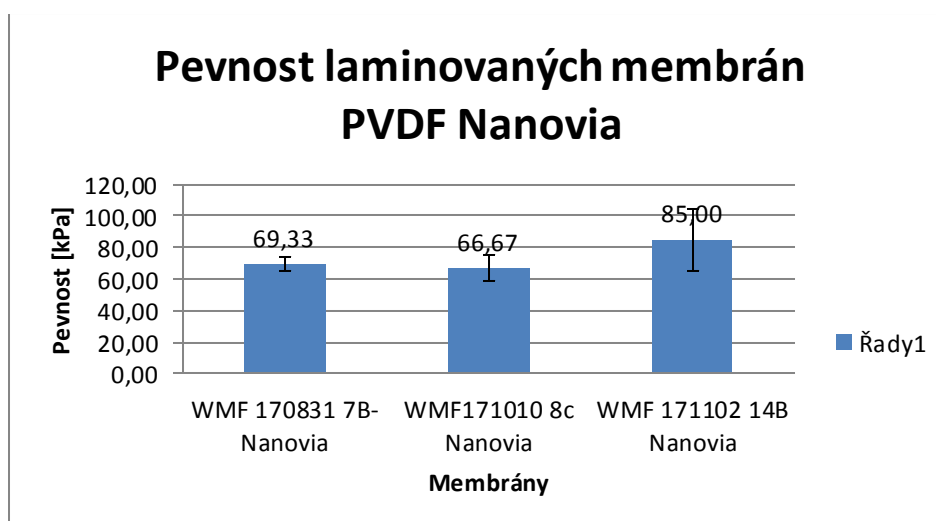
Graf 29: Výsledky pevnosti laminovaných membrán PVDF

V grafu č. 28 jsou výsledné hodnoty průměrů a jejich směrodatné odchylky pevnosti laminovaných membrán PVDF. Výsledné hodnoty pevnosti membrán PVDF se pohybovaly v rozpětí hodnot od 67 do 106 kPa. Nejlepší výsledky pevnosti měla membrána 13 B.



Graf 30: Výsledná pevnost laminovaných membrán PVDF u opakovaných vzorků

V grafu č. 29 jsou výsledné hodnoty průměrů a jejich směrodatné odchylky pevnosti laminovaných membrán PVDF z opakovaných vzorků. Výsledné hodnoty pevnosti membrán PVDF se pohybovaly v rozpětí hodnot od 68 do 138 kPa. Nejlepší výsledky pevnosti měla membrána 17 A.

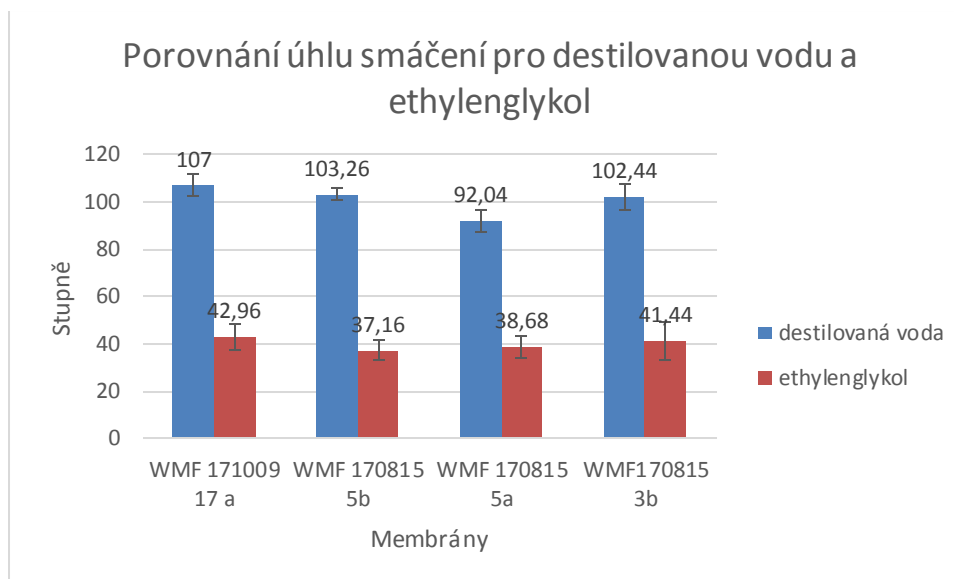


Graf 31: Výsledné hodnoty pevnosti laminovaných membrán PVDF Nanovia

V grafu č. 30 jsou výsledné hodnoty průměrů a jejich směrodatné odchylky pevnosti laminovaných membrán PVDF Nanovia. Výsledné hodnoty pevnosti membrán PVDF se pohybovaly v rozpětí hodnot od 66 do 85 kPa. Nejlepší výsledky pevnosti měla membrána 14B, ale není optimální.

3.9.4 Výsledky úhlu smáčení membrány PVDF

Byly vybrány jen některé membrány pro proměření úhlu smáčení a to na destilovanou vodu a ethylenglykol.



Graf 32: Porovnání úhlu smáčení membrán PVDF pro destilovanou vodu a ethylenglykol

V grafu č. 31 jsou výsledky úhlu smáčení membrán PVDF destilovanou vodou a ethylenglykolem. Výsledné hodnoty pro destilovanou vodu se pohybují z rozpětí od 92 ° po 107 °, tudíž PVDF membrána pro destilovanou vodu není smáčena, neboli se chová hydrofóbně. Výsledné hodnoty pro ethylenglykol se pohybují v rozmezí hodnot od 37 ° do 42 °, z čehož plyne že PVDF membrány jsou vzhledem k ethylenglykolu hydrofilní.

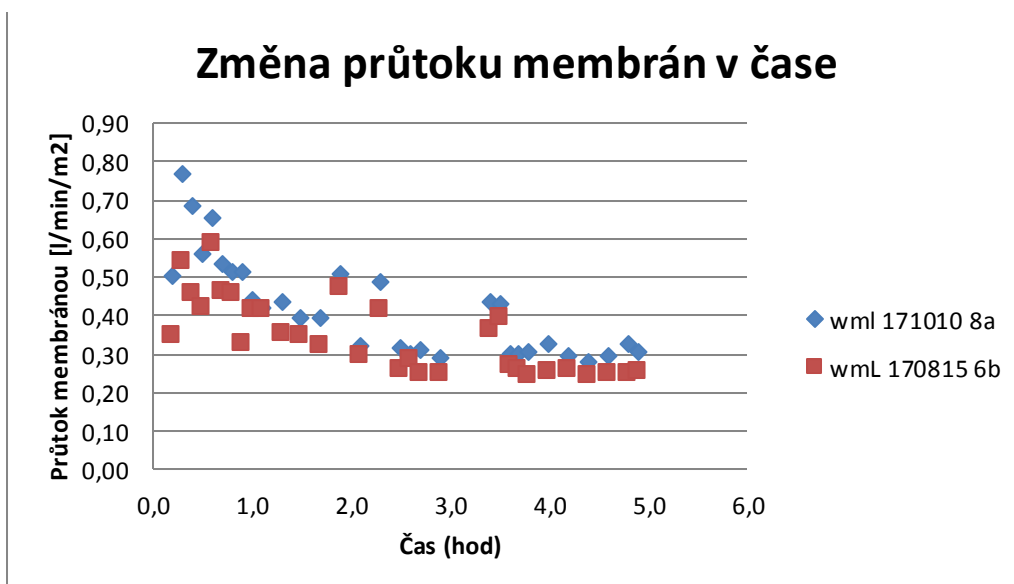
3.9.5 Výsledky simulace membránové filtrace

V simulaci membránové filtrace se měřila intenzita toku aktivovaného kalu s BMTO a zaznamenávala se změna průtoku v čase. Pro měření byly vybrány jen dvě membrány z důvodů zdlouhavého měření. Protokol z měření byl vložen do přílohy.

Tabulka 14: Intenzita toku aktivovaného kalu přes membránu PVDF

Intenzita toku Q_s (l/min*m ²)				
Vzorek	Kapalina	Tlakový spád	Stabilizovaná intenzita toku (l/min*m ²)	
			Průměr	Směr. odch.
WML 171010 8a	Aktivovaný kal BMTO + 4 kapky jaru	13,62	0,3	0,014
WML 170815 6b		13,62	0,25	0,008

V tabulce č. 14 vidíme tlakový spád kapaliny, který byl pro obě testované membrány stejný. Průměrná intenzita toku membrány PVDF 8A byla větší než membrány 8B.



Graf 33: Výsledné hodnoty změny průtoku membrán v čase

V grafu č. 32 jsou výsledné hodnoty změny průtoku membrán 8A a 6B v čase. Hodnoty postupně klesají s navyšováním času, až do ustálení. K ustálení hodnot dochází asi po 3,5 hodinách na hodnoty 0,30 l/min*m².

3.9.6 Výsledky mikrobiologie u vzorků membrán PVDF s aktivním kalem

Rozbor mikrobiologie aktivního kalu prováděla paní Řeháková. Kultivace bakterií *E. coli* a koliformních bakterií byly na Chromogenic Coliform Agar (Himedia) a kultivace *Clostridium perfringens* bakterií byly na M-CP Agar (Himedia).

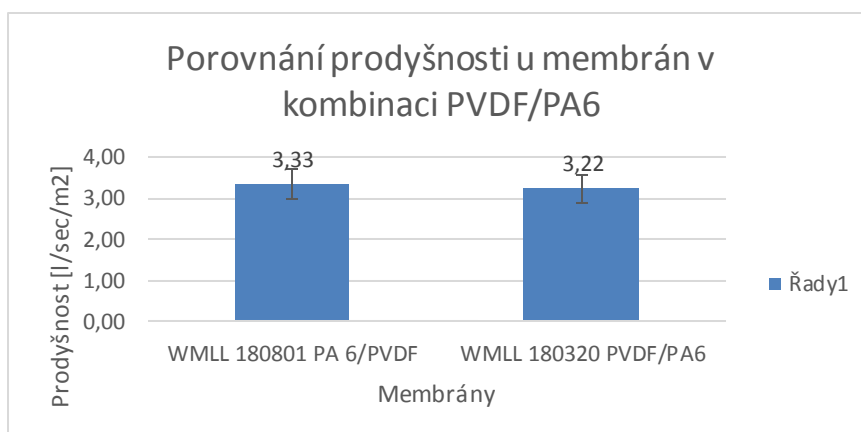
Tabulka 15: Výsledky mikrobiologie ze vzorků z aktivního kalu

Mikrobiologie			
Vzorek	E. coli (KTJ/100 ml)	Koliformní bakt. (KTJ/100 ml)	Clostridium perf. (KTJ/100 ml)
WM 0	17000	51000	8400
WM 0 PO	20000	62000	11600
A	20	72	0
B	30	54	0

V tabulce č. 15 jsou výsledky z mikrobiologie z odběru aktivního kalu. Kde WM 0 byl vzorek aktivního kalu odebrán hned po přivezení a WM 0 PO byl odebrán před ukončením filtrace. Bylo vidět, že se bakterie ještě množily v aktivním kalu. Vzorek A byl z odpadní vody v lahvičce po procesu filtrace za použití membrány 8 A, vzorek B byl z membrány 6B. Výsledkem filtrace membránami 8 A a 6B bylo, že z 20000 bakterií E. coli zbylo v lahvičce A jen 20 bakterií a v lahvičce B jen 30 bakterií. Z koliformních bakterií z 62 000 bakterií bylo v lahvičce A 72 bakterií a v lahvičce B 54 bakterií. A z Clostridium perfringens bakterií z 11 600 nebyly v lahvičkách žádné bakterie. Takže filtrace membrán pro aktivní kal byla úspěšná a membrány propouští opravdu jen minimální množství bakterií.

3.9.7 Výsledky membrán PVDF s kombinací PA6

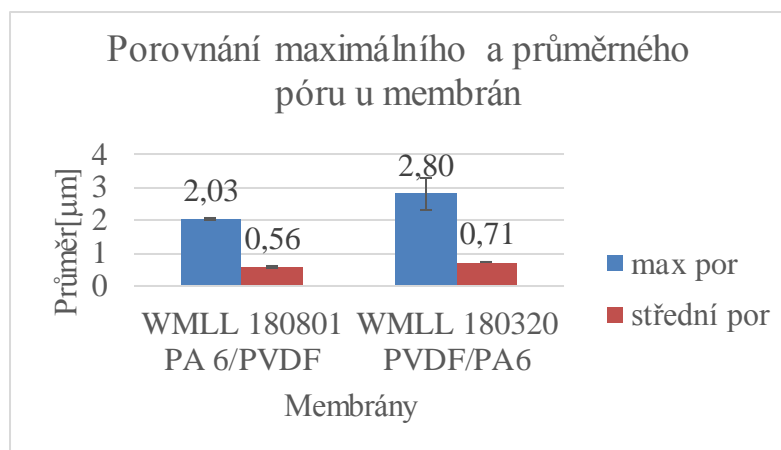
Výsledky prodyšnosti membrán PVDF s kombinací PA6



Graf 34: Výsledky prodyšnosti u vzorků PVDF s kombinací PA6

V grafu č. 33 jsou výsledky průměrů a směrodatné odchylky prodyšnosti u vzorků PA6/PVDF a PVDF/PA6. Prodyšnost u vzorků oproti PVDF je u obou vzorků velmi nízká a není optimální. Úhel smáčení byl naměřen 98,9° pro WMLL 180801 PA6/PVDF a 92,3° pro WMLL 180320 PVDF/PA6. To je hodnota jen nepatrně nižší, než pro materiály z čistého PVDF.

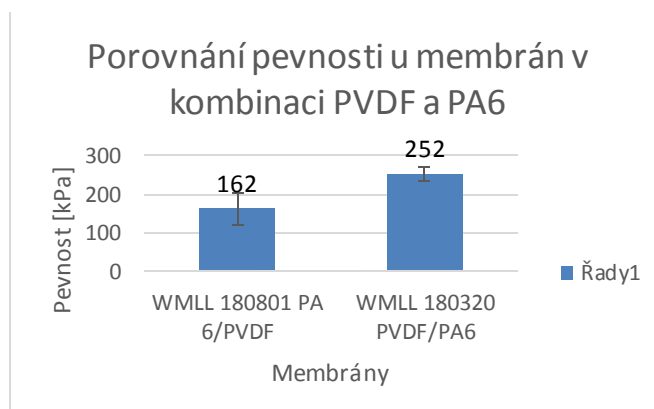
Výsledky pórovitosti membrán PVDF s kombinací PA6



Graf 35: Výsledky pórovitosti u membrán PVDF s kombinací PA6

V grafu č. 34 jsou výsledky průměrů hodnot a směrodatné odchylky maximálního a středního póru pro membrány PA6/PVDF a PVDF/PA6. Výsledky pórovitosti oproti některým PVDF membrán jsou trochy vyšší a nejsou optimální.

Vyhodnocení pevnosti membrán PVDF s kombinací PA6



Graf 36: Pevnost membrán PVDF s kombinací PA6

V grafu č. 35 jsou výsledky hodnot průměrů a směrodatné odchylky pevnosti membrán pro membrány PA6/PVDF a PVDF/PA6. Výsledné hodnoty se pohybují vysoce nad 100 kPa, takže s porovnáním s PVDF mají výbornou pevnost.

4 Diskuze

Z měření velikosti pórů nanovlákněných vrstev o různých plošných hmotnostech vyplynulo, že vhodná plošná hmotnost nanovlákněných vrstev PVDF pro filtrační pokusy je přibližně $3,3 \text{ g/m}^2$. Tato plošná hmotnost zaručuje ideální velikost pórů pro odfiltrování bakterií z aktivovaného kalu (velikost bakterií v aktivovaném kalu je v jednotkách mikrometrů).

U vzorků lisovaných membrán (jednovrstvých, dvouvrstvých a třívrstvých) z nanovlákněných vrstev od firmy Nanovia byly velikosti pórů příliš vysoké (maximální pór $2,68 \text{ }\mu\text{m}$, střední pór $1,2 \text{ }\mu\text{m}$) a zároveň značně nehomogenní, což bylo pravděpodobně způsobeno špatnou morfologií vláken a projevilo se to i vyšší prodyšností membrán ($16 - 23 \text{ l/sec}\cdot\text{m}^2$). Pozorování na SEM ukázalo značně potrhaná vlákna s množstvím defektů. Tato nekvalitní morfologie se posléze projevila i na nižší pevnosti laminovaných i lisovaných a laminovaných membrán. Vrstvení membrán sice zlepšuje homogenitu vrstev a snižuje jejich průměrný pór, nicméně zároveň dochází k poklesu prodyšnosti (a roste cena materiálu). Problémy s kvalitou nanovlákněných vrstev byly pravděpodobně způsobeny zejména kolísáním vlhkosti při jejich výrobě.

Na snímcích z elektronového mikroskopu lisovaných PVDF membrán vyrobených na TUL je vidět, že jejich morfologie je poměrně uniformní a bez výraznějších defektů. To se projevilo i menšími póry ($1,8 - 2,4 \text{ }\mu\text{m}$) a nižší prodyšností ($11,9 - 14,6 \text{ l/sec}\cdot\text{m}^2$) oproti membránám z nanovláken od Nanovie. Je zde také patrný trend, že se zvyšující se lisovací teplotou mírně klesá prodyšnost vláken, což může být způsobeno jejich tvarováním při teplotách blízkých se teplotě tání PVDF. Jako nutná se ukázala dvoufázová úprava, kdy je materiál nejprve zahříván na potřebnou teplotu a teprve poté lisován.

U laminovaných PVDF nanovlákněných membrán byly naměřené velikosti pórů velice nehomogenní a velmi závisely na procesních podmínkách a jednotlivých použitých komponentech (adhezivum, podkladová textilie). Při zvyšující se teplotě a tlaku laminace se mírně snižovala střední velikost pórů, což může být způsobeno homogenějším rozmístěním adheziva, a zároveň již zmiňovanou změnou tvaru vláken. Hodnoty maximálních pórů však velmi kolísaly. Zde mohou hrát roli různé kombinace hydrofilních a hydrofobních komponent v kombinaci s hydrofobními PVDF nanovláknem a z toho plynoucí lokální nesmáčivost nanovláken nebo podkladové textilie adhezivem.

U vzorku WMF170815 5B byla za teploty 130 °C, přítlaku 60 kN, laminovacího času 2 min, adheziva PA1203 a PP podkladové textilie dosažena velikost maximálního póru 1,06 µm 0,84 µm. Takto malé póry jsou již vhodné pro filtraci aktivovaného kalu, což dokazuje mikrobiologický rozbor přefiltrovaného aktivního kalu membránami WMF171010 8A a WMF170815 6B. Tyto membrány měly velikost maximálního póru 1,45 µm respektive 1,03 µm a z aktivního kalu dokázaly odfiltrovat 99,9 % bakterií. Pevnost laminovaného vzorku však byla o 37 kPa nižší než u membrány PA6.

Zvýšení pevnosti membrán bylo provedeno zařazením lisování před proces laminace. Při lisování dojde k částečné krystalizaci PVDF nanovláken a tím se zvýší výsledná pevnost membrány. Nejvyšší pevnost membrány byla dosažena za použití adheziv PA1203 s BICO, a to 150 kPa (o 40 kPa více než PA6). Problémem však je, že PE/PP mají teplotu tání 220/160 °C vyšší nebo stejnou než PVDF (160 °C), takže se při laminaci neroztaví a výsledná membrána tedy nedrží dostatečně silně při sobě.

Dobrá soudržnost a zároveň stále poměrně vysoká pevnost byla dosažena u vzorku WMF171010 10A, u kterého bylo použito adhezivum PA1203, jeho pevnost byla 111 kPa. Zároveň jeho hodnoty prodyšnosti (6,4 l/s*m²) jsou lepší než u vzorků 8A (5,41 l/s*m²) a 6B (6,32 l/s*m²), u kterých byly naměřeny srovnatelné hodnoty stabilizované intenzity toku membránou, 18 respektive 15 l/h*m², jako u membrány PA6 (16 l/h*m²), tudíž by se dalo předpokládat, že membrána 10A bude mít stabilizovanou intenzitu toku lepší než PA6. Její nevýhodou je však, že k dosažení této hodnoty toku, je v důsledku hydrofobicity PVDF potřeba do filtrovaného aktivního kalu přidat povrchově aktivní látku. V praxi to nemusí být nevýhoda, silně kontaminované vody mají často povrchové napětí nižší, než voda s aktivovaným kalem.

Velmi vysokou pevností (až 250 kPa), i v porovnání s komerčními membránami, se vyznačovaly membrány z kombinace nanovláken PVDF a PA6. Kvůli jejich naměřené nízké prodyšnosti 3,3 l/s*m² by však jejich použití pro filtraci bylo zatím velmi neefektivní.

5 Závěr

Hlavní cíl práce, kterým bylo zvýšení životnosti membrán pro filtraci aktivního kalu, se podařilo splnit. Podařilo se vyrobit filtrační membránu z nanovláken PVDF, která jsou chemicky mnohem stálejší než nanovlákná PA6, a zároveň bylo ověřeno, že vyrobená filtrační membrána WMF171010 10A má obdobnou mechanickou pevnost, jako membrána PA6, dostatečně malou velikost pórů, aby dokázala odfiltrovat drtivou většinu bakterií (> 99,8%) z aktivního kalu, ale zároveň dostatečnou velikost pórů, aby nezaostávala za membránou PA6 v intenzitě toku aktivního kalu skrze membránu.

Byly optimalizovány parametry přípravy membrány. Ukázalo se, že je třeba lisovat i laminovat při relativně vysoké teplotě 120-140 °C a zejména musíme zajistit odlišný režim úprav. Při lisování i laminaci je nutné zajistit přehřátí vrstev a teprve následně mechanicky působit. Zároveň i při manipulaci je nutné brát ohled na křehkost PVDF nanovláken.

Jedinou nevýhodou této membrány je, že v důsledku hydrofobicity PVDF nanovláken je potřeba přidávat do filtrovaného aktivního kalu povrchově aktivní látku. Z tohoto důvodu byla dále připravena membrána kombinací vrstev nanovláken PVDF a PA6 s cílem získat méně hydrofobní materiál, který zároveň nebude poškozován jako polyamidová nanovlákná. Membrány vykazovaly velmi vysokou pevnost až 250 kPa, ale úhel smáčení je jen nepatrně nižší, než u samotného PVDF a zatím nebyl vyřešen problém s dostatečnou hodnotou prodyšnosti, a tím i intenzity toku přes membránu. Řešení tohoto problému bude pravděpodobně předmětem dalšího výzkumu.

6 Seznam literatury

- ASIO, 2011a. Čistírny odpadních vody AS VARIOcomp N | ASIO.cz. *ASIO, spol. s r.o.* [online] [vid. 2018-11-09]. Dostupné z: <https://www.asio.cz/cz/as-variocomp-n-30-300-eo>
- ASIO, 2011b. Membránová filtrace pro úpravu pitné vody. *ASIO, spol. s r.o.* [online] [vid. 2018-11-18]. Dostupné z: <https://www.asio.cz/cz/52.membranova-filtrace-pro-upravu-pitne-vody>
- B. PILLER, O. LEVINSKÝ, 1982. *Malá encyklopedie textilních materiálů*. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury.
- BALAGANGADHARAN, K., S. DHIVYA a N. SELVAMURUGAN, 2017. Chitosan based nanofibers in bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. **104**, 11th APCCS-2016-Chemistry, Environmental, Biotechnology and Biomedical Aspects of Chitin and Chitosan, 1372–1382. ISSN 0141-8130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.12.046
- BÍLEK, Petr, 2015. *Optické metody pro studium filtračních procesů na nanovlákněných filtrech* [online]. 2015. B.m.: Technická Universita v Liberci. Dostupné z: <http://www.fm.tul.cz/document/512>
- BINDZAR, Jan a KOLEKTIV, 2009. *Základy úpravy a čištění vod*. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 978-80-7080-729-3.
- BIOCOTE, 2016. Five Facts about E. coli | BioCote Ltd. *BioCote* [online]. [vid. 2018-11-18]. Dostupné z: <https://www.biocote.com/blog/five-facts-e-coli/>
- BROWN, R. C., 1993. *Air filtration: an integrated approach to the theory and applications of fibrous filters*. 1st ed. Oxford ; New York: Pergamon Press. ISBN 978-0-08-041274-0.
- DOHÁNYOS, Michal, Nina STRNADOVÁ a Jan KOLLER, 1998. *Čištění odpadních vod*. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 978-80-7080-316-5.
- DOLEJŠ P., 1996. *Příručka pro čištění a úpravu vody*. 1996. B.m.: Přerov Kemifloc.
- ELMARCO, 2004. *Technologie zvláknování* [online] [vid. 2018-09-30]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/technologie/technologie/>
- FRINTOVÁ, Karolína, 2017. *Čištění odpadních vod* [online]. 14. prosinec 2017. B.m.: MASARIKOVA UNIVERZITA V BRNĚ PEDAGOGICKÁ FAKULTA. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/79451/pedf_m/diplomka.pdf
- GOPAL, Renuga, Satinderpal KAUR, Zuwei MA, Casey CHAN, Seeram RAMAKRISHNA a Takeshi MATSUURA, 2006. Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science* [online]. **281**(1), 581–586. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2006.04.026
- HLADÍK A KOLEKTIV, V., 1970. *Textilní vlákna*. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury.
- HRŮZA, J a UNGUR, G, 2018. *Filtr pro filtraci kapalin, zejména odpadní nebo povrchové vody [užitný vzor]* [online]. 23. leden 2018. B.m.: Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: https://isdv.upv.cz/webapp/webapp.pts.det?xprim=10378734&lan=cs&s_majs=technick%C3%A1%20univerzita&s_puvo=Hr%C5%AFza&s_naze=&s_annot=

- HRŮZA, J, UNGUR, G, BÍLEK, P, TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, BUŠEK J a BMTO, 2017. Nanovláknenné membrány pro čištění odpadních vod [online]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2018/prispevky/144.pdf>
- HRŮZA, Jakub, 2005. *Zlepšování filtračních vlastností vláknenných materiálů* [online]. 2005. B.m.: Technická Universita v Liberci. [vid. 2018-03-10]. Dostupné z: <http://files.jakub-hruza.webnode.cz/200000122-ea57fec4bc/Zlep%C5%A1ov%C3%A1n%C3%AD%20filtra%C4%8Dn%C3%ADch%20vlastnost%C3%AD%20vl%C3%A1kenn%C3%BDch%20materi%C3%A1l%C5%AF.pdf>
- HRŮZA, Jakub, 2018. *AUTOMOBILOVÉ FILTRY* [online]. 10. duben 2018. Dostupné z: <https://jakub-hruza.webnode.cz/prednasky/textilie-pro-automobilovy-prumysl-filtrace/>
- CHAN, C.-M. a Eugene De MICHELE, 1994. *Polymer surface modification and characterization*. Munich: Hanser publishers [u.a.]. SPE books. ISBN 978-3-446-15870-2.
- CHUDOBA, J., 1991. *Odpadní vody a jejich čištění*. ISBN 80-85122-09-X.
- JI, Jing, Fu LIU, N. Awanis HASHIM, M. R. Moghareh ABED a Kang LI, 2015. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation. *Reactive and Functional Polymers* [online]. **86**, 134–153. ISSN 1381-5148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.023
- JIRSÁK, Oldřich, Klára KALINOVÁ, TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI a KATEDRA NETKANÝCH TEXTILIÍ, 2003. *Netkané textilie*. Liberec: Technická univerzita. ISBN 978-80-7083-746-7.
- JUST, Tomáš, Petr FUCHS a Miroslava PÍSAŘOVÁ, 1999. *Odpadní vody v malých obcích*. 1. vyd. Praha: Vyd. Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka. Výzkum pro praxi, 40. ISBN 978-80-85900-31-6.
- KOCH, 2018. *PURON MBR and PULSION MBR Modules - Koch Membrane Systems* [online] [vid. 2018-11-21]. Dostupné z: <https://www.kochmembrane.com/en-US/Products/Hollow-Fiber-Membranes/PURON-MBR-and-PULSION-MBR-Modules>
- KUBOTA, 1996. *Membrane Solutions | Products | Kubota Global Site: US* [online] [vid. 2018-12-05]. Dostupné z: <https://www.kubota.com/us/products/solutions/>
- LIN, Tong, 2011. *Nanofibers - production, properties and functional applications* [online]. B.m.: InTech [vid. 2018-09-30]. ISBN 978-953-307-420-7. Dostupné z: <http://dro.deakin.edu.au/view/DU:30044990>
- LIU, Fu, N. Awanis HASHIM, Yutie LIU, M. R. Moghareh ABED a K. LI, 2011. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. **375**(1), 1–27. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2011.03.014
- LUKÁŠ, D, 1998. *Teorie netkaných textilií*. B.m.: Technická Univerzita v Liberci.
- MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK, 2000. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. B.m.: Praha: Sobotáles. 2., přeprac. vyd.
- NANOPHARMA, 2015. *Nanopharma - Technologie* [online] [vid. 2018-09-30]. Dostupné z: <http://www.nanopharma.cz/cs/produkty-a-technologie/technologie>

- NOVÁK, Josef a KOL., 2008. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 978-80-7080-675-3.
- NOVÁK O., 2011. *Význam a hlavní typy úprav technických textilií*. 2011. B.m.: Technická Univerzita v Liberci.
- PRESSDEE, Jonathan R. a Jan Peter Van Der HOEK, 2006. *Integration of Membrane Filtration Into Water Treatment Systems*. B.m.: American Water Works Association. ISBN 978-1-58321-442-8.
- PŘIDALJ., 1999. Separáční membrány a jejich průmyslové použití [online]. Dostupné z: http://ww.w.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_432-440.pdf
- RESINEX, 2011. *PVDF | Polymerové typy - Resinex* [online] [vid. 2018-09-19]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/polymerove-typy/pvdf.html>
- SHEMER, Hilla, Abraham SAGIV, Marina HOLENBERG a Adva ZACH MAOR, 2018. Filtration characteristics of threaded microfiber water filters. *Desalination* [online]. **431**, „Desalination, energy and the environment" in honor of Professor Raphael Semiat, 80–85. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2017.07.009
- SINGH, Rajindar, 2015. Chapter 2 - Water and Membrane Treatment. In: Rajindar SINGH, ed. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification (Second Edition)* [online]. Oxford: Butterworth-Heinemann, s. 81–178. ISBN 978-0-444-63362-0. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63362-0.00002-1
- STANĚK, Jaroslav, 2018. *Polyesterová vlákna* [online] [vid. 2018-11-07]. Dostupné z: <http://www.skolatextilu.cz/elearning/467/textilni-terminologie-zboziznalstvi/vlakna-prize-a-nite/Polyesterova-vlakna.html>
- SUTHERLAND, Ken, ed., 2008. *Filters and filtration handbook*. 5. ed. Amsterdam: Elsevier, Butterworth-Heinemann. ISBN 978-1-85617-464-0.
- ŠRÁMEK, Jaromír, 2009. *Nanotechnologie v medicíně* [online]. 2009. B.m.: Masarykova univerzita v Brně. Dostupné z: <http://www.med.muni.cz/biofyz/doc/NMgr/nanotech.pdf>
- VODIČKOVÁ, Věra, 2016. *Elektronová mikroskopie* [online]. 2016. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/157/mod_resource/content/3/MNI_2_elmi%20I.pdf

7 Seznam použitých symbolů a zkratek

BSK ₅	Biochemická spotřeba kyslíku
CSH	Chemická spotřeba kyslíku
K ₂ Cr ₂ O	Dichroman draselný
KMnO ₄	Manganistan draselný
pH	Potenciál vodíku
C _m	Hmotnostní koncentrace částic
EF	Efektivita filtru
k _p	Intenzita toku
k	Koeficient propustnosti
p	Tlakový spád
BMTO	Název firmy
NFM-2	Název membráno pro filtraci
PET	Polyetylentereftalát
PA6	Polyamid 6
PVDF	Polyvinylidenfluorid
MF ^{..}	mikrofiltrace
UF	ultrafiltrace
RO	reversní osmóza
NF	Nanofiltrace
USA	Spojené státy Americké
ČOV	čistírna odpadních vod
PES	Polyester
PP	polypropylen
SE	Sekundární elektron
AE	Augerovy elektrony
BSE	Zpětně rozptýlené elektrony
WPT15	Water Permeability Tester
LSD 115	Liquid Separation Device

8 Seznam obrázků

Obrázek 1: Česle, lapák písku, usazovací nádrž (Frintová 2017)	15
Obrázek 2: Schéma čistírny odpadní vody (ASIO 2011a)	17
Obrázek 3: <i>Escherichia coli</i> (BioCote 2016)	18
Obrázek 4: Přehled typů filtrace a částic (ASIO 2011b)	20
Obrázek 5: Schéma Plošné filtrace (Sutherland 2008)	20
Obrázek 6: Hlubková filtrace (Sutherland 2008)	21
Obrázek 7: Schéma filtračních mechanismů (Hrůza 2005)	22
Obrázek 8: Ukázka pórů a definice průtočného póru (Hrůza 2018)	23
Obrázek 9: Ukázka výpočtu velikosti póru (Hrůza 2018)	24
Obrázek 10: Schéma principu elektrického zvlákňování (Balagangadharan et al. 2017)	29
Obrázek 11: Princip zvlákňování z válce-Nanospider (Lin 2011)	30
Obrázek 12: Chemický vzorec PVDF (Resinex 2011)	30
Obrázek 13: Strukturní vzorec PA 6 (Mleziva a Šňupárek 2000)	32
Obrázek 14: Schéma SEM (Vodičková 2016)	35
Obrázek 15: Interakce vzorků s elektronikou (Vodičková 2016)	35
Obrázek 16: Na obrázku vpravo je kapka smáčející povrchu a na obrázku vlevo je nesmáčení povrchu (Novák a kol. 2008)	37
Obrázek 17: Nanovlákná PVDF ze SEM při zvětšení 15 000. [autor Klára Kučerová]	41
Obrázek 18: Na obrázku A je hydraulický lis, na B je naprašovačka SC 7620 a na C je SEM Tescan přístroj	44
Obrázek 19: Přístroj SDL Atlas	44
Obrázek 20: Přístroj Macropulos 55 pro měření velikosti pórů	46
Obrázek 21: Přístroj WTP 15 pro měření pevnosti	47
Obrázek 22: Kapka při měření kontaktního úhlu na nanovlákněném materiálu PVDF	47
Obrázek 23: Přístroj LSD 115 pro filtraci kapalin	48
Obrázek 24: Na obrázku A je náčrt, kde se vyřezala membrána, na B se membrána vložila do přístroje, na C sestavení přístroje	49
Obrázek 25: Na obrázku A jsou vidět na membráně bublinky při regeneraci, na B stékaly kapky přefiltrované vody, na C jsou lahvičky s přefiltrovanou vodou, na D jsou membrány po filtraci aktivního kalu	50
Obrázek 26: PVDF nanovlákněný materiál	51
Obrázek 27: Lisovaný vzorek PVDF membrány	52
Obrázek 28: Hotová PVDF membrána i ze spodním papírem	56
Obrázek 29: Membrána PVDF 6B zvětšena SEM, vlevo při zvětšení 4 980 a vpravo při zvětšení 1000 po lisování a laminaci	61

9 Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Tepelná stabilita PVDF ve srovnání s různými polymery (Ji et al. 2015)</i>	31
<i>Tabulka č 2: Seznam použitých nanovláken v experimentu</i>	40
<i>Tabulka 3: Popis použitého pojiva v experimentu</i>	41
<i>Tabulka 4: Podkladová netkané textilie použité v experimentu</i>	42
<i>Tabulka 5: Škála lisovacích podmínek pro membránové vzorky z PVDF Nanovie</i>	53
<i>Tabulka 6: Škála lisovacích podmínek pro dvojité membránové PVDF vzorky z Nanovie</i>	53
<i>Tabulka 7:Škála lisovacích podmínek pro trojitě PVDF membránové vzorky z Nanovie</i>	53
<i>Tabulka 8:Škála lisovacích podmínek pro jednovrstvé membrány PVDF</i>	57
<i>Tabulka 9: Škála lisovacích a laminovacích podmínek pro nanovláčenné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,3 g/m²</i>	58
<i>Tabulka 10: Škála laminovacích podmínek pro nanovláčenné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,3g/m²</i>	59
<i>Tabulka 11:Škála lisovacích a laminovacích podmínek pro nanovláčenné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,6 g/m²</i>	60
<i>Tabulka 12: Škála laminovacích podmínek pro nanovláčenné membrány z PVDF o plošné hmotnosti 3,6 g/m²</i>	60
<i>Tabulka 13: Lisovací a laminační podmínky pro PVDF membrány s kombinací PA6</i>	62
<i>Tabulka 14: Intenzita toku aktivovaného kalu přes membránu PVDF</i>	79
<i>Tabulka 15: Výsledky mikrobiologie ze vzorků z aktivního kalu</i>	80

10 Seznam Grafů

<i>Graf 1: Ukázka protnutí mokré a suché křivky na vzorku PVDF membrány</i>	45
<i>Graf 2: Porovnání velikostí průměrného a maximálního póru u nelisovaných nanovláčenných vrstev</i>	50
<i>Graf 3: Porovnání prodyšnosti membrán PVDF Nanovia za různých teplot lisování</i>	54
<i>Graf 4: Porovnání velikosti průměrného póru a maximálního u membrán PVDF s jednou vrstvou, se dvěma vrstvami a se třemi</i>	55
<i>Graf 4: Porovnání velikosti průměrného póru a maximálního u membrán PVDF s jednou vrstvou, se dvěma vrstvami a se třemi</i>	62
<i>Graf 5: Výsledky prodyšnosti membrán PVDF po lisování</i>	63
<i>Graf 6: Výsledky prodyšnosti u lisovaných a laminovaných membrán</i>	64
<i>Graf 7: Výsledky prodyšnosti membrán u lisovaných a laminovaných membrán PVDF</i>	64
<i>Graf 8: Výsledky prodyšnosti u lisovaných a laminovaných membrán PVDF, které se opakovaly</i>	65
<i>Graf 9: Výsledky prodyšnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF Nanovia</i>	66
<i>Graf 10: Prodyšnost laminovaných vzorků membrán PVDF</i>	66
<i>Graf 11: Výsledky prodyšnosti laminovaných membrán PVDF</i>	67
<i>Graf 12: Výsledek prodyšnosti laminovaných membrán PVDF</i>	67
<i>Graf 13: Výsledky laminovaných membrán PVDF Nanovia</i>	68
<i>Graf 14: Výsledky maximálního a průměrného póru pro lisované membrány PVDF</i>	68
<i>Graf 15: Výsledky maximálního a průměrného póru lisovaných a laminovaných membrán PVDF</i>	69
<i>Graf 16: Výsledky maximálního a středního póru lisovaných a laminovaných membrán PVDF</i>	70

<i>Graf 17: výsledky maximálního a středního póru lisovaných a laminovaných membrán PVDF u opakovaných vzorků.....</i>	<i>70</i>
<i>Graf 18: Výsledky maximálního a středního póru lisovaných a laminovaných vzorků membrán PVDF Nanovia.....</i>	<i>71</i>
<i>Graf 19: Výsledky maximálního a středního póru u laminovaných membrán PVDF</i>	<i>71</i>
<i>Graf 20: Výsledky maximálního a středního póru laminovaných membrán PVDF.....</i>	<i>72</i>
<i>Graf 21: Výsledky maximálního a průměrného póru u laminovaných membrán PVDF</i>	<i>73</i>
<i>Graf 22: Porovnání maximálního a průměrného póru laminovaných membrán PVDF Nanovia</i>	<i>73</i>
<i>Graf 23: výsledek pevnosti lisovaných a laminovaných vzorků PVDF.....</i>	<i>74</i>
<i>Graf 24: Výsledky pevnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF.....</i>	<i>75</i>
<i>Graf 25: Výsledky pevnosti laminovaných membrán PVDF, které jsou opakované</i>	<i>75</i>
<i>Graf 26: Výsledky pevnosti lisovaných a laminovaných membrán PVDF Nanovia.....</i>	<i>75</i>
<i>Graf 27: Výsledky pevnosti laminovaných membrán PVDF</i>	<i>76</i>
<i>Graf 28: Výsledky pevnosti laminovaných membrán PVDF</i>	<i>76</i>
<i>Graf 29: Výsledná pevnost laminovaných membrán PVDF u opakovaných vzorků</i>	<i>77</i>
<i>Graf 30: Výsledné hodnoty pevnosti laminovaných membrán PVDF Nanovia</i>	<i>77</i>
<i>Graf 31: Porovnání úhlu smáčení membrán PVDF pro destilovanou vodu a ethylenglykol</i>	<i>78</i>
<i>Graf 32: Výsledné hodnoty změny průtoku membrán v čase.....</i>	<i>79</i>
<i>Graf 33: Výsledky prodyšnosti u vzorků PVDF s kombinací PA6</i>	<i>80</i>
<i>Graf 34: Výsledky pórovitosti u membrán PVDF s kombinací PA6.....</i>	<i>81</i>
<i>Graf 35: Pevnost membrán PVDF s kombinací PA6.....</i>	<i>81</i>

11 Přílohy

Příloha A: Tabulky lisovacích a laminačních podmínek u opakovaných vzorků

Tabulka A 1: Prodyšnost jednovrstvých vzorků membrán PVDF Nanovia

vzorek	prodyšnost			
	1	2	3	průměr
WM 170424-1A	16,1	18,8	16	16,967
WM 170502-12A	17,1	18,9	16,9	17,633
WM 170424-2A	18,7	21,6	16,5	18,933
WM 170424-3A	20,1	20,7	17,9	19,567
WM 170424-4A	21,3	26,6	19	22,300
WM 170424-5A	21	28	21,1	23,367

Tabulka A 2: Prodyšnost u dvouvrstvých vzorků membrán Nanovia

vzorek	prodyšnost				směrodatná odch.
	1	2	3	průměr	
WM 170519-4	3,85	4,87	4,03	4,250	0,544
WM 170519-3	3,84	4,63	4,8	4,423	0,512
WM 170519-2	4,34	4,73	4,89	4,653	0,283
WM 170519-1	4,09	4,43	4,2	4,240	0,173
WM 170424-10A	5,11	5,35	4,04	4,833	0,697
WM 170502-11A	5,9	7,73	5,38	6,337	1,234
WM 170502-9A	5,8	7,05	6,42	6,423	0,625
WM 170502-8A	6,3	8,51	6,5	7,103	1,222
WM 170502-7A	6,65	8,52	6,89	7,353	1,017
WM 170424-6A	8,76	10,6	8,76	9,373	1,062

Tabulka A 3: Prodyšnost u třívrstvých vzorků Nanovia

vzorek PVDF-3x	prodyšnost				směrodatná odch.
	1	2	3	průměr	
WM 170511	2,43	3,35	2,02	2,600	0,681
WM 170519-1	2,26	2,12	2,89	2,423	0,410
WM 170519-2	1,81	2,44	2,35	2,200	0,341
WM 170519-3	1,4	1,98	2,05	1,810	0,357
WM 170519-4	1,62	2,36	1,73	1,903	0,399

Tabulka A 4: Velikost maximálního a středního póru z vícevrstvých membrán PVDF

vzorek	max por	směrodatná odchylka max	střední por	směrodatná odch.střed	koeficient propustnosti m/(Pa.sec)	směrodatná odch.střed
	průměr	průměr	průměr	průměr	průměr	průměr
WM 170519-4-3x	4,05	0,00	0,68	0,00	10,46	1,28
WM 170519-1-3x	3,08	0,40	0,64	0,13	9,70	2,18
WM 170511-3x	3,32	0,66	0,75	0,06	7,45	1,82
WM 170424-10A-2x	4,93	0,88	0,76	0,03	17,34	1,80
WM 170424-1A-1x	3,59	0,65	1,31	0,05	40,82	4,92
WM 170424-5A-1x	2,68	0,00	1,20	0,00	49,02	4,39

Tabulka A 5: lisovací a laminovací vzorky membrán PVDF

vzorek	podmínky lisování			podmínky laminace			materiál	
	stupně [°C]	čas [mim]	síla [kN]	stupně [°C]	čas [mim]	síla [kN]	adhezivum	podkladovka
WMF 170815 6B	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 170831 7 C	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 8A	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WM 171102 15 A	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP

Tabulka A 6: Laminovací podmínky vzorků membrán PVDF

vzorek	podmínky laminace			materiál	
	stupně [°C]	čas [mim]	Síla [kN]	adhezivum	podkladovka
WMF 170815 5B	130	2	60	1203	PP
WMF 170831 7D	130	2	60	1203	PP
WMF171010 8D	130	2	60	1203	PP
WMF 171102 14 A	130	2	60	1203	PP
WMF171109 17 A- starší nano	130	2	60	1203	PP
WMF171109 17 B- novější nano	130	2	60	1203	PP

Tabulka A 7: Tabulka lisovacích a laminačných podmínek PVDF Nanovia

vzorek	podmínky lisování			podmínky laminace			materiál	
	stupně [°C]	čas [min]	Síla [kN]	stupně [°C]	čas [min]	Síla [kN]	adhezivum	podkladovka
WMF 170831 7 A-Nanovia	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WMF 171010 8B Nanovia	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP
WM 171102 15 B Nanovia	150	1+1	20+50	130	1+2	20+50	1203	PP

Tabulka A 8: laminační podmínky PVDF Nanovia

vzorek	podmínky laminace			materiál	
	stupně [°C]	čas [min]	Síla [kN]	adhezivum	podkladovka
WMF 170831 7B-Nanovia	130	2	60	1203	PP
WMF171010 8c Nanovia	130	2	60	1203	PP
WMF 171102 14 B Nanovia	130	2	60	1203	PP

Tabulka A 9: prodyšnost Lisovaných vzorků membrán PVDF

vzorek	prodyšnost				směrodatná odch.
	1	2	3	průměr	
WM 170616	12,90	16,70	14,30	14,63	1,92
WM 170622	14,10	17,50	12,30	14,63	2,64
WM 170707	11,00	16,80	13,00	13,60	2,95
WM 170623	9,85	14,50	12,20	12,18	2,33
WM 170703	9,56	14,50	11,70	11,92	2,48