

Metodika hodnocení vlastností filtrů pro membránové čištění vody

Bakalářská práce

Studijní program:

B3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

Nanomateriály

Autor práce:

Jan Kocman

Vedoucí práce:

Ing. Jakub Hruža, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovlákných materiálů





Zadání bakalářské práce

Metodika hodnocení vlastností filtrů pro membránové čištění vody

Jméno a příjmení: **Jan Kocman**
Osobní číslo: M17000112
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Zadávací katedra: Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů
Akademický rok: 2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte základní mechanismy filtrace kapalin, metody určení strukturních parametrů filtrů a testování jejich vlastností.
2. Pro dva vybrané materiály nanovláknenných membrán experimentálně ověřte jejich strukturní parametry a filtrační vlastnosti. Zaměřte se zejména na porozitu, velikost pórů, filtrační účinnost a tlakový spád. Použijte nejméně dva způsoby určení filtračních vlastností.
3. Realizujte simulované namáhání membrán filtrací a znovu ověřte jejich strukturní parametry a filtrační vlastnosti.
4. Zpracujte výsledky a formulujte vztah mezi jednotlivými testovacími metodami.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
30 – 40 stran
tištěná/elektronická
Čeština



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 práce:

Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.
Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání práce:

19. října 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

17. května 2021

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

Ing. Jiří Chvojka, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

17. května 2021

Jan Kocman

Metodika hodnocení vlastností filtrů pro membránové čištění vody

Abstrakt

Práce se v teoretické části zabývá základními mechanismy filtrace kapalin, metodami určení strukturních parametrů nanovlákných membrán a testováním jejich filtračních vlastností. V praktické části byly určeny filtrační vlastnosti pro dvě rozdílné membrány z PA6 a z kombinace PVDF/PA6. Měření bylo zaměřeno na velikost pórů, filtrační účinnost a tlakový spád. Určení těchto vlastností bylo provedeno vždy pomocí dvou odlišných metod. Zrealizovalo se simulované namáhání membrán a následné znovuověření jejich filtračních vlastností. Cílem práce bylo porovnat jednotlivé metody testování a změny filtračních vlastností v průběhu namáhání membrán. Z naměřených dat vyplynulo, že zvolené metody měření mohou mít odlišné výsledky filtračních vlastností a záleží tak na jejich přesných parametrech měření.

Klíčová slova: membránová filtrace, filtrační vlastnosti, velikost pórů, efektivita, tlakový spád

Methods for analysis the properties of filters for water membrane cleaning

Abstract

The thesis in theoretical part is about basic mechanisms of liquid filtration, methods for determining the structural parameters of nanofiber membranes and testing their filtration properties. In the practical part were determining filtration properties for two different membranes, from PA6 and a combination of PVDF / PA6. The measurement was focusing on pore size, filtration efficiency and pressure drop. These properties were always determining by two different methods. The membranes were testing by filtration simulation and then their filtration properties checked again. The result of this thesis was doing comparison individual testing methods with others and filtration properties during the test with filtration properties before the test. From this data was finding that this measurement methods can have different results of filtration properties and so very much depend on their measurement parameters.

Keywords: membrane filtration, filtration properties, pore size, efficiency, pressure drop

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval všem, kteří se jakýmkoliv způsobem podíleli na vzniku této práce. Především bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce Ing. Jakubu Hružovi, Ph.D., za skvělé vedení mé práce, cenné rady a naprosto bezproblémové vycházení po celou dobu studia. Dále bych chtěl poděkovat svým spolužákům, kamarádům a spolubydlícím na kolejích za poskytování vzájemné podpory po dobu celého studia.

V neposlední řadě patří poděkování celé mé rodině za poskytnutí dokonalého zázemí a neustálé psychické podpory během všemožných strastí, které mě během studia potkaly.

Obsah

Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	10
Seznam zkratk	10
1 Úvod	11
2 Teoretická část	12
2.1 Základní mechanismy filtrace kapalin	12
2.1.1 Základní procesy a postupy pro úpravu vod	12
2.1.2 Mechanismus filtrace	13
2.1.3 Membránová filtrace	14
2.2 Filtrace kapaliny přes nanovláknenné membrány	15
2.2.1 Výroba nanovláknenných membrán	16
2.2.2 Mechanismus filtrace přes nanovláknennou membránu	17
2.3 Metody určení strukturních parametrů nanovláknenných membrán	18
2.3.1 Strukturní parametry filtrační membrány	19
2.3.2 Určení strukturních parametrů nanovláknenné membrány	19
2.4 Testování filtračních vlastností nanovláknenných membrán	22
2.4.1 Účinnost filtrace	22
2.4.2 Intenzita toku	23
2.4.3 Tlakový spád	23
2.4.4 Koeficient propustnosti	24
2.4.5 Velikost póru	24
2.4.6 Porozita	27
2.4.7 Životnost membrány	27
3 Experimentální část	28
3.1 Postup měření velikosti póru	29
3.2 Postup testování filtrační účinnosti	30
3.3 Postup měření tlakového spádu	31
3.4 Postup měření velikosti póru použitých membrán	32
4 Výsledky a diskuze	33
4.1 Výsledky měření velikosti póru	33
4.2 Výsledky testování filtrační účinnosti	35
4.3 Výsledky měření tlakového spádu	37
4.4 Výsledky měření velikosti póru použitých membrán	39

5 Závěr	41
Seznam použité literatury	42
Přílohy	45

Seznam obrázků

2.1	Mechanismus filtrace kapalin	13
2.2	Rozdělení membránové filtrace podle velikosti odseparovaných částic	14
2.3	Princip elektrostatického zvlákňování	16
2.4	Princip výroby nanovláken přístrojem nanospider	17
2.5	Mechanismy záchytu částice na vlákne během hloubkové filtrace kapalin	18
2.6	Kapka na rovinném povrchu pevné látky	20
2.7	Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu	21
2.8	Princip testování na přístroji LSD	23
2.9	Druhy pórů ve filtračních textiliích	24
2.10	Způsob aproximace pórů do kruhového průmětu	24
2.11	Princip určení velikosti pórů pomocí bublinkové metody	25
2.12	Graf průběhu měření mokré cesty a suché cesty	26
3.1	Porometr 3G micro od firmy Quantachrome instruments	29
3.2	Schéma testovací filtrační aparatury	30
3.3	Ukázka způsobu přípravy vzorku na měření velikostí pórů	32
4.1	Graf výsledných hodnot velikostí pórů	34
4.2	Graf výsledných hodnot Intenzity toku v závislosti na množství proteklé kapaliny	35
4.3	Graf výsledných hodnot efektivity filtrace v závislosti na čase měření	36
4.4	Graf závislosti intenzity toku na tlakovém spádu	38
4.5	Ilustrační grafy průběhu měření velikostí pórů na porometru	39
4.6	Graf výsledných hodnot velikostí pórů použitých membrán	40

Seznam tabulek

3.1	Výrobní parametry membrán	28
3.2	Naměřené hodnoty povrchového napětí	28
4.1	Výsledné hodnoty velikostí pórů určené z jednotlivých měření	34
4.2	Výsledné hodnoty intenzity toku určené v průběhu testování filtrační účinnosti .	35
4.3	Výsledné hodnoty efektivity filtrace určené v průběhu testování	36
4.4	Výsledné hodnoty koeficientu propustnosti určené měřením tlakového spádu .	37
4.5	Výsledky měření velikosti póru použitých membrán	39
7.1	Naměřené hodnoty velikostí pórů u jednotlivých vzorků nových membrán . .	45
7.2	Naměřené hodnoty intenzity toku u jednotlivých testovaných vzorků	46
7.3	Naměřené hodnoty efektivity filtrace u jednotlivých testovaných vzorků . .	47
7.4	Určené hodnoty koeficientů propustnosti u jednotlivých měření vzorků . . .	48
7.5	Naměřené hodnoty velikostí pórů u jednotlivých vzorků použitých membrán .	49

Seznam zkratk

<i>D</i>	průměr kruhu
<i>Ef</i>	efektivita filtrace
<i>G</i>	koncentrace znečišťujících částic
<i>γ</i>	povrchové napětí
H_3O^+	hydroxoniový kationt
IPA	isopropylalkohol
<i>k</i>	koeficient propustnosti
<i>k_p</i>	intenzita toku
LSD	laboratorní simulační zařízení pro filtraci kapalin
NTU	jednotka míry zákalu
θ	velikost kontaktního úhlu smáčení
<i>p</i>	tlak
PA6	polyamid 6
PVDF	polyvinylidenfluorid
<i>Q</i>	průtok
<i>S</i>	plocha
SEM	rastrující elektronový mikroskop
<i>t</i>	čas
<i>V</i>	objem
WTP15	přístroj k měření pevnosti membrán

1 Úvod

Voda společně se zemskou atmosférou jsou základními pilíři pro existenci života na zemi. Proto je třeba o kvalitu těchto pilířů důsledně dbát, a to zejména v posledních letech, kdy už nám samotná země začíná naznačovat, že přestává udržování kvality těchto pilířů sama zvládat. Spotřeba vody s rostoucí populací a rozvojem průmyslu neustále roste. I když nám nikam nemizí a vrací se zpět díky koloběhu vody, její odpovídající kvalita už nemusí být taková jako dříve. S rozvojem civilizace roste samozřejmě i množství znečištění různého druhu, které se pak dostává i do vodních zdrojů. Ty musí splňovat určité parametry odpovídající kvality, kterou nám zajišťují čističky odpadních vod či úpravný pitných vod. Ty se skládají z několika čistících procesů, které potřebnou kvalitu obstarají.

S rozvojem výroby polymerů, zemědělských hnojiv či farmaceutických produktů však ve vodě vznikají nové formy znečištění, které už nemusí většina čističek odpadních vod zachytit. Jedním z nich jsou mikroplasty, které se vyrábějí úmyslně jako složka různých kosmetických či hygienických produktů nebo které vznikají z degradace makroplastů důsledkem UV záření či chemického a mechanického obrušování. Jejich velikost se pohybuje i kolem jednotek mikrometrů a k jejich zachycení je potřeba využít metody membránové filtrace, mezi které se řadí i filtrace přes nanovláknennou vrstvu. Ta má podle všeho zatím velký potenciál v odstraňování různých forem těchto znečištění, a tak je potřeba neustále pokračovat s výzkumem těchto membrán, a to ať už jejím rozsáhlejším poznáním či zdokonalováním. (Masná 2020)

Předmětem rešeršní části této práce bylo prostudovat základní mechanismy filtrace kapalin a metody určení strukturních parametrů filtrů a testování jejich vlastností. Cílem experimentální části bylo provést charakteristiku strukturních parametrů a filtračních vlastností dvou nanovláknenných membrán z rozdílného materiálů za použití dvou odlišných způsobů. Jako Materiály membrán byly zvoleny polyamid 6 a kombinace polyamidu 6 s polyvinylidenfluoridem. Určování této charakteristiky bylo provedeno pomocí porometru a jednoduché filtrační aparatury. Následně bylo provedeno simulované zatížení membrán a znovuověření filtračních vlastností a strukturních parametrů. Výsledné hodnoty získané z jednotlivých metod byly na závěr porovnány mezi sebou.

2 Teoretická část

2.1 Základní mechanismy filtrace kapalin

2.1.1 Základní procesy a postupy pro úpravu vody

Voda je nedílnou součástí našeho života. Setkáváme se s ní den co den na různých místech během každodenních činností. Mnoho přírodních a technických procesů se bez její odpovídající kvality v dnešní době neobejde. Získáváme ji z vhodných zdrojů, zejména jako vodu podzemní a vodu povrchovou. Voda je následně pomocí vodárenské soustavy dopravena na místo spotřebitele. Než se ale ke svému spotřebiteli dostane, je potřeba, aby prošla několika technologickými procesy její úpravy. Tyto procesy se však liší podle toho, jakou vodu upravujeme a k čemu ji následně chceme využít. (Bindzar et al. 2010)

Pitná voda se získává z vhodných zdrojů, ty mohou být ale znečištěné různými organickými a anorganickými látkami, které se vyskytují v půdě zdroje nebo které se do vody dostaly ze zemědělských činností či z průmyslových nebo veřejných odpadních vod. Proces úpravy těchto vod na vodu pitnou není jednoznačný pro všechny zdroje, závisí na konkrétních hygienických parametrech vodního zdroje, podle toho je pak na místě navržena konkrétní úpravna pitné vody s konkrétními mechanismy čištění.

Nejčastěji užívané procesy jsou usazování v usazovacích nádržích, čiření pomocí koagulačních činidel, filtrace, hygienické zabezpečení pomocí dezinfekce chlorem nebo oxidace, odkyselování a další způsoby čištění na chemickém a biologickém principu. (Bindzar et al. 2010)

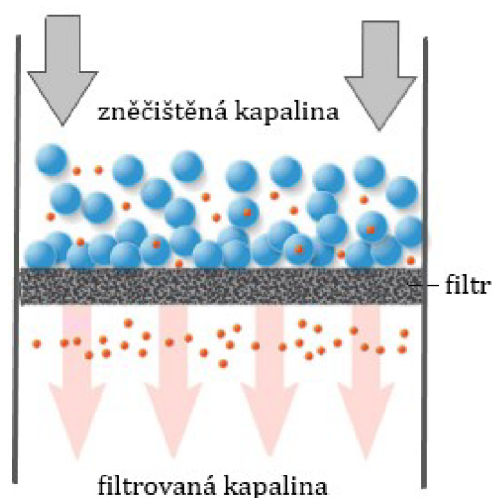
Odpadní voda pochází z domácností, ze sociálních zařízení i z průmyslové výroby. Tyto druhy vod se následně upravují v čistírnách odpadních vod, které se od sebe mohou technologicky lišit podle charakteristiky odpadní vody na daném místě.

Znečišťující látky můžeme rozdělit podle jejich charakteristických vlastností na látky rozpuštěné/nerozpuštěné, organické/anorganické, usaditelné/neusaditelné, biologicky rozložitelné/nerozložitelné a další. Každá charakteristická látka se odstraňuje určitým procesem čištění. K nejúčinnějšímu čištění je tedy nutné zařadit více různých procesů za sebou, ty společně tvoří technologickou linku čištění. Těchto konkrétních procesů je celá řada, můžeme si je rozdělit podle principu: mechanické (cezení, usazování, flotace, filtrace), fyzikálně chemické (čiření, neutralizace, oxidace, adsorpce, extrakce, procesy založené na výměně iontů), biologické (aerobní/anaerobní).

Podle pestrého charakteru znečišťujících látek můžeme usoudit, že sestavit technologickou linku, která by odstranila všechny formy znečištění, by bylo velice obtížné (byť ne nemožné) a také velice neekonomické. Proto by se při realizaci mělo dbát na co největší účinnost, ekonomickou přijatelnost a nízkou energetickou náročnost. (Dohányos et al. 2007)

2.1.2 Mechanismus filtrace

Filtrace je proces, při kterém kapalina protéká přes porézní překážku (filtr), na které jsou zachycovány pevné částice. Proces filtrace, jak je uvedeno výše, se vyskytuje ve všech způsobech úpravy vody a má velký vliv na její celkovou kvalitu čistoty. Tento proces následuje hned za procesem sedimentace, čiření a míchání (pokud jsou přítomny v zařízení). Filtrace se používá k odstranění různých nerozpuštěných látek, které se vyskytují v roztoku. Tyto látky neboli částice lze právě filtrace zachytit. Na filtrech se také zachycují zbylé vločky po koagulaci. Při čištění odpadních vod se používá filtrace ve dvou technologických variantách: filtrace vrstvou zrnitého materiálu a filtrace přes filtrační překážku. (Wakeman a Tarleton 1999)



Obrázek 2.1: Mechanismus filtrace kapalin

Filtrace vrstvou zrnitého materiálu

Tento typ filtrace je vhodný pro méně koncentrované suspenze, tedy pro ty, kde se počítá s nízkou koncentrací pevných nerozpustných částic v roztoku – například v úpravnách pitné vody, při konečném čistícím procesu odpadních vod nebo v bazénových filtracích. Voda zde proudí skrz vrstvu zrnitého materiálu (filtru), uvnitř které se teprve zachycují pevné částice a dál za filtrem protéká filtrát (přefiltrovaná kapalina). Po vyčerpání kapacity filtrační náplně (změna tlaku ve filtrační nádrži) je třeba filtrační směs propláchnout směsí vody a vzduchu, která je do filtrační nádrže vždy vháněna opačným směrem, než probíhá samotný proces filtrace. Jako zrnitý materiál se nejčastěji používá křemičitý písek v několika vrstvách podle velikosti zrn. Kapalina protéká směrem od větších zrn k menším. Lze použít i materiálů odlišný typ vrstev nebo mezi ně proložit vrstvu, která bude plnit mechanismus adsorpce – například s granulovaným aktivním uhlím.

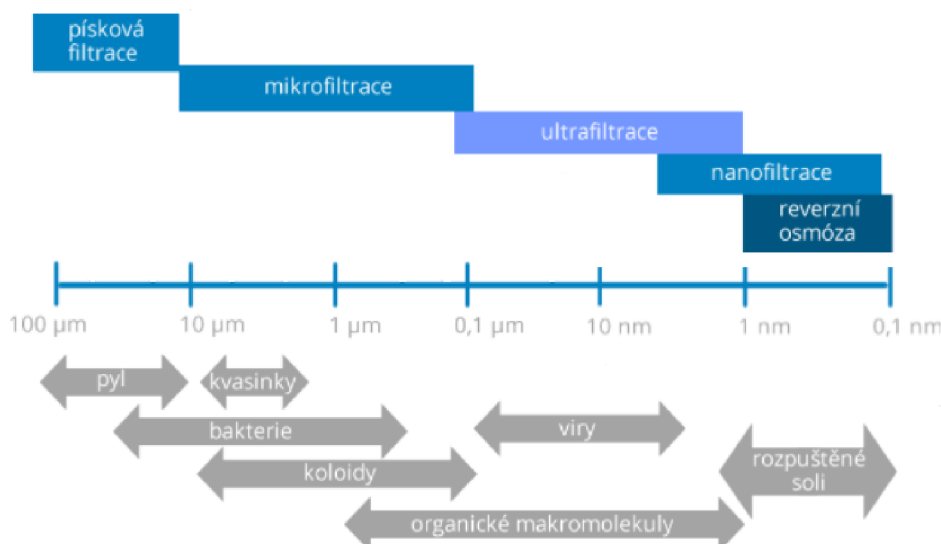
Filtry dělíme podle tlakové charakteristiky na beztlaké a tlakové. Beztlaké pracují za standardního atmosférického tlaku, ve kterém je hnací silou filtrace výška vodního sloupce filtrované kapaliny. Tyto filtry jsou tedy velmi pomalé, a proto se projektují s velkou filtrační plochou. U tlakových filtrů je hnací silou čerpadlo. Mezi nejdůležitější faktory, které bezprostředně ovlivňují účinnost filtrace, patří charakter a množství suspendovaných látek ve filtrované vodě, zrnitost a výška filtrační náplně, filtrační rychlost, filtrační odpor písku k průtoku filtrované vody, teplota vody a s ní související viskozita.

Filtrace přes filtrační překážku

Tato metoda způsobu filtrace se používá hlavně pro odvodňování více koncentrované suspenze nebo odpadních kalů. Znečištěná voda zde proudí přes porézní filtrační přepážku, kde se zachycují určité nerozpuštěné látky (retentát), a skrz přepážku poté proudí kapalina zbavená určitého podílu znečištění (permeát). Na přepážce se vytváří vysoká koncentrace nerozpuštěných látek, kterým se říká filtrační koláč. Postupem času se však vrstva filtračního koláče zvyšuje a tím se zvyšuje i filtrační odpor, proto je třeba vzniklý filtrační koláč pravidelně odstraňovat. Největší výhodou této filtrace je, že získáváme nerozpuštěné látky s vysokým obsahem sušiny. Nejčastější technická zařízení pro filtraci přes filtrační přepážku jsou vakuové filtry, kalolisy, pásová síta a náplavová filtrace. (Dohányos et al. 2007)

2.1.3 Membránová filtrace

Tento princip filtrace je technicky podkategorie filtrace přes filtrační přepážku. Filtrační otvory jsou zde tvořeny póry v matrice polymeru, která membránu tvoří. Do filtrátu projdou z filtrované kapaliny jen částice, které mají menší rozměr, než je velikost póru. Podle velikosti odseparovaných částic filtrace dělíme membránovou filtraci na: mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci. Jejich hnací silou je tzv. transmémbránový tlak.



Obrázek 2.2: Rozdělení membránové filtrace podle velikosti odseparovaných částic (TZB-info 2021)

V oblasti čištění odpadních vod se nejčastěji používá mikrofiltrace (0,1–0,5 mikrometrů), membrány s definovanou velikostí póru jsou uspořádané do filtračních desek, ze kterých se následně sestavují celé filtrační (membránové) moduly. Ty lze pak vložit buď do samostatného externího modulu nebo přímo do aktivační nádrže v čistírnách odpadních vod. Kromě uspořádání membrán do tzv. deskového modulu můžeme membránu uspořádat i do válcového pouzdra (tubulární modul), spirálového (vinutého) modulu nebo do modulu s dutými vlákny.

Filtrační membrány by měly mít vysokou selektivitu a permeabilitu, měly by být odolné vůči mechanickému, chemickému, tepelnému či biologickému poškození. Z ekonomického hlediska by měly mít co nejlepší poměr mezi jejich cenou a životností. Lze je rozlišit podle

jejich materiálu na membrány organických polymerů (ploché membrány, dutá vlákna) a membrány anorganické (keramické, uhlíkové).

Použití těchto membrán s sebou nese určité výhody jako například schopnost zpracovávat koncentrované roztoky nebo menší prostorové požadavky na realizaci těchto filtračních procesů. Nevýhodami pak jsou technická náročnost, vyšší pořizovací náklady, čištění membrán a díky tomu i vyšší životnost samotných membrán (Bindzar et al. 2010). Další často používané metody membránové separace jsou elektrodialýza, dialýza a reverzní osmóza.

Elektrodialýza se používá k separaci iontů na kationty a anionty, a to pomocí anexových a katexových membrán, které jsou vloženy mezi anodou a katodou v elektrolytu ve filtračním zařízení. Ionty se pohybují k opačně nabitě elektrodě, v cestě jim však stojí střídavě několik membrán, které je buď propustí, nebo zadrží podle jejich elektrického náboje. Katexová membrána má záporný náboj a je tedy propustná pouze pro kationty, anionty jsou u ní odpuzovány. (Bleha et al. 2014)

Dialýza je využívána k separaci iontů nebo malých molekul, a to jak podle elektrického náboje, tak podle jejich velikostí. Proces je založen na rozdílných koncentracích roztoků na obou stranách membrány. Používají se zde porézní i ionexové membrány. Například pomocí ionexové membrány jsme schopni oddělit čistou kyselinu od jejích solí, které se vyskytují v odpadní vodě, a to tak, že na jedné straně membrány máme odpadní vodu s kyselinou a jejími solemi a na druhé straně membrány čistou vodu. Anionty procházejí membránou do nižší koncentrace (vody) a kationty solí jsou membránou zadrženy. Výjimkou jsou kationty H_3O^+ , ty se za membránou rekombinují s anionty a vzniká vyčištěný a zředěný roztok kyseliny. (Bindzar et al. 2010)

Reverzní osmóza se používá k odstranění částic o velikostech 0,1–1 nm. Je to proces tlakově hnaný přes polopropustnou membránu, která propouští pouze rozpouštědlo, zatímco rozpouštěné soli a nízkomolekulární látky zachycuje. Membrána musí být tedy propustná pro rozpouštědlo, a nikoliv pro rozpouštěné látky. Tento proces probíhá při velkých hodnotách tlaku, v rozmezí 1–7 MPa. Její využití je především při odsolování mořské vody nebo při výrobě technické vody. (Jelínek 2009)

2.2 Filtrace kapaliny přes nanovlákné membrány

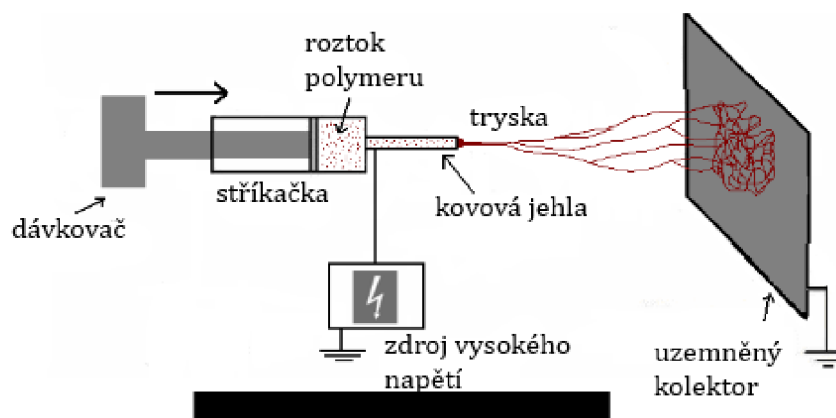
Tento proces filtrace můžeme zařadit jako podkategorii membránové filtrace, která je zde složena z nanovláken polymeru. Ty se vyznačují svými specifickými vlastnostmi, např. malým průměrem vláken, který však tvoří velký specifický povrch, jenž je využíván k dosažení vyšší pravděpodobnosti a k vyššímu množství zachycení částic z filtrované směsi nebo také jako nosič aktivních látek. Dále jsou pro ně specifické malé velikosti póru a nízké množství materiálu k jejich výrobě nebo dobrá stejnorodost rozmístění nanovláken v membráně. Jejich nevýhodou často bývá nízká životnost určená především rychlým zanášením membrán a následným růstem tlakového spádu. (Hrůza 2021a)

2.2.1 Výroba nanovláknenných membrán

Výroba nanovláken

Samostatná výroba nanovláken se v posledním dvacetiletí značně vyvíjela a nyní máme několik výrobních procesů. Možností je například technologie melt-blown (rozfukování taveniny) nebo elektrospinning. Druhá zmíněná možnost je v dnešní době nejefektivnější a pro průmyslové použití nejvyužívanější.

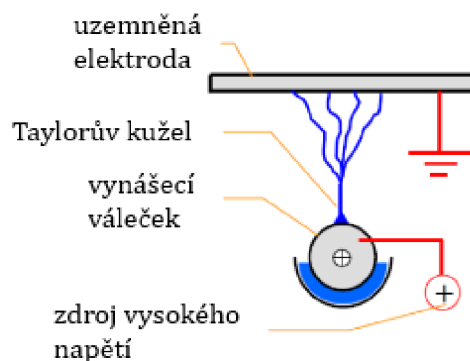
Elektrospinning je založen na principu elektrostatického zvlákňování, ve kterém jsou za přítomnosti elektrostatického pole vytahována z polymerního roztoku pomocí úzké kapiláry, která slouží jako elektroda, velice jemná vlákna dopadající na sběrné místo (pás) směrem ke kolektoru, který slouží jako elektroda s opačným nábojem. Mezi jednotlivými elektrodami se vlákna štěpí a vzniká tzv. Taylorův kužel. Vzniklá vlákna se následně neuspořádaně, náhodně překrývají a tvoří pórovitou nanovláknennou vrstvu textilie. (Lukáš 2021)



Obrázek 2.3: Princip elektrostatického zvlákňování (Košťáková 2021)

Konkrétní vlastnosti a vzhled vyrobených nanovláken jsou výrazně ovlivněné výrobními parametry procesu zvlákňování. Záleží na mnoha faktorech. Jedním z nich jsou charakteristické vlastnosti polymerního roztoku, jako je například: elektrická vodivost, povrchové napětí, viskozita nebo druh rozpouštědla, ve kterém byl polymer rozpuštěn. Druhým z nich jsou výrobní parametry samotného zvlákňovacího přístroje: průměr trysky, jejich uspořádání, vzdálenost elektrod nebo vlastnosti aplikovaného napětí, dále také laboratorní podmínky v okolí výrobního procesu (teplota a vlhkost vzduchu).

Technologie nanospider je výrobní proces nanovláken využívající princip elektrostatického zvlákňování. Oproti elektrospinningu je zde hlavní rozdíl v tom, že nanovláknena nejsou vypuzována z úzké kapiláry, ale z rotačního válce, který se neustále namáčí po celé své délce v roztoku polymeru. To nám umožňuje „vystřelovat“ více Taylorových kuželů najednou, a vyrábět tak nanovláknenné textilie s vyšší rychlostí a především s větší plochou samotné textilie. (Skálová 2014)



Obrázek 2.4: Princip výroby nanovláken přístrojem nanospider (Skálová 2014)

Příprava nanovláknenných membrán

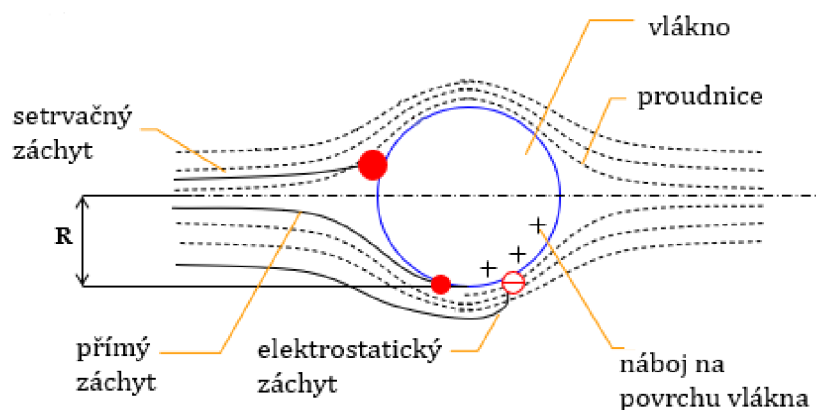
Pokud už máme k dispozici nanovláknennou textilií, je třeba ji převést do průmyslově použitelné formy filtrační membrány. Samotná nanovláknenná textilie nemá dostatečnou pevnost tvaru, která by se dala použít v praxi. Proto je potřeba ji zpevnit podkladovou vrstvou, aniž by však došlo k výraznému snížení její propustnosti. Nejčastěji se používá textilie vyrobená technikou spund-bond například z polyesteru nebo polypropylenu. Tyto netkané textilie vyrobené metodou spund-bond mají velmi dobrou pevnost a adhezi k jiným materiálům. K tomu slouží proces laminace, při němž dochází ke spojení dvou a více vrstev materiálu k sobě za pomoci zvýšené teploty, tlaku nebo přidaného adheziva.

Nanovláknenná membrána nejčastěji vzniká ze tří vrstev: z nosné neboli podkladové vrstvy, adheziva (pojiva) a samotných nanovláken polymeru. Tyto tři vrstvy na sobě umístěné se dají do hydraulického lisu mezi dvě vyhřívané a přítlačné desky, které podle předem nastavených parametrů (teploty, tlaku a času laminace) slepí vrstvy k sobě, a dostaneme tak filtrační membránu. Nastavení vstupních hodnot laminace závisí na konkrétních materiálech. Vzniklou zpevněnou membránu pak můžeme jakkoliv tvarovat a vyřezávat podle potřebného tvaru. (Medková 2019)

2.2.2 Mechanismus filtrace přes nanovláknennou membránu

Existují dva typy filtrace podle zachytu částic přes nanovláknennou membránu: plošná a hloubková. Plošnou neboli povrchovou filtrací jsou zachycovány částice pouze na povrchu filtru, kde vytváří filtrační koláč. Mechanismem této filtrace je **sít'ový jev**, jehož podstatou je zachycení všech částic, které jsou větší než velikost pórů v membráně.

Hloubková filtrace je způsob zachycení částic uvnitř membrány, a to konkrétně na povrchu jednotlivých vláken membrány s pomocí mezipovrchových sil mezi vláknem a částicí. Tento typ filtrace je dán díky vysokému měrnému povrchu vláken, mezi kterými mohou jednotlivé síly působit. Existuje několik mechanismů, díky nimž se mohou filtrované částice zachytit: přímý záchyt, setrvačný záchyt, jiné síly (elektrostatické, afinita). (Sutherland 2008)



Obrázek 2.5: Mechanismy záchytu částice na vlákne během hloubkové filtrace kapalin

Přímý záchyt se uplatňuje u menších částic, které se chovají zcela pasivně vůči proudění kapaliny. Částice sledují proudnici kapaliny nezávisle na její rychlosti, viskozitě a hustotě. Částice se zachytávají v blízkosti vlákna a musí být velmi malé, protože jsou zde zanedbány setrvačné a vnější síly.

Setrvačný záchyt se uplatňuje u větších částic, které nejsou schopny okamžitě reagovat na všechny změny směrů a rychlostí proudící kapaliny. V těchto případech není schopna částice sledovat proudění kapaliny. Díky své nezanedbatelné velikosti a hmotnosti (setrvačnosti) se od trajektorie proudnice může vychýlit.

Elektrostatický záchyt nastává u částic a vláken membrán, které nesou elektrický náboj. Zachycení částice na vlákne je důsledkem působení sil mezi nimi. Zachycení nabitých částic je způsobeno působením Columbovských sil. Neutrální částice se zachytávají pomocí polarizačních sil. Celkově můžou nastat tři případy interakce mezi částicemi a vlákny: nabitá částice – nabité vlákno, nabité vlákno – neutrální částice, nabitá částice – neutrální vlákno. (Hrůza 2005)

2.3 Metody určení strukturních parametrů nanovlákněných membrán

Strukturní parametry nanovlákněných membrán je jakýsi soubor informací o nanovlákněné membráně, které můžeme znát ještě před samotným procesem filtrace. Při určení těchto parametrů můžeme dopředu odhadem určit filtrační vlastnosti membrány. Jinými slovy strukturní parametry membrán jsou příčinou filtračních vlastností, které jsou tedy naopak důsledkem strukturních parametrů filtračních membrán.

Filtrační vlastnosti ale nezávisí pouze na parametrech filtrační membrány, ale také na **parametrech filtrovaných částic** (velikosti, tvaru, koncentraci, velikostní distribuci nebo elektrických vlastnostech). Dále závisí na **parametrech filtračního procesu** (náletové rychlosti částic, tlaku, viskozitě a teplotě prostředí). (Hrůza 2021a)

2.3.1 Strukturní parametry filtrační membrány

Mezi jednotlivé parametry nanovlákněné filtrační membrány se řadí:

- činná plocha filtru,
- tloušťka filtru,
- hustota a plošná hmotnost filtru (gramáž [g/m^2]),
- stejnoměrnost filtru,
- chemické složení,
- parametry materiálu filtru,
 - mezipovrchové síly mezi materiálem a filtrovanou částicí,
 - elektrické vlastnosti (schopnost udržet náboj),
 - mechanické vlastnosti (pevnost, modul pružnosti),
 - chemická odolnost (působení chemikálií, tepla, vlhka),
- parametry vláken,
 - průměr a jemnost vláken,
 - tvar průřezu vláken,
 - preparace na povrchu vláken,
 - mechanické vlastnosti vláken (pevnost, tažnost),
- struktura filtru,
 - orientace vláken,
 - gradient hustoty,
 - počet vrstev vláken.

2.3.2 Určení strukturních parametrů nanovlákněné membrány

Jednotlivé strukturní parametry membrán se určují každý zvlášť a různými metodami. Chemické složení a plošná hmotnost filtru se určují už během výroby samotné membrány. Jsou to dva hlavní parametry, bez kterých se při výrobě neobejdeme. Dále jsme schopni pomocí základních měřících přístrojů určit činnou plochu a tloušťku filtru. K určení dalších parametrů membrány musíme použít sofistikovanějších metod, které se neobejdou bez složitějších přístrojů a nízké časové náročnosti. V této kapitole jsou popsány metody a přístroje, které jsou nejčastěji používány k určení konkrétních nejpožadovanějších parametrů filtračních membrán v průmyslovém využití.

Měření pevnosti

Pevnost membrány je u filtračních membrán stanovena jako odolnost membrány před jejím protržením při působení kapaliny za vysokého tlaku přímo kolmo na ni. Měření pevnosti membrány je možno provést například přístrojem WPT15, který funguje na následujícím principu: vzorek membrány je upevněn do uzavřeného okruhu potrubí bez jakékoliv podkladové mřížky. Následně potrubím začne proudit kapalina skrz membránu. Kapalina je na membránu vhnána pod postupně zvyšujícím se tlakem. Jakmile praskne, přístroj zaznamená ztrátu tlaku a test je ukončen. Software pak určí maximální naměřenou hodnotu tlaku, která odpovídá tlaku, při kterém byla membrána protržena. (Hrůza et al. 2018)

Pevnost membrány je rozdílná podle toho, z jakého směru na ní kapalinu vpouštíme. Membrána se tedy do přístroje většinou upevňuje obráceně, a to tak, že kapalina naráží nejdříve na podkladovou vrstvu a následně prochází na nanovláknennou vrstvu, která tak není ničím podepřena. Touto metodou změříme pevnost samostatné nanovláknenné vrstvy a adhezního spoje k podkladové vrstvě. Smyslem tohoto postupu je, že určíme pevnost membrány při obráceném chodu, tedy procesu čištění a proplachu, při kterém není membrána ničím podepřena. Tyto hodnoty pevnosti jsou nižší, než kdybychom měřili membránu klasicky podepřenou podkladovou vrstvou. Často se také může stát, že než nastane protržení membrány, dojde k delaminaci nanovláknenné vrstvy od podkladového materiálu. (Masnicová 2019)

Určení kontaktního úhlu smáčení

Kontaktní úhel smáčení je úhel, který vzniká mezi rozhraním kapalina–plyn a pevná látka–kapalina. Je to úhel, který svírá tečna s povrchem kapky, která je vedena v bodě, kde se dotýká kapka s rozhraním. Úhel smáčení úzce souvisí s povrchovým napětím a jeho velikost udává, do jaké míry bude povrch zkoumaného vzorku smáčen danou kapalinou. Úhel smáčení závisí na mezipovrchových energiích všech tří fázových rozhraní. Ty lze vyjádřit pomocí vektorů mezifázového napětí, jejichž součet je nulový, což je dáno v tzv. Youngově rovnici.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta$$

Pro velikost kontaktního úhlu smáčení pak vyplývá vztah:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

Podle velikosti smáčejícího úhlu pak určíme, zda kapalina povrch smáčí, či nikoliv. Pokud je úhel θ menší než 90° , kapalina povrch dobře smáčí, pokud je větší než 90° , pak povrch špatně smáčí a je nesmáčivý. Pro vodu je smáčený povrch nazýván jako hydrofilní a nesmáčivý povrch jako hydrofobní. (Novák et al. 2008)



Obrázek 2.6: Kapka na rovinném povrchu pevné látky (Novák et al. 2008)

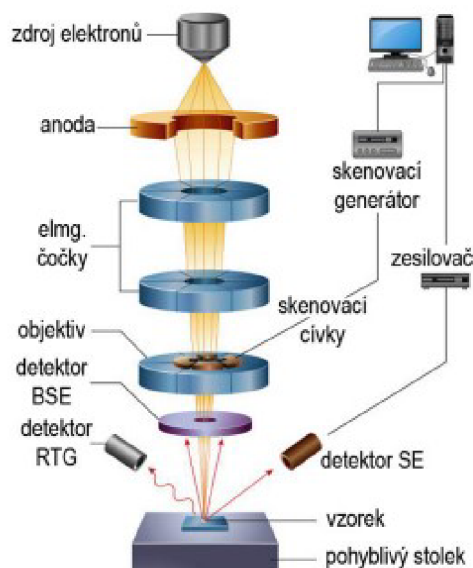
Určení úhlu smáčení lze provést pomocí nanosené kapky zkoumaného roztoku na povrch vzorku membrány. Na kapku je pak z bočního směru zaměřen optický mikroskop, který je napojen na videokameru, která přenáší obraz do počítače. V něm pak pomocí příslušného softwaru můžeme určit kontaktní úhel smáčení s přesností okolo 1° . Přesnost měření ale může být hodně ovlivněna nehomogenitou povrchu vzorku. (Holub 2010)

Rastrující elektronová mikroskopie

SEM – Rastrující elektronový mikroskop je zařízení určené k zobrazení malého sledovaného objektu ve větším zvětšení. Oproti optickému mikroskopu má však větší rozlišovací schopnost, a to až do 10 nm. Obraz má mimořádně velkou hloubku ostrosti a vzhled ve 3D. Proto jsme pomocí SEM schopni detailně pozorovat strukturu nanovláknenné vrstvy na povrchu vzorku membrány, a určit tak několik strukturních parametrů filtru, jako je tvar, průměr a jemnost jednotlivých vláken i jejich celkové uspořádání, orientace a stejnoměrnost. Dále jsme schopni změřit velikost jednotlivých pórů nebo zkoumat zachycené částice znečištění na vláknech.

Elektronový mikroskop slouží ke zkoumání elektricky vodivých vzorků, proto je třeba nejdřív povrch vzorku filtrační membrány napařit vodivou vrstvou. Princip zobrazení elektronového mikroskopu spočívá v interakci elektronů s povrchem vzorku. Z elektronového děla, které se skládá z katody a anody, je vystřelen svazek elektronů směrem ke vzorku. Elektrony jsou zaostřovány pomocí systému elektromagnetických čoček do úzkého svazku elektronů, který je veden postupně řádek po řádku po povrchu zkoumaného vzorku. Po dopadu elektronů na povrch materiálu dochází v interakční oblasti ke vzniku několika signálů, které jsou následně zachyceny na jednotlivých detektorech. Intenzita signálu v detektorech se mění podle charakteru právě zkoumaného povrchu.

Pro SEM je nejdůležitější detektor sekundárních elektronů, který je nositelem informace o topografii povrchu vzorku, a detektor zpětně odražených elektronů, který obsahuje informaci o materiálovém kontrastu. Z těchto signálů vystupujících z detektorů následně vzniká černobílý obraz. Při každé změně interakce na vzorku vzniká změna intenzity signálu zaznamenaná v detektorech. Tím následně vzniká změna jasu na obrazovce, a tím i kontrast výsledného obrazu. (Kubínek et al. 2011)



Obrázek 2.7: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu (Reichl a Všeticka 2021)

2.4 Testování filtračních vlastností nanovláknenných membrán

Tato kapitola pojednává o nejdůležitějších filtračních vlastnostech nanovláknenných membrán a metod jejich testování jako je účinnost filtrace, tlakový spád, intenzita toku, velikost pórů a životnost.

2.4.1 Účinnost filtrace

Účinnost filtrace neboli efektivita filtrace je veličina, která vypovídá o změně koncentrace znečišťujících částic ve filtrované kapalině, která prošla filtrací od koncentrace těchto částic před filtrací. Účinnost filtrace se vypočítá dle vztahu:

$$Ef = \left(1 - \frac{G_2}{G_1}\right) \cdot 100 [\%]$$

kde G_1 je koncentrace částic, která prošla filtrem, a G_2 je koncentrace částic před filtrem. Účinnost filtrace závisí kromě typu filtrační membrány také na charakteru částic, zejména na jejich velikosti. Proto je vhodné počítat účinnost filtrace pro každou konkrétní skupinu definovaných částic zvlášť. Hodnota efektivity filtrace nemusí být po celou dobu procesu konstantní. Naopak se očekává že postupným zanášením pórů filtrovaných částic se postupem času účinnost filtrace zvyšuje. (Kozáková 2019)

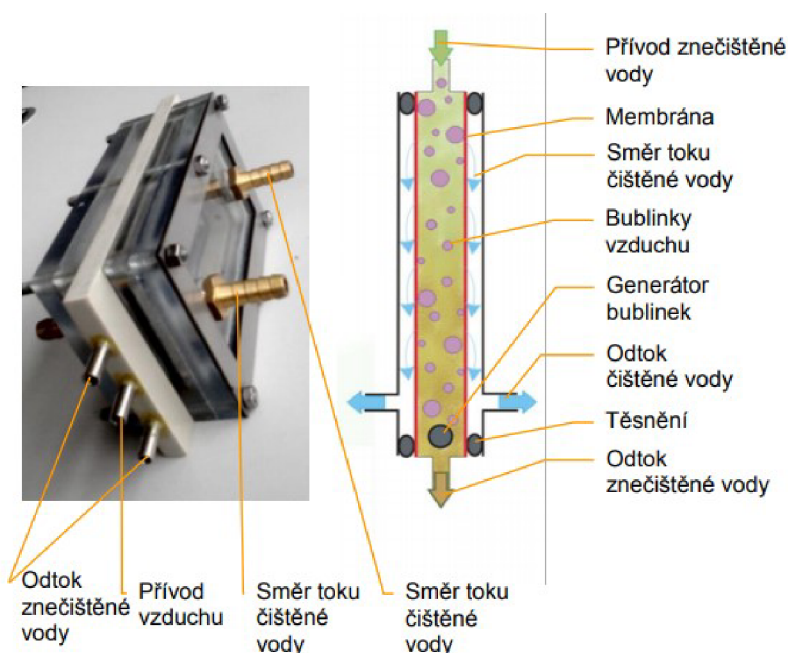
Výsledné hodnoty efektivity filtrace jsou silně závislé na konkrétních parametrech metod testování jako je celková charakteristika filtrovaných částic, způsob jejich detekce a parametry testovacího procesu (např. rychlost, tlakový spád a další). K testování účinnosti membrán je potřeba použít určitou **filtrační testovací aparaturu**. Měla by pokud možno co nejvěrohodněji nasimulovat filtrační proces z průmyslového využití, tedy zachovat reálné rozmezí průtoků a tlakových spádů, které budou potom aplikovány v praxi. Záleží i na charakteristice znečištěného roztoku, který chceme filtrovat. Smyslem dobré testovací aparatury je, aby splňovala všechny tyto parametry (malá velikost testovacích vzorků, malé množství filtrované kapaliny nebo krátká doba testování) a aby byla ekonomicky výhodná.

Detekce znečištěných částic se provádí dvojím způsobem. Prvním z nich je provedení analýzy koncentrace sledovaných částic v roztoku před filtrací a po filtraci. To se provádí především u bakterií. Druhým způsobem je sledování koncentrace znečištěného roztoku pomocí jeho zákalu, který měříme turbidimetrem. Tato metoda je vhodná při znečištění vody monodisperzními částicemi (např. testovacími polystyrenovými částicemi o různých velikostech).

Přístroj LSD je testovací zařízení, které slouží k simulaci filtrace kapalin pomocí dvou regenerovatelných deskových membrán, které principem vychází ze základní konstrukce systémů deskových modulů používaných v čistírnách odpadních vod. Na přístroji lze měřit efektivitu filtrace, koeficient propustnosti a jeho změnu v čase. Zařízení umožňuje několik způsobů regenerace membrán, jako je probublávání povrchu membrán vzduchem ve formě bublinek nebo změna rychlostí průtoků kapaliny kolem membrán.

Znečištěná kapalina ze zachytné nádrže protéká seshora vnitřkem filtračního modulu, na jehož stranách jsou umístěny dvě membrány, přes které proudí vyčištěná kapalina. Mezi

membránami se nachází zdroj bublinek, který slouží k regeneraci membrán. Znečištěná voda opouští modul a vrací se zpět do zachytné nádrže.



Obrázek 2.8: Princip testování na přístroji LSD (Hrůza 2019)

Tímto přístrojem jsme schopni měnit i měřit další filtrační vlastnosti jako je průtok a tlak před membránou i za membránou. (Hrůza 2019)

2.4.2 Intenzita toku

Intenzita toku je veličina, která vyjadřuje průtok kapaliny na plochu filtrační membrány. Je dána vztahem:

$$k_p = \frac{Q}{S} = \frac{V}{S \cdot \Delta t} \left[\frac{l}{m^2 \cdot s} \right]$$

kde Q je průtok kapaliny a S je činná plocha filtrační membrány. K určení intenzity toku musíme znát tedy činnou plochu filtru a průtok. Průtok můžeme měřit pomocí průtokoměru nebo vážením hmotnosti proteklé kapaliny v závislosti na čase. (Masnicová 2019)

2.4.3 Tlakový spád

Tlakový spád je veličina vyjadřující velikost odporu filtru vůči toku disperzního prostředí. Je vyjádřen vztahem:

$$\Delta p = p_1 - p_2 [Pa]$$

kde p_1 je tlakový spád před filtrem a p_2 je tlakový spád za ním. K jeho určení tedy potřebujeme správně umístit do filtračního zařízení dva tlakoměry. Postupným zachycováním znečištěných částic se začne na filtrační membráně tvořit filtrační koláč, který zvyšuje odpor filtru, a tím pádem se zvyšuje i tlakový spád filtrace. Zvyšování tlakového spádu je dlouhodobě negativní a nežádoucí vlastnost, která významně ovlivňuje životnost filtračních membrán. (Kozáková 2019)

2.4.4 Koeficient propustnosti

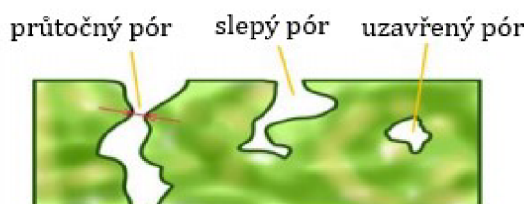
Koeficient propustnosti je veličina vyjadřující intenzitu toku vůči tlakovému spádu. Lze ji vyjádřit vztahem:

$$k = \frac{k_p}{\Delta p}$$

(Medková 2019)

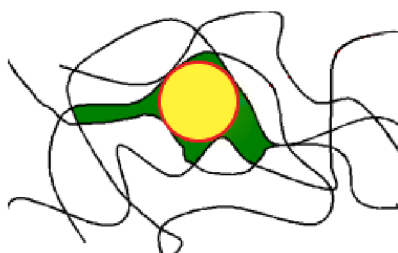
2.4.5 Velikost póru

Velikost póru membrány má velký vliv na následnou efektivitu filtrace. Rozhoduje o tom, jaké velikosti částic propustí a které zachytí. Jeho určení však bude záviset na tom, jak pór definujeme a jakou metodou budeme zjišťovat jeho velikost. Ve filtračních textiliích se vyskytují tři druhy pórů: uzavřený, slepý a průtočný pór.



Obrázek 2.9: Druhy pórů ve filtračních textiliích

Nás bude nejvíce zajímat průtočný pór, který propojuje obě strany membrány a zajišťuje tedy přenos tekutiny. Tyto póry jsou tvořeny různými nepravidelnými tvary kanálek. K jednoduššímu popisu velikosti póru se proto využívá definice póru jako aproximace kruhového průmětu do mezivláknenného prostoru. Tato aproximace poměrně dobře funguje i v praxi. To je zapříčiněno tím, že bublinky i filtrované částice můžeme také aproximovat do tvaru koule, kterou následně prochází póry kruhového tvaru. (Hrůza 2021b)

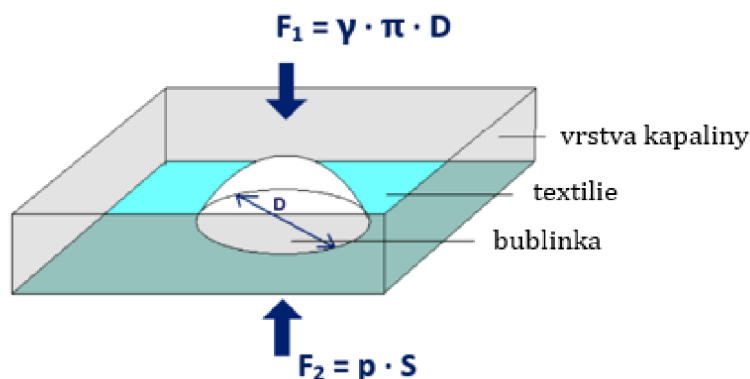


Obrázek 2.10: Způsob aproximace pórů do kruhového průmětu

Metody zjišťování velikostí póru

Bublínková metoda nám umožňuje zjistit velikost největšího a případně i průměrného póru v membráně. Principem této metody je průnik malého množství tekutiny skrz membránu pomocí zvyšování tlaku, který postupně vytlačuje kapalinu z pórů, ve kterých se drží díky povrchovému napětí mezi kapalinou a textilií.

Zkoumaný vzorek membrány je z jedné strany smočen tenkou vrstvou smáčivé kapaliny. Ta proniká dovnitř pórů, kde je držena silou, která závisí na povrchovém napětí γ a obvodu póru $\pi \cdot D$. Z druhé strany membrány se působí postupným zvyšováním tlaku vzduchu, který se snaží kapalinu z pórů vytěsnit. Tato síla je dána součinem použitého tlaku p a plochou póru S .



Obrázek 2.11: Princip určení velikosti pórů pomocí bublinkové metody

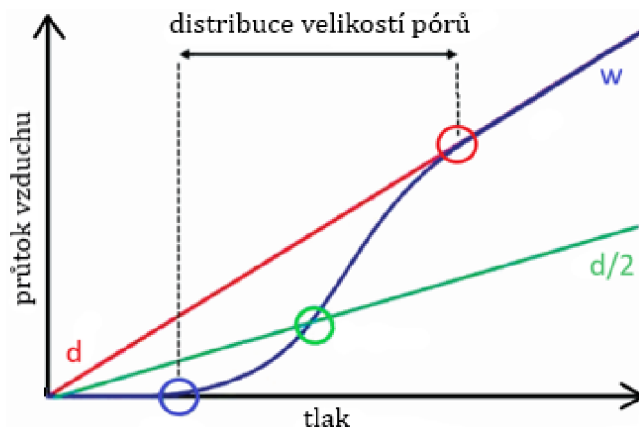
Z rovnováhy těchto dvou sil pak určíme průměr póru D , který je definován dle vztahu:

$$d = \frac{4 \cdot \gamma}{p}$$

Ze vztahu výše je tedy možno odvodit že kapalina v pórech se vytlačí nejdříve u největší velikosti póru. Jakmile tedy zaznamenáme první průnik vzduchu (bublunku) za membránou, odečteme příslušnou hodnotu tlaku a zní určíme největší průměr póru. Zde můžeme vidět, že kruhová aproximace tvaru póru je vhodná, jelikož bublinky, které procházejí póry, jsou také kruhového půdorysu. (Voplakalová 2011)

Porometr je přístroj, který umožňuje měřit velikost pórů a jejich distribuci. Pracuje na principu bublinkové metody. Do zařízení je vložen pórovitý vzorek, u kterého se předpokládá aproximace pórů ve tvaru kapilár. Vzorek je smočen testovací kapalinou, která má nízké povrchové napětí. Následně je do testovaného vzorku přiváděn plyn, který vytlačuje kapalinu z pórů podle principu bublinkové metody. Zařízení je schopné postupně zvyšovat tlak plynu na membránu a zároveň měřit tento tlak a objem prošlého plynu na druhé straně membrány. Podle těchto dat je pak software schopný sestavit graf s velikostmi pórů a jejich distribucí.

Přesnost měření závisí i na předem nastavených parametrech, jako je nastavení velikosti kroků měření buď podle tlaku, nebo časového rozmezí. Měření se provádí vždy dvěma metodami: suchou a mokrou cestou. Mokrý cesta probíhá s nesmáčivou kapalinou (popsáno výše). Poté je třeba provést ještě suchou cestu, kdy se měření provádí se suchým vzorkem. Ze zvyšujícím se tlakem roste úměrně objem prošlého vzduchu za membránou a měření tvoří v grafu přímkou. Tato metoda slouží jako kontrola, že jsme během mokré cesty měli dostatečně velký tlak a tzv. vyfoukali všechnu kapalinu ze vzorku, a tím změřili všechny velikosti pórů v ní.



Obrázek 2.12: Graf průběhu měření mokré cesty a suché cesty

Pór s největším průměrem je naměřen při prvním profouknutí tekutiny, tedy při prvním zaznamenaném průtoku vzduchu (modrý kruh). Nejmenší pór je zjištěn v momentě kdy se křivka mokré cesty (wet run) ztotožní s křivkou suché cesty (dry run). Průměrná hodnota velikosti pórů se zjistí průnikem poloviční suché křivky s mokrou křivkou (zelený kruh). (Mkheidze et al. 2020)

Rtuťový Porosimetr je zařízení, které funguje na podobném principu jako bublinková metoda. Testovací kapalinou je zde rtuť, která není z pórů vytlačována ven, ale naopak díky svému vysokému povrchovému napětí je působením vnějšího tlaku vtlačována dovnitř pórů. Zařízení je schopné vytvářet vysoké tlaky a současně měřit tlak a objem rtuti absorbované porézním materiálem. Postupným zvyšováním tlaku se rtuť vsakuje od největších pórů k nejmenším. Tato metoda tedy zvládne změřit celkovou distribuci velikostí pórů i jejich objem v testovaném vzorku. Tyto porosimetry jsou schopné měřit velikosti pórů od 360 μm do 3 nm. Záleží však na konkrétních parametrech zařízení, jaké maximální tlaky zvládnou vyvinout. (Brabazon 2012)

Prosévání definovaných částic skrz filtrační membránu je další způsob testování velikostí pórů, především těch největších. Principem metody je simulace procesu filtrace skrz testovanou membránu pomocí kapaliny, ve které jsou přesně definované částice znečištění. Jako částice se používají kuličky polyesterenu přesně definovaných velikostí. Přesnost měření může být ovlivněna adhezí kuliček k vláknům.

Elektronový mikroskop je metoda, která slouží k zobrazení struktury membrány (již uvedeno v kapitole: *Metody určení strukturních parametrů nanovláknenných membrán*). Dá se ale také použít k velmi přesnému měření velikostí a tvarů jednotlivých pórů. Nevýhodou ale je, že tímto způsobem jsme v praxi schopni určit velikosti pórů na velmi omezené ploše membrány, tudíž nejsme schopni určit největší pór, který má velký vliv na celkové filtrační vlastnosti, hlavně na účinnost filtrace. (Hrůza 2021a)

2.4.6 Porozita

Porozita je definovaná jako určitý objem z celkového objemu vlákenného materiálu, který není vyplněn vlákny ale vzduchem. Vyjadřuje se v procentech a je definována jako:

$$\text{Porozita} = \frac{V_C - V_V}{V_C} \cdot 100 [\%]$$

kde V_C je celkový objem vlákenného materiálu a V_V je objem vláken. Objem vzduchu v mezivlákněm prostoru je pak $V_C - V_V$. (Medková 2019)

2.4.7 Životnost membrány

Životnost filtru je čas, po který filtrační membrána vykazuje určité požadované filtrační vlastnosti, které jsou důležité ke správnému chodu filtračního procesu. Záleží na tom, jaké si stanovíme krajní požadované vlastnosti neboli podmínky filtrace. Těmito vlastnostmi může být například nárůst tlakového spádu důsledkem tvoření filtračního koláče na hodnoty, při kterých již filtrace prakticky neprobíhá (nebo probíhá pomalu), jelikož se tím i sníží koeficient propustnosti. Dalšími vlastnostmi může být snížení účinnosti filtrace nebo poškození samotné membrány.

Životnost lze také určit rychlostí zanášení filtru a koncentrací částic před filtrem nebo množstvím předem definovaných částic, které je filtr schopen zachytit, než dojde k překonání krajních podmínek filtrace. (Hrůza 2021a)

Změny filtračních vlastností

Z hlediska změn filtračních vlastností se filtrace dělí na stacionární a nestacionární. Stacionární probíhá, pokud se filtrační vlastnosti v průběhu času nemění. Tento jev probíhá prakticky pouze ze začátku zahájení filtrace. Následně většinou začne probíhat filtrace nestacionární, při které se filtrační vlastnosti důsledkem už nějakého počtu zachycených částic v čase mění. Příčinou nestacionární filtrace může být ucpávání filtru, které vede k růstu tlakového spádu a zvýšení účinnosti, kapilární jevy, ztráta elektrického náboje nebo poškození filtru. (Hrůza 2021b)

3 Experimentální část

V rámci experimentální části byla provedena charakteristika několika filtračních vlastností dvou nanovlákněných membrán z rozdílného materiálu. K měření byly použity membrány z polyamidu 6 a kombinace polyamidu 6 s polyvinylidenfluoridem. Smyslem experimentu bylo porovnat mezi sebou filtrační vlastnosti (velikost pórů, filtrační účinnost a tlakový spád) těchto dvou membrán. Měření velikostí pórů bylo provedeno dvěma způsoby, pomocí porometru a prosévání přesně definovaných částic skrz membránu.

Dalším experimentálním krokem této části bylo provést simulované zatížení těchto membrán procesem filtrace a následně znovu provést analýzu filtračních vlastností. Na závěr byla naměřená data z jednotlivých metod mezi sebou porovnána a vyhodnocena.

Charakteristika testovaných membrán

Tabulka 3.1: Výrobní parametry membrán

Membrána		WMLL 180731 A	WM 181009 D
Materiál nanovláken		Polyamid 6	Polyvinylidenfluorid/ polyamid 6
Gramáž		2,8 g/m PA6	2,28 g/m PVDF 1,1 g/m PA6
Podmínky lisování	Tlak [MPa]	1700	1700
	Teplota [°C]	110	140-150
	Čas [s]	60	120
Podmínky laminace	Pojivo	Protechnic (12 g/m ²)	Protechnic (12 g/m ²)
	Podkladová vrstva	PET 100	PET 100
	Teplota [°C]	140	140
	Tlak [MPa]	0,55	0,55

Charakteristika testovaných kapalin

V rámci testování filtrační účinnosti a tlakového spádu byly jako testovací kapaliny použity zředěné roztoky isopropylalkoholu v destilované vodě. Konkrétně 5% roztok a 16% roztok IPI. Tyto roztoky byly podrobeny měření povrchového napětí na tenziometru K6 značky KRÜSS. Každá kapalina byla podrobena pěti měřením, která vždy vyšla zcela shodně.

Tabulka 3.2: Naměřené hodnoty povrchového napětí

Koncentrace IPA [%]	5	16
Povrchové napětí [mN/m]	49,0 ± 0,5	33,0 ± 0,5

3.1 Postup měření velikosti pórů

Měření velikosti pórů bylo prováděno pomocí porometru, konkrétně zařízením Porometer 3G micro od firmy Quantachrome instruments, které umožňuje měření distribuce pórů v rozsahu 0,07–90 μm . Jako smáčivá kapalina byl použit porofil. Tato kapalina smáčí materiál s nulovým kontaktním úhlem při nízkém tlaku par, čímž minimalizuje odpařování. Tento roztok je tak schopný zcela vyplnit póry textilie u většiny materiálů. (Quantachrome Instruments 2021)

Nejdříve bylo potřeba si z plátna filtrační membrány vyříznout kulatý vzorek o průměru 28,8 mm. Vyříznutí bylo provedeno hydraulickou raznicí. Následovalo spuštění měřicího softwaru a uložení vzorku do zařízení. Vzorek byl nejdříve na laboratorním sklíčku pomocí Pasteurovy pipety z vrchní strany, kde se nacházejí nanovlákna, smočen smáčivou kapalinou. Je přitom třeba dát si záležet na tom, aby byl vzorek opravdu po celé své ploše dostatečně smočen, jinak měření nelze správně provést.

Po vložení vzorku do zařízení byly nastaveny vstupní parametry měření (velikost vzorku, rozmezí použitých tlaků a určité charakteristické vlastnosti smáčivé kapaliny). Největší problém zde způsobovalo nastavení intervalu měření podle toho, jakou zde očekáváme distribuci velikostí pórů. Aby bylo měření co nejpřesnější, je třeba dbát na to, aby interval byl co nejmenší, ale zároveň zahrnoval všechny velikosti pórů, které ve vzorku očekáváme. První měření bylo provedeno v rozsahu 10–0,2 μm , zde se ukázalo, že největší pór měl kolem 1 mikrometru a nejmenší nebyl změřen z důvodu nedostatečného rozsahu měření. Po pár náhodných testech byl vyhodnocen jako nejlepší interval měření rozsah 5–0,171 μm , pro který odpovídal tlak vzduchu v rozmezí 0,1024–2,994 Bar.



Obrázek 3.1: Porometr 3G micro od firmy Quantachrome instruments
(Quantachrome Instruments 2021)

Po těchto krocích mohl být spuštěn samotný proces měření. Ten probíhal přesně podle principu fungování porometru, který byl popsán v kapitole 2.4.6 *Velikost pórů*. Během probíhajícího testu byl vykreslován graf naměřených hodnot působícího tlaku vzduchu před membránou a průtoku vzduchu za membránou. Po skončení testu se z hodnot v tomto grafu automaticky vygeneroval graf s distribucí naměřených velikostí pórů. Z něho byly automaticky určeny hodnoty největšího, průměrného a nejmenšího póru.

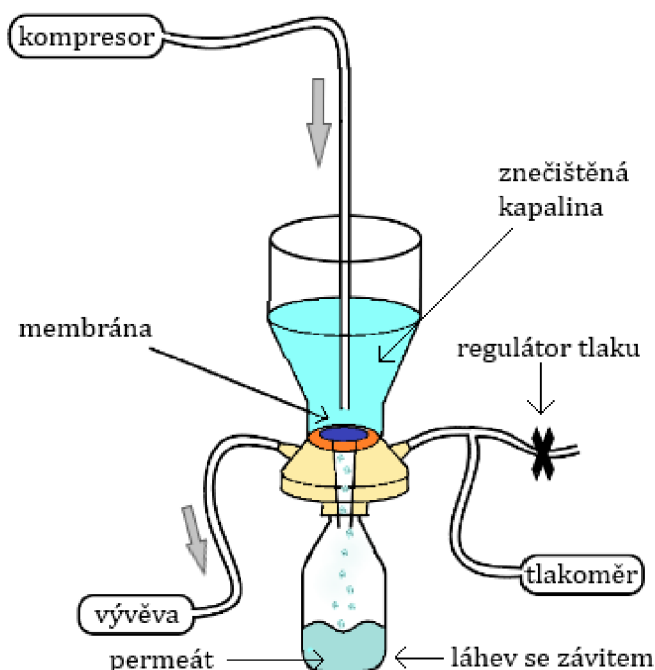
Test nám též určil tlak tzv. Bubble pointu neboli místa, při kterém dojde k prvnímu průniku vzduchu za membránu. Ten je zároveň shodný s místem určení největšího póru. Jedno měření se skládalo z mokré cesty a suché cesty. Graf každé cesty byl sestaven z 256 bodů

(hodnot tlaku a průtoku vzduchu). Test obou cest trval přibližně 33 minut. Měření každé membrány bylo provedeno celkově šestkrát, z čehož tři měření byla provedena principem *wet run then dry run* a další tři obráceně *dry run then wet run*. Provedeno bylo tedy celkem 12 měření, ta byla následně analyticky vyhodnocena.

3.2 Postup testování filtrační účinnosti

Testování filtrační účinnosti bylo provedeno pomocí jednoduché filtrační aparatury, která je určena pro ploché filtry kruhového tvaru.

Zařízení se skládá z vrchní nádoby, kde je umístěna znečištěná kapalina. Tato nádoba je napojena na střední část zařízení, ve které je vložen testovaný vzorek filtrační membrány. K této části je také z jedné strany přivedena olejová vývěva pro vytvoření tlaku a z druhé strany je napojen mechanický regulátor tlaku. Tato střední část zařízení je dále napojena na skleněnou baňku se závitem, do ní vtéká přefiltrovaná kapalina (permeát). K těsné blízkosti vrchního povrchu filtru je přivedena trubička s přívodem vzduchu, která obstarává alespoň částečnou regeneraci membrán.



Obrázek 3.2: Schéma testovací filtrační aparatury

K testování filtrační účinnosti jsem použil modře obarvené polystyrenové částice o velikosti 0,2 mikrometrů od firmy Polysciences. Tyto částice jsou ve formě 2,5% vodní suspenze. 1 ml suspenze obsahuje zhruba $5,68 \times 10^{12}$ částic. (Polysciences, Inc. 2021) Tato velikost byla zvolena právě proto, že hlavním smyslem testování filtrační účinnosti bylo také testování velikosti pórů pomocí prosívání přesně definovaných částic. Vzhledem k tomu, že z předchozího měření velikostí pórů na porometru vyplynula průměrná velikost pórů obou membrán v rozmezí 0,25–0,30 μm , byla tato velikost částic nejvhodnější.

Po přípravě aparatury bylo třeba si připravit 200 ml roztoku určeného k filtraci. Připraven byl 5% roztok isopropylalkoholu naředěný destilovanou vodou. Do něho bylo pomocí mikropipety přidáno 180 μ l polystyrenových částic, což je v přepočtu na kvantitativní množství zhruba $1,02 \times 10^9$ částic. Po zamíchání byl roztok z kádinky přelit do vrchní nádoby filtrační aparatury. Tento postup byl proveden pouze pro testování membrány z polyamidu 6. Při testování membrány z PWDF/PA6 byl použit 16% roztok IPI, jinak byl postup přípravy stejný. Důvodem je, že membrány PVDF/PA6 nejsou tak hydrofilní jako membrány PA6. To má za následek, že přes membránu neprobíhal dostatečný průtok kapaliny. Proto bylo třeba množství IPI navýšit. Příčinou tohoto jevu je přítomnost navázané molekuly kyslíku v chemické struktuře PA6 a větší drsnost povrchu vláken u membrány PVDF. 16% roztok IPI byl z důvodu zachování stejných parametrů měření použit i pro membránu z PA6.

Samotný proces jednoho měření probíhal po dobu dvou minut, a to za udržování konstantního tlaku 10 kPa. Jakmile máme připravenou filtrační aparaturu dle schématu výše, zapneme vakuovou výlevu po dobu dvou minut a udržujeme tlak na 10 kPa. Po vypnutí výlevy zvážíme hmotnost baňky s permeátem a nalijeme určité množství do zkumavky, kterou vložíme na pár sekund do ultrazvukové čističky. Následně zkumavku důkladně osušíme, vyleštíme a necháme podrobit měřením zákalu pomocí turbidimetru s označením TB 300 IR od firmy Lovibond. Ten pracuje na principu nefelometrie se zdrojem infračerveného záření. Měření probíhá v jednotkách NTU (Nephelometric Turbidity Units) v rozsahu 0,01–1100 NTU. (GmbH 2021) Poté baňku a zkumavku důkladně omyjeme a následně můžeme zahájit další měření.

Tento systém měření byl u jednoho konkrétního vzorku proveden v návaznosti pětkrát. Tedy měření účinnosti filtrace jednoho vzorku trvalo čistého času 10 minut, během toho byla provedena pětkrát analýza zákalu a pětkrát bylo provedeno určení množství proteklé kapaliny. Od každé membrány bylo otestováno pět vzorků, tedy dohromady bylo tímto komplexním testem provedeno deset vzorků filtrů.

3.3 Postup měření tlakového spádu

Měření tlakového spádu probíhalo na stejné aparatuře, která byla použita při testování filtrační účinnosti. Principem měření bylo provést simulaci filtrace přes vzorek membrány stejnými roztoky jen bez přítomnosti polystyrenových částic. Tedy 5% a 16% roztokem izopropylalkoholu.

Princip měření spočíval ve sledování množství proteklé kapaliny za určitou dobu s předem nastaveným tlakovým spádem. Doba průtoku kapaliny neboli doba jednoho měření byla stanovena na dvě minuty. Cílem experimentu bylo určit, jak závisí množství proteklé kapaliny skrz membránu na tlakový spád.

U každého konkrétního vzorku bylo provedeno minimálně šest měření pro různé hodnoty tlakového spádu. Množství proteklé kapaliny jsme bylo opět určeno vážením na laboratorních vahách a tlakový spád byl měřen pomocí digitálního tlakoměru GMH 3151. Z naměřených dat byla následně vytvořena křivka závislosti tlakového spádu na množství proteklé kapaliny. Tento postup byl pro každý druh membrány proveden pětkrát.

U membrány z PVDF/PA6 bylo měření provedeno pomocí 16% roztoku IPI. U membrány z PA6 se však měřilo s 5% i s 16% roztokem IPI. Celkově bylo tedy provedeno patnáct měření.

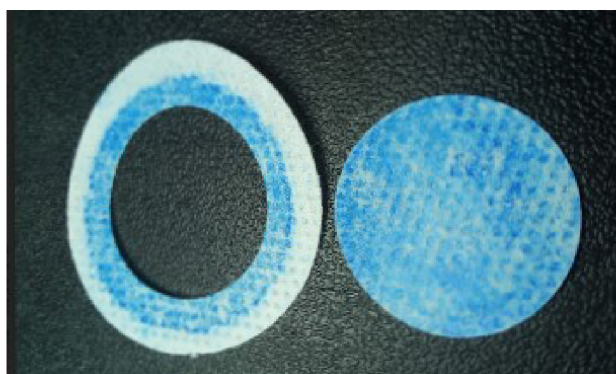
3.4 Postup měření velikostí pórů použitých membrán

Druhou částí experimentu byla zkouška, která měla za cíl zjistit, jak se změní filtrační vlastnosti použitých membrán. Konkrétně byla zaměřena na velikost pórů, které mají následně vliv na efektivitu filtrace i na tlakový spád.

Jako použité membrány byly zvoleny ty, které byly zaneseny polystyrenovými částicemi během testování filtrační účinnosti. Použité kruhové membrány byly nejprve vyříznuty pomocí hydraulické raznice na menší průměr 28,8 mm, který je potřeba k měření na porometru. Poté následoval postup měření (jako tomu bylo při počátečním měření velikostí pórů) popsáný v kapitole 3.1 *Postup měření velikostí pórů*.

Při prvním měření bylo však zjištěno, že původní nastavené rozmezí velikostí pórů je nedostatečné z hlediska měření minimálních pórů. Po několika zkušebních pokusech byl interval měření z původního rozsahu 5–0,171 μm nastaven na 5–0,113 μm , který odpovídá tlakům v rozsahu 0,1024–4,5 bar.

Je zde dle vztahu nepřímé úměry mezi velikostí póru a tlakem (viz kapitola 2.4.5) vidět, že k měření menších pórů musíme vynaložit několikanásobně větší tlaky vzduchu k průchodu vzduchu přes tyto póry. Měření probíhalo metodou *wet run then dry run*. Tímto testem byly podrobeny všechny zatížené vzorky, které byly použity během testování filtrační účinnosti. Součtem bylo tedy potřeba provést deset správně provedených měření, která byla následně porovnána s měřením velikostí pórů nových (nezanesených) membrán.



Obrázek 3.3: ukázka způsobu přípravy vzorku na měření

4 Výsledky a diskuze

Tato kapitola pojednává o výsledcích jednotlivých měření filtračních vlastností popsanych v předchozí kapitole. Výsledné hodnoty jsou ve tvaru intervalu spolehlivosti, který byl určen na základě průměrné hodnoty a směrodatné odchylky všech měření a 95% úrovní spolehlivosti.

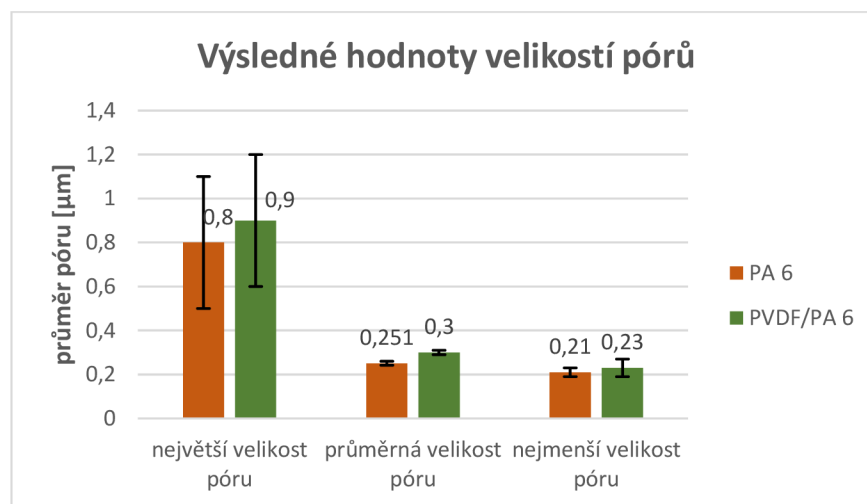
4.1 Výsledky měření velikosti pórů

Z naměřených dat velikostí pórů z tabulky 7.1 byl nejdříve u obou membrán určen interval spolehlivosti pro každou metodu měření zvlášť. Interval spolehlivosti byl vypočten u každé metody ze tří jednotlivých měření. Z výsledných hodnot můžeme vidět, že intervaly spolehlivosti z obou metod se navzájem překrývají. Lze tedy prohlásit, že na výsledné hodnoty měření nemá vliv, jakou metodu zvolíme. Jinými slovy nezáleží, jestli měříme nejdříve vzorek suchou cestou a pak mokrou cestou nebo opačně. Proto byl následně určen pro každou membránu výsledný interval spolehlivosti všech šesti měření dohromady bez rozlišení, jakou metodou bylo měření provedeno.

Z praktických důvodů je lepší volit metodu *wet run then dry run*. Měření probíhá rychleji, jelikož není potřeba v polovině měření otevírat přístroj z důvodů namáčení smáčivou kapalinou. Dále lze během měření mnohem dříve odhalit případné chyby měření a proces měření bez zbytečných prodlev ihned zastavit. Chybami měření je myšleno například špatné nastavení intervalu pracovních tlaků nebo nedostatečné smočení vzorku smáčivou kapalinou.

Tabulka 4.1: Výsledné hodnoty velikostí pórů určené z jednotlivých měření

	metoda	Největší velikost póru [μm]	Průměrná velikost póru [μm]	Nejmenší velikost póru [μm]
PA6	wet run then dry run	$0,8 \pm 0,4$	$0,25 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$
	dry run then wet run	$0,7 \pm 0,3$	$0,255 \pm 0,007$	$0,20 \pm 0,02$
	Interval spolehlivosti (obou metod)	$0,8 \pm 0,3$	$0,251 \pm 0,009$	$0,21 \pm 0,02$
PVDF/PA6	wet run then dry run	$0,9 \pm 0,4$	$0,301 \pm 0,008$	$0,25 \pm 0,04$
	dry run then wet run	$0,9 \pm 0,4$	$0,30 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,06$
	Interval spolehlivosti (obou metod)	$0,9 \pm 0,3$	$0,30 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,04$



Obrázek 4.1: Graf výsledných hodnot velikostí pórů

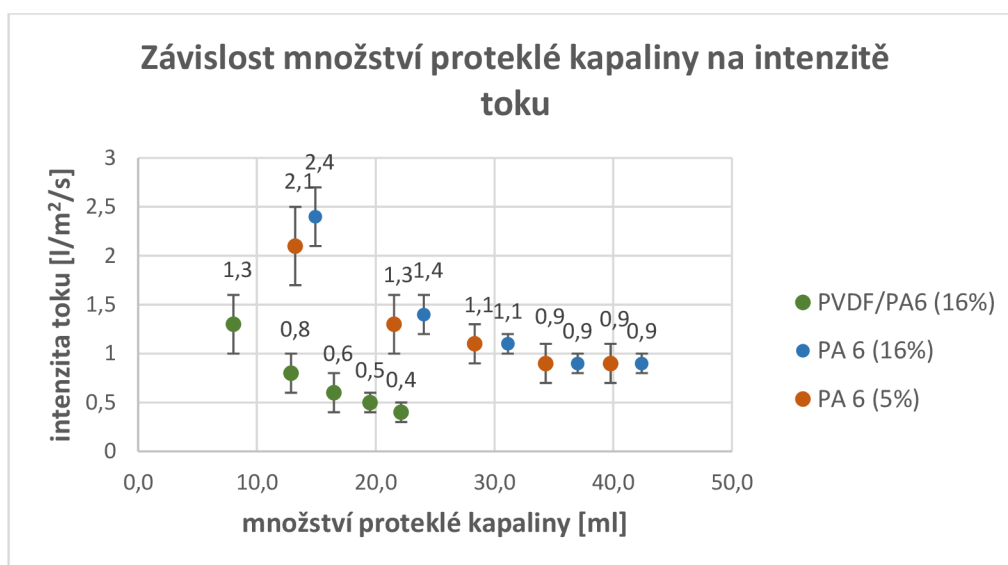
Z naměřených hodnot velikostí pórů z tabulky 4.1 nebo z obrázku 4.1 lze vidět, že velikosti definovaných pórů obou membrán jsou si velmi blízké a můžeme tak prozatím očekávat podobné filtrační vlastnosti. Největší rozdíl je v určení velikosti průměrného póru, kde se intervaly spolehlivosti nepřekrývají. Rozdílné vlastnosti lze pozorovat i u jednotlivých vzorků stejnorodých membrán, u kterých se velikosti největších pórů pohybují v intervalu od $0,5\text{--}1,2\mu\text{m}$. Hodnoty průměrných a nejmenších velikostí pórů jsou naopak spíše konstantní.

4.2 Výsledky testování filtrační účinnosti

Během testování filtrační účinnosti byla měřena účinnost filtrace i změna průtoku kapaliny, která nastávala postupným zanášením filtru polystyrenovými částicemi. Naměřené hodnoty průtoků kapaliny byly převedeny na intenzitu toku. Ze všech těchto hodnot (viz tabulka 7.2) byly určeny intervaly spolehlivosti pro každou membránu s konkrétní testovanou kapalinou, a to vždy po dvou minutách testu filtrační účinnosti.

Tabulka 4.2: Výsledné hodnoty intenzity toku určené v průběhu testování filtrační účinnosti

		čas				
		2 min	4 min	6 min	8 min	10 min
Intenzita toku [l/m ² /s]	PA6 (5%)	2,1 ± 0,4	1,3 ± 0,3	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,2
	PA6 (16%)	2,4 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
	PVDF/PA6 (16%)	1,3 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1



Obrázek 4.2: Graf výsledných hodnot intenzity toku v závislosti na množství proteklé kapaliny

Z výsledných hodnot v obrázku 4.2 lze u všech tří druhů membrán s kapalinou pozorovat postupné snižování intenzity toku, které je důsledkem zanášení membrán částicemi. U membrán PA 6 po přibližném množství 35 ml proteklé kapaliny dokonce dochází k postupnému ustálení intenzity toku na konstantních hodnotách.

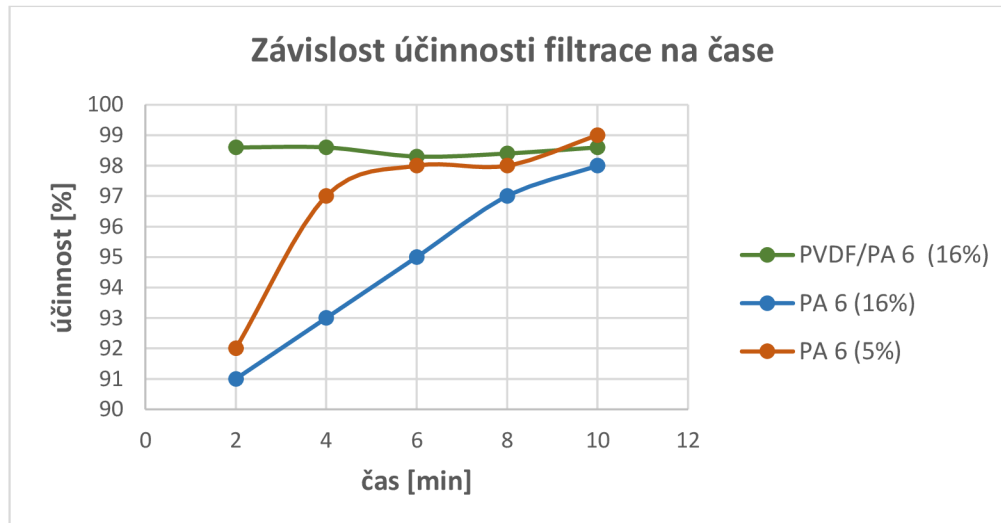
Vidíme zde výrazný rozdíl v intenzitě toků mezi membránou PVDF/PA 6 a PA6. Může se na první pohled zdát, že je to způsobeno nízkou hydrofilitou samotného materiálu PVDF k vodě, ale v následující kapitole 4.3 *Výsledky měření tlakového spádu* uvidíme, že to tak vůbec být nemusí. Jako testovací kapalina byl použit 16% roztok IPI naředěný destilovanou

vodou, který má povrchové napětí nižší než 5% roztok IPI. Při použití čistého 5% roztoku IPI při testování přes membránu PVDF/PA6 kapalina prakticky neprotékala. Při postupném zvyšování koncentrace IPI v destilované vodě se průtok skrz membránu z PVDF/PA 6 zvyšoval. Pokud byl tento samý postup praktikován u membrány z PA6, tak k výraznému zvýšení průtoku nedošlo (lze vidět v grafu). Materiál PA6 je k vodě mnohem více hydrofilní a rozsáhlejší snížení povrchového napětí kapaliny už k většímu průtoku skrz membránu nepomohlo.

Z naměřených hodnot zákalu byly určeny hodnoty efektivity filtrace. Ze všech těchto hodnot (viz tabulka 7.3) byly následně určeny intervaly spolehlivosti pro každou membránu s konkrétní testovanou kapalinou, a to vždy po dvou minutách testu.

Tabulka 4.3: Výsledné hodnoty efektivity filtrace určené v průběhu testování

		čas				
		2 min	4 min	6 min	8 min	10 min
Efektivita filtrace [%]	PA6 (5%)	92 ± 7	97 ± 3	98 ± 2	98 ± 2	99 ± 2
	PA6 (16%)	91 ± 9	93 ± 8	95 ± 5	97 ± 4	98 ± 3
	PVDF/PA6 (16%)	98,6 ± 0,4	98,6 ± 0,4	98,3 ± 0,6	98,4 ± 0,5	98,6 ± 0,8



Obrázek 4.3: Graf výsledných hodnot efektivity filtrace v závislosti na čase měření

Ačkoliv byly během měření velikostí pórů naměřeny u obou membrán podobné hodnoty velikostí pórů, ba dokonce u polyamidu 6 velikosti nepatrně menší než u PVDF/PA6, tak tomu měření pomocí prosévání polystyrenových kuliček o průměru 0,2 μm neodpovídá. Zatímco u membrán PVDF/PA6 je účinnost filtrace od samého začátku přes 98 %, tedy téměř 100% záchyt těchto částic, u membrán z polyamidu je účinnost na začátku procesu kolem 92 % a postupným ucpáváním největších pórů se zvyšuje až k hodnotám nad 98 %. Příčin těchto výsledků může být několik.

Nejpravděpodobnější je, že při filtraci přes membrány z PA6 protékala kapalina téměř dvakrát větším průtokem než u membrány z PVDF/PA6. Tedy i větší rychlostí proudily částice skrz membránu a nemohly se tak snadno zachytávat mezi nanovláknny membrány pomocí povrchových sil.

Další možností může být rozdílné působení mezipovrchových sil mezi částicí a nanovláknem, který jsou ze dvou odlišných materiálů. Další možností může být horší kvalita testovaných vzorků. Přece jenom když se podíváme na naměřené hodnoty efektivity membrán z PA6 jednotlivých měření v tabulce 7.3, uvidíme že efektivita 3 vzorků je podobná efektivitě u membrán z PVDF/PA6, a pouze vždy dva vzorky mají průběh diametrálně odlišný, a to platí jak u vzorků testovaných 5% roztokem, tak i 16% roztokem IPI.

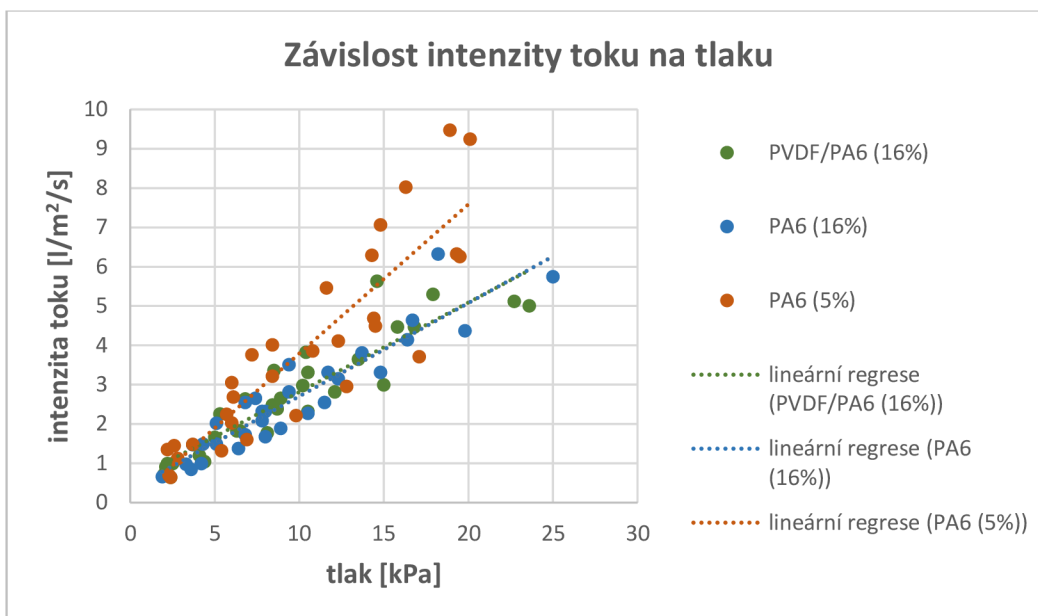
4.3 Výsledky měření tlakového spádu

Z naměřených dat, množství proteklé kapaliny v závislosti na tlakovém spádu, byl pro každou dvojici hodnot určen koeficient propustnosti (viz tabulka 7.4). Ze všech těchto hodnot byly následně určeny intervaly spolehlivosti pro každou membránu s konkrétní testovanou kapalinou (viz tabulka 4.4).

Tabulka 4.4: Výsledné hodnoty koeficientu propustnosti určené měřením tlakového spádu

Membrána	PA6 (5%)	PA6 (16%)	PVDF (16%)
Koeficient propustnosti [cm/min/kPa]	2,3 ± 0,3	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2

Hodnoty tlakových spádů a k nim vypočtené hodnoty intenzit toků byly vyneseny do několika grafů. Z naměřených dat každého testovaného vzorku zvlášť bylo patrné, že velikost tlakového spádu je přímo úměrná ku množství proteklé kapaliny. Všechna naměřená data z jednotlivých vzorků pak byla vynesena společně do jednoho grafu. Zjištěné hodnoty byly následně proloženy lineární regresí pro lepší přehlednost.



Obrázek 4.4: Graf závislosti intenzity toku na tlakovém spádu

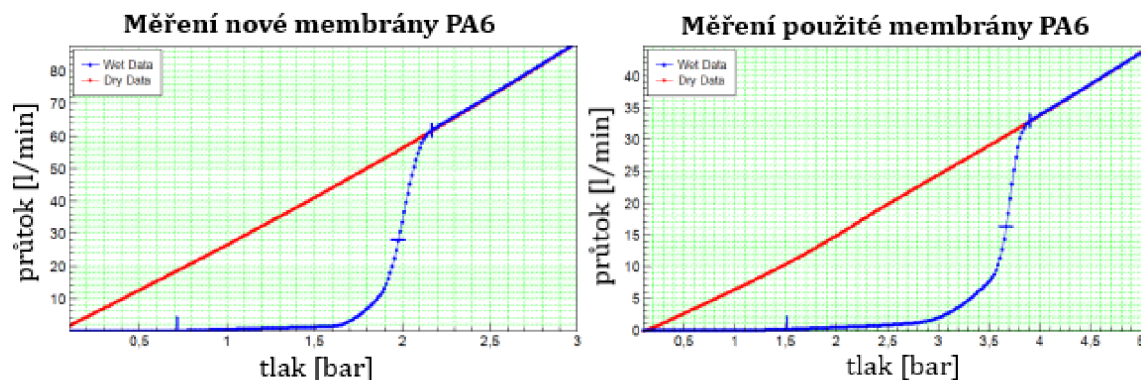
Z grafu je patrné, že průběh měření PVDF/PA6 (16%) má téměř stejný průběh jako PA6 (16%). Zatímco měření PA6 (5%) má hodnoty koeficientu propustnosti mírně vyšší. Je velmi zvláštní, že skrz membránu z polyamidu 6 proudila tekutina pomaleji s větším přidavkem IPI, která snižuje povrchové napětí kapaliny. Zároveň vím, že pokud jsem se pokusil skrz membránu PVDF/PA6 filtrovat čistý 5% roztok IPI, téměř nic neprotékalo. Právě proto byla koncentrace roztoku postupně navyšována, dokud nebylo dosaženo podobného průtoku jako u membrány PA6 5% roztokem IPI.

Z těchto informací usuzuji následující závěr. Z měření je patrné, že navyšování koncentrace IPI v roztoku způsobuje vyšší průtok kapaliny skrz membránu, toto navyšování ale není přímo úměrné a ani nekonečné. Při dosažení určité mezní hodnoty koncentrace IPI v kapalině už následné zvyšování koncentrace IPI v kapalině k vyššímu průtoku nepomůže. Tato mezní hodnota koncentrace IPI v kapalině je pro každý materiál membrány jiná. Zatímco při navyšování koncentrace IPI u membrány PVDF/PA6 hodnota průtoku stále roste, u membrány PA6 se z 5% roztoku na 16% roztok už hodnota průtoku nezvyšovala.

Pokud se zaměříme na srovnání průtoků 5% a 16% roztoků IPI skrz membránu PA6, je zvláštní, že by průtok postupným navyšováním koncentrace IPI klesal. Pravděpodobnější je tak varianta nestejnorodosti kvality testovaných vzorků. Pokud se totiž podíváme do grafu (viz obrázek 4.4) na výskyt jednotlivých naměřených hodnot u PA6 (5%), tak zjistíme, že jsou v rozsáhlé oblasti značně rozprostřené. Z těchto poznatků tedy vyplývá, že koeficient propustnosti může mít stejnou hodnotu u všech tří použitých kombinací membrán s jejich roztoky.

4.4 Výsledky měření velikosti pórů použitých membrán

Z naměřených dat velikostí pórů použitých membrán (viz tabulka 7.5) byl u obou membrán určen interval spolehlivosti tří druhů velikostí pórů. Tyto intervaly pak byly porovnány s naměřenými hodnotami velikostí pórů nových (nepoužitých) membrán.

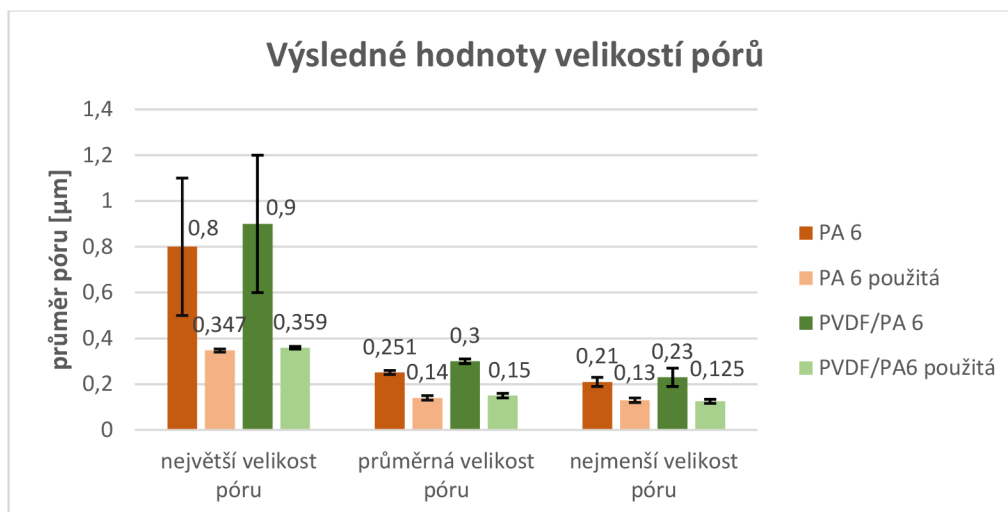


Obrázek 4.5: Ilustrační grafy průběhu měření velikostí pórů na porometru

Na obrázku 4.5 můžeme vidět příklad průběhu měření vzorku nové a použité membrány. Je zde dobře znázorněn rozdílný rozsah nastavených tlaků pro měření. Zatímco u měření nových membrán byla smáčivá kapalina u nejmenšího pórů proražena už při tlaku skoro 2,5 baru, při měření nejmenších pórů u použitých membrán bylo potřeba dosáhnout tlaku téměř 4 barů.

Tabulka 4.5: Výsledky měření velikosti póru použitých membrán

		Největší velikost póru [μm]	Průměrná velikost póru [μm]	Nejmenší velikost póru [μm]
PA6	Interval spolehlivosti	0,347 ± 0,007	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,01
	Srovnání s novou membránou	0,8 ± 0,3	0,251 ± 0,009	0,21 ± 0,02
PVDF/PA6	Interval spolehlivosti	0,359 ± 0,006	0,15 ± 0,01	0,125 ± 0,009
	Srovnání s novou membránou	0,9 ± 0,3	0,30 ± 0,01	0,23 ± 0,04



Obrázek 4.6: Graf výsledných hodnot velikostí pórů použitých membrán

Z grafu výsledných hodnot velikostí pórů (viz obrázek 4.6) můžeme porovnat změřené velikosti pórů použitých a nových membrán. Jak je patrné, všechny velikosti pórů se po zanesení částicemi znatelně zmenšily. Největší rozdíl je patrný u velikostí největšího póru, kde se průměr póru o víc jak polovinu zmenšil, navíc se několikanásobně zmenšilo i rozpětí naměřených hodnot.

Co se týče porovnání velikostí pórů u jednotlivých membrán, tak jsou téměř shodné a intervaly spolehlivosti se i přes jejich znatelné zmenšení stále překrývají. Lze tedy vznést tvrzení, že velikosti pórů, těchto dvou membrán z rozdílného materiálu jsou stejné.

5 Závěr

V této bakalářské práci bylo pojednáno o metodice hodnocení vlastností filtrů pro membránové čištění vody. Byla provedena rešerše na téma filtrace kapalin, která byla dále zaměřena především na membránovou filtraci. Byl popsán proces filtrace přes nanovláknennou membránu a její samotná výroba. Jsou zde shrnuty základní strukturální parametry a filtrační vlastnosti nanovláknenných membrán a metod jejich určování a testování.

V experimentální části bylo provedeno testování filtračních vlastností dvou materiálně odlišných nanovláknenných membrán. Proběhlo měření tlakového spádu, určování filtrační účinnosti a testování velikostí pórů pomocí porometru a prosévání definovaných částic skrz membránu. Jednotlivá naměřená data byla mezi sebou porovnána, a to jak v závislosti mezi jednotlivými druhy membrány, tak i v časovém průběhu filtračního mechanismu. Z výsledných hodnot, které byly získány během experimentální části, bylo ověřeno několik očekávaných filtračních vlastností nanovláknenných membrán. Časovým průběhem filtrace se postupným působením znečištěných částic zanáší filtr. To způsobuje zmenšování jednotlivých velikostí pórů, především těch největších. Následkem toho je zvyšování tlakového spádu a filtrační účinnosti.

Mnohem zajímavější bylo porovnání jednotlivých metod testování. Z měření velikostí pórů na porometru vyplývá, že velikosti jednotlivých druhů pórů obou membrán jsou prakticky stejné, a to jak u nových, tak i u použitých membrán. Z výsledných hodnot tlakového spádu bylo určeno, že pro všechny tři druhy použitých kombinací membrány s testovanou kapalinou je koeficient propustnosti také stejný. Pokud však byla provedena simulace filtrace s polystyrenovými částicemi, membrána z PVDF/PA6 měla v porovnání s membránami PA6 viditelně nižší hodnoty intenzity toku a zároveň konstantně vysoké hodnoty účinnosti filtrace od začátku filtrace.

Je tedy velice pravděpodobné, že polystyrenové částice mají mnohem větší afinitu k vláknům z PVDF než z PA6. To má za následek větší zachytávání částic mezi vlákny, což způsobuje vyšší účinnost filtrace od samého začátku procesu, a zároveň nižšímu průtoku kapaliny skrz membránu.

Ukázalo se, že změřená velikost pórů na porometru nám ještě neřekne nic o skutečném průchodu znečištěných částic skrz membránu. Nedovede totiž testovat chování částic při průchodu membránou stejně jako při metodě pomocí prosévání přesně definovaných částic. Jinými slovy, pokud mají dvě odlišné membrány stejné velikosti pórů, neznamená to, že mají také stejnou schopnost zachytávání znečištěných částic.

Seznam použité literatury

BINDZAR, Jan, Václav JANDA, Pavel JENÍČEK, Iveta RŮŽIČKOVÁ a Nina STRNADOVÁ, 2010. *Základy úpravy a čištění vod*. 1. vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7080-729-3.

BLEHA, Miroslav, Karel BOUZEK, Tomáš BYSTRONĚ, Aleš ČERNÍN, Roman KODÝM, Petr MAZŮR, Luboš NOVÁK, Martin PAIDAR, Dalimil ŠNITA a David TVRZNÍK, 2014. *Elektromembránové procesy* [online]. 1. vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7080-865-8. Dostupné z: <https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?isid=7080-865-8>

BRABAZON, Dermot, 2012. Chapter 18 - Nanocharacterization Techniques for Dental Implant Development. In: Karthikeyan SUBRAMANI a Waqar AHMED, ed. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry* [online]. Boston: William Andrew Publishing, s. 307–331. ISBN 978-1-4557-7862-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-7862-1.00018-3

DOHÁNYOS, Michal, Jan KOLLER a Nina STRNADOVÁ, 2007. *Čištění odpadních vod*. 2. vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7080-619-7.

GMBH, Tintometer, 2021. TB 300 IR | Lovibond. *Lovibond.com* [online] [vid. 2021-05-10]. Dostupné z: <https://www.lovibond.com/en/PW/Water-Testing/Products/Lab-Portable-Instruments/Turbidity/TB-300-IR>

HOLUB, Jiří, 2010. *Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin* [online]. Brno. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29171

HRŮZA, Jakub, 2005. *Zlepšování filtračních vlastností vlákniných materiálů* [online]. Liberec. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://jakub-hruza.webnode.cz/prednasky/filtrace-ostatni/>

HRŮZA, Jakub, 2019. *Dokumentace zařízení LSD 119* [online]. 6. leden 2019. B.m.: Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: https://jakub-hruza.webnode.cz/_files/200000233-2316f24115/Dokumentace%20za%C5%99%C3%ADzen%C3%AD%20LSD%20119.pdf

HRŮZA, Jakub, 2021a. Aplikace nanomateriálů. In: [online]. Liberec. [vid. 2021-04-07]. Dostupné z: <https://jakub-hruza.webnode.cz/prednasky/aplikace-nanomaterialu/>

HRŮZA, Jakub, 2021b. Textilie pro automobilový průmysl - filtrace. In: [online]. Liberec. [vid. 2021-04-07]. Dostupné z: <https://jakub-hruza.webnode.cz/prednasky/textilie-pro-automobilovy-prumysl-filtrace/>

HRŮZA, Jakub, Ganna UNGUR a Petr BÍLEK, 2018. Nanovláknenné membrány pro čištění odpadních vod. *Technická Univerzita v Liberci*.

JELÍNEK, Luděk a kol., 2009. *Desalinační a separační metody v úpravě vody* [online]. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha [vid. 2021-05-12]. ISBN 978-80-7080-705-7. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-705-7/pages-pdf/149.html

KOŠŤÁKOVÁ, Eva, 2021. Úvod do elektrostatického zvlákňování. In: [online]. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://docplayer.cz/150744851-Uvod-do-elektrostatickeho-zvlaknovani-eva-kostakova-knt-ft-tul.html>

KOZÁKOVÁ, Nikola, 2019. *Optimalizace filtračních vlastností netkaných filtrů* [online]. Liberec [vid. 2021-03-30]. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/154221/DP_Kozakova_Nikola_STAG.pdf

KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK, 2011. *Elektronová mikroskopie* [online]. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/elektronova-mikroskopie>

LUKÁŠ, David, 2021. Electrostatic spinning of nanofibers. In: [online]. Technical university of Liberec. Dostupné z: <https://www.yumpu.com/en/document/read/30271105/electrostatic-spinning-of-nanofibers>

MASNÁ, Anežka, 2020. *Separace, zakoncentrování a zpracování mikroplastů při úpravě pitných vod* [online]. Liberec [vid. 2021-03-30]. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/157769/Anezka_dp.pdf

MASNICOVÁ, Klára, 2019. *Vliv materiálu na filtrační a separační vlastnosti nanovlákněných membrán* [online]. Liberec [vid. 2021-03-30]. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/154216/Vliv_materialu_na_filtracni_a_separa_cni_vlastnosti_nenovlakennych_membran.pdf

MEDKOVÁ, Kateřina, 2019. *Vliv materiálu na vlastnosti nanovlákněných membrán určených pro čištění odpadní vody* [online]. Liberec [vid. 2021-03-30]. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/154203/dptisk_2.pdf

MKHEIDZE, Nino, Raul GOTSIRIDZE, Svetlana MKHEIDZE a Danny PATTYN, 2020. Determination of the Polymeric Membranes Pore Size Distribution by the Method of Capillary Flow Porometry. *Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.* **14**(1).

NOVÁK, Josef, Lidmila BARTOVSKÁ, Ivan CIBULKA, Vladimír DOHNAL, Pavel CHUCHVALEC, Jiří KOLAFKA, Anatol MALIJEVSKÝ, Jaroslav MATOUŠ, Karel ŘEHÁK, Josef ŠOBR a Petr VONKA, 2008. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz* [online]. 1. vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7080-675-3. Dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-675-3

POLYSCIENCES, INC., 2021. Polystyrene Blue Dyed Microsphere 0.20µm. *Polysciences, Inc.* [online] [vid. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://www.polysciences.com/default/polybead-polystyrene-blue-dyed-microsphere-020181m>

QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2021. *Porometr 3G- Porofil Wetting Solution* [online] [vid. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://www.quantachrome.com/porometer/porofil.html>

REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA, 2021. *Skenovací elektronový mikroskop* [online]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>

SKÁLOVÁ, Veronika, 2014. *Úprava nanovlákněné vrstvy pro aplikaci membránového filtru* [online]. Liberec [vid. 2021-03-30]. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://knihovna-opac.tul.cz/media-viewer?rootDirectory=81247&origin=https%3A%2F%2Fknihovna-opac.tul.cz%2Frecords%2F23d2c79e-6561-446c-aa2d-1bbf34da98c1#!?directory=81248>

SUTHERLAND, Ken, 2008. *Filters and Filtration Handbook* [online]. 1. vyd. UK: Elsevier, Oxford. ISBN 978-1-85617-464-0. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=qwZDG-GsUW8C&pgis=1&redir_esc=y

TZB-INFO, 2021. *Základní funkce a princip reverzní osmózy (RO)*. TZB-info [online] [vid. 2021-05-16]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/14589-zakladni-funkce-a-princip-reverzni-osmozy-ro>

VOPLAKALOVÁ, Alexandra, 2011. *Hodnocení velikosti pórů nanovlákněné vrstvy a možnosti jejího ovlivnění* [online]. Liberec [vid. 2021-03-30]. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://knihovna-opac.tul.cz/media-viewer?rootDirectory=69439&origin=https%3A%2F%2Fknihovna-opac.tul.cz%2Frecords%2Fcd81e732-3b81-4f70-a44c-b2f2697d047c#!?directory=72986>

WAKEMAN, Richard J. a E.S. TARLETON, 1999. *Filtration*. 1. vyd. UK: Elsevier Advanced Technology, Oxford. ISBN 1-85617-345-3.

Přílohy

Tabulka 7.1: Naměřené hodnoty velikostí pórů u jednotlivých vzorků nových membrán

	metoda	číslo vzorku	Největší velikost póru [μm]	Průměrná velikost póru [μm]	Nejmenší velikost póru [μm]	
PA6	wet run then dry run	1	0,584	0,230	0,212	
		2	1,229	0,255	0,233	
		3	0,711	0,259	0,236	
		Interval spolehlivosti	$0,8 \pm 0,4$	$0,25 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	
	dry run then wet run	4	0,530	0,264	0,173	
		5	1,083	0,252	0,215	
		6	0,490	0,250	0,207	
		Interval spolehlivosti	$0,7 \pm 0,3$	$0,255 \pm 0,007$	$0,20 \pm 0,02$	
	Interval spolehlivosti (obou metod)			$0,8 \pm 0,3$	$0,251 \pm 0,009$	$0,21 \pm 0,02$
	PVDF/PA6	wet run then dry run	1	0,607	0,306	0,207
2			0,734	0,306	0,275	
3			1,263	0,292	0,263	
Interval spolehlivosti			$0,9 \pm 0,4$	$0,301 \pm 0,008$	$0,25 \pm 0,04$	
dry run then wet run		4	1,298	0,322	0,292	
		5	0,495	0,275	0,173	
		6	0,813	0,300	0,187	
		Interval spolehlivosti	$0,9 \pm 0,4$	$0,30 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,06$	
Interval spolehlivosti (obou metod)			$0,9 \pm 0,3$	$0,30 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,04$	

Tabulka 7.2: Naměřené hodnoty intenzity toku u jednotlivých testovaných vzorků

	Vzorek	čas	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min
		číslo měření					
Intenzita toku [l/m ² /s]	PA6 (5%)	1	1,33	0,87	0,66	0,61	0,56
		2	2,62	1,51	1,22	1,04	0,95
		3	2,34	1,46	1,22	1,04	0,93
		4	1,94	1,27	1,06	0,98	0,88
		5	2,25	1,49	1,22	1,06	1,00
		Interval spolehlivosti	2,1 ± 0,4	1,3 ± 0,3	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,2
	PA6 (16%)	1	2,69	1,68	1,17	0,96	0,85
		2	2,38	1,51	1,15	0,92	0,84
		3	2,76	1,55	1,21	1,00	0,93
		4	2,05	1,28	1,00	0,87	0,83
		5	1,95	1,21	1,07	0,91	0,83
		Interval spolehlivosti	2,4 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1
	PVDF/PA6 (16%)	1	1,66	0,93	0,76	0,66	0,55
		2	1,51	0,89	0,68	0,55	0,48
		3	1,01	0,73	0,55	0,48	0,41
		4	1,19	0,74	0,51	0,41	0,36
		5	0,99	0,55	0,36	0,31	0,26
		Interval spolehlivosti	1,3 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1

Tabulka 7.3: Naměřené hodnoty efektivity filtrace u jednotlivých testovaných vzorků

	Vzorek	čas	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min
		číslo měření					
Efektivita filtrace [%]	PA6 (5%)	1	83,09	94,45	94,82	95,09	96,45
		2	82,27	91,91	96,36	97,91	98,82
		3	99,5	99,67	99,92	99,83	99,67
		4	99,27	99,27	99,43	99,59	99,59
		5	97,50	99,73	99,82	99,91	99,91
		Interval spolehlivosti	92 ± 7	97 ± 3	98 ± 2	98 ± 2	99 ± 2
	PA6 (16%)	1	77,83	80,43	87,39	90,00	93,04
		2	81,25	83,75	89,58	94,25	96,42
		3	99,91	99,91	100	100	100
		4	99,91	99,91	99,91	99,91	100
		5	98,46	98,56	98,65	98,94	99,13
		Interval spolehlivosti	91 ± 9	93 ± 8	95 ± 5	97 ± 4	98 ± 3
	PVDF/PA6(16%)	1	98,07	98,07	97,19	97,46	97,11
		2	98,88	99,04	98,80	98,40	99,36
		3	99,19	99,19	98,94	99,19	99,51
		4	98,24	98,24	98,07	98,24	98,40
		5	98,52	98,52	98,67	98,75	98,83
		Interval spolehlivosti	98,6 ± 0,4	98,6 ± 0,4	98,3 ± 0,6	98,4 ± 0,5	98,6 ± 0,8

Tabulka 7.4: Určené hodnoty koeficientů propustnosti u jednotlivých měření vzorků

	číslo měření					
	Vzorek	1	2	3	4	5
Koeficient propustnosti [cm ³ /min/kPa]	PA6 (5%)	3,68	1,61	1,80	2,41	3,33
		2,64	1,46	2,39	2,37	3,05
		3,13	1,40	2,02	2,29	2,87
		2,64	1,36	2,00	2,14	2,82
		2,95	1,38	1,95	1,86	2,86
		2,76	1,30	1,97	1,93	3,01
	Interval spolehlivosti	3,0 ± 0,3	1,42 ± 0,08	2,0 ± 0,2	2,2 ± 0,2	3,0 ± 0,2
	PA6 (16%)	2,39	1,78	1,41	2,09	2,08
		2,38	1,29	1,42	1,75	1,78
		2,25	1,25	1,52	1,74	1,80
		2,15	1,27	1,60	1,53	1,70
		2,24	1,33	1,30	1,34	1,67
		2,08	1,38	1,32	1,51	1,67
	Interval spolehlivosti	2,25 ± 0,09	1,4 ± 0,2	1,43 ± 0,09	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2
	PVDF/PA6 (16%)	2,14	1,61	2,60	2,71	2,38
		1,74	1,42	2,55	1,73	1,99
		1,68	1,31	2,32	1,79	1,77
		1,64	1,32	2,37	1,75	1,89
1,40		1,20	2,21	1,62	1,70	
1,35		1,27	2,31	1,60	1,78	
Interval spolehlivosti	1,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	2,4 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,9 ± 0,2	

Tabulka 7.5: Naměřené hodnoty velikostí pórů u jednotlivých vzorků použitých membrán

	označení vzorku	Největší velikost póru [μm]	Průměrná velikost póru [μm]	Nejmenší velikost póru [μm]
PA6	1	0,357	0,116	0,108
	2	0,338	0,140	0,131
	3	0,352	0,157	0,142
	4	0,347	0,141	0,129
	5	0,338	0,147	0,138
	Interval spolehlivosti	0,347 ± 0,007	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,01
	Srovnání s novou membránou	0,8 ± 0,3	0,251 ± 0,009	0,21 ± 0,02
PVDF/PA6	1	0,372	0,146	0,126
	2	0,352	0,174	0,142
	3	0,357	0,153	0,122
	4	0,357	0,141	0,112
	5	0,357	0,146	0,123
	Interval spolehlivosti	0,359 ± 0,006	0,15 ± 0,01	0,125 ± 0,009
	Srovnání s novou membránou	0,9 ± 0,3	0,30 ± 0,01	0,23 ± 0,04