

Workshop

# **Membránové procesy v potravinářství**

14. října 2021

**UTB ve Zlíně**

**Organizátoři workshopu:**

Česká membránová platforma, z.s.

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Česká technologická platforma pro potraviny při PK ČR

ISBN 978-80-907673-5-5

ISBN 978-80-88019-44-2



# Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>DVACET LET UTB VE ZLÍNĚ</b> .....	<b>7</b>
	<i>Vladimír Sedlařík, UTB ve Zlíně</i>	
<b>3</b>	<b>ZPRACOVÁNÍ SYROVÁTKY PRO POTRAVINÁŘSKÉ A NEPOTRAVINÁŘSKÉ ÚČELY S POUŽITÍM MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ</b> .....	<b>11</b>
	<i>Jan Drbohlav, Ondřej Elich, Alexandra Šalaková, VÚM s.r.o., Praha</i>	
<b>4</b>	<b>ZPRACOVÁNÍ SOLNÉHO KONCENTRÁTU PO DEMINERALIZACI SYROVÁTKY POMOCÍ ELEKTRODIALÝZY</b> .....	<b>25</b>
	<i>Jiří Ečer, MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem</i>	
<b>5</b>	<b>VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÉ DESTILACE V PRŮMYSLU</b> .....	<b>41</b>
	<i>Antonín Bervic, Zuzana Honzajková, Pavla Tomášová, Marek Šír, VŠCHT Praha</i>	
<b>6</b>	<b>VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH SEPARACÍ VE ZPRACOVÁNÍ ZELENINOVÝCH A OVOCNÝCH ŠŤÁV</b> .....	<b>55</b>
	<i>Vladimír Pour, Ondřej Míka, VŠCHT Praha</i>	
<b>7</b>	<b>NANOVLÁKNITÉ MEMBRÁNY PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD</b> ...	<b>75</b>
	<i>Dušan Kimmer, Ivo Vincent, Lenka Lovecká, Miroslava Kovářová, Jaroslav Císař, Lenka Musilová a Daniela Veselá, UTB ve Zlíně</i>	
	<b>ABECEDNÍ SEZNAM AUTORŮ</b> .....	<b>105</b>



# 1 ÚVOD

Vážené dámy a pánové,

Rádi vám představujeme v pořadí již sedmý sborník workshopu MEMPROPO, **Membránové procesy v potravinářství**. Pořádání workshopů s tímto názvem bylo zahájeno v roce 2015 v rámci projektu QJ 1510341 „Nové technologické postupy s využitím membránových procesů poskytující nové potravinářské produkty se zlepšenými nutričními a uživatelskými vlastnostmi“ (zkráceně KUSmem). Projekt byl realizován z programu Komplexní udržitelné systému na Ministerstvu zemědělství a byl ukončen na konci roku 2018, nicméně workshopy MEMPROPO byly v rámci udržitelnosti projektu pořádány i v následujících letech, a to z iniciativy České membránové platformy a České technologické platformy pro potraviny.

V letošním sborníku workshopu opět naleznete příspěvky s tematikou využití membránových technologií v potravinářském průmyslu. Příspěvek Ing. Jana Drbohlava, CSc. rekapituluje dosažené výsledky zpracování syrovátky z projektu KUSmem a ukazuje směry dalšího vývoje. Příspěvek Ing. Jiřího Ečera je zaměřen na zpracování solného koncentráту po demineralizaci syrovátky. Další příspěvek se týká nových směrů v oboru membránových destilací, což představí Ing. Marek Šír, PhD. Ing. Vladimír Pour, CSc. nás seznámí s využitím membránových separací při zpracování ovocných a zeleninových šťáv a Ing. Dušen Kimmer, CSc. se zaměří na nové nanovláknité membrány pro mikrofiltraci.

Letošní ročník probíhá ve znamení posilující se spolupráce mezi členy České membránové platformy. Díky laskavému pochopení Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jmenovitě rektora této univerzity prof. Ing. Vladimíra Sedlaříka, PhD., vás na letošním ročníku workshopu můžeme přivítat v prostorách této univerzity. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně letos oslavila dvacet let od svého založení a má se rozhodně čím pochlubit. Více o tomto jubileu se dozvíte v přednášce výše zmíněného pana rektora.

Organizátoři workshopu chtějí tímto způsobem poděkovat všem prezentujícím i účastníkům workshopu za zájem a věří, že workshop MEMPROPO i letos nabídne zajímavé a užitečné informace o membránových technologiích nejen pro potravinářství.

Ing. Jan Bartoň, CSc.  
Česká membránová platforma, z.s.



## 2 DVACET LET UTB VE ZLÍNĚ

**Vladimír Sedlařík**

*Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně*

nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Česká republika

[rektor@utb.cz](mailto:rektor@utb.cz)

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně oslavila letos dvacet let od založení. Od doby svého založení prošla velmi dynamickým vývojem a v současné době na univerzitě studuje více jak deset tisíc studentů. K významnému jubileu vznikla na naší univerzitě microsite UTB ve Zlíně. I tato propagace naší univerzity byla velmi úspěšná.

Nová microsite Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (UTB) s názvem „*Je nám dvacet*“ obdržela prestižní ocenění v soutěži CSS DESIGN AWARDS – WEBSITE OF THE DAY a je tak důkazem, že UTB není pouze regionální vysokou školou, ale má přesah do celého světa.



Ve spolupráci s Odborem marketingu a komunikace zlínské univerzity vytvořila novou microsite společnost Polyperfect.

„Díky tomuto ocenění se zmíněná microsite rozšířila do celého světa, a zvedá tak povědomí o zlínské univerzitě od New Yorku až po Bombaj. Microsite mapuje příběh UTB, celého jejího vývoje a zároveň ukazuje, jak tato instituce změnila tvář města Zlína. Na první pohled zaujme hlavně svým designovým zpracováním. Širší centrum města je zde zachyceno ve 3D grafice v reálném čase bez nutnosti jakékoliv instalace. Díky tomu tak lze na první pohled poznat zlínské dominanty, a hlavně univerzitní budovy,“ uvedla tisková mluvčí univerzity Petra Svěráková.

„Zpracovali jsme texty o historii UTB a doplnili je archivními fotografiemi a dobovými videi, které nám zapůjčila Česká televize. Microsite tak poskytuje uživatelům detailní obrázek o vývoji UTB z mnoha úhlů pohledu,“ řekla Andrea Kadlčíková, kancléřka UTB.

Microsite *Je nám dvacet*, která má českou i anglickou verzi, byla spuštěna v dubnu a od té doby na ni zavítaly tisíce návštěvníků z celého světa.



Při jejím vývoji spolupracoval Odbor marketingu a komunikace UTB se společností Polyperfect, která patří ke špičkám v oblasti 3D grafiky. Za zmínku stojí, že všichni její zaměstnanci jsou právě absolventi UTB.

„Z ocenění máme velkou radost, jsme hrdí zejména na to, že naši absolventi jsou dobře připravení pro jejich budoucí praxi a dosahují významných úspěchů,“ ocenil rektor zlínské univerzity Vladimír Sedlařík. CSS DESIGN AWARDS je platforma pro hodnocení a oceňování nejlepších světových webových stránek, kde se hodnotí



nejen design, ale také kreativita, funkcionalita a použitelnost jednotlivých webů. Oceněním Siteoftheday se tak UTB zařadila do elitního klubu, kde figurují velké mezinárodní společnosti a nadnárodní korporace. Microsite naleznete na adrese jenamdvacet.cz.

***S využitím textu Vlastimila Langer, Novináři Zlínska***

***Zdroj a foto: Univerzita Tomáše Bati Zlín***

originál na: <https://www.klubnovinaruzlin.cz/news/microsite-zlinske-univerzity-ziskala-prestizni-svetove-oceneni/>



### 3 ZPRACOVÁNÍ SYROVÁTKY PRO POTRAVINÁŘSKÉ A NEPOTRAVINÁŘSKÉ ÚČELY S POUŽITÍM MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

**Jan Drbohlav, Ondřej Elich, Alexandra Šalaková**

*Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Praha*

[drbohlav@milcom-as.cz](mailto:drbohlav@milcom-as.cz)

#### **Souhrn**

Prezentovaná práce představuje informaci o využití membránových procesů v mlékárenském průmyslu, především v České republice. V České republice s určitým zpožděním nastává doba rozvoje využití membránových procesů v mlékárenském průmyslu. Nejvíce je využita reverzní osmóza k zahušťování syrovátky, je využita i nanofiltrace k částečnému odsolení syrovátky. Ultrafiltrace je využita pro koncentraci, resp. standardizaci obsahu bílkovin při výrobě sýrů a tvarohů. Mikrofiltrace našla uplatnění při udržování kvality solných lázní. Elektrodialýza se využívá k demineralizaci syrovátky podle zájmu světového trhu.

Prezentace také předkládá neúspěšnější výsledky výzkumných projektů řešených Výzkumným ústavem mlékárenským, které byly podporovány Ministerstvem zemědělství, Národní agenturou pro zemědělský výzkum a Technologickou agenturou české republiky.

V těchto projektech byly navrženy receptury a výrobní postupy potravin pro zvláštní lékařské účely s využitím ultrafiltrace a diafiltrace k získání koncentrátů všech mléčných bílkovin a ke snížení obsahu laktózy. Byly také navrženy postupy k získávání zachycení syrovátkových bílkovin pomocí ultrafiltrace ze syrovátky, a to i ze syrovátky kyselé, z výroby tvarohu. Získaný koncentrát byl navržen a ověřen ve zvýšení výtěžnosti výroby tvarohu a jogurtů. Je také řešena problematika využití kyselé syrovátky a derivátů syrovátky pro nepotravinářské účely pro výrobu hydrogelů.

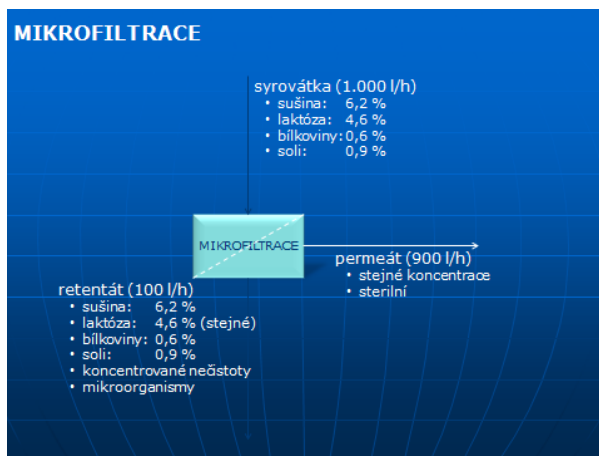
## Úvod

Membránové procesy jsou ve světě ve vyspělých mlékařských zemích uplatňovány v široké míře.

V mlékárenství se využívají především **reverzní osmóza**, kdy mechanismus dělicího účinku je difuze, hnací silou je tlakový rozdíl. **Nanofiltrace** je založena na principu dělení kombinací síťového efektu a difuze, hnací silou je tlakový rozdíl. **Ultrafiltrace** je založena na síťovém efektu a hnací silou je také tlakový rozdíl. **Mikrofiltrace** pracuje také se síťovým efektem a tlakovým rozdílem. Odlišným způsobem pracuje **elektrodialýza**, která je založena na principu interakce molekul s el. nábojem a membránami s elektrickým nábojem, kdy hnací silou je rozdíl elektrických potenciálů.

Pro orientaci ve využití jednotlivých membránových procesů v mlékárenství je důležitá informace, které látky zůstávají nad membránou a které membránou prochází.

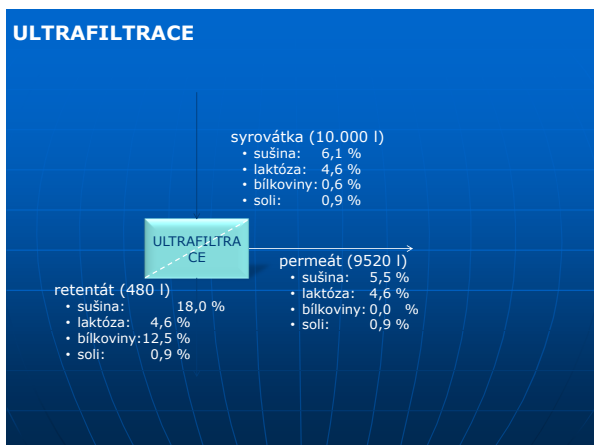
**Mikrofiltrace** má membrány o velikosti pórů 0,1 -10 mikronů, rozdíl tlaků na membráně je <0,4 atp. V mlékárenství se využívá k separaci jemných částic, mikroorganismů k tzv. studené sterilaci. Na následujícím schématu je uveden příklad materiálové bilance mikrofiltrace syrovátky. V ČR je uvedena do provozu jedna jednotka pro čištění solných lázní.



**Ultrafiltrace** používá membrány o velikost pórů 1-100 nm, přes membránu prochází molekuly menší  $10^3$ - $10^6$  Da např. laktóza, nízkomolekulární peptidy, minerální látky, ionty, voda. Hnací silou je rozdíl tlaku 1-10 atp.

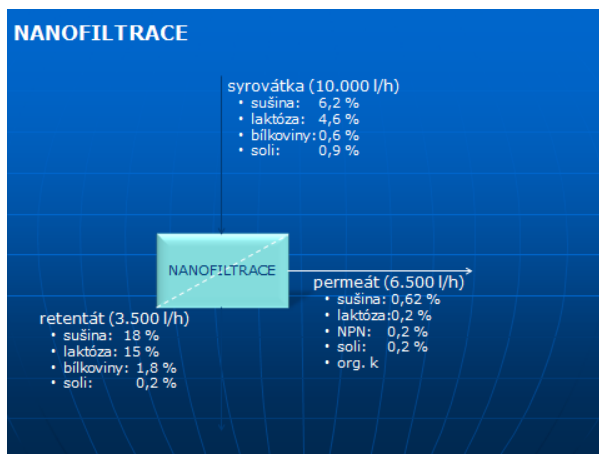
Ultrafiltrace v mlékárenství je využívána především ke koncentraci bílkovin v mléce, resp. v syrovátce, přičemž dochází k redukci obsahu laktózy a minerálních látek v získaném koncentrátu. Na následujícím schématu je presentováno bilanční schéma pro ultrafiltraci syrovátky.

V ČR je jedna instalace využívána k odloučení tvarohu, který obsahuje veškeré bílkoviny mléka od permeátu, který je jen vodným roztokem laktózy a minerálních látek. Jedna ultrafiltrační instalace je používána ke standardizaci obsahu bílkovin v mléce při výrobě sýrů. Malokapacitní ultrafiltrační zařízení je používáno ke koncentraci bílkovin mléka s následným zředěním koncentrátu vodou a další ultrafiltrací – diafiltrací k získání koncentrátu s obsahem laktózy <0,9 %. Takový koncentrát je pak použit pro výrobu speciálního nápoje jako potravinu pro zvláštní lékařské účely, jak bude uvedeno dále.



**Nanofiltrace**, pracuje s membránami s póry menšími než 2 nm. Velikost molekul, které procházejí membránou je <200 až 1000 Da a pracuje se s tlaky 10-40 atp. Membránou prochází molekuly vody a některých iontů především  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Nanofiltrace se v mlékárenství využívá k zahušťování syrovátky s částečnou

demineralizací. V ČR je funkční jedna taková instalace pro výrobu syrovátkového nápoje.

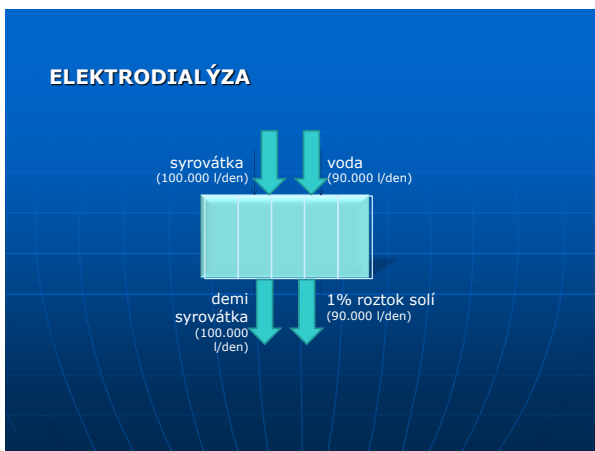


**Reverzní osmóza** používá kompozitní membrány s póry menšími než 2 nm, hnací silou je tlakový rozdíl 20-100 atp. Membránou prochází prakticky jen voda. Reverzní osmóza je instalována přibližně v pěti mlékárenských závodech v ČR k zahušťování syrovátky k jejímu transportu k dalšímu zpracování. Příklad materiálová bilance je uveden na následujícím schématu.



Pro výše uvedené procesy se v mlékárenství nejvíce osvědčují membrány keramické, které jsou dobře čistitelné běžnými čistícími a sanitačními prostředky, jsou tepelně odolné a snášejí sterilaci parou.

**Elektrodialýza.** Vhodnou sestavu kationtově a aniontově výměnných membrán, které oddělují prostory zpracovávaného roztoku např. syrovátky a koncentrátového prostoru, kterým proudí tzv. koncentrát, resp. voda a vlivem elektrického stejnosměrného pole se koncentrují ionty ze syrovátky v koncentrátu a ze syrovátky vzniká odsolovaný diluát. Elektrodialýza se využívá především pro odsolení syrovátky z 80 až 90 %. V ČR v současnosti není žádná elektrodialýza v provozu. V následujícím schématu je uveden příklad materiálové bilance pro elektrodialýzu syrovátky



### Vedlejší produkty membránových procesů

Z výše uvedených schémat, která popisují materiálovou bilanci v mlékárenství nepoužívanějších membránových procesů vyplývá, že získáváme na výstupu nejen hlavní proud, ale zároveň proud vedlejší. Hlavním proudem myslíme u mikrofiltrace např. mikrobiálně nebo mechanicky čistou syrovátku – fermentační médium, mikrobiálně čisté mléko. Vedlejším proudem je např. syrovátka se zachycenými nečistotami o objemu minimálně zadržejícího zařízení. Tento objem materiálu musíme umět ekonomicky zpracovat, nebo zlikvidovat.

Při použití ultrafiltrace je důležitý koncentrát všech bílkovin mléka nebo koncentrát syrovátkových bílkovin. Vzniká však také značně objemný proud permeátu, který je roztokem laktózy a minerálních látek.

Při nanofiltraci je vedlejším produktem voda s obsahem minerálních látek, kterou při větším množství nemusí být jednoduché uplatnit, resp. likvidovat.

Lepší to je s odpadní vodou z reverzní osmózy. Jde prakticky o čistou vodu se stopami minerálií, ale využití na mytí nebo vypuštění do kanalizace opět může narážet na legislativní překážky.

Při elektrodialýze syrovátky je kromě odsolené syrovátky produkováno stejně velké množství vody s obsahem minerálních látek přibližně 1 %. Při zpracování 100 tis. l syrovátky za den to představuje 100 tis. l vody čisté v nátoku, která na výtoku obsahuje 1 t solí.

Z uvedeného vyplývá, že při záměru uplatnění membránových procesů je nezbytné uvažovat i ekonomické uplatnění, nebo likvidaci vzniklého vedlejšího produktu, resp. odpadu.

### **Výsledky vybraných výzkumných projektů VÚM**

#### **Potravina pro zvláštní lékařské účely – obchodní název NUTRILAC.**

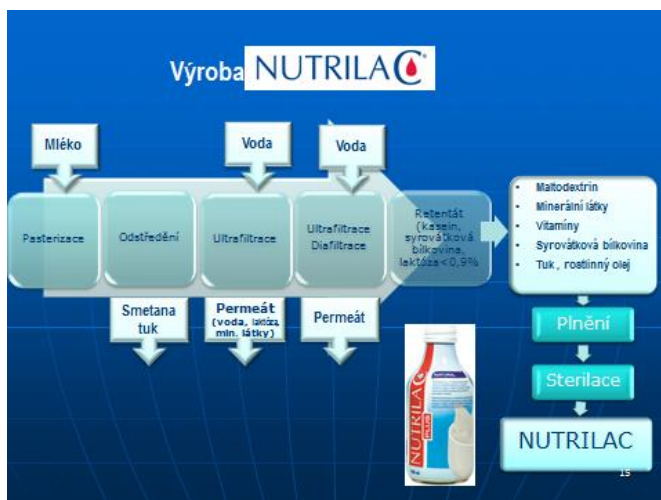
Dle požadavku lékařů bylo navrženo složení potraviny, která má mít:

- vysoký obsah bílkovin, co nejvyšší obsah syrovátkových – vysoký obsah esenciálních aminokyselin,
- vhodný obsah tuku s vhodným spektrem mastných kyselin, zejména nenasycených,
- vhodné spektrum sacharidů, nízký obsah laktózy <0,9 %, maltodextriny,
- vhodné spektrum vitaminů,
- vhodné spektrum minerálních látek a stopových prvků,
- vysokou termostabilitu, aby byla zajištěna sterilita a dlouhá trvanlivost až 1 rok,
- použitelnost k popíjení i k aplikaci gastro-sondou do zažívacího traktu – žaludku / viskozita, osmolarita/.

Těchto vlastností lze částečně dosáhnout odpovídajícím složením surovin:



mléko, koncentrát syrovátkových bílkovin, rostlinný olej – řepkový, sacharóza, maltodextriny, vitaminový doplněk, minerální doplněk. Žádaných vlastností nelze dosáhnou bez optimálně nalezeného výrobního postupu. Z mléka jsou odstraněny mnohé složky a mnohé složky, mléku cizorodé, jsou přidány. Vzniká velmi nestabilní, především termolabilní, směs náchylná k nežádoucímu vysrážení. Bylo nezbytné všechny koncentrace a výrobní procesy optimalizovat, aby vznikl stabilní, sterilní a **CHUTNÝ VÝROBEK**. Výrobní postup je znázorněn na následujícím diagramu.

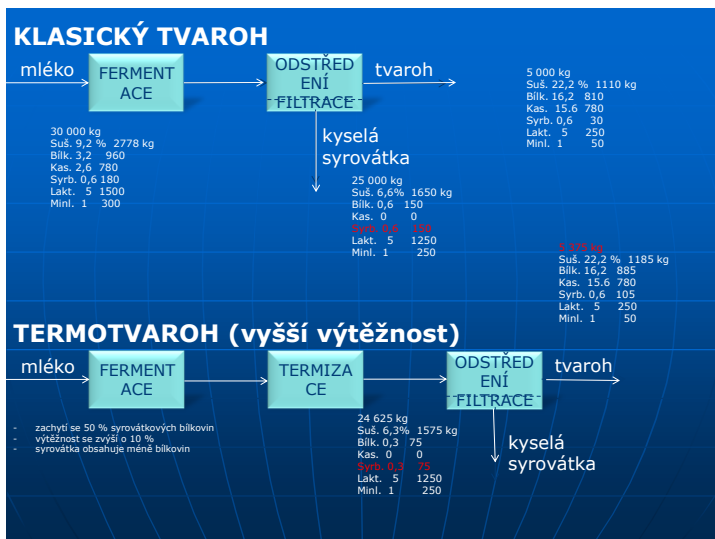


### Zefektivnění stávající výroby termotvarohu

Na následujícím diagramu je schematicky naznačena výroba klasického tvarohu, kdy je tvaroh oddělen od syrovátky buď filtrací, nebo odstředěním. V oddělené syrovátce jsou obsaženy nedenaturované syrovátkové bílkoviny, které jsou rozpustné ve vodě.

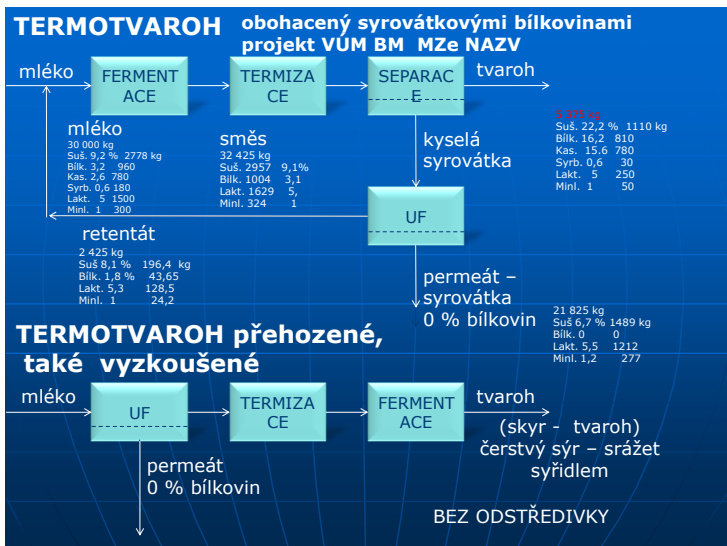
Ke zlepšení výtěžnosti, efektivity výroby tvarohu, přispěla v minulosti úprava výrobního procesu uplatněním terminace, jak je také znázorněno na následujícím

schématu. Ohřevem nad 60°C koagulovaného mléka se vysráží přibližně 50 % bílkovin syrovátky a tím se zvýší výtěžnost tvarohu.



Ve výzkumném projektu VÚM byl navržený a provozně odzkoušený způsob dalšího zvýšení výtěžnosti tvarohu, který spočívá v zachycení odcházejících syrovátkových bílkovin z výroby termotvarohu využitím ultrafiltrace této syrovátky. Názorně je to vyznačeno v následujícím schématu. Takto získaný retentát – koncentrát o sušině blízké sušině odtučněného mléka přibližně 1,8 % bílkovin je smísen s mlékem v poměru 1:9. Směs je podrobena pak výše popsané výrobě termotvarohu. Tím jsou využity veškeré bílkoviny mléka a z takové výroby vychází termotvaroh obohacený o syrovátkové bílkoviny a permeát neobsahuje žádné bílkoviny. Takto vyrobený termotvaroh má stejné senzorycké vlastnosti jako termotvaroh původní s tím, že nový termotvaroh váže lépe vodu – syrovátku. Byl také poloprovozně odzkoušen způsob výroby tvarohu, který je jako druhá alternativa vyznačen také

na následujícím schématu. Mléko je podrobno ultrafiltraci a dosáhne se sušiny 18 %, což je obvyklá sušina odtučněného tvarohu a tento koncentrát je termizován a běžně fermentován, přičemž vznikne tvaroh, který již neodlučuje syrovátku, není potřeba filtrace ani odstředování. Vzniklý tvaroh připomíná oblíbený výrobek SKYR. Permeát neobsahuje žádné bílkoviny. Všechny bílkoviny jsou zachyceny v tvarohu.

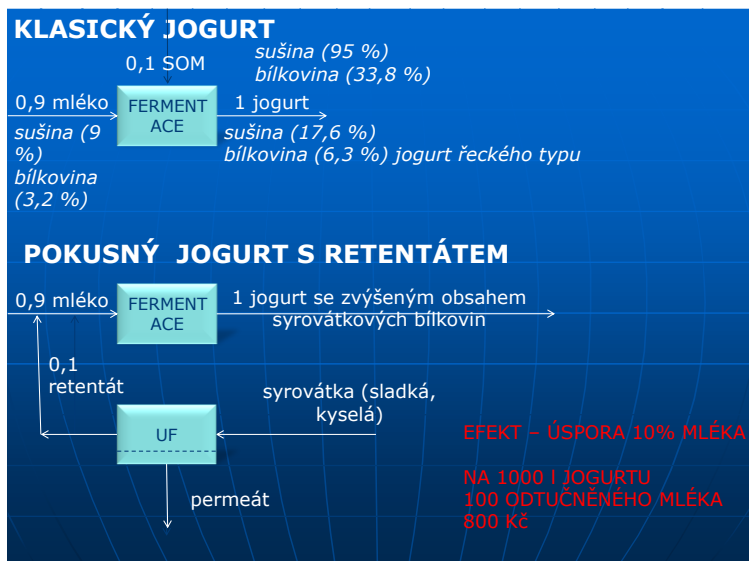


### Zefektivnění výroby jogurtu

Jogurt se normálně vyrábí fermentací mléka tzv. jogurtovou mikrobiální kulturou. Sušina jogurtu se může zvyšovat přidávkem zahuštěného nebo sušeného mléka do mléka před fermentací.

V rámci výše zmíněného výzkumného projektu byl navržen a provozně odzkoušen způsob výroby jogurtu se zvýšeným obsahem bílkovin. Využije se retentát – koncentrát syrovátkových bílkovin z ultrafiltrace syrovátky, který je popsán v předcházejícím odstavci popisujícím výrobu tvarohu se zvýšeným obsahem syrovátkových bílkovin. Pro výrobu jogurtu je použita obdobně směs retentátu

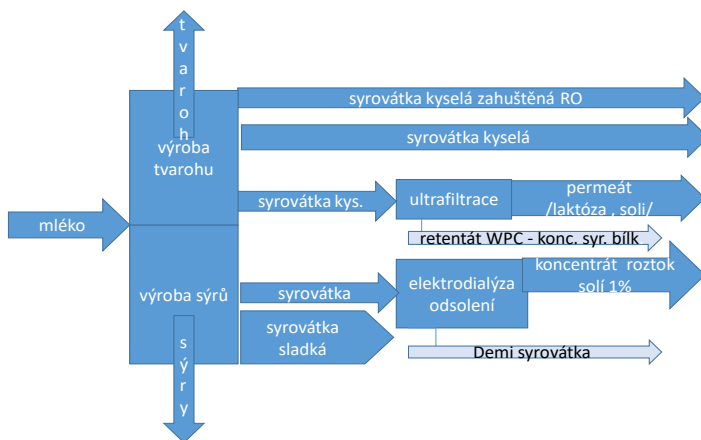
a mléka v poměru 1:9 a tato směs je fermentována za vzniku jogurtu, jak ukazuje následující schéma.



### Využití kyselé syrovátky a odpadních proudů ze zpracování syrovátky k nepotravinářským účelům

Kyselá syrovátka vzhledem k obsahu kyseliny mléčné a k jejím vlastnostem je obtížně využitelná pro sušení, a proto se prakticky bez efektu a s obtížemi využívá ke krmení. Obdobné problémy se týkají i permeátu z ultrafiltrace syrovátky a koncentrátu z elektrodialýzy syrovátky. Schéma vzniku těchto vedlejších surovin, resp. odpadů je znázorněno na následujícím schématu.

## Potenciální zdroje syrovátkových surovin



Jejich využití řeší výzkumný projekt, který společně řeší UTB ve Zlíně, VÚM, VÚMOP s názvem „Ekologicky šetrné materiály pro intenzifikaci rostlinné výroby s půdoochrannými vlastnostmi na bázi obnovitelných zdrojů.“ v rámci Národní agentury pro zemědělský výzkum (NAZV) č. QK 1910392.

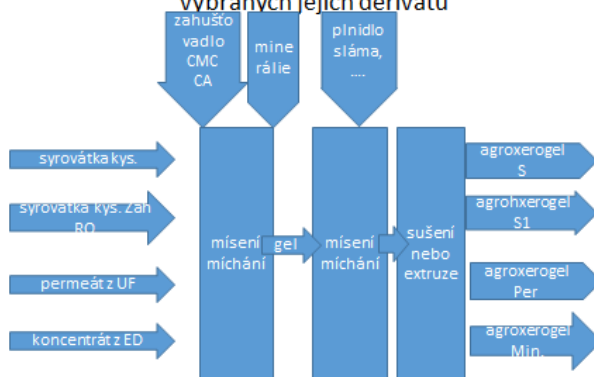
Je zaměřen na využití těchto odpadních proudů k výrobě hydrogelů. Hydrogely jsou trojrozměrné sítě přírodních, nebo syntetických polymerů schopných vázat vodu a uvolňovat vodu. Zmíněné tři obtížně ekonomicky využitelné vedlejší produkty – odpadní látky byly analyzovány a bylo zjištěno, že by bylo možné je využít pro výrobu hydrogelů, které budou v přidavku v pěstebním substrátu nejen schopné vázat a uvolňovat vodu pro rostliny, ale nést, vázat a uvolňovat přidané živiny a živiny – minerální látky obsažené ve zpracované odpadní surovině, kyselé syrovátce, permeátu z ultrafiltrace mléka, resp. syrovátky, případně koncentrátu z elektrodialýzy syrovátky. Obsah prvků v těchto materiálech je uveden v následující tabulce

Orientační obsah minerálií – prvků  
v kyselé syrovátce  
možnosti využití k výživě rostlin

• Sušina	60 000	mg/l
• Popel	8000	mg/l
• K	140	mg/l
• Na	50	mg/l
• Ca	40	mg/l
• Mg	10	mg/l
• P / fosforečnany/	50	mg/l
• Cl /chloridy/	100	mg/l
• Kys. mléčná	8000	mg/l
• Kys. citronová	1000	mg/l

Hydrogely vzniklé vázáním těchto materiálů karboxymetyl celulózu, případně jiným zahušťovadlem, zesíťované vhodným činidlem např. kyselinou citronovou, močovinou, budou míseny s relativně inertním materiálem např. drcenou slámou, rašelinou za vzniku produktu, který bude s výhodou cyklického vázání a uvolňování vody, přidáván do pěstebního substrátu rostlin. Bude tak dosaženo zušlechťení pěstebního substrátu a zlepšení rostlinné produkce. Princip je naznačen na následujícím schématu. Je to jedna z cest využití těchto odpadních látek.

## Ideové schéma výroby agrogelů na bázi syrovátky a vybraných jejích derivátů



### Závěr

Výsledky výzkumných projektů zabývajících se řešením využití syrovátky s využitím membránových procesů přispěly k zavedení nových výrobků, nebo jsou iniciací k zefektivnění stávajících výrob. Membránové procesy jistě doznají dalšího rozvoje a využití v ČR při zlevnění membránových zařízení a při využití dalších výsledků výzkumu.

### Dedikace:

- Institucionální podpora MZE-RO1421
- Projekt TAČR TA010010765 „Výzkum a vývoj nových receptur a technologie potraviny pro zvláštní lékařské účely“
- Projekt MZE NAZV QJ 1510341 „Nové technologické postupy s využitím membránových procesů poskytující nové potravinářské produkty se zlepšenými nutričními a uživatelskými vlastnostmi“
- Projekt MZE NAZV QK 1910392 „Ekologicky šetrné materiály pro intenzifikaci rostlinné výroby s půdoochrannými vlastnostmi na bázi obnovitelných zdrojů“





## 4 ZPRACOVÁNÍ SOLNÉHO KONCENTRÁTU PO DEMINERALIZACI SYROVÁTKY POMOCÍ ELEKTRODIALÝZY

Jiří Ečer

*MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem*

[jiri.ecer@membrain.cz](mailto:jiri.ecer@membrain.cz)

### Souhrn

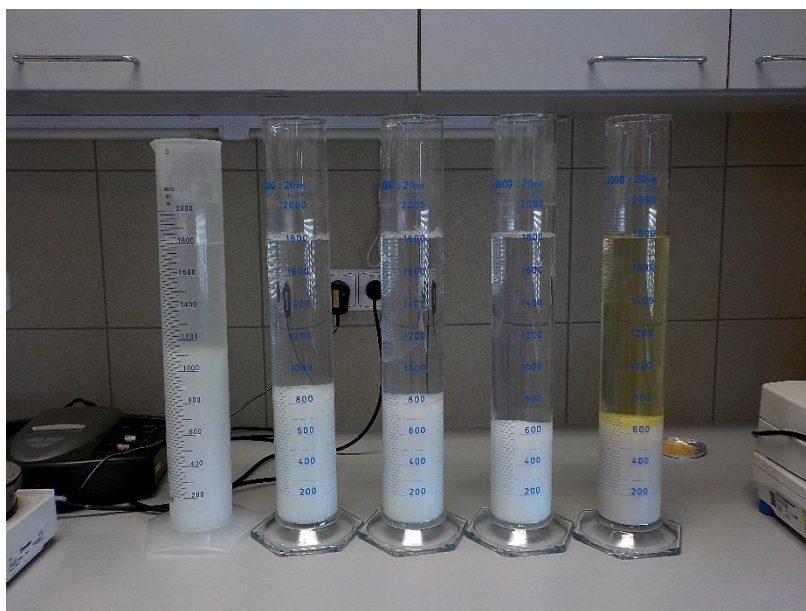
Během demineralizace syrovátky pomocí elektrodialýzy vzniká vedle hlavního proudu odsolené syrovátky (diluát) také vedlejší proud roztoku solí (koncentrát). Protože tento roztok obsahuje značné množství fosforečnanů, vápenatých a hořečnatých solí, je třeba koncentrát ředit vodou (vodivost max. 15 mS/cm) a okyselovat (pH < 5,5), aby nedošlo ke vzniku sraženiny. Množství koncentrátu tak v průměru dosahuje 90 % objemu zpracovávané syrovátky. Vzhledem k množství a vysokému obsahu solí by prosté vypouštění koncentrátu znamenalo značné ekologické zatížení životního prostředí, proto je třeba hledat možnosti, jak snížit množství odpadu, nebo jak koncentrát po elektrodialýze dále zpracovat.

Jednou z možností je vysrážení fosfátů a jejich odseparování, např. odfiltrováním pomocí kalolisu nebo odstředěním pomocí dekantační odstředivky. Odseparovaný kal je možné likvidovat spolu s kalem z čistírny odpadních vod. Z filtrátu (fugátu) lze pomocí reverzní osmózy získat až 70 % čisté vody využitelné jako procesní voda nebo k čištění elektrodialyzačního zařízení. Množství odpadu by se tak snížilo na 1/3 původního množství koncentrátu.

**Klíčová slova:** elektrodialýza, demineralizace, koncentrát solí, kalolis, dekantační odstředivka

## Návrh technologie zpracování ED koncentráту

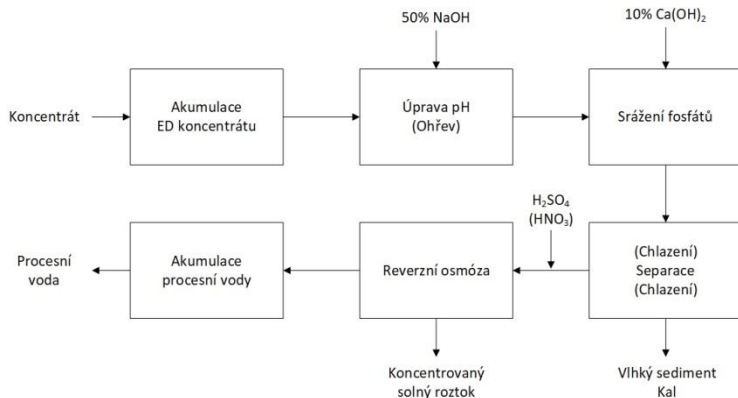
Vlastnímu návrhu technologie zpracování solného koncentráту, který vzniká jako vedlejší proud při odsolování syrovátky pomocí elektrodialýzy, předcházely laboratorní testy srážení fosforečnanů dvojmocných kationtů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Při těchto testech byly hledány optimální podmínky, při kterých by se získaly rychle sedimentující vysrážené fosfáty. Nejlepších výsledků bylo dosaženo po úpravě hodnoty pH na 11 pomocí 50% roztoku NaOH při teplotě 80 °C (viz Obr. 1).



**Obr. 1: Sedimentace fosfátů při pH 8, 9, 10, 11 a 12**

Při následných testech s větším objemem koncentráту bylo zjištěno, že roztok nad sedimentem obsahuje ještě určité množství fosfátů. K jejich dodatečnému vysrážení byla použita 10% suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Bylo navrženo technologické schéma sestávající se ze šesti dílčích bloků (viz Obr. 2).



**Obr. 2: Technologické schéma**

Poloprovozní testy probíhaly v mlékárně Moravia Lacto a.s. Jihlava. Pro odzkoušení navržené technologie byly vybrány dvě varianty, které se lišily ve způsobu odseparování kalu. První variantou bylo použití dekantační odstředivky, druhou variantou pak bylo použití kalolisu. Ostatní dílčí operace byly shodné.

### **Dekantační odstředivka**

V první variantě byla pro odseparování vysráženého kalu použita mobilní dekantační odstředivka MODO 250 (viz Obr. 3) zapůjčená První brněnskou strojírnou Velká Bíteš, a.s.



**Obr. 3: Mobilní dekantační odstředivka MODO 250**

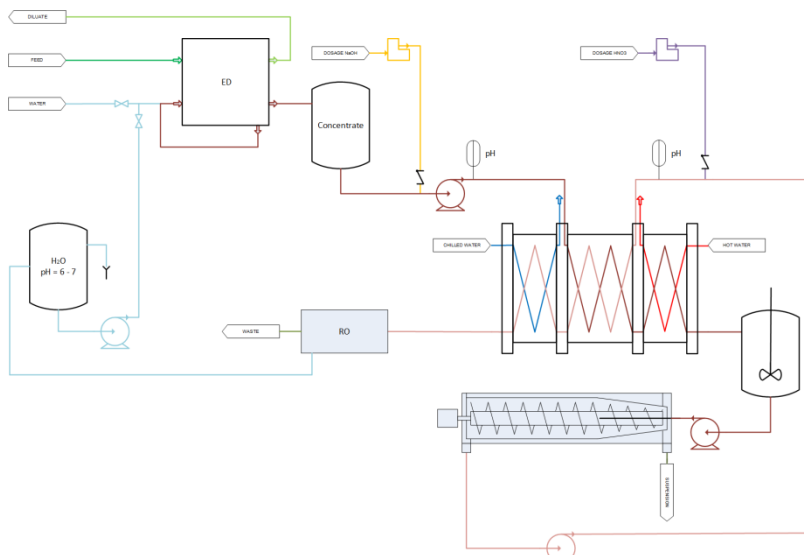
Byl získán kal o sušině 17,16 %, ale bylo při tom nutné použít další chemikálie (koagulant Brenntafloc AL 2019 a flokulanty Magnafloc 120L a Zetag 9048 FS). Separovaný kal (viz Obr. 4) byl bílý až naředlý (zřejmě znečištěný po předchozím použití odstředivky), drobně hrudkovitý, po průchodu vynášecím šnekovým dopravníkem ve větších kusech částečně drobných a velmi málo lepidelný.

konzistence. Fugát byl pěnivý, ale pěna po krátkém čase opadala, fugát pak byl téměř čirý.



**Obr. 4: Vzorek odseparovaného kalu**

Process flow diagram je na obr. 5.



**Obr. 5: PFD – použití dekantační odstředivky**

## Kalolis

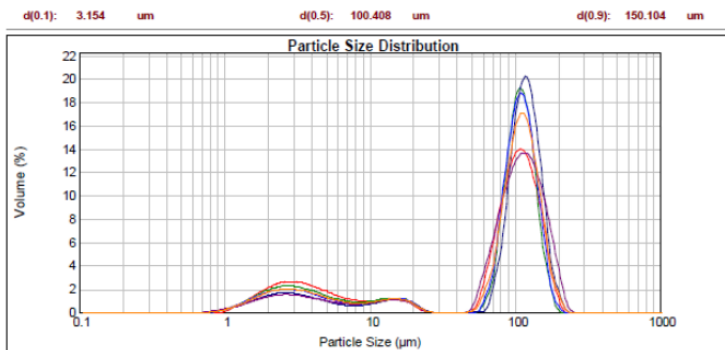
V druhé variantě byl pro odseparování vysráženého kalu použit poloprovodní kalolis KM470/3 (viz Obr. 6) zapůjčený firmou Envites, spol. s r.o. Brno. Kalolis se skládal z jedné koncové, jedné komorové, jedné hlavové desky, ruční hydraulické pumpy a plnicího čerpadla TF50 PTT. Byly použity polypropylenové filtrační plachetky A325 (plošná hmotnost  $490 \text{ g/m}^2$ , prodyšnost  $10 \text{ L/dm}^2/\text{min}$ ). Celková filtrační plocha byla  $0,7 \text{ m}^2$ . Pomocí instalovaného multiplikátoru bylo dosaženo filtračního tlaku 10 bar.



**Obr. 6: Kalolis KM470/3**

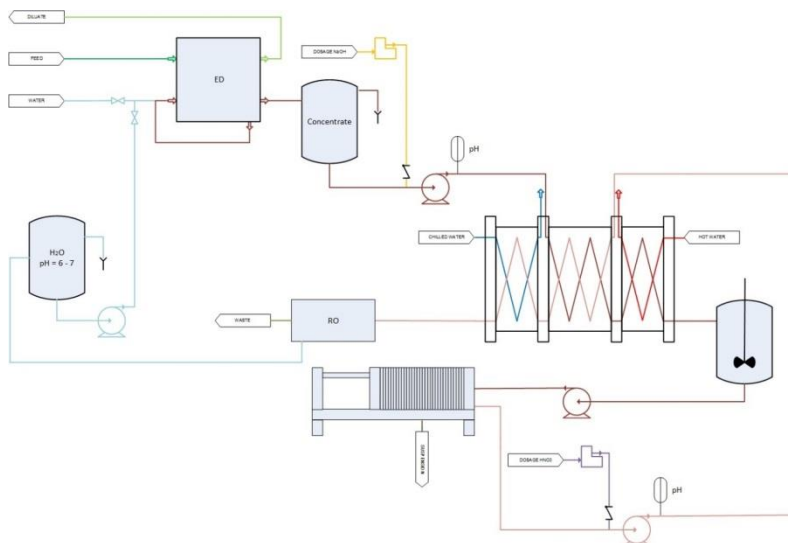
Ze čtyř poloprovodních testů filtrace byl získán kal o průměrné sušině 20,48 %. Získaný filtrát vykazoval zákal 13,6 NTU, přičemž koncentrace prošlých částic byla

0,0003 % a zhruba 50 % částic bylo o velikosti kolem 100  $\mu\text{m}$  (viz Obr. 7). Měření bylo provedeno přístrojem Malvern Mastersizer 2000.



**Obr. 7: Distribuce částic ve filtrátu**

Process flow diagram je na Obr. 8.

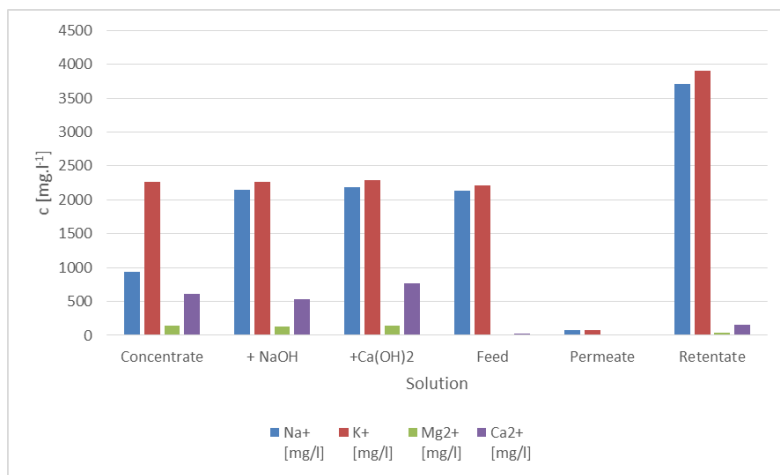


**Obr. 8: PFD – použití kalorisu**

## Zpracování fugátu z dekantační odstředivky nebo filtrátu z kalolisu

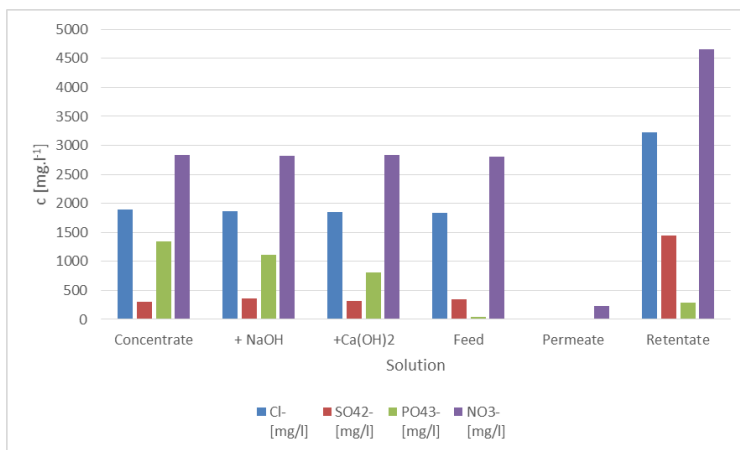
Pro odseparování kalu bylo navrženo zpracování fugátu z dekantační odstředivky nebo filtrátu z kalolisu pomocí reverzní osmózy. Byla použita pilotní jednotka reverzní osmózy ROS (výrobce MEGA a.s.) za použití membrány CPA5-LD-4040 Hydranautics Nitto Group Company [1]. Na základě výsledků analýz z dřívějších testů srážení fosfátů z koncentráту po elektrodialýze syrovátky bylo pomocí RPI kalkulatoru [2] firmy Toray Membrane Europe AG určen typ antiscalantu a stanoveno jeho množství a množství kyseliny sírové potřebné k provozu reverzní osmózy. Byl tedy použit antiscalant RPI-3000A [3] v množství 1,3 mg/l a 96% kyselina sírová v množství 4,7 g/l.

Změny obsahu iontů v průběhu procesu srážení fosfátů z koncentráту po elektrodialýze, následné separace kalu pomocí kalolisu a zpracování filtrátu reverzní osmózou jsou názorně vidět v grafech na Obr. 9 a Obr. 10.



**Obr. 9: Kationty**





**Obr. 10: Anionty**

### **Materiálová a energetická bilance**

Návrh předpokládá zpracování koncentráту, který vznikne při zpracování 47 000 litrů sladké syrovátky za jeden den na elektrodialyzační jednotce EWDU 6x EDR-II/250.

Materiálová bilance (viz Tab. 1) první varianty vychází z provozních testů provedených v mlékárně Moravia Lacto a.s. Jihlavě s mobilní dekantační odstředivkou MODO 250 (První brněnská strojírna Velká Bíteš, a. s.). Energetická bilance je v Tab. 2.

**Tab. 1: Materiálová bilance**

Surovina	Množství	Sušina	
	[kg]	[%]	[kg]
Syrovátka	47037	16,45	
Odsolená syrovátka	42822	15,14	
Koncentrát	36000	2,11	759,6
ze syrovátky	4233		
procesní voda	28581		
pitná voda (+ HNO <sub>3</sub> )	3186		
NaOH	258	50,00	129,3
Koagulant Brenntafloc AL 2019	82,8		2,1
Flokulant Magnafloc 120L	0,36		
Flokulant Zetag 9048 FS	7,86		
Voda na ředění flokulantů	4860		
Koncentrát po vysrážení	41211	2,16	891,0
Sediment	861	17,16	147,6
Roztok	40350	1,84	742,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	189,6	96	182,1
Roztok po neutralizaci	40539,6		924,5
RO permeát	29814,6		
RO retentát	10725,0	8,62	924,5
Cekem odpad	11586		

**Tab. 2: Energetická bilance**

	Spotřeba energie [kWh]	Měrná spotřeba energie [kWh/t]		
		/t syrovátky	/t koncentrátu	/t RO permeátu
Ohřev	804,0	17,1	22,3	27,0
<i>Rekupační energie (70 %)</i>	<i>1950,0</i>	<i>41,5</i>	<i>54,2</i>	<i>65,4</i>
Chlazení	381,0	8,1	10,6	12,8
Dekantační odstředivka	172,8	3,7	4,8	5,8
Reverzní osmóza	71,8	1,6	2,0	2,4
Ostatní motory (čerpadla, míchadla)	?	?	?	?

Pro druhou variantu s kalolísem je materiálová bilance v Tab. 3 a energetická bilance v Tab. 4. Bilance vychází opět z poloprovozních testů provedených v mlékárně Moravia Lacto a.s. Jihlavě s kalolísem KM470/3 (Envites, spol. s r.o. Brno).

**Tab. 3: Materiálová bilance**

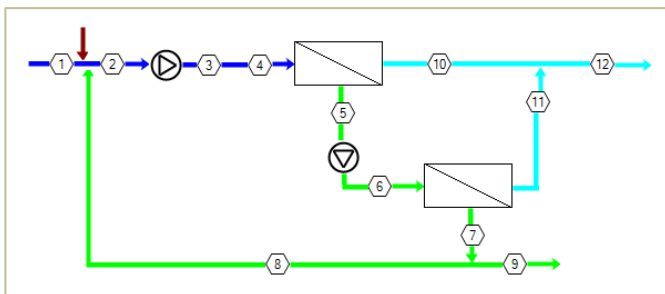
Surovina	Množství	Sušina	
	[kg]	[%]	[kg]
Syrovátka	47037	16,45	
Odsolená syrovátka	42822	15,14	
Koncentrát	36000	2,11	759,6
ze syrovátky	4233		
procesní voda	24198		
pitná voda (+ HNO <sub>3</sub> )	7569		
NaOH	258	50	129,0
Koncentrát po vysrážení	36258	2,45	888,3
Sediment	1851	20,48	379,1
Roztok	34407	1,48	509,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	161,7	96	155,2
Roztok po neutralizaci	34568,7		664,5
RO permeát	27193,9		
RO retentát	7374,8	9,01	664,5
Cekem odpad	9226		

**Tab. 4: Energetická bilance**

	Spotřeba energie [kWh]	Měrná spotřeba energie [kWh/t]		
		/t syrovátky	/t koncentrátu	/t RO permeátu
Ohřev	549,9	11,7	15,3	20,2
<i>Rekupační energie (80 %)</i>	<i>2199,6</i>	<i>46,8</i>	<i>61,1</i>	<i>80,9</i>
Chlazení	121,8	2,6	3,4	4,5
Kalolis	?	?	?	?
Reverzní osmóza	61,2	1,3	1,7	2,3
Ostatní motory (čerpadla, míchadla)	?	?	?	?

Výkonové parametry reverzní osmózy byly vypočítány na základě chemického složení nástřiku pomocí „Integrated Membranes Solutions Design Software“ firmy Hydronautics Nitto Group Company. Dle tohoto výpočtu se bude jednat o dvoustupňovou jednotku reverzní osmózy, kdy první stupeň bude obsahovat 4×6 modulů SWC-2540 a druhý stupeň 2×6 modulů SWC-2540. Systém bude provozován s částečnou recirkulací koncentrátu a s posilovacím čerpadlem mezi stupni (viz Obr. 11) při teplotě 25 °C. Spotřeba 96% kyseliny sírové bude 1,89 g/l a množství antiscalantu RPI-3000A 1,3 mg/l. Množství kyseliny sírové je nižší oproti poloprovoznímu testu, protože ten probíhal na jedноступňové jednotce reverzní osmózy bez recirkulace koncentrátu.

Celkem se mohlo získat 70 % čisté vody, kterou bude možné použít jako procesní vodu k ředění koncentrátu při elektrodialýze nebo při CIP.



**Obr. 11: Schéma jednotky reverzní osmózy**

## Závěr

Z původního koncentrátu bylo pouhou změnou pH přidavkem 50% roztoku NaOH odstraněno 98,0 % hořčíku, 97,2 % vápníku a 79,9 % fosforu. Vzniklý kal byl ve variantě 1 odseparován pomocí dekantační odstředivky, přičemž bylo nutné použít ještě další chemikálie (koagulant Brenntafloc AL 2019, flokulanty Magnafloc 120L a Zetag 9048 FS). Ve variantě 2 byl k odseparování kalu použit kalolis. V průmyslovém měřítku by na uvažované množství zpracovávaného koncentrátu bylo možné využít například kalolis K800 firmy Envites, spol. s r.o. Brno.

Celkové množství odpadu (kal + retentát z reverzní osmózy) by se tak snížil oproti původnímu množství koncentrátu na 1/3 v případě použití dekantační odstředivky a až na 1/4 v případě použití kalolisu. Kal by bylo možné likvidovat spolu s kalem z čistírny odpadních vod.

Z fugátu (případně filtrátu) po okyselení by bylo možné získat reverzní osmózou 70 % (výpočet pomocí „Integrated Membranes Solutions Design Software“ firmy Nitto Hydraulics) čisté vody, která by se mohla zpětně využít jako procesní voda k ředění koncentrátu nebo k čištění elektrodialyzačního zařízení.

Z uvedeného vyplývá, že varianta s kaloliséem na separaci kalu je výhodnější, ať už z hlediska množství odpadu nebo z energetického hlediska. Navíc není třeba dodávat další chemikálie (koagulant a flokulanty), které se běžně v mlékárenském průmyslu nepoužívají.

## Literatura

- [1] „Nitro Hydranautics - Software,“ Nitro Hydranautics, 2018. [Online]. Available: <http://membranes.com/solutions/software/>. [Přístup získán 3 5 2018].
- [2] „ROPUR Antiscalant Calculator,“ Toray Membrane Europe AG, [Online]. Available: <https://rpicalc.ropur.com/>. [Přístup získán 4 5 2018].
- [3] „rpi-3000a-SDS.pdf,“ ROPUR antiscalants, 01 06 2015. [Online]. Available: <http://ropur.com/wp-content/uploads/2017/04/rpi-3000a-SDS.pdf>. [Přístup získán 10 10 2017].





## 5 VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÉ DESTILACE V PRŮMYSLU

**Antonín Bervic, Zuzana Honzajková, Pavla Tomášová, Marek Šír**

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvic,  
email: [marek.sir@vscht.cz](mailto:marek.sir@vscht.cz)*

### **Abstrakt**

Příspěvek popisuje možnosti využití membránové destilace v oblasti produkce demineralizované vody pro průmyslové využití. Tímto membránovým separačním procesem lze efektivně produkovat zdrojovou vodu pro nejrůznější průmyslové aplikace s využitím odpadního tepla, které je produkováno nejen v potravinářském průmyslu. V příspěvku je popsána nově zkonstruovaná originální poloprovodní jednotka, která slouží k testování procesu membránové destilace s přímým kontaktem (DCMD).

### **Úvod**

Membránová destilace (MD) je rychle se rozvíjející technologie k odsolování vody. Tento separační proces využívá jako hnací sílu gradient teploty, čímž se liší od ostatních membránových technologií, které jako hnací sílu využívají rozdíl tlaků nebo koncentrací. Bariéru pro separaci představuje speciální pórovitá (nebo neporézní) membrána podobně jako u reverzní osmózy (RO). K membráně přichází roztok v kapalném skupenství anebo ve formě páry.

Typy MD se rozlišují podle toho, jak je permeát získáván. Nejrozšířenější jsou čtyři základní konfigurace. Jedná se o:

#### *Direct contact MD (přímý kontakt)*

Zkráceně označována jako DCMD. Tato metoda je charakteristická tím, že permeát je v přímém kontaktu s membránou. Na obou stranách membrány koluje vodný roztok a pára se tvoří pouze ve vrstvě membrány. Kondenzace permeátu je pak kontrolována teplotou membrány na výstupní straně. Jedná se o nejjednodušší konfiguraci membránové destilace, hlavní nevýhodou tohoto návrhu je vyšší ztráta tepla vedením.

### Vacuum MD (vakuová)

Zkráceně označována jako VMD. Princip této metody je v použití vakua (podtlaku) na straně, kde vzniká permeát. Díky vakuu dochází ke kondenzaci permeátu mimo membránovou jednotku.

### Airgap MD (se vzduchovou mezerou)

Zkráceně označována jako AGMD. Zde vzduchová mezera vyplňuje prostor mezi membránou a plochou, na níž dochází ke kondenzaci permeátu. Přínosem této konfigurace je snížení ztrát tepla vedením, nevýhodou je ale snížení koeficientu přenosu hmoty kvůli stacionární vzduchové mezeře.

### Sweeping gas MD (s proudícím plynem)

Permeát je zde zachycován inertním plynem, který rychle proudí na straně permeátu a k jeho kondenzaci opět dochází mimo membránovou jednotku. Díky vzduchové bariéře dochází ke snížení tepelných ztrát a díky tomu, že vzduchová bariéra není stacionární, se zvyšuje i koeficient přenosu hmoty.

Efektivita celého destilačního procesu je závislá na materiálu, z kterého je membrána tvořena, na uspořádání membrány v modulu a na teplotních podmínkách. Všechny tyto předpoklady musí být optimálně vyvážené, tak aby se dosáhlo maximální účinnosti procesu. Stejně jako u RO se membrány mohou zanášet a také jim klesá životnost. K membránové destilaci se využívají membrány, které jsou běžně vyráběné z hydrofobních polymerů s póry o velikosti 0,05 – 0,2  $\mu\text{m}$ . Hydrofobní charakter materiálu tvořící membrány zabraňuje interakci molekul vody s membránou. Mimo hojně používaných plochých membrán jsou při membránové destilaci s přímým kontaktem známé i výhody použití membrán s dutými vlákny. V důsledku kompaktního balení membránových vláken lze dosáhnout povrchové plochy membrán až 500  $\text{m}^2$  na  $\text{m}^3$ .

Membrána je jedním z nejdůležitějších aspektů membránové destilace. Konečný výkon destilačního procesu je přímým důsledkem strukturálních a fyzikálně-chemických parametrů použitých membrán. Musí být porézní, hydrofobní, s dobrou tepelnou stabilitou a vynikající chemickou odolností proti vstupním roztokům.

Mezi hlavní parametry membrán ovlivňující efektivitu procesu destilace patří:

#### Vstupní tlak kapaliny (liquid entry pressure - LEP)

Minimální hydrostatický tlak, který musí být aplikován na vstupní kapalinu, aby byly překonány hydrofobní síly membrány a kapalina pronikla do pórů membrány. LEP je vlastností každé membrány, vysoká hodnota LEP zabraňuje pronikání vody do pórů membrány, toho lze dosáhnout při použití membránového materiálu vysokou hydrofobností a malou velikostí pórů, ovšem s velikostí pórů membrány klesá také její propustnost.

#### Vysoká permeabilita – propustnost

Udává velikost toku membránou. S rostoucí velikostí pórů, pórovitostí membrány, úbytkem tloušťky membrány a menším zakřivením pórů se permeabilita zvyšuje. Tepelná účinnost membránové destilace se ovšem zvyšuje s tloušťkou membrány díky nižším tepelným ztrátám vedením. V praxi je tedy nutné najít mezi těmito parametry kompromis.

#### Nízké zanášení

Zanášení membrán je jedním z hlavních problémů v aplikaci porézních membrán. Naštěstí při membránové destilaci přes póry neprochází kapalina ale plynná fáze, a tím jsou membrány méně citlivé k zanášení. Nicméně v průmyslových aplikacích mohou plynové a kapalné proudy s velkým obsahem suspendovaných částic způsobit ucpání dutých vláken malého průměr, v takovém případě je nutná předfiltrace.

#### Vysoká chemická odolnost

Chemická odolnost membránového materiálu má významný vliv na jeho dlouhodobou stabilitu. Každá reakce s membránovým materiálem by mohla ovlivnit povrchové struktury membrány. Kapaliny s vysokým obsahem látek tvořících kyselý plyn mohou způsobit nižší chemickou odolnost membránového materiálu.

### Vysoká tepelná stabilita

Materiál membrány by měl mít definované teploty, při kterých je schopen odolat degradaci nebo rozkladu.

Design membránového modulu představuje sestavení a prostorové uspořádání membrán tak, aby bylo zajištěno uzavření požadované části membrány a jejich kompaktnost. Vhodná konstrukce modulu může snížit tepelnou/koncentrační polarizaci, zanášení membrán a spotřebu energie procesu. Nejčastěji využívané moduly jsou:

### Deska a rám

Uspořádání kde ploché membrány jsou vrstvené dohromady s distančními vložkami mezi dvěma deskami. Tato konfigurace plochých membrán je široce používaná v laboratorním měřítku, protože je snadné modul vyčistit a membrány vyměnit. Nevýhodou je však nízká hustota povrchu membrány, což je poměr plochy membrány k objemu modulu.

### Dutá vlákna

Tento modul má tisíce membrán z dutých vláken svařovaných a utěsněných ve skořepinové trubici. Vstupní roztok protéká dutým vláknem a permeát se shromažďuje na vnější straně vlákna (in - out) nebo vstupní roztok proudí z vnější strany dutých vláken a permeát se shromažďuje uvnitř vlákna (out-in). Hlavní výhody modulů s dutými vlákny jsou velmi vysoká hustota povrchu membrán a nízká spotřeba energie. Nevýhodou je vysoká tendence k zanášení, a obtížné čištění a údržba, většinou je nutná výměna celého modulu.

Trubkové - v tomto typu modulů je membrána ve tvaru trubice a vložena mezi dvěma válcovitými komorami (teplá a studená komora). Trubkový modul má malou tendenci k znečištění, snadno se čistí a má vysokou účinnost, oproti tomu má malou hustotu membrány a vysoké provozní náklady.

Spirálně vinuté - v tomto typu jsou ploché membrány a distanční vložky ovinuty kolem děrované centrální sběrné trubky. Vstupní roztok se pohybuje přes membránový povrch v axiálním směru, zatímco permeát proudí radiálně do středu a vystupuje přes centrální sběrnou trubku. Tyto moduly mají dobrou

membránovou hustotu, průměrnou tendenci k zanášení a přijatelnou energetickou náročnost.

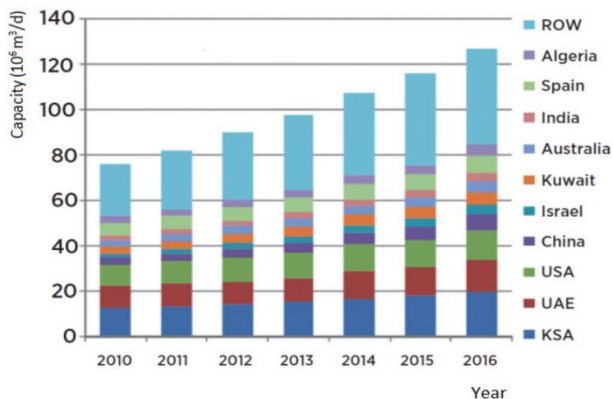
S příchodem nové generace hydrofobních vysoce porézních membrán došlo v oblasti výzkumu k podstatnému zvýšení zájmu o membránovou destilaci. V publikované literatuře jsou k dispozici data většinou jen z malých laboratorních systémů se značným rozptylem ve výsledcích, který je zřejmě dán použitím různých typů membrán a experimentálních zařízení. Při membránové destilaci s přímým kontaktem byly získány průtoky permeátu v rozmezí 5,5 - 129 l/m<sup>2</sup>/hod v závislosti na typu použité membrány a na teplotním gradientu. Tok permeátu produkovaný systémem se vzduchovou mezerou za stejných teplotních podmínek bývá obvykle nižší a pohybuje se v rozmezí 5 - 28 l/m<sup>2</sup>/h.

### **Potenciál uplatnění membránové destilace**

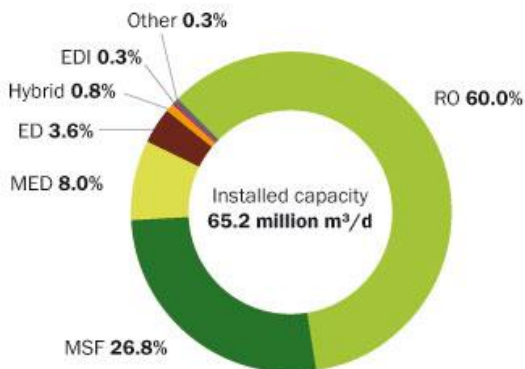
Odsolování je způsob úpravy vody, při kterém jsou separovány rozpuštěné minerály ze slané mořské vody. Důležitost odsolené vody ve světě bezpochyby stoupá, protože přírodní zdroje sladké vody jsou na mnoha místech vyčerpány anebo nejsou dostupné. Je tedy potřeba zajistit potřeby rostoucí poptávky po ní. Odsolování se stalo akceptovanou alternativou k tradičním přírodním zdrojům sladké vody. V důsledku toho je silná potřeba vyvinout méně energeticky náročné a k životnímu šetrné technologie čištění vody.

Použití odsolovacích technologií pro výrobu sladké vody z vody mořské nebo brakické ve světě v posledních dekádách významně narůstá. Kolem roku 1950 bylo na světě 225 odsolovacích stanic s kapacitou 0,1 mil. m<sup>3</sup>/den. V roce 1990 jich bylo 3500 s kapacitou 11 mil. m<sup>3</sup>/den. V roce 2012 už byla světová odsolovací kapacita 78 mil. m<sup>3</sup>/den.

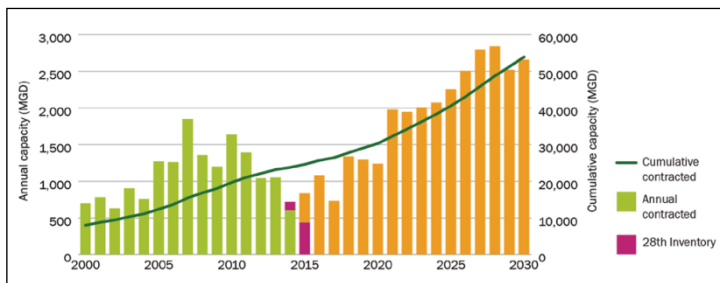
Pro představu o velikosti trhu s odsolovacími technologiemi v aktuálních letech slouží následující grafy na Obr. 1 až Obr. 4. Z níže uvedených grafů je patrný i značně se zvyšující trend v oblasti využívání odsolování, nové kapacity odsolovacích stanic neustále přibývají a podle předpokladu se bude zájem o odsolovací technologie neustále navyšovat. Využití odsolovacích technologií se zvyšuje s rostoucí poptávkou po sladké vodě a se zhoršující se kvalitou stávajících dodávek.



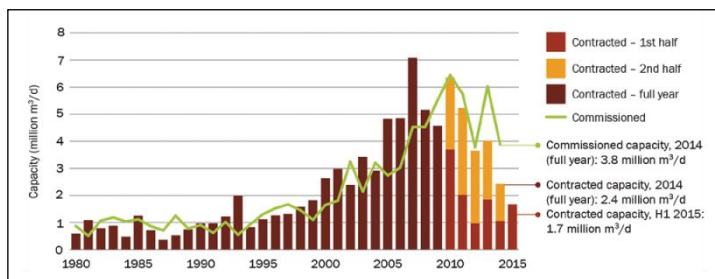
**Obr. 1: Kumulovaná kapacita instalovaných odsolovacích stanic v jednotlivých zemích v letech 2010–2016.**



**Obr. 2: Celosvětová kapacita odsolovacích stanic rozdělená podle procesů - RO: Reverzní osmóza; MSF: Vícetupňová mžiková destilace; MED: Vícetupňová destilace; ED: Elektrodialýza; EDI: Elektrodeionizace.**



**Obr. 3: Graf znázorňující světový trend vývoje podepsaných objednávek odsolovacích jednotek v jednotlivých letech a kumulativně za celé období.**



**Obr. 4: Graf znázorňující světový trend vývoje podepsaných objednávek odsolovacích jednotek a jejich uvedení do provozu.**

V současnosti je ve světě v provozu více než 10 tisíc velkých odsolovacích stanic, převážně s technologií MSFD nebo RO, žádná nepoužívá technologii MD. Trhu s odsolovacími zařízeními dříve dominovaly tzv. odsolovací technologie 1. generace, konkrétně tepelné destilační metody, avšak pro jejich poměrně vysokou energetickou náročnost se poslední dobou rozmáhají technologie 2. generace, tedy membránové metody, převážně reverzní osmóza. Jak ukazuje Obr. 2, reverzní osmóza v poslední době představuje 60% instalované odsolovací kapacity ve světě. Membránová destilace se dnes řadí mezi odsolovací technologie

3. generace a díky výhodám oproti technologiím 1. a 2. generace se stává jejich vhodnou alternativou.

Oproti jiným procesům má membránové destilace některé významné výhody jako kompaktnost systému, nízká citlivost na koncentraci vstupního roztoku, vyšší odolnost vůči zanášení membrán a schopnost pracovat při nízkých teplotách a s tím spojená možnost využívat odpadního tepla. Kvalita vyčištěné vody je srovnatelná s ostatními destilačními procesy a vyšší než u reverzní osmózy. Dále při zvýšení zavedení do praxe existuje i potenciál výrazného snížení pořizovací ceny MD membrán v důsledku jejich hromadné výroby.

Odsolovací technologie kromě odsolování mořské nebo brakické vody nacházejí uplatnění i pro zlepšení kvality stávajících dodávek sladké vody pro pitné a průmyslové účely a pro úpravu průmyslových procesních vod a komunálních odpadních vod před jejich vypuštěním nebo opětovným použitím. Membránová destilace by mohla být vhodnou alternativou stávajících technologií i v těchto aplikacích.

Masivnímu zavedení membránové destilace do praxe zatím brání nedostatek experimentálních dat a velký rozptyl v dosažených publikovaných výsledcích. Je tedy zapotřebí intenzivnějšího a cílenějšího výzkumného úsilí v této oblasti, a to jednak při laboratorním experimentování a modelování, tak i ve výstavbě pilotních zařízení pro rozsáhlé studie.

### **Poloprovozní jednotka sloužící k testování DCMD**

Navržená a sestavená poloprovozní jednotka disponuje částečně autonomním řízením, samoregulací a vzdáleným přístupem umožňující kontrolu při dlouhodobém provozu. Je vybavena integrovaným tepelným čerpadlem umožňující provoz bez vnějšího zdroje chladu. Je navržena pro samostatný provoz ale i přímé zapojení na stávající technologie. Konstrukce jednotky vychází ze základního požadavku transportovatelnosti malým nákladním vozidlem typu dodávka (Ford Tranzit, VW Transportér aj.). Je rozložitelná na několik funkčních celků, které umožňují jak vlastní přepravu, tak i variabilitu provozního určení dle dalších požadavků.



### Technické parametry

Jednotka sestává ze dvou hydraulických okruhů, které jsou členěny na funkční úseky:

- membránový modul
- senzorové pole
- cirkulační pumpy
- zásobní nádrže
- tepelné čerpadlo
- tepelný výměník
- by-pass napojovací místa

Tyto funkční celky mohou být zapojeny a tím se mění konfigurace celé sestavy a potažmo způsob využití v závislosti na navržené funkci v dané lokaci. Jednotka tak může pracovat ve vsádkovém režimu, průtočném režimu, či hybridním. Může být využita k výrobě destilované vody do samostatného produktu, zahušťování teplého roztoku či obohacování chladného. Potřebné provozní teplo může získávat přímo ze vstupních médií, nebo pomocí vlastního tepelného čerpadla.

Provozní režimy:

#### 1. Kontinuální

Přímé zapojení namísto běžného výměníku tepla. Vlivem tepelného rozdílu je studený proud obohacován o podíl destilované vody a zároveň dohříván. Horký proud se ochlazuje a koncentruje.

#### 2. Semi-kontinuální

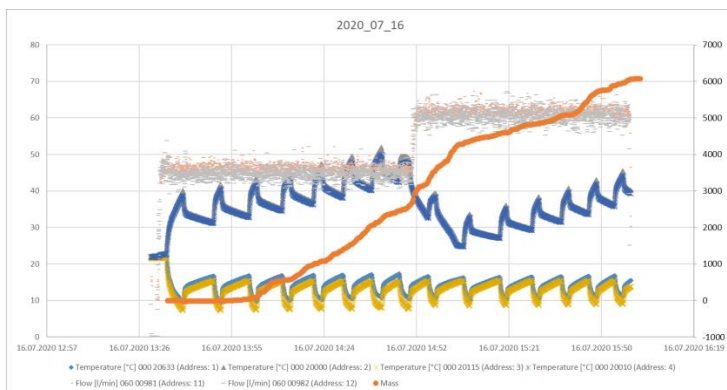
Zapojení horkého proudu je přímé, studený proud cirkuluje a je ochlazován přes deskový výměník chladicí vodou. Produkt je jímán separátně. Vyšší provozní náklady na cirkulaci media a ovládání (el. energie), externí chlad.

#### 3. Vsádkový Feed&Bleed

Vnitřní cirkulace horkého a studeného proudu, rozdíl teplot je udržován pomocí tepelného čerpadla. Malý průtok koncentrátu, produkt vyveden separátně. Vyšší náklady na elektřinu (TČ, pumpy, řízení).

Poloprovozní jednotka byla otestována v celém svém návrhovém rozsahu pracovních podmínek. Byly ověřovány mechanické vlastnosti použitých konstrukčních materiálů a samotný návrh konstrukce (těsnost, tepelné namáhání, mechanická odolnost, tlaková ztráta proudících médií, maximální provozní tlak). Výsledky byly zhodnoceny a navrženy konstrukční a materiálové změny nezbytné pro zajištění dlouhodobé provozuschopnosti.

V rámci příprav a testování byla provedena série 22 experimentů v kontinuálním, semi-kontinuálním a Feed&Bleed režimu. Proběhly krátkodobé i dlouhodobé experimenty při různém teplotním spádu a průtoku koncentrátu a permeátu. Zahrnuty byly rovněž testy ověřování funkčnosti jednotlivých komponent poloprovozní membránové destilační jednotky.



**Obr. 5: Ukázka závislosti teploty a průtoku permeátu a koncentrátu a celkového objemu permeátu na čase.**



***Obr. 6: Sestava membránové jednotky včetně zásobních nádrží na permeát a koncentrát a tepelného čerpadla.***



***Obr. 7: Sestava membránové jednotky včetně upraveného poloprovozního membránového modulu.***

## Závěr

Membránová destilace se jeví jako velmi efektivní metoda pro odsolování vody v průmyslu, zejména pokud je přítomen zdroj odpadního tepla. Zkonstruovaná poloprovodní jednotka je díky svému modulárnímu uspořádání vhodná pro ověřování kontinuálních, semi-kontinuálních i vsádkových testů DCMD s využitím různých zdrojů tepla/chladu.

## Literatura

- 1) Alkudhiri, Abdullah, Naif Darwish, and Nidal Hilal. "Membrane distillation: a comprehensive review." *Desalination* 287 (2012): 2-18
- 2) Alklaibi, A. M., and Noam Lior. "Membrane-distillation desalination: status and potential." *Desalination* 171.2 (2005): 111-131
- 3) Chiffler, Manuel. "Perspectives and challenges for desalination in the 21st century." *Desalination* 165 (2004): 1-9
- 4) Drioli, Enrico, Aamer Ali, and Francesca Macedonio. "Membrane distillation: recent developments and perspectives." *Desalination* 356 (2015): 56-84
- 5) ETTOUNEY, Hisham a Hisham EL-DESSOUKY. Teaching desalination. *Desalination*. 2001, č. 141, s. 109-127. ISSN 00119164
- 6) Francisco Virgili: GWI Q4 Desalination Market Review and Forecast Points to Some Improvement in Contracted Capacity, IDA Newsletter, December 2015
- 7) Global Water Intelligence: Desalination industry enjoys growth spurt as scarcity starts to bite. [online]. [cit. 2017-05-08]. Dostupné z: <https://www.globalwaterintel.com/desalination-industry-enjoys-growth-spurt-scarcity-starts-bite/>
- 8) Godino, Paz, Luis Peña, and Juan I. Mengual. "Membrane distillation: theory and experiments." *Journal of membrane science* 121.1 (1996): 83-93
- 9) Gude, Veera Gnaneswar. "Energy storage for desalination processes powered by renewable energy and waste heat sources." *Applied Energy* 137 (2015): 877-898

- 10) Gullinkala T., Digman B., Gorey C., Hausman R., *Desalination: Reverse Osmosis and Membrane Distillation*, Science and Engineering Volume 2, Elsevier, 2010, pp. 51-91
- 11) Isaka, M. *Water Desalination Using Renewable Energy; Technology Brief I12*; International Energy Agency (IEA)-Energy Technology Systems Analysis Program (ETSAP): Paris, France; International Renewable Energy Agency (IRENA): Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2012
- 12) K. Ohta, I. Hayano, T. Okabe, T. Goto, S. Kimura and H. Ohya, *Membrane distillation with fluoro- carbon membranes*, *Desalination*, 81 (1991) 107- 115
- 13) K.W. Lawson and D.R. Lloyd, *Membrane distillation. II. Direct contact MD*, *J. Membr. Sci.*, 120 (1996) 123-133
- 14) M.S.Khayet, T.Matsuura, *Membrane Distillation: Principles and Applications*, Elsevier Science & Technology, 2011
- 15) Schneider, Klaus, and Thomas Johannes van Gassel. "Membrandestillation." *Chemie Ingenieur Technik* 56.7 (1984): 514-521
- 16) S.T. Hsu, K.T. Cheng and J.S. Chiou, *Seawater desalination by contact membrane distillation*, *Desalination*, 143 (2002) 279-287
- 17) VEDACHALAM, Sridhar a Susan J. RIHA. *Desalination in northeastern U.S: Lessons from four case studies*. *Desalination*. 2012, č. 297, s. 104-110. ISSN 00119164
- 18) 7. U.S. CONGRESS, Office of Technology Assessment. *Using Desalination Technologies for Water Treatment*. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1988



# 6 VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH SEPARACÍ VE ZPRACOVÁNÍ ZELENINOVÝCH A OVOCNÝCH ŠŤÁV

**Vladimír Pour, Ondřej Míka**

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav sacharidů a cereálií  
Technická 5, 166 28 Praha 6*

## **1. Úvod**

Zeleninové a ovocné šťávy jsou na trhu dostupné nepasterované, popř. šetrně pasterované, které je nutno uchovávat v chladu, jejich doba údržnosti je relativně krátká a zaujímají velký objem. Z ekonomických důvodů se tak přistupuje k výrobě koncentrátů. Koncentráty se pak zpětně rekonstituují, tedy smísí s vodou, aby se dosáhlo původních parametrů, případně se využívají ve výrobě dalších produktů. K výrobě těchto koncentrátů se využívají nejčastěji odparky, které mají několik nevýhod, mezi které patří především ztráty aromatických a biologicky aktivních látek, změny barvy následkem Maillardovy reakce a také změny sensorických vlastností během koncentrování. Při využití membránové technologie ke koncentraci těchto šťáv se oproti klasickému procesu zlepší kvalita produktu, ve smyslu sensorických vlastností a obsahu biologicky aktivních látek s pozitivním efektem na lidské zdraví. V této práci je zkoumána membránová separace šťávy z červené řepy především z pohledu dělení betalainových frakcí, obsahu fenolických látek, obsahu kyseliny šťavelové a askorbové. Je vyhodnocena membránové filtrace šťávy z červené řepy na šesti membránách o různé velikosti pórů, které jsou v rozmezí od ultrafiltrace až k nanofiltraci. Pro jednotlivé membrány je popsán průběh filtrace a vliv procesu na obsahy sledovaných biologicky aktivních látek.

## **2. Použitá filtrační zařízení, membrány a vstupní surovina**

Pro realizaci zahušťování zeleninových šťáv v poloprovozních podmínkách byla použita filtrační zařízení jak pro ultrafiltraci, tak i nanofiltraci. Pro separace byly použity běžné komerčně vyráběné membrány. Vstupním materiálem byla šťáva z červené řepy.

### 2.1 Jednotka T.I.A. (Bollene) MF/UF

Filtrační jednotka pro tangenciální filtraci na obrázku 1 francouzské firmy T.I.A. Bollene je osazena dvěma filtračními keramickými membránami MEMBRALOX s plochou  $2 \times 0,24 \text{ m}^2$ . Limitní pracovní podmínky jsou: teplota do  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , tlak do  $0,6 \text{ MPa}$ , rozsah pH  $0,5 - 13,5$ . Filtrační jednotka pracuje vsádkově se vstupním objemem max.  $50 \text{ l}$ .



**Obrázek 1: Filtrační jednotka TIA**

### 2.2 Jednotka T.I.A. (Bollene) NF/RO

Filtrační jednotka pro nanofiltraci a reverzní osmózu na obrázku 2 francouzské firmy T.I.A. Bollene může být osazena až dvěma filtračními spirálně vinutými moduly o ploše  $2 \times 2,6 \text{ m}^2$  nebo jedním RO modulem o ploše  $2,4 \text{ m}^2$ . Limitní pracovní podmínky tohoto zařízení jsou: teplota do  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  (dle použité membrány) a tlak do  $35 \text{ bar}$  pro moduly NF a do  $40 \text{ bar}$ , pro modul RO. I tato jednotka pracuje vsádkově se vstupním objemem max.  $100 \text{ l}$ .





**Obrázek 2: Filtrační jednotka TIA RO/NF/UF**

### 2.3 Použité membrány

Membrány, popsané v tabulce 1, byly vybrány tak, aby bylo dosaženo dostatečného efektu pro dělení vybraných složek filtrované šťávy a také s přihlédnutím k membránám, které byly používány v literatuře, aby bylo možné získané výsledky dále porovnávat.

**Tabulka 1: Použité membrány pro separaci**

Membrána	Výrobce	Specifikace	Velikost pórů/MWCO/	Filtrační plocha (m <sup>2</sup> )
MEMBRALOX 20 nm	Pall Corporation, USA	Keramická, tubulární vícekanálová	20 nm	0,24
MEMBRALOX 10 kDa	Pall Corporation, USA	Keramická, tubulární vícekanálová	10 kDa	0,24
MEMBRALOX 5 kDa	Pall Corporation, USA	Keramická, tubulární vícekanálová	5 kDa	0,24
MEMBRALOX 1 kDa	Pall Corporation,	Keramická, tubulární	1 kDa	0,24

	USA	vícekanálová		
Desal DK	GE Osmonics, USA	Polyamidová, spirálně vinutá	150-300 Da, >98 % rejekce MgSO <sub>4</sub>	2,5
Filmtec NF90-2540	Dow Chemicals, USA	Polyamidová, spirálně vinutá	>97 % rejekce MgSO <sub>4</sub>	2,6

## 2.4 Specifikace vstupní suroviny

Červená řepa, použitá jako surovina pro experiment je kořen rostliny *Beta vulgaris* var. *vulgaris*, který je konzumován po celém světě jako čerstvá nebo tepelně upravená zelenina. Průmyslově se zpracovává hlavně na nakládané produkty a menší část produkce tvoří pak šťáva. Červená řepa patří mezi přirozené antioxidanty, jde o bohatý zdroj vlákniny, vitaminů a minerálních látek. Významné je také použití produktů z řepy jako potravinářského barviva E162 (betalainová červeň). Složení čerstvé šťávy z pohledu námi sledovaných složek je uvedeno v tabulce 2.

**Tabulka 2: Složení čerstvé šťávy z červené řepy**  
(Desseva et al. 2020; Siener et al. 2016)

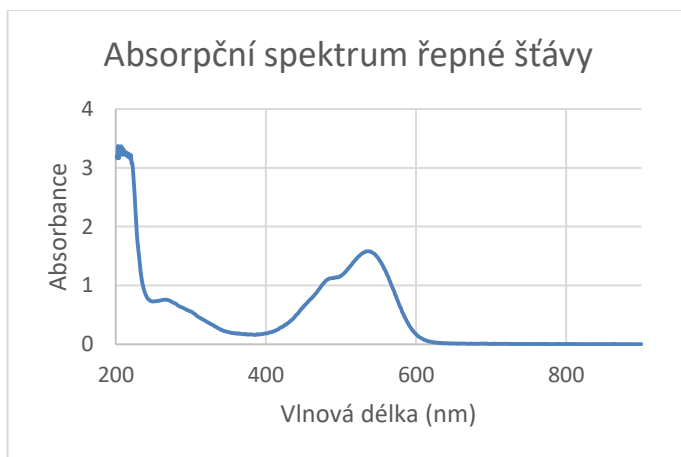
Látka	Obsah
Kyselina šťavelová	6,0 mg/100 g
Kyselina askorbová	30,59 mg/100 g
Fenolické látky	218,75 mg/100 g
Flavonoidy	47,71 µg/100 g
Betakyany	19,95 mg/100 g
Betaxanthiny	9,02 mg/100 g
Sacharosa	0,51 g/100 g
Glukosa	0,22 g/100 g
Fruktosa	0,29 g/100 g

### 3. Experimentální část

#### 3.1 Použité analytické metody pro stanovení biologicky aktivních látek

##### 3.1.1 Stanovení betalainů

Standardně používanou metodou je metoda dle Nilsona. Výsledkem této metody je stanovení celkových betakyanů a celkových betaxanthinů, které jsou vyjádřeny koncentrací nejzastoupenější molekuly dané skupiny látek, což je u betakyanů betanin a u betaxanthinů vulgaxanthin I. Touto metodou tedy nelze stanovovat specificky jednotlivé molekuly betalainových barviv. Metoda je vyvinuta pro řepnou šťávu, která obsahuje vždy obě skupiny látek. Analýza je založena na spektrofotometrii v oblasti VIS při vlnových délkách 476, 538 a 600 nm. Absorbance naměřená při 476 nm koreluje s obsahem betaxanthinů ve vzorku, 538 nm s obsahem betakyanů a absorbance při 600 nm je korekcí pro obsah interferentů. Typický příklad spektra vzorku řepné šťávy je zobrazen na obrázku 3.



**Obrázek 3:** Absorpční spektrum filtrovaného vzorku řepné šťávy

##### 3.1.2 Stanovení celkového obsahu fenolických látek

Celkové fenolické látky jsou stanovovány metodou dle Folina a Ciocalteua. Základem metody je redoxní reakce mezi přítomnými fenolickými látkami a reakční

směsí, kterou je Folin-Ciocalteuovo činidlo (wolframnan sodný a molybdenan sodný). Produkt reakce pak absorbuje záření o vlnové délce 750 nm.

### **3.1.3 Stanovení obsahu kyseliny šťavelové a kyseliny askorbové**

Stanovení těchto dvou biologicky významných organických kyselin bylo provedeno pomocí kapilární isotachofórey, která umožňuje stanovit ve vzorku obě složky najednou.

## **3.2 Příprava suroviny pro filtraci**

Šťáva z červené řepy byla připravena lisováním za studena výrobcem Fresh Juices (Červený Újezd, ČR). Takto získaná čerstvá šťáva byla bezprostředně přečištěna na VŠCHT Praha použitím 500 nm membrány. Cílem bylo odstranit větší částice a také podstatnou část přítomných mikroorganismů. Získaný permeát byl následně zamražen.

## **3.3 Podmínky membránové filtrace**

### **3.3.1 Keramické membrány**

Pro filtraci přes keramické membránové moduly byla využívána MF/UF stanice TIA. Separace probíhala při rozdílu tlaků 1 bar a teplotě 20 °C. Délka průběhu filtrace závisela na použité membráně, všechny filtrace byly ukončeny až při redukcí retentátu na úroveň, kdy již nešlo kvůli riziku poškození čerpadla dále ve filtraci pokračovat.

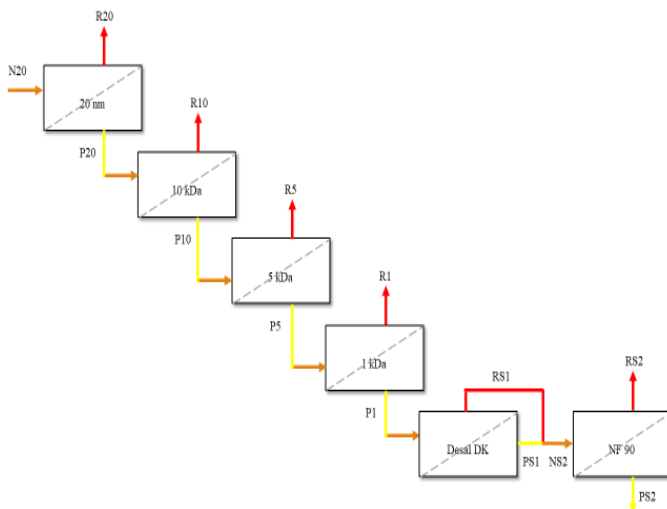
Rozmrazená surovina byla filtrována na 1. membráně (20 nm). Pro další filtraci (10 kDa) byl jako vstupní surovina využit permeát z předchozí filtrace, s tím že každá následující membrána měla nižší MWCO. Filtrace tedy probíhala nejprve na 20 nm membráně, následně byla stanice propláchnuta vodou a instalována další membrána. Permeát z předchozí filtrace byl přelit do zásobní nádoby stanice, promíchán cirkulačním čerpadlem a filtrován na 10 kDa membráně. Tento postup byl následně opakován pro 5 kDa a 1 kDa membránu. Mezi jednotlivými filtracemi byly získané permeáty skladovány při teplotě 5 – 6 °C.

### **3.3.2 Polymerní membrány**

Polymerní nanofiltrační membrány byly používány v NF/RO stanici TIA. Procesy probíhaly při rozdílu tlaků 20 bar a teplotě okolo 28 °C, jelikož i při plném průtoku chladicí vody nešlo retentát více zchladit. K ukončení filtrací došlo opět při redukcí retentátu na minimální hladinu. První z filtrací přes membránu Desal DK proběhla stejně jako v případě keramických membrán, prvotní surovinou tedy byl permeát

z filtrace na 1 kDa keramické membráně. Jelikož se v tomto případě z nátku oddělilo podstatné množství složek bylo u druhé filtrace, na membráně Filmtec NF90, přistoupeno k vytvoření nového nátku a to smícháním permeátu a retentátu z předchozí filtrace.

Schéma separace je uvedeno na obrázku 4. Vstupní proud s označením N20 je rozmrazená šťáva z červené řepy připravená dle odstavce 3.2, tedy nátok na membránu 20 nm.

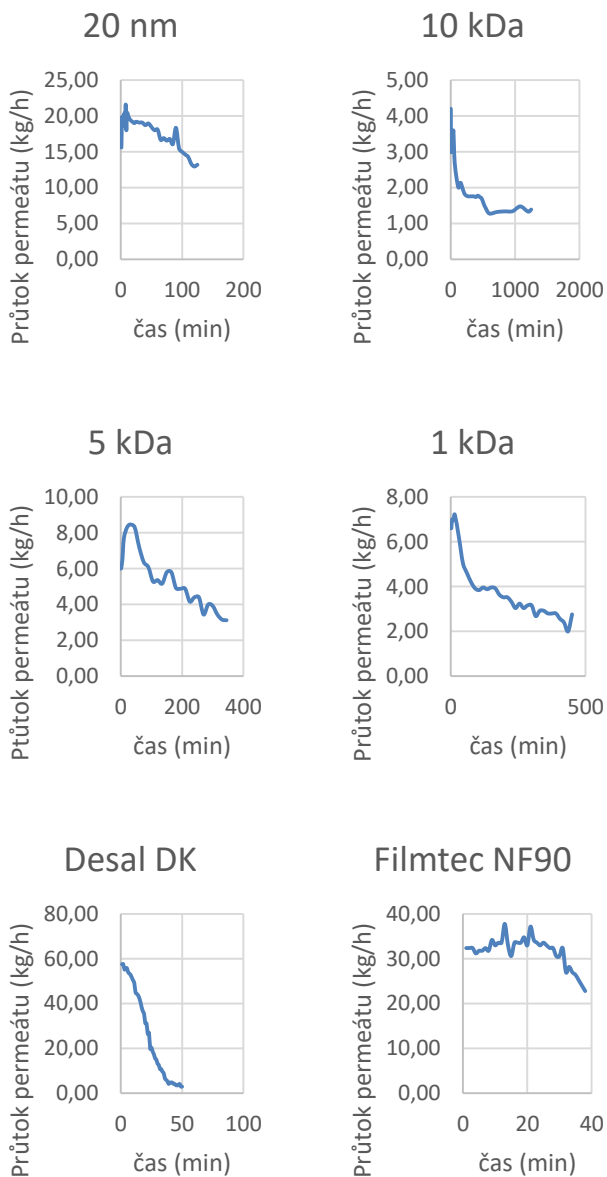


**Obrázek 4: Filtrační schéma**

## 4. Diskuse výsledků

### 4.1 Kinetika filtrací

Průběhy filtrací na jednotlivých membránách byly vyhodnoceny hlavně ze změn průtoku permeátu, jehož časový průběh pro jednotlivé membrány je znázorněn graficky na obrázku 5. Obecně u všech filtrací došlo k poklesu průtoku permeátu, což je způsobeno zanášením membrány, popřípadě zvyšováním viskozity retentátu, míra poklesu a jeho rychlost se mezi jednotlivými membránami značně liší.



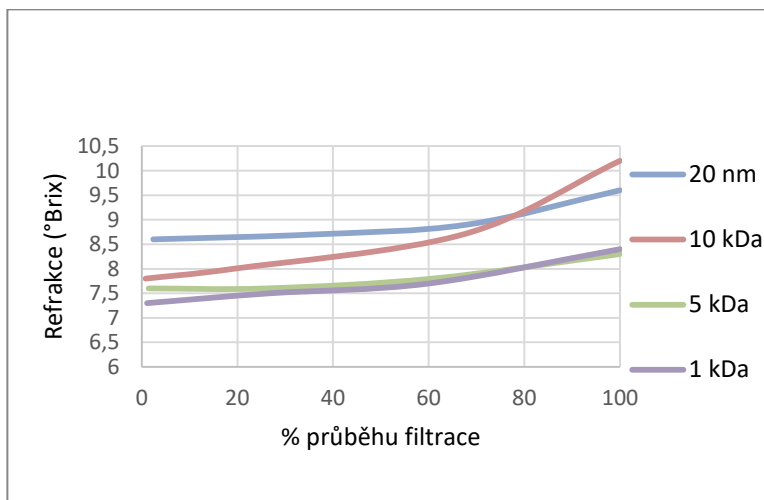
**Obrázek 5: Průběhy průtoku permeátu na jednotlivých membránách**

Díky pomalejšímu průběhu filtrace na keramických membránách, který je oproti spirálně vinutým membránám způsoben hlavně nižším tlakem a menší plochou membrán, je u nich možné pozorovat pozvolnější pokles průtoku permeátu, nicméně míra poklesu se pohybuje v rozmezí 20–70 % vztaženo na počáteční průtok. Různou rychlost zanášení membrán lze vysvětlit specificitou membrán ke složkám dané vstupní suroviny, některé složky mohou danou membránu zanášet výrazně. Nejmenší pokles vykazuje 20 nm membrána, z čehož lze usoudit, že se ve vstupní surovině vyskytuje malé množství látek o takové velikosti, aby byly schopny zanášet póry membrány. U následující filtrace – přes membránu 10 kDa je pokles nejvýraznější, zhruba 70 %, navíc byl průtok permeátu oproti ostatním filtracím nízký hned od počátku filtrace. Z takového průběhu vyplývá, že membrána významně zadržuje obsažené látky a zároveň se zanáší. Následující 5 kDa membrána už má pokles průtoku pouze kolem 50 %, k úrovni 10 kDa membrány se blíží i keramická membrána 1 kDa s poklesem o 60 %.

Z pohledu spirálně vinutých polymerních membrán má membrána Filmtec NF90 relativně konstantní průběh průtoku permeátu až do posledních 10 minut filtrace, kdy dojde k redukci zhruba o 30 %, u membrány Desal DK dochází už od počátku filtrace ke stálému poklesu průtoku. Pro nanofiltraci nesou podstatnou informaci také hmotnostní koncentrační faktory, jelikož se předpokládá, že hlavním produktem této separace je z pohledu cenných látek koncentrovaný retentát. V případě obou polymerních membrán se v průběhu filtrace zakoncentroval retentát zhruba o 400 %, což v závislosti na separaci daných látek má různé důsledky. U látek, které mají vysoké retenční indexy a jsou v koncentrátu žádoucí je to velice dobrý výsledek. V případě nežádoucích látek, které mají vysokou retenci, jako je kyselina šťavelová, to pro výsledný koncentrát není příliš pozitivní.

#### 4.2 Změny sušiny během filtrací

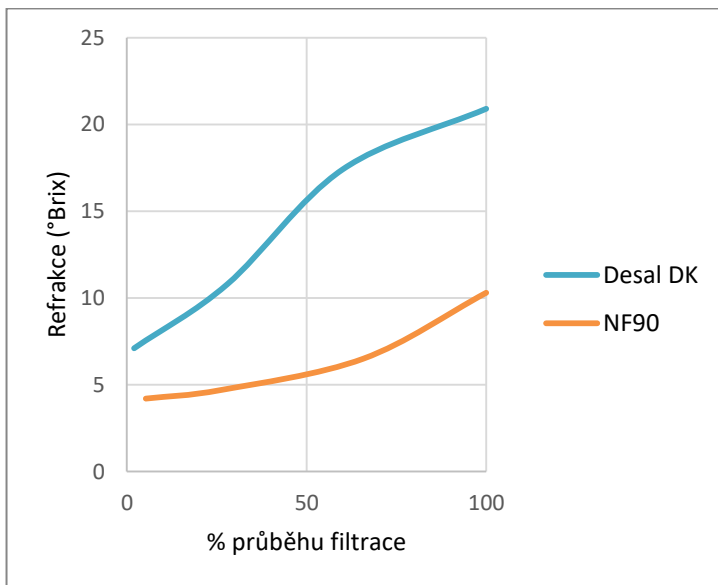
Na obrázku 6 je patrný nárůst refraktometrické sušiny v retentátu na keramických membránách.



**Obrázek 6: Refrakce retentátu v průběhu filtrace na keramických membránách**

Oproti keramickým membránám je u nanofiltračních membrán pozorován daleko větší nárůst refraktometrické sušiny v retentátu oproti nátoku, viz obrázek 7. Za hodnotu refrakce, tedy koncentraci rozpuštěných látek, jsou zodpovědné hlavně přítomné cukry, což je důležité například z pohledu výroby skladovatelného koncentráту, pro které se zdá nejvhodnější membrána Desal DK, jelikož má největší rejekční faktor 85,9 %.

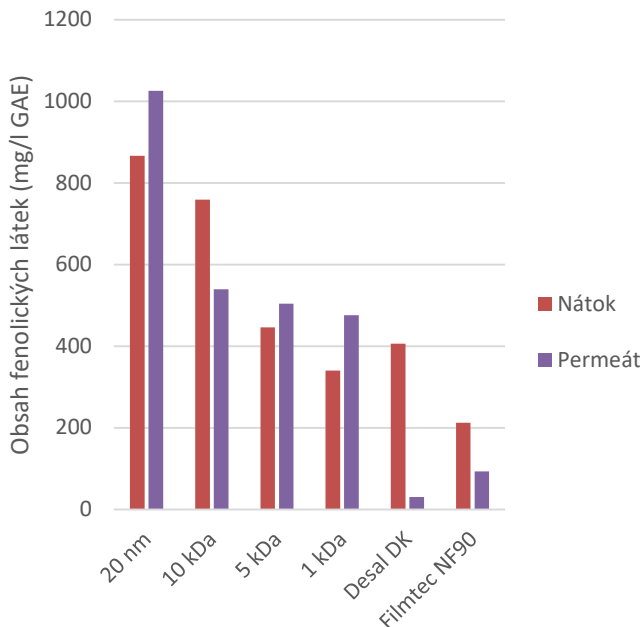




***Obrázek 7: Refrakce retentátu v průběhu filtrace na nanofiltračních membránách***

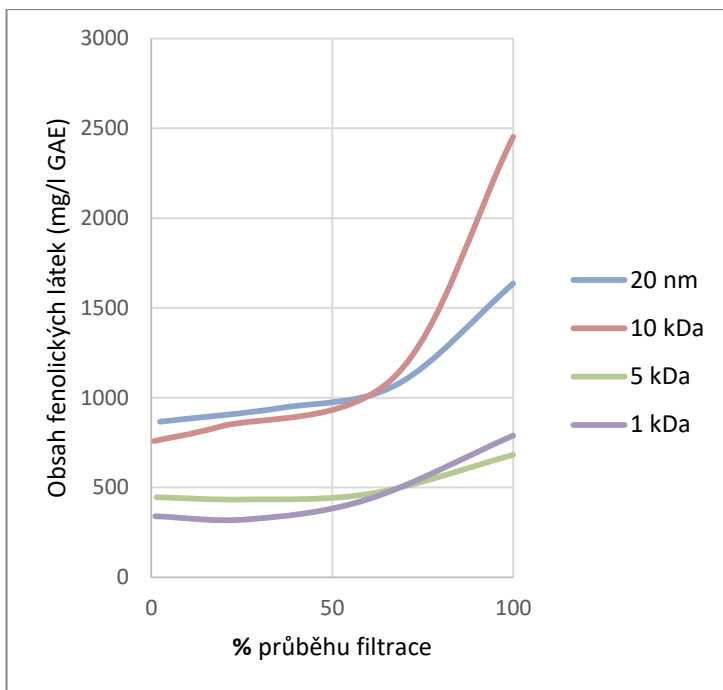
### 4.3 Celkový obsah fenolických látek

Změny v celkovém obsahu fenolických látek nevykazují jasný vztah k velikosti pórů použité membrány, jak je viditelné na obrázku 8.



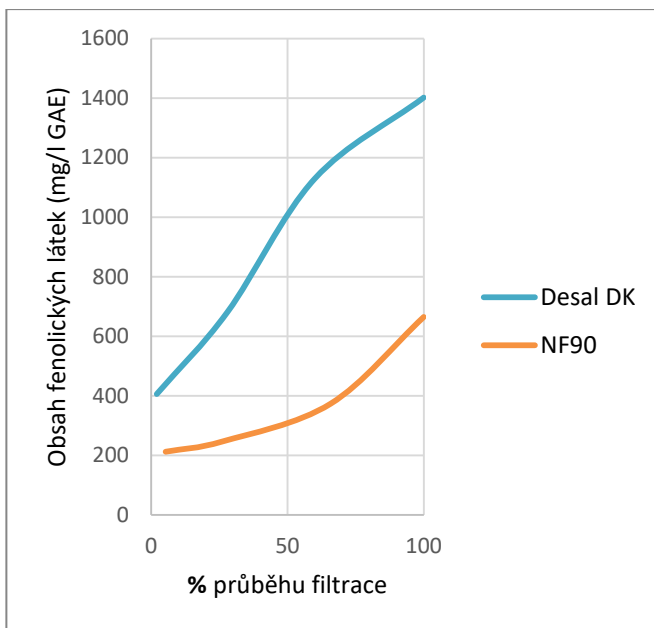
**Obrázek 8: Rozdíly v obsahu fenolických látek mezi nátokem a permeátem**

U 20 nm, 5 kDa a 1 kDa membrány se jejich obsah v permeátu oproti retentátu zvýšil. Tento jev je pravděpodobně způsoben vazbou fenolických látek na jiné molekuly. Nicméně lze říci, že u těchto membrán nedochází k redukci obsahu fenolických látek v retentátu, což by pro technologické využití mohlo být výhodné, viz obrázek 9.



**Obrázek 9: Změny v obsahu fenolických látek v retentátu během filtrace na keramických membránách**

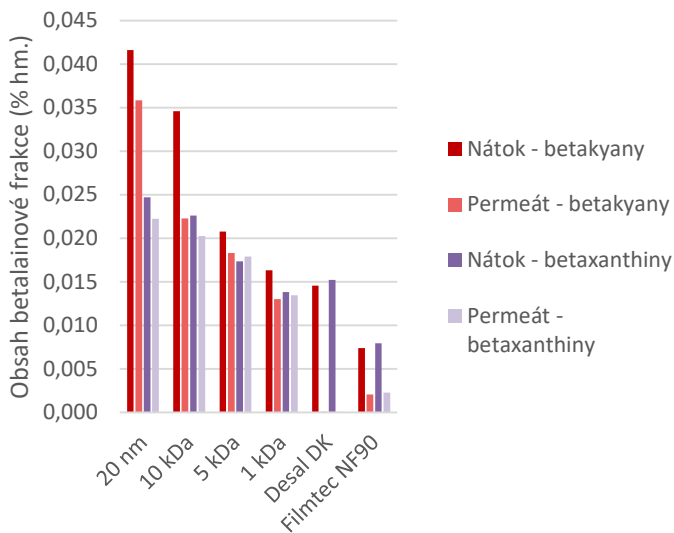
V případě 10 kDa membrány dochází k redukci fenolických látek o 29 %. U polymerních membrán je separace ještě výraznější, a to u membrány NF90 56 %, a u Desal DK dokonce o 93 %. Zajímavé je, že ne u všech těchto membrán tomu odpovídá průběh koncentrace fenolických látek v retentátu, nejvýraznější je u 10 kDa membrány a u Desal DK, membrána NF90 vykazuje podobnou koncentraci jako 1 kDa a 5 kDa membrána, viz. obrázek 10.



**Obrázek 10: Změny obsahu fenolických látek v retentátu během filtrace na nanofiltračních membránách**

#### 4.4 Betalainová barviva

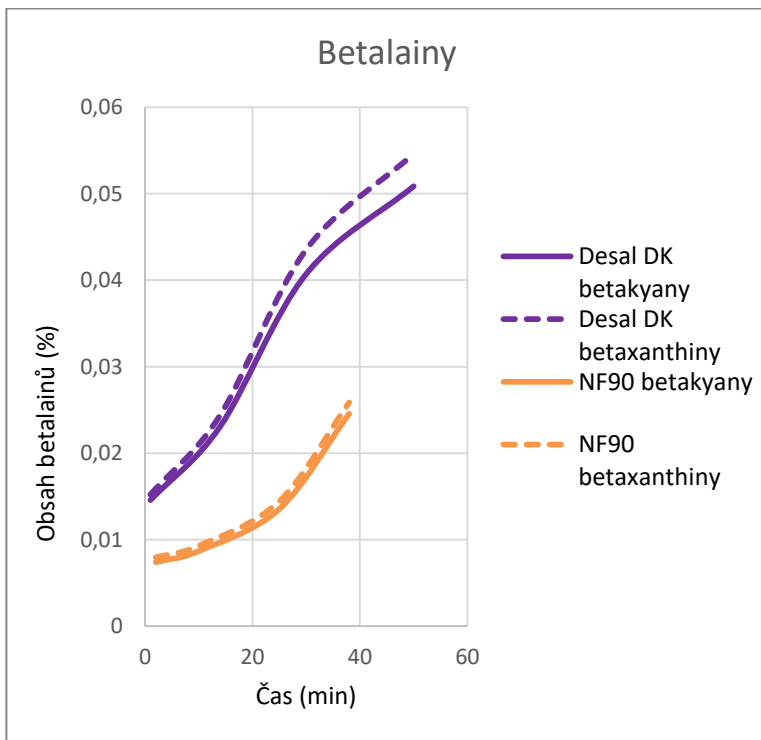
Na obrázku 11 je zobrazen rozdíl v obsahu betaxanthinů a betakyanů mezi nátokem a permeátem jednotlivých filtrací. Obecně se dá říct, že při každé filtraci dochází k poklesu obsahu betalainových barviv v permeátu oproti nátoku, nebo obsah zůstává beze změn. Pro betakyanů, tedy červenou frakci betalainových barviv, jsou redukce obsahu výraznější, zejména pro membrány s většími póry.



**Obrázek 11: Rozdíly v obsahu betalainů mezi nátokem a permeátem**

U keramických membrán lze pozorovat největší redukci v obsahu betakyany při filtraci na 10 kDa membráně, po které následuje 20 nm membrána. 5 kDa a 1 kDa membrána mají efekt na separaci betalainů obdobný. Z pohledu betaxanthinů u keramických membrán již u 5 kDa a 1 kDa membrány k separaci v podstatě nedochází.

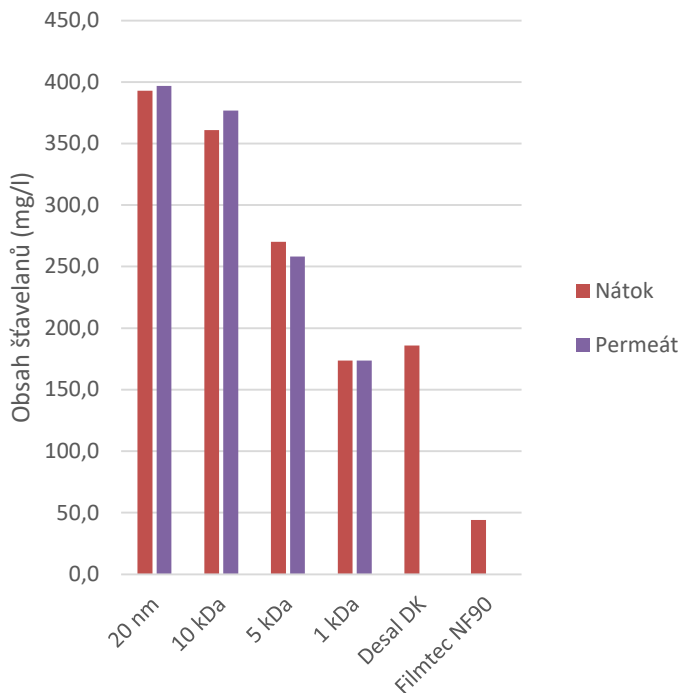
U polymerních membrán dochází k výrazné koncentraci betalainů v retentátu. V případě membrány Desal DK jsou v permeátu obsahy betalainů tak malé, že jsou zvolenou metodou pouze detekovatelné. Membrána NF90 redukuje obsahy obou frakcí o zhruba 70 %. Zajímavé jsou u těchto membrán i průběhy koncentrace betalainů v retentátu (obrázek 12), jelikož mají stejný tvar jako křivky průběhu filtrace (hmotnostní přírůstek permeátu v čase), dalo by se tedy říci, že se proces koncentrace betalainových barviv, z pohledu délky a efektivity, dá ovlivnit optimalizací podmínek průběhu filtrace, a tak třeba dosáhnout efektivního procesu použitelného v průmyslu, například pro výrobu koncentráту určeného k použití jako barvivo. Z pohledu průmyslu by mohly být zajímavé i membrány, které mění poměr přítomných frakcí (hlavně 10 kDa).



**Obrázek 12: Změny obsahu betainů v retentátu v průběhu filtrace**

#### 4.5 Kyselina šťavelová

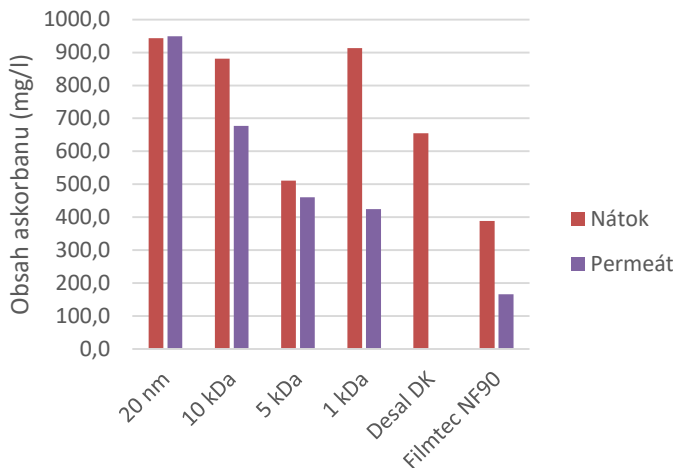
V grafu na obrázku 13 je dobře viditelný fakt, že u žádné z keramických membrán nedošlo k separaci šťavelanů, jelikož její obsah v nátoky a v retentátu je pro každou z provedených filtrací stejný. Polymerní membrány pak šťavelany separují, a to v podstatě se 100 % retencí.



**Obrázek 13: Rozdíly v obsahu šťavelanů mezi nátokem a permeátem**

#### 4.6 Kyselina askorbová

Vliv membránových filtrací na obsah kyseliny askorbové (obrázek 14) se mezi jednotlivými membránami pohybuje od 100 % propustnosti až ke 100 % rejekci.



**Obrázek 14: Rozdíly v obsahu askorbanu mezi nátokem a permeátem**

Nejméně kyselinu askorbovou separují 5 kDa a 20 nm membrána, druhá zmíněná podle dat nezadržuje kyselinu askorbovou vůbec. O něco větší retenci má 10 kDa membrána a to 23,2 %. Z keramických membrán nejvíce askorbát separuje 1 kDa membrána s retencí 53,5 %, což už je relativně významná hodnota. Polymerní membrány ostatně jako u všech analytů mají na obsah kyseliny askorbové v permeátu největší vliv. Filmtec NF90 redukuje obsah kyseliny v nátoce o 57 %, Desal DK dokonce tolik, že není zvolenou metodou detekovatelná.



## 5. ZÁVĚR

Z pohledu hodnot refraktometrické sušiny probíhaly membránové filtrace podle očekávání a v souladu s dostupnou literaturou. U keramických membrán docházelo vždy k mírné redukci rozpustných látek v permeátu a u nanofiltračních membrán k výrazné koncentraci v retentátu. Koncentrace fenolických látek při nanofiltraci odpovídá hodnotám nalezeným v literatuře. Betalainy jsou hlavním objektem zájmu nejen kvůli jejich biologické aktivitě, ale také kvůli tomu, že jsou to přírodní barviva. Je zřejmé, že těmito procesy je možné měnit jejich poměr, a tedy výslednou barvu, což může být využitelné v průmyslu. Na ostatních keramických membránách pak docházelo k nevýznamné separaci. Při nanofiltraci se betalainy dobře koncentrují v retentátu, úspěšnější je v tomto ohledu membrána Desal DK s retencí téměř 100 %, což by bylo také výhodné pro výrobu koncentrovaného barviva. Kyselina šťavelová, jakožto antinutriční složka řepné šťávy se na keramických membránách téměř neseparuje, na nanofiltračních má naopak téměř 100 % retenci, což znamená, že pro redukci jejího obsahu za účelem zvýšení nutriční hodnoty produktu je nutné zkoumat jiné membrány. Kyselina askorbová se na keramických membránách separuje v největší míře na 1 kDa membráně, v menší na 10 kDa, u ostatních keramických membrán k separaci téměř nedochází. Na polymerních nanofiltračních membránách se v případě Desal DK velmi dobře koncentruje v retentátu se 100 % retencí, nicméně u NF90 klesá retence až na 57 %. Z naměřených dat tedy plyne, že některé ultrafiltrační membrány ve zvoleném rozsahu by mohly najít využití k modifikaci obsahů přítomných látek v řepné šťávě a nanofiltrační membrány jsou rozhodně využitelné pro koncentraci šťávy spolu s obsaženými látkami.



# 7 NANOVLÁKNITÉ MEMBRÁNY PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD

**Dušan Kimmer\***, Ivo Vincent, Lenka Lovecká, Miroslava Kovářová, Jaroslav Císař,  
Lenka Musilová a Daniela Veselá

*Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,  
Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín, Česká republika*

\* Korespondující autor: kimmer@utb.cz; tel.: +420 576 031 735

## ABSTRAKT

Vláknotvorným procesem v elektrostatickém poli (elektrospinningem) byly připraveny nanovláknité struktury s optimalizovanou morfologií, které byly následně využity pro mikrofiltraci odpadních a modelových vod.

Nanostrukturované materiály používané pro tlakové filtrace kapalin vyžadují dodatečné ztužení membrán vzhledem k nevyhovujícím mechanickým vlastnostem nanovláken. Prezentován je postup ztužení membrán pomocí netkaných textilií z polyethylentereftalátu se širokou distribucí molárních hmotností. Diskutovány jsou vlivy konstrukce filtrů, morfologie nanostruktur, postupů čištění a biocidních úprav nanovláken na průtok, tlakový odpor, filtrační účinnost a životnost mikrofiltračních membrán. Vyvinuté nanostrukturované membrány mají větší průtok vody než komerční membrány, přičemž jejich mikrofiltrační účinnost zůstává zachována. Konstrukce připravených membrán umožňuje vyhlazení jejich povrchu, což má pozitivní účinek na separaci filtračního koláče během filtračního procesu. Prodloužení životnosti membrán bylo prokázáno i v souvislosti s antimikrobiálními úpravami nanovláken.

## ÚVOD

Voda se stává stále důležitější strategickou surovinou a ekonomické hospodaření s ní si zaslouží naši maximální pozornost. Na světě žije kolem 40 % populace v oblastech s nedostatkem vody a přibližně 20 % obyvatel nemá přístup k nekontaminované pitné vodě a předpokládá se, že takto limitovaná populace vzroste v roce 2025 na hodnotu větší než 50 % (1).

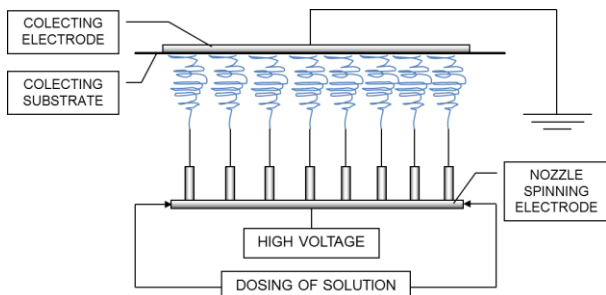
Důvodem a motivem k provedení této studie jsou představení nově vyvinutých nanostrukturovaných mikrofiltračních (MF) membrán, které mohou přispět vyřešit rostoucí problémy s nedostatkem pitné vody.

## Elektrospinning

Polymerní nanovlákná (2,3) připravená elektrospinningem (4–6) mohou být využita v účinných membránových materiálech s velkým povrchem, s vysokým poměrem povrchu k objemu vláken a propojenou porézní strukturou. Velikost pórů v těchto MF membránách může být řízena změnou průměrů nanovláken, teplotou a intenzitou tlaku při přípravě nanostrukturovaných membrán.

První patent popisující elektrospinningový proces je z roku 1943 (7). Nicméně této technologii nebyla věnována žádná pozornost až do počátku 90. let, kdy Renekerova skupina z akronske univerzity (USA) připravila elektrospinningem submikronová vlákna z celé řady organických polymerů (8). První laboratorní zařízení pro kontinuální výrobu nanovláken bylo vyvinuto na Technické Univerzitě v Liberci (9).

Elektrospinning (obr. 1) je vláknotvorný proces realizovaný v elektrostatickém poli vytvořeném zdrojem vysokého napětí mezi vláknotvornou a sběrnou elektrodou (4). V průběhu elektrospinningu monitorujeme více než 20 proměnných spojených jak s použitým polymerním roztokem (především koncentrace, elektrická vodivost, molární hmotnost rozpuštěného polymeru a viskozita), tak i s experimentálním uspořádáním elektrospinningu (použití napětí, druh vláknotvorné elektrody, vzdálenost mezi elektrodami, rychlost dávkování vláknotvorného roztoku, rychlost posuvu sběrného substrátu, druh sběrného substrátu apod.).



**Obr. 1: Schéma elektrospinningu s tryskovými vláknotvornými elektrodami**

V posledních dvou dekádách byla polymerní nanovláknna testována pro potenciální aplikace v oblastech (13,14) životního prostředí (filtrace vody a vzduchu, separační membrány), péče o zdraví (tkáňové inženýrství, obvazy, filtry do masek, řízený transport léčiv), energetice (skladování vodíku, separátory baterií, palivové a solární články), katalýze, fotokatalýze, senzorech, obuvnických a oděvních klimamembránách apod.

### **Mikrofiltrační membrány a jejich zanášení**

Nanovláknité membrány ve srovnání s konvenčními (především mikrovláknovými) membránami mají větší průtok, a tedy nižší energetickou nákladovost jejich použití v důsledku relativně vysoké pórovitosti, přítomnosti propojených pórů s kontrolovatelnou distribucí velikostí pórů, a mohou s velkou účinností separovat submikronové částičky a bakterie z odpadních vod (12). MF membrány nevykazují tendenci k trvalému zanešení, to znamená, že mohou být s vysokou účinností čištěny do původního stavu opakovaným praním a zpětným proplachem. Jestliže filtrační materiál obsahuje vrstvu nanovláken s průměrem 100 nm, pak efektivně separuje částičky o velikostech větších než 300 nm (16). Existuje lineární vztah mezi velikostí pórů a průměrem nanovláken, když membrána má uspořádání vláken jako netkaná textilie (NT) a vysokou porozitu (17). Pro zlepšení průtoku membrán a prodloužení životnosti membrán se často používají i jejich biocidní modifikace (3).

## **EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **Roztoky pro přípravu nanovláken**

Pro vláknotvorný proces v elektrostatickém poli byl připraven roztok polyvinylidenfluoridu (PVDF – Kynar, Arkema S.A., Francie) v N, N-dimethylformamidu (DMF – Lach-Ner, Česká Republika) s koncentrací kolem 20 hm.%. Elektrická vodivost roztoku byla zvýšena na 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  přidávkem dekahydrátu tetraboritanu čtyřsodného (Borax, PENTA, Česká Republika) a kyseliny citronové (PENTA, Česká Republika). PVDF roztok byl použit pro přípravu nanostruktur se středním průměrem nanovláken kolem 170 nm.

Kombinované nanostruktury s bimodální distribucí průměrů vláken (extrémny kolem 170 nm a 500 nm), sestávající ze šesti střídavě na sobě položených vrstev jemných a silných polyurethanových (PU) nanovláken, byly připraveny ze dvou roztoků PU (Permethane SU-22-542, Stahl Europe, Nizozemí) v DMF. Elektrická vodivost 20 % roztoku pro jemná vlákna se středním průměrem vláken 170 nm byla upravena přidávkem PU se zabudovanou kvarterní amoniou solí (QAS) na hodnotu 320  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Viskozita připraveného a aditovaného roztoku byla 0,7 Pa.s. Elektrická vodivost 20 % PU roztoku v DMF a toluenu (Lach-Ner, Česká Republika) pro silná vlákna s průměrem vláken kolem 500 nm byla 37  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a nebyla prováděna žádná dodatečná úprava elektrické vodivosti. Viskozita použitého PU roztoku byla 1,7 Pa.s.

Roztoky pro biocidní úpravy nanovláken byly antimikrobiálně (AMB) upraveny 5 hm.% PU syntetizovaného z aromatického diisokyanátu, polytetramethylenoxidu s molekulovou hmotností 1 000 a prodlužovače řetězců obsahujícího QAS a terminovaného dvěma hydroxylovými skupinami (COC, Česká Republika) nebo 7,5 hm.% PU s QAS a 1 hm.%  $\text{FeSO}_4$  (Merck, Německo).

### **Příprava nanostruktur elektrospinningem**

PVDF nanostruktury byly připraveny v šíři 40 cm na zařízení SpinLine 40 (SPUR, Česká Republika) osazeném 32 tryskami uspořádanými ve dvou řadách. Podmínky pro přípravu PVDF nanovláken byly následující: použité elektrické napětí 65–75 kV, odpovídající proud 0.65 mA, dávkování polymerního roztoku 0.4 ml.min<sup>-1</sup>, vzdálenost mezi elektrodami 200 mm, rychlost posuvu sběrného substrátu pro nanovlákná 0,1–0,2 m.min<sup>-1</sup> teplota 23°C a relativní vlhkost 32 %. Nanovlákná s plošnou hmotností 1,9 až 2,4 g.m<sup>-2</sup> byla vrstvena na polyethylentereftalátovou (PET) netkanou textilií (NT), jejíž vlákna jsou tvořena polymerními řetězci se širokou distribucí molárních hmotností (BD PET NT), na polypropylenovou (PP) NT s plošnými hmotnostmi 30–50 g.m<sup>-2</sup> nebo na expandovanou otevřenou PU porézní strukturu (Inotex, Česká Republika).

PU nanostruktury byly rovněž připraveny v šíři 120 cm na pilotní lince SpinLine 120 (SPUR, Česká Republika) osazené 96 vláknovými tryskami uspořádanými v šesti řadách (obr. 2). První, třetí a pátá řada trysek byla zásobována roztokem s vyšší elektrickou vodivostí pro přípravu jemných vláken<sup>vláken</sup>, druhá, čtvrtá a šestá řada zpracovávala roztok pro přípravu silných vláken. PU nanostruktury byly

připravovány při napětí 60 kV, odpovídajícím proudem 0,2 mA, dávkování polymerního roztoku do první, třetí a páté lišty  $1.1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , dávkování polymerního roztoku do druhé, čtvrté a šesté lišty  $0,9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , rychlosti posuvu sběrného substrátu  $0,2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ , vzdálenosti mezi elektrodami 210 mm, teplotě  $24^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti 33 %. Nanostruktury s plošnou hmotností  $1,9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  byly vrstveny na BD PET NT.



**Obr. 2: Pilotní elektrosponingová linka SpinLine 120**

### **Příprava membrán**

Připraveno a testováno bylo několik mikrofiltračních membrán. Nejjednodušší, neztužená dvouvrstvá membrána je tvořena vrstvou PVDF nanovláken na PP NT (Pegas, Česká Republika) s plošnou hmotností  $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Tento materiál byl testován bez dodatečné tepelné a tlakové úpravy. Třívrstvý materiál z PVDF nanostruktury fixované na PP NT pomocí PE-PP-PE trilaminátové mřížky (JX Nippon, Japonsko) byl připraven lisováním. V případě přípravy dvouvrstvé membrány na podkladu z expandovaného PU s propojenou porézní strukturou byla nanovláknena ukládána přímo na PU sběrný substrát a následně slisována.

Ztužená dvouvrstvá membrána označovaná dále zkratkou MFL byla připravena z vrstvy PVDF nanovláken nanosených na BD PET NT s plošnou hmotností (PH)  $60 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Při laminaci dochází k vyhlazení nanostrukturované vrstvy membrány, která má za následek snížení fixace filtračního koláče k filtru.

S cílem připravit ještě více ztuženou membránu byla připravena pětivrstvá membrána označená jako (MFL)<sub>2</sub>3L. V tomto případě dvě MFL membrány byly spojeny pomocí PE-PP-PE trilaminátové mřížky tlakem 600 kPa při 135°C po dobu 20 s.

PU membrána obsahující šest alternujících vrstev z jemných a silných vláken (MPU) byla připravena pouhým slisováním, protože šest PU vrstev bylo nanášeno na zařízení se šesti vláknatými lištami přímo na sběrný substrát z BD PET NT.

Není-li uvedeno jinak, plošná hmotnost BD PET NT byla vždy 60 g.m<sup>-2</sup>, PH PVDF nanovláken byla 2,4 g.m<sup>-2</sup> a laminace byla realizována při tlaku 600 kPa, při 130°C po dobu 10 s.

### **Charakterizace membrán**

Nanostruktury použité v membránách byly charakterizovány stanovením plošné hmotnosti, charakteristikami pórovitosti membrán (střední velikost póru, maximální velikost póru, propustnost pro suchý vzduch) a měřením průtoku, případně i tlakového odporu.

Charakteristiky velikosti pórů nanostruktur byly stanoveny průtokovou porometrií podle ASTM F316-03 (2011). Jako smáčedlo byl použit Galpor (Porometer NV, Belgie).

Měření průtoku přes MF membrány při hydrostatickém tlaku 7,5 kPa bylo provedeno na testovacím zařízení tvořeném více než 75 cm vysokou plastovou trubicí s aluminiovým modulem pro fixaci kruhových vzorků s pracovním průměrem 106 mm. Praní MF membrán bylo realizováno po dobu 20 s a otíráním měkkou PU pěnou pod tekoucí vodou. Zpětný proplach byl uskutečněn vždy po 5 min průtoku po dobu pouze 5 s ale při tlaku 100 kPa na membráně podložené kovovou mřížkou. Membrány testované při tlaku 7,5 kPa byly před použitím smočeny v 25 % ethanolu.

Zařízení pro měření průtoku při hydrostatickém tlaku 20 kPa bylo tvořeno více než 2 m vysokým plastovým válcem a plastovým modulem obsahujícím dvě membrány o velikostech 600 x 200 mm fixovaných do PP deskového modulu silikonovým těsněním. Uvnitř modulu byly membrány vymezeny proti případnému dotyku distanční pleteninou (JUTA, Česká Republika). Odtok permeátu z prostoru mezi



dvěma membránami byl zajištěn výpustní trubkou s vnitřním průměrem 5 mm (obr. 16 A). Zpětný proplach v případě filtrace disperze s vysokým obsahem oxidů a solí železa v užitkové vodě byl realizován v cyklech 4 min průtok při tlaku 20 kPa a 1 min zpětný proplach při stejném tlaku 20 kPa. Membrány testované na plastových modulech při tlaku 20 kPa byly smočeny v pitné vodě po dobu 3 h.

Používaná filtrovaná media byla destilovaná voda, disperze pevných částic obsažená v odtoku z čistíren odpadních vod do řeky (sušina = 0,23 hm.%) a užitková voda s vysokým obsahem oxidů a solí železa (sušina = 0,15 hm.%).

Morfologie nanostruktur aplikovaných v membránách byla charakterizována rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM, Vega 3, Tescan, Česká republika).

Filtrační účinnost membrán byla vyhodnocena stanovením střední velikosti částic před a po filtraci laserovou difrakcí (LD) a dynamickým rozptylem světla (DLS). LD analýzy byly uskutečněny na zařízení Malvern Mastersizes 3000 (UK), které detekuje velikosti částic v intervalu od 0,01  $\mu\text{m}$  do 3500  $\mu\text{m}$ . DLS analýzy byly provedeny na zařízení Malvern Zetasizer Nano ZS (UK), které detekuje velikost částic v rozsahu od 0,3 nm do 10 000 nm. Uváděné hodnoty středních velikostí částic jsou aritmetické průměry ze 3 až 5 nezávislých měření každého vzorku.

Testy AMB aktivity nanovláken byly prováděny dle modifikované ČSN ISO 22196:2011 a ČSN ISO 20473 s bakteriemi *Staphylococcus aureus* (CCM 4516) a *Klebsiella pneumoniae* (CCM 4415) o koncentracích inokula  $7,9 \cdot 10^5$  CFU.ml<sup>-1</sup> respektive  $4,1 \cdot 10^5$  CFU.ml<sup>-1</sup>.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

### 1. Konstrukce membrán s různými podkladovými materiály

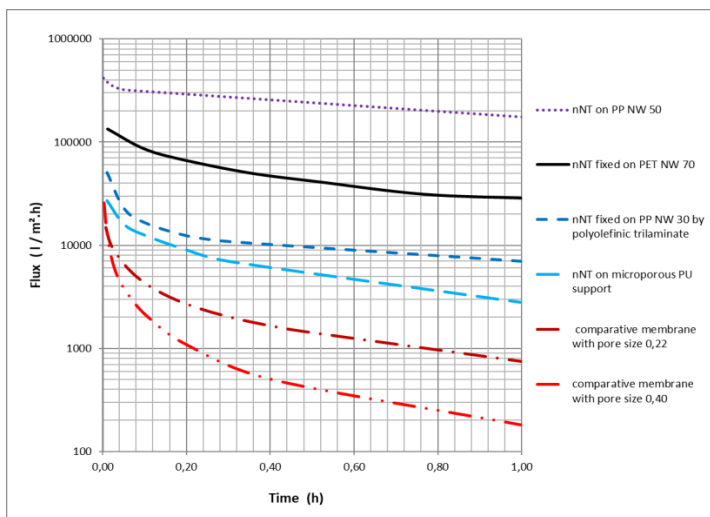
Nejdůležitější požadavky kladené na vlastnosti membrán jsou maximální průtok při co nejnižším tlakovém odporu, filtrační účinnost odpovídající požadavkům na separační schopnosti mikrofiltračních membrán a dlouhá doba použitelnosti membrán.

Úvodní studie průtoku přes MF membrány byla uskutečněna s PVDF nanovláknými s plošnou hmotností  $2,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  aplikovanými na PP NT, PU otevřené mikroporézní pěně a PET NT obsahující polymerní řetězce s nízkou molární hmotností. Srovnávali

jsme vliv různých ztužujících podkladů na průtok destilované vody během první hodiny filtrace při tlaku 100 kPa (obr. 3). Nejlepší průtok byl dosažen u materiálu na PP NT s plošnou hmotností  $50 \text{ g.m}^{-2}$ , který byl připraven bez jakéhokoliv tepelného a tlakového namáhání. Bohužel mechanické vlastnosti této membrány jsou horší, než je požadováno od membrán pro filtrace kapalin a pro její čištění rozhodně nemůže být použito opakované praní a zpětný proplach. Je zřejmé, že aplikace nanostruktur do materiálů pro filtrace kapalin vyžaduje dodatečné ztužení membrán. Membrány fixované na PP NT pomocí PE-PP-PE trilaminátu nebo připravené na expandované PU mikroporézní struktuře nebo BD PET NT mají nižší počáteční průtok, ale jejich ztužení je již dostačující. Vlastnosti nanostrukturovaných (nNT) membrán byly rovněž srovnávány s vlastnostmi mikrovláknových membrán, připravených bez nanovláken. Potvrdila se naše očekávání, že nanostrukturované membrány nabízí větší prostor mezi nanovlákný, který má za následek zvýšení průtoku.

## 2. Pórovitost MF membrán ztužených PET NT

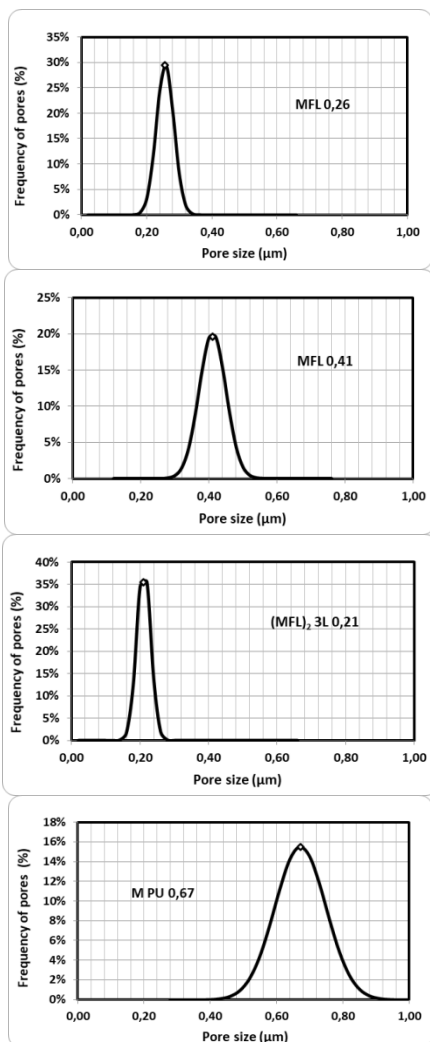
Ztužené membrány sumarizované v tabulce 1 mají již pevnost a tuhost požadované pro MF membrány. Plošná hmotnost nanostruktur, střední velikost pórů v nanostruktuře, maximální průměr póru, propustnost nanostruktury pro vzduch a distribuce velikosti pórů (obr. 4) jsou nejdůležitější charakteristiky popisující pórovitost nanostruktur. V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty pro dva dvouvrstvé materiály MFL, pětivrstvý materiál  $(\text{MFL})_23\text{L}$  a dvouvrstvou PU membránu MPU složenou z BD PET NT podkladu a šestivrstvé PU nanostruktury tvořené kombinací vrstev z tenkých a tlustých nanovláken. Slisováním MFL 0,41 na MFL 0,26 se zúžila distribuce velikostí pórů. Pětivrstvá membrána má nejnižší střední velikost pórů a úzkou distribuci jejich velikostí, takže se dá očekávat velký filtrační záchyt jemných (stovky nm) a velmi jemných (méně než 100 nm) částíček. Membrána s šestivrstvou PU nanostrukturou má velkou střední velikost pórů a širokou distribuci velikostí pórů, protože ale obsahuje tři vrstvy z tenkých nanovláken, bude zajímavé sledovat záchyt submikronových částic touto nanostrukturou.



**Obr. 3: Vliv podkladových materiálů na průtok membránami při tlaku 100 kPa**

**Tab. 1: Filtrační charakteristiky testovaných MF membrán**

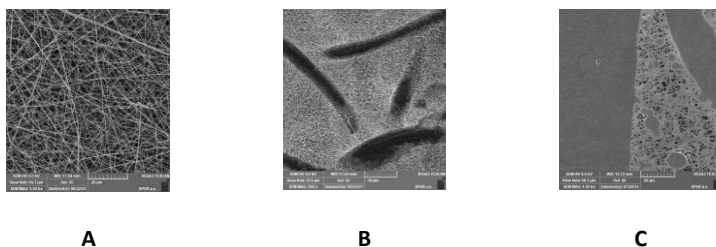
Membrána	MFL 0,26	MFL 0,41	(MFL) <sub>2</sub> 3L 0,21	MPU 0,67
Plošná hmotnost nanostruktury (g.m <sup>-2</sup> )	2.4	2.4	2 x 2.4	1.9
Střední průměr pórů (μm +/-10%)	0.26	0.41	0.21	0.67
Maximální průměr póru (μm +/-8%)	0.34	0.52	0.26	1.00
Propustnost pro vzduch (l.min <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	32	59	22	103



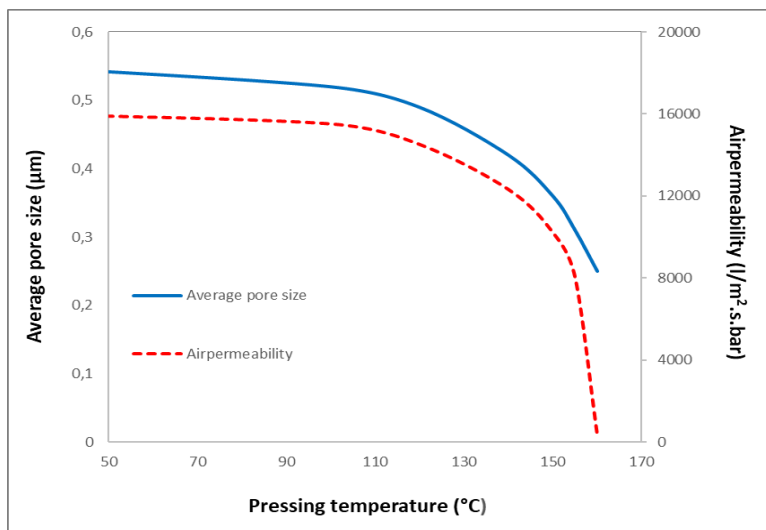
**Obr. 4: Distribuce velikosti pórů u čtyř MF membrán na BD PET NT podkladu**

### 3. Mikrofiltrační membrány ztužené polyethyltereftalátovou netkanou textilií

Velmi dobrých aplikačních vlastností membrán jsme dosáhli s podkladovým ztužujícím materiálem na bázi PET NT, tvořeným polymerními řetězci se širokou distribucí molárních hmotností (18), která zajišťuje měknutí a tání nízkomolekulárních frakcí PET během lisování při zvýšených teplotách, a tedy dobré propojení mezi nanovláknem a ztužující podkladovou NT (obr. 5 B). Membrány z BD PET NT s PH 60 g.m<sup>-2</sup>, připravené lisováním s PVDF nanovláknem o PH 2,4 g.m<sup>-2</sup> při teplotách od 120°C do 140°C mají dobré propojení mezi nanostrukturou a podkladovou vrstvou, způsobují ztužení membrány a vyhlazení povrchu nanostruktury, mohou být čištěny opakovaným praním a zpětným proplachem. Nicméně při teplotách kolem 160°C se nanostruktura membrány bortí a částečně se taví (obr. 5C). Vliv použité teploty v průběhu přípravy membrán na velikost pórů a propustnost vzduchu je demonstrován na obrázku 6. Testy byly provedeny při konstantním tlaku 600 kPa po dobu 10 s. Lze očekávat, že lisování při vyšší teplotě bude mít za následek snížení velikosti pórů. Srovnání membrán MFL 0,41 a MFL 0,26, kde membrána MFL 0,26 byla připravena slisováním membrány MFL 0,41, potvrzuje tento předpoklad. Nicméně snižování velikosti pórů lisováním při zvýšené teplotě má své limity. Nikdy se nám nepodařilo připravit ultrafiltrační membránu se střední velikostí pórů menší než 100 nm.

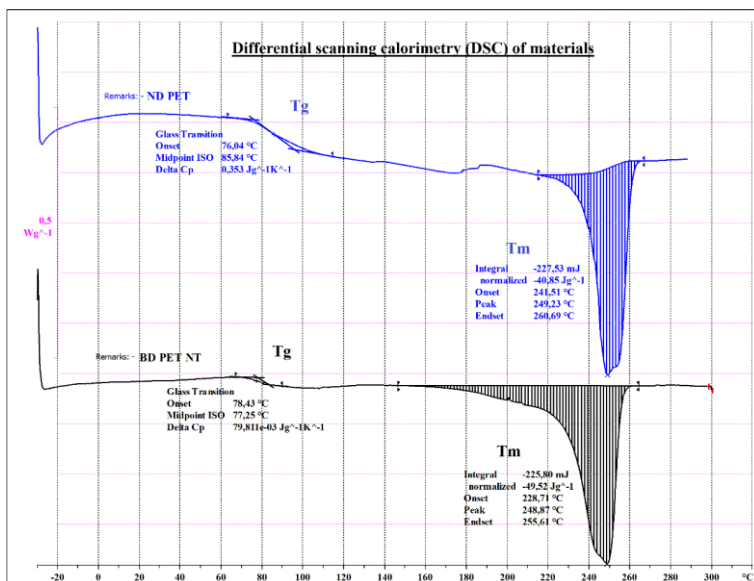


**Obr. 5: Vliv teploty na deformace PVDF nanostruktur fixovaných na BD PET NT podkladu: A) výchozí nanostruktura, B) povrch vytvořený při 130°C - dobré zakotvení nanovláken v PET mikrovláknech, C) zdeformovaný povrch nanostruktury při 160°C**



**Obr. 6: Zmenšování velikosti pórů a snižování propustnosti vzduchu při tepelném lisování**

Záznamy z diferenciální rastrovací kalorimetrie částečně degradovaného PET se širokou distribucí molárních hmotností připraveného z recyklovaného PET a nedegradovaného PET s úzkou distribucí molárních hmotností (ND PET) jsou porovnány na obrázku 7. Materiál z BD PET NT má bod tání při 146°C a dá se předpokládat, že teplota měknutí bude ještě nižší, zatímco krystalická fáze PET s úzkou distribucí molárních hmotností začíná tát až při 209°C. Teplotní chování BD PET NT využíváme pro přípravu ztužených mikrofiltračních membrán.



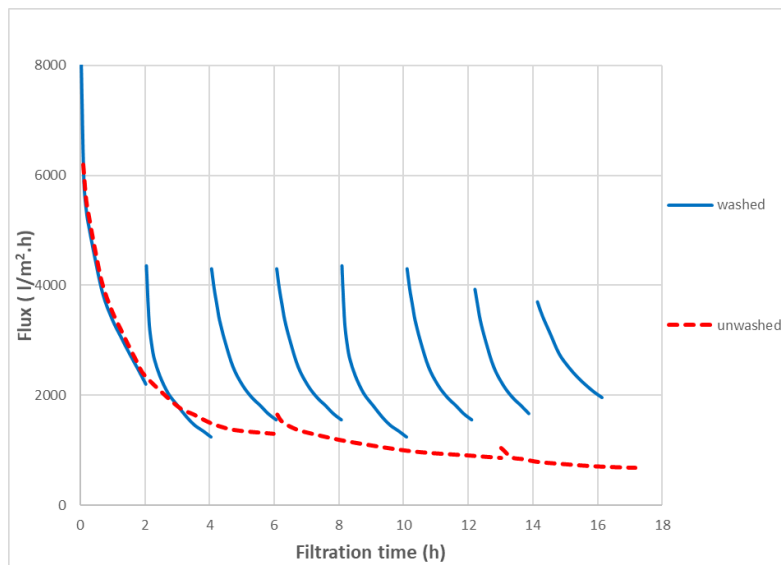
**Obr. 7: DSC záznamy druhého ohřívacího cyklu pro BD PET NT membránový podklad a srovnávací ND PET.**

### 3.1. Filtrace při tlaku 7,5 kPa

Jedna z nejdůležitějších aplikačních vlastností mikrofiltračních membrán je dlouhá doba jejich používání při maximálním průtoku. Výchozí průtoky nanostrukturovaných membrán jsou vynikající. Snižování průtoku s časem je ale velmi rychlé dokonce i když je filtrována destilovaná voda. Proto bylo testováno i čištění membrán opakovaným praním a zpětným proplachem.

### 3.2. Filtrace destilované vody a opakované praní

Průtok destilované vody přes dvouvrstvou membránu (MFL 0,41) připravenou lisováním podkladové BD PET NT a PVDF nanovláken s plošnou hmotností 2,4 g.m<sup>-2</sup> může být navrácen téměř do 50 % původního stavu opakovaným praním (obr. 8). Samozřejmě nezbytné je řádné zakotvení nanovláken do PET NT (obr. 5 B).

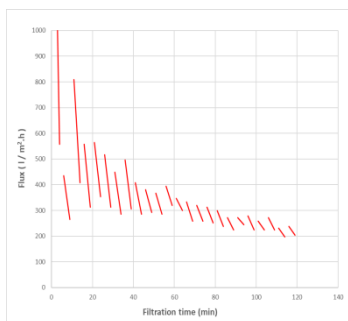


**Obr. 8: Průtok destilované vody membránou MFL 0,41 a opakované praní**

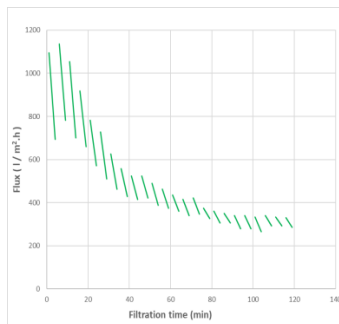
### 3.2.1. Filtrace odpadní vody a opakovaný zpětný proplach

Na obrázcích 9 A-C jsou znázorněny průtoky odpaní vody z čistření odpadních vod přes dvourstvé membrány MFL 0,26 a MFL 0,41 a pětivrstvou membránu (MFL)<sub>2</sub> 3L 0,21 při tlaku 7,5 kPa v 5 min cyklech následovaných 5 s zpětným proplachem při tlaku 100 kPa. Zpětný proplach při vysokém tlaku byl umožněn díky podložení membrány kovovou mřížkou. Především v počátku filtrace se zpětným proplachem hodnoty průtoků vrací k vyšším hodnotám, nicméně po 2 h průtoky poklesly na 250 l.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> pro membránu MFL 0,26, 300 l.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> pro membránu MFL 0,41 a relativně vysokou hodnotu 550 l.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> pro membránu (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21. Průtok přes membránu s menší velikostí pórů MFL 0,26 byl dle očekávání nižší než přes membránu MFL 0,41. Průtok přes pětivrstvou membránu byl dokonce dvakrát větší po 4 h filtrace ve srovnání s dvourstvou membránou.

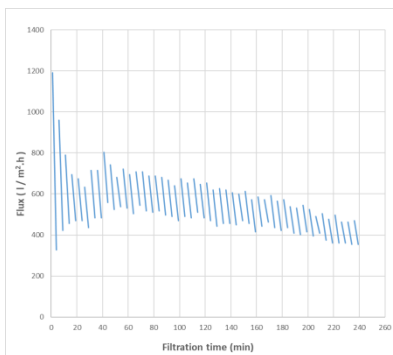




**A**



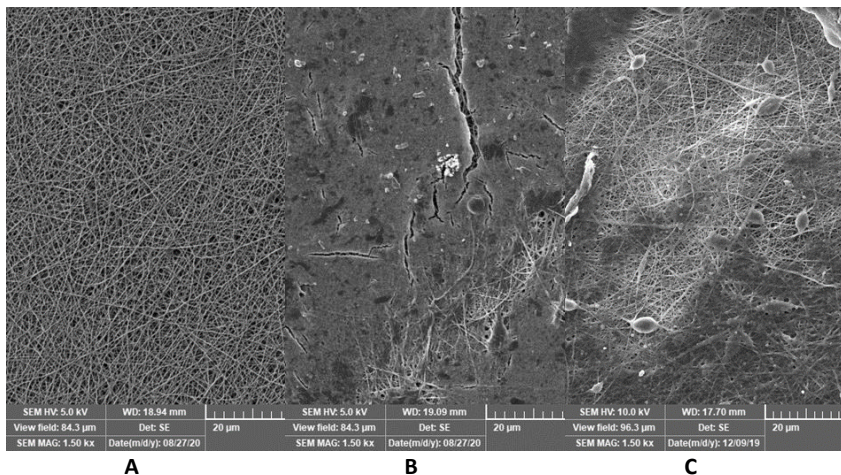
**B**



**C**

***Obr. 9: Obnovení filtračních schopností membrán opakovaným zpětným proplachem A) dvourstvá MFL 0,26, B) dvourstvá MFL 0,41 a C) pětirstvá membrána (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21***

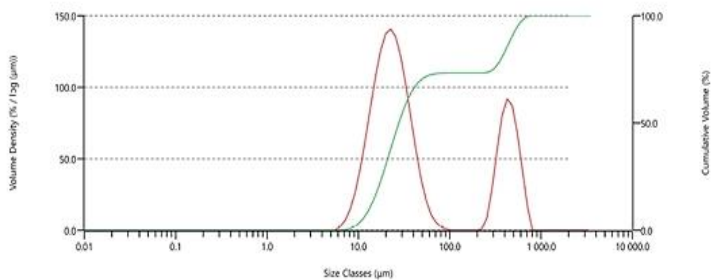
Zanášení membrány MFL 0,41 po 2 h filtraci odpadní vody je demonstrováno na SEM snímcích 10 A-C. Tvorba biofilmu na nanostrukturovaných MF membránách je velký problém a pozorovali jsme ji dokonce i při filtraci destilované vody.



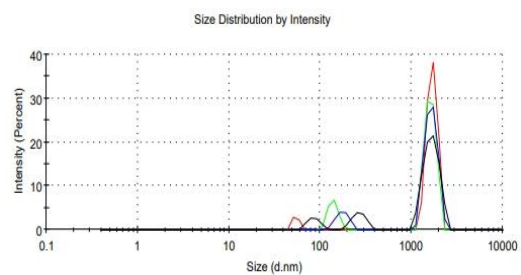
**Obr. 10: SEM snímky nanostrukturované vrstvy membrány MFL 0,41. A) výchozí nanovláknina před filtrací odpadní vody, B) zanešení po 2 h filtrace, C) povrch MFL membrány po zpětném proplachu**

### 3.2.2. Účinnost membránové filtrace odpadní vody

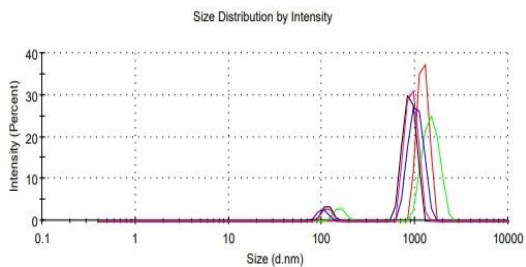
Filtrované medium byl odtok odpadní vody z čistíren odpadních vod (ČOV) do řeky. Filtrační proces byl realizován při tlaku 7,5 kPa na membránách MFL 0,41 a (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21. Laserovou difrakcí před vlastní membránovou filtrací jsme si definovali distribuci velikostí částic (obr. 11) pro následnou membránovou filtraci. Měřený interval velikostí částic s využitím LD byl od 0,01 μm do 3500 μm. V permeátu byly píky velikostí částic u obou membrán kolem 100 nm a 1 100 nm. Na filtrační účinnost membrán usuzujeme ze stanovení distribucí částic před a po membránové filtraci. Distribuce velikostí přefiltrovaných částic v permeátu byla stanovena dynamickým rozptylem světla (obr. 12) v intervalu od 0,3 nm do 10 000 nm. Maxima velikostí částic před filtrací byla kolem 20 μm a 450 μm. Velikosti částic prošlých oběma membránami jsou velmi podobné a detekují podobnou filtrační účinnost obou membrán.



**Obr. 11: Definovaná sada velikostí částic v odtoku odpadní vody z ČOV před filtrací**



**A**



**B**

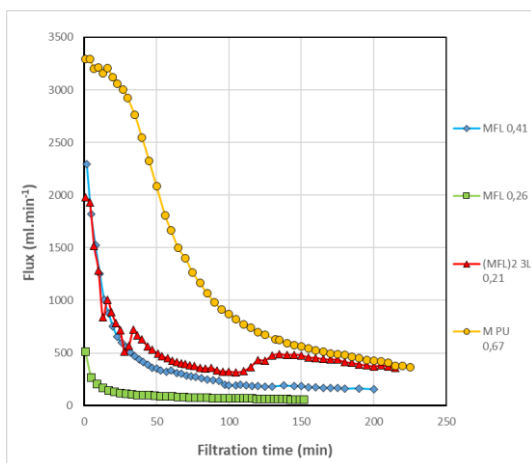
**Obr. 12: Distribuce velikostí částic v permeátu po 2 h filtrace odpadních vod z ČOV: A) přes membránu MFL 0,41, B) přes membránu (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21**

### 3.3. Filtrace při tlaku 20 kPa

#### 3.3.1. Vliv konstrukce membrán a morfologie nanostruktur na filtraci užitkové vody s využitím plastových membránových modulů

Testovány byly čtyři MF membrány ztužené BD PET NT fixované do deskového modulu z plastových rámců (obr. 15) ponořené do užitkové vody (UV) s vysokým obsahem oxidů a solí železa. Experimenty byly provedeny s cílem najít vliv konstrukce membrán (dvouvrstvé a pětivrstvé uspořádání membrán) a morfologie nanostruktur (střídání PU vrstev z jemných a silných nanovláken) na průtok a filtrační účinnost membrán. Porovnávají jsou již dříve testované materiály MFL 0,41, MFL 0,26, (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21 a membrána MPU 0,67 obsahující 6 vrstev PU nanovláken alternujících tenká a tlustá nanovlákná. Graf závislosti průtoku na době filtrace pro sledované 4 membrány je znázorněn na obr. 13.

Celková množství protečené UV a průtoky po 150 min a 215 min přes membrány o ploše 0,24 m<sup>2</sup> jsou shrnuty v tabulce 2.



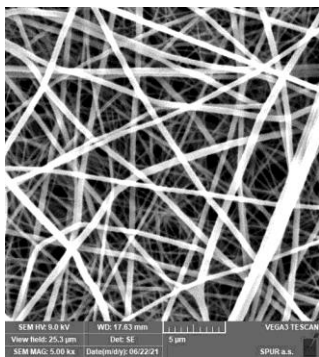
**Obr. 13: Průtoky užitkové vody přes MF membrány při tlaku 20 kPa**

**Tab. 2: Filtrační kapacity testovaných MF membrán**

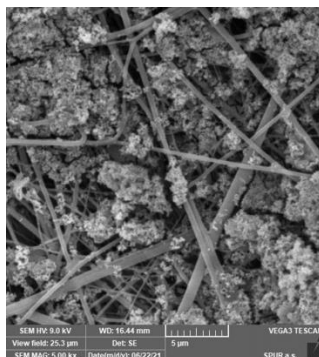
<b>Membrána</b>	<b>MFL 0.26</b>	<b>MFL 0.41</b>	<b>(MFL)<sub>2</sub>3L 0.21</b>	<b>MPU 0.67</b>
Množství protečené UV za 150 min (l)	14.1	68.5	83.6	242.1
Průtok po 150 min (l.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	14.8	46.0	119.5	140.3
Množství protečené UV za 215 min (l)			110.3	276.1
Průtok po 215 min (l.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )			91.5	101.5

Experimentální závislosti vynesené na obr. 13 potvrzují, že průtok přes MFL 0,26 membránu s menšími póry bude menší než přes membránu MFL 0,41 s většími póry. Překvapivě vysoké průtoky byly dosaženy s pětivrstvou membránou (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21 vzhledem k malé velikosti pórů, menší než u MFL membrán. Tento výsledek ale koresponduje velmi dobře s výsledky dosaženými při tlaku 7,5 kPa.

Největší průtoky byly dosaženy s membránou MPU 0,67, což je v souladu s větší velikostí pórů. Tyto membrány ale obsahují ve své nanostruktuře 3 vrstvy z jemných vláken, tak zůstává otázkou, jaká bude filtrační účinnost těchto membrán. Zatímco filtrační proces s vyhlazenými MFL membránami je prováděn opadáváním filtračního koláče (obr. 15 A), u šestivrstvé PU nanostruktury se filtrované částice zachytí na povrchu membrány do vrstvy silných nanovláken, jak je patrné z SEM snímků 14 a obrázku membrány po 215 min průtoku 15 B. Rubové strany všech testovaných mikrofiltračních membrán po filtraci byly čisté bez červených teček po sloučeninách železa, které obecně indikují defekty v membráně.



A



B

**Obr. 14:** Šestivrstvá PU nanostruktura sestávající se z vrstev tenkých a tlustých nanovláken A) před filtračním procesem a B) po filtraci UV



A



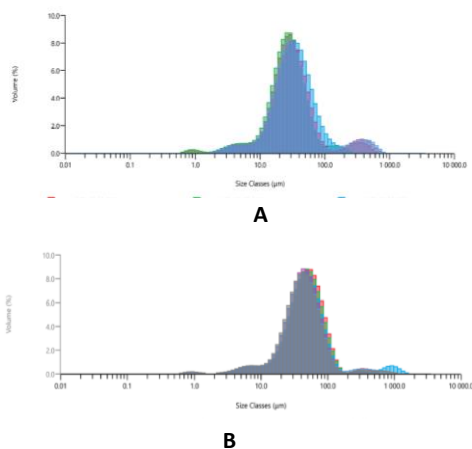
B

**Obr. 15:** Plastový deskový modul pro filtraci při tlaku 20 kPa opatřený A) (ML)<sub>2</sub>3L 0,21 membránou a B) MPU 0,67 membránou

### 3.3.2. Účinnost membránové filtrace užitkové vody

Zaměřili jsme se na srovnání membrán s největším průtokem, tedy (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21 a MPU 0,67, které mají výrazný rozdíl v morfologii nanostruktury. Bylo zjištěno, že kombinované nanostruktury z vrstev tvořených jemnými a sinými nanovláknky, a tedy i vrstev s malými a velkými póry mohou zvýšit průtok, ale problémem zůstává, zdali se výrazně nezhorší schopnost záchytu jemných částic.

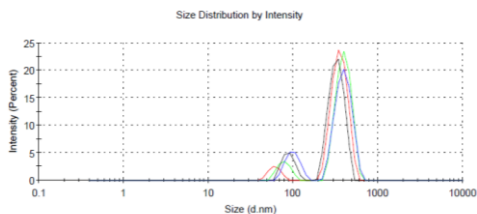
Histogramy distribuce velikostí částic stanovené pomocí LD definují soubory částic (obr. 16) použitých pro membránovou filtraci. Extrémy těchto velikostí částic byly kolem 30  $\mu\text{m}$  pro filtraci přes membránu (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21 a 40  $\mu\text{m}$  pro filtraci přes membránu MPU 0,67.



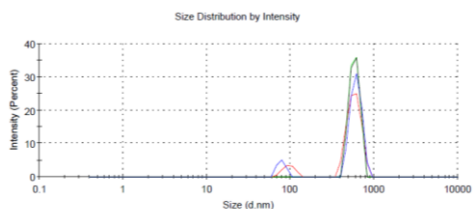
**Obr. 16: Histogramy objemové distribuce velikostí částic A) před filtrací přes membránu (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21 B) před filtrací přes membránu MPU 0,67**

DLS analýza permeátu z filtrace přes (MFL)<sub>2</sub>3L membránu obsahovala dvě populace částic o velikostech 370 $\pm$ 34, která odpovídá 84 % částic v permeátu, a 82 $\pm$ 20 nm pro 16 % částic ve vzorku. Odpovídajícími hodnotami pro MPU membránu byly velikosti 590 $\pm$ 35 nm pro 94 % částic a 87 $\pm$ 6 nm pro 6 % částic. Filtrační účinnost membrány (MFL)<sub>2</sub>3L je z hlediska eliminace částic větší, jak se dalo předpokládat. Nicméně velikosti odfiltrovaných částic membránou

s šestivrstvou nanostrukturou s průměrem pórů 670 nm jsou překvapivě nízké v důsledku přítomnosti vrstev jemných nanovláken v nanostruktuře MPU.



**A**



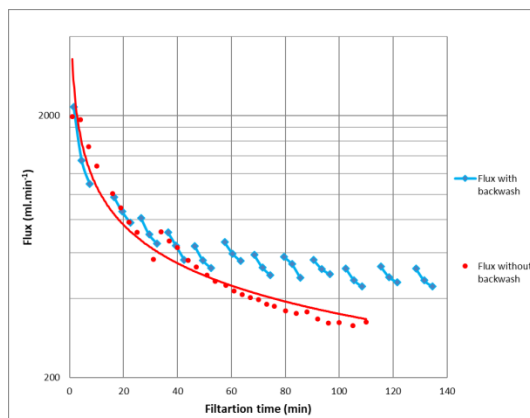
**B**

**Obr. 17: Distribuce velikostí částic v permeátu po filtraci užitkových vod:  
A) přes membránu (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21 po 215 min filtrace  
B) přes membránu MPU 0,67 po 226 min filtrace**

### 3.3.3. Membránová filtrace užitkové vody s opakovaným zpětným proplachem

Pro zvýšení filtrační kapacity membránové filtrace na deskovém modulu s (MFL)<sub>2</sub>3L membránou jsme aplikovali opakovaný zpětný proplach. Filtrační cyklus byl 4 min průtok při tlaku 20 kPa a 1 min zpětný proplach při stejném tlaku. Použitím zpětného proplachu došlo k navýšení průtoku po 2 h filtračního procesu z 300 l.min<sup>-1</sup> na 500 l.min<sup>-1</sup> (obr. 18).

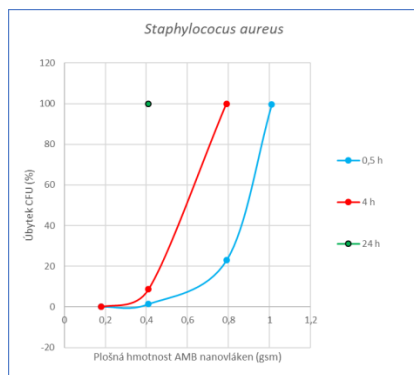




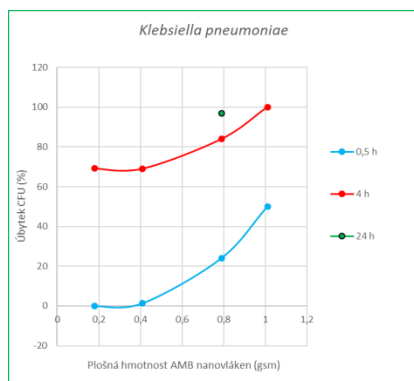
**Obr. 18: Zanášení (MFL)<sub>2</sub>3L membrány s a bez použití zpětného proplachu**

### 3.3.4. Aplikace biocidních nanovláken v membránových nanostrukturách

Tvorba biofilmu na MF membránách (obr. 10 B) je komplikace, která zpomaluje průtok a snižuje životnost membrán. Zanášení membrán ale může být výrazně omezeno použitím antimikrobiálně upravených nanovláken. Na bakteriích *Staphylococcus aureus* a *Klebsiella pneumoniae* jsme testovali deaktivační účinnost PU nanostruktur modifikovaných 7,5 hm.% kvarterní amoniově soli a 1 hm.% síranu železnatého (obr. 19). Pro grampozitivní bakterii *Staphylococcus aureus* došlo ke 100 % úbytku kolonie tvořících jednotek (CFU) po 24 h nanostrukturou s plošnou hmotností 0,42 g.m<sup>-2</sup>, po 4 h s plošnou hmotností 0,79 g.m<sup>-2</sup> a po 0,5 h s plošnou hmotností 1,02 g.m<sup>-2</sup> (obr. 19 A). V případě gramnegativní bakterie *Klebsiella pneumoniae* byla deaktivační účinnost nižší a např. pro 100 % úbytek KTJ po 4 h bylo zapotřebí nanostruktury s plošnou hmotností 1,02 g.m<sup>-2</sup> (obr. 19 B).



**A**

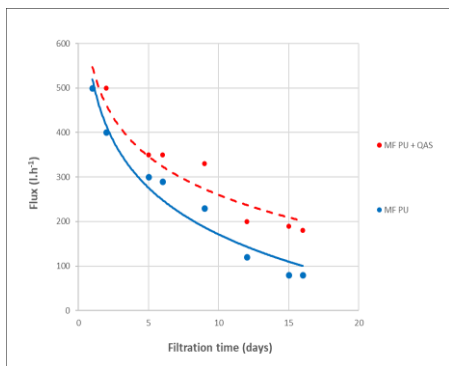


**B**

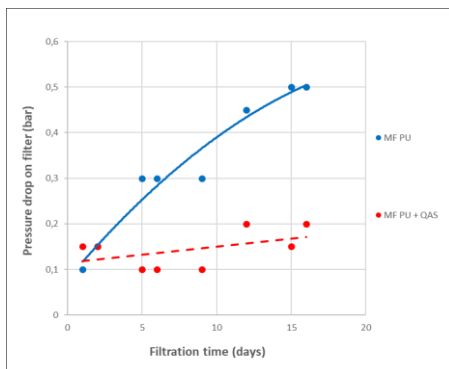
**Obr. 19: Vliv plošné hmotnosti a doby působení AMB upravených nanovláken na deaktivaci účinnost biocidních nanostruktur A) pro *Staphylococcus aureus* a B) pro *Klebsiella pneumoniae***

Konkrétní příklad využití nanostruktury s AMB úpravou 5 hm.% QAS je demonstrován na obr. 20. QAS je součástí polymerních řetězců a nemůže docházet k jejímu uvolnění do filtrátu, jak k tomu bohužel dochází při modifikacích pevnými látkami. Testovány byly dva kartušové filtry s a bez biocidní úpravy membrány. Za 16 dnů protéklo přes filtr s AMB úpravou asi o 25 % více odpadní vody než přes nemodifikovaný filtr a průtok byl po 16 dnech dvounásobný (obr. 20 A).

Vyhodnocovali jsme i zvyšování tlaku v důsledku zanášení membrán, kde byl vliv AMB úpravy ještě výraznější (obr. 20 B).



**A**

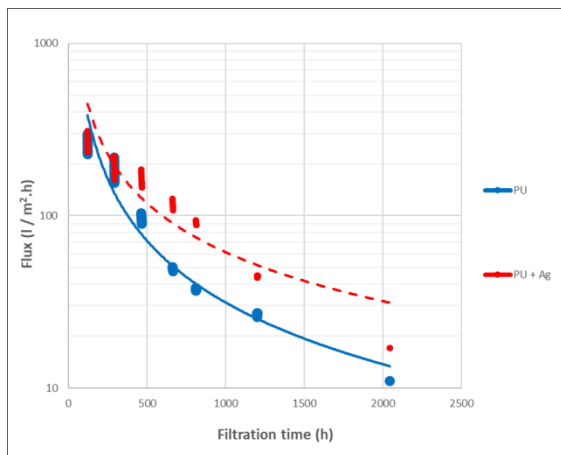


**B**

**Obr. 20: Biocidní účinek AMB upravené PU MF membrány na  
A) průtok a B) tlakový odpor**

Obdobně jak byly testovány filtry AMB upravené QAS, vyhodnocovali jsme i biocidní úpravu nanostříbrem pevně zakotveným na povrchu nanovláken (obr. 21). Řádné zakotvení Ag na povrchu polymeru je důležité z ekotoxických a ekologických hledisek. Ověřovali jsme proto i kvalitu zakotvení stříbra na

komerční antibakteriální membráně, kde způsob zakotvení byl rozhodně nedostačující (tab. 3).



**Obr. 21: Zvýšení průtoku MF membrány v důsledku biocidního účinku nanovláken modifikovaných nanošříbrem**

**Tab. 3: Porovnání obsahu Ag v pitné vodě a ve filtrátu po filtraci přes nevhodně antibakteriálně upravenou membránu**

Filtrované medium a použitá membrána	Obsah Ag ve filtrátu (µg/l)	Maximálně přípustný limit (µg/l)	Vyhodnocení*
Pitná voda	< 1	25	Vyhovuje
Komerční antibakteriální membrána	39,3 ± 10%	25	Nevyhovuje

\* měřící metoda = W-METMSFX5

#### 4. ZÁVĚRY

Použití nanostrukturovaných mikrofiltračních membrán připravených z nanovláken je značně limitováno jejich mechanickými vlastnostmi. Výrazné zlepšení pevnosti a tuhosti membrán může být dosaženo aplikací podkladového substrátu z polyethylentereftalátové netkané textilie tvořené polymerními řetězci se širokou distribucí molárních hmotností.

Využití nanovláken v konstrukci filtru a morfologie nanostruktur, využívající kombinace vrstev jemných a silných nanovláken, zlepšují průtok mikrofiltračních membrán při zachování vysoké filtrační účinnosti submikronových částic, prokázané měřením distribucí velikostí částic před a po filtraci s využitím laserové difrakce a dynamického rozptylu světla.

Průtoky při filtraci užitkové vody rostly u testovaných membrán v pořadí MFL 0,26 < MFL 0,41 < (MFL)<sub>2</sub>3L 0,21 < MPU 0,67 a stanovené hodnoty po 150 min filtračního procesu byly 14.8 < 46.0 < 119.5 < 140.3 l.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Vyvinuté filtry připravené s vyhlazeným povrchem nanostruktury mohou být efektivně čištěny opakovaným praním a zpětným proplachem během filtračního procesu.

Antimikrobiální úprava mikrofiltračních membrán QAS zabudovanou přímo do řetězců PU je účinný způsob, jak zvýšit průtok, snížit tlakový odpor a prodloužit životnost membrán.

## Literatura

1. Wang, X.; Hsiao, B.S. Electrospun nanofiber membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2016**, *12*, 62–81. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.03.001>
2. Kimmer, D.; Vincent, I.; Fenyk, D.; Petras, D.; Zatloukal, M.; Sambaer, W.; Zdimal V. Morphology of Nano and Micro Fiber Structures in Ultrafine Particles Filtration. In AIP Conference Proceedings 1375 Novel Trends in Rheology IV, Zlin, Czech Republic, 2011; AIP Publishing LLC: Melville, New York, USA, 2011; 295 – 311. <https://doi.org/10.1063/1.3604490>
3. Kimmer, D.; Vincent, I.; Lovecka, L.; Kazda, T.; Giurg, A.; Skorvan, O. Some Aspects of Applying Nanostructured Materials in Air Filtration, Water Filtration and Electrical Engineering. In AIP Conference Proceedings 1843 Novel Trends in Rheology VII, Zlin, Czech Republic, 2017; AIP Publishing LLC: Melville, New York, USA; 060001-1–060001-11. <https://doi.org/10.1063/1.4983003>
4. Reneker, D.H.; Chun I. Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216-223. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>
5. Huang, Z.; Zhang, Y.; Kotaki; Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol* **2003**, *63*, 2223-2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
6. Kimmer, D.; Slobodian, P.; Petras, D.; Zatloukal, M.; Olejnik, R.; Saha, P. Polyurethane/multiwalled carbon nanotube nanowebs prepared by an electrospinning process *J. App. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 2711-2714 (). <https://doi.org/10.1002/app.29238>
7. Formhals, A.; Schreiber Gastell, R. 1934, Process and apparatus for preparing artificial threads. US1975504
8. Doshi, J.; Srinivasan, G.; Reneker, D.H. A novel electrospinning process. *Polym. News* **1995**, *20*, 206-213
9. Jirsak, O.; Saneternik, F.; Lukas, D.; Kotek, V.; Martinova, L.; Chaloupek, J. & Technical University of Liberec 2005, A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. WO2005024101
10. Thompson, C.J.; Chase, G.G.; Yarin, A.L.; Reneker D.H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer* **2007**, *48*, 6913-6922. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.017>
11. Casper, C.L.; Stephens, J.S.; Tassi, N.G.; Chase, D.B.; Rabolt, J.F. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in electrospinning process. *Macromolecules* **2004**, *37*, 573-578. <https://doi.org/10.1021/ma0351975>

12. Kimmer, D.; Vincent, I.; Lev, J.; Kalhotka, L.; Mikula, P.; Korinkova, R.; Zatloukal, M. Nanofibre structures in bacteria deactivation and removal from wastewater and polluted air. In Conference proceedings FILTECH 2013, Wiesbaden, Germany, 2013; Filtech Exhibitions Germany GmbH & Co KG: Meerbusch, Germany, 2013; 1-12
13. Nasreen, S.; Sundarrajan, S.; Syed, A.S.; Balamurugan, R.; Ramakrishna, S. Advancement in electrospun nanofiber membranes modification and their application in water treatment. *Membranes* **2013**, *3*, 266-284. <https://doi.org/10.3390/membranes3040266>
14. Kimmer, D.; Vincent, I.; Lev, J.; Kalhotka, L.; Mikula, P.; Korinkova, R.; Sambaer, W.; Zatloukal, M. The Effect of Nanofiber Based Filter Morphology on Bacteria Deactivation during Water Filtration. In AIP Conference Proceedings 1526 Novel Trends In Rheology V, Zlin, Czech Republic, 2013; AIP Publishing LLC: Melville, New York; 316-325. <https://doi.org/10.1063/1.4802626>
15. Haider, S.; Park, S.Y. Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution. *J Membr Sci* **2009**, *328*, 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.046>
16. Barhate, R.; Ramakrishna, S. Nanofibrous filtering media: filtration problems and solutions from tiny materials. *J Membr Sci* **2007**, *296*, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.038>
17. Ma, H.; Burger, C.; Hsiao, B.S.; Chu, B. Ultra-fine cellulose nanofibers: new nano-scale materials for water purification. *J MaterChem* **2011**, *21*, 7507-7510. <https://doi.org/10.1039/C0JM04308G>
18. Kimmer, D.; Vincent, I.; Lovecka, L.; Kovarova, M.; Cisar, J. & Tomas Bata University in Zlin 2020, Method of manufacturing a filter membrane, CZ308593





## ABECEDNÍ SEZNAM AUTORŮ

AUTOR

INSTITUCE

### B

---

Bervic Antonín                      Ústav chemie ochrany prostředí, VŠCHT Praha  
Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

### C

---

Císař Jaroslav                      Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše  
Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

### D

---

Drbohlav Jan                      Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Ke Dvoru 12a,  
160 00 Praha 6

### E

---

Ečer Jiří                              MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod  
Ralskem

Elich Ondřej                      Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Ke Dvoru 12a,  
160 00 Praha 6

### H

---

Honzajková Zuzana                      Ústav chemie ochrany prostředí, VŠCHT Praha  
Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

## K

---

Kimmer Dušan                      Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

Kovářová Miroslava              Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

## L

---

Lovecká Lenka                      Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

## M

---

Míka Ondřej                      Ústav sacharidů a cereálií, VŠCHT Praha Technická 5, 166 28 Praha 6- Dejvice

Musilová Lenka                      Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

## P

---

Pour Vladimír                      Ústav sacharidů a cereálií, VŠCHT Praha Technická 5, 166 28 Praha 6- Dejvice

## Š

---

Šír Marek                      Ústav chemie ochrany prostředí, VŠCHT Praha Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

Šalaková Alexandra              Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Ke Dvoru 12a, 160 00 Praha 6

## **T**

---

Tomášová Pavla                      Ústav chemie ochrany prostředí, VŠCHT Praha  
Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

## **V**

---

Veselá Daniela                      Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše  
Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

Vincent Ivo                          Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše  
Bati ve Zlíně, Třída Tomáše Bati 5678, 760 01 Zlín

## **Membránové procesy v potravinářství 2021**

Editor: Česká membránová platforma, z.s.

Vydala: Česká membránová platforma, z.s.  
Mánesova 1580/17, 470 01 Česká Lípa  
Česká technologická platforma pro potraviny  
při Potravinářské komoře ČR  
Areál Markland Klimacentrum, a.s.  
Počernická 96/272, 108 03 Praha 10 - Malešice

Tisk: Akord Chomutov s.r.o.  
Na Příkopech 901/3, 430 01 Chomutov

Rok vydání: 2021  
ISBN 978-80-907673-5-5  
ISBN 978-80-88019-44-2