

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií

**Příprava a povrchová modifikace membránových nosičů na bázi
popílku pro mikro a ultrafiltraci**

**Preparation and surface modification of fly ash based membrane
supports for micro and ultrafiltration**

Student: Tomáš Prymus

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Roman Gabor, Ph.D.

Datum odevzdání: 5. 6. 2020

Ostrava 2020

Zadání bakalářské práce

Student: **Tomáš Prymus**

Studijní program: B3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie

Téma: **Příprava a povrchová modifikace membránových nosičů na bázi popílku pro mikro a ultrafiltraci**
Preparation and surface modification of fly ash based membrane supports for micro and ultrafiltration

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je příprava a charakterizace mikrofiltračních (MF) a ultrafiltračních (UF) membránových vrstev nanášených na povrch keramických nosičů na bázi popílku určených pro filtraci odpadních vod.

Teoretická část bude věnována problematice membránových technologií pro účely čištění odpadních vod. Budou popsány membránové materiály používané pro konkrétní aplikace s důrazem na aplikaci a přípravu keramických membrán a způsoby jejich modifikace.

Praktická část bude zaměřena na modifikaci povrchu již připravených keramických nosičů na bázi popílku. Bude testována metoda lití suspenze tzv. "slip casting" směsí jemně mletých popílků v kombinaci s vhodným aditivem pro vytvoření MF vrstev. Modifikace nosičů na UF membránu bude realizována nanášením tenkých filmů metodou "sol-gel" za použití Ti, Al či Si prekurzorů. Vytvořené vrstvy budou charakterizovány elektronovou mikroskopií, na jejímž základě bude navržen optimální postup přípravy a způsobu nanášení MF a UF vrstev.

Seznam doporučené odborné literatury:

STRATHMANN, Heinrich. Introduction to Membrane Science and Technology. Singapore. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, c2011. ISBN: 978-3-527-32451-4.

JUDD, Simon and Bruce JEFFERSON. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. Amsterdam. Elsevier Inc.Oxford. 2007. ISBN 978-1-85617-389-6.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer Chemistry and Application. 4th edition. Institut Geopolymere, France, 2015. ISBN 9782951482098.

PALATÝ, Zdeněk. Membránové Procesy. Praha: Typo and prepress. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5

VALENTA, Ladislav. Keramická příručka. Praha: Grafotechna print s.r.o. Silikátový svaz, 2007. ISBN 978-80-86821-46-7.

HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDORFER. Technologie keramiky. Hradec Králové: Bartošova

tiskárna. Vega, s.r.o. 2000. ISBN 80-900860-6-3.

SAMAEI, Seyed Mohsen aj. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. Separation and Purification Technology. 2018. vol. 200, s. 198-220. Dostupné z doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.041>

FANG, Jin aj. Preparation and characterization of tubular supported ceramic microfiltration membranes from fly ash. Separation and purification technology. 2011, vol. 80, issue 3, s. 585-591. Dostupné z doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.014>

JEDIDI, Ilyes aj. Elaboration and characterisation of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes. Ceramics international. 2009, vol. 35, issue 7, s. 2747-2753. Dostupné z doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.021>

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Roman Gabor, Ph.D.**

Konzultant bakalářské práce: Ing. Barbora Thomasová, Ph.D.

Datum zadání: 02.12.2019

Datum odevzdání: 08.05.2020

prof. Ing. Jaromír Pištor, CSc.
vedoucí katedry

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání BP | 7. Obsah BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Textová část BP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.

ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 35 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty bakalářského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2019/2020.

Ostrava 25. 11. 2019

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium
VŠB-TU Ostrava

Prohlášení

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě: 5. 06. 2020

.....

Tomáš Prymus

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 5. 06. 2020

.....

Tomáš Prymus

Abstrakt

Cílem práce bylo vytvoření keramických membrán pro účely čištění odpadních vod. Membrány byly vytvořeny depozicí MF a UF vrstev na porézní keramické nosiče. Porézní nosiče byly připraveny na bázi lupku, kaolinu a jemně mletých popílků. Vstupní materiály byly podrobeny rentgenové fluorescenční spektrometrii pro zjištění chemického složení a laserové difrakci pro zjištění distribuce velikosti částic. Připravený nosič byl zobrazen pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), kvalitativní a kvantitativní analýza byla provedena s připojeným energiově disperzním spektrometrem EDX. Velikost pórů nosiče byla zjištěna rtuťovou porozimetrií. Pro stanovení fáze byla použita rentgenová difrakční analýza.

Depozice filtračních vrstev byla provedena metodou dip-coating. Správnost nanesení vrstev byla ověřena zobrazením v SEM s připojeným energiově disperzním spektrometrem EDX pro zjištění složení.

Klíčová slova: popílek; kaolin; dip-coating; mikrofiltrace; ultrafiltrace; membrána; support

Abstract

The aim of this work was to create membranes for wastewater treatment with applied microfiltration and ultrafiltration layer. Porous supports were prepared with mixture of fly ash, claystone and kaolin. Input materials were subjected to X-ray fluorescence to determine chemical composition and laser diffraction analysis to find particle size distribution. Prepared support was imaged by scanning electron microscope (SEM) and qualitative and quantitative analysis was performed with the attached EDX energy dispersive spectrometer. The pore size was measured by mercury porosimetry. X-ray diffraction analysis was used to determine the phase.

Deposition of microfiltration and ultrafiltration layers was performed by dip-coating method. Corectness of application of the layers was verified by SEM with EDX energy dispersive spectrometer attached to determine the composition.

Key words: fly ash; kaolin; dip-coating; microfiltration; ultrafiltration; membrane; support

Poděkování:

Rád bych poděkoval především Ing. Barboře Thomasové, Ph.D., která vedla tuto práci v první polovině, a Ing. Romanu Gaborovi, Ph.D., který mě pod svým vedením ve druhé polovině dovedl k úspěšnému konci této práce. Oběma mockrát děkuji za cenné rady, veškerou pomoc a strávený čas. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Světlaně Kozubové, Ph.D. a Ing. Lucii Gembalové, Ph.D. za ochotu, čas a vstřícnost.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své mamince za její trpělivost a podporu v průběhu celého mého studia.

Obsah

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | ÚVOD | 12 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 14 |
| 2.1 | Membrány | 14 |
| 2.2 | Materiály membrán | 16 |
| 2.3 | Vlastnosti a konfigurace keramických membrán | 20 |
| 2.4 | Mikrofiltrace | 23 |
| 2.5 | Ultrafiltrace | 23 |
| 2.6 | Nanofiltrace a reversní osmóza | 24 |
| 2.7 | Metody přípravy keramických membrán | 24 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 27 |
| 3.1 | Charakterizace vstupních materiálů pro výrobu keramických nosičů | 27 |
| 3.2 | Příprava a charakterizace supportu | 29 |
| 3.3 | Depozice filtračních vrstev | 33 |
| 3.4 | Charakterizace vrstev | 35 |
| 4 | Závěr | 43 |
| | LITERATURA: | 44 |

Seznam použitých symbolů a zkratek

| | |
|------|-----------------------------------|
| MSP | Membránové separační procesy |
| MF | Mikrofiltrace |
| UF | Ultrafiltrace |
| NF | Nanofiltrace |
| RO | Reversní osmóza |
| hm % | Hmotnostní procento |
| MWCO | Mezní velikost pórů |
| PVA | Polyvinylalkohol |
| RTG | Rentgenové záření |
| EDX | Energiově disperzní spektrometrie |
| XRD | Rentgenová difrakční analýza |
| RPM | Otáčky za minutu |
| TTIP | Isopropylalkoholát titaničitý |
| SEM | Skenovací elektronová mikroskopie |
| t | Čas [h] |
| T | Teplota [°C] |
| I | Intenzita [cps] |

1 ÚVOD

Membránové separační procesy (MSP) představují velmi perspektivní alternativu ke klasickým separačním procesům. Pro svou vysokou účinnost se využívají jak v mnoha výrobních technologiích, tak v průmyslovém čištění odpadních vod. Příkladem mohou být aplikace v papírenském, těžebním, nebo textilním průmyslu. Na základě principu fyzikální separace je možné pomocí membránových procesů odstranit z odpadních vod organické sloučeniny, barviva, pesticidy, ionty těžkých kovů, proteiny, některé bakterie a kvasinkové buňky [1][2].

Mezi nesporné výhody metod membránové separace patří vysoká selektivita, nízká energetická náročnost, jednoduchá obsluha, spolehlivost, nízké náklady na údržbu.

Nejčastěji využívanými materiály k výrobě membrán jsou polymery a keramické materiály. Polymerní membrány jsou odolné a velmi levné. Jsou ale také náročné na údržbu a mají nižší životnost. Oproti tomu keramické membrány lze udržovat snadno a jejich životnost dosahuje desítek let. Příprava je však náročná a cena dosahuje často desetinásobků ceny polymerních membrán.

Keramické membrány jsou obvykle klasifikovány podle velikosti pórů na makroporézní, mezoporézní a mikroporézní. Na základě této klasifikace je možné definovat oblast jejich použití. Makroporézní membrány s velikostí pórů větší než 50 nm mají vysokou permeabilitu, ale bez výrazné funkční selektivity. Z těchto důvodů se využívají v aplikacích určených pro mikrofiltraci a ultrafiltraci. Mezoporézní membrány s porovitostí mezi 2 a 50 nm poskytují vysokou permeabilitu s nízkou selektivitou a jsou převážně aplikovány pro oblast nanofiltraci. Mikroporézní membrány s póry menší než 2 nm dosahují vysoké selektivity s nízkou permeabilitou a obvykle se využívají pro nanofiltraci a separaci plynu [1][2].

Keramické membrány jsou obvykle konstruovány z tzv. supportu resp. makroporézního nosiče a dvou případně více vrstev. Makroporézní nosič (support) je připraven ze suspenze a jeho primární funkcí je zajistit mechanickou odolnost. Na takto připravený support jsou řízeně nanášeny další vrstvy představované mezivrstvou a funkční mikroporézní vnější vrstvou [3].

Cílem práce byla příprava separační vrstvy pro mikro a ultrafiltraci odpadních vod na připravený support. Prvním krokem k výrobě funkční keramické membrány je příprava supportu. V případě keramických membrán je připraven ze směsi jemně mletých materiálů.

Na support jsou následně nanášeny jednotlivé vrstvy. Často využívanou metodou je dip coating. Dalšími možnými postupy nanášení jsou spray coating, nebo spin coating [3].

Teoretická část této práce je zaměřena na problematiku keramických membrán, metody jejich přípravy a modifikaci. V této části práce jsou dále popsány jednotlivé typy materiálů membrán a možnosti jejich využití v průmyslovém čištění odpadních vod.

Experimentální část zahrnuje přípravu a charakterizaci keramického supportu na bázi popílků. Pro modifikace povrchu supportu je použita metoda dip-coating. Takto vytvořená vrstva je následně charakterizována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a připojeného mikroanalytického systému.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Membrány

Pojem membrána má mnoho definicí, které se liší mimo jiné i z hlediska účelu, pro který byla daná membrána definována. Všechny membrány mají ale jednu společnou vlastnost – způsobují omezenou propustnost složek. Vhodná definice pro membránu, která byla vyrobena za účelem filtrace odpadních vod, je například [4][5]:

„Jedná se o materiál, přes který může jeden typ látky procházet snadněji než jiné, což představuje základ separačního procesu.“ – Prof. George Solt, bývalý ředitel School of Water Science [4]

Membrány se mohou charakterově velmi lišit. Z tohoto důvodu byly zavedeny klasifikace membrán podle morfologie, geometrie, separačního procesu, nebo chemického složení. Z hlediska morfologie lze rozlišovat membrány symetrické (izotropní – s homogenní strukturou a rovnoměrnou velikostí pórů) a asymetrické (anizotropní – s nerovnoměrnou velikostí pórů). Podle separačního procesu mohou být děleny na membrány, pracující na základě síťového efektu (MF, UF, NF), difuze roztoku (RO), nebo podle elektrochemického mechanismu.

Dále je možné membrány dělit podle neseného náboje nebo specifické funkční skupiny, které zvyšují určité funkční vlastnosti membrány. Tloušťka membrány může být od 100 nm (nebo i menší) až po jednotky milimetrů. Z těchto vlastností lze usoudit, že membrána může být připravena z velkého množství materiálů a odlišných struktur [5].

Keramické membrány jsou obvykle cenově náročnější z důvodu ceny vstupních surovin a nákladů spojených s technologickými postupy výroby. Z tohoto důvodu je stále velkou výzvou najít optimální materiál umožňující dosáhnout vysokou účinnost membrán. V poslední době se pro výrobu membrán stále častěji využívají jílové minerály, apatit, dolomit, kaolin, bauxit a popílků ze spalování uhlí.

Filtrace je proces, při němž je znečištěná látka vháněna do filtračního zařízení a přes membránu. Na základě separačního procesu dané membrány se odpadní látky koncentrují na vnitřní straně, zatímco filtrát projde póry na vnější stranu membrány [4].

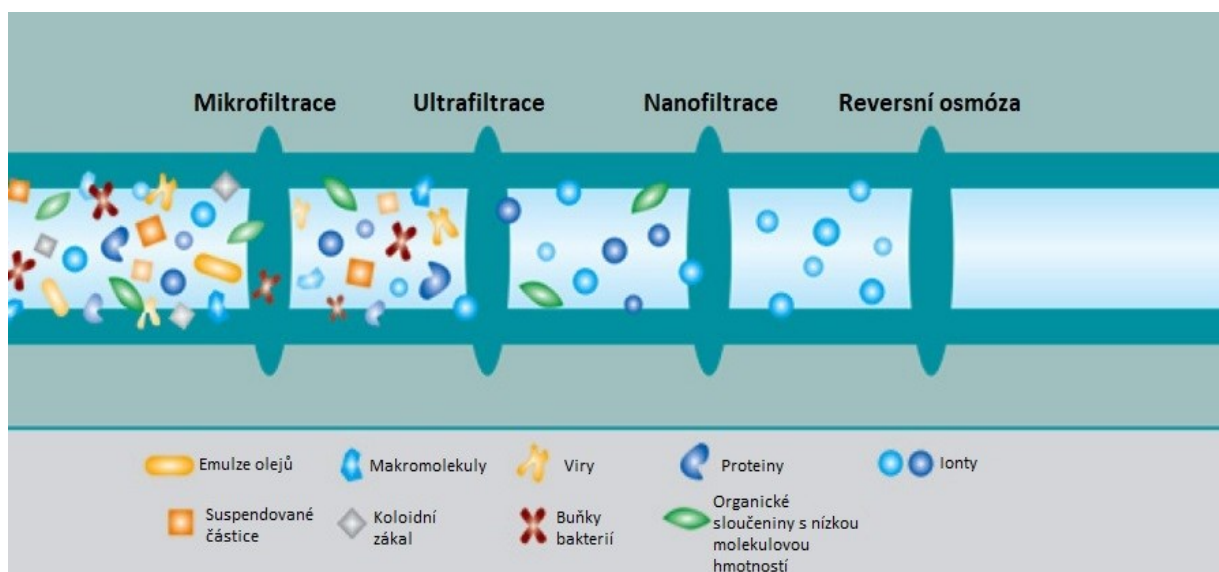
Rychlost filtrace je určena i parametry filtrované směsi, zejména koncentrací a pohyblivostí složek v membránové matici. S tím souvisejí i další parametry jako je teplota či tlak, kterým je směs do filtrační soustavy vháněna [5].

Filtrační procesy všeobecně bývají rozděleny z hlediska velikosti filtrovaných částic do čtyř základních skupin [6][7]:

- Mikrofiltrace (MF) – velikost částic v rozmezí 0,1 – 10 μm
- Ultrafiltrace (UF) - velikost částic v rozmezí 0,005 – 0,1 μm
- Nanofiltrace (NF) - velikost částic v rozmezí 1 – 10 nm
- Reversní osmóza (RO)

Zjednodušené schéma propustnosti jednotlivých membrán je uvedeno na Obr. 1. Membrány, určené k separaci částic, je možné vedle velikosti částic dělit z pohledu velikosti přítomných pórů. Definované rozsahy velikosti částic jsou odlišné v závislosti na použité literatuře [5][6][7][8].

Většina keramických membrán je konstruována pro mikrofiltraci a ultrafiltraci. Nanofiltrační keramické membrány jsou pro velmi náročnou přípravu ekonomicky nevýhodné a v průmyslu se neuplatňují. Filtrace na základě reversní osmózy je nejselektivnější metoda, ale ze stejného důvodu, jako v případě nanofiltračních zařízení, tyto membrány nejsou vyráběny ve velkém měřítku [1].



Obr. 1 Znázornění selektivity MF, UF, NF a RO membrán

2.2 Materiály membrán

Keramické membrány pro čištění odpadních vod se často vyrábějí z oxidů jako je TiO_2 , Al_2O_3 , nebo SiO_2 . Pro své vlastnosti jsou keramické materiály využívány už celou řadu let ve všech možných odvětvích. Velkým problémem je ale cena, která může několikrát převýšit cenu membrán, vytvořených např. z polymerů. Cena keramické ultrafiltrační membrány může být až 33x vyšší, než polyamidová membrána, pracující na základě jevu reversní osmózy [1].

Z důvodu vysokých vstupních nákladů se hledají alternativní materiály s nižší cenou odpovídající fyzikálním a chemickým požadavkům. Mezi tyto materiály patří vedle běžně se vyskytujících v přírodě také odpadní materiály. Z těchto důvodů se jeví jako vhodný materiál pro výrobu keramických membrán popílek ze spalování fosilních paliv [2].

Pro UF bývají obecně využívány především tři typy oxidů, jako jsou ZrO_2 , TiO_2 a Al_2O_3 . V dostupné literatuře se můžeme setkat s ZrO_2 jakožto materiálem pro UF membrány. Například Zebić Avdičević a kol. [10] využil takovou membránu pro čištění odpadních vod z textilního průmyslu. Jejich membrána dokázala odstranit až 98% barviv. Často bývají používány také kombinace těchto tří materiálů. Například ZrO_2 - TiO_2 membrány využil také Zebić Avdičević a kol. [10], kdy tuto membránu porovnávali právě s membránou ze ZrO_2 . V případě kombinace materiálů dosáhli odstranění barviva pouze v rozsahu od 62 do 79 %. V jiné práci, jejíž autorem jsou Alventosa-deLara a kol. [11], byl studován totožný problém u vícekanálové tubulární membrány stejného složení. Výsledkem bylo odstranění barviva v průměru z 95 % [1] [9].

Tyto závěry rovněž také opakovali Zuriaga-Agustí a kol. [12] přičemž účinnost procesu byla 93 – 98,5% bez ohledu na provozní podmínky.

Z toho vyplývá, že účinnost membrány především závisí na přípravě samotné membrány, nikoli na podmínkách filtrace [1].

Popílek

Popílkou vznikají při spalování tuhého paliva (uhlí, komunální odpad) a dělí se na lóžový a úletový. Hlavní složkou popílkou odstraněného z plynných spalin pomocí odlučovačů je především SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 a MgO . Jedná se o nejjemnější frakci o velikosti 10 - 100 μm ze spalování, která představuje problematický odpadní produkt. Například Čína i Indie ročně vyprodukuje více než sto miliónů tun popílkou. Mezi velké producenty popílkou

patří také USA s odhadovanými 75 mil. tun/rok a Německo s 40 mil. tun/rok. Ostatní země ročně vyprodukují popílku méně než 15 miliónů tun/rok. Průměrné chemické složení popílků vyprodukovaných v Evropě je v Tab. 1 [13] [14] [15] [16].

Tab. 1 Průměrné chemické složení popílků v Evropě [15]

| Složení | Zastoupení [hm %] |
|--------------------------------|------------------------------|
| SiO ₂ | 28,5 – 59,7 |
| Al ₂ O ₃ | 12,5 – 35,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,6 – 21,2 |
| CaO | 0,5 – 28,9 |
| MgO | 0,6 – 3,8 |
| Na ₂ O | 0,1 – 1,9 |
| K ₂ O | 0,4 – 4 |
| P ₂ O ₅ | 0,1 – 1,7 |
| TiO ₂ | 0,5 – 2,6 |
| MnO | 0,03 – 0,2 |
| SO ₃ | 0,1 – 12,7 |
| Ztráta žiháním | 0,8 – 32,8 |

V současné době je popílek ve větším měřítku využíván jako přídavek při výrobě betonů. Odhaduje se, že pouze 16 % z celkové světové produkce popílků je znovu využito, zbytek bývá většinou uložen na skládkách [13] [14].

Důležitou fyzikální vlastností popílků je jeho zrnitost, která ovlivňuje povrchovou aktivitu [14].

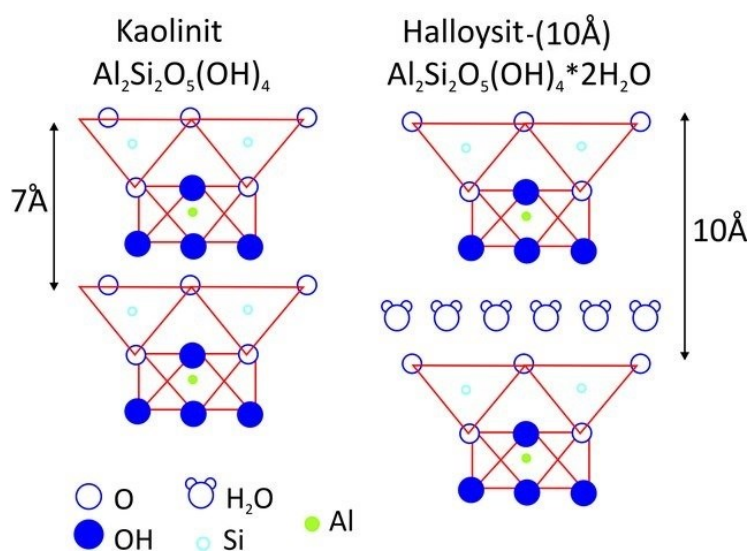
Pro dosažení nejvyšší účinnosti filtračního procesu je vhodné použít co nejjemnější frakci popílků. Tím lze docílit menší velikost pórů supportu a splnění parametrů mikrofiltrace už u samotného supportu bez nanášení dalších vrstev. Stejně tak je vhodné využít co nejjemnější popílek pro samotnou nanášenou vrstvu, čímž se opět zlepší filtrační vlastnosti dané membrány.

Tento levný materiál využili Jedidi a kol. [9] pro výrobu membrán pro filtraci vod z odpadního textilního barviva. Jejich membrána měla velikost pórů 4,5 μm a ve dvou pokusech dokázali snížit znečištění vody o 74,5 % a 99 %.

Kaolin

Kaolin je souhrnné označení pro horniny i minerál. Využívá se pro výrobu keramiky, a to všech druhů (sanitární keramika, dlaždice, nádobí, atd.) [17].

Při označení kaolinu jako minerálu, je myšlena skupina kaolinitu, halloysitu, dickitu a nacritu. Tyto minerály se řadí do skupiny fylosilikátů, které mají vrstevnatou strukturu (viz Obr. 2), přičemž samotná vrstva je rozdělena 1:1 na oktaedry $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]$ a tetraedry (SiO_2). Kaolinit je z nich nejběžnější a jeho důležitou vlastností je špatná vaznost vody do mezivrství [17][18][19].



Obr. 2 Porovnání struktur kaolinitu a halloysitu

Kaolin je využíván pro tepelnou a chemickou odolnost a mechanickou stabilitu. Důležitá je také cena – těží se na území ČR (např. Sedlecký kaolin). Výhodou kaolinu jsou tepelné vlastnosti, které umožňují slinování za teplot nižších, než je tomu například u oxidu hlinitého [20].

Lupek

Lupek je sedimentární hornina, jejíž hlavní složkou je kaolinit. Jedná se o jednu ze složek, která se přidává do směsi při výrobě keramiky – hlavně ohnivzdorné a žáruvzdorné. Často bývá tmavě zbarven organickými látkami (vyskytuje se v přítomnosti uhlí), ale po vyžhání se

zbarví bělavě až žlutavě. Vzhledem k vysokému obsahu kaolinitu má lupek podobné vlastnosti jako samotný kaolinit [21].

Na rozdíl od jílu je lupek pevný a lze s ním pracovat snadněji než s jílovitými břidlicemi. Lupek se hojně vyskytuje i na území ČR, což se velmi příznivě odráží na pořizovací ceně [21].

SiC

Dalším zmiňovaným materiálem pro MF filtraci je **SiC**. Jde o velmi lehký materiál s nízkou tepelnou roztažností. SiC keramika je velmi tvrdá, má vynikající tepelnou vodivost a je odolná vůči kyselinám. Tento materiál je používán v těžářském průmyslu pro čištění odpadních vod z těžby uhlí. Tyto membrány vyrábí např. firma Liqtech International Inc. [1][22].

TiO₂

TiO₂ je jedním z materiálů, který bývá hojně využíván pro přípravu UF vrstev. Jedná se o bílý materiál, který je stabilní a poměrně levný [23].

Oxid titaničitý je schopný úplně přeměnit látky jako herbicidy, alkoholy, nebo karboxylové kyseliny na oxid uhličitý, vodu a další neškodné látky za běžných teplot a tlaků [23].

TiO₂ je také známý pro své antibakteriální vlastnosti. Často diskutovanou vlastností nanočástic oxidu titaničitého je jeho možná toxicita [23].

Přípravě vrstev s TiO₂ pro čištění odpadních vod se ve svém výzkumu věnovali například S. M. Samaei, a kol. [1]. Výsledky výzkumu byly využity pro úpravu odpadních vod z výroby sulfitové buničiny [1].

ZrO₂

Dalším materiálem pro přípravu MF membrán je **ZrO₂**. Ten se komerčně používá pro tzv. oxidovou keramiku. Jedná se o materiál s vysokou tepelnou roztažností, což vede k odolnosti proti šíření prasklin. Vyrábí se jako materiál ke spojování keramiky a oceli. Tento materiál použil Pizzichini a kol. [24] v jejich výzkumu pro čištění odpadních vod v papírenském průmyslu, přičemž mezní velikost pórů (doslovný překlad z angl. „molecular weight cut off“

tzv. MWCO) byl 0,14 μm . Jejich ZrO_2 MF membrána dokázala odstranit více než 80% nežádoucích látek z odpadních vod [1] [24].

Al_2O_3

Jedním z dalších materiálů může být $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nebo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tyto materiály se využívají pro čištění vod z těžebního průmyslu (např. těžby uhlí), nebo pro čištění olejových skvrn, vzniklých při rafinaci ropy. Frakce Al_2O_3 mohou být velmi jemné. Důležitou vlastností pro výrobu keramiky je mírná tepelná vodivost ($20\text{-}30 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Výsledné keramické produkty se vyznačují vysokou tvrdostí (15 - 19 GPa), velmi vysokou pevností v tlaku a dobrou mechanickou pevností [1] [25].

Právě na čištění vod z petrochemického průmyslu se zaměřil Abadi a kol. [26]. V uvedené práci využili tubulární $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ membránu o MWCO 0,2 μm . Bylo dosaženo odstranění obsahu oleje a nečistot o 85 %, 98,6 % a 100 %. Výsledky tohoto experimentu byly aplikovány v rafinerii v Iránu, čímž byly splněny národní normy vypouštění odpadních vod. Z Al_2O_3 bývají často vyrobeny supporty pro následné nanášení UF vrstev [1].

2.3 Vlastnosti a konfigurace keramických membrán

S ohledem k účelu použití membrány a účinnosti, se jednotlivé membrány liší svou konfigurací. Důležitým geometrickým kritériem je tvar a orientace (vzhledem ke směru protékání filtrované kapaliny), nebo způsobem uchycení. Filtrační jednotka se může také lišit počtem použitých membrán [4].

Keramické membrány jsou konfigurovány buď jako plošné, nebo válcové (tubulární). Ty bývají vyráběny s různým počtem filtračních kanálků/ploch, různým způsobem orientace a s různým objemovým poměrem. Tento koncept se označuje jako membránové moduly [1].

Plošné membrány jsou nejlevnější a také nejjednodušší variantou z hlediska přípravy jak supportu, tak také nanášených vrstev. Jejich účinnost bývá nižší než tubulární, což bývá kompenzováno sériovým zařazením do kazet [1][4].

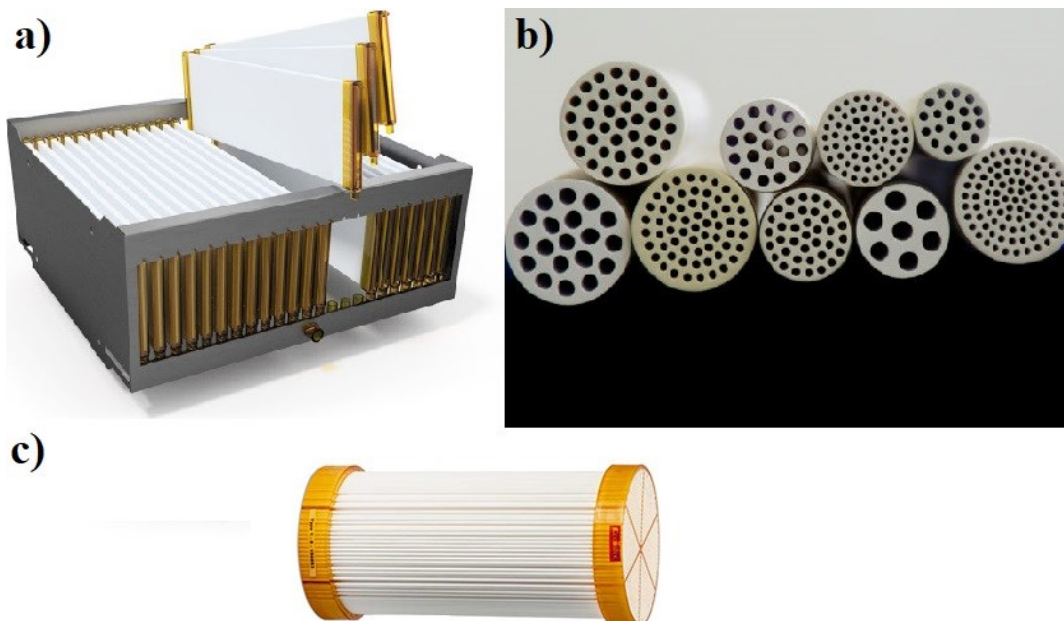


Obr. 3 Filtrační jednotka využívající tubulární membrány

Vysoká účinnost tubulární konfigurace membrány je zajištěna pomocí vhodného tvaru trubek, které mohou mít větší počet vnitřních kanálků (viz Obr. 3). Ve srovnání s plošným uspořádáním je možné dosáhnout vyšší mechanické stability a schopnosti zvládat přívod vyššího objemu odpadní vody. Tím dochází ke zrychlení filtračního procesu [1] [27].

Pro co nejvyšší účinnost tubulárního modulu se využívá větší množství kanálků. Při procesu výroby takové membrány je nutno zohlednit mechanické vlastnosti keramických materiálů. Z těchto důvodů se koncentrují výzkumné aktivity na dosažení co nejlepšího poměru množství kanálků při zachování dostatečné tloušťky stěn mezi nimi [1].

Ještě komplexnější konfigurací keramických membrán je konfigurace pomocí dutých vláken, které jsou uspořádány do tvaru spirály, viz Obr. 4(c). Modul s dutými vlákny využívá trubice s malým průměrem v rozmezí 2-4 mm. Tato konfigurace sice řeší některé z problémů tubulárních modulů, jedná se ovšem o velmi náročnou metodu z hlediska přípravy. Tyto moduly jsou tedy velmi drahé i v porovnání s ostatními keramickými membránami [1][28][29][30].



Obr. 4 Tvary komerčně vyráběných keramických membrán a) sériové uspořádání plošných membrán, b) různé typy tubulárních membrán, c) uspořádání typu Hollow fibre

Keramické membrány nacházejí uplatnění z důvodu svých jedinečných vlastností. Hlavními vlastnostmi jsou [4]:

- Vynikající tepelná a mechanická odolnost
- Porozita
- Vysoká trvanlivost
- Dobrá chemická stabilita

Pro svou mechanickou odolnost mohou být vystavovány vyšším tlakům a tím může dojít ke zrychlení filtračního procesu [1].

Keramické membrány bývají hojně uplatňovány pro svou trvanlivost. To je způsobeno povahou keramiky, která má kombinaci silnějších vazeb – částečně iontové a částečně kovalentní. Jako příklad dlouhodobého použití lze zmínit UF jednotku v Japonsku, která byla používána v papírenském průmyslu po dobu více než 16 let bez nutnosti výměny [1].

Mezi další důležité vlastnosti patří odolnost membrány vůči bakteriím. Nutno také zmínit její nesporné výhody vzhledem ke snadné údržbě, možnosti zpětného proplachování a snadné sterilizaci povrchu [1].

2.4 Mikrofiltrace

Mikrofiltrační membrány patří do skupiny porézních membrán, které dosahují separace mechanicky, na základě průchodu/zadržení částic póry o určité velikosti. Používají se k zadržování koloidních částic o velikosti mikrometrů. MF je tedy schopna odstranit bakterie, patogeny, proteiny a kvasinkové buňky [31][32].

Proces filtrace zahrnuje filtrační zařízení, do kterého je přiveden proud znečištěné kapaliny, která pod tlakem prochází přes povrch membrány. Část kapaliny, která prochází membránou, se nazývá permeát. Materiály, které membránou neprojdou, jsou spláchnuty a odvedeny kanálkem pryč. Tyto materiály se nazývají koncentrát. U mikrofiltrace je možné zanedbat osmotický tlak. Tok membránou je následně přímo úměrný použitému tlaku. Běžné provozní tlaky pro mikrofiltraci se pohybují v rozmezí 0,2 – 0,6 MPa [7][33].

Mikrofiltrace se uplatňuje zejména pro čištění odpadních vod. Z hlediska velikosti částic bývají filtrovány vody pro oddělení řas, bakterií, patogenních prvků, či sedimentů, jako jsou písek, jíla, částice kovů, kaly a jiné. V současné době se s těmito membránami můžeme běžně setkat v oblasti rafinace ropy a oddělování odpadních látek od vody při výrobě léčiv, nebo například při čištění piva, džusu, nebo vína [7].

2.5 Ultrafiltrace

Ultrafiltraci definoval M. Cheryan v roce 1987 jako techniku frakcionace, která může současně koncentrovat makromolekuly nebo koloidní látky v proudě. Ultrafiltrace je však schopná vzhledem k velikosti pórů odfiltrovat navíc proteiny, viry, koloidy, endotoxiny či velmi drobné částičky kalů. Z těchto důvodů nachází ultrafiltrace uplatnění v odvětvích jako je lékařství, či úprava potravin. Používá se pro odstranění patogenů z mléka, odstranění virů z vody, nebo pro separaci emulze voda – olej. Bylo dokázáno, že procesem ultrafiltrace lze odstranit bakterie *Escherichia coli* [7] [34] [35].

Výzkumy ukázaly, že velmi důležitým parametrem pro účinnou ultrafiltraci je míra znečištění povrchu membrány. Výzkum je zaměřen na možnost čištění přímou cestou (promývání), i nepřímými metodami, jako je např. opětovná modifikace povrchu membrány. Protože je ale u keramických membrán údržba poměrně snadná, intervaly pro výměnu nenávratně znečištěných membrán jsou delší než například u polymerních materiálů [1][34].

2.6 Nanofiltrace a reversní osmóza

Nanofiltrační (NF) keramické membrány jsou moderní technologie, vyskytující se teprve od začátku tisíciletí. Nanofiltrace je nejselektivnější ze separačních metod, pracujících na základě síťového efektu (stejně jako MF a UF). Tyto membrány mají schopnost separovat částice na úrovni velikosti molekul a iontů. Membrány mají malé póry a větší povrch. Nevýhodou NF membrán je možná nižší životnost, ve srovnání s MF a UF [33][36][37].

U filtrace, založené na jevu reversní osmózy (RO), působí proti procesu osmotický tlak. Jedná se o nejmodernější a nejselektivnější metodu filtrace, která dokáže odseparovat částice o velikostech 0,1 – 1 nm. Pro překonání osmotického tlaku bývá provozní tlak v rozmezí 1,5 – 12 MPa. Nevýhodou membrán RO je velká pravděpodobnost znečištění povrchu většími částicemi, proto je nutné předběžné ošetření povrchu, nebo kombinace s MF, UF či NF membránou. Nejčastěji používanou konfigurací RO membrán je typ Hollow fibre [33] [38].

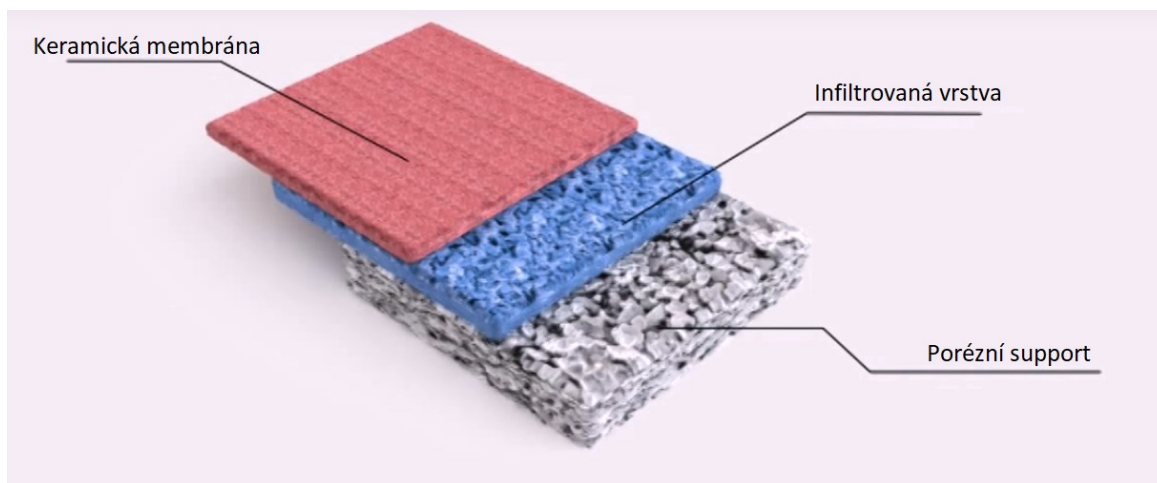
Vzhledem k náročné přípravě a vysokým nákladům pro výrobu NF a RO membrán představují pouze okrajovou část celkové produkce keramických membrán. V řadě publikací bývají keramické membránové separační metody spojovány pouze s mikrofiltrací a ultrafiltrací [20] [33].

2.7 Metody přípravy keramických membrán

Slip casting

Slip casting (metoda lití suspenze) je metoda vhodná pro přípravu supportu a funkční vrstvy. Výhodou tohoto procesu je velmi jednoduchá příprava suspenze, naopak nevýhodou bývá dlouhá doba nanášení jednotlivých vrstev a absence kontroly tloušťky vrstvy během procesu [39] [40].

Metoda slip casting se skládá z přípravy koloidního roztoku částic za využití vhodného rozpouštědla, při dodržení požadavků na funkci membrány. Ve vodných systémech se využívá polymerů, jako je polyvinyl alkohol (PVA), nebo polyakrylát, a vody pro rozpuštění daného polymeru. Následně je tato směs nalita na povrch nosiče. Částice rozpouštědla jsou poté kapilárními silami hnány do pórů supportu. Tím je vytvořena infiltrovaná vrstva, na které vznikne velmi rychle tenká vrstva z částic suspenze – membrána. Vrstevnaté složení vzniklé metodou slip casting je zobrazeno na Obr. 5 [40][41][42].



Obr. 5 Vrstvy vytvořené metodou slip casting

Je však možné využít i metody bez nutnosti přípravy střední vrstvy. Pro tento proces je zaveden jiný postup, a to přípravou vhodného polymerního roztoku. Následně je nosič ponořený do tohoto roztoku na dobu cca 10 minut. Během této doby dojde k zesíťování polymeru na povrchu nosiče, čímž vznikne film, který brání částicím, ze kterých vznikne membrána, dostat se do pórů supportu. Takto vytvořená jednotka je poté tepelně zpracována, přičemž je polymerní film eliminován [40].

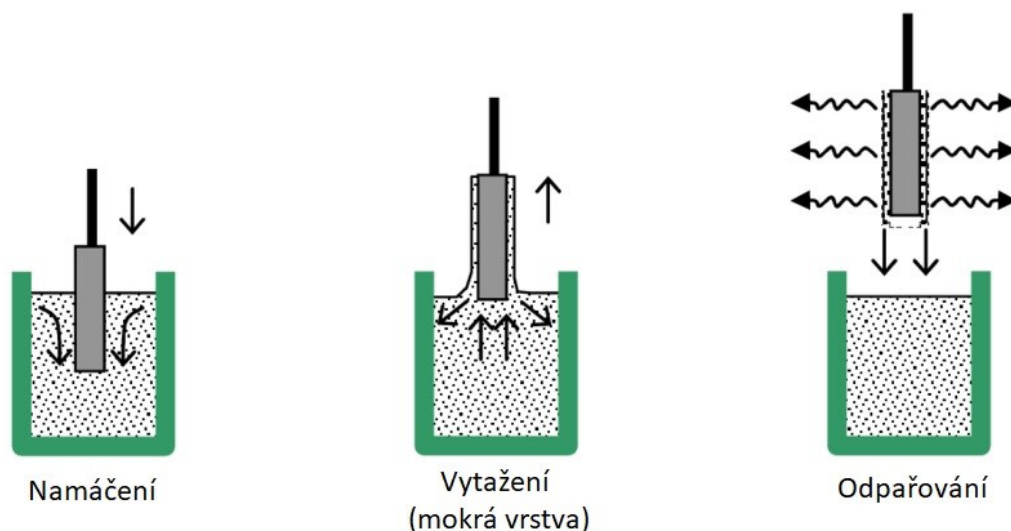
Takto připravená membrána má oproti membráně s infiltrovanou vrstvou řadu výhod. Mezi ně patří například menší citlivost vůči nevratnému znečištění, možnost zvýšení limitního toku kapaliny a zejména zvýšení propustnosti čisté vody o 30-70 % při průměrech pórů od 0,2 až po 0,8 μm [40].

Dip-coating

Další metodou přípravy MF vrstev je dip-coating. Obecně je dip-coating metoda, kdy je support ponořen do kapaliny. Následně je substrát z kapaliny vytahován konstantní rychlostí (za dané teploty a tlaku). Dalším krokem je tepelné zpracování nanesené vrstvy, což vede k finálnímu zahuštění a poté ke krystalizaci filmu na substrátu. Nakonec dojde k vysušení na vzduchu a následnému tepelnému zpracování v žíhací peci za účelem odstranění přebytečné kapaliny. Schéma procesu je zobrazeno na Obr. 6 [43][44][45].

Při přípravě keramické membrány roztok obsahuje vodu jako rozpouštědlo a keramické částice pro tvorbu tenké vrstvy. Dále je nutné přidat vhodné pojivo pro uchycení vrstvy na povrchu nosiče. Viskozita výsledného roztoku je důležitá pro správné nanesení vrstvy a lze ji snadno upravit ředěním [2].

Dalším faktorem, ovlivňující výsledek této metody, je doba ponoření supportu v připraveném roztoku. Vlivem gravitačních sil se pevné částice hromadí u dna, což vede k narušení homogenity směsi. To má negativní dopad na tvorbu vrstvy. Z toho důvodu je důležité nalézt dobu namáčení vzorku dostatečně dlouhou pro vytvoření vrstvy, ale dostatečně krátkou pro zachování homogenity směsi. Optimální doba ponoření vzorků je tedy velmi důležitým faktorem pro výslednou kvalitu membrány.



Obr. 6 Schéma procesu dip-coating

Metoda dip-coating je velmi rozšířená, zejména pro přípravu tenkých vrstev s požadovanou funkcí, deponovaných na pevném materiálu. Tato metoda je zejména využívána pro nanášení vrstvy laku na kovy, plasty, keramiku a jiné materiály, které nelze z důvodu komplikovaného tvaru lakovat běžnými metodami. Dále se využívá pro nanášení vrstev v oblasti biomedicíny, či v optice pro optické filtry, nebo antireflexní vrstvy. Historicky prvním využitím metody dip-coating byla příprava tenkých vrstev na zpětné zrcátka pro automobilový průmysl ve 40. letech [46] [47] [48].

Výhody tohoto procesu jsou nízká cena a možnost ovlivnění tloušťky vrstvy, v závislosti na volbě složek roztoku a době namáčení. Naopak nevýhodou je poměrně dlouhá doba procesu a množství možností, které je nutné ověřit pro požadované vlastnosti vrstvy. Je třeba zvážit faktory, které se při tomto procesu uplatňují, jako jsou viskozita, gravitační síla, či povrchové napětí [44].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Součástí experimentální části je příprava substrátu (porézního nosiče), která vyžadovala charakterizaci vstupních materiálů z hlediska fyzikálních a chemických vlastností. Experimentální část dále obsahuje postup nanášení tenkých vrstev pro mikrofiltraci i ultrafiltraci a následné hodnocení vlastností membrán.

3.1 Charakterizace vstupních materiálů pro výrobu keramických nosičů

Jako vstupní materiály byly zvoleny tři různé pevné materiály. Prvním je úletový popílek, který byl použit bez následné úpravy. Další pevné složky byly kaolin a lupek.

Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Chemické složení práškových materiálů, ze kterých byl support vyroben, bylo stanoveno metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie. Jedná se o metodu, založenou na interakci RTG záření se vzorkem. Dochází zde k detekci sekundárního záření, které je vyvoláno působením primárního rentgenového záření (RTG) na analyzovaný vzorek. Sekundární záření je charakteristické pro každý prvek, je vyvoláno absorpcí primárního RTG záření [49].

Analýza byla provedena na přístroji Spectro XEPOS (Německo). Průměrné složení vstupních materiálů je uvedeno v Tab. 2. Z výsledků vyplývá, že hlavními složkami analyzovaných materiálů jsou SiO_2 a Al_2O_3 .

Tab. 2 Chemické složení popílku, kaolinu a lupku

| Chemické složení vstupních materiálů (hm. %) | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------------|--------------|-------------------------|----------------|------------------------|---------------|----------------------|--------------|----------------|-------------------------|---------|
| Vstupní materiál | Na_2O | MgO | Al_2O_3 | SiO_2 | P_2O_5 | SO_3 | K_2O | CaO | TiO_2 | Fe_2O_3 | L.O.I.* |
| Popílek | 0,50 | 1,87 | 26,1 | 54,2 | 0,50 | 0,25 | 3,36 | 2,63 | 1,13 | 6,82 | 2,03 |
| Kaolin | <0,03 | 0,27 | 33,2 | 50,1 | 0,09 | 0,05 | 1,11 | 0,26 | 0,23 | 0,81 | 13,45 |
| Lupek | 0,03 | 0,12 | 41,9 | 53,4 | 0,08 | 0,02 | 0,67 | 0,07 | 1,93 | 1,11 | 0,09 |

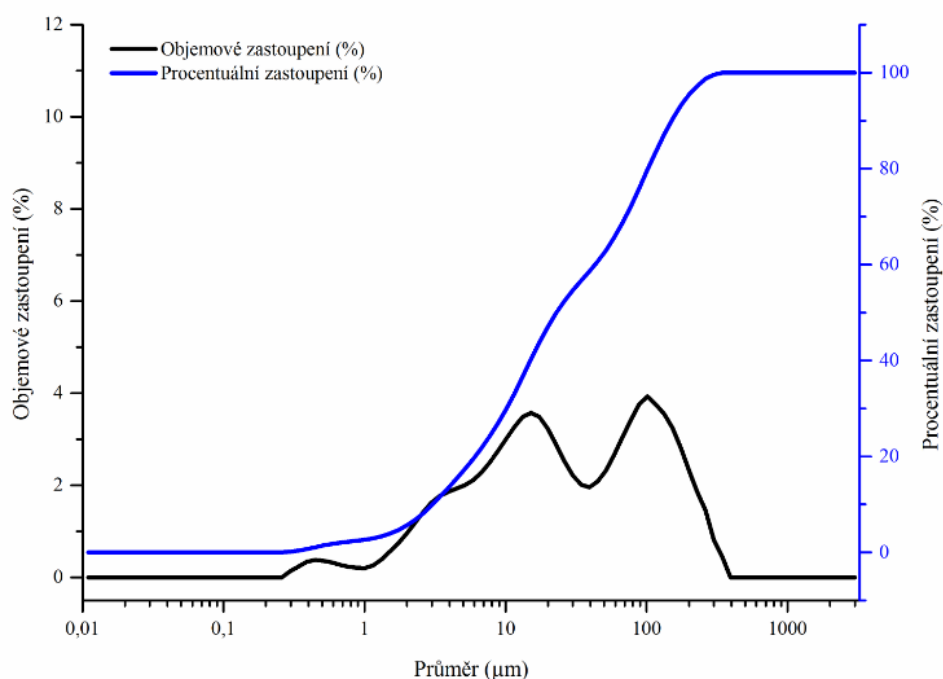
*L.O.I. (z angl. Loss on ignition) znamená ztrátu žiháním.

Distribuce velikosti částic popílku

K měření velikosti částic byl použit laserový difrakční analyzátor HORIBA LA-950. Laserová difrakční analýza patří do skupiny optických metod. Tato metoda využívá rozptylu světla na tuhých částicích v závislosti na jejich velikosti. Se zvětšující se velikostí částic se

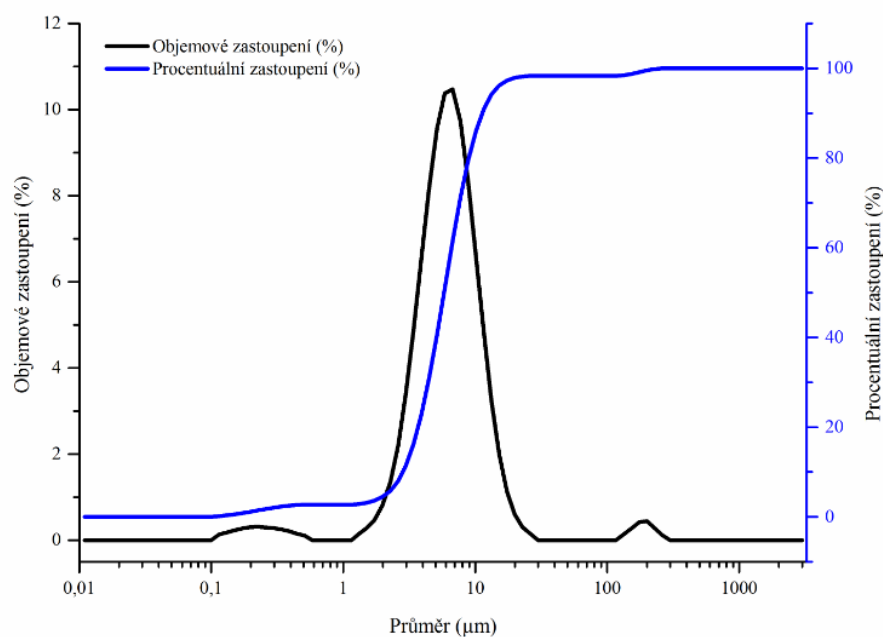
úhel difrakce snižuje a roste intenzita světla. Při laserové difrakci jsou částice prozařovány a difrakční obraz, snímáný fotodetektorem, představuje superpozici interferenčních obrazů jednotlivých částic. Touto metodou lze stanovit velikost částic v rozmezí od nm až mm [50][51].

Byly měřeny dva vzorky – mechanicky nezpracovaný popílek a popílek mletý v kulovém mlýně. Částice nezpracovaného popílku vykazovaly velikost v rozmezí 0,30 – 344,21 μm . Křivka měla dvě maxima, z nichž se první nacházelo v rozmezí 5,12 - 34,26 μm s vrcholem v hodnotě 15,17 μm . Druhé se nacházelo v rozmezí 44,94 – 200,00 μm s vrcholem v hodnotě 101,46 μm . Průměrná velikost částic tohoto vzorku byla 22,96 μm . Křivku distribuce velikosti částic lze vidět na Obr. 7.



Obr. 7 Distribuce velikosti částic nemletého popílku

Velikost mletého popílku byla naměřena v rozmezí 0,12 – 262,38 μm , průměrná velikost částic mletého popílku byla 5,80 μm viz Obr. 8.



Obr. 8 Distribuce velikosti částic mletého popílku

3.2 Příprava a charakterizace supportu

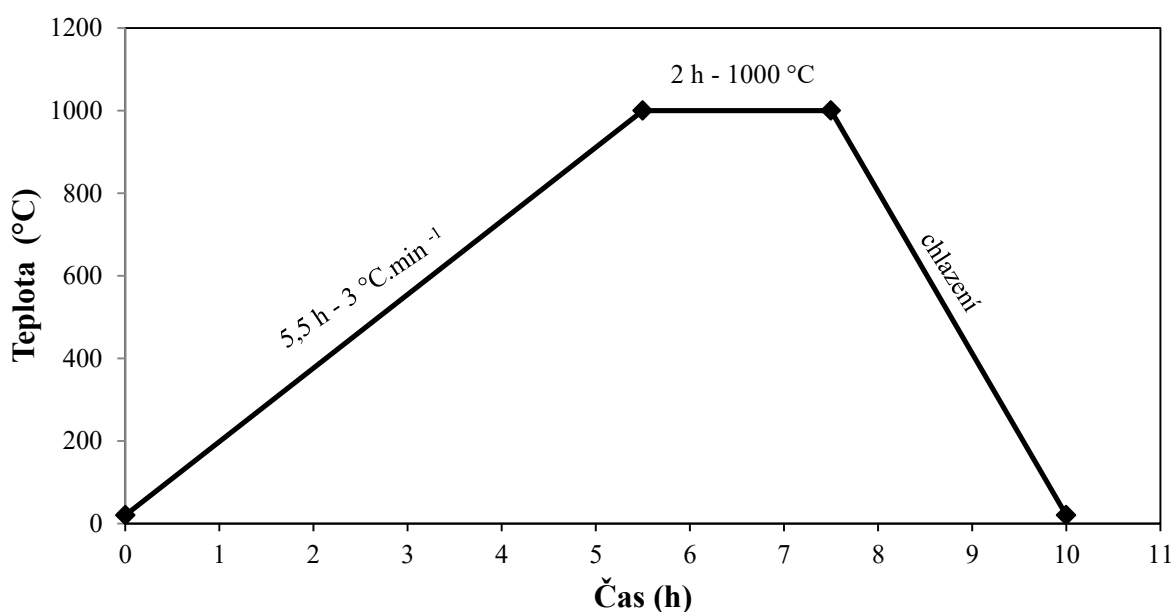
Pro testování účinnosti nanášení vrstev byla zvolena příprava supportu ve formě jednoduchých keramických destiček. Takto zvolený support je oproti tubulární jednotce snadnější na přípravu a kontrolu případných nežádoucích puklin, trhlin a přítomnosti větších pórů. Všechny jmenované nežádoucí vady by mohly mít značný negativní dopad na požadovanou porozitu substrátu a kvalitu nanášené tenké vrstvy.

Na základě řady vstupních pokusů byly jednotlivé vstupní složky (popílek, kaolin, lupka) připraveny v poměru 80 g popílku, 40 g kaolinu a 60 g lupku. Po homogenizaci směsi bylo přidáno 50 ml vodného roztoku NaOH (20 %) pro výrobu dostatečně tvarovatelné pasty, vhodné k extruzi. Následně bylo k dosažení požadované konzistence (vzhledem k tvaru) přidáno 3,2 ml roztoku NaOH.

Získaný nosič byl následně sušen na vzduchu po dobu 30 minut při laboratorních podmínkách. Následně byly destičky sušeny po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Poté byl takto připravený substrát tepelně zpracován v žíhací peci. Připravené destičky o velikosti cca 4×3cm jsou uvedeny na Obr. 9. Teplotní profil je uveden na Obr. 10.



Obr. 9 Destičky supportu po vypálení



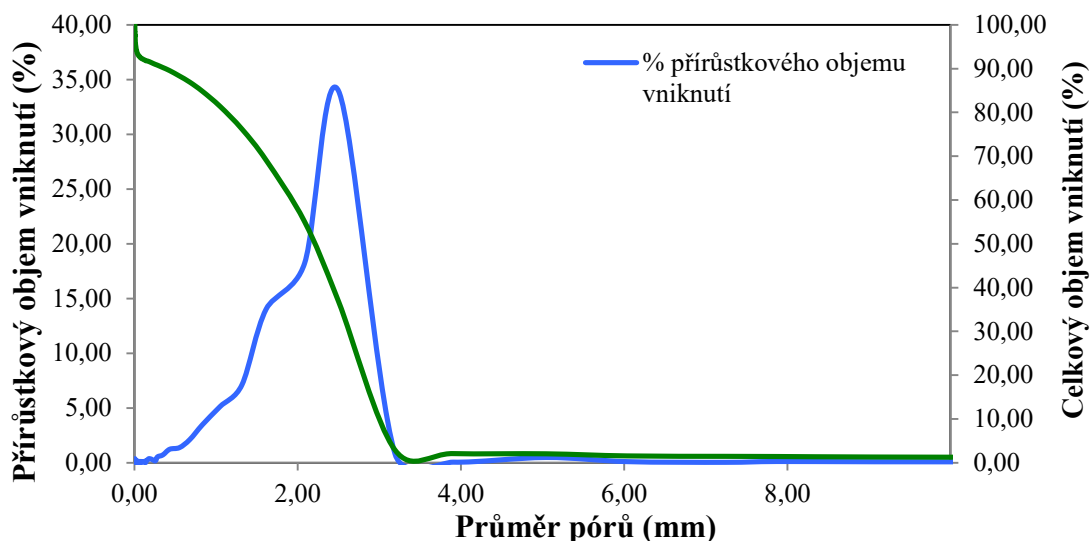
Obr. 10 Teplotní křivka výpalu destiček supportu

Rtuťová porozimetrie

Z důvodu charakterizace vyrobeného supportu byly destičky podrobeny metodě rtuťové porozimetrie. Jedná se o metodu studia pórovitých látek, při které je tuhý pórovitý materiál ponořen do rtuti. Rtuť obecně špatně smáčí materiály v tuhé fázi. Kapalina tedy může vniknout do pórů pouze pod tlakem. Právě z tlaku jsou poté dopočítávány velikosti pórů. Vzorek je po provedené analýze kontaminován rtuťí. [52].

Měření vzorku supportu byla provedena na přístroji AutoPore IV 9500. Výsledky měření na námi připravených destičkách supportu ukázaly, že průměrná velikost pórů je 2,20 μm . To

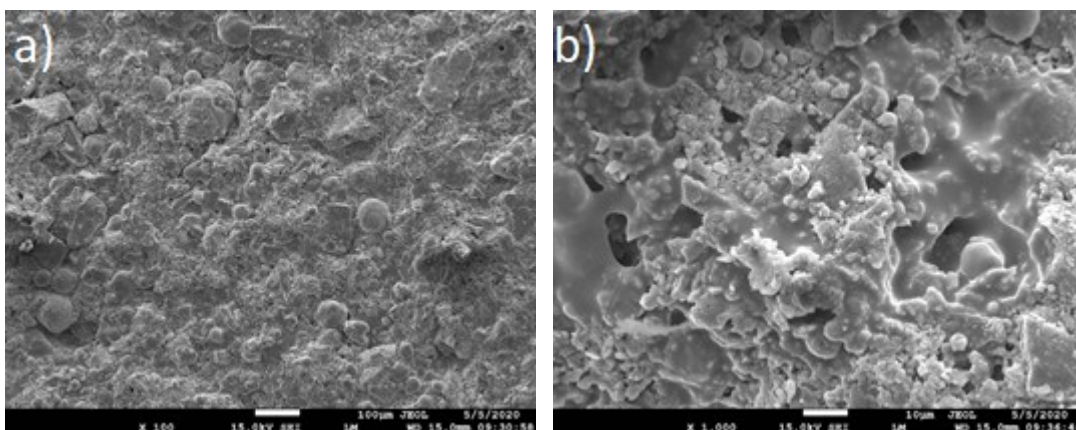
znamená, že už samotný support splňuje podmínku nutnou pro proces mikrofiltrace. Celková porozita keramické destičky byla 37,71 %. Výslednou křivku velikosti pórů můžete vidět v Obr. 11.



Obr. 11 Křivka velikosti pórů destičky supportu

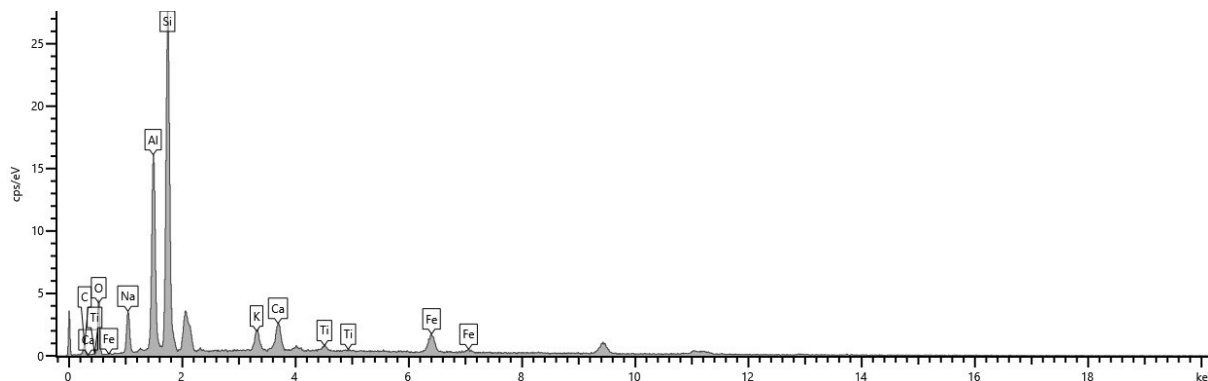
Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní spektrometrie

Pro vizuální zobrazení bylo použito elektronové mikroskopie, a to pro zobrazení povrchu a rozložení pórů v supportu. Zobrazení bylo provedeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) JEOL JSM-7610F Plus (JEOL, Japan) s autoemisním zdrojem. Měření bylo provedeno v režimu zpětně odražených elektronů. Zobrazení substrátu v řezu lze vidět na Obr. 12. Zobrazení bylo provedeno při urychlovacím napětí 15 kV a zvětšení 500x a 1000x. Na snímcích lze vidět pórovitou strukturu supportu.



Obr. 12 Povrch supportu: a) zvětšení 100x; b) zvětšení 1000x

Kvalitativní a kvantitativní analýza byla provedena s připojeným energiově disperzním spektrometrem EDX (oxford instruments) ULTIM MAX 65 mm² (Obr. 13, Tab. 3).



Obr. 13 Kvalitativní zastoupení prvků substrátu

Tab. 3 Procentuální zastoupení prvků v substrátu

| Prvek | hm. % |
|-------|-------|
| Si | 34,94 |
| O | 27,90 |
| Al | 17,70 |
| Na | 6,10 |
| Fe | 5,74 |
| Ca | 3,99 |
| K | 2,70 |
| Ti | 0,94 |

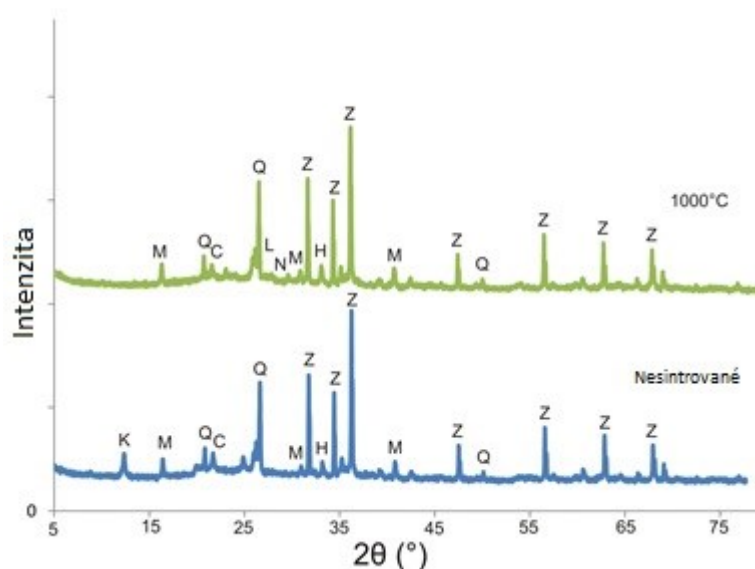
Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pro stanovení fáze byla použita rentgenová difrakční analýza (XRD). Jedná se o kvalitativní i kvantitativní fázovou analýzu, která se používá pro určování struktury krystalických látek. Metoda je založena na základě srovnatelných rozměrů krystalové mřížky s vlnovou délkou rentgenového záření. Na krystalové mřížce tak může docházet k difrakci (ohybu) záření [53] [54].

Semikvantitativní stanovení vstupních materiálů bylo určeno standartním přidavkem ZnO. Výsledky XRD analýzy pro sintrovaný a nesintrovaný vzorek jsou uvedeny v Obr. 14.

V nesintrovaném vzorku se nejvíce vyskytovaly amorfnní fáze (49 %). Krystalické fáze byly identifikovány v pořadí mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), křemen (SiO_2), kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), magnetit (Fe_3O_4) a (Fe_2O_3).

Po procesu sintrování byl vzorek více amorfnní (55 %). Kaolinit přešel v mullit a další křemičitanové fáze – nefelín a labradorit. Dále se zvýšil obsah cristobalitu. Tyto změny vedly k vytvoření porézní struktury.



Obr. 14 Výsledky XRD pro sintrovaný a nesintrovaný support. Křemen (Q), zinek (Z), mullit (M), hematit (H), kaolinit (K), nefelín (N)

3.3 Depozice filtračních vrstev

Dip-coating

MF vrstvy byly nanášeny metodou dip-coating. Jako pojivo pro zachycení vrstvy byl zvolen Rhodoviol. Jedná se o částečně hydrolyzovaný PVA s nízkou molekulovou hmotností ve formě granulí. V intervalu teplot 60 – 70 °C byl připraven 12 hm. % vodný roztok Rhodoviolu. Po rozpuštění rhodoviolu a vzniku čiré viskózní tekutiny byla stanovena dynamická viskozita 3,53 Pa.s při zátěži 53,1 %. Roztok byl poté chlazen na teplotu 25°C. Následně byla připravena směs 4 g popílku z namleté frakce (frakce <10 μm) s 46 g destilované vody, která byla homogenizována pomocí magnetického míchadla po

dobu 10 min. Poté bylo přidáno 50 g připraveného roztoku Rhodoviolu a směs byla míchána dalších 20 minut.

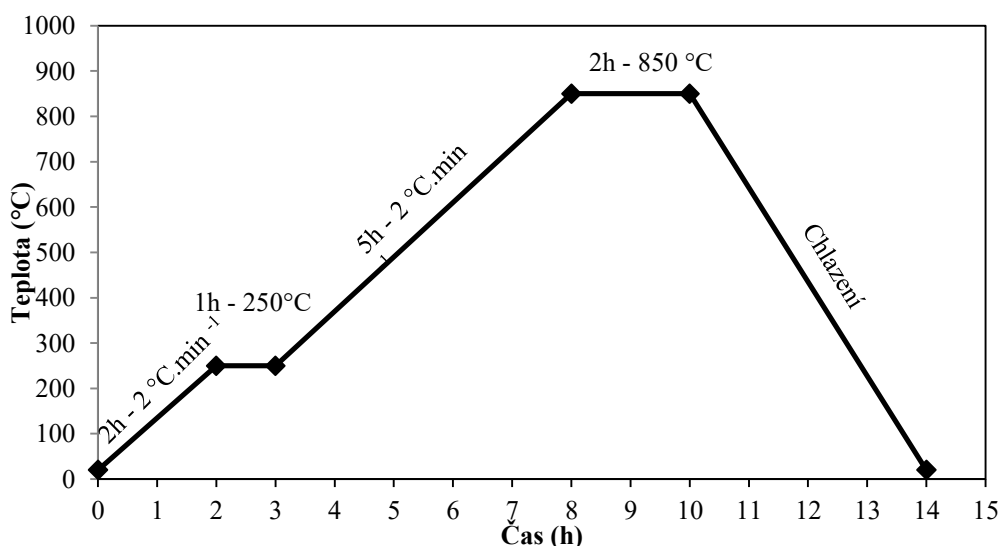
Nejvíce se osvědčil výše uvedený poměr směsi Rhodoviolu k popílku s destilovanou vodou (50:50), suchý support namáčený po dobu 10 minut (vzorek FA-S). Dále byly vyzkoušeny také hm. poměry 70:30 a 60:40.

Aplikovaný proces depozice tenké vrstvy se skládal z těchto kroků:

- ponoření supportu do roztoku
- namáčení vzorků v roztoku (10 minut) – zachycení vrstvy
- pomalé vytažení vzorků z roztoku
- odpaření přebytečné kapaliny (24 hodin)

Následně byly destičky tepelně zpracovány v žíhací peci (viz Obr. 15), přičemž byl polymerní film eliminován.

Tento postup byl vyzkoušen v mnoha konfiguracích. Rhodoviol byl přidáván v různých poměrech, nanášení probíhalo na destičku suchou i předem namáčenou v destilované vodě. Řada pokusů proběhlo pro zjištění ideální doby namáčení destiček – 30 s, 1 min, 5 min, 10 min a 30 min při suchém i mokřém supportu.



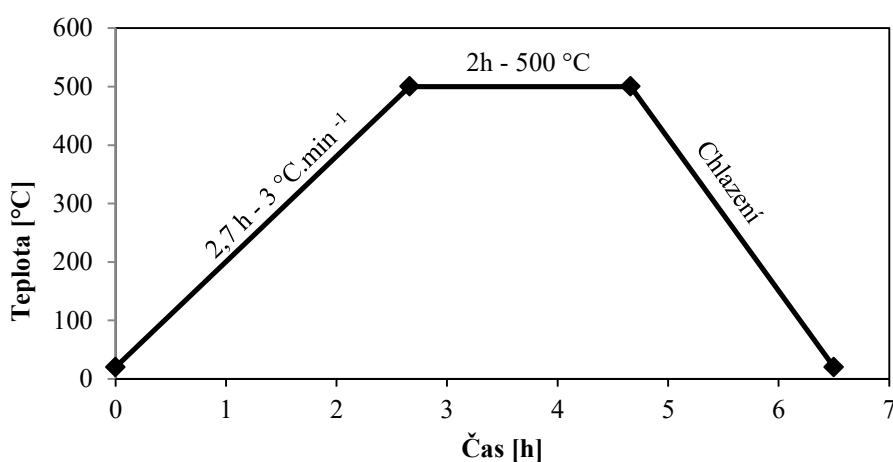
Obr. 15 Teplotní křivka výpalu vrstvy – dip-coating (popílek + rhodoviol)

Pro přípravu UF vrstvy byl využit shodný postup jako pro přípravu MF. Jako prekurzor pro výrobu TiO_2 nanočástic byl použit isopropylalkoholát titaničitý (TTIP). Proces syntézy TiO_2 lze rozvést do následujících kroků:

- TTIP bylo smícháno s propan-2-olem v objemovém poměru 1:10;
- směs byla míchána po dobu 15 minut;
- po kapkách bylo přidáváno 0,7 ml HNO_3 (65 %) a 1,4 ml destilované vody;
- směs byla hodinu míchána a další hodinu ponechána v klidu.

Nanášení vrstvy bylo provedeno na support, na němž byla nanášena MF vrstva z popílku. Z důvodu úspěšného nanášení MF vrstvy bylo ze stejné série vybráno několik vzorků, na které byly následně nanášeny částice TiO_2 . Postup byl následovný:

- destička byla namáčena po dobu 30 sekund;
- byla ponechána 24 hodin pro zaschnutí vrstvy na supportu;
- tepelné zpracování (viz Obr. 16).



Obr. 16 Teplotní křivka výpalu vrstvy – dip-coating (TiO_2)

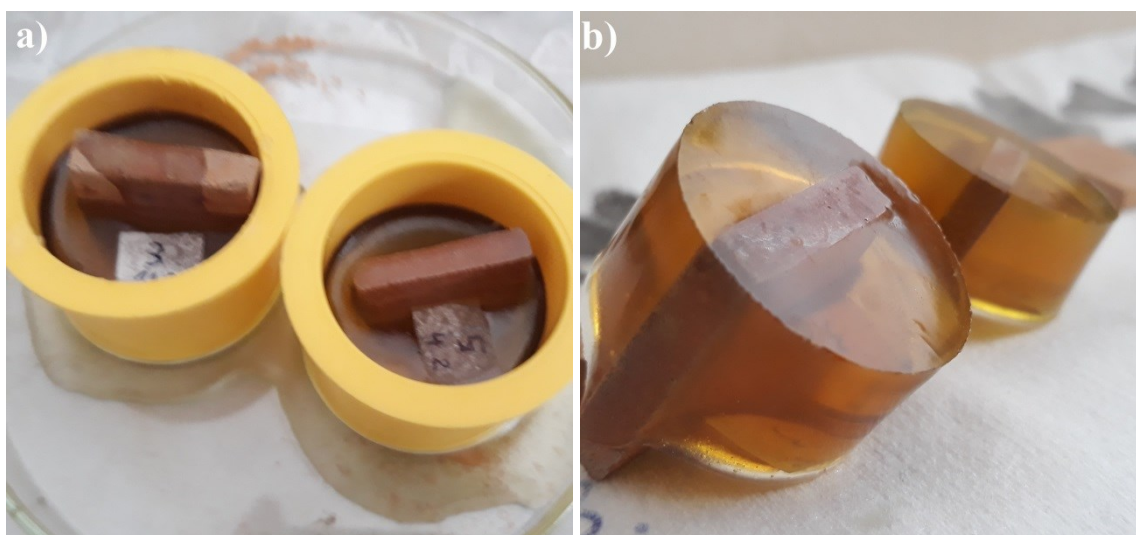
3.4 Charakterizace vrstev

Příprava vzorků

Přítomnost nanášené vrstvy byla ověřována pomocí techniky SEM. Z důvodu správného zobrazení nanášených vrstev byly destičky na vybrané hraně zbroušeny.

Bylo odzkoušeno zobrazení při zalití vzorku do pryskyřice. Vyzkoušeny byly tři druhy komerčně prodávaných pryskyřic, z nichž byla v dalších postupech využívána pryskyřice Kittfort Lamit 109. Vzorek byl nejdříve zbrúšen na straně, zvolené pro zobrazení v SEM. Následně byla připravena směs pryskyřice – tvrdidlo při váhovém poměru 1:0,06. Destička byla poté vložena do formy zbrúšenou hranou dolů a následně zalita připravenou směsí pryskyřice. Takto připravený vzorek byl dále ponechán při laboratorních podmínkách výrobcem udávaných 24 hodin, nutných pro vytvrzení. Takto připravené vzorky jsou zobrazeny na Obr. 17.

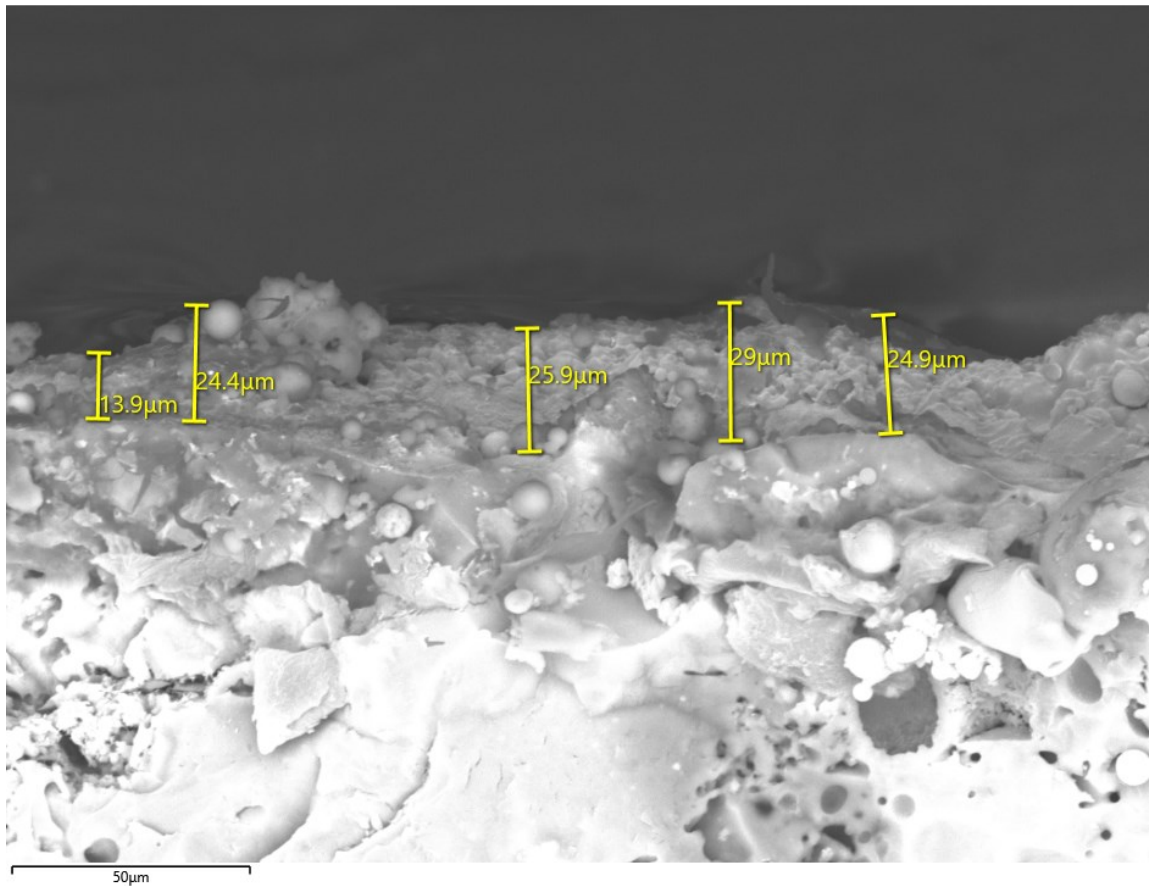
Poté byly vzorky broušeny na brusných papírech o 3 hrubostech - nejdříve 180, následně 500 a nakonec 1000. Vzorky byly dále leštěny za využití vodného roztoku Al_2O_3 .



Obr. 17 a) Vzorky po zalití do pryskyřice, b) vzorky po vytvrzení pryskyřice – před broušením

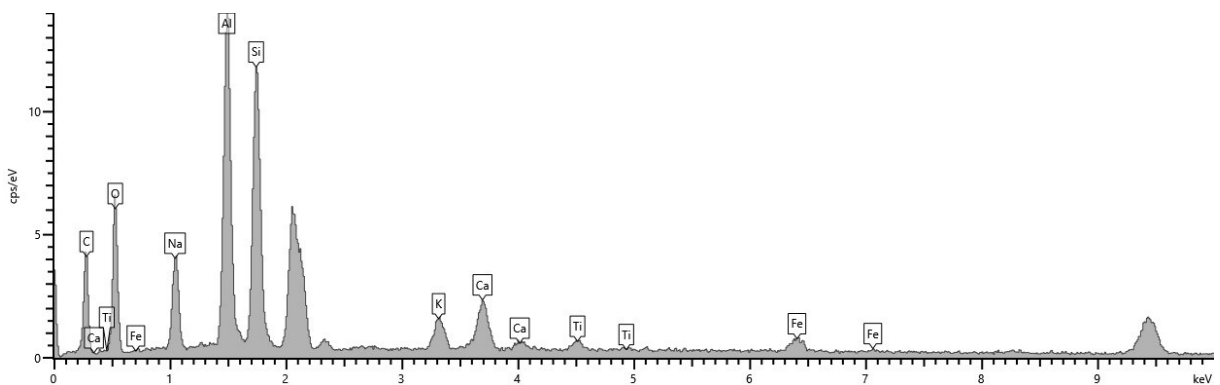
Charakterizace MF vrstev

Z důvodu ověření správného nanesení MF vrstvy byly vzorky zalité v pryskyřici zobrazeny pomocí SEM. Na snímku (Obr. 18) je pozorovatelné rozhraní support – vrstva. Tloušťka této MF vrstvy byla následně změřena a její hodnoty byly v intervalu 13,9 až 29 μm .

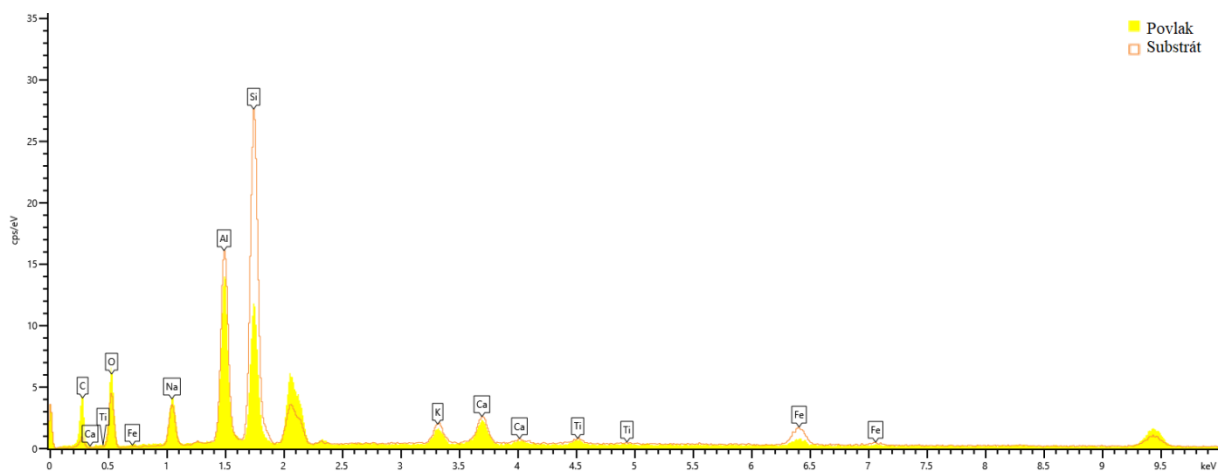


Obr. 18 Snímek z elektronového mikroskopu: zobrazení tloušťky MF vrstvy

Za účelem srovnání chemického složení supportu a nanesené vrstvy byla plocha destičky (bez pryskyřice) zobrazena v SEM a následně analyzována pomocí připojeného mikroanalytického systému. Na Obr. 19 je lze vidět prvkové složení tenké MF vrstvy s procentuálním zastoupením jednotlivých prvků (viz Tab. 4). Na Obr. 20 b je srovnání chemického složení vrstvy a supportu.



Obr. 19 Kvalitativní složení analyzované MF vrstvy



Obr. 20 Srovnání chemických spekter MF vrstvy a substrátu

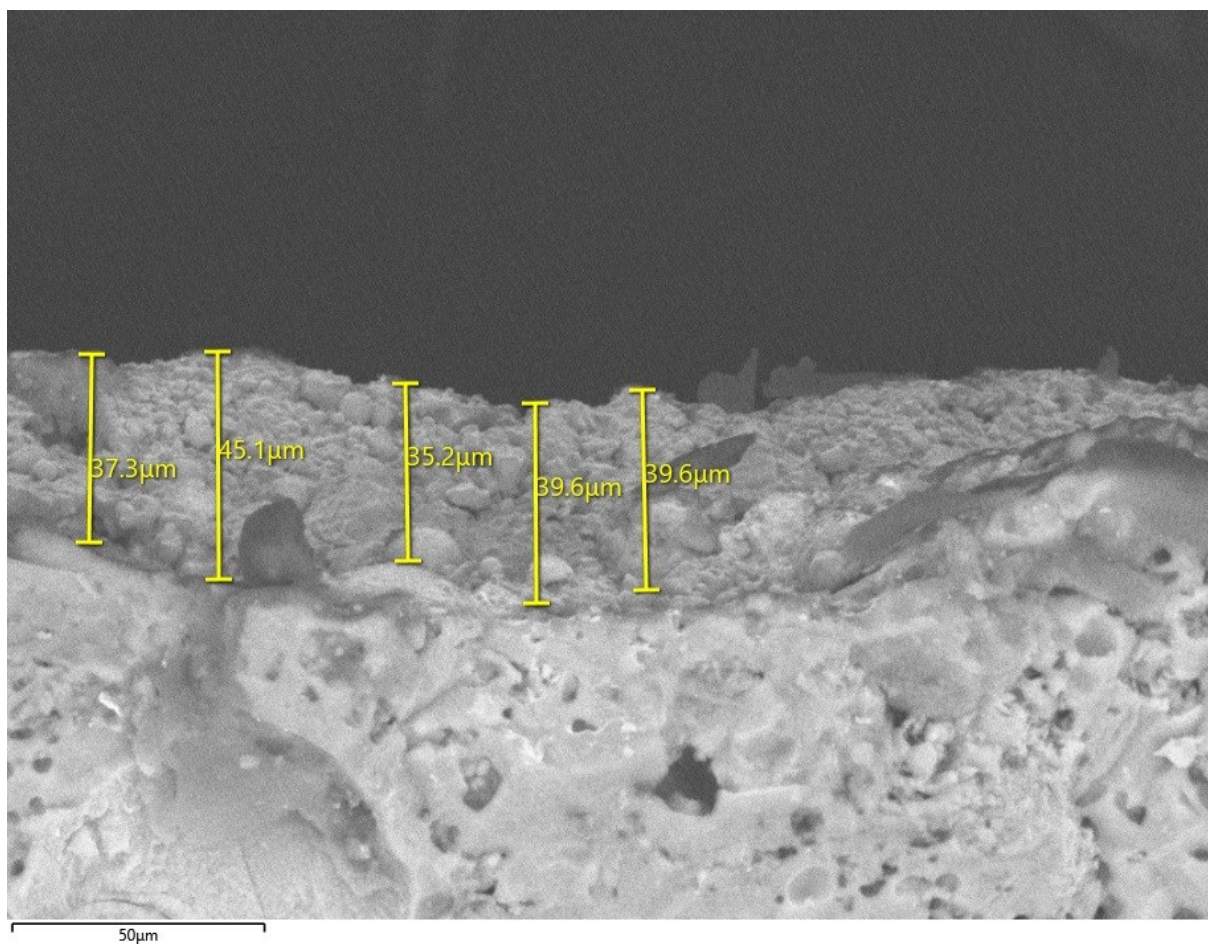
Z rozdílného chemického složení povlaku (viz Tab. 4) a support (viz Tab. 3) lze usoudit, že nanesení MF vrstvy bylo úspěšné. Oproti supportu došlo k výraznému snížení obsahu křemíku (16,09 hm. %) oproti zastoupení v supportu (34,94 hm. %). Mírný pokles zastoupení můžeme pozorovat u hliníku (17,51 hm. %), železa (2,52 hm. %), vápníku (3,63 hm. %) a draslíku (2,21 hm. %). Zastoupení titanu a sodíku bylo ve srovnání téměř stejné. Všechny hodnoty procentuálního zastoupení prvků v nanášené vrstvě jsou v Tab. 4.

Tab. 4 Procentuální zastoupení prvků v nanesené MF vrstvě

| Prvek | hm. % |
|-------|-------|
| O | 48,42 |
| Al | 17,51 |
| Si | 16,09 |
| Na | 8,52 |
| Ca | 3,63 |
| Fe | 2,52 |
| K | 2,21 |
| Ti | 1,10 |

Charakterizace UF vrstev

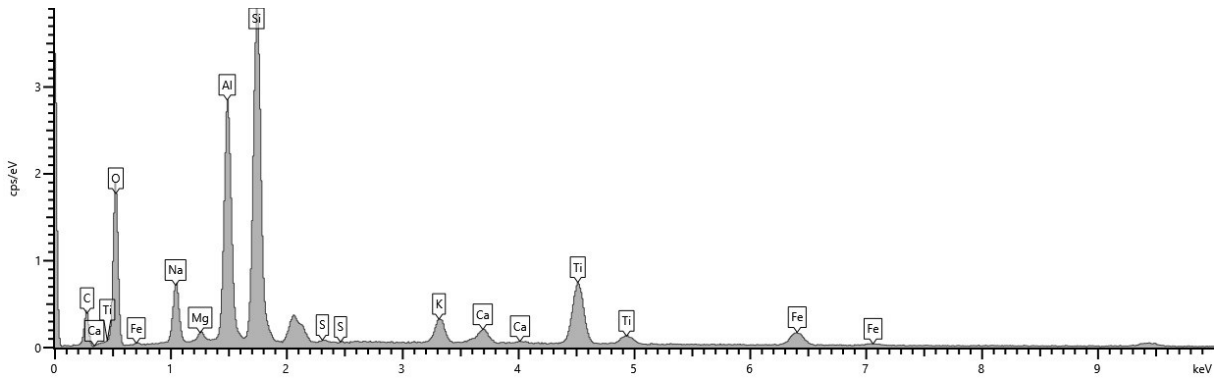
Ověření nanesení TiO₂ vrstvy a její charakterizace byla provedena stejnými metodami, jako v případě MF povlaků. Rozhraní mezi supportem a vrstvou FA+TiO₂ v řezu je dobře rozpoznatelné na snímku ze SEM – Obr. 21.



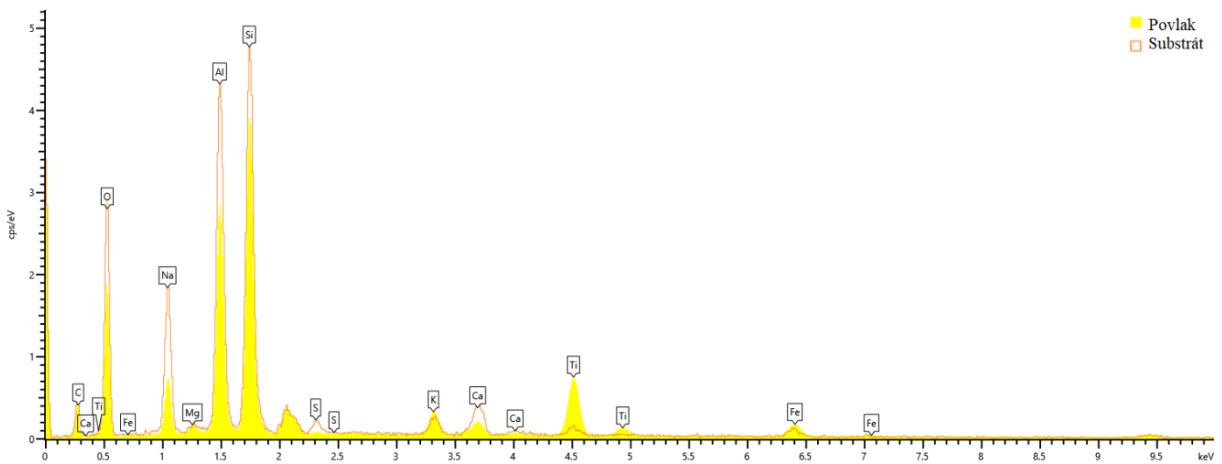
Obr. 21 Snímek z elektronového mikroskopu: zobrazení vrstvy FA + TiO₂

Také byla změřena tloušťka vrstvy, přičemž hodnoty byly vyšší, než v případě MF vrstvy (37 až 45 μm). Všechny hodnoty tloušťky povlaku lze vidět na Obr. 21. Samotná UF vrstva by však měla mít tloušťku menší – v rozmezí 4 až 5 μm. Rozdělení obou nanesených vrstev také není zřetelné. Ze zobrazení SEM tedy není možné s jistotou určit, že se opravdu jedná o UF vrstvu. Pravděpodobně byla vytvořena pouze MF vrstva, dopovaná částicemi TiO₂ [55].

Následně byla provedena analýza prvkového složení nanesené vrstvy stejným způsobem, jako v případě MF vrstvy. Výsledné hodnoty jsou znázorněny na snímku Obr. 22. Hodnoty TiO₂ membrány byly následně porovnány se supportem – Obr. 23.



Obr. 22 Kvalitativní složení analyzované vrstvy FA+TiO₂



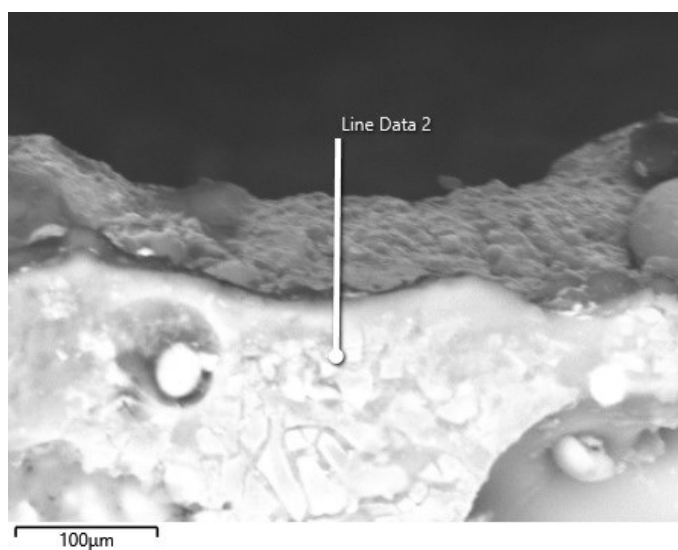
Obr. 23 Srovnání chemických spekter FA+TiO₂ vrstvy a substrátu

Ve srovnání lze vidět, že povlak má oproti supportu značně zvýšenou hodnotu titanu (7,02 hm. %) oproti původním (0,94 hm. %). Z toho lze usoudit, že nanesení částic TiO₂ bylo úspěšné. Stejně, jako v případě MF vrstvy došlo ke skokovému snížení zastoupení křemíku (20,41 hm. %) oproti supportu (34,94 hm. %) a hliníku (13,90 hm. %, oproti 17,70 hm. %). Také došlo k mírnému snížení hodnot u železa (2,55 hm. %), draslíku (1,91 hm. %) a vápníku (1,15 hm. %). Všechny hodnoty procentuálního zastoupení prvků v UF vrstvě lze vidět v Tab. 5.

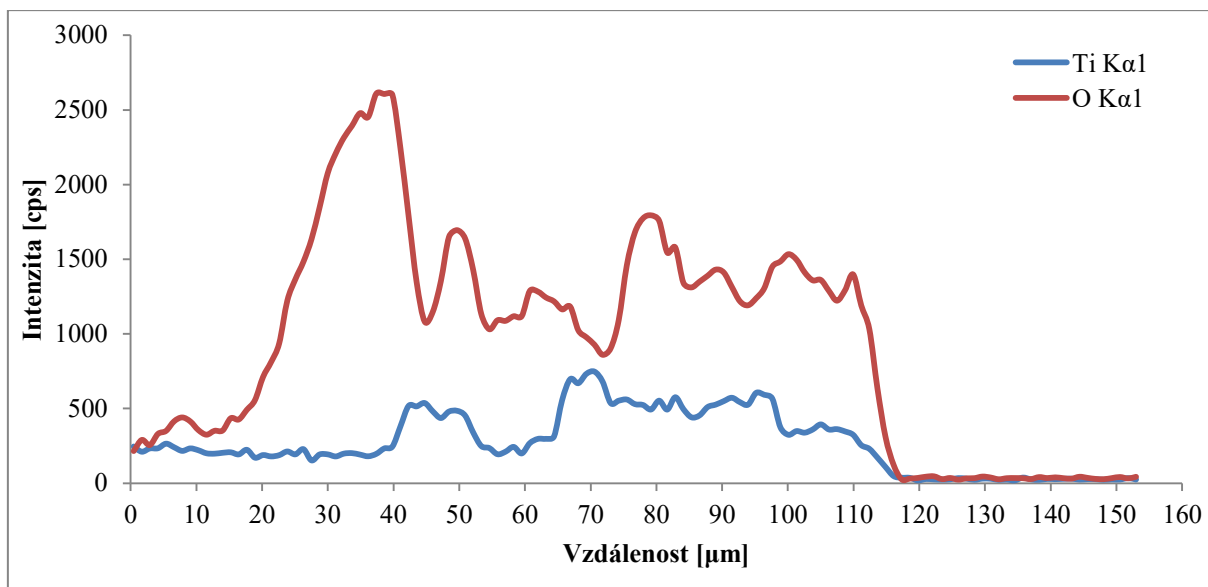
Tab. 5 Procentuální zastoupení prvků v nanesené UF vrstvě

| Prvek | hm. % |
|-------|-------|
| O | 47,07 |
| Si | 20,41 |
| Al | 13,90 |
| Ti | 7,02 |
| Na | 5,99 |
| Fe | 2,55 |
| K | 1,91 |
| Ca | 1,15 |

Pro konečné stanovení, zda se jedná o UF vrstvu, nebo pouze MF vrstvu, dopovanou TiO_2 , byla provedena liniová analýza titanu a kyslíku. Linie, kterou byla analýza provedena, je znázorněna na Obr. 24. Křivky zastoupení titanu a kyslíku jsou zobrazeny v Obr. 25.



Obr. 24 SEM snímek s křivkou pro liniovou analýzu



Obr. 25 Zastoupení titanu a kyslíku v nanosené vrstvě

Z grafu je zřejmé že titan i kyslík jsou zastoupeny v celé vrstvě a TiO_2 tedy nevytvořilo souvislou UF vrstvu na povrchu MF vrstvy z popílku. Vzhledem k zastoupení v celé tloušťce vrstvy se jedná o MF vrstvu, dopovanou částicemi TiO_2 . Dopace TiO_2 však může mít pozitivní účinek z důvodu fotokatalytické aktivity, která bývá využívána zejména pro čištění organických látek z kontaminovaných vod. Podobně vytvořené dopované vrstvy byly úspěšně vyzkoušeny pro odstraňování organických látek z vody, zejména *Escherichia Coli* a jiné bakterie [56].

4 Závěr

Cílem bakalářské práce byla příprava a charakterizace mikrofiltračních a ultrafiltračních membránových vrstev nanesených na povrch keramických nosičů pro filtraci odpadních vod.

Rentgenová fluorescenční spektroskopie byla použita pro zjištění prvkového složení vstupních materiálů. Pro stanovení velikosti částic popílků bylo použito laserové difrakční analýzy.

Dále byly připraveny porézní nosiče na bázi popílku, které byly vyrobeny ve tvaru destiček o velikosti cca 1 cm. Zjištění porozity nosiče bylo provedeno pomocí rtuťové porozimetrie. Bylo zjištěno, že support má průměrnou velikost pórů 2,20 μm , čímž je splněna podmínka pro mikrofiltraci. Celková porozita nosiče byla stanovena na 37,71 %. Pro zobrazení povrchu supportu a zjištění prvkového složení bylo použito skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektrometrie. V rámci charakterizace supportu byla použita také metoda rentgenové difrakční analýzy, ve které byly zjišťovány fáze v sintrovaném a nesintrovaném vzorku.

Depozice tenké vrstvy byla provedena metodou dip-coating. Jako pojivo byl použit Rhodoviol, rozpuštěný v destilované vodě, který byl přidán ke směsi destilované vody a popílku o frakci $<10 \mu\text{m}$. Viskozita Rhodoviolu byla změřena viskozimetrem. Pro optimální nanesení vrstvy byla suchá destička supportu namáčená po dobu 10 minut.

Metoda dip-coating byla použita také pro nanesení vrstvy s obsahem TiO_2 . Cílem bylo vytvoření UF vrstvy, tvořené částicemi TiO_2 . Pro lepší zachycení částic a zlepšení filtračních vlastností membrány proběhlo nanášení této vrstvy na destičku s již naneseným popílkem. Vhodná doba namáčení byla v tomto případě stanovena na 30 sekund.

Pro optimální zobrazení pomocí SEM byly vzorky upraveny zalitím do pryskyřice, vybroušeny a vyleštěny. Zobrazením v SEM bylo potvrzeno nanesení vrstvy s tloušťkou v rozmezí 13,9 až 29 μm u vzorku s naneseným popílkem. Vrstva vzorku s naneseným TiO_2 měla tloušťku 37 – 45 μm . Nepodařilo se zobrazit rozhraní mezi MF vrstvou a TiO_2 vrstvou, tloušťka UF vrstvy by však měla být menší než naměřená hodnota. V liniové analýze bylo následně prokázáno, že TiO_2 je zastoupeno v celé zobrazené vrstvě. Nedošlo tedy k vytvoření další UF vrstvy, pouze k dopaci MF vrstvy částicemi TiO_2 . Současně bylo zjištěno prvkové složení obou vrstev pomocí EDX spektrometru.

LITERATURA:

- [1] SAMAEI, Seyed Mohsen a Shirley GATO-TRINIDAD. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. *Separation and Purification Technology* [online]. 2018, **2018** (200), 198-220 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.02.041. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617334123>
- [2] THOMASOVÁ, Barbora, Jan THOMAS, Lucie GEMBALOVÁ a Jiří MALIŠ. Elaboration and properties of fly ash based microfiltration membrane support. *GeoScience Engineering*. 2019, **2019**(65 No 4), 65-70.J. DOI: 10.35180/gse-2019-0024.
- [3] SSAOUI, Mansour a Lionel LIMOUSY. Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications. *Comptes Rendus Chimie* [online]. 2019, **2019**(Volume 22, Issues 2–3), 175-187 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.crci.2018.09.014. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074818302121>
- [4] JUDD, Simon a Bruce JEFFERSON. *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Dotisk 2005. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2003. ISBN 1-85617-389-5
- [5] HEINER, Strathmann, Giorno LIDIETTA a Drioli V. *An Introduction to Membrane Science and Technology* [online]. University of Colorado, 2000, s. 7-21 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/237324166_An_Introduction_to_Membrane_Science_and_Technology
- [6] HASAL, Pavel, Igor SCHREIBER a Dalimil ŠNITA. *Chemické inženýrství I* [online]. 2nd ed. Praha: VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2020-04-20]. ISBN 978-80-7080-002-7. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-002-7/pdf/315.pdf
- [7] NICHOLAS, Nick. Ultrafiltration vs. Microfiltration. *WATER ONLINE* [online]. 2019 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.wateronline.com/doc/uf-purification-vs-microfiltration-0001>
- [8] Drinking water purification by ultrafiltration. *GTWE German Technology for Water and Energy* [online]. 2018 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://www.gtwe-nu.com/water-treatment/drinking-water-purification/ultrafiltration/>

- [9] EDIDI, Ilyes, Sabeur KHEMAKHEM, André LARBOT a Raja Ben AMAR. Elaboration and characterisation of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes. *Ceramics International* [online]. 2009, **2009**(Volume 35, 7), 2747-2753 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.03.021. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288420900131X>
- [10] ZEBIĆ AVDIČEVIĆ, Maja, Krešimir KOŠUTIĆ a Slaven DOBROVIĆ. Effect of operating conditions on the performances of multichannel ceramic UF membranes for textile mercerization wastewater treatment. *Environmental Technology* [online]. **2017**(Volume 38), 65-77 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1080/09593330.2016.1186225. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2016.1186225>
- [11] ALVENTOSA DE LARA, Elena, Sergio BARREDO-DAMAS, Maria-Isabel ALCAINA-MIRANDA a Maria Isabel IBORRA-CLAR. Ultrafiltration technology with a ceramic membrane for reactive dye removal: Optimization of membrane performance. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, **2012**(Volumes 209–210), 492-500 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.065. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389412000969>
- [12] ZURIAGA-AGUSTÍ, Elena, Elena ALVENTOSA DE LARA, Sergio BARREDO-DAMAS, Maria-Isabel ALCAINA-MIRANDA a etc. Performance of ceramic ultrafiltration membranes and fouling behavior of a dye-polysaccharide binary system. *Water Research* [online]. 2014, **2014**(Volumes 209–210), 199-210 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.watres.2014.01.064. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135414001043>
- [13] BRYNDA, Ota. *Možnosti využití popílků ve stavebnictví, jako částečná náhrada primárních zdrojů* [online]. Ostrava, 2019 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/137456>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
- [14] JIRÁSEK, Tomáš. *Popílek z energetiky* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/98303>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

- [15] BLISSETT, Robert S. a Neil Anthony ROWSON. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* [online]. 2012, **2012**(Volume 97), 1-23 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.03.024. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112002335>
- [16] DWIVEDI, Akash a Manish JAIN. *Fly ash – waste management and overview : A Review* [online]. **2014** [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Fly-ash-production-million-tonnes-year-in-different-countries-source_fig1_277309330
- [17] GRAŽYNA, Simha Martynková. *Nanomateriály na bázi přírodních materiálů: Kaolinit, grafit, diamant* [přednáška]. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 7. 11. 2019
- [18] HOLUB, Karol. *Úpravnické technologie používané při těžbě a zpracování kaolinu* [online]. Most, 2013 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://dspace.vsb.cz/handle/10084/98384>. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Martin Hummel.
- [19] BAULUZ, Blanca. HALLOYSITE AND KAOLINITE: TWO CLAY MINERALS WITH GEOLOGICAL AND TECHNOLOGICAL IMPORTANCE. *Revista de la Real Academia de Ciencias* [online]. 2015, **2015**(Vol. 77), 1-33 [cit. 2020-04-20]. ISSN 0370-3207. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/290190661_HALLOYSITE_AND_KAOLINITE_TWO_CLAY_MINERALS_WITH_GEOLOGICAL_AND_TECHNOLOGICAL_IMPORTANCE
- [20] HUBADILLAH, Siti Khadijah, Mohd Hafiz Dzarfan OTHMAN, Takeshi MATSUURA, etc. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceramics International* [online]. 2018, **2018**(Vol. 44), 4538-4560 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.215. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217329231>
- [21] ZUD a.s. *Vznik lupku* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://tempwebmiumusersrecovery.blob.core.windows.net/users/46543/assets/ef48ff30b34523abee5ea02175c5e852/vzniklupku.pdf>

- [22] OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY. *Fakulta materiálově-technologická* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: https://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-2-metalurgie/specialni-keramicke-materialy/Ovcacikova_Specialni-keramicke-materialy.pdf
- [23] KAZUTAKA, HiraKawa. *Fundamentals of Medicinal Application of Titanium Dioxide Nanoparticles* [online]. IntechOpen, 2015 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.5772/61302. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/nanoparticles-technology/fundamentals-of-medicinal-application-of-titanium-dioxide-nanoparticles>
- [24] PIZZICHINI, Massimo a Claudio RUSSO. Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop. *Desalination* [online]. 2005, **2005** (Volume 178), 351-359 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.045. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916405002626>
- [25] Oxidová keramika – oxid hlinitý (Al₂O₃). *CeramTec* [online]. Šumperk [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/aluminum-oxide/>
- [26] ABADI, Sareh Rezaei Hosein, Mohammad Reza SEBZARI, Mahmood HEMATI, Fatemeh REKABDAR a Toraj MOHAMMADI. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination* [online]. 2011, **2011**(Volume 265), 222-228 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.055. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916410005539>
- [27] Ceramic Membrane. *GEA* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.gea.com/fr/products/ceramic-membrane.jsp>
- [28] Carafiltec History. *Carafiltec* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://www.cerafiltec.com/history/>
- [29] Cross Flow Filtration with Tubular Ceramic Membrane Filter. *Made-in-china TM* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://kittyli95.en.made-in-china.com/product/dBVEiozWApkh/China-Cross-Flow-Filtration-with-Tubular-Ceramic-Membrane-Filter.html>

- [30] Ceramic Hollow Fiber Membranes for Optimized Fluid Filtration. *Coorestek* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <https://www.coorstek.com/english/products/porous-ceramic-membranes/>
- [31] EYKAMP, William. Chapter 1 Microfiltration and ultrafiltration. *Membrane Science and Technology* [online]. 1995, **1995**(Volume 2), 1-43 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.055. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916410005539>
- [32] Microfiltration. *WaterProfessionals* [online]. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: <http://www.waterprofessionals.com/learning-center/microfiltration/>
- [33] PŘIDAL, Jaroslav. SEPARAČNÍ MEMBRÁNY A JEJICH PRŮMYSLOVÉ POUŽITÍ - DNEŠNÍ TRENDY A VYBRANÉ MODERNÍ APLIKACE. *Chemické listy* [online]. 1999, **1999**(93), 432 - 440 [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_432-440.pdf
- [34] FALSANISI, Dario, Lorenzo LIBERTI a Notarnicola MICHELE. Ultrafiltration (UF) Pilot Plant for Municipal Wastewater Reuse in Agriculture: Impact of the Operation Mode on Process Performance. *Water* [online]. 2010, **2010**(Volume 2) [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.3390/w2040872. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/49583063_Ultrafiltration_UF_Pilot_Plant_for_Municipal_Wastewater_Reuse_in_Agriculture_Impact_of_the_Operation_Mode_on_Process_Performance
- [35] CHERYAN, Munir. Ultrafiltration Handbook. *Molecular Nutrition* [online]. 1987, **1987**(Volume 31), 958-958 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1002/food.19870311006. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/food.19870311006>
- [36] NAGY, Endre. *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer* [online]. Elsevier, 2019 [cit. 2020-04-20]. ISBN 978-0-12-813722-2. DOI: 10.1016/C2016-0-04043-3. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128137222/basic-equations-of-mass-transport-through-a-membrane-layer>

- [37] HOSLETT, John, Theoni Maria MASSARA, Simos MALAMIS, etc. Surface water filtration using granular media and membranes: A review. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, **2018**(Volume 639), 1268-1282 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.247. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718318989>
- [38] YOUCAI, Zhao. *Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste: Chapter 5 - Leachate Treatment Engineering Processes* [online]. Shanghai, 2018 [cit. 2020-04-20]. ISBN 9780128158135. DOI: 10.1016/B978-0-12-815813-5.00005-X. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012815813500005X>
- [39] GUGLIUZZA, Annarosa, Adolfo IULIANELLI a Angelo B. BASILE. *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications: 10 - Membranes for hydrocarbon fuel processing and separation* [online]. Woodhead Publishing, 2011 [cit. 2020-04-21]. ISBN 9781845699697. DOI: 10.1533/9780857093790.3.295. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699697500102>
- [40] SCOTT, Keith. MEMBRANE MATERIALS, PREPARATION AND CHARACTERISATION. *Handbook of Industrial Membranes* [online]. 1995, **1995**, 187-269 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1016/B978-185617233-2/50005-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856172332500052>
- [41] BASILE, Angelo, Alfredo CASSANO a Navin RASTOGI. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications* [online]. Woodhead Publishing, 2015 [cit. 2020-04-21]. ISBN 9781782421214. Dostupné z: https://books.google.cz/books/about/Advances_in_Membrane_Technologies_for_Wa.html?id=5UOdBAAAQBAJ&redir_esc=y
- [42] CRM Ceramic Membranes. *CTFT* [online]. [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: <https://www.tftsep.com/about-membranes/>
- [43] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Kateřina. *Nanotechnologie II - metody přípravy nanočástic: Sol-gel technologie* [přednáška]. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 3. 04. 2019

- [44] THANKAPPAN, Aparna a Sabu THOMAS. *Perovskite Photovoltaics* [online]. Academic Press, 2018 [cit. 2020-04-21]. ISBN 9780128129159. DOI: 10.1016/B978-0-12-812915-9.00001-0, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128129159000010>
- [45] SÁNCHEZ-HERENCIA, Antonio Javier. Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates. *Key Engineering Materials* [online]. 2007, **2007**(Vol. 333), 39-48 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.333.39, Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/250324114_Water_Based_Colloidal_Processing_of_Ceramic_Laminates
- [46] HREN, Chris. Industrial Dip Coating Process. *Aexcel* [online]. Industrial Coatings, 2017 [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: <https://www.aexcelcorp.com/blog/industrial-coatings/what-are-the-advantages-of-dip-coating>
- [47] FINISHING - Introduction to finishing processes: Dip coating. *Make 3D Experience* [online]. Industrial Coatings [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: <https://make.3dexperience.3ds.com/processes/dip-coating>
- [48] PUETZ, Joerg a Michel André AEGERTER. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* [online]. Boston, MA: Springer, 2004 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1007/978-0-387-88953-5_3. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-0-387-88953-5_3
- [49] Rentgen-fluorescenční spektrometrie (XRF). *Informační systém Masarykovy univerzity* [online]. Brno, 2017 [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2017/C6920/um/XRFLIBS_teorie.pdf
- [50] KOSÍKOVÁ, Jana. Laserová difrakce pro měření velikost částic. *SlidePlayer* [online]. 2007 [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/11230056/>
- [51] PAVLÍK, Tomáš. *Vliv mletí na vlastnosti vápence* [online]. Brno, 2018 [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=171806. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně

- [52] ARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Co je co v povrchové a koloidní chemii: Rtut'ová porozimetrie. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. Praha, 2005 [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/rtutova_porozimetrie.html
- [53] ŽÍDEK, Lukáš. Strukturní biochemie. *National Centre of Biomolecular Research* [online]. Brno, 2019 [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: <http://www.ncbr.muni.cz/~lzidek/C9530/skripta.pdf>
- [54] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Kateřina. *Experimentální metody a nástroje pro nanotechnologie: RTG difrakční analýza* [přednáška]. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 23. 10. 2019.
- [55] OUN, Abdallah, Nouha TAHRI, Samia MAHOUCHE-CHERGUI, etc. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal [online]. 2017, **2017**(Volume 188), 126-133 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.005. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617315265>
- [56] BLANCO, Miren, Cristina MONTESERÍN, Adrián ANGULO, etc. TiO₂-Doped Electrospun Nanofibrous Membrane for Photocatalytic Water Treatment. *Polymers* [online]. 2019, **2019**(11) [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.3390/polym11050747. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6572155/>