



Sorpce barviva do nanovláknenné vrstvy

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R002 – Chemická technologie textilní
Autor práce: **Nikifor Asatiani**
Vedoucí práce: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.



Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum:

Podpis:

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Nikifor Asatiani**
Osobní číslo: **T11000632**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Chemická technologie textilní**
Název tématu: **Sorpce barviva do nanovláknenné vrstvy**
Zadávací katedra: **Katedra materiálového inženýrství**

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

- 1) Rešerše
- 2) Navrhněte a realizujte zařízení pro sledování sorpce barviva při kontinuálním průtoku roztoku skrz nanovláknennou vrstvu
- 3) Kvantifikujte množství barviva zachyceného na polyamidových nanovlákních za různých podmínek kontinuálního pokusu
- 4) Paralelně kvantifikujte množství sorbovaného barviva při diskontinuálním pokusu
- 5) Výsledky diskutujte z hlediska možnosti reálného uplatnění v sorpci barviva z odpadních vod

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **45**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- 1) MALÝ, J.; HLAVÍNEK, P. Čištění průmyslových odpadních vod . 1. vyd. Brno, NOEL 2000 s.r.o., 1996. ISBN 80-86020-05-3.
- 2) TUČEK, F.; CHUDOBA, J.; KONÍČEK, Z. Základní procesy a výpočty v technologii vody. 2. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988
- 3) FUJIHARA, K.; Teo, W. et al. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005.

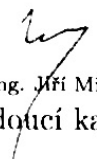
Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.**
Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **4. února 2016**
Termín odevzdání bakalářské práce: **13. května 2016**



L.S.


Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka


prof. Ing. Jiří Militký, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 4. února 2016

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří prof. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D za odborné vedení, cenné rady trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování bakalářské práce věnoval.

Mé poděkování patří též M.Eng. Yan Wang za pomoc při zpracování vzorků a měřeních.

Dále chci poděkovat své rodině za podporu po celou dobu mého studia.

Abstrakt: Cílem této bakalářské práce, bylo zkoumání sorpčních vlastností vláken Polyamidu 6. Zkoumání probíhalo třemi různými způsoby a za různých podmínek pokusů (různé koncentrací barviva, barvení za třepání/bez třepání). Pro provedení kontinuálního pokusu během experimentální práce bylo sestaveno zařízení pro kontinuální sorpci. Jako sorbent ve všech pokusech byla použita nanovláknenná membrána z elektrostaticky zvlákněných vláken Polyamidu 6 s plošnou hustotou 1.26g/m^2 . Jako modelový kontaminant v této práci bylo použito kyselé barvivo Acid Blue 41. Byly zaznamenány průběhy změny koncentraci barviva v lázni během pokusu, bylo kvantifikováno množství absorbovaného barviva a analyzována kinetika sorpci barviva do vláken. Pro sledování morfologii povrchu vláken po sorpci byla provedena SEM analýza vzorků. Výsledky výzkumu ukázali, že sorpce barviva za podmínek kontinuálního pokusu je nejrychlejší, diskontinuální míchaný pokus vykazuje téměř stejné výsledky a to bez potřeby zajištění tlaku, složitějšího zařízení atd. Nemíchaný pokus vykazuje výrazně nejpomalejší průběh sorpci, a dokazuje, že míchání při diskontinuálním postupu je nezbytné.

Klíčová slova: Nanovláknna; Sorpce; Polyamid 6; Čištění vody.

Abstract: The aim of this thesis was to investigate sorption properties of Polyamide 6 nanofibers. Investigation was provided within three different ways and under different conditions of experiment (different concentrations of dye, sorption with stirring and without stirring). For the continuous experiment the apparatus for continuous sorption was constructed. In all experiments electrospinning Polyamide 6 nanofibers with areal density 1.26g/m^2 were used. As a model contaminant acid dye Acid Blue 41 was used in this study. Changes in concentration of dye in the bath during experiment were detected, amount of absorbed dye was calculated and kinetic of dye sorption was analysed. In aim to research the surface and morphology of fibers after the sorption SEM analyze was performed. Results of the research showed, that dye sorption under terms of continuous experiment was the fastest, discontinuous experiment with stirring performed similar results without any need of providing pressure, more complicated equipment, etc. Discontinuous experiment without stirring performed significantly lower results and proves that stirring within discontinuous way of sorption is necessary.

Key words: Nanofibers, Sorption, Polyamide 6, Water treatment.

OBSAH

ÚVOD.....	8
Seznam použitých zkratek a symbolů.....	10
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.1 Sorpce a difúze.....	11
Sorpce.....	11
Adsorpční rovnováha, teplotní závislost.....	12
Vliv rychlosti pohybu lázně.....	12
Sorpční izotermy.....	13
Základní charakteristiky adsorbentů.....	14
Difúze.....	16
Teplota skelného přechodu T_g	17
Přechodová teplota barvení T_d	17
Teplotní závislost rychlosti barvení, mechanismy difúze.....	18
1.2 Polyamidová vlákna.....	18
Vlastnosti polyamidových vláken.....	18
Barvení polyamidových vláken.....	19
Kyselá barviva (Acid dyes).....	19
Kyselá barviva na polyamidových vláknech.....	20
1.3 Nanovlákná.....	21
Úvod.....	21
Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning).....	22
Vlastnosti nanovláken.....	23
Porovnání nanovláken s ostatními filtračními materiály.....	25
1.4 Čištění textilních odpadních vod.....	27
Voda v textilním průmyslu.....	27
Textilní odpadní vody.....	27
Ukazatelé znečištění vody.....	28
Stanovení chemické spotřeby kyslíku CHSK.....	28
Stanovení biochemické spotřeby kyslíku BSK_5	29
Stanovení pH.....	29
Mechanické způsoby čištění.....	29

Chemické způsoby čištění	30
Neutralizace	31
Chemická oxidace a redukce	31
Číření.	32
Biologické odbarvení textilních odpadních vod.....	33
Fyzikální způsoby čištění odpadních vod.....	34
Elektrodialýza.....	34
Reverzní osmóza	34
Nanofiltrace	34
Ultrafiltrace.....	35
2. PRAKTICKÁ ČÁST	36
2.1 Použité materiály a zařízení	36
Materiály.....	36
Přístroje.....	37
2.2 Sorpční pokusy.....	42
Kontinuální pokus	42
Diskontinuální barvicí pokusy.....	46
„Nekonečný“ diskontinuální pokus.	49
2.3 Metodika zpracování dat	49
3. Výsledky a diskuze.....	51
4. Závěr	63
Seznam tabulek	65
Seznam obrázků.....	65
Seznam grafů.....	65
Seznam použité literatury	66
5. Přílohy	70

ÚVOD.

Industrializace a urbanizace mají velký podíl v překotném zhoršení kvality vody. Vědecké důkazy a výzkumy dokazují, že odpadní vody uvolňující z různých odvětví, např. textil, kůže, barvy, atd. se skládají z nebezpečných toxických látek, z nichž některé jsou známé karcinogeny a další pravděpodobné karcinogeny[3][2]. Textilní průmysl, zejména ten, který je zapojen na procesu finálních úprav, je hlavním spotřebitelem vody a zdrojem značného znečištění. Environmentální výzva pro textilní průmysl je spojena s kapalným odpadem, který má nadvládu nad vzdušnými emisemi a pevným odpadem z hlediska závažnosti vlivů na životní prostředí [3] [1]. Typická textilní firma nebo průmysl vytváří různé druhy odpadních vod, které se liší v kvalitě, a také v rozsahu. Tak například odpadní vody z tiskacích a barvicích jednotek jsou obvykle barevné, spolu se zbytky reaktivních barviv a chemikálií, proto je nutné pořádné zpracování před zbavením do životního prostředí [3][1][2]. Celková spotřeba barviva z textilního průmyslu celosvětově přesahuje 10^7 kg/rok a odhadem 90% z toho končí na výrobkách. Následkem, více než 10^6 kg barviv za rok jsou textilními fabrikami vypouštěny do odpadních vod. Dalšími průmyslovými odvětví, které využívají barviva, jako jsou: plastikářský průmysl, výroba papíru, výroba barviv, kosmetický průmysl, petrochemie, farmaceutický průmysl, výroba kosmetiky atd. [1] Vypouštění některých barviv do toků vede k vážným environmentálním vlivům, hodně barviv způsobují zdravotní problémy jako je alergická dermatitida, rakovina, podráždění kůže, a také mutaci u člověka. [2][1].

Kromě toho, barviva absorbují sluneční záření ve vodním médiu, což vede k zabránění fotosyntézy vodních rostlin. Z výše uvedených důvodů odstraňování barviv z odpadních vod získalo velký význam a přitahuje velké množství výzkumných aktivit [1][2]. Zvýšení koncentrace barviv dělá vody nevhodnými pro domácí nebo průmyslové účely, snížením propustnosti, barviva omezují růst rostlin a procesy samočištění. Navíc oni vyvíjejí nepříznivý vliv na život ryb [2]. Odstranění barviv konvenčními způsoby úpravy, jako je ozonizace, bělení, peroxid vodíku/UV, elektrochemické techniky nejsou dostačující vzhledem k tomu, že většina textilních barviv má komplexní aromatické molekulární struktury, které jsou odolné vůči degradaci [2] [1]. Tato barviva jsou odolná vůči světlu, oxidačním činidel a aerobnímu trávení. Z těchto důvodů potřeba pro efektivnější zpracování přitahuje pozornost na použití membránových technik za tlaku. Membránová filtrace umožňuje nejen vysokou účinnost odstranění, ale také umožňuje

opětovné použití vody a některé z cenných složek odpadu (obzvláště barviv). Ultrafiltrace byla úspěšně použita pro recyklaci barviv s vysokou molekulární hmotností a nerozpustných barviv (např. disperzních), přídatných chemikálií (polyvinylalkohol) a vody [2].

Nicméně, ultrafiltrace neodstraňuje barviva rozpustné a s nízkou molekulovou hmotností (kyselá, přímá, reaktivní a bazická), však efektivní odstranění barvy bylo dosaženo nanofiltrací. Vzhledem k citlivosti membrány ke znečištění, adsorpce najde uplatnění v terciární čištění odpadních vod jako lešticí krok před úplným vypouštěním [2]. Nanofiltrační (NF), membrána je tlakově řízená membrána s vlastnostmi mezi reverzní osmózou (RO) a ultrafiltrační (UF) membránou. Existuje několik výhod spojených s použitím NF, jako je vysoký průtok, vysoká úroveň zadržování molekul, nízký provozní tlak, nízké investice a nízké náklady na údržbu [3].

Tato práce je zaměřena na zkoumání možnosti odstraňování nečistot z odpadních vod a jako modelový kontaminant bylo zvoleno textilní barvivo. Během výzkumu byly porovnány tři různé způsoby separace těchto nečistot a to kontinuálním postupem (byl proveden na zařízení, které svým uspořádáním odpovídá skutečnému filtračnímu zařízení) a diskontinuálním způsobem za různých podmínek pohybu lázně.

Během výzkumní práce se budou používat nanovlákněné membrány z elektrostaticky zvlákněných vláken polyamidu 6, existuje řada důvodů, proč by se měli používat tyto elektrostaticky membrány. O některých se zde zmíníme. Za prvé, jednou z nejvýznamnějších charakteristik nanovláken je velmi vysoký podíl povrchové plochy na jednotku hmotnosti nebo spíše velký poměr povrchové plochy k objemu (až 105 v porovnání se standardními vlákny) [5] [4]. Elektrostaticky zvlákněná nanovlákněná membrána představuje vynikající propustnost kyslíku, odpařování řízené kapalinou a povýšený odtokový výkon tekutiny a zároveň zbrzdění vpádu kyslíkatých mikroorganismů, protože má ultrajemné póry [5].

Za účelem zkoumání kinetiky sorpci barviva ze simulované odpadní vody do vláken, a taky kvantifikaci množství absorbovaného barviva, pokus se prováděl třemi způsoby – kontinuální pokus na předem sestaveném zařízení, diskontinuální pokus za současného míchání a diskontinuální pokus bez míchání. Také byl proveden pokus „nekonečného“ barvení po dobu 21 dní. Veškeré pokusy byly provedeny pro 4 různě zředěné roztoky barviva.

Seznam použitých zkratk a symbolů

m metr

g gram

nm nanometr

μm mikrometr

SEM Skenovací elektronový mikroskop

C. I. Color index

l litr

UV ultrafialové záření

VIS viditelná část spektra

ml mililitr

min minuta

mm milimetr

cm centimetr

MPa megapascal

kg kilogram

mg miligram

% procento

PVAL polyvinylalkohol

PA 6 polyamid 6

BM bez membrány

CHSK_{Cr} chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem draselným

BSK₅ biochemická spotřeba kyslíku za pět dní

°C stupeň Celsiův

Dpi (dots per inch) počet teček na úsečce dlouhé jeden palec

dtex (decitexy) gram na 10 kilometru

C_S koncentrace barviva na vlákne

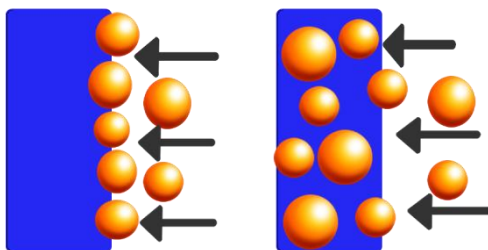
1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Sorpce a difúze

Sorpce

Sorpce je proces, při kterém dochází jak k adsorpci, tak k absorpci, popř. také k chemické reakci nebo jinému vázání sorbentu. Při **absorpci** je jedna z fází zachycena nejen na povrchu pevné fáze, ale také proniká do celého objemu.

Na rozhraní vzájemného styku pevné fáze s kapalnou či plynnou fází vzniká specifická oblast tzv. **fázového rozhraní**. V této oblasti může dojít ke zvýšení koncentrace kapalně či plynné fáze, hovoříme tedy o **adsorpci**. [14]



Obr. 1 Rozdíl mezi adsorpcí a absorpcí [21]

V levé části obrázku č. 1 je vidět, že se oranžové částici jen shromažďují na povrchu (adsorbují) na povrchu sorbentu, ale na pravé části obrázku tyto částice pronikají (absorbují) dovnitř sorbentu.

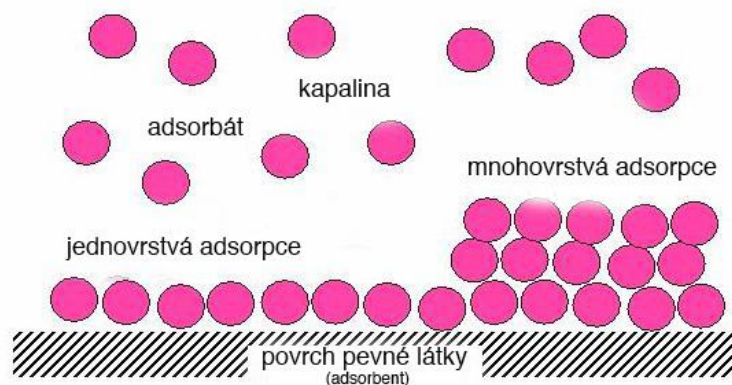
Adsorpce

Hromadění rozpuštěné látky (nebo plynu) na povrchu fázového rozhraní se nazývá adsorpce.

Rozlišujeme fyzikální adsorpci, někdy zvanou též van der Waalsovu (je vždy vratná) a chemickou adsorpci, neboli chemisorpci (je za běžných podmínek barvení nevratná). U většiny adsorpčních dějů se uplatňují různé typy adsorpce a jejich podíl na konečném výsledku je obtížné přesně vymezit.[8]

V případě fyzikální adsorpci (která má v barvířství nejširší uplatnění) jde o síly obdobného charakteru, jako jsou mezimolekulární přitažlivé síly mezi molekulami barviv a vláken.

Fyzikální adsorpce probíhá samovolně. Adsorbovaná látka má snahu obsadit veškerý povrch adsorbentu. Tomu však brání protichůdný děj: **desorpce** vyvolaná snahou o rovnoměrné rozdělení molekul vlivem tepelného pohybu.



Obr. 2 Proces adsorpce [20]

Adsorpční rovnováha, teplotní závislost

Každé koncentraci látky v okolním prostředí (lázni) odpovídá ustavení adsorpční rovnováhy. Adsorpce je tím větší, čím větší je koncentrace adsorptiva (adsorbující se látky) v roztoku.

Čím vyšší je teplota, tím menší je fyzikální adsorpce. Každé teplotě odpovídá vlastní rovnovážný stav. Vliv teploty na fyzikální adsorpci se shoduje s Le Chatellierovým a Brownovým principem, neboť desorpce (jako děj, který je opakem adsorpce) je provázena pohlcováním tepla, tj. **desorpce se zvětšuje s teplotou.**

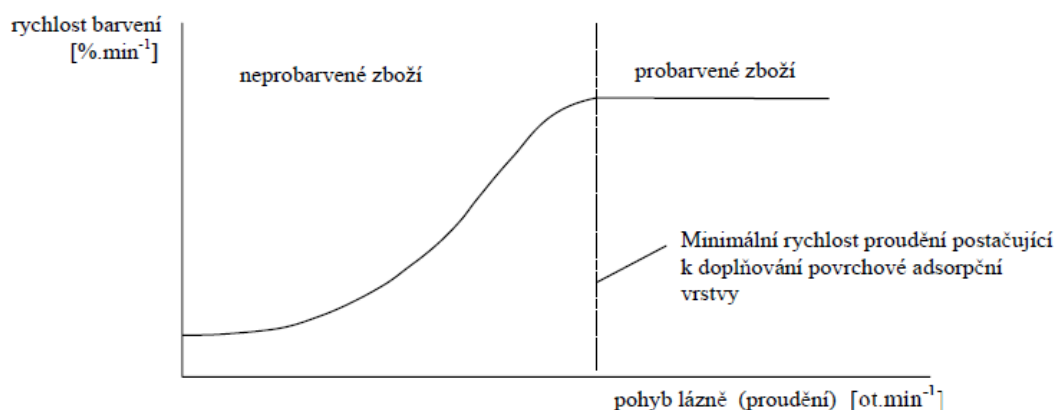
Ustavení adsorpční rovnováhy mezi povrchem vláken a lázni je **rychlé** (několik sekund). Adsorpce je bezprostředním výrazem **afinity** barviva k vláknu a odpovídá stejné sorpční izotermě jako „konečný rovnovážný stav“ na konci barvení. Tedy i **saturovací povrchové vrstvy** vazných míst se docílí v sekundových časech na rozdíl od hodinových časů při saturování celé hmoty vlákna.

Vliv rychlosti pohybu lázně

Vytvoření stejnoměrné adsorpční vrstvy po celém povrchu všech barvených vláken je podmínkou pro stejnoměrně rychlou difúzi barviva do nitra vláken ve všech místech. Koncentrace barviva v naadsorbované hraniční vrstvě se však okamžitě snižuje difúzí částic barviva do nitra vlákna. Pokud se koncentrace povrchové vrstvy adsorbovaných

molekul nestačí okamžitě doplnit např. vlivem mechanické překážky pro proudění a difúzi v lázni (špatné smočení, nízká cirkulace lázně apod.), projeví se to nižší sorpcí v tom místě – důsledkem je lokální světlejší obarvení.

Lze stanovit určitou minimální rychlost proudění lázně (definovanou rychlostí průtoku lázně, nebo v laboratorních podmínkách např. otáčkami čerpadla), která je za daných podmínek potřebná pro neustále obnovování adsorpční vrstvy na povrchu vláken. Nad touto kritickou rychlostí pohybu lázně, je již rychlost barvení závislá pouze na difúzi barviva do nitra vláken. [43]



Obr.3 Laboratorní určení minimální cirkulace lázně $[\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}]$ potřebné pro dosažení plně obsazené adsorpční vrstvy na povrchu vlákna a tím dosažení konstantní rychlosti sorpce barviva. [43]

Sorpční izotermy

Z fyzikálně chemického hlediska se k popisu adsorpce nejčastěji používají adsorpční izotermy, které charakterizují stav když adsorbent s adsorbátem se nachází v rovnováze. Však z praktického hlediska je důležitá i znalost hodnot základních parametrů dynamiky ustavování adsorpční rovnováhy.

Při styku tuhé fáze s roztokem látky se rozpuštěná látka postupně hromadí na povrchu tuhé fáze. Koncentrace látky v kapalně fázi klesá až do okamžiku, kdy její koncentrace v roztoku a na povrchu adsorbentu jsou v rovnováze. Závislost sorbovaného množství na koncentraci rozpuštěné látky v roztoku za rovnováhy při konstantní teplotě vyjadřuje tzv. sorpční izoterma. K jejímu matematickému popisu se nejčastěji používá Freundlichovy a Langmuirovy rovnice. [16]

Langmuirova rovnice adsorpční izotermy

Langmuirův model adsorpčního děje předpokládá, že povrch adsorbentu je inertní s konečným počtem adsorpčních center, která jsou všechna stejná a adsorpční teplo, které se při adsorpci uvolňuje není závislé na adsorbovaném množství a . Na základě této představy byl formulován (s ohledem na možnost linearizace a následné zpracování experimentálních dat lineární regresí) vztah, který se pro adsorpci z vodných roztoků obvykle uvádí ve tvaru:

$$a = a_{\max} \frac{bc_r}{1+bc_r} \quad (1)$$

kde a je adsorpční kapacita v mol g⁻¹, resp. v g g⁻¹, $a_{\max}$ je maximální adsorpční kapacita (maximální absorbované množství) ve stejných jednotkách, c_r je rovnovážná koncentrace adsorbované látky v mol g⁻¹, resp. v g l⁻¹ a b je konstanta. [15][16]

Freundlichova rovnice adsorpční izotermy

Freundlichův model vychází z podobných předpokladů jako model Langmuirův, ale na rozdíl od něho předpokládá, že adsorpční teplo je závislé na adsorbovaném množství a . Na základě této představy byl formulován (zase s ohledem na snadnou možnost linearizace a následné zpracování experimentálních dat lineární regresí) vztah, který se pro adsorpci z vodných roztoků obvykle uvádí ve tvaru:

$$a = kc_r^n \quad (2)$$

kde k a n jsou konstanty ($0 < n < 1$), a a c_r mají stejný význam jako v rovnici Langmuirově. [15][17]

Základní charakteristiky adsorbentů

Adsorbenty se rozlišují se buď podle polarit, nebo podle kyselosti. Z hlediska molekulové adsorpce se rozlišují **polární adsorbenty** (silikagel, hydratované oxidy, hlinitokřemičitany) a **nepolární adsorbenty** (aktivní uhlí). Polární adsorbenty lépe sorbují polární sloučeniny a naopak. Z hlediska iontové adsorpce se někdy rozlišují zásadité adsorbenty (např. hydratované oxidy) a kyselé adsorbenty (silikagel, křemičitany). Chování adsorbentů z hlediska jejich „kyselosti“ nebo „zásaditosti“ závisí na hodnotě pH nulového bodu náboje a na hodnotě pH prostředí. [16] Také se adsorbenty rozdělují na přirozené a syntetické (umělé). Mezi přirozené patří např.

zeolity, hlinky, saze atd. Ze syntetických adsorbentů jsou to aktivní uhlí, silikagel, oxid hlinitý, oxid titaničitý, porézní sklo nebo kovy v jemně práškovité formě. [17]

Adsorbenty se blíže definují nejčastěji zrnitostí, pórovitostí, specifickým povrchem a některými chemickými vlastnostmi.

Zrnitost adsorbentů

Velikost částic adsorbentů se zpravidla určuje síťovou analýzou. Síťová analýza se používá u částic větších než 0,05 mm. Princip síťové analýzy je dost jednoduchý. Vzorek adsorbentu se po určité době prosévá soustavou normalizovaných sít s různou velikostí. Pro tuhé částice adsorbentu o velikosti cca 0,002 až 0,005 mm lze použít sedimentační analýzu. Vzorek se suspenduje ve vodě a měří se zastoupení částic podle jejich usazovacích rychlostí. Ze známé hustoty adsorbentu můžeme určit příslušné ekvivalentní průměry částic. Nejspolehlivější určení velikosti částic adsorbentů lze dosáhnout pomocí měření pod mikroskopem. Však tato metoda je poměrně instrumentálně náročná. [18]

Pórovitost

Pórovitost je určena celkovým objemem pórů V_p v hmotnostní jednotce látky. Udává se obvykle v $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Pórovitost P_a je definována jako podíl celkového objemu pórů V_p k celkovému objemu zrn V_z , při vyloučení volného prostoru mezi zrny.

Vyjadřuje se v procentech:

$$P_a = \frac{V_p}{V_z} \cdot 100 \quad (3)$$

Vlastnosti tuhých látek závisí kromě pórovitosti také do značné míry i na velikosti pórů.

Zastoupení pórů podle velikosti se stanovuje pomocí rtuti tzv. rtuťová pyrometrie. Tato metoda je nejpoužívanější ze všech existujících metod. Princip rtuťové pyrometrie spočívá v postupném zvyšování tlaku za stálého měření objemu rtuti vtlačené do pórů. [18]

Specifický povrch a chemické vlastnosti adsorbentu

Specifický povrch udává plochu povrchu hmotnostní jednotky adsorbentu. Udává se v $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Při stanovení specifického povrchu se využívají metody založené na určování počtu molekul tvořících monomolekulární vrstvu. [18] Z chemických vlastností má

velký význam zejména polarita adsorbentu. Ta určuje, do jaké míry bude ovlivňovat polarita adsorbátu a schopnost jeho adsorpce. Čím je adsorbent polárnější, tím větší bude mít tendenci adsorbovat látky polárního charakteru a naopak čím je méně polární, tím menší vliv bude mít polarita adsorbátu na dosažený výsledek adsorpce. Záleží na poměru počtu polárních a nepolárních míst na povrchu adsorbentu. [8]

Difúze

Difúzi barviva lze považovat za proces samovolného vyrovnávání koncentračních rozdíl v prostředí obsahujícím koncentrační gradient. Jinými slovy, se jedná o samovolný pohyb molekul či částic z jednoho místa na druhé v navenek nehybném prostředí vlivem tepelných kmitů. Tento děj částic je způsoben tzv. Brownovým pohybem. [42]

Difúze barviv ve vodné lázni je o čtyři až šest řádů než difúze ve vláknech. Však u barvicích aparatur je difúze doplněna mechanicky vyvolávaným prouděním lázně.

Difúze barviva ve vláknech je většinou nejpomalejší dílčí děj při barvení, takže je pro rychlost barvení určující. Jen výjimečně je rychlost barvení určována difúzí v lázni. K tomu dochází jen tehdy, je-li transport barviva v lázni velmi pomalý a naadsorbované barvivo může z povrchu vláken oddifundovat do nitra vláken dříve než se stačí obnovit adsorpční rovnováha v povrchu vláken.

Difúze je obecně tím rychlejší, čím je:

- tepelný pohyb intenzivnější – **závislost difúze na teplotě je exponenciální**
- čím je **větší koncentrační gradient** – rychlost difúze se zvyšuje s počáteční koncentrací barviva v lázni (až do saturační hodnoty povrchu).
- čím jsou **částice barviva menší**
- čím je **prostředí méně viskózní** (např. ve vodné lázni jsou D-koeficienty až o šest řádů větší než v celulóзовých vláknech).
- čím jsou **póry, resp. mezimolekulární prostory polymeru větší**. Difúze probíhá jen v amorfní fázi, která je prostoupena krystalitami a spojovacími „tíe“-makromolekulami. Obsah a tvary krystalitů tedy výrazně ovlivňují difúzní dráhu a snadnost difúzního postupu.
- difúze je tím rychlejší, čím je **afinita barviv k vláknům** (= difúzní prostředí) **menší**, tj. barviva s nižší afinitou k vláknům rychleji difundují do nitra vlákna, ale

i afinitou snáze desorbují z vlákna do lázně – tj. prakticky: jsou méně stálá, ale lépe egalizují.

- **čím je více vazných skupin ve vlákne.** Tento aspekt má časté projevy u iontových sorpčních barvicích soustav.

Teplota skelného přechodu T_g

Jde o přechod ze stavu skelného do stavu viskoelastického.

Nad touto teplotou začínají rotační vibrace segmentů polymeru přecházet i na pohyby translační, které umožňují vytváření volných objemů mezi řetězci polymeru. Zatímco do teploty T_g roste v polymeru celkový volný objem V_F jen nepodstatně, při překročení T_g dochází k náhlému výraznému růstu volného objemu.

Volné objemy a jejich velikost hrají při difúzi barviv do syntetických vláken podstatnou roli. K difúzi barviv do vlákna dochází jen tehdy, je-li v okolí molekuly barviva vytvořen volný objem o velikosti větší, než molekula barviva a také má-li současně molekula dostatečnou energii pro přemístění do tohoto objemu.

Přechodová teplota barvení T_d

Tato teplota byla navržena jako veličina analogická teplotě zesklenní T_g , - je poněkud nižší než T_g , neboť T_d se určuje v barvicí lázni, značnou roli však hraje velikost molekuly barviva. Pro difúzi pod přechodovou teplotou T_d vyhovuje představa difúze v mikropórech vlákna. Růst volných objemů s teplotou je zde velmi malý a tak teplota ovlivňuje téměř jedine energii pohybu molekul barviv. Přechodová teplota není konstantou, protože je ovlivněna mnoha faktory (vlhkost, teplota, metodika měření, molekulární struktura).

Hodnota přechodové teploty T_g u polyamidu 6 je výrazně ovlivňována obsahem nezreagovaného monomeru (ϵ -kaprolaktam) a vedle toho i relativní vlhkostí vzduchu: při 100% rel. vlhkosti se u různých autorů pohybuje T_g kolem 29 – 65°C [43] [47] [48]. Na rozdíl od polyesteru se zde pokles T_g neprojevuje zlepšenou barvitelností. U barvení polyamidu kyselými barvivy totiž převažuje jiný vliv: četnost koncových aminoskupin (pro iontovou sorpci kyselých barviv).

Teplotní závislost rychlosti barvení, mechanismy difúze

Difúze barviva ve vláknech rozhoduje o rychlosti barvení. Difúze se prudce (exponenciálně) zvyšuje s teplotou – jako všechny jevy související s tepelným pohybem hmoty. Matematickým popisem se zabývá několik teorií vytvořených na základě analogií s difúzí plynů a organických kapalin do semikrystalických polymerů.

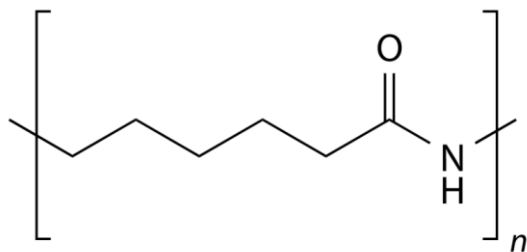
Jako nejdůležitější se uplatňují tyto modelové představy

- difúze v pórech vlákna,
- difúze „volnými objemy“ mezi kmitajícími segmenty makromolekul.

Obě teorie vycházejí z představy, že polymer je tvořen krystalickou a amorfní fází: krystality jsou pro penetrant (tj. barvivo) nepropustné, takže barvivo může difundovat jen do amorfních oblastí vlákna. [43]

1.2 Polyamidová vlákna

Polyamidová vlákna jsou charakterizována tím, že jednotlivé články jejich makromolekul jsou spolu vázány pravidelně se opakující skupinou $-\text{CO.NH}-$; makromolekuly samy jsou pak zakončeny skupinami $-\text{NH}_2$ a $-\text{COOH}$. Stavební jednotky jsou u různých typů polyamidových vláken různé, jejich délka pak určuje některé vlastnosti vláken. U PA 6 je jedna makromolekula složena z $90 \div 200$ základních článků. [31]



Obr. 4 Chemická struktura Polyamidu 6[34]

Vlastnosti polyamidových vláken

- teplota měknutí PA 6 je $170 \div 190^\circ\text{C}$
- teplota tání PA 6 je $215 \div 225^\circ\text{C}$
- vynikající odolnost vůči oděru (až 10x větší než bavlna)
- mimořádná vysoká tažnost (při nízkých teplotách klesá)

- za normálních podmínek polyamidová vlákna dobře odolávají běžných chemikáliím. Zředěné kyseliny mají malý vliv, horké minerální kyseliny (např. 5%ní HCl) tato vlákna rozkládají, koncentrované minerální kyseliny je rozpouštějí i zastudena
- odolnost polyamidových vláken proti alkáliím je vysoká
- PA ze všech polyamidových vláken nejvíce přijímá vlhkost (3,5÷4,5 %) a nejsnáze se barví
- navlhavost PA 6 je malá, za standardních podmínek 4÷4,5 %
- bobtnání polyamidu je asi 2 % zvětšení plochy řezu. [31]

Barvení polyamidových vláken

Polyamidová vlákna se barví snadněji než ostatní vlákna ze syntetických polymerů. Mají amfoterní charakter (ve své molekule mají kyselé a zásadité skupiny). Vyznačují se vyšší navlhavostí. Při barvení dochází u vlákna k velké rychlosti natahování barviva, stačí nízká teplota k nasycení vlákna barvivem a změny v afinitě se projevují pruhovitostí.[36] Polyamidová vlákna se barví téměř všemi skupinami barviv.[33]

Nejvíce se používají technologické skupiny barviv:

- disperzní barviva – mají průměrnou stálost za mokra a při fixaci, velmi dobře kryjí pruhovitost
- kyselé barviva – jsou nejpoužívanější, vyznačují se dobrou stálostí a středním krytím pruhovitosti
- 1:2 kovokomplexní barviva – vybarvení s výbornými stálostmi včetně stálostí na světle, ale s horším krytím afinitních rozdílů vlákna. [33]

Kyselé barviva (Acid dyes)

Jde o strukturně i výrobně jednoduchá (levná) anionická barviva – sodné soli barevných sulfokyselin – vybarvující proteinová a polyamidová vlákna a přírodní hedvábí z různých kyselých lázní. Podskupiny se značně liší mokřými stálostmi. Stálost na světle se pohybuje u kyselých barviv kolem stupně 5. [32]

Barviva této skupiny se nazývají kyselé proto, že vybarvují živočišná vlákna z kyselé barvicí lázně.

Většinou obsahují ve své molekule sulfoskupiny nebo karboxylové skupiny, které jim dodávají kyselý charakter. Podle afinity a egalizačních schopností se kyselá barviva rozdělují do tří skupin:

- kyselá barviva vytahující ze silně kyselé lázně

Tato barviva mají nízkou afinitu k textilnímu materiálu. Tuto nižší afinitu poněkud vyrovnává aplikace ze silně kyselé lázně (pH 2 - 3).

- kyselá barviva vytahující ze slabě kyselé lázně

Vytahují na vlněné vlákno ze slabě kyselých lázní (pH 4 - 5) za přísady kyseliny octové.

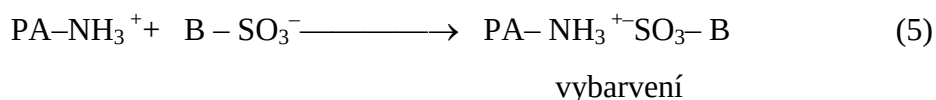
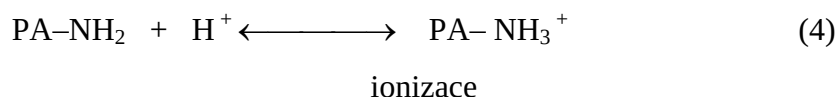
- kyselá barviva vytahující ze slabě kyselé až neutrální lázně

Tato barviva mají vysokou afinitu, proto se snižuje přísada kyseliny na minimum, popřípadě se nahrazuje síranem nebo octanem amonným. Aplikují se z lázně s optimálním pH 6 - 7. [35]

Kyselá barviva na polyamidových vláknech

Polyamidy mohou vázat aniontová barviva $B-SO_3^-Na^+$ obdobně jako vlna iontovými vazbami prostřednictvím ionizovaných $-NH_2$ skupin, které jsou zde k dispozici pouze na koncích řetězců polymeru. [31]

Aniont barviva se iontově váže na ionizovanou aminoskupinu vlákna, která vzniká přijmutím protonu H^+ kyseliny (rovnováha reakce se posuzuje doprava s rostoucí kyselostí lázně).



Vazba přes aminoskupiny vlákna: $H-[NH-(CH_2)_5-CO]_n-OH$ má za následek, že kyselá barviva „odhalují“ kolísání polymeračního stupně i změny nadmolekulární struktury polyamidu – tím vzniká „pruhovité“ vybarvení. [33]

Stálosti kyselých barviv na světle jsou na PA- vláknech střední, ve světlých odstínech však často již nevyhovující. Kromě toho se vyskytuje obávané katalytické blednutí katalytickým účinkem buď matovacího prostředku nebo aviváže, apretu a případně i jiného barviva.[32]

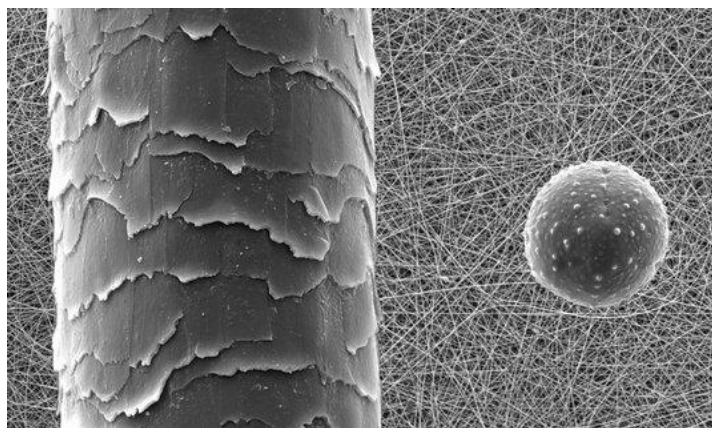
1.3 Nanovláknna

Úvod

V současné době se barviva z odpadních vod odstraňují především čiřením (adsorpce barviv na vločkách vytvořených ve vodě z čířidla), ale tento způsob je technicky náročný a má nevýhodu v tom, že zvyšuje solnost odpadních vod, což je nežádoucí a je mezinárodními normami omezeno. Dalším běžným způsobem je adsorpce na aktivních uhlíkatých látkách (aktivní uhlí), které se používají ve filtrech a adsorpčních kolonách. Nevýhodou ale je vysoká cena a nutnost regenerace za extrémně vysokých teplot, což je provozně a ekonomicky náročné. Navíc aktivní uhlí je na trhu v nedostatečném množství. [44]

Nanovláknenné membrány představují levnější a energeticky méně náročné řešení. Rostoucí potřeba najít nejvhodnější sorbent nutí vědci věnovat nanostrukturním materiálům tvořených z nanovláken více pozornost. Kvůli svému obrovskému měrnému povrchu nanomateriály poskytují značnou aktivní plochu pro sorpci, což je základem účinné separace, extrakce a obohacení. [45] Navíc v dnešní době existuje velký zájem o zkoumání a vynález nanovláken z důvodu zvýšení povědomí o jejich potenciálu v medicínském a inženýrském použití. Sorpční vlastnosti nanovláken jsou však zatím velmi málo sledovány. [46]

Nejjednodušší definice nanovláken je, že jde o **vlákna o průměru menším než 1000 nm** (nanometr = 1 miliardtina metru), obvyklý rozsah průměrů vláken je mezi 100 – 500 nm. Pak vlákna s průměrem pod 100nm můžeme považovat za nanovláknna, přesto se však v literatuře občas označují jako submikronová vlákna. Poněkud ostřejší definice je, že jde o vlákna s průměrem pod 1000nm a s poměrem jejich délky k průměru větším než 50. Nanovláknna se dají vyrobit několika způsoby – elektrostatickým zvlákněním, zvlákněním z tavenin, dále např. metodami electroblowing a centrifuge spinning. Nejčastěji se pro výrobu nanovláken používá tak zvaná metoda elektrostatického zvláknění (anglicky Electrospinning). Jedná se o výrobu vláken z roztoku či taveniny za přítomnosti elektrostatického pole. [23][22][24].

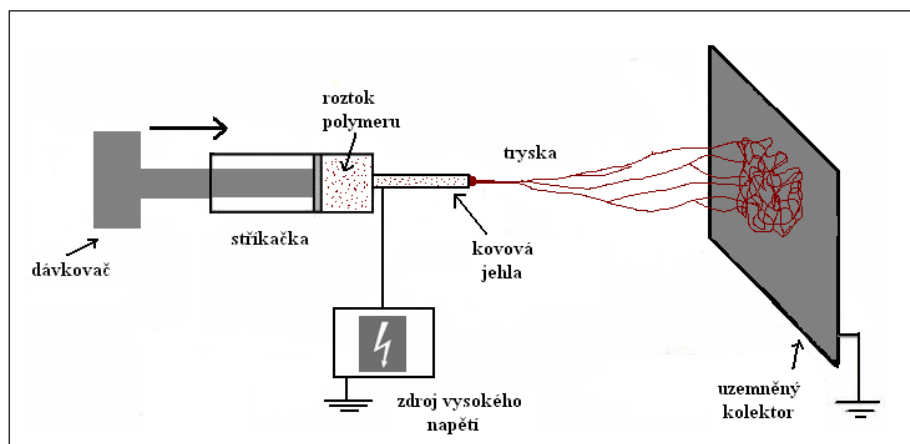


Obr. 5 Porovnání velikosti lidského vlasu, pylového zrna a nanovláken [28]

Elektrostatické zvlákňování (Electrospinning)

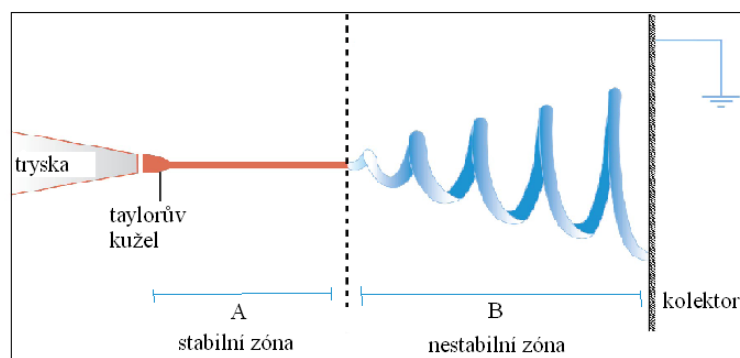
V současnosti existuje jediná metoda výroby nanovláken, kterou lze aplikovat na průmyslovou výrobu, a to je metoda elektrostatického zvlákňování, při které se používá roztok polymeru jako zdroje pro tvorbu. Princip této metody je znám již od počátku 20. století. Tato metoda umožňuje vytvářet velmi jemná vlákna s průměry v rozsahu mezi 100 - 500nm a plošná hmotnost vrstvy tvořené nanovláknem obvykle se pohybuje kolem $0,1 - 5 \text{ g.m}^{-2}$. [23] [24].

V procesu elektrostatického zvlákňování (viz obr. 6) je využito vysoké napětí k vytvoření elektricky nabitého proudu polymerního roztoku nebo taveniny. Elektroda vysokého napětí je spojena přímo s polymerním roztokem. Roztok je následně zvlákňován kapilárou (zvlákňovací tryskou). Díky vysokému elektrickému napětí mezi špičkou kapiláry a uzemněným kolektorem vzniká tzv. Taylorův kužel (viz obr. 7) na špičce kapiláry, z kterého jsou produkována submikronová vlákna.



Obr. 6 Proces elektrostatického zvlákňování [23]

Taylorův kužel je následkem relaxace indukovaného náboje k volnému povrchu kapaliny na výstupu ze zvlákňovací trysky. Následuje vytlačování nabitě kapaliny. Vlákná ztuhnou po odpaření rozpouštědla a vytvoří vláknennou vrstvu na povrchu kolektoru. Nabitý proud se zrychluje a ztenčuje v elektrickém poli, nakonec narazí na uzemněnou protielektrodu kolektoru, na které se usadí. Za jistých podmínek se kapalinový proud stává nestabilním před dosažením kolektoru [29].



Obr.7 Zvlákňovací prostor [23]

Vlastnosti nanovláken

Výhody nanovláken lze zhruba rozdělit do pěti skupin: Velký měrný povrch vláken, možnost využití jako nosiče aktivních látek, malé póry, malý průměr a malé množství použitého materiálu.

- **Obrovský měrný povrch**

Specifický (měrný) povrch je povrch vlákna na jednotku hmotnosti [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] a je tím větší, čím je menší jemnost vlákna. [6] Čím větší je povrch použitého filtračního materiálu, tím se zvětšuje pravděpodobnost interakce mezi ním a zachytávanými částicemi. Z toho důvodu se pro filtrační aplikace používají vlákna tvarovaných průřezů, nebo malých průměrů vyráběná například technologiemi meltblown, flash spinning a zvlákňování bikomponentních vláken. Využití nanovláken je v tomto kontextu dalším krokem ke zvýšení měrného povrchu. [25]

- **Průměr vláken**

Průměr v zásadě definuje nanovláknem, protože zrovna tato veličina se ohledně vláken pohybuje v rozsahu nanometrů. Malý průměr vlákna vytváří vlákna velmi ohebná proti vláknům klasickým. Nízká délková hmotnost a ohebnost vedou také k mnohonásobně větší tepelné izolaci a splývavosti z nich vyrobených textilií.[26]

- **Malá velikost pórů**

Pro filtraci částic v kapalinách je klíčovým faktorem síťový mechanismus a tedy velikost pórů. Struktura nanovlákněné vrstvy umožňuje vykazovat velikost pórů řádově v jednotkách mikrometrů, ale na katedře netkaných textilií bylo zjištěno, že lze posunout tuto hranici až na 100nm.

- **Malé množství potřebného materiálu**

Pokusně bylo zjištěno, že pro dosažení vhodných filtračních vlastností stačí nanovlákněná vrstva o plošné hmotnosti $0,5 - 5 \text{ g/m}^2$. Tato vrstva má tloušťku cca 10 - 30 μm . Tento fakt umožňuje snížit nároky na objem filtru a některá bezpečnostní rizika např. hořlavost)

- **Nosič aktivních látek**

Příkladem využití aktivních látek je inhibice růstu zachycených bakterií. Pokud bakterie pouze zachytíme, mohou postupně prorůstat mezi vlákny a časem kontaminovat čistou stranu filtru. Pro praktickou realizaci procesu filtrace s aktivními látkami je nutné zajistit stabilní ukotvení katalyzátoru a zároveň co nejlepší kontakt katalyzátoru s likvidovanou látkou. Běžným způsobem ukotvení je nános katalyzátoru na membránový filtr. Nevýhodou je však malá propustnost membránového filtru a tím vysoká energetická náročnost procesu. V případě rozptýlení katalyzátoru ve hmotě nanovláken se uplatní jejich vysoký měrný povrch a porézní struktura s relativně dobrou propustností kapaliny. [25]

Použití

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je velmi rozsáhlé. Dále je uvedeno jen několik příkladů oblastí použití:

- **elektronika** (paměťová média, spintronika, bioelektronika, kvantová elektronika)
- **textilní průmysl** (nemačkávé, hydrofóbní a nešpinící se tkaniny)
- **zdravotnictví** (cílená doprava léčiv, umělé klouby, chlopně, náhrada tkání, desinfekční roztoky nové generace, analyzátory, ochranné roušky)
- **chemický průmysl** (nanotrubice, nanokompozity, selektivní katalýza, aerogely)
- **automobilový průmysl** (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel),
- **kosmický průmysl** (katalyzátory, odolné povrchy satelitů)
- **vojenský průmysl** (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů),

- **životní prostředí** (odstraňování nečistot, biodegradace, značkování potravin).

Porovnání nanovláken s ostatními filtračními materiály

Podmínky jednotlivých filtračních aplikací se velmi liší hodnotami požadovaných vlastností a jejich důležitostí. Zároveň parametry materiálů vyrobených různými technologiemi se liší. Z toho důvodu považujeme uvedené srovnání za orientační, dávající hrubý náhled možností použití nanovláknenných materiálů.

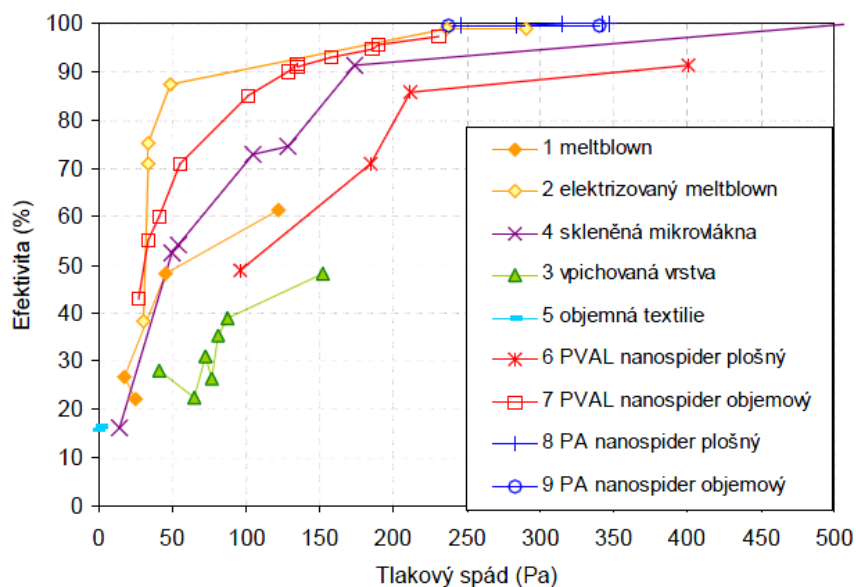
Kritéria pro porovnávání materiálů vycházejí z filtračních vlastností, především z hodnot efektivity a tlakového spádu, které je vhodné sledovat zároveň, neboť oba spolu úzce souvisí. Ke srovnání vlastností byly vybrány typické komerčně používané filtrační technologie:

- meltblown
- elektrizovaný meltblown
- jemně vpichovaná textilie
- textilie ze skleněných mikrovláken připravených naplavováním
- objemná textilie pojené horkým vzduchem
- obě modifikace metody Nanospider pro PVAL a PA vlákna.

Typ textilie	Plošná hmotnost	Průměry vláken	Tloušťka vrstvy
Meltblown	15 – 100 g/m²	1,01 – 2,5 μm	0,21 – 1,5 mm
Elektrizovaný meltblown	35 – 80 g/m²	1,01 – 2,5 μm	0,2 – 2 mm
Vpichovaná vrstva	100 – 400 g/m²	11 – 30 μm	2,1 – 3,5 mm
Skleněná mikrovláknna	65 – 200 g/m²	1,01 – 3,5 μm	0,41 – 1 mm
Objemná textilie	100 – 200 g/m²	20 – 30 μm	10,5 – 15 mm

Tab. 1 Parametry použitých materiálů [25]

Obr. 8 ukazuje poměr efektivity a tlakového spádu pro filtrační materiály lišící se použitou technologií i svými parametry. Pro test byly vybrány částice NaCl o střední velikosti 0,6 μm nalétávající rychlostí 5 m/min na plochu 100 cm² testovaného vzorku.



Obr. 8 Porovnání tlakového spádu a efektivitu různých filtračních materiálů.[25]

Posun po diagonále z levého spodního rohu do pravého horního udává změnu filtračních aplikací od hrubé filtrace s nízkými tlakovými spády do velmi jemné filtrace s tlakovými spády velkými. Posun po diagonále z pravého spodního rohu do levého horního uvádí změnu kvality filtru v rámci určité filtrační aplikace.

Z obrázku je patrné, že nejlepší poměr efektivitu a tlakového spádu vykazují filtry z elektrizovaného meltblownu. Tento výsledek však nezohledňuje fakt, že elektrostatické pole nepůsobí stejně na všechny částice (aerosol NaCl je na elektrostatické pole citlivý) a navíc u elektrizovaných filtrů může dojít ke ztrátě náboje a tím i efektivitu filtrace. Reálně se tedy hodnoty elektrizovaných filtrů budou pohybovat mezi křivkami elektrizovaného a neelektrizovaného meltblownu. [25]

1.4 Čištění textilních odpadních vod

Voda v textilním průmyslu

Voda plní v textilním průmyslu několik funkcí současně. Aby textilním výrobkům mohly být dodány požadované užitkové vlastnosti, jako je bělost, barevnost, příjemný omak, savost, vodoodpudivost, nemačkovost a další je nutné nejprve získat textilní surovinu v co možná nejčistější formě. K izolaci textilních vláken od nečistot, ať již přirozených nebo doprovodných, se používají vodní lázně, v nichž se nečistoty rozpouštějí, suspendují nebo emulgují, a tak se odstraňují.

Další funkci plní voda jako rozpouštědlo pro chemikálie, jimiž se na textilie působí, a tím se mění jejich vlastnosti. Ať již jde o sloučeniny napomáhající uvolňování nečistot nebo o barvicí lázně či o roztoky apretačních TPP. Jako rozpouštědlo slouží voda také při praní, které se provádí po každé technologické operaci a jehož účelem je odstranit nevyužité zbytky zušlechťovacích lázní. Voda má také funkce teplotního média. Mnoho užívaných chemických reakcí probíhá teprve při vyšší teplotě nebo potřebují vyšší teplotu, aby probíhaly dostatečnou rychlostí.

V nedávné minulosti se ve světě projevila snaha nahradit vodu např. v textilním zušlechťování organickými rozpouštědly. Po počátečním optimismu se však projevily nedostatky tohoto řešení (cena, nemožnost 100%ní regenerace) a až několik málo případů zůstala voda v textilním zušlechťování nezastupitelná.

Textilní výroba stále zůstává na vodě závislá a její rozvoj je mnohde vodními zdroji limitován. Přesto že se voda ve výrobě v podstatě nespotebovává, je nutno ji považovat za současného stavu za nenahraditelnou surovinu a je třeba s ní přiměřeně hospodařit. [9][7]

Textilní odpadní vody

V textilních závodech se vyskytuje několik druhů vod, které se významně liší svými vlastnostmi.

Nejčastěji se vyskytující druhy jsou:

- technologické odpadní vody
- splaškové vody
- srážkové vody

Hlavní znečištění je obsaženo v technologických vodách. Podle zdrojů znečištění připadá největší podíl na zpracování surového materiálu, především vlny, lnu a bavlny. Hlavními zdroji znečištění odpadních vod je praní surového materiálu, bělení, barvení, potiskování a finální úpravy. Významnou složkou textilních odpadních vod jsou tenzidy, které jsou přítomny prakticky ve všech stupních zpracování vláknitých materiálů. [7]

Ukazatelé znečištění vody

Nedílnou součástí hospodaření s vodou je sledování jejího chemického složení. Každý producent odpadních vod je povinen sledovat odcházející znečištění. Sledují se tyto základní ukazatelé znečištění vody:

- teplota
- pH vody
- CHSK_{Cr} - chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem draselným
- BSK_5 - biochemická spotřeba kyslíku za pět dní
- nerozpuštěné a rozpuštěné látky
- dusík a fosfor [7]

Většina odpadních vod obsahuje velkou směs různých organických látek. Kvantitativní a kvalitativní stanovení jednotlivých sloučenin by bylo velmi pracné a zdlouhavé. Proto se obvykle stanovuje skupina příbuzných látek podle standardu.

Mezi skupinová stanovení patří i metody, kterými se stanovuje suma všech organických látek pomocí kyslíku, spotřebovaného na jejich oxidaci. [11]

Stanovení chemické spotřeby kyslíku CHSK

CHSK je mírou organického znečištění vody a vyjadřuje obsah organických látek schopných chemické oxidace za definovaných reakčních podmínek. Výsledky se udávají v množství kyslíku, které je ekvivalentní spotřebě použitého oxidačního činidla.

K oxidaci organických látek se používá:

- manganistan draselný KMnO_4
- dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

A proto se rozlišuje CHSK_{Mn} a CHSK_{Cr} , však pro odpadní vody se používá především CHSK_{Cr} (dichromanová metoda). [7][11]

Stanovení biochemické spotřeby kyslíku BSK_5

Hodnota BSK_5 je nejpoužívanějším ukazatelem organického znečištění odpadních vod. Společnou vlastností těchto stanovitelných látek je schopnost podléhat biologickému rozkladu.

Biochemická spotřeba kyslíku je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemických pochodech na rozklad organických látek ve vodě při aerobních podmínkách.

Stanovení BSK_5 spočívá ve stanovení obsahu rozpuštěného kyslíku v nultý den a po pěti dnech. Z poklesu koncentrace kyslíku se usuzuje na obsah biochemicky rozlišitelných látek.

Stanovení pH

Hodnotu pH je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů v roztoku. Nabývá hodnot 1 až 14 – je mírou kyselosti nebo zásaditosti roztoku. Měření hodnoty pH se provádí měřením potenciálů měrné a referenční elektrody ponořených do měřeného roztoku. [13]

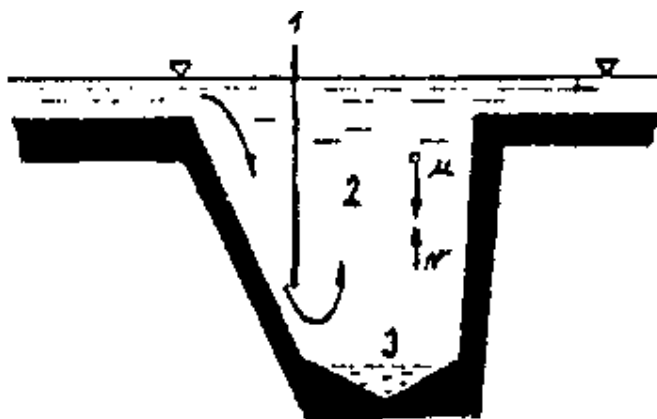
K čištění odpadních vod se používají **mechanické, fyzikální, chemické a biologické postupy**.

Mechanické způsoby čištění

Mechanické postupy jsou založeny na cezení vody, na sedimentaci látek těžších než voda a na vzplývání látek lehčích než voda. Investičně jsou mechanické způsoby čištění nejlevnější a tvoří základ všech čistíren. K čištění se používají česle, lapače písku, lapače tuku, síta a usazovací nádrže.

K čištění se používají:

- česle
- lapače písku
- lapače tuku
- síta
- usazovací nádrže



Obr. 9 Vertikální lapač písku [7]

1 - norná stěna, 2 - usazovací pasta, 3 - písek, u - usazovací rychlost, v - vstupní rychlost

Norná stěna (1) mění směr průtoku vody nejprve ke dnu a za nornou stěnou opět o 180° C, načež stoupá směrem vzhůru. Doba zdržení v usazovacím prostoru má být při maximálním průtoku asi 2 minuty. Usazený písek se shromažďuje v kalovém prostoru (3).

Chemické způsoby čištění

Chemické metody využívají:

- neutralizaci
- srážení
- oxidaci a redukci

Neutralizace

Neutralizací se rozumí chemická reakce mezi kyselinou a zásadou, při které reagují vodíkové a hydroxylové ionty za vzniku molekul vody.

Při neutralizační reakci silné kyseliny se silnou zásadou reaguje vzniklý roztok soli neutrálně, ale sebemenší nadbytek neutralizačního činidla způsobí prudkou změnu pH směrem k hodnotě pH neutralizačního činidla. Při neutralizační reakci mezi slabou kyselinou a silnou zásadou nebo silnou kyselinou a slabou zásadou je rychlost změny pH v závislosti na přídatku neutralizačního činidla podstatně nižší.

Neutralizace může být prováděna:

- Vypouštěním odpadních vod do toku. Kyseliny z odpadních vod jsou přitom neutralizovány hydrogenuhlíčitany přítomnými v říční vodě. Tuto metodu lze použít pouze pro neutralizaci malých množství kyselých odpadních vod.
- Mícháním kyselých a zásaditých odpadních vod. Tuto metodu lze s výhodou použít tehdy, vznikají-li v jednom podniku vody kyselé i alkalické. Většinou se neutralizace provádí ve vyrovnávací nádrži s usazováním.
- Přídavkem dalších chemikálií, např. neutralizace kyselých odpadních vod hydroxidem vápenatým. [7]

Chemická oxidace a redukce

Při čištění některých typů odpadních vod je někdy vhodné použít k likvidaci nebo k inaktivaci nežádoucích látek chemické oxidace či redukce. K oxidaci dochází tehdy, když daný iont či atom elektrony ztrácí, při redukci naopak elektrony přijímá. Kolik elektronů iont či atom ztrácí či přibere, o tolik se změní jeho oxidační stupeň.

Obecné požadavky na oxidační a redukční činidla jsou:

- vysoká rychlost a účinnost reakce
- nízká cena
- snadná manipulace
- nízká toxicita a tvorba reziduí.

Pro chemickou oxidaci se používají nejčastěji tato činidla:

- sloučeniny chloru (plynný chlor, chlornan sodný a vápenatý, oxid chloričitý)
- ozon nebo směs ozonu a vzduchu
- manganistan draselný
- peroxid vodíku

Číření.

Číření je proces používaný pro odstranění koloidních, příp. jemně suspendovaných částic z vody. Jeho podstatou je dávkování roztoků hydrolyzujících solí, např. železitých, hlinitých nebo železnatých, které reakcí s vodou poskytují příslušné hydroxidy. Tyto částice hydroxidu reagují s částicemi nečistot obsaženými v čištěné vodě a vytvářejí vločky, které lze odstranit mechanickými způsoby.

Číření je komplexní děj složený z řady dílčích procesů vzájemně na sobě závislých. Dílčí procesy jsou závislé na pH. Iontové síle, teplotě, oxidačně-redukčním potenciálu vody a koncentraci separovaných částic.

Proces číření lze rozdělit na tyto na sebe navazující etapy:

1. Dávkování chemikálií a jejich promísení s vodou.
2. Neprodleně po promísení dochází ke koagulaci – destabilizaci koloidního systému.
3. Flokulace, při níž vznikají nejdříve mikrovločky.
4. Kdy částice dosahují velikosti nad $1\mu\text{m}$ dochází k jejich další agregaci za tvorby makrovloček.
5. Oddělení vloček koagulantu s adsorbovanými nečistotami od vyčiřené vody.[8]

Účinnost mechanicko-chemických čistíren odpadních vod závisí na charakteru čištěné vody a na provozních podmínkách. Průměrné hodnoty, dosahované na odstavných a průtočných čistírnách jsou uvedeny v tab. 2. [7][10]

PARAMETR	ÚČINNOST [%]
BSK ₅	40
CHSK _{Cr}	30
Odbarvení	45-75

Tab. 2 Průměrná účinnost mechanicko-chemických čistíren[9]

Biologické odbarvení textilních odpadních vod

Zbytky barviv, které byli nevyužiti při barvení a tisku textilních materiálů způsobují barevnost textilních odpadních vod. Do odpadních vod se dostávají ve formě vyčerpaných barvicích lázní, zbytků tiskacích past nebo z následného praní. Přesto že barviva představují pouze zanedbatelnou část vypouštěného znečištění, jako jediná složka jsou zjistitelná pouhým okem i ve velmi nízkých koncentracích, a proto vyvolají negativní reakce jako provozovatelů čistíren odpadních vod, tak laické veřejnosti.

Biologické čištění odpadních vod je biologický proces, při kterém se využívá schopností mikroorganismů rozkládat a postupně mineralizovat organické látky obsažené v odpadních vodách. Mikroorganismy využívají těchto organických látek jako potravy (substrátu).

Biologické čištění je rozšířenou technologií z hlediska odstranění organického znečištění odpadních vod. Však vůči barvivům z výroby textilií, které jsou biologicky nerozložitelná, je biologické čištění praktické neúčinné. V provozních podmínkách účinnost dosahuje cca 5%. Organická barviva přítomná v odpadních vodách jsou za aerobních podmínek biologicky nerozložitelná. Rozkládají se ale za podmínek anaerobních. Proto za obecných podmínek aerobního čištění se využívají procesy bioflokulace nebo sorpce. Nicméně barviva jsou pouze sorbována a při odvodnění kalů se často uvolňují zpět do kalové vody. [12][9]

Fyzikální způsoby čištění odpadních vod

Významného průmyslového využití dosáhly **elektrodialýza, ultrafiltrace a reverzní osmóza**.

Elektrodialýza

Elektrodialýza je jev, při kterém nastává transport iontu rozpuštěného elektrolytu membránou pod vlivem elektrického pole vloženého na membránový systém. Separace iontů z roztoků lze dosáhnout použitím měničů iontů. Membránou měničů iontu je tenký, pevný film obsahující výměnné skupiny s kladným nábojem (anexové membrány) nebo se záporným (katexové membrány). [7]

Reverzní osmóza

Osmóza je samovolné přecházení rozpouštědla z roztoku zředěnějšího do roztoku koncentrovanějšího přes membránu propouštějící pouze molekuly rozpouštědla, nikoli molekuly rozpuštěných látek.

Působíme-li však na koncentrovanější roztok tlakem, tok rozpouštědla membránou se zpomaluje, až při určitém tlaku (tzv. osmotickém) se zastaví. Dalším zvyšováním tlaku začne rozpouštědlo proudit v obráceném směru a dochází k obrácené (reverzní) osmóze.

Provozní aplikace reverzní osmózy v čistírně odpadních vod pro zušlechťovnu není známa. Jednotlivá zařízení slouží buď jako čistící stupeň zařazený přímo u příslušného stroje, nebo jde o poloprovozní zařízení, která byla odzkoušena, ale nebyla realizována provozně. [7]

Nanofiltrace

Nanofiltrace je poměrně mladým oborem z tlakových membránových procesů a stojí mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou. Je vhodná pro zachycení částic velikosti přibližně od 1 do 10nm, tedy řady rozpustných organických sloučenin, jako jsou cukry a částečně i soli. Tak umožňuje současné zkoncentrování roztoků organických látek a jejich částečné odsolení, neboť propustnost solí je výrazně vyšší než u reverzní osmózy.

Příkladem použití je odsolení barviv, které přítomností solí ztrácejí na kvalitě.

Dalším příkladem je využití nanofiltrace pro čištění odpadní vody z organických syntéz, charakterizovaných vedle vysokého organického znečištění se stovkami různých sloučenin, v mnoha případech biologicky nerozložitelných i značnou koncentrací solí, jejichž přítomnost podminuje korozivní vlastnosti těchto vod a tím ztěžuje použití jiných metod jejich zpracování. [8]

Ultrafiltrace

Ultrafiltrace je proces podobný reverzní osmóze. Liší se porózitou použitých membrán, účinností separace látek z roztoku a použitým tlakem. Ultrafiltrací se zadržují látky s relativní molekulovou hmotností 500 až 500 000, přičemž mechanismus jejich odstraňování spočívá v tzv. síťovém efektu.

Nejširšího provozního uplatnění dosáhla ultrafiltrace při rekuperaci šlichtovacích přípravků na bázi polyvinylalkoholu, karboxymethylcelulózy, akrylátů apod. [7]

2. PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Použité materiály a zařízení

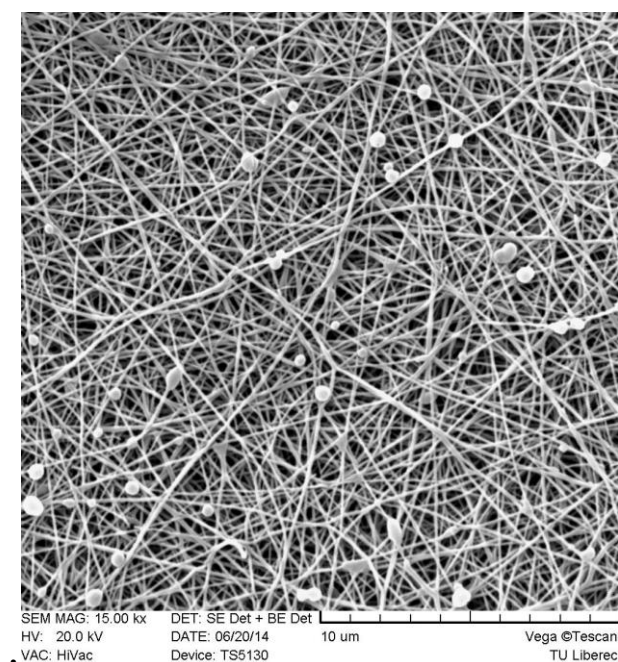
Materiály

Sorbent

Pro veškeré pokusy jako sorbent byla použita nanovláknenná membrána z elektrostaticky zvlákněných vláken Polyamidu 6 s plošnou hustotou 1.26g/m^2 zakoupená od spol. Elmarco s.r.o.

Průměr vlákna byl $113 \pm 16\text{nm}$ (což bylo změřeno na SEM snímkách 50 krát).

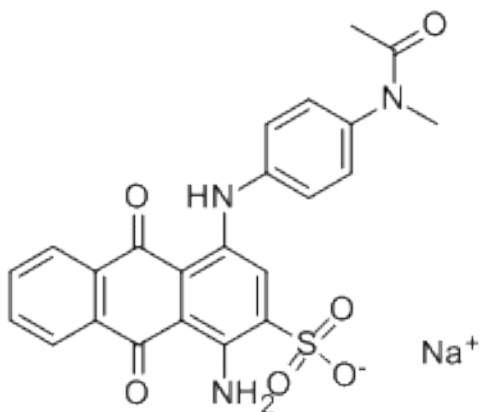
Na obrázku je vidět, že před pokusem se na nanovláknenné membráně vyskytovali částici o rozměrech cca 200nm , připomínajících koule. Které považujeme za vady technologického procesu výroby vláken elektrostatickým zvlákněním.



Obr. 10 SEM snímek membrány použité v této práci.

Barvivo

Jako modelový kontaminant bylo použito kyselé barvivo C. I. Acid Blue 41. Nejprve byl připraven roztok o koncentraci 1 g/l , pak roztok byl rozředěn destilovanou vodou do potřebných koncentrací.



Obr.11 Molekulární struktura C.I. Acid Blue 41.

Přístroje

Elektronový mikroskop

Nanometr je jednotka, pouhým okem neviditelná, a proto snímky vzorků membrány byly získány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu – „Tescan” (obr. 12)

Tento mikroskop má rozlišení 3,5 nm a zvětšení 20 až 500000x.

Rastrovací (řádkovací) elektronový mikroskop je optický přístroj, který umožňuje zobrazovat částčky o velikosti v rozsahu nanometrů. Na rozdíl od světelných mikroskopů jsou fotony nahrazeny elektrony a skleněné čočky elektromagnetickými čočkami.

Princip metody spočívá v tom, že úzký paprsek elektronů prochází každé místo vzorku po řádcích (odtud - řádkovací). Každé zasažené místo vzorku vysílá sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, rentgenové záření a jiné signály, které jsou pak detekovány a analyzovány. Ze signálů, jejichž úroveň se mění pohybem po vzorku, je sestavován výsledný obraz.



Obr. 12 Elektronový rastrovací mikroskop (SEM) TESCAN VEGA

UV-VIS detektor SAFÍR (SAPPHIRE) 600

Spektrální analyzátor roztoků Safír 600 UV-VIS (obr. 13), který umožňuje detekovat barevnost textilií a zejména je vhodný pro analýzu roztoků barviv.

Přístroj měří změny absorpci světla v kapalinách protékajících kyvetou na zvolené vlnové délce, v rozsahu 190 až 600nm. Přístroj lze přeprogramovat pro změny vlnové délky během analýzy, Jako zdroj světla je použita deuteriová výbojka. Základní parametry:

- *Rozsah vlnových délek – 190-600nm*
- *Spektrální pološířka – 6 nm*
- *Přesnost nastavení – 1 nm*
- *Reprodukovatelnost – 0,5 nm*
- *Délka dráhy světla – 0,6 cm*



Obr. 13 UV-VIS detektor

Čerpadlo

„Kappa 10“ je jednoduché čerpadlo s jedním pístem, plynule nastavitelným průtokem v rozsahu 0,01-10 ml/min a maximálním pracovním tlakem 40(20) MPa, vhodné pro promývání a regeneraci kolon v kapalinové chromatografii. Průměr pístu je 1/8". (obr. 14) [39]



Obr. 14 Jednopístové čerpadlo Kappa 10

Software ECOMAC

ECOMAC je aplikace pro Windows, řídící chromatografické procesy.

SW umožňuje řízení přístrojů a záznam jejich signálů (dat) interaktivním způsobem. Řídí chromatografické přístroje jako pumpy, detektory, jímače frakcí a další, a přijímá data z těchto přístrojů a ukládá je pro další vyhodnocení. [40]

ECOMAC používá vlastní interní formát dat. Data lze exportovat do široké škály formátů od jednoduchých textových souborů, až po formát dat zpracovatelný pomocí nástrojů jako je např. MATLAB nebo Octave. [41]

Analytické váhy

Analytické váhy KERN 770 byly použity pro přesné zvážení (přesnost do 0,0001 g) vzorků vlákenného materiálu a barviva při přípravě roztoků.



Obr. 15 Analytické váhy KERN 770

Spektrofotometr Spekol 11

Spekol 11 je jednopaprskový spektrofotometr, vybavený mikroprocesorovou technikou. Základním prvkem přístroje je zdroj světla, tzv. monochromátor s velkou světlostí a měrné fotonky. Jedna z nich je citlivá na modrou (340 - 620 nm) a jedna na červenou (620 - 850 nm) barvu. Posunutím rukojeti směrem označeným modře nebo červeně působí paprsky na modrou nebo na červenou měrnou fotonku.

K měření absorbancí kapalných látek se využívá spektrální oblast 340 nm až 850 nm.

Výměník kyvet přijímá kyvety, z nichž je vždy jedna v dráze paprsků, pokud je výměník vpravo nebo vlevo v poloze dorazu.

K měření se používají skleněné kyvety. V této práci byla použita kyveta o délce dráhy světla 5cm.

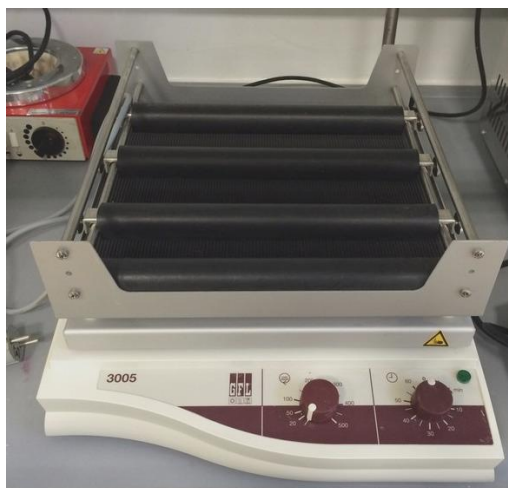


Obr. 16 Spektrofotometr Spekol 11

Třepačka GFL 3005

Orbitální třepačka GFL 3005 zajišťuje horizontální pohyb, jak pro mírný pohyb kapalin, tak pro prudké míchání. Třepačka může být použita pro rozdílné tvarově rozdílné nádoby jako zkumavky, baňky, Petriho misky apod.

- Volitelná frekvence [ot./min.] **20 - 500.**
- Časový spínač [min.] **0 - 60 / trvalý chod.**
- Průměr třepání [mm] **10.**
- Pohyb **orbitální.**
- Rozměry [ŠxHxV] [mm] **367x345x107.**
- Max. nosnost včetně držáků [kg] **8.**



Obr. 17 Třepačka GFL 3005

2.2 Sorpční pokusy

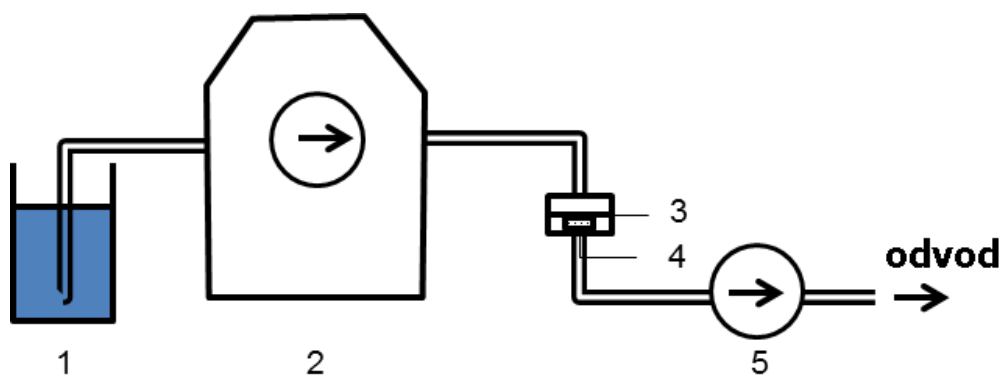
Během experimentálních prací bylo provedeno barvení vzorků nanovláknenné membrány z polyamidových vláken kyselým barvivem Acid Blue 41. Barvení bylo provedeno třemi způsoby – *kontinuálním* způsobem resp. „prosáváním“ proudící lázní, *diskontinuálním* způsobem za současného míchání a *diskontinuálním bez míchání*, kdy vzorky byly ponořeny do lázně a nepůsobily na nich žádné mechanické síly. Bylo analyzováno a kvantifikováno množství barviva, které jsou předložené vlákna schopni absorbovat a s jakou rychlostí. Veškeré pokusy byly provedeny za laboratorních podmínek.

Kontinuální pokus

Pro provedení kontinuálního pokusu bylo během experimentálních prací sestaveno zařízení. Toto zařízení obsahovalo hlavně UV-VIS detektor s proměnnou vlnovou délkou, jednopístové čerpadlo s průtokem 0.01-9.99ml/min při standardním nastavení a vysokotlakový držák, který se používal pro podporu a fixace membránové vrstvy mezi trubkami bez úniku vzduchu. Nádoby se používali pro přítok a výtok. Veškeré části zařízení byly spojeny pomocí tubic, čím je zajištěna kontinualizace procesu, jak je ukázáno na obrázku.



a)

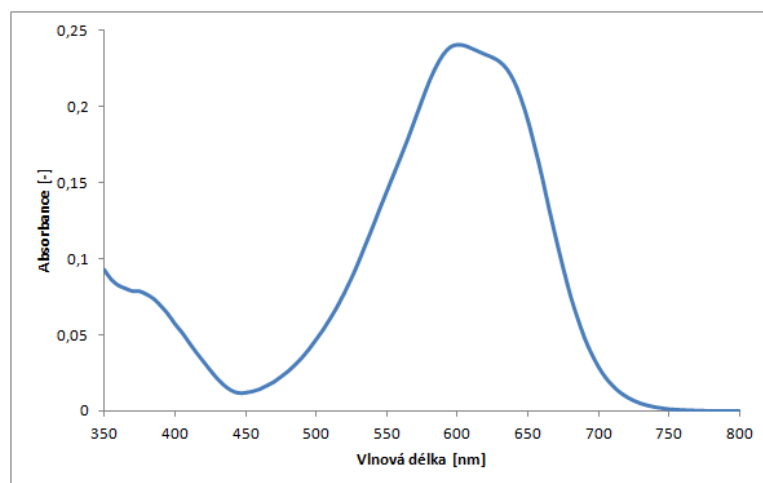


b)

Obr. 18 Sestavené zařízení: (a) Ukázka sestaveného zařízení; (b) Schéma zařízení: 1 -kádinka s odpadní vodou, 2-jednopístové čerpadlo, 3- sorbent, 4-membránová komora, 5- UV-detektor s proměnnou vlnovou délkou.

Nejprve byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1 g/l navážením 0,1 g barviva do odměrné baňky a dolitím destilovanou vodou na 1000 ml. Ze zásobního roztoku C. I. Acid Blue 41 byly pak připraveny roztoky potřebných koncentrací - 0,005, 0,01, 0,02 a 0,03 g/l, které byly použity jako simulace odpadních vod.

Dále na samostatném spektrofotometru byly naměřeny absorbanční hodnoty pro tyto 4 kalibrační roztoky barviva. Měření probíhalo při vlnové délce 598nm, při které vzorky dosáhly svého absorpčního maximu, tj. maximálně absorbovaly záření. Znázornění absorpčního spektra Acid Blue 41 lze vidět na následujícím grafu.



Graf.1 Absorpční spektrum C.I. Acid Blue 41.

Naměřené hodnoty původní absorbance jsou uvedeny v tabulce č.3.

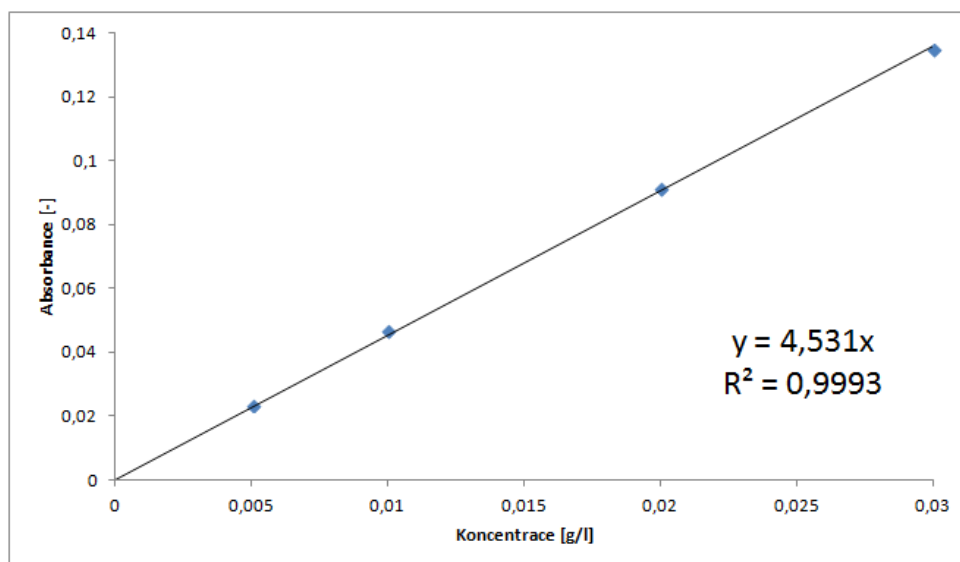
<i>Koncentrace [g/l]</i>	<i>Původní absorbance roztoku [-]</i>
0,005	0,0234
0,01	0,0469
0,02	0,0913
0,03	0,1348

Tab. 3 Naměřené hodnoty absorbance pro jednotlivé koncentrace barviva.

Pak pomocí metody nejmenších čtverců, z těchto čtyř kalibračních bodů byla vypočítaná a sestavená kalibrační přímka, která slouží k určení neznámé koncentrace barviva v roztoku. Její princip je založen na platnosti Lambert-Beerova zákona, ze kterého lze odvodit závislost absorbance roztoku na koncentraci absorbující složky v tomto roztoku:

$$A = c \times \varepsilon \times l \quad (1)$$

kde A – absorbance, ε (epsilon) – absorpční koeficient, c – koncentrace absorbující složky (barviva) v roztoku, l – délka cely, přes kterou prochází záření spektrofotometru.



Graf. 2 Kalibrační přímka ukazující závislost absorbance roztoku barviva na jeho koncentraci.

Podle grafu č. 2 je vidět, že absorbance je přímo úměrná koncentraci a že tato závislost je lineární. Je také zřejmé, že při konstantní délce cely absorpční koeficient bude taky konstantní. Absorpční koeficient je tedy 7,85 l/g*cm.

Potom pomocí laseru z polyamidové vrstvy nanovláken byly vystřiženy vzorky kruhového tvaru s průměrem 4,5 cm a se styčnou plochou $3,801 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ (plocha, která je v kontaktu s proudící lázní).

Následně byla vypočítána hmotnost vzorků podle následujícího vzorce:

$$m_m = \rho_m \times A_m \quad (4)$$

kde ρ_m je plošná hustota polyamidu 6 a se rovná 1,26 g/m², A_m je styčná plocha membrány, která se počítá takto:

$$A_m = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi \cdot (22 \times 10^{-3})^2}{4} = 3,801 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad (5)$$

Na základě vztahu (4) hmotnost vzorků použitých během pokusu je tedy $m_m = 1,26 \times 3,8 \times 10^{-4} = 0,4788 \text{ mg}$.

Dále na průtočném spektrofotometru v rámci sestaveného zařízení byla v reálném čase sledována absorbance roztoků barviva protékajících přes membránu. Časový interval záznamu je 0,003 min. Průtok byl konstantním a nastaven na 3ml/min. Především byly naměřeny průběhy absorbančních křivek pro slepý vzorek - bez použití membrány (dále BM), následně se měřily absorbance při použití jedné vrstvy membrány.

Diskontinuální sorpční pokusy

Dalším krokem bylo provedení sorpčních pokusů s použitím modelových barvicích lázní. Byly provedeny pokusy dvou typů. Diskontinuální pokus za míchání a diskontinuální pokus bez míchání.

Nejprve byly připraveny roztoky stejných koncentrací jako u kontinuálního pokusu (0,005; 0,01; 0,02; 0,03 g/l).

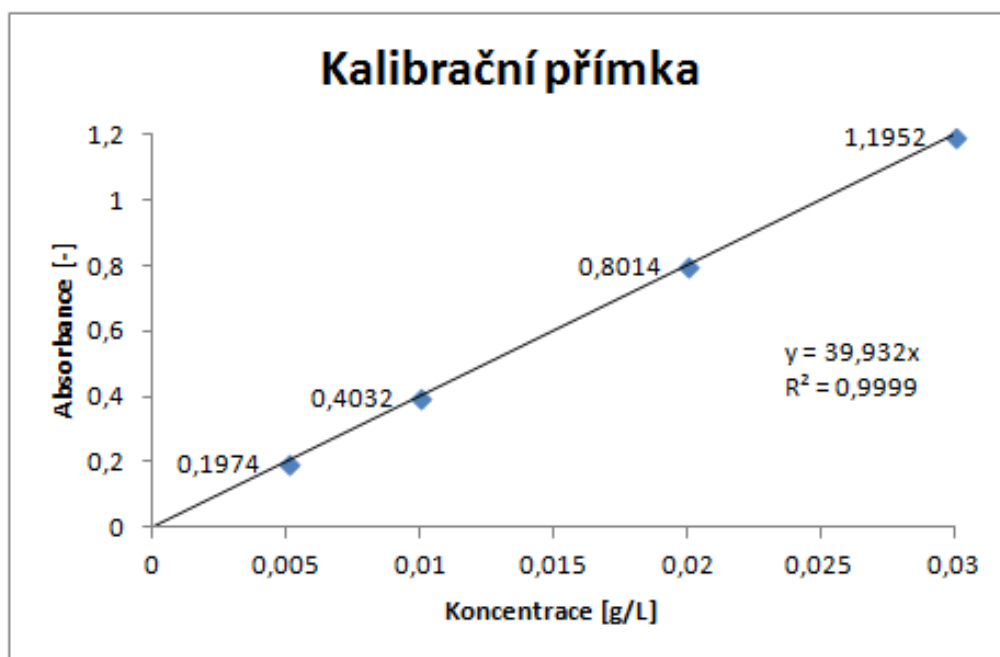


Obr. 19 Připravené roztoky

Především byla změřena původní absorbance těchto roztoků před pokusy. Z důvodu použití poměrně nízkých koncentrací, pro přesnější měření byla použita kyveta o délce dráhy světla 5cm. Na základě těchto absorbancí byla sestavena nová kalibrační přímka pro oba dva pokusy (míchaný a nemíchaný).

<i>Koncentrace [g/l]</i>	<i>Původní absorbance roztoku [-]</i>
0.005	0,1974
0.01	0,4032
0.02	0,8014
0.03	1,1952

Tab. 4 Původní absorbance roztoků před barvením



Graf. 3 Kalibrační přímka sestavená pro 5cm kyvetu

Následně byly nastříhány vzorky polyamidové membrány. Vzorky byly zváženy na analytických vahách (přesnost měření do 0,0001 g). Jejich hmotnost tentokrát byla však pětinasobkem hmotnosti vzorku při kontinuálním pokusu z důvodu zajištění přesnosti zvážení a pro rozumnější chování vzorku v barvicí lázni (při míchaném pokusu).



Obr. 20 Nastříhané a zvážené vzorky

Míchaný diskontinuální pokus

Každý vzorek byl ponořen do modelové barvicí lázně jednotlivých koncentrací. Pro veškeré pokusy byly zvoleny časové body a to jsou: 1, 2, 4, 6, 10 a 30 minut. V těchto bodech se vzorek vynašel z lázně a poté ihned byla změřena absorbance této lázně. Celkem 6 barvicí lázní pro 4 jednotlivé koncentrací. Za účelem zajištění cirkulaci lázně,

barvení probíhalo za současného míchání rychlostí 200 otáček za minutu, realizovaného třepačkou s krouživým pohybem.



Obr. 21 Barvicí lázně na třepačce

Přičemž, aby zajistit vhodný poměr lázně, při, kterém zaprvé vytažení by nebylo zanedbatelné, a zadruhé by byl zajištěn intenzivní posun vzorku v lázni, nejdříve pro každou koncentraci bylo připraveno 2 lázni pro porovnání – jedna obsahovala 20ml lázně (poměr lázně 1:8000), druhá obsahovala 50ml (poměr lázně 1:20000) totožné lázně. Těchto 8 vzorků se nechaly barvit 30 minut, poté byly srovnány procenta vytažení barviva z lázně změřením procentuálního poklesu absorbance lázně.

Na základě získaných hodnot a způsobu chování vzorků v lázni různých objemů bylo rozhodnuto použít 20-ti mililitrové lázně pro všechny zbývající vzorky.

Nemíchaný diskontinuální pokus.

Posledním pokusem byl pokus nemíchaný. Přesně navážené vzorky byly ponořeny do lázně stejných koncentrací a poměru lázně jako u míchaného diskontinuálního pokusu, ale na vzorky tentokrát nepůsobili žádné mechanickými vlivy. Pokus probíhal bez proudění ani třepání. Pak stejným způsobem jako u diskontinuálního pokusu byla změřena absorbance v jednotlivých časových intervalech (1, 2, 4, 6, 10 a 30minut) a z toho potom byla vypočítána změna koncentrace barviva v lázni v závislosti na čase.

„Nekonečný“ diskontinuální pokus.

Za účelem sestavení sorpční izotermy, v rámci míchaného diskontinuálního pokusu jsme také provedly i tzv. „nekonečné“ barvení, kde se použité během diskontinuálního pokusu lázně včetně vzorků nechaly v temnu po dobu 21 dní barvit. Poté se absorbance každé lázně opětně měřila. Pro přesnější měření byla použita kyveta o délce dráhy světla 5cm. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

<i>Koncentrace [g/l]</i>	<i>Absorbance lázně [-]</i>
0.005	0,076
0.01	0,257
0.02	0,606
0.03	1,001

Tab.5 Absorbance lázně po 21 dnech

2.3 Metodika zpracování dat

Rozdíl absorbancí označuje diferenci mezi naměřenou absorbancí roztoku bez materiálu a s použitím materiálu. Pro jeho výpočet byl použit následující vzorec:

$$\Delta A = A_{bm} - A_{mat} \quad (6)$$

Pomocí kalibračního koeficientu k lze převést rozdíl absorbancí na rozdíl koncentrací tímto způsobem:

$$\Delta C = \Delta A \div k \quad (7)$$

Stejným způsobem jsme vypočítali i koncentrace barviva v lázně [mg/g]:

$$C_L = A/k \quad (8)$$

Hmotnost barviva, která byla absorbovaná membránou, můžeme spočítat takto:

$$m_b = \Delta C \times t \times v \quad (9)$$

Kde t je časový interval mezi dvěma body zaznamenávání (je konstantní a se přibližně rovná 0.003min), v je průtok (je konstantní a nastaven na 3ml/min). Tento vztah platí

pro kontinuální pokus – u diskontinuálních pokusů se hmotnost absorbovaného barviva počítá podle následující rovnice:

$$m_b = V \times (m_v - C_L) \quad (10)$$

Kde V je objem lázně, m_v je hmotnost vzorku, C_L je koncentrace barviva v lázni.

Kumulovaná absorbovaná hmotnost barviva je součtem absorbovaných hmotností barviva, kumulovaných na povrchu membrány a je spočítána podle vzorce:

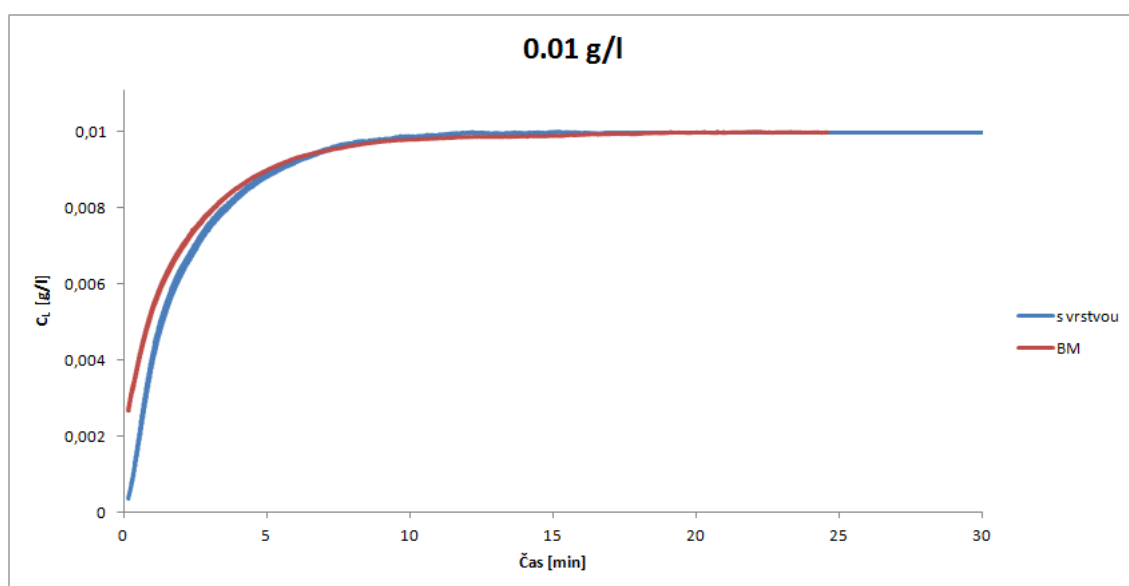
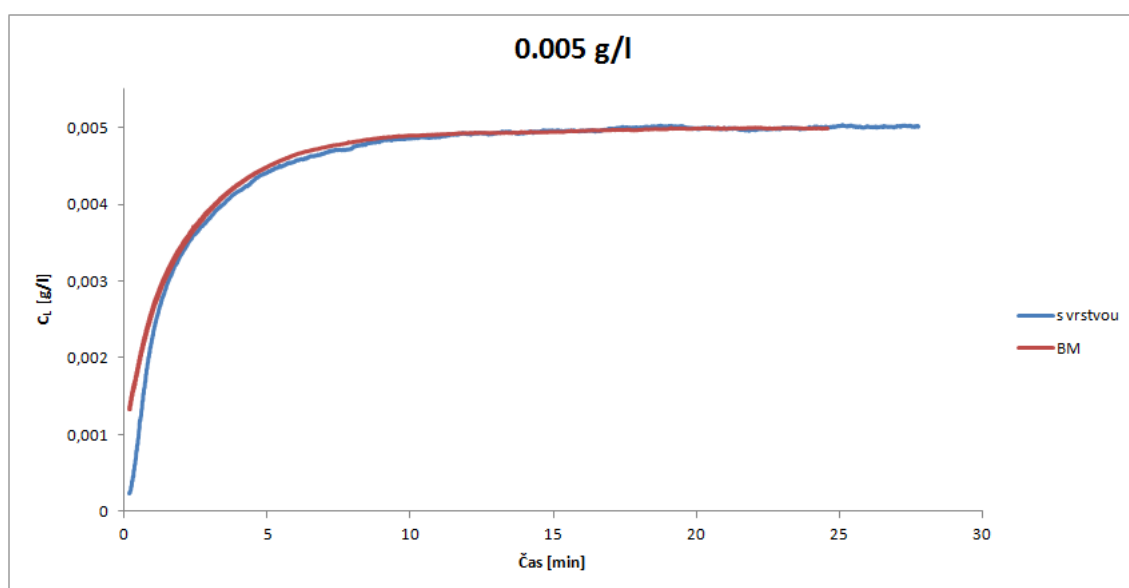
$$km_b = \sum_1^n m_b, n = 1, 2, 3, \dots, n \quad (11)$$

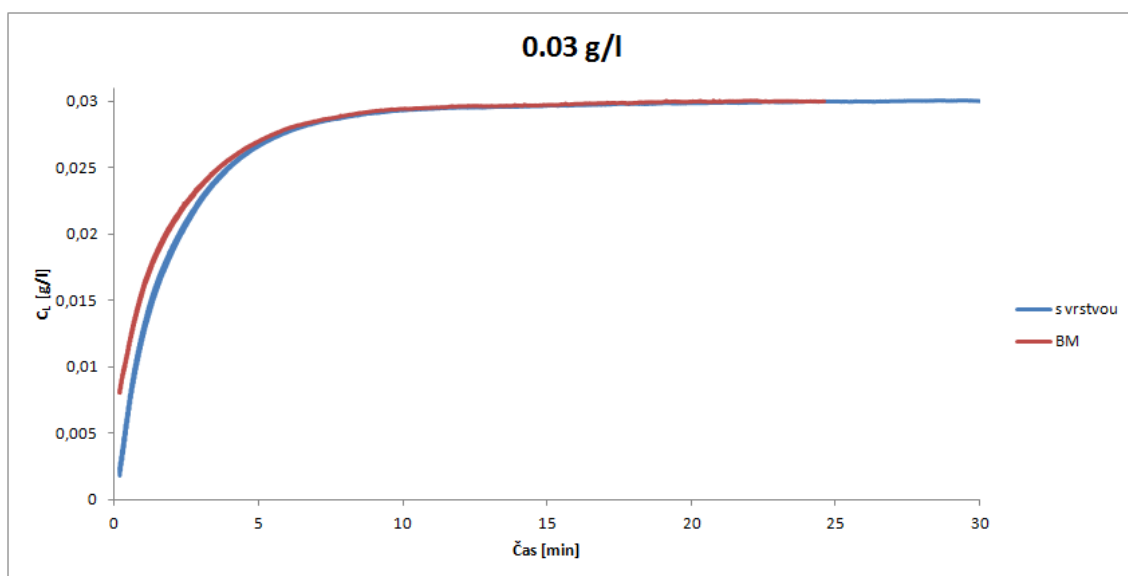
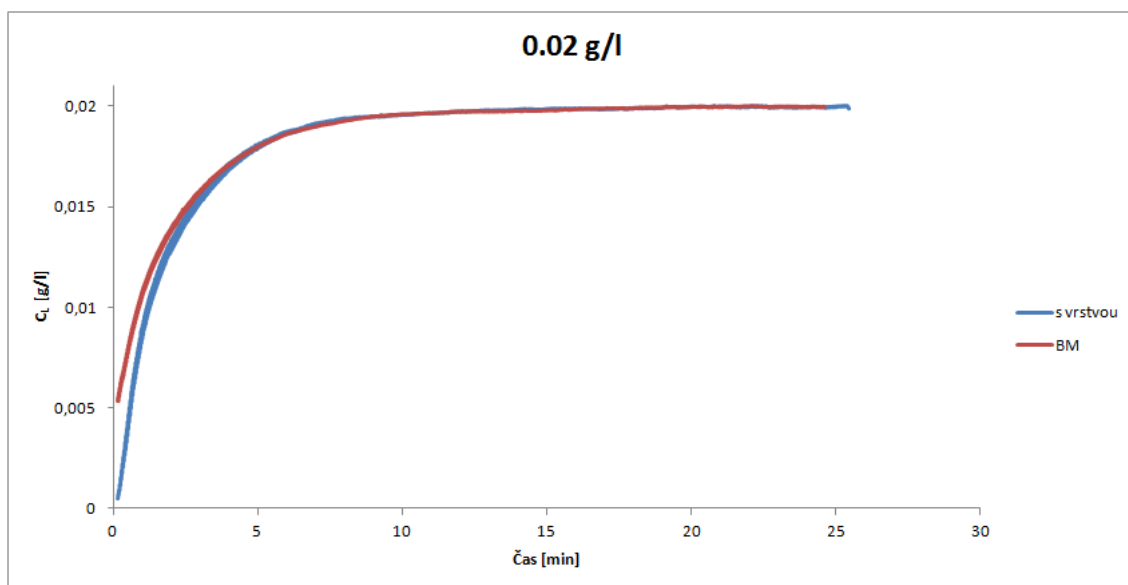
Na základě linearizací Langmuirovy sorpční izotermy, sestavené podle naměřených rovnovážných koncentrací po 21 dnech (diskontinuální míchaný pokus) lze odvodit a vypočítat saturační hodnotu S [mg/g] a rozdělovací koeficient barviva K [l/g]. Tehdy $\frac{1}{S}$ je úsek přímky a $\frac{1}{S \times K}$ je směrnice této přímky.

3. Výsledky a diskuze

Kontinuální pokus

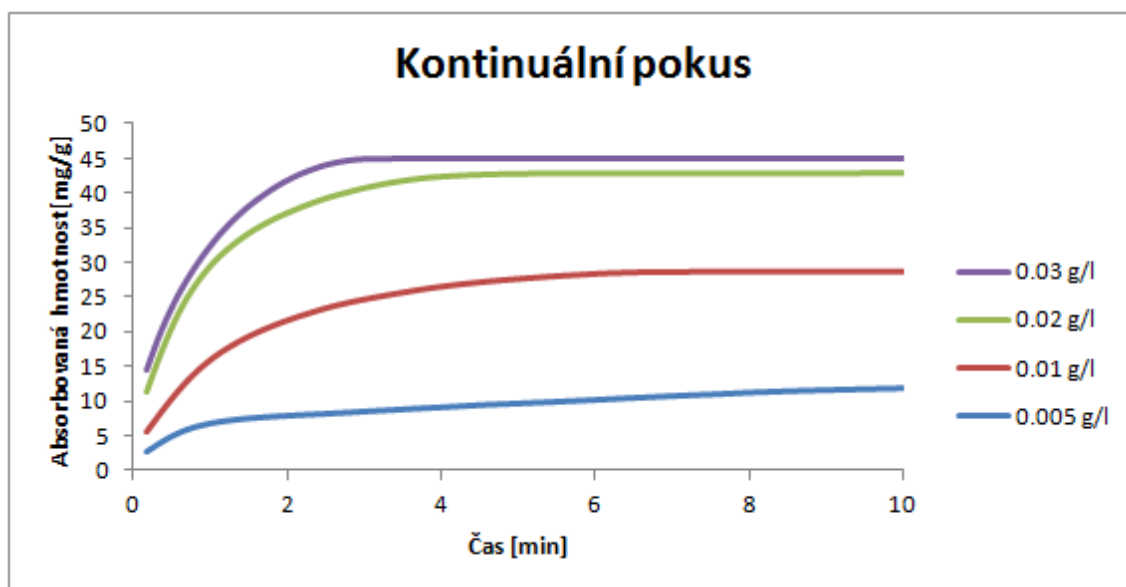
Na následujících grafech je znázorněn nárůst koncentrace barviva v proudící lázni během kontinuálního pokusu. Porovnáváme zde průběh pro slepý vzorek a pokus, kdy byla použita nanovláknenná vrstva. Na grafech je vidět, že zhruba po 4 minutách dochází k dosažení rovnovážných hodnot u všech koncentrací a to jak u slepého vzorku tak i vzorku s vrstvou.





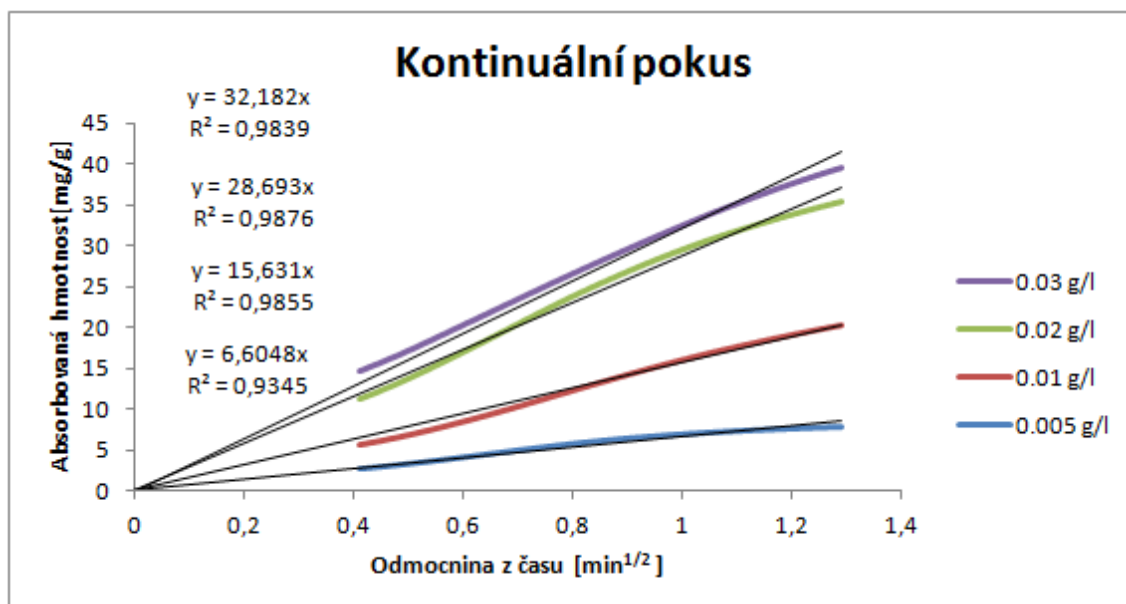
Graf. 4 Změna koncentrace barviva v lázni v čase během kontinuálního pokusu pro jednotlivé výchozí koncentrace. Porovnání slepého vzorku BM a pokusu s nanovláknennou vrstvou.

Graf č. 5 znázorňuje průběh absorpci barviva vláknem během pokusu. Absorbovaná hmotnost je uváděna v miligramech na gram hmotnosti nanovláknena. Je vidět že se veškeré křivky chovají stejně – barvivo se poměrně rychle absorbuje až do okamžiku, kdy dochází k saturaci (nasycení) vláken, nastává rovnovážný stav, a to zhruba po 4 minutě. Z grafu je vidět, že u dvou vyšších koncentrací bylo dosaženo maximálních hodnot kolem 45 mg/g, zatímco u koncentrace 0,01 g/l maximální dosažená hodnota je 28,8 mg/g, nejnižší koncentrace dosáhla svého maxima na hodnotě 12,8 mg/g.



Graf. 5 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce času.

Pro jednoduchou linearizaci průběhu sorpce barviva do vláken jsme použili odmocninový zákon. Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce druhé odmocniny času během kontinuálního pokusu je ukázána na následujícím grafu.

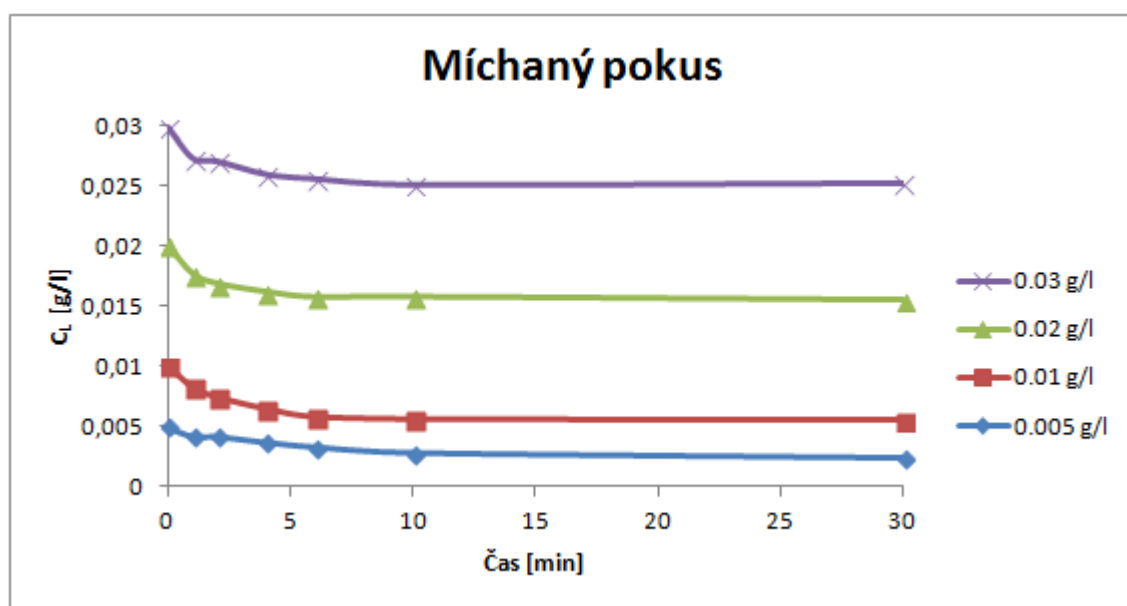


Graf. 6 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce druhé odmocniny času.

Podle odmocninového zákona, směrnice přímkový na tomto grafu vyjadřuje rychlostní konstantu sorpce. Je vidět, že s rostoucí koncentrací výrazně stoupá rychlost sorpce. Však rozdíl rychlostí sorpce u dvou nejvyšších koncentrací je téměř nepatrný. Rychlostní konstanta pro koncentraci 0.01 g/l stojí uprostřed je dvakrát menší než pro 0.02 a 0.03 g/l a o něco málo méně než koncentrace 0.005 g/l.

Míchaný diskontinuální pokus

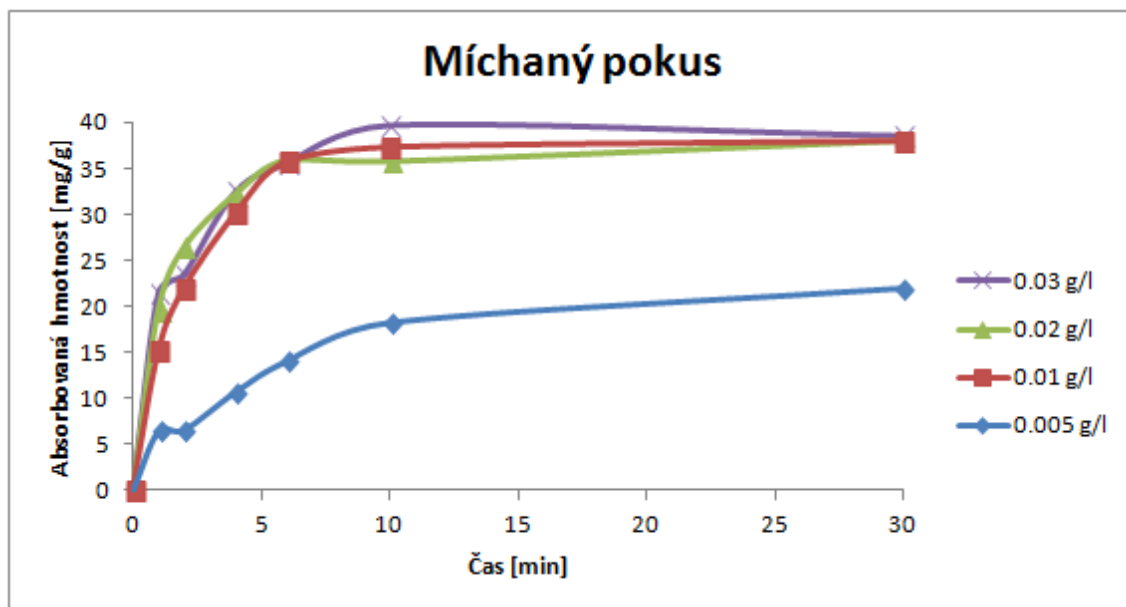
Na následujícím grafu můžeme vidět, jak klesá koncentrace barviva v lázni během barvení. Z grafu č. 7 je patrné, že zhruba po 10 minutách dochází k dosažení rovnovážných hodnot u vyšších koncentrací (0,01-0,03 g/l). Však u nejnižší koncentrace 0,005 g/l vytažení barviva mírně pokračuje i po 30 minutách. Z grafu č. 7 je vidět, že s rostoucí koncentrací roztoků vytažení barviva postupuje pomaleji (relativní rychlost barvení se snižuje) a dosahuje se nižšího konečného vytažení.



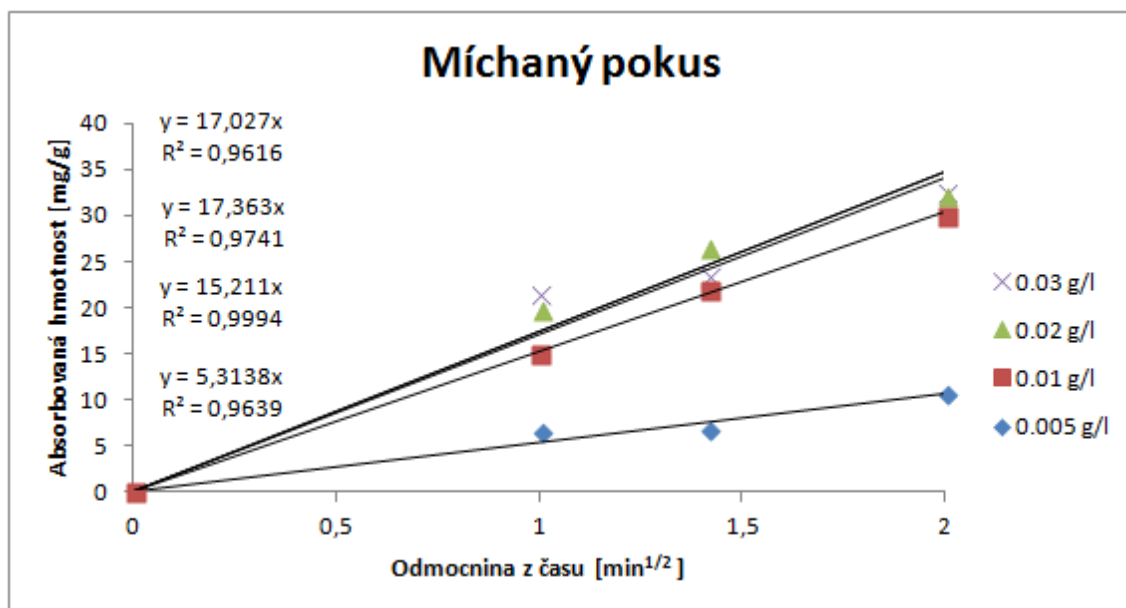
Graf. 7 Změna koncentrace barviva v lázni v čase během diskontinuálního míchaného pokusu.

Na grafu č. 8 je znázorněn průběh absorpci barviva vláknem během míchaného diskontinuálního pokusu. Je vidět, že stejně jako u kontinuálního pokusu veškeré křivky chovají téměř stejně – barvivo se poměrně rychle absorbuje až do bodu saturace, po kterém následuje rovnovážný stav. Z grafu je vidět, že tři koncentrace 0.01, 0.02 a 0.03 g/l dosahují téměř stejných maximálních hodnot kolem 35-40 mg/g, a to už po cca

desáté minutě. Nejnižší koncentrace 0.005 g/l dosáhla svého maxima na hodnotě 21,93 mg/g a i po 10 minutách pokračuje sorbovat barvivo.



Graf. 8 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce času.

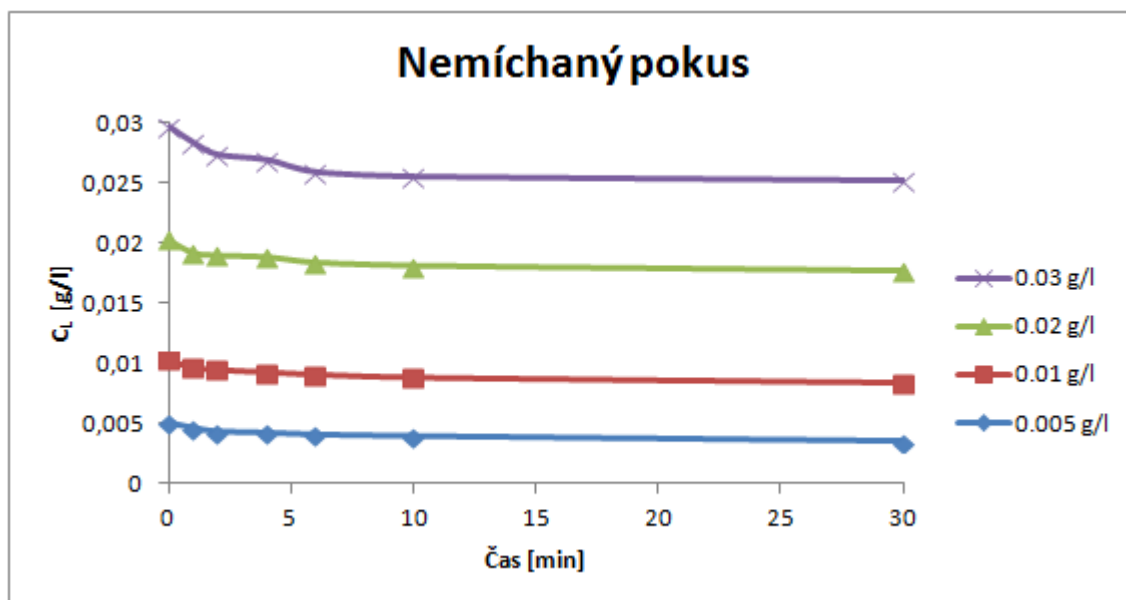


Graf. 9 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce druhé odmocniny času.

Na grafu č. 9 je vidět, že rychlost sorpce pro tři koncentrace je téměř stejná, ale nejnižší koncentrace 0.005 g/l vykazuje třikrát menší rychlost s rychlostní konstantou 5,31.

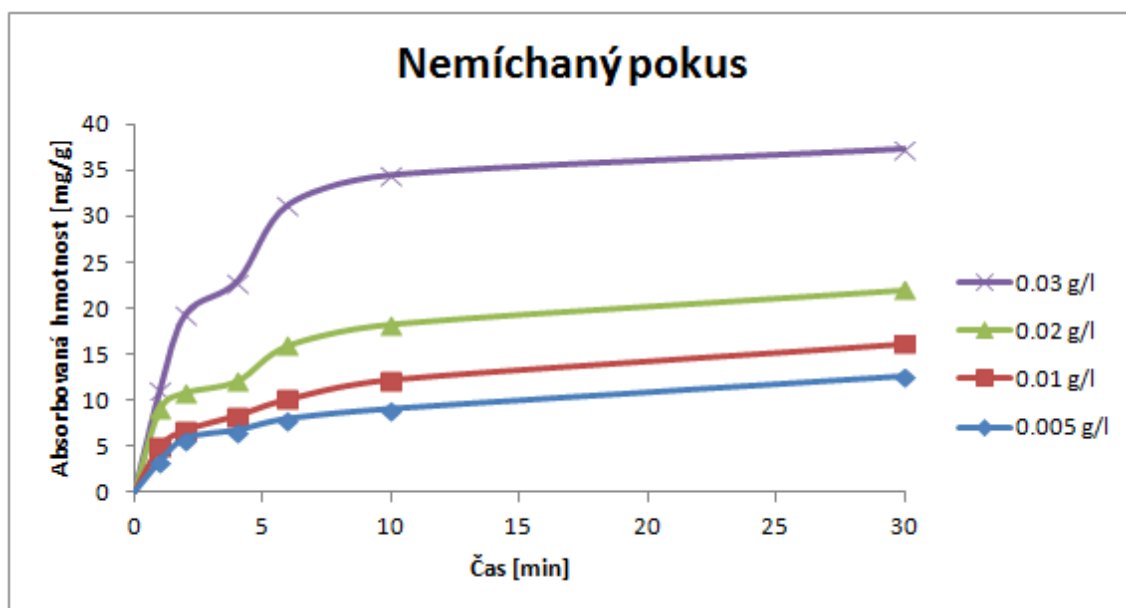
Nemíchaný diskontinuální pokus

Následující graf znázorňuje pokles koncentrace barviva v lázni během barvení. Z grafu č. 10 je patrné, že i po 10 minutách vytažení mírně pokračuje a k úplné rovnováze nedochází ani po 30 minutách. Stejně jako u míchaného pokusu je zřejmé, že čím je nižší koncentrace barviva v roztoku, tím rychleji probíhá jeho vytažení z lázně.



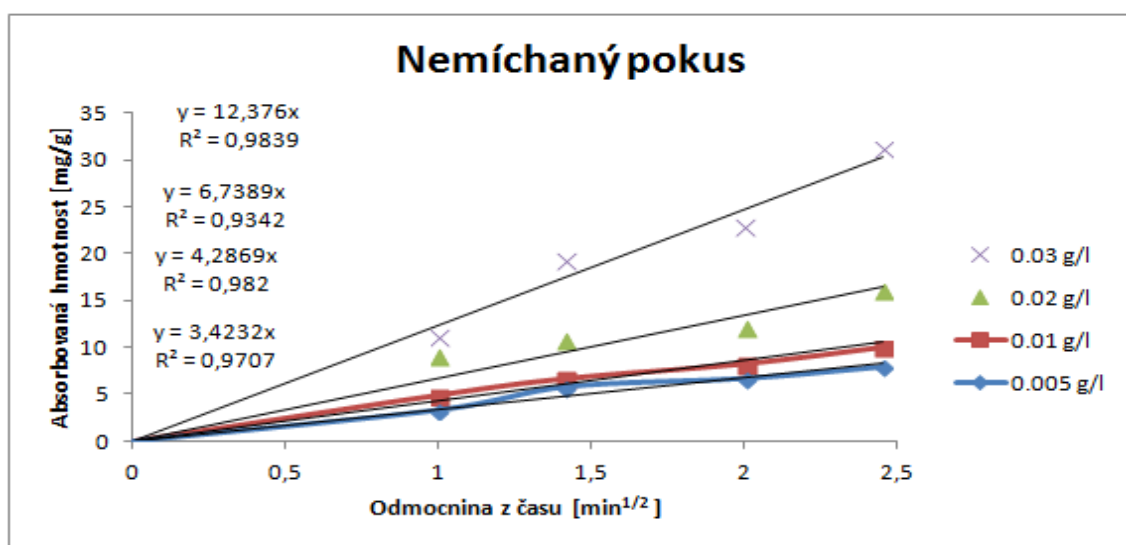
Graf. 10 Změna koncentrace barviva v lázni v čase během diskontinuálního nemíchaného pokusu.

Grafu č. 11 ukazuje absorpce barviva vláknem v závislosti na čase během nemíchaného diskontinuálního pokusu. Z grafu je zřejmé, že nemíchaný pokus probíhá pomaleji a že i po 30 minutách nebylo dosaženo úplné rovnováhy. Z grafu č. 11 je také vidět, že tři koncentrace 0,005, 0,01 a 0,02 g/l dosahují téměř stejných maximálních hodnot a nejvyšší koncentrace 0,03 g/l se výrazně liší. Nejnižší koncentrace dosahuje 12,5 mg/g, koncentrace 0,01 g/l dosahuje 16,1 mg/g a koncentrace 0,02 g/l dosahuje 22 mg/g. Zatímco nejvyšší koncentrace dosahuje svého maxima na téměř dvakrát vyšší hodnotě 37,3 mg/g.



Graf. 11 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce času.

Linearizace průběhu sorpci podle odmocninového zákona lze vidět na následujícím grafu.

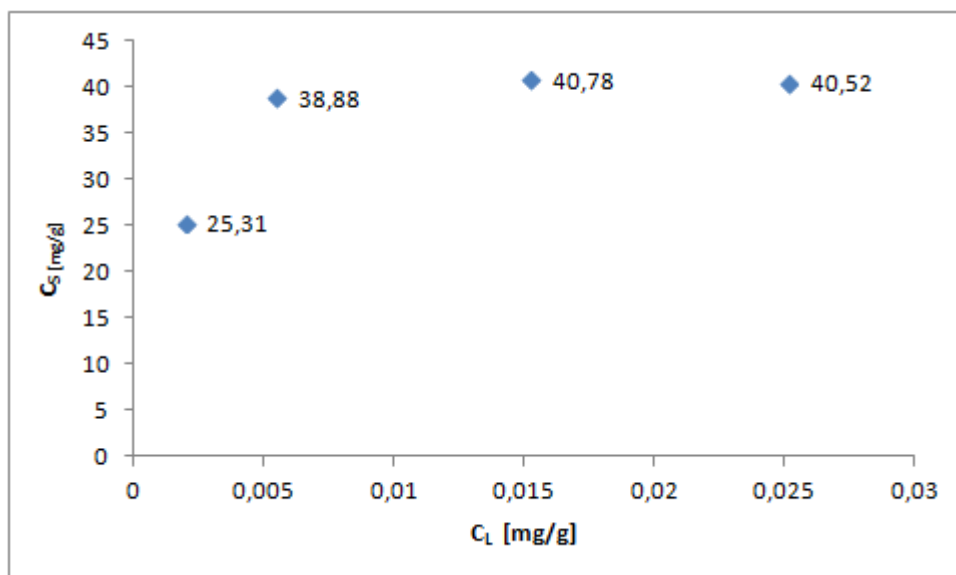


Graf. 12 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce druhé odmocniny času.

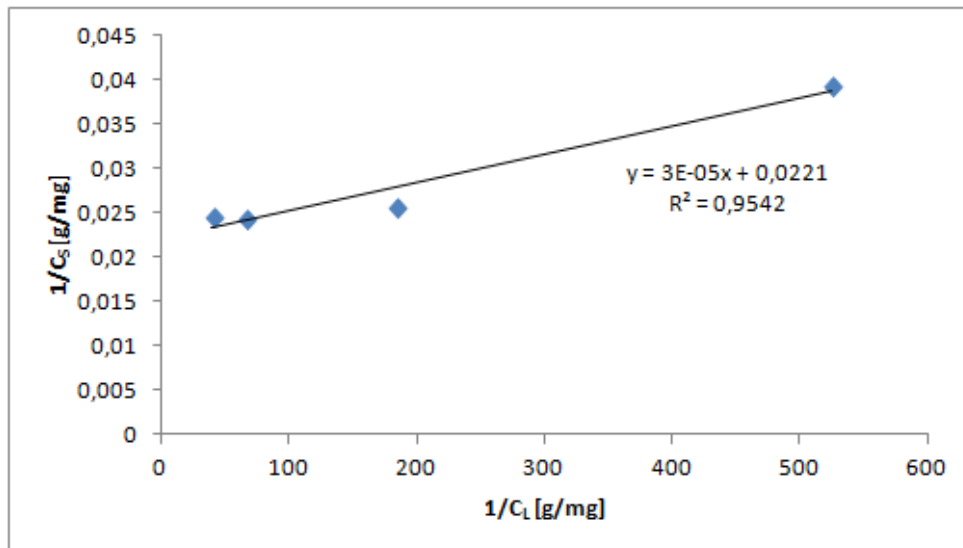
Na grafu č. 12 je zase vidět, že nemíchaný pokus je výrazně pomalejší v porovnání s míchaným a kontinuálním pokusy. Je zřejmé, že dvě nejnižší koncentrace 0.005 a 0.01 g/l vykazují téměř stejnou rychlost sorpce s rychlostními konstantami 3,4 a 4,3. Rychlostní konstanta pro koncentrace 0.02 g/l je o něco vyšší a je tedy 6,7 a je zhruba dvakrát menší než rychlostní konstanta pro nejvyšší koncentraci 0.03 g/l.

„Nekonečný“ diskontinuální pokus

Na základě hodnot rovnovážných koncentrací lázně, které byly naměřeny po 21 dnech barvení „nekonečného“ pokusu byla sestavená sorpční izoterma. Průběh sorpce zcela vyhovuje Langmuirově izotermě.



Graf. 13 Sorpční izoterma

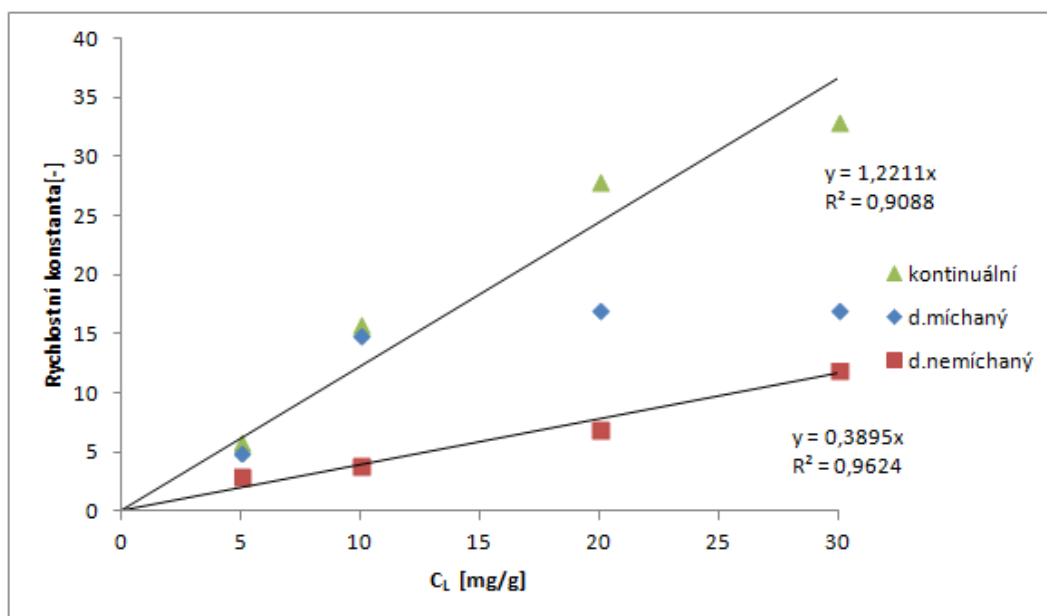


Graf. 14 Linearizace sorpční izotermy.

Pomocí linearizaci sorpční izotermy byly vypočítány saturační hodnota S [mg/g] a rozdělovací koeficient K [g/mg] resp. [l/g], kterým se projevuje afinita barviva k vláknům. Podle linearizačního vztahu je saturační hodnota tedy $\frac{1}{S} = 0,0221$; $S=45,25$ mg/g a rozdělovací koeficient K je tehdy $\frac{1}{K \times S} = 0,000032$; $K=690,63$ l/g.

Z hlediska průběhu změny koncentrace barviva v lázni je zřejmé, že v případě kontinuálního pokusu koncentrace stále narůstá a stále klesá (což je dáno jiným principem pokusu) při pokusech diskontinuálních. Přičemž ve všech případech se postupně přibližuje rovnovážnému stavu, kde dochází k saturaci vlákna a více barviva už není schopno absorbovat. Tato zákonitost se projevuje při všech koncentracích, však natažení barviva a přechod do rovnovážného stavu probíhá s odlišnou kinetickou rychlostí. Je vidět, že s rostoucí koncentrací barviva narůstá i rychlost jeho sorpce vláknem. Při vizuálním porovnání rychlostí dosažení rovnováhy je patrné, že při kontinuálním pokusu k tomuto stavu dochází nejrychleji, a to už skoro po čtvrté minutě. Zatímco u diskontinuálního míchaného pokusu po 5 minutě sorpce dosahuje zhruba 50% rovnovážné hodnoty. To může být zapříčiněno tím, že i třepání rychlostí 200 ot/min nebylo dostatečně intenzivním v porovnání s proudící lázní. Nemíchaný pokus pokus vykazuje očekávaně nejpomalejší výsledky.

Na grafech závislosti množství absorbovaného barviva na odmocnině z času, které se dá považovat za znázornění rychlosti sorpci barviva, je vidět, že ve všech třech případech vzorky se chovají vzájemně odlišně, ale mají i společné znaky. Dá se říct, že z hlediska rychlosti diskontinuální míchaný pokus představuje mechanismus, který má společné znaky jak kontinuálního pokusu, tak nemíchaného. Při nižších koncentracích 0.005 g/l a 0.01 g/l se tento pokus zachoval prakticky stejně jako kontinuální a pak se u dvou vyšších koncentrací chová zhruba jako diskontinuální nemíchaný pokus. Znázornění tohoto jevu lze vidět na následujícím grafu



Graf. 15 Závislost rychlosti sorpci na koncentraci barviva v lázni

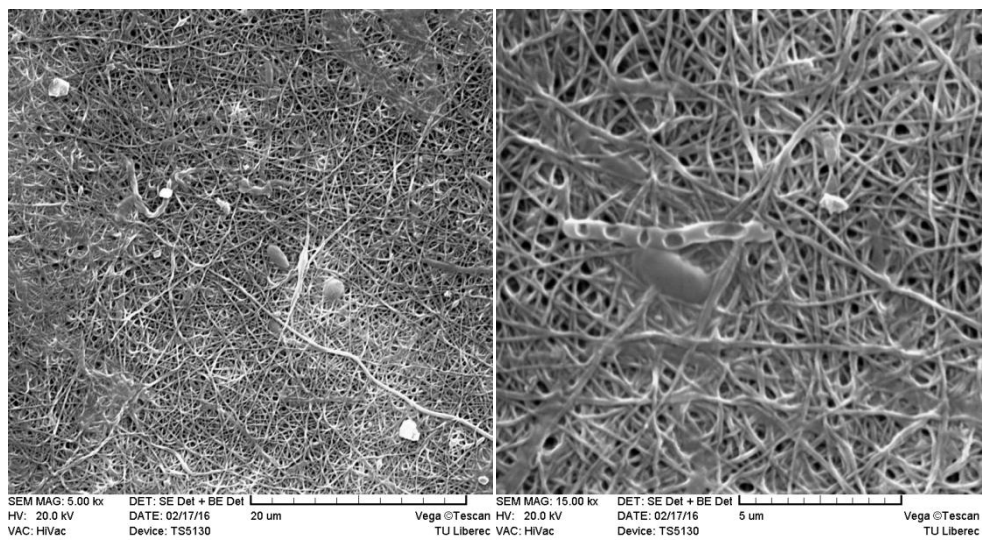
Při porovnání koeficientů rychlosti, dá se říct, že během prvních 10 minut rychlost třepaného vzorku je téměř stejná jako rychlost vzorku prosávaného a je výrazně vyšší, než u pokusu netřepaného. Po 10 minutách, kdy se třepaný vzorek začíná chovat jako vzorek netřepaného pokusu, je vidět, že jejich rozdíly rychlosti jsou zhruba dvojnásobné. Dá se říct, že i při porovnání prosávaného vzorku a vzorku třepaného po 10 minutách je zřejmé, že rychlost sorpce kontinuálního pokusu je zhruba dvakrát větší než u pokusu diskontinuálního.

Při porovnání maximálně dosažených hodnot hmotnosti absorbovaného barviva v miligramech na gram vlákna je zřejmé, že v případě diskontinuálního míchaného pokusu veškeré koncentrace, kromě té nejnižší 0.005 g/l, dosahuje praktické stejné hodnoty cca 38,5 mg/g, což je téměř dvakrát více, než, hodnoty dosažené při nemíchaném pokusu (s výjimkou nejvyšší koncentrace 0.03 g/l, u které se maximální dosažená hodnota téměř neliší). V případě kontinuálního pokusu se koncentrace chovají navzájem celkem odlišně, ale dvě nejvyšší koncentrace dosahují téměř stejných maximálně dosažených hodnot kolem 45mg/g, což o jenom o něco málo menší než empiricky zjištěná saturační hodnota S .

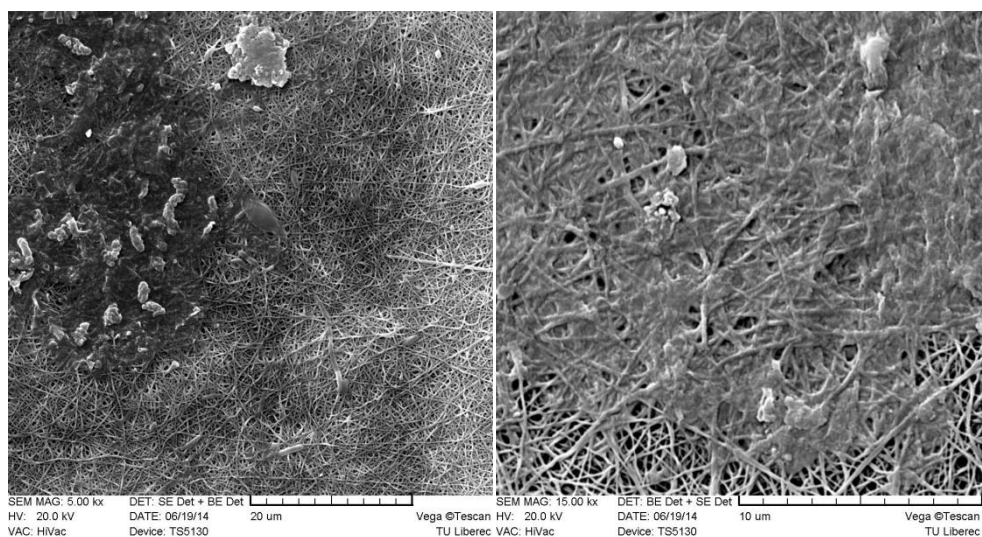
SEM analýza

Aby prozkoumat uspořádání absorbovaného barviva na povrchu vláken, po kontinuálním pokusu byla provedena SEM analýza pomocí počítačem řízeného rastrovacího elektronového mikroskopu s velkou hloubkou ostrosti i při značném zvětšení.

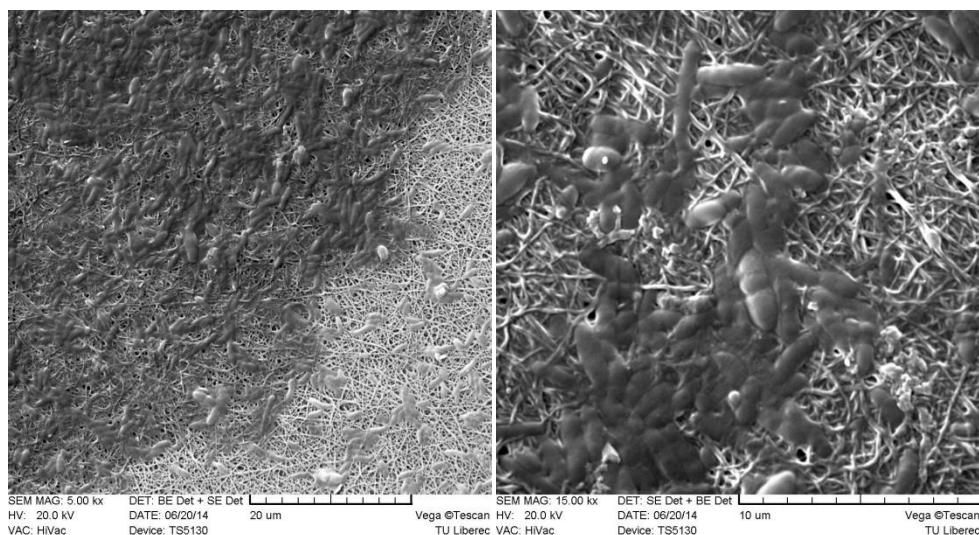
Výsledky SEM analýzy jsou znázorněny na následujících snímcích:



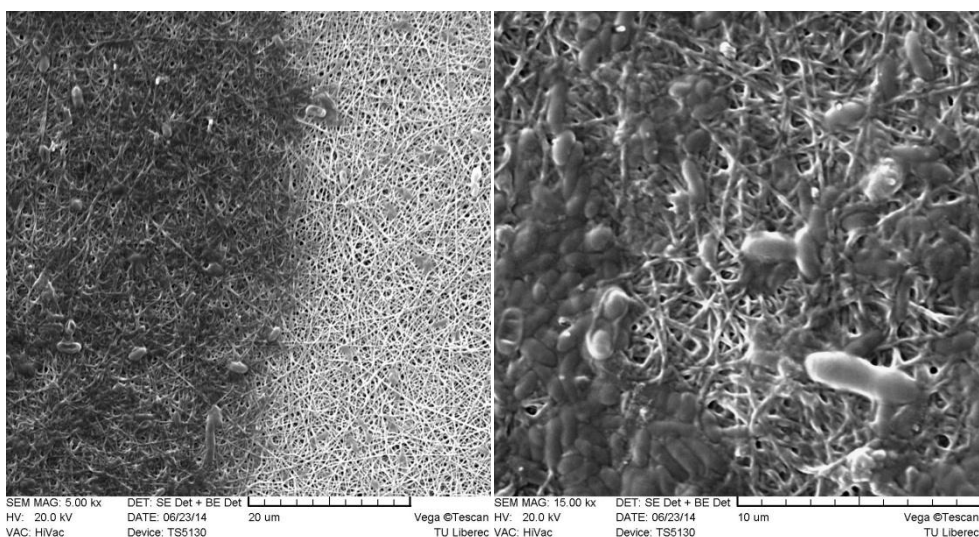
a)



b)



c)



d)

Obr. 22 Znáznornění výsledků SEM analýzy. a) 0.005 g/l b) 0.01 g/l c) 0.02 g/l d) 0.03 g/l.

Výsledky SEM analýzy ukázaly, že se vláknenné vzorky obarvily lokálně, což je dáno perforací ocelové clony uvnitř držáku sorbentu. Na obarvených oblastech je vidět, že cca 80% povrchu vláken je ve stavu A, zbývajících 20% je ve stavu B. Stav B jsou husté chuchvalce, což považujeme za bakterie, které se tam při intenzivním proudění během pokusu nachytaly, ale kvůli své velikosti neprošli skrz póry a zůstali na povrchu membrány. Stav A je čistý obarvený povrch, na kterém se vytvořil relativně rovnoměrný film, a zároveň nedošlo ke kumulaci těchto shluků nečistot či bakterií.

4. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zkoumání sorpčních vlastností elektrostaticky zvlákněných polyamidových vláken. U každého experimentu jsem se snažil určit a porovnat množství barviva, které tato polyamidová vlákna jsou schopna absorbovat.

Byla také sledovaná kinetika sorpce za různých podmínek pokusů, aby porovnat rychlosti natažení barviva na vlákno.

Bylo prokázáno, že se při kontinuálním pokusu (intenzivně proudící lázeň) barvivo sorbuje rychleji, než při diskontinuálním postupu za míchání i přesto že v případě diskontinuálního pokusu míchání také bylo poměrně intenzivním.

Na základě sestavené sorpční izotermy lze říct, že průběh sorpci zcela odpovídá modelu Langmuira.

S hlediska množství absorbovaného barviva při kontinuálním a míchaném pokusu dosahujeme téměř stejných hodnot, ale při kontinuálním pokusu se k těmto hodnotám dostaneme během zhruba dvakrát kratší doby. Za stejných podmínek a stejné doby, u nemíchaného pokusu dosahujeme o něco menší hodnoty u nejvyšší koncentrace a výrazně menších hodnot u koncentrací nižších.

Na základě výsledků SEM analýzy dá se říct, že při prosávání lázni při kontinuálním pokusu, jsme dosáhli poměrně rovnoměrného pokrytí povrchu vlákenné membrány barvivem. Z čeho vyplývá, že při tomto postupu vlákna sorbovala barviva vyhovujícím způsobem.

Musíme však brát v úvahu, že kontinuální postup prosávání lázně vyžaduje složitější zařízení, zajištění potřebného tlaku atd., což v průmyslu by znamenalo zbytečné finanční a prostorové náklady. Z tohoto důvodu dá se prosávání vlákenného vzorku považovat za nepraktický způsob i s ohledem na separaci nerozpustných částic.

Na základě dosažených výsledků a porovnání míchaného a nemíchaného pokusu mezi sebou, můžeme říct, že při diskontinuálním postupu sorpce barviva na nanovláknennou vrstvu míchání je nezbytné.

Při zhodnocení všech výsledků docházíme k závěru, že všechny tři zkoumané metody sorpci barviva fungují správně, intenzivní míchání proces značně urychluje, rovnováha je ve všech případech přibližně stejná a však účinnost těchto postupu je pro praxi nedostatečná.

Nicméně, předložená model sorpce ukazuje porovnání kinetiky sorpčních procesů v nanovlákněch při různých intenzitách pohybu lázně, což může sloužit vhodnou ukázkou pro budoucí výzkumy v této oblasti, především zaměřených na zkoumání

vhodnějších pro čištění odpadních vod nanovláknenných materiálů. S rostoucím objemem výroby a vývojem nanovláken lze ovlivňovat více parametrů při elektrostatickém zvlákňování, což znamená, že při správném postupu je možné vytvořit nanovláknena, která by měly za stejných podmínek experimentů větší sorpční kapacitu při odstraňování textilních barviv z odpadních vod díky své struktuře.

Použití nanovláknenných struktur jako sorbenty v separaci barviv z odpadních vod pomocí sorpce otevírá možnosti využití ekonomicky a technologicky výhodnějších sorbentů, než běžně používané v praxi.

Seznam tabulek

Tab. 1 Parametry použitých materiálů [25]

Tab. 2 Průměrná účinnost mechanicko-chemických čistíren[9]

Tab. 3 Naměřené hodnoty absorbance pro jednotlivé koncentrace barviva.

Tab. 4 Původní absorbance roztoků před barvením

Tab. 5 Absorbance lázně po 21 dnech

Seznam obrázků

Obr. 1 Rozdíl mezi adsorpí a absorpcí [21]

Obr. 2 Proces adsorpce [20]

Obr.3 Laboratorní určení minimální cirkulace lázně [ot.min^{-1}] potřebné pro dosažení plně obsazené adsorpční vrstvy na povrchu vlákna. [43]

Obr. 4 Chemická struktura Polyamidu 6[34]

Obr. 5 Porovnání velikosti lidského vlasu, pylového zrna a nanovláken [28]

Obr. 6 Proces elektrostatického zvlákňování [23]

Obr.7 Zvlákňovací prostor [23]

Obr. 8 Porovnání tlakového spádu a efektivity různých filtračních materiálů.[25]

Obr. 9 Vertikální lapač písku [7]

Obr. 10 SEM snímek membrány použité v této práci.

Obr.11 Molekulární struktura C.I. Acid Blue 41.

Obr. 12 Elektronový rastrovací mikroskop (SEM) TESCAN VEGA

Obr. 13 UV-VIS detektor

Obr. 14 Jednopístové čerpadlo Kappa 10

Obr. 15 Analytické váhy KERN 770

Obr. 16 Spektrofotometr Spekol 11

Obr. 17 Třepačka GFL 3005

Obr. 18 Sestavené zařízení

Obr. 19 Připravené roztoky

Obr. 20 Nastříhané a zvážené vzorky

Obr. 21 Barvicí lázně na třepačce

Obr. 22 Znárodnění výsledků SEM analýzy

Seznam grafů

Graf. 1 Absorpční spektrum C.I. Acid Blue 41.

Graf. 2 Kalibrační přímka ukazující závislost absorbance roztoku barviva na jeho koncentraci.

Graf. 3 Kalibrační přímka sestavená pro 5cm kyvetu

Graf. 4 Změna koncentrace barviva v lázni v čase během kontinuálního pokusu pro jednotlivé výchozí koncentrace. Porovnání slepého vzorku BM a pokusu s nanovláknennou vrstvou.

- Graf. 5 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce času.
- Graf. 6 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce druhé odmocniny času.
- Graf. 7 Změna koncentrace barviva v lázni v čase během diskontinuálního míchaného pokusu.
- Graf. 8 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce času.
- Graf. 9 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce druhé odmocniny času.
- Graf. 10 Změna koncentrace barviva v lázni v čase během diskontinuálního nemíchaného pokusu.
- Graf. 11 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce času.
- Graf. 12 Absorbovaná hmotnost barviva jako funkce druhé odmocniny času.
- Graf. 13 Sorpční izoterma
- Graf. 14 Linearizace sorpční izotermy.
- Graf. 15 Závislost rychlosti sorpci na koncentraci barviva v lázni

Seznam použité literatury

- [1] AKBARI, A. et al. *Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane*, Chemical Engineering and Processing, 2002.
- [2] GUCERI S. et al. *Nanoengineered Nanofibrous materials*, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [3] AHMED M. et al. *Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica*, Journal of Hazardous Materials, 161, 1544 – 1550, 2009.
- [4] IOANNIS S. Chronakis. Et al. *Micro-/Nano-fibers by Electrospinning Technology: Processing, Properties and Applications*, William Andrew, 2010.
- [5] CHAKRABORTY, S. et al. *Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD*, Separation and Purification Technology, 31, 141 – 151, 2003.
- [6] WANG Yan, Jakub Wiener, Guocheng Zhu, - *Langmuir isotherm models applied to the sorption of acid dyes from effluent onto polyamide nanofibers*, 2013
- [7] PRÁŠIL, Miroslav. *Ekologické aspekty textilních procesů*. Liberec: Technická univerzita, 1997. ISBN 80-7083-225-8.
- [8] MALÝ, Josef a Petr HLAVÍNEK. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno: NOEL 2000, 1996. ISBN 8086020053.
- [9] BARTUŠEK, Pavel. *Odpadní vody v textilním průmyslu*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985. Ochrana životního prostředí.
- [10] ŽÁČEK, Ladislav. *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. Praha: SNTL, 1981. Ochrana životního prostředí.

- [11] CHUDOBA, Jan, Jiří WANNER a Michal DOHÁNYOS. *Biologické čištění odpadních vod: vysokoškolská příručka pro vysoké školy chemicko-technologické*. Praha: SNTL, 1991. Ochrana životního prostředí. ISBN 8003006112.
- [12] INOTEX spol. s r.o. – *Oborový manuál prevence a minimalizace odpadů výroba textilií*, Dvůr Králové nad Labem.
- [13] HORÁKOVÁ, Marta, Peter LISCHKE a Alexander GRÜNWALD. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod: celostátní vysokoškolská příručka pro stud. VŠCHT stud. oboru technologie vody*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.
- [14] BARTOVSKÁ L., Šišková M., – *Co je co v povrchové a koloidní chemii*, VŠCHT, Praha, 2005.
- [15] KLOUDA, P. – *Fyzikální chemie* – druhé vydání, Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2002.
- [16] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3., přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-03-00525-6.
- [17] NOVÁK P. J. a kol. – *Fyzikální chemie II*, VŠCHT, Praha 2001.
- [18] TUČEK, Ferdinand, Zdeněk KONÍČEK a Jan CHUDOBA. *Základní procesy a výpočty v technologii vody: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty vysokých škol chemickotechnologických studijního oboru 28-05-8 technologie vody*. 2. přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [19] KLOUDA P. – *Fyzikální chemie*, 1. Vyd, Ostrava, 1997.
- [20] [cit. 2015-01-25], <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/traitement-dair-charge-en-composes-organiques-volatils-par-adsorption-sur-solides-microporeux-739>
- [21] [cit. 2015-01-27] <http://ihre-waermepumpe.de/grundlagen-und-technik/verschiedene-waermepumpen-arten.html>
- [22] SODOMKA. L., [Online] [cit. 2014-02-17], <http://lubomirsodomka.blog.cz/1005/v-nanovlakna-vcera-dnes-a-zitra>
- [23] KOŠTÁLOVÁ, E. – *Úvod do nanomateriálů a nanotechnologie, úvod do textilních nanomateriálů*. [Online] [cit. 2014-12-13], http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/predn%C3%A1%C5%A1ka%201_uvod_do_nanomaterialu_na%20web.pdf
- [24] NAFIGATE a.s., *O nanovlákněch* [Online] [cit. 2015-01-09], <http://www.nafigate.com/cs/section/portal/app/portal-article/detail/69818-o-nanovlaknech>
- [25] HRŮŽA J., *Nanovlákněné filtry a jejich použití v sanačních*

- Technologiích*[Online] [cit. 2015-04-10], <http://artec.tul.cz/?content=upload/ARTEC-kapitola6-sidlof-hruza.pdf&lang=cs>
- [26] SODOMKA L.,[Online]
[http://kap.fp.tul.cz/~simunkova/jcmf/Lubomir Sodomka nanovlakna materialy 21 stoleti.pdf](http://kap.fp.tul.cz/~simunkova/jcmf/Lubomir_Sodomka_nanovlakna_materialy_21_stoleti.pdf)
- [27] *Zpracovatelské vlastnosti textilních vláken* [Online] [cit. 2015-01-27],
<https://skripta.ft.tul.cz/databaze/data/2006-03-22/09-17-12.pdf>
- [28] ELMARCO s.r.o., [Online] [cit. 2015-01-28],
<http://www.elmarco.cz/technologie/nanovlakna/>
- [29] ŮŽIČKOVÁ, Jana. *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*. Vyd. 2., nezměn. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-066-3.
- [30] HRŮZA j. – Kandidátská disertační práce. „*Zlepšování filtračních vlastností vláknenných materiálů*“, Technická Univerzita v Liberci,Liberec 2005.
- [31] MACHAŇOVÁ, Dagmar a Jakub WIENER. *Údržba textilií I* [CD-ROM]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, katedra textilní chemie, 2010. ISBN 978-80-7372-677-5.
- [32] KRYŠTŮFEK, Jiří, Jakub WIENER a Dagmar MACHAŇOVÁ. *Barvení textilií II*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2011. ISBN 978-80-7372-796-3.
- [33] WIENER J., Zušlechtování textilií, Návodů na cvičení, skripta TUL, Liberec 2010.
- [34] ESTERINDUSTRIES LTD, [Online] [cit. 2015-01-21],
<http://www.esterindustries.com/product.aspx?clink-id=7&mcat-id=54>
- [35] VÍK M., Viková M., přednášky: Zušlechtování textilií, Liberec: TUL, 2012
- [36] ŠRÁMEK, Jiří. *Barvení textilií pro 2. a 3. ročník středních odborných učilišť*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- [37] [cit. 2015-03-22], http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD_mikroskop
- [38] Rastrovací elektronová mikroskopie [Online] [cit. 2015-05-03],
<http://biologie.upol.cz/mikroskopie/rastrovaci%20em.htm>
- [39] ECOM spol. s.r.o,[online] [cit. 2015-04-05],
<http://www.ecomsro.com/cz/s40-produkt/cerpadla/c39-analyticka/p53-kappa-10#>
- [40] SEPARLAB Ltd., SYSTÉM PRO PREPARATIVNÍ KAPALINOVOU CHROMATOGRAPHII SEPARSYS 400.01, návod k obsluze [Online] [cit. 2015-04-17],
http://www.separlab.eu/files/soubory/SEPARSYS_400_1.pdf
- [41] CHEMAGAZÍN „*Software Ecomac pro jednoduchou automatizaci nejen v laboratoři*“, Číslo 6 (2010) [online] [cit. 2015-05-02],

http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XX_6_c15.pdf

[42] MASARO, L., ZHU, X., X.: *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. Progress in polymer science*, číslo 24, 1999. s. 731 – 775.

[43] KRYŠTŮFEK, Jiří a Jakub WIENER. *Barvení textilií I*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2008. ISBN 978-80-7372-328-6.

[44] MAREK Jan a kol., *Způsob čištění odpadních vod z bareven a prádelen* [cit. 2015-03-19] <http://skpatents.com/3-215256-zpusob-cisteni-odpadnich-vod-z-bareven-a-pradelen.html>

[45] WU SHU-YAN, et al., *Determination of Bisphenol A in Plastic Bottled Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography with Solid-membrane Extraction Based on Electrospun Nylon 6 Nanofibrous Membrane*, Chin J Anal Chem, 2010, 38(4), 503-507

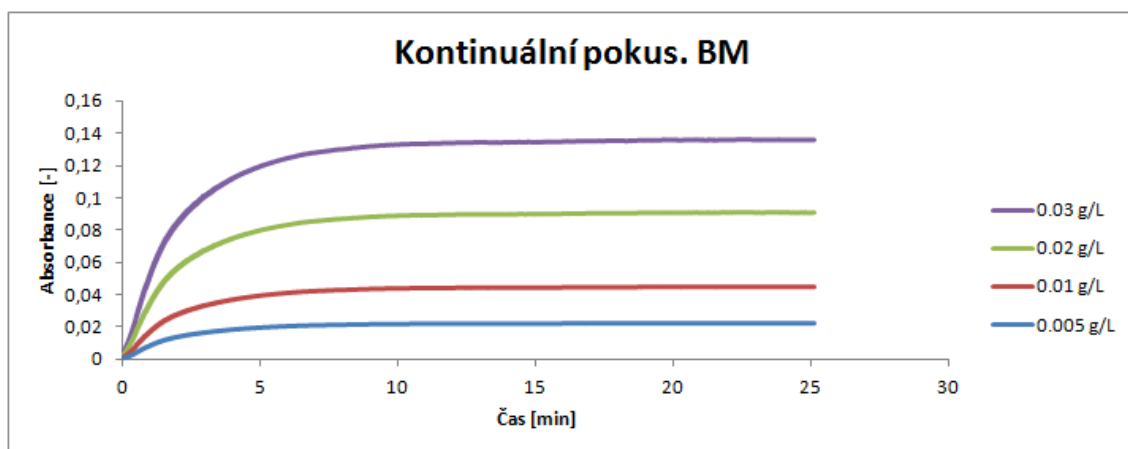
[46] DECOSTERE, B. et al., *Performance assessment of electrospun nanofibers for filter applications*, Desalination 249 (2009) 942-948

[47] MILITKÝ J., *Vlastnosti vláken*, přednášky. [cit. 2016-17-04] http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-05-07.pdf

[48] [cit. 2016-17-04]

http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Polymerni%20materialy.ppt

5. Přílohy



Graf. Záznam absorbancí pro pokus bez membrány. Kontinuální pokus.

Čas [min]	Koncentrace [g/l]			
	0.005 g/l	0.01 g/l	0.02 g/l	0.03 g/l
0	0,00494	0,01011	0,02007	0,02993
1	0,00417	0,00828	0,01771	0,02737
2	0,00415	0,00746	0,01691	0,02712
4	0,00366	0,00649	0,01620	0,02604
6	0,00326	0,00581	0,01576	0,02567
10	0,00276	0,00562	0,01578	0,02517
30	0,00231	0,00554	0,01551	0,02531

Tab. Hodnoty koncentrace barviva v lázni. Diskontinuální míchaný pokus.

Čas [min]	Absorbovaná hmotnost barviva [mg/g]			
	0.005 g/l	0.01 g/l	0.02 g/l	0.03 g/l
0	-0,02836	0,02362	-0,00097	-0,00735
1	6,45488	15,16047	19,69918	21,32057
2	6,60792	21,97762	26,44676	23,40745
4	10,6982	30,11645	32,22046	32,38104
6	14,03721	35,75103	35,92468	35,51136
10	18,21098	37,29532	35,76816	39,63295
30	21,92562	37,97703	38,01156	38,47473

Tab. Hodnoty absorbované hmotnosti barviva. Diskontinuální míchaný pokus.

Čas [min]	Koncentrace [g/l]			
	0.005 g/l	0.01 g/l	0.02 g/l	0.03 g/l
0	0,00509	0,01031	0,02029	0,02969
1	0,00469	0,00971	0,01921	0,02835
2	0,00439	0,00949	0,01899	0,02737
4	0,00428	0,00929	0,01884	0,02694
6	0,00414	0,00908	0,01837	0,02594
10	0,00401	0,00882	0,01811	0,02556
30	0,00358	0,00836	0,01765	0,02522

Tab. Hodnoty koncentrace barviva v lázni. Diskontinuální nemíchaný pokus.

Čas [min]	Absorbovaná hmotnost barviva [mg/g]			
	0.005 g/l	0.01 g/l	0.02 g/l	0.03 g/l
0	-0,03509	-0,04163	-0,01321	-0,01136
1	3,339735	4,9318	9,045535	11,17885
2	5,826449	6,708024	10,82176	19,34948
4	6,714561	8,306626	12,06512	22,90193
6	7,957918	10,08285	15,97281	31,25018
10	9,023652	12,21432	18,2819	34,44739
30	12,5761	16,12201	22,01197	37,28935

Tab. Hodnoty absorbované hmotnosti barviva. Diskontinuální nemíchaný pokus.